

흡착벗김 전압전류법에 의한 시안화이온의 정량

차기원* · 고수진 · 김재균

인하대학교 화학과

(2001. 10. 22 접수)

Determination of Cyanide Ion by Adsorptive Stripping Voltammetry

Ki-Won Cha*, Su-Jin Ko and Jea-kyun Kim

Department of Chemistry, Inha University, Korea

(Received Oct. 22, 2001)

Abstract : Determination of cyanide ion has been studied by adsorptive stripping voltammetry using hanging mercury drop electrode. Cyanide ion complexed with copper ion is adsorbed on the electrode and oxidised at the positive potential scan.

Optimal conditions of CN⁻ determination were found to be ; supporting electrolyte solution ; 0.1 M NaCl of ammonium buffer at pH 10, accumulation potential ; -800 mV vs Ag/AgCl, accumulation time ; 300 s, scan rate ; 50mV/s. The linear concentration of cyanide ion was observed in the range 1×10^{-8} - 1×10^{-7} M. The detection limit(n/s=3) was 0.13 $\mu\text{g/L}$ (5×10^{-9} M) with 3.5% RSD.

Key words : cyanide ion, adsorptive stripping voltammetry, Cu²⁺

1. 서 론

시안화이온(CN⁻)은 금 채련, 도금 등의 산업에 이용되며 질소를 함유한 유기물을 연소하거나 담배연기 등에 함유되어 있으며, 인체에 유해한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 산업에서 CN⁻ 화합물의 광범위한 사용은 수질에 CN⁻과 금속CN⁻ 착물의 오염을 가져온다. 수질기준에서 전체 CN⁻ 농도는 5 $\mu\text{g/L}$ 정도이다¹. 인체의 혈액에 2.6 ppm의 CN⁻이 존재하여도 치명적 영향을 주는 것으로 알려져 있다^{2,3}. 따라서 미량의 CN⁻을 신속 정확하게 정량하는 방법은 매우

중요하다. 지금까지 CN⁻ 이온을 정량하는 방법으로는 흡수분광법(0.6-40 $\mu\text{g/L}$)^{4,7}, 전위차법(3-800 $\mu\text{g/L}$)⁸⁻¹¹, 전기량법¹², 기체크로마토그래피법(1-260 $\mu\text{g/L}$)^{13,14}, 원자흡수분광법(0.06-50 $\mu\text{g/L}$)¹⁵, 형광분광법(0.1-0.8 $\mu\text{g/L}$)^{16,17}, 플라로그래피법¹⁸⁻²¹ 등이 알려져 있다. 플라로그래피법은 미량의 CN⁻을 정량하는 쉽고 간단한 방법 중의 하나이다. 플라로그래피법에서는 흡착벗김전압전류법으로 미량의 CN⁻을 정량하는 방법이 발표되었다. 양극벗김 플라로그래피법으로 0.1M NaOH와 0.5 M 붕산 지지 전해질에서 CN⁻을 50 $\mu\text{g/L}$ 까지 정량하는 방법이 보고되었고²², Gonzales Lafuente²³ 등은 pH 10의 borate 지지 전해질에 구리이온을 가해 시안화 이온과 착물을 만들어 전극에 흡착시킨후 양극벗김법으로 CN⁻을 1.7 $\mu\text{g/L}$ 까지 정량하는 방법을 발표하였다. 여기서는 0 - 80 $\mu\text{g/L}$ 농도범위에서 검정선이

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-860-7676, Fax : +82-(0)32-872-2520

E-mail : kwcha@inha.ac.kr

얻어졌다. 이 방법에서는 pH 10 에서 구리이온의 안정화를 위해 EDTA를 가하였다. 이때 Cu(II)-EDTA의 산화전위가 -419 mV에서 생겨 CuCN의 산화전위 -254 mV에 영향을 주고 있다.

본 연구에서는 이런 문제를 해결하기 위해 EDTA 대신 암모늄 완충용액을 사용하여 구리이온을 pH 10 에서 안정화하고, borate 대신 0.1M NaCl 지지전해질을 사용하여 CN 산화전위 근처에서 다른 산화 봉우리가 없는 재현성있고 예민한 CN 정량법을 연구하였다.

2. 실험

2.1 장치 및 시약

흡착벚김 전압전류법에 사용한 장치는 CV-50W voltammetric analyzer(BAS)이였으며, 측정은 삼전극계로, 작업전극으로 매달린수은전극(hanging mercury drop electrode), 기준전극으로 Ag/AgCl 전극과 대조전극으로 백금선 전극을 하용하고 셀은 10 ml 표준 폴라로그래피 셀을 사용하였다. pH미터는 Hanna Instrument의 HI8424을 사용하였다. 시안화이온 용액은 Kanto Chemical 사의 KCN시약을 1×10^{-4} M 로 녹여 Stock solution으로 준비하고 적당히 묽혀 사용하였다. 그의 시약은 분석용 시약으로 Cu(II)용액은 Cu(NO₃)₂을 사용하여 1×10^{-3} M로 준비하고 적당히 묽혀 사용하였다. pH 10의 암모늄 완충용액은 0.01 M NH₄OH 용액에 HCl을 가해 준비하였다. 물은 증류수를 사용하였으며 용존산소는 고순도 질소가스를 사용하여 제거하였다.

2.2 실험과정

100 ml 부피플라스크에 1M NaCl , pH 10의 완충용액 그리고 Cu(II) 용액 10 ml 씩을 넣고, KCN 용액을 일정량 가한후 증류수로 표선까지 묽힌다. 이 용액 일정량을 셀에 넣고 질소가스를 약 6분간 통하여 용존산소를 제거한다. 작업전극에 -800 mV의 축적전위를 걸어주고 용액을 자석젓개로 350 rpm 속도로 300 초 동안 저어 준다. 젓기를 멈추고 10초간 평형시킨후 50 ms의 펄스나비, 20 ms의 펄스당 측정시간, 50 mV의 펄스진폭에서, -800 mV에서 -100 mV까지 전위를 50 mV/s의 회전속도로 변화시키며 시차펄스 전압전류 곡선을 기록한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CN의 전압전류곡선

여러 가지 전해질(NaCl, KCl, CH₃COONa)에서 CN의 흡착벚김 전류를 측정한 결과 pH 10의 암모늄완충용액에 0.1 M NaCl 을 녹인용액에서 감도가 제일 좋았다. Fig. 1의 a는 pH 10의 암모늄용액에 0.1 M NaCl을 가한 지지전해질의 전압전류곡선이다. 지지전해질 자체에서는 -800 mV에서 -100 mV까지 전위가 변해도 전류가 거의 흐르지 않는 바탕곡선을 얻었다. 여기에 1×10^{-4} M , 1×10^{-5} M CN을 가하고 같은 실험을 하여 얻은 곡선은 b,c,d이다. 곡선 b,c,d 에서는 -300 mV 에서 농도에 따라 차이가 나는 산화봉우리가 생겼다. 이 전류는 아마도 HgCN의 산화전류로 생각된다. 여기서는 1×10^{-6} M 의 CN의 전류는 10 nA 정도로 작았다.

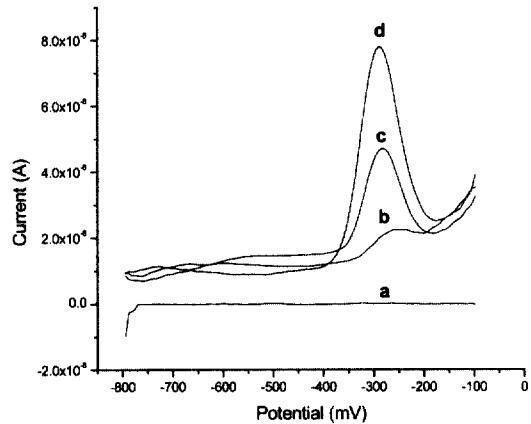


Fig. 1. Voltammograms of CN.

a : Electrolyte solution, b : 1×10^{-6} M CN
 c : 1×10^{-5} M CN d : 1×10^{-4} M CN
 Accumulation potential : -800mV
 Accumulation time : 300s , pH=10

3.2 Cu(II)의 농도와 pH의 영향

시안화이온의 정량감도를 증가시키기 위해 Cu(II)을 가하여 흡착벚김 전압전류곡선을 얻고저 하였다. 위의 지지전해질에 1×10^{-5} 에서 1×10^{-4} M 의 Cu(II) 용액을 넣고 1×10^{-7} M CN 용액을 가하고, 같은 방법으로 얻은 전압전류곡선은 Fig. 2 와 같다. Fig. 2의 결과를 보면 Cu(II) 용액을 가하면 벚김전류가 증가한다.

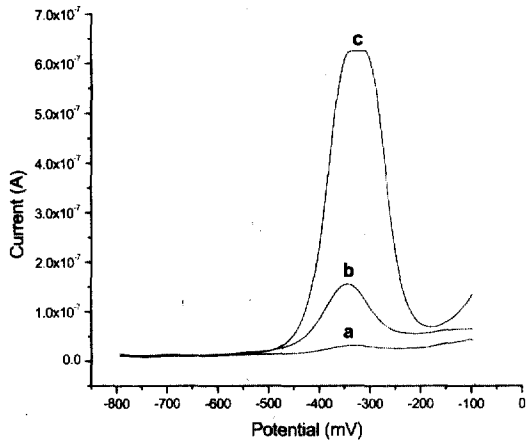


Fig. 2. Cu^{2+} concentration effect on the stripping current of CN^- .

a : absence of Cu^{2+} , b : $1 \times 10^{-5} \text{M Cu}^{2+}$
 c : $1 \times 10^{-4} \text{M Cu}^{2+}$
 $\text{CN}^- : 1 \times 10^{-8} \text{M}$, pH=10
 Accumulation potential : -800mV
 Accumulation time : 300s

Cu(II) 의 농도를 $1 \times 10^4 \text{ M}$ 가하였을때, -330 mV에서 벗김전류가 가장 크게 (6.5×10^{-7}) 나타났다. 그러나 Cu(II) 의 농도를 $1 \times 10^4 \text{ M}$ 넣었을때는 CN^- 의 농도변화에 따라 벗김전류가 차이가 나지 않고 같게 나타났다. 그래서 Cu(II) 농도를 $1 \times 10^5 \text{ M}$ 넣고 측정 한 결과 CN^- 농도에 따라 차이가 나는 벗김전류를 얻었다. 이 전류는 CuCN 의 산화전류로 해석된다²³.

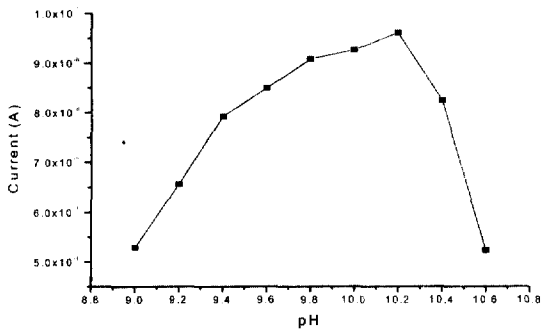


Fig. 3. pH effects on the stripping current of CN^- .

$\text{CN}^- : 1 \times 10^{-8} \text{M}$, $\text{Cu}^{2+} : 1 \times 10^5 \text{M}$
 Accumulation potential : -800mV
 Accumulation time : 300s

Cu(II) 이 없을 때보다 벗김전류의 크기는 약 300배 증가하고 산화전위는 -300 mV에서 -330 mV로 변하였다. 벗김전류에 미치는 용액의 pH의 영향을 pH 8-11 범위에서 측정해 본 결과 pH 10에서 벗김전류가 가장 크게 나타나 pH 10의 암모늄 완충 용액을 사용하여 정량하였다(Fig. 3).

3.3 축적시간의 영향

CN^- 을 흡착벗김법으로 정량하고자 축적 전위를 -800 mV에서 -300 mV 사이에서 측정한 결과 -800 mV에서 가장 감도가 좋았으며 이 축적 전위에서 축적시간에 따른 벗김전류를 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4를 보면 축적시간이 300 s까지는 전류가 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 경향이 있다. 300 s 이상에서 감소하는 것은 축적된 CN^- 화학종이 전극 속으로 침투되고 이는 벗김과정에서 산화되지 안거나 전극표면에 포화되었기 때문으로 해석된다. 전위변화 속도(scan rate)의 영향을 10-50 mV/s 사이에서 측정한 결과 50 mV/s에서 감도가 가장 좋아 50 mV/s의 주사속도에서 정량하였다.

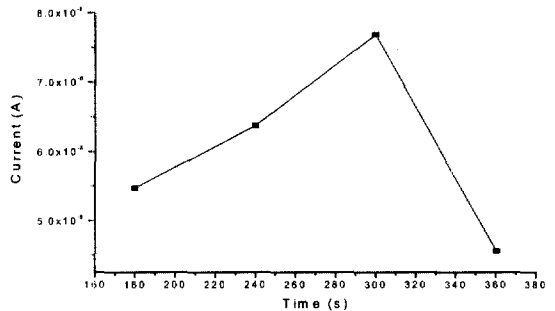


Fig. 4. Accumulation time effects on the stripping current of CN^- .

$\text{CN}^- : 1 \times 10^{-8} \text{M}$, $\text{Cu}^{2+} : 1 \times 10^5 \text{M}$
 Accumulation potential : -800mV
 Accumulation time : 300s
 pH=10.

3.4 검정곡선

최적 조건에서 얻은 CN^- 의 검정곡선은 Fig. 5와 같다. 1×10^8 . $1 \times 10^7 \text{ M}$ 에서 좋은 직선성이 얻어졌다. 상관계수(correlation coefficient)은 0.9993이었으며, 검출한계($s/n=3$)는 $0.13 \mu\text{g/L}$ 이고 $0.26 \mu\text{g/L}$ ($1 \times 10^8 \text{ M}$)의 CN^- 을 5번 연속 측정하였을 때 이 농도에

서 상대표준편차는 3.5%이었다.

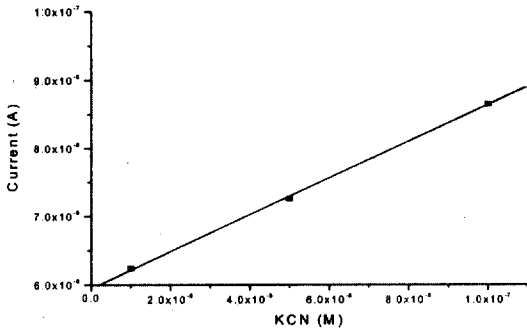


Fig. 5. Calibration curve of CN

$Cu^{2+} = 1 \times 10^{-5} M$, pH = 10
 Accumulation potential : -800 mV
 Accumulation time : 300s

3.5 방해이온

0.26 µg/L의 CN 이 함유된 용액에 여러 가지 음이온과 양이온을 가하고 방해정도를 측정 한 결과는 Table 1과 같다. Table 1을 보면 0.26 µg/L 의 CN 이 존재할 때 CN 의 1 x 10³ -1 x 10⁴ 배 정도의 다른 이온이 존재하여도 방해하지 않는다. 음이온으로는 S²⁻ 이 제일 많이 방해 하나 이 이온도 0.5 mg/L 이하에서는 방해하지 않는다.

Table 1. Tolerance limits of foreign ions

Foreign ion	Concentration(mg/L)	Mole ratio ^a
Cr(III)	5 (9.6 x 10 ⁻⁵ M)	2.4 x 10 ³
Zn(II)	10 (1.5 x 10 ⁻⁴ M)	1.5 x 10 ⁴
Ni(II)	1 (1.7 x 10 ⁻⁵ M)	1.7 x 10 ³
Co(II)	5 (8.4 x 10 ⁻⁵ M)	8.4 x 10 ³
CH ₃ COO ⁻	10 (1.7 x 10 ⁻⁴ M)	1.7 x 10 ⁴
CO ₃ ²⁻	20 (3.3 x 10 ⁻⁴ M)	3.3 x 10 ⁴
SO ₄ ²⁻	15 (1.6 x 10 ⁻⁴ M)	1.6 x 10 ⁴
S ²⁻	0.5 (1.5 x 10 ⁻³ M)	1.5 x 10 ³
NO ₃ ⁻	20 (3.2 x 10 ⁻⁴ M)	3.2 x 10 ⁴

a : Mole ratio against CN added

3.6 용 용

수돗물에 일정량의 CN 을 가한후 본 연구에서 얻은 최적 조건에서 측정 한 CN 의 분석치는 Table 2와 같다. 0.26 µg/L의 극미량의 CN 이 함유된 수돗물에

서 CN 이 정확하게 분석되었다.

Table 2. Determination of CN in cyanide ion spiked tap water

Sample	Found(µg/L)
Tap water	not detection
Tap water + 0.26 CN-(µg/L)	0.26
Tap water + 2.6 CN- (µg/L)	2.6

4. 결 론

pH 10의 암모늄 완충용액에 0.1 M NaCl을 녹인 전해질용액에 1 x 10⁻⁵M Cu²⁺을 가한 용액에서 흡착양극법 전압전류법으로 CN을 1 x 10⁻⁸M - 10 x 10⁻⁸M 농도범위에서 검정선을 얻었고, 검출한계는 0.13 µg/L이었다. 이 방법은 borate 지지전해질에 구리이온과 EDTA을 가한 용액에서 흡착양극법 전압전류법²³으로 CN을 정량하는 방법 보다 검출한계는 10배, 검량선은 40배 더 예민한 방법이다.

참고문헌

- J.J. Rosentreter, R.K. Skogerboe, *Anal. Chm.*, **63**, 682(1991).
- S.Kage, T.Nagata and K. Kuto, *J. Chromatogr. B*, **675**, 27(1996).
- S.B. Adeloju and K.M. Gawne, *Anal. Chim. Acta*, **188**, 275(1986).
- E. Asmus, H. Garschagen and Z. Fresenius, *Anal. Chem.*, **138**, 414(1953).
- S. Nagashima, *Anal. Chem.*, **56**, 1944(1984).
- E. Eiguerola, A. Florido, M. Aguilar, J. De Pablo and Z. Fresenius, *Anal. Chem.*, **331**, 620(1988).
- P.C. Nascimento, G. Schwedt, *Anal. Chim. Acta*, **283**, 755(1993).
- E. Pungner, M. Gratzl, L. Polo and K. toth, *Anal. Chim. Acta*, **156**, 9(1984).
- V.M. Jovanovic, M. S. Bosnar and M. S. Jovanic, *Analyst*, **113**, 71(1988).
- M.T. Neshkova and E. M. Pancheva, *Anal. Chim. Acta*, **242**, 73(1991).
- E.Kirowa-Eisner, D. Talmor and J. Osteryoung,

- Anal. Chem.* **53**, 581(1981).
- (12) N. A. Ulakhovich, D.Z. Zakieva Y.G. Galyametdinov and G. K. Budnikov, *Zh. Anal. Khim.* **48**, 1048(1980).
- (13) S. Kage, T. Nagata and K. Kudo, *J. Chromatography.B*, **675**, 27(1996).
- (14) Y. Seto, N. Tsunda, H. Ohta and T. Shinohara, *Anal. Chim. Acta*, **276**, 247(1993).
- (15) J.J. Rosentreter, R.K. Skogerboe, *Anal. Chem.* **63**, 682(1991).
- (16) K. Sumiyoshi, T. Yagi and H. Nakamura, *J. Chromatography.A*, **690**, 77(1995).
- (17) A. Sano, M. Takezawa and S. Takitami, *Anal. Chim. Acta*, **225**, 351(1989).
- (18) S. B. Adeloju and K. M. Gawne, *Anal.Chim. Acta*, **188**, 275(1986).
- (19) L. K. Leung and D. E. Bartak, *Anal. Chim. Acta*, **131**, 167(1981).
- (20) J. H. Karchmer and M. T. Walker, *Anal. Chem.* **27**, 37(1955).
- (21) I. Shain and S. P. Perone, *Anal.Chem.* **33**, 325(1961).
- (22) S. B. Adelju, K. M. Gawne, *Anal. Chim. Acta*, **188**, 275(1986).
- (23) J.M. Gonzalez LaFuente, E. F. Martinez, J.A. V. Perez, S. F. Fernandez, A.J. M. Ordieres, J. E. S. Uria M.L. F. Sanchez and A. S. Medel, *Anal. Chim. Acta*, **410**, 135(2000).