

Dithizone 금속착물을 이용한 용매추출 및 부선기술 (제1보). 코발트 및 구리의 추출에서 보조리간드로서 티오시안산이온의 속도증가 효과

崔允碩 · 崔熙善[†] · 金榮相*

고려대학교 자연과학대학 화학과

[†]수원대학교 자연과학대학 화학과

(1997. 8. 29 접수)

Solvent Extraction and Flotation Techniques Using Metal-Dithizone Complexes (I). Rate Promoting Effect of Thiocyanate Ion as Auxiliary Ligand on Extraction of Cobalt(II) and Copper(II)

Yoon-Seok Choi, Hee-Seon Choi[†], and Young-Sang Kim*

Department of Chemistry, College of Science and Technology, Korea University,
Choong-Nam 339-700, Korea

[†]Department of Chemistry, The University of Suwon, Suwon P.O.Box 77, Korea

(Received August 29, 1997)

요 약. Co(II)와 Cu(II)의 금속이온을 디티존의 클로로포름용액으로 추출할 때, 보조 리간드로 티오시안산이온을 사용하여 금속착물의 분포비, 추출률 및 추출속도상수를 구하여 보조 리간드를 사용하지 않았을 경우와 비교하였다. 착물의 분포비는 보조 리간드가 없을 때보다 보조 리간드가 있을 때, Co(II)는 염기성에서 3배 정도, Cu(II)는 넓은 pH 범위에서 2배 정도 더 크게 나타났고, 추출률은 보조 리간드가 존재하면 Co(II)는 90에서 99%로, Cu(II)는 95에서 99%로 증가하였다. 그리고 추출속도상수 k_1 은 Co(II): 1.2×10^5 , k_2 는 $1.34 \times 10^{17} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 이었으며, Cu(II)는 k_1 과 k_2 가 각각 1.1×10^8 과 $2.83 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 이었다.

ABSTRACT. In this study, the extraction of Co(II) and Cu(II) into chloroform solution of dithizone, distribution ratios, extractabilities and extraction rate constants of the metal complexes were compared in each case with which thiocyanate ion was or not used as the auxiliary ligand. The use of the thiocyanate ion increased three-fold the distribution ratio for Co(II) complex in a basic solution and twofold for Cu(II) complex in a wide pH range. And the extractability was also augmented from about 90 to 99% for Co(II) and from 95 to 99% for Cu(II) in a given period. The extraction rate constants were $k_1: 1.2 \times 10^5$, $k_2: 1.34 \times 10^{17} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ in case of Co(II) and $k_1: 1.1 \times 10^8$, $k_2: 2.83 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ in case of Cu(II) on the extraction of dithizonate complexes into chloroform solution.

서 론

디티존은 여러 가지 금속원소와 착물을 형성하며, 흔적량의 금속원소를 추출하는 데에 많이 이용되고 있는 착화제이다. 그러나 흔적량으로 존재하는 금속 원소인 코발트와 구리를 디티존으로 용매추출할 때, 코발트는 착물형성 속도가 매우 느리지만 구리는 빠른 것으로 알려져 있다.¹ 코발트의 착물형성 속도가

느리다는 사실을 이용하여 코발트, 니켈, 및 아연으로부터 속도 차이에 따라서 분리하여 정량하기도 하였으며,² 보조 리간드로 1,10-phenanthroline을 사용하여 코발트와 니켈에 대해 디티존 착물의 추출 및 형성 속도를 조절하여 분리 정량하기도 하였다.³

한편 몇 연구자들은 추출과정의 메카니즘과 속도 결정단계를 밝혀내기도 하였다. 예를 들면 아연, 니

겔 등의 여러 가지 금속이온과 디티존의 착물형성에 서 속도 결정단계를 밝혀냈다.^{4,5} 또, 디티존의 유도체를 합성하여 추출과정의 속도 결정단계와 메커니즘을 밝혀내기도 하였다.⁶ 한편, 8-hydroxyquinoline을 이용하여 니켈의 추출반응 속도와 메커니즘에 대해 연구하기도 하였다.⁷

그리고 디티존으로 금속이온을 추출할 때에 보조리간드를 이용하여 금속이온의 추출속도를 증가시키기 위한 일련의 연구가 이루어져 왔으며,^{1,8} 또 흔적량 금속의 분리 및 농축에도 보조 리간드를 이용하여 상승 추출효과를 얻는 연구도 수행되어 왔다.^{9,10}

본 연구에서는 보조리간드로 티오시안산이온을 선택하여 코발트와 구리의 디티존 착물이 클로로포름용매에서의 분포비와 추출률을 조사하였고, 보조리간드가 없을 때와 있을 때의 추출속도상수를 구하였다. 이 결과를 이용하면, 정밀시료, 환경시료, 및 생체시료 중에 존재하는 흔적량의 코발트와 구리를 더 효율적으로 추출 및 정량할 수 있으리라고 생각되어 그 결과를 보고하고자 한다.

실 험

시 약. Aldrich사의 특급시약인 금속분말을 희석된 산용액으로 녹일 때, 구리는 1:1 HNO₃용액으로, 그리고 코발트는 1:1 HCl용액으로 녹여서 1,000 µg/mL 저장용액을 준비하여 두고 필요에 따라 이들을 적당히 묽혀서 사용하였다. 그리고 Aldrich사의 분석급 시약 디티존을 클로로포름에 녹여서 필요한 농도가 되도록 만들어 사용하였는데, 이는 필요할 때마다 만들었다. NaSCN 용액은 Shinyo사의 시약급을 에틸알코올에 녹여서 필요한 농도가 되도록 만들었다.

그밖에 사용한 모든 시약은 분석급이었고, 물은 1차 증류한 후에 Millipore Milli-Q water system으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

기 기. 구리와 코발트의 흡광도는 흑연로 원자흡수 분광광도계로 측정하였는데, HGA-400 programmer로 흑연로의 온도를 조절하는 미국 Perkin-Elmer사의 model 2380의 원자흡수 분광광도계였으며, 속빈 음극램프도 Perkin-Elmer사 제품이었다. 흡광도를 측정하기 위한 기기의 작동조건과 온도 프로그램은 각 금속에 대해 최적화하였는데, 이를 Table 1에 나타내었다. 리간드와 금속착물의 흡광도는 일

Table 1. Operating conditions and heating programs of GF-AAS

	Co(II)	Cu(II)
Wavelength (nm)	241.0	324.8
Lamp current (mA)	30	30
Bandwidth (nm)	0.7	0.2
Signal mode	Absorbance	
Inert gas	Argon	
Tube type	Pyrolytically uncoated tube	
Drying temperature (°C)	110, [5], (5)	150, [5], (5)
Charring temperature (°C)	1000, [10], (3)	800, [5], (5)
Atomization temperature (°C)	2650, [3], (3)	2600, [3], (8)
Cleaning temperature (°C)	2700, [3], (3)	2700, [3], (3)

Sample injection volume: 20 µL

[]: Holding Time

(): Ramping Time

본 Shimadzu사의 model UV 2100 가시/자외선 분광광도계로 측정하였다.

금속착물의 분포비 및 추출률. 디티존이 일정한 농도로 들어있는 클로로포름에 금속이온을 포함하는 수용액을 가하고, 이 수용액에 보조 리간드인 티오시안산이온을 조심스럽게 첨가한다. 착물을 유기상으로 추출하기 위하여 흔들어 주기 전에 보조 리간드인 티오시안산이온이 금속이온과 착물을 형성한다.

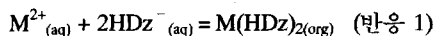
그래서 Co(II)를 추출하기 위해서는 5.1×10^{-4} M, 그리고 Cu(II)에 대해서는 4.7×10^{-4} M인 디티존의 클로로포름 용액 20 mL를 분별 깔대기에 각각 넣고, 여기에 pH를 변화시킨 5.1×10^{-5} M의 Co(II)와 4.7×10^{-5} M의 수용액 20 mL를 따로 가하고, 보조 리간드로 1.0×10^{-2} M NaSCN 1.0 mL를 넣어서 진탕기로 1시간 동안 흔들어 주었다. 상 분리된 수용액을 분취하여 흑연로 원자흡수 분광광도계로 수용액층의 흡광도를 측정하였다. 이로서 추출 전에 수용액에 가해진 금속이온의 함량에서 추출한 후에 수용액에 남아있는 금속이온의 함량 차이를 계산하여 용매로 추출된 양을 구한 다음, 착물의 분포비 및 추출률을 계산하였다.

착물의 추출속도상수. 1.0×10^{-3} M 디티존을 포함하는 클로로포름 용액 20 mL를 분별깔대기에 넣고, 금속이온이 포함된 최적 pH의 수용액 20 mL를 가하여 흔들어 주는 시간을 10분씩 연장시키면서 추출하였다. 수용액에서 구리와 코발트의 원자흡광도

를 측정하여 수용액에 남아있는 금속이온의 함량을 구하여 보조 리간드를 가하지 않았을 때의 추출속도 상수 k_1 를 계산하였다. 그리고 보조 리간드를 가하였을 때의 추출속도상수 k_2 는 k_1 을 구할 때와 같은 방법으로 실험하였다. 즉, 수용액에서 NaSCN의 농도만 변화시켰고, 일정 시간 간격으로 추출하였다. 수용액에 남아있는 금속이온의 함량을 계산하였으며, SCN⁻ 농도의 대수값에 대해 도시하여 k_2 를 구한다. 위의 모든 실험은 293 K에서 수행하였다.

결과 및 고찰

금속착물의 분포비. 보조 리간드가 없을 때, 수용액에 분배된 HDz⁻ 이온이 금속이온과 착물을 형성하여 클로로포름으로 추출되는 반응은 다음과 같다.



이 반응에서 금속에 대한 분포비 D_r 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_r = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{[M(HDz)_2]_{org}}{[M^{2+}]_{aq} + [M(HDz)_2]_{aq}} \quad (1)$$

그런데, 수용액에서는 $[M^{2+}]_{aq} \gg [M(HDz)_2]_{aq}$ 이므로 위 식은 $D_r = [M(HDz)_2]_{org} / [M^{2+}]_{aq}$ 로 간단하게 표시할 수 있다.

그러나 보조 리간드인 SCN⁻를 수용액에 가하면 금속의 티오시안산 착물, $M(SCN)_n^{2-n}$ 이 먼저 형성되고, 이어서 유기상의 디티존과도 착물을 형성하여 유기상으로 추출되므로¹ 이들 착물의 분포비는 다음과 같이 된다.

$$D_r = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{[M(HDz)_2]_{org} + [M(SCN)_2]_{org}}{[M^{2+}]_{aq} + [M(HDz)_2]_{aq} + [M(SCN)^+]_{aq} + [M(SCN)_2]_{aq} + \dots} \quad (2)$$

그런데 유기상에서는 $[M(HDz)_2]_{org} \gg [M(SCN)_2]_{org}$ 이 되므로 식 (2)를 이용하여 각 pH에서 디티존 착물의 분포비를 계산하였고, 보조 리간드가 있을 때와 없을 때의 분포비값을 비교하여 Fig. 1에 나타내었다.

그림에서 보여 주는 바와 같이, 보조 리간드, SCN⁻이 가해지면 Co(II)의 경우에 산성에서 SCN⁻이 없을 때보다 더 낮은 분포비를 보였고, 염기성에

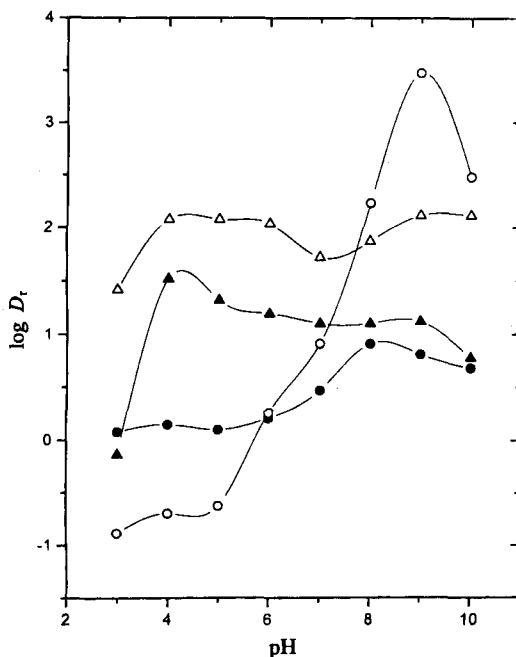


Fig. 1. The effect of pH on the distribution of metal-dithizon complexes between aqueous and organic phase. Co(II): 5.1×10^{-5} M, Cu(II): 4.7×10^{-5} M, ●: Co(II), ○: Co(II) + SCN⁻, ▲: Cu(II), △: Cu(II) + SCN⁻

서는 두 배정도 높은 분포비를 나타내었다. 이는 Co(II)와 HDz⁻의 착물형성 속도가 느리고,¹ H⁺ 농도가 크면 HDz⁻이 적게 존재하여 금속이온에 결합된 SCN⁻와 치환되는 양이 적기 때문에 산성에서는 적은 분포를 보이는 것이고, 염기성에서는 HDz⁻에 의해 많이 치환되기 때문이라고 생각된다.

한편 Cu(II)는 전체의 pH영역에서 보조 리간드가 없을 때보다 높은 분포비를 보였는데, 이는 Cu(II)이온이 디티존과 착물형성이 잘 되기 때문에 Co(II)와 다르게 나타난다고 생각할 수 있다.

금속착물의 추출율. 일반적으로 추출률[E(%)]은 다음의 식 (3)으로 나타낸다.

$$E(\%) = 100 \times [D_r / (D_r + \frac{V_{aq}}{V_{org}})] \quad (3)$$

여기서 V_{aq} 와 V_{org} 는 각각 수용액과 유기상의 부피이다. 앞에서 구한 수용액의 pH에 따른 디티존 금속착물의 D_r 값으로부터 추출률을 계산하여 pH에 따른 추출률의 변화를 구하였다(Fig. 2).

이 그림으로부터 알 수 있는 것처럼 60분간 진탕

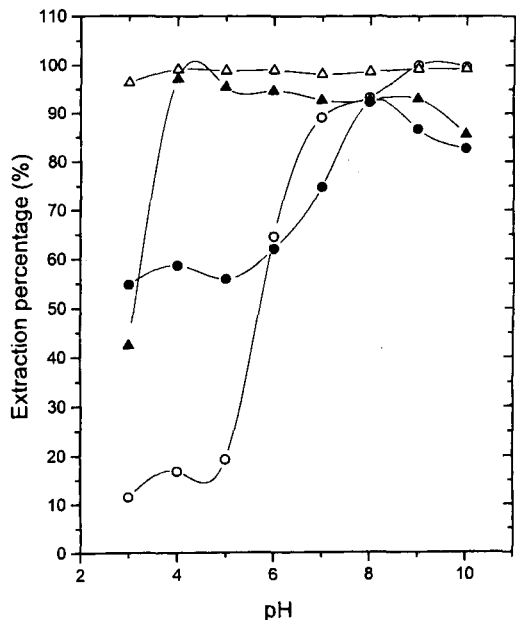
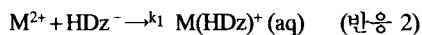


Fig. 2. pH dependencies on extraction percentage of metal-dithizone complexes from aqueous solution into chloroform. Co(II): 5.1×10^{-5} M, Cu(II): 4.7×10^{-5} M, ●: Co(II), ○: Co(II) + SCN^- , ▲: Cu(II), △: Cu(II) + SCN^-

하였을 때, Cu(II)는 보조 리간드를 가해주면 보조 리간드가 존재하지 않을 때의 최대값인 95%에 비하여 넓은 pH 영역에서 99% 이상의 높은 추출률을 보였으며, Co(II)는 염기성에서 보조 리간드가 없을 때의 90%에서 99%로 추출률이 증가하였다.

보조 리간드가 없을 때의 추출속도상수. 보조 리간드가 없을 때, 금속이온이 수용액에서 디티존 착물을 형성하여 유기상으로 추출되는 속도는 착물을 형성하는 금속이온에 대하여 1차 속도식을 따른다고 하고, 그 반응이 느려서 속도결정 단계가 된다면 다음 식으로 표현할 수 있다.⁴



그리고 HDz^- 이온이 한 개 더 결합하여 완전한 착물이 형성되어 빠르게 유기상에 분배된다고 할 수 있으므로 전체 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d}{dt} [M^{2+}] = k_1 [M^{2+}][HDz^-] \quad (4)$$

이 식을 변형시키고, 시간 t에 대하여 적분하면,

$$-\log \frac{[M]_t}{[M]_0} = 0.434k_1 \frac{K_{a1}}{K_p} \frac{[H_2Dz]_{org}}{[H^+]} t \quad (5)$$

여기서, K_p 와 K_{a1} 은 각각 디티존의 분배계수와 제 1차 산해리상수로서 다음과 같이 정의된다.

$$K_p = \frac{[H_2Dz]_{org}}{[H_2Dz]_{aq}} \quad \text{및} \quad K_{a1} = \frac{[H^+]_{aq}[HDz^-]_{aq}}{[H_2Dz]_{aq}} \quad (6)$$

식 (5)로부터 $-\log([M]_t/[M]_0)$ 을 추출시간에 대해 도시하면 추출속도상수 k_1 을 구할 수 있다. 따라서, 추출반응 속도를 조사하기 위하여 유기층의 디티존 농도는 일정하게 놓고, 진탕기의 흔들어 주는 속도를 세 가지로 변화시켜 가면서 추출하여 $-\log([M]_t/[M]_0)$ 을 추출시간에 대해 도시하여 Fig. 3에 나타내었는데, 진탕기의 흔들어 주는 속도를 증가시키면 추출속도도 증가하였다.

이 중에서 진탕기의 속도가 가장 느릴 때, $K_p = 7.76 \times 10^4$, $K_{a1} = 2.76 \times 10^{-6}$, 수소이온농도 및 디티존의 농도를 (5)식의 기울기에 대입하여 속도상수 k_1 값을 구하였더니 Co(II)와 Cu(II)의 속도상수값은 각각 1.2×10^5 와 $1.1 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 이었으며, 구리의 추출속도상수가 코발트보다 약 1000배 정도 더 큼을 알 수 있다. 이러한 추출속도 상수값의 차이를

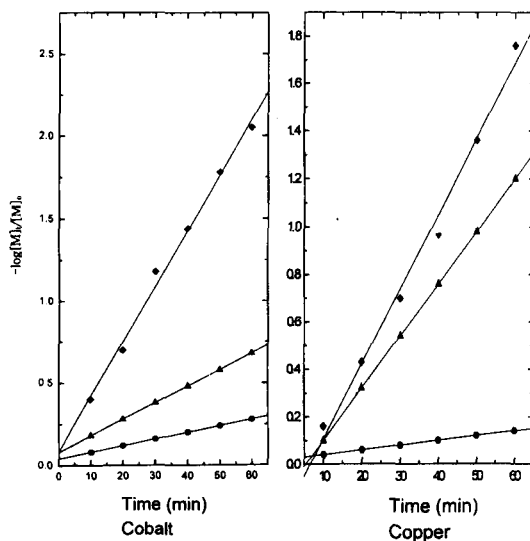
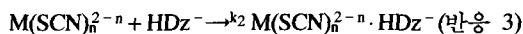


Fig. 3. Plots of $-\log[M]/[M]_0$ versus shaking time. Co(II): 5.1×10^{-5} M, Cu(II): 4.7×10^{-5} M, Dithizone: 1.0×10^{-3} M, ●: Shaking speed 1, ▲: Shaking speed 2, ■: Shaking speed 3

이용하여 금속이온을 분리하기도 하였다.² 즉, 코발트와 니켈이 디티존과의 착물형성속도가 매우 느리므로 착물형성속도가 상대적으로 빠른 아연과 구리의 혼합용액으로부터 효과적으로 분리할 수 있다고 하였다. 아울러 코발트에 대한 이 결과는 추출 시스템이 약간 다른 Freiser의 실험결과⁶인 Co(II)의 속도상수값 $8.2 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 과는 같은 승수로 가깝게 일치하고 있어서 본 연구에서 가정한 속도결정 단계와 추출과정에 무리가 없음을 알 수 있다.

보조 리간드가 존재할 때의 추출속도상수. 실험에서 설명한 바와 같이 금속이온을 포함하는 수용액에 가해진 SCN^- 이온이 먼저 금속이온과 착물을 형성하고, 그리고 이 수용액과 디티존을 포함하는 유기상인 클로로포름을 잘 흔들어주면 착물이 추출된다. 이 과정에서 속도결정 단계는 티오시안산이온의 금속착물과 디티존이 삼성분 착물을 만드는 다음의 반응이라는 것으로 알려져 있다.⁸



따라서 보조 리간드 SCN^- 이 있을 때, 디티존 금속착물이 추출되는 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{M}^{2+}]}{dt} &= k_1[\text{M}^{2+}][\text{HDz}^-] + k_2[\text{M}(\text{SCN})_n^{2-n}][\text{HDz}^-] \\ &= (k_1 + k_2\beta[\text{SCN}^-])[\text{M}^{2+}][\text{HDz}^-] \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 k_2 는 보조 리간드 SCN^- 이 존재할 때에 삼성분 금속착물 형성의 속도상수이고, β 는 $\text{M}(\text{SCN})_n^{2-n}$ 에 대한 총괄 안정도상수이다. 그런데, 디티존의 전체 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{tot}} &= [\text{HDz}^-] + [\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{aq}} + [\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{org}} \\ &= \alpha_{\text{HD}}[\text{HDz}^-] \end{aligned} \quad (8)$$

여기서 α_{HD} 는 $(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + \frac{K_p[\text{H}^+]}{K_{a1}})$ 을 나타낸다.

그리고 식 (8)를 식 (7)에 대입하고 변형시켜 시간 t 에 대하여 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} -\log \frac{[\text{M}]_t}{[\text{M}]_0} &= 0.434(k_1 + k_2\beta[\text{SCN}^-]) \\ &\quad \left(\frac{[\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{tot}}}{\alpha_{\text{HD}}} \right) \cdot t \end{aligned} \quad (9)$$

또, $K_{\text{obsd}} = 0.434(k_1 + k_2\beta[\text{SCN}^-]) \left(\frac{[\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{tot}}}{\alpha_{\text{HD}}} \right)$ 로 놓

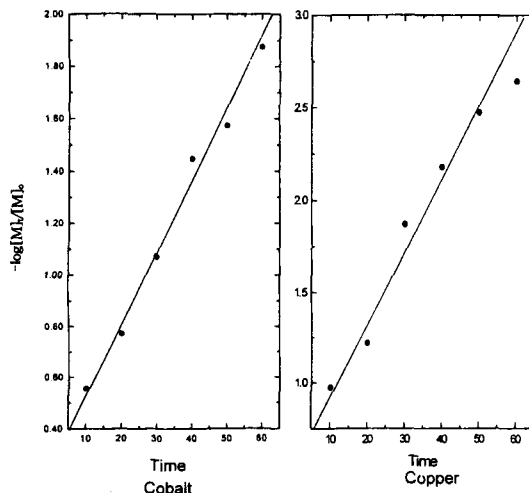


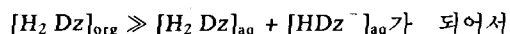
Fig. 4. Plots of $-\log[M]_t/[M]_0$ versus shaking time for the extraction. SCN^- : $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, Co(II) : $5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$, Cu(II) : $4.7 \times 10^{-5} \text{ M}$

으면,

$$-\log \frac{[\text{M}]_t}{[\text{M}]_0} = K_{\text{obsd}} \cdot t \quad (10)$$

가 되고, $-\log \frac{[\text{M}]_t}{[\text{M}]_0}$ 를 t 에 대하여 도시하면 K_{obsd} 는 기울기가 되는데, 이를 Fig. 4에 도시하였다.

일반적으로 디티존은 비극성인 클로로포름에 잘 용해되기 때문에 식 (7)에서



가 되므로 $\frac{K_p[\text{H}^+]}{K_{a1}} \gg 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}}$ 이 되므로 $\alpha_{\text{HD}} = K_p[\text{H}^+]/K_{a1}$ 으로 간략화 할 수 있다.

α_{HD} 를 K_{obsd} 에 대입하여 정리하고, 양변에 \log 를 취하여 재배열하면,

$$\begin{aligned} \log K_{\text{obsd}} - \log \left(\frac{K_{a1}}{K_p} \frac{[\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{tot}}}{[\text{H}^+]} \right) - \log 0.434 k_1 \\ = \log \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \beta[\text{SCN}^-] \right)^n \end{aligned} \quad (12)$$

여기서, 왼쪽 항 $\log K_{\text{obsd}} - \log \left(\frac{K_{a1}}{K_p} \frac{[\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{tot}}}{[\text{H}^+]} \right) - \log 0.434 k_1$

를 Y 라 두고 오른쪽 항 $\frac{k_2}{k_1} \beta[\text{SCN}^-]^n$ 를 X

라고 두면, 식 (12)는 $Y = \log(1+X)$ 로 간단하게 된다. 따라서 디티존의 농도와 pH를 고정시키고, 보조 리간드의 농도를 변화시켜 가면서 측정된 결과로부터

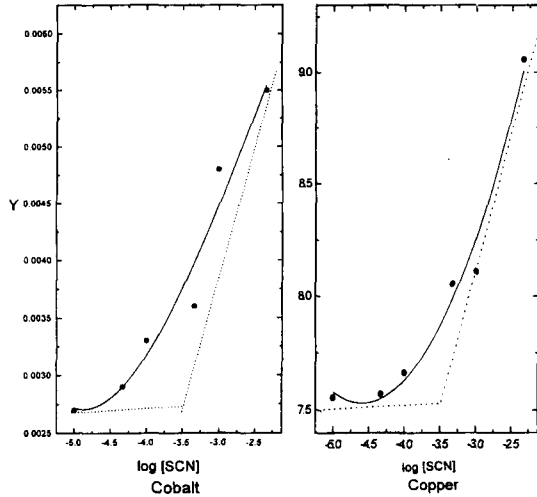


Fig. 5. Effect of thiocyanate ion on the extraction of Co(II), Cu(II). Co(II): 5.1×10^{-5} M, Cu(II): 4.7×10^{-5} M, ---: The best fitted curve

계산한 Y를 Fig. 5에 도시하였다.

이 그래프의 기울기로부터 k_2 값을 구하였는데, Co(II)의 경우는 $1.34 \times 10^{17} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 였고, Cu(II)는 $2.83 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 이었다. 이 값들을 보면, 보조 리간드가 없을 때보다 보조 리간드가 존재하면 Co(II)는 약 10^{12} 배로 속도가 증가하였고, Cu(II)는 100배 정도로 증가하였다. 이 결과는 보조 리간드로 티오시안산이온을 사용하여 니켈과 아연을 추출한 Freiser의 실험⁸보다 코발트와 구리를 추출할 때의 속도증가 효과가 더 커짐을 보여 준다. 이는 디티존만의 착물이 빠르게 추출되는 니켈과 아연에 비하여 분포비 및 추출율이 적고 느리게 추출되는 코발트와 구리이온에서 SCN^- 이온에 의한 삼성분착물의 형성 속도가 커서 전체의 추출속도에 크게 기여하기 때문으로 생각된다.

결 론

본 연구는 디티존을 리간드로 사용하여 Co(II)와 Cu(II)의 착물을 형성시켜서 추출할 때, 보조 리간드인 티오시안산이온을 사용하여 추출효율을 증가시키기 위한 연구로서 복잡한 환경시료 또는 많은 양의 시료를 신속히 처리하기 위한 최적의 추출과정을

세우는 데에 도움이 되리라고 기대된다.

1. 보조리간드를 사용하면 Co(II)는 염기성에서, Cu(II)는 넓은 pH 범위에서 그들의 디티존착물이 유기상으로 더 많이 분포되었다.

2. 보조리간드를 사용할 때, 착물의 추출률은 Co(II)의 경우에 최대 90%에서 99%로, Cu(II)는 최대 95%에서 99%로 증가하였다.

3. Co(II)인 경우에 보조 리간드가 없을 때의 추출 속도상수 k_1 은 $1.2 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 였고, SCN^- 의 보조리간드가 존재하면 추출속도상수 k_2 는 1.34×10^{17} 로서 10^{12} 배 증가하였다. 그리고 Cu(II)에서도 k_1 과 k_2 가 각각 1.1×10^8 과 $2.83 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 로서 보조 리간드인 SCN^- 이온이 존재하면 추출속도가 증가하였다.

본 연구는 1997년도 기초과학연구소 학술연구조성비 지원(과제번호: BSRI-97-3405)에 의하여 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며, 연구자들은 교육부의 연구비 지원에 감사함을 드린다.

인 용 문 헌

1. Akaiwa, H.; Kawamoto, H.; Tanaka, T. *Anal. Sci.* **1987**, *3*, 113.
2. McClellan, B. E.; Sabel, P. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1077.
3. Kawamoto, H.; Akaiwa, H.; *Anal. Sci.* **1987**, *3*, 573.
4. Honaker, C. B.; Freiser, H. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 127.
5. Oh, J. S.; Freiser, H. *ibid.* **1967**, *39*, 295.
6. McClellan, B. E.; Freiser, H. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 2262.
7. 李興洛; 吳仁暉, *J. Kor. Chem. Soc.* **1992**, *36*, 540.
8. Subbaraman, P. R.; Cordes, Sr. M.; Freiser, H. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1878.
9. Itoh, Y.; Kawamoto, H.; Akaiwa, H. *Anal. Sci.* **1986**, *2*, 43.
10. Kawamoto, H.; Yamazaki, S.; Katoh, E.; Tsunoda, K.; Akaiwa, H. *Anal. Sci.* **1992**, *8*, 265.
11. Freiser, H. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 126.
12. Hargis, L. G. In *Analytical Chemistry*; Prentice Hall: **1988**; p 632.