

2-(5-브로모-2-피리딜아조)-5-(N-프로필-N-술포프로필아미노)아닐린을 사용하여 흐름주입법에 의한 코발트의 분광광도법적 정량

감삼우¹ · 김인영 · 한홍석 · *이승석

한남대학교 이과대학 화학과

*한국화학연구소 분석화학연구실

(1993. 2. 1 접수)

Flow Injection Spectrophotometric Determination of Cobalt with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)aniline

Kang Sam Woo¹, Kim In Yong, Han Hong Seok and *Lee Seung Seok

Department of Chemistry, Han Nam University, Taejon 300-791, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Taejon 305-606, Korea

(Received Feb. 1. 1993)

요약 : 흐름주입법에 의하여 분광광도 방법으로 코발트를 정량하였다. $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 완충용액 (pH 10.5)에서 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)aniline은 코발트와 수용성 착물을 형성한다. 이 착물의 최대흡수 파장은 545nm이고, 몰흡광계수는 $58000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 코발트의 검정곡선은 0.1~0.6ppm 범위에서 직선관계를 보였고, 검출한계는 25ppb였다. 상대표준편차는 0.5ppm에 대하여 $\pm 0.72\%$ 였고, 시료의 채취속도는 $60 \text{ samples hr}^{-1}$ 였다. 여러 가지 양이온과 음이온의 방해효과를 조사한 결과, Ni(II), Cu(II), Fe(III) 및 CN^- 이 많이 방해로 하였다. 그러나 운반체 흐름에 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ EDTA 용액을 넣음으로써 금속이온들의 방해로 감소시킬 수 있었다.

ABSTRACT : Spectrophotometric determination of cobalt by flow injection method is described. 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)aniline rapidly forms a water-soluble complex with cobalt in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ buffer solution at pH 10.5. The absorption maxima of this complex is at 545nm with molar absorptivity of $58000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The calibration curve of cobalt is linear over the range of 0.1 to 0.6ppm and the detection limit is 25ppb. The relative standard deviation is $\pm 0.72\%$ for 0.5ppm and the sampling rate is $60 \text{ samples hr}^{-1}$. The interfering effect of some cations and anions was investigated. Ni(II), Cu(II), Fe(III) and CN^- interfered severely. The interfering effect of these metallic ions could be decreased by adding $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ EDTA solution to the carrier stream.

Key Words : Flow Injection, Spectrophotometry, Cobalt, 5-Br-PSAA

I. 서론

여러 종류의 헤테로고리를 포함하는 pyridylazo¹ 및 thiazolylazo² 화합물들이 코발트 및 니켈에 대하여 선택적이고 감응이 좋은 분석시약으로 합성되어 왔다. 이러한 킬레이트시약들과 금속이온들의 착물은 10⁵ 크기 정도의 큰 몰흡광계수를 가지고 있으나, 비수용성이므로 용매 추출과정을 거쳐야 하는 불편함이 있다. 그러나 추출과정을 거치지 않기 위하여 수용성 착물을 형성하는 킬레이트시약인 2-(3, 5-dibromo-2-thiazolylazo)-5-[N-ethyl-N-(3-sulfopropyl)amino]phenol³ 및 2-(2-thiazolylazo)-4-methyl-5-(sulfopropylamino)benzoic acid⁴가 합성되었으며, flow injection analysis(FIA)에 의한 분광광도법으로 철 및 구리를 정량하는데 이용되었다. 또한 sulfopropylamino기를 가진 pyridylazo aniline 및 pyridylazoamino phenols이 전이 금속이온에 대하여 매우 감응이 좋은 분광시약으로서 Horiguchi^{5,6}에 의해 개발되었다. 이러한 시약 중에 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)aniline(5-Br-PSAA)이 FIA에 의하여 철 및 구리를 정량하는데 재현성과 선택성이 대단히 좋았으며 이들 착물의 몰흡광계수가 o-phenanthroline 및 2, 4, 6-tris-2-pyridyl-s-thiazine 착물⁷에 비해 2~4배가 크므로 혼적량까지 분석할 수 있었다. N. Ohno 등⁸은 5-Br-PSAA를 사용하여 혈액 중의 철을 FIA법에 의해 정량하였으며, Kang⁹ 등도 역시 5-Br-PSAA를 사용하여 혈액 중의 구리 및 철을 FIA 분광광도법으로 동시 정량하였다.

본 연구는 FIA 분광광도법에 의하여 코발트와 수용성 킬레이트 착물을 형성하는 5-Br-PSAA를 사용하여 FIA 분석인자들을 조사하고 코발트의 정량을 시도하였다.

II. 실험

1. 시약

코발트 등의 금속이온 표준용액은 원자흡광용 표준시약(1000mg/L, Junsei 제품)을 0.01M HCl 용액으로 묽혀서 사용하였다. 킬레이트 시약인 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino)aniline sodium salt (Dojindo 제품), 0.478g을 0.5M

NH₃-NH₄Cl 완충용액(pH=10.5), 100ml에 용해시켜서 1.0×10⁻³M 저장용액을 만들고 실험조건에 따라 묽혀서 사용하였다. 완충용액은 0.5M NH₃-NH₄Cl 용액을 사용하였으며, pH는 진한 HCl과 NaOH로 조절하였다. EDTA(1.0×10⁻²M) 저장용액은 0.372g의 EDTA sodium salt (BDH사 제품)를 100ml 증류수에 용해시켜서 제조하였다. 실험에 사용한 물은 Millipore Milli-Q를 통과시킨 탈이온수를 사용하였다.

2. 측정기기

본 실험에 사용한 FIA 시스템은 Sanuki사의 제품(model, DMX-2000)으로서 2대의 double-plunger micro-pump와 검출기는 분광광도기로서 부피 8μl, 통과길이 10mm의 석영 cell이 장착되어 있는 Soma사 제품(model, S-3250), 기록기는 Philips사의 PM-8261 XT를 사용하였다. 시료주입기는 six-way sample injector가 장착된 100μl용 rotary-valve 주입기를 사용하였으며, 일정한 온도를 유지하기 위하여 Haak사(model, FK) 항온조를

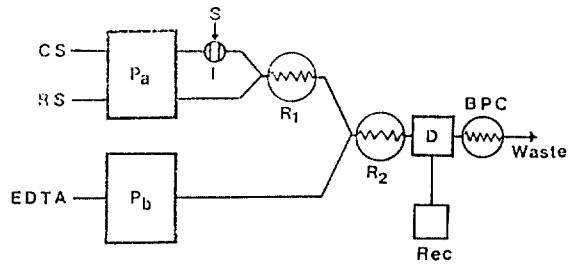


Figure 1. Schematic diagram of flow injection system for the determination of cobalt.

CS : Carrier solution (0.1M HCl)

RS : Reagent solution (2.0×10⁻⁴M 5-Br-PSAA, pH=10.5)

EDTA : 1.0×10⁻³M

Pa and Pb : Pump, flow rate (Pa 1.44mL min⁻¹, Pb 0.8mL min⁻¹)

R₁ and R₂ : Reaction coils (R₁, 0.5mm i.d.×50cm; R₂, 0.5mm i.d.×25cm)

I : Six-way valve sample injector

S : Sample

BPC : Back pressure coil (0.25mm i.d.×100cm)

D : Spectrophotometric detector

Rec : Recorder

사용하였다. 또한 pH 측정을 위하여 Corning사의 pH meter-220을 사용하였다.

3. FIA의 실험절차

본 실험에 사용된 FIA 시스템을 Figure 1에 도시하였다. 반응용액(RS)인 2.0×10^{-4} M 5-Br-PSAA와 시료 운반체(CS), 0.01M HCl을 펌프(Pa)를 통하여 일정한 속도(1.44ml/min)로 흘러 준다. 코발트 시료는 six-way injection valve ($100\mu\text{l}$) 시료 주입기로서 주입하고, 반응코일(R_1 , i.d. 0.5mm \times 50cm)에서 반응하여 코발트 착화합물, Co-5-Br-PSAA를 형성하게 된다. R_1 반응코일에서 형성된 Co-5-Br-PSAA 착물은 R_2 반응코일에서 펌프 Pb(0.8ml/min)로 흘러준 1.0×10^{-3} M EDTA와 반응하여 코발트 이온을 제외한 기타 금속이온의 착물을 파괴시켜서 방해이온 효과를 감소시켰다. R_2 반응코일을 통과한 Co-5-Br-PSAA 착물은 분광광도검출기(D)를 통하여 봉우리 신호로 기록기(Rec)에 나타남으로써 시료를 정량적으로 분석할 수 있다. 이어서 일정한 압력을 조절하기 위하여 BPC(back pressure coil, i.d. 0.25mm \times 100cm)를 통하여 모든 용액들을 용출시켰다.

III. 결과 및 고찰

1. 코발트의 5-Br-PSAA 착물의 흡수 스펙트럼

10.0ppm 코발트 표준시료를 micro-pipet을 사용하여 1.83ml 취하고, 5.48×10^{-4} M의 5-Br-PSAA 용액 0.92ml를 25ml의 부피 플라스크에 넣은 다음, pH 10.5인 1.0M $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 용액 5ml를 첨가한 후에 증류수로 눈금까지 희석시킨 다음, 10분 동안 정치시킨 후, 물을 바탕으로 하여 Co-5-Br-PSAA 착물의 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과를 Figure 2에 도시하였다. 코발트는 수용성 킬레이트 반응시약인 5-Br-PSAA와 빠르게 반응하여 붉은-보라색을 띠는 착물을 형성하였으며, 흡수파장은 485nm와 545nm에서 최대 흡수파장이 나타났다. 몰흡광계수는 485nm에서 $36200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이었고, 545nm에서 $58000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 였다. 한편, 5-Br-PSAA의 스펙트럼은 물을 바탕으로 하여 측정된 결과 470nm에서 최대 흡수를 나타냈으며, Co-5-Br-PSAA 착물과 겹침이 일어났으나, 545nm에서는 겹침이 크지 않기 때문에 545nm를 분석 파장으로 선택하였다. 한

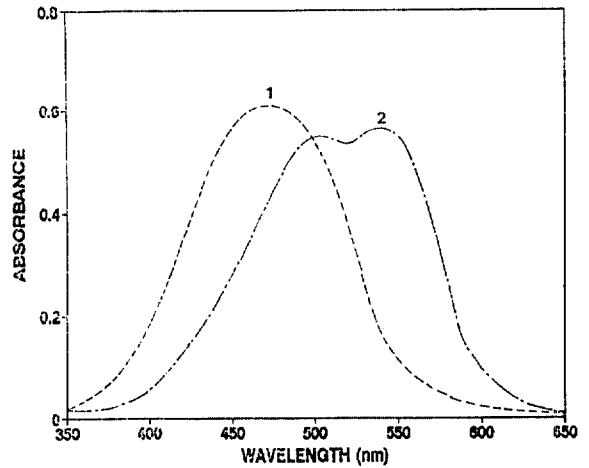


Figure 2. Absorption spectra of 5-Br-PSAA[1] and Co-5-Br-PSAA complex[2].

Cobalt : 5.0×10^{-6} M

[1], Reagent : 2.0×10^{-5} M 5-Br-PSAA,

[2], Reagent : 4.0×10^{-5} M 5-Br-PSAA,

pH=10.5, Reference : Water

편, Co-5-Br-PSAA 착물의 조성을 몰비법 및 연속변화법에 의해 조사한 결과, 1 : 2 조성의 착물을 형성하였다.

2. FIA에 미치는 여러 인자의 영향

2. 1. pH의 영향

0.5ppm 코발트 표준용액 $100\mu\text{l}$ 를 주입하고, 반응시약인 2.0×10^{-4} M 5-Br-PSAA의 pH를 0.5M $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 완충용액으로 pH 8.0~13.0까지 변화시키면서 FIA 실험 조작법에 의하여 킬레이트 형성에 대한 봉우리의 높이를 측정하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 Co-5-Br-PSAA 착물의 봉우리 높이는 pH 10~12 범위에서 크게 나타났다. 본 실험에서 코발트의 정량에 대한 pH 범위를 봉우리 높이가 최대인 pH 10.5를 최적조건으로 선택하였다.

2. 2. 코발트와 5-Br-PSAA의 농도 영향

코발트 시료를 서로 다른 농도(0.5ppm~2.0ppm)로 주입하고 5-Br-PSAA 농도를 3.5×10^{-5} M에서 2.5×10^{-4} M로 변화시키면서 이들 착물에 대한 봉우리 높이를 측정하여 본 결과, Figure 4에서 보는 바와 같이 킬

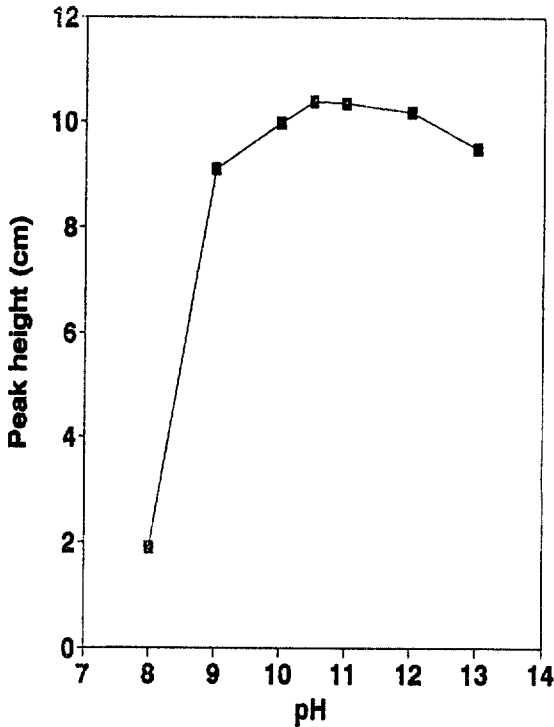


Figure 3. Effect of pH on the peak height of Co-5-Br-PSAA complex in FIA system.

Cobalt : 0.5ppm

5-Br-PSAA : 2.0×10^{-4} M in 0.5M $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$
(pH=10.5)

Flow rate : 1.44mL min⁻¹

레이트 시약의 농도가 1.0×10^{-4} M 이하에서는 착물의 형성이 정량적으로 이루어지지 않기 때문에 봉우리 높이가 감소하며, 반응시약의 농도가 1.0×10^{-4} M 이상일 때에 봉우리의 높이가 완만하게 증가되었으며, 코발트의 농도가 진할수록 증가율이 약간 크게 나타났다. 5-Br-PSAA 농도가 진할수록 봉우리 높이는 증가하지만, 진한 농도에는 검출기의 바탕선이 불안정하기 때문에 재현성이 좋지 않았다. 따라서 본 연구에서는 5-Br-PSAA의 최적 농도를 2.0×10^{-4} M로 정하여 실험을 하였다.

2. 3. 반응코일 길이의 영향

FIA 시스템에서 시료의 봉우리 높이는 반응 코일의 영향을 많이 받는다.¹⁰ 반응코일 범위를 25cm~75cm 까지 변화시키면서 Co-5-Br-PSAA에 대한 봉우리 높

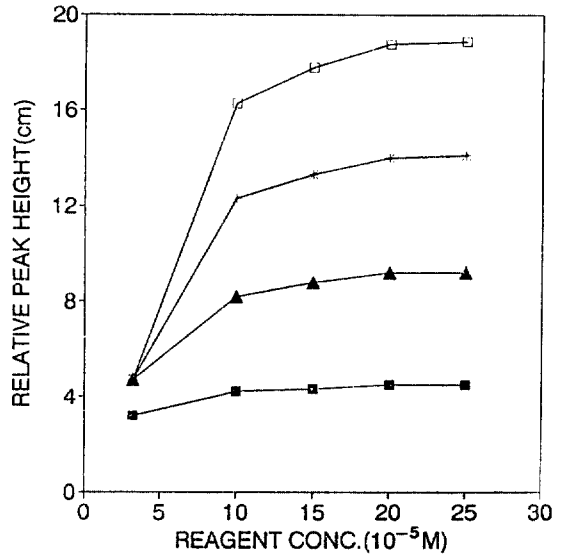


Figure 4. Effect of 5-Br-PSAA concentration on the peak height.

Cobalt : -■- : 0.5ppm, -▲- : 1.0ppm
-*- : 1.5ppm, -□- : 2.0ppm

Other experimental conditions are same as Figure 3.

이를 관찰하였다(Figure 5). 50cm 코일에서 최대 봉우리가 나타났으며, 코일 길이가 50cm 이하에서는 봉우리 높이가 감소하는데, 이것은 반응코일 내에서 착물형성이 충분히 이루어지지 않기 때문이며 50cm 이상의 긴 반응코일에서도 역시 봉우리 높이가 감소하는데, 이것은 반응코일길이가 길면 시료가 반응코일 내에 머무르는 시간이 길어지고 코발트 시료의 분산이 일어나서 봉우리 폭이 넓어지기 때문에 봉우리 높이가 작아짐을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 코발트 시료의 봉우리 높이가 최대 봉우리를 보인 50cm로 고정하였다.

2. 4. 흐름속도와 온도의 영향

시료의 봉우리 높이는 반응시약과 시료 운반체인 이동상의 흐름속도에 크게 영향을 받는다.¹¹ 본 논문에서 나타내지 않았지만, 0.8ml min⁻¹에서 2.4ml min⁻¹까지 변화시키면서 봉우리 높이를 조사한 결과, 흐름속도가 1.44ml min⁻¹에서 최대의 봉우리 높이를 보여 주었다. 또한 반응온도를 15℃에서 65℃까지 변화시키면서 봉우리 높이를 측정한 결과 전반적으로 봉우리 높이는

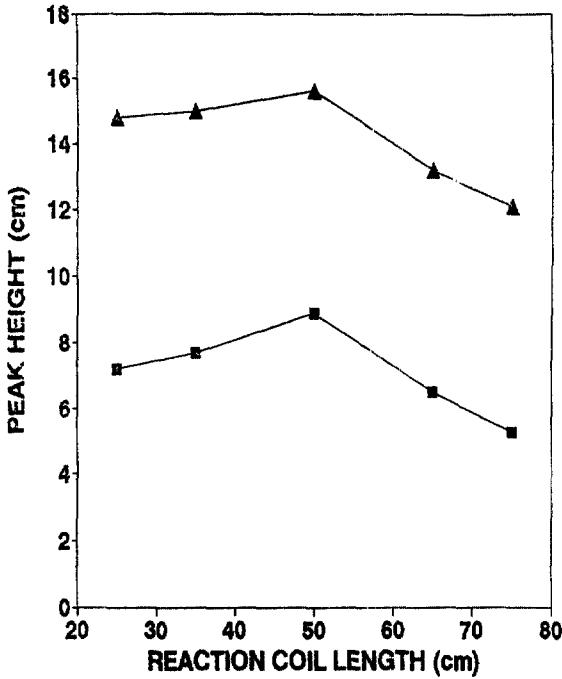


Figure 5. Effect of the reaction coil length on the peak height.

Cobalt : -■- : 0.4ppm, -▲- : 0.8ppm
Other experimental conditions are same as Figure 3.

크게 변화가 없었으며, 15°C와 35°C 사이에서 거의 일정하게 나타났기 때문에 본 연구에서 흐름속도는 1.44ml min⁻¹, 온도는 상온으로 정하였다.

3. 검정곡선

앞서의 실험결과에서 얻은 최적 조건하에서 코발트의 표준시료에 대하여 검정곡선을 얻었다. Figure 6은 R₂ 반응코일에 EDTA를 흘려 주지 않고 코발트 시료 0.1ppm과 0.6ppm 사이의 농도를 6회씩 반복하여 strip-chart reading을 나타낸 검정곡선이다. 이 검정곡선의 기울기는 12.43cm/ppm, 상관계수는 0.9993으로서 매우 좋은 재현성과 직선관계를 얻었다. 검출한계(S/N)는 25ppb였으며, 코발트 농도 0.5ppm에 대하여 10회 측정하였을 때의 표준편차는 ±0.92%였으며, 시료의 주입속도는 60hr⁻¹로서 분석처리 속도가 매우 빨라다 Figure 7의 바체 이온을 제거하기 위하여 R₂ 반

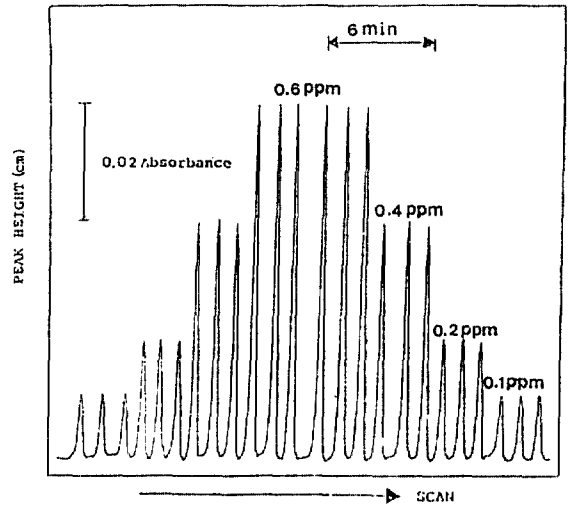


Figure 6. Calibration curve for cobalt.
5-Br-PSAA : 2.0×10^{-4} M in 0.5M NH₄Cl-NH₃ buffer (pH=10.5)
Flow rate : 1.44ml min⁻¹
n=6, r=0.9993, slope=12.43cm/ppm, intercept=0.083cm

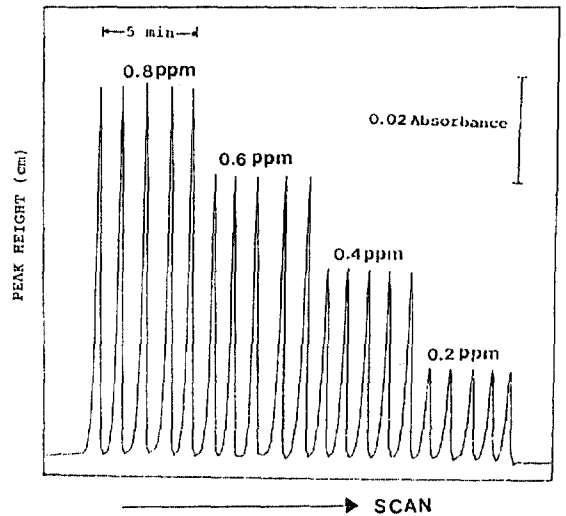


Figure 7. Calibration curve for cobalt with EDTA.
Experimental conditions are same as Figure 6.
EDTA : 1.0×10^{-3} M
n=5, r=0.99950, slope=12.43cm/ppm, intercept=0.04cm

응코일에 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ EDTA를 흘려 주면서 얻은 검정 곡선이다. 코발트 농도 0.2ppm에서 0.8ppm 사이에 대하여 5회씩 측정하여 얻은 결과, 이 곡선의 기울기는 12.43cm/ppm 이고, 상관계수는 0.9950이다. 코발트 이온은 EDTA 존재하에서 5-Br-PSAA와 착물을 형성하지 않지만, 일단 5-Br-PSAA와 착물을 형성한 다음에는 EDTA에 의하여 Co-5-Br-PSAA 착물은 파괴되지 않는다. 이 이유는 코발트의 킬레이트 착물은 일반적으로 inert하므로 리간드 치환반응 속도가 대단히 느리다. 따라서 Co-5-Br-PSAA 착물의 리간드인 5-Br-PSAA가 EDTA에 의해 치환되기 어려우므로 파괴되지 않는 것으로 생각된다.

방해 이온의 영향

코발트의 정량에 대한 여러 가지 양이온 및 음이온들의 방해 여부를 조사하였다. 코발트 농도 0.5ppm에 대한 봉우리 높이에 대해서 다른 이온을 첨가하여 얻은 봉우리 높이를 비교하여 $\pm 2 \sim \pm 3\%$ 사이의 오차를 허용한계범위로 정하여 방해영향을 조사하였다. Table 1에서 보면 운반체 흐름에 EDTA를 흘려 주지 않았을 때, 양이온 중에서 Ni^{2+} , Cr^{3+} 및 Fe^{3+} 은 대략 0.1~1.0ppm 이상에서 방해하였으며, Mg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 및 Zn^{2+} 이온들은 대략 5.0~10.0ppm 이상에서 방해였다. 음이온의 경우 대부분 100ppm에서도 방해효과를 무시할 수 있었으며, CN^- 이온은 매우 방해하였다. 한편, Table 2에 나타난 바와 같이 양이온의 영향을 감소시키기 위하여 운반흐름체에 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ EDTA를 R_2 반응코일에 흘려 주었을 때, Ni^{2+} 은 10ppm(20배), Cu^{2+} , Fe^{3+} 은 (10배)까지 방해효과를 제거시킬 수 있었으며, 그외의 이온들은 50.0ppm 내지 100ppm 이상에서도 방해효과를 줄일 수 있었다.

IV. 결론

흐름주입에 대한 금속이온의 분광광도법은 종래의 배치법에 비하여 간편, 신속하고, 재현성 및 감도가 매우 우수한 분석법으로서 본 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 코발트와 5-Br-PSAA는 1 : 2 비의 착물을 형성하고 pH 10~11 범위에서 최대 흡광도를 나타냈으며, 이에 대한 최대 흡수파장은 545nm 였고, 몰흡광계수는 $58000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 였다.

Table 1. Effect of interfering ions on the determination of 0.5ppm of cobalt.

Interfering ion	Amount added (ppm)	Error (%)
Ni^{2+}	0.05	+0.8
	0.1	+3.0
	0.2	+10.4
Cu^{2+}	0.05	+0.3
	0.1	+2.8
	0.2	+6.2
Fe^{2+}	1.0	+1.7
	5.0	+6.1
Mg^{2+}	5.0	-2.0
	10.0	+7.8
Zn^{2+}	5.0	+0.1
	10.0	-2.0
Pb^{2+}	5.0	+1.2
	10.0	-3.0
Cd^{2+}	5.0	+1.4
	10.0	-2.3
Ca^{2+}	10.0	+0.2
	50.0	+1.8
	100.0	+0.6
F^-	100.0	+0.6
I^-	100.0	-1.6
SCN^-	100.0	-1.6
IO_3^-	100.0	+0.4
Cl^-	100.0	+0.2
HPO_4^-	100.0	+1.2
Br^-	100.0	+0.2
Tartrate	100.0	+0.1
Oxalate	50.0	+0.3
IO_4^-	5.0	+0.2
CN^-	0.05	-2.4

The tolerance limit was taken as the amount which caused an error of $\pm 3\%$ on the cobalt peak height. Average was taken for three runs on 0.5ppm cobalt sample.

2. 코발트 정량에 대한 최적 조건을 조사한 결과, 반응시약인 5-Br-PSAA의 농도는 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$, 반응코일의 길이는 50cm 및 시약의 흐름속도는 1.44 mL min^{-1} 였다.
3. 코발트 표준시료 0.5ppm에 대한 상대표준편차는

Table 2. Effect of interfering ions on the determination of 0.5ppm cobalt with $1.0 \times 10^{-3}M$ EDTA.

Interfering ion	Amount added (ppm)	Error (%)
Ni ²⁺	1.0	+0.3
	10.0	+2.4
Cu ²⁺	1.0	+1.0
	5.0	+1.8
	10.0	+7.0
Fe ³⁺	1.0	+0.5
	5.0	+2.8
Mg ²⁺	25.0	+1.8
	50.0	-2.8
Zn ²⁺	10.0	-1.0
	100.0	-2.6
Pb ²⁺	25.0	-0.8
	50.0	-2.8
	100.0	-9.6
Cd ²⁺	50.0	-0.8
	100.0	-1.8
Ca ²⁺	50.0	+1.1
	100.0	+1.9

The tolerance limit was taken as the amount which caused an error of $\pm 3\%$ on the cobalt peak height. Average was taken for three runs on 0.5ppm cobalt sample.

$\pm 0.72\%$, 검출한계(S/N)는 25ppb 및 시료 처리속도는 60hr⁻¹였다.

4. 코발트에 대한 다른 금속이온의 방해를 감소시키기 위하여 $1.0 \times 10^{-3}M$ EDTA를 흘려 줌으로써 방해효

과를 현저히 감소시킬 수 있었다.

이상의 결과를 종합하여 본다면 FIA법을 이용하여 코발트 미량분석을 할 수 있었으며, 여러 분야에 적용시켜서 실제의 코발트가 포함되어 있는 시료를 분석할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 한남대학교 교비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. S. Shibata, M. Furukawa and K. Goto, *Anal. Chim. Acta.*, **71**, 85(1974).
2. M. Furukawa, *ibid.* **140**, 281(1982).
3. H. Wada, G. Nakagawa and K. Oshita, *ibid.*, **153**, 199(1983).
4. H. Wada, T. Ishizaki and G. Nakagawa, *Mikro. Chim. Acta[wien]*, **III**, 235(1985).
5. D. Horiguchi, M. Saito, T. Imamura and K. Kina, *Anal. Chim. Acta*, **151**, 457(1985).
6. D. Horiguchi, M. Saito, K. Noda and K. Kina, *Anal. Sci.*, **1**, 461(1985).
7. E. B. Sandell, H. Ohishi, "Photometric determination of traces of Metals", P. 367, Wiley-Interscience, New York, 1978.
8. N. Ohno, T. Sakai, M. Nakabayashi and H. Sasaki, *Bunkeki Kagaku*, **39**, 399(1990).
9. S. W. Kang, T. Sakai and N. Ohno, *Anal. Chim. Acta*, **261**, 197(1992).
10. Tadao Sakai and Noriko Ohno, *ibid.*, **214**, 271(1988).
11. L. Burguera, M. Burguera and M. Gallignani, *Acta Cient. Venezolana*, **33**, 99(1982).