

環境汚染 重金屬의 選擇的 濃縮 및 簡易分析法\*:

DPC 겔에 의한 크롬(VI)의 定量

李龍根<sup>†</sup> · 黃圭子\* · 禹仁和

延世大學校 理科學 化學科

\*\*淑明女子大學校 藥學大學 製藥學科

(1981. 5. 7 접수)

Simple Semiquantitative Determination and Selective Preconcentration of Trace Heavy Metals in Environmental Pollutants:

Determination of Chromium(VI) with DPC Gel

Yong Keun Lee<sup>†</sup>, Kyn Ja Whang and In Hwa Woo

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

\*\*Department of Manufacturing Pharmacy, Sookmyung Women's University,

Seoul 140, Korea

(Received March 7, 1981)

**要約.** 試藥겔 粒子를 채운 마이크로분석컬럼을 사용하여 水溶液중의 ppm 레벨 이하의 크롬(VI) 이온의 簡易分析法을 開發하였다. 115~150 mesh의 XAD-2 樹脂를 실온에서 10분 동안 에탄올에 膨潤시킨 다음, 유리관(안지름 1.5 mm, 길이 65 mm)에 채워 넣고  $2.0 \times 10^{-3} M$  diphenylcarbazide (DPC)-에탄올용액 1 ml를 20분 동안에 흘려 분석컬럼을 만든다. 이 컬럼에 크롬(VI)이온을 포함한 황산산성의 試料水(pH 1) 0.5 ml를 40분 동안에 흘리면 컬럼의 위 끝으로부터 DPC 겔의 흰색은 赤紫色으로 변색된다. 着色帶의 길이는 컬럼을 통과한 試料水중의 크롬(VI)濃도에 比例하므로 일정량의 試料水를 흘린 다음, 着色帶의 길이를 측정하여 미리 작성한 檢量線으로부터 크롬(VI)이온의 濃度を 구할 수 있다. 이 법으로 0.1~0.8 ppm의 크롬(VI)이온을  $\pm 5 \sim \pm 15 \%$ 의 相對誤差로 定量할 수 있다. 본법은 妨害이온의 영향이 적기 때문에 가리움劑로 EDTA를 써서 크롬(VI)이온(0.6 ppm)의 100배량의 철(III)이온과 50배 양의 구리(II)이온을 음폐시킬 수 있으며, 工場廢水중의 크롬(VI)이온의 分析에 應用하여 滿족한 結果를 얻었다.

**ABSTRACT.** A simple semiquantitative procedure was developed for the determination of sub-ppm level of chromium(VI) in aquatic samples by using an analytical micro-column packed with diphenylcarbazide(DPC) gel beads. DPC gel beads were prepared by swelling XAD-2 resin (115~150 mesh in dry condition) in ethanol for 10 min, packing into a glass column(1.5 mm bore, 65 mm length) and adsorbing 1 ml of ethanol solution of  $2 \times 10^{-3} M$  DPC for 20 min at room temperature. When 0.5 ml of a sample solution containing chromium(VI) was passed through the DPC gel column for 40 min, the original white color of the reagent gel turned to red-violet from the up-stream of the column. As the length of colored band was proportional to the total amount of chromium(VI) in the sample solution passed through the column, the concentration of chromium(VI) could be determined from the calibration line which had been prepared by using the standard solution. Chromium(VI) ion as small as from 0.1 to 0.8 ppm could be determined with

\*試藥겔 컬럼을 사용한 微量金屬이온의 簡易半定量分析法 (第 5 報)

$\pm 5 \sim \pm 15\%$  relative errors. Since other interfering cations were few, 100-fold excess of Fe(III), 50-fold excess of Cu(II) could be masked with EDTA. This method was successfully applied to the analysis of chromium(VI) in industrial effluents.

## 1. 緒 論

一般環境水중의 크롬(VI)이온의 分析法으로는 이온交換法,<sup>1,3</sup> 溶媒抽出法,<sup>4,5</sup> 共沈法<sup>6</sup> 및 吸着法<sup>7</sup>들이 많이 보고되어 있으며, 이들은 크롬(VI)이온의 濃縮分離 및 檢출을 목적으로 하는 외에 定量方法으로도 소개되어 있다.

크롬은 環境保護의 観点에서 3가(3價와 6價)와 크롬(VI)으로 나누어 規制되어 있으며 특히 크롬(VI)의 環境基準은 0.05 ppm, 排水基準은 0.5 ppm로 엄격하게 規制되어 있다.<sup>8</sup> 이와 같이 規制濃度는 ppm 이하의 低濃度이므로 미량의 크롬(VI)이온을 定量하는 것은 技術을 필요로 한다. 우리나라의 公害公定試驗法<sup>9</sup>에서는 廢水에 대하여 항상 精確한 分析結果를 얻을 수 있도록 DPC에 의한 吸光度法과 原子吸光度法으로 正確하게 크롬(VI)의 分析法이 制定되어 있으므로 신뢰되는 分析結果를 얻을 수 있는 반면, 分析操作이 복잡하고 고도의 分析技術과 精確한 分析機器를 필요로 하며 結果를 얻을 때까지는 긴 시간이 걸린다. 最善적인 確認은 公定試驗法으로 실시하더라도 廢水處理의 工程管理 또는 豫備적인 試驗에서는 簡易試驗法으로 豫測하는 편이 實地적이다. 公定試驗法에 의한 만큼의 精密度는 기대되지 않더라도 廢水나 環境水の 汚染度가 어느 정도인지 概測하고 또한, 規制値의 확인을 간단하게 할 수 있는 簡易分析法이 있으면 매우 편리하다. 특히, 우리나라에서는 각종 工業이 高度成長된 반면 環境分析機關이 충분히 完備된 실정이기 때문에 이와 같은 簡易分析法의 開發은 實地히 요망된다.

試驗紙나 檢知管에 의한 크롬(VI)의 簡易分析法은 이미 수종 開發되어 있으나, 環境基準의 規制値로 보아 충분한 分析感度라고는 할 수 없으며, 이들은 모두 呈色體의 着色濃度를 종이에 印刷한 標準色의 濃度와 비교하는 방법<sup>10</sup>이기 때문에 概略의 濃度레벨은 判定되나, 簡易分析法

으로서의 충분한 精密度는 구비되지 않고 있다. 凝狀으로 成型한 有機試藥을 이온選擇性吸着劑로서 重金屬이온의 分離濃縮에 사용한 試圖는 著者들의 연구에 後하여 발표되었으나,<sup>11</sup> 微量重金屬이온의 簡易分析을 목적으로한 凝狀 有機試藥을 채운 마이크로필름을 사용한 연구는 著者들에 의하여 처음 시작된 것이다.

著者들은 有機試藥을 포함한 polystyrene 凝을 사용하여 필름조작으로 ppm 레벨 이하의 濃度로 존재하는 環境水속의 水銀,<sup>12</sup> 亞鉛,<sup>13</sup> 카드뮴<sup>14</sup> 기타 重金屬이온<sup>15</sup>을 選擇적으로 捕集 濃縮하여 半定量的으로 簡易分析하는 방법을 앞서 보고한 바 있다.

이번 연구에서는 環境水중의 크롬(VI)이온을 選擇적으로 濃縮해서 環境基準의 規制値에 가까운 濃度까지의 크롬(VI)이온을 定量할 수 있는 簡易分析法의 開發을 목적으로 基礎적인 條件을 검토하고, 實際試料에 응용하여 滿족한 結果를 얻었다.

## 2. 實 驗

### 2.1 試藥 및 裝置

#### 2.1.1 試藥

Sym-Diphenylcarbazide(DPC): 同仁化學製 特級試藥을 4% 無水프탈酸-에탄올용액에, 用하기 직전에, 소정의 濃度로 溶解해서 썼다.

크롬(VI)標準液: 和光純藥 原子吸光分析用 크롬(VI)標準液(1,000 ppm)을 필요에 따라 適當한 濃度로 溶解해서 用하였다.

Styrene-divinylbenzene系 巨大網狀樹脂(Amberlite XAD-2): Rohm & Haas製 XAD-2를 믹서로 갈아서 30~48 mesh와 115~150 mesh가 되도록 체로 쳐서 用하였다.

에탄올: 和光純藥製 特級品(99.5%)를 그대로 썼다.

鹽化나트륨溶液: 和光純藥製 特級鹽化나트륨을 0.1 M 황산에 녹여서 4 M 溶液으로 調整하

었다.

Pyridine 溶液: Merck 特級品(99%)을 썼다.

黃酸水溶液: 和光純藥製 特級황산을 1 M 水溶液으로 묽혀서 사용하였다.

이 외의 試藥은 모두 分析用 特級品을 썼으며 試藥의 조제에 사용한 물은 증류수를 脫鹽한 다음, 過망간酸칼륨을 가하여 재증류한 純水를 사용하였다.

2.1.2 裝置

Shimadzu UV-200型 紫外可視分光光度計, Hitachi-Horiba H-5型 pH미터, Fisher 280型 眞空乾燥器 및 國際科學 SH-SV型 振盪器를 사용하였다.

2.2 分析用 DPC 樹脂 및 컬럼의 調製

2.2.1 分配係數 測定用 DPC 樹脂

XAD-2(30~48 mesh)를 3 M 염산으로 처리하고 窒酸銀용액으로 鹽素이온이 검출되지 않을 때까지 純水로 씻은 다음, Soxhlet 抽出器를 써서 에탄올과 에틸에테르로 각각 12시간씩 차례로 추출한 후 眞空乾燥器속에서 말린다. 이 乾燥樹脂 2g을 달아서 에탄올 20 ml를 가하고 실온에서 10분 동안 방치한다. 안지름이 10 mm인 유리관의 아래에 多孔性 polyvinyl chloride(PVC) 마개와 流量調節用 콕크를 장치한 다음, 에탄올에 膨潤시킨 樹脂를 채워 넣어 XAD-2 樹脂컬럼을 만든다. 이 컬럼에  $5 \times 10^{-3} M$  DPC-에탄올용액 25 ml를  $1 ml \cdot min^{-1}$ 의 流速으로 흘려 DPC를 樹脂에 고정시키고 계속하여 0.1 M 황산 12 ml를 같은 流速으로 흘려 컬럼 空隙부피(void volume)사이의 DPC-에탄올용액을 치환한다. 컬럼에서 DPC樹脂粒자를 꺼내어 眞空乾燥器속에서 말리고 DPC를 고정시킨 乾燥된 XAD-2樹脂粒자를 얻는다. 乾燥樹脂는 試料병에 넣고 DPC가 분해되지 않도록 꼭 막아서 전체를 알루미늄箔으로 싸 다음, 眞空乾燥器속에서 보관한다.

컬럼에 흘린 DPC 總量에서 황산洗液에 의하여 치환된 DPC를 빼면 乾燥樹脂 2g에 약  $7.3 \times 10^{-5}$  몰의 DPC가 고정되었으며, 이 양은 총량의 약 58%에 상당한다. DPC의 정량은 황산세액 일정량에 과량의 크롬(VI) 용액을 가하여 발색된 DPC-크롬錯體를 540 nm에서 比色하였다.

2.2.2 定量用 DPC 컬럼

위의 방법으로 얻은 乾燥 XAD-2(115~150 mesh)樹脂 1g을 비이커(50 ml)에 달아서 에탄올 10 ml를 가한 다음 실온에서 10분동안 방치한다. 안지름 1.5 mm, 길이 65 mm의 pyrex 毛細管의 아래 끝 5 mm 부근에 多孔性 PVC 마개를 한 定量用 컬럼에 에탄올에 懸濁시킨 XAD-2樹脂(115~150 mesh)를 일정한 조건에서 컬럼의 길이가 60 mm 되도록 균일하게 채워 넣은 다음, 컬럼의 위 끝에 多孔性 PVC 마개를 막는다. 컬럼을 10 ml 뷰렛끝에 실리콘고무관으로 연결하고  $2.0 \times 10^{-3} M$  DPC-에탄올용액 1.0 ml를 20분 동안에 흘린 다음, 뷰렛으로부터 빼고 컬럼의 양쪽 끝을 투명한 PVC 마개로 꼭 막아서 定量用 DPC 컬럼을 만든다. DPC의 분해를 방지하기 위하여 컬럼전체를 알루미늄箔으로 싸서, 차고 어두운 곳에서 보관한다. 이렇게 하여 乾燥 XAD-2 樹脂(115~150 mesh) 0.5g로부터 16개의 크롬(VI)定量用 DPC 컬럼이 조제된다.

2.3 크롬(VI)이온의 分配係數( $K_D$ )의 測定

2.2.1에서 조제된 分配係數 측정용 DPC 乾燥樹脂 0.1g을 정확하게 20 ml 試料병에 취하여 에탄올 0.3 ml로 濕潤시킨 다음, 0.1 M 황산酸性의 10 ppm 크롬(VI)용액 10 ml를 가하고 몹시 흔들어서 주었다. 일정시간후 試料병속의 樹脂粒자를 가라앉히고, 水層 일정량에 대하여 2.4의 방법으로 크롬(VI)을 측정하고 후, 다음 식에 따라 계산한다.

$$K_D = \frac{\text{DPC 樹脂중의 크롬(VI)의 濃度}}{\text{DPC樹脂의 무게(g)濃度}} \times \frac{\text{水層의 부피(ml)}}{\text{水層속의 크롬(VI)의 濃度}}$$

2.4 크롬(VI)이온의 定量

10 ml 메스플라스크에 2.3의 水層溶液 0.4 ml를 취하여 0.2% DPC-에탄올용액 0.4 ml를 가한 다음, 0.1 M 酸性이 되도록 1 M 황산을 첨가하고 純水로 10 ml 되게 묽힌다. 발색된 赤紫色인 크롬(III)-diphenylcarbazone 錯體의 吸光度를 540 nm에서 측정하고 미리 작성된 크롬(VI)정량용 檢量線을 이용하여 크롬(VI)이온의 濃도를

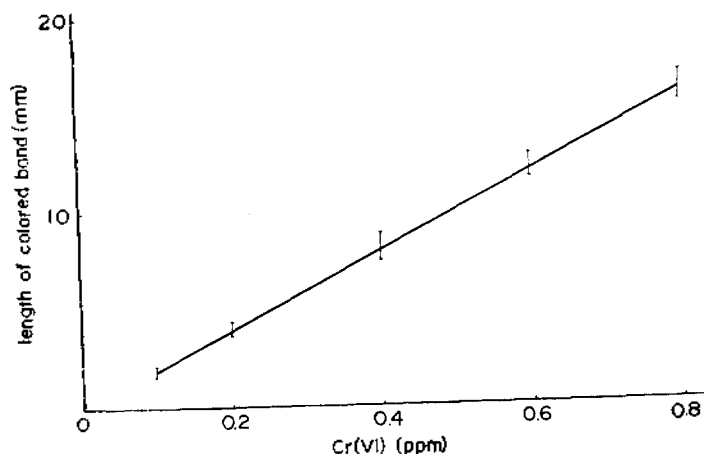


Fig. 1. Calibration line for chromium (VI).  
Total volume: 0.5 ml for 40 min.

정량한다. 검량선은 既知濃度の 크롬(VI)標準液을 사용하여 2.4의 조작에 따라 작성한다.

### 2.5 DPC 겔 컬럼에 의한 크롬(VI)의 분석操作

試料水를 10 ml 메스플라스크에 일정량 分取하고 4 M 鹽化나트륨 1.25 ml, pyridine 0.04 ml 를 가하고 0.1 M 황산酸性이 되도록 1 M 황산을 가한 다음, 純水로 표선까지 묽힌다. 10 ml 부엌 깔에 2.2.2에 따라 조제한 定量用 DPC 컬럼을 연결하고 試料水를 부엌에 옮긴 다음, 컬럼속에 氣泡가 들어가지 않도록 주의하면서 0.5 ml의 試料水를 약 40분 동안에 걸쳐 흘린다. 흰 색의 DPC 겔 컬럼은 컬럼속에 흘러 들어간 크롬(VI)의 양에 대응하여 위 끝으로부터 赤紫色으로 착색되므로 일정량의 試料水를 흘린 다음 컬럼의 着色帶의 길이를 측정하여 크롬(VI)簡易分析用 檢量線으로부터 크롬(VI)濃度を 구한다. 檢量線은 既知濃度の 크롬(VI)標準液을 사용하여 위의 조작에 따라 작성한다.

0.1~0.8 ppm의 크롬(VI)標準液 0.5 ml를 흘렸을 때의 檢量線은 Fig. 1과 같다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1 發色試藥의 選擇

微量의 크롬(VI)에 選擇的인 發色試藥으로는 옛부터 DPC가 잘 알려져 있으며, 酸性溶液에

서 크롬(VI)과 반응하여 진한 水溶性인 赤紫色錯體를 이루고<sup>16</sup> 그 吸收光係數 ( $3.14 \times 10^4$ )<sup>17</sup>도 크다. 이 錯體는 1:2(Cr:DPC) 組成의 陽이온錯體로서 과량의 아세트酸鹽, 過鹽素酸鹽, 鹽化物등의 존재하에서 高級알코올에 抽出된다.<sup>18-20</sup> 또한, DPC는 크롬(VI)과 반응할 때 色調의 변화가 예민하며 무색에서 赤紫色으로 변하므로 變色이 뚜렷하여 좋은 대조를 이룬다. 이밖에 크롬(VI)에 대한 選擇性이 높고 Mo(VI), Hg(I, II), Fe(III), V(V) 외의 원소는 妨害하지 않으며, 이들 金屬이온과의 킬레이트

들도 感度가 낮을 뿐 아니라 Mo(VI) 외의 킬레이트는 紫, 靑 또는 黃色이

### 3.2 有機溶媒 및 固定相메트릭스의 選定

DPC는 chlorobenzene 따위의 비교적 極性이 적은 有機溶媒에는 녹기 어려우나, 極性이 큰 아세톤이나 알코올에는 잘 녹는다. 또한 DPC는 공기산화될 수 있는 불안정한 시약이나, 無水 프탈酸-에탄올용액으로 조제하면 실온에서 오래 안정하게 보존된다고 알려져 있다.<sup>17</sup>

중전에 著者들이 몇가지 重金屬이온의 簡易分析法에서 겔 메트릭스로 선택한 styrene-2% divinylbenzene(SDVB)을 잘 팽윤시킨 chlorobenzene에는 DPC의 溶解度가 매우 적다. 반면, DPC를 잘 녹이는 알코올류에는 SDVB가 잘 팽윤되지 않기 때문에 DPC의 알코올용액을 사용하려면 SDVB는 試藥의 메트릭스로서는 적당하지 못하다. 근래에 合成高分子吸着劑로서 巨大網狀高分子인 Amberlite XAD가 특히 環境水中의 微量有機物の 吸着劑로써 활용되고 있다.<sup>21-26</sup> 그중, 疎水性이 큰 XAD-2는 比表面積 300 m<sup>2</sup>/g, 平均孔徑 90 Å, 細孔容積 42 vol%의 높은 吸着性을 가진 巨大網狀構造인 多孔性 polymer이며, DPC를 녹인 아세톤이나 알코올로 쉽게 濕潤되는 흰 가벼운(skeletal density 1.07 g/cm<sup>3</sup>) styrene-divinylbenzene 系의 多孔性 樹脂이다.<sup>27</sup>

그러므로 본 연구에서는 多孔性 XAD-2 樹脂에 DPC의 에탄올용액을 함유시킨 것을 分析컬럼에 충전시켜 사용하기로 하였다.

**3.3 XAD-2 樹脂의 粒度 및 分析컬럼**

樹脂粒子的 크기는 着色帶에 영향을 미칠 뿐 아니라, 分析컬럼의 크기도 좌우한다. 본법에서는 겔粒徑을 보다 작게 하고 컬럼의 안지름도 가늘게 함으로써 定量感度를 향상시켰다. XAD-2의 30~150 mesh (乾燥狀態에서) 粒子에 대하여 검토한 결과, 가는 粒徑인 115~150 mesh의 입자가 컬럼충진이 적당하였고, 가장 좋은 결과를 나타내었다. 따라서 본법에서는 115~150 mesh의 XAD-2 樹脂와 마이크로分析컬럼(안지름 1.5 mm, 길이 65 mm)으로 실험하였다.

**3.4 크롬(VI)-DPC 錯體 生成反應에 미치는 pH의 영향**

크롬(VI)-DPC 錯體 生成反應은 酸性에서 發色이 강하며, 0.02~0.1 M이 적당한 산성으로 알려져 있다.<sup>28</sup> 산성이 낮아지면 錯體의 發色이 낮아지며, 0.1 M보다 높아지면 發色이 불안정하게 된다.<sup>29</sup> 또한 황산酸性에서는 염산酸性보다 Fe(III)에 의한 發色이 약하므로 0.1 M 황산酸性이 크롬(VI)-DPC 錯體의 最適發色條件이라고 보고되어 있다.<sup>30</sup>

크롬(VI)-DPC 錯體의 生成과 樹脂에의 吸着에 미치는 振盪時間을 알아보기 위하여 2.3에 따라 조작하고, 진탕시간에 따르는  $K_D$  값을 측정할 결과 5시간이면 分配平衡이 성립되나, 완전한 平衡을 이루게 하기 위하여 6시간으로 정하였다.

또한 錯體의 生成과 樹脂에의 吸着(또는 抽出)은 試料水의 pH에 의존되므로 DPC 컬럼의 最適發色條件을 검토하기 위하여 DPC를 함유한 乾燥樹脂와 크롬(VI)水溶液을 pH를 변화시키면서 백트랩에 의한 分配實驗을 하였다. 즉 2.3의 조작에 따라 試料水의 液性を 변화시키면서 DPC 樹脂에 대한 크롬(VI)의 分配係數에 미치는 pH의 영향을 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. pH < 1.2에서는 거의 일정한 分配係數를 나타내며 크롬(VI)의 抽出率은 약 98%였다. 따라서 크롬(VI)의 選擇的인 濃縮에 의한 簡易分析에서 試料水의 pH는 0.1 M 황산酸性이 가장 적당하였다.

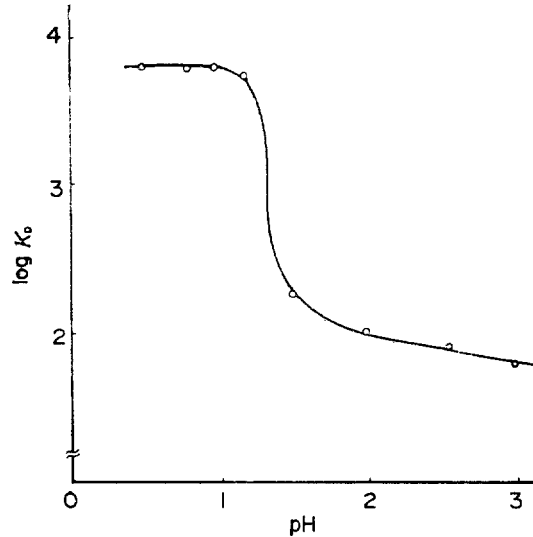
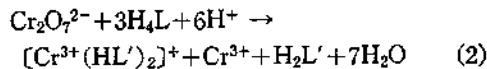


Fig. 2. Distribution behavior of chromium(III) diphenylcarbazone as a function of pH.

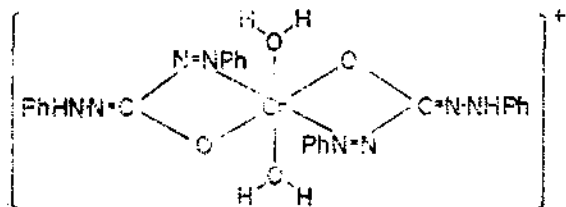
Solid phase: 0.1 g of  $7.3 \times 10^{-5} M$  DPC resin; Aqueous phase: 10 ml of 10 ppm Cr(VI) of various pH; Shaking time: 6 hr.

**3.5 添加試藥의 影響**

크롬(VI)과 DPC로 생성되는 水溶性 赤紫色의 化學種은 비교적 근래에 다음과 같이 설명되고 있다.<sup>31</sup> 즉 아래 반응식과 같이 DPC( $H_4L$ )에 의하여 크롬(VI)이 크롬(III)로 還元되는 반응과 크롬(VI)이 DPC를 diphenylcarbazone( $H_2L'$ )으로 酸化시키는 반응이 동시에 일어나므로 赤紫色錯體는 크롬(III)과  $H_2L'$ 과의 反應生成物로 알려져 있다.



이 錯陽이온은 鹽化物이온의 공존에 의하여 iso-amylalcohol에 추출된다. 이 錯體는 水溶液中에서 不飽和의 配位座가 水分子에 의하여 차지되므로 아래와 같은  $[Cr(HL')_2(H_2O)_2]^+$  모양의 구조로 생각된다. 그러므로 配位된 水分子를 pyridine이나 그밖의 鹽基性配位子로 置換하고 적당한 陰이온을 공존시키므로서 이 錯體를 이온쌍(ion pair)으로서 有機溶媒에 추출할 수 있



을 것이다. 양이온錯體를 有機層으로 추출하는 중요한 조건은 킬레이트錯 陽이온과 이온쌍을 형성하는 陰이온을 공존시키는 동시에 錯體에 配位수가 있으면 有機性 鹽基등으로 치환시켜야 한다. 이와 같은 조건하에서 이 이온쌍은 XAD-2樹脂와 같은 疎水性 高分子의 表面에 吸着되리라 고 기대된다. 따라서 여러 pyridine系의 有機性 配位子와 각종 陰이온에 대하여 검토한 결과, 有機性 配位子로서는 pyridine, 陰이온으로는 鹽化物를 썼을 때가 XAD-2樹脂에 가장 잘 吸着되는 사실을 알았으므로 이들의 添加量에 관하여 검토하였다. 0.1~0.8 ppm의 크롬(VI)試料水에 0.025~0.1 M pyridine과 0.1~1 M 鹽化나트륨을 공존시키면서 컬럼着色帶의 길이에 미치는 영향을 검토한 결과, pyridine 농도가 크면 錯體의 발색이 둔할 뿐 아니라 着色帶의 境界가 불명확하였다. 한편 鹽化나트륨농도가 작으면 色調가 흐리며 境界가 불명확한 着色帶가 길어지는 반면, 농도가 크게 되면 色調는 진해지나 着色帶의 길이가 너무 짧다. 이상의 실험 결과 0.05 M pyridine과 0.5 M 鹽化나트륨의 공존으로서 가장 적당한 色調와 着色帶의 길이 및 境界를 얻을 수 있었다.

流速은 DPC겔 입자가 작기 때문에(乾燥粒徑 115~150 mesh) 당연히 늦어지나, 크롬(VI)의 농도가 작을 때는 (2)式에서 나타나는 發色反應이 컬럼속에서 늦게 일어나므로 0.5 ml의 試料水를 40분 이내에 흘리면 色調가 불균일하며 境界도 불명확하기 때문에 40분 동안에 흘리기로 하였다. 컬럼에 흘린 0.5 ml의 試料水는 컬럼空隙부피(0.03 ml)의 약 17배가 되나, 본법에 의한 크롬(VI)이온의 定量感度は 10 mm의 着色帶에 대하여 약 0.3 μg의 크롬(VI)에 상당된다. 크롬(VI)이온 精량의 相對誤差는 0.1~

0.4 ppm에서는  $\pm 15 \sim \pm 10 \%$ 이고, 0.6~0.8 ppm에서는  $\pm 5 \%$ 이다.

### 3.6 妨害이온

DPC는 强酸性에서 Mo(VI), Hg(I, II), Fe(III) 및 V(V) 외의 金屬이온과는 반응하지 않는다. 이들의 金屬錯體의 색은 紫(Mo), 靑~靑紫(Hg), 黃~黃褐色(Fe, V)이며 水銀은 특히 鹽化物의 공존하에서 매우 發色感度が 낮은 것으로 알려져 있다<sup>18</sup>. 따라서 環境水속에 공존되기 쉬운 妨害이온의 영향을 검토할 목적으로  $2.0 \times 10^{-3} M$  DPC겔 컬럼에 대하여 여러가지의 金屬이온을 첨가한 0.6 ppm 크롬(VI)標準液을 試料水로 사용하여 2.5의 조작에 따라 着色帶의 길이를 조사하였다.

본법의 분석조건으로는 Fe(III)와 Cu(II) 외의 金屬이온은 100배량이상 공존하여도 分析컬럼의 着色帶에는 영향을 미치지 않았다. Diphenylcarbazone은 Cu(II)에 대한 抽出比色試藥으로 알려져 있다.<sup>32,33</sup> 이 점을 고려하면 Cu(II)에 의한 變色은 아마도 DPC속에 불순물로 포함된 diphenylcarbazone과의 반응에 기인된 것으로 생각된다. Fe(III)과 Cu(II)를 포함한 試料水에 가리움劑로서 0.02 M EDTA 2 ml씩을 가하고 컬럼에 흘린 다음, 着色帶를 측정 한 결과, 크롬(VI)의 100배까지의 Fe(III)과 50배까지의 Cu(II)가 효과적으로 각각 마스크되었다.

### 3.7 DPC겔 컬럼의 安定度

겔 컬럼의 安定度を 조사할 목적으로 알루미늄箔에 싸서 차고 어두운 곳에 보관한  $2.0 \times 10^{-3} M$  DPC겔 컬럼을 2개월 동안에 걸쳐, 0.6 ppm 크롬(VI)標準液에 대하여 着色帶의 길이, 色調 및 境界등을 조사한 결과 이 調査期間중에는 조제한 직후의 컬럼의 경우와 똑 같았다. 따라서 DPC겔 컬럼은 최소한 2개월 동안은 安定한 것을 알았다.

### 3.8 工場廢水에의 應用

본법을 電氣鍍金工場廢水에 적용하였다. 檢水에 가리움劑로서 EDTA를 가하고 본법에 따라 크롬(VI)을 측정 한 값과 비교하기 위하여 公署 公定試驗法의 DPC 吸光光度法으로 측정 한 값을 함께 Table 1에 나타내었다. 한편 吸光光度法

Table 1. Determination of chromium(VI) in industrial waste waters.

Sample	Cr(VI) found, ppm	
	This method	Instrumental*
A Electro plating plant**	0.5~0.6	0.56
B Electro plating plant***	0.7~0.8	0.70

\*Absorption spectrophotometric method using *s*-diphenylcarbazide. \*\*Sample diluted 2,000-fold. \*\*\*Sample diluted 100-fold.

으로 Fe(III)과 Cu(II)의 함량을 측정할 결과, A廢水는 Fe(III) 17.1 ppm과 Cu(II) 2.2 ppm 이고 B廢水는 Fe(III) 8.6 ppm과 Cu(II) 9.0 ppm로서 이들의 함량은 모두 크롬(VI)이온에 대한 最大許容値에 미달되므로 廢水속의 크롬(VI)이온을 측정하는 데는 妨害되지 않았다. 따라서 본법은 실험오차범위내에서 工場廢水중의 크롬(VI)에 대한 簡易分析法으로 응용할 수 있었다.

#### 4. 結 論

DPC의 에탄올용액으로 膨潤시킨 XAD-2樹脂(乾燥狀態에서 115~150 mesh)를 채운 마이크로 컬럼을 조제하였다. 鹽化나트륨과 pyridine을 가한 0.1M 황산酸性의 試料水 0.5 ml를 마이크로 컬럼에 40분 동안에 걸쳐 흘리고 변색된 컬럼의 着色帶의 길이로부터 試料水중의 0.1~0.8 ppm의 크롬(VI)이온을 相對誤差 ±5~±15%로 簡易定量할 수 있었다. DPC겔 컬럼은 안정하며, 妨害이온이 적으므로 가리움劑로써 EDTA와 극히 소량의 試料水만으로 ppm 레벨 이하의 크롬(VI)이온을 간단하게 정량할 수 있으므로 工場廢水중의 크롬(VI)이온을 野外分析하는데 적합하였다.

본 연구의 일부는 1979년도 峨山社會福祉事業財團의 研究支援으로 이룩된 것이다. 이에 당국에 감사의 뜻을 표한다.

#### REFERENCES

- J. F. Pankow and F. E. Janauer, *Anal. Chim. Acta*, **69**, 97 (1974).
- T. Ichikawa, K. Kato, K. Yokoyama and H. Kakihana, *Chem. Soc. Japan.*, No. 2, 350 (1976).
- M. V. N. Murty, V. M. Rao, M. N. Sastri, *J. Ind. Chem.*, **57**, 688 (1980); K. Yoshimura and S. Ohashi, *Talanta*, **25**, 103 (1978).
- T. Goto and S. Ginba, *Japan Analyst*, **23**, 517 (1974); W. J. Whang, *Anal. Chim. Acta*, **119**, 157 (1980).
- M. Iqbal and M. Ejaz, *Anal. Chim. Acta*, **74**, 125 (1975); *Anal. Chem.*, **47**, 936 (1975).
- R. E. Cranston and J. W. Murray, *ibid.*, **99**, 275 (1978).
- S. Kaneko, K. Tsukamoto and F. Imoto, *J. Chem. Soc. Japan.*, No. 9, 1298 (1978).
- 環境保全法, P. 12, 25, 法律第3213號, 1979.
- 公害公定試驗法(水質分野), P. 59~64, 環境廳告示第81-2號, 1981.
- “YOSHITEST” 簡易水質検査器(公害對策用), 吉富製藥; “PONAL KIT” 水質分析 Kit Series No. 909, 同仁化學; 上野景平, 田端健二, 中原啓司, 萩原耕一 “簡易水質試驗法” 共立出版, 東京, 1975.
- K. Ueno, T. Yano and T. Kojima, *Anal. Lett.*, **5**, 439 (1972); Y. Sekizuka, T. Kojima, T. Yano and K. Ueno, *Talanta*, **20**, 979 (1973); T. Yano, S. Ide, Y. Tobeta, H. Kobayashi and K. Ueno, *ibid.*, **23**, 457 (1976); S. Ide, M. Takaki and K. Ueno, *Japan Analyst*, **28**, 184 (1979).
- Y. K. Lee, K. J. Whang and K. Ueno, *Talanta*, **22**, 535 (1975).
- Y. K. Lee, K. J. Whang and K. Ueno, *ibid.*, **23**, 244 (1976).
- Y. K. Lee and K. Ueno, *Japan Analyst*, **29**, 283 (1980).
- Y. K. Lee and K. Ueno, *ibid.*, **29**, 548 (1980).
- P. Cazeneuve, *Bull. Soc. Chim.*, **23**, 701 (1900); **25**, 761 (1901).
- J. F. Ege, Jr. and L. Silverman, *Anal. Chem.*, **19**, 693 (1947).
- A. Moulin, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 295 (1904).
- R. T. Pflaum and L. C. Howick, *J. Amer. Chem.*

1. J. F. Pankow and F. E. Janauer, *Anal. Chim.*

- Soc.*, 78, 4862 (1956).
20. R. Powell and C. R. Taylor, *Chem. & Ind. London*, 726 (1954).
21. G. A. Junk, J. J. Richard, M. D. Grieser, D. Witiak, J. L. Witiak, M. D. Arguello, R. Vick, H. J. Svec, J. S. Fritz and G. V. Calder, *J. Chromatogr.*, 99, 745 (1974).
22. C. H. Chu and D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, 46, 330 (1974).
23. A. K. Burnham, G. V. Calder, J. S. Fritz, G. A. Junk, H. J. Svec and R. Willis, *ibid.*, 44, 139 (1972).
24. E. H. Crook, R. P. McDonnell and J. T. McNulty, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 14, 113 (1975).
25. G. A. Junk, C. D. Chriswell, R. C. Chang, L. D. Kissinger, J. J. Richard, J. S. Fritz and H. J. Svec, *Z. Anal. Chem.*, 282, 331 (1976).
26. C. D. Chriswell, R. L. Ericson, G. A. Junk, K. W. Lee, J. S. Fritz and H. J. Svec, *J. AWWA.*, 669 (1977).
27. "Summary Bulletin Amberlite Polymeric Absorbents", P. 3, Rohm and Haas Co., Philadelphia Pa., 1978.
28. E. B. Sandell "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd. Ed., P. 393. Interscience, New York, 1959.
29. B. E. Saltzman, *Anal. Chem.*, 24, 1016 (1952).
30. G. P. Rowland, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 442 (1939).
31. H. Sano, *Anal. Chim. Acta*, 27, 398 (1962); E. V. Kovalenko and V. I. Petrashen, *J. Anal. Chem. USSR.*, 18, 645 (1963); E. Najdeker, *Proc. Soc. Anal. Chem.*, 8, 194 (1971); H. Marchart, *Anal. Chim. Acta*, 30, 11 (1964).
32. L. N. Lapin and N. V. Reis, *Zh. Anal. Khim.*, 13, 426 (1958).
33. R. E. Stoner and W. Dasler, *Anal. Chem.*, 32, 1207 (1960).