

# 微量의 As와 Sb를 同時에 分離確認하는 實驗

國立科學搜查研究所

李明然·金遺憾

(4299年12月29日 受理)

## 序 言

As나 Sb의 微量을 檢出하는 方法으로서, Gutzeit 氏法과 Marsh 氏法은 其反應이 銳敏하고 裝置와 操作이 簡單할뿐더러 妨害性物質이 極少하다는 여러가지 長點을 갖이고 있으나, 檢體中에 微量의 As와 Sb가 混在하여 있을 때에는, 兩者를 同時에 分離確認키 困難하다. 兩者의 同時分離確認法으로서,  $AsH_3$  Gas와  $SbH_3$  Gas의 熱分解溫度差를 利用한 O.Brünn 氏法과 其他 G.Deniges 氏法等이 있으나, 操作法과 裝置가 複雜하여 利用되는 境遇가 적다. 그리고, 單純히 Paper chromatography 法만을 利用하여, As와 Sb를 分離시키려면, 檢體中에서 As와 Sb의 Rf 值와 同一한 Rf 值를 갖은 他金屬의 事前分離操作이 必要할뿐더러, Paper 上에 點滴시키는 檢體量의 制限으로 因하여, 相當히 濃厚한 檢液을 使用하지 않는 限 顯色이 困難하다.

今般 本人等은 Gutzeit 氏法의 裝置와 原理를 利用하여,  $H_2$  Gas와 같이 發生하는  $AsH_3$  及  $SbH_3$  를 유리管內로 通過시킨 다음, 管內에는 事前에 Paper chromatography 用 filter paper 片을 插入하고 其一端 가까이 點滴시킨  $AgNO_3$  帶에  $AsH_3$  와  $SbH_3$  를 吸着濃縮시킨後 이 Paper 片을 引出하여 適當한 溶媒로 展開하여, Ag와 더불어 As와 Sb를 各各分離顯色시킴으로서, 檢體中 微量의 As와 Sb를 同時에 確認할 수 있었다.

실험에 使用한 各試液의 濃度와 使用量 其他事項에 對하여 報告하는 바이다.

## 實 驗 方 法

1. 供 試 檢 液: lcc 中 As Sb 各各 10r 含有하는  $As_2O_3$  及  $SbCl_5$  의 HCl 酸性溶液.
2. Gas 發生 裝置: Gutzeit 氏 改良法 (日局第六改正版 As 試驗裝置에 準함).
3. Gas 發生用 HCl: 試藥用 無砒素 HCl (日製 特級 38%)
4. Gas 發生用 Zn: 無砒素亞鉛粒子 (美製)
5. 展開用 Paper: 東洋濾紙 No.2 와 Whatman No.52를 管內徑에 맞도록 6mm×30cm로 切取하여 對照使用하였으나, 本試驗에서는 兩者間差異가 없었음.
6. Gas 發生法: Gas 發生瓶에 所要量의 HCl과 檢液及 Zn 粒子를 加하고  $PbAC_2$  線을 插入한 硝子管付 고무栓을 裝置한 다음 Paper의 一端으로부터 約3~5cm 部位에  $AgNO_3$  液을 幅1~1.5cm 程度로 添加한 Paper 片을 管內에 插入시킨다. 反應溫度는 室溫에서 冷却치않는 狀態로 維持시키고 反應時間은 投入한 Zn 粒子가 完全溶解時까지 約30分所要하였다.
7. 展 開 法: 瓦斯發生完了後 Paper 片을 引出하여  $AgNO_3$  添加部位를 低溫에서 完全히 乾燥시킨 다음 其部位가 展開溶媒液面으로부터 2~3cm 높이에 있도록하고 其끝을 液內에 浸漬시켜 液上昇高가 約15~20cm 程度되었을 때에 이것을 引出하여 顯色시켰다. 展開時間은 約 2時間內外이었다.

## 實 驗 考 察

1. 展開溶媒로서의 HCl 溶液中 HCl 濃度와 As, Sb의 Rf 值.  
使用檢液量……各5cc (各50r 의 As及 Sb에 該當함)

H<sub>2</sub>Gas 發生用HCl濃度……1:1 濃HCl20cc

" " Zn粒子量…2gm

Paper에 添加한 AgNO<sub>3</sub>溶液……10%溶液을 幅1~1.5cm로 添加

展開法………上昇法

[HCl] N	3	2	1	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.0
單獨展開 時의 Rf值	As 0.86—0.74 Sb 0.86—0.74	0.86—0.75 0.81—0.69	0.86—0.74 0.72—0.59	0.86—0.74 0.71—0.51	0.85—0.75 0.70—0.39	0.86—0.75 0.66—?	0.87—0.75 0.38—?	0.85—0.74 (—)	? ?
混合展開 時의 Rf值	As 0.86—0.74 Sb 0.86—0.74	0.86—? ?—0.68	0.85—0.75 0.71—0.57	0.85—0.75 0.70—0.48	0.85—0.75 0.68—0.40	0.85—0.75 0.65—?	0.85—0.75 0.35—?	0.85—0.75 (—)	? ?

즉 As는 HCl 濃度變化에 따라 其 Rf 值에 거의變動이 없으며, Sb는 HCl 濃度減少에 따라 Rf 值가 減少되는 동시에 幅이 넓어지며 따라서 實地로 0.6-N HCl 以下에서는 잘보이지 않을 정도로 넓어진다. 3N 과 2N 에서는 As와 Sb位置가 重合되어 兩者를 區別할 수 없을 뿐더러 AgCl一部가 HCl에 溶解上昇하여 濾過紙全面이 H<sub>2</sub>S로 顯色時 灰褐色으로 汚染된다. N-HCl 에서는 AgCl溶解現象이 없고 兩者의 Rf 值가 確實히 分離되어 있는 동시에 As의 黃色과 Sb의 橙黃色이 鮮明하다. 그리고 Sb의 幅도 適當히 濃縮되어 있다.

### 2. N-HCl 溶液으로 展開時 As, Sb量과 其 Rf 值

實驗條件은 1과 同一함.

As, Sb의 採取量	100	75	50	30	15	10	5	3	2
As Rf 值	0.85—0.75	0.85—0.75	0.84—0.75	0.84—0.76	0.84—0.76	0.84—0.78	0.84—0.79	0.84—0.79	(—)
Sb Rf 值	0.71—0.33	0.71—0.45	0.71—0.58	0.71—0.62	0.71—0.64	(—)	(—)	(—)	(—)

즉 As는 其量이 減少됨에 따라 上下 Rf 值變動이 多少 있기는 하지만 甚하지 않으며 Rf 值約 0.8 0~0.82를 中心하여 位置하고 있다. Sb는 其上部 Rf 值位置가 其量變化에 따라 別變化물하지 않는 反面에 下部 Rf 值位置는 大概 Sb量에 反比例하여 變化한다.

本實驗에서 確認限界는 As 3r Sb 15r 이다. 確認限界는 原則적으로 採取檢體量中의 含有量에만 左右되며 稀釋度에는 左右되지 않는다. 本法의 長點은 여기에 있다고 할 수 있다.

### 3. Paper에 添加하는 AgNO<sub>3</sub>溶液의 濃도와 添加量에 對하여.

H<sub>2</sub>Gas와 같이 發生하는 AsH<sub>3</sub>나 SbH<sub>3</sub>를 完全捕捉하는 意味에서는 可及의 濃厚한 AgNO<sub>3</sub>溶液을 넓은範圍로 添加하는 것이 좋은 것이지만 實地로 各濃度の AgNO<sub>3</sub>溶液을 使用하여 添加部位 幅을 여러가지로 變化시켜 各各 實驗한 결과 AgNO<sub>3</sub>溶液 濃도가 增加함에 따라 또 其添加部位 幅이 넓어질수록 N-HCl로 展開時 Ag의 上昇高가 增加하여 特히 Sb의 下端部位와 重合되고 (Sb가 多量時 特히 크며하다) As와 Sb의 幅이 넓어지며 同時に 溶媒의 上昇速度가 느려지는 것을 알았다. 그리고 採取檢體中 As나 Sb의 含量이 200r 以下에서는 Gas 發生速度가 激烈치 않는限 AgNO<sub>3</sub>添加部位 下端으로부터 1~1.5cm 部位에서 AsH<sub>3</sub>나 SbH<sub>3</sub>의 大部分이 吸着되는 것을 觀察할 수 있다.

여기까지로 實驗한 결과 10% AgNO<sub>3</sub>溶液을 幅 1~1.5cm로 添加使用하는 것이 가장 適當하였다.

Ag의 上昇으로 인하여 多量の Sb含有時 其測定이 困難時에는 展開前 AgNO<sub>3</sub> 添加部位를 HCl Gas中에 暫時 保持한後 展開하면 Ag上昇을 防止할 수 있다.

結局  $\text{AgNO}_3$  溶液의 濃度와 添加量은 As나 Sb含有에 따라 多少增加시킬 수도 있는 것이지만 너무 濃厚한 것을 廣範圍로 添加하여서는 不된다. 定量目的을 兼할 때에는 特히 檢體採取量을 調節하여 添加한  $\text{AgNO}_3$  量으로서 充分히 發生하는  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  를 捕着할 수 있도록 하여야 할 것이다.

#### 4. $\text{H}_2\text{Gas}$ 의 發生速度에 대한 影響

Gas 發生速度는 HCl 濃度, Zn 量과 其表面積, 反應溫度 等に 比例하며 同時に  $\text{AgNO}_3$  帶의 黑變範圍도 그에 比例하여 넓어진다. 따라서 Gas 發生速度가 增加하면 (實驗에서와 같이) 限定된  $\text{AgNO}_3$  部位에  $\text{AsH}_3$ 나  $\text{SbH}_3$  一部가 吸着되지 못하고 逸出할 可能性이 增加한다. 그러나 反應速度를 低下시키기爲하여 HCl 濃度를 低下시키면  $\text{AsH}_3$ , 特  $\text{SbH}_3$ 의 發生率이 急激히 低下됨을 알 수 있었다. 즉 使用한 Zn 量과 HCl 量을 一定하게 하고 單只 其 HCl 濃度만을 低下시키기爲하여 蒸溜水를 各各 添加하고 Zn이 完全溶解時까지  $\text{H}_2\text{Gas}$ 를 發生시킨後 (따라서  $\text{H}_2\text{Gas}$ 의 發生量은 相互同一할 것임) 展開顯色시킨結果 As 特히 Sb의 確認限界가 HCl 濃度低下에 따라 相當히 나빠지는 것을 볼 수 있었다. 아마도  $\text{SbH}_3$  등은 HCl 濃도가 높아질수록 잘 發生되는 것 같다. 따라서 反應銳敏性을 增加시키기爲하여서 別支障이 없는限 HCl 濃度を 增加시키는 것이 좋으며 그로 인한  $\text{H}_2\text{Gas}$  發生速度增加를 抑制하기爲한 他方法으로서 Zn 表面積의 減少와 添加量을 一時에 加하지 말고 分割投入 (前回分이 完全溶解한後) 한다는 것은 實地로는 좀 어색하지만 좋은 結果를 얻을 수 있는 한 방법이라고 생각되었다. 檢液中的 As나 Sb를 完全히 揮發시키기爲하여 Zn과 HCl 量을 增加시키는 것은 좋으나 너무 多量을 使用하면 試藥自體가 沾이고 있는 極微量의 As 等に 依한 誤差가 增加할 憂慮가 있음으로 이點에 留意하여 今般에는 1:1 濃 HCl 20cc, Zn 2gm을 使用하여 上記와 같은 銳敏度를 얻은 것이다.

#### 5. 顯色法

몇가지 생각나는대로 實驗하여 보았다 즉 硫化水素瓦斯, 硫化소듐液, 黃色硫化암모늄液, 其他 As와 Sb의 呈色反應을 몇가지 實驗하여 보았으나 硫化水素瓦斯氣流中에 Paper를 暫時 保持하는 方法이 가장 銳敏하였다. 이때 As는 黃色으로 Sb는 橙黃色으로 各各 分離되어 着色된다.

#### 6. 妨害性物質

方法에서  $\text{AgNO}_3$  를 黑變시킬 수 있는 物質로서 As, Sb 以外에  $\text{H}_2\text{Sgas}$ 와  $\text{PH}_3$ 가 있다고 한다.  $\text{H}_2\text{S}$ 는  $\text{PbAc}_2$  綿으로 吸着되어 除去됨으로 無妨하다. 本實驗에서 黃磷을 檢液에 混合시켜 實驗한結果 其過多量을 混合時에는 As와 Sb가 顯色되지 않으나 少量時에는  $\text{PH}_3$  發生에 關係없이 As와 Sb가 各各 顯色되었다. 따라서 萬一 檢體中에 黃磷 등의 混存가 疑心될 때에는 이것을 事前에 除去해야 할 것이다.

#### 7. 其他

$\text{AgNO}_3$  溶液代身에  $\text{HgCl}_2$  를 使用하여  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  를 吸着시켜 HCl 溶液, Aceton-HCl 溶液 등으로 展開한 結果 좋은 成果를 얻지 못하였으며 또  $\text{AgNO}_3$  使用時 展開劑로서 Aceton-HCl 溶液을 使用하여 보았으나 역시 兩者의 分離가 不良하였다.

### 結 論

1. Gutzeit 氏 As 試驗裝置와 Paper-Chromatography를 兼用하여 As와 Sb를 同時に 分離確認할 수 있음. 確認限界; As 3r, Sb 15r,
2. 多量의 黃磷混存은 本反應을 妨害함으로 事前에 이것을 除去해야 한다.