

Ce(OH)₃의 공침부선에 의한 해수중 몇 가지 미량원소의 동시 농축 및 정량

成宇植 · 崔熙善[†] · 金榮相*

고려대학교 이과대학 화학과

[†]수원대학교 화학과

(1992. 9. 1 접수)

Simultaneous Concentration and Determination of Several Trace Elements in Sea Water by Ce(OH)₃ Coprecipitation

Woo-Sik Sung, Hee-Seon Choi[†], and Young-Sang Kim*

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

[†]Department of Chemistry, Suwon University, Suwon P.O. Box 77, Korea

(Received September 1, 1992)

요 약. 침전부선법에 의한 해수중 몇 가지 미량원소의 예비농축에 관하여 연구하였으며, 농축된 원소들을 불꽃 원자흡수분광법으로 정량하였다. Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pd(II) 등의 미량원소를 정량적으로 농축하기 위하여, 해수 1.0 l에 1.0 M Ce(III)용액 2.0 ml를 가하고 자석젓개로 저어주면서 5.0 M NaOH 용액으로 pH를 9.5로 조정하여 침전시켰다. 부선용기에서 계면활성제인 0.3% sodium oleate 용액 1.0 ml 가하고 다공성(porosity No. 4) 유리판을 통하여 질소기체를 통과시켜 침전들을 용액 표면으로 띄웠다. 부선된 침전들을 모아서 거르고 씻은 다음 8.0 M HNO₃으로 녹여 탈이온수로 10.0 ml되게 만들었다. 원자 흡광도를 측정하여 농축된 원소들을 정량하였다. 동해안 강릉지역과 서해안 강화도지역의 해수 중 상기 분석원소들의 농도는 이 방법의 검출한계 이하였다. 그러나 이 방법의 응용성을 보기 위하여 해수시료에 일정량의 원소들을 첨가하여 분석한 회수율이 92% 이상이었다.

ABSTRACT. A method was developed for the determination of trace elements in seawater by precipitate flotation preconcentration and subsequent flame atomic absorption detection. In order to quantitatively coprecipitate trace ions such as Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) and Pd(II), 2.0 ml of 1.0 M cerium(III) solution was added to 1.0 l of seawater and the pH was adjusted to 9.5 with 5.0 M sodium hydroxide solution while stirring with a magnetic stirrer. The precipitate was floated with the aid of surfactant solution (1.0 ml of 0.3% sodium oleate) by bubbling nitrogen gas through a porous (No. 4) fritted glass disk. The floats was collected in a small Erlenmeyer flask by suction. The washed precipitate was dissolved in 8.0 M nitric acid and marked with deionized water in the volumetric flask of 10.0 ml. The analyte was determined by measuring the atomic absorbances in 100-fold concentrated solution. Above all analytes in Kangnung (East Sea) and Kanghwado (West Sea) sea waters were found to be under the detection limit of this method. The recoveries of over 92% for all analytes spiked into seawater samples showed that this method was applicable to the analysis of real seawater.

서 론

극미량으로 존재하는 무기물이라도 인체에 미치는 영향은 매우 크다^{1,2}. 이와 같은 무기물들이 용존하고

있는 물은 인간이 생존하고 있는 자연환경에 없어서는 안되며, 인간 생활에 직접적인 영향을 끼친다. 특히, 해수는 지구 전체물의 98.2%를 차지하고 있

어서 해수에 대한 연구가 활발히 진행되어야 하겠으며, 이들에 존재하는 극미량까지 모든 원소들의 함량과 존재 상태를 정확하게 분석하는 방법이 개발되고 확립되어야 하겠다. 해수에는 무수히 많은 화학종들이 존재하지만 방대한 부피의 양으로 인하여 몇 가지 성분을 제외하고는 대개 흔적량으로 존재하고 있다. 따라서 극히 감도가 좋은 방법이 아니고는 직접 측정하는 것이 곤란한 경우가 많기 때문에 해수로부터 분석 성분들을 분리·농축하는 과정이 필요하다.

본 연구에서는 예비 농축방법으로 지금까지 많이 이용되고 있는 용매 추출, 증발, 공침, 이온교환 등과 비교해 볼때 많은 양의 시료에 대해 비교적 간단하고, 신속하며 농축효율이 좋은 침전부선기술³을 이용하여 해수시료 중 존재하는 Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pd(II)을 분리·농축하는 방법에 관하여 검토하였다.

해수에 침전부선기술을 응용한 연구를 몇 가지 살펴보면 다음과 같다. Zeitlin과 공동 연구자들은 무기 침전제로 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 사용하여 pH 5.5에서 Ge, As, Sb, Se을 공침시킨 후 sodium lauryl sulfate를 계면활성제로 가하여 소수성 침전으로 만들어 부선시켜 원자흡수분광법으로 정량하였다. Mizuike와 Hiraide 등⁵은 $\text{In}(\text{OH})_3$ 를 공침제로 사용하여 물 20 l에 ng/l 수준으로 존재하는 Cd(II)를 2000배 농축하여 93% 이상의 회수율을 얻었다. 또한 Williams와 Gillam⁶은 해수로부터 U(IV)를 정량하는데 pH 6.6±0.2의 조건하에서 공침제로 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 을 사용하여 91%의 회수율을 얻었다. Yoshida 등⁷은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 무기 침전제를 사용하여 인공 해수에서 Cd(II), Cu(II), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cr(II), Zn(II), Pb(II) 등 9가지 원소들을 pH 9.5에서 동시 농축하여 95% 이상의 좋은 회수율을 얻었으나, Cd(III)에 대해서는 좋은 회수율을 얻지 못하였다.

그 밖에 사용된 무기 침전제로는 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CdS, PbS 등이 있다⁸.

본 실험에서는 침전부선법에서 중요한 역할을 하는 공침제로 Ce(III)을 선택하여 침전부선을 수행하였다. Ce(III)은 여러 원소를 농축 시키는데 지금까지 사용되지 않았으며 수산화물 침전에 대해 10^{-22} 의 작은 용해도곱 상수 값을 갖고 있으면서 숨털 모

양의 침전을 형성하는 성질을 갖고 있다. 따라서 pH 9.5 조건의 인공 해수에서 Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pd(II)을 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 와 공침시킨 다음 음이온성 계면활성제인 sodium oleate를 가하고, 질소 기체로 부선시켜 농축하였으며, 농축 분리된 원소들을 불꽃 원자흡수분광기로 정량하였다.

본 연구에서는 부선방법에 영향을 주는 공침제의 양, 계면활성제의 종류와 양, pH 조건, 질소 기체 주입속도 등에 대한 조건을 최적화 하였으며, 동해(강릉)와 서해(강화도)의 해수에 적용하여 본 방법의 응용성을 고찰해 보았다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에서 사용한 시약들은 표준용액 제조시에 특급의 순도를 사용하였으며, 실험에 사용된 모든 물은 1차 증류한 후 Milli-Q water system(Millipore Co.)으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

Cd(II) 표준용액: 스위스 Fluka사의 cadmium metal(99.99%)을 소량의 진한 HNO_3 로 녹여 1000 mg/l 용액을 만들어 병에 보관하고 필요할 때마다 희석하여 사용하였다.

Cu(II) 표준용액: 일본 Hayashi사의 copper metal(99.9%)을 소량의 진한 HNO_3 로 녹여 1000 mg/l 용액을 만들어 병에 보관하여 사용하였다.

Fe(III) 표준용액: 일본 Hayashi사의 특급시약인 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 1000 mg/l가 되도록 탈염수로 녹여 만들었다.

Mn(II) 표준용액: 일본 Hayashi사의 특급시약인 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 탈염수에 녹여 1000 mg/l 용액으로 만들어 필요한 농도로 희석하였다.

Pb(II) 표준용액: 일본 Junsei사의 특급시약인 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 를 탈염수로 녹여 1000 mg/l 용액으로 제조하였다.

Pd(II) 표준용액: 미국 Aldrich사의 PdCl_2 (99%)를 소량의 왕수로 녹여 1000 mg/l 용액으로 제조 후 병에 보관하여 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

Ce(III) 용액: 독일 Merck사의 분석급 시약인 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 1.0 M되게 탈염수로 녹여 사용하였다.

계면활성제: 음이온성 계면활성제로는 sodium oleate(일본 Shinyo사 시약급)와 sodium lauryl sulfate(일본 Hayashi사 시약급)를, 양이온성 계면활성제로는 cetyltrimethyl ammonium bromide(영국 Poole사 시약급), cetylpyridinium chloride(미국 Sigma사 시약급)를 각각 99.9% 에탄올에 0.3%(w/v) 되게 녹여서 사용하였다.

원자흡수분광기: Perkin-Elmer Model 2380 원자 흡수분광기이었으며, 버너는 10 cm(1-slot) 혼합식을 사용하였다.

pH Meter: 모든 pH측정은 미국 Fisher사의 pH meter model 600과 Fisher사의 유리전극을 사용하였으며 pH 7.0, 9.0, 10.0인 원충용액으로 사용전에 항상 보정하였다.

인공해수제조: Ce³⁺를 공침제로 이용한 침전부선 기술을 해수에 적용하기 위해, 최적의 조건을 찾고자 인공해수를 제조하여 실험을 수행하였다. 인공해수는 실제 해수의 주성분으로 알려진 10여종의 성분들을 가하여 제조하였으며, 제조된 인공해수는 20l 폴리에틸렌통에 넣고 보관하였다.

실험방법

시료인 해수를 거름종이(Whatman No. 1)로 걸러서 부유 불순물을 제거한 후 1.0l를 삼각 플라스크에 취하여 저어주면서 1.0 M Ce(III)용액 2 ml를 가하였다. 5.0 M과 1.0 M의 수산화나트륨 용액을 가하여 용액의 pH를 9.5로 하여 Ce(OH)₃ 침전을 형성시켰다. 이 때 Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pd(II)들이 공침된다. 이 용액에 음이온성 계면활성제인 sodium oleate(0.3%)를 1 ml 가하여 자석젓개로 20분간 저어준 후 이 모든 내용물을 부선용기로 옮겼으며 삼각 플라스크에 남은 잔유물은 탈염수로 세척하여 모액과 합하였다. 소수성 침전을 용액 표면으로 띄우기 위해 질소기체를 10 ml/min의 속도로 bubbling하여 용액내의 침전을 부선시켜 용액이 맑아지게 하였다. 그런 다음 용액 표면으로 뜬 침전을 거품과 함께 감압장치로 플라스크에 모았다. 이렇게 모아진 침전을 감압장치가 연결된 유리 거르개로 걸러서 용액을 제거하고 10 ml 에탄올과 0.01 M 수산화나트륨용액 10 ml로 씻

었다. 침전을 8.0 M 질산용액 5.0 ml로 녹여 10.0 ml 메스플라스크에 넣고 탈염수로 표선까지 묽혔다.

각 원소의 함량을 구하기 위하여 각각의 표준용액을 위와 같은 방법으로 부선, 농축하여 흡광도를 측정하였으며 표준 검정 곡선법으로 각 이온들을 정량하였다.

결과 및 고찰

부선조건

공침제: 본 실험에서 공침제로 사용한 Ce(II)은 친수성 수산화물 침전으로 10⁻²² 정도의 작은 용해도곱 상수값을 갖고 있어 안정하며 침전 부선기술을 응용하기에 좋은 솜털 모양의 침전을 형성하는 성질을 갖고 있다. 또한 큰 산화물 생성열 값을 갖고 있어 불꽃 원자화 분석시 화학적 방해에 대한 해방제 역할을 하여 준다. 이러한 Ce(III)을 이용하여 극미량의 Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pd(II)을 Ce(OH)₃ 침전에 정량적으로 공침시키는데 있어 Ce(III)의 양이 중요한 요인으로 작용할 것으로 생각되어 이에 대해 검토하였다.

본 실험에서 정량하고자 하는 원소들이 일정량씩 들어있는 1.0l 인공해수에 1.0 M Ce(III)용액을 0.3 ml에서 4.0 ml까지 변화시켜 가면서 공침·부선하여 이들 각 원소의 흡광도를 측정, Ce(III)의 양에 대하여 도시하였다(Fig. 1 참조). Cu(II), Fe(III), Pb(II)에 대해서 Ce(III)용액을 1.0 ml 이상 가했을 때, Cd(II), Mn(II), Pd(II)에 대해서는 2.0 ml 이상의 Ce(III)을 가했을 때 흡광도의 변화가 거의 없었다. 즉, 이들 각 원소들에 대하여 Ce(III)가 몰비율로 100배 이상 존재할 경우 효율적인 공침이 형성됨을 알 수 있었다.

따라서 본 실험에서는 1.0 M의 Ce(III)용액 2 ml를 공침제로 가하여 실험을 수행하였다.

용액의 pH: 여러 원소들을 동시에 공침시켜 농축하기 위해서는 정량하고자 하는 원소들이 모두 공침될 수 있는 pH를 찾는 것이 중요하다. 왜냐하면 pH에 따라서 분석 이온들과 공침제로 사용되는 Ce(III)이 금속 수산화물 침전을 형성하는 정도가 다르기 때문이다. 또한 pH의 변화는 계면활성제의 전하를 변화시키기도 하여 부선효율에 영향을 준다.

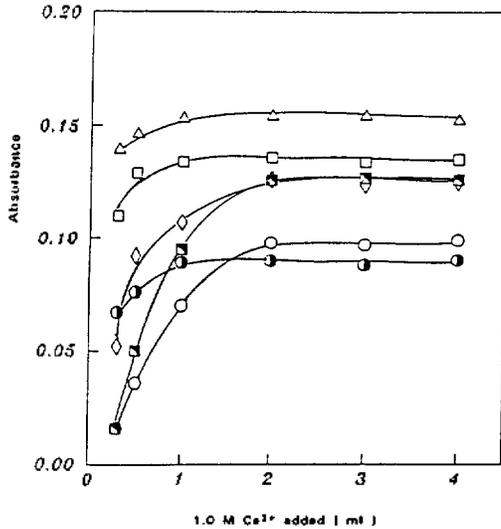


Fig. 1. Effect of coprecipitant on the flotation of trace elements. ○: Cd(II)(40 $\mu\text{g/l}$), ◇: Mn(II)(100 $\mu\text{g/l}$), □: Cu(II)(40 $\mu\text{g/l}$), ●: Pb(II)(200 $\mu\text{g/l}$), △: Fe(III)(200 $\mu\text{g/l}$), □: Pd(II)(200 $\mu\text{g/l}$).

따라서, 인공해수에서 안정한 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 침전을 형성시키고 좋은 공침효율을 얻을 수 있는 pH 영역을 찾기 위하여 5.0 M과 1.0 M의 수산화나트륨 용액으로 인공해수의 pH를 7에서 10까지 변화시키면서 공침·부선했으며 각 원소들에 대한 흡광도를 측정하였다(Fig. 2 참조).

Fe(III)를 제외한 모든 원소들이 pH 9.5에서 가장 좋은 흡광도를 나타내었으며 Fe(III)는 pH 9에서 가장 좋은 효율을 나타내었다. 이 때 pH를 10 이상으로 증가시키면 해수에 약 0.05 M 정도로 많은 양 존재하는 Mg(II)이온이 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 형태로 많은 침전을 형성하므로 부선키고 거품층을 걷어내는 데에 많은 시간이 필요할 뿐만 아니라 침전을 거르는데도 많은 시간을 소비하게 된다. 또 많은 침전양으로 인하여 농축비를 감소시키게 되어 농축효율을 떨어뜨린다. 본 실험에서는 수산화나트륨 용액으로 시료용액의 pH를 9.5로 조절하여 동시에 공침시켰다.

계면활성제. 계면활성제의 역할은 침전의 표면과 반대전하를 띠고 있어 침전에 용이하게 흡착하여 친수성인 침전을 소수성으로 만들어 시료용액으로부터 침전을 분리시키며, 부선했던 침전이 용액내로

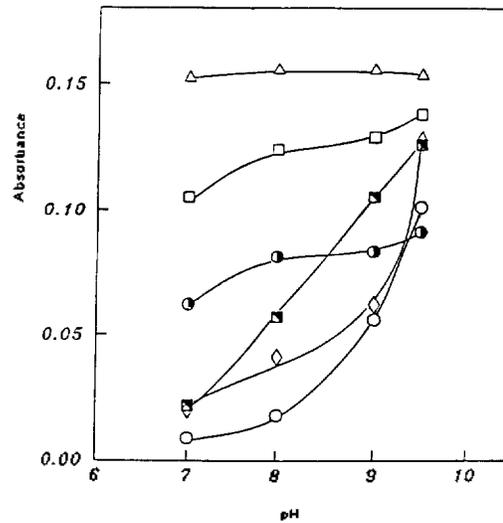


Fig. 2. Effect of pH on the flotation of trace elements. ○: Cd(II)(40 $\mu\text{g/l}$), ◇: Mn(II)(100 $\mu\text{g/l}$), □: Cu(II)(40 $\mu\text{g/l}$), ●: Pb(II)(200 $\mu\text{g/l}$), △: Fe(III)(200 $\mu\text{g/l}$), □: Pd(II)(200 $\mu\text{g/l}$).

재분배되지 않도록 안정한 거품층을 형성하는 것이다^{10,11}.

본 실험에서 사용된 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 침전도 친수성 수산화물 침전이므로 부선키·농축하기 위해서는 계면활성제가 필요하며 계면활성제의 종류 및 양에 대하여 조사하였다. 음이온성 계면활성제로는 sodium oleate와 sodium lauryl sulfate를, 양이온성 계면활성제로는 cetyltrimethyl ammonium bromide(CTMAB)와 cetylpyridinium chloride(CPC)에 대해 부선키효율을 검토하였다.

각각의 계면활성제를 본 실험에 적용시켜 본 결과 sodium oleate가 가장 좋은 부선키효율을 나타내었으며, 양이온성 계면활성제인 CTMAB와 CPC는 침전을 거의 부선키지 못하였다. 이러한 이유는 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 침전 주위에 여분의 Ce(III)이 양전하의 전기층을 형성함으로써 음이온성 계면활성제와 정전기적 결합을 효과적으로 이루기 때문인 것으로 생각된다. 또 sodium lauryl sulfate보다 sodium oleate가 더 좋은 부선키효율을 나타내는 것은 더 긴 사슬구조를 갖고 있어 침전을 비교적 더 빠르게 용액 표면으로 부선키켜 주기 때문으로 생각된다^{12,13}. 이전의 연구에서 Mizuike 등^{14,15}이 수용액에서 극미량원소들을

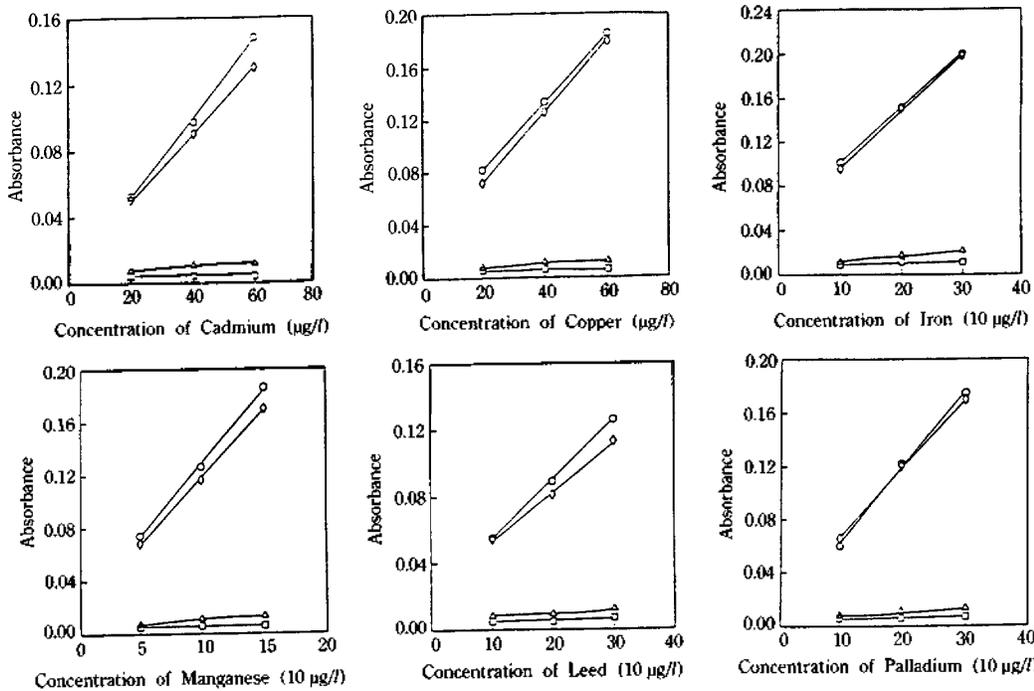


Fig. 3. Flotation efficiencies of each element according to the type of surfactant. surfactant: 1 ml. O: sodium oleate, □: sodium lauryl sulfate, ◇: sodium oleate:sodium lauryl sulfate=8:1, △: sodium oleate:sodium lauryl sulfate=1:1.

부선할 때 혼합 계면활성제를 사용하여 좋은 부선 효율을 얻었으며 각각의 역할이 다르다고 제안하여 본 실험에서도 sodium oleate와 sodium lauryl sulfate를 비를 변화시켜 가면서 혼합하여 흡광도를 측정해 보았다. Sodium oleate와 sodium lauryl sulfate의 혼합비를 부피비로 8:1까지 변화시켜 보았으나 Fig. 3에서와 같이 sodium oleate를 단독으로 사용했을 때와 부선효율에 대해 큰 차이를 얻지 못하였다.

또 부선효율이 계면활성제의 종류 뿐만 아니라 양에 따라서도 많은 영향을 받을 것으로 생각되어 0.3% sodium oleate를 0.5 ml에서 3.0 ml까지 부피를 변화시켜 가면서 조사해 보았다(Fig. 4 참조). 그 결과 1.0 ml 이상 가하였을 때 부선효율에 큰 차이를 나타내지 않았으므로 본 실험에서는 0.3% sodium oleate를 1.0 ml 가하여 부선시켰다.

질소 기체 주입속도. 부선기술에 의해 예비 농축하는 방법에서 물어 넣는 기체는 침전들을 용액 표면으로 띄우는 중요한 역할을 하며 미세한 기포로

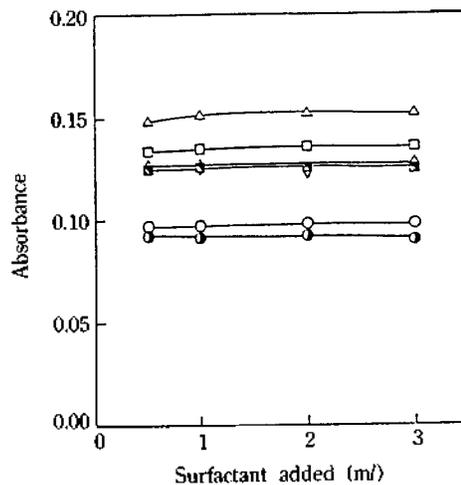


Fig. 4. Effect of surfactant on flotation efficiencies. O: Cd(II)(40 µg/l), ◇: Mn(II)(100 µg/l), □: Cu(II)(40 µg/l), ●: Pb(II)(200 µg/l), △: Fe(III)(200 µg/l), □: Pd(II)(200 µg/l).

생성되어야 한다. 기포는 질소 기체가 부선용기 밑에 설치된 sintered-glass disk를 통과할 때 생성되며,

작은 기포를 형성할 수록 침전과의 경계면 전체 면적이 커져 부선효율이 증가하며 솜털 모양의 침전입자들 틈 사이로 끼어들어가 침전을 잘 띄워준다. 이러한 기체방울의 크기는 기체 주입속도에 의해서도 조절되므로 이에 대하여 알아보았다. 기체 주입속도 변화에 대한 부선효율의 변화는 거의 나타나지 않았으나 기체 주입속도가 커질수록 큰 기포방울이 형성되어 거품층을 불안정하게 하며, 대류현상을 유발하여 침전을 부설통기 내에 재순화 시키므로써 부설통기 시간을 필요이상으로 소비하게 하였다. 그러므로 본 실험에서는 용액내의 성분원소를 효과적으로 부설통시키고, 안정한 거품층을 형성하기 위하여 질소 기체 주입속도를 10 ml/min으로 조절하였으며 부설통 시간은 15분으로 하여 실험을 수행하였다.

방해이온에 대한 검토

본 연구에서 정량하고자 한 Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pd(II)을 Ce(OH)₃침전에 공침시켜 부선·농축하고 불꽃 원자흡수분광법으로 정량하는 과정에서 공존하는 다른 이온들에 의한 방해효과는 보다 정확한 분석을 저해하므로 이에 대한 조사가 필요하다. 그러나 불꽃 원자흡수분광기로 분석을 할

때 공침제로 사용한 Ce(III)이온이 큰 산화물 생성 열값($\Delta H_f = -429.3$ kcal/mole)을 가지고 있어서 화학적 방해에 대한 해방제 역할을 하며 광원으로 단일원소 등을 사용하였으므로 스펙트럼에 의한 방해는 없을 것이다. 또한 해수에 존재하는 대부분의 이온들이 10여종의 주성분원소를 제외하고는 분석하고자 하는 원소들을 비롯해 모든 금속들이 극미량으로 존재하므로 다른 이온들에 의한 방해가 없을 것으로 생각된다.

따라서 해수에서 Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pd(II)을 본 방법으로 정량하는데 있어서 공존이온들에 의한 방해는 받지 않을 것으로 생각되어 검토하지 않았다.

분석결과 및 회수율

이상에서 검토한 방법을 토대로 하여 실제 시료로 동해(강릉)와 서해(강화도) 해수를 채취하여 Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pd(II)를 정량하였다. 각각의 해수를 거름종이(Whatman No. 42)로 거른 후 1.0 l를 취하여 위에서 제시한 방법으로 부선·농축하였다. 이들을 정량하기 위하여 1.0 l의 인공해수에 분석원소들의 표준용액을 일정량씩 가한

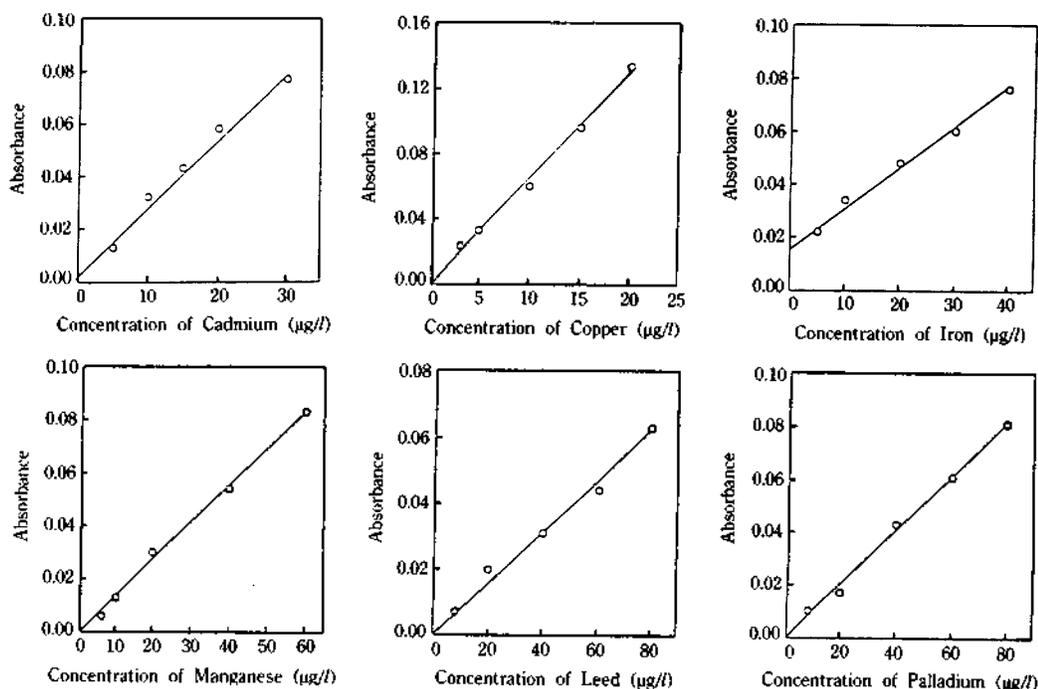


Fig. 5. Calibration curves.

Table 1. Recoveries and detection limits in sea water

(μg/l)

Elements	Sample 1 ^a			Sample 2 ^b			D.L.
	Spiked	Found	Recovery(%)	Spiked	Found	Recovery(%)	
Cd	20.0	18.67	93.4	20.0	19.07	95.4	0.6
Cu	10.0	9.57	95.7	10.0	9.72	97.2	0.3
Fe	20.0	18.96	94.8	20.0	19.71	95.9	0.5
Mn	20.0	18.94	94.7	20.0	18.71	93.6	1.6
Pb	40.0	36.61	91.5	40.0	37.52	93.8	2.1

^aEase Sea(Kangnung). ^bWest Sea(Kanghwado).

후 부선·농축하여 불꽃 원자흡수분광기로 흡광도를 측정하여 표준 검정곡선을 작성하였다(Fig. 5 참조). 이 때 정량하고자 하는 원소들이 포함되지 않은 1.0/l 인공해수를 같은 방법으로 농축하여 측정한 흡광도를 바탕 흡광도로 택하여 바탕 보정하였다. 바탕실험을 하여 얻은 30회의 흡광도로부터 각각에 대한 검출한계를 구하였는데 다음과 같다¹⁶: Cd(II); 0.6 μg/l, Cu; 0.3 μg/l, Fe; 0.5 μg/l, Mn; 1.6 μg/l, Pb; 2.1 μg/l, Pd; 1.6 μg/l. 이상과 같은 방법으로 실제 해수에 포함된 각 원소들의 함량을 분석한 결과 이 방법의 검출한계 이하로 존재하였다.

이것을 바탕으로 본 방법의 신뢰성을 검토하기 위하여 각 원소들의 회수율을 알아보았다. 실제 해수에 각 원소들의 표준용액을 일정량 가하여 분석한 결과 92~97%의 회수율을 얻을 수 있었다(Table 1 참조). 본 연구에서 제시한 방법에 의해 얻은 회수율은 분석하고자 하는 원소들에 대해 92% 이상으로 대단히 낮은 농도분석에 대하여 정량적인 것으로 생각된다.

결 론

해수 중 극미량 존재하는 Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pd(II)을 Ce(OH)₃ 침전에 동시 공침시킨 후 부선·농축하여 불꽃 원자흡수분광기로 검출할 수 있었으며 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 해수에 극미량으로 존재하는 6가지 원소들을 공침제로 Ce(III)를 사용하여 동시 농축시킬 수 있어 신속히 정량할 수 있었다.
- 2) 해수 분석시 Ce(OH)₃ 침전에 이들 원소들을

공침시키기 위한 최적의 pH는 9.5이었으며 수산화 나트륨 용액으로 조절하는 것이 효과적이었다.

3) 이들 침전을 부선시키기 위한 계면활성제로는 0.3% sodium oleate를 단독으로 사용하여 가장 좋은 부선효율을 얻었다.

4) 각 원소들의 표준용액을 인공해수에 일정량씩 첨가하여 표준 검정곡선을 작성한 후 실제 해수에 각 원소들의 표준용액을 일정량 가하여 표준 검정곡선법으로부터 회수율을 얻어본 결과 각각에 대해 92% 이상의 좋은 회수율을 구하였다.

본 연구는 한국과학재단 핵심연구과제의 연구비로 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며, 연구비 지원에 감사드린다.

인 용 문 헌

1. 임제민, "환경화학", 동화기술, 1988.
2. 승정자, "극미량원소의 영양", 민음사, 1984.
3. M. Caballero, R. Cela, and J. A. Perez-Bustamante, *Talanta*, **37**(3), 275 (1990).
4. Eric Heinen DeCarlo and Harry Zeitlin, *Anal. Chem.*, **53**, 1104 (1981).
5. Atsushi Muzuike, Masataka Hiraide, and Kiyoshi Mizuno, *Anal. Chim. Acta*, **148**, 305 (1983).
6. W. J. Williams and A. H. Gillam, *Analyst*, **103**, 1239 (1978).
7. Yuji Yoshida, Atsushi Muzuike, and Masataka Hiraide, *Anal. Chim. Acta*, **81**, 185 (1976).
8. A. Mizuike, "Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1983.
9. Norbert Adolph Lange, "Lange's Handbook of

- Chemistry", McGraw-Hill, 1985.
10. 박인태, "해양자원론", 학문사, 1985.
 11. R. Lemlich (ed.), "Adsorptive Bubble Separation Techniques", Academic Press, New York, 1972.
 12. Milton J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", Wiley 1989.
 13. John F. Scamehorn (ed.), "Phenomena in Mixed Surfactant Systems", American Chemical Society, 1986.
 14. N. J. Sonawane, Masataka Hiraide, and Atsushi Mizuike, *Anal. Chim. Acta*, **149**, 359 (1983).
 15. M. Hiraide, T. Ito, M. Baba, H. Kawaguchi, and A. Mizuike, *Anal. Chem.*, **52**, 804 (1980).
 16. M. Hiraide and A. Mizuike, *Rev. Anal. Chem.*, **VI** (2), 151 (1982).
 17. Douglas A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis", 3rd, Saunders College Publishing, 1985.