

8-Hydroxyquinoline을 이용한 크롬 3가 및 6가의 분리 및 분석

임현성 · 이석근★

한국화학연구원 화학분석센터
(2007. 4. 2. 접수, 2007. 4. 23. 승인)

Separation and analysis of Cr(III) and Cr(VI) using 8-hydroxyquinoline complexation of Cr(III)

Heon-Sung Lim and Sueg-Geun Lee★

Korea Research Institute of Chemical Technology P. O. Box 107, Yuseong, Taejeon 305-606, Korea
(Received April 2, 2007; Accepted April 23, 2007)

Abstract: The quantitative determination of chromium(VI) by separation from chromium(III) complex of 8-hydroxyquinoline using solvent extraction has been studied. The reaction conditions for chromium(III) complex of 8-hydroxyquinoline and the solvent extraction of complex were investigated in detail. The chromium(III) complex was extracted with organic solvent (n-hexane) and residual chromium(VI) was determined by ICP-AES in aqueous layer. This technique is quantitative in the pH range of 8-9 and the limitations such as interfering ions were discussed.

Key words : 8-hydroxyquinoline, chromium(III), Chromium(VI)

1. 서 론

크롬은 살아있는 생물체가 필요로 하는 3가 이온과 매우 독성이 강한 6가 이온의 성질을 가지고 있는 원소다. 그러므로 환경시료중의 이들 크롬 이온 즉, 3가 이온[Cr(III)] 및 6가 이온[Cr(VI)]에 대하여 각각을 분석할 수 있는 다양한 연구들이 수행되어져 왔다. 6가 크롬이온은 강한 산화성으로 인하여 강한 인체 독성을 나타내며 인체의 세포 안으로 침투하면 암을 야기시키지만, 3가 크롬이온은 유익한 미네랄로 정상적인 포도당의 신진대사를 유지시켜주는 것으로 알려져 있다.¹

이에 따라 총 크롬에 대한 분석보다는 독성이 강한 6가 크롬의 선택적 분석이 중요하다. 미량 농도인 6가 크롬의 선택적 분리 분석 방법 중 많은 연구가 이루어져온 방법으로는 이온 크로마토그래피법을 이용한 방법, 공침에 의한 분리법, 유기 리간드에 의한 착물의 용매추출 분리법, 개질된 흡착제의 표면 특성을 이용한 분리법, 전기화학적 석출을 이용한 방법 등이 있다.²⁻¹² 이처럼 대부분의 6가 크롬에 대한 분석법은 6가 크롬을 시료로부터 분리한 다음, 분리해낸 부분을 별도의 전처리를 통해 AAS, ICP 등으로 분석을 하는 방법들이다. 그렇지만 오래전부터 가장 일반적인 방법

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-860-7710 Fax : +82-(0)42-860-7794

E-mail: leesg@pado.kriict.re.kr

으로 행하여지고 있는 6가 크롬 분석법은 산성 조건에서 6가 크롬을 diphenylcarbazide(DPC)와 착물을 형성시켜 발색정도를 분광 광도계로 측정하는 것이다.¹³⁻¹⁵

여러 가지 금속이온들과 착물을 형성하는 것으로 알려져 있는 8-hydroxyquinoline은 크롬 3가와 소수성의 공유결합 화합물을 형성하는 유기리간드로 작용하므로 크롬 6가를 분리할 수 있다. 이 현상을 이용하는 것으로는 8-hydroxyquinoline 리간드를 적절히 조절된 pH 용액에서 크롬 3가와 반응시켜 얻어진 이 화합물의 증발 온도를 이용, 1000°C 이상의 고온 전열 증발법이 장착된 AAS 나 ICP-AES로 분석하는 방법과 8-hydroxyquinoline 리간드를 고정화시킨 유·무기담체가 충전된 컬럼을 이용하여 Cr(III)와 Cr(VI)를 분석하는 방법들이 있다.¹⁶⁻²⁰

본 연구에서는 8-hydroxyquinoline 리간드를 수용액 중의 크롬 3가와 반응시켜 얻어진 소수성 화합물을 유기용매로 추출하여 3가를 유기용매 층으로 분리하고, 이에 따라 얻어진 수용액 층의 크롬 농도를 별도의 전처리없이 ICP-AES로 분석하여 Cr(VI)를 정량적으로 분석할 수 있는 방법으로, 이 방법에 대한 조건을 확립하고 기존의 방법보다 신속하고 간편한 Cr(III)와 Cr(VI)의 분석법에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에 사용된 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석기(ICP-AES)는 프랑스 Jobin-Yvon사의 JY Ultima-C 모델로 작동 조건을 최적화하여 사용하였다.

8-Hydroxyquinoline은 일본 Hanawa사 GR급 시약을, 그리고 pH 조절용으로 사용한 HCl(36.0~38.0%, electronic grade)은 동우 화인켐사의 제품을, NaOH는 Merck 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 크롬의 표준 용액은 Cr(III), Cr(VI) 모두 Aldrich사 1000

µg/mL 용액으로 실험할 때마다 적정 농도로 희석하여 사용하였다. 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈 이온수로서 비저항이 18.2 MΩ/cm 이상인 것을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

크롬의 농도가 2 µg/mL이 되도록 1000 µg/mL 표준용액을 희석한 다음, 크롬 3가 또는 6가 용액 및 3가와 6가 혼합용액의 pH를 조절하여 4-9로 하였다. 준비된 용액을 pH 별로 10 mL씩을 취한 다음, 0.1M 8-hydroxyquinoline metanol 용액 0.2 mL를 가한 후 vortex mixer를 이용하여 균일하게 혼합하였다. 혼합한 다음 정치시킨 후 유기용매[methylisobutylketone (이하 MIBK로 약칭), n-hexane, chloroform]를 별도로 5 mL씩 가한 다음 vortex mixer를 이용하여 균일하게 혼합하면서 추출하여 용매별 크롬의 추출율을 비교하였다. 또한 pH별로 준비된 용액에 양이온인 크롬 3가와 8-hydroxyquinoline의 complex 형성을 방해할 수 있는 양이온을 Table 1과 같이 첨가하여 크롬의 추출율에 미치는 방해영향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

수용액 중에서 크롬 3가는 양이온 형태로 크롬 6가는 음이온 형태로 존재하므로, 이온 특성에 따른 적절한 방법으로 각 이온별 농도를 분석하는 것이 중요하다. 이처럼 수용액 상태에 있는 크롬은 다른 이온 형태를 나타내고, 이온 형태에 따라 인체에 미치는 영향이 매우 다르므로 이에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다.

본 연구는 8-hydroxyquinoline을 크롬 3가와 소수성 착물을 형성시킨 다음 적당한 유기용매로 이를 수용액 층에서 추출하여 분리시키고 수용액 층에 잔류하는 크롬 농도를 분석함으로써 6가 크롬의 농도를 분석

Table 1. Effects of interferences on chromium(III) extraction at pH 8 in the absence or presence of EDTA. Cr(III) concentration: 2 µg/mL; Extraction solvent: n-hexane; EDTA: 0.1M 0.5 mL; 8-hydroxyquinoline: 0.1M 0.2 mL

Interferent (µg mL ⁻¹)	Extraction Yield (%)	Interferent (µg mL ⁻¹)	Extraction Yield (%)	Extraction Yield (%) after add. of EDTA	Interferent (µg mL ⁻¹)	Extraction Yield(%)	Extraction Yield (%) after add. of EDTA
Na (1000)	95.5	Ni (100)	19.8	22.0	Cd (100)	19.3	67.4
Ca (1000)	99.6	Pb (100)	69.8	80.7	Fe (100)	3.2	55.2
Mg (1000)	98.8	Cu (100)	5.0	75.2	Zr (100)	5.3	33.2
K (1000)	95.5	Al (100)	10.7	78.7	Mn (100)	4.6	60.8
Sr (1000)	98.0	Zn (100)	26.7	60.5	Co (100)	5.5	58.6

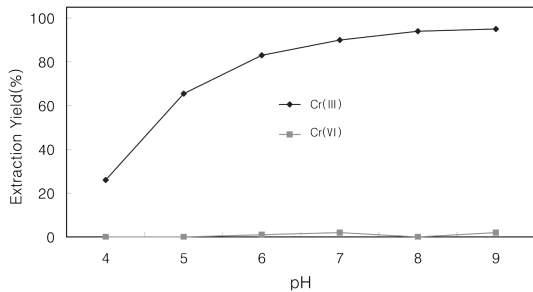


Fig. 1. Extraction yield of Cr(III) 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and Cr(VI) 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ by methylisobutylketone according to the pH after Cr complexation with 8-hydroxyquinoline in the each Cr solution.

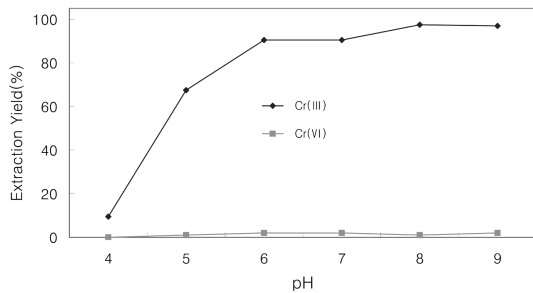


Fig. 2. Extraction yield of Cr(III) 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and Cr(VI) 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ by n-hexane according to the pH after Cr complexation with 8-hydroxyquinoline in the each Cr solution.

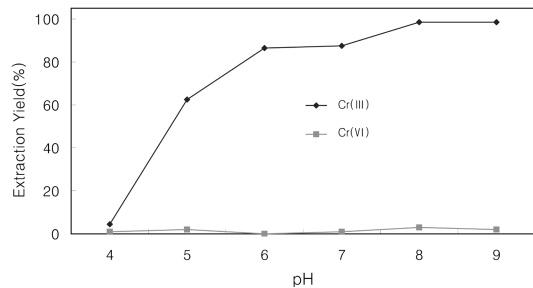


Fig. 3. Extraction yield of Cr(III) 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and Cr(VI) 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ by chloroform according to the pH after Cr complexation with 8-hydroxyquinoline in the each Cr solution.

할 수 있는 방법에 관한 것이다. 총 크롬의 함량은 분리하기 전 용액의 농도를 분석함으로써 구할 수 있으며, 추출 후 분석한 결과는 6가 크롬이므로 3가 크롬의 농도도 총 크롬과 6가 크롬의 농도차로 구할 수 있다.

pH를 변화시킨 크롬 3가 또는 6가만 존재하는 용액에서 8-hydroxyquinoline과 착물을 형성시킨 후 유기

용매 즉 MIBK, n-hexane, chloroform으로 크롬 착물을 추출한 다음 수용액 층의 잔류 크롬의 농도를 분석하였을 경우, Fig. 1~3에서 보는 바와 같이 pH의 변화에도 불구하고 6가 크롬의 경우 많은 연구에서 나타난 바와 같이 추출이 거의 이루어지지 않았으며, 본 실험에서의 추출은 최대 1.5% 미만이었다. 이것으로 유기 리간드인 8-hydroxyquinoline과 6가 크롬의 반응은 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다.

그러나 형성된 3가 크롬 착물의 경우 유기 용매에 의한 추출시 pH 8 정도에서는 대부분 추출되어 본 실험에서 사용한 용매별 차이가 크지 않은 것을 알 수가 있었으며, 높은 pH에서 착물의 형성은 낮은 pH 보다 훨씬 용이하게 이루어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 Cr(III)이 낮은 pH의 수용액에서 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ 의 비활성 착물을 생성하여 반응성이 좋지 않지만 pH가 높은 염기성 용액에서는 공유되어있는 물분자보다 반응성이 강한 OH로 대체됨으로써 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 등이 생성되어 8-hydroxyquinoline과 보다 쉽게 반응을 하기 때문이다.²⁰ 그러므로 Fig. 1~3에서와 같이 크롬 3가와 8-hydroxyquinoline이 소수성 착물을 형성하는 적정 pH는 8 정도인 것으로 이전의 많은 연구결과와 일치하고 있다. pH가 더욱 증가하게 되면 공존하는 다른 이온들의 침전이 생성되어 크롬의 공침을 일으킬 가능성이 있기 때문에 pH는 8 정도로 조절하여야 한다.

또한 Fig. 4는 크롬 3가와 6가의 혼합용액에 8-hydroxyquinoline을 첨가하여 선택적으로 크롬 3가와 착물을 형성하게 한 다음, 여러 가지 유기용매를 이용하여 소수성인 착물을 수용액 층으로부터 추출하여 3가 크롬과 6가 크롬을 분리하였다. 3가 크롬이 제거된 용액 중 잔류하고 있는 6가 크롬을 분석해낸 후 유기 용매의 효과를 관찰하였다. 적정 pH 8에서 MIBK의

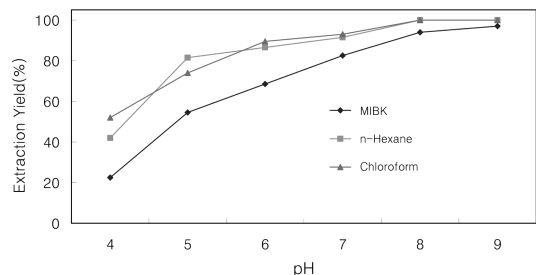


Fig. 4. Extraction yield of Cr(III) by various organic solvents according to the pH after Cr complexation with 8-hydroxyquinoline in Cr(III+VI) (2+2) $\mu\text{g}/\text{mL}$ mixed solution.

경우 94 %, n-hexane과 chloroform의 경우 100 %의 추출율을 나타내어 n-hexane과 chloroform이 우수한 용매이나, 유기용매의 수용액에 대한 용해도가 낮은 n-hexane이 다른 용매보다 좋을 것으로 사료된다.

많은 금속이온들은 수용액에서 양이온을 나타내므로 8-hydroxyquinoline과 착물을 형성하여 크롬의 선택적 분석에 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다. 본 실험에서도 Table 1에서와 같이 알칼리 및 알칼리 토 금속의 이온을 제외하고는 많은 영향을 나타내었다. 알칼리 계통의 금속이온들은 1000 µg/mL의 농도에서도 크롬 3가의 착물 형성과 유기용매 추출에 거의 영향을 미치지 않았으나, 전이금속 및 다른 금속이온들은 100 µg/mL의 농도에서 많은 영향을 나타내었다. 따라서 이러한 방해 금속이온의 영향을 제거하기 위하여 EDTA를 첨가하였으며 그 결과를 관찰하였다. 그 결과 Table 1에 나타난 바와 같이 방해이온이 존재할 경우, 8-hydroxyquinoline만을 첨가하여 크롬 3가를 추출한 후의 크롬 3가 추출율은 방해이온이 Cu인 경우 5.0 %, Pb인 경우 69.8%이었다. EDTA를 가하여 방해이온을 은폐시키고 8-hydroxyquinoline를 사용하여 추출하였을 때, Cu의 경우 75.2 %, Pb의 경우 80.7%로 상승하는 효과가 나타났다. 방해 금속이온이 EDTA와 착물을 형성하여 크롬 3가와 8-hydroxyquinoline의 착물 형성에 방해영향을 감소시켜 일정한 효과를 얻을 수 있었지만, 분석용액을 희석하여 방해이온의 농도를 낮추므로 방해효과를 최소화하여야 할 것으로 사료된다.

또한 음이온인 6가 크롬은 8-hydroxyquinoline 및 EDTA와 반응을 하지 않으므로 추출에 영향을 받지 않았고 다른 금속이온의 방해영향도 관찰되지 않았지만, 납 이온은 6가 크롬의 분석에 방해가 되었다. 납 이온이 100 µg/mL 농도로 존재할 경우, 크롬 6가의 추출 시 방해영향 때문에 유기용매 층으로 89%가 추출되었으나, EDTA 첨가 후 8-hydroxyquinoline 존재 하에 추출한 경우 추출이 전혀 이루어지지 않았으므로 EDTA의 사용은 납으로 인한 방해영향을 제거할 수 있었다.

4. 결 론

8-hydroxyquinoline 리간드를 이용한 크롬종별 분석에서 신속하고 간편한 Cr(III)와 Cr(VI)의 선택적 분석법에 대하여 연구하였다. 8-hydroxyquinoline과 크롬 3가의 착물을 형성시켜 얻어진 수소성 화합물을 유기용매로 추출하였으며, 이에 따라 얻어진 수용액 층의

6가 크롬 농도를 별도의 전처리없이 ICP-AES로 분석하는 Cr(VI) 정량법에 대하여 최적의 조건을 확립하였다. pH의 조건은 8-9정도이고 추출 용매는 n-hexane이었으며 알칼리 및 알칼리 토금속 이온은 분석결과에 영향을 미치지 않았지만 다른 전이금속 등은 많은 영향을 미쳤다. 이때 EDTA 용액의 첨가는 상당히 이들 이온의 방해영향을 제거할 수 있었으며 이에 대한 연구는 진행 중이다.

참고문헌

1. V. J. Zatka, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **46**(6), 327 (1985).
2. M. Sperling, X. Yin and B. Welz, *Analyst*, **117**, 629 (1992).
3. A. G. Cox, I. G. Cook and C. W. McLeod, *Analyst*, **110**, 331 (1985).
4. M. Sperling, S. Xu and B. Welz, *Anal. Chem.*, **64**, 3101 (1992).
5. J. Prokisch, B. Kovacs, Z. Gyori and J. Loch, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **26**, 2051 (1995).
6. M. Derbyshire and A. Lamberty, *Anal. Chem.*, **71**, 4203 (1999).
7. J. Wang, K. Ashley, E. R. Kennedy and C. Neumeister, *Analyst*, **122**, 1307 (1997).
8. V. Ososkov, B. Kebbekus and D. Chesbro, *Anal. Letters*, **29**(10), 1829 (1996).
9. A. G. Cox and C. W. McLeod, *Analytica Chimica Acta*, **179**, 487 (1986).
10. Y. S. Kim, S. J. Park and J. M. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **14**, 330 (1993).
11. J. D. Hwang and W. J. Wang, *Appl. Spectro.*, **48**(9), 1111 (1994).
12. H. S. Lim and S. G. Lee, *Anal. Sci. & Technology*, **13**(4), 544 (2000).
13. M. T. Abell and J. R. Carlberg, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **April**, 229 (1974).
14. C. L. Nazario and E. E. Menden, *JALCA*, **85**, 212 (1990).
15. K. Wrbel, K. Wrbel, P. L. Lpez-de-Alba and L. Lpez-Martinez, *Talanta*, **44**, 2129 (1997).
16. E. Beceiro-Gonzalez, J. Barciela-Garcia, P. Bermejo-Barrera and A. Bermejo-Barrera, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **344**, 301 (1992).
17. P. Liang, L. Yang, B. Hu and Z. Jiang, *Anal. Sci.*, **19**,

- 1167 (2003).
18. X. Zhu, B. Hu, Z. Jiang, Y. Wu and S. Xiong, *Analytica Chimica Acta*, **471**, 121 (2002).
19. H. Filik, *Microchim. Acta*, **140**, 205 (2002).
20. E. K. Paleologos, C. D. Stalikas, S. M. Tzouwara-Karayanni, G. A. Pilids and M. I. Karayannis, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 287 (2000).