

## *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene)phenylendiamine를 이용한 Cu(II) 이온의 분광학적 분석

김선덕\* · 설종민

대구대학교 자연과학대학 화학 응용화학과  
(접수 2011. 11. 14; 게재확정 2012. 3. 15)

### Spectrophotometric Quantitative Analysis of Cu(II) Ion Using *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene)phenylendiamine

Sun Deuk Kim\* and Jong Min Seol

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Deagu University, Kyongsan 712-714, Kora  
\*E-mail: sdk@daegu.ac.kr

(Received November 14, 2011; Accepted March 15, 2012)

**요 약.** N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 시프염기 리간드인 *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene)phenylendiamine(4-CH<sub>3</sub>O-salphen)을 합성하였다. 합성한 4-CH<sub>3</sub>O-salphen을 이용하여 분광광도법으로 수용액 중의 Cu(II)이온 정량실험을 시도하였다. Cu(II)이온 정량을 위한 최적 실험조건을 구한 결과, 4-CH<sub>3</sub>O-salphen 농도는 2.0×10<sup>-4</sup> mol/L, 용매 DMSO와 물의 비율은 50/50(v/v), pH는 5.5에서, 온도는 55 °C에서 한 시간정도를 물증탕하고, 시료의 흡광도는 388 nm였고, 그 조건에서 검량곡선을 작성하였다. 작성된 검량곡선 ( $\epsilon=3.6\times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )은 R<sup>2</sup>=0.9963의 상관계수 값을 나타내었다. 이상의 최적화된 실험조건을 이용하여 온천수, 반도체 공장 폐수 및 하수 처리장의 처리수를 채취하여 Cu(II)이온을 각각 정량 분석한 결과는 측정 평균값이 기준 값에 대하여 0.6~5.4% 범위에서 잘 일치 하였고, 정량한계는 31.77 ng/mL(5.0×10<sup>-7</sup> mol/L)이었다.

**주제어:** 4-CH<sub>3</sub>O-salphen, Cu(II)이온의 정량 실험, 정량검출한계

**ABSTRACT.** A N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff base ligand, *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene)phenylendiamine (4-CH<sub>3</sub>O-salphen) was synthesized. Using the 4-CH<sub>3</sub>O-salphen, the spectrophotometric quantitative analysis of Cu(II) ion in aqueous solution was performed. The optimum condition for the quantitative analysis of Cu(II) ion was determined as the following; the concentration of 4-CH<sub>3</sub>O-salphen is 2.0×10<sup>-4</sup> mol/L, ratio between solvent DMSO and water is 50/50(v/v), pH is 5.5. After 1 hr water incubation at 55 °C and then the absorbance measurements at 388 nm, a calibration curve ( $\epsilon=3.6\times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) with a correlation coefficient (R<sup>2</sup>=0.9963) was obtained in this condition. Using this optimized condition, the quantitative analysis of Cu(II) ion was performed with various samples such as hot spring water, semiconductor factory waste water and treated water from sewage treatment plant. The average value of the measured values agreed well with standard value with a range of 0.6~5.4%. The limit of determination was 31.77 ng/mL (5.0×10<sup>-7</sup> mol/L).

**Key words:** 4-CH<sub>3</sub>O-salphen, Spectrophotometric quantitative analysis of Cu(II), Limit of determination

## 서 론

구리(Cu)는 동식물에게 필수적인 원소로서 탄수화물과 지질물질 대사에 중요한 역할을 하는 원소로 알려져 있다. 특히 구리의 결핍은 인체에서 기능장애를 일으키고, 과다섭취는 치명적인 중독을 일으키기 때문에 음용수 등에서 엄격한 규정을 통하여 관리하고 있다.<sup>1,2</sup> 따라서 수용액 중에 존재하는 Cu(II) 이온 정량분석은 점점 더 중요하게 취급되고 있다. 지금까지 수용액 중의 Cu(II) 이온을 정량할 때 주로 이용되는 분석방법으로는 원자흡수분광

법,<sup>3,4</sup> 유도결합플라즈마-방출분광법,<sup>5</sup> 형광법<sup>6</sup> 및 분광분석법<sup>7</sup> 등이 이용되어 왔다. 특히 이들 분석방법 중에서 분광분석법은 다른 분석법에 비하여 기기 값이 저렴하고, 분석방법이 간편하여 높은 감도를 제공하는 장점 때문에 많이 이용되고 있다.

특히 Cu(II) 이온을 정량분석 할 때 사용되는 다양한 착화제들 중에서 질소-산소(NxOy)계 여러 자리 시프염기 형태의 리간드는 주개원자로 질소는 작용기로 피리딘, 일차 및 이차 아민기 또는 이민기 형태이고, 산소원자는 페놀성 수산기 형태를 가지고 있다. 또한 이들 시프염기 리

간드들은 다양한 주개 원자수를 가지고 있기 때문에 Cu(II) 이온과 배위 및 이온결합을 통해 착화합물을 잘 생성할 수 있다. 따라서 최근에는 다양한 형태의 질소-산소(NxOy)계 시프염기 리간드들이 합성되어져 수용액 중에서 Cu(II)이온 분석에 이용하는 연구들이 많이 보고<sup>8-12</sup> 되고 있다. 특히 본 연구에서 사용된 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 시프염기 리간드인 Salphen(*N,N'*-bis-salicylidene phenylenediamine)은 분자 내에 이민기와 페놀성 수산기를 두 개씩 가지고 있어 여러 전이금속(II, III) 이온들과 ML(1:1) 착화합물을 잘 생성할 수 있어 다양한 연구들이 진행되어 왔다. 지금까지 Salphen 이용한 연구의 예로 Fe(III) 및 Fe(II) 착화합물의 화학적 구조,<sup>13,14</sup> 화학반응 촉매,<sup>15</sup> Al(III) 이온의 선택적 전기화학적 센서,<sup>16</sup> Co(II) 및 Ni(II) 착화합물의 평형에 대한 분광학적 연구<sup>17</sup>에도 이용되었다. 특히 최근에 Salphen을 이용하여 분광분석방법을 보면 용매추출법과 직접 측정하는 방법으로 수용액중의 미량 Fe(II)와 Fe(III) 이온의 정량 분석법<sup>18,19</sup>이 발표되었고, Cu(II)이온 추출시약<sup>20,21</sup> 이외에 Co(II) 및 Ni(II)이온의 추출시약으로도 이용되었다.<sup>22</sup> 그러나 Cu(II)이온 분석에 시프염기인 Salphen을 이용하여 수용액 중에서 Cu(II)이온을 선택적으로 직접 정량 분석하는 방법은 아직 보고되지 않았다.

본 연구에서는 페놀성 고리에 치환기로 메톡시(-OCH<sub>3</sub>)를 가진 질소-산소 계 네 자리 시프염기 *N,N'*-bis(3-methoxysalicylidene)phenylenediamine(3-CH<sub>3</sub>O-Salphen), *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene)phenylenediamine(4-CH<sub>3</sub>O-Salphen) 및 *N,N'*-bis(5-methoxysalicylidene)phenylenediamine(5-CH<sub>3</sub>O-Salphen)를 합성하고, 합성된 리간드 중에서 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen를 사용하여 수용액 중에서 미량의 Cu(II) 이온을 분광광도법으로 정량할 수 있는 최적 분석방법을 개발하였다. 검토된 최적 실험조건을 사용하여 자연수 시료인 온천수와, LCD반도체 폐수 및 하수 시설 처리장의 처리 수 시료들 중에서 미량 Cu(II) 이온의 함량을 정량 분석하여 좋은 결과를 얻었다.

## 실 험

### 시약 및 기기

실험에 사용한 *o*-phenylenediamine은 Fluka(Buchs, Switzerland, purum)제품을 사용하였고, 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde는 Sigma-Aldrich(Missouri, USA, purum)제 시약을 사용하였으며, 구리 표준물은 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(Missouri, USA, purum)를 사용하였고, 각종 염류, 산과 염기, glycine 및 유기용매 등은 Fluka(Buchs, Switzerland, purum)제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 화학적 특성 시험에 사용한 기기들로 전자흡수 스펙트럼은 Genesys UV-visible 분

광광도계(Molton Roy, USA)를 사용하였으며, 적외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu IR 440(Shimadzu, Japan) 분광광도계를 사용하였고, <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300(Varian, USA)을 사용하였다. C, H, N 원소분석은 Elementar사의 Valio EL(Elementar, Germany)를 사용하였고, GC-Mass 분석은 Shimadzu사의 GCMSD-QP5050(Shimadzu, Japan)을 사용하였다. pH측정은 Metrohm 692(Metrohm Switzerland) pH미터를 사용하였고, 초순수 증류수는 Millipore사의 Milli-Q plus(Millipore, USA)를 사용하여 제조하여 사용하였다.

### 리간드의 합성

시프염기 리간드인 4-OCH<sub>3</sub>-Salphen, 3-OCH<sub>3</sub>-Salphen 및 5-OCH<sub>3</sub>-Salphen의 합성은 전보<sup>19</sup>와 같이 200 mL 용량의 반응 플라스크에 *o*-phenylenediamine(0.49 g, 90.00 mmol)을 각각 넣고, 메탄올 50 mL씩을 가한 후 저어주어 완전히 녹이고, 환류냉각장치의 반응 플라스크의 온도를 60 °C로 유지하면서 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde 및 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde (1.37 g, 180.00 mmol)를 각각 서서히 가하여 반응시킨다. 이 용액은 반응하는 동안 서서히 노란색을 띠게 된다. 계속 6시간 이상을 반응시킨 후 반응용액을 냉장고에 하루 동안 방치하면 노란색의 결정이 생성된다. 생성된 노란색 결정은 메탄올 용매에서 재결정하여 진공 데시케이터 속에서 건조하여 사용하였다. 합성과정은 Fig. 1과 같다.

### *N,N'*-bis(3-methoxysalicylidene)phenylenediamine(3-CH<sub>3</sub>O-Salphen)의 합성:

Yield: 36%, Anal. Calc. for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C 70.20, H 5.36, N 7.44, O 17.00(%)

Found: C 69.93, H 5.50, N 7.38(%)

### *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene)phenylenediamine(4-CH<sub>3</sub>O-Salphen)의 합성:

Yield: 32%, Anal. Calc. for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C 70.20, H 5.36, N 7.44, O 17.00(%)

Found: C 69.98, H 5.58, N 7.51(%)

### *N,N'*-bis(5-methoxysalicylidene)phenylenediamine(5-CH<sub>3</sub>O-Salphen)의 합성:

Yield: 30%, Anal. Calc. for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C 70.20, H 5.36, N 7.44, O 17.00(%)

Found: C 70.02, H 6.12, N 7.40(%)

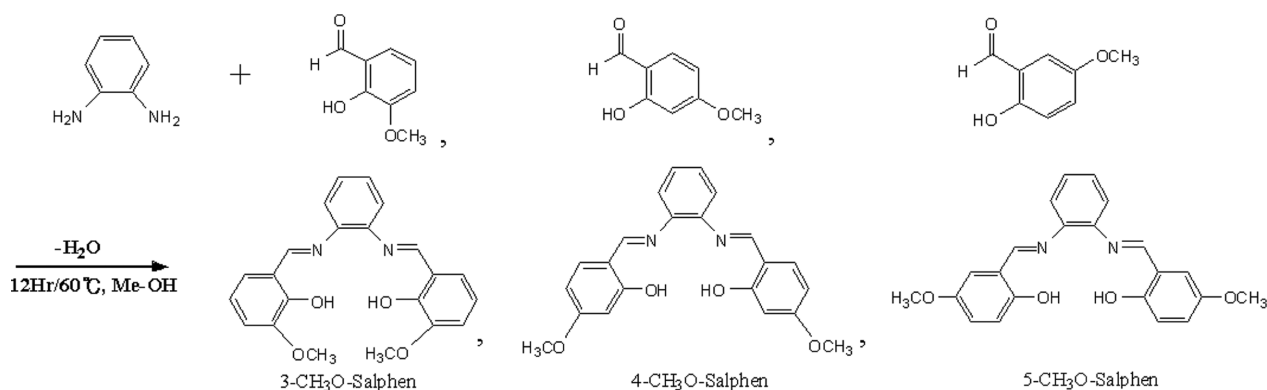


Fig. 1. Synthesis of 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen and 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen.

### 실험방법

합성된 리간드 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen와 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O는 DMSO/물(50/50, v/v)용액에 녹여 1.0×10<sup>-2</sup> mol/L 농도로 만들어 필요에 따라 묽혀 사용하였다. 시료 중 Cu(II)농도 정량실험은 2.0×10<sup>-4</sup> mol/L 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen용액에 시료용액을 넣어 55 °C에서 물중탕 60분 후에 20분 동안 방치 후에 흡광도를 388 nm에서 측정하였다. 이때 사용된 pH완충용액은 0.2 mol/L CH<sub>3</sub>COOH와 CH<sub>3</sub>COONa 혼합용액을 사용하였고, 이온세기(μ)는 1.0 mol/L KCl 용액으로 조절하였다. 방해이온 실험은 Cu(II)이온 농도가 1.0 ppm(μg/mL)일 때, 방해이온으로 각종 양이온 및 음이온 용액을 여러 농도단위(μg/mL)로 변화시켜 흡광도를 측정하여 변화율이 ±4%의 경우를 방해로 판단하였다.

Cu(II)이온 분석에 사용한 자연수 시료는 온천수 및 광산 침출수를 채취 후에 시료보존법에 따라 HNO<sub>3</sub>(2 mL/L) 첨가하여 보관하고 필요에 따라 사용하였다.<sup>23</sup> 또한 하수처리장의 소화조에서 채취한 시료는 채취하여 곧 여과하고, 여액에 소량의 HNO<sub>3</sub> 가하여 자연수 시료와 같은 방법으로 보관하면서 사용하였다. 채취한 각종 시료의

Cu(II) 농도를 분석 할 때 대조실험은 유도쌍 플라즈마 발광분광법(ICP-AES)으로 분석하였다.

### 결과 및 고찰

#### 리간드 합성

합성된 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 및 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 C, H, N 원소분석 결과는 실험부분에 수록한 계산값과 실험값이 잘 일치하였다. 또한 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 및 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 적외선 흡수스펙트럼, <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR 및 질량스펙트럼의 결과는 Table 1에 수록하였다.

Table 1의 결과에서 합성한 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 및 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen 리간드들의 적외선 흡수스펙트럼 결과를 보면 시프염기 특징인 이민(C=N)기의 흡수 봉우리는 1611~1618 cm<sup>-1</sup>에서 나타났고, 벤젠의 C=C의 흡수 봉우리는 1460~1463 cm<sup>-1</sup> 및 1626~1630 cm<sup>-1</sup> 두 곳에서, -OH의 흡수 봉우리는 3200~3300 cm<sup>-1</sup>의 넓은 범위에서 나타났다. <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에서 이민기(-C=N-) 탄

Table 1. UV-Visible, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, GC/Mass and IR spectral data of 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen compounds

Compound	<sup>1</sup> H NMR $\delta^{D_2O}_{TMS}$ ppm	<sup>13</sup> C NMR $\delta^{D_2O}_{TMS}$ ppm	GC/Mass m/z	IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm <sup>-1</sup>
4-CH <sub>3</sub> O-Salphen	3.83 -OCH <sub>3</sub> (s, 6H), 6.48(m, 2H), 6.56(s, 2H), 7.23(m, 6H), 8.55 C=N(s, 2H), 13.62 O-H(s, 2H)	55.43, 101.19, 107.27, 113.21, 119.44, 127.12, 133.53, 142.25, 162.15(C=N), 164.10(O-H), 164.28(C-O)	376(M <sup>+</sup> ), 240(base), 226(frag.)	3200~3300(v, O-H), 1611(v, C=N), 1461, 1630(v, C=C).
5-CH <sub>3</sub> O-Salphen	3.79 -OCH <sub>3</sub> (s, 6H), 6.89(d, 2H), 6.99(d, 2H), 7.33(m, 6H), 8.60 C=N(s, 2H), 12.59 O-H(s, 2H)	55.90, 115.24, 118.33, 118.74, 119.62, 120.74, 127.66, 142.51, 152.13(C-O), 155.61(O-H), 163.33(C=N)	376(M <sup>+</sup> ), 240(base), 225(frag.)	3200~3300(v, O-H), 1618(v, C=N), 1463, 1626(v, C=C).
3-CH <sub>3</sub> O-Salphen	3.90 -OCH <sub>3</sub> (s, 6H), 6.87(m, 2H), 6.99(s, 2H), 7.32(m, 6H), 8.63 C=N(s, 2H), 13.17 O-H(s, 2H)	56.10, 115.04, 118.45, 119.13, 120.26, 123.88, 127.55, 142.44, 148.50(C-O), 151.55(O-H), 164.22(C=N)	376(M <sup>+</sup> ), 240(base), 226(frag.)	3200~3300(v, O-H), 1612(v, C=N), 1460, 1629(v, C=C).

소의 수소는 8.55 ppm에서 나타났고, <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼에서 이민기 탄소의 피크는 162.15~164.22 ppm 범위에서 확인 할 수 있었다. 페놀성 -OH기가 결합한 탄소(C-O)피크는 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen 및 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 경우 148.13과 152.13 ppm에서 나타났고, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 경우는 164.28 ppm으로 특이하게 이민기 탄소의 피크 162.15 ppm 보다 낮은 장 쪽에서 나타났다. 이 결과는 살리실알데히드에서 벤젠고리의 -OCH<sub>3</sub> 치환기 탄소 위치에 따라 나타나는 <sup>13</sup>C 증가 단위 값(ppm)의 특징으로 *meta* 위치의 값이 *ortho* 나 *para* 위치보다 큰 이동 값을 가지기 때문에 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 탄소의 이동 값이 낮은 쪽으로 더 이동하여 큰 값을 나타내었다.<sup>24</sup> GC-MS 스펙트럼에서 질량 대 전하 비(m/z) 값이 분자이온(M<sup>+</sup>) 봉우리는 376에서 나타났고, 240의 기준봉우리는 5-methoxy-2-((o-tolylimino)methyl)phenol (C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>의 질량 값이고, 226의 분절봉우리는 기준봉우리에서 메틸기마저 제거된 5-methoxy-2-((phenylimino)methyl)phenol(C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>의 질량 값이 나타났다. 위의 결과로 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 및 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 합성을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에서는 합성한 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen(B-1), 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen(A-1) 및 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen(C-1)의 자외-가시선 흡수스펙트럼과 Cu(II)-3-CH<sub>3</sub>O-Salphen(B), Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen(A) 및 Cu(II)-5-CH<sub>3</sub>O-Salphen(C) 착화합물의 자외-가시선 흡수스펙트럼을 수록하였다. Fig. 2의 결과에서 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen(C-1)은 457 nm에서 극대흡수파장(λ<sub>max</sub>)을 나타내었지만 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen(B-1) 및 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen(A-1)은 흡수파장의 변화에 따라 흡광세기가 계속 변화하여 극대

흡수파장(λ<sub>max</sub>)이 뚜렷하지 않았다. 그러나 Cu(II)-3-CH<sub>3</sub>O-Salphen(B), Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen(A) 및 Cu(II)-5-CH<sub>3</sub>O-Salphen(C) 착화합물의 경우는 456 nm(ε=24,800), 388 nm(ε=34,370) 및 457 nm(ε=22,180)에서 극대흡수파장(λ<sub>max</sub>)을 나타냈다. 따라서 이들 Cu(II) 이온 착화합물들은 모두 각각의 극대흡수파장에서 흡광세기가 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen(B-1), 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen(A-1) 및 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen(C-1)와 큰 차이를 나타내었기 때문에 Cu(II)이온의 정량분석에 정량시약으로 이용할 수 있는 파라미터를 제공한다. Fig. 2의 결과에서 각 흡수스펙트럼의 특징을 보면 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 착화합물은 388 nm으로 단파장 쪽에서 극대흡수를 나타내고, 가장 큰 몰흡광계수(ε)값을 나타내었다. 그러나 Cu(II)-3-CH<sub>3</sub>O-Salphen 및 Cu(II)-5-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 경우는 극대 흡수파장대가 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 보다 68-69 nm 정도 장파장 쪽으로 이동하여 456 nm와 457 nm에서 극대 흡수가 겹쳐 나타났고, 몰흡광계수(ε)값도 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 보다 작은 값들을 나타냈다. 따라서 합성한 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 및 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen은 모두 Cu(II)이온의 정량분석에서 정량시약으로 이용할 수 있으나, 극대흡수를 456 nm와 457 nm에서 나타내는 Cu(II)-3-CH<sub>3</sub>O-Salphen 및 Cu(II)-5-CH<sub>3</sub>O-Salphen는 시료에 Fe(II)와 Fe(III)이온이 공존할 때 이들 Fe(II)와 Fe(III)이온 때문에 흡광도 값에 크게 방해할 일으키므로 Cu(II)이온 정량시약으로 이용하기에 적합하지 못하다.<sup>19</sup> 그러나 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 경우는 Cu(II)이온을 정량할 때 극대흡수를 388 nm에서 나타내기 때문에 Fe(II)와 Fe(III)이온들이 비교적 방해가 적게 나타내므로 Cu(II)이온의 정량시약으로 선택하였다.

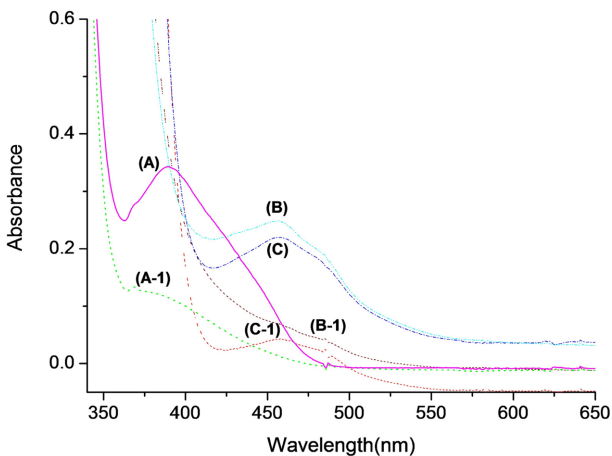


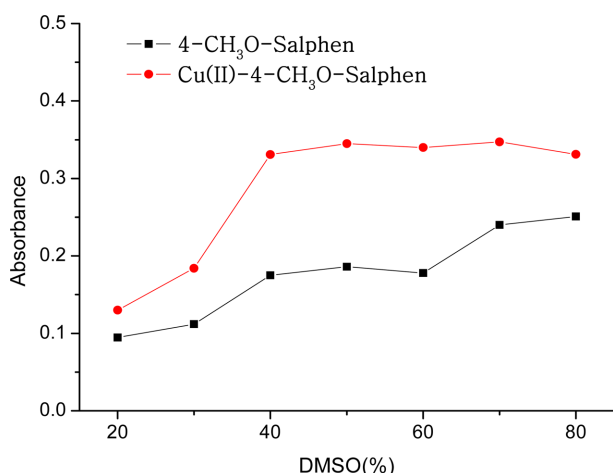
Fig. 2. Uv-Visible spectra of 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen(B-1), 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen(A-1), 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen(C-1) ligand compounds and its Cu(II)-3-CH<sub>3</sub>O-Salphen(B), Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen(A), and Cu(II)-5-CH<sub>3</sub>O-Salphen(C) complexes. [3-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=[4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=[5-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=2.0×10<sup>-4</sup> mol/L, [Cu(II)]=1.0×10<sup>-4</sup> mol/L,[DMSO]=50%, pH=5.5, T=55 °C.

**DMSO 농도의 영향**

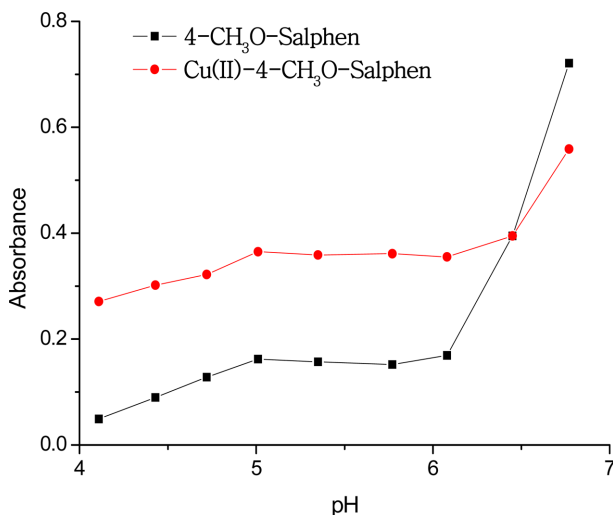
이 실험은 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen과 Cu(II)이온이 착화합물을 생성할 때 유기용매 DMSO/물의 최적 비율을 얻기 위한 것으로 DMSO/H<sub>2</sub>O의 비율에 따른 흡광도 변화를 측정하였다. 이 결과는 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3의 결과를 보면 DMSO/H<sub>2</sub>O(v/v) 비율은 40/60-60/40% 범위에서 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen과 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 흡광도가 일정하게 나타났고, 흡광도 값의 차이도 크게 나타냈다. 따라서 시료 중에 Cu(II)이온의 분석실험에서 용매로 사용한 DMSO/H<sub>2</sub>O(v/v)의 비율은 50/50(v/v)을 선택하여 사용하였다.

**pH 영향**

Fig. 4에서는 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen와 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 착화합물 용액의 pH를 변화시키면서 흡광도를 측정하여 결과를 나타내었다. Fig. 4의 결과에서 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen와 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 착화합물의 흡광도는 pH가 5.0~

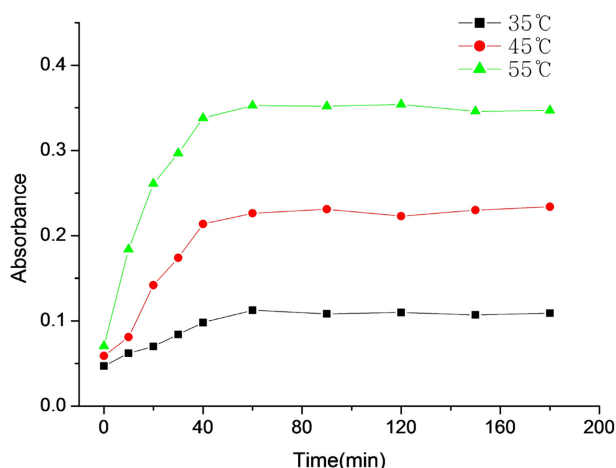


**Fig. 3.** Variations of absorbances of Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen in aqueous DMSO solution: [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]= $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L, [Cu(II)]= $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, pH=5.5, T=55 °C.



**Fig. 4.** Variations of absorbances of Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen against pH: [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]= $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L, [Cu(II)]= $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, [DMSO]=50%, T=55 °C.

6.0일 때 일정한 흡광도를 나타내었고, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen와 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 흡광도는 큰 차이를 나타내었다. 또한 Fig. 4의 결과의 특징으로 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen와 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 흡광도 세기는 pH가 5.0 이하에서 낮은 세기를 나타내었으나, pH가 6.0 이상에서는 흡광도 세기가 모두 급격히 증가하였다. 그러나 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen와 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 착화합물의 흡광도 세기의 차이는 크지 않았다. 따라서 모든 시료중의 Cu(II)이온 정량분석 실험에서 용액의 pH는 5.0~6.0 범위에서 수행하였다. 이때 실험용액의 pH조절은 0.2 mol/L CH<sub>3</sub>COOH와 CH<sub>3</sub>COONa 용액을 여러 비율로 혼합하여 pH를 변화시켜 사용하였다.



**Fig. 5.** Variations of absorbances of Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen complexes with time: [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]= $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L, [Cu(II)]= $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L, [DMSO]=50%, pH=5.5, T=55 °C.

### 온도의 영향

온도의 영향은 같은 농도의 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 착화합물을 사용하여 35~55 °C 온도변화에 따른 착화합물의 흡광도 변화를 측정하였다. Fig. 5의 결과에서는 35~55 °C 온도를 변화시킨 후 실온으로 식혀 흡광도 세기를 측정하였다. 이 때, 흡광도를 측정한 결과를 보면 처음에는 모든 온도에서 낮은 흡광도를 나타내다가 40~120분 정도의 시간이 경과한 이후부터는 모든 온도에서 높은 흡광도가 일정하게 나타났다.

Fig. 5의 결과에서 35~55 °C에서 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 착화합물의 흡광도 특징을 보면 35 °C < 45 °C < 55 °C의 순서로 흡광도가 증가하여 나타났다. 55 °C에서 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 착화합물의 흡광도가 가장 높게 나타났으며, 40분 이후부터는 흡광도가 일정하게 나타났다. 따라서 수용액 중의 Cu(II)이온을 정량할 때 시료의 최적온도는 55 °C에서 60분 동안 물증탕을 하고, 20분 동안 방치 후 분석하였다. 실험 결과에서 용액의 온도가 높아짐에 따라 흡광세기는 증가하였다. 그 이유는 반응 온도가 높아짐에 따라 분자운동이 활발해져 착화합물 생성이 증가되기 때문으로 생각된다.

### 방해이온의 영향

수용액 중의 Cu(II)이온을 정량할 때 방해이온 화학종의 영향을 조사하기 위한 실험은 Cu(II)이온 농도가 1.0 ppm (μg/mL) 함유하도록 만든 용액에 농도(μg/mL)가 알려진 여러 양이온과 음이온 방해이온들의 농도를 변화시켜 가한 후 흡광도를 측정할 때 ±4% 흡광도 변화를 방해로 판단하여 방해정도를 측정하였다. 이때 각 방해이온의 방해한계는 Cu(II)이온 농도가 1.0 μg/mL일 때 방해이온으로

**Table 2.** Interfering levels of foreign ions on the determination of 1.0 ppm Cu(II) ions<sup>a</sup>

Foreign ion specie	Cu(II)	
	Interfering level (ppm)	
Fe(II)	2.0	
Co(II), Ga(III), Fe(III)	3.0	
Ni(II)	5.0	
In(III)	50	
Mn(II)	400	
Cr(III)	1000	
Cd(II), Zn(II), Sn(II)	2000	
Ca(II), Mg(II), Pb(II), Ba(II), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2500	
Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5000	

<sup>a</sup>The interfering ion experiments were performed by adding various concentrations of metal ions to 2.0×10<sup>-4</sup> mol/L of 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen

인한 흡광도 변화를 나타낸 결과 Table 2와 같다. Table 2의 결과에서 양이온으로 Fe(II)이온은 Cu(II)이온 보다 두 배 정도의 농도에서 방해로 하였고, Co(II), Ga(III) 및 Fe(III)이온은 세 배의 농도에서, Ni(II)이온은 다섯 배의 농도에서 방해를 나타냈다. 그러나 음이온들은 방해를 일으키지 않았다. 이 결과에서 특이한 점은 Fe(II)와 Fe(III)이온이 방해 양이온들 중에서 가장 많이 방해를 일으키는 것을 알 수 있다. 그 이유로 첫째는 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 시프염기 Salphen와 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen가 수용액 중의 Fe(II) 및 Fe(III)이온과 착화합물을 잘 생성하기 때문이고,<sup>18,22</sup> 둘째는 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen은 Fe(II) 및 Fe(III)이온과 착화합물을 생성하는 경우 극대흡수파장(λ<sub>max</sub>)이 434와 456 nm에서 나타낼 때 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 극대흡수파장(λ<sub>max</sub>) 388 nm에서도 일부 흡수가 일어나기 때문에 방해를 일으킨다.<sup>19</sup>

**정량한계 결정 및 검량곡선 작성**

Table 3에서는 4-OCH<sub>3</sub>-Salphen을 이용하여 Cu(II)이온을

**Table 3.** Determination of Cu(II) ions in the synthetic mixtures in laboratory

Sample M(mol/L)	Cu(II)		
	Added M(mol/L)	Found M(mol/L)	Recovery *(%)
Synthetic Mixture 2.00×10 <sup>-7</sup>	4.00×10 <sup>-7</sup>	5.98×10 <sup>-7</sup>	99.8
	3.50×10 <sup>-7</sup>	5.53×10 <sup>-7</sup>	100.4
	3.00×10 <sup>-7</sup>	4.97×10 <sup>-7</sup>	99.4
	2.50×10 <sup>-7</sup>	4.43×10 <sup>-7</sup>	98.6
	2.00×10 <sup>-7</sup>	3.93×10 <sup>-7</sup>	98.2
	1.50×10 <sup>-7</sup>	3.41×10 <sup>-7</sup>	97.4
	1.00×10 <sup>-7</sup>	2.84×10 <sup>-7</sup>	94.6
	0.50×10 <sup>-8</sup>	2.37×10 <sup>-7</sup>	94.8

\*Average of five determination

정량할 때 검출한계 및 정량한계를 결정하기 위하여 4-OCH<sub>3</sub>-Salphen 2.0×10<sup>-4</sup> mol/L 용액에 미리 실험실에서 조제한 Cu(II) 표준용액 2.00×10<sup>-7</sup> mol/L을 첨가하고, 이 용액에 다시 [Cu(II)]=2.37×10<sup>-7</sup>~5.98×10<sup>-7</sup> mol/L의 Cu(II) 표준용액을 각각 넣어 합성 시료용액을 만들어 흡광도 변화를 측정하여 회수율을 계산하여 수록하였다. Table 3의 결과를 보면 [Cu(II)]=5.00×10<sup>-7</sup> mol/L 이상에서 회수율은 99.4~100.4%의 높은 회수율을 나타내었으나, 5.00×10<sup>-7</sup> mol/L 보다 낮은 농도에서는 94.8~98.5%로 낮은 회수율을 나타내었다. 따라서 검출한계는 1.6% 이내의 오차의 회수율을 나타내는 [Cu(II)]=4.00×10<sup>-7</sup> mol/L로 결정하였고, 정량한계는 0.6% 이내 오차의 회수율을 나타내는 [Cu(II)]=5.00×10<sup>-7</sup> mol/L 이상의 농도를 결정하여 검량선 작성에 이용하였다.

검량곡선 작성은 Cu(II)이온을 정량하기 위해 앞서 논의된 조건하에서 실험하여 작성하였다. 작성된 검량곡선은 [Cu(II)]=5.00×10<sup>-7</sup>~3.00×10<sup>-5</sup> mol/L 범위에서 직선을 나타내었고, 이때 검량곡선의 상관계수(R<sup>2</sup>) 값은 0.9963(ε=3.6×10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)으로 나타내었다. 그러나 Cu(II)이온의 농도가 5.00×10<sup>-5</sup> mol/L 이상으로 높았을 때는 흡광도 값도 1.4 이상을 나타내어 직선을 벗어나는 음의 편차를 나타내었다. 또한 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen과 Cu(II)이온이 착화합물을 생성할 때 화학양론적 결합 비는 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen과 Cu(II)이온의 농도를 모두 7.00×10<sup>-6</sup> mol/L 용액을 사용하여 몰비법과 연속변화법을 이용하여 구하였다. 이들 착화합물의 결합 비를 구한 결과는 모두 1 : 1의 결합 비를 나타내어 Cu(II)-4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 착화합물을 생성함을 알 수 있었다.

Table 4에는 지금까지 질소-산소(NxOy)계 여러 자리 시프염기 형태의 리간드를 이용하여 수용액 중에서 Cu(II)이온을 정량 분석한 문헌의 예<sup>8-12</sup>를 수록하였다. Table 4에 소개된 질소-산소(NxOy)계 여러 자리 시프염기 리간드의 자리수를 비교하여 보면 SAP<sup>10</sup>는 NO<sub>2</sub>계 세 자리이고, SABF<sup>9</sup>는 퓨란기의 산소를 포함하여 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 다섯 자리이고, BS(3)PD와 BS(6)PD<sup>8</sup>는 피리딘의 질소를 포함하므로 N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>계의 다섯 자리이다. 또한 hydrazone 계인 OBSH<sup>11</sup>와 MBSH<sup>12</sup>는 N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>계 여덟 자리 리간드이다. 이들 리간드들의 Cu(II)착화합물의 몰흡광계수(ε) 값을 비교하여보면 OBSH와 MBSH는 10<sup>3</sup>(mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)단위 이지만 다른 모든 리간드들은 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen과 같이 10<sup>4</sup>(mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)단위의 높은 감도를 나타내었다. 또한 이들 각 질소-산소(NxOy)계 시프염기 리간드를 이용한 Cu(II)이온의 정량분석 실험의 특징을 보면 SAP, SABF, BS(3)PD와 BS(6)PD는 모두 용매 추출법을 이용하였고, OBSH, MBSH 및 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen은 물과 유기용매의 혼합용매를 사용하는 직접법이 이용되었다.

**Table 4.** Absorption characteristics of copper(II) complexes with various Schiff base Ligands

Ligand	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Solvent (pH)	Reference
<sup>a</sup> SAP	423	$1.62 \times 10^4$	MIBK (4.3~8.3)	10
<sup>b</sup> SABF	510	$1.52 \times 10^4$	Benzene (4.5)	9
<sup>c</sup> BS(3)PD	430	$2.10 \times 10^4$	Chloroform (5.0~12.0)	8
<sup>d</sup> BS(6)PD	430	$1.30 \times 10^4$	Chloroform (5.0~12.0)	8
<sup>e</sup> OBSH	422	$9.19 \times 10^3$	Water/DMF (2.0)	11
<sup>f</sup> MBSH	374	$9.15 \times 10^3$	Water/DMF (2.0)	12
4-CH <sub>3</sub> O-Salphen	388	$3.60 \times 10^4$	Water/DMSO (5.0~6.0)	This work

<sup>a</sup>2-salicylidineaminophenol, <sup>b</sup>*N,N'*-bis(salicylidene)-2,3-diaminobenzofuran, <sup>c</sup>*N,N'*-bis(salicylidene)-2,3-pyridinediamine, <sup>d</sup>*N,N'*-bis(salicylidene)-2,6-pyridine diamine, <sup>e</sup>*N,N'*-bis(salicylidene)-2,6-pyridinediamine, <sup>f</sup>*N,N'*-oxalylbis(salicylaldehydehydrazone), <sup>g</sup>*N,N'*-malonylbis(salicylaldehyde hydrazone).

**Table 5.** Determination of Cu(II) ions in aqueous solutions

Sample	Amount found: mg/L		
	Spectrometric method		<sup>d</sup> ICP-AES
	Direct calibration method <sup>a</sup> Average, <sup>b</sup> (SD:SE), <sup>c</sup> (%)	Standard addition method <sup>a</sup> Average, <sup>b</sup> (SD:SE), <sup>c</sup> (%)	
Waste water(1) (Gyeongsan waste water treatment area)	$2.65 \times 10^{-2}$ (0.048:0.032) 94.6	$2.76 \times 10^{-2}$ (0.031:0.018) 98.6	$2.80 \times 10^{-2}$
Waste water(2) (Gumi waste water treatment area)	$1.90 \times 10^{-2}$ (0.031:0.021) <sup>c</sup> 95.0	$1.96 \times 10^{-2}$ (0.028:0.019) 98.0	$2.00 \times 10^{-2}$
Hot spring water (Daegu, Banyawoul)	$1.53 \times 10^{-2}$ (0.051:0.035) 95.6	$1.59 \times 10^{-2}$ (0.034:0.029) 99.4	$1.60 \times 10^{-2}$
Waste water(3) (Paju, LCD semiconductor factory waste water)	$1.01 \times 10^1$ (0.027:0.037) 102.0	$1.00 \times 10^1$ (0.031:0.023) 101.0	$0.99 \times 10^1$

<sup>a</sup>Average of five determination. <sup>b</sup>(SE: standard error, SD: standard deviation. <sup>c</sup>Recovery. <sup>d</sup>Data were obtained from research center for instrumental analysis at Daegu University.

## 시료 분석

개발된 Cu(II)이온 정량 분광광도법은 자연수 시료 중의 Cu(II)이온 분석에 적용하여 만족한 결과를 얻었다. Table 5에서는 자연수 시료로 온천수, LCD 반도체 폐수 및 하수처리장에서 처리수를 채취하여 Cu(II)이온 함량 정량분석을 표준물 첨가법 및 검량선법으로 분석하여 결과를 수록하였다. Table 5의 결과와 같이 각종 시료의 Cu(II)이온 함량 정량실험 결과 값들을 ICP-AES법을 이용한 분석값을 기준으로 하여 비교하였다. 이 결과 검량선법으로 측정된 값의 경우는 2.0~5.4% 범위에서 측정오차를 나타내었고, 표준물첨가법은 0.6~2.0% 범위에서 측정오차를 나타내었다. 이때, 실험결과에서 얻은 표준편차(SD)와 표준오차(SE)도 함께 표시하였다. 위의 실험 결과로부터 합성한 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen는 각종 시료 중 Cu(II)이온을 위의 실험 결과로부터 합성한 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen는 각종 수용액 시료 중 Cu(II)이온을 검량선법과 표준물첨가법으로 분석할 때 0.6~5.4%의 측정오차 범위 내에서 정량한계  $5.00 \times 10^{-7}$

mol/L(31.77 ng/mL)까지 정량분석에 사용할 수 있는 적당한 정량시약임을 알 수 있었다.

## 결론

N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 시프염기 리간드인 3-CH<sub>3</sub>O-Salphen, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 및 5-CH<sub>3</sub>O-Salphen을 합성하였다. 합성된 리간드의 화학구조는 C. H. N 원소분석법, <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법을 이용하여 확인하였다. 합성한 리간드들 중에서 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen을 이용하여 분광광도법으로 수용액 중의 Cu(II)이온의 정량실험을 연구하였다. 이때 정량분석실험의 최적조건으로 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 농도는  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L, DMF 용매와 물의 비율은 60/40~40/60(v/v) 범위이고, 측정 pH범위는 5.0~6.0, 온도는 55 °C에서 한 시간정도를 물 증탕하여 정량분석을 수행결과 좋은 결과를 얻었다. 시료 중의 Cu(II)이온 정량분석 파장은 388 nm을 이용하여 흡광도를 측정하였다. 검

량곡선은  $[Cu(II)]=5.0 \times 10^{-7} M \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  ( $\epsilon=3.6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) 범위에서 직선을 나타내었고, 이때 상관계수 ( $R^2$ )는 0.9963 값을 나타내었다. 이때 Cu(II) 이온의 정량 한계는  $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  (31.77 ng/mL)이었다. 이상의 최적화된 실험조건과 검량곡선을 이용하여 온천수, 반도체 공장 폐수 및 하수 처리장의 처리수를 채취하여 Cu(II) 이온을 각각 정량 분석한 결과는 측정 평균값들이 ICP-AES법을 이용한 분석한 기준 값에 대하여 0.6~5.4% 범위에서 잘 일치 하였다.

**Acknowledgements.** 본 연구는 2011학년도 대구대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

- Buffle, J. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*; Ellis Horwood: Chichester, UK, 1990; pp 1-15.
- Fu, D.; Yuan, D. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, *66*, 434.
- Kenduzler, E.; Turuker, A. R. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *408*, 163.
- Ghiasvand, A. R.; Ghaderi, R.; Kakanejadifard, A. *Talanta* **2004**, *287*.
- Szigeti, Z.; Bitter, I.; Toch, K.; Latkoczy, C.; Fliegel, D. J.; Gunther, D.; Pretsch, E. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *532*, 129.
- Tabrizi, A. B. *J. Hazardous Materials* **2007**, *139*, 260.
- Marczenko, Z. *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, Ellis Horwood Limited; John Wiley & Sons: New York, 1986; pp 257-268.
- Cimerman, Z.; Galic, N.; Bosner, B. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *343*, 145.
- Ishii, H.; Einaga, H. *Analyst* **1969**, *94*, 1038.
- Ishii, H.; Einaga, H. *Bunseki Kagaku* **1969**, *18*, 230.
- Kim, Y-N.; Yang, J-S.; Jung, D-I.; Lee, I-H. *Anal. Sci. Technol.* **1991**, *4*(2), 163.
- Kim, Y-N.; Choi, K-S.; Lee, I-H.; Bark, K-M.; Chung, R-J. *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*(1), 95.
- (a) Kabak, M.; Elmali, A.; *J. Phys.* **1998**, *22*, 797. (b) Oyaizu, K.; Tsuchida, E.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 414.
- Nabei, A.; Kuroda-Sowa, T.; Okubo, T.; Maekawa, M.; Munakata, M. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3489.
- Mingxing, Q.; Mei, W.; Ren, H. *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *160*, 243.
- Gholiveand, M. B.; Ahmadi, F.; Rafiee, E. *Electroanalysis* **2006**, *16*, 1620.
- Giacomelli, A.; Rotunno, T.; Senatore, L. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1303.
- Kim, E-J.; Kim, Y-S.; Choi, J-M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*(1), 99.
- Kim, S-D.; Seol, J-M. *J. Kor. Chem. Soc.* **2011**, *55*(3), 463.
- Aggett, J.; Richardson, R. A. *Anal. Chim. Acta* **1970**, *50*, 269.
- Aggett, J.; Khoo, A. W.; Richardson, R. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 1867.
- Kim, Y-S.; In, G.; Kim, M-S.; Choi, J-M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*(11), 1757.
- Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed.; A.P.H.A.: Washington, DC 2005, 1995; pp 1-21~1-23.
- Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*, 3rd ed.; Thomson Corporation Korea Limited and SciPlus: 2007; pp 636-644.