

금속이온의 흐름주입법에 의한 정량, 8-배위착물의 광학적 특성 및 중합체 에 관한 연구(제I보): 계면활성제 존재하에서 Chrome Azurol S를 사용하여 우라늄 및 토륨이온의 흐름 주입법에 의한 분광광도 정량

장주환[†] · 강삼우 · 손병찬* · 조광희

한남대학교 이과대학 화학과

*배재대학교 이과대학 화학과

(1994. 8. 25. 접수)

Studies on the Determination of Heavy Metal Ions by Flow Injection, the Photochemical Characterization and Polymerization of Eight-Coordinated Complex(Part I): Spectrophotometric Determination of Uranium and Thorium Ions by Flow Injection Analysis using Chrome Azurol S in the Presence of Surfactant

Choo-Hwan Chang[†], Sam-Woo Kang, Byung-Chan Son* and Kwang-Hee Cho

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

*Department of Chemistry, Pai Chai University, Taejon 301-353, Korea

(Received Aug. 25, 1994)

요약 : 흐름주입법에 의해 분광광도법으로 U(VI) 및 Th(IV) 이온을 정량하였다. Chrome Azurol S는 양이온 계면활성제인 CTAB 존재하에서 U(VI) 및 Th(IV) 이온과 착물을 형성한다. 아세트산 완충용액에서 U(VI) 착물의 최대 흡수 파장은 pH 5.0에서 600nm이고 몰흡광계수는 약 $2.3 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이며, Th(IV) 착물의 최대 흡수파장은 pH 5.5에서 611nm이고 몰흡광계수는 약 $3.8 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 였다. FIA에 의한 U(VI) 및 Th(IV)의 검정곡선은 0.1~0.8ppm 범위에서 직선 관계를 보였고, 이 검정곡선은 상관계수는 0.9960 및 0.9930이었다. 검출한계(S/N)는 U(VI)에 대하여는 20ppb이고, Th(IV)에 대하여는 15ppb였다. 상대표준편차는 시료 0.4ppm에 대하여 각각 ±1.8%와 ±2.1%이고 시료의 분석속도는 약 50hr⁻¹이었다.

Abstract : Spectrophotometric determination of U(VI) and Th(IV) by Flow injection method is described. Chrome Azurol S forms water soluble complexes with U(VI) and Th(IV) in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. The maximum adsorption of U(VI) and TH(IV) complexes are at 600nm with molar absorptivity of $2.3 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ and 611nm with molar absorptivity of $3.8 \times 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in acetate buffer medium having pH 5.0 and 5.5. The calibration curves of U(VI) and Th(IV) are linear over the range of 0.1~0.8ppm and the correlation coefficients are ca. 0.9960 and 0.9930 respectively. The detection limits(S/N) are 20ppb for U(VI) and 15ppb for Th(IV). The relative standard deviation are ±1.8% for U(VI) and ±2.1% for Th(IV). The sample throughput was ca. 50hr⁻¹.

Key words : Flow Injection, Spectrophotometry, Uranium and Thorium, Chrome Azurol S, CTAB.

1. 서 론

계면활성제 존재하에서 금속원소와의 여러 금속발색지시약(metallochromic indicator)과 금속원소와의 착물의 분광학적 특성이 널리 연구되어 왔다.^{1~6} 특히, 양이온 계면활성제의 존재하에 형성된 금속이온과 금속발색지시약의 삼성분계 착물은 계면활성제가 존재하지 않는 금속이온-금속발색지시약의 이성분계 착물보다 안정하며 높은 물흡광계수를 가지며, 최대 흡수파장도 장파장쪽으로 크게 이동한다.^{7~16} 따라서, 계면활성제와 금속발색지시약을 포함하는 용액에서 금속이온과의 착물형성을 이용한 금속이온들의 분광광도정량이 보다 효과적인 미량분석이 가능하다. 이와 관련된 많은 문헌들을 보면, 주로 전위원소 또는 란탄이온과 계면활성제로서, 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide, dodecyltrimethylammonium bromide 및 cetyltriphenylammonium bromide와 금속발색지시약으로서 triphenylmethane dye인 xylenol orange, methylthymol blue 및 glycine cresol red 등과의 반응을 이용한 분석이 대부분이다.^{7~12} 이외에도 금속지시약으로 chrome azurol S^{13~14}, eriochrome azurol B¹⁵ 및 bromopyrogallol red¹⁶ 등이 사용되어 왔다. 지금까지, 분광광도법에 의한 분석은 주로 배치법이었으며 근래에 와서는 재현성이 좋고, 보다 간편, 신속하고, 혼적량을 연속적으로 분석할 수 있는 흐름주입법에 의한 분광광도분석법이 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 삼성분계를 이용한 흐름주입법에 의한 금속이온들의 분석에 대한 연구는 거의 보고된 것이 없다. Kang^{17, 18} 등은 무거운 란탄족 이온들을 cetyltrimethylammonium bromide 존재하에서 xylenol orange를 사용하여, 그리고 가벼운 란탄족 이온들을 cetyltrimethylammonium bromide 존재하에서 chrome azurol S를 사용하여 흐름주입법에 의하여 분석한 바 있다. 본 연구는 U 및 Th을 삼성분계에서 흐름주입법에 의한 분광광도법으로 정량하고자 한다. U 및 Th의 분광광도정량은 발색지시약으로 arsenazo III^{19~22}, xylenol orange^{23, 24}, bromopyrogallol red²⁵를 사용한 방법 등 많은 분광광

도법이 알려져 있으나, 삼성분계에서 흐름주입법에 의한 분광광도법은 보고된 바 없다. 본 연구는 U(VI) 및 Th(IV)을 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide의 금속발색지시약인 chrome azurol S를 사용한 삼성분계에서 흐름주입법에 의한 분광광도법으로 정량하고자 하며, 이를 원소들의 분석에 미치는 흐름주입법에 관련된 인자들의 영향을 조사하고자 한다.

2. 실 험

시약 : 본 실험에 사용한 U(VI) 및 Th(IV) 이온의 표준시료는 Junsei사의 1000ppm 표준원액을 실험조건에 따라 적당한 농도로 묶여 사용하였다. 금속발색지시약은 Aldrich사의 chrome azurol S(CAS)로서 실험할 때마다 필요한 농도를 조제하여 사용하였다. 완충용액은 Aldrich사의 sodium acetate를 사용하여 0.1M 용액을 만들고 필요에 따라 전한 HCl로 pH를 조절하여 사용하였다. 양이온 계면활성제는 Sigma사의 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)로써 2.0×10⁻²M의 저장용액을 만들어 필요시 묶여 사용하였다. 본 실험에 사용한 물은 일차증류수를 Millipore Milli-Q를 통과시켜 사용하였다.

측정 기기 : 본 실험에서 사용한 Flow Injection Analysis(FIA) system은 Sanuki사 제품인(model, DMA-200) double plunger micro-pump, Soma사 제품인 분광광도계, model 5-3250(8uL flow cell)과 Philip사 PM 8261 XT 기록기로 이루어졌다. 시료 주입기는 six-way sample injector가 부착된 100μL rotary-valve 주입기를 사용하였으며, 일정 운도를 유지하기 위하여 Haak사 model FK 향온조를 사용하였다.

FIA 실험방법 : 본 실험에서 사용된 FIA system은 Fig. 1에 도시하였다. 반응용액 RS(CAS+CTAB+Buffer)와 시료 운반용액 CS(0.01M HCl)를 펌프(P)를 통하여 총 흐름속도는 1.56mL/min으로 고정

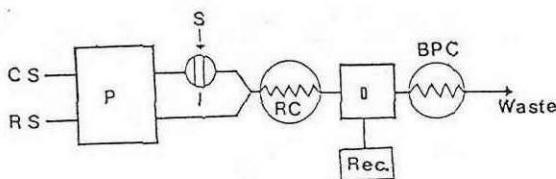


Fig. 1. Schematic diagram of the Flow-injection manifold.

CS : Carrier solution(0.01M HCl)

RS : Reagent solution(6.0×10^{-5} M CAS + 2.0×10^{-4} M CTAB + Acetate buffer)

P : Double plunger micro-pump (flow-rate : 1.56 mL min^{-1})

I : Six-way valve sample injector(sample volume : $100 \mu\text{L}$)

S : Sample

RC : Reaction coil(i. d. 0.2mm, length 30cm)

D : Spectrophotometric detector

(flow cell : volume $8 \mu\text{L}$, path length 10mm)

Rec : Recorder

BPC : Back-pressure coil (i. d. 0.2mm, length 50cm)

하였다. 시료는 six-way injection valve($100 \mu\text{L}$) 시료 주입기로 주입시켰다. 반응코일(RC: i. d. $0.5\text{mm} \times 100\text{cm}$)에서 U(VI) 및 Th(IV) 시료와 반응용액이 반응하였다. 반응코일에서 반응된 U(VI)-CAS 착물의 흡광도를 600nm에서 Th(IV)-CAS 착물의 흡광도는 610nm에서 분광광도 검출기(D)로 측정하여 Recorder에 의해 peak graph를 얻었다. 이어서 일정한 압력을 유지하기 위하여 BPC(back pressure coil, i. d. $0.25\text{mm} \times 100\text{cm}$)을 통하여 모든 용액들을 용출시켰다.

3. 결과 및 고찰

U(VI)-CAS 및 Th(IV)-CAS 착물의 흡수 스펙트럼 : Fig. 2는 CTAB가 존재하지 않을 때 CAS와 U(VI)-CAS의 흡수스펙트럼과 CTAB 존재하에서 CAS와 U(VI)-CAS의 스펙트럼을 보여 주고 있다. pH 5.0에서 CTAB가 없을 때 CAS의 스펙트럼(1)과 U(VI)-CAS 스펙트럼(2)의 최대 흡수파장은 432nm이며 U(VI)-CAS 흡광도가 약간 증가를 보여 준다. 이들 스펙트럼은 크게 겹침으로 CAS를 이용한 U(VI) 정량이 불가능함을 보여 준다. 그러나 양이온 계면활성제인

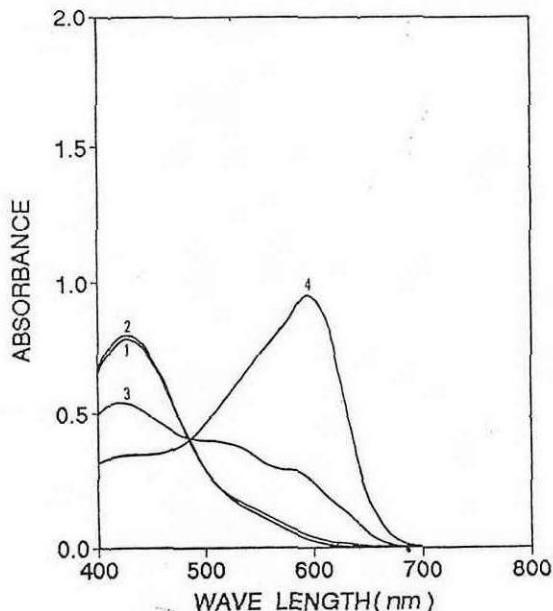


Fig. 2. Absorption spectra of U(VI)-CAS complex and CAS

Curves : 1. CAS+Buffer

2. CAS+U+Buffer

3. CAS+CTAB+Buffer

4. CAS+CTAB+U+Buffer

Concentration : CAS : 5.0×10^{-5} M, CTAB : 1.0×10^{-4} M, U(VI) : 1.0×10^{-5} M, pH : 5.0

Blank : Water

CTAB 존재하에서 CAS 자체의 스펙트럼(3)은 CTAB가 존재하지 않을 때의 CAS 스펙트럼보다 단파장이동과 흡광도가 감소하나, 반면 U(VI)-CAS 착물(4)의 스펙트럼은 장파장쪽으로 크게 이동하며, CAS의 스펙트럼과 겹침이 크게 감소하였으며 흡광도도 현저하게 증가하였다. U(VI)-CAS 착물들의 최대 흡수파장은 약 600nm에서 나타났으며, 몰흡광계수는 CTAB 1.0×10^{-4} M에서 약 $2.3 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 따라서 CTAB 존재하에서 CAS를 이용한 U(VI)의 분광광도 정량은 가능하며 이들의 몰흡광계수의 값을 보아 미량정량도 가능함을 예측할 수 있다. Fig. 3은 CTAB가 존재하지 않을 때 CAS와 Th(IV)-CAS의 흡수스펙트럼과 CTAB 존재하에서 CAS와 Th(IV)-CAS의 스펙트럼을 보여 주고 있다. pH 5.5에서 CTAB가 없을 때 CAS가 스펙트럼(1)과 Th(IV)-CAS 스펙-

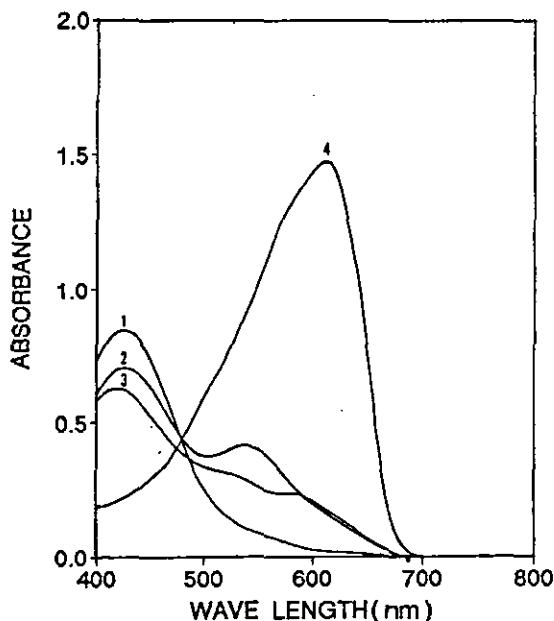


Fig. 3. Absorption spectra of Th(IV)-CAS complex and CAS

Curves : 1. CAS+Buffer
2. CAS+Th+Buffer
3. CAS+CTAB+Buffer
4. CAS+CTAB+Th+Buffer
Concentration : CAS : 5.0×10^{-5} M, CTAB : 1.0×10^{-4} M, Th(IV) : 1.0×10^{-5} M, pH : 5.5
Blank : Water

트럼(2)의 최대 흡수파장은 429nm이며 Th(IV)-CAS 흡광도는 오히려 감소함을 보여 준다. 이들 스펙트럼은 429nm 파장에서 겹침으로 CAS를 사용한 Th(IV) 정량은 불가능함을 보여 준다. 그러나 양이온 계면활성제인 CTAB 존재하에서 CAS 자체의 스펙트럼(3)은 CTAB가 존재하지 않을 때의 CAS 스펙트럼보다 단파장이동과 흡광도가 감소하나, Th(IV)-CAS 착물(4)의 스펙트럼은 장파장쪽으로 크게 이동하며, CTAB의 스펙트럼과 겹침이 없었으며 흡광도도 현저히 증가하였다. Th(IV)-CAS 착물들의 최대 흡수파장은 611nm에서 나타났으며 몰흡광계수는 CTAB 1.0×10^{-4} M에서 약 $3.8 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다. 따라서, CTAB 존재하에서 CAS를 이용한 Th(IV)의 분광광도 정량은 가능하며 이들의 몰흡광계수의 값을 보아 미량 정량도 가능함을 예측할 수 있다.

CAS 농도 영향 : CAS의 농도를 1.0×10^{-5} M에서 1.0×10^{-4} M로 변화시키면서 봉우리 높이를 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. CAS 농도가 4.0×10^{-5} M 이하로 감소함에 따라 반응코일에서 U(VI) 및 Th(IV) 이온과 CAS간의 충분한 정량적 반응이 이루어지지 않기 때문에 봉우리 높이가 급격히 감소하였으며, 4.0×10^{-5} M에서 8.0×10^{-5} M 사이에서는 반응이 충분히 정량적으로 이루어지기 때문에 봉우리 높이의 증가율이 일정해진다. 그러나, CAS가 농도가 8.0×10^{-5} M 이상에서는 봉우리의 높이가 급격히 감소하는데, 이러한 현상은 CAS가 8.0×10^{-5} M 이상 될 때는 착물의 침전현상이 나타나고 검출기의 signal noise 때문에 바탕선이 불안정하기 때문이다. 따라서, 본 연구에서는 CAS의 농도를 6.0×10^{-5} M로 고정시켜 실험하였다.

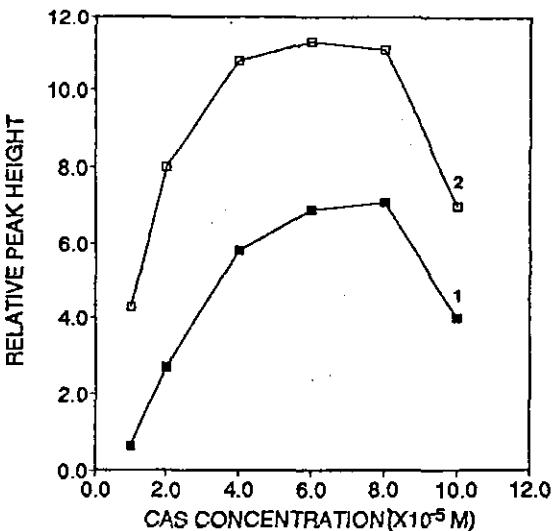


Fig. 4. Effect of CAS concentration on the intensity of peak height.

Sample : 1. U(VI), 2 Th(IV), Concentration : 1.0 ppm
Reagent solution : CAS+ 2.0×10^{-4} M CTAB +0.1 M Acetate buffer(U: pH 5.0, Th: pH 5.5)
Flow rate : 1.15 mL min^{-1}

CTAB 농도 영향 : U(VI) 및 Th(IV)-CAS-CTAB와 같은 삼성분체 착물의 스펙트럼은 계면활성제의 농도에 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다. Fig. 5는 CTAB 농도로 1.0×10^{-4} M에서 8.0×10^{-4} M로 변화

시키면서 시료의 봉우리 높이를 측정한 결과이다. CTAB 농도가 2.0×10^{-4} M에서 최대 봉우리 높이를 나타냈으며, 2.0×10^{-4} M 농도의 이하 또는 이상에서는 봉우리 높이가 크게 감소현상을 보여 준다. 따라서, 본 실험에서 CTAB 농도를 2.0×10^{-4} M로 최적 조건으로 정하여 실험하였다.

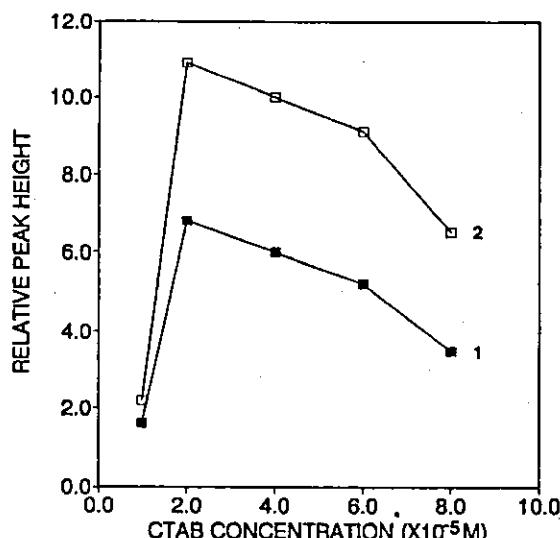


Fig. 5. Effect of CTAB concentration on the intensity of peak height.

Sample : 1. U(VI), 2 Th(IV), Concentration : 1.0ppm
Reagent solution : 6.0×10^{-5} M CTAB+0.1M Acetate buffer(U: pH 5.0, Th : pH 5.5)
Flow rate : 1.15 mL min^{-1}

반응코일의 길이 영향 : FIA 시스템에서 시료의 봉우리 높이는 반응코일의 영향을 많이 받는다. Fig. 6은 반응코일 길이의 최적 조건을 잡기 위하여, 반응코일을 10cm에서 200cm까지 변화시키면서 반응코일의 길이에 따른 봉우리 높이를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 시료의 봉우리 높이는 반응코일의 길이 10~60cm에서 거의 일정하게 나타나는 것으로 보아 반응코일 내에서 머무르는 시간이 짧아도 착물형성이 충분히 이루어짐을 알 수 있다. 반면 1m 이상 긴 코일에서는 봉우리의 높이가 감소한다. 긴 코일에서는 착물형성 시간이 충분하나 반응코일 내의 머무르는 시간이 길어지고 시료의 분산이 일어나서 봉우리 높이가 작아지기

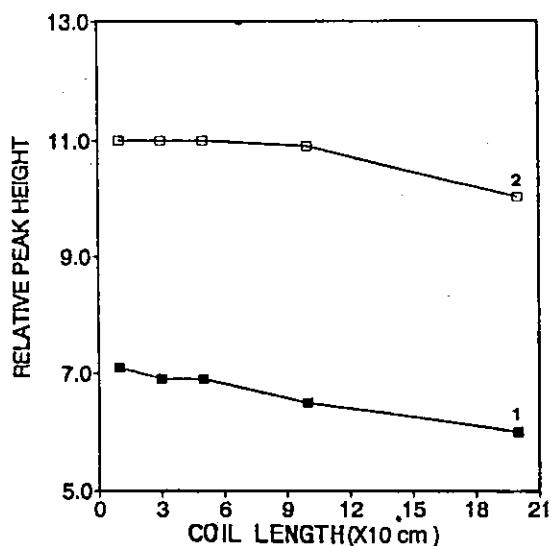


Fig. 6. Effect of reaction coil lengths on the intensity of peak height.

Sample : 1. U(VI), 2 Th(IV), Concentration : 1.0ppm
Reagent solution : 6.0×10^{-5} M CAS+ 2.0×10^{-5} M CTAB+0.1M Acetate buffer(U: pH 5.0, Th : pH 5.5)
Flow rate : 1.15 mL min^{-1}

때문이다. 따라서, 본 실험에서는 반응코일의 길이를 30cm로 선택하여 사용하였다.

반응 용액의 흐름속도에 의한 영향 : FIA 시스템에서 반응시약과 시료 운반용액의 흐름속도도 봉우리 높이에 영향을 주는데, Fig. 7은 흐름속도를 0.55에서 2.0mL min⁻¹까지 변화시키면서 착물의 봉우리 높이를 조사한 결과이다. 흐름속도가 1.56 mL min^{-1} 까지 봉우리 높이가 증가하다가 그 이상의 흐름속도에서는 봉우리 높이가 거의 일정하였다. 흐름속도가 너무 느릴 때에는 반응코일 내에서 시료의 분산이 증가하여 봉우리 높이가 작게 나타나며, 흐름속도가 3.0 mL min^{-1} 이상 너무 증가하면 시료의 머무름이 감소하여 반응코일에서 착물을 충분히 형성할 수 없기 때문이다. 따라서, 흐름속도는 1.56 mL min^{-1} 가 최적 속도임을 알았다. 위 시험 결과에서 얻은 FIA 실험절차의 최적 조건은 CAS 농도 6.0×10^{-5} M, CTAB 농도 2.0×10^{-4} M, U(VI)는 pH 5.0, Th(IV)는 pH 5.5, 반응코일 길이

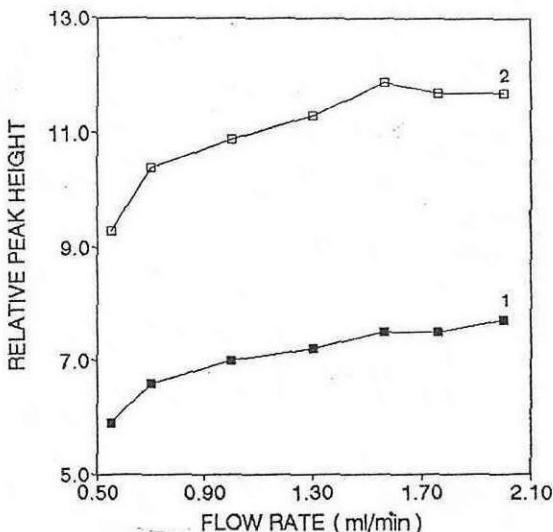


Fig. 7. Effect of flow-rate on the intensity of peak height.

Sample : 1. U(VI), 2 Th(IV), Concentration : 0.1ppm

Reagent solution : 6.0×10^{-5} M CAS + 2.0×10^{-5} M CTAB + 0.1M Acetate buffer (U: pH 5.0, Th : pH 5.5)

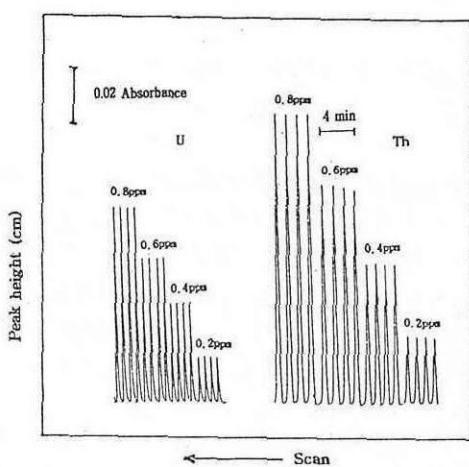


Fig. 8. Flow signal for calibration graph of U(VI) and Th(IV) under optimum condition.

Reagent solution : 6.0×10^{-5} M CAS + 2.0×10^{-5} M CTAB + 0.1M Acetate buffer (U: pH 5.0, Th : pH 5.5)

Carrier solution : 0.01M HCl

Flow rate : 1.56 mL min^{-1} , Reaction coil length : 30cm

30cm 및 흐름속도 1.56 mL min^{-1} 이었다.

검정곡선 : 앞에서 얻은 최적 조건에서 U(VI)와 Th(IV) 이온의 FIA에 의한 검정곡선을 Fig. 8에 나타내었다. U(VI)와 Th(IV) 시료는 0.1~0.8ppm으로 각 4회씩 주입하여 strip-chat-recording을 나타낸 검정곡선이다. U(VI)와 Th(IV)의 검정곡선의 상관계수(r)는 각각 0.9960 및 0.9930으로 매우 좋은 재현성과 직선관계를 얻었다. 검출한계 (S/N)는 20ppb(U) 및 15ppb(Th)으로 매우 감도가 좋았다. U(VI) 및 Th(IV)의 0.4ppm에 대하여 6회 반복 실험하여 얻은 이들의 상대표준편차는 $\pm 1.8\%$ 와 2.1%였다. 시료의 분석속도는 50 hr^{-1} 으로서 매우 빠른 속도로 연속 분석할 수 있었다. 방해이온 영향하에서 CAS는 많은 금속이온과 치물을 형성하므로 U(VI) 및 U(IV)의 치물형성을 방해하였다. 따라서 란탄족 및 전이원소들이 공존할 때는 사전 분리가 요구된다.

감사의 글

본 연구는 1993년 교육부 기초과학연구소, 학술 조성비(BSRI-93-338)에 의한 것으로 교육부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

4. 인용문헌

1. Tikhonov V. N., *Zh. Anal. Khim.*, **32**, 1435(1977).
2. Savvin S. B., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **8**, 55 (1979).
3. Marenzenko Z., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **11**, 195(1981).
4. Svoboda V. and Chromy V., *Talanta*, **13**, 237 (1966).
5. Evtunova B., *Anal. Chem. Acta.*, **68**, 222(1974).
6. Savvin S. B. and Chernova R. K. and Kudryaviseva L. M., *Zh. Anal. Khim.*, **34**, 66 (1979).
7. Verhande C. and Munshi K. N. *Indian J. Chem. Soc.*, **53**, 939(1975).
8. Klop G. J. and Cook K. D., *Anal. Chem. Acta.*, **162**, 293(1984).
9. Verkhand C. and Munshi K. N., *Microchem. J.*, **23**, 28(1978).
10. Marczenk Z. and Kalowska H., *Microchem. J.*, **23**,

- 71(1978).
11. Skarydova, Vlaska, Cermakovaand Ludmila., *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **47**, 776(1984).
 12. Gladilovic D. B. Kuban V., *Chem. Papers. Acta.*, **42**(5), 620(1988).
 13. Verkhande C. and Munshi K, N., *Indian. J. Chem.*, **14A**, 189(1976).
 14. Jarosz M. and Marczenko X., *Anal. Chim. Acta.*, **159**, 309(1984).
 15. Evtimova B. and Nonova D., *Anal. Chim. Acta.*, **67**, 107(1973).
 16. Nemcova I., Dloкова P. and Tran Hong, Con. Collect, *Czechoslov. Chem. Commun.*, **14**, 59(1982).
 17. Kang Sam-Woo, and Park Chong-Min, *Bull Korean Chem. Soc.*, **14**, 59(1993).
 18. Kang Sam-Woo, and Chang Choo-Hwan, *J. Kor. Chem. Soc.*, **38**, 50(1994).
 19. Shijo Y., *Japan Anal.*, **18**, 469(1969).
 20. Leong C. L., *Anal. Chem.*, **45**, 201(1973).
 21. Shi Huiming, *Fenxi Huaxue*, **11**, 826(1983).
 22. Slovak Z., *Fresenius. Z. Anal.*, **292**, 43(1978).
 23. Shinha O. P., *J. Sci. Res.*, **5**(1-2), 40(1973).
 24. Blanco M., *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **338**(7), 831 (1990).
 25. Kirillov A. I., *Zovod. Lab.*, **41**, 523(1975).