

N,N'-Oxalylbis(2-pyridyl-3'-sulphobenzoylhydrazone)을 이용한 구리의 분광광도법 및 미분 분광광도법 정량

金容男* · 崔彦成 · 崔秉春 · 鄭運鎭†

경남대학교 자연과학대학 화학과

† 한국기계연구소

(1992. 8. 29 접수)

Spectrophotometric and Derivative Spectrophotometric Determination of Copper with N,N'-Oxalylbis(2-pyridyl-3'-sulphobenzoylhydrazone)

Yong-Nam Kim*, Kyu-Seong Choi, Seung-Choon Choi, and Ryou-Jin Chung†

Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

† Korea Institute of Machinery and Metals, Changwon 640-010, Korea

(Received August 29, 1992)

요 약. 수용성 발색시약인 N,N'-oxalylbis(2-pyridyl-3'-sulphobenzoylhydrazone)을 합성하여 분광광도법 및 1, 2차 미분 분광광도법에 의한 구리의 정량법을 개발하였다. 정량은 구리착물 수용액(pH 1.89)의 흡광도 및 1, 2차 미분값을 379, 395, 363 그리고 421 nm의 파장에서 각각 측정함으로써 수행되었다. 정량 가능한 구리의 농도 범위는 0.12~1.20 µg/ml 였으며 이 방법을 알루미늄 합금시료의 분석에 적용하였다. 2차 미분 분광광도법으로 421 nm에서 측정했을 때가 가장 좋은 결과를 나타내었다.

ABSTRACT. A water-soluble chromogenic reagent, N,N'-oxalylbis(2-pyridyl-3'-sulphobenzoylhydrazone) has been synthesised. Spectrophotometric and first- and second-derivative spectrophotometric methods for the determination of copper with the reagent have been developed. Determination has been performed by measuring the absorbance and the first- and second-derivative values of the copper complexes in aqueous solutions (pH 1.89) at 379, 395, 363 and 421 nm, respectively. The method allows the determination of 0.12~1.20 µg/ml of copper and has been applied to the analysis of aluminium alloy samples. The best results have been obtained from the measurements of the second-derivative values at 421 nm

서 론

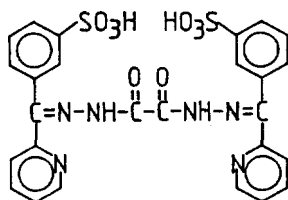
질소를 함유하는 헤테로 고리 hydrazone류는 여러 금속들의 분광광도법 정량에 감도가 높고 선택성이 좋은 발색시약으로서 많이 이용되어져 왔다¹⁻⁶. 그러나 사용된 대부분의 hydrazone류의 발색시약들은 물에 잘 녹지 않아서 주로 유기용매 수용액이나 계면활성제를 첨가한 용액내에서 금속 정량을 수행하였다. Going 등⁷은 이러한 용해도 문제를 극복하기 위해 술폰화시킨 hydrazone인 2-pyridyl-3'-sulphophenylmethanone-2-pyridylhydrazone을 합성하여

전위차 적정 및 분광광도법을 이용한 몇 가지 금속이온의 착물생성에 관한 연구를 수행하였다. Aita 등⁸은 Going 등이 합성한 hydrazone을 포함한 3종류의 hydrazone 즉, 2-pyridyl-3'-sulphophenylmethanone-2-pyridylhydrazone(PSPH), 2-pyridyl-3'-sulphophenylmethanone-2-benzothiazolyhydrazone(PSBH), 및 2-pyrimidyl-3'-sulphophenylmethanone-2-pyrimidylhydrazone(PSPmH)를 2-(3'-sulphobenzoyl)pyridine으로부터 합성하여 여러 금속이온들과의 반응성 및 발색시약으로서의 특성을 비

교 조사하고 가장 우수한 발색시약인 PSPmH를 이용하여 철을 분광광도법 및 2차 미분 분광광도법으로 분석하였다.

현재까지 hydrazone류의 발색시약은 주로 monoacylhydrazone류가 이용되어져 왔으며 diacylhydrazone류의 발색시약이 분광광도법에 의한 구리의 정량에 이용된 예는 극히 드문 편이다^{9,10}. 본 연구진도 diacylhydrazone류인 N,N'-oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)을 발색시약으로 하여 알루미늄 함금 중의 구리를 정량할 수 있는 분광광도법을 개발하여 보고한 바 있는데 발색시약의 물에 대한 용해도 문제로 인하여 dimethylformamide 수용액에서 수행하였다¹¹. 미분 분광광도법을 이용한 구리의 정량에 관한 연구에는 Bermejo-Barrera 등¹²이 EDTA를 사용하여 구리와 코발트를 1차 미분 분광광도법으로 동시 정량한 예와 Gallardo Melgarejo 등¹³이 PAN을 이용하여 니켈, 아연 및 구리를 2차 미분 분광광도법으로 동시 정량한 예가 있다. 그러나 diacylhydrazone류를 발색시약으로 하여 구리를 미분 분광광도법으로 정량한 예는 현재까지 보고되지 않은 것으로 여겨진다.

본 연구에서는 아래와 같은 구조를 가지는 수용성 diacylhydrazone류인 N,N'-oxalylbis(2-pyridyl-3'-sulphobenzoylhydrazone)(OPSH)을 합성하여 구리에 대한 발색시약으로서의 가능성을 조사하고 이를 토대로 구리를 정량할 수 있는 분광광도법 및 미분 분광광도법을 개발하여 각 방법들을 비교 고찰하는데 그 목적을 두었다.



실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용한 시약들은 특급 시약을 사용하였다. 발색시약인 OPSH는 Bradsher 등¹⁴이 행한 방법에 근거하여 합성하였다. 0.01 mol의 2-benzoylpyridine을 20% 발연 황산 20 ml에 녹인 용액을 얼음중탕에서 냉각시킨 다음 실온에서 1시간

동안 방치시켰다. 이 용액을 차가운 에테르에 부어 넣어 백색침전을 얻었으며 생성된 침전을 거르고 에테르로 깨끗이 씻어내어 에탄올 수용액에서 재결정시켰다. 술폰화된(3'-sulphobenzoyl)pyridine 0.02 mol과 oxalic acid dihydrazide 0.01 mol을 300 ml의 50% 에탄올에 넣고 3시간 동안 환류시킨 후 침전을 거르고 뜨거운 에탄올과 에테르로 씻은 후 진공건조시켰다. 생성된 OPSH의 녹는점은 306°C 였으며 적외선 스펙트럼으로부터 1590 cm⁻¹ 부근의 azomethine기의 신축진동에 해당하는 흡수봉우리를 확인하였으며 원소분석결과는 다음과 같다.

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
실험치	50.66	3.44	14.52	10.13
이론치	51.36	3.31	13.81	10.54

합성된 OPSH는 구리의 정량을 위한 발색시약으로서 사용되었는데 OPSH 일정량을 0.01 N NaOH에 녹인 용액을 냉암소에 보관하면서 사용하였다. 아세트산, 인산 및 붕산을 혼합한 0.04 M 혼산용액을 0.2 N NaOH로 pH를 조절하여 완충용액으로 사용하였다. 적외선 스펙트럼은 Hitachi Model 270-30 Infrared Spectrophotometer를 이용하였으며, 원소 분석의 경우 Perkin-Elmer Model 240C CHN Analyzer로 C, H, N의 함량과 Schöniger 연소법을 이용하여 S의 함량을 측정하였다. 흡광도와 미분값은 Hitachi Model 330 Spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며 용액의 pH는 Orion Model SA 720 pH Meter를 이용하여 측정하였다.

실험방법. 25 ml의 메스 플라스크에 구리가 3~30 µg 함유된 표준용액 일정량과 2×10⁻³ M OPSH 용액 1 ml를 넣고 완충용액을 가하여 pH를 1.89로 조절하여 눈금까지 물로 채워 분광광도법의 경우는 379 nm에서 바탕용액을 대조액으로 하여 흡광도를 측정하고 미분 분광광도법의 경우는 350~500 nm의 파장영역에서 바탕용액을 대조액으로 하여 9 nm의 미분폭(differentiating width)과 4초의 응답 시간(response time) 및 120 nm/min의 주사속도(scan speed)의 기기조건으로 1차 및 2차 미분값을 측정하였다.

시료용액 제조. 합금시료 0.25 g에 물 10 ml와

진한 질산 10 ml를 가하고 가열하여 녹인다. 녹인 용액을 증발 건조시킨 후 물로 다시 녹여 지른 다음 물을 가하여 전체 부피가 100 ml 되게 한다.

결과 및 고찰

흡수 스펙트럼. 발색 시약인 OPSH의 pH에 따른 흡수스펙트럼의 변화를 200~600 nm의 파장 영역에서 조사하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 pH가 높아짐에 따라 흡수스펙트럼이 변하고 최대 흡수파장이 단파장쪽으로 이동하는 것을 알 수 있는데 이것은 낮은 pH에서의 OPSH의 양성자 첨가에 기인하는 것으로 볼 수 있다. OPSH와의 구리착물은 연노란색을 띠었는데, Fig. 2에 나타낸 바와 같이 379 nm 부근에서 구리착물에 의한 최대흡수가 일어났으며 착물의 몰흡광계수는 pH 1.89에서 $17200 M^{-1} cm^{-1}$ 로 나타났다.

한편, Fig. 2에 나타낸 OPSH와의 구리착물의 흡수띠를 동일한 조건에서 1, 2, 3, 4차 미분한 스펙

트럼을 Fig. 3에 각각 나타내었는데 3차 및 4차 미분 스펙트럼보다는 1차 및 2차 미분스펙트럼이 더 높은

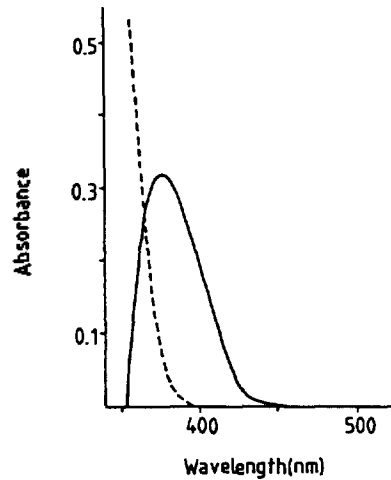


Fig. 2. Absorption spectra of Cu(II)-OPSH complex in aqueous solution at pH 1.89. OPH, $8 \times 10^{-5} M$; Cu(II), 1.2 ppm. Broken line, reagent blank.

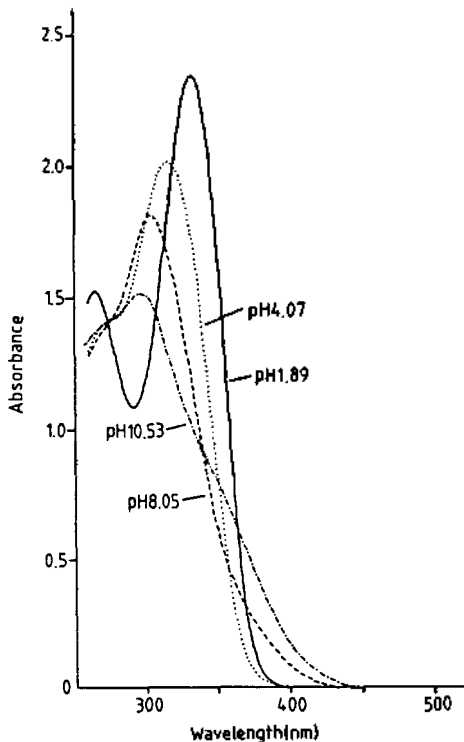


Fig. 1. Effect of pH on the absorption of OPH in aqueous solution. OPH, $8 \times 10^{-5} M$.

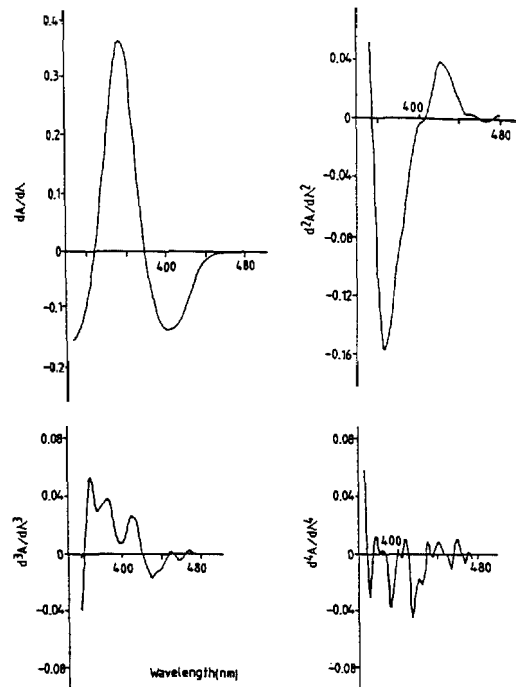


Fig. 3. Derivative spectra of Cu(II)-OPSH complex in aqueous solution at pH 1.89. OPH, $8 \times 10^{-5} M$; Cu(II), 1.2 ppm; differentiating width, 9 nm; response time, 4 sec; scan rate 120 nm/min.

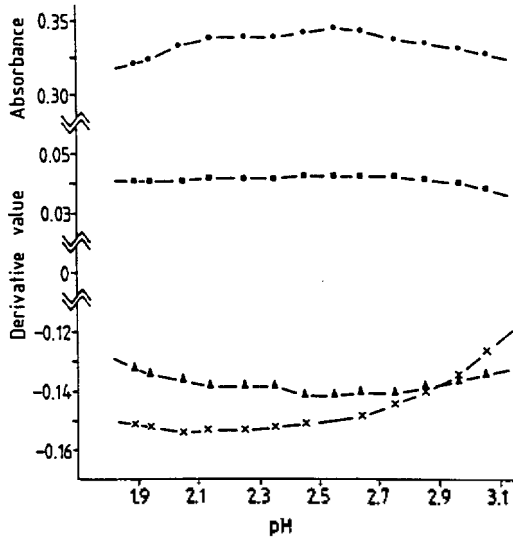


Fig. 4. Effect of pH on the absorbance (●), the first-derivative values (▲), and the second-derivative values at 363 (x) and 421 (■) nm. Conditions are the same as in Fig. 3.

갑도를 나타냄을 알 수 있다. 그러나 1차 미분스펙트럼의 350 nm 부근의 봉우리는 미분하지 않은 착물의 흡수띠(Fig. 2)가 소멸된 파장 이하에서 나타나 의미가 없으므로 분석과장으로서 사용하지 않았다.

pH의 영향. 흡광도(0차)와 1, 2차 미분값에 대한 pH의 영향을 조사하기 위하여 pH를 1.89에서 3.05까지 변화시키면서 흡광도를 379 nm, 1차 미분값을 395 nm 그리고 2차 미분값을 363 nm와 421 nm에서 각각 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 각 파장영역에서 측정된 흡광도와 1, 2차 미분값들은 pH가 증가함에 따라 일정 pH 구간에서 일정한 값을 유지하다가 점차적으로 변화하는 것을 볼 수 있는데 흡광도, 1차 미분값 및 363 nm에서의 2차 미분값은 421 nm에서의 2차 미분값보다 pH에 대해 더 많은 영향을 받는 것으로 나타났다.

한편, 구리를 정량하기 위한 최적 pH를 설정하기 위해 1.2 ppm 농도의 여러 금속이온들과 OPSH와의 착물들에 대한 흡광도를 조사한 결과 pH 1.89 이외의 영역에서 니켈, 코발트, 철과 같은 금속이온들에 의한 흡수띠가 나타나는 것을 관찰하였다. 따라서 OPSH를 이용한 구리의 정량은 이러한 금속이온들의 영향을 피하기 위하여 pH를 1.89로 고정시켜

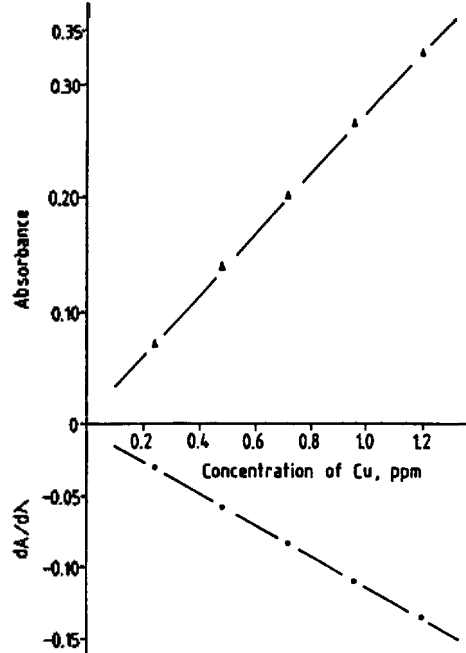


Fig. 5. Calibration graphs for the spectrophotometric (▲) and the first-derivative spectrophotometric (●) determination of copper. Details as in Fig. 3.

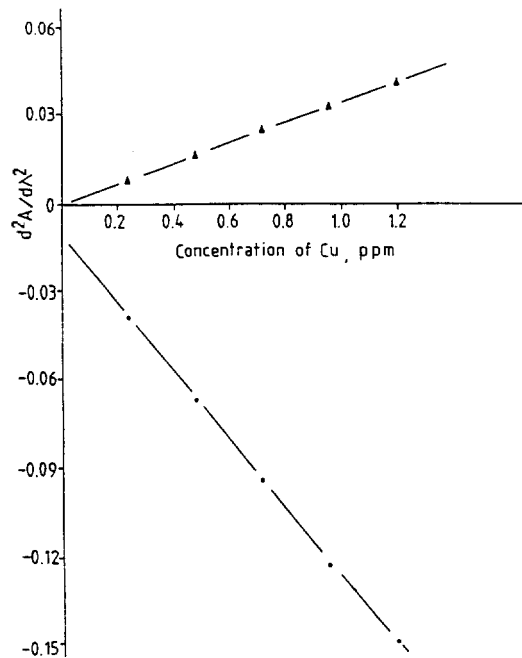


Fig. 6. Calibration graphs for the second-derivative spectrophotometric determination of copper at 363 (●) and 421 (▲) nm. Details as in Fig. 3.

수행하였다.

착물의 조성. 착물의 조성을 연구하는데 주로 쓰이는 몰비법¹⁵과 연속변화법¹⁶을 이용하여 구리와 오피OSH와의 화학양론적 결합비를 조사하였는데, 두 방법 모두 Cu(II)-OPSH 착물의 결합비가 1:1임을 나타내었다.

검정곡선. 전기한 실험조건으로 착물용액의 흡광도를 379 nm, 1차 미분값을 395 nm 그리고 2차 미분값을 363 nm와 421 nm에서 각각 측정하여 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 검정곡선은 구리의 농도

가 0.12~1.20 µg/ml인 범위에서 상관계수가 각각 0.9996(0차, 379 nm), 0.9996(1차, 395 nm), 0.9997(2차, 421 nm), 0.9993(2차, 363 nm)인 직선성을 보였다.

방해이온의 영향. 구리의 정량에 대한 외부 이온종들의 영향을 조사하기 위하여 1.2 ppm의 구리를 함유하는 용액에 기지농도의 각 외부이온들을 가하여 전기한 실험방법에 따라 각 착물용액의 흡광도 및 1, 2차 미분값을 측정하였으며, 흡광도 및 1차 미분값의 측정오차가 ±2% 이내이고 2차 미분값의

Table 1. Tolerance limits for the determination of copper. Copper concentration, 1.2 ppm

Tolerance, ppm	Spectrophotometric method	Foreign ion		
		First	Derivative Spectrophotometric method	
			363 nm	421 nm
1000	Ba(II), NO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , SCN ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Ba(II), NO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , SCN ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , I ⁻	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , I ⁻
800		Sr(II), Cl ⁻		SCN ⁻ , Cl ⁻
500	Mg(II), Sr(II), Cl ⁻	Co(II)	Fe(II), Mg(II), SCN ⁻	Mg(II), Sr(II)
400	Ca(II)	Ca(II)	Cl ⁻	
300	Co(II)		Ca(II)	Fe(II), Ca(II)
200	Mn(II)	Mn(II)	Mn(II)	Mn(II)
100	Zn(II), Pb(II), Cd(II)	Zn(II), Pb(II), Cd(II)	Zn(II), Pb(II), Cd(II)	Zn(II), Pb(II), Cd(II),
	Fe(II), Cr(III), CO ₃ ²⁻	Fe(II), Mg(II), CO ₃ ²⁻	Ba(II), F ⁻	Ti(IV), Ba(II), F ⁻ , citrate
80	Sn(IV)	Cr(III), Sn(IV)	Sr(II), Cr(III)	Sn(IV)
70			Co(II)	
60				Al(III)
50	Al(III)	Al(III), Ti(IV), F ⁻	Bi(III)	Bi(III), Co(II), CO ₃ ²⁻
40	citrate	citrate	citrate, tartrate	Cr(III), tartrate
30	tartrate	tartrate	Sn(IV), CO ₃ ²⁻	
20	Ti(IV)			
10	F ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	Bi(III), Fe(III), S ₂ O ₃ ²⁻	Al(III), Fe(III), S ₂ O ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
8	Fe(III)			
7				Fe(III)
5	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻ , oxalate	Ti(IV), NO ₂ ⁻ , oxalate	NO ₂ ⁻ , oxalate
3	oxalate			V(V)
1	Bi(III), V(V)	Sb(III), V(V)		
0.8		Ni(II)	Sb(III), V(V)	
0.6	Ni(II)		Ni(II)	Ni(II)
0.5				Sb(III)
0.3				EDTA
0.2	Sb(III)			
0.1	EDTA	EDTA		
<0.1			EDTA	

Table 2. Determination of copper in aluminium alloys

Sample	Certified, %	Found ^a (Relative error), %			
		Spectrophotometric method	Derivative Spectrophotometric method		
			First	Second	
			363 nm	421 nm	
NBS 85b	3.99	3.92(-1.75)	3.91(-2.00)	4.12(3.26)	3.96(-0.75)
BAM 305	3.95	3.85(-2.53)	3.85(-2.53)	4.06(2.78)	3.86(-2.28)

^aAverage of three determinations.

측정 오차가 $\pm 2.6\%$ 이내인 농도를 허용한 한계로 정하였다. 양이온 및 음이온들에 대한 허용한계를 Table 1에 나타내었다. 가해준 이온종들의 허용한계는 1000 ppm에서 0.1 ppm 이하로 나타났으며 여러 이온들 중에서 Ni(II), Sb(III), V(V) 및 EDTA가 심하게 방해하는 것으로 나타났다.

시료의 분석. 본 연구에서 개발한 분광광도법 및 1, 2차 미분 분광광도법의 응용으로서 구리를 함유하는 합금시료를 분석하여 보았다. 방해이온의 허용한계를 고려하여 여러가지 합금 중에서 알루미늄 합금을 시료로 선택하였는데 사용한 알루미늄 합금 중의 알루미늄의 함량은 구리의 ~ 24 배 정도였다. 그러나 실제 분석에 있어서 2차 미분 분광광도법을 이용하여 363 nm의 분석파장에서 측정하는 경우 알루미늄의 함량이 Table 1에 나타낸 바와 같이 구리에 대한 알루미늄의 허용한계 이상이어서 실제보다 높은 값을 줄 것으로 예상되었다.

한편, 분광광도법이나 1차 미분 분광광도법 그리고 2차 미분 분광광도법의 421 nm의 분석파장에서 측정하는 경우는 알루미늄의 함량이 구리에 대한 알루미늄의 허용한계 이하로 2차 미분 분광광도법의 363 nm의 분석파장에서 측정하는 경우 보다 더 좋은 결과를 줄 것으로 예상되었다. 또한 공존금속들은 구리보다 훨씬 적게 함유되어 있어 가리움제를 첨가하지 않고도 정량이 가능할 것으로 예상되었다. 알루미늄 합금시료를 본 연구에서 개발한 방법으로 분석한 결과를 보증치와 비교하여 Table 2에 나타내었다. 예상한 대로 2차 미분 분광광도법의 363 nm에서 측정하여 얻은 값이 421 nm에서 측정하여 얻은 값이나 분광광도법과 1차 미분 분광광도법으로 측정하여 얻은 값보다 높게 나타났다.

결 론

분광광도법 및 미분 분광광도법을 이용한 구리의 정량법을 개발하기 위해 수용성 발색시약인 OPHS를 합성하여 구리착물 용액의 pH 변화에 대한 흡광도 및 1, 2차 미분값의 변화를 조사하였다. 구리착물 용액의 pH가 1.89인 경우 공존이온의 영향이 가장 적었으며 정량 가능한 구리의 농도범위는 0.12 \sim 1.20 $\mu\text{g/ml}$ 였다. 이 방법을 알루미늄 합금시료의 분석에 적용시켜 보았을 때 분석치는 2차 미분 분광광도법으로 421 nm의 분석파장에서 얻었을 때 보증치에 가장 가까이 근접하였다.

본 연구는 1991년도 교육부 기초과학 육성연구비의 지원에 의하여 연구되었음을 밝히고 이에 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. M. L. Heit and D. E. Ryan, *Anal. Chim. Acta*, **32**, 448 (1965).
2. J. E. Going and R. T. Pflaum, *Anal. Chem.*, **42**, 1099 (1970).
3. F. Grases, F. Garcia-Sanchez, and M. Valcarcel, *Microchem. J.*, **25**, 368 (1980).
4. A. R. Anipindi, P. Jain, and R. P. Singh, *J. Chinese Chem. Soc.*, **28**, 165 (1981).
5. R. B. Singh, P. Jain, and R. P. Singh, *Talanta*, **29**, 77 (1982).
6. R. B. Singh, T. Odashima, and H. Ishii, *Analyst*, **108**, 1120 (1983).
7. J. E. Going and C. Sykora, *Anal. Chim. Acta*, **70**, 127 (1974).

8. T. Aita, T. Odashima, and H. Ishii, *Analyst*, **109**, 1139 (1984).
9. R. K. Rohde, *Anal. Chem.*, **38**, 911 (1966).
10. F. Sanchez Rojas, A. Garcia de Torres, C. Bosch Ojeda, and J. M. Cano Pavon, *Analisis*, **15**, 366 (1987).
11. Y. N. Kim, K. S. Choi, I. H. Lee, K. M. Bark, and R. J. Chung, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 95 (1992).
12. A. Bermejo-Barrera, P. Bermejo-Barrera, and F. Bermejo-Martinez, *Analyst*, **110**, 1313 (1985).
13. A. Gallardo Melgarejo, A. Gallardo Cespedes, and J. M. Cano Pavon, *Analyst*, **114**, 109 (1989).
14. C. K. Bradsher, J. C. Parham, and J. D. Turner, *J. Heterocycl. Chem.*, **2**, 228 (1965).
15. J. H. Yoe and A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
16. W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).