

Analytic study on lead and cadmium in copper contained carbon materials

Zel-Ho Choi[†]

Test & Standardization Center, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech., Seoul 153-801, Korea

(Received October 1, 2010)

(Revised October 13, 2010)

(Accepted November 5, 2010)

Abstract Quantitative analytical condition for lead and cadmium in copper contained carbon materials using solvent extraction followed by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry was studied. Copper contained carbon samples were dissolved by nitric acid-perchloric acid digestion. Lead and cadmium were determined after separation with KCN masked copper by an dithizone-chloroform solvent extraction. Recovery efficiency of analyte elements was satisfactory, and most of matrix elements causing interference could be effectively eliminated by the separation. Lead and cadmium were quantitatively determined without influence of sample matrix, by applying it procedure to artifact sample.

Key words Carbon, Copper, Solvent extraction, KCN, Dithizone

구리를 함유한 탄소소재의 납 및 카드뮴 분석에 관한 연구

최철호[†]

한국세라믹기술원 시험표준센터, 서울, 153-801

(2010년 10월 1일 접수)

(2010년 10월 13일 심사완료)

(2010년 11월 5일 게재확정)

요 약 용매추출과 ICP-AES를 이용하여 구리와 탄소가 주성분인 탄소소재에 함유된 납 및 카드뮴을 정량하기 위한 조건을 연구하였다. 구리성분은 납 및 카드뮴 정량에 방해할 하므로 potassium cyanide로 masking한 다음 dithizone을 가하여 납 및 카드뮴을 Pb- 또는 Cd-dithizone 착물을 형성한 다음 chloroform으로 추출하여 측정하였다. 납 및 카드뮴에 대한 측정 회수율이 우수하였고, 방해할 일으키는 매질원소를 효율적으로 제거할 수 있었다. 납 및 카드뮴 화합물이 첨가된 시험기준 물질에 대한 용매추출시험에서 matrix의 영향을 받지 않고 정량하였다.

1. 서 론

탄소재료는 diamond, 흑연(graphite), 비정질탄소(amorphous carbon), fullerene, carbon nanotube 등의 여러 가지 결정으로 구분되는데, 특히 1985년 Smalley[1] 등에 의해 축구공 모양을 가진 탄소분자 fullerene(C₆₀)이 발견된 이래 새로운 구조의 탄소에 대한 연구가 활발히 이뤄지고 있으며, 1991년 일본의 Iijima[2]에 의해 carbon nanotube가 발견된 이후 탄소재료분야의 첨단소재로 응용하기 위해 세계적으로 연구가 진행되고 있다[3, 4]. 이와 같이 탄소가 주성분으로 되어 있는 탄소재료는 내열성, 내식성, 마찰특성 등의 우수한 특성을 가지고 있으며,

탄소 원소들의 결합하는 형태에 따라 전기적, 기계적 특성 등이 다르므로 전지·전자산업, 에너지산업, 환경산업, 우주항공산업 등 산업 전반에 다양하게 이용되고 있다. 탄소재료는 인간과 매우 밀접하게 오래 전부터 사용되어 오고 있으며, 21세기에는 첨단 미래기술의 확보에 따라 탄소재료의 신기술이 발달함으로써 성능이 우수한 제품이 생산되어 인간은 더욱 편리한 생활을 누릴 수 있게 되었으나, 환경적인 측면을 고려하여 친환경 청정제품에 대한 요구가 대두되고 있다. 이와 같은 탄소를 소재로 하는 청정제품에 함유된 중금속의 함량에 대한 분석은 대단히 중요한 의미를 갖는다. 탄소소재 중의 미량 농도의 중금속을 분석하기 위해서는 탄소소재를 완전히 산화시켜 용액으로 균일하게 만들어야 한다. 고무 또는 플라스틱을 황산 및 질산 등으로 전처리하는 방법들이 알려져 있지만[5-7], 전처리하는 과정에서 황산을 사용하게 되면 용해도가 매우 낮은 황산염을 형성하기 때문에 납

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2493

Fax: +82-2-3282-2489

E-mail: zhchoi@kicet.re.kr

등 중금속을 정량하기 어려운 단점이 있다. 그러므로 황산 이외의 산을 사용하여 전처리하여 용액을 균일화하는 것이 납 등의 중금속을 정량하는 데 매우 중요하다. 또한 일반적인 탄소재료는 탄소 이외의 금속, 산화물 등의 화합물이 함유되어 있는 경우가 대부분이다. 그러므로 탄소재료의 용액화가 균일하게 되었음에도 불구하고 matrix 원소들에 의한 방해로 인하여 직접 측정하는 것이 매우 어렵다. 따라서 미량 함유된 납 및 카드뮴 목적원소를 정량하기 위하여 matrix로부터 분리 및 농축해야 한다 [8]. 미량 금속의 분리 및 농축에는 공침, 이온교환, 전기분해 등이 있으나, 납 및 카드뮴을 방해원소로부터 분리 및 농축하는데 용매추출을 많이 이용하고 있다. 용매추출과정은 수용액에서 목적원소와 chelate complex를 형성할 수 있는 chelating agent를 가하여 complex compounds를 형성시킨 다음 complex compounds가 용해되는 organic solvent로 추출하는 방법으로서, 납 및 카드뮴 원소를 추출하기 위해서 사용되는 complex agent로는 APDC(ammonium pyrrolidine dithiocarbamate), DDTC(sodium diethyl dithiocarbamate), dithizone(diphenyldithiocarbazon), oxine, cuferron 등이 사용되고 있으며, 유기용매로는 chloroform, MIBK(methyl isobutyl ketone), diisobutyl ketone 등이 사용되고 있다. 이들 complex agent는 soft base로서 알칼리 금속이나 알칼리 토금속과는 chelate complex를 형성하지 않으므로 알칼리 금속이나 알칼리 토금속과 같은 matrix로부터 쉽게 분리할 수 있다 [9-20]. 일반적으로 APDC의 경우 용액의 농도를 pH 3 이하로 산성화하여 chelating complex를 형성하여 사용하고 있으며, chloroform, MIBK 등의 유기용매로 추출하고, DDTC의 경우 pH 4~7의 약산성 또는 중성에서 chelating 시키고 MIBK, isoamyl alcohol 등으로 추출한다. Dithizone의 경우 알칼리성인 pH 9.2로 고정하여 chelating 시키고 chloroform 용매로 추출하고 있다.

본 연구에서는 전기제품 및 자동차 부품에 사용되는 전동기나 발전기의 회전체가 전동하는 부분에서 전류를 수수하는 도체로 금속을 함유한 흑연질로 구성되어 있는 brush에 대하여 납 및 카드뮴의 함유량 분석을 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)를 이용하여 수행하였다. 전기기계용 brush는 구리를 함유한 탄소재료가 사용되며, 윤활성, 전도성, 내열성, 내아크성 및 마찰 특성 등을 향상시키기 위하여 납 등 무기금속 또는 무기금속 화합물을 첨가하는 것 외에도 탄소재료의 성형을 위하여 페놀 수지 등 고분자 물질이 사용되고 있다. 따라서 이처럼 유-무기복합 재질로 이루어진 탄소재료의 경우 구리원소 및 기타 matrix 원소들에 의한 방해로 인하여 직접 측정하는 것이 매우 어렵다. 그러므로 본 연구에서는 탄소재료의 전처리, 구리 원소의 분리, 납 및 카드뮴을 효과적으로 추출할 수 있는 조건을 조사하여 최적조건을

확립하여 다양한 탄소재료들의 납 및 카드뮴 정량에 적용하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

실험에 사용된 모든 시약들은 특급을 사용하였으며, 정제수는 1차적으로 증류된 것을 탈이온화한 3차 초순수 증류수를 사용하였다. Dithizone(diphenyldithiocarbazon) 용액(2 g/l)은 diphenyl dithiocarbazon 2 g을 chloroform 1,000 ml에 용해하여 조제하였으며, dithizone 용액(0.2 g/l)은 2 g/l dithizone용액을 chloroform으로 10배 희석하여 사용하였다. KCN용액(100 g/l)은 potassium cyanide 10 g을 물 100 ml에 용해하여 조제하였으며, diammonium hydrogen citrate용액(250 g/l)은 diammonium hydrogen citrate 25 g을 물 약 80 ml에 용해하고 ammonium hydroxide용액을 가하여 pH를 6.5~6.7로 고정한 다음 정제수로 100 ml 눈금까지 채워 조제하였다. Pb 및 Cd 표준용액은 원자흡광 분석용 1,000 mg/kg 표준용액을 필요에 따라 농도를 희석하여 사용하였다. Sodium 용액(1,000 mg/l)은 NaCl 2.5420 g을 달아 beaker에 넣고 HCl 25 ml에 녹인 다음 1,000 ml volumetric flask에 옮기고 순수로 눈금까지 채우고 섞어 조제하였고, boron 용액(1,000 mg/l)은 BCl₃ 10.8390 g을 달아 beaker에 넣고 HCl 25 ml에 녹인 다음 1,000 ml volumetric flask에 옮기고 순수로 눈금까지 채우고 섞어 조제하였다. 모든 초자는 10 % 염산과 3차 증류수로 세척한 다음 건조하여 사용하였다. Pb 및 Cd 원소분석을 위하여 Perkin-Elmer사의 Optima 3300DV 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)를 이용하였다.

2.2. 실험방법

Fig. 1에서 보는 바와 같이 탄소재료 시료 약 0.2 g을 0.1 mg까지 정확히 달아 400 ml 비커에 정량적으로 옮기고 질산을 소량 가하여 약 1시간 가열하였다. 상온까지 냉각하고 과염소산 30 ml를 가하고 시계접시로 덮고 백연이 발생될 정도로 강열하는 과정에서 과염소산이 거의 줄어들면 다시 상온으로 냉각한 다음 과염소산을 더 첨가하여 강열하기를 반복하여 탄소를 완전히 산화시켜 제거하였다. 탄소가 완전히 제거되면 상온으로 냉각하여 10 % 질산을 소량 가하여 용해하고, diammonium hydrogen citrate 용액 20 ml를 가한 다음 ammonium hydroxide 용액을 가하여 용액의 pH를 8 이상으로 알칼리화 하였다. 이어서 potassium cyanide용액 5~6 ml를 가하여 구

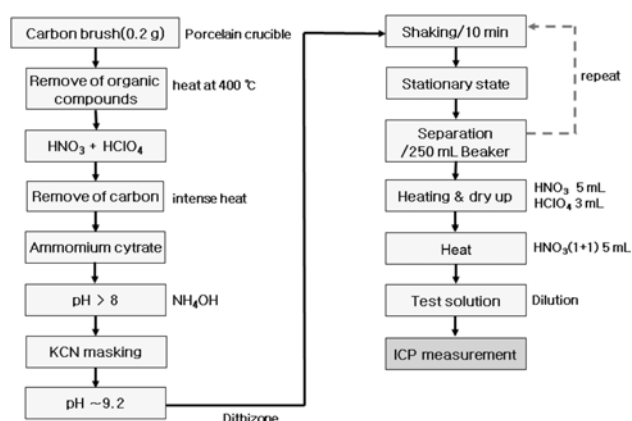


Fig. 1. The flow chart for preparation of sample solution of glass materials.

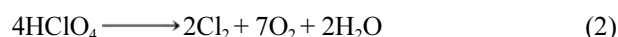
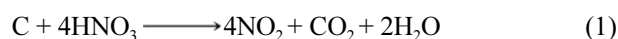
리원소를 masking하고 ammonium hydroxide 용액으로 용액의 pH를 약 9.5로 고정하고 250 ml 분액깔때기로 정량적으로 옮기고 dithizone 용액(2 g/l) 20 ml를 가하여 10분간 강하게 흔든 다음 용액을 정치시켜 두 층으로 분리시킨 다음 수용액 층에 대한 추출과정을 dithizone 용액(0.2 g/l) 20 ml를 가하여 2회 반복 수행하고 유기용매 층은 합하였다. 유기용매가 들어있는 비커를 시계접시로 반쯤 덮고 물증탕에서 용매를 날려 건고시킨 다음 소량의 질산을 가하여 용해하였다. 유기물을 완전히 제거하기 위해 과염소산 3 ml와 질산 5 ml를 가하고 백연을 내고 건고하고 10 % 질산을 소량 가하여 용해한 다음 100 ml 부피 플라스크에 정량적으로 옮기고 눈금까지 물을 채우고, 이 용액을 시험용액으로 사용하여 ICP로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소소재의 전처리

탄소가 주성분인 유기물질을 분해하기 위해서는 유기물을 가열하거나 황산, 질산 등 무기산을 사용하여 탄화시켜 유기물을 파괴한다. 유기물 중 금속원소들을 정량하기 위한 건식회화를 이용하여 유기물을 탄화하는 경우 회화 온도가 500 °C 이상에서는 납, 철, 안티몬 등 금속 원소의 일부가 휘발되어 농도가 감소는 경우가 있다[21]. 습식회화의 경우 일반적으로 황산과 질산을 사용하여 유기물을 탄화시키고 있지만 용해도가 낮은 황산염을 형성하므로 납 및 카드뮴 원소의 정량에 어려운 단점이 있다. 그러므로 질산과 과염소산을 사용하여 탄소브러시 시료를 전처리하는 방법을 검토하였다. 질산은 대표적인 산화성 무기산으로서 반응식 (1)과 같이 시료와 반응하여 아질산과 같은 화학종을 생성시킨다. 반응식 (2)와 같이

과염소산은 산류 중 가장 강력한 산화제로서 가열하여 농축하게 되면 산화력이 큰 염소와 산소가 발생하는 것 외에도 Cl_2O , ClO_2 등 산화력이 강한 염소화합물이 복잡한 반응에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.



탄소의 산화를 촉진시키기 위해 과산화수소를 가하여 전처리실험을 수행하였으나, 전처리시간의 단축 등의 변화를 관찰할 수 없었다. 결론적으로 탄소를 소재로 한 시료는 질산과 과염소산으로 탄소를 산화시켜 용액을 균일하게 할 수 있었다.

3.2. 용매추출에 의한 방해원소 제거

일반적으로 carbon brush의 경우 탄소가 50~70 %, 구리가 40~30 % 그리고 Mg, Na, Fe, Al, Ca 화합물 등이 함유되어 있다. ICP를 이용하여 납 및 카드뮴 원소 분석시 matrix 원소에 의한 방해영향을 조사하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 구리 표준용액을 20, 50, 100, 1000 mg/l로 단계적으로 변화시키고, 각각 용액에 납 및 카드뮴 표준용액을 1, 5, 10 mg/씩 첨가하고 납의 농도를 측정하기 위하여 일반적으로 감도가 우수한 파장 220.353 nm와 217.000 nm를 선택하였고, 카드뮴의 농도를 측정하기 위하여 일반적으로 감도가 우수한 228.802 nm 파장을 선택하여 관찰하였다. 납의 경우 구리의 농도가 약 100 mg/l 정도에서는 큰 영향을 받지 않지만, 구리의 농도가 점차적으로 증가함에 따라 220.353 nm 파장에서는 증가하는 경향을 나타내고, 217.000 nm 파장에서는 감소하는 경향이 관찰되어, 구리화합물이 고농도로 존재하는 경우에는 구리에 의한 matrix 영향이 있는 것으로 나타났다. 카드뮴의 경우에는 구리의 농도가 고농도로 존재하여도 구리에 의한 matrix 효과가 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있었다.

구리 이외 matrix 원소에 대한 영향을 조사하기 위해 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 마그네슘 표준용액을 50, 100, 200, 300, 500 mg/l로 단계적으로 변화시키고, 각각 용액에 납 및 카드뮴 표준용액을 1 mg/씩 첨가하고 납의 농도를 측정하기 위하여 220.353 nm 파장과 217.000 nm 파장을 선택하였고, 카드뮴의 농도를 측정하기 위하여 228.802 nm 파장을 선택하여 관찰하였다. 납 및 카드뮴의 경우 마그네슘의 농도가 낮을 경우에는 큰 영향을 받지 않지만, 마그네슘의 농도가 점차적으로 증가함에 따라 납 및 카드뮴의 측정농도가 감소하는 경향을 나타내기 때문에 마그네슘 화합물이 고농도로 존재하는 경우에는 matrix 영향이 있는 것으로 나타났다.

이와 같이 matrix 원소들에 의하여 목적원소들의 정량

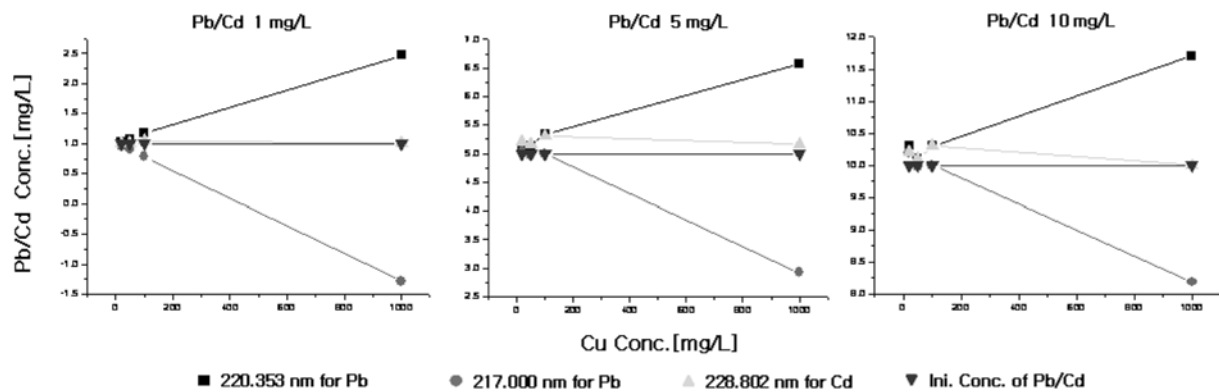


Fig. 2. Interfering effects of copper ion on Pb/Cd concentration.

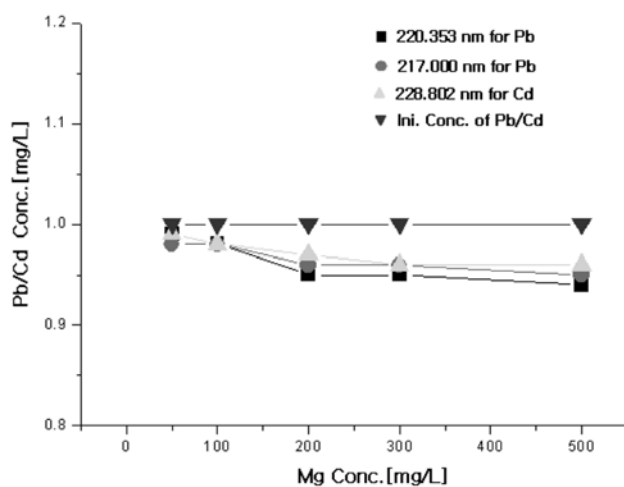


Fig. 3. Interfering effects of magnesium ion on Pb/Cd concentration.

에 영향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그러므로 표준 용액과 시료의 주성분 조성을 일치시켜 목적원소의 정량을 분석하기 위해 Ca 화합물을 500 mg/l, 1,000 mg/l 그리고 5,000 mg/l 농도별로 조제하여 실험을 수행하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 (1)의 경우 Ca 용액의 농도가 500 mg/l인 용액에 납 및 카드뮴의 표준용액 0, 1.0, 3.0, 5.0 mg/l를 가하여 검정곡선을 작성하고 Ca 농도가 500 mg/l, 1,000 mg/l 그리고 5,000 mg/l인 용액에 납 및 카드뮴의 표준용액 0.5 mg/l(graph top)와 3.0 mg/l(graph down)를 가하여 측정한 결과 Ca 농도와 matching이 된 경우에는 납 및 카드뮴의 농도가 예상농도와 일치하는 것을 알 수 있으나, Ca의 농도가 증가할수록 납 및 카드뮴의 측정값이 예상농도보다 높거나 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. (2)의 경우 Ca 용액의 농도를 1,000

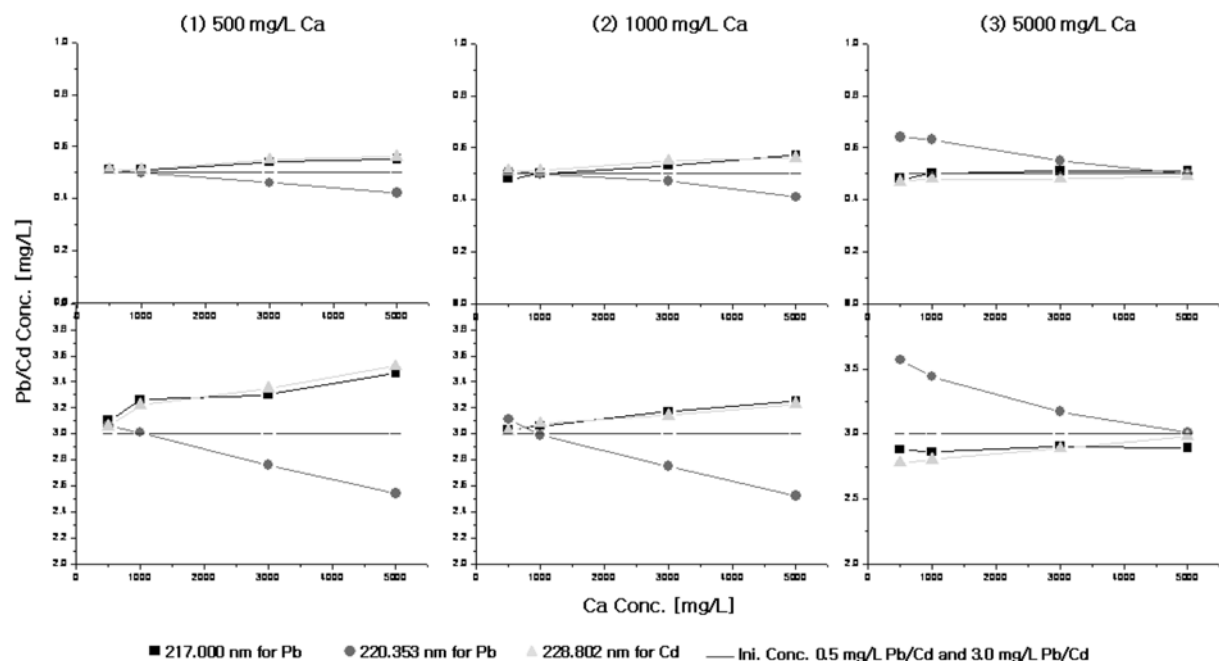
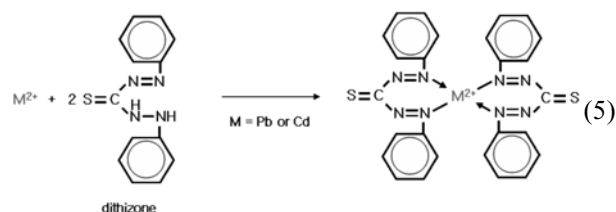
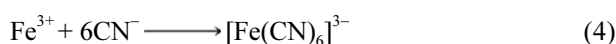


Fig. 4. Results of matrix matching method.

mg/로 하여 matching을 한 결과 graph (1)과 동일하게 Ca 농도와 matching이 된 경우에는 납 및 카드뮴의 농도가 예상농도와 일치하는 것을 알 수 있으나, Ca의 농도가 증가할수록 납 및 카드뮴의 측정값이 예상농도보다 높거나 낮게 나타나는 동일한 결과를 얻었으며, (3)의 경우 Ca 용액의 농도를 5,000 mg/l에서 matching시키고 (1)과 동일하게 여러 농도의 Ca-용액에 납 및 카드뮴 표준용액을 가하여 실험을 수행한 결과 고농도의 Ca 농도와 matching이 된 경우 납 및 카드뮴의 농도가 예상농도와 일치하는 것을 알 수 있으나, Ca의 농도가 낮아질수록 납 및 카드뮴의 측정값이 예상농도보다 높거나 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. 따라서 시료의 성분 중에서 목적원소의 정량에 방해가 주는 원소의 농도를 분석해야하는 것과 유사한 시료라도 제조회사 또는 종류에 따라 matrix 원소가 매우 다양하므로, 다양한 종류의 탄소소재시료마다 검정곡선을 작성해야하는 번거로움이 있는 것으로 판단된다.

이와 같이 여러 성분이 공존하는 계에서 목적원소에 대한 ICP 등 기기분석에 방해가 되는 성분을 착화합물로 만들어 분석에 방해가 되지 않도록 목적원소로부터 분리하여야 한다. Carbon brush를 분해한 용액을 약알칼리성으로 만든 다음 cyanide를 masking agent를 가하면 구리 및 철 성분은 반응식 (3) 및 (4)와 같이 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ 및 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 착이온이 형성된다. 이 용액에 chloroform 용매에 용해되어 있는 dithizone을 첨가하면 반응식 (5)와 같이 납 및 카드뮴 이온이 dithizone과 착화합물을 형성하여 chloroform 용매에 용해되고, 알칼리금속 및 알칼리토금속 이온은 dithizone과 착화합물을 형성하지 않고 수용액상에 존재하게 된다. 또한 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ 및 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 화합물은 유기용매에 용해되지 않고 물에 용해되므로 유기용매층과 수용액층을 분리함으로써 납 및 카드뮴 화합물을 matrix 원소로부터 분리할 수 있다.



3.2. 용매추출 조건

용매추출을 위한 최적의 조건을 확립하기 위해 masking agent인 KCN의 첨가량, chelating agent인 dithizone의 첨가량 그리고 납 및 카드뮴 chelate의 추출을 위한 pH

Table 1
Experiment Results of Addition quantity of KCN solution (Pb Conc.: 1 mg/l)

Wavelength (nm)	10 % KCN solution in ml into 1,000 mg/l Cu solution							
	1	2	3	4	5	6	7	8
220.353	0.02	0.05	0.01	0.98	1.0	0.97	0.99	1.01
217.000	-	0.0	-	0.96	0.98	0.97	0.98	1.02

Table 2
Experiment Results of solvent extraction of various dithizone concentration (Pb conc.: 2.5~2.9 wt%)

Wavelength (nm)	Dithizone concentration with No. of repeat					
	0.2 g/l		0.2 g/l		2 g/l	
	2	1	3	2	1	2
220.353	1.47		1.99		2.59	
217.000	1.47		1.99		2.60	

의 범위 등을 관찰하였다. 일반적으로 carbon brush의 경우 구리가 40~30 % 정도 함유되어 있으므로 구리의 농도를 1,000 mg/l로 고정하고 10 % KCN 용액의 첨가량을 변화시켜 실험을 수행한 결과 Table 1과 같이 약 4~5 ml KCN 용액을 가하면 구리이온이 거의 masking 되는 것으로 나타났다.

일부 carbon brush의 경우 납의 함유량이 높은 경우도 있으므로, 본 연구에서는 납의 함유량이 약 2.6 wt%인 carbon brush를 선택하여 2.2의 실험방법에서 dithizone 용액을 가하여 추출하는 과정에서 dithizone의 농도를 변화시켜 납의 회수율에 대한 실험을 수행하였다. Table 2와 같이 2 g/l dithizone용액으로 1회 추출하고, 수용액층을 0.2 g/l dithizone용액으로 2회 반복하여야 완전히 추출되는 것으로 나타났다.

용매추출에 의한 Pb 및 Cd 정량은 추출용액의 pH의 영향을 받기 때문에 시료를 분해한 다음 matrix 원소를

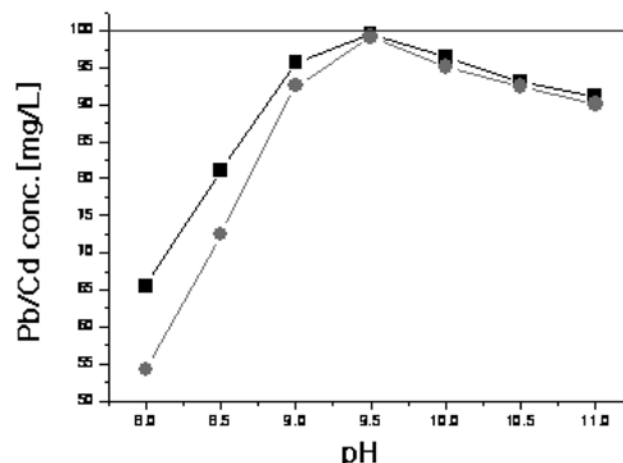


Fig. 5. Optimizing of pH in sample solution.

로부터 분리하는 과정에서 Pb 및 Cd와 dithizone이 모두 반응하여 $Pb(dit)_2$ 및 $Cd(dit)_2$ 착화합물을 형성할 수 있는 최적의 pH 범위를 조사하였다. Pb 및 Cd의 농도가 100 mg/l, Cu의 농도가 1,000 mg/l 되도록 시험용액을 조제하여 Fig. 5에서 보는 바와 같이 용액의 pH를 8부터 11까지 변화시켜 실험을 한 결과 용액의 pH가 약 9.5 부근에서 납 및 카드뮴 추출이 최적인 것으로 나타났다.

3.3. 표준용액첨가에 따른 회수율시험

KCN 첨가량, dithizone의 첨가량, 용액의 pH 영향을 조사한 결과에 따른 최적의 조건으로 납 및 카드뮴이 함유되지 않은 시료에 납 및 카드뮴 표준용액 1 mg/l, 3 mg/l, 5 mg/l 그리고 10 mg/l를 첨가하여 납 및 카드뮴의 회수율을 조사하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 2 g/l dithizone 용액으로 1회 추출하고, 수용액층을 0.2 g/l dithizone 용액으로 2회 반복하여 추출하는 과정과 용액의 pH를 9.5로 맞추어 용매추출과정을 10회씩 수행하여 ICP로 220.353 nm(for Pb) 및 228.802 nm(for Cd) 파장

에서 측정된 결과 납 및 카드뮴 표준용액 농도의 정량범위 내에서 매우 높은 회수율을 나타내었다.

3.4. 시료 분석

분석방법의 정확도를 위하여 표준물질을 이용하는 것이 바람직하지만, 현재 시판되는 납 및 카드뮴 그리고 구리를 함유한 탄소소재의 표준물질이 없기 때문에 시험기준시료로 사용하기 위하여 시중에서 판매되고 있는 carbon brush를 구입하여 납 및 카드뮴이 함유되어 있지 않은 것은 carbon brush를 미분한 다음 납 및 카드뮴의 농도가 각각 약 37 ± 5 mg/kg, 21 ± 5 mg/kg이 되도록 납 및 카드뮴 표준용액을 첨가하고 에탄올을 가하여 48 시간 동안 ball milling한 다음 용매를 제거하고 건조하여 제조한 시험기준물질(artifact material)을 형광 X-선 분석법(XRF analysis; X-ray fluorescence analysis), 표준물 첨가법, matrix matching, 내부실험 등을 통하여 균질성을 확인하였다. 이와 같이 제조한 carbon brush 시험기준시료를 무작위로 분취하여 Fig. 7에서 보는 바와 같이 용매추출법에 의해 8회 분석하여 재현성을 관

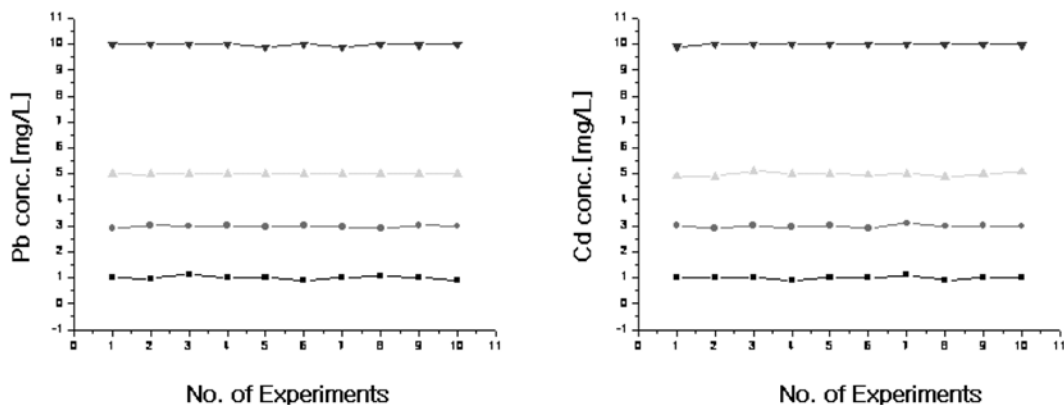


Fig. 6. Recovery of heavy metal ions by solution extraction method.

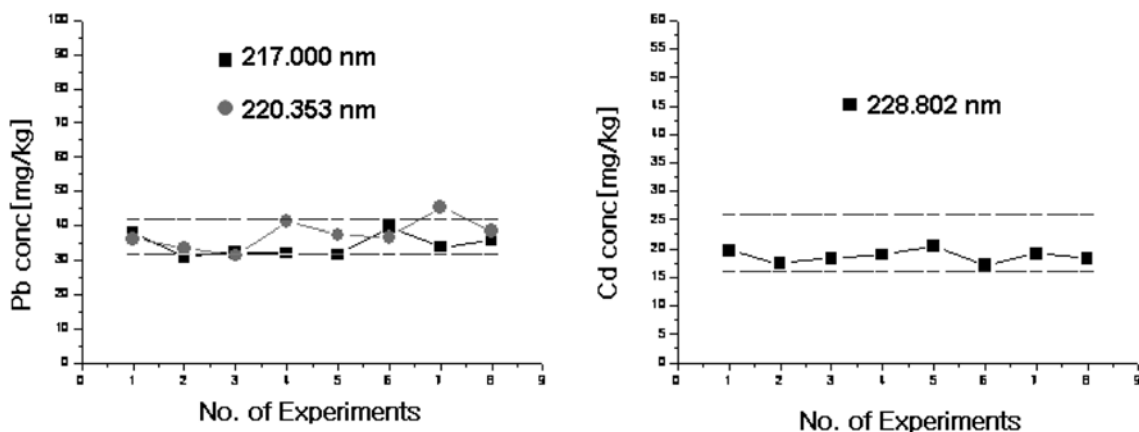


Fig. 7. Analytical results of artifact materials.

들 기질원소들을 KCN으로 masking하고 dithizone으로 추출하는 방법이 매우 효과적인 것으로 나타났다.

4. 결 론

납 및 카드뮴을 방해원소로부터 분리 및 농축하는데 많이 이용되고 있는 용매추출방법 중에서 DDTC, APDC 등을 complex agent로 사용하고 있으나, 본 연구결과에 따르면 과량의 구리, 철 등의 원소가 함유되어 있는 시료의 경우에 DDTC, APDC 등을 complex agent로 사용하기에는 이들 원소의 분리가 어려우므로, 이들 원소들을 KCN으로 masking하여 분리하여 납 및 카드뮴 목적원소들을 dithizone으로 추출하는 것이 매우 적합하며, 추출의 조건은 2 g/l dithizone 용액으로 1회 추출하고, 수용액층을 0.2 g/l dithizone 용액으로 2회 반복하여 과정과 용액의 pH를 약 9.5로 맞추어 용매추출하는 것이 최적인 것으로 나타났다.

따라서 구리, 철 등의 원소가 과량으로 함유된 탄소재료의 경우 산으로 분해한 다음 KCN으로 masking하고 dithizone으로 용매추출하여 ICP 및 AAS로 측정하면 기질원소들의 영향을 거의 받지 않고 미량의 납 및 카드뮴을 정량할 수 있는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 2006년 지식경제부 청정생산이전확산사업의 연구비를 받아 수행한 것으로 이에 깊은 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature* 318 (1985) 162.
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* 354 (1991) 56.
- [3] W. deHeer, W.S. Bacsá, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro and D. Ugarte, "Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties", *Science* 268 (1995) 845.
- [4] H. Dai, E.W. Wong and C.M. Liber, "Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes", *Science* 272 (1996) 523.
- [5] BS EN 1122 "Plastics - determination of cadmium - wet decomposition".
- [6] ASTM D 4004-93, "Standard test methods for rubber - determination of metal content by flame atomic absorption (AAS) analysis".
- [7] KS M 3210, "Plastics-Determination of cadmium-Wet decomposition method".
- [8] J. Minczewski, J. Chwastowska and R. Dybczynski, "Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis", *Trends Anal. Chem.* 2(6) (1983) 143.
- [9] K. Kazunobu, "Method of quantitative inorganic analysis", Interscience, New York(1963).
- [10] F. Amore, "Determination of cadmium, lead, thallium, and nickel in blood by atomic absorption spectrometry", *Anal. Chem.* 46(11) (1974) 1597.
- [11] J.D. Kinrade and J. Cvan Loon, "Solvent extraction for use with flame atomic absorption spectrometry", *Anal. Chem.* 46(13) (1974) 1894.
- [12] S. Bajo and A. Wyttenbach, "Liquid-liquid extraction of cadmium with diethyldithiocarbamic acid", *Anal. Chem.* 49(1) (1977) 158.
- [13] L. Danielsson, B. Magusson, S. Westerlund and K. Zhang, "Trace metal determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon", *Anal. Chim. Acta* 144 (1982) 183.
- [14] B.M. Smith and M.B. Griffiths, "Determination of lead and antimony in urine by atomic-absorption spectroscopy with electrothermal atomisation", *Analyst* 107 (1982) 253.
- [15] J.M. Lo, J.C. Yu, F.I. Hutchison and C.M. Wal, "Solvent extraction of dithiocarbamate complexes and back-extraction with mercury(II) for determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectrometry", *Anal. Chem.* 54(14) (1982) 2536.
- [16] R.W. Dabeka, "Graphite-furnace atomic absorption spectrometric determination of lead and cadmium in foods after solvent extraction and stripping", *Anal. Chem.* 51(7) (1979) 902.
- [17] A. Mizuike, "Enrichment techniques for inorganic trace analysis", Springer Verlag, Berlin (1983).
- [18] R.A. Vanderpool and W.T. Buckley, "Liquid-liquid extraction of cadmium by sodium diethyldithiocarbamate from biological matrixes for isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal. Chem.* 71(3) (1999) 652.
- [19] T. Kato, S. Nakamura and M. Morita, "Determination of nickel, copper, zinc, silver, cadmium and lead in seawater by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal. Sci.* 6(4) (1990) 623.
- [20] H. Itabashi, M. Yoshida and H. Kawamoto, "Kinetically controlled separation of cadmium (II) from zinc (II) with dithizone in the presence of nitrilotriacetic acid", *Anal. Sci.* 17(11) (2001) 1301.
- [21] J. Pijk, J. Hosta and J. Gillis, "Proceedings of the international symposium on microchemistry", Birmingham, London, Pergamon press (1960) 48.