n-Butylacetate 抽出處理에 의한 海水中의 燐酸鹽 測定

朴 相 潤

Determination of inorganic phosphate in sea water by an n-butylacetate extraction procedure

Park Sang Yun

<目 次>

Ⅰ. 緖 論
Ⅱ. 實 驗
1) 機 器
2) 試 藥
3) 測 定 法
Ⅲ. 結果 및 考察
Ⅳ. 結 論
인 용 문 헌

Abstract

In this paper, the author attempted to determine the quantity of inorganic phosphorus-phosphate in the sea water. The process is as follows;

Molybdophosphoric acid was extracted by n-butylacetate, the organic solvent. By adding reducing solution to the molybdophosphoric acid, heteropoly blue complex was formed, taking on change of color. The change of color was used to determine the quantity of inorganic phosphorus-phosphate.

But quite a large quantity of arsenic and silicate existing in the sea water not interfere the determination.

Ⅰ. 緖 論

海水中의 燐酸鹽(PO_4-P)은 硝酸鹽 등의 榮養鹽類와 같이 植物性 Plankton의 增殖 및 成長의 制限因子로 알려져 왔으며, 봄부터 초여름까지 海水中에서 珪藻類가 제일 많이 增殖되는 時期에 燐酸鹽의 消費가 제일 많아지므로 그 濃度는 最低의 狀態로 維持된다. 또 燐酸鹽은 暖流系의 海水보다 寒流系의 海水에 더 많이 包含하고 있으며, 表層海水보다도 深層海水에 더 많이 包含되어져 있다. 그러므로 海水中의 微量 燐酸鹽을 測定하기 爲해서는 海水를 採水하는 時期

와 場所에 따라서 그 測定値가 各各 다르며, 또 微量의 燐酸鹽을 測定할 때에 比色定量分析方法으로서 測定이 不能인 경우도 종종 나타났다. 이와같이 海水中의 微量 燐酸鹽을 測定할수 있는 새로운 分析方法의 關發에 관하여 硏究하고져 하였다.

海水中의 燐酸鹽을 測定하는 方法에 있어 現在로서는 直接分析法을 利用하고 있으며 이 分析法은 지금까지의 硏究에 의하면 海水中 燐酸鹽의 含有量이 많을 경우에는 適當하다고 報告되어 져 있다.[1-3] 그러나 Martine는 海水中에 無機燐酸鹽의 含有量이 5μg PO_4—P/L 以下의 低濃度인 경우에 있어서는 直接分析方法을 適用시킨다는 것이 適當하지 않다고 報告하였다.[4] 그러므로 海水中의 微量 燐酸鹽을 測定하기 위해서는 有機溶媒抽出方法을[5-7] 利用하고 있다. 이 抽出法은 微量의 燐酸鹽 成分의 分離와 濃縮에 有用한 수단으로 使用하고 있으며 특히 比色分析과의 連結은 一般化된 微量成分의 分析法으로서 많이 利用되고 있다.

海水中의 微量 燐酸鹽을 測定함에 있어서 Proctor와 Wood는 有機溶媒인 isobutanol으로써 微量의 燐酸鹽을 抽出處理하여 測定할 수 있다고 報告하였다.[8] 그러나 Jones과 Spencer는 有機溶媒인 isobutanol로 抽出處理된 燐酸鹽의 分析値와 同一한 試水를 利用하여 直接分析法으로 測定한 分析値를 비교해 본 結果 有機溶媒인 isobutanol로 抽出處理된 測定値가 좋지 않했다는 사실이 確認되었다.[9] 그리고 Strickland와 Parson은 有機溶媒인 isobutanol를 갖고서 抽出處理시키는 方法에 관하여 새로운 改良法을 硏究하여 報告하였다.[10] 그러나 이 改良法은 取扱되는 海水瓶內에 沃素가 들어 있든지 또는 沃素를 包含한 저장된 海水中의 微量 燐酸鹽을 分析할 경우에는 不安定하였다.

본 論文에서는 海水中에 沃素가 微量 包含하고 있는 試水中의 微量 燐酸鹽을 測定하기 爲하여 먼저 有機溶媒인 n-butylacetate를 使用하여 molybdophosphoric acid 形態로 抽出處理시킨 다음 여기에 還元劑를 使用하여 heteropoly blue complex로 還元될 때 나타내는 變色을 利用하여 比色定量分析에 適用시켜서 海水中의 微量 燐酸鹽을 測定할 수 있는지의 사실에 관하여 硏究하였다.

Ⅱ. 實 驗

1. 機 器

吸收스펙트럼은 Bausch & Lomb 會社製品인 Spectronic 20 Spectrophotometer을 利用하여 測定하였다.

2. 試 藥

1) 燐酸鹽의 標準溶液 : 第二水素燐酸칼륨(KH_2PO_4) 1gr을 乾燥器에 넣어 110~115℃까지 加熱시키고 염화칼슘이 들어 있는 desicator에 넣어 冷却시켰다. 이 시약에서 0.4395gr을 秤量하고 1L容 mass flash에 넣고 증류수로 溶解시켜서 눈금까지 채웠다. 이 溶液 1ml는 0.1mg의 燐酸鹽을 (0.1mg PO_4—P/ml) 包含하고 있으며 이것을 原液이라 하여 저장하였다. 分析直前에 이 原液을 100倍로 稀釋시킨 뒤 稀釋配率에 의하여 一定容量을 分取하고 여기에 鹽素이온이 18.5%。되게 염화나트륨 水溶液을 만들어 눈금까지 稀釋시켰다.

2) 鹽化第一錫 溶液 : 濃鹽酸 10ml에 鹽化第一錫($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 4gr을 넣어 溶解시켜 만들었다.

3) Reducing Solution(還元劑) : 증류수 20ml속에 ascorbic acid 1.3gr을 넣어 溶解시키고 여기

dCollection

에 塩化第一錫 溶液 1.3ml과 9N 黃酸 溶液 15ml를 넣고 混合시킨 뒤 증류수를 넣어 全體 容量이 100ml 되도록 만들었다.

4) n-Butylacetate : 비등점 115~120℃로 재증류시켜서 使用하였다.

5) 人工海水(Artificial sea water) : Brujewicz(1931) 方法에 의해 만들어 使用하였다. 그 以外의 시약중 塩酸, 黃酸, 過塩素酸, methanol, hydroxylamine 및 ammonium molybdate 등 모두가 Kanto Chemical會社 製品의 試藥特級品으로 使用하였다.

3. 測 定 法

海水中의 微量 燐酸塩을 測定하기 위해서는 다음과 같이 두 가지로 나누었다. 먼저 測定法 1은 海水試料量을 100ml로 使用했을 때 海水中에 包含하고 있는 燐酸塩의 含有量이 40μg PO_4—P/L보다도 적을 경우에 適用시켰고, 이 보다도 많은 燐酸塩이 包含되어지 있을 경우에는 測定法 1의 操作順序를 약간만 調節시켜도 測定이 可能하였다. 다음 測定法 2는 海水中의 燐酸塩 含有量이 5μg PO_4—P/L 보다도 적은 濃度에 適用시켰다.

測定法 1 : 먼저 250ml容 separating funnel에 海水 100ml를 넣고 10% hydroxylamine溶液 1ml과 9M nitric acid 1ml를 넣고 混合시켰다. 10分 뒤에 60% 過鹽素酸溶液 13ml과 9M nitric acid 1ml를 넣어 混合시킨 뒤 5% ammonium molybdate溶液 10ml를 넣어 混合시켜서 3分間 靜置시킨 뒤 n-butylacetate 13ml를 넣어 1分동안 shaking 시키고 5分동안 靜置시킨 뒤에 乾燥한 50ml容 separating funnel에 이 溶液中의 上部 有機層만을 옮겨 넣고, 여기에 還元劑를 3ml 넣어 約 50秒동안 shaking시킨 뒤 靜置시켰다. 이 溶液中 靑色을 나타낸 上層部分만을 乾燥한 25ml容 volumetric flask에 옮겨 넣고 methanol로 눈금까지 稀釋시켰다. 이 溶液을 12.9ϕmm 回形 cell에 適當한 量만큼 分取해 넣고 波長이 725nm로 調節시킨 回折格子式 光電比色計를 利用하여 吸光度를 測定하였다. 이때에 試水에 對한 空試驗도 實施하였다.

測定法 2 : 500ml容 separating funnel에 海水 200ml을 넣고 10% hydroxylamine 溶液 2ml과 9M nitric acid 2ml를 넣고 混合시킨 뒤 10分동안 靜置시키고 60% 過鹽素酸 溶液 26ml과 9M nitric acid 2ml로 넣어 混合시키고 또 10% ammonium molybdate 溶液 10ml를 넣어 混合시켜 3分동안 靜置시킨 뒤에 n-butylacetate 13ml를 넣어 1分동안 shaking하고 靜置시킨 뒤에 乾燥한 50ml容 separating funnel에 이 溶液中의 有機層만을 옮겨 넣고 여기에 還元劑를 3ml 넣고 約 50秒동안 shaking시키고 靜置시켰다. 이 溶液中에 靑色을 나타낸 上層部分만을 乾燥한 25ml容 volumetric flask에 옮겨넣고 methanol로 눈금까지 稀釋시켜서 測定法 1과 같은 操作으로 吸光度를 測定하였다.

總燐酸鹽測定 : 海水를 먼저 定量여과지로 여과시키고, 이 여과된 海水 50ml를 分取하여 125ml容 conical beaker에 넣고, 여기에 60% 過鹽素酸 3ml를 넣고 過鹽素酸의 처음 發煙이 나타날 때까지 加熱板 위에서 試水를 蒸發시키면서 加熱을 계속하고 發煙이 나타나면 watch glass로 beaker를 덮고 加熱 溫度를 약간 낮추어 5分동안 계속적으로 加熱시킨 뒤에 beaker를 옮겨 놓고 조심스럽게 증류수 30ml를 넣고 다시 加熱板 위에서 비등할 때까지 加熱을 계속 시킨 뒤 冷却시켰다. 이것을 250ml容 separating funnel에 옮겨 넣고 증류수로 100ml 되게 稀釋시켜서 測定法 1과 같은 操作方法으로 처리하여 吸光度를 測定하였다. 이 때에 試水에 對한 空試驗도 實施하였다.

dCollection

Ⅲ. 結果 및 考察

앞의 測定法 1과 測定法 2에 의하여 海水中의 微量 燐酸鹽을 測定한 結果는 다음 표 1과 같다

표 1 標準燐酸鹽溶液 滴加量에 대한 吸光値

試水量 / 滴加量 / 試水種類	100ml 空時値	100ml 4μg. PO_4—P 滴加測定値	100ml 4μg. PO_4—P 測定値	200ml 4μg. PO4-P 測定値	100ml 沃素滴加量
증류수	0.018	0.115	0.097	0.086	—
海水	0,037	0.136	0.099	0.088	—
人工海水	0.022	0,120	0.098	0.088	—
海水(Ⅰ₂ 포함)	0.037	0.135	0.098	0.087	2
海水(Ⅰ₂ 포함)	0.030	0.122	0.092	0.082	5
海水*	0.035	0,129	0.094	—	—

* 총인산염 試水量은 50ml임.

Polyethylene병을 Heron方法[12]에 의하여 깨끗이 씻어낸 뒤에 採水用으로 使用하였다. 병내에 沃素가 溶存하고 있으면 heteropoly blue를 파괴시키고, 또 有機溶媒로 抽出시킬 때 妨害를 일으킨다. 이러한 妨害作用을 최대로 억제시키기 위해서는 海水100ml에 대하여 10% hydroxylamine 溶液 1ml과 9M nitric acid 1ml를 有機溶媒로 抽出을 始作하기 以前에 넣고 混合시켜야 된다. 海水 200ml인 경우에는 10% hydroxylamine 溶液 2ml과 9M nitric acid 2ml를 넣어서 混合시켜야 된다. 또 海水中에 沃素를 包含시킨 試水의 吸光値는 沃素를 包含시키지 않는 試水의 吸光値보다도 높았으므로, 이와같이 높은 吸光値를 얻기 위해서는 試水中에 溶存하고 있는 沃素를 完全히 除去시켜야 되므로 還元劑인 hydroxylamine 溶液을 넣어서 還元시켜 둘 必要가 있었다.

海水 100ml 中에 燐酸鹽이 100μg PO_4—P/L까지 包含되어져 있는 試水의 抽出 操作에 있어서 有機溶媒인 n-butylacetate를 5ml씩 넣고 2회까지 抽出하였더니 燐酸鹽이 95%까지 抽出되었다. 그러나 n-butylacetate를 13ml 넣고 抽出하였더니 1회로써 燐酸鹽이 完全히 抽出되었다.

여러가지 酸을 使用하여 抽出處理시킨 溶液의 最大 發色度와 heteropoly blue의 安定度에 관하여 調査하였다. 海水 100ml에 대하여 9N 黃酸 10ml를 넣든지 혹은 9M 窒酸 12ml를 넣든지 또는 60% 過鹽素酸 13ml를 넣어야만이 最大의 發色를 얻을 수가 있었다. 標準燐酸鹽 溶液 10μg PO_4—P/L를 包含시킨 海水에 여러 가지 酸을 使用하여 抽出시켰을 때의 吸光値로서, 黃酸은 0.280, 窒酸은 0.500 및 過鹽素酸은 0.420으로 나타났다. 여기서 窒酸을 使用하였을 경우에 最大의 吸光値를 얻었다. 그러나 黃酸과 窒酸을 使用하여 抽出處理시켜서 나타낸 이 溶液의 最大發色度의 持續時間은 過鹽素酸을 갖고 抽出處理시킨 溶液의 最大 發色度의 持續時間보다도 짧았으며 또 갑작스럽게 吸光値가 감소되었다. 그러나 過鹽素酸으로 抽出處理시킨 溶液의 吸光値는 約 30分동안에 大略的으로 0.005 程度의 吸光値만이 감소되었다. 그러므로 여러가지 酸을 使用하여 抽出處理된 heteropoly blue의 安定度는 過鹽素酸으로 抽出하는 것이 제일 좋았음이 확인되었다.

dCollection

過鹽素酸으로 抽出處理시켰을 때의 吸光値는 窒酸으로 抽出處理시켰을 때 보다도 吸光値가 0.080 이나 적었으므로 본 실험에서 過鹽素酸과 窒酸를 混合시킨 混合酸을 만들어서 使用하였드니, 窒酸으로 抽出處理시켰을 때의 吸光値인 0.500과 同一한 吸光値를 얻었으며, heteopoly blue의 安定度도 過鹽素酸만을 使用하였을 때와 同一한 吸光値를 얻었다. 使用한 混合酸의 配合比率은 60% 過鹽素酸 13ml에 對하여 9M 窒酸 2ml로 混合시킨 것이었다.

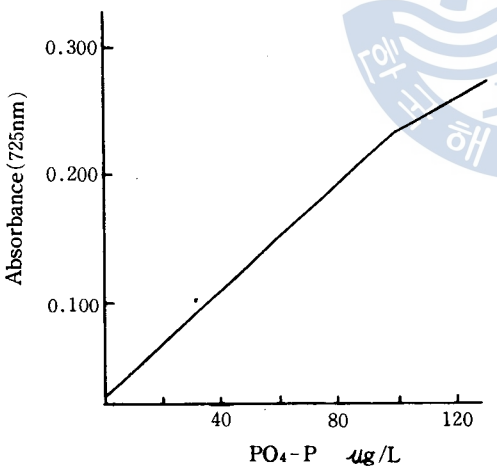
最大의 發色度는 抽出處理된 溶液에 還元劑(reducing solution)를 넣은 뒤 11+4分間 以內에서 나타났으며, 測定時 溶液의 溫度는 20℃였다.

표 1에 의하면, 海水中에 沃素가 包含된 것의 吸光値는 沃素를 包含하지 않는 海水의 吸光値보다도 적었으므로 여기에 還元劑인 hydroxylamine를 넣으므로서 완전히 試水中에 包含하고 있는 沃素를 除去시킬 수 있었다.

100ml 容量의 여러가지 試水種類 속에 4μg PO_4—P를 滴加시켜 測定된 값은 표 1과 같이 대략적으로 일정하였으므로 有機溶媒인 n-butylacetate를 使用하여 海水中의 微量 燐酸鹽을 抽出處理시키는데 있어서 使用이 可能하였다.

海水 100ml 속에 包含된 燐酸鹽을 有機溶媒인 n-butylacetate로 抽出處理시켜 測定할 수 있는 燐酸鹽의 濃度 범위는 다음 표 2와 같으며, 100μg PO_4—P/L까지 一直線으로 나타났으므로 Beer의 法則에 잘 적용이 되었다.

표 2 標準燐酸鹽溶液의 檢量線



PO_4—P/L	吸 光 度
10	0.025
40	0.098
80	0.195
100	0.240
120	0,266

妨害元素로서 Si, As, Ge, Fe^{2+} 및 亞硝酸鹽이 있다. Levin[13]은 ammonium molybdate의 濃度와 酸性度의 强弱에 따라서 燐酸鹽의 發色領域이 各各 다르게 나타난다고 報告하였다. 여기서 ammonium molybdate의 一定한 濃度下에서 酸性度가 强한 쪽으로는 PO_4—P와 AsO_4—As의 發色領域이 크고 잘 나타났으나, SiO_2—Si와 GeO_2—Ge의 發色領域은 酸性度가 弱한 쪽으로 나타나므로서 燐酸鹽 測定時에 妨害하지 않했다. 본 실험에서 有機溶媒인 n-butylacetate로 燐酸鹽을 抽出處理시킬 때 넣은 混合酸에 의해서 PH가 1~0.8로 되었으므로 强酸性을 나타내고 SiO_2—Si와 GeO_2—Ge의 妨害作用은 없었다. Fe^{2+}와 亞硝酸鹽은 還元劑인 hydroxylamine을 넣어므로서 그

Collection

自體가 酸化되어서 燐酸鹽을 測定할 때에 妨害하지 아니하였다.

이 測定法은 前記 다른 測定法과의 비교검토를 실시하지 아니하였으므로 분석의 정확도에 대한 재검토가 필요하다.

Ⅵ. 結 論

이상의 결과 및 고찰을 종합해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 有機溶媒인 n-butylacetate를 使用하여 海水中의 無機燐酸鹽과 總燐酸鹽을 抽出處理하여 測定할 수가 있다. 그 濃度의 범위는 0~100μg PO_4—P/L 까지며, 이범위에서 Beer의 法則에 잘 부합 되었다.

2) n-butylacetate로 燐酸鹽을 抽出處理할 때 混合酸을 만들어(60% 過鹽素酸 13ml+9M 窒酸 2ml)서 使用하였드니, 吸光値가 제일 높았다.

인 용 문 헌

1) Koreleff, F., Inter-lab. Rep., (3), 15--18(1970).
2) Murphy, J. and J.P. Riley, Analytica chim. Acta, 27, 31—36(1962).
3) Harvey, H, W., J. mar. biol. Ass. U.K., 27, 337—359(1948).
4) Martin, D. F., Marine chemistry, Volume 1. Edward Arnold, London. 280 pp. (1968)
5) Unesco, SCOR/IOC/Unesc. Spec. Publs, July, p. 55(1969)
6) Sugawara, K. and S. Kanamori, Bull. chem. Soc. Japan, (43), 258--261(1961).
7) Hurfod, T.R. and D.F. Boltz, Analyt. Chem., 40(2), 379—382(1968)
8) Proctor, C.H. and D.W. Wood, J. mar. Res., 13, 122—132(1954)
9) Jones, P.G.W., and C.P. Spencer, J. mar. biol. Ass. U.K., 43, 251—273(1963)
10) Stricland, J.D.H., and T.R. Parson, Bull. Fish. Res. Bd. Canad., 167, 311 pp. (1968)
11) 東京堂出版 發行, "海洋の事典" 305頁, (日本) 1966年.
12) Heron, J., Determination of Phosphate in water after Storage in polyethylene., Limnol. Oceanogr., 7: 316—321(1962).
13) H. Levine, J.J. Rowe, H.S. Grimaldi: Anal. Chem., 19, 873(1947).

dCollection