

물시료에서 비소의 정량을 위한 새로운 이온회합용매추출분광광도법

조광원, 서현철

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《환경보호사업에서 중요한것은 공해방지대책을 철저히 세우는것입니다. 공해는 자연환경을 오염시키고 여러가지 질병을 발생시키는 근원입니다.》

사회가 발전할수록 환경보호, 자연보호에 대한 요구는 더욱더 높아지고있다. 비소는 암을 비롯한 각종 질병의 원인으로 되며 따라서 세계적으로 그 동태를 살피고 오염을 막기 위한 여러가지 분석방법들을 개발하고있다.

현재 물을 비롯한 환경시료들에서 혼적량의 비소를 분석하기 위하여 수소화물발생-유도결합플라즈마-원자발광스펙트럼법(HG-ICP-AES)[1], 실관전기영동-유도결합플라즈마-질량스펙트럼법(CE-ICP-MS)[2], 고속액체크로마토그래프-유도결합플라즈마-질량스펙트럼법(HPLC-ICP-MS)[1], 수소화물발생-원자흡광법(HG-AAS)[3], 수소화물발생-원자형광법(HG-AFS)[4], 용출볼탐미터법[5], 이온선택전극법[6], 중성자활성화분석법[7], 에네르기분산-X선형광스펙트럼법[8] 등 여러가지 종류의 분석방법들이 리용되고있다. 그러나 이 분석방법들은 원가가 비싸고 숙련된 기술인원이 있어야 한다.

생태환경에서 비소정량을 위한 여러가지 분광광도법들이 제기[9-15]되었지만 보다 안정하고 감도가 높은 이온회합-용매추출분광광도법에 대한 연구결과는 발표된것이 없다.

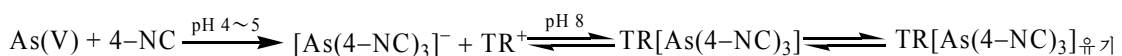
우리는 생태환경수에 있는 비소를 분광광도계를 리용하여 이온회합-용매추출분광광도법으로 정량하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 자외가시선분광광도계(《UV-2201》), 가시선분광광도계(《JH721》), pH미터(《SG2》)를, 시약으로는 1 000mg/mL As(V)표준용액($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.416 5g을 2차증류수에 풀어 100.00mL 되게 만든 용액), 0.002 5mol/L 4-니트로카테콜(4-NC)용액, 0.000 1mol/L 트리아줄적-3염료용액을 리용하였다.

용액의 pH는 HCl용액과 암모니아완충용액, NaOH용액을 리용하여 조절하였다.

분석과정에 일어나는 반응은 다음과 같다.



여기서 TR^+ 은 트리아줄적-3염료양이온을 의미한다.

시료용액에 4-NC용액 3mL를 넣고 염산용액으로 pH 4~5로 맞춘 다음 수욕에서 증발

건고시킨다. 다음 건고물을 증류수에 풀고 분액깔때기에 넣는다. 여기에 암모니아완충용액 (pH 9) 5mL, 트리아졸적-3염료용액 3mL를 넣고 물상의 체적을 25mL 되게 맞춘 다음 톨루올 5mL를 넣고 1min동안 진탕한 후 3min동안 방치한다.

분액깔때기에서 분리한 유기상의 흡광도를 톨루올을 비교로 하여 최대흡수파장 563nm에서 측정하여 검량선으로 비소를 정량하였다.

실험결과 및 고찰

빛흡수스펙트르 톨루올상에서 이온회합착체의 빛흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

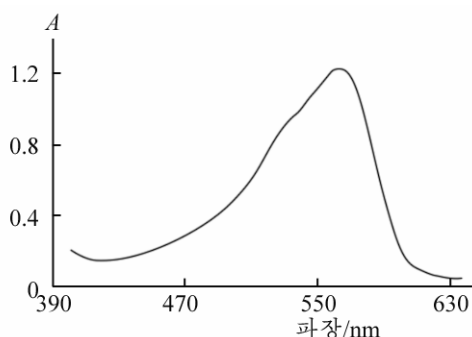


그림 1. 이온회합착체의 빛흡수스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 톨루올상에 추출된 이온회합착체는 400~630nm에서 빛흡수를 일으키며 563nm에서 최대흡수를 나타낸다.

시료에 As(V)가 없으면 톨루올상에 전혀 추출되지 않는다. 실험에서는 측정파장을 최대흡수파장으로 선택하였다.

pH의 영향 이온회합착체(As(V)-4-NC착체)를 형성시키기 위하여 혼합용액을 증발건고시킬 때 pH의 영향을 고찰한 결과는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 pH 4~5에서 흡광도가 최대이다. 따라서 용액을 증발건고시킬 때의 pH를 4로 하였다. 이때 혼합용액의 양이 50mL일 때까지 흡광도변화가 없었다.

반응온도와 시간의 영향 As(V)-4-NC착체는 끓는 수욕에서 완전히 증발건고시켜야 정량적으로 형성된다. 착체는 증발건고된 상태에서 40min동안 있어도 안정하다.

4-NC첨가량의 영향 As(V)의 양을 일정하게 하고 4-NC의 첨가량에 따르는 착체의 흡광도를 측정한 결과는 그림 3과 같다.

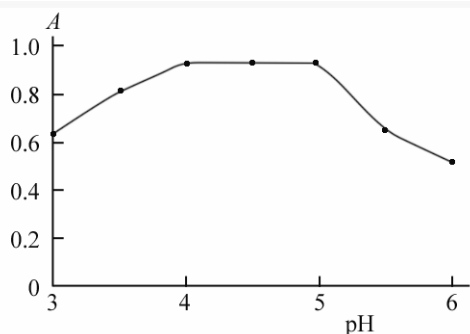


그림 2. pH에 따르는 착체의 흡광도변화
As(V) 10 μ g

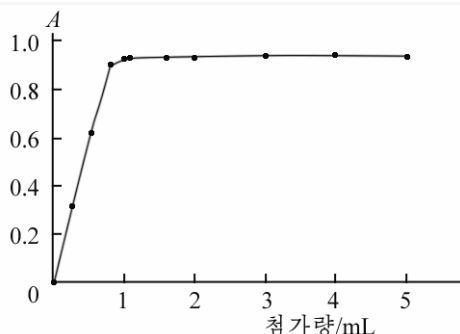


그림 3. 4-NC첨가량에 따르는 착체의 흡광도변화
As(V) 10 μ g

그림 3에서 보는바와 같이 4-NC의 첨가량이 3mL이상일 때 흡광도가 최대로 된다. 따라서 4-NC첨가량을 4mL로 하였다.

트리아졸적-3염료첨가량의 영향 As(V)와 4-NC의 첨가량을 일정하게 하고 염료의 첨가량에 따르는 착체의 흡광도를 측정한 결과는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 트리아졸릭-3염료용액의 첨가량 2mL이상에서 착체의 흡광도가 최대이면서 포화된다. 실험에서는 트리아졸릭-3염료용액의 첨가량을 3mL로 하였다.

추출용매와 추출pH의 영향 이온회합착체는 벤졸, 톨루올과 같은 유기용매에 잘 추출되지만 파잉의 염료는 추출되지 않으므로 시약공백이 전혀 없다. 톨루올은 벤졸에 비하여 상분리속도가 빠르고 증기압도 낮으므로 우리는 추출용매로 톨루올을 선정하였다.

추출pH에 따르는 착체의 흡광도변화는 그림 5와 같다.

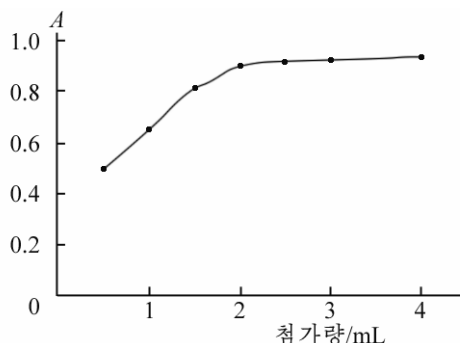


그림 4. 염료첨가량에 따르는 착체의 흡광도변화

As(V) 10 μ g, 4-NC 3mL

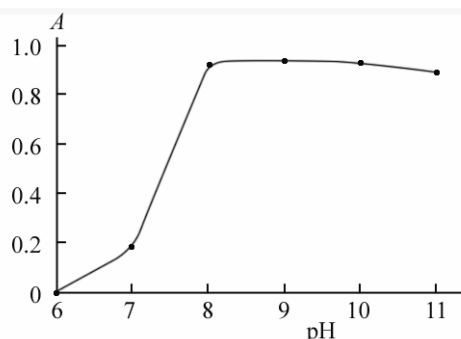


그림 5. 추출pH에 따르는 착체의 흡광도변화

As(V) 10 μ g

그림 5에서 보는바와 같이 pH가 6이하일 때 이온회합착체는 추출되지 않으며 pH 8~10에서 최대로 추출된다. 따라서 추출pH를 9로 하였다.

진탕 및 방치시간의 영향 진탕시간이 1min이상일 때 착체의 흡광도는 일정한 값을 나타냈다. 또한 방치시간도 1min이면 상분리가 기본적으로 되며 3min이면 충분하다.

착체의 색안정성 착체의 색은 방치후 6h동안 안정하였다.

물상/유기상체적비의 영향 추출에서 물상과 유기상의 체적비를 달리할 때 착체의 흡광도변화는 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 물상/유기상체적비가 25/5일 때에도 흡광도는 변화가 없었다. 검량선작성 As(V)표준용액으로 검량선을 작성하였다.(그림 7)

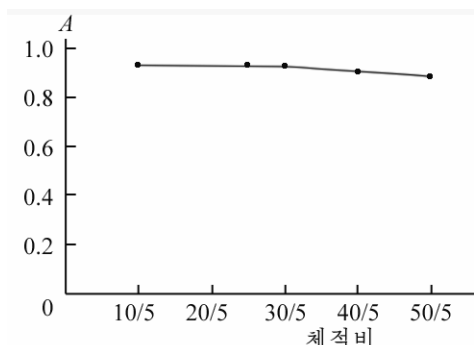


그림 6. 물상/유기상체적비에 따르는 착체의 흡광도변화

As(V) 10 μ g

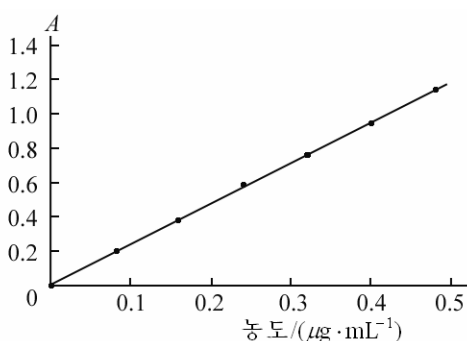


그림 7. 검량선

검량선의 회귀방정식은 $A=2.339 C_{As}+0.00188$ ($R=0.9990$)이며 정량한계는 1.27 μ g/L, 검출한계는 0.43 μ g/L이다.

첨가법으로 확립한 방법의 정확성을 검토한 결과 표준편차는 $0.000\ 29 \sim 0.000\ 55 \mu\text{g/mL}$ 이고 재현성은 $100.1 \sim 100.6\%$ 로서 매우 좋았다.

방해이온들의 영향 혼합용액을 수욕에서 증발건고시킬 때 다른 이온들을 첨가하여 방해이온들의 영향을 5%수준에서 검토하였다.(표 1)

표 1. 방해이온들의 영향

이온	첨가량/mg	화합물상태	흡광도	이온	첨가량/mg	화합물상태	흡광도
—	—	—	0.605	Al^{3+}	0.003	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.611
Na^+	10.0	NaCl	0.605	Sb(V)	0.006	SbCl_3	0.623
K^+	15.0	KCl	0.627	Bi(V)	0.001	BiCl_3	0.630
Ca^{2+}	0.15	CaCl_2	0.613	NO_3^-	30.0	NaNO_3	0.628
Mg^{2+}	0.10	MgCl_2	0.609	PO_4^{3-}	0.096	NaH_2PO_4	0.617
Fe^{3+}	0.030	FeCl_3	0.623	SO_4^{2-}	5.0	Na_2SO_4	0.617
Cu^{2+}	0.006	CuCl_2	0.630	SiO_3^{2-}	0.036	Na_2SiO_3	0.614
Zn^{2+}	0.060	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.627	Br^-	0.400	NaBr	0.620
Pb^{2+}	0.001	PbCl_2	0.609	I^-	0.065	KI	0.618

As(V) $6 \mu\text{g}$

표 1에서 보는바와 같이 알칼리 및 흡알칼리금속이온들은 많은 량 있어도, PO_4^{3-} 은 48배, SiO_3^{2-} 은 20배 있어도 간섭하지 않는다.

과도금속이온들은 EDTA로 염색시킬수 있으며 Sb(V)와 Bi(V)는 약산성이나 중성매질에서 물작용분해되므로 거의 방해하지 않는다.

대상물분석 5L의 물시료를 누런띠려지로 거르고 1.00L 취하여 수욕에서 증발농축한다. 시료의 체적이 100mL정도 되었을 때 1mol/L NaOH용액 3mL를 넣고 가열하여 20mL 되게 농축시킨 다음 30% H_2O_2 1mL를 넣고 흔들어 As(III)를 As(V)로 산화시켰다. 용액의 량을 25.00mL 되게 하여 시료를 준비하였다. 시료를 1.00~2.00mL 분취하여 확립한 방법으로 비소를 정량하였다.(표 2)

표 2. 몇가지 대상물시료에서 비소정량결과

시료	검량선법			표준첨가법		
	평균값 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	표준편차 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	변동계수 /%	평균값 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	표준편차 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	변동계수 /%
보통강물	4.40	0.031	0.78	4.42	0.020	0.48
굽등어관물	3.07	0.016	0.35	3.06	0.009	0.30
수족관물	2.62	0.041	1.57	2.62	0.028	1.07

 $n=5$

표 2에서 보는바와 같이 시료에서 비소의 농도는 세계보건기구가 규정한 허용기준 ($10 \mu\text{g/L}$)보다 훨씬 낮다는것을 알수 있다. 또한 우리가 확립한 방법이 표준첨가법과 95%의 믿음성으로 정확도와 정밀도에서 차이가 없다는것을 알수 있다.

이온회합착화합물의 조성결정 이온회합착화합물의 조성을 물질량비법으로 결정하였다.(그림 8)

그림 8에서 보는바와 같이 As(V)와 4-NC사이에 형성되는 착화합물은 안정하며 그 물질량비는 1 : 3이다.

같은 방법으로 결정한 As(V)와 트리아줄적-3 염료양이온사이의 조성비는 1 : 1이다.

이온회합착체의 추출파라미터결정 이온회합착체의 농도가 매우 묽으므로(10^{-4} mol/L이하) 물상에서 분자회합은 일어나지 않으며 추출용매의 극성이 작으므로(전매상수 $\epsilon \leq 10$) 유기상에서 이온회합착체의 해리를 무시할수 있다. 따라서 추출상수 K_{ex} 는 다음과 같이 정의된다.



$$K_{ex} = \frac{[CA]_O}{[C^+][A^-]} = K_{as} \cdot K_D \quad (1)$$

여기서 $K_{as} = \frac{[CA]}{[C^+][A^-]}$, $K_D = \frac{[CA]_O}{[CA]}$, C^+ 는 TR^+ 을, A^- 는 $[As(4-NC)_3]^-$ 을, 첨자 O는 유기상을, 첨자가 없는것은 물상을 의미한다.

한편 양이온의 분배비 D_{C^+} 는 다음과 같이 표시된다.

$$D_{C^+} = \frac{[CA]_O}{[C^+][CA]} = K_D \left(1 + \frac{1}{K_{as}[A^-]} \right)^{-1} \quad (2)$$

식 (2)를 다음과 같이 고쳐쓸수 있다.

$$1/D_{C^+} = 1/K_D + 1/(K_{ex}[A^-]) \quad (3)$$

식 (3)에서 $1/D_{C^+}$ 과 $1/[A^-]$ 사이의 관계를 리용하여 역추출법으로 K_{ex} , K_D 를 결정하였다.(그림 9) 이때 매 실험점은 3회 평균값이다.

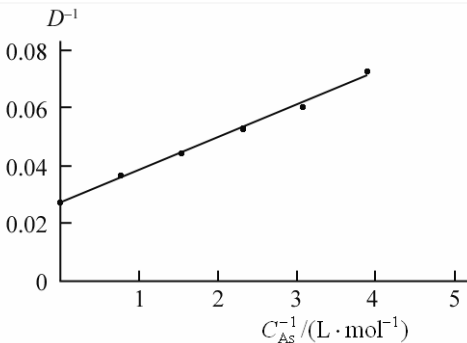


그림 9. $1/C_{As} \sim 1/D$ 사이의 관계곡선

그림 9의 경사로부터 $K_{ex} = 9.67 \times 10^6$, 절편값으로부터 $K_D = 36.49$ 라는것을 알수 있다. 물상/유기상체적비가 25/5일 때 식 (1)로부터 $K_{as} = 2.63 \times 10^5$ 이다.

추출률 E_{A^-} 는 다음식으로 계산하였다.

$$E_{A^-} = \frac{D_{A^-}}{D_{A^-} + V/V_O} \cdot 100 = \frac{K_{ex}[C^+]}{K_{ex}[C^+] + V/V_O} \cdot 100 \quad (4)$$

$V/V_O = 25/5$ 일 때 식 (4)로부터 계산한 추출률은 $E_{A^-} = 95.86\%$ 이다.

맺 는 말

물시료에서 혼적량의 비소를 정량하기 위한 이온회합용매추출분광광도법을 새로 확립하였다. 이온회합착체를 톨루올로 추출하였을 때 최대흡수파장은 563nm이며 정량한계는 $1.27 \mu g/L$, 검출한계는 $0.43 \mu g/L$, 재현성은 100.1~100.6%이다. 이 방법은 종전의 비소정량방법들보다도 감도가 높으며 착체가 안정하고 재현성이 좋다.

참 고 문 헌

- [1] E. Sanz et al.; J. Environ. Sci. Health, A 42, 12, 1695, 2007.
- [2] G. A. Lamas et al.; Anal. Chim. Acta, 546, 2, 236, 2005.
- [3] J. M. Bundelaska et al.; Int. J. Environ. Anal. Chem., 85, 3, 199, 2005.
- [4] M. M. Gomez et al.; Microchim. Acta, 150, 1, 9, 2005.
- [5] M. A. Ferreira et al.; Anal. Chim. Acta, 459, 1, 151, 2002.
- [6] V. K. Gupta et al.; Talanta, 65, 3, 730, 2005.
- [7] M. Boadu et al.; J. Radioanal. Nucl. Chem., 249, 3, 581, 2001.
- [8] I. Nakai et al.; Chem. Lett., 37, 3, 304, 2008.
- [9] Keisuke Morita et al.; Anal. Sci., 22, 1085, 2006.
- [10] Keisuke Morita et al.; Anal. Chem., 78, 7682, 2006.
- [11] V. Kavitha et al.; Int. J. Chem Tech. Res., 7, 5, 2333, 2015.
- [12] P. K. Dasgupta et al.; Talanta, 58, 153, 2002.
- [13] Kunihiro Watanabe et al.; Bunseki Kagaku, 55, 4, 251, 2006.
- [14] Y. R. Paul et al.; European Journal of Pharmaceutical and Medical Reaearch, 3, 10, 424, 2016.
- [15] 桑田清明 等; 分析化学(日), 26, 609, 1977.

주체106(2017)년 4월 5일 원고접수

A New Ion Association Solvent Extraction Spectrophotometry for the Determination of Arsenic in Water Sample

Jo Kwang Won, So Hyon Chol

We established a new solvent extraction spectrophotometric method of ion association for quantitating trace arsenic in water sample. When the ion association complex is extracted with toluene, the maximum absorption wavelength is 563nm, the quantitation limit is $1.27\mu\text{g/L}$, the detection limit is $0.43\mu\text{g/L}$ and the reproducibility is 100.1~100.6%.

Key words: arsenic, solvent extraction, spectrophotometry