

= 단 신 =

2-Mercaptobenzothiazole이 흡착된 Silica Gel을 이용한 자연수 중의 코발트(II)의 농축 및 정량

최종문* · 최희선*

수원대학교 화학과

*동해대학교 환경공학과

(2004. 9. 8. 접수, 2004. 10. 4 승인)

Preconcentration and Determination of Cobalt(II) in Natural Waters using Silica Gel Loaded with 2-Mercaptobenzothiazole

Jong-Moon Choi* and Hee-Seon Choi*

*C*Department of Chemistry, The University of Suwon, San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, 445-743, Korea

*D*Department of Environmental Engineering, Donghae University, Donghae, Gangwon, 240-713, Korea

(Received Sep. 8, 2004, Accepted Oct. 4, 2004)

Abstract : A method on the determination of Co(II) after adsorbing of Co(II) on 2-mercaptobenzothiazole-loaded silica gel was studied. The conditions on the separation of Co(II) such as pH of solution, the amount of 2-mercaptobenzothiazole, the flow rate for adsorption, and the desorption solvent were optimized to 9.0, 0.05 g, 10 mL min⁻¹ and 1 M HNO₃ in ethanol, respectively. Under these optimum conditions, the calibration curve of Co(II) was obtained over concentration range of 2 ~ 120 ng mL⁻¹. The detection limit was 0.6 ng mL⁻¹. Recovery yields of Co(II) in various natural water samples were more than 90%.

Key words : cobalt, 2-mercaptobenzothiazole, silica gel, preconcentration

1. 서 론

코발트는 생리화적인 면에서 뿐만 아니라 산업적인 면에서도 매우 중요한 원소이다. 코발트는 생체 내에서 매우 중요한 역할을 하는 비타민 B₁₂의 주요 구성성분이다. 하지만 적정량 이상으로 섭취하게 되면 폐질환이 생기고, 메스껍거나, 구토가 일어날 수도 있다.¹

혼적량의 코발트를 직접 정량할 때에는 ICP-MS²,

형광분광법³, ICP-AES⁴, 미분펄스 전압전류법⁵, 흡착 환원전극 벅검법⁶, 그리고 흑연로 원자흡수분광법⁷ 등의 방법들이 이용되고 있다. 이 방법들 중 어떤 것은 인체에 해로운 수은을 사용하여야 하고, 어떤 기기는 다루기가 복잡하고, 또는 기기의 가격도 비싸서 일반적인 실험실에서는 사용하기가 쉽지 않다.⁸ 따라서 실제 시료에 들어있는 혼적량 코발트를 쉽게 정량할 수 있는 다른 방법이 필요하게 되었다.

불꽃 원자흡수 분광법은 실제시료 중에 들어있는 많은 금속들을 정량하는데 쉽게 이용할 수 있는 편리한 분석법이다. 하지만 이 방법의 주된 단점중의 하나

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)31-220-2152 Fax : +82+(0)31-222-9385

E-mail : choihs@suwon.ac.kr

는 ng mL^{-1} 농도 수준의 흔적량 금속에 대해서는 측정할 수 없다는 것이다. 이런 한계점은 분석물을 농축하는 방법을 이용하면 쉽게 극복할 수 있다.

흔적량 Co(II)를 농축하고 분리하는데는 Amberlite XAD-2 수지⁹, membrane filter¹⁰, activated carbon¹¹ 및 alumina¹² 와 같은 고체 흡착제가 사용되어 오고 있다. 이 흡착제들은 몇몇 코발트 착물에 대해 좋은 농축율과 회수율을 보여주었다. 그러나 이들 대부분의 방법들은 흡착과정과 탈착과정이 느리기 때문에 다루기 힘들거나 시간이 많이 걸리는 단점이 있다. 한편 silica gel 위에 금속 착물을 흡착시키는 방법에 근거를 둔 분리법도 또한 이용되어 왔다.^{13,15}

Silica gel을 이용할 때도 어느 정도 시간이 걸리지만 다른 고체 흡착제를 이용할 때 보다 시간이 적게 걸린다. 그리고 킬레이트제가 흡착된 silica gel은 유기 고분자인 수지에 비해 용액에서 부풀거나 축소되는 등 부피 변화현상이 거의 없다는 장점이 있다. 그리고 흡착 능력도 매우 우수한데 이는 silica gel 위에 흡착될 수 있는 자리가 많아 킬레이트제가 더 많이 흡착되어 결국 금속이온에 대한 흡착능력을 좋아지게 하기 때문이다.¹⁶

본 연구에서는 2-mercaptobenzothiazole이 흡착된 silica gel이 일정량 들어있는 유리관에 시료를 흘려보내면서 흔적량 코발트(II)를 분리, 농축하여 불꽃 원자 흡수분광법으로 정량하는 방법에 대해 연구하였다. 그리고 이 방법을 실제 자연수 시료, 즉 시냇물, 폐수, 저수지물에 들어 있는 코발트를 정량하는데 응용하였다.

2. 실험

2.1. 기구

코발트를 정량하기 위해 GBC 모델 903 불꽃 원자 흡수분광계를 다음 조건에서 사용하였다. 코발트 속빈 음극등은 Photron Dty. Ltd의 것이었으며 측정파장은 240.7 nm, 불꽃은 공기-아세틸렌 불꽃, 버너 높이는 15 mm, 등전류는 3.5 mA 이었다. Silica gel에 흡착되지 않은 2-mercaptobenzothiazole의 농도를 측정하기 위해 HP 8453A single beam diode array spectrophotometer를 사용하였으며, 실험과정중의 pH를 조절하는데 Bantax 모델 300A 디지털 pH 미터를 사용하였다. 한 쪽에 소결 유리필터(1-G-1)를 설치한 유리관 (길이 10 cm x 내부지름 10 mm)을 사용하여 Co(II)를 분리 농축하였다

2.2. 시약 및 용액

이 실험에서 사용된 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co., U.S.A.)와 같은 모든 시약들은 분석용급이었다. Co(II) 표준용액은 $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ Co(II) 저장용액을 이용하여 만들었으며, 2-mercaptobenzothiazole (Wako Ltd. Japan) 저장용액은 에탄올(Aldrich Co., U.S.A.)에 용해시켜 $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ 되게 만들었다. 흡착 지지체로서 사용된 silica gel은 Merck Co. (Germany)에서 공급하는 silica gel 60 (70~230 mesh) 이었다. 실험 중에 사용된 탈이온수는 Barnstead cartridge 이온화 시스템 (Barnstead Co., U.S.A.)을 이용하여 만들었다.

2.3. 흡착제 만들기

2 M HCl을 이용하여 silica gel을 깨끗이 정제한 다음, 탈이온수를 이용하여 산성도가 나타나지 않을 때까지 씻어주었다. 그다음 silica gel을 110°C 에서 하루 동안 건조시켰다. 깨끗이 씻어진 silica gel 1.0 g을 0.2 g의 2-mercaptobenzothiazole을 포함하는 20% 에탄올 용액 50 mL에 넣고 3시간 동안 저어주면서 흡착시켰다. 그 다음 2-mercaptobenzothiazole이 흡착된 silica gel을 거르고, 탈이온수로 씻어주고, 60°C 에서 건조하여 테시케이터에 보관하였다. 1.0 g의 silica gel에 흡착된 2-mercaptobenzothiazole의 양은 UV-Vis 분광광도법으로 측정하여 본 결과 0.0476 g이었다

2.4. 실험과정

2-Mercaptobenzothiazole이 흡착된 silica gel 0.05 g을 취해 유리관에 넣었다. Co(II) 시료용액 1000 mL를 1000 mL 삼각 플라스크에 취하고 pH가 9.0이 되도록 조절하였다. 이 용액을 유리관에 부어 10 mL min^{-1} 의 흐름속도로 통과하게 하여 Co(II)를 흡착시켰다. Silica gel 위에 흡착되어 있는 Co(II)-2-mercaptobenzothiazole은 에탄올에 용해된 1 M HNO_3 용액 10 mL를 이용하여 2.0 mL min^{-1} 의 흐름속도에서 탈착시켰다. 코발트의 흡광도는 불꽃 원자흡수분광계를 이용하여 240.7 nm에서 측정하였으며, 코발트의 농도범위 $2 \sim 120 \text{ ng mL}^{-1}$ 에서 얻은 흡광도를 바탕용액으로 얻은 흡광도로 보정하여 검정곡선을 얻었다.

시냇물(수원시), 폐수(수원시 환경사업소), 저수지 물(보통리, 화성시)의 자연수 시료 1000 mL는 유리필터(1-G-2)를 이용하여 부유 물질과 큰 입자들을 제거한 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 최적 조건

Silica gel 위에서 2-mercaptobenzothiazole 과 Co(II) 가 안정한 착물을 만드는데 pH는 매우 중요한 요인이 된다. 70 ng mL⁻¹ Co(II) 용액 1000 mL의 pH를 0.1 M HNO₃ 또는 0.1 M NaOH를 이용하여 5.0부터 12.0까지 조심스럽게 조절하였다. 이 용액을 2-mercaptobenzothiazole이 흡착된 silica gel이 들어있는 유리관을 통과시켜 Co(II)를 분리하는데 어느 pH에서 가장 효과적인가에 대해 조사하였다. pH 8.0 ~ 10.0의 범위에서 최대의 흡광도를 나타내었다. 산성 pH에서는 2-mercaptobenzothiazole이 탈수산화되지 않기 때문에 Co(II)-2-mercaptobenzothiazole 착물이 정량적으로 형성되지 않은 것으로 생각되며,¹⁷ 높은 pH에서는 착물 형성반응이 코발트의 수산화물 침전 형성반응과 경쟁하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 pH를 9.0으로 조절하여 실험하였다.

금속 착물을 정량적으로 분리하기 위해서는 보통 킬레이트제가 화학량론적인 비보다 더 많은 양을 사용하여야 한다. 70 ng mL⁻¹ Co(II) 용액에서 추출효율을 알아보기 위해 2-mercaptobenzothiazole이 흡착된 silica gel의 양을 0.01 g 부터 0.13 g까지 변화시키면서 조사해 보았는데, silica gel의 양이 0.05 g 이상일 때 거의 일정한 흡광도를 보였다. 따라서 silica gel의 양은 0.05 g을 사용하여 실험하였다.

2-Mercaptobenzothiazole이 흡착된 silica gel에 Co(II)가 흡착되는데 시료의 흐름속도가 어떤 영향을 주는지에 대해 알아보았다. 흐름속도가 5 ~ 10 mL min⁻¹일 때 Co(II)를 정량적으로 모을 수 있었다. 흐름속도는 10 mL min⁻¹으로 조절하여 실험하였다.

silica gel 위에 붙들려 있는 Co(II)-2-mercaptobenzothiazole 착물을 탈착시키기 위해 어떤 용매가 효과적인지를 4 M HNO₃, 에탄올, 1 M NaOH, 0.1 M 아세트산, 그리고 1 M HNO₃ 에탄올 용액을 사용하여 조사해 보았다. 다른 용매를 사용할 때 보다 1 M HNO₃ 에탄올 용액을 이용할 경우 정량적인 회수율(90% 이상)을 얻을 수 있었다. 탈착 용매의 부피는 10 mL 이었고, 탈착할 때의 흐름속도는 2.0 mL min⁻¹일 때 가장 효과적이었다.

3.2. 방해효과

Co(II)를 정량할 때 시료에 공존하고 있는 다른 이온들에 의해 방해효과를 일으킬 수도 있다. 특히 Co(II)-2-mercaptobenzothiazole 착물의 형성에 방해하는 여러 이온들이 70 ng mL⁻¹의 Co(II) 용액에서 어느 정도 방해하는 지를 위에서 제시한 최적조건에서 조사하여 이에 대한 결과를 Table 1에 요약해 놓았다. Al(III), Ni(II) 및 CN⁻가 다른 이온들에 비해 비교적 방해를 심하게 하였지만 이 이온들에 의한 방해는 2-mercaptobenzothiazole이 흡착된 silica gel의 양을 더 가해 적절히 조절하여 충분히 해결할 수 있었다.

Table 1. Tolerance limit^a on concomitant ions in 70 ng mL⁻¹ Co(II) solution.

Concentration ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ions
100	Ca(II), Na(I)
50	Cl ⁻
30	Cu(II), Mg(II)
10	Zn(II), Cd(II)
5	Al(III), Ni(II), CN ⁻

^a Tolerance limit is the maximum concentration in which there is less than 5% effect on absorbance.

3.3. 성능계수와 실제시료에의 응용

최적조건에서 실험과정 (2.4절)을 따라 검정곡선을 얻었다. Co(II)의 직선 농도범위는 2 ~ 120 ng mL⁻¹이었으며, 이의 상관계수 (R^2)는 0.9984로서 좋은 직선성을 보였다. 검출한계는 바탕의 평균신호에 바탕신호의 표준편차의 3배를 더한 신호값을 나타내는 농도인데,¹⁸ 25개의 바탕용액의 신호와 검정곡선의 기울기로부터 얻어진 검출한계는 0.6 ng mL⁻¹이었다.

시냇물 (수원지), 처리되지 않은 폐수 (수원지 환경사업소) 그리고 보통리 저수지 (화성시)에 들어있는 Co(II)를 이 제시된 방법으로 정량하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Co(II)의 농도가 시냇물과 저수지 물보다 폐수시료에 1.5 ~ 2배 정도 더 포함되어 있음을 알 수 있었다. 실제시료에 표준물을 30 및 60 ng mL⁻¹ 더 첨가한 후 회수율을 구하여 본 결과 모두 90% 이상의 회수율을 얻을 수 있었다. 이 실험에서 상대 표준편차는 10% 이하이었다.

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

Sample	Wastewater		Stream water		Reservoir water	
	Measured (ng mL ⁻¹) ^a	Recovery (%)	Measured (ng mL ⁻¹) ^a	Recovery (%)	Measured (ng mL ⁻¹) ^a	Recovery (%)
0	23(±2)		11(±1)		16(±1)	
Spiked (ng mL ⁻¹)						
30	51(±3)	93.3	39(±2)	93.3	44(±3)	93.3
60	80(±5)	95.0	69(±4)	96.7	73(±5)	95.0

^a The mean values were obtained from 7 samples.

4. 결 론

2-Mercaptobenzothiazole이 흡착된 silica gel을 이용하여 실제 자연수 시료에 들어있는 혼적량 Co(II)를 정량할 수 있었다. 측정농도 범위는 2 ~ 120 ng mL⁻¹ 이었고, 검출한계는 0.6 ng mL⁻¹ 이었으며, 실제시료에 표준물을 첨가하여 구한 회수율도 모두 90% 이상이었으므로 혼적량의 Co(II)를 정량하는데 효과적이었다.

참고 문헌

- H. B. Singh, N. K. Agnihotri and V. K. Singh, *Talanta*, **48**, 623(1999).
- H. Lee, Y. Muraoka, M. Oshima and S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **20**, 183(2004).
- F. Monteil-Rivera and Dumonceau, *J. Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 1105(2002).
- H. Karami, M. F. Mousavi, Y. Yamini and M. Shamsipur, *Anal. Chim. Acta*, **509**, 89(2004).
- Z. Bae, Y. Park, S. Lee, W. Jeon and H. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 995(1996).
- S. B. Adeloju and A. Hadjichari, *Anal. Sci.*, **15**, 95(1999).
- B. Lilleengen and G. Wibetoe, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 187(2002).
- K. W. Jackson and T. M. Mahmood, *Anal. Chem.*, **66**, 252R(1994).
- V. A. Lemos, J. S. Santos, L. S. Nunes, M. B. Carvalho, P. X. Baliza and R. T. Yamaki, *Anal. Chim. Acta*, **494**, 87(2003).
- I. Narin and M. Soylak, *Anal. Chim. Acta*, **493**, 205(2003).
- A. Uzawa, Y. Iwamoto and T. Okutani, *Bunseki Kagaku*, **45**, 955(1996).
- J. L. Manzoori, M. H. Sorouradin and A. M. Haji Shabani, *Microchem. J.*, **63**, 295(1999).
- P. S. Roden, I. L. Alcantara, G. R. Castro, J. C. Rocha, C. C. F. Padilha and P. M. Padilha, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 574(2003).
- C. Park and K. Cha, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 224(1998).
- E. Matoso, L. T. Kubota and S. Cadore, *Talanta*, **60**, 1105(2003).
- A. Goswami and A. K. Singh, *Talanta*, **58**, 669(2002).
- F. J. Welcher "Standard Methods of Chemical Analysis", 6th Ed., Vol. 2, Part A, 123, F. J. Welcher, Ed., Robert E. Krieger, New York, U.S.A., 1963.
- D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, "Principles of Instrumental Analysis", 5th Ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, U. S. A., 1998.