ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 10, No. 1, 1997
Printed in the Republic of Korea

$BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 공침법에 의한 Cd^{2+} 및 Pb^{2+}의 분리

민천규 · 노태용 · 이 철†
한양대학교 자연과학연구소, 자연과학대학 화학과
(1996. 10. 1. 접수)

Separation of Cd^{2+} and Pb^{2+} by means of their coprecipitation on $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ precipitate

Chonkyu Min, Taeyong Noh and Chul Lee†
Research Institute for Natural Sciences and Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received Oct. 1, 1996)

요약 : pH 4~5에서 Ti^{4+} 이온을 여분의 옥살산 음이온으로 안정화시킨 다음 같은 당량의 Ba^{2+} 이온이 첨가된 환경수 시료와 일시에 혼합시켜 줌으로써 barium titanate의 선구물질인 barium titanyl oxalate를 합성하였다. 이 때 환경수 시료 속에 미량으로 존재하는 Cd^{2+} 및 Pb^{2+} 이온이 정량적으로 공침되었으며, 이 공침법은 이들 원소의 분석을 위한 사전 농축법으로 활용 가능하였다.

Abstract : Barium titanyl oxalate which is a precursor of barium titanate has been precipitated at pH 4~5 by a rapid addition of aqueous titanyl oxalate solution to artificial environmental water samples containing equivalent weight of Ba^{2+} ions. Quantitative recoveries of Cd^{2+} and Pb^{2+} from the water samples has been confirmed and found to be usable as a possible method of preconcentration for their determination.

Key words : Water samples, Cadmium, Lead, Barium titanyl oxalate, Coprecipitation.

1. 서 론

BTO($BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$, barium titanyl oxalate)는 고순도이고 화학양론적인 BT($BaTiO_3$, barium titanate)의 제조과정에서 그 중간물질이 될 수 있음이 Clabaugh 등에[1] 의해 발표된 후 습식방법에 의한 BTO의 합성방법에 관한 연구가 널리 수행되고 있다. 왜냐하면 BTO를 하소 및 소결시켜 만든 BT는 화합물 반도체 중의 하나로 고전압용 세라믹 유전체, 적층 및 반도성 세라믹 캐패시터, 압전체, 초음파 진동자, 서미스터 등의 주요한 기본원료로 사용되고 있기 때문이다.[2,3]

BTO의 주성분인 Ba^{2+}과 Ti^{4+} 이온이 $C_2O_4^{2-}$ 이온에 의해 BTO로 침전되는 과정에서 Sr^{2+}, La^{3+}, Y^{3+}, Pb^{2+} 등과 같은 소량성분 및 미량성분도 함께 공침됨이 Schrey 등[4,5]에 의해 보고된 바 있다. 그러나 pH가 5보다 높은 조건에서는 알칼리토금속 원소의 옥살산 침전물과 $TiO(OH)_2$ 침전물의 혼합물이 형성됨에 따라 침전물의 젤라틴화 등으로 인하여 침전의 분리 등에서 어려움을 겪게 되었다.[6] 침전이 미세하면서 분리하기

쉬운 형태로 만들기 위해서는 수용액을 쓰는 대신 알코올-물의 혼합 용매를 사용하기도 하고[7] 성분 용액의 혼합 속도 및 혼합 온도를 변화시키기도 하였다.[8]

당 연구실에서는 Ba^{2+}의 질산염 용액을 별도로 만든 pH가 4.5인 $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$ 용액과 순간적으로 섞어 줌으로써 BTO를 미세하면서 분리하기 쉬운 형태의 침전으로 회수할 수 있음을 발견한 바 있다.[9] 본 연구에서는 이 침전방법을 하천수 중에 미량으로 존재하는 Cd^{2+}, Pb^{2+}와 같은 중금속을 정량적으로 공침시키는 방법으로 활용코자 하였으며 이 과정에서 검출방법으로는 원자흡수 분광광도계(atomic absorption spectrophotometer, AAS)를 사용하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 기기

본 연구에 사용한 분석용 시약으로 1급 이상의 것들을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. BTO의 출발물질 중 Ba^{2+}을 위해서는 바륨의 질산염을 사용하였고 Ti^{4+}를 위해서는 $TiCl_4$를 사용하였다. 바륨의 보관 용액은 칭량한 $Ba(NO_3)_2$를 증류수에 녹여 제조하였다. $TiCl_4$의 보관용 수용액은 증류수 600mL를 water jacket이 부착된 플라스크에 넣고 $TiCl_4$ 시약 160mL를 천천히 떨어뜨리면서 용액이 맑아질 때까지 냉각 교반하여 제조하였으며, 냉소에 보관하였다.[1] 또한 침전제로는 옥살산의 수용액(약 1.0M)을 제조하여 보관하였다. 제조한 바륨 용액은 H_2SO_4에 의한 중량분석법으로 표정하였고 $TiCl_4$의 농도는 NH_4OH에 의한 중량분석법으로 표정하였다.[10,11]

BTO로 공침되는 현상을 관찰하기 위하여 사용한 대상 미량성분 원소로 Cd^{2+}, Pb^{2+}를 선택하였다. 이들 원소들의 보관용액을 개개 원소의 금속물질 혹은 금속의 산화물을 질산에 녹여 만들었으며, 이를 일정량씩 취하여 일정 부피로 희석시킴으로써 혼합 표준용액을 제조하였다. 본 연구에서는 공장폐수 등 실제의 환경시료를 사용하는 대신 인공시료를 만들어 사용하였으며, 그 속에 녹아 있는 미량원소의 공침을 수행하였고 그 양을 분석하였다.

분석기기로는 Perkin-Elmer 3030 원자흡수분광광도계를 사용하였으며, 이 때의 자세한 분석조건은 *Table* 1과 같다.

2.2. 미량 성분 원소의 분리 및 정량

500mL 비커에 $TiCl_4$의 보관 용액 일정 부피를 취한 다음 옥살산 용액을 Ti^{4+} 이온의 당량보다 약 3배 정도 여분의 양이 되도록 가해 주어 Ti^{4+} 이온을 안정화시켜 주었다. 여기에 6N NH_4OH 용액을 가하여 pH를 4.5로 맞추었다. 용액의 전 부피는 약 75mL였으며 열판 위에서 그 온도가 80℃가 되도록 가열하였다.

별도로 2L 비커에 환경시료수 대신 증류수 950mL를 받은 다음 여기에 Cd^{2+} 및 Pb^{2+}의 보관 용액 일정량을 첨가하여 1L로 희석하였다. 다음으로 상기한 Ti^{4+}의 양과 그 몰수가 같은 $Ba(NO_3)_2$ 용액을 가한 다음 역시 80℃로 가열하였다. 이 용액을 격렬히 교반하면서 상기 Ti^{4+} 용액을 일시 가해 준 후 NH_4OH 용액으로 최종 pH를 4.5로 맞춘 다음 1시간 동안 계속 교반해 주었다. 여과한 다음 증류수에 의한 세척과정을 거쳐 120℃에서 1시간 건조시켜 Cd 및 Pb가 첨가 및 회수된 BTO를 매회 약 0.3g을 얻을 수 있었다.

Cd와 Pb가 정량적으로 회수되었는지를 규명하기 위해 이 BTO를 15mL의 왕수에 녹인 다음 산을 거의 증발시켰다. 증류수로 100mL가 되도록 희석시킨 다음 분석용 최종 시료로 삼았다. 이 시료에서 얻은 각 원소의 흡광도와 상기 시약 및 기기에서 설명한 혼합 표준용액에서 얻은 각 원소의 흡광도를 상호 비교함으로써 Cd 및 Pb의 회수율을 결정하였다.

Table 1. Experimental Conditions for AAS

Element	Hollow Cathode Lamp	Wavelength (nm)	Flame	Detection Limit (ppm)	Operating Current (mA)
Cd	Cd	228.8	Air-C_2H_2	0.002	10
Pb	Pb	283.3	Air-C_2H_2	0.01	10

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 환경 시료 대신 증류수 1L에 Cd^{2+} 및 Pb^{2+}의 보관 용액 일정량을 첨가한 인공시료를 사용하였다. BTO를 합성할 때 이들 미량원소의 회수율을 규명하여 본 결과를 *Table* 2에 나타내었다.

Table 2. Recovery of Elements

Element	Spiked concentration ($\mu g/L$)	%Recovery (mean ± S.D.)
Cd	150	100.2 ± 2.1
	60.5	95.8 ± 1.9
	5.02	99.0 ± 5.0
Pb	145	98.0 ± 2.5
	49.0	103 ± 2.0
	6.02	97.0 ± 20

위 표에서 보는 바와 같이 Cd^{2+}와 Pb^{2+}가 정량적으로 BTO에 공침회수됨을 알 수 있다. 이와 같은 분석 결과로 미루어 보아 BTO 합성에 의한 Cd^{2+} 및 Pb^{2+}의 공침법이 환경 시료수 중에 미량으로 존재하는 이들 원소의 사전 농축방법의 하나로 활용 가능함을 확인하였다. 본 연구에서는 회수된 BTO를 왕수에 녹여 각 원소의 흡광도를 측정하였다. 이는 BTO를 BT로 전환한 다음에는 acid digestion pressure bomb에 의한 분해 방법으로[12] 신속한 분해가 가능하였으나 BTO로는 이 방법을 사용하였을 때 완전 분해에 어려움이 있었기 때문이다. 그 대신 BTO가 왕수에는 쉽게 분해됨을 본 연구의 결과로 확인하였다.

4. 결 론

pH 4~5에서 Ti^{4+} 이온을 과량의 옥살산 음이온으로 안정화시킨 다음 같은 당량의 Ba^{2+} 이온이 첨가된 환경수 시료와 일시에 혼합시켜 줌으로써 BT의 선구물질인 BTO를 합성할 수 있었다. 이 때 환경수 시료 속에 미량으로 존재하는 Cd^{2+} 및 Pb^{2+} 이온이 정량적으로 공침됨이 확인되었으며, 이 공침법은 이들 원소의 분석을 위한 사전 농축법의 하나로 활용 가능함을 알았다.

감사의 글

이 연구는 1996년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-96-3439)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard and R. Gilchrist, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*(U.S.), **56**(5), 298(1956).
2. L. M. Levinson, "*Electronic Ceramics*"; Marcel Dekker, 1987.
3. P. K. Gallagher and F. Schrey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(12), 567(1963).
4. F. Schrey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(8), 401(1965).
5. P. K. Gallagher, F. Schrey and F. V. Dimarcello, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(8), 359(1963).
6. T. T. Fang and H. B. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1899(1989).
7. H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and M. Tanada, *Ceram. Int.*, **72**(10), 17(1985).
8. K. Kudaka, K. Iizumi and K. Sasaki, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 1236(1982).
9. T. Noh, S. Kim and C. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*,

16(12), 1180(1995).
10. N. H. Furman, "*Standard Methods of Chemical Analysis*", Van Nostrand Co., Princeton, 1962.
11. J. Bassett, R. C. Denny, G. H. Jeffrey and J. Mendham, "*Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*" 4th ed., Longman, 1978.
12. 김택제 외, "*특수물질의 분리, 분석 및 해석기법 연구*", "*초미량원소 분석에 관한 연구*"., Most Report UC N722(1)-4136-6, 1991.