

Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate에 의한 극미량 금속원소의  
유기침전 부선에 관한 연구(제 1 보)  
Cu-pyrrolidinedithiocarbamate 공침부선에 의한 물시료중  
비스무트, 카드뮴, 코발트 및 납의 정량

鄭鍾堉 · 崔鍾文 · 崔熙善<sup>†</sup> · 金榮相\*

고려대학교 자연과학대 화학과

<sup>†</sup> 수원대학교 화학과

(1996. 7. 30 접수)

Organic Precipitate Flotation of Trace Metallic Elements  
with Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate(I).  
Determination of Bismuth, Cadmium, Cobalt and Lead in Water Samples  
by Coprecipitation-Flotation with Cu-pyrrolidinedithiocarbamate

Yong-June Jung, Jong-Moon Choi, Hee-Seon Choi<sup>†</sup>, and Young-Sang Kim\*

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

<sup>†</sup> Department of Chemistry, The University of Suwon, Suwon P.O. Box 77, Korea

(Received July 30, 1996)

**요 약.** 물시료중 혼적량 비스무트, 카드뮴, 납, 코발트를 Cu(II)-pyrrolidinedithiocarbamate 착물로 공침-부선시켜 분리 정량하는 방법에 관하여 연구하였다. 부선조건인 시료용액의 pH, 공침제로 이용되는 구리의 양, 착화제인 APDC의 양, 저어주는 시간, 계면활성제 등을 조사하여 최적화시켰다. 혼적량 분석원소가 포함된 시료용액 1.0 L에 공침제 이온인 1,000 µg/mL Cu(II) 표준용액을 3 mL 가하고, 자석젓개로 저으면서 질산 용액으로 pH 2.5로 조절하였다. 2.0% ammonium pyrrolidinedithiocarbamate(APDC) 용액을 첨가하여 Cu(II)-PDC 착물을 침전시켜 분석원소를 공침시켰다. 여기에 계면활성제인 0.2% sodium lauryl sulfate 용액을 가하고, 다공성 유리판을 통해 질소를 불어서 침전을 띄웠다. 표면에 뜬 침전을 포집한 다음, 걸러서 진한 질산으로 녹여 탈염수로 25.0 mL가 되게 하였고, 후역로 원자흡수 분광광도법으로 농축된 분석원소를 정량하였다. 본 방법을 네 가지 물시료에 적용하여 혼적량 원소를 동시에 농축 정량하였고, 일정량의 분석원소를 동일 시료에 첨가하여 정량한 회수율은 90~120%로서 여기서 제시한 분석법이 혼적량 분석에서 정량적임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** The organic precipitate flotation using Cu(II)-pyrrolidinedithiocarbamate complex as a coprecipitant was studied for the preconcentration and determination of trace Cd, Pb, Bi and Co in several water samples. Experimental conditions such as pH of solution, amounts of Cu(II) and ammonium pyrrolidinedithiocarbamate(APDC), stirring time, the type and amount of surfactant, etc. were optimized for the effective flotation of analytes. After 3.0 mL of 1,000 µg/mL Cu(II) solution was added to 1.00 L water sample, the pH of the solution was adjusted to 2.5 with HNO<sub>3</sub> solution. Trace amounts of analytes were coprecipitated by adding 2.0% APDC solution. And the precipitates were floated onto the surface of solution with the aid of nitrogen gas and sodium lauryl sulfate. The floats were collected from mother liquor, and filtered through the micropore glass filter by suction. The precipitates were dissolved with

4 mL conc.  $\text{HNO}_3$ , and then diluted to 25.00 mL with deionized water. The analytes were determined by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. This flotation technique was applied to the analysis of some water samples, and the 90 to 120% of recoveries were obtained from the spiked samples, this procedure could be concluded to be simple and applicable for the trace element analysis in various kinds of water.

## 서 론

현재 각 분야에서 극미량 성분에 대한 정보의 중요성은 날로 그 비중이 높아가고 있어서 정밀하고도 정확한 분석방법의 개발이 필수적이다. 이를 위하여 여러가지 기기를 개량하여 감도를 높이고 검출한계를 낮추어 분석결과의 정확도와 정밀도를 개선하여 왔다. 그러나 실제 시료에서 검출한계 이하로 존재하던지 또는 공존하는 다른 성분들의 방해가 있거나 방사선이나 독성으로 인해 직접분석이 불가능하게 되면 분석원소를 시료로부터 분리하든지 농축시켜야 한다. 또 극미량 성분원소를 직접 정량할 수 있는 최신 기기는 대부분이 고가이며 많은 유지비를 필요로 하는 문제가 있다. 이런 문제점을 해결하고 분석기술의 응용범위를 넓히기 위해, 미리 분리하고 농축하는 기술을 연구하고 개발하여 왔다. 극미량 성분을 분리 농축하는 방법에는 용매 추출법,<sup>1-3</sup> 침전법,<sup>4</sup> 이온교환,<sup>5,6</sup> 부선법<sup>7-30</sup> 등이 있는데, 이들 방법은 각각 장단점을 가지고 있으며 분리성분 및 시료의 종류, 그리고 측정기기의 특성에 따라 서로 다르게 응용되고 있다.

이들 중 부선법은 많은 양의 시료를 처리하는데 있어서 대단히 신속하고 손쉽게 분리 농축할 수 있으며, 연속적인 부선조작을 수행하면 대단히 큰 농축효율을 얻을 수 있다.<sup>7</sup> 이 방법은 침전 부선법<sup>8-13</sup>과 이온 부선법<sup>14-17</sup>으로 분류하고 있으며 많은 연구가 수행되어 왔다. 그런데, 침전법의 한가지인 유기침전 부선기술<sup>18-22</sup>에 대한 연구가 상대적으로 적게 이루어져 왔는데, 이는 적당한 유기침전제의 선택이나 개발이 쉽지 않고 실험조건을 최적화하기가 까다롭기 때문으로 생각된다. 반면에 유기침전은 대부분 소수성이어서 계면활성제 없이도 띄울 수 있고, 유기침전제는 비교적 큰 선택성을 가지고 있어서 혼적량 성분을 쉽게 분리-정량할 수 있기도 하다.

Fukuda와 공동 연구자들은 구리금속중 혼적량 Ag를 *p*-dimethyl aminobenzylidene rhodamine으로

침전시켜 부선시켰으며,<sup>16</sup> Mizuike 등은 Zn 30 g에  $\mu\text{g}$  정도로 들어있는 Co를 1-nitroso-2-naphthol로 침전시켜 분리-부선하였다.<sup>19</sup> Hiraide와 공동연구자들은 해수중 혼적량 Ag를 2-mercaptobenzothiazol로 침전시켜 부선시켰다.<sup>20</sup> 또한 분석원소가 극미량 존재해서 유기 착화제만으로 부선이 불가능한 경우 콜로이드성 침전을 형성하는 무기성분을 사용하기도 하였다.<sup>21</sup> 즉, 금속-PDC 침전은 양이 적을 경우 콜로이드성이 아니므로 자체로 부선이 잘 되지 않기 때문에  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 무기 공침체를 가해 부선시켰다. 그런데 이 경우 두 가지 다른 성질의 침전인 금속-PDC 침전과 콜로이드성 수산화철 침전이 모두 안정하게 존재할 수 있어야 하기 때문에 이를 만족시키는 pH영역을 찾던지 두 단계로 pH를 조정해야 하는 불편함이 있다.

본 연구에서는 APDC를 유기침전제로 사용하여 물시료중 Bi(III), Cd(II), Co(II) 및 Pb(II)를 부선하는 연구를 수행하였는데, APDC는 다른 dithiocarbamate 유도체와 다르게 수용액에 녹을 수 있고 pH에 따라 금속이온과 선택적으로 반응하는 특성을 가지고 있다. 그런데 시료중 혼적량 금속이온이 APDC와 반응하여 생성되는 침전의 양이 너무 적어서 직접 부선시키기 곤란하여 4가지 분석원소가 침전을 형성하는 pH영역에서 같이 침전될 수 있는 Cu(II)를 일정량 가하여  $\text{Cu}(\text{PDC})_2$ 를 형성시켜 공침제로 이용하였다. 이를 위해 부선에 영향을 주는 용액의 pH, 공침제의 양, 침전제의 종류와 양, 질소기체 주입속도, 계면활성제의 종류와 가해주는 양 등에 대한 조건을 최적화 하였으며, 고려대학교 서창캠퍼스의 폐수와 수돗물, 그리고 조치원 인근의 두 가지 하천수에 적용하여 본 방법의 응용성을 고찰해 보았다.

## 실 험

### 시약 및 기기

실험에서 사용한 시약들은 모두 분석급 이상의

시약들이었으며, 물은 1차 증류한 후 Millipore Milli-Q water system으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

부선조건의 최적화와 검정곡선의 작성에 사용되는 표준용액을 준비하기 위하여 각 원소(Cu(II), Bi(III), Cd(II), Co(II) 및 Pb(II))의 1,000 µg/mL 저장용액을 만들었는데, 미국 Aldrich의 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O와 Cu 금속분말, 스위스 Fluka의 cadmium 금속분말(99.99%)과 cobalt 금속분말, 일본 Junsei의 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 각각 적당한 방법으로 녹였다. 그리고 필요에 따라 이들을 탈염수로 희석하여 사용하였다.

**2.00% APDC용액.** 스위스 Fluka의 ammonium pyrrolidinedithiocarbamate를 2.00 g 취하여 탈염수로 녹여 전체 부피를 100 mL로 만들었고 필요할 때마다 만들어 즉시 사용하였다.

**0.2% sodium lauryl sulfate 용액.** 일본 Haya-shi사 시약급인 sodium lauryl sulfate를 99.9%에 탄올에 녹여 0.2%(w/v)되게 만들어 사용하였다.

**원자흡수 분광광도기(AAS).** HGA-400이 장착된 Perkin-Elmer Model 2380을 사용하였으며 속빈 음극램프는 Perkin-Elmer사의 것들을 사용하였으며 측정조건은 Table 1과 같다. 코발트의 경우 다른 원소와 다르게 두 단계로 희화시켜 재현성을 증가시켰다.

**부선장치.** 본 실험에서 사용한 부선용기는 Fig. 1

Table 1. Operating conditions and Heating programs of GFAAS

|                | Bismuth  | Cadmium | Cobalt | Lead    |
|----------------|----------|---------|--------|---------|
| Wavelength(nm) | 223.1    | 283.8   | 240.7  | 283.3   |
| Current(mA)    | 10       | 4       | 30     | 10      |
| Band width(nm) | 0.7      | 0.7     | 0.2    | 0.7     |
| Drying         | 110°C    | 110°C   | 110°C  | 110°C   |
|                | 3s*(3s)* | 5s(5s)  | 5s(5s) | 3s(3s)  |
| Charring 1     | 1000°C   | 300°C   | 900°C  | 900°C   |
|                | 5s(5s)   | 5s(5s)  | 2s(4s) | 2s(10s) |
| 2              |          |         | 1200°C |         |
|                |          |         | 5s(5s) |         |
| Atomization    | 2200°C   | 2000°C  | 2600°C | 2400°C  |
|                | 2s(1s)   | 2s(1s)  | 2s(3s) | 2s(1s)  |
| Cleaning       | 2700°C   | 2700°C  | 2700°C | 2700°C  |
|                | 3s(3s)   | 3s(3s)  | 3s(3s) | 3s(3s)  |

Sample injection: 10 µL(Co: 20 µL), Graphite tube: Pyrolytically coated, \*: Holding time, ( ): Ramping time.

과 같다.

#### 부선과정

시료용액을 거름종이(Whatman No. 41)로 걸러서 불순물의 부유 찌꺼기를 제거한 다음, 유리거르개(Porosity No. 4)로 다시 한번 걸러서 미세한 찌꺼기를 제거하였다. 그리고 1L 삼각플라스크에 시료용액 1.00 L를 취하고 1,000 mg/L Cu(II) 용액 3.0 mL와 2.0% APDC 용액 4.0 mL를 가하였다. 질산용액으로 pH를 2.5로 조절하고 정량적으로 공침시키기 위하여 자석젓개로 30분간 저어주었다. 여기에 0.2% sodium lauryl sulfate 1.0 mL를 가하고 다시 자석젓개로 5분간 더 저어준 다음 내용물을 부선용기<sup>13</sup>로 옮겼다. 삼각플라스크의 잔유물은 증류수로 3회 이상 세척하여 합하였다. 침전을 용액표면으로 띄우기 위해 질소기체를 30 mL/min의 유속으로 소결 유리판을 통하여 주입하였다. 용액이 맑아졌을 때 질소기체의 주입을 멈추고 감압장치에 연결된 작은 관을 통하여 용액표면에 뜬 침전물을 거품과 함께 건어내어 작은 삼각 플라스크에 모았다. 이렇게 모아진 침전물을 유리 거르개로 거른 후 4.0 mL의 진한 질산을 거르

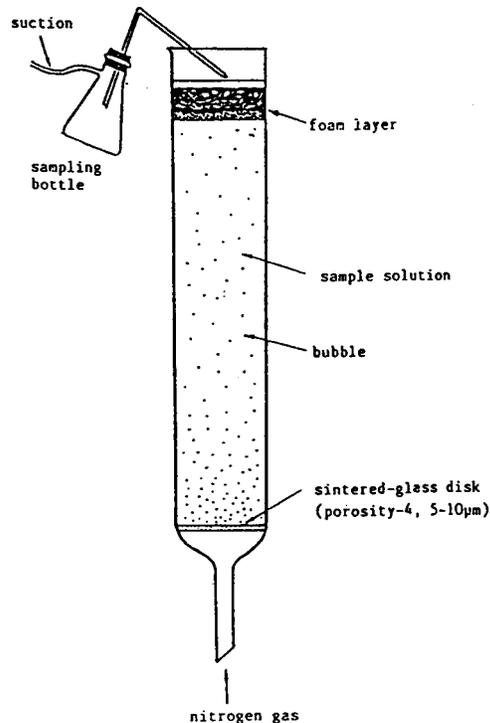


Fig. 1. Flotation cell for organic precipitate flotation.

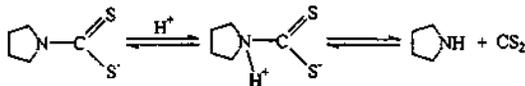
계의 침전에 조금씩 가하면서 녹여 내어 25.00 mL의 부피 플라스크에 옮기고 증류수로 눈금까지 묽혔다.

그리고 탈염수에 각 원소를 일정량씩 가한 일련의 표준용액 1.00 L씩을 만들고 위와 같은 방법으로 부선-농축하고 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성하였다.

### 결과 및 고찰

#### 부선조건

**용액의 pH.** APDC는 두 자리 리간드<sup>34</sup>로 그 구조는 다음과 같고 수용액에 잘 녹으며 거의 대부분의 금속이온과 안정한 착물을 형성하는데 금속 착물은 수용액에서 잘 녹지 않는 침전으로 존재한다. APDC는 용액의 pH에 따라 그 안정도가 달라진다.<sup>35</sup> 즉, pH 3이하의 산성에서는 수소이온의 공격으로 pyrrolidine기와 CS<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>S로 분해되기 때문에 APDC는 pH가 높은 용액에 녹이는 것이 좋다.<sup>36</sup>



착물을 효과적으로 형성하는 용액의 pH는 금속이온 종류에 따라 다르지만, 염기성에서는 금속의 수산화물 침전 형성으로 착물형성에 지장을 준다. 약한 산성이나 중성용액에서 반응시켜야 하는데, 여러가지 이온을 동시에 착물 형성시키려면 pH를 조심스럽게 조절해야 한다.

이와 같은 특성을 가지는 APDC를 착화제로 사용한 본 연구에서는 네 가지 원소를 동시에 착물 형성시켜 침전시켜야 하므로 최적의 pH를 찾는 것이 중요하다. APDC는 산성에서 쉽게 분해되지만 금속이온과 착물을 형성하면 산성에서도 비교적 안정하게 존재할 수 있음이 알려져 있어서<sup>35</sup> 침전을 형성시킬 때 금속이온이 포함된 용액에 APDC를 가하게 되면 pH가 낮은 산성에서도 실험이 가능하다. 본 실험에서는 APDC가 Bi(III), Cd(II), Co(II), 및 Pb(II)와 침전을 형성하면서 Cu(II)와의 Cu(PDC)<sub>2</sub> 침전에 공침되는 pH를 조사하였다.

Bi(III) 2.50 µg, Cd(II) 0.25 µg, Co(II) 1.25 µg 및 Pb(II) 2.00 µg이 들어있는 표준 시료용액 1.00 L에 1,000 µg/mL Cu(II)용액 3.0 mL와 2.0% APDC 용액

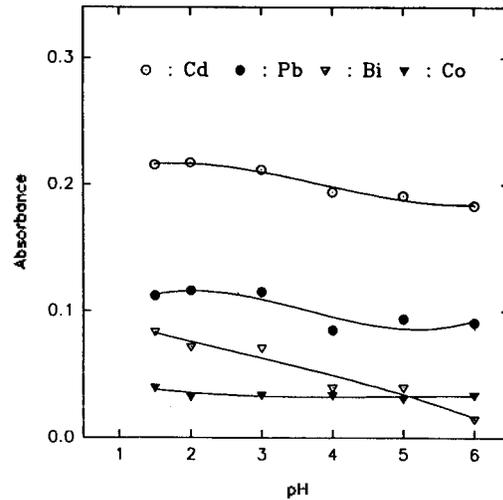


Fig. 2. Optimum pH for the coprecipitation of analytes with Cu(II)-PDC. Bi(III): 2.5 µg/L, Cd(II): 0.25 µg/L, Co(II): 1.25 µg/L, Pb(II): 2.0 µg/L.

4.0 mL를 가한 다음, 질산을 사용하여 pH를 1.5에서 6.0까지 변화시켜 가면서 침전-부선하여 각 원소의 흡광도를 측정하고 이를 pH에 대해 도시하였다(Fig. 2). pH 1.5와 3.0 사이에서 좋은 침전-부선효율을 보여주었는데, 수소이온에 의해 APDC가 분해될 가능성을 고려하여 pH 2.5를 최적으로 선택하였다. 그리고 염기성에서 흡광도가 감소한 것은 금속이온들이 수산화물 침전을 형성하려는 경향 때문으로 생각된다. 그런데 본 실험에서는 질산으로 pH(2.5)를 조절하였는데, 이는 흔히 사용되는 염산은 분석원소 중 납과 같이 침전을 형성하여 착물형성을 방해할 수도 있고 또 농축된 원소를 전열 원자흡수분광기로 정량할 때 흑연로에서 할로겐화물의 스펙트럼 방해<sup>37</sup>가 일어날 가능성이 있기 때문이었다.

**공침제.** 금속-PDC 침전은 수용액에 녹지 않는 소수성 침전으로 Cd(PDC)<sub>2</sub>와 Pb(PDC)<sub>2</sub>의 경우 10<sup>-19</sup> 정도의 작은 용해도곱 상수를 가지고 있으며<sup>34</sup> 산성에서도 비교적 안정하게 존재할 수 있음이 알려져 있다. 그러나 분석원소들은 시료용액에 흔적량으로 존재하므로 침전 양 또한 극미량으로 생성된다. 이런 극미량은 부선이 잘되는 솜털 모양의 침전을 만들지 못하기 때문에 잘 부선되지 않는다. 따라서 Bi(III), Co(II), Cd(II) 및 Pb(II)가 APDC와 침전을 이루는 pH영역에서 착물 형성이 가능한 Cu(II)를 비교적

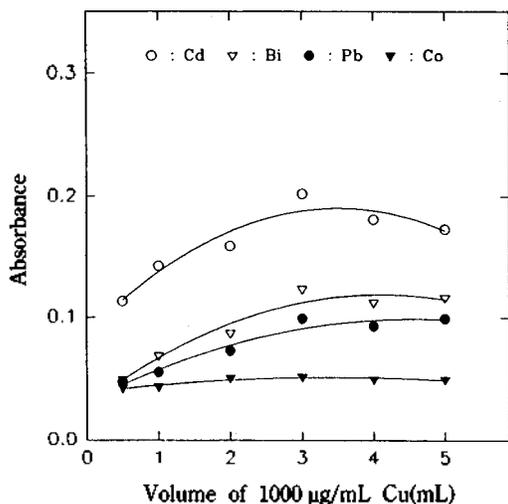


Fig. 3. Effect of amount of Cu(II) as gathering agent for the coprecipitation. Bi(III): 2.5 µg/L, Cd(II): 0.25 µg/L, Co(II): 1.25 µg/L, Pb(II): 2.0 µg/L.

많은 량을 가하여 부선에 적당한 형태의 침전을 만들게 하고 여기에 분석원소가 공침되도록 하였다. 이때 공침제로 사용된 Cu(II)의 양이 중요하게 작용할 것으로 생각되어 이에 대해 검토하였다.

분석원소를 일정량씩 가한 1.00 L 용액에 1,000 µg/mL Cu(II) 용액을 0.5 mL에서 5.0 mL까지 가하면서 공침-부선하여 흡광도를 측정하였고, 이를 Cu(II)의 양에 대하여 도시하였다(Fig. 3). 4가지 분석원소 모두에서 Cu(II) 용액을 3.0 mL 이상 가하였을 때 흡광도의 변화가 거의 없었다. 즉, 분석원소 전체에 대하여 Cu(II)가 몰비로 약 1,000배 이상면 공침부선이 효과적으로 이루어짐을 알 수 있다. 또 너무 많은 양의 공침제를 사용하면 침전이 너무 많이 형성되어 침전물을 부선하고 거르는데 긴 시간이 소비되고 흡광도를 측정할 때 높은 바탕값을 나타낸다. 공침제로 1,000 µg/mL Cu(II) 용액 3.0 mL를 가하여 실험하였다.

**APDC의 양.** 용매 추출법에서 착화제의 양에 따라 추출효율이 크게 달라지듯이 이와 비슷한 메카니즘으로 침전시킨 다음 부선시키는 유기침전 부선법에서도 유기 침전제의 양이 중요한 것으로 생각되어 APDC의 양에 대해서도 조사해 보았다. 즉, 분석원소가 들어 있는 1.00 L 시료에 공침제인 Cu(II) 용액을 위에서 구한 량 가한 다음, 2% APDC 용액을

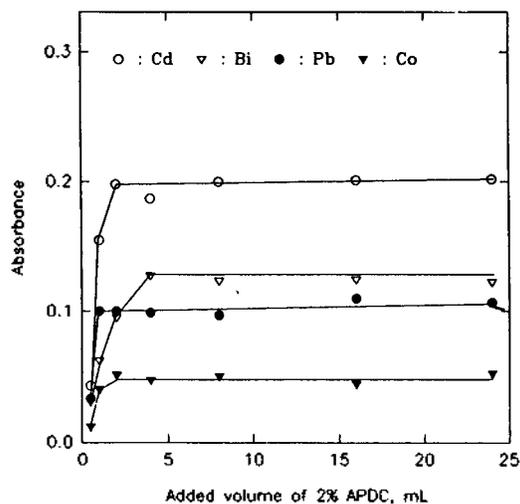


Fig. 4. Effect of APDC for the coprecipitation. Bi(III): 2.5 µg/L, Cd(II): 0.25 µg/L, Co(II): 1.25 µg/L, Pb(II): 2.0 µg/L.

0.5 mL에서 24.0 mL까지 부피를 변경시키면서 가하고 질산용액으로 pH를 2.5로 조정하였다. 제시된 절차에 따라 실험을 수행하고 APDC의 양에 따른 흡광도의 변화를 도시하였다(Fig. 4).

Bi(III)는 4.0 mL 이상 가했을 때, 그리고 Cd(II), Co(II), Pb(II)에서는 2.0 mL 이상을 가하면 최대의 일정한 흡광도를 얻을 수 있었다. 본 실험에서는 산성에서 비교적 쉽게 분해된다고 알려진 APDC를 이용하여 침전을 형성시키는 것이므로 완전히 침전시키기 위해 2.0% APDC의 첨가량을 4.0 mL로 정하였다. 이때 가해진 APDC는 약  $4.87 \times 10^{-4}$  mole 정도로 전체 분석원소에 대해 상당히 많은 양이다.

**저어주는 시간.** Cu(PDC)<sub>2</sub> 침전에 분석원소이온을 공침시켜 부선하기 위해서는 일정 시간의 저어주는 과정이 필요하다. 각 원소 일정량을 포함한 1.00 L 시료용액에 1,000 µg/mL Cu(II) 표준용액 3.0 mL를 공침제로 첨가하고 자석것개로 저어주는 시간을 10분에서 60분까지 10분 간격으로 변화시키고, 제시된 과정에 따라 실험하여 얻은 흡광도를 시간에 대해 도시하였다(Fig. 5). Bi(III)와 Co(II)는 10분 이상에서 저어주는 시간에 별 영향을 받지 않으나, Cd(II)와 Pb(II)는 30분 이상을 저어주어야만 했다. 한편 Cd(II)와 Pb(II)는 Cu(PDC)<sub>2</sub>에 공침되는 것이 다른 이온들과 다르게 40분 이상 저어주면 플립에 의해

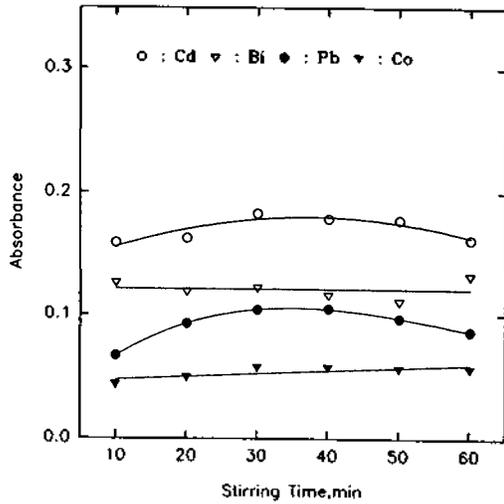


Fig. 5. Effect of stirring time for the effective coprecipitation. Bi(III): 2.5 µg/L, Cd(II): 0.25 µg/L, Co(II): 1.25 µg/L, Pb(II): 2.0 µg/L.

흡광도가 감소되는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 자석젓개를 이용하여 약 30분간 저어준 후 부선하였다.

**계면활성제.** 계면활성제는 침전의 표면과 반대 전하를 띠고 있어서 침수성의 침전을 소수성으로 만들어 시료용액으로부터 분리시키고 동시에 부선된 침전이 용액내로 재분산되지 않도록 안정한 거품층을 형성하는 역할을 한다.

APDC와 금속이온이 이루는 침전은 소수성이므로 수용액중에서 계면활성제 없이도 질소기체의 도움만으로 잘 뜰 수 있을 것이다. 실제 금속-PDC 침전을 질소기체만으로 부선시킬 수 있었다. 그러나 용액표면에 부선된 침전이 불안정하여 침전의 일부가 용액내로 재분산되는 것이 관찰되어 계면활성제의 사용이 필요할 것으로 생각된다. 몇 가지 종류의 계면활성제에 대해 검토하였다.

양이온성 계면활성제로 cetyltrimethylammonium bromide와 cetylpyridinium chloride, 음이온성 계면활성제로 sodium oleate와 sodium lauryl sulfate, 그리고 비이온성 계면활성제로 Triton X-100을 사용하였고, 또 계면활성제 없이도 부선하여 각각의 부선효율을 비교하였다(Fig. 6). 전반적으로 계면활성제를 사용하였을 때가 사용하지 않았을 때보다 더 좋은 부선효과를 보여주었다. 그리고 사용된 계면활

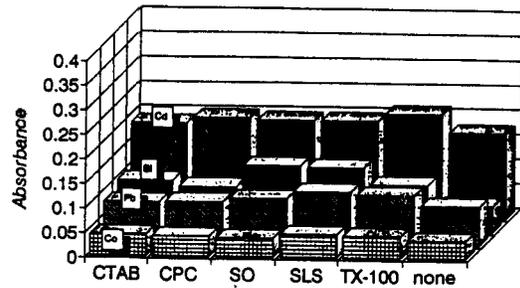


Fig. 6. Comparison of flotation efficiencies according to various surfactants. SLS: sodium lauryl sulfate, SO: sodium oleate, CTAB: cetyltrimethylammonium bromide, CPC: cetylpyridinium chloride, TX-100: triton X-100.

성제의 모든 종류에 대해 거의 비슷한 부선효과를 보여주었으나 Bi(III)와 Pb(II)의 경우 음이온 계면활성제인 sodium oleate와 sodium lauryl sulfate에서 약간 좋은 효과를 나타내었다. 본 실험에서는 침전을 소수성으로 만들어주고 안정한 거품층을 형성하여 침전의 재분산을 막아주는 것으로 알려진 sodium lauryl sulfate를 계면활성제로 사용하였다.

또 가장 효과적인 부선효율을 얻는데 필요한 sodium lauryl sulfate의 양에 대해서도 알아보았다. 일정량의 분석원소가 포함되어 있는 1.00 L 용액에 APDC를 가해 30분간 저어준 후 침전시켜 0.2% sodium lauryl sulfate의 양을 0 mL에서 3.0 mL까지 변화시켜가며 부선된 분석원소의 흡광도를 측정하였다(Fig. 7). 1.0 mL 이상에서 일정한 흡광도를 나타내었는데, 계면활성제의 양을 많이 증가시키면 거품 양이 많아져 침전을 모으고 거르는데 시간이 많이 걸린다. 본 실험에서는 0.2% sodium lauryl sulfate 용액 1.0 mL를 가하였다.

**질소기체 주입속도.** 여기서 침전을 띄우기 위하여 질소기체를 bubbling하였는데, 기포는 질소기체가 부선용기 밑에 설치된 다공성 유리판을 통과할 때 생성되며, 이때 생성되는 기포는 작을수록 숨털 모양의 침전입자들 틈 사이로 끼어들어 침전과 접촉하는 면적이 커져서 침전을 잘 띄워 부선효율을 증가시킨다. 이러한 기포의 크기는 기체 주입속도에 의해서도 조절되므로 이에 대하여 알아보았다.

질소기체의 주입속도에 따른 부선효율을 알아보기 위해 주입속도를 20에서 80 mL/min까지 변화시켜

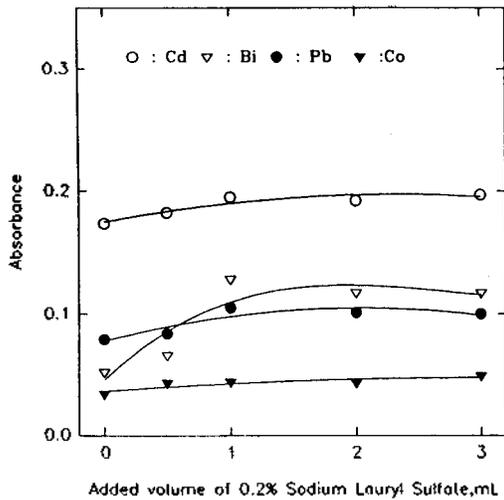


Fig. 7. Effect of amount of surfactant for the effective flotation. Bi(III): 2.5  $\mu\text{g/L}$ , Cd(II): 0.25  $\mu\text{g/L}$ , Co(II): 1.25  $\mu\text{g/L}$ , Pb(II): 2.0  $\mu\text{g/L}$ .

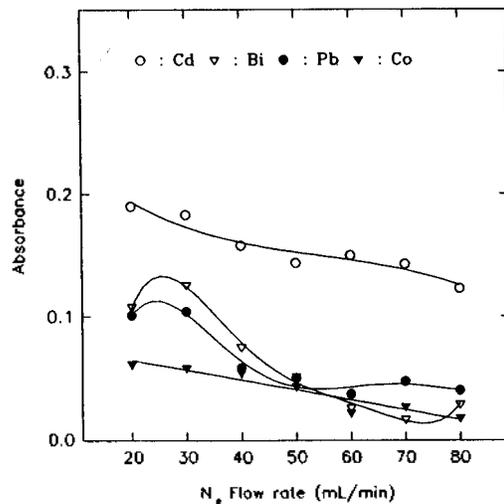


Fig. 8. Effect of nitrogen gas flow-rate for the flotation. Bi(III): 2.5  $\mu\text{g/L}$ , Cd(II): 0.25  $\mu\text{g/L}$ , Co(II): 1.25  $\mu\text{g/L}$ , Pb(II): 2.0  $\mu\text{g/L}$ .

가면서 부선하여 흡광도를 측정하였다(Fig. 8). 질소 기체의 주입속도가 40 mL/min 이상이 되면 용액내에서 대류현상을 일으키고 거품층 일부를 용액내로 재분산시키는 것이 관찰되었다. 용액을 비교적 안정한 상태로 유지시켜 주면서 용액내의 침전물을 부선시키는 30 mL/min로 질소기체를 주입하였다.

#### 방해이온에 대한 검토

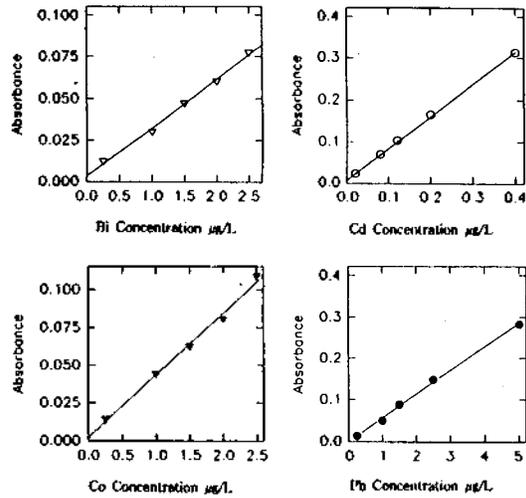


Fig. 9. Calibration curves for organic precipitate flotation.

APDC는 Bi(III), Cd(II), Co(II) 및 Pb(II)를 포함하여 약 35종의 금속이온들과 안정한 착물을 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 원소는 원자흡수 분광법에서 스펙트럼 방해는 거의 없거나 보정할 수 있기 때문에 분석원소가 APDC에 의해 착물을 형성할 때에 경쟁반응에 의해 방해할 것으로 생각된다. 그런데 이미 본 바와 같이 첨가한 APDC의 양이 큰 과량이므로 문제가 없을 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서 매트릭스가 복잡하지 않은 물 시료이므로 따로 방해이온에 대한 실험은 하지 않았다. 그러나 시료의 매트릭스가 복잡하여 다른 이온을 과량 포함하는 시료를 분석하기 위해서는 방해이온만을 시료에서 제거하던지 방해이온이 많지 않으면 과량의 APDC를 사용하여 분석원소를 부선농축할 수 있을 것이다.

#### 분석결과

앞에서 얻은 최적 조건을 이용한 부선법의 유효성을 검토하기 위하여 실제 시료인 고려대학교 서캠퍼스의 수돗물, 정화된 학교폐수, 및 두 곳의 조치원 인근 하천수를 채취하여 Bi(III), Cd(II), Co(II) 및 Pb(II)의 함량을 분석하였다. 이들 원소에 대한 함량을 측정하기 위하여 각 원소의 1.00 L 표준시료를 위의 조건으로 부선 농축시켜 검정곡선을 작성하였다(Fig. 9). 이때 분석 원소가 포함되지 않은 1.00 L 바탕시료를 같은 방법으로 부선농축하여 측

Table 2. Analytical data of Bi, Cd, Co and Pb in some samples by Cu-pyrrolidinedithiocarbamate coprecipitation flotation (unit:  $\mu\text{g/L}$ )

| Sample      | Elements | Spiked | Measured | Recovered | RSD(%) | Recovery(%) |
|-------------|----------|--------|----------|-----------|--------|-------------|
| Waste water | Bi(III)  | 0.00   |          |           |        |             |
|             |          | 0.50   | 0.52     | 0.52      | 2.3    | 104         |
|             | Cd(II)   | 0.00   | 0.27     |           |        |             |
|             |          | 0.04   | 0.31     | 0.04      | 2.1    | 100         |
|             | Co(II)   | 0.00   | 0.21     |           |        |             |
|             |          | 0.50   | 0.77     | 0.56      | 2.0    | 112         |
| Pb(II)      | 0.00     | 0.73   |          |           |        |             |
|             | 0.50     | 1.2    | 0.5      | 5.9       | 100    |             |
| Tap water   | Bi(III)  | 0.00   | —        |           |        |             |
|             |          | 0.50   | 0.45     | 0.45      | 4.7    | 90          |
|             | Cd(II)   | 0.00   | —        |           |        |             |
|             |          | 0.04   | 0.05     | 0.50      | 3.9    | 125         |
|             | Co(II)   | 0.00   | —        |           |        |             |
|             |          | 0.50   | 0.53     | 0.53      | 2.6    | 106         |
| Pb(II)      | 0.00     | 2.73   |          |           |        |             |
|             | 0.50     | 3.19   | 0.46     | 3.0       | 93     |             |
| Jo-chun     | Bi(III)  | 0.00   | —        |           |        |             |
|             |          | 0.50   | 0.45     | 0.45      | 6.3    | 90          |
|             | Cd(II)   | 0.00   | —        |           |        |             |
|             |          | 0.04   | 0.05     | 0.05      | 4.8    | 120         |
|             | Co(II)   | 0.00   | —        |           |        |             |
|             |          | 0.50   | 0.49     | 0.49      | 7.2    | 98          |
| Pb(II)      | 0.00     | 0.13   |          |           |        |             |
|             | 0.50     | 0.60   | 0.47     | 7.3       | 94     |             |
| Miho-chun   | Bi(III)  | 0.00   | —        |           |        |             |
|             |          | 0.50   | 0.56     | 0.56      | 1.0    | 112         |
|             | Cd(II)   | 0.00   | 0.11     |           |        |             |
|             |          | 0.04   | 0.15     | 0.04      | 1.9    | 100         |
|             | Co(II)   | 0.00   | —        |           |        |             |
|             |          | 0.50   | 0.48     | 0.48      | 1.5    | 96          |
| Pb(II)      | 0.00     | —      |          |           |        |             |
|             | 0.50     | 0.52   | 0.52     | 7.8       | 104    |             |

정한 흡광도를 바탕으로 하여 측정된 흡광도를 보정하였다.

실제 물시료의 분석결과를 Table 2에 수록하였다. Bi(III)의 경우 4가지 물시료 모두에서 검출되지 않았다. Cd(II)는 정화된 학교 폐수와 한 곳의 하천수에서 각각 0.27와 0.11  $\mu\text{g/L}$ 가 검출되었으며, Co(II)는 학교폐수에서 0.21  $\mu\text{g/L}$ 가, 그리고 Pb(II)는 학교 폐수, 수도물 그리고 다른 한 곳의 하천수에서 각각 0.73, 2.73 및 0.13  $\mu\text{g/L}$ 가 검출되었다.

이를 기초로 하여 본 방법의 신뢰성을 검토하기 위하여 각 원소의 회수율을 구하였다. 즉, 실제 물

시료에 각 원소의 표준용액을 일정량 가하여 정량한 결과 90내지 120%의 회수율을 얻었다(Table 2 참조). 이로서 여기에서 제안한 방법으로 수용액 시료중 흔적량의 Bi(III), Cd(II), Co(II) 및 Pb(II)를 정량적으로 분석할 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단 '96 핵심전문연구(과제번호 961-0304-035-2)의 연구비에 의해 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며, 연구비 지원에 진심으로 감사함을 드린다.

## 인용문헌

1. Jan, T. K.; Young, D. R. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1250.
2. Sugimae, A. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *1*, 331.
3. Lo, J. M.; Lin, Y. P.; Lin, K. S. *Anal. Sci.* **1991**, *7*, 455.
4. Krishnamurty, K. V.; Reddy, M. M. *Anal. Chem. Acta* **1977**, *49*, 222.
5. Terada, K.; Inoue, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1060.
6. Horvath, Z.; Barnes, R. M. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 725.
7. Mizuike, A.; Hiraide, M.; Mizuno, K. *Anal. Chim. Acta* **1983**, *148*, 305.
8. Hiraide, M.; Ito, T.; Baba, M.; Kawaguchi, H.; Mizuike, A. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 804.
9. Kim, Y. S.; Zeitlin, H. *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 1390.
10. Hiraide, M.; Yoshida, Y.; Mizuike, A. *Anal. Chim. Acta* **1976**, *81*, 185.
11. Diaz, J. M.; Caballero, M.; Atonio, J. *Analyst* **1990**, *115*, 1201.
12. Hagadone M.; Zeitlin, H. *Anal. Chim. Acta* **1976**, *86*, 289.
13. Kim, Y.-S.; Kim, K.-C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*(7), 582.
14. Mizuike, A.; Fukuda, K.; Suzuki, S. *Japan Analyst* **1969**, *18*, 519.
15. Sekine, K.; Fresenius, Z. *Anal. Chem.* **1975**, *3*, 103.
16. Aoyama, M.; Hobo, T.; Suzuki, S. *Anal. Chim. Acta* **1981**, *129*, 237.
17. Berg, E. W.; Downey, A. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *120*, 237.
18. Fukuda, K.; Mizuike, A. *Japan Analyst* **1968**, *17*, 319.
19. Mizuike, A.; Hiraide, M.; Suzuki, T. *Japan Analyst* **1977**, *26*, 72.
20. Hiraide, M.; Mizuike, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3753.
21. Xi Feng; Ryan, D. E. *Anal. Chim. Acta* **1984**, *162*, 47.
22. Mizuike, A.; Hiraide, M. *Talanta* **1977**, *22*, 539.
23. Kotsuji, K.; Kaneyama, Y.; Arikawa, M.; Hayashi, S. *ibid.* **1977**, *26*, 475.
24. Kotsuji, K.; Kimura, I.; Yoshimura, H. *ibid.* **1979**, *28*, 263.
25. Caragay, A. B.; Karger, B. L. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 652.
26. Elhanan, J.; Karger B. L. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 671.
27. Cervera, J.; Cela, R. *Anal. Chim. Acta* **1982**, *107*, 1425.
28. Shoji, M.; Mitsuko, O.; Katsutoshi A. *Analyst* **1990**, *115*, 1627.
29. Sancio, P.; Harding, I. H.; Mainwaring, D. E. *Sep. Sci. and Tech.* **1992**, *27*, 375.
30. Armstrong, D. W.; Zhou, E. Y.; Shushi Chen; Kang Le. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4278.
31. Tao, H.; Miyazaki, A.; Bansho, K.; Umezaki, Y. *Anal. Chim. Acta* **1984**, *156*, 159.
32. Lo, J. M.; Yu, J. C.; Hutchison, F. I.; Wai, C. M. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2536.
33. Popova, S. A.; Bratinova, S. P.; Ivanova, C. R. *Analyst* **1991**, *116*, 525.
34. Krishnamurty, K. V.; Reddy, M. M. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 222.
35. Everson, R. J.; Parker, H. E. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1966.
36. Aspila, K. I.; Sastri, V. S.; Chakrabarti, C. L. *Talanta* **1969**, *16*, 1099.
37. Sohrin, Y.; Isshiki, K.; Kuwamoto, T. *Talanta* **1987**, *34*, 341.