ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol.17, No.6, 481-488, 2004
Printed in the Republic of Korea

Salen〔*N,N'*-bis(salicylidene)ethylenediamine〕을 이용한 해수 중 극미량 니켈의 용매추출

인 교 · 최종문‡ · 김영상★
고려대학교 신소재 화학과
‡ 동해대학교 환경공학과
(2004. 10. 13 접수, 2004. 11. 10 승인)

Solvent Extraction of Trace Amount of Ni(II) in Sea Water by using Salen[*N,N'*-bis(salicylidene)ethylenediamine]

Gyo In, Jong-Moon Choi‡ and Young-Sang Kim★
Department of Advanced Material Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea
‡ Department of Environmental Engineering, Dong-Hae University, Donghae, Kangwon 240-150, Korea
(Received Oct. 13, 2004, Accepted Nov. 10, 2004)

요 약 : Salen[*N,N'*-bis (salicylidene)ethylenediamine]을 리간드로 사용하여 해수에 존재하는 극미량의 Ni(II)을 클로로포름 용매로 추출하는 방법에 관하여 연구하였다. Ethylenediamine과 salicylaldehyde를 사용하여 축합반응에 의해 salen을 합성하였다. Salen과 Ni(II)은 수용액에서 1 : 1 착물을 형성한다는 사실을 확인 할 수 있었으며 추출과정의 추출상수는 $10^{5.12}$ 이었다. 해수 중 Ni(II)의 분석과정을 최적화하기 위해 실제 해수와 조성이 비슷한 인공해수를 실험실에서 만들어 수용액의 pH, 리간드로 사용한 salen의 양, 추출시간, 역추출을 위한 산의 종류와 농도, 방해이온의 영향 등에 대해서 조사하였다. 그 결과 수용액의 pH가 8 이상인 약한 염기성 영역에서 10분 정도 흔들어주면 정량적으로 극미량의 Ni(II)이 용매로 추출되었다. 수용액에서 salen의 농도가 1.2×10^{-4} mol/L 이상이면 정량적인 추출이 가능하였는데, 이는 몰 비로 Ni(II)의 180배에 해당하는 양이었다. 이상의 최적화된 실험조건을 바탕으로 한국 인근해안의 해수를 채취하여 분석한 결과 모두 검출한계 이하의 값을 나타내었으며, 40 ng/mL의 Ni(II)을 첨가하여 구한 회수율은 평균 98% 이었으며, 검출한계는 1.3 ng/mL 이었다. 이와 같은 결과로부터 salen형태의 Schiff-염기가 극미량 금속원소의 정량에 킬레이트 시약으로 응용될 수 있음을 알았다.

Abstract : Solvent extraction of Ni(II) into a chloroform by using salen[*N,N'*-Bis (salicylidene)-ethylenediamine] as a ligand has been studied. Salen was synthesized from ethylenediamine and salicylaldehyde by simple condensation reaction in an ethanol. Salen formed a 1 : 1 complex with Ni(II) and its extraction constant was $10^{5.12}$. For the determination of Ni(II) in sea water samples, some experimental conditions such as pH of solution, amount of salen, acid type and concentration for back

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)41-860-1331 Fax : +82+(0)41-867-5396
E-mail : yskim41@korea.ac.kr

extraction, extraction time, and influence of foreign ions were optimized by using a synthetic sea water. The sea water of which the composition was similar to a natural sea water was synthesized in this laboratory. Trace Ni(II) was extracted into the chloroform in the weak basic solution above pH 8. And the nickel could be quantitatively extracted with the concentration of salen higher than 1.2×10^{-4} mol/L. This concentration was more than 180 times of Ni(II) in the solution with a mole ratio. Real samples of Korean coastal sea water were analyzed under optimized conditions. Even though Ni(II) was not detected in these samples. Recoveries more than 98% were obtained in the samples which 40 ng/mL of Ni(II) was spiked. And detection limit of proposed method was 1.3 ng/mL. From these results, it could be known that salen of this type would be applied for the determination of trace metals as an organic chelating reagent.

Key words : Ni(II), salen, solvent extraction, AAS, sea water

1. 서 론

Salen은 Mn (II)화합물의 형태로 1900년도 초반에 Jacobsen에 의해서 입체규칙성을 가지는 에폭시 레진을 합성하는 반응의 촉매로 활용되었다.[1] 그 이후 다양한 금속-salen 화합물의 형태로 여러 가지 유기반응에서 촉매로 활용되어 왔다.[2-4] 그리고 salen의 유기금속 화합물은 생체물질인 핵산 또는 DNA에 포함되어 있는 특정 부분과 선택적으로 결합을 형성하기 때문에 이들의 구조 및 염기배열 순위를 결정하는데도 유용하게 이용되고 있다.[5,6] 최근에 들어서 그 응용범위가 더욱 다양해져 전도성 고분자 및 salen을 이용하여 생성된 박막을 나노화학에 응용하려는 연구도 시도되고 있다.[7,8] 이와 같이 salen을 이용하는 연구가 활발히 진행되는 이유는 salen이 금속원소와 쉽게 착물을 형성하고 그것의 합성이 용이하여 여러 가지 유기금속화합물을 만들 수 있기 때문이다.[3]

그러나 salen을 킬레이트 시약으로 이용한 극미량 분석 특히 무기 원소를 농축하기 위해 사용된 예는 그리 많지 않고, salen 유도체를 이용한 Mn(II)의 용매추출 및 salen 유도체를 고체지지체인 siliga gel 표면에 물리적으로 흡착시킨 후 고체상 추출법으로 극미량 Cu(II)를 분석한 두 가지 예로 한정 된다.[9,10] 따라서 이들 연구 결과로부터 salen을 이용하여 수용액 중 존재하는 극미량 금속원소를 분리 및 농축할 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있었다. 그리고 본 연구실에서는 이미 salen을 고체지지체인 XAD-4 (polystylene resin)의 표면에 화학 결합시킨 XAD-4-salen을 고체 흡착제로 사용하여 극미량 존재하는 금속 원소를 분리 정량한 연구의 결과를 발표 하였다.[11]

따라서 본 논문에서는 salen을 극미량 금속 원소의 분석에 활용하기 위해, 수용액 중 존재하는 salen과 금속원소사이의 착물형성 반응에 대해서 체계적인 연구를 하여 추출반응을 구체적으로 규명하고 반응의 추출상수 등 기본적인 결과들을 얻으려 한다. 그리고 이제까지 응용이 많지 않았던 Schiff 염기의 일종인 salen을 리간드로 사용하여 해수시료 중 극미량 존재하는 Ni(II)을 정량하는 실험과정을 최적화 하고 이를 실제 분석 과정에 적용하려고 한다. 실제 시료로 해수를 선택한 이유는 많은 종류의 금속이온이 존재하는 것으로 알려져 있기 때문에 그들에 의한 방해를 극복하여 극미량 존재하는 Ni(II)을 정량하는 것이 의미가 있을 것으로 생각되었기 때문이다.

2. 실 험

2. 1. 시약

사용한 모든 시약은 분석급 이상의 고순도 시약을 사용하였다. 증류 장치를 사용하여 1차 증류한 물을 Millipore사의 MILLI-Q™ water system으로 정제하여 만들어진 탈 이온수로 실험을 실시하였다. 특히 사용한 유기용매는 모두 HPLC용 이었다.

리간드로 사용한 salen은 *Fig*. 1과 같이 합성하였다. 300 mL의 에탄올 (Baker Co., USA)을 0 ℃로 유지하면서 10.0 mL의 salicylaldehyde (Aldrich Co., USA)을 넣은 다음, 5.4 mL의 ethylenediamine (Aldrich Co., USA)을 20

분 동안 서서히 적가하고 나서 3시간 정도 반응시키면 노란색 판상결정의 salen을 얻을 수 있었다. 얻어진 salen을 다시 찬 에탄올로 3회 이상 세척하여 남아있는 불순물을 제거하였다. 얻은 salen은 NMR 분광기 (*OXFORD mercury 300,* Varian Co., USA)를 사용하여 구조를 확인하였다: ^{1}H NMR in $CDCl_3$ solvent: δ13.183 (s, 1H), δ 8.362 (s, 1H), δ6.85～7.294 (m, 4H), δ3.946 (s 2H).

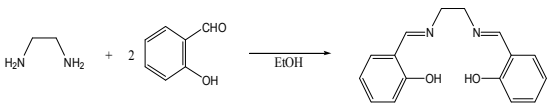

Fig. 1. Synthesis of salen.

2. 2. 실험방법

Salen을 사용하여 Ni(II)을 추출하는 과정의 추출상수는 다음과 같은 과정으로 실험하였다. 30 mg/L Ni(II) (NIST SRM, USA)이 존재하는 0.1 mol/L NaCl 수용액 25 mL에 완충용액 1 mL를 첨가하여 수용액의 pH 조건을 최적화하였다. Salen은 유기용매인 DMF (Baker Co., USA)에 녹인 용액을 사전에 준비하여 수용액에 첨가해 주는 양을 점차 증가시켜 주었다. 이렇게 salen을 한계시약으로 사용하여 준비된 수용액에 존재하는 금속이온을 25 mL 클로로포름 (HPLC-grade, Baker Co., USA)으로 추출하였다. Ni-salen 착물이 추출된 클로로포름으로부터 0.1 mol/L 질산 (MERCK, Germany) 25 mL로 역추출한 다음 Ni(II)의 흡광도를 원자흡수분광기 (model 2380, Perkin-Elmer Co., USA)로 측정하였다. 매트릭스를 일치시킨 일련의 표준용액을 사용하여 검정곡선법으로 Ni(II)을 정량하였다. 유기용매로 추출되지 않고 수용액에 남아있는 Ni(II)의 양은 처음에 수용액에 가해준 양에서 추출된 양을 빼서 그 값을 구하였다.

해수 중 Ni(II)을 용매 추출하여 정량하는 과정을 최적화하기 위해 다음과 같이 실험하였다. 먼저 해수와 성분이 비슷한 인공해수를 실험실에서 조제하였다. *Table* 1은 해수의 주성분 이온들의 몰농도를 본 실험에서 조제한 인공해수의 값과 비교한 것이다.

40 ng/mL의 Ni(II)이 존재하는 100 mL 인공해수에 2.6×10^{-3} mol/L salen 10 mL를 넣고, pH 9의 KCl/H_3BO_3/NaOH 완충용액 10 mL를 첨가하여 수용액의 pH를 조절하였다. 이 용액을 모두 250 mL 분액깔때기에 옮긴 후, 10 mL 클로로포름을 첨가하였다. 그리고 mechanical shaker에서 245 rpm의 속도로 10분간 흔들어 주었다. 수용액과 유기용매의 상분리를 위해 약 30분간 방치한 다음 유기용매에로 추출된 Ni(II)을 다시 0.1 mol/L 질산을 사용하여 역추출 하였다. 추출된 Ni(II)은 흑연로 원자흡수분광기로 정량하였다. 흑연로 원자흡수분광기의 작동조건을 *Table* 2에 정리하였다.

Table 1. The major and minor constituents of sea water and its molar concentration

Element	dissolved* species	sea water* mol/L	synthetic sea water mol/L
Sodium	Na^+	3.7×10^{-1}	4.6×10^{-1}
Chlorine	Cl^-	5.5×10^{-1}	5.4×10^{-1}
Magnesium	Mg^{2+}	5.3×10^{-2}	5.2×10^{-2}
Potassium	K^+	9.72×10^{-3}	9.7×10^{-3}
Calcium	Ca^{2+}	1.03×10^{-2}	1.9×10^{-2}
Strontium	Sr^{2+}	9.13×10^{-5}	1.5×10^{-4}
Sulphur	SO_4^{2-}	2.82×10^{-2}	2.8×10^{-2}
Carbon	HCO^{3-}	2.33×10^{-3}	2.3×10^{-3}
Bromine	Br^-	8.39×10^{-4}	8.3×10^{-4}
Boron	$B(OH)_4^-$	4.06×10^{-4}	4.3×10^{-4}

*Douglas A. Segar, *"Introduction to OCEAN SCIENCES"*, Wadsworth, Belmont, USA, 1998.

Table 2. Operating parameters of atomic absorption spectrophotometer (model 2380 AAS and HGA-400 programer Perkin-Elmer Co. USA)

Instrumental Parameter	
Wavelength	232.0 nm
Band width	0.2 nm
Signal mode	absorbance
Heating program for graphite tube	
Drying	120 ℃ (3, 3)*
Charring	1200 ℃ (4, 6)*
Atomization	2700 ℃ (2, 12, 3)*
Cleaning	

*The numbers in parenthesis are ramping time, holding time and read time respectively.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 추출 mechanism 및 추출 평형상수

Salen이 금속이온과 착물을 형성하는 과정의 규명은 킬레이트 화합물에 의한 실제 분석에서 중요한 일련의 결과들, 즉 금속에 대한 추출상수, 수용액의 pH에 따른 분배계수의 변화, 및 금속과 결합하는 리간드의 화학양론 등을 얻기 위해서 필요하다. 따라서 앞에서 언급한 결과를 얻기 위해서 다음과 같은 추출 식을 제안하였고 추출과정을 규명하였다.

수용액에 존재하는 salen은 염기성 영역에서 다음의 식 1과 같이 해리 된다.[12]

$$H_2salen \leftrightharpoons 2H^+ + salen^{2-} \quad (1)$$

해리된 $salen^{2-}$는 수용액 중 존재하는 Ni(II)과 다음과 같이 착물을 형성한다.

$$Ni^{2+} + salen^{2-} \leftrightharpoons Ni-salen \quad (2)$$

수용액에서 형성된 Ni-salen 화합물은 유기 층인 클로로포름으로 추출된다.

$$Ni-salen \leftrightharpoons Ni-salen_{org} \quad (3)$$

제안된 식에서 하첨자 org는 유기용매를 의미하고 수용액을 의미하는 하첨자 aq는 생략하였다.

위의 식을 이용하여 금속과 결합하는 salen의 화학양론을 규명하기 위해 식을 다음과 같이 바꾸어 준다.

$$a\,Ni^{2+} + b\,salen^{2-} \leftrightharpoons cNi-salen \quad (4)$$

$$cNi-salen \leftrightharpoons c\,Ni-salen_{org} \quad (5)$$

두 식을 간단히 하여 전체 추출반응을 나타내면 다음과 같다.

$$a\,Ni^{2+} + b\,salen^{2-} \leftrightharpoons c\,Ni-salen_{org} \quad (6)$$

식(6)에서 나타낸 상수 a, b 및 c를 구하기 위하여 수용액 중 Ni(II)의 농도를 30 mg/L로 일정하게 한 다음 수용액의 pH를 $NaHCO_3$/NaOH 완충용액으로 8로 조정한다. 그리고 첨가해주는 salen의 농도를 변화시켜서 salen의 농도변화에 따른 추출된 금속이온의 농도를 도시하였다(*Fig.* 2). 그 기울기로부터 salen이 금속이온과 결합하는 화학양론계수 a, b 및 c를 구하였다.

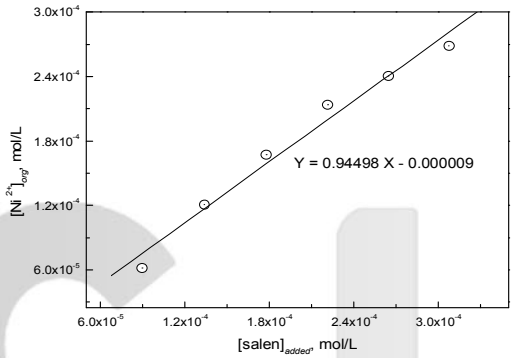

Fig. 2. Plot of extracted Ni(II) versus added salen.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 수용액에 첨가하는 salen의 양이 증가할수록 추출되는 Ni(II)의 양이 정수배로 증가하고, 그 기울기가 거의 1에 가까운 값을 나타내었다. 즉 사용한 salen과 Ni(II)은 화학 양론적으로 1 : 1 착물을 형성한다는 사실을 알 수 있어서 앞의 식(6)을 다음과 같이 다시 표시할 수 있다.

$$Ni^{2+} + salen^{2-} \leftrightharpoons Ni-salen_{org} \quad (7)$$

식(7)의 전체 추출에 대한 추출평형상수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K_{ex} = \frac{[Ni-salen]_{org}}{[Ni^{2+}]\cdot[salen^{2-}]} \quad (8)$$

위의 식(8)을 간단히 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{ex} = \frac{D}{[\text{salen}^{2-}]} \quad (9)$$

여기서 $D = \frac{[\text{Ni}-\text{salen}]_{org}}{[\text{Ni}^{2+}]}$

식(9)의 양변에 log를 취하면 다음과 같이 된다.

$$\log K_{ex} = \log D - \log[\text{salen}^{2-}] \quad (10)$$

식(10)으로부터 salen을 사용하여 수용액 중 존재하는 Ni(II)을 추출하는 과정의 추출상수, 즉 추출반응의 평형 상수는 다음과 같은 방법을 사용하여 구하였다.

유기 층에 추출된 Ni(II)의 양은 일련의 표준용액을 이용하여 작성한 검정곡선을 사용하여 구했으며, 처음에 가해준 금속이온의 양에서 유기용매로 추출된 값을 빼주어 수용액에 남아있는 Ni(II)의 양을 계산하였다. 얻어진 두 값으로부터 Ni(II)의 분포계수 D를 구하였고 처음 가해준 salen의 양에서 추출된 Ni(II)의 양을 빼주어 남아있는 $salen^{2-}$의 농도를 계산하였다. 이렇게 하여 얻어진 실험값 및 계산 값을 위의 식(10)에 대입하여 얻은 결과를 *Table* 3에 수록하였다. Salen을 사용하여 Ni(II)을 추출하는 경우 그 추출상수가 $10^{5.12}$의 비교적 큰 값으로 salen을 사용하여 극미량 Ni(II)을 추출하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 얻어진 결과로부터 수용액 중 존재하는 Ni(II)과 salen이 착물을 형성하는 반응 및 형성된 착물의 형태를 *Fig*. 3과 같이 제안 할 수 있다.

Table 3. Experimental data of the solvent extraction of Ni(II) by using salen

$[salen]_{added}$	$[salen^{2-}]_{eq}$	$[Ni^{2+}]_{aq}$	$[Ni^{2+}]_{org}$	D	log K_{ex}
1.78×10^{-4}	1.04×10^{-5}	1.73×10^{-4}	1.67×10^{-4}	0.9649	4.97
2.21×10^{-4}	7.37×10^{-6}	1.27×10^{-4}	2.14×10^{-4}	1.6880	5.36
2.65×10^{-4}	2.42×10^{-5}	1.00×10^{-4}	2.40×10^{-4}	2.3939	4.99
3.07×10^{-4}	3.87×10^{-5}	7.20×10^{-5}	2.69×10^{-4}	3.7324	4.98
3.50×10^{-4}	5.09×10^{-5}	4.16×10^{-5}	2.99×10^{-4}	7.1951	5.15
3.92×10^{-4}	7.49×10^{-5}	2.33×10^{-5}	3.17×10^{-4}	13.608	5.26
				average :	5.12

3. 2. 유기용매의 선정

수용액에서 형성된 Ni-salen 착물을 용매 추출하는 과정은 해수와 같은 복잡한 매트릭스를 가지는 시료로부터 분석원소를 분리 및 농축하기 위함이다. 그리고 사용하는 유기용매의 선정은 형성된 금속 착물을 유기용매가 수용하는 능력에 따라서 추출률이 달라지고, 검출한계에 큰 영향을 미치게 된다.

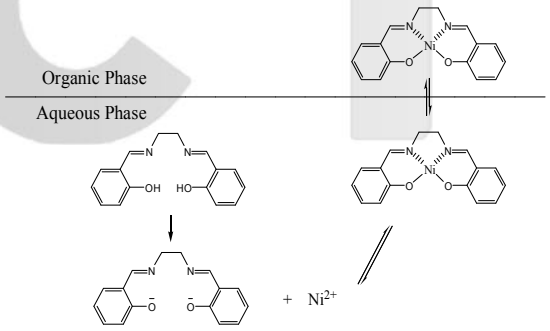

Fig. 3. Steps involved in solvent extraction of Ni(II) with salen.

추출효율이 좋은 유기용매를 선정하기 위하여 CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, *n*-hexane, *m*-xylene, ethyl acetate 등 서로 성질이 다른 여섯 가지 유기용매를 사용하여 Ni(II)을 추출하여 비교하였으며 그 결과와 각 용매의 유전상수를 다음의 *Fig*. 4에 도시하였다. $CHCl_3$,CH_2Cl_2 및 ethyl acetate와 같은 유기용매를 사용할 경우의 추출률이 다른 용매를 사용했을 때와 비교하여 상대적으로 현저히 높은 것을 볼 수 있다. 이와 같은 사실은 다음과 같이 설명할 수 있다. Ni(II)이 salen과 형성한 착물의 전하상태

는 0 이지만 분자 내에 쌍극자 모멘트가 존재하여 극성 유기용매와 극성-극성 상호작용에 의해 용매화되기 때문이다. 즉 용매의 극성 정도를 나타내주는 유전 상수를 비교해 볼 때 비교적 유전 상수가 큰 용매(큰 극성을 나타내는 용매)를 사용한 경우 추출률이 높게 나타난다는 사실이 이 같은 이론을 더 확실하게 한다. 또 *Fig*. 4를 보면 유전 상수만으로는 설명이 충분하지 않음을 알 수 있는데, 방향족 유기용매인 *m*-xylene의 추출률은 유전상수는 작지만 salen 유도체 착물이 방향족 고리화합물이기 때문에 높게 나타난 것으로 생각된다. 이와 같이 용매의 종류에 따른 추출률은 유전상수와 같은 단순한 물리적 파라미터는 물론 용매의 화학적 성질도 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 이후의 실험에서는 가장 높은 추출률을 보여준 $CHCl_3$를 유기용매로 사용하여 실험하였다.

3. 3. 수용액의 pH

수용액의 pH 변화에 따른 Ni(II)의 추출률 변화를 살펴보기 위해서 인공해수의 pH를 4～10 까지 변화시켜서 추출률을 구했다(*Fig*. 5). 수용액의 pH는 사전에 원하는 pH로 조절된 완충용액을 100 mL의 인공해수에

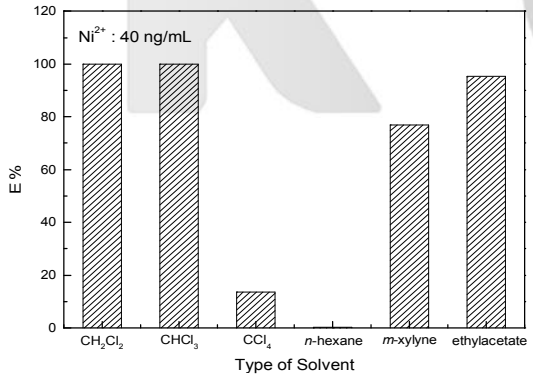

Fig. 4. Extraction efficiencies according to the type of solvent. Dielectric constants CH_2Cl_2:9.14, $CHCl_3$: 4.807, CCl_4:2.24, *n*-hexane:1.89, *m*-xylene:2.359, ethyl acetate:6.081.

10 mL씩 첨가하여 조절하였으며, salen의 양쪽에 존재하는 salicylaldehyde 작용기에서 수소이온이 해리하여 수용액의 pH가 다소 낮아지는 경향이 있었으므로 추출반응이 끝났을 때의 pH를 측정하여 기록하였다. 수용액의 pH가 6 이상이 되는 지점에서부터 추출되는 Ni(II)의 양이 서서히 증가하여 pH 8이상이 영역에서는 거의 일정한 흡광도를 나타내었다. 이와 같이 염기성 영역에서 높은 추출률을 보여주는 이유는 salen의 양쪽에 위치하는 salicylaldehyde의 -OH 작용기의 수소이온이 해리하여 $-O^-$를 형성하면서 금속이온 쪽으로 전자를 공여하는 능력이 증가하여 쉽게 금속이온과 착물을 형성하기 때문이라고 알려져 있다.[12] 따라서 이후의 실험에서는 $KCl/H_3BO_3/NaOH$ 완충용액을 사용하여 수용액의 pH를 9로 조정하여 실험하였다.

해수 중 주성분 원소들의 히드록시 침전이 형성되면 정량적인 추출결과를 얻을 수 없거나 분석과정이 번거로워 지는 단점이 있다.[13] 그래서 이에 대한 사항을 고려하여 100 mL 인공해수에 10 mL 완충용액을 첨가하여 1시간 이상 방치하여 Ca(II) 또는 Mg(II)이 히드록시 침전을 형성하지 않음을 먼저 확인하였다.

3. 4. 용액에 첨가하는 salen의 농도

시료용액에 첨가하는 salen의 농도에 따른 Ni(II)의 추출률의 변화를 조사하였다. 수용액에 불용성인 salen을 유기용매인 DMF에 녹여 수용액에 수화시키는 과정에서 salen의 최종 농도를 $1.8 \times 10^{-7} \sim 2.6 \times 10^{-4}$ mol/L

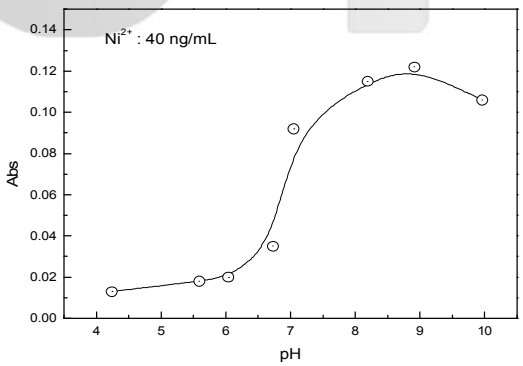

Fig. 5. Effect of equilibrated pH on the extraction of Ni(II).

까지 변화시키면서 유기층으로 추출된 Ni(II)의 흡광도를 측정한 결과는 *Fig*. 6과 같다. 수용액에서 salen의 농도가 1.2×10^{-4} mol/L 이상이 되면 추출되는 Ni(II)의 흡광도가 거의 일정한 값을 나타내는 사실로부터 정량적인 추출이 이루어지는 salen의 농도를 확인 할 수 있었다. 따라서 이후의 실험에서는 수용액에 첨가해 주는

salen의 최종농도를 2.6×10^{-4} mol/L로 만들어 주었다.

Salen과 같은 Schiff-염기는 대부분 수용액에 대한 용해도가 나쁘기 때문에 주로 DMSO 또는 1,4-dioxane과 같이 물에 섞이는 극성 용매에 녹인 용액을 수용액에 첨가하여 salen을 수화시켜서 사용하는 경우가 많다. 그런 이유로 본 실험에서는 성질이 비슷한 DMF에 녹인 salen을 시료용액에 첨가해 주었으며 salen의 농도가 0.07% (w/v)인 용액을 사전에 준비하여 100 mL의 인공해수에 10 mL를 첨가하였다. 이때 수용액에 첨가되는 salen의 최종농도는 2.6×10^{-4} mol/L이었다. 그러나 이보다 더 진한 농도로 만들어서 섞어주는 경우, 수용액의 이온세기가 커지면서 salen이 수화되지 않고 다시 고체화되는 문제가 발생하였다. 이와 같은 현상이 발생하면 수용액에 고체로 존재하는 salen이 킬레이트 시약으로서의 역할을 수행할 수 없었다. 따라서 이와 같은 문제가 발생되지 않도록 사전에 조사한 후 실험하였으며 본문에서 언급한 salen의 농도는 침전되지 않고 수용액에 수화되는 농도이다.

그리고 실제 해수 중 존재하는 다른 양이온과의 경쟁반응에 의해서 Ni(II)의 정량적인 추출이 방해 받을 수 있으므로 *Fig*. 6에 나타난 최적농도인 1.2×10^{-4} mol/L의 약 2배에 해당하는 2.6×10^{-4} mol/L의 salen을 수용액에 첨가 하였다. 이때 수용액에 첨가해 주는 salen의 양은

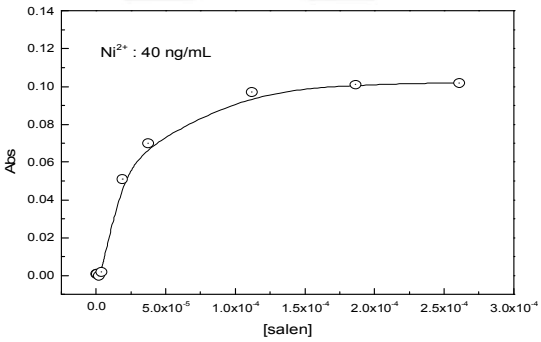

Fig. 6. Optimum concentration of salen for the formation of stable Ni-salen complex.

분석원소인 Ni(II)에 비해서 180 배 이상의 과량이었다.

3. 5. 음이온에 의한 상승작용

용매 추출하여 분석원소를 분리 및 농축하는 경우 금속이온과 착물을 형성하는 리간드 이외의 화학종에 의해서 용매추출의 결과가 더욱 향상되는 경우를 상승용매추출 이라고 하며 많은 연구 결과들이 발표 되었다.[13,14] 본 실험에서도 salen과 같이 보조리간드로 사용되어 상승작용을 유발시킬 수 있는 가능한 몇 가지 이온(SCN$^-$, TBA$^+$, ClO_4^-)을 수용액에 첨가하여 준 후, Ni(II)의 추출특성을 비교하였다. 그 결과 *Fig*. 7과 같이 수용액에 0.1 mol/L의 ClO_4^-가 존재하는 경우가 그렇지 않은 경우에 비해서 큰 추출률을 나타내는 수용액의 pH가 조금 산성영역으로 이동하는 사실을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 결과는 수용액의 pH를 염기성 영역으로 조정하지 못하는 시료의 분석에 유용하게 응용될 수 있는 결과이며 Ni(Ⅱ)의 추출에 ClO_4^-가 상승작용을 일으키는 보조리간드로 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다. 이와 같은 결과는 앞서 결과를 발표한 선행연구자의 결과에서 Cl-Ni-salen의 형태로 착물을 형성한다는 결과와 비슷한 결과이다.[15]

그러나 본 실험에서는 적용하려고 하는 시료의 종류가 해수이고 이와 같은 사항을 고려하지 않아도 분석이 가능했기 때문에 salen만을 이용하여 해수 중 존재하는 극미량 Ni(II)을 정량하였다.

3. 6. 공존 이온의 방해

극미량 분석의 경우 확립된 실험 방법을 실제 시료의 분석에 적용하는 과정에서 분석원소가 공존하는 다

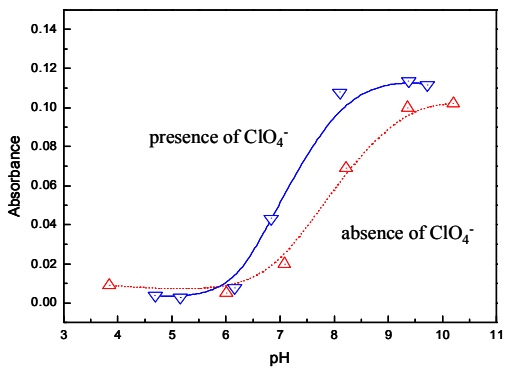

Fig. 7. Effect of equilibrated pH on extraction of Ni(II) in the presence of ClO_4^- ion or not.

른 원소들의 방해에 의해 정량분석이 불가능한 경우가 있을 수 있다. 특히 해수와 같은 시료에서 용매 추출하는 경우에는 분석원소를 제외한 다른 원소가 리간드인

salen과 결합하는 경쟁반응에 의해서 정량적인 분석결과를 얻을 수 없는 경우가 있다.

본 실험에서는 해수 중 존재하는 각각의 주성분 원소를 평균농도의 2배에 해당하는 양까지 증가시키면서 그들의 방해여부를 조사하였다. 공존하는 이온의 농도를 증가시킨 일련의 시료에 존재하는 Ni(II)을 추출하여 흡광도 변화를 관찰함으로써 공존하는 이온의 방해여부를 알 수 있었는데, 그 결과를 다음의 Table 4에 요약하였다. 해수에 존재하는 주요 원소 및 Ni(II)의 추출에 방해가 될 만한 원소에 대해서 사전에 검토해본 결과 1 mg/L 이상의 Fe(II) 및 Cu(II)가 존재하면 추출된 Ni(II)의 흡광도가 서서히 감소하는 경향을 나타내는 사실을 알 수 있었다. 그러나 다음과 같은 이유로 인해 Ni(II)의 정량적인 추출에 영향을 미치지 않는다는 결론을 내릴 수 있었다. 첫째, 시료 중에 Cu(II) 및 Fe(II)가 과량으로 존재 할 경우 Ni(II)의 분석에 방해가 될 수는 있지만 두 가지 금속원소 모두 히드록시 침전이 생성되는 반응과 salen과 착물을 형성하여 Ni(II)의 추출을 방해하는 두 가지 반응이 서로 경쟁적으로 일어나기 때문이다. 둘째, 본 실험에서 적용하려는 해수에는 두 가지 원소 모두 1 mg/L 이하로 존재하므로 Fe(II)와 Cu(II)의 방해효과에 대해서는 고려하지 않았다.

3. 7. 실제시료의 분석

최적화된 실험방법에 의해서 한반도 3곳의 해수를 채취하여 앞에서 최적화한 조건으로 극미량의 Ni(II)을 분석한 결과는 *Table* 5에 나타내었다. 시료를 채취한 후 즉시 10 L의 시료에 10 mL의 진한 질산을 첨가하여 분석원소가 시료 중 존재하는 부유물이나 또는 용기의 기벽에 흡착되는 현상을 방지 하였다. 그리고 각각의 해수 시료에 40 ng/mL의 Ni(II)을 첨가 한 후 94 ~ 104%의 회수율을 얻을 수 있었다.

Table 4. Tolerance limits of some foreign ions for the determination of Ni(II) in sea waters

Foreign ions	*Average concentration in sea water(mg/L)	Studied (mg/L)	Tolerance limit (mg/L)
Ca^{2+}	4.12×10^{2}	1.0×10^{3}	-
Mg^{2+}	1.29×10^{3}	3.0×10^{3}	-
Co^{2+}	3×10^{-3}	10	-
Zn^{2+}	5×10^{-4}	10	-
Mn^{2+}	2×10^{-4}	10	-
Fe^{2+}	2×10^{-3}	10	1
Cu^{2+}	1×10^{-4}	10	1

* *"Introduction to ocean science"* D. A. Segar, USA, ITP, 1998, p118
- Not interfered element.

Table 5. Analytical results of nickel in real samples by the proposed method

Sample	Ni added ng/mL	Ni found ng/mL	RSD %	recovery %
Daechon	0.00	0.00	-	-
	40.0	42.0	4.04	104
Kanghwa	0.00	0.00	-	-
	40.0	38.3	3.46	96
Gamchusa	0.00	0.00	-	-
	40.0	37.4	4.42	94

* Number of analysis n = 5

참고 문헌

1. E. N. Jacobsen, W. Zhang and M. L. Guler, *J. Am. Chem. Soc.,* **113**, 6703-6704(1991).
2. E. N. Jacobsen, W. Zhang and M. L. Guler, *J. Am. Chem. Soc.,* **113**, 7063-7064(1991).
3. T. Katsuki, *Coordination Chem. Rev.,* **140**, 189-214(1995).
4. R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, S. T. Patel, P. K. Layer and R. V. Jasra, *Tetrahedron Lett.,* **43,** 2665-2668(2002).
5. J. G. Muller, L. A. Kayser, S. J. Paikoff, V. Duarte, N. Tang, R. J. Perez, S. E. Rokita and C. J. Burrows, *Coord. Chem. Rev.,* **185**, 761-774(1999).
6. T. Mizuno, M. Takeuchi and S. Shinkai, *Tetrahedron,* **55**, 9455-9468(1999).
7. R. P. Kingsborough and T. M. Swager, *Adv. Mater.*, **10**, 1100-1104(1998).
8. H. Abe and K. Miyamura, *Inorg. Chim. Acta,* **298**, 90-93(2000).

9. M. Shamsipur, A. R. Ghiasvand, H. Sharghi and H. Naeimi, *Anal. Chim. Acta,* **408**, 271-277 (2000).
10. G. Tantaru, V. Dorneanu and M. Stan, *J. Pharmaceut. Biomed.,* **27**, 827-832(2002).
11. Y.-S. Kim, G In, C.-W. Han and J.-M. Choi, *Microc. J.*, in press.
12. F. Lloret, M. Mollar, J. Faus, M. Julve and I. Castro, *Inorg. Chim. Acta,* **189,** 195-206(1991).
13. Y.-S. Kim, G. In and J.-M. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.,* **21,** 855-859(2000).
14. Y.-S. Kim, G. In and J.-M. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.,* **24,** 1495-1500(2003).
15. L. Carbonaro, M. Isola, P. L. Pegna, L. Senatore and F. Marchetti, *Inorg. Chem.,* **38,** 5519-5525(1999).

KCI