

醋酸휘닐水銀의 Polarography

(Polarography of Phenyl Mercuric Acetate)

姜 榮 奎

(農業試驗場農藝化學科)

農業藥劑로서 登場한 有機水銀種子消毒劑 (Organic mercurial seed disinfectant)는 水稻用撒布殺菌劑로서 그 優秀性이 認定된後 年年 大量으로 使用되고있으나 이것의 基本物質인 Phenyl mercuric acetate($C_6H_5HgOCOCH_3$, 以下 P.M.A.라고 略稱함)의 純度決定에 對한 研究가 적기때문에 從來는 그것의 全金屬水銀量만을 갖이고 品質을 評價하여왔다. 그러나 이와 같은 無機水銀定量法은 大端히 不完全한것으로 原劑인 P.M.A.의 純度決定이 切實히 要求되고있다.

水銀劑의 分析法에는 ①重量法¹⁾ ②氣化法²⁾ ③容量法³⁾ ④지치존法⁴⁾ 등이 있으나 ①②③은 다 같이 total Hg를 測定하는 法이며 3는 매우 銳敏한 分析法이나 無機水銀과의 分離定量이 아직 確認되어 있지 못하기때문에 마침 P.M.A.의 Polarography分析法에 關한 文獻⁵⁾에 接하여 이를 追試檢討한것을 報告코저한다.

裝置 및 實驗

(1). 裝置 : Polarograph는 Sargent Model III로서 手動式이다. 本器의 Galvanometer Calibration factor는 $5.9 \times 10^{-2} \mu A/mm/m$ 이며 本實驗에서 使用한 水銀滴下電極裝置는 滴下用毛細管과 水銀溜間을 肉厚고무관으로 連結하였고 H型電解瓶을 使用하였다.

(2). 實驗 : 100cc mess flask에 純 P.M.A.(이것은 本實驗室에서 合成 alc.로 3回 再結晶 한것으로 (m.p. 149°C) 0.3g를 稱取하고 이에 190 proof U. S. P. alc.을 넣어 溶解시키고 25°C에서 fill up하여 Stock Soln.으로하고 50cc mess flask에 아래와같이 各濃度로 나누었다.

Flask No.	加入된 Stock Soln. 의 CC數	P. M. A.의 含有量(g)
1	10.00	0.03
2	5.00	0.015
3	2.50	0.0075
4	1.25	0.00375
5	0.62	0.00187

- 電解液組成: 1) Gelatin 0.01%
 2) KNO₃ 0.05M
 3) pH 10 Robinson & Britten 緩衝液 5cc
 4) 其他 190 proof U. S. P. alc.

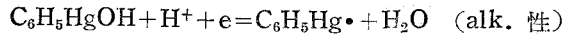
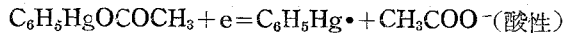
以上の各濃度の P.M.A. 電解液에 對하여 4292年 5月 24日 부터 6月 5日 에 恒하여 室溫 23~24.5°C의 Polarograph室에서 飽和甘汞電極(S. C. E.)을 對極으로 Polarogram을 記錄하였다. (S=1/20).

結 果

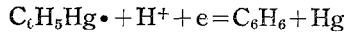
(1). P. M. A. 의 Polarogram

P.M.A.의 Polarogram은 右圖와 같이 二段波를 示顯한다. 이것은 P. M. A.가 滴下電極에서 二段階로 電離가 進行하여 電離時 電極에 出入하는 電子數가 n=1 일 때와 n=2일 때가 있다는것을 말하는것으로 Benesch⁴⁾는 P. M. A.의 水銀滴下極에서의 還元機構를 다음과 같이 提示하고 있다.

即. 第一段波;



第二段波;



Technical grade의 P. M. A.를 分析할 時는 第一段波, 第二段波를 다같이 使用할수 있으나 第一段波를 使用하는것이 理論上 無難하다. ⁴⁾

一般的으로 RHgX型인 有機水銀化合物의 Polarogram은 pH 10에서 다같이 P. M. A.와 같은 二段波를 示顯하며 R=phenyl이고 X=H·COO⁻, CH₃COO⁻, C₂H₅COO⁻, 等일 때는 다 같은 條件으로 定量할수있다.

(2). 毛管特性

本實驗에서 使田한 滴下水銀極用 Capillary의 m^{2/3} t^{1/6}은 다음과같다.

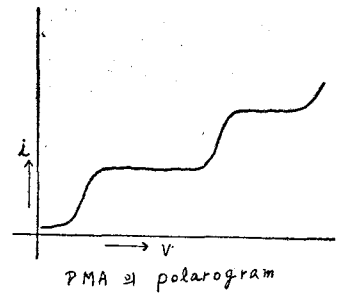
$$m = (mg \cdot sec^{-1}) = 1.8048 \text{ mg} \cdot sec^{-1}$$

$$t = 3.56 \text{ sec.}$$

$$m^{2/3} t^{1/6} = 1.86276$$

(3). 本實驗에서 나타난 P. M. A.의 Polarogram.

나타난Polarogram을 보면 第一波는 모두 좋았으나 第二波는 모두가 極大現象이 -1.25V 部分에서 나타났다. 그리고 本 Polarogram에서는 殘餘電流部分이 처음부터 上昇一路 이었음로 便宜上 0.1V의 點에서 第一波의 抑制電流部分 까지를 第一波波高로 하였다.



條一波와 第二波의 波高

Flask No.	波高(第一波) (mm)	波高(第二波) (mm)
1	43.0	—
2	21.2	21.2
3	10.5	10.2
4	6.0	6.0
5	3.0	3.5

4. 考 察

本實驗의 結果 大體의으로 P. M. A.의 Polarography는 그 定量分析法으로 充分히 使用할 수 있는 法으로 믿어짐으로 계속 檢討하여 第二報에서 報告코져한다.

(第 二 報)

1. 머 리 말

P. M. A.의 Polarography에 對하여서는 앞서 第1報에서 80% alc.을 使田하여 그 Polarogram을 簡單히 檢討한바 있으나 實驗을 계속하는동안 Polarogram의 reproducibility가 一定치않고 또한 電解液중에 加하는 gelatin이 80% alc. soln.에서 ppt 됨을알고 第2報에서는 Buffer soln. 溶媒法⁵⁾을 檢討實驗하였다.

2. 實 驗

(1). 添加電解質의 選擇과 그濃度

P. M. A. 電解液의 supporting electrolyte로서는 NH_4Cl , NaCl , KNO_3 등을 0.1M 濃度로하면 다같이 明確한 Polarogram을 얻을수있는데 이中 KNO_3 를 使用했을때 第一波의 $\pi^{2/1}$ 이 제일 負側⁶⁾에 있음으로 KNO_3 를 添加電解質로 擇하였고 이것의 電解液中的 濃度를 決定하기 爲하여 P. M. A.의 濃度를 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 로 하고 pH 10 Sørensen Buffer soln., gelatin 0.01%로 Polarogram을 測定하였다.

第一表: 添加電解質(KNO_3)의 濃度와 Polarogram. $S=10/1$

KNO ₃ Mol. Conc.	Wave height (mm)		$-\pi I/2V$	
	一 波	二 波	一 波	二 波
0.025	25.3	25.2	0.28	1.18
0.05	25.4	25.4	0.28	1.18
0.01	25.4	25.3	0.28	1.18

上記實驗에서 添加電解質로서 KNO_3 를 使用하고 그 電解液內的 濃度는 溶液調製時的 狀態 및

波型을 生覺해서 0.05 M의 濃度로 決定하였다.

(2). Buffer soln.의 pH와 Polarogram

使用하는 Buffer soln.은 Sørensen Buffer soln.이 P. M. A.를 溶解시키는데 가장 좋았으므로 이것을 使用하였고 또 pH range를 2~12로 하여 實驗코저 하였으나 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-HCl}$ 에는 P. M. A.가 難溶이었으므로 pH 9~12에서 Polarogram을 測定하였다.

第二表: pH Range와 Polarogram

KNO_3 0.05M, gelatin 0.01%,

P. M. A. $5 \times 10^{-4}\text{M}$, S=1/10

pH of Sørensen Buffer soln.	電解液의 實測 pH pH of soln.	Wave height (mm)		$-\pi l / 2V$	
		第一波	第二波	第一波	第二波
9.33	9.15	25.1	25.3	0.26	1.18
10.00	9.97	25.3	25.2	0.28	1.18
10.99	10.85	25.2	25.2	0.27	1.17
12.25	12.15	25.0	24.9	0.26	1.15

本實驗의 結果로 보면 波高는 pH 9.33~12.25의 Sørensen Buffer soln. 中에서는 그 pH 値에 別關係가 없음을 알수있다.

그리고 pH와 半波電位는 第2波에서 pH의 增加에 따라 若干 影響이있다.

(2). 電解溫度와 Polarogram.

P. M. A.의 Polarography時 그 電解溫度가 Polarogram에 미치는 影響을 P. M. A. Conc. $6 \times 10^{-4}\text{M}$, pH 10 Sørensen buffer soln., gelatin 0.01% 및 KNO_3 0.05M로 Polarogram을 測定하였다.

第三表: 電解溫度와 Polarogram. S=1/10

temp. of electrolytic soln.	wsve height (mm)	
	第一波	第二波
15±0.5°C	26.2	26.2
20 /	28.9	28.7
25 /	31.5	31.7
30 /	34.3	34.1

本實驗의 結果 25±0.5°C를 基準으로하여 그 波高에 미치는 影響을 보면 溫度 1°C 變化에 波高가 約 1.72% 變化함을 알수있다.

(4). 水銀壓 (sec/drop)과 Polarogram.

Polarography時 水銀壓(Mercury Pool의 높이)이 Polarogram에 미치는 影響을 檢討하

였다.

P. M. A. $5 \times 10^{-4}M$, $25^\circ \pm 0.5^\circ C$,

gelation 0.01%, KNO_3 0.05M,

pH 10 Sørensen Buffer soln.

第四表: 水銀壓(sec/drop)과 Polarogram. $S=1/10$.

水 銀 壓 sec/drop	Wave height (mm)		$-\pi l / 3r$	
	第一波	第二波	第一波	第二波
3	27.5	27.5	0.26	1.15
5	22.9	22.4	0.26	1.15
7	19.0	19.0	0.26	1.15
9	16.3	16.2	0.26	1.15

本實驗의 結果 水銀壓에 따르는 波高는 平均하여 5sec/drop을 基準으로 하면 1 sec/drop에 따라 約 8.5% 變化한다.

(5). 下活性 gas의 passing과 Polarogram.

P. M. A. $6 \times 10^{-4}M$, pH 10 Sørensen buffer soln., gelatin 0.01%, KNO_3 0.05M 電解溫度 $25 \pm 0.5^\circ C$, $S=1/10$ 로 N_2 gas passing을 하지않고 Polarogram을 測定한 結果 波高 (第1=30.7mm, 第2=32.3mm,) 半波電位(第1= $-0.325V$, 第2= $-1.275V$)였다. 本實驗으로 미루어 N_2 gas의 passing은 25分間씩 一定하게 하기로함.

(6). 濃度와 波高 및 半波電位.

電解液의 組成;

P. M. A.의 濃度 $1 \sim 10 \times 10^{-4}M$

pH 10 Sørensen buffer soln.

gelatin 0.01%

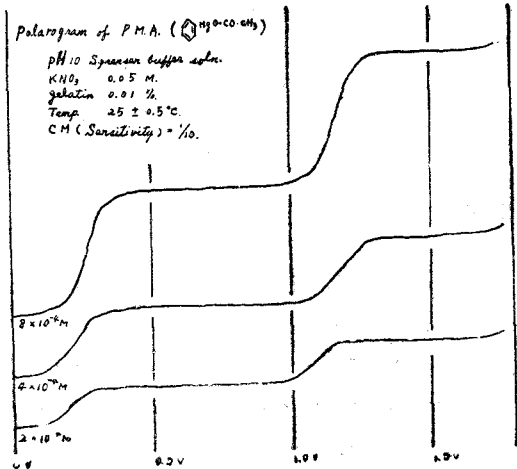
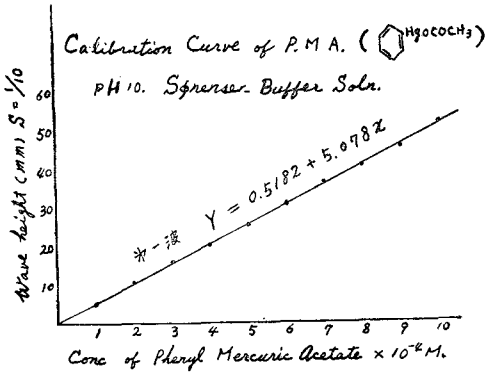
KNO_3 0.05M

以上の 各濃度의 P. M. A. 電解液을 $25 \pm 0.5^\circ C$ 에서 $0 \sim -1.8v$ 로 Polarogram을 記錄하였다.

第五表: P. M. A.의 濃度와 波高 및 半波電位 $S=1/10$

Conc. of P. M. A. (M)	Wave height (mm)		$-\pi l / 2V$	
	第一波	第二波	第一波	第二波
2×10^{-4}	11.1	11.0	0.24	1.04
3 "	16.0	16.0	0.24	1.09
4 "	20.2	19.8	0.24	0.13
5 "	25.6	25.5	0.24	1.17
6 "	31.1	31.0	0.25	1.19

7	36.6	36.7	0.26	1.19
8	40.5	40.2	0.27	1.20
9	40.7	40.8	0.28	1.21
10	52.1	52.3	0.28	1.22



本實驗의 結果 第1波, 2波 모두 波高는 濃度에 比例 하였고 第1波의 半波 電波는 $1 \sim 5 \times 10^{-4} M$ 間에서는 變動이 없으나 濃度の 增加에 따라 負側으로 移動하였고 第2波는 濃度の 增加에 따라 계속 負側으로 移動하고 있다.

※ 本實驗時의 毛管特性.

$$m = (\text{mg} \cdot \text{sec}^{-1}) = 1.9656 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$t = 4.25 \text{ sec/drop}$$

$$m^2/\beta^3 t^{1/3} = 1.9965$$

(7). P. M. A.의 濃度와 第1波 波高와의 關係

P. M. A. 定量에 있어 第1波를 使用키로 하고 다음과같은 統計處理^(5,7)를 하였다.

Conc. of P. M. A. x(10 ⁴ M)	wave height y (mm)	x ²	y ²	x·y
2	11.1	4	123.21	22.2
3	16.0	9	256.00	48.0
4	20.2	16	408.04	80.8
5	25.6	25	655.36	128.0
6	31.1	36	967.21	186.6
7	36.6	49	1339.56	256.2
8	40.5	64	1540.25	324.0
9	45.7	81	2088.49	411.3
10	52.1	100	2714.41	521.0
total 54	278.9	384	10192.53	1978.1

(i). 回歸直線 $y = a + bx$ 의 推定(但 $a = y - bx$) $y = 0.5182 + 5.0783x$

(ii). 第1波 波高의 母回歸가 原點을 通過한다는 歸無假說의 檢定

$$S=0.5808$$

$$S_a=0.4906$$

$$t = \frac{a}{S_a} = 1.055$$

$$t_{.05} (d.f=7) = 2.36$$

$$t = 1.055 < t_{.05} (d.f=7) = 2.36$$

(iii). 母回歸가 原點을 通한다는 制限下에서의 回歸直線.

$$y = 5.15x$$

3. 分析操作法

上記 實驗結果에 依하여 分析操作을 다음과같이 定하였다.

(1). 試藥

試藥은 모두 blank test를 미리해서 還元波가 생기지 않는것을 使用한다.

緩衝液; pH 10 Sørensen buffer soln.

支持電解質; 1M KNO₃

極大抑制劑; 0.5% gelatin

(2). 標準物質

Phenyl mercuric acetate의 試藥級을 10~15倍量의 ethyl alc.로 2回 再結晶시켜 使用한다. (m.p 149~150°C)

(3). 檢量曲線의 作成 및 Polarography.

(2)의 P. M. A. 100mg를 精秤하여 100cc mess flask에 넣고 衝溶液을 加하여 常溫에서 溶解시키고 mess를 채운다. 이 Standard soln.을 10, 15, 20, 25, 30cc씩 100cc mess flask에 分取하여 各各 上記 試藥으로 Supporting electrolyte 0.05Mol gelatin 0.01%로 넣고 Buffer soln.으로 fill up 한다.

이렇게 調製한 各濃度의 電解液을 미리 陽極水銀을 넣은 普通의 電解瓶에 約 3cc~5cc 넣고 滴下電極을 試料電解液中에 넣은다음 Pyrogallol-KOH 溶液으로 washing한 N₂ or H₂ gas를 25分間 pass시켜 0~-1.8V사이에서 常法에 依하여 Polarogram을 記錄한다. 이때 電解液은 25±0.5°C로 維持한다. 以上과 같이하여 얻은 Polarogram은 最大高率法으로 作圖하여 波高를 求하여 檢量曲線을 얻는다.

(4). 試料의 分析

試料는 P. M. A.로서 約 20mg 内外가 되게끔 100cc mess flask에 秤取하여 80cc의 Buffer soln.을 加하여 常溫에서 1時間 振盪하여 試料中の P. M. A.를 溶解시키고 (3)과 같은 電解液으로 만들어 Polarogram을 記錄한다.

이렇게하여 얻은 第1波波高에서 檢量線을 使用하여 純度를 決定한다.

4. 結果 및 考察

酢酸페닐수은의 분석에 있어서從來와같은 無機수은定量的 모순을 止揚하고 有機수은으로서 그 純度を Polarography로서 迅速, 正確하게 定量하는 方法을 檢討하였다.

Phenyl mercuric acetate의 滴下水銀極에서의 還元機構는 Benesch가 提示한바와 같이 二段階로 環元된다고 生覺된다.

本實驗에서 얻은 結果를 綜合하면 P. M. A.의 電解液組成은 pH 10 Sørensen buffer solution. 添加電解質로 KNO_3 0.05M gelation 0.01%로 하는것이 가장 알맞으며 이에 依한 濃도와 波高와의 關係는 比例的이었다.

Polarography에 依한 P. M. A. 분석에 있어 그 正確度는 約 3% 內外임으로 本法을 P. M. A. 定量法으로 使用할수 있다고 믿는다.

本法에 關하여서 製品分析에의 應用은 앞으로 더욱 實驗을 계속하여 報告코져한다.

끝으로 本實驗을 積極指導하여주신 李載現 科長任, 李震杓 係長任, 및 科員 여러분의 協助에 깊은 感謝를 올린다.

Summary

Organic mercurial fungicides, for seed treatments and dust formulations, has been increasingly used by farmers.

Evaluation of the purity of organic mercurial fungicides has been performed by precipitation method at this laboratory. There are several methods for the analyses of organic mercuric formulation, among which are (1) Precipitation method, (2) Volatilization method, (3) Volumetric method, and (4) Dithizon method.

These methods, however, show some defects in specificity (differentiation of organic form) and quantitativity.

Polarography applied for the estimation of phenyl mercuric acetate was found to be simple, rapid and accurate. The fundamental method of polarography and accuracy of analysis are discussed statistically and a satisfactory results was obtained.

(文 獻)

- 1) Method of Analysis A. O. A. C. (8th Edition) P75~77
- 2) 須藤, 下江, 分析化學 4, 88 (1955)
- 3) 金澤, 佐藤, 分析化學 7, 440 (1959) 小本亮, 新農藥研究法 273 (1958)
- 4) G. E. Page, J.G. Waller,; Analyst 74, 232(1949) R. Benesch, R.E. Benesch; J.A.C.S 73 3391(1951) V. Vojir; Chem. histy, 46 129 (1952) 梶村, 山本, 分析化學 4 152(1955)
- 5) 梶村, 二; ポラログラフイ 4 41~42 (1956)
- 6) 古橋, 藤永, ポラログラフイ 分析法 402 (1955)
- 7) W. J. Youden. "Statistical Method for Chemists" (1951)