

시차펄스 음극벗김 전압전류법에 의한 황화이온의 존재하에서 시안화이온의 정량

박세연 · 권영순†
성심여자대학교 화학과
(1993. 1. 19 접수)

Determination of Cyanide Ion in the Presence of Sulfide Ion by Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry

Se Yeon Park, Young Soon Kwon †

Song Sim University, Yokkok 2-Dong, Nam-Gu, Puchon, Kyonggi-Do, Korea 422-743

(Received Jan. 19, 1993)

요약 : 구리 착물을 수은 방울 전극에 흡착시키는 방법을 이용하여 음극 벗김 전압전류법으로 황화이온 존재하에서 미량의 시안화물을 효과적으로 정량할 수 있는 방법을 연구하였다. 염화칼륨과 인산염의 완충 용액 (pH=7.0) 중에서 구리 이온 농도를 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 로 유지하고서 석출 전위 -0.30V , 석출 시간 3.0분에서 약 500배의 황화이온이 있을 때 시안화이온의 검출 한계는 $2.0 \times 10^{-7} \text{M}$ 이었다.

Abstract : The quantitative determination of trace cyanide ion in the presence of sulfide ion has been studied by addition of cupric ion using differential pulse Cathodic Stripping Voltammetry. The detection limit of cyanide ion in the presence of $5.0 \times 10^{-5} \text{M}$ sulfide ion and $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ cupric ion was $2.0 \times 10^{-7} \text{M}$ in KCl-Phosphate buffer (pH=7.0) at accumulation potential -0.30V and accumulation time 3.0 min.

Key Words : Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry, Cyanide Ion, Sulfide Ion

1. 서론

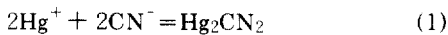
시안화이온과 황화이온은 독성이 강하고 여러 가지 폐수에 포함되어 있어 이들의 분석화학적 정량은 중요한 문제이다. 이들은 서로 방해하므로 이온선택성 전극^{1~5}, 전압전류법^{6,7}, 분광광도법^{8,9}, 형광광도법^{10,11} 등 대부분의 분석법으로 정량하는 경우에 한 화학종의 존재하에서 다른 화학종의 정량은 어려워지게 된다.

이들의 두 가지 화학종이 공존할 때 증류¹²로서 분리하는 방법도 있지만 이 방법에 따라 증류하는 경우에 시안화수소는 산성이 강할수록 잘 휘발하고 염기성 용액 중에서는 휘발성이 감소한다. 황화이온은 산과 염기성 용액 중에서 가열하는 경우에 용액으로부터 휘발되기 쉽다. 그러므로 증류법에 의하여 두 가지 화학종을 분리하는 방법은 만족스럽지 못할 뿐만 아니라 구리, 니켈, 은, 철, 아연, 카드뮴 같은 전이원소 이온이 용액

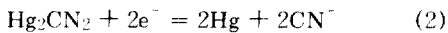
중에 존재하면 시안화수소나 황화수소는 함께 화합물을 만들므로 더욱 증류법으로 분리하기가 어렵다. 시안화이온의 분석에 있어서 황화이온을 제거하는 전통적인 방법은 중금속 이온을 가해 중금속황화물을 만들어 침전시키는 것이다. 그러나 이 방법은 시안화이온이 같이 침전될 수 있으므로 정량값에 많은 오차가 생기므로 가급적 침전법은 피하도록 한다.¹³

시안화이온과 황화이온은 모두 수은이온과 난용성 염을 형성할 수 있어서 수은전극을 이용한 폴라로그래피법으로 정량이 시도되었다. 1955년 직류 폴라로그래피법으로 황화이온 존재하에서 시안화이온을 정량하였다. 황화이온이 10배 과량일 때 검출 한계가 5.0×10^{-4} M 정도였다. 이에 비해 짧은 방울 수명(0.16초)과 빠른 주사를 이용한 빠른 직류 폴라로그래피법¹⁴은 간단하고 선택적이며, 폴라로그래프를 40초 안에 기록할 수 있으므로 앞선 실험¹³보다 pH를 조금만 낮추어도 휘발에 의한 시안화이온과 황화이온의 손실을 고려하지 않아도 된다는 장점이 있으며 검출 한계가 각각 5.0×10^{-6} M과 4.0×10^{-6} M이었다. 이외에도 보통 펄스 폴라로그래피법¹⁵과 시차 펄스 폴라로그래피법으로 두 이온의 정량이 시도되었다.

최근에는 폴라로그래피법 중 가장 민감하다는 음극 벅검 전압전류법으로 시안화이온의 직접¹⁶정량이 시도되었다. 시안화이온은 수은전극과 다음과 같이 반응하여 석출되며,



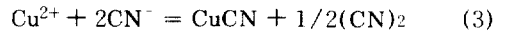
음극 방향으로 주사하는 동안 다음과 같이 환원되며, 선류 봉우리는 시안화이온의 농도에 비례한다.



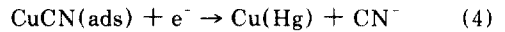
이 결과 시안화이온에 대해 3.0×10^{-7} M 검출 한계를 얻었다. 그러나 이 방법의 가장 큰 문제점은 재현성이 부족한 것과 수은이온과 반응하는 음이온이나 시안화이온과 반응하는 양이온이 소량만 있어도 큰 방해 효과를 가져 정량이 어렵다는 데 있다. 이로 미루어 보아 황화이온 존재하에서 시안화이온을 정량한다면 방해 효과가 클 것이라고 짐작할 수 있다. 따라서 시료 용액에 과량의 금속 이온을 가하여 착물을 만들어 전극 표면에

흡착 농축시켜 음전위쪽으로 주사시키 동안 환원하는 방법이 시도되었다.

구리이온(II) 용액에 시안화이온을 가하면 다음 반응에 의해 CuCN을 형성한다.



석출 단계 동안 이 화학종은 수은 전극 표면에 흡착되고 음전위쪽으로 주사하는 동안 다음과 같이 환원되어,



시안화이온 농도에 비례하는 전류가 흐르게 된다. 이 결과 시안화이온의 검출 한계는 1.0×10^{-8} M²³이었다.

폐수 중의 시안화이온은 일반적으로 산성 용액에서 증류하여 진한 수산화나트륨 용액에 포집하여 여러 가지 방법으로 정량한다. 그러나 시료 중에 황화이온이 존재하면 함께 증류되어 수산화나트륨 용액이 함께 모아진다. 그러므로 시안화이온과 황화이온은 분리하기 어렵다. 시차 펄스 환원벅검 전압전류법으로 시안화이온을 정량한 결과¹⁶에 의하면 시안화이온이 $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ 로 석출할 때 황화이온이 $\text{HgS}^{17 \sim 22, 24}$ 로 함께 석출되므로 황화이온이 큰 방해 효과를 알 수 있다. 여기에 구리이온을 과량 가하여²³ 시안화이온을 정량하면 황화이온의 방해 효과가 급격히 감소함을 알 수 있었다.

본 실험에서는 시차 펄스 환원벅검 전압전류법으로 시안화이온을 정량할 때 황화이온의 봉우리가 구리이온이 과량으로 존재하면 없어지는 사실을 발견하여 구리이온 존재하에서 황화이온의 행동을 조사하여 황화이온 존재하에서 시안화이온을 정량하고자 한다.

2. 실험

1. 기기 및 장치

실험에 사용한 기기는 EG & G Princeton Applied Research에 제작된 Model 303 Static Mercury Drop Electrode, Model 305 Stirrer, Model 264 Polarographic Analyzer / Stripping Voltammeter 및 Model R

E0088 X-Y Recorder / Model 362 Scanning Potentiostat와 Model RE0089 X-Y Recorder이다.

그리고 pH 측정은 Orion Research Ionalyzer / Model 1399A pH meter / mv meter와 combination pH 전극을 사용하였다.

일정량의 시료를 취하기 위한 Micropipet은 독일산 Transferpette 100 μ l를 사용하였고 모든 셀과 자석 전개는 6M 질산에 24시간 이상 담가 두었다가 사용시에는 2차 증류수로 깨끗이 씻은 다음 사용하였다.

2. 재료

KCN은 Merk Co.(순도 97%), Na₂S · 9H₂O는 Aldrich chemical Co.(98%), Cu(NO₃)₂ · 6H₂O는 Hayashi pure chemical Co.(99%) 특급 시약을 사용하였다.

염화칼륨과 인산염의 완충 용액도 역시 Merk Co. 특급을 각각 0.1M KCl과 0.01M NaH₂PO₄ · H₂O로 만들어 사용하였다. 여기서 Na₂S와 KCN 저장 용액은 황화물과 시안화물의 산화와 황화수소와 시안화수소로 되어 농도가 변하는 것을 방지하기 위해 NaOH와 KOH 0.1M 용액에서 녹여서 만들었다. NaOH는 Shinyo pure chemicals Co.(95.0%) 특급, KOH는 Duksan pharmaceutical Co.(99.0%) 1급, Ammonium Vanadate(V)와 Zinc Mossy는 Shinyo 특급을 사용하였다.

모든 실험 과정에서는 전도도 0.06 μ S 이하의 탈염수를 사용하였다.

3. 실험 방법

1) 순환 전압전류법

완충 용액 10.0ml를 셀에 넣고 원하는 농도의 시료를 가한다. 이 용액에 아연 아말감이 담겨 있는 Ammonium Vanadate(V) 용액을 통해 질소 가스를 통과시켜 산소를 제거한 후 -0.10V에서 음극 방향으로 주사시켜 순환 전압전류 곡선을 얻는다.

2) 음극법 전압전류법

완충 용액 10.0ml에 시료를 가한 후 질소 가스를 통과시킨다.

HMDE에서 수는 3방울을 떨어뜨린 다음 Stirrer를 Auto Slow로 놓고 석출 기간 동안 계속 저어 준다. 석출이 끝나면 30초간 평형을 유지한 후 10mv/s의 주사 속도로 음극법 전압전류 곡선을 얻는다.

실험조건은 Mode:DP(differential pulse), Repli-

cation:one, pulse Amplitude:50mV, Drop time:0.5sec이다.

3. 결과 및 고찰

1. 순환 전압전류 곡선

시안화이온의 순환전압전류 곡선은¹⁶ pH 7.0에서 가역적인 산화·환원 과정을 나타낸다고 보고되었다. 이때 ΔE_p 는 60.0mV이고 E_{pc} 는 -0.22V이다. 구리이온 존재하에서 시안화이온의 순환 전압전류 곡선은²³ -0.18V에서 구리이온의 넓은 봉우리를 나타냈고 시안화이온의 봉우리는 -0.54V로 이동하는 비가역적인 반응을 나타낸다.

이 두 가지 연구를 통하여 -0.22V의 시안화이온 봉우리보다 구리이온을 과량 가하여 CuCN 착물이 수은 전극과 반응하여 나타나는 -0.54V 위치의 봉우리를 정량에 이용하는 것이 재현성과 검출 한계를 향상시키고 다른 이온에 의한 방해를 덜 받게 할 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 따라서 시안화이온의 정량 조건인 1.0 \times 10⁻³M 구리이온 존재하에서 황화이온의 행동을 살펴봄으로써 황화이온 존재하에서 시안화이온을 정량하

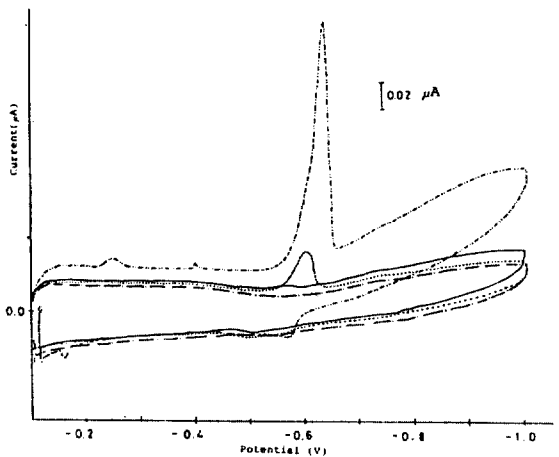


Fig. 1. Cyclic Voltammogram of
 a. (·····) : 5.0 \times 10⁻⁶M Na₂S
 b. (- - - -) : 5.0 \times 10⁻⁶M Na₂S + 5.0 \times 10⁻⁷M Cu²⁺
 c. (———) : 5.0 \times 10⁻⁶M Na₂S + 5.0 \times 10⁻⁶M Cu²⁺
 d. (— · —) : 5.0 \times 10⁻⁶M Na₂S + 5.0 \times 10⁻⁶M Cu²⁺
 in KCl- Phosphate (pH=7.0)

고 더 나아가 시안화이온과 황화이온의 동시 정량을 위한 방법을 개발하고자 한다.

Fig. 1의 a는 pH 7.0에서 황화이온의 순환 전압전류 곡선이다. E_{pc} 는 $-0.64V$ 이며 음극 주사에서 $-0.50V$ (E_{pa}) 근처에서 작은 봉우리가 나타나는 비가역 순환 전압전류법 곡선이다. $5.0 \times 10^{-6} M Na_2S$ 용액에 1/10 정도의 구리이온만 가해도 (Fig. 1. b) E_{pc} 의 황화이온 봉우리가 현저히 감소하며 c), d)에서 보는 바와 같이 봉우리가 사라지게 된다.

구리이온을 더 가하며 논문 23의 조건인 $1.0 \times 10^{-3} M$ 까지 가한 순환 전압전류 곡선은 Fig. 2b이다. $-0.64V$ 의 황화이온 봉우리는 완전히 사라지고 새로운 봉우리는 보이지 않는다. 여기에 시안화이온을 황화이온과 같은 양만큼 넣어서 실험한 것이 Fig. 2. c이다. 약 $-0.83V$ 근처에서 새로운 봉우리가 생김을 볼 수 있다.

그러므로 구리이온을 첨가함으로써 $-0.45V$ 의 시안화이온 봉우리 가까이 있는 $-0.64V$ 의 황화이온 봉우리가 없어짐으로써 황화이온의 방해받지 않고 시안화이온을 정량할 수 있으리라고 생각된다. 그리고 E_{pc} CuCN과 E_{pc} CuS의 봉우리 분리가 크므로 두 이온을 동시에 정량하기에 적합하다.

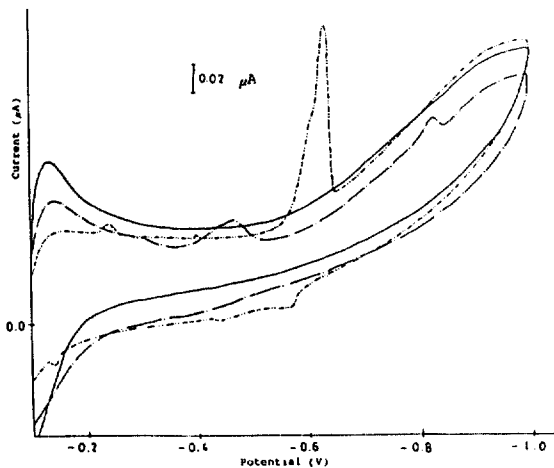


Fig. 2. Cyclic Voltammogram of
 a. (---) : $5.0 \times 10^{-6} M Na_2S$
 b. (—) : $5.0 \times 10^{-6} M Na_2S + 1.0 \times 10^{-3} M Cu^{2+}$
 c. (- · -) : $5.0 \times 10^{-6} M Na_2S + 1.0 \times 10^{-3} M Cu^{2+} + 5.0 \times 10^{-6} M CN^-$
 in KCl-Phosphate (pH=7.0)

2. 음극벚김 전압전류 곡선

Fig. 3은 pH 7.0에서 시안화이온에 황화이온을 첨가시켜 가면서 얻은 음극벚김 전압전류법 곡선이다. 첨가하는 황화이온의 양이 증가함에 따라 시안화이온의 봉우리(b; 약 $-0.1V$)는 (c)와 (d)에서 보는 바와 같이 줄어들지만 황화이온의 봉우리(약 $-0.7V$)는 급격히 증가하게 된다. 이 결과는 처음에 시안화이온만이 존재할 때 수은에 의하여 시안화이온이 환원되기 때문에 시안화이온 농도에 따라 $-0.1V$ 부근의 시안화이온 봉우리가 농도에 비례¹⁶하지만 시안화이온과 황화이온이 공존할 때는 수은에 대하여 환원되는 시안화이온과 황화이온이 경쟁적으로 반응할 때 수은과 반응하여 생성되는 화합물의 용해도곱 상수²⁵는 각기 $K_{sp}Hg(CN)_2 = 39.3$, $K_{sp}HgS = 4 \times 10^{-53} M \sim 2 \times 10^{-49} M$ 이므로 경쟁적 반응에서 황화이온이 시안화이온보다 우선적으로 반응하므로 $-0.7V$ 부근의 황화이온 봉우리는 농도에 따라 증가하는 반면에 $-0.1V$ 부근의 시안화이온 봉우리는 황화이온 봉우리 증가에 비례하여 감소하는 결과를 나타냈다. 그러므로 황화이온이 존재한다면 시안화이온을 정량하기가 매우 어렵다는 것을 알 수 있었다. 이렇게 방해 물질로 작용하는 황화이온의 벚김 전압전류

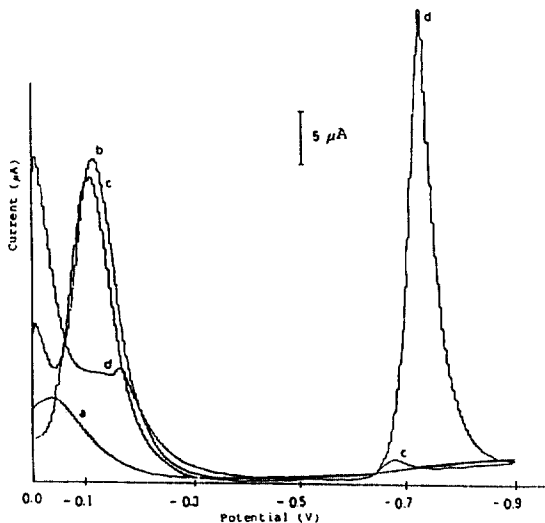


Fig. 3. Stripping Voltammogram of
 a) KCl-Phosphate buffer (pH=7.0)
 b) $1.07 \times 10^{-5} M CN^-$
 c) $1.07 \times 10^{-5} M CN^- + 1.04 \times 10^{-5} M Na_2S$
 d) $1.07 \times 10^{-5} M CN^- + 1.25 \times 10^{-5} M Na_2S$

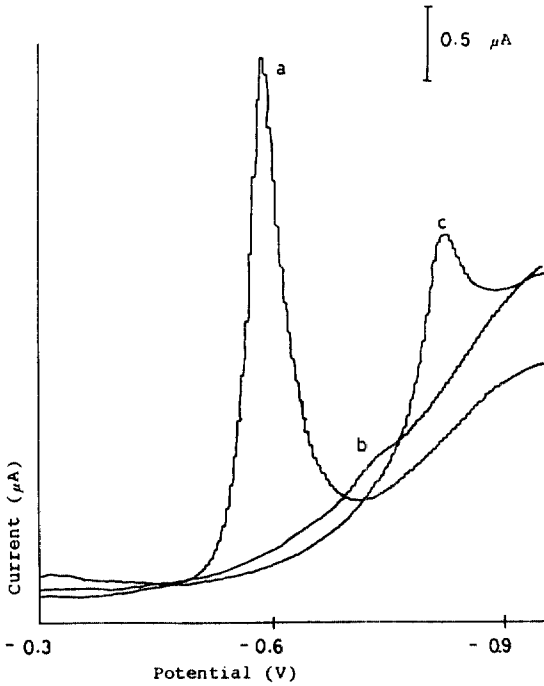


Fig. 4. Stripping Voltammogram of

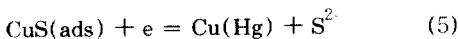
- a) $6.0 \times 10^{-7} \text{ M Na}_2\text{S}$
- b) $6.0 \times 10^{-7} \text{ M Na}_2\text{S} + 1.0 \times 10^{-6} \text{ M Cu}^{2+}$
- c) $6.0 \times 10^{-7} \text{ M Na}_2\text{S} + 1.0 \times 10^{-6} \text{ M Cu}^{2+}$
in KCl-Phosphate(pH=7.0)

법 곡선에 미치는 구리이온의 효과를 살펴보기 위해 $6.0 \times 10^{-7} \text{ M Na}_2\text{S}$ 용액에 구리이온 농도를 변화시켜 보았다(Fig. 4).

구리이온이 증가함에 따라 약 -0.6V 근처의 황화이온 봉우리(Fig. 4. a)가 감소하여 (b), 약 -0.8V에서 새로운 봉우리(c)가 생기게 되며 이 봉우리는 구리이온이 더 증가해도 봉우리 증가를 보이지 않는다.

즉 구리이온 존재하에서 시안화이온의 봉우리(약 -0.45V)를 이용하여 황화이온 봉우리(약 -0.6V)를 -0.8V 근처로 이동시켜 시안화이온을 황화이온의 방해 없이 정량할 수 있음을 알 수 있다.

-0.8V의 봉우리는 흡착된 CuS가 다음 반응을 일으킬 때의 봉우리이다.



본 논문의 목적의 황화이온의 방해를 최소화 시키면

서 시안화이온을 정량하고자 한다. 그러므로 이미 연구된 조건²³으로부터 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 구리이온 농도를 사용하기로 결정하였다.

구리이온과 황화이온 존재하에서 시안화이온을 정량하기 위하여 여러 가지 조건을 변화시켜 가면서 최적의 조건을 찾기 위해 다음과 같이 실험하였다.

1) pH 변화

완충 용액을 pH=4.5에서 pH 12.5까지 변화시켜 보았다. pH=4.5에서는 시안화이온 봉우리(약 -0.48V)가 두 개로 갈라지고 오히려 황화이온 봉우리(약 -0.71V)가 증가하는 현상을 보였다.

pH=4.5 용액 중에서 시안화이온에 대해 측정할 때 약 -0.45V 부근에서 나타나는 봉우리는 용액 중의 수소 농도가 증가함에 따라 CuCN으로부터 HCN으로 변한 다음 HCN으로부터 생기는 봉우리이다. 이 봉우리는 (약 -0.45V) 염기성으로 용액의 pH가 변하면 용액 중의 수소이온 농도가 감소하여 CuCN은 안정해지므로 약 -0.45V의 봉우리가 이동하여 약 -0.48V의 봉우리가 나타난다.

pH 9.75에서는 pH=7.0에 비해 농도가 10배 정도 진해야 같은 정도의 환원 전류를 얻을 수 있었다. pH=12.5에서는 시안화이온 봉우리가 나타나지 않았다. 이와 같이 용액의 pH값을 9.75와 12.5로 증가시킬 때 pH=7.0에서 측정한 경우보다 감도가 둔해지거나 전혀 나타나지 않는 것은 일정한 묽은 농도에서 생성되는 CuCN이 염기도의 증가에 따라 구리이온이 수산

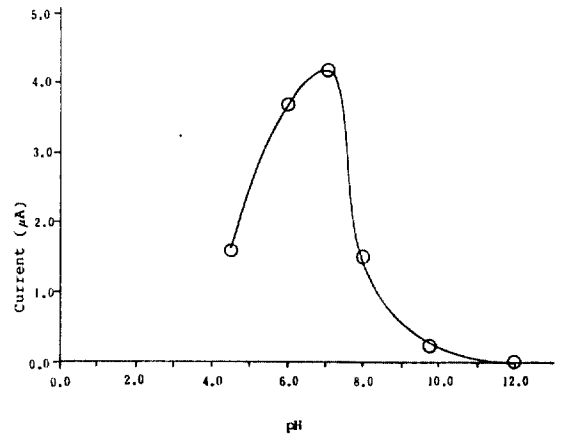


Fig. 5. Current of $1.0 \times 10^{-5} \text{ M CN}^-$ as a function of pH in the presence of $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ M S}^{2-}$

화이온과 반응하게 되어 CuCN이 생성되지 않기 때문이다. 따라서 최적의 조건은 KCl-Phosphate pH=7.0 완충용액을 알 수 있었다.

2) 석출 전위

석출 전위는 분석 물질의 반파 전위 ($E_{1/2}$)보다 양의 방향으로 선택해야 하므로 -0.10V에서 -0.35V까지 0.05V 간격으로 변화를 주었다.

동량의 황화이온 존재하에서 일정한 시안화이온의 농도에 대한 전류값을 Fig. 6에 도시하였다.

석출 전위 -0.30V일 때 전류값이 가장 크며 -0.35V에서는 전류값이 급격히 떨어짐을 볼 수 있다.

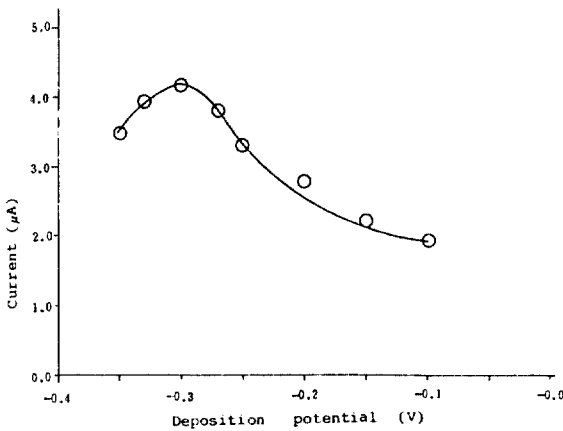


Fig. 6. Current of $1.0 \times 10^{-5} \text{ M CN}^-$ as a function of deposition potential in the presence of $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ M S}^{2-}$

3) 석출 시간

전극 표면에 석출되는 양은 $W = itM/nF$ 이다. 여기서 i 는 일정한 전류, t 는 석출 시간, M 은 석출되는 물질의 원자량, n 은 석출되는 물질의 산화에 관계되는 전자수이고, F 는 페러디상수(96467 coul/eq)이다.²⁶ 그러므로 석출되는 양은 석출 시간에 비례하게 된다.

Fig. 7은 동량의 황화이온 존재하에서 시안화이온의 전류값을 석출 시간에 대해 도시한 것이다. 석출 시간 3.0분까지는 그 전류값이 위에서 예상한 것과 같이 증가하지만, 그 이후로는 오히려 감소하는 현상을 보였다.

따라서 염화칼륨과 인산염의 pH=7.0 완충 용액, 석출

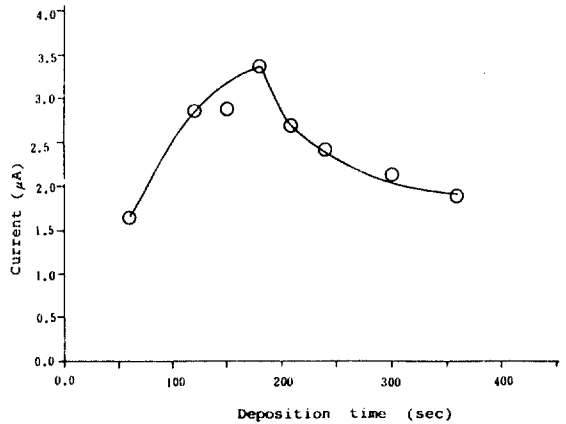


Fig. 7. Current of $1.0 \times 10^{-5} \text{ M CN}^-$ as a function of increasing time in the presence of $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ M S}^{2-}$

전위 -0.30V, 석출 시간 3.0분을 선택하여 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 구리와 여러 가지 황의 농도하에서 시안화이온 정량을 시도하였다.

3. 시안화이온의 정량

같은 양의 황화이온 존재하에서 시안화이온을 정량한 결과 $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 부터 시안화이온의 붕우리가 나타나기 시작하였다. 이 값과 황화이온이 존재하지 않을 때의 조건에서 시안화이온 농도에 따른 전류값 도시를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 a는 황화이온이 없을 때 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 구리이온 존재하에서 시안화이온을 정량한 것이며 Fig. 8의 b는 같은 조건하에서 동량의 황화이온이 존재할 때이다. 이 도시의 결과로 보아 황화이온의 존재가 시안화이온의 정량을 방해하지 않음을 알 수 있었으며, a와 b의 기울기는 각각 $0.527 (\pm 0.023)$ 와 $0.555 (\pm 0.330)$ 로서 두 직선의 감도는 비슷하다고 볼 수 있다. 같은 양의 황화이온이 있을 때 농도와 전류의 직선 관계가 어느 정도인가를 나타내 주는 상관계수(r) 0.989로서 두 변수가 완전한 직선 관계에 있을 때의 + 값과 비교하여 보면 양호한 상태라 할 수 있다. 따라서 이 결과 동량의 황화이온의 존재하에서 시안화이온의 검출 한계는 $2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이고 구리이온을 가함으로써 황화이온에 의한 방해¹⁶를 없애고 재현성 있게 정량할 수 있음을 알았다.

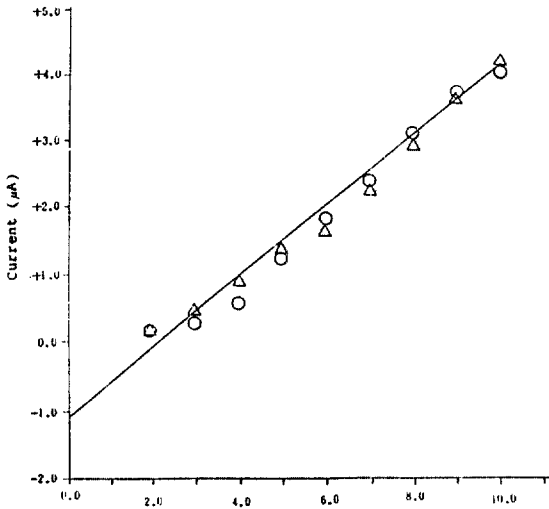


Fig. 8. Current as a function of Cyanide concentration:

- (a:O) in the presence of $1.0 \times 10^{-3} \text{M Cu}^{2+}$
 $Y(\pm 0.18) = 0.527(\pm 0.023)X - 1.16(\pm 0.15)$
- (b:Δ) in the presence of $1.0 \times 10^{-3} \text{M Cu}^{2+}$, equimolar S^{2-}
 $Y(\pm 0.23) = 0.555(\pm 0.030)X - 1.35(\pm 0.20)$

Fig. 8의 b 실험 조건, 즉 구리이온 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 과 동량의 황화이온의 존재하에서 농도를 알지 못하는 시안화이온의 시료 용액을 다섯 번 계속 측정 한 결과 4.20, 4.19, 4.15, 4.10, 4.00(µA)의 값을 얻었다. 이들 전류값의 평균값을 $Y(\pm 0.23) = 0.55(\pm 0.030)X - 1.35(\pm 0.23)$ 식의 Y에 대입시켜 미지 시료에서의 시안화이온의 농도(X)를 계산한 결과 $9.86 \times 10^{-7} \text{M}(\pm 0.077)$ 의 값을 얻을 수 있었다. 황화이온의 농도를 증가시켜 가면서 시안화이온의 농도를 측정 한 결과 약 500배 정도의 황화이온 존재하에서도 시안화이온의 정량이 가능함을 알 수 있었으며 그 검출 한계는 $2.0 \times 10^{-7} \text{M}$ 이었다.

시안화이온과 황화이온을 동량씩 첨가해 가며 농도를 변화시키고 이에 대한 벚김 전압전류법 곡선을 Fig. 9에 나타냈다. 약 -0.5V 근처의 봉우리는 CuCN 봉우리이며, 약 -0.8V 근처에 위치한 것은 CuS 봉우리이다. 이들 두 봉우리는 정량에 방해가 되지 않을만큼 충분히 떨어져 있다. 비록 구리가 첨가되지 않았을 때 시안화이온과 황화이온의 봉우리가 약 -0.2V와 약 -0.6V로서 간격이 있기는 하지만 구리를 첨가했을 때와

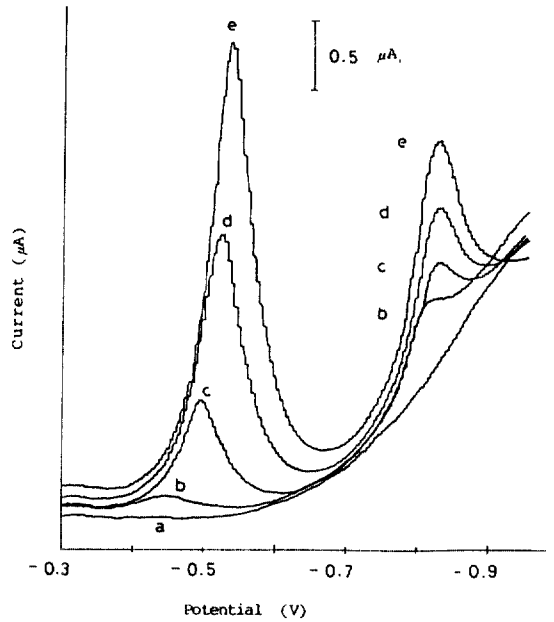


Fig. 9. Stripping Voltammogram of
 a) KCl-Phosphate buffer (pH=7.0)
 b) $2.0 \times 10^{-7} \text{M CN}^-$, S^{2-}
 c) $4.0 \times 10^{-7} \text{M CN}^-$, S^{2-}
 d) $6.0 \times 10^{-7} \text{M CN}^-$, S^{2-}
 e) $8.0 \times 10^{-7} \text{M CN}^-$, S^{2-}
 (-0.5V:cyanide, -0.8V:sulfide)
 in the presence of $1.0 \times 10^{-3} \text{M Cu}^{2+}$

비교하여 그 봉우리가 불안정하며 재현성이 떨어진다 는 문제점이 있다. 따라서 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 구리이온 존재하에서 시안화이온 뿐만 아니라 황화이온도 동시에 정량할 수 있었다.

Fig. 10은 여러 가지 조건하에서 황화이온의 농도 변화에 따른 전류값을 도시한 것이다. $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 구리이온과 동량의 시안화이온이 있을 때와 순수한 황화이온만 있을 때의 전류값을 비교하면 구리이온의 존재가 황화이온의 봉우리를 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 비록 그 감도가 떨어지지만 구리이온 존재하에서 시안화이온의 방해 없이 황화이온을 정량할 수 있었다.

4. 결론

황화이온과 구리이온 존재하에서 시안화이온을 음

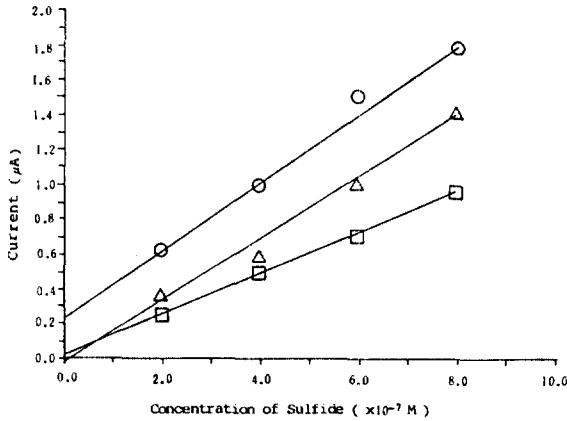


Fig. 10. Current as a function of Sulfide concentration:

(a:O) only S^{2-}

$$Y(\pm 0.06_4) = 0.19_8(\pm 0.01_4)X - 0.23_5(\pm 0.06_4)$$

(b:Δ) in the presence of $1.0 \times 10^{-3} M Cu^{2+}$, equimolar CN^{-}

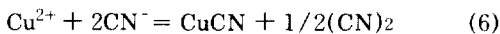
$$Y(\pm 0.07_2) = 0.17_7(\pm 0.01_6)X - 0.05_0(\pm 0.08_9)$$

(c:□) in the presence of $1.0 \times 10^{-3} M Cu^{2+}$

$$Y(\pm 0.01_5) = 0.123_8(\pm 0.003_3)X + 0.01_3(\pm 0.01_8)$$

극벡길 전압전류법으로 정량하는 최적 조건은 염화칼륨과 인산염의 완충 용액(pH=7.0)에서 $1.0 \times 10^{-3} M$ 구리이온, 석출 전위는 $-0.03V$, 석출 시간은 3.0분이다.

과량의 구리이온이 존재하는 용액내에서 시안화이온과 황화이온은 각각 다음 반응에 의하여 $CuCN$ 과 CuS 를 형성한다.



이들은 전위를 일정하게 유지하는 동안 수은 전극 표면에 흡착되었다가 음전위쪽으로 주사하면 시안화이온과 황화이온으로 환원되어 이들 화학종의 농도에 비례하는 전류가 흐르게 된다. 이때 과량의 구리이온은 정량에 사용되는 $CuCN$ 봉우리(약 $-0.48V$) 근처에 위치하는 황화이온 봉우리(약 $-0.6V$)를 음극 방향으로(약 $-0.2V$ 정도) 이동시켜 이들 봉우리간의 거리를 넓혀 주고 봉우리 높이를 감소시켜 시안화이온에 대한 황화이온의 방해 효과를 없앨 수 있었다.

$1.0 \times 10^{-3} M$ 구리 이온 존재하에서 약 500배의 황화

이온이 있을 때 시안화이온의 검출한계는 $2.0 \times 10^{-7} M$ 이었다.

감사의 글

이 논문은 성심여자대학교 자체 연구비에 의해 연구되었음을 밝혀 둡니다.

참고문헌

1. R. Naumann and C. Weber, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **253**, 111(1971).
2. J. Vesely, O. J. Jensen and B. Nicotaisen, *Anal. Chem. Acta.*, **62**, 1(1972).
3. E. W. Baumann, *Anal. Chem.*, **46**, 1345(1974).
4. H. Clysters, F. Adama and F. Verbeck, *Anal. Chem. Acta.*, **83**, 27(1976).
5. R. A. Darst, *Anal. Lett.*, **10**, 961(1977).
6. J. A. McCloskey, *Anal. Chem.*, **33**, 1842((1961).
7. G. W. Miller, L. E. Long, G. M. George, and W. L. Sikes, *Anal. Chem.*, **36**, 980(1964).
8. S. Komatsu, T. Nomura and t. Ito, *Nippon Kagaku Zasshi.*, **90**, 171((1969).
9. R. E. Humphrey and W. Hinze, *Anal. Chem.*, **43**, 1100(1971).
10. L. S. Bark and a. Rixon, *Analyst(London).*, **95**, 786(1970).
11. F. Vernon and P. Whitham, *Anal. Chim. Acta.*, **59**, 155(1972).
12. "Standard Methods for the Examination of water and waste water" 13th ed., American Public Health Association, New York, N. Y., (1971).
13. J. H. Karchmer and H. T. Walker, *Anal. Chem.*, **27**, 37(1955).
14. D. R. Canterford, *Anal. Chem.*, **47**:1, 80(1975).
15. Louis K. Leung and Duane E. Barkak, *Anal. Chim. Acta.*, **131**, 167(1981).
16. 나문선, 권영순, 채명준, 대한 화학회지, **32**(2), 130(1988).
17. 권영순, 주준희, R. A. Osteryoung, 성심여자대학 논문집 제17집 별책, (1985).
18. ULF Forsman, *J. Electronal. Chem.*, **111**, 325(1980).
19. ULF Forsman, *J. Electronal. Chem.*, **122**, 215(1981).
20. ULF Forsman, *J. Electronal. Chem.*, **152**, 241

- (1983).
21. ULF Forsman, *J. Electronal. Chem.*, **146**, 71(1983).
 22. Renata Bilewioz and Zenom Kublik, *Anal. Chim. Acta.*, **123**, 201(1981).
 23. 김근비, 성심여자대학교 대학원. 석사 학위 청구 논문, (1988).
 24. ULF Forsman, *Anal. Chim. Acta.*, **146**, 72(1983).
 25. N. A. Lange, *Handbook of chemistry*, Handbook publishing Ine, Sandusky, Ohio, USA, 1088(1956).
 26. Application book, "Polarography", EG & G. Princeton applied research, 48(1982).