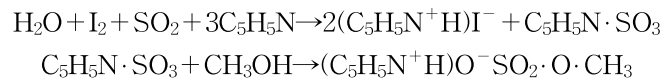


12. 수분정량법(칼-피셔법)

수분정량법은 메탄올 및 피리딘의 존재에서 물이 요오드 및 이산화유황과 다음 식과 같이 정량적으로 반응하는 것을 이용하여 물을 정량하는 방법이다.



가. 장 치

보통 자동뷰렛 2개, 적정플라스크 및 교반기로 구성되며 필요하면 전기적으로 종말점을 구하는 장치를 쓴다. 수분측정시액은 흡수성이 극히 강하므로 장치는 외부로부터 흡습을 방지하도록 하여야 한다. 방습에는 실리카겔, 오산화인 또는 입상염화칼슘 등을 쓴다.

나. 시약 및 시액

수분측정용메탄올 메탄올 1,000mL에 마그네슘분말 5g을 가하고, 염화칼슘관을 붙인 환류냉각기를 써서 가열하되, 필요하면 염화제이수는 0.1g을 가하여 반응을 촉진시킨다. 가스의 발생이 그친 다음 습기를 피하여 메탄올을 증류한다. 이 품목 1mL중의 수분은 0.5mg 이하로 한다. 습기를 피하여 보존한다.

수분측정용피리딘 피리딘에 수산화칼륨 또는 산화바륨을 가하여 마개를 막고 수 일간 방치한 다음 그대로 증류하여 습기를 피하여 보

존한다. 이 품목 1mL중의 수분은 1mg 이하로 한다. 습기를 피하여 보존한다.

수분측정시액 (가) 조 제 : 요오드 63g에 수분측정용피리딘 100mL를 가하여 녹여 열음으로 식히고 건조이산화유황을 그 중량이 32.3g이 될 때까지 통과시킨 다음 수분측정용메탄올을 가하여 500mL로 하여 24시간 이상 방치한 다음 쓴다. 시일의 경과에 따라 변화하므로 사용할 때에 표정한다.

차광하여 습기를 피하여 찬 곳에 보존한다.

(나) 표 정 : (5) 조작법에 따라서 수분측정용메탄올 25mL를 적정플라스크에 취하고 수분측정시액을 액이 갈색을 띤 황색으로부터 적갈색으로 변하는 점까지 주의하여 가한다.

이 액에 물 약 50mg을 정밀히 달아 즉시 가하고 습기를 차단하여 수분측정시액으로 앞의 변색점까지 적정한다. 수분측정시액의 1mL에 대응하는 물(H₂O)의 mg 수를 f로 한다.

$$f = \frac{\text{물(H}_2\text{O)의 채취량(mg)}}{\text{수분측정시액의 적정량(mL)}}$$

물·메탄올표준용액 (가) 조 제 : 수분측정용메탄올 500mL를 1,000mL 플라스크에 취하여 물 2mL를 달아 가하고 수분측정용메탄올을 가하여 1,000mL로 한다.

이 액의 표정은 수분측정시액의 표정에 이어 계속하여 실시한다. 차광하여 습기를 피하여 온도변화가 적은 찬 곳에 보존한다.

(나) 표 정 : (5) 조작법에 따라 물·메탄올표준용액 20mL를 적정플라스크에 정확히 채취하여 수분측정시액으로 액이 갈색을 띤 황색으로부터 적갈색으로 변하는 점까지 적정한다. 물·메탄올표준용액 1mL중의 물(H₂O)의 mg 수를 f'로 한다.

$$f' = \frac{f \times \text{수분측정시액의 적정량(mL)}}{\text{물·메탄올표준용액의 양(mL)}}$$

수분측정시액에 의한 적정은 원칙적으로 이를 표정한 때의 온도와 같은 온도에서 실시한다. 검체가 착색되어 있지 아니한 때에는 눈으로 보아 종말점을 구할 수 있다. 이 때에는 피적정액이 갈색을 띤 황색으로부터 정확히 적갈색으로 변하는 점(역적정일 때에는 이와 반대이다)을 종말점으로 한다.

검체가 착색되어 있을 때에는, 전기적방법(덴드스톱종말점법)으로 종말점을 구한다. 이 때에는 피적정액중에 2개의 백금전극을 담그고, 가변저항기를 적당히 조절하여 일정한 전류(5~10마이크로암페어)를 통해 놓고 수분측정시액을 적가하면 적정의 진행에 따라 회로 중의 마이크로암미터의 침이 크게 흔들린 다음 수 초내에 다시 원위치에 되돌아와 적정의 종말점에 달하면 마이크로암미터의 흔들림(50~150 마이크로암페어)이 30초간 또는 그 이상 지속한다.

이러한 상태로 될 때를 적정의 종말점으로 한다. 다만, 역적정의 경우 수분측정시액이 과량 존재하는 경우에는 마이크로암미터의 침이 흔들리다가 종말점에 달하면 급히 제위치에 되돌아 간다.

마이크로암미터대신 매직아이에 의한 장치를 써도 된다. 수분측정시액에 의한 적정은 따로 규정이 없는 한, 다음의 어느 방법에 의하여도 무방하다. 전기적방법에 있어서는 보통 역적정을 실시하는 쪽이 좋으며 수분측정시액의 f는 시일의 경과에 따라 감소 되는 것으로서 물·메탄올표준용액 20mL를 정확히 달아 물·메탄올표준용액의 표정에 따라 적정하고 다음 계산식에 따라 구하면 된다.

$$f = \frac{f' \times \text{물·메탄올표준용액의 양(mL)}}{\text{수분측정시액의 적정량(mL)}}$$

(가) 직접적정 : 수분측정용메탄올 25mL를 건조적정플라스크에 취하고 수분측정시액을 종말점까지 가한 다음 수분 10~50mg을 함유하도록 검체를 정밀히 달아 즉시 적정플라스크에 넣고 격렬히 저어 섞으면서 수분측정시액으로 종말점까지 적정한다.

$$\text{수분(\%)} = \frac{\text{수분측정시액의 적정량(mL)} \times f}{\text{검체의 채취량(mg)}} \times 100$$

(나) 역적정 : 수분측정용메탄올 20mL를 건조적정플라스크에 취하고 과량의 수분측정시액 일정량을 가하여 격렬히 저어 섞으면서 물·메탄올표준용액을 종말점까지 가한 다음 수분 10~50mg을 함유하도록 검체를 정밀히 달아 즉시 적정플라스크에 넣어 과량의 수분측정시액 일정량을 가하여 격렬히 저어 섞으면서 물·메탄올표준용액으로 종말점까지 적정한다.

$$\text{수분(\%)} = \frac{(\text{수분측정시액의 양(mL)} \times f) - (\text{물·메탄올표준용액의 양(mL)}) \times f'}{\text{검체의 채취량(mg)}} \times 100$$