

촉매반응을 이용한 수용액중 흔적량 셀렌의 분광광도법 정량

李丞和 · 崔鍾文 · 崔熙善[†] · 金榮相*

고려대학교 이과대학 화학과

[†]수원대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 12. 23 접수)

Spectrophotometric Determination of Trace Selenium in Aqueous Solutions by Catalytic Reaction

Seung-Hwa Lee, Jong-Moon Choi, Hee-Seon Choi[†], and Young-Sang Kim*

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea

[†]Department of Chemistry, University of Suwon, Suwon 445-743, Korea

(Received December 23, 1993)

요 약. 셀렌이 촉매작용을 하는 반응을 이용한 수용액중 흔적량 셀렌의 분광광도법 정량에 관하여 검토하였다. 즉, 산성의 수용액 매질에서 셀렌에 의한 페닐히드라진의 촉매반응은 H-acid(8-아미노-1-나프톨-3,6-이술폰산의 이나트륨염)과 반응하여 붉은 색의 아조 염료로 변하는 벤젠디아조늄이온을 생성한다. 이 반응에 대해, 시약들의 가하는 양과 용액의 pH 등과 같은 실험조건들을 최적화시켰다. 시료용액 15 ml를 0.1 M EDTA 용액으로 처리하여 철 등을 제거한 다음에 0.06 M 페닐히드라진 염산 1 ml, 0.02 M H-acid 1 ml, 및 0.3 M KClO₄ 3 ml를 용액에 순서대로 가하였다. 염산으로 용액의 pH를 1.4로 조정하였다. 끓는 물중탕에서 30분간 가열한 다음, 식혀서 탈염수로 25.00 ml로 희석시켰다. 흡광도 측정을 위한 바탕용액은 탈염수로 만들었다. 527 nm에서 흡광도를 측정하였다. 위의 실험과정으로 표준검정곡선법에 의해 수도물, 강물 및 저수지물 등의 물시료중 흔적량 셀렌을 정량하고, 시료들에 가해진 일정량의 셀렌을 정량하여 회수율을 구하였다. 이렇게 얻은 104 내지 111%의 회수율로부터 이 방법이 자연수중 ng/ml 수준의 셀렌 분석에 정량적으로 응용될 수 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The spectrophotometric determination of trace selenium(IV) using its catalytic reaction has been studied in aqueous solutions. The catalytic reaction of phenylhydrazine hydrochloride with selenium(IV) in an acidic aqueous medium produces benzenediazonium ion which will be converted into a red-coloured azo dye by coupling with H-acid(8-amino-1-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt). For the reaction, the experimental conditions such as amounts of the reagents and pH of the sample solutions were optimized. After 15 ml of the sample solution was treated with 1 ml of 0.1 M EDTA solution to mask Fe³⁺, etc., 1 ml of 0.06 M phenylhydrazine hydrochloride, 1 ml of 0.02 M H-acid, and 3 ml of 0.3 M-KClO₃ were added into the solution, sequentially. The solution was adjusted to pH 1.4 with HCl. After it was heated in a steam bath for 30 minutes, the solution was cooled down to a room temperature and then diluted to 25 ml with deionized distilled water. A blank solution for the absorbance measurement was prepared from the deionized water. The absorbance was measured at 527 nm. Using the above procedure, the trace amount of selenium was determined in natural waters such as tap, river and pond waters by a standard curve method and recoveries of Se spiked to samples were also obtained. From the recoveries of 104 to 111%, it could be concluded that this method was applicable to the quantitative determination of ng/ml level of selenium in natural waters.

서 론

셀렌은 그 자체의 독성과 신체에 축적되는 특성 때문에 음식물이나 물속에 소량 존재할 경우라도 건강상에 문제가 야기될 수 있다. 그러므로 물이나 환경물질, 생화학적 및 생물학적 물질 등에서 셀렌의 함량을 극미량까지 정확히 정량할 필요가 있다.

흔적량의 셀렌을 검출하는데 이용된 분리 농축방법은 용매추출법¹이 가장 많이 이용되어 왔다. 그런데 이 방법이 아주 좋은 선택성과 민감한 반응성을 나타내고 있으나 실험 과정이 길고, 종종 세밀한 pH 조절이 요구되며 분리 농축이 불연속적이라는 단점이 있다. 또한 형성된 착물이나 이온쌍이 상대적으로 불안정하다는 문제점도 있다. 따라서 전처리 과정을 줄이기 위하여 4,5,6-triaminopyrimidine 등을 이용하여 물에 녹을 수 있는 piaszelenol을 형성시켜서 수용액에서 직접 검출하는 방법도 있지만 검출한계가 좋지 않아 미량의 셀렌 분석에 응용이 곤란하다². 여러가지 금속과 동시에 분석하는 방법으로는 수소화물 생성법 원자흡수 분광법이 있는데 cold trap 설치와 수소화물의 생성효율이 나쁜 어려움이 있다³. 그 외에도 착화제를 이용한 침전법⁴이나 비색법⁵ 등이 이용되고는 있으나 착화제 이용의 한계성이나 물흡광계수가 적어서 검출한계가 좋지 못한 점이 있다.

또한 촉매반응을 이용한 시료분석법(catalytic assay)이 미량 셀렌 정량에 이용되었는데 이 방법은 시료전처리 등이 간단하고 여러 원소에 대해서 민감하고 선택적인 반응을 줌으로 그 응용성이 넓다⁶. West 등⁷은 thiosulfate 존재하에서 sodium sulfide에 의해 methylene blue의 dark green 색상을 사라지게 하는 반응에 셀렌을 촉매로 이용하였다. Kawashima 등⁸은 glyoxal과 hypophosphorous acid에 의한 1,4,6,11-tetraazanaphthacene이 환원할 때 셀렌을 이용하였다고 보고하였다. Kai 등⁹은 셀렌의 촉매 작용을 이용하여 *m*-phenylenediamine에 diazonium 이온을 치환시켜서 yellow-azo dye로 만들고, 검출한계를 향상시키기 위하여 zephiramine 존재하에서 유기용매로 추출하면 농축 효과와 함께 물흡광계수를 2.4×10^6 으로 향상시킬 수 있다고 하였다. Hawkes¹⁰는 셀렌을 dithiothreitol에 의한 tetranitro blue tetra-

zolium의 환원에 이용할 경우 selenite 형태로 검출한계를 1.2 ng/ml까지 낮출 수 있다고 하였다. Safavi 등¹¹은 셀렌의 촉매 반응을 염기성 용액중에서 sulfide에 의한 resazurin의 환원 반응에 이용하면 Se(IV)의 검출한계를 낮출 수 있다고 보고하였다. Shaopu 등¹²은 약산 조건하에서 Se(IV)를 I⁻에서 I₃⁻로 산화시킬 때 이용하고 이를 polyvinyl alcohol 존재하에서 Rhodamine B와 I₃⁻가 1:1 이온-회합 착물을 이루는 반응을 이용하여 셀렌을 정량할 수 있다고 보고하였다.

그러나 지금까지의 방법에서는 흡광도 측정에 이용하는 화합물이나 합성된 염료가 상온에서 불안정하거나⁷ 바탕 흡수의 재현성이 떨어져 검출한계를 낮출 수 없는 문제점¹⁰을 가지고 있다. 결국 이와 같은 촉매반응을 이용하기 위해서는 더 민감하고 선택적일 뿐만 아니라 합성하기에도 쉽고, 안정한 형태를 이루는 반응이 요구되었다.

따라서 본 실험에서는 염산 매질에서 phenylhydrazine hydrochloride가 산화되는 반응을 Se(IV)가 정량적으로 진행시키는 것^{9,13}을 기초로 한 실험을 수행하였다. 이때 촉매반응에 관여하는 화합물들의 농도와 반응온도 등을 최적화시키고, 이 방법이 정량적임을 확인하기 위하여 실제 시료에 적용시켜 보았다.

실 험

기기 및 시약

본 실험에서 사용한 시약들은 모두 특급 이상의 순도를 가진 것이었다. 증류수는 1차 증류한 것을 Mill-Q water system(Millipore Co.)으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

모든 유리 기구는 사용전에 세제로 세척하고 10% 혼합 산용액(질산:염산=1:1)에 6시간 담가둔 후 탈염수로 세척하여 사용하였다.

Se(IV) 표준용액(1,000 µg/ml). Selenium powder(일본 Hayashi사 특급) 1g을 소량의 진한 HNO₃으로 녹이고, 증발시켜 산을 날려 보내고, 2 ml의 물을 가하고 증발시키는 작업을 3회 반복한 후 10% (v/v) HCl로 녹인 후 1,000 ml로 묽혀서 갈색병에 보관하였다.

Phenylhydrazine hydrochloride(스위스 Fluka사, 분석급)용액. 0.03 M로 만들어서 사용하였으며, 사용전 항상 새로 제조하였다.

8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt(H-acid; Fluka사, 분석급)용액. 0.01 M 250 ml를 만들어 사용하였다.

Potassium chlorate(일본 Shinyo사, 특급)용액. 0.2 M과 0.3 M을 250 ml씩 각각 만들어 사용하였다.

분광기. Simadzu Model UV 2100의 UV/Vis recording spectrophotometer를 사용하였으며, 1 cm의 석영 cell로 흡광도를 측정하였다. 이때 slit의 나비는 2.0 nm였으며 항온조를 이용하여 cell의 온도를 일정하게 유지하였다.

pH meter. 일본 Tokyo Rikakikai Co.사의 EY-ELA pH meter PHM-2000을 사용하였고, pH 2.0과 pH 4.0인 완충용액으로 사용전에 항상 점검하였다.

실험방법

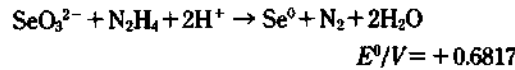
수용액 시료를 50 ml 삼각 플라스크에 15 ml씩 넣는다. 여기에 0.1 M의 EDTA 1 ml와 0.06 M의 phenylhydrazine hydrochloride 1 ml 그리고 0.02 M의 H-acid 1 ml를 넣은 후, 마지막으로 0.3 M의 potassium chlorate 3 ml를 넣어 잘 섞어준다. 1.2 M의 HCl 용액을 사용하여 pH를 1.40으로 조절한다. 다음, 100℃의 항온조에 삼각 플라스크를 30분 동안 담가 놓고 Se(IV)가 phenylhydrazine hydrochloride와 반응할 수 있는 조건을 맞춰준다. 이와 같이 반응을 진행시킨 다음, 삼각 플라스크를 15℃의 찬물에 15분간 냉각시킨다. 그리고, 이를 25 ml의 부피 플라스크에 옮겨서 부피를 표시까지 맞춘다. 바탕 시료의 경우에는 시료 용액 대신 증류수를 15 ml 넣고, 같은 방법으로 준비하였다. 흡광도를 측정하기 위해 527 nm의 파장에서 시료의 흡광도를 측정하였고, 여기서 바탕 시료의 흡광도를 빼어준 알짜 흡광도를 미량의 Se(IV) 분석에 이용하였다.

결과 및 고찰

반응 메커니즘과 흡수 스펙트럼. 본 실험에서 이용하는 촉매반응의 메커니즘은 정확하게 규명은 되지 않았지만 지금까지의 연구결과, hydrazine과 Se(IV)는 산성 조건하에서 쉽게 N₂와 Se 원자로

변화하는 산화 환원 반응을 일으키며, 특히 pH 8.0 이하에서는 반응 속도가 매우 빠르게 진행된다고 알려져 있다¹⁴. 이같은 결과로 미루어 Se의 촉매반응의 메커니즘을 다음과 같이 제안하여 보았다.

Aryldiazonium 이온은 aniline 유도체 등과 반응할 때 친전자체처럼 작용해서 쉽게 coupling 반응을 일으켜 azo 화합물을 생성하게 된다¹⁵. 따라서 Se에 의해 hydrazine 화합물이 diazonium 화합물로 정량적으로 변화할 수 있는가를 알아보기 위해서 이와 유사한 반응¹⁶을 이용하여 반쪽 반응식으로부터 전체 반응의 환원 전위값을 계산하여 예측하였다. 계산 결과 다음과 같이 양의 환원 전위값을 갖는 것으로 나타났다.



따라서 이 반응의 메커니즘을 다음과 같이 요약할 수 있을 것이다. Phenylhydrazine hydrochloride와 selenous acid를 산성 조건에서 산화 환원 반응시키면 benzenediazonium 이온과 Se 원자로 변화를 한다. 이렇게 생성된 benzenediazonium 이온은 염기로 potassium chlorate를 첨가하여 H-acid의 2번 위치의 수소가 쉽게 떨어진 음이온과 쉽게 coupling 반응을 일으킨다. 이를 아래 Fig. 1로 요약하였다.

한편, 이렇게 형성된 azo 화합물과 첨가한 화합물에 의해 나타나는 스펙트럼들이 서로 다른 영역

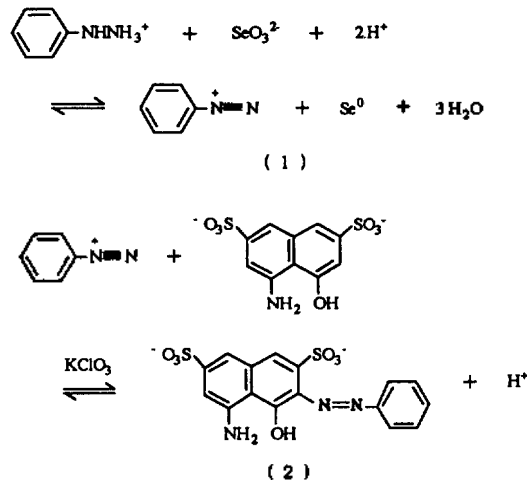


Fig. 1. Reaction schemes.

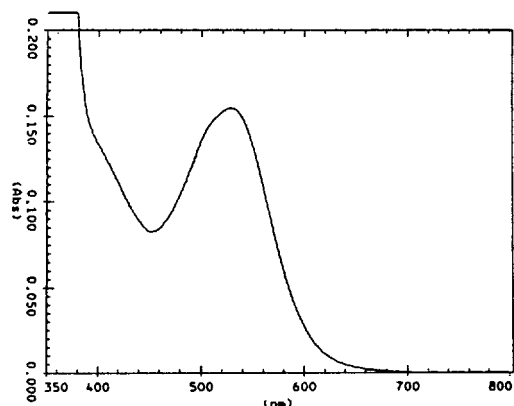


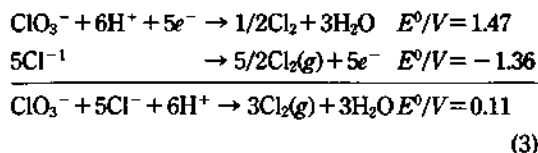
Fig. 2. Absorption spectra of the azo dye.

에서 나타나게 된다면 합성된 염료는 분자량이 클 뿐만 아니라 물 흡광계수 역시 상당히 큰 값을 가지므로 미량 원소분석에 유용하게 이용할 수 있을 것이다. 이를 확인하기 위해서 반응에 관여하는 화합물들과 Se(IV)의 유무에 따라 형성된 염료에 대해 흡광스펙트럼의 경향을 고찰하였다. 첨가하는 화합물들 뿐만 아니라 Se(IV)의 유무에 따라 흡수스펙트럼이 각각 다르게 나타났다. 따라서 본 연구에서 제안한 촉매반응이 선택적으로 일어나며, 셀렌 정량에 이용될 수 있음을 알 수 있었다. 형성된 azo 화합물의 최대 흡광도를 나타내는 파장을 측정하기 위하여 바탕 시료를 UV/Vis spectrophotometer의 기준 cell에 넣고 측정하고자 하는 시료를 작업 cell에 넣어 흡광도를 측정하여 보았다(Fig. 2). 이 결과 합성된 azo 화합물의 최대 흡광도는 527 nm에서 나타났다. 따라서 앞으로 Se(IV)를 정량하기 위해 527 nm에서 모든 흡광도를 측정하였다.

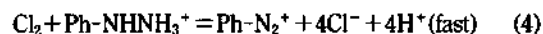
촉매반응의 조건

반응시간 및 첨가 순서에 따른 영향. 대부분의 유기 합성 반응은 첨가 순서에 따라 전혀 다른 실험결과를 얻는 경우가 많다. 따라서 원하는 염료의 생성효율을 높일 뿐만 아니라 바탕 흡수의 영향을 최소화 하기 위해서 이런 영향을 고찰하였다.

실험에서 제안한 방법에서 potassium chlorate의 첨가순서를 바꾸어 본 결과 과다한 바탕 흡수를 야기하였다. 이는 potassium chlorate가 물에 첨가되면 빠르게 다음과 같은 반응을 진행시킬 수 있기 때문으로 보고되어 있다.¹³



이 반응의 결과 생성된 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 는 hydrazine과 반응할 경우 N_2 와 Cl^- 로 쉽게 바뀌게 되고¹⁷ 생성된 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 가 식 (4)와 같이 phenylhydrazine hydrochloride와 반응을 하여 benzenediazonium 이온을 생성시켜 Se(IV)의 정량 분석에 과다한 바탕흡수를 야기하는 것으로 생각된다.



또한 전체반응의 온도조건이 100°C 이고 산성조건이므로 식 (3)과 (4)의 반응은 자연적으로 일어난다.

그러나 식 (3)의 반응은 hydrazine이 시료내에 먼저 존재할 경우 반응의 진행속도가 매우 느리게 되는 것이 알려져 있으므로¹⁷ potassium chlorate를 phenylhydrazine hydrochloride보다 나중에 시료에 넣어줌으로써 식 (4)와 같은 반응이 일어나는 기회를 최소로 하였다. 또 이러한 반응이 최소로 일어나더라도 시료에서도 동일하게 일어나므로 측정하고자 하는 시료의 흡광도에서 바탕 시료의 흡광도를 빼어 알짜 흡광도를 Se 정량에 이용하였다. 또한 phenylhydrazine hydrochloride가 공기와 빛에 노출되어 시간이 지나면 무색에서 노란색으로 변하는데 이러한 변화도 측정하고자 하는 영역에서 흡광도 측정에 영향을 주리라 판단되어 이를 제거하기 위해 시약을 매년 새로 만들어 사용하였다.

또, 유기반응은 반응물이 미량 존재할 경우 반응속도가 상대적으로 늦어지게 되므로 정량을 하는데 필요 이상의 시간이 걸리게 된다. 따라서 Se를 효율적으로 정량 분석하기 위해 염료의 합성시간을 단축할 필요가 있다. 따라서 필요한 반응온도로 올리고 시간을 변화시킬 경우 실험에 어떠한 영향을 미치는지 검토하여 보았다. $0.30 \mu\text{g}$ 의 셀렌이 들어 있는 시료 용액 15 ml 에 0.06 M phenylhydrazine hydrochloride 1 ml , 0.02 M H-acid 1 ml , 0.3 M potassium chlorate 3 ml 를 첨가하고, 1.2 M HCl로 pH를 1.40으로 조절하였다. 이때 바탕용액도 같은 방법으로 준비한다. 이 용액을 100°C 항온조에 각각

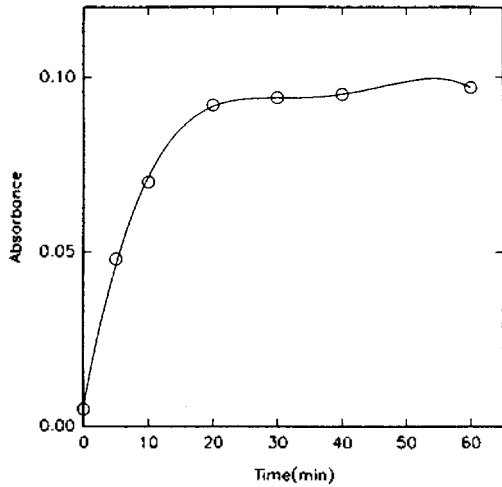


Fig. 3. Heating time in a steam bath on the catalytic reaction.

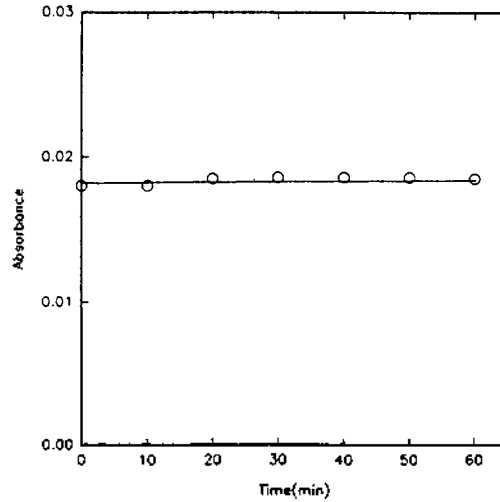


Fig. 4. Variation of azo dye absorbance after synthesis. Se(IV): 3 ng/ml.

0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60분씩 담가 놓아 반응을 시키고 나서 15°C 찬물로 15분간 식혀서 527 nm에서 흡광도를 측정하였다(Fig. 3). 그림에서 보여주는 바와 같이, 반응이 100°C에서 20분 이상 일어나면 일정한 흡광도를 얻을 수 있었다. 이는 20분 이상이면 Se(IV)와 phenylhydrazine hydrochloride가 정량적으로 반응하여 Se 원자와 benzenediazonium 이온으로 되어 H-acid와의 coupling 반응을 완전히 진행시킨 것으로 생각할 수 있다. 따라서 반응이 충분히 일어날 수 있는 30분을 반응시간으로 선택하여 실험을 수행하였다.

한편, 시간이 변함에 따라 chlorate 이온이 phenyldiazonium 이온에 영향을 주어 바탕흡수 값을 변화시킬 수도 있으므로 이에 대해 검토하였다. 3 ng/ml의 셀렌이 있는 시료 용액 15 ml를 이용하여 실험하였는데 시간이 경과하여도 chlorate 이온에 영향을 받지 않고 쉽게 산화·환원 반응을 일으켜 azo 화합물이 합성되고, 합성된 azo 화합물은 상온에서 안정한 흡광도를 나타내고 있다(Fig. 4). 그러므로 본 실험은 미량의 Se(IV)가 존재할 경우에도 정량적으로 반응을 일으키고 spectrophotometer 측정시 상온에서 실험을 수행할 수 있는 좋은 방법임을 알 수 있다.

pH의 영향. 본 연구에서 사용되는 염료 합성 반응은 pH에 따라 반응 속도에 크게 영향을 받을

수 있다. 그러므로 azo 염료가 형성되는 반응에 1.2 M HCl을 이용하여 pH를 조절한 시료용액과 바탕 용액을 만들어 pH에 따르는 흡광도의 변화를 조사하여 보았다(Fig. 5). Phenylhydrazine hydrochloride에 의하여 Se(IV)가 환원될 때 생성되는 셀렌 원자는 수소 이온에 의해 안정하게 존재할 수 있으므로¹⁴ pH가 낮아짐에 따라 phenylhydrazine hydrochloride에 의하여 Se(IV)가 더욱 환원반응을 잘 일으켜 흡광도가 증가하게 될 것이다. 실험 결과 pH 1.4에서 가장 좋은 흡광도를 얻을 수 있었다.

그러나 pH가 1.4보다 더 낮아지게 되면 흡광도가 떨어지게 되는데 이는 pH가 더 낮아짐으로 식 (3)의 반응이 빨라지게 되는 것으로 보고되었다¹⁷. 따라서 바탕흡수가 증가하고, coupling 반응에 도움을 주는 potassium chlorate의 농도가 작아지게 된다. 또 pH 1.4 이상에서도 식 (3)의 반응에 필요한 수소이온의 농도가 상대적으로 감소하게 되어 염료형성 효율이 떨어질 뿐만 아니라 형성된 benzenediazonium 이온이 hot aqueous acid medium에서는 phenol로 변할 수도 있다¹⁵. 또 생각할 수 있는 경우는 phenylhydrazine hydrochloride가 침전될 수 있으므로 본 실험에서는 pH를 1.4로 고정하여 실험을 수행하였다.

그런데 염료 합성을 보다 유리하게 하기 위해서는 H-acid의 2번 위치에 있는 수소 이온을 떼어 내고

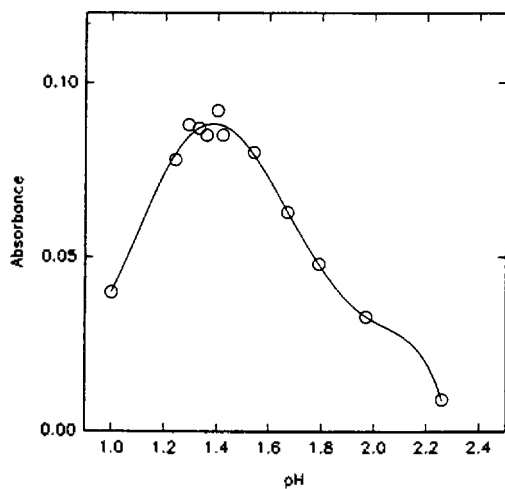


Fig. 5. Effect of pH on the formation of azo dye.

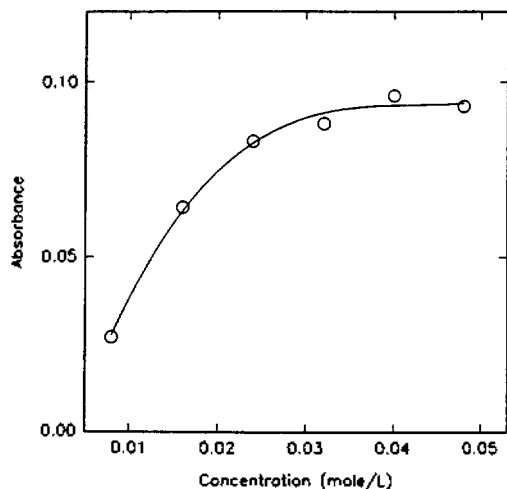


Fig. 6. Effect of potassium chlorate concentration on the reaction.

coupling 반응을 진행시켜야 한다. 이때 사용하는 염기로 바탕 흡수를 증가시키는 단점도 있지만, 이런 효과를 제거할 수 있는 potassium chlorate를 선택하였다. 그리고 chlorate 이온의 양이 어느 농도 이상이어야 정량적으로 도움을 주어 반응을 진행시킬 수 있는지 검토하였다. 0.2 M potassium chlorate를 1~6 ml씩을 각각 첨가한 뒤 1.2 M HCl을 이용하여 pH를 1.4로 조절하여 시료용액과 바탕 용액을 제조하였다. 이 용액들을 100°C 항온조 안에 30분 동안 담가 놓아 반응을 완결시킨 후 냉각시킨 다음 527

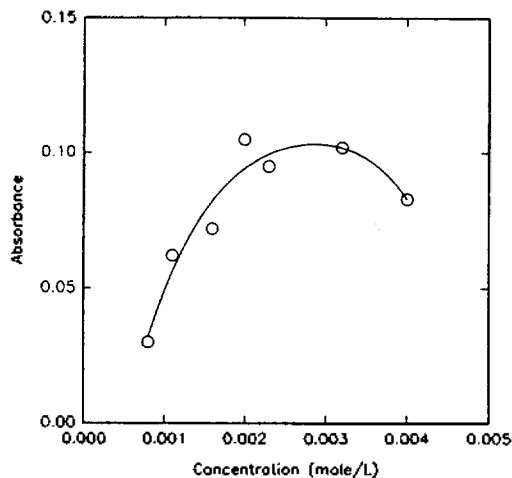


Fig. 7. Effect of phenylhydrazine hydrochloride concentration on the reaction.

nm에서 흡광도를 측정하였다(Fig. 6). 초기에는 chlorate 이온의 농도가 증가함에 따라 흡광도는 증가를 하다가 $3.5 \times 10^{-2} \sim 4.0 \times 10^{-2} M$ 이후부터는 거의 변하지 않고 있다. 이와 같은 결과는 초기에는 염기로 사용된 chlorate 이온에 의해 수소 제거반응이 점점 증가하지만 어느 농도 이상에서는 약염기인 chlorate 이온이 더 이상의 반응을 일으키지 않기 때문으로 생각된다. 따라서 potassium chlorate는 $3.6 \times 10^{-2} M$ 의 농도에서 실험하였다.

Phenylhydrazine hydrochloride 농도에 따른 영향. 극미량의 셀렌이 어느 정도 농도의 phenylhydrazine hydrochloride가 있어야 정량적으로 서로 반응할 수 있는지 조사하여 보았다. 0.30 μg 의 셀렌이 들어 있는 용액 15 ml에 0.01 M phenylhydrazine hydrochloride 1~6 ml를 각각 가하여 만든 시료용액과 바탕 용액으로 흡광도를 측정하였다(Fig. 7). 그림에서 보여주는 것과 같이, phenylhydrazine hydrochloride의 농도가 증가함에 따라 초기에는 흡광도가 증가하였는데, 이는 phenylhydrazine hydrochloride의 농도가 증가하면 극미량의 Se(IV)가 충돌할 수 있는 가능성을 크게 하여 주기 때문이다. 그러나 $3.5 \times 10^{-3} M$ 이상으로 phenylhydrazine hydrochloride의 농도가 증가하면 흡광도가 감소하는데, 이는 농도가 증가됨에 따라 공기 중에서 산화되는 양이 증가하여 상대적인 바탕이 증가하기 때문으로 생각된다. 따라서

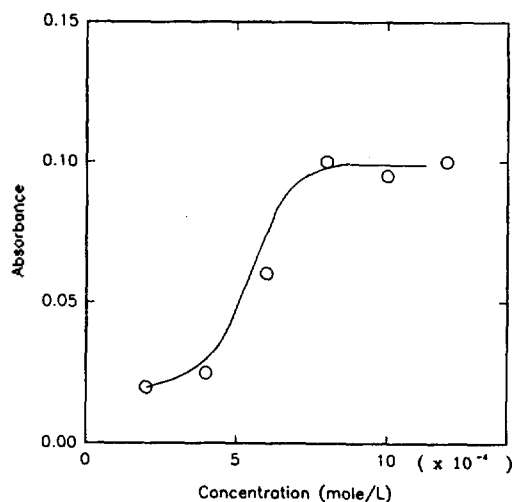


Fig. 8. Effect of H-acid concentration on the reaction.

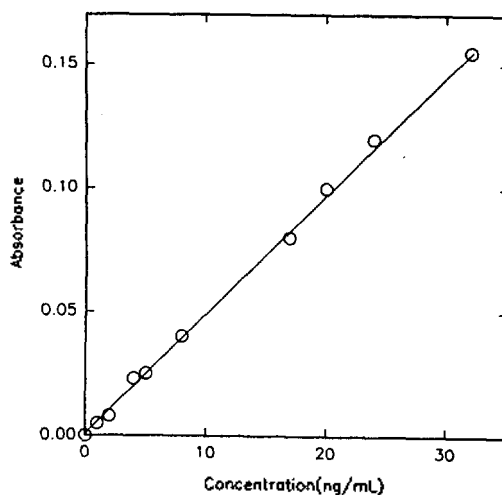


Fig. 9. Calibration curve.

phenylhydrazine hydrochloride의 농도를 $2.4 \times 10^{-3} M$ 로 하여 실험을 수행하였다.

H-acid 농도의 영향. Non-mutagenic azo 염료 중의 하나인 H-acid¹⁹는 $KClO_3$ 의 도움을 받아서 coupling 반응을 일으키게 된다. 그러나, 시료 용액 중 극미량의 selenium에 의하여 생성된 benzenediazonium 이온의 양이 미량이므로 정량적인 양보다도 더 많은 양의 H-acid를 첨가해야 보다 효율적인 결과를 얻을 수 있을 것으로 알려졌다. 따라서 H-acid의 농도가 어느 정도 이상이면 충분히 반응할 수 있는지 실험하여 보았다. $0.30 \mu g$ 의 셀렌이 들어 있는 용액 15 ml에 0.005 M H-acid를 1~6 ml를 각각 가한 시료용액과 바탕용액을 제조하여 흡광도를 측정하였다(Fig. 8). 실험 결과 H-acid의 농도가 $8 \times 10^{-4} M$ 이상에서는 더 이상 흡광도가 증가하지 않았다. 이 농도 이상이면 생성된 benzenediazonium 이온이 H-acid에 정량적으로 coupling하는 것으로 생각된다. 그러므로 H-acid의 농도를 $8 \times 10^{-4} M$ 로 하여 실험을 수행하였다.

방해효과의 제거 및 분석결과

실제 시료에는 셀렌 이외의 phenylhydrazine hydrochloride를 산화시킬 수 있는 Fe^{3+} 과 같은 산화제들이 존재하는데, 이는 주로 양이온 화합물의 형태로 존재하고 있다. 그러므로 EDTA를 첨가하여 이러한 방해 이온들을 제거해야만 정확한 결과를 얻을 수 있다. 그러나, 셀렌은 SeO_3^{2-} 의 음이온 형

태로 수용액 중에 존재하여 EDTA에는 영향을 받지 않고 같은 크기의 흡광도를 나타내며 phenylhydrazine hydrochloride와 반응에 참여할 수 있다. 그러므로 셀렌 이외의 산화제를 제거하기 위하여 EDTA를 가한 뒤, 지금까지 검토한 최적 조건을 이용하여 실제 시료를 분석하였다.

셀렌을 1~40 ng/ml가 되도록 가한 용액 15 ml를 삼각 플라스크에 넣은 후 0.1 M EDTA 1 ml, 0.06 M phenylhydrazine hydrochloride 1 ml, 0.02 M H-acid, 1 ml, 0.3 M potassium chlorate 3 ml를 첨가하고, 1.2 M HCl로 pH를 1.4가 되게 조절한다. 이 용액들을 100°C 항온조 안에 30분 동안 담가 놓아 반응을 시킨 후, 이를 15°C의 찬물에 15분간 냉각시켜 표준용액과 바탕용액을 준비하였다. 그리고 흡광도를 측정하여 검정 곡선을 그렸다(Fig. 9). 실험 결과 40 ng/ml 이하에서는 매우 좋은 직선성을 얻을 수 있었다.

이상에서 검토한 방법으로 본 정량법의 유효성을 보기 위해 실제 시료인 인근 저수지 물, 강물 및 학교 수돗물에서의 Se(IV)의 양을 분석하여 보았더니 각각 0, 2.1, 1.9 ng/ml이 검출되었다(Table 1). 회수율을 구하기 위해 시료들에 Se(IV) 표준용액을 20 ng/ml씩 첨가하여 분석하였다. 이 결과들로부터 원래의 Se(IV) 농도를 빼주어 계산한 결과도 수록하였다. 이때의 회수율은 모두 104% 이상으로 정확하였고, 상대표준편차도 5% 이내로 재현성 또한 좋았다. 그

Table 1. Analytical results of selenium in real samples (ng/ml)

Sample	Spiked	Measured	Recovered	Recovery (%)
Gobok pond water	0	0		
	20	21.4	21.4	107
Miho river water	0	2.1		
	20	22.9	20.8	104
Tap water	0	1.9		
	20	24.3	22.4	111

러나 학교 수도물의 경우에 111%의 셀렌이 검출되는 결과가 나타나는데 이는 물 소독시 첨가되는 ClO^- 와 같은 음이온 성분 때문으로 생각된다. 그러므로 이러한 방해물의 제거를 위한 연구가 더 진행되어야 할 것이다. 또 이와 같은 결과를 이용하여 본 실험에서 제시한 방법의 검출한계를 구해 본 결과 0.8 ng/ml이었다.

결 론

셀렌이 염산 산성 조건하에서 phenylhydrazine의 산화에 정량적으로 관여하므로 이를 이용한 촉매반응을 기초로 하여 수용액 시료에 존재하여 흔적량 셀렌 정량에 이용할 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) Phenylhydrazine hydrochloride를 이용하여 Se (IV)를 정량하는 방법에서 pH를 HCl 산성용액으로 처리함으로써 수용액중 존재하는 셀렌을 안정화시킬 수 있었다.

2) 본 실험에서는 합성된 dye는 매우 큰 몰 흡광계수를 가지며, 상온에서 시간에 거의 의존하지 않고 매우 안정하였다.

3) 본 촉매반응은 시료 전처리가 없으므로 실험 방법이 간단하여 짧은 시간에 수용액내 극미량의 셀렌을 분석할 수 있었다.

4) 실제 시료중 셀렌을 정량할 경우 좋은 재현성과 회수율을 얻을 수 있었으므로 다른 종류의 시료에도 응용이 가능할 것으로 생각된다.

본 연구는 한국과학재단의 '92, '93 핵심전문과제 (91-0300-006-2)로 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며 아울러 연구비 지원에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. 이길상, "유기 킬레이트 시약론", 동명사, 서울, 1979.
2. Bodini, M. E.; Alazmora, E. O. *Talanta* 1983, 30 (6), 409.
3. Cutter, G. A. *Anal. Chem.* 1985, 57, 2951.
4. Yusuf, M.; Sarki, A. C.; Idris, S. B.; Ayoko, G. A.; Sligh, K. *Talanta* 1988, 35(6), 496.
5. Naidu, P. P.; Rao, G. G. *ibid.* 1970, 17, 817.
6. Yatsmimirskii, K. B. *Kinetic Methods of Analysis*; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1966.
7. West, P. W.; Ramakrishna, T. V. *Anal. Chem.* 1968, 40, 966.
8. Kawashima, T.; Tanaka, M. *Anal. Chim. Acta* 1968, 40, 137.
9. Kawashima, T.; Kai, S.; Takashima, S. *ibid.* 1977, 89, 65.
10. Hawkes, W. C. *ibid.* 1986, 183, 197.
11. Safavi, A.; Afkhami, A.; Massoumi, A. *ibid.* 1990, 232, 351.
12. Shaopu, L.; Guangming, Z.; Zhigui, H. *Talanta* 1990, 37(7), 749.