

水質分析을 目的한 極微量磷酸鹽의 高感度比色定量法

釜山 水産大學

元 鍾 勳

(1964. 7. 9 受理)

Spectrophotometric Determination of Submicrogram Amounts of Orthophosphate Suitable for Water Analysis

by

Chong Hun Won

Pusan Fisheries College, Pusan, Korea

(Received July 9, 1964)

Abstract

The critical examination of the spectrophotometric method for determining microgram quantities of phosphate by the *n*-butyl acetate extraction as molybdophosphoric acid and subsequent development of the molybdenum blue has been made. In this procedure from 2 to 8 μg . of phosphate-phosphorus can be determined under optimum conditions. The final concentration of ammonium molybdate and the final acidity of perchloric acid for the formation of heteropoly acid are suitable to be ranges of 0.5 to 1.1% and 0.5 to 1.1 N respectively, and subsequently extracted with 10 ml. of *n*-butyl acetate. The extract is developed to molybdenum blue with 5.0 ml. of 1.3% stannous chloride in 1 N hydrochloric acid. The color is stable for at least one hour in the use of perchloric acid for the condensation.

In order to determination of submicrogram amounts of phosphate, the sensitivity of the molybdenum blue method is hardly sufficient, a sensitive and stable molybdenum (V)-thiocyanate complex method has been investigated. By the procedure less than 1.2 μg . of phosphate-phosphorus can be determined with an accuracy of less than 5% the relative error.

The molybdenum(V) extracted by the above procedure is reduced to molybdenum(IV) in the extract directly with a solution of 4 to 10% of stannous chloride, 0.5 to 1.5 mM of copper, and 0.1 to 0.9 N of perchloric acid as final concentration in 4.3 to 6.3 N of hydrochloric acid or 9.0 to 13.0 N of sulfuric acid by heating for one minute in boiling water, after cooling, the molybdenum(V)-thiocyanate complex color is developed by adding 6.0 M ammonium thiocyanate solution making the final concentration to be in a range of 0.4 to 0.9 M.

This procedure the very sensitive, reliable, and stable can be applied to determining submicrogram amounts of phosphate in natural waters with a precision of 1.6×10^{-2} the standard deviation as absorbance.

要 約

첫째로 微量磷酸鹽의 定量法으로서 磷몰리브덴酸의 醋酸부틸抽出-鹽化第一주석還元法에 의한 몰리브덴靑法을 더욱 檢討하여 2~8 μg 의 磷을 몰리브덴酸암모늄 및 過鹽素酸濃度 0.5~1.1%, 0.5~1.1 N에서 摻合시켜 溶媒 10 ml로 抽出하여 이것을 1.3%鹽化第一주석의 1 N 鹽酸溶液 5.0 ml로 還元시키면 吸光度로서 標準偏差 2×10^{-3} 의

精密도로써 安定한 呈色을 얻을 수 있다. 試料量을 많이 取하면 0.1 p. p. m. 以下の 磷酸鹽-燐도 相對誤差 5% 以內에서 容易하게 定量할 수 있다.

다음에 極微量의 磷酸鹽 定量法으로서 몰리브덴(V)-티오시안酸錯鹽發色法을 利用하여 0.3~1.2 μg 의 燐을 위 의 方法에 따라 抽出하여 燐몰리브덴酸 內의 몰리브덴을 溶媒內에서 바로 4.3~6.3 N 鹽酸 또는 9.0~13.0 N 硫酸 에서 銅 및 過鹽素酸濃度 0.5~1.5 mM, 0.1~0.9 N 共存下에서 鹽化第一주석濃度 4~10% 되도록 하여 1 分間加熱 還元시켜 6.0 M 티오시안酸암모늄을 加해 0.4~0.9 M 되도록 하면 直時 銳敏하고 大端히 安定한 呈色을 얻을 수 있 어 1 cm 셀트셔도 天然水中의 磷酸鹽 같은 極微量도 容易하게 定量할 수 있다. 本法의 精密도는 吸光度로서 標準 偏差가 1.6×10^{-2} 더 試料量을 많이 取하면 0.02 p. p. m. 以下 0.001 p. p. m. 까지의 磷酸鹽-燐도 5% 以內의 相對誤 差로서 選擇적으로 定量할 수 있다.

1. 諸 言

試料의 磷酸鹽-燐濃도가 0.1 p. p. m. 以上일 때와 以下일 때 두 가지 경우를 생각하여 0.1 p. p. m. 以上일 때는 感度上으로 볼 때 몰리브덴靑法이 適合한데, 이 發色法 中에서도 分析條件을 嚴格히 지킬 수 없는 野外實驗이나, 河口水의 水質分析과 같이 試料組成이 時時刻刻으로 變 하는 경우를 생각하여 어느 程度의 環境變化에서도 再 現性이 좋고 共存物質의 影響이 적은 燐몰리브덴酸의 選擇的 抽出에 依한 몰리브덴靑法을 擇하여 檢討하였다. 抽出溶媒로서는 Mellon¹⁾이 比較한 것 외에도 여러가지 있으나²⁻⁷⁾, 一般의 溶媒로서 燐몰리브덴酸에 對한 選擇 性 感度 使用上의 便利等으로 보아 醋酸부틸이 가장 理 想的이고^{1,5,8,9)}, 還元劑 역시 여러가지 있으나 有機溶媒 內에서 比較的 높은 酸性度에서는 鹽化 第一주석만이 有 效하므로⁴⁾ 이것들을 使用하기로 했다. 그런데 從來報 告된 몰리브덴靑法의 여러 實驗條件이 各其 一定치 않을 뿐 아니라¹⁰⁾, 醋酸부틸 抽出相 內에서 鹽化 第一주석 으로 還元시킨 例로서는 連水¹¹⁾의 血清內의 磷酸鹽定量 이 있으나 實驗條件의 檢討에 不足한 點이 있고 또 試 料가 다르므로 著者는 一般의 天然水中의 磷酸鹽定量 에 알맞도록 實驗條件을 再檢討하였다.

다음에 0.1 p. p. m. 以下の 極微量磷酸鹽-燐에 對해서는 溶媒抽出에 依한 몰리브덴靑法도 感도가 不足하여 10 cm 셀을 使用하기도 하지만 그래서는 여러모로 不便이 많아지고 또 모든 比色計에 다같이 利用될 수 있는 것 도 아니다. 感度を 더욱 올리는 方法으로서는 燐몰리 브덴酸中의 燐의 12 배물^{5,12)}의 몰리브덴을 定量하는 間 接的 方法을 생각할 수 있는데, Lueck^等¹³⁾은 抽出한 燐몰리브덴酸을 分解 逆抽出하여 水相에서의 모리부엔 (M)의 230 $m\mu$ 의 吸光度를 測定하였고, Sugawara^等¹⁴⁾은 이 水相의 몰리브덴을 다시 티오시안酸鹽과 鹽化第 一주석으로 發色시켜 이것을 또 有機溶媒로 抽出하여 475 $m\mu$ 의 吸光度를 測定하므로써 雨水나 海水中的의 極 微量磷酸鹽도 定量할 수 있었다. 그런데 紫外部의 吸 光度를 測定하는 方法은 紫外部에서는 試藥自身の 吸

光度가 커서 微量定量에는 不適當하고¹⁵⁾ 또 操作에서 오는 意外의 誤差도 生길 수 있어 特히 野外實驗에서 는 利用上의 難點이 많다. 위의 方法은 波長이 可視部 에 있고 感度も 높아서 좋은 方法이지만 操作에 있어 抽出된 것을 다시 加水分解하여 逆抽出하고 發色시킨 것 을 또다시 抽出하는 煩雜이 있고, 分液깔때기를 使用 하는 이 方法에서 抽出溶媒로서 比重이 큰 부탄올과 클 로로포름의 混合溶媒를 쓴 까닭에 特히 操作이 不便하 다. 그래서 著者는 感度を 올리는 同時 더욱 簡便한 方法 으로서 앞의 몰리브덴靑法에서와 같은 試藥을 써서 卽 鹽酸부틸로 抽出한 燐몰리브덴酸을 抽出相內에서 鹽 化第一주석과 티오시안酸암모늄으로 바로 發色시키는 方法을 檢討하여 實驗條件을 달리 하므로써 銳敏하고 安定한 呈色을 直時 얻을 수 있었으므로 感度 높고 簡 便한 極微量磷酸鹽 定量法으로서 報告하고자 한다.

2. 試藥 및 裝置

2.1 試藥 特別히 밝힌 것 以外는 全部 ACS 規格것을 그대로 使用했고, 물은 再蒸溜水, 試藥병은 포리에틸 렌병을 使用했다.

磷酸鹽標準溶液: 50.0 $\mu\text{gP/ml}$, KH_2PO_4 를 105~110° C에서 1時間 乾燥시켜 0.2197 g을 溶解시켜 1 l로 한 다음 클로로포름 1 ml를 加해 黑色紙로 싸둔다. 이것은 數個月間 使用할 수 있다고 하나¹⁶⁾ 每月 다시 만드는 것이 安全했다. 使用할 때 稀釋하여 0.500 $\mu\text{gP/ml}$ 또는 0.0625 $\mu\text{gP/ml}$ 溶液으로 한다.

몰리브덴酸암모늄溶液: 5%, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 12.5 g을 溶解시켜 250 ml로 한다.

過鹽素酸: 5 N, 70% 것 430 ml를 1 l로 稀釋시킨다.

鹽酸: 5.5 N, 濃鹽酸 460 ml를 1 l로 稀釋시킨다.

洗滌液: 0.7 N 過鹽素酸에 *n*-醋酸부틸을 飽和시킨 것.

人工海水: NaCl 25 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 8 g을 合해 溶 解시켜 1 l로 한다.

鹽化第一주석溶液: 8% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 5.5 N 鹽酸溶 液, JIS一級 8 g을 5.5 N 鹽酸 90 ml에 溶解시켜 金屬 主석 5粒을 넣고 流動과라핀을 約 3 mm 두께로 덮어 楊

色병에 보관했다가 몰리브덴(V)-티오시안酸錯鹽法에 서는 그대로, 몰리브덴靑法에서는 물로 6 倍로 稀釋하여 1.3% 溶液으로 하여 使用한다. 8% 溶液은 約 2 個月間은 安全하게 使用할 수 있다.

硫酸銅溶液 : 1 mg Cu/ml, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.393 g 을 5 N 過鹽素酸 100 ml 에 溶解시킨다.

티오시안酸암모늄溶液 : 6.0 M, NH_4CNS 46 g 을 물에 溶解시켜 100 ml 로 한다. NH_4CNS 는 에탄올에서 再結晶시켜야 한다고 하지만¹⁷⁾ 最高純度것은 그대로 使用해도 無妨하다 하므로¹⁸⁾ 本實驗에서도 乾燥된 것을 그대로 使用했다.

溶媒 및 其他試藥 : JIS 一級品을 그대로 使用했다.

2.2 裝置. 吸光度測定에는 平面式光電比色計 IV 型을, 吸收曲線에는 Beckman DU 光度計를 使用했고 셀은 10.0 mm 것.

3. 磷酸부틸抽出-鹽化第一추석還元法에 의한 몰리브덴靑法

3.1 操作法. 試料 10 ml (2~8 μ gP) 를 50 ml 容分液깔매기에 取해 처음에 5% 몰리브덴酸 암모늄 2 ml 를 加한 다음 5 N 過鹽素酸 2 ml 를 加해 5 分間 以上 放置後 *n*-醋酸부틸 10 ml 와 2 分間 以上 強하게 진탕하여 靜置시켜 兩層을 分離한다. 下層의 水層을 버리고 깔매기를 흔들어 器壁에 묻은 水層을 모아 分離해서 버린다. 1.3% 鹽化第一추석 5.0 ml 를 피펫으로 加해 15 秒 以上 진탕하여 着色된 水層을 물을 對照液으로 하여 發色 10 分後에 750 $m\mu$ 의 吸光度를 測定한다. 試料의 磷酸鹽濃도에 따라 試料量은 適當히 加減하되, 吸光係數도 같은 條件에서 다시 求해야 한다.

3.2 縮合時의 實驗條件. Heteropoly 酸으로 縮合될 때 試藥濃度 및 酸種類가 크게 關係되고 未反應몰리브덴이 溶媒 內로 抽出되는 量과 兩層 分離性도 試藥濃도에 關係되므로 本實驗에서의 이들 影響을 3.1 의 實驗要領에 따라 測定하여 相對誤差 5% 以內의 값을 圖示한 것이 그림 1 이다. 卽 石橋等⁵⁾ 의 磷모리부텐酸法과 비슷하여 酸 및 몰리브덴酸 암모늄 濃度を 大略 같게 했을 때 一定한 吸光度를 나타낸다. 그러나 試藥濃도가 너무 크면 未反應모리부텐의 抽出量이 많아지고^{19,20)} 또 모리부텐酸 암모늄濃도가 높을 때는 兩層分離도 잘 되지 않을 뿐 아니라 第 4 節의 몰리브덴(V)-티오시안酸錯鹽法도 참작하여 最終濃度로서 0.5~1.1% 및 0.5~1.1 N 가 適當하다.

酸種類에 있어서는 一般的으로 많이 使用되는 硫酸 및 鹽酸은 大體로 無難하지만 色의 安定性에 있어 그림 2 와 같이 發色後 10 分間씩에 對해 0.3~1.0% 씩 吸光度가 減少되므로 測定까지의 時間을 一定하게 해야

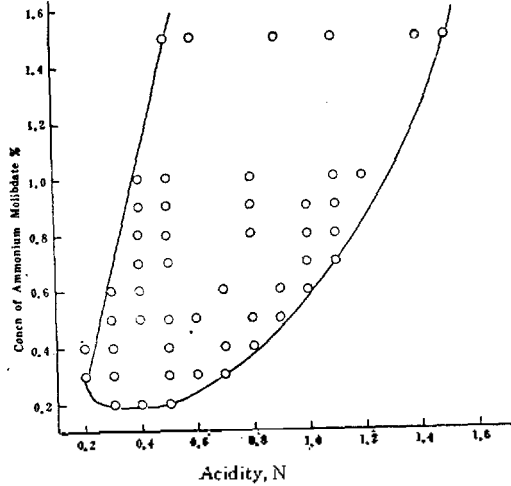


Fig 1. Suitable ranges of acidity and concentration of ammonium molybdate at the time of condensation in the molybdenum blue method.

한다는 實際上的 不便이 있다. 鹽酸은 本實驗條件에서는 感度 安定性 發色速度 등이 좋지 못해 不適當하고, 醋酸은 거의 發色치 않아 使用할 수 없다. 過鹽素酸만이 感度安定性이 다 같이 좋아 最少限-時間은 全然變化없다. 또 兩層分離性도 같은 條件에서 가장 좋고 試藥 불량크도 거의 없어 가장 適當하다. 그러나 事情에 依해 硫酸 또는 鹽酸을 썼을 때는 뒤의 還元段階에서 5 N 過鹽素酸 1~5 滴을 加해주면 過鹽素酸에서 縮合했을 때와 같은 安定性을 가진다.

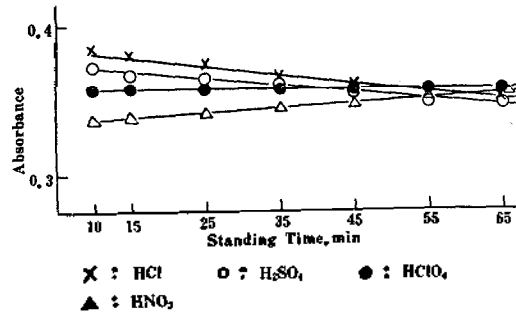


Fig 2. Stability.

宮本²¹⁾ 에 依하면 水溶液에서 硫酸히드라진으로 還元시키는 方法에서 縮合時에 試藥을 加하는 順序가 달라지면 吸光度가 달라지고, 加熱하면 精密度가 좋아진다 했으나 本實驗條件에서는 反對로 酸을 먼저 加했을 때 吸光度가 約 2% 낮아진다. 그래서 몰리브덴酸 암모늄과 硫酸같이 서로 混合시킬 수 있는 것은 처음부터 混合試藥을 쓰면 便利하지만 過鹽素酸같이 混合시키면 數日만에 沈澱이 생겨 使用할 수 없게 되는 경우는 各

各 試 藥 을 加 하 는 順 序 를 언 제 나 一 定 하 게 해 야 한 다. 縮 合 液 의 溫 度 에 關 해 서 는 沸 騰 水 內 에 서 5~30 分 間 加 熱 했 을 때 吸 光 度 에 는 無 關 이 었 다. 그 러 나 加 熱 하 지 안 했 을 때 보 다 는 約 3% 가 량 값 이 낮 다. 이 같 이 精 密 度 에 있 어 加 熱 이 나 또 3.5 와 같 이 室 溫 變 化 가 影 響 을 주 지 않 으 므 로 구 배 여 縮 合 液 을 加 熱 시 킬 必 要 가 없 다.

縮 合 時 의 放 置 時 間 에 對 해 서 도 試 藥 을 加 한 直 時 로 抽 出 하 는 例 와 2 分 以 上 或 은 10 分 以 上 放 置 後 에 抽 出 하 는 것 이 좋 다 고 하 는 例 가 있 으 나 本 實 驗 法 에 서 는 進 탕 時 間 을 3 分 間 으 로 했 을 때 는 放 置 時 間 에 無 關 이 지 만 進 탕 時 間 을 2 分 間 으 로 했 을 때 는 試 藥 을 加 한 後 約 5 分 間 放 置 해 두 는 것 이 安 全 했 다. 그 래 서 連 續 實 驗 에 서 는 試 藥 을 加 한 直 時 3 分 間 進 탕 하 는 것 이 時 間 節 約 이 된 다.

3.3 抽 出. 本 實 驗 條 件 에 서 는 進 탕 後 普 通 은 5~15 分 間 에 兩 層 은 透 明 하 게 分 離 되 지 만 그 以 內 에 서 는 分 離 層 이 흐 리 게 된 다. 本 法 에 서 가 장 時 間 이 걸 리 는 部 分 이 兩 層 分 離 때 이 므 로 오 래 기 다 러 兩 層 을 透 明 하 게 해 야 할 것 인 가 아 닌 가 를 보 았 으 나 靜 置 時 間 5~30 分 에 서 分 離 層 이 若 干 은 흐 러 도 差 는 나 타 나 지 않 고 約 2 分 以 內 에 서 는 많 이 흐 리 게 되 어 이 때 는 吸 光 度 가 크 게 나 타 난 다. 그 리 고 溶 媒 層 과 水 層 은 透 明 하 게 分 離 되 도 같 께 기 內 壁 에 는 아 직 도 水 相 이 묻 어 있 으 므 로 이 中 의 未 反 應 試 藥 의 影 響 을 보 았 으 나 그 量 이 極 히 적 을 때 는 本 實 驗 條 件 에 서 는 모 리 부 렌 酸 으 로 가 지 還 元 되 지 않 는 다. 그 래 서 이 묻 은 水 相 은 乾 매 기 를 혼 들 어 서 1~2 회 만 分 離 시 켜 내 던 된 다.

다 음 에 抽 出 溶 媒 에 있 어 磷 摩 리 브 렌 酸 에 對 해 選 擇 성 이 큰 것 으 로 서 醋 酸 부 틸 을 외 에 잘 쓰 이 는 글 로 로 폼 과 부 탄 율 의 混 合 溶 媒 가 있 으 므 로 ^{4,6,10} 이 것 의 3:1 混 液 과 比 較 한 結 果 兩 層 分 離 性 은 大 端 히 좋 으 나 表 1 과 같 이 吸 光 係 數 가 若 干 적 고 酸 으 로 서 過 鹽 素 酸 을 쓰 면 그 령 지 도 않 지 만 硫 酸 을 쓸 때 는 吸 光 度 가 酸 性 度 에 影 響 되 는 것 같 고 또 溶 媒 層 이 下 位 에 오 므 로 다 음 操 作 이

不 便 하 고 냄 새 가 不 快 하 여 不 適 當 하 다.

醋 酸 부 틸 을 使 用 했 을 때 의 抽 出 率 은 水 溶 液 約 15 ml 에 對 해 溶 媒 10 ml 로 室 溫 18°C 에 서 1 회 에 96% 抽 出 된 다. 勿 論, 吸 光 係 數 도 같 은 條 件 에 서 求 하 는 까 닷 에 4% 의 不 足 은 問 題 되 지 않 는 다.

3.4 還 元 條 件. 還 元 條 件 으 로 서 鹽 化 第 一 主 成 濃 度 및 溶 液 酸 의 種 類 에 關 해 3.1 의 實 驗 要 領 에 따 라 所 定 濃 度 의 鹽 化 第 一 主 成 의 鹽 酸, 過 鹽 素 酸, 硫 酸 各 1 N 溶 液 에 關 해 測 定 해 본 結 果 그 림 3 과 같 이 還 元 劑 溶 液 酸 으 로 서 는 鹽 酸 이 가 장 좋 고 鹽 化 第 一 主 成 濃 度 는 0.5% 이 上 이 면 一 定 한 값 이 다. 그 러 나 1.5% 이 上 은 實 際 上 別 로 必 要 를 느 기 지 않 으 므 로 測 定 하 지 안 했 다. 0.5% 이 下 에 서 는 吸 光 度 가 낮 아 지 고 더 로 는 溶 媒 層 이 着 色 되 는 일 이 있 다. 還 元 時 의 酸 으 로 서 硫 酸 을 使 用 할 수 도 있 으 나 이 때 는 鹽 化 第 一 主 成 濃 度 가 約 0.9% 이 上 이 라 야 한 다. 過 鹽 素 酸 은 本 實 驗 濃 度 範 圍 內 에 서 는 使 用 할 수 없 다.

鹽 酸 濃 度 에 있 어 서 濃 度 가 너 무 높 으 면 共 存 하 는 微 量 의 未 反 應 모 리 브 렌 도 還 元 될 危 險 이 있 으 므 로 다 른 例 ¹¹ 에 따 라 1 N 로 했 으 며, 藍 色 의 安 定 性 도 鹽 化 第 一 主 成 濃 度 0.5~1.5% 各 各 에 서 測 定 해 본 60 分 가 지 는 變 化 없 었 다. 그 래 서 本 實 驗 에 서 는 力 價 減 少 도 豫 想 하 여 1.3% 의 1 N 鹽 酸 溶 液 을 使 用 했 다.

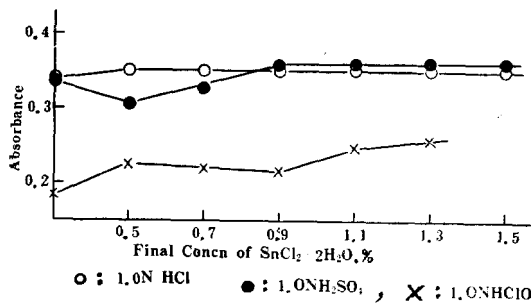


Fig 3. Effects of concentration of reductant in some acids.

3.5 溫 度 影 響 및 濃 度 範 圍. 縮 合 液 의 加 熱 影 響 은 앞 에 서 말 하 였 지 만, 加 熱 하 지 않 을 때 全 操 作 을 통 해 서 室 溫 變 化 에 따 른 影 響 을 보 면, 모 리 브 렌 酸 을 水 溶 液 에 서 發 色 시 킬 때 는 1°C 上 昇 에 따 라 吸 光 度 가 1% 식 增 加 된 다 고 했 으 나 ¹⁶ 本 實 驗 에 서 는 4~20°C 에 서 測 定 해 본 結 果 5% 이 內 의 許 容 誤 差 範 圍 에 서 一 定 值 이 었 다.

다 음 에 本 法 을 適 用 할 수 있 는 磷 酸 鹽-磷 의 濃 度 範 圍 는 그 림 4 와 같 이 吸 光 度 0.1 을 最 低 限 界 로 한 다 면 磷 으 로 서 1.0 μg/10 ml 即 0.1 p. p. m. 가 지 定 量 可 能 하 고 約 12 μg/10 ml, 1.2 p. p. m. 가 지 는 直 線 關 係 에 있 다. 그 러 나 一 定 溶 媒 量 에 對 해 試 料 量 을 더 욱 많 이 取 하 면 0.1 p. p. m. 이 下 의 磷 酸 鹽-磷 도 定 量 할 수 있 다.

Table 1. Effects of Extractants.

Final Acidity	Extractant		Butyl Acetate	CHCl ₃ -BuOH (3:1)
H ₂ SO ₄	0.7 N, 0.7%		0.369	0.292
	1.0 N, 1.0%		0.369	0.325
HClO ₄	0.7 N, 0.7%		0.357	0.325
	1.0 N, 1.0%		0.353	0.322
Blank, H ₂ SO ₄	0.7 N, 0.7%		0.002	0.004
Blank, HClO ₄	0.7 N, 0.7%		0.001	0.002

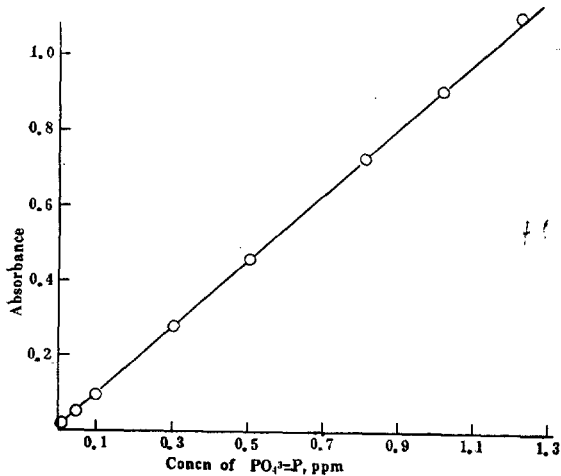


Fig 4. Calibration curve.

4. 모리브덴(V)-티오시안酸錯鹽發色法에 의한 極微量磷酸鹽의 定量法

4.1 操作法. 試料 10 ml (0.3~1.2 μgP)를 取해 3:1의 操作法에 따라 5%몰리브덴酸암모늄, 5 N 過鹽素酸 各 2 ml씩 (0.7%, 0.7 N) 또는 3 ml씩 (0.9%, 0.9 N)을 加해縮合, 醋酸부틸 10.0 ml로 抽出, 分離시킨 溶媒에 洗滌液 10 ml를 加해 約 30 秒間간탕하여 下位의 水層과 器壁에 묻은 水相을 分離해 버린다. 이 抽出된 溶媒 約 5 ml를 25 ml 容에스후라스크에 따로 取해 8% 鹽化第一추석의 5.5 N 鹽酸溶液 約 3 ml와 硫酸銅의 5 N 過鹽素酸溶液 0.2 ml를 加해 마개를 꼭 눌러 沸騰水 內에서 간탕하면서 約 1 分間 加熱後 冷水로 冷却시킨다. 여기에 6 M 티오시안酸암모늄 0.5 ml를 加해 잠시 흔들어 發色시킨 溶媒層을 고무管을 붙인 피펫으로 뽑아 10.0 mm 셀에서 發色 約 10 分後에 醋酸부틸을 對照液으로 하여 480 mμ의 吸光度를 測定한다. 試料量은

磷酸鹽濃도에 따라 適當히 加減하되 吸光係數도 같은 條件에서 求해야 한다.

4.2 燻모리브덴酸의 縮合 및 抽出時의 條件-試藥濃度: 그림 1의 試藥濃度範圍에서 抽出할 때 未反應몰리브덴도 微量抽出되어, 이것이 몰리브덴(V)-티오시안酸錯鹽發色法에서는 還元條件과 感도가 다르니 이의 影響이 豫想되므로 調査해본 結果 그림 5와 같이 最適試藥濃度範圍가 몰리브덴靑法에서보다 더욱 좁아 0.5~1.1%, 0.5~1.1 N 더욱 安全하게는 0.7~1.0%, 0.7~1.3 N 에서만 許容誤差範圍內에서 一定한 吸光度를 나타낸다.

洗滌效果: 위에서 짐작되는 바와 같이 本法에서는 未反應몰리브덴이 影響을 주므로 이것을 洗滌하는 操作이 꼭 必要하다. 抽出相 10 ml에 對해 洗滌液 5 ml, 10 ml로 洗滌했을 때 1 回로써 充分했다. 但 注意할 것은 洗滌前과 後에 分液할때기 內壁에 묻은 水相은 2~3 回에 걸쳐 可及의 完全히 分離해 버려야 한다.

縮合時의 酸으로서 鹽酸을 使用했을 때 같은 試藥濃度에서도 吸光度가 若干 크게 나타나므로 鹽化物이온의 影響²²⁾ 인가를 보기 爲해 試料를 人工海水溶液으로 하여 實驗해 보았으나 認定할만한 差는 없었다.

試料容積: 本實驗法에서의 抽出溶媒量은 10 ml가 適當한데, 試料의 磷酸鹽濃도에 따라서는 試料量을 加減해야 하므로 一定溶媒量에 對한 試料量의 變化에 依한 影響을 보면 表 2와 같이 다른 條件이 同一해도 試料容積이 다르면 吸光度값이 달라진다. 그러나 試料量을 다르게 取했을 때는 같은 條件에서 吸光係數를 다시 求해야 한다.

Table 2. Effect of Volumes of Sample to Constant Amounts of Extractant at the Time of Condensation.

Extractant Taken : 10 ml., Phosphorus Content : 0.625 μg.			
Volumes of Sample, ml.	10	25	50
Absorbance	0.348	0.372	0.392

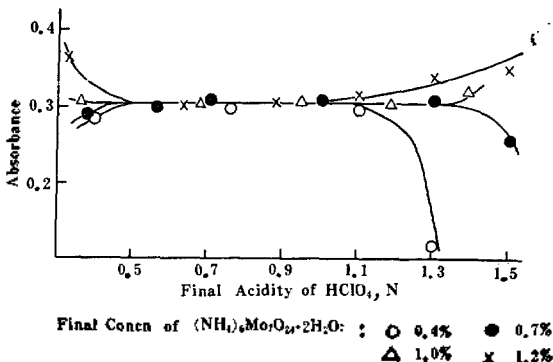


Fig 5. Suitable ranges of concentrations of ammonium molybdate and perchloric acid at the time of condensation in the Mo(V)-CNS complex method.

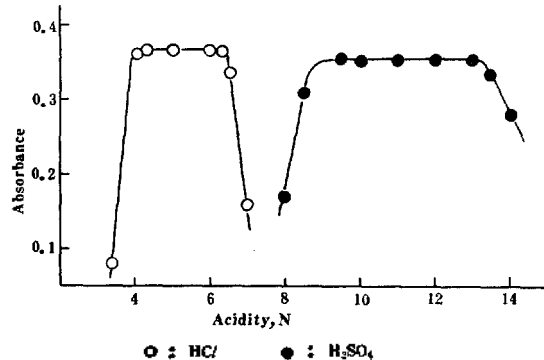


Fig 6. Effects of acidity on reduction of Mo(VI) to Mo(V)

4.3 溶媒內 몰리브덴의 환원條件. 酸種類 및 濃度: 醋酸부틸內的 몰리브덴을 5價로還元, 發色시킬 때 鹽酸으로서 2~4.5N가 適當하다고 했으나¹⁶⁾ 本法에서는 그림 6과 같이 4.3~6.3N, 硫酸으로서는 9.0~13.0N가 適當하고, 酸種類로는 鹽酸, 硫酸 어느 것이든 無妨하나 硫酸은 2배의 노르말濃도가 必要하다.

鹽化第一주석濃度:還元劑로서 一價銅이 理想的이라고도 하나¹⁷⁾ 여기서는 알의 몰리브덴法에서와 같은還元劑를 使用하는 것이 便利하므로 鹽化第一주석을 使用했다. 有機溶媒內에서 몰리브덴(V)으로還元시킬 때 適當한 鹽化第一주석濃度로서 2%²³⁾, 0.13~0.33%¹⁸⁾로 여러가지로 報告되었으나 本法에서는 그림 7과 같이 水相에서의 最終濃度 3~10%에서 一定한 吸光度를 나타내고 3%以下에서는 急激히 減少되었다가 約 0.5%以下에서 다시 急增大되지만 이때는 精密度가 極히 좋지 않고 溶媒層이 褐色으로 될 뿐 아니라 發色후라스크에서 실에 옮기기까지의 時間에 따라 吸光度가 달라진다. 本實驗에서는 8%로 固定하였다.

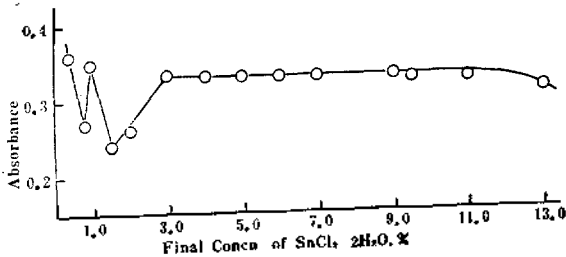


Fig. 7. Effect of concentration of the reductant.

過鹽素酸 및 銅 또는 鐵의 効果: 이들 効果에 對해서는 一般의로 알려져 있는 바이지만^{17, 18, 23, 24)} 本法에서의 그 效果의인 濃度範圍는 그림 8과 같이 過鹽素酸은 0.1N以上이면 된다. 그러나 0.9N以上이 되면 沈澱이 생기므로 그 以上으로는 할 必要없지만 沈澱이 생겨도 溶媒層의 吸光度測定에는 支障이 없다.

銅의 共存最適濃度는 그림 9와 같이 銅으로서 0.5 mM以上이며, 그 以下에서는 오히려 吸光度가 增大되지만 精密度가 極히 좋지 않고 더욱 낮을 때는 呈色이 赤色味를 띠게 된다. 約 1.5 mM以上에서는 沈澱이 생긴다. 鐵은 銅보다 많은 量이 必要하여 鐵로서 約 3.5 mM以上이려야 한다. 그 以下에서는 銅때와 같은 結果가 되고 試藥불량크가 大端히 커진다. 本法에서는 銅溶液 0.1~0.4 ml 使用하는 것이 좋다.

溫度의 影響: 몰리브덴(V)을 5價로還元시킬 때 普通은 室溫에서 하는 것이 通例가 되 있지만 本法에서 보면 그림 10과 같이 溫度의 影響이 至大하여 液溫 60°C以下에서還元시켰을 때는 正常的인 發色을 하지 않는다. 卽 60°C以上の Water bath에서 1~3分間加熱하

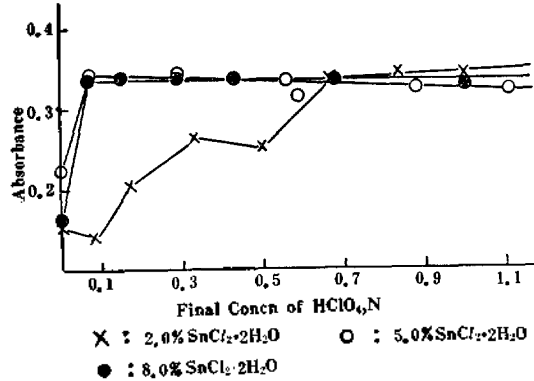


Fig. 8. Effect of perchloric acid on reduction of Mo(VI) to Mo(V).

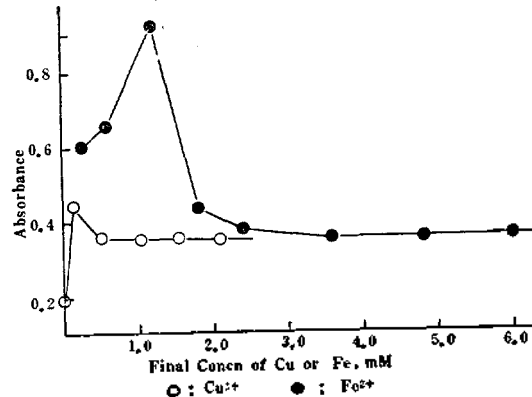


Fig. 9. Effect of copper or iron on reduction of Mo(VI) to Mo(V).

는 것이 必要하며, 높은 溫度에서는 加熱時間이 길면 吸光度減少率이 若干씩 增加되므로 沸騰水內에서는 0.5~1分間으로써 充分하다. 3分間 以上 加熱시키면 測定值의 分散이 甚해지고 티오시안酸암모늄의 濃도에 많이 影響을 받고 또 濃도를 若干 올리면 溶媒層이 흐리게 되는 일이 있다. 그림 10에서 23°C 및 18°C의 것은 室溫에서 所定時間, 그리고 加熱時間 零인 것은 역시 室溫에서 3分間 진탕했을 때의 값이다

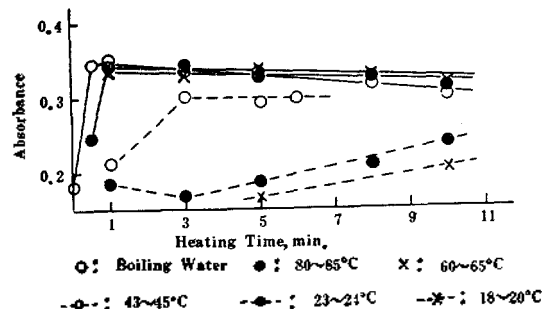


Fig. 10. Effect of temperature at the time of reduction of Mo(VI) to Mo(V).

4.4 發色. 티오시안酸암모늄濃度: 그림 11과 같이 約 0.4 M 以上이던 되나 0.9 M 以上에서는 沈澱이 析出된다. 3.0 M 試藥을 使用했을 때는 6.0 M 것을 使用했을 때보다 같은 濃度 및 酸度에서도 測定值의 分散이 甚하고 吸光度 一定하다고 볼 수 있는 範圍가 大端히 좁으며, 티오시안酸 암모늄 濃度 增加에 따라 吸光度가 增大되고 色의 安定性도 더욱 낮다. 그래서 普通은 0.6 M 가 一般的이지만 本實驗에서는 모리부엔 (V)-티오시안酸鎔鹽의 有機溶媒에 對한 抽出率이 酸度 및 티오시안酸鎔鹽濃도와 關係된다는 點^{25,26)}도 참작하여 約 0.8 M 即 6.0 M 試藥 0.5 ml 使用하기로 했다. 이 때의 抽出率은 거의 100%였고, 試藥불량크도 티오시안酸鎔鹽濃도에 無關이다.

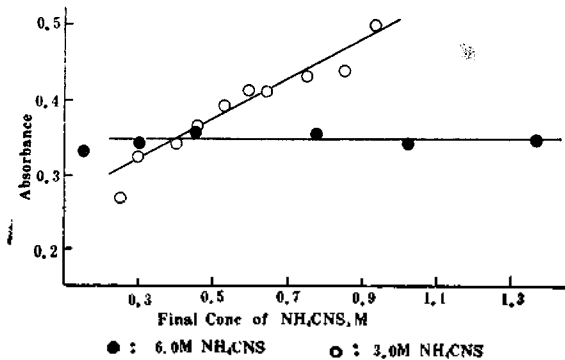


Fig 11. Effect of concentration of ammonium thiocyanate.

試藥 加하는 順序: 一般的으로 여기에 關해서는 別로 留意치 않는 듯하나 本實驗에서 보면 試藥加하는 順序가 달라지면 正常的인 發色을 하지 않는다. 即 반드시 銅 및 過錳素酸 共存下에서 加熱還元시킨 後에 티오시안酸암모늄을 加해야 하지 그렇지 않으면 表 3 에서와 같이 吸光度가 낮고 精密度도 좋지 않으며, 特히 還元前에 티오시안酸鎔鹽을 加했을 때는 鹽化第一추적濃度에도 크게 影響되어 最適濃度範圍內인 4%에서도 發色이 半減된다.

Table 3. Effect of the Order of Reagent Addition

Addition of NH ₄ CNS after Reduction with Sn ²⁺ , Cu ²⁺ and HClO ₄	Addition of NH ₄ CNS, Cu ²⁺ , and HClO ₄ before Reduction with Sn ²⁺	Addition of NH ₄ CNS, Cu ²⁺ , and HClO ₄ before Reduction with Sn ²⁺
0.331	0.276	0.297

兩層의 容積比: 發色시킬 때 兩層의 容積은 水層 3.5 ~ 4.0 ml 에 對해 溶媒層 3~8 ml 에서는 吸光度에 差가 나타나지 않는다. 그래서 후라스크에 取할 溶媒量은 吸光度測定에 不足하지 않을 程度로 大略 取하므로써 操作을 便하게할 수 있다.

4.5 室溫影響 및 安定性. 室溫變化에 따라 溶媒의 부

피, 모리부엔의 抽出量¹⁹⁾, 吸光度自體의 變化等을 생각할 수 있으므로 그 影響을 測定해 본 結果 實驗液의 溫度를 室溫과 같다고 보고 그림 12와 같이 室溫上升에 따라 直線關係에서 減少되며 約 5°C 에 對해 吸光度로서 0.003~0.005 即 平均 1.5%씩 減少된다. 本法의 精密度에서 볼 때 이 程度의 影響은 無視할 수 있으나 吸光係數와 實驗值의 測定時 溫度差가 10°C 以上이거나 或은 더욱 正精度를 올리기 爲해서는 溫度修正을 해야 한다.

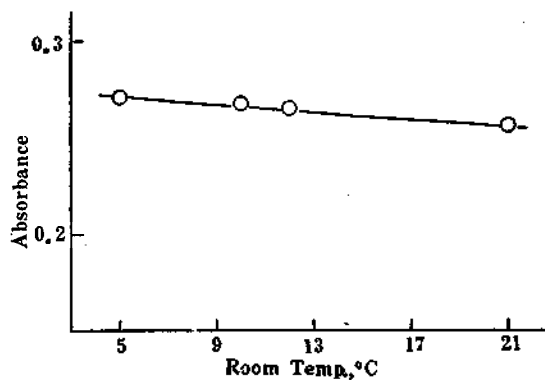


Fig 12. Effect of room temperature to the Mo(V)-CNS complex method.

安定性에 있어서, 抽出된 磷모리부엔酸은 石橋等⁵⁾이 測定한 바와 같이 實測해본 一晝夜까지는 變化없었고, 一但 還元시킨 것에 티오시안酸암모늄을 加하기까지의 時間 即 모리부엔(V)의 安定性이라고 볼 수 있는 것도 最少限 60 分까지는 變化없었다. 發色된 모리부엔(V)-티오시안酸鎔鹽도 醋酸부틸內에서 大端히 安定하여 表 4 와 같이 5 分後 2 日까지는 安定하다고 볼 수 있다. 그러나 3 日째부터는 赤色을 띠게 되어 測定不能이 되고 여기에 還元劑를 追加하면 黃色으로는 돌아가지만 吸光度가 낮아진다. 그리고 發色된 것을 試藥水層과 接觸시켜 그대로 후라스크內에 두었을 때도 測定해본 60 分까지는 變化없었다. 그래서 野外實驗 등에서 現地에서 吸光度測定이 어려울 때는 發色된 것을 密閉하여 實驗室에 까지 가져올 수도 있다.

Table 4. Stability of Molybdenum(V)-Thiocyanate Complex in the Butyl Acetate

Standg. Time after Color Development	Immediately after	5 Minutes	10 "	60 "	6 Hours	24 "	2 Days
Absorbance	0.350	0.354	0.356	0.356	0.356	0.359	0.361

4.6 妨害이온의 影響. 모리부엔酸과 또는 磷酸鹽과 Heteropoly 酸을 形成하는 As Si Ge V W 의 共存許容量은 表 5 와 같이 As³⁺, Ge는 磷의 萬倍, Si는 千倍,

WO_4^{2-} , As^{5+} 는 50 배, VO_3^- 은 同量까지다. 普通의 天然水에는 砒素는 三價로 있다고 보아도 無妨하고 VO_3^- 및 WO_4^{2-} 는 無視할 수 있으므로 本法은 天然水中의 磷酸鹽定量法으로서 바로 利用할 수 있다.

Table 5. Effect of Diverse Ions

Ion, (Added as)	Amount Added, mg./ml.	$PO_4^{3-}-P$		Max. Amount Permitted, $\mu\text{g./ml.}$
		Added, $\mu\text{g./ml.}$	Recovered, $\mu\text{g./ml.}$	
As^{3+} , (Na_2AsO_2)	0.1		0.075	1,000
	1.0	0.075	0.077	
	2.0		0.086	
As^{5+} , ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$)	0.01		0.080	5
	0.05	0.075	0.11	
Si , (Sodium Silicate)	0.1		0.078	100
	0.5	0.075	0.087	
Ge , (GeO_2)	0.1		0.076	1,000
	1.0	0.075	0.078	
	2.0		0.10	
WO_4^{2-} , ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)	1×10^{-3}		0.078	5
	5×10^{-3}	0.075	0.073	
	10×10^{-3}		0.068	
VO_3^- , (NH_4VO_3)	0.1×10^{-3}		0.077	0.1
	0.5×10^{-3}	0.075	0.072	
	10×10^{-3}		0.0097	
Synthetic Sea Water		0.075	0.078	

4.7 濃度範圍. 4.1의 實驗法에 따를 때 定量possible한 磷酸鹽-磷의 濃度範圍는 그림 13과 같이 0.02~0.15 p. p. m. 지만 抽出溶媒 10 ml에 對해 試料量을 많이 取한다면 0.02 p. p. m. 以下 例로서 表 6과 같이 50 ml 取할 때 0.004 p. p. m. 까지도 쉽게 測定할 수 있다. 本法의 感度를 3-1의 몰리브덴靑法과 比較할 때 約 5.8 배가 되며, 그것이 二倍로 濃縮된 것이니 普通의 몰리브덴靑法에 比하면 11~12 배가 된다.

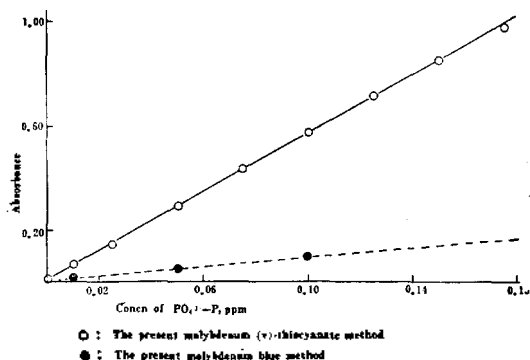


Fig 13. Calibration curves.

5. 天然水中의 磷酸鹽定量例

4.1의 實驗法에 따라 表 6과 같이 天然水中의 磷酸鹽을 定量해 보았다. 吸光係數는 同一條件에서 다시 求하였다.

Table 6. Application of Present the Mo(V)-CNS Method to Natural Waters.

Sample	Date Sampled	Place	Volume of Sample, ml.	Volume of Extractant, ml.	$PO_4^{3-}-P$ Content, p. p. m.
Ground Water	Feb. 3, 1964	Well on the Campus	10	10	0.061
Sea Water	Feb. 3, 1964	The Seaside at the Campus	50	10	0.026
Snow	Feb. 16, 1964	The Campus	50	10	0.0037

文 獻

- 1) C. Wadelin, M. G. Mellon, *Anal. Chem.* **25**, 1668 (1953).
- 2) 石井, 武内, 分化(日本) **10**, 1391 (1961).
- 3) J. B. Martin, D. M. Doty, *Anal. Chem.* **21**, 965 (1949).
- 4) 横須賀, 分化(日本) **5**, 395 (1956).
- 5) 石橋, 田伏, *ibid.* **8**, 588 (1959).
- 6) 木羽, 浦, 日化(日本) **76**, 520 (1955).
- 7) 相場, 分化(日本) **8**, 436 (1959).
- 8) 依田, 日化(日本) **80**, 488 (1959).
- 9) 重松, 田伏, 分化(日本) **8**, 261 (1959).
- 10) R. P. A. Sims, *Analyst* **86**, 584 (1961).
- 11) 速水, 分化(日本) **11**, 822 (1962).
- 12) N. Yoza, S. Ohashi, *Bul. Chem. Soc. Japan* **37**, 33 (1964).
- 13) C. H. Lueck, D. F. Boltz, *Anal. Chem.* **30**, 183 (1958).
- 14) K. Sugawara, S. Kanamori, *Bul. Chem. Soc. Japan* **34**, 258 (1961).
- 15) 後藤, 池田, 日化(日本) **77**, 82 (1956).
- 16) J. D. H. Strickland, T. R. Parsons, "A manual of sea water analysis" Bul. No. 125, p. 41, Fisheries Research Board of Canada (1960).
- 17) C. E. Crouthamel, C. E. Johnson, *Anal. Chem.* **26**, 1284 (1954).
- 18) 吉森, 武内, 分化(日本) **9**, 689 (1960).
- 19) 山本, 日化(日本) **77**, 713 (1956).
- 20) 後藤, 柿田, *ibid.* **79**, 1520 (1958).
- 21) 宮本, 分化(日本) **11**, 511 (1962).
- 22) 西田, *ibid.* **12**, 397 (1963).
- 23) P. R. Kuehn, O. H. Howard, C. W. Weber, *Anal. Chem.* **33**, 740 (1961).
- 24) 西田, 分化(日本) **12**, 732 (1963).
- 25) 後藤, 柿田, 並木, 日化(日本) **82**, 580 (1961).
- 26) 岡, 加藤, *ibid.* **85**, 128 (1964).