

X-線螢光分析에 의한 天然水中的 微量金屬定量 (I)

蒸發濃縮에 의하여

嶺南大學校 工科學 化工科

朴 永 奎

(1968. 9. 5. 受理)

Die Bestimmung von Spurenelementen in Naurlichen Wassern durch Rontgenfluoreszenzspektrometrie nach Konzentration durch Verdampfen (I)

von

Yung Kyu Park

Young Nam Universität

(Eingegangen am 5. September, 1968)

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neuentwickelte Methode zur Herstellung von Meßpräparaten wird für die Bestimmung der Spurenelemente in Wasser Röntgenfluoreszenzspektrometrie angewendet.

Spuren von Kupfer, Blei, Zink, Nickel, Kobalt und Eisen werden aus großen Mengen von natürlichem Wasser durch Verdampfen konzentriert. Aus der konzentrierten Lösung werden die Spurenelemente durch Einleitung von Schwefelwasserstoff bei pH 8 unter Zusatz von Aluminiumsulfat-Träger ausgefällt. Die Niederschläge der Metallsulfide werden durch Membranfilter filtriert, mit Gelatine fixiert und ihre Absolutmengen durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt.

Kupfer, Blei, Zink, Nickel, Kobalt und Eisen werden bei einer Konzentration von 2.5 bis 50.0 p. p. b. mit einer relativen Standardabweichung 14.0% gemessen.

要 約

前報에 發表한 X-線螢光分析에 있어서의 “새로운 試料調製方法”을 물에 存在하는 微量金屬의 定量에 應用하였 天然水中에 存在하는 微量金屬들, Cu, Pb, Zn, Ni, Co 와 Fe 을 먼저 蒸發에 依하여 濃縮시켰다. 濃縮된 溶液을 pH 8 로 하여 $Al_2(SO_4)_3$ 을 Carrier 로 加하고 H_2S 를 通하여 沈澱시켰다. 이 黃化物 沈澱을 Membranfilter 로 濾過한 後 Gelatine 으로 沈澱을 固定시켰다.

이것을 X-線螢光分析에 依하여 各金屬들의 絕對量을 分析한 結果 Cu, Pb, Zn, Ni 와 Fe 을 濃縮範圍 5~50 p. p. b. 에서 相對標準偏差 14.0%以內로 測定되었다.

I. 序 論

International Standards for Drinking-Water(國際標準

飲料水)에서는 물속의 微量金屬들이 人體에 미치는 影響과 이들 金屬 各各의 限界濃度를 決定하였다⁽¹⁾.

물속의 微量金屬들은 大部分의 경우에 濃縮한 後直

接比色分析으로 定量할 수 있다. 그러나 適當한 條件下에서 抽出하여 比色分析할 때는 다른 ion 들의 影響을 받는다⁽²⁾⁽³⁾.

물속의 微量金屬들을 同時에 分析하기 위한 方法으로 Polarography⁽⁴⁾, Atomic Absorption Spectrometry⁽⁵⁾ Neutron Activation Analysis⁽⁶⁾와 Emission Spectrography⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 등에 依한 것이 있다. 이들 方法들도 우선 大量의 물을 濃縮하여 分析하였으나 操作이 比較的 複雜하다.

最近에 X-線螢光分析法으로 K. Haberer 氏는 물속의 微量金屬들을 定量하였다⁽⁹⁾. 이 方法은 大量의 물을 濃縮하여 蒸發殘渣를 錠劑로 만들어야 하므로 많은 노력이 필요하고 그 主成分이 CaCO₃ 이므로 定量할 때는 微量金屬들에 甚한 Matrix 影響이 나타난다.

本實驗에서는 天然水を 蒸發濃縮시킨 後 前報⁽⁹⁾의 方法과 같이 微量의 重金屬을 砒化物로 沈澱시키고 pH8 에서 Al₂(SO₄)₃ 를 Carrier 로 사용 하였으므로 Matrix 影響이 거의 없이 定量하였다.

實 驗

A. 試藥과 裝置

實驗에 使用한 試藥과 X-線螢光分析裝置의 測定條件은 前報⁽⁹⁾에서 記述한 바와 같은 것으로 하였다. 標準溶液은 各各의 金屬의 진한 溶液을 稀釋하여 Tabelle 1 과 같이 만들었다. 물은 混合 ion 交換樹脂를 通過한 純水를 使用하였다.

Tabelle 1 Konzentrationen der Standardlösungen in $\mu\text{g}/2\text{l}$

Standard number	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Fe
1	5.0	10.0	25.0	50.0	75.0	100.0
2	10.0	25.0	50.0	75.0	100.0	5.0
3	25.0	50.0	75.0	100.0	5.0	10.0
4	50.0	75.0	100.0	5.0	10.0	25.0
5	75.0	100.0	5.0	10.0	25.0	50.0
6	100.0	5.0	10.0	25.0	50.0	75.0

B. 操 作

分析할 때는 물 一定量을 Schwar=band 9cm ϕ 으로 濾過한 後 K. Harberer 와 P. Spindler⁽¹¹⁾ 氏가 고안한 蒸發裝置를 使用하여 蒸發濃縮시켰다.

濃縮된 液이 約 20ml 가 되면 4M-HCl 로 殘渣를 녹인 다음 濾過하여 不溶性物質을 除去한다. 濾液에 適은 NH₄OH 를 加하여 pH8 로 한 다음 砒化物 沈澱을 만든다.

여기에 Al₂(SO₄)₃ 를 Carrier 로 加한 後 계속 10分間 H₂S 를 通한 다음 Kunststoffnutsche 를 使用하여 濾過한다. 沈澱을 pH8인 Ammonia 緩衝溶液에 H₂S 를 飽和한 溶液으로 洗滌하였다. 沈澱을 Gelatine 溶液으로 固定한 後 乾燥하고 X-線螢光分析裝置로서 各金屬의 K α 혹은 L α 線에서 各各의 強度를 測定하였다. 各金屬들의 測定條件은 前報⁽⁹⁾에 記述한 바 있다. 試藥으로 誤差는 上記操作과 같이 空試驗을 하여 除去 하였다

3. 結果 考察

A. 標準曲線作成과 標準溶液分析

各金屬 20 μg 이 들어있는 2l 溶液을 蒸發濃縮하여 測定試料를 調製하고 X-線 Spektrum 을 그려서 Abb. 1 에 나타내었다.

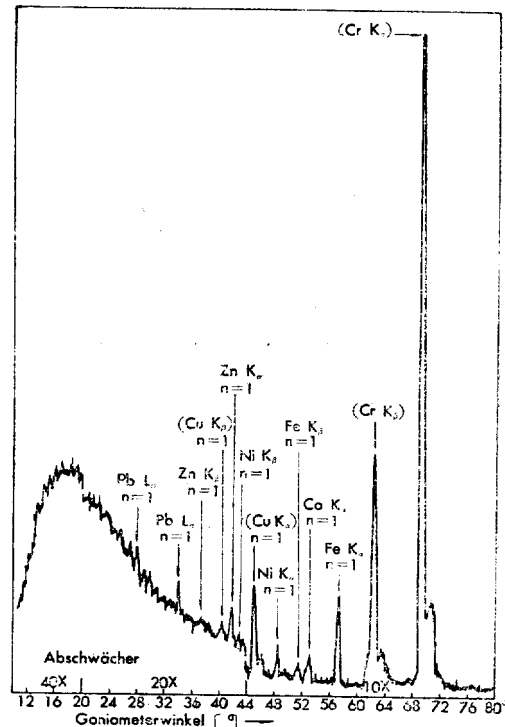


Abb. 1 Rontgenspektren der H₂S-Fällung von 20 μg jedes Elementes

標準曲線作成은 各金屬 5, 10, 25, 50, 75 및 100 μg 이 물 2l 中에 들어 있는것을 上記操作으로 實驗하여 Abb. 2 와 같이 作成 하였다.

Tabelle 2 Analysenergebnisse für die Standardlösungen

Standard nummer	gefunden		Cu Abweichung (%)	gefunden		Pb Abweichung (%)	gefunden		Zn Abweichung (%)
	(μg)	(%)		(μ)	(%)		(μg)	(%)	
1	4.2	84.0	12.0	11.0	110.0	6.5	22.2	88.8	13.3
2	8.5	85.0	11.0	22.5	94.0	9.5	47.5	95.0	7.1
3	29.3	117.2	21.2	54.3	108.6	5.1	79.2	105.6	3.5
4	45.2	90.4	5.6	70.2	93.6	9.9	94.0	94.0	8.1
5	69.0	92.0	4.0	94.5	94.5	9.0	5.8	116.0	13.9
6	107.5	107.5	11.5	6.0	120.0	16.5	11.3	113.0	10.9
Durchschnitt		96.0	10.9		103.5	9.4		102.1	99.5
Standardabweichung			12.2			10.1			10.1

Analysenergebnisse für die Standardlösungen

Standard nummer	gefunden		Ni Abweichung (%)	gefunden		Co Abweichung (%)	gefunden		Fe Abweichung (%)
	(μg)	(%)		(μg)	(%)		(μg)	(%)	
1	44.8	89.6	13.6	68.5	91.3	10.2	106.5	106.5	4.5
2	80.1	106.8	3.6	93.0	93.0	8.5	6.2	124.0	21.8
3	107.8	107.8	4.6	5.4	108.0	6.5	8.6	88.0	16.2
4	5.6	112.0	8.8	11.4	114.0	13.5	28.1	112.4	10.2
5	11.5	115.0	11.8	23.0	92.0	9.5	47.0	94.0	8.2
6	22.0	88.0	15.2	55.4	110.8	9.3	67.5	90.0	12.2
Durchschnitt		103.2	9.6		101.5	9.4		102.2	12.2
Standardabweichung			10.5			9.6			13.4

이 方法의 精密度와 正確度는 Tabelle 1에서 만든 金屬標準溶液을 分析하여 Tabelle 2와 같은 結果를 얻었다.

B. Matrix 影響과 물分析

물속에는 比較的 많은 量의 Fe가 存在하므로 大量의

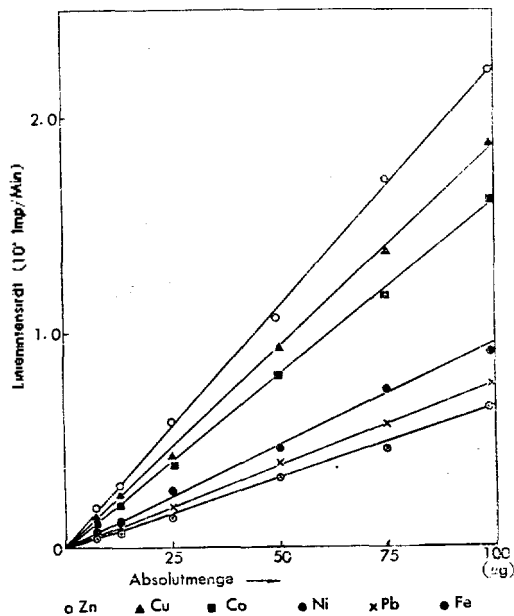


Abb. 2 Eichkurven

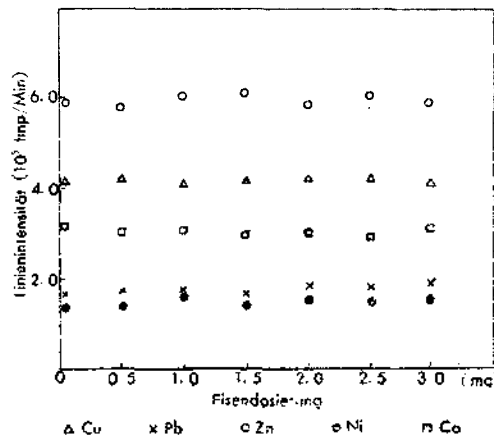


Abb. 3 Matrixeinfluß des Eisens bei der Ausmessung von 25 μg jedes Elementes

물을 濃縮하였을 때는 다른 金屬들에 Matrix 影響이 있 으리라 思料된다. 이 影響을 調査하기 爲하여 各金屬 25 μ g 에 濃度가 다른 一連의 Fe 溶液을 添加했을 때 나 타나는 強度를 Abb. 3에 나타내었다. 이 濃度範圍에서 는 Matrix 影響이 거의 나타나지 않았고 그 以上の 濃

度는 實驗하지 않았다. 이 外 Mn 은 3mg 까지 Ca 과 Mg 는 3g 까지는 影響이 없었다.

이 方法의 靈敏성을 검토하기 爲하여 西獨의 Karlsruhe 水道물을 分析하여 Tabelle 3에 表示하였다.

Tabelle 3. Bestimmungen der Spurenelemente im Karlsruher Leitungswasser (2f)

Zugabe	gesamt	Cu (μ g) gefunden		Durchschnitt	Zugabe	gesamt	Pb (μ g) gefunden		Durchschnitt
0	—	2.0	2.6	2.2	0	—	14.0	18.8	15.6
10	12.2	13.7	12.2		10	25.6	28.8	25.8	
20	22.2	20.5	21.2		20	35.6	34.0	37.2	
40	42.2	46.4	41.7		40	55.6	53.8	56.6	
Zugabe	gesamt	Zn (μ g) gefunden		Durchschnitt	Zugabe	gesamt	Co (μ g) gefunden		Durchschnitt
0	—	192.0	178.0	185.0	0	—	0.8	0.6	0.7
10	195.0	190.0	198.3		10	10.7	11.1	9.5	
20	205.0	214.4	201.4		20	20.7	19.7	22.0	
40	225.0	218.8	235.6		40	40.7	38.2	40.6	
Zugabe	gesamt	Ni (μ g) gefunden		Durchschnitt	Zugabe	gesamt	Fe (μ g) gefunden		Durchschnitt
0	—	1.4	2.0	1.7	0	—	6.0	4.8	5.4
10	11.7	11.0	11.6		10	15.4	13.8	16.2	
20	21.7	22.2	20.6		20	25.4	24.5	27.5	
40	41.7	41.6	39.9		40	45.4	42.8	46.2	

이 結果로 보아 本方法을 물 分析에 使用할 수 있다.

附 記

本研究을 指導해 주신 西獨 Karlsruhe 工科大学 물 化學 研究所 所長 Prof. Dr. H. Sontheimer 께 深甚한 謝 意를 表示합니다.

Literatur

- (1) *International Standards for Drinking-Water*, Second Ed., World Health Organization, Geneva, 1963
- (2) K. Höll, *Untersuchung Beurteilung Aufbereitung von Wasser* (Walter De Gruyter & Co., Berlin 1960), p. 212-218
- (3) Rolf. K. Freier, *Wasseranalyse* (Walter De Gruyter & Co., Berlin 1964), p. 17-39, 79-119
- (4) D. G. Ballinger, T. A. Hartlage, *Water Sewage Works* 109, 338 (1962)
- (5) D. G. Biechler, *Anal. Chem.* 37, 1055 (1965)
- (6) D. W. Hood, E. Rona, L. Muse, B. Buglio, *ACS Division of Water Waste Chemistry*, 44-48 (1961)
- (7) R. C. Kroner, J. F. Kopp, *Jour. AWWA, Feb.*, 15 (1965)
- (8) W. P. Silvey, R. Breunan, *Anal. Chem.* 34, 784 (1962)
- (9) K. Haberer, *Jahrbuch vom Wasser*, 32, 128 (1965)
- (10) Y. K. Park, *J. Korean Chemical Society*, 11, 165 (1967)
- (11) P. Spindler, K. Haberer, *Atompraxis*, Heft 6, 7 Jahr., 1 (1961)