

원자흡수 분광법에 의한 철광석중의 Mn, Co, Ni 및 Cu의 정량. APDC-MIBK 추출계의 이용

朴美仙·金演斗·高光姬[†]
충남대학교 자연과학대학 화학과
(1988. 11. 11 접수)

Determination of Mn, Co, Ni and Cu in Iron Oxide Ore by Atomic Absorption Spectroscopy. Utilization of APDC-MIBK Extraction System

Misun Park, Youn-Doo Kim, and Kwanghee Koh Park[†]
Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 302-764, Korea
(Received November 11, 1988)

요 약. 철광석 중에 존재하는 미량 금속원소들을 분석하는 방법을 제시하였다. 분석방법은 ammonium pyrrolidinedithiocarbamate(APDC)-methyl isobutyl ketone(MIBK) 추출계와 원자흡수 분광법(AA)을 이용하였다. 철이 유기층으로 추출되는 것을 막기 위하여 가리움제로서 코발트, 니켈 및 구리의 분석시에는 pH 8~10에서 citrate 를, 그리고 망간 및 구리의 분석시에는 pH 6~7에서 tiron 을 가하였다. MIBK의 물에 대한 용해도를 줄이기 위해 NaCl을 염석제로 가하였다. 금속 추출용액의 안정도를 증가시키기 위한 방안으로 MIBK 금속 추출물을 질산 수용액으로 역추출하는 것을 검토하였다.

ABSTRACT. A method was presented for the analysis of trace metals in iron oxide ore. The method utilized ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC)-methyl isobutyl ketone (MIBK) extraction procedure and analysis by atomic absorption spectroscopy (AA). Citrate at pH 8-10 for the determination of Co, Ni and Cu or tiron at pH 6-7 for the determination of Mn and Cu was added as a masking agent to prevent extraction of Fe(III) into the organic phase. Reduction of solubility of MIBK in water was achieved by addition of NaCl as a salting-out agent. Back extraction of the MIBK extracts with aqueous HNO₃ was also studied to increase the stability of metal extracts.

서 론

최근 중금속들은 특수강의 합금제, 자성재료, 촉매 및 도금 등 산업분야에서 그 용도가 다양해짐에 따라 이들의 확보 및 개발은 물론 이로 인한 오염을 방지하기 위하여 이들의 효과적인 분리 및 정량에 대한 연구가 더욱 요구되고 있다. 금속원소를 정량하는데 있어 가장 많이 이용되는 기기분석 방법중의 한가지는 원자흡수 분광법(AA)이다. 이때 분석코자 하는 성분이 미량으로 존재하는 이들 미량 원소들을 AA로 분석하기에 앞서 미리 이들을 추출, 농축시킴으로써 분석의 감도를 높이고

다른 원소들에 의한 방해물을 줄일 수 있다. 이러한 용매추출법은 대부분 금속-carbamate 착물형성에 기본을 두고 있으며, ammonium pyrrolidinedithiocarbamate(APDC)는 가장 널리 쓰이는 착화제중의 하나이다¹.

금속-APDC 착물을 유기용매인 methyl isobutyl-ketone(MIBK)로 추출한 후 AA로 분석하는 방법은 Allan² 및 Willis^{3,4}에 의해 보고된 이래 보편화되었다⁵. 그러나 지금까지 적용된 분석 대상 시료는 주로 바닷물이나 강물 등의 물이었으며⁶ 토양⁷이나 바위⁷ 등에 적용되기도 하였으나 광물중의 미량 원소분석에 적용된 것은 거의 없는 실

정이다. 본 연구에서는 APDC-MIBK 계를 이용하여 철광석중에 미량으로 함유되어 있는 망간, 코발트, 니켈 및 구리를 추출, 농축시켜 AA로 분석하는 일련의 과정을 연구 검토하였다. 특히 다량의 철로 인한 방해물을 제거하는 가리움효과를 연구하였다.

실 험

금속 표준용액은 특급시약인 각 금속염의 정확한 양을 0.1% HNO₃으로 1mg/ml가 되게 녹인 후 폴리에틸렌 병에 넣어 보관한 저장용액을 필요에 따라 0.1% HNO₃로 적당히 묽혀 제조하였다. 2% (w/v) APDC (Aldrich) 용액은 이를 여과한 후 MIBK로 추출하여 ketone층을 버리는 세척 과정을 유기층이 무색이 될 때까지 반복하였다. 이렇게 제조한 용액은 폴리에틸렌 병에 보관시 최소한 한달간 안정하였다. 20% (w/v) ammonium citrate와 tiron(4,5-dihydroxy-1,3-benzene-disulfonic acid, disodium salt, Aldrich) 용액은 금속 불순물을 없애기 위해 5% (w/v) APDC를 가하고 MIBK로 씻은 후 수용액층을 보관하여 사용하였다. 물은 탈염시킨 이차증류수를 사용하였으며 기타 시약은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

pH를 측정하는 데는 Crison pH meter (Digit 501, Spain)을 사용하였다. 원자흡수분광기는 Varian-Techtron AA-375 model이었으며, air-acetylene 용 single slot burner (0.3×100 mm), impacted bead nebulizer 및 각 금속에 해당하는 속빈 음극등을 사용하였다. 1시간 정도 기기를 예비 작동 가열시켜 안정화시킨 후 측정을

시작하여 가장 안전한 값을 나타낼 때 5회 정도 읽어 평균값을 취하였다. 본 연구에서 사용한 원자흡수분광기의 최적의 조작조건을 Table 1에 수록하였다.

결과 및 고찰

염석제. MIBK는 물과 혼합시 유탁액을 형성하지 않으며, 독성이 적고 연소성과 원자화 효율이 좋은 추출용매이다. 그러나 MIBK가 물에 소량 녹기 때문에 (2.15 ml/100 ml H₂O) 표준물과 시료를 추출할 때 상이한 유기용매/수용액 비율을 사용하면 분석오차를 초래할 수 있다⁸. 따라서 본 연구에서는 분석에 방해물을 주지않고, MIBK의 용해도를 억제하기 위하여 NaCl을 염석제로 이용하는 방안을 검토하였다. 즉 250 ml 분별갈때기에 10 ml의 MIBK와 증류수 100 ml를 가한 다음 NaCl의 양을 변경시켜 가하고 2~3분간 격렬히 혼든 후 정치하였다. 층분리 후 MIBK의 회수율을 조사하였다. NaCl을 가하지 않았을 때는 78퍼, 5g 가했을 때는 86%, 10g일 때는 90% 그리고 15g 가했을 때는 92%의 회수율로, NaCl의 양을 증가시키에 따라 MIBK의 회수율이 점차 증가하다가 15g 이상에서는 더 이상의 증가가 관찰되지 않았다. 즉 시료용액 100 ml에 NaCl 15g을 가하고 MIBK 10 ml로 추출함으로써 92% 이상의 MIBK 회수율을 얻을 수 있었다.

온매제. APDC는 넓은 pH 영역에서 망간, 철, 코발트, 니켈 및 구리 등의 여러 금속이온 (M²⁺)들과 착물, M(PDC)_n을 형성한다¹. 한편 APDC는 산성용액에서 분해반응을 일으키므로^{9,10} 이로인한 손실을 보충해 주기 위해 과량으로 가해 주어야 한다.

본 연구에서 철광석 시료중에 존재하는 미량의 망간, 코발트, 니켈 및 구리를 APDC-MIBK 계로 추출, 정량하고자 했을 때, 다량의 Fe(PDC)_n가 MIBK층으로 추출됨으로 인하여 미량 원소들의 분석치가 고르지를 못하였다. 따라서 선택적인 가리움제 (masking agent)를 이용하여, 철은 철-가리움제 착물로서 수용액층에 남게 하면서 분석 대상 원소들만을 APDC와 착물을 형성시켜 MIBK층으로 추출, 분리하고자 하였다.

Table 1. AA Parameters used for analysis of Mn, Co, Ni and Cu

	Mn	Co	Ni	Cu
wavelength (nm)	279.5	240.7	232.0	324.7
S.B.W. (nm)	0.2	0.2	0.2	0.5
lamp current (mA)	5	7	3.5	3.5
acetylene flow (l/min)	1.7	1.7	1.7	1.7
air flow (l/min)	12.7	8.8	8.6	9.7
observation height (mm)	8	10	10	8
integration time (sec)	2	2	2	2

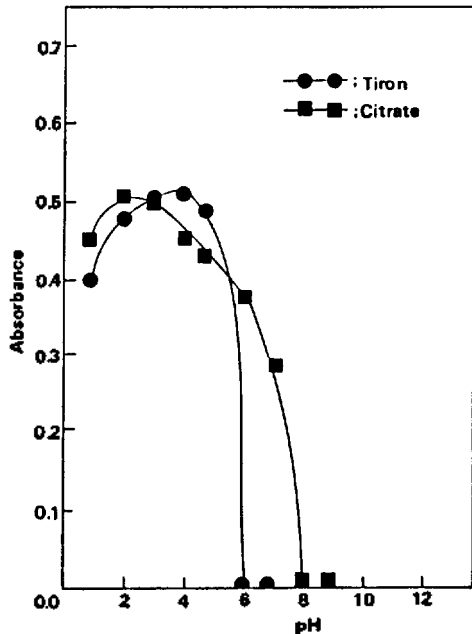


Fig. 1. Effect of pH on masking of Fe(III) by tiron or citrate.

Table 2. Masking effects of ammonium citrate and tiron on the extraction of Fe(III) in aqueous solution into MIBK

Fe(III) taken, mg	Fe(III) extracted			
	Tiron, pH 6.5		Citrate, pH 8.0	
	Absorbance	Amount, mg	Absorbance	Amount, mg
10	0.002	0.002	0.005	0.005
50	0.002	0.002	0.009	0.009
100	0.003	0.003	0.013	0.013
200	0.003	0.003	0.023	0.023
300	0.007	0.007	0.043	0.043
400	0.011	0.011	0.064	0.064
500	0.021	0.021	0.093	0.093

철의 가리움제로는 ammonium citrate($\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 및 tiron을 선택하여 pH 영역에 따른 가리움효과를 검토하였다. Fig. 1은 0.5mg의 Fe(III)과 15g의 NaCl이 포함된 용액 100ml에 1.0M citrate 10ml 혹은 1.0M tiron 10ml를 가하고 pH를 원하는 값으로 조절한 후, 2% APDC 5ml를 가하고 MIBK 10ml로 추출하여 AA에서 철의 흡광도를 측정된 결과를 보이고 있다. Fe(III)는 tiron이나 citrate에 의해 산성영

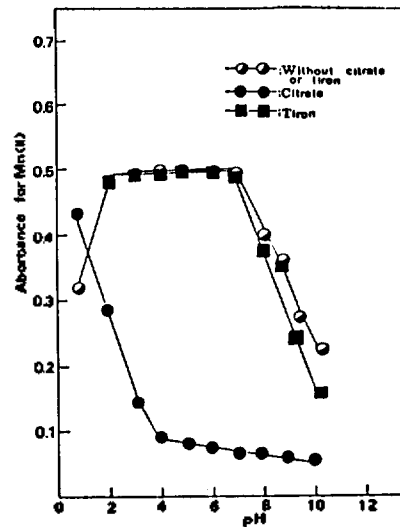


Fig. 2. pH effect on the extraction of Mn(II) ($3.0 \mu\text{g/ml}$) with APDC-MIBK.

역에서는 거의 가리워지지 않지만 tiron은 pH 6 이상에서, citrate는 pH 8 이상에서 철을 효과적으로 가리울 수 있음을 알 수 있었다. Citrate 및 tiron에 의한 철의 가리움효과를 보기 위하여 철의 함량을 변화시키면서 pH 6.5에서 1.0M tiron 10ml 혹은 pH 8.0에서 1.0M citrate 10ml를 가한 후 APDC-MIBK로 추출하여 MIBK 층의 철의 흡광도를 측정하였다. 이 흡광도로부터 검량 곡선(은폐제가 없을 때 철의 함량과 MIBK 층의 흡광도와의 관계)을 이용하여 추출되는 철의 양을 환산하였다. 이 결과를 Table 2에 정리하였다. 이 표는 citrate와 tiron이 모두 철에 대한 매우 효과적인 가리움제로 작용함을 보이고 있다.

APDC-금속착물 형성의 최적 산도. Mn(II), Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)의 금속-PDC 착물이 MIBK 층에 추출될 때의 pH의 영향을 검토하였다. 각 금속 표준용액 100ml에 NaCl 15g과 1.0M citrate 10ml 혹은 1.0M tiron 10ml를 가하였다. pH를 원하는 값으로 조절한 후 2% APDC 5ml를 가하고 MIBK 10ml로 추출하여 각 금속원소에 해당하는 흡광도를 측정하였으며, 같은 조건에서 citrate와 tiron을 가하지 않았을 때의 MIBK 층의 흡광도를 측정하였다. 이들 결과들을 각 금속에 대해 Fig. 2~5에 각각 나타내었다. Fig. 3~5는 Cu(II), Co(II) 및 Ni(II)은

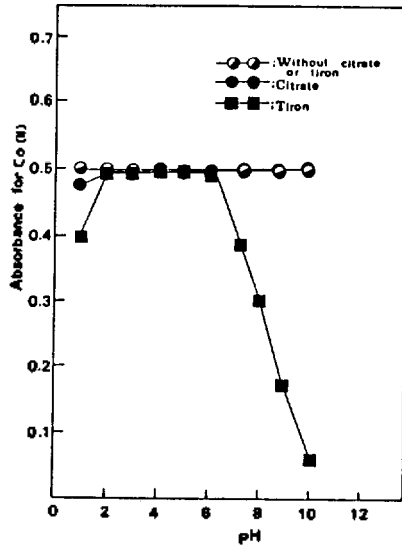


Fig. 3. pH effect on the extraction of Co(II) ($5.5 \mu\text{g/ml}$) with APDC-MIBK.

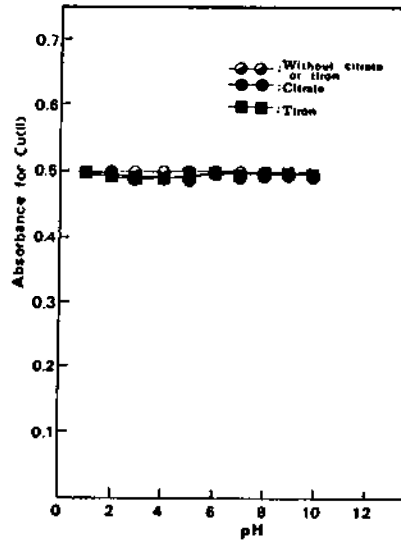


Fig. 5. pH effect on the extraction of Cu(II) ($3.2 \mu\text{g/ml}$) with APDC-MIBK.

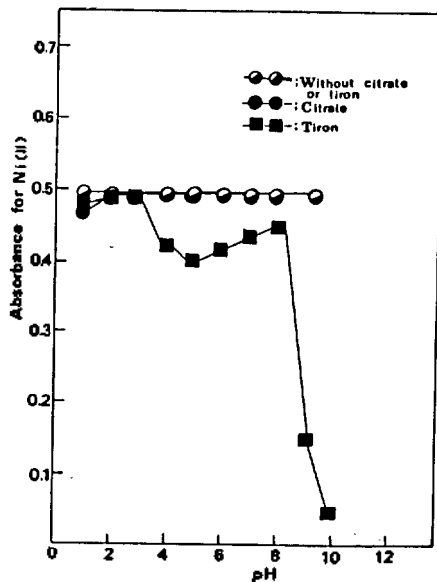


Fig. 4. pH effect on the extraction of Ni(II) ($5.5 \mu\text{g/ml}$) with APDC-MIBK.

citrate 나 tiron 과 같은 가리움제가 없을 때는 APDC/MIBK 추출제로 넓은 pH 범위에서 거의 정량적으로 추출되며, 추출에 대한 최적 pH 가 존재하지 않음을 보이고 있다. 이 결과는 Cu(II)^{11,12}, Co(II)^{6b,13} 및 Ni(II)¹³에 대한 근래의 보고와 잘 일치한다. 이들 Fig. 2~5에서 보여주는 각 분석대상 원소들의 효과적인 추출을 위한

Table 3. Optimum pH ranges for the analysis of Mn, Co, Ni and Cu by APDC-MIBK extraction in the presence of Fe

element	optimum pH ranges	
	citrate	tiron
Mn	---	6-7
Co	8-10	---
Ni	8-10	---
Cu	8-10	6-10

pH 범위와 Fig. 1에서 가리움제가 효과적으로 철을 은폐시키는 pH 범위(tiron은 6.0 이상, citrate는 8.0 이상)가 중첩되는 pH 영역에서 철 광석중에 존재하는 각각의 미량 원소가 분석되어야 한다. Fig. 1과 2의 비교에서 citrate는 Mn의 분석시에는 철의 가리움제로서 적합하지 못함을 알 수 있다. 반면에 Co, Ni 및 Cu의 분석시에는 pH 8~10에서 citrate로 철을 효과적으로 가리우면서 이들 금속의 분석을 수행할 수 있음을 알 수 있다. 또한 tiron은 Co와 Ni의 분석에는 적합하지 못하나, Mn의 분석시는 pH 6~7에서, 그리고 Cu의 분석시는 pH 6~10에서 철을 효과적으로 은폐시키면서 Mn과 Cu의 분석을 가능하게 함을 알 수 있다. 이들 결과들을 Table 3에 요약하였다.

착물의 안정도. 각 금속들을 APDC-MIBK 계로 추출한 후 이들 금속착물의 시간에 따른 안정도를 조사하였다. 1%(v/v) HNO₃ 용액에 24시간 담가두었다가 탈이온한 이차증류수로 씻은 폴리에틸렌 병에 추출한 금속착물의 MIBK 층을 보관하면서 일정시간 간격으로 흡광도를 측정하였다. 이 결과 Mn-PDC 착물은 30분~1시간, Ni-PDC 착물은 약 5시간, Co-PDC 착물은 약 72시간, 가장 안정한 Cu-PDC 착물은 192시간 동안 일정한 흡광도를 나타내었다. 따라서 Ni의 분석이나, 특히 Mn의 분석시에는 추출 후 AA에 의한 흡광도 측정이 지연될 경우 상당한 오차를 초래할 수 있다. 이러한 안정도 문제를 해결하기 위한 방안으로 역추출(back extraction)^{6e}을 시도하였다. 역추출 방법은 금속-PDC 착물의 MIBK 추출물에 4N HNO₃ 10ml를 가하고 5분간 흔들고나서 5분간 방치하면 유기층속에 존재하는 carbamate가 질산으로 인해 분해되어 갈색용액이 된다. 이때 수용액층을 분리해 내어 시간에 따른 안정도를 측정 한 결과 네원소 모두 2주 이상 안정된 흡광도를 보였다.

합성 및 실제시료의 분석. 본 연구의 결과를 합성시료 및 실제시료를 분석하는데 적용하였다. Mn(II), Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)를 각각 50 µg씩(또는 적당량) 취한 혼합물에 Fe(III) 500 mg을 가한 합성시료나, 혹은 포철에서 입수한 산화철 시료분말 50mg을 최소량의 10% HNO₃에 녹이고 증류수를 써서 100ml로 묽힌 후, NaCl 15g을 가하였다. 시료중 코발트, 니켈 및 구리를 정량하고자 할 때는 1.0 M citrate 용액 10ml를 가하고, 망간 혹은 구리를 정량하고자 할 때는 1.0 M tiron 용액 10ml를 가하였다. 0.1 N HCl이나 0.1 N NaOH를 이용해서 pH를 각각 8~10, 6~7이 되게 한 후, 250ml 분별깔때기에 옮기고, 2%(w/v) APDC 5ml를 가하였다. 여기에 MIBK 10ml를 가하고 2~3분간 격렬히 흔든 후 정치하였다. MIBK 층과 수용액층의 경계가 선명할 때 MIBK 층만을 분리하여 흡광도를 측정함으로써 각각의 원소들을 정량하였다. 이때의 표준검량곡선은 각 금속 표준용액(1~10 µg/ml) 100ml에 Fe로서 5mg이 되도록 Fe(NO₃)₃를 가한 다

Table 4. Determination of Mn, Co, Ni and Cu in synthetic samples

Masking Agent, pH	element	taken, µg	found, µg	absolute error, µg	relative error, %
tiron, pH 6.5	Mn	50	48	-2	4.0
		50	49	-1	2.0
		50	50	0	0.0
		50	50	0	0.0
		50	50	0	0.0
	Cu	22	22	0	0.0
		50	49	-1	2.0
		50	48	-2	4.0
		50	50	0	0.0
		26	27	1	3.8
citrate, pH 8.0	Co	50	49	-1	2.0
		50	48	-2	4.0
		50	50	0	0.0
		50	49	-1	2.0
		50	48	-2	4.0
	Ni	50	49	-1	2.0
		50	48	-2	4.0
		50	51	1	2.0
		50	50	0	0.0
		22	22	0	0.0
Cu	50	48	-2	4.0	
	50	49	-1	2.0	
	50	49	-1	2.0	
	50	49	-1	2.0	
	50	49	-1	2.0	

Table 5. Determination of Mn, Co, Ni and Cu in 50.0 mg of iron oxide ore

No.	element	found, µg	$\bar{x} \pm \sigma, \mu\text{g}$
1		42.0	$\pm \sigma, \mu\text{g}$
2	Mn	41.9	43.1 ± 1.5
3		45.1	
4		43.3	
5		27.9	
6	Cu	28.7	28.8 ± 0.9
7		30.0	
8		28.5	
9		7.6	
10	Co	7.1	7.8 ± 0.5
11		8.1	
12		8.3	
13		6.3	
14	Ni	5.9	6.1 ± 0.4
15		5.6	
16		6.5	
16		6.5	

음 시료 분석시와 같은 방법으로 처리한 후 각 용액의 흡광도를 측정하여 작성하였다. 합성시료 및 실제시료를 분석한 결과를 Table 4 및 5에 각각

수룩하였다. 이들 표에서 볼 수 있는 바와 같이 본 분석방법이 다량의 철과 함께 미량으로 존재하는 망간, 코발트, 니켈 및 구리의 분석에 매우 만족할 만한 결과를 줌을 알 수 있다. Table 5의 결과를 통해 산화철 시료의 품위는 망간이 0.09%, 구리는 0.06%, 코발트는 0.02%이고 니켈은 0.01%임을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. A. Hulanicki, *Talanta*, **14**, 1371 (1967).
2. J. E. Allan, *Spectrochim. Acta*, **17**, 467 (1961).
3. J. B. Willis, *Nature*, **191**, 381 (1961).
4. J. B. Willis, *Anal. Chem.*, **34**, 614 (1962).
5. W. Slavin, "Atomic Absorption Spectroscopy", Interscience, New York, N. Y., 1968, p. 75.
6. (a) K. Krembling and H. Peterson, *Anal. Chim. Acta*, **70**, 35 (1974); (b) J. D. Kinrade and J. C. Van Loon, *Anal. Chem.*, **46**, 1894 (1974); (c) K. M. Adous, *Anal. Chem.*, **47**, 1034 (1975); (d) R. F. Robert, *Anal. Chem.*, **49**, 1862 (1977); (e) T. K. Jan and D. R. Young, *Anal. Chem.*, **50**, 1250 (1978); (f) R. E. Sturgeon, S. S. Berman and D. S. Russel, *Talanta*, **27**, 85 (1980); (g) R. R. Brooks, *Talanta*, **14**, 809 (1967).
7. P. Hannaker and T. C. Hughes, *Anal. Chem.*, **49**, 1485 (1977).
8. R. J. Everson and H. E. Parker, *Anal. Chem.*, **46**, 2040 (1974).
9. S. J. Joris, K. I. Aspila and C. L. Chakrabarti, *J. Phys. Chem.*, **74**, 860 (1970).
10. K. I. Aspila, V. S. Satri and C. L. Cha, *Talanta*, **16**, 1099 (1969).
11. M. Guardia and M. T. Vidal, *Talanta*, **31**, 799 (1984).
12. M. Guardia and M. T. Vidal, *Atomic Spectroscopy*, **4**, 39 (1983).
13. I. Dellien and L. Persson, *Talanta*, **26**, 1101 (1979).