DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 33, No. 2, 1989
Printed in the Republic of Korea

구리와 코발트의 분광광도법에 의한 정량에 있어서 고분자량 알킬아민의 이용

金天漢†·池贊浩·成基泰*·鄭昌雄**
국민대학교 사범대학 화학과
*산업연구원
**순천향대학 화학과
(1988. 9. 12 접수)

Use of High Molecular Alkylamines in the Simultaneous Determination of Copper and Cobalt by Spectrophotometry

Chon Han Kim†, Chan Ho Jee, Ki Tae Sung*, and Chang Ung Joung**
Department of Chemistry, College of Education, Kookmin University, Seoul 136 - 702, Korea
**Korea Institute for Economics and Technology, Seoul 130 - 742, Korea*
***Department of Chemistry, Soonchunhyang University, Onyang 336 - 600, Korea*
(Received September 12, 1988)

요 약. 구리(II)와 코발트(II)의 테트라 티오시안 착이온은 Amberlite LA1, Alamine 336 또는 Aliquat 336과 같은 고분자량 알킬아민과 이온쌍 화합물이 형성되면 붉은색과 푸른색을 띠어 파장 480 nm와 625 nm에서 각각 최대 흡수 봉우리를 나타내므로 같은 조건에서 이들 이온쌍 화합물을 methyl isobutyl ketone으로 동시 추출하여 분광광도법으로 두 금속원소를 동시 정량하는 방법을 기술하였다. 그러나 각 흡수스펙트럼이 서로 조금씩 겹치기 때문에 흡광도로부터 농도를 구하기 위하여는 두개의 연립방정식이 필요했다. Fe(III)와 Ni(II)은 적은 양이 공존하더라도 구리 정량에 영향을 주었다. 이 동시정량법에 의해서 강철과 광물시료의 분석결과는 구리와 코발트 원소를 각각 분석한 결과와 잘 일치하였다.

ABSTRACT. A method for the simultaneous determination of copper and cobalt by spectrophotometry has been described. The procedure involves the co-extraction of Cu(II) and Co(II) from 0.3*M* HCl into methyl isobutyl ketone as the ion-pairs formed between their thiocyanate complexes and high molecular alkylamines such as Amberlite LA1, Alamine 336, and Aliquat 336. The extract shows the color development to have the maximum absorbances at two different wavelengths *i.e.*, 480 nm for copper and 625 nm for cobalt. Since the spectra of the ion-pairs overlap each other, two simultaneous equations are used to obtain the concentrations from absorbances. Even small amount of Fe(III) and Ni(II) interferes with the determination of copper. The results of the analysis of samples are in good agreement with the results determined by separate methods within RSD 5.9%.

서 론

구리(II) 이온은 티오시안 이온과 반응하여 노란색의 매우 안정한 $Cu(SCN)_4^{2-}$ 착이온을 형성하고 코발트(II)도 같은 형태의 붉은색의 $Co(SCN)_4^{2-}$을 생성하므로 이 원소들을 분광광도법으로 정량할 수 있다[1-3].

그러나 이 착이온들은 상당히 엷은색을 띠고 있으므로 미량의 구리(II) 또는 코발트(II)가 존재할 때는 가시광선 영역에서 비색 정량하기에는 적합하지 못하다. 그러므로 이 착이온들을 농축시킴과 동시에 각 원소 특유의 진한 다른색을 띠우게 하여 분광광도법으로 정량하는 방법들이 보고되어 있는데 이들은 promethazine[4], neotetrazolium

chloride[5], 또는 tetrabutylammonium chloride[6]의 질소화합물과 이온쌍을 형성시키고 비수용성 유기용매로 추출하는 방법들이다.

액체상의 4차 지방족 아민인 Aliquat 336(tricaprylylammonium chloride, $R_3R'NCl$)을 xylene이나 benzene에 희석하여 추출분리 및 정량에 이용한 사실이 있는데 이들 역시 $(R_3R'N^+)_2[Cu(SCN)_4^{2-}]$ 또는 $(R_3R'N^+)_2[Co(SCN)_4^{2-}]$와 같은 이온쌍 결합으로서 유기층으로 추출되는 것으로 생각된다[7,8]. 그러나 이들 방법으로는 추출조건이나 아민의 농도 등이 미량 분석에 직접 적용하기에는 적합하지 못할 뿐만 아니라 구리와 코발트의 동시 정량은 연구된 바 없다.

아민과의 이온회합을 이루면 $Cu(SCN)_4^{2-}$ 착이온은 진한 붉은색으로 변하고 $Co(SCN)_4^{2-}$ 착이온은 청색으로 변하게 되어 파장 480 nm와 625 nm에서 각각 흡수봉우리를 나타낸다. 그러므로 두 금속이 공존할 경우 같은 조건에서 아민용액으로 추출하고 두 파장에서 흡광도를 측정하면 동시 정량이 가능할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 이상의 원리에 의해서 구리(II)와 코발트(II)를 동시 정량할 수 있는 조건들을 조사하였고 추출제로서 4차아민 Aliquat 336은 물론 3차아민, Alamine 336과 2차아민, Amberlite LA1 등의 이용가능성 여부를 검토하였고 본 분석법을 합성시료, 철강 및 광물시료에 적용하여 보았다.

실 험

측정기기 및 사용기구. 흡광도와 농도측정에 사용한 기기는 Shimadzu사 UV-210A double beam spectrophotometer 이였고 용매추출에는 분별깔대기 대신에 80 m*l* 나사식 마개가 있는 시험관을 사용하였으며 3 cm 진폭으로 1분에 300회 왕복운동을 하는 진탕기(화성기계사)를 이용하였다.

시 약. 추출제로 사용한 고분자량의 알킬아민으로서 2차아민은 Amberlite LA1(Fisher Co) 3차아민은 Alamine 336(Henkel Co), 그리고 4차아민의 염은 Aliquat 336(Henkel Co)이고 이들을 MIBK(methyl isobutyl ketone)(Duksan Pharm. Co) 유기용매에 묽히어 그대로 사용하였다.

구리(II)와 코발트(II)의 표준용액은 모두 각 금속의 황산염의 일정량을 탈이온수에 녹이고 원자흡수분광법으로 농도 결정을 하였다. 탈이온수는 물을 1차 증류하고 다시 이온교환수지관을 통과시켰다.

착화제 KSCN과 그외의 모든 시약은 분석급으로 사용하였다.

실험방법. 구리(II)(30 μg 이하)와 코발트(II)(100 μg 이하)를 포함하고 있는 0.3 *M* HCl과 0.3 *M* KSCN의 수용액 50 m*l*를 80 m*l* 나사식 마개가 있는 시험관에 넣고 2%(v/v) Aliquat 336-MIBK 5 m*l*를 가한 후 마개를 닫는다. 진탕기로 약 10분간 진탕하고 10분간 방치하여 층이 분리되면 유기층을 피펫으로 1 cm glass cell에 취하고 2%(v/v) Aliquat 336-MIBK를 대조용액으로 하여 480 nm와 625 nm에서 각각 흡광도를 측정하고 이 두 값을 식 (7)과 (8)을 이용하여 각 금속원소의 농도를 구한다.

결과 및 고찰

$(R_3R'N^+)_2[Cu(SCN)_4^{2-}]$와 $(R_3R'N^+)_2[Co(SCN)_4^{2-}]$의 흡수스펙트럼. 구리(II)와 코발트(II)의 티오시안 착이온을 Aliquat 336-MIBK로 추출하여 가시영역에서 흡수스펙트럼을 비교한 결과는 *Fig.* 1과 같다.

구리(II)와 코발트(II)의 티오시안 착이온은 각각 엷은 노란색과 붉은색을 띠지만 아민과 이온쌍을 이루면 *Fig.* 1에서 보는 바와 같이 구리는 붉은색으로 변하여 480 nm에서, 코발트는 푸른색으로 되어 625 nm에서 최대 흡수 봉우리를 갖게 된다.

그런데 구리에 대한 최대 흡수파장 480 nm에서 코발트에 대한 흡수스펙트럼이 겹치고 코발트에 대한 최대 흡수파장 625 nm에서 구리에 대한 스펙트럼이 약간 겹친 것을 알 수 있다. 이러한 스펙트럼의 모양은 2차아민 Amberlite LA1과 3차아민 Alamine 336을 사용하였을 때도 동일하였다. 그러므로 두 금속원소가 공존할 때는 연립방정식(식 (5, 6))을 만들어 계산에 의하여 각 원소의 농도를 구할 수 있다.

염산 농도의 영향. 알킬아민을 이용한 용매추출은 염산 산성에서 이루어지는 경우가 많다. 몇 가지 산류에 대하여 수용액의 조건을 검토한 결과 여기서도 염산 산성이 적합하였다.

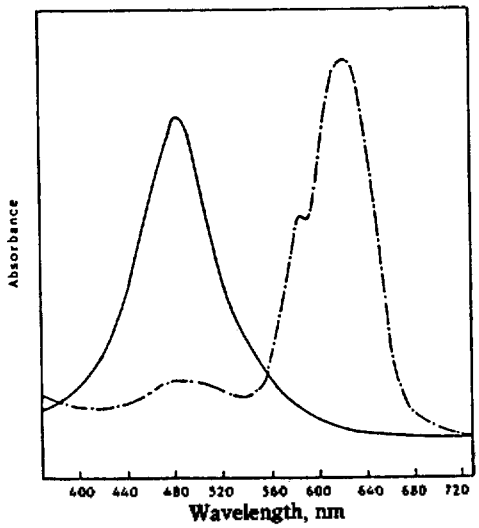

Fig. 1. Spectral absorption curves of Cu(II)-SCN-amine (—) and Co(II)-SCN-amine (···) systems.

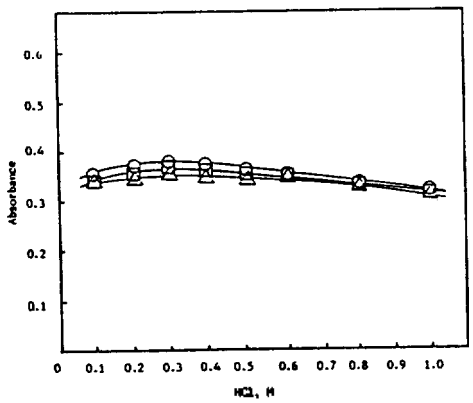

Fig. 2. Effect of acidity on Cu(II) extraction into amine MIBK (aq: 50m*l* of 1 ppm Cu(II) and 0.3*M* KSCN, org: 5m*l*). ○: Aliquat 336; □: Alamine 336; △: Amberlite LA1.

산 농도를 0.1*M*에서 1.0*M*까지 달리 하면서 구리(II)와 코발트(II)의 추출율에 대한 영향을 조사한 결과는 *Fig.* 2 및 *Fig.* 3과 같은데 여기서 추출율은 흡광도로 나타내었다. *Fig.* 2에서 알 수 있는 바와 같이 구리(II)의 추출율이 염산의 농도에 큰 영향을 받지는 않았으나 0.2~0.4*M* 사이에서 보다 높은 결과를 보이고 그 이상의 농도에서는 조금씩 감소하였다. 그리고 아민의 종류에 따라서 Amberlite LA1<Alamine 336<Aliquat 336의 순서로 추출율이 조금씩 증가하였다.

코발트(II)의 추출율에 관해서도 *Fig.* 3에서 알 수 있는 바와 같이 염산 농도의 영향이 적을 뿐만

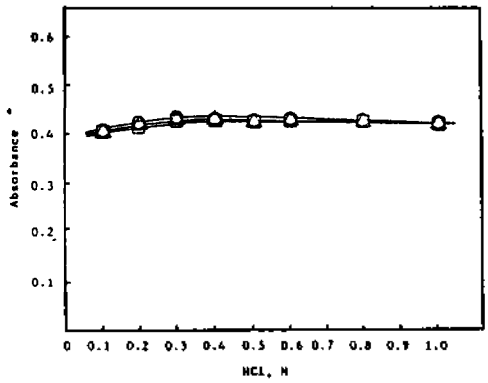

Fig. 3. Effect of acidity on Co(II) extraction into 2% (*v/v*) Amine MIBK (aq: 1 ppm Co(II) and 0.3*M* KSCN 50m*l*, org: 5m*l*). ○: Aliquat 336; □: Alamine 336; △: Amberlite LA1.

아니라 아민의 종류에도 별다른 영향을 받지 않았다. 이 실험결과로 구리(II)와 코발트(II)의 티오시안 착이온을 아민으로 추출하는 수용액의 조건은 0.3*M* HCl 용액으로 정하는 것이 적합하여 이후의 실험은 모두 이 조건에서 행하였다.

염산 농도가 커질수록 추출율이 조금씩 감소하는 이유는 안정한 금속 티오시안 착이온의 생성이 산도의 영향을 받고 또 아민 양이온에 대하여 음이온과의 이온쌍 형성에 있어서 금속 착음이온과 염소 이온과의 경쟁반응에 기인되는 것으로 생각된다.

인산용액에서는 염산에서보다 추출율이 약간 낮았고 황산과 질산용액에서는 추출율이 고르지 못하거나 매우 낮았다.

SCN^- 농도의 영향. 0.3*M* HCl 용액에서 $Cu(SCN)_4^{2-}$와 $Co(SCN)_4^{2-}$을 생성시키기 위하여 가하는 착화제 KSCN의 농도에 대한 영향은 *Fig.* 4 및 *Fig.* 5와 같다.

구리(II)에 대하여는 0.3*M* KSCN에서 가장 높은 추출결과를 보였고 그 이상의 농도에서는 차츰 낮아지는 경향을 보였다. 코발트(II)의 경우는 0.3*M* 이상의 KSCN의 농도에서도 거의 일정한 추출율을 나타내었다. 또한 아민의 종류별 영향에서도 구리(II)에 대한 것보다는 적게 나타났다.

이상의 실험결과로부터 $Cu(SCN)_4^{2-}$와 $Co(SCN)_4^{2-}$을 아민 용액으로 추출하는 수용액의 조건은 0.3*M* HCl과 0.3*M* KSCN으로 정하였고 착화제로는 KSCN 대신에 NH_4SCN 또는 NaSCN을 사용하여도 같은 결과를 나타내었다.

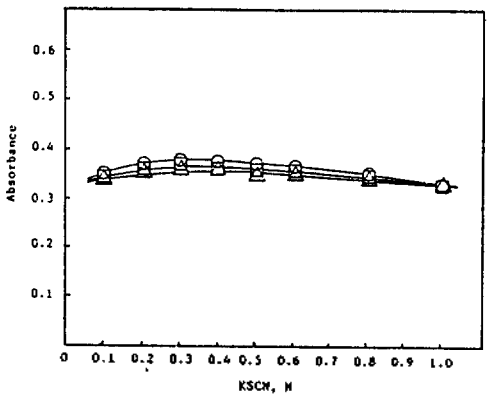

Fig. 4. Effect of thiocyanate concentration on Cu(II) extraction into 2% (v/v) Amine-MIBK (aq: 1 ppm Cu (II) and 0.3*M* HCl 50m*l*, org: 5m*l*). ○: Aliquate 336; □: Alamine 336; △: Amberlite LA1.

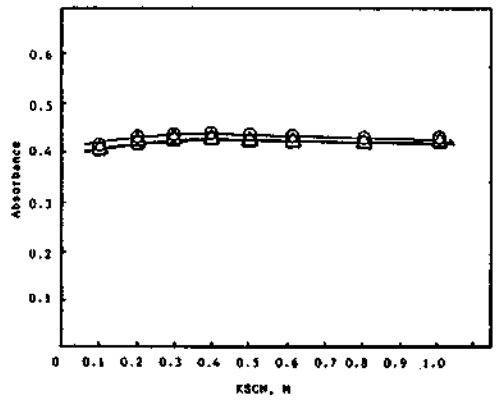

Fig. 5. Effect of thiocyanate concentration on Co(II) extraction omtp 2% (v/v) Amine MIBK (aq: 1 ppm Co and 0.3*M* HCl 50m*l*, org: 5m*l*). ○ : Aliquat 336; □ : Alamine 336; △: Amberlite LA1.

추출과정. 염산용액에서 $Cu(SCN)_4^{2-}$ 및 $Co(SCN)_4^{2-}$와 아민과의 이온쌍 화합물을 이루는 추출반응 기구는 이온교환 방식에 의하는 것으로 생각된다.

$Cu(SCN)_4^{2-}$의 경우, Aliquat 336($R_3R'N^+Cl^-$)와의 반응은 Cl^-과 바로 교환되어 $(R_3R'N^+)_2 \cdot [Cu(SCN)_4^{2-}]_{(org)}$이 되지만[7~9] Amberlite LA1(R_2NH)와 Alamine 336(R_3N)은 다음과 같이 염기성 질소 원자와 염산과의 반응이 먼저 일어날 것이다.

$$R_2NH\,(org) + HCl\,(aq) \rightleftharpoons R_2NH_2^+Cl^-\,(org) \quad (1)$$

$$R_3N\,(org) + HCl\,(aq) \rightleftharpoons R_3NH^+Cl^-\,(org) \quad (2)$$

다음에 $Cu(SCN)_4^{2-}$와의 반응은 아래와 같이 진행된다.

$$2R_2NH_2^+Cl^-\,(org) + Cu(SCN)_4^{2-}\,(aq) \rightleftharpoons (R_2NH_2^+)_2[Cu(SCN)_4^{2-}]\,(org) + 2Cl^-\,(aq) \quad (3)$$

$$2R_3NH^+Cl^-\,(org) + Cu(SCN)_4^{2-}\,(aq) \rightleftharpoons (R_3NH^+)_2[Cu(SCN)_4^{2-}]\,(org) + 2Cl^-\,(aq) \quad (4)$$

$Co(SCN)_4^{2-}$와의 추출반응도 위의 식과 동일하게 진행될 것이다.

본 연구에서 Cu(II) 또는 Co(II) 이온과 SCN^-의 결합비는 1 : 4가 되고 아민과 이들 착이온과의 반응 mole 비는 2 : 1이란 사실은 De 및 Carstens 방법[10,11]으로 확인하였다. 이와 같은 과정으로 추출 평형이 이루어지는 속도는 매우 빠르기 때문에 손으로 격렬하게 진탕하면 1분정도면 추출이 완료되었다.

추출율은 Cu(II) 또는 Co(II) 50μg을 포함한 수용액 50m*l*로부터 1%(v/v) Aliquat 336-MIBK 5m*l*로 1회 추출하였을 때 95% 이상 이었다.

아민 농도와 희석제. 구리(II) 또는 코발트(II)의 농도가 1ppm인 수용액 50m*l*로부터 추출용액 5m*l*로 1회 추출할 경우 최대 추출율을 나타내는 아민 농도는 1%(v/v) Aliquat 336-MIBK (0.02*M* 용액에 상당)나 실제 적용시에는 2% (v/v) Aliquat 336-MIBK 용액을 사용하였다.

본 실험에 사용한 알킬아민들은 점성이 큰 액상으로 되어 적당한 비수용성 용매에 희석하였는데 희석제의 종류에 따라서 추출율은 큰 영향을 받았다. 몇가지 희석제에 대한 두 금속 착이온의 추출율을 비교한 결과는 *Table* 1과 같다.

Chloroform과 benzene을 아민의 희석제로 사용한 경우 구리는 거의 추출되지 않는 반면에 코발트는 희석제에 의한 영향을 심하게 받지는 않았다. 비중이 물보다 작은 희석제를 사용하면 진탕 후 별도의 상분리 조작이 필요없으므로 분별깔대기 대신에 나사식 마개가 있는 시험관을 사용하여 추출과정을 간편하고 신속하게 하였다. 그러므로 아민의 희석제로 MIBK가 이러한 목적에 적당하였다.

검정곡선. 2%(v/v) Aliquat 336-MIBK 5 m*l*로 1회 추출하고 흡광도를 측정할 경우 구리(II)는 0.6 ppm(30 μ/50 m*l*), 코발트(II)는 2.0 ppm(100 μg/50 m*l*) 용액까지 Beer의 법칙에 따랐고 그 이상의 농도에서는 다소 벗어남을 보였다.

구리(II)와 코발트(II)의 동시 정량. 앞서 *Fig.* 1에서 살펴본 바와 같이 구리(II)와 코발트(II)의 티오시안 착이온이 아민-MIBK 용액으로 추출되었을 경우 480 nm와 625 nm에서 각각 최대 흡수봉우리를 갖지만 두 스펙트럼이 서로 겹치게 되므로 두 원소가 공존하여 동시 정량을 하려면 다음과 같은 연립방정식을 이용하여야 한다.

$$A_{480}=k_{480}^{Cu}\cdot C_{Cu}+k_{480}^{Co}\cdot C_{Co} \quad (5)$$

$$A_{625}=k_{625}^{Cu}\cdot C_{Cu}+k_{625}^{Co}\cdot C_{Co} \quad (6)$$

여기서 A_{480}과 A_{625}는 파장 480 nm와 625 nm에서 측정한 흡광도이고, k_{480}^{Cu}와 k_{480}^{Co} 그리고 k_{625}^{Cu}와 k_{625}^{Co}는 각 파장에서 두 금속 원소에 대한 흡광계수이며 C_{Cu}와 C_{Co}는 금속 원소의 농도들이다.

흡광계수 k는 실험적으로 결정하였는데 구리 1.0 ppm 용액에 대한 흡광도를 두 흡수파장 480 nm와 625 nm에서 측정하고 같은 방법으로 코발트에 대하여 측정한 결과들은 *Table* 2와 같다.

흡광계수 k는 Beer의 식 $A=kbc$에서 $b=1$ cm, $C=1.0$ ppm 이므로 $A=k$로서 각각의 흡광도 값과 같다고 볼 수 있다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 k_{625}^{Cu}가

Table 1. Comparison of absorbance in various diluents of amine

Diluents	Absorbance	
	Cu at 480 nm	Co at 625 nm
Methyl isobutyl ketone	0.39	0.43
Chloroform	0.06	0.39
Carbon tetrachloride	0.35	0.39
Xylene	0.36	0.45
Benzene	0.08	0.44

Table 2. Spectrophotometric data for the ion pairs of copper (II) thiocyanate amine and coablt(II) thiocyanate amine

Ion pairs	Absorbance		Absorptivity, K	
	480 nm	625 nm	480 nm	625 nm
Cu(II)-thiocyanate amine	0.390	0.025	0.390	0.025
Co(II)-thiocyanate amine	0.143	0.430	0.143	0.430

Table 3. Results of simultaneous determination of copper and cobalt

Taken, μg/m*l*		Absorbance		Found, μg/m*l*		Error, μg/m*l*	
Cu	Co	480nm	625nm	Cu	Co	Cu	Co
0.05	1.0	0.16	0.41	0.06	0.95	+0.01	−0.05
0.1	1.0	0.18	0.42	0.10	0.98	0	−0.02
0.2	1.0	0.23	0.42	0.23	0.98	+0.03	−0.02
0.3	1.0	0.28	0.43	0.35	1.00	+0.05	0
0.4	1.0	0.32	0.43	0.45	1.00	+0.05	0
0.5	1.0	0.34	0.44	0.50	1.02	0	+0.02
0.6	1.0	0.38	0.44	0.60	1.02	0	+0.02
1.0	1.0	0.54	0.45	1.00	1.05	0	+0.05
1.5	1.0	0.71	0.47	1.42	1.09	−0.08	+0.09
1.0	0.1	0.41	0.05	1.01	0.12	+0.01	+0.02
1.0	0.2	0.42	0.08	1.01	0.19	+0.01	−0.01
1.0	0.3	0.43	0.12	1.00	0.28	0	−0.02
1.0	0.4	0.44	0.17	0.98	0.40	−0.02	0
1.0	0.5	0.44	0.23	0.93	0.53	−0.07	+0.03
1.0	0.7	0.47	0.32	0.93	0.74	−0.07	+0.04
1.0	0.9	0.50	0.40	0.94	0.93	−0.06	+0.03
1.0	1.0	0.54	0.45	1.00	1.05	0	+0.05
1.0	1.5	0.60	0.63	1.00	1.47	0	−0.03
1.0	2.0	0.65	0.85	0.94	1.98	−0.06	−0.02

Table 4. Results of analysis of synthetic samples

Sample	Elements mixed, μg/ml							Determined,[a] μg/ml		Error, μg/ml	
	Cu	Co	Pb	Zn	Ni	Fe	Mn	Cu	Co	Cu	Co
1	0.2	0.4	0.08	0.08	0.04	0.02	0.02	0.18	0.42	-0.02	+0.02
2	0.4	0.6	0.08	0.04	0.04	0.02	0.02	0.39	0.63	-0.01	+0.02
3	0.5	1.0	0.06	0.04	0.02	0.02	0.02	0.46	1.05	+0.06	+0.05
4	0.6	0.8	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02	0.57	0.81	-0.03	+0.01
5	0.4	0.2	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.38	0.23	-0.02	+0.03
6	0.4	1.5	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.43	1.49	+0.03	-0.01

[a] Average of 3 determinations.

0.025로서 0에 가까우므로 $k_{625}^{Cu}C_{Cu} \fallingdotseq 0$으로 되어 (6)식은 간단해진다. 그러므로 C_{Cu}와 C_{Co}는 다음 두 식으로 표시할 수 있어 측정한 흡광도와 *Table* 2에서 제시된 흡광계수를 가지고 두 금속 원소의 농도를 구할 수 있다.

$$C_{Co} = \frac{A_{625}}{k_{625}^{Co}} \tag{7}$$

$$C_{Cu} = \frac{A_{480} - k_{480}^{Co} \cdot C_{Co}}{k_{480}^{Cu}} \tag{8}$$

Table 3은 구리(II)와 코발트(II)의 혼합액으로부터 본 실험방법으로 흡광도를 측정한 후 식 (7)과 (8)를 이용하여 구한 농도값들이다. 처음에는 코발트(II)의 농도를 1ppm으로 일정하게 하고 구리(II)의 농도를 변경시키면서 혼합용액을 만들고 다음에는 반대로 일정한 구리 농도에 다른 양의 코발트(II)를 혼합하였다.

방해 이온의 영향. 구리(II)와 코발트(II)를 본 실험방법으로 정량함에 있어서 공존 가능한 몇 가지 금속 이온들, Pb(II), Zn(II), Hg(II), Fe(III), Cd(II), Cr(VI), W(VI), Ce(III), Mg(II), Al(III), Ti(IV) 등을 구리(II)와 코발트(II) 함량의 100배량씩 가하고 정량한 결과에 대한 영향을 조사하였다. 구리(II)에 대하여는 Zn(II)이 음의 오차를 갖게 하였고 Fe(III)와 Ni(II)은 양의 오차를 일으켰다.

Fe(III)은 SCN^-와 붉은색의 착이온이 형성되며 그 상태로 아민용액에 추출되고 Ni(II)은 SCN^-와 연한 녹색의 착이온이 되어 아민과 역시 이온쌍 화합물을 형성하면 붉은색으로 변하기 때문에 480 nm에서 흡광도가 증가되어 양의 오차를 가져온다.

구리 농도의 100배 가량의 Fe(III)에 대하여는 가리움제 NaF를 가하여 FeF_6^{3-}을 형성시켜 영향을 없앨 수 있으나 그 이상의 Fe(III)과 Ni(II)이 공존할 경우 NH_4OH-NH_4Cl 혼합액과 diemethylglyoxime 용액을 동시에 가하면 모두 침전되어 분리 제거할 수 있다.

Table 5. Results of analysis of steel and ore samples.

Sample	By other lab, %		By proposed method[b], %		RSD, %	
	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
Steel (153A)[a]	0.094	8.47	0.098	8.45	5.9	5.0
Ore 1	0.054	0.05	0.06	0.05	4.2	4.0
Ore 2	0.05	0.01	0.06	0.02	5.7	4.8

[a] Result by NBS (National Bureau of Standards), U.S.A.
[b] Average of five determinations.

코발트(II)에 대해서는 Ni(II)만이 양의 오차를 일으켰는데 그 이유는 SCN^-과 청색의 착이온이 형성되기 때문이다. 음이온으로서는 NO_3^-, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, CH_3COO^-, $C_2O_4^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$, citrate, tartrate 등을 100배량까지 가하여본 결과 두 금속 원소의 정량에 아무런 영향을 주지 않았다.

시료 분석. 구리(II)와 코발트(II) 그리고 몇 가지 금속 원소를 혼합하여 만든 합성시료에 대하여 본 분석법을 적용하여 구리(II)와 코발트(II)를 동시 정량한 결과는 *Table* 4와 같다. 철(III)이 공존하고 있으므로 아민으로 추출하기 전에 0.5g 정도의 NaF를 가하였다.

또 철강 시료와 광석 시료에 대해서 적용하여본 결과는 *Table* 5와 같다. 철강 시료의 분해는 염산으로 녹이고 황산을 가하여 흰연기가 발생할 때까지 가열한 다음 다시 묽은 염산으로 녹이고 NH_4Cl-NH_4OH로 철을 침전, 제거하였다.

광석시료는 질산과 염산으로 가열 분해하고 건고시킨 후 다시 녹이고 역시 철은 수산화물을 만들

어 침전, 제거하였다. 다른 실험실에서 구리(II)와 코발트(II)를 각각 분석한 값과 본 방법에 의한 것을 비교한 결과 큰 차이는 없었다.

결 론

구리(II)와 코발트(II)의 티오시안 착이온인 $Cu(SCN)_4^{2-}$와 $Co(SCN)_4^{2-}$을 분자량이 큰 알킬아민류인 2차의 Amberlite LA1(분자량 351~393), 3차의 Alamine 336(평균 분자량 아민류인 2차의 Amberlite LA1(분자량 351~393), 3차의 Alamine 336(평균 분자량 392) 그리고 4차의 Aliquat 336(평균 분자량 442) 등과 이온쌍 화합물을 만들어 MIBK층으로 추출시켰다. 이 유기층은 구리(II)에 대해서는 파장 480 nm에서, 코발트(II)는 625 nm에서 매우 민감한 흡수봉우리를 나타내므로 이 원리를 이용하여 미량의 구리(II)와 코발트(II)를 분광광도법으로 동시 정량할 수 있는 방법을 확립하였고 이 방법을 철강 및 광석 시료의 분석에 적용하여 만족할만한 결과를 얻었다.

인 용 문 헌

1. R. E. Kitson, *Anal. Chem.*, **22**, 664 (1950).
2. H. W. Vogel, *Ber*, **12**, 2314 (1979).
3. R. Lundquist, G. E. Markle, and D. F. Boltz, *Anal. Chem.*, **27**, 1731 (1955).
4. P. G. Ramappa, H. S. Gowda, and S. Manjappa, *J. Indian Chem. Soc.*, **LVII**, 304 (1980).
5. A. K. Singh, D. Kumar, and M. Katyal, *Anal. Chim. Acta.*, **172**, 303 (1985).
6. J. H. Mendez *et al.*, *Anal. Lett.*, **15(A1)**, 67 (1982).
7. A. M. Wilson and O. K. McFarland, *Anal. Chem.*, **35**, 302 (1963).
8. T. Sato, *J. Chem. Tech. Biothehnol.*, **29**, 39 (1979).
9. J. S. Preston, *Sep. Sci. Tech.*, **17**, 1697 (1982).
10. A. K. De *et al.*, *J. Indian Chem. Soc.*, **23A**, 140 (1984).
11. P. A. B. Carstens *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2105 (1981).