

La(OH)₃ 공침에 의한 물시료 중 흔적량 인산이온의 부선 농축

金榮相[†] · 朴商完* · 崔熙善**

고려대학교 자연과학대학 화학과

*애경산업주식회사 중앙연구소

**수원대학교 이과대학 화학과

Flotation-Concentration of Trace Phosphate Ion in Water Samples by La(OH)₃ Coprecipitation

Kim, Young-Sang[†], Park, Sang-Wan*, Choi, Hee-Seon**

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

*Central Research Laboratory, Aekyung Industrial Co. Ltd., #40-66, Daehwa-dong, Daeduck-ku, Daejeon 306-020, Korea

**Department of Chemistry, University of Suwon, Suwon P.O.Box 77, Kyunggi 445-890, Korea

요약. La(OH)₃ 공침에 의한 극미량 인산이온의 부선 및 농축에 관한 연구를 가시/자외선 분광광도법을 이용하여 수행하였다. 암모니아용액으로 조절한 pH 9.5의 1.0L 시료용액 중 인산이온을 수산화란탄 침전에 공침시켰다. 1:8의 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate 혼합 계면활성제를 가지고 질소기체를 bubbling하여 침전들을 용액 표면으로 띄웠다. 뜬 침전들을 감압 플라스크에 모은 다음 용액을 걸러 버리고 침전을 묽은 암모니아용액으로 씻고 황산에 녹였다. 몰리브덴 청색법으로 농축된 용액 중 인산이온을 정량하였다. 이상의 방법으로 수도물과 강물 중 인산이온을 분석하였고 각 시료에 인산이온을 20.0ng/mL 가하여 분석한 결과 각각 93%와 86%의 회수율을 얻었다.

Abstract. The concentration and determination of trace phosphate ion was studied by La(OH)₃ coprecipitation. Phosphate ions in 1.0L samples were coprecipitated with lanthanum hydroxide at pH 9.5 adjusted with ammonia solution. The precipitates were floated with the aid of mixed surfactant(1:8 sodium oleate/sodium dodecyl sulfate) and nitrogen gas bubbles. The floated precipitate was collected in suction flask from the solution. The precipitate were washed with dil. ammonia solution and dissolved in sulfuric acid. The phosphate ion in the concentrated solution was finally determined by UV/VIS spectrophotometry using the molybdenum blue method. The proposed method could be applied to the determination of phosphate ion in tap water and river water.

Key Words : trace phosphate ion, La(OH)₃ coprecipitation, precipitate flotation, mixed surfactant

I. 서 론

인산이온은 칼슘 및 여러 이온들이 들어 있는 센 물에서도 세탁을 가능하게 하는 세탁제로 많이 사용되지 만, 인산이온의 존재로 인하여 용액의 pH가 증가되고 피부 손상이나 눈 자극을 일으키며 하수나 하천을 통하여 자연수나 바닷물로 유입된다. 이로 인한 환경오염 때문에 인간 뿐만 아니라 수생 생물체에게도 큰 피해를 주므로 자연수, 해수 및 여러 가지 폐수에서 인산이온을 정확히 분석할 필요성이 요구되고 있다¹. 이를 위해 본 연구에서는 인산이온을 농축 정량하기 위하여 침전부선법을 응용하였다. 이 방법은 다른 방법들에 비하여 큰 부피의 용액시료도 짧은 시간내에 별 어려움 없이 비교적 쉽게 분리 농축할 수 있는 장점을 갖고 있다²⁻⁵.

인산이온을 분석한 연구를 살펴보면 Chaine와 Zeitlin⁶은 수산화철(III) 침전에 인산이온을 공침시켜 sodium dodecyl sulfate로 띄어서 분리 농축한 후 흡수분광광도법으로 분석하였다. 또 Aoyama, Hobo와 Suzuki⁷는 수산화알루미늄 침전에 인산이온을 공침시켜 sodium oleate로 띄어서 분리농축한 후 흡수분광광도법으로 분석하였다. 이제까지 인산이온을 분석한 것은 모두 수산화철(III)이나 수산화알루미늄 침전에 공침시켜 부선농축하였고 다른 침전제를 사용해 분석한 경우는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 침전 부선법으로 아직 보고된 바 없는 침전제를 사용하여 인산이온의 분석을 시도하였다. 즉, 수산화탄 침전에 인산이온을 공침시킨 후 계면활성제로 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate 혼합 용액을 가해서 부선농축하였다.

수산화탄 침전에 인산이온을 공침 부선하여 분석하였을 때는 수산화철(III)이나 수산화알루미늄 침전을 사용하였을 때처럼 침전이 콜로이드성이 아니므로 회수하고 거르는 데 시간이 단축되고 회수율도 떨어지지 않으므로 훨씬 효과적이었다. 이렇게 농축한 용액 중 인산이온의 함량을 UV-VIS 흡수분광광도법으로 흡광도를 측정하여 정량하였다.

부선효율에 영향을 주는 조건들인 pH, 침전제의 양, 계면활성제의 종류 및 양, 질소 기체의 유입 속도 등에 대한 최적 조건과 아울러 기기의 적당한 측정 조건을 찾고 인산이온을 정량하는 과정에서 공존하는 방

해 이온들에 대하여 조사하였다. 그리고 학교 수도물과 인근 강물에 존재하는 인산이온을 정량하는 데 응용하여 본 방법의 유용성을 검토하여 보았다.

II. 실험

시약 및 기기 : 본 실험에 사용한 시약들은 모두 분석용 특급 또는 시약급들이었다.

인산이온 표준용액 : 일본 Hanawa사 특급시약 potassium dihydrogenphosphate 0.2197g을 증류수에 녹인 후 1000 mL로 묽혀 PO_4^{3-} 1000 $\mu\text{g/mL}$ 표준용액을 만들어 사용 전에 희석하여 사용하였다.

계면활성제 : 일본 Hanawa사 일급시약 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate를 99.5% ethanol에 녹여 각각 1000 $\mu\text{g/mL}$ 와 4000 $\mu\text{g/mL}$ 용액을 만든 후 볼비 약 1 : 8로 혼합한 계면활성제를 사용하였다.

La³⁺ 용액 : 일본 Hanawa사 특급시약 lanthanum oxide 1.6291g을 0.2M 황산용액 100 mL에 녹여서 0.1 M 용액을 만들어 사용하였다.

Stannous chloride 용액 : 일본 Hanawa사 특급시약 stannous chloride 40g을 적은 양의 진한 HCl로 녹여 100 mL로 묽혀서 사용하였다.

Ammonium molybdate용액 : 일본 Shinyo사 특급시약 ammonium molybdate 15g을 150 mL의 증류수에 녹인 후 3.5 M 황산 용액으로 1000 mL 되게 묽혀 사용하였다.

사용한 기기 및 기구는 다음과 같다.

UV-VIS 흡수분광광도계 : Beckman model No. 35 흡수분광광도기를 사용하였다.

pH meter : 모든 pH 측정은 스위스 Metrohm 610 Ion Meter 유리전극을 사용하였하였으며 pH 4.0, 7.0, 10.0인 완충용액으로 사용전에 항상 검정하였다.

부선방법 : 시료를 취하여 유리 거르개로 걸러 침전물을 제거하고, 1.0 L를 삼각 플라스크에 취한 다음 저어 주면서 0.1 M La³⁺용액 4 mL를 가하고 5 M 암모니아 용액으로 pH를 9.5로 조절하면 용액 중에 침전이 형성된다. 이 용액에 혼합 계면활성제(sodium oleate + sodium dodecyl sulfate) 1.0 mL를 가한다. 자석 짓개로 20분간 더 저어 준 후 이 모든 내용물을 부선용기⁸로 옮겼으며 삼각 플라스크에 남은 잔유물을

증류수로 3회 이상 세척하여 모액과 합쳤다. 침전을 용액 표면으로 띄우기 위해 bubbler를 통하여 질소기체를 50 mL/min의 속도로 유입시키면 침전이 용액 표면으로 뜬다. 침전이 용액 표면으로 모두 떠오르면 질소 기체의 유입을 멈춘다. 감압 플라스크를 이용하여 침전을 정량적으로 모은 다음 다시 유리 거르개로 걸러서 용액을 제거시킨다. 침전물에 있는 거품을 제거하기 위해 에탄올 10 mL를 가한 다음 0.1 M 암모니아 용액으로 침전물을 세척하였다. 1 M 황산 용액으로 녹여서 인산이온을 표준 검정선법으로 분석하였다. 이때 사용한 표준용액들은 인산이온 표준용액을 증류수로 묽혀서 인산이온의 농도가 5~100 ng/mL 정도 되게 만들었다. 이 표준용액을 위에서와 같은 방법으로 농축하여 다음 방법에 의해 흡광도를 측정하였다.

분석방법 : Molybdenum blue method를 이용하여 인산 이온을 분석하였는데, 이 방법은 다음과 같다.

인산이온이 포함된 침전물을 1 M 황산용액 10 mL에 녹인 후 50 mL의 메스 플라스크에 옮긴 후 2 M NaOH 용액 10 mL로 중화시키고 5 mL의 ammonium molybdate 용액과 stannous chloride 용액 0.5 mL를 계속해서 가하고 증류수로 표선까지 부린 후 흔들어서 10분간 방치하면 phosphomolybdic acid의 푸른색 착물이 형성되는데, 이 착물 용액을 UV/VIS 분광광도기로 700 nm에서 흡광도를 측정하여 인산이온을 정량 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 부선조건

용액의 pH : 인산이온의 공침 부선효율은 pH에 따라 크게 달라지는데, 이는 pH가 변함에 따라 수산화란탄 침전의 안정도에 영향을 주고, 안정한 침전이 형성될 때에만 인산이온이 정량적으로 공침될 수 있기 때문이다. 인산이온은 자연수에서 주로 PO₄³⁻ 형태로 존재하는데¹⁰, 이것은 수산화란탄 침전에 내포, 흡착¹¹의 형태로 공침되는 것으로 알려졌다. 즉, 시료용액에서는 과량으로 넣어 준 La³⁺ 이온이 수산화란탄 침전 표면에 흡착되어 PO₄³⁻ 이온이 쉽게 공침될 수 있을 것이다. 따라서 수산화란탄 침전의 안정도가 공침효율에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

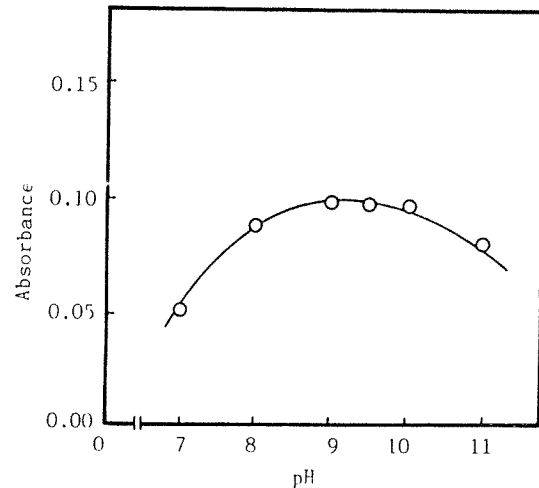


Fig. 1. Coprecipitation of phosphate ion with lanthanum hydroxide as a function of pH. [PO₄³⁻] : 10 ng/mL
Added amount of coprecipitant (mL)

인산이온이 가장 잘 공침되는 pH가 어디인지를 알아보기 위해 pH를 변화시키면서 공침효율을 조사해 보았다. 1.0 L의 10.0 ng/mL 인산이온 용액의 pH를 5 M 암모니아 용액으로 변화시키면서 공침부선하여 얻은 농축 용액의 흡광도를 측정하여 보았다. Fig. 1에서와 같이, pH 9~10에서 공침부선이 가장 잘 되었다. pH 9 이하에서는 안정한 수산화란탄 침전이 생성되지 않기 때문에 공침이 잘 안 되었으며, pH 10 이상에서는 과량의 La³⁺로 인해 양전하를 갖는 수산화란탄 침전의 표면 양전하가 OH⁻ 이온의 농도 증가에 따라 점차 전체 표면 양전하가 감소되어 인산이온의 흡착이 어려워지기 때문이라 생각된다. 따라서 본 실험에서는 5 M 암모니아용액을 이용해 pH를 9.5가 되게 조절하여 공침시킨 후 부선하였다.

공침제의 양 : 인산이온이 수산화란탄 침전에 정량적인 공침이 일어나려면 과량의 La³⁺ 이온이 존재하여야 하는데, 얼마나 가해 주어야 정량적으로 공침되는지 알아 보았다. 10.0 ng/mL의 인산이온 표준용액 1.0 L에 0.1 M La³⁺ 용액을 일정량씩 가하여 공침 부선시킨 농축용액의 흡광도를 측정해 보았다. Fig. 2에서와 같이 0.1 M La³⁺ 용액을 3.0 mL 이상 가했을 때

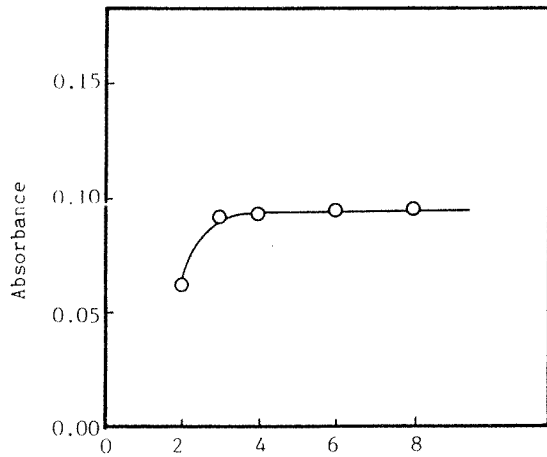


Fig. 2. Effect of amount of coprecipitant (0.1M La(III) solution) on the flotation.

Concentration of phosphate ion(ng/mL)

에 흡광도가 일정하였는데, 이로써 3.0mL 이상에서 인산이온이 수산화란탄 침전에 정량적으로 공침됨을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 4.0mL의 La^{3+} 용액을 첨가하여 실험을 수행하였다. 그런데 5.0mL 이상 가했을 때는 침전의 양이 많아져서 포집하거나 거르는 데 시간이 많이 걸려서 효과적이지 않다.

계면활성제 : 침전을 시료용액 표면으로 띄워 안정한 거품층을 형성하도록 떠받쳐 주는 역할을 하는 계면활성제에 대해 알아 보았다. 계면활성제에는 양이온성, 중성, 음이온성이 있는데, 계면활성제의 선택은 침전의 표면 전하에 의존한다. 일정한 pH에서 침전물의 표면 전하가 양전하일 때는 반대 전하를 갖고 있는 음이온성 계면활성제를 가하는 것이 효과적이는데, 계면활성제가 침전물과 정전기적 인력으로 결합하여 소수성으로 만들어 수용액으로부터 분리시켜 용액 표면으로 띄운다. Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)와 같은 양이온성 계면활성제를 사용하였을 때 침전이 거의 뜨지 않았는데, 이는 수산화란탄 침전 표면에 존재하는 여분의 La^{3+} 로 인해 침전 표면이 양전하를 띠기 때문이라고 생각된다. 따라서 음이온성 계면활성제로서 여러 연구자들이^{12,13} 많이 사용하였던 sodium oleate, sodium dodecyl sulfate 및 혼합 계면활성제에 대해 검토하였다.

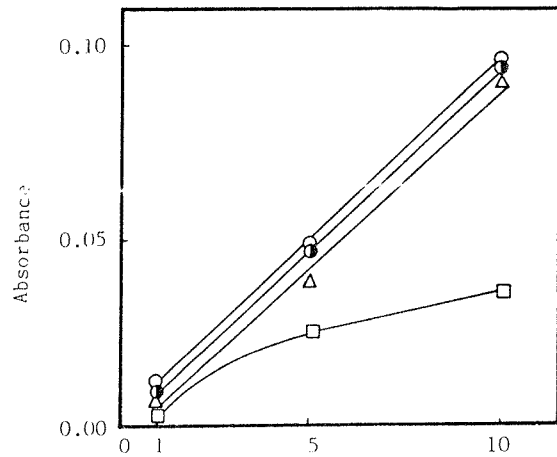


Fig. 3. Effects of various surfactants on the flotation. *surfactant : 1mL

- : 1:8 sodium oleate/sodium dodecyl sulfate
- : sodium dodecyl sulfate(4000 µg/mL)
- △ : 1:4 sodium oleate/sodium dodecyl sulfate
- : sodium oleate(1000 µg/mL)

계면활성제는 99.5% 에탄올에 녹인 1000 µg/mL sodium oleate와 4000 µg/mL sodium dodecyl sulfate를 볼비로 1:4 및 1:8 되게 만들어 사용하였다. 농축용액의 흡광도를 측정하여 부선효율을 비교하여 본 결과 혼합 계면활성제 중 볼비가 1:8인 경우가 가장 부선이 잘 되었다(Fig.3 참조). 이때 계면활성제를 에탄올에 녹였는데, 그 이유는 질소기체 유입식 질소기체가 서로 엉기지 않고 미세한 거품이 만들어져 안정한 거품층을 형성하는 역할을 하기 때문이다¹⁴.

또한 침전을 용액 표면으로 완전히 띄우는 데 필요한 계면활성제의 양에 대해 검토해 본 결과 1.0mL를 사용할 경우가 가장 효과적이었다. 1.0mL 이하에서는 부선이 완전하게 일어나지 않았고, 1.0mL 이상에서는 거품이 많이 생기기 때문에 거품을 포집하거나 거르기에 어려울 뿐만 아니라 많은 시간이 소비되었다. 따라서 본 실험에서는 볼비 1:8 sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate 혼합 계면활성제를 1.0 mL 사용하여 실험을 수행하였다.

질소기체 유입속도 : 침전을 용액 표면으로 띄우는

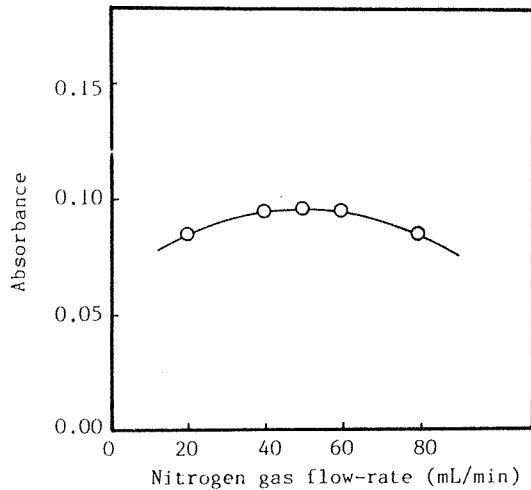


Fig. 4. Flow-rate effect of nitrogen gas on the flotation efficiency. $[\text{PO}_4^{3-}]$: 10 ng/mL
Concentration of As(V) ($\mu\text{g/mL}$)

데 도움을 주는 질소기체 유입속도에 대해 알아 보았다. 인산이온을 공침부선 농축하여 회수율을 알아본 결과 40~60 mL/min의 속도 범위에서 인산이온은 정량적으로 회수되었다(Fig.4 참조). 그런데 40 mL/min 이하의 유입속도에서는 침전이 잘 뜨지 않았으며, 60 mL/min 이상의 유입속도에서는 큰 기포가 계속적으로 발생하여 안정한 거품층이 형성되지 않았고 용액 표면에 형성되었던 침전도 큰 기포로 인하여 수용액 중으로 재분포되어서 정량적으로 회수되지 않았다. 본 실험에서는 질소기체의 유입속도를 50 mL/min로 조절하여 실험을 수행하였다.

2. 방해이온에 대한 검토

본 연구에서는 인산이온을 수산화란탄 침전에 공침 부선시켜 UV/VIS 흡수분광법으로 분석하는 과정에서 공존 이온들의 영향, 즉 방해현상에 대해 조사해 보았다.

인산을 공침부선시켜 molybdenum blue법으로 분석하는 과정에서 Cu(II), Cd(II), Mn(II), Fe(II), Si(IV)와 같은 화학종이 방해한다고 보고되었다. 그러나 이러한 이온들에 대해 조사해본 결과 인산이온이 10 ng/mL 존재할 때 이런 이온들이 5 $\mu\text{g/mL}$

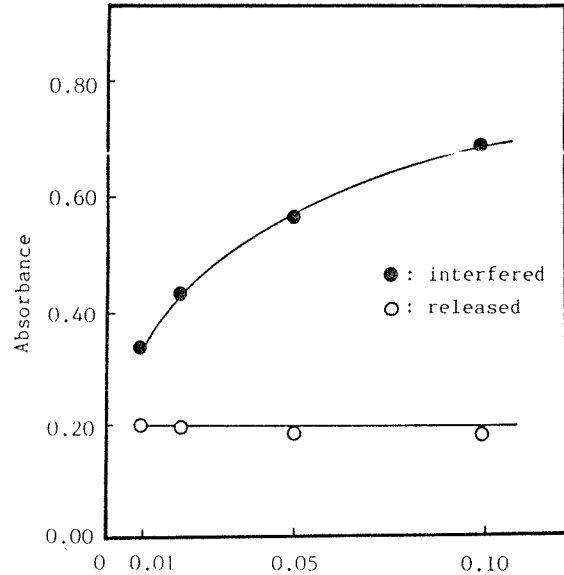


Fig. 5. Interference of As(V) and its release on the flotation of phosphate ion. $[\text{PO}_4^{3-}]$: 10 ng/mL
Concentration of PO_4^{3-} ($\mu\text{g/mL}$)

정도까지 존재하여도 방해가 없었다. 대부분의 실제 시료용액에 이러한 화학종들은 5 $\mu\text{g/mL}$ 이하로 존재하므로 실질적인 방해는 없을 것이라고 예상된다. 그러나 As(V)는 Fig.5에서와 같이 심한 방해를 하는데, 이는 As(V)가 인산이온과 착물을 형성하는 molybdate 이온과 착물을 형성하기 때문이라고 생각된다. 이러한 방해는 인산이온을 공침 부선시켜 얻은 침전물을 황산용액 10 mL에 녹인 후 HBr을 2.0 mL 가하고 가열하여 As(V)를 arsenic(III)-bromide로 만들어 휘발시켜 제거할 수 있었다. 또한 이 과정에서 Ge(IV)와 Sn(IV)도 같이 날아가므로 이러한 이온들의 방해도 같은 방법으로 제거할 수 있다.

3. 분석결과

이상에서 검토한 방법을 실제 시료에 적용하여 그 유용성을 검토하였다. 그래서 학교의 수도물과 인근 강물을 채취하여 인산이온의 함량을 분석하였다. 인산의 함량을 구하기 위하여 인산이온 저장용액을 중류수에 일정량씩 가해 표준용액을 만들어 표준 검정곡선을 얻었다(Fig.6). 표준용액과 실제 시료는 실험방법에

Table 1. Analytical results of phosphate ion in water samples

Added	Found	Average	Relative standard deviation	Recovery
Tap water				
0.0 ng/mL	23.2	23.2 ng/mL	6.0%	93%
	21.4			
	24.8			
	23.5			
20.0 ng/mL	40.7	41.8 ng/mL (18.6 ng/mL)	2.3%	93%
	41.4			
	42.8			
	42.3			
Natural water				
0.0 ng/mL	83.1	87.5 gn/mL	5.8%	86%
	94.7			
	85.2			
	86.6			
20.0 ng/mL	111.2	104.8 ng/mL (17.3 ng/mL)	4.2%	86%
	103.1			
	101.3			
	104.6			

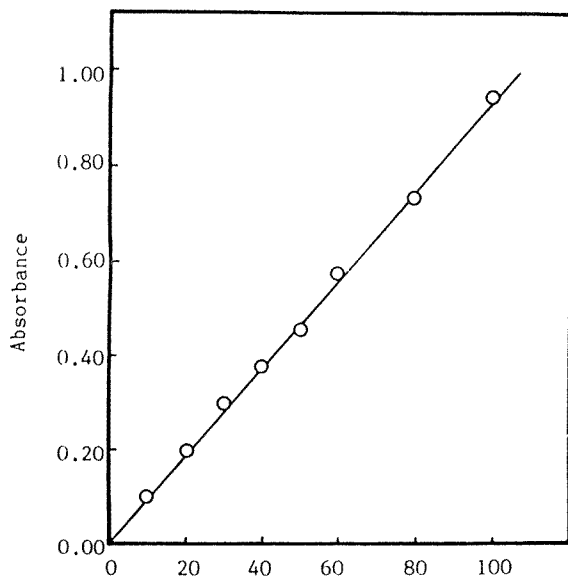


Fig. 6. Calibration curve of phosphate ion.

서 설명한 것과 같은 과정으로 공침 부선시켰다. 인산이온이 포함되어 있지 않은 증류수를 같은 방법으로 부선 농축하여 바탕용액으로 하여 흡광도를 측정하였다.

학교 수도물에서는 23.2 ng/mL의 인산이온이 검출되었고 인근 강물에서는 87.5 ng/mL가 검출되었다. 이 측정에 대한 상대 표준편차는 각각 6.0%와 5.8%였다 (Table 1). 회수율은 학교 수도물과 인근 강물에 인산이온 표준용액을 20.0 ng/mL씩 가한 다음 분석하여 결과를 얻었는데, 각각 93%와 86%였다. 본 방법으로 인산이온을 분석했을 때 회수율은 모두 85% 이상으로서 $\mu\text{g/mL}$ 수준 이하의 낮은 농도에서도 효과적인 방법이라고 생각된다.

IV. 결 론

수용액 중에 존재하는 흔적량 인산이온을 수산화탄 침전에 공침, 부선 농축시켜 UV/VIS 흡수분광광도기로 정확히 분석할 수 있었으며, 다음과 같은 결론

을 얻을 수 있었다.

1. 최적 pH는 9~10이었으며, 9.5로 조절하여 분석하였다.
2. 계면활성제는 물비 1:8의 sodium oleate/sodium dodecyl sulfate 혼합 계면활성제를 사용하였을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.
3. 인산이온을 분석하는 경우 공존하는 As(V)의 방해는 HBr로 처리함으로써 제거할 수 있었다.
4. 학교 수도물에 인산이온 표준용액을 가하여 만든 시료를 분석하였을 때 회수율을 86%로서 낮은 농도의 분석에 효과적이었다.

참고문헌

1. H. S. Stoker and S. L. Seager, "Environmental Chemistry", p 142, Scott, Foresman and Company Glenview, Illinois, London, 1972.
2. S. Inoue, et.al., *Bunseki Kagaku*, **27**, 142 (1978).
3. H. Bergman and K. Hardt, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **297**, 381(1979).
4. K. Yoshimura and S. Obarhi, *Talanta*, **25**, 103(1980).
5. G. F. Batly and J. P. Matousek, *Anal. Chem.*, **52**, 1570(1980).
6. F. E. Chaîne and H. Zeitlin, *Separ. Sci.*, **9**, 1(1974).
7. M. Aoyama, et.al., *Anal. Chim. Acta*, **153**, 291(1983).
8. 김영상, 최희선, *화학과 공업의 진보*, **29**, 1 (1989).
9. J. Bassett, et.al., "Quantitative Inorganic Analysis", p 756, Interscience, New York, 1978.
10. C. R. Parker, "Water Analysis by AAS", p 32, Sprigvale, Australia, 1972.
11. 박기채, "기본분석화학", p 70, 탐구당, 1987.
12. Xi. Feng and D. E. Ryan, *Anal. Chim. Acta*, **162**, 47(1984).
13. S. Nakashima and Y. Masakagu, *ibid.*, **147**, 213(1985).
14. M. Hiraide and A. Mizuike, *Rev. Anal. Chem.*, vol. VI, No. 2, 151(1982).