

킬레이트 및 이온쌍 형성을 이용한 자연수 중 극미량 Mo(VI)의 용매추출

金榮相[†] · 魯承九 · 崔鍾文 · 崔熙善*

고려대학교 자연과학대학 화학과

*수원대학교 이과대학 화학과

(1993. 6. 5. 접수)

Solvent Extraction of Trace Mo(VI) in Natural Water Samples by Chelation and Ion-pairing

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

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

*Department of Chemistry, The University of Suwon, Suwon P. O. Box 77, Suwon, Kyunggi 445-743, Korea

(Received Jun. 5, 1993)

요약 : 자연수 중 극미량 폴리브덴[Mo(VI)]을 분리 정량하기 위하여 Mo(VI)의 킬레이트이온을 이온쌍으로 만들어 유기용매로 상층 용매추출시키는 방법에 대해 검토하였다. 자연수 시료 100mL를 분별 깔때기에 취하였다. pH 4.0인 시료에 0.01M alizarin red S 용액 0.5mL를 가하여 Mo(VI)-ARS의 킬레이트이온을 형성시킨 다음, aliquat-336을 0.2% 되게 녹인 chloroform 10mL를 가해 30초 정도 격렬하게 흔들어 모든 킬레이트이온이 이온쌍을 형성하여 용매층으로 분배되도록 하였다. 90분간 방치하여 두 상이 완전히 분리되면 chloroform층을 받아서 520nm에서 흡광도를 측정하여 검정곡선법으로 Mo(VI)을 정량하였다. 이상의 과정에서 용액의 pH, alizarin red S와 aliquat-336의 가해 주는 양, 흔들어 주고 방치하는 시간 등과 같은 추출조건에 대해서 검토하였다. 실제 시료인 강물과 수돗물의 분석에 응용하였다. 이들 시료에 Mo(VI)을 일정량 가하여 분석한 회수율은 모두 99% 이상으로 본 방법이 정량적임을 확인하였다.

Abstract : The formation of Mo(VI)-alizarin red S chelate ion and its extraction into an organic solvent by ion-pairing were studied for the separative determination of trace Mo(VI) in natural water samples. Natural water 100mL was sampled in 250mL separatory funnel. After Mo(VI)-ARS chelate ion was formed by adding 0.01M alizarin red S solution 0.5mL to the water sample of pH 4.0, 0.2% aliquat-336 chloroform solution 10mL was added and the solution was vigorously shaken for about 30 seconds to form the ion-pair between Mo(VI)-ARS and aliquat-336, completely. The solution was stood for about 90 minutes. And the organic phase was taken for the absorbance measurement of the ion-pair at 520 nm. The content of Mo(VI) in sample was obtained from the standard calibration curve. Several extraction conditions such as pH, adding amounts of alizarin red S and aliquat-336, and shaking and standing times were optimized. This pro-

cedure was applied to the analysis of river and tap waters. It could be confirmed from the recoveries of over 99% in samples spiked with a given amount of Mo(VI) that this method was quantitative in the determination of trace Mo(VI) in a natural water.

Key words : Trace Mo(VI), ion pair formation, solvent extraction, UV/Vis spectro photometry, alizarin red S.

1. 서 론

자연수에는 수많은 화학 성분들이 존재하지만 몇몇 성분들을 제외하고는 nmol/L 또는 그보다 적게 있을 뿐 아니라 매트릭스이온들의 방해로 인하여 직접 측정하는 것이 매우 어렵다. 따라서 방해 물질로부터의 분리 및 기기의 검출 한계 이상으로 농축시키는 기술이 요구된다.

분리 농축기술의 한 가지 방법인 용매 추출법은 정량하려는 혼적당 원소와 선택적으로 반응하는 적절한 착화제와 착물을 형성시킨 다음, 유기 용매층으로 추출하는 방법으로, 실험에 소요되는 시간이 짧고, 실험 방법이 간단하며 재현성 또한 좋다. 이러한 용매 추출법에는 수용액에서 분석 화학종의 전하와 반대 전하를 갖는 화학종과 이온쌍을 형성시켜 유기층으로 추출하는 이온쌍 추출법²과 수용액에 ammonium pyrrolidone dithiocarbamate(APDC)나 sodium diethyl dithiocarbamate(Na-DDC)와 같은 유기 착화제를 넣어 금속과 소수성의 착물을 형성시켜 유기 용매층으로 추출하는 방법^{3,4}이 보고되고 있다. 한편, 금속 이온과 착화제가 형성한 착물이 전하를 가지고 있어서 수용액에 대한 큰 용해도를 갖는 경우, 그 전하와 반대되는 전하를 갖는 화학종을 가하여 이온쌍을 형성시켜 추출률을 높이는 상승 용매추출법도 보고되고 있다.⁵⁻⁹

지금까지 혼적량의 Mo(VI)을 용매 추출법으로 정량한 예를 보면 다음과 같다 : Martinez-Vidal 등⁶은 Mo(VI)를 thiophene-2-hydroxamic acid와 Adogen 464(methyltrialkyl ammonium chloride)을 이용하여 toluene으로 추출하였다. Ishibashi 등⁷은 자연수 중 Mo(VI)를 pH 5.3에서 alizarin red S로 착이온을 만들어 zephylamin과 1,2-dichloroethane으로 추출한 연구를 보고하였다. Kim과 그의 동료들^{8,9}은 Mo(VI)를 stannous chloride로 환원시킨 후 여기에 thiocyanate로 착이온을 형성시키고, long-chain aliphatic

amines(aliquat-336)을 사용하여 methylisobutylketone(MIBK)으로 추출하여 AAS로 분석하였다. 이처럼 용매 추출법을 수행하는 데는 분석 원소와 선택적으로 착물을 이루는 착화제와 추출률을 극대화시키기 위하여 사용되는 유기 용매의 선정이 매우 중요하다.

본 실험에서는 UV/VIS 분광광도법으로 분석하는데 있어서 물 흡광계수가 큰 alizarin red S로 Mo(VI)를 착이온으로 만들고, 추출률을 높이기 위하여 Mo(VI) 착이온의 이온쌍 형성제인 aliquat-336을 사용하여 chloroform층으로 추출하는 연구를 시도하였다. 이를 위해 alizarin red S와 Mo(VI)의 킬레이트 형성메카니즘을 규명하고, 추출조건들인 용액의 pH, 착화제와 이온쌍 형성제의 사용량, 유기용매의 종류 등을 최적화시켰다. 마지막으로 본 방법이 정량적임을 검토하기 위해 자연수 시료에 이 방법을 적용시켜 보았다.

2. 실험

2. 1. 기기 및 시약

본 실험에서 사용한 시약들은 모두 특급 또는 시약급이었다. 물은 1차 증류한 것을 Mill-Q water system(Millipore. Co.)으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

Mo(VI) 표준용액 : Ammonium heptamolybdate tetrahydrate[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, 일본 Shinyo사, 특급] 1.8400g을 녹여 1%(v/v) NH₄OH 1.000L 용액으로 제조하여 polyethylene병에 보관하였고, 필요할 때마다 사용 전에 탈염수로 희석하여 사용하였다.

착화제 : Sodium alizarinesulfonate(alizarin red S : ARS, 일본 Hayashi사, 특급)를 0.01M이 되게 탈염수에 녹였다.

이온쌍 결합제 : 스위스 Fluka사의 시약급인 aliquat-336(tricapryl methyl ammonium chloride)을 chloroform에 0.2%(g/v) 되도록 녹였다.

아세트산 완충용액 : 일본 Shinyo사 일급 시약인 sodium acetate 136.08g을 소량의 탈염수로 비커에 녹이고, 10% 염산 용액을 원하는 pH가 될 때까지 가하였다. 그리고 이 용액을 1.000L 메스플라스크에서 표선까지 물혀 사용하였다.

pH 측정 : 모든 pH 측정은 미국 Bantex사 Combined Digital pH/Temp. meter model 300A를 사용하였고, pH 3.0과 pH 7.0인 완충 용액으로 사용 전에 항상 검정하였다.

2. 2. 실험 방법

자연수 시료를 취하여 거름종이(Whatman No. 42)로 걸러서 부유 불순물을 제거한 후 질산으로 pH를 2.0에 맞추어 20L 폴리에틸렌통에 저장한다.

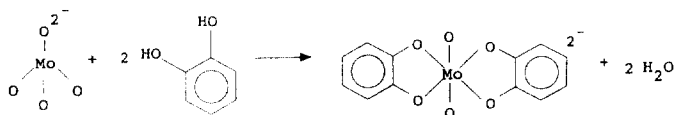
시료 용액 100mL를 취하여 250mL 분액깔때기에 옮긴다. 여기에 착화제인 0.01M alizarin red S 0.5mL를 넣어 Mo(VI)-ARS 착이온을 형성시키고, aliquat-336을 0.2% 되게 녹인 chloroform용액 10mL를 가한

다. 이를 약 30초간 격렬하게 흔들어 두 상을 섞어준 다음 상 분리를 위하여 시료 용액을 90분 정도 방치해 준다. 이때 aliquat-336은 4차 암모늄염으로 Mo(VI)-ARS와 이온쌍을 형성하여 유기층으로 분배된다. 두 상의 분리가 완전히 이루어지면 chloroform층을 뚜껑이 달린 시험관에 옮겨 놓는다. 흡광도를 측정하기 위하여, 기준 cell에 Mo(VI)이 들어 있지 않은 바탕 용액을 넣고 시료 cell에 이온쌍 착물을 추출한 유기 용매를 넣는다. 그리고 520nm의 파장에서 흡광도를 측정한다.

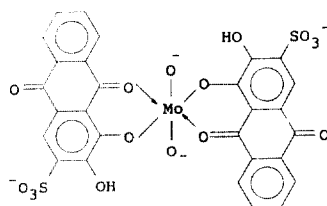
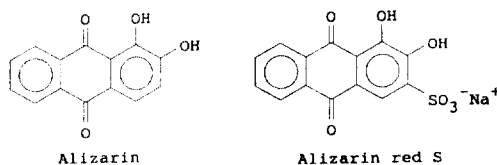
3. 결과 및 고찰

3. 1. 착물의 형성

Alizarin red S (1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid, ARS)는 오렌지색 결정으로 -SO₃H기 때문에 물이나 알코올에 잘 녹는 두 자리 리간드 착화제이다. 또한 alizarin red S의 분석 화학적 반응은 모체인 alizarin과 같으나 단지 생성된 착물이 물에 대한 용해도가 크다는 것만 다르다.¹⁰ Germuth와 Mitchell은 alizarin red S와 여러 가지 금속 이온과의 반응을 보고하였다.¹¹ 지금까지 Mo(VI)과 alizarin red S의 착물 구조는 정확히 규명되어 있지 않지만, 다음과 같은 자료로부터 그 구조를 제안하여 본다 :



(I)



(II)

Alizarin red S는 그 구조에서 볼 수 있는 바와 같이 ortho 위치에 두 개의 OH기가 있음에도 불구하고 일염기성 산으로 작용하여 착물을 형성한다.¹⁰ 즉, alizarin red S는 OH기의 수소 원자가 떨어져 나가고 다른 C=O기의 산소 원자와 함께 배위 결합을 형성하여 하나의 킬레이트그리를 만든다. 그리고 Mo(VI)은 배위수가 6으로 팔면체 구조를 갖는 안정한 착물을 형성한다고 보고되었다.¹²⁻¹³ 예를 들어, Haight, Jr.과 Paragiamian¹⁴은 Mo(VI)-catechol 착물의 가능한 구조는 반응 I 과 같이 제안하였다. 따라서 이와 같은 점들을 고려하면 Mo(VI)-ARS의 가능한 구조는 II가 되리라고 생각된다. 이상의 반응을 확인하기 위하여 착이온 형성에 참여하는 주요 반응체들의 스펙트럼을 수용액과 유기 용매에서 얻어 보았다(Fig. 1 참조).

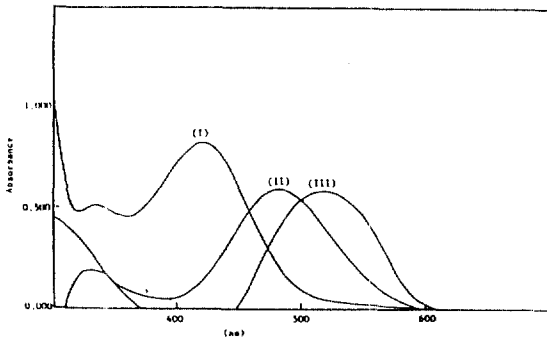


Fig. 1. Absorption spectra of Mo(VI)-ARS chelate ion in aqueous and organic medium. Mo(VI) : $6.2 \times 10^{-5} \text{M}$, Alizarin red S : $1.2 \times 10^{-4} \text{M}$, pH = 4.0, 1cm cell. (I) : Alizarin red S in aqueous medium vs. buffer, (II) : Mo(VI)-ARS chelate ion in aqueous medium vs. blank, (III) : Ternary complex in organic medium vs. blank.

pH 4.0인 수용액에서 Mo(VI)만의 스펙트럼은 700nm~300nm에서 아무런 봉우리가 나타나지 않았으며, 그림에서 alizarin red S만의 스펙트럼은 I로서 최대 흡수 파장은 420nm이었다. 스펙트럼 II는 Mo(VI)-ARS 착이온이 수용액에서 나타내는 흡수경향으로 이때 최대 흡수 파장은 480nm이었다. 이 착이온과 aliquot-336이 이온쌍을 형성하여 chloroform으로 분배된 삼중 착물이 흡수하는 스펙트럼은 III이며, 이 삼중 착물의 최대 흡수 파장은 520nm이었다. 따라서 본 실험에서는 Mo(VI)을 정량하기 위해 흡광도를 520nm

에서 측정하였다.

그리고 Mo(VI)이 두 자리 리간드인 alizarin red S와 착물을 이루는 몰 비를 알아 보고자 몰 비법으로 조사해 보았다(Fig. 2 참조). 일반적으로 몰 비법에서는 금속 이온의 농도를 고정시키고 착화제의 농도를 변화시키면서 흡광도를 측정한다. 그러나 이때는 각각의 시료에 대해 바탕용액을 준비해야 하는 실험의 번거로움 때문에 본 실험에서는 alizarin red S의 농도를 $4.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 로 고정하고, Mo(VI)의 농도를 0.00M에서 $8.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 까지 변화시키면서 480nm에서 흡광도를 측정하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 alizarin red S에 대해 Mo(VI)의 몰 비가 0.5에서 변곡점이 나타나서 이 착물은 Mo(VI)-(ARS)₂임을 확인할 수 있었다.

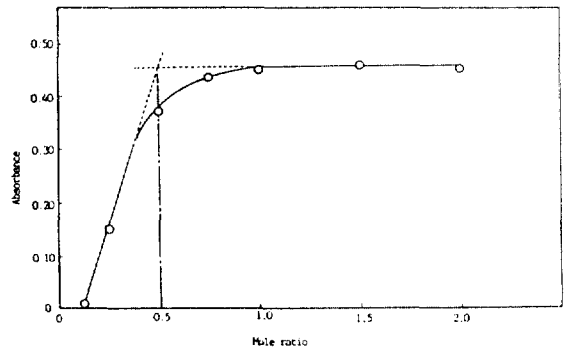


Fig. 2. The determination of mole ratio of Mo(VI) to Alizarin red S in the chelate ion by mole ratio method. Mo(VI) : $3.1 \times 10^{-4} \text{M}$, Alizarin red S : $3.1 \times 10^{-4} \text{M}$

3. 2. 추출 조건

3. 2. 1. pH의 영향과 산의 종류

용매를 추출함에 있어 수용액 중 Mo(VI)와 alizarin red S가 착이온을 잘 형성할 수 있는 최적의 pH를 알아 보았다. 자연수 분석을 위하여 Mo(VI)가 300ng/mL인 탈염수용액 100mL에서 아세트산 완충 용액으로 pH를 1.1에서 8.8까지 변화시키면서 흡광도를 측정하였다(Fig. 3 참조). 그림에서 보면, pH 4.0에서 가장 큰 Mo(VI)의 흡광도를 나타내었다. 이것은 수용액에서 pK_1 5.54, pK_2 11.01인¹⁵ alizarin red S가 일차 양성자 해리를 한 상태일 때 Mo(VI)와 착이온 형성을 가장 잘 하기 때문인 것으로 생각된다. 이로써 수용액에서 혼적량의 Mo(VI)이 alizarin red S와 착이온을 형성하는 용액의 최적 pH가 4.0임을 알았다.

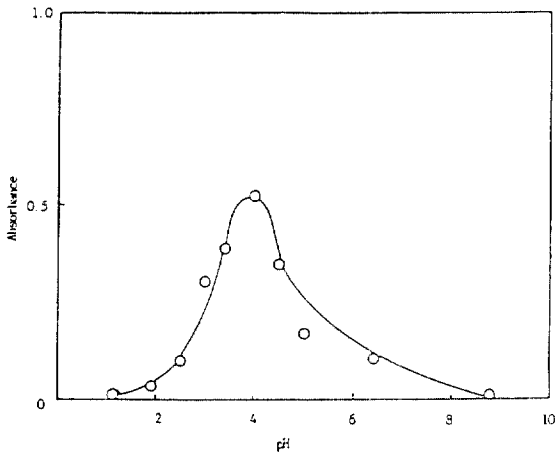


Fig. 3. The effect of pH on the formation of Mo(VI)-ARS chelate ion in a deionized water. Mo(VI) : 300ng/mL

이때 사용되는 산의 음이온에 대한 효과를 알아보고자 일반적으로 널리 쓰이고 있는 질산, 염산, 황산, 인산, 그리고 아세트산 완충용액을 사용하여 조사하였다 (Fig. 4 참조). Fig. 4에서와 같이, 산의 음이온들이 Mo(VI)를 추출 정량하는데 그리 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그래서 본 실험에서는 pH 변화를 억제하는 아세트산 완충용액을 사용하였다.

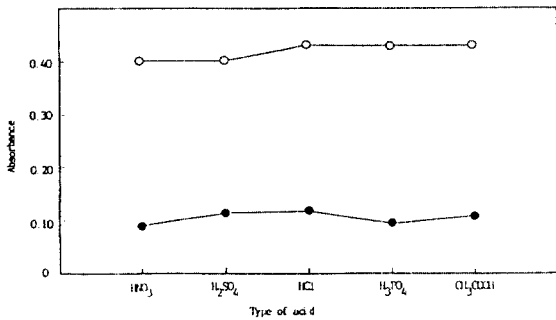


Fig. 4. Extraction of Mo(VI)-ARS with Aliquat-336/CHCl₃ according to the type of acid used.

● : Mo(VI) 100ng/mL ○ : Mo(VI) 300ng/mL

3. 2. 2. 유기 용매의 종류

착화제를 사용하는 용매 추출법에서는 사용되는 유기 용매가 추출효율에 큰 영향을 미치는 것으로 알려

졌다¹⁶. 사용되는 유기 용매는 금속-착물을 정량적으로 추출해야 하고, 추출된 착물을 안정화시켜야 한다. 그리고 물에 대한 용해도가 작아야 하고, 시료와 함께 흔들어 줄 때 에멀션이 생기지 말아야 한다. 또한 수용액에서와 비교하여 착물의 몰 흡광 계수를 크게 하여 감도를 증가시켜야 한다. 따라서 용매 추출에 널리 사용되고 있는 chloroform, methyl iso-butyl ketone (MIBK), tetrachloromethane, toluene, p-xylene dichloromethane, 1,2-dichloroethane과 같은 유기 용매들을 조사해 보았다(Fig. 5 참조). Tetrachloromethane, toluene, p-xylene들은 에멀션이 생겨서 흡광도 측정이 불가능하였고, chloroform이 가장 좋은 흡광도를 나타내었다. 그리고 chloroform은 물에 대한 용해도가 매우 작고, 또 MIBK 등과 같은 산소를 포함하는 유기용매와 달리 염소이온과 브롬이온에 의한 방해물 제거할 수 있다고 하였다.¹⁷ 따라서 본 실험에서는 이런 장점을 가지고 있는 chloroform을 유기용매로 선정하여 실험을 수행하였다.

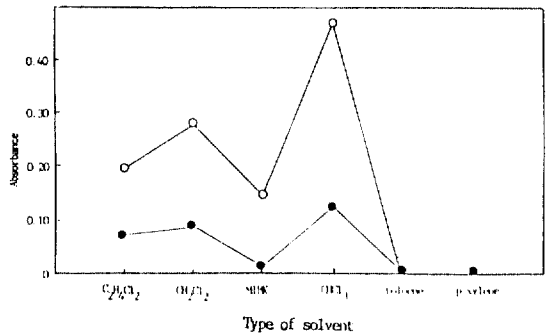


Fig. 5. Extraction of Mo(VI)-ARS with various solvents having aliquat-336.

● : Mo(VI) 100ng/mL ○ : Mo(VI) 300ng/mL

3. 2. 3. 착화제

Mo(VI)과 alizarin red S는 물 수로 1:2 착물을 형성하지만 보다 효율적이고 정량적으로 추출하기 위해서는 Mo(VI)에 대한 alizarin red S의 양이 중요한 요인으로 작용할 것으로 생각되어 이에 대해 검토해 보았다. Mo(VI) 300ng/mL가 들어 있는 탈염 수용액 100mL에 alizarin red S의 양을 Mo(VI)에 대한 물 비로 5배에서 100배까지 변화시켜 가면서 추출한 후 흡광도를 측정하였다(Fig. 6 참조). 그림에서 보여 주는

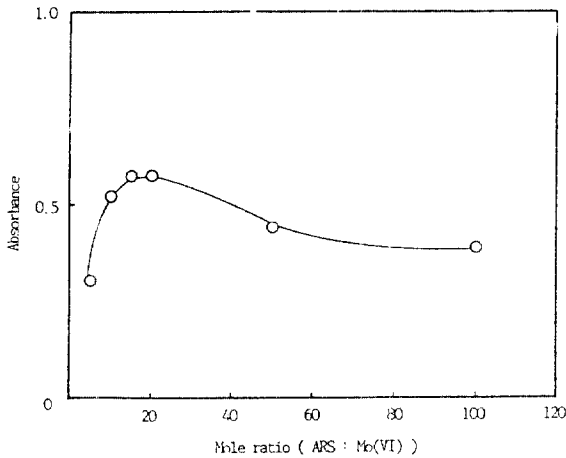


Fig. 6. The effect of mole ratio of alizarin red S to Mo(VI) on the formation of Mo(VI)-ARS chelate ion in a deionized water. Mo(VI) : 300ng/mL

바와 같이, Mo(VI)에 대해 alizarin red S의 몰 비가 1:15~20일 때 최대 흡광도를 얻을 수 있었다. 한편, alizarin red S의 양이 Mo(VI)에 대해 20배 이상이 되면 흡광도가 감소하였는데, 그 이유는 aliquat-336이 이온쌍을 형성하는 과정에서 수용액 중의 alizarin red S와 Mo(VI)-ARS 착이온이 경쟁 반응을 하기 때문인 것으로 생각된다. 이때 aliquat-336의 양을 증가시키면 흡광도 감소를 억제할 수 있으나, aliquat-336의 양이 너무 과량이면 바탕 신호가 커져서 주의해야 한다. 따라서 용액에 존재하는 Mo(VI)에 대해 alizarin red S의 양을 15배 정도로 하면, 충분히 안정한 착이온을 형성하여 Mo(VI)을 효과적으로 추출할 수 있음을 알 수 있다.

3. 2. 4. 이온쌍 결합제

형성된 Mo(VI)-ARS 착이온은 전하를 가지고 있어서 물에 대한 용해도가 매우 크므로 직접 유기용매층으로 거의 추출되지 않는다.¹⁰ 따라서 유기용매층으로 추출하기 위해서는 킬레이트의 전하를 제거하거나 형성된 착이온과 반대의 전하를 갖는 유기이온쌍 결합제를 가하여 중성의 소수성 형태로 바꾸어 주어야 한다.

본 실험에서는 Mo(VI)과 alizarin red S가 음이온성 착이온을 형성하므로 양전하를 갖는 aliquat-336으로 이온쌍을 형성시켜서 중성의 소수성 성질을 갖도록 하였다. 이때 aliquat-336의 양 또한 추출률에 영향을 미

칠 것으로 생각되어 조사하였다. 탈염 수용액에서 Mo(VI)에 대해 몰 비로 10배에서 150배까지 변화시키며 실험을 수행하였다(Fig. 7 참조). Mo(VI)에 대하여 몰 비로 30배 이상 aliquat-336이 존재할 때 일정한 흡광도를 얻었으므로 정량적으로 추출시킬 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 30배 이상이 되도록 aliquat-336을 넣어 실험하였다.

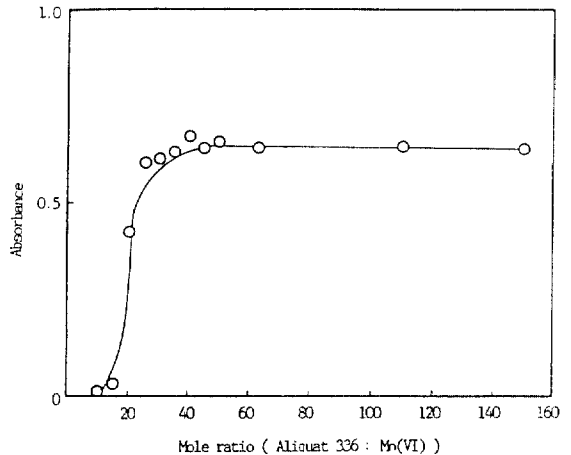


Fig. 7. The effect mole ration of aliquat-336 to Mo(VI) on the extraction of Mo(VI) in a deionized water. Mo(VI) : 300ng/mL

3. 2. 5. 상분리 시간

용매 추출법에서는 형성된 착물이나 그 이온을 유기층으로 추출하는 데 있어 중요한 것이 용매와 수용액과의 섞임과 상 분리이다. 본 연구에서 섞는 과정은 격력하게 30초 이상 흔들어 줌으로써 충분히 섞이게 할 수 있으나 상 분리에 있어 이온쌍을 형성시키는 추출법은 수용액층과 유기 용매층 사이에 에멀션현상이 발생하여 상 분리에 오랜 시간이 걸린다. 이때 만일 착이온과 이온쌍 결합제가 결합한 삼중 착물이 불안정한 경우 다시 수용액층으로 재분배되므로 상 분리 시간이 매우 중요하다고 볼 수 있다. 따라서 본 실험에서도 적절한 상 분리 시간을 알아보기 위하여 실험을 수행하였다. 탈염 수용액의 경우 Fig. 8에서 보는 바와 같이 상 분리 시간이 90분 이상일 때부터 흡광도가 일정하게 나타나고 있다.

또 용매 추출에 있어 추출된 착물이 시간 경과에 따

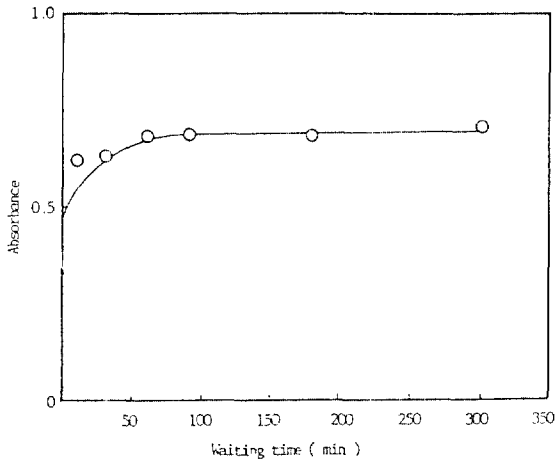


Fig. 8. Relationship between waiting time and extraction efficiency in a deionized water. Mo(VI) : 300ng/mL

른 안정도의 변화가 매우 중요하다. 그 이유는 착물이 불안정할 경우 추출된 유기용매층에서 착물 형성의 평형 반응이 해리쪽으로 이동해 가기 때문으로 생각된다. 따라서 본 실험에서도 시간 경과에 따른 유기용매 상에서 착물의 안정성을 조사해 보았다. Fig. 9에서 보는 바와 같이, 탈염 수용액에서는 9시간까지도 추출후 유기 용매 상에서 착물이 안정하였다. 그러나 36시간 경과 후 측정해 본 결과 해리반응이 진행된 것을 알 수

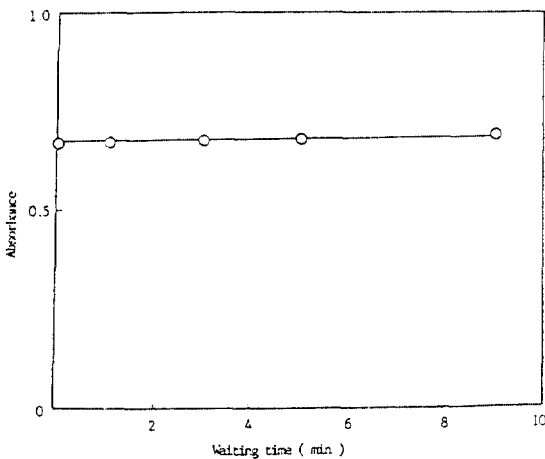


Fig. 9. The variation of absorbance after the extraction of Mo(VI) as Mo(VI)-ARS in a deionized water. Mo(VI) : 300ng/mL

있었다. 또한 시간 경과에 따라 흡광도의 증가 현상도 관찰되었는데, 이는 chloroform의 증발로 인해 생긴 것으로 추출 후 저장할 때 밀폐를 잘 해야 할 것이다.

3. 3. 분석 결과

이상에서 검토한 최적 조건들을 실제 시료에 적용시킬 수 있는가를 검토하기 위하여 시료로 인근 강물 (I)과 학교 수도물(II)을 채취하여 Mo(VI)의 함량을 분석하였다. 이들 시료에서 Mo(VI)을 정량하기 위하여, 100mL의 탈염수에 Mo(VI)을 적당량씩 가하여 표준용액을 만든 다음 시료에서와 같은 방법으로 추출하고, 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성하였다(Fig. 10 참조). 그리고 실제 시료의 Mo(VI) 분석결과를 Table 1에 실었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 검정곡선은 직선성이 좋았으며, 분석한 Mo(VI)의 결과는 시료 I에서 7.3ng/mL였고, 시료 II에서는 검출되지 않았다.

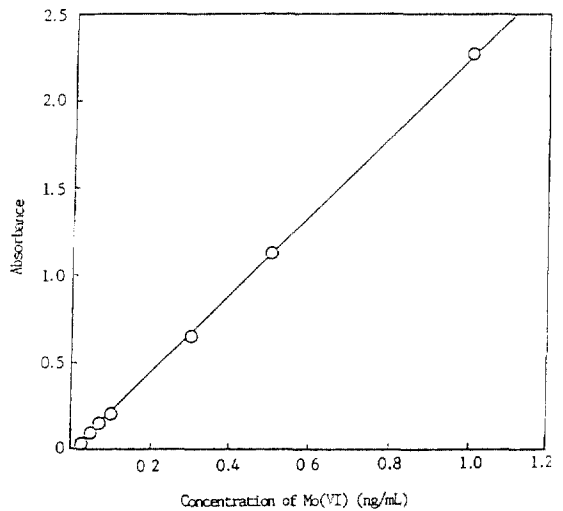


Fig. 10. Calibration curve of molybdenum in a deionized water.

그리고 본 연구에서 제시한 방법이 이들 시료에 응용할 수 있을 정도의 정확도를 얻을 수 있는가 보기 위해 회수율을 구하였다. 실제 시료에 Mo(VI) 표준용액을 일정량씩 첨가하여 분석한 다음, 정량된 Mo(VI)의 전체 농도에서 각각의 실제 시료에 들어 있는 Mo(VI) 양을 빼주어 계산하였다. 시료 I에서 Mo(VI)

Table 1. Analytical results of Mo(VI) in real samples.
(unit : ng/mL)

Sample	Spiked	Measured	Recovered	Recovery(%)
River water	0	7		
(Miho river)	50	57	50	100
	100	106	99	99
Tap water	0	0		
(Laboratory)	50	51	51	102
	100	102	102	102

50ng/mL를 첨가했을 때 50ng/mL, 100ng/mL를 첨가했을 때 99ng/mL가 검출되어 각각의 회수율은 100%와 99%로 나타났다. 그리고 시료Ⅱ에서 Mo(VI)을 50ng/mL 첨가하였을 때 51ng/mL이 얻어져서 회수율은 102%였고, 100ng/mL를 첨가하였을 때 102ng/mL가 검출되어 역시 회수율은 102%로 위와 같게 나타났다.

검출 한계란, 주어진 신뢰도 수준에서 검출 가능한 분석 물질의 최소 농도 또는 무게로서 바탕신호가 2배 또는 3배가 되는 시료의 농도로 정의된다. 그러나 본 실험에서는 표준 점정 곡선(Fig. 15)으로 검출 가능한 분석신호를 바탕 신호와 그것의 표준편차에 3배하여 계산하여 검출 한계를 구하였다. 이때 자연수 시료에서는 0.01ng/mL였다.

4. 결론

자연수 시료에 존재하는 혼적량의 Mo(VI)을 alizarin red S와 aliquat-336을 이용하여 chloroform으로 분리 농축하여 UV/Vis Spectrophotometer로 정량할 수 있었으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Alizarin red S는 자연수 시료의 pH가 4.0일 때 Mo(VI)와 안정한 착이온을 형성하였다.

(2) 본 연구에서 제시한 상승 용매추출법으로 분석할 경우 사용하는 유기용매는 chloroform이 가장 좋은 추출효율을 나타내었고, 추출한 후 일정 기간 안정한 흡광도를 나타내었다.

(3) 본 연구에서 제시한 방법으로 Mo(VI)를 정량할

때 그 회수율이 99% 이상이며, 검출 한계는 자연수 시료에서 0.01ng/mL로 혼적량 Mo(VI)을 정량적으로 검출한 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 1992년 및 1993년도 핵심 전문연구과제로 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며, 과학재단의 연구비 지원에 감사를 드린다.

참고문헌

1. Yu. A. Zolotov, N. M. Kuz · Min, O. M. Petrukhin and B. Yu. Spivalkov, *Anal. Chim. Acta*, **180**, 137 (1986).
2. 김용표, 김영상, 대한화학회지, **30**(5), 423(1986).
3. D. Chakradorti, F. Adams, W. V. Mol and K. J. Irgolic, *Anal. Chim. Acta*, **196**, 23(1987).
4. P. J. Stratham, *ibid*, **169**, 149(1985).
5. D. Thornburns and N. Tungkananuruk, *ibid*, **219**, 323(1989).
6. J. L. Martinez-Vidal, J. L. Pino, J. L. Diaz and F. salinas, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **96**(1), 77(1987).
7. L. Ishibashi, H. Kohara and K. Abe, *Bunseki Kagaku*, **17**, 154(1968).
8. C. H. Kim, P. W. Alexander and L. E. Smythe, *Talanta*, **22**, 739(1975).
9. C. H. Kim, P. W. Alexander and L. E. smythe, *ibid*, **23**, 229(1976).
10. 이길상, "有機 킬레이트 試藥論", 동명사, 165, 1979.
11. F. G. Germuth and C. Nittchell, *Am. J. Pharm.*, **101**, 46(1929).
12. L. J. Csanyi *Mikrochimica Acta*, **1**, 277(1980).
13. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., John-Wiley Inc., 806, 1988.
14. G. P. Haight, Jr. and V. fParagiamian, *Anal. Chem.*, **32**(6), 642(1960).
15. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., 5-19, 1985.
16. J. M. Lo, J. C. Yu, f. I. Hutchison and C. H. Wal, *Anal. Chem.*, **54**, 2536(1982).
17. 김영상, 최종문, 박석준, 분석과학, **2**(1), 13(1989).