

Dithiocarbamate 금속착물의 용매추출 및 분석적 응용(제 1 보). 해수중 혼적량 비스무트, 카드뮴, 인듐의 용매추출 및 정량

全汶敦 · 崔鍾文 · 崔熙善[†] · 金榮相*

고려대학교 화학과

[†]수원대학교 화학과

(1995. 12. 22 접수)

Studies on Solvent Extraction and Analytical Applications of Metal-Dithiocarbamate Complexes(I). Extraction and Determination of Trace Bismuth, Cadmium and Indium in Sea Water

Moon Kyo Jeon, Jong-Moon Choi, Hee Seon Choi[†], and Young-Sang Kim*

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

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

(Received December 22, 1995)

요 약. Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate(APDC)를 착화제로 사용하여 해수 중 혼적량 비스무트, 카드뮴, 인듐을 동시에 용매추출하여 정량하는 방법을 연구하였다. 최적조건을 찾기 위하여, 시료용액의 pH, 착화제의 양, 흔들어주는 시간, 유기용매의 종류 등에 대하여 조사하였고 역추출효율도 검토하였다. 해수시료 200 mL를 취하여, pH를 4.0으로 조정하고 1% APDC 5.0 mL를 첨가하고, MIBK 10.0 mL로 35분 동안 흔들어서 추출한다. 그리고 0.05 M 수산화나트륨용액 10 mL로 유기층의 HPDC를 세척한다. 유기층을 150 µg/mL Pd(II)를 포함하는 4 M 질산으로 5분 동안 흔들어서 분석원소를 역추출한다. 팔라듐이 포함된 4 M 질산은 역추출 효율을 증가시키고 흡광도 측정에서 매트릭스를 개선하여 감도를 증가시켰다. 바탕 흡광도에 대한 표준편차의 3배에 해당하는 농도로서의 검출한계는 Bi(III) : 0.038, Cd(II) : 0.0057, In(III) : 0.023 ng/mL이었다. 동해 시료 2가지를 취하여 본 방법으로 정량한 결과 Bi(III), In(III)는 검출한계 이하였고, Cd(II)는 0.018과 0.016 ng/mL이었다. 해수시료에 일정량 원소를 가해서 구한 회수율은 모두 90% 이상으로 알칼리금속 매트릭스에서 혼적량 원소의 동시분석에 이 방법이 응용될수 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The solvent extraction of trace Bi, Cd and In in seawater samples using ammonium pyrrolidine dithiocarbamate(APDC) as a complexing agent was studied. The pH of sample solution, the amount of APDC, the type of solvent and the shaking time were investigated together with back-extraction conditions. After the pH of 200 mL seawater was adjusted to 4.0 and 5.0 mL of 1% APDC was added, analytes were extracted with 10.0 mL of MIBK by shaking for 35 minutes. The organic phase separated was washed with a 0.05 M NaOH 10.0 mL to remove HPDC. The analytes were stripped by the back-extraction of 5 minute shaking with 5 mL of 4 M HNO₃ containing 150 µg/mL Pd(II). Detection limits of Bi, Cd and In were 0.038, 0.0057 and 0.023 ng/mL, respectively. Both of Bi(III) and In(III) were not detected in two kinds of water samples of the East Sea and the contents of Cd(II) were 0.018 and 0.016 ng/mL. The recoveries of over 90% showed that this procedure was applicable to the determination of such trace elements in seawater samples.

서 론

삼면이 바다인 우리나라의 경우 해수에 용해되어 있는 이온들의 농도와 분포, 해양의 오염 정도에 대해서 많은 정보를 필요로 한다. 해수에는 많은 종류의 양이온과 음이온이 함유되어 있으나 10여 가지를 제외하고는 극히 미량으로 존재하고 있다. 미량성분의 직접 측정이나 분석은 시료 매트릭스의 방해와 기기의 검출한계로 인하여 어려움이 따른다. 따라서 이를 위해 분석원소를 방해 물질로부터 분리하고 농축시키는 기술이 필요하다.

미량성분의 분리 농축법에는 용매 추출법,¹⁻⁸ 침전법,⁹ 부선법,^{10,11} 크로마토그래피¹² 등이 있다. 이들 방법은 각각 장단점을 가지고 있으며, 분리 성분 및 시료의 종류, 측정 기기에 따라 다르게 응용된다. 이 중에서 용매 추출법은 적절한 착화제를 선택하여 분석원소와 착물을 형성시킨 후 유기 용매층으로 직접 추출하므로써 실험에 소요되는 시간이 짧고 실험방법이 간단하며 재현성 또한 좋다. 이와 같은 용매 추출법에는 착물형성 추출과 이온쌍형성 추출^{13,14}이 있다.

지금까지 dithiocarbamate계통의 착화제를 사용하여 해수로부터 미량성분 원소를 추출 및 정량한 연구에는 다음과 같은 것이 있다: Jan과 Young¹은 APDC-MIBK 시스템으로 Cd와 7가지 금속을 pH 4에서 추출한 다음 4 M 질산으로 역추출하여 흑연로 원자흡수분광광도기로 정량하였다. Danielsson과 그의 동료들²은 APDC와 NaDDC의 혼합 착화제를 사용하여 Freon TF로 추출한 다음 0.3 M 질산으로 역추출하여 Cd 등 5가지 금속이온을 정량하였다. Sugimae³는 NaDDC-chloroform을 사용하여 Pb 등 8가지 금속이온을 추출하고 유기용매를 증발 건조시킨 후 질산과 염산으로 다시 녹여 ICP-AES로 정량하였다. 또 Lo⁴는 APDC와 NaDDC를 혼합하여 Cd 등 8가지 금속이온을 CHCl₃로 추출하고 1000 ppm Hg(II) 용액으로 역추출하였다. 그리고 또 Lo와 그의 동료들⁵은 NaDDC-CHCl₃를 사용하고 역추출하여 ICP-AES로 정량하였다. 이외에도 dithiocarbamate 계열 착화제를 이용하여 정량한 예는 많이 있다.¹⁵⁻²⁹ Dithiocarbamate 계열 착화제는 dithizone^{6,7}과 함께 가장 보편적인 착화제 중 한 가지로 미량 금속의 분리 농축에 자주 사용된다.

유기층으로 추출된 금속 dithiocarbamate 착물을 직접 정량하는 경우도 있으나, 유기층에서 착물의 안정성은 대략 3일 정도 유지되고,¹² 흑연로 원자흡수분광기로 측정시 바탕 신호가 높아서 대부분의 경우 역추출을 수행한다. Lo^{4,5,8}는 Au(III), Pd(II), Hg(II)가 대부분의 금속이온보다 dithiocarbamate계열 착화제와 더 안정한 착물을 형성하는 점을 이용하여 분석원소를 역추출하는데 그들을 사용하였다. 이 방법의 장점은 질산으로 역추출하는 것보다 어떤 특정 금속(Co, Cu, Fe 등)에 대하여 역추출효율이 좋고 역추출시간도 짧은 것이다.⁴ 또한 역추출과정에서 잔류한 팔라듐은 흑연로 원자흡수분광법으로 흡광도를 측정할 때 분석원소의 휘발성을 억제하여 원자화를 증가시키고 바탕 흡수를 감소시켜 주는 역할을 하고 있어서 여러 가지 원소에 널리 적용시킬 수 있다.^{30,31}

본 실험에서는 착화제로서 널리 사용되는 dithiocarbamate계열인 ammonium pyrrolidine dithiocarbamate(APDC)를 착화제로 사용하고 methyl isobutyl ketone(MIBK)을 용매로 사용하여 해수 중 흔적량 Bi(III), Cd(II), In(III)를 추출하고, 그리고 팔라듐이 함유된 질산으로 역추출하여 이를 흑연로 원자흡수광도기로 정량하였다. 그런데 비스무트, 카드뮴, 및 인듐은 비교적 휘발성이 커서 흡광도가 낮게 측정되므로 본 실험의 역추출과정에 첨가된 팔라듐은 매트릭스도 개선시킬 뿐만 아니라 안정한 Pd(II)-PDC 착물과 진한 질산용액으로 효과를 상승시켜 효과적인 역추출을 기대할 수 있을 것이다. 또 해수 중 극미량의 비스무트와 인듐을 APDC-MIBK 시스템으로 추출한 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

실 험

시약 및 기기. 실험에 사용한 시약들은 특별한 경우를 제외하고는 특급 시약을 사용하였으며, 증류수는 1차 증류한 후 Mili-Q Water system(Milipore, Co.)으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

Bi(III) 표준용액: 미국 Aldrich사의 Bi(NO₃)₃·5 H₂O를 묽은 질산에 녹인 후 탈염수로 묽혀 1,000 µg/mL로 만든 후 병에 보관하였다. 이 용액을 필요한 농도로 묽혀 사용하였다.

Cd(II) 표준용액: 스위스 Fluka사의 cadmium금속(99.99%)을 소량의 진한 HNO₃으로 녹이고 탈염수로

물혀 1,000 µg/mL로 만들어 병에 보관하였다.

In(III) 표준용액: 스위스 Fluka사의 In(NO₃)₃를 묽은 질산에 녹인 후 탈염수로 물혀 1,000 µg/mL로 만들었다.

1% APDC용액: 스위스 Fluka사의 APDC 시약을 1.00 g 정확히 취하여 탈염수로 녹여 100 mL로 만들었다.

Pd(II) 용액: Pd금속 1g을 왕수에 녹여 증발 건조시키고 다시 염산을 가하여 증발 건조시킨 다음 묽은 산에 녹여서 1,000 mL로 만들었다.

아세트산/아세트산나트륨 완충용액: 일본 Shinyo사의 일급 시약인 sodium acetate 136.08 g을 소량의 탈염수로 비이커에 녹이고, 10% 염산용액을 pH가 4.0이 될 때까지 가하였다. 그리고 이 용액을 1 L 메스플라스크에 넣고, 표선까지 물혀 사용하였다.

원자흡수 분광광도기: HGA-400을 장착한 Perkin-Elmer Model 2380이었으며 속빈 음극 등은 Perkin-Elmer사의 것이다. 분석원소의 흡광도를 측정

하기 위한 기기조건은 Table 1과 같다. 온도 프로그램은 역추출 과정에서 사용한 150 µg/mL Pd(II)이 포함된 4 M 질산용액과 4 M 질산용액만에 대해 각각 다르게 최적화시켰다. 이를 Table 2에 나타내었다.

Shaker: 동양기기의 모델 0547로서 위-아래 방향으로 교반되는 장치이다.

인공 해수 제조. 해수 중 극미량 분석원소의 용매추출 조건을 최적화시키기 위해서는 실제 해수와 비슷한 매트릭스의 인공해수가 필요하다. 해수에서 그 존재량이 1.0 ppm 이상인 화학종은 10여종 밖에 되지 않지만 해수 전체 용존성분의 99.58%를 차지한다.³² 이를 기초로 하여 탈염수에 NaCl 422.59 g, MgCl₂·6H₂O 191.44 g, SrCl₂·2H₂O·0.72 g, H₃BO₃ 0.47 g, Na₂SO₄ 70.51 g, CaCl₂·2H₂O 20.84 g, KCl 11.95 g, KBr 1.73 g, NaHCO₃ 3.456 g을 가하여 녹인 다음 18 L가 되게 하여 인공해수를 준비하였다.

실험과정. 대략 1 L의 해수 시료를 취하여 거름종이(Watman No. 42)로 걸러서 부유 불순물을 제거한 다음 200.0 mL를 정확히 취하여 300 mL의 분액 깔때기에 옮긴다. 아세트산/아세트산 나트륨 완충용액 5 mL를 가하여 pH를 4.0으로 조절한 다음, 1% APDC 용액 5 mL를 가하여 금속-PDC착물을 형성시킨다. MIBK 10.0 mL를 가하고 35분간 흔들어서 준다. 상분리를 위하여 10분간 방치한 후에 수용액층을 버린다. 0.05 M NaOH 용액 10 mL를 유기층에 가하고 1분간 흔들어서 세척하여 유기상에 존재하는

Table 1. Instrumental operating parameters for atomic absorption spectrophotometer

	Bi(III)	Cd(II)	In(III)
Wavelength(nm)	223.1	228.8	303.9
Slitwidth(nm)	0.7	0.7	0.7
Lamp current(mA)	10	4	20
Tube type	Uncoated tube		

Table 2. Heating program for GF-AAS

(a) back-extracted with 150 µg/mL Pd and 4 M HNO₃ solution

	Bi(III)		Cd(II)		In(III)	
Drying	110 °C	3s(ramp 5s)	110 °C	3s(ramp 5s)	110 °C	3s(ramp 5s)
Charring	1200 °C	2s(ramp 10s)	800 °C	3s(ramp 5s)	800 °C	2s(ramp 10s)
Atomization	2300 °C	2s(ramp 1s)	2200 °C	2s(ramp 1s)	2400 °C	3s(ramp 3s)
Cleaning	2700 °C	3s(ramp 3s)	2700 °C	3s(ramp 3s)	2700 °C	3s(ramp 3s)
Sample Injection: Bi, In 20 µL; Cd 10 µL						

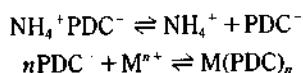
(b) back-extracted with 4 M HNO₃ solution

	Bi(III)	Cd(II)	In(III)			
Drying	110 °C	3s(ramp 5s)	110 °C	3s(ramp 5s)	110 °C	3s(ramp 5s)
Charring	600 °C	2s(ramp 10s)	800 °C	3s(ramp 5s)	800 °C	2s(ramp 10s)
Atomization	2200 °C	2s(ramp 1s)	2100 °C	2s(ramp 1s)	2400 °C	3s(ramp 3s)
Cleaning	2700 °C	3s(ramp 3s)	2700 °C	3s(ramp 3s)	2700 °C	3s(ramp 3s)
Sample Injection: Bi, In 20 µL; Cd 10 µL						

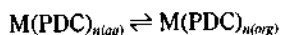
HPDC를 제거한다. 150 µg/mL의 Pd(II)이 함유된 4 M 질산 5.0 mL를 가하고 5분간 흔들어 분석 원소를 역추출한다. 수용액층을 취하여 Bi(III), Cd(II), In(III)을 흑연로 원자 흡수분광광도기로 흡광도를 측정한다.

결과 및 고찰

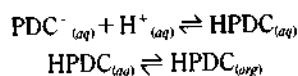
추출 메커니즘. 착화제인 APDC는 대부분의 금속이온과 착물을 잘 형성하며 착물을 형성할 때 반응은 다음과 같다:



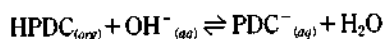
본 실험에서 정량하고자 하는 금속이온이 Bi(III), Cd(II), In(III)이므로 생성되는 착물은 Bi(PDC)₃, Cd(PDC)₂, In(PDC)₃이다. 그리고 시료속의 다른 금속이온이 있으면 위의 반응과 같은 형태로 착물을 형성하여 분석원소와 함께 유기층으로 추출되기도 한다.



금속이온과 반응하고 남은 과량의 PDC⁻는 산성 수용액에서 HPDC의 형태로 유기층에 분배될 것이다:



유기층으로 추출된 HPDC는 역추출 과정에서 Pd(II)와 반응하므로 과다한 양의 팔라듐을 소모한다. 그리고 HPDC는 산에 의해서 분해되어 수용액에 잔류한다.³³ 이로 인하여 분석원소의 바탕값이 높아지고 검출한계를 높이는 원인이 된다. 그래서 본 실험에서는 유기층의 HPDC를 최대한 제거하기 위하여 0.05 M NaOH 10 mL를 가하여 1분간 흔들어 유기층의 HPDC를 수용액층으로 보냈다. 이 때의 반응식은 다음과 같을 것이다:



실험 결과 Bi(III)와 Cd(II)에 대하여 바탕 흡광도가 각각 4배, 3배만큼 감소하였고, In(III)의 경우는 자체의 바탕값이 적어서 별 변화가 없었다. 이 때

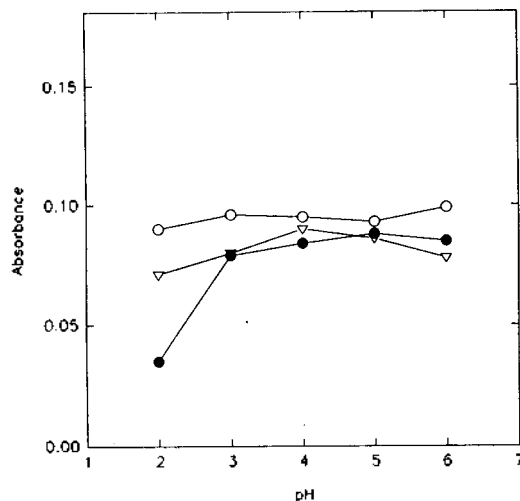


Fig. 1. Effects of pH on the extraction. ○: Bi(III) 1.25 ng/mL; ●: Cd(II) 0.125 ng/mL; △: In(III) 1.25 ng/mL.

분석 원소는 제거되지 않았다.

추출시 pH의 영향. 일반적으로, 용매 추출에서 용액의 pH는 착물의 형성 정도와 형태에 영향을 주어서 추출효율을 변화시킨다. 대부분의 경우, APDC는 산성에서 금속이온과 착물을 형성하여 용매 추출되는 것으로 알려졌다. 따라서 본 실험에서는 Bi : 1.25, Cd : 0.125, In : 1.25 ng/mL가 되게 분석원소를 포함하는 인공 해수 200.0 mL를 정확히 취하여 HCl용액으로 pH를 각각 2에서 6까지 변화시키고 실험실에서 제시된 과정으로 추출하고 흡광도를 측정하였다(Fig. 1).

비스무트의 경우 용액의 pH에 의해 흡광도에 크게 영향을 받지 않은 것으로 나타났고, 인듐은 pH 4에서 최대의 흡광도를 나타내었다. 카드뮴은 pH 2인 비교적 산성에서 추출율이 크게 감소함을 보였는데 이러한 결과는 pH가 2보다 낮을 경우 PDC⁻가 HPDC(해리상수 $K_a = 1.12 \times 10^{-2}$)³⁴로 많이 되고 경우에 따라서는 HPDC가 분해되기 때문이다. 이런 결과로 pH 3에서 [PDC⁻]/[HPDC]의 비를 계산하면 대략 11.2이다. 이 때 Cd(II)는 PDC⁻착물의 안정성이 적어서 Bi와 In이온보다 많은 양의 PDC⁻를 필요로 하므로 이와 같은 조건에서 추출효율이 떨어지는 것으로 생각된다.

APDC 농도에 따른 영향. 착화제를 사용하는

추출에서는 착화제양에 따라 추출효율이 영향을 크게 받는 것으로 알려져서, 본 실험에서는 일정량의 Bi, Cd, In이 함유된 인공해수의 pH를 아세트산/아세트산 나트륨 완충용액으로 4가 되게 조절한 다음 0.01%에서 1.5%의 APDC를 5.0 mL씩 가했다. 실험 결과에 제시된 절차에 따라 실험을 수행한 후 APDC 농도에 따른 흡광도를 Fig. 2에 도시하였다.

비스무트는 APDC의 농도가 0.2%, 인듐은 0.1% 이상일 때, 카드뮴의 경우 0.5% 이상일 때 일정한 흡광도를 얻을 수 있었다. 그러나 본 실험에서는 산성에서 비교적 쉽게 분해가 된다고 알려진 APDC를 이용하여 용매추출을 하는 것이므로 충분한 추출효율을 얻기 위해서 APDC의 농도를 1%로 정하였다. 이 때 가해진 APDC는 3.04×10^{-4} 몰 정도로 존재하는 분석원소의 전체 몰수에 비해 대단히 과량이다. 이 실험에서도 카드뮴이온이 비스무트와 인듐이온보다 더 많은 양의 PDC⁻을 필요로 하고 있는데, 이것 또한 pH의 연구에서와 같이 Cd-PDC 착물이 다른 것보다 덜 안정해서 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

pH 4에서 금속이온이 PDC⁻와 결합하여 용매추출되는 정도가 비스무트와 인듐은 비슷하지만, 카드뮴은 용매추출되는 정도가 적음을 알 수 있다. 그런데 Wyttenbach 등³⁵은 pH 5에서 chloroform을 용매로 사용하여 carbamate계열인 DDC⁻와 12가지 금속의 착물에 대한 친화력을 비교하였는데, Hg²⁺, Ag⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, In³⁺, Cd²⁺, Sb³⁺, Te⁴⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Te⁻, As³⁺의 순서로 감소한다고 보고하였다. 이들의 결과와 본 실험 결과는 순서는 같지만 정도에는 차이가 있는데, 이는 시료의 매트릭스와 착화제, 그리고 용매의 종류가 다르기 때문으로 생각된다. APDC에 의한 금속착물의 안정도를 종합적으로 비교한 것은 아직 보고되지 않았다.

그런데 APDC는 이번 분석원소를 포함하여 대략 35종류의 금속이온을 용매추출 할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 해수에 존재하는 대부분의 금속이온은 알칼리 및 알칼리토금속으로 APDC와 착물을 잘 형성하지 않는다. 이들 이외 모든 원소는 극미량 존재하고, 또한 방해할 가능성이 있는 원소들은 스펙트럼 방해가 아니라 분석원소와 APDC에 대한 경쟁반응에 의한 것으로 APDC의 과량 첨가에

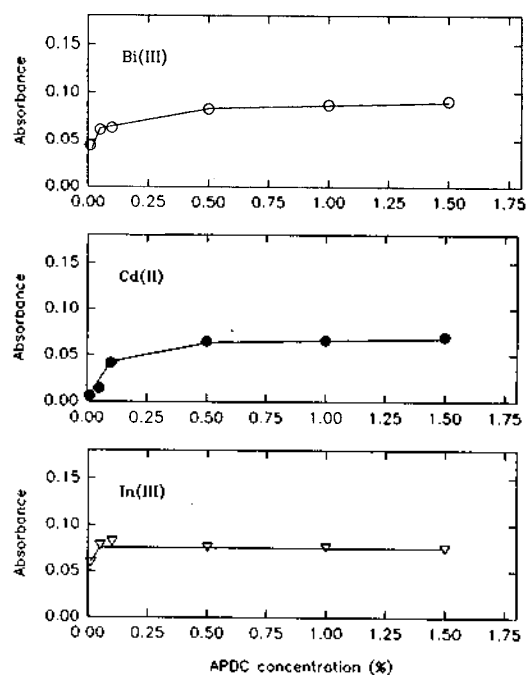


Fig. 2. Effects of APDC concentration on the extraction efficiencies.

의해 문제가 해결될 것으로 생각된다. 그러므로 본 실험에서는 따로 방해 이온에 대한 실험은 하지 않았다. 그러나 방해이온을 과량 포함하는 다른 시료라면 방해이온만을 제거한 다음 분석원소를 추출할 수 있으리라 본다.^{20,36}

흔들어 주는 시간. 수용액중에서 형성된 금속-PDC 착물은 그 자체가 중성이지만 자발적으로 MIBK 유기층으로 추출되기에는 시간이 오래 걸린다. 따라서 추출시 흔들어 주는 시간에 의해서도 추출효율이 달라질 것으로 생각된다. 본 실험에서는 동양기기의 위-아래 교반기를 사용하여 5분에서 50분까지 시간을 변화시켜 가면서 추출된 원소의 흡광도를 측정하였는데 인듐의 경우는 5분에서 50분까지의 추출시간 동안 흡광도의 변화가 거의 없었고, 비스무트와 카드뮴은 추출시간이 15분이 지난 후 일정한 흡광도를 보였다.

용매종류에 따른 영향. 착화제와 금속간에 형성된 금속-PDC 착물은 유기용매와의 친화력에 따라 추출효율이 달라진다. 따라서 본 실험에서도 유기용매의 종류를 달리하여 추출효율을 비교하여 보았다

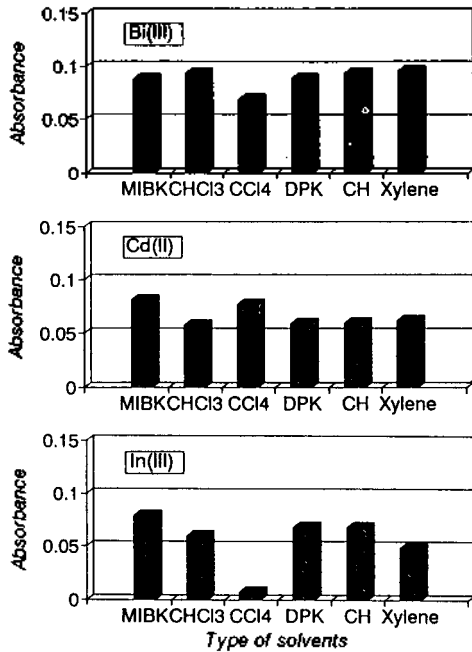


Fig. 3. Extraction efficiency of metal-PDC according to the type of solvent. MIBK: Methyl isobutyl ketone; DPK: Diisopropyl ketone; CH: Cyclohexane.

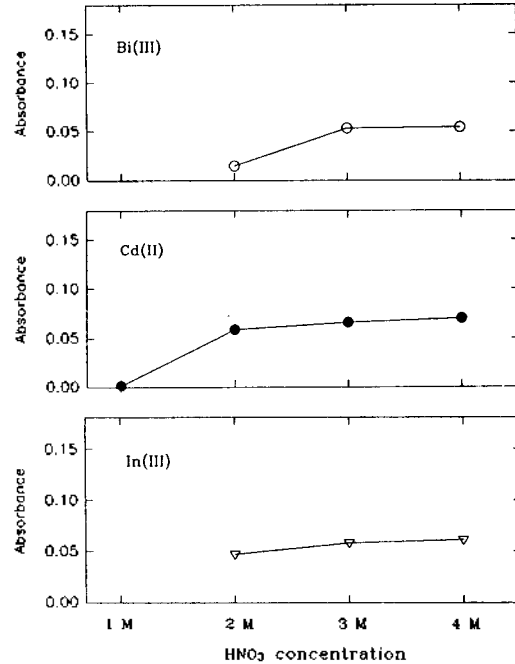


Fig. 4. Back extraction efficiencies in various concentrations of HNO₃.

(Fig. 3 참조). 비스무트는 용매로 MIBK를 사용하였을 때보다 chloroform, cyclohexane, xylene을 사용하였을 때 추출율이 약간 적었다. 카드뮴과 인듐은 MIBK를 사용하였을 때 추출율이 가장 좋았다. 특이한 점은 인듐의 경우 사염화탄소를 용매로 사용하였을 때 거의 추출되지 않는 것이다.

역추출시 질산의 농도에 의한 영향. 서론에서 언급한 바와 같이, 유기층으로 추출된 금속-PDC 착물은 불안정하여 대략 3일 정도 지나면 흡광도가 감소한다. 또 흑연로 원자흡수 분광기로 정량시 유기용매에 의한 바탕 신호가 높게 나오기 때문에 검출한계를 높이는 원인이 된다. 그래서 역추출하여 수용액상태에서 흡광도를 측정하는 것이 좋다. 역추출을 하기 위하여 Jan과 Young의 실험¹에서와 같이 질산을 사용하였는데, 산의 농도에 따라 역추출 효율이 달라지므로 질산을 사용하여 이에 대한 조사를 수행하였다(Fig. 4 참조). 이 때 산에 의해 금속-APDC 착물이 해리되고 심하면 APDC가 분해되기 까지 하는 것으로 산의 종류가 중요한 것은 아니다. 그러나 AAS측정에서 매트릭스효과가 적은 산이 좋

을 것으로 생각되어 여기서는 질산을 사용하게 된 것이다. 비스무트의 경우 질산의 농도가 3 M 이하면 역추출 효율이 감소하며, 카드뮴은 질산의 농도가 2 M 이하에서 감소하는 것으로 나타났고, 인듐은 산의 농도가 2 M에서 4 M까지는 추출율에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

그리고 이들 결과를 다음 절에서 검토한 150 µg/mL의 Pd(II)이 함유된 4 M 질산용액을 사용하여 역추출한 결과와 비교하였다. 4 M 질산만의 온도 프로그램으로 Pd(II)이 함유된 4 M 질산으로 추출한 용액으로 측정한 비스무트의 흡광도가 4 M 질산용액에서의 흡광도보다 감소함을 나타내었는데, 이유는 Pd와 Bi가 회화단계에서 열적, 화학적으로 안정한 합금을 형성하여 4 M 질산의 낮은 회화 온도(600 °C)에서는 회화되는 정도가 낮아서 비스무트의 원자화율이 적은 것으로 생각된다. 이와 같은 증거는 온도 프로그램을 Pd(II)가 함유된 4 M 질산의 조건으로 변경하면 흡광도가 크게 증가하는 것으로 봐서 알 수 있다(Fig. 4와 5를 비교). 카드뮴은 흡광도는 비슷한데 이는 원자흡수 측정에서 카드뮴의 감도가

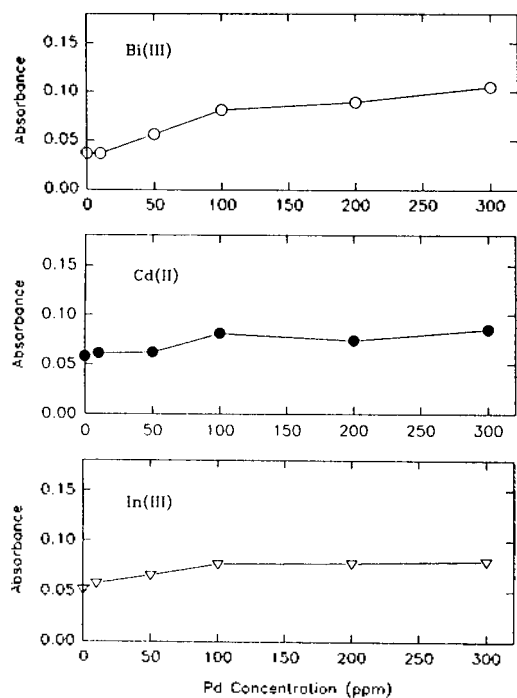


Fig. 5. Effects of Pd(II) concentration in 4 M HNO₃ solution on the back extraction and matrix modification.

원래 좋기 때문에 생각된다. 그러나 인듐은 흡광도의 증가가 비교적 크게 나타났는데 이는 Pd가 첨가됨으로서 열적, 화학적으로 안정한 합금을 형성하여 회화단계에서 휘발성이 억제되어 많은 양의 인듐이 원자화단계로 이전되기 때문이라고 볼 수 있다.

역추출시 Pd 농도에 의한 영향 및 개선 효과. APDC에 의한 추출에서 역추출은 대부분 진한 질산을 사용하는데 이는 금속-PDC착물이 산형의 HPDC를 형성하던지 또는 PDC화학종이 진한 산성 용액에서 분해되기 때문이다. 그러나 일반적으로, 산성조건으로 역추출을 수행하게 되면 혼드는 시간이 길어지고, Co, Cu, Fe 등과 같은 특정 금속에 대해서는 추출효율이 좋지 않다. Lo⁴는 dithiocarbamate계열 착화제와의 착물 형성상수가 큰 금속인 Hg(II)를 이용하여 유기층의 금속을 치환시키는 역추출과정을 개발하였다. 이와 같은 과정은 대부분의 금속에 대해 2분 이내에 거의 100%에 달하는 역추출 효율을 보인다고 하였다. 또 Lo 등⁵⁸은 Au(III), Pd(II)

를 역추출에 이용하여 좋은 결과를 얻었다.

Lo 등⁵이 수행한 연구에서 Pd²⁺가 Hg²⁺보다 dithiocarbamate계열 착물에서 추출상수가 크다는 사실에 근거하여 본 실험에서는 Pd²⁺를 역추출제로 사용하였다. 이로서 Pd²⁺에 의해 분석이온이 해당 APDC착물로부터 쉽게 치환될 것으로 생각된다. 이때 같이 사용한 질산에 의해 역추출도 동시에 이루어지게 되므로 상승작용을 하게 될 것이다.

또 팔라듐은 휘발성 원소를 흑연로 원자흡수 분광광도기로 흡광도를 측정하는데 있어서 우수한 매트릭스 개선제로 알려져 있으며,³⁰ 본 연구실에서도 납, 비스무트 및 게르마늄 등의 휘발성 원소의 흑연로 AAS 측정에서 확인한 바 있다.^{31,37,38} 개선 효과를 나타내는 이유는 Pd와 분석하고자 하는 금속이 회화단계에서 열적, 화학적으로 안정한 합금을 형성하므로써 분석원소의 휘발을 억제하여 분석원소의 손실을 적게 때문으로 알려졌다. 본 실험에서는 4 M 질산에 팔라듐의 농도를 0에서 300 µg/mL까지 변화시켜 가면서 역추출하여 흡광도를 비교하였다 (Fig. 5).

Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 카드뮴의 경우 Pd(II)의 농도가 100 µg/mL까지 흡광도의 증가를 보이나 크게 개선되지는 않은 것으로 나타났다. 비스무트는 100 µg/mL까지 흡광도가 큰 폭으로 증가되나 그 이상에서는 흡광도가 극히 서서히 증가함을 보여주고 있고 인듐의 경우는 100 µg/mL 이상에서 일정한 흡광도를 나타내었다. 따라서 본 실험에서는 150 µg/mL가 되게 팔라듐을 4 M 질산에 가하여 역추출용액으로 사용하였다.

분석결과 및 회수율. 이상에서 검토한 최적조건을 바탕으로 역추출 과정에서 4 M 질산과 150 µg/mL 팔라듐이 포함된 4 M 질산을 사용하여 각 분석원소에 대하여 검정곡선을 작성하였다.

실험방법은 200.0 mL의 인공해수를 준비한 다음 인공해수에 대하여 Bi(III)와 In(III)의 농도가 0, 0.5, 0.75, 1.25, 1.75, 2.5 ng/mL, Cd(II)는 0, 0.05, 0.75, 0.125, 0.175, 0.25 ng/mL되게 분석원소를 가했다. 제시된 과정으로 용매추출한 다음 역추출과정에서 4 M 질산 5 mL와 150 µg/mL 팔라듐이 함유된 4 M 질산 5 mL를 사용하였다. 각각의 역추출방법에 따른 최적의 온도 프로그램을 조사한 다음 흡광도를 측

정하여 분석원소별로 표준검정곡선을 작성하였다 (Fig. 6).

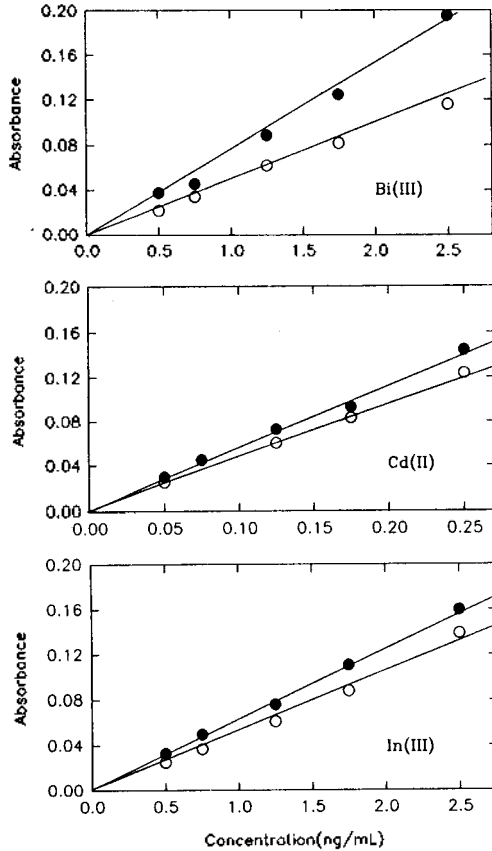


Fig. 6. Calibration curves. ●: back-extracted with 4.0 M HNO₃ and 150 µg/mL Pd(II) solution, ○: back-extracted with 4.0 M HNO₃ solution.

검출한계는 주어진 신뢰도 수준에서 검출 가능한 분석물질의 최소 농도로 정의된다. 검정곡선에서의 검출한계는 다음과 같이 구하였다. 바탕용액의 흡광도를 20번 측정한 다음 표준편차를 구하고 이 편차의 3배의 흡광도에 해당하는 농도를 표준검정곡선에서 얻었는데, Bi(III) : 0.038, Cd(II) : 0.0057, In(III) : 0.023 ng/mL이었다.

본 방법의 유용성과 타당성을 검토하기 위하여 서로 다른 지역의 동해 해수(강릉과 주문진) 시료를 200.0 mL씩 취하여 각 원소를 정량하였다. 정량한 결과 해수 1(강릉)과 해수 2(주문진)에 대하여 Bi(III), In(III)는 검출한계 이하였고, Cd(II)는 0.018(해수 1: 강릉)과 0.016(해수 2: 주문진) ng/mL이었다. 앞으로 본 실험방법에 대한 회수율을 알아보기 위해서 이들 시료에 Bi(III), In(III) : 1.25, Cd(II) : 0.125 ng/mL를 첨가하고 실험절차에 따라 추출 정량하였다. 그 결과 회수율은 해수 1과 해수 2에 대하여 Bi(III)은 각각 92.8, 90.4%, Cd(II)는 97.6, 102%를 얻었다. 그리고 In(III)의 경우 98.4, 102%의 회수율을 얻었다. 이들 결과값은 각각 3회씩 측정하여 평균한 것인데 그 값들은 거의 비슷하게 얻어져서 재현성이 있었다. 따라서 본 실험방법이 유용하고 타당성 있다고 생각할 수 있다(Table 3 참조).

결 론

해수 중 혼적량 존재하는 Bi(III), Cd(II), In(III)을 착화제로 APDC를 사용하여 MIBK로 용매추출한 후

Table 3. Analytical results of Bi(III), Cd(II) and In(III) in seawater samples(unit: ng/mL)

Sample	Elements	Spiked	Measured	Recovered	Recovery(%)
SeaWater 1(Kangnung)	Bi(III)	0.0	<0.038		
		1.25	1.16	1.16	92.8
	Cd(II)	0.0	0.018		
		0.125	0.140	0.122	97.6
	In(III)	0.0	<0.023		
		1.25	1.23	1.23	98.4
SeaWater 2(Jumunjin)	Bi(III)	0.0	<0.038		
		1.25	1.13	1.13	90.4
	Cd(II)	0.0	0.016		
		0.125	0.144	0.128	102
	In(III)	0.0	<0.023		
		1.25	1.27	1.27	102

Pd를 포함하는 질산으로 역추출하여 흑연로 원자흡수 분광광도기로 정량하는 연구를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 이들 분석 원소를 추출하기 위한 최적의 pH는 4~5이었다.

2. 유기층으로 추출된 HPDC를 0.05 M NaOH 10 mL의 첨가 후 1분간 흔들어서 세척 제거한 후 분석원소를 역추출하는 것이 검출한계를 낮추고 재현성이 좋다.

3. 역추출 과정시 150 mg/mL Pd를 함유하는 4 M 질산으로 역추출하는 것이 4 M 질산으로 역추출하는 것보다 효율이 좋았고 흡광도 측정시 매트릭스를 개선하는 효과로 인하여 감도가 증가함을 보여주었다.

4. 실제 동해의 해수시료에서 정량한 결과 Bi(III), In(III)는 검출한계 이하였고, Cd(II)는 0.018(강릉)와 0.016(주문진) ng/mL이었고, 회수율은 각 원소에서 90.0% 이상이였다.

본 연구는 교육부 '95 기초과학 특성화 학술조성비(BSRI-95-3405)로 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며 연구비 지원에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

- Jan, T. K.; Young, D. R. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1250.
- Danielsson, L. G.; Magnusson, B.; Westerlund, S. *Anal. Chim. Acta* **1978**, *98*, 47.
- Sugimae, A. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *121*, 331.
- Lo, J. M.; Yu, J. C.; Hutchison, F. I.; Wal, C. M. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2536.
- Lo, J. M.; Lin, Y. P.; Lin, K. S. *Anal. Sci.* **1991**, *7*, 455.
- Armannsson, H. *Anal. Chim. Acta* **1979**, *110*, 21.
- Smith, R. G.; Windom, H. L. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *113*, 39.
- Lo, J. M.; Lee, J. D. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1242.
- Krishnamurthy, K. V.; Reddy, M. M. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 222.
- Hiraide, M.; Yoshida, Y.; Mizuke, A. *Anal. Chim. Acta* **1976**, *81*, 185.
- Diaz, J. M.; Caballero, M.; Bustamante, J. A. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1201.
- Howling, R.; Hutchinson, G. *Anal. Proc.* **1993**, *30*, 369.
- 김용표, 고려대학교 대학원 석사학위논문 (1985).
- 노승구, 고려대학교 대학원 석사학위논문 (1992).
- Brooks, R. R.; Presley, B. J.; Kaplan, I. R. *Talanta* **1967**, *14*, 809.
- Labuda, J.; Vanickova, M. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *208*, 219.
- Hocquellet, P.; Candillier, M. P. *Analyst* **1991**, *116*, 505.
- Shijo, Y.; Mitsuhashi, M.; Shimizu, T.; Sakurai, S. *Analyst* **1992**, *117*, 1929.
- Sugiyama, M.; Fujino, O.; Kihara, S.; Matui, M. *Anal. Chim. Acta* **1986**, *181*, 159.
- Popova, S. A.; Bratinova, S. P.; Ivanova, C. R. *Analyst* **1991**, *116*, 525.
- Tao, H.; Miyazaki, A.; Bansho, K.; Vmezaki, Y. *Anal. Chim. Acta* **1984**, *156*, 159.
- Chiu, J. H.; Chu, T. C.; Weng, P. S. *Anal. Chim. Acta* **1992**, *256*, 293.
- Vasileva, E.; Arlpadjan, S. *Analyst* **1990**, *115*, 399.
- Kinrade, J. D.; Van Loon, J. C. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1894.
- Willis, J. B. *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 614.
- Smith, B. M.; Griffiths, M. B. *Analyst* **1982**, *107*, 253.
- Dabeka, R. W. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 902.
- Statham, P. J. *Anal. Chim. Acta* **1985**, *169*, 149.
- Hsieh, T. P.; Liu, L. K. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *282*, 221.
- Matumoto, K. *Anal. Sci.* **1993**, *9*, 447.
- Choi, J.-M.; Choi, H.-S.; Kim, Y.-S. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 204.
- 박인태, 해양 자원론, 학문사, 1985.
- Aspila, K. I.; Sastri, V. S.; Chakrabarti, C. L. *Talanta* **1969**, *16*, 1099.
- Hulanicki, A. *Talanta* **1967**, *14*, 1371.
- Wytenbach, A.; Bajo, S. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1813.
- Kojima, I.; Fukumori, H. *Anal. Sci.* **1992**, *8*, 533.
- Kim, Young-Sang; Choi, Jong-Moon; Kim, Young-Man *Anal. Sci. & Tech.* **1995**, *8(4)*, 435.
- 최호성; 최종문; 김영상 *대한화학회지* **1996**, *40(2)*, 109.