

수은-EDTA착물을 이용한 일정 전류 전기량 적정법

위생과 김 일 광
전임강사

I. 서 론

금속의 정량분석에 있어 고도의 정확성을 가진 것으로 알려진 coulometric titration에 관한 연구의 대부분은 산화환원 혹은 중화반응에 그 기초를 두어 왔으나¹⁻³, 근래에 metal-chelate 착물을 형성하는 금속들 중 수은은 높은 환원전위를 갖고 있어 수소생성 같은 부반응을 줄일 수 있으며, 수은착물은 대개 센 산성용액에서도 적정에 이용할 수 있을 만큼 안정하므로 이것을 coulometric titration에서의 생성시약으로 많이 사용하여 오고 있다.

Reilley와 Poterfield⁴는 Mercury-Ethylene diamine tetra acetate (이하 Hg-EDTA)를 고인수은전극에서 전기적으로 환원시켜 생성된 EDTA 음이온으로, calcium, Lead등을 정량하였다. Miller와 Hume⁵은 위와 같은 방법으로 Mercury-Monothio ethylene glycol에서 MTEG 음이온을 생성하여 Platinum, Gold 등을 분석하였으며, Monk와 Steed⁶는 Reilley⁴와 비슷한 방법으로 EDTA음이온을 사용하여 Ytterium, Neodymium같은 방사성 금속이온들을 μg 정도까지 정량하였다. 이들의 연구는 일반적으로 고인수은전극과 수은지시전극만을 사용하였고, 그 결과 고인수은표면에 형성되는 산화막으로 인한 potential negative shift가 일어났으며 실험조작도 불편하였다.

저자는 Tserkovnitskaya와 Zhutszu⁷의 연구에서 백금판전극의 유용성을 알고, 이중백금전극과 platinum inlay금속지시전극을 사용하였으며 먼저 coulometric titration에 미치는 여러 가지 영향(pH, 금속이온, 안정도상수등)을 조사하였다. pM전극으로서 백금전극의 유용성을 Nernst식으로 부터 유도하였으며, 그에 따라 여러 금속이온들의 EDTA에 대한 착물형성상수를 구하였고, uranyl이온을 포함한 여러 금속이온의 미량분석을 시도하였으며, 착물형성상수와 pH를 조정하여 몇 가지 성분의 혼합물을 분리 정량하였다.

II. 실험

1. 시 약

사용된 모든 금속이온의 표준용액은 이온교환수지에 통과시킨 물을 재증류하여 특급시약 일정량을 녹이고, Reilley⁸의 방법에 따라 표준 EDTA용액으로 표정하여 0.02M 근방에 맞추었으며, 미량분석에서는 이들 용액을 1,000배로 희석하여 사용하였다.

표준 EDTA용액은 증류수 1ℓ에 EDTA disodium salt 18.620g을 녹이고 pH 8에서 Lead용액으로 표정하였다.

Mercury-EDTA용액은 증류수 500ml에 EDTA disodium salt 9.306g과 mercury nitrate 8.582g을 녹이면 대략 0.1M이 되며 이것을 Ammonia용액으로 pH 7이 되게 하여 보관, 사용하였다.

Buffer용액으로는, 알카리 범위에 ammonium nitrate와 ammonia용액을, 산 범위에 ammonium acetate와 acetic acid를, pH 2~3에는 nitric acid를 각각 사용하였다.

양극전해질로는 K_2SO_4 포화용액을 썼다.

2. 실험기기 및 장치

전위차와 pH측정은 corning EEL pH meter (model 7)를 사용하였고, 전류원으로서 timer의 작동과 동시에 일정전류를 얻을 수 있는 coulometer E 211 (Metrohm Herisau)을 적정용기에 연결하였다. 일정한 온도의 실험을 위해 적정용기의 외벽에 물을 환류시켰으며, 질소분위기를 유지하여 산소의 방해효과를 감소되게 하였다(그림 1).

3. 실험절차 및 방법

필요없는 부반응을 억제하고, 100%전류 효율을 얻기 위해 ammonium buffer와 Mercury-EDTA의 임계농도를 결정하여, Mercury-EDTA 4ml와 0.1M ammonium nitrate

12ml를 적정용기에 넣고 2.0M ammonia용액으로 pH 8.5(전위: 1.0~1.2Volt)되게 하였다.

산소의 제거를 위해 질소분위기 속에서 자석젓개를 돌려 시료용액의 확산속도를 증가시키면서 다음과 같은 순서로 적정하였다.

먼저 과량의 Mercury이온을 Pretitration하기 위해 일정전류를 통해 주면서 90~120초 간격으로 전위의 변화를 기록하고 종말점이 지나면 전류의 흐름을 중지시키고 금속시료액 일정량을 적정용기에 적가하였다. pH를 다시 맞추어 준 다음 Pretitration과 같은 방법으로 적정하여, 두번째의 전위변화를 얻고 시간에 대한 전위를 도시하였다.

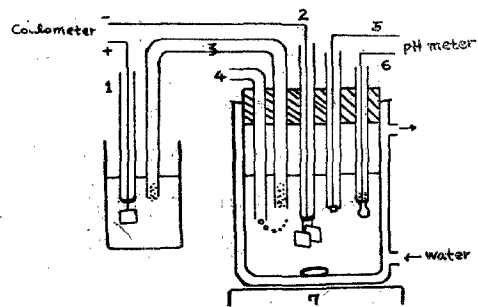


Fig. 1. Titration Cell of Constant Current Coulometric Method

1. Anode in Saturated K_2SO_4
2. Platinum Doublet Cathode
3. Saturated KCl Salt bridge
4. Nitrogen Gas
5. Platinum inlay metal indicator electrode
6. Saturated carmel electrode
7. Magnetic Stirrer

III. 결과 및 고찰

1. Ammonium buffer와 Mercury-EDTA의 임계농도 결정

일정전류 0.3mA, pH 8.5에서 $10^{-3}m$ calcium에 대해 ammonium buffer의 농도를 바꾸어 주며 적정분률을 구한 결과(그림 2), buffer의 농도가 묽을수록 종말점 peak가 높아지면서 분률의 넓이는 확대되었고, buffer의 농도가 진할수록 종말점 peak가 낮아지면서 분률의 넓이가 좁아짐을 알 수 있었다. 따라서 실제 실험에서, 적정분률의 폭이 좁고 적당한 높이의 peak를 얻을 수 있는 buffer의 농도는 0.1~0.12M이었다.

Mercury-EDTA의 임계농도는, 일정전류 3.0mA로 하고 buffer용액에 Mercury-EDTA 용액을 넣어 주면서 음극전위가 갑자기 positive shift되는 점으로 하였으며(그림3), ammonium buffer에 대한 Mercury-EDTA농도는 약 3분의 1 정도가 적당하였다.

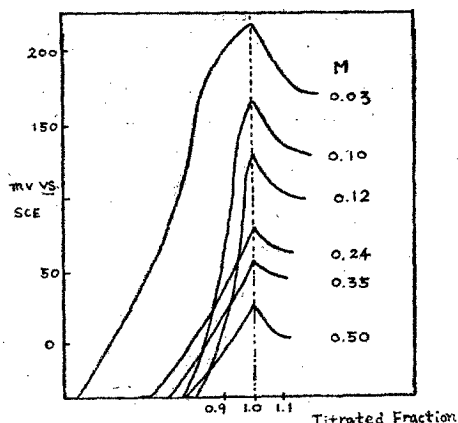


Fig. 2. Determination of Critical Ammonium Concentration at pH 8.5, 0.3 mA

2. 전위와 pH, 착물형성상수의 관계

여러범위의 pH에서 많은 금속이온을 효과적으로 분석하기 위하여 Reilly와 Porterfield⁴의 보고와 저자의 실험결과를 정리하여 도표로 나타내었다(그림 4). 도표에서 calcium이온의 경우, pH 8이면 0.12Volt vs. SCE이고 같은 pH에서 종말점을 지나는 선은 0.0 volt vs. SCE이며 실제 종말점에서의 peak는 upper line (c,d)과 lower line(a)의 전위차로 나타나게 된다. 합리적인 종말점 peak를 얻으려면 적어도 0.1Volt vs. SCE 정도는 차이가 있어야 되고, 따라서 calcium이온과 비슷한 경우는 pH7.5 이상에서 적정해야 된다.

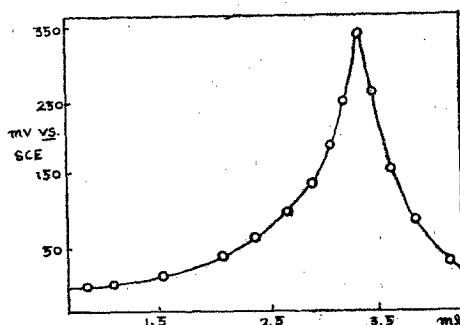


Fig. 3. Determination of Critical Hg-EDTA Concentration at pH 8.5, 3.0 mA

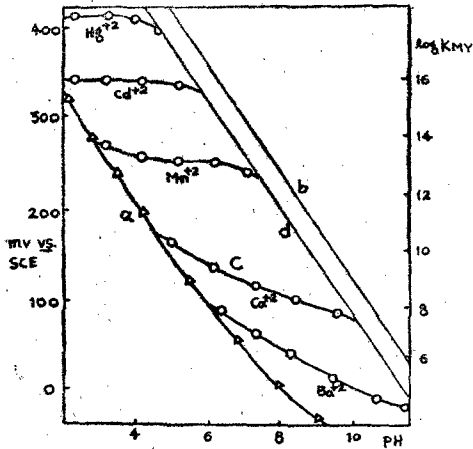


Fig. 4. Stability Constant-Potential-pH Diagram at 20°C, 0.1M NH₄NO₃

- a. Lower limit potential in certain pH ranges according to $HgEDTA^{-2} + nH^{+} + 2e^{-} \rightarrow Hg^{0} + HnEDTA^{n-4}$
- b. Calculated potential from electrode reaction of $Hg_{0} + H_{2}O + 2e^{-} \rightarrow 2Hg^{0} + 2OH^{-}$
- c. Potential of $10^{-3}M HgEDTA^{-2} + 10^{-3}M M^{+2} + 10^{-3}M MEDTA + 0.1M 0.1M NH_{4}NO_{3}$
- d. Potential of $Hg(NH_{3})_{2}^{+2} \rightarrow Hg^{+2} + 2NH_{3}$

3. 적정곡선에 대한 금속이온과 pH의 영향

pH 8.5로 하고 일정전류를 통해 주면서 금속이온들의 적정한 결과를 그림 5에 나타내었다. 종말점에서의 peak는 Barium, Strontium, Calcium등의 순서 즉 안정도상수가 커지는 순서로 증가되었으며, Zinc, Bismuth등과 같이 안정도상수가 큰 금속은 종말점까지의 곡선이 평탄하고 peak의 높이가 기대한 만큼 증가되지 않았는데, 이것은 그림 4에서 보여주는 것과 같이 upper line (c)의 전위가 $Hg^{+2} + 2NH_{3} \rightarrow Hg(NH_{3})_{2}^{+2}$ 반응에 의해 제한받기 때문이다. 따라서 너무 많은량의 ammonium buffer를 넣어주면 종말점의 Potential peak를 negative shift시키는 요인이 된다. 비교적 안정도상수가 작은 calcium이온을 택하여 일정전류를 통해 주면서 여러 pH 범위에서 적정한 결과를 그림 6에 나타내었다. pH가 낮아지면

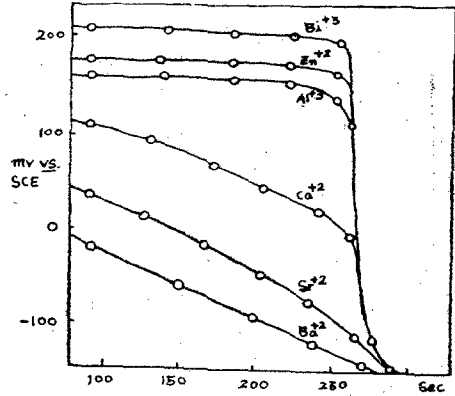


Fig. 5. Effect of metal ions on Titration curve at pH 8.5

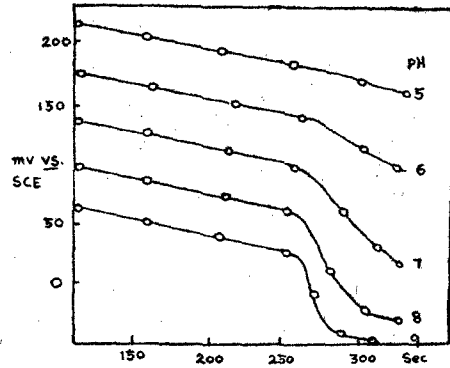


Fig. 6. Coulometric Titration of calcium ion at various pH values, calcium 60µg, Constant Current 1.0 mA

종말점 peak를 얻을 수 없으나, pH가 높아질수록 전위가 negative shift되면서 종말점 peak도 높아졌는데, 이것은 pH만 적당히 조절하면 비교적 안정도상수가 작은 금속도 쉽게 종말점 peak를 얻을 수 있다는 것을 확실히 한 결과이다.

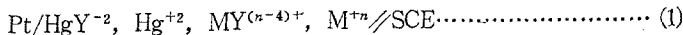
4. 적정곡선에 대한 극성면 이온의 영향

극성면 이온들이 적정곡선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Chloride, Bromide등에 대해 농도에 따른 전위와, pH에 따른 전위를 도표로 만들었다(그림 7). 일반적으로 극성면 이온이 존재하면, Barium, calcium같이 안정도상수가 작은 금속이온은 크게 영향을 받으며, 종말점 peak를 얻기 힘들게 된다. 그러나 실제 실험에서는 halide이온의 농도가 $10^{-6}M$ 이하로 유지되므로 큰 문제가 될 수 없었으며, 만일 극성면 이온이 다량 존재할 경우에는 침전법⁸을 이용하여 방해이온의 농도를 낮출수 있다.

5. 금속이온 농도와 전극전위와의 관계

수은전극이 pM전극으로 작용하는 것을 이용하여 metal-chelate착물의 안정도상수를 구하는 방법^{9~12}은 이미 잘 알려져 있다.

저자는 수은 전극대신 Platinum inlay금속 지지전극을 사용한 경우에 대하여 전극전위식을 유도하였고, 실험에서 얻어진 전위를 써서 몇 가지 금속-착물의 안정도상수를 얻을 수 있었다. 본 실험의 전극반응계는아래와 같이 나타낼 수 있고



식(1)에 Nernst식을 적용하면

$$E_{Pt} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(Hg^{+2}) \dots \dots \dots (2)$$

그런데, 식(2)의 수은이온농도는 다음식으로 대치할 수 있어서,

$$[Hg^{+2}] = \frac{[HgY^{-2}]}{[Y^{-4}] K_{HgY^{-2}}} \dots \dots \dots (3)$$

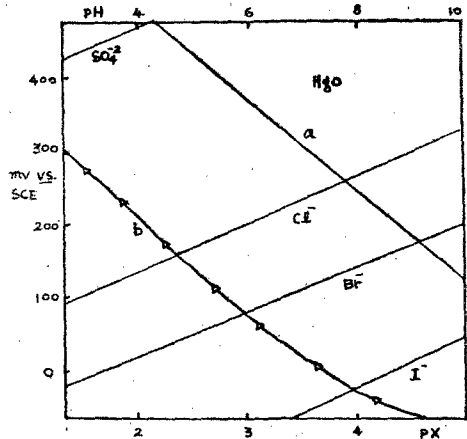


Fig. 7. Interference of Polarized Ions (Halogen, Sulfate) a, b: See Fig. 4

$$[Y^{-4}] = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{+n}] KMY^{n-4}} \dots\dots\dots (4)$$

식 (3)(4)를 식(2)에 대입하고 변형시키면

$$E_{Pt} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{+n}] [HgY^{-2}] KMY^{n-4}}{MY^{n-4} KHgY^{-2}} \dots\dots\dots (5)$$

식(5)에서 $KHgY^{-2}$ 와 KMY^{n-4} 는 각각 수은과 금속의 착물안정도상수이다. 수은착물과 금속 착물, 금속이온의 농도가 일정하면 식(5)는

$$E_{Pt} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{+n}] [HgY^{-2}]}{[MY^{n-4}] KHgY^{-2}} + \frac{0.059}{n} \log KMY^{n-4} \dots\dots\dots (6) \text{이 된다.}$$

따라서 성분 각각의 농도와 전위만 알면 금속-착물의 안정도상수를 구할 수 있다.

20°C, 0.1M NH_4NO_3 용액에서 HgY^{-2} , MY^{-2} 금속이온을 각각 $10^{-3}M$ 으로 하고 여러 금속 이온들에 대한 안정도상수를 결정하였으며, 이미 알려진 여러가지 값들과 비교하여 표 1 과 그림 8에 나타내었다. 표에서 보면, 이온 반경이 작아지고 가전자수가 증가함에 따라 안정도상수가 증가하였고 Pauling의 전기음성도에 얼마간의 비례관계를 보였다. 이는 전자주개로 작용하는 EDTA의 carboxylic기와 amine기가 상대적 전자받게인 금속이온의 전하 혹은 전자밀도와 상호작용하는 것에 기인된 것으로 보여지며 앞으로 더 연구되어야 할 문제이다.

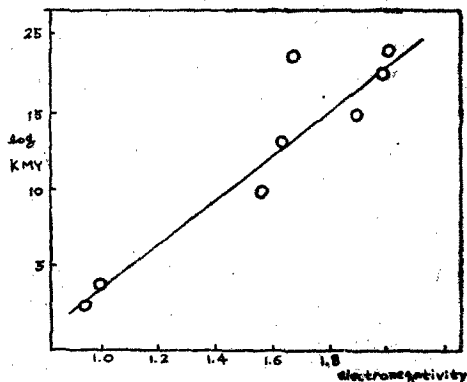


Fig. 8. Relation Diagram of M-EDTA Stability Constant and Electronegativity

6. 금속이온의 미량분석과 다성분혼합물의 분리정량

안정도상수가 큰 Bismuth, Thorium은 센 산성용액에서 적정하였고, cadmium, Lead등은 중성용액에서, calcium, strontium은 알칼리용액에서 각각 적정한 결과(표 2), 높은 정확성을 가지고 microgram정도의 미량분석도 용이하였으며, 또한 표 1에 나타낸 안정도상수와 pH를 고려하여 몇 가지 금속이온혼합물에 대한 분리정량을 시도하였다.

Mercury-EDTA일정량을 포함하는 0.1M ammonia buffer용액에 질소분위기를 만들고, 과량의 수은을 pretitration한 다음 혼합물 일정량을 넣어 준다. pH 1.5로 맞추고 안정도상수

Table 1. Stability Constants of Various Metal-EDTA Complex

Cations	Literature value	Proposed value (f)	Ionic radii (d)	Average electro-negativity (e)
Ba ⁺²	7.9 (a)	7.86	1.35	0.89
Sr ⁺²	8.7 (a)	8.65	1.13	0.95
Ca ⁺²	10.7 (a)	10.82	0.99	1.00
Mn ⁺²	13.8 (a)	13.72	0.80	1.55
Fe ⁺²	14.3 (b)	14.40	0.74	1.83
Co ⁺²	16.3 (b)	16.45	0.72	1.91
Cd ⁺²	16.5 (b)	16.65	0.74	—
Cu ⁺²	18.7 (a)	18.72	0.72	1.65
Ni ⁺²	18.6 (b)	18.58	0.69	1.90
Th ⁺⁴	23.2 (c)	—	1.02	—
Cr ⁺³	23.0 (c)	23.12	0.63	1.66
Fe ⁺³	25.1 (c)	—	0.64	—
Bi ⁺³	22.8 (c)	22.75	0.96	2.02
Pb ⁺²	17.9 (a)	17.92	1.20	2.30
Hg ⁺²	22.1 (a)	22.15	1.10	2.00

(a) Reilly, Schmid; Anal. Chem., 78, 5514 (1956)

(b) Welcher; See Reference 11.

(c) Fritz, Schenk; Quan. Chem. Anal., 2nd Ed. P 220.

(d) Meites; Hand book of Analytical chemistry

(e) A.L. Allred; J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215 (1961)

(f) at 25°C, 0.1M NH₄NO₃.

Table 2. Coulometric Titration Data for Various Metal Ions.

PH	Cation	Taken, μ g	Found, μ g	Amount Error	Error, %
1.5	Bi ⁺³	11.86	11.81	-0.05	-0.42
		5.62	4.99	-0.03	-0.53
	Th ⁺⁴	15.73	15.66	-0.07	-0.44
		2.34	2.32	-0.02	-0.85
4.5	Cd ⁺²	15.58	15.63	+0.05	+0.32
		4.26	4.28	+0.02	+0.47
	Pb ⁺²	15.50	15.53	+0.03	+0.20
		3.74	3.75	+0.01	+0.27
	Zn ⁺²	12.83	12.87	-0.03	-0.24
		2.12	2.13	+0.01	+0.47
UO ₂ ⁺²	14.00	13.92	-0.08	-0.57	
	3.65	3.63	-0.03	-0.82	
8.5	Ca ⁺²	11.48	11.43	-0.05	-0.44
		5.03	5.02	-0.01	-0.20
	Ni ⁺²	12.50	12.54	+0.04	+0.32
		2.34	2.32	-0.02	-0.80
	Sr ⁺²	12.43	12.50	+0.07	+0.56
		2.16	2.19	+0.03	+1.40

가 큰 금속의 종말점 peak가 나타날 때까지 일정전류를 흘려 주었다. 이어서 pH 4.5로 다시 맞추고 두번째의 전위 peak를 얻었으며, 안정도상수가 가장 작은 금속의 peak를 pH 8.5에서 얻었다. 전형적인 예로, Bismuth, Lead, Calcium의 분리정량과정을 전위에 대한 시간의 도표로 나타내었으며(그림 9), 그 결과를 표 3에 나타내었다.

Table 3. Separative Titration Data of Three Component Mixture.

Taken, μg	Found, μg	Error, %	Taken, μg	Found, μg	Error, %	Taken, μg	Found, μg	Error, %
Bi ³⁺	pH 1.5		Pb ²⁺	pH 4.5		Ca ²⁺	pH 8.5	
4.37	4.33	-0.9	2.15	2.11	-1.9	1.73	1.75	+1.2
Bi ³⁺	pH 1.5		Cd ²⁺	pH 4.5		Ca ²⁺	pH 8.5	
4.08	4.05	-0.7	2.24	2.21	-1.3	1.43	1.45	+1.4
Pb ²⁺	pH 2.0		Zn ²⁺	pH 6.0		Sr ²⁺	pH 9.5	
2.44	2.41	-1.2	1.83	1.80	-1.6	1.43	1.45	+1.4

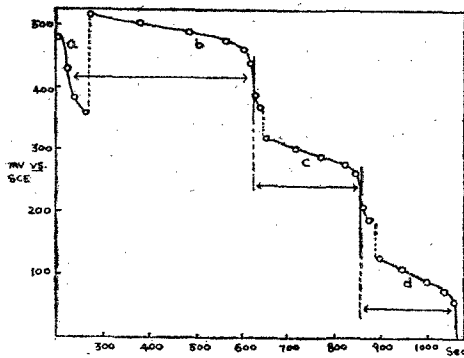


Fig. 9. Typical Coulometric Titration Curves of Multi Component System

- Pretitration of excess Hg^{+2}
- Titration of Bi^{+3} at pH 2.0
- Titration of Pb^{+2} at pH 6.0
- Titration of Ca^{+2} at pH 8.5

IV. 결 론

본 전기량 적정법은 종래의 EDTA표준용액만드는 수고를 덜고, 지지액의 색깔변화나 뷰렛의 눈금을 읽는데에서 오는 시각적 오차를 감소시킬 수 있었으며 높은 정확성을 보였다. 백금전극을 사용하여 고인수는 전극 표면에 형성되는 산화막에 기인한 potential negative shift방해효과를 억제할 수 있었고, 도선을 이용하는 원격조작으로 방사성물질의 미량분석도 가능하였다. 백금지지전극을 사용하는 전위차법으로 여러 금속이온과 EDTA의 착물안정도상수를 결정하였다.

전위-pH-안정도상수의 상관도표에서 적정에 대한 여러 요인을 미리 예측할 수 있었으며, 안정도상수와 pH를 변화시켜 다성분계의 분리정량을 시도한 바 좋은 결과를 얻었다. 본 실험방법으로 미비한 점은 다른 complexing agent를 사용하면 개선될 여지가 많은 것으로 사료된다.

參 考 文 獻

1. A. Ringbom; "Complexation in Analytical Chemistry", Wiley, New York, (1963)
2. G. Schwarzenbach and H. Flaschka; "Complexometric Titrations", 5th ed., translated by H.M.N.H. Irving, Methuen, London, (1969)
3. G.W.C. Milner, G. Phillips; "Coulometry in Analytical Chemistry", Pergamon Press, (1969)
4. C.N. Reilley, W.W. Porterfield; *Anal. Chem.*, **28**, 443 (1956)
5. B. Miller, D.N. Hume; *Ibid.*, **32**, 765 (1960)
6. R.W. Monk, K.C. Steed; *Anal. Chim. Acta*, **26**, 305 (1962)
7. I.A. Tserkovnitskaya, E. Zhutszu; *J. Electro. anal. chim. Acta*, **7**, 802 (1963)
8. C.N. Reilley, R.W. Schmid, D.W. Lawson; *Anal. Chem.*, **30**, 953 (1958)
9. R.W. Schmid, C.N. Reilley; *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5513 (1956)
10. J.H. Holloway, C.N. Reilley; *Anal. Chem.*, **32**, 249 (1960)
11. F.J. Welcher; "The analytical uses of Ethylene diamine tetraacetic acid", D. Van Nostrand Co. Inc., (1965)
12. E. Martell, M. Calvin; "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall, (1952)

Constant Current Coulometric Titration of Metal by Mercury-EDTA Complex.

Ill-Kwang Kim

Dept. of Sanitary Science, Seowon Health Junior College

> Abstract <

A method for the constant current coulometric mercury-EDTA titrations has been examined. This method was useful for determination of radio chemical species by remote control. The principle is based upon the determination of various metal ions by the indirect electrical generation of ethylene diamine tetra acetic acid released upon reduction of mercury-EDTA chelate at platinum electrode.

The effects of pH, buffer, chelon and metal ions on the potentiometric titration curve has been studied by means of potential-pH diagram. Potential-pH diagrams allow a prediction of the extent of the end point break and thus a choice for optimal titration conditions.

The use of complex stability constant under controlled pH conditions made possible the potentiometric titration of multicomponent mixture.