交流 Polarography에 依한 軟鋼中의 주석 定量測定

朴 相 潤

Determination of Tin in Mild Steel by The A.C. Polarography

Park. Sang Yun

目 次

Ⅰ. 序 論
Ⅱ. 試藥 및 裝置
Ⅲ. 分析操作
Ⅳ. 分析操作上의 檢討
1. 酸濃度의 影響
2. 鹽化마그네슘의 影響
3. 共存元素의 影響
Ⅴ. 檢量線 및 分析結果
Ⅵ. 結 論
參考文献

Abstract

Tin in mild steel was determined to be A.C. Polarography by using supporting electrolyte of 3.5 normality hydrochloric acid. In this experiment the writer obtained as with the following results:

(1) The halfwave potential of Tin was −0.48 volt vs. SCE. This method can be used to determine the concentration of Tin up to about 1.6×10^{-5}M.

(2) Effect of sulfuric acid, barium chloride and foreign ions in the determination of Tin was as follows;

① The determination was not interfered by adding to 4*ml* of 9 *mol* sulfulic acid solution & a small amount of Fe(Ⅲ), Cu and Mo.

② Lead could be masked by adding to 2 *ml* of 25% barium chloride solution.

Ⅰ. 序 論

Polarography에 의해서 鐵鋼中의 주석成分을 定量分析하는 研究論文은 지금까지 몇 편이 發表되어 있다.[1-5]

이미 發表된 이 定量分析方法은 두가지 형태로 나눌 수 있다. 이중에 하나의 형태는 鐵鋼中의 주

석 成分을 黃化水素[1-2] 또는 二酸化망간을[3-4] 使用하여 鐵鋼으로부터 分離시켜서 주석 成分만을 Polarography에 依하여 定量測定하는 것이고, 다른 하나의 형태는 鐵鋼中의 주석 成分을 鐵鋼으로부터 分離시키지 아니하고, 그대로 鐵鋼이 含有된 狀態下에서 주석 成分을 Polarography에 의하여 定量測定하는 方法[5]이다. 이 두 定量分析方法은 鐵鋼中에 납이 0.01% 以上으로 含有되어 있을 때 測定誤差가 나타나는 결점이 있다. 이와같은 測定誤差를 除去시키기 위한 方法中의 한가지 方法은 液体試料를 Amberlite LA-2(N-lauryltrialkylmethyl amine)의 10% Xylene 溶液에 가하여 납을 抽出除去시킨다. 이 方法으로 주석과 납이 섞인 混合試料를 抽出分離 시키면 주석 成分이 96~98% 程度까지 抽出이 可能하다는 論文發表[6]도 있다. 그러나 이 分析方法은 測定操作이 매우 不便하고 또 測定時間이 많이 所要되므로서 現在까지는 一般的으로 널리 利用되지 않고 있다. 또 測定誤差를 除去시키기 위한 다른 한가지 方法은 鐵鋼中의 주석과 납이 섞인 混合試料를 먼저 Polarography에 의하여 波高를 測定한 후에, 同一 試料에 燐酸을 加하여 주석 成分의 波高만을 除去 시키고 殘留한 납 成分만을 Polarography에 의하여 波高를 測定한다. 그리고 여기서 얻어진 두 波高의 差異点은 주석 成分의 含有量으로 나타난다. 이 分析方法으로 Polarography에 의해서 주석 成分의 波高를 測定하여 作成한 檢量線은 混合試料中 납 成分의 含有量에 따라 각각 다른 檢量線이 作成되는 결점이 있다. 그러므로 Polarography에 의해서 주석 成分의 波高를 測定할 경우에는 반드시 同一試料中 납 成分의 波高를 따로 測定해야하며 또 混合試料中 납 成分의 含有量에 따른 주석 成分의 檢量線도 각각 따로따로 作成해 두어야 되는 不便한 점도 있다. 그리고 鐵鋼中의 주석 成分이 납 成分의 含有量보다 많을 경우에는 測定誤差가 적게 나타나고, 이와 반대의 경우에는 測定誤差가 크게 나타나며 또 測定波高의 再現性도 좋지 않았다.

본 실험에서는 이러한 현황에 비추어 軟鋼中의 주석 成分을 交流 Polarography로 定量分析하고저 시도 하였으며, 아울러 試料中의 여러가지 共存元素와 妨害物質이 測定에 미치는 影響에 대하여도 調査하였다.

Ⅱ. 試藥 및 裝置

1. 試 藥

標準주석溶液 : 金屬 주석(Fisher Centrified Ltd. 特級品) 0.25*g*을 HCl(1+1) 100*ml*에 溶解시켜, 500*ml* mass flask로 옮겨 넣고, HCl(1+4)로 눈금까지 채운다. 이 溶液을 原液이라 칭하고, 測定時에는 原液 10*ml*를 分取하여 100*ml* mass flask에 넣고, HCl(1+4)로 눈금까지 채운다. 이렇게 하므로서 이 溶液 1*ml*中에는 Sn. ion이 0.05*mg*을 含有하게 된다.

標準납溶液 : $Pb(NO_3)_2$ (Baker Ltd. 特級品)를 110°C로 3時間동안 건조 시킨후에 냉각시켜 이중에 0.1599*g*을 分取하여 500*ml* mass flask에 넣고, HNO_3(1+99)로 溶解시켜 눈금까지 채운다. 이 溶液을 原液이라 칭하고, 測定時에는 原液 10*ml*를 分取하여 100*ml* mass flask에 넣고, HNO_3(1+99)로 눈금까지 채운다. 이렇게 하므로서 이 溶液 1*ml*中에는 Pb. ion이 0.05*mg*을 含有하게 된다.

그 以外의 試藥은 모두 市販되고 있는 試藥 特級品을 使用 하였다.

2. 裝 置

Yanagimoto Pen記錄式 交流直流 兩用 Polarography P-8型(Sensitivity; 4.0μV/*mm*, Parallel Capacitance; 0.4μF)를 利用하였다.

dCollection

Ⅲ. 分析操作

鐵鋼試料 0.5g을 分取하여 100ml beaker에 넣고, HCl(1+1) 15ml를 加하여 완전히 加熱分解시킨 후에 冷却시켜 25ml mass flask로 옮겨 넣고, 여기에 H_2SO_4(1+1) 2ml과 25% $BaCl_2$ 溶液 2ml를 加하고 표선까지 증류수로 채워서 잘 흔들어 둔다. 이 液体試料 5ml를 分取하여 水銀對極電解cell에 넣고 3分間 窒素氣体로 通過시켜서 산소를 제거한 후에 −0.3~−0.6 volt間의 Polarography를 作動시켜 주석 成分의 波高를 測定하였다.

Ⅳ. 分析操作上의 檢討

1. 酸濃度의 影響

支持電解質로 使用한 鹽酸의 濃度는 池田三義의 研究結果에 따라[5] 3.5 Normality로 만들어 測定하였다. 이 分析操作에 있어서 鹽化바륨과 黃酸을 가하면 주석 黃酸바륨과 黃酸납으로 형성되어 沈澱物로 生成된다. 그리고 試料中 微量의 납이 含有되어 있으면 黃酸溶液에 의하여 黃酸납의 형태로 침전물이 생성되므로 납의 波高를 除去시킬 수 있다. 본 실험에서 使用한 黃酸溶液이 주석의 波高에 미치는 영향에 대하여 조사한결과는 다음 Fig.1과 같다.

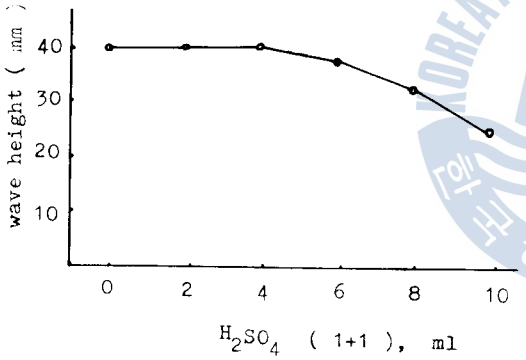

Fig. 1. Effect of Sulfuric acid

Fig. 1에 의하면 液体試料 25ml中에 黃酸(1+1) 4ml를 가해도 주석 성분의 波高에 미치는 영향은 없었다. 그러나 黃酸(1+1) 5ml 以上으로 가하면 주석 성분의 波高는 약간씩 감소되는 현상이 나타났다. 그러므로 液体試料 25ml中에는 黃酸(1+1)을 4ml까지 가하여 測定하여도 좋은 실험 결과를 얻을 수 있다. 위의 液体試料 25ml中에는 黃酸 以外에 25% 鹽化바륨溶液 2ml과 標準납溶液 2ml가 포함되어 있다.

2. 鹽化바륨의 影響

液体試料에 가한 鹽化바륨溶液은 解離됨과 동시에 黃酸납과 黃酸바륨으로 형성되어 침전물로 생성된다. 그리고 液体試料中에 침전물로 생성된 黃酸납과 黃酸바륨은 Polarography에 의해 주석 성분의 波高를 測定할 때 표1과 같이 妨害作用을 거의 일으키지 아니하였다. 그러므로 液体試料中에 생성된 침전물는 分離除去 시키지 않고 그대로 Polarography에 의하여 주석성분의 波高를 測定할 수 있었다.

〈표 1〉 鹽化바륨 添加量에 依한 납의 除去率

염화바륨 / 첨가량	5% $BaCl_2$	15% $BaCl_2$	25% $BaCl_2$
1 ml	97.0%	98.7%	99.7%
2 ml	98.5%	100%	100%

표 1은 液体試料 25ml中에 標準주석 溶液 2ml과 標準납 溶液 2ml를 加하여 실험한 결과이다.

3. 共存元素의 影響

(1) 납 성분이 共存할 경우에는 주석 성분의 波高에 妨害가 되었다. 그리고 납의 還元電位는 −0.43volt(對水銀極)이며, 주석의 還元電位는 −0.48volt(對水銀極)이고, 거의 비슷한 位置点에서 波高가 나타난다. 그러므로 납의 波高를 除去시키기 위하여 鹽化바륨溶液을 가한 결과는 표 1과

dCollection

같다.

(2) 鐵 성분이 共存할 경우에는 3價 鐵이 주석 성분의 波高에 妨害가 되었다. 2價 鐵의 還元電位는 −1.3volt(對水銀極)이고, 주석보다 後放電하므로 주석의 波高에 영향이 미치지 않았다. 그리고 3價 鐵이 多量으로 含有할 경우에는 주석의 波高에 영향이 나타났으며, 液体試料 25*ml* 中에 3價鐵이 0.5*g* 以下로 存在할 경우에는 주석의 波高에 妨害를 일으키지 않았다.

(3) 其他 ion의 共存에 있어서 영향이 미치는 元素는 多量의 구리와 몰리브덴이 있다. 구리는 液体試料 25*ml* 中에 5*mg* 以上으로 多量 共存할 때 주석의 波高에 妨害를 일으키며 또 주석의 환원전위가 구리와 비슷한 위치이므로 구리의 波高와 주석의 波高를 각각 別途로 分離하기는 곤난하였다. 몰리브덴은 液体試料 25*ml* 中에 3*mg* 까지 共存해도 주석의 波高에 妨害를 일으키지 않았다. 그러나 몰리브덴이 3*mg*以上으로 多量 含有할 경우에는 주석의 波高에 약간의 妨害를 일으켰다.

Ⅴ. 檢量線 및 分析結果

標準주석溶液의 液列 濃度와 波高와의 關係는 Fig.2와 같이 비례성이 成立 되었다. 여기서 주석의 測定濃度는 1.65×10^{-5}M까지 可能하였다.

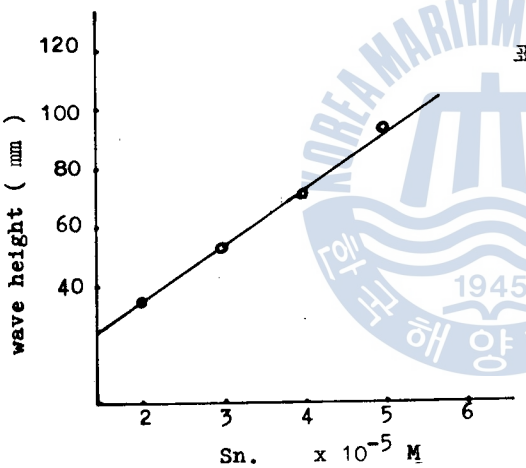

Fig. 2. Calibration curve for Tin solution

이 分析操作法으로 試料를 定量測定한 결과 다음 표 2를 얻었다.

〈표 2〉 試料中의 주석 測定値

Sample	Sn % Found
Soft iron	0.01%
Steel	0.01%
High carbon steel	0.01%
SNC 2 φ 11	0.005%
SNCM 24 φ 25	0.008%

Ⅵ. 結 論

交流 Polarography에 依한 軟鋼中의 주석 定量測定에 관한 研究에서 다음 結果를 얻었다.

1. 支持電解質로서 使用한 鹽酸의 濃度는 3.5 Normality로 만들어 定量測定하였다. 주석의 Half wave potential는 −0.48volt (vs. Hg-Pool)에서 나타났고, 定量測定할 수 있는 濃度는 1.65×10^{-5}M까지 可能하였다.

2. 본 測定에 있어서 酸과 鹽化바륨 및 共存元素의 影響은 다음과 같다.

(1) 黃酸(1+1) 4*ml*를 가해도 주석 성분의 波高에 미치는 영향은 없었다.

(2) 液体試料 25*ml*中에 25% 鹽化바륨溶液 2*ml*를 가하면 試料中 微量의 납을 完全히 除去시킬 수가 있다.

(3) 共存元素中에서 3價 鐵, 구리, 몰리브덴등이 微量으로 存在할 경우에는 주석 성분의 波高에 妨害作用이 없었다.

dCollection

參 考 文 献

1. W.E. Allop, V.R. Damerell: Anal. Chem., 21, 677. (1949)
2. S. Hrál, B. Hysil: Chem. Listy., 46, 768. (1952)
3. 後藤秀弘, 池田重郎 渡邊四郎 : 分析化學, 3, 320. (1954)
4. P.H. Scholes: Analyst, 86, 392. (1961)
5. 池田三義 : 金屬誌, 23, 100. (1959)
6. 中川元吉 : 分析化學, 9, 821. (1960)
7. R.T. Clark: Analyst, 85, 245. (1960)

dCollection

Collection