

흑연로 원자흡수 분광법에 의한 사람 오줌 중 알루미늄의 정량을 위한 마이크로파 삭힘과 고체상 추출

김영상* · 최윤석*

고려대학교 신소재화학과

*국립수산물과학원 서해수산연구소

(2003. 1. 10 접수, 2003. 2. 4 승인)

Microwave Digestion and Solid-Phase Extraction for Determination of Aluminum in Human Urine by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer

Young-Sang Kim* and Yoon-seok Choi*

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

*West Sea Fisheries Research Institute, National Fisheries Research and Development Institute,
Inchon 400-420, Korea

(Received Jan. 10, 2003, Accepted Feb. 4, 2003)

요 약 : 오줌시료 중 미량 알루미늄을 흑연로 원자흡수 분광광도법으로 정량하기 위한 마이크로파 삭힘 및 고체상 추출에 관하여 연구하였다. 시료에 질산과 과산화수소를 가하고 가정용 전자레인지로 유기물을 파괴시킨 다음 오븐에서 건조시킨다. 건조된 찌기를 황산으로 녹이고, 이를 8-hydroxyquinoline (Oxine, HQ)이 흡착된 XAD-4 수지의 칼럼에 통과시켜 Al(III)-8-hydroxyquinolate 착물을 형성시켜 흡착시킨다. 칼럼으로부터 0.5 M 질산으로 용리한 Al(III)을 정량하였다. 이 실험 과정에서 찌기를 녹이기 위한 산의 종류, 수지에 흡착시키는 HQ의 양, 녹인 시료용액의 pH, 칼럼에 고정된 착물의 용리를 위한 산의 종류와 농도 등의 실험조건을 검토하여 최적화 시켰다. 인공 오줌 시료를 바탕으로 최적화 실험을 하였으며 검정곡선을 작성하였다. 실제 시료 중 알루미늄을 정량하였고, 표준용액을 일정량 첨가한 시료에서 구한 회수율은 94~101% 이었다. 바탕 세기에 대한 표준 편차의 3배 세기에 해당하는 검출한계는 0.05 ng/mL 이었다. 이로서 본 방법이 오줌시료 중 알루미늄을 분리하여 정량하는데 응용될 수 있음을 알 수 있다.

Abstract : Microwave digestion and solid-state extraction were studied for the determination of trace aluminum{Al(III)} in human urine samples. A mixed acid of nitric acid and hydrogen peroxide was added to urine samples, organic materials were destructed in a home microwave oven and dried in a drying oven. The dried residues were dissolved in a sulfuric acid solution. The solution was eluted through a XAD-4 resin column adsorbed with 8-hydroxyquinoline(Oxine, HQ). Al(III)-8-hydroxyquinolate complex was formed in the column and eluted with 0.5 M nitric acid solution. The Al(III) eluted was determined

★ Corresponding author

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

E-mail : yskim41@korea.ac.kr

by graphite atomic absorption spectrophotometry. Various experimental conditions of followings were investigated for the optimization : the type of acid to dissolve the residues, the amount of HQ adsorbed on the resin, the pH of sample solutions, the type and concentration of acid to elute the complex from column and so on. The contents of Al(III) in real samples were determined by a calibration curve method. The recovery in standard spiked samples was 94~101% and the detection limit of this procedure was 0.05 ng/mL.

Key words : Urine, Aluminum, 8-Hydroxyquinoline(oxine, HQ), XAD-resin, GF-AAS

1. 서 론

Alzheimer 질환의 원인은 미량으로 존재하는 알루미늄의 독성에 의한 것으로 밝혀졌으며 신장 질환에도 알루미늄이 관계 있는 것으로 알려졌다. 알루미늄은 흔히 사용하는 물건 및 용기들에 많이 포함되어 있어서 알루미늄에 의한 인체 중독은 모든 사람들에게 쉽게 노출되어 있다. 따라서 생체 시료에서 알루미늄의 농도수준과 생물학적인 작용에 대해서 많은 관심이 증대되고 있다.^{1,2} 이로서 생체시료에서 알루미늄과 함께 다른 흔적량의 금속들을 정량하기 위해서 다양한 실험적 방법들이 시도되고 있다.³⁻¹¹ 예를 들어서 spectrophotometry⁹, inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES),^{5,6} inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)^{3,23} fluorometric method¹¹ 및 graphite furnace atomic absorption spectrometer (GF-AAS)^{5,7,8,10,24} 등이 이용되었다. 이들 방법 중에서 GF-AAS는 생체시료의 알루미늄정량에서 높은 감도로 신속하게 실험할 수 있어서 많은 응용성을 가지고 넓게 사용되고 있다. 그러나 생체시료중의 알루미늄을 GF-AAS로 분석하는데는 여러 가지 문제점들이 있다.^{10,24} 그 중에서도 오줌 시료중의 알루미늄을 직접 정량하는데 있어서 주된 문제는 높은 농도의 음이온(Cl⁻)과 양이온(K⁺, Na⁺, Ca⁺, Mg²⁺)의 존재, 그리고 유기물질(단백질 등)의 존재에서 온다. 이들은 물리적인 요인에 의한 비 분광학적인 간섭 외에도 원자화단계에서 기체 상에 AlCl₃의 형성으로 인한 분광학적인 간섭이 생긴다. 칼슘과 마그네슘의 존재 때문에 신호가 바뀌게 되기도 한다. 이러한 매트릭스의 방해 문제들을 해결하기 위해서 H₃PO₄, Mg(NO₃)₂, NH₄OH, H₂SO₄ 등과 같은 여러 가지 매트릭스 개선제를 첨가하여 시료에 존재하는 Cl⁻에 의한 방해를 제거하기도 한다.²⁴ 또 Cl⁻ 음이온에 의한 간섭을 없애기 위하여 EDTA 염을 첨가하기도 한다.

한편 오줌시료 중 알루미늄을 GF-AAS로 직접정량에 있어서 매트릭스 개선제를 사용하는 방법 외에 유기물질을 제거하는 방법이 사용된다.^{35,36} 시료를 기기로 분석하기 전에 전처리과정으로 분해와 화학적인 분리가 필요하다. 시료의 전처리과정에서 매트릭스의 제거가 효과적으로 이루어져야 하고 다단계의 처리과정에서 오염될 수 있는 위험성이 있어서² 이를 최소화하기 위해 특별한 주의가 필요하다. 그리고 시료처리과정에서 안정하고 흡광도 측정시 낮은 바탕 값을 내도록 고순도 시약의 적은 양 첨가, 내구성의 작은 용기 사용 및 실험실의 청결함 등이다.²

본 실험에서는 마이크로파를 이용한 분해과정에서 시료용액의 손실과 오염방지를 위하여 Teflon-PFA 용기에 시료를 넣은 후 마개를 닫아 밀봉하고 외부용기에 넣었다.¹²⁻²⁴ 그런데 오줌시료는 마이크로파로 유기물을 분해한 다음에도 많은 양의 무기물질 존재하여 고체상 추출방법을 이용하여 간섭물질을 제거하였다.³⁰⁻³⁴ 이를 위해 칼럼을 자체 제작하여 내부는 비극성 수지인 Amberlite XAD-4로 충전하고 수지에 킬레이트제로 HQ를 흡착시킨 후에 Al-8-quinolate의 착물을 형성시키는 방법을 이용하였다.³⁵⁻³⁸ 그런데 아미노프로필 silica gel에 HQ를 결합시켜 구리를 비롯한 전이금속원소들을 chelation시켜 큰 이온세기의 용액으로부터 분리해내는 연구도 이루어졌는데 이 경우 다공성 유리와 같이 silica gel이 알칼리에 의해 녹기 때문에 pH 9 이상에서는 적합하지 않다.³⁹ 따라서 본 연구에서는 pH 9 이상의 염기성에서도 알루미늄과 세계 결합하게 하기 위하여 위와 같이 수지에 흡착시켰다. HQ를 흡착시켰기 때문에 약하게 결합되는 염려가 있으나 알루미늄은 성공적으로 추출하여 분리할 수 있었고, 이렇게 분리된 알루미늄은 전열 원자흡수 분광광도법으로 정량할 수 있었다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

실험에서 사용한 시약들은 모두 분석급이었으며, 물은 1차 증류한 후 Millipore Milli-Q water system으로 정제한 탈염수를 사용하였다. Al(III)의 표준용액은 NIST 1,000 µg/mL 표준을 탈염수로 희석하여 100 µg/mL 용액 1 L를 만들어 보관하고 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 착화제로 사용한 HQ (Junsei Chem. Co.) 용액은 Junsei사 제품을 정제하지 않고 묽은 염산에 녹여 1.0% (w/v) 용액 100 mL을 만들어 사용하였다. Amberlite XAD-4수지는 Aldrich Co.의 20-60 mesh를 사용하였고 자체 제작한 XAD-4 수지 칼럼 (ca. 1.0 mm × 5.0 mm)에 채웠다. 그리고 1.0 % (w/v)의 HQ를 XAD-4 칼럼에 통과 시켜 수지에 흡착시켰다. HQ이 흡착된 XAD-4 수지는 2.0 mL의 methanol로 씻고 5.0 mL의 1.0 M 염산과 20.0 mL의 탈염수를 이용하여 두 번 씻었다.

또 사용된 모든 용기는 polypropylene이나 Teflon-PFA 재질을 사용하였으며 1 : 1 질산용액에 적어도 24시간 동안 담근 후 탈염수를 이용하여 두 번 이상 씻어서 사용하였다. 마이크로파오븐은 가정용을 사용하였고, pH미터는 일본 Tokyo Rikakikai사의 Model PHM-2000을 사용하였으며 전극은 Ingold 복합 유리전극을 사용하였다. 흑연로 원자흡수 분광광도기 (GF-AAS)는 HGA-400 programmer를 갖추고 있는 Perkin-Elmer model 2380을 사용하였으며 속빈 음극램프는 Perkin-Elmer사 제품이었다.

2.2. Column 제작

마이크로파 삭힘에 의한 유기 매트릭스를 분리하기 위하여 자체 제작한 column은 두 개의 micro pipette tip (1.0 mL)을 사용하여 끝 부분을 잘라내고 서로 연결하여 녹여 붙인 후 액체가 새지 않도록 봉하였다. 제작 방법은 밑 부분의 끝에는 용액이 흘러나갈 수 있도록 홈의 구멍을 만들었고, 아래 부분에 XAD-4수지 (약 1.0 g)를 채우고 끝을 잘라낸 나머지 피펫을 위에 붙였다. Column은 실험 전에 항상 5.0 mL의 methanol과 5.0 mL의 1.0 M 염산을 사용하여 씻은 다음 탈염수로 두 번 씻었다. 이렇게 제작한 column을 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 인공 오염시료

실제 오염시료를 분석하기 위하여 필요한 실험조건을 최적화 해야 하는데, 이때 사용하는 바탕용액은 오줌과 매트릭스 조성이 비슷해야 한다. 이를 위해 실제 오줌을 삭힌 다음 부성분 이상으로 존재하는 알칼리 및 알칼리 토금속을 불꽃 원자흡수 분광광도법으로 정량하여 이 농도와 같게 인공 시료를 제조하였다. 즉, 탈염수 1.0 L에 NaCl 9.40 g, KCl 3.71 g, MgSO₄ 2.41 g 및 CaCl₂ 1.10 g을 가하고 녹여 만들었다.

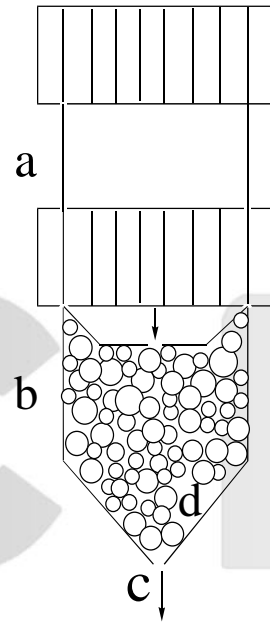


Fig. 1. Laboratory-made XAD-4 resin column for solid-phase extraction. a & b: modified pipette tip; c: hole for solution outlet; d: XAD-4 resin.

2.4. Microwave digestion

실제 오줌 시료의 유기물질을 삭히기 위해서 시료 용액에 산의 혼합용액 (HNO₃-H₂O₂ 1 : 1) 1.0 mL를 가하였다. 시료용액을 가정용 전자레인지에 넣어 마이크로파를 발생시켜 유기물을 파괴한 다음 시료용액을 오븐에서 건조시켰다. 건조된 찌기를 0.1 M 황산용액 1.0 mL로 녹였다.

2.5. Solid-phase extraction

0.1 M 황산용액으로 녹인 시료에 암모니아 완충용

액을 가하여 pH를 9.0으로 조정하고, 이 용액을 자체 제작한 XAD-4수지 column에 통과시켜 Al(III)-8-hydroxyquinolate 착물을 형성시켰다. Column을 탈염수 5.0 mL로 두 번 씻어 준다. 알루미늄이온을 탈착 용리시키기 위해 1.0 mL의 0.5 M 질산을 대략 0.25 mL/min의 흐름속도로 column에 흘려주었다. 용리된 알루미늄이온을 GF-AAS로 정량 하였는데, 측정조건은 Table 1에 나타내었다. 그리고 XAD-4 수지의 계속적인 사용을 위해서 순수한 methanol 2.0 mL를 사용하여 column을 두 번 이상 씻어 주었다.

Table 1. Instrumental conditions for Perkin-Elmer 2380 GF-AAS and heating programs for HGA-400 graphite furnace

Operating conditions	
Aluminum	
Wavelength(nm)	309.3
Current(mA)	12
Bandwidth(nm)	0.7
Signal mode	Absorbance
Inert gas	Argon
Tube type	uncoated tube
Heating programs for graphite tube	
Drying, °C	150, [5], (5)
Charring, °C	900, [3], (5)
Atomization, °C	2500, [2], (6)
Cleaning, °C	2700, [3], (3)
Sample injection : 20 µL	
[] : Holding time, in seconds;	
() : Ramping time, in seconds	

3. 결과 및 고찰

3.1. 마이크로파 삭힘시간

마이크로파를 이용한 시료의 유기물 분해 과정에서 가장 강조되어야 할 사항은 바탕 값을 줄이면서 효과적으로 유기매트릭스를 파괴시키고 시료의 분해속도를 증가시키는 것이다. 따라서 마이크로파의 출력과 시료의 분해시간과의 영향을 조사하여 조건을 최적화하여

한다.^{12,13,21,22} 사용한 전자레인지의 2.450 GHz의 발진 주파수와 700 W의 출력을 사용하는 가정용 전자레인지로서 먼저 시료용액에 질산과 과산화수소를 가하고 100%의 출력을 사용하여 가열하는 시간에 따른 유기물의 분해를 조사하였다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 100%의 출력으로 시료를 가열하여 유기물을 분해하는 시간이 2분이 지나면 최종 용액에서 흡광도의 변화가 적게 나타남을 알 수 있다. 또 시료용액의 투명도도 분해시간 2분이 지나면 색깔의 변화 없이 일정하게 관찰되었다. 이것은 짧은 시간 내에 시료내의 유기물을 분해할 수 있는 장점이 있으나 본 실험에서는 이 조건을 사용할 수 없다. 왜냐하면 100%의 출력에서는 시료가 너무 세게 분해되므로 용액의 손실이 발생하기 때문이다. 따라서 약한 출력으로 긴 시간동안 분해하였다. 50%의 출력으로 5분간 가열하여 시료 용액을 분해하였다.

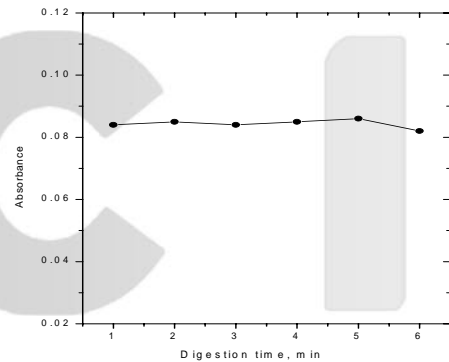


Fig. 2. Microwave digestion time for the effective destruction of organic matrix in urine samples.

Fig. 2. Microwave digestion time for the effective destruction of organic matrix in urine samples.

3.2. 찌기를 녹이기 위한 산의 종류

마이크로파분해에 의해서 유기물이 분해된 시료용액은 오븐에 넣어 건조시킨다. 오븐에서 건조된 찌기를 다시 소량의 산을 사용하여 녹이는데, 이때 사용한 산의 종류에 따른 변화를 조사하였는데 인산과 황산이 보다 높은 흡광도를 나타내고 있다. 그러나 실험 과정에서 나타난 상대적인 실험의 정밀도를 높이기 위해서 오차의 범위가 가장 적게 나타난 황산을 선택하였다 (Fig. 3).

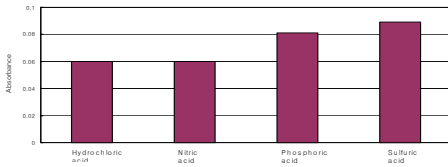


Fig. 3. Comparison of several acids for the effective dissolution of dried residues.

Fig. 3. Comparison of several acids for the effective dissolution of dried residues.

3.3. 고체상 추출에 의한 매트릭스의 분리

마이크로파를 이용하여 오줌시료 중 유기물을 분해할 수 있음을 알았다. 그러나 오줌시료 중 흔적량의 알루미늄을 GF-AAS로 정량하기에는 공존하는 높은 농도의 다른 이온을 포함한 염에 의한 분광학적인 간섭이 생긴다.²⁴ 따라서 인공 오줌시료에 알루미늄 1.0 ng을 첨가하고 Na, K, Mg, Ca 이온의 농도를 증가시키면서 알루미늄의 흡광도를 측정하여 간섭정도를 구하였다(Fig. 4). 간섭이온의 농도가 커질수록 상대적인 흡광도가 감소하고 있었다.

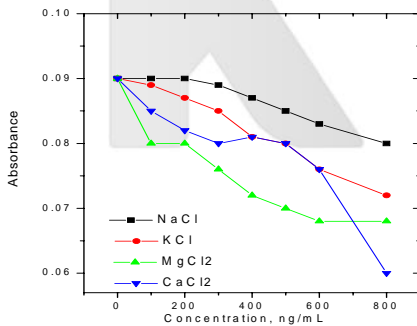


Fig. 4. Variation of aluminum absorbance depending on the concentration concomitant Na(I), K(I), Mg(II) and Ca(II) ions.

Fig. 4. Variation of aluminum absorbance depending on the concentration concomitant Na(I), K(I), Mg(II) and Ca(II) ions.

따라서 GF-AAS로 정량하기 전에 무기염에 의한 간섭효과를 없애기 위해서 매트릭스의 구성요소를 제거하는 것이 중요하다. 매트릭스의 분리 방법중의 하나인 고체상 추출은 주된 간섭성분의 제거와 함께 분석대상물의 농축에 매우 광범위하게 응용할 수 있다.³⁰⁻³⁴

XAD-4 수지에 흡착시킨 HQ는 알루미늄이온을 포함하여 60개 정도의 금속과 착물을 형성하는 리간드로 금속이온의 분리에 많이 사용되어 왔다.³⁵⁻³⁸ 이런 리간드를 사용하여 마이크로파로 분해하여 황산에 녹인 용액으로부터 흔적량 알루미늄을 효율적으로 추출할 수 있도록 묽은 염산에 녹인 HQ를 1.0% (w/v)에서 4.0% (w/v) 까지의 농도를 만들어서 XAD-4 수지에 흡착시킨 다음 추출 효율을 검토하였다(Fig. 5).

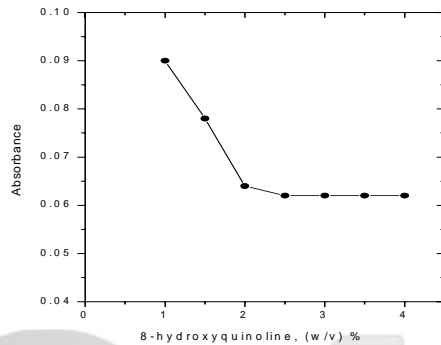


Fig. 5. Extraction efficiencies of Al(III) depending on the concentration of 8-hydroxyquinoline as a ligand.

Fig. 5. Extraction efficiencies of Al(III) depending on the concentration of 8-hydroxyquinoline as a ligand.

결과를 보면 낮은 농도 {1.0% (w/v)}에서 흡광도가 크게 나타났으며 농도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이다가 2.5% (w/v)의 농도부터는 일정한 값을 나타내었다. 높은 농도의 HQ를 사용할 경우에 낮은 흡광도를 보이는데, 이것은 묽은 염산용액에 녹인 HQ는 양쪽성 물질이므로 묽은 염산용액에서는 (+)로 하전된 양이온의 형태로 존재한다. 사용한 XAD-4수지는 polystyrene-divinyl-benzene 공중합체인 비극성수지로 킬레이트제인 HQ와 흡착은 주로 분자흡착이므로 흡착의 최대효율은 pH가 7.0 부근인 중성영역이다.^{35,36} 그러나 HQ를 XAD-4 수지에 흡착시킬 때 양이온 상태로 존재하는 HQ의 농도가 낮을 때는 용매에 존재하는 Cl⁻ 음이온에 의해서 이온쌍으로 흡착하게 된다. 그러나 HQ가 일정 농도이상이면 이온쌍을 형성할 수 있는 음이온이 제한되므로 흡광도의 감소를 보이는 것으로 볼 수 있다. 따라서 수지에 흡착시키는 HQ의 농도는 1.0% (w/v)로 하였다.

3.4. 용액 pH의 영향

두 자리 리간드인 HQ는 다양한 금속과 반응하여 소수성 착물을 형성하지만 pH에 따라서 금속과 안정한 착물 형성이 영향을 받는다.²⁵⁻²⁹ 따라서 수지에 흡착된 HQ와 알루미늄이온이 안정한 착물을 형성할 수 있는 pH 범위를 조사하기 위하여 pH를 4.0에서 11.0 까지 변화시켜 가면서 흡광도를 비교하였다 (Fig. 6). 이것은 XAD-4 수지와 HQ의 최적 흡착 pH가 6.0-9.0 사이인 것과 동일한 결과를 보여준다.³⁶ 그런데 pH가 10.0과 11.0에서 가장 높은 흡광도를 나타내지만, pH 9.0 이상의 완충용액을 사용할 경우 용액이 콜로이드 상태로 됨으로 인해서 실험의 결과에 오차가 커지므로 pH 9.0의 완충용액을 사용하였다.

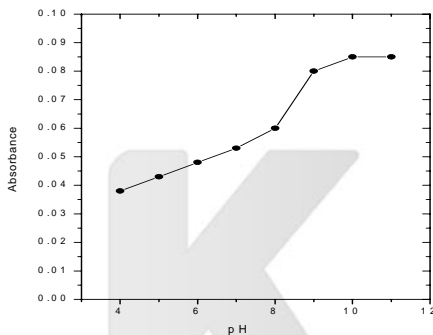


Fig. 6. Extraction of Al-8-hydroxyquinolinate complexes in XAD-4 resin column as a function of pH.

Fig. 6. Extraction of Al-8-hydroxyquinolinate complexes in XAD-4 resin column as a function of pH.

3.5. 용리를 위한 산의 종류와 농도

XAD-4 수지에 흡착되어 있는 Al(III)-8-hydroxyquinolinate 착물을 칼럼에서 용리시키기 위하여^{35,36} 사용하는 산의 종류와 농도에 대한 영향을 조사하였다. 사용한 산은 HNO₃과 HCl로 0.1 M에서 2.0 M 까지 농도를 변화시켰으며 고체상 추출로 용리하는 동안 알루미늄이온의 손실을 막기 위해 HNO₃와 HCl 1.0 mL를 0.25 mL/min의 이하의 흐름속도로^{24,36} 칼럼에 가하였다 (Fig. 7).

HNO₃을 사용하면 HCl을 사용했을 때보다 전반적으로 높은 흡광도를 나타내었다. 그래서 HNO₃을 선택하여 사용하였다. 또 HNO₃의 농도변화에 대한 용리 효율을 비교하면 농도가 증가할수록 용리효율이 감소하다가 1.0 M 이상이 되면 일정한 값을 나타내었다.

본 실험에서는 0.1 M의 HNO₃이 가장 높은 용리 효율을 나타내지만 흡광도의 편차가 커서 정밀도가 나쁘므로 편차가 적은 양의 0.5 M HNO₃을 사용하였다.

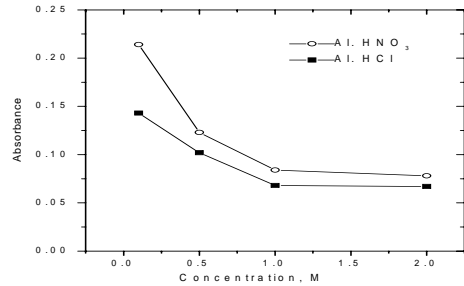


Fig. 7. Type and concentration of acid used for the desorption of Al-8-hydroxyquinolinate complexes from XAD-4 resin column.

Fig. 7. Type and concentration of acid used for the desorption of Al-8-hydroxyquinolinate complexes from XAD-4 resin column.

Table 2. Analytical results of Al(III) ions in urine samples

Sample	Spiked ^a	Measured ^a	Recovered ^a	RSD(%) ^b	Recovery(%)
A	0.00	1.33		6.20	
	1.00	2.28	0.95	2.10	95.0
B	0.00	1.73		2.20	
	1.00	2.67	0.94	2.15	94.0
C	0.00	1.76		1.75	
	1.00	2.74	0.98	1.54	98.0
D	0.00	1.77		1.84	
	1.00	2.76	0.99	0.80	99.0
E	0.00	1.85		2.50	
	1.00	2.86	1.01	2.40	101.0

* Results presented are mean ±standard deviation (n=5).

** Recovery test carried out by spiking the Al(III) standard solution to the real samples.

a : unit, ng/mL; b : relatively standard deviation.

3.5. 분석 결과

마이크로파 삭힘 분해와 고체상 추출을 이용한 오줌 시료 중 알루미늄의 정량을 위하여 최적화한 조건으로 표준용액의 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성하였다. 즉 인공 오줌시료에 일련의 농도로 알루미늄을 첨가하여 표준용액을 만들었다. 실제 건강한 사람 20세에서 30세 사이의 5명으로부터 오줌시료를 채취하여 시료 중 알루미늄을 정량 하였다. 또 같은 시료에 1.0 ng/mL의 알루미늄 표준용액을 첨가하여 같은 실험 조건과 방법으로 회수율을 조사하였다(Table 2). 앞에서 제안한 실험방법을 적용하여 구한 회수율은 94-101% 사이의 값을 나타내었으며 상대표준편차는 6.2% 이하로 본 실험방법이 오줌시료 중 알루미늄을 정량하는데 응용할 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

가정용 마이크로파 오븐을 사용한 시료의 분해와 고체상 추출을 이용하여 오줌 시료 중 흔적량 알루미늄을 정량 하였다.

1. 마이크로파의 사용으로 오줌시료를 신속히 분해할 수 있었고 분해된 용액이 오븐에서 건조된 찌기는 0.1 M 황산으로 용해하였다.
2. Al(III)-8-hydroxyquinolate 착물 형성을 위한 최적 pH는 9.0 이었다.
3. 수지에 흡착된 착물은 0.5 M HNO₃을 1.0 mL를 사용하여 용리 하였다.
4. 인공 오줌시료를 바탕으로 실험조건을 최적화하여 검정곡선을 작성하였다.
5. 실제시료에 표준용액을 첨가하여 구한 회수율은 94~101 %이었고 바탕 표준편차의 3배 세기에 해당하는 검출한계는 0.05 ng/mL이었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 고려대학교 특별연구비에 의하여 수행되었으며, 연구자는 연구비 지원에 대하여 감사를 드린다.

참고 문헌

1. A. G. Taylor, B. P. Moore, I. N. Ferrier, S. P.

- Tyrer, and J. A. Edwardson, *J. Inorg. Biochem.*, **69**, 165-169(1998).
- R. Cornelis, B. Heinzow, R. F. M. J. M. Christensen, O. M. Paulsen, E. Sabbioni, D. M. Templeton, Y. Thomassen and O. Vesterberg, *Pure & Appl. Chem.*, **67**(8), 1575-1608(1995).
- C. C. Huang and M. H. Yang, *Anal. Chem.*, **69**(19), 3930-3939(1997).
- N. E. Vieira and A. L. Yergey, *Anal. Chem.*, **67**(22), 4217-4219(1995).
- T. Gasparics, R. M. Garcinuno, S. Caroli, and G. Zaray, *Microchemical, J.*, **67**, 279-284(2000).
- A. C. Szolnoki, M. Bathori and G. Blunden, *Microchemical, J.*, **67**, 39-42(2000).
- H. Matuszewicz M. Koprass and A. Suszka, *Microchemical, J.*, **52**, 282-289(1995).
- E. S. Zolotovitskaya, V. G. Potapova, N. N. Grebenyuk and A. B. Blank, *J. Anal. Chem.*, **50**(9), 914-918(1995).
- S. Y. Chundak and S. N. Sukharev, *J. Anal. Chem.*, **52**(6), 542-547(1997).
- T. Kumamaru, H. Notake, S. Tao and Y. Okamoto, *Anal. Sci.*, **13**, 885-889(1997).
- M. Sato, H. Yoshimura, H. Obi, S. Hatakeyama, E. Kaneko, H. Hoshino and T. Yotsuyanagi, *Chem. Lett.*, 203-204(1996).
- G. Legere and E. D. Salin, *Anal. Chem.*, **70**(23), 5029-5036(1998).
- H. Matusiewicz, *Anal. Chem.*, **71**(15), 3145-3149(1999).
- D. Florian and G. Knapp, *Anal. Chem.*, **73**(7), 1515-1520(2001).
- F. H. Ko, M. Y. Wang and T. K. Wang, *Anal. Chem.*, **71**(23), 5413-5419(1999).
- A. Shinohara, M. Chiba and Y. Inaba, *Anal. Sci.*, **14**, 713-717(1998).
- E. S. Beary, P. J. Paulsen, L. B. Jassie and J. D. Fassett, *Anal. Chem.*, **69**(4), 758-766(1997).
- K. L. Laban and B. P. Atkin, *Fuel*, **79**, 173-180(2000).
- M. P. R. Montero, A. M. Sanchez, M. T. C. Vazquez and J. L. G. Murillo, *Appl. Radi. &*

- Isotopes*, **53**, 259-264(2000).
20. U. Tinggi and G. Craven, *Microchemical J.*, **54**, 168-173(1996).
 21. J. C. Schaumloffel and W. F. Siems, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**(12), 4321-4323(1996).
 22. Q. Jin, F. Liang, H. Zhang, L. Zhao, Y. Huan and D. Song, *Trends in Anal. Chem.*, **18**(7), 479-484(1999).
 23. S. A. Bhandari and D. Anarasiriwardena, *Microchemical J.*, **64**, 73-84(2000).
 24. S. C. Chen, C. R. Lan and M. H. Yang, *Anal. Sci.*, **13**, 415-420(1997).
 25. M. Itagaki, H. Fukushima and K. Watanabe, *Anal. Sci.*, **15**, 1219-1225(1999).
 26. S. Hoshi, T. Tomizuka, C. Enjo, Y. Haga, M. Uto and K. Akatsuka, *Anal. Sci.*, **11**, 729-732 (1995).
 27. K. Watanabe, T. Tanaka, A. Iburaim and M. Itagaki, *Anal. Sci.*, **17**, 671-674 (2001).
 28. I. T. Ahmed, A. A. A. Boraei and O. M. El-Roudi, *J. Chem. Eng. Data*, **43**(3), 459-464 (1998).
 29. S. I. El-Dessouky, J. A. Daoud and H. F. Aly, *Radiochim. Acta*, **85**, 79-82(1999).
 30. M. Tsuji, N. Takeda, T. Mitsuhasi and Y. Akiyama, *Anal. Sci.*, **11**, 869-871(1995).
 31. J. Poerschmann, Z. Zhang, F. D. Kopinke and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **69**(4), 597-600 (1997).
 32. C. Grote and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **69**(4), 587-596(1997).
 33. M. Liompart, *Anal. Chem.*, **70**(13), 2510-2515 (1998).
 34. G. I. Malofeeva, O. M. Petrukhin, L. S. Rozhkova, Y. Spivakov, G. K. Genkina and T. A. Mastryukova, *J. Anal. Chem.*, **51**(10), 949-952 (1996).
 35. D. W. Lee, C. H. Eum and S. J. Jeon, *Anal. Sci.*, **4**, 505-510(1988).
 36. D. W. Lee, T. H. Lee and K. H. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **27**(5), 353-360(1983).
 37. D. W. Lee, C. H. Eum, Y. S. Chung and K. C. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**(6), 403-410 (1984).
 38. D. W. Lee, C. H. Eum, Y. H. Kim and E. K. Yu, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**(4), 397-405(1985).
 39. J. M. Hill, *J. Chromatography*, **76**, 455-458 (1973).