

이온쌍 형성-용매추출에 의한 해수 중 극미량 Mo(VI)의 정량

金榮相[†] · 魯承九 · 崔鍾文
고려대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 7. 15. 접수)

Determination of Trace Mo(VI) in Seawater Samples by Ion Pair Formation and Solvent Extraction

Young-Sang Kim[†], Seung-Gu Nho and Jong-Moon Choi

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

(Received Jul. 15, 1993)

요약 : 형성시킨 Mo(VI)의 킬레이트이온과 이온쌍을 만들어 유기용매에 용출시켜 자연 수 중 극미량의 몰리브덴[Mo(VI)]을 분리 정량하는 방법을 해수에 응용하였다. pH 2.0과 4.0에서 anthranilic acid를 가해 Cu(II)와 Fe(III), Zn(II)을 침전시켜 그들의 방해물 제거한 해수시료 100mL를 분액 깔때기에 취하였다. pH를 4.6으로 조절한 시료에 0.01M alizarin red S 1.0mL를 가하여 Mo(VI)-ARS의 킬레이트이온을 형성시킨 다음 aliquat-336을 0.6% 되게 녹인 chloroform 10mL를 가해 30초 정도 격렬하게 흔들어 모든 킬레이트이온이 이온쌍을 형성하도록 하였다. 30분간 방치하여 두 상이 완전히 분리되면 chloroform층을 받아서 520nm에서 흡광도를 측정하여 검정 곡선법으로 Mo(VI)을 정량하였다. 이상의 과정에서 추출조건인 용액의 pH, alizarin red S와 aliquat-336의 가해 주는 양, 흔들어 주고 방치하는 시간 등과 공존 이온들의 방해와 제거방안에 대해서 검토하였다. 실제 시료인 동해와 황해 해수의 분석에 응용하였으며, 이들 시료에 Mo(VI)을 일 정량 가하여 분석한 회수율은 모두 85% 이상으로 본 방법을 해수 중 Mo(VI)의 분석에서도 정량적임을 확인하였다.

Abstract: The formation of Mo(VI)-alizarin red S chelate ion its extraction into an organic solvent by ion-pairing for the separative determination of trace Mo(VI) in natural water was applied in seawater samples. Removed Fe(III) and Zn(II), and Cu(II) by precipitating with anthranilic acid at pH 4.0 and 2.0, seawater 100mL was sampled in 250mL separatory funnel. After Mo(VI)-ARS chelate ion was formed by adding 0.01M alizarin red S solution 1.0mL to the water sample of pH 4.6, 0.6% aliquat-336 chloroform solution 10mL was added and the solution was vigorously shaken for about 30 seconds to form the ion-pair between Mo(VI)-ARS and aliquat-336 perfectly. The solution was stood for about 30 minutes. And the organic phase was taken for the absorbance measurement of the ion-pair at 520nm. The content of Mo(VI) was obtained from the standard calibration curve. Several extraction conditions such as pH, adding amounts of alizarin red S and aliquat-336, and shaking and standing times were optimized and the interferences and release of concomitant ions was also studied. This procedure was applied

to the analysis of Eastern and Yellow seawaters. It could be confirmed from the recoveries of over 85% in samples spiked with a given amount of Mo(VI) that this method was also quantitative in the determination of trace Mo(VI) in a seawater.

Key words : trace Mo(VI), sea water, synergistic solvent extraction, UV/Vis spectrophotometry

본 연구에서는 강물과 학교 수돗물 중 흔적량 Mo(VI)을 분석하기 위하여 본 연구실에서 개발한 용매추출법을 해수 중 Mo(VI)의 정량에 응용하고자 한다. 즉, 보통의 물에 흔적량 존재하는 Mo(VI)에 alizarin red S(ARS)를 가하여 Mo(VI)-ARS 착이온을 형성시키고 chloroform에 녹인 aliquat-336에 의해 이온쌍을 만들어 chloroform에 추출하는 방법을 NaCl을 포함한 여러 가지 염들이 들어 있는 해수시료에 응용할 때 조건들의 변화를 조사하고 문제점들을 해결하려 한다.

분석 기술과 기기의 발전으로 극미량 원소에 대한 정량 분석이 많은 발전을 이룩했다. 그리고 최근 환경에 대한 관심이 높아지면서 환경학적 시료에 대한 정밀한 분석이 많이 이루어지고 있다. 특히 3면이 바다로 둘러싸인 우리나라는 해수에 용해되어 있는 이온들의 농도와 분포에 대한 정확한 정보들이 바다를 더 이해하기 위해 절실히 요구되고 있다.

해수에는 수많은 화학 성분들이 존재하지만 몇몇 성분들을 제외하고는 nmol/L 또는 그보다 적게 존재하지만², NaCl과 같은 큰 함량의 전해질과 극미량이라도 다른 원소를 분석할 때 간섭하는 수가 있다. 그 결과, 시료 매트릭스의 간섭으로 인하여 극미량 존재하는 원소들을 시료의 전처리 없이 직접 측정하는 데는 어려움이 있다. 따라서 간섭물질로부터의 분리과 기기의 검출 한계 이상으로 농축시키는 과정이 요구된다. 미량 성분을 분리-농축시키는 방법으로 오래 전부터 용매추출법, 침전법, 부전법, 그리고 이온 교환 수지 흡착법 등이 다양하게 이용되어 왔다. 이런 분석 방법들에는 실험상의 어려운 점들이 있고 원하는만큼 분리농축이 안 되는 경우가 있다.

용매 추출법에서 상승 추출법이 이용되고 있는데^{3,4,5}, 이 방법에서 금속 이온을 착화제와 반응시켜 착물을 만들고, 착물이 전하를 가지고 있으면 그 전하와 반대되는 유기물을 가해서 이온쌍을 형성시켜 추출효율을 높인다. 이러한 상승 용매 추출법으로 흔적량의

Mo(VI)을 정량한 예를 보면 다음과 같다 : Burns 등³은 null alloy로부터 Mo(VI)를 thiocyanate착이온으로 형성시키고 butyltriphenyl phosphonium으로 이온쌍을 만들어 microcrystalline benzophenone으로 추출하여 spectrophotometry로 분석하였다. Martinez-Vidal 등⁵은 Mo(VI)를 thiophene-2-hydroxamic acid와 Adogen-464(methyltrialkyl ammonium chloride)를 사용하여 toluene으로 추출하였다. Kim과 공동연구자들^{6,7}은 Mo(VI)를 staneous chloride로 환원시킨 후 여기에 thiocyanate로 착이온을 형성시키고, long chain의 aliphatic amines(aliquat-336)을 사용하여 methyl isobutylketone(MIBK)으로 추출하여 AAS로 분석하였다.

이처럼 용매 추출법을 수행하는 데는 분석 원소와 선택적으로 착물을 이루는 착화제와 추출물을 극대화하기 위하여 유기 용매의 선정이 매우 중요하다. 또 착이온 형성에 적합한 용액의 pH를 찾기 위하여 사용하는 산의 종류에 대해서도 조사하였다. 한편, 해수에는 여러 가지 금속이온의 염들이 존재하고 있어서 본 시스템으로의 추출에 방해할 수 있을 것으로 생각되어 그들의 방해 정도와 아울러 해방 방법을 찾아 보았다.

실험

본 실험에서 사용한 시약들은 모두 특급 또는 시약급이었다. 물은 1차 증류한 것을 Milli-Q water system (millipore. Co.)으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

해수시료를 취하여 거름종이(Whatman No.42)로 걸러서 부유 불순물을 제거한 후 질산으로 pH를 2.0에 맞추어 20L 폴리에틸렌통에 저장한다.

500mL 삼각플라스크에 해수시료 250mL를 취한 다음, Cu(II)의 방해물 제거하기 위하여 pH가 2인 시료 용액을 자석 젓개로 저어주면서 유기 침전제인 1.0M

anthranilic acid 1.0mL를 가하여 형성된 침전을 유리 거르계(sintered glass filter porosity-4)로 걸러 Cu를 제거한다. 그리고 이 용액에 pH가 4.0이 되도록 아세트산 완충용액 3.0mL를 가하여 남아 있던 anthranilic acid가 Fe(III), Zn(II) 등의 이온들과 침전을 형성하게 하여 이를 걸러내 제거한다.

이렇게 방해물들을 제거한 시료 용액 100mL를 다시 취하여 250mL 분액깔때기에 옮긴다. pH를 4.6으로 조절하고 여기에 착화제인 0.01M alizarin red S 1.0mL를 넣어 Mo(VI)-ARS 착이온을 형성시키고, aliquat-336을 0.6% 되게 녹인 chloroform 용액 10mL를 가한다. 이를 약 30초간 격렬하게 흔들어 두 상을 섞어 준 다음 상 분리를 위하여 시료 용액을 30분 정도 방치해 둔다. 이때 aliquat-336은 4차 암모늄염으로 Mo(VI)-ARS와 이온쌍을 형성하여 유기층으로 분배된다. 두 상의 분리가 완전히 되면 chloroform층을 뚜껑이 달린 시험관에 옮겨 놓는다. 흡광도를 측정하기 위하여, 기준 cell에 Mo(VI)이 들어 있지 않은 바탕 용액을 넣고 시료 cell에 이온쌍 착물을 추출한 유기 용매를 넣는다. 그리고 Shimatzu Model UV2100 UV/Vis Recording Spectrophotometer를 사용하여 파장 520nm에서 흡광도를 측정하였는데, 슬릿 나비는 2.0nm였으며 항온조를 이용하여 cell의 온도를 25℃로 유지한다.

추출 조건

자연수에서 Mo(VI)을 추출한 것과 같이 해수 중 극미량 Mo(VI)을 alizarin red S와 착이온을 형성시켜 chloroform에 녹인 aliquat-336의 4차 암모늄과 이온쌍을 형태로 추출하는 데 있어서 최적 조건을 조사하였다. 우선 용액의 pH가 추출효율에 영향을 주고 있어서 조사하였는데, 해수와 같은 조성의 인공 해수를 실험실에서 조제하고 여기에 100ng/mL 되게 Mo(VI)을 첨가한 다음 pH를 3.0에서 6.0까지 변화시켜 보았다. Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이, pH 4.6~4.8에서 최대의 추출효율을 보여 주고 있는데, 이는 자연수에서의 pH 4.0보다 약간 높은 pH이다. 이러한 현상은 여러 가지 전해질의 존재로 인하여 MoO_4^{2-} 이온과 ARS간의 배위결합 형성에 방해물 하기 때문에 좀더 염기성으로 만들어 확실한 MoO_4^{2-} 이온으로 존재하게 하고 ARS에서 -OH기의 이온화를 더 잘 하게 하기 위해서 필요

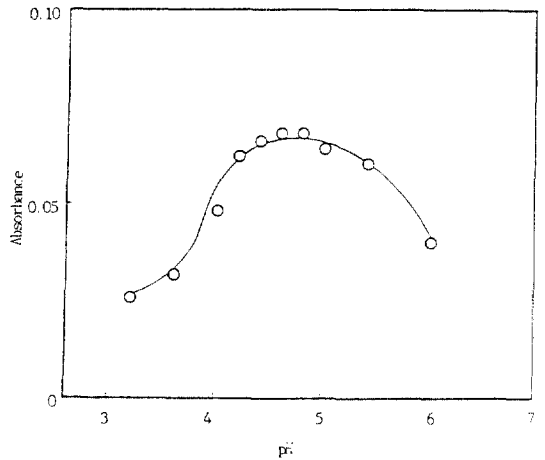


Fig. 1. The effect of pH the formation of Mo(VI)-ARS chelate ion in a artificial sea water. Mo(VI) : 100ng/mL

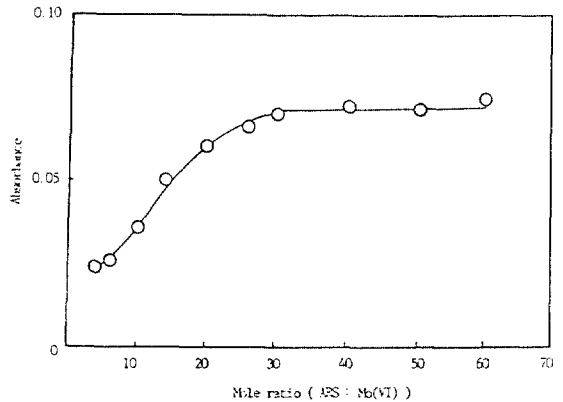


Fig. 2. The effect of mole ratio of alizarin red S to Mo(VI) on the formation of Mo(VI)-ARS chelate ion in a artificial sea water. Mo(VI) : 100ng/mL

한 것으로 생각된다. pH를 조정하기 위하여 질산, 염산, 황산, 인산 및 아세트 완충용액을 사용하여 보았는데, 자연수에서와 마찬가지로 그들의 영향은 비슷하였다. 따라서 해수에서도 아세트산 완충용액을 사용하였다.

Mo(VI)은 ARS와 1:2로 착물을 형성하는 것은 밝혀졌지만 실제 극미량의 Mo(VI)을 완전하게 착물로 만들기 위해서는 이 몰비보다 훨씬 더 많은 ARS가 필요

하다. 이를 보기 위하여 100ng/mL Mo(VI) 100mL에 ARS를 Mo(VI)에 비하여 몰비로 4에서 60배까지 과량을 가지고 추출하여 보았다. Fig. 2에서 보여 주는 바와 같이, ARS가 30배 이상 되어야 최대의 추출효율을 나타낸다. 이는 자연수의 15 내지 20배 사이에서 최대 추출을 보여주는 것보다 더 많은 양의 ARS가 필요함을 의미한다. 용액의 pH에서와 마찬가지로 전해질 용액에서는 이들의 착물형성이 어렵다는 것을 보여주고 있다.

수용액에서 형성된 Mo(VI)-ARS 착물을 aliquat-336과 이온쌍을 형성시켜 유기용매로 추출하는 데 있어서 필요한 aliquat-336의 양을 조사하였는데, 자연수에서보다 훨씬 많은 Mo(VI)에 대해 몰비로 600배 이상이 되어야 일정한 추출효율을 보여 준다(Fig. 3 참조). 이는 착물을 형성시키기 위하여 많이 가해진 ARS와 해수에 존재하는 다량의 전해질들이 이온쌍 형성에 방해하기 때문이다. 즉, ARS 음이온과 다른 음이온들이 Mo(VI)-ARS 음이온이 aliquat-336과 이온쌍을 형성하는 반응과 경쟁함으로써 야기되는 결과로 생각된다. 이때 사용하는 용매로는 chloroform이 가장 적합한데, 이것은 물에 대한 용해도가 매우 작고 다른 산소를 포함하고 있는 용매들과 달리 염소이온과 브롬이온에 의한 방해를 제거할 수 있다⁸고 알려진 장점이 이용된 것이다.

방해 이온

잘 아는 바와 같이, 해수에는 여러 가지 이온들이 존재하고 있어서 Mo(VI)의 추출에 간섭할 것을 생각된다. 만일 방해하는 성분들이 시료에 존재하게 되면 추출해서 정량하는 본 방법에 심각한 문제가 된다. 따라서 공존하는 타성분의 영향, 즉 방해현상을 조사하고, 만약 방해하면 이를 제거하는 방안이 강구되어야 한다.

해수시료에 2ng/mL 이상 존재하고 있으며 Germuth와 Mitchell⁹에 의해 ARS와 착물을 잘 형성하는 것으로 알려진 Fe(III), Cu(II), Cr(VI), W(VI) 및 Zn(II) 등에 대해서 방해를 조사하였다. 이들 다섯 가지 원소 모두는 Fig. 4~8에서 보여 주는 바와 같이 추출된 Mo(VI)을 정량하는 데 있어서 그들의 함량이 증가함에 따라 흡광도를 증가시켜 방해를 한다. 이런 방해를 제거하기 위하여 pH 3.5 내지 5.3에서 많은 원소들과 침전을 잘 이루는 유기침전제인 anthranilic acid의 사용을 시도하였다¹⁰. 즉, 취한 250mL의 시료를 pH 2.0으로 조절하고 anthranilic acid를 과량(1.0M, 1.0mL) 가하여 Cu(II)를 침전시켜 걸러 낸다(Fig. 4). Cu(II) 침전을 걸러낸 용액의 pH를 4.6으로 조절하면 Fe(III)와 Zn(II)가 다시 침전되어 이를 걸러내어 이들의 방해를 제거한다(Fig. 5와 6 참조). 그러나 WO_4^{2-} 와 $HCrO_4^-$ 등의 음이온형태로 존재하는 W(VI)

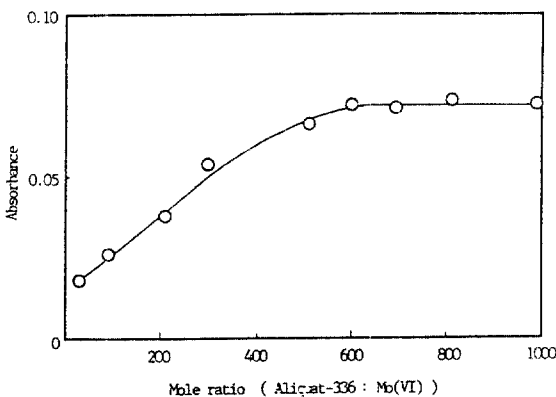


Fig. 3. The effect of mole ratio of aliquat-336 to Mo(VI) on the extraction of Mo(VI) in a artificial sea water. Mo(VI) : 100ng/mL

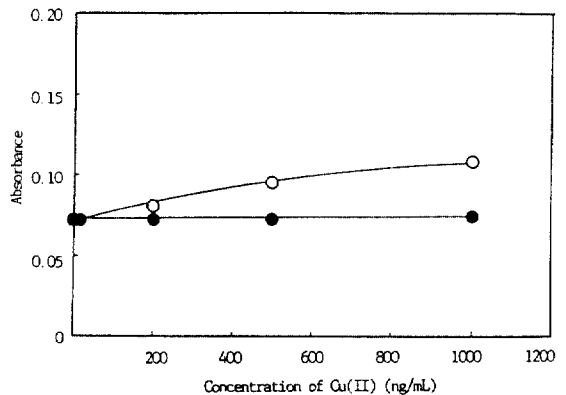


Fig. 4. Interfering effect of Cu(II) and its release on the determination of Mo(VI) in a artificial sea water. Mo(VI) : 100ng/mL

○ : Interfered ● : Released

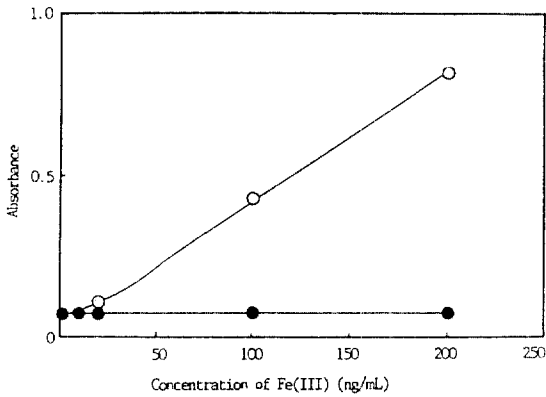


Fig. 5. Interfering effect of Fe(III) and its release on the determination of Mo(VI) in a artificial sea water. Mo(VI) : 100ng/mL

○ : Interfered ● : Released

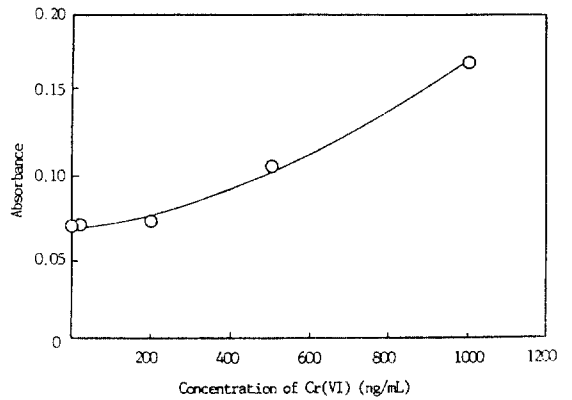


Fig. 7. Interfering effect of Cr(VI) on the determination of Mo(VI) in a artificial sea water. Mo(VI) : 100ng/mL

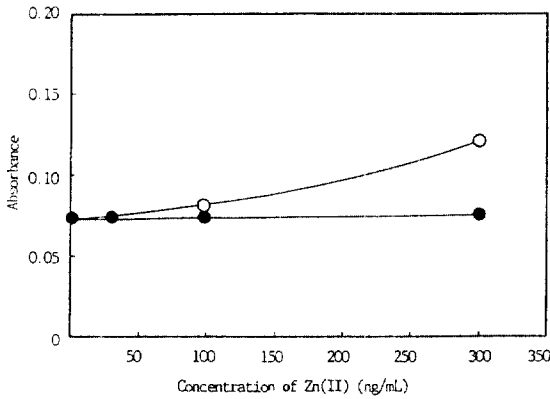


Fig. 6. Interfering effect of Zn(II) and its release on the determination of Mo(VI) in a artificial sea water. Mo(VI) : 100ng/mL

○ : Interfered ● : Released

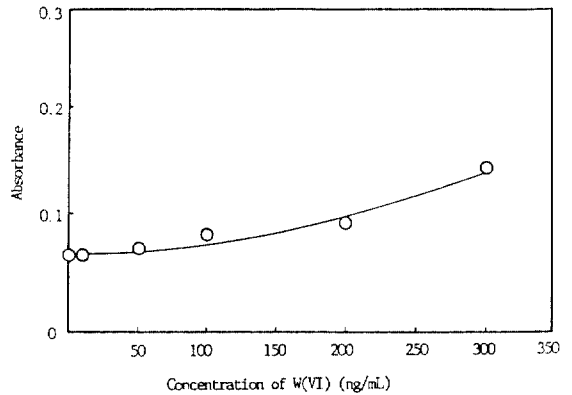


Fig. 8. Interfering effect of W(VI) on the determination of Mo(VI) in a artificial sea water. Mo(VI) : 100ng/mL

와 Cr(VI)는 anthranilic acid와 침전되지 않으므로 이런 방법으로는 제거되지 않는다. 다만 두 가지 이온은 각각 100ng/mL, 200ng/mL까지 공존하여도 별로 방해하지 않음을 보여주었고 실제 해수시료에는 이보다 훨씬 적게 존재한다¹¹고 하여 이들의 제거방안은 검토하지 않았다.

분석 결과 및 결론

이상에서 검토한 조건들을 이용하여 실제 시료인 동

해(seawater I, 강릉 앞바다)와 서해(seawater II, 강화도 근해)에서 채취한 해수시료 중 Mo(VI)을 정량하였다. 검정곡선법을 이용하였는데, 해수와 조성이 비슷하게 조제한 인공해수에 Mo(VI)을 10에서 300ng/mL의 농도가 되게 일정량씩 Mo(VI)을 가하여 표준용액을 만들었다. 시료와 같은 양을 취하고 똑같은 조건의 과정으로 추출하여 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성하였다(Fig. 9 참조). 그림에서 보여 주는 바와 같이, 직선성이 대단히 좋음을 보여주고 있어서 이를 사용하여 분석이 가능할 것으로 판단된다. 각 시료의 흡광도

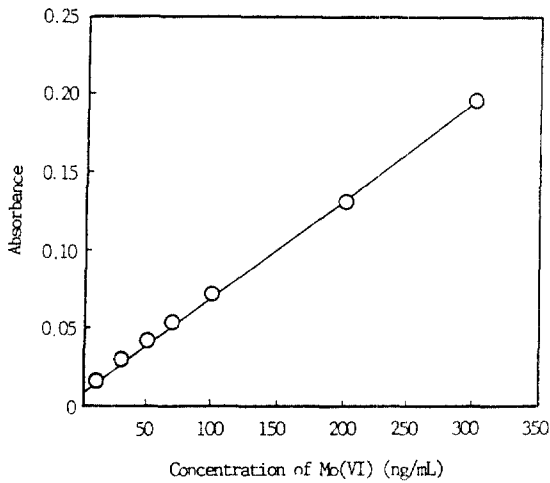


Fig. 9. Calibration curve of molybdenum in a artificial sea water.

Table 1. Analytical results of Mo(VI) in real samples
(unit : ng / mL)

Sample	Spiked	Measured	Recovered	Recovery(%)
Sea water - I	0	25		
	50	73	48	96
	100	122	97	97
Sea water - II	0	116		
	50	159	43	86
	100	203	87	87

에 해당하는 농도를 읽어서 Table 1에 수록하였다. 동해 해수에는 Mo(VI)의 함량이 25ng/mL이고, 서해는 116ng/mL로서 동해보다 더 높은 함량을 보여준다.

그리고 시료 각각에 Mo(VI)을 50ng/mL와 100ng/mL씩 되게 첨가하여 같은 방법으로 정량하여

본 방법의 정확도를 판단하기 위하여 회수율을 봤다. 동해에서는 회수율이 각각 96%와 97%이고 서해는 86%와 88%로서 미량성분 분석에서는 비교적 정량적으로 회수된다고 생각된다. 이로써 본 연구에서 조건과 실험과정으로 해수 중 극미량의 Mo(VI)을 정량할 수 있다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 1992년 및 1993년도 핵심 전문연구과제로 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며, 과학재단의 연구비 지원에 감사를 드린다.

참고문헌

1. 김영상, 노승구, 최종문, 최희선, 분석과학, 6(3), (1993).
2. 박인태, "해양 자원론", 학문사, 181, 1985.
3. D. Thornburns and N. Tungkananuruk, *Anal. Chim. Acta*, **219**, 323(1989).
4. L. Ishibashi, H. Kohara and K. Abe, *Bunseki Kagaku*, **17**, 154(1968).
5. J. L. Martinez-Vidal, J. L. Pino, J. L. Diaz and F. Salinas, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **96**(1), 77(1987).
6. C. H. Kim, P. W. Alexander and L. E. Smythe, *Talanta*, **22**, 739(1975).
7. C. H. Kim, P. W. Alexander and L. E. Smythe, *ibid.*, **23**, 229(1976).
8. 김영상, 최종문, 박석준, 분석과학, 2(1), 13(1989).
9. F. G. Germuth and C. Mittchel, *An. J. Pharm.*, **101**, 46(1929).
10. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., John-Wiley Inc., 806, 1988.
11. G. P. Haight, Jr. and V. Paragamian, *Anal. Chem.*, **32**(6), 642(1960).