

합금속 염료의 결합 및 유리 중금속 측정 방법

김영주, 최은경, 조영달, 김주혜

섬유환경분석실, 한국생산기술연구원, 천안

Analytical Method for Estimating Bound and Free Chromium Content in Chromium-Complex Dyes

Young Zu Kim, Eun Kyung Choe, Young Dal Cho, and Juhea Kim

Textile Ecology Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology, ChonAn, Korea

1. 서론

합금속 염료는 이들 염료들의 우수한 일광견뢰도 때문에 섬유산업에서 광범위하게 사용되고 있다. 합금속 염료에 사용되는 금속으로는 크롬, 코발트 및 구리 등이 이용되고있다. 금속 착물은 주로 안료 뿐만 아니라 산성, 직접 및 반응성 염료에서 사용하고 있다[1, 2].

섬유 염색에서 중요한 부분으로는 염색폐수의 방출에 있다 [3]. 특히, 몇몇 염료들의 발암성물질과, 환원에 의한 아조 그룹의 파괴 등으로 발생하는 아민류가 심각한 환경문제로 관심을 갖고있다[4]. 이와 함께, 합금속 물질으로 부터 금속 물질의 방출은 환경파괴에도 영향을 미칠 수 있다. 최근의 섬유 산업은 금속 물질들에 대한 폐수의 기준을 점차 강화하고 있다 [5]. 그러나, 합금속 염료에 있어서 금속 물질의 환경 파괴에 대한 자료가 그리 많지 않은 실정이다.

환경물질과 생물의학물질에서의 크롬의 분석 즉 원소의 서로 다른 형태의 분석 및 정량 분석에 관한 연구가 광범위하게 진행되고있다. 식물, 동물 및 인간에 있어서 Cr(III) 와 Cr (VI)의 서로 다른 생화학적 역할에 관한 연구에 따라 이들 이온에 대한 분석의 필요성이 점차 증가하고 있다[6-10].

이 연구에서는 크롬 착물 산성염료 내 크롬 함량을 분석하기 위한 방법으로 bound크롬과 유리 크롬인 Cr(III)과 Cr(VI) 이온의 합을 total 크롬으로 평가함으로써 개발되었다. 상용 합금속 산성염료의 모든 색상범위를 선택, 분석하였다. 유리크롬이온은 화학구조에서 예상한 1에서 10%의 total 크롬양의 아주 미량만이 존재함을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 실험기기

total 크롬과 free 크롬을 측정하기 위하여 inductively coupled plasma spectrometer (Ultima 2, Iovin Yvon, France)를 이용하였다. UV/VIS (Hitachi, Japan) spectrometry를 이용하여 free 크롬 (VI)를 측정하였으며 IC (Dionex DX-500)로는 크롬 (III) and (VI)을 측정하는데 이용하였다.

2.2. 시 약

이 연구에 사용된 합금속 산성염료는 대광화학의 시판 상용염료를 정제 없이 바로 사용하였다(표 1). 모든 염료는 1:2 형의 염료로 표 1에 나타내었다.

분석에 사용된 대부분의 시약들은 시약급을 그대로 사용하였으며, 분석용 시료를 준비하기 위하여

초순수 증류수를 사용하였다.

2.3. 시료의 전처리

1g의 염료시료는 100 ml의 HPLC급 메탄올과 물에 각각 녹여 염료 용액을 준비하였다. 실리카겔이 충전된 주사위에 이미 준비한 염료 용액 1 ml를 넣고, 물에 녹는 free 크롬 ion을 얻기 위하여 25 ml, 50 ml, 100 ml의 증류수 처리를 하여 시료를 준비하였다.

2.3. 전체적인 실험 계획

그림 1에 크롬 분석을 위한 전체적인 실험을 도표로 나타내주었다.

Dye Samples	C. I. Number
A	Acid Green 73
B	Acid Blue 284
C	Acid Blue 3
D	Acid Red 405
E	Acid Red 407
F	Acid Red 315
G	Acid Orange 154

Table 1. Dye Products Analyzed

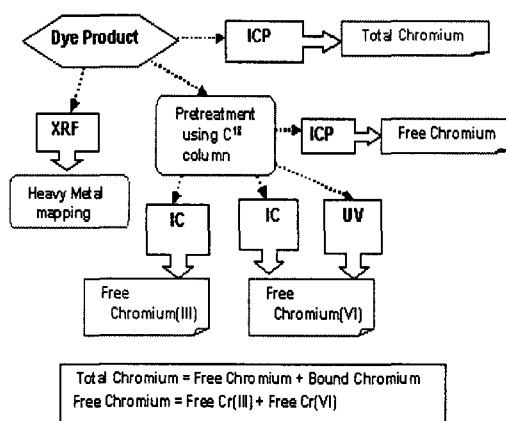


Figure 1. Analytical Scheme.

3. 결과 및 고찰

그림 2에서는 합금속 염료와 표준 크롬(VI) 용액을 UV/VIS로 측정된 결과를 나타내었다. 표준 크롬(VI) 용액의 최대흡수파장은 $\max = 543 \text{ nm}$ (200 ppb, color density = 6)이며, 염료의 최대흡수파장은 $\max = 578 \text{ nm}$ (20ppb, color density = 72)로 최대흡수파장의 중첩에 의해 크롬(VI)의 분석이 가능하지 않음을 고찰하였다.

free 크롬 이온에 포함되어있는 Cr(VI)와 Cr(III)는 각각 pH를 달리하여 IC를 이용하여 두 번 분석하였다. 이때 염기성으로 준비한 Cr(VI) 이온은 eluent와는 반응하지 않고 postcolumn reagent와 반응하여 Cr⁶⁺-DPC가 되고 reaction coil에서 발색하여 검출기에서 520nm의 조건에서 분석하였다. 또한, 산성으로 만든 Cr(III)는 eluent인 PDCA와 반응하여 발색하고 DPC의 유무에 관계없이 520nm에서 분석하였다. 그림 3은 Cr(VI)와 Cr(III)의 표준 용액의 IC 측정 결과로 Cr⁶⁺-DPC 반응시 최대흡수파장은 540nm이며, Cr³⁺-PDCA 반응시 최대흡수파장은 560nm로 나타났다.

표 2에서는 염료시료 중의 total 크롬과 total 크롬에 함유되어있는 free 크롬의 분석 결과를 나타내었다. 전체 염료 중 함유되어있는 total 크롬은 1.5 ~ 4.57%로 측정되었다. 이 결과는 기존에 이미 알려져있는 1:2 합금속 염료의 크롬 함량인 ~ 6%에 가까운 값으로 분석 결과와 유사하거나 조

값 낮은 값으로 측정되었다.

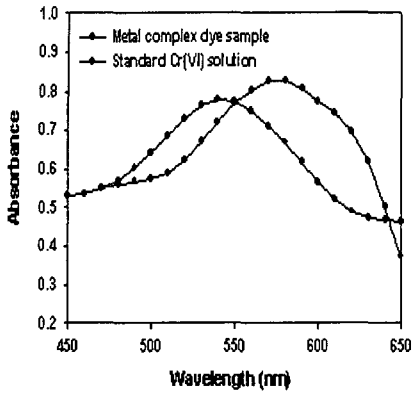


Figure 2. UV/VIS Spectra.

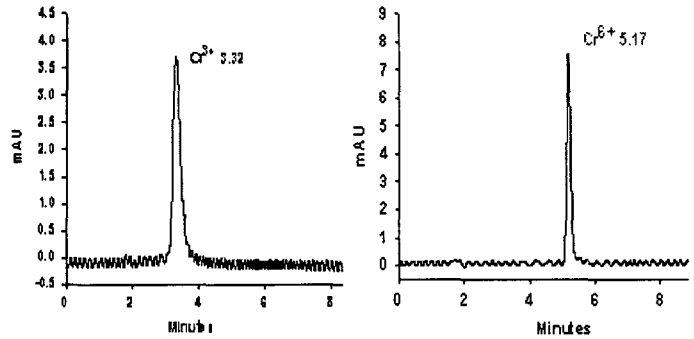


Figure 3. Ion chromatographic measurement of Cr(VI) and Cr(III) ion

total 크롬 중 free 크롬 이온의 함량은 없거나 max. 3.34 %로 대부분은 bound 크롬으로 존재함을 알 수 있다. 또한 전체 free 크롬 이온 가운데 크롬 (VI) 이온의 함량은 없거나 0.05 % 보다 낮은 값으로 측정 되었다.

이와 같은 결과로부터 합금속 염료 중에 함유되어있는 free 크롬 (III)의 함량은 50 ppm 이하로 측정 됨을 확인 하였다.

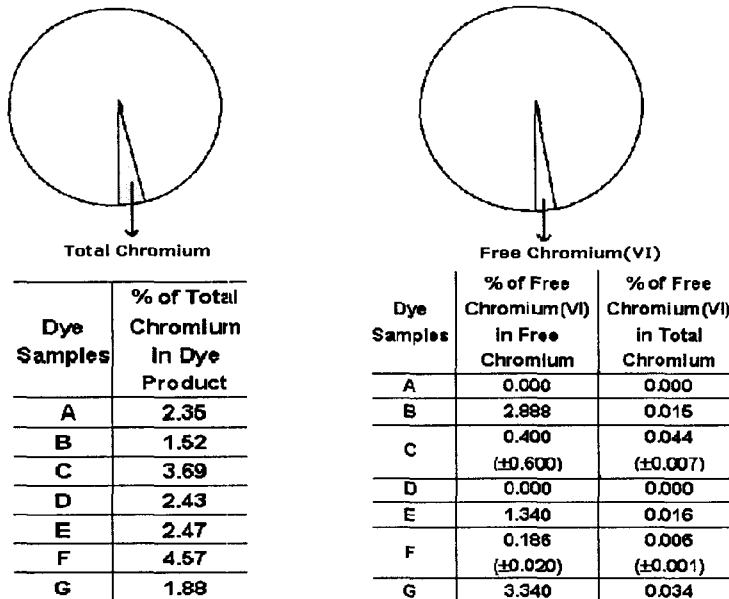


Table 2. Summary of Total Chromium and Free Chromium Contents in Commercial Cr-Complex Dye Products.

4. 결론

total 크롬 함량은 물에 용해되는 염료 물질의 ICP 분석에 의해 측정하였다. bound 크롬은 total 크롬으로부터 유리 크롬을 빼줌으로서 계산하였다. 유리 크롬은 전처리한 염료의 ICP분석으로 측정하였다. 메탄올에 녹인 염료를 C-18 column 에 놓고 물로 유리 크롬의 solid-phase 추출법으로 bound 크롬과 유리 크롬을 분리하였다.

유리 크롬 Cr(VI)는 전처리 염료 물질을 IC로 분석하였다. 이 방법은 색이 있는 시료의 UV 측정의 한계를 극복할 만한 방법이라 할 수 있다.

XRF를 이용하여 염료내 함금속 성분의 정성적 측정을 빠르고도 편리하게 하였다.

이들 기기들을 이용하여 함금속 염료의 크롬에 관한 정성 및 정량 분석을 성공적으로 수행하였다.

5. 참고문헌

- 1) K. grychtol, W. Mennicke, in: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, 1987, p.299.
- 2) H. Zollinger, Color chemistry, 2 nd ed., VCH, Weinheim, 1991.
- 3) E.A. Clarke, R. Anliker, in: O. Hutzinger (Ed.), the Handbook of Environmental Chemistry, Springer, Berlin, 3A, 1980, p. 183.
- 4) M. A. Brown, S.C. Devito, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **23** (1993) 249.
- 5) K.K. Leonas, M.L. Leonas, Am. Dyestuff Reporter (1994) 26.
- 6) M.C. Pannain, R.E. Santelli, Talanta **42** (1995) 1609.
- 7) R. Milacic, L. Stupar, Analyst **119** (1994) 627.
- 8) f.A. Byrdy, L. K. Olson, N. P. Vela, J.A. Caruso, J. Chromatogr. A **712** (1995) 311.
- 9) J.F. Jen, G.L. Ou-Yang, C.S. Chen, S.M. Yang, Analyst **118** (1993) 1281,
- 10) S. Dyg, R. cornelis, B. Griepnik, P. Quevauviller, Anal. Chim. Acta **286** (1994) 297.