

Triethanolamine 질산鹽 基礎液中的 鉛(II)의 플라로그래프波에 對하여

金 黃 岩*

(1962. 6. 15 受理)

Polarographic Wave of Lead in Triethanolamine
(TEA)-Nitrate Salt Base Solution

By Hwang Am Kim

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science,
Sung Kyun Kwan University

Lead ion gives a well-defined wave with $E_{1/2} = -0.57$ V(vs. S.C.E.) from a base electrolyte consisting of 0.1 M TEA + 0.5 M KNO_3 + 0.0002 % methyl red. (pH 9.8).

The reduction wave of lead is lead(II) to lead(0) and electrode reaction of this wave is diffusion controlled.

Its diffusion current constant is 2.45 and temperature coefficient of this wave is about 1.2%.

Under above conditions, diffusion current is proportional to the concentration of lead in the range of $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M.

摘 要

Pb^{2+} 의 플라로그래프의 研究와 그 分析法은 이미 J.J. Lingane¹⁾에 依하여 各種支持電解質(0.1 M KCl, 0.1 M HCl, 1 M HCl, 1 M KCl, 1 M HNO_3 , 1 M NaOH, 0.5 M tartrate, 5.5 M tartrate, 0.5 M tartrate + 0.1 M NaOH)에 對하여 研究되었고, 그 半波電位와 擴散電流定數의 값을 綜合하여 發表하였다. 이들 各種支持電解質溶液中에서 鉛 ion의 還元은 水銀滴下極에 있어 可逆의으로 進行하고 gelatin과 같은 極大抑制劑의 存在下에서는 良好한 波를 나타낸다고 했다.²⁾

Hershenson³⁾등은 Pb^{2+} 의 NO_3^- 錯鹽을 $NaClO_4$, $HClO_4$ 基礎液中에서 플라로그래프의 研究를 하였고 또 Lane⁴⁾등은 鉛의 thiourea 錯鹽에 對한 플라로그래프의 研究를 하였다. 吉野⁵⁾는 EDTA를 使用하여 緩衝液中에서 Pb^{2+} 의 還元波에 對하여 그 波의 擴散律速과 反應速度電流 有無등의 檢討를 行하고 定量分析에 利用할 수 있는지의 如否에 對하여도 檢討하여 比較的 良好한 結果를 얻었다.

著者는 支指電解質로서 0.5 M KNO_3 , 0.1 M triethanolamine 混合液을 支持電解質로 使用하였을 때 Pb^{2+} 의 還元은 pH 8.8 以上 10 근방에서 $Pb(II) \rightarrow Pb(0)$ 의 還元으로 보여지는 良好한 一段波가 얻어졌다. 이 還元

波를 定量에 應用하기 爲하여 여러가지 條件에 對해 基礎的인 檢討를 行한 結果, 良好한 結果를 얻었기 때문에 여기에 報告한다.

裝置 및 試藥

1. 裝 置

島津 RP-2 型 플라로그래프를 使用하고 實驗은 모두 $25 \pm 0.2^\circ C$ 의 恆溫槽에서 行하고 電解水素가스를 使用하여 溶存酸素를 除去하였다. 對極으로서는 飽和甘米電極을 使用하고 pH 測定에는 Beckman Model-G pH meter를 使用하였다. 水銀滴下電極의 特性은 0.5 M KNO_3 , 0.1 M triethanolamine 中에서 附加電壓일 때 $m=2.31$, $t=3.07$, $m^{2/3}t^{1/6}=2.084$ 이었다.

2. 試 藥

질산鉛 標準溶液: E. Merck製 特級試藥인 質산鉛 少量을 溶解하여 BT 指示藥을 使用, 0.01 M EDTA로 Chelatometric titration으로 그 濃度를 決定하여 最後 1.021×10^{-2} M 이 되게 하여 貯藏하였다.

Triethanolamine: E. Merck製 特級試藥을 使用하여 0.2 M 溶液으로 調製하여 使用하였다.

KNO_3 : E. Merck製 特級試藥을 2 M 의 濃度로 調製하였다.

Methyl red: E. Merck製 特級試藥을 0.1 % 溶液으로 調製하였다.

*成均館大學校 文理科大學 化學科.

그 외에 妨害 ion의 영향을 檢討하기 爲하여 使用한 各種 金屬 ion의 水溶液은 모두 E. Merck 製의 特級試藥을 써서 各各 $10^{-2}M$ 溶液으로 調製하고 HNO_3 및 그 외에 使用한 試藥 역시 特級試藥을 使用 하였다.

임을 알 수 있었다.

TABLE I
Effect of Concentration of TEA

TEA (M)	pH	Half wave potential ($E_{1/2}$, vs. S.C.E.)	Limiting current (μA)
0.01	9.7 ₅	-0.49	3.5 ₁
0.02	9.9	-0.51	4.2 ₁
0.04	9.9 ₅	-0.53	4.5
0.06	9.85	-0.55	5.2
0.08	10.1	-0.57	5.4 ₇
0.1	9.8	-0.57	5.4 ₇
0.2	9.8	-0.57	5.4 ₅
0.4	9.8 ₅	-0.57	5.4 ₃

Pb^{2+} $1.021 \times 10^{-3}M$, $0.5 M KNO_3$, ($HNO_3 + NaOH$)
0.000290 methyl red

3. pH의 영향

Pb^{2+} 標準溶液 5 ml, $1 M KNO_3$ 25 ml, $0.2 M TEA$ 25 ml, 0.1% methyl red 0.1 ml로 하여 HNO_3 로 pH를 調節하면서 全量을 50 ml로 하여 폴라로그래프를 記錄하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH

實 驗

1. 鉛(II)의 폴라로그래프

Fig. 1의 a와 b는

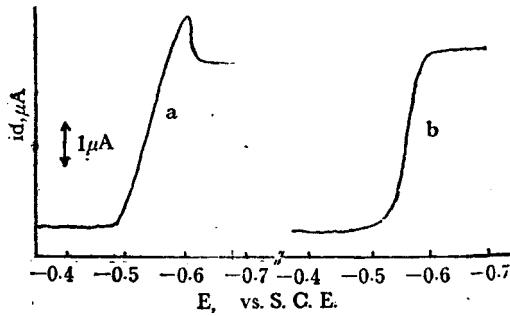


Fig. 1—Polarograms of Pb(II) Complex.

a: $0.1 M TEA + 0.5 M KNO_3$

b: $0.1 M TEA + 0.5 M KNO_3 + 0.0002\%$ methyl red

각각 $0.1 M$ triethanolamine (TEA), $0.5 M KNO_3$ 의 混合溶液에서 pH 9.8인 값에서 얻어진 Pb^{2+} 의 폴라로그래프이다. a는 어떤 種類의 極大抑制劑를 加하지 아니 하였을 때이고 b는 0.0002% methyl red를 添加하여 極大를 抑制시킨 그림이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 上述한 條件下에서 Pb^{2+} 는 波形이 대단히 良好한 還元을 나타내고 있으며 Pb^{2+} 의 還元波에서 보여주는 極大現象이 methyl red로서 完全히 抑制되어 b와 같은 波를 나타낸다.

2. Triethanolamine 濃度の影響

Pb^{2+} 標準溶液 5 ml, $1 M KNO_3$ 25 ml, 0.1% methyl red 溶液 0.1 ml를 加하여 여기에 濃度를 變化시키고저 하는 $0.2 M TEA$ 溶液을 여러가지 量으로 變化시키면서 加한 後 全量을 50 ml로 하여 폴라로그래프를 記錄하였다. TEA의 量을 變化시킴에 따라 pH 값이 變化하는 것은 NaOH를 加하여 一定한 값으로 유지하였다. TEA의 減少와 더불어 半波電位는 약간 正側으로 移動하고 限界電流 역시 減少하였다. 그 結果를 Table 1에서 表示하는데 TEA의 量이 減少함에 따라, 限界電流에 크게 영향을 주었는데 TEA의 量이 $0.04 M$ 以下가 되면 該當하는 pH의 값에서 Pb^{2+} 가 水酸化物을 만들어 沈殿하기 때문에 Pb^{2+} 의 濃度減少에서 오는 結果

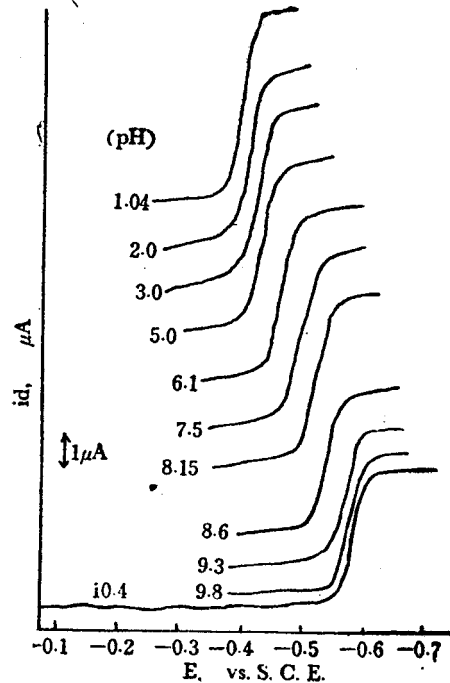


Fig. 2—Polarograms of Pb(II) complex.

$0.1 M TEA + 0.5 M KNO_3 + 0.0002\%$ methyl red, C.F. $29 \mu A$ Pb^{2+} $1.021 \times 10^{-3}M$, $25^\circ C$

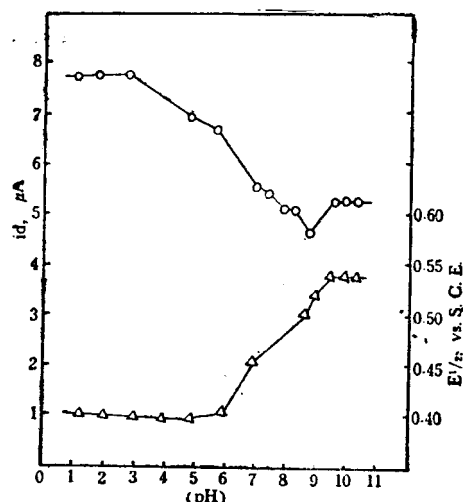


Fig. 3—Effect of pH
0.1 M TEA+0.5 M KNO₃+0.0002% methyl red
—○— i_d vs. pH —△— $E_{1/2}$ vs. pH
Pb²⁺ 1.021×10⁻³M, 25°C

에 따라서限界電流 및 平波電位가 상당히變化하는에 限界電流 및 半波電位는 pH 9.8~10.4에서 一定한 값을 보여 주어 pH가 減少할수록 半波電位는 正側으로 移動하여 pH 5.0以下가 되면 一定값 -0.41 V(vs. S.C.E.)에 도달하게 된다. 限界電流 亦是 pH 3.0以下에서 一定한 값에 到達하게 된다. $E \sim \log(i/(id-i))$ 曲線을 그려보면 觀測한 pH 領域內에서 各各 直線을 얻을수

TABLE I
Diffusion Current Constant and Others of Pb²⁺

pH	$E_{1/2}$ (V vs. S.C.E.)	I ($i/cm^2 \cdot t^{1/6}$)	$\Delta E/\Delta \log \left(\frac{i}{id-i} \right)$
1.04	-0.41	3.65	27(mV)
2.0	0.41	3.60	27
3.0	0.41	3.71	27
5.0	0.41	3.09	27
6.1	0.42	3.33	27
7.5	0.47	2.74	27
8.1 _s	0.50	2.45	27
8.6	0.51	2.40	27
9.3	0.52	1.95	31
9.8	0.57	2.57	58
10.4	0.57	2.57	57

0.1 M TEA+0.5 M KNO₃+0.0002% methyl red
25°C ± 0.2°C
pH Controlled; HNO₃+NaOH
Pb²⁺ 1.021×10⁻³M, $m^{2/3}t^{1/6}=2.048 \text{ mg}^{2/3}\text{sec}^{-1/2}$

있었고, $\Delta E_{1/2}/\Delta \log(i/(id-i))$ 의 값이 pH 9.8 以上에서 約 58 mV, pH 값이 그 以下가 되면 28 mV 인데 여기서 58 mV의 값이 일어난 것은 鎳形成에서 오는 結果로 볼 수 있다. 그러나 後述하는 바와 같이 Pb(II)→Pb(0)의 2電子還元임을 推定할 수 있다. Fig. 3과 Table 2에서 表示된 바와 같이 觀測한 pH 範圍內에서 實際로 定量에 應用할 수 있는 條件은 pH의 變化에 따라 半波電位와 限界電流의 變化가 甚한 領域에서는 滿足을 期할 수 없고 pH 9.8 以上 10.4 근방의 領域에서 可能함을 알 수 있었다.

4. Methyl red의 영향

Pb²⁺ 標準溶液 5 ml, 1 M KNO₃, 25 ml, 0.2 M TEA 25 ml, 0.1% methyl red의 量을 여러가지로 變化시키 加하여 全容 50 ml로 한 後 폴라로그람을 記錄한다. methyl red의 量이 0.0002% 以下가 되면 極大現象이 除去되지 않으나 그 以上이 되면 極大가 抑制된 一定한 限界電流가 얻어졌다. gelatin의 경우와 달라서 methyl red의 量이 상당히 커져도 限界電流의 波形을 不良하게 하는 現象은 볼 수 없었다.

5. 溫度의 영향

上述한 바와 같은 實驗結果에 依해서 0.1 M TEA, 0.5 M KNO₃, 0.0002% methyl red 中의 Pb²⁺의 폴라로그람의 溫度의 影響을 調査하여 본 結果를 Table I에 表示하였다. 限界電流의 溫度係數가 約 1.2%이며 半波電位는 別다른 變化가 없었다.

TABLE II
Effect of Temperature

Temperature (°C)	$E_{1/2}$ (V vs. S.C.E.)	i_d (μA)
13	-0.57	4.80
25	-0.57	5.47
35	-0.57	6.10
45	-0.57	6.77

0.1 M TEA+0.5 M KNO₃+0.0002% methyl red,
pH 9.8, Pb²⁺ 1.01×10⁻³ M

6. 水銀柱 높이의 영향

前項과 同一한 條件에서 水銀柱 높이(h)를 45~75 cm의 範圍에서 變化시켰을 때 限界電流의 變化를 Table II에 表示한다. $i_d/h^{1/2}_{corr}$ 은 거의 一定한 값을 나타내었다. 前述의 限界電流의 溫度係數와 以上과 같은 結果를 綜合하여 考察컨대 이 還元波의 電極反應은 擴散律速이라 볼 수 있다.

7. 농도와 擴散電流와의 關係

Pb²⁺ 標準溶液을 0.5~5 ml, 0.2 M TEA 25 ml, 1 M

TABLE IV
Effect of the Height of Mercury Reservoir

$H_{corr.}$	$i(\mu A)$	$i/\sqrt{H_{corr.}}$	$H_{corr.}$	$i(\mu A)$	$i/\sqrt{H_{corr.}}$
No. 1 (pH 9.8)			No. 2 (pH 9.3)		
43.48	5.47	0.829	43.48	4.17	0.632
53.50	6.15	0.841	53.50	4.65	0.635
63.48	6.61	0.829	63.48	5.11	0.641
73.44	7.08	0.826	73.44	5.45	0.636
No. 3 (pH 8.6)			No. 4 (pH 8.15)		
43.48	5.10	0.773	43.48	5.22	0.792
53.50	5.68	0.776	53.50	5.92	0.809
63.48	6.15	0.771	63.48	6.38	0.800
73.44	6.62	0.773	73.44	6.85	0.799
No. 5 (pH 7.5)			No. 6 (pH 6.1)		
43.48	5.50	0.834	43.48	7.07	1.072
53.50	6.25	0.854	53.50	7.95	1.087
63.48	6.96	0.873	63.48	8.87	1.113
73.44	7.65	0.893	73.44	9.75	1.137
No. 7 (pH 5.0)			No. 8 (pH 3.0)		
43.48	6.55	0.993	43.48	7.89	1.196
53.50	7.42	1.014	53.50	8.70	1.186
63.48	8.24	1.034	63.48	9.63	1.208
73.44	9.05	1.056	73.44	10.55	1.231
No. 9 (pH 2.0)			No. 10 (pH 1.04)		
43.48	7.65	1.159	43.48	7.76	1.175
53.50	8.58	1.172	53.50	8.70	1.189
63.48	9.40	1.179	63.48	9.51	1.193
73.44	10.32	1.204	73.44	10.38	1.211

TABLE V
Relation between Diffusion Current and Concentration of Pb^{2+}

Volume of Pb^{2+} solution	$E_{1/2}$ (vs. S.C.E.)	id (μA)	id/C ($\mu A/ml$)
0.6	-0.59	0.64	1.28
1.0	-0.59	1.29	1.29
1.5	-0.58	1.91	1.28
2.0	-0.58	2.44	1.22
2.5	-0.57	3.12	1.25
3.0	-0.57	3.81	1.27
3.5	-0.57	4.35	1.24
4.0	-0.57	4.92	1.23
4.5	-0.57	5.63	1.25
5.0	-0.57	6.38	1.27

0.1 M TEA + 0.5 M KNO_3 + 0.0002% methyl red
 Pb^{2+} $1.021 \times 10^{-2} M$
 $25^\circ C$, $m^{2/3}t^{1/6} = 2.084$ ($h = 45$ cm)

KNO_3 용액 25 ml, 2.1% methyl red 0.1 ml를 추가하여
 全容 50 ml로 하여 溶存酸素를 除去한 後 폴라로그라프를
 記錄하였다. Table V에서 그 實驗結果를 表示한다. Pb^{2+}
 의 濃도가 $10^{-3} \sim 10^{-4} M$ 의 範圍內에서는 id/C 와 값이
 지의 一定한 값을 나타내는데 半波電位는 의 Pb^{2+} 농도가
 增加함에 따라서 正側으로 약간 移行하였다. 上述한 支
 持電解質 溶液中에서 擴散電流定數 $I = id/m^{2/3}t^{1/6}C$ 는
 2.45 ± 0.5 이다.

8. 共存鹽의 영향

大部分의 金屬이온에 對하여서는 檢討하지 못했으나
 普通 試料中에 가장 많이 含有된다고 여겨지는 Fe, Zn,
 Co, Ni, Cu, Cd, Sn(II)에 對하여 上述한 바와 같은 支
 持電解質中에서 폴라로그라프를 얻어서 Table IV에 表示
 하였다. 實際로 Ni와 CO를 除外한 그 外의 金屬이
 Pb^{2+} 波에 妨害함을 알았다. 定量時에는 이들은 모두 除
 去되어야 할 것이다.

TABLE VI
Half Wave Potentials of Diverse Ions

Diverse ion ($10^{-3} M$)	$E_{1/2}$ (V vs. S.C.E.)
Fe(II)	-0.58
Zn	-1.30
Cd	-0.80
Ni	-1.23, -1.00
Sn(I)	-0.53
Co	-1.48
Cu(I)	-0.28

0.1 M TEA + 0.5 M KNO_3 + 0.0002% methyl red

陰이온으로서 Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- 등은 Pb^{2+} 波에 干
 渉한 영향이 없었다.

考 察

以上の 實驗結果에서 明白한 바와 같이 0.1 M TEA
 + 0.5 M KNO_3 + 0.0002% methyl red 支持電解質中에
 서 Pb^{2+} 는 極히 良好한 一段波를 나타내고 Pb의 定量
 에도 應用할 수 있음을 알았다. 그 還元波는 波形 解析
 의 結果, $E \sim \log i/(id-i)$ 의 關係는 直線이 되며 傾斜는
 $55 \sim 58 mV$ 였으나 이것은 Pb^{2+} 의 TEA와의 錯形成에서
 오는 結果로 볼 수 있으며 여기서 Pb^{2+} 의 還元波의 全
 波高의 擴散電流定數가 2.5인 것과 上述하는 바와 같이,
 錯이온의 組成⁶⁾에 對한 檢討의 結論을 綜合하여 물에
 $Pb(I) \rightarrow Pb(0)$ 로의 還元임을 推定할 수 있었다.

上述한 支持電解質中에 있어서 Pb^{2+} 와 錯이온의 組成
 을 檢討하기 爲하여 $\log C_x$ 對 $E_{1/2}$ 曲線을 Fig. 4에 表
 示하였는데

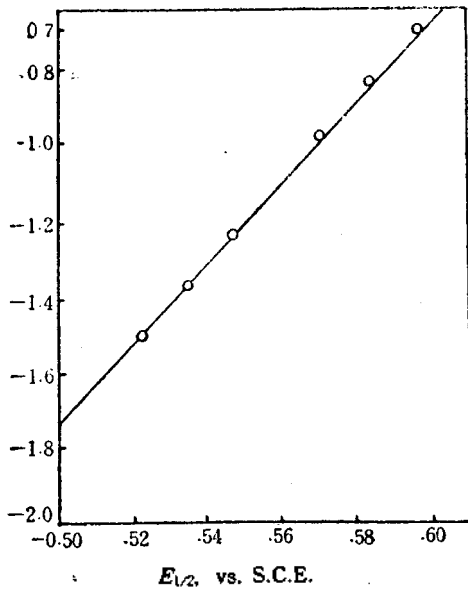


Fig. 4—Half-wave potential of Pb^{2+} in TEA medium as a function of the TEA concentration.

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \log C_{xf}} = -p \frac{0.0591}{n}$$

에서 $\Delta E_{1/2}/\Delta \log C_{xf} \approx 0.1$ V로서 $p=4$ 의 결론을 얻게 된다. 즉鉛에 TEA 4個가 配位한 $Pb-TEA$ 이온이 形成되어 還元波를 나타내게 된다. pH 값이 작아져서 3 근방이 되면 錯이온이 形成되지 않고 있음을 推定할 수 있었다.

著者は Co^{3+} 의 TEA 錯이온의 還元波에 對하여 이미 檢討하고 있는 中이다.

끝으로 本研究를 함에 있어 始終 여러가지 指導와 勸 諭를 하여 주신 서울大學校文理科大學 崔圭源 博士께 깊은 감사를 드리며 本研究의 實驗에 協助가 많았던 孫炳榮君에게 감사하는 바이다.

引用文獻

- 1) J.J. Lingane, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 583(1943).
- 2) J.J. Lingane: *Chem. Revs.*, **29**, 1(1941).
- 3) H.M. Hershenson, M.E. Smith and D.N. Hume, *J.A.C.S.*, **75**, 507(1953).
- 4) T.J. Lane, C.S.C., J.A. Ryan and E.F. Britten, *J.A.C.S.*, **80**, 315(1958).
- 5) 吉野 隆, *日化*, **78**, 135(1957).
- 6) J.J. Lingane, *Chem. Revs.*, **29**, 1(1941).