

Methylthymolblue(MTB)에 의한 Ti(IV)의 吸光光度分析

朴 斗 元 · 李 鍾 甲

(1963. 11. 15 受理)

Spectrophotometric Determination of Ti(IV) by means of Methylthymolblue(MTB) Complex

By Doo Won Park* and Chong Nam Lee**

Abstract

A method of the colorimetric determination of titanium has been developed, based on the fact that Ti(IV) forms a stable blue complex with methylthymolblue(MTB) which is suitable for spectrophotometric determination of titanium in the concentration range of 0.2 to 22 μg per ml as TiO_2 . The determination was carried out in the solution of pH range of 2.6 to 3.6, and the absorbancy of complex was measured at $600\text{m}\mu$ with Coleman spectrophotometer. Titanium forms a 1:1 complex with MTB, which has a molar absorptivity, 1.1×10^4 at $600\text{m}\mu$. The effects of hydrogen ion concentration, reagent concentration, stability of complex, and hydrolysis were studied. Most of cations do not interfere seriously; however, many of anions such as oxalate, citrate, phosphate, chloride interfere in this determination.

I. 緒 言

Titanium의 比色分析法으로서는 黃酸酸性溶液에서 $\text{Ti}(\text{IV})$ 을 H_2O_2 로 發色시켰을 때의 黃色의 吸光度를 測定하는 方法¹⁾이 오랫동안 가장 優秀한 方法으로 알려져 왔고 이外에도 有機發色試藥에 依한 比色分析^{2,3,4)}의 例가 많이 報告되어 있으나 그다지 널리 利用되지 않는 理由는 Titanium이 相當히 낮은 pH에서 加水分解를 일으키므로 吸光에 障害를 招來하게 되고 또 中性내지 alkali性溶液에서 Titanium hydrous oxide와 lake를 形成하는 有機試藥이 많이 알려져 있으나 이것도 抽出이나 그밖의 豫備處理를 거치지 않고는 比色分析에 直接適用되지 못한다. MTB⁵⁾試藥은 比較的 낮은 pH에서 $\text{Ti}(\text{IV})$ 이 微量으로 存在할 때 Ti 과 安定한 푸른 complex를 形成하고 pH가 낮은 狀態에서 共存하기 쉬운 金屬이온들의 影響을 크게 받지 않

기 때문에 MTB에 의한 Ti(IV)의 吸光光度分析을 試圖하고 比色分析에 必要한 諸條件를 檢討하여 보았다. 著者들의 實驗結果로는 $\text{Ti}(\text{IV})$ 의 含量이 TiO_2 로서 5~55 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 程度의 Ti 에 對하여 pH 2.6~3.6에서 本試藥에 依한 比色定量이 可能하다고 본다. 本實驗을 通해서 MTB에 依한 Ti 의 比色分析에 關하여 몇 가지 知見를 얻었기로 여기에 報告하는 바이다.

II. 試藥 및 裝置

1. 試料의 調製: 試藥 1 級의 TiO_2 1 gr 을 NH_4HSO_4 10gr과 白金 crucible에서 溶融하여 1:4 H_2SO_4 200ml로 抽出하고 물로서 채워 1l로 한 것은 1ml가 TiO_2 1mg에 해당함으로 이것을 適當한 比로 稀釋해서 使用하였다.

2. 緩衝溶液: Monochloroacetic acid(1%)의 水溶液과 0.01M H_2SO_4 를 pH의 調節用으로 使用하였다.

3. MTB 試藥: E. Merk 製 染料를 0.01% 水溶液으로 하거나, 또는 精粹하여 正確한 molar solution으로 만들어서 使用하였다.

4. 分光光度計: 吸光度의 測定에는 Coleman spec-

*Graduate School, Kyung Pook National University

**Department of Chemistry, Kung Pook National University

trophotometer Model 6A (1cm cell)을 使用하였다.

5. pH meter : pH의 测定에는 Beckman pH meter, Model G 를 使用하였다.

III. 實驗

1. 定量操作 : Titanium의 含量이 TiO_2 로서 5~55 μg 이 試料溶液을 25ml의 mess flask에 取하여 0.01M H_2SO_4 溶液을 滴下해서 溶液의 pH를 2.6~3.6範圍로 調節한 다음 加水分解가 일어나지 않도록 재빨리 發色試藥 0.01% MTB 水溶液 2ml를 精確히 加하고 나머지는 蒸溜水로서 標線까지 채워 充分히 혼들어서 約 1時間 放置後 發色이 完全하게 되면 吸光度를 测定한다.

2. 吸收曲線 : Methylthymolblue 試藥과 TiO^{++} -MTB complex의 吸收曲線을 調查하였다. 試藥은 0.01% 水溶液을 取하여 蒸溜水量 對照液으로 波長 400~700m μ 사이의 吸光度를 調査하였고 TiO^{++} -MTB complex에 對해서는 $1.0 \times 10^{-4}M$ 的 TiO^{++} 溶液을 0.01% MTB 溶液으로 發色시켜 完全한 靑色을 나타낸 後에 試藥을 對照로 하여 吸光度를 400~700m μ 의 波長에 對하여 調査하였다. 吸收曲線의 모양과 極大吸收를 갖는 波長은 각각 Fig. 1의 A 및 B와 같다. 試藥은 460m μ 에서 極大吸收를 나타내고 TiO^{++} -MTB complex는 600m μ 에서 極大吸收를 가진다.

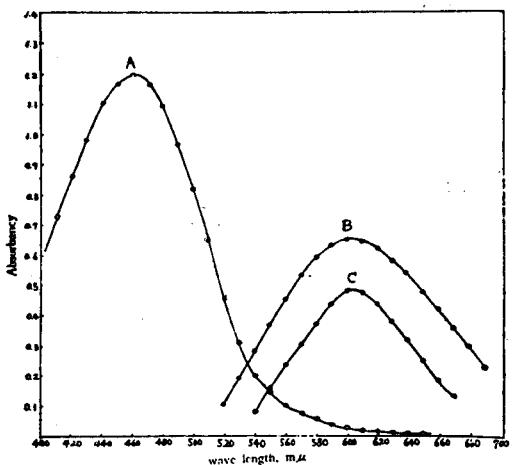


Fig. 1 Absorption spectra of reagent and complex
A : Absorption spectrum of reagent (0.01%)
against water

B : Absorption spectrum of TiO^{++} -MTB
complex at pH 3.0

C : Absorption spectrum of TiO^{++} -MTB
complex at pH 2.0

3. pH의 影響 : 試料溶液의 酸性度가 complex의 吸光度에 미치는 影響을 調査하기 為하여 0.01M H_2SO_4 溶液과 0.01M NH_4OH 溶液으로 調節한 pH가 다른 여섯개의 $Ti(IV)$ 含量이 같은 試料溶液을 調製하여 여기에 同量의 試藥을 加해서 充分히 혼들어서 發色시키고 1時間後에 pH가 다른 各溶液의 吸光度를 調査하였다. 試料溶液의 pH와 吸光度의 크기는 Fig. 2와 같다. pH 2.6~3.6 사이에서는 complex의 吸光度가 一定値를 나타낸다. 위範圍以外의 pH에서는 complex의 吸光度가 減少한다.

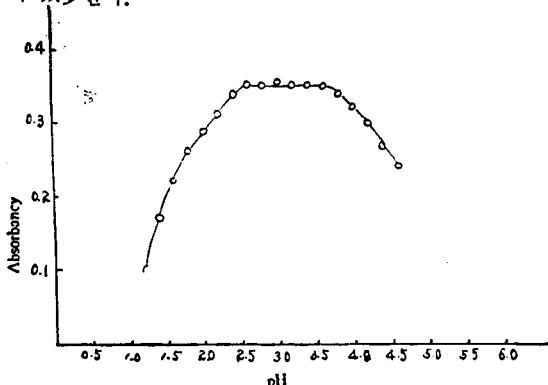


Fig. 2 Effect of pH on absorbancy
MTB : 0.01%
 TiO^{++} : 30 $\mu g/25ml$ at 600m μ

4. Complex와 試藥의 安定性 : 試藥과 TiO^{++} -MTB complex의 安定度가 時間의 經過에 따라 變化가 일어

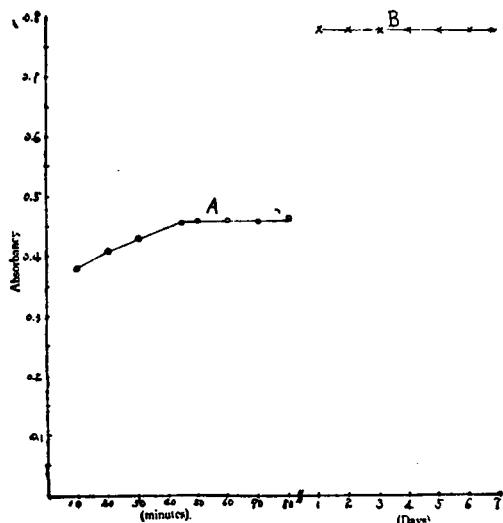


Fig. 3 Stability of complex and reagent
A : Stability of complex after color developed.
([TiO^{++}] = $1.2 \times 10^{-4}M$, pH = 3.0)
B : Stability of reagent ([MTB] = $1.0 \times 10^{-4}M$)

나는지 여부를 調査하기 為하여 試薬의 調製 또는 complex의 生成直後부터 時間의 經過에 따른 吸光度를 測定하여 經時變化를 調査하였다. Fig. 3에서와 같이 試薬은 적어도 1週日以上 安定性을 지속하며 TiO^{++} -MTB complex는 10時間以上 安定하였다.

5. 試薬의 濃度의 影響

比色定量이 可能한範圍의濃度로存在하는 Titanium (TiO_2 로서 0.2~22 $\mu\text{g}/\text{ml}$)에 對하여 添加하는 試薬의濃度를 定하기 為하여 TiO_2 로서 30 μg 에 해당하는 TiO^{++} 溶液을 取하고 여기에 0.01% MTB試薬을 正確히 取하여 그量을 順次로 增加시켜 가며 試料溶液에 添加하고 發色이 完全하게 된 後 吸光度를 測定하였다. 30 μg 의 TiO_2 에 對한 試薬의 添加量과 吸光度와의 關係는 Fig. 4와 같다. 이 結果에 依하면 少量의 試薬의添加만으로서도 吸光度를 測定하는데 充分한 發色을 해 주므로 添加하는 試薬의 正確한量을 恒常取하면 된다. 過量의 試薬의添加는 吸光度를 低下시키므로 多量의 試薬添加는 避하는 것이 좋다.

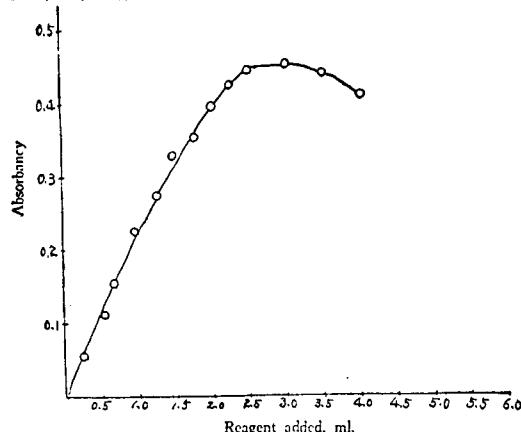


Fig. 4 Effect of reagent concentration
 TiO^{++} : 30 $\mu\text{g}/25\text{ml}$
 MTB: 0.01%
 pH=2.8

6. 加水分解의 影響

Titanium은 水溶液에서 TiO^{++} 로서 存在하고 이것은 pH 2.0附近에서부터 加水分解를 始作함으로 緩衝溶液으로 pH를 잘 調節하지 못하면 甚한 加水分解가 일어나서 發色에 크게 影響을 준다. 일단 TiO^{++} 이 MTB와 complex를 生成하면 加水分解가 일어나지 않지만 TiO^{++} 의 水溶液을長時間 그대로 放置해 두면 甚한 加水分解를 일으켜 Titanium의 星色을 低下시키고 定量結果 negative error를 나타낸다. 그러므로 진한 TiO^{++} 의 酸性溶液을 pH가 2.6~3.6의 定量이 可能한濃度로 處理시킬 때, 미리 緩衝溶液 또는 黃酸으로 foreign ion을 包含치 않은 同一容積의 試料溶液의 吸

로서 pH를 3~4로 調節한 蒸溜水로 處理시켜 所定의 pH를 나타내는 試料溶液을 調製하는 것이 좋다. pH가 6附近인 多量의 蒸溜水로 處理시키면 $\text{Ti}(\text{IV})$ 의 濃度가 짙을 수록 稀釋하는 瞬間 加水分解를 더 많이 일으킨다. 緩衝溶液을 使用해서 試料를 調製했을 때와 緩衝溶液을 使用치 않고 蒸溜水로 比色可能한範圍로 試料를 調製했을 때의 時間에 따른 加水分解의 크기를 吸光度의 變化로서 나타내었다. 加水分解의 크기는 Fig. 5와 같다.

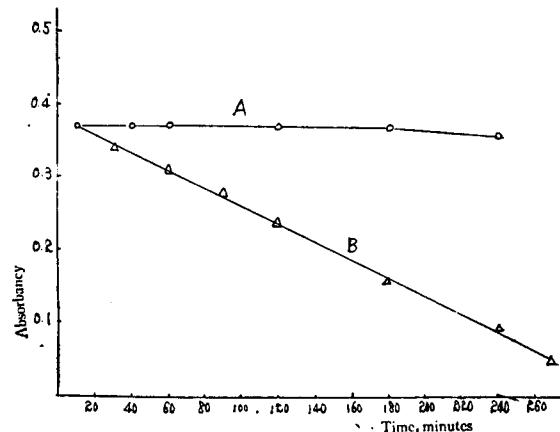


Fig. 5 Effect of hydrolysis
 A : TiO^{++} solution was diluted with buffer solution (pH=3.4) from concentrated acidic solution (pH of final solution=2.8)
 B : TiO^{++} solution was diluted with water (pH=5.8) from concentrated acidic solution. (pH of final solution=3.0)

7. 檢量線

以上的實驗에서 얻은 最適의條件에 따라 檢量線을 求한結果는 Fig. 6과 같다. TiO_2 로서 Ti의 含量이 5~55 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 範圍에서 Beer의 法則이 成立함을 알 수 있다. 檢量線으로부터 求한 分子吸光係數는 1.1~1.2 $\times 10^4$ 이다.

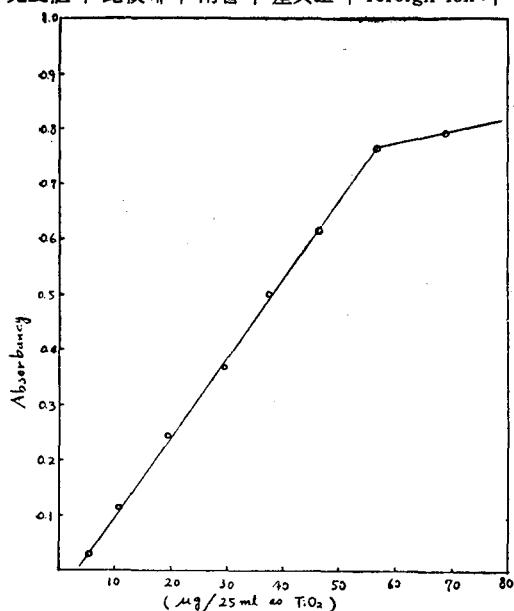
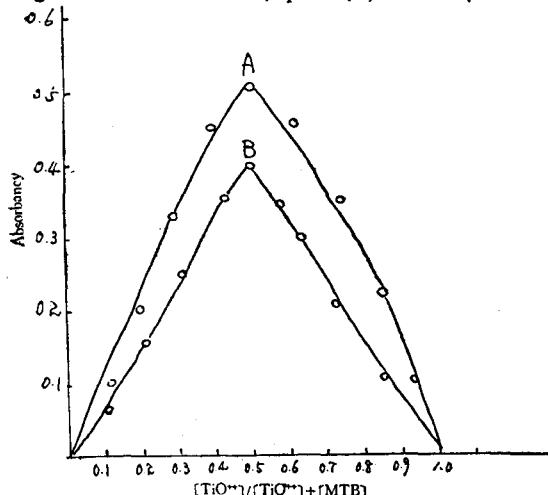
8. Complex의 組成

TiO^{++} -MTB complex의 組成比를 continuous variation method⁶⁾와 slope ratio method⁷⁾에 依해서 調査한結果, Fig. 7과 Fig. 8에서와 같이 1:1 chelate를 形成함이 確實하다.

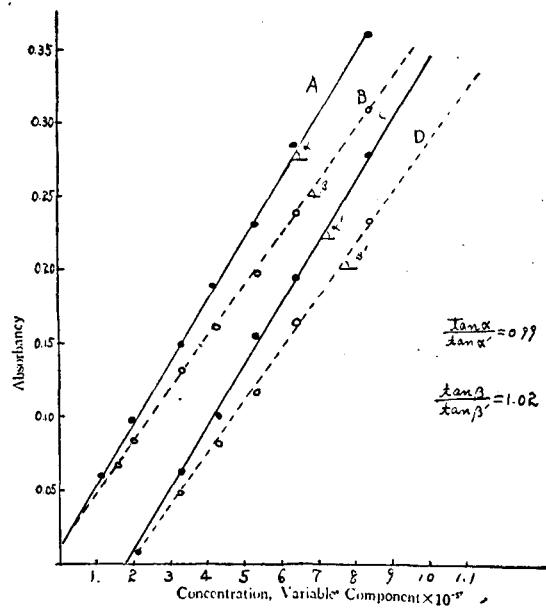
9. 共存 ion의 影響

TiO^{++} 의 foreign ion과 共存할 때 吸光度에 나타나는 差異로서 共存ion에 依한 定量誤差도 定하였다. 즉 TiO_2 로서의 含量이 50 μg 인 TiO^{++} 溶液을 試料로 取하여 여기에 濃度既知의 Cation과 Anion을 包含하는 solution을 同一容積에 添加하여 잘 섞은後 0.01% 試薬 1ml를 添加하여 各溶液에 對한 吸光度를 測定하여

光度值와 比較해서 兩者的 差異로서 foreign ion의 영

Fig. 6 Calibration curve; pH=3.0, at 600m μ Fig. 7 Continuous variation method $[\text{TiO}^{2+}]+[\text{MTB}] = 2.5 \times 10^{-4}\text{M}$
A : $\lambda = 600\text{m}\mu$ B : $\lambda = 560\text{m}\mu$ pH=3.0

향의 程度를 나타내었다. 그結果는 Table 1과 같다. pH 2.8에서의 實驗結果에 依하면 MTB에 依한 Ti의 比色定量에 크게 影響을 주는 metal ion은 거이 없는 것 같다. pH 3.0以下에서 MTB와 發色하는 Cation은 Th⁴⁺, Bi⁺³等인데, 이들 이온도 같은 色의 MTB complex를 形成하므로 Ti(IV)-MTB complex의 吸光度를 測定할 때, 吸光度值에는 大한 變化가 안 나타났다. 따라서 本實驗에서는 이들 이온도 크게 影響을 주지 않았다. Foreign anion으로서 oxalate, citrate, phosphate等은 大한 影響을 나타낸다. Masking agent

Fig. 8 Slope ratio method
pH=3.0Excess component : $1.2 \times 10^{-4}\text{M}$ A, B : MTB varying (Ti excess)
C, D : TiO²⁺ varying (MTB excess)—●— at 600m μ ,○..... at 630m μ

로서 使用되는 NH₄F, Ascorbic acid, EDTA 等도 TiO²⁺을 masking 하므로서 本定量에 基한 妨害作用을 한다.

Table 1 Effect of foreign ions on the determination of Titanium (IV)

Foreign ion	Materials added	Amount of foreign ion added (μg)	Ti taken (μg)	Absorbance
—	—	—	30	0.360
Ag ⁺	AgNO ₃	22	"	0.360
Bi ⁺⁺⁺	Bi ₂ (CO ₃) ₃	48	"	0.335
Ca ⁺⁺	CaCl ₂	50	"	0.360
Co ⁺⁺	Co(NO ₃) ₂	13	"	0.370
Cu ⁺⁺	CuSO ₄	19	"	0.330
Cd ⁺⁺	Cd(NO ₃) ₂	112	"	0.355
Fe ⁺⁺	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ 6H ₂ O	61	"	0.345
Fe ⁺⁺⁺	Fe(SO ₄) ₃ ⁻ (NH ₄) ₂ SO ₄ 24H ₂ O	78	"	0.340
Mn ⁺⁺	MnSO ₄	67	"	0.345
Ni ⁺⁺	Ni(NO ₃) ₂	13	"	0.350

Al ⁺⁺⁺	Al(NO ₃) ₃	46	"	0.360	absorptivity는 1.1~1.2×10 ⁴ 이다.
Ba ⁺⁺	Ba(NO ₃) ₂	33	"	0.340	2) TiO ⁺⁺ -MTB complex는 pH 2.6~3.6 사이에서 가장 安定하다.
Th ⁴⁺	Th(NO ₃) ₄ 4H ₂ O	23	"	0.330	3) TiO ⁺⁺ -MTB complex의 組成은 mole ratio가 1:1이다.
Zn ⁺⁺	ZnSO ₄	16	"	0.370	4) TiO ⁺⁺ 의 加水分解는 complex의 吸光度를 低下시키므로 試料의 酸性溶液을 稀釋시킬 때 緩衝溶液(pH 3.0~4.0)을 使用하는 것이 좋다.
Cr ⁺⁺⁺	KCr(SO ₄) ₂	52	"	0.365	5) Foreign cation의 妨害는 거의 없지만 有機陰ion과 Cl ⁻ , PO ₄ ⁻⁻⁻ 等은 本定量에 크게 影響을 준다.
CN ⁻	KCN	40	"	0.360	
CO ₃ ⁻⁻	Na ₂ CO ₃	12	"	0.360	
C ₂ O ₄ ⁻⁻	Na ₂ C ₂ O ₄	39	"	0.380	
C ₆ H ₅ O ₇ 2H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 2H ₂ O	64	"	0.242	
PO ₄ ⁻⁻⁻	Na ₂ HPO ₄		"	0.112	
F ⁻	NH ₄ F	50	"	0.105	
Cl ⁻	NaCl	80	"	ppt	
Ascorbic Acid		150	"	0.280	
EDTA	Na ₂ H ₂ Y ₄	228	"	0.005	

V. 結論

Methylthymolblue에 依한 Ti(IV)의 比色定量을 하기 為하여 實驗의 諸條件를 檢討한 結果 얻은 結論은 大略 다음과 같다.

- 1) Ti의 含量이 TiO₂로서 5~55 μg/25 ml範圍에서 Beer의 法則이 成立하고 波長 600mμ에서의 molar

参考文献

- 1). F. D. Snell and C. T. Snell, "Colorimetric Method of Analysis" Vol. II, p. 445 (1949), Van Nostrand Co., New Jersey, U. S. A.
- 2). W. W. Brandt and A. E. Preiser, *Anal. Chem.*, 25, 567 (1953)
- 3). E. Hines and D. F. Boltz, *ibid.*, 24, 947 (1952)
- 4). J. V. Griel and R. J. Robinson, *ibid.*, 23, 1871 (1951)
- 5). 上野景平 "Chelate滴定法" p. 126 (1960), 南江堂 (日本)
- 6). R. T. Folely and R. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1195 (1948)
- 7). S. C. Srivastava and A. K. Dey, *J. Inorg. Chem.*, 2, 216 (1963)