

N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)을 이용한 구리의 분광광도법 정량

金容男* · 崔彦成 · 李益熙 · 朴洪玟† · 鄭益鎭‡

경남대학교 자연과학대학 화학과

†경상대학교 사범대학 과학교육과

‡한국기계연구소

(1991. 7. 30 접수)

Spectrophotometric Determination of Copper with N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)

Yong-Nam Kim*, Kyu-Seong Choi, Ick-Hee Lee, Ki-Min Bark†, Ryou-Jin Chung‡

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

†Department of Science Education, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

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

(Received July 30, 1991)

요약. N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)을 발색시약으로 하여 분광광도법에 의한 구리의 정량법을 개발하였다. 정량은 60% dimethylformamide 수용액(pH 2)에서의 구리착물의 흡광도를 422 nm의 파장에서 측정함으로써 수행되었다. 구리의 농도가 0.4~1.8 µg/ml인 범위에서 정량이 가능하였으며 이 방법을 합성시료 및 합금시료의 분석에 적용하였다.

ABSTRACT. A spectrophotometric method for the determination of copper using N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone) as a chromogenic reagent has been developed. Determination has been performed by measuring the absorbances of the copper complexes in solutions containing 60% dimethylformamide (pH 2) at 422 nm. The method allows the determination of 0.4~1.8 µg/ml of copper and has been applied to its determination in synthetic mixtures and alloy samples.

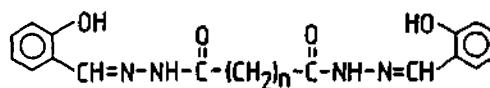
서 론

분광광도법을 이용한 구리의 정량에는 여러 계통의 발색시약들이 이용되어져 왔는데¹⁻¹⁴, 그 중 Schiff base 계통의 발색시약으로서 semicarbazide⁹⁻¹¹나 hydrazone류¹²⁻¹⁴가 많이 이용되어져 왔다. 특히 hydrazone류의 발색시약은 주로 monoacylhydrazone류이며 diacylhydrazone류의 시약은 현재까지 발색시약으로서 분광광도법에 의한 구리의 정량에 이용된 예가 극히 드문편이다.

한편, 최근에 Gomez Ariza 등¹⁵이 N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)을 분광 및 형광광도법에 의한 알루미늄의 정량에 이용하였고 Sanchez Rojas 등¹⁶이 1,5-bis(di-2-pyridylmethylene)thioa-

rbonohydrazide를 분광광도법에 의한 아연과 구리의 정량에 이용함으로써 diacylhydrazone류의 분석 화학적 응용을 모색하였다.

본 연구에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 diacylhydrazone류인 N,N'-Oxalylbis(salicylaldehyde hydrazone)(OBSH), N,N'-malonylbis(salicylaldehyde



n=0: OBSH

n=1: MBSH

n=2: SBSH

Fig. 1. Structures of OBSH, MBSH and SBSH.

hydrazone)(MBSH) 및 *N,N'*-Succinylbis(salicyl aldehyde hydrazone)(SBSH)의 발색시약으로서의 분광광도법 정량에 대한 가능성을 조사하고 가장 적합한 발색시약을 이용하여 구리를 정량하는 분광광도법을 개발하는데 그 목적을 두었다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에 사용한 시약들은 특급 시약을 사용하였다. 발색시약인 OBSH, MBSH 및 SBSH는 전보한 방법¹⁷대로 합성하였으며, 각 발색시약 일정량을 dimethyl formamide(DMF)에 녹인 용액을 암소에 보관하면서 사용하였다. 아세트산, 인산 및 붕산을 혼합한 0.04 M 혼산용액을 0.2 N NaOH로 pH를 조절하여 완충용액을 사용하였다. 흡광도는 Hitachi Model 330 Spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며 pH 측정은 Orion Model SA 720 pH Meter를 사용하여 수행하였다.

실험 방법. 25 ml의 메스 플라스크에 구리가 10~50 µg 함유된 표준용액 일정량을 넣고 pH가 2인 완충용액 2 ml를 가하고 2×10^{-4} M OBSH 용액 5 ml와 DMF 10 ml를 가한 다음 잘 섞은 후 눈금까지 물로 채워 422 nm에서 바탕용액을 대조액으로 하여 흡광도를 측정한다.

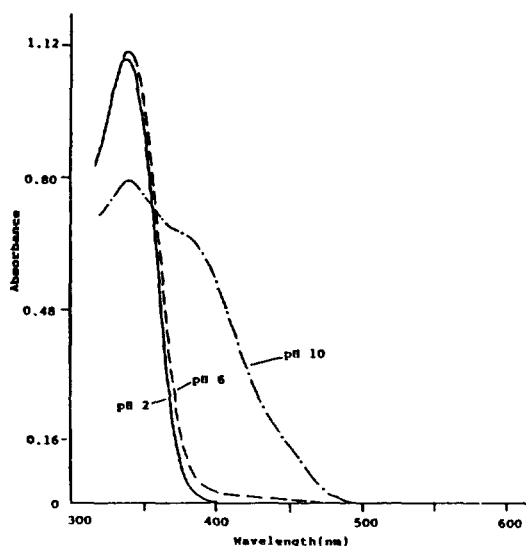


Fig. 2. Effect of pH on the absorption of OBSH in 60% DMF solution. OBSH, 4×10^{-5} M.

시료용액 제조. 합금시료 0.25 g에 물 10 ml와 진한 질산 10 ml를 가하고 가열하여 녹인다. 녹인 용액을 증발 건조 시킨 후 물로 다시 녹여 여과시킨 다음 물을 가하여 전체 부피가 100 ml되게 한다.

결과 및 고찰

흡수스펙트럼. 세 가지 발색시약의 pH에 따른 흡수스펙트럼의 변화를 200~600 nm의 파장영역에서 조사하였다. OBSH를 대표적으로 Fig. 2에 나타내었는데, 낮은 pH에서는 흡수스펙트럼이 pH의 영향을 받지 않으며, 420 nm 이상에서는 거의 흡수가 일어나지 않음을 볼 수 있다. 그러나 pH가 높아짐에 따라 흡수스펙트럼이 변하고 400 nm 이상에서 OBSH의 양성자 해리로 인한 새로운 흡수띠가 나타나는 것을 볼 수 있다. OBSH와 유사한 구조를 가지는 MBSH와 SBSH의 흡수스펙트럼과 OBSH의 흡수스펙트럼을 pH 2에서 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. MBSH와 SBSH는 자외선영역에서 유사한 흡수띠를 나타내나 OBSH는 MBSH나 SBSH보다 더 긴 파장에서 흡수띠를 나타내는 것을 볼 수 있다. OBSH, MBSH 및 SBSH와의 구리착물들 중 OBSH와의 구리착물만이 노란색을 나타내었는데, 이들의 흡수스펙트럼과 해당 시약들의 흡수스펙트

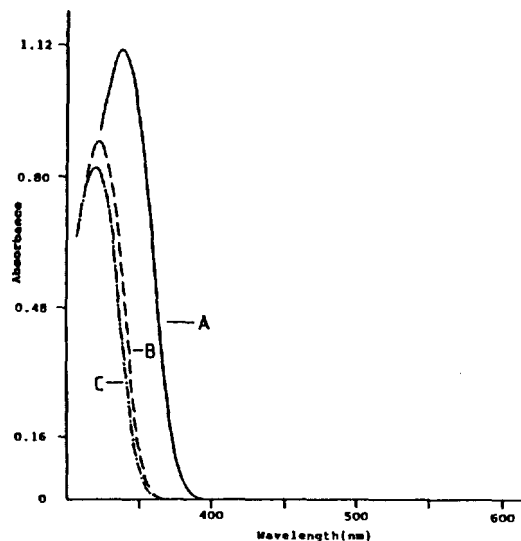


Fig. 3. Absorption spectra of hydrazides in 60% DMF solution at pH 2. Hydrazides, 4×10^{-5} M. (A) OBSH; (B) MBSH; and (C) SBSH.

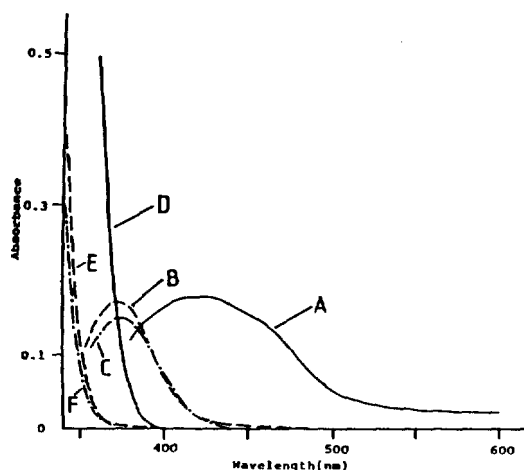


Fig. 4. Absorption spectra of hydrazides and their Cu(II) complexes in 60% DMF solution at pH 2. Hydrazides, $4 \times 10^{-5} M$; Cu(II), 1.2 ppm. (A) Cu(II)-OBSh; (B) Cu(II)-MBSH; (C) Cu(II)-SBSH; (D) OBSh; (E) MBSH; and (F) SBSH.

Table 1. Spectral characteristics of the complexes

Complex	λ_{max}/nm	$\epsilon_{max}/M^{-1}cm^{-1}$
Cu(II)-OBSh	422	9190
Cu(II)-MBSH	374	9150
Cu(II)-SBSH	376	7990

를 Fig. 4에 나타내었다. 동일한 조건에서 OBSh의 구리착물이 다른 착물들에 비해 가장 장파장 쪽에서 흡수를 하며 또한 다른 착물들보다 흡수를 가장 많이 하는 것을 알 수 있다. pH 2에서의 각 발색시약의 최대 흡수파장과 몰흡광계 수를 Table 1에 요약하였다.

pH의 영향. 착물의 흡광도에 대한 pH의 영향을 알아보기 위해 pH를 2.0에서 4.0까지 변화시키면서 각 착물들의 흡광도를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 각 착물들이 주어진 pH 영역에서 비교적 일정한 흡광도를 나타내는 것을 알 수 있다. 흡수파장이 420 nm 이상인 영역에서 구리를 정량하기 위한 최적 pH를 설정하기 위해 pH 2.0~4.0 사이에서 1.2 ppm 농도의 여러 금속이온들과 각 발색시약과의 착물들에 대한 흡광도를 조사한 결과, 대개의 금속착물들에 대해서 pH 2. 이상에서 착물형성에 의한 흡수띠가 나타났다. 이것은 pH 2.5 이하에서는 대개의 금속

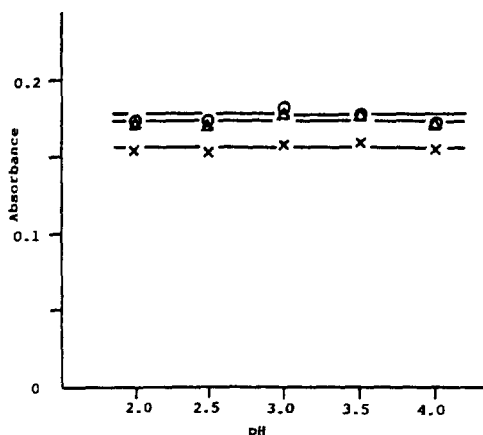


Fig. 5. Effect of pH on the absorbance of Cu(II)-OBSh(\circ), Cu(II)-MBSH(Δ) and Cu(II)-SBSH(\times). Conditions are the same as in Fig. 4.

이온들이 발색시약과 거의 착물을 형성하지 않는다는 것을 의미한다.

상기한 결과들을 토대로 감도, 선택성 및 pH 범위를 고려해 볼 때 OBSh가 세 발색시약들 중에서 구리의 분광광도법 정량에 제일 적합한 시약을 알 수 있다. 따라서, 본 연구는 OBSh를 이용한 구리의 분광광도법 정량을 중심으로 다루었다.

Cu(II)-OBSh 착물의 화학양론. 착물의 조성을 연구하는데 주로 쓰이는 몰비법¹⁸과 연속변화법¹⁹으로 구리이온과 OBSh와의 화학양론적 결합비를 조사하였다. 그러나, 두 방법은 착물의 조성을 결정하는데 신뢰할 만한 결과를 주지 못하였다. 이러한 현상은 Gomez Ariza 등¹⁵이 지적한 바와 같이 용액내에서 약한 착물이 형성되는데 기인한다고 볼 수 있다. 약한 착물의 조성을 구하는데 이용되는 기울기법²⁰도 Cu(II)-OBSh 착물의 조성결정에 만족스러운 결과를 주지 못하였다. 따라서, 본 연구에서는 Holme과 Langmyhr²¹가 제안한 방법을 이용하여 Cu(II)-OBSh 착물의 결합비 및 안정도 상수를 측정한 결과, 결합비가 1:1이고 안정도 상수가 5.7×10^4 임을 알아냈다²².

농도범위. Beer의 법칙이 성립되는 농도범위를 구하기 위하여 전기한 실험방법대로 착물용액의 흡광도를 422 nm에서 측정하였다. 구리의 검정곡선은 상관계수가 0.9998인 좋은 직선성을 보였으며 구리의 농도가 0.4~1.8 $\mu g/ml$ 인 범위에서 Beer의 법칙이

만족되었다. Ringbom plot에 의한 최적농도 범위는 1.0~1.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 나타났다.

방해이온의 영향. 구리의 정량에 대한 외부 이온종들의 영향을 조사하기 위하여 1 ppm의 구리를 함유하는 용액에 기지농도의 각 외부이온들을 가하여 전기한 실험방법에 따라 각 착물용액의 흡광도를 측정하였다. 방해가 일어나는 경우 흡광도의 변화가 거의 나타나지 않을 때까지 외부 이온종들의 농도를 감소시키면서 허용한계를 조사하였다. Table 2에 양이온 및 음이온들에 대한 허용한계를 나타내었다. 가해진 이온종들의 허용한계는 700 ppm에서 0.1 ppm 이하로 나타났으며 여러 이온들 중에서 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^- , $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{V}(\text{V})$ 및 EDTA가 심하게 방해하는 것으로 나타났다.

시료의 분석. 본 연구에서 개발한 방법을 구리를

함유하는 합금시료에 적용시켜 보았다. 방해이온의 허용한계를 고려하여 여러 가지 합금 중에서 알루미늄 합금을 시료로 선택하였다. 전기한 바와 같이 Gomez Ariza¹⁵ 등은 pH 4.7에서 OBSH를 이용하여 알루미늄 합금 중의 알루미늄을 정량하였는데, pH 4.7에서는 대개의 금속이온들이 OBSH와 착물을 형성하므로 알루미늄의 정량을 심하게 방해하는 구리이온을 이온교환 컬럼을 이용하여 제거하였다. 그러나, 본 방법에서는 pH 2. 이하에서 알루미늄의 OBSH와 착물을 거의 형성하지 않으므로 pH 2에서의 알루미늄 합금 중의 구리 정량이 가능하였다. 본 실험에 사용한 알루미늄 합금은 알루미늄의 함량이 구리의 ~24배 정도로 Table 2에 나타낸 구리에 대한 알루미늄의 허용한계 이하이고 기타 금속들은 구리보다 훨씬 적게 함유되어 가리움제를 첨가하지 않아도 정량이 가능하였다. 사용한 알루미늄 합금 중의 몇 가지 금속성분의 함량과 유사한 합성시료를 제조하여 실제 합금시료와 비교 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 합성시료의 상대오차값이 합금시료의 상대오차값보다 크게 나타났으나 본 방법에 의한 구리의 정량은 대체로 만족스러운 결과를 준다고 볼 수 있다.

결론

구리의 분광광도법 정량을 목적으로 diacylhydrazone류인 OBSH, MBSH 및 SBSH의 발색시약으로서의 가능성을 조사하였다. pH 범위, 감도 및 선택성 면에서 OBSH가 가장 적합한 발색시약인 것으로 나타나 OBSH를 발색시약으로 사용한 분광광도법에 의한 구리의 정량법에 개발하였다. 구리의 농도가 0.4~1.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 인 범위내에서 정량이 가능함을 알았으며 이 방법을 알루미늄 합금시료의 분석에 적용

Table 2. Tolerance limits for the determination of copper. Copper concentration, 1.0 ppm

Foreign ion	Tolerance, ppm
Mg(II), SO_4^{2-}	700
NO_3^-	600
Mn(II), I^- , tartrate	500
Ca(II)	400
Sr(II)	300
SCN^-	200
Cd(II), Al(III), NO_2^- , Cl^- , citrate	50
CO_3^{2-} , Br^-	20
Ba(II)	10
Ni(II)	7
Cr(III), Pb(II), Co(II), Zn(II)	5
Bi(III)	3
oxalate	1
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.5
Fe(II)	0.3
Ti(IV), V(V), EDTA, F^-	<0.1

Table 3. Determination of copper in synthetic mixtures and aluminium alloys

Sample	Taken, ppm							Found ^b , ppm	Relative error, %
	Cu	Al	Fe	Mg	Mn	Zn	Cr	Cu	
Synthetic mixture 1	1.2	28.0	0.08	0.45	0.20	0.10	0.07	1.19	-0.83
Synthetic mixture 2	1.2	28.5	0.10	0.25	0.15	0.05	-	1.17	-2.50
NBS 85b	3.99% ^a							4.01%	0.50
BAM 305	3.95% ^a							3.98%	0.76

^aCertified value. ^bAverage of three determinations.

시켜 만족할 만한 결과를 얻었다.

본 연구는 1990년도 교육부 기초과학 육성연구비의 지원에 의하여 연구되었음을 밝히고 이에 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. R. K. Rohde, *Anal. Chem.*, **38**, 911 (1966).
2. T. S. Reddy and S. B. Rao, *Talanta*, **26**, 968 (1979).
3. B. K. Deshmukh and R. B. Kharat, *J. Indian Chem. Soc.*, **8**, 131 (1981).
4. Z. Wang and K. L. Cheng, *Talanta*, **29**, 511 (1982).
5. T. Katami, T. Hayakawa, M. Furukawa, and S. Shibata, *Analyst*, **109**, 1511 (1984).
6. A. K. Chakraborti, *J. Indian Chem. Soc.*, **64**, 381 (1987).
7. S. P. Arya, J. L. Malla, and V. Slathia, *Talanta*, **34**, 293 (1987).
8. I. Kasahara, T. Ogawa, N. Hata, S. Taguchi, K. Goto, M. Ohta, and K. Ohzeki, *Wat. Res.*, **23**, 933 (1989).
9. J. Rojas, J. M. Lopez Fernandez, and M. Valcarcel, *Microchem. J.*, **27**, 445 (1982).
10. K. G. Reddy, K. H. Reddy, and D. V. Reddy, *Indian J. Chem.*, **25A**, 982 (1986).
11. K. H. Reddy, K. G. Reddy, and D. V. Reddy, *ibid.*, **26A**, 712 (1987).
12. H. Ray, B. S. Garg, and R. P. Singh, *Curr. Sci.*, **48**, 346 (1979).
13. A. R. Anipindi, P. Jain, and R. P. Singh, *J. Chinese Chem. Soc.*, **28**, 165 (1981).
14. K. Lal and S. R. Malhotra, *J. Indian Chem. Soc.*, **60**, 308 (1983).
15. J. L. Gomez Ariza, M. L. Marques Gonzalez, and M. T. Montana Gonzalez, *Analyst*, **109**, 885 (1984).
16. F. Sanchez Rojas, A. Garcia de Torres, C. Bosch Ojeda, and J. M. Cano Pavon, *Analisis*, **15**, 366 (1987).
17. K. S. Choi, Y. K. Kim, and Y. N. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 142 (1991).
18. J. H. Yoe and A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
19. W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).
20. A. E. Harvey and D. L. Manning, *ibid.*, **72**, 4448 (1950).
21. A. Holme and F. J. Langmyhr, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 383 (1966).
22. Y. N. Kim, I. H. Lee, and K. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, submitted for publication.