DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 20, No. 1, 1976
Printed in Republic of Korea

분광광도법에 의한 옥살산의 정량

鄭佑泰* · 朴晃用 · 李丙晁 · 朴基采**

건국대학교 문리과대학 화학과

(1975. 7. 18 접수)

The Spectrophotometric Determination of Oxalic Acid with Zr(IV)-XO Cemplex

Woo-Tae Chung*, **Myon-Yong Park**, **Byong-Cho Lee** and **Kee-Chae Park****

Department of Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul, Korea

(Received July 18, 1975)

요 약. 염산 산성 (1~4*N*) 용액에서 Zr(IV)-XO 착물의 흡광도가 옥살산의 첨가량에 반비례하는 현상을 이용하여 미량의 옥살산을 정량하는 방법을 확립하였다.

말산, 말론산, 말레산, 후마르산, 숙신산, 엽산, 글루타민산은 옥살산량의 100배가 공존하여도 미량의 옥살산을 정량하는 데 방해하지 않지만 타르타르산과 시트르산은 옥살산 보다 많으면 방해한다.

ABSTRACT. The determination of oxalic acid is carried out with Zr(IV)-XO complex by spectrphotometry.

The Mechanism of this method in 1~4 *N* HCl solution is shown below (XO=xylenol orange);

$$Zr(IV)+XO=Zr(IV)-XO+\text{excess XO}, \quad Zr(IV)-XO+\text{oxalate}=Zr(IV)-\text{oxalate}+XO$$

When oxalic acid is added to Zr(IV)-XO complex(red color), the absorbance of Zr(IV)-XO complex is decreased in proportional to the amount of oxalic acid. The malic, malonic, maleic, fumaric, succinic, folic and glutamic acid did not interfere even if they are present in hundred times of oxalic acid.

If they are present in the same amount as oxalic acid, citric and tartaric acid did not interfere but they are interfere when they are present in much more than that of oxalic acid.

1. 서 론

종래의 옥살산 정량법은 옥살산칼슘 혹은 지르코늄(IV)으로 침전시켜 정량하는 무게분석법[1,2]과 과망간산칼륨용액으로 적정하는 부피분석법이 이용되고 있다. 흡광광도법은 2,7-naphthalenediol[3], $KMnO_4$,[4] Cu(V)-benzidine[5], V(V)[6], Ag(II)와 Ce(IV)[7], $Fe(SCN)^{2+}$ 착물[8]로서 정량하는 방법 등이 이용되었다. 그러나 무게분석법과 부피분석법은 미량분석에 이용하기 어려운 점이 많고 흡광광도법은 시간에 따라 흡광도의 감소가 나타나거나 혹은 공존하는 유기산의 영향을

* Department of Pharmacy, Chung-Puk College, Chungjoo, Korea
**Department of Chemiistry, Korea University, Seoul, Korea

받는다. 그 외에 이길상 및 이대운[9]에 의하여 ferric 5-nitrosalicylate 착물을 이용하여 옥살산을 포함한 유기산의 정량법이 있다.

본 논문에 이용한 지르코늄(IV)-옥살산 착물은 옥살산착물중에서 비교적 안정한 화합물이라는 사실과 다음과 같은 여러가지 성질이 문헌에 의하여 이미 알려져 있다. 즉 옥살산과 안정한 착물을 만드는 지르코늄(IV)-옥살산착물의 안정도 상수[10,11] ($K_1=1.35\times10^{11}$, $K_2=1.50\times10^{9}$, $K_3=4.53\times10^{6}$, $K_4=1.07\times10^{6}$), 조성[12] 안정도[13,14]에 대한 연구와 xylenol orange 약자 XO, 3,3-*bis*[*N*,*N*-di(carboxy methyl)-aminomethyl]-*O*-cresolphalein]의 pH에 따른 변색범위[15]와 해리도 ($pKa_1=1.15$, $pKa_2=2.58$, $pKa_3=3.25$, $pKa_4=6.40$, $pKa_5=10.46$ $pKa_6=12.58$)[16~18] 및 XO를 이용한 지르코늄(IV)의 비색 정량법이다[19].

저자들은 지르코늄(IV) 이온이 xylenol orange와 반응하면 적색착물을[19] 만들며 지르코늄(IV)은 옥살산과 안정한 착물을 만드는 사실을[10~14] 이용하여 흡광광도법에 의한 정량방법을 시도하였다. 즉 1~4 *N* 염산용액 중에서 XO와 지르코늄(IV)은 1 : 1 몰비의 적색착물을 만들고 여기에 옥살산 시료를 작용시켜 XO와 결합된 지르코늄(IV)을 옥살산착염으로 만들고 이 때 흡광도의 변화량을 측정하여 옥살산을 정량하는 방법을 검토하였다.

2. 실험 및 결과

XO 용액과 Zr(IV)-XO 용액. Merck 회사제의 순수한 화학분석용 XO를 0.10 g 달아 진한 염산 350 m*l*에 녹인 다음 안정제로서 헤드록실아민 염화수소용액(25%) 350 m*l*를 가하고 물로 1 *l* 되게 묽혀 24시간 후에 걸러 사용하였다. ($1.898\times10^{-4}M$). 지르코늄용액은 $ZrOCl_2\cdot8H_2O$ 0.20 g을 진한 염산 100 m*l*에 녹여 1 *l* 되게 묽히고($1.48\times10^{-4}M$) 사용할 때 마다 25.0배씩 정확하게 물로 묽혀 사용하였다. XO 용액과 지르코늄(IV)용액을 1 : 1 부피비로 섞어 옥살산의 정량용액으로 사용하였으며 XO 용액은 Coleman spectronic 20 분광광도계를 사용하여 452 nm에서 그리고 Zr(IV)-XO 착물용액은 555 nm에서 최대 흡수를 나타냈다.

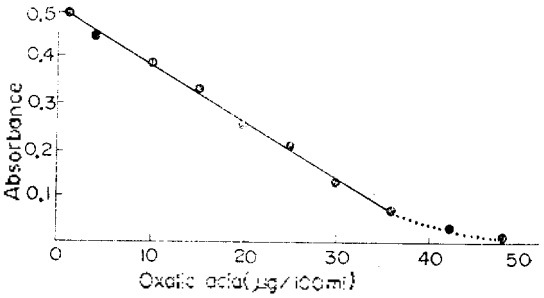

Fig. 1. Calibration curve of oxalic acid at 555 nm.

옥살산의 검량선 작성. 위에서 사용한 Zr(IV)-XO의 착물용액을 2.0 m*l*씩 취하여 메스플라스크(50 m*l*)에 넣고 Merck 회사제의 화학분석용 옥살산을 녹여 용액을 2.5~50.0 μg 정도 되게 취하여 위의 메스플라스크에 넣는다. 최종용액 중의 염산농도가 1~4 *N* 범위 내에 들도록 염산농도를 조절한 다음 눈금까지 물로 묽혀 555 nm에서 흡광도를 측정하고 검량선을 작성하였으며(*Fig* 1) 시료 및 기지농도의 옥살산의 정량도 같은 방법으로 실험하였다.

옥살산의 정량시험. A회사의 항생제 제조공정 중에서 5% 옥살산용액을 사용하여 침전물을 씻은 후 물로 다시 씻은 원료 10.0 g을 시료로 취하였다. 이 때 원료중의 옥살산 잔류량을 정량하기 위하여 원료 일정량을 취하여 증류수에 녹인 다음 강산성 양이온 교환수지(Dowex 50 w×8)에 1 *M* 염화나트륨용액을 용리액으로 사용하여 옥살산을 분리하였다. 그리고 위에서 사용한 시료를 물로 충분히 씻어 정제한 제품에 남아 있는 옥살산은 농도를 알고 있는 옥살산용액(6.0 μg/m*l*)을 5.0 m*l*씩 넣고 같은 방법으로 이온교환수지로 분리하여 정량한 결과는 *Table* 1과 같다. 공존하는 유기산이 옥살산의 정량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실험한 결과는 *Table* 2와 같다. 분광광도계를 이용하여 555 nm에서 Zr(IV)-XO 용액을 25 °C에서 24시간 지나면서 흡광도를 측정한 결과는 *Fig.* 2와 같고 온도변화(10 °C 에서 50 °C 까지)에 따른 흡광도의 변화를 측정한 결과는 *Fig.* 3과 같다.

Table 1. Determination of oxalic acid in sample (10.0 g).

Run No.	Added (μg)	Found
1	0.0	29.2
2	0.0	30.0
3	0.0	28.8
4	0.0	29.8
average		29.6
std. dev.		2.1×10^{-3}
5	30.0	34.2
6	30.0	34.5
7	30.0	34.0
8	30.0	34.3
average		34.3
std. dev.		4.0×10^{-3}

run No. 1~4 unpurified sample
run No. 5~8 purified sample

Table 2. Determination of oxalic acid in artifically mixed sample.

Compd added	Amount added (mg)	Oxalic acid added (μg)	Oxalic acid found (μg)
Malic acid	20.0	20.0	20.3
Malonic acid	20.0	20.0	20.0
Fumaric acid	20.0	20.0	20.1
Folic acid	20.0	20.0	19.8
Succinic acid	20.0	20.0	20.0
Glutamic acid	20.0	20.0	19.7
Tartaric acid	0.020	20.0	20.4
Tartaric acid	0.025	20.0	26.7
Tartaric acid	0.030	20.0	34.8
Citric acid	0.020	20.0	20.3
Citric acid	0.025	20.0	28.6
Citric acid	0.030	20.0	38.2

3. 고 찰

산성용액에 녹인 XO는 452 nm에서 최대 흡수를 나타냈다. Zr(IV)-XO 착물중의 지르코늄(IV)와 정량적으로 무색의 착물을 만드는 리간드인 옥살산이온을 반응시켰을 때, 유리된 XO의 흡광도 증가 혹은 Zr(IV)-XO의 흡광도 감소를 각기 452 nm 혹은 555 nm에서 측정하였을 때의 값은 옥살산의 농도에 정비례하였으며 Beer

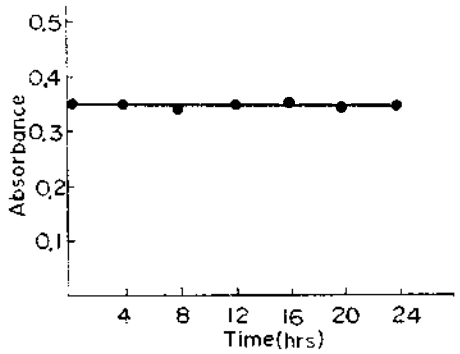

Fig. 2. Absorbance of Zr(II)-XO soln. *vs.* time at 555 nm.

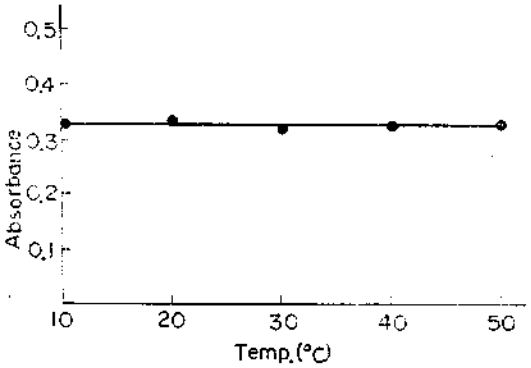

Fig. 3. Absorbance of Zr(II)-XO soln. *vs.* temperature at 555 nm.

법칙과 일치되었다.

$$XO + Zr(IV) \rightleftharpoons Zr(IV)\text{-}XO + \text{excess } XO \quad (1)$$

(1)식과 같이 지르코늄(IV) 용액과 XO 용액을 섞어 적색의 Zr(IV)-XO 착물을 만들 때 항상 용액중에는 XO의 양이 지르코늄(IV) 보다 더 많이 존재하도록 두가지 용액을 섞어야 한다. 그렇지 않으면 옥살산을 가해도 여분의 지르코늄(IV)과 반응하고 Zr(IV)-XO의 적색착물의 흡광도는 여분의 지르코늄(IV)이 모두 반응될 때까지 감소하지 않는다. 옥살산이 미량(μg 정도)존재하는 시료를 분석하는 경우에는 대단히 묽은 지르코늄(IV)용액과 XO 용액의 두용액을 사용하면 Zr(IV)-XO 적색의 변색이 선명하게 일어난다. (1)식에 옥살산이온을 첨가하였을 때

Zr(IV)-XO 착물의 옥살산과의 반응은 (2)식과 같다.

$$Zr(IV)\text{-}XO + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Zr(IV)\text{-}(C_2O_4) + XO \qquad (2)$$

(2)식과 같이 옥살산이온이 첨가될수록 Zr(IV)-XO의 적색은 무색의 $Zr(IV)\text{-}(C_2O_4)_2$로 변화되면서 흡광도는 옥살산량에 비례하여 감소하게 된다. 한편 (2)식에 따라 유리된 XO량을 452 nm에서 흡광도를 측정하는 경우에는 이미 용액중에 여분의 XO가 존재하고 있기 때문에 너무나 큰 흡광도를 나타내고 또 그 변화량은 적어서 오차가 커서 적합한 정량법이 될 수 없었다. 그러므로 흡광법은 555 nm에서 측정하는 방법을 택하도록 하였다. XO 용액은 산성용액에서 최대 흡광도를 452 nm에서 나타냈고 pH 10까지 변화시켰을 때는 염기성이 증가함에 따라 555 nm에서 점점 더 흡광도가 증가되었다. 그리고 염산 농도 4.0*N*부터 pH 3.0까지는 452 및 555 nm에서 흡광도의 변화가 없었다. 그리고 Zr(IV)-XO 착물도 염산농도 4.0 *N*부터 0.1 *N*의 용액중에서는 흡광도의 변화가 없었다. 따라서 최적의 염산농도 범위는 4.0 *N*부터 0.1 *N* 사이가 적당하였다. 그리고 Zr(IV)-XO 착물의 흡광도는 24시간이 지난 다음에도 변화하지 않았으며 (*Fig.* 2) 10~50°C 사이에서도 일정하게 유지되었다 (*Fig.* 3).

염산과 같은 양의 질산, 황산, 아세트산의 이온이 공존하여도 옥살산의 정량에는 지장을 주지 않았다. 그리고 malic, malonic, folic, fumaric, succinic, glutamic acid가 공존할 때도 옥살산 정량에 지장을 주지 않았는데 Zr(IV)-XO 착물중의 지르코늄(IV)에 대하여 이들의 유기산과 옥살산이 경쟁적 반응을 할 때 옥살산이 보다 안정한 화합물을 만들기 때문이라고 생각된다. 타르타르산과 시트르산은 옥살산과 같은 량씩 공존할 때 옥살산의 정량에 약간의 지장을 주었고 많은 량이 공존할 때는 옥살산을 정량하는데 방해되었다. 이것은 Zr(IV)-XO 착물중의 지르코늄(IV)에 대하여 옥살산, 시트르산 및 타르타르산이 모두 안정도가 비슷한 화합물을 만들기 때문이라고 생각된다 (instability constants; Zr(IV)-oxalate 4.9×10^{-6}, Zr(IV)-citrate 7.3×10^{-7}, Zr(IV)-tartrate 4.7×10^{-7})[20]. 이 방법의 재현성을 검토하기 위하여 옥살산이 포함되지 않은 순수한 시료에 옥살산을 넣고 분리 정량한 결과(*Table* 1의 run No. 1, 2, 3, 4)와 시료에 옥살산을 첨가한 다음 분리 정량한 결과 (*Table* 1의 5, 6, 7, 8), 각기 평균편차는 2.1×10^{-3}과 4.0×10^{-3} 이었다.

REFERENCES

1. C. L. Baker. *Analyst*, **77**. 340 (1952).
2. D. Singh, *Current Sci.* (*India*), **24**, 229 (1955).
3. Batertel Niedieck, *Zueckter*, **29**, 184 (1959); *Chem. Atst.*, **56**, 505 (1962).
4. Polak, H. L., Pronk, H. F. and G. den Boef, *Z. anal. chem.*, **190**, 377 (1962).
5. Draganic, Z. D., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 394 (1963).
6. R. K. Mittal and R. C., Mehrotra, *Z. anal. chem.*, **196**, 92 (1963).
7. Kaminski, eielow, *Zess Nauk. Politech. Lodz. Chem.*, **19**, 135 (1969).
8. P. K. Jais, *Microchem. J.*, **15**, 122 (1970); **17**, 200 (1972).
9. Kil Sang Lee, Dai Woon Lee and Jae Young Hwang, *Anal. Chem.*, **40**, 2049 (1968).
10. A. K. Batko and L. I. Dutovenk, Izvest, Vysshikh Uchet, Zevedenil, *Khim. i Khim. Technal.*, **3**, 226 (1960).
11. V. P. Shvedov and E. I. Maslov, *Radiokhimiya*, **4**, 427 (1962); *Chem. Atst.*, **59**, 14643 (1963).
12. M. Botelsky and A. Bentassat, *Buil. Soc. Chim. France*, 180 (1958).
13. K'uei Wang (Med. Coll. Peking, China), *Hua Hsueh Hsueh Pao*, **29**, 395 (1963); *Chem. Atst.*, **60**, 126460 (1964).
14. B. T. Intorre and A. E. Martell, *J. Amer. Chem Soc.*, **83**, 3618 (1961).
15. V. Svotoda and V. Chromy, *Talanta*, **13**, 431437

(1965).
16. Korbl, J. and Pribill, R., *Chemist-Analyst*, **45**, 102 (1956).
17. J. Korlb, R. Pribill, and A. Emr, *Collectoin*, **22**, 561 (1957).
18. B. Rehak, and J. Korbl, *Collection*, **25**, 250 (1956).
19. K. L. Cheng, *Talanta*, **2**, 61 (1959).
20. Kozlicka Maria, *Chem. Anal.* (Warsaw), **13**, 809 (1968). *Chem. Abstract* **70**, 41361 (1969).