

추출플라로그래프법에 의한 Cr(VI)의 정량

朴斗元·裴俊雄

경북대학교 문리과대학 화학과

(1976. 8. 21 접수)

Determination of Chromium(VI) by Extraction Polarographic Method

Doo Won Park and Zan Ung Bae

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Kyung Pook National University, Taegu, Korea

(Received Aug. 21, 1976)

요 약. 추출플라로그래프법을 이용하여 6가 크롬을 정량하는 방법에 대하여 검토하였다. 수용액중의 Cr(VI)을 초산완충용액 (pH=5.4)에서 diethyldithiocarbamate를 킬레이트제로 사용하여 methylisobutylketone 용매로 추출하여, 이 추출액에 지지전해제로 sodium perchlorate를 넣어 직류 플라로그래프를 얻었다. 이 추출착물의 환원과는 확산지배적이었으며, 이 파의 반파전위는 -0.81 volt vs. SCE 였다. 이 환원파의 확산전류는 Cr(VI)의 양이 8 ppm에서 160 ppm까지의 농도범위에서 Cr(VI)의 농도에 비례하였다. 더욱이 2배량의 Cr(III)이 공존해도 Cr(VI)의 정량에 별 영향이 없으므로 Cr(III)와 Cr(VI)의 공존시 이들의 분별정량이 가능하며 또 Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Mg(II), Ni(II) 등이 약 1000배 정도 공존하여도 Cr(VI)의 정량에는 별 영향이 없었다.

ABSTRACT. The extraction-polarographic method applied to the determination of micro amount of chromium(VI). Chromium(VI) was extracted into methylisobutylketone(MIEK) layer containing diethyldithiocarbamate(DDTC) as Cr(III)-DDTC complex from acetate buffered aqueous solution of pH 5.4 and the direct current polarogram for the extract was recorded after addition of sodium perchlorate as supporting electrolyte. The reduction current was diffusion controlled. And the half wave potential of this reduction wave was -0.81 volt vs. SCE. The diffusion current was proportional to the chromium concentration in aqueous solution in the range of 8~160ppm. And the chromium(VI) could be selectively determined in the presence of chromium(III), since the chromium(III) did not interfere up to twice the amount of chromium(VI). Many of other metals such as Mn(II), Cu(III), Zn(II), Mg(II), Ni(II) and Ag(I) were found to have no effect even when present in 1000 times the amount of chromium (VI).

1. 서 론

용매추출플라로그래피에 의한 금속의 정량방

법으로는 추출액 중에 있는 금속킬레이트를 수용액층으로 역추출하여 수용액 중에서 플라로그래프를 얻어 정량하는 방법¹, 추출액에 methyl

cellosolve와 산을 동시에 가하는 삼원용매법^{2,3}, 추출액에 전해질을 포함한 메탄올용액을 가하는 방법⁴ 등이 알려져 있으나, 금속킬레이트로 추출된 유기층에 직접 지지전해질을 가하여 유기용매 중에서의 폴라로그래피를 얻어서 분석하는 방법은 널리 연구되어 있지 않다. 최근 물아닌 용매중에서의 폴라로그래피에 대한 연구가 활발해짐에 따라, 이 방면에 대한 연구보문^{5,6}은 분석조작이 간편하고 신속하며 추출종의 거동에 대한 중요한 지식을 얻을 수 있는 여러가지 이점이 있다.^{5,7} 본 논문은 중요한 공해요인이 되고 있는 금속의 하나인 6가 크롬의 미량 분석에 이 방법을 적용하고자 실험을 시도하였다. 6가 크롬의 정량에 관해서는 많은 방법^{8~15}들이 제안되어 왔으나, 공존이온의 영향이 크고^{8,15} 또 3가 크롬과 6가 크롬의 분별정량이 곤란하다. 이런 경우 용매추출법을 함께 사용함으로써 이들 공존이온의 영향을 줄일 수가 있다. 따라서 본 실험에서는 수용액중의 Cr(VI)을 킬레이트제인 diethyldithiocarbamate(DDTC)를 사용하여 Cr-DDTC 착물로 만들고, 이것을 methylisobutylketone (MIBK) 층으로 추출하여, 이 추출액에 지지전해질로서 NaClO₄를 넣고 폴라로그래피를 얻어 미량의 Cr(VI)을 정량하는 방법에 대하여 자세히 검토하여 보았다.

2. 실험

2.1. 장 치

폴라로그래피의 측정에는 IR-drop 자동보상장치가 있는 Yanagimoto PA 102 polarograph를 사용했으며, polarographic cell은 Fig.1 과 같은 NaClO₄ 수용액이 들어있는 Hume-Harris 염다리¹⁶를 연결한 H자 용기를 사용하였다. 또 폴라로그래피의 측정에서 가전압은 Yokogawa Portable DC Potentiometer type 2727을 사용하여 보정하였고, 이 때 사용한 적하수은전극의 특성은 다음과 같다.

$$t(\text{drop time}) = 3.5 \text{ sec (for } h = 75 \text{ cm)}$$

$$m = 1.88 \text{ mg/sec}$$

pH의 측정은 Coleman pH meter (model 39)

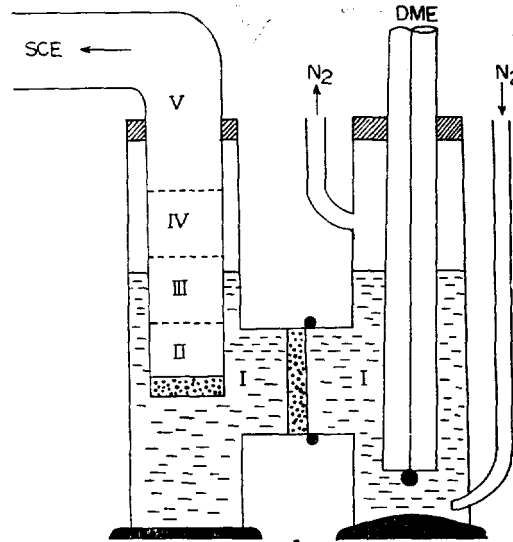


Fig. 1 Polarographic cell.

I : Sample solution, II : 1 M NaClO₄ + 3% agar-agar, III : 1 M NaClO₄ aq. solution, IV : sat. -KCl + 3% agar-agar, V : sat. -KCl aq. -solution.

를 사용하였고, 흡광도의 측정에는 Shimadzu Multipurpose Spectrophotometer 50L를 사용하였다.

이상의 모든 실험은 시판의 고순도 질소를 NH₄VO₃와 Zn아말감이 들어 있는 용기에 통과시켜 용존산소를 제거하고 다시 진한 황산과 실리카겔층을 통과시켜 수분과 산소를 제거한 후 전해용기 속으로 통하면서 실험하였다. 모든 실험은 Dry Box (JASCO) 속에서 수행되었고 dry box 내는 실험 전 약 1시간 동안 JASCO model의 제습기로 습기를 제거하여 상대습도가 항상 10% 이하로 유지되도록 했다. 또 dry box 내의 온도는 temperature regulator와 기온장치로 적외선등을 이용하여 25±2°C로 항온이 되게 하였다.

2.2. 시 약

Cr(VI) 표준용액, 특급시약 K₂CrO₄을 물에 녹여 1.0 mg/ml 되게 하여 저장액으로 하고 사용할 때 적당히 묽혔다.

Diethyldithiocarbamate(DDTC)용액, Merck제 Na-DDTC를 물에 녹여 1 w/v%로 만들어 사용했다.

Methylisobutylketone(MIBK). Kitagawa 씨의 정제방법⁷에 따라 Wako제 특급 시약을 정제하여 사용했다. 이 용매는 갈색병에 넣어 테시케이터 속에 보관하였다.

이 외의 모든 시약은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.3. 측정조작

100 ml 들이 분액깔때기에 일정량의 Cr(VI) 표준용액 일정량을 넣고, 여기에 1 w/v% DDTc 용액 10 ml와 초산완충용액 (0.5M HAc-M NaAc, pH=5.4) 5 ml를 함께 넣고 증류수를 가하여 전 용량이 50 ml가 되게 한 다음, 미터 물을 포함시킨 MIBK 20 ml로 5분간 추출한다.

MIBK층을 분리하여 5×10^{-2} M NaClO₄를 지지 전해제로 가한 다음, 질소 기체를 약 15분간 통과시키고 폴타로그래를 그렸다.

3. 결 과

3.1. 추출조건의 검토

추출조건을 pH와 DDTc 첨가량에 따라 검토하였다.

먼저 추출에 대한 pH의 영향을 다음과 같이 조사하였다. 162ppm에 상당하는 Cr(VI) 용액을 분액깔때기에 취하고 1 w/v% DDTc 용액 10 ml를 가한 다음, 여러 pH 범위 (1.8~6.6)로 조절된 완충용액 5 ml를 가하여 20 ml의 MIBK로 약 5분간 추출한 다음 수용액층에 남아 있는 Cr(VI)을 diphenylcarbazide법¹⁴에 따라 분광광도법으로 측정하여 pH에 따른 추출율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

또 추출에 대한 DDTc 첨가량에 따른 영향을 다음과 같이 조사하였다.

162ppm에 상당하는 Cr(VI) 용액에 1% DDTc 용액을 여러가지 용량 범위 (0.2~4ml)로 넣고 일정 pH (5.4)의 완충용액 5 ml를 넣은 다음, 20 ml의 MIBK로 약 5분간 추출하고 수용액층에 남아있는 Cr(VI)를 diphenylcarbazide법으로 정량하여 추출율을 구하였다. 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

3.2. 가전압범위의 결정

MIBK 용매 자체의 바탕실험과 이 용매에서의

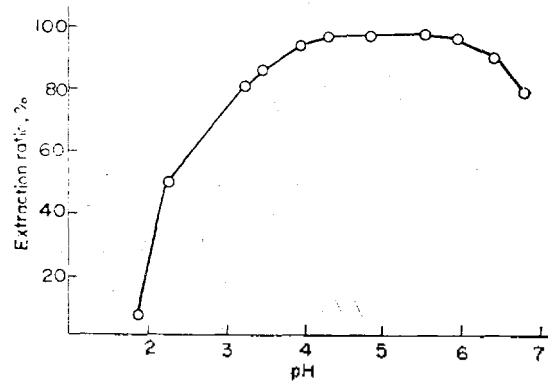


Fig. 2. Effect of pH on extraction ratio of Cr(VI).

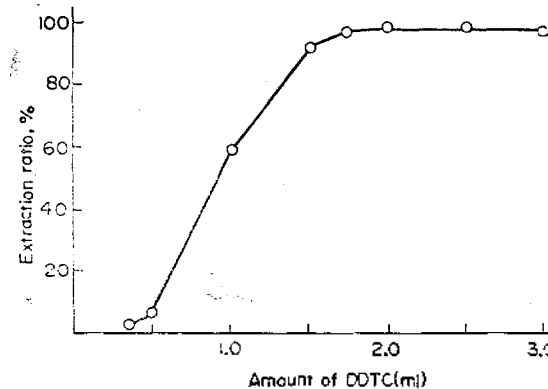


Fig. 3. Effect of DDTc* amounts on extraction ratio of Cr(VI): *Diethyldithiocarbamate.

사용가능한 가전압범위를 측정하기 위하여 Cr(VI)를 넣지 않고, 증류수 일정량을 취하여 1w/v%의 DDTc 용액 10ml와 초산 완충용액 (pH=5.4) 5 ml를 함께 넣은 다음 20 ml의 MIBK로서 약 5분간 추출하여 이 추출액에 5×10^{-2} M의 NaClO₄를 지지전해제로 하여 폴타로그래를 그렸다. 이 실험의 결과 사용가능한 가전압 범위는 +0.2V에서 -1.5V까지였다.

3.3. 추출착물의 환원파

Cr(VI) 5.4 μ g을 포함하는 수용액에 pH=5.4의 초산완충용액 5 ml와 1 w/v%의 DDTc 용액 10 ml를 가하고, 20 ml의 MIBK로 추출한 다음 이 추출액에 지지전해제로 NaClO₄를 5×10^{-2} M 되게 가하고 15분간 질소를 통과시키고 추출된 Cr-DDTC 착물의 폴타로그래를 +0.5 V에서-

1.5V vs. SCE 까지의 가전압범위에서 얻어 Fig. 4에 표시했다. Fig. 4는 Cr(VI)의 량을 216ppm 취했을 때의 폴라로그래프이고, Fig. 4b는 108ppm의 Cr(VI)을 취했을 때의 폴라로그래프이다.

한편 이 환원파의 확산전류가 오직 반응물질의 확산에만 의존하는지의 여부를 조사하기 위하여 108ppm의 Cr(VI)을 취하여 위와 같은 측정 조작을 거쳐 수은주의 높이를 바꾸면서 추출착물의 폴라로그래프를 얻어 환원파의 확산전류 (I_d)값과 수은주의 높이로 부터 $I_d/h^{1/2}$ 의 값을 구하여 Table 1에 표시했다.

또 이 추출착물의 환원단계에서 관여하는 전자의 수를 조사하기 위하여 Fig. 4b의 폴라로그래프에서 각 가전압에 대한 전류값(i)을 측정하여 가전압(E)에 따른 $\log(i_d-i)/i$ 의 값을 구하여 Fig. 5에 그래프로 표시했다. 이 그래프의 기울기로 부터 관여 전자수를 구한 값은 $n=0.9912$ 였다.

3.4. 검정선

본 방법에 의한 Cr(VI)의 측정이 정량적인지 또 정량할 수 있는 범위가 얼마나 되는지를 알기 위하여 일정량 8~200 ppm의 Cr(VI) 표준용액을 취하여 앞에서와 같은 측정조작을 거쳐 각

각의 폴라로그래프를 얻어, 각 환원파의 확산전류

Table 1. Relation between I_d and height of mercury column(h).

h (cm)	I_d (μ A)	$I_d/h^{1/2}$ (μ A/cm ^{1/2})
75	1.40	0.162
70	1.34	0.160
65	1.30	0.161
60	1.28	0.165
55	1.23	0.166
Av.		0.163

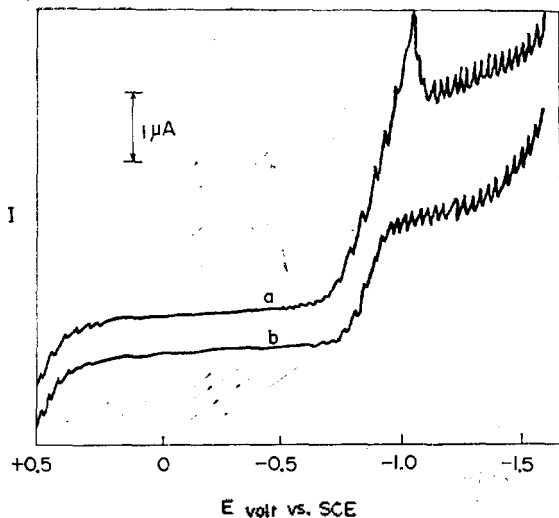


Fig. 4. DC polarograms of extracted Cr-DDTC* chelate in methylisobutylketone (sup. electrolyte; $5 \times 10^{-2}M$ NaClO₄, pH=5.4) amounts of Cr(VI) taken; (a) 108 ppm, (b) 216 ppm. *Diethyldithiocarbamate.

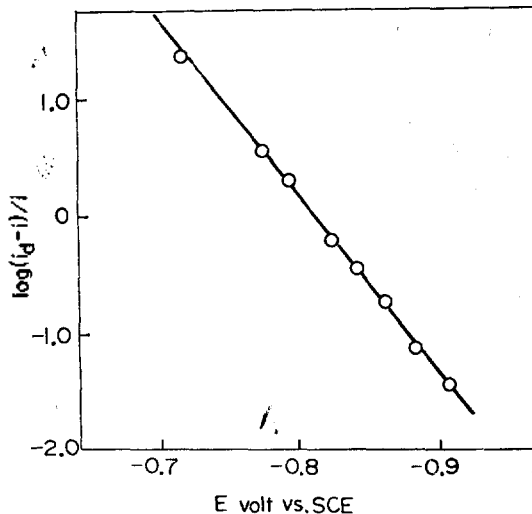


Fig. 5. Plots of E vs. $\log(i_d-i)/i$.

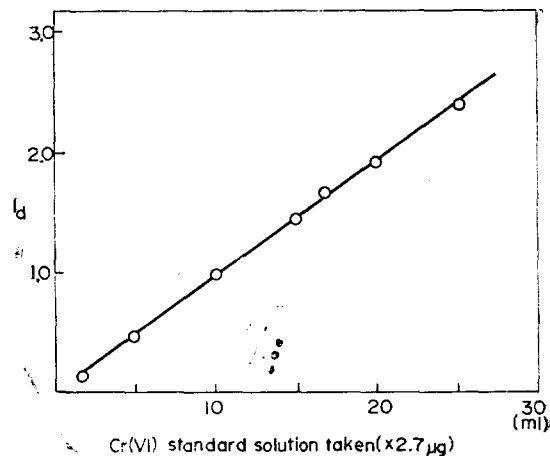


Fig. 6. Calibration curve.

Table 2. Effect of diverse ions.

Ions	Amounts added (ppm)	Chromium found (ppm)	Error (%)
Mn(II)	28000	110.4	+2.26
Cu(II)	19600	111.2	+3.06
Zn(II)	14000	111.4	+3.23
Ag(I)	14000	111.4	+3.23
Mg(II)	14000	104.4	-3.23
Ni(II)	17000	110.4	+2.26
Cr(III)	200	110.4	+2.26

Chromium (VI) taken; 108ppm

(I_d)와 Cr(VI) 표준용액의 용적으로부터 Fig. 6과 같은 검량곡선을 얻었다.

3.5 공존이온의 영향

실제 Cr(VI)의 정량과정에서 일어날 수 있는 공존이온의 영향을 다음과 같이 조사하였다. 먼저 일정량 108 ppm의 Cr(VI)만을 취하여 2.3의 측정 조작을 거쳐 플라로 그래프를 얻고, 또 108 ppm의 Cr(VI)에 Table 2에 표시한 여러가지 이온을 질산염으로 함께 넣어 2.3의 측정조작을 거쳐 플라로그래프를 얻어, 각 환원파에서 추출착물(Cr-DDTC)의 반파전위인 -0.81V에서의 확산전류값을 측정하여 서로 비교해 봄으로서 공존이온의 영향을 검토하여 Table 2에 표시했다.

4. 고찰

Fig. 4a는 216 ppm의 Cr(VI)이 들어 있는 경우로서 Fig. 5b와는 달리 극대파가 생기는 것을 알 수 있다. 이 극대파는 유기용매에서 극대 억제제로 사용되는 TritonX-100, Methyl Orange, 및 Conge-Red 등을 이용해 보았으나 제거할 수가 없었다.

Fig. 4a의 플라로그래프를 보면 -0.81V에서 좋은 모양의 환원파가 나타난다. 이 파는 Cr-DDTC 착물을 MIBK 용매에 녹여 NaClO₄를 지지전해제로 하여 얻은 플라로그래프와 일치하므로 추출종은 Cr-DDTC 착물임을 알 수 있다. 또한 이 환원파의 파고는 Cr(VI)의 농도에 비례하므로 이 환원파는 추출착물인 Cr-DDTC의 환원파임을 알 수 있다. 또 이 환원파는 Table 1에서

알 수 있는 바와 같이 환원파의 확산전류 (I_d)가 수은주 높이 (h)의 평방근에 비례하므로 확산지배적임을 알 수 있다. 또 이 환원파에서 환원단계에 관여하는 전자의 수는 Fig. 5의 그래프를 이용하여 구해보면 $n=0.9912$ 로서 전자 1개가 관여함을 알 수 있다. 한편 DDTC 錯化劑는 환원성착제로써 Cr(VI)를 Cr(III)로 환원시켜 活性化된 Cr(III)가 과량의 DDTC와 Cr(III)-DDTC 착체를 만들어 MIBK 층으로 추출된다는 이론¹³을 인용하면 이 환원파는 Cr(III)-DDTC가 Cr(II)로 환원되는 단계로 생각된다.

따라서 -0.81V vs. SCE에서 나타나는 이 환원파를 이용하여 Cr(VI)을 플라로그래프적으로 정량할 수 있으며, 그 범위는 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 8 ppm에서 160 ppm까지 가능함을 알 수 있다. Cr(VI)의 양이 200 ppm 이상이면 Fig. 4a와 같은 극대파가 생겨 정량이 곤란하나 확산전류의 측정에서 극대파 다음에 오는 plateau 부분까지를 확산전류로 간주하는 편법을 이용하면 200 ppm이상 까지도 정량할 수가 있다. 그리고 만일 이 정량조작에 구형파플라로그래프법을 적용한다면 Cr(VI)의 정량범위는 더욱 커져서 본 실험의 결과보다 더 적은 미량까지 정량할 수 있을 것으로 생각된다.

실제 실험에서 문제가 될 공존물질의 영향은 Table 2에서 표시한 바와 같이 Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Ni(II) 등이 Cr(VI)의 양보다 약 1000배 정도 공존하면 +3% 정도의 오차가 수반되며, Mg(II)의 경우에는 Cr(VI)의 양보다 약 1000배 정도 공존하면 -3% 정도의 오차가 수반됨을 알 수 있다. 또 Cr(III)의 경우는 Cr(VI)의 양보다 약 2배 정도 공존해도 별 영향이 없는 것으로 보아 Cr(III)가 공존하면 적당한 산화제를 사용하여 Cr(III)를 Cr(VI)로 산화시켜 총 크롬의 양을 구함으로써 Cr(VI)과 Cr(III)이 공존하더라도 이들의 분별정량이 가능하다.

5. 결론

추출착물 (Cr-DDTC)은 MIBK 용매 중에서 $5 \times 10^{-2}M$ NaClO₄를 지지전해제로 사용했을 때 모양이 좋은 일전자 환원파를 보여 주며, 이 파의

파고는 Cr(VI)의 양이 8~160 ppm까지의 범위에서 Cr(VI)의 농도에 비례하므로, Cr(VI)의 미량분석에 이 방법을 적용할 수가 있다. 또 이방법은 2배량의 Cr(III) 공존하에서 Cr(VI)의 정량이 가능하므로 Cr(III)와 Cr(VI)의 공존시 이들의 분별정량이 가능하며 또 Mn(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Mg(II) 및 Ni(II) 등이 약 1000배 정도 공존하더라도 3%이내의 오차범위로 정량할 수 있음을 알았다.

인 용 문 헌

1. Z. P. Zagorski, and M. Cyrankowska, "Advances in Polarography", Vol. 2, P. 584, Pergamon Press, London, 1960.
2. T. Fujinaga, H. Brodowsky, T. Nagai and K. Yamashita, *Rev. Polar. (Kyoto)*, **11**, 217 (1963).
3. T. Kambara and K. Hasebe, *Bunseki Kagaku (Jap.)*, **14**, 491 (1965).
4. B. K. Afghan, R. M. Dagnall and K. C. Thompson, *Talanta*, **14**, 715 (1967).
5. T. Kitagawa and A. Ichimura, *Bunseki Kagaku*, **22**, 1042 (1973).
6. T. Kitagawa and A. Ichimura, *ibid.*, **24**, 41 (1975).
7. T. Kitagawa and A. Ichimura, *ibid.*, **22**, 120 (1973).
8. C. S. Rann and A. N. Hambly, *Anal. Chem.*, **37**, 879(1965).
9. Y. K. Chau and S. S. Sin, *Anal. Chim. Acta*, **43**, 13 (1968).
10. F. J. Feldman and W. G. Purdy, *ibid.*, **33**, 273 (1965).
11. B. Delaughter, *At. Abs. Newslett.*, **4**, 365 (1965).
12. R. E. Mansell and H. W. Emr.el, *ibid.*, **6**, 128 (1967).
13. K. Fukamachi M. Morimoto and M. Yanagawa, *Bunseki Kagaku*, **21**, 26(1972).
14. JIS K 0102-1971.
15. 島田武憲, 田中克彦, 福井昭三, 菅野三郎, *衛生化學*, **19**, 35 (1973).
16. D. N. Hume and W. E. Harris, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 465 (1943).