

## 溶媒抽出과 原子 吸收分光법에 의한 海水中的 微量 구리의 定量

박종안 · 정창웅\*

순천향대학교 자연과학대학 환경보건학과, \*화학과

## Determination of Trace Copper in Seawater by Solvent Extraction and Atomic Absorption Spectrometry

Jong-An Park and Changung Joung\*

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

### ABSTRACT

A solvent extraction system of copper-thiocyanate complex into various types of alkylamines such as secondary, tertiary and quaternary ammonium salt for the determination of trace copper by atomic absorption spectrometry is presented. The maximum extraction of copper shows at 0.1 M-thiocyanate and single extraction with 10 ml of 1% amine-MIBK from 50 ml of aqueous solution is enough to be quantitative for micro amounts of copper. The effect of amine diluents and of diverse ions are also examined.

**Keywords :** Trace copper, atomic absorption spectrometry, amine diluents and diverse ions

### I. 서 론

구리는 광물, 암석, 토양, 해수, 하천 등 자연계에 널리 분포되어 있고 또한 동·식물의 필수원소로 체내에도 미량 존재한다. 구리원소는 많은 생물학적 작용에도 관여하는데 산화효소의 보결원자단의 일부로서 고분자 단백질의 일종인 효소에 0.05~0.35%가 포함되어 있고 생체내의 중요한 산화 환원과정과 식물의 광합성, 질소고정 업록소 생성에 관여한다. 또한 포유동물의 체내에 있는 구리는 체내의 철을 방출시켜 헤모글로빈을 합성하는데 중요한 역할을 하므로 구리가 부족하면 빈혈증상을 초래하는 반면 과량의 구리 섭취, 즉 매일 2~5 mg의 구리를 함유한 식이를 계속 섭취한다면 Wilson's disease에 이환된다고 하였다.<sup>1)</sup> 이와 같은 구리의 과량 섭취는 구리광산에서 작업하고 있는 근로자들이 작업 환경으로부터의 흡입, 섭취 및 사고 등에 의하여 일어날 수 있다.

미량 구리원소의 분석은 Allan<sup>2)</sup>이 최초로 구리를 dithiocarbamate-MIBK로 추출하여 불꽃 원자흡수

법으로 정량하였으며 이 때 구리의 추출율은 산도에 비례한다고 보고하였다.<sup>3)</sup> 또한 몇몇 연구자들은 구리를 halide 또는 thiocyanate와 이온회합 착염을 만들어 추출하였는가 하면 3 M-NH<sub>4</sub>SCN 용액에서 amberlite LA2-MIBK로 추출한 사실도 있다.<sup>4)</sup> Yanagigawa 등<sup>5)</sup>은 구리의 pyridine-thiocyanate 착염을 MIBK로 추출한 후 원자 흡수분광법으로 정량할 때 다른 구리착염에 비하여 흡광도 값이 낮은 이유는 air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 불꽃에서 황화구리가 생성되었기 때문이라고 설명하였다.

본 연구에서는 액상음이온 교환체인 고분자량의 alkylamine류를 추출제로 사용하여 최적 추출조건을 검토하였고 미량의 구리원소를 추출함에 있어 종래의 분액깔대기 대신에 80 ml의 나사식 마개가 있는 시험관을 사용하여 여러 개의 시료를 동시에 진탕시킬 수 있고 또한 별도의 상분리없이 유기층의 농도를 효과적으로 측정할 수 있는 방법을 실험으로 추적하였으며 본 방법을 합성해수 및 해수 등의 시료에 적용하여 만족 할만한 분석결과를 얻었다.

Table 1. Instrumental parameter

Elements	Wavelength (nm)	S.B.W. (nm)	Lamp current (mA)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (l/min)	Air (l/min)	Observation height (mm)
Cu	324.8	0.7	15	1.5	16	15

## II. 실험

### 1. 시약 및 기기

#### (1) 시약

본 실험에 사용한 시약들은 특별한 언급이 없는 한 G.R.급 또는 A.R.급을 사용하였다.

① 저장용액 : 구리의 원자흡광분석용(일본, 순정 화학제) 1000 ppm의 표준용액을 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

② Amine류 : amberlite LA-1과 LA-2는 Fisher Scientific Co.제를, alamine 336과 aliquat 336은 Henkel Co.제를, TIOA와 TOA는 일본 동경화학공업 제품을 정제없이 유기용매에 희석하여 사용하였다.

③ 탈이온수 : MILLI-Q RO 60 물 정제장치를 이용하여 제조하였다.

#### (2) 기기

##### 1) 초자기구

별도의 상분리의 조작과정을 피하기 위하여 분액 깔대기 대신에 80 ml 나사식 마개가 있는 시험관을 사용하였으며 모든 초자기구는 세척한 다음 3% Decon 90 용액에 12시간 담가둔 후 탈이온수로 2~3회 세척하고 다시 30% 질산용액에 6시간 담구었다가 탈이온수로 세척한 것을 건조하여 사용하였다. 아민용액을 사용한 기구는 알콜용액에 24시간 담근 후 위와 같은 과정으로 세척하였다.

##### 2) 진탕기

시험제품을 사용하지 않고 자체 제작하여 80 ml 시험관 100여개를 넣어 진탕할 수 있는 나무상자를 부착하여 사용하였다.

진폭 : 6 cm, 진탕횟수 : 154회/분

##### 3) 분석기기

사용한 기기는 Perkin-Elmer사, model 2380 원자흡수 분광광도계이며 버어너는 10 cm(1 slot)의 혼합식이었고 구리의 속빈음극 등과 impact bead가 설치된 nebulizer를 사용하였으며 integration time은 5초로 하였다.

### 2. 분리 및 정량방법

80 ml 나사식 마개가 있는 시험관에 구리(II) 20

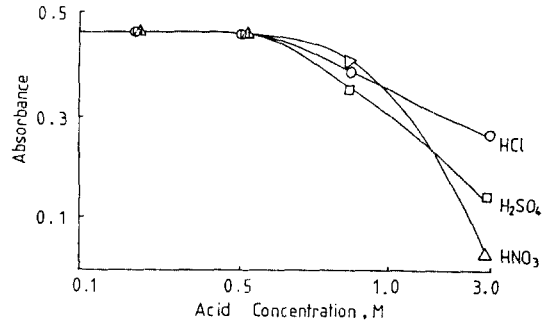


Fig. 1. Effect of acid concentration on the efficiency for Cu(II) extraction with 1% Alamine 336-MIBK.

μg을 취하고 5 M-HCl용액 1 ml를 가한 다음 0.1 M-KSCN 용액으로 전체부피가 50 ml가 되도록 채워 혼합하였다. 여기에 1% alamine 336-MIBK 10 ml를 가한 후 마개를 단단히 막고 10분간 진탕한 것을 10분간 방치하였다가 두 상이 평형에 이르면 MIBK를 blank로 하여 직접 유기층의 흡광도를 측정하므로써 구리의 농도값을 구하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 수용액의 조건

Hard and soft acids-bases 원리<sup>b)</sup>에 의하면 중심 금속이온을 Lewis acid, 배위자를 Lewis base로 보고 금속착물의 생성을 설명하였으며 Hard base는 hard acid와 soft base는 soft acid와 잘 반응한다고 하였다. Cu(II)는 중간정도의 acid이고 배위자인 SCN<sup>-</sup>은 soft base이므로 정량하려는 금속이 이 배위자와 금속착이온 생성이 가능할 것으로 보고 착화제로 선택하였다.

구리의 thiocyanate 착이온을 용매 추출할 때의 산의 종류와 농도영향을 검토하기 위하여 염산, 황산, 질산의 농도를 변경시키면서 추출 후 흡광도를 측정하여 구리는 산의 종류에 관계없이 0.1~0.5 M까지는 일정하였으나 그 이상의 산용액에서는 흡광도가 점차 감소하였고 특히 3 M 이상의 질산 용액에서 흡광도 값은 거의 나타나지 않았다(Fig. 1).

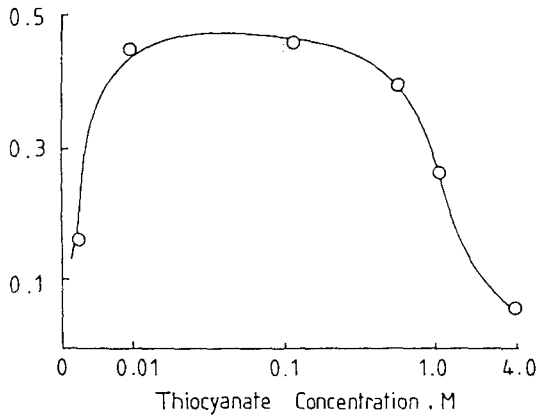


Fig. 2. Effect of thiocyanate concentration on the efficiency for Cu(II) extraction with 1% Alamine 336-MIBK.

이 실험결과를 토대로 추출시의 산도를 0.1 M-HCl로 고정시키고 실험하였는데 그 이유는 시료의 전처리 과정에서 해수중에 있는 구리를 정량할 때 시료를 염산으로 처리하여 pH 1로 하였기 때문이다. 금속착이온의 추출율은 매질의 산도에 영향을 받는데<sup>7)</sup> 산의 농도가 크게 증가하면 추출율이 감소하는 이유는 증가된  $[H_3O^+]$ 가 금속착이온의 안정도를 감소시키는 것으로 생각되며 수용액에서  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ 의 용매화 정도와 아민양이온과 친화도의 차이라고 설명할 수 있다.

다음은 구리와 착이온을 형성하는 배위자의 최적 농도를 검토하기 위하여 thiocyanate의 농도를 변경시키면서 그 때의 흡광도를 측정하였다. 결과를 보면 thiocyanate의 농도가 0.01 M일 때는 흡광도가 극히 낮았으나 0.01~0.5 M까지는 거의 일정하였으며 그 이상의 농도에서는 점차 감소하여 4 M 이상에서는 거의 흡광도가 나타나지 않았다(Fig. 2).

따라서 thiocyanate의 농도를 0.1 M로 택하였는데 이와 같이 특정농도를 선택한 것은 thiocyanate는 20여종의 금속이온과 착이온을 형성할 수 있으므로 가급적 다른 이온들이 공추출되는 것을 피하기 위해서였다. 그리고 추출시에 산도와 thiocyanate의 농도가 물을수록 emulsion 현상이 심해져 상분리가 어려워지는데 산은 emulsion을 파괴시켜 2개의 액층으로 분리시킨다. 또한 thiocyanate와 같은 무기염은 유화제를 염색시키는 작용을 하지만 농도가 묽어지면 이와 같은 탈유화제로서 작용이 감소된다.

## 2. 추출제의 선택

구리추출을 위하여 추출제로 2급 아민으로는 am-

Table 2. Comparison of various amines for Cu(II) extraction with 1% amines-MIBK

Amine types	Amines	Absorbance
Secondary	Amberlite LA-1	0.46
	Amberlite LA-2	0.46
Tertiary	T O A	0.46
	T I O A	0.46
	Alamine 336	0.46
Quaternary	Aliquat 336	0.46

berlite LA-1과 LA-2를 3급 아민은 TOA(tri-octylamine), TIOA(tri-iso-octylamine)과 alamine 336을, 4급 아민은 aliquat 336을 택하여 MIBK 용매에 1%로 희석하여 사용하였는데 모두 동일한 추출율을 나타내었다(Table 2). 따라서 구리의 추출에는 alamine 336을 택하여 이후의 실험을 하였고 아민의 농도를 0.1~4%까지 변경시키면서 추출율을 비교한 결과 0.6%까지는 아민의 농도에 비례하여 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 일정하였다. 아민은 점성도가 큰 액체이므로 농도가 상당히 증가하면 분무화 효율을 감소시킬 수 있는데 본 실험에서는 1% 아민용액을 사용하였다.

## 3. 희석제의 선택

추출제인 아민의 희석제로 물에 잘 섞이지 않고 비중이 물보다 작은 유기용매 9종을 선택하여 구리 정량시에 감도증가와 추출효과를 비교하였다(Table 3).

유기용매는 일반적으로 점성도와 표면장력이 물보다 작아 분무화 효율이 우수하고 ketone류는 연소성이 좋으므로 원자화 효율을 증가시킨다. 또한 비중이 물보다 작아 분무화 효율이 우수하고 ketone류는 연소성이 좋으므로 원자화 효율을 증가시킨다. 또한 비중이 물보다 작으므로 진탕 후 두 상이 평형에 도달하면 별도의 상분리없이 직접 흡광도와 농도측정이 가능하므로 간편하고 신속하며 일시에 많은 수의 시료분석이 가능하다. 이러한 점을 고려하여 희석제를 선택하였는데 iso-propylacetate와 MIBK가 가장 우수하였고 그 다음이 n-butylacetate이다.

그런데 iso-propylacetate는 물에 대한 용해도가 MIBK보다 크므로 적당하지 않았다. 이러한 점을 고려하여 물에 난용성이고 점성도와 표면장력이 작으며 연소성이 우수하고 경제적인 MIBK를 희석제로 선택하였는데 수용액에서 보다 감도가 2.2배 만큼 증가하였다. 유기용매의 유전상수와 추출율과는 일관된 규칙성은 없으나 대체로 유전상수가 큰 ke-

**Table 3.** Comparison of various diluents for Cu(II) extraction; aqueous phase : 50 ml (Cu(II) 0.4 ppm, 0.1 M-HCl, 0.1 M-SCN<sup>-</sup>), organic phase : 1% Alamine 336-Diluents 10 ml

Diluents	Formula	S.G.	Solubility*	Dielectric constants	Absorbance
Cyclohexane	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	0.78	i	2.02	0.26
n-Hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	0.66	i	1.89	0.34
n-Butylacetate	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.88	0.7	5.01	0.35
iso-Amylacetate	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.89	v.s.l.s	4.75	0.33
M I B K	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.80	2	13.1	0.46
iso-Propylacetate	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.87	3	5.69	0.51
iso-Amylalcohol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0.81	2	13.9	0.07
3-Heptanone	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.81	i	-	0.34
2,6-Dimethyl-4-Heptanone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.85	<0.06	-	0.27

\*Solubility in 100 parts water.

i : insoluble, v.s.l.s : very slightly soluble.

tone류의 용매에서 높은 추출율을 나타내었다.

#### 4. 양이온과 음이온들의 영향

구리를 추출 정량함에 있어서 방해이온들의 영향을 살펴보기 위하여 28종의 원소들을 다량 가지고 이들의 영향을 검토하였으며 아울러 본 방법의 적용범위를 넓히고자 해수의 주성분을 2배량 이상씩 가하여 방해여부를 조사하였다(Table 4).

그런데 구리 추출에 있어 별다른 방해작용은 없었다.

#### 5. 검정곡선

수용액 50 ml 중에서 Cu(II)의 농도를 증가시키면서 유기용매(1% amine-MIBK) 10 ml로 추출하였을 때의 흡광도 변화를 검토하여 본 결과 유기층에서 7 ppm까지 Beer법칙에 잘 따랐다(Fig. 3).

수용액상과 유기상을 혼합하여 진탕한 후 평형에 이르렀을 때 별도의 상분리를 하지 않고 시간이 경과한 후 흡광도를 측정하여 본 결과 24시간 이후에도 동일한 흡광도를 나타내는 장시간 안정한 착이온을 생성함을 알 수 있다.

그리고 검출한계를 구하기 위하여 적용한 용액중 금속원소의 농도는 시료용액중의 금속원소의 함량을 고려하였고 이것을 유기용매 10 ml로 추출하여 20회 측정된 흡광도 값으로 다음식에 의하여 구하였는데 구리의 검출한계는 2 ppb이었다.

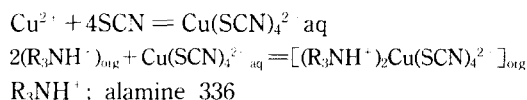
$$\text{검출한계} = \frac{2 \times \text{농도} \times \text{표준편차}}{\text{평균 흡광도}}$$

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

#### 6. 추출반응 기구

수용액에서 생성되는 구리 착이온의 조성을 검토하기 위하여 De의 방법에 따라<sup>8)</sup> 추출제인 alamine 336-MIBK의 농도를 0.02 M로 일정하게 하고 thiocyanate의 농도를 변경시키면서 유기층으로 추출되는 구리의 분배계수를 구하여 최소자승법으로 도식한 결과 이 때 직선의 기울기는 1.9로 약 2인데 이것은 중성추출계에서는 Cu(II) : SCN<sup>-</sup> = 1 : 2의 mole비로 반응한다고 설명할 수 있지만 이온회합 추출계에서 이와 같은 조성을 가지면 유기층으로 추출될 수 없으므로 착이온은 Cu(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 형태가 아니면 안 된다. 다시 추출에 관여하는 아민의 mole비를 검토하기 위하여 Carstens<sup>9)</sup>의 방법으로 0.02 M alamine 336-MIBK 10 ml로 최대 추출되었을 때의 구리(II)의 농도를 구하면 약 0.01 M이 된다. 구리(II) : 아민 = 1 : 2의 mole비로 반응하고 있음을 나타내며 이 사실은 구리의 착이온 형태가 Cu(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>임을 뒷받침해 주고 있다.

이와 같은 실험적 자료를 토대로 하여 다음과 같은 구리(II)의 추출반응기구를 제안할 수 있다.



#### 7. 시료의 분석

해수는 장항제련소와 군산항의 중간지점의 바다에서 수면으로부터 약 50 cm 깊이의 해수를 polyethylene 용기에 취하고 산을 가하여 pH 1로 처리한 후 냉장고에 저장하였으며 분석에 앞서 Whatman membrane 여과장치를 이용하여 직경이 47 mm이고 pore size 0.45 μm인 membrane 여과지로 여과한

**Table 4.** Effect of diverse ions on extraction of copper with Alamine 336; aqueous phase : 50 ml (Cu(II) 20 µg, 0.1 M-HCl, 0.1 M-SCN ), organic phase : 1% Alamine 336-MIBK 10 ml

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

후 사용하였다.

**Table 5.** Recovery of Copper(II) from artificial seawater and determination of Copper(II) in seawater

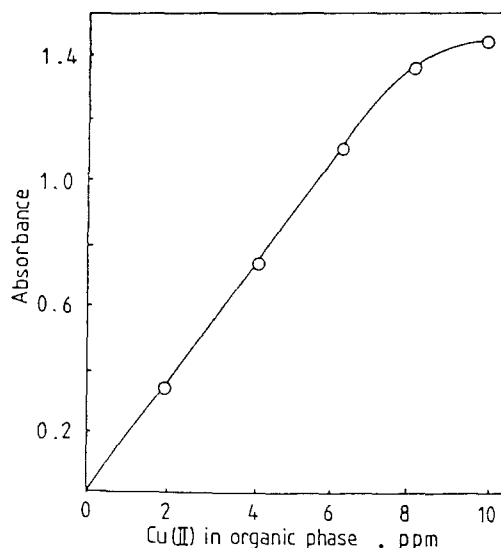
Samples	Cu. added (ppm)	Cu. found (ppm)	Recovery (%)	RSD (%)	No. of replicates
Artificial seawater	0.2	0.204	102	1.4	10
Seawater	—	0.002~0.003	—	2.0	10

RSD : Relative standard deviation.

\*Artificial seawater composition<sup>9)</sup>

NaCl 23.48 g, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 10.636 g, SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.04 g, KBr 0.096 g, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.026 g, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3.918 g, CaCl<sub>2</sub> 1.10 g, KCl 0.064 g, NaHCO<sub>3</sub> 0.0192 g.

Make up to 1 l with distilled water.



**Fig. 3.** Calibration curve for Cu(II) extraction with 1% Alamine 336-MIBK.

구리분석을 위하여 위의 해수 50 ml를 취하고 여기에 KSCN 시약을 직접 가해서 농도가 0.1 M이 되게 한 다음 1% alamine 336-MIBK 5 ml로 추출하여 정량하였다(Table 5).

#### IV. 결 론

해수중의 미량의 구리(II)를 용매추출법으로 분리 농축시켜 원자 흡수분광법으로 정량하는 일련의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 추출용기로 분액깔대기 대신 나사식 마개가 있는 시험관과 비중이 물보다 작은 희석제를 사용하기 때문에 추출 후 별도의 상분리가 필요없고 금속 착이온 생성에 있어서 산도 의존성이 엄격하지 않으므로 추출과정이 간편하고 신속하여 대량의

시료분석이 가능하였다.

- ② 정량시 방해가 거의 없고 감도와 선택성이 높으며 농축계수는 22X이고 검출한계가 2 ppb로 아주 낮아 극미량의 구리도 용이하게 분석할 수 있었다.
- ③ 별도의 상분리없이 유기층으로 추출된 구리 착염은 장시간 안정하여 분석적 오차를 극소화할 수 있었다.
- ④ 수용액에서 구리(II)와 thiocyanate와 반응하여  $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$  형태의 착이온을 형성하며 이것은 유기층의 아민과 정전기적 결합으로 이온쌍을 만들어 추출되는 것으로 생각된다.

### 참고문헌

1) Scheinberg, I. H. : Wilson's disease. *Annual Re-*

*view of Medicine*, **16**, 119, 1965.

- 2) Allan, J. E. : *Spectrochim Acta.*, **17**, 459, 1961.
- 3) Munro, D. C. : *Applied Spectroscopy.*, **22**, 199, 1968.
- 4) Tinsley, D. A. and Iddon, A. : *Talanta.*, **21**, 633, 1974.
- 5) Yanagisawa, M. L. *et al.* : *ibid.*, **17**, 888, 1974.
- 6) Perrin, D. D. : Masking and Demasking of Chemical Reactions. pp. 10-13, Wiley, New York, 1970.
- 7) Marczenko, Z. : Spectrophotometric Determination of Elements. Wiley, New York, 1976.
- 8) De, A. K. *et al.* : *J. Indian Chem. Soc.*, **23A**, 140, 1984.
- 9) Carstens, P. A. B. *et al.* : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2105, 1981.
- 10) Williams, W. J. and Gillam, A. H. : *Analyst.*, **103**, 1239, 1978.