

흐름계를 이용한 크롬도금 용액의 Cr(III)와 Cr(VI)의 분광학적 동시 분석 방법

金善寬 · 南學鉉* · 蘇在春[†] · 李 垣[‡] · 車根權 · 韓相鉉

광운대학교 이과대학 화학과

[†]포항제철 주식회사 산업과학기술연구소

[‡]경희대학교 기초과학연구소, 문리과대학 화학과

(1994. 9. 28 접수)

Simultaneous Spectrophotometric Determination of Cr(III) and Cr(VI) in Chromium Plating Solution via Flow-Through Analysis

Sun Kwan Kim, Hakhyun Nam*, Jae Chun So[†], Won Lee[‡],

Geun Sig Cha, and Sang Hyun Han

Department of Chemistry, Kwang Woon University, Seoul 139-600, Korea

[†]Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang 796-600, Korea

[‡]Research Institute for Basic Science and Department of Chemistry,

Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

(Received September 28, 1994)

요 약. 크롬도금 용액에 공존하고 있는 Cr(III)와 Cr(VI)의 양을 자외선/가시광선 분광기에 장착한 흐름계 장치를 이용하여 시료당 5분 이내에 두 가지 물질의 양을 동시에 분석하는 방법을 개발하였다. Cr(III)와 Cr(VI)는 각각 580 nm와 440 nm에서 0.05 g/L와 0.005 g/L 이상의 범위에서 Beer-Lambert 법칙에 따르는 특성 λ_{\max} 를 나타내며, 이 파장들에서의 흡광도는 pH < 4의 조건에서는 pH 변화에 거의 영향을 받지 않았다. 따라서 일반적으로 크롬의 농도가 수 g/L인 후처리 크롬 도금조의 용액을 흐름계의 장치에서 pH = 1의 황산 용액으로 묽힌 후, 자외선/가시광선 분광기로 측정하면 Cr(III)와 Cr(VI)의 양 및 총 크롬의 양을 기존의 산화환원 적정 방법(최소 40분/sample)보다 간편하고 신속정확하게 동시 정량할 수 있었다. 이 장치는 설치 및 사용이 간단하고, 설치 비용이 저렴하므로 많은 도금 산업 현장에서 용이하게 응용할 수 있다.

ABSTRACT. The amount of Cr(III) and Cr(VI) in a chromium plating solution could be determined simultaneously within five minutes using UV/VIS spectrophotometer coupled with a flow-through analysis (FTA) setup. The λ_{\max} 's at 580 nm and 440 nm which correspond to Cr(III) and Cr(VI), respectively, well obey the Beer-Lambert law in the range over 0.05 g/L for Cr(III) and 0.005 g/L for Cr(VI). When the pH of the sample is less than 4.0, the absorption extinction coefficients of those peaks are not much dependent on the proton concentration. The amount of Cr(III) and Cr(VI), and the total chromium in post treatment chromium plating solution, which normally has few g/L of Cr concentration, could be easily measured using UV/VIS spectrophotometry after the sample had been diluted with sulfuric acid of pH = 1.0 in the flow-through analysis setup; this method is far more convenient and faster than the common redox titration (which requires at least 40 min/sample) method, while the accuracy of the method is highly comparable to conventional titrimetric method. Since the implementation of an PTA-UV/VIS setup in any plating industry is cost effective and easy to operate, the analytic method described in this paper may be applied directly for *in situ* analysis of plating solutions.

서 론

도금은 많은 금속 제품의 끝처리 과정으로 전체적인 산업에서 차지하는 비중이 대단히 크다. 도금의 질에 따라 제품의 내구성 및 외양의 미려함이 결정되는 경우가 많기 때문에 균일하고 우수한 도금을 할 수 있는 도금 용액의 제조 및 도금의 조건은 매우 다양하고, 산업체에서는 흔히 기밀로 분류되어 있다.¹⁻⁴ 새로운 도금 기술의 개발 및 도금의 품질 관리를 위해서는 사용하고 있는 도금액의 변화를 현장에서 간편하고 경제적인 방법으로 자주 분석을 해야 한다. 그러나 현재 많이 사용하는 도금 용액의 분석 방법은 대부분 고가의 장비에 의존한 것이거나, 아니면 전통적인 습식 분석 방법에 의한 것이기 때문에 상당한 훈련을 받은 분석자를 필요로 할 뿐만 아니라 분석 시간이 오래 걸려 현장에서 발생한 문제에 즉각 대응하기가 힘들다.²⁻⁴ 따라서 본 연구에서는 산업 현장에서 널리 쓰이고 있는 크롬 도금 용액, 특히, 후처리 도금 용액을 수분내에 분석할 수 있는 방법을 개발하려 시도하였다.

일반 크롬 도금 용액에는 보통 50~300 g/L 단위의 크롬이 들어 있으며, 이미 아연도금과 같은 다른 도금이 되어 있는 표면을 다시 처리하는 후처리 크롬 도금 용액에는 수 g/L 단위의 크롬이 들어 있다. 이 용액은 도금이 진행되는 동안 Cr(VI) 화합물이 환원되어 금속 표면에 도금되고 일부는 Cr(III) 이온 및 Cr(III)의 황산 착물 형태로 용액 중에 남아 있게 된다.⁴ 따라서, 도금이 진행됨에 따라 도금액이 pH와 크롬의 양 및 산화상태가 지속적으로 변화하게 된다. 크롬 도금 막의 품질은 크롬 도금 용액내의 Cr(III) 및 Cr(VI)의 양에 따라 크게 좌우된다고 알려져 있다.⁴ 그 이외에도 용액을 만드는데 사용하는 다른 성분들, 즉 황산이온, 질산이온, 염산이온, 플루오르 이온 및 첨가제로 쓰이는 몇몇 유기이온들 또한 도금의 질을 결정하는 중요한 요소이다.⁵ 도금의 균일성을 유지하기 위하여서는 도금이 진행됨에 따라 변화한 도금액을 적정시간마다 새로운 크롬 도금 용액으로 보충해 줄 필요가 있다. 그 중 중요한 변수는 Cr(III)와 Cr(VI)의 양이기 때문에 이 두 가지 이온의 양은 지속적으로 관측할 필요가 있게 된다.

현재 크롬의 분석 방법은 산화-환원 적정법, 디페닐카바자이드 등의 지시약을 사용하는 비색분광

법, 이온선택성 막전극에 의한 HCrO_4^- 의 검출법 및 원자흡광법 등 다양한 방법이 소개되고 있다.⁶⁻¹⁵ 그러나, 산화-환원 적정법을 제외하고 알려져 있는 거의 모든 방법은 ppm 단위의 크롬양을 분석하는 미량 분석 방법으로서 도금 용액과 같이 광량의 크롬이 들어 있는 경우에 사용하기는 부적절하다. 물론, 원 용액을 묽혀서 언급한 방법들을 사용할 수 있기는 하지만, 이 경우 묽힘 비율은 수 백배지 수 천배 이상이 되어야 하므로, 이에 따르는 오차 요인을 수반하게 된다. 산화-환원 적정법의 경우에는 비교적 안정한 Cr(III)의 양을 직접 분석할 수 없기 때문에 강력한 산화제인 Ce(IV)나 과산화 화합물 등을 첨가하여 20~40분 가량 끓여 Cr(VI)로 산화시킨 후 총 크롬양을 결정하여야 한다.^{2,3} 이러한 방법은 시료당 분석 시간이 길고 많은 전처리 과정이 필요하기 때문에 산업 현장에서 직접 응용하기가 어려운 단점이 있다.

화학적 활성이 큰 Cr(VI)의 경우는 직접적인 산화-환원 적정이나 전위차법으로 그 양을 결정할 수 있으나 Cr(III)에 대하여는 앞에서 언급한 대로 직접적인 분석이 힘들다. 그러나 이러한 문제는 이미 오래전부터 Cr(III)와 Cr(VI) 화합물의 자외선/가시광선 스펙트럼이 알려져 있으므로 충분히 해결 가능한 문제이다.⁶ 반면, 자외선/가시광선 분광법을 이용하여 산화상태가 다른 크롬들을 동시 분석하려면 미리 크롬이온들의 흡광도가 pH 변화에 얼마나 민감한지 그리고 적절한 농도 범위는 어느 정도인지를 정확히 파악해 둘 필요가 있다. 또한 산업 현장에서 손쉽게 분석이 가능하게 하려면 분석 과정이 자동화될 수 있는지를 검토해야 할 필요가 있다.

본 연구는 잘 알려져 있는 자외선/가시광선 흡광법을 이용하여 크롬 도금 용액에 포함된 Cr(III)와 Cr(VI)의 양을 동시에 분석하는 방법과, 이 방법을 산업 현장에서 쉽게 이용할 수 있도록 흐름계의 장치와 연결하여 사용하는 방법을 제시하는데 있다. 여기서 얻어진 결과는 크롬 도금 용액을 분석하는 기존의 방법과 비교하였으며, 분석에 걸리는 시간 및 오차 등을 아울러 조사하였다.

실 험

시 약. 실험에 사용한 Cr(VI)의 표준 도금 용

액은 1.923, 3.846, 5.769, 7.692 g의 CrO_3 (Kanto Chemical Co.)를 질산 3.0 M과 황산 0.11 M의 혼합 용액에 녹여 제조하였다. 여기에서 사용한 크롬의 양은 각각 1~4 g/L의 Cr(VI) 농도에 해당한다. Cr(III)의 표준 용액은 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka Co.)을 사용하여 용액중에서의 농도가 1~7 g/L가 되도록 만들었다. 이 도금 용액의 조성은 POSCO의 후처리 크롬 도금 용액의 조성을 따른 것이며, 실제 도금 용액과 제조한 표준 용액의 자외선/가시광선 스펙트럼을 조사한 결과 바탕 스펙트럼에 전혀 차이가 없었기 때문에 다른 첨가제들은 표준 용액을 만드는데 고려하지 않았다. pH의 변화에 따른 흡광도의 변화는 제조한 표준 도금 용액을 희석하여 pH<1의 용액부터 pH=4까지의 용액을 제조하였다. 흐름계와 자외선/가시광선 분광기로 측정하는 방법의 정확성을 검토하기 위하여 Cr(VI)와 Cr(III)의 용액을 다양한 비로 혼합한 후 검정직선에서 얻게되는 값과 비교하였다. 실제 도금 용액은 POSCO사에서 사용하는 후처리 크롬 도금 용액을 얻어서 사용하였다.

산화-환원 전위차 적정법에 사용한 시약 용액들은 이미 보고된 방법을 참고문헌³에 따라 만들었다. Cr(VI)의 분석은 도금 용액 시료를 10 mL 취한 후 100 mL로 묽힌 다음 이플루오르화수소암모니움(NH_4FHF) 2 g, 20% KI 용액 5 mL, 20% HCl 용액 10 mL를 첨가하여 5분간 방치한 후 0.2 M 티오황산나트륨 표준용액으로 적정을 하였다. 그리고 Cr(III)의 경우는 도금 용액 10 mL를 취한 후 과산화나트륨(Na_2O_2) 약 0.4 g을 첨가하여 25분 내지 30분간 끓인 용액을 Cr(VI)의 적정방법에 따라 크롬의 총량을 결정한 후, 이 값에서 미리 구한 Cr(VI)의 양을 빼내어 구하였다. 그밖에 본 실험에서 사용한 모든 시약들은 모두 특급시약으로서 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 사용한 물은 모두 4차 증류수이었다.

실험장치. 본 실험에서 사용한 흐름계 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 시료 및 표준용액을 주입하는 연동펌프(A)에는 안지름 1.422 mm, 길이 40 cm의 타이콘 관을 사용하여 3 mL/min의 속도로 시료를 주입하였다. 도금 용액 시료들은 연동펌프(B)의 물함용액으로 묽혀진다. 이때 묽힘 비율(1:10)은 연동펌프(B)에 사용하는 타이콘 관을 안지름(3.175

mm)과 흐름 속도(25.4 mL/min)에 의하여 결정되며, 묽힌 용액은 길이 80 cm, 안지름 1.42 mm의 코일형 테프론 관에서 완전히 혼합된 후 자외선/가시광선 분광기(Shimadzu UV-240)의 석영 cell에 주입된다. 본 실험에서 사용한 UV cell은 분석시료가 용이하게 주입되고 빠져나갈 수 있도록 고안하여 사용하였다 (Fig. 1 참조). 주입된 시료의 흡광도는 700 nm에서 400 nm까지의 범위에서 나타나는 580 nm의 Cr(III)와 440 nm의 Cr(VI) 스펙트럼으로부터 구한다. 시료 주입시 주입 속도차에 의하여 불완전하게 혼합된 용액이 유입되지 않도록 약 20초간 물함 시료를 흘려보낸 후 측정을 시작하였다. 연동펌프(B)에 설치한 두 방류관(waste tubing)은 UV cell에 주입된 시료가 적절한 수위를 유지하여 흘러 나가도록 하는 역할을 한다.

전위차 적정법의 장치는 기준전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였고 지시전극은 백금전극을 사용하였다. Cr(III) 및 Cr(VI)의 농도 결정은 0.2 M로 표정화된 티오황산나트륨 용액으로 적정되는 동안 발생하는 전위차의 변화를 기록한 후, 전위차 변화 곡선의 변곡점으로부터 구하였다. 지시약을 사용하는 비색 적정법은 개인간 오차가 커서 비교하지 않았다.

결과 및 고찰

이미 서론에서 언급한 바와 같이 도금 용액에 들어 있는 산화상태가 다른 과량의 크롬양을 동시에 분석하는 방법은 문헌에 거의 취급되지 않고 있다. 지금까지 산화상태 다른 크롬을 자외선/가시광선 분광법으로 분석하는 방법에 대하여 언급되어 있기는 하지만 Cr(III)의 최대 흡수파장인 580 nm에서 흡광도가 약하기 때문에 실제 분석에 응용하는 경우가 거의 없었던 것으로 판단된다.⁶ 그러나, 현대의 발달된 자외선/가시광선 분광기로는 미세한 흡광도의 변화까지 구분이 가능하고, 또한 크롬 도금액에서 생성되는 Cr(III)의 양이 과량이기 때문에 흡광도가 낮다는 것이 분석에서 큰 장애 요인으로 작용하지는 않는다.

Table 1은 Cr(VI)와 Cr(III)가 혼합되어 있는 용액의 pH 변화에 따른 흡광도 계수의 변화이다(도금

용액에 있는 금속의 양은 대부분 g/L 단위로 나타내는 경우가 많기 때문에 흡광도는 L/g·cm의 단위로 표시하였다. 본 실험에서 사용한 흐름계의 조건하에서 시료 용액이 유동하여 나타나는 흡광도의 편차 (ΔA)는 ± 0.002 미만이었다. Cr(VI)의 특성 피크는 440 nm에서 나타나고, Cr(III)의 특성 피크는 580 nm에서 나타난다. 각 피크의 흡광도 계수는 pH \leq 4 범위에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서, 수 g/L 단위의 농도를 유지하는 후처리 크롬 도금조의 시료를 황산의 용액으로 약 10배 가량 묽혀서 분석할 경우 pH 변화에 의한 오차는 거의 무시할 수 있을 것이다. 그러나, 440 nm와 580 nm의 최대 흡광파장들을 이용하여 크롬 양을 결정할 때의 문제점은 Cr(III) 흡수띠가 약 700 nm에서 400 nm에

이르기까지 넓은 영역에 퍼져있기 때문에 Cr(VI)의 흡광도 측정에 방해를 일으키게 된다. 그러나, 이 문제는 440 nm에서 Cr(III)에 의한 흡광도 오차를 보정해줌으로써 해결될 수 있다.

실제로 산업 현장에서 자외선/가시광선 분광법으로 크롬 도금 용액을 분석할 때 시료를 따로 채취하여 실험실로 옮기는 번거로운 과정을 제거하려면, 도금조에서 직접 일부의 시료가 자동적으로 채취되어 UV cell로 이송되어야 한다. 또한, 다음 분석을 위하여 UV cell에 채워진 시료가 빠져나가고 새 시료가 연속적으로 주입될 수 있도록 분석장치가 고안되어야 한다. 이러한 문제를 손쉽게 해결할 수 있는 방법은 연동펌프와 솔레노이드 밸브를 이용하는 것이다. 전체 분석 장치의 구성은 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다. 본 실험의 목적은 그러한 장치를 이용하여 분석된 서로 다른 산화상태의 크롬양 및 총크롬양이 재래식의 전위차법이나 비색 적정법에 비하여 대단히 빠르고 경제적으로 결정될 수 있음을 보이고자 하는 것이었다. 따라서, 모든 기기 장치를 컴퓨터화하는 작업을 시도하지는 않았다. 그러나, 본 실험에서 사용한 연동펌프나 분광기들은 컴퓨터로 손쉽게 제어될 수 있는 것들이고, 얻어진 실험결과와 분석을 위한 프로그래밍은 지극히 초보적인 것이므로 실제 산업 현장에서 사용하기에 적합한 기기 장치의 구성은 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단된다.

Table 1. Effect of pH on the absorbance of Cr(III) and Cr(VI) at 580 nm and 440 nm

Concentration (0.3 g/L)	Absorbance				Extinction coefficient (L/g·cm)
	pH=0.36	pH=1	pH=2	pH=4	
Cr(III) 580 nm	0.068	0.072	0.069	0.068	0.232
Cr(III) 440 nm	0.040	0.045	0.040	0.040	0.138
Cr(VI) 440 nm	0.960	0.960	0.950	1.010	3.230

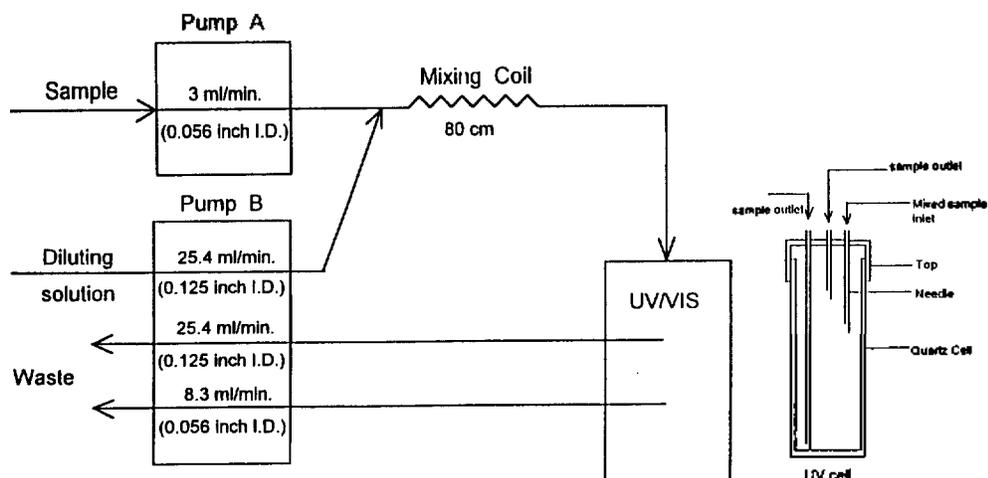


Fig. 1. Schematics of experimental setup. The sample solution is mixed with 1 M sulfuric acid by 1:10 ratio. Two waste tubings prevent the UV cell from overfilling.

Table 2. Determination of Cr(III) and Cr(VI) with the spectrophotometric FIA as shown in Fig. 1 and potentiometric redox titration methods. The UV/VIS spectrophotometer was calibrated with two standard solution, cal. 1 and 2 in the table. The numbers in parentheses are percent errors compared to the known concentrations

Sample No.	Predetermined Concentration (g/L) [Cr(III)]+[Cr(VI)]	Spectrophotometric determination g/L (error %)			Potentiometric determination g/L (error %)		
		Cr(III)	Cr(VI)	Total	Cr(III)	Cr(VI)	Total
cal. 1	5.0+1.0						
cal. 2	1.0+4.0						
1	3.0+3.0	3.09(+3.0)	2.97(-1.0)	6.16(+2.6)	2.84(-5.4)	2.94(-1.5)	5.80(-4.0)
2	3.0+1.0	3.05(+1.7)	0.99(-1.0)	4.04(+1.0)	2.87(-4.5)	0.98(-2.0)	3.85(-3.7)
3	1.0+3.0	0.95(-5.0)	3.02(+0.3)	3.96(-1.0)	0.95(-5.0)	2.96(-2.0)	3.91(-2.2)

모든 과정을 수작업으로 행하여도 Fig. 1에 있는 기기 장치를 써서 임의의 도금용액을 분석하여 결과를 얻는데 걸리는 평균 시간은 시료당 5분 미만이었다.

매일 사용하는 자외선/가시광선 분광 기기에 의한 편차를 최소화하기 위해서는 실제 시료를 분석하기 전에 표준용액으로 검정곡선을 얻는 작업이 필요하다. 실험실내에서 분석하는 경우에는 여러 개의 표준용액으로 검정직선을 사용하여도 문제가 되지 않지만, 만일 작업 현장에서 많은 시료를 자주 분석하여야 할 경우에는 최소의 표준용액만을 사용하는 것이 바람직할 것이다. 따라서, 본 실험에서는 직선이 얻어질 수 있는 최소의 횟수인 두 가지 농도만을 사용하여 얻은 검정직선으로 결정한 농도의 편차가 허용오차 범위에 들어갈 수 있는지를 결정하여 보았다. Table 2는 Cr(III)와 Cr(VI)를 각각 5.0 g/L+1.0 g/L, 1.0 g/L+4.0 g/L로 혼합한 표준용액으로 580 nm와 440 nm에서의 흡광도를 구한 후, 임의의 비율로 혼합된 크롬 도금 용액에 포함되어 있는 양들을 결정하여 본 것이다. 이때, 440 nm의 흡광도는 앞에서 지적한대로 Cr(III)에 의한 간섭이 있기 때문에 실험자료의 처리는 간단한 이원일치 방정식에서 구한 흡광계수들을 이용하여 각 농도들을 결정하였다. 즉,

$$A_{440}^{440} = \epsilon_{Cr(III)}^{440}[Cr(III)]_i + \epsilon_{Cr(VI)}^{440}[Cr(VI)]_i \quad (1)$$

윗 식에서 각 표준용액 $i=1$ 과 2 에 함유되어 있는 크롬의 양들을 대입하여 440 nm에서의 흡광계수 ϵ^{440} 를 계산한 후, 580 nm의 흡광도로부터 미지의 시료에 포함된 Cr(III)의 양을 결정하고 이 값을 다시 (1)식에

대입하여 Cr(VI)의 양을 계산할 수 있으며 사용한 cell의 길이는 1.0 cm로 일정하다. 이때의 오차는 평균적으로 Cr(III)의 양에 대해서는 3.2%, Cr(VI)의 양에 대해서는 0.8% 미만이었다. Cr(III)에 대한 오차가 큰 이유는 580 nm에서의 흡광도 변화가 440 nm에서의 변화보다 상대적으로 작기 때문에 발생하는 것으로 보인다. 그러나, 이러한 문제는 산화-환원 적정을 통하여 농도를 결정한다 하여도 Cr(III)의 양은 산화제를 넣고 끓여서 Cr(VI)로 바꾸어 준 후 분석해야 하기 때문에 산화효율에 따른 오차 발생요인과 비교하여 볼 때 아주 심각한 문제라고 볼 수는 없을 것이다. 실제로 Table 2에 요약된 전위차 산화-환원 적정의 결과를 보면, Cr(III) 농도 결정의 경우 평균 오차는 5.0%로 흐름계/분광기 장치로 구한 경우보다 더 큰 오차가 나고 있음을 알 수 있다. 또한 전체적으로 음의 오차를 나타내는 것은 산화효율이 충분하지 못한 까닭과 전극으로 얻은 값은 농도가 아닌 활동도이기 때문인 것으로 보인다.

한편, 서론에서 언급한대로 크롬도금 용액에는 Cr(III)와 Cr(VI), 그리고 질산 및 황산과 같은 무기산 외에도 소량의 유기산 및 다른 첨가제들이 포함되어 있다. 따라서, 이러한 첨가물질들에 의한 방해효과에 의하여 원하는 크롬의 양이 정확히 결정되지 못할 수도 있을 것이다. 첨가물에 의한 방해효과와 정도를 결정하기 위하여 POSCO에서 아연도금 강판에 사용하는 두 가지 종류의 후처리 크롬 도금 용액을 흐름계/분광기를 이용한 방법과 전위차 산화-환원 적정법으로 분석한 결과를 비교하여 Table 3에 수록하였다. POSCO의 두 가지 후처리 크롬 도금 용

Table 3. Recovery studies for two post treatment chromium plating solutions. The sample No. 1 is a post treatment chromium plating solution before use, and 2 is sampled out during electroplating

Sample No.	Added (g/L) [Cr(III)]+[Cr(VI)]	Spectrophotometric determination g/L (recovery %)			Potentiometric determination g/L (recovery %)		
		Cr(III)	Cr(VI)	Total	Cr(III)	Cr(VI)	Total
1	0	0.55	4.23	4.58	0.40	4.45	4.85
	0.5+0.5	1.14(108)	4.73(100)	4.87(102)			
	1.0+1.0	1.64(106)	5.20(99)	6.84(101)			
	1.5+1.5	2.18(106)	5.89(103)	8.07(104)			
	2.0+2.0	2.68(105)	6.23(100)	8.91(102)			
2	0	2.14	0.22	2.36	2.10	0.23	2.33
	0.5+0.5	2.77(105)	0.67(93)	3.44(102)			
	1.0+1.0	3.36(107)	1.11(91)	4.47(103)			
	1.5+1.5	3.82(105)	1.66(97)	5.48(102)			
	2.0+2.0	4.32(104)	2.14(96)	6.46(102)			

액은 도금에 쓰이지 않은 원 용액(시료번호 1)과 도금이 진행되는 도중에 채취한 용액(시료번호 2)들이다. 흐름계/분광기 장치에 의한 농도 분석법의 신뢰성은 표준 농도의 크롬을 첨가하여 그 회수율을 측정함으로써 알 수 있다. Table 3의 결과에서 보는 바와같이 회수율은 Cr(III)의 경우는 일반적으로 105~108%로 높게 나타나고, Cr(VI)의 경우에는 91~103%로 대부분 100% 미만이다. 여기서 Cr(III)의 회수율이 일관성 있게 큰 이유는 현재의 자료만으로는 정확히 알기 어렵고, 이에 대해서는 좀더 체계적인 연구가 필요할 것으로 보인다. 만일 본 실험에서 얻어진 결과가 많은 용액에 대하여 일관성 있는 경향성을 보인다면 실제의 농도 계산은 적절한 보정 계수를 사용하여 보정이 가능하리라고 판단한다. 전위차 적정법으로 구한 농도 또는 흡광법으로 구한 농도와 비교적 잘 일치하였다.

한편, 흡광법의 가장 큰 문제점은 Cr(VI)와 Cr(III)의 흡광계수의 차이가 커서 적절한 묽힘 비율을 정하기 힘들다는 데 있다. POSCO의 후처리 도금 용액 조성을 기준으로 할 때 Cr(III)만을 분석할 경우에는 원 도금 용액을 묽혀줄 필요가 없는 반면, Cr(VI)의 경우엔 최소 5배 이상을 묽혀야만 한다. 본 실험에서는 두 가지 크롬을 동시에 결정할 수 있는 적정 수준으로 10배 정도로 묽힐 수 있도록 분석장치를 구성하였으나 이 비율은 용도에 따라 가변적인 비율이다. 이 비율로 묽혀서 분석할 때 Cr(III)에 대한

검출한계는 0.5 g/L(묽히기 전이 농도 기준)로써 미량으로 생성된 Cr(III)의 양을 결정하기엔 적합하지 않은 단점이 있다. 그러나, 앞에서 지적한대로 Cr(III)의 양을 정확히 측정하려면 원 도금 용액을 묽히지 않고 흘려줌으로써 이러한 문제를 해결할 수 있을 것이다.

결 론

본 실험의 목적은 과량의 크롬이 포함되어 있는 크롬 도금 용액에서 산화상태가 다른 크롬들을 동시에 분석할 수 있는 방법을 개발하고자 하는 것이었다. 실험 초기에 문헌에 소개된 미량 분석법을 변형시켜서 도금 용액 분석에 사용하고자 한 시도들은 모두 불가능한 것으로 판명되었다.⁷⁻¹⁵ 도금 용액을 100배 이상 묽혀서 미량 분석법을 이용할 경우에 발생하는 가장 큰 문제점은 묽힘 비율에 따라 오차가 배가 된다는 점이다. 과량의 크롬을 분석하는데 사용하는 비색적정법이나 전위차 적정법은 모두 Cr(VI)의 양 결정에는 직접 농도 결정이 가능하지만, Cr(III)는 산화제를 넣고 끓여서 Cr(VI)로 변화시킨 후에야 그 농도의 정량이 가능하기 때문에 작업 현장에서 분석을 진행하기에는 적합하지 않은 방법들이다. 고전적으로 알려져 있는 Cr(VI)와 Cr(III)의 특성 자외선/가시광선 스펙트럼을 이용하는 방법은 시료의 전처리가 거의 필요없고, 신속하게 농도의 결정이 가능하다. 그러나 이 방법 또는 Cr(III)

의 흡광계수가 작아서 검출한계가 높다는 단점을 가지고 있다. 그럼에도 불구하고 도금 용액의 조성을 조절하기 위하여 결정해야 하는 크롬 양에 대한 유효숫자는 아주 정밀해야 하는 경우가 드물기 때문에 흡수분광법은 대단히 효율적인 방법이다. 특히, 시료를 흐름계를 이용하여 자동적으로 묽히고 분광기에 옮길 경우 시료당 분석 시간은 5분 미만이며, 연동펌프와 분광기를 컴퓨터로 자동화할 경우엔 분석자의 훈련에 필요한 경비 및 시간을 최소화할 수 있는 장점이 있다. 본 실험에서 제작한 분석 장치로 정량한 Cr(III)와 Cr(VI)의 검출 한계는 10배로 희석된 용액에 대하여 각각 0.05 g/L 및 0.005 g/L이었다.

본 연구의 일부는 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-94-3405 및 BSRI-94-3439)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. The Canning Handbook on Electroplating; W. Canning Ltd.: Birmingham, England, 1987; Chap. 14.
2. Graham, A. K.; Pinkerton, H. L. *Electroplating Engineering Handbook*; Reinhold Book Co.: New York, U. S. A., 1968; Chap. 6 and 9.
3. Wild, P. *Modern Analysis for Electroplating*; Finishing Publication Ltd.: Teddington, England, 1974.
4. Weiner, I. R.; Walmsley, A. *Chromium Plating*; Finishing Publication Ltd.: Teddington, England, 1980; Chap. 2 and 4.
5. Kim, S. H.; Park, C. S.; Lee, S. W. *RIST 研究技報* 1990, 4, 107.
6. Kolthoff, I. M.; Sandell, E. B.; Meehan, E. J.; Bruckenstein, S. *Quantitative Chemical Analysis*; The Macmillan Co.: London, England, 1969; Chap. 61.
7. Ruz, J.; Rios, A.; Luque de Castro, M. D.; Valcárcel, M. *Anal. Chim. Acta* 1986, 196, 139.
8. Whitaker, M. J. *Anal. Chim. Acta* 1985, 174, 375.
9. Shofstahl, J. H.; Keck, L.; Hardy, J. K. *Mikrochim. Acta* 1989, II, 67.
10. Clark, B. R.; DePaoli, D.; McTaggart, D. R.; Patton, B. D. *Anal. Chim. Acta* 1988, 215, 13.
11. Pratt, K. W.; Koch, W. F. *Anal. Chem.* 1986, 58, 124.
12. Tsygankof, A. M.; Kuznetsov, V. V.; Tarasova, N. P.; Yagodin, G. A.; Zhukov, A. F.; Urusov, Y. B. *Z. Anal. Khim.* 1986, 41, 2228.
13. Granzhan, A. V.; Charykov, A. K. *Z. Anal. Khim.* 1991, 46, 1715.
14. Srivastava, S. K.; Singh, A. K.; Garg, M.; Khanna, R. *Mikrochim. Acta* 1985, III, 377.