

수산화 세륨에 의한 해수 중의 미량 금속성분 예비농축 및 분석에 관한 연구

유광식 · 류석환 · 황길남*

화 학 과

(1985. 9. 30 접수)

〈요 약〉

해수나 강물속에 포함되어 있는 미량의 금속성분들(Pb, Fe, Cd, Cu, Mn, Ni, Zn)을 수산화세륨으로 공침시켜 예비농축하는 분석방법을 연구하였다. 분리된 침전은 소량의 황산에 용해시킨 다음에 각 성분들을 원자흡수분광기에 의하여 분석하였다. 분석할 용액은 세륨함량을 400ml의 시료용액당 40mg으로 하고 pH를 9.5로 조절하여 침전시켰을 때의 분석결과가 가장 좋았다. 또한 이 방법을 이용하여 강물 및 해수시료에 포함된 몇가지 금속성분들을 분석하고 그 결과를 검토해 보았다.

Study on the pre-concentration of trace metals in seawater by coprecipitation with cerium hydroxide

Yoo, K.S., Rhyu, S.H., Hwang G.N.*

Dept. of Chemistry

(Received september 30, 1985)

〈Abstract〉

A new pre-concentration process for the determination of trace elements, Pb, Fe, Cu, Cd, Mn, Ni and Zn contained in water and seawater has been developed by using the co-precipitant, cerium hydroxide.

The concentrated metal components in the precipitate were determined by atomic absorption spectrometer. The best condition of the process was at pH 9.5 of the solution and the addition of 40mg Ce/400ml, co-precipitant to the sample solution to be determined. The precipitate was separated from solution by centrifugation method.

Several kinds of metal elements contained in a few samples of river water and seawater have been tried to determine by the method developed here.

I. 서 론

수용액에 존재하는 미량원소나 이온들은 종래의 분석방법들이 가끔 필요한 만큼의 선택성이나 감도를 가지지 못한다거나 혹은 타성분들에 의한 방해

를 피할수 없기 때문에 이를 벗어나기 위하여 시료 용액중의 분석성분을 예비농축할 필요가 있다. 일반적으로 미량금속성분의 예비농축에는 다음과 같은 방법들이 쓰이고 있다.

- 1) 과잉으로 존재하는 용매의 증발^(1,2)
- 2) 전기분해에 의한 특정성분의 석출⁽³⁾

*울산대학교 대학원 화학과

- 3) 수용액으로 부니 추출제에 의한 추출^(3,4)
- 4) 표면흡착^(5,7)
- 5) 침전에 의한 분리 및 농축⁽⁸⁾
- 6) 이온교환법⁽⁹⁾
- 7) 기타의 방법들^(10,11,12,13,14,15,16)

이상과 같은 고전적인 분리-대비농축 방법중에서도 공침제(co-precipitant)를 이용한 예비농축방법이 최근에 많이 연구되어 이용되고 있다. Leyden⁽¹⁷⁾은 디벤질티오카바미산 나트륨으로 수은을 비롯한 14종의 금속을 침전시켜 분석한바 있으며, Zhu⁽¹⁸⁾등은 Rosin 으로 공침시켜 올레인산나트륨으로 부선시켜 카드뮴등의 미량금속을 분석하였고, Myasoedova⁽¹⁹⁾등과 Tarafdar⁽²⁰⁾등도 공침제에 의한 미량금속성분의 분석연구를 수행한 바 있다.

이 이외에도 공침운반체(carrier)로써 Zr⁽²¹⁾, La⁽²²⁾ 및 Al⁽²³⁾등을 이용하고 각자 구형파플라로그래피, 유도쌍플라스마 원자방출분광법(ICP-AES) 및 X-선형광분석법에 의한 분석연구가 보고된바 있다.

본 연구에서는 이온전하 및 이온반경이 비교적 큰 세륨을 이용하여 해수중의 미량금속성분들을 공침시킨 다음에 원자흡수분광법에 의하여 분석하는 방법의 개발을 시도하였다.

II. 실험

1. 시 약

본 실험에 사용된 시약들은 모두 분석용 시약급으로서 강제하지 않고 사용하였다.

2. 표준시료 용액의 조제

1) Ce 공침제 용액(20mg/ml); Ce(SO₄)₂·4H₂O 5.77g을 증류수 20ml에 넣고 가열하면서 용해시킨 후 진한 황산 5ml를 가하고 100ml가 되도록 물렸다.

2) 금속 표준 저장용액, 1,000ppm(1μg/ml)Pb, Zn, Mn, Cu, Ni, 및 Cd의 표준용액들은 해당금

속의 염들을 사용하여 각각 1,000ppm이 되도록 만들었다.

3) 혼합 표준용액 및 표준시료 용액

혼합 표준용액은 2)에서 만든 표준시료용액을 이용하여 남은 30ppm 기타금속은 10ppm이 되도록 조제하였으며, 원자흡수분광기로부터 얻은 흡수높이를 보정하기 위하여 사용될 표준시료용액은 2)에서 만든 저장용액을 이용하여 원하는 농도가 되도록 증류수로 희석후 사용하였다.

4) 인공해수, 3% NaCl 수용액

3. 장 치

실험에 사용된 pH 미터는 일본제의 TOA HM-20E형이며, 원자흡수 분광기는 영국의 Hilger & Watts의 H 1170이었다.

III. 실험방법

인공해수 400ml에 혼합 표준용액 1ml를 가하여 금속성분의 한량이 10μg씩의 Mn, Cu, Ni, Fe, Cd, Zn/400ml과 동시에 30μg Pb/400ml인 용액을 만들었다. 여기에 세륨(20mg/ml)용액 2ml를 저으면서 철저히 가한 다음 0.2N 및 1N NaOH 용액을 이용하여 pH가 9.5가 되게 하였다. 그러면 세륨은 수산화물로 침전되며 이 용액을 약 1시간 가량 방치하여 생성된 침전물이 가라앉도록 하였다. 그리고 뒷쪽의 맑은 용액을 조심스럽게 기울여 떠라 비리고 침전이 모인 아래쪽용액을 25ml 정도의 용량을 갖는 다개달린 시험관에 옮긴후 원심분리 시켰다. 원심분리한 후에 뒷쪽의 맑은 용액을 스포이드를 이용하여 뽑아내고 침전물에 진한 황산 약 10방울을 가하여 침전물을 용해시켰다. 용해시킨 용액을 10ml들이 용량플라스크에 옮기고 증류수를 가하여 눈금까지 희석시켰다. 이렇게 만들어진 분석용액은 원자흡수분광기를 이용하여 표 1에서와 같은 과정에서 분석을 실시하였다.

표 1. 분석에 사용된 각 성분의 파장

성분	Pb	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Cd
파장, nm	216.3	213.3	278.9	325.9	231.8	247.5	228.0

Ⅶ. 결과 및 고찰

우선 세륨을 공침제로 사용하였을 때 pH변화에 따른 금속 성분들의 회수량을 보면 표 2와 같다. pH 7에서는 침전이 완결되지 않음을 알 수 있었으며 pH가 10을 넘을 경우 성분에 따라서 회수량이 낮아지는 것을 알 수 있다. pH가 높은 경우에는 형성된 수산화물 침전이 수산화이온(OH⁻)과 반응하여 수산화물의 차이온을 형성하기 때문이라고 생각된다. 여기에서 금속이온들이 공침되는 최적 pH는 9.5 정도인 것을 알 수 있다.

침전제의 양에 따른 금속이온들의 공침 정도를 알아보기 위하여 침전제의 양을 달리하여 각 성분들의 회수량을 조사한 결과는 표 3과 같다. 침전되는 pH

를 9.5로 하고 침전제의 양을 달리하여 분석한 결과를 보면 400ml의 분석시료에 40mg의 세륨을 가했을 때 대체적으로 회수율이 95%이상인 것을 알 수 있으며 Ce의 첨가량이 50mg 일 때에는 Zn, Cd, Fe, Mn 등의 성분들이 회수율이 다소 나빠지는 경향을 보인다. Hiraide⁽²⁴⁾ 등은 공침제로서 인듐(In)을 사용하고 부선법에 의하여 침전을 분리하여 분석하는 연구방법을 제안한 바 있다. 본 연구에서는 공침제로서 In, Fe, Al 및 Ce을 400ml의 시료용액당 40mg씩 첨가하고 침전을 모으는 방법으로서 부선법, 여과 및 원심분리법을 사용하여 분석된 결과물 표 4에서와 같이 비교하여 보았다. 우선 부선법은 장치제작의 문제점 및 큰 용기를 사용하므로 용기 벽에 부착된 침전의 완전한 회수에 불편함이 따르는 것을 느꼈으며 여과방법에 의하여 침전을 회수하였

표 2. pH 변화에 따른 금속성분의 회수량

성분. (μg)	pH	7.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5	11.5
		Pb	첨가량 30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
		측정량	29.3	30.0	30.0	29.5	29.5	27.3
Cu	첨가량	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	측정량	9.2	9.4	10.0	10.0	9.8	9.5	9.3
Mn	첨가량	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	측정량	8.3	9.1	9.3	9.7	9.6	9.3	9.3
Fe	첨가량	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	측정량	9.3	9.5	10.0	10.0	9.5	9.7	9.3
Ni	첨가량	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	측정량	1.3	7.2	9.2	10.0	10.0	10.0	10.0
Zn	첨가량	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	측정량	5.8	9.2	9.4	10.0	9.8	9.5	8.9
Cd	첨가량	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	측정량	2.5	9.1	9.5	10.0	9.8	9.5	9.5

표 3. pH 9.5에서 Ce 공침제 변량에 따른 각 성분의 회수량

공침제 (mg)	Pb		Cu		Cd		Fe		Ni		Zn		Mn	
	첨가	측정	첨가	측정	첨가	측정	첨가	측정	첨가	측정	첨가	측정	첨가	측정
Ce(Ⅳ) 20	30.0	21.3	10.0	7.5	10.0	9.2	10.0	7.8	10.0	8.5	10.0	10.0	10.0	9.3
Ce(Ⅳ) 30	30.0	26.5	10.0	9.5	10.0	9.5	10.0	9.8	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.5
Ce(Ⅳ) 40	30.0	30.0	10.0	10.0	10.0	9.8	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.7	10.0	9.8
Ce(Ⅳ) 50	30.0	30.0	10.0	10.0	10.0	9.2	10.0	9.5	10.0	10.0	10.0	8.3	10.0	9.4

표 4. 공침제 및 침전회수 방법에 따른 금속성분의 회수량

성분(μg)		Fe		Cu		Cd		Cr		Pb		Zn		Mn	
		침가	측정	침가	측정	침가	측정	침가	측정	침가	측정	침가	측정	침가	측정
In 40mg	부선법	100	93	10	10	10	9	10	10	50	53	50	45	10	9
	여과법	100	90	10	9	10	10	10	10	50	45	50	40	10	9
	원심분리법	100	94	10	10	10	10	10	10	50	45	50	46	10	9
Al 40mg	부선법	100	97	10	10	10	9	10	9	50	47	50	48	10	9
	여과법	100	94	10	10	10	9	10	9	50	49	50	47	10	10
	원심분리법	100	87	10	10	10	9	10	9	50	35	50	37	10	9
Fe 40mg	부선법	—	—	10	10	10	9	10	9	50	51	50	52	10	10
	여과법	—	—	10	10	10	11	10	10	50	45	50	47	10	11
	원심분리법	—	—	10	10	10	9	10	9	50	45	50	40	10	10
Ce 40mg	부선법	100	90	10	10	10	9	10	9	50	47	50	48	10	10
	여과법	100	87	10	10	10	9	10	9	50	44	50	45	10	9
	원심분리법	100	92	10	10	10	9	10	10	50	48	50	48	10	9

표 5. 인공해수와 담수중의 금속성분 회수량(pH 9.5에서 Ce(IV) 40mg 사용)

성분		Pb	Cu	Cd	Fe	Ni	Zn	Mn
담수	침가량(μg)	50	30	30	50	30	50	30
	측정량(μg)	50	29	29	50	30	50	28
인공해수	침가량(μg)	50	30	30	50	30	50	30
	측정량(μg)	48	30	28	49	29	48	28

표 6. 해수 및 강물시료중의 금속성분 함량

성분(ppb)	Pb	Cu	Mn	Fe	Ni	Zn	Cd
시료							
강물 1	9.3	2.2	5.1	56.0	tr	27.2	tr
강물 2	13.9	2.6	12.7	39.0	tr	23.4	tr
해수 1	11.1	2.2	3.9	31.0	tr	3.3	nd
해수 2	10.2	3.2	2.8	21.0	tr	8.2	tr
해수 3	9.3	3.9	2.6	27.7	tr	7.7	nd

tr: 1 ppb 이하, nd: 검출되지 않았음.

표 7. 해수중의 원소함량⁽²⁵⁾

원소	농도(ppm)	원소	농도(ppm)
Fe	0.01	Pb	0.00003
Cu	0.003	Ni	0.002
Zn	0.01	Cd	0.00011
Ce	5.2×10^{-6}	Mn	0.002
Mg	1,350	Na	10,500

을때 여과지에 모아진 침전을 다시 녹이기에 다소 과량의 산이 소요되는 것을 알 수 있었다. 또 철이나 알루미늄을 공침제로 사용할 경우에는 형성된 침전물이 느슨하여 침전물의 양이 많으며 특히 알루미늄의 수산화물 침전은 소량의 산으로 용해되지 않아 가열해야 하는 등의 불편이 있었다.

반면 Ce를 공침제로 사용했을때에는 밀집된 침전이 형성되어 침전의 부피도 작지만 쉽게 가라앉으

며 공침효과도 기타의 공침제보다 좋은 결과를 나타냈다.

표 5에는 담수와 인공해수중의 금속성분 회수율을 비교 실험한 결과를 수록하였다. 공침시킴때의 조건은 앞선 실험으로부터 얻은 최적조건, 즉 공침제 세륨의 함량이 40mg/400ml 용액이며 침전시키는 pH는 9.5인 조건이었다. 대체로 인공해수의 시료에서 담수시료보다 금속성분의 회수율이 낮아지는 현상을 볼 수 있으며, 이것은 금속이온들이 과량으로 존재하는 염화이온과 착이온을 형성하므로 공침되는 정도가 작아지기 때문일 것이다.

또한 본 연구에서 찾아낸 최적조건에서 담수와 해수시료 몇가지를 채취해 분석해 본 결과는 표 6과 같았다. 시료를 표준시료에 대하여 사용한 방법과 같이 40배로 농축하여 분석한 실험결과 Mn, Cu 및 Zn은 대양의 평균농도(표 7)와 비슷한 수준이었으며 Ni와 Cd는 흔적량으로 검출되었다. 그러나 Pb와 Fe는 대양의 농도보다 높은 값을 보이고 있으며 이는 시료채취지점이 육지와 인접된 곳이었기 때문에 지역적인 영향을 받았기 때문이라고 생각된다. 흔적량으로 존재하는 성분인 경우 시료의 양을 더 증가시켜 분석에 앞선 농축율을 더 크게하여 분석한다면 검출한계가 더 낮아질 것이다.

V. 결 론

해수나 강물속에 미량으로 포함된 금속성분을 분석하기 위하여 교안한 세륨의 수산화물에 의한 금속이온의 공침농축방법의 최적조건은 다음과 같다.

(1) 공침제인 세륨의 함량은 400ml의 시료당 40 mg이 포함되었을 때.

(2) 침전되는 용액의 pH는 9.5

또한 생성된 침전물을 분리하는 방법으로는 부선법, 여과법 등도 고려할 수 있으나 침전을 가라앉힌 후 윗쪽 용액을 따라내고 침전을 포함하는 아랫쪽 용액은 원심분리하여 침전을 분리하는 것이 부선법이나 여과법에 의한 방법보다 잠재적인 오염의 가능성을 줄이는 방법이 될 것이라고 생각한다.

또한 본 연구에서 수립된 분석방법을 이용하여 조사한 결과로부터 첨가된 금속성분에 대한 공침회수율은 모두 90% 이상이었으며 미량성분의 분석에 대한 정확도를 유지시키기에 충분한 수준이었다.

결론적으로 세륨의 수산화물 공침법은 기타의 공

침제를 이용한 농축방법보다 개선된 방법이며 미량 금속성분의 분석에 앞선 농축방법으로 이용된다면 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. R.G. Stone, *Analyst*, 88, 56(1963).
2. R.L. Walter, R.D. Willis, W.F. Gutknecht, and J.M. Joyce, *Anal. Chem.*, 46, 843(1974).
3. G.H. Morrison and H. Freiser, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", Interscience, New York, (1967).
4. W.D. Silvery and R. Brennan, *Anal. Chem.*, 34, 784(1962).
5. P. Figura and B. McDuffie, *Anal. Chem.*, 52, 1433(1980).
6. B.M. Vanderborcht and R.E. Van Grieken, *Anal. Chem.*, 49, 311(1977).
7. H. Watanabe, K. Goto, S. Taguchi, J.W. McLaren, S.S. Berman and D.S. Russell, *Anal. Chem.*, 53, 738(1981).
8. H. Kingston and P.A. Pella, *Anal. Chem.*, 53, 223(1981).
9. M. Hiraide, T. Ito, B. Masafumi, H. Kawaguchi and A. Mizuike, *Anal. Chem.*, 52, 804(1980).
10. W.J. Campbell, E.F. Spano and T.E. Green, *Anal. Chem.*, 38, 987(1966).
11. K.A.H. Hooten and M.L. Parsons, *Anal. Chem.*, 45, 436(1973).
12. Y. Sekizuka, T. Kojima, T. Yano and K. Ueno, *Talanta*, 20, 979(1973).
13. T. Braun and A.B. Farag, *Anal. Chim. Acta*, 71, 133(1974).
14. W.P. Zeronza, G. Dobkowski and S. Siggia, *Anal. Chem.*, 46, 309(1974).
15. D.E. Leyden, W.K. Nonidez and P.W. Carr, *Anal. Chem.*, 47, 1449(1975).
16. J.F. Pankow and G.E. Janauer, *Anal. Chim. Acta*, 69, 97(1974).
17. D.E. Leyden, U.S. Environ. Prot. Agency, Off. Res. Dev.(Rep) EPA, EPA-600/4-83-006, Mar., 91(1983).

수들은 무용연습을 할 때 관절범위를 넘어 무리하는 동작이 많다. 이에 대해 Gelaberts는 오늘날의 무용교사가 해부학의 기본지식을 반드시 갖추어야 하는 이유를 세가지로 제시하고 있다. 첫째, 발레가 널리 보급되고 있다는 점이고 둘째, 발레기술의 발달을 들고 있다. 셋째, 인체의 능력을 더 잘 알기 위함이다.⁽³⁾ 즉 인체의 구조와 기능을 파악하여 우리 몸에 요구하는 운동의 범위를 그 능력대로 국한시키는 것이다. 무용수나 무용교수들이 특히 알아 두어야 할 영역에서 중요한 것은 여러 형태의 관절과 골격구조이다.⁽⁴⁾

우리 몸에서 가장 복잡한 관절의 하나인 슬관절은 해부학적 구조상 가장 상처 입기 쉽고 일단 다치고 나면 재회복이 어려워 슬관절에 고장이 생겨 무용가로서 경력을 포기해야 하는 비극적인 역사가 많다. 이에 본 연구는 무용수들의 무릎관절 부위의 상태와 그 원인을 파악하여 무용시 발생하는 상태를 방지함에 있어서 무용을 하는 학생이나 지도교사에 도움을 주고자 한다.

2. 연구 목적

“인체의 좋은 구조란 여러분절간의 기능적인 인

결”이라고 정의하고 있다.⁽⁵⁾ 그러므로 분절은 인접하는 분절과 적절히 연결되어 효율적인 동작을 이루어야 한다.⁽⁶⁾ 무릎관절은 중력을 지탱하고 운동을 해야 하는 두가지 기능을 수행해야 하므로 그 구조가 다른 관절과 다른 점이 많다.⁽⁷⁾

본 연구에서는 무릎관절의 해부학적 구조 및 생체역학적인 요소와 무용수들의 무릎관절 상태의 종류와 그 원인에 대한 지금까지의 연구된 문헌을 통하여 고찰 하고자 함이 그 목적이다.

II. 무릎관절의 해부학적인 구조

대퇴골 하단 전면에 위치한 납작한 밤콩 모양의 한 개의 종자골(sesamoid)이다. 전면은 거친 근육 부착면으로 위의 슬개저부와 아래 슬개골연골 구별할 수 있다.⁽⁸⁾ 대퇴골의 아래쪽 끝은 경골과 슬개골이 관절되어 있다. 대퇴골의 하부 말단은 상부보다 크며 두개의 커다란 용기 주 과(Condyle)로 나뉘며 그 사이에 절흔(notch)을 이룬다. 이 과들은 외측과와 내측과로 불리며 그 사이의 절흔은 과간와(intercondyloid)라 부른다. 양 다리의 대퇴골은

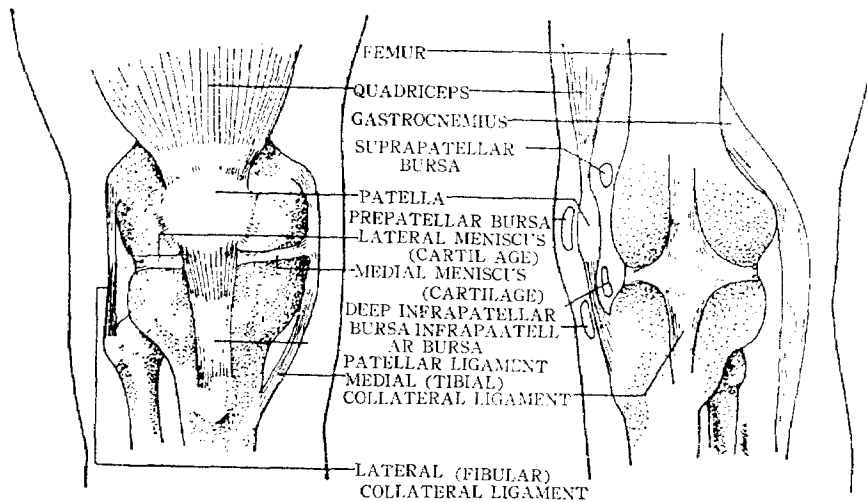


그림 1. Structure of the knee.

- (3) 육완순, 무용인을 위한 해부학, 머리말, 고문사, 1981.
- (4) 육완순, 무용인을 위한 해부학, p. 12~13, 고문사, 1981.
- (5) 김명순, 발목관절 상태의 생체역학적 고찰, p. 2, 서울대학교 대학원, 체육과 석사학위논문, 1982.
- (6) 김명순, 발목관절 상태의 생체역학적 고찰, p. 3, 서울대학교 대학원 체육교육과, 석사학위논문, 1982.
- (7) 문교부 체육교육자료총서 2, 체육성리, p. 102~103, 서울신문사 출판국, 1973.
- (8) 김종훈외 3인, 운동해부학, p55, 고학연구소, 1983.