

디티존-클로로포름 抽出, 矩形波플라로그래피에 의한 물중의 구리, 납, 카드뮴 및 아연의 定量

文 壽 贊

부산대학교 문리과대학 화학과

(1975. 5. 15 접수)

Determination of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Water by Square Wave Polarography with Dithizone-Chloroform Extraction Method

Su-Chan Moon

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science,
Busan National University, Busan, Korea

(Received May 15, 1975)

要 約. 물중에 ppb 정도로 존재하는 구리, 납, 카드뮴 및 아연을 동시에 정량하기 위하여 디티존-클로로포름 抽出法으로 농축하여 矩形波플라로그래피法으로 측정하는 방법을 검토했다.

디티존으로 클로로포름층에 추출된 이들 이온을, 디티존보다 약간 과량의 수은(II)이온을 함유하는 염산으로 역추출한 후 支持電解質로서 염화칼륨을 가하고 순수한 클로로포름으로 두번 씻은 다음 矩形波플라로그래피를 기록한다. 이 방법으로 구리, 납 및 카드뮴은 3 ppb까지, 아연은 14 ppb까지 상대오차 10% 이내로 定量을 할 수 있었다.

ABSTRACT. 500 ml of a sample water was extracted with 10 ml of 0.01% dithizone-CHCl₃ three times. When CHCl₃ layer was back extracted with 10 ml of 0.1 N HCl containing mercuric ion, the free metal ions come into aqueous layer. The aqueous layer was added with 2 ml of 2 N KCl and was washed with 10 ml of CHCl₃ two times in order to remove the trace dithizone, and then was recorded square wave polarogram. The concentration of copper, lead and cadmium can be determined up to 3 ppb and that of zinc up to 14 ppb with an error of 10%.

1. 緒 論

近來, 水質汚染이 문제되에 따라 물중에 미량 존재하는 구리, 납, 카드뮴 및 아연의 定量法에 관하여 많은 研究가 行하여지고 있다¹⁻⁶.

溶媒抽出法은 미량성분의 분리와 농축에 有用한 수단으로 사용되고 있으며, 특히 吸收分光光度法과의 併用은 가장 일반화된 미량분석법이라 생각된다. 그러나 有機溶媒中에 抽出된 成分을 플라로그래피와 같이 多成分 同時定量에 有利한

方法으로 定量하고자 할 때는 유기용매를 증발시킨 후 酸分解에 依하던가 아니면 水層으로 逆抽出한 후 증발농축을 하여 酸分解를 하는 등 번거로운 前처리를 要한다⁷. 三成分系의 혼합 溶液용매를 이용하는 플라로그래피법⁸⁻¹⁰은 위와 같은 前처리 操作을 要하지 않으나, 이 方法은 분리법으로서의 有用한지 모르나 농축법으로서의 효과적인 것이 못된다고 생각된다.

本 研究에서는 물중에 수 ppb 정도로 존재하는 구리, 납, 카드뮴 및 아연을 정량하기 위하여

이미 널리 실용되고 있는 디티존(dithizone)-클로로포름 추출로 네 성분을 동시에 분리 농축한 다음 적당한 지지전해질을 포함한 수용액으로 역추출하여 바로 矩形波플라그로그래프를 측정함으로써 동시 정량을 할 수 있는 분석법을 개발하고자 분석조작상의 여러가지 조건들을 검토하였다. 즉 클로로포름층에 디티존과 킬레이트로 있는 금속이온을, 디티존에 대하여 少過量的의 수은(II) 이온을 함유하는 수용액으로 역추출하면, 디티존은 수은이온과 안정한 킬레이트를 형성하여 클로로포름층에 남으며 금속이온들이 쉽게 수용액으로移行된다. 이 수용액으로 바로 交流플라그로그래프波를 측정하여도 殘存하는 수은(II) 이온과 미량 용해된 클로로포름이 방해가 되지 않는다는 점¹¹을 이용한 것이다.

2. 實 驗

시 약. 모든 시약은 분석용의 것을 썼으며 클로로포름, 염산 및 암모니아수는 再증류하여 썼다. 증류수는 일차 증류한 것을 이온교환수지로 탈염하였다.

금속표준액은 각 금속의 질산염으로 0.01M로 조제하여 EDTA 표준액으로 표정하였으며 폴리 에틸렌병에 보관하고 사용시 필요에 따라 희석하여 썼다. 0.01% 디티존-클로로포름 용액은 일반적인 방법¹²에 따라 조제하였으며, 10% 시트르산암모늄 완충액은 시트르산암모늄 50g을 증류수 약 40ml에 녹여, 진한 암모니아수를 pH가 10이 되도록 가한 후 다시 전체가 500ml가 되도록 증류수를 채웠다. 2N 염화칼륨, 20% 염산히드록실아민 및 위의 10% 시트르산암모늄 용액들은 조제후 디티존-클로로포름 용액으로 수회 추출하여 미량 혼입된 중금속을 제거한 다음 사용하였다.

기 기. 短形波플라그로그래프는 Yanagimoto PA-202를 사용했으며 측정조건 및 수은적하전극의 특성은 다음과 같다. $h_{(uncorr.)} = 65\text{cm}$, $t = 3.88\text{ sec.}$, $m = 1$, 124 mg (0.2 N KCl 용액중 -0.7 V vs. Hg-pool 加電時), S. W. = 30 mV, Gate I = 2~7, Gate II = 3~8, time const. = 5.5, pararell capaci. = 200 μF , record. sens. = 0.1 $\mu\text{A/mm}$, ampf. sens.

=최고 1/5, 加電壓速度: 0.2 V/min, 측정온도: $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 산소의 제거: 10분간 질소가스를 통기함.

抽出操作에서 분별깔때기의 혼드는 작업은 國際理化學(서울) SH-SE型 振盪機를 사용했다.

3. 結果 및 考察

수용액에 의한 역추출. 사염화탄소중에서 수은(II)-디티존의 킬레이트가 구리, 납, 카드뮴 및 아연의 킬레이트보다 안정하다는 사실¹³로부터 클로로포름에 추출된 이들 금속이온의 디티존 킬레이트를, 디티존에 대하여 조금 과량의 수은(II)이온을 함유하는 수용액으로 역추출할 경우 이들 금속이온들이 쉽게 치환되어 水層으로移行되리라는 것이 예상되어 이 역추출조건을 검토했다. 0.01% 디티존-클로로포름 용액에 구리, 납, 카드뮴 및 아연이온이 각각 $10^{-5}M$ 의 농도로 포함되어 있는 용액 10ml를 취하여 수은(II)이온이 $4 \times 10^{-4}M$ 인 여러가지 pH의 0.3 N 염화물(염산+염화칼륨) 용액 10ml로서 역추

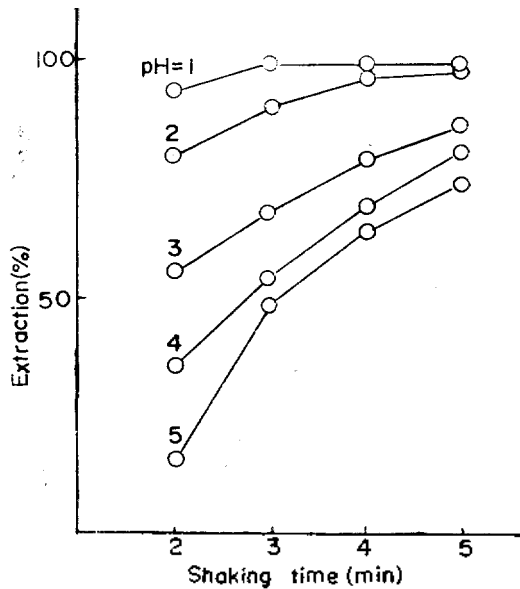


Fig. 1. Dependence of pH on the back extraction rate of copper into aqueous solution. Aqueous solution: 10 ml of 0.2 N KCl and $10^{-5}M$ HgCl_2 . Chloroform layer: 10 ml of $10^{-5}M$ Cu and 0.01% dithizone, Buffer solution: HCl+Sodium acetate

출속도를 조사한 바 납, 카드뮴 및 아연이온은 pH 1~8에서 pH에 무관하게 3분 이내 정량적으로 역추출이 되었으나 구리의 경우는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 수용액의 pH가 증가함에 따라 역추출속도가 감소했다. 같은 pH의 용액에서는 수은(II)이온의 농도가 클수록, 또 염소이온의 농도가 적을수록 역추출이 빠르게 되었다. 그러나 산농도를 증가시키면 수소波의 출현으로 아연의 측정이 곤란해짐으로 산의 농도를 어느 한도 이상 증가시킬 수 없으며, 수은(II)이온의 공존은 이들 금속이온의 交流플라로그래프측정에 직접적인 방해는 없으나 그 농도가 $10^{-3} M$ 을 넘으면 수은이온의 극대과의 생성과 또 양극수은의 산화(양극수은의 표면에 Hg_2Cl_2 의 피막이 생김)때문에 측정을 방해한다. 이 방해현상은 염소이온의 농도를 증가시키면 어느정도 제어될 수 있으나 산의 농도가 증가할수록 심하게 나타난다. 젤라틴이나 폴리아크릴아미드와 같은 표면활성물질을 첨가하여 수은의 극대과를 억제할 수 있으나¹¹ Fig. 2에 예시한 바와 같이 표면활성물질의 첨가는 납, 카드뮴 및 아연의 파고를 현저히 감소시켰으므로 사용할 수 없

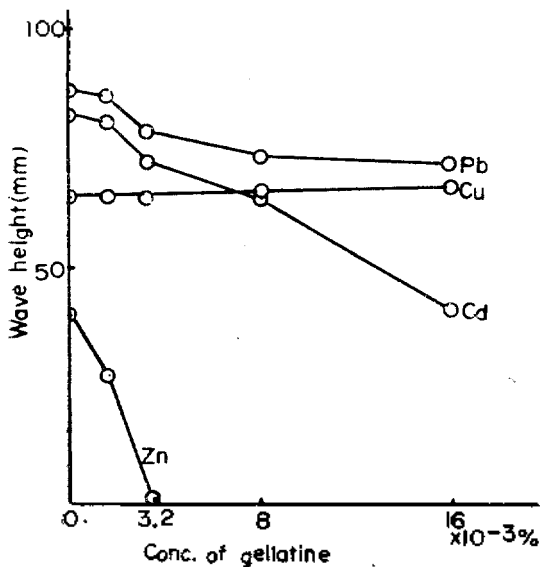


Fig. 2. Dependence of gellatine on the wave heights.
S. E. : $0.2 N KCl + 0.1 N HCl + 4 \times 10^{-4} M$,
 $HgCl_2$, Metal ions: $8 \times 10^{-6} M$.

있으며, 따라서 수은(II)이온의 농도를 $5 \times 10^{-4} M$ 이하로 하였다. 추출과정에서 가해진 디터존은 수용액의 pH가 9.5~10.0임으로 대부분이 수용액으로 용해되어 시료수로 부터 추출된 클로로포름층에는 遊離의 디터존은 극미량이므로 시료수의 금속이온의 농도가 크지 않는 한 $5 \times 10^{-4} M$ 수은(II)염의 용액으로서 역추출에 지장이 없었다.

支持電解質의 選定. 구리, 납, 카드뮴 및 아연이온의 交流플라로그래피를 위한 支持電解質에 관해서는 많은 연구가 되어 있다.¹⁴⁻¹⁶ 그러나 수은(II)이온이 공존하는 경우에는 지지전해질의 선택에 약간 제한을 받는다. 즉 아연이온의 측정감도를 높이기 위해서는 할로젠화물 및 티오시안산염이 적당하나, 反面 이들 음이온의 수은(II) 착화합물이 안정할 수록 구리의 역추출이 불완전하며 또한 수은(II)의 산화파 때문에 구리 및 납의 파고를 측정할 수 없게 된다. 그러나 황산염이나 질산염은 아연波의 감도가 낮을뿐 아니라 앞에서 언급한 수은(II)이온의 방해가 심하여 적당치 못하다. 따라서 본 방법에서는 염화칼륨을 擇하였으며, 염산 및 염화칼륨의 농도가

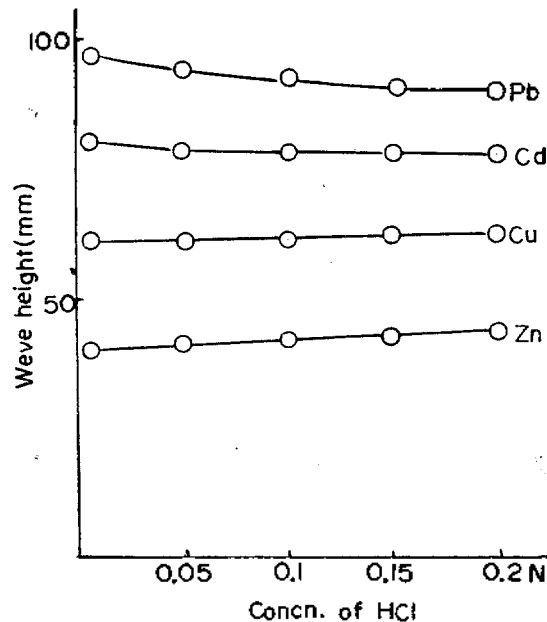


Fig. 3. Dependence of the concentration of HCl on the wave heights.
Metal ion: $8.0 \times 10^{-6} M$, S. E. : $0.3 N Cl^-$
($KCl + HCl$) + $4 \times 10^{-4} M HgCl_2$.

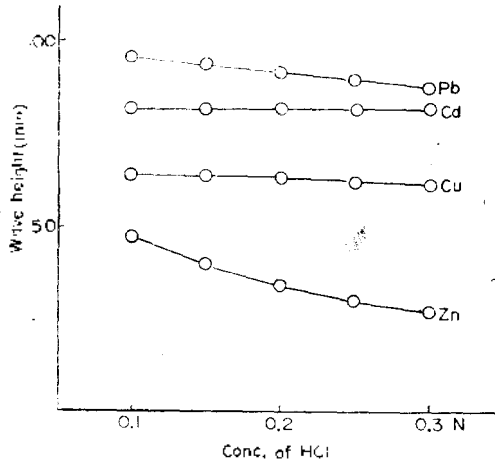


Fig. 4. Dependence of the concentration of KCl on the wave heights.

Metal ion: $8.0 \times 10^{-6} M$, S.E.: $0.1 N HCl + 4 \times 10^{-4} M HgCl_2$.

과고에 미치는 영향은 Fig. 3 및 Fig. 4 와 같다.

클로로포름층으로 부터 금속이온을 역추출한 수용액에는 디티존이 극미량 혼入되어 있으며 이 용액을 바로 交流플라로 그래프 측정을 하면 Fig. 5에 圖示한 바와 같이 $-0.3 \sim -0.4 V$ (vs. Hg-pool)에 디티존의 不完全可逆波가 생겨 구리 및 납의 측정을 不可能하게 하며, 또한 아연의 파고를 증가시켰다. 이 현상은 역추출 과정에서 수은(II)이온의 농도가 갈수록, 또 염화물의 농도가 적을 수록 심하게 나타난다. 그러나 이 異常波는 수용액층을 純 클로로포름으로 2~3회 씻으므로써 제거되었으며 씻는 効果는 수용액층의 염소이온의 농도가 갈 수록 좋았다.

이상에서 검토된 여러가지 영향을 고려하여, 역추출은 $4 \times 10^{-4} M HgCl_2$ 를 포함하는 $0.1 N$ 염산용액으로 한 다음 다시 염화칼륨 용액으로 하여 클로로포름으로 2회 씻은 후 플라로그래프를 기록했다.

표준용액에 의한 측정. 본 분석법의 신뢰도를 검토하기 위하여 표준용액으로써 회수실험을 하였으며 정량조작은 다음과 같다.

2~40 ppb의 구리, 납, 카드뮴 및 아연을 함유한 시료수 50 ml에 pH 10인 10% 시트르산암모늄 10 ml 및 20% 염산히드록시아민 2 ml를

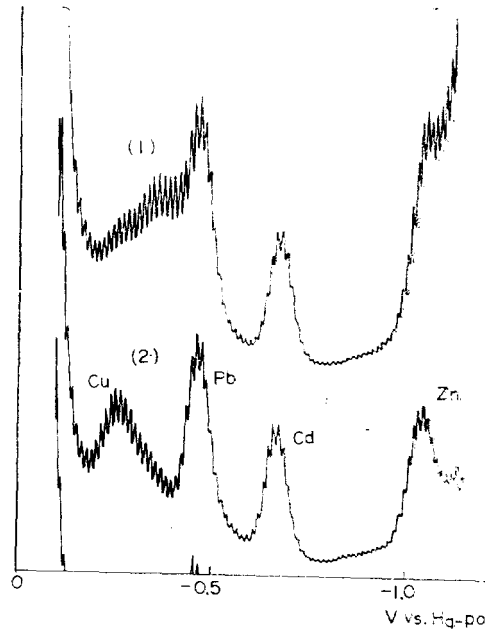


Fig. 5. Effect of washing with pure chloroform on polarograms after back extraction.

(1): Not washing, (2): After washing two times.

가한 후 분별깔때기에서 0.01% 디티존-클로로포름 10 ml를 가하여 5분간 혼는 다음 20분간 정치하여 클로로포름층을 분리한다. 이때 클로로포름층이 紫色이고 시료액이 橙黄色이면 디티존의 양이 충분하므로 제 2회의 추출은 디티존-클로로포름 용액 대신 純 클로로포름을 10 ml 가하여 다시 3분간 흔들어 10분간 정치후 분리하여 다시 5 ml의 클로로포름으로 한번 더 추출을 한다. 이때 분리되는 클로로포름층은 綠色이 되어야 한다. 제 1회의 추출 후, 클로로포름층이 진한 赤色이고 시료액이 거의 무색이 되는 것은 디티존의 양이 부족하기 때문이다 이때는 제 2회의 추출에서도 디티존-클로로포름액 10 ml를 가해야 하며 분리되는 클로로포름층이 녹색이 될때까지 반복한다. 분리한 클로로포름은 건조된 소형 분별깔때기에 합하고 $4 \times 10^{-4} M HgCl_2$, $-0.1 N HCl$ 10 ml를 가하여 3분간 혼는 다음 정치하여 클로로포름층을 버린다. $2.0 N KCl$ 2 ml 및 클로로포름 10 ml를 가하여 3분간 흔들어, 수용액을 씻은 후 클로로포름층을 버리고 다시

플로로포름 10ml로서 씻는 조작을 한번 더 한다. 이 용액의 일부를 전해병에 취하고 10분간 질소가스를 통하여 용존산소를 제거한 후 구형 파플라로그래를 기록한다. 각 금속의 피크전위는 구리 -0.27, 납 -0.46, 카드뮴 -0.06. 아연 -1.03 V(vs. Hg-pool)이다.

이 정량조작에 의하여, 표준용액으로 5회 측정된 결과를 Table 1에 예시했다. 구리, 납 및 카드뮴은 각각 3 ppb까지, 아연은 14 ppb까지의 농도에서 $\pm 10\%$ 이내의 상대오차로서 정량

Table 1. Results of determination.

No.	Cu taken ppb	Cu found ppb	Max. error %
1	1.06	1.34 \pm 0.14	35.8
2	2.11	2.29 \pm 0.18	11.7
3	4.23	4.06 \pm 0.26	10.3
4	6.34	6.25 \pm 0.34	7.1
8	8.46	5.55 \pm 0.30	4.7
6	10.57	11.08 \pm 0.64	10.4

No.	Pb taken ppb	Pb found ppb	Max. error %
1	2.81	2.71 \pm 0.07	5.0
2	3.51	3.57 \pm 0.40	8.9
3	5.62	5.48 \pm 0.04	6.0
4	7.03	7.07 \pm 0.63	9.4
5	14.06	13.90 \pm 1.45	9.1
6	21.09	20.00 \pm 0.89	8.3

No.	Cd taken ppb	Cd found ppb	Max. error %
1	1.86	1.76 \pm 0.07	9.1
2	3.71	3.58 \pm 0.31	9.2
3	7.42	6.96 \pm 0.69	10.0
4	11.14	10.81 \pm 0.34	5.2
5	14.85	14.71 \pm 0.22	2.6
6	18.56	18.30 \pm 0.32	3.1

No.	Zn taken ppb	Zn found ppb	Max. error %
1	3.48	5.33 \pm 0.65	72.0
2	6.96	7.50 \pm 0.43	13.9
3	13.92	14.92 \pm 0.53	10.9
4	20.88	21.20 \pm 1.87	9.5
5	27.84	27.15 \pm 1.20	5.8
6	34.80	35.20 \pm 1.73	5.3

이 가능하다. 특히 공해문제로 관심이 큰 납 및 카드뮴의 경우 0.3 ppb까지는 定性이 될 수 있었다. 플라로그래의 측정시 본 실험에서 한 record. sens; 0.1 μ A/mm 및 ampf. sens.; 1/5 보다 더 計器의 측정감도를 높혔을 경우 base line이 V형으로 되어 피이크의 높이를 측정할 때 오히려 더 재현성이 없었기 때문에 이 이상 더 計器의 감도를 높이지 않았다. 추출-역추출 조작을 경유하지 않는 표준액으로 같은 조건하에서 작성한 검량선이 Fig. 6에서와 같이 원점을 지나지 않았으며, 직선에서 약간 벗어났다.

妨害成分에 대한 검토. 자연수나 도시 및 공

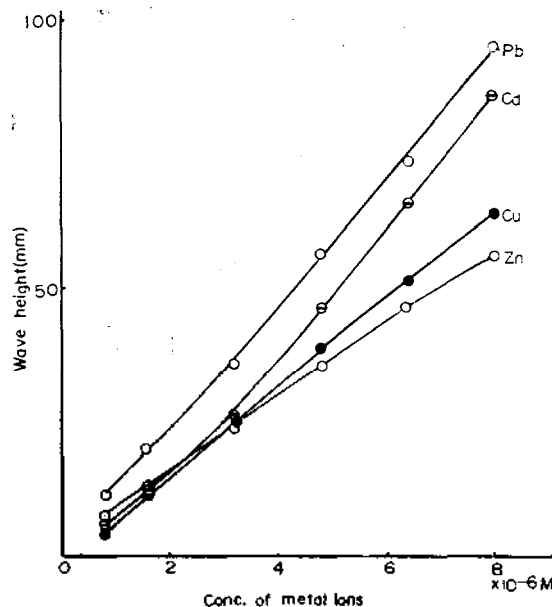


Fig. 6. Calibration curves of metal ions from the original standard solution.

S. E.: 0.2 N KCl-0.1 N HCl- 4×10^{-4} M HgCl₂
Conc. of Zn: 1.5 times.

Table 2. Influence of foreign ions.

Ions	Approximate limit of interference
Bi(III)	4 times of Cu(II)
Cu(II)	50 times of Pb(II)
Pb(II)	200 times of Cd(II)
Ni(II)	2 times of Zn(II)
Co(II)	20 times of Zn(II)

Table 3. Results of the application for the analysis of metal ions in water.

Sample	Content (ppm)			
	Copper	Lead	Cadmium	Zinc
Running water	1.5±0.3 (1.4±0.3)	4.8±0.2 (4.9±0.4)	—	47.0±0.7 (40.5±1.5)
Distilled "	3.6±0.3 (3.6±0.4)	3.7±0.3 (3.8±0.5)	—	7.0±0.8 (6.5±1.2)
Redistilled "	0.6±0.3 (0.7±0.4)	1.4±0.4 (1.5±0.5)	—	6.4±1.0 (6.0±1.2)

() : Determined by the JIS method

업페수중에 공존될 수 있는 성분중에서 디티존-클로로포름에 의한 추출물 및 교류플라로그래피의 피이크전위 등으로 부터 본 정량법에 방해가 될 것으로 예상되는 성분으로서 양이온중에서 Bi(III), Co(II), Ni(II) 및 측정코저하는 네 성분 상호간이며, 음이온으로서 靑化物 및 EDTA와 같은 착형성제 일 것이다. 추출과정에서 이들 방해성분에 대한 대책은 충분히 연구되어 있지 않으며¹² 본 분석법에서와 같이 특별한 전처리 없이 추출하여 플라로그래프를 측정하였을 경우 공존금속이온의 한계 허용량을 조사한 결과는 Table 2와 같다.

디티존-클로로포름에 추출가능한 금속이온의 총량이 $4 \times 10^{-7} M$ 을 초과할 때는 $4 \times 10^{-4} M$ HgCl₂ 10 ml로서는 역추출이 불완전하게 될 것이므로 수은(II)이온의 농도를 $4 \times 10^{-4} M$ 보다 더 증가시킬 필요성이 있다. 그러나 역추출 후 잔존하는 수은이온의 농도가 $1 \times 10^{-3} M$ 을 넘을 경우에는 파고측정이 어렵게 되므로 수은이온의 농도를 적당한 범위로 선정해야 한다는 점이 본 분석법의 단점이라 생각된다. 그러나 실제 시료수에서 중금속이온의 농도가 8×10^{-7} 를 넘는 경우는 극히 드물며, 또 디티존의 소비량으로부터 시료수의 최적량, 또는 역추출에 필요한 수은이온의 농도를 추정하여 쉽게 대처할 수가 있다.

分析例. 본 정량법으로 실험실에서 쉽게 채취할 수 있는 몇가지 물을 분석한 결과는 Table 3과 같으며, 비교를 위하여 JIS法¹⁷으로 측정함 값도 함께 예시했다. 수도물은 본교 뒷산의 저수지로 부터 실험실에 공급되는 음료용 및 일반용의 것이며 증류수는 이 수도물을, 스테인레스鋼

및 구리의 부분품으로 된 昭和製(서울)의 증류기로써 증류한 것이며 再증류수는 이 증류수를 다시 경질 유리로 된 증류기에서 증류한 것이다. 시료수는 전처리 없이 채수한 즉시 분석을 하였다.

引用 文 獻

1. K. Matsumoto, *Rev. Polarog.*, **7**, 1(1959).
2. T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 273(1970).
3. Y. Yamamoto *et al.*, *Bunseki Kagaku*, **20**, 347(1971).
4. M. Komatsu *et al.*, *ibid.*, **20**, 987(1971).
5. H. Okusu *et al.*, *ibid.*, **22**, 84(1973).
6. Y. Yamazaki *et al.*, *ibid.*, **22**, 763(1973).
7. Z. P. Zagarski and M. Cyrankowska, "Advances in Polarography" P. 584, Pergamon Press, 1960.
8. K. Hansen and T. P. Parks, *Anal. Chem.*, **22**, 1289(1950).
9. T. Fuginaga *et al.*, *Rev. Polarog.*, **11**, 217(1963).
10. T. Kitagawa and A. Ichimaru, *Bunseki Kagaku*, **22**, 120(1973).
11. M. Ishibashi, *Rev. Polarog.*, **12**, 113(1964).
12. E. B. Sendel, "Colorimetric determination of trace materials" Wiley-Interscience, New York, 1959.
13. Y. Marcus and A. S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction", P. 513, Wiley, London, 1967.
14. B. Breyer, F. Gutman and S. Hacobjan, *Aust. J. Sci. Res.*, **A4**, 595(1951).
15. K. Itsuki and K. Nishino, *Rev. Polarog.*, **10**, 41(1962).
16. J. Seto and S. Yamasaki, *ibid.*, **8**, 153(1960).
17. JIS K-6161(1966), P. 78.