

역상 모세관-고성능 액체 크로마토그래피에 의한 코발트와 니켈 이온의 4-(2-피리딜아조)레조루신을 킬레이트로서의 분리 및 정량

정용순* · 정원석[†]

충북대학교 자연과학대학 화학과

[†]충북대학교 지구환경과학과

(2003. 7. 22 접수)

Separation and Determination of Co(II) and Ni(II) Ion as their 4-(2-Pyridylazo)resorcinol Chelates by Reversed-Phase Capillary High-Performance Liquid Chromatography

Yongsuon Chung* and Wonseog Chung[†]

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

[†]Department of Earth Environmental Science, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received July 22, 2003)

요 약. 코발트와 니켈 이온을 4-(2-피리딜아조)레조루신을(PAR) 리간드와 킬레이트를 만들고 이 금속-PAR 킬레이트들을 역상 모세관 고성능 액체 크로마토그래피(RP-CpHPLC)로 분리 및 정량을 하였다. 컬럼은 주로 Vydac C4 모세관 컬럼을, 이동상은 아세토니트릴(MeCN) 수용액을 사용하였다. 머무름 인자, k와 봉우리 높이에 대한 이동상의 pH와 MeCN 농도의 영향을 검토하여 분리와 정량의 최적 조건을 얻었다. 결과, 분리의 최적 이동상은 22.5% MeCN, pH 5.6이었고, Co(II) 이온의 정량은 이 조건에서 할 수 있었다. 그러나 Ni(II) 이온의 정량은 분리와 봉우리의 높이로부터 22.5% MeCN, pH 7.20이 보다 적합함을 확인하였다. 각각의 조건에서 Co(II)와 Ni(II) 이온의 검출한계(D.L., S/N=3)는 각각 2.0×10^{-7} M(14.9 ppb)와 1.0×10^{-6} M(59.2 ppb)였다.

주제어: 역상 모세관 고성능액체크로마토그래피(Capillary-HPLC), 코발트(II)이온, 니켈(II)이온, 4-(2-피리딜아조) 레조루신을(PAR)

ABSTRACT. Separation and determinations of Co(II) and Ni(II) ions as their 4-(2-pyridylazo)resorcinol(PAR) chelates by reversed-phase capillary high-performance liquid chromatography(RP-CpHPLC) were performed. Among many capillary columns, Vydac C4 column was selected and acetonitrile solution was used as mobile phase. The effect of pH and MeCN concentration(%) on the retention factor, k and peak intensity was examined and discussed. As a results, it was found that 22.5% MeCN and pH 5.60 was adequate as mobile phase for the separation of the two metal ions and determination of Co(II) ion, but the mobile phase condition for Ni(II) ion determination was 22.5% MeCN of pH 7.20. Detection limit(D.L., S/N=3) of Co(II) and Ni(II) ions were 2.0×10^{-7} M(14.9 ppb) and 1.0×10^{-6} M(59.2 ppb), respectively.

Keywords: Reversed-Phase Capillary-HPLC, Cobalt(II) ion, Nickel(II) ion, 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol (PAR)

서 론

모세관 고성능 액체 크로마토그래피(CpHPLC)는 1990년 초 개발되어 그 유용성이 분석화학 전문지에 발표되

어 왔다.¹⁻⁶ CpHPLC는 소량(100 nL)의 시료 용액이 시스템의 주입기에 주입되고 흐름속도가 대단히 느으나 ($4 \pm 1 \mu\text{L}/\text{min}$), 이러한 흐름속도에서 시간 사용되었던 HPLC와 이동상이 같고, 컬럼의 고정상이 같으면 컬럼

의 내경이 작으므로 시료의 용량인자, k' 이 오히려 작고 실험폐액이 거의 유출되지 않는 큰 장점이 있다.^{7,8} 이 시스템은 이동상이 순환되게 하는(recycling) 등용매 용리로 10시간의 실험을 수행하였다면 2.4 mL의 폐액이 유출된다.

한편, 금속 이온을 킬레이트 시약과 반응시켜 금속 착화합물로 만들어 HPLC로 분리 정량하는 연구는 많이 이루어지고 있다.⁷ 킬레이트 시약 중 4-(2-피리딜아조)레조루신올(PAR)은 여러 가지 금속 이온들, 즉, Cd(II), Hg(II),⁹ U(VI),¹⁰ Co(II), and Ni(II)¹¹ 등과 킬레이트를 만들어 가시선 분광광도법으로 이들 금속 이온을 정량하는데 사용된다. 최근에는 위에서 예를 든 금속 이온들에 과량으로 가하여 만들어진 붉은 색 착물을 역상 고정능 액체 크로마토그래피(RP-HPLC) 시스템에 주입하여 분리하고 흐름셀(flow-cell)이 장치되어 있는 분광광도 검출기에 의하여 정량하는 연구가 이루어지고 있다.¹²⁻¹⁴ 이 킬레이트가 분석화학에서 사용될 때의 장점은 수용성이고, 큰 몰흡광계수(ϵ , $10^4 \sim 10^5$)를 가지고 있으며 일정한 선택성을 가진 것이다.¹²⁻¹⁵ 그러나 이들 금속 이온-PAR 킬레이트들을 역상 모세관 고정능 액체 크로마토그래피(RP-CpHPLC)에 의하여 분리 및 정량한 연구는 없으며, 이동상의 비교적 넓은 pH 변화에 따른 크로마토그램에서 시료 용액에 과잉으로 가해진 PAR 자체 봉우리들의 높이 변화를 관찰하고 설명한 연구는 없다.

본 연구의 목적은 실험 후 폐수유출이 거의 없는 RP-CpHPLC에 의한 금속-PAR 킬레이트들의 분리과 정량 가능성을 조사함으로써 유용성을 발견하려는 것이었다. 그러기 위하여 이동상의 pH변화에 대한 금속-PAR 킬레이트와 과잉으로 가해진 PAR의 기록기에 나타나는 크로마토그램에서의 봉우리 높이 변화의 관계를 자세히 설명하였고, 적합한 이동상 조건에서 검출한계(D.L.)를 측정하였고, 폐수중 Co(II) 이온과 Ni(II) 이온의 분리와 정량 가능성을 검토하였다.

실험

기기 및 시약. Fig. 1으로 개략도를 나타낸 CpHPLC에 의하여 코발트와 니켈-PAR 킬레이트들의 크로마토그램을 얻고, 이들을 분리·정량하였다.

이동상은 모델 DG-1110기포 제거장치(Sanwa Tsusho Co. 일본)를 통과하고, Waters사 모델 M510(미국) 펌프

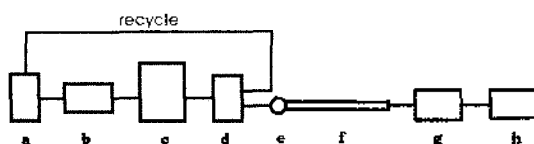


Fig. 1. Schematic diagram of capillary high-performance liquid chromatography system. a: Reservoir, b: Degasser, c: Waters HPLC pump, d: Splitter, e: Injector(6 way valve), f: Capillary column, g: UV-Visible detector, h: X-Y recorder.

의 흐름속도를 0.4 mL/min로 하여 모델 AC400-Var-accurate micro-flow processor(LC Packings, Netherlands)를 통과한 다음, 이 분할기에 의하여 분할되어 대부분의 이동상은 이동상 저장기로 돌아가고(recycling), $4.0 \pm 1 \mu\text{L}/\text{min}$ 로 6 way valve Cheminert C4 레오다인 주입기(Netherlands)(셀 부피: 100 nL)를 지나고, 모세관 컬럼을 통과하면서 주입기에서 들어온 시료들이 분리되고 Knauer Wellchrom 모델 K-2501 자외선 가시선 분광광도검출기(독일)의 셀(부피: 70 nL)에서 측정된 흡광도가 모델 M1212 X-Y 기록기(ISCO사, 일본)에 크로마토그램으로 기록된다. 시료 분리에 사용된 모세관 컬럼($300 \mu\text{m} \times 15 \text{cm}$, 입자직경: $3 \mu\text{m}$)은 LC 팩킹사(네덜란드) 제작 바이닥(Vydac) C₄와 하이퍼실(Hypersil) C₁₈이었다.

실험에서 금속 이온 저장용액은 Tokyo Kasei 또는 Aldrich사제 금속의 염화물을 묽은 염산에 녹여 사용하였다. 시료용액은 이것을 필요한 농도가 되게 묽히고 과량의 PAR을 가하여 만든 킬레이트 용액이었다. 원충용액과 이동상의 pH측정은 오리온 모델 M420A(미국) pH 미터로 하였다. 증류수는 수돗물을 뷰히온타베이퍼(Büchi Fontavapor) 모델 M210 증류수기(독일)로 1차 증류한 것을 밀리큐(Milli-Q) 초순수제조장치(미국)를 통과시켜 사용하였다. 이 증류수와 혼합하여 이동상으로 사용한 MeCN은 Tedia사(미국) 제품을, PAR, 말론산, 트리스(tris(hydroxymethyl)aminomethane), 금속의 염화물 등은 Aldrich사제 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 이동상을 준비할 때 이동상 내 기포는 1차 일본 Nihonseki사 모델 USS-1 초음파진동기로 진동시켜 구축하고, 2차 Millipore(미국) membrane filter로 제거하였다.

실험방법. Co(II) 이온 용액은 0.001 M 수용액을, 그 외 금속 이온 용액은 0.005 M 용액을 저장용액으로 하였다. 킬레이트 시약 PAR용액은 0.0861 g의 PAR을 50% 아세토니트릴(MeCN)(v/v)에 녹여 200 mL로 만든

것이다(0.002 M). 머무름인자(capacity factor, κ)에 대한 pH와 MeCN 농도의 영향을 검토하기 위하여는 금속 이온의 농도는 100배 묽히고 PAR은 금속 이온 농도보다 4~6배 농도가 되게 가한 용액을 시료용액으로 하였다. 시료용액은 초음파진동기로 진동시키고, Whatman PVDF 시린지 거름막(0.45 μm , 13 mm)으로 걸러서 기포를 제거하고 시스템 주입기에 주입하였다.

κ 와 봉우리 높이에 대한 pH의 영향을 조사하기 위하여 MeCN 22.5 mL, 0.50 M 완충용액 10 mL, 그리고 증류수 67.5 mL를 섞고 다시 한 번 pH를 측정하고 6.0 M 염산이나 6.0 M NaOH수용액 소량을 가하여 원하는 pH로 맞추고 기포를 제거하여 이동상으로 사용하였다. pH 5.60에서 κ 와 시료의 봉우리 높이에 대한 MeCN 농도의 영향을 조사할 경우는 MeCN 20~50 mL, pH 5.6의 완충용액 10 mL, 그리고 증류수 70~40 mL를 섞은 후 기포를 제거하면서 pH를 다시 측정하고 6.0 M 염산이나 6.0 M NaOH 용액 소량을 가하여 pH 5.60으로 맞추고 이동상으로 하였다. 각 pH에서의 완충용액은 다음과 같은 산과 염으로부터 제조되었다. 즉, pH 2.0~4.0과 pH 5.0~6.5는 말론산, pH 4.0~5.0은 아세트산 나트륨, pH 7.0~8.5는 트리소 염산염이다.

이동상을 흘려주어 고정상과 이동상이 평형을 이룬 다음 각각의 시료를 RP-CpHPLC의 주입기에 주입하여 기록기에서 크로마토그램을 얻고, 머무름 인자 k 를 잘 알려진 다음 식으로 계산한다.^{8,13}

$$\kappa = (t_R - t_0)/t_0$$

여기에서 t_R 과 t_0 는 각각 시료와 이동상의 머무름 시간이다. 별도의 실험에서 질산 이온을 주입하여 얻은 t_0 값은 2.2 분이였다. k 와 금속-PAR 킬레이트의 봉우리

높이에 대한 pH와 MeCN 농도의 영향을 조사하고 이 결과로부터 최적 분리 및 정량의 조건을 결정하였다. 이 조건에서 표준용액을 단계적으로 묽힌 용액을 주입하여 크로마토그램을 얻고 시료 봉우리의 높이로부터 검정선을 작성하였다.

검출한계(D.L.)는 봉우리 높이와 잡음비(S/N)가 3인 농도로 하였다. 한편, 청주관리공단에서 채취한 폐수용액을 시린지 거름막으로 거르고, 이 거른 용액에 Co(II)와 Ni(II) 이온의 농도가 각각 5.0×10^{-6} M와 1.0×10^{-5} M 되도록 첨가하고 RP-CpHPLC의 주입기에 주입한다. 이 때 이동상은 앞에서 관찰하여 발견한 분리와 정량의 최적조건이라 판단되는 용액이다. 얻은 크로마토그램의 시료 봉우리의 높이를 검정선에 대조하여 회수율을 계산하였다.

결과 및 고찰

CpHPLC 시스템. 이 시스템의 특징은 이동상 분할기(splitter)이다. Waters HPLC 시스템의 펌프를 이 분할기 앞에 놓고 흐름속도를 0.4 mL/min로 하여 이동상을 흘려 주었다. 이 흐름속도의 이동상이 분할기로 들어가면 대부분의 이동상은 처음 이동상 저장 용기로 돌아가고(recycling), 주입기 쪽으로는 4.0 $\mu\text{L min}$ 의 흐름속도로 흘러 들어와 주입기, 컬럼, 그리고 검출기를 통과한다.

k 와 시료봉우리 높이에 대한 pH의 영향. Table 1은 PAR과 몇 가지 금속-PAR 킬레이트들의 k 를 pH 3.5로부터 8.3까지 Vydac C₄ 컬럼(이 후 C₄로 표기)과 Hypersil C₁₈ 컬럼(이 후 C₁₈으로 표기)에 대하여 측정한 것이다. 또한 Fig. 2(A)는 Table 1의 실험값 중 C₄에 대하여 얻은 값을 그래프로 나타낸 것이며, Fig. 2(B)는 이동상의

Table 1. The effect of pH on the retention factor, k , of PAR itself and metal-PAR complexes on the C₄ and C₁₈ by using 22.5% MeCN-water mixture as mobile phase at 15 °C

Components	pH							
	3.50	4.90	5.60	6.50	7.16	7.60	8.00	8.30
PAR1	0.09	0.45(1.54) ^{a)}	0.23(5.63)	0.27(4.20)	0.00(2.10)	0.00(....)(1.09)(0.82)
PAR2	1.73	2.55(13.7)	1.73(11.5)	3.178(12.2)	1.73(4.55)	0.91(....)(2.27)(1.35)
PAR3					(6.27)		(3.23)	(2.05)
PAR4					(9.45)			
Co(II)-PAR	0.82	1.05(2.73)	0.32(2.36)	0.55(1.91)	0.00(2.09)	0.00(....)(1.36)(2.09)
Ni(II)-PAR	3.18(16.0)	2.09(17.8)	2.64(14.7)	1.00(6.27)	0.32(....)(1.57)(1.73)
Cu(II)-PAR							(1.36)
Fe(II)-PAR							(1.82)

^{a)}The values in parentheses are those by C₁₈.

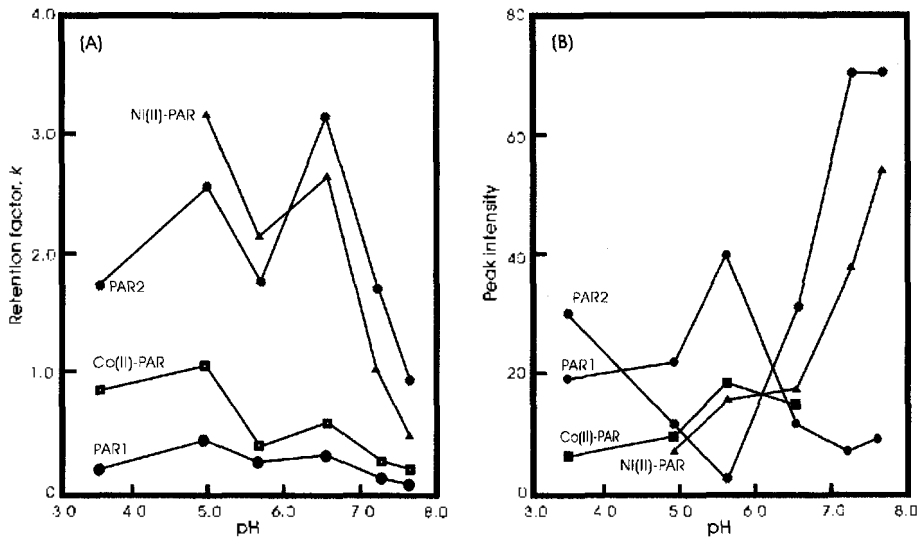


Fig. 2. Effect of pH for the retention factors(*k*s)(A) and peak intensities(B) of PAR, Co(II)-PAR, and Ni(II)-PAR on the C₄ by using 22.5% acetonitrile as mobile phase at 15 °C⁹. ⁹[PAR]; 0.0002 M, [Co(II)-PAR]; 1.0×10⁻⁵ M, [Ni(II)-PAR]; 5.0×10⁻⁵ M.

pH변화에 대한 PAR과 금속-PAR 킬레이트들의 봉우리 높이를 그래프로 그린 것이다. Table 1에서 () 속의 값 들은 C₁₈에 의하여 측정된 값이다. C₁₈에 대한 값보다 C₄에 의한 값이 모두 작으나 경향성은 비슷하며 *k*가 클 때 분석시간이 길어지고 봉우리의 띠가 넓어지기 때문에 크로마토그램이 좋지 않다. 그러므로 컬럼으로 유기 용매를 되도록 적게 사용하면서 좋은 크로마토그램을 얻을 수 있는 C₄를 주로 사용하였다.

Table 1과 Fig. 2(A), 그리고 Fig. 2(B)에서 보는 바와 같이 Co(II)-PAR는 pH 3.50에서도 비교적 안정하게 형성되어 크로마토그램에서 봉우리가 나타나지만, Ni(II)-PAR은 pH 4.90 이상에서만 존재하여 봉우리를 나타낸다. Cu(II)-PAR은 pH 8.30이상에서만 나타난다. 고정상 사용의 pH 한계 때문에 pH 8.30까지만 *k*를 측정하였다.

대개의 경우 과량으로 가하여 준 PAR의 봉우리는 2개로 나타난다. 단지 C₁₈컬럼에 의하여 pH 7.0~8.0에서 4개로 나타난다. 이것은 PAR이 여러 가지 화학종으로 존재하기 때문인 것으로 생각되었다. 즉 빨리 용출되는 것은 이온으로 존재하는 화학종(PAR1)이고, 늦게 용출되는 것은 중성 분자상태의 것(PAR2)이라고 해석되었다.

Cu(II)-PAR은 pH 8.3 이상에서 나타난다. 이는 Cu(II)-PAR 킬레이트의 생성상수 값이 작기 때문이다. Fe(II)-PAR은 PAR2 봉우리와 같은 위치에서 주로 용리되었다.⁷ 그러므로 Cu(II) 이온은 pH 7.5 이하보다 낮은 pH

에서 Co(II)와 Ni(II) 이온을 PAR로 적정하여 정량할 때 방해하지 않는 이점이 된다.

Fig. 2(B)에서 PAR1과 PAR2의 봉우리 높이는 pH 3.50에서 일정한 높이로 나타났으나 pH 5.60에서는 PAR1의 봉우리 높이는 “0”에 가깝고 PAR2의 봉우리 높이는 최대이다. pH가 6.50, 7.20으로 증가할 때 PAR1의 봉우리 높이는 증가하여 pH 7.20에서 최대로 된다. 대부분의 PAR이 이온화된 상태를 알 수 있다.

Co(II)-PAR의 봉우리 높이는 pH가 3.50에서 5.60으로 증가할 때 증가하나 5.60과 6.50에서는 같고 pH 7.20에서는 PAR1과 같은 위치에서 나타나 봉우리 높이를 표시하는 것이 곤란하였다. 낮은 pH에서는 이 킬레이트도 해리함을 알 수 있다.

Ni(II)-PAR의 봉우리는 pH 3.50에서는 나타나지 않고 pH 4.90에서 작은 봉우리나 나타나 7.60으로 갈수록 봉우리 높이가 증가한다. Ni(II) 이온 정량의 최적 pH는 7.20이었다. pH 7.60에서 봉우리의 높이는 최대가 되나 그 pH에서는 PAR1 봉우리의 방해가 있다(Fig. 4참조).

k와 시료봉우리 높이에 대한 이동상 중 MeCN 농도의 영향. 이동상 중 MeCN 농도를 20%로부터 50%까지 증가할 때 각 화학종들의 *k*와 봉우리 높이 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 이동상 중 MeCN 농도가 증가하면 *k*는 감소하나 봉우리 높이는 증가한다.^{8,15} 그러므로 봉우리 높이를 검량선에 적용할 경우 이동상 중 MeCN 농도가 증가하면 검출한계(D.L.)는 낮아진다.

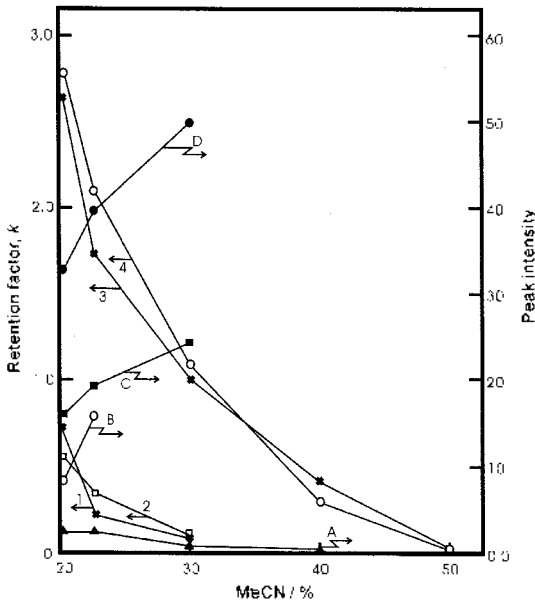


Fig. 3. Effect of acetonitrile percentage in the mobile phase on the retention factors, k_s , and peak intensities of PAR, Co(II)-PAR, and Ni(II)-PAR at pH 5.60¹⁾. ¹⁾Column, concentration of each components, and temperature are same as in Fig. 2, Identification; 1~4 are lines for k values, and A~D are the lines for peak intensities. 1 & A: PAR1, 2 & C: Co(II)-PAR, 3 & D: PAR2, 4 & B: Ni(II)-PAR.

이동상 중 MeCN의 농도가 증가할 때 PAR2, Co(II)-PAR, 그리고 Ni(II)-PAR의 봉우리 높이는 증가하나 PAR1의 봉우리는 오히려 감소한다(Fig. 3). PAR1 봉우리는 이온성 화학종에 해당되며 봉우리 높이가 pH 5.6에서 대단히 작다. 그런데 이동상 중 MeCN 농도가 증가하면 이동상의 극성이 작아짐으로서 극성이 큰 이온성 화학종인 PAR1은 극성이 작은 화학종인 PAR2로 바뀜으로서 봉우리 높이가 더욱 작아지는 것으로 설명할 수 있다. 이동상으로 30% MeCN 수용액을 사용할 경우 Ni(II)-PAR의 봉우리 높이가 표시되지 않은 것은 이 봉우리가 PAR2의 방해 받기 때문이었다. 또한 Fig. 3에서 이동상 중 MeCN 농도가 30%에서 40%로 증가할 때 Co(II)-PAR의 봉우리 높이가 PAR2의 봉우리 높이를 표시하지 못한 것도 이 두 봉우리가 서로 겹쳐 용리되기 때문이었다.

그러므로 C₄ 컬럼을 사용할 때 Co(II)-PAR의 분리 및 정량에 적합한 이동상은 30% MeCN(pH 5.60)이었으며 Ni(II)-PAR은 22.5% MeCN(pH 7.20)이었다.

Co(II) 이온과 Ni(II) 이온의 분리, 검출한계, 그리고 폐수 중 이들의 정량. Co(II)-PAR와 Ni(II)-PAR 등 금

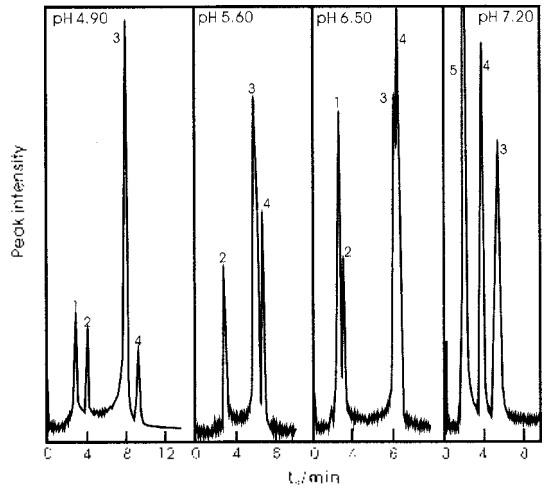


Fig. 4. Chromatogram of Co(II)-PAR, Ni(II)-PAR, and Fe(II)-PAR separation by using 22.5% acetonitrile as mobile phase at pH 4.90, 5.60, 6.50, and 7.20¹⁾. ¹⁾Column, acetonitrile percentage in mobile phase, concentration of each components, and temperature are same as in Fig. 2, Identification; 1: PAR1, 2: Co(II)-PAR, 3: PAR2+Fe(II)-PAR, 4: Ni(II)-PAR, 5: PAR1+Co(II)-PAR.

속-PAR 킬레이트는 pH 3.0~9.0범위의 조건에서 그 용액이 붉은색이고 λ_{max} 는 500 nm \pm 10 nm에서 나타난다.¹⁶⁾ 그러므로 본 연구에서 자외선-가시선 검출기의 검출파장은 500 nm로 고정하여 수행하였다. 이 파장에서 PAR 자체의 흡광은 대단히 작다. 즉, 500 nm에서 Co(II)-PAR과 Ni(II)-PAR의 몰흡광계수, ϵ 은 각각 91,000과 31,000이나 PAR은 2,500이다. Fig. 4에 금속 이온들의 크로마토그램을 나타내었다.

Table 2에 C₄와 C₁₈에서 몇 가지 이동상으로 시료를 용리시켜 크로마토그램을 얻으면서 표준용액을 단계적으로 묽히면서 측정한 Co(II) 이온과 Ni(II) 이온의 검출한계를 나타냈다(검출한계는 S/N이 3인 농도). Co(II) 이온의 검출한계는 고정상으로 C₄, 이동상으로 pH 5.60의 30% MeCN수용액을 사용할 때 5.0×10^{-7} M(29.8

Table 2. Detection Limit (D.L., S/N=3) of Co(II) and Ni(II) ion¹⁾

Mobile phase	Column	D. L. (M $\times 10^{-7}$)	
		Co(II)	Ni(II)
22.5% MeCN (pH 5.60)	C ₄	5.0	50.0
22.5% MeCN (pH 7.20)	C ₄	...	10.0
30.0% MeCN (pH 5.60)	C ₄	2.0	...
50.0% MeCN (pH 5.60)	C ₁₈	1.0	...

¹⁾Conc. of PAR: 0.20 mM. Measuring wavelength: 500.0 nm.

Table 3. Determination of Co(II) and Ni(II) ion spiked in waste water^a

Sample number	Spiked(ng) ^{b)}	Metal ion			
		Co(II)		Ni(II)	
		Found(ng)	Recovery(%)	Found(ng)	Recovery(%)
1	Co(II): 0.0295	0.0300	101.7	0.0612	104.3
	Ni(II): 0.0590				
2	Co(II): 0.0590	0.0580	98.3	0.1165	99.2
	Ni(II): 0.1174				
3	Co(II): 0.0885	0.0860	97.2	0.1725	98.0
	Ni(II): 0.1761				

^{a)}Conc. of PAR: 0.20 mM, Measuring wavelength: 500 nm, Column: C4. Mobile phase: MeCN-water mixture(22.5:77.5) at pH 5.60 for Co(II) ion and at 7.20 for Ni(II) ion. ^{b)}This values are agreed with 100 nL of 5.0×10^{-6} M, 1.0×10^{-5} M, and 1.5×10^{-5} M for Co(II) ion, and 1.0×10^{-5} M, 2.0×10^{-5} M, and 3.0×10^{-5} M for Ni(II) ion.

ppb), C_{18} 과 pH 5.60의 50% MeCN수용액을 사용할 때는 2.0×10^{-7} M(14.9 ppb)였다. 또한, Ni(II) 이온의 검출 한계는 C_4 컬럼과 pH 5.60의 22.5% MeCN 수용액을 사용할 경우 5.0×10^{-6} M(296 ppb), C_4 컬럼과 pH 7.20의 22.5% MeCN을 사용할 경우는 1.0×10^{-6} M(59.2 ppb)였다. 이러한 실험값은 농축하지 않고 얻은 값이다. 만약 Amberlite XAD-4로 채워진 조그마한 컬럼으로 농축할 경우는 검출한계를 이들 값의 1/20로 낮출 수 있으나 본 실험의 목적은 농축이 아니고 금속 이온 분리 및 정량에 CpHPLC가 유용할 것인지를 조사하는 것이므로 농축을 생략하였다.

폐수에 Co(II) 이온과 Ni(II) 이온을 각각 일정 농도가 되게 첨가하고 RP-CpHPLC 시스템에 주입하여 크로마토그램을 얻어 정량한 결과는 Table 3와 같이 100±5%의 회수율을 얻을 수 있었다(R.S.D.: 1.6%).

결 론

결과적으로 Co(II) 이온과 Ni(II) 이온을 PAR 킬레이트로 만들어 RP-CpHPLC 시스템에 주입하여 검출기의 파장을 500 nm에서 정량하는 것은 다른 이온이나 과잉으로 가한 PAR 자체의 봉우리에 의한 방해 없이 가능하였다. 실험 후 폐수의 발생을 최소화 할 수 있는 도세관 고성능 액체 크로마토그래피가 금속 이온을 킬레이트로 만들어 정량하는데 일익을 담당할 것이다.

본 연구는 2003년도 충북대학교 연구진흥연구활성화 보조비의 지원으로 수행되었습니다.

인 용 문 헌

- Chervet, J. P.; Ursem, M.; Salzman, J. P.; Vannoort, R.W. *LC/GC Magazine*, **1989**, 7, 514.
- Chang, H. C. K.; Taylor, L. T. *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 486.
- Chervet, J. P.; van Soest, R. E. J.; Salzman, J. P. *LC/GC Intl.*, **1992**, 5, 33.
- Ranalter, U. B.; Lansecker, B. B.; Huselton, C. J. *Chromatogr.*, **1993**, 617, 129.
- Yeung, B.; Vouros, P. *J. Chromatogr.*, **1993**, 645, 115.
- Kassel, D. B.; Shushan, B.; Sakuma, T.; Salzman, J. P. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 236.
- Okutani, T.; Sakuragawa, A.; Murakami, M. *Anal. Sci.*, **1991**, 7(Suppl.), 109.
- Chung, Y.; Lee, K. *Microchem. J.*, **2001**, 69, 143.
- Hashem, E.Y. *Spectrochim. Acta(Part 1)*, **2002**, 58A(7), 1401.
- Abbas, M. N.; Homoda, A. M.; Mostafa, G. A. E. *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 436(2), 223.
- Ghasemi, J.; Niazi, A. *Microchem. J.*, **2001**, 68, 1.
- Daryl, A.R. *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 241.
- Vachirapatana, N.; Doble, P.; Haddad, P. R. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 885(1+2), 369.
- Wang, H.; Miao, Y. X.; Mou, W.; Zhang, H. S.; Cheng, J. K. *Mikrochimica Acta*, **1994**, 117, 65.
- Lee, K. S.; Lee, D. W.; Chung, Y. *Anal. Chem.*, **1973**, 45, 396.
- Yotsuyanagi, T. *Buseki Kagaku*, **1985**, 34, 583.