

## X-線 螢光分析에 의한 天然水中의 微量金屬 定量(I) 連續 液-液 抽出에 依하여

嶺南大學校 工科學 化工科  
朴 永 圭 \*

(1968, 9, 5 受理)

---

## Die Bestimmung von Spurenelementen in Natürlichen Wässern durch Röntgenfluoreszenzspektrometrie nach Kontinuierlicher Dithizonextraktion mit Hilfe der Pulsationskolone(II)

von

Yung Kyu Park

Young Nam Universität

(Eingegangen am 5. September 1968)

### ZUSAMMENFASSUNG

Spuren von Blei und Zink werden aus großen Wassermengen mit benzolischer Dithizonlösung in einer Pulsationskolonne durch kontinuierliche Flüssig-Elüssig-Extraktion angereichert.

Nach der Extraktion wird das Benzoyl-peroxid oxydiert und die Spurenelemente durch verdünnte Salzsäure zurückextrahiert. Die angereicherten Metalle werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus der Lösung bei pH 8 unter Zusatz von Aluminium Träger ausgefällt. Die Niederschläge der Metallsulfide werden durch Membranfilter filtriert, mit Gelatine fixiert und ihre Absolutmengen durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt.

Blei wird bei einer Konzentration von 2.5 bis 100 p. p. b. mit einer relativen Standardabweichung von 9.0% und Zink bei einer Konzentration von 2.5-100 p. p. b. mit einer relativen Standardabweichung von 10.3% gemessen.

---

### 要 約

天然水中의 微量金屬 Pb 와 Zn 을 大量의 물로부터 Dithizon-Benzol 溶液으로 逆流에 依한 液-液抽出法으로 分離濃縮시켰다.

抽出된 金屬 Dithizonate 를 酸性에서 Benzoyl-Peroxid 로 酸化하여 파괴시킨다음 金屬들이 들어있는 水溶液을 pH 8 로 하였다. 여기에  $Al_2(SO_4)_3$  을 Carrier 로 加하고  $H_2S$  를 通하여 沈殿시켜, 이 黃化物沈澱을 Membranfilter 로 濾過한 後 Gelatine 으로 沈澱을 固定시켰다.

이것을 X-線螢光分析한 結果 濃度範圍 2.5~100p. p. b. 에서 pb 는 相對標準偏差 9.0% 로, Zn 은 相對標準偏差 10.3% 로 測定되었다.

## I. 序 論

물속의 微量金屬들을 分離하는데에 S. Natelson 및 同研究者들<sup>(1)</sup>과 K. Haberer<sup>(2)</sup>氏가 제안한 逆流에 依한 液-液抽出法の 可能性에 對해서 檢討되어 왔다. 그러나 이 方法을 물속의 微量金屬分析에 適用한 報文은 없다.

Dithizone 은 20 餘個의 金屬들과 比較的 結合安定度가 큰 金屬-Dithizonate를 形成한다<sup>(3)(4)</sup>. 이 金屬-Dithizonate는 물과 比重差가 크고 또 물에 溶解도가 작은 Benzol 에 溶解하므로 쉽게 물에서 分離할 수 있다<sup>(5)(6)</sup>.

本實驗에서는 물속에 들어있는 微量金屬 Pb와 Zn을 Dithizon-Benzol 溶液으로 逆流에 依한 液-液抽出法으로 分離 濃縮하였다. 濃縮된 金屬-Dithizonate를 Benzoyl peroxid로 酸化시킨 後 前報<sup>(7)(8)</sup>의 方法과 같이 X-線螢光分析法으로 定量하였다.

抽出裝置로는 Kölle 및 同研究者들<sup>(9)</sup>이 고안한 連續抽出裝置를 使用하였다.

## II. 實 驗

### 1. 試藥과 器具

實驗에 使用한 試藥과 器具 및 X-線螢光分析裝置의 測定條件은 前報<sup>(7)</sup>에서 記述한 바와 같은 것으로 하였다.

Dithizone 은 25mg을 1l의 Benzol에 溶解하였고 吸光度는 Zeiss製 Spektrophotometer (PMQ2)를 使用하여 測定하였다.

### 2. 抽出裝置

물속의 金屬 ion들의 抽出에 使用한 裝置는 Abb. 1과 같다.

Tank T<sub>1</sub>에 分析할려는 물을 넣은 後 抽出管 E(內經 40mm, 길이 920mm)의 上部로 導入시킨다. 물보다 比重이 가벼운 Dithizon이 녹아있는 Benzol 溶液을 Tank T<sub>2</sub>로부터 抽出管의 下部로 들어가게 한다. Raschring (內經 6mm, 및 10mm)들로 차 있는 抽出管 E는 週期的으로 抽出管의 下部에, 얇은 Teflon으로 입혀져 있는 고무管 M를 連續衝擊시킴으로서 抽出管을 上昇하는 Benzol 溶液을 細漣으로 만들어 抽出效果를 크게 하였다.

물과 Benzol 溶液의 흐르는 速度는 Rotameter R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>로서 調節하였다. 抽出管을 通過하는 물은 抽出管에 가득차서 上部에 있는 白金線에 닿으면 Magnetventil

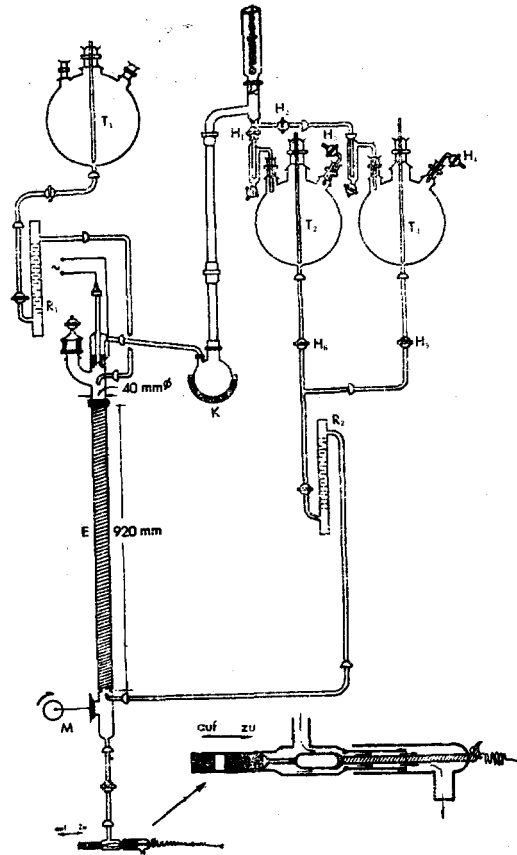


Abb. 1 Extraktionsapparat

에 依하여 나가게 된다<sup>(9)</sup>.

抽出된 Benzol과 Dithizonate는 空氣筒이 달려있는 抽出管 꼭대기에 모여서 蒸溜 Flask K에 들어가게 된다. 여기서 Benzol은 계속적으로 蒸溜分離하여 利用하게 된다. 蒸溜된 Benzol은 H<sub>1</sub>을 거쳐 물과 分離시킨 다음 Tank T<sub>2</sub>에 들어간다.

여기에 Dithizon을 다시 加하여 Tank T<sub>3</sub>가 비었을 때 H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>와 H<sub>3</sub>를 막고 H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>와 H<sub>6</sub>를 열어 계속 抽出에 利用한다.

### 3. 實驗操作

分析할려는 물의 量은 Pb와 Zn의 含量에 따라 檢體의 量을 다르게 取하였다. 물 一定量을 우선 濾過한後 約 PH 7로 하였다. Dithizon이 녹아 있는 Benzol 溶液과 같이 물을 各各의 Tank에 옮긴다. 두 溶液의 流速은 1:1 (1.2l/h)의 比로 하였고, 두 相을 混合하는데 衝擊數는 750U<sub>p</sub>M로 하였다. 물속의 Pb와 Zn을 完全히 抽出하기 爲하여 두 번 抽出하였다. 蒸溜 Flask에

들어있는 Dithizonate 와 Dithizon-Benzol 溶液을 미리 pH 2 인 20ml HCl 이 들어있는 分液 깔대기에 옮기고 flask 를 세 번 Chloroform 으로 씻어 습한다. 여기에 5ml 의 2% Benzoyl-peroxid chloroform 溶液과 少量의 유리球를 加하고 分液깔대기의 全部分을 輕輕히 加熱하여 有機溶媒가 2ml 가 될 때까지 蒸發시킨다. 이 때 Dithizon 이 酸化되어 變色을 나타낸다. 이 溶液을 冷却시킨 後 3ml Chloroform 으로 注意하면서 洗滌한 다음 Chloroform 溶液을 pH 2 인 20ml HCl 이 들어 있는 다른 分液깔대기에 옮기고 잘 混濁하여 섞은 다음 Chloroform 溶液을 버리고 다시 5ml 의 Chloroform 으로 두 번 씻는다. 이 20ml HCl 溶液을 前번 分液깔대기에 들어있는 20ml HCl 溶液과 混濁한다. 여기에 NH<sub>4</sub>OH 를 加하여 約 pH8 로 한 다음 前報<sup>(1)</sup>와 같이 試料를 調

製하여 X-線螢光分析하였다. 上記 모든 過程에서 試藥을 空試驗하여 測定值에서 控除하였다.

III. 結果와 考察

1. 抽出能率과 檢量曲線

一定한 濃度의 Pb 와 Zn 溶液을 Benzol-Dithizon 溶液으로 連續 液-液 抽出法에 依하여 抽出되어 나오는 물을 一定한 時間間격으로 取한 후 各各分析하여 時間에 따른 Pb 와 Zn 의 抽出能率을 求하여 Abb. 2 에 나타내었다.

위 結果로서 約 30 分 後인 96% 以上 抽出되어지는 것을 알 수 있고 抽出된 물을 再次 抽出하였을 때는 거의 100% 의 Pb 와 Zn 을 回收할 수 있었다. 그러므로 本實驗에서는 2回 抽出하여 定量하였다.

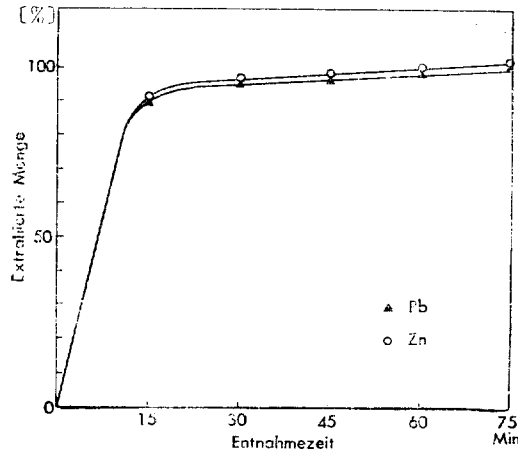
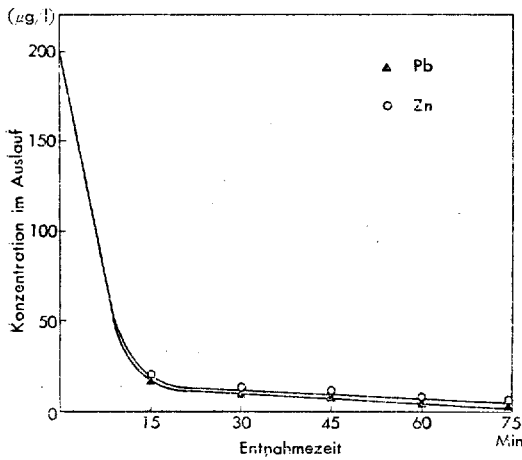


Abb. 2 Extraktionsausbeute von Blei und Zink in Abhängigkeit von der Zeit

標準曲線은 一連의 Pb 와 Zn 溶液을 위의 實驗操作으로 分析하여 Abb. 3 과 같은 結果를 얻었다.

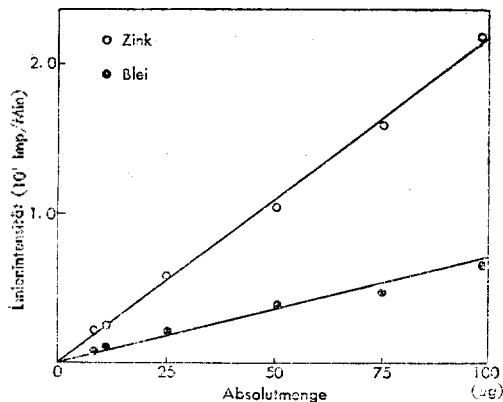


Abb 3 Eichkurven

2. 金屬 Dithizonate 의 酸化

抽出後 Benzol 을 蒸溜分離한 蒸溜 Flask 에는 少量의 Benzol 과 金屬-Dithizonate 外 過量의 Dithizon 이 存在한다. 그리고 이 金屬-Dithizonate 와 Dithizon 의 一部分가 蒸溜時 熱 때문에 分解되어 있다 .

L. H. Grant 와 T. E. Green 은 酸化劑로 Benzoyl-peroxid 를 使用하여 金屬-Dithizonate 와 Dithizon 을 酸化시켜 파괴하였다<sup>(10)</sup>.

이 方法은 Brom 水를 酸化劑로 使用한 方法<sup>(11)</sup>에 比하여 回收能率이 좋았다. 여기서는 이 方法을 擇하였다.

3. Pb 와 Zn 混合標準溶液의 分析과 물 分析

Pb 와 Zn 의 混合標準溶液을 分析한 結果는 Tabelle 1 과 같다.

表에서와 같이 2.5~100ug 의 濃度範圍에서 Pb 는 相

對標準偏差 9.0%로 Zn은 10.3%의 좋은 精密度와 正 確度로 分析하였다.

#### Die Standardlösungen und die Analysenergebnisse

Standard- number	Zn ( $\mu\text{g/l}$ )	Pb ( $\mu\text{g/l}$ )	gefunden		Zn Abweichung		gefunden		Pb Abweichung	
			( $\mu\text{g}$ )	(%)	(%)	( $\mu\text{g}$ )	(%)	(%)		
1	2.5	100	a.	2.8	112.0	12.5	a.	91.7	91.7	9.5
			b.	2.0	80.0	19.5	b.	93.0	93.0	3.2
2	25	75	a.	24.2	96.8	2.7	a.	70.2	93.6	7.6
			b.	23.5	94.0	5.5	b.	70.8	94.4	6.8
3	50	50	a.	53.6	107.2	7.7	a.	53.2	106.4	5.2
			b.	46.1	92.2	7.3	b.	45.1	90.2	11.0
4	75	25	a.	26.2	101.6	2.1	a.	28.5	114.0	12.8
			b.	76.9	106.5	7.0	b.	24.2	96.8	4.4
5	100	2.5	a.	107.8	107.8	8.3	a.	3.0	120.0	18.8
			b.	97.2	97.2	2.3	b.	2.8	112.0	10.8
Durchschnitt					99.5	7.4		101.2		9.5
Standardabweichung						9.0				10.3

西獨 Karlsruhe 水道물을 分析하여 本方法의 灵敏성  
을 검토한 結果를 Abb. 4 와 같다.

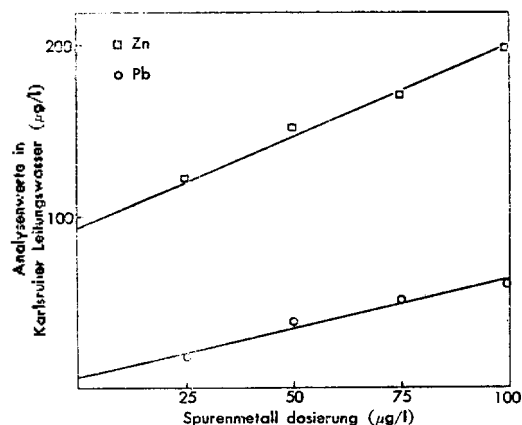


Abb. 4 Ergebnisse der Spurenmittelbestimmung  
in Karlsruher Leitungswasser

여기서 直線이 얻어지는 것은 本方法을 物分析에 使用할 수 있고 또 灵敏성이 좋은 것을 意味한다.

#### 附 記

本 研究를 指導하여 주신 西獨 Karlsruhe 工科大学  
물化學 研究所 所長 Prof. Dr. H. Sontheimer 께 深甚  
한 謝意를 表示합니다.

#### Literatur

- (1) S. Natelson, D. R. Leighton and C. Calcas, *Microchem. Journ.*, **6**, 539-536 (1962)
- (2) K. Haberer, *Jahrbuch vom Wasser*, **32**, 128 (1965)
- (3) G. Iwanscheff, *Das Dithizon und Seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse* (Verlag Chemie, Weinheim, Bergstraße, 1958), p. 56-98
- (4) J. Stary, *The Solvent Extraction of Metal Chelates* (Pergamon Press, 1964), p. 136
- (5) M. Kawahata, H. Mochizuki and T. Misak, *Japan Analyst* (Bunseki Kagaku), **11**, 448 (1962)
- (6) F. K. Schweiter und C. B. Honaker, *Analyt. Chim. Acta.*, **19** 228 (1958)
- (7) Y. K. Park, *J. Korean Chemical Society*, **11**, 165 (1967)
- (8) Y. K. Park, *ibid.*, **13**, 41
- (9) W. W. F. Schwoze, W. Kolle und K. Haberer *Z. f. Anal. Chem.*, **230**, 7 (1967)
- (10) L. H. Grant, T. E. Green, *ANAL. CHEM.*, **38**, 428 (1966)
- (11) J. Minczewski, B. Karczewska, Marczenko, *Z. f. Chem. Anal. (Warsaw)*, **6**, 56 (1961)