

용매 추출법에 의한 폐수중 6가크롬의 원자흡수 분광분석에 관한 연구

金應豹 · 金榮相†

고려대학교 문리대학 화학과

(1986. 1. 2. 접수)

Studies on Atomic Absorption Spectrophotometric Analysis of Hexavalent Chromium in Waste Water by Solvent Extraction

Eung-Pyo Kim and Young-Sang Kim†

Department of Chemistry, Korea University, Choong-Nam 320, Korea

(Received January 2, 1986)

요약. 폐수 중의 6가크롬을 음이온 교환체인 aliquat-336(tricaprylmethyl ammonium chloride)으로 이온쌍을 형성시켜 유기용매인 p-xylene으로 추출하여 원자흡수분광광도법으로 정량하는 방법에 대하여 조사 검토하였다. Toluene을 용매로 사용하여 유기물을 제거한 폐수 100ml를 취하여 염산으로 pH 0.5로 산성화시킨 다음 aliquat-336을 0.01M로 녹인 p-xylene 20ml로 6가크롬을 추출하였다. 표준물첨가법에 의해 air-acetylene 불꽃에서 용매중에 추출된 6가크롬을 정량하였다. Al(III), Fe(III), Cr(III)이온들은 6가크롬의 추출 및 흡광도 측정에 방해하지 않았으며, Fe(II)이온은 6가크롬의 흡광도를 감소시켰는데 이는 Fe(II)이온이 6가크롬을 3가크롬으로 환원시키기 때문이다. 또한 유기물이 존재하면 6가크롬의 흡광도를 감소시키므로 이런 방해유기물을 toluene으로 추출 제거하였다. 최적 조건으로 분석한 결과는 96% 이상의 회수율을 보여 주었고 이는 미량 분석에서 정확한 방법이라 할 수 있고, 상대평균편차가 3.95%로서 재현성도 비교적 좋았다.

ABSTRACT. Atomic absorption spectrophotometric(AAS) determination of hexavalent chromium [Cr(VI)] in a waste water was studied. Cr(VI) was extracted with p-xylene from the wastewater, in the way of ion pair formation with anion exchanger aliquat-336(tri-caprylmethyl ammonium chloride). 100ml waste water, after organic materials were extracted out with toluene, was acidified with conc. HCl adjusting the medium to pH 0.5 and 20ml of p-xylene containing 0.01M aliquat-336 was used to extract Cr(VI) from the acidified solution. The absorbance of chromium was measured with air-acetylene flame at 357.9nm. Standard addition method was used in the determining concentration of Cr(VI) extracted. No interference has been found in the extraction of Cr(VI) by the Al(III), Fe(III) and Cr(III) ion presented. However, Fe(II) decreased the absorbance of Cr(VI), due to the fact Fe(II) reduces Cr(VI) to Cr(III). The contained organic material was removed prior to extracting process, since it may reduced the absorbance of Cr(VI). The recovery of added Cr(VI) was over 96%, which seems to be promising and the relative standard deviation was 3.95%

I. 서 론

본 연구에서는 폐수중에 미량 존재하는 6가

크롬을 용매추출법으로 분리, 농축하여 원자흡수분광광도법으로 정량하는데 있어 적당한 추출 조건을 찾고 측정조건을 확립하며 아울러 방해

하는 여러가지 요소들을 조사하여 제거하는 과정에 대해 검토하고자 한다.

크롬은 우리 인체에 대단히 중요한 원소로서 크롬의 결핍은 글루코오스대사에 중요한 영향을 준다. 반면에 과량의 섭취는 효소와 박테리아시스템에 해를 주는 것으로 알려져 있다. 특히 6가크롬은 비교적 안정하고 다른 음이온과 비활성 착물을 형성하여 독성이 없는 3가크롬과 다르게 매우 유독한 것으로 알려져 있는데 이는 생체막을 쉽게 투과할 수 있어서 생체내로 들어와 단백질이나 핵산과 착물을 형성하여 폐, 간, 신장등에 치명적인 해를 주기 때문이다.^{1~3}

따라서 인체 및 수생물체에 없어서는 안되는 식물을 비롯한 자연수, 해수 및 여러가지 폐수에서 6가크롬의 미량 존재도 대단히 중요한 의미를 가지게 되며 또한 이에 대한 정확한 분리 분석이 요구된다. 6가크롬을 분리 농축하여 정량하는데 여러가지 방법^{4~6}이 있으나 용매추출법이 가장 흔하게 이용되고 있다. 용매추출법에도 6가크롬의 화학종을 직접 용매만으로 추출하는 방법^{7~11}과 착화제를 가하여 착물을 형성시키든지^{12~15} 또는 이온교환체를 가하여 이온쌍을 형성시켜^{16~20} 이들을 용매로 추출하는 방법들이 주로 이용되어 왔다.

용매만으로 추출하는 경우에는 alcohol, ester, ether, ketone, tributylphosphate, hexane, ethyleneglycolmonoethyl ester 등의 용매가 사용되며 이때의 추출조건 등이 검토되었는데 좋은 결과를 얻지 못하고 있다.

착물을 형성시켜 추출하는 경우에 사용되는 착화제는 주로 ammonium pyrrolidine dithiocarbamate(APDC)와 diethyldithiocarbamate(DDTC)였으며 용매로는 methylisobutyl ketone(MIBK)이 많이 사용되고 있다. 6가크롬은 주로 CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$ 또는 $Cr_2O_7^{2-}$ 의 음이온 형태로 존재하므로 착물형성을 이용하는 추출은 그 효율이 좋지 않았다.

이상의 두가지 방법에 비하여 이온쌍을 형성시켜 추출하는 방법은 추출효율이 좋으며 정량적으로 분리되므로 많은 연구가 수행되었으며 실제 분석에도 많이 응용되고 있다. 음이온 교

환체로는 tetrabutylammonium¹⁷, tribenzylammonium¹⁸, tri-n-octylammonium¹⁸, trilaurylammonium²⁰, quaternarypropyl(butyl 또는 hexyl) ammonium²¹, tricaprylmethylammonium²² 등의 아민기를 포함한 양이온들이 많이 이용되었으며 이외에 2,3,5-propyltriphenylphosphonium²³, d-II-cyclopentadienyltitanium²⁴, triphenyl sulfonium²⁵, tetraphenyl phosphonium²⁶, tertaphenylboronium²⁷, triphenylselenium²⁸, diamti-pyrylmethane²⁹ 등이 이용되고 있다. 특히 tricaprylmethylammonium chloride(aliquat-336)²²는 이온쌍 형성을 잘하고 또한 capryl기의 용매에 대한 용해도가 커서 좋은 이온교환체로 이용되고 있다. 이온쌍을 추출하는데 사용되는 용매로는 MIBK, chloroform, toluene 등이 있다.

본 연구에서는 실험실 및 생활용수가 버려지는 학교 폐수를 분석시료로 택하였으며 6가크롬을 aliquat-336 과 이온쌍을 형성하게 하여 p-xylene 용매로 추출 농축시킨 다음 용매중 크롬을 불꽃원자흡수분광광도법으로 흡광도를 측정하여 정량하였다. 추출효율에 영향을 주는 조건들인 산의 종류와 농도, 용매의 종류, 방해 양이온, 그리고 유기물의 방해등에 관하여 검토하고자 한다.

II. 실험

시약 및 기기. 본 실험에서 사용한 시약들은 모두 특급 또는 시약급이었다. 음이온 교환체인 aliquat-336은 스위스의 Fluka 사제의 시약급이고, p-xylene은 일본 Junsei의 시약급이었다. 6가 크롬의 표준물로 사용한 potassium chromate(K_2CrO_4)는 프랑스 Mallinckrodt, Inc.의 특급시약이다.

사용한 기기는 Perkin-Elmer 모델 2380 원자흡수분광광도계였으며 버어너는 10cm(1stot)의 혼합식이었고 크롬의 속빈 음극등은 Perkin-Elmer series no.235798을 사용하였으며 등전류는 25mA였으며 스펙트럼 피너비는 0.7nm를 택하였다. 공기-아세틸렌 불꽃을 사용하여 흡광도를 측정하였는데 연료와 산화제의 유속은 각각 1.7l/min와 16l/min으로 유기용매를 시료용액

의 매질로 사용하였기 때문에 보통 통상 조건에서보다 연료의 유속을 적게 하였다. 버어너끝에서 6 mm 높이의 불꽃에 평원의 빛살이 통과하도록 하였으며 측정과장은 357.9nm 로 하였다.

실험 방법. 폐수 시료를 취하여 저름종이로 걸러서 침전물을 제거한 다음 toluene 을 용매로 사용하여 유기물들을 추출 분리해냈다. 유기물이 제거된 시료를 100ml 씩 취하여 다섯개의 250ml 분별깔대기에 넣고 여기에 특급의 K_2CrO_4 를 녹여 만든 표준 6가크롬용액을 크롬으로 0 μg , 10 μg , 30 μg , 50 μg , 100 μg 씩 가하여 표준물 첨가용액을 만들었다. 그리고 염산을 가하여 pH 0.5 되게 산성화시켰다. 산성화시킨 다음 즉시 음이온 교환체인 aliquat-336 을 0.01M 되게 녹인 p-xylene 용액 20.0ml 를 정확히 가하여 3분간 격렬히 흔들어 주고 용매층분리를 위하여 3시간동안 방치하였다. 유기용매층을 받아서 흡광도를 측정하고 이 값으로 표준물 첨가곡선을 도시하여 크롬의 함량을 구하였다.

한편, 상기한 표준물 첨가곡선법으로 얻은 분석결과를 비교하기 위하여 표준점정곡선법으로도 분석하였는데 이때 사용한 표준용액들은 증류수에 표준 6가크롬용액을 일정량씩 가하여 크롬으로 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 및 0.5 $\mu g/ml$ 되게 만들었으며 위와 똑같은 방법으로 크롬을 추출하여 흡광도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

산의 영향. 수용액으로부터 6가크롬을 유기용매로 추출할 때는 산의 종류나 pH 에 따라 크게 영향을 받는다. Katz⁷ 등은 MIBK 를 사용하여 6가크롬을 추출하는 경우 황산, 과염소산, 질산 및 염산등 몇 가지 산의 영향을 조사하였는데 나열된 순서로 추출효율이 증가하는 사실을 관찰하였고 이를 6가크롬에 대한 산과 ketone 간의 반계를 형성하는 차이로 설명하였다.

본 실험에서도 염산, 황산, 질산 및 과염소산의 추출효율에 대한 영향을 조사하였다. 각 산의 농도를 0.3N 로 고정시켜 놓은 수용액에서 0.1 $\mu g/ml$, 0.3 $\mu g/ml$, 0.5 $\mu g/ml$ 의 6가크롬을 aliquat-336 을 녹인 p-xylene 으로 추출하였다.

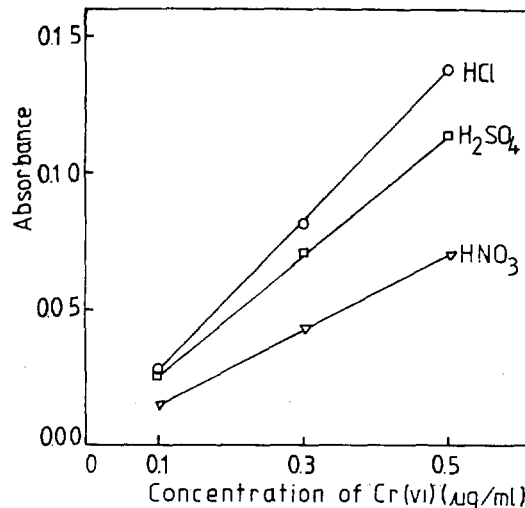


Fig. 1. Effects of various acids on the extraction of Cr(VI) with p-xylene including Aliquat-336.

Fig. 1에서 보여주는 바와같이 질산, 황산, 염산순으로 추출효율이 증가하였고 과염소산 용액에서는 추출이 거의 되지 않았다. 이는 Katz 등의 실험과 약간의 차이를 보이고 있는데 Katz 등의 실험은 수용액중 6가크롬을 직접 용매로 추출하는 것이고 본 실험에서는 음이온 교환체로 이온쌍을 형성시켜 추출하는데서 오는 차이로 생각된다. 그러나 두가지 경우 모두 염산 산성 용액에서 추출효율이 가장 좋았다.

한편, 6가크롬의 추출효율은 용액의 pH 즉, 산의 농도에 의존되는데 이는 pH 에 따라 존재하는 6가크롬의 화학종이 다름에 원인이 있기 때문으로 생각된다.

Martin 과 Riley¹, Jong 과 Brinkman²², Cresser 와 Hargitt³⁰, Oldham³¹ 등은 용액의 pH에 따라 6가크롬이 $HCrO_4^-$, H_2CrO_4 , $Cr_2O_7^{2-}$, $H_2Cr_2O_7$ 등의 형태로 존재하며, 본 실험 조건과 같이 pH 가 0.5 정도되고 전체 크롬의 농도가 $10^{-3} \sim 10^{-4} M$ 일 때는 $HCrO_4^-$ 의 형태로 주로 존재한다고 하였다.

본 실험에서도 염산의 농도를 변화시켜 용액의 pH 를 달리하고 이때의 추출효율을 조사하였다. 즉, 0.5 $\mu g/ml$ 의 6가크롬용액에 염산을 가하여 pH 를 변화시키면서 용매로 추출하여 추출용액

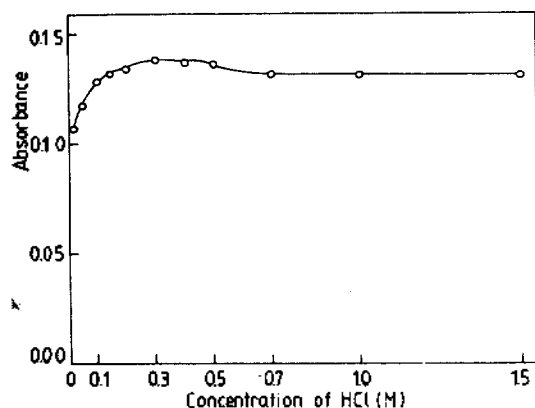


Fig. 2. Effects of HCl concentration on the extraction of Cr(VI) with p-xylene including Aliquat-336.

의 흡광도를 측정하였다(Fig. 2). 염산의 농도가 0.02M 이하(pH1.7 이상)에서는 거품이 생기며 유기층이 잘 분리되지 않았다. 염산의 농도가 증가함에 따라 흡광도가 커져서 0.3M의 농도에서 최대가 되어 추출효율이 가장 큰 것을 보여 주며 그 이상을 증가하면 약간 감소하여 0.7M에서 1.5M까지는 별 변화를 보이지 않았다. 0.3M의 염산 산성은 pH가 0.5 정도로서 이때 존재하는 화학종은 주로 HCrO_4^- 로 생각된다. HCrO_4^- 이온이 음이온 교환체인 Aliquat-336과는 $[(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}^+\text{HCrO}_4^-)]$ 의 이온쌍을 형성하여 capryl기가 p-xylene에 녹아서 유기용매로 분배되는 것으로 볼 수 있다.

6가크롬은 산 산화제로서 용액의 액상이나 공존하는 물질에 따라 그 자신이 쉽게 환원되리라 생각된다. 이에 관해서도 몇 연구자들이 조사하였는데 Shendrikar과 West⁶는 중성용액에서 6가크롬은 거의 환원되지 않음을 관찰하였고 Jong과 Brinkman²²은 산성용액에서 6가크롬이 3가로 서서히 환원되며 그 속도는 용액의 조성에 크게 의존됨을 관찰하였다. 그런데 본 실험에서는 용액을 염산으로 산성화 시킨다음 경과된 시간에 따른 추출 효율을 실험하였다. 즉, 6가크롬의 농도가 $0.5\mu\text{g/ml}$ 인 수용액에다 염산을 가하여 0.3M로 산성화 시키고 경과되는 시간에 따라 24시간까지 Aliquat-336을 녹인 p-

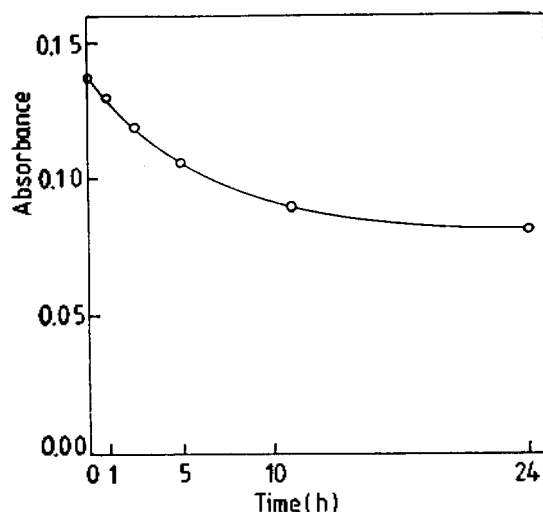


Fig. 3. Relationship between extraction efficiency and time after acidification.

xylene으로 추출하여 크롬의 흡광도 변화를 관찰하였다(Fig. 3). Fig. 3에서 보는 바와 같이 흡광도를 산성화시킨후 경과된 시간에 따라 감소하고 있다. 이는 예상했던 대로 염소이온이 존재하는 염산 산성에서 6가크롬이 계속해서 환원되고 있음을 보여 주는 것이다. 따라서 6가크롬의 환원을 막고 전량 회수하기 위해서는 용액을 산성화 시킨후 즉시 추출해야 될 것으로 생각되며 본 실험에서도 즉시 추출하였다.

유기 용매. 유기용액의 종류에 따라 추출효율에 크게 영향을 주는 것으로 알려져 있다. Horwit³², Sato와 Watanabe³³, Clifford와 Irving³⁴, Desreux³⁵, Irving과 Al-Jarrh³⁶ 등은 Zr(IV), Zn(II), Cr(III) 및 금속 이온들을 추출하는데 있어서 용매의 종류에 따른 추출효율을 실험하였는데 각 추출시스템에 따라 다양각색으로 변함을 보여 주었다.

Aliquat-336을 사용하여 6가크롬과 이온쌍을 형성시켜 용매로 추출하는 본 실험에서도 유기용매의 종류에 따라 추출효율이 달라질 것으로 생각되어 일반적으로 흔하게 사용되는 몇 가지 용매에 대한 추출효율을 검토하였다. 수용액에서 6가크롬의 농도가 $0.1\mu\text{g/ml}$, $0.3\mu\text{g/ml}$, $0.5\mu\text{g/ml}$ 되게 만든 후 0.3M의 염산 산성으로 만

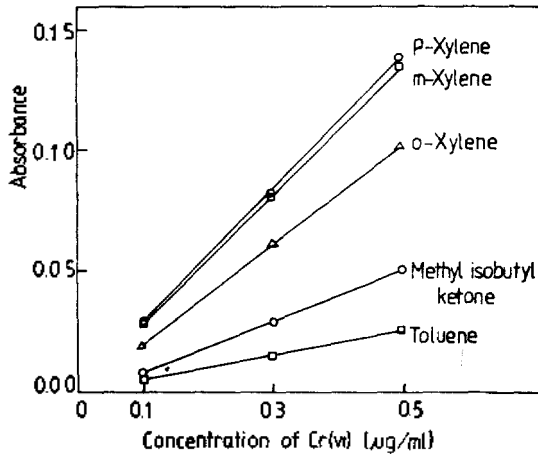


Fig. 4. Extraction of chromium (VI) with various solvents from aqueous hydrochloric acid solutions.

들어 aliquat-336 과의 이온쌍 형태로 용매 추출하여 효율을 보았다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 toluene, MIBK, o-xylene, m-xylene, p-xylene 의 순서로 증가하고 p-xylene 이 다른 용매에 비하여 제일 큰 것으로 나타났다. 따라서 폐수중 6가크롬을 추출분석하는 본 실험에서 p-xylene 을 사용하였고 이에 대한 다른 실험조건들을 검토하였다. p-xylene 은 benzene 이나 toluene 과 같은 흔히 사용되는 용매에 비하여 값이 약간 비싼것이 흠으로 생각된다.

Aliquat-336 농도의 영향. 6가크롬의 추출에 있어서 음이온 교환체인 aliquat-336 의 크롬에 대한 존재비가 추출효율에 영향을 줄 것으로 생각되어 이에 대한 실험을 하였다. 즉, $0.5\mu\text{g/ml}$ 의 6가크롬용액 100ml 를 취하여 이 용액에 존재하는 9.62×10^{-6} mole 의 크롬에 대하여 aliquat-336 의 mole 수를 10 배까지 증가시키면서 추출하여 흡광도를 측정하여 mole 비에 대해 도시하였다 (Fig. 5). 화학량론적으로 반응한다면 크롬과 aliquat-336 이 1:1 일 때 이온쌍을 형성하여 잘 추출될 것으로 생각되었으나 1:2 이상으로 aliquat-336 이 과량 존재할 때도 별 증가없이 일정하였다. 이는 6가크롬과 aliquat-336 이 1:1로 이를 것으로 생각되는 이온쌍 형성이 화학량론적으로 완전히 이루어지지 않고 aliquat-336 이 과량으로 존재해야 모든 6가크롬이 이온쌍

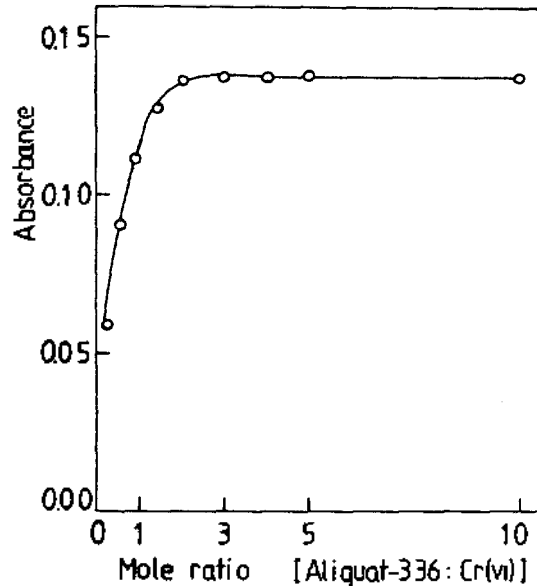


Fig. 5. Effects of mole ratio of aliquat-336 and Cr(VI) on the extraction of Cr(VI).

을 형성하는 것으로 생각된다.

본 실험에서는 aliquat-336 을 0.01M 되게 녹인 p-xylene 20ml 를 사용하여 시료용액 100ml 로부터 크롬을 추출하였는데 이는 $0.5\mu\text{g/ml}$ 의 6가크롬용액 100ml 를 기준으로 하여 보면 20 배 이상이 되어 이온쌍을 완전히 형성시키는데 별 문제가 없는 것으로 생각된다. $0.5\mu\text{g/ml}$ 의 기준은 환경보전법³⁷에서 정하고 있는 청정지역, 즉, 수질을 절대적으로 보전해야 하는 지역에서의 배출허용한계 $0.1\mu\text{g/ml}$ 와 기타지역의 $0.5\mu\text{g/ml}$ 를 고려한 것이다. 만약 폐수의 6가크롬 함량이 $0.5\mu\text{g/ml}$ 을 크게 초과한다면 용매의 부피를 늘려서 aliquat-336 의 mole 수를 증가시켜 추출하는 것이 타당할 것으로 생각된다.

방해 양이온. 본 연구에서와 같이 6가크롬을 용액로 추출하여 원자흡수분광광도계로 분석하는 경우 시료용액에 공존하는 타이온들의 방해 영향을 검토하였다. Fogg 와 Solegmanloo³⁸ 는 1~3M 의 염산 산성용액에서 6가크롬을 MIBK 로 추출하여 흡광도를 측정할 때 Fe(III) 의 존재는 6가크롬의 흡광도를 감소시키는 현상을 관측하였고 플루오르화 이온을 첨가하여 이런 현

상복하였다. 이는 Fe(III)를 플르오르화 이온과 착물을 형성케하여 방해물 감소시키는 것으로 생각된다. Ichinose와 Inui³⁹는 APDC와 MIBK를 사용하여 6가크롬을 추출하는 경우 양이온들의 방해물 조사를하였는데 Fe(III), Cd(II), Zn(II), Mg(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Hg(II) 및 Cr(III)이온들은 거의 방해가 없었고 다만 과량의 Al 이온만이 흡광도를 감소시킨다고 하였다. 그러나 Maek과 Booman²¹에 의하면 4차암모늄 즉 quaternary propyl(butyl 또는 hexyl) ammonium을 음이온 교환체로 사용하여 염산산성에서 추출할때 Al 이온은 거의 추출되지 않고 Fe(III)은 $FeCl_4^-$ 의 착이온 형태로 추출되어 흡광도측정에 방해한다고 하였다.

그래서 이와 비슷한 음이온 교환체를 사용하여 이온쌍을 만들고 p-xylene 용매로 추출하는 본 실험의 경우 Al(III)와 Fe(III)의 방해영향을 조사하였다. 즉, 0.5 $\mu g/ml$ 의 6가크롬용액에 Fe(III)를 1 $\mu g/ml$ 에서 20 $\mu g/ml$ 되게 가하고 실험조건으로 추출하여 흡광도를 측정하였고 같은 방법으로 Al(III)에 대해서도 실험하였다. Fig. 6의 a와 b에서 보는 바와 같이 Al(III)과 Fe(III) 두가지 모두 방해하지 않았다. 이 농도범위는 6가크롬에 대해서 40배가 되는 농도로서 본 연구에서 시료로 취한 학교 폐수에서의 6가크롬 분석에는 별문제가 되지 않는 것으로 생각된다.

아울러 Fe(II)의 영향도 검토 하였다. 6가크롬 0.5 $\mu g/ml$ 의 용액에 Fe(II)를 0.1 $\mu g/ml$ 에서 0.2 $\mu g/ml$ 되게 가하여 크롬을 추출하고 흡광도를 측정하였는데 Fig. 6의 c에서와 같이 Fe(II)의 농도 증가에 따라 흡광도가 급격히 감소함을 보여 주었다. 이런 현상은 Fe(II)가 Fe(III)의 경우와 같이 $FeCl_4^-$ 착이온을 형성하여 방해하는 것으로 생각되지 않는다. 왜냐하면 $FeCl_4^-$ 착이온은 $FeCl_3$ 보다 안정도상수가 훨씬 적어서 착이온 형성도 잘 이루어지지 않을 뿐 아니라 형성된다해도 소량이 형성되어 추출 및 흡광도 측정에 거의 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

흡광도 감소는 6가크롬 용액에 Fe(II)를 가하면 Fe(II)에 의하여 6가크롬이 환원되기 때문이라 생각된다. 6가크롬이 3가로 환원되면

음이온 교환체인 aliquat-336과는 이온쌍을 형성하지 않아 추출되지 않으며, 환원되지 않은 6가크롬만이 추출되어 용매층으로 넘어오게 되므로 흡광도가 감소하는 것으로 볼 수 있다.

다음 폐수중에 6가크롬이 존재하면 당연히 3가크롬도 존재할 것이므로 3가크롬이 6가크롬의 추출과 흡광도 측정에 어떤 영향을 줄 것인가를 조사할 필요성이 있게 된다. 특히 3가크롬이 6가크롬과 동시에 추출되어 용매층으로 분배된다면 다른 산화상태를 구별하지 못하는 흡광도 측정에 치명적으로 방해하게 된다. 본 실험에서도 0.5 $\mu g/ml$ 의 6가크롬용액에 3가크롬을 1 $\mu g/ml$ 에서 20 $\mu g/ml$ 되게 가하여 주면서 추출하여 흡광도를 측정하였다. Fig. 6의 d에서 보여 주는 바와 같이 다행스럽게도 3가크롬의 영향은 거의 없었다. 이는 3가크롬은 pH 0.5 정도의 염산 산성에서 음의 착이온을 형성하지 않고 따라서 aliquat-336과 이온쌍을 형성하지 않는데 원인이 있는 것으로 생각된다.

공존 유기물의 방해 및 제거 학교 폐수에는 실험실 폐수 뿐만 아니라 석당수를 비롯한 생활 용수가 방류되므로 무기이온과 아울러 유기

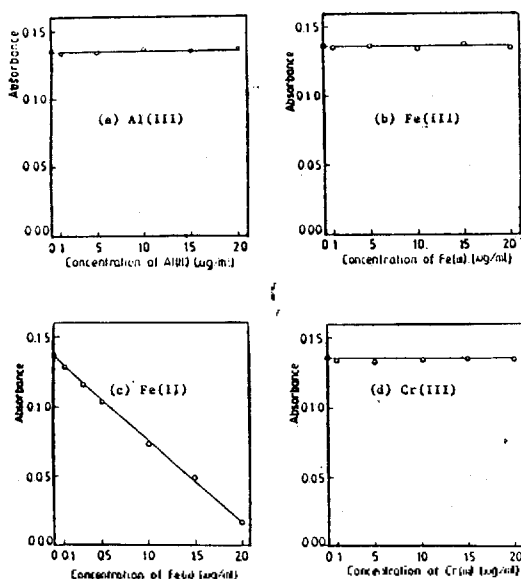


Fig. 6. Interfering effect of Al(III), Fe(III), Fe(II) and Cr(III) on the extraction of Cr(VI).

Table 1. Recovery of Cr (VI) in the presence of interfering organic materials

Added	Found (μg)	
	Standard addition method	Calibration curve method
20 μg	12	9
	11	8
	10	8
	11	9
	11	8
	11	9
Average	11	9
Relative std. deviation	5.75%	8.61%
Recovery	55.5%	43.5%
50 μg	43	34
	44	35
	42	34
	43	34
	42	34
	43	35
Average	43	34
Relative std. deviation	1.80%	1.86%
Recovery	85.4%	68.6%

Table 2. Recovery of Cr(VI) in the absence of interfering organic materials

Added	Found (μg)	
	Standard addition method	Calibration curve method
20 μg	20	16
	20	16
	20	17
	19	16
	20	16
	19	16
Average	19	16
Relative std. deviation	4.07%	2.79%
Recovery	96.9%	81.1%
50 μg	48	40
	47	40
	49	41
	48	41
	50	41
	48	41
Average	48	41
Relative std. deviation	2.28%	1.54%
Recovery	96.6%	81.0%

시약을 비롯한 여러가지 유기물이 포함된다. 이런 유기물들은 p-xylene 으로 6가크롬을 추출할 때 대부분 함께 용매에 분배된다. 따라서 이온쌍을 형성한 6가크롬의 추출에 있어서도 방해할 뿐 아니라 흡광도를 측정할 때에도 방해할 것으로 예상된다. 본 실험에서는 이들 유기물의 방해정도를 조사하였고 이들 유기물을 제거하는 방법도 검토하였다.

6가크롬을 사용하지 않는 기간에 채취하고 6가크롬의 존재 여부를 시험하여 6가크롬이 검출되지 않은 폐수를 사용하여 유기물의 방해를 실험하였다. 찌기를 걸러낸 다음에 6가크롬을 20 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 및 50 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 되도록 합성 폐수시료를 만들고 여기에 다시 표준 6가크롬 용액을 가하여 표준물질첨가법으로 먼저 가한 6가크롬의 회수율을 구하였다(Table 1). 그리고 찌기를 걸러낸 폐수에 앞에서와 같이 20 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 및 50 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 되게 6가크롬을 가한 다음 충분한 양의

toluene 을 가하여 유기물들을 추출 제거하였다. 유기물이 제거된 합성 폐수에 표준 6가크롬 용액을 가하여 표준물질첨가법으로 회수율을 구하였다(Table 2). 아울러 이들 유기물을 제거한 것과 제거하지 않은 합성 폐수에 가한 6가크롬의 함량을 증류수에 6가크롬용액을 가하여 만든 표준용액으로 도시한 검정곡선 (Fig. 7)을 이용하여 구한 함량을 Table 1, 2에 수록하였다.

Table 에서와 같이 유기물을 toluene 으로 추출 제거한 폐수에서 회수율이 20 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 와 50 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 에서 96.9%와 96.6%였으며 유기물을 제거하지 않은 폐수에서는 각각 55.5%와 85.4% 이었다.

이로서 본 시스템의 추출에서 폐수에 존재하는 유기물들이 방해함을 알 수 있었고 추출전에 유기물들을 제거하는 것이 반드시 필요함을 알았다. 또, 유기물 제거 후의 회수율이 96% 이상 됨을 보여 주었는데 이 정도의 회수율은 미량분석

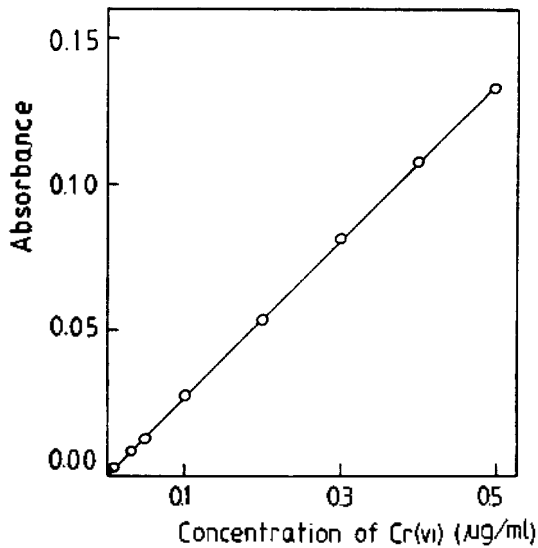


Fig. 7. Calibration curve of chromium(VI).

에서 정량적인 분석 결과로 볼 수 있으며 폐수 중 6가크롬의 분석에 적용해도 무방할 것으로 판단된다.

증류수에 6가크롬을 가하여 만든 표준용액으로 얻은 결과들은 예상한 대로 표준물첨가법으로 얻은 결과보다 낮은 회수율을 나타내었는데 이는 폐수와 증류수의 바탕에 차이가 있기 때문에 생기는 오차로 생각된다. 본 폐수시료를 분석할 때는 표준물첨가법으로 분석하던지 표준용액을 만들려면 바탕을 폐수와 같게 만들어 주어야 한다.

분석 결과. 6가크롬이 방류된 실제 폐수시료를 채취하여 6가크롬의 함량을 분석하였다. 즉, 폐수를 걸러서 저기를 제거하고 충분한 양의 toluene으로 유기물을 추출 분리해 내었다. 이 시료 100ml씩을 정확히 취하여 6가크롬을 일정량씩 가해서 표준물첨가용액을 만들었다. 염산으로 산성화 시킨후 즉시 aliquat-336을 녹인 p-xylene으로 추출하여 흡광도를 측정하고 표준물첨가곡선을 도시하였다(Fig. 8). 곡선의 잔류점을 읽어 6가크롬의 함량을 구하였다(Table 3). 또, 폐수시료로부터 유기물을 제거하고 6가크롬을 추출한 추출액의 흡광도를 측정하여

Table 3. Analytical results of chromium(VI) in 100ml of. waste water

Run No.	Content of Cr(VI)	
	Standard addition method	Calibration curve method
1	16μg	13μg
2	15μg	12μg
3	15μg	13μg
4	16μg	12μg
5	16μg	13μg
6	16μg	12μg
Average	16μg	13μg
Relative std. deviation	3.95%	5.96%

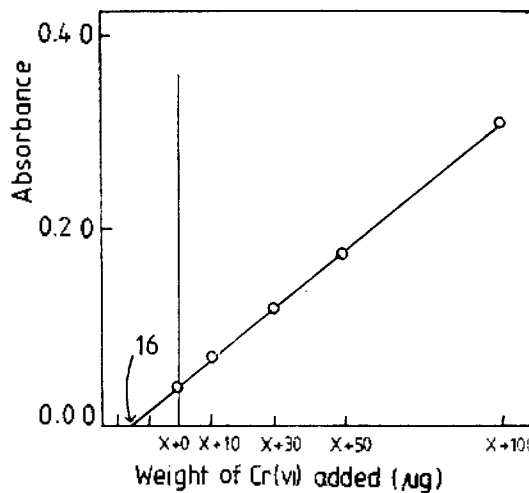


Fig. 8. Determination of the chromium(VI) content of a waste water sample by standard addition method.

앞에서 만든 표준용액으로 얻은 검정곡선으로부터 함량을 구하여 Table 3에 수록하였다.

표준물첨가법에 의한 결과는 6가크롬의 함량이 평균 16μg/100ml 이었고 검정곡선법에 의한 함량은 13μg/100ml 이었는데 이는 합성 폐수시료의 결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 또, 정밀도를 알아보기 위하여 6회 분석한 결과로부터 상대표준편차를 계산하였는데 표준물첨가법에서는 3.95%이었고 검정곡선법에서는 5.96%이었다. 이는 이들 방법의 재현성도 비교적 좋음을 나타내는 것이다.

환경보전법에 규정된 배출 허용한계의 6가크롬을 이 방법으로 판정할 수 있나를 보기 위하여 검출한계를 구하였다. 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 6가크롬 용액을 본 실험조건과 같이 p-xylene으로 추출하여 p-xylene을 바탕용액으로 삼아서 교대로 흡광도를 20회 측정하고 이들의 표준편차를 구하였더니 $s=0.5875$ 이었다. 이 편차값을 다음 식⁴⁰에 대입하여 검출한계를 구하였다.

$$\text{검출한계} = \frac{2 \times \text{농도} \times \text{표준편차}}{\text{평균흡광도}}$$

계산한 검출한계는 0.008 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로서 이 값은 청정지역에서 6가크롬의 배출허용한계인 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 보다 훨씬 낮은 농도이므로 본 연구에서 제안된 방법이 폐수중 6가크롬분석에 잘 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

IV. 결 론

학교 폐수중 미량의 6가크롬을 음이온 교환체인 aliquat-336으로 이온쌍을 형성시키고 p-xylene 용매로 추출하여 원자흡수분광광도법으로 정확히 분석할 수 있었으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 폐수중에 공존하는 유기물들을 충분한 양의 toluene으로 추출하여 유기물의 방해를 제거할 수 있었다.

(2) 시료용액을 염산으로 pH 0.5 정도까지 산성화시켜 즉시 추출하는 것이 가장 효과적이었다.

(3) 용매 종류에 따른 추출효율은 toluene, MIBK, o-xylene, m-xylene, p-xylene의 순서로 증가하였다.

(4) Al(III), Fe(III) 및 Cr(III)이온은 6가크롬의 40배 정도까지 공존하여도 6가크롬의 용매추출 및 흡광도측정에 방해하지 않음을 확인하였다.

(5) 폐수에 표준 6가크롬을 가하여 만든 시료를 표준물 첨가곡선법으로 분석한 회수율은 96% 이상으로 미량 분석에서는 대단히 정량적이었다.

(6) 이 방법에 의한 6가크롬의 검출한계는 0.008 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 환경보전법에 규정한 허용한계

이하까지 검출할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. T. D. Martin and J. K. Riley, *Atomic Spectroscopy*, 3, 174(1982).
2. J. F. Pankow and G. E. Janover, *Anal. Chim. Acta*, 69, 97(1974).
3. C. Minoia, A. Maxxucotelli, A. Covalleri and V. Minganti, *Analyst*, 108, 481(1983).
4. Y. Chau, S. Sim and Y. Wong, *Anal. Chim. Acta*, 43, 13(1968).
5. D. Z. Piper and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, 47, 560(1969).
6. A. D. Shendrikar and P. W. West, *Anal. Chim. Acta*, 72, 91(1974).
7. S. A. Katz, W. McNabb and J. F. Hazel, *Anal. Chim. Acta*, 27, 405(1962).
8. C. R. Walker and O. A. Vita, *Anal. Chim. Acta*, 43, 27(1968).
9. H. A. Bryan and J. A. Dean, *Anal. Chem.*, 29, 1289(1957).
10. P. D. Blundy, *Analyst*, 83, 555(1958).
11. E. F. Ferrand, Jr., *J. Chem. Educ.*, 32, 441(1960).
12. R. E. Mansell and H. W. Emmel, *At. Absorpt. Newsl.*, 4, 365(1965).
13. C. E. Mulford, *At. Absorpt. Newsl.*, 5, 88(1966).
14. T. R. Gilbert and A. M. Clay, *Anal. Chim. Acta*, 67, 289(1973).
15. J. Nix and T. Goodwin, *At. Absorpt. Newsl.*, 9, 119(1970).
16. M. S. Cresser, "Solvent extraction in flame spectroscopic analysis", Univ. of Aberdeen, Batterworths (1978).
17. W. J. Maeck, M. E. Kussy and J. E. Rein, *Anal. Chem.*, 34, 1602(1962).
18. G. B. Fasalo, R. Maloana and A. Messaglia, *Anal. Chim. Acta*, 29, 569(1963).
19. M. N. Sastri and O. S. Sundar, *Anal. Chim. Acta*, 33, 340(1965).
20. V. M. Rao and M. N. Sastri, *J. Indian Chem. Soc.*, 53, 1006(1976).
21. W. J. Maeck, G. L. Booman, M. E. Russy and

- J. E. Rein, *Anal. Chem.*, **33**, 1775(1961).
22. G. J. de Jong and U. A. Th Brinkman, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 243(1978).
23. J. Hala, O. Navratil and V. Nechuta, *ibid.*, **28**, 553(1966).
24. G. Winkhau and H. Uhring, *Z. Anal. Chem.*, **204**, 200(1964).
25. R. Bock and C. Hummel, *ibid.*, **198**, 176(1963).
26. R. Bock and J. Jainx, *ibid.*, **198**, 315(1963).
27. R. Bock and E. Grallath, *ibid.*, **222**, 283(1966).
28. M. Ziegler and K. D. Pohl, *ibid.*, **204**, 413(1964).
29. V. P. Zhivopistsev, A. A. Minin, L. L. Milyutina, E. A. Selezenva and V. H. Aitova, *Jr. Kom. Kjim.*, **14**, 133(1963).
30. M. S. Cresser and R. Hargitt, *Talanta*, **23**, 153(1976).
31. K. B. Oldham, *Educ. Chem.*, **51**, 7(1965).
32. E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, L. J. Sauno and D. J. Henderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2313(1960).
33. T. Sato and H. Watanabe, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 463(1970).
34. W. E. Clifford and H. Irving, *Anal. Chim. Acta*, **31**, 1(1964).
35. J. F. Desreux, Proc. Int. Solvent Extraction Conf., ISEC 71, Soc. Chem. Ind, P.1328(1971).
36. H. M. N. H. Irving and R. H. Al-Jarrah, *Anal. Chim. Acta*, **63**, 79(1973).
37. 권인권 편저 "환경법전", 도서출판 이천년대, P. 111(1983).
38. A. G. Fogg, S. Solegmanloo and D. T. Burns, *Talanta*, **22**, 541(1975).
39. N. Ichinose, T. Inui, S. Terada and T. Mukoyana, *Anal. Chim. Acta*, **96**, 391(1978).
40. M. D. Amos, *et al.*, "Basic Absorption Spectroscopy", Varian Tectron Pty Ltd, Springvale, Australia, 104-106(1975).