종이 내 존재하는 6가 크롬 분석에 관한 연구

이태주, 김형진, 고승태, 강광호
국민대학교 임산생명공학과

1. 서 론

크롬 이온은 산화-환원 상태에 따라 3가와 6가 두 가지 형태의 이온으로 존재할 수 있는데, 3가 형태의 크롬 원소는 포유류의 당, 지방, 단백질의 신진대사를 돕는 역할을 하는 반면 6가 형태의 크롬 원소는 암을 유발할 수 있는 독성물질로 분류되고 있다.[1] World Health Organization(WHO)는 먹는 물 중의 6가 크롬 농도를 0.05 mg/l 으로 규정하고 있으며, EU의 전기전자제품 유해물질 제한 지침(Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of hazardous substances in EEE)에서는 6가 크롬의 농도를 제품 내 0.1 % 이하의 농도로 제한하고 있다. 또한 EU는 포장재 및 포장재 폐기물에 함유된 중금속 규제에 관한 법안 'European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste'를 제정하고 납, 카드뮴, 수은, 6가 크롬의 합에 대한 기준을 100 ppm으로 설정하고 그 기준을 강화하고 있다. 이처럼 6가 크롬은 유해성 물질로 간주하여 그 규제치를 규정하고 있으며 국가 간의 물품 교역 시 6가 크롬 함량에 대한 규제를 강화하고 있다. 6가 크롬의 분석은 주로 알칼리 수용액을 이용한 용출 조작 후 Diphenyl -carbazide를 이용한 발색법을[2,3,4] 이용하여 UV-vis로 농도를 측정하게 된다. 그러나 발색법을 이용한 6가 크롬 측정 시 알칼리 용출액에 철, 구리 등의 방해 원소들이 존재할 경우 정확한 6가 크롬의 농도 측정이 난해하다.[5,6,7]

종이 내에는 6가 크롬의 분석의 방해 요인으로 작용할 수 있는 원소들이 혼재할 수 있는 가능성이 있으며 이로 인하여 6가 크롬 측정치에 왜곡이 발생 할 것으로 예상되므로 전처리 과정에서 방해 요인으로 작용할 수 있는 원소들을 제어할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 종이 내에 포함되어 있는 6가 크롬을 측정하기 위하여 liquid-liquid extraction 방법을 이용하여 전처리를 실시하고 동시에 6가 크롬 분석 시 방해할 수 있는 요인을 제어함으로써 종이에 존재하는 6가 크롬의 정확한 함량을 측정하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 6가 크롬 표준 용액

991 mg/l 농도의 6가 크롬 표준 용액을 이용하여 검량선 작성 및 회수율 분석에 사용하였다.

2.1.2 전처리 용 시약

본 실험에 사용된 시약 및 증류수는 전자급 시약 및 HPLC 급 초순수를 이용하였다. Table 1에 실험에 사용된 시약의 성상을 나타냈다.

Table 1. Specification of reagents

Steps	Reagents
Adjustment of pH	Hydrochloric acid, Nitiric acid, Sulfuric acid
Removal of dissolved colorant materials	Toluene
Extraction	Aliquat-336 (tricaprylmethylammonium chloride)
	Chloroform
Back-extraction	Sodium hydroxide
Colorimetric reaction	Diphenylcarbazide
	Acetone

2.2 실험방법

Fig. 1과 같이 6가 크롬을 분석 방법을 설정하고 각 단계별로 회수율을 분석함으로써 6가 크롬 분석의 최적 조건을 설정하였다.

2.2.1 알칼리 수용액을 이용한 종이 시료로 부터의 6가 크롬 추출

Sodium hydroxide 20 g과 Sodium carbonate 30 g을 초순수 1L에 투입하여 알칼리 추출 용액을 제조하고 시료 0.5~1 g과 알칼리 추출 용액 50 ml, Buffer solution pH=7 용액 0.5 ml를 투입하여 85~95 ℃에서 1시간 동안 교반하면서 가열하여 용출 조작을 수행한 다음 1.2㎛ filter로 여과를 실시하였다.

2.2.2 pH 조절 산에 따른 6가 크롬 추출 효율 평가

Toluene을 이용하여 잔존 염료 성분을 제거하고 6가 크롬 분석 시 방해 요인으로 작용할 수 있는 철, 구리 등의 이온을 제어하기 위하여 liquid-liquid extraction 방법을 적용하였다. 염산, 질산, 황산의 농도를 달리 하여 pH를 0.5~1로 조절한 다음 Aliquat-336 1.65 g과 chloroform 20 ml 혼합 용액을 투입하였으며 이에 6가 크롬의 회수율을 측정함으로써 추출의 최적 조건을 설정하였다.

2.2.3 역추출 용액의 농도에 따른 6가 크롬 추출 효율 평가

유기 용매 층으로 분리된 6가 크롬-Aliquat 336의 착화합물을 발색법을 분석하기 위해서는 수용액 층으로 추출하는 과정이 필요하다. 이 때 사용된 역추출 용액으로는 강 염기성인 NaOH 용액을 선정하였으며 NaOH 용액을 농도별로 제조하여 6가 크롬의 회수율을 측정함으로써 최적 역추출 조건을 결정하였다.

2.2.4 방해 원소로 부터의 6가 크롬 분리 효율 평가

6가 크롬과 Fe, Cu, Ni, Ti의 농도를 6가 크롬 농도 대비 일정비율로 투입하여 혼합용액을 조성한 후 최적조건으로 추출조작을 실시하였으며 6가 크롬의 회수율을 분석함으로써 방해 요인 원소의 제어 가능성을 평가하였다.

2.2.5 Diphenylcarbazide 비색 정량법을 이용한 UV-vis 측정

5 M HCl을 이용하여 역추출 조작 후 얻어진 수용액 층의 pH를 7 ± 0.5로 조절하였으며 0.45 ㎛ filter로 여과를 실시한 다음 여액과 세척액을 합하여 총 부피를 100 ml로 희석하였다. 이 후 diphenylcarbazide 용액(Diphenylcarbazide 0.4 g + acetone 50 ml) 2 ml를 투입하고 5 M HCl을 이용하여 pH를 2.0 ± 0.5로 조절하여 적자색의 발색을 유도하고 540 nm의 파장에서 시료의 농도를 분석하였다.

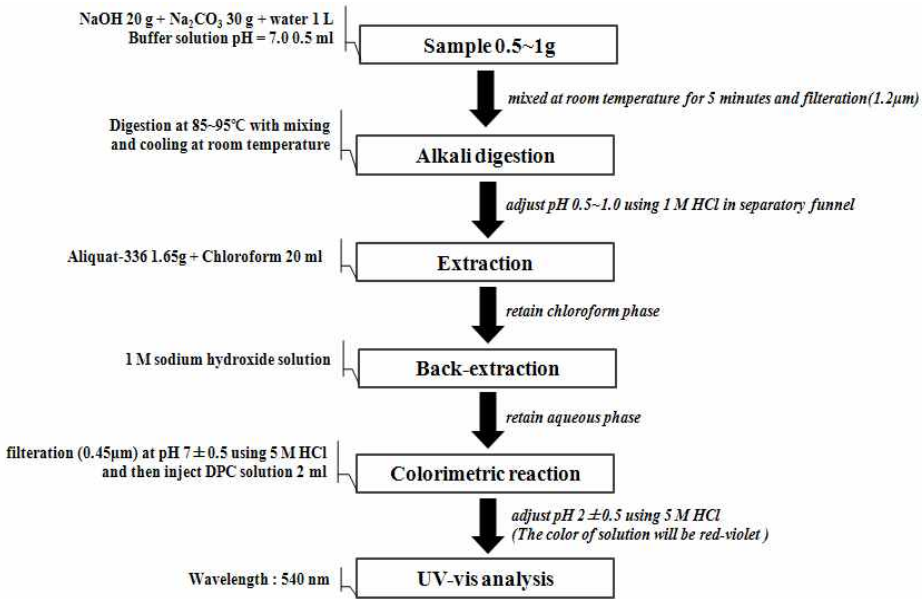

Fig. 1. Scheme of analysis of hexavalent chromium using liquid-liquid extraction.

3. 결과 및 고찰

3.1 6가 크롬 검량선

6가 크롬 표준용액을 0.1 ppm부터 0.5 ppm까지 단계별로 농도를 조절 한 후 검량선을 작성하였다. 검량선의 기울기는 0.9995, y절편은 0.0016이며 상관계수(R^2)는 0.9998이다.

3.2 pH 조절 산 종류 및 농도에 따른 6가 크롬 회수율

6가 크롬의 선택적 추출 및 잔존 염료 제거를 위한 첫 번째 단계로서 질산, 황산, 염산을 농도별로 조성하여 pH를 0.5~1로 조절한 다음 추출 조작을 실시하고 그에 따른 6가 크롬 회수율을 분석하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 염산 1 M을 이용하여 추출 조작을 실시하였을 때 87%로 가장 우수하였으며 질산 투입 시 78~80%, 황산을 이용하였을 경우 28~48%로 상대적으로 낮은 회수율을 나타냈다. 이는 pH 조절 시 황산을 투입할 경우 sulfate 이온의 반응에 의한 불용성 침전물 생성에 의한 결과로 사료된다.

3.3 역추출 용액 농도에 따른 회수율 분석

6가 크롬의 분석을 위한 역추출 용액을 NaOH를 이용하여 농도별로 수용액을 조성하고 그에 따른 회수율을 분석하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 1 M의 NaOH 수용액을 이용하여 역추출 조작을 실시하였을 때 97 %로 가장 우수한 회수율을 나타냈다.

3.4 추출 조작에 따른 방해 원소 제어능 평가

종이 내에 포함되어 있는 원소 중 알칼리 추출 및 발색법을 이용한 6가 크롬 의 분석 시 방해 요인으로 작용 할 수 있는 Fe, Ni, Al, Cu의 4 가지 원소를 선택하여[8] 6가 크롬 농도 대비 1, 2, 4, 10, 40, 100배의 농도로 용액을 조성하고 전처리를 실시하였다. Fig. 5 에 나타난 바와 같이 Al과 Ni는 방해 기작이 미비하였으나 Fe의 경우 6가 크롬 대비 40배의 농도에서 약 7 % 감소하기 시작하여 100배 투입 시 최대 36 % 까지 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 Cu의 경우 6가 크롬과 동일 농도로 투입하였을 때부터 63 %로 감소하였으며 6가 크롬 대비 100배 농도에서는 회수율이 측정되지 않는 결과를 나타냈다. 지종에 따라 함유되어 있는 원소들의 종류가 조금씩 상이하지만 대부분의 지종에는 Fe, Cu가 포함되어 있으므로 종이 내 포함되어 있는 6가 크롬의 정확한 농도 분석을 위해서는 반드시 두 원소에 의한 방해 요인을 제어하여야 한다. Fig. 6은 Fig. 5의 결과에서 방해 기작이 큰 두 원소 Fe, Cu를 선택하여 6가 크롬 표준용액과 일정 비율로 혼합하여 용액을 조성하고 liquid-liquid extraction 방법을 이용한 전처리를 실시한 후 6가 크롬의 회수율을 분석한 결과이다. liquid-liquid extraction 방법을 적용함으로써 Fe는 최대 45%, Cu는 약 77~87% 정도 6가 크롬의 회수율이 증가하였다. 따라서 liquid-liquid extraction 방법에 의한 전처리를 실시함으로써 종이에 포함되어 있는 방해 원소를 제어함과 동시에 6가 크롬의 분석능을 향상 시킬 수 있었다.

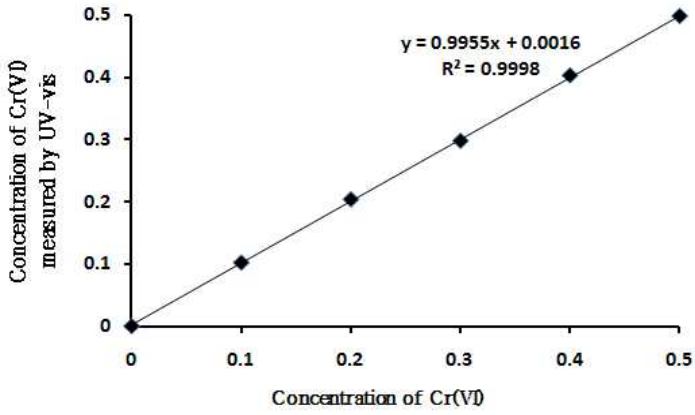

Fig. 2. Calibration curve of hexavalent chromium measured by UV-vis.

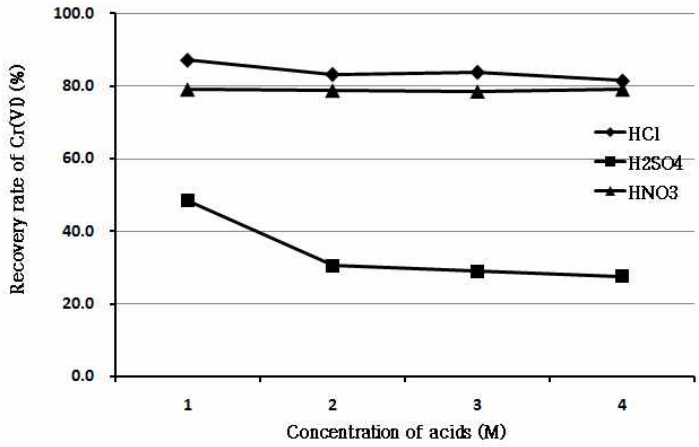

Fig. 3. Recovery rate of Cr(VI) by various acids used for adjusting pH in extraction step. (Hexavalent chromium solution : 0.5 mg/l ; Extraction : Aliquat-336 1.65 g + chloroform 20 ml ; Back-extraction : alkali solution ; Colorimetric reaction : diphenylcarbazide solution 2 ml at pH = 7±0.5)

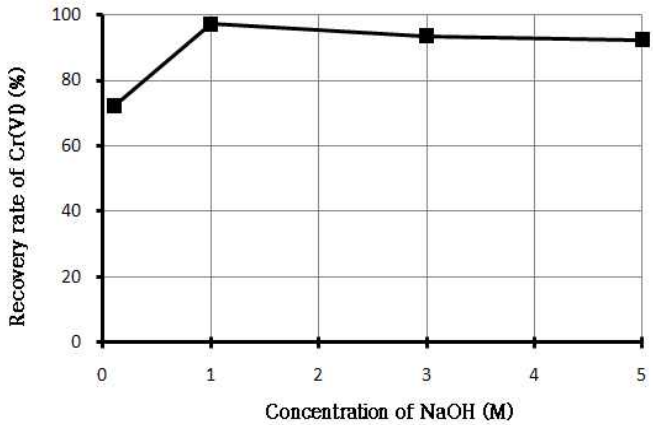

Fig. 4. Recovery rate of Cr(VI) by different concentration of sodium hydroxide solution used for back-extraction step. (Hexavalent chromium solution : 0.5 mg/l ; Adjustment of pH : 1 M HCl ; Extraction : Aliquat-336 1.65 g + chloroform 20 ml ; Back-extraction : 1 M NaOH ; Colorimetric reaction : diphenylcarbazide solution 2 ml at pH = 7±0.5)

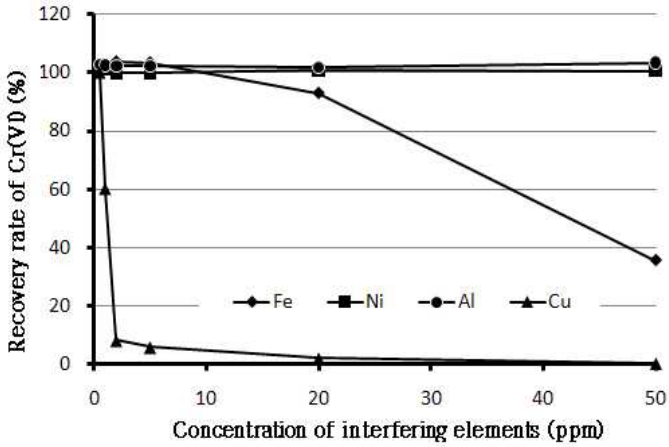

Fig. 5. Recovery rate of Cr(VI) by different concentration of other elements. (Hexavalent chromium solution : 0.5 mg/l ; Heavy metal standard solution(Fe, Cu, Ni, Al) : 0.5~50 mg/l ; Colorimetric reaction : diphenylcarbazide solution 2 ml at pH = 7±0.5)

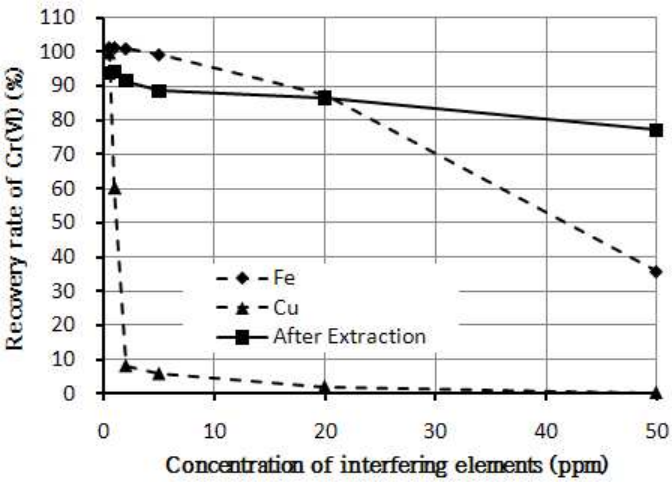

Fig. 6. Improvement of recovery rate of Cr(VI) against interfering elements, Fe, Cu, after liquid-liquid extraction. (Hexavalent chromium solution : 0.5 mg/l ; Heavy metal standard solution(Fe, Cu, Ni, Al) : 0.5~50 mg/l ; Adjustment of pH : 1 M HCl ; Extraction : Aliquat-336 1.65 g + chloroform 20 ml ; Back-extraction : 1 M NaOH ; Colorimetric reaction : diphenylcarbazide solution 2 ml at pH = 7±0.5)

4. 결 론

종이 내 6가 크롬의 분석을 위해 liquid-liquid extraction을 적용함으로써 diphenylcarbazide 발색법을 이용한 분석 시 방해요인으로 작용할 수 있는 원소를 제어함과 동시에 6가 크롬의 정확한 정량을 위한 시험법을 제시하고자 하였다. 본 연구에서 설정한 6가 크롬 분석의 최적 조건으로 시험법을 검증하고 단계별로 회수율을 측정함으로써 종이 내 포함되어 있는 6가 크롬의 농도를 결정하는 과정에서 방해 요인으로 작용할 수 있는 Cu, Fe 이온의 원소들을 제어 할 수 있었으며 알칼리 분해를 기초로 한 liquid -liquid extraction 방법을 적용한 6가 크롬 분석법의 회수율은 90.1%로 나타났다.

사 사

본 연구는 지식경제부에서 지원한 지류 포장재의 유해 중금속 국제환경규제 대응

기술 개발 사업 중 지류포장재의 유해물질 경로 추적 및 분석기법 표준화 연구의 일환으로 진행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Chon-han Kim, and Hye-lyun Hwang, Selective determination method of Cr(III) and Cr(VI) by Aliquat-336 extraction and flame atomic absorption spectroscopy, Journal of the Korean Chemical Society, Vol. 43, No. 4, pp. 418-422 (1995).
2. USEPA Method 3060A, Alkaline digestion for hexavalent chromium (1996).
3. USEPA Method 7196A, Chromium hexavalent (colorimetric) (1992).
4. NIOSH, Method 7600, Chromium hexavalent (1994a).
5. Maurizio Pettine and Silvio Capri, Digestion treatment and risk of Cr(III)- Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments-a review, Analytica Chimica Acta, 540, pp. 231-238 (2005).
6. Maurizio Pettine and Silvio Capri, Removal of humic matter interference in the determination of Cr(VI) in soil extract by the diphenylcarbazide method, 540 pp. 239-246 (2005).
7. Extraction mechanism of Cr(VI) on the aqueous two-phase system of tetrabutylammonium bromide and $(NH_4)_2SO_4$ mixture, Talanta, 57, pp. 681-686 (2002).
8. 김형진, 이태주, 고승태, 지류포장재의 유해 중금속 국제 환경 규제 대응기술 개발(2차년도 보고서), 지식경제부, pp. 15, (2010).