

Cupferron과 Tetrabutylammonium ion을 이용한 Mn(II)의 상승용매 추출에 관한 연구

인 교 · 소진환[†] · 최종문[‡] · 김영상[★]

고려대학교 신소재화학과

(2003. 10. 8 접수, 2003. 12. 24 승인)

Synergistic Solvent Extraction of Manganese(II) by using Cupferron and Tetrabutylammonium ion

Gyo In, Jin-Hwan So[†], Jong-Moon Choi[‡] and Young-Sang Kim[★]

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

[†] Anti-rusting & Coating Technology Research Team, Institute of Technology Research, Buhmwoo, Ltd., Ansan, Gyung-Gi 425-833, Korea

[‡] Department of Environmental Engineering, Dong-Hae University, Donghae, Kangwon 240-150, Korea

(Received Oct. 8, 2003, Accepted Dec. 24, 2003)

요 약 : *N*-nitroso-*N*-phenylhydroxylamineammonium salt(cupferron)과 tetrabutylammonium ion(TBA⁺)을 사용하여 수용액 중 미량 Mn(II)을 상승 용매 추출하는 법에 대해서 연구하였다. TBA⁺가 존재할 때 cupferron으로 수용액 중의 Mn(II)을 추출하면 용액의 pH 4-10 범위에서 95% 이상이 추출되지만 TBA⁺가 존재하지 않으면 거의 추출되지 않았다. 이런 조건에서 Mn(II)의 추출은 CH₂Cl₂나 CHCl₃와 같은 유기용매를 사용할 때가 다른 비극성 용매를 사용할 때 보다 현저히 잘 추출되었으므로 여기서는 chloroform을 사용하였다. 그리고 수용액의 pH는 5로 조절하였다. 실제시료 중 존재하는 극미량의 Mn(II)을 정량하기 위해서는 chloroform에 추출된 Mn(II)을 다시 0.1 mol/L HNO₃용액에 역 추출하여 GF-AAS로 Mn(II)의 흡광도를 측정하였다. 본 방법으로 얻은 Mn(II)의 검출한계는 0.37 ng/mL이었고, 이 방법을 응용하여 실험실 수돗물 중 Mn(II)을 정량한 결과는 0.4-1.01 ng/mL로 얻어졌다. 이 시료에 일정량의 Mn(II)용액을 첨가하여 얻은 회수율은 94-107%이었다. 그리고 Cu(II), Ca(II), Fe(III) 등 공존하는 다른 원소는 10 내지 20 μg/mL까지 Mn(II) 정량에 방해가 되지 않았다. 이로서 본 방법이 극미량 Mn(II)의 새로운 분석법으로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

Abstract : The synergistic solvent extraction of Mn(II) by *N*-nitroso-*N*-phenylhydroxylamineammonium salt (cupferron) and tetrabutylammonium ion (TBA⁺) has been studied. In the presence of TBA⁺, over 95% Mn(II) was extracted from an aqueous solution into chloroform by the cupferron in the pH range of 4 to 10. But a part of Mn(II) was extracted with only cupferron. The ternary complex of Mn(II) was

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)41-860-1331 Fax : +82+(0)41-867-5396

E-mail : yskim41@korea.ac.kr

more efficiently extracted into CH_2Cl_2 and CHCl_3 than other nonpolar solvents. The extracted Mn(II) was determined in the back-extracted HNO_3 solution by GF-AAS. This fixed procedure was applied to the determination of trace Mn(II) in tap water samples of pH 5.0. The detection limit equivalent to 3 times standard deviation of the background absorption was 0.37 ng/mL and Mn(II) was determined with the range of 0.4 to 1.01 ng/mL in our laboratory's tap water. And the recovery was 94 to 107% in samples in which 2.0 ng/mL Mn(II) was spiked. The interferences of common concomitant elements such as Cu(II), Ca(II), Fe(III) and so on were not shown up to 10~20 $\mu\text{g/mL}$. From these results, this procedure could be concluded to be applied for the determination of trace Mn(II) in other environmental water samples.

Key words : Mn(II), cupferron, TBA^+ , synergistic solvent extraction, GF-AAS

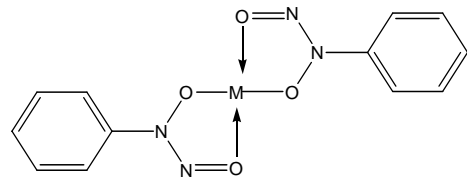
1. 서 론

망가니즈는 지구상에 주로 pyrolusite라고 하는 미네랄의 형태로 존재하며 고대 이집트 시대부터 유리 생산과정에서 중요하게 사용되어 왔다. 현재는 건전지, 금고, 철로의 스위치 등 공업적인 용도로 매년 수만 톤의 망가니즈가 소비되고 있다.¹ 하지만 이것은 우리 인체에 치명적인 영향을 미치는 원소중의 하나로써 주로 공기 중의 먼지나 연기로부터 우리 몸에 흡입되어 만성중독 증상으로써 중추신경계의 진행성 약화, 우울증 및 파킨슨병과 유사한 증상이 나타나기도 한다.²

이와 같이 우리의 생활과 밀접한 관계가 있는 원소인 망가니즈를 정량 하는 많은 방법이 이미 소개되었고 그 예는 다음과 같다. Calkins는 알루미늄 광석 중 존재하는 망가니즈와 아연을 8-hydroxyquinoline으로 추출하여 원자흡수 분광광도기로 정량하였고,³ Kilnkhammer는 해수 중 존재하는 극미량 망가니즈를 추출하여 GF-AAS로 정량 하였다.⁴ Carnrick와 공동 연구자들은 L'vov platform과 Zeeman 바탕흡수 보정법을 이용하여, 사전농축 과정을 거치지 않고 해수 중 존재하는 망가니즈를 GF-AAS로 직접 측정하였다.⁵ Feldman은 ammonium pyrrolidine dithiocarbamate(APDC)와 형성된 망가니즈 화합물을 여러 가지 유기용매에 녹여서 이 용매를 AAS에 직접 도입하여 망가니즈의 검출한계를 낮추는 연구결과를 발표하였다.⁶ 그리고 최근에 Taher는 유도체화된 naphthalene의 표면에 흡착시켜 합금시료 중 극미량 존재하는 망가니즈를 분석하는 결과를 발표하였다.⁷ 그 이외에도 많은 선행 연구자들이 자연수, 해수, 중 존재하는 극미량의 망가니즈를 정량 하는 많은 연구 결과를 발표하였다.⁸⁻¹⁰ 하지만

대부분의 연구결과가 사전 농축과정을 거치지 않고 망가니즈를 직접 정량 한 예가 많은데 이러한 경우에 시료의 매트릭스에 의한 영향을 받아 측정값의 불확정성이 증가한다. 또 8-hydroxyquinoline을 사용하여 사전농축을 하더라도 다른 방해이온의 효과를 고려한다면 효과가 그리 좋지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 유용한 유기킬레이트 리간드로 알려져 있는 N-nitroso-N-phenylhydroxylamineammonium salt (cupferron)과 tetrabutylammonium ion(TBA^+)를 사용하여 물 시료 중 극미량 존재하는 망가니즈를 분리 및 농축하여 이를 정량하는 방법에 대해서 연구를 진행하였다.

Cupferron 은 주로 Fe(III), V(V), Ti(IV) 등의 전이금속의 무게법 분석에 유기침전제로 사용되는 것으로 알려져 있다.¹¹ 이들 이온을 산성조건에서 용매추출 하는데 사용되며, 이때의 금속-cupferron 착물은 다음의 그림과 같은 형태를 가진다고 알려져 있다.¹²



하지만 분석원소가 망가니즈인 경우에는 수용액의 pH가 7인 중성영역에서 불완전한 추출이 이루어지는 것으로 알려져 있어서, 망가니즈의 분석에 cupferron만을 사용한 예는 거의 없다.¹²

금속원소의 용매추출 시에 서로 다른 두 가지 리간

드를 수용액 또는 유기 층에 첨가하였을 때 각각의 리간드가 가지는 특성 외에 전혀 다른 상승작용이 나타난다는 사실은 이미 용매추출 화학의 정설로 받아들여지고 있는 실정이며, 이와 같은 상승용매 추출의 연구 결과는 많은 선행 연구자들에 의해서 발표되었다.¹³⁻¹⁵ 그러나 cupferron과 상승작용을 할 수 있는 다른 종류의 리간드를 사용하여 연구한 결과는 거의 전무한 실정이다. 따라서 본 실험에서는 cupferron과 TBA⁺를 이용하여 수용액 중 존재하는 극미량의 망가니즈를 상승용매 추출하는데 필요한 기초적인 연구를 실시하였으며, 이와 같은 연구의 결과를 바탕으로 하여 실제 물 시료 중 존재하는 망가니즈 분석에 본 시스템을 응용하여 극미량의 망가니즈를 정량 하는 새로운 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

사용한 모든 시약은 분석급 이상의 고순도 시약을 사용하였고, Millipore사의 Milli-Q system으로 일차 증류수를 처리한 탈염수를 사용하였다. Mn(II) 표준용액은 일본 Shinyo사의 MnSO₄ · H₂O 3.0764 g을 100 mL 탈염수에 녹여서 1,000 µg/mL으로 저장용액으로 만들어서 필요할 때마다 묽혀서 사용하였다. Cupferron은 미국 Aldrich사의 것을 사용하였으며 tetrabutylammonium bromide (TBABr) 역시 같은 회사의 제품을 사용하였다. 유기용매인 chloroform은 덕산화학의 HPLC용 고순도 용매를 별도의 다른 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

상승용매추출의 기본적인 실험조건을 최적화하기 위해 premixed nebulizer가 장착된 Perkin-Elmer model 2380 Flame AAS와 같은 회사의 속빈 음극관을 광원으로 사용하여 chloroform으로 분배된 Mn(II)을 측정하였는데 운반기체 및 연료가스는 air/acetylene을 사용하였다. 실제시료 중 존재하는 극미량 Mn(II)을 정량하기 위해 같은 회사의 AAS에 HGA-400 heating programmer를 장착하여 전열 원자화 방법으로 흡광도를 측정하였으며 최적화된 측정조건은 Table 1에 나타내었다. 수용액의 pH 측정은 스위스 Metrohm 사의 pH meter와 유리전극을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

0.1 mol/L 염화암모늄 수용액에 일정량의 Mn(II) 표준

용액, cupferron, 및 TBABr을 첨가한 후에 암모니아수와 염산을 사용하여 수용액의 pH를 5로 조정하였다. 이 수용액 25 mL를 분취하여 250 mL 분액 깔때기에 옮긴 다음 25 mL의 chloroform을 비롯한 용매들을 첨가한 후, reciprocal shaker를 이용하여 20분간 흔들어주었다. 이때 cupferron은 공기와 빛에 계속해서 노출될 경우 서서히 분해 되는 성질이 있으므로 필요할 때마다 소량씩 만들어서 사용하였다.¹² 그런 다음 상 분리를 위해 30분간 방치한 후 chloroform을 분리하여 0.1 mol/L HNO₃ 25 mL로 역 추출 한 다음 추출된 Mn(II)의 흡광도를 불꽃-AAS로 측정하였다. 이를 이용하여 cupferron과 TBABr에 의한 Mn(II)의 상승용매추출의 기본적인 실험 조건을 최적화 한 다음, 본 실험방법을 실제시료의 분석에 적용하였다. 실제시료 중 존재하는 Mn(II)의 분석에 있어서는 100 mL의 수용액에 존재하는 Mn(II)을 10 mL의 chloroform으로 분리 농축 한 다음 추출된 극미량의 Mn(II)을 측정하기 위해서 GF-AAS를 사용하였다.

Table 1. Operating conditions of graphite furnace atomic absorption spectrophotometer

Instrumental parameter	
Wavelength	279.5 nm
Lamp current	20 mA
Bandwidth	0.2 nm
Signal mode	Absorbance
Heating program for graphite furnace	
Inert gas	Argon
Tube type	Pyrocoated tube
Drying	110 °C, [5], (5)
Charring	1200 °C, [5], (5)
Atomization	2200 °C, [2], (3)
Cleaning	2700 °C, [3], (3)
Sample injection : 10 µL	
[] : Holding time, sec., () : Ramping time, sec.	

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기용매의 종류

용매추출에 사용되는 유기용매의 선정은 용매추출과정에서 가장 중요하다고 할 수 있다. 이는 리간드에 의해서 형성된 Mn(II)-complex를 안정하게 수용하여 추출

을 가능하게 하고 더 나아가서는 추출률을 증가시키는 결과를 나타내기 때문이다. 따라서 무엇보다도 먼저 추출에 사용하는 유기용매를 선정하는 실험을 최우선으로 하였다.

0.1 mol/L 염화암모늄 수용액에 Mn(II), cupferron 및 TBABr을 첨가하여 그 농도가 각각 9.1×10^{-5} mol/L, 4.0×10^{-3} mol/L, 1.0×10^{-3} mol/L 가 되게 한 후에 용액의 pH를 5로 조정하였다. 이 용액 25 mL를 취하여 250 mL 분액 깔때기에 옮긴 다음 CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , n-hexane 및 m-xylene 등 5 가지 용매를 각각 25 mL씩 첨가하였다. 그리고 reciprocal shaker를 이용하여 20분간 흔들어주었다. 각 경우 유기용매로 추출된 Mn(II)를 같은 양의 0.1 mol/L HNO_3 로 역추출 하여 추출된 Mn(II)의 흡광도를 AAS로 측정 한 후 일련의 검정곡선을 사용하여 농도로 환산한 후 추출률을 계산 하였다. 이와 같이 5 가지 용매를 사용하여 추출된 Mn(II)의 추출률을 비교한 결과를 Fig. 1에 표시하였다. 그림에서와 같이 CHCl_3 와 CH_2Cl_2 용매를 사용한 추출률이 다른 용매를 사용할 경우에 비해 현저히 높은 것을 볼 수 있다. 이것은 Mn-cupferron 착물이 기존에 알려진 Mn(cupferron)₂의 비극성인 화합물을 형성하는 것이 아니라 TBA⁺에 의해서 이온쌍 또는 다른 극성 화합물로 추출된다는 사실을 보여주는 단적인 결과이다. 따라서 이후의 실험에서는 가장 높은 추출률을 보여준 chloroform을 유기용매로 사용하여 실험하였다.

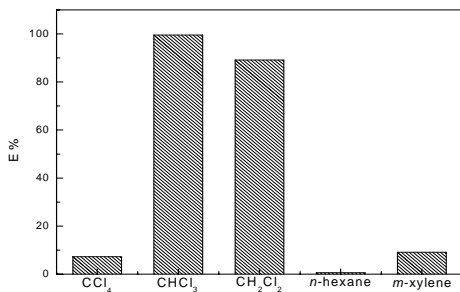


Fig. 1. Effect of solvent type on the extraction efficiency of Mn-complex from an aqueous solution at pH 5.

3.2. 시료용액의 pH

수용액의 pH 변화에 의한 추출률의 변화를 알아보기 위하여 염산과 암모니아수, 수산화나트륨을 사용하여

9.1×10^{-5} mol/L 의 Mn(II), 4.0×10^{-3} mol/L 의 cupferron 및 1.0×10^{-3} mol/L 의 TBA⁺를 포함하는 용액의 pH를 1에서 12까지 조정된 다음 추출된 Mn(II)의 흡광도를 AAS로 측정 한 후 일련의 검정곡선을 사용하여 농도로 환산한 후 추출률을 계산 하였다. 용액의 pH와 추출률의 관계를 Fig. 2에 나타내었다.

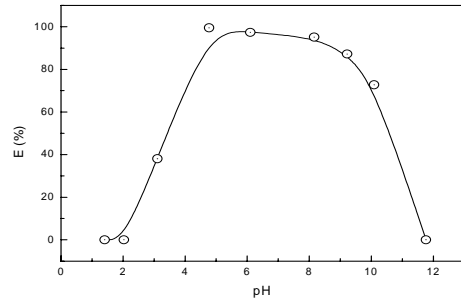


Fig. 2. Effect of solution pH on extraction efficiency of Mn(II).

그 결과 pH 4 에서 9 까지 의 넓은 pH 영역에서 Mn(II)의 추출률이 95% 이상 됨을 보여 주었다. 이것이 cupferron과 TBA⁺의 사용에 의해 얻어지는 상승작용이 가장 크게 작용한 것이라고 볼 수 있다. 이미 서론에서 언급한 바와 같이 cupferron을 단독으로 사용하여 Mn(II)을 추출할 경우, 수용액의 pH가 7 인 영역에서 불완전하지만 추출이 가능하다고 보고 되었으며 이 조차도 cupferron의 양이 Mn(II)에 비해서 10만 배 이상 존재할 경우에만 가능하다고 알려져 있다.¹² 그리고 잘 알려진 유기리간드의 한 가지인 oxine (8-hydroxyquinoline)을 사용한 Mn(II)의 추출에 있어서는 수용액의 pH가 6.7 에서 10 까지의 약 알칼리성 범위에서 완전하게 추출된다고 Stary에 의해서 보고 된 바 있다.¹⁶

따라서 본 실험의 결과와 같이 TBA⁺와 cupferron의 상승작용에 의해서 수용액의 pH가 4 에서 9까지의 넓은 범위, 즉 약산성과 약알칼리성인 범위에서 대부분의 Mn(II)이 추출되므로 본 방법의 응용범위가 한층 더 다양해 질 것이다.

3.3. TBA⁺의 상대 음이온 종류에 따른 추출효율

Cupferron과 TBA⁺이온의 상승작용에 의해 Mn(II)가 추출되는 과정에서 cupferron과 함께 상승작용 하는 화

학종을 규명하는 것은 중요한 문제이다. 따라서 TBA^+ 의 상대 음이온의 종류에 따른 Mn(II)의 추출률의 변화를 조사하였다. 0.1 mol/L 염화암모늄 수용액에 Mn(II)과 cupferron을 각각 9.1×10^{-5} mol/L, 4.0×10^{-3} mol/L이 되게 가한 후에 음이온의 종류가 다른 5 가지 종류의 TBA^+ (tetrabutylammonium ion) 화합물을 수용액에 첨가하여 1.0×10^{-3} mol/L가 되게 하였다. 그런 다음 수용액의 pH를 5로 조정 하고 chloroform으로 Mn(II)을 추출하여 추출률로 계산 하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

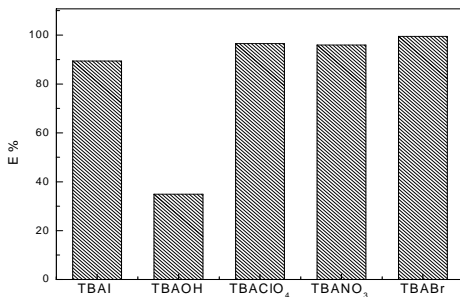


Fig. 3. Comparison of extraction efficiencies of Mn(II) according to the type of counter anion of tetrabutylammonium ion.

그 결과, TBA^+ 의 상대 음이온의 종류와 무관하게 Mn(II)의 추출률이 거의 일정함을 알 수 있었다. 따라서 상승작용을 유발하는 화학종은 TBA^+ 임을 알 수 있었고 TBA^+ 의 상대이온의 종류와 상승작용과는 무관하였다. 실험결과에서 TBAOH를 사용한 경우, Mn(II)의 추출률이 다른 것에 비해서 절반이하의 결과를 얻었는데, 이것은 TBAOH에서 해리된 OH에 의해서 수용액의 pH가 높아지고 Mn(II)과 침전을 형성하기 때문으로 생각된다.

3.4. TBA^+ 에 의한 상승작용

수용액으로부터 Mn(II)을 추출하는데 있어서 cupferron과 TBA^+ 에 의한 상승작용을 규명하기 위해서 수용액 25 mL에 존재하는 Mn(II) 이온과 cupferron의 농도를 각각 9.1×10^{-5} mol/L 과 4.0×10^{-3} mol/L로 고정시키고 수용액에 가하는 TBA^+ 의 농도를 3.862×10^{-5} 에서 $1.253 \times$

10^{-4} mol/L까지 변화시켜 가면서 Mn(II)을 추출하여 추출된 Mn(II)을 일련의 검정곡선을 사용하여 농도로 환산하였다. 그런 다음 TBA^+ 의 농도에 따른 추출된 Mn(II)의 농도를 계산 하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 수용액에 존재하는 TBA^+ 의 양이 증가함에 따라 추출되는 Mn(II)의 양이 일차 함수적으로 증가하는 결과를 얻었다. 이와 같은 결과로부터 cupferron을 단독으로 사용하였을 때 불완전하던 Mn의 추출¹²이 TBA^+ 를 수용액 중에 첨가하여 줌으로써 추출이 잘 됨을 알 수 있었다. 이것은 cupferron 또는 TBA^+ 단독으로는 Mn(II)의 추출이 불완전하거나 불가능하며 cupferron과 TBA^+ 의 상승작용에 의해서 Mn(II)의 추출이 가능하다는 사실을 알 수 있게 하였다.

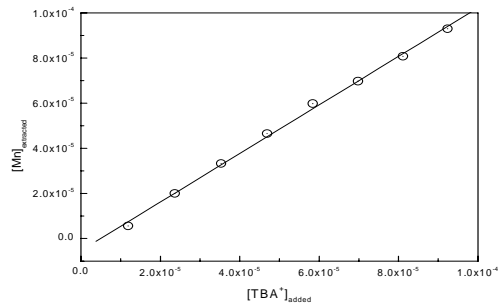


Fig. 4. Plot of extracted Mn(II) versus added TBA^+ concentration(mol/L) in the synergistic extraction of Mn(II) with cupferron ligand.

3.5. 공존이온의 방해효과

실제시료 중 존재하는 극미량의 Mn(II)을 추출하여 분석하는 과정에서 공존하는 다른 이온들에 의해 방해를 받을 수가 있다. 이럴 경우 정확한 분석결과를 기대할 수가 없어서 정량에 오차를 야기한다. 따라서 자연수중에 흔히 존재하는 10가지 원소에 대해서 방해 여부를 조사하였다. 이를 위하여 2 ng/mL의 Mn(II)이 존재하는 0.1 mol/L 염화암모늄 수용액의 pH를 5로 조절 한 다음에 cupferron과 TBABr을 첨가하여 그 농도가 각각 1.5×10^{-2} 과 3.0×10^{-3} mol/L 가 되게 하였다. 이 수용액에 다른 이온의 농도를 각각 0.1~100 μg/mL이 되게 가하고, 100 mL를 취하여 10 mL chloroform으로 추출하여 GF-AAS를 사용하여 추출된 Mn(II)의 흡광도를 측정하였다. 이때 추출된 Mn(II)의 흡광도 변화로

써 공존 이온의 방해여부를 알 수 있었으며 그 결과를 Table 2에 요약하였다.

Table 2에 나타낸 바와 같이, 알칼리 금속과 기타 음이온들은 그 농도가 100 $\mu\text{g/mL}$ 까지 존재하여도 Mn(II)의 추출에 전혀 영향을 미치지 않았다. 하지만 알칼리 토금속은 시료용액에 20 $\mu\text{g/mL}$ 이상 존재하면 그 양이 증가할수록 추출되는 Mn(II)의 양이 급격히 감소한다는 사실을 알 수 있었다. 이는 cupferron과 TBA⁺를 사용하는 용매추출의 과정에서 추출되는 화학종인 Mn(II)과의 경쟁반응에 의해서 Mn(II)이 추출되는 것을 방해하였을 것으로 생각된다. 그리고 Cu(II), Fe(II), Fe(III)의 경우에는 수용액 중 10 $\mu\text{g/mL}$ 이상 존재하면 Mn(II)이 전혀 추출되지 않았다. 그 이유는 cupferron과 Cu(II), Fe(II), Fe(III)는 수용액 중에서 침전을 형성하여 Mn(II)의 추출을 방해하는 것으로 생각된다. 즉 Cu(cupferron)₂, Fe(cupferron)₂의 회색과 오렌지색 침전을 형성하여 cupferron이 TBA⁺와 함께 Mn(II) complex를 형성하지 못하게 하기 때문이라 생각된다.¹² 이와 같이 분석원소와 공존이온의 경쟁반응에 의해 정량적인 추출이 방해받는 경우, 수용액에 첨가하는 cupferron의 양을 증가시킴으로써 공존이온의 방해효과를 어느 정도 감소시킬 수 있다.

그리고 본 실험에서는 정확한 분석 결과를 위해서, 분석대상으로 채택한 수돗물 중 존재하는 Ca²⁺ 및 Mg²⁺의 농도를 확인한 결과 각각 12 $\mu\text{g/mL}$ 및 17 $\mu\text{g/mL}$ 정도가 존재함을 알았다. 이들 원소들의 함량이 Mn(II)의 분석에 영향을 미치지 않는다는 판단을 할 수 있었으며 따라서 수돗물의 분석에서는 위에서 언급한 Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺의 방해효과는 고려하지 않았다.

Table 2. Tolerance limit of several concomitant ions

Foreign Ion	Tolerance limit ($\mu\text{g/mL}$)	Foreign Ion	Tolerance limit ($\mu\text{g/mL}$)
Na ⁺	N	Fe ²⁺	10
K ⁺	N	Fe ³⁺	10
Ca ²⁺	20	SO ₄ ²⁻	N
Mg ²⁺	20	NO ₃ ⁻	N
Cu ²⁺	10	HCO ₃ ⁻	N

*N : not interfered

3.6. 실제시료의 분석

앞에서 얻은 결과를 토대로 실제 수돗물 중에 존재

하는 극미량의 Mn(II)을 분석하였다. 수돗물 채취 시에 30분 이상 물을 흘려보낸 다음에 100 mL를 정확히 취하여 염화암모늄, cupferron 및 TBABr을 녹여 각각 0.1, 1.5×10^{-2} 및 3.0×10^{-3} mol/L 가 되게 가하였다. 그리고 염산과 암모니아수를 사용하여 시료의 pH를 5로 조절한 후 250 mL 분액 깔때기에 모두 옮겼다. 이 수용액을 10 mL chloroform으로 추출하고 유기용매로 추출된 Mn(II)를 다시 0.1 mol/L HNO₃용액으로 역추출한 다음 추출된 Mn(II)를 GF-AAS로 정량하였다. 그리고 0.1 mol/L의 염화암모늄 수용액에 Mn(II)의 농도를 다르게 한 일련의 표준용액을 준비하여 검정곡선을 작성하였다. 직선성이 0.998인 좋은 검정곡선을 얻었으며 바탕흡수 표준편차의 3배에 해당하는 검출한계는 0.39 ng/mL로 얻었다. 이 검정선으로 분석한 결과를 Table 3에 정리하였다. 본 방법의 타당성을 알아보기 위해 2 ng/mL의 Mn(II)을 시료에 첨가하여 회수율을 조사한 결과 95~105%의 값을 얻었다. 이상의 결과로부터 본 실험 방법이 다른 종류의 물시료 중 존재하는 극미량 Mn(II)의 분석에 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

Table 3. Analytical results of Manganese(II) in tap water samples

Sample	Mn(II) added ng/mL	Mn(II) found ng/mL	RSD* %	Recovery %
10 / 30	0.00	1.01	14.7	98.5
	2.00	3.04		
11 / 1	0.00	N.D	2.26	101.5
	2.00	2.26		
11 / 5	0.00	0.91	16.2	101.2
	2.00	3.09		
11 / 9	0.00	0.40	13.2	99.3
	2.00	2.39		

*Number of analyses : n = 5

참고 문헌

1. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the element" 1st Ed., 1211-1213, Pergamon Press Inc., USA., 1984.
2. Susan Budavari "THE MERCK INDEX" 11th Ed., 899, MERCK & CO., INC., USA., 1989.

3. R. C. Calkins, *Applied Spectroscopy*, **20**(3), 146-149(1966).
4. G. P. Klinkhammer, *Anal. Chem.*, **52**(1), 117-120(1980).
5. G. R. Carrick, W. Salvin, and D. C. Manning, *Anal. Chem.*, **53**(12), 1866-1872(1981).
6. F. J. Feldman, R. B. Bosshart and G. D. Christian, *Anal. Chem.*, **39**(10), 1175-1177(1967).
7. M. A. Taher, *Anal. Sci.*, **17**, 969-973(2001)
8. J. M. McArthur, *Anal. Chim. Acta*, **93**, 77-83(1977).
9. D. A. Segar and J. G. Gonzalez, *Anal. Chim. Acta*, **58**, 7-14(1972).
10. T. Uchida, I. Kojima and C. Iida, *Anal. Chim. Acta*, **116**, 205-210(1980).
11. G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendhm and R. C. Denny, *"Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis"* 5th Ed., 170, Longman, England, U.K., 1989.
12. K. Ueno, T. Imamura and K. L. Cheng, *"Handbook of Organic Analytical Reagents"* 2nd Ed, 87-92, CRC Press Inc., USA., 1992.
13. Y. Takazawa, H. Itabashi and H. Kawamoto, *Anal. Sci.*, **12**, 985-988(1996).
14. Y.-S. Kim, Y.-S. Choi, and G. In, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21**(1), 137-139(2000).
15. Y.-S. Kim, G. In, J.-M. Choi and C.-W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21**(9), 855-859(2000).
16. J. Stary, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 132-149(1963).