Nitroso-R Salt와 Cetyltrimethylammonium Bromide 삼성분 착물로 관속의 Benzophenone에 예비농축한 후 니켈의 정량

허강희 · 최희선*
수원대학교 화학과
(2004. 11. 20 접수)

Determination of Nickel after Column Preconcentration with Its Nitroso-R Salt and Cetyltrimethylammonium Bromide Ternary Complex on Benzophenone

Gaanghoeai Her and Hee-Seon Choi*

Department of Chemistry, The University of Suwon, Suwon 445-743, Korea
(Received November 20, 2004)

요 약. 관에 들어있는 benzophenone 위에 Ni(II)-nitroso-R salt-CTAB 삼성분 착물로 흡착 농축시킨 후 흔적량의 니켈(II)을 정량할 수 있는 방법을 개발하였다. 시료용액의 pH, nitroso-R salt와 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)의 양, benzophenone의 양, 시료용액의 흐름속도 등과 같은 실험조건을 최적화하였다. 이 방법에서 다른 이온들에 비해 Co(II), Cu(II), 및 CN^- 이온이 심하게 방해할 하였는데 이는 nitroso-R salt의 농도를 10^{-3} M이 되게 조절함으로써 해결하였다. 이 방법의 검출한계는 2.0 ng mL^{-1} 이었으며, 실제시료에 들어있는 Ni(II)의 회수율은 95% 이상이였다.

주제어: 니켈, Nitroso-R Salt, CTAB, Benzophenone, 예비농축

ABSTRACT. A sensitive technique for the determination of trace amount of nickel(II) after the preconcentration by adsorbing on benzophenone in a column as a Ni(II)-nitroso-R salt-CTAB ternary complex was developed. Several experimental conditions such as the pH of sample solution, the amount of nitroso-R salt and cetyltrimethylammonium bromide(CTAB), the amount of benzophenone, and the flow rate of sample solution were optimized. The interfering effects of diverse ions were investigated. Co(II), Cu(II) and CN^- ion interfered more than any other ions, but these effects could be overcome sufficiently by adjusting the concentration of nitroso-R salt to be 10^{-3} M. The detection limit of this technique was 2.0 ng mL^{-1} . Recovery yields of Ni(II) in real samples were mostly above 95%.

Keywords: Nickel, Nitroso-R Salt, CTAB, Benzophenone, Preconcentration

서 론

흔적량의 니켈을 정량하는데 이용되는 분석법에는 ICP-MS,¹ 역상 HPLC,² 흡착 환원전극 벅킹 전압전류법,³ 전열 원자 흡수 분광법,⁴ 이온선택성 전극,⁵ ICP-AES,⁶ 분광형광법⁷ 그리고 자외-가시선 분광광도법⁸ 등이 있다. 하지만, 이들 중 몇몇 방법은 분석하는데

시간이 오래 걸리거나 값비싸고 쉽게 다루기 어려운 기기를 이용해야 한다는 단점이 있다.⁹ 그러므로, 실제 시료에 들어있는 흔적량의 니켈을 빠르고 편리하게 정량할 수 있는 또 다른 방법이 필요로 하게 된다.

불꽃 원자 분광법은 실제시료에 들어있는 많은 금속들을 정량하는데 간단하고 쉽게 이용할 수 있는 방법이다. 그러나 이 방법의 가장 큰 문제점은 ng mL^{-1}

농도수준의 흔적량 금속들을 정량하기에는 감도가 비교적 낮다는 것이다. 이 주된 단점은 감도를 증가시켜 주는 예비농축과정을 이용하면 해결할 수 있다. 일반적으로, 실제시료에 들어있는 흔적량 금속을 정량하기 위해서, 분리 및 예비농축과정이 종종 이용되고 있는데 이는 시료에서 방해이온들을 분석물 이온으로부터 분리하여 주기 때문이다.^{10,11} 니켈(II) 이온을 분리하고 농축하는데 사용된 고체 흡착제에는 Amberlite XAD-2000 resin,¹² silica gel,¹³ polyurethane foam,¹⁴ membrane filter¹⁵ 그리고 activated carbon¹⁶ 등이 있다. 이런 흡착제들은 Ni(II) 이온을 예비농축하는데 매우 효과적이기는 하지만 이 방법들은 실험조건이 매우 엄격하기도 하고 흡착과 탈착과정이 느리기 때문에 시간이 오래 걸리는 단점이 있다.¹⁷

그러므로, 최근에는 미세결정 benzophenone 위에 금속착물을 흡착시키는 고체-액체 분리법이 이용되었는데^{18,20} 이는 이 방법이 간단하고 편리하며, 높은 농축률을 가지며, 에멀전이 생기지 않는다는 장점이 있기 때문이다.²¹ Benzophenone은 수용액에서 비극성이거나 또는 매우 작은 극성을 띠는 물질을 흡착하는 소수성 유기물 흡착제의 하나이기 때문에 농축하려는 금속이온들은 미세결정 benzophenone에 흡착시킬 수 있는 금속 킬레이트로 변화시키거나^{22,23} 또는 삼성분착물^{24,25} 이 되게 하여야 한다.

고체-액체 분리에서, 관을 이용한 방법은 batch법보다 느리기는 하지만 더 큰 농축률을 갖는다는 장점을 가지고 있다. 본 연구실에서도 Fe(III), Co(II) 및 Cu(II)의 삼성분 착물을 batch법으로 예비 농축 실험을 하였는데²⁶ 이의 농축률은 10배 정도인데 비해 관을 이용한 방법은 농축률은 100배 정도로 높아지리라고 예상된다.

Nitroso-R salt는 예전부터 코발트를 검출하는 시약으로 사용되어 왔다.²⁶ 또한, Ni(II), Cu(II) 및 Fe(III) 금속이온들은 이 시약과 반응하여 색깔을 띤 수용성 음이온 착물을 형성한다. 이 음이온 착물은 CTAB 존재 하에서 미세결정 benzophenone에 잘 흡착될 수 있는 이온-회합 삼성분 착물을 형성한다.

본 연구에서는, Ni(II)-nitroso-R salt-CTAB 삼성분 착물을 만들어 관에 들어있는 benzophenone 위에서 분리하여 흔적량의 니켈을 불꽃 원자 분광법으로 정량하는 농축법에 대해 연구하였고 이를 수돗물, 폐수 그리고 시냇물에 있는 니켈을 정량하는데 적용하였다.

실 험

시약 및 용액. Ni(NO₃)₂ · 6H₂O(Aldrich Co., USA)와 같이 이 실험에서 사용된 시약은 모두 분석용급이었다. 니켈의 표준용액은 100 µg mL⁻¹ 저장용액을 이용하여 만들었다. Nitroso-R salt(BDH Chemical Co., England)와 cetyltrimethylammonium bromide(BDH Chemical Co., England) 저장용액은 탈이온수에 용해하여 0.10 M 용액을 만들었다. 흡착제인 benzophenone(Aldrich Co., USA)은 정제하지 않고 모르타르에서 미세하게 잘 갈아 사용하였다. pH 6.0인 완충용액은 0.1 M Na₂B₄O₇ · 6H₂O와 0.05 M KH₂PO₄을 적정량 혼합하여 만들었다.²⁷ 이차증류수는 Bamstead cartridge deionization system(Bamstead, Co., USA)을 이용하여 만들어 실험내내 사용하였다.

기구. 니켈을 정량하기 위해 사용된 GBC model 903 불꽃 원자흡수 분광계(Australia)를 다음의 조건에서 사용하였다: 속빈 음극등은 Photron Dty사의 것이었으며, 사용된 파장은 232 nm, 불꽃은 공기-아세틸렌, 버너 높이는 15 mm, 등 전류는 3.5 mA, 그리고 스펙트럼 띠너비는 0.5 nm이었다. 모든 용액의 pH를 조절하는데 Bantex model 300A 디지털 pH 미터를 이용하였다. 유리관(길이 10 cm × 내부 지름 10 mm)는 한 쪽 끝에 유리필터(1-G-1)가 설치되어 있으며, 0.15 g의 benzophenone을 채워 사용하였다.

실험과정. 1000 mL 니켈(II) 시료용액을 1000 mL 삼각플라스크에 취하고 여기에 0.01 M nitroso-R salt를 10 mL 그리고 0.01 M CTAB를 10 mL 가하였다. 그다음 pH 6.0인 완충용액을 가하였다. 이 용액을 30분 동안 저어준 다음 benzophenone이 들어있는 관을 통해 10 mL/분의 속도로 통과하게 하였다. Ni(II)-nitroso-R salt-CTAB 착물이 흡착된 benzophenone을 에탄올로 용해시켜 10 mL 부피플라스크에 모았다. 니켈의 흡광도를 불꽃원자 흡수분광광도계를 이용하여 232 nm에서 측정하여 바탕용액의 값으로 보정하였다. 이런 과정을 이용하여 니켈(II)의 농도 3~150 ng mL⁻¹ 범위에서 검정곡선을 얻었다.

시냇물, 수돗물 및 폐수 시료는 부유 물질이나 입자를 유리필터(1-G-4)를 이용하여 거른 후 1000 mL를 취하여 실험하였다.

결과 및 고찰

최적 조건. Ni(II)은 nitroso-R salt와 CTAB와 반응하여 안정한 삼성분 착물을 형성하는데는 pH가 매우 중요한 요인이 된다. 60 ng mL^{-1} 니켈(II), 10^{-4} M nitroso-R salt 및 10^{-4} M CTAB를 포함하는 1000 mL 용액의 pH를 0.1 M HNO_3 또는 0.1 M NaOH 를 이용하여 조심스럽게 2.0부터 10.0까지 조절하여 Ni(II)-nitroso-R salt-CTAB 착물을 분리하는데 대한 pH 효과를 조사하였다. Fig. 1에서 보여준 것처럼, pH 5.0~8.0 범위에서 최대 흡광도를 나타내었다. 산성 pH에서는 킬레이트제에 양성자가 첨가되어 Ni(II)-nitroso-R salt 착물이 정량적으로 형성되지 않았고, 높은 pH에서는 Ni(II)-nitroso-R salt 착물이 니켈 수산화물 침전 반응과 경쟁을 하기 때문에 정량적으로 생성되지 못하는 것으로 예상된다. 따라서, pH를 완충용액을 이용하여 pH 6.0으로 조절하여 사용하였다.

삼성분 금속 착물을 정량적으로 분리하기 위해서는, 화학량론적인 양보다 더 많은 킬레이트제가 시료 용액에 첨가되어야 한다. 60 ng mL^{-1} 니켈 용액에서 nitroso-R salt의 농도를 $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 부터 $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 까지 변화시키면서 추출 효율에 대해 조사하여 이를 Fig. 2에 나타내었다. Nitroso-R salt의 농도가 $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ 이상일 때 흡광도가 거의 일정하였다. 이 실험에서는 nitroso-R salt의 농도를 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 이 되게 하여 사용하였다. 그리고 또한 이 실험에서 CTAB의 최적농도는 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 임을 알았다.

Benzophenone위에 Ni(II)-nitroso-R salt-CTAB 착물이 흡착되는 효율을 흡착제인 benzophenone의 양을

Fig. 1. Effect of pH on the preconcentration of Ni(II)-nitroso-R-CTAB ternary complex ($[\text{Ni(II)}]=60 \text{ ng mL}^{-1}$)

Fig. 2. Separation efficiency of Ni(II) (60 ng mL^{-1}) according to the concentration of nitroso-R salt at pH 6.0.

Fig. 3. Variation of Absorbance of Ni(II) (60 ng mL^{-1}) in various amounts of benzophenone at pH 6.0.

0.08 g부터 0.20 g까지 변화시키면서 조사하였다. Fig. 3에서 보여준 것처럼, benzophenone이 0.12 g 이상일 때 정량적으로 분리되었다. 그러나 0.20 g 이상에서는 불꽃 원자흡수분광계의 시료 주입 모세관이 자주 막혔기 때문에 사용하는 데 많은 어려움이 있었다. 따

Table 1. Tolerance limit^a on concomitant ions in 60 ng mL^{-1} Ni(II) solution containing 10^{-4} M nitroso-R salt and 10^{-4} M CTAB at pH 6.0

Concentration ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ions
300	Ca(II) , Mg(II) , Cl^-
100	SCN^-
50	Pb(II) , Cd(II) , Fe(III)
10	NH_4^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
5	Co(II) , Cu(II) , CN^-

^aTolerance limit is the maximum concentration in which there is less than 3% effect on absorbance.

Table 2. Analytical data of Ni(II) in real samples

Samples		Stream water(Suwon)		Wastewater		Tap water	
		Measured (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	Measured (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)	Measured (ng mL ⁻¹)	Recovery (%)
Spiked (ng mL ⁻¹)	0	17(± 1)		33(± 1)		8.3(± 0.8)	
	30	48(± 2)	103	62(± 3)	96.7	39(± 2)	102
	50	66(± 2)	98.0	81(± 4)	96.0	57(± 3)	97.4

*The mean values were obtained from 7 samples.

라서 benzophenone의 최적량으로 0.15 g을 사용하였다.

Ni(II)-nitroso-R salt-CTAB 착물의 흡착에 대한 흐름속도의 효과를 조사하였다. 흐름속도가 5~15 mL/분 범위에서 이 착물을 정량적으로 모을 수 있었다. 이 실험에서는 흐름속도를 10 mL/분으로 하였다.

방해 효과. 니켈(II)를 정량할 때 공존하고 있는 이온들에 의한 방해효과를 위의 최적조건에서 조사하였다. 60 ng mL⁻¹ 니켈 용액에 대한 방해 효과를 조사하기 위해 여러 이온들이 사용되었는데 이들은 Ni(II)-nitroso-R salt-CTAB 착물을 형성하는 것을 방해하리라고 예상되기 때문이었다. 방해 효과를 조사한 결과를 Table 1에 적어 놓았다. Co(II), Cu(II)와 CN⁻이온이 다른 이온들에 비해 방해를 심하게 하였다. 하지만, 이 이온들에 의한 방해는 nitroso-R salt의 농도를 10⁻³ M로 조절하여 완전히 제거 할 수 있었다.

성능계수. 위에서 설명한 실험과정을 따라 최적 조건에서 검정곡선을 얻었다. 니켈(II)의 직선 농도범위는 3~150 ng mL⁻¹이었다. 상관계수(R²)은 0.9974로서 직선성이 좋음을 알 수 있었다. 검출한계는 바탕용액의 평균신호에 이의 표준편차의 3배에 해당하는 값을 더해준 신호에 해당하는 시료 농도인데,²⁸ 25개의 바탕용액과 검정곡선의 기울기로부터 구한 검출한계는 2.0 ng mL⁻¹ 이었다.

실제시료에의 응용. 수원대학교 폐수, 수돗물 그리고 수원천에 들어있는 Ni(II)를 이 연구한 방법으로 정량한 결과를 Table 2에 나타내었다. 30 그리고 50 ng mL⁻¹ Ni(II)이 표준물 첨가된 실제시료의 회수율은 95% 이상이었다. 그러므로 이 방법을 이용하면 실제 수용액시료에 들어있는 Ni(II)을 정량할 수 있을 것이다.

결 론

실제 수용액 시료에 Ni(II)이 ng mL⁻¹ 농도수준으로 들어 있을 때 benzophenone에 그의 nitroso-R salt와

cetyltrimethylammonium bromide 삼성분 착물로 판에서 흡착시켜 분리한 후 불꽃 원자분광광법으로 정량할 수 있었다. 이의 검출한계는 2.0 ng mL⁻¹ 그리고 실제시료에서의 Ni(II)의 회수율은 95% 이상이었다.

인 용 문 헌

1. Fuchthjohann, L.; Jakubowski, N.; Glatke, D.; Bar-nowski, C.; Klockow, D.; Broekaert, J. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 366, 142.
2. Hu, Q.; Yang, G.; Zhao, Y.; Yin, J. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 831.
3. Adeloju, S. B.; Hadjichar, A. *Anal. Sci.* **1999**, 15, 95.
4. Barakiewicz, D.; Siepak, J. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 437, 11.
5. Ganjali, M. R.; Hosseini, S. M.; Javanbakht, M.; Hashemi, O. R. *Anal. Lett.* **2000**, 33, 3139.
6. Lopez Molinero, A.; Castillo, J. R. *Anal. Lett.* **1998**, 31, 903.
7. Salins, L. L. E.; Goldsmith, E. S.; Ensor, C. M.; Daunert, S. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 372, 174.
8. Yun, J.; Choi, H. *Talanta*, **2000**, 52, 893.
9. Jackson, K. W.; Mahmood, T. M. *Anal. Chem.* **1996**, 66, 252R.
10. Bagheri, H.; Saraji, M.; Naderi, M. *Analyst* **2000**, 125, 1649.
11. Padilha, P.; Rocha, J. C.; Moreira, J. C.; Campos, J.; Federici, C. *Talanta* **1997**, 45, 317.
12. Narin, I.; Soylak, M.; Elci, L.; Dogan, M. *Anal. Lett.* **2001**, 34, 193.
13. Goswami, A.; Singh, A. K. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 554.
14. Ferreira, S. L. C.; Jesus, D. S.; Casella, R. J.; Costa, A. C. S.; Carvalho, M. S.; Santelli, R. E. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 378, 287.
15. Narin, I.; Soylak, M. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 49, 205.
16. Cesur, H.; Macit, M.; Bati, B. *Anal. Lett.* **2000**, 33, 1991.
17. Taher, M. A. *Anal. Chim. Acta* **2000**, 408, 153.
18. Kim, Y.; Choi, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, 17,

- 338.
 19. Lee, T.; Choi, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 861.
 20. Oh, H.; Choi, H. *Anal. Sci.* **2000**, *16*, 183.
 21. Xiong, H. Hu, B.; Peng, T.; Chen, S. Jiang, Z. *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 737.
 22. Malik, A. K.; Rao, A. L. J. *J. Anal. Chem.* **2000**, *55*, 746.
 23. Preetha, C. R.; Gladis, J. M, Rao, T. P. *Talanta* **2002**, *58*, 701.
 24. Taher, M. A. *J. Anal. Chem.* **2001**, *56*, 149.
 25. Pancras, J. P.; Puri, B. K. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 1306.
 26. van Klooster, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 746.
 27. Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill: New York, 1999; p8-111.
 28. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*: 5th ed., Brooks/Cole: Pacific Grove, 1998; p 13.
-