

## Polarography 에 의한 Titanium 의 定量에 關한 研究

金黃岩\*·金燦國\*\*

(1961. 12. 11 受理)

Studies on Determination of Titanium from Ilmenite  
by Polarographic Method

By Hwang Am Kim and Chan Kuk Kim

Dept. of Chemistry, College of Liberal Arts and Science, Sung Kyun University

Titanium in solution of EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) yield well-defined, reversible polarographic waves. In this report, a polarographic method for rapid determination of titanium in the Korean ilmenite was proposed. This polarographic method is based on the measurement of polarogram in the supporting electrolyte of EDTA. As the pH is increased the wave become more irreversible the diffusion current are diminished, and the half wave potential become more negative. In spite of the complication arising from numerous titanium species, in 0.2M of EDTA, pH 6.3, the titanium waves are reproducible and analytically useful. In this medium titanium ion give well-defined reduction wave, and the half wave potential were  $-0.61V$  vs S.C.E. at pH 6.3. At the same time, the wave had a linear relationship between the concentration of titanium ion and the wave height. The Korean ilmenites were analyzed by this method and satisfactory results were obtained.

Polarograph 에 의한 分析方法을 利用하여 Ilmenite 鑛石에서 Titanium 을 定量할에 있어서 鑛石을 酸 처리하여 그 溶液을 機器에 提供함으로써 長時間 所要되는 在來의 分析方法을 避하여 迅速定량을 試圖하였다. 먼저 各種의 支持電解質에 對하여 檢討하였으며 그 電解質에 對한 Titanium 波의 定量感도와 共存하는 여러 Ion 이 Titanium 波에 미치는 영향에 對하여 살폈다.

本實驗에서의 支持電解質로서는 近來에 Chelatometry<sup>1)</sup>에서 많이 쓰이는 EDTA (Disodium ethylenediamine tetraacetate)를 擇하였다.

支持電解質로서의 EDTA 의 기초의 組成은 0.2M EDTA(pH=6)가 最適임을 알았다.

本支持電解質에서 Titanium 의 Polarograph 波가 大端히 良好하고 pH 6.3에서  $E_{1/2} = -0.61V$  v.s. S.C.E.이며 또한 이 範圍에 濃度の 增加에 따라 波高가 比例하여 定量分析의 可能性을 보여 주었다.

## 摘 要

Polarograph 에 의한 Titanium 의 測定에 對해서 數種의 報文<sup>2-7)</sup>을 參照하여서 몇개의 支持電解質을 取하여 Titanium 의 波에 關하여 살피고 이 分析方法으로 Ilmenite 鑛石中 微量의 Titanium 을 迅速 定量할 수 있는 方法에 對하여 檢討하였다.

本實驗에서는 EDTA 를 支持電解質로 擇하였으며 Titanium 波에 對하여 檢討하여 본 結果 0.2M EDTA 로 pH=6 에 있어서 良好한 波를 얻었으므로 Tita-

nium 의 定量에 利用하였으며 pH 值의 變化에 따른 波에 對한 影響, 共存하는 金屬 이온이 波에 미치는 影響 및 觀察結果 몇가지를 報告한다.

## 裝 置 및 試 藥

## A. 裝 置

島津 RP-2型 自記 Polarograph 를 使用하였으며 實驗은  $25 \pm 0.1^\circ C$ 의 恒溫槽內에서 行하였다. 溶存 酸素는 알카리性 Pyrogallol 溶液에 通過시켜 精製한 電解水素를 Cell 에 通하여 除去하였으며, 電解瓶은 H

\* \*\* 成均館大學校 文理科大學 化學科

型 Cell(飽和甘水電極對極)을 使用하였다.

滴下 電極의 特性은 0.2 M EDTA 溶液에서 水銀柱의 높이 55.40 cm,  $m=1.779 \text{ mg/sec}$ ,  $t=4.65 \text{ sec/drop}$  (0.75V에서) 및  $m^2 \cdot t^2=1.896 \text{ mg}^2 \text{ sec}^2$  (0.6V에서) 이다. pH는 Beckman Model G pH Meter로 測定하였다.

B. 試 藥

1) Titanium 標準溶液 : 1級試藥  $\text{TiO}_2$  2g을  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  5g 및 濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5ml와 混合 融解後 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100ml에 용해해서 500ml 되게 증류수로 稀釋시켰으며 EDTA 溶液을 過量 넣고 Eriochrome Black T를 指示藥으로 하여 Zn 溶液으로 逆滴定하여 標定後 標準溶液으로 貯藏했다.

2) EDTA 溶液: EDTA를 80°C에서 2時間 乾燥 後 Desiccator에서 充分히 冷却시킨 것을 精秤하여 증류수에 녹여 調製하였다.

3) 其他 試藥은 Merck製 特級試藥을 使用하였다.

實 驗

A. EDTA 支持電解質

Pecsok<sup>2)</sup>의 報告를 再檢討한時 同時에 支持電解質으로서의 EDTA의 濃度에 對한 影響의 變態를 波高에 關하여 檢査하였다.

Fig. 1에 示한 바와 같이 EDTA의 濃度를  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  이하로 한 時 波高의 增加가 見出되며 또한 Polarograph의 靈敏度가 3.5배까지 上昇한다.

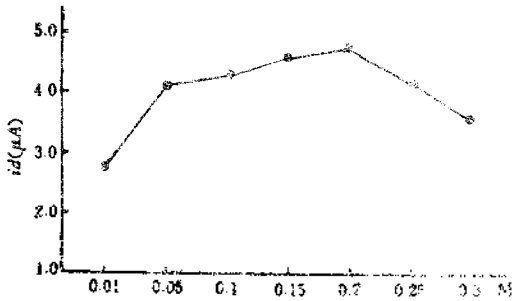


Fig. 1—Effect of EDTA concentration on the wave of titanium

그러나 이 濃度 以上  $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 에서는 波高의 增加에 따라 靈敏度가 漸次로 減少되나 0.2 M에 波高가 增加하여  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 에서 靈敏度가 漸次로 良好하며 濃度가 가장 높았다. 그러나 이 濃度 以上  $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 에서 부터는 波高가 漸次로 減少하기 始

作하고 또 이 程度의 濃度에서는 Ti의 良好한 波는 見출수가 없었다. 그러므로 本實驗에서는 支持電解質으로서의 EDTA 濃度를  $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 로 擇하였으며 이 溶液內에서는 最大의 效果를 나타냈고 波型도 良好하게 나타났다. (Fig. 2 參照)

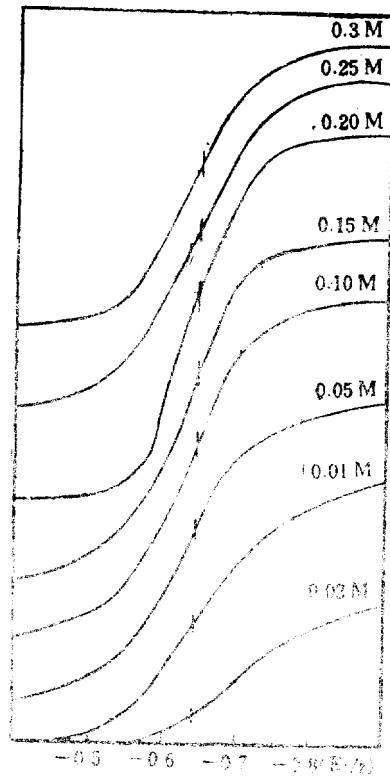


Fig. 2—Effect of EDTA conc. on the wave of Ti

B. pH에 依한 靈敏度

0.2 M 支持電解質에 있어서 0.1 N NaOH와 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  로의 pH를 調節하여 Polarogram을 記錄했다.

首先 pH值의 變化에 따라서 半波電位에 미치는 影響에 對하여 檢査하여 보면 Fig. 3에서 보인 바와 같이 半波電位가 pH의 增加에 따라서 負側으로 移動함을 보여 주었다. pH 3.4에서 pH 5.2까지는 半波電位가 劇하게 變하였으나 pH 5.9에서 pH 6.5 사이에서는 半波電位가  $-0.61 \text{ V}$ (v.s. S.C.E.)를 維持한다. 그러나 pH가 6.5 이상으로 上昇하면 또다시 甚한 半波電位의 變遷을 보여 주었다.

다음 pH值의 變化에 따른 波高의 影響을 보면 Fig. 4에서 보인 바와 같이 pH值의 增加에 따라서 擴散電流가 漸次로 減少되어감을 보여 주며 pH值가

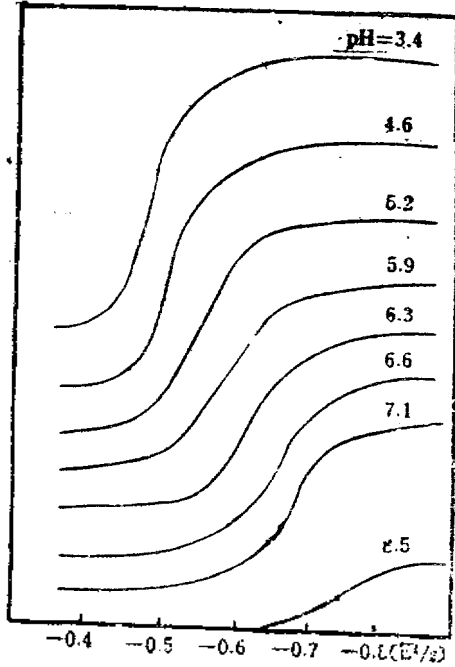


Fig. 3—Effect of half wave potential on pH

8.5 以上の 되면 Ti 波는 너무 낮게 나타나서 거의消失되다시의 값을 보여 주었다. 그런데 pH 5.9에서부터 pH 6.3 前後에서는 擴散電流의 減少는 1차적으로 pH 6.3에서 半波電位는  $E_{1/2} = -0.61V$  v.s. S.C.E.이다.

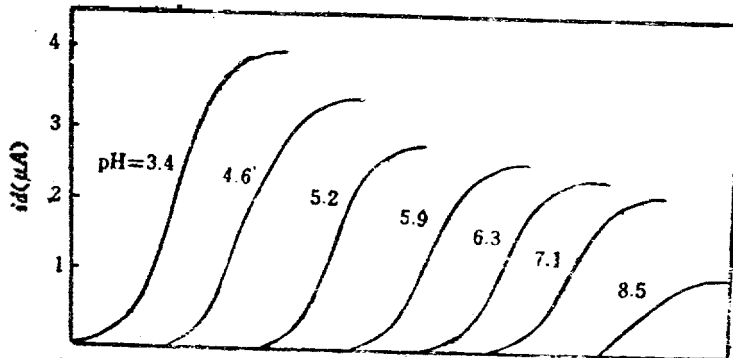


Fig. 4—Effect of pH on diffusion current.

以上과 같이 pH 6.3 前後에서 半波電位의 1차적第一 次고 도한 이 pH 值 近方에서 表高의 變化가 甚히 작다. 以上の 條件에서 Ti의 濃度에 따른 波高의 比較 對한 檢量曲線을 그린다 Fig. 5의 結果를 얻었다. 그러므로 0.2M EDTA를 支持電解質로 하여 Ti을 定量할 때는 pH를 6.3으로 調節하여야 한다. 이

境遇에 擴散電流值가 Ilkovic equation<sup>11,12</sup>에 依한 計算에서도 좋은 結果를 얻었으므로 0.2M EDTA 支持電解質로 pH 6.3에서 Ti의 定量이 可能하다.

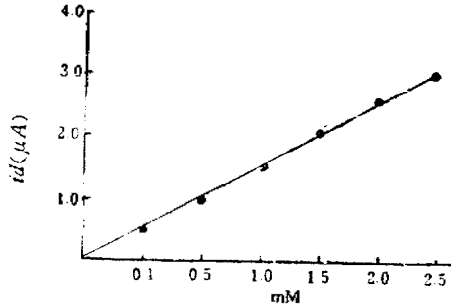


Fig. 5—Calibration curve of Ti in 0.2M EDTA

C. 共存 이온의 影響

共存 金屬 이온으로서 주로  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  및  $Co^{2+}$  등을 檢하여 各 이온의 半波電位를 定性的으로 檢討하였다. Ti波보다 前期放電子는 前記의 各 이온中  $Fe^{3+}$ 와  $Cu^{2+}$ 이며 後期放電子는  $Cr^{3+}$ 이었다. 나머지 各 이온들은 波가 나타나지 않았으며 Ti波에 影響을 주지 않았다. 妨害이온에 對한 定量的인 檢計 結果  $Fe^{3+}$ 와  $Cu^{2+}$ 를 檢할 라고 그와 金屬 이온은 考慮할 必要가 없음을 알았다.  $Fe^{3+}$ 는 半波電位가  $E_{1/2} = -0.35V$  v.s. S.C.E. 이어서 Ti波의 半波電位와 가깝다. 그러므로  $Fe^{3+}$ 가 多量 存在할 때는 미리 除去하여야 한다.  $Fe^{3+}$ 는

Table I에서 보여주듯  $5 \times 10^{-2} M$  濃度 以上에서는 Ti波에 大體 妨害를 하여  $1 \times 10^{-1} M$ 의 濃度에서 波高의 約 40%가 減少된다. 또한  $Cu^{2+}$ 나  $Cr^{3+}$ 도 若干의 妨害를 하나  $Cu^{2+}$ 는  $5 \times 10^{-2} M$  以下에서는 妨害를 하지 않았다. 특히  $Cr^{3+}$ 는 半波電位가  $E_{1/2} = -1.33V$  v.s. S.C.E.이기 때문에 波가 良好하게 分離되어 妨害의 念慮는 없다. 또한 鑛石中에 存在하는  $Cr^{3+}$ 의 量은 微量이기 때

문에 考慮할 必要가 없다. 그리하여  $Fe^{3+}$ 만이 妨害를 하는 이온去方法으로는 行一般例에 依한 方法, pH 調節에 依한 半波電位의 分離 方法 등이 있으나 本實驗에서는 Al에 依한 還元法을 檢하여 適用하였다.

D. 極大波

前下電極에 있어서의 電極反應은 通常 理想的인 電

TABLE I  
Determination of Ti and Comparison with other Determination Method

Sample No.	Taken (mg)	Found (mg)		Found (%)		NBS Value(%)	Error (%)	
		polarographic method	gravimetric method	polarographic method	gravimetric method		polarographic method	gravimetric method
NBS No. 349	500	14.81	14.79	2.96	2.95	3.05	0.09	0.10
A	500	70.0	69.0	14.0	13.8			
B	500	50.0	50.0	10.0	10.0			
C	500	84.0	82.0	16.8	16.4			

TABLE II  
Effect of Interfering Substance on Diffusion Current

Ion	Taken Conc. of Foreign ion(M)	Diffusion Current of Ti-ion( $\mu$ A)	Difference ( $\mu$ A)	Difference (%)
Fe <sup>3+</sup>	1×10 <sup>-4</sup>	2.41	0.01	0.41
	5×10 <sup>-3</sup>	2.40	0.02	0.82
	1×10 <sup>-2</sup>	2.30	0.12	4.95
	5×10 <sup>-2</sup>	2.00	0.42	17.89
	1×10 <sup>-1</sup>	1.60	0.82	33.88
Cu <sup>2+</sup>	1×10 <sup>-2</sup>	2.41	0.01	0.41
	5×10 <sup>-2</sup>	2.40	0.02	0.82
	1×10 <sup>-1</sup>	2.30	0.12	4.95
Ni <sup>2+</sup>	1×10 <sup>-2</sup>	2.42	—	—
	1×10 <sup>-1</sup>	2.41	0.01	0.41
Mn <sup>2+</sup>	1×10 <sup>-2</sup>	2.42	—	—
	1×10 <sup>-1</sup>	2.42	—	—
Mg <sup>2+</sup>	1×10 <sup>-2</sup>	2.41	0.01	0.41
	5×10 <sup>-1</sup>	2.41	0.01	0.41
Al <sup>3+</sup>	1×10 <sup>-2</sup>	2.41	0.01	0.41
	5×10 <sup>-1</sup>	2.40	0.02	0.82
Cr <sup>3+</sup>	1×10 <sup>-2</sup>	2.42	—	—
	5×10 <sup>-1</sup>	2.41	0.01	0.41

\*Standard wave of Ti:  
id=2.42  $\mu$ A pH=6.3 E<sub>d</sub>=-0.61V v.s. S.C.E.

流-電壓曲線을 나타내지 않고 極大波가 생기는 境遇가 있을때 本實驗에서도 EDTA의 濃度가 0.25 M에서 0.3 M 사이의 範圍에서 若干의 極大波가 나타남으로 極大抑制劑로 0.02% Gelatine을 添加하나 波型이 正常的으로 되나 擴散電流가 約 0.2% 減少하였다. 그러나 0.2 M EDTA 支持電解質에서는 極大波가 나타나지 않았다.

E. 分析定量

韓國産 Ilmenite 鑛石中 品位가 낮은 試料를 取하여 150 mesh 程度로 粉碎하여 100°C에서 2時間 乾

燥後 秤量하여 標準法<sup>13)</sup>에 依하여 酸處理를 하였으며 後期標準體添加法으로 Polarograph에 依해 測定하였다. 本法의 誤差範圍를 檢討하기 爲하여 NBS, No. 349 試料를 分析定量하여 重量分析方法과 比較하였다.

結 語

Polarograph을 使用하여 Ilmenite 鑛石中 微量의 Ti을 定量 할에 있어서 가장 適當한 條件은

- 1) 支持電解質로서 EDTA의 濃度는 0.2 M가 가장 適當하다.
- 2) 本法에서는 極大抑制劑의 添加가 必要 없다.
- 3) Fe<sup>3+</sup> 以外の 金屬이온은 妨害하지 않으므로 考慮할 必要가 없다.
- 4) 本法은 迅速定量分析方法으로서 重量分析法的의 約 10時間에 比하여 試料의 處理부터 始作하여 4時間이면 誤差 ±3%의 範圍內에서 定量이 可能하다고 본다.

引 用 文 獻

- 1) 上野景平: キレート 測定法 (1960)
- 2) 石橋雅義, 藤永太一郎: ポーログラフ 分析法, p. 239 (1960)
- 3) J.J. Lingane L. Meites; *Anal. Chem.*, **19**, 159 (1947)
- 4) R.L. Pecsok; *J.A.C.S.*, **73**, 1304 (1951)
- 5) D.F. Adams; *Anal. Chem.*, **20**, 891 (1948)
- 6) 保永健: 日本化學雜誌, **75**, 627 (1954)
- 7) 上 同, **77**, 696 (1956)
- 8) 上野景平: キレート測定法, p.315 (1960)
- 9) R.L. Pecsok and E.F. Maverick; *T.A.C.S.F.*, **76**, 358 (1954)
- 10) R.L. Pecsok and R.S. Juvet; *J.A.C.S.*, **75**, 1202 (1953)
- 11) 石橋雅義, 藤永太一郎: ポーログラフ 分析法, p. (1956)
- 12) 品川隆明: ポーログラフ 分析法, p.58 (1967)
- 13) 黒田久仁男: 藥物鑑定分析法, p.551 (1944)