

海水中 카드뮴, 구리, 납, 亞鉛 및 水銀의 原子吸光定量法

元 鍾 勳* · 朴 清 吉* · 梁 漢 燮*

DETERMINATION OF CADMIUM, COPPER, LEAD, ZINC AND MERCURY
IN SEA WATER BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Jong Hun WON · Chung Kil PARK and Han Serb YANG

A solvent extraction-atomic absorption spectrophotometry for determination of trace amount of cadmium, copper, lead and zinc and a flameless atomic absorption spectrophotometry for mercury in sea water were studied.

The optimum pH range for solvent extraction was pH 4—7. A better solvent extraction efficiency was obtained with MIBK solvent than nitrobenzene, benzene, isoamylalcohol, n-buthylacetate. DDTc was more advantageous than APDC as chelating agent.

The metals, chelated with DDTc and concentrated into MIBK by solvent extraction with a volume of 1 l of sea water for cadmium, copper and lead, and 200 ml for zinc, were determined simultaneously by atomic absorption spectrophotometry.

For mercury determination, 500 ml of sea water was digested with permanganate-sulfuric acid and mercury(II) was reduced by stannous chloride and aerated the solution with air pump until the absorbance reached a constant value.

The precisions, in standard deviation, of these methods were 0.058 ppb for cadmium, 0.084 ppb for copper, 0.44 ppb for lead, 2.49 ppb for zinc and 0.08 ppb for mercury.

The sensitivities, expressed in ppb/1% absorption, were 0.058 ppb cadmium, 0.15 ppb copper, 0.6 ppb lead, 1.2 ppb zinc and 0.01 ppb mercury respectively.

No significant adsorption on the wall of polyethylene sample bottle occurred during 30 days of storing by acidification to pH 1.5 with nitric acid except zinc. Poor reproducibility was found for zinc with this method.

緒 論

最近 臨海地域에 各種 重化學工業園地가 建設되고 있어 이들 工場에서 排出되는 工場廢水中에 含有된 카드뮴, 구리, 납, 亞鉛 및 水銀等 有害重金屬들로 因해 沿岸海域의 汚濁이 豫상되고 있어 海水中 이들 有害金屬들의 分析法 및 濃度分布 調査가 要請되고 있는 實情이다.

카드뮴, 구리, 납, 亞鉛의 分析法으로는 最近에는 迅速하고 感도가 높은 原子吸光法이 많이 利用되고 있으며 특히 天然水中에 ppb程度 微量으로 存在하는 이들 金屬을 分析하기 爲해서는 溶媒抽出-原子吸光法이 잘 利用되고 있다. 여기에 關해서는 山本勇範等¹⁾, 菅野三郎²⁾, 山縣登³⁾外 여러 方法들⁴⁾이 있으나 이들은 주로 河川水를 對象으로 했으며 定量感도가 1ppb 以上으로 되어 있기 때문에 天然海水中 1ppb 以下로 存

*釜山水産大學, National Fisheries University of Busan.

在하는 카드뮴, 납 등은 檢出하기가 어렵다.菅原健等⁵⁾은 海水中の 카드뮴을 0.03ppb까지 測定하는 高感度 定量法을 檢討했으나 이 方法으로 카드뮴보다 濃度가 높게 共存하는 납, 구리, 亞鉛들의 同時抽出 定量可能性에 對해서는 檢討가 없었다. 그래서 本 研究에서는 海水中 ppb程度 혹은 그 以下로 存在하는 카드뮴, 구리, 납, 亞鉛의 同時 溶媒抽出—原子吸光法에 對해서도 그 條件을 檢討했으며 또한 水銀의 還元氣化法에 依한 無炎原子吸光法에 對해서도 諸條件을 檢討했다.

한편 試水 保管에 따른 各 金屬의 濃度變化를 調査하여 試水의 最適保管條件과 分析時期를 檢討했다.

材料 및 方法

1. 裝置

原子吸光度計는 SHIMADZU Model MAF-1을 使用했으며 버어너는 불꽃幅이 5cm인 Laminer flow 버어너로 空氣—아세틸렌불꽃을 使用했다. 한편 水銀 定量은 17cm의 가스큐벨을 使用했으며 乾燥劑는 過鹽素酸마그네슘을 使用했다.

2. 試 藥

各 金屬의 標準溶液은 아래 方法으로 100ppm의 것을 만들어 파이렉스 유리병에 保管하고 使用時 必要濃

度로 희석했다.

카드뮴 標準溶液: 金屬 카드뮴 0.100g을 10% 窒酸 50ml에 溶解시켜 물중탕 위에서 加熱하여 窒素酸化合物을 除去한 후 冷却시켜 증류수로 1l로 했다.

구리 標準溶液: 黃酸 구리 0.393g을 증류수에 溶解시켜 黃酸(1+2) 2滴를 加한 후 증류수로 1l로 했다.

납 標準溶液: 110°C에서 乾燥시킨 窒酸 납 0.160g을 窒酸(1+99) 약 100ml에 溶解시켜 증류수로 1l로 했다.

亞鉛 標準溶液: 金屬 亞鉛 0.100g에 6N鹽酸 20ml을 加해 물중탕 위에서 加熱溶解시켜 冷却시킨 후 증류수로 1l로 했다.

水銀 標準溶液: 鹽化第二水銀 0.135g을 10% 窒酸 10ml에 溶解시켜 증류수로 1l로 했다.

DDTC 溶液: 1% 水溶液

APDC 溶液: 1% 水溶液

鹽化 第一주석 溶液: 鹽化 第一주석 12g을 0.5N 黃酸 約 90ml에 溶解시킨다.

結果 및 考察

1. 原子吸光度 測定條件

感도가 높고 安定된 測定값을 얻을 수 있는 最適條件을 檢討하여 表1과 같이 定했다.

Table 1. Optimum analytical conditions

Conditions	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg
Wave length (nm)	228.8	324.75	283.3	213.8	253.6
Lamp current (mA)	8	8	10	10	5
Slit width (mm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5
Air flow rate (l/min)	7	7	7	7	—
Acetylene flow rate (l/min)	1	1	1	1	—
Burner height (mm)	15	15	15	15	—
Expansion	× 5	× 5	× 7	× 0	× 5
Chart speed (mm/min)	20	20	20	20	5

2. 標準操作

카드뮴, 구리, 납, 亞鉛: 檢水 200ml~1l을 分液罐 대에 取해 25% 酒石酸칼리움나트륨溶液 5ml와 BPB 3-5滴을 加해 암모니아수로 靑紫色이 될 때까지 中和시킨다(pH 4-5). 1% DDTC 溶液 10ml을 加해 잘 混合시킨 후 2分間 靜置시킨 다음 MIBK 30ml을 加해 5分間 진탕한다. 15分間 靜置하여 有機層을 分離시켜 이 有機相을 原子吸光用 試料로 한다. 吸光度 測定은 미리 물을 飽和시킨 MIBK를 對照로 上記의 最適條件에서 했다.

亞鉛은 試水を 1l 使用 할 때는 블랭크 값이 너무 크게 나오고 精密度도 極히 좋지 않았으나 試水を 200ml 使用할 때는 比較的 믿을 수 있는 값을 얻을 수 있다.

水銀: 檢水 500ml을 플라스크에 取해 濃黃酸 20ml와 過망간酸칼리움 1g을 加해 還流冷却管을 부쳐 30分 程度 비등시킨 후 冷却시켜 過망간酸칼리움의 赤紫色이 없어질 때까지 20% 鹽酸하이드록실아민을 加한다. 還元容器에 옮겨 黃酸(2+1) 20ml와 12% 鹽化第一주석 溶液 10ml을 加한 즉시 空氣循環펌프로 水銀을 氣化 循環시켜 記錄計의 눈금 上昇이 一定值를 나타낼 때의

吸光度를 測定한다. 이 때 증류수를 사용하여 同一한 操作으로 測定한 블랭크 값을 修正한 吸光度를 試水吸光度로 한다.

3. 抽出時的 條件

pH: 카드뮴, 구리, 亞鉛, 납의 DDTC 킬레이트化合物을 클로로포름과 아세톤의 混合溶媒로 抽出할 때 最適 pH 範圍는 pH 1-10으로 範圍가 넓다고 報告¹⁾된 바 있고 카드뮴 납의 MIBK 抽出 最適 pH 範圍는 pH 4-10 및 pH 5.5-11이라고 報告²⁾된 바 있으나 海水를 試水로 할 경우 各金屬을 DDTC-MIBK로 抽出할 때의 最適 pH 範圍를 標準操作法에 따라 調査하였다. 그 結果는 그림 1과 같다.

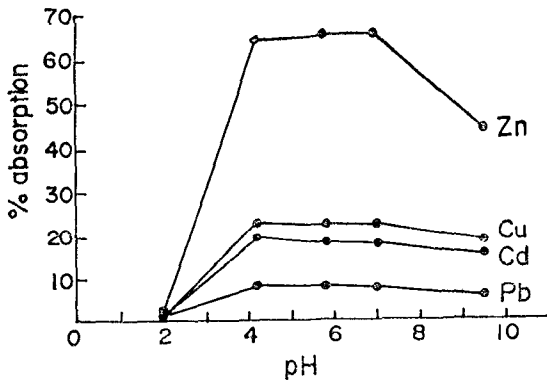


Fig. 1. Effect of pH on the extraction of cadmium, copper, lead and zinc in sea water with DDTC-MIBK extraction.

그림 1에서 보면 各金屬의 測定値가 一定한 값을 나타내는 pH 範圍는 pH 4-7이였으며 이보다 낮거나 높은 範圍에서는 測定値가 減少된다. 이것은 酸性에서 DDTC가 不安定하다는 것과 알칼리에서는 海水中 多量 含有된 마그네슘, 칼슘 등의 沈澱에 依한 영향인 것 같다.

有機溶媒의 種類: 抽出時 各種 溶媒種類에 따른 定量感度 및 測定條件을 比較하기 위해 벤젠, 니트로벤젠, 이소아밀알콜, n-醋酸부틸 및 MIBK를 使用하여 2의 標準操作으로 吸光度를 測定 比較해 보았다. 벤젠은 溶媒와 水層間의 分離는 잘 되나 溶媒層을 불꽃 中에 吸入 시켰을 때 불꽃이 너무 크고 블랭크의 배경 값이 너무 커서 不適合했다. 니트로벤젠은 溶媒와 水層間의 分離가 長時間이 所要되었으며 粘性이 強해서 불꽃 中에 吸入될 때 吸入速度가 느리고 測定後 비어 나 中에 남아있는 溶媒를 씻어내는데 時間이 所要되었

으며 定量感도가 MIBK에 比해 약 1/10정도로 낮았다. 이소아밀알콜은 溶媒와 水層間의 分離도 MIBK보다 다소 어렵고 粘性이 커서 피크 形成이 느리고 定量感도도 MIBK보다 1/2정도 낮았다. n-醋酸부틸은 溶媒와 水層間의 分離狀態나 其他 測定條件은 MIBK와 거의 비슷한 程度였다. 그러나 MIBK가 물에 對한 溶解度가 약 2%인데 n-醋酸부틸은 약 0.5%이기 때문에 濃縮效果가 좋고 原子吸光度 測定時의 溶媒效果도 좋아 定量感도가 MIBK가 더욱 좋았다. 表2는 500ml 海水를 使用했을 때의 MIBK와 n-醋酸부틸의 各金屬에 對한 定量感도를 나타낸 것인데 亞鉛의 경우는 感도가 비슷하나 카드뮴, 구리, 납의 경우는 MIBK가 n-醋酸부틸보다 2배정도 더 높다.

Table 2. Sensitivity of 1% absorption of cadmium, copper, lead and zinc with MIBK and n-buthylacetate extraction

metals	MIBK	n-buthylacetate
Cd	0.25 ppb/1%	0.50 ppb/1%
Cu	0.40 "	0.80 "
Pb	1.2 "	2.4 "
Zn	0.5 "	0.6 "

킬레이트劑의 種類: 溶媒抽出에 使用되는 킬레이트劑로는 디티존, 피로리진디티오카르바민酸 암모늄(APDC), 디에틸디티오카르바민酸 나트륨(DDTC) 등이 가장 많이 使用되고 있는데 디티존은 이中 가장 感도가 낮다고 報告되고 있다¹⁾. 그래서 感도가 높은 APDC와 DDTC를 海水試料에 適用했을 때의 定量感도를 比較해 보았다. 그림 2는 500ml 海水에 카드뮴, 구리, 납, 亞鉛의 標準溶液을 첨가하여 1% APDC 및 1% DDTC를 各各 5ml 使用하여 25ml의 MIBK로 抽出하여 標準操作에 依해 檢量線을 作成한 것이다.

그림 2에서 보면, DDTC가 APDC보다 定量感도가 多少 높은 것 같다. 또한 APDC의 경우는 使用되는 抽出溶媒가 MIBK에 局限되는데 DDTC는 他有機溶媒도 使用될 수 있고²⁾ APDC 보다 廉價라는 點等 여러 가지 利점이 있다.

4. 試水保管에 따른 各金屬의 濃度 變化

採水後 定量時까지 保管하는 동안 試水병에 溶存金屬이 吸着되어 濃度變化가 일어난다는 것에 對해서는 여러 報告가 있다^{7,8,9)}. 이들은 吸着에 依한 濃度變化를 減少시키기 위해 試水の 酸치리를 권장하고 있으나

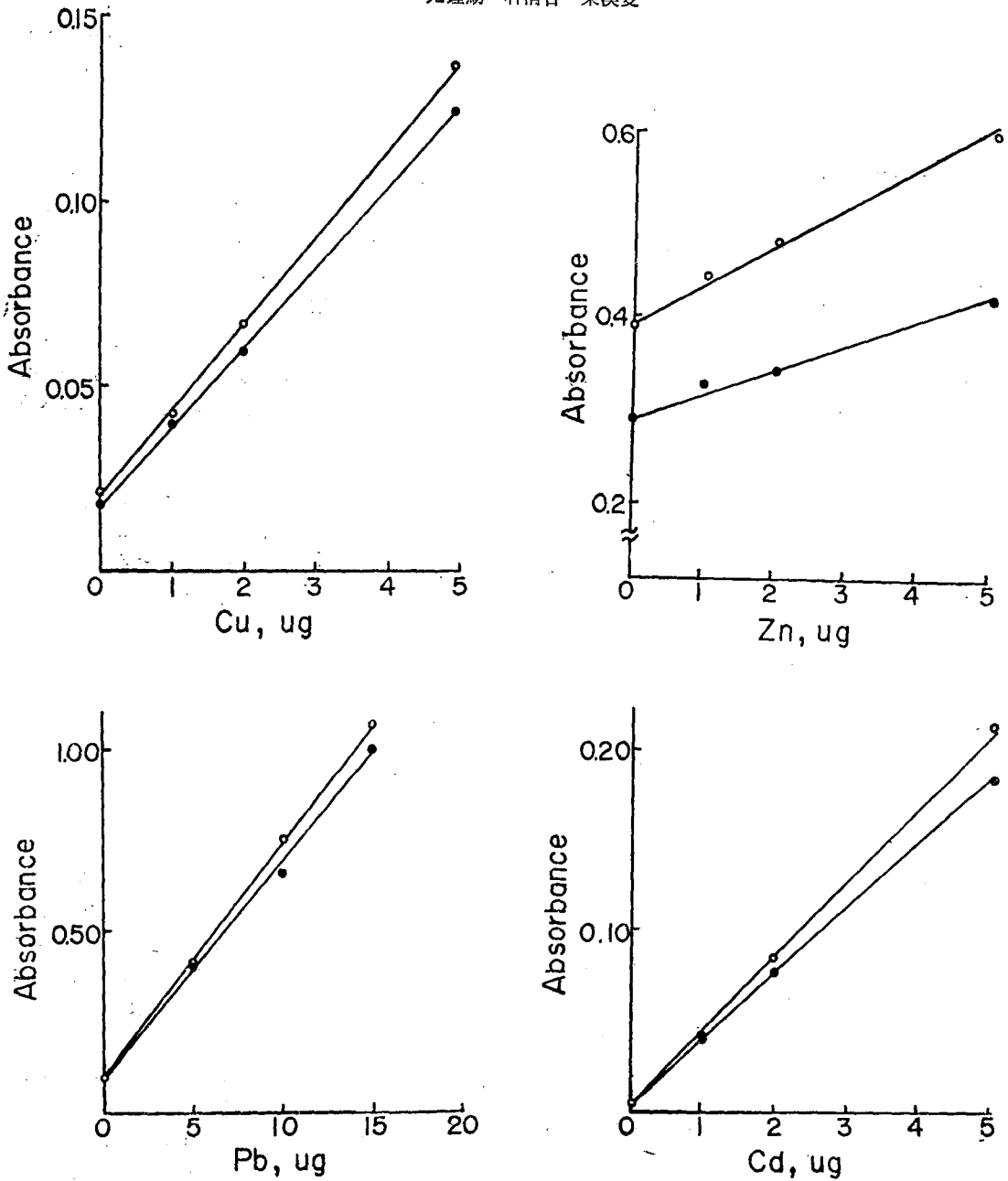


Fig. 2. Comparison of the extraction efficiency of APDC-MIBK system with DDTC-MIBK system for the metals.

● : APDC-MIBK extraction system.
○ : DDTC-MIBK extraction system.

各各 그 結果가 다르코 方法이 구구하다. 그래서 實際 海水를 保管할 때의 時日 경과에 따른 濃度變化를 確認하기 爲해 海水를 採水 直後 폴리에틸렌병에 넣어 窒酸을 海水 1l에 對해 10ml정도 加해 pH 1.5부 근으로 하여 室溫에 保管했을 때의 濃度變化를 調査해

보았다. 結果는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는 바와 같이 카드뮴, 구리, 납, 水銀 의 경우는 約 30日동안 큰 變動없이 安定한 편이였으나 亞鉛의 경우는 不規則的인 심한 變動을 보였다.

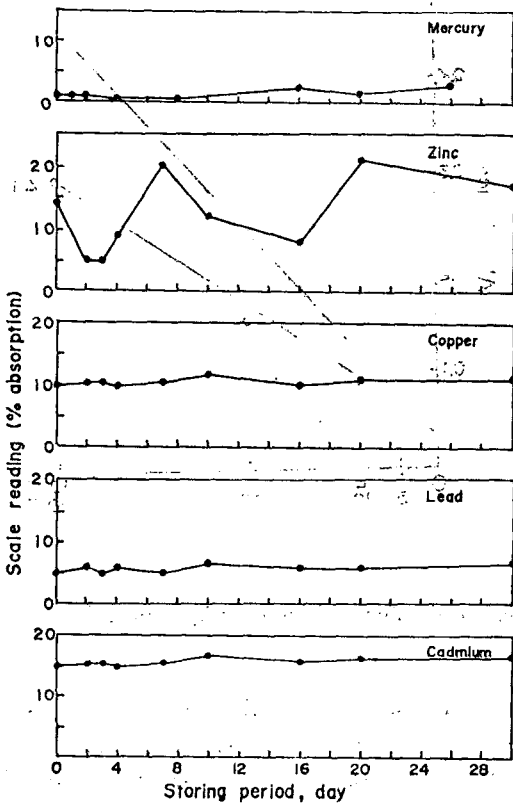


Fig. 3. The adsorption of trace metals in sea water onto polyethylene sample bottle surface during storing. The sampled sea water was acidified immediately with nitric acid to a pH of about 1.5.

5. 定量法の 精密度

天然海水를 使用했을 때의 分析 精密度를 보기 위해 카드뮴, 구리, 납의 경우 1/海水를 사용하여 標準操作에 따라 測定했다. 亞鉛은 앞의 標準操作에 따라 試水 200ml에 1% DDTC 5ml와 20ml MIBK로 抽出하여 測定했으며 水銀은 500ml 試水를 사용하였다.

表3에서 보던 亞鉛의 再現性이 가장 좋지 않았다. 앞서 試水管에 따른 各 金屬의 濃度變化에서 亞鉛이 不規則인 甚한 變動을 보인 것도 亞鉛이 容器壁에의 吸着 때문에 일어나는 結果이기 보다는 亞鉛定量方法 自体의 再現性이 問題인 것 같다.

溶媒抽出—原子吸光法에서 특히 亞鉛이 再現性이 좋지 않는데 對해서는 Strumpler⁷⁾, Tween¹⁰⁾ 등이

Table 3. Observed levels of metals in sea water sample expressed in ppb

Running No.	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg
1	0.28	0.72	1.7	1.5	0.010
2	0.28	0.72	1.7	3.1	0.021
3	0.32	0.72	1.7	4.6	0.021
4	0.28	0.72	2.4	3.1	0.010
5	0.28	0.89	2.5	3.1	0.015
6	0.14	0.72	1.1	7.9	0.021
7	0.17	0.89	1.7	2.3	0.012
8	0.25	0.83	1.7	3.8	0.010
9	0.28	0.83	2.2	0.7	0.010
10	0.18	0.94	1.9	8.7	0.015
11	0.28	0.83	2.5	5.4	0.010
Mean	0.25	0.80	1.9	4.0	0.014
Std. dev.	0.058	0.084	0.44	2.49	0.005

報告한 바 있다. 이들은 그 原因으로서 實驗室內 使用하는 器具나 試藥으로 부터의 亞鉛의 汚染을 피할 수 없고, 自然水를 採水할 때 亞鉛을 含有한 浮遊物質이나 沈澱物의 不均一한 混入을 그 原因으로 들고 있다.

한편 掘部¹¹⁾는 海水中 微量金屬의 약 20%정도가 海水中에 存在하는 各種 有機物과 錯體를 形成하고 있으며 이 錯體中에서 DDTC 錯體보다 弱한 것은 溶媒抽出時 抽出되어 나오는데 이때 金屬과 結合한 有機物의 種類에 따라 DDTC錯體 生成速度에 差가 있어 그 差異에서 오는 原因도 크다고 했으며 특히 亞鉛은 여러 종류의 有機物과의 錯體生成定數가 높은 편에 속하기 때문에 亞鉛의 定量 精密度가 좋지 않다고 했다. 그러나 本實驗에서는 證류수에 對한 測定에 있어서도 같은 結果였으므로 溶媒抽出에 의한 原子吸光法 그 自体에 問題가 있는 것 같다.

6. 定量操作 및 檢量線

카드뮴, 구리, 납은 1/海水를 取해 標準操作에 따라 檢量線을 作成했고 亞鉛은 200ml 海水를 取해 MIBK 20ml로 標準操作에 따라 檢量線을 作成했다. 各 金屬의 檢量線은 그림 4와 같다.

이때 定量感度는 카드뮴 0.08ppb/1%, 구리 0.15 ppb/1%, 납 0.6 ppb/1%, 亞鉛 1.2 ppb/1% 및 水銀 0.01 ppb/1%였다.

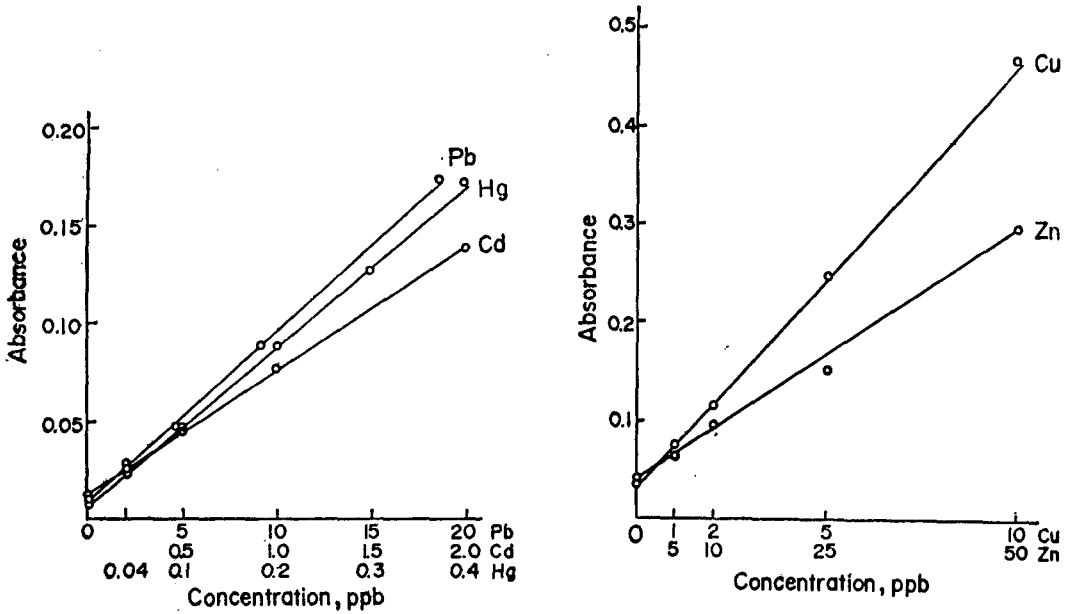


Fig. 4. Calibration curves for cadmium, copper, lead, zinc and mercury by standard addition method.

要 約

海水中 ppb 程度の 카드뮴, 구리, 납, 亞鉛 및 水銀 定量을 위한 溶媒抽出—原子吸光法 및 還元氧化法에 의한 無炎原子吸光法을 檢討했다.

溶媒抽出 때의 最適 pH는 pH4—7였으며 溶媒로는 MIBK가 가장 效率이 좋았으며 킬레이트劑로는 DDTC가 APDC보다 抽出率 및 기타 條件이 有利했다. 즉 1 l 海水를 使用하여 pH4—5에서 DDTC—MIBK로 抽出하여 아세틸렌—空氣불꽃 中에 吸入시켜 吸光度를 測定하는 方法으로 海水試料를 分析한 結果 精密度는 標準偏差로 카드뮴 0.058 ppb, 구리 0.084 ppb, 납 0.44ppb였다, 亞鉛은 1 l 試水를 使用했을 때는 불량 크값이 너무 크게 나오고 그 精密度가 극히 좋지 않았다. 試水量을 200ml로 했을 때는 比較的 精密度가 좋았으며 標準偏差로서 2.49 ppb였다. 水銀은 試水 500 ml을 黃酸—過망간酸칼륨 分解法으로 分解시켜 鹽化第一추석으로 水銀을 還元氧化시켜 吸光度를 測定했으며 그 精密度는 0.005 ppb였다.

以上の 方法으로 測定할 수 있는 各金屬의 定量感度は 카드뮴 0.08 ppb/%, 구리 0.15 ppb/1%, 납 0.6 ppb/1%, 아연 1.2 ppb/1%, 水銀 0.01 ppb/1%였다.

採水後 分析時까지의 試水保管에 따른 各金屬의 濃

度變化는 試水1l에 對해 窒酸 10ml 정도 넣어 pH 1.5 부근으로 하여 플리에칠렌병에서 보관한 結果 카드뮴, 구리, 납, 수은은 30日정도까지는 安定하였으며 亞鉛은 不規則한 심한 變동을 보였다.

文 獻

- 1) 山本勇麓 · 熊丸尙宏 · 林康久 · 菅家惇 (1971) : 溶媒抽出—原子吸光法による 水中의 微量 카ドミウム, 亞鉛, 鉛, 銅의 分析. 分析化學, 20, 347—354.
- 2) 菅野三郎 (1970) : 카ドミウム 公害と 分析法. 分析化學, 19, 877—881.
- 3) 山縣登 (1971) : 有害金屬의 分析法, 카ドミウム. 分析化學, 20, 515—521.
- 4) 日本神奈川縣 公害 센터 (1972) : 公害關係의 分析法と 解説. 6—13.
- 5) 菅原建 · 安部美津子 · 吉原仁夫 (1973) : 國際 海洋汚染モニタ링 計劃의 主旨에 從つた 海水中의 微量 元素 測定의 ための 標準 溶液 調製의 研究. II. 海水中의 카ドミウムの 測定. 1973年度 日本 海洋學會 秋季大會 發表.
- 6) Robert A. Chalmers and Douglas M. Dick (1964) : Systematic analysis by solvent

- extraction methods. *Anal. Chim. Acta.*, 31, 520—527.
- 7) Struempfer, A.W. (1973): Adsorption characteristics of silver, lead, cadmium, zinc and nickel on borosilicate glass, polyethylene, and polypropylene container surfaces. *Anal. Chem.*, 45, (13) 2251—2254.
- 8) Robertson, D.E. (1968): The adsorption of trace elements in sea water on various container surfaces. *Anal. Chim. Acta.*, 42, 533—536.
- 9) Feldman Cyrus (1974): Preservation of dilute mercury solution. *Anal. Chem.* 46, (1) 99—102.
- 10) Tweeten, T.N. and J.W.Knoeck (1976): Solvent extraction study for simultaneous determination for six trace metals in river water. *Anal. Chem.*, 48, (1) 64—67.
- 11) 堀部純男 (1975): 海洋無機化學, 海洋學講座 6卷, p. 51—77, 東京大學 出版會, 東京, 日本.