한국환경보건학회지, 제31권 제1호(2005)
Kor. J. Env. Hlth., Vol. 31, No. 1, pp 73~78(2005)

수용액 중 극미량 니켈(II)과 아연(II)의 흡착농축 및 ICP-AES 정량에 관한 연구

최종문† · 최선도*
동해대학교 환경공학과, *삼척대학교 화학공학과

Adsorptive Preconcentration and ICP-AES Determination for Trace Amount of Ni(II) and Zn(II) in Aqueous Solution

Jong-Moon Choi† · Sun-Do Choi*
Department of Environmental Engineering, Donghae University, Donghae, Gangwon 240-713, Korea
**Department of Chemical Engineering, Samcheok National University, Samcheok, Gangwon 245-711, Korea*
(Received February 2, 2005; Accepted March 7, 2005)

ABSTRACT

A determination method of trace Ni(II) and Zn(II) in aqueous solution was studied and developed by adsorbing on titanium dioxide. For this purpose, several conditions were optimized such as the pH of sample solution, adsorption time, the types and concentration acid, and desorption time. The titanium dioxide was added in sample solution which was pH adjusted. Then, the sample solution was stirred for 5 minutes. This mixture was stored in room temperature for 30 minutes to allow adsorption. After filtering and washing the titanium dioxide, the analytes were dissolved from the titanium dioxide on membrane filter by an ultrasonic vibration for 10 minutes in 1.0 M HNO_3 solution. Then, this sample solution was analysed using ICP-AES. The adsorption equilibrium was achieved in 30 minutes. The desorption was the most of effective with 1.0 M(mol/*l*) nitric acid solution, and desorption time was 10 minutes. This procedure was applied for the analysis of two real samples, i.e., brown seaweed and tangle. The recoveries of Ni(II) and Zn(II) in spiked samples were 89.4~98.9% for analytes.

Keywords: Adsorption, Trace Ni(II) and Zn(II), Titanium dioxide, Desorption, ICP-AES

I. 서 론

시료 중에 포함된 극미량 무기원소의 정확한 정량은 현대와 같이 급속한 환경오염 문제에서는 반드시 필요한 사항이다. 이런 목적을 이루기 위해서 적당한 전처리 방법을 이용하여 전체 시료로부터 정량하고자 하는 성분만을 선택적으로 분리 · 농축해야 한다. 여러 가지 전처리 방법 중에서 흡착법은 시료용액으로부터 극미량 분석원소를 분리 · 농축하는 방법 중 하나이다. 이는 단순히 흡착제에 흡착하는 형태에 따라 화학적 흡착과 물리적 흡착으로 나눌 수 있다.

그러나 화학결합을 이용한 화학적 흡착은 지지체에 새로운 작용기를 결합시키는 합성을 시도해야 할 뿐만 아니라 이를 정제하기도 까다롭고 무엇보다 금속이온의 탈착을 위해 격렬한 조건을 사용함으로 인해 여러 번 재사용이 불가능한 경우가 많다.[1] 이에 비해 용액의 pH를 변화시켜 흡착제 표면 전하를 바꾸어 흡착반응을 유도하는 물리적 흡착을 이용한 방법은 용액의 pH를 변화시켜주면 금속이온의 흡착과 탈착이 비교적 쉽게 발생되므로 빠른 시간에 분리농축을 완결할 수 있다는 장점이 있다.[2]

이와 같이 물리적 흡착현상을 이용하기 위해 사용하는 흡착제로는 산화알루미늄(알루미나), 실리카겔 등이 널리 이용되고 있지만 가장 많이 사용되는 실리카겔은 흡수 능력이 탁월하여 시약관리에 어려움이 있을 뿐만 아니라 수화되었을 경우 실리카겔 표면의 수산화기 영향으로 많은 양이온들이 흡착되어 선택성이 떨어질 뿐만 아니라 흡착능력이 낮은 양이온의 흡착에 어려운 점

†Corresponding author : Department of Environmental Engineering, Donghae University
Tel: 82-33-520-9293/9295, Fax: 82-33-522-4150
E-mail : jmchoi@korea.ac.kr

이 있다. 이에 비해 알루미나는 자체의 수화능력이 없는 물질로 수분의 영향을 덜 받을 뿐만 아니라 불용성이지만 인체에 해로운 단점을 갖는다. 그러나 이산화티탄(TiO_2)은 독성이 없는 반도체 재료이고, 넓은 pH 영역에서 안정한 특성을 가지고 있으며 가시광선을 산란시켜 백색안료로 널리 이용되고 있다. 또한 최근에는 광촉매물질로 각광을 받고 있는 물질이다.[2] 특히 이는 결정구조에 따라 anatase와 rutile 및 brookite 형태로 나누어지는데 brookite 형태는 상온에서 불안정한 물성을 가지고 있어 그리 많이 이용되지 못하여 지금까지의 흡착실험은 anatase와 rutile 형태가 많이 응용되고 있다.

이렇게 일반적인 흡착지지체로서 사용되기 보다는 반도체 물질로 많이 사용된 이산화티탄을 이용하여 실험한 예를 보면 다음과 같다.

Weng 등[3]은 수용액 중에서 anatase형 이산화티탄 표면에 Cr(VI)을 크롬산이온의 형태로 흡착·농축시킬 때 수용액의 pH에 따라 흡착효율이 달라진다고 보고하였다. Balaji 등[4]은 이산화티탄에 Amberite XAD-7 수지를 결합시켜 As(III)와 As(V)를 분리·농축하였다. Esumi 등[5]은 이산화티탄표면에 4차 암모늄기를 반응시켜 만든 이산화티탄(TiO_2)를 이용하여 SDS(sodium dodecyl sulfate)와 PVP(poly vinyl pyrrolidine)의 동시 흡착현상을 연구하였다. 또 이들은[6] 이산화티탄(TiO_2) 표면에 음이온계면활성제를 결합시켜 수용액 중 존재하는 Cu(II)와 2-naphthol을 연구한 결과 음이온 계면활성제를 이산화티탄(TiO_2) 표면에 결합시킨 것이 더 좋은 흡착효율을 나타내었다고 보고하였다. Januz 등[7]은 수용액 중에서 anatase형 이산화티탄 표면에 Cs(I)와 Na(I) 이온의 흡착현상에 대해 연구한 결과 같은 농도로 존재할 때 Cs(I)가 Na(I)보다 더 잘 흡착한다고 하였다. Wang 등[8]은 환원된 rutile형 이산화티탄(TiO_2) 표면에 Au 원자의 화학양론적 흡착현상에 대해 연구하였다. Wang 등은 이산화티탄(TiO_2) 표면에서 Cd-EDTA의 광촉매산화현상을 관찰할 때 pH 7.5 이상에서 이산화티탄(TiO_2) 표면에 Cd(II)가 거의 100% 흡착되는 현상을 관찰하였다. Chadwick 등[9]은 에틸렌글리콜과 물중에서 콜로이드성 이산화티탄(TiO_2)의 표면전하가 용액의 pH에 따라 달라지는데 pH 9 영역에서 최대의 음전하를 나타낸다는 사실을 zeta potential로 측정하였다. Kim 등[10]은 이산화티탄 표면에 orthophosphoric acid의 흡착현상을 몬테카를로 기법을 이용하여 연구한 결과 anatase 형태에 비해 rutile 형태의 흡착능이 더 좋다고 보고하였다.

이렇게 지금까지의 연구결과 이산화티탄은 일반적인 흡착지지체 보다는 물에 의한 수화현상이 적으며 광촉매 등의 응용성을 비추어 생각하면 중금속에 대한 흡착 지지체로 응용이 가능할 것으로 예측된다.

따라서 본 연구는 이산화티탄(TiO_2)을 지지체로 사용하여 Ni(II) 및 Zn(II)에 대해 batch법으로 동시 흡착농축을 실시하였다. 이때 흡착농축을 실시할 때 가장 중요한 실험 요소인 수용액의 pH, 효율적인 흡착을 유도하기 위한 흡착시간 및 수용액의 이온세기와 흡착된 금속이온을 정량적으로 탈착시키기 위해 사용하는 탈착제와 탈착시간 등의 실험조건을 최적화하였다. 마지막으로 지금까지 검토한 최적조건을 바탕으로 실제시료(미역과 다시마)에 적용시켜 본 연구방법에 대한 응용성을 검토하였다.

II. 연구방법

1. 실험재료 및 기기

본 연구를 위해 사용한 시약은 모두 Merck사 표준용액 및 분석급이었고, 물은 1차 증류한 후 Millipore Milli-Q water system으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

Ni(II)와 Zn(II) 표준용액은 미국 NIST의 10,000 μg/ml SRM(Standard Reference Material) 용액을 필요한 농도로 희석하여 PE(Poly Ethylene) 병에 담아 4°C 냉장고에 보관하며 필요할 때마다 희석하여 사용하였다.

흡착지지체로 사용하는 이산화티탄은 Aldrich사의 325 mesh TiO_2를 400°C 전열 건조기에서 강열하여 수분을 완전 제거한 후 데시게이터에 보관하며 필요할 때마다 사용하였으며, 용액의 이온세기 조절을 위한 NaCl 용액은 일본 Junsei사의 것을 사용하여 5M 용액을 제조하였다.

완충용액으로는 0.05 M KCl과 H_3BO_3 용액에 0.1 M NaOH 용액을 소량 가하여 pH 9.0±0.1를 유지하게 제조하여 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 병에 보관하면서 필요할 때마다 사용하였으며 흡착제에 흡착된 분석원소를 탈착시키기 위해 사용하는 질산은 Merck사의 것으로 NaCl이 0.1 M이 포함된 1 M 용액이 되게 제조하였다.

농축된 원소를 정량하기 위해 사용한 분석장비로는 Jobin-Yvon사에서 제조된 모델 Ultima C 유도결합플라스마 원자방출 분광광도계(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer; ICP-AES)를 사용하였다. 기기조건과 측정조건은 Table 1과 같고, 용액의 pH 측정은 TOLEDO사의 pH meter와 Corning사 유리전극을 사용하였고, 측정 전에 항상 완충용액으로 보정하였다.

Table 1. Optimized ICP-AES instrumental operating conditions

Model	Jobin-Yvon Ultima C
RF frequency	40.68 MHz
Operating power	1,000 W
Plasma gas flow rate	11 *l*/min
Torch type	Demountable torch
Nebulizer type	Glass Concentric Nebulizer
Spray chamber	Cyclonic spray chamber
Sample flow rate	1 *l*/min

2. 실험방법

분석원소인 Ni(II)와 Zn(II)이 각각 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 40 ng/m*l*씩 들어있는 시료용액에 0.05 M KCl/H_3BO_3 완충용액을 가하여 용액의 pH를 9로 조절한 후 용액의 이온세기를 증가시키기 위해 NaCl의 농도가 0.1 M이 되게 NaCl 용액을 가하여 최종 부피를 500 m*l*로 하였다. 여기에 미리 수분을 완전히 제거한 흡착제인 이산화티탄 50 mg 정도를 정확히 달아 가하고, 흡착제 표면에 분석원소들이 정량적으로 흡착되도록 자석젓개를 이용하여 5분간 저어주었다. 이를 약 30분간 방치한 후 막필터로 거르고, 0.1 M NaCl을 포함하는 완충용액으로 막필터 위의 잔류물을 철저하게 세척하였다. 흡착제에 흡착된 금속원소를 역분산(탈착)시키기 위해 막필터를 100 m*l* 비커에 넣고, 1 M 질산 10.0v를 가한 후 초음파 세정기에 넣어 10분간 역분산시켰다. 이를 다시 막필터로 거르고, 걸러진 맑은 용액을 분취하여 유도결합플라스마 방출분광광도계(ICP-AES)로 분석원소의 방출세기를 측정하였다.

본 연구에 대한 응용성을 알아보기 위해 사용하는 해조류인 미역과 다시마는 남해지역에서 제조/시판되는 것을 직접 구입하여 잘게 썬 다음 80°C의 오븐에서 2일간 건조한 후 desiccator에서 실온으로 식혔다. 이를 화학저울에서 1 g 정도를 정확히 달아 킬달플라스크에 넣고, 최소량의 진한 질산과 과산화수소를 번갈아 가하면서 맑은 용액이 얻어질 때까지 분해시켰다. 용액을 실온까지 식힌 후 100 m*l* 부피플라스크에 넣어 탈염수로 표선까지 묽혀 시료를 제조하였다.

실제시료 분석은 일정량의 증류수에 실제시료 용액 10 m*l*를 가하고, 완충용액과 NaCl 수용액을 가한 후 최종 부피를 500 m*l*로 하여 실험을 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 용액의 pH에 따른 흡착효율의 변화

일반적으로 흡착제를 이용하여 분석원소를 농축할 경우에는 용액의 pH에 따라 흡착제의 표면전하가 변화하므로 흡착효율이 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.[2,4] 따라서 흡착제의 표면에 분석원소가 잘 흡착되는 최적의 pH를 선택해야 한다. 이를 위해 Ni(II)와 Zn(II)가 각각 10 ng/m*l*로 존재하는 수용액 500 m*l*에 질산과 수산화나트륨을 사용하여 수용액의 pH를 3에서 10.5까지 변화시키며 수용액의 pH에 따른 흡착정도를 고찰하였다. 이때 흡착정도는 초기에 가해준 분석원소의 농도에 대비한 흡착효율의 변화로 검토하였는데 그 결과는 Fig. 1에서 보는 바와 같이, Ni(II) 및 Zn(II) 모두 강 산성영역에서는 흡착이 되지 않았고, 중성에서 염기성으로 갈수록 흡착효율이 증가하여 pH 9 이상이면 거의 대부분 흡착이 되는 것으로 나타났다.

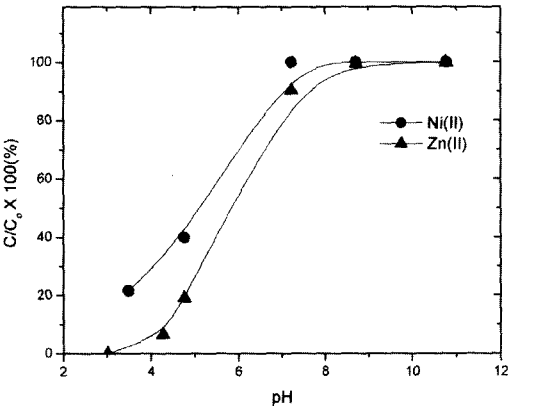

Fig. 1. Variation of adsorptive efficiency of Ni(II) and Zn(II) on TiO_2 according to the pH of solution.

이와 같은 결과는 아래와 같은 반응식에 의해 염기성 영역에서 흡착제인 이산화티탄의 표면 전하가 음으로 하전되었기 때문으로 생각된다.[9]

$$\begin{array}{lll} \text{수화반응} & TiO_2 + H_2O \rightarrow TiOH & \\ \text{산성 영역} & TiOH + H^+ \rightarrow TiOH_2^+ & (1) \\ \text{염기성 영역} & TiOH + OH^- \rightarrow TiO^- + H_2O & \end{array}$$

또 분석원소들이 pH 9영역에서 최대 흡착효율을 나타내었는데 이는 Chadwick 등[9]이 밝힐 것과 같이 이산화티탄 흡착제 표면전하의 zeta potential 값이 최대 음의 값을 갖기 때문으로 해석할 수 있다. 따라서 pH를 일정하게 하여 이산화티탄 표면에 안정한 흡착효율을 유지하기 위해서 본 연구에서는 KCl/H_3BO_3 완충용액을 이용하여 pH를 9로 조절하였다.

2. 흡착시간에 따른 영향

흡착실험에서는 흡착제에 흡착되는 정도는 흡착 평형

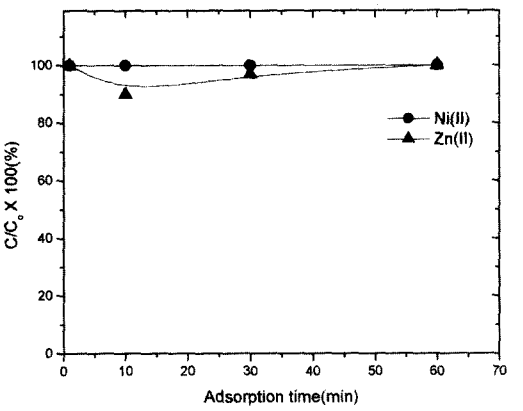

Fig. 2. Variation of adsorptive efficiency of Ni(II) and Zn(II) on TiO_2 according to adsorption time.

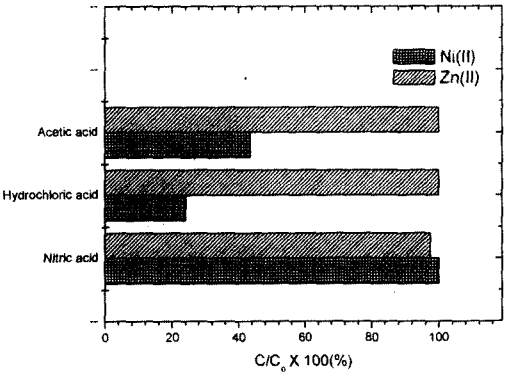

Fig. 3. Desorption efficiency of Ni(II) and Zn(II) on TiO_2 according to the types of acid.

에 도달하는 시간에 따라서도 영향을 받을 수 있다. 따라서 이에 대한 실험을 다음과 같이 수행하였다. 일정량의 분석원소가 들어있는 수용액 500 *ml*을 취하고 일정 pH를 맞추기 위해 KCl/H_3BO_3 완충용액을 20 *ml* 가하여 용액의 pH를 9가 되도록 하였다. 또 흡착효율 증대와 이산화티탄 입자의 응집효과를 유도하기 위해서 용액의 이온세기를 높여야 할 필요가 있다. 이를 위해 NaCl의 농도가 0.1 M이 되도록 시료용액에 NaCl를 가한다. 이렇게 제조된 시료용액에 미리 충분히 건조된 TiO_2를 50 mg 취하여 용액에 가하고, 자석젓개를 이용하여 1~60분까지 흡착시간의 변화를 주어 흡착효율을 검토하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이, 분석원소에 대해 모두 1~60분까지 흡착시간을 변화시키면서 측정한 결과 흡착효율에는 큰 변화가 없었으나 흡착실험에서는 흡착평형시간이 길어질수록 다른 이온이 흡착하는 방해현상을 야기하여 측정 단계에서 바탕세기가 높아질 가능성이 있다. 따라서 실험절차의 신속성과 다른 이온의 흡착 현상을 최소화하기 위해 흡착평형 시간은 30분으로 고정하여 실험하였다.

3. 효율적인 탈착을 위한 조건 검토

시료 전처리 및 예비농축단계에서는 효과적인 농축도 문제이지만 무엇보다도 농축된 시료를 손실 없이 회수를 하는 것도 중요하다. 본 연구에서 수행하는 흡착실험 역시 분석원소가 이산화티탄 표면에 전부 흡착되더라도 이를 전부 탈착시키지 못한다면 효과적인 농축방법이 될 수 없다. 따라서 이산화티탄 표면에 흡착된 분석원소 전량을 회수하기 위해 사용하는 탈착제에 대한 검토가 있어야 한다. 이를 위해 실험실에서 많이 사용되는 질산, 염산 및 아세트산 등 3가지 산에 대해 탈착효율을 검토하였다.

Fig. 3에서 보듯이, Zn(II)에 대해서는 세 가지 산에 대해 모두 좋은 탈착효율을 나타내었으나 Ni(II)는 염산(HCl)이나 아세트산(CH_3COOH)에 대해서 별로 탈착효율이 좋지 못하였다. 이에 비해 질산(HNO_3)을 사용하여 탈착을 시도했을 때는 두 가지 분석원소에 대해 모두 좋은 탈착효율을 얻을 수 있었다.

또 사용하는 탈착제인 질산의 농도도 분석원소의 탈착과 측정단계에서 영향을 미칠 수 있다. 즉, 탈착제인 질산의 농도가 증가할수록 흡착된 분석원소를 보다 더 잘 탈착을 시킬 수 있으나 측정 용액의 매트릭스를 복잡하게 하여 측정상의 바탕세기를 증가시켜 분석원소의 방출세기에 상대적 감소효과를 야기할 수 있고, 또한 사용하는 막필터의 재질을 산화시켜 불필요한 성분

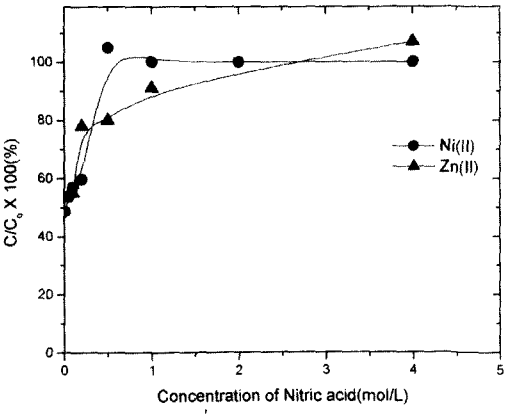

Fig. 4. Variation of the desorption efficiency of Ni(II) and Zn(II) on TiO_2 according to the concentration of nitric acid.

이 최종 측정용액에 들어오게 되는 또 다른 방해효과를 야기할 가능성이 있다. 따라서 탈착제인 질산의 농도를 0.001 M에서부터 4.0 M까지 변화시키면서 질산의 농도에 따른 탈착효율에 대한 검토를 하였다.

그 결과, Fig. 4에서 보는 바와 같이 분석원소들은 질산의 농도가 1.0 M 이상이 되면 거의 전부가 탈착이 발생되는 것으로 나타났다. 이에 비해 질산의 농도가 1.0 M 이하에서는 이산화티탄 표면에 흡착된 Ni(II)와 Zn(II)을 탈착시키기에는 수소이온의 농도가 낮아 아래 반응식에서와 같은 해리평형을 오른쪽으로 이동시키지 못하는 것으로 판단된다.[9]

$$TiO^- \cdots\cdots M(II) + H^+ = TiOH + M(II) \quad (2)$$

탈착실험 역시 흡착현상과 같이 탈착제와의 접촉시간이 증가할수록 탈착효율이 변화할 수 있다. 따라서 걸러진 막필터에 1.0 M의 질산을 가하여 탈착시키는 시간에 따른 변화를 10분~2시간까지 변화시키며 관찰하였다.

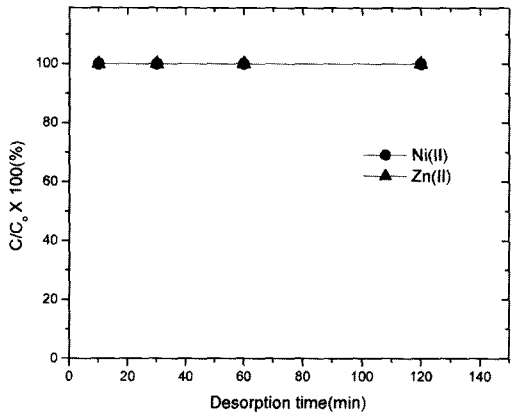

Fig. 5. Variation of desorption efficiency of Ni(II) and Zn(II) on TiO_2 according to desorption time with 1 M nitric acid.

Fig. 5에서 보듯이, 탈착시간은 시간에 따라 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 질산 1.0 M에서 이산화티탄 표면에 흡착한 Ni(II)와 Zn(II)이 즉시 탈착되는 것으로 생각된다. 이는 pH 4 이하에서는 식 (2)와 같이 TiO_2 표면의 zeta potential이 음의 값에서 급격히 양의 전하로 전환되면서 양전하를 띠고 있는 분석원소들의 탈착이 발생하는 것으로 생각할 수 있다.[9] 따라서 비록 1.0 M(mol/*l*) 질산용액에서 즉시 이산화티탄 표면부터 분석원소들의 탈착이 발생되는 것으로 나타났으나 예상하지 못한 실험적 요소를 고려하여 탈착시간을 10분으로 하고 실험하였다.

아울러 초음파 세정작용을 함께 실시하면 탈착되는 정도에 영향을 줄 것으로 기대되어 이에 대한 검토도 했으나 탈착제로 사용되는 질산으로 인해 발생되는 이산화티탄 표면의 zeta potential 변화로 인해서인지 탈착효율에 별로 영향을 주지 않았다. 따라서 이산화티탄 표면에 흡착한 분석원소의 탈착시도는 초음파 세정기 내에서 10분간 실시하였다.

4. 실제시료의 분석

이상과 같이 제안된 최적조건을 바탕으로 본 연구의 타당성을 알아보기 위해서 시판되는 미역과 다시마에 응용하였다. 검정곡선법을 이용하였으며 실제시료로 선택한 미역과 다시마를 분석한 결과는 Table 2와 같다. Table 2에 제시된 분석결과를 살펴보면 시료 10 m*l*를 포함한 500 m*l* 수용액에 존재하는 분석원소를 이산화티탄에 흡착시킨 후 질산 10 m*l*로 농축한 결과 Ni(II)

Table 2. Analytical results of real samples by proposed method

Analytes	Sample	Add* (ng/m*l*)	Found** (ng/m*l*)	Recovered (ng/m*l*)	Reduced amount (μg/g)	RSD***	Recovery (%)
Ni(II)	Brown seaweed	0	9.05	-	0.905	1.67	
		2	10.88	1.83		4.33	91.7
	Tangle	0	116.5	-	11.65	2.04	
		2	118.43	1.93		3.78	96.5
Zn(II)	Brown seaweed	0	676.50	-	67.65	2.57	
		20	694.38	17.88		5.97	89.4
	Tangle	0	186.0	-	18.6	1.78	
		20	205.72	19.72		4.97	98.6

*enriched concentration in 1 M HNO_3 solution.
**detected concentration in 1 M HNO_3 solution.
***Number of analysis n = 3.

은 0.181, 2.33 ng/ml, Zn(II)은 13.53, 3.72 ng/ml가 검출되었다. 이를 사용한 해조류 시료 1 g 당 포함된 양으로 환산하면 Ni(II)은 Brown seaweed와 Tangle 1 g당 각각 0.905과 11.65 μg, Zn(II)의 경우 67.65와 18.6 μg이 검출되었다. 또한 본 방법의 타당성 조사를 위한 회수율실험을 위해서 실제시료 용액 10 ml를 포함한 500 ml 용액에 Ni(II)와 Zn(II)을 각각 2 ng/ml와 20 ng/ml가 검출될 수 있도록 가한 후 제시된 실험방법을 통해 농축시켜 분석한 결과는 Brown seaweed와 Tangle에서 Ni(II)의 경우 2.015, 4.26 ng/ml, Zn(II)은 31.41, 23.44 ng/ml가 검출되었다. 따라서 회수율조사에서 검출된 결과를 실제시료에 존재하는 양으로 빼준 회수량은 Ni(II)은 1.834, 1.93 ng/ml, Zn(II)은 17.88, 19.72 ng/ml로 나타나 Ni(II)의 경우 91.7, 96.5%, Zn(II)의 경우 89.4, 98.5%의 회수율을 얻어 비교적 극미량 분석에 이용할 수 있는 결과를 얻을 수 있었다.

IV. 결 론

지금까지 수용액 속에 극미량 존재하는 Ni(II)와 Zn(II)을 이산화티탄에 흡착·농축시켜 유도결합플라스마 방출분광계로 정량하는 방법에 대해 검토한 결과 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻었다.

1. 극미량 Ni(II)와 Zn(II)를 광촉매로 사용되는 이산화티탄 표면에 정량적으로 흡착·농축시킬 수 있었다.

2. 이산화티탄 표면에 분석원소를 흡착·농축시킬 때 수용액의 pH가 9.0 이상에서 최적의 흡착효율을 나타내었다.

3. 흡착평형에 도달되는 시간은 30분 이상이면 충분하였다.

4. 탈착시키는 탈착제로는 질산이 가장 우수하였고, 이때 질산의 농도는 1.0 M(mol/l) 이상일 때 가장 탈착효율이 좋았다.

5. 이산화티탄 표면에 흡착된 분석원소를 정량적으로 탈착시키기 위한 탈착 평형시간은 10분이 적당하였다.

6. 지금까지 검토한 최적 조건을 바탕으로 실제시료에 이를 적용시켜본 결과 회수율은 89.4~98.6%를 얻었으므로 실제시료에 극미량 존재하는 니켈(II)과 아연(II)에 본 방법을 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Han, C. W., In, G., Choi, J. M., Kim, S. T. and Kim, Y. S. : Preconcentration and determination of trace cobalt and nickel by the adsorption of Metal-PDC complexes on the anion-exchange resin suspension. *Anal. Sci. Tech.*, **13**(5), 608-615, 2000.
2. Davis, A. P. and Green, D. L. : Photocatalytic oxidation of Cadimum-EDTA with titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 609-617, 1999.
3. Weng, C. H., Wang, J. H. and Huang, C. P. : Adsorption of Cr(VI) *onto* TiO_2 from dilute aqueous solution. *Wat. Sci. Tech.*, **35**(7), 55-62, 1997.
4. Balaji, T. and Matsunaga, H. : Adsorption characteristics of As(III) and As(V) with titanium dioxide loaded amberite XAD-7 resin. *Anal. Sci.*, **18**, 1345-1349, 2002.
5. Esumi, K., Sakai, K., Torige, K., Suhara, T. and Fukui, H. : Simultaneous adsorption of sodium dodecyl sulfate and poly(vinyl pyrrolidine) on titanium dioxide with quaternary ammonium groups. *Colloid Surf. A*, **155**, 413-417, 1999.
6. Esumi, K., Hayashi, H., Koide, Y., Suhara, T. and Fukui, H. : Adsorption of metal ion and aromatic compounds by anionic surfactant-coated particles of titanium dioxide. *Colloid Surf. A*, **144**, 210-206, 1998.
7. Januz, W., Kobal, I., Sworska, A. and Szczypa, J. : Investigation of the electrical double layer in a metal oxide/monovalent electrolyte solution system. *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 381-387, 1997.
8. Wang, Y. and Hwang, G. S. : Adsorption of Au atoms on stoichiometric and reduced TiO_2(110) rutile surfaces: a first principles study. *Surf. Sci.*, **542**, 72-80, 2003.
9. Chadwick, M. D., Goodwin, J. W., Lawson, E. J., Mills, P. D. A. and Vincent, B. : Surface charge properties of colloidal titanium dioxide in ethylene glycol and water. *Colloid Surf. A*, **203**, 229-236, 2002.
10. Kim, M. S. and Chung, J. W. : Simulation on the orthophosphates adsorption on titanium dioxide surface by monte carlo method. *Hwahak Konghak*, **38**(1), 38-42, 2000.