

물시료 중 비소의 분리 정량을 위한 침전 부선기술의 응용

朴商完 · 崔熙善* · 金永晚** · 金榮相†

고려대학교 자연과학대학 화학과

*수원대학교 이과대학 화학과

**한국과학기술연구원 화학분석실

(1991. 2. 27 접수)

Application of Precipitate Flotation Technique to Separative Preconcentration and Determination of Arsenic in Water Samples

Sang-Wan Park, Hee-Seon Choi*, Young-Man Kim**, and Young-Sang Kim†

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 889-700, Korea

*Department of Chemistry, Suwon University, Suwon P. O. Box 77 Korea

**Chemical Analysis Laboratory, Korea Institute of Science and Technology,

Cheongryang P.O.Box 131, Seoul, Korea

(Received February 27, 1991)

요 약. 침전 부선기술에 의해 물시료 중 극미량 비소의 분리 농축 및 정량에 관하여 연구하였다. 부유 물질을 걸러낸 물시료 1.0l를 삼각 플라스크에 취하고 비소를 pH 8.5±0.1에서 La(OH)₃ 침전과 함께 공 침시켰다. 물비 1:8의 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate 혼합 계면활성제를 가하여 침전을 소수 성으로 만든 다음, 부선용기에서 질소기체를 bubbling하여 용액 표면으로 띄웠다. 뜬 침전을 감압에 의하여 유리거르기에 정량적으로 걸러 모으고 작은 부피의 1.0M 황산으로 녹여서 탈이온수로 정확하게 25.00 ml의 표선까지 묽혔다. 농축된 비소를 아르신으로 발생시켜 silver diethyldithiocarbamate의 착물을 만든 다음 분광광도법으로 정량하였다. 검정곡선은 원래의 용액 중에서 20 ng/ml까지 직선성이 좋았다. 분석 결과는 캠퍼스 폐수와 강물 중에서 비소의 함량이 8.2 ng/ml와 1.0 ng/ml임을 보여 주었고, 이들 시료에 일정량의 비소를 첨가하고 분석한 결과로 부터의 회수율은 각각 93%와 90%이었다. 이로서 본 방법이 여러 가지 물시료 중의 극미량 비소 정량에 응용이 가능함을 결론지을 수 있었다.

ABSTRACT. The pre-concentration and determination of ultratrace arsenic in water samples was studied by the precipitate flotation technique. The arsenic in 1.0l of water sample, in which all suspended materials were filtered out, was coprecipitated together with La(OH)₃ precipitates at pH 8.5±0.1. After the precipitate was made to be hydrophobic by adding mixed surfactant of 1:8 mole ratio of sodium oleate and sodium dodecyl sulfate, it was floated with the aid of tiny bubbles of nitrogen gas in a flotation cell. The floated precipitate was quantitatively collected on a micropore glass filter by the suction, dissolved with small volume of 1.0M sulfuric acid, and accurately diluted to 25.00 ml with a de-ionized water. Total arsenic was spectrophotometrically determined by forming silver diethyldithiocarbamate complex of arsine generated from arsenic in the concentrated solution. The calibration curve was linear up to 20 ng/ml in the original solution. Analytical results showed that contents of arsenic in a campus wastewater and a river water were 8.2 ng/ml and 1.0 ng/ml, respectively, and their recoveries were 93% and 90% in water samples which a given amount of arsenic was added into. From above result, it could be concluded that this method was applicable to the determination of arsenic in various kinds of water at low ng/ml levels.

서 론

비소는 인체에 유독하고 발암성 물질로 알려져 있고, 화석연료나 석탄의 연소에 의해서 자연수나 해수로 유입된다. 또한 2차 대전중에 주로 사용되었던 살충제에도 많은 양의 비소화합물이 포함되어 있다. 따라서 이로 인한 환경오염 때문에 인간 뿐만 아니라 수생 생물체에도 큰 피해를 주므로 자연수, 해수 및 여러 가지 폐수에서 비소의 미량 존재도 중요한 의미를 갖는다.¹

자연수나 해수에 존재하는 비소는 약 3 ng/ml 또는 그 이하로 존재하는 것으로 알려졌는데 불꽃 원자흡수분광기로 직접 정량하는 것은 기기의 검출 한계 때문에 불가능하다². 또 용매추출법으로 예비 농축하여 검출한계를 낮출 수 있으나 3 ng/ml 정도 까지 낮추는 것은 쉽지 않다³⁻⁶. AAS법으로 미량의 비소를 분석하는데 있어서 적당한 방법은 아르신생 성법인데 이 방법으로는 2 ng/ml까지 분석이 가능하므로 자연수나 해수의 분석에 응용할 수 있다⁷⁻⁹. 그런데 본 연구에서는 비소를 미리 농축시켜서 더 미량까지도 분석할 수 있도록 부선기술(flotation technique)을 응용하고 농축된 비소는 아르신으로 발생시켜 SDDC법으로 정량하고자 한다.

지금까지 부선기술을 이용하여 비소를 분석한 연구에도 꽤 많이 있다. Chane과 Zeitlin¹⁰은 수산화철(III) 침전에 비소(V)와 인(V)을 공침시켜 sodium dodecyl sulfate로 띄워서 분리 농축한 후 원자흡수 분광광도법으로 분석하였고, Kim과 Zeitlin¹¹은 앞에서와 마찬가지로 수산화철(III) 침전에 비소(V) 등을 공침시켜 dodecyl ammine으로 띄워 분리 농축하였다. Decarlo와 Zeitlin¹²도 또 수산화철(III) 침전에 공침시키고 sodium lauryl sulfate로 부선시키는 연구를 수행하였다. 또 Feng과 Ryan¹³은 수산화철(III)에 비소(V)를 공침시켜 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate의 혼합 계면활성제로 띄워 분리 농축한 다음 중성자 방사화법으로 분석하였다. 이들 모두는 비소와 다른 원소를 함께 분석한 경우이고 비소를 단독으로 부선한 예는 Nakashima¹⁴가 수산화철(III)에 공침시켜 sodium oleate로 띄운 것이다.

그런데 아직까지 비소를 부선기술로 분석한 예들은 모두 수산화철(III)에 공침시켜 부선하였을 뿐

이고 다른 침전제를 사용한 연구는 아직 보고된 바 없다. 본 연구에서는 아직까지 보고된 바 없는 침전제를 사용하여 비소를 부선 농축하려고 시도하였다. 즉, $\text{La}(\text{OH})_3$ 침전제로 비소를 공침시키고 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate의 혼합 계면활성제로 부선시켜 분리해 냈다. 그리고 분리된 농축액 중 비소의 함량을 자외-가시선 흡수분광광도법으로 정량하였다. 이 때 부선효율에 영향을 주는 인자들인 용액의 pH, 침전제와 계면활성제의 종류와 양, 질소기체의 흘림속도 등의 최적 조건과 기기의 적당한 측정조건을 찾았으며, 아울러 비소를 정량하는데 있어서 방해하는 공존 이온들에 대하여 검토하였다. 이렇게 얻은 좋은 조건들을 이용하여 고려대학교 서창캠퍼스의 학교폐수와 조치원 인근 강물에 존재하는 흔적량 비소를 정량하여 본 방법의 유용성을 검토하였다.

실 험

시약 및 기기

본 실험에서 사용한 시약들은 모두 분석용 특급 또는 시약급이었다.

비소(III) 표준용액. 스위스 Fluka-Garantie사의 특급시약인 arsenic trioxide 1.320 g을 10 ml의 20%의 NaOH 용액에 녹이고 5 M HCl 용액으로 중화시킨 다음 탈이온수로 1000 ml되게 묽혀서 1000 mg/l의 표준용액을 만들었으며 필요시에 이 용액을 묽혀서 사용하였다.

계면 활성제용액. sodium oleate(일본 Shinyo사 시약급)와 sodium dodecyl sulfate(일본 Hyashi사 시약급)를 99.5% 에탄올에 녹여 각각 0.1%와 0.4%가 되게 제조한 후 몰비 8:1로 혼합하여 사용하였다.

Lanthanum(III) 용액. 일본 Hanawa사 특급시약 lanthanum oxide 1.6291 g을 0.2 M sulfuric acid 용액 100 ml에 녹여서 0.1 M 용액을 만들어 사용하였다.

Silver diethyldithiocarbamate 용액. 일본 Hanawa사 특급시약 silver diethyldithiocarbamate 1g을 200 ml의 pyridine에 녹인 다음 갈색병에 보관하여 사용하였다. 그 외 potassium iodide, tin(II) chloride, lead acetate 등의 용액은 각각 특급시약을

사용하여 만들었다.

농축한 비소는 Beckman model 35 자외-가시선 분광광도계로 흡광도를 측정하여 정량하였고 이 때 1 cm glass cell을 사용하였다. 그리고 용액의 pH는 스위스 Metrom 610 ion meter로 측정하였다.

실험방법

부선방법. 시료용액을 거름종이(Whatman no. 42)로 걸러서 부유물을 제거하고 1.0 l를 삼각플라스크에 취한 다음 0.1 M La(III) 용액 4 ml를 가하고 저어 주면서 2 M NaOH 용액으로 pH를 8.5±0.1로 조절하여 침전을 만든다. 여기에 혼합 계면활성제 (sodium oleate + sodium dodecyl sulfate) 1.0 ml를 가하고 자석젓개로 20분간 저어준다. 모든 내용물을 부선용기에 옮기는데 삼각플라스크에 남은 잔유물들을 모두 옮기기 위하여 탈이온수로 3회 씻어 합친다.

침전들을 용액 표면으로 띄우기 위하여 질소기체를 40~60 ml/min의 속도로 bubbler를 통하여 bubbling한다. 모든 침전이 표면으로 떠오르면 저어주는 것을 멈추고 질소기체의 주입을 정지한다. 갑압 플라스크를 이용하여 뜬 침전을 모두 모은 다음 유리 거르개로 걸러서 용액을 분리해 낸다. 침전물로부터 거품을 제거하기 위하여 애탄을 10 ml를 가하고 0.1 M 암모니아용액으로 씻는다. 침전을 1 M 황산용액으로 녹여 25.00 ml의 부피 플라스크에서 표전까지 묽힌다.

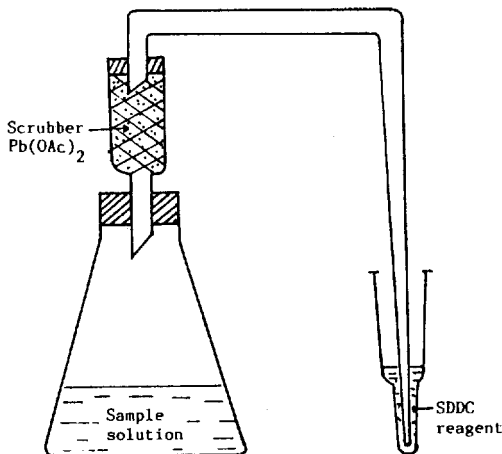


Fig. 1. Arsenic(AsH₃) generator and absorber assembly.

SDDC(silver diethyldithiocarbamate)에 의한 정량¹⁵. 비소가 포함된 침전물을 황산으로 녹여 묽힌 25.00 ml의 용액을 Fig. 1과 같은 100 ml 삼각 플라스크에 옮겨 넣는다. 여기에 6 M 염산용액 5 ml를 가하고 1 M potassium iodide 용액 2 ml와 1.7 M tin(II) chloride 용액 0.5 ml를 계속해서 가한 다음 방치하여 비소를 모두 3가 상태로 만든다. 이 용액에 아연 금속조각 3g을 첨가하여 3가 비소를 AsH₃로 만들어 휘발시킨다. 이 때 arsine과 함께 발생하는 다른 휘발성 화학종에 의한 방해물을 제거하기 위하여 lead acetate 용액을 적신 유리 솜을 채운 scrubber를 플라스크 입구에 연결시킨다. 그런데 이 scrubber는 아연 금속을 가해준 즉시 설치해야 하고 연결 부위에서 arsine이 새는 것을 막기 위하여 paraffin으로 밀봉시켜야 한다.

관을 통하여 넘어간 arsine기체는 3.00 ml의 SDDC와 반응해서 붉은 색의 착물을 형성한다. 이 착물용액의 흡광도를 530 nm에서 측정하여 표준점 정곡선법으로 비소를 정량한다.

결과 및 고찰

부선조건

pH의 영향. 비소는 자연수나 해수에서 AsO₂⁻와 AsO₄³⁻의 음이온으로 존재한다고 알려져 있다¹⁰. 그래서 이들 이온들이 lanthanum hydroxide 침전에 흡착이나 내포에 의해 공침될 때 침전 표면에서 양이온인 La³⁺의 농도가 중요하게 영향을 미친다. 또 표면에서 La³⁺의 농도는 충분한 양의 La³⁺이온이 존재할 때 침전을 만들기 위하여 가해주는 NaOH의 양에 의존한다. 즉, 용액의 pH에 의해 크게 영향을 받는다.

따라서 어느 pH에서 lanthanum hydroxide 침전에 비소의 음이온들이 가장 잘 공침되는가를 보기 위하여 용액의 pH를 변화시켜 가면서 공침효과를 조사하여 보았다. 3.0 ng/ml의 비소(III)를 포함하는 용액에 2 M NaOH 용액을 가하여 pH를 변화시키고 다른 모든 조건은 같게 하여 부선 농축한 용액의 흡광도를 측정하였다(Fig. 2 참조).

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 8~10에서 비소가 잘 공침되었고 pH 8이하에서와 10 이상에서는 공침이 완전하지 못하였다. pH 9 이하에서는

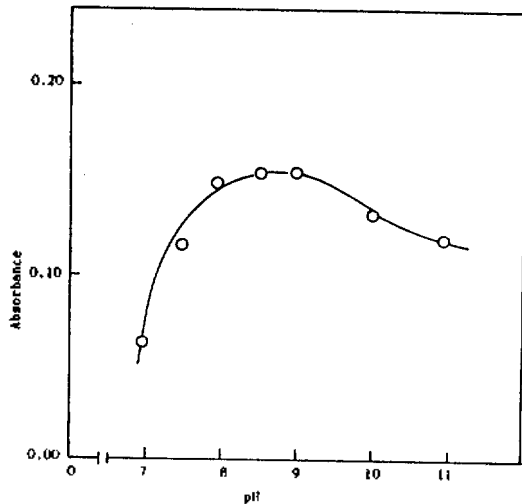


Fig. 2. Effect of pH on precipitation of As(III) with lanthanum hydroxide. [As(III)]: 3.0 ng/ml.

OH^- 농도가 낮아서 lanthanum hydroxide 침전이 완전하게 생성되지 않기 때문에 공침이 잘 안되는 것으로 생각되며, 한편 pH 10 이상에서는 OH^- 의 농도가 증가하여 침전 표면의 전기 제일층에서 La^{3+} 양이온의 농도를 감소시키기 때문으로 생각된다.

따라서 본 실험에서는 2M NaOH 용액으로 pH를 8.5 ± 0.1 로 조절하여 공침시킨 다음 부선하여 분석하였다.

공침제(La^{3+})의 양. 비소가 lanthanum hydroxide 침전에 효과적으로 공침되기 위해서는 용액에 La^{3+} 이온이 여분으로 존재하여 침전 표면에서 양전하의 전기 제일 층을 형성해야 한다. 그래서 비소를 완전히 공침시키기 위하여 La^{3+} 이온이 얼마나 필요한가를 알아 보았다. 3.0 ng/ml의 비소(III)가 들어 있는 용액에 0.1M La^{3+} 용액을 1.0 ml에서 7.0 ml까지 가해 주면서 부선하여 흡광도를 측정하여 보았다(Fig. 3 참조).

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 0.1M La^{3+} 용액을 3ml 이상 가하면 공침이 잘 되고 있다. 이는 pH 8.5 정도의 용액에서 비소의 음이온들이 침전 표면에 잘 흡착될 수 있도록 La^{3+} 양이온 제기 제일층이 형성되는 농도로 볼 수 있다. 따라서 실험에서는 4 ml를 가해 주었는데 이 보다 더 많이 가해주면 형성된 침전의 양이 많아져서 부선 후 침전을 모으거나 저르는데 시간이 오래 걸려서 비효율적이었다.

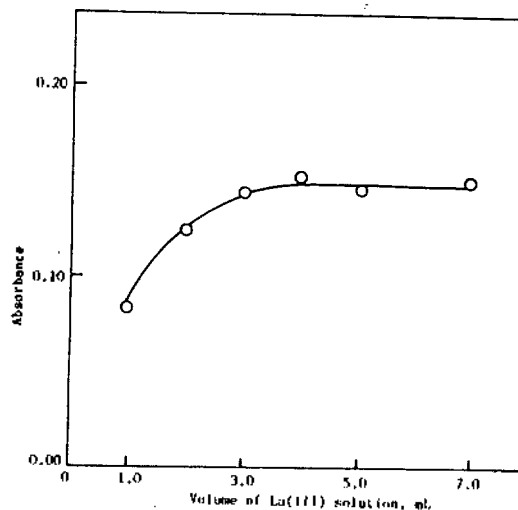


Fig. 3. Volume dependence of 0.1M La(III) solution on the flotation of As(III). [As(III)]: 3.0 ng/ml.

계면활성제. 침전을 용액 표면으로 띄워 안정한 거품층을 만들고 이 뜬 침전을 떠 받혀주는 역할을 하는 계면활성제에 대하여 검토하여 보았다. 계면활성제는 양이온성, 중성, 및 음이온성으로 구분되는데 주어진 pH의 용액에서 침전이 갖는 전하에 따라 계면활성제의 종류를 선택하게 된다. 즉, 침전의 전하가 양성이면 이와 반대되는 음이온성 계면활성제를 사용해야 하는데 이는 침전과 정전기적 인력에 의해서 약하게라도 결합하여 침전을 소수성으로 만들게 되어 수용액으로부터 분리시켜 용액 표면으로 쉽게 뜨게 한다¹⁰⁻¹⁴.

그런데 본 실험에서는 비소를 $\text{La}(\text{OH})_3$ 와 공침 부선시키기 위하여 용액 중에 La^{3+} 이온이 과량 존재하도록 만들어서 침전 표면에 흡착되어 양전하의 전기제일층을 형성하게 하였다. 따라서 CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide)와 같은 양이온성 계면활성제는 침전을 효과적으로 띄우기 못할 것으로 예상되었는데 실제로 부선을 잘 시키기 못하였다. 이런 결과는 Chane과 Zeitlin¹⁰을 비롯한 다른 연구자들에 의해 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 에 비소를 공침시키는 실험에서도 확인된 바 있다.

그래서 앞의 연구자들이 많이 사용했던 음이온성 계면활성제인 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate를 본 실험에서도 검토하였다. 즉, 비소를 공침시킨 다음 이들 계면활성제 0.5% 에탄올용액을 1.0

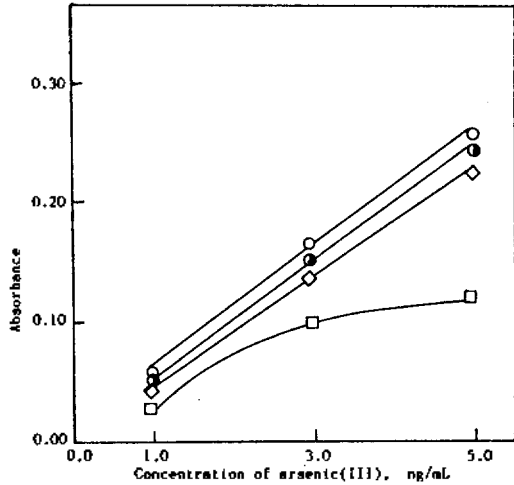


Fig. 4. Effects of various surfactants on the flotation of As(III). Volume of surfactant: 1 ml ○: 1:8 sodium oleate/sodium dodecyl sulfate, ●: 0.4% sodium dodecyl sulfate, ◇: 1:4 sodium oleate/sodium dodecyl sulfate, □: 0.1% sodium oleate.

m/씩 가하여 부선시켜서 부선된 정도를 보았다(Fig. 4 참조). 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 sodium oleate보다 sodium dodecyl sulfate를 사용했을 때에 부선이 더 잘 되고 있는데 이는 oleate의 carboxyl 기보다는 dodecyl sulfate의 sulfate기가 침전과 더 효과적으로 정전기적 이력에 의해 결합되기 때문으로 생각된다.

그런데 Fang과 Ryan¹³은 Fe(OH)₃ 침전에 비소(V)를 포함한 13개 원소를 공침시켜 부선시킬 때 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate의 혼합 계면활성제를 사용하여 좋은 효과를 얻었다. 본 실험에서도 이들 혼합 계면활성제에 의한 부선효과를 검토하였다. 즉, 99.5% 에탄올에 녹인 0.1% sodium oleate와 0.4% sodium dodecyl sulfate 용액을 혼합하여 물 비로 1:4와 1:8의 혼합 계면활성제용액을 만들어 부선시키는데 사용하여 보았다. 그들의 부선효과를 단독의 계면활성제와 비교한 것을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 1:8의 혼합 비일 때가 가장 효과적으로 침전을 부선시키고 있는데 이는 약간의 sodium oleate가 존재하면 거품들을 미세하게 만들어 안정하게 하기 때문으로 생각된다. 또, 실험과정에서 만들어진 침전을 모두 띄우기에 필요한 계면활성용액의 양에 대해서도 검토하여 보았는데 0.1

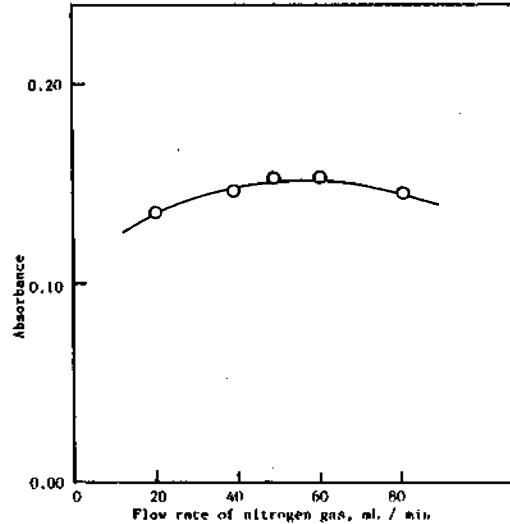


Fig. 5. Relationship between nitrogen gas flow rate and flotation efficiency. [As(III)]: 3.0 ng/ml.

%와 0.4% 용액을 물 비로 1:8되게 혼합한 용액 1.0 ml이면 충분하였다.

한편, Hiraide와 Miauike¹⁶는 계면활성제의 용매로 에탄올이 적당하다고 하였는데 이는 계면활성제에 의해 소수성이된 침전들을 위로 띄워 떠 받쳐주기 위하여 질소 기체로 bubbling 할 때 기체방울 크기를 미세하게 하여 안정한 거품층을 형성하게 하기 때문이다. 따라서 본 실험에서도 에탄올에 계면활성제를 녹여 사용하였다.

질소기체의 주입속도. 소수성으로 된 침전을 용액 표면으로 띄우기 위하여 질소기체를 bubbling한다. 그런데 이 때 질소기체의 주입 속도에 따라 침전의 부선 정도가 달라지므로 이를 알아 보았다. 즉, 기체의 주입속도를 분당 80 ml까지 변화시키면서 회수된 비소의 흡광도를 측정하였다(Fig. 5 참조). 그림에서와 같이 40~60 ml/min의 속도 범위에서 비소는 정량적으로 부선 회수되고 있고 40 ml 이하에서는 침전이 완전히 뜨지 않았다. 반대로 60 ml 이상에서는 기포가 크게 그리고 계속적으로 발생되어 안정한 거품층이 형성되지 않았고, 더욱이 용액 표면에 떠 있던 침전도 빠르게 만들어진 커다란 기포들에 의하여 용액 중으로 다시 분포되기 때문에 침전이 정량적으로 회수되지 않았다.

SDDC법

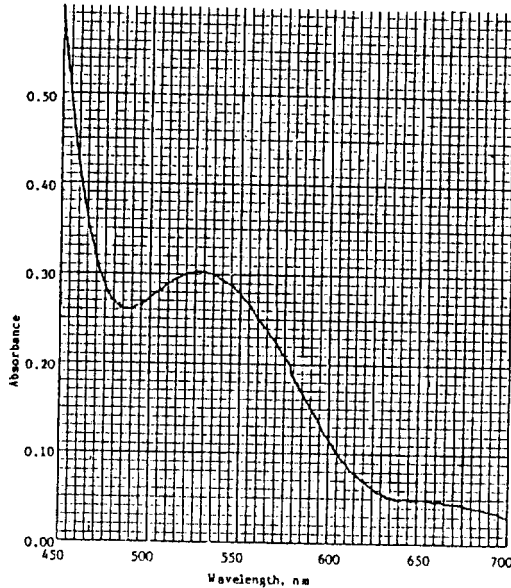


Fig. 6. Absorption spectrum of arsenic-SDDC complex. [As(III)]: 5.0 ng/ml.

부선에 의해 분리 농축한 비소를 아르신(AsH_3)으로 만들어 SDDC(silver diethyl dithiocarbamate)와 반응시켜 가용성의 붉은 색 착물을 형성시킨 다음 530 nm에서 흡광도를 측정한다¹⁵. 본 실험에서도 비소 정량을 위한 이런 실험과정을 확인하기 위하여 비소(III) 5.0 ng/ml의 표준용액을 부선하고 아르신을 발생시켜 pyridine에 녹인 SDDC에 흡수시킨 용액의 가시선 스펙트럼을 얻었다(Fig. 6 참조). 그림에서도 보여 주는 바와 같이 530 nm에서 최대 흡수봉우리를 나타내는 단순한 스펙트럼으로서 이 방법으로 비소를 정량하는 데는 아무런 문제가 없음을 알았다.

그런데 비소를 아연금속과 반응시켜 아르신을 발생시키기 위해서는 용액에 존재하는 모든 비소를 3가 상태로 예비환원시켜야 한다. 이를 위해 부선 분리된 용액에 염산과 요오드화칼륨, 염화주석(II) 용액을 가하고 반응시켜야 하는데 어느 정도는 시간이 필요하다. 필요한 반응시간을 알기 위하여 시간을 변경시켜 가면서 비소의 SDDC 착물 흡광도를 측정하였더니 20분 정도는 필요하였다.

방해 이온에 대한 검토

Nakashima¹⁴는 비소를 아르신으로 만들 때 수소

화물을 형성할 수 있는 Bi(III), Se(IV), Sb(III), Sn(IV) 등이 방해한다고 하였다. 이에 본 실험에서도 이들이 방해 하는지를 검토하였다. 일정량의 비소가 포함된 1.0 l의 시료 용액에 이들 각각을 꽤 많은량 가하여 공침 부선시켜 수소화물을 만들고 SDDC에 흡수시켜 530 nm에서 흡광도를 측정하여 보았는데 반응시간을 20~30분 정도 지연시킬 뿐 흡광도에는 별 영향을 주지 않았다. 이는 아마도 부선과정에서 이들 이온들이 비소로부터 분리되기 때문으로 생각된다.

또, 다른 문헌에 의하면 아르신 발생에 있어서 크롬, 코발트, 구리, 수은, 몰리브덴, 니켈, 백금, 은 등이 영향을 주지만 보통의 물에 존재하는 정도의 적은량에 의해서는 문제가 되지 않는다고 하였다. 본 연구에서는 이들 중 Ni(II), Co(II), Hg(II), Cu(II) 등과 Cd(II), CO_3^{2-} , PO_4^{3-} 들의 이온을 각각 20 mg/l까지 가하여 간섭 효과를 조사하였는데 아무런 영향도 관찰하지 못하였다. 따라서 여기서 분석 대상으로한 학교 폐수와 조치원 인근 강물시료 중 비소의 부선 정량에서는 공존 이온의 간섭 제거와 같은 처리를 하지 않아도 됨을 알았다.

분석 결과

이상에서 검토한 방법을 실제 시료에 응용하여 보기 위하여 고려대학교 서창캠퍼스의 학교 폐수와 조치원 인근 강물을 채취하여 비소의 함량을 분석하고, 이들 시료에 일정량의 비소를 첨가하고 분석하여 회수율을 구하였다. 그리고 본 방법에 의한 농축 효과를 보기 위하여 증류수에 일정량의 비소를 가한 합성 표준용액과 이 용액을 농축한 용액을 사용하여 검출한계를 구하여 비교하였다.

시료인 폐수와 강물을 취하여 유리거르계(porosity no. 4)로 걸러서 부유물들을 제거한 다음 1.0 l를 정확히 취하여 삼각 플라스크에 옮겨 넣는다. 여기에 La^{3+} 용액을 실험과정에서와 같이 가하고 5 M 암모니아용액으로 pH를 8.5 ± 0.1 로 조절하여 $\text{La}(\text{OH})_3$ 침전에 비소를 공침시켰다. 계면활성제로 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate 혼합 용액을 가하여 소수성 침전으로 만들어 부선 용기에서 질소 기체로 bubbling하여 침전을 띄워 모았다. 모든 침전을 녹여 SDDC법으로 비소를 정량하였다.

비소의 함량은 표준 검정곡선법으로 구하였는데

표준용액은 증류수에 비소를 1~20 ng/ml 되게 가하여 만들었다. 이 표준용액을 시료와 같은 방법으로 부선 농축하여 SDDC법으로 흡광도를 측정하고 검정곡선을 도시하였다(Fig. 7 참조). 비소가 전혀 들어 있지 않은 증류수를 시료와 똑 같이 처리하여 바탕용액으로 사용하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 검정선은 원점을 지나고 있으며 직선정도 좋다.

분석한 비소의 함량은 학교 폐수에서 8.2 ng/ml 이고 강물에서는 1.0 ng/ml이었는데 이들 값은 각각

4회 분석한 결과의 평균이다(Table 1 참조). 이 값들에 대한 상대 표준편차는 3.1%와 10.5%로서 극미량의 함량에 대해 비교적 좋은 정밀도를 보여 주었다. 또, 이 방법에 의해 분석한 결과에 대한 신뢰도를 보기 위하여 이들 물시료에다 일정량의 비소를 가하여 회수율을 얻어 보았다. 즉, 학교 폐수에 10.0 ng/ml, 그리고 강물에 1.0 ng/ml의 비소를 각각 첨가하고 분석하였다. 17.5 ng/ml와 1.9 ng/ml의 함량을 보여 주었는데 이들 값에서 원 시료에 존재하는 함량을 뺀 나머지는 각각 9.3 ng/ml와 0.9 ng/ml로서 회수율은 93%와 90%이었다. 이런 회수율은 극미량 성분 분석에서 대단히 좋은 값으로 판단되어 본 연구에서 제시한 부선 농축법이 물시료 중 극미량 비소의 분석에 잘 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

한편, 이 방법에 의한 검출한계를 구하기 위하여 1.0 ng/ml의 비소용액과 증류수인 바탕용액을 부선 처리하여 교대로 흡광도를 20회 측정하였다. 바탕용액에 대한 표준편차는 6.3×10^{-4} 였는데 이 값을 다음의 식에 대입하여 검출한계를 구하였다.

$$\text{검출 한계} = \frac{2 \times \text{표준용액의 농도} \times S}{\text{평균 흡광도}}$$

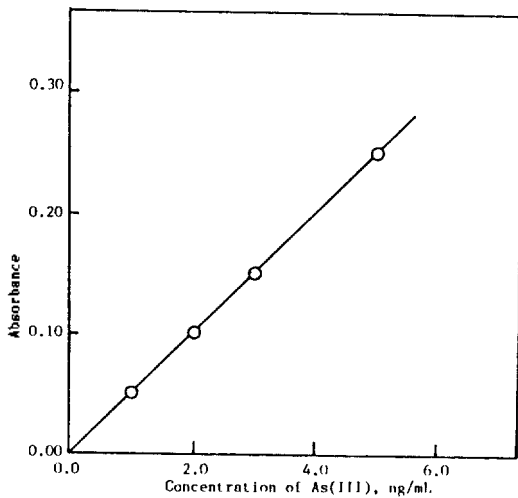


Fig. 7. Calibration curve of arsenic.

Table 1. Analytical results of Arsenic in water samples

Sample	Added	Found	Average	*R S D	Recovery
Waste water	0.0 ng/ml	7.8	8.2	2.1%	
		8.4			
		8.2			
		8.2			
	10.0 ng/ml	17.8	17.5	2.8%	(9.3 ng/ml) 93%
		17.9			
		17.6			
River water	0.1 ng/ml	0.9	1.0	10.5%	
		1.1			
		0.9			
		0.9			
	1.0 ng/ml	1.8	1.9	5.1%	(0.9 ng/ml) 90%
		2.0			
		1.9			
		1.8			

*Relative standard deviation.

여기서 S는 바탕용액의 흡광도에 대한 표준차이다.

이상과 같이 구한 검출한계는 0.018 ng/ml이었다. 그런데 부선 농축하지 않은 표준용액과 증류수를 SDDC법으로 처리하여 각각의 흡광도를 측정하고 윗식으로 검출한계를 구하였는데 그 값은 1.0 ng/ml이었다. 이 값은 부선 농축한 용액보다 50배 정도 큰 값으로 부선에 의한 농축율 40배와는 약간의 차이가 있지만 대략의 농축율만큼 검출한계가 향상됨을 알 수 있었다.

결 론

물에 존재하는 극미량 비소를 $\text{La}(\text{OH})_3$ 와 함께 공침 부선하여 농축 분리한 다음 발생시킨 아르신을 SDDC에 흡수시켜 착물을 형성케 하여 530 nm에서 흡광도를 측정 정량할 수 있었으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) $\text{La}(\text{OH})_3$ 와 공침 부선하는데 있어서 용액의 최적 pH는 8~10의 범위였다.

2) 계면활성제로는 물비 1:8의 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate 혼합 용액으로서 각각 0.1%와 0.4%를 혼합한 용액 1.0 ml을 가할 때 부선효과가 가장 좋았다.

3) 비소를 아르신으로 발생시켜 SDDC와 착물을 만들어 분석할 때 방해하는 것으로 알려진 Bi(III), Se(IV), Sb(III), Sn(IV) 등은 반응시간을 지연시킬 뿐 별 다른 간섭은 하지 않았다.

4) 실제 시료인 폐수와 강물에 일정량의 비소를 첨가하여 분석한 회수율을 보면 각각 93%와 90%로서 이 방법이 극미량 성분 분석법으로는 꽤 정량적임을 알았다.

5) 본 부선기술로 물시료를 농축하면 안 할 때보다 검출한계를 50배 정도 낮출 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구비로 이

루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며 연구비의 지원에 대하여 고마움을 표한다.

인 용 문 헌

1. S. E. Manahan, "Environmental Chemistry", pp. 178, Willard Grant Press., Boston, Massachusetts, 1975.
2. J. W. Moore and E. A. Moore, "Environmental Chemistry", pp.371, Academic Press., New York, 1976.
3. C. R. Parker, "Water Analysis by Atomic Absorption Spectrophotometry", pp.32, Varian Tectron, 1972.
4. J. W. Robinson, et al, *Anal. Chim. Acta*, **69**, 203 (1974).
5. J. G. Viets, R. M. O'Leary, and J. R. DClark, *Analyst*, **109**, 101(1984).
6. M. Bettinelli, N. Pastorelli, and U. Baroni, *Anal. Chim. Acta*, **185**, 109(1986).
7. M. Thompson, et al, *Analyst*, **103**, 705(1978).
8. C. H. Branch and D. Hutchison, *ibid.*, **110**, 123 (1985).
9. B. Welz and M. Melcher, *Anal. Chem.*, **57**, 427 (1985).
10. F. E. Chane and H. Zeitlin, *Separ. Sci.*, **9**, 1(1974).
11. Y. S. Kim and H. Zeitlin, *ibid.*, **7**, 1(1972).
12. E. H. Decarlo and H. Zeitlin, *Anal. Chem.*, **53**, 1104(1981).
13. Xi Feng and D. E. Ryan, *Anal. Chim. Acta*, **162**, 47(1984).
14. S. NaKashima, *Analyst*, **103**, 1031(1978).
15. M. A. H. Franson, et. al, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" 6th ed., pp.187, APHA, Washington, D. C., 1985.
16. M. Hiraide and A. Mizuike, *Rev. Anal. Chem.*, **VI** (2), 151(1982).