Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 23, No. 3, 240-246, 2010

Salicylaldoxime이 내포된 p-Dichlorobenzene 미세결정을 이용한 Cu(II)의 예비농축 및 정량

이하나 · 최희선★
수원대학교 화학과
(2010. 1. 15. 접수, 2010. 5. 3. 승인)

Determination and preconcentration of Cu(II) using microcrystalline p-Dichlorobenzene loaded with salicylaldoxime

Ha-Na Lee and Hee-Seon Choi★
Department of Chemistry, The University of Suwon, San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, 445-743, Korea
(Received January 15, 2010; Accepted May 3, 2010)

요 약: Salicylaldoxime (SA)이 내포되어 있는 미세결정 p-dichlorobenzene 흡착제(p-dichlorobenzene-SA)를 이용하여 시료에 흔적량으로 들어있는 Cu(II)를 예비농축시킨 후 불꽃 원자흡수분광법으로 정량하는 방법을 개발하였다. 시료 용액의 pH, 킬레이트제 salicylaldoxime의 양, 흡착제 p-dichlorobenzene-SA의 양 그리고 시료 용액의 흐름속도 등 여러 실험조건을 최적화하였다. 여러 공존이온에 대한 방해효과를 조사한 결과, CN^-가 다른 이온들보다 비교적 심하게 방해하였다. 1 μg mL^{-1} CN^-에 의한 방해효과는 Ni(II)를 20 μg mL^{-1} 되도록 조절한 결과, 완전히 제거할 수 있었다. 본 방법으로 얻은 직선 감응범위, 상관계수(R^2) 및 검출한계는 각각 3.0~100 ng mL^{-1}, 0.9901, 및 3.1 ng mL^{-1} 이었다. 본 방법을 실제 시료에 적용가능 여부를 확인하기 위해 수용액 시료(폐수, 저수지물 및 시냇물)와 식품시료(오렌지 쥬스, 생계란 및 탈지분유)에 응용하였다. 회수율은 93~104% 범위이었으며, ICP-MS를 이용하여 직접 측정한 값과 본 방법으로 측정한 값을 비교한 결과, 95% 신뢰수준에서 잘 일치하였다. 본 방법을 쌀가루 인증표준물질(certified reference material, CRM) 시료에 응용해 보았으며 좋은 결과를 얻었다. 실험 결과들로부터 본 방법은 여러 실제 시료에 들어있는 Cu(II)를 농축 및 정량하는데 응용할 수 있음을 확인하였다.

Abstract: A technique for the determination of trace Cu(II) in various real samples by FAAS after the column preconcentration onto p-dichlorobenzene-SA adsorbent, which is microcrystalline p-dichlorobenzene loaded with salicylaldoxime (SA) has been developed. Several experimental conditions such as pH of the sample solution, the amount of chelating agent salicylaldoxime, the amount of adsorbent p-dichlorobenzene-SA, and flow rate of sample solution were optimized. The interfering effects of various concomitant ions were investigated. CN^- interfered more seriously than any other ions. However, the interference by 1 μg mL^{-1} CN^- could be overcome completely by controlling the concentration of Ni(II) to 20 μg mL^{-1}. The linear range, correlation coefficient (R^2)

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)31-220-2152 Fax : +82-(0)31-220-2520
E-mail : choihs@suwon.ac.kr

www.kci.go.kr

and detection limit obtained by this technique were 3.0~100 ng mL^{-1}, 0.9901, and 3.1 ng mL^{-1}, respectively. For validating this technique, the aqueous samples (wastewater, reservoir water and stream water) and the food samples (orange juice, fresh egg and skim milk) were used. Recovery yields of 93~104% were obtained. These measured mean values were not differents from ICP-MS data at 95% confidence level. The good results were obtained from the experiments using the rice flour certified reference material (CRM) sample. Based on the experimental results, it was found that this technique could be applied to the preconcentration and determination of Cu(II) for various real samples.

Key words: preconcentration, Cu(II), p-dichlorobenzene, salicylaldoxime

1. 서 론

사람은 구리를 과량으로 섭취하였을 때 위장 장애를 일으킬 수도 있지만, μg mL^{-1} 이하의 미량을 섭취시에는 사람에게 별로 해를 주지 않는다. 그러나, 수중식물이나 일부 물고기의 경우에는 1.0 μg mL^{-1}이하에서도 해로울 수 있다.[1] 따라서 구리는 사람에게 해로운 면도 있지만 대부분의 환경, 생물 및 합금 시료들은 보통 ng mL^{-1} 정도의 구리를 포함하고 있으므로 환경적인 측면에서 더 해로운 경향이 있다.

Cu(II) 정량에는 UV-Vis 분광광도법,[2] 분광형광법,[3] FAAS,[4] ET-AAS,[5] ICP-AES,[6] ICP-MS,[7] 전위차법,[8] 산화전극 벗김법[9] 그리고 이온 크로마토그래피[10] 등이 사용되고 있으며, 이 중에서 ET-AAS, ICP-MS, 및 산화전극 벗김법은 ng mL^{-1} 정도의 농도를 직접 측정할 수 있다. 그러나 이들 기기중 어떤 것은 기기가 복잡하고 비싸고, 유지비도 많이 들고, 분석시간도 오래 걸리고, 또 다른 분석적 방해가 생기기도 한다. Cu(II)의 농도가 ng mL^{-1} 정도 일 때 실험실에서는 흔히 UV-Vis 분광광도계 그리고 FAAS를 이용하여 정량할 수 있으나 Cu(II)를 예비농축을 시켜야만 한다.

흔적량 Cu(II)를 농축시키는 방법에는 액체-액체 추출법[11]과 고체상 추출법이 있다. 고체상 추출법은 고체 흡착제로 activated carbon,[12] silica,[13] naphthalene,[14] polyurethane foam,[15] 그리고 Amberlite XAD resin[16] 등을 사용하고 있는데 이 방법은 액체-액체 추출법보다 농축율이 매우 크고, 독성인 유기용매를 사용하지 않는다는 장점은 있으나,[17] 고체 흡착제에서 금속 이온 또는 금속 킬레이트를 탈착시킬 때 시간이 오래 걸리고 효율이 좋지 않은 단점이 있다. 이런 단점들은 naphthalene[18]과 benzophenone[19] 같이 미세 결정 유기물을 고체 흡착제로 사용하면 탈착시키지 않고 착물이 흡착된 미세 결정을 직접 acetone과 같은 유기용매에 용해시킬 수 있으므로 탈착에 따른 어려운 점을 해결할 수 있다는 이점이 있다.

또 다른 종류로서 p-dichlorobenzene은 실온에서 미세결정인 유기물이며, 수용액에서 거의 용해되지 않고, 비극성 착물을 잘 흡착할 수 있고, 일반적인 유기용매에 잘 용해되는 특성을 가지고 있어 흡착제 매질로서 매우 적당하여 사용하였다. 그리고 본 실험에서는 유리필터가 설치된 유리관에 미세결정 유기물을 넣어 농축시키는 유리관 법을 이용하였다.

본 연구에서는 Cu(II)에 큰 선택성을 가지고 있는 킬레이트제인 salicylaldoxime을 내포하고 있는 p-dichlorobenzene이 일정량 들어있는 유리관에 시료를 일정한 흐름속도로 흘려보내면서 흔적량 Cu(II)를 예비농축하여 불꽃 원자흡수분광법으로 정량하는 방법을 연구하였으며 이 방법을 실제 시료에 들어 있는 Cu(II)를 정량하는데 응용하였다.

2. 실 험

2.1. 기기 및 기구

GBC 모델 903 불꽃 원자흡수분광계를 사용하여 Cu(II)를 정량하였다. Cu의 측정파장은 324.7 nm, 불꽃은 공기-아세틸렌 불꽃, 버너 높이는 12 mm, 등전류는 4.0 mA이었다. HP-4500 ICP-MS 분석계를 사용하여 실제 시료에 들어있는 Cu(II)를 직접 정량하였다. 쌀가루 CRM 시료를 용액시료로 만들기 위해 CEM Microwave oven (Mars 5 model, vessel type XP 1500 plus)을 사용하였다. 연동식 펌프(Micro Tubing Pump, MP-1000, EYELA Tokyo Rikakikai Co, Japan)를 이용하여 시료 용액의 흐름 속도를 일정하게 유지시켰다. 실험과정중의 pH를 조절하는데 Bantax 모델 300A 디지털 pH 미터를 사용하였다. Cu(II)를 농축하기 위하여 한 쪽에 소결 유리필터(1-G-1)와 Teflon 잠금꼭지

www.kci.go.kr

가 설치된 유리관(길이 10 cm×내부지름 10 mm)을 사용하였다.

2.2. 시약 및 용액

본 실험에서 사용한 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Aldrich Co., U.S.A.) 및 모든 시약들은 분석용급이었다. Cu(II) 표준용액은 1000 μg mL^{-1} Cu(II) 저장용액을 이용하여 만들었으며, p-dichlorobenzene (Junsei Co., Japan)과 salicylaldoxime (Fluka Co., Switzerland)은 시약을 더 이상 정제하지 않고 직접 사용하였다. 탈이온수는 영린 Ultra 370 series 초순수 장치(영린, Korea)를 이용하여 만들었다. 방해효과를 조사하기 위해 사용된 여러 화학종들의 저장용액 농도는 1000 μg mL^{-1} 이었다. 쌀가루 CRM은 한국표준과학원(KRISS)에서 구입하여 사용하였다.

2.3. 흡착제 제조

100 mL 비이커에 2.0 g의 p-dichlorobenzene과 0.8 g의 salicylaldoxime을 취하고 acetone 10 mL를 이용하여 모두 용해시켰다. 이 용액을 후드에서 가열교반기를 이용하여 30 °C에서 acetone을 증발시켜서 salicylaldoxime이 내포된 p-dichlorobenzene 미세결정 즉 흡착제 p-dichlorobenzene-SA을 만들었다. 이것을 마노막자 사발에서 곱게 갈은 후 0.20 g을 취하여 사용하였다.

2.4. 유리관에서 Cu(II) 예비농축

실험 2.3에서 만든 흡착제 0.20 g을 유리관에 채웠다. pH 9.0으로 조절된 Cu(II) 시료용액 1000 mL를 연동펌프를 이용하여 25 mL min^{-1}의 일정한 흐름속도로 흡착제가 들어있는 유리관을 통하여 흐르도록 하였다. Cu(II)가 예비농축된 흡착제를 acetone에 녹여 10 mL 부피 플라스크에 모은 다음 표선까지 acetone으로 채웠다. 이 때 시료용액은 약 100배 농축된다. 이 용액을 바탕용액과 함께 불꽃 원자흡수분광계를 이용하여 324.7 nm에서 Cu의 흡광도를 측정하였다.

2.5. 검정곡선과 검출한계

실험 2.4에 따라 여러 개의 관을 이용하여 Cu(II)를 동시에 예비농축하여 농도범위 3.0~100 ng mL^{-1}에서 검정곡선을 얻었다. 검정곡선의 직선식과 상관계수(R^2)는 최소자승법을 이용하여 구하였다. 바탕신호의 표준편차의 3 배에 해당하는 신호의 농도로 정의[20]되는 검출한계는 검정곡선의 기울기와 24 개의 바탕용액의 신호를 이용하여 얻었다.

2.6. 쌀가루 CRM 시료 준비

각 쌀가루 CRM (CRM 108-01-001, CRM 108-01-002) 시료 2.0 g을 고압 삭임 용기에 취하고 진한 HNO_3 7.0 mL를 가하였다. 그 다음 삭임 프로그램에 따라 CEM사의 microwave oven (Mar 5 model)을 이용하여 용액으로 만들었다. 용해된 시료 용액과 삭임 용기를 씻은 용액을 함께 1000 mL 부피 플라스크에 모은 후 탈이온수로 표선까지 묽혀서 쌀가루 CRM 시료용액으로 이용하였다.

2.7. 수용액 시료 만들기

처리하지 않은 폐수(수원 폐수처리장), 저수지물(보통리, 화성) 그리고 시냇물(황구지천, 수원)에서 수용액 시료를 취한 후 유리 필터(1-G-4)를 이용하여 부유입자를 거르고 실제 시료용액으로 이용하였다.

2.8. 식품 시료 만들기

오렌지 쥬스, 흰자위와 노른자위를 잘 섞은 생계란, 그리고 탈지분유 각각을 20 g을 각각의 여러 도가니에 취하고 온도를 서서히 올리면서 450 °C에서 4 시간 동안 강열하여 완전히 회화시켰다. 이를 6M HCl 용액 10 mL를 이용하여 완전히 용해시킨 후 1000 mL 부피 플라스크로 옮겼다. 탈이온수로 표선까지 묽혀서 이를 시료용액으로 사용하였다.

2.9. t 시험법[21]을 이용한 측정값의 비교

2.9.1. 쌀가루 CRM에서 Cu(II) 인증값과의 비교

이 연구된 방법으로 쌀가루 CRM에 들어있는 Cu(II)를 측정하여 얻은 평균값을 CRM의 Cu(II) 인증값과 비교하여 두 값이 95% 신뢰수준에서 차이가 있는지를 알아보았다.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \qquad \mu - \bar{x} = \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

여기서 μ는 CRM의 Cu(II) 인증값, $\bar{x}$ 와 s는 각각 측정 평균값과 이의 표준편차, t는 95% 신뢰수준에서 자유도에 따라 달라지는 Student's t 값, n은 측정한 시료의 수이다. 95% 신뢰수준에서 $\mu - \bar{x}$ 값이 $\pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ 값보다 작으면 차이가 없는 것이고, 크면 차이가 있다고 할 수 있다.

2.9.2. ICP-MS를 이용한 Cu(II) 측정값과의 비교

이 연구된 방법으로 실제 시료의 Cu(II)를 측정한 값들의 평균값을 ICP-MS를 이용하여 측정한 값들의

www.kci.go.kr

평균값과의 비교하여 두 값이 95% 신뢰수준에서 차이가 있는지를 알아보았다.

$$t_{calculated} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{pooled}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1) + s_2^2(n-1)}{n_1 + n_2 - 1}}$$

여기서 $t_{calculated}$는 계산된 t 값, $\bar{x}_1$, s_1과 n_1은 각각 방법 1로 측정된 평균값, 이의 표준편차, 그리고 측정수, $\bar{x}_2$, s_2와 n_2는 각각 방법 2로 측정된 평균값, 이의 표준편차 그리고 측정수, s_{pooled}는 합동 표준편차이다. 95% 신뢰수준에서 $t_{calculated}$가 Student's t 표의 값보다 작으면 차이가 없는 것이고, 크면 차이가 있다고 할 수 있다.

3. 결과 및 토의

3.1. pH 설정

킬레이트제가 내포된 미세 유기물 결정을 이용하여 금속이온을 분리하고 예비농축할 때 pH를 최적으로 조절하면 농축효율을 극대화할 수 있다. 0.20 g의 흡착제 p-dichlorobenzene-SA를 각 유리관에 채운 후 0.10 M HCl 용액 또는 0.10 M NaOH 용액을 이용하여 pH를 3.0부터 11.0까지 조절한 40 ng mL^{-1} Cu(II) 용액 1000 mL를 25 mL min^{-1}의 속도로 흘려보냈다. *Fig.* 1에 나타난 바와 같이 Cu(II)는 pH 8.0~9.0에서 정량적으로 농축되는 것을 알 수 있다. pH 9.0 이상 조건에서 Cu(II)가 정량적으로 농축되지 않는 원인은 킬레이트 생성과정이 수산화물 침전반응[22]($Cu(OH)_2$의 K_{sp} = 2.2×10^{-20})과 동시에 경쟁적으로 일어나기 때문이라고 판단되며, 또한 pH 8.0 이하 조건에서 Cu(II)가 정량적으로 농축되지 않는 원인은 salicylaldoxime이 양성자 첨가반응이 일어나 Cu(II) 킬레이트제로서 역할이 상실되었기 때문이라고 생각된다.[23] 따라서 시료용액을 pH 9.0으로 조절하여 실험을 수행하였다.

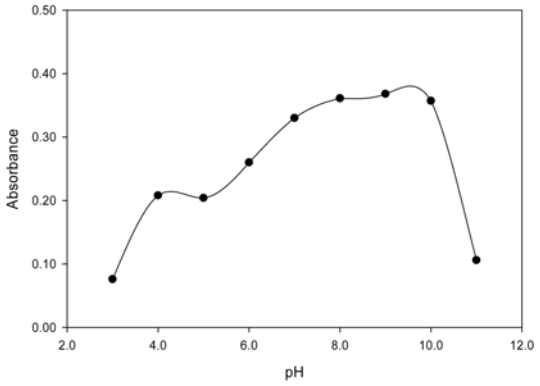

Fig. 1. Effect of pH on the preconcentration of Cu(II) (40 ng mL^{-1}) on p-dichlorobenzene-SA.

3.2. 킬레이트제 salicylaldoxime의 양

시료에 들어있는 Cu(II)를 정량적으로 농축시키려면 킬레이트제인 salicylaldoxime을 Cu(II)와 결합하는 화학량론적 결합비보다 더 과량으로 가하여야만 한다. 여러 개의 100 mL 비이커 각각에 먼저 p-dichlorobenzene을 2.0 g씩 취한 후 각 비이커에 salicylaldoxime을 0.10 g, 0.20 g, 0.40 g, 0.60 g, 0.80 g 및 1.0 g씩 각각 가하고 acetone을 10 mL 씩 넣은 후 용해시켰다. 이 용액들을 후드에서 가열교반기를 이용하여 30 °C에서 acetone을 서서히 증발시켜서 salicylaldoxime이 내포된 미세결정 흡착제를 만들었다. 이 흡착제 p-dichlorobenzene-SA을 각각 0.20 g 씩을 취해서 유리관 속에 넣고 pH 9.0으로 맞춘 40 ng mL^{-1} Cu(II) 용액 1000 mL를 흘려보내고 농축정도를 조사하였는데 그 결과를 *Fig.* 2에 나타내었다. 0.20 g의 p-dichlorobenzene에 salicylaldoxime을 0.06 g 이상 가할 경우 Cu(II)가 정량적으로 농축됨을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 0.20 g의 흡착제에 salicylaldoxime 양이 0.08 g 포함된 흡착제를 제조하여 사용하였다. 0.08 g의 salicylaldoxime의 몰수는 40 ng mL^{-1} Cu(II) 용액 1000 mL의 몰수에 비해 10,000 배 정도 크다.

3.3. 흡착제 매질 p-dichlorobenzene의 양

Cu(II)를 정량적으로 농축시키기 위해서는 적절한 양의 흡착제 p-dichlorobenzene-SA을 사용하여야 한다.

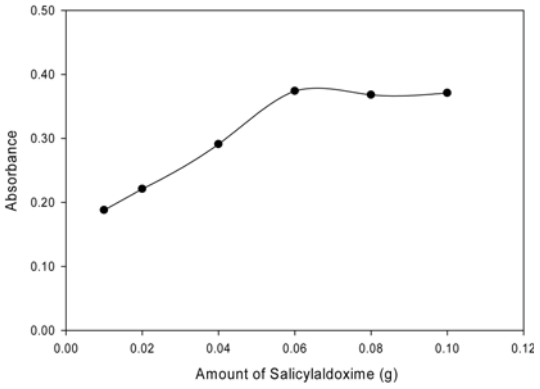

Fig. 2. Effect of the amount of salicyladoxime loaded in 0.2 g p-dichlorobenzene on the preconcentration of Cu(II) (40 ng mL^{-1}) at pH 9.0.

www.kci.go.kr

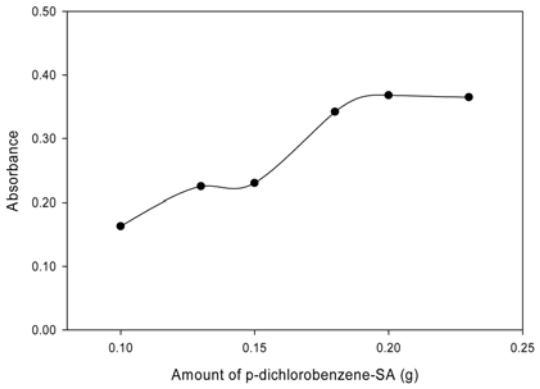

Fig. 3. Effect of the amount of p-dichlorobenzene-SA on the preconcentration of Cu(II) (40 ng mL^{-1}) at pH 9.0.

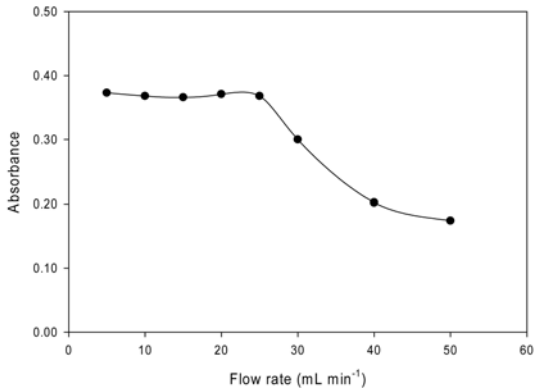

Fig. 4. Effect of flow rate on the preconcentration of Cu(II) (40 ng mL^{-1}) at pH 9.0.

2.0 g의 p-dichlorobenzene에 0.8 g의 salicylaldoxime이 들어있는 흡착제를 각각 0.10 g, 0.13 g, 0.15 g, 0.18 g, 0.20 g, 및 0.23 g을 취하여 여러 개의 유리관에 채워 넣고 pH 9.0으로 맞추어진 40 ng mL^{-1} Cu(II) 용액 1000 mL씩을 통과시켜 농축 정도를 조사하였으며 그 결과를 *Fig.* 3에 나타내었다. 흡착제의 양이 0.20 g 이상에서는 Cu(II)가 정량적으로 예비농축되는 것을 알 수 있다. 그러나 0.20 g 이하의 흡착제를 사용할 경우 Cu(II)가 정량적으로 흡착되지 못하는 것을 알 수 있다. 그리고 흡착제를 0.23 g 이상 사용하면 불꽃 원자흡수 분광계에서 시료를 주입하는 모세관이 막히는 현상이 종종 발생하였다. 따라서 본 실험에서는 흡착제를 0.20 g 사용하였다.

3.4. 시료용액의 흐름속도

시료용액의 흐름속도는 일정량의 흡착제에 분석 금속이온을 정량적으로 흡착시키고 분석시간을 줄인다는 면에서 매우 중요하다. 흡착제 p-dichloro- benzene-SA 0.20 g 씩을 취하여 여러 개의 유리관에 채워 넣고 pH 9.0으로 맞춘 40 ng mL^{-1} Cu(II) 용액 1000 mL씩을 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 및 50.0 mL min^{-1}의 흐름속도로 통과시켜 농축 정도를 조사하였으며 그 결과를 *Fig.* 4에 나타내었다. 흐름속도가 25.0 mL min^{-1} 이하에서 Cu(II)가 정량적으로 분리 농축됨을 알 수 있다. 이보다 빠른 흐름속도에서는 Cu(II)가 정량적으로 농축되지 못하였는데 이는 Cu(II)가 흡착하는데 필요한 적절한 흐름속도를 유지하지 못하였기 때문이라고 생각된다. 따라서 본 실험에서는 흐름속도를 정량적이며 빠른 속도로 농축시킬 수 있는 25.0 mL min^{-1}로 하여 사용하였다.

3.5. 흡착제 용해 용매

Cu(II)가 농축된 p-dichlorobenzene-SA을 용해시키기 위한 용매로서 ethanol과 acetone을 사용하여 불꽃 원자흡수 분광계에서의 감도를 비교하였다. 흡착제 p-dichlorobenzene-SA 0.20 g을 취하여 여러 개의 유리관에 채워넣고 pH 9.0으로 맞춘 1000 mL Cu(II) 용액을 10~40 ng mL^{-1}의 농도 범위에서 농축시켜 ethanol과 acetone으로 각각 용해시킨 후 Cu(II)를 불꽃 원자흡수 분광계로 흡광도를 측정하였다. Cu(II)에 대한 직선식은 acetone을 사용하였을 때 0.0080(±0.0003)x +0.0125(±0.0098)이었고, ethanol을 사용하였을 때 0.0025(±0.0002)x+0.0055(±0.0023) (x 단위: ng mL^{-1})이었다. ethanol을 사용하였을 때보다 acetone을 사용하였을 때 기울기인 검정감도가 약 3.2배 더 크게 나타났다. 따라서 흡착제를 용해시키기 위한 용매로서 acetone을 사용하였다.

3.6. 공존이온의 영향

킬레이트제인 salicylaldoxime은 Cu(II)를 비롯한 여러 금속이온들과 착물을 형성한다. 따라서 Cu(II)을 salicylaldoxime과 킬레이트를 형성시켜 농축 정량할 경우에는 미지 시료속에 들어 있는 여러 금속 이온들이 salicylaldoxime과 착물을 형성하여 분석에 방해할 가능성이 있으며, 또한 분석원소인 Cu(II)과 착물을 잘 형성하는 일반 리간드들도 방해할 가능성이 있다. 따라서 pH 9.0으로 맞춘 40 ng mL^{-1} Cu(II)용액 1000 mL에 방해가 예상되는 화학종의 농도를 각각 1 μg mL^{-1}부터 500 μg mL^{-1}까지 변화시키고, 모든 실험조건을 최적으로 조절한 후 방해 화학종의 허용한계(tolerance limit)를 조사하였으며 그 결과를 *Table* 1에

www.kci.go.kr

Table 1. Tolerance limit[a] for various species in 40 ng mL^{-1} Cu(II) solution at pH 9.0

Concentration of species (μg mL^{-1})	Interfering species
500	Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, Br^{-}, NO_3^{-}
200	oxalate
100	Ca^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, tartrate
50	Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}
10	Cd^{2+}
5	Zn^{2+}, PO_4^{3-}
1	CN^{-}

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

나타내었다. 조사한 방해 화학종들 중 특히 CN^-가 비교적 크게 방해하였다. 그러나 1 μg mL^{-1} CN^-에 의한 방해효과는 Cu(II)($\log\beta_4$ = 22.0) 보다 결합력이 강한 Ni(II)($\log\beta_4$ = 30.2)를 20 μg mL^{-1} 되도록 가하여 없앨 수 있었다.

3.7. 검정곡선과 검출한계

최적의 실험조건에서 Cu(II) 용액 1000 mL를 이용하여 검정곡선을 얻었다. 직선 감응범위는 3.0~100 ng mL^{-1}이었으며, 이의 직선식은 y = 0.0082(±0.0003)x +0.0182(±0.0176) (x 단위: ng mL^{-1})이며 상관계수(R^2)는 0.9901로서 직선성이 매우 좋았다. 24 개의 바탕용액의 신호의 표준편차와 검정곡선식의 기울기로부터 구한 이 방법의 검출한계는 3.1 ng mL^{-1}이었다.

3.8. CRM 쌀가루 시료의 응용

실험 2.6에 따라 만든 두 가지 쌀가루 CRM 시료

Table 2. Determination of Cu(II) in certified rice flour samples (KRISS CRM)

CRM	Certified value (mg/kg)	Measured value (mg/kg)*	$\mu - \bar{x}$	$\pm\frac{ts}{\sqrt{n}}$
CRM 108-01-001 (normal)	3.22(±0.09)	3.11(±0.16)	0.11	0.20
CRM 108-01-001 (fortified)	4.59(±0.74)	4.41(±0.35)	0.18	0.20

* These mean values and standard deviations were obtained from 5 samples

Table 3. Determination and recovery yields of Cu(II) in real samples

Samples		Spiked (ng mL^{-1})	Measured (ng mL^{-1})[a]		$t_{calculated}$[b]	Recovery yield (%)
			This method	ICP-MS		
Aqueous Samples	Wastewater	0	48.2(±2.8)	47.5(±2.8)	0.427	
		20	67.6(±3.3)			97
		40	85.3(±4.7)			93
	Reservoir water	0	30.4(±2.1)	31.7(±2.4)	0.998	
		20	51.2(±2.8)			104
		40	68.5(±3.4)			95
	Stream water	0	24.3(±1.8)	23.1(±2.1)	0.710	
		20	42.8(±2.3)			93
		40	62.6(±3.1)			96
Food Samples	Skim milk	0	11.8(±1.0)	11.2(±1.1)	0.982	
		20	30.5(±2.0)			94
		40	50.2(±2.7)			96
	Fresh egg	0	14.6(±1.1)	15.4(±1.3)	1.154	
		20	34.3(±2.1)			99
		40	52.5(±3.2)			95
	Orange juice	0	4.4(±0.9)	5.1(±1.0)	1.109	
		20	23.1(±2.0)			94
		40	42.2(±3.1)			96

[a]The mean values in this method were obtained from 7 samples and those in ICP-MS were obtained from 5 samples
[b]At 95% confidence level, t value in Student's t table is 2.262 for 10 degrees of freedom.

www.kci.go.kr

속에 들어있는 Cu(II)를 이 방법으로 예비농축한 후 정량하여 실제 시료에 대한 것으로 환산하여 *Table* 2에 나타내었다. CRM 시료의 인증값과 측정 평균값은 약 3~4% 상대오차를 보였지만, Students' t 시험법에 적용한 결과 95% 신뢰 수준에서 $\mu - \bar{x}$ 값이 $\pm\frac{ts}{\sqrt{n}}$ 값보다 작기 때문에 두 측정값은 일치한다고 할 수 있다. 따라서 제시된 방법을 쌀가루 시료 중의 Cu(II) 정량에 이용할 수 있는 것으로 판단되었다.

3.9. 실제 시료에의 응용

본 분석방법을 이용하여 수용액 시료(폐수, 시냇물 및 저수지물) 그리고 식품시료(오렌지 쥬스, 생계란 및 탈지분유)에 들어있는 Cu(II)의 농도를 측정한 결과를 *Table* 3에 나타내었다. 또한 실제 시료에 들어있는 Cu(II)를 다른 분석장비인 ICP-MS 분석계를 이용하여 정량하고 비교하였다. ICP-MS에 의한 결과를 기준값이라 하고 본 분석방법에 의한 결과를 비교하였을 때 약 1~14% 상대오차를 보였지만, 이들 모두 Students' t 시험법에 적용한 결과 95% 신뢰 수준에서 $t_{caculated}$가 Student's t 표에 있는 값(2.282)보다 작았기 때문에 서로 일치한다고 할 수 있다. 또한 여러 시료에서 회수율을 93~104% 범위이었으며, 상대표준편차도 10% 이내의 비교적 재현성있는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구에서의 분석방법은 실제 시료에 들어 있는 ng mL^{-1} 수준의 Cu(II)을 정량하는데 이용할 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

Salicylaldoxime이 내포된 p-dichlorobenzene 흡착제를 제조하였으며 Cu(II)를 예비농축하는데 이용하였다. 이 방법에 의한 농축율은 약 100 배이었다. 본 흡착제를 이용하여 실제 시료인 폐수, 시냇물, 저수지물, 오렌지 쥬스, 생계란 및 탈지분유 시료의 ng mL^{-1} 농도의 Cu(II)를 예비농축하여 불꽃 원자 흡수분광법으로 정량할 수 있었다.

참고문헌

1. C. N. Sawyer, P. L. McCarty, and G. F. Parkin, “Chemistry for Environmental Engineering”, 4th ed., 634, McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1966.
2. D. Vendramini, V. Grassi and E. A. G. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, **570**, 124-128(2006).
3. A. B. Tabrizi, *J. Hazard Mater.*, **139**, 260-264(2007).
4. A. M. H. Shabani, S. Dadfarnia and Z. Dehghani, *Talanta*, **79**, 1066-1070(2009).
5. M. A. Belarra, C. Crespo, M. Resano and J. R. Castillo, *Spectrochim. Acta B*. **55**, 865-874(2000).
6. E. L. Silva, P. S. Roldan and M. F. Gine, *J. Hazard Mater,*, **171**, 1133-1138(2009).
7. T. Kagawa, M. Ohno, T. Seki and K. Chikama, *Talanta*, **79**, 1001-1005(2009).
8. M. Lin, M. Cho, W. Choe, Y. Son and Y. Lee, *Electrochim. Acta*, **54**, 7012-7017(2009).
9. B. C. Janegitz, L. H. Marcolino-Junior, S. P. Campana-Filho, R. C. Faria and O. Fatibello-Filho, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **142**, 260-266(2009).
10. W. Zeng, Y. Chen, H. Cui, F. Wu, Y. Zhu and J. S. Fritz, *J. Chromatogr. A*, **1118**, 68-72(2006).
11. K. Chayama and E. Sekido, *Anal. Chim, Acta.* **248**, 511-515(1991).
12. M. Ghaedi, F. Ahmadi and M. Soylak, *J. Hazard Mater.*, **147**, 226-231(2007).
13. F. Zie, X. Lin, X. Wu and Z. Xie, *Talanta*, **74**, 836-843(2008).
14. N. Pourreza and R. Hoveizavi, *Anal. Chim. Acta*, **549**, 124-128(2005).
15. E. A. Moawed and M. F. El-Shahat, *React. Funct. Polym.*, **66**, 720-727(2006).
16. V. A. Lemos, M. A. Bezerra and F. A. C. Amorim, *J. Hazard Mater.*, **157**, 613-619(2008).
17. S. L. C. Ferreira and C. F. de Brito, *Anal. Sci.*, **15**, 189-172(1999).
18. M. Satake, T. Nagahiro and B. K. Puri, *J. Anal. At, Spectrom.* **7**, 183-186(1992).
19. T. J. Lee and H. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **23**, 861-864(2002).
20. D. A. Skoog, F. J. Holler and S. R. Crouch, “Principles of Instrumental Analysis” 6th Ed., 20, Thomson Brooks/Cole, U.S.A., 2007.
21. D. C. Harris, “Quantitative Chemical Analysis” 7th Ed., 60, W. H. Freeman, U.S.A., 2007.
22. J. A. Dean, “Lange's Handbook of Chemistry”, 15th ed., 8.9, McGraw-Hill, U.S.A., 1999.
23. T. Tshuma, G. Alarcon-Angeles, E. Palacios-Beas, R. Vargas-Garcia, M. T. Ramirez-Silva and A. Rojas-Harnandez, *Spectrochim. Acta A*, **66**, 879-883(2007).

www.kci.go.kr