

폴리비닐알콜방사액중의 초산과 붕산의 분별적정

홍철, 한광혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《화학공업부문의 과학자, 기술자들은 주체섬유인 비날론에 대한 연구를 더욱 심화시켜 비날론의 질을 높이고 품질을 확대하며 비날론생산기술을 가장 높은 수준에 이르게 하여야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 488페이지)

비날론생산에서 섬유의 질을 보장하기 위한 중요한 문제의 하나는 폴리비닐알콜방사액의 조성을 옳게 분석조절하는것이다.[1-3] 폴리비닐알콜방사액에는 적은 량의 초산과 붕산이 첨가되는데 공정운영과정에 이 성분들의 농도가 달라지면 섬유의 질이 떨어지게 된다. 그러나 폴리비닐알콜방사액중의 초산과 붕산의 농도를 분별정량할수 있는 분석법은 아직 제기된것이 없다.

우리는 폴리비닐알콜수용액매질에서 초산과 붕산의 농도를 신속정확히 분별결정할수 있는 산염기적정법을 확립하였다.

기구로는 수자식페하메터(《SG2》, $\pm 0.1\text{pH}$), 자석교반기, 분석천평(《LIBROR EB-330D》)을, 시약으로는 0.100 0mol/L 붕산표준용액(분석순 고체붕산 6.184 0g을 저울질하여 증류수 1L에 푼것), 0.100 0mol/L 초산표준용액(분석순 초산용액을 희석하여 푼것), 0.100 0mol/L 수산화나트륨표준용액(NaOH픽사날로 푼것), 만니트(분석순), 페놀프탈레인용액, 폴리비닐알콜용액(20% 폴리비닐알콜수용액을 만들어 시료량에 따라 계에서 농도가 14~15% 되게 취하여 썼다.)을 리용하였다.

수자식페하메터를 리용하여 초산과 붕산의 분별적정의 가능성을 보았다. 이때 전극으로는 복합유리전극을 쓰고 적정과정에 용액은 자석교반기를 가지고 교반하였다.

먼저 0.100 0mol/L 초산 및 0.100 0mol/L 붕산용액에 대하여 각각 0.100 0mol/L 수산화나트륨표준용액으로 적정하였다. 적정곡선(그림 1)을 보면 초산의 경우 pH 8~11에서 적정비약이 나타나지만 붕산은 적정비약이 거의 나타나지 않는다. 초산은 $K_{\text{초산}}=1.87\cdot 10^{-5}$ 인 약산으로서 센산에 비하여 비약구간이 작다. 이러한 비약구간의 적정끝점은 페놀프탈레인지시약을 리용하여 직접 결정할수 있다.

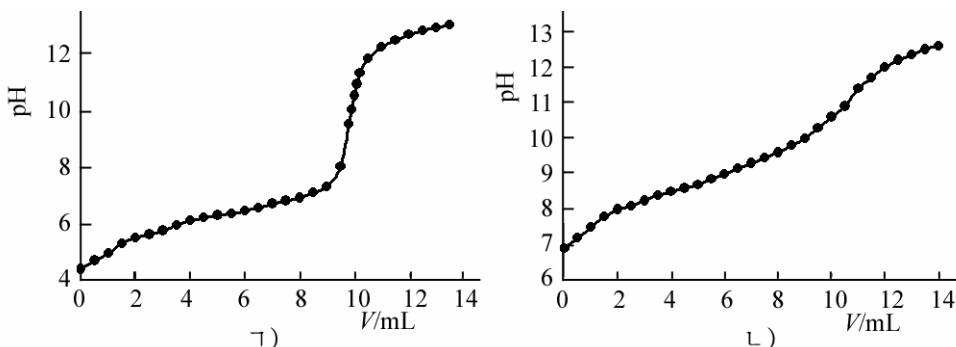
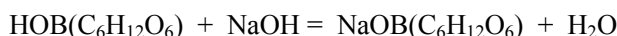


그림 1. NaOH에 의한 초산(A)과 붕산용액(B)의 적정곡선

초산과 붕산사이에는 분별적정조건인 $pK_{\text{붕산}} - pK_{\text{초산}} > 3$ 이 성립되지만 붕산은 매우 약한 산($K_{\text{붕산}} = 5.7 \cdot 10^{-10}$)으로서 적정비약이 나타나지 않으므로 직접 알카리로 적정할수 없다.

그러나 붕산은 다가알콜인 만니트($C_6H_8(OH)_6$)(혹은 글리세린)와 반응하여 착산을 형성하며 이 착산은 붕산에 비하여 보다 센산으로 작용하므로 알카리로 직접 적정할수 있다. 이때의 반응식은 다음과 같다.



실험적으로 확증하기 위하여 0.100 0mol/L 붕산용액 10.00mL를 취하고 거기에 1.2mmol의 만니트를 작용시킨 다음 0.100 0mol/L NaOH용액으로 적정하였다.(그림 2)

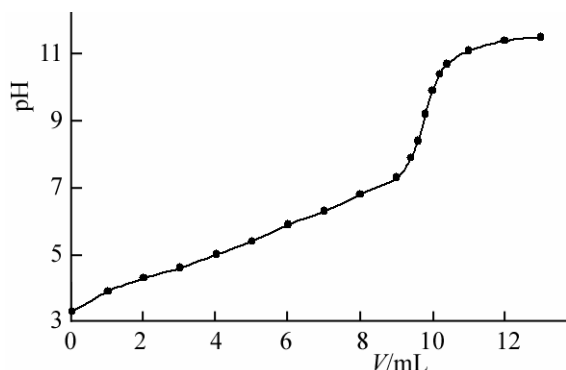


그림 2. NaOH적정용액에 의한 붕산만니트 착산용액의 적정곡선

그림 2에서 보는바와 같이 적정곡선에서는 뚜렷한 적정비약이 나타난다. 이것은 붕산만니트착산은 산세기가 충분히 크며 알카리용액으로 직접 적정할수 있다는것을 보여준다.

그러나 붕산만니트착산의 적정비약은 pH 8~10에서 나타나며 초산과의 혼합물인 경우에는 초산의 적정비약과 겹치어 분별정량할수 없게 된다. 다시말하여 분별적정조건인 $pK_{\text{붕산}} - pK_{\text{초산}} > 3$ 이 성립되지 않는다.

그러므로 우리는 만니트의 존재하에서

초산과 붕산을 분별적정하기 위하여 다음의 두가지 방법을 제기하였다.

방법 1: 초산과 붕산혼합물시료에 페놀프탈레인지시약을 첨가하고 직접 적정하여 분홍색이 나타나는 순간 적정을 중지하고 초산의 적정끝점을 결정한다. 적정계에 만니트를 첨가하여 붕산을 착산으로 넘긴다. 이때 계의 산도가 커지므로 페놀프탈레인은 다시 무색으로 된다. 지시약의 색이 분홍색으로 변할 때까지 적정하여 붕산의 적정끝점을 결정한다.

방법 2: 먼저 초산과 붕산혼합물시료를 취하여 거기에 만니트를 첨가한다. 이때 붕산은 착산으로 넘어가며 초산과 비슷한 산세기를 가지고 함께 적정된다. 페놀프탈레인지시약의 색변화가 나타날 때까지 적정하여 초산과 붕산의 총물질량을 구한다. 다음 초산과 붕산혼합물시료를 다시 취하여 만니트를 넣지 않고 직접 적정하며 페놀프탈레인지시약의 색변화로부터 초산의 물질량을 구한다. 초산과 붕산의 총물질량에서 초산의 물질량을 덜어 붕산의 물질량 즉 농도를 결정한다.

초산과 붕산이 각각 0.100 0mol/L씩 들어있는 혼합물표준시료용액 10.00mL를 취하여 우와 같은 두 방법으로 적정한 결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 방법 1과 2에 의한 초산과 붕산의 분별적정의 상대오차와 상대표준편차는 각각 0.4, 0.5%이하로서 공업분석의 정확도와 정밀도를 충분히 보장할수 있다는것을 보여준다.

다음으로 대상시료인 비날론생산공정의 방사원액을 분석하였다.

방사원액의 조성은 폴리비닐알콜(PVA)이 14~15%정도이고 붕산과 초산이 상대적으로 적은 량으로 들어있다. 점도를 고려하여 대상시료용액 10mL를 취하여 100mL로 희석

하여 적정하였다. 적정에 주는 폴리비닐알콜(PVA)의 영향을 검토하였다.

표 1. 혼합물표준시료의 분별적정결과($n = 3$)

방 법	초산				붕산			
	적정값 /(mol·L ⁻¹)	평균값 /(mol·L ⁻¹)	상대오차 /%	상대표준 편차/%	적정값 /(mol·L ⁻¹)	평균값 /(mol·L ⁻¹)	상대오차 /%	상대표준 편차/%
1	0.100 8	0.100 1	0.10	0.5	0.100 2	0.099 8	0.20	0.4
	0.100 2				0.099 8			
	0.099 4				0.099 4			
2	0.099 6	0.099 9	0.10	0.5	0.100 2	0.100 4	0.40	0.3
	0.099 7				0.100 7			
	0.100 5				0.100 3			

폴리비닐알콜이 15% 포함된 수용액을 증류수로 10배 희석하여 적정(빈실험)한 결과 적정용액 한방울에 의하여 페놀프탈레인지시약의 색이 변하였다. 이것은 공존하는 폴리비닐알콜이 가성소다에 의하여 적정되지 않는다는것을 보여준다. 또한 혼합효과를 보기 위하여 폴리비닐알콜이 15%, 초산과 붕산이 각각 0.100 0mol/L씩 들어있는 혼합물표준시료 용액 10.00mL를 취하고 증류수로 10배 희석하여 적정한 결과 표 1의 자료와 같은 결과를 얻었다. 즉 15%정도의 폴리비닐알콜은 초산과 붕산의 적정을 방해하지 않는다.

대상시료용액 10.00mL를 증류수로 10배 희석하여 분석한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 분석결과($n = 3$)

방 법	초산			붕산		
	적정값 /(mol·L ⁻¹)	평균값 /(mol·L ⁻¹)	상대표준 편차/%	적정값 /(mol·L ⁻¹)	평균값 /(mol·L ⁻¹)	상대표준 편차/%
1	1.466·10 ⁻²	1.454·10 ⁻²	6.0·10 ⁻³	4.017·10 ⁻²	4.021·10 ⁻²	2.9·10 ⁻³
	1.456·10 ⁻²			4.036·10 ⁻²		
	1.449·10 ⁻²			4.015·10 ⁻²		
2	1.412·10 ⁻²	1.418·10 ⁻²	7.3·10 ⁻³	4.012·10 ⁻²	3.979·10 ⁻²	2.3·10 ⁻³
	1.428·10 ⁻²			3.997·10 ⁻²		
	1.409·10 ⁻²			3.996·10 ⁻²		

대상시료에 대한 분석결과 시료 1L에는 초산 0.84g과 붕산 2.5g이 들어있다. 초산과 붕산에 대한 분별적정의 상대표준편차는 방법 1에서는 각각 6.0·10⁻³, 2.9·10⁻³ %, 방법 2에서는 각각 7.3·10⁻³, 2.3·10⁻³%이다.

두 방법은 정확도와 정밀도에서 차이나지 않는다.

맺 는 말

폴리비닐알콜수용액에서 수산화나트륨적정용액과 페놀프탈레인지시약을 리용하여 초산과 붕산을 분별정량할수 있는 산염기적정법을 확립하였다. 대상시료에 대한 분석결과 초산과 붕산에 대한 상대표준편차는 각각 7·10⁻³, 3·10⁻³%정도이다.

참 고 문 헌

- [1] 리현웅 등; 분석, 1, 12, 주체105(2016).
- [2] T. G. Srinivasan et al.; Talanta, 118, 162, 2014.
- [3] G. D. Christian; Analytical Chemistry, University of Washington, 266~293, 2004.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

Fractional Titration of Acetic Acid and Boric Acid in Spinning Solution of Polyvinyl Alcohol

Hong Chol, Han Kwang Hyok

We established the acid-base titrimetry for the fractional determination of acetic acid and boric acid in aqueous solution of polyvinyl alcohol by using sodium hydroxide titrant and phenolphthalein indicator. In this method the relative standard deviations for acetic acid and boric acid are $7 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}\%$, respectively.

Key words: fractional titration, acetic acid, boric acid