

비수용액에서 가벼운 란탄족 이온의 전기화학적 거동,
흐름 주입법에 의한 정량 및 중금속 이온의 킬레이트형
8-배위 착물의 광화학적 특성 연구 (제 2보):
계면활성제 존재하에서 Chromeazurol S를 사용하여
몇 가지 란탄이온의 흐름주입법에 의한 정량

姜三祐* · 張珠暎 · 金日光[†] · 韓洪鍾 · 趙光熙

한남대학교 이과대학 화학과

[†]원광대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 9. 2 접수)

Studies on Electrochemical Behavior of Some Light
Lanthanide Ions in Nonaqueous Solution, Flow Injection
Determination and Photochemical Characterization of
Heavy Metal Ion Chelate Eight Coordinated Complexes.
(Part 2) : Determination of Some Light Lanthanide Ions by Flow Injection
Analysis using Chromeazurol S in the Presence of Surfactant

Sam-Woo Kang*, Choo-Hwan Chang, Il-Kwang Kim[†], Hong-Seock Han, and Kwang-Hee Cho

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

[†]Department of Chemistry, Won Kwang University, Iri 570-749, Korea

(Received September 2, 1993)

요 약. 흐름주입법에 의하여 분광광도법으로 몇 가지 가벼운 란탄족 원소를 정량하였다. Chromeazurol S는 양이온 계면활성제인 DTAB 존재하에서 란탄족 이온과 착물을 형성한다. Tris 완충용액(pH 10.5)에서 이 착물의 최대흡수파장은 650~665 nm 범위이고 몰흡광계수는 약 $1.8 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 였다. FIA에 의한 Nd(III), Eu(III) 및 Sm(III)의 검정곡선은 0.1~0.6 ppm에서 직선관계를 보였고, 이 검정곡선의 상관계수(r)는 0.9993였다. 검출한계(S/N)는 Nd(III)과 Eu(III)에 대하여는 10 ppb이고, Sm(III)에 대하여는 20 ppb였다. 상대표준편차는 시료 0.4 ppm에 대하여 약 $\pm 1.2\%$ 이고, 시료의 분석 속도는 약 50 hr^{-1} 였다.

ABSTRACT. Spectrophotometric determination of some light lanthanide ions by flow injection method is described. Chromeazurol S forms water soluble complex with lanthanide ions in the presence of DTAB. The absorption maximum of the complexes are from 650 nm to 655 nm and the molar absorptivities were ca. $1.8 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ on Tris buffer (pH 10.5). The calibration curves for Nd(III), Eu(III) and Sm(III) obtained by FIA are over the range of 0.1 to 0.6 ppm and the correlation coefficient were ca. 0.9993. The detection limits (S/N) were from 10 ppb for Nd(III) and Eu(III) to 20 ppb for Sm(III). The relative standard deviations was $\pm 1.2\%$ for 0.4 ppm sample. The samples throughput was ca. 50 cm^{-1} .

서 론

금속이온, 금속발색(metallochromic) 지시약, 및 계면활성제를 포함하는 삼성분계에서 금속이온의

분광학적 정량이 널리 이용되어 왔다¹⁻⁶. 계면활성제가 존재하는 삼성분계에서 금속이온과 금속발색 지시약과의 착물의 몰흡광계수는 계면활성제가 없는

이성분계에 비해 크게 증가하며 최대 흡수 파장도 장파장쪽으로 크게 이동한다. 따라서 계면활성제와 금속발색지시약을 포함하는 용액에서 금속이온과의 착물형성을 이용한 금속이온들의 분광광도 정량이 보다 효과적인 미량분석이 가능하다. 이와 관련된 많은 문헌들을 보면, 주로 전이 원소 또는 란탄이온과 계면활성제로서, 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide, dodecyltrimethylammonium bromide로 cethyltriphenylammonium bromide와 금속발색 지시약으로써 triphenylmethane dye인 xylenol orange, methylthymol blue 및 glycineresol red 등과의 반응을 이용한 분석이 대부분이다⁷⁻¹². 이 외에도 금속지시약으로 chromeazurol S¹³⁻¹⁴, eriochromeazurol B¹⁵ 및 bromopyrogallol red¹⁶ 등이 사용되어 왔다. 지금까지, 분광광도법에 의한 분석은 주로 벡터법이었으며 근래에 와서는 재현성이 좋고, 보다 간편, 신속하고, 흔적량을 연속적으로 분석할 수 있는 흐름주입법에 의한 분광광도 분석법이 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 삼성분계를 이용한 흐름주입법에 의한 금속이온들의 분석에 대한 연구는 거의 보고된 것이 없다. Kang 등¹⁷은 무거운 란탄족 이온인, Gd, Dy, Er, Tm 및 Tb를 cethyltrimethylammonium bromide 존재하에서 xylenol orange를 사용하여 흐름주입법에 의하여 정량한 바 있다.

본 연구는 가벼운 란탄족 이온을 양이온 계면활성제인 dodecyltrimethylammonium bromide와 금속발색지시약인 chromeazurol S를 포함하는 삼성분계에서 흐름주입법에 의한 분광광도법으로 분석하고자 하며 이들 원소의 분석에 미치는 흐름주입법에 관련된 인자들의 영향을 조사하고자 한다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용한 가벼운 란탄족 이온의 표준시료는 Aldrich사의 Neodymium(III) oxide(99.9%), Merck사의 Europium(III) oxide와 Samarium(III) oxide(99.9%)을 진한 질산에 녹여 건조시킨 뒤 $5.0 \times 10^{-2} M$ 로 조제하여 저장용액으로 사용하였으며, 실험조건에 따라 적당한 농도로 묽혀 사용하였다. 금속발색지시약은 Aldrich사의 Chromeazurol S

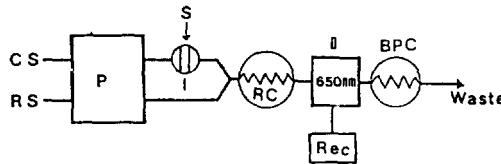


Fig. 1. Schematic diagram of the flow-injection manifold. CS: Carrier solution, RS: Reagent solution, P: Double plunger micro-pump, I: Six-way valve sample injector, S: Sample, RC: Reagent coil, D: Spectrophotometric detector, Rec: Recorder, BPC: Back-pressure coil.

(CAS)로서 실험할 때마다 필요한 농도를 조제하여 사용하였다. 완충용액은 Sigma사의 Tris[hydroxymethyl]-aminomethane을 0.1 M 용액을 만들고 필요에 따라 진한 HCl 또는 NaOH로 pH를 조절하여 사용하였다. 양이온 계면활성제는 Sigma사의 Dodecyltrimethylammonium Bromide(DTAB)로써 $5.0 \times 10^{-2} M$ 의 저장용액을 만들어 필요시 묽혀 사용하였다. 본 실험에 사용한 물은 일차증류수를 Millipore Milli-Q을 통과시켜 사용하였다.

측정기기. 본 실험에 사용한 Flow Injection Analysis(FIA) system은 Sanuki사 제품인(model, DMA-2000) double-plunger micro-pump, Soma사 제품인 분광광도계, model 5-3250($8 \mu l$ flow cell)과 Philip사 PM 8261 XT 기록기로 이루어졌다. 시료 주입기는 six-way sample injector가 부착된 $100 \mu l$ rotary-valve 주입기를 사용하였으며 일정온도를 유지하기 위하여 Haak사 model FK 항온조를 사용하였다.

FIA 실험방법. 본 실험에 사용된 FIA system은 Fig. 1에 도시하였다. 반응용액 RS(CAS+DTAB+Buffer)와 시료용액 CS(0.01 M HCl)을 펌프(P)를 통하여 일정한 속도(1.56 ml/min)로 흘러주었다. 시료는 six-way injection valve($100 \mu l$) 시료주입기로 주입시켰다. 반응코일(RC : 75 cm)에서 란탄족이온 시료와 반응용액과 반응하였다. 반응코일에서 반응된 Ln(III)-CAS 착물의 흡광도를 650 nm에서 분광광도 검출기(D)로 측정하였다. 이어서 일정한 압력을 유지하기 위하여 BPC(back pressure coil, ID $0.25 \text{ mm} \times 100 \text{ cm}$)을 통하여 모든 용액들을 용출시켰다.

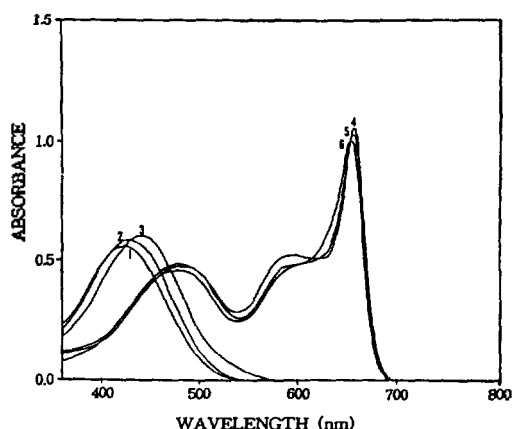


Fig. 2. Absorption spectra of Ln(III)-CAS complex and reagent. Curve 1: CAS+Buffer, 2: CAS+Nd+Buffer, 3: CAS+DTAB+Buffer, 4: CAS+DTAB+Nd+Buffer, 5: CAS+DTAB+Eu+Buffer, 6: CAS+DTAB+Sm+Buffer. Concentration, CAS: 2.00×10^{-5} M, Ln(III): 5.0×10^{-6} M, DTAB: 1.5×10^{-3} M, 0.1 M Tris buffer (pH 10.5). Blank: Water.

결과 및 고찰

Ln(III)-CAS 착물의 흡수 스펙트럼. Fig. 2는 DTAB가 존재하지 않을 때 CAS와 Ln(III)-CAS의 흡수 스펙트럼과 DTAB 존재하에서 CAS와 Ln(III)-CAS의 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. pH 10.5에서 DTAB가 없을 때 CAS의 스펙트럼(1)과 Ln(III)-CAS 스펙트럼(2)의 최대 흡수파장은 약 425 nm와 430 nm이며 Ln(III)-CAS 흡광도가 약간 증가를 보여준다. 이들 스펙트럼은 크게 겹침으로 CAS를 이용한 Ln(III) 정량은 불가능함을 보여준다. 그러나 양이온 계면활성제인 DTAB 존재하에서 CAS 자체의 스펙트럼(3)은 DTAB가 존재하지 않을 때의 CAS 스펙트럼보다 약간 장파장 이동과 약간의 흡광도가 증가하나 별 차이점이 나타나지 않았다. 반면 Ln(III)-CAS 착물(4, 5, 6)의 스펙트럼은 장파장쪽으로 크게 이동하며 CAS의 스펙트럼과도 전혀 겹침이 없었으며, 흡광도도 현저하게 증가하였다. Ln(III)-CAS 착물들의 최대흡수파장은 약 650~655 nm에서 나타났으며 이들의 몰흡광계수는 다소 차이는 있지만 DTAB 1.5×10^{-3} M에서 약 1.8×10^5 Lmol⁻¹cm⁻¹이다. 따라서 DTAB 존재하에서 CAS 이용한 Ln(III)의 분광광도 정량은 가능하며 이들의 몰흡광계수의 값

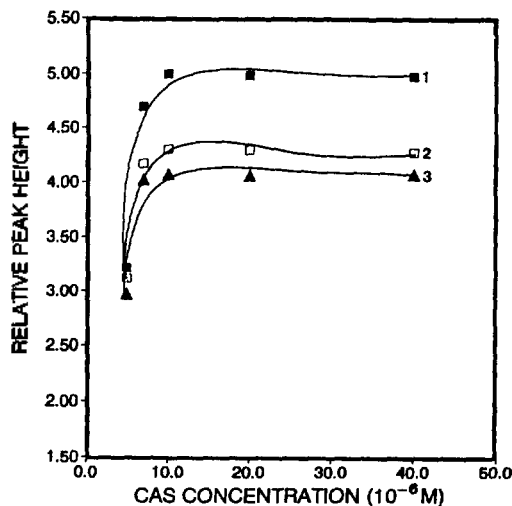


Fig. 3. Effect of CAS concentration on the peak height. Sample 1: Nd(III), 2: Eu(III), 3: Sm(III), Concentration of Ln(III): 5.0×10^{-6} M, Reagent solution: CAS+ 2.5×10^{-3} M DTAB+0.1 M Tris buffer (pH 10.5), Flow rate: 1.56 ml min⁻¹.

을 보아 미량정량도 가능함을 예측할 수 있다.

FIA 방법의 최적화. Fig. 2의 스펙트럼에서 나타난 바와 같이 DTAB 존재하에서 Ln(III)-CAS의 스펙트럼은 CAS 자체의 스펙트럼과 겹침이 일어나지 않으므로 650 nm에서 Ln(III)의 분광광도법에 의한 정량이 가능하다. 그러나 종래의 뱃치법에 의한 정량은 시료 처리 속도가 느리고 연속 측정이 불가능하므로 분석시간이 느리고, 보다 요구되는 흔적량 분석이 어려운 단점이 있다. 그러나 FIA법에 의한 분광광도 측정은 시료 처리 속도가 빠르고 연속분석이 가능하다. FIA법에 의한 분석을 하기 위해서는 FIA 방법의 최적조건을 조사하여야 하며, 최적조건을 얻기 위하여 FIA에 미치는 인자들을 조사하였다. Fig. 2은 반응시약인 CAS 농도에 따른 Nd(III), Eu(III), 및 Sm(III)의 상대봉우리 높이를 보여주고 있다. CAS가 1.0×10^{-5} M 이하인 묽은 농도일 때는 반응코일에서 Ln(III) 이온과 CAS간의 충분한 정량적 반응이 이루어지지 않기 때문에 봉우리 높이가 감소하였으며 1.0×10^{-5} M 이상에서는 반응이 충분히 정량적으로 이루어졌기 때문에 봉우리 높이가 거의 일정하게 나타난다. 그러나 CAS의 농도가 너무 진할 경우에는 검출기의 signal noise 때문에 바탕

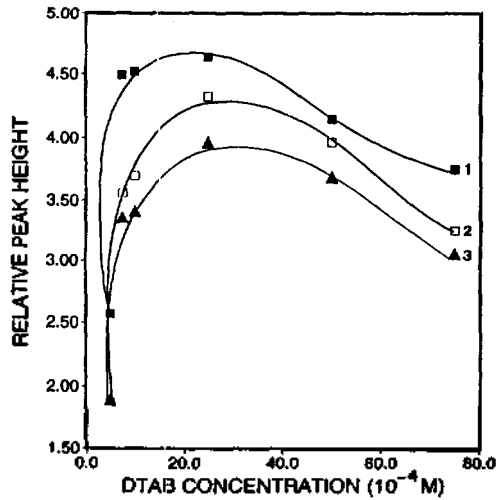


Fig. 4. Effect of DTAB concentration on the peak height. Sample 1: Nd(III), 2: Eu(III), 3: Sm(III), Concentration of Ln(III): $5.0 \times 10^{-6} M$, Reagent solution: $1.5 \times 10^{-5} M$ CAS--DTAB+0.1M Tris buffer (pH 10.5), Flow rate: $1.56 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

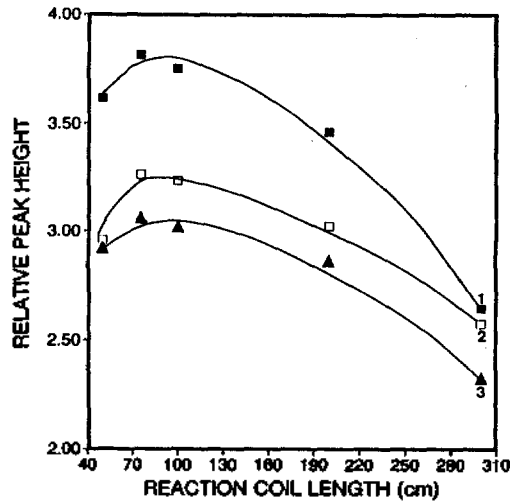


Fig. 5. Effect of the reaction coil length on the peak height. Sample 1: Nd(III), 2: Eu(III), 3: Sm(III), Concentration of Ln(III): $5.0 \times 10^{-6} M$, Reagent solution: $1.5 \times 10^{-5} M$ CAS+ $2.5 \times 10^{-3} M$ DTAB+0.1M Tris buffer (pH 10.5). Flow rate: $1.56 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

선이 불안정함으로 CAS의 농도를 $1.5 \times 10^{-5} M$ 로 고정시켜 실험하였다. 또한 pH의 영향을 조사한 결과 Fig. 2의 스펙트럼의 결과와 같이 pH 10.5에서 최대 봉우리 높이를 보여주었기 때문에 0.1M Tris 완충용액의 pH 10.5을 최적 pH로 선택하였다. Ln(III)-CAS-DTAB과 같은 삼성분계 착물의 스펙트럼은 계면활성제의 농도에 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다¹⁸. Fig. 4는 DTAB의 농도 5.0×10^{-4} 에서 $7.5 \times 10^{-3} M$ 로 변화시키면서 시료의 봉우리 높이를 측정된 결과이다. Ln(III) 이온에 따라 약간의 차를 보이지만 DTAB의 농도 $2.5 \times 10^{-3} M$ 부근에서 최대 봉우리 높이를 나타냈으며 이 농도 이하 또는 이상에서는 오히려 봉우리 높이가 감소현상을 보여준다. FIA 시스템에서 시료의 봉우리 높이는 반응코일의 영향을 많이 받는다¹⁹. 반응코일을 50 cm에서 300 cm까지 변화시키면서 시료의 봉우리 높이를 측정된 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 시료의 봉우리 높이는 75 cm에서 최대 높이가 나타났으며 코일 길이가 75 cm 이하에서는 봉우리 높이가 감소하는데 이것은 반응코일내에서 Ln(III)와 CAS이 반응코일내에서 머무르는 시간이 짧아 착물형성이 충분히 이루어지지 않기 때문이며 75 cm 이상의 긴 코일에서는 착

물형성 시간이 충분하나 반응코일내의 머무르는 시간이 길어지고 시료의 분산이 일어나서 봉우리 폭이 넓어지고 봉우리 높이가 작아지기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 반응코일의 길이를 75 cm을 선택하여 사용하였다. 한편 반응시약과 시료용반 용액의 흐름 속도도 봉우리 높이에 영향을 주는데 반응코일의 반대 현상으로 흐름속도가 너무 느리거나 너무 빨라도 봉우리 높이는 감소한다. 본 실험에서 흐름속도는 이 논문에 실험결과를 나타내지 않았지만 실험결과 $1.56 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 가 최적 속도임을 알았다.

위의 실험결과에서 얻은 FIA 실험절차의 최적 조건은 CAS의 농도 $1.5 \times 10^{-5} M$, DTAB의 농도 2.5×10^{-3} , pH 10.5, 반응코일의 길이 75 cm 및 흐름속도 $1.56 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 이었다.

검정곡선. 앞에서 얻은 최적조건에서 Nd(III)과 Eu(III) 이온의 FIA에 의한 검정곡선을 Fig. 6에 나타내었다. Nd(III) 시료의 주입 농도는 0.1~0.4 ppm, Eu(III) 시료는 0.1~0.6 ppm으로 각 4회씩 주입하여 strip-chat-recording을 나타낸 검정곡선이다. 이들의 검정곡선의 상관계수(r)은 0.9993으로 매우 좋은 재현성과 직선관계를 얻었다. 검출한계는 (S/N)는 Nd(III)와 Eu(III)은 10 ppb 및 Sm(III)은 20 ppb으로

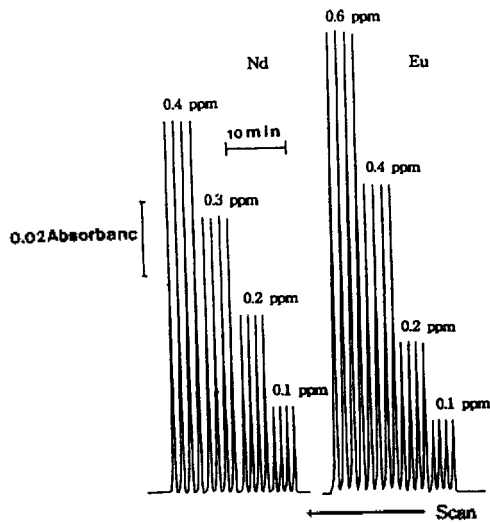


Fig. 6. Flow signal for calibration graph of Ln(III) under optimum condition. Reagent solution: $1.5 \times 10^{-5} M$ CAS + $2.5 \times 10^{-3} M$ DTAB, $0.1 M$ Tris buffer (pH 10.5), Carrier solution: $0.01 M$ HCl, Flow rate: 1.56 ml min^{-1} , Reaction coil length: 75 cm.

매우 감도가 좋았다. Nd(III), Eu(III) 및 Sm(III)의 0.4 ppm에 대하여 6회 반복 실험하여 얻은 이들의 상대표준편차는 약 $\pm 1.2\%$ 이었다. 시료의 분석속도는 50 hr^{-1} 으로써 매우 빠른 속도로 연속 분석할 수 있었다. 그러나 반응시료 CAS는 선택성이 없어 모든 Ln(III)족 이온과 착물을 형성하므로 서로 방해를 하였다. 따라서 Ln(III) 이온들이 서로 공존할 때 이들을 정량하려면 사전에 분리하여야 한다.

본 연구는 1992년 교육부 기초과학연구소, 학술연구조성비(BSRI-92-338)에 의한 것으로 교육부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Tikhonov, V. N. *Zh. Anal. Khim.* 1977, 32, 1435.

2. Savvin, S. B. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 1979, 8, 55.
3. Marenzenko, Z. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 1981, 11, 195.
4. Svoboda, V.; Chromy, V. *Talanta* 1966, 13, 237.
5. Evtimova, B. *Anal. Chem. Acta* 1974, 68, 222.
6. Savvin, S. B.; Chernova, R. K.; Kudryaviseva, L. *M. Zh. Anal. Khim.* 1979, 34, 66.
7. Verkhande, C.; Munshi, K. N. *J. Indian Chem. Soc.* 1975, 52, 939.
8. Klopf, G. J.; Cook, K. D. *Anal. Chem. Acta* 1984, 162, 293.
9. Verkhande, C.; Munshi, K. N. *Microchem. J.* 1978, 23, 28.
10. Marczenk, Z.; Kalowska, H. *Microchem. J.* 1978, 23, 71.
11. Skarydova, V.; Cermakova, Ludmila. *Collection Czechoslovak Chem. Commun.* 1984, 47, 776.
12. Gladilovic, D. B.; Kuban, V. *Chem. Papers* 1988, 42(5), 620.
13. Verkhande, C.; Munshi, K. N. *Indian J. Chem.* 1976, 14A, 189.
14. Jarosz, M.; Marczenko, X. *Anal. Chim. Acta* 1984, 159, 309.
15. Evtimova, B.; Nonova, D. *Anal. Chim. Acta* 1973, 67, 107.
16. Nemcova, I.; Dlockova, P.; Tran Hong Con. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1982, 47, 503.
17. Kang, Sam-woo.; Park, Chong-min. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1993, 14, 59.
18. Svoboda, V.; Chromy, V. *Talanta* 1965, 12, 437.
19. Sakai, Fadao.; Chno, Noriko. *Anal. Chem. Acta* 1992, 261, 187.