

알긴산칼슘 비드 상 흡착에 의한 흔적량 구리(II)와 납(II)의 동시 농축 및 정량

최종문* · 최선도*
동해대학교 환경공학과
*삼척대학교 화학공학과
(2004. 10. 11 접수)

Preconcentration and Determination of Trace Copper(II) and Lead(II) in Aqueous Solutions by Adsorption on Ca-Alginate Bead

Jong-Moon Choi* and Sun-Do Choi*

Department of Environmental Engineering, Donghae University, Donghae, Gangwon 240-713, Korea
*Department of Chemical Engineering, Samcheok National University, Samcheok, Gangwon 245-711, Korea
(Received October 11, 2004)

요 약. 수용액 중 흔적량 Cu(II)과 Pb(II)을 알긴산칼슘 비드에 흡착 농축시켜 정량하는 방법에 대해 연구하였다. 알긴산칼슘 비드는 시료용액에 일정량의 Ca(II)과 알긴산을 첨가하여 용액 내에서 형성되도록 하였다. 그리고 효율적인 흡착농축을 위해서 검토해야 할 수용액의 흡착 pH, Ca(II)의 농도, 알긴산의 양, 질화 방지를 위한 에탄올의 농도, 흡착 평형시간과 탈착을 위해 사용하는 산의 종류 및 농도 등의 조건을 최적화하였다. 흔적량 Cu(II)과 Pb(II)이 포함된 시료 용액에 Ca(II)과 에탄올을 가한 후 용액의 pH를 5.0으로 고정하고, 알긴산을 첨가하여 알긴산칼슘 비드가 용액 내에서 형성되도록 하였다. 흡착 평형이 이루어지면 막 필터로 용액을 거르고, 걸러진 알긴산칼슘 비드를 소량의 완충용액으로 세척한 후 질산용액을 가하여 초음파 세정기에 넣고 역분산시켰다. 역분산을 위해 사용하는 탈착제로는 질산이 가장 좋았고, 이때 질산의 농도가 1.0 mol/L 이면 정량적으로 탈착되었다. 공존이온에 대한 방해효과를 Na(I), K(I) 및 Mg(II)에 대해 검토한 결과 Pb(II)에 대해서는 방해효과가 없었으나 과량 존재할 때 Cu(II)에 대해서는 흡광도를 감소시키는 방해가 야기하였다. 2가지 불시료에 본 방법을 적용한 결과 90.4~104.3%의 회수율을 얻었으므로 수용액 중 흔적량 존재하는 Cu(II)과 Pb(II)을 분리 흡착 농축할 수 있는 효과적인 방법이라고 생각한다.

주제어: 흡착, 농축, 알긴산칼슘 비드, 구리(II), 납(II)

ABSTRACT. The preconcentration and determination of trace Cu(II) and Pb(II) on calcium alginate beads in aqueous solution were studied. A calcium alginate beads were prepared by adding an alginic acid to sample solution contained Ca(II). Some following conditions were optimized: the pH of sample solution, amount of alginic acid, and stirring time for effective adsorption; the type and concentration of acid, and sonication time in an ultrasonic vibrator for the perfect desorption. A sample solution was prepared with Cu(II) and Pb(II) in DI water. And Ca(II) and ethanol was added into the sample solution. The pH of the final sample solution was controlled with buffer solution. The alginic acid were dispersed in the sample solution by a magnetic stirrer. This mixture was stored in room temperature for 30 min to form a calcium alginate. After the beads were filtered and washed on a membrane filter, the analytes were redissolved from the beads by an ultrasonic vibration of 10 minutes in 1.0M HNO₃ solution. The effect of diverse ions on the adsorption of analytes were studied. This procedure was applied for the analysis of two real samples. The recoveries in spiked samples were 90.4~104.3% for analytes.

Keywords: Adsorption, Preconcentration, Calcium Alginate Bead, Copper(II), Lead(II)

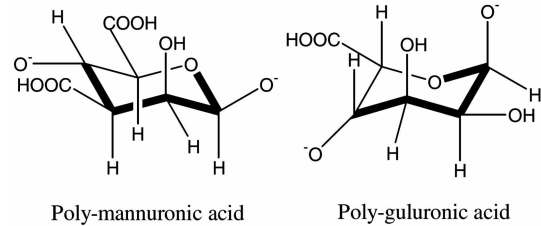
서 론

중금속은 그 자체의 독성문제와 산업적인 가치 때문에 음용수나 산업폐기물로부터 이들을 흔적량까지 검출하거나 제거하기 위한 새로운 기술의 발달이 반드시 필요하다. 이런 목적을 위해 사용하는 보편적인 물리화학적 방법으로는 화학침전, 막 분리, 증발법이나 이온교환수지를 이용한 방법 등이 있지만 이런 방법들은 별로 효과적이지 못한 경우가 있거나 고가의 장치가 필요하다. 따라서 처리해야 할 시료가 상대적으로 많은 환경공학에서는 간단하고, 저렴한 방법을 이용한 분리방법을 위해 살아있는 미생물이나 식물(천연 고분자 물질)을 기초로 한 생물학적 흡착처리가 중금속 제거의 대안으로 자리를 잡고 있다. 그러나 이런 방법들은 시료의 특성, 즉 시료용액의 온도, pH 및 화학적 조성 등에 크게 영향을 받기 때문에 산성도가 높거나 고농도의 금속이온을 포함한 산업폐수에 중금속 정량을 목적으로 한 응용에는 아직까지 한계가 있다. 그런데 최근 천연 고분자 물질들이 금속이온들과 강하게 결합한다는 사실이 알려지면서 생흡착(bio-sorption) 현상을 이용하여 귀금속이나 인체에 유해한 독성 중금속의 분리를 위한 흡착체로 이를 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴ 이런 시스템들은 기존의 물리화학적 방법에 비해 저렴한다는 장점이 있다. 특히 갈조(brown seaweeds) 등의 해조류로부터 추출한 알긴산염은 오래전부터 식품 및 의약 산업에서 많이 사용을 해오고 있었고, 최근에는 표면개질을 위한 생 흡착물질의 출발물질로나 2가 금속 양이온 제거를 목적으로 널리 사용되고 있다.^{5,6}

지금까지 천연 고분자 물질인 알긴산염을 이용한 연구들을 살펴보면 다음과 같다. Martinsen⁷은 알긴산염이 Cu(II), Co(II), UO₂(II) 및 Zn(II) 등을 제거하기 위한 생 흡착제로 이용될 수 있다고 발표하였다. Jang 등³과 Apel 등⁸은 알긴산염이 좋은 금속이온의 흡착효율을 나타낸다고 보고하였다. Hollan 등은 갈조류로부터 추출한 생 흡착물질(biomass)을 이용하여 수용액 중 존재하는 카드뮴을 흡착 농축하였다. 또 Jang 등¹⁰은 Cu(II)과 Co(III)의 알긴산 켈에 대한 선택성을 연구한 결과 알긴산 켈이 Cu(II)에 대한 선택성이 더 우수했다고 발표하였다. Manuela 등¹¹은 알긴산이 Ca(II)과 결합하여 형성된 비드(bead)에 Cr(III)의 흡착 농축현상에 대해 연구하였다. Lee 등¹²은 해조류

에서 추출한 알긴산염을 아세틸화시키면 점도 및 금속이온에 대한 특성을 변화시킬 수 있다고 하였다. Gregor 등¹³은 알긴산염과 Ca(II) 및 Al(III)의 상호작용을 검토하였다. Yasuhiro 등¹⁴은 알긴산 비드(bead)를 제조하여 회토류원소를 흡착시켰다고 보고하였다. Jeon¹⁵ 등은 중금속 흡착효율을 증대시키기 위해서 알긴산을 개질(immobilization)시켰다고 보고하였다.

이처럼 많은 응용의 가능성을 가진 천연고분자 물질 중에서 특히 알긴산의 경우 해조류로부터 쉽게 많은 양을 얻을 수 있어 이를 이용해 수용액으로부터 중금속을 흡착 분리하는 방법에서 비교적 널리 사용되고 있는 흡착체이다. 알긴산은 아래에서 보는 바와 같이 α -L-guluronate와 α -D-mannuronate가 (1→4) 선형 결합된 공중합체로 카르복실기를 가지고 있어 금속과 쉽게 결합할 수 있는 구조를 가지고 있다.¹⁶



그러나 알긴산을 포함한 천연고분자들은 탄수화물의 형태를 가지고 있어 대부분 재질이 매우 부드러우므로 일련 여러 단계의 농축과정을 거치는 동안 쉽게 변형이 일어나 다루기가 어려울 뿐만 아니라 금속과 천연 고분자 물질의 농도에 따라 켈과 켈 상태를 이룰 수 있어 이를 처리하기가 곤란하다.^{11,17} 이는 문제가 있다. 무엇보다도 이들을 사용하기에는 별도의 정제 과정이 또한 필요하며 이들만을 사용할 경우 기존의 이온교환수지나 이와 유사한 화학구조를 가진 물질에 비해 흡착효율이 떨어지고, 질량적으로 흡착이 이루어지기가 어렵다고 알려져 있다.

따라서 본 연구의 목적은 지금까지 나타난 기존 알긴산염의 켈 형성문제로 야기되는 후처리의 문제점과 정량적이지 못한 흡착효율의 문제점을 보완하여, 수용액 중 흔적량 Cu(II)와 Pb(II)을 질량적이고 효과적으로 분리 정량하려는 것이다. 이를 위해서 수용액 내에서 알긴산칼슘 비드를 형성시켜 이에 분석원소가 정량적으로 흡착되도록 유도하기 위해 실험조건을 최적화하였다. 그리고 이렇게 최적화된 조건을 바탕으로 몇 가지 물 시료 중 흔적량 Cu(II) 및 Pb(II)을

정량하여 본 방법의 타당성을 검토하였다.

실 험

시약 및 기기

사용한 물은 1차 증류한 후 Millipore Milli-Q water system으로 정제한 탈염수이었다.

Cu(II)와 Pb(II) 표준용액: 미국 NIST의 10,000 µg/mL SRM(Standard Reference Material)용액을 적당한 농도로 희석하여 PE(Polyethylene)병에 담아 4 °C 냉장고에 보관하면서 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

Alginate acid: 미국 Sigma-Aldrich사 특급시약을 그대로 사용하였다.

Ca(II) 용액: 일본 Junsei사의 특급시약인 CaCl₂을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

완충용액: 일본 Junsei사의 특급시약인 potassium hydrogen phthalate와 sodium hydroxide로 0.1 mol/L 농도로 제조하여 사용하였다.

불꽃 원자흡수 분광광도기(Flame Atomic Absorption Spectrophotometer): 미국 Perkin-Elmer model 2380을 사용하였고, 숙빈 음극등은 Perkin-Elmer사 제품이었다. 기기조건은 Table 1과 같다.

pH meter: 스위스 Methrom사의 것이었고 같은 회사의 유리전극을 사용하였고, 사용 전에 완충용액으로 항상 보정하였다.

실험방법

흡착효율의 최적화를 위한 조건

(a) 용액의 pH

Cu(II)와 Pb(II)가 각각 0.5 µg/mL와 2.0 µg/mL 포함된 시료용액 300 mL에 일정량의 Ca(II)과 NaCl를 가한 후 에탄올을 가해준다. 여기에 질산과 암모니아수를 사용하여 원하는 pH로 조절하고, 일정량의 알긴산을 넣어 30분간 저어준다. 일정시간이 경과한 후 시료용액을 막 필터로 거르고, 막필터를 1 mol/L 질산

Table 1. Instrumental parameters

	Cu(II)	Pb(II)
Wavelength	350 nm	283.3 nm
Slit width	0.7 nm	0.7 nm
Fuel/Oxidant	C ₂ H ₂ /Air	C ₂ H ₂ /Air
Measurement	Absorbance	Absorbance
Replicate	3	3

용액에 넣고 초음파 세척기에서 약 10분간 처리하여 Cu(II)와 Pb(II)를 탈착시켰다. 그리고 다시 기름종이로 용액을 거른 여과액을 불꽃 원자흡수 분광광도기로 흡광도를 측정하여 pH 변화에 따른 Cu(II)와 Pb(II)의 흡착효율을 조사하였다.

(b) Ca(II)의 농도에 대한 영향

알긴산칼슘 비드를 형성하는 캐리어 이온인 Ca(II)의 영향을 알아보기 위해 Cu(II)와 Pb(II)가 각각 0.5 µg/mL와 2.0 µg/mL가 포함된 시료용액 300 mL에 Ca(II)를 0에서 0.2 mol/L까지 변화시키고, 이온세기를 높이기 위해 NaCl의 농도가 0.1 mol/L로 되게 가한 후 에탄올을 가해준다. 이 용액에 완충용액을 가하여 pH를 5.0으로 고정하고 분석원소를 흡착농축한 후 분석원소의 흡광도를 측정하여 가장 효율적인 Ca(II)의 농도를 결정하였다.

(c) 에탄올의 농도

Cu(II)와 Pb(II)가 각각 0.5 µg/mL와 2.0 µg/mL가 포함된 시료용액 300 mL에 Ca(II)를 0.01 mol/L, NaCl을 0.1 mol/L로 되도록 가하고 에탄올의 농도를 0에서 30 %까지 변화시켰다. 이 용액에 완충용액을 가하여 pH를 5.0으로 고정시키고, 형성된 흡착체에 흡착된 분석원소를 탈착시켜 분석원소의 흡광도를 측정하여 결화 방지와 비드의 용해도 감소에 효과적인 에탄올의 농도를 결정하였다.

(d) 알긴산 사용량

Cu(II)와 Pb(II)가 각각 0.5 µg/mL와 2.0 µg/mL가 포함된 시료용액 300 mL에 Ca(II)과 NaCl을 각각 0.01 mol/L, 0.1 mol/L로 되게 한 다음 에탄올을 10%가 되도록 가해준다. 이 용액에 완충용액을 가하여 용액의 pH를 5.0으로 고정시킨 후 알긴산의 첨가량을 0.01 g에서 0.3 g까지 변화시키고 30분간 저어준다. 일정시간이 경과된 후 시료용액을 막 필터로 거르고, 이를 1 mol/L 질산용액에 담겨 초음파세척기에서 약 10분간 처리하여 Cu(II)와 Pb(II)를 탈착시켰다. 그리고 다시 기름종이로 탈착시킨 용액을 거른 여과액을 사용하여 흡광도를 측정하여 알긴산 사용량에 따른 Cu(II)와 Pb(II)의 흡착효율을 조사하였다.

효과적인 탈착을 위한 조건

(a) 역분산을 위한 탈착제의 종류

알긴산칼슘 비드에 흡착된 분석원소를 탈착시키기 위해 막 필터로 거른 알긴산칼슘 비드에 1 mol/L의 질산, 황산, 아세트산 및 0.1 mol/L의 EDTA를 가하고,

초음파세척을 하여 탈착시킨 다음 이를 다시 거른 여과액에서 흡광도를 측정하여 탈착제의 종류에 따른 탈착효율을 검토하였다.

(b) 산의 농도

알긴산칼슘 비드에 흡착된 분석원소를 막 필터로 거른 후 탈착시키기 위해 가하는 질산의 농도를 0.01에서 3 mol/L까지 변화시키면서 탈착시켜 탈착을 위한 최적의 질산 농도를 결정하였다.

분석원소의 흡착에 미치는 공존원소의 영향

Cu(II)와 Pb(II)가 각각 0.5 µg/ml.와 2.0 µg/ml.가 포함된 시료용액에 Ca(II)과 Na(I)를 각 0.01 mol/L.와 0.1 mol/L. 에탄올의 농도가 10%가 되도록 가하였다. 완충용액을 사용하여 용액의 pH를 5.0으로 조절한 후 자연수에 많이 존재하는 K(I), Na(I), Mg(II)의 농도를 0.01에서 0.3 mol/L.까지 첨가하고 알긴산을 0.2 g 가하여 흡착 농축시키고 분석원소의 흡광도를 측정하여 공존 이온들의 영향을 검토하였다.

실제시료의 분석

이상과 같이 최적화된 실험조건을 바탕으로 Cu(II)의 농도가 0 µg/mL인 바탕시료부터 1.00 µg/mL까지, Pb(II)은 0 µg/mL.에서 4.80 µg/mL.까지 점차 증가시켜서 준비한 표준용액을 사용하여 검정곡선을 작성하였다. 시료는 학교 수돗물과 인근 저수지에서 채취한 물이다. 수돗물 시료는 수도를 들고 30분경과 후 채취하였고, 모든 물 시료는 시료의 부패와 용기 기벽에 흡착하는 것을 방지하기 위해 채취 즉시 진한 질산을 가하여 산성화(1 mL/L.)시켰다. 이렇게 준비한 물 시료 중 저수지 시료는 거름종이로 부유물과 침전물을 제거하였다. 또 본 실험방법의 타당성을 조사하기 위해 각각의 시료에 Cu(II)는 0.5 µg/mL, Pb(II)는 2.0 µg/mL을 첨가하여 회수율을 조사하였다.

결과 및 고찰

용액 pH에 따른 흡착효율의 변화

흡착을 이용한 분리농축 방법은 수용액의 pH에 따라 흡착효율이 크게 변화할 수 있다. 따라서 본 연구에서와 같이 알긴산을 Ca(II)과 결합시켜 형성된 알긴산칼슘 비드에 Cu(II)과 Pb(II)을 흡착시키는 실험에서도 용액의 pH에 따라 비드를 형성하는 알긴산에 포함된 작용기의 상태와 표면 전하가 변화할 수 있으므로^{15,16} 정량적으로 Cu(II)과 Pb(II)이 흡착할 수 있는

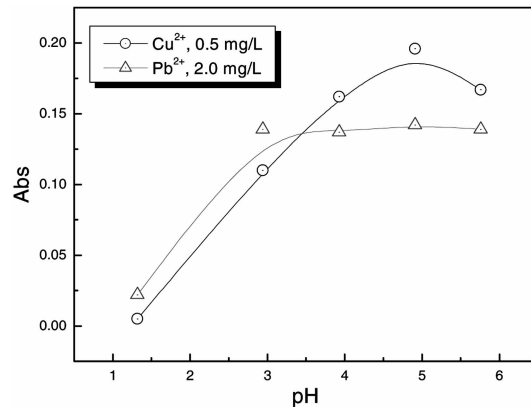


Fig. 1. Effect of pH for the adsorption of analytes on Ca(II)-alginate bead. Cu(II): 0.5 µg/mL. Pb(II): 2.0 µg/mL.

최적의 pH 조사가 필요하다. 이를 위해 질산과 암모니아를 이용하여 용액의 pH를 1.32에서 10까지 변화시키면서 알긴산칼슘 비드에 흡착하는 정도를 흡광도를 측정하여 최적의 흡착 pH를 조사하였다(Fig. 1).

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 수용액의 pH가 5일 때 가장 큰 흡광도를 나타내었고 이보다 낮은 pH에서는 급격히 흡광도가 감소하였으며, 특히 pH가 6 이상일 때는 용액의 겔화가 심하여 거르는 작업이 불가능하였다. 이는 Jeon 등^{15,16}의 결과에서처럼 pH 2.83 이상에서 알긴산의 전하가 음전하를 갖게 되어(pH_{pK}=2.83) 양전하를 가지는 금속이온이 흡착하기 좋은 조건을 제공하기 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 pH 5 이상에서는 일정한 흡광도를 얻을 것으로 기대되었으나 수용액의 겔화가 너무 심하여 막 필터로 이를 거르기가 사실상 불가능하였다. 따라서 상층부의 맑은 용액 상만을 취하여 분석원소의 흡광도를 측정할 결과 Cu(II)과 Pb(II)의 흡광도가 나타나지 않은 것으로 보아 알긴산칼슘 비드에 모든 분석원소가 흡착한 것으로 생각할 수 있다. 따라서 알긴산칼슘 비드에 분석원소가 흡착하는 최적의 pH는 5로 정하여 실험을 하였다.

알긴산, 칼슘 및 에탄올의 첨가량

흡착실험에서는 용액의 pH 뿐만 아니라 사용하는 흡착제의 양도 중요하다. 일반적으로 흡착실험에서의 흡착량은 흡착제의 양에 비례하지만 실제 시료에 응용하는 단계에서 지나치게 많은 흡착제 사용은 오히려 바탕흡수율을 높게 할 가능성이 있으므로 적당한 양

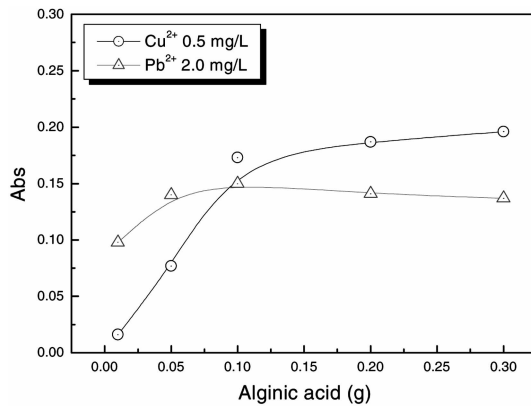


Fig. 2. Optimum amount of alginic acid for the quantitative adsorption of analytes on Ca(II)-alginate bead. Cu(II): 0.5 µg/mL, Pb(II): 2.0 µg/mL.

을 선택해야 한다. 또한 본 연구에서와 같이 알긴산의 겔화가 심할 경우 거르는 작업이 쉽지 않으므로 사용량의 선택이 더욱 신중해야 한다. 이를 위해 수용액의 pH를 5.0으로 고정하고 칼슘의 농도를 0.01 mol/L로 하고, 에탄올을 10mL 첨가한 후 알긴산의 양을 0.01에서 0.3 g까지 변화시켰다. 이 용액을 약 30분간 저어준 다음 막 필터로 거르고 막 필터를 완충 용액으로 철저히 세척한 후 1 M 질산용액 10 mL에 담근 후 초음파세척으로 분석원소를 탈착시켰다. 이렇게 세척한 질산수용액에서 Cu(II)와 Pb(II)의 흡광도를 측정하였다(Fig. 2).

Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 알긴산의 양이 0.01 g 이상에서 Cu(II)와 Pb(II) 모두 일정한 흡광도를 나타내었다. 이는 용액 내에 존재하는 모든 분석원소가 알긴산의 양을 0.01 g 이상 사용할 때 정량적으로 흡착 농축이 가능함을 나타내는 것으로 판단된다. 이미 언급했듯이 흡착실험에서는 측정에 문제가 없는 범위 내에서 흡착제의 양이 많을수록 유리하므로 알긴산으로 인한 지나친 겔화의 문제만 없다면 정량에 문제가 되지 않는 범위에서 과량 가하는 것이 유리할 것이다. 따라서 본 연구에서는 흡착제로 인한 음의 오차를 유발되지 않도록 알긴산의 사용량으로 0.2 g을 선택하였다.

또 본 연구에서는 일반적인 흡착이 아니라 용액 내에 존재하는 Ca(II)와 첨가한 알긴산이 비드(bead)를 형성한 후 이에 흡착되는 형태로 농축하는 것이므로 존재하는 알긴산에 대해 적절한 Ca(II)의 사용량이 중

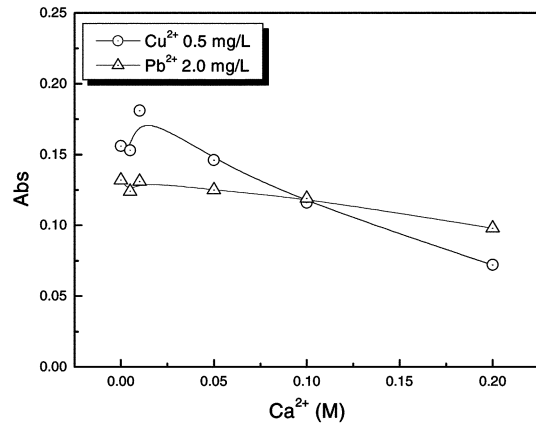


Fig. 3. Variation of analyte's absorbance according to concentration of Ca(II) as a carrier ion. Cu(II): 0.5 µg/mL, Pb(II): 2.0 µg/mL, Alginic acid: 0.2 g.

요하다. 따라서 Ca(II)의 농도를 변화시키면서 농축된 Cu(II) 및 Pb(II)의 흡광도를 검토한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이, Cu(II)의 경우 Ca(II)의 농도가 0.01 mol/L에서 가장 높은 흡광도를 나타내었으나 그 이상의 농도가 첨가되면 급격히 흡광도가 감소하는 경향을 나타내었고 Pb(II)의 경우는 서서히 흡광도가 감소하였다. 이는 이바도 정도의 차이는 있으나 Ca(II)이 과량 첨가됨으로써 나타나는 농도효과 때문으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 Ca(II)의 농도를 0.01 mol/L로 고정하여 실험하였다.

또 알긴산에 의해 수용액 내에서 겔화가 발생하여 용액을 거르는 작업이 어려워질 수 있다. 따라서 알긴산의 용해도를 감소시키고, 겔화를 방지할 목적으로 에탄올을 첨가하는 방법을 선택하였다. 이를 위해 시료용액에 에탄올을 0에서 30%까지 농도를 변화시켜 보았다. 이 결과를 Fig. 4에 수록하였다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이, Cu(II)의 경우는 에탄올의 농도가 증가할수록 흡광도가 서서히 증가하는 경향을 보였고, Pb(II)의 경우는 에탄올의 농도에 거의 변화가 없는 일정한 흡광도를 나타내었다. 그러나 두 가지 모두 10% 이상의 에탄올 농도에서 거의 일정한 흡광도를 나타내었으므로 이후 실험에서는 에탄올의 농도를 10%로 하고 실험하였다.

또 흡착실험에서는 정량적인 흡착을 유도하기 위해 수용액을 저어주어야 할 필요가 있으므로 알긴산을 첨가한 후 0에서 60분까지 저어주는 시간을 변화시

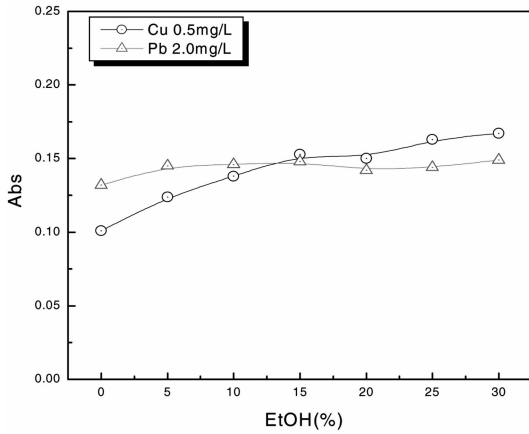


Fig. 4. Effect of ethanol concentration for the adsorption of analytes on the Ca(II)-alginate bead. Cu(II): 0.5 µg/ml, Pb(II): 2.0 µg/ml, Alginate acid: 0.2 g.

키면서 흡착 농축한 결과 저어주는 시간으로는 30분 정도면 충분히 정량적인 흡착이 발생하는 것으로 나타났다.

효율적인 탈착을 위한 산의 영향

흡착농축을 하는 실험에서는 분석원소를 흡착제에 흡착시키는 과정도 중요하지만 무엇보다도 흡착된 분석원소를 매트릭스의 변화를 최소화하면서 효과적이고 정량적으로 회수하는 것이 중요하다. 따라서 알긴산칼슘 비드에 흡착된 Cu(II)와 Pb(II)의 효과적인 탈착을 위해 탈착이 잘 될 것으로 예상되는 탈착제로 산인 경우에는 1 mol/L로, 착화제인 EDTA 용액은 0.1 mol/L로 하고 탈착효율을 알아보기 위한 실험을 하였다(Fig. 5).

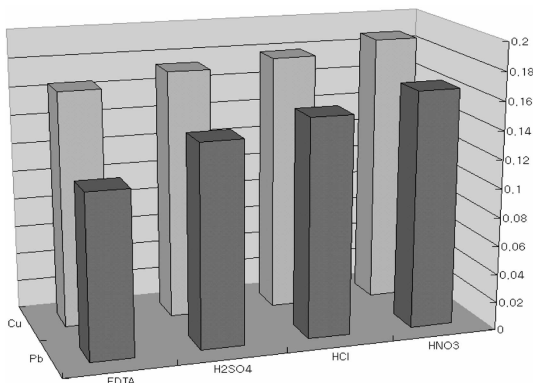


Fig. 5. Stripping efficiency of the analytes on Ca(II)-alginate bead according to the types of desorption materials. Cu(II): 0.5 µg/mL, Pb(II): 2.0 µg/mL, Alginate acid: 0.2 g.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 특히 황산의 경우 초음파 세정을 하는 동안 사용하는 막 필터를 산화시키는 작용을 하여 좋지 못한 결과를 얻었으며, EDTA의 경우 칼슘의 방해 때문인지 탈착효율이 좋지 못했다. 그러나 모든 경우에 대해 질산이 가장 좋은 탈착효율을 나타내었다.

또 탈착효율을 향상시키기 위해 사용하는 질산의 농도 역시 탈착효율에 영향을 줄 것이다. 만일 산의 농도가 낮다면 탈착이 어려울 것이며 반대로 산의 농도가 진할 경우 탈착반이 발생하는 것이 아니라 비드에도 영향을 줌으로서 오히려 시료의 매트릭스를 복잡하게 할 가능성이 있다. 따라서 질산의 농도를 0.01에서 3 mol/L까지 변화시키며 분석원소의 탈착효율을 검토하였다(Fig. 6).

Fig. 6에서 보여주는 바와 같이, 질산의 농도가 0.5 mol/L까지 농도가 증가할수록 Cu(II)와 Pb(II)의 흡광도가 증가하였으나 1.0 mol/L 이상의 질산농도에서는 일정한 흡광도를 나타내었다. 이는 질산의 농도가 0.5 mol/L 이상이던 충분한 탈착될 것으로 보인다. 따라서 과량의 질산을 사용함으로써 나타날지도 모르는 바탕흡수의 증가를 피하기 위해서 질산의 농도는 1.0 mol/L로 고정하여 실험하였다.

또 초음파 탈착을 실시한다면 질산만을 사용하여 탈착시키는 것보다 더 신속하고 역 분석의 효율을 증가시키는 상승효과를 기대할 수 있다. 이를 위해 초음파 탈착시간을 변화시켜 이에 대한 효과를 검토하였다. 그 결과 10분 이상에서 정량적으로 탈착되는 결과를 얻었다. 따라서 앞으로는 초음파 세정시간을 10분으로 하고 실험하였다.

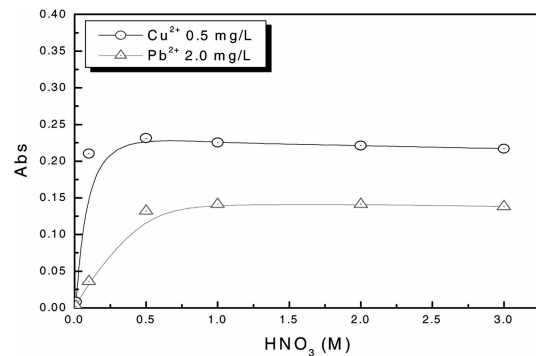


Fig. 6. Variation of the desorption efficiency according to HNO3 concentration. Cu(II): 0.5 µg/mL, Pb(II): 2.0 µg/mL, Alginate acid: 0.2 g.

공존이온의 영향

시료에 존재하는 Cu(II)와 Pb(II)를 알긴산칼슘 비드에 흡착시켜 분리 농축하는 실험을 수행할 때 수용액에 공존하는 다른 이온들에 의해 방해될 수 있다. 보편적으로 발생하는 방해는 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있는데 첫 번째로는 공존하는 양이온이 Cu(II)나 Pb(II)와 비드 상에서 알긴산 음이온과 흡착자리에 대해 경쟁하는 방해이다. 두 번째로는 시료 용액에 공존하는 음이온이 분석원소와 먼저 결합하여 용해도급 상수가 작거나 착물형성 상수가 큰 화합물을 형성하여 방해하는 경우이다.

그런데 해수를 제외한 대부분의 담수에는 대략 9가지 정도의 원소가 전체 공존원소의 99% 이상을 차지하며 농도 역시 거의 100 µg/mL 이하로 존재하므로 3가지 양이온에 대한 방해효과를 고려해 보았다. 음이온의 경우는 탄산이온과 탄산수소이온 만이 존재하는데 이들은 Cu(II)와 Pb(II)와는 Ksp값이 작은 화합물을 형성하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 음이온에 대해서는 방해효과를 검토하지 않았다.

이를 위해서 용액시료에 Na(I), K(I) 및 Mg(II)에 대해 0에서 0.3 mol/L까지 첨가한 후 Cu(II)와 Pb(II)가 알긴산칼슘 비드에 흡착하는데 이들에 의해 야기되는 방해효과를 조사하였다(Fig. 7, 8, 9).

Fig. 7은 Na(I)가 Cu(II)와 Pb(II)가 흡착할 때 야기하는 방해효과를 나타낸 것이다. Na(I)의 농도가 0.01 M에서 Cu(II)는 급격히 흡광도가 감소하였으나 0.1 이후의 농도에서는 서서히 흡광도가 감소하는 경향을

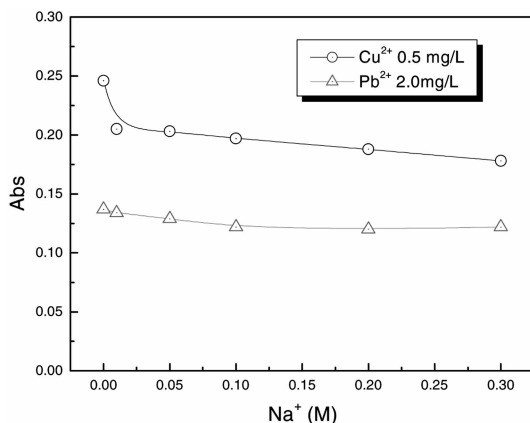


Fig. 7. Interference effect of Na(I) for the preconcentration of analytes. Cu(II): 0.5 µg/mL, Pb(II): 2.0 µg/mL, Alginate acid: 0.2 g.

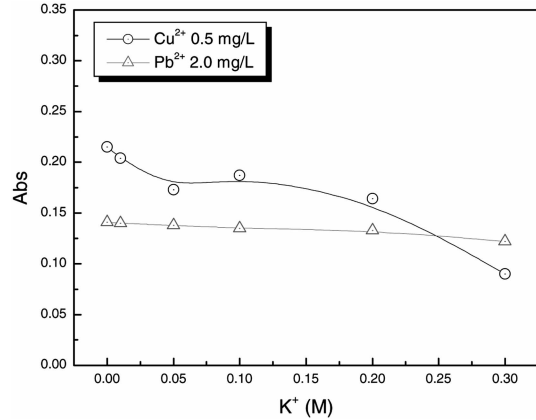


Fig. 8. Interference effect of K(I) for the preconcentration of analytes. Cu(II): 0.5 µg/mL, Pb(II): 2.0 µg/mL, Alginate acid: 0.2 g.

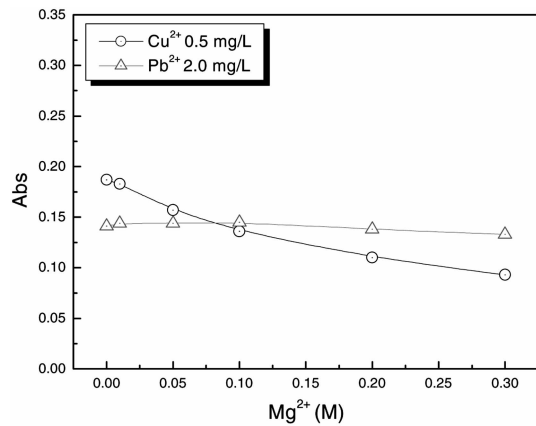


Fig. 9. Interference effect of Mg(II) for the preconcentration of analytes. Cu(II): 0.5 µg/mL, Pb(II): 2.0 µg/mL, Alginate acid: 0.2 g.

나타내었으나 Pb(II)는 별로 영향을 받지 않았다. Fig. 8은 K(I)에 의해 야기되는 방해효과를 나타낸 것으로 Pb(II)는 Na(I)에 대한 영향과 비슷한 경향을 나타내었다. 마찬가지로 Mg(II)에 대해서 비슷한 경향성은 보였다(Fig. 9).

이는 모두 Na(I), K(I) 및 Mg(II)의 농도효과로 기인한 결과로 해석된다. 원래 알긴산 비드에 대하여 세 가지 원소 모두 Cu(II)이나 Pb(II)에 비해 흡착 친화도가 떨어지지만 첨가한 양이 분석원소의 몰수에 비해 과량 존재하기 때문에 나타나는 방해효과로 생각된다. 따라서 이들에 의해 야기되는 방해를 제거하는 방해효과에 대해서는 검토하지 않았다.

실제시료 분석

이상과 같이 검토한 최적조건을 바탕으로 본 연구의 타당성을 조사하기 위해 두 가지 불 시료에 본 방법을 응용해 보았다. 이에 앞서 흔적량 Cu(II)와 Pb(II)을 분석하기 위해 사용하는 검정곡선을 시료와 같은 방법으로 처리하여 작성하였다. 불꽃 원자흡수 분광광도법으로 Cu(II)와 Pb(II)의 흡광도를 측정하여 작성한 검정곡선은 Fig. 10과 11과 같이 직선성이 좋았다.

분석시료는 학교 인근 지역의 저수지 불과 학교 수돗물을 이용하였다. 저수지의 물은 미리 부유물을 제거한 후 진한 질산을 1 mL/L가 되도록 가하여 즉시 산성화시켰고, 수돗물 시료의 경우는 수돗물을 들고 약 30분이 경과한 후 채취하여 산성화시켰다. 그리고 실험에 주어진 방법으로 분석하여 결과를 Table 2에 수록하였다.

또 본 연구의 효율성을 검토하기 위해 각 실제 시료에 Cu(II)와 Pb(II)을 일정량씩을 가한 후 이를 회수하는 회수율을 검토하였다. 이를 위해 시료용액에 Cu(II)는 0.25 µg/mL, Pb(II)는 1.25 µg/mL씩 첨가하여 회수율을 조사한 결과 Table 2에서와 같이 90.4~104.3%

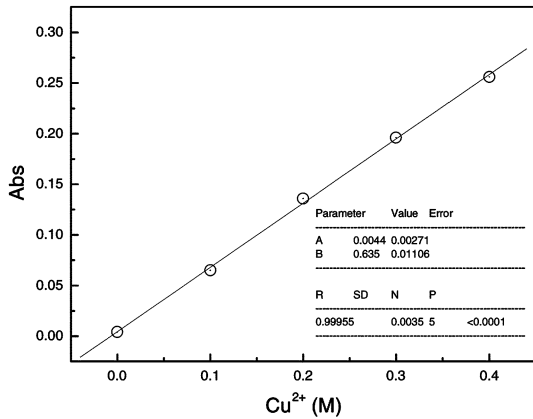


Fig. 10. Calibration curve of Cu(II).

Table 2. Analytical results of real samples (µg/mL.)

Analytes	Samples	Spiked	Found	Recovered	RSD	Recovery(%)
Cu(II)	Lake Water	0	0.0089		7.95	
		0.25	0.235	0.22592	3.97	90.4
	Tap Water	0	0.015		5.04	
		0.25	0.241	0.2264	3.96	90.6
Pb(II)	Lake Water	0	0		-	
		1.25	1.302	1.302	6.59	104.2
	Tap Water	0	0		-	
		1.25	1.304	1.304	0.88	104.3

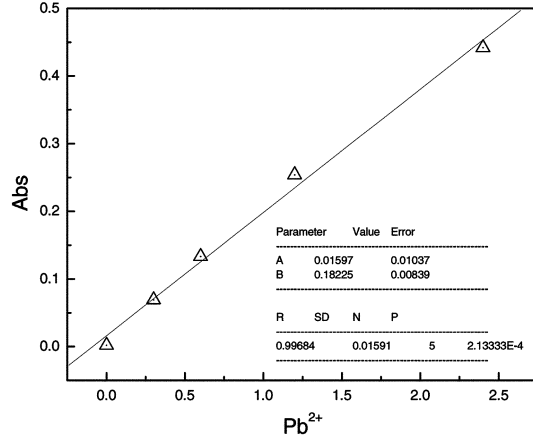


Fig. 11. Calibration curve of Pb(II).

까지의 회수율을 얻을 수 있었다.

결론

불 시료 중 흔적량 Cu(II)와 Pb(II)을 알긴산칼슘 비드에 흡착시킨 후 탈착시켜 불꽃 원자흡수 분광광도법으로 정량하기 위해 최적 조건을 검토하고, 이를 바탕으로 두 가지 물 시료에 적용하여 분석하였고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) Cu(II)과 Pb(II)을 알긴산칼슘 비드를 이용하여 흡착농축하기 위해서 수용액의 pH는 5.0일 때 가장 흡착효율이 좋았다.
- (2) 흡착제로 사용되는 Ca(II)의 농도는 0.01 mol/L. 형성된 비드의 용해도와 겔화 감소를 위해서 에탄올의 농도가 10% 이상이면 효과적이었다.
- (3) 알긴산의 사용량은 0.2 g 정도이면 분석결과에 대해 음의 오차를 막기에 충분하였고, 효율적인 흡착을 유도하기 위해 지어주는 시간은 30분이면 충분하였다.

(4) 흡착된 분석원소를 탈착시키기 위한 탈착제로는 질산이 가장 우수하였고, 농도는 1 mol/L, 초음파 탈착시간은 10분이면 정량적인 탈착이 이루어졌다.

(5) 담수에 존재하는 대표원소인 Na(I), K(I) 및 Mg(II)를 중심으로 방해효과를 검토한 결과 분석원소에 비해 크게 과량으로 존재하지 않는다면 분석에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

(6) 본 방법을 실제시료에 적용하여 분석한 결과 Cu(II)은 0.012~0.015 µg/mL가 정량되었고, Pb(II)은 검출한계 이하로 존재하였다. 회수율은 90.4~104.3%를 얻을 수 있었다.

인용문헌

1. B. Volesky, *TIBTECH*, **1987**, 5, 96.
2. Z. R. Holan, B. Volesky and I. Prasetyo, *Biotech. and Bioeng.*, **1993**, 41, 819.
3. J. M. Brady and J. M. Tobin, *Enzyme Microbiology Tech.*, **1994**, 16, 671.
4. D. Kratochvil, E. Fourest and B. Volesky, *Biotech. Lett.*, **1995**, 17, 777.
5. A. Martinsen, I. Storro and G. Skjak-Broek, *Biotech. and Bioeng.*, **1992**, 39, 186.
6. K. M. Khoo and Y. P. Ting, *Biotech. and Bioeng.*, **2001**, 8, 51.
7. L. K. Jang, S. L. Lopez, S. I. Eastman and P. Pryfogle, *Biotech. and Bioeng.*, **1991**, 37, 266.
8. M. L. Apel and A. E. Torma, *Can. J. Chem. Eng.*, **1993**, 71, 652.
9. Z. R. Holan, B. Volesky and I. Prasetyo, *Biotech. and Bioeng.*, **1993**, 41, 819.
10. L. K. Jang, *Biotech. and Bioeng.*, **1994**, 43, 183.
11. M. Manuela Arajo and J. A. Teixeira, *Intl. Biodet. & Biodeg.*, **1997**, 40(1), 63.
12. J. W. Lee, R. D. Ashby and D. F. Day, *Carbohydrate Polymer*, **1996**, 29, 337.
13. J. E. Gregor, E. Fenton, G. Brokenshire, P. Van Den Brink and B. O'sullivan, *Wat. Res.*, **1996**, 30(6), 1319.
14. K. Yasuhiro, S. Junichi and A. Satoru, *Reactive & Functional Polymers*, **1998**, 36, 197.
15. C. Jeon, J. Y. Park and Y. J. Yoo, *Biochem. Eng. J.*, **2002**, 11, 159.
16. C. Jeon, J. Y. Park and Y. J. Yoo, *Wat. Res.*, **2002**, 36, 1814.
17. H. Zheng, *Carbohydrate Research*, **1997**, 302, 97.