Journal of the Korean Chemical Society
2021, *Vol. 65, No. 2*
Printed in the Republic of Korea
https://doi.org/10.5012/jkcs.2021.65.2.79

Communications

엑셀 해찾기 프로그램을 통한 구리-아연 혼합용액의 분석

김라윤 · 엄인용*
대구가톨릭대학교 응용화학전공
(접수 2020. 10. 14; 게재확정 2021. 1. 19)

Analysis of Copper-Zinc Binary Mixture using Microsoft Excel Solver

Ra Yun Kim and In-Yong Eom*
Department of Applied Chemistry, Daegu Catholic University, Gyeongsan-si, Gyongbuk 38430, Korea.
**E-mail: einyong@cu.ac.kr*
(Received October 14, 2020; Accepted January 19, 2021)

Key words: 엑셀 해찾기 프로그램, 구리정량, 아연정량, 구리-아연 혼합용액, 흡광도

구리와 아연은 대사과정에서 반드시 필요한 미량원소로 결핍이 걱정되는 원소들이지만, 과량 섭취시에는 구토, 위경련, 복통 등을 일으킬 수 있다.[1] 먹는 물에 높은 농도로 존재하는 구리의 경우에는 수도관의 부식이나 불쾌한 맛을 유발하며, 아연의 경우에는 떫은 맛을 유발하는 등의 문제가 알려져 있다.[2,3] 이런 문제들로 인해 수시료에서 신속 정확하게 구리와 아연을 정량할 필요가 있다. 아연의 수질 기준은 한국의 경우 3 mg/L, 미국은 5 mg/L, 일본은 1 mg/L로 알려져 있으며, 구리의 수질 기준은 한국과 일본은 1 mg/L, WHO와 호주는 2 mg/L 등으로 규정하고 있다.[4]

흡광분석법(absorption photometry)은 표준용액과 흡광도와의 관계를 나타내는 검량선을 작성한 뒤, 시료용액을 똑같은 시료처리 과정을 거쳐 흡광도를 측정 후 시료의 목적 성분의 농도를 구하는 방법으로 가장 많이 사용되고 있는 측정 분석법의 하나로 흐름주입분석법(flow-injection analysis)에 접목하여 특히 널리 사용되고 있다.[5–9] 정밀도가 높고 정확하고 신속한 측정 분석이 가능한 흡광법은 무기 및 유기 화학물의 미량 성분 분석에 폭넓게 이용되는데, 수질 내 중금속의 경우 금속-킬레이트 착물의 흡광도를 측정하여 해당 금속 이온을 정량하는 분석 방법은 검출기기의 단순성과 손쉬운 작동법 등으로 인해 원자 분광법[19,20]이나 이온 크로마토그래피법[21]에 비해 널리 이용되고 있다.[13–19]

수질 내 아연 이온은 진콘 시약(2-카르복시-2'-하이드록시(hydroxy)-5' 술포포마질-벤젠, 나트륨염)을 이용한 흡광광도법으로 측정할 수 있다. 아연 이온이 pH 약 9에서 진콘과 반응하여 생성하는 청색 킬레이트 화합물을 붉은색 광원(630 nm 부근)을 사용하여 흡광도를 측정하는 것이다. 구리 이온 또한 진콘을 이용한 흡광법을 이용하여 정량할 수 있다.[17–20] 아연과 구리는 여러 시료에서 같이 존재하는데 진콘을 이용한 흡광법의 경우 서로 간섭을 일으키지 않는다고 알려져 있어서, pH 반응조건 조절을 통한 순차정량(sequential analysis)을 통해 혼합물에서 개별 이온을 정량 할 수 있다고 알려져 있다. 즉, 진콘 시약과 구리 혹은 아연의 반응성이 pH에 따라 달라짐을 이용하는 것이다. pH = 5에서 구리는 진콘과의 반응성이 크지만 아연은 거의 반응을 하지 않으므로 구리 정량 반응 조건으로 이용한다. pH = 9에서는 구리와 아연 모두 진콘과의 반응성이 크고 정량적으로 반응하므로 두 금속 이온의 총량을 구할 수 있다. 따라서, 구리-아연의 혼합용액을 pH = 5와 9에서 흡광도를 각각 측정하여 pH = 5의 결과는 구리 농도를 확인하는데 사용하고 pH = 9의 결과는 구리와 아연의 총량을 확인하여 구리의 농도를 빼 줌으로서 아연의 농도를 결정할 수 있다.[20,21] 하지만, 본 연구자들은 구리와 아연 혼합 용액을 진콘을 이용한 순차 정량 결과를 해석하여 예측한 개별 이온의 정량 수치에서 오차가 크게 발생함을 확인하였다. 이는 이들 이온이 진콘과의 반응할 때 어느정도 서로 간섭을 일으키거나 탁도 발생 등과 같은 복합적 요인의 결과일 수 있다.[7] 진콘 이외에도 아연과 구리의 간섭을 최소화해 분석하는데 유용한 발색 여러 시약들이 보고 되고 있다.[22,23]

본 단보에서는 아연과 구리의 진콘 착물 형성을 통한 흡광도 측정 기반의 구리-아연 혼합물의 순차 정량법의 신뢰도 향상을 위한 수치해석 기법을 소개한다. 즉, 엑셀

해찾기 프로그램의 커브 피팅 기술을 이용하여 구리-아연의 혼합용액에서 구리와 아연의 개별 농도를 보다 정확하게 결정할 수 있는 해찾기 프로그램의 활용 기법에 관한 것이다.

엑셀 해찾기 프로그램을 이용한 혼합 용액의 분석

진콘을 이용한 흡광도법으로 특정 파장에서 측정한 구리-아연의 혼합물의 흡광도는 개별 이온의 흡광도의 합과 같다.[24] 이 원리에 입각하여 구리-아연 혼합 시료 용액의 흡광도를 pH = 5와 9에서 각각 측정하면 아래와 같은 두 개의 식을 얻을 수 있다.

$$A_5 = m_{Cu5}[Cu^{2+}] + m_{Zn5}[Zn^{2+}] \quad (1)$$

$$A_9 = m_{Cu9}[Cu^{2+}] + m_{Zn9}[Zn^{2+}] \quad (2)$$

여기서, A_5와 A_9는 pH =5와 9에서 각각 측정한 혼합 시료 용액의 흡광도이며, m_{Cu5}, m_{Zn5}, m_{Cu9}, m_{Zn9}는 각각 pH = 5와 9에서 구리와 아연의 개별 표준용액으로부터 얻은 검정곡선의 각 기울기에 해당한다. 아연과 구리는 진콘을 이용한 흡광법의 경우 서로 간섭을 일으키지 않는다고 보고되고 있으므로 위의 두 연립방정식을 풀어 해(구리와 아연의 농도 즉, $[Cu^{2+}]$와 $[Zn^{2+}]$)를 구할 수 있다. 그러나 위에 기술된 바와 같이 진콘과 구리와 아연의 반응성이 개별로 존재할 때와 달리 혼합 용액에서는 상호간의 간섭이 확인되므로 적절한 수치해석 모델과 해석을 통해 정량 오차를 줄이고자 한다. 이는 곧 다양한 비율로 제조한 구리와 아연 혼합용액을 이용하여 pH = 5와 9에서 흡광도를 순차 측정 후 엑셀 해찾기 프로그램을 이용하여 최적화된 m_{Cu5}, m_{Zn5}, m_{Cu9}, m_{Zn9} 값을 구하는 과정을 의미한다(개별 적정 곡선으로부터 얻은 m_{Cu5}, m_{Zn5}, m_{Cu9}, m_{Zn9} 값들과 구별하기 위해 해찾기 프로그램을 적용하여 얻은 기울기 값은 m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9}으로 표시함). 즉, 엑셀 해찾기 프로그램의 수치 해석 과정을 통해 구리-아연 혼합용액에서 진콘과 구리 및 아연의 반응성의 변화나 탁도 등과 같은 여러 복합 요인이 반영된 m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9} 값들을 얻은 뒤, 이를 이용하여 연립 방정식 1)과 2)의 해를 구하면 구리-아연 혼합용액 속의 개별 이온의 미지 농도를 보다 정확하게 결정할 수 있다.[5,25]

개별 검정곡선을 이용한 m_{Cu5}, m_{Zn5}, m_{Cu9}, m_{Zn9}의 결정과 개별 이온의 농도 예측

구리와 아연 개별 이온의 표준 용액을 pH = 5와 9에서 각각 측정한 흡광도 결과와 %RSD 및 개별 검정곡선의 감도(sensitivity 즉, 각 검정곡선의 slope)와 농도와의 상관계수(correlation coefficients, r^2-value)를 아래 표에 정리하였다. 문헌에 보고된 대로 진콘과 아연의 반응성은 pH = 9에서는 매우 높고 반대로 pH = 5에서는 매우 낮은 반응성을 보였다. pH = 5에서의 낮은 반응성은 흡광도 측정 재현성이 낮아지는(%RSD가 커지는) 결과를 초래하였다. 반면 구리와 진콘의 반응성은 두 pH 조건에서 모두 비슷한 정도로 높은 반응성을 보이며, 흡광도 측정 재현성도 상대적으로 높게(%RSD가 작게) 확인되었다.

pH = 5에서 구리의 진콘과의 반응성은 아연에 비해 수십 배 이상 크므로 본 연구에 사용된 혼합용액의 농도 범위에서 $m_{Zn5} = 0$으로 가정하여도 무방하므로 식 1)은 아래와 같이 간략히 표현할 수 있다.

$$A_5 = m_{Cu5}[Cu^{2+}] \quad (3)$$

다음 *Table* 2는 구리-아연 혼합용액의 흡광도 측정 결과와 *Table* 1에서 구한 m_{Cu5}, m_{Cu9}, m_{Zn9} 값을 이용하여 식 2)과 3)의 연립 방정식의 해 즉, 구리와 아연의 실험치 농도를 예측한 결과를 표시한 것이다.

진콘법을 이용한 구리와 아연 혼합물의 정량은 두 이온이 서로 간섭하지 않는다면 pH = 5와 9에서 순차정량을 통해 개별 이온의 농도를 정확하게 예측이 되어야 하나 *Table* 2의 높은 %오차율은 두 이온 사이에 상호 간섭내지는 탁도 발생 등으로 흡광도 측정 환경이 영향을 받아 개별 이온의 농도 예측에 큰 오차가 나고 있음을 보여주고 있다.[7]

***Table* 1.** Absorbance data and figures of merit measured at different pH conditions (pH = 5 or from each standard solutions of Cu(II) and Zn(II)

Conc. (μ/L)	Absorbance (n = 3) (%RSD)*			
	pH = 5		pH = 9	
	Cu(II)	Zn(II)	Cu(II)	Zn(II)
50.0	0.00885 (4.5)	0.00176 (30.7)	0.00464 (10.0)	0.01126 (4.9)
100.0	0.01774 (1.9)	0.00069 (68.2)	0.01611 (8.2)	0.02705 (5.1)
500.2	0.09624 (0.3)	0.00099 (166)	0.09990 (0.7)	0.14153 (0.1)
1000.4	0.19362 (0.7)	0.00338 (148)	0.19653 (0.3)	0.28450 (0.2)
Slopes (m)	0.000193 (m_{Cu5})	0.000003 (m_{Zn5})	0.000197 (m_{Cu9})	0.000284 (m_{Zn9})
r^2-values	0.9999	0.8066	0.9991	0.9999

*%RSD in absorbance measurements (n = 3) were expressed in parenthesis below absorbance data.

***Table* 2.** Predicted concentrations and corresponding %error of Cu(II) and Zn(II) in copper-zinc binary mixtures by solving simultaneous equations of eq. 2) and eq. 3) with m_{Cu5}, m_{Cu9}, m_{Zn9} values in *Table* 1

Composition taken, μg/L		Absorbance of binary mixture		Prediction, μg/L (%error)	
Cu	Zn	pH 5	pH 9	Cu	Zn
50.0	501.9	0.00725	0.13694	37.5 (-25.0)	456.4 (-9.1)
100.0	50.2	0.00838	0.02528	43.4 (-56.6)	59.0 (17.6)
100.0	501.9	0.01220	0.16058	63.2 (-36.9)	521.9 (4.0)

엑셀 해찾기 프로그램을 이용한 m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9}의 최적화와 개별 이온의 농도 예측

Table 3은 pH = 5와 9에서 측정된 구리-아연 혼합 표준 용액의 흡광도 값과 엑셀 해찾기 프로그램의 커브 피팅 기술을 이용하여 구한(즉, 구리와 아연 사이의 포괄적 간섭효과가 반영이 된) m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9} 값들을 보여주고 있다. 엑셀 해찾기 프로그램의 커브 피팅 과정은 pH = 5와 9에서 5개 혼합 표준 용액(중간 농도의 구리 및 아연 표준 용액과 3개의 구리-아연 혼합용액)의 흡광도 값과 식 1)과 2)에 의해 이론적으로 예측되는 혼합 용액의 흡광도 값의 차이가 최소가 될 때까지 m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9} 값을 연속적으로 변화시켜 최적의 값을 도출하는 과정으로 여러 문헌에 그 과정이 상세히 기술되어 있다.[24,25]

위 *Table* 3의 m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9} 값들은 *Table* 1의 개별 검정 곡선을 통하여 구한 m_{Cu5}, m_{Zn5}, m_{Cu9}, m_{Zn9} 값들과 다소 차이가 있음을 확인할 수 있다. 이는 실험 시점의 반응 온도, pH 변화, 시약 농도 변화나 탁도발생과 같은 반응 조건 및 측정 환경의 변동 등과 더불어 혼합용액에서 구리와 아연 상호간의 간섭 정도가 반영되어 나타난 종합적 결과라 해석할 수 있을 것이다. 이렇게 얻은 최적 m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9} 값들의 유효성 여부는 이 값들을 이용하여 혼합용액 속 구리와 아연의 개별 농도를 예측하고 원래 농도와의 %오차율을 비교하는 것이다. 아래 *Table* 4에 식 1)과 2)의 연립 방정식을 *Table* 3의 m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9}값들을 이용하여 예측한 해를 사용하여 구리와 아연의 농도와 %오차율을 나타냈다.

최소 제곱법 기반 커브 피팅(curve fitting) 방법을 기반으로 하는 엑셀 해찾기 프로그램을 이용하여 구리-아연 혼합 용액에서 개별 이온의 농도를 예측한 *Table* 4의 결과(%오차율)는 단순히 개별 검정곡선을 바탕으로 예측한 *Table* 2의 결과(%오차율) 보다 낮은 오차율을 보이고 있다. 이는 엑셀을 활용한 최적화한 m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9}값들이 유효함을 보여주는 것이라 할 수 있다. 즉, 엑셀 해찾기 프로그램의 커브 피팅 기술을 활용하여 혼합 용액에서 개별 이온의 농도를 보다 정확하게 예측할 수 있음을 보여준다. 참고로 *Table* 3의 혼합 표준 용액의 구리와 아연 농도의 비율을 바꾸어 해석하게 되면 *Table* 4의 농도 정확도에 영향을 미치게 된다. 따라서, 보고된 해찾기 프로그램을 이용한 수치해석 모델과 수치해석법을 실제 환경시료의 분석에 보다 잘 적용하기 위해서는 혼합물 속 개별

***Table* 3.** Binary mixture's absorbance data measured at both pH = 5 and 9 and optimized m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9} values using Excel Solver

Composition taken, μg/L		Absorbance of binary mixture	
Copper	Zinc	pH = 5	pH = 9
250.1	0.0	0.04710	0.04813
0.0	251.0	0.00151	0.12194
50.0	50.2	0.00691	0.02678
250.1	50.2	0.03776	0.06063
500.2	501.9	0.09471	0.22646
0.000178 (m'_{Cu5})	0.000007 (m'_{Zn5})	0.000209 (m'_{Cu9})	0.000236 (m'_{Zn9})

***Table* 4.** Predicted concentrations and corresponding %error of Cu(II) and Zn(II) in copper-zinc binary mixtures by solving simultaneous equations of eq. 1) and eq. 2) using m'_{Cu5}, m'_{Zn5}, m'_{Cu9}, m'_{Zn9} in *Table* 3

Composition taken, μg/L		Absorbance of binary mixture		Prediction, μg/L (%error)	
Cu	Zn	pH 5	pH 9	Cu	Zn
50.0	501.9	0.00868	0.13545	48.6 (-2.8)	529.7 (5.5)
100.0	100.4	0.01626	0.04191	91.1 (-8.9)	96.5 (-3.8)
100.0	501.9	0.01745	0.14625	97.8 (-2.3)	531.9 (6.0)
250.1	251.0	0.04468	0.10898	250.3 (0.1)	239.2 (-4.7)

이온의 대략적인 농도 범위를 먼저 확인하여 혼합 표준 용액의 종류와 개수를 정하는 선행 작업이 중요할 것이다.

EXPERIMENTAL

본 연구에 사용된 시약은 다음과 같다. 염화아연(Alfa Aesar), 염화구리(Shinyo, Japan), 진콘 소듐염(Sigma-Aldrich), 수산화소듐과 에탄올(Merck), 붕산, 아세트산소듐, 아세트산(Sigma-Aldrich)은 구입 후 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 실험에 사용한 시약의 제조에는 Millipore사의 초순수 제조 장치(Milli-Q, Merck, German)로 제조한 초순수를 사용하였다. 구리와 아연 저장 용액(10 mg/L)을 각각 제조한 후 적절한 희석과정을 통해 개별 금속 이온의 표준용액과 구리-아연의 혼합용액을 준비하였다. 진콘 시약의 농도는 2.03×10^{-3} M으로 에탄올을 용매로 사용하여 제조하였다. pH 5 완충용액은 먼저 0.5 M 아세트산소듐 용액을 제조 후 아세트산을 소량 첨가하면서 제조하였다. pH 9 완충용액은 초순수에 31.1 g의 붕산과 8.4 g의 NaOH를 넣어 제조하였다. 시료용액 10 mL에 완충용액 1.5 mL를 넣어 잘 섞은 후 진콘 시약 1.5 mL를 넣어 발색 시킨 후 UV/Vis 분광장치(Genesys 180, Thermo Scientific)를 사용하여 630 nm에서 흡광도를 측정하였다. 엑셀 해찾기 프로그램은 GRL 비선형 해법 모드로 0.0001의 수렴도와 0.000001의 제한 조건 정밀도 조건 하에서 수행되었다.

Acknowledgments. 본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업(그린패트롤 측정기술개발사업단)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다(2018001840001).

REFERENCES

1. Malavolta, M.; Piacenza, F.; Basso, A.; Giacconi, R.; Costarelli L.; Mocchegiani, E. *J. Mechanisms of Ageing and Edvelopment* **2015**, *151*, 93.
2. https://www.water.or.kr/disaster/safety/safety020101_view.do?WQSEQ=44.
3. http://www.water.or.kr/disaster/safety/safety020101_view.do?WQSEQ=48
4. https://elaw.klri.re.kr/kor_service/lawView.do?hseq=49478&lang=ENG
5. Eom, I.-Y.; Dasgupta, P. K. *Talanta,* **2006**, *69*, 906.
6. Dasgupta, P. K.; Eom, I.-Y.; Morris K. J.; Li, J. *Analytica Chimica Acta,* **2003**, *500*, 337.
7. Kim, R.Y.; Park, S.K.; Eom, I.-Y. *J. Environ. Analysis, Health and Toxicology* **2020**, *23*, 55.
8. Ishimatsu, R.; Shimizu, S.; Hongsibsong, S.; Nakano, K.; Malasuk, C.; Oki, Y.; Morita, K. *Talanta* **2020**, *218*, 121102.
9. Xue, D.; Chen, G.; Su, B.; Liu, Y.; Zhang, D.; Guo, Q.; Guo, J.; Sun, J. *Microchemical J.* **2020**, *155*, 104743.
10. Siraj, K.; Kitte, S. A. *Inter. J. Chem. Anal. Sci.* **2013**, *4*, 201.
11. Rocks, B. F.; Sherwood, R. A.; Bayford, L. D.; Riley, C. *Ann. Clin. Biochem.* **1982**, *19*, 338.
12. Cardellicchio, N.; Ragone, P.; Cavalli, S.; Riviello, J. *J. Chromato. A* **1997**, *770*, 185.
13. Admasu, D.; Reddy, D. N.; Mekonnen, K. N. *SpringerPlus* **2016**, *5*, 1169.
14. Kim, Y.-N.; Choi, K.-S.; Lee, I.-H.; Bark, K.-M.; Chung, R.-J. *Journal of the Korea Chemical Society* **1992**, *36*, 95.
15. Ghasemi, E.; Kaykhaii, M. *Anal. Chem.* **2017**, *4*, 313.
16. Alonso, A.; Almendral, M. J.; Curto, Y.; Porras, M. J. *Microchim. Acta* **2003**, *143*, 217.
17. Yamini, Y.; Tamaddon, A. *Talanta* **1999**, *49*, 119.
18. Säbe, C. E.; Neureuther, J. M.; Siemann, S. *Analytical Biochemistry* **2010**, *397*, 218.
19. Ghasemia, J.; Ahmadia, S.; Torkestani, K. *Analytica Chimica Acta*, **2003**, *487*, 181.
20. Richter, P.; Torala, M.; Tapia, A.; Fuenzalida, E. *Analyst* **1997**, *122*, 1045.
21. Kocyla, A.; Pomorski, A.; Krężel, A. *J. Inorg. Biochem.* **2017**, *176*, 53.
22. Korn, M. G. A.; Ferreira, A. C.; Teixeira, L. S. G.; Costa, A. C. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 46.
23. Salman, S. A.; Hamed, A. M. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 3895.
24. Harris, C. In *Quantitative Chemical Analysis*; 8th Ed.; W. H. Freeman and Company: New York, U. S. A., **2010**; p 419.
25. Walsh, S.; Diamond, D. *Talanta*, **1994**, *41*, 561.