

La(OH)₃ 공침에 의한 해수중 혼적량 코발트, 구리, 및 전체 크롬의 동시 부선 및 정량

趙滿漣 · 任興彬* · 金榮相†

고려대학교 이과대학 화학과

*단국대학교 이과대학 화학과

(1994. 6. 18 접수)

Simultaneous Flotation and Determination of Trace Cobalt, Copper and Total Chromium in Sea Water by La(OH)₃ Coprecipitation

Man-Sik Cho, Heoungbin Lim*, and Young-Sang Kim†

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

*Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received June 18, 1994)

요 약. La(OH)₃를 공침제로 사용하여 해수중 혼적량 세 가지 원소를 동시에 부선시켜 정량하는 방법에 관하여 연구하였다. 인공해수를 사용하여 효과적인 부선을 위한 용액의 pH, 공침제의 양, 계면활성제의 종류와 양 등의 실험조건을 최적화시켰다. 부선하기 전에 Cr(VI)를 NaBH₄에 의하여 Cr(III)으로 환원시켜 전체 크롬이 공침되도록 하였다. 해수시료 1.0l에 La³⁺를 가하고 용액의 pH를 9.8로 조절하여 La(OH)₃로 침전시키면서 혼적량 Co(II), Cu(II) 및 Cr(III)이 공침되게 하였다. 부피 1:8의 0.5% sodium oleate와 sodium dodecyl sulfate 에탄올 용액을 가하고 질소기체로 bubbling하여 침전들을 띄웠다. 뜬 침전을 분리해 내어 걸르고 씻은 다음 7.0 M HNO₃ 용액으로 녹여서 탈염수로 부피 25.0 ml가 되게 하였다. 분석원소들을 흑연로 원자흡수 분광광도법으로 정량하는데 인공해수로 표준용액을 만들어 검정곡선을 작성하였다. 이 방법을 동해와 서해의 물시료중 이들 원소분석에 응용하여 좋은 결과를 얻었다. 그리고 해수시료에 이들 원소를 일정량 첨가하여 얻은 회수율은 90.0% 이상으로 본 방법이 정량적임을 확인하였다.

ABSTRACT. The precipitate flotation using La(OH)₃ as a coprecipitant was studied for the simultaneous determination of trace three elements in a sea water. Several experimental conditions such as pH, coprecipitant and surfactant were investigated with an artificial sea water. To remove the influence of Cr(VI) the Cr(VI) was reduced to Cr(III) using NaBH₄ prior to the flotation. Trace amounts of Cu(II), Co(II) and total Cr in 1.0l sea water was coprecipitated together with the precipitation of La(OH)₃ in the solution of pH 9.8 adjusted with 3.0 M NaOH solution. The precipitate was floated by using a mixed surfactant (1 to 8 of each 0.5% ethanolic sodium oleate and sodium dodecyl sulfate solution) by bubbling a nitrogen gas. The floats was separated and filtrated from the mother liquor by suction. The precipitate was dissolved in 7.0 M HNO₃ solution and then marked to 25.0 ml with a deionized water. These elements were determined by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. This method was applied to determine the elements in the sea water of the Eastern and Western coasts. And the recoveries were over 90.0% in the samples into which given amounts of the analyte elements were spiked.

서 론

현재 자원의 보고라고 할 수 있는 해수의 오염은

심각한 정도까지 이르고 있어서,¹ 이들에 대한 정확한 정보가 필요한데 해수 전체 부피가 방대하기 때문에

대부분의 원소는 극히 미량으로 존재하고 있다고 알려져 있다. 그러나 극미량 원소일지라도 수중 동식물에 미치는 효과가 클 수 있으므로 신속하고 정확한 분석법이 개발되어야 한다.

극미량 성분원소의 직접 분석에 이용되는 기기는 HPLC,² ICP-AES,³ ICP-MS,⁴ 동위원소 분석 스파크 광원 질량분석기(IDSSMS)⁵ 등이 있는데 고가이며 유지비가 많이 든다. 따라서 화학적 방법으로 분리 농축한 다음 AAS와 같은 보편적인 기기를 사용하는 것이 유리할 때가 있다. 현재 널리 이용되고 있는 분리 농축법에는 용매추출법,⁶ 침전법,⁷ 이온교환 수지 흡착법⁸ 등이 있다.

이들 방법과 아울러 부선법이 이용되고 있는데, 이 방법은 많은 양의 시료를 처리하는 경우에 대단히 신속하고 손쉽게 농축할 수 있으며 큰 농축 효과율을 얻을 수 있다. 따라서 수용액 상에 극미량으로 존재하는 원소들의 농축에 매우 우수한 효과를 기대할 수 있다.

부선 방법으로는 수용액과 섞이지 않는 용매를 사용하여 거품 없는 분리 방법인 solvent sublation⁹ 과 거품 분리 방법¹⁰ 인 이온부선법과 침전부선법으로 분류된다. 이온부선법은 분석 이온을 킬레이트로 만들어 계면활성제로 소수성이 되게 만든 후 부선하여 정량하는 방법이고, 침전부선법은 콜로이드성 또는 솜털같은 침전에 분석 화학종을 공침시키고 소수성으로 만든 후 부선하는 방법이다. 그러나 사용하는 침전제나 킬레이트제에 따라 다시 유기¹¹ 및 무기¹² 침전부선법으로 더 세분할 수 있다.

지금까지 본 연구실에서 부선기술을 이용한 흔적량 원소의 농축에 대하여 다년간 연구하였는데¹³⁻¹⁸ 그 중 成 등¹⁸은 해수중의 Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) 및 Pb(II)를 pH 9.5에서 수산화세륨(III) 침전에 공침시켜 sodium oleate로 소수성 침전을 만들어 부선-농축하여 불꽃 원자흡수분광법으로 정량하였고, 90% 이상의 회수율을 얻었다. 그런데 비교적 감도가 낮고 검출한계가 높은 불꽃 원자화 원자흡수분광법을 이용하여 원소들을 정량하여 실제 해수시료에 응용하는데는 어려움이 있었다.

이외 다른 연구자들에 의해 해수시료에 부선방법을 응용한 예가 그리 많지는 않았다. Nakashima 등¹⁹은 수산화철(III)을 공침제로 텔루르 이온은 pH 8~9

에서 83% 이상의 회수율을 얻었으며, Hagadone 등²⁰은 바나듐 이온을 pH 5에서 수산화철(III) 침전에 공침시키고 sodium dodecyl sulfate를 가하여 부선하였다. Leung 등²¹은 우라늄 이온을 수산화철(III) 침전에 공침-부선시켰다. Tzeng 등¹²은 Oahu 해수중 셀렌 이온을 pH 3.5~5.3에서 수산화철(III)에 의해 공침 부선하고 Fe(III)의 방해 제거하기 위해 이온교환 수지컬럼을 통과시켜 분리하였다. 몰리브덴 이온, 주석이온들은 pH 5.5~7.0에서 수산화철(III) 침전에 공침시켜 음이온성 계면활성제를 가하고 부선하여 정량하는 실험을 수행하여 좋은 결과를 얻었다. 그 외에 Kim과 Zeitlin²²은 공침제로 Th(OH)₄를 사용하여 pH 6.0에서 몰리브덴 이온을 공침-부선하여 99.5%의 좋은 회수율을 얻었다. Hiraide²³는 3.0ℓ 해수중의 은이온을 pH 1에서 2-mercaptobenzothiazole을 첨가하고 부선하였다. 다원소에 대한 부선법으로 Carbezon과 공동연구자들²⁴은 수산화철(III)과 octadecylamine을 이용하여 해수중 Cd(II), Co(II) 및 Cu(II) 이온을 pH 9.5~9.9에서 침전시키고 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate를 가해 소수성 침전을 만들어 부선-농축하여 정량하였다. Hiraide와 Kawaguchi 등²⁵은 인공 해수에서 In(OH)₃를 이용하여 크롬 이온, 망간 이온 외 5가지 이온들을 pH 9.5에서 부선하였다. 이 외에 많이 사용된 공침제로는 Al(OH)₃, Zr(OH)₄, Zn(OH)₂, CdS, PbS 등²⁶이 있다.

그러나 여기에서도 해수에 적용만 하였을 뿐 검출한계의 뚜렷한 개선효율은 얻지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 지금까지 사용한 예가 없고, 용해도곱 상수가 10⁻¹⁹ 정도로 작은 무기 공침제인 수산화란탄을 이용하여 부선하였다. 인공 해수를 사용하여 부선에 영향을 주는 공침제의 양, 용액의 pH, 계면활성제의 종류와 양, 질소기체 주입 등의 조건들을 조사하였다. 그리고 극미량 원소들이 함유된 실제 시료로 동해(강릉), 서해(강화도) 해수를 취하여 위의 조건으로 농축시킨 다음 흑연로 원자 흡수분광광도기로 정량하여 본 연구에서 제시한 최적조건의 타당성을 검토하였다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험을 위해 사용한 시약들은

분석용 특급시약이었다. 또 실험실에서 1차 증류한 후 Milli-Q water system(Millipore, Co.)으로 정제하여 만든 탈염수를 사용하였다. 모든 유리 기구는 사용전에 10% 혼합 산용액(1:1의 HCl:HNO₃)에 24시간 동안 담가두었다가 물과 탈염수로 세척하여 사용하였다.

Cu(II) 표준용액. 미국 Balzer사의 구리금속을 진한 질산으로 녹여 1,000 µg/ml 용액으로 만들어 회석하여 사용하였다.

Cr(III) 표준용액. 스위스 Mallinckrodt사의 Cr(NO₃)₃·9H₂O로 1,000 µg/ml 용액을 만들었으며 필요할 때마다 회석하여 사용하였다.

Cr(IV) 표준용액. 스위스 Mallinckrodt사의 K₂CrO₄로 1,000 µg/ml 용액을 만들었다.

Co(II) 표준용액. 일본 Wako사의 순수한 코발트 금속을 5M 염산 용액으로 녹여 1,000 µg/ml 용액을 만들어 보관하면서 필요할 때마다 회석하여 사용하였다.

La(III) 용액. 일본 Hanawa사의 lanthanum oxide를 0.5M 황산용액 100 ml에 0.3M 되도록 녹여 사용하였다.

NaOH 용액. 일본 Hanawa사의 NaOH를 3.0M과 1.0M되게 탈염수에 녹여 폴리에틸렌 병에 보관하여 사용하였다.

계면활성제. 음이온성 계면활성제로는 sodium dodecyl sulfate(미국 Aldrich사 분석급)와 sodium oleate(일본 Hayashi사 시약급)를 사용했고, 양이온성으로는 cetyltrimethyl ammonium bromide(영국 Poole사 시약급)와 cetylpyridinium chloride(미국 Sigma사 시약급)를 각각 99.9% 에탄올에 0.5%(w/v)로 만들어 사용하였다.

HCl과 환원제인 NaBH₄는 일본 Hanawa사 특급시약, H₂SO₄와 HNO₃는 독일 Merck사의 분석급시약을 사용했다.

원자흡수 분광광도기. HGA-400을 갖춘 Perkin-Elmer Model 2380이었으며, 속빈 음극 등은 Perkin-Elmer사의 것들을 사용하였다.

pH Meter. 모든 pH 측정에는 미국 Fisher사의 pH Meter Model 600과 Fisher사의 유리전극을 사용하였으며 사용전 pH 7.0, 9.0, 10.0인 완충용액으로 항상 보정하였다.

인공 해수. 실제 해수에서 그 존재량이 1 µg/ml가 넘는 화학종은 10여종 밖에 없으므로 이 주성분들을 특급의 수용성 시약을 사용하여 제조하였다.

실험 방법. 해수를 유리 거르계(porosity No. 4)로 걸러서 부유 불순물을 제거한 후 1.0l를 정확히 삼각플라스크에 취한다. 먼저 해수 시료에 염산을 첨가하여 산성 조건으로 만든 다음 환원제로 500 µg/ml BH₄⁻ 4.0 ml를 첨가하여 Cr(VI)을 모두 Cr(III)로 환원시킨다. 공침제인 0.3M La(III) 용액 2.0 ml를 저어주면서 첨가하고, 수산화 나트륨 용액을 가하여 pH를 9.8로 맞추어 수산화란탄(III) 침전을 형성시킨다. 이때 분석 원소들이 공침된다. 침전이 포함된 용액에 음이온성 혼합 계면활성제(부피비 8:1의 0.5% ethanolic sodium dodecyl sulfate와 sodium oleate) 용액 2.0 ml를 가한 후 자석 짓개로 15분간 저어준다. 모든 용액을 부선 용기에 옮기고, 삼각플라스크에 남은 잔유물은 탈염수로 세척하여 합한다.

질소기체를 불어 넣어 용기 아래 부분의 용액이 맑아질 때까지 소수성 침전들을 부선시킨다. 용액 위에 형성된 침전 거품층을 감압플라스크를 이용하여 포집한다. 모아진 침전을 유리 거르계(porosity No. 4)로 거르고 침전을 10 ml의 에탄올과 0.01M 수산화 나트륨 용액 10 ml로 씻는다. 침전을 7.0M 질산용액 2.0 ml로 녹여 25.0 ml 메스플라스크에 넣고 탈염수로 표선까지 묽혔다.

분석원소들을 정량하기 위해 인공해수에 각 표준용액을 일정량씩 가하고, 위와 같은 방법으로 부선 농축한 후 Table 1의 기기조건으로 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성하였다.

결과 및 고찰

공침제. 공침부선법을 수행하기 위해서는 침전을 형성시키는 공침제가 중요한 역할을 한다. 용해도곱 상수값이 작아서 안정한 침전을 형성하며 불꽃원자 흡수분광법에서는 흡광도 측정시 화학적 방해물 억제하는 해방제의 역할도 하며, 요즘 흔히 흑연로 원자 흡수분광법에서는 시료의 매트릭스를 변형시키는 개선제로 사용되는 친수성의 수산화물인 란탄(III)이 공침부선에 좋은 성질을 갖고 있다. 또한 란탄은 이제까지 부선연구에서 본 연구실에서 자연수에 이

Table 1. Instrumental conditions

AA Spectrophotometer	Perkin-Elmer Model 2380		
	Cobalt	Copper	Chromium
Wavelength (nm)	240.7	324.7	357.9
Current (mA)	30	15	25
Slit width (nm)	0.2	0.7	0.7
Graphite furnace	Perkin-Elmer Model HGA-400		
	Cobalt	Copper	Chromium
Drying	110°C 10s (ramp 10s)	110°C 10s (ramp 10s)	110°C 10s (ramp 10s)
Charring	1000°C 10s (ramp 20s)	1000°C 10s (ramp 20s)	1000°C 10s (ramp 20s)
Atomization	2750°C 3s (ramp 3s)	2700°C 3s (ramp 2s)	2700°C 3s (ramp 2s)
Cleaning	2800°C 3s (ramp 3s)	2750°C 3s (ramp 3s)	2750°C 3s (ramp 3s)
Sample injection: 20 μ l			
Graphite tube: pyrolytically coated			

용한 것을 제외하고는 공침제로 사용한 예가 없다. 이런 La(III)를 사용하여 염기성 용액에서 극미량 Co(II), Cu(II)와 전체 Cr을 La(OH)₃ 침전에 공침시키는 연구를 수행하였다.

이때 사용하는 공침제의 양이 분석이온들을 효과적으로 공침시키는데 중요한 역할을 할 것으로 생각되어 이에 대해 검토하였다. 분석원소들을 일정량씩 가한, 즉 Co(II) 1.5 ng/ml, Cu(II) 0.5 ng/ml, Cr(III) 0.5 ng/ml씩 가한 1.0 l의 인공 해수에 공침제로 0.3 M La(III) 용액을 0.25 ml까지 4.0 ml까지 가하면서 공침-부선하여 La(III)의 양에 대한 부선 분리된 분석원소들의 흡광도를 도시하였다.

Fig. 1에서 보여주는 바와 같이, 분석 원소에 대해 몰비율로 10,000이 되는 0.3 M La(III) 용액 1.0 ml 이상 가하였을 때 각 분석원소에서 좋은 공침효율 나타내었으며 코발트를 제외하고는 흡광도의 변화가 거의 없었다. 그러나 과량의 공침제가 첨가되면, 흑연로에서 탄탄에 의한 바탕값이 커져서 분석원소의 흡광도 측정에 방해할 가능성이 있고, 필요 이상의 많은 침전이 형성되어 처리과정에 많은 시간을 소비할 것으로 생각된다. 본 실험에서는 분석원소에 대해 공침제가 몰비로 대략 20,000배가 되는 0.3 M La(III) 용액 2.0 ml를 가하였다.

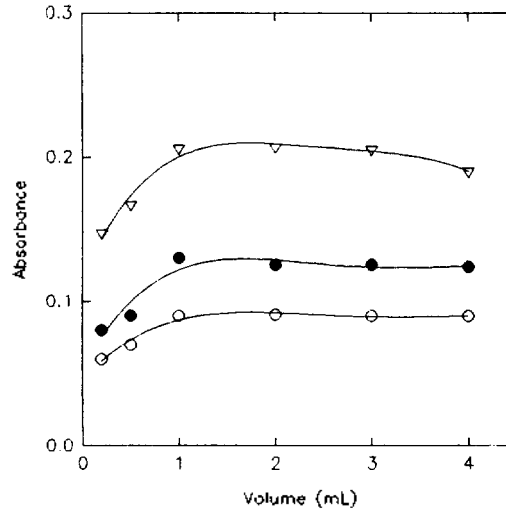


Fig. 1. Effect of coprecipitant on the flotation analytes. Coprecipitant: 0.3 M La(III). ▽: Co(II) 1.5 ng/ml, ○: Cu(II) 0.5 ng/ml, ●: Cr(III) 0.5 ng/ml.

용액의 pH. 수산화물 침전을 만들어 부선하는 경우에는 분석성분들을 효과적으로 침전시키기 위하여 용액의 pH 조절이 중요하다. 또한 본 실험에서와 같이 공침을 이용하는 부선에서도 공침제와 분석성분들이 정량적으로 침전되게 하기 위해서도 용액의 pH를 조심스럽게 조절해야 한다. 한편 침전들을 소수성으로 만들어 띄우기 위하여 일반적으로 계면활성제를 가하는데, 침전표면이 양전하인가 음전하인가에 따라 계면활성제의 작용이 달라질 수 있다. 따라서 안정한 수산화탄(III)을 침전시켜 분석성분들을 정량적으로 공침시키고 이들을 효과적으로 부선시킬 수 있는 용액의 pH를 조사하였다.

위에서와 같이 분석원소를 일정량씩 가한 1.0 l의 인공해수에 3.0 M La(III) 용액 2.0 ml를 가하고, 1.0 M의 수산화 나트륨 용액으로 용액의 pH를 7.0에서 10.0까지 변화시키면서 공침 부선하여 각 원소들의 흡광도를 측정하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, Cu(II)의 경우 9.5, Cr(III) 9.0, Co(II) 9.7 이상의 pH에서 좋은 공침 효율을 보여주고 있다. 이처럼 각 분석원소에 따라 pH가 약간씩 다른 것은 용해도곱 상수값의 차이에 의한 영향으로 생각된다. 그러나 pH가 10.0 이상이 되는 염기성 영역에서는 해수에 과량 존재하는 Mg(II) 이온이 수산화 마그네슘 침전을 형성하여 부선과정과 침전 회수 과정에 많은

시간을 걸리게 하므로 pH 10.0 이상에서는 실험하지 않았다.

또 수산화 나트륨 용액 이외에 암모니아 용액을 사용해 보았으나 수산화나트륨보다는 좋은 효율을 나타내지는 못하였는데 이는 암모니아로 인해 암민 착물이 형성되어 용해도가 증가하기 때문으로 생각된다.

본 실험에서는 수산화 나트륨으로 pH를 조절하였고 세 가지 분석원소들이 98% 이상의 공침 효율을 보이는 pH 9.8를 선택하여 실험하였다.

계면활성제. 본 실험에서 형성된 침전은 친수성 수산화물이므로 이를 부선시키기 위해서는 계면활

성제를 가하여 정전기적 결합으로 중성의 소수성 침전을 만들어야 한다. 또한 거품층은 부선된 침전들이 용액내로 다시 분산되지 않도록 안정하여야 하므로 계면활성제의 역할이 중요하다.

계면활성제는 양이온성, 중성, 음이온성으로 나눌 수 있으나 공침된 침전표면의 전하와 반대 전하를 갖는 계면활성제가 정전기적 인력에 의해 더 쉽게 결합한다.²⁷ 수산화 란탄 침전에 과량으로 존재하는 La(III) 이온과 분석화합물들이 결합되어 침전 표면이 양이온성을 띠게 되므로 같은 전하를 띠는 양이온성 계면활성제와는 결합이 잘되지 않아서 소수성으로 되지 않고 따라서 부선이 잘 되지 않을 것이고, 중성 계면활성제는 정전기적 인력이 없어서 부선 효율이 떨어질 것으로 예상되어 이들에 대한 고려는 하지 않았다.

그러나 같은 음이온성 계면활성제라고 하더라도 부선하는 과정에서 sodium dodecyl sulfate는 안정된 거품층을 형성하고, sodium oleate는 미세한 기체 방울 형성으로 빠르게 부선시키는 역할을 한다고 알려져 있다. 따라서 음이온성 계면활성제로는 sodium dodecyl sulfate 및 sodium oleate를 사용하였고, 이들을 적당히 비율로 혼합한 것을 사용하여 부선효율에 어떤 영향을 미칠지를 검토하였다.

Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 각 분석원소들에 대해 sodium dodecyl sulfate 단독으로 사용했을 때는 정량적으로 부선되지 않았고, sodium oleate 단독 또는 sodium dodecyl sulfate와 sodium oleate의 혼합 계면활성제가 좋은 효율을 나타내었다. 그러나 구리(II)에 대해서는 sodium dodecyl sul-

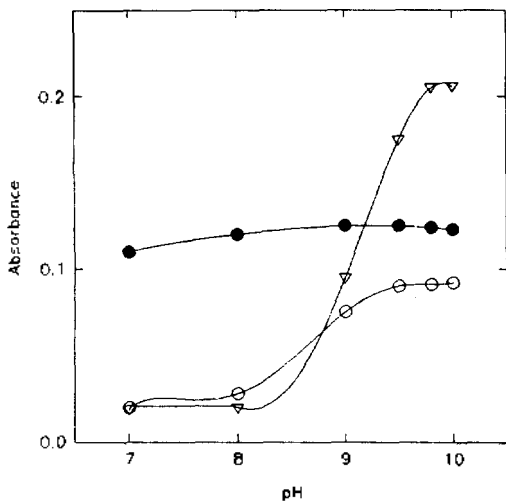


Fig. 2. Effect of pH on the flotation of analytes. ▽: Co(II) 1.5 ng/ml, ○: Cu(II) 0.5 ng/ml, ●: Cr(III) 0.5 ng/ml.

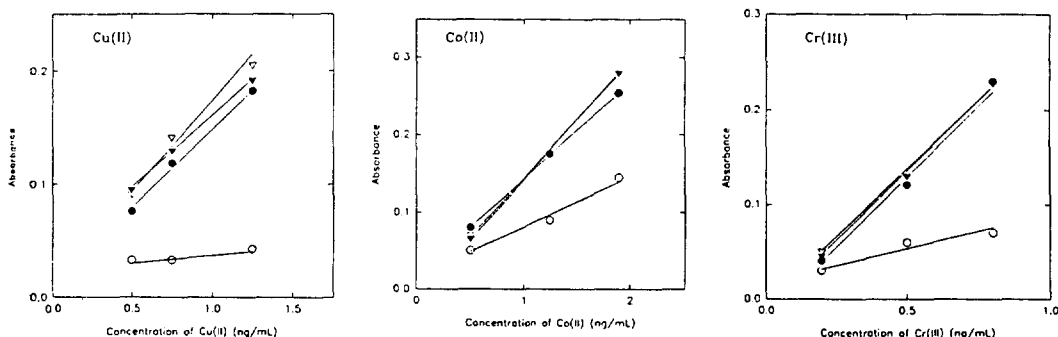


Fig. 3. Effect of surfactant on flotation efficiencies of analytes. ○: Sodium dodecyl sulfate (S. D. S.), ●: Sodium oleate (S. O.), ▽: S. D. S. : S. O. = 8 : 1, ▼: S. D. S. : S. O. = 4 : 1.

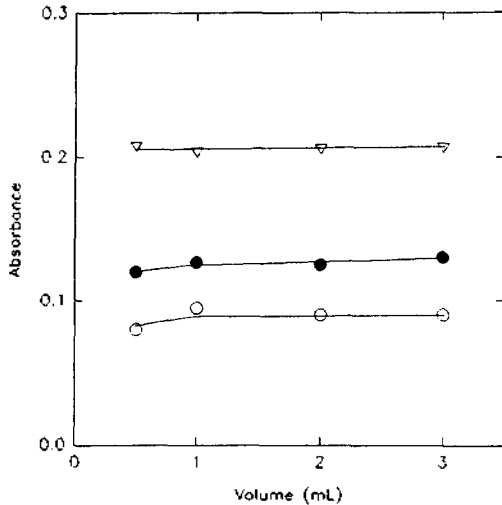


Fig. 4. Effects of surfactant amount on flotation efficiencies. The surfactant is 1 : 8 of 0.5% sodium oleate to sodium dodecyl sulfate. ∇ : Co(II) 1.5 ng/ml, \circ : Cu(II) 0.5 ng/ml, \bullet : Cr(III) 0.5 ng/ml.

fate와 sodium oleate를 8 : 1의 부피비로 혼합된 계면활성제가 더 좋은 결과를 얻을 수 있었는데, 이는 sodium oleate가 부선하는 과정에서 효율을 증가시키며, sodium dodecyl sulfate는 형성된 거품을 안정화시켜 수용액상으로 분석화학종이 재분산되는 것을 억제하는 상승작용을 하기 때문으로 해석된다. 따라서 본 실험에서는 sodium dodecyl sulfate와 sodium oleate를 8 : 1로 혼합한 계면활성제를 선택하였다.

또한 계면활성제의 양 또한 부선농축과정에 영향을 미칠 것으로 생각되어 이를 검토하였다. 혼합 계면활성제의 양을 0.5~3.0 ml까지 변화시켜 가면서 부선농축하여 흡광도를 조사해 본 결과 Fig. 4와 같이 나타났다.

Fig. 4에서와 같이, 1 ml 이상에서 부선효율의 차이를 나타내지 않았으나 3.0 ml이 넘어가면 많은 거품층이 형성되어 처리하는 과정이 쉽지 않았다. 따라서 혼합 계면활성제의 양은 분석원소들에 대해 물비로 1,000배 정도가 되는 2.0 ml로 하였다.

질소기체 주입속도. 부선법에서 형성된 침전을 용액 상층부로 부선시키는데 기체방울의 크기 및 주입속도가 또 중요한 역할을 한다. 이때 형성되는 기체방울의 크기는 sintered glass disk를 통해 나

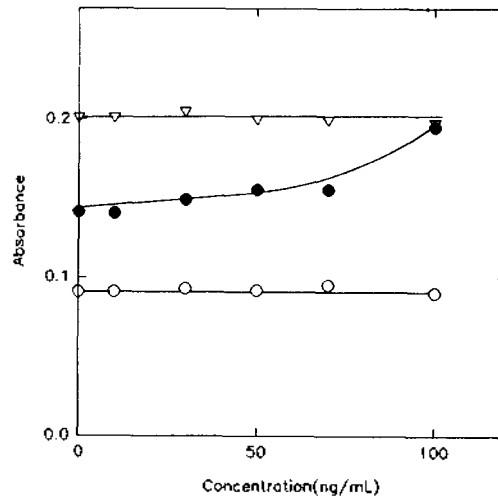


Fig. 5. Interference of Cr(IV) on the determination of analytes. ∇ : Co(II) 1.5 ng/ml, \circ : Cu(II) 0.5 ng/ml, \bullet : Cr(III) 0.5 ng/ml.

오므로 기체 주입속도에 따라 변한다. 주입 속도가 작으면 미세한 기포를 형성하므로 침전과 기체 방울 경계면의 접촉 단면적이 증가하여 부선효율이 좋아 지지만 주입 속도가 크면 부선 시간이 길어지고, 부선된 침전들이 용액내로 다시 분산되는 현상이 야기된다. 일반적으로, 자연수 시료의 경우 기체 주입시간은 5~10분이면 충분하지만 해수 시료의 경우 부선시간이 2~3배 정도 길었다. 이는 시료의 매트릭스가 복잡하여 이온 세기가 증가되므로서 소수성 침전 표면과 기체 방울 계면의 상호작용이 늦기 때문으로 생각된다.¹⁰ 이런 점들을 고려해 가장 적절한 질소기체 주입속도를 50 ml/min으로 조절하였으며 기체 주입 시간은 20분으로 하여 실험을 수행하였다.

Cr(VI)의 환원. 원자흡수분광법에서는 두 가지 이상의 산화상태를 갖는 원소의 흡광도를 각각 별개로 측정할 수 없다. 그러나 만일 본 실험에서 사용하는 수산화란탄에 크롬의 두 가지 산화상태 모두가 정량적으로 공침이 된다면 전체 크롬의 양을 쉽게 측정할 수 있지만 조사해 본 결과 Cr(VI)는 정량적으로 공침이 되지 않는다. Fig. 5에서는 Cr(VI)가 이들 분석원소에 어떤 영향을 주는가를 본 것인데, Co(II)와 Cu(II)에는 별 영향을 주지 않고, Cr(III)에는 Cr(VI)의 농도가 증가함에 따라 50 ng/ml까지는 흡광도가 서서히 증가함을 볼 수 있었고, 그 이상의

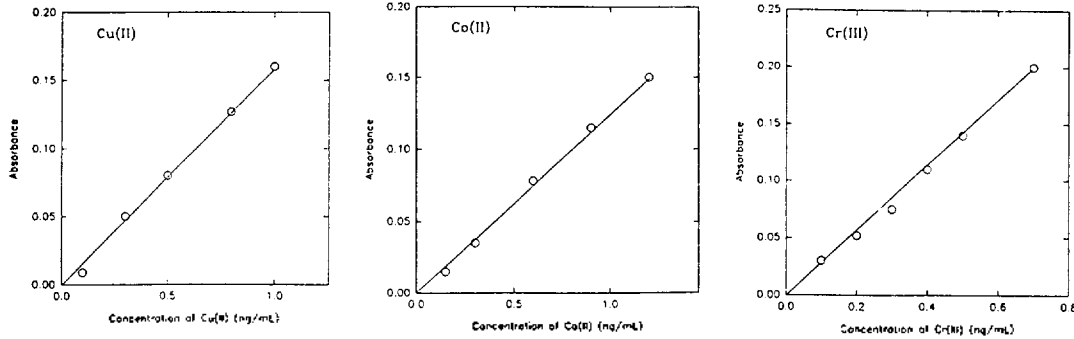
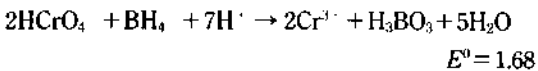


Fig. 6. Calibration curves.

농도에서는 비교적 급격한 흡광도 증가를 야기하였다. 이는 La(OH)₃ 침전에 Cr(VI)가 정량적은 아니지만 일부가 공침이 되고 있음을 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 Cr(III)만을 선택적으로 부선 정량하기는 불가능할 것으로 판단되어 전체 Cr를 정량하기로 하였고, 따라서 시료중 Cr(VI)를 모두 Cr(III)로 환원시켰다. 본 연구에서는 환원제로 NaBH₄를 사용하였다.

NaBH₄는 다음과 같은 반응이 일어나게 하여 Cr(VI)를 Cr(III)로 환원시킨다.



그러나 본 연구에서는 염기성 조건에서 침전시키므로 위의 반응을 진행시키기 위해서 산성조건으로 만들어 주어야 한다. 따라서 위의 반응이 정량적으로 진행이 되고 전체 Cr의 정량에 무리가 없는지를 검토하기 위해서, 전체 Cr의 농도를 1.0 µg/ml가 되게 하고 Cr(III)와 Cr(VI) 농도를 각각 0~1 µg/ml까지 역으로 변화시킨 다음, 환원제를 가하고 부선시켜 흡광도를 측정하였다. 그 결과 전체 Cr의 흡광도가 일정하게 나타났다. 이로써 Cr(VI)가 모두 정량적으로 Cr(III)로 환원되어 일정한 흡광도를 나타낸 것으로 해석할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 방법으로 환원효율도 좋고, 전체 Cr의 정량을 성공적으로 수행할 수 있음을 알 수 있었다.

공존 이온의 방해. Co(II), Cu(II) 및 전체 Cr를

수산화란탄(III) 침전에 공침시켜 부선-농축하여 후연로 원자 흡수분광광도법으로 해수를 분석하는 과정에서 방해할 수 있는 이온들을 조사하여 보았다.

해수에 무시할 수 없는 양으로 존재하고 있으며 수산화란탄(III) 침전에 공침될 수 있고, 흡광도 측정시 방해할 수 있는 Fe(III), Al(III) 및 Zn(II)를 100 ng/ml의 농도까지 방해를 조사하였으나, 세 가지 원소 모두의 방해는 관찰할 수 없었다.

분석 결과 및 회수율. 이상에서 고찰한 최적 실험 조건들의 유효성을 검토해 보기 위해, 동해(강릉)와 서해(강화도) 해수에서 Cu(II)와 Co(II), 전체 Cr를 정량하였다. 이를 위해 인공 해수에 분석원소의 저장용액을 일정 농도범위로 가하여 표준용액을 만들고 부선-농축시켜 표준 검정 곡선을 작성하였다(Fig. 6 참조). 이때 분석원소가 포함되지 않은 인공해수를 부선 농축하여 흡광도를 측정한 다음 이 값을 분석 시료와 표준시료의 측정 흡광도값으로부터 빼주어 바탕보정을 하였다.

바탕용액을 사용하여 얻은 30회의 흡광도로부터 분석원소들의 검출한계를 구하였는데, 그 결과는 Co(II) 0.046 ng/ml, Cu(II) 0.037 ng/ml, 전체 Cr 0.0097 ng/ml이었다. 이 방법으로 실제 해수를 분석한 결과 동해 해수에서는 Co(II) 0.24 ng/ml, Cu(II) 0.63 ng/ml, 전체 Cr 0.51 ng/ml이고, 서해에서는 Co(II) 0.23 ng/ml, Cu(II) 0.44 ng/ml, 전체 Cr 0.20 ng/ml가 검출되었다. 각 원소에 대한 분석 결과를 Table 2에 수록하였다.

마지막으로 본 연구에서 제시한 방법의 신뢰도를 측정하고자 회수율을 알아보았다. 실제 해수 시료에 각 원소의 표준용액을 일정량씩 첨가해 공침부선 후

Table 2. Analytical results of trace elements in sea water (Unit: ng/ml)

Sample	Elements	Spiked	Measured	Recovered	RSD (%)	Recovery (%)
East Sea (Kangrung)	Co(II)	0.0	0.24		8.7	
		0.3	0.53	0.29	2.8	96.6
	Cu(II)	0.0	0.63		3.9	
		0.2	0.82	0.19	1.8	95.0
Cr(III)	0.0	0.51		5.2		
	0.2	0.71	0.2	3.0	100.0	
West Sea (Kanghwa)	Co(II)	0.0	0.23		4.3	
		0.3	0.51	0.28	4.0	93.3
	Cu(II)	0.0	0.44		5.7	
		0.2	0.63	0.19	3.2	95.0
Cr(III)	0.0	0.2		10.2		
	0.2	0.38	0.18	6.6	90.0	

흡광도를 측정된 결과 90.9% 이상의 회수율을 얻었다(Table 2 참조). 따라서 본 방법은 해수중 흔적량 존재하는 이들 원소들의 정량에 유용할 것으로 생각된다.

결 론

다음과 같은 최적화시킨 실험조건을 이용하여 해수중 흔적량 존재하는 Co(II), Cu(II)와 전체 Cr를 수산화탄(III) 침전에 공침시켜 부선농축하고 흑연로 원자흡수 분광광도기로 정량할 수 있었다:

1) 해수 분석시 수산화나트륨 용액으로 용액의 pH를 9.8로 조절하여 부선농축하면 98% 이상의 효율을 얻을 수 있었다.

2) 침전물을 부선시키는 계면활성제는 부피비 8:1의 0.5% ethanolic sodium dodecyl sulfate: sodium oleate 용액 2.0 ml가 가장 좋은 부선 효율을 나타내었다.

3) Cr(VI)은 부선전에 염산 산성 조건하에서 NaBH₄를 사용하여 모두 환원시켜 전체 Cr를 정량하였다.

4) 실제 해수시료를 정량한 결과 동해 해수에서는 Co(II) 0.24 ng/ml, Cu(II) 0.63 ng/ml, 전체 Cr 0.51 ng/ml이고, 서해에서는 Co(II) 0.23 ng/ml, Cu(II) 0.44 ng/ml, 전체 Cr 0.20 ng/ml가 검출되었다. 회수율은 90.0% 이상이었다.

본 연구는 한국과학재단의 '92, '93년도 핵심연구

과제로 연구비를 지원받아 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며 재단의 지원에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. 김희강; 차영일; 김동수 "환경과학"; 동화기술: 서울, 1989.
2. Yao, X.-D.; Liu, J.-C.; Cheng, J.-K.; Zeng, Y. *Anal. Sci.* **1992**, *8*, 255.
3. Habib, M. M.; Salin, Eric, D. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2055.
4. Plantz, M. R.; Smith, Fred, G.; Houk, R. S. *ibid.* **1989**, *61*, 149.
5. Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Desaulniers, J. A. H.; Russell, D. S. *ibid.* **1980**, *52*, 1585.
6. Hojjatie, M.; Freiser, H. *Anal. Chim. Acta* **1987**, *197*, 333.
7. Akagi, T.; Haraguchi, H. *ibid.* **1990**, *62*, 81.
8. Cheng, C.-J.; Akagi, T.; Haraguchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3229.
9. Cervera, J.; Cela, R.; Perez-Bustamante, J. A. *Analyst* **1982**, *107*, 1425.
10. Caballero, M.; Cela, R.; Perez-Bustamante, J. A. *Talanta* **1990**, *37*, 275.
11. Hiraide, M.; Mizuike, A. *ibid.* **1975**, *22*, 539.
12. Tzeng, J.-H.; Zeitlin, H. *Anal. Chim. Acta* **1978**, *101*, 71.
13. Kim, Y.-S.; Park, S. J.; Choi, J. M. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *14*, 330.
14. Lee, K. S.; Choi, H. S.; Kim, S. T.; Kim, Y.-S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 355.
15. Lee, K. S.; Choi, H. S.; Kim, Y.-S. *Anal. Sic. &*

- Tech.* **1990**, *3*, 419.
16. Kim, Y.-S.; Han, J. S.; Choi, H. S. *Anal. Sci.* **1991**, *7*, 1347.
17. 김기찬, "석사학위논문", 고려대학교, 1990.
18. Sung, W. S.; Choi, H. S.; Kim, Y.-S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 327.
19. Nakashima, S.; Yagi, M. *Anal. Chim. Acta* **1984**, *157*, 187.
20. Hagadone, M.; Zeitlin, H. *ibid.* **86**, 289.
21. Leung, G.; Kim, Y. S.; Zeitlin, H. *ibid.* **1972**, *60*, 229.
22. Kim, Y. S.; Zeitlin, H. *ibid.* **1970**, *51*, 516.
23. Hiraide, M.; Mizuike, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3753.
24. Cabezon, L. M.; Caballer, M.; Cela, R. *Talanta* **1984**, *31*, 597.
25. Hiraide, M.; Kawaguchi, H.; Mizuike, A. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 804.
26. Mizuike, A. *Enrichment Techniques for Inorganic trace Analysis*; Springer-Verlag: Heidelberg, 1983.
27. Sonawne, N. J.; Hiraide, M.; Mizuike, A. *Anal. Chim. Acta* **1983**, *149*, 359.