

PF6) 자연수에서 4-Chloro-2-phenyliminomethylphenol 을 이용한 알루미늄(III)의 형광법 정량

김선덕, 이도협*, 김장섭

대구대학교 자연과학대학 화학·응용화학과

1. 서 론

수용액 중에 존재하는 알루미늄은 일반적으로 pH4 이상에서 aluminium ion(Al^{3+}) 형태로, 중성 이상에서는 $Al(OH)_4^-$ 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다¹. 또한 aluminium(III)은 식물 뿌리의 성장과 관련이 있고, 또한 aluminium(III)은 자연환경에서 어떤 리간드와 결합하여 어떤 형태로 있는가에 따라 독성이나 용해도 및 이동성의 차이를 나타내는 금속이다². 우리는 수돗물의 정수과정에서 응집제로 사용되는 황산반토(alume)나 폴리염화알루미늄(poly aluminium chloride)등으로 인하여 잔류 알루미늄이 존재할 수 있고, 마시는 차³나 주방용기로부터 용출된 알루미늄을 섭취할 수 있다⁴. 따라서 수용액 중의 Al(III)을 정량하는 방법으로 aluminium ion(Al^{3+})을 유기 킬레이트제와 반응시켜 착화합물을 생성시켜 분자 흡수분광법은 비교적 검출감도가 낮은 단점이 있다.⁵⁻⁶ 그러나 분자 발광분광법인 형광광도법은 형광을 내는 화학종들이 제한되어 있어 분광광도법 보다 널리 이용되지는 못하였으나 특유의 고감도 때문에 많은 유기 및 무기화합물의 정량분석에 활용되어 왔다. 지금까지 형광 광도법을 이용하여 Al(III)을 정량한 예로 Morine⁷, Pontachrome Blue Black R⁸, Eriochrome Red B⁹, 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid¹⁰ 및 lumogallion¹¹이 이용되었고, 최근에 Zhang등¹²은 자연수 중에서 Al(III)-lumogallion 착화합물을 만들어 n-hexanol로 추출하면서 알루미늄과 플루오르(Al-F)간의 결합에 Be^{2+} 이온을 첨가하여 F^- 이온의 방해 없이 형광 광도 법으로 정량하였다.

본 연구에서는 질소-산소 계 두 자리 시프염기 리간드 4-Chloro-2-phenyliminomethylphenol(Cl-PMP)를 합성하고, 합성된 시약을 발광시약으로 사용하여 Al(III)을 형광 광도법으로 정량할 수 있는 최적 분석방법을 개발하였다. 새로 개발된 Al(III) 이온 정량분석 방법은 자연수 시료인 수돗물, 샘물 및 온천수 중에서 Al(III) 함량을 정량 분석하고자 할 때 본 연구에서 검토된 실험조건을 사용하여 ppb 농도의 미량 Al(III) 함량을 정량하는데 이용하고자 한다.

2. 실 험

4-Chloro-2-phenyliminomethylphenol(Cl-PMP) 리간드 합성. N,O계 두 자리 시프염기 리간드인 Cl-PMP의 합성은 에탄올 200mL에 Aniline 0.02몰(1.9g)녹여 플라스크에 넣고 환류 냉각장치가 있는 반응기를 60°C로 조절하여 10분간 저으면서 반응시킨 다음 분액 깔데기를 이용하여 5-chlorosalicylaldehyde 0.2몰(3.2g)을 저어가면서 서서히 가한다. 이 용액은 주황색

을 띠며 6시간 동안 반응시킨 후 냉장고에 하루 동안 방치하면 노란색의 결정이 생성된다. 노란색 결정을 메탄올 용매에서 재결정하여 진공 데시케이터 속에서 건조하여 사용하였다.

3. 결 과

합성된 Cl-PMP의 C, H, N 원소분석 결과는 실험치와 계산치가 잘 일치하였고, 적외선 흡수스펙트럼에서 시프염기 특징인 imine(C=N)기의 흡수봉우리는 1610cm^{-1} 에서 나타났고, ^1H NMR 스펙트럼에서 이민기 탄소의 수소는 6.99ppm에서 나타났고, ^{13}C NMR 스펙트럼에서 이민기의 탄소는 161.21ppm에서 확인 할 수 있었다. 또한 GC-mass 스펙트럼에서 질량 대 전하 비(m/z) 값이 분자이온(M^+)는 231에서 나타났고, 77의 기준봉우리는 벤젠의 질량 값이 나타났다. 위의 결과로 시프염기 리간드 Cl-PMP의 합성을 확인하였다.

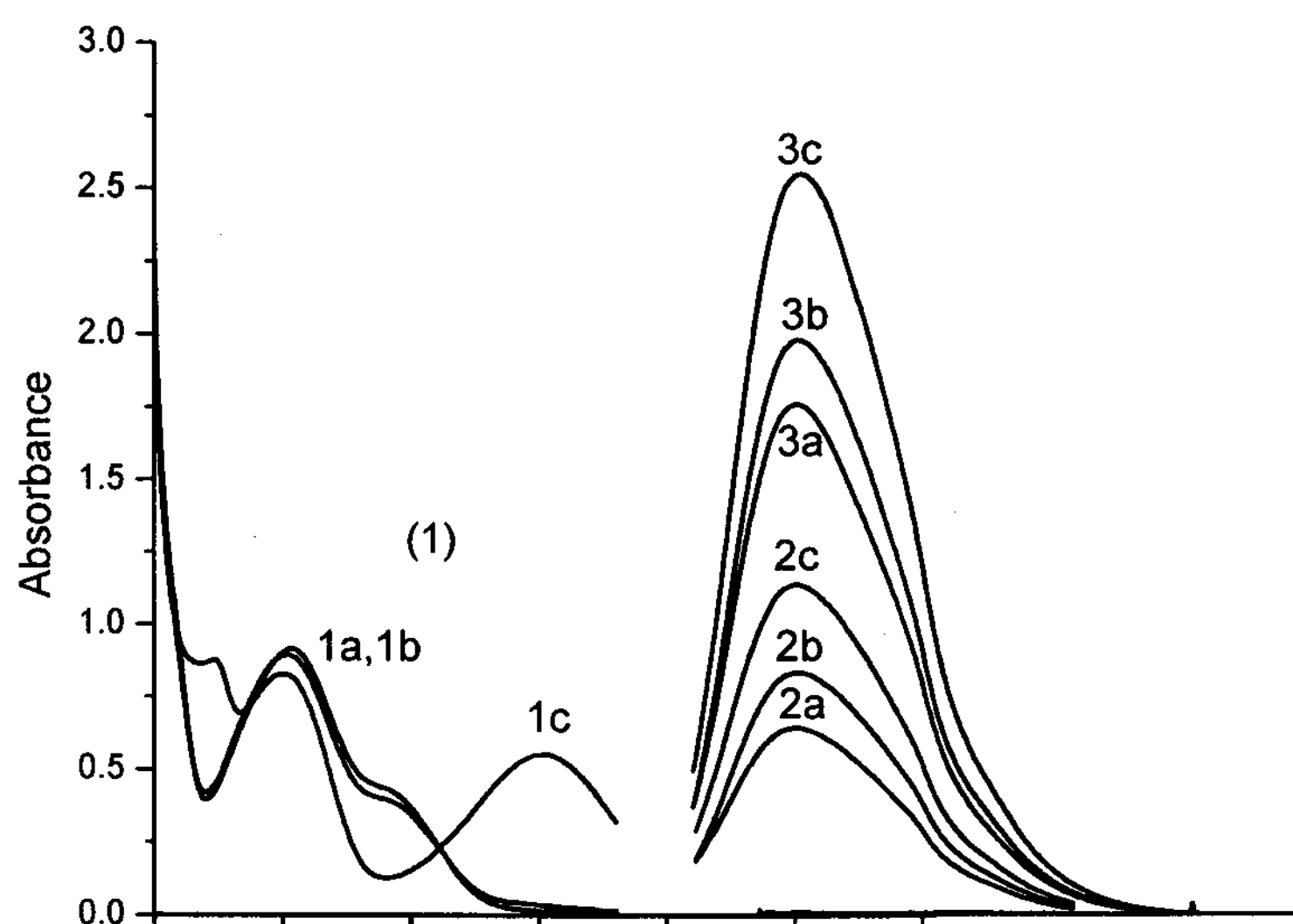


Fig. 1. Fluorescence spectra of Cl-PMP and its complex with aluminium ion 90% ethanol. Spectra as recorded: 1. Fluorescence excitation spectra of Al(III)-Cl-PMP complex. (1a) pH 6.0, (1b) pH 8.0 (1c) pH 10.5, $\lambda_{\text{ex}} = 397\text{nm}$, $[\text{Cl-PMP}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$. $[\text{Al}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-9}\text{ M}$.
2. Fluorescence emission spectra of Cl-PMP. (2a) pH 6.0, (2b) pH 8.0 (2c) pH 10.5, $\lambda_{\text{em}} = 497\text{nm}$, $[\text{Cl-PMP}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$.
3. Fluorescence emission spectra of Al(III)-Cl-PMP complex. (3a) pH 6.0, (3b) pH 8.0 (3c) pH 10.5, $\lambda_{\text{em}} = 498\text{nm}$, $[\text{Cl-PMP}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Al}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-9}\text{ M}$.

Fig. 1에서는 여러 가지 pH에서 Al(III)와 Cl-PMP 착화합물의 들뜸 형광스펙트럼(I) 과 Cl-PMP 리간드의 방출 형광스펙트럼 그리고 Al(III)와 Cl-PMP 착화합물의 방출 형광스펙트럼(III) 을 나타내었다. Fig.1의 결과를 보면 Al(III)와 Cl-PMP 착화합물의 들뜸 형광스펙트럼(I)은 397nm 부근에서 들뜸 형광 파장(λ_{ex}) 을 나타내었고, 이때 들뜸 형광 띠의 세기는 pH가 증가함에 따라 증가하는 결과를 나타내었다. 또한 Fig.1의 Cl-PMP 리간드의 방출 형광스펙트럼(II)은 pH가 증가함에 따라 방출 형광 파장(λ_{em}) 497nm에서 들뜸 형광 띠의 세기가 증가하는 결과를 나타내었고, Al(III)와 Cl-PMP 착화합물의 방출 형광스펙트럼(III)

은 Cl-PMP 방출 형광스펙트럼(II)과 비슷한 모양으로 pH가 증가함에 따라 방출형광 파장 (λ_{em}) 498nm에서 방출 형광 세기가 증가하는 결과를 나타내었다.

pH 영향 : pH영향 실험 결과에서 Al(III)와 Cl-PMP 착화합물의 방출형광 세기는 pH 10.4-10.8 사이에서 일정한 세기를 나타냈고, pH 10.3 이하에서 또는 pH10.9 이상에서는 방출형광 세기가 감소하였다. 또한 Al(III) 이온과 Cl-PMP의 착화합물 시료용액을 에탄올과 물의 비율에 따라 방출형광 세기효과를 실험한 결과는 에탄올의 비율이 높을수록 방출형광 세기는 큰 값을 나타내었고, 에탄올의 농도가 낮아질수록 방출형광세기는 감소하여 에탄올-물(70/30, v/v) 이하 농도에서 방출형광 세기는 일정한 값을 나타내었다. 그러나 에탄올-물(70/30, v/v) 이하 농도에서는 Al(III)와 Cl-PMP 착화합물의 방출형광 세기가 낮기 때문에 방출형광 세기가 높은 에탄올-물(90/10, v/v)을 선택하여 실험하였다.

검량선 작성 및 방해이온의 영향: Al(III)을 정량하기에 앞서 논의된 조건하에서 검량선 작성된 검정곡선은 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3의 검정곡선은 Al(III) 농도가 0.27 ~ 27ng/L 범위에서 직선성(linear relationship) 을 나타내었고, 검정곡선의 상관계수는 0.9997로 만족할 만한 직선을 보여 주었다.

Al(III)을 정량할 때 방해이온 화학종의 영향을 조사하기 위한 실험은 Cl-PMP용액 1.0×10^{-4} M에 Al(III)을 20ng/mL 함유하는 용액에 농도가 알려진 외부방해 이온들을 가하고 각 착화합물의 형광세기를 측정하였다. 이때 각 방해이온의 방해한계는 Al(III)-Cl-PMP 착화합물의 최대 형광세기에서 5%를 허용한계로 설정하고 각 방해이온들의 허용한계 농도를 구하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Effect of foreign ions on the determination of 20ng/mL aluminium.

Foreign ion species	Tolerance level (ng/mL)
Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Hg(II), Rb ⁺ , Pb(II), NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , ClO ₄ ⁻ , K ⁺ , CO ₃ ²⁻	150,000
Sn(IV), Li ⁺ ,	75,000
Ba(II), SO ₄ ²⁻ , Sr(II)	50,000
Mn(II), Hf(IV), SO ₃ ²⁻ , Zr(IV)	40,000
SCN ⁻ ,	30,000
Mg(II), Ag(II), Fe(II), Ca(II), Sb(III), W(VI),	15,000
In(III), Fe(III), Cr(III), Cd(II), Zn(II), Mo(IV), V(V)	7,500
Co(II), Ni(II), Cu(II), PO ₄ ³⁻ , Bi(III), tataric acid	750
Ga(III), EDTA, Be(II), steric acid, critic acid	180
F ⁻ , oxalic acid	80

자연수 시료 분석: 개발된 Al(III) 정량 형광광도 법은 자연수 시료 중의 Al(III) 분석에 적용하여 만족한 결과를 얻었다. 자연수 시료는 수돗물, 약수샘물 및 온천수를 채취하여 사용하였고, 자연수 시료 중의 Al(III) 함량 정량분석은 AAS법, 표준물 첨가법 및 검량선법으로 분석하여 결과를 Table 2에 수록하였다.

Table 2의 결과를 보면 자연수 시료 중 Al(III)을 AAS 법으로 분석한 정량한 분석 값을 표준으로 하여 검량선 법(calibration curve method)이나 표준물첨가법(standard addition method)으로 분석한 결과를 비교하였을 때 시료 중 Al(III) 정량분석 값의 측정오차는 98.6% 이상의 오차율을 나타내는 만족한 결과를 얻었다.

Table 2. Determination of aluminium in natural water.

Water	Amount found* : ng/mL		
	Direct calibration	Standard addition method	AAS
Tap water(Gyeongbuk Gyeongju Geoncheon)	29.5	29.7	30
Tap water(Gyeongbuk Yeongcheon)	18.1	18.0	18
Tap water(Gyeongnam Namhae Changseon Jijok)	16.8	16.8	17
Tap water(Gyeongbuk Yeongcheon Sinnyeong)	79	79.3	80
Tap water(Gyeongbuk Yeongcheon Imgo)	88.2	88.7	90
Tap water(Gyeongbuk Gunwe)	158.9	160.8	160
Tap water(Gyeongbuk Youngchun Whabuk)	439.8	443.1	448
Mineral water (Chungbuk Choungwon Chojoungli 78-1)	410.5	414.8	415
Mineral water(Chungbuk Choungwon Chojoungli 59)	480.8	485.7	489
Mineral water(Chungbuk Choungwon Chojoungli 143-1)	590.2	593.3	600
Mineral water(Daegu Banyawoul Kwangchun Onchun)	580.9	580.2	584
Mineral water(Daegu Palkongsan Onchun)	584.7	589.6	594

* Average of three determinations

참 고 문 헌

1. G. Cathalifaud., J. Ayele and M. Mazet, 1997. Etude de la complexation des ions aluminium par des molecules organiques: constantes et stoechiometrie des complexes. application au traitement de potabilisation des eaux: aluminum ions/organic molecules complexation: formation constants and stoichiometry. application to drinking water production, Wat. Res. 31(4). 689-698.
2. G. Borrmann and A. Seubert, 1999. Aluminum speciation by means of chromatography and coupled anion/cation chromatography, Anal. Chim. Acta. 386. 77-88.
3. M. H. Wong., K. F. Fung and H. P. Carr, 2003, Aluminum and fluoride contents of tea, with emphasis on brick tea and their health implications, Toxicology Letters. 137. 111-120.
4. J. Scancar., V. Stibilj and R. Milacic, 2004. Determination of aluminium in Solcenian foodstuffs and its leachability from aluminium-cookware, Food Chem. 85. 151-157.
5. Standard methods for the examination of water and waste water, 19th Ed.; APHA;

Washington, DC, 1995. pp 3-43 ~ 3-46.

6. T. M. Florence, 1965. Spectrophotometric Determination of Aluminum in the Presence of Bryllim with 5-sulfo-4-Diethylamino-2,2-Dihydroxyazobenzene, *Anal. Chem.* 37(6), 704-707.
7. C. E. White and C. S. Lowe, 1940. Determination of Aluminum by photometric Fluorescence Measurement, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 12(4), 229.
8. A. Weissler and C. E. White, 1946. Fluorometric Determination of Aluminum in Steels, Bronzes and Minerals, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 18(9), 530-534.
9. F. Carrillo., C. Perez and C. Camara, 1991. Sensitive spectrofluorimetric determination of aluminium(III) With Eriochrome Red B, *Anal. Chim. Acta.* 243, 121-125.
10. R. Zhu., W. Th and Kok, 1998. Determination of trace metal ions by capillary electrophoresis with fluorescence detection based on post-column complexation with 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid, *Anal. Chim. Acta.* 371, 269-277.
11. A. G. Howard., A. J. Coxhead., I. A. Potter and A. P. Watt, 1986. Determination of dissolved aluminium by the micelle-enhanced fluorescence of its lumogallion complex, *Analyst.* 111, 1379-1382.
12. J. Zhang., H. Xu and J. L. Ren, 2000. Fluorimetric determination of dissolved aluminium in natural waters after liquid-liquid extraction into n-hexanol, *Anal. Chim. Acta.* 405, 31-42.