

귀금속-티아크라운에테르 착물들의 역상 이온쌍 고성능 액체크로마토그래피 용리거동

鄭龍潭* · 金東洵 · 李康禹 · 金昌錫'

충북대학교 자연과학대학 화학과

'충북대학교 사범대학 과학교육과

(1998. 1. 24 접수)

Reversed-Phase Ion-Pair High Performance Liquid Chromatographic Elution Behavior of Noble Metal-Thiacrown Ether Complexes

Yongsoon Chung*, Dong-Won Kim, Kangwoo Lee, and Chang-Seok Kim'

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

'Department of Science Education, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received January 24, 1998)

요 약. 귀금속-티아크라운에테르 착물들의 역상 이온쌍 고성능 액체크로마토그래피(RPIP-HPLC) 용리 거동에서 이온쌍 시약의 농도와 리간드 종류 효과를 연구하였다. 귀금속 이온 분석의 선택성은 사용한 티아크라운에테르의 고리를 구성하는 원자들의 수가 작을수록 좋았고, 귀금속-티아크라운에테르 착물의 용리 메카니즘은 이동상 중 이온쌍 시약인 도데실술포산나트륨염(SDS)의 농도가 10 mM 이하일 경우 이온쌍 형성 메카니즘으로, 10 mM 이상일 경우 미셀 형성 메카니즘으로 설명되었다. 결론적으로 몇 가지 귀금속-티아크라운에테르 착물들을 최적 조건에서 성공적으로 분리하였고, 흑백사진 정착액 중 Ag(I) 이온 분리와 정량에 유용함을 증명하였다.

ABSTRACT. In the reversed-phase ion-pair high performance liquid chromatographic (RPIP-HPLC) elution behavior of noble metal-thiacrown ether complexes, the effects of the concentration of ion-pairing reagent and kind of ligands were studied. It was found that the less the number of atoms in the ring of the thiacycrown ether molecule was, the larger the selectivity was, and the elution mechanism of the complexes was explained due to the formation of ion-pair when the concentration of sodium dodecyl sulfate (SDS) in mobile phase was lower than 10 mM and due to the formation of micelle when the SDS concentration was higher than 10 mM. As a conclusion, separations of the noble metal-thiacrown ether complexes in an optimum separation condition were accomplished successfully and the method was proved to be a useful one for the separation and determination of Ag (I) ion in a black-white photographic fixing solution.

서 론

황과 질소를 포함하는 많은 종류의 킬레이트 시약들이 중금속 이온들의 효과적인 분리 및 검출에 사용되고 있다. 이러한 킬레이트 시약들은 중금속 이온들을 농축시켜 분광광도법에 의한 정량을 가능하게 하였다.¹⁻³ 그 중에서 황을 포함하고 있는 킬레이트 시약들이 중금속 농축 및 정량에 많이 사용되는 이유는 안정한 착물을 형성하고 일정한 선택성이 있기 때문

에 시료중 Ag(I) 이온과 같은 귀금속 이온들을 선택적으로 농축하는데 사용되었다.^{4,5} 그러나 보고된 연구방법들은 긴 추출시간,⁶ 낮은 안정도 상수,⁷ 방해이온⁸ 등과 같은 한계점 때문에 분리 및 검출에 제약 받는 경우가 있다.

거대고리 여러 자리 리간드들의 특징은 일반적인 킬레이트 시약보다 훨씬 더 안정한 금속과의 착물을 형성한다는 것이다. 크라운에테르는 그 고리크기 효

과 때문에 고리를 이루지 않은 킬레이트 시약보다 금속이온과 선택적으로 착물을 형성한다.⁹ 귀금속-아자크라운에테르 착물의 HPLC 분석법은 pH 값이 낮은 이동상에서 아자크라운에테르 자체가 (+)의 하전을 갖기 때문에 귀금속-아자크라운에테르 착물은 컬럼중에서 이동상 중 (-)하전의 이온쌍시약과 이온쌍을 형성하여 정지상에 흡착될때 (+)의 하전을 띠고 있는 여분의 아자크라운에테르와 경쟁을 하는 관계에 있을 수 있어 분석에 방해받을 수 있다. 그러므로 리간드와 착물을 분리하기가 어렵다.

그러나 티아크라운에테르는 낮은 pH에서도 (+) 하전을 띠지 않기 때문에 (+)하전을 가지고 있는 귀금속-티아크라운에테르 착물과 혼합되어 있을지라도 착물 중 귀금속 이온만이 (-)하전의 이온쌍 시약과 이온쌍을 형성하기 때문에 분석에 방해가 되지 않는다.

본 실험에 사용한 티아크라운에테르도 황을 포함한 일반적 킬레이트 시약보다 귀금속 이온과 더 안정한 착물을 형성하고 일정한 선택성이 있을 것으로 예상되었다.

Eksberg¹⁰ 등이 이온성이면서 자외선-가시광선에 비흡광성인 시료를 역상 이온쌍 크로마토그래피법으로 분리하고 간접 분광광도법으로 정량한 이래 간접 분광광도법은 많은 발전을 이루었다. 간접 분광광도법의 검출시약으로 사용되어온 화합물은 1-펜에틸-2-피롤리니움,¹⁰⁻¹² 메틸렌블루,¹³ 벤즈이미드,^{14,15} 1-나프탈렌술폰산나트륨(SNS)¹⁶ 등 다양하다.

본 연구의 목적은 귀금속-티아크라운에테르 착물들의 이상에서 설명한 성질을 이용하여 RP-HPLC 용리 거동에서 이온쌍 시약의 농도 효과를 조사하고 착물들의 최적 분리 조건을 발견한 다음 흑백 사진 정착액 중 Ag(I) 이온을 분리·정량하는 것이었다.

실 험

기기 및 기구, 시약. 본 연구에서 귀금속-티아크라운에테르 착물들의 용리거동을 관찰하기 위하여 사용한 고성능액체크로마토그래프(Waters Associates M206)는 M510 복식 펌프, U6K 주입기, M441 자외선-가시선 분광광도검출기, M740 기록기로 구성되어 있다. 귀금속-티아크라운에테르 착물의

분리에는 μ -Bondapak CN 컬럼(3.9 mm \times 15 cm, 5 μ m)을 주로 사용하였으며, 이 컬럼의 온도 조절은 온도조절장치(Waters Associates)로 하였다. 원자흡광분광기(Hitachi사 모델 Z8000)를 사용하여 흑백사진 정착액 중 Ag(I) 이온을 정량하여 HPLC에 의해 분석한 값과 비교하였다. 용리액의 pH 측정은 Chemcadet(Cole Palmer사) M5894 pH미터로 하였다.

증류수는 Büchi Fontavapor M210 증류수기로 1차 증류한 것을 Milli-Q(Waters Millipore) 초순수 제조장치를 통과시켜 사용하였다. 또한 용리액에 녹아있는 기포들은 초음파 진동기(Nihonseiki Kaisha사 M2200)에 의해 1차로, 거름기구셋(Millipore사)을 이용하여 2차로 기포를 제거하여 사용하였다.

본 연구에 사용된 리간드인 티아크라운에테르, 이온쌍 시약이면서 검출 시약인 SNS, 이온쌍 시약인 SDS는 일급 또는 특급시약(Aldrich Chemical사)으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 이동상으로 사용한 아세토니트릴(BDH사)은 HPLC용이었다. 리간드로 사용한 티아크라운에테르의 이름과 약호는 다음과 같다. 1,4,7-trithianonane(9aneS₃), 1,4,7,10-tetrathiacyclododecane(12aneS₄), 1,4,7,10,13-pentathiacyclopentadecane(15aneS₅), 그리고 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane(18aneS₆).

실험과정. 귀금속 이온들, Ag(I), Au(III), Cu(II), Hg(II), Pd(II), 및 Pt(IV), 의 질산염이나 염화물을 1~2.5 mM되도록 50%(v/v) MeCN-물 용매에 녹여 용액(A)을 준비한다. 또한 티아크라운에테르를 2.5 mM 되게 MeCN에 녹인 용액(B)을 준비한다. A액의 각각과 B액을 각각 같은 부피로 혼합하여 착물 형성이 완결되도록 적어도 4시간 이상 방치한 다음 귀금속-티아크라운에테르 착물의 표준용액으로 사용하였다.

HPLC 이동상은 MeCN:물(25:75~35:65) 용매에 SDS를 넣지 않은 것으로부터 30 mM까지, SNS를 0.1 mM, 그리고 pH조절을 위하여 CH₂ClCOOH를 50 mM되게 녹이고, 6 M 암모니아수를 가하여 실험하려는 pH 2.2로 만든 용액이었다. pH를 2.2로 맞추는 이유는 많은 귀금속이온들은 황을 포함한 리간드와 낮은 pH에서도 착물을 잘 형성하고¹⁹ pH가 높아질 때 수산화물 침전이 일어나며, 침전이 일어나지 않는다 하더라도 크로마토그램 봉우리 모양이 넓어지고 감도가 작아지기 때문이었다.⁹ 이동상의 유속은

1.0 mL/min. 되게 하였고, M441의 검출 파장은 254 nm로 하여 착물을 분석하였다. 컬럼을 통하여 위에서 준비한 이동상을 흘려주면서 프론트크로마토그램(frontal chromatogram)을 작성하여 SNS와 SDS가 정지상과 이동상 사이에서 평형을 이루는 시간을 관찰하였다. SNS는 5분도 되지 않아서 컬럼을 통과하여 나왔다(관류점 \ll 5 min.).

그러나 용리액중의 이온쌍 시약인 SDS가 컬럼내 정지상과 평형을 이루는 시간을 본 실험에 의하여 결정하기는 어려웠다.

본 실험실에서 이미 수행하였던 염화벤질트리메틸암모늄을 SDS와 함께 용리액에 첨가한 연구¹⁸에 비추어 90분 정도 이동상을 흘려준 다음 검출기가 일정한 흡광도를 나타내면서 안정화되었을 때 표준용액 20 μ L씩을 주입하여 크로마토그램을 얻고 용량인자 k' 를 계산하였다.¹⁷

표준용액에 들어 있는 금속 이온의 정량은 크로마토그램 봉우리의 넓이를 이용하였다. 시스템 봉우리는 50%(v/v) MeCN에 녹인 귀금속 이온과 HPLC용 MeCN에 녹인 티아크라운에테르 각각을 20 μ L씩 주입하여 얻어진 봉우리로 확인하였다.

실제 시료에 적용하는 실험으로 흑백사진 필름 정착액 중 Ag(I) 이온 분리 및 정량을 실시하였다. 흑백사진정착액은 필름을 넣었을 때 감광되지 않은 Ag(I) 이온을 필름위에서 녹여내기 때문에 분석하려는 정착액이 몇 개의 필름을 정착시켰느냐에 따라 그 용액중 Ag(I) 이온의 농도가 달라진다.

본 실험에 사용한 정착액은 5개의 필름을 정착시킨 용액이었다. 이 용액을 0.45 μ m 거름종이로 거르고 9aneS₃, 14aneS₄, 15aneS₅, 18aneS₆ 각각을 2.5 mM되게 MeCN에 녹인 용액과 같은 부피로 혼합하여 시료용액으로 준비하였다. 이 시료용액들을 SDS가 10 mM, SNS가 0.1 mM되게 MeCN:물(25:75) 용매에 녹인 용액(pH 2.2)을 이동상으로 용리시켜 크로마토그램을 얻고 외부 검정선법에 의하여 농도를 계산하였다.

결과 및 고찰

컬럼. 몇 가지 귀금속-티아크라운에테르 착물들의 용리거동을 Supelco C₈, μ -Bondapak C₁₈, μ -Bondapak phenyl, 및 μ -Bondapak CN 컬럼을 사용하

Table 1. The k' values of the noble metal-thiacrown ether complexes on the four kinds of columns^a

Thiacrown ether	Noble metal ion	Column			
		Supelco C ₈	μ -Bondapak C ₁₈	μ -Bondapak phenyl	μ -Bondapak CN
12aneS ₄	Ag(I)	ND	ND	ND	15.0
	Cu(II)	ND	ND	ND	11.0
	Hg(II)	2.0	ND	ND	7.5
	Pd(II)	ND	11.5	ND	11.5
	Pt(IV)	6.5	13.5	6.0	11.5
18aneS ₆	Ag(I)	ND	ND	ND	21.5
	Cu(II)	4.5	7.0	9.0	20.0
	Hg(II)	ND	ND	ND	21.0
	Pd(II)	4.5	ND	ND	20.0
	Pt(IV)	ND	ND	ND	20.5

^aMobile phase; MeCN:water(25:75) solution containing 0.1 mM SNS and 10 mM SDS at 25 °C and pH 2.20, ND: not determined.

여 측정된 k' 값을 Table 1에 나타내었다. 실험결과 시스템 봉우리의 방해물 받지 않고 귀금속 이온들을 서로 잘 분리할 수 있는 좋은 k' 값과 크로마토그램은 μ -Bondapak CN 컬럼을 사용할때였다. 그러므로 이 컬럼으로 귀금속-티아크라운에테르 착물들의 용리현상 관찰과 발견한 최적조건에서 이들을 분리하였다.

k' 에 대한 SDS농도와 리간드 종류의 영향. SDS 농도와 리간드의 종류 효과를 Fig. 1으로 나타내었다. 대부분의 귀금속-티아크라운에테르 착화합물들의 k' 값은 이동상 중 SDS농도가 10 mM까지 증가될 때 k' 값은 증가되었다. 그러나 SDS농도가 10 mM로부터 30 mM까지 증가될 때는 k' 값은 감소되었다. 그 이유를 Kim 등²⁰은 이온쌍 시약의 농도가 증가할 때 k' 가 증가하는 현상을 이온쌍 형성 메카니즘, 감소하는 현상을 미셀 형성 메카니즘으로 설명하였다. 본 연구에서도 이온쌍시약의 농도가 어떠한 경계농도(10 mM)가 될 때까지는 착화합물이 단순히 이온쌍 형성으로 고정상에 머무르고, 그 경계농도 이상에서는 이동상 중의 SDS들이 미셀을 형성하여 고정상에 흡착된 SDS와 착물에 대한 이온쌍형성 경쟁을 한다고 설명할 수 있었다. 이때 미셀의 (-)하전이 미셀을 형성하지 않았을 때의 SDS (-)하전보다 더 세기 때문에 시료는 이동상 중의 미셀에 더 인력이 강하게 작용하여 착물의 k' 가 감소된다.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 티아크라운에테르의

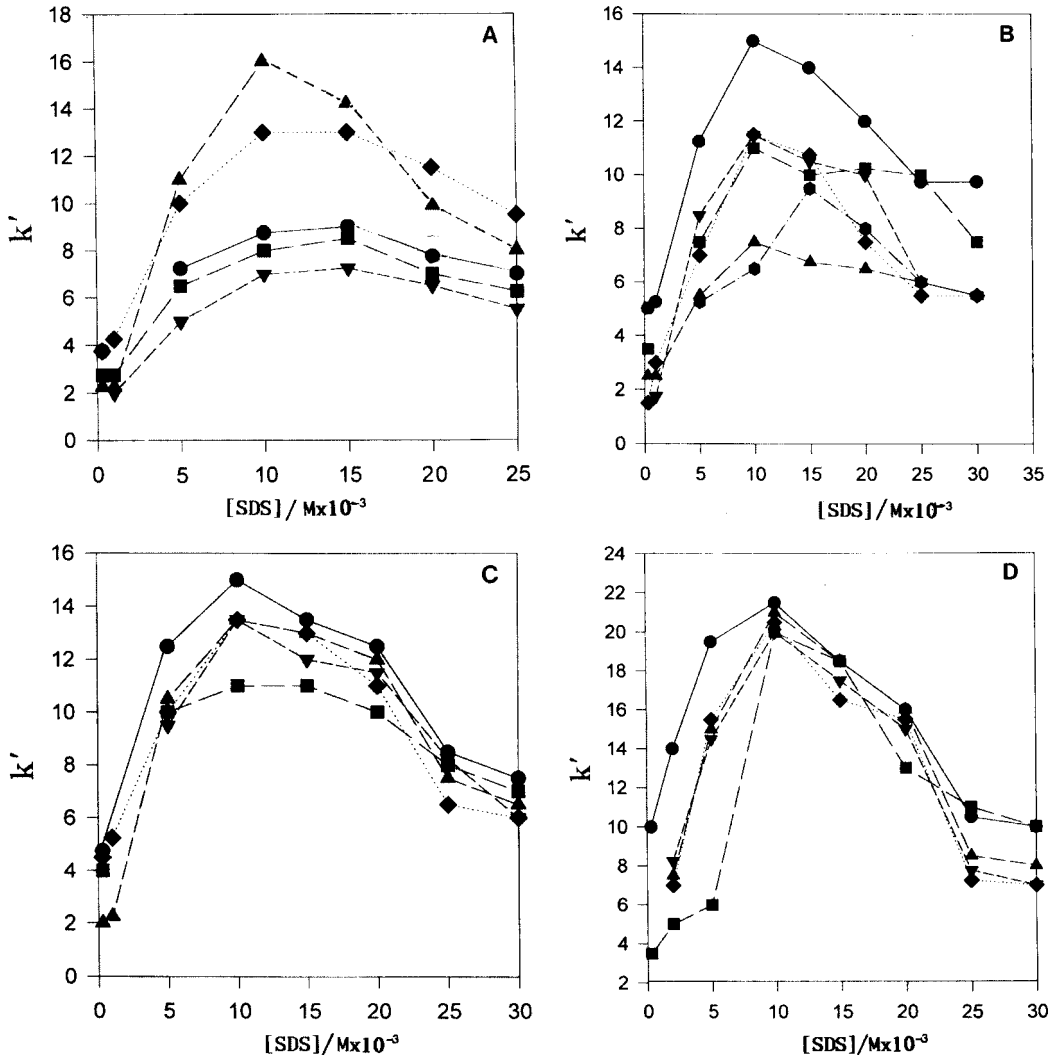


Fig. 1. Effect of the kind of ligands and SDS concentration on the k' of the noble metal-thiacrown ether (A: M^{n+} -9ane S_3 , B: M^{n+} -12ane S_4 , C: M^{n+} -15ane S_5 , D: M^{n+} -18ane S_6) complexes. Mobile phase: MeCN: water (25:75) solution containing 10 mM SDS and 0.1 mM SNS at pH 2.2 and 25 °C, Metal complex identification; ●: Ag(I)-, ■: Cu(II)-, ▲: Hg(II)-, ▼: Pd(II)-, ●: Pt(IV)-, ●: Au(III)-thiacrown ether complexes, respectively.

종류에 따라 귀금속 이온에 대한 선택성도 각각 다르게 나타났다. 선택성이란 여러 귀금속-티아크라운에테르 착물 또는 다른 종류의 금속-티아크라운에테르 착물로부터 분리되는 정도가 큰 경우를 의미한다. 본 실험에서는 착물의 크로마토그램 봉우리가 시스템 봉우리들보다 늦게 용출될때 선택성이 있다고 판단하였다. 왜냐하면 Fig. 2-4에서 볼 수 있는 바와 같이 시스템 봉우리들이 대단히 빨리 용출되기 때문이다. 우선 이동상중 SDS의 농도가 이온쌍 형

성 메카니즘과 미셀 형성 메카니즘의 경계농도인 10 mM일때 Fig. 1A에서 보면 리간드 9ane S_3 는 Hg(II)에 대한 선택성이 우수하고 다음으로 Pt(IV)에 대한 선택성이 좋다. Fig. 1B에서 리간드 12ane S_4 는 Ag(I)이온에 대한 선택성이 좋게 나타났다. Fig. 1C에서 보면 리간드 15ane S_5 는 착물들의 k' 크기가 Ag(I) > Pd(II) > Cu(II) 순으로 감소하므로 역시 Ag(I)이온에 대한 선택성이 좋았으나 Fig. 1D에서 리간드 18ane S_6 는 착물들의 k' 값이 비슷하므로 선택성면에서 좋지않았

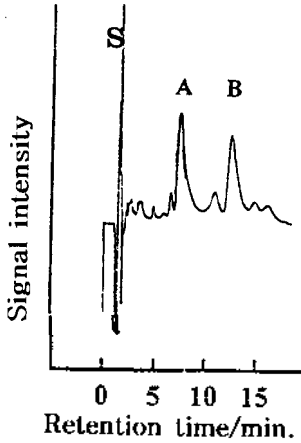


Fig. 2. Separation chromatogram of Pd(II)- and Pt(IV)-9aneS₃ complexes. Condition is the same as listed in Fig. 1, Peaks identification; S: system, A: 5 μg of Pd(II), B: 5 μg of Pt(IV).

다. Pd(II)와 Pt(IV) 분리에 있어서 9aneS₃가 리간드로 작용할때 선택성이 좋다는 것을 발견하였다.

귀금속-티아크라운에테르 착물들의 분리. 리간드로 9aneS₃를 사용한 Pd(II)-9aneS₃와 Pt(IV)-9aneS₃ 착물의 분리 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. Pd(II)와 Pt(IV)의 귀금속 이온에 있어서 다른 어떠한 티아크라운에테르를 리간드로 사용할때에는 좋은 분리를 얻을 수 없었으나 9aneS₃를 리간드로 사용할때에만 기준선 분리가 가능하였다. 이 현상은 Fig. 1A 실험 결과와 일치하였다. Hg(II) 이온과 Cu(II)이온이 혼합되어 있는 용액에 리간드로 15aneS₅를 사용한 착물의 분리크로마토그램을 얻어 Fig. 3에 보였다. Hg(II)-15aneS₅ 착물은 미반응의 Hg(II) 이온(1), 몰비가 1:1(2), 그리고 1:2(3)의 세 봉우리를 보여 주었다. Hg(II) 이온의 정량에 있어서 앞의 두 봉우리가 Cu(II)-15aneS₅의 봉우리에 의하여 방해받는다 하더라도 세번째 봉우리에 의하여 0.05 mM 까지 정량할 수 있었다.

흑백사진 정착액 중 Ag(I) 이온의 정량. Ag(I)-18aneS₆ 표준용액의 크로마토그램과 흑백사진 정착액에 리간드로 18aneS₆를 과량 가하여 착물을 형성시킨 실제 시료 용액의 크로마토그램은 Fig. 4와 같다. 리간드로 18aneS₆를 사용한 이유는 9aneS₃, 12aneS₄, 14aneS₄, 16aneS₄, 15aneS₅ 등을 리간드로 이 흑백사진 정착액중 Ag(I) 이온의 정량을 시도하였으나 깨끗한 크로마토그램을 얻을 수 없었기 때문

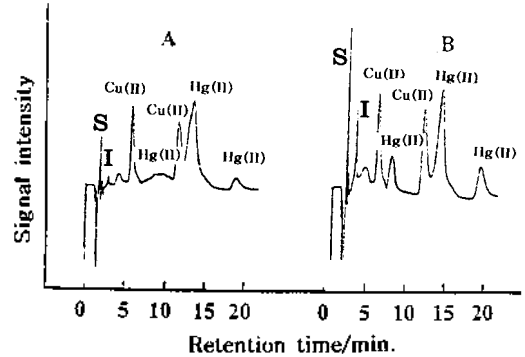


Fig. 3. Chromatograms for the determination of Hg(II)-15aneS₅ in the presence of Cu(II)-15aneS₅. Condition is the same as listed in Fig. 1. A: 0.05 mM of Hg(II)-15aneS₅ with 5 mM Cu(II)-15aneS₅, B: 0.10 mM of Hg(II)-15aneS₅ with 5 mM Cu(II)-15aneS₅, Peak identification; S: system, I: impurity.

이었다. 이는 이들 리간드 중 고리를 구성하는 원자들의 수가 가장 많은 리간드인 18aneS₆가 k'값이 가장 크고 Ag(I) 이온과 가장 안정한 착물을 형성하기 때문으로 생각되었다.

사진 정착액 중의 Ag(I) 이온의 농도를 정량하기 위하여 RPIP-HPLC법과 AAS법 적용 결과를 비교하여 Table 2에 요약하였다. 비교 실험 결과 RPIP-

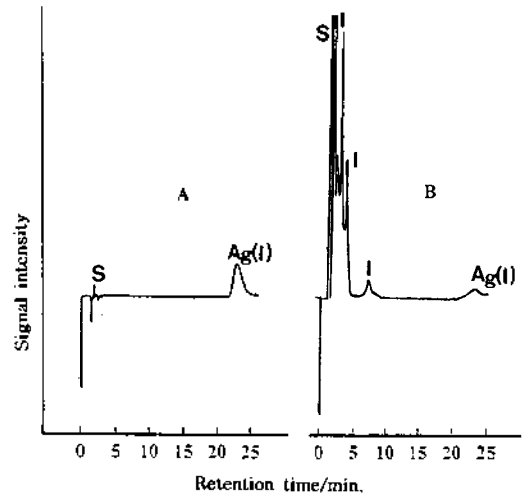


Fig. 4. Chromatograms of Ag(I)-18aneS₆ in standard solution (20 μL of 0.25 mM) (A) and in photographic fixing sample solution (B). Condition is the same as listed in Fig. 1, Peaks identification; S: system, I: impurity.

Table 2. Determination of Ag(I) ion in black-white photographic fixing sample solution^a

Sample solution/mL	Concentration of Ag(I) ion/ppm	R.S.D.,%
Black-white photo fixing solution	2 mM 18aneS ₆ in CH ₃ CN added	RPIP-HPLC AAS
5.0	5.0	0.97 0.93 4.3

^aAverage value of triplicate determinations.

HPLC의 간접 분광광도법으로 정량한 값이 0.97 mg/L, AAS로 분석한 값이 0.93 mg/L로 유사한 결과를 나타내었다. 본 연구의 측정 상대오차는 Kabasakalis의 연구¹⁷(상대오차 3.7%)와 비슷한 결과(상대오차 4.3%)를 얻었으며, 형광 분광광도법으로 Ag(I) 이온을 정량한 그의 연구는 Hg(II), Cr(VI), 및 Cd(II) 이온 등에 의하여 심하게 방해받을 수 있다는 점에서 다른 금속 이온의 간섭 영향이 작은 본 연구보다 신뢰도가 낮다고 평가 되었다.

본 연구는 1997년도 교육부 기초과학연구 학술연구비(BSRI-97-3435)의 일부에 의하여 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Phillips, R.; Fritz, J. S. *Anal. Chem.*, **1978**, *50*(11), 1504.

2. Horvath, Zs.; Barnes, R. M. *ibid.*, **1986**, *58*(4), 725.
 3. Gregoire, D. C.; Chow, A. *Talanta*, **1975**, *22*, 453.
 4. Lee, J. S.; Choi, J. M.; Choi, H. S.; Kim, Y. S. *Anal. Sci. & Tech.*, **1996**, *9*(3), 221.
 5. Garcia, M. F.; Garcia, R. P.; Garcia, N. B.; Alfred, S. M. *Talanta*, **1994**, *41*, 1983.
 6. Kanetake, T.; Otomo, M. *Anal. Sci.*, **1988**, *4*, 411.
 7. Fontan, D. A.; Morone, C. B.; Olsina, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, *61*, 412.
 8. Bag, S. P.; Bhattacharya, B. *J. Indian Chem. Soc.*, **1983**, *60*, 204.
 9. Chung, Y.; Bae, J. *Anal. Sci.*, **1997**, *13*(supplement), 205.
 10. Eksborg, S.; Lagerstrom, P. O.; Modium, R.; Schill, G. *J. Chromatogr.*, **1973**, *83*, 99.
 11. Denkert, M.; Hackzell, L.; Schill, G.; Sjogren, E. *ibid.*, **1981**, *218*, 31.
 12. Hackzell, L.; Schill, G. *Chromatographia.*, **1982**, *15*, 437.
 13. Hackzell, L.; Rydberg, T.; Schill, G. *J. Chromatogr.*, **1983**, *282*, 179.
 14. DiNunzio, J.; Freiser, H. *Talanta*, **1979**, *26*, 587.
 15. Parkin, J. E. *J. Chromatogr.*, **1984**, *287*, 457.
 16. Chung, Y.; Kim, D. W.; Lee, K.; Lee, Y. I.; Choi, K. Y. *Microchem. J.*, **1996**, *53*, 454.
 17. Kabasakalis, V. *Anal. Letters*, **1994**, *27*(4), 2789.
 18. Chung, Y.; Chang, C. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1996**, *17*, 949.
 19. Miyazaki, A.; Barnes, R. M. *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 299.
 20. Kim, Y. N.; Choi, K. S.; Lee, D. W.; Brown, P. R. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1992**, *13*(3), 240.