

溶媒抽出法에 의한 土壤中の 微量 구리와 亞鉛 元素의 同時抽出 및 定량에 關한 研究

정창웅 · 지석주 · 박종안*

순천향대학교 자연과학대학 화학과, *환경보건학과

The Simultaneous Extraction and Determination of Trace Copper and Zinc in Solvent Extraction

Chang-Ung Joung, Sek-Ju Ji and Jong-An Park

Department of Chemistry, Department of Environmental Health Science*
College of Natural Science, Soonchunhyang University

ABSTRACT

A rapid and selective co-extraction systems of copper and zinc-thiocyanate complex into various types of alkylamine for the simultaneous determination of two metal ions by atomic absorption spectrometry and ion chromatograph have been proposed.

The quantitative extractions of Cu(II) and Zn(II) at 0.1 M-thiocyanate and 0.1 M-HCl were achieved with Aliquat 336-CHCl₃.

The detection limits of Cu and Zn were 2 ppb and 0.9 ppb respectively.

Keywords : Co-extraction of Cu and Zn, Simultaneous determination, extracriion mechanism, Diverse ion effect, Atomic absorption spectrometry, Ion Chromatograph, Soil analysis, Detection limits

I. 서 론

구리는 전선, 건축용재, 합금, 주화등의 재조원료로 이용되고 또한 유기구리화합물은 고분자의 우수한 빛 안정제로, 고체와 액체 연료의 연소시에 촉매로 활용되고 있다. 아연 원소 또한 각종합금의 원료와 고무제품, 자동차, 전기, hardware산업에 이용되며 화장품, 플라스틱, 페인트, 의약품, 에나멜, 연고 제조 등에 쓰인다.¹⁾

이 두원소는 많은 생물학적 작용에도 관여하는데 구리는 산화효소의 보결원자단의 일부로서 고분자 단백질의 일종인 효소에 0.05~0.35%가 포함되어있고 생체내의 중요한 산화-환원과정과 식물의 광합성, 질소고정, 엽록소의 생성에 관여한다. 또한 포유동물의 체내에 있는 철을 방출시켜 헤모글로빈을 합성하는데 중요한 역할을 하므로 구리가 부족하면 빈혈증상이 온다.^{2,3)} 임상의학적으로는 임신부, 경련 발작증 환자, 간경화, 심근경색증, 백혈병, Hodgkins병, 관절염, 만성 또는 급성질병에 감염되었을

경우, 혈청내의 구리함량이 현저히 증가하며 Wilson씨 병이나 신장증 환자의 경우는 정상값의 절반으로 감소하고 배설요중에는 증가한다.⁴⁾

아연원소도 동식물의 필수원소로 식물에서 이산화탄소를 탄산으로 전환시키고 식물호르몬의 일종인 tryptophan을 합성하는데 기여하고 사람의 적혈구와 백혈구 내에서는 albumin이나 globulin과 결합하며 중요한 생리적 생화학적 역할은 ACTH, insulin, testosterone의 생합성과 비타민A의 일종인 retinilester를 활성 retinol로 전환시키는데 관여하고 70여종 이상의 효소를 활성화시키는 작용도 한다.

인체 내에서 구리와 아연의 상호작용은 서로 길항적이라고 생각되는데 구리는 아연대사에 영향을 주며 아연 또한 구리의 대사에 영향을 준다. 대사 과정에서 구리와 아연의 상호관계는 아연공급이 충분하여도 구리가 부족 되거나 혹은 과량 복용하면 방해를 받는다. 그러므로 구리 공급이 적을 때 아연이 구리에 비하여 비교적 많은 양이 존재하면 아연의 영양상태는 영양상태는 영향을 받지 않는다.

아연이 검출되면 생장정지, 식욕부진, 뼈의 기형화, 원형탈모증, 착각화증 등의 증상이 나중상이 나타나고 혈청내의 아연 함량과 관련되는 질병은 전립선암, 아테롬성 동맥경화증이 있다.^{5,6)}

인체 내에서 아연의 독성은 매우 낮은 것으로 알려져 있으나 1000 ppm 이상으로 과다 섭취하면 혈청설사, 구토, 복통 등을 일으킨다.

우리는 사람에게 있어서 1일 평균 섭취량은 1.60 mg이지만 1회에 3~4 mg을 섭취하면 구토와 설사가 나고 계속적으로 과량 섭취하여 중독되면 간장, 뇌, 신경계통에 손상을 주어 간경변과 당뇨병을 유발할 수 있다.

수질중의 미량 구리와 아연 원소를 분석하는 공정시험법은 원자흡수 분광법으로 Dithizone-CCl₄법과 비색분석법으로 DDC법과 Zincon법을^{7,8)} 이용하고 있으나 모두 추출과정이 복잡하고 지루하며 추출조건이 까다로워 만족할 만한 분석결과를 얻을 수 없다.

위에서 언급한 바와 같이 구리와 아연원소는 동식물의 중요한 생물학적 작용에 관여할 뿐만 아니라 특히 인체 내에서의 생리적, 생화학적, 임상학적인 작용과 역할은 많은 연구자들에 의하여 점차적으로 규명되고 있으며 생체 내의(혈청, 혈장, 조직) 구리와 아연의 함량은 질병진단의 중요한 판단자료를 제공하고 있다. 그러나 지금까지 생체 시료 내의 미량 금속원소의 정량법은 회석법, TCA법, APDC-MIBK법,⁹⁾ Gel-filtration법 등이 적용되고 있으나 분석결과가 부정확하여 많은 논란의 대상이 되고 또한 분석과정이 복잡하고 지루하여 신속한 분석결과를 얻을 수 없다.

본 연구에서는 환경시료들에 대한 보다 간편한 전처리법을 개발하여 이들 시료 중의 미량의 구리와 아연 원소를 동시에 추출하고 동시에 정량할 수 있는 분석법을 개발하여 다수의 시료들을 단시간에 추출할 수 있는 진탕기를 제작하여 구리와 아연원소들과 선택적으로 반응하는 추출제를 검토하고 기존의 분석방법보다 빠르고 과정이 간단하여 결과가 정확하고 경제적인 새로운 분석법을 개발하여 환경시료의 분석에 적용함으로써 환경오염 여부와 목초지와 채소재배에 적합한 토양 선정의 기본자료를 제공하고(구리와 아연은 동식물의 필수원소로 권장량 정도는 섭취해야 되므로) 나아가서 동식물의 생물학적, 생화학적, 생리적 작용의 연구에 기본자료를 제공하는 동시에 사람의 구리와 아연중독의 여부와 질병의 진단자료를 제공할 수 있는 계기를 마련하고 미량 금속원소의 새로운 분석법의 확립에 본 연구목적이

있다.

II. 실험방법

1. 시약 및 기기

(1) 시약

본 실험에서 사용한 시약들은 특별한 언급이 없는 한 G·R급 또는 A·R급을 사용하였다.

- ① 저장용액: 구리, 아연의 원자흡수분석용(일본, 순정화학제) 1000 ppm의 표준용액을 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.
- ② Amine류: Amberlite LA-1 과 LA-2는 Fisher Scientific Co.제를 alamine 336과 aliquat 336은 Henkel Co.제를 정제없이 유기용매에 희석하여 사용하였다.
- ③ 탈이온수: Barnsted社의 Ultrapure Water System장치를 이용하여 제조하였다.
- ④ Eluent: 50 mM oxalic acid 용액에 95 mM lithium hydroxide 용액을 가하여 pH를 4.8로 조절하였다.
- ⑤ Post Column Reagent

PAR(4-(2-pyridylazo) resorcinol 0.05 g에 1 M-acetic acid 57 ml를 가하여 녹이고 3 M-ammonium hydroxide 200 ml를 가한 후 탈이온수로 전체가 1l가 되게 하였다.

(2) 기기

① 초자기구

모든 초자기구는 세척한 다음 3% decon 90 용액에 12시간 담가둔 후 탈수이온수로 2~3회 세척하고 다시 30% 질산용액에 6시간 담구었다가 탈수이온수로 세척하고 건조하여 사용하였다.

아민용액을 사용한 기구는 알코올용액에 24시간 담근 후 위와 같은 과정으로 세척하였다.

② 진탕기

시판제품을 사용하지 않고 자체 제작하여 100 ml 분액갈때기 20여개를 넣어 진탕할 수 있는 나무상자를 부착하여 사용하였다.

진폭: 6 cm, 진탕횟수 154회/분

③ 측정기기

○ 원자흡수분광기

Perkin-Elmer社, Model 2380, 원자흡수분광도계이며 버너는 10 cm(slot)의 혼합식이고 구리와 아연의 속빈유극등과 impact bead가 설치된 nebulizer를 사용하였고 integration time는 5초로 하였다.

○ 이온크로마토그래피

: Dionex社 2000i ion chromatography에 guard column(Ionpac CG5)과 분석 column(Ionpac CS5)를 부착하였고 UV/VIS detector(Spectra 100)와 data jet integrator를 사용하였다.

◦ pH meter

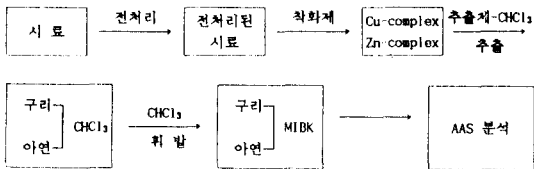
: Mettler Delta 345 model의 pH meter를 이용하여 용액의 pH를 측정하였다.

2.추출 및 정량방법

(1) 원자흡수분광법(추출과정)

100 ml 분액깔때기에 구리(II) 20 µg과 아연(II) 5 µg을 가하고 5M-HCl용액을 1 ml 가한 후 0.1 M-KSCN용액으로 전체의 부피가 50 ml가 되게 하였다. 여기에 1% Aliquat 336-CHCl₃용액을 10 ml가하고 마개를 단단히 막은 후 잠시 흔들어 주었다가 10분간 방치하여 두상이 평형에 이르면 유기층을 분리하여 청량병에 받은 후 수욕상에서 CHCl₃(b.p. 61.2°C)을 완전히 휘발시킨 다음 MIBK(Methyl Isobutyl Ketone) 10 ml를 정확히 가하고 수욕상에서 잠시 사운 후 MIBK를 Blank로 하여 구리와 아연의 농도를 측정하였다.

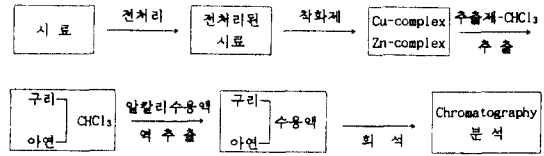
추출과정을 요약하면 다음과 같다.



(2)이온크로마토그래피법(역추출과정)

추출과정에서 구리와 아연이 유기층으로 추출된 1% Aliquat 336-CHCl₃용액 10 ml을 50 ml 분액깔때기에 받은 후 여기에 알칼리수용액 10 ml을 가하여 10분간 진탕하고 10분간 방치하여 구리와 아연을 수용액층으로 역추출시킨 다음 두상이 평형에 도달하면 알칼리 수용액을 분리하여 이온크로마토그래피법으로 정량하였다.

역추출과정은 다음과 같다.



III. 결과 및 고찰

1. 추출조건

Hard and Soft Acids-Bases 원리¹⁰⁾에 의하면 중심금속이온을 Lewis acid, 배우자를 Lewis base로 보고 금속 착물의 생성 가능성을 설명하였는데 이 이론에 의하면 hard base는 hard acid와 soft base는 soft acid와 잘 반응한다. Cu(II)와 Zn(II)는 intermediate acid이고 배우자인 SCN 은 soft acid이므로 금속착이온의 생성이 가능할 것으로 생각되었다.

구리와 아연의 thiocyanate complex생성에 대한 산의 영향을 검토한 결과 구리는 염산용액에서 0.1 M~0.5 M까지, 아연은 0.01 M~0.2 M까지 최대의 흡광도를 나타내었으므로 (Fig. 1, Fig. 2) 두 금속원소의 동시추출을 위하여 이후의 실험은 0.1 M염산 용액으로 산도를 일정하게 유지하여 실시하였다.

금속착이온의 추출율(흡광도)은 매질의 산도에

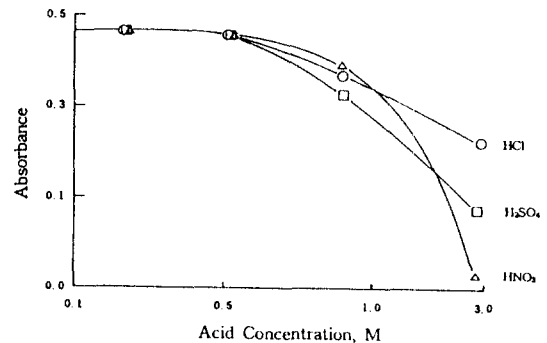


Fig. 1. Effect of acid concentration on the efficiency for Cu(II) extraction with 1% Aliquat 336-CHCl₃ (final solvent : MIBK).

Table 1. Instrumental parameter

Element	Wavelength	S.B.W. (nm)	Lamp current (mA)	Flow rate (L/min)		Observation height (mm)
				C ₂ H ₂	Air	
Cu	324.8	0.7	15	1.5	16	15
Zn	213.9	0.7	15	1.5	16	12

*Observation height: light beam height above burner head.

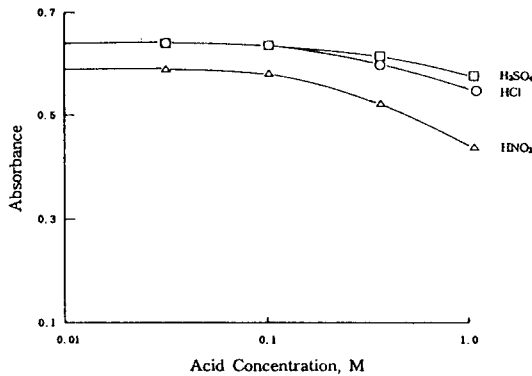


Fig. 2. Effect of acid concentration on the efficiency for Zn(II) extraction with 1% Aliquat 336-CHCl₃ (Final solvent : MIBK).

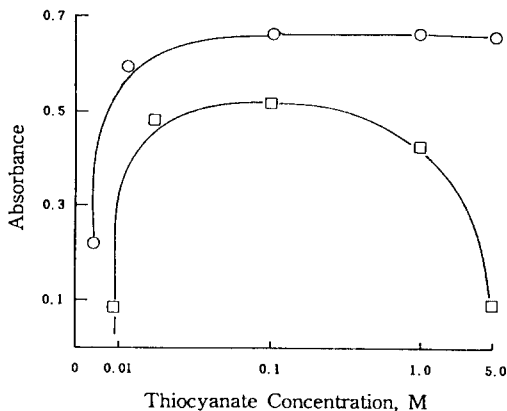


Fig. 3. Effect of thiocyanate concentration on the efficiency for Cu(II) and Zn(II) extraction with 1% Aliquat 336-CHCl₃ (Final solvent : MIBK).

—□—□—: Cu(II)
—○—○—: Zn(II)

영향을 받는데¹¹⁾ 산의 농도가 크게 증가하면 추출율이 감소하는 이유는 H₃O⁺의 농도 증가가 금속착이온의 안정도를 감소시키는 것으로 생각되며 또한 산의 종류에 따라 추출율이 상이한 것은 수요가액에서 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻의 용매화 정도와 아민 양이온과 친화도의 차이라고 설명할 수 있다. 또한 금속과 착이온을 생성하는 ligand의 최적조건을 검토하기 위하여 SCN⁻의 농도를 변경시키면서 그때의 흡광도를 측정하였는데 구리는 SCN⁻의 농도가 0.01~0.5 M까지는 거의 일정하였으며 그 이상의 농도에서는 점차적으로 감소하였고 아연은 0.01 M 이상에서 일정한 흡광도를 유지하였다(Fig. 3). 이와

Table 2. Comparison of various amines for metal ions extraction with 1% amines-CHCl₃ (final solvent : MIBK)

Amine type	Amines	Absorbance	
		Cu	Zn
Secondary	Amberlite LA-1	0.46	0.64
	Amberlite LA-2	0.46	0.64
Tertiary	Alamine 336	0.46	0.64
Quaternary	Aliquat 336	0.46	0.64

같은 실험결과를 토대로 하여 두 금속의 착이온생성을 위한 SCN⁻의 농도는 0.1 M 용액으로 결정하였다.

구리와 아연이 ligand와 착염을 만들 때에는 배위자의 농도의 영향을 받아 금속이온: SCN⁻의 mole비가 SCN⁻ 농도 증가에 따라 1:2, 1:3, 1:4로 변하는데¹²⁾ 본 실험에서는 금속이온: SCN⁻=1:4이었다.

추출시에 산도와 SCN⁻의 농도가 묽을수록 emulsion현상이 심해져 상분리가 어려워지는데 산은 emulsion을 파괴시켜 2개의 액층으로 분리시킨다. 또한 thiocyanate와 같은 무기염은 유화제를 염색시키는 작용을 하지만 농도가 묽어지면 탈유화제로서의 작용이 감소된다.

Sulfonic, carboxylic group을 가진 액상교환체나 4급 아민류는 표면활성으로 사용에 제한이 따르는데¹³⁾ 본 실험에서는 산과 SCN⁻의 농도가 emulsion이 생성되지 않는 범위내이고 4급 아민의 일종인 Aliquat 336의 농도 또한 1%로 아주 묽어 별문제가 되지 않았다.

2. 추출제의 선택

구리와 아연의 추출을 위하여 2급 아민으로 amberlite LA-1과 LA-2를, 3급 아민은 Alamine 336을, 4급 아민은 Aliquat 336을 모두 CHCl₃ 용매에 녹여 1%로 만들어 사용하였고, 추출 후 CHCl₃ 용매는 완전히 휘발시킨 후 MIBK 용매를 가하여 불꽃 원자흡광광도계로 측정하였다. 분석결과는 아민의 종류에 관계없이 동일한 흡광도를 나타내었는데(Table 2) 실험실 사정과 역추출의 용이성을 고려하여 4급 아민인 Aliquat 336을 선택하였다.

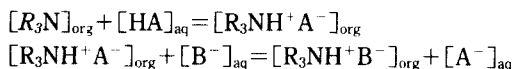
본 실험에서 사용한 아민들은 액상음이온교환추출제로 고분자량 지방족 아민이다. 이 화합물들은 긴 사슬을 가진 접성이 있는 액체로 물에는 거의 녹지 않고 유기용매에 잘 녹는다.

아민은 암모니아의 수소원자가 alkyl기로 치환되

는 수에 따라 1급 (RNH₂), 2급 (R₂NH), 3급 아민 (R₃N)으로 구별되고 3급 아민에 alkyl기가 첨가된 암모늄염이 4급 아민(R₄N⁺A⁻)이다.

1, 2, 3급 아민은 산성과 중성용액에서 RNH³⁺, R₂NH₂⁺, R₃NH⁺,로 하전되고 4급 아민은 산성, 중성 및 염기성의 모든 영역에서 R₄N⁺으로 되어 음이온의 추출이 가능하다.

아민의 염기성 질소원자는 여러 무기 및 유기산과 반응하여 염을 만들고 다른 음이온과 이온 교환반응을 할 수 있다.



3. 불꽃 분광법에서의 유기용매의 영향

불꽃분광법에서 사용하는 유기용매는 50여종이 되며 가장 바람직한 용매는 분무화 효율이 높고 불꽃에서 잘 연소될 수 있어 원자화효율을 촉진시키고 noise로 인한 분석결과의 오차를 초래하지 않도록 바탕흡수와 방출이 낮고 연소시에 독성물질을 만들지 않아야 한다. 또한 휘발성이 낮고 수용액에 대한 용해도가 작고 분배계수가 크며 용매 자체의 독성이 작아 취급하기가 용이하고 값이 저렴하며 적당히 순수한 상태로 쉽게 이용할 수 있으면 더욱 이상적이다.

휘발성이 강한 용매는 쉽게 기화하여 용액의 부피감소로 인하여 분석결과의 오차가 유발될 뿐 아니라 분무화가 일어나는 동안이나 그 후에 액체가 불꽃에 도달하기 전에 상당량의 증기가 생겨 spray chamber내에 압축된 증기는 burner slot로 빠른 속도로 유출되어 불꽃을 꺼버리는 작용을 하게 된다. 또한 nitrobenzene과 같은 질소화합물은 독성이 높고 분무화효율이 낮으며, 염소를 포함한 탄화수소 (CCl₄, CHCl₃)는 연소가 잘 되지 않고 연소시에 phosgen과 같은 기체가 발생하고 soot가 생겨 slot를 막히게 한다.

불포화탄화수소와 방향족용매도 불꽃분광법에 적

당하지 않는데 이러한 용매는 불완전연소로 그름음이 나며 noise가 심하다.

비교적 좋은 용매로는 탄소의 수가 C₅~C₇범위 이내인 kotone과 ester류이며 분자량이 크지 않은 지방족 알코올 등이다.

일반적으로 불꽃이 환원성 조건일 때 시료의 원자화가 촉진되는데 사용하는 유기용매분자의 산소화탄소수의 비율에 따라 C/O>1이면 불꽃을 환원 상태로 되게 하는 환원성용매 (MIBK, C₂H₅OH)이고, C/O=0이면 영향을 주지 않는 중성용매(CH₃OH), C/O<1일 때 산화성용매(HCOOH, H₂O)로 설명한 보문도 있다.¹⁴⁾

Ketone류의 용매로 MIBK는 특별한 독성과 불쾌한 냄새가 없고 가격이 저렴하며 강한 산성용액을 제외하고는 수용액에서 난용성이고 점성도가 낮으며 분무화효율과 연소성이 뛰어나 불꽃 원자흡광법에서 가장 널리 사용되고 있으며 ester류로는 ethyl, n-propyl, n-butyl, iso-butylacetate는 비싸지 않고 분무화효율이 높아 널리 사용되는데 butylacetate는 독성이 있어 취급에 주의가 필요하며 n-amylacetate와 iso-amylacetate는 더 비싸고 독성이 있다.

Alcohol류는 대부분 물에 완전히 녹기 때문에 비교적 용해도가 작은 n-butanol과 sec-butylalcohol을 단독으로 사용하거나 MIBK와 혼합해서 사용한다. 경우에 따라서는 octane-1-ol과 octane-2-ol은 물론 amylalcohol과 iso-amylalcohol도 사용되지만 그러나 분자량이 증가할 수록 점성도도 증가하므로 특별한 경우를 제외하고는 고급알코올 사용은 권장되지 않고 있다.

유기용매를 사용할 때는 연료기체와 산화제의 비율을 다시 조절해야 하는데 Air-C₂H₂ 불꽃인 경우 C₂H₂의 양을 줄이고 공기량을 용매의 성질에 따라 알맞게 조절해야 되며 대체로 유기용매는 휘발성이 있고 가연성이기 때문에 마개가 잘된 용기를 사용해야 한다.

본 실험에서도 MIBK를 사용하였을 때가 흡광도

Table 3. Comparison of various solvents as liquid fuels for Cu(II) and Zn(II) measurements

Diluents	Formula	S.g.	*Solubility	Dielectric constant	Absorbance	
					Cu	Zn
n-Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	0.66	i	1.89	0.34	0.05
Iso-Amylacetate	CH ₃ CO ₂ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	0.89	v.s.l.s	4.75	0.33	0.40
MIBK	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	0.80	2	13.1	0.46	0.64
Iso-Amylalcohol	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ OH	0.81	2	13.9	0.07	0.04

* Solubility in 100 parts water. i: insoluble, v.s.l.s: very slightly soluble.

Table 4. Effect of diverse ions on extraction of copper with aliquat 336-CHCl₃. Aqueous phase; 50 ml (Cu(II) 20 µg, 0.1 M-HCl, 0.1 M-SCN) final organic solvent; MIBK 10 ml

Diverse ions	Source	Amount added (µg)	Absorbance
No addition	—	—	0.46
Ag ⁺	AgNO ₃	200	0.46
Al ³⁺	AlCl ₃	200	0.46
		500	0.48
Au ³⁺	HAuCl ₄	200	0.46
Cd ²⁺	CdCl ₂	200	0.46
Cr ⁶⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇	500	0.46
Fe ³⁺	FeCl ₃	100	0.46
		500	0.48
Hg ²⁺	HgCl ₂	100	0.46
		200	0.44
Li ⁺	LiCl	100	0.46
Mn ²⁺	MnCl ₂	100	0.46
Mo ²⁺	(NH ₄) ₂ MoO ₄	200	0.46
Ni ²⁺	NiCl ₂	200	0.46
		1000	0.50
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	1000	0.46
V ⁵⁺	NH ₄ VO ₃	100	0.46
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	200	0.46
Co ²⁺	CoCl ₂	200	0.46
Pt ⁴⁺	H ₂ PtCl ₆	100	0.46
Sr ²⁺	SrCl ₂	500	0.46
Si ⁴⁺	Na ₂ SiO ₃	500	0.46
K ⁺	KCl	3.6 × 10 ⁴	0.46
Na ⁺	NaCl	1.3 × 10 ⁶	0.46
Ca ²⁺	CaCl ₂	5.5 × 10 ⁴	0.46
Mg ²⁺	MgCl ₂	2.5 × 10 ⁵	0.47
Br ⁻	KBr	4000	0.47
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	9600	0.47
F ⁻	NaF	200	0.46
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	4 × 10 ⁴	0.46
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	1 × 10 ⁴	0.45
BO ₃ ³⁻	H ₃ BO ₃	3000	0.46

가 가장 높아(Table 3) 분무화효율과 원자화효율이 가장 좋은 것으로 생각된다.

4. 방해이온들의 영향

구리와 아연을 추출, 정량함에 있어서 여러 양이온과 음이온들의 영향을 검토하기 위하여 구리의 경우 다른 이온들을 200~250,000 µg까지, 아연의 경우는 100~250,000 µg가하고 방해여부를 조사하였으나 별다른 영향은 없었다(Table 4, Table 5).

Table 5. Effect of diverse ions on extraction of zinc with Aliquat 336-CHCl₃. Aqueous phase; 50 ml (Zn(II) 5 µg, 0.1 M-HCl, 0.1 M-SCN) final organic solvent; MIBK 10 ml

Diverse ions	Source	Amount added (µg)	Absorbance
No addition	—	—	0.64
Al ³⁺	AlCl ₃	100	0.64
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	8 × 10 ³	0.64
		500	0.64
Cd ²⁺	CdCl ₂	100	0.64
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	500	0.64
		2.5 × 10 ³	0.64
Fe ³⁺	FeCl ₃	5 × 10 ³	0.64
		1000	0.64
K ⁺	KNO ₃	1 × 10 ⁴	0.64
		4 × 10 ⁴	0.63
Mg ²⁺	MgCl ₂	1000	0.62
		1200	0.64
		2.5 × 10 ⁵	0.64
Na ⁺	NaNO ₃	1.5 × 10 ⁵	0.64
		2.0 × 10 ⁵	0.64
		200	0.64
Si ⁴⁺	Na ₂ SiO ₃	500	0.64
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	500	0.64
Br	KBr	200	0.64
		500	0.64
		4000	0.64
Cl	NaCl	2 × 10 ⁵	0.63
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	1 × 10 ⁴	0.64
S ²⁻	Na ₂ HPO ₅	1 × 10 ⁵	0.64
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	4 × 10 ⁴	0.64
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	1 × 10 ⁴	0.63

5. 검정곡선과 추출 mechanism

수용액 50 ml 중에서 Cu(II)와 Zn(II)농도를 증가시키면서 1% Aliquat 336-CHCl₃ 10 ml로 추출하고 CHCl₃을 휘발시킨 후 MIBK 용매를 사용하여 흡광도 변화를 살펴본 결과 구리는 유기층에서 7 ppm까지, 아연은 1.6 ppm까지 Beer법칙이 적용되었다. 수용액 중의 구리아 아연을 유기용매 10 ml로 추출하여 20회 측정된 흡광도 값으로 다음식¹⁵⁾에 의하여 검출한계를 구하여 본 결과 구리는 2 ppb이고 아연은 0.9 ppb이었다.

$$\text{검출한계} = \frac{2 \times \text{농도} \times \text{표준편차}}{\text{평균흡광도}}$$

$$\text{Cu(II)} = \frac{2 \times 0.1 \text{ } \mu\text{g/ml} \times 0.0013}{0.120} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{g/ml}$$

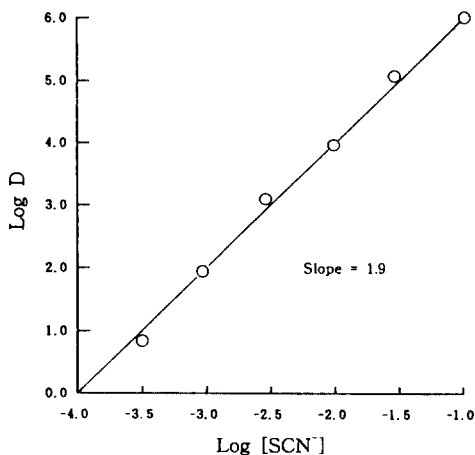


Fig. 4. Plot of log D against log [SCN⁻] at constant [amine]. Aqueous phase; 50 ml (Cu(II) 0.4 ppm, 0.1 M-HCl, M-SCN⁻) [amine]: 0.02 M, 1% Aliquat 336-CHCl₃ (final solvent : MIBK).

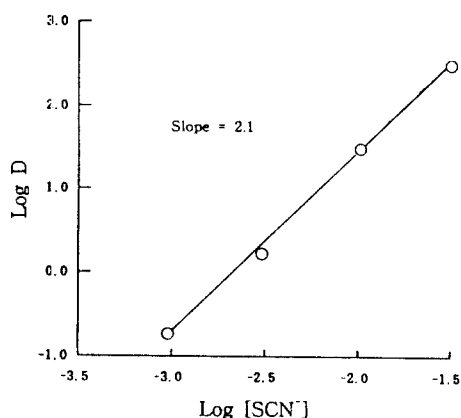


Fig. 5. Plot of log D against log [SCN⁻] at constant [amine]. Aqueous phase; 50 ml (Zn(II) 0.1 ppm, 0.1 M-HCl, M-SCN⁻) [amine]: 0.02 M, 1% Aliquat 336-CHCl₃ (final solvent : MIBK).

$$\text{Zn(II)} = \frac{2 \times 0.02 \text{ } \mu\text{g/ml} + 0.0040}{0.180} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{g/m}$$

수용액에서 생성되는 구리와 아연 착이온의 조성을 검토하기 위하여 De의 방법¹⁶⁾에 따라 추출제인 Aliquat 336-CHCl₃의 농도를 0.02 M로 일정하게 하고 SCN⁻의 농도를 변경시키면서 유기층으로 추출되는 구리와 아연의 분배계수를 구하여 최소자승법으로 도출한 결과 이때 직선의 기울기는 약 2인데 (Fig. 4, Fig. 5) 이것은 중성추출계에서는 M²⁺ :

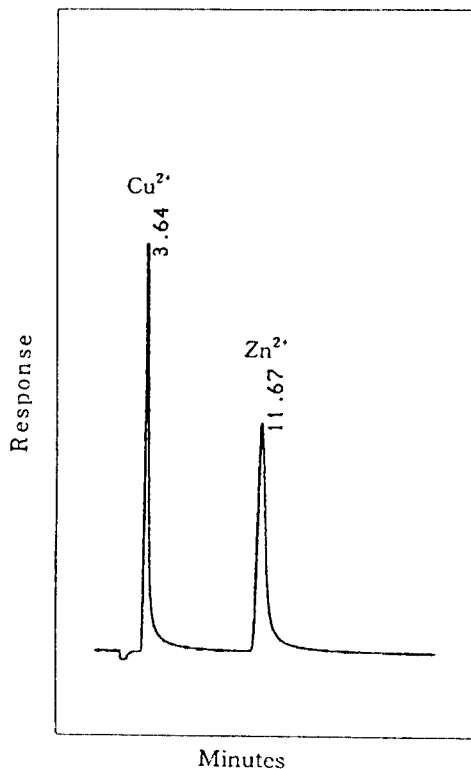


Fig. 6. Ion Chromatogram for Standard Copper Concentrates. Cu(II): 2 ppm, Zn(II): 0.5 ppm. Fluent: 50 mM Oxalic acid, pH 4.80/LiOH. Fluent flow rate: 1.0 ml/min. Post-Column Reagent: 4 × 10⁻⁴ M PAR in 3.0 M-NH₄OH/1.0 M-CH₃COOH. PCR flow rate: 0.5 ml/min. Detection: Absorbance at 520 nm.

SCN⁻ = 1 : 2의 mole비로 반응한다고 설명할 수 있지만 이온회합 추출계에서는 이와 같은 조성을 가지면 유기층으로 추출될 수 없으므로 착이온은 Cu(SCN)₄²⁻와 Zn(SCN)₄²⁻ 형태가 아니면 안된다.

이와 같은 실험사실을 토대로 하여 다음과 같이 구리(II)와 아연(II)의 추출 mechanism을 제안할 수 있다.

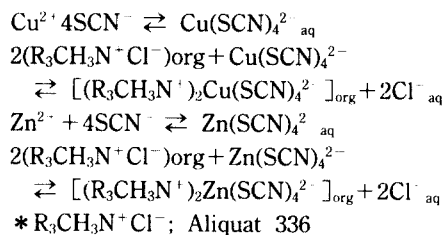


Table 6. Determination of copper(II) and zinc(II) in standard copper concentrates

Certified composition (%)	By proposed method*				RSD(%)			
	AAS		IC		AAS		IC	
	Cu (%)	Zn (%)	Cu (%)	Zn (%)	Cu (%)	Zn (%)	Cu (%)	Zn (%)
Cu : 21.94 Zn : 4.4	21.80	4.32	21.78	4.28	2.8	3.2	2.3	3.0

* Average value of 10 replicates.

Standard Copper Concentrates in bulk was obtained from Seville, Spain.

AAS: Atomic Absorption Spectrophotometer.

IC: Ion Chromatograph.

RSD: Relative Standard Deviation.

6. 시료의 전처리와 시료의 분석

(1) 시료의 전처리

250°C의 Muffle furnace내에서 8시간 동안 건조시킨 동정광시료 1g을 100 ml Teflon beaker에 취하여 소량의 물을 뿌려 습기가 있게 한 후 60% HClO₄ 4 ml와 50% HF 10 ml를 가하고 약 200°C로 가열된 hot plate 위에서 HClO₄의 흰 연기가 발생할 때까지 가열한 후 여기에 50% HF용액 10 ml를 더 가하고 증발·건고시킨 다음 0.25 M-HCl용액 소량으로 beaker의 벽을 씻어 내린 후 0.25 M-HCl 20 ml를 가하고 watch glass로 덮고 잔사가 완전히 녹을 때까지 온화하게 가열하였다. 냉각한 후 watch glass를 HCl용액으로 씻어 beaker에 합치고 이용액을 volumetric flask에 부어 탈이온수로 표선까지 채워 정량시료로 하였다.

(2) 시료의 분석

전처리된 시료를 분석범위 내의 농도가 되도록 적당량 취하여 100 ml/분액 깔때기에 넣고 HCl용액 소량을 가한 후 0.1 M-SCN 용액을 가하여 전체 부피가 50 ml가 되게 한다. 이때 HCl의 희석농도는 0.1 M이 되도록 처음부터 조절하여 가한다. 여기에 1% Aliquat 336-CHCl₃ 10 ml를 가하여 유기층으로 추출한 후 유기층을 받아 CHCl₃ 용매는 휘발·건고시킨 후 MIBK 10 ml를 가하고 원자흡수분광기로 시료 중의 구리와 아연을 분석한다.

이온 크로마토그래피법에 의한 분석은 유기층(1% Aliquat 336-CHCl₃) 10 ml를 분리하고 여기에 알칼리수용액 10 ml를 가하여 수용액층으로 구리와 아연을 역추출시킨 후 적절한 농도로 희석시킨 다음 이온크로마토그래피로 분석하였다(Fig. 6). 제안된 방법으로 동정광 표준시료를 분석한 결과는 제시된

결과와 큰 차이는 없었다(Table 6).

IV. 결 론

추출 및 역추출법에 의한 미량의 구리와 아연원소를 동시추출 및 정량하는 방법이 제안되었다.

0.1 M 티오시안수용액에서 구리와 아연의 정량적 추출에는 0.1 M-HCl용액과 Aliquat 336-CHCl₃이 사용되었고 추출후 CHCl₃은 증발·건고시켜 최종 용매로 MIBK를 사용하여 분석감도를 2~3배 증가시켰고 추출 mechanism과 방해이온들의 영향이 검토되었는데 별다른 방해없이 바람직한 분석결과를 얻을 수 있었으며 검출한계는 구리가 2 ppb이고 아연은 0.9 ppb로 극미량의 시료도 분석이 가능하였으며 표준시료에 제안된 분석방법을 적용하여 만족할만한 분석결과를 얻을 수 있었다.

참고문헌

- 1) Wideman, F. L. : Copper, U.S. Bureau of Mines Bulletin, **630**, 1965.
- 2) Stiles, W. : Trace Elements in Plants, 3rd ed., Cambridge U.P., 1961.
- 3) 昇正子 : 극미량 원소의 영향, 民音社, 1984.
- 4) Christian, G. D. and Feldman, J. J. : Atomic Absorption Spectroscopy; Application in Agriculture, Biology and Medicine, Wiley, New York, 1970.
- 5) Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K. : Atomic Absorption in Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice, Vol. 1, pp. 125-212, CRC Press, Boca Ranton, Florida, 1983.
- 6) Olson, A. D. and Hamlin, W. B. : Serum copper and zinc by atomic absorption spectrophotometry, *Atomic Absort. Newslett.*, **7**, 69, 1968.
- 7) 장준영 : 환경공정시험법(수질분야). pp. 84-88, 성안당, 1986.
- 8) 三宅泰雄, 北野康 : 新水質化學分析法, 文知社, 1994.
- 9) Sanzalone, R. F., Chao, T. T. and Crenshaw, G. L. : Atomic absorption spectrophotometric determination of cobalt, nickel and copper in geological materials with matrix masking and chelation-extraction, *Anal Chim Acta.*, **105**, 247, 1979.
- 10) Perrin, D. D. : Masking and Demasking of Chemical Reactions, pp. 10-13, Wiley, New York, 1970.
- 11) Marczenko, Z. : Spectrophotometric Determination of Elements, Wiley, New York, 1970.

- 12) Rozycki, C., Lachowicz, E. and Jodelka, J. : Extraction of zinc and cadmium by MIBK from thiocyanate solutions, *Chemica Analytica*, **19**, 639, 1974.
- 13) Marinsky, J. A. and Marcus, Y. : Ion Exchange and Solvent Extraction, Vol. 4, p. 158, Marcel Dekker, New York, 1989.
- 14) Kim, C. H. : Progress in Chemistry and Chemical Industry, **16**, 304, 1976.
- 15) Amos, M. D. *et al.* : Basic Absorption Spectroscopy, p. 104, Varian Techtron Pty Ltd, Australia, 1975.
- 16) Anil, K. K., Uday, S. R. and Narahari, P. : Solvent extraction of mercury(II) from hydrochloric acid solution by high molecular weight amine, Amberlite LA-1, *J. Indian Chem. Soc.*, **234A**, 140, 1984.