

물시료에서 혼적비소(V)의 형광광도정량

서현철, 조광원, 김광호

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

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

비소와 그 화합물들은 성질상 발암성, 갑작변이성, 기형인자이므로[1, 2] 환경에서 주 되는 감시대상으로 되고있다. 환경수에 혼적으로 들어있는 비소를 분광광도법으로 정량분석하자면 농축과 예민하고 정확한 분석방법이 필요하다. 그러므로 아르신발생-비소몰리브덴청법[3], 수산화바리움이나 실리카겔농축-아르신발생-비소몰리브덴청법[4], 아르신발생-비소간접분광광도법[5, 6], 비소이온회합-용매추출분광광도법[11], 비소몰리브덴헥테로다산-로다민B이온회합분광광도법[7] 등 여러가지 분광광도법들이 제기되였다. 또한 비소헥테로다산-로다민6G-폴리비닐알콜계[8], 비소(Ⅲ)-요드-2',7'-디클로로플루오레세인계[9], 비소(V)-카테콜-아크리딘오렌지계[10] 등 분광광도법보다 감도가 높은 형광광도법으로 비소를 정량분석하기 위한 연구들도 진행되였다.

우리는 선행연구들과는 달리 4-니트로카테콜과 로다민6G를 리용하여 이온회합-용매추출형광광도법으로 몇가지 물시료에서 혼적수준의 비소(V)를 정량하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 분자형광광도계(《RF-5000》, 석영큐베트 1cm)와 전자천평(《EB-3301-A》)을, 시약으로는 다음과 같은것들을 리용하였다. 1mg/mL As(V)표준용액은 비산수소이나트륨($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.416 5g을 2차증류수 100mL에 풀어 만들었다. 이 저장용액을 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 로 희석하여 리용하였다. $2.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 4-니트로카테콜용액은 4-니트로카테콜 0.038 9g을 증류수에 가열하면서 풀고 100.00mL로 희석하여 만들었다. $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 로다민6G염료용액은 0.004 7g의 로다민6G염료를 증류수에 풀고 100.00mL까지 희석하여 만들었다. 용액의 pH 3~6은 HCl 및 초산염완충용액을, pH 8~10은 암모니아완충용액을 리용하여 조절하였다. 사용한 모든 시약의 순도는 분석순이다.

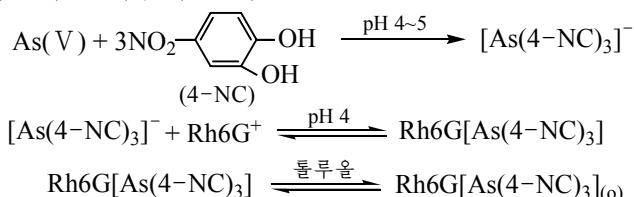
분석조작은 다음과 같다.

일정한 량의 비소표준용액 또는 시료용액을 비커에 넣고 여기에 4-니트로카테콜용액 3mL와 pH가 4~5가 되도록 염산을 넣은 다음 끓는 물욕에서 증발건고시킨다. 건고물을 증류수에 풀어 분액깔때기에 옮기고 pH 4.0인 초산염완충용액 5mL, 로다민6G염료용액 1.5mL를 넣은 후 증류수로 25mL 되게 한다. 여기에 톨루올 5.00mL를 넣고 1min동안 진탕하고 3min동안 방치하여 분리한 추출물과 공백용액의 형광세기를 572.8nm(려기파장

532.8nm)에서 측정하고 그것들의 차(ΔF)를 구한 다음 이미 작성한 검량선에 의해 비소의 농도를 결정한다.

실험결과 및 해석

비소의 정량분석원리는 다음과 같다.



여기서 4-NC는 4-니트로카테콜, Rh6G는 로다민6G, 첨자 (o)는 유기상을 의미한다.

비소이온회합착체의 러기 및 형광스펙트르 톨루올에 추출된 비소이온회합착체의 러기 및 형광스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 러기 및 형광극대파장은 각각 532.8, 572.8nm이며 따라서 이 파장들을 러기파장과 형광측정파장으로 선택하였다. 스톡스변위구간은 40nm이다.

$[\text{As(4-NC)}_3]^-$ 착체형성조건검토 $[\text{As(4-NC)}_3]^-$ 착체형성에 미치는 pH, 반응온도와 시간, 4-NC첨가량이 형광세기에 주는 영향을 고찰하였다. 그림 2에서 보는바와 같이

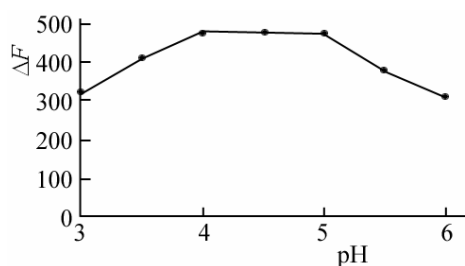


그림 2. $[\text{As(4-NC)}_3]^-$ 착체형성에 미치는 pH의 영향

Rh6G $[\text{As(4-NC)}_3]$ 이온회합착체의 형성 및 추출조건검토 이온회합착체형성에 미치는 Rh6G첨가량과 형광세기에 미치는 추출pH와 추출용매의 영향, 추출물의 안정성에 대하여 보았다. 그림 4에서 보는바와 같이 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Rh6G양이온염료용액첨가량이 1.0~1.5mL일 때 형광세기가 최대에 이르면서 거의 변화가 없으며 그 이상에서는 감소한다. 그것은 염료의 첨가량이 1mL이하일 때에는 이온회합착체가 정량적으로 형성되지 않으며 1.5mL이상일 때에는 공백의 형광세기가 증가

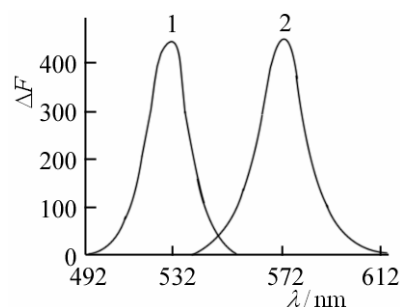


그림 1. 비소이온회합착체의 러기 및 형광스펙트르
1-러기스펙트르, 2-형광스펙트르

물욕에서 건고하기 전 용액의 pH를 HCl로 4~5로 보장할 때 형광세기가 최대로 되면서 거의 일정해진다. 이것은 이 pH구간에서 $[\text{As(4-NC)}_3]^-$ 이 잘 형성된다는것을 보여준다. 끓는 물욕에서 완전히 건고되어 10min 지나도 형광세기에는 거의 영향이 없다.

또한 그림 3에서 보는바와 같이 $[\text{As(V)}]=1 \mu\text{g/mL}$ 에 대하여 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 4-NC용액의 첨가체적 2mL이상에서부터 $[\text{As(4-NC)}_3]^-$ 착체가 정량적으로 생긴다.

따라서 4-NC첨가량은 3mL로 정하였다.

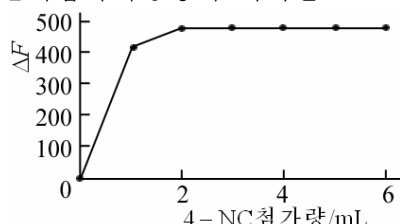


그림 3. $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 4-NC용액 첨가량의 영향

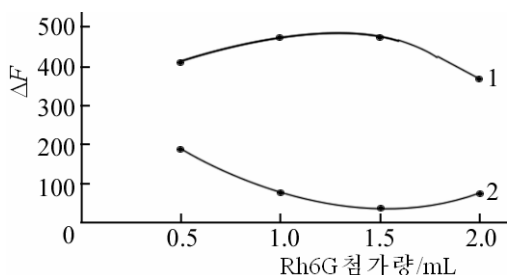


그림 4. $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Rh6G용액첨가량의 영향
1—시료, 2—공백

출된다. 톨루올은 벤조에 비해 상분리가 빠르고 증기압도 낮으므로 톨루올을 추출용매로 선택하였다.

추출할 때 진탕시간은 1min, 방치시간은 3min이며 추출물은 8h동안 안정하다.

검량선 $1 \mu\text{g/mL}$ As(V)표준용액의 농도를 $0 \sim 0.14 \mu\text{g/mL}$ 범위에서 변화시키면서 우의 분석조작대로 하여 검량선을 작성하였다.

(그림 6) 검량선의 회귀방정식은 $\Delta F = 6275 \cdot C - 1.519$, 상관결수(R^2)는 0.9987, 선형구간은 $0 \sim 0.12 \mu\text{g/mL}$, 정량한계는 $2.3 \mu\text{g/L}$, 검출한계는 $1.7 \mu\text{g/L}$ 이다.

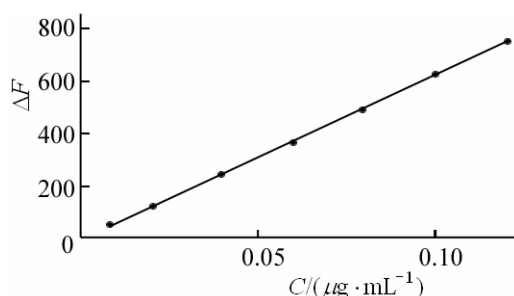


그림 6. As(V)의 검량선

방법의 정확성검토 표준첨가법으로 검토한 비소(V)의 회수율은 100.2~100.5%이다.(표 1)

표 1. 방법의 정확성검토($n=5$)

No.	첨가량/ μg	찾은량/ μg	표준편차/ μg	회수율/%
1	0.20	0.201	0.00070	100.5 \pm 0.24
2	0.50	0.502	0.0010	100.4 \pm 0.50
3	0.90	0.902	0.0015	100.2 \pm 0.04

다른 이온들의 영향검토 첨가법으로 검토한 결과(표 2) $1 \mu\text{g}$ 의 비소를 정량할 때 $\pm 5\%$ 의 유의수준에서 Na^+ 은 방해하지 않으며 PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} 은 10배, K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} 은 100배, Mg^{2+} 은 500배, Cu^{2+} 은 50배 있어도 영향을 주지 않는다. Sb(V), Bi(V)는 약산성 혹은 중성매질에서 물작용분해되므로 방해하지 않았으며 과도금속이온들은 EDTA로 염색시킬 수 있다.

하기때문이다.

또한 그림 5에서 보는바와 같이 형성되는 이온회합착체는 추출pH의 영향을 심하게 받는다. 추출pH가 4.0일 때 형광세기가 최대로 된다. 이것은 추출pH가 4.0일 때 이온회합착체가 잘 추출된다는것을 보여준다.

이로부터 pH 4.0인 초산염완충용액을 쓰기로 하였다.

이온회합착체는 벤졸이나 톨루올에 잘 추

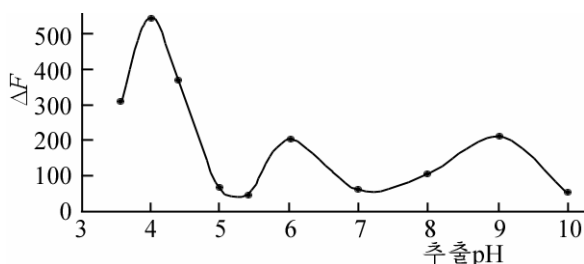


그림 5. 추출pH의 영향

표 2. 다른 이온들의 영향

No.	이온	첨가량/mg	화합물상태	ΔF	재현성/%
0	—	—	—	479.21	100
1	Na ⁺	2.0	NaCl	456.21	95.2
2	K ⁺	0.1	KCl	460.04	95.9
3	Ca ²⁺	0.1	CaCl ₂	460.83	96.1
4	Mg ²⁺	0.5	Mg(NO ₃) ₂	461.16	96.2
5	Fe ²⁺	0.1	FeSO ₄	469.92	98.1
6	Cu ²⁺	0.05	CuSO ₄	460.43	96.1
7	Zn ²⁺	0.1	ZnSO ₄	463.32	96.7
8	Pb ²⁺	0.1	Pb(NO ₃) ₂	464.52	96.9
9	Al ³⁺	0.1	Al ₂ O ₃	464.83	97.0
10	PO ₄ ³⁻	0.02	NaH ₂ PO ₄	467.32	97.5
11	SiO ₃ ²⁻	0.02	Na ₂ SiO ₃	462.98	96.6

대상물분석 채취한 물시료 10.00mL를 물욕에서 5mL정도로 농축하고 여기에 1mol/L NaOH용액 3mL, 30% H₂O₂용액 0.5mL를 넣어 As(Ⅲ)를 As(V)로 산화시킨다. 다음 위의 분석방법대로 As(V)를 정량하고 분광광도법[3]과 비교하였다.(표 3)

표 3에서 보는바와 같이 두 방법은 95%의 믿음성을 가지고 정밀도와 정확도에서 차이가 없다.

표 3. 몇가지 물시료에서 비소분석결과(n=5)

시료명	형광광도법		분광광도법		F_0	T_0
	평균비소 함량/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	변동결수/%	평균비소 함량/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	변동결수/%		
ㄱ-지구수도물	5.04	1.37	5.07	1.79	1.73	0.59
ㄴ-지구샘물	3.19	2.13	3.24	2.81	1.78	0.99
ㄷ-지구약수	3.21	1.90	3.25	2.34	1.59	1.01

맺는 말

4-니트로카테콜과 로다민6G양이온염료를 리용하여 물시료에서 흔적As(V)를 이온회합-용매추출형광광도법으로 정량분석하였다. 톨루올에 추출된 이온회합착체의 형광파장은 572.8nm(러기파장 532.8nm), 검량선의 선형범위는 0~0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 정량한계는 2.3 $\mu\text{g}/\text{L}$, 검출한계는 1.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이며 추출물은 8h동안 안정하다. PO₄³⁻, SiO₃²⁻이 10배정도 있어도 방해하지 않는다.

분석한 음료들에는 비소가 허용한계(10 $\mu\text{g}/\text{L}$)보다 매우 적은 량 들어있다는것을 알수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Hjai Pillai et al.; Anal. Chim. Acta, **408**, 111, 2000.
- [2] V. Kavitha et al.; International Journal of Chem. Tech. Research, **7**, 2333, 2014–2015.
- [3] M.G. Haywood et al.; Anal. Chim. Acta, **85**, 219, 1976.
- [4] Ronaldo Montes et al.; Talanta, **50**, 959, 1999.
- [5] Thusitha Rupasinghe et al.; Anal. Chim. Acta, **445**, 229, 2001.
- [6] S. S. Sandhu; Analyst, **106**, 311, 1981.
- [7] J. Isoe et al.; Bunseki Kagaku, **51**, 8, 657, 2002.
- [8] G. W. Song; Fenxi Shiyanshi, **11**, 5, 36, 1992.
- [9] B. L. Yuan et al.; Int. J. Environ. Anal. Chem., **82**, 1, 31, 2002.
- [10] A. Pal et al.; Anal. Commun. **33**, 9, 315, 1996.
- [11] 桑田清明 等; 分析化学, **26**, 609, 1977.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

Fluorometric Determination of Trace Arsenic(V) in Water Sample

So Hyon Chol, Jo Kwang Won and Kim Kwang Ho

We established a new fluorometric method for quantitating trace arsenic(V) in water sample. When the ion association complex is extracted with toluene, its fluorometric wavelength is 572.8nm(excitation at 532.8nm). The linear range of calibration curve is 0~0.12 μ g/mL. The quantitation limit and detection limit are 2.3, 1.7 μ g/L, respectively.

Key words : arsenic(V), rhodamine 6G, fluorometric determination