

## 새로운 킬레이트 시약을 이용한 금의 원자흡수광도법 정량

이진식<sup>†</sup> · 上杉勝彌 · 永廣徹 · 최원형 · 김경태 · 최성용

\*日本 姫路工大 基礎工學教室 分析化學研究室

경성대학교 이과대학 화학과

(1995. 8. 2. 접수)

## Determination of Gold by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry using a New Chelating Agent

Jin-Sik Lee<sup>†</sup>, Katsuya Uesugi<sup>\*</sup>, Nagahiro Thoru<sup>\*</sup>, Won-Hyung Choi, Kyung-Tae Kim, Sung-yung Choi

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Himeji Institute of Technology, Himeji, 672-22, Japan

Department of Chemistry, Kyungsoong University, Pusan, 608-736, Korea

(Received Aug. 2, 1995)

용매추출법을 이용한 미량분석에서는 많은 금속들과 반응하여 물에 난용성의 착물을 형성하는 thiosemicarbazone계 시약들을 폭넓게 사용하고 있다.<sup>1</sup> 저자들은 지금까지 여러 종류의 thiosemicarbazone계 시약의 합성과 분석법을 확립하고<sup>2-8</sup>, 계속적인 연구로서 3-thiophenylaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone(3-TAPT)을 합성하여 금속과의 반응성을 검토한 결과 10족과 11족의 금속들과 좋은 반응성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 할로젠 이온, 암모니아, 그리고 시안화 이온 등에 강한 화합물형성을 나타내는 것으로 알려진<sup>9</sup> 금을 보편적인 분석에서 사용하는 강산성 조건이 아닌 pH 4.0의 약산성 범위에서 새로이 합성한 3-TAPT를 착물형성시약으로 최적의 화학분석조건을 확립하고, 이 방법에 따라서 Atomic Absorption spectrophotometry(AAS)로 표준시료(노) 중에서 미량의 금을 정량하여 그 결과를 보고한다.

### 실 험

#### 장 치

본 연구에서 금의 추출물과 정량은 Nippon Jarrel-

Ash Model AA-880 원자흡수분광광도계를 사용하였으며, 속빈 음극 램프(Hamanatsu photonic Co.)를 광원으로 측정조건은 242.8nm의 파장과 2nm의 스펙트럼 피나비를 맞추었으며, 또한 3-TAPT와 금속의 반응성 조사는 Hitachi Model U-3500 UV-VIS 분광광도계와 두께 1cm의 석영셀을 사용하였다. pH 조절을 위하여 Horiba Model F-13 pH meter와 복합 유리전극을 사용하였으며, 추출조작은 Yamato Model SA-31 진탕기를 사용하였다.

#### 시 약

3-TAPT 합성은 같은 농도의 3-thiophenaldahyde (Tokyo Chemical Industry Co.)와 4-phenyl-3-thiosemicarbazide(Tokyo Chemical Industry Co.)를 각각 에탄올에 용해하여 환류장치가 부착된 반응조에서 천천히 가열한 다음 실온에서 냉각하고 생성물을 에탄올에 재결정시킨 후, 진공건조장치를 이용하여 충분히 건조시키고 실험에 사용하였다.

합성된 3-TAPT(C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)의 원소분석 결과는 C : 55.17(55.14), H : 4.25(4.24), N : 16.12(16.08), S : 24.48(24.54)이었으며, ( )의 이론값과 거의 일치함을 알 수 있었다. 또한 물과 1,4-dioxane의 혼합용매 중에

서 평형농도법<sup>10</sup>에 따라 구해진  $pK_{a1}$ 과  $pK_{a2}$ 는 각각 3.31, 10.98이었다.

금의 표준용액<sup>11</sup>은 금(순도 99.9%) 0.100g을 왕수 3mL에 용해시키고 물증탕에서 증발 건조한 다음 진한 염산 1mL를 가하여 다시 물증탕에서 건조상태까지 증발시켰다. 최종적으로 1M의 염산으로 희석하고 매 실험시 필요한 농도로 조제하여 사용하였다. 그외 모든 시약은 정밀분석용과 특급시약을 사용하였다.

### 실험방법

금을 포함하는 시료용액과 0.2M 아세트산-아세트산 나트륨 완충용액을 100mL 분별깔때기에 넣은 다음, 증류수를 가하여 pH를  $4.0 \pm 0.2$ 로 조절하여 50mL 되게 채운다. 이때 금의 최종 농도는 5mg/L이다.  $2.5 \times 10^{-4}$  mol의 3-TAPT가 들어 있는 DIBK 용액을 5mL 가하여 진탕기에서 5분간 혼든 후, 3분간 방치하여 상 분리 평형을 유지하였다. 수용액상과 분리한 DIBK 용액은 같은 방법으로 추출한 바탕용액을 대조용액으로 하여 측정하였다.

### 결과 및 고찰

#### 3-TAPT와 금속의 반응성

합성된 3-TAPT와 금속의 착물형성 반응을 UV-VIS 분광광도계로 조사하였다. 37종의 금속이온 농도를 5mg/L로 일정하게 두고, 수용액상의 pH를 산에서 염

기까지 추출조건을 변화시켰다. Hg(II)과 Pd(II)는 다른 thiosemicarbazone계 시약과 같이 산성에서 높은 몰 흡광계수를 나타내었으나, Ag(I), Cu(II)는 염기성에서 반응성을 나타내었다. 3-TAPT와 각 금속의 몰 흡광계수를 Table 1에 나타내었다. 또한 Table 2에서 나타낸 것과 같이 본 연구의 대상인 금은 지금까지 다른 thiosemicarbazone계 시약보다 몰 흡광계수가 높음을 알 수 있었다.

#### 수용액상의 pH 영향

수용액상의 pH가 추출률에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 1에 나타내었다. 금 5mg/L을 포함하는 용액에 8N의 질산과 황산의 강산부터, 염기성까지 추출조건을 변화시켜 추출률을 조사한 결과 수용액상의 pH가 1.5~4.5의 범위에서 가장 높은 추출률을 얻을 수 있었다. 지금까지 용매추출법을 이용한 금의 분석은 대개 강산성 조건에서 많이 이루어져 왔으나<sup>1,12-16</sup>, 본 실험에서는 DIBK를 추출용매로 사용하여 약산성에서도 금의 착물형성과 추출이 가능함을 확인할 수 있었다.

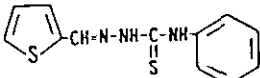
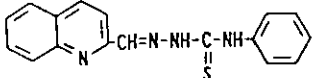
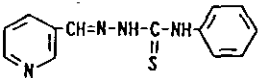
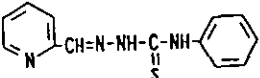
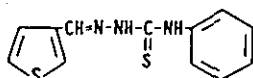
#### 3-TAPT 농도의 영향

DIBK용액에 녹인 3-TAPT 농도와 추출후의 흡광도 관계를 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 3-TAPT 농도를  $2.5 \times 10^{-6}$ M부터  $1.0 \times 10^{-3}$ M까지 변화시켜 가면서 흡광도를 측정된 결과, 금 5mg/L에 대한 3-TAPT의 농도는  $1.0 \times 10^{-4}$ M 부터 일정한 흡광도를 나타내었으나, 실제 분석시 금의 농도를 고려하여 3-TAPT

Table 1. Some physicochemical data for metal complexes in DIBK

Metal	Optimum pH	max. wavelength (nm)	Molar absorptivity $\epsilon \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Ag(I)	6.5-10.8	356	13.5
Au(III)	1.5- 4.5	350	14.1
Cd(II)	8.8-10.5	358	10.8
Co(II)	9.5-10.5	360	4.7
Cu(II)	8.0-10.3	358	35.4
Hg(II)	2.5-10.3	361	24.1
Ni(II)	9.0-10.5	356	1.3
Pb(II)	9.5-10.5	354	5.6
Pd(II)	2.8- 6.5	356	19.1
Zn(II)	8.8-10.3	364	21.8

Table 2. Absorption characteristics of Gold complexes of 3-TAPT and its analogous ligands

Ligand	Max. wavelength(nm)	Optimum pH	Molar absorptivity $\epsilon \times 10^{-3} / \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
	382	1.5~3.8	10.8
	439	~3.5	7.2
	378	2.3~4.5	12.2
	369	1.3~3.8	11.9
	350	1.5~4.5	14.1

\*3-TAPT concentration,  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$  (before extraction)

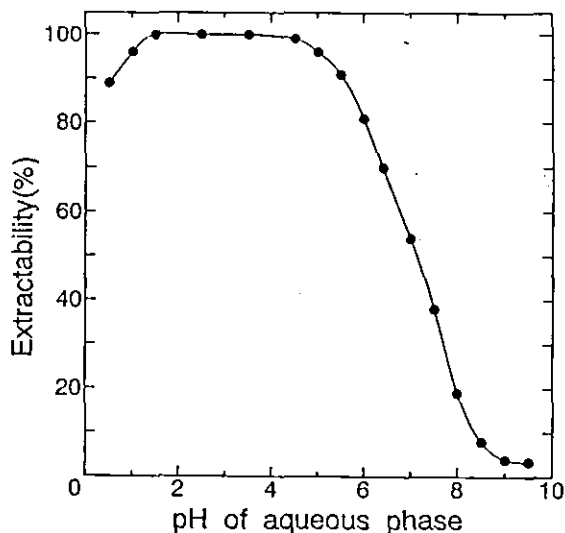


Fig. 1. Extraction curve of Au(III)-3-TAPT complex.

농도를  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 로 선택하였다.

**진탕시간과 상 분리시간에 대한 추출률의 영향**

금 5mg/L를 포함하는 용액에서 진탕시간에 대한 추출률의 관계를 조사하였다. 진탕시간을 10초부터 20분까지 변화시켜 가면서 추출률을 조사한 결과 진탕시간이 1분 30초부터 거의 100% 추출률을 얻을 수 있었

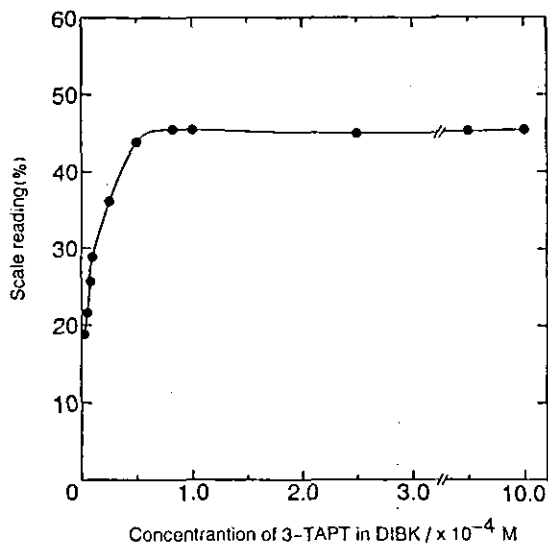


Fig. 2. Effect of 3-TAPT concentration. Conditions as follows : Au(III),  $5 \text{ mg l}^{-1}$  ; Shaking time, 5min ; pH 4.0.

다. 또한 추출 후 적절한 상 분리 시간에 대해서 조사 하였으나, 수용액상과 유기상이 완전히 분리되는 30초 이후부터는 추출률에 영향을 주지 않았다. 따라서 본 실험에서는 농도변화에 따른 충분한 진탕시간을 고려 하여 진탕시간을 5분, 상 분리시간을 3분으로 설정하였다.

Table 3. Extractability for gold in various solvents

Organic solvent	Extractability(%)
Benzene	Extinguishes flame
Carbon tetrachloride	96.5
Chloroform	99.3
Diisobutyl ketone	97.4
Ethyl acetate	98.3
Ethyl ether	Extinguishes flame
Methyl isobutyl ketone	93.6
Toluene	Extinguishes flame

### 추출용매의 선택과 수용액상과 유기상의 부피비

금속-thiosemicarbazone계 착물은 여러 가지 유기 용매에 추출된다. 흔히 사용되는 추출용매로서 Chloroform을 비롯한 8종류의 유기용매에 대한 추출률을 조사하고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 Benzene, diethyl ether 그리고 toluene은 측정이 불가능하거나 불꽃이 불안정하여 재현성이 없었으며, ethyl acetate는 추출률은 높으나 휘발성과 물에 대한 용해도의 단점이 있다. 본 실험에서는 추출률, 물리적 성질 그리고 재현성 등을 고려하여 DIBK를 추출용매로 선택하였다. 또한 수용액상과 유기상의 부피비가 추출률에 미치는 영향을 조사하였다. 일반적으로 수용액상과 유기상의 부피비는 사용하는 유기용매에 따라 다른 결과를 얻을 수 있다. 이 이유는 유기상인 용매가 수용액상으로 용해되기 때문이라고 생각된다.<sup>17-18</sup> 본 실험에서는 DIBK를 추출용매로 사용하여 수용액상과 유기상의 부피비 변화에 따른 영향을 조사하였는데, 수용액상과 유기상의 부피비 변화에 따른 큰 차이는 볼 수 없었으나 수용액상과 유기상의 부피비가 50 : 5인 경우가 가장 좋은 재현성을 얻을 수 있었다.

### 검정곡선

지금까지 조사된 최적의 실험조건에 따라 표준실험 방법을 설정하고, 각 농도에 따른 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성하였다. 금의 농도가 0.1~14.5mg/L 까지 양호한 직선성( $r=0.9993$ )을 나타내었고, 또한 금 5mg/L을 포함하는 시료용액을 9회 반복 측정하여 얻어진 농도의 표준편차는  $1.0 \times 10^{-3}$ , 변동계수는 0.45%를 나타내었다.

### 착물의 조성

금-TAPT 착물의 조성을 연속변화법에 의하여 구하였다. 전체 농도를  $1.5 \times 10^{-4}M$ 로 하고 금과 3-TAPT가 포함된 DIBK 용액을 각각 물비에 따라 농도 변화시켜 추출한 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 금과 3-TAPT의 착물조성비는 1 : 2로

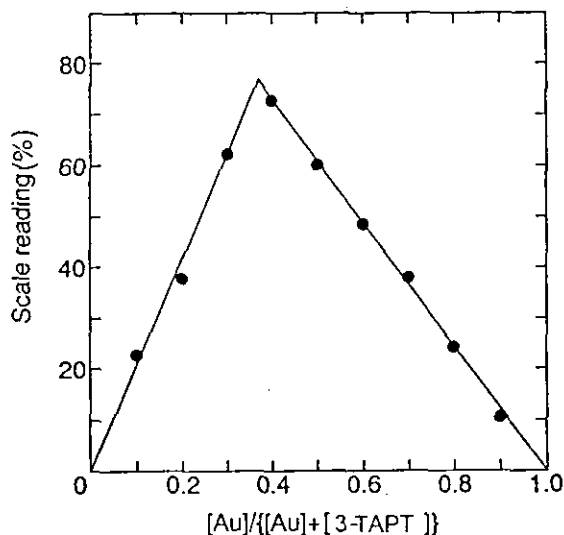


Fig. 3. Continuous variations graph. Condition as follows :  $[Au]+[3-TAPT]=1.5 \times 10^{-4}M$  ; pH 4.0.

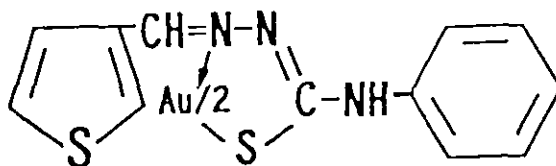


Fig. 4. Structure of Au(III)-3-TAPT complex.

Table 4. Determination of gold in standard sample\*

	Sample taken (g)	Gold certified ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	Gold found ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	Recovery (%)
Sample	5.01	0.12	0.13	108.3
Sample	4.98	0.12	0.11	91.7

\*SRM 2670 Toxic elements in urine

추정할 수 있으며, 예상되는 구조식을 Fig. 4에 나타내었다.

**공존이온의 영향**

금 5mg/L을 포함하는 시료용액에 35종의 금속이온을 250mg/L까지 첨가하여 추출 및 정량에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 Mg(II)와 Se(IV) 두 금속만이 150mg/L의 농도가 첨가될 경우 영향을 주었으며, 다른 금속이온은 추출 및 정량시 영향이 없었다.

**표준시료(뇨) 중 금의 정량**

위의 실험방법에 따라서 뇨중의 미량성분인 금을 정량하였다. 지금까지 사람의 뇨중에서 금을 정량한 보문은 Dunckley 등이<sup>19-22</sup> 있으나, 시료의 전처리, 추출, 그리고 결과에 대한 공통성은 적다.

본 실험은 객관적인 분석결과를 얻기 위하여 NIST 표준시료를 분석대상으로 선택하였다. 시료의 전처리는 동결 건조된 약 5g의 표준시료를 동봉된 표준시료용 용액(10mL)에 녹여 분해용기에 넣고, 약간의 AntifoamB(1mL/100mL, Sigma Co.)을 첨가한 다음, 3mL의 혼산(같은 양의 질산과 과염소산)을 가하여 실온에 방치한다. 약 3시간 후 Hot Plate를 이용하여 서서히 온도를 상승시켜 약 200℃ 정도로 가열하여 시료량이 약 3~4mL가 되도록 농축시킨다. 냉각후 과염소산 1mL를 가하여 다시 가열 농축하여 전제량이 1~2mL가 되도록 한 후, 5mL 메스 플라스크에 옮겨 0.1M의 염산으로 묽혀서 시료로 사용하였다.

정량결과 표준시료에서 금의 회수율은 91.7과 108.3%였으며, 뇨중 금의 정량결과를 Table 4에 나타내었다.

**결론**

Thiosemicarbazone계 시약인 3-TAPT를 합성하고

AAS의 유용성을 검토하였다. 특히, 3-TAPT를 이용하여 pH 4의 조건에서 미량의 금을 정량할 수 있는 분석법을 확립하고, 이 방법을 이용하여 표준시료(뇨)중 미량의 금을 정량하여 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

**참고문헌**

1. E. B. Sendell and H. Onishi, "Photometric Determination of Trace of Metal", 4th ed., p. 542, Wiley, New York, 1978.
2. S. Yamaguchi and K. Uesugi, *Analyst*, **110**, 1241 (1985).
3. S. Yamaguchi and K. Uesugi, *Anal. Sci.*, **2**, 149 (1986).
4. K. Uesugi, J. S. Lee, H. Nishioka, T. Kumagai and T. Nagahiro, *J. Microchemical.*, **50**, 88(1994).
5. J. S. Lee, K. Uesugi, T. Nagahiro, T. Kumagai and H. Nishioka, *Oriental. J. Chem.*, **10**, 181(1994).
6. 이진식, 上杉 勝彌, 최원형, 김재수, 김도훈, *분석과학*, **7**, 455(1995).
7. J. S. Lee, W. H. Choi and K. Uesugi, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jap.*, **49**, 22(1995).
8. J. S. Lee, K. Uesugi and T. Nagahiro, *Anal. Proc.*, **32**, 65(1995).
9. 日本分析化学會, "分析化学便覧", 改訂4版, p. 211, 丸善, 東京, 1991.
10. 岡 好良, 田中 鈴子, *日本化学雜誌*, **81**, 1846(1962).
11. 無機應用比色分析編集委員會, "無機應用比色分析", p. 226, 共立出版, 東京, 1973.
12. 加藤 武, 長谷川 章, *分析化学*, **31**, 579(1982).
13. 一瀬 典夫, *Japan Analyst*, **20**, 660(1971).
14. N. R. Das and S. N. Bhattacharyya, *Talanta*, **23**, 535(1976).
15. J. R. Clark and J. G. Viets, *Anal. Chem.*, **53**, 61 (1981).
16. E. M. Donaldson and E. Mark, *Talanta*, **29**, 663 (1982).
17. R. Cidu, L. Fanfani, P. Shand, W. M. Edmunds, L.

- Van't and R. Gijbels, *Anal. Chim. Acta.*, **296**, 295 (1994).
18. 加藤 昭雄, 渡邊 邦洋, 垣川 恭三, *分析化學*, **27**, 645 (1978).
19. H. Manfred, D. S. M. Haines and C. B. Donald, *Am. J. Clin. Pathol.*, **59**, 423(1973).
20. J. V. Dunckley, *Clin. Chem.*, **19**, 1081(1973).
21. Manfred Hath, *Rheumatology*, **8**, 20(1983).
22. F. Johann and Allan E. Hodda, *Anal. Chim. Acta.*, **207**, 283(1988).
19. H. Manfred, D. S. M. Haines and C. B. Donald, *Am.*

---

**Abstract :** A rapid preconcentration method based on solvent extraction is described for the determination of gold by flame atomic absorption spectrophotometry. Trace amounts of gold was extracted as a new chelating agent, 3-thiophenylaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone from pH 4.0 in diisobutyl ketone. The method is simple, fast, free from the effect of many interfering ions and has a high sensitivity and a good precision. Gold is quantitatively separated and concentrated from the elements in standard sample, and the value of the recovery was 91.7 and 108.3% by the proposed method.

**Key words :** Gold, Atomic Absorption Spectrophotometry, 3-TAPT

---