

납-티오황산 착물생성과 구리치환에 의한 미량 납(II)의 비색분석에 관한 연구

李錫基 · 鄭昌雄*

동안엔지니어링(주) 부설연구소
*순천향대학교 자연과학대학 화학과

Spectrophotometric Determination of Trace Lead(II) After Extraction of Lead-Thiosulfate Complex into Aliquat336-CHCl₃ and Replacement by Cu

Seokki Lee and Changung Joung*

R&D Center, Dongahn Engineering Co., Ltd.

*Department of Chemistry, Soonchunhyang University

ABSTRACT

A spectrophotometric method was developed for the acidic solution stripped after an extraction of 0.5 to 2.5 ppm of Lead(II) from 50 mL of Na₂S₂O₃ solution into chloroform as the ion-pairs formed between their thiosulfate complexes and alkylamine, Aliquat336. Pb(II) in the stripped solution forms an complex with DDTC in pH 7.3 buffer solution, and was developed in yellow by copper replacement. The yellow-colored solution have the maximum absorbance at 435 nm in the measurement of absorbance by UV-Visible spectrophotometer. The interference ions such as Fe(III), Hg(II), Al(III), Co, Cu, Ni, Zn, Ca, Sn, have great effects on the extraction, but they were overcome by the usage of adequate masking agents before an extraction. At last, a good result was obtained in applying this method to synthetic water.

Keywords : Extraction, Alkylamine, Aliquat336, Stripping

I. 서 론

납은 고대 이집트 로마시대 때 부터 인간이 가장 오래 사용했던 금속 중의 하나로 원자번호 82, 원자량 207.21, 비중 11.34의 청색 또는 은회색의 연한 금속이다.¹⁾ 금속 상태로 산출되는 경우도 있지만 대부분은 방연광(PbS), 황산연광(PbSO₄), 홍연광(PbCrO₄) 등의 복잡한 광물 형태로 산출되며, 산화수가 +2와 +4인 상태로 화합물에 존재한다. 4가의 납화합물은 산성 성질을 나타내며, Pb(OH)₂는 양쪽성이며, pH 7~13범위에서 침전된다. 또한 tartrates, acetate, thiosulfate, EDTA 등과 강한 Complex를 형성하지만 Chloride complex는 상대적으로 약하다.²⁾ 오늘날 연간 300만톤 이상의 납이 각종 산업분야에서 사용되는데 유익한 면과 해로운

면이 있다. 할로젠과는 잘 반응하고, 가열하면 황과 셀렌 및 주석 등과도 잘 반응한다. 납은 축전지의 제조에 가장 많이 사용되며 이외에도 자동차 연료의 첨가제, 플라스틱과 고무의 안정제, 페인트의 안료, 합금, Crystal glass 등에서 광범위하게 사용되고 있다.⁴⁵⁾

대기중에서의 납의 자연방출은 약 24.5×10⁴ton/년이며, 인위적 원인들은 대기에 450×10⁴ton/년의 양을 더하고 있다. 대기 오염의 주요 원천은 alkyl- leaded gasoline과 oil의 연소(~60%), 비철 금속 생산(~17%), 철과 강철생산(~11%), 석탄연소(~3%), 쓰레기 소각, 비철금속 채굴등에 있다. 대기중 납의 자연적 수준은 0.5 ng~2 μg/m³인 것으로 보고되어 있다.⁶⁹⁾

토양오염의 원인으로는 대기중 납의 낙하, 채광, 제련, 비료사용 등에 있다. 교통량이 많은 주거지역에서의 토양중 납의 수준은 1.6~2.4 mg/g이며 이는

어린이에게 위험한 수준이다.^{7,8,10)} 이러한 '오염의 확대'로 인하여 현대인의 납흡수는 비오염 지역의 자연흡수량의 약 100배에 이르는 것으로 보고되고 있다.^{6,11)}

납을 정량하는 방법으로는 pH7~10의 용액에서 Lead-dithizonate를 CCl_4 로 추출하는 Dithizone 법이 있고,¹²⁾ 납과 반응하여 약한 암모니아성 중간체를 거쳐 붉은착물을 형성하는 PAR을 이용하는 방법이 강철과 황동 등에서 납을 정량하기 위해 사용된다.¹³⁾ Gusev는 2-(5-bromopyridylazo)-5-diethylamino-phenol을 이용하는 방법을 제안하였다.¹⁴⁾ 그밖에 Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate(APDC) 법과 이를 개량한 Potassium ethylxanthate법이 있다. APDC법의 경우 전처리 과정이 복잡하고 착물 안정도가 낮은 단점이 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 이런 이유로 고분자량 Alkylamine Organic solvent를 이용하는 분석법도 많이 이용되고 있다.¹⁸⁻²⁰⁾

본 실험은 추출시 Emulsion현상이 적고 신속한 1% Aliquat336- CHCl_3 로 미량의 납을 추출하고 산으로 역추출한 후 DDTC로 Complex를 형성하여 구리치환에 의한 발색으로 정량하는 방법을 확립하고자 하였다.

II. 실험

1. 기기 및 시약

(1) 기기

분석에 사용한 기기는 불꽃원자흡수분광광도계(AAS, Shimadzu AA-6701)로 내부에는 SH바탕보정장치가 장착되어 있으며, 기기의 작동조건은 Table 1에 나타냈다.

발색층의 흡광도는 Shimadzu사의 겹빛살형 자외선-가시광선(UV-Visible) 분광광도계(UV-2101PC)를 사용하여 1 cm quartz sample cell에 약 3.0 mL씩을 분취하여 Abs를 측정하였다. 완충 용액의 pH측정과 조정에는 Mettler Toledo Ltd의 Mettler Delta 345 pH meter를 사용하였다.

사용된 모든 초자기구는 20% 질산에 24시간 담구

었다가 초순수에 24시간 이상 담구 후 사용직전 초순수로 여러번 세척하여 완전히 건조한 후 사용하였다. 아민을 사용한 기구는 알칼용액에 24시간 담구 후 위와같은 과정으로 세척하였다. 또한 실험에 사용된 진탕기는 시제품을 사용하지 않고 자체 제작하여(진폭 6 cm, 회전수는 분당 154회) 사용하였다.

(2) 시약

본 실험에 사용한 시약은 특별한 언급이 없는한 Extra pure급을 사용하였고, HNO_3 (70%, 동우반도체약품), HCl (40%, 동우반도체약품)은 전자급 시약들을 사용하였다.

납의 표준용액은 원자흡수분광용(1000 mg/L, Japan Wako)용액을 단계적으로 분취한 후 필요한 농도로 희석하여 사용하였으며, 1%Aliquat336은 Aliquat 336 (U.S.A Henkel co) 1 mL를 취해 CHCl_3 로 전체가 100 mL로 희석하여 사용하였다. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Japan Shinyo pure chem), Na-DDTC(Sodium Diethyldithiocarbamate), CuSO_4 용액-L-Ascorbic-acid(Japan Hayashi Co)은 농도에 맞게 제조하여 사용하였으며, Synthetic water 용액은 Na_2SO_4 0.24g, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.86g, CaCl_2 0.46g, NaCl 0.18g, BaCl_2 1.55 mg, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 3.95 mg, NaF 2.21 mg과 0.1M-Ascorbic acid 10 mL를 500 mL 갈색플라스틱에 넣고 0.01M- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액으로 표선까지 채워 제조하였다.

III. 실험방법

1. 납(II)의 추출 및 역추출 과정

100 mL 분액갈대기에 납(II) 125 μg 과 0.01M- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액 50 mL를 가하고, 잠시 흔들어 준 후 1% Aliquat 336- CHCl_3 5 mL를 가하고 약 2분간 진탕한후 15분간 정치하면 두 층이 분리된다. 분리된 유기층 약 3 mL를 10 mL 마개달린 시험관에 취한 다음 동일량의 0.1M-HCl용액을 넣고 약 2분간 흔들어 주어 납(II)을 수용액층으로 역추출한다.

2. 납(II)의 발색 과정

역추출된 납(II)수용액 2 mL를 취하여 50 mL 분액갈대기에 넣고 pH 7.3 완충용액 10 mL를 가하고 0.1M- NaOH용액 2 mL로 중화시킨 다음 0.001M-NaDDTC용액 3 mL를 가하고 이 용액을 잠시 흔들어 준후 CCl_4 10 mL를 가하고 2분간 진탕한후 15분간 정치하면 두층으로 분리된다. 분리된 유기층을 새로운 50 mL 분액갈대기에 받아 넣고 0.001M-

Table 1. Instrumental operating condition for AAS

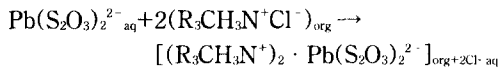
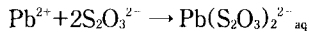
Element	Pb
Wavelength (nm)	217
Slit width (nm)	0.5
Lamp current (mA)	8/300
Flame	Air-Acetylene
Flow rate (L/min)	1.8

CuSO₄용액 10 mL를 가한후 잠시 흔들어 주면 유기층에서 노란색이 발색된다. 발색된 유기층을 Sample cell에 담아 CCl₄를 Blank로 435 nm에서 UV-Visible 분광기로 흡광도를 측정하였다.

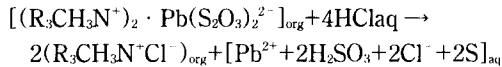
IV. 결과 및 고찰

1. 추출 및 발색반응 Mechanism

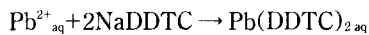
Soft acid인 Pb(II)와 Soft base인 S₂O₃²⁻는 1:2의 몰비로 결합하여 Pb(S₂O₃)₂²⁻를 형성함으로써 유기용매인 Chloroform에 녹아 있는 4차 아민과 정전기적 인력에 의한 이온쌍을 이루면서 유기층으로 추출될 수 있다.



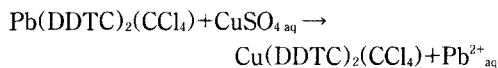
추출된 유기층은 발색을 위해 0.1M-HCl로 역추출된다.



역추출된 산성용액은 0.1M-NaOH로 중화된 후 pH 7.3 완충용액에서 NaDDTC와 무색의 Complex를 형성한다.



생성된 Pb-DDTC complex는 CCl₄ 층으로 추출된 후 Cu(II)치환에 의해 발색된다.



2. Na₂S₂O₃용액의 농도와 유기용매의 영향

40 µg Pb(II)를 0.01M-Na₂S₂O₃수용액 50 mL에서 추출한 1%Aliquat 336-MIBK용액 10 mL를 AAS를 이용하여 측정된 흡광도는 0.435이고, 0.1M-Na₂S₂O₃용액에서 추출한 유기층의 흡광도는 0.382이었다.

이 사실로부터, 납 추출에 적합한 Na₂S₂O₃용액의 농도는 0.01M가 적당하며 그 이상일 경우에는 Emulsion현상이 심하고 추출이 불완전함을 알 수 있었다. 희석제로 사용되는 유기용매로 MIBK와 Chloroform을 비교한 결과, Chloroform은 원자흡수분광법

Table 2. Absorbance of lead(II) in 0.01M-Na₂S₂O₃ solution after extraction by 1%Aliquat 336-chloroform

Lead conc. in aq. (ppm)	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
Abs by AAS	0.000	0.000	0.000	0.012	0.111

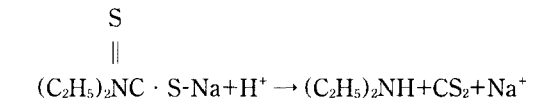
에 직접 사용할 수 없어 수용액층의 흡광도 측정으로 추출을 확인한 결과 수용액층의 납(II)의 농도가 5 ppm이하일때는 정량적으로 추출되었고 MIBK를 사용할때보다 좋은 추출율을 보였다(Table 2).

3. 0.001M-NaDDTC용액 양의 영향

NaDDTC는 납(II)와 pH4~9 범위에서 무색의 Complex를 형성한다. 0.001M-NaDDTC의 가하는 양에 따른 흡광도변화는 다음과 같다. 3 mL의 NaDDTC를 가하였을 때 추출율이 가장 양호하였다(Fig. 1).

4. Pb-DDTC Complex에 대한 pH의 영향

Pb-DDTC는 약한 산성 조건하에서도 매우 불안정하였다. Complex의 pH에 따른 흡광도가 반으로 감소하는 Half-life time은 다음과 같다(Table 3). 이러한 현상의 원인은 DDTC가 산성용액에서 Diethylamine과 CS₂를 형성 하며 분해되기 때문이다.



완충용액의 pH에 따른 발색된 유기층의 흡광도 변

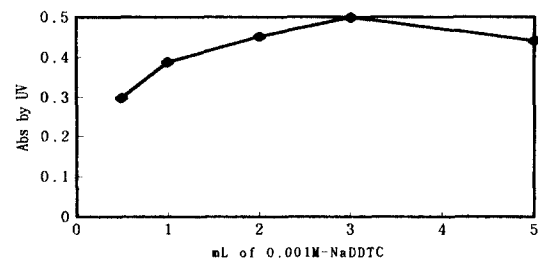


Fig. 1. Effect of the amount 0.001M-NaDDTC.

Table 3. Half-life time of Pb-DDTC complex on the pH

pH	4.0	5.0	6.0	7.0	9.0
Half-life time (min)	0.5	5	51	498	5040

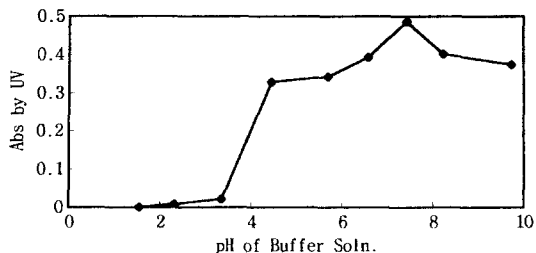


Fig. 2. Effect of pH Buffer solution.

화는 다음과 같다(Fig. 2).

5. Cu(DDTC)₂의 흡수 Spectrum

10 mL의 CCl₄로 추출된 Pb(DDTC)₂는 CuSO₄ 용액중의 Cu(II) 치환에 의해 Cu(DDTC)₂를 형성한다. 이 Complex의 Cu(II)는 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 노란색을 띄게된다. 125 µg의 Pb(II)가 추출되어 발색된 CCl₄층의 파장변화에 대한 UV-Visible Spectrum은 다음과 같다(Fig. 3).

6. CuSO₄ 농도와 발색에 대한 영향

Pb(DDTC)₂와 치환되는 Cu(II)를 제공하는 CuSO₄ 용액의 농도의 영향은 0.001, 0.002, 0.003M 에서 작은 차이만을 나타냈다. 이는 완충용액에서 Pb의 양에 따라 CCl₄로 추출되는 Pb(DDTC)₂ Complex의 양이 제한되므로 가하는 구리의 양이 당량 이상이면 흡광도에 큰 영향을 주지않는 것으로 생각된다.

7. 방해이온의 영향

Pb(II)를 추출 및 발색하는 과정에서 여러 공존이온의 영향을 검토하기 위하여 각종 이온 1,000 µg씩을 0.01M-Na₂S₂O₃용액 50 mL에 가하여 추출, 발색시켰는데 Ba, F, Sr, Na, K, W 등의 이온들은 방해작용이 거의 없었으나, 그 외의 방해작용이 큰 이온

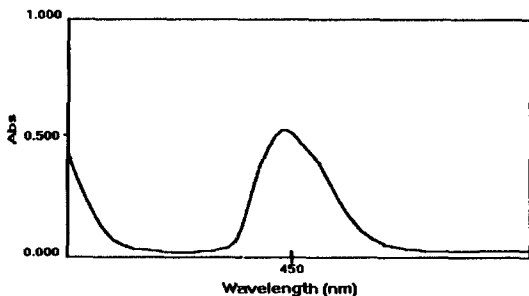


Fig. 3. UV Spectrum of Cu(DDTC)₂ comple.

Table 4. Effect of diverse ions on extraction of lead

Diverse ions	Abs	Diverse ions	Abs
No addition	0.511	Mg(II)	0.108
Co(II)	0.056	Hg(II)	0.114
Cu(II)	0.125	Na(I)	0.504
Ni(II)	0.097	K(I)	0.620
Zn(II)	0.109	Al(III)	0.210
Ba(II)	0.424	Ca(II)	0.045
Cd(II)	0.074	W(VI)	0.454
Sr(II)	0.452	F-	0.466
Sn(II)	0.102	Fe(III)	0.082

들은 0.1M-NaF, 또는 0.1M-Ascorbic acid 를 가하여 은폐시킬 수 있었다.

8. 검정곡선과 합성수예의 적용

납(II)을 수용액층으로 역추출시켜 원자흡수분광법으로 납의 농도변화에 따른 흡광도 변화에서 Beer의 법칙이 적용되는 납의 농도 범위는 0.5~4 ppm이었으며(Fig. 4), 역추출된 수용액층을 발색시켜 자외선-

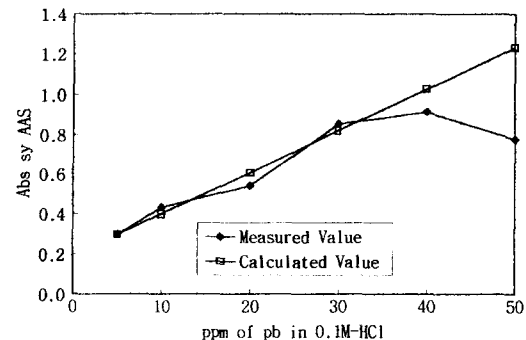


Fig. 4. Working calibration curve for Lead(II) by stripping step.

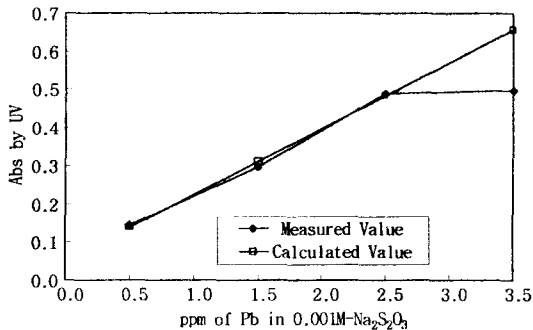


Fig. 5. Working calibration curve for extraction of Lead(II) by UV-visible spectrometry.

Table 5. Recoveries of Pb(II) in Na₂S₂O₃ soln and Synthetic water

Sample	Pb added (µg)	Pb found (µg)	Recovery (%)
0.01M-Na ₂ S ₂ O ₃ Soln.	125	130	104
Synthetic Water	125	120	96

가시광선 분광기로 흡광도는 Fig. 5와 같았다. 이상의 결과를 토대로 합성수와 0.01M-Na₂S₂O₃용액 50 mL 씩에 일정량의 Pb(II)를 가하고 그 함량을 정량하였다(Table 5).

V. 결 론

1. 추출과정중 회석제로 CHCl₃을 사용할 경우 추출이 신속하고 정확하며, 분액깔대기를 이용시 발색 과정이 연속적으로 이뤄질 수 있었다.

2. 납분석에 방해물을 주는 물질의 은폐제로는 0.1M-NaF와 0.1M-Ascorbic acid 소량 가하여 은폐시킬 수 있었다.

3. Cu(II)로 치환된 Cu(DDTC)₂ complex는 CCl₄ 용액내에서 노란색을 띠며, λ_{max}는 435 nm이었다. Cu(DDTC)₂ complex는 pH 7~8에서 가장 안정하고 발색이 뚜렷하였다.

4. 본 실험에서 Beer의 법칙에 따르는 납의 농도 범위는 0.5~2.5 µg/mL이었으며, molar absorptivity는 3.65×10⁴ L/mole·cm이었으며, Sandell Sensitivity는 5.68×10⁻³ µg/cm²으로 좋은 감도를 나타내었다. 개발된 분석방법은 하천수 등 수질중의 납 분석에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

- 1) Zenz C: Occupational medicine; Pricioles and practical applications, 2nd ed. Year Book Medical Publishers Inc., Chicago, 547-582, 1988.
- 2) Cameron G.: Ramsay, Spectrophotometric determination of Eliments. Jhon Wiley & Sons: New York, U.S.A., 322, 1976.
- 3) Bennett, B. G.: Exposure Commitment Assessment of Environmental Pollutants. MARC Tech. Rep. No. 23, 1981.
- 4) Piotrowski, J. K. and Coleman, D. O.: Environmental Hazards of Heavy Metals: Summary Evaluation of Pb, Cd, and Hg, MARC Rep. No. 20, 1980.
- 5) ACGIH: Threshold Limit Values for chemical substances and physical agents and Biological exposure Indices. U.S.A., p.27, 55-71 1997.

- 6) Progress Reports in Environmental Monitoring and Assessment. I. Lead. MARC Rep. 16 to 18. Monitoring and Assessment Research centre. Chelsea College. University of London. 1980.
- 7) Sartor, F. A. and Rondia, D.: *Toxicol. Lett.*, **7**, 251, 1981.
- 8) Zielhuis, R. L.: Exposure Limits to metals for the General Population. Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment. CEC-WHO. Amsterdam. 429, 1981.
- 9) Odanaka, Y., Matano, O., and Goto, S.: Biomethylation inorganic As by the rat and some laboratory animals., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **24**, 452, 1980.
- 10) Novel, D.: Blood lead measurement takes the direct approach, *Anal. Chem.*, **65**(5), 256A, 1993.
- 11) Grandjean, P.: Blood Pb concentrations reconsidered, *Nature(london)*, 291, 188, 1981.
- 12) Weber, O A. and Vouk, V. B.: Determination of lead in aqueous and organic media by atomic absorption spectroscopy *Analyst* **85**, 40-46, 1960.
- 13) Dagnall, R. M., West, T. S. and Young, P.: Determination of trace amounts of lead in steels, brass, and bronze alloys by atomic absorption spectrophotometry, *Talanta* **12**, 583-589, 1957.
- 14) Gusev, S. I. and Nikolaeva, E. M.: Determination of triethyl-lead in urine and blood. *Chemia Analytica*, **12**, 121-129, 1967.
- 15) Yeager D. W. et al.: Determination of lead in biological and related material by atomic absorption spectrophotometry, *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 1020, 1971.
- 16) Okuno I. et al.: Flameless atomic absorption spectroscopic determination of heavy metals in whole-fish sample., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 664, 1978.
- 17) Tsutsumi, C.: Atomic absorption spectrophotometry determination of lead, cadmium and copper in foods by simultaneous extraction of iodides with isobutyl methyl ketone, *Japan Analyst*, **25**, 150-154, 1976.
- 18) Kiboku M. et al.: Atomic absorption spectrophotometry Determination of microamount of lead by using solvent extraction with potassium ethylxanthate isobutyl methyl ketone, *Japan Analyst*, **22**, 1581, 1973.
- 19) Goto, T.: Atomic absorption spectrophotometry of lead extracted with high molecular weight amines, *Japan Analyst*, **23**, 1165-1170, 1970.
- 20) Yamanoto et al.: Determination of a trace amount of cadmium, zinc, lead, and copper in water by atomic absorption spectrophotometry combined with solvent extraction, *Japan Analyst*, **20**, 347, 1971.