

# 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone 용매 추출, Square Wave Polarography 에 의한 해수중 구리의 정량

朴 相 潤

The Determination of Copper in Sea Water by Square Wave  
Polarography with 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone  
Extraction Method

*Sang Yun Park*

〈 목 차 〉

- |            |            |
|------------|------------|
| 1. 서 론     | 4. 결과 및 고찰 |
| 2. 장치 및 시약 | 5. 결 론     |
| 3. 측정법     |            |

**Abstract**

This study is on the method of determination to the copper in sea water by organic solvent extraction of which complexed with the 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone into the Methylisobutylketon. The back-extraction of the copper among the organic layer is possible using by aqueous solution of 0.5 M KCl + 0.1 N HCl. These aqueous solution can be analysis by square wave polarography. In this experiment the writer obtained as with the following results:

The half wave potential of copper was  $-0.26$  volt vs. SCE. This method can be used to determine the concentration of copper up to about 3ppb.

## 1. 서 론

해수중 용존하고 있는 미량의 구리를 추출시킬 수 있는 추출시약으로서 Diethyldithiocarbamic Acid Sodium Salt<sup>1,2)</sup>와 Pyrrolidinedithiocarbamic Acid Ammonium<sup>3,4)</sup>가 일반적으로 많이 이용되고 있다.

이와 같은 추출시약이 수용액상태로 존재할 경우에는 수용액의 pH가 산성쪽에서 추출시약이 분

해를 잘 일으키므로 추출시약의 보존이 매우 불안정하며, 또 추출이 가능한 화학원소의 종류도 많지 않으므로 분석조작시에 있어서 불편한 점도 많았다. 이러한 문제점을 해결시킬 수 있는 새로운 추출시약인 1-Pheny-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone(이하 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone를 PMBP 라고 줄여서 씀)에 대하여 지금까지 많이 연구되고 있다.<sup>5)</sup>

추출시약인 PMBP 는 직접 두 개의 산소원자와 금속이온이 결합되는 이발배워자(Bidentate)를 갖는 추출시약이며, PMBP 가 수용액상태로 존재할 경우에는 수용액의 pH가 산성쪽에서 분해를 잘 일으키지 않으므로 매우 안정하며, 오래동안 보존하여도 추출시약은 변화를 일으키지 않는다. 그리고 분석조작중에 생성된 중간물질인 추출착화합물질도 대단히 안정하며, 큰 분배비율을 갖고 해수중 미량의 구리를 추출시킬 수 있다. 또 추출시약인 PMBP 는 많은 종류의 미량금속원소들의 추출이 가능하므로 추출시약으로서 지금까지 많이 사용되고 있다.<sup>6)</sup>

본 논문에서는 여러 종류의 무기염을 많이 함유하고 있는 해수중 미량의 구리를 측정하기 위하여 먼저 추출시약인 PMBP 를 사용하여, 목적원소인 미량의 구리만을 추출시킨 뒤 여기에 역추출시약을 사용하여 미량의 구리만을 유기물질인 추출시약으로부터 수용액인 역추출시약쪽으로 추출하여 분리시킨다. 이 때 분리된 수용액을 시료로 사용하여 Square Wave Polarography 에 적용시켜 가지고 해수중 미량의 구리를 측정할 수 있는지의 사실에 관하여 연구하였다.

## 2. 장치 및 시약

### 1) 장 치

장치는 Yanagimoto Polarography P 8-S.W 형 Pen 기록식을 이용하였다. 그리고 장치의 측정 조건은 다음과 같다.

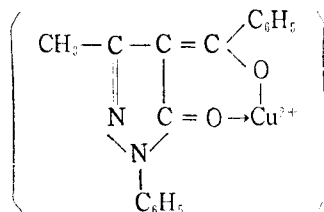
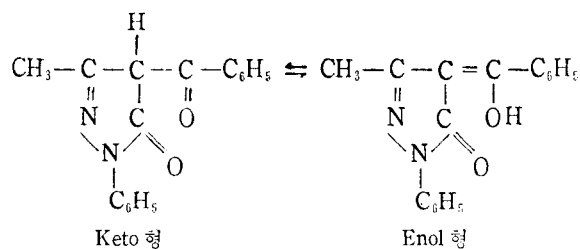
시료수 측정온도;  $25.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ,  $m$ ; 1.37 mg/sec,  $t$ ; 6.3 sec(수은주의 높이는 70 cm), S. W; 20 mV, Sens; 200.

### 2) 시 약

구리 표준용액 : 금속구리 (99.99%) 1.0g 에 질산(1+1)용액을 넣고 가열분해 시키면서 계속 가열하면 이산화질소가 제거된다. 이것을 냉각시킨 뒤 여기에 증류수를 넣어 전체 용량이 1l 로 되도록 만들었다. 이 용액 1ml 는 1mg 의 구리를 포함하고 있으며 이것을 표준용액이라 하고, 분석조작시에는 이 표준용액을 적당하게 희석시키면서 사용하였다.

PMBP-MIBK 용액 : PMBP 를 Jensen 방법<sup>7)</sup>에 따라 합성하였다. 사용할 때에는 유기용매인 Methylisobutylketon(이하 Methylisobutylketon 을 MIBK 로 줄여서 씀)에 PMBP 를 용해시켜 0.2 W/V% 용액으로 만들었다.

그리고 합성된 PMBP 는 Enol 형과 Keto 형인 두 가지 형태의 이성체가 있으며, 다음과 같은 형태로 구리이온이 반응할 것으로 생각된다.



PMBP-구리 착화합물체형

합성된 PMBP 를 원소분석해 본 결과는 다음과 같다.

#### PMBP 분석치

	C %	H %	N %
이 론 치	73.36	5.07	10.06
분 석 치	73.05	5.18	9.97

역추출용액 : 0.1N HCl+0.5M KCl 혼합용액을 만들어 사용하였다.

완충용액 : Ammonium Citrate Dibasic 10 W/V% 용액으로 만들었다.

그 이외의 시약은 시판품의 특급품을 사용하였다.

### 3. 측정법

해수 200 ml 에 농염산 2 ml 를 넣고 가열한 뒤 냉각시킨 것을 정량여과지(No.3)에 여과하고, 여과된 여액을 500 ml 정도 Separating funnel 에 옮겨 넣고, 완충용액인 Ammonium Citrate Dibasic 10 W/V% 용액 10 ml 를 넣어 균일하게 혼합시킨 뒤 Ammonia 수를 사용하여 pH가 7 이 되도록 조절하였다. 여기에 미량의 구리를 수출시킬 수 있는 수출시약인 PMBP-MIBK 0.2 W/V% 용액 10 ml 를 넣고, 5 분동안 Shaking 작동하여 정치시킨 뒤 수층을 제거시키고 남은 유기층만을 건조된 125 ml 정도 Separating funnel 로 옮겨 넣고, 다시 여기에 역추출용액 10 ml 를 넣고, 2 분동안 Shaking 작동하여 정치시킨 뒤 아래쪽의 수층만을 건조된 25 ml 정도 Volumetric flask 에 옮겨 넣고, 증류수로 눈금까지 희석시켰다. 이 용액을 적당한 양만큼 취하여 측정 Cell 에 넣고 Square Wave Polarography 를 이용하여 측정하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

추출에 미치는 pH의 영향 : 구리  $5\mu\text{g}$  를 함유한 시료수에 완충액인 Ammonium Citrate Dibasic 용

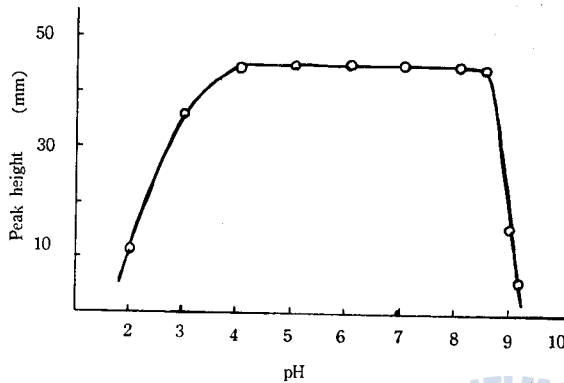


Fig. -1. Effect of pH. O: Cu ( $5\mu\text{g}$ )

액을 넣고, 여기에 염산 또는 암모니아수를 사용하여 시료수의 pH를 각각 1에서부터 10까지 되도록 조절하여 만들었다. 이 시료수를 앞의 3 측정방법에 따라 측정한 결과는 다음 Fig-1과 같다. Fig-1에 의하면, 시료수의 pH가 4에서부터 8까지의 범위내에서는 파고의 높이가 일정하게 또 높게 나타났으며, 시료수의 pH가 8.5이상과 3이하에서는 파고의 높이가 낮게 나타났다. 높은 파고를 나타낸 pH(4~8)의 범위내에 있어서는 시료수중 미량 구리의 추출이 가능하였으며, 낮은 파고를 나타낸 pH(8.5이상과 3이하)의 범위내에서는 시료수중 미량 구리의 추출이 불가능하였다. 그러므로 본 측정방법에 있어서는 시료수의 pH를 7로 조절하여 만든 뒤에 시료수중 미량의 구리를 추출하였다. 또 시료수의 pH를 7로 조절하기 위해서는 일반적으로 pH-Meter를 사용하지는 않고, 경우에 따라서 지시약인 Bromothymol Blue 용액을 만들어 사용하는 것도 좋았다. 그리고 시료수의 pH가 8.5이상의 경우에 있어서는 PMBP-MIBK 추출시약을 시료수의 수용액속으로 용해되었다. 그러므로 시료수의 pH가 8.5이상에서는 PMBP-MIBK 추출시약을 사용하여도 미량의 구리를 추출시킬 수 없음을 알았다.

PMBP 용액농도의 영향 : 유기용매인 MIBK에 PMBP 용액의 농도를 0.1 W/V%에서부터 0.4 W/V%까지 조절하여 각각 만들었다. 그리고 구리  $5\mu\text{g}$  을 함유한 시료수에 PMBP-MIBK 용액을 사용하여 앞의 3 측정방법에 따라 측정한 결과는 다음 Fig-2와 같다. 그리고 Fig-2에 의하면 PMBP-MIBK 용액의 농도가 0.2 W/V%이상에서는 파고의 높이가 일정하게 또 높게 나타났다.

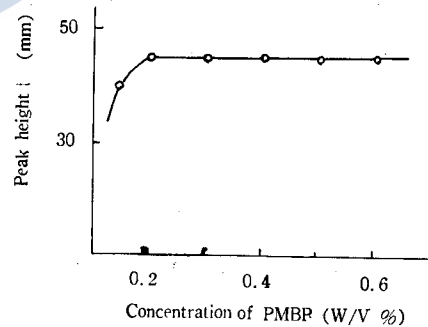


Fig. -2. Effect of concentration of PMBP. Cu taken:  $5\mu\text{g}$ .

그러므로 PMBP-MIBK 용액의 농도를 0.2 W/V%이상으로 만들어 본 측정방법에 있어서 추출시약으로 사용하였다.

역추출액 선택과 농도의 영향 : 할로젠화칼륨, 티오시안화물, 질산염, 염산 및 염화암모늄등이 금속이온과 함께 Square Wave Polarography에 의하여 측정될 경우에는 이 화합물질들은 지지전해질물 질로서의 역할도 겸하고 또 역추출액으로도 이용되고 있다. 그리고 브롬화칼륨, 요오도화칼륨과 티오시안화물 등은 역추출시에 방해작용을 일으킴으로써 사용할 수가 없으며, 또 질산염은 아연금속

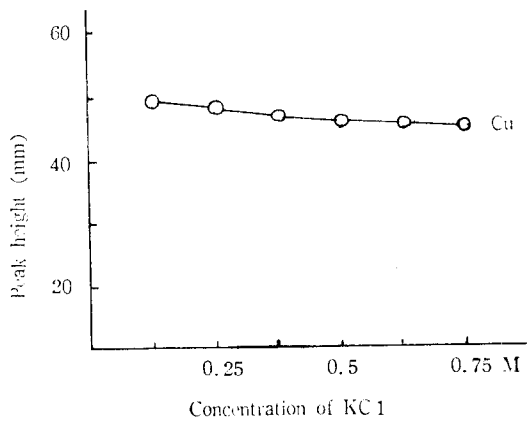


Fig. -3. Dependence of the concentration of KCl on the peak heights. Cu taken: 5 $\mu$ g.

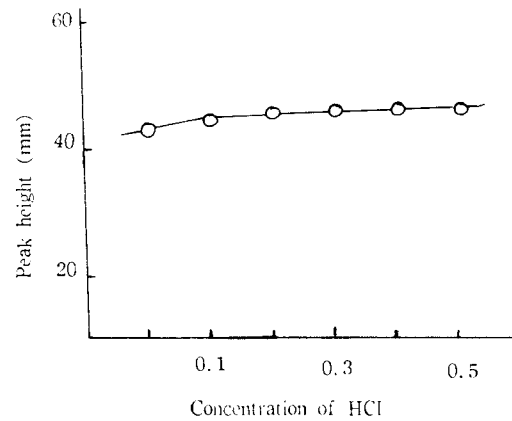


Fig. -4. Dependence of the concentration of HCl on the peak heights. Cu taken: 5 $\mu$ g.

과 예민하게 작용하므로 역추출액으로 사용할 수 없다. 그러므로 본 측정방법에 있어서는 염산과 염화칼륨용액을 혼합한 것을 선택하였다. 그리고 구리 5 $\mu$ g을 함유한 시료수에 염화칼륨과 염산용액의 농도에 따라 앞의 3 측정방법에 따라 측정한 결과는 다음 Fig-3 및 Fig-4와 같다. 그리고 Fig-3에 의하면 염화칼륨용액의 농도가 0.5M 이상에서부터 파고의 높이가 더 감소하지 않고 일정하게 나타났으며, 묽은 용액쪽으로 갈수록 파고는 더 높게 나타났다. 그러므로 파고의 높이가 일정하게 나타나기 시작한 0.5M 염화칼륨용액의 농도에서부터는 안정한 상태에 도달했음을 알 수 있으므로써 본 측정방법에 있어서는 염화칼륨용액의 농도를 0.5M로 만들어 사용하였다. 또 Fig-4에 의하면 염산용액의 농도가 0.1N 농도 이상에서는 파고의 높이가 일정하게 또 높게 나타났으며, 염산용액의 농도가 0.1N보다 묽을 경우에는 파고의 높이가 낮게 나타났다. 그러므로 본 측정방법에 있어서는 염산용액의 농도를 0.1N 농도로 만들어 사용하였다.

역추출율에 미치는 진탕시간과 pH의 영향: 구리 5 $\mu$ g을 함유한 시료수에 PMBP-MIBK 추출용액을 사용하여 추출시켜서 얻어진 PMBP-구리착화합물체를 함유한 유기용매층에 역추출용액을 넣고, 여기에 염산용액을 사용하여 pH를 1에서부터 5까지 각각 조절하여 만들어 두고 앞의 3 측정방법에 따라 측정하면서 Shaking 작동시간에 따라 얻어진 역추출율의 결과는 다음 Fig-5와 같다. 그리고 Fig-5에 의하면 역추출용액의 pH가 산성쪽으로 갈수록 역추출율이 높았다.

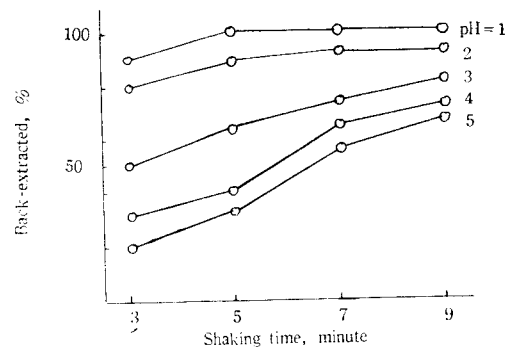


Fig. -5. Dependence of pH on the back-extraction rate of Cu with aqueous solution of 0.5M KCl

Shaking 작동시간도 역추출용액의 pH가 산성이 강해짐으로 갈수록 짧았으며, pH가 1일 경우의 역추출용액은 Shaking 작동시간이 5분이면 충분하였다. 그러나 역추출용액의 pH가 5의 경우에는 Shaking 작동시간을 10분 이상까지 작동하여도 역추출율이 일정하게 나타나지 아니하였다. 그러므로 본 측정방법에 있어서는 역추출용액을 강산성으로

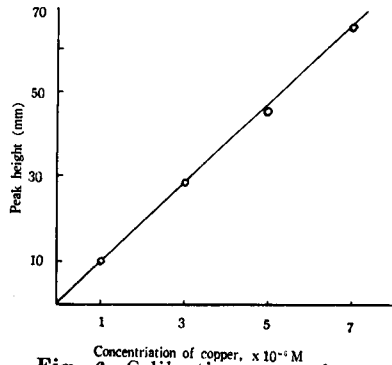


Fig. -6. Calibration curve of copper

로 만들기 위하여 염산용액의 농도를 0.1N(노르말)로 만들어 사용하였으며, Shaking 작동시간도 5분까지 실시하였다.

검량선 : 표준 구리용액의 액렬농도와 파고와의 관계는 다음 Fig-6 과 같이 비례성이 성립되었다. 여기서 구리를 측정할 수 있는 농도의 범위는 3~20 ppb 까지 가능하였다. 그리고 본 측정방법에 따라 얻어진 구리의 Half Wave Potential 는  $-0.26$  volt(vs. Hg-Pool)에서 나타났다.

## 5. 결 론

이상의 결과 및 고찰을 종합해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 추출시약인 PMBP-MIBK 를 사용하여 해수중 미량의 구리를 추출처리하여 Square Wave Polarography 로 측정할 수 있었다. 그 농도의 범위는 3 ppb~20 ppb 까지이며, 이 범위에서 측정장치의 측정조건은 S.W; 20 mV, Sens; 200 에 잘 부합되었다.
- 2) 여추출용액으로서 0.1N HCl+0.5M KCl 혼합용액을 만들어 사용하든나 목적원소인 구리만이 추출이 가능하였으며 Square Wave Polarography 로 측정할 수 있었다.
- 3) 본 측정방법은 해수중 미량 구리의 추출측정방법으로 매우 유용한 방법이라고 생각된다.

## Reference

1. J.Nix and T. Goodwin, At. Absorpt. Newsl., 9, 119(1970)
2. 厚谷郁夫, 分析化學, 15, 247(1966)
3. R.R. Brooks, B.J. Presley and I.R. Kaplan, Talanta, 14, 809(1967)
4. M.J. Orren, J.S. Afr. Chem. Inst., 24, 96(1971)
5. L.G. van Uitert, W.C. Fernelius, J. Amer. Chem. Soc., 76, 379(1954)
6. キレート化合物の抽出, ユ・ア・ゾロトフ著, 培風館, p.234
7. B.S. Jensen, Acta Chem. Scand., 13, 1668(1959)

※이 論文은 1980年度 文敎部 學術研究助成費에 의하여 研究되었음