

흐름주입분석기법이 적용된 흡수분광분석법에 의한 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{MnO}_4^-$ 혼합물의 분석

黃 薰

강원대학교 자연과학대학 화학과
(2000. 2. 28 접수)

Analysis of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{MnO}_4^-$ Mixtures by an Absorption Spectrometry Coupled with Flow Injection Analysis(FIA)

Hoon Hwang

Department of Chemistry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea
(Received February 28, 2000)

요 약. 산성조건에서 HCrO_4^- 이온과 H_2O_2 사이의 산화-환원반응의 생성물인 $\text{CrO}(\text{O})_2$ 의 흡광도의 측정에 근거를 두어 개발된 흡수분광분석법에 FIA 기법을 접목하여 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온을 함유하는 혼합시료에 대한 새로운 분석법을 개발하였다. 새로운 분석법은 혼합물 시료의 분석과정에서 두 번에 걸친 주입분석을 수행해야 하고 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 분석에 앞서 MnO_4^- 이온의 제거를 위한 별도의 작업을 선행해야 한다는 번거로움을 내포하지만, 두 가지의 분석과장들을 사용해야 하는 기존의 흡수분광분석법에 비해 단일분석과장(570 nm)을 사용할 수 있다는 장점을 가진다. 또한, 새로운 분석법은 주어진 분석과장(570 nm)에서 넓은 농도범위($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온: $2.0 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, MnO_4^- 이온: $2.0 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$)에 걸쳐 Beer의 법칙을 정확히 따르는 검정선의 작성이 가능하다는 점에 있어서 기존의 흡수분광분석법에 비해 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온의 분석의 용이성을 더욱 증대시킬 수 있다는 장점도 가진다.

ABSTRACT. An absorption spectrometry coupled with flow injection analysis has been developed and tested for the analysis of the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{MnO}_4^-$ mixtures. Even though one has to inject the sample twice into the FIA system and the process of the sample treatment is required to completely destroy the MnO_4^- ion for the analysis of the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion, the new method has definite advantages over the current method. It utilizes only a single analytical wavelength (570 nm) and enables one to construct calibration curves which accurately follow the Beer's law over wide ranges of analytical concentrations of both ions ($2.0 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion, $2.0 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ for MnO_4^- ion).

서 론

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온을 함유한 혼합물에 대한 흡수분광분석법은 여러 가지 종류의 철 합금(ferroalloy)들이나 기타 시료에 함유된 크롬(Cr)과 망간(Mn)의 정량에 사용되고 있다.^{1,2} 기존의 흡수분광분석법에서는 두 가지의 분석과장들($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 분석과장: 440 nm, MnO_4^- 이온의 분석과장: 545 nm)을 사용하여 얻어진 혼합물시료의 흡광도 값들과 각 이온들의 몰흡

광계수(molar absorptivity)들을 근거로 원래 시료 중 Cr과 Mn의 양을 알아낸다. 이렇게 기존의 흡수분광분석법을 사용하여 혼합물 중 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온에 대한 분석을 수행하기 위해서는, 산성조건에서 이들 이온들의 표준용액들이 각 분석과장에서 Beer의 법칙을 정확히 따라야 한다. KMnO_4 용액은 산성인 조건에서도 비교적 넓은 분석농도(analytical concentration)범위에 걸쳐 Beer의 법칙을 잘 따르기 때문에 별 문제가 없다. 다만, MnO_4^- 이온의 흡수스펙트럼에 의하면

MnO_4^- 이온의 분석과장으로는 최대 흡수과장인 520 nm를 사용해야 하지만, 520 nm에서는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액에 의한 빛의 흡수를 무시할 수 없기 때문에 545 nm를 차선의 분석과장으로 사용한다. 그러나 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 경우 분석과장의 선택에 있어서 보다 더 큰 어려움이 있다. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액 역시 산성인 조건에서 Beer의 법칙을 따라야 하며, 가능하면 Beer의 법칙이 성립하는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액의 분석농도의 범위는 넓어야 한다. 그러나 1910년 Hantzsch에 의해 중크롬산 칼륨(potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)의 산성용액들은 Beer의 법칙을 잘 따르지 않는다는 사실이 밝혀졌고, Kortum¹은 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액이 Beer의 법칙에서 벗어나는 현상에 관한 자세한 연구결과를 발표하였다. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액의 경우 pH에 따라 그 용액 속에 존재하는 Cr화합물들의 종류 및 양이 달라진다. pH가 8보다 큰 염기성 조건에서는 CrO_4^{2-} 이온이 주된 화합종이며, 따라서 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액은 Beer의 법칙을 잘 따르게 된다. 그러나 pH가 2~6인 산성인 조건에서는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액에는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 HCrO_4^- 이온 두 가지가 주된 화합종들로 존재하며, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액의 분석농도가 변함에 따라 용액의 조성이 달라진다. Kolthoff² 등은 pH가 3정도로 조절된 산성 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액의 분석농도를 변화시키면서 그 용액 속에 존재하는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 HCrO_4^- 이온의 실제농도들을 계산하여 보았다. 그 결과에 의하면, 산성 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액은 그 분석농도에 관계없이 HCrO_4^- 이온을 함유하고 있으며, 분석농도가 묽어짐에 따라 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온보다 HCrO_4^- 이온이 더 많이 함유되어 있게 된다. 이러한 계산결과에 따르면, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액의 경우 분석농도가 10^{-4} M 정도 보다 진해지면, Beer의 법칙을 잘 따르지 않음을 알 수 있다. 결국 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액 자체의 흡광도를 측정하는 기존의 흡수분광분석법의 경우 Beer의 법칙이 정확하게 성립하는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액의 분석농도의 범위는 아주 좁을 수밖에 없으며, 실제로 강철시료 중에 함유된 크롬과 망간에 대한 기존의 흡수분광분석(1.0 M의 H_2SO_4 와 0.7 M의 H_3PO_4 용액을 사용하여 조성한 산성조건에서 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액이 Beer의 법칙을 따르는 농도범위는 1.7×10^{-4} M~ 4.2×10^{-3} M에 불과하였다.²

따라서 산성(pH 2~6)인 조건에서 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온에 대한 흡수분광분석의 용이성을 증대시키기 위해 보다 확장된 분석농도범위(2.0×10^{-6} M~ 8.0×10^{-3} M)에 걸쳐 산성 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액이 Beer의 법칙을 따를 수 있는 새로운 흡수분광분석법이 개발되었으며,³ 이 분석법은 산성

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액 속에 존재하는 HCrO_4^- 이온과 과산화수소(H_2O_2)사이의 산화-환원반응의 생성물인 푸른색 $\text{Cr}(\text{O})_2$ 의 흡광도를 측정(분석과장: 590 nm)한다. 이 논문에서는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 분석을 위해 개발된 새로운 흡수분광분석법을 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온이 함유된 혼합시료의 분석에 적용하여 보았다.

실 험

FIA system. Fig. 1은 이 실험에서 사용한 FIA system의 제통도를 보여준다. 물, H_2SO_4 수용액, 그리고 H_2O_2 용액들은 peristaltic pump(<PP>, Ismatec MV Pump System, Glatterbrugg, Switzerland)의 세 개의 channel들에 의해 운반된다. 각 channel을 통한 액체의 운반을 위해서는 내경이 0.25 mm인 Tygon tubing (Cole-Palmer Instrument Company)을 사용하였으며, pump이후 용액이 흐르는 모든 line들에는 외경이 0.38 mm인 테플론 관(PTFE tubing)을 사용하였다. 펌프의 첫 번째 channel을 통한 물의 흐름은 시료주입밸브(<V>, Rheodyne 6-port valve)로 도입된 후 loop (부피: 43.9 μL)에 실려있는 혼합시료용액($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KMnO}_4$)을 동반하여 밸브로부터 흘러나온다. 혼합시료용액을 동반한 물의 흐름은 첫 번째 mixing tee에서 두 번째 channel을 통하여 흘러온 황산수용액과 혼합되면서 산성화된다. 산성화된 혼합시료용액의 흐름은 두 번째 mixing tee에서 세 번째 channel을 통해 흘러온 용액을 만나 섞이게 된다. 세 번째 channel의 경우에는 3-way valve의 작동을 조절하여 물, 또는, H_2O_2 용액의 흐름을 선택한다. 만일 세 번째 channel을 통하여 H_2O_2 용액이 운반되는 경우에는 두 번째 mixing tee에서 산성시료용액과 섞이면서 시료용액 중 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 성분은 HCrO_4^- 이온과 H_2O_2 사이에 산화-환원반

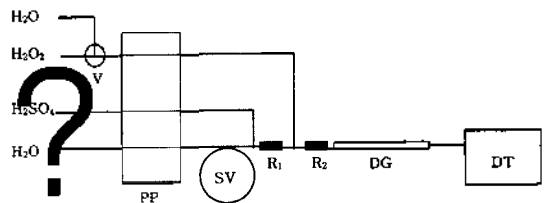


Fig. 1. Schematic diagram of the FIA system for the analysis of the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{MnO}_4^-$ mixtures. V: 3-way valve, PP: peristaltic pump, SV: sample injection valve, R₁ & R₂: reaction coils, DG: de-gassing line, DT: UV-VIS detector.

응에 의해 푸른색의 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 로 변하지만, KMnO_4 성분은 MnO_4^- 이온과 H_2O_2 와의 산화-환원반응에 의해 무색의 Mn^{2+} 이온으로 환원된다. 그러나 물이 세 번째 channel을 통하여 운반되어 두 번째 mixing tee에서 산성 시료용액과 혼합되는 경우에는 용액 속의 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 성분과 KMnO_4 성분은 아무런 화학반응도 일으키지 않고 그대로 system을 흐르게 된다. 각 mixing tee에는 그 출구부분에 반응코일(<R₁과 R₂>, 테플론관을 매듭의 형태로 엮어 제작)을 설치하여 해당 mixing tee에서 혼합되는 두 종류의 용액들이 보다 잘 섞이게 하거나, 또는 두 용액들에 함유된 화학종들 사이의 반응이 잘 진행될 수 있도록 하였다. 두 번째 mixing tee와 반응코일을 지난 용액의 흐름은 기포제거관(de-gassing line)(DG)을 통과하면서 H_2O_2 용액 자체의 분해반응이나, H_2O_2 와 MnO_4^- 이온사이의 산화-환원반응에 의해 생성될 수 있는 기포(산소기포)가 제거된다. 기포제거관은 약 40 cm 정도의 다공성 폴리프로필렌 막관(porous polypropylene membrane tubing, 내경: 400 μm, pore size: 0.2 μm, 평균 공도<porosity>: ~40%, 상품명: Celagard X-20, Hoechst-Celanese사 제품)의 양쪽 끝 부분들에 각각 25 gauge의 주사바늘들을 삽입한 후, 접착제를 사용하여 막관과 그 내부에 삽입된 주사바늘을 서로 고정시켜 제작하였다. 기포제거관의 양쪽 끝 부분들에 삽입되어 있는 주사바늘과 system의 테플론관들은 적절한 크기의 PVC관을 사용하여 서로 연결시켰다. 이러한 기포제거관은 기포를 함유한 용액이 그 내부를 흐르는 동안 system 자체의 back pressure의 영향으로 기포들이 다공성 막관의 구멍들을 통하여 외부로 제거되는 원리에 근거를 두어 제작·사용하였다. 기포제거의 효율을 증대시키기 위해서는 다공성 막관에 충분한 크기의 back pressure가 발생해야 하므로 이를 위해 FIA system의 검출기의 뒷부분에는 약 1.5 m 정도의 가는 테플론관을 연결하고 다시 그 끝 부분에는 앞에서의 반응코일과 같은 매듭의 형태의 관을 연결시켰다. 또한, 이 관으로부터 유출되는 용액을 수집하는 용기를 약 1 m 정도 높은 곳에 위치시켰다. 기포가 제거된 용액의 흐름은 flow-through cell(부피: 10 μL)이 장착된 검출기(<DT>, Spectra 100 UV/VIS detector, Spectra Physics Analytical, San Jose, California)를 통과하면서 KMnO_4 (세 번째 channel을 통해 물이 흐르는 경우)와 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ (세 번째 channel을 통해 H_2O_2 용액이 흐르는 경우)에

의한 흡광도가 측정된다.

시약. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (extra pure, Junsei Chemical)과 KMnO_4 (extra pure, Junsei Chemical)를 순수(Milli Q, Academic, Millipore)에 녹여 stock solution들을 제조한 후 적절히 묽혀 분석농도가 1.00×10^{-6} , 2.00×10^{-6} , 4.00×10^{-6} , 6.00×10^{-6} , 8.00×10^{-6} , 1.00×10^{-5} , 2.00×10^{-5} , 4.00×10^{-5} , 6.00×10^{-5} , 8.00×10^{-5} , 1.00×10^{-4} , 2.00×10^{-4} , 4.00×10^{-4} , 6.00×10^{-4} , 8.00×10^{-4} , 1.00×10^{-3} , 2.00×10^{-3} , 4.00×10^{-3} , 6.00×10^{-3} , 8.00×10^{-3} , 1.00×10^{-2} M 범위내인 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 와 KMnO_4 의 표준용액들을 제조하였다. H_2SO_4 와 H_2O_2 용액들은 각각 대략적인 농도 (0.010, 0.020, 0.050, 1.0, 1.5, 2.0 M)의 용액들을 사용하였다.

결과 및 고찰

최적 분석파장. 이 실험에서 개발된 FIA system을 사용하여 혼합물 중 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온의 정량을 이루기 위해서는 두 번에 걸친 시료주입작업이 필요하다. 즉, 세 번째 channel을 통해 물이 흐르는 조건에서 시료를 주입하여 시료 중 KMnO_4 에 의한 흡광도를 측정하며, 세 번째 channel을 통해 H_2O_2 용액이 흐르는 조건에서 두 번째의 시료주입에 의해 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 에 의한 흡광도를 측정하는 것이다. 그러나 이처럼 혼합물 시료 중 KMnO_4 와 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 정량을 위해 두 번에 걸친 시료주입작업이 필요하다는 번거로움에도 불구하고 단일 분석과장만을 사용할 수 있다면 그러한 번거로움은 상쇄될 수 있게 된다. 즉, 단일분석과장에서 한 개의 시료 당 두 번의 주입분석을 수행함으로써 주어진 시료 중에 함유된 두 가지 이온들($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온)의 분리정량을 이루고자 하였다. 이를 위해 최적분석조건(두 번째 channel: 0.10 M H_2SO_4 , 세 번째 channel: 0.20 M H_2O_2)에서 검출기의 파장이 단계적으로 변화함에 따라 4.0×10^{-3} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액으로부터 얻어지는 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 의 흡광도가 어떻게 변하는지를 측정하였으며, 동일한 분석조건들 중 H_2O_2 용액의 흐름을 물의 흐름으로 전환시킨 후 1.0×10^{-5} M KMnO_4 에 의한 흡광도가 검출기의 파장변화에 어떻게 달라지는가를 관찰하였다. 이 결과는 Table 1에 실려 있다. Table 1에 따르면, $\text{Cr}(\text{O}_2)_2$ 를 위한 최적분석과장은 590 nm(또는 600 nm)이며, MnO_4^- 이온의 경우 최적분석과장은 530 nm이다. 결국, 두 가지 화학종들에

Table 1. The effect of wavelength on the absorbances ($[K_2Cr_2O_7]=4.00 \times 10^{-3}$ M, $[KMnO_4]=1.0 \times 10^{-5}$ M)

파장, nm	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640	650
신호의 크	5.8	6.6	7.4	8.1	8.8	9.4	9.7	10.0	10.2	10.3	10.3	10.2	10.1	10.0	9.95	9.9
기, cm	8.5	9.8	11.3	11.8	11.0	10.9	7.2	6.55	3.75	1.85	1.4	1.2	1.1	1.05	0.9	0.8

Table 2. Comparison of absorbances due to $K_2Cr_2O_7$ and $KMnO_4$

Log $[KMnO_4]$	-5.70	-5.40	-5.22	-5.10	-5.00	-4.40	-4.10	-3.00	-3.00	-2.70	-2.40	-2.22	-2.10	-2.00
peak height, cm	0.60	1.10	1.55	2.09	2.75	10.96	20.89	251.19	0.15	0.25	0.5	0.7	0.9	1.1

공통적으로 사용할 수 있는 단일분석파장을 선택해야 하는 경우에는 590 nm와 530 nm의 두 파장들을 대신할 수 있는 차선의 파장을 선택해야 하며, 이를 위해서는 다음과 같은 점들을 고려해야 한다. 우선, CrO_4^{2-} 와 MnO_4^- 이온을 위한 단일분석파장을 선택함에 있어서 어떤 화학종의 감도를 더 많이 희생할 수 있는가에 관한 고려이다. 왜냐하면, 단일분석파장으로 590 nm에 근접한 파장을 선택하는 경우에는 MnO_4^- 이온의 분석감도가 낮아지며, 반대로 530 nm에 근접하는 파장을 선택한다면, CrO_4^{2-} 의 분석감도를 희생해야 하기 때문이다. 또한, 후자의 경우에는 $KMnO_4$ 의 흡광도를 측정하는 과정에서 시료 중에 공존하는 $K_2Cr_2O_7$ 성분에 의한 '+' 분석오차를 무시할 수 없게 된다는 사실도 함께 고려해야 한다. 두 번째로는, 단일분석파장을 전후하여 각 화학종들에 의한 흡광도가 얼마나 크게 변하는가에 관한 사항이다. 그 이유는 CrO_4^{2-} 와 MnO_4^- 이온들 중 어떤 화학종이라도 단일분석파장을 전후하여 흡광도의 값이 크게 변하는 경우 사용하는 검출기에 따라 달라지는 해당 분석파장의 spectral bandwidth에 근거하는 분석오차가 초래될 가능성이 높아지기 때문이다. 다시 말해 검출기에서 단일분석파장을 설정하는 작업에서 약간의 차이가 발생하여도 그 결과 적지 않은 크기의 흡광도변화가 발생하기 때문이다. 이러한 사항들을 고려하면, 단일분석파장으로 590 nm에 인접한 파장을 선택하는 것이 보다 더 바람직하다. 이 경우 MnO_4^- 이온의 분석감도는 감소하지만, 같은 용액 속에 존재하는 Cr 화학종들에 의한 빛의 흡수는 최소화될 것으로 추정할 수 있다. 이와 함께 560 nm와 570 nm사이에서 MnO_4^- 이온에 의한 흡광도의 변화 폭이 가장 적다는 사실에 근거하여 CrO_4^{2-} 와 MnO_4^- 이온에 대한 단일분석파장으로 560 nm와 570 nm사이의 파장을 선택하는 것이 가장 적절한 것

으로 판단할 수 있다. 이 실험에서는 CrO_4^{2-} 의 분석감도를 최대한 증대시킬 수 있는 570 nm를 단일분석파장으로 선택하였으며, 570 nm를 단일분석파장으로 설정한 후 시료 중 $KMnO_4$ 에 의한 흡광도를 측정하는 경우 시료에 함께 존재하는 Cr(VI) 화학종들에 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 즉, 세 번째 channel로 물이 운반되도록 3-way valve를 작동시킨 후, 일련의 $K_2Cr_2O_7$ 와 $KMnO_4$ 표준용액들을 주입하여 흡광도를 측정하여 그 값들을 비교하였다. 이 결과는 Table 2에 실었다. 이 실험결과에 의하면, 분석농도가 1.0×10^{-3} M에 이르기 전까지는 570 nm에서 $K_2Cr_2O_7$ 에 의한 빛의 흡수는 인자할 만큼 일어나지 않는다. 이는 $KMnO_4$ 와 $K_2Cr_2O_7$ 이 어떠한 비율로 섞여있는 시료든 $K_2Cr_2O_7$ 의 농도가 1.0×10^{-3} M보다 진하지 않은 경우에는 $K_2Cr_2O_7$ 에 의한 오차는 발생하지 않는다는 사실을 보여준다. 그러나 이와 같은 사실과 Table 2에 주어진 측정치들에 의하면, 시료 중 $K_2Cr_2O_7$ 의 농도가 1.0×10^{-3} M 이상이고 $KMnO_4$ 의 농도가 4.0×10^{-5} M 이하가 되는 경우에는 $K_2Cr_2O_7$ 에 의한 오차를 고려해 주기 시작해야 한다는 점도 알 수 있다.

$K_2Cr_2O_7$ 과 $KMnO_4$ 의 정량을 위한 검정선의 작성. $K_2Cr_2O_7$ 의 정량을 위한 검정선은 종전의 실험을 통하여 설정되었던 최저분석조건들⁵ 중 분석파장만을 570 nm로 바꾼 후 얻어졌으며, 세 번째 channel을 통해 물이 흐르는 조건을 설정한 후 $KMnO_4$ 의 정량을 위한 검정선을 얻었다. 그 결과는 Fig. 2에 실려있다.

혼합시료 중에 함유된 $Cr_2O_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온의 정량. 이 실험에서 개발된 FIA system에 의해 혼합물 시료 중 MnO_4^- 이온과 $Cr_2O_7^{2-}$ 이온의 분석을 위해서는 단일분석파장(570 nm)에서 두 번에 걸친 시료주입과정이 필요하다. 다시 말해, FIA system의 세 번째

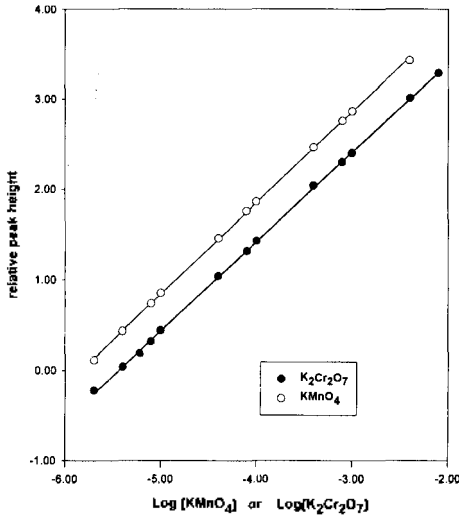


Fig. 2. Calibration curves for $K_2Cr_2O_7$ and $KMnO_4$.

channel을 통하여 물이 흐르는 조건에서 시료를 한번 주입하여 혼합물 중 MnO_4^- 이온에 의한 흡광도를 측정하고, 세 번째 channel을 통하여 0.20 M H_2O_2 용액의 흐름을 유도한 조건에서 시료를 또 한번 주입하여 혼합물 중 $Cr_2O_7^{2-}$ 이온에 의해 생성된 $CrO(O_2)_2$ 의 흡광도를 측정한다. 자세한 분석과정은 다음과 같다.

① 혼합물 시료 20 mL씩 취한 후, 두 개의 100 mL beaker에 담는다. 한 쪽 beaker에는 0.10 M H_2O_2 용액 10 mL를 가하고, 다른 쪽 beaker에는 물 10 mL를 가한 후 잘 섞어준다.

② H_2O_2 용액을 가한 beaker에는 소량의 MnO_2 를 가한 후 잘 섞어준다(약 15분간 교반기 사용). 물을 가한 다른 beaker의 시료는 FIA system에 의해 용액 중 MnO_4^- 이온에 의한 흡광도(FIA system의 세 번째 channel은 물의 흐름을 선택, 분석파장: 570 nm)를 측정하고 같은 농도의 $KMnO_4$ 표준용액에 얻어진 흡광도와 비교한다.

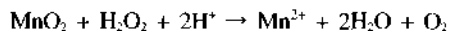
③ H_2O_2 와 MnO_2 를 가한 후 약 15분 정도 잘 섞어준 beaker의 시료는 FIA system에 의해 시료 중 $K_2Cr_2O_7$ 용액에 의한 흡광도(FIA system의 세 번째 channel은 H_2O_2 의 흐름을 선택, 분석파장: 570 nm)를 측정하고 같은 농도의 $K_2Cr_2O_7$ 표준용액에 얻어진 흡광도와 비교한다.

위 ①에서 시료를 FIA system에 주입하여 시료 중 $Cr_2O_7^{2-}$ 이온에 대한 분석을 수행하기 이전에 미리 시료

에 H_2O_2 용액을 가해주는 이유는 시료에 함유되어있는 MnO_4^- 이온을 파괴한 후 $Cr_2O_7^{2-}$ 이온에 대한 분석을 수행하기 위해서이다. 이 실험에서 개발된 FIA system에 의해 $Cr_2O_7^{2-}$ 이온을 분석하는 경우 주입된 시료는 첫 번째 mixing T에서 H_2SO_4 용액에 의해 산성화되고 두 번째 mixing T에서는 H_2O_2 와 반응하는 단계를 거친다. 이러한 단계를 거치는 동안 시료 중에 함유된 MnO_4^- 이온은 H_2O_2 와의 산화-환원반응($2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$)을 통해 무색의 Mn^{2+} 이온으로 환원되어 사라짐으로써 $Cr_2O_7^{2-}$ 이온의 분석에 영향을 끼치지 않는다. 그러나 MnO_4^- 이온의 농도가 낮아지면, H_2O_2 와의 산화-환원반응이 제대로 진행하지 않는다. 따라서 그 양을 모르는 MnO_4^- 이온을 함유하는 시료를 그대로 FIA system에 주입하여 MnO_4^- 이온을 파괴한 후, $Cr_2O_7^{2-}$ 이온에 분석을 수행한다는 것은 시료 중 파괴되지 않은 MnO_4^- 이온에 의한 '오차'의 발생 가능성을 무시하는 것이다. 따라서 시료 중에 함유된 MnO_4^- 이온의 양에 상관없이 MnO_4^- 이온을 완전히 제거할 수 있는 방법이 필요하다. 이 실험에서는 시료 중 MnO_4^- 이온의 완전한 제거를 위해 앞에서와 같은 한 단계 산화-환원반응과는 달리 두 단계 산화-환원반응을 채택하였다. MnO_4^- 이온과 H_2O_2 사이의 두 단계 산화-환원반응에서는 우선 약한 산성(또는, 중성과 약한 염기성인 조건에서 MnO_4^- 이온과 H_2O_2 가 반응하여 MnO_2 가 생성되고, 여기에 다시 H^+ 이온과 H_2O_2 를 차례로 가해짐으로써, MnO_2 는 모두 Mn^{2+} 이온으로 변화한다. 이러한 두 단계 산화-환원반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



: H_2O_2 의 첨가로 인한 수화된 MnO_2 (hydrated manganese dioxide, 붉은 갈색을 띠는 침전)의 생성



: 산성조건에서 H_2O_2 의 첨가로 인한 MnO_2 의 환원반응

이와 같은 두 단계 산화-환원반응은 한 단계 산화-환원반응에 비해 다소 번거롭다는 단점을 내포하지만, MnO_4^- 이온의 농도에 무관하게 시료 중에 함유된 모든 MnO_4^- 이온을 정량적으로 무색의 Mn^{2+} 이온으로 변화시킬 수 있다는 중요한 장점을 가진다. 또한, 위 ②에서 시료 중에 함유된 MnO_4^- 이온을 파괴하기 위해 시료에

Table 3. Analysis of the various mixtures. A: [Cr₂O₇²⁻]=2.7×10⁻⁵ M, [MnO₄⁻]=2.7×10⁻⁵ M, B: [Cr₂O₇²⁻]=2.0×10⁻⁴ M, [MnO₄⁻]=2.0×10⁻⁴ M, C: [Cr₂O₇²⁻]=3.3×10⁻⁴ M, [MnO₄⁻]=3.3×10⁻⁴ M, D: [Cr₂O₇²⁻]=3.3×10⁻⁴ M, [MnO₄⁻]=2.7×10⁻⁵ M, E: [Cr₂O₇²⁻]=2.7×10⁻⁵ M, [MnO₄⁻]=3.3×10⁻⁴ M

Mixtures analytical error	A	B	C	D	E
In the analysis of the Cr ₂ O ₇ ²⁻ ion	-4.74%	-3.23%	-3.60%	-7.11%	-1.15%
In the analysis of the MnO ₄ ⁻ ion	-0.83%	-0.46%	-0.68%	-0.50%	-0.30%

H₂O₂를 가한 후, MnO₂를 소량 가하여 15분간 잘 섞어주는 이유는 MnO₄⁻이온과 반응하고 남은 여분의 H₂O₂를 최대한 분해시키기 위해서이다. 별도의 실험에 의하면, 용액 속에 존재하는 여분의 H₂O₂는 Cr₂O₇²⁻이온의 분석에서 ‘-’오차를 초래하는 것으로 관찰되었으며, 이에 관하여는 혼합물시료에 대한 분석결과를 검토하는 과정에서 보다 자세히 논하기로 한다. 이 실험에서는 KMnO₄용액과 K₂Cr₂O₇용액을 다양한 비율로 섞어 제조한 혼합물 시료들에 대한 분석을 수행하였고 그 결과를 Table 3에 실었다. Table 3에 따르면, 모든 종류의 혼합물 중 MnO₄⁻이온에 대한 분석결과들은 1% 이내의 분석오차를 나타내지만, Cr₂O₇²⁻이온에 대한 분석결과들은 혼합물의 종류에 따라 1%~7% 정도의 분석오차를 보여주고 있다. 우선, 이와 같은 분석오차는 기존의 흡광분석법을 사용하여 Cr과 Mn을 함유하는 시료들에 대한 분석에서 발생한 오차의 범위 (0%~27%)¹⁾와 비교하면 그 크기가 그리 큰 것은 아니다. 또한, Cr₂O₇²⁻이온에 대한 분석에서 ‘-’ 분석오차가 발생하고 그 오차의 크기가 혼합물시료의 종류에 따라 달라지는 이유로 다음과 같은 추정이 가능하다. 이 실험에서는 앞에서 언급한 바와 같이 시료 중 MnO₄⁻이온을 제거하기 위해 시료에 H₂O₂용액을 가해준 후, MnO₂를 사용하여 여분의 H₂O₂를 분해시키는 작업을 수행한다. 그러나 시료에는 MnO₂의 첨가도 분해되지 않고 용액 내에 잔존하는 H₂O₂가 존재하게 되고, 이러한 여분의 H₂O₂는 Cr₂O₇²⁻이온으로부터 생성된 CrO(O₂)₂에 의한 흡광도를 감소시킨다. 이와 같이 시료에 존재하는 여분의 H₂O₂가 Cr₂O₇²⁻이온에 의해 발생하는 흡광도 측정에서 ‘-’분석오차를 발생시킨다고 추정하는 것은 다음과 같은 두 가지의 관찰결과들에 근거한 것이다. 우선, Cr₂O₇²⁻이온을 함유하는 용액에 H₂O₂를 가한 후, 그 즉시 FIA system에 주입하여 측정된 Cr₂O₇²⁻이온에 의한 흡광도는 같은 농도의 Cr₂O₇²⁻이온 표준용액을 주입하여 측정된 흡광도보다 다소 낮은 값을 보인다. 그러나 소량의 MnO₂를 가하

여 용액에 잔존하는 H₂O₂를 어느 정도 분해시킨 후 다시 측정된 흡광도는 처음보다 더 커지고 표준용액의 흡광도에 보다 더 근접하는 현상을 관찰하였다. 그러나 H₂O₂의 완전한 분해를 위해 오랜 시간동안 용액을 방치하는 경우 H₂O₂의 분해보다는 물의 증발에 기인하는 용액의 농축효과가 발생하여 또 다른 종류의 분석오차를 초래할 수 있다. 둘째, 위의 Table 3의 내용을 자세히 살펴보면, 용액 속에 존재하는 여분의 H₂O₂의 양과 분석오차의 크기 사이에는 연관성이 있음을 알 수 있다. 혼합물시료에 함유된 MnO₄⁻이온의 양이 적을수록, MnO₄⁻이온과 반응 후 남게되는 여분의 H₂O₂의 양은 많아진다. 따라서 혼합물 B([MnO₄⁻이온]=2.0×10⁻⁴M), C([MnO₄⁻이온]=3.3×10⁻⁴M), 그리고 E([MnO₄⁻이온]=3.3×10⁻⁴M)에 비해 혼합물 A([MnO₄⁻이온]=2.7×10⁻⁵M)와 D([MnO₄⁻이온]=2.7×10⁻⁵M)의 경우 더 큰 분석오차를 보여준다. 또한, 혼합물에 함유된 Cr₂O₇²⁻이온의 양이 많아지면, 그 용액은 나타내는 염기성이 증가하고 그러한 염기성 조건에서 H₂O₂의 자체분해반응은 그 속도가 산성조건에 비해 덜 진행된다. 따라서 H₂O₂가 보다 많이 잔존하게 되어 ‘-’분석오차가 커진다. 염기성 조건에서 H₂O₂의 분해반응이 상대적으로 잘 일어나지 않는 이유는 다음과 같은 사실에 근거한다. 물보다 다소 썩 산인 H₂O₂는 묽은 수용액에서 물과의 산-염기반응을 통해 H₃O⁺이온을 생성한다(H₂O₂+H₂O=H₃O⁺+HOO⁻ pKa=11.75±0.02⁶ at 20°C). 이러한 H₂O₂용액에 염기가 가해지면, 이 반응이 촉진되어 H₂O₂가 분해되기보다는 짝염기(HOO⁻이온)의 형태로 변한다. Cr₂O₇²⁻이온은 수용액에서 약한 염기성을 나타낸다. 따라서 H₂O₂용액에서 Cr₂O₇²⁻이온이 공존하는 경우에도 H₂O₂의 분해반응이 다소 억제될 수 있는 것이다. 같은 농도의 MnO₄⁻이온을 함유하지만 Cr₂O₇²⁻이온의 농도가 서로 다른 혼합물들의 분석오차들을 비교해 보면, 이와 같은 추정이 틀리지 않음을 확인할 수 있다. 즉, 혼합물 A([Cr₂O₇²⁻]=2.7×10⁻⁵M)보다는 D([Cr₂O₇²⁻]=3.3×10⁻⁴M), 그리고 E

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$)보다는 $C([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ 의 분석오차가 더 크다. 이상과 같은 두 가지 요인들을 모두 적용하면 혼합물 D가 가장 큰 분석오차를 그리고 E는 최소의 분석오차를 나타내는 것을 이해할 수 있다. 즉, D의 경우 MnO_4^- 이온의 양은 적은 반면, 공존하는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 양은 아주 많다. 따라서 분석오차가 가장 크게 나타나지만(7.11%), E의 경우는 D와는 달리 MnO_4^- 이온의 양은 많은 반면, 공존하는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 양은 아주 적어 가장 작은 크기의 분석오차(1.15%)를 보이는 것이다. 여기서 또 한 가지 짚고 넘어가야 할 사항이 있다. 즉, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온을 함유하는 용액에 H_2O_2 를 첨가하는 경우 H_2O_2 와 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 사이의 반응에 의해 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 실제농도 역시 감소할 수 있는지에 대한 고려가 바로 그것이다. 따라서 H_2O_2 와 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 사이의 반응성을 알아보기 위해 $6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액 10.0 mL씩이 들어있는 4개의 beaker에 각각 0.10 M, 0.50 M, 1.0 M, 그리고 2.0 M H_2O_2 용액을 10.0 mL씩을 가하여 제조한 용액들과 같은 농도의 표준용액을 FIA system에 주입하여 흡광도를 측정하였다. 이 실험결과에 따르면, H_2O_2 용액을 첨가한 용액들의 경우 그렇지 않은 용액보다 다소 낮은 흡광도를 나타내었으나, 가해진 H_2O_2 의 농도와는 무관하게 거의 일정한 흡광도를 보였다. 또한, 이들 용액에 소량의 MnO_2 를 가하여 H_2O_2 를 분해시킨 후(약 5분간의 교반작업) 다시 측정한 흡광도는 모든 용액에서 다소 증가함도 보였다. 따라서 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온을 함유하는 용액에 H_2O_2 만을 첨가하는 경우 H_2O_2 와 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 사이의 반응에 의해 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 의 농도가 감소하지 않는 것으로 생각할 수 있다.

간섭(interference)현상에 대한 고찰. 기존의 흡수분광분석법을 사용하여 여러 가지 종류의 철 합금시료에 함유된 Cr과 Mn의 함량을 분석하는 경우, 철 합금에 함유되는 여러 가지 화학종들 중에서 vanadium(V), cobalt(Co), iron(Fe), nickel(Ni), manganese(Mn), 그리고 copper(Cu)와 같은 물질들에 의한 간섭현상에 대한 고려를 해 주어야 한다. 왜냐하면, 이들 물질들의 경우 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 분석파장(440 nm)과 MnO_4^- 이온의 분석파장(545 nm)에서 작지 않은 크기의 몰흡광계수들을 나타내기 때문이며, 따라서 이러한 간섭물질들이 적지 않게 함유된 시료에 대한 기존의 흡수분광분석에서는 이들 물질들에 의한 간섭효과를 고려한 보정작업을 필요로 하였다.¹ 그러나 570 nm에서 MnO_4^- 이온과

$\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 의 흡광도의 측정에 근거를 두어 개발된 새로운 분석법은 이들 간섭물질들에 의한 영향을 거의 받지 않게 된다. Vanadium의 경우 최종용액 속에서 pervanadyl ion(VO_2^+)의 형태로 존재하고, cobalt의 경우 Co^{2+} 이온으로 존재하며, iron의 경우 Fe^{3+} 이온으로 존재하는데, 이들 이온들이 흡수 스펙트럼들에 의하면, 440 nm와 545 nm와는 달리 590 nm에서는 대부분의 간섭이온들의 몰흡광계수는 무시할 수 있다. Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 100 mM의 Ni^{2+} 용액을 사용하여 흡광도를 측정된 결과 440 nm에서 0.056이고, 590 nm에서는 0.021로 얻어졌다. 또한, 1 mM의 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 용액을 사용하여 440 nm에서 측정된 흡광도는 0.120이고 590 nm에서 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 에 의한 흡광도는 0.262로 측정되었다. 이러한 측정결과에 따르면, 440 nm를 분석파장으로 사용하는 기존의 흡수분광분석법에서 Ni^{2+} 이온에 의한 흡광도는 그보다 농도가 100배 정도 낮은 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 흡광도의 47%에 이르지만, 분석파장으로 590 nm를 사용하는 새로운 흡수분광분석법의 경우 Ni^{2+} 이온에 의한 흡광도는 그보다 농도가 100배 정도 낮은 $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 에 의한 흡광도의 8% 정도에 지나지 않는다. 즉, 이 실험에서 개발된 새로운 분광분석법을 사용하여 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 정량을 수행하는 경우 기존의 분석법에 비해 Ni^{2+} 이온에 의한 간섭효과가 훨씬 더 작게 나타날 것으로 예상할 수 있다. 또한, 기존의 흡수분광분석법에서 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온에 의한 최대흡수파장인 360 nm를 사용하지 못하고 440 nm를 분석파장으로 사용한 이유들 중 하나는 바로 철 합금 시료 중 크롬성분의 분석작업에서 우려되는 Fe^{3+} 이온에 의한 간섭현상을 감소시키기 위한 것이었다. 그러나 440 nm에 비해 훨씬 더 긴 파장인 590 nm를 분석파장으로 사용하는 새로운 흡수분광분석법의 경우 Fe^{3+} 이온에 의한 간섭현상도 역시 최소화될 수 있다는 장점을 내포하고 있다. MnO_4^- 이온의 흡수 스펙트럼에 의하면, 기존의 흡광 분석법의 경우 440 nm에서 측정되는 MnO_4^- 이온에 의한 흡광도에 대한 보정작업도 고려해 주어야 한다. 그러나 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 H_2O_2 사이의 산화환원반응에 그 근거를 둔 새로운 분석법의 경우에는 시료용액 중에 함유된 MnO_4^- 이온 역시 H_2O_2 와의 반응에 의해 무색의 Mn^{2+} 이온으로 변화시킬 수 있다는 점을 고려하면, Mn에 의한 간섭현상도 완전히 제거할 수 있다. 그러나 Cu의 경우 Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 Ni의 경우와 동일한 방법으로 얻어진

Table 4. Absorbances of 1.0 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}(\text{O})_2$, formed from 1.0 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 100 mM Cu^{2+} ion, and 100 mM Ni^{2+} ion

analytical wavelength, nm	400 nm			590 nm		
species	1.0 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	100 mM Cu^{2+} ion	100 mM Ni^{2+} ion	$\text{Cr}(\text{O})_2$ formed from 1.0 mM $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	100 mM Cu^{2+} ion	100 mM Ni^{2+} ion
absorbance	0.120	0.002	0.056	0.262	0.009	0.021
ratio	1	0.017	0.47	1	0.034	0.080

결과에 따르면, 새로운 흡수분광분석법에서는 기존의 분석법에 비해 약 2배정도 높은 Cu^{2+} 이온 간섭현상이 초래될 수 있을 것으로 예측할 수 있다. 이 실험에서 개발한 흡수분광분석법은 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온에 대한 분석과장과 동일한 과장을 MnO_4^- 이온의 분석과장으로 사용한다. 따라서 앞에서 언급한 화학종들이 MnO_4^- 이온의 분석에 미치는 영향 역시 대부분 무시할 수 있을 정도이다. 단, 앞의 '최적 분석과장 구하기'에서 언급된 바와 같이 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 양이 정도이상으로 많은 경우 발생할 수 있는 오차는 고려해 주어야 한다. 또한, 분석과장인 570 nm에서 MnO_4^- 이온이 나타내는 몰흡광계수가 $\text{Cr}(\text{O})_2$ 의 흡광계수보다 더 큰 점을 고려하면(Fig. 2참조), MnO_4^- 이온의 분석에서 Cu^{2+} 이온에 의한 간섭의 정도 역시 그리 크지 않을 것으로 판단할 수 있다.

결 론

HCrO_4^- 이온과 H_2O_2 사이의 산화 환원반응에서 생성되는 푸른 색 $\text{Cr}(\text{O})_2$ 의 흡광도의 측정에 근거를 두어 개발된 흡수분광분석법에 FIA 기법을 접목하여 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온을 함유하는 혼합시료에 대한 분석에 사용할 수 있다. 이 실험에서 개발된 새로운 분석법은 주어진 혼합물에 대한 분석과정에서 두 번에 걸친 주입분석을 수행해야 한다는 점과 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 분석에 앞서 MnO_4^- 이온의 제거를 위한 별도의 작업이 선행되어야 한다는 점과 같은 번거로움을 내포하지만, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온의 분석을 위해 두 가지 분

석과장들을 사용해야 하는 기존의 흡수분광분석법에 비해 단일분석과장(570 nm)을 사용할 수 있다는 장점을 가진다. 또한, 새로운 흡수분광분석법은 주어진 분석과장(570 nm)에서 넓은 농도범위($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온: $2.0 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, MnO_4^- 이온: $2.0 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$)에 걸쳐 Beer의 법칙을 정확히 따르는 집점선의 작성 이 가능하다는 점에 있어서 기존의 흡수분광분석법에 비해 시료 중 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 MnO_4^- 이온의 정량에 대한 용이성을 더욱 증대시킬 수 있다는 장점도 가진다. 마지막으로 이 실험에서 개발된 새로운 흡수분광분석법의 경우 Cu를 제외한 V, Co, Ni, Fe, 그리고 Mn과 같은 물질들에 의한 간섭현상도 무시할 수 있다는 장점을 가진다.

인 용 문 헌

- Lingane, J. J.; Collat, J. W. *Anal. Chem.* **1950**, *22*, 166.
- Christian, G. D. *Analytical Chemistry*, 4th Ed., John Wiley & Sons: New York, U.S.A., 1986; p 604.
- Kortum, G. Z. *Physik. Chem.* **1936**, *B33*, 243.
- Kollhoff, I. M.; Sandell, E. B.; Meehan, E. J.; Bruckenstein, S. *Quantitative Chemical Analysis*, 4th Ed.; The Macmillan company: Toronto, Canada, 1969; p 1053.
- Hwang, H. "A New Absorption Spectrometry for the Determination of the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Ion", submitted for publication.
- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1984; p 747.