

## $ZnNH_4AsO_4$ -EDTA 法에 의한 砒酸의 定量法

徐 廷 該

Chung Hyen Suh; Chelatometric Determination of Arsenic Acid as Zinc-Ammonium-Arsenate

(College of Pharmacy, Pusan National University.)

Quantitative determination of Arsenic acid by precipitation of Arsenic acid as  $ZnNH_4AsO_4$  and titration of Zn in the precipitate by EDTA has been investigated.

Conclusion are as follows:

- 1)  $ZnNH_4AsO_4$  was Soluble in  $NH_4Cl-NH_4OH$  buffer solution of pH 10 and back-titration was unnecessary as in the case of  $MgNH_4AsO_4$
- 2) The end point was clear whether  $AsO_4^{3-}$  present or not.
- 3) More simple and rapid method than that of Gravi metric mehod.
- 4) Could be determined within 0.3% error

(Received December 15. 1959)

### I 緒 論

Chelatometry 에 의한 Anion 定量法은 특히  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ 에 있어서 終末點의 確認이 多少 不明確한데, 石橋等<sup>1)</sup>은  $PO_4^{3-}$ 을  $ZnNH_4PO_4$ 로 沈澱시켜 滴定하므로써 아주 明確한 終末點과 그밖에 좋은 結果를 가져옴을 報告하였으므로 著者は  $AsO_4^{3-}$ 에 對한 이 方法의 適用을 檢討코져 砒酸을  $ZnNH_4AsO_4$ 로 沈澱시켜 沈澱中の Zn을 EDTA 溶液으로 滴定한 結果 滿足한 結果를 얻었으므로 報告코져 하는 바이다.

從來의  $AsO_4^{3-}$ 의 定量法으로서 여러가지 方法이 있으나 重量法은 마그네시움砒酸암모니움, 砒모리부넨酸 암모니움으로 沈澱시켜 定量하는데 이 方法은 操作이 複雜할뿐 아니라 時間이 많이 要하게 된다. 容量法으로서 여러가지 方法이 報告되어 있으나 正確하고 簡單한 方法으로서 砒酸을 砒酸마그네시움암모니움으로서 沈澱시켜 그 沈澱中の 마그네시움을 EDTA 溶液으로서 滴定하는 方法이 있는데 이 方法에 있어서는  $MgNH_4AsO_4$ 을 pH 10에서 沈澱시키기 때문에 아주 檢體가 少量일 境遇를 除外하고는 過剩의 EDTA 溶液을 添加하여 Mg의 標準液으로서 逆滴定하지 않으면 안된다. 또한 滴定時에 砒酸이 存在하면 終末點이 不明確하여 不便하다. 그러나 砒酸을 砒酸亞鉛암모니움형으로 沈澱시키면 이것은 pH 10에서 잘 溶解하므로 直接 滴定이 可能할뿐 더러 Zn의 滴定은 Mg와 달라 砒酸이 存在해있어도 終末點이 아주 明確하며 滴定時에 加해야 될 pH 10의 緩衝液을 加하여 沈澱을 溶解하여 곧 滴定할 수 있으므로 重量法에 比하면 操作이 簡單하고 所要時間도 적게 들며 正確 迅速을 期할 수 있다.

### II 實驗之部

(1) 裝置: Model H2 Beckman pH meter

(2) 試藥

- a. 砒酸標準液:  $As_2O_5$ (試藥一級) 3.0250g를 蒸溜水에 溶解하여 1l로 調製함. Iodmetry,  $MgNH_4AsO_4$  法 및 本法에 依하여 含量을 定했다. 15.0600mg/5ml
- b. EDTA 標準液: 0.01 m(Factor 1.011) 特級  $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ (同仁藥化學製) 3.724g을 蒸溜水에 溶解하여 200cc로 調製함(0.2M). 또 1l로 調製함(0.01m). 0.01M- $MgSO_4$  標準液으로 標定했다. EDTA 1ml는  $As_2O_5$  1.1478mg에 相當한다.
- c.  $NH_4Cl-NH_4OH$  緩衝液: pH 10,  $NH_4Cl$ (試藥一級) 70g을 蒸溜水에 溶解하고 濃  $NH_4OH$ (試藥特級) 570ml을 加하여 蒸溜水로 1l로 調製함.
- d. 5M- $NH_4Cl$  溶液:  $NH_4Cl$ (試藥一級) 268g을 蒸溜水에 溶解하여 1l로 調製함.
- e. M- $ZnCl_2$  溶液:  $ZnCl_2$ (試藥一級) 136g을 蒸溜水에 溶解하여 1l로 調製함.
- f. 묽은 암모니아水:  $NH_4OH$ (試藥特級) 約 1N 溶液.
- g. EBT 指示藥: Eryochrom black T(同仁藥化學製) 0.1g을 20ml의 Alcohol에 溶解함.
- h. P-Nitro phenol 指示藥(0.4%): p-nitro phenol(試藥特級) 200mg을 50ml의 蒸溜水에 溶解함.

## (2) 實驗方法

5~50mg의  $As_2O_5$ 를 함유한 용액에 5M- $NH_4Cl$  용액을 最終濃도가 大略 2~4M 이 되도록 하고 M- $ZnCl_2$  용액을 砒酸의 2~5倍 當量이 되도록 加한後 加熱盤上에서 끓기 始作하기 前까지 加熱한다음 잘 攪拌하면서 指示藥 P-Nitro phenol 이 淡黃色을 呈할때 까지 묽은 암모니아水를 滴加하고 다시 若干 加熱 및 攪拌하여 生成된  $ZnNH_4AsO_4$ 의 結晶性沈澱을 2~3時間, 多量일때는 一晝夜까지 放置하였다가 glass-filter 로써 濾別한 다음 冷水로 잘 洗滌하고  $NH_4Cl-NH_4OH$  緩衝液(pH10)을 加하여 完全히 溶解시키고  $NH_4Cl-NH_4OH$  緩衝液 少量을 加한물로 完全히 洗滌한다. 이 때 液이 50ml가 넘지 않도록 한다음에 EBT 指示藥을 加하고 EDTA 標準液으로서 Zn를 滴定하여 砒酸을 間接的으로 定量한다.

## (3) 定量結果

①  $ZnNH_4AsO_4$ 의 沈澱條件

本法에서는 少量의 砒酸을 取扱하는 沈澱條件에 關하여 檢討했다. 15.0600mg의  $As_2O_5$ 를 含有하는 溶液에 當量以上의 沈澱試藥을 量을 달리하여 添加하여 그 濾液에 對해서 pH 值를 測定하고 沈澱은 잘 洗滌後 前記(2)의 操作에 依해서 滴定하므로써 沈澱試藥의 量과, pH 條件이 沈澱生成에 주는 影響을 檢討한 結果는 第1表와 같다.

Table 1. Precipitation Condition

EXP. NO	5M- $NH_4Cl$ added(ml)	M- $ZnCl_2$ added(ml)	N- $NH_4OH$ added(ml)	pH	0.01M-EDTA (ml)	$As_2O_5$ found* (mg)
1	10	0.5	3drop	4.25	10.12	11.6157
2	10	0.5	5	5.25	11.15	12.7980
3	10	0.5	5	5.28	11.20	12.8554
4	10	0.5	10	5.80	12.74	14.6230
5	10	0.5	10	6.12	12.98	14.8984
6	10	0.5	10	6.22	13.12	15.0461
7	10	0.5	1	6.60	13.13	15.0706
8	10	0.5	2	6.71	13.14	15.0811
9	10	0.5	5	6.80	13.12	15.0491
10	10	0.5	7	6.91	13.15	15.0936
11	10	0.5	10	7.27	13.14	15.0811
12	10	0.5	12	7.50	13.13	15.0706
13	10	0.2	—	—	13.13	15.0706
14	15	4.0	—	**	13.15	15.0936
15	10	1.0	—	—	13.14	15.0811
16	5	0.5	—	—	13.11	15.0477
17	20	0.5	—	—	13.14	15.0811
18	25	2	—	**	13.13	15.0706
19	20	0.5	—	—	13.14	15.0811

\*5.0600mg of  $As_2O_5$  Presented.

\*\* (—)는 P-Nitro Phenol을 Indicator로 使用하였음.

## a) pH.

沈澱形成에 있어서 pH는 6.22~7.50이 適當함을 알았다(Exp.No.6~12). 故로 P-Nitro Phenol을 指示藥으로 使用함이 適當하다. 이보다 pH가 낮으면 沈澱生成이 不完全하여 檢出量이 理論值보다 적으며(Exp No.1~5) pH가 높으면 生成된 沈澱의 一部가 溶解하는 것을 볼수 있다(Exp. No. 12).  $NH_4Cl$ 이 充分量 加해져 있으므로 相當量의  $NH_4OH$ 를 添加해도 pH의 急한 變化는 이어나지 않는다(Exp. No. 12).

b)  $Zn^{++}$ 의 添加量

$AsO_4^{-3}$ 에 對하여  $Zn^{++}$ 을 當量以上 加해야 되는 것은 勿論이거니와(Exp. NO. 13, 14, 16) 過量을 加하면 膠狀의 沈澱이 生成되어 誤差가 커짐으로 될수 있으면 2~5倍 當量이 適當하다.

c)  $NH_4OH$ 의 添加法

$NH_4OH$ 의 添加로써 비로소 沈澱이 生成되는데 加熱 및 攪拌이 不充分하면 膠狀沈澱을 生成한다. 一旦 多量의 膠狀沈澱이 生成되면 이것을 結晶性으로 變化시켜도 誤差가 커짐으로 加熱과 攪拌을 充分히 하여 膠狀沈澱이 生成치 않도록 하는 것이 重要하다. 이는 膠狀沈澱이  $Zn^{++}$ 을 吸着하는 까닭이 아닌가 生覺된다.

## ② 沈澱熟成時間

15.0600mg의  $As_2O_5$ 의 溶液에 5M- $NH_4Cl$  溶液 10ml, M- $ZnCl_2$  溶液 0.5ml을 加하고 前記한 (2)의 操作에 依하여 沈澱을 生成시켜 放置時間을 달리한 것을 濾別하여 沈澱完成에 必要한 時間에 關하여 檢討한 結果는 第2表와 같다. 이 程度의 砒酸의 境遇는 熟成時間이 2~3時間이던 充分하다.

Table 2. Effect of Standing time

Standing time (hr)	0.01M-EDTA (ml)	$As_2O_5$ found* (mg)
0.5	12.89	14.7951
1.0	12.97	14.8870
1.5	13.00	14.9214
2.0	13.13	15.0706
3.0	13.15	15.0936
4.0	13.11	15.0477
5.0	13.14	15.0811

\*15.0600mg of  $As_2O_5$  Presented.

## ③ 定量範圍

本法에서 定量할 수 있는 砒酸의 量은 第3表에서 볼수 있는 바와 같이 5mg 以上이던 좋으나 너무 砒酸의 量이 많으면 沈澱量이 많고 따라서 容積도 커져서 容量法으로서는 適當치 않으며 沈澱完結에도 相當한 時間을 要하게 된다. 그러므로 5~50mg 가 適當하다.

Table 3. Effect of Concentration of Arsenic acid

$As_2O_5$ Presented (mg)	EDTA (me)	$As_2O_5$ found (mg)
4	3.33(M/100)	3.8222
5	4.34( // )	4.9815
10	8.71( // )	10.0088
20	17.41( // )	19.9832
50	8.72(M/20)	49.9867
100	17.43( // )	100.0308

## ④ 誤差範圍

前記 Table 1, 2, 3에서 보는 바와 같이 15.0600mg의  $As_2O_5$ 의 溶液에 對하여 最適條件에서 滴定한 結果는 第4表와 같이 誤差範圍 0.1~0.34% 以內에서 定量할 수 있다.

Table 4. Effect of error range

0.01M-EDTA (ml)	$As_2O_5$ found (mg)	error (%)
13.12	16.0491	-0.1
13.15	15.0936	+0.34
13.13	15.0706	+0.12
13.14	15.8311	+0.21
13.11	15.0477	-0.12
13.15	15.0936	-0.34
13.10	15.0362	-0.23
13.13	15.0706	+0.12

\*15.0600mg of  $As_2O_5$  Presented.

## ⑤ 共存物質의 影響

各種物質에 關하여 그 共存에 依한 妨害與否를 檢討한 結果는 第5表와 같다.

Table 5. Effect of Coexist Substance

Co-exist substance		0.01H-EDTA (ml)	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> found (mg)	Relativererror (%)
NaCl	200mg	13.10	15.0362	-0.23
//	1g	13.13	15.0706	+0.12
KCl	200mg	13.12	15.0461	-0.1
//	1g	13.15	15.0936	+0.34
Amm. Molybdate	100mg	13.10	15.0362	-0.23
//	200mg	13.13	15.0709	+0.12
//	500mg	13.15	15.0936	+0.34
NaAsO <sub>2</sub>	10mg	19.20	22.0378	+69.78
//	20mg	25.31	29.0408	+139.81
//	50mg	38.50	38.4513	+223.91

\*14.0600mg of As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Presented

即 NaCl: 妨害하지 않음

KCl: 妨害하지 않음

Amm. molybdate: 少量일 때는 거이 妨害하지 않으나 量에 比例해서 誤差가 커지는 것은 Molybdate-Ion 은 pH 10 에서 EDTA 을 消費하지 않으나 原因을 究明하지 못한 어떤 形의 Zn 鹽이 共沈하는 까닭이 아닌가 生覺된다. 그러나 ZnNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub>의 再沈澱에 依해서 妨害를 거이 除去할 수 있다.

NaAsO<sub>2</sub>: 單獨일 境遇는 NaAsO<sub>2</sub>의 濃度가 아주 濃厚할 때를 除外하고는 沈澱하지 않으나 砒酸과 共存할 때는 共沈되어음으로써 妨害된다.

### Ⅲ 結 論

以上과 같이 本法은

- ① ZnNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub>는 pH 10 에서 잘溶解하므로 Chelatometry 에 依한 從來의 AsO<sub>4</sub><sup>-3</sup>의 定量法에 比하면 逆滴 定の 必要가 없다.
- ② 終末點의 變色이 아주 明確하다.
- ③ 重量法에서와 같이 複雜한 操作이 必要없으며 所要時間이 적게 든다.
- ④ 0.3% 以內的 誤差에서 簡單히 定量할 수 있다.

끝으로 本實驗을 指導해 주신 金且德先生任과 沈相赫先生任께 深甚한 謝意을 表하며 또한 여러가지 便宜을 보아 주신 崔秉昌先生任께 謝意을 表한다.

(釜山大學校藥學大學)

### 文 獻

1. Japan analyst : 4 (1957) 2, 6, 8, (1958)
2. 上野景平 : キレート滴定法
3. 高木誠司 : 定量分析의 實驗と計算 (I, II)
4. 共立出版社 : 分析化學講座
5. Kolthoff & Stenger · Volumetric analysis
6. 石橋雅義 : 定量分析實驗