

## 흐름주입분석기법을 접목한 새로운 흡수분광분석법에 의한 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 정량

黃 燾

강원대학교 자연과학대학 화학과  
(2000. 2. 28 접수)

### Determination of the $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Ion by a New Absorption Spectrometric Method Coupled with a Technique of Flow Injection Analysis

Hoon Hwang

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

**요 약.** 산성  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액 자체의 흡광도를 측정하는 기존의 분석법과는 달리, 산성  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액 속에 존재하는  $\text{HCrO}_4^-$  이온과 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )의 산화-환원반응의 생성물인 진한 푸른색의  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 의 흡광도를 측정하는 분석법에 흐름주입분석기법을 접목한 새로운 흡수분광분석법을 개발하였다. 새로운 흡수분광분석법은 넓은 분석농도범위( $2.0 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ )에 걸쳐 Beer의 법칙을 정확히 따르는  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액의 검정선의 작성이 가능하였다. 새로운 흡수분광분석법은 기존의 흡수분광분석법에 비해 약 2.2배 가량 더 높은 감도를 보이며, 또한, Cu를 제외한 V, Co, Ni, Fe, 그리고 Mn과 같은 물질들에 의한 간섭현상도 거의 무시할 수 있다는 장점을 가진다.

**ABSTRACT.** A new absorption spectrometric method for the determination of the  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ion in acidic media has been developed. The new method is based on the oxidation-reduction reaction of the  $\text{HCrO}_4^-$  ion with  $\text{H}_2\text{O}_2$  forming a deep blue  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$  and is coupled with a technique of flow injection analysis (FLA). The new method provides a linear calibration curve which accurately follows the Beer's law over a wide range of the analytical concentrations ( $2.0 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . The sensitivity of the new method is approximately two times greater than the current method and the effects of the interfering substances such as V, Co, Ni, Fe, and Mn are almost negligible except Cu.

### 서 론

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  이온에 대한 흡수분광분석은 강철(steel)이나 철-합금(ferroalloys) 등과 같은 시료에 함유된 크롬(Cr)의 정량과정에 사용되고 있다. 즉, 시료에 대한 적절한 전처리과정들을 거쳐 얻어진 최종용액 속에는 원래 시료 중 Cr이 정량적으로 산화되어  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  이온의 형태로 존재하고, 이러한 최종용액에 대한 흡수분광분석을 통하여 원래시료 중 크롬에 대한 정량을 수행하는 것이다.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  이온을 함유하는 용액에 대한 흡수분광분석(absorption spectrometry)에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  이온의 표준용

액들을 사용하여 얻어지는 검정선(calibration curve)이 필요하며, 그 검정선은 가능한 한 넓은 분석농도(analytical concentration)의 범위에서 Beer의 법칙을 정확히 따라야 한다. 그러나 1910년 Hantzsch에 의해  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  이온의 용액들이 Beer의 법칙을 잘 따르지 않는다는 사실이 밝혀졌으며, Kortum<sup>1)</sup>은 이에 관한 보다 자세한 연구를 수행하였다. Kortum은 0.005 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 의해 조성되는 산성조건에서 분석농도를 변화( $2.063 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 2.5556 \times 10^{-2} \text{ M}$ )시키면서 366 nm( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액의 최대흡수파장)와 436 nm에서  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액에 의한 흡광도를 측정하였으며, 그 결과  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액의 분

석능도가 증가함에 따라 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 몰흡광계수(molar absorptivity)도 증가함을 관찰하였다. 또한, Kolthoff<sup>6</sup> 등은 10<sup>-5</sup>M~10<sup>-2</sup>M의 분석농도범위에서 pH는3인 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액 속에 존재하는 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온과 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 이론적인 농도들을 계산하였다. 그 결과 농도가 묽은 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액에는 오히려 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온이 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온보다 더 많이 함유되어 있으며, 분석농도가 10<sup>-4</sup>M 보다 커지는 경우 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액은 Beer의 법칙을 따르지 않게 될 것임을 알 수 있었다. 이와 같이 Beer의 법칙이 정확하게 성립하는 산성 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액의 분석농도는 그 범위가 아주 좁으며, 실제로 강철시료 중에 함유된 크롬과 망간에 대한 분광학적인 정량에서 1.0 M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 0.7 M의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>용액을 사용하여 조성한 산성조건에서 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액이 Beer의 법칙을 따르는 농도범위는 1.7×10<sup>-4</sup>~4.2×10<sup>-3</sup>M에 불과하였다.<sup>3</sup> 즉, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액 자체의 흡광도 측정에 근거하여 시료 중 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온에 대한 분석을 수행하는 기존의 흡수분광분석법의 경우 산성조건에서 Beer의 법칙을 정확히 따르는 검정선의 작성이 어렵다는 문제점을 내포하고 있다. 따라서 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온에 대한 분석의 용이성을 증대시키기 위해서는 보다 확장된 분석농도범위에 걸쳐 Beer의 법칙을 정확히 따르는 검정선의 작성이 가능한 새로운 흡수분광분석법의 개발이 요구된다 하겠다.

이 논문에서는 산성 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액 속에 존재하는 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온과 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)사이의 산화-환원반응의 생성물인 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>의 흡광도를 측정하여 시료 중 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온의 정량을 수행할 수 있는 새로운 흡수분광분석법을 소개한다. 산성인 조건에서 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>사이에서 일어나는 산화-환원반응은 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>+2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>=CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>O이며, 이 반응의 생성물인 진한 푸른색의 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>는 수용액에서 쉽게 분해하여 연두색을 띠는 Cr<sup>3+</sup>이온으로 변한다. 따라서 흡수분광분석에 흐름주입분석기법(a technique of flow injection analysis)을 접목하여 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>에 의한 흡광도의 측정을 위한 최적조건을 구하였다.

실 험

**FIA system.** Fig. 1은 이 실험에서 사용한 FIA system의 계통도를 보여주고 있다. 이 system에서는 물에 의해 운반된 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>시료용액은 먼저 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액과 섞이면서 산성화된 후, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 섞여 반응하여 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>를

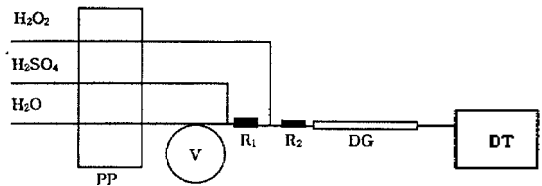


Fig. 1. The systematic diagram of the FIA system for the determination of the Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ion in acid media. PP: peristaltic pump, V: sample injection valve, R<sub>1</sub> & R<sub>2</sub>: reaction coils, DG: degassing line, DT: UV-VIS detector.

형성한다. 이렇게 생성된 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>는 불안정하므로 적절한 시간 내에 검출기에 도달하여 흡광도가 측정되어야 한다. 물, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액, 그리고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액들은 세 개의 channel들을 사용하는 peristaltic pump(PP, Ismatec MV Pump System)에 의해 운반된다. 각 channel을 통한 액체의 운반을 위해서는 Tygon pump tubing(내경 0.25 mm, Cole-Parmer Instrument Company)을, 그리고 pump이후 용액이 흐르는 모든 line들에는 외경이 0.38 mm인 테플론 관(PTFE tubing)을 사용하였다. 첫 번째 channel을 통한 물의 흐름은 시료주입밸브(V, Rheodyne 6-port valve)로 도입되어 sample loop(부피: 43.9 μL)에 실려있는 시료용액(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액)을 동반하여 진행한다. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액을 동반한 물의 흐름은 첫 번째 mixing tee에서 두 번째 channel을 통해 흘러온 황산용액과 혼합되어 산성화된다. 산성화된 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액의 흐름은 두 번째 mixing tee에서 세 번째 channel을 통해 흘러온 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액과 섞이면서 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액 중에 존재하는 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>사이의 산화-환원반응이 진행된다. 각 mixing tee에는 그 출구부분에 반응코일(R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>), 테플론 관을 매듭형태로 엮어 제작을 설치하여 해당 mixing tee에서 혼합되는 두 가지 종류의 용액들이 보다 잘 섞이게 하거나, 또는 두 가지 용액들이 함유된 화학종들 사이의 반응이 잘 진행될 수 있도록 하였다. 두 번째 mixing tee와 반응코일을 지난 용액의 흐름에는 산화-환원반응의 생성물인 푸른색의 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>를 함유하게 된다. 이러한 용액의 흐름은 기포제거 관(dc-gassing line)(DG)을 통과하면서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액 자체의 분해반응 등에 의해 생성될 수 있는 산소기포가 제거된다. 기포제거 관은 약 40 cm 정도의 다공성 폴리프로필렌 막관(porous polypropylene membrane tubing, 내경: 400 μm, pore size: 0.2 μm, 평균 공도<porosity>: ~40%, 상품명: Cclagard

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. 기포제거 관의 양쪽 끝 부분들에 삽입되어 있는 주사바늘과 system의 테플론 관들은 적절한 크기의 PVC관을 사용하여 서로 연결시켰다. 이러한 기포제거 관은 기포를 함유한 용액이 그 내부를 흐르는 동안 system 자체의 back pressure의 영향으로 기포들이 다공성 막관의 구멍들을 통하여 외부로 제거되는 원리에 근거를 두어 사용하였다. 이와 같은 장치에서 기포제거의 효율을 증대시키기 위해서는 다공성 막관에 충분한 크기의 back pressure가 발생해야 한다. 이를 위해 FIA system의 검출기의 뒷부분에는 약 1.5 m 정도의 가는 테플론 관을 연결하고 다시 그 끝 부분에는 앞에서의 반응코일과 같은 매듭의 형태의 관을 연결한 후, 이 관으로부터 유출되는 용액을 수집하는 용기를 높은 곳에 위치시켰다. 기포가 제거된 용액의 흐름은 flow-through cell(부피: 10  $\mu$ L)이 장착된 검출기(<DT>, UV/VIS detector)를 통과하면서  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 에 의한 흡광도가 측정된다.

**시약.** 적당량의  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (extra pure, Junsei Chemical)을 순수(pure water, Milli Q, Academic, Millipore)에 녹여 stock solution을 제조한 후 적절히 묽혀 분석농도가  $1.00 \times 10^{-6}$ ,  $2.00 \times 10^{-6}$ ,  $4.00 \times 10^{-6}$ ,  $6.00 \times 10^{-6}$ ,  $8.00 \times 10^{-6}$ ,  $1.00 \times 10^{-5}$ ,  $2.00 \times 10^{-5}$ ,  $4.00 \times 10^{-5}$ ,  $6.00 \times 10^{-5}$ ,  $8.00 \times 10^{-5}$ ,  $1.00 \times 10^{-4}$ ,  $2.00 \times 10^{-4}$ ,  $4.00 \times 10^{-4}$ ,  $6.00 \times 10^{-4}$ ,  $8.00 \times 10^{-4}$ ,  $1.00 \times 10^{-3}$ ,  $2.00 \times 10^{-3}$ ,  $4.00 \times 10^{-3}$ ,  $6.00 \times 10^{-3}$ ,  $8.00 \times 10^{-3}$ ,  $1.00 \times 10^{-2}$  M인  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  표준용액들을 제조하였다.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액들은 각각 대략적인 농도(0.010, 0.020, 0.050, 1.0, 1.5, 2.0 M)의 용액들을 제조하여 사용하였다.

## 결과 및 고찰

**최적분석파장.** 일반적인 흡수분광분석법에 의해서는 수용액에서  $\text{HCrO}_4^-$  이온과  $\text{H}_2\text{O}_2$  사이의 산화-환원반응에 의해 생성되는  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 의 흡수스펙트럼을 얻을 수 없으며, 그 이유는 수용액에서는  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 의 안정도가

매우 낮아  $\text{Cr}^{3+}$  이온으로 쉽게 분해되기 때문이다. 따라서 진한 푸른색을 띠는  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 의 최대흡수파장, 즉, 최적분석파장을 구하기 위해 FIA system의 전체 유속,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액의 농도, 그리고  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 농도를 고정시킨 후, 500 nm~700 nm 영역에서 10 nm의 간격으로 파장을 변화시키면서  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 에 의한 흡광도를 측정하여 보았다. 이러한 흡광도에 근거하여 기록기에서 나타난 신호들은 그 높이가 측정된 후, Table 1에 실려있으며, 이에 근거하여 590 nm를  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 의 최적분석파장으로 선택하였다.

**$\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 최적농도.**  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 최적농도를 구하기 위해 FIA system의 전체 유속을 고정하고  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액의 농도는 0.10 M로 일정하게 유지한 상태에서  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 농도변화에 따른 흡광도들을 측정하였다. 그 결과 기록기에 나타나는 신호의 크기들을 측정하여 Table 2와 같은 비교결과를 얻었다. 이 때 사용한  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액의 농도는  $4 \times 10^{-3}$  M이며, 이 결과를 근거로  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 최적농도로 0.20 M을 선택하였다.

**$\text{H}_2\text{SO}_4$  용액의 최적농도.** 최적의 산성조건을 구하기 위해 FIA system의 전체 유속은 고정시키고  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 농도로는 0.20 M을 사용한 상태에서  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액의 농도를 변화시키면서  $4.0 \times 10^{-3}$  M  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액의 흡광도를 측정하여 Table 3을 얻었다. 이 결과를 토대로  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액의 최적농도로는 0.10 M을 선택하였다. Table 3에 따르면,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액의 농도가 0.10 M일 때  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 에 의한 흡광도가 최대이며,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액의 농도가 0.10 M보다 더 진해지는 경우( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  용액의 산성이 필요이상으로 증가되는 경우)  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ 에 의한

Table 2. The effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the absorbance of  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$  ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  = fixed at 0.10 M)

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , M	0.10	0.20	0.50	1.0	2.0
peak height, cm	10.4	10.6	10.1	9.85	9.2

Table 3. The effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on the absorbance of  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = fixed at 0.20 M)

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ , M	0.010	0.020	0.10	0.20	0.50
peak height, cm	9.6	10.3	10.7	7.6	4.0

Table 1. Measured absorbances of  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$  over a range of 530 nm and 650 nm ( $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$  =  $4.00 \times 10^{-3}$  M)

wavelength, nm	530	540	550	560	570	580	590	600	610	620	630	640	650
peak height, cm	8.1	8.8	9.4	9.7	10.0	10.2	10.3	10.3	10.2	10.0	9.95	9.9	9.85

흡광도는 급격히 감소한다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액의 농도가 증가함에 따라 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>에 의한 흡광도는 급격히 감소하는 이유는 다음과 같이 추정할 수 있다. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액의 산성이 필요이상으로 증가하게 되면, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온이나 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온이 각각 H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>와 HCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>이온으로 변하는 평형반응들이 촉진되어 H<sub>2</sub>O와 반응하여 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>를 생성하는 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 농도는 감소하고 그에 따라 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>에 의한 흡광도가 감소하는 것이다.

**최적유속.** FIA system에서 0.20 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액과 0.10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액을 사용한 상태에서 전체유속을 변화시키며(pump의 속도를 변화시키며) CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>에 의한 흡광도를 측정하였다. 그 결과 용액의 유속이 느린 경우에는 반응생성물이 검출기에 도달하는 시간이 길어짐에 따라 흡광도는 다소 감소하였으며, 반대로 유속의 빨라지면서 흡광도는 증가하였지만 그 변화정도는 그리 크지 않았다. 따라서 주어진 시간당 분석가능 시료의 수, 소요되는 시약의 양, 그리고 흡광도 등을 고려하여 결정한 최적 유속은 1.40 mL/min이다.

**최적분석조건에서의 검정선.** 앞에서의 실험들을 통하여 얻어진 최적분석조건(0.20 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 최대흡수파장: 590 nm, 전체유속: 1.40 mL/min)에서 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>표준용액들을 사용하여 얻어진 검정선은 Fig.

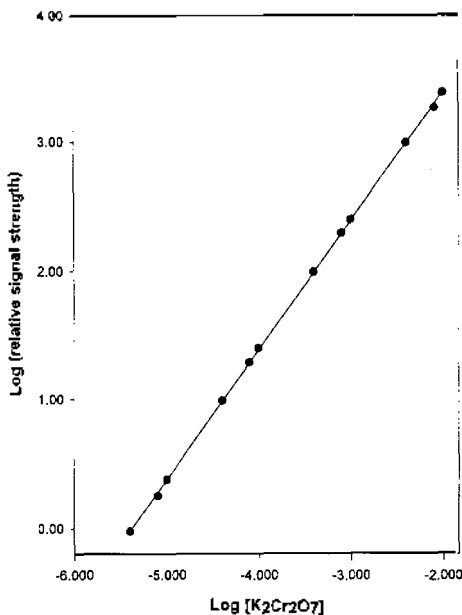
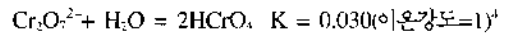


Fig. 2. Calibration curve constructed using standard solutions of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

2와 같으며, 이에 따르면 2.00×10<sup>-6</sup>~8.0×10<sup>-3</sup>M의 넓은 농도범위에 걸쳐 산성 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액이 Beer의 법칙을 정확히 따르고 있음을 볼 수 있다.

이 실험에서 개발된 흡수분광분석법에 얻어진 검정선이 기존의 흡수분광분석법에 비해 보다 넓은 농도범위에서 Beer의 법칙을 정확히 따르는 이유는 다음과 같이 추정할 수 있다. 즉, 이 실험에서 조성되는 산성 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액 속에는 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온과 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온이 공존하고 있으며, 이들 중 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온만이 H<sub>2</sub>O와 반응하여 사라진다. H<sub>2</sub>O와의 반응에 의해 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 양이 감소하면, 다음과 같은 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온과 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온사이의 평형반응에 의해 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온들로부터



HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온들이 생성된다. 여기서 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온과 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온사이의 평형반응은 그 평형상수가 크고 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온들로부터 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온들이 생성되는 속도 역시 충분히 빠르므로 H<sub>2</sub>O와 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온사이의 반응이 지속된다. 결국, 주어진 분석농도의 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액은 같은 농도의 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 용액으로 변하는 효과가 초래되며, 따라서 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액들이 넓은 농도범위에 걸쳐 Beer의 법칙을 따르는 결과가 얻어지는 것이다.

**감도(sensitivity)의 비교.** 여기서는 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온과 H<sub>2</sub>O사이의 산화-환원반응에서 생성되는 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>의 흡광도의 측정에 근거를 두어 개발된 새로운 흡수분광분석법과 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액 자체에 의한 흡광도의 측정에 근거를 둔 기존의 흡수분광분석법의 감도(sensitivity)를 서로 비교하였으며, 그 결과 1.0×10<sup>-3</sup>M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액에 의해 생성되는 CrO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>에 의한 흡광도(분석파장: 590 nm)는 0.262이었고 같은 농도의 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액 자체에 의한 흡광도(분석파장: 440 nm)는 0.120이었다. 따라서 새로운 흡수분광분석법은 기존의 흡수분광분석법에 비해 약 2.2배정도 더 높은 감도를 제공해 줄 수 있음을 알 수 있다.

**간섭물질(interferent)들에 대한 고찰.** 440 nm에서 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>용액 자체의 흡광도를 측정하는 기존의 흡수분광분석법을 사용하여 여러 가지 종류의 철 합금시료들에 함유된 크롬성분의 함량을 분석하는 경우, 시료 중에 함유되어 있는 V, Co, Fe, Ni, Mn, 그리고 Cu에 의한 간섭현상에 대한 고려를 해주어야 한다. 왜냐하면, 이들 물질들의 경우 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온의 분석파장인 440 nm에서 작지 않은 크기의 몰흡광계수들을 나타내

Table 4. Absorbances of 1.0 mM  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Cr(O_3)_2$  formed from 1.0 mM  $K_2Cr_2O_7$ , 100 mM  $Cu^{2+}$  ion, and 100 mM  $Ni^{2+}$  ion

analytical wavelength, nm	400 nm			590 nm		
species	1.0 mM $K_2Cr_2O_7$	100 mM $Cu^{2+}$ ion	100 mM $Ni^{2+}$ ion	$Cr(O_3)_2$ forme from 1.0 mM $K_2Cr_2O_7$	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

기 때문이다. 따라서, 주어진 철 합금시료에 이러한 간섭물질들의 저지 않은 양이 함유된 경우에는, 이들 물질들에 의한 간섭효과를 고려한 보정작업을 필요로 한다. 그러나 기존의 분석법과는 달리 590 nm에서  $CrO(O_3)_2$ 의 흡광도의 측정에 근거를 두는 새로운 흡수분광분석법은 이들 간섭물질들에 의한 영향을 거의 받지 않는다. 왜냐하면, V의 경우 pervanadyl ion( $VO^{2+}$ ), Co의 경우  $Co^{2+}$ 이온, Fe의 경우  $Fe^{3+}$ 이온의 형태로 분석대상시료용액 속에서 존재하는데, 이들 이온들의 흡수 스펙트럼들에 의하면, 590 nm에서는 이들 이온들의 몰흡광계수는 무시할 수 있다.  $Ni^{2+}$ 이온의 경우, 440 nm와 590 nm의 두 가지 분석파장들 모두에서 저지 않은 몰 흡광계수를 가질 수 있다. 그러나 Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 100 mM의  $Ni^{2+}$ 용액을 사용하여 흡광도를 측정할 결과 440 nm에서 0.056, 590 nm에서는 0.021로 얻어졌다. 또한, 1 mM의  $K_2Cr_2O_7$  용액을 사용하여 440 nm에서  $Cr_2O_7^{2-}$ 이온에 의한 흡광도는 0.120이고 590 nm에서  $CrO(O_3)_2$ 에 의한 흡광도는 0.262로 측정되었다. 이러한 측정결과에 따르면, 440 nm를 분석파장으로 사용하는 기존의 분석법에서  $Ni^{2+}$ 이온에 의한 흡광도는 농도가 100배정도 낮은  $Cr_2O_7^{2-}$  이온의 흡광도에 비해 약 47%정도의 크기를 보이지만, 분석파장으로 590 nm를 사용하는 새로운 분석법의 경우  $Ni^{2+}$ 이온에 의한 흡광도는 그 보다 농도가 100배정도 낮은  $CrO(O_3)_2$ 에 의한 흡광도의 약 8%정도에 지나지 않는다. 즉, 이 실험에서 개발된 새로운 흡수분광분석법의 경우 기존의 분석법에 비해  $Ni^{2+}$ 이온에 의한 간섭효과가 훨씬 더 작게 나타날 것으로 예상할 수 있다. 기존의 흡수분광분석법에서  $Cr_2O_7^{2-}$ 이온에 의한 최대흡수파장인 360 nm를 사용하지 못하고 440 nm를 분석파장으로 사용한 이유들 중 하나는 바로 철 합금시료 중 크롬성분의 분석작업에서 우려되는  $Fe^{3+}$ 이온에 의한 간섭현상을 감소시키기 위한 것이었다. 따라서 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 흡수분광분석법의 경우 440 nm에서 측정되는  $MnO_4^-$ 이온에 의한 흡광도를 고려해 주었다. 그러나  $Cr_2O_7^{2-}$ 이온과  $H_2O_2$ 사이의 산화-환원반응에 그 근거를 둔 새로운 분석법의 경우에는 시료용액 중에 함유된  $MnO_4^-$ 이온이  $H_2O_2$ 와의 반응으로 무색의  $Mn^{2+}$ 이온으로 변할 수 있으므로 Mn에 의한 간섭현상은 무시할 수 있을 것으로 추정할 수 있다. 마지막으로  $Cu^{2+}$ 이온에 의한 간섭현상의 경우 앞의 Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 새로운 흡수분광분석법은 기존의 흡수분광분석법에 비해 약 2배정도 더 클 것으로 예측할 수 있다.

## 결 론

Cr을 함유하는 여러 형태의 시료에 대한 전처리과정을 통해 얻어진 용액 중에 존재하는  $Cr_2O_7^{2-}$ 이온의 정량을 위해  $HCrO_4^-$ 이온과  $H_2O_2$ 산화-환원반응에서 생성되는  $CrO(O_3)_2$ 의 흡광도의 측정에 근거하여 개발된 새로운 흡수분광분석법은 기존의 분석법에 비해 획기적으로 넓은 농도범위(최적조건 <0.20 M  $H_2O_2$ , 0.10 M  $H_2SO_4$ , 분석파장: 590 nm, 전체유속: 1.40 mL/min>에서  $2.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-3}$  M)에 걸쳐 Beer의 법칙을 정확히 따르는  $K_2Cr_2O_7$ 용액의 검정선 작성이 가능하다. 새로운 흡수분광분석법의 감도는 기존의 분석법에 비해 약 2.2배 가량 더 높으며, Cu를 제외한 V, Co, Ni, Fe, 그리고 Mn과 같은 물질들에 의한 간섭현상도 무시할 수 있다는 장점을 가진다. 마지막으로 이 실험에서 개발된  $Cr_2O_7^{2-}$ 이온의 정량법은  $Cr_2O_7^{2-}$ 이온과  $MnO_4^-$ 이온이 혼합된 시료 중  $Cr_2O_7^{2-}$ 이온의 정량, 또는,  $Cr_2O_7^{2-}$ 이온과  $MnO_4^-$ 이온의 분리정량에 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

인용문헌

1. Kortum, G., *Z. Physik. Chem.*, **1936**, *B33*, 243.
  2. Kolthoff, I. M.; Sandell, E. B.; Meehan, E. I.; Bruckenstein, S., *Quantitative Chemical Analysis*; The Macmillan company: Toronto, Canada, 1969; 4th. Ed., p. 1053.
  3. Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Basic Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, U.S.A., 1976; p 395.
  4. Lingane, J. J.; Collat, J. W., *Anal. Chem.*, **1950**, *22*, 166.
-