

공침-부선기술에 의한 수용액 시료 중 흔적량 수은[Hg(II)]의 분리 및 농축

李康石 · 崔照善* · 金養太** · 金榮相†

고려대학교 자연과학대학 화학과

*수원대학교 이과대학 화학과

**한국과학기술원 화학분석실

(1990. 12. 17 접수)

Separation and Concentration of Trace Mercury[Hg (II)] in Water Sample by Coprecipitation Flotation Technique

Kang-Seok Lee, Hee-Seon Choi*, Seon-Tae Kim**, and Young-Sang Kim†

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea

*Department of Chemistry, University of Suwon, Suwon 445-890, Korea

**Chemical Analysis Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received December 17, 1990)

요약. 수용액 시료 중 흔적량 수은[Hg(II)]을 공침-부선기술에 의하여 분리-농축하는 방법에 관하여 연구하였다. 물시료 1000 ml에 0.1 M Ce^{3+} 용액 3.0 ml를 가하고, 1.0 M NaOH 용액으로 pH를 11.0으로 되게 조절하여 Hg(II)를 $Ce(OH)_3$ 와 함께 공침시켰다. 0.1 % sodium oleate 용액 2.0 ml를 가하여 만든 소수성 침전을 질소기체로 bubbling하여 용액 표면으로 띄웠다. 뜬 침전을 감압 플라스크에 모으고 2.0 M HNO_3 5.0 ml로 녹였다. 탈이온수로 용액을 묽혀 25.00 ml로 정확히 만들었다. Hg(II)의 함량을 냉증기-원자흡수 분광법으로 정량하였다. 정량과정에서 Ag^+ , Br^- , I^- 등의 간섭은 관찰되지 않았다. 고려대학교 서창캠퍼스의 폐수에서 Hg(II)의 분석결과는 1.98 ng/ml이었고, 이 값에 대한 상대표준편차는 3.6%이었다. 또 이 폐수에 1.0과 2.0 ng/ml의 Hg(II)를 첨가하여 분석한 회수율은 각각 95와 91%이었다. 이런 결과로부터 본 분석법이 물시료 중 흔적량 Hg(II)의 정량에 꽤 정확하고 재현성이 있음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT. The separative preconcentration of trace mercury[Hg(II)] in a water sample was studied by a coprecipitation flotation technique. The trace Hg(II) was precipitated together with $Ce(OH)_3$ by adding 3.0 ml of 0.1 M Ce^{3+} solution to 1,000 ml of water sample and adjusting pH to 11.0 with 1.0 M NaOH solution. The hydrophobic precipitate [$Ce(OH)_3$ -Hg(OH)₂], which was formed by adding 2.0 ml of 0.1% ethanolic sodium oleate solution, were floated on the surface with an aid of tiny nitrogen gas bubbles. The floated materials were quantitatively collected in a suction flask and dissolved with 5.0 ml of 2.0 M HNO_3 . The solution was marked to 25.00 ml with a deionized water. The content of Hg(II) was determined by cold vapor atomic absorption spectrophotometry. Any interferences of concomitants such as Ag^+ , Br^- , I^- , etc. were not observed on the whole procedure. The analytical result showed that Hg(II) found in the wastewater of Seochoang Campus, Korea University was 1.98 ng/ml with the relative standard deviation of 3.6%. And recoveries of Hg(II) in the wastewater into which 1.0 ng/ml and 2.0 ng/ml were added were 95% and 91%, respectively. From such results, this procedure could be concluded to be tolerably accurate and reproducible for the determination of trace mercury in a water sample.

서 론

중금속 원소인 수은은 다른 원소와는 달리 체내에 흡수되면 뇌에 축적되어 중추신경계통에 영구적인 해를 주게 되며, 더욱이 배출되지 않고 계속해서 축적되는 극히 유해한 원소이다. 따라서 극미량이라도 자연수나 해수에 존재하면, 어류나 어류를 먹는 인간에게 큰 피해를 입히게 된다. 특히 인체에 100% 흡수되는 메틸수은과 같은 저급 알킬수은은 체내에서 분해도 느리고 머무는 시간도 길며 치명적이다. 이러한 유해성때문에 극미량의 수은이라 해도 환경이나 식품 등에 대해서 엄격하게 규제되고 있으며 따라서 정확한 분리 농축과 분석이 필요하게 된다.

Hg(II)를 분리 농축하여 정량하는 방법으로 용매추출법^{2,3}, 흡착⁴, 이온교환⁵, 침전법⁶ 등의 기술이 현재까지 연구되고 있지만, 이 방법들은 실험과정이 번잡한 것과 같은 단점을 가지고 있다. 이상의 단점을 보완한 침전부선법을 이용해 분리 농축을 시도하였다.

Hg(II)를 정량하는데 있어서 부선법을 이용한 연구들을 살펴보면 다음과 같다. Igoshin과 Bugusevich⁷는 해수 중의 Hg(II)를 pH 3.2~4.1에서 황화카드뮴 침전에 공침시켜 양이온성 계면활성제인 octadecyltrimethyl ammonium chloride로 부선시켰으며, Voyce와 Zeitlin⁸은 해수 중의 Hg(II)를 pH 1.0에서 황화카드뮴 침전에 공침시켜 위와 같은 양이온성 계면활성제로 부선시켰다. Feng과 Ryan⁹은 해수 중의 Hg(II)를 포함한 13가지 원소를 pH 5.8~6.3에서 수산화철과 ammonium pyrrolidinedithiocarbamate(APDC)에 공침시켜 음이온성 계면활성제인 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate 혼합용액으로 부선시켰다.

위에서 이용한 황화카드뮴 침전은 종상태로 침전 입자가 잘 뭉치지 못하고 있는 것으로 알려졌다. 반면에 본 연구에서 시도한 수산화세륨(III) 침전은 침전 입자가 잘 뭉치고, 침전의 생성도 잘된다. 또 세륨은 원자흡수 분광광도법으로 흡광도를 측정할 때 전이금속이나 다른 원소들의 방해물 해방시켜 주는 능력을 가지고 있어서 냉증기 생성법에 의한 Hg(II)의 측정에서도 유리한 특성을 갖고 있는 것으로 생각된다.

이상의 연구를 토대로 Hg(II)를 pH 11.0에서 수산화세륨(III) 침전에 공침시켜 음이온성 계면활성제인 sodium oleate로 부선시키고, 농축액 중 Hg(II)의 함량을 냉증기 생성법으로 흡광도를 측정하여 정량하는 방법을 검토하였다. 또, 공침 및 부선 효율에 영향을 주는 요인들인 공침제의 종류 및 양, 계면활성제의 종류 및 양, 용액의 pH, 침전물을 용액 표면으로 띄우는 질소기체 흘림속도 등에 대한 최적조건과 아울러 Hg(II)를 정량하는 과정에서 다른 이온들에 의한 방해효과를 검토하였고, 학교폐수 중에 존재하는 흔적량의 Hg(II)를 정량하는데 응용하여 본 실험방법의 유효성을 검토하였다.

실 험

시약 및 기기

Hg(II) 표준용액. 영국 BDH사 Hg(NO₃)₂ · 1/2 H₂O를 사용하여 1,000 ppm Hg(II)의 보존용 표준용액을 만들어 필요할 때마다 이 표준용액을 묽혀서 사용하였다.

Ce(II)용액. 독일 Merck사 분석용 특급시약인 CeCl₃ · 7H₂O를 0.1 M되게 증류수에 녹여서 만들었다.

계면활성제. 일본 Hayashi사 일급시약인 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate를 99.5% 에탄올에 0.5, 0.1%되게 만들어 사용하였다.

기타. pH 조절을 위한 NaOH(동경화성공업주식회사) 용액은 0.1 M로 만들었고, 침전을 녹이기 위한 HNO₃(독일 Merck사) 용액은 2 M되게 증류수로 묽혀 만들었다.

원자흡수 분광광도계. Perkin-Elmer model 2380 원자흡수 분광광도계를 사용하였으며 Mercury/Hydride System MHS 10을 사용하여 수은증기를 발생시켰고 수은의 속빈음극 등은 Perkin-Elmer series No. 237094를 사용하였다.

pH 미터. 모든 pH 측정은 스위스 Metrohm 610 Ion-meter와 유리전극을 사용하였으며, 사용하기 전에 pH 4.0, 7.0, 10.0인 완충용액으로 항상 검정하였다.

실험방법

Whatman No. 42의 거름종이로 여과한 시료용액 1.0 l을 삼각플라스크에 넣고, 0.1 M Ce^{3+} 용액 3.0 ml를 가한 다음 0.1 M NaOH 용액을 가하여 pH를 11.0으로 조절한다. 여기에 음이온성 계면활성제인 0.1% sodium oleate 용액 2.0 ml를 가하고, 자석젓개를 이용하여 10분간 저어준다. 자석젓개를 포함한 모든 내용물을 부선용기로 옮기고, 내용물이 들어있던 삼각플라스크를 증류수로 3회 이상 세척하여 부선용기의 용액에 합친다. 다공도 No. 4인 유리 소결관을 통해 50 ml/min의 유속으로 질소기체를 불어서 침전을 거품과 함께 용액표면으로 띄운다. 감압플라스크를 사용하여 침전을 모아서 2.0 M HNO_3 용액 5.0 ml로 녹인 다음 증류수로 25.0 ml 되게 정확히 묽힌다. 묽힌 용액에서 냉증기 발생으로 원자흡광도를 측정하여 분석한다.

흡광도를 측정하기 위하여 파장을 253.0 nm로 고정시켜 놓고, 동전류는 6.0 mA를 걸어 주며, 스펙트럼 띠너비는 0.7 nm를 선택한다. 앞의 방법으로 농축 부선한 용액을 3.0% $NaBH_4$ 용액이 들어 있는 냉증기 발생 용기에 옮기고, 질소기체로 불어주면서 15 sec 동안 반응시켜 Hg(II)를 Hg(0)으로 만들어서 수은증기를 흡광 cell에 보내어 흡광도를 측정한다.

결과 및 고찰

부선조건

공침제의 영향. Hg(II)를 부선법으로 농축하여 분석하는데 있어서 여러 연구자들⁷⁻⁹은 공침제로 황화카드뮴 침전을 사용하였다. 그런데 이는 일종의 졸상태의 침전으로서 수산화물 침전의 형태보다 침전의 엉김 효과가 좋지 않다. 본 실험에서 사용한 Ce^{3+} 이온은 용해도가 적은 수산화물 침전을 만들 뿐만 아니라 원자흡수 분광광도법으로 정량할 때 다른 공존원소의 방해물 효과적으로 해방시키고 있어서 공침제로 Ce^{3+} 를 선택하였다. Ce^{3+} 이온이 염기성(pH 11 정도) 용액에서 용해도가 작은 수산화세륨(III) 침전($K_{sp}=2 \times 10^{-20}$)으로 형성되면서 Hg(II)를 $Hg^{2+} + 2OH^- = Hg(OH)_2$ ($K_{sp}=3.0 \times 10^{-24}$)의 형태로 공침시킨다.

Hg(II)를 수산화세륨(III) 침전에 효율적으로 공

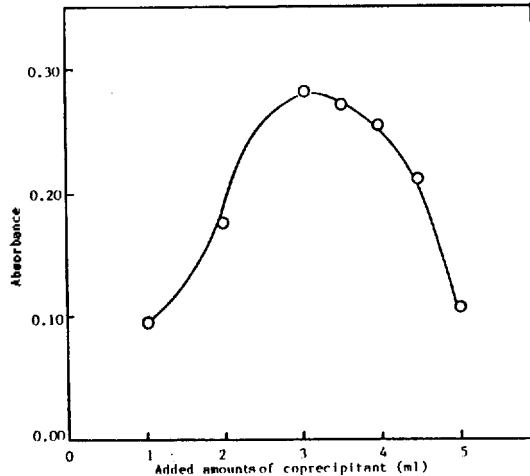


Fig. 1. Effects of the amount of coprecipitant (0.1 M Ce^{3+} solution) on the coprecipitation-flotation of Hg(II). [Hg(II); 5.0 ng/ml]

침시키기 위해서는 Ce^{3+} 의 양이 영향을 줄 것으로 생각되어 이에 대해 고찰하였다. 즉, 1.0 l 증류수에 Hg(II)를 5.0 ng/ml 되게 첨가한 후 0.1 M Ce^{3+} 용액을 1.0~5.0 ml까지 변화시키면서 흡광도를 측정하였다. Fig. 1에서 보여주는 바와 같이, 3.0 ml에서 가장 좋은 흡광도를 나타내었다(물비로 수은의 12,000배 정도). 용액이 3 ml 이상 가해져서 과량의 Ce^{3+} 이 존재하면 Ce^{3+} 에 의해 OH^- 농도가 많이 감소하여 Hg^{2+} 의 수산화물 공침을 방해하는 것으로 생각된다. 그래서 본 실험에서는 0.1 M Ce^{3+} 용액 3.0 ml를 첨가하여 실험하였다.

계면활성제의 종류 및 양. 계면활성제에는 음이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제가 있는데 음이온성 계면활성제로는 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate에 대해 집중적으로 조사하였고, 양이온성 계면활성제로는 cetyltrimethyl ammonium bromide(CTAB)에 대해 조사하였다. 즉, Hg(II)를 5.0 ng/ml로 고정시켜 놓고 계면활성제의 양을 변화시켜 가면서 흡광도를 측정하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 CTAB는 부선이 잘 되지 않았는데 이는 수산화세륨(III)이 침전을 형성할 때 여분으로 존재하는 Ce^{3+} 이 침전표면에 흡착되어 제 1전기층을 형성하여 약간의 양전하를 띄는 침전을 만들기 때문으로 생각된다. 즉, 양전하의 침전 표면에 cetyltri-

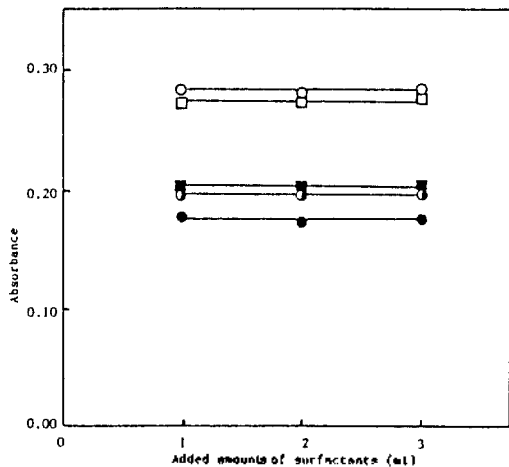


Fig. 2. Effects of various surfactants on the flotation of Hg(II). [Hg(II); 5.0 ng/ml]
 ○; sodium oleate (1000 µg/ml), ○●; sodium dodecyl sulfate (1000 µg/ml), □; CTAB (1000 µg/ml), □; (2:1) SO:SDS, ■; (1:1) SO:SDS

methyl ammonium 양이온이 결합되지 않아서 침전을 소수성으로 만들지 못하므로 부선이 잘 안된다.

음이온성 계면활성제인 0.1% ethanolic sodium oleate가 본 실험에서는 가장 좋은 부선효율을 나타내었다. 이는 앞의 CTAB와 다르게 oleate 음이온이 표면에 흡착되어 침전을 소수성으로 만들어 질소 기체의 bubbling에 의해 용액 표면으로 잘 띄우기 때문이다. 그런데 수용액 중 존재하는 극미량 원소를 부선할 때, sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate의 혼합용액을 사용하면 좋은 부선효율을 얻을 수 있다¹¹⁾고 해서 본 실험에서도 혼합비를 변화시키면서 실험을 수행하였으나 sodium oleate를 단독으로 사용하는 경우보다 부선효율이 떨어졌다. 이는 침전을 잘 띄게 하는 작용을 하고 있는 sodium oleate가 침전을 가장 효율적으로 부선시키기 때문으로 볼 수 있다. 따라서 본 실험에서는 0.1% ethanolic sodium oleate 용액 2.0 ml를 가하여 실험을 수행하였다.

pH의 영향. Hg(II)는 용액에서 +2가 상태로 수산화이온에 공침되므로 수산화세륨(III) 침전표면에서 제 1전기층을 음이온으로 형성시키는 것이 효과적이다. 이렇게 되기 위해서는 침전용액에서 Ce^{3+} 이온보다 OH^- 이온이 약간을 여분으로 존재해야

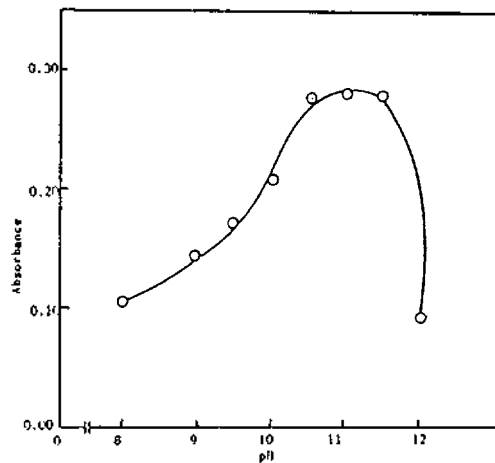


Fig. 3. Coprecipitation of Hg(II) with cerous hydroxide as a function of pH. [Hg(II); 5.0 ng/ml]

한다.

따라서 용액의 pH가 중요하며 이를 변화시키면서 공침부선 효율을 조사하였다. 5.0 ng/ml의 Hg(II) 용액에 1.0 M NaOH 용액을 가하여 pH를 8에서 12까지 변화시키면서 부선시켜 흡광도를 측정하였다. Fig. 3에서 보여주는 바와 같이, pH 10.5~11.5에서 부선효율이 가장 좋았다. 그런데 pH가 이보다 더 염기성으로 되면 부선효율이 급격히 떨어지는데 이는 침전을 소수성으로 만들어 질소기체를 띄우는 계면활성제인 sodium oleate 음이온과의 인력을 감소시키기 때문이다. 본 실험에서는 pH 11.0로 조절하였다.

용액을 저어주는 시간. 수산화세륨(II) 침전에 Hg(II)를 정량적으로 공침시키기 위해서는 용액을 어느정도 저어주는 시간이 필요하다. 이를 알아보기 위해 Hg(II) 5.0 ng/ml와 0.1 M Ce^{3+} 를 가하고, 0.1% ethanolic sodium oleate 용액 2.0 ml를 가한다. 여기에 1.0 M NaOH 용액을 사용하여 pH를 11.0으로 조절한 다음 저어주는 시간을 3분에서 30분까지 변화시키면서 공침되는 정도를 알아보았다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와같이, 10분 이상 자석젓개로 저어주면 공침이 정량적으로 형성됨을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 15분정도 저어주면서 실험을 수행하였다.

질소기체 유입속도. 침전을 용액표면으로 띄우는 역할을 하는 질소기체의 유입속도를 변화시켜 가면

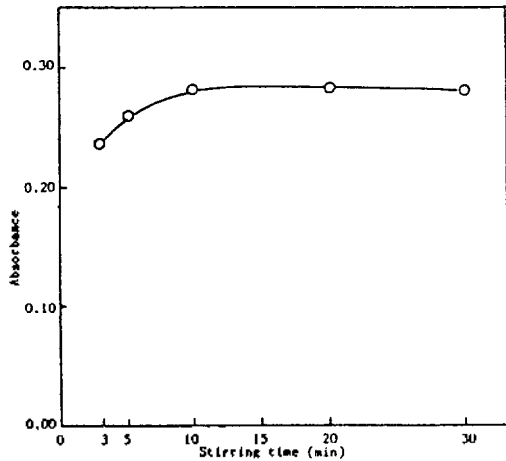


Fig. 4. Effects of stirring time on the flotation of Hg(II). [Hg(II); 5.0 ng/ml]

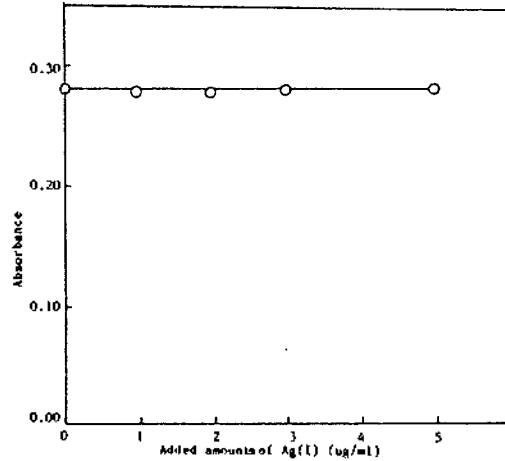


Fig. 6. Interfering effects of Ag(I) on the determination of Hg(II). [Hg(II); 5.0 ng/ml]

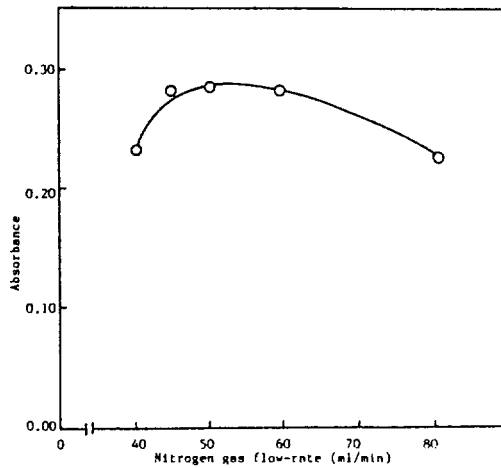


Fig. 5. Relationship between nitrogen gas flow-rate and flotation efficiency. [Hg(II); 5.0 ng/ml]

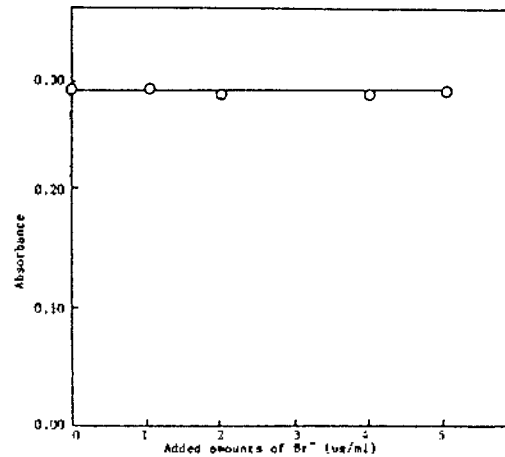


Fig. 7. Interfering effects of Br⁻ on the determination of Hg(II). [Hg(II); 5.0 ng/ml]

서 Hg(II)의 회수율을 검토하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 45~60 ml/min의 속도범위에서 Hg(II)는 좋은 결과를 보여 주었다. 분당 60 ml 이상에서는 큰 기포의 발생으로 인해 침전을 회수하는 과정에서 침전이 용액 중으로 재분산되어 Hg(II)는 정량적으로 회수되지 않았다. 본 실험에서는 기체 유속조절기로 50 ml/min되게 조절하여 실험을 수행하였다.

방해이온 검토

Hg(II)를 Ce(OH)₃ 침전에 공침시켜 분리시킨 후 냉증기법으로 Hg(II)를 분석하는 과정에서 방해하

는 공존이온들을 조사하였다. 왜냐하면 부선과정에서 공존하는 다른 이온들이 함께 부선되더라도 Hg(II)의 정량에서 방해가 되지 않으면 문제가 되지 않을 것으로 생각되었기 때문이다. 또, 물에 상당량 존재하는 것으로 알려진 양이온들이 부선과정에서 방해하는가를 실험해 보았으나 Hg(II)와 함께 부선되기는 하지만 정량에는 방해하지 않았다.

냉증기법으로 Hg(II)를 정량시 공존원소의 영향에 대해 많은 연구¹²⁻¹⁵가 수행되었는데, 특히 Ag⁺, Au⁺, Pd⁺, Pt⁺와 같은 귀금속이온들이 많은 영향을 주었고¹¹, 음이온으로는 Br⁻, I⁻ 등의 할로겐족 이

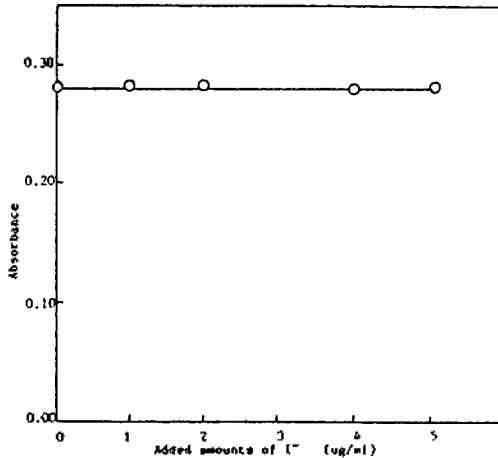


Fig. 8. Interfering effects of I^- on the determination of Hg(II). [Hg(II); 5.0 ng/ml]

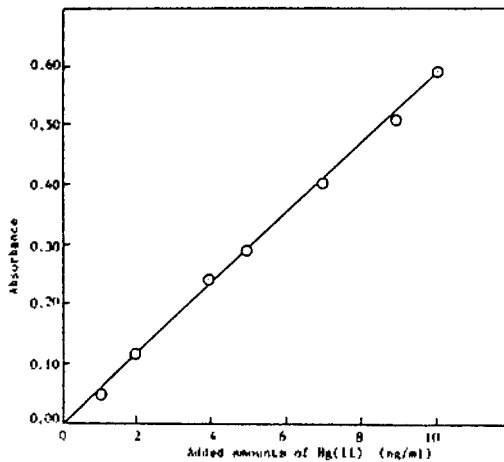


Fig. 9. Calibration curve of Hg(II).

온들이 큰 영향을 주었다¹⁴. 그래서 본 실험에서도 Ag^+ , Br^- , I^- 이온 등에 의한 방해효과를 조사하였다. Hg(II)를 5.0 ng/ml로 고정시켜 놓고 Ag^+ , Br^- , I^- 등의 이온들을 5.0 ng/ml까지 변화시켜 가면서 흡광도를 측정하였다.

Fig. 3~8에서 보는 바와같이 약 1,000배 농도까지는 방해가 되지 않았는데, 이것은 수산화세륨(II) 침전에 Hg(II)가 공침될 때 Ag^+ , Br^- , I^- 등은 함께 흡착되지 않아서 방해하지 않는 것으로 생각된다.

분석결과

이상에서 검토한 조건으로 본 방법의 유효성을

Table 1. Analytical result of mercury (II) in waste water

Added Concentration (ng/ml)	Concentration of Hg(II)	Average	Relative standard deviation	Recovery
0.0	1.95	1.98	3.6 %	95 %
	1.97			
	2.02			
1.0	2.89	2.93	8.4 %	91 %
	3.03			
	2.88			
2.0	3.77	3.80	2.65 %	91 %
	3.81			
	3.82			

알아보기 위하여 학교폐수를 채취하여 Hg(II)의 함량을 분석하였다. Hg(II)의 함량을 구하기 위해 증류수에 Hg(II)를 가한 표준용액을 만들어 검정 곡선을 얻었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 1.0 ng/ml에서 10.0 ng/ml까지 표준용액을 만들고, 위와 같은 방법으로 부선 농축하여 각 용액의 흡광도를 측정하였다. Hg(II)가 포함되지 않은 증류수를 위와 같은 실험방법으로 부선 농축하여 측정한 흡광도를 바탕으로 택하였다.

학교폐수 중 Hg(II)의 분석결과는 1.98 ng/ml이었으며 이에 대한 상대표준편차는 3.6%로써 혼적량분석에 대해서는 비교적 재현성도 좋게 나타났다.

본 방법의 정확도를 알아보기 위하여 학교폐수에 Hg(II)를 1.0 ng/ml와 2.0 ng/ml씩 가하여 회수율을 보았다. 결과는 각각 2.93 ng/ml와 3.80 ng/ml로 이들 값에서 학교폐수에서의 함량 1.98 ng/ml를 뺀 회수율은 95%와 91%로써 이것은 혼적량 분석에서 좋은 값으로 생각되며 첨가시료를 3회 분석한 결과에 대한 상대표준편차도 8.4%와 2.65%로써 비교적 재현성있는 결과를 얻을 수 있었다.

결 론

수용액 중에 존재하는 혼적량 Hg(II)를 수산화세륨(II) 침전에 공침시켜 부선 농축하여 냉증기법으로 정확히 분석할 수 있었으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 최적 pH는 11.0이었다.

2) 계면활성제로 0.1% ethanolic sodium oleate를 사용했을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다

3) 냉증기법으로 Hg(II) 정량시 방해한다고 하는 Ag^+ , Br^- , I^- 등은 침전부선법을 사용하였을 경우 방해하지 않았다.

4) 학교폐수에 Hg(II) 2.0 ng/ml를 첨가하여 만든 표준시료를 표준검정곡선법으로 분석하였을 때 회수율은 91%로써 대단히 낮은 농도분석에서도 정량적이었다.

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구비로 이루어진 연구의 일부이며, 연구비 지원에 심심한 감사표한다.

인 용 문 헌

1. 일본약학회편, "위생시험법주해", pp. 33-39(1980).
2. S. N. Tandon and C. B. Gupta, *Talanta*, **18**, 109 (1971).
3. R. R. Mulye and S. M. Khopar, *Anal. Chim. Acta*, **76**, 204(1975).
4. R. A. Lockwood and K. Y. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 1058(1973).
5. J. M. Rottschaqer, J. D. Jones, and H. B. Mark, *ibid.*, **5**, 336(1971).
6. K. K. S. Pillay, *et al*, *Anal. Chem.*, **43**, 1419(1971).
7. A. M. Igoshin and L. N. Bugusevich, *Gidrokhin. Mater.*, **47**, 150(1968).
8. D. Voyce and H. Zeitlin, *Anal. Chim. Acta*, **69**, 27(1974).
9. Xi. Feng and D. E. Ryan, *ibid.*, **62**, 47(1984).
10. 박석준, 고려대학교 석사학위논문(1987).
11. S. Nakashima and Y. Masakazu, *Anal. Chim. Acta*, **147**, 213(1985).
12. S. R. Koirtyohan and M. Khalil, *Anal. Chem.*, **48**, 136(1976).
13. R. R. Suddendorf, *ibid.*, **53**, 2234(1981).
14. S. H. Onang and P. E. Paus, *Anal. Chim. Acta*, **56**, 393(1971).
15. G. Lindstedt, *Analyst*, **95**, 264(1970).