

Tween80 미셀 용액에서 Ni(II)의 분광광도법 정량

李承權 · 崔熙善*

수원대학교 자연과학대학 화학과
(1999. 12. 30 접수)

Spectrophotometric Determination of Nickel (II) in Tween80 Micellar Medium

Seung-Kwon Lee and Hee-Seon Choi*

Department of Chemistry, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea
(Received December 30, 1999)

요 약. Tween80 미셀 용액에서 착화제로서 APDC를 이용하여 Ni(II)를 정량하는 방법에 대해 연구하였다. Ni(PDC)₂ 착물의 흡수 스펙트럼은 chloroform에서 보다는 Tween80에서 더 좋은 모양과 더 좋은 감도를 보여 주었다. Ni(PDC)₂ 착물은 pH 7.0에서 그리고 100분 정도까지 매우 안정하였으며, APDC를 Ni(II)의 몰수의 10배 이상 넣어 주면 정량적으로 착물이 형성되었다. Tween80의 농도는 0.1%가 적절하였고, 0.1% Tween80 용액에서 Ni(PDC)₂ 착물의 검정곡선은 좋은 직선성($R^2=0.9955$)을 보여주었다. 이 분석법의 검출한계와 정량한계는 각각 0.09 $\mu\text{g/mL}$ 와 0.28 $\mu\text{g/mL}$ 이었으며, 강물시료에 적용한 회수율은 100% 보다 조금 크게 나타났다. 비록 여러 금속이온들이 방해는 하지만, 실제시료에 들어있는 Ni(II)을 정량하는데 이용할 수 있을 것이다.

ABSTRACT. We have studied on the determination of Ni(II) using APDC as a complexing agent in Tween80 micellar medium. The absorption spectrum of Ni(PDC)₂ complex in Tween80 medium was better defined and more sensitive than that in chloroform. Ni(PDC)₂ complex was very stable at pH 7.0 and up to 100 minutes, and could be quantitatively chelated when APDC was added to over 10 times moles of Ni(II). The optimum concentration of Tween80 was 0.1%. The calibration curve of Ni(PDC)₂ complex with good linearity($R^2=0.9955$) was obtained in 0.1% Tween80 medium. The detection limit and the determination limit were 0.09 $\mu\text{g/mL}$ and 0.28 $\mu\text{g/mL}$, respectively. This technique was applied to the analysis of Suwon stream water samples, and about 100% of recoveries were obtained from the spiked samples. Although the formation of Ni(PDC)₂ complex was interfered by various metal ions, this technique could be applied to the practical determination of Ni(II).

서 론

착화제인 ammonium pyrrolidinedithiocarbamate(APDC)는 Bi(III), Cd(II), Pb(II), Ni(II) 및 Co(II) 등과 착물을 형성하여¹ 흡광 감도를 높여 주기 때문에, 자외선-가시선 흡수 분광광도법을 이용하여 이 금속이온들을 정량하는데 널리 사용되고 있다.² 그러나 금속-APDC 착물은 수용액에서 잘 용해되지 않으므로 chloroform과 같

은 유기용매를 이용하여 추출한 후 분광광도법 측정을 하여야 한다.³ 용매추출을 이용할 경우 시간이 오래 걸리고, 일반적으로 인체에 해로운 용매를 사용해야 한다는 단점이 있으나 계면활성제를 이용한 미셀 용액은 수용액에서 안정하고, 자외선-가시선을 흡수하지도 않고, 감도를 좋게 하고, 그리고 쉽고 편리하게 다룰 수 있기 때문에⁴ 자외선-가시선 흡수 분광광도법에 종종 이용되어 오고 있다.⁵⁻⁹

수용액에서 계면활성제의 농도가 임계 미셀농도를 초과하게 되면 미셀을 형성한다. 일반적으로 미셀은 중심을 향해 모여 있는 소수성 부분과 외부로 향해 있는 친수성 부분으로 되어 있어서 유기 분자나 비이온성 착물 뿐만 아니라 물에 잘 용해하지 않는 매우 약한 극성분자들도 미셀의 비극성인 중심부분에 잘 용해한다. 이처럼 미셀은 그 자체로는 불균일하게 있는 것처럼 보이지만 전체 용액으로 볼 때는 균일하게 되어 있으므로 분광광도법 측정을 할 수 있게 한다.

분광광도법으로 미셀 용액내의 금속착물을 정량할 때는 금속이온과 계면활성제 사이의 정전기적 인력에 의한 효과로 인해 주로 음이온성 또는 비이온성 보다는 양이온성 계면활성제를 사용하였다.¹⁰⁻¹⁴ 그러나, polyoxyethylene(POE) 사슬을 가지고 있는 비이온성 계면활성제는 점도가 크고 물에서의 용해도가 다른 계면활성제에 비해 크지 않으며, 이 계면활성제로 인해 생긴 미셀에 비이온성 금속착물이 잘 용해되는데,¹⁵ 특히 이 실험에서 사용한 polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate (Tween80)은 oxyethylene 단위체를 20개를 가지고 있는데, 이는 동족계열의 다른 계면활성제보다 비교적 많은 oxyethylene 단위체를 가지고 있어 착물을 안정화시킬 수 있는 능력이 크다는 특성을 가지고 있다.¹⁶

이 연구에서는 Tween80 미셀 용액에서 Ni(II)을 APDC와 착물을 형성시켜 정량을 하는데 있어서 pH, Tween80의 농도 및 착화제의 양 그리고 시간에 따른 착물의 안정도 등의 최적 조건을 조사하였고, 이 최적 조건에서 강물시료에 들어있는 Ni(II)을 정량하는 방법을 개발하였다.

실 험

시약 및 용액. 이 실험에서 사용된 Tween80(Osaka Co.), Ni(NO₃)₂ · 6H₂O(Aldrich Co.), 및 APDC(Fluka Co.) 등과 같은 모든 시약들은 분석용급이었다. 계면활성제 Tween80을 1g 달아 100 mL 증류수에 넣고 자석 전개를 이용하여 저어주면서 용해시켜 1.0% Tween80 저장용액을 만들었다. Ni(II) 표준용액은 1000 µg/mL의 Ni(II) 저장용액을 만들어 일정량씩 취하여 묽혀서 사용하였다. 0.1 M NaH₂PO₄에 0.1 M NaOH를 적절히 가하면서 pH 7.0 인산염 완충용액을 만들었다. APDC 용액은 수용액에서 서서히 분해를 일으키므로 필요할 때마다 바로 만들어 사용하였다. 이 실험에서 사용된

수용액은 Barnsted사의 이차 증류수기에서 얻은 탈염수를 이용하여 만들었다.

기 기. 용액의 pH를 측정하고 완충용액을 만드는 데는 복합유리전극을 갖추고 있는 Bandax model 300A 디지털 pH 측정기를 이용하였으며, Ni(II)-APDC 착물의 흡광도를 측정하기 위하여 HP 8453 자외선-가시선 분광광도계를 사용하였다. 그리고 HP 4500 ICP/MS 분광계를 이용하여 강물시료의 Ni(II)을 정량하였다.

Chloroform과 Tween80 용액에서의 스펙트럼. 10 µg/mL Ni(II)용액 1.0 mL를 10 mL 부피 플라스크에 취하고, 여기에 1.0% Tween80 용액 1.0 mL와 0.01% APDC 용액 0.5 mL를 가하고, pH 7.0 인산염 완충용액으로 표선까지 채운 후 Ni(II) 착물의 흡수스펙트럼을 얻었다. 그리고 10 µg/mL Ni(II)용액을 또 다른 10 mL 부피 플라스크에 1.0 mL 취한 후, 0.01% APDC 0.5 mL를 가하고, pH 7.0 인산염 완충용액으로 표선까지 채웠다. 이 용액을 100 mL 분별 깔대기로 옮긴 후, chloroform 10 mL를 가하고 추출한 후 chloroform에 들어 있는 Ni(II) 착물의 흡수스펙트럼을 얻었다.

검정곡선 및 회수율. 10 µg/mL Ni(II) 표준용액을 5개의 10 mL 부피 플라스크에 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 및 2.5 mL씩 취한 후, 여기에 0.01% APDC 용액 0.5 mL와 1.0% Tween80 용액 1.0 mL를 각각 가하고, pH 7.0 인산염 완충용액으로 표선까지 채우고, 10분 후 자외선-가시선 분광광도계를 이용하여 착물의 흡광도를 측정하여 검정곡선을 얻었다.

3개의 10 mL 부피플라스크에 수원천 강물시료 5.0 mL 씩을 취하고, 각각에 10 µg/mL Ni(II) 표준용액을 0.0 mL, 0.5 mL, 및 1.0 mL 넣었다. 여기에 0.01% APDC 용액 0.5 mL와 1.0% Tween80 용액 1 mL씩을 가한 후 pH 7.0 인산염 완충용액으로 표선까지 옮겼다. 각 용액의 흡광도를 측정하여 검정곡선으로부터 회수율을 구하였다.

결과 및 고찰

pH의 영향. Ni(PDC)₂ 착물의 흡광도가 0.1% Tween80 용액에서 pH에 따라 변화되는 정도를 Fig. 1에 나타내었다. pH의 변화 범위가 1부터 10까지일 때 흡광도의 변화가 거의 없었는데 이는 이 넓은 pH 영역에서 Ni(PDC)₂ 착물이 잘 형성되며, Tween80 미셀에 잘 용해되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 염기성 영역의

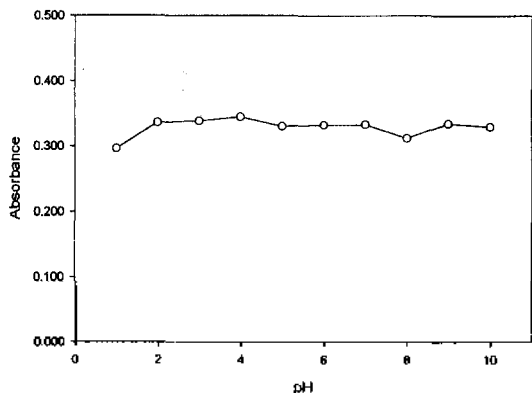


Fig. 1. Effect of pH on the determination of Ni(PDC)₂ (1 µg/mL) in 0.1% Tween80 solution.

pH에서는 금속이온들이 수산화물 침전을 만들 가능성이 있고, 산성 영역의 pH에서는 APDC가 비교적 빠른 속도로 분해한다는 것이 알려져 있기 때문에¹⁷ pH가 7.0이 되도록 인산염 완충용액으로 조정하여 실험하였다.

Chloroform과 Tween80 용액에서의 스펙트럼. Chloroform과 Tween80 용액에서 얻은 Ni(PDC)₂ 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. Chloroform에서는 315 nm에서 센 흡수 봉우리가 나타나지만 좁은 봉우리이기 때문에 이 파장에서 흡광도를 측정하기가 매우 곤란하므로 흡광도가 비교적 작지만 완만한 봉우리의 파장인 385 nm에서 측정하였다. 그러나 Tween80 용액에서 흡수 봉우리는 매우 완만하여 최대 흡수파장인 337 nm에서 흡광도를 측정하기가 매우 편리하였다. 그리고 이 각 파장에서 Ni(PDC)₂의 몰흡광계수가 chloroform에서 보다 Tween80 용액에서 약 3.5배 정도 더 크다.

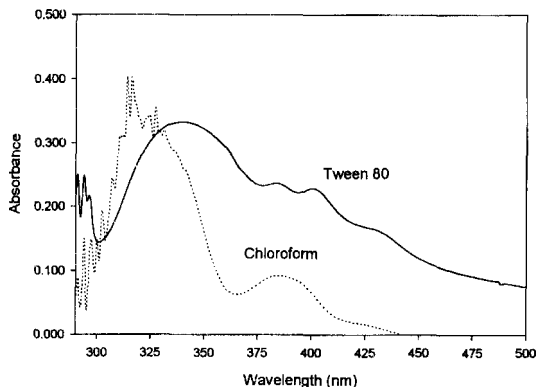


Fig. 2. Absorption spectra of Ni(PDC)₂ complex in chloroform and Tween80 medium.

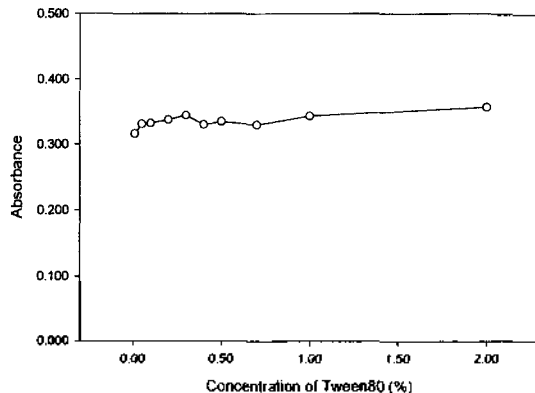


Fig. 3. Effect of the concentration of Tween80 on the determination of Ni(II).

즉 Tween80 용액에서 감도가 더 좋았는데 이는 Ni(PDC)₂ 착물과 미셀이 정전기적 인력에 의해 쉽게 회합하기 때문일 것이다.¹⁸

Tween80 농도의 영향. Ni(II)를 정량하는데 Tween80의 농도에 따라 어떻게 변하는지를 조사하여 Fig. 3에 도시하였다. Tween80의 농도를 0.01%부터 2.0%까지 변화시켜 보면서 측정해 보았는데 전반적으로 거의 일정한 흡광도를 보여주는 것으로 보아 착물의 균일 용액을 이 농도범위에서 잘 만들고 있음을 알 수 있었다. 이는 이 농도가 Tween80의 임계 미셀농도 (0.0013%, w/v)¹⁹보다 커서 미셀을 만들게 되므로, 이 미셀의 polyoxyethylene 부분에 Ni(PDC)₂ 착물이 용해되어 수용액에서 균일하게 존재하기 때문일 것이다. Tween80은 다른 계면활성제와 비교해 볼 때 비교적 물에 잘 용해되지 않는 계면활성제로서, 너무 묽으면 미셀이 적당량 형성되지 않아 Ni(PDC)₂ 착물의 균일한 용액을 만들 수 없을 것이고, 너무 진하면 점도가 높아 용액을 다루기가 매우 불편하다. 따라서 Tween80의 농도를 다루기 편리한 0.1%가 되도록 하여 사용하였다.

착화제 양의 영향. 착화제인 APDC와 Ni(II)은 2:1로 착물을 이루지만²⁰ 실제로 착물을 정량적으로 만들기 위해서는 이보다 훨씬 더 많은 양의 착화제를 첨가하여야만 한다. Ni(II)와 착물을 만드는 APDC의 양에 따라 착물이 형성되는 정도를 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. APDC가 Ni(II)의 몰수에 약 3배 정도 이상 있으면 거의 정량적으로 착물이 만들어짐을 알 수 있었으나 10배 이하인 경우에는 흡광도가 적은 정도이지만 변화하였으며, 10배 이상인 경우에는 거의 일정

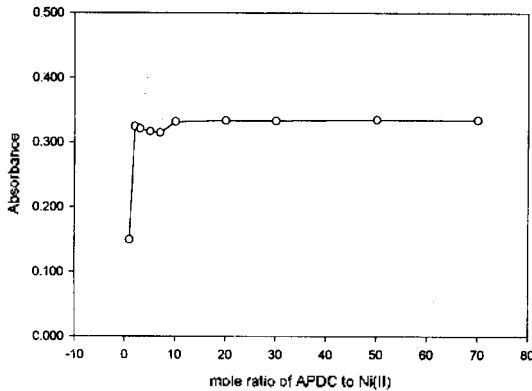


Fig. 4. Effect of the amount of APDC on the absorbance of Ni(PDC)₂ in Tween80 medium.

한 흡광도를 보여주었다. 따라서 APDC 양을 Ni(II)의 몰수의 30배 이상 가하여 실험하였다.

Ni(PDC)₂의 안정도. 착화제인 APDC 뿐만 아니라 APDC 금속착물도 pH와 시간에 따라 분해되는 정도가 다르다고 알려져 있다.²¹ 특히 산성용액에서 비교적 불안정하여 분해되기도 하지만 pH 7.0인 조건하에서 시간에 따라 얼마나 안정하게 유지하는지를 알아보았는데 Ni(II) 용액에 APDC를 넣자마자 착물은 잘 형성되었고 약 100분까지도 매우 안정하게 존재함을 알 수 있었다. 따라서 착물용액을 만든 후, 적어도 약 10분 지난 후에 측정하였다.

방해효과. APDC는 여러 금속이온들과 착물을 잘 형성한다. 따라서 Ni(II)의 APDC 착물을 이용하여 Ni(II)을 정량하기 위해 APDC를 가할 경우 미지시료 속에 들어있는 다른 금속이온들과 착물을 먼저 형성하여 분석에 방해할 줄 가능성이 있다. 따라서 APDC와 착물을 잘 이루는 금속이온들이 이 실험에서 방해하는 효과를 알아보았다. 여러 금속이온들이 방해할 수 있음을 알 수 있는데 이 이온의 방해를 모두 제거할 수 있는 방법은 거의 불가능하기 때문에 허용량에 대해 조사하여 Table 1에 나타내었다. Bi(III), Cd(II) 및 Pb(II)가 다른 금속들에 비해 심하게 방해함을 알 수 있고, K와

Table 1. Tolerant limits* of various interfering species on the determination of Ni(II)(1 µg/mL)

Tolerant mole ratio	Metal ions
100	K ⁺
50	Cr(III)
30	Na ⁺ , Mn(II), Zn(II)
10	Al(III), Fe(III), Sn(II)
5	Cu(II), Co(II)
1	Bi(III), Cd(II), Pb(II)

*Tolerant limit is the maximum mole ratio in which is less than 3% effect on absorbance

Cr(III)은 다소 덜 방해하는 것으로 나타났다.

검정곡선 및 회수율. Ni(II)의 농도가 0.50-2.50 µg/mL인 표준용액을 실험방법에서 설명한 과정에 따라 검정곡선을 그려 보았는데, 이 농도범위에서 매우 좋은 직선성을 보여주었으므로($R^2=0.9955$), 이 농도범위에서 방해이온의 효과를 잘 해결하거나 방해이온들이 허용 농도이하로 존재하는 경우 미량의 Ni(II)도 재현성있게 잘 정량할 수 있음을 알 수 있다. 검출한계²²는 20개 이상의 바탕용액을 이용하여 흡광도를 측정하고, 이의 표준편차의 3배와 같은 크기의 신호에 해당하는 농도로서 정의되는데, 이 방법의 검출한계는 0.09 µg/mL이고, 정량한계는 0.28 µg/mL이었다.

이 분석법을 이용하여 수원천의 물에 들어있는 Ni(II)의 농도를 측정하여 본 결과를 Table 2에 나타내었는데 검출한계내의 농도를 가지고 있지 않음을 알 수 있었다. 그리고 이 강물시료를 이용하여 이 분석법의 Ni(II) 회수율을 구하여 보았는데 약 100% 보다 조금 큰 회수율을 얻을 수 있었다.

결론

APDC 착화제를 이용하여 Tween80 미셀용액 내에 서 Ni(II)를 정량할 때 시간이 오래 걸리고, 여러 실험과정을 거쳐야 하는 용매추출법을 이용할 때 보다

Table 2. Recoveries of Ni(II) in Suwon stream water

Spiked(g/mL)		0.00	0.50	1.00
Measured(g/mL)*	this method	0.00	0.51(±0.02)	1.05(±0.04)
	ICP/MS	0.00	0.50(±0.02)	1.01(±0.03)
Recovery(%)			102	105

*Measured values and their standard deviations were obtained using seven samples

감도도 좋고 편리하고 안정하였다. 이 방법의 검출한계는 0.09 $\mu\text{g/mL}$ 이었으며, 강물시료에도 적용하여 100%보다 조금 큰 회수율을 얻을 수 있었다. 분광광도법 측정에서 나타날 수 있는 스펙트럼 방해만 적절히 해결하게 되면 Tween80 미셀용액에서 편리하게 Ni(II)를 정량할 수 있을 것이다.

인 용 문 헌

- Kim, Y. S.; Jung, Y. J.; Choi, H. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 50.
- Tao, H.; Miyazaki, A.; Bansho, K.; Umezaki, Y. *Anal. Chim. Acta* **1984**, *156*, 159.
- Lo, J. M.; Yu, J. C.; Hutchison, F. I.; Wai, C. M. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2536.
- Diaz Garcia, M. E.; Sanz Medel, A. *Talanta* **1986**, *33*, 255.
- Hayashi, K.; Sasaki, Y.; Tagashira, S.; Kosaka, E. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1444.
- Paradkar, R. P.; Williams, R. R. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2752.
- San Andres, M. P.; Marina, M. L.; Vera, S. *Analyst* **1995**, *120*, 225.
- Tagashira, S.; Onoue, K.; Murakami, Y.; Sasaki, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 286.
- Vaidya, B.; Porter, M. D. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2688.
- Hausenblesova, Z.; Namkova, I.; Suk, V. *Microchem. J.* **1981**, *26*, 262.
- Uesugi, K.; Miyawaki, M. *Microchem. J.* **1981**, *26*, 288.
- Xi-Wen, H.; Poe, D. *Talanta* **1981**, *28*, 419.
- Callahan, J. H.; Kook, K. D. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 59.
- Jarosz, M.; Marzenko, Z. *Analyst* **1984**, *109*, 35.
- Becher, P. In *Surfactant Science Series*; Schick, M. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, U. S. A., 1966; Vol. 1, p 559.
- Okada, T. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2138.
- Aspila, K. I.; Sastri, V. S.; Chakrabarti, C. L. *Talanta* **1969**, *16*, 1099.
- Esteve-Romero, J. S.; Monferrer-Pons, L.; Ramis-Ramos, G.; Garcia-Alvarez-Coque, M. C. *Talanta* **1995**, *42*, 737.
- Becher, P. In *Surfactant Science Series*; Schick, M. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, U. S. A., 1966; Vol. 1, p 481.
- Lee, J. S.; Choi, J. M.; Choi, H. S.; Kim, Y. S. *Analytical Science and Technology* **1995**, *8*, 321.
- Everson, R. J.; Parker, H. E. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1966.
- Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed.; Saunders College Publishing: U. S. A., 1998, p 13.