

Bismark Brown R을 이용한 Al(III) 및 Cr(III)의 비색정량

金善惠 · 李丙晷* · 朴異用**

서울보건전문대학 위생과

*전국대학교 문리과대학 화학과

(1981. 2. 25 접수)

The Colorimetric Determination of Al(III) and Cr(III) by Using of Bismark Brown R

Sun-Duek Kim, Byong-Cho Lee* and Myon-Yong Park**

Seoul Health Junior College, Seoul 100, Korea

*Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul 133, Korea

(Received Feb. 25, 1981)

요 약. Al(III)과 Cr(III)을 여러 양이온과 음이온의 공존하에서 가리움제를 사용하지 않고 Bismark Brown R {4, 4'[(4-methyl-1, 3-phenylene)bis(azo)]-bis(6-methyl-1, 3-benzenediamine)dihydrochloride}을 사용하여 정량하였다. 그러나 타르타르산과 시트르산이 공존하면 방해하였다. Al(III)과 Cr(III)은 같은 과정에서 최대흡광도를 나타내므로 Cr(III)을 Cr(VI)으로 산화시키면 Al(III)과 Cr(III)을 선택적으로 정량할 수 있었다.

ABSTRACT. Al(III) and Cr(III) were determined selectively by colorimetry of Bismark Brown R {4, 4'[(4-methyl-1, 3-phenylene)bis(azo)]-bis(6-methyl-1, 3-benzenediamine)dihydrochloride} in the presence of the various cations and anions without the using of any masking agents, but tartrate and citrate ions were interfered.

The ligand of Bismark Brown R and complexes of Al(III) and Cr(III) were shown the maximum absorbance at the same wavelength together and both metallic ion were interfered to determine each other, but Al(III) were able to determine after oxidation of Cr(III) to Cr(VI).

1. 서 론

Bismark Brown R {4, 4'[(4-methyl-1, 3-phenylene)-bis(azo)]-bis(6-methyl-1, 3-benzenediamine)dihydrochloride, 약자 BBR}은 염료와 미생물의 발색제¹, 황산복염의 결정면 변화의 연구² 등에 이용되었던 시약이다. 저자들은 BBR을 크롬과 알루미늄의 비색정량에 사용하기 위하여 금속이온과 반응시켜 생성된 착물에 대한 여러가지 성질을 실험한 결과 선택적으로 Al(III) 및 Cr(III)의 정량에 이용할 수 있는 결과를 얻었으며 다른 금속이온이나 타르타르산 및

시트르산을 제외한 다른 음이온은 Al(III)과 Cr(III)의 정량분석에 방해가 되지 않으므로 이것에 대한 결과를 보고한다.

2. 실험 및 결과

사용기기 및 시약. 이 실험에 사용한 기기는 Beckman ACTA IV UV-Visible Spectrophotometer를 사용하였으며 pH는 Beckman Zeromatic Model II를 사용하였다. 그리고 이 실험에 사용한 시약은 ACS 규격에 맞는 J. T. Baker Co. 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

리간드와 착물의 흡광곡선. BBR과 Al(III) 및

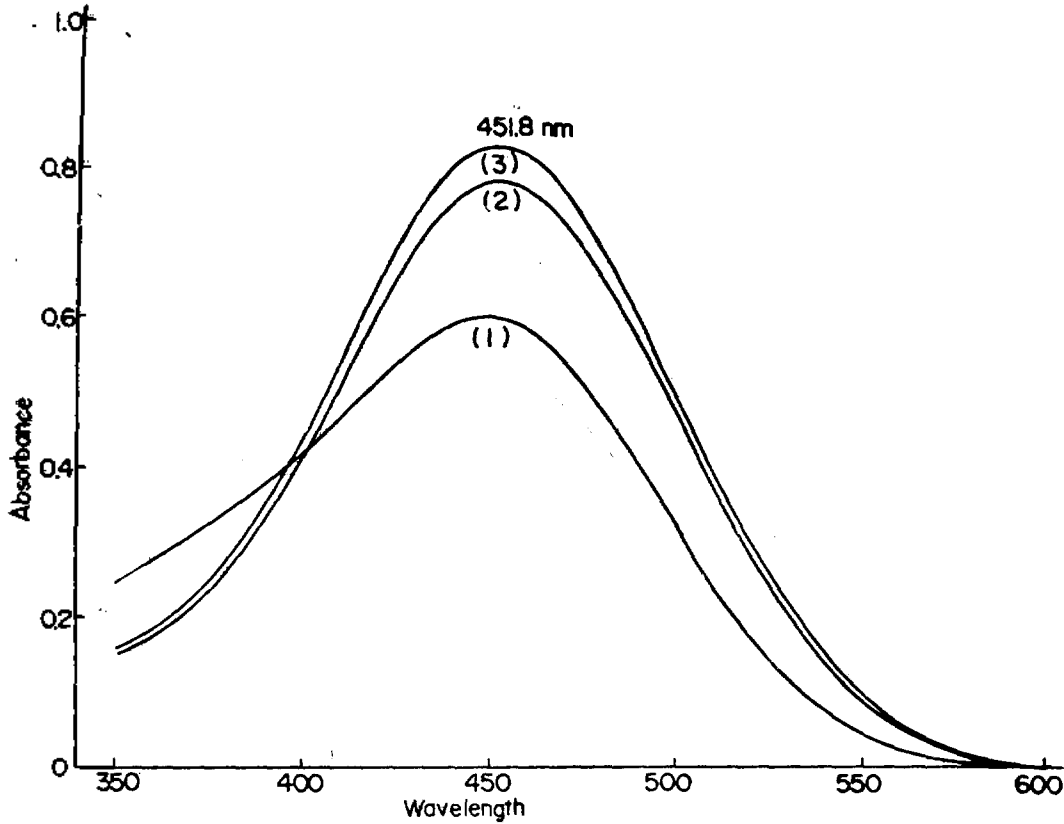


Fig. 1. The absorbance curve of Bismark Brown R(BBR) solution (1), BBR-Cr(III) (2) and BBR-Al(III) (3) complexes.

Cr(III) 질산염을 $1.000 \times 10^{-4} M$ 되게 물에 녹인 다음 BBR과 Al(III) 및 BBR과 Cr(III)을 같은 부피비로 섞어 만든 착물용액의 흡광도 곡선은 Fig. 1과 같다.

pH 변화에 따른 착물의 흡광도. Al(III) 및 Cr(III)의 용액 (각기 $1.000 \times 10^{-4} M$)과 BBR ($1.000 \times 10^{-4} M$)을 각기 같은 부피로 섞어 만든 착물에 대하여 각 pH에서 흡광도를 측정하여 점시한 결과는 Fig. 2와 같다.

착물의 온도 의존성 및 안정시간과 검량선. 착물의 최대흡수파장 451.8 nm에서 BBR 리간드와 Al(III)의 착물을 만든 다음 가장 안정한 pH=6.0 \pm 0.5에서 Al(III)의 농도와 흡광도의 관계곡선은 $1.000 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-3} M$ 범위에서 직선이 성립되는 검량선 (Fig. 3)을 나타내었으며 Cr(III)도 같은 농도 범위내에서 직선이 성립되었다.

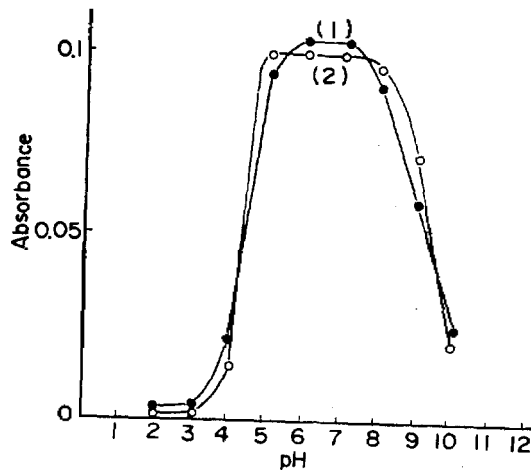


Fig. 2. The absorbance of BBR-Al (III) (1) and BBR-Cr(III) (2) complexes vs. pH.

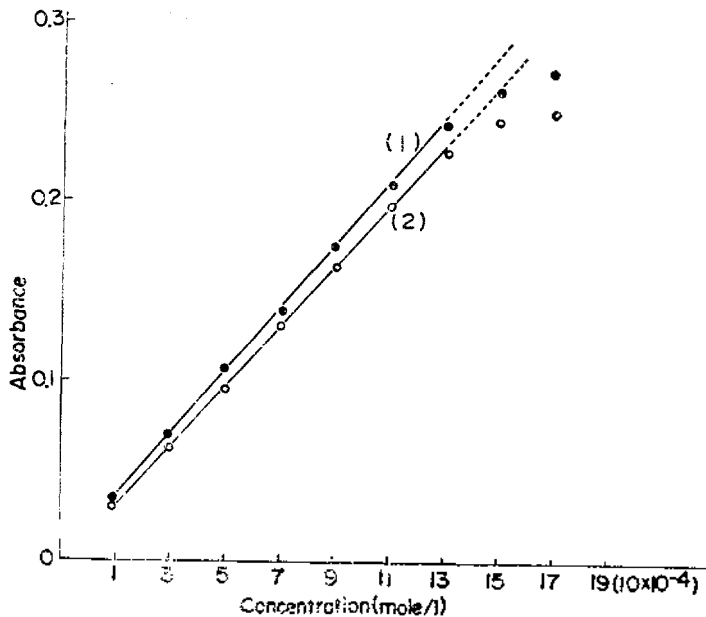


Fig. 3. Calibration curves of BBR-Al(III) (1) and BBR-Cr(III) (2) complexes.

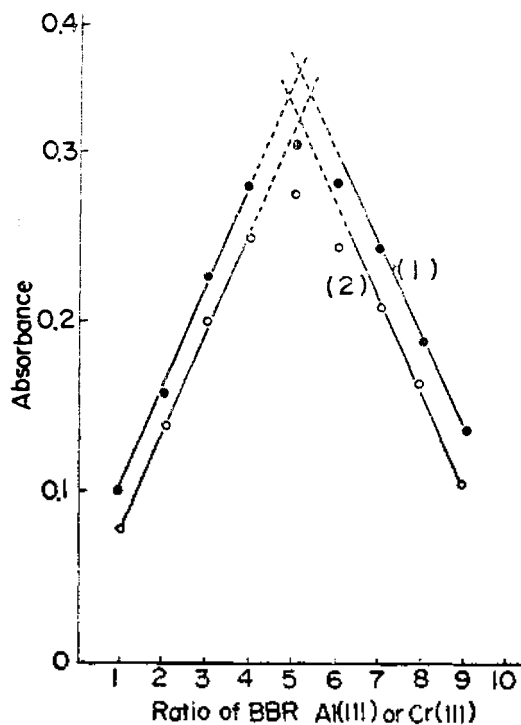


Fig. 4. The Continuous variation method of BBR-Al(III) (1) and BBR-Cr(III) (2) complexes.

Al(III)과 Cr(III)의 BBR 착물은 상온에서 75°C의 범위까지 가열하여도 흡광도의 변화없이 직선이 성립되고, 발색시킨 후 6시간 동안에도 변화없이 상온에서 일정한 흡광도를 나타냈다.

연속변화법에 의한 착물조성 실험. 각기 $1.000 \times 10^{-4} M$ 의 BBR, Al(III) 및 Cr(III)의 세가지 용액을 이용하여 착물이 안정한 pH = 6.0 ± 0.5 와 극대흡수파장 451.8 nm에서 리간드와 금속이온간의 착물조성비를 조사한 결과는 Fig. 4와 같다.

3. 결과 및 검토

BBR은 흑갈색 고체로써 물과 에탄올셀로솔브에 잘 녹고 아세톤에는 약간 녹으며 벤젠에는 녹지 않는다. 진한 황산용액 중에서는

갈색이고 묽힌 용액에서는 적갈색으로 변한다. 진한 질산용액 중에서는 자색이고 묽힌 용액에서는 갈색으로 변한다. 그러나 pH 1에서 pH 8 사이에서는 일정한 색 (451.8 nm)을 나타낸다.

BBR 리간드는 451.8 nm에서 극대흡수를 나타내는데 Al(III)과 Cr(III)과 착물을 이루었을 때에는 마찬가지로 리간드와 같은 위치에서 극대흡수를 나타낸다 (Fig. 1). 그러나 착물을 생성했을 때 흡광도는 리간드의 흡광도보다 훨씬 더 큰 값의 몰흡광계수를 나타낸다. 각 몰흡광계수는 BBR $\epsilon = 6,200$, BBR-Al(III) 착물 $\epsilon = 7,820$, BBR-Cr(III) 착물 $\epsilon = 8,300$ 이다. 그러나 착물의 흡광도를 측정할 때는 리간드와 착물이 같은 파장에서 극대흡수를 나타내므로 정확한 농도의 리간드 바탕시험용액을 대조액으로 사용하여야 착물의 흡광도를 정확하게 측정할 수 있었다.

BBR-Al(III) 및 BBR-Cr(III) 착물은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH = 6 ± 0.5 부근에서 가장 큰 흡광도값을 나타낸다. 그러나 BBR-Cr(III) 착물은 BBR-Al(III) 보다 넓은 pH 5~7 범위에서 일정한 흡광도 값을 나타냈다. 그리고

Al(III)과 Cr(III) 착물의 극대흡수과장은 서로 같은 λ_{max} 을 나타내므로 이들의 이온이 같은 용액 중에 공존할 때는 서로간의 구별된 정량이 불가능하였다.

BBR과 Al(III) 및 Cr(III)의 착물을 상온부터 75°C 까지 물증탕에 담고 흡광도를 측정할 결과는 6시간까지도 일정한 값을 유지하였으며 그 이상의 온도로 서서히 증가시키면 점점 흡광도가 감소되는 경향을 나타냈다.

Al(III) 및 Cr(III)의 각 용액에 BBR 리간드를 가하여 BBR-Al(III) 및 BBR-Cr(III) 착물의 농도에 대한 흡광도를 도정한 결과 $1.3 \times 10^{-3} M$ 농도까지 직선의 점량선이 성립되고 그 이상의 농도에서는 sine 곡선의 모양을 생성하면서 (Fig. 3) 흡광도가 감소되어 흡광도와 농도관계는 비례하지 않았다.

연속변화법에 의한 BBR과 Al(III) 및 Cr(III)의 조성 (Fig. 4)은 각기 1.04와 1.08의 비로 결합하는 결과로 보아 1:1 비의 착물을 생성한 것이 확실하였다.

크롬은 일반적으로 Cr(VI)으로 산화시켜^{3,4} 비색 정량하는 방법⁵이나 S-diphenylcarbazide (1,5-diphenylcarbohydrazine) 등의 방법⁶을 사용하는데 모두 Cr(VI)의 산화상태에서 정량하는 방법이고 Cr(III)의 산화상태에서 분광광도법을 이용하여 선택적으로 정량하는 방법은 별로 없다.

여기에 보고하는 이 방법은 Cr(III)을 선택적으로 BBR과 반응시켜 451.8 nm에서 직접 반응시켜 정량할 수 있으며 Cr(VI)은 BBR과 반응하지 않는다. 그리고 Al(III)과 Cr(III)이 공존할 때는 BBR과 동시에 착물을 만들어 451.8 nm에서 두가지 금속착물의 흡광도를 측정할 다음 다시 시료용액을 취하여 Cr(III)을 Cr(VI)으로 산화시킨 후 남아있는 Al(III)과 BBR을 반응시켜 흡광도를 측정하면 Al(III)과 Cr(III)을 각기 정량할 수 있었다.

Al(III)은 Co(II), Zn(II), Ni(II)에서 benzoate로 침전시켜 분리하고⁷ 그밖에도 P(V), As(V), B(III), Cr(VI), W(VI), Cu(II), Zn(II), Sn(VI), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Ni(II), Co(II)에서 Al(III)을 침전시켜 분리하고⁸, 음이온⁹

및 양이온¹⁰ 교환수지 분리법, EDTA 적정법¹¹이 있다.

Al(III)을 비색 정량하는 방법으로 pH 9에서 타르타르산, 시안산, 과산화수소의 공존하에서 oxine으로 Cu(II) 등 15개의 원소이온으로부터 분리 정량¹²하거나 eriochrome cyanine R을 써서 thioglycolic acid 공존하에서 W 등 20개의 원소이온에서 분리 정량하는 방법¹³ 등이 있다.

여기에서 보고하는 Al(III) 정량법은 이미 보고되어 있는 방법^{12,13}에 비하여 공존하는 이온에서 분리하지 않고 가리움제 (masking agent)를 쓰지 않더라도 0.1 M의 염소이온, 질산, 티오시안, 황산, 인산, 초산, 크롬산 등의 음이온과 알칼리 및 알칼리 토금속, Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Bi(III), Ag(I), Zr(IV), Fe(II, III), Mn(II), W(VI), Mo(VI) 등의 이온이 공존하더라도 Al(III) 뿐만 아니라 Cr(III)까지도 정량할 수 있었다. 그러나 용액 중에 타르타르산이나 시트르산이 공존하면 방해하므로 정량하기 전에 제거해줄 필요가 있었다.

4. 결 론

Al(III)과 Cr(III)은 Bismark Brown R {4,4'-[(methyl-1,3-phenylene)bis(azo)]-bis(6-methyl-1,3-benzenediamine)dihydrochloride}를 리간드로 사용하여 pH=6±0.5의 수용액 중에서 1:1 착물로 만들어 451.8 nm에서 염산, 질산, 티오시안황산, 인산, 초산, 크롬산 등의 음이온과 알칼리 및 알칼리 토금속 Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Bi(III), Ag(I), Zr(IV), Fe(II, III) Mn(II), W(IV), Mo(V), 등이 공존하더라도 가리움제를 쓰지 않고 비색법으로 정량할 수 있었다.

Al(III)과 Cr(III)은 서로 똑같은 조건하에서 Bismark Brown R과 반응하여 같은 λ_{max} (451.8 nm)을 나타내므로 서로 정량에 방해하지만 우선 Al(III)과 Cr(III)을 BBR로 발색시켜 두가지 착물의 흡광도를 측정할 다음 다시 시료용액을 취하여 Cr(III)을 Cr(VI)으로 산화시킨 후 Al(III)만을 발색시켜 측정하면 Al(III)과 Cr(III)을 분리하여 정량할 수 있었다.

REFERENCES

1. Martha Windholtz, "Merck Index, 4th Ed., Merck & Co. Inc., 1976.
2. M. Giglio, *Bull. Soc. France Mineral et Crist.*, **78**, 598 (1955).
3. J. J. Lingane and D. G. Davis, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 201 (1956).
4. P. D. Blundy, *Analyst*, **83**, 555 (1958).
5. M. J. Cardone and J. Compton, *Anal. Chem.*, **24**, 1903 (1952).
6. T. L. Allen, *Anal. Chem.*, **30**, 447 (1958).
7. G. W. Milner and J. L. Woodhead, *Analyst*, **79**, 363 (1954).
8. D. A. Detmar and H. C. Von Aller, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **75**, 1429 (1956).
9. H. Teicher and L. Gordon, *Anal. Chem.*, **23**, 930(1951); *Anal. Chim. Acta*, **9**, 507 (1953).
10. C. Cimerman, A. Alon and J. Mashall, *Talanta*, **1**, 314 (1958)
11. E. Wänninen and A. Ringböm, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 308 (1955).
12. K. Motozima and H. Hashitani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 458 (1956).
13. U. T. Hill, *Anal. Chem.*, **28**, 1419 (1956).
B. J. MacNulty, G. J. Hunter and D. G. Barrett, *Anal. Chim. Acta*, **14**, 368 (1956).