

EDTA 및 NTA 支持電解質中 Thallium (I)의 Polarography 에 관한 研究

金 黃 岩* · 金 榮 泰**

(1962. 2. 28 受理)

Study on the Polarographic Behaviors of Tl(I) in
EDTA and NTA as Supporting Electrolytes

by Hwang Am Kim and Yong Tai Kim

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Sung Kyun University

The polarographic behaviors of Tl(I) was investigated in EDTA and NTA as supporting electrolytes for determination of Tl(I).

A base solution containing 0.005 % gelatine, 0.1M EDTA, and 0.05 M NTA was used. The half-wave potential of Tl(I) determined is -0.495 V v.s. S.C.E. in 0.1M EDTA at pH 4.1 and -0.520 V v.s. S.C.E. in 0.05 M NTA at pH 6.3.

In this paper, the effects of gelatine concentration and pH values was investigated. The half-wave potentials of common elements was determined and compared with the half-wave potential of Tl(I).

結 論

Tl(I)의 polarograph 에 관한 報文은 各種支持電解質에 對하여 許多하게 發表¹⁻⁷⁾되었으나 支持電解質로 EDTA 를 使用한 報文으로는 Tsurumatsu⁸⁾가 EDTA 支持電解質中 pH 値의 變化에 따른 Tl(I)의 舉動에 關하여만 報告하였고, Shcherbov⁹⁾는 EDTA 와 NH_4OH , NH_4Cl , Na_2SO_4 의 複合支持電解質中 Tl(I)波에 關하여 報告한 것 뿐이다.

本 實驗에서는 0.1 M EDTA 및 0.05 M NTA 를 支持電解質로 하여 Tl(I)의 polarograph 波에 關하여 極大抑制劑로서 gelatine 의 量, pH 에 따른 影響, 共存金屬이온들의 半波電位 等を 살피고 分析定量에의 應用을 重點으로 하여 檢討한 것을 報告한다.

裝 置 및 試 藥

A. 裝 置

電流-電壓曲線은 島津 牌 記錄式 polarograph 를 使用하여 測定하였으며, 電解池은 H 型의 Cell (飽和甘汞電極對極)을 使用하고 電解液中的 溶存酸素는 電

解水素를 15分間 通하여 除去하였으며 實驗은 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 恒溫槽中에서 行하였다.

滴下電極의 特性은 水銀柱의 높이 45.8 cm 에서 EDTA 의 境遇는 -0.5 V 에서 $m=2.306$ mg/sec, $t=3.71$ sec/drop 이며, NTA 의 境遇는 -0.5 V 에서 2.21 mg/sec, $t=3.6$ sec/drop 이다. pH 는 Beckman Model G pH meter 로 測定하였다.

B. 試 藥

i) 0.01 M Tl(I) 溶液: Merck 製 試藥用 TlCl 를 充分히 乾燥하여 2.3985 g 을 稱秤하여 蒸溜水에 溶解하여 1 l 로 稀釋하였다.

ii) EDTA 溶液: Merck 製 滴定用 Disodium ethylene diamine tetraacetate 를 80°C 에서 充分히 乾燥하여 0.2 M 溶液을 準備하였다.

iii) NTA 溶液: Merck 製 滴定用 Nitrilo triacetic acid 에 NaOH 를 加하여 溶解시켜 0.1 M 溶液을 準備하였다.

iv) 其他試藥은 Merck 製 G.R. 試藥을 使用하였다.

實 驗

A. 0.1 M EDTA 支持電解質에 依한 Tl(I)波의 檢討

* **成均館大學校 文理科大學 化學科

TABLE I
Half-wave Potentials of Metal Ions

| Sup. elect. | ion | Tl ⁺ | Fe ³⁺ | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ | Cu ²⁺ | Bi ³⁺ | Ni ²⁺ | Sb ³⁺ | Co ²⁺ | Mn ²⁺ |
|---------------------|-----|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0.1 M EDTA (PH 4.1) | | -0.495 | -0.157 | -1.060 | -1.045 | -0.315 | -0.635 | N.R.* | -0.753 | N.R.* | N.R.* |

*N.R. : No Reduction, Buffer solution : 0.04M CH₃COOH-0.04M CH₃COONa

a) 極大波와 gelatine의 濃度

EDTA 支持電解質中 Tl(I)의 polarogram은 非正常波를 나타내어 gelatine을 添加해서 理想的인 波를 얻었다. gelatine 0.001% 溶液일 때는 極大現像이 完全 抑制되지 않고 0.0025% 溶液일 때는 正常波를 나타냈다. 그러나 이 境遇에 Tl(I)의 濃度가 稀薄하면 有效하나 진할 때는 다시 極大現像이 나타나기 때문에 0.005% 溶液이 되게 調整하여 使用하니 效果的이었다. 이 境遇에 極大現像이 濃度의 變化에 따른 影響과 波型으로 보아 第2種의 極大波임을 알 수 있다.

b) pH와 半波電位

pH 值의 變化에 따른 半波電位의 影響을 보면 0.1 M EDTA 支持電解質中 Tl(I)波는 酸性側에서 0.2 M CH₃COOH-0.2 M CH₃COONa 및 0.2 M NaH₂PO₄-0.2 M Na₂HPO₄의 緩衝液을 使用하여 pH를 調整하여 半波電位를 測定하니 pH 變化에 關係없이 Fig. 1에서와 같이 -0.495 V v.s. S.C.E.를 維持하고 있었다. 그러나 0.2 M NaOH, 0.2 M NH₄OH 또한 0.2 M NH₄Cl-0.2 M NH₄OH로 pH를 알카리性에서 調整하여 Tl(I)의 半波電位를 測定하니 pH에 따라 變化하는 同時에 EDTA-Hg의 電流에 依하여 Tl(I)波가 크게 影響을 받아서 波高가 酸性側의 半以下로 減少하고 非正常的인 波를 얻었다. pH가 알카리性으로 될수록 EDTA-Hg 電流의 影響이 漸漸 더 커져

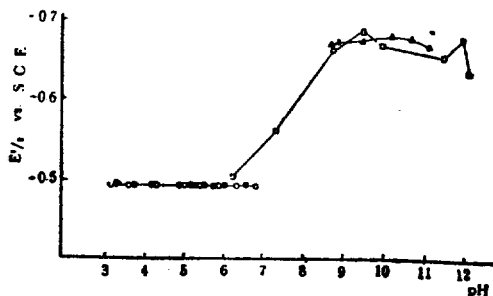


Fig. 1— $E_{1/2}$ ~pH curve of Tl⁺ in 0.1M EDTA, 0.005% gelatine, (Tl⁺ conc: 0.000133 M)
Buffer solution
● 0.04 M CH₃COOH-CH₃COONa,
○ 0.04 M Na₂HPO₄-NaH₂PO₄,
△ 0.04 M NH₄OH-NH₄Cl, □ NaOH,

Polarogram 記錄을 妨害하였다.

0.1 M EDTA 溶液에 Tl(I) 溶液을 加하였을 때 pH가 4.1 附近이므로 이 實驗에서는 pH 4.1로 定하였다. 上記의 條件에서 CH₃COOH-CH₃COONa 緩衝液으로 pH 4.1로 調整하여 濃度에 따른 波高의 檢量曲線을 그리니 濃度 $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ M 내에서 龜線을 얻었다.

c) 共存 金屬 이온의 半波電位

Tl(I)과 同히 共存하고 있는 金屬이온들의 半波電位를 CH₃COOH-CH₃COONa 緩衝液으로 pH 4.1에서 測定하여 Table I에 실었다.

이들 半波電位의 値를 볼 때 Pb²⁺와 Cd²⁺는 波分離가 잘 되고, Co²⁺, Ni²⁺ 및 Mn²⁺은 波가 나타나지 않아 EDTA가 支持電解質兼 隱蔽劑의 役割을 한다. 그런데 Fe³⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, Sb³⁺가 存在時는 上記의 條件에서 波分離가 잘 되지 않아 이들의 濃度가 Tl(I)의 濃度보다 進할 때는 미리 Tl(I)을 分離하여 Polarograph 操作에 들어가야 한다.

B. 0.05 M NTA 支持電解質에 依한 Tl(I)波의 檢討

a) 極大波와 gelatine의 濃度

0.05M NTA를 支持電解質로 하여 Tl(I)의 Polarogram을 그리니 非正常波가 나타났다. 이 때 0.001% gelatine 溶液이 되게 調整하니 完全한 正常的인 波가 되지 않았다. 다음 0.0025% 溶液이 되게 gelatine을 加하니 Tl(I)의 濃度가 稀薄할 때는 正常波가 나타나나 Tl(I)의 濃度에 影響을 받기 때문에 여기서는 0.005% gelatine 溶液이 되게 調整하여 使用하였다.

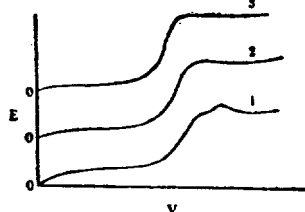


Fig. 2—Effect of gelatine concentration.
1. gelatine : 0.000%, Tl⁺ : 0.000133 M
2. gelatine : 0.001%, Tl⁺ : 0.00133 M
3. gelatine : 0.005%, Tl⁺ : 0.00133 M

TABLE I
Half-wave Potentials of Metal Ions

| sup. elect. ion | Tl ⁺ | Fe ³⁺ | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ | Cu ²⁺ | Bi ³⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Zn ²⁺ | As ³⁺ | Sb ³⁺ | Sn ²⁺ |
|-----------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0.05M NTA (pH 6.3) | -0.520 | -0.035 | -0.708 | -0.867 | -0.202 | -0.292 | N.R. | -1.55 | -1.11 | -0.475 | P | -0.645 |

*N.R.: No Reduction, P: Precipitation, pH adjusted with 0.2M NaOH soln.

이 gelatine의 농도가 Tl(I)의 농도 $3 \times 10^{-3}M$ 이하에서는有効하였다. gelatine의 농도에依한 極大波의 影響을 Fig. 2에 실었다. 이 때 波形으로 보아 여기서 나타나는 極大波는 第二種의 極大波임을 알수 있다.

b) pH와 半波電位

0.05M NTA 支持電解質中 Tl(I)의 半波電位는 pH의 變化에 따라 變하였다. 即 pH值가 커질수록 Fig. 3에서 보는 바와 같이 半波電位가 負側으로 移動하였다.

0.05M NTA 溶液 自體의 pH가 6 近方임으로 0.2 M NaOH 溶液을 써서 pH 6 以上으로 調節하여 半波電位를 測定하였다. 그런데 pH 8.9 以上에서는 0V 近方에서 NTA-Hg 電流가 흐르고 -0.5V 以後에서 Tl(I)波가 나타난다. pH值가 클수록 NTA-Hg 電流가 增加하는 同時에 Tl(I)波의 波高가 減少한다. 故로 하여 pH 8.6 以上에서는 NTA-Hg 電流가 너무 크게 흘러서 polarogram 記錄을 妨害하였다. 故로 여기서 上記의 影響이 第一 적은 pH 6.36을 擇하였으며 이때 半波電位가 -0.520 V. v.s. S.C.E. 이었다. 이 pH에서 檢量曲線을 그리니 $2 \times 10^{-3}M$ 以下에서 直線을 얻었다.

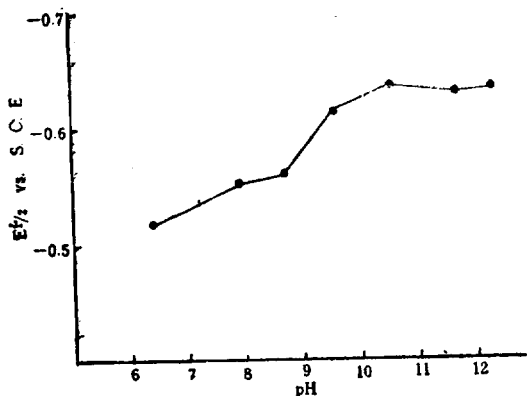


Fig. 3— $E_{1/2}$ ~pH curve of Tl⁺ in 0.05M NTA, 0.005% gelatine. (Tl⁺ conc.: 0.0001M)

c) 共存金屬이온의 半波電位

0.05M NTA를 支持電解質로 하고 0.2M NaOH 溶

液으로 pH를 6.3 以上으로 調節하여 Tl(I)과 共存하기 쉬운 金屬이온의 半波電位를 測定하여 Table I에 실었다. Table 2에서 보면 Ni²⁺의 境遇는 波가 나타나지 않아 支持電解質 兼 隱蔽劑의 役割을 하며 Co²⁺ 및 Zn²⁺은 波分離가 잘되나 外 金屬이온은 波分離가 困難하게 되었다. 故로 하여 Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, As³⁺, Sn²⁺가 共存時는 Tl(I)만 分離하여 polarograph 操作에 들어가야 한다.

結 語

- 1) 0.1M EDTA 및 0.05M NTA를 支持電解質로 하고 Polarography에 依하여 Tl(I)의 濃度 $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}M$ 內에서 定量할 수 있다.
- 2) 0.1M EDTA를 썼을 때는 gelatine의 濃度를 0.005%, pH를 4.1로 調節함이 適合하다.
- 3) 0.05M NTA를 支持電解質로 썼을 때는 gelatine 0.005%, pH 6.3 되게 調節함이 適當하다.
- 4) 支持電解質로 0.1M EDTA를 썼을 때 Ee³⁺, Cu²⁺, Bi³⁺ 및 Sb³⁺가 共存時에는 또한 0.05M NTA를 썼을 때 Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, As³⁺, Bi³⁺ 및 Sn²⁺가 共存할 때는 미리 Tl(I)만을 分離하여 polarography에 提供하여야 한다.

引 用 文 獻

- 1) 石橋雅義, 藤永太一郎: ポーログラフ分析法, p. 227 (1956)
- 2) Gilbert W. Smith and Frederch Nelson; *J.A.C.S.*, **76**, 4714 (1954)
- 3) Antonin A. Vlcek; *Chem. Listy*, **48**, 189 (1954) *C.A.*, **48**, 6289 (1954)
- 4) H.A. Laitinen; *J.A.C.S.*, **72**, 4975 (1950)
- 5) J. Cihalik, J. Simek and J. Ruzicka; *Chem. Listy*, **51**, 1663 (1957), *C.A.*, **52**, 2615 (1958)
- 6) John W. Grenier and Louis Meites; *Anal. Chim. Acta*, **14**, 482 (1956), *C.A.*, **51**, 5589 (1957)
- 7) I.M. Kolthoff James J. Lingane; *Polarography* p. 520 (1952)
- 8) D. Tsurumatsu, K. Morinaga and N. Tsuyoshi *Bull. Nagoya Inst. Technol.*, **7**, 165 (1955) *C.A.*, **50**, 9175 (1956)
- 9) D.P. Shcherlov and I. I. Sagalovich, *Izvest Akad Nauk kazakh, S.S.R., ser khim.* 1957, No. 1, 32, *C.A.*, **51**, 17528 (1957)