

## Nicotinaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone을 이용한 Hg(II)의 추출 흡광광도 정량

이진식\* · 上杉勝彌 · 최원형\*\* · 김재수\*\* · 김도훈\*\*

\*日本 兵庫 姫路工大 工学部 基礎教室

\*\*경성대학교 이과대학 화학과

(1994. 9. 22. 접수)

## Extraction-Spectrophotometric Determination of Mercury(II) using Nicotinaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone

Jin-Sik Lee\*, Katsuya Uesugi\*, Won-Hyung Choi\*\*, Jae-Soo Kim\*\*, Do-Hoon Kim\*\*

\*Department of Chemistry, Himeji Institute of Technology, Himeji, 672-22, Japan

\*\*Department of Chemistry, Kyungshung University, Pusan 608-736, Korea

(Received Sept. 22, 1994)

**요약** : 새로운 합성 시약 nicotinaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone(NPS)을 이용하여 Hg(II)의 추출 흡광광도 정량법을 검토하여 미량 Hg(II)의 최적 정량조건을 확립하였다. Hg(II)-NPS 착물은 pH가 3.0~10까지 넓은 범위에서 선택성을 가진 안정된 착물을 형성하며, chloroform을 추출용매로 사용하여 365nm에서 측정된 몰흡광계수는  $2.45 \times 10^4 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이며, Hg(II)의 농도가  $0.2 \sim 18 \mu\text{g mL}^{-1}$ 까지 Beer의 법칙을 만족하였다. 또한 본 분석법을 이용하여 두발(표준시료) 중의 수은을 분석하여 양호한 결과를 얻었다.

**Abstract** : A selective extraction-spectrophotometric method for the determination of mercury(II) with nicotinaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone(NPS) was described. The method is based on the formation of an insoluble mercury-NPS complex, which is extractable into chloroform from an aqueous solution at pH 3.5 by shaking for 3 min. The absorbance is measured at 365 nm and the molar absorptivity is  $2.45 \times 10^4 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . The complex system conforms to Beer's law for up to  $18 \mu\text{g mL}^{-1}$  of mercury(II).

The proposed method is simple and selective and has been satisfactorily applied to the determination of mercury in standard human hair sample.

**Key words** : Extraction-Spectrophotometry, Mercury Nicotinaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone(NPS).

### 1. 서론

Diphenylthiocarbazon(Dithizon)은 Hg(II)을 비롯한 많은 금속의 정량에 사용하는 시약이다. 이러

한 Dithizon을 포함한 Carbazone계의 thiosemicarbazide와 thiosemicarbazone 역시 금속의 추출 시약으로 UV 흡광광도법, 형광광도법, 그리고 원자흡수분광법 등에 많이 사용되고 있다.<sup>1</sup> 또한 Carbazone계에,

benzene ring이 치환된 thiosemicarbazone은 형성된 착물에 Auxochromic 영향에 의하여 다른 thiosemicarbazone에 비하여 높은 감도를 얻을 수 있다.<sup>2-3</sup>

저자는 지금까지 수종의 새로운 thiosemicarbazone계 시약을 합성, 분석에 이용하기 위해 금속의 반응성과, 추출 시약으로의 조건 등을 검토, 분석에 이용하였으며<sup>4-10</sup>, 계속적으로 Nicotinaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone(NPS)을 합성하였고, 이 NPS가 Hg(II)를 비롯한 여러 금속 이온과 물에 난용성인 착물을 형성하는 것을 알 수 있었다.

본 논문은 새로운 합성 시약 NPS를 이용하여 Hg(II)의 반응성과 추출흡광도법의 분석법을 정립하고, 이 분석법을 이용하여 실제 시료를 분석한 결과를 보고한다.

## 2. 실험

### 2.1. 장치

UV 흡광도 측정 및 흡수스펙트럼의 기록은 Hitachi Model U-3500 분광광도계와 두께 1cm의 석영셀을 사용하였으며, IR 흡수스펙트럼은 Jasco Model FT/IR-300 적외선 분광광도계, 그리고 금속의 추출률 확인을 위하여 Nippon Jarrel-Ash Model AA-880 원자흡광 분광광도계를 사용하였다. 또한 pH 조절과 측정을 위하여 Horiba Model F-13 pH meter와 복합 유리전극을 사용하였으며, 추출조작을 위하여 Miyamoto Model MW-4R과 Kokusan Model H-103V 진탕기를 사용하였다.

### 2.2. 시약

#### (1) NPS의 합성

NPS는 다음과 같이 합성하였다. 특급 4-phenyl-3-thiosemicarbazone(東京化成 Co.) 4.6g을 뜨거운 ethanol에 녹이고 ethanol 30mL에 3.0g의 3-Pyridine carboxaldehyde(Aldrich Chemical Co.)을 녹여 천천히 가하여 약 1시간 정도 환류시킨 다음, 실온에서 냉각하고 석출된 결정을 ethanol로 재결정한 후, 진공 건조장치를 이용하여 충분히 건조한 다음 사용하였다.

합성된 NPS의 분자량은 256.33, 녹는 점은 215.6°C, 수득률은 84.5%이며, 평형농도법<sup>11-12</sup>에 의해 구해진  $pK_{a1}$ 과  $pK_{a2}$ 는 각각 3.1, 11.5이다. 또한 IR 스펙트럼

은  $-NH-$ (3300~3110 $cm^{-1}$ ),  $C=N$ (1630~1515 $cm^{-1}$ )과  $C=S$ (1130~1010, 830~850 $cm^{-1}$ )를 확인할 수 있었으며, NPS의 예상되는 원소 분석값은 C : 60.91, H : 4.72, N : 21.89, S : 12.43%이며, 원소분석 결과는 C : 60.90, H : 4.71, N : 21.89, S : 12.43%이다.

#### (2) 표준용액의 조제

합성된 NPS 0.0641g을 Chloroform 500mL에 용해시켜  $5.0 \times 10^{-4}M$  농도의 용액으로 조제하여 사용하였으며, 이 용액은 냉장보관시 약 1개월까지 안정하였다.

Hg(II) 표준액을 특급 HgCl<sub>2</sub>(和光純藥 Co.) 1.3535g을 18M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25mL에 녹인 다음, 증류수로 희석하여 1000mg/L 농도로 조제하였으며, 매 실험시 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

(3) 완충용액(pH 3.5)은 0.5M의 Sodium acetate와 1M의 HCl 용액으로 조절하였으며, 그의 실험에 사용된 모든 시약은 정밀 분석용과 특급 시약을 사용하였다.

### 2.3. 실험방법

Hg(II) 25 $\mu$ g이 포함된 시료용액을 100mL의 분액 깔때기에 넣고 완충용액을 10mL 가하여 pH를 3.5로 조절한 다음, 증류수로 50mL 되게 채운다. 그리고 2.2에서 조제한  $5 \times 10^{-4}M$ 의 NPS Chloroform 용액을 정확히 5mL 가하여 진탕기에서 3분간 혼든 후, 5분간 방치하여 상분리 평형을 유지하였다. 수상과 분리한 Chloroform 용액은 용액 중에 포함된 미량의 수분을 제거하기 위하여 여과한 다음, 같은 방법으로 추출된 바탕용액을 대조액으로 365nm에서 흡광도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. NPS와 금속의 반응성

합성된 NPS와 금속의 착물형성 반응을 확인하기 위하여 수상의 pH를 1에서 14까지 변화시켜 각각 50 $\mu$ g의 금속을 첨가하여 금속과 NPS의 착물형성을 확인하였다. Bi(III), As(III), Se(IV), Fe(III), 그리고 Mo(II) 등은 NPS의 착물형성 반응을 나타내지 않았으며, Hg(II)과 Pd(II)는 산성, Cu(II)는 중성, Zn(II), Ni(II), Co(II), 그리고 Pb(II) 등은 염기성에서 각각 착물형성 반응을 나타내었다. NPS와 착물형성이

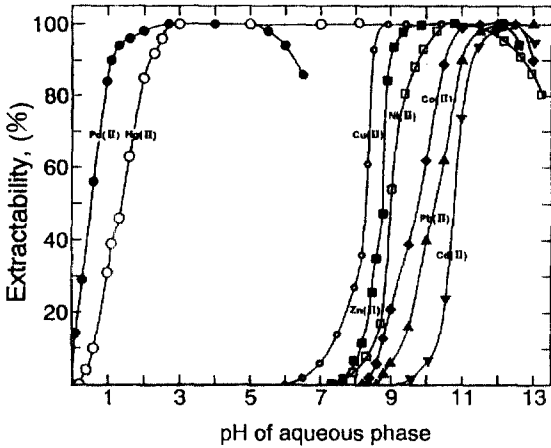


Fig. 1. Extraction curves of some metal ions with NPS. Organic phase :  $5 \times 10^{-4}$ M NPS chloroform.

확인된 금속의 각 pH의 변화에 따른 추출률을 조사하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

3.2. 흡수스펙트럼

Hg(II) 25 $\mu$ g이 포함된 용액을 2.3. 실험방법에 따라 추출한 후, 측정된 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. Hg(II)-NPS 착물은 365nm에서 최대 흡광도를 나타내었으며, 바탕용액에서는 흡광도가 거의 나타나지 않

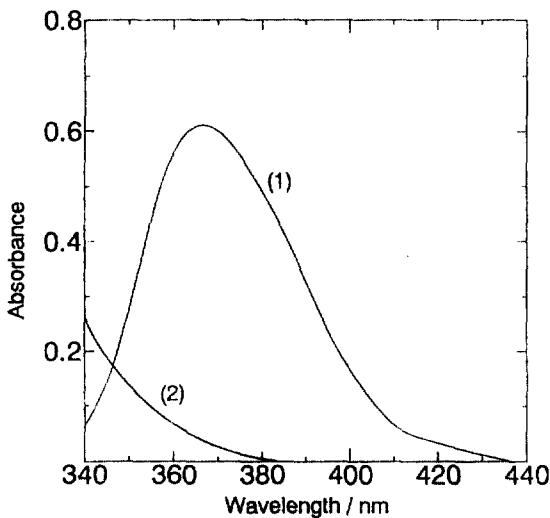


Fig. 2. Absorption spectra of Hg(II)-NPS complex in chloroform. Conditions as follows: (1) NPS,  $5 \times 10^{-4}$ M; 25 $\mu$ g of Hg(II) extracted in to chloroform, (2) reagent blank.

았다. 따라서 본 실험에서는 365nm에서 흡광도 측정을 하였다.

3.3. 수상의 pH 영향

수상의 pH와 추출후 유기상의 흡광도에 대한 관계를 조사하여 Fig. 3에 나타내었다. Hg(II) 25 $\mu$ g을 포함하는 시료용액에 pH를 변화시키는 완충용액을 첨가하여 추출한 후, 유기상의 흡광도를 측정하였다. 그 결과 수상의 pH가 3.0부터 9.5까지 상당히 넓은 pH 범위에서 일정한 흡광도를 유지하였다. 이것은 NPS가 지금까지 용매추출에 있어서 Hg(II)와 착물을 형성하는 많은 리간드와 비교할 때 매우 넓은 범위의 pH에서 안정성을 가지는 시약임을 알 수 있다. 또한 pH 2.0 이하에서는 착물형성이 불완전하고 pH 10 이상에서는 유기상의 흡광도가 감소하였다. 이와 같은 결과는 추출률 조사에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 본 실험에서는 NPS와 다른 금속과의 반응성을 고려하여 수상의 pH를 3.5로 설정하였다.

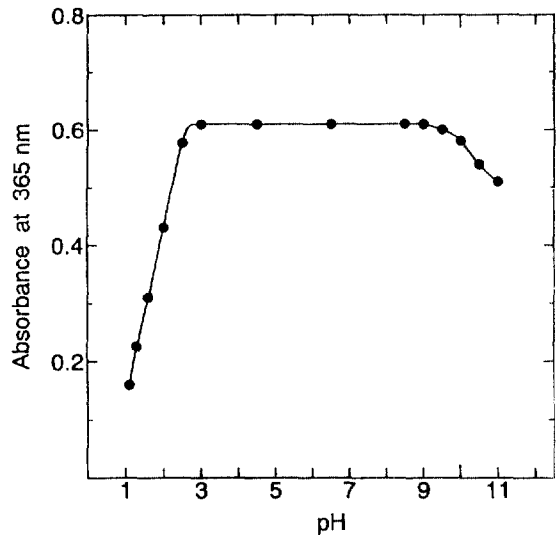


Fig. 3. Effect of pH. Conditions as follows: Hg(II), 25  $\mu$ g; NPS,  $5 \times 10^{-4}$ M; shaking time: 3 min; solvent: chloroform.

3.4. NPS 농도의 영향

Chloroform 용액 중의 NPS 농도와 추출 후의 흡광도 관계를 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. NPS 농도를  $6.0 \times 10^{-6}$ M부터 용해 가능한  $2.0 \times 10^{-3}$ M까지 농도를

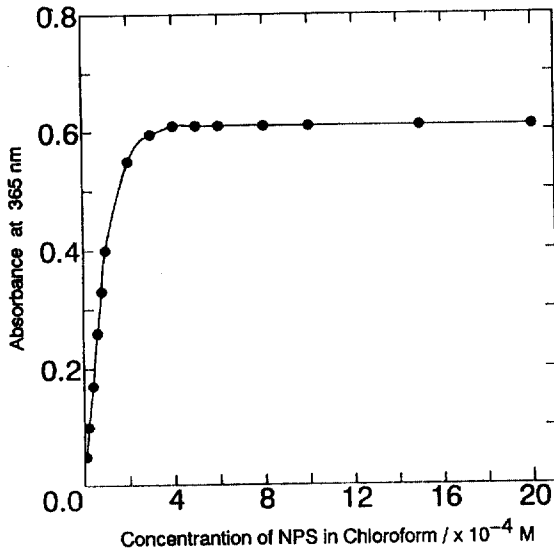


Fig. 4. Effect of NPS concentration. Conditions as follows: Hg(II), 25  $\mu$ g; Shaking time: 3 min; pH, 3.5.

변화시켜 가면서 2.3.의 실험방법에 따라 흡광도를 측정 한 결과, NPS의 농도가  $1.0 \times 10^{-5}$ M부터 착물형성에 따른 흡광도가 있었다. 일반적으로 리간드의 농도가 증가하면 높은 흡광도를 나타내나, 본 실험에서는 NPS의 농도가  $4.0 \times 10^{-4}$ M부터 일정한 흡광도를 유지하였다.

### 3.5. 진탕시간의 영향과 착물의 안정성

추출 진탕시간과 흡광도의 영향을 조사하기 위하여 2.3.의 실험방법에 따라 추출진탕시간을 30분까지 변화시켜 가면서 흡광도를 측정 한 결과 추출 진탕시간이 1분부터는 일정한 추출물을 유지하였다. 따라서 본 실험에서는 추출 진탕시간을 Hg(II)의 농도가 높을 경우를 고려하여 3분으로 설정하였다. 또한 Hg(II)-NPS 착물을 추출한 후 Chloroform상에서 시간의 경과에 따른 착물의 안정성을 조사하기 위하여 2.3.의 실험방법으로 추출한 Chloroform 용액을 밀봉하고 실온에서 방치하여 시간의 경과에 따른 흡광도를 측정하였으나, 방치 시간 6시간까지는 흡광도의 변화는 없었다.

### 3.6. 수상과 유기상의 부피비

추출시 수상의 부피와 유기상의 부피비가 추출 후 흡광도에 미치는 영향을 조사하였다. Hg(II) 25 $\mu$ g과

Chloroform의 부피를 5mL로 일정하게 유지하고, 수상과 유기상의 부피를 5 : 5~150 : 5mL까지 변화시켜 가면서 추출한 후, 유기상의 흡광도를 측정하였다. 그 결과 수상과 유기상의 부피비가 5 : 5~30 : 5mL까지는 유기상의 흡광도 변화는 거의 없으나, 부피비가 40 : 5~50 : 5mL까지는 유기상의 흡광도는 약 3% 증가, 부피비가 100 : 5mL부터는 약 10% 이상의 높은 흡광도를 나타내었다. 이 이유는 유기상의 Chloroform이 수상으로 용해되는 양이 증가되어 유기상의 부피가 감소하기 때문이라 생각한다.<sup>13-14</sup> 본 실험에서는 수상과 유기상의 부피비를 흡광도의 변화가 작은 50 : 5mL로 설정하였다.

### 3.7. 추출용매의 선택

용매추출에서는 시약과 착물의 분배정수가 추출용매에 따라 결정되므로 추출용매의 선택이 실험결과에 미치는 영향은 매우 크다. Hg(II)-NPS 착물을 여러 가지 유기용매를 사용하여 추출하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타나듯이 추출용매로서 Chloroform을 사용한 결과 높은 흡광도는 얻을 수 있었으며, 유기용매와 수상에 대한 용해도, 비중을 고려하여 Chloroform을 사용하였다.

Table 1. Effect of organic solvent on molal absorptivity of Hg(II)-NPS complex

Organic solvent	$\lambda$ max / nm	$\epsilon \times 10^{-4}$
Chloroform	365	2.45
Benzene	370	2.01
Toluene	371	2.03
Ethyl acetate	366	2.31
MIBK	368	1.67
Carbon tetrachloride	364	0.63

### 3.8. 검정선과 감도

지금까지 조사된 실험결과에 따라 2.3.의 표준실험방법을 설정하고, 각 농도에 따른 흡광도를 측정하여 검정선을 작성하였다. Hg(II)의 농도가 1~90 $\mu$ g까지 Beer의 법칙을 만족하는 양호한 직선성( $r=0.9999$ )을 나타내었고, 검정선에 따라 계산된 몰흡광계수는  $2.45 \times 10^4$ L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, 흡광도 0.001의 Sandell 감도는

15.9ng/cm<sup>2</sup>이었다. 또한 Hg(II) 25μg에 대하여 7회 반복 측정하여 얻어진 흡광도의 표준편차는 1.0×10<sup>-3</sup>, 변동계수는 0.16%(n=7)이었다.

**3.9. 착물의 조성**

본 실험에서는 형성하는 Hg(II)-NPS 착물의 조성비를 연속변화법에 의하여 구하였다. 4.0×10<sup>-4</sup>M의 Hg(II)와 NPS Chloroform 용액을 각각의 몰비에 따라 농도를 변화시켜 2.3의 실험방법에 의하여 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 나타나듯이 Hg(II)-NPS의 착물 조성비는 1 : 2로 추정할 수 있

다. 예상되는 구조식을 Fig. 6에 나타내었다.

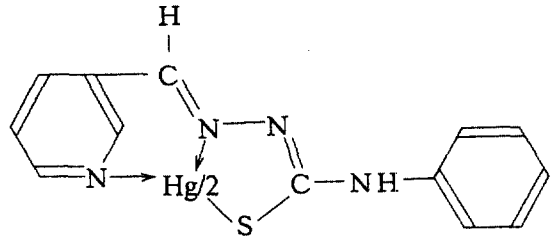


Fig. 6. Structure of Hg-NPS complex.

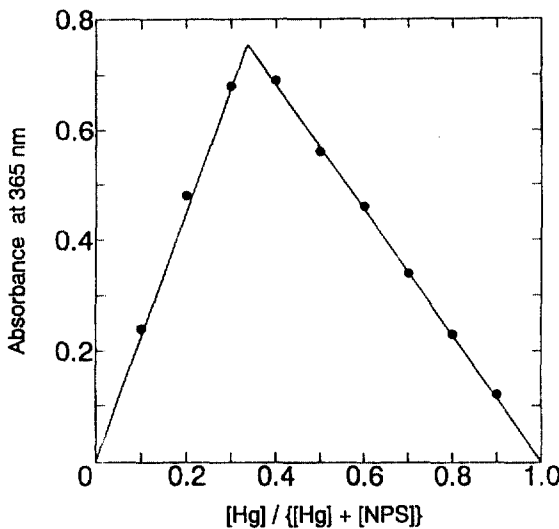


Fig. 5. Continuous Variation graph. Condition as follow: [Hg]+[NPS]=1.0×10<sup>-4</sup>M: pH, 3.5.

**3.10. 공존이온의 영향**

Hg(II) 25 μg을 포함하는 용액에 각종 금속을 첨가하여 Hg(II)의 정량에 미치는 영향을 조사하였다. 허용오차의 범위를 ± 3%로 정하고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. As(III), Cr(II), Co(II), Ge(IV), Mo(II), Ni(II), 그리고 Pb(II) 등은 1.000μg까지의 농도에도 Hg(II) 25μg의 정량에 영향을 미치지 않았으나, Hg(II)-NPS와 착물 형성 조건이 비슷한 Pd(II)와 Au(I) 등은 공존시 영향을 미치는 것으로 나타났다.

**3.11. 생체 표준시로 중의 수은 정량**

위에서 설정한 분석방법으로 실제 시료를 선정, 분석하였다. 수은은 생체 중에서 모발, 장기 등에 많이 축적되어 있으나 분석 대상의 수집과 결과에 대한 정확한 평가 등을 고려하여 미량 분석용 표준 두발을 분석 대상으로 선택하였다.

Table 2. Effect of diverse ions

Hg(II) taken : 25μg

Tolerance limit / μg	Diverse ions
1,000	AS(III), Cr(III), Co(II), Cs(III), Ge(IV), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Mo(IV),
500	Cd(II), Pt(IV), Ag(I)
300	Bi(III), Fe(III), In(III), Nb(V), Ta(V)
200	V(IV), W(VI), Cu(II)*
100	Al(III), Ca(II), Ga(III), Mg(II), Os(III), Rb(I), Sc(III), Se(IV), Sr(II), Ti(I), Y(III), Ru(III)
50	Rh(III), Ti(IV)
30	Sb(III)

Error < ± 3%.

\* : 1ml of 1.5% Glycine solution was added as masking agent.

Table 3. Determination of mercury in a standard hair sample

Sample taken (g)	Hg certified* ( $\mu\text{g/g}$ )	Hg found ( $\mu\text{g/g}$ )	Recovery (%)
1.0011	12.3	12.1	98.4
1.0039	12.3	12.5	101.6
1.5042	12.3	12.5	101.6
1.5011	12.3	12.6	102.4
2.0030	12.3	12.2	99.2
2.0049	12.3	12.4	100.8

\*Commission of the European Communion(BCR) CRM 397 Trace element in human hair.

두발 중의 수은 분석은 이미 많은 보고가 있으나<sup>15, 16</sup> 시료의 전처리 과정에서 수은의 손실이 발생하므로 시료분해 과정에서 어려움이 따른다.

본 실험에서는 지금까지 두발 중의 수은 분석을 위한 분해법에서 가장 많이 연구 발표된 환원기화법<sup>16</sup>을 채택하고, 미량분석용 BCR 두발 표준시료를 분석하였다.

시료의 분해는 항량상태로 보관중인 시료를 1~2g을 정확히 칭량하여 5ml의  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 그리고 0.1g의 셀렌분말을 가하고 환류냉각기가 부착된 수은 분해장치에서 천천히 가열한 다음, 플라스크내의 용액이 투명해지면 20%의 과망간산칼륨 용액을 가하여 다시 가열한다. 최종적으로 5ml의 20% Hydroxylamine hydrochloride 용액으로 탈색시켜 분석에 사용하였다.

표준시료의 분석결과는 회수율 98.4~102.4%로 매우 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 분석결과를 Table 3에 나타내었다.

## REFERENCES

- Sandell, E. B. and Onishi, H. "Photometric Determination of Trace of Metal", Part 1, p. 542-543, John Willey & Sons, Inc., New York, U. S. A., 1978.
- Gomez Ariza, J. L., Cano J. M., and Pino F., *Talanta*, **23**, 460-462(1976).
- Bahamode J. L., Bendito D. P., and Pino F., *Analyst*, **99**, 355-359(1974).
- 上杉勝彌, 山口茂六, *分析化學*, **34**, 193-197(1985).
- 上杉勝彌, 山口茂六, *日本海水學會誌*, **39**, 89-94(1985).
- Yamagichi S., and Uetsugi K., *Analyst*, **110**, 1241-1243(1985).
- Uetsugi K., Nagahiro T., Kumagai T., and Nisioka H., *Orient. J. Chem.*, **7**, 176-180(1991).
- Uetsugi K., Nagahiro T., Kumagai T., and Nisioka H., *Chim. Acta Turcica*, **19**, 245-249(1991).
- Uetsugi K., Nisioka H., Kumagai T., and Nagahiro T., *Orient. J. Chem.*, **9**, 268-273(1993).
- Uetsugi K., Lee Jin Sik, Nisioka H., Kumagai T., and Nagahiro T., *Microchem. J.*, **50**, 88-93(1994).
- 坂口 武一, 上野 景平, 金屬キレート(1), p. 212-217, 南江堂, 東京.
- 岡 好良, 田中 玲子, *日本化學雜誌*, **81**, 1846-1849(1992).
- 加藤 武, 長谷川 章, *分析化學*, **31**, 579-583((1982).
- 加藤 昭雄, 渡邊 邦洋, 川垣 恭三, *分析化學*, **27**, 645-648(1978).
- 長谷川敬彦, 伊地知令子, *名古屋大學環研年報*, **XXIV**, 205-208(1973).
- 田中 健, 青木 善也, 玉瀬喜久雄, *食街誌*, **33**, 359-364(1992).