

형광 X-선 분석에 의한 미량 구리의 정량

부산세관 분석실 최원형·김찬호

(1972. 2. 12 접수)

Determination of Microamounts of Copper by Fluorescence X-Ray Analysis

Won-hyung Choi, Chan-ho Kim

Pusan Customs House Laboratory

(Received Feb. 12, 1972)

요 약 미량 구리의 sodium diethyl dithiocarbamate의 chelate를 ethyl acetate로 추출하고 이 추출액을 구리(원자번호 29번)의 이웃원소인 아연(원자번호 30번) 분말에 흡착시켰다.

추출액을 날려보낸 뒤에 250 kg/cm^2 으로 압축성형하여 구리의 $K\alpha_2(2\theta_{\text{LiF}}=45.08^\circ)$ 에서 형광 X-선을 측정할 결과 구리 $10 \mu\text{g}$ 까지 측정할 수 있었으며 표준물질첨가법에 의하여 상대오차를 $\pm 10\%$ 이내로 낮출 수가 있었다.

Abstract The analytical conditions for the fluorescence X-ray determination of small amount of copper in solution were established. Copper in solution was extracted by diethyldithiocarbamate ethyl acetate and adsorbed by zinc powder.

After drying, it was pressed to tablet under the pressure of 250 Kg/cm^2 . The content of copper was determined by the intensity of $\text{Cu } K\alpha_2(2\theta_{\text{LiF}}=45.08^\circ)$

The limit of detection was estimated to be about $10 \mu\text{g}$ by the method of standard addition with an error of 10 %.

1. 서 론

X-선 형광분석에서 가장 어려운 점으로 계속 검토되고 있는 분야라면 우선 경원소분석, 미량 분석, 정량정도라고 할 수 있다.

이중에서 미량분석에 대해서는 X-선원 출력의 증대, 분광용 결정의 처리에 의한 회절능의 증대, 파고분석기에 의한 Background 방해의 감소 등 장치의 개량으로 검출한도 P.P.M.까지도 분석가능하게 되었다고는 하나, 탄화수소중의 니켈정량¹, 농장물중의 셀렌², 과물중의 아연과 규소, 유류중의 바나듐과 니켈³, 천연수중의 미량 금속의 정량⁴ 등 특수한 경우이고 그 조작이 대체로 복잡하며 분석에 소요되는 시간이 길어서

다른 기기에 의한 미량정량의 경우보다 이용이 적었다.

수용액중의 미량 비소 및 납의 형광 X-선 분석에 대한 보고가 최근에 있었다.⁵

이온교환지상에 스폿트시켜 형광 X-선측정으로 정량적임이 검토된바 있으나 대상시료의 선정이 특수한 경우였다.

기기조건이 일정할 경우 미량정량의 유일한 난점은 회석제에서 오는 Matrix 효과라 할 수 있는데 본실험에서는 흡광도분석에서 이용되는 구리의 추출방법중 구리의 Diethyl dithiocarbamate의 chelate를 ethyl acetate⁶로 추출하여 그 추출물을 아연말(구리의 원자번호 29번에 대하여 아연의 원자번호 30번)에 흡착시켜서 시료로 하

였기때문에 고희석법중 회석제에서 오는 Matrix 효과를 최소로 할수 있었다.

고순도 납덩이중에서 불순물로서 함유하고 있는 구리는 0.002% 이하(일본공업규격 특종해당)인데 본실험방법을 이용하여 정량한 결과를 함께 보고 한다.

2. 실 험

2.1 실험기기 및 조건

Instrument: X-ray spectrometer, Rigaku Denki KG-3.

Generator Model D-9C.

Transistorized electronic circuit panel model ECP-TC 5052.

X-ray tube: Tungsten target, 40kV, 40mA.

Counter: Scintillation Counter.

H. T. Volt: 950 V

Crystal: LiF.

Condition of pulse height analyzer

Window: Integral

Scaler: 1×100

F. T.: 1×10 sec.

Measured lines: $\text{CuK}\alpha$, $\text{CuK}\alpha_1$, $\text{CuK}\alpha_2$.

Sample tableting: I. R. Tablet die, dia.

20 mm, pressure: 250 kg/cm^2

2.2 시 약

구리의 표준액: E. Merck 특급, 구리분 0.25g을 질산 소량에 용해시켜서 물로 1l로 한뒤 이 용액 10 ml를 취하여 100 ml로 희석하여 구리 함유량 $25 \mu\text{g/ml}$ 로 하였음.

Sodium diethyl dithiocarbamate(이하 D. D. C.라 약함): E. Merck 특급시약을 0.2% 수용액으로 하였음.

아연분말: WAKO 특급.

Ethyl acetate: WAKO . . .

기타시약: 시판 분석용 시약을 사용하였음.

2.2 조 작

구리 표준액 일정량을 분액깔대기에 취하고 물 150 ml를 가한다음에 완충액(1 M NH_4Cl 2:1 M

NH_4OH 1) 5 ml를 넣으면 pH 9~10이 된다.

0.2% D. D. C. 수용액 10 ml를 가하고 추출액으로 ethyl acetate 15 ml를 가해서 5분간 격렬하게 흔들었다가 정지한다. 물층을 버리고 ethyl acetate 층을 취하는데 본조작을 한번 더 되풀이하여 두번 추출한 액을 미리 3g 정도로 평량하여둔 아연분말에 흡착시킨다.

흡착시킨 아연분말중의 ethyl acetate는 건조기 내에서 말려버리고 mortar에서 잘 섞은 다음에 성형기(I. R. tablet die 직경 20mm)내에 넣고 250 kg/cm^2 로 가압하여 성형했다.

얻어진 시료는 두께 1 mm 직경 20 mm의 원판모양이며 표면은 매우 매끈하여 더 연마할 필요가 없었다.

이 시료를 20분간 warming up 한 X-ray spectrometer에서 위의 기초조건으로 2차 X-선의 강도를 측정한다.

고순도 납덩이는 약 1g을 취하여 질산으로 용해시키고 황산(1:1) 10 ml를 가하여서 황산 백연이 날때까지 가열한다. 약 3분동안 흰납을 날려버리고 냉각시킨 뒤에 물 50 ml를 가하면 백색의 황산납의 침전이 생긴다. 잠시 정지하였다가 걸러서 그 용액을 암모니아수(1:1)로 대략 중성으로 한다음 완충액을 약 10 ml 가하고 E. D. T. A 약 1g를 가하여 위와 같은 조작에 따른다.

3. 결과 및 고찰

Goniometer의 기계적인 각도의 흔들림을 검정하기 위해서 scanning speed를 slow로 하고 recorder로 검정하여서 $\text{CuK}\alpha$ 는 45.02° , $\text{CuK}\alpha_1$ 는 44.96° 및 $\text{CuK}\alpha_2$ 는 45.08° 임을 확인하였다 Fixed time(이하 F. T) 20 sec.로 한뒤 $\text{CuK}\alpha$, 45.02° , $\text{CuK}\alpha_1$ 44.96° , $\text{CuK}\alpha_2$ 45.08° 에 고정시켜서 각 20회 측정하여서 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다.

$\text{CuK}\alpha$ 및 $\text{CuK}\alpha_1$ 은 측정강도의 감도가 극히 낮은 상태의 곡선이었으며 $\text{CuK}\alpha_2$ 는 직선이였다.

희석제로 사용한 아연의 $\text{ZnK}\alpha$ 는 41.81° , $\text{ZnK}\alpha_1$ 는 41.74° 및 $\text{ZnK}\alpha_2$ 는 41.86° 로서 구리에 대

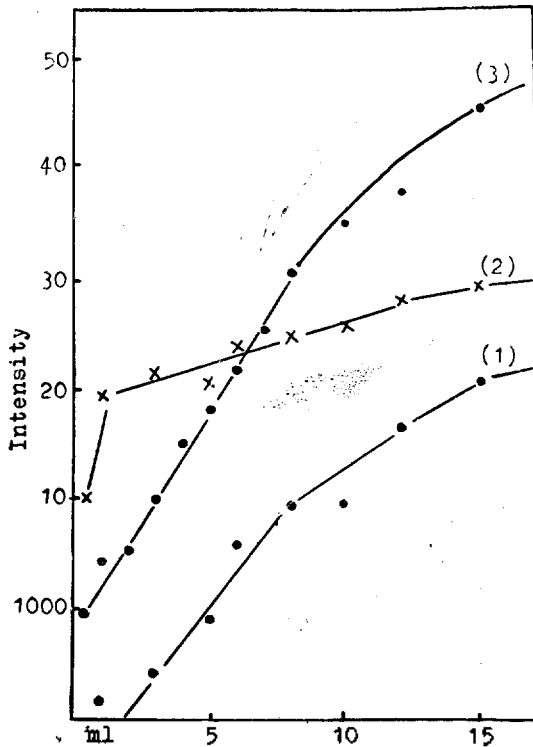


Fig. 1. The Intensity of $CuK\alpha$, $CuK\alpha_1$, and $CuK\alpha_2$
 (1) $CuK\alpha$: 45.02°
 (2) $CuK\alpha_1$: 44.96°
 (3) $CuK\alpha_2$: 45.08°

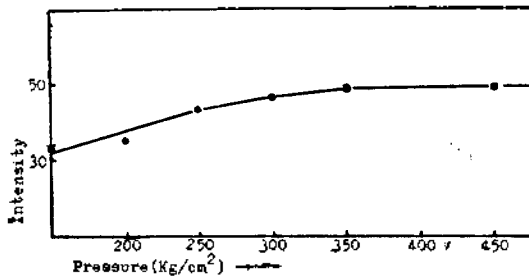


Fig. 2. The intensity of Fluorescence X-ray vs. tableting pressure of samples.
 Scale: 10×100
 F. T. : 10sec

한 인접 peak 이기때문에 $CuK\alpha_1(44.96^\circ)$ 및 $CuK\alpha_1(45.02^\circ)$ 에 background로 영향을 끼친 것으로 생각되며 $CuK\alpha_2(45.08^\circ)$ 에는 영향이 없었으며 구리의 함량에 따라 정량적임을 확인하였다. 성형압에 대한 X-선 강도는 Fig. 2와 같이 250 kg/cm^2 이상이던 것이 일정하였다.

측정오차 원인을 줄이기 위해서 본실험에서는 warming up 후의 측정시간을 20 분~50 분으로 고정하였고 장치조건을 일정화 시켜서 장치변동에 의한 강도 측정의 편차를 적게 하였다.

시료는 Chelate agent 에 의한 단일 원소의 추출이 가능하므로 다른 원소에 의한 Matrix 효과는 무시될 수 있다.

이 경우 Chelate agent 인 diethyl dithiocarbamate 의 Matrix 만이 고려될 수 있으나 구리의 함량이 극미량이므로 추출되어 아연에 흡착된 양이 약 $100 \mu\text{g}$ 라 하더라도 약 3g 정도의 아연에 $1/30,000$ 로 희석되는 셈이다.

구리 (원자번호 29 번) 와 아연 (원자번호 30 번) 의 질량흡수계수 ($K\alpha$ 인 경우) 는 62 대 44 로서 보정하는 경우가 보다 번잡하다.

$CuK\alpha_2(45.08^\circ)$ 에서 scaler 1×100 , F. T. 20 sec. 트 20 회 Counting 하여 검량선을 작성하였다. (Fig. 3)

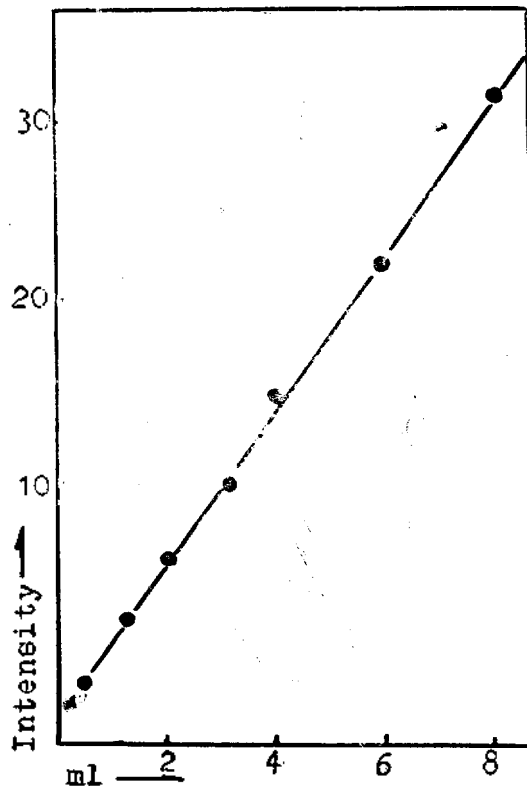


Fig. 3. Calibration curve
 1ml: $Cu 25 \mu\text{g}$.

우 $\sigma=100$ 이다. 그리하여 측정치의 산술평균에서 $\pm 1\%$ 를 초과하는 측정치는 제외시켰다.

결과 $25 \times 25 \mu\text{g} \sim 0.5 \times 25 \mu\text{g}$ 간을 측정한 결과 일직선으로 점량선을 작성함은 무리였고 $25 \times 25 \mu\text{g} \sim 10 \times 25 \mu\text{g}$ (Fig. 1)까지와 $10 \times 25 \mu\text{g} \sim 0.5 \times 25 \mu\text{g}$ (Fig. 1 및 Fig. 3)까지를 각각 2개의 점량선을 작성함이 좋았다.

본 방법으로 조제시료에 대하여 구리를 측정한 결과가 Table 1과 같았다.

구리의 함유량 약 $30 \mu\text{g}$ 이하에서는 재현성이 불량했으며 \ominus 의 오차가 생겼고 $60 \mu\text{g}$ 이상에서는 상대오차 10% 이내로서 재현성을 높일수 있었으며 대체로 \oplus 의 오차가 일어났다.

고순도 납덩이중에서 불순물로 함유되는 구리의 함유량을 위의 방법에 의하여 측정했는데 Table 2에서 흡광도법에 의한 측정결과와를 비교표시하였다.

Table 1에서와 같이 구리 $30 \mu\text{g}$ 이하에서는 \ominus 의 오차가 예상되었는데 표준물질을 첨가하지 않은 경우 측정치는 대체로 낮았고 표준물질로서 구리 $50 \mu\text{g}$ 이상을 첨가한 경우에는 구리함유량

1회 측정의 표준편차 σ 는 X-선양자의 총수를 N 라 하면 $\sigma = \sqrt{N}$ 임으로 N 가 10,000일 경

Table 1. The analytical results of prepared samples.

No	Cu taken (μg)	Cu found (μg)	ab. error (%)	rel. error (%)
1	10	7	-30	-43
2	10	6	-40	-67
3	10	9	-10	-11
4	30	27	-10	-11
5	30	27	-10	-11
6	30	28	-7	-7
7	60	58	-3	-3
8	60	61	+2	+2
9	60	62	+3	+3
10	100	96	-4	-4
11	100	101	+1	+1
12	100	103	+3	+3
13	150	155	+3	+3
14	150	153	+2	+2
15	150	158	+5	+5

Table 2 Comparison between analytical results by absorbed method and by proposed fluorescence X-ray method.

No	Cu and Samples taken (μg)	proposed method		absorption method	
		Cu found (μg)	average value (μg)	Cu found (μg)	average value (μg)
1	Sample 1	13		16	
2	"	15		17	
3	"	15		16	
4	"	16		17	
5	"	14	14.6	17	16.6
6	Sample 1 + Cu 50 μg	64		65	
7	"	66		66	
8	"	66	50+15.3	64	50+15
9	Sample 1 + Cu 75 μg	81		88	
10	"	82		87	
11	"	81	75+16.3	85	75+11.7
12	Sample 1 + Cu 100 μg	116		109	
13	"	116		110	
14	"	117	100+16.3	113	100+10.7

Sample 1: J. I. S. H-2105 Special grade

의 평균치가 $15 \sim 16 \mu\text{g}$ 로서 거의 일정하였다.

흡광도법에서는 구리의 함량이 적을수록 $15 \sim 16 \mu\text{g}$ 범위내였으며 표준물질 $75 \mu\text{g}$ 이상에서는 오히려 \ominus 의 오차가 일어났다.

5. 결 론

미량구리의 D. D. C.의 chelate를 ethyl acetate로 추출하여 일정량의 아연분말에 흡착시켜서 건조시킨뒤 가압성형하여 $\text{CuK}\alpha_2$ (45.08°)의 X-선 형광법으로 구리 $10 \mu\text{g}$ 까지 정량하였다.

구리 $30 \mu\text{g}$ 이하 미량인 경우는 흡광도법에 의한 경우보다 오차가 크게 일어났으며 표준물질 첨가법에 의한 경우 $30 \mu\text{g}$ 이상에서는 흡광도법에 의한 경우는 \ominus 의 오차가 일어나는데 비해 본 방법은 10% 이내의 오차로서 정량이 가능하였다.

Reference

- (1) C. C. Hale, W. H. King, Jr., *Anal. Chem.* **33**, 75 (1961).
- (2) R. Handley, *ibid.*, **32**, 1719 (1960).
- (3) V. R. Layy, C. G. Claypool, "Advances in X-ray Analysis," Vol. 3, P. 131, 1960.
- (4) Y. K. Park, *Jr. of the Korean Chem. Soc.*, **13**, 41, 45 (1969).
- (5) Hideki Tanaka, Uzo Moriguchi, Tadashi Yamamoto and Genzo Hashizume, *Japan Analyst*, **21**, 1 (1972).
- (6) J. L. Hange, E. D. Brown, H. A. Bright, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **47**, 380 (1951).