

## 스테아르산 추출법에 의한 X-선 형광분석

吳岱燮 · 李萬浩\*<sup>†</sup> · 朴永圭\*\*

경북대학교 사범대학 화학과

\*경북대학교 공과대학 공업화학과

\*\* 대전기계창

(1982. 6. 14 접수)

## X-Ray Fluorescence Analysis by Stearic Acid-Extraction Technique

Tae Sub O, Man Ho Lee\*<sup>†</sup> and Young Kyu Park\*\*

Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook National University,  
Taegu 635, Korea

\*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,  
Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

\*\*Dae Jeon Machine Depot, Dae Jeon 300, Korea

(Received June 14, 1982)

**요 약.** 미량 금속원소를 농축하기 위하여 수용액중의 구리, 코발트, 니켈, 아연 및 카드뮴을 8-히드록시 퀴놀린(옥신)으로 착물을 만들고 스테아르산으로 추출하였다. 추출한 것을 녹여서 본틀에 부어 시편을 만들고 X-선 형광분석법으로 정량하였다. 이때 침전 생성 및 추출조건, 재현성, 감도, 검출한계 등에 관하여 조사하였다. 시편 제작과정의 상대 표준편차는 1.0~5.7%이고, 검출한계는 5~50 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 이었다. 이 농축법으로 감도를 높일 수 있으며 시편 제작이 편리한 잇점이 있다.

**ABSTRACT.** To preconcentrate trace elements, microgram amounts of 5 heavy metals (Cu, Co, Ni, Zn and Cd) were precipitated with 8-hydroxyquinoline (oxine) and metal oxinates were extracted with stearic acid. And then each of the molten stearic acid extract was poured into a glass ring and cooled for specimen preparation. The obtained specimens were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry. And then conditions of precipitation formation and extraction, reproducibility, sensitivity and detection limit were observed. The relative standard deviation of specimen preparation was 1.0~5.7% and the detection limit was 5~50 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ . The proposed preconcentration procedure exhibited a considerable enhancement and simplicity in preparing specimens.

### 1. 서 론

X-선 형광분석법은 신속 정확한 분석법으로서 시료의 처리과정이 간편하며 여러가지 원소를 동시에 정성 또는 정량할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그리고 X-선 형광분석법으로 정량할

수 있는 원소의 양은 미량에서 부터 주성분까지로 넓은 범위이다. 직접적인 시료 처리법으로 정량할 수 있는 최소 농도는 고체시료인 경우 약 10ppm이며 액체시료인 경우는 이보다 큰 값을 갖는다.

최근 환경 오염물질 등 미량 성분의 정량 필

요성이 널리 요구됨에 따라 미량 성분 에 대한 X-선 형광분석법의 응용방법이 개발되고 있다. 그러나 X-선 형광분석법으로 10ppm 이하의 미량 성분을 정량하기 위해서는 시료중의 정량하려는 성분을 미리 농축하여야 하며 이렇게 하면  $\mu\text{g}\sim\text{ng}$  정도의 미량 성분도 정량할 수 있다. 지금까지 알려진 미량금속원소의 농축법으로서 침전법<sup>1,8</sup>, 이온교환법<sup>9-12</sup>, 용매추출법, 흡착법<sup>12</sup> 등이 있으며 이들은 시료를 모두 용액상태로 하여 농축하고 있다.

지금까지 알려진 이들 농축법은 시료의 처리시간이 오래 걸리며 X-선 형광분석을 위한 시편 제작에 불편한 점이 있다. 또한 시편 제작과정에 있어서 재현성이 좋지 않으며 정량할 수 있는 농도범위가 좁은 단점이 있다.

본 연구에서는 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 미량금속( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ )의 oxine 착물을 수용액에서 스테아르산으로 추출하여 X-선 형광분석을 위한 시편을 만들었다. 이때의 침전 생성 및 추출조건, 재현성, 감도, 검출한계 등에 관하여 조사하였다.

이 방법에 의한 시편 제작은 매우 간편하며 스테아르산은 추출제인 동시에 시편의 매트릭스로서 X-선 형광분석법의 문제점인 매트릭스 효과를 감소시켜 준다.

## 2. 실험

**표준 및 분석시편 제작.** 표준금속 용액은 한국공업규격<sup>13</sup> (KS-M-0002, 1977)에 따라 99.9% 이상의 순도를 가진 구리, 코발트, 니켈, 아연 및 카드뮴 금속을 칭량하여 묽은 질산에 녹여서 1mg/ml 표준용액을 만들었다. 200ml 비이커에 각 표준금속 용액을 일정량 정확하게 취하여 혼합한 후 증류수로 묽혀 전체 부피가 100 ml 되게 하였다. 이 용액을 자석젓개가 붙은 열판 위에서 암모니아수로 pH를 1~6의 범위에서 일정하게 맞추고 온도를 70°C로 유지하면서 2% oxine 메탄올용액 5ml를 가하여 oxine 착물을 만든 후 스테아르산 3~10g으로 추출하였다. 수용액에 남아 있는 금속의 농도를 원자흡광분광광도계로 측정하여 침전 생성 및 추출조

건을 구하였다. 스테아르산으로 추출하여 얻은 시료를 상온으로 냉각하여 고정화시켰다. 이것을 다시 50ml 비이커에 녹여 균일상이 되도록 계속 흔들어 주며 매끈한 유리판 위에 내경 4cm, 높이 5mm의 유리관으로 만든 본틀을 놓고 재빨리 부어 성형시켰다. 이렇게 얻어진 시편은 직경이 4cm, 두께가 5mm인 원판형이었다.

검정선을 얻기 위하여 각 금속의 농도가 1, 3, 5, 7, 10ppm이 되도록 혼합한 용액에서 pH를 5.5  $\pm$  0.5로 조절하고 위와 같이 oxine 착물을 만든 후 스테아르산 5g으로 추출하여 같은 농도의 표준시편을 5개씩 만들었다. 합성시료에 대한 분석시편도 위와 같은 조건으로 만들었다.

**기기 및 측정.** 사용한 X-선 형광분석기 (X-Ray Fluorescence Spectrometer)는 일본 Rigaku 3063P이었고, 원자흡광분광광도계 (Atomic Absorption Spectrophotometer)는 일본 Shimadzu AA 610S 이었다.

준비한 표준 및 분석시편은 X-선 형광분석기를 이용하여 측정하였다. 각 측정과장에서 측정할 형광 X-선 세기는 background를 빼서 보정하였다. X-선 형광분석기의 측정조건은 Table 1과 같다. 형광 X-선의 세기는 측정조건을 맞춘 후 모든 시편을 연속적으로 5번 반복 측정하여 평균값을 취하였다. 합성시료에 대한 분석치는 X-선 형광분석법에 의한 결과와 원자흡광분광광도계에 의한 결과를 상호 비교 검토하였다.

## 3. 결과 및 고찰

**Oxine 착물 합성.** Oxine의 금속 착물은 지금까지 많이 연구되어 왔으며 금속의 정량 및 분리 에 이용되고 있다. 알칼리 금속을 제외한 대부분의 금속이온은 oxine과 비교적 안정한 착물을 형성하며, 주로 1:2 또는 1:3 착물을 만든다. 수용액에서  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  및  $\text{Zn}^{2+}$ 은 모두 oxine과 1:2 착물을 만들며 이들 oxine 착물의 총괄 안정도상수 ( $\beta_2$ )는  $\text{Cd}^{2+}$ :  $10^{13.4}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ :  $10^{17.2}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ :  $10^{23.4}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ :  $10^{18.7}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ :  $10^{17}$ 으로 매우 큰 값을 갖고 있다. 또한 oxine 착물의 물에 대한 용해도는  $10^{-6}\sim 10^{-9}\text{M}$ 로 매우 적으며 용액의 pH에 따라 크게 변한다. 금속

Table 1. Measuring conditions for fluorescent X-ray intensities

Instrument	X-ray Fluorescence Spectrometer Rigaku 3063P, Japan
X-Ray tube	Cr target
Tube voltage-current	50KV (C. P) -40 mA
Crystal	LiF(200)
Detector	Scintillation counter
Vacuum	0.1 Torr
Counting time	100 sec
Goniometer reset	K $\alpha$ lines of Zn, Cd, Cu, Ni and Co

선택하였다.

먼저 본 실험에서는 각 5ppm의 미량금속(Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 및 Zn<sup>2+</sup>) 혼합수용액에 대하여 oxine 착물 생성 및 추출물의 pH에 따른 변화를 조사하여 본 결과 Fig. 1과 같았다. 이때 용액의 pH는 1~6의 범위에서 변화시켰으며 생성된 oxine 착물은 5g의 스테아르산으로 추출하였다. pH를 산성으로 유지한 이유는 알카리 용액에서는 추출제인 스테아르산이 암모늄염으로 수용액에 용해되어 정량적인 추출이 불가능하게 되고 또한 높은 pH에서는 금속이온이 수산화물로 침전될 염려가 있기 때문이다.

Fig. 1에서 보면 모든 금속이온들은 약 pH 5 이상에서 거의 일정한 최대의 형광 X-선 세기를 나타내고 있으며, 착물생성 및 추출할 때의 최적 pH는 5 이상으로 앞으로의 실험은 pH 5.5 ± 0.5에서 하였다.

**스테아르산에 의한 추출.** 추출제인 스테아르산의 양 변화에 따른 금속이온의 회수율 실험 결과는 Fig. 2와 같다. 회수율은 침전 생성 및 추출후 수용액에 남아 있는 금속의 양을 원자흡광분광광도법으로 측정하여 구하였다.

원자흡광분광광도계의 측정조건은 아세틸렌-공기 불꽃을 사용하였으며 또한 광원으로는 단일금속으로된 속빈 음극램프(hollow cathode lamp)를 사용하였다. 추출후 용액중의 각 금속이온을 정량하기 위하여 흡광도를 5번 반복 측정한 후 평균치를 얻었다. 이때 사용한 표준금속 용액은 앞에서 만든 표준용액이었다. 이 결과에 의하면 추출제인 스테아르산의 양이 증가할수록 모든 금속의 회수율은 증가함을 알 수 있으며, 스테아르산의 양을 5g 이상으로 할 경우 거의 일정한 최대 회수율인 95% 이상의 값을 나타낸다. 이 회수율은 미량 성분의 분리 정량에는 충분한 값이다. 스테아르산의 양이 5g 이상이면 X-선 형광분석을 위한 시편의 두께가 5mm 이상으로서 시편 제작 및 취급이 편리하다. 그러나 스테아르산의 양이 증가하면 시편중의 금속농도가 감소하며 따라서 형광 X-선의 세기가 감소하므로 스테아르산의 양은 5g이 가장 적당하다.

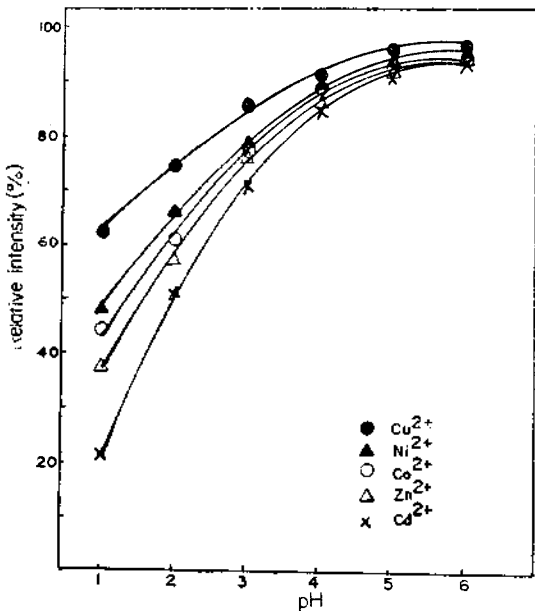


Fig. 1. pH profiles for precipitation and extraction of metal oxinates. Concentration of metal ions: 5 ppm each; amount of stearic acid: 5g.

이온에 대해 oxine 착물의 정량적인 침전 생성에 필요한 최소 pH는 Cd<sup>2+</sup>: 5.6, Co<sup>2+</sup>: 4.4, Cu<sup>2+</sup>: 2.8, Ni<sup>2+</sup>: 4.3 및 Zn<sup>2+</sup>: 4.5 임이 알려져 있다<sup>14</sup>. oxine은 양쪽성 물질로서 수용액에서 5% 미만이 프비티이온으로 존재하고 그 용해도는 pH 7.4에서 최소치로 약 0.5g/l(0.0035M)이다. 따라서 본 실험에서는 미량 금속의 정량을 위한 침전제로서 위와 같은 성질을 갖고 있는 oxine을

**시편 제작.** 미량 성분의 형광 X-선 분석에서 가장 문제가 되는 것은 시편 제작 과정의 재현성이다. 스테아르산 추출법에 의하여 제작한 시편의 재현성(정밀도)을 알아 보기 위하여 최적 실험조건에서 같은 조성의 5개 금속 혼합용액으로부터 5개의 시편을 만든후 형광 X-선 세기를 측정하여 표준편차를 구한 결과는 Table 2와 같다. X-선 형광분석에서 발생하는 오차는 기기오차와 시편 제작오차로 나눌수 있으며 전자는 한가지 시편을 반복 측정함으로써 구할 수 있고 후자는 같은 농도의 여러개 시편을 반복 측정함으로써 구할 수 있다. 기기오차는 X-선 counting, drift, goniometer reset, 시편 설치, 전압 및 전류의 조절 등에 기인한다<sup>15</sup>. Table 2에 의하면 X-선 형광분석에서 발생하는 오차는 주로 시편 제작에 의존하며 본 실험에서 시편 제작의 상대 표준편차는 1.0~5.7%이었다.

**검정 곡선.** 정량분석을 위한 검정선 (calibration curve)은 각 금속 혼합 표준 용액으로 1~10ppm 농도 범위에서 작성하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 같다. 여기서 형광 X-선의 세기는 바탕세기로 보정한 값으로 나타내었다.

각 금속의 검정성은 모두 원점 가까이를 지나 는 직선을 나타내며 이것은 시편중의 금속의 농도가 스테아르산에 의하여 감소하여 매트릭스 효과가 거의 없음을 나타내는 것이다<sup>16</sup>. Criss는 X-선 형광분석에서 시편의 단위 면적당 측정하려는 금속의 양이  $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$  이하인 경우에는 매트릭스 효과가 무시되며 형광 X-선 세기는 측정하려는 금속의 양에 비례해서 검정성은 직선성을 나타낸다고 보고하였다<sup>17</sup>. 형광 X-선 세기는 시편내의 흡수 및 증강 (2차 형광) 효과, 불균일성, 입자크기, 시편 표면의 거칠기 등에 의해 영향을 받는다. 이들중 흡수 및 증강 효과를 매트릭스 효과라고 말하며 얇은 시편이나 원자번호가 적은 물질내에서는 이들 효과가 무시된다. 매트릭스 효과가 있으면 검정성은 비직선이 되며 원소간의 상호관계를 나타내는 계수를 구하여 이 효과를 보정하여 주어야 한다<sup>18</sup>.

**감도 및 검출 한계.** 측정감도는 검정성의 기울기,  $dI/dC$ 로 정의되므로 Fig. 3에서 쉽게 구

Table 2. Reproducibility of the stearic acid extraction technique (counts per sec)

Specimen	Element				
	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
1	8165	3066	2819	2228	1397
2	8105	3506	2869	2032	1413
3	8254	3221	2681	1960	1423
4	7877	3239	2787	2079	1404
5	8413	3486	2768	2136	1432
Av.	8162	3340	2785	2087	1414
$\epsilon_{pre.}^a$	2.4%	5.7%	2.5%	4.9%	1.0%

Concentration of metal ions: 1 ppm each. <sup>a</sup>  $\mu_{pre.}$ : Relative standard deviation of preparation.

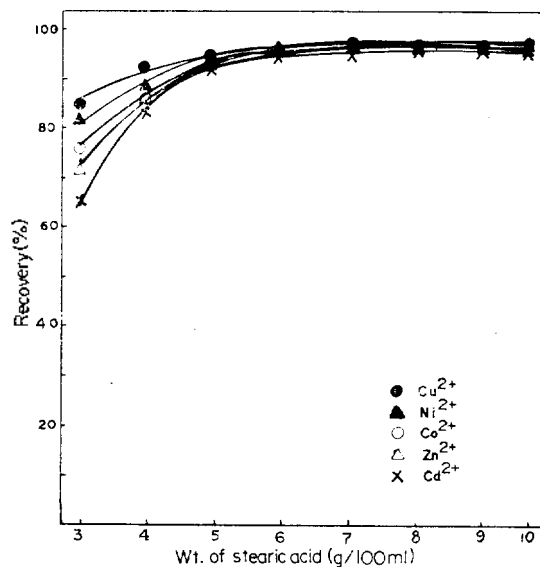


Fig. 2. Dependence of recovery on the amount of stearic acid. Concentration of metal ions: 5 ppm each; pH of solution:  $5.5 \pm 0.5$ .

할 수 있다. 본 실험에서 측정된 각 금속의 감도는  $2.3 \sim 7.6\text{cps}/\mu\text{g}$ 으로서 Table 3과 같다. Cd<sup>2+</sup>의 감도가  $2.3\text{cps}/\mu\text{g}$ 으로서 가장 낮으며 이것은 크롬파넬 X-선 관에서 나오는 1차 X-선의 에너지가 원자번호가 큰 원소인 Cd<sup>2+</sup>을 들뜨게 하기에 충분하지 못하기 때문이다. Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 및 Zn<sup>2+</sup>의 감도는 원자번호 순서로 증가하였으며 이것은 형광수율이 원자번호 순서와 같

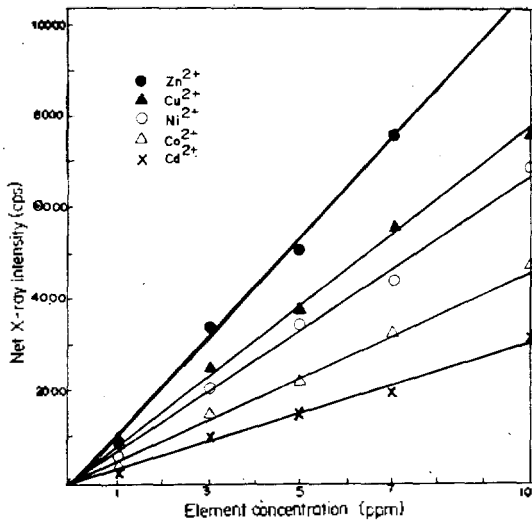


Fig. 3. Calibration curves of standard specimens.

이 0.345, 0.375, 0.41, 0.435로 증가하기 때문이다<sup>21</sup>. X-선 관의 선택은 일반적으로 원자번호 23번 (V) 이상의 중원소에는 텅스텐과닉 X-선 관을 사용하며, 원자번호 22번 (Ti) 이하의 경원소에는 크롬과닉 X-선 관을 사용한다. X-선의 감도에 영향을 미치는 인자들로서는 X-선 관의 종류, 들뜸전압, 형광수율, 검출기의 효율, 계수시간 등이 있으며, 시편 제작시 회석제의 양에도 관계된다<sup>20</sup>.

본 실험에서 측정된 각 금속의 검출한계는 5 ~ 50 $\mu$ g으로서 Table 3과 같다. 용액의 부피가 100ml 이므로 농도로 표시하면 Co<sup>2+</sup>: 0.14, Ni<sup>2+</sup>: 0.11, Cu<sup>2+</sup>: 0.12, Zn<sup>2+</sup>: 0.05 및 Cd<sup>2+</sup>: 0.5ppm 이다. Cd<sup>2+</sup>의 검출한계가 0.5ppm 으로 가장 높은 것은 낮은 감도의 큰 바탕세기 때문이며 텅스텐과닉 X-선 관을 사용하면 검출 한계를 낮출 수 있을 것이다. 기타 금속에 대해서는 약 0.1ppm 까지 검출할 수 있다.

**합성시료 분석.** 스테아르산 추출법을 실제 분석에 이용하기 위하여 폐수배출 허용기준<sup>22</sup>에 따라 합성시료를 만든 후 최적조건에서 금속의 농도를 측정하였다. 같은 농도의 금속 혼합용액에 대해 5개의 시편을 만들어 X-선 형광분석 방법으로 분석하였으며 또한 원자흡광분광광도법

Table 3. Sensitivity and detection limit determined by the proposed technique

Element	Sensitivity (cps/ $\mu$ g)	Detection limit ( $\mu$ g/100ml)
Co <sup>2+</sup>	3.2	14
Ni <sup>2+</sup>	5.3	11
Cu <sup>2+</sup>	5.5	12
Zn <sup>2+</sup>	7.6	5
Cd <sup>2+</sup>	2.3	50

Table 4. X-ray fluorescence analysis and atomic absorption analysis of the synthetic sample

Element	Added concn. (ppm)	Found concn. <sup>a</sup> (ppm)			
		X. R. F.	Rel. error %	A. A.	Rel. error %
Cd <sup>2+</sup>	1	1.03	+3.0	0.98	-2.0
Zn <sup>2+</sup>	5	4.81	-3.8	4.95	-1.0
Cu <sup>2+</sup>	3	2.87	-4.3	3.07	+2.3
Ni <sup>2+</sup>	2	2.09	+4.5	1.97	-1.5
Co <sup>2+</sup>	7	7.27	+3.9	7.15	+2.1

<sup>a</sup> Concentration obtained from 5 analysis of five different aliquots.

Table 5. X-ray fluorescence analysis data of synthetic samples

Element	Added concn. (ppm)	Found concn. <sup>a</sup> (ppm)	Rel. error (%)
Zn <sup>2+</sup>	10	9.8	-2
Ni <sup>2+</sup>	3	2.9	-3.3
Co <sup>2+</sup>	7	7.3	+4.3
Cd <sup>2+</sup>	10	9.3	-6
Zn <sup>2+</sup>	7	6.5	-7.1
Ni <sup>2+</sup>	1	1.1	+10
Cd <sup>2+</sup>	5	4.7	-6
Zn <sup>2+</sup>	3	2.8	-6.7
Cu <sup>2+</sup>	7	7.4	+5.7
Co <sup>2+</sup>	1	1.1	+10
Cd <sup>2+</sup>	7	6.7	-4.3
Zn <sup>2+</sup>	5	4.7	-6
Cu <sup>2+</sup>	10	10.3	+3
Co <sup>2+</sup>	3	3.3	+10

<sup>a</sup> Concentration obtained from 5 repective analysis of one aliquot.

으로 분석한 결과 서로 비교하여 Table 4에 표시하였다. 합성 농도에 비해 X-선 형광분석법에

의한 분석치는  $\pm 4.5\%$ 의 상대 오차를 나타내며 이 값은 원자흡광분광광도법에서의  $\pm 2.3\%$  보다 다소 큰 값이다. 또한 임의 농도의 합성시료에 대해 X-선 형광분석법으로 구한 분석치를 Table 5에 표시하였다. 여기서 구한 상대오차는  $\pm 7\%$ 로서 매우 큰 값을 갖고 있으며 이것은 1개의 시편으로 부터 측정하였기 때문에 시편 제작과정의 오차가 커졌기 때문이다. 이들 오차에 있어서 X-선 형광분석법에 의한 분석치는 원자흡광분광광도법에 의한 그것 보다 다소 크나 여러 시편을 측정하여 평균치를 얻으면 더욱 정확한 값을 얻을 수 있을 것이다.

#### 인 용 문 헌

1. K. E. Daugherty, R. J. Robinson and J. I. Mueller, *Anal. Chem.*, **36**, 1869 (1964).
2. M. L. Tomkins, G. A. Borun and W. A. Fahlbusch, *Anal. Chem.*, **34**, 1260 (1962).
3. R. Poeschel, *Talanta*, **16**, 351 (1969).
4. C. L. Luke, *Anal. Chim. Acta*, **46**, 237 (1968).
5. S. Takemoto, H. Kitamura, K. Hideki, Y. Kuge, S. Nakagawa and K. Murata, *Bunseki Kagaku*, **25**, 40 (1976).
6. (a) Y. Yamamoto, H. Yamagishi and S. Veda, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1**, 78 (1975); (b) Y. Yamamoto, H. Yamagishi and S. Veda, *Nippon Kagaku Kaishi*, **9**, 1508 (1975).
7. J. E. Kessler and J. W. Mitchell, *Anal. Chem.*, **50**, 1644 (1978).
8. H. R. Linder, H. D. Seltner and B. Schreiber, *Anal. Chem.*, **50**, 896 (1978).
9. C. L. Luke, *Anal. Chem.*, **36**, 318 (1964).
10. W. J. Campbell, E. F. Spano and T. E. Green, *Anal. Chem.*, **38**, 987 (1966).
11. C. W. Blount, W. R. Morgan and D. E. Leyden, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 463 (1971).
12. B. M. Vanderborcht and R. E. Van Grieken, *Anal. Chem.*, **49**, 311 (1977).
13. 한국공업규격 KS M 0002, "화학분석용 표준용액류의 조제 방법."
14. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan and S. Bruckenstein, "Quantitative Chemical Analysis," P. 277~280, The MacMillan Company, London, 1969.
15. E. B. Buchanan, Jr. and Foo-chong Tsai, *Anal. Chem.*, **46**, 1701 (1974).
16. W. J. Campbell and J. D. Brown, *Anal. Chem.*, **40**, 346R (1968).
17. J. W. Criss, *Anal. Chem.*, **48**, 179 (1976).
18. J. W. Criss and L. S. Birks, *Anal. Chem.*, **40**, 1080 (1968).
19. L. S. Birks, *Anal. Chem.*, **49**, 1012 (1977).
20. H. A. Liebfsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow and P. P. Zeman, "X-ray, Electron and Analytical Chemistry," P. 532, Wiley Interscience, New York, 1972.
21. 환경보호법령집, 1978. 7.1. 환경공해 방지협회.