

## Dithizone 금속착물의 용매추출 및 분석적 응용(제1보). 노중 혼적량 중금속 원소의 분리 정량

전문교 · 최종문 · 김영상<sup>†</sup>  
고려대학교 화학과  
(1996. 7. 27. 접수)

### Studies on Solvent Extraction and Analytical Application of Metal-dithizone Complexes(I). Separation and Determination of Trace Heavy Metals in Urine

Moon-kyo Jeon, Jong-moon Choi, and Young-sang Kim<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea  
(Received July. 27, 1996)

**요약:** 뇨시료 중 혼적량의 코발트, 구리, 니켈, 카드뮴, 납 및 아연을 흑연로 원자흡수분광 광도법으로 정량하기 위한 dithizone이 포함된 chloroform으로의 용매추출에 관하여 연구하였다. 실험조건인 시료의 전처리 과정, 추출용액의 pH, 킬레이트제인 dithizone의 농도, 역추출할 때 사용하는 산의 종류와 농도에 관하여 최적화하였다. 유기물의 방해 제거하고자 뇨시료 100.0mL에 진한 질산 30mL를 가하고 30% 과산화수소 50mL를 5.0mL씩 단계적으로 가하면서 가열하여 유기물질을 분해하였다. 사힌 뇨시료를 100mL로 만들어 분별 깔때기에 넣고 시판용 완충용액으로 pH가 8이 되게 조절한 다음 0.1% dithizone을 포함하는 chloroform 15.0mL를 가했다. 진탕기(shaker)를 이용하여 90분 동안 흔들어 준 후 상분리시켜 용매층을 분리하였다. 카드뮴, 납, 아연은 0.2M 질산용액 10.0mL로 역추출하여 직접 정량하였고, 이런 조건으로 역추출되지 않은 코발트, 구리, 니켈은 유기 용매를 증발 건조시킨 다음 잔류물을 HNO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 녹이고, 정확히 10.0mL가 되게 탈염수로 묽혀서 정량하였다. 최적의 추출조건을 찾기 위하여 인공 뇨시료를 제조하여 검토하였고, 얻은 최적조건으로 검정곡선을 작성하였다. 사힌 각 시료에 일정량 첨가된 원소를 정량하여 얻은 회수율은 77 내지 109%였고, 검출한계는 Cd(II) 0.09, Pb(II) 0.59, Zn(II) 0.18, Co(II) 0.24, Cu(II) 1.3, Ni(II) 1.7ng/mL였다. 이로써 본 방법이 과량의 유기물과 알칼리 및 알칼리 토금속이 포함된 뇨시료에서 혼적량 원소들을 정량적으로 분리 분석할 수 있음을 알았다.

**Abstract:** The extraction of trace cobalt, copper, nickel, cadmium, lead and zinc in urine samples of organic and alkali metal matrix into chloroform by the complex with a dithizone was studied for graphite furnace AAS determination. Various experimental conditions such as the pretreatment of urine, the pH of sample solution, and dithizone concentration in a solvent were optimized for the effective extraction, and some essential conditions were also studied for the back-extraction and digestion as well. All organic materials in 100 mL urine were destructed by the digestion with conc. HNO<sub>3</sub> 30 mL and 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 mL. Here, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added dropwise with each 5.0 mL, serially. Analytes were extracted into 15.0 mL

chloroform of 0.1% dithizone from the digested urine at pH 8.0 by shaking for 90 minutes. The pH was adjusted with a commercial buffer solution. Among analytes, cadmium, lead and zinc were back-extracted to 10.00 mL of 0.2 M HNO<sub>3</sub> from the solvent for the determination, and after the organic solvent was evaporated, others were dissolved with HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and diluted to 10.00 mL with a deionized water. Synthetic digested urines were used to obtain optimum conditions and to plot calibration-curves. Average recoveries of 77 to 109% for each element were obtained in sample solutions in which given amounts of analytes were added, and detection limits were Cd 0.09, Pb 0.59, Zn 0.18, Co 0.24, Cu 1.3 and Ni 1.7 ng/mL, respectively. It was concluded that this method could be applied for the determination of heavy elements in urine samples without any interferences of organic materials and major alkaline elements.

**Key words :** Solvent extraction, Urine analysis, Dithizone, Digestion, Back-extraction

### 1. 서론

환경오염이 날로 심각해짐에 따라 산업현장에서 발생하는 유해 중금속 물질이 인체에 심각한 타격을 주고 있어서 인체의 중금속 중독에 대한 정밀한 분석방법과 기준이 요구되고 있다. 인체에 미치는 중금속의 영향에 대해서는 많은 연구가 되고 있으나 얻을 수 있는 시료의 종류와 양이 한정되어 있다는 문제는 항상 숙제로 남아 있다. 보통 분석자가 얻을 수 있는 시료의 형태는 피부조직, 두발, 혈액 및 뇨 등이다. 그 중 뇨는 많은 양을 시료로 취할 수 있으나 신체에서 일어나는 신진대사에 의해 채취되는 시료의 양과 매트릭스가 달라질 뿐만 아니라, 인체로 유입된 중금속의 대략 10%만이 배출되므로 흔적량 원소들이 더욱 적어질 우려가 있다. 따라서 뇨를 시료로 선택하여 흔적량 원소들을 정량하려면 매우 감도가 좋고 검출한계가 낮은 기기의 사용이 요구된다.

그러나 현재 사용되고 있는 기기 중에는 이런 요구를 충족시키지 못하는 것도 있고, 또 고가이기 때문에 모든 실험실에서 구비하지 못하고 있는 것도 있다. 그래서 보통의 많은 실험실에서는 비교적 기기값이 비싸지 않은 원자흡수분광법을 이용하여 분석하려는 시도를 많이 하고 있다. 그런데 이 방법으로 분석하기에는 시료인 뇨에 유기물과 같은 많은 방해물이 있으므로 직접 정량이 어렵다. 이럴 경우 분리하여 예비 농축하는 방법이 도입되어야 하는데, 용매추출법<sup>1-15</sup>, 부선법<sup>16-18</sup>, 침전법<sup>19</sup>, 크로마토그래피<sup>20,21</sup> 등이 이용되고 있다. 그러나 부선법의 경우 원소를 선택적으로 분리하기가 쉽지 않고, 침전법은 침전을 만드는 과정에서 방해 원소들이 흡착, 공침 및 내포되어 분석원소와 함께 농축

될 가능성이 있다. 그러나 이에 비해 착화제를 이용한 용매추출법은 한번에 거의 모든 흔적원소를 유기층으로 분배시킬 수 있으므로 조작이 간단하고, 분석시간이 단축되는 좋은 장점을 가지고 있다.

지금까지 착화제를 사용하여 알칼리 및 알칼리토금속이 주성분인 시료로부터 중금속을 용매추출한 연구를 보면 다음과 같다. Smith와 Griffiths<sup>1</sup>는 뇨시료를 황산과 과산화수소수를 사용하여 사한 다음 APDC를 착화제로 사용하여 안티몬과 납을 추출 정량하였다. 그리고 Burguera<sup>2</sup>는 뇨에서 dithizone으로 추출하여 카드뮴을 UV/Vis-spectrophotometer로 정량하였다. Armannsson<sup>3</sup>은 해수와 생체의 조직에서 시료의 pH를 8~9로 맞춘 다음 6가지 중금속을 dithizone을 사용하여 농축한 다음 정량하였다. Lo<sup>4</sup>는 APDC와 NaDDC를 혼합한 착화제를 사용하여 해수 중 카드뮴의 7가지 흔적량 중금속을 분리 농축하여 흑연로 원자흡수 분광광도법으로 정량하였다. 이 때 혼합 착화제를 사용하면 그들을 단독으로 사용하였을 때보다 착화제 상호간의 상승작용으로 넓은 범위의 pH 영역에서 분석원소를 추출할 수 있다고 하였다. Flanjak<sup>5</sup>은 뇨시료에서 코발트, 구리, 납을 강산성의 용액으로부터 요오드화이온과 반응시켜 요오드화 착물을 만들고 tri-n-octylamine으로 이온쌍을 형성시켜 추출 정량하였다. 이 방법의 장점으로는 뇨시료의 전처리 과정에서 강산성이 그대로 사용될 수 있는 것이다. Smith와 Windom<sup>6</sup>은 dithizone을 사용하여 해수 중 구리는 pH 2.0에서, 코발트, 니켈, 아연은 pH 7.7에서 추출하였다. 이외 알칼리 및 알칼리토금속이 많이 공존하는 시료로부터 분석원소를 농축 정량하기 위해 용매추출법을 많이 이용하고 있다.<sup>7-12</sup> 또 방해 금속이온들이 큰 농도로 존재하는 시

료에서 방해 이온만을 침전으로 제거시키면서 분석원소를 용매추출하기도 하였다.<sup>13</sup> 한편, 방해이온을 추출하여 제거하고 분석원소를 정량하는 방법도 있다.<sup>14,15</sup>

본 실험에서는 다원소 동시분석에 있어서 널리 사용되고 dithiocarbamate에 비해 넓은 pH 범위에서도 착물을 잘 형성하는 dithizone을 chloroform에 녹여 노중 혼적량의 증금속을 용매추출하여 농축한 다음 흑연로 원자흡수 분광광도법으로 정량하였다. 이 때 노를 직접 추출하면 다량의 유기물이 용매층으로 분배되어 바탕흡수가 커지므로 추출에 앞서 질산과 과산화수소로 삭혀서 유기물을 파괴시켰다. 본 실험에 앞서 최적조건을 찾는 실험을 하기 위한 바탕용액을 제조하였는데, 유기물을 파괴한 뇨시료에서 불꽃 원자흡수분광법으로 주성분 혹은 부성분인 알칼리 및 알칼리 토금속을 정량하고 그 결과를 기초로 바탕시료를 만들었다. 즉, 삭힌 뇨시료와 비슷한 매트릭스의 용액에서 추출하기 위한 용액의 pH, 킬레이트제인 dithizone의 농도, 역추출시 산의 종류 및 농도, 기기의 측정조건을 최적화하였다. 끝으로 건강한 사람 4명의 뇨를 시료로 취하여 분석함으로써 본 방법의 유용성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

실험에 사용한 시약들은 특별한 경우를 제외하고는 특급 시약이었으며, 증류수는 1차 증류한 후 Mili-Q water system(Milipore. Co.)으로 정제한 탈염수를 사용하였다. 사용한 모든 산들은 독일 Merck사의 제품이었고, 삭힘 과정에서 사용한 과산화수소(30%)는 Junsei사 특급시약이었다.

각 금속이온의 저장용액(1,000 $\mu$ g/mL)은 스위스 Fluka의 cadmium(99.99%), 일본 Junsei의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 일본 Hayashi의 zinc, 일본 Wako의 순수한 cobalt와 nickel, 미국 Baker의 copper 등을 소량의 진한 HNO<sub>3</sub>나 HCl로 녹이고 탈염수로 묽혀서 만들었고, 필요에 따라 적당히 희석하여 사용하였다.

1%(w/v) dithizone 용액은 Aldrich의 dithizone 0.25g을 정확히 취하여 일본 Junsei의 클로로포름에 녹여 250.0mL로 만들었다.

### 2.2. 원자흡수 분광광도계

HGA 400을 장착한 Perkin-Elmer Model 2380이

었으며, 속빈 용극등은 Perkin-Elmer사의 것들을 사용하였다. 기기 작동조건은 Table 1과 같은데, 가열 프로그램은 각 원소에 대하여 기기 제조회사에서 권장하는 원자화 온도, 상승시간 및 지속시간을 기초로 하여 최적화하였다. 흡광도는 원자화 단계의 0초 되는 지점에서 base line을 입력하고 카드뮴, 납, 아연은 원자화 단계의 1초 되는 지점에서, 코발트, 구리, 니켈은 원자화 단계의 2초 되는 지점에서 측정하였다.

### 2.3. 인공 뇨시료 제조

실제 뇨시료를 분석하기 위하여 필요한 실험조건을 최적화시켜야 하는데, 이 때 사용하는 바탕용액은 뇨와 매트릭스 조성이 비슷해야 한다. 이를 위해 실제 뇨를 삭힌 다음 부성분 이상으로 존재하는 알칼리 및 알칼리토금속을 불꽃 원자흡수분광법으로 정량하여 인공 뇨용액을 제조하였다. 즉, 탈염수 1.0L에 NaCl 9.40, KCl 3.71, MgSO<sub>4</sub> 2.41 및 CaCl<sub>2</sub> 1.10g을 가하여 만들었다.

### 2.4. 실험 방법

뇨시료 100mL를 취하여 진한 질산 30mL와 30% 과산화수소 50mL를 가하여 Kjeldahl 플라스크에서 삭히는데, 과산화수소는 5.0mL씩 순차적으로 가하였다. 삭힌 뇨시료에 탈염수를 가하여 100mL로 다시 만든 다음, 보조 착화제로 25% citric acid 1.0mL를 가하고 상업용 완충용액을 사용하여 용액의 pH를 8.0으로 조절하였다. 이 용액을 분별 깔때기에 옮기고 0.1% dithizone이 포함된 클로로포름 15.0mL를 가하고 진탕기로 90분간 흔들어 주었다. 상분리가 이루어지면 유기층을 분리하고, 여기에 0.2M 질산 10.0mL를 가하여 흔들어 역추출하는데, 상이 분리되면 수용액층을 취하여 카드뮴, 납, 아연을 흑연로 원자흡수분광광도법으로 정량하였다. 한편, 유기층은 가열판 위에서 저어 주면서 90 $^{\circ}$ C로 가열하여 클로로포름을 증발시킨 다음 남은 잔류물을 진한 질산 2.0mL와 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3.0mL로 녹인다. 이 용액을 탈염수로 10.0mL가 되게 묽혀서 코발트, 구리, 니켈을 정량하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Dithizone 농도

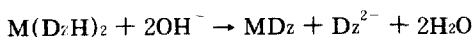
착화제를 사용한 용매추출법에서는 사용하는 착화

Table 1. Instrumental parameters of atomic absorption spectrophotometer

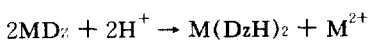
Perkin-Elmer 2380 Atomic Absorption Spectrophotometer						
	Cd	Pb	Zn	Co	Cu	Ni
Wavelength(nm)	228.8	283.3	213.8	240.7	324.7	232.0
Slit band width(nm)	0.7					2.0
Lamp current(mA)	4	10	15	30	15	25
Signal mode	Absorbance					
Tube type	Uncoated tube					
Replicate	3					
HGA-400 Heating programmer						
	Cd	Pb	Zn	Co	Cu	Ni
Dry(R/H)	110°C (3/3)					
Charring(R/H)	900°C (3/3), 5*	1,200°C (3/3), 5*	500°C (3/3), 5*	1,200°C (5/10), 14*	1,000°C (10/20), 29*	1,300°C (10/20), 29*
Atomization(R/H)	2,100°C (2/1), 2**	2,300°C (2/1), 2**	2,100°C (2/1), 2**	2,500°C (3/3), 3**	2,500°C (3/3), 3**	2,700°C (3/3), 3**
Cleaning(R/H)	2,700°C (3/3)					
Sample volume : 10 $\mu$ L(Cd, Pb, Zn, Cu), 20 $\mu$ L(Co, Ni)						
(R/H) : Ramping time / Holding time, * Baseline, ** Reading time						

제의 종류와 양에 의해 추출효율이 크게 달라진다. 지금까지 알려진 바에 의하면 dithizone은 Fisher가 처음으로 합성하였고, 흑자색의 침상 결정으로 대부분의 금속이온들과 착물을 잘 형성하는데, 용액의 액성에 따라 다음과 같이 반응한다고 보고되었다.<sup>22</sup>

즉, 염기성에서는

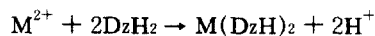


이고, 또 산성에서는



이다. 그런데 dithizone이 금속이온에 비해 상대적으로 과량일 때는 다음과 같이 대부분의 2가 금속이온과

dithizone이 1:2의 몰비로 결합한다고 알려져 있다:



본 실험에서 사용하는 dithizone은 용액의 액성, 즉 용액의 pH가 변하여도 dithiocarbamate계 착화제와는 달리 안정하기 때문에 과량 사용에 의한 바탕흡수의 증가를 피할 수 있다. 따라서 Cd(II) 1.0, Pb(II) 10.0, Zn(II) 5.0, Co(II) 10.0, Cu(II) 10.0 및 Ni(II) 50ng/mL가 포함된 인공 노용액으로부터 클로로포름으로 추출하는데, 최적화시킨 다른 추출조건들을 이용하고 dithizone의 농도를 0.03에서 0.5%까지 변화시켜 가면서 추출효율을 조사하였다(Fig. 1 참조).

Fig. 1에서 보여 주는 바와 같이 카드뮴, 납, 코발트 및 구리 이온은 꽤 낮은 dithizone의 농도에서도 추출

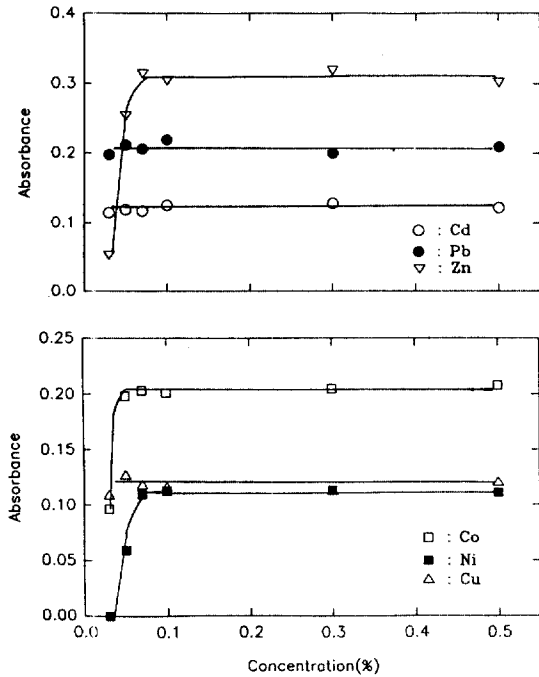


Fig. 1. Extraction efficiencies of analytes depending on the concentration of dithizone in chloroform.

이 잘 되고 있으나, 아연과 니켈은 0.05% 이하의 낮은 농도에서는 추출효율이 급격히 감소하였다. 따라서 0.1% dithizone의 클로로포름용액 15.0mL를 사용하여 이들을 추출하였는데, 이 때 dithizone의 양은 존재하는 금속이온 총 몰 수의 약 40배 정도에 해당한다.

3.2. 추출에서 pH의 영향

일반적으로, 용매추출에서는 착화제와 금속이온의 착화반응이 용액의 pH에 크게 영향을 받기 때문에, 용액의 pH가 추출효율에 영향을 직접적으로 주는 것으로 알려져 있다. 즉, 용액의 pH에 따라 착화제의 전자쌍 주체 부분이 영향을 받아 금속이온에 전자를 주는 능력을 변화시키므로 착물형성 정도가 이에 크게 의존한다. 그러나 본 실험에서 사용한 dithizone은 비교적 강산의 착화제로서 이런 영향을 적게 받는다. 반면에 pH가 비교적 높은 염기성 용액이 되면, 금속이온의 종류에 따라 수산화물을 형성하여 추출효율을 감소시킬 가능성도 있다. 이런 이유로 해서 다원소를 동시 추출하는 경우에 모든 원소를 동시에 추출할 수 있는 적합한 pH를 선택해야 한다. 그런데 대부분의 금속이온이

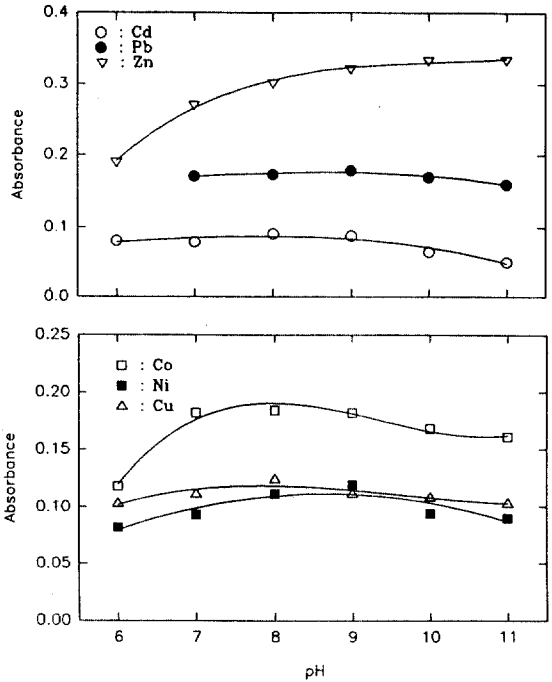


Fig. 2. Effect of pH on the extraction of analytes.

dithizone과 염기성 용액에서도 잘 결합하므로 본 실험에서는 다음과 같은 과정으로 추출효율에 미치는 pH의 영향을 조사하였다.

먼저 Cd(II) 1.0, Pb(II) 10.0, Zn(II) 5.0, Co(II) 10.0, Cu(II) 10.0 및 Ni(II) 50ng/mL가 되게 분석원소를 가해준 인공노 100.0mL를 정확히 취하고 pH 6, 7, 8의 완충용액과 NaOH 용액을 사용하여 pH 6에서 11까지 변화시키면서 본 실험에서 제시된 과정으로 추출하여 용액의 pH에 따른 각 금속의 흡광도 변화를 측정하였다(Fig. 2 참조)

그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 아연의 경우 pH가 증가함에 따라 추출효율이 조금씩 증가하였고 카드뮴은 pH 9 이상에서 추출효율이 약간씩 감소하는 것으로 나타났다. 코발트는 pH 7~8에서, 그리고 니켈은 pH 9 정도에서 좋은 추출효과를 나타내었고 다른 납과 구리는 pH의 변화에 크게 영향을 받지 않았다.

그런데, 실제 노시료에는 인산이 존재하고 있어서 pH 7.5 이상에서는 MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>로 생각되는 소량의 침전이 생기는 것으로 생각되는데, 이는 솜털 같은 형태의 침전이고 용액이 염기성으로 될수록 침전의 양이 많아져서 분석이온이 공침될 가능성이 있다. 그리고

추출하는 동안 에멀션 형태로 되어 상분리에 시간이 길어지는 문제가 생긴다. 따라서 가능한 한 침전이 적게 형성되고 모든 분석원소가 정량적으로 추출될 수 있도록 pH를 8로 정하여 실험하였다. 그러나 다행인 것은 흑연로 원자흡수 측정에서 이들이 방해하지 않는 것으로 보인다.

### 3.3. 역추출시 산의 종류 및 농도

클로로포름에 추출된 6가지 금속들을 흑연로 원자흡수분광광도법으로 직접 정량하려면 클로로포름과 dithizone의 유기물이 흑연로에서의 불완전 연소와 매트릭스 변화에 의해 흡광도 측정에 방해받을 수 있다. 즉, 바탕흡수가 커지거나 일정하지 않아서 검출한계를 높이든지 정밀도를 저해하는 결과를 야기한다. 또 클로로포름은 휘발성이 크기 때문에 오랜 시간 보관하기 쉽지 않고, 시간이 지남에 따라 추출된 금속이온의 농도가 변하게 된다. 분석원소를 수용액에 다시 역추출하여 이런 문제는 피할 수 있는데, 역추출은 수용액에서 산의 종류 및 농도, 그리고 염기에 의해서 효율이 달라진다. 본 실험에서는 염기를 포함하여 다른 농도의 몇 가지 단독 산과 혼합 산을 사용하여 그들의 영향을 조사하였다. 그런데 코발트, 구리 및 니켈은 어떠한 산이나 염기를 사용해도 역추출이 되지 않았는데, 이들의 dithizone 착물이 안정하여 산성이나 염기성 용액에서 착물이 해리되지 않기 때문으로 생각된다. 또 염기성으로는 여섯 가지 분석원소 모두가 역추출되지 않았다. 그래서 산을 사용해야만 했으며, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였고 농도를 변화시키면서 세 가지 원소인 카드뮴, 납 및 아연의 역추출효율을 검토하였다 (Fig. 3).

Fig. 3에서 보여 주는 바와 같이, 세 가지 원소 모두 염산이나 황산에 비해 질산을 사용할 때 추출효율이 좋은 것으로 나타났다. 한편, 효능이 비슷한 두 가지 산을 혼합하여 사용하면 상승작용에 의해 역추출효율을 증가시킬 것으로 생각되어, 질산과 염산을 혼합하여 사용하여 보았다. 아연에 대해서만 역추출효율이 좋은 카드뮴이나 납에 대해서는 혼합산을 사용했을 경우가 더 좋지 않았다.

또 산의 농도에 따라서 추출효율 및 바탕값이 다르게 나타날 수 있는데, 0.2M 질산을 사용할 경우에 아연의 흡광도가 낮았고, 카드뮴이나 납에 대해서는 좋은 효율을 나타냈다. 아연에 대해서는 염산을 혼합하여

사용하거나 농도가 묽은 질산을 사용했을 때 추출이 잘 되었지만 추출되는 정도는 일정하지 않았다. 그런데 동시에 역추출해야 하므로 세 가지 원소 모두에 대해 좋은 역추출효율을 나타내는 0.2M 질산을 사용하였다.

여기서, 산 용액으로 역추출되지 않은 코발트, 구리 및 니켈의 흡광도를 유기용매에서 직접 측정하는 것은 문제가 있어서 유기물이 아닌 액상으로 해야 한다. 이를 위해 진한 산을 가하여 가열 사척야 하는데, 위험할 뿐만 아니라 시간도 오래 걸리는 문제가 있다. 그래서 본 실험에서는 자석 교반기가 달린 가열판에서 90°C 정도의 온도로 가열하면서 클로로포름을 서서히 증발시켰고, 아울러 금속-dithizone 착물도 파괴시켰다. 그런데 이들 세 가지 원소는 휘발성이 그리 큰 것이 아니므로 별 손실이 없을 것으로 생각된다. 용매가 제거되면, 남은 잔류물은 최소량의 질산과 과산화수소로 녹이고 10.0mL 부피 플라스크에 옮겨 정확히 눈금까지 탈염수로 묽히고 흡광도를 측정하여 정량하였다.

### 3.4. 분석 결과 및 회수율

이상과 같이 조사된 최적 조건을 바탕으로 하여, 사한 인공 뇨용액에 분석원소의 저장용액을 일정량씩 가하여 일련의 표준용액을 만들고, 실험절차(추출, 역추출 또는 사척, 흡광도 측정)에 따라 표준 검정곡선을 작성하였다(Fig. 4 참조). 6가지 분석원소 모두 좋은 직선성을 보였다. 본 방법의 응용성을 검토하기 위해서 건강한 사람 4명의 뇨를 취하여 사척 다음 추출과정을 거쳐 6가지 금속을 정량 하였는데, 각 원소에 대해 3회씩 측정하여 평균하였다(Table 2 참조).

그리고 본 방법의 신뢰성을 보기 위해 회수율을 구하였는데, 사척서 유기물을 파괴시킨 뇨시료에 원래 존재하는 양과 대략 비슷하게 정확한 양의 분석원소를 첨가하고 앞에서 주어진 같은 과정으로 추출하여 정량하였다. 각 시료에 대해 구한 회수율을 원소에 대해 평균하였다. 아연은 77%의 평균 회수율로 가장 적었고 다른 원소는 80 이상 109%의 회수율을 보여 주었다. 이로써 본 방법이 극미량 정량에서 꽤 정확함을 알 수 있었다. 한편, 바탕흡수에 대한 표준편차의 3배에 해당하는 흡광도를 주는 농도로 표시되는 검출한계는 Cd(II) 0.09, Pb(II) 0.59, Zn(II) 0.18, Co(II) 0.24, Cu(II) 1.3 및 Ni(II) 1.7ng/mL로서 뇨중 이들 원소를 정량하기 위해서는 충분히 낮았다.

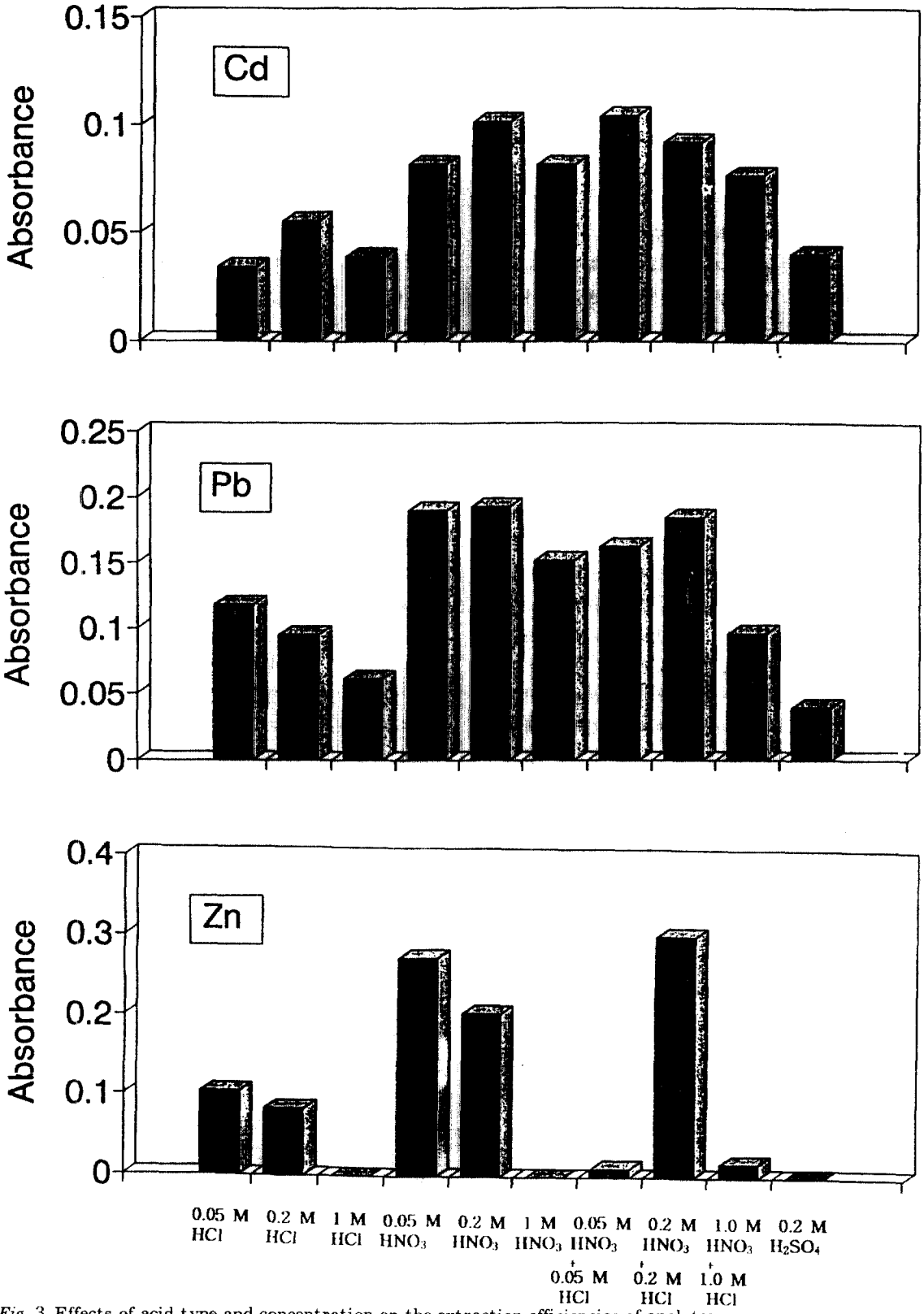


Fig. 3. Effects of acid type and concentration on the extraction efficiencies of analytes.

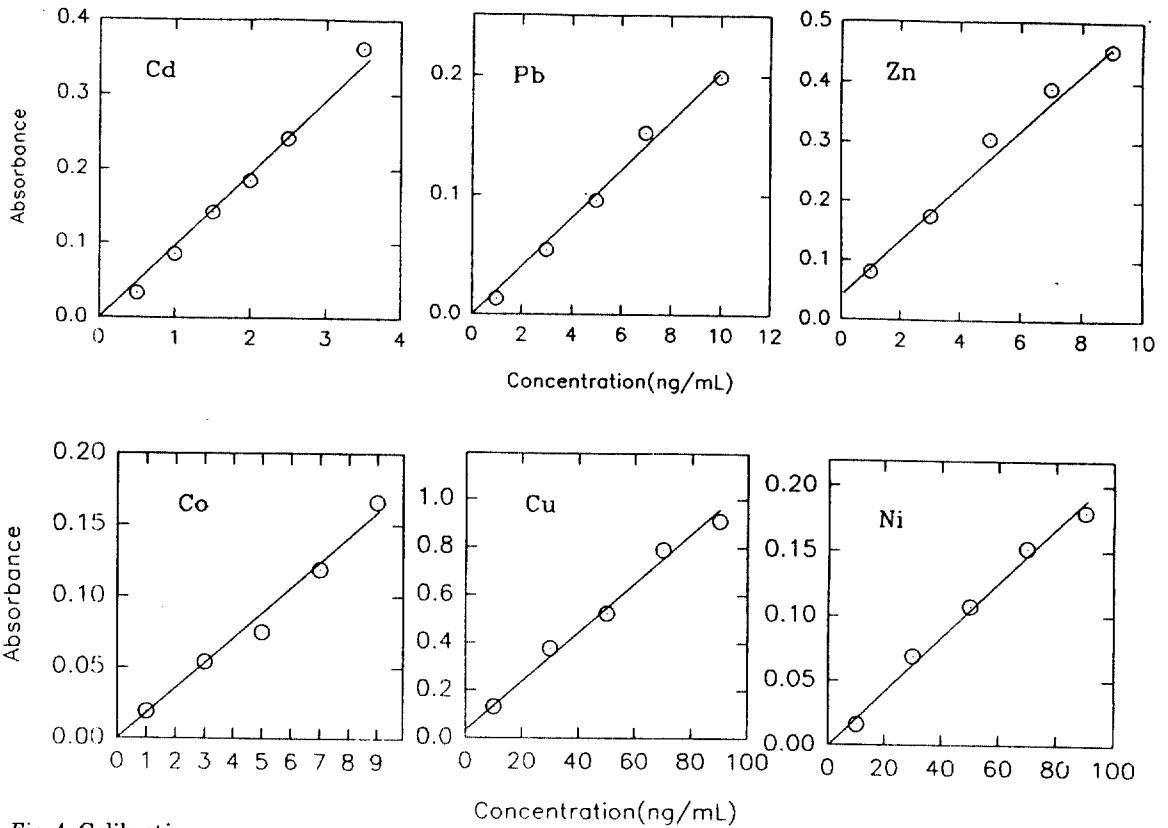


Fig. 4. Calibration curves.

Table 2. Analytical result of analytes in urine samples

(Unit : ng/mL)

	Cd	Pb	Zn	Co	Cu	Ni
US - 1	-	17.4	-	-	68.3	17.9
US - 2	2.0	37.2	0.6	-	48.8	5.8
US - 3	3.0	68.6	-	-	29.7	5.8
US - 4	4.2	24.0	5.32	-	34.3	1.9
Spiked	1.5	30.0	5.0	5.0	25.0	20.0
Average recovery(%)	101.9	86.4	77.7	85.0	80.0	108.7

감사의 글

참고문헌

본 연구는 1996년도 기초과학연구소 학술연구 조성비(과제번호 : BSRI-96-3405)의 지원에 의해 이루어진 결과의 일부임을 밝히며, 이에 감사를 드린다.

1. B. M. Smith and M. B. Griffiths, *Analyst.*, **107**, 253(1982).
2. J. L. Burguera and M. Burguera, *Anal. Chim.*



- Acta.*, **153**, 207(1983).
3. H. Armannsson, *Anal. Chim. Acta.*, **110**, 21(1979).
  4. J. M. Lo, *Anal. Chem.*, **54**, 2536(1982).
  5. J. Flanjak and A. Hodda, *Anal. Chim. Acta.*, **172**, 313(1985).
  6. R. G. Smith and H. L. Windom, *Anal. Chim. Acta.*, **113**, 39(1980).
  7. J. B. Willis, *Anal. Chem.*, **34**, 617(1962).
  8. Z. S. Liu and S. D. Huang, *Anal. Chem. Acta.*, **281**, 185(1993).
  9. R. Kobayashi and K. Imaizumi, *Anal. Sci.*, **6**, 83(1990).
  10. D. J. Kinrade and J. C. Van Loon, *Anal. Chem.*, **46**, 1894(1974).
  11. F. Amore, *Anal. Chem.*, **46**, 1583(1974).
  12. E. Vassileva and S. Arpadjan, *Analyst*, **115**, 399(1990).
  13. M. Hiraide, T. Uchida and H. Kawaguchi, *Analyst*, **118**, 537(1993).
  14. I. Kogima and H. Fukumori, *Anal. Sci.*, **8**, 533(1992).
  15. S. A. Popova, S. P. Bratinova and C. R. Ivanova, *Analyst*, **116**, 525(1991).
  16. R. S. Shreedhara Murthy and D. E. Ryan, *Anal. Chem.*, **55**, 614(1983).
  17. J. M. D. Manuel Caballero and J. A. Perez-Bustamante, *Analyst*, **115**, 1201(1990).
  18. M. Hiraide, Y. Yoshida and A. Mizuike, *Anal. Chem. Acta.*, **81**, 185(1976).
  19. K. V. Krishnarurty and M. M. Reddy, *Anal. Chem.*, **49**, 222(1977).
  20. W. W. Berkel and F. J. M. J. Maessen, *Spectrochim. Acta.*, **43B**, 1337(1988).
  21. M. R. Plantz, J. S. Fritz, F. G. Smith and R. S. Houk, *Anal. Chem.*, **61**, 149(1989).
  22. 이길상, "유기 킬레이트 시약론", 동명사, 1979.