

逆抽出과 PAR법에 의한 水質中 微量 水銀의 比色定量에 關한 研究

정창웅

순천향대학교 자연과학대학 화학과

Colorimetric Determination of Trace Mercury(II) in Water by Back Extraction and PAR

Chang-Ung Joung

Department of Chemistry, College of Natural Science, Soonchunhyang University

ABSTRACT

A selective and highly sensitive spectrophotometric measurements have been developed for the determination of trace mercury(II) with thiosulfate and PAR.

Hg(II)-thiosulfate complex was extracted into high molecular alkylamine such as quaternary ammonium salt and back extracted into 1M-HCl solution. The Hg(II)-PAR complex has maximum absorbance at 499 nm and obeys Beer's law in the range of 0.04~1.0 $\mu\text{g/mL}$ of mercury(II).

The molar absorptivity and Sandell's sensitivity are $6.27 \times 10^4 \text{ L.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $3.2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ respectively.

Keywords : Spectrophotometric determination of trace mercury(II) Back extraction PAR coloring Hg-thiosulfate complex, Molar absorptivity, Sandell's sensitivity.

I. 서 론

수은은 천연에서 주로 진사(HgS)상태로 산출되는데 온도계 기압계, 확산펌프, 계전기, 전지 및 전극, 형광 등, 교류정류기, thyratron 등의 제조에 사용되고 뇌홍은 뇌관을 만드는데 산화제이수은은 살균제, 염화제일수은은 표준전극으로 유기수은화합물은 의약품 제조원료로 이용되고 있다.

수은원소와 화합물은 대부분 독성이 강하고 환경오염의 근원이 되는 물질이며 소화기관, 피부, 허파 등을 거쳐 체내에 흡수되어 간장, 신장, 지라, 뼈 등에 축적되고 중독되면 목과 잇몸에 염증이 생기고 불면증, 기억력감퇴, 의기소침, 등의 증세가 나타나고 심하게 중독되면 경련 마비 소화기와 비뇨기의 병발증을 일으켜 사망하게 된다.

가용성 수은화합물을 섭취하였을 때는 특히 독성이 강한데 섭취량이 0.5g 이하일 때도 치명적인 타격을 받게 되며 소화기관과 비뇨기관에 큰 영향을 미치게 되고 심장박동이 정지하게 된다.

최근 수은 전지 사용의 급증으로 환경의 수은

오염이 심각한 상태에 이르고 있어 어느 때보다도 수은분석법의 확립이 절실하다고 생각된다.

분광광도법에 의한 수은의 분석은 일반적으로 Dithizone법¹⁾을 많이 사용하고 있으나 과정이 지루하고 Dithizone시약은 빛에 민감하므로 취급에 특별한 주의가 요구된다. 그외에 Hg-SCN계를 이용한 용매 추출법²⁾과 Rhodamine B로 발색시켜 Benzene-dioxane의 혼합용매로 추출, 정량한 결과가 보고³⁾되었으며 또한 Ueda⁴⁾는 pH 9.2~10.3 용액에서 PAR로 발색시킨 착염을 만들어 비색분석하였고 Aaseth 등은⁵⁾머캅토숙신산으로 수은과 납을 추출 분리하여 수은 및 납중독의 치료에 이용하였으며 또한 염산 산성용액에서⁶⁾ 수은염화물의 착이온을 생성시켜 Amberlite LAI-CHCl³용액으로 추출시켜 1M-HNO³ 용액으로 역추출 시키고 착염적정법에 의한 분석한 사실도 있으나, 분석량이 mg 단위이다.

최근에는 미량의 수은을 N-phenylcinnamohydroxamic acid-CHCl³⁷⁾ 또는 Toluene용매로 추출, 정량한 사실과 요오드-Pyronine G-Hg(II)⁸⁾의 삼성분 이온회합착염을 생성시켜 Benzene으로 추출하였고

분석감도와 선택성을 높이기 위하여 Hg(II)-Phenanthroline-Eosin⁹⁾과 같은 삼성분계에 의한 연구가 시도되었으며 Ignacio¹⁰⁾ 등은 납정광에서 은을 정량하였다. 이상과 같이 기존의 수는 분석방법들은 추출 및 분석과정이 복잡하고 지루하여 실험적 오차를 초래하기 쉽고 많은 시간이 소요된다.

본 연구에서는 분석과정이 간단하고 보다 빠르며 결과가 정확한 것에 중점을 두고 미량의 수은을 Hg(S₂O₃)₂²⁻-Aliquat336-CHCl₃형태로 추출하여 염산산성 용액으로 역추출한 후, PAR시약으로 발색시켜 분광광도법에 의한 분석방법을 확립하였다.

II. 실험방법

1. 시약 및 기기

(1) 시약

- 1) Hg(II)표준용액: 원자흡광용 1000ppm 표준용액(純正化學, 日本)을 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.
- 2) 0.025% PAR용액: 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR)은 Fluka社 시약을 0.125 g을 취하여 0.5% NaOH용액 20 ml에 녹여 500 ml mess flask에 가하고 탈이온수로 표선까지 채워 희석하였다.
- 3) 0.01 M-Na₂S₂O₃용액: 1 l 용량의 갈색 flask에 Na₂S₂O₃·5H₂O(덕산제약)약 2.6 g과 무수 Na₂CO₃ 0.01 g을 안정제로 가하고 끓여서 냉각한 탈이온수로 잘 용해시킨 후 사용하였으며, 사용하지 않을 때는 Na₂S₂O₃의 분해를 방지하기 위하여 냉장고에 보관하였다.
- 4) Amine류: 액상음이온교환체인 Aliquat 336 (Henkel社)은 정제없이 유기용매에 희석하여 사용하였다.
- 5) 탈이온수: Ultrapure water system(Barnsted社)을 이용하여 4개의 filter를 통과한 18.4 M 이상의 탈이온수를 제조하여 사용하였다.
- 6) 완충용액: 0.02 M-Na₂CO₃용액과 0.02 M-NaHCO₃용액을 혼합하여 필요한 pH로 조절하였다.
- 7) CH₃COONa 용액: A, R급 CH₃COONa 시약으로 0.1 M용액을 조제하였다.

(2) 사용기기

- 1) 흡광도 측정: UV-Visible Double beam Scanning Spectrophotometer (2101PC, Shimadzu社)와 1 cm quartz sample cell을 사용하였다.
- 2) pH측정: Presto-Tek社의 HI-8418형 pH me-

ter를 사용하였다.

- 3) Shaker: 시판제품을 사용하지 않고 자체제작하여 약 80 ml 용량의 cap tube(Pyrex유리) 100여개를 넣어 진탕할 수 있는 나무상자를 부착하여 사용하였다.

(진폭: 6 cm, 진탕횟수: 154회/분)

2. 분석과정

(1) 미량수은(II)의 추출 및 역추출 과정

80 ml의 분액깔대기에 Hg(II) 100 µg와 0.01 M-Na₂S₂O₃용액 50 ml를 가하고 여기에 추출제인 1% Aliquat336-CHCl₃액 5 ml를 가하고 잠시 흔들어 준 후 10분간 진탕하고 10분간 진탕하고, 10분간 방치한 후 두 용액이 분리되면 유기용매층 2~3 ml를 10 ml cap tube에 취한 다음 같은 양의 1 M-HCl용액을 가한 후 2~3분간 흔들어 주어 Hg(II)를 수용액층으로 역추출시켰다.

(2) 수은(II)의 발색과정

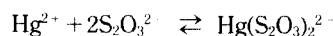
역추출된 Hg(II)수용액을 1 ml(Hg(II) 20 µg에 해당)를 취하여 1 M-NaOH용액으로 중화시킨 다음 완충용액을 가하여 pH 8.0으로 조절한 후, 25 ml mess flask에 붓고 0.1 M CH₃COONa 용액 5 ml와 발색시약인 0.025% PAR용액 5 ml를 가하고 탈이온수로 표선까지 채운 후 잠시 흔들어주면 용액은 등적색을 띤다. 대조용액은 Hg(II)만을 제외하고 위와 동일하게 만들어 499 nm에서 1 cm quartz cell을 사용하여 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 티오황산수는 착이온의 생성

금속착이온의 생성 가능성은 Hard and Soft Acids-Bases원리¹¹⁾ 부분적이지만 예측할 수 있는데, Hard acid와 Soft base는 Soft acid와 잘 반응한다.

즉 중심금속이온은 Lewis acid로 배위자는 Lewis base로 작용한다고 볼 수 있으며 여기서 Hg(II)이온은 Soft acid이고 배위자인 S₂O₃²⁻는 Soft base이므로 수은착이온이 생성될 것으로 보았고 실제로 Hg(II)와 티오황산과의 생성상수는 logK₂=29.44로 상당히 크므로 수은착이온 생성반응은 정량적으로 진행될 것으로 생각된다.



Hg²⁺ + 2S₂O₃²⁻용액은 농도가 진할 때 (0.1 M)는 용매추출시 emulsion현상이 심하여 상분리에 오랜

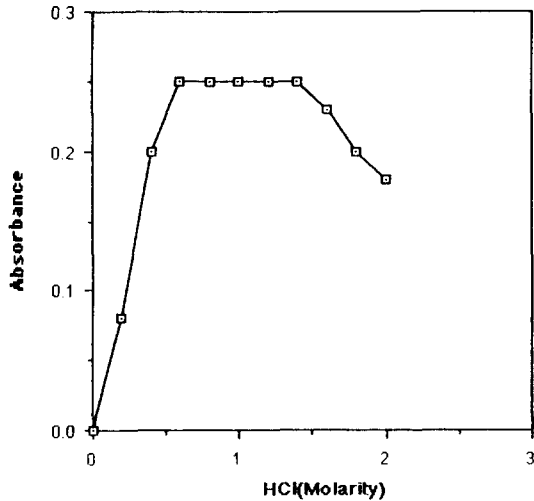


Fig. 1. Effect of HCl concentration for the back extraction.

시간이 걸렸고, 흡광도 또한 낮았으나 0.01 M-Na₂S₂O₃ 용액을 사용하였을 경우, 10분 이내에 상분리가 되었고 흡광도 또한 높아 이 농도가 수은착이온생성의 최적농도로 생각되었다.

2. Hg(II)-PAR complex의 흡수 Spectrum

Hg(II) 20 µg을 취하여 발색과정에 따라 처리한 다음 파장을 350 nm에서 600 nm까지 변경시키면서 흡광도를 측정된 결과 499 nm에서 최대흡수 파장을 나타내었고 파장이 증가할수록 흡광도가 감소하였으므로 이후의 실험은 파장을 499 nm로 고정하여 흡광도를 측정하였다.

3. 역추출을 위한 염산농도의 영향

수용액으로부터 키오황산수은착음이온의 추출은 고분자량 알킬아민 액상 음이온교환체인 Aliquat 336-Chloroform용액을 사용하여 유기층으로 추출된 수은(II)를 다시 수용액층으로 역추출하기 위하여 염산용액의 농도를 0.10 M에서 2.00 M까지 변경시키면서 검토하여본 결과 0.60 M~1.50 M까지는 정량적으로 추출되었으나, 그 이상의 농도에서는 추출율이 점차적으로 감소하였다. 이러한 실험결과를 토대로 하여 1.0 M-HCl용액을 사용하여 역추출시켰다(Fig. 1).

4. pH 및 완충용액 첨가량의 영향

Hg(II)-PAR complex생성에 대한 pH의 영향을

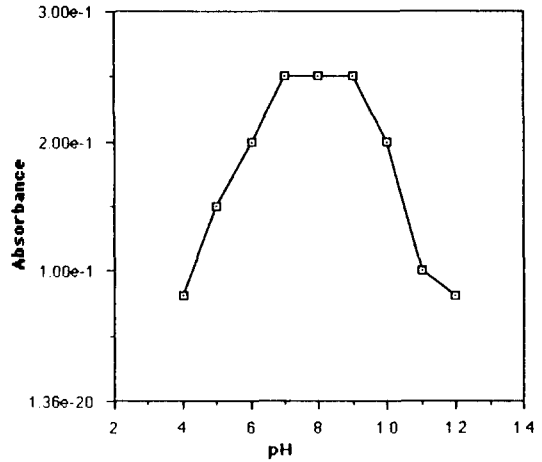


Fig. 2. Effect of pH for the Hg(II)-PAR complex formation.

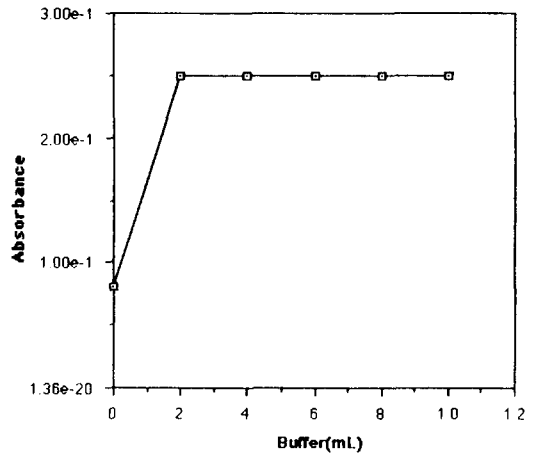


Fig. 3. Effect of added amounts of buffer solution.

검토하기 위하여 역추출된 Hg(II) 20 µg을 취하여 용액의 pH를 4.0~12.0까지 변경시키면서 흡광도를 측정된 결과 pH 7.0까지는 점차적으로 증가하다가 pH 7.0~9.0까지는 일정하게 최대흡광도를 나타내었으며 9.0이상으로 pH가 증가할수록 흡광도가 감소하여 pH 12.0에서는 극히 낮은 값이 나타나므로 (Fig. 2) 이후의 실험은 pH 8.0으로 고정하였다.

완충용액 첨가량의 영향을 살펴보기 위하여 완충용액을 2~10 ml까지 가하여 보았으나, 별다른 영향은 없었다(Fig. 3).

5. PAR첨가량의 영향

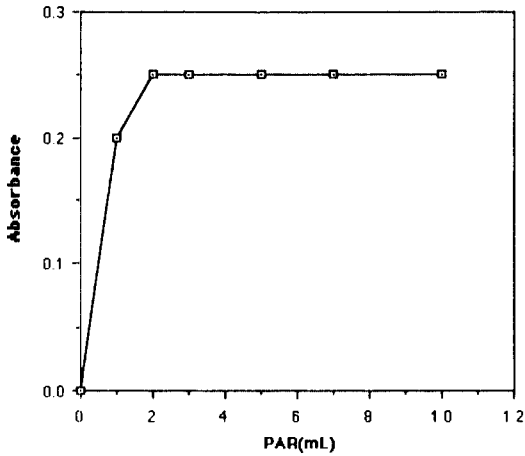


Fig. 4. Effect of added amounts of PAR.

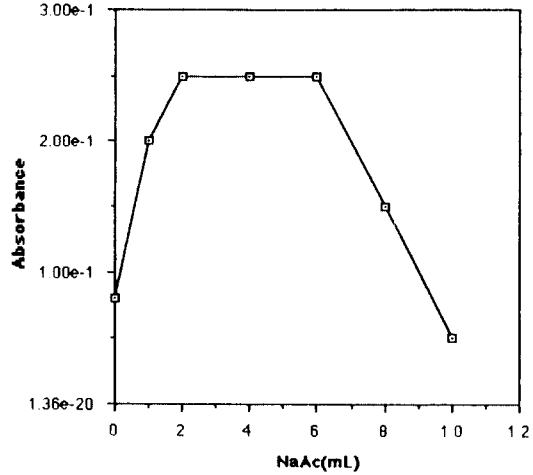


Fig. 5. Effect of added amounts of NaAc.

Hg(II)-PAR complex 생성에 필요한 PAR농도의 영향을 검토하기 위하여 Hg(II) 20 µg에 0.025% PAR용액 1.0 ml부터 10 ml까지 가하여 흡광도를 측정 한 결과 2.0 ml부터 Hg(II)-PAR complex가 정량적으로 생성되어 10 ml까지 일정하였으므로(Fig. 4) 이후의 실험은 0.025% PAR용액 5.0 ml를 가하였고 Hg(II)과 PAR complex의 조성은 Hg(II) : PAR = 1 : 2이므로⁴⁾ 지금까지의 실험적사실을 바탕으로 하여 추출 mechanism과 Hg(II)-PAR complex의 구조를 제안할 수 있다.

<추출 Mechanism>

- ① Hg(II)-Thiosulfate complex 생성단계
 $Hg^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Hg(S_2O_3)_2^{2-}$
- ② 용매추출 단계
 $Hg(S_2O_3)_2^{2-} aq. + 2(R_3CH_3N^+ Cl^-) org. \rightleftharpoons [(R_3CH_3N^+)_2 \cdot Hg(S_2O_3)_2^{2-}] org. + 2Cl^- aq.$
- ③ 역추출단계
 $[(R_3CH_3N^+)_2 \cdot Hg(S_2O_3)_2^{2-}] org. + 4HCl \rightleftharpoons 2(R_3CH_3N^+ Cl^-) org. + (Hg^{2+} + 2H_2SO_3 + 2Cl^- + 2S) aq.$

<Hg(II) Complex의 구조>

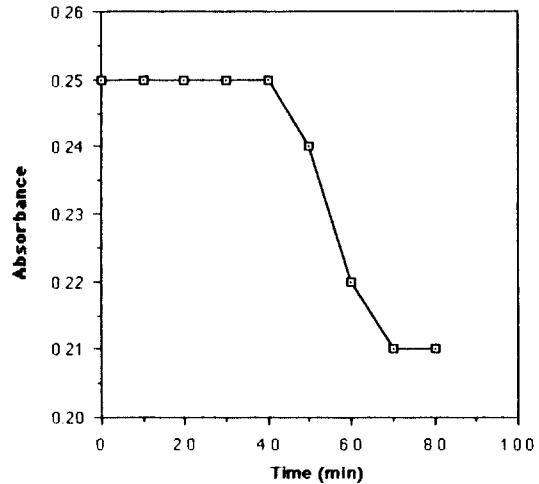
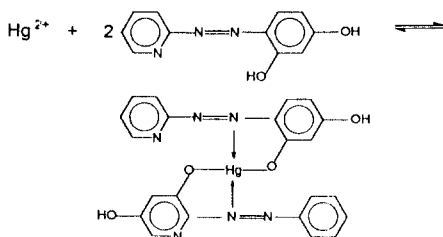
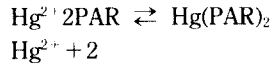


Fig. 6. Effect of standing time on absorbance.



6. CH₃COONa 첨가량의 영향과 정색(呈色)의 안정성

공존이온에 대한 선택성을 향상시키기 위하여 0.1 M CH₃COONa(NaAc)용액을 가하여 본 결과 2.0~6.0 ml까지 안정하였으나 그 이상을 가하였을때는 점차적으로 흡광도가 감소하였다(Fig. 5).

본 실험에서는 complex의 안정성을 고려하여 5.0 ml를 가하였고 등적색으로 발색시킨 후 시간경과에 대한 정색의 안정성을 검토한 결과 40분까지는 안

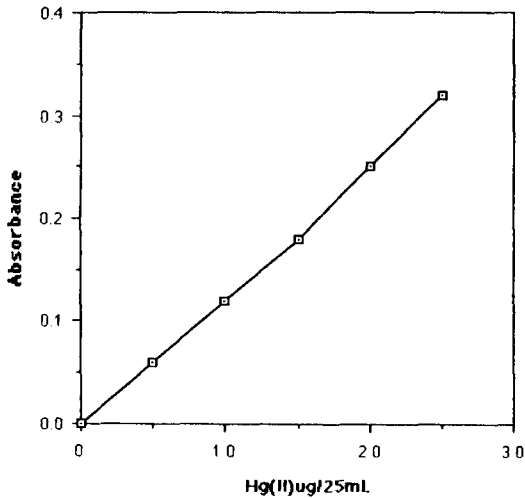


Fig. 7. Working calibration curve for Hg(II).

Table 1. Determination of Mercury(II) in some Synthetic Waters

Sample No.	Synthetic waters (µg)	Hg ²⁺ added (µg)	*Found (µg)	S.D.
1	Hg ²⁺	5.0	5.01	0.49
2	Hg ²⁺ + Zn ²⁺ (5) + Cd ²⁺ (100)	5.0	5.10	0.13
3	Hg ²⁺ + Fe ³⁺ (100) + Pb ²⁺ (100)	5.0	5.08	0.17
4	Hg ²⁺ + Al ³⁺ (100) + Ag ⁺ (10)	5.0	5.10	0.29
5	Hg ²⁺ + Fe ³⁺ (100) + Cd ²⁺ (100) + Zn ²⁺ (5)	5.0	5.20	0.76
6	Hg ²⁺ + Ni ²⁺ (100) + Co ²⁺ (100)	5.0	5.10	0.29

* Average value of 10 replicates, S.D.: Standard Deviation.

정하였지만 그후에는 조금씩 흡광도가 감소하였다 (Fig. 6).

7. 검정곡선과 방해이온의 영향

역추출 처리한 Hg(II)의 농도 증가에 대한 흡광도 변화를 검토하여 검정곡선을 그려본 결과(Fig. 7), Hg(II)의 농도가 0.04~1.0g/ml까지는 Beer법칙이 적용되었고 이때의 Molar absorptivity는 $6.27 \sim 10^4$ L·mole⁻¹·cm⁻¹이고 specific absorptivity는 0.31 ml·g⁻¹·cm⁻¹이며 Sandell sensitivity는 3.2×10^{-3} µg/cm²로 분석감도가 매우 높아 극미량의 수은분석도

가능하리라고 생각된다.

Hg(II)의 분석에 있어서 공존하는 방해이온의 영향을 검토하기 위해서 Hg(II)을 15 µg을 취하여 방해이온 50 µg을 가하고 분석결과를 비교한 결과 38여종의 양이온들 중에 10여종은 正 및 負의 오차를 나타내었으나 소량의 sodium citrate와 NaF를 가하여 은폐시킬 수 있다.⁴⁾

8. 수질중의 수은분석

여러가지 금속이온들이 혼합된 합성수 50 ml에 수은(II) 원소 5 µg을 가하고 확립된 방법에 따라 수은을 분석한 결과 큰 오차가 없어 본 분석방법을 다른 수질시료의 수은분석에 적용할 수 있을 것으로 생각된다(Table 1).

결론

수용액중의 미량의 수은(II)을 액상음이온교환체를 사용하여 소량의 유기용매층으로 추출하고 PAR시약으로 비색분석하는 일련의 실험과정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 비중이 물보다 큰 chloroform 유기용매를 사용하여 추출 및 역추출과정이 연속적으로 이루어지므로 간편하고 신속한 분석이 가능하였다.
- (2) 수은(II)와 티오황산과의 complex생성은 정량적으로 진행되어 99.9%에 가까운 추출이 가능하였다.
- (3) 수은(II)와 PAR의 complex는 수용액에서 등적색을 띠어 499 nm에서 최대 흡수를 나타내었고 pH 7.0~9.0까지는 안정하였으며 0.04~1.0 µg/mL까지 Beer법칙에 따르고 molar absorptivity는 6.27×10^3 µg/cm²로 분석감도가 매우 높았다.
- (4) NaF와 sodium citrate를 소량가하면 공존하는 방해이온의 영향을 은폐시킬 수 있었다.
- (5) 적절하게 전처리된 환경시료 중 미량의 수은 분석에 본 방법을 적용할 수 있으리라고 생각된다.

참고문헌

- 1) M. S. Cresser : A new method for the UV spectrophotometric determination of mercury, *Anal. Lett.*, **6**, 375, 1973.
- 2) H. Goto and S. Ikeda : Determination of traces

- of metals by the extraction of inorganic compounds with organic solvents", *J. Chem. Soc. Jpn. Pure Chem Sect.*, **77**, 79, 1956.
- 3) 今井弘：ロータミンBによる水銀(II)の吸光度定量法とロータミンB-水銀(II)錯体の組成の決定, *日本化学雑誌*, **90**, 275, 1969.
 - 4) J. Ueda : Spectrophotometric determination of mercury(II) by PAR, *J. Chem. Soc. Jpn. Pure Chem Sect.*, **92**, 418, 1971.
 - 5) J. Aaseth and D. Jacobsen : Treatment of mercury and lead toxicity by dimercaptosuccinic acid and dimercaptopropane sodium succinate, *Analyst.*, **120**, 853, 1995.
 - 6) K. D. Anil, S. R. Uday and P. Narahari : Solvent extraction of mercury(II) from hydrochloric acid solution by high molecular weight amine Amberlite LA-1, *Indian J. Chem.,(Sec. A)* **23**, 140, 1984.
 - 7) Y. K. Agrawal and T. A., Desai : Liquid-liquid extraction photometric and atomic absorption spectrophotometric determination of mercury, *Anal. Lett.*, **18**, 2521, 1985.
 - 8) Y. Anjaneyulu, N. Suguna, M. R. P. Reddy and K. Chandrasekhar : Extractive spectrophotometric determination of mercury(II) as ion-association complex with iodide and pyronine G, *Analysis.*, **14**, 200, 1986.
 - 9) J. R. Mudakavi : Spectrophotometric determination of trace amounts of mercury with phenanthroline and eosin, *Analyst.*, **109**, 1577, 1984.
 - 10) L. G. Ignacio Manuel H. C. and S. P. Concepcion : Spectrophotometric determination of silver in lead and lead concentrates with thiocyanate and Rhodamine B, *Analyst.*, **109**, 1573, 1984.
 - 11) D. D. Perrin : Masking and Demasking of Chemical Reaction, pp. 10-13 Wiley New York, 1970.