

## 큰 그물 구조-DPC수지에 의한 Cr(VI)의 농축

禹仁和 · 徐東晔 · 黃圭子\* · 李龍根†

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

(1983. 4. 14 접수)

## Enrichment of Chromium(VI) by Macroreticular DPC Resin

In Hwa Woo, Tong Oh Seo, Kyu Ja Whang\* and Yong Keun Lee†

Department of Chemistry, College of Science, Yonsei University, Seoul 120, Korea

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

Seoul 140, Korea

(Received April 14, 1982)

**요 약.** Diphenylcarbazide를 흡착시킨 큰그물구조 수지를 사용하여 컬럼 조작에 의해 0.1M 황산수용액에서 크롬(VI)이온을 선택적으로 농축하였다. 서로수의 액성과 유속을 조절하여 각종 수지에 대해 크롬(VI)이온 추출실험을 한 결과 Diaion HP-20이 가장 큰 돌파교환용량을 나타내었다. Diaion HP-20에 대해 크롬(VI)이온의 돌파점은 흡착된 DPC의 농도에 비례하였으며 크롬(VI)이온의 농도가 진할 때가 물을 때 보다 높은 돌파교환용량을 나타냈다. 또한 일반 환경수 속에 공존되기 쉬운 각종 중금속 이온들에 대한 크롬(VI)이온의 농축에 미치는 영향을 조사한 결과 10 ppm 크롬(VI)이온에 대해 철(III)이온을 제외한 모든 금속 이온들은 100배까지 공존하여도 영향을 미치지 않았으며 철(III)이온은 10배까지 방해되지 않았다. 크롬(VI)이온 추출에 이용된 겔 입자는 메탄올로서 쉽고도 효과적으로 재생되므로 반복 사용할 수 있다.

**ABSTRACT.** Using a column of macroreticular gel beads impregnated with alcohol solution of diphenylcarbazide(DPC), the enrichment of Cr(VI) ion in 0.1M sulfuric acid was investigated. The column performance was compared with respect to the types of solid support such as Amberlite XAD and Diaion HP. Diaion HP-20 was found to be most suitable for this purpose. The break through point was increased when increasing the amount of DPC adsorbed in the resin and the concentrated sample solution showed higher break through capacity than the dilute one. The extraction of Cr(VI) was not affected by the presence of 100 ppm Fe(III) which amounted to ten times of 10 ppm Cr(VI) and the presence of other metal ions which amounted to 100 times of 10 ppm Cr(VI). Because the used gel particles were effectively regenerated with methanol, they were able to be used repeatedly.

### 1. 서 론

화학 공업의 발전과 더불어 크롬은 합금, 염료나 합성감미료 등의 유기합성, 성냥, 요업안료, 피혁처리 그리고 전기도금 등에 널리 사용

되고 있다. 그중 크롬(VI)이온 (이하 Cr(VI)으로 약기)은 강한 산화작용 때문에 임이나 기도 또는 피부를 거쳐서 흡수되면 호흡장애 및 피부 질환을 일으키며 장시간 Cr(VI)에 노출될 때 만성장애로서 폐암을 유발한다. 이와같이 유독성

인 Cr(VI)는 각종 산업폐수로 부터 공공용수로 방류되어 환경오염의 문제로서 대두되고 있다. 이에 Cr(VI)의 농축 분리가 다방면으로 연구되어 오던 바 Goto들<sup>1</sup>은 도금폐수 속의 Cr(VI)를 고분자 아민인 Amberlite LA-Xylene 용액으로, Iqbal 들<sup>2</sup>은 4-(5-nonyl)pyridine-benzene 용액으로 핵 분열생성물로부터 Cr(VI)를 각각 추출분리 하고 Pankow<sup>3</sup>들은 바닷물로부터 Yoshimura 들<sup>4</sup>은 바닷물과 하천수, Akaiwa 들<sup>5</sup>은 폐수로부터 Cr(VI)를 이온교환법으로 농축하였다. 또한 Cranston 들<sup>6</sup>은 하천수 및 바닷물 속의 Cr(VI)를 수산화제 2철로 공침농축하였고 Kaneko 들<sup>7</sup>은 Silica-titania 겔이 Cr(VI)의 흡착제로서 우수하다는 사실을 보고 한 바 있다. 종전까지는 중금속이온이나 유기물 흡착제로는 흡착 능력이 우수한 활성탄이 많이 쓰였으나 그 탈착율이 좋지 않으며 자체의 정체가 번거러우므로 최근에는 합성고분자 흡착제로서 큰 그물구조 수지(Macroreticular resin)인 Amberlite XAD나 Diaion-HP가 환경수 속의 미량의 유기물을 흡착시키기 위한 목적으로 널리 사용되고 있다<sup>8~14</sup>.

저자들은 유기시약을 침윤시킨 Amberlite XAD-2 수지를 사용하여 컬럼조작으로 환경수 속의 Cr(VI)를 ppm 농도 이하까지 선택적으로 간이 정량하는 법을 발표한 바 있다<sup>15</sup>.

본 실험에서는 큰 그물구조수지를 컬럼에 채우고 Diphenylcarbazide(이하 DPC로 약기)를 흡착시킨 DPC 겔컬럼을 사용하여 전보<sup>15</sup>에서 설정된 DPC 겔에 의한 Cr(VI)의 정량조건을 기초로 하여 시료수 속의 Cr(VI)를 선택적으로 추출할 목적으로 컬럼조작에 의해 Cr(VI)을 농축 포집하였다.

그리하여 가장 돌파교환용량(Break through capacity)이 큰 수지를 선택하고 유속, DPC의 농도 그리고 Cr(VI)의 농도를 변화시켜 최적추출 조건을 찾기 위한 실험을 하였다. 또한 각종 공존 이온의 영향을 조사하였으며 수지의 재생 방법에 대해서도 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 장치

#### 2.1.1 시약. S-diphenylcarbazide(DPC):

Dotite 특급시약을 4%무수프탈산-메탄올 용액에 소정의 농도가 되도록 녹였으며 이 시약은 사용하기 직전에 만들었다.

Cr(VI) 표준용액: Wako 원자흡광분석용 Cr(VI) 표준액(Cr 1,000 $\mu$ g/ml, F=1.00, 20°C)을 필요에 따라 적당한 농도로 묽혀서 썼다.

Fe(III)표준용액: Merck 제 분석용 질산제 2철을 5000 ppm이 되도록 0.1M 황산으로 만든 다음 적당한 농도로 묽혀 전 실험을 통하여 사용했다.

Styrene-divinylbenzene 계 큰 그물 구조, 수지: Rohm and Haas 제 XAD-1, 2, 4와 Mitsubishi Kasei 제 Diaion HP-10, 20을 각각 28~42 mesh가 되도록 체로 쳐서 사용하였다.

메탄올: Wako 특급품(99.5%)을 그대로 썼다.

황산수용액: Wako 특급 황산을 순수로 묽혀서 사용하였다. 이외의 시약은 모두 분석용 특급 시약을 썼다.

#### 2.1.2 장치. Shimadzu UV-200 자외 및 가시 분광광도계, Chemtrix type-60A pH 메타, Toyo SF-160K 분획분취기, Fisher 280형 진공진조기, 국제화학 SH-SV 진탕기와 Varian AA-375 원자 흡광광도계를 사용하였다.

### 2.2 실험법

#### 2.2.1 DPC 겔 조제. 28~42 mesh의 각종 XAD와 HP 수지들은 각 3M 염산으로 처리하고 질산은 용액으로 염소 이온이 점출되지 않을 때까지 순수로 씻은 다음 Soxhlet 추출기를 써서 메탄올로 12시간 추출한 후 더 이상 무게 변화가 없을 때까지 진공 메사케이터 안에서 말려서 보관한다.

이렇게 처리된 수지중 Diaion HP-20 2g을 정확하게 달아서 메탄올 20ml를 가하고 실온에서 약 10분간 둔 다음 안지름이 10mm인 유리관의 아래에 다공성 polyvinyl chloride(PVC)마개와 액량을 조절하기 위해 스톱콕크를 장치하고 메탄올에 팽윤시킨 수지를 채웠더니 높이가 13.2cm가 되었다. 그 위에 다공성 PVC마개를 올려놓은 후 DPC 메탄올 용액 25ml를 1 ml·min<sup>-1</sup>의 유속으로 수지에 흡착시켜 DPC 겔

을 만들었다. 틈새 부피에 존재하는 DPC를 씻어주기 위하여 0.1M 황산을 3 ml 단위로 12 ml 까지 흘려주고 그 후로는 5 ml 씩 흘려 전체 50 ml 까지 흘려주었다. 그 결과 9 ml 때까지는 DPC가 씻겨 내려오나 9~12 ml 분액중에는 DPC가 검출되지 않았으며 그 이후 50 ml 때까지도 같은 결과 이었다. 따라서 황산 12 ml를 1 ml·min<sup>-1</sup>의 유속으로 컬럼에 흘려 DPC 겔 입자 사이의 DPC를 씻어내려서 Cr(VI) 농축용 DPC 겔 컬럼을 만들었다. DPC를 포함하지 않은 컬럼을 같은 방법으로 만들어 수지 부피를 측정된 다음 매탄올의 액면을 수지층의 최상단까지 내린 후 수지층 사이의 매탄올을 밀어서 모두 배출시키고 그 배출량을 측정할 결과 이동상의 부피는 3.3 ml였다. 또한 팽윤된 수지의 부피와의 차로부터 7.0 ml의 고정상의 부피를 얻었다.

**2.2.2 DPC의 정량.** DPC 겔 컬럼에 고정된 DPC의 양은 DPC 겔 컬럼 조제시 세액 속의 유출된 DPC를 측정하면 쉽게 알 수 있다. 틈새 부피 내의 DPC를 제거하기 위해 흘린 0.1M 황산 세액 일정량을 10 ml 메스플라스크에 취하고 10 ppm Cr(VI) 용액 1 ml를 가한 후 0.1M 황산 산성이 되도록 1M 황산을 가하고 순수로 묽힌 다음 540 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성된 DPC 정량용 검량선으로부터 세액속의 DPC 농도를 측정하였다.

**2.2.3 컬럼조작에 의한 Cr(VI)의 농축.** 2.2.1에 따라 만든 DPC 겔 컬럼을 실리콘 고무 관으로 Cr(VI) 시료 용기에 연결한 다음 컬럼 아래에 장치한 액량조절용 스톱콥크로 시료액의 유속을 조절하면서 분획분취기로 컬럼 유출액을 10 ml 씩 나누어 모았다.

**2.2.4 Cr(VI)의 정량.** 나누어 모은 컬럼 유출액 속의 Cr(VI)의 농도는 10 ml 메스플라스크에 0.4 ml의 유출액과 0.2% DPC 매탄올 용액 0.4 ml를 취하고 0.1M 황산 산성이 되도록 1M 황산을 가한 다음 표선까지 순수로 묽힌 후, 발색된 적자색을 540 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성된 Cr(VI) 정량용 검량선으로부터 유출액 속의 Cr(VI)의 농도를 측정하였다<sup>16</sup>.

**2.2.5 분배계수  $K_D$ 의 측정.** 2.2.1에 따라

조제하여 진공건조기 속에서 말린 큰 그물구조 DPC 수지를 0.1 g 씩 정확하게 달아 전보<sup>15</sup> 2.3의 조작에 따라 용액중의 Cr(VI)의 농도를 측정하고 다음 식에 의해 Cr(VI)의 분배계수  $K_D$  값을 구하였다.

$$K_D = \frac{\text{수지입자속의 Cr(VI) 농도/수지입자무게 (g)}}{\text{용액속의 Cr(VI) 농도/용액부피 (ml)}}$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Cr(VI)의 농축에 미치는 진탕시간과 pH의 영향

**3.1.1 진탕시간.** DPC 겔에 대한 Cr(VI)의 농축에 미치는 진탕시간의 영향을 검토하기 위하여 2.2.5에 따라 진탕시간을 변화시키면서 실험하여  $K_D$  값을 측정할 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 약 5시간 진탕시키면 거의 평형에 도달하나 완전한 평형을 이루기 위해서는 진탕시간을 6시간으로 결정하였다.

**3.1.2 Cr(VI) 시료액의 pH.** Cr-DPC 착체의 생성과 수지에의 흡착은 시료수의 pH에 의존되므로 최적농축 조건을 검토하기 위하여 DPC를 흡착시킨 건조수지와 Cr(VI) 시료액을 진탕시간은 6시간으로 고정시키고 pH를 바꾸어 가면서 위의 방법으로 실험한 결과도 Fig. 1에 함께 나타내었다. 그 결과 pH 1.2 이하에서는  $\log K_D$  값이 거의 일정하며 Cr(VI) 추출율이 약 97%

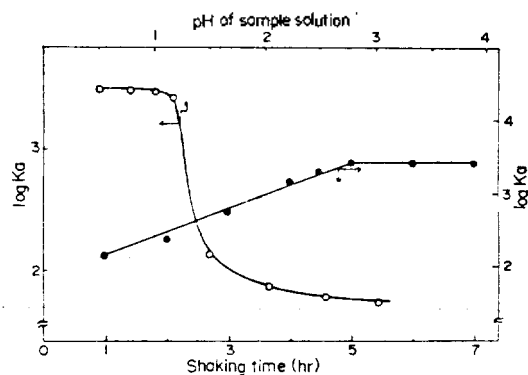


Fig. 1 Effect of shaking time and pH on distribution coefficients.

DPC-gel: 0.1g of HP-20 impregnated with  $4.5 \times 10^{-6}$  mol DPC. Sample solution: 10 ml of 10 ppm Cr(VI) ion.

었다. 그러나 pH가 높아질수록  $\log K_D$  값이 급격히 감소하였다. 따라서 이후 실험은 시료수의 액성을 pH 1이 되도록 황산으로 유지하였다. 그런데 이러한 결과는 Cr(VI)와 DPC의 반응은 0.025~0.1 M 황산 산성이 적당하다고 한 Sandell의 주장<sup>16</sup>과 Cr-DPC 착체의 진한 적자색은 pH 1.0~1.4에서 최대로 발색되고 pH가 높아질수록 급격히 퇴색되어 중성이나 염기성에서는 발색되지 않는다고 한 Pflaum 등의 보고와 일치한다<sup>17</sup>.

### 3.2 고정상 매트릭스의 선정

근래에 합성고분자 흡착제로서 큰 그물구조수지인 Amberlite XAD와 Diaion HP가 환경수중의 미량유기물의 흡착제로서 활용되고 있다<sup>18-23</sup>. 이들 XAD-1, 2, 4와 HP-10, 20들은 비표면적(Specific surface area), 평균공경(Average pore size), 세공부피(Porosity volume)가 커서 좋은 흡착성을 갖는 큰 그물구조의 Polymer로서 DPC를 녹인 알코올 용액에 쉽게 침윤되는 백색의 가벼운 Styrene-divinylbenzene 계의 다공성 수지이다<sup>24</sup>. 그러므로 본 연구에서는 이와같은 큰 그물구조인 다공성 수지에 DPC-알코올 용액을 흡착시킨 겔 입자를 Cr(VI) 농축용 매트릭스로 사용하기로 하였다.

### 3.3 각종 수지에 대한 Cr(VI)의 돌파교환용량

styrene-divinylbenzene 계의 각종 큰 그물구조 수지로 2.2.1의 방법에 따라 일정 농도의 DPC-메탄올 용액으로 DPC 겔 컬럼을 조제하고 pH 1 황산 산성의 10ppm Cr(VI) 용액을  $1\text{ ml min}^{-1}$ 의 유속도로 컬럼에 흘린 다음 2.2.2와 2.2.3에 따라 수지에 흡착된 DPC 양과 추출된 Cr(VI)의 양을 구하고 돌파교환용량을 비교하

여 Table 1에 나타내었다. 컬럼을 만들때 황산 새액에 포함된 DPC의 양으로 부터 컬럼 고정상 매트릭스에 흡착된 DPC의 양을 추정할 수 있으며 그 양은 대략 초농도의 68~74%였다. DPC 겔 컬럼에 의하여 추출된 Cr(VI)의 양은 돌파점까지 추출된 양을 합하여 구했으며 돌파교환용량은 DPC와 Cr(VI)이온이 3:2의 결합비로 추출된다는<sup>17,25,26</sup> 전제하에 계산된 값에 대한 돌파점까지 추출된 Cr(VI)의 양과의 비율이다.

Table 1의 돌파교환 용량으로 미루어 보아 Diaion HP-20이 가장 우수한 것으로 나타났다. 또한 수지에 흡착된 DPC의 양, 추출된 Cr(VI)의 양과 돌파교환용량은 모두 수지의 표면적에 비례하는 경향을 나타내었다. 한편 XAD-7과 XAD-8에 대해서도 같은 실험을 하였는데 Cr(VI)의 시료액을 흘릴 때 생성되는 Cr-DPC의 붉은색 착화합물이 첫번째 분획부터 유출액속에 함께 섞여 나오는 것을 볼 수 있었다. 그 이유는 XAD-1, 2, 4와 HP-10, 20은 polystyrene 골격으로 이루어진 소수성의 비극성 흡착제<sup>24</sup>이므로 수용액으로부터 흡착이 일어날 때 형성된 착화합물의 소수성 부분인 벤젠 고리쪽이 수지에 안정하게 흡착되나 Acrylic ester 계인 XAD-7과 8은 소수성이 적고 약간 극성을 띠는 중간극성(intermediate polarity)인 흡착제이므로 수용액 안에서 형성된 같은 착화합물들 중 일부가 유출액과 같이 유출되어 나오는 것으로 생각된다.

### 3.4 Cr(VI)의 추출에 미치는 영향

**3.4.1 DPC의 농도.** Diaion HP-20을 사용하여 2.2.1에 따라 DPC의 초농도를 변화시켜 각, DPC 겔 컬럼을 조제한 결과 컬럼 고정상에

Table 1. Comparison of break through capacities for macroreticular DPC resins.

Resin	XAD-1	XAD-2	XAD-4	HP-10	HP-20
Surface Area ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )*	100	300	725	501	718
Adsorbed DPC ( $\text{mol} \times 10^6$ )	8.45	8.65	9.27	8.91	8.99
Extracted Cr(VI) ion(mg)	0.20	0.45	1.10	0.90	1.18
Break through capacity (%)	7	15	34	29	38

\*Reference : 24), Amount of initial DPC:  $1.25 \times 10^{-4}$  mol, Flow rate:  $1\text{ ml min}^{-1}$ , Sample solution : 10 ppm Cr(VI) ion in 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

서 흡착된 DPC의 양은 대략 초농도의 72~81%이었다. 여기에 각각 10 ppm 과 20 ppm의 Cr(VI)시료용액을 흘려서 얻은 추출곡선을 Fig. 2에 그 결과를 Table 2에 요약하였다. 컬럼번호 1, 2, 3 및 4, 5, 6은 겔 조제시 DPC의 초농도를 변화시킨 것에 각각 10 ppm 과 20ppm의 Cr(VI)이온을 포함한 0.1 M 황산수용액을 흘린 결과이다.

컬럼번호 1, 2, 3 및 4, 5, 6의 무리에서 Cr(VI)의 농도가 10 ppm일때의 돌파교환용량은 20 ppm때 보다 훨씬 적다. Fig. 2에서 대응하는 같은 양의 컬럼에 대하여 비교하면 Cr(VI)의 농도가 20 ppm인 경우의 돌파점이 10 ppm인 경우의  $\frac{1}{2}$  이상이었다. 이 결과는 Cr(VI)의 농도가 클수록 높은 효율로 추출됨을 뜻한다.

한편, Fig. 2에서 유출부피(Effluent volume)가 증가하여도 유출액의 Cr(VI)의 농도가 원액의 농도에 미치지 못하는 현상은 HP-20 수지에 의하여 Cr(VI)의 일부가 Cr(III)로 환원된 것으로 해석된다. 이러한 사실은 HP-20 수지 만으로 만든 컬럼에 10 ppm Cr(VI)를 흘려서 유출액중의 Cr(VI)의 농도를 2.2.3에 따라 흡광광도 법으로 측정하고 이 유출액을 다시 원자흡광광도계로 측정하여 전 Cr의 농도를 측정하여 비교하므로써 확인하

였다. 그 결과 유출부피가 아무리 증가하여도 10 ppm 중 1 ppm 정도의 Cr(VI)은 Cr(III)이온으로 HP-20 수지에 의해 환원된다는 사실을 알았으나, 그 이유는 알수 없었다.

3.4.2 유출속도. 같은 DPC 농도의 컬럼에 대하여 Cr(VI)시료액의 유속을 2, 3배로 변화시켜서 얻은 추출곡선은 Fig. 3과 같다. 유속이 2배, 3배 일때의 돌파점은 유속이 1 ml·min<sup>-1</sup>일 때의 각각  $\frac{1}{2}$ 배와  $\frac{1}{3}$ 배가 넘으며 돌파점까지의 Cr(VI)의 추출량은 유속이 1, 2, 3 ml·min<sup>-1</sup>일 때 각각 1.18 mg, 1.06 mg 과 0.88 mg으로 감소하였고 돌파교환용량 역시 38%, 34%와 28%로 감소되었다. 유속이 1 ml·min<sup>-1</sup>보다 느리면 돌파점이 좀더 길어질 것으로 예상되나

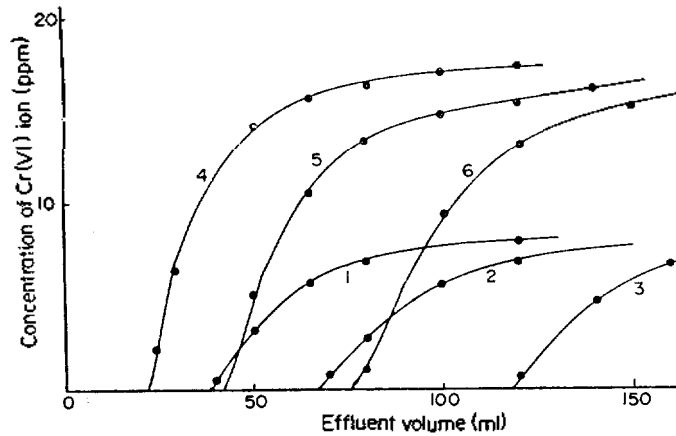


Fig. 2 Extraction curves of Cr(VI) ion with DPC gel column. Each number of curve corresponds to column number of Table 2.

Table 2. Extraction of Cr(VI) ion with DPC gel column.

Column No.	DPC in column (mol×10 <sup>3</sup> )	Concentration of Cr(VI) (ppm)	Break through point(ml)	Extracted* Cr(VI) (mg)	Break through capacity (%)
1	2.53	10	38	0.38	43
2	4.72	10	66	0.66	40
3	8.99	10	118	1.18	38
4	2.53	20	22	0.44	50
5	4.72	20	42	0.84	51
6	8.99	20	75	1.50	48

Flow rate: 1ml·min<sup>-1</sup>, Resin: Diaion HP-20

\*The amount of Cr(VI) calculated from break through point.

Cr(VI)농축에 소요되는 시간이 길어지므로 비능률적이다. 따라서 본 실험에서의 유속은  $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 가 적당하였다.

3.5 공존이온의 영향

DPC는 강산성 하에서 Mo(VI), Hg(I, II), Fe(III) 및 V(V)이외의 금속이온과는 반응하지 않으며<sup>19</sup> 이들 착체의 색은 자주(Mo), 청~청자(Hg), 황~황갈색(Fe, V)이다.

따라서 일반 환경수에 흔히 공존하는 여러 금속이온들의 Cr(VI)농축에 미치는 영향을 조사할 목적으로 2.2.1의 조작에 따라 조제한  $8.99 \times 10^{-5}\text{ mol}$ 의 DPC가 흡착된 질 켈럼에 대하여 여러 중금속 이온을 공존시킨 pH 1의 10 ppm Cr(VI) 표준용액을 시료액으로 하여 Cr(VI)의 추출에 미치는 영향을 조사한 결과 (III)을 제외한 모든 금속은 Cr(VI)의 100 배까지 공존되어도 Cr(VI)의 농축에 영향을 미치지 않았으며

Fe(III)은 10 배까지 공존이 허용되었다. 한편 Mo(VI), Hg(I, II) 및 V(V)은 일반 환경수에 공존될 기회가 적은 중금속이므로 본 실험에서는 고려하지 않았다.

공존 허용농도가 제일 적으며 일반 환경수속에 가장 공존되기쉬운 Fe(III)에 관하여 그 공존량이 Cr(VI) 농축에 미치는 영향을 알아 보았다. 즉 10 ppm의 Cr(VI)시료액에 Fe(III)의 첨가량을 변화시키면서 Cr(VI)의 농축 거동을 조사한 결과는 Table 3과 같다. 10 ppm의 Cr(VI)의 10배에 해당되는 100 ppm의 Fe(III)이 공존된 경우 돌파점 추출된 Cr(VI)의 양 그리고 돌파교환용량은 시료액이 10 ppm의 Cr(VI)만인 경우와 같은 결과를 나타내므로 Cr(VI)의 추출에 영향을 미치지 않았으나 Fe(III)의 공존량이 많을 수록 돌파점이 줄어드는 동시에 추출된 Cr(VI)의 양과 돌파교환용량이 비례적으로 감소하였는데 그 이유는 Fe(III)이 과량으로 존재하면 Fe(III)과 수지에 침윤되어 있던 DPC의 일부가 반응하여 Cr(VI)와 DPC와의 착체 형성 기구와 같이 DPC를 Diphenylcarbazone으로 산화시키므로 Cr(VI)와 반응할 DPC가 줄어드는 외에, 이때 환원된 Fe(II)가 Cr(VI)의 일부를 Cr(III)으로 환원시키는 까닭에 Cr(VI)의 농도 역시 감소되는 두 효과가 동시에 영향을 끼치는 것으로 생각된다.

3.6 실제 시료수에의 응용  
본 실험을 Cr(VI)을 함유하고 있는 공장폐수에 적용하기 위하

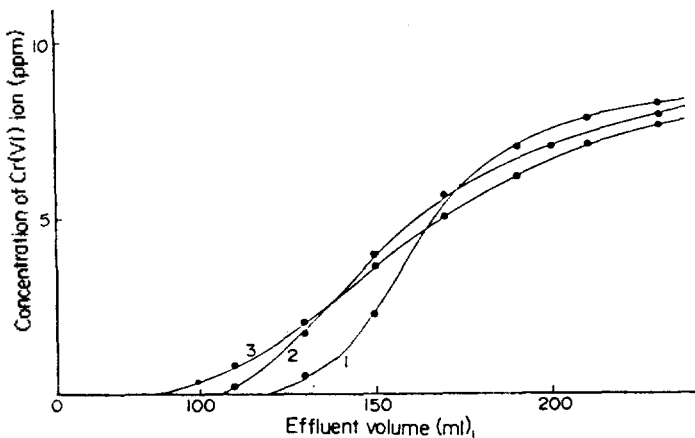


Fig. 3. Effect of flow rate on the extraction of Cr(VI) ion. Sample solution: 10 ppm Cr(VI) in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Stationary phase: Diaion HP-20 impregnated with  $8.99 \times 10^{-5}\text{ mol}$  DPC. Flow rate: 1;  $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , 2;  $2\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , 3;  $3\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Table 3. Extraction of Cr(VI) ion in the presence of Fe(III) ion.

Added Fe(III) (ppm)	0	100	300	400	500
Break through point (ml)	118	118	110	102	97
Extracted Cr(VI) ion (mg)	1.18	1.18	1.10	1.02	0.97
Break through capacity(%)	38	38	35	33	31

Stationary phase : 2 g of Diaion HP-20 impregnated with  $8.99 \times 10^{-5}\text{ mol}$  DPC. Sample solution : 10ppm Cr(VI) in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Flow rate :  $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

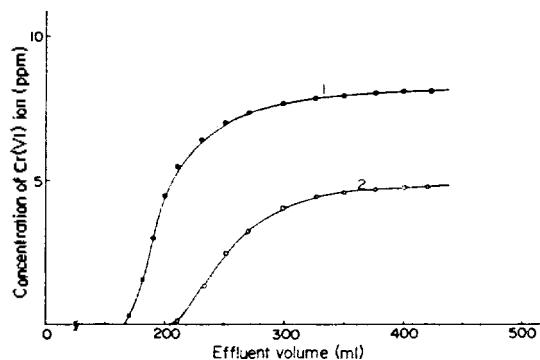


Fig. 4. Removal of Cr(VI) ion from industrial waste effluents.

1: A waste effluent(877ppm) is diluted 100 fold; 2: B waste effluent (54ppm) is diluted 10 fold. DPC :  $8.99 \times 10^{-5}$  mol, Flow rate :  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , Resin : 2 g of Diaion HP-20 impregnated with  $8.99 \times 10^{-5}$  mol DPC.

여 877 ppm(A폐수)와 54 ppm(B폐수)의 Cr(VI)을 함유한 도금폐수를 각각 0.1 M 황산 산성이 되도록 100 배와 10 배로 묽혀서  $8.99 \times 10^{-5}$  몰의 DPC가 침윤된 겔 컬럼에 흘린 결과는 Fig. 4와 같다. 폐수 A의 돌파점은 163ml 이고 폐수 B는 203 ml 이었으며 추출된 Cr(VI)의 양은 각각 1.42 mg 과 1.10 mg 이었고 돌파교환용량은 46%와 35%이었다. 한편 공장폐수 A와 B에 공존하는 철과 구리를 원자흡광광도계로 측정 한 결과 A폐수는 철이 17.3ppm 구리가 2.6ppm B폐수는 철이 7.7ppm 구리가 7.1 ppm으로 이들의 함량은 Cr(VI)에 대한 최대 허용치에 미달되므로 공장폐수 속의 Cr(VI)을 흡착시키는데 방해되지 않았다.

### 3.7 DPC 겔 컬럼의 재생

Cr(VI)의 흡착이 끝난 겔 컬럼의 재생은 증류수로 컬럼 속의 겔 입자층의 유출 안된 Cr(VI)을 제거할 필요가 있다. DPC 겔 컬럼의 고정상 부피(7.0ml)의 10 배에 해당하는 70 ml의 증류수와 16배에 해당하는 110 ml의 메탄올을 계속  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 유속으로 흘려 수지를 재생하였다. 재생된 컬럼을 사용하여 2.2.1의 방법으로  $8.99 \times 10^{-5}$  몰의 DPC가 침윤된 DPC 겔 컬럼을 조제한 후 Cr(VI)의 농축 실험과 재생 과정을 각

각 3회 반복한 결과 Table 2의 컬럼번호 3과 거의 같은 결과인 돌파점 120 ml를 얻었으므로 컬럼은 쉽게, 효과적으로 재생됨을 확인하였다.

## 4. 결 론

Diphenylcarbazine(DPC)를 침윤시킨 큰 그물 구조 킬레이트 수지를 사용하여 컬럼조작에 의해 Cr(VI)을 선택적으로 농축 포집하여 제거하였다. DPC에 의한 Cr(VI)의 농축에 가장 적당한 시료액의 액성은 pH 1의 황산 산성이며 여러 큰 그물구조 수지 중 Diaion HP-20을 겔 매트릭스로 사용하였을 경우가 Cr(VI)의 추출에 있어서 가장 큰 돌파교환용량을 나타냈다. 그리고 유출속도와 돌파교환용량과는 반비례하는 경향을 나타냈다.

한편 각종 공존이온에 대한 영향을 검토한 결과 Fe(III)을 제외한 모든 금속은 10 ppm Cr(VI)인 경우 100 배까지 공존되어도 Cr(VI)의 농축에 영향을 미치지 않았으며 Fe(III)은 10 배까지 공존이 허용되었다. Fe(III)의 공존된 양이 많을수록 돌파점이 줄어드는 동시에 추출된 Cr(VI)의 양과 돌파교환용량도 감소하였다. Cr(VI)의 흡착이 끝난 DPC 겔 컬럼은 증류수와 메탄올로 쉽게, 효과적으로 재생되므로 반복 사용할 수 있다.

## 인 용 문 헌

1. T. Goto and S. Ginba, *Japan Analyst*, **23**, 517 (1974).
2. M. Iqbal and M. Ejaz, *Anal. Chim. Acta*, **34**, 125 (1975).
3. J. F. Pankow and F. E. Janauer, *ibid.*, **69**, 97 (1974).
4. K. Yoshimura and S. Ohashi, *Talanta*, **25**, 103 (1978).
5. H. Akaiwa, et al., *Kogyo Yousui*, **185**, 10 (1974).
6. R. E. Cranston and J. W. Murray, *Anal. Chim. Acta*, **99**, 275 (1978).
7. S. Kaneko, K. Tsukamoto and F. Imoto, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **9**, 1298(1978).
8. G. A. Junk, et al., *J. Chromatogr.*, **99**, 745 (1974).

9. E. H. Crook, R. P. McDonnell and J. T. McNulty, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **14**, 113 (1975).
10. G. A. Junk, *et al.*, *Z. Anal. Chem.*, **282**, 331 (1976).
11. S. F. Stepan, J. E. Smith, *Water Res.*, **11**, 339 (1977).
12. C. D. Chriswell, *et al.*, *J. Amer. Water Work Assoc.*, **69**, 669 (1977).
13. A. Tateda and T. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, **152**, 329 (1978).
14. P. Van Rossum and R. G. Webb, *ibid.*, **150**, 381 (1978).
15. Y. K. Lee, I. H. Woo and K. J. Whang, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 275 (1981).
16. E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Trace Metals," P. 393, Interscience, New York, 1959.
17. R. T. Pflaum and L. C. Howick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4862 (1956).
18. G. A. Junk, *et al.*, *J. Chromatogr.*, **99**, 745 (1974).
19. C. H. Chu and D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **46**, 33 (1974).
20. A. K. Burnham, *et al.*, *ibid.*, **44**, 139 (1972).
21. E. H. Crook, R. P. McDonnell and J. T. McNulty, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **14**, 113 (1975).
22. G. A. Junk, *et al.*, *Z. Anal. Chem.*, **282**, 331 (1976).
23. C. D. Chriswell, R. L. Ericson, G. A. Junk, K. W. Lee, J. S. Fritz and H. J. Sved, *J. AWWA*, **69**, 669 (1977).
24. (a) "Summary Bulletin Amberlite Polymeric Absorbents," P. 3, Rohm and Hass Co., Philadelphia Pa., 1978; (b) "Diaion Data Sheet Hiporous Polymer-507," P. 3, Mitsubishi Chem. Ind., Tokyo, Japan, 1978.
25. M. Bose, *Anal. Chim. Acta*, **10**, 201 (1954).
26. G. J. Willems, N. M. Blaton, D. M. Peeters and C. J. De Ranter, *Anal. Chim. Acta*, **88**, 345 (1977).
27. H. Sano, *Anal. Chim. Acta*, **27**, 398 (1962); E. V. Kovalenok and V. I. Petrashen, *J. Anal. Chem. USSR*, **18**, 645 (1963); E. Najdeker, *Proc. Soc. Anal. Chem.*, **8**, 194 (1971).