

음이온 교환체를 이용한 크롬의 추출메카니즘 및 추출방법 최적화에 관한 연구

김석원[†] · 김덕목 · 김영상* · 임홍빈

단국대학교 화학과

*고려대학교 화학과

(1994. 9. 2. 접수)

Study on the extraction mechanism and the optimization of extraction method for Chromium using anion exchangers

S. W. Kim[†], D. M. Kim, Y. S. Kim*, H. B. Lim

Department of Chemistry, Dankook University, Youngsan-ku, Hannam dong, san 8. Seoul, Korea 140-714

*Department of Chemistry, Korea University, Chochiwon-Uep, Seochangri Chungnam, Korea

(Received Sept. 2, 1994)

요약 : 원자 흡수 분광법과 용매추출을 이용한 크롬의 정량분석 조건을 연구하였다. tertiary amine류 중 octyl기를 갖는 trioctylamine(TOA)과 quaternary ammonium salt류 중 octyl기를 갖는 trioctylmethylammonium chloride(TOMAC)가 음이온 교환기로 사용되었다. 또한 첨가되는 산의 종류와 산의 농도 변화에 따라서 원자흡수 분광기를 이용하여 흡광도를 측정하였다. TOA 사용시 염산의 농도가 0.1M에서 0.3M 사이, TOMAC 사용시 염산의 농도가 0.03M~0.1M 사이에서 최대 흡광도를 나타내었다. 산이 첨가된 MIBK에 용해된 TOA나 TOMAC와 Cr 과의 mole 농도 비율이 1:1 이상이 된 것이 최대 추출 효율을 보였다. 추출과정을 검토한 결과, 본 실험에서 사용된 방법은 비슷한 다른 방법들과 비교하여 보면 크롬의 추출 효율이 좋은 것으로 판명되었다.

Abstract : Quantitative analytical conditions for chromium using solvent extraction followed by atomic absorption spectrometry was studied. Trioctylamine(TOA) in tertiary amine or Trioctylmethylammoniumchloride(TOMAC) in quaternary ammonium salt, both containing octyl group was used as an anion exchangers. Absorbance were measured for the different kinds of acid added and as changing the concentration of acid by graphite furnace atomic absorption spectrometer. The maximum absorbance was obtained at the concentrations of HCl, 0.1M to 0.3M for TOA and 0.03M to 0.1M for TOMAC. Mole ratios over 1:1 of TOA or TOMAC dissolved in MIBK solution to chromium in sample shows optimum extraction efficiency while HCl was added to the MIBK. As a result of scrutinizing the extraction process, the methods employed in this experiment turned out to be better extraction efficiency for chromium, compared to similar extraction methods.

Key words : solvent extraction, chromium, atomic absorption spectrometry

1. 서론

크롬은 Vanquelin에 의해 1794년 발견된 후 19C부터 점진적으로 이용도가 높아져서 현재는 매우 다양한 업종에서 취급되고 있을 뿐 아니라 토양, 대기, 식물 등과 같은 자연 환경 중에도 포함되어 있어서 인간이 접하기가 매우 쉬운 금속이다.^{1, 2} 크롬의 정량은 대기 및 환경 폐기물과 같은 환경분야와 작업장 등에서 발생하는 산업재해 등과 관련된 산업위생 및 산업보건에서 중요하게 이용되고 있다.³⁻⁶ 흔히 알려진 크롬 6가의 정량 방법은 비색법과 원자 분광기를 이용한 분석방법 등이 있다.³ 비색법을 이용한 diphenylcarbazide method는 diphenylcarbazide를 Cr(VI)의 산화력에 의해 diphenylcarbazone으로 전환시킨 후 환원된 Cr(III)와 반응시킴으로써 나타나는 적자색을 흡수 분광법에 따라 정량하는 방법이다. 이 방법에 의한 정량 범위는 0.002~0.05mg/L · Cr으로서 환경시료에 대한 적용은 가능하나 산업위생 및 산업보건 시료에의 적용은 어려운 방법으로 알려져 있다.⁷ 따라서 원자흡수분광기나 원자 발광분광기를 사용한 정량법이 현재에는 실험실에서 가장 일반적으로 이용되고 있는 정량법이다. 대부분 시료의 경우 매트릭스가 다양하고 농도가 미량이어서 실제 시료 분석시에는 용매 추출과 같은 전처리가 필요하다.

크롬의 정량에 있어서는 tertiary amine류나 quaternary ammonium salt와 같은 liquid anion exchanger가 유기용매와 함께 metal과 ion pair를 형성하는 ion association 추출방법이 주로 이용되고 있다.⁸ Liquid anion exchanger를 녹여 주는 유기용매의 종류와 넣어 주는 산의 종류에 따라 추출효율이 달라지는 것이 여러 사람에 의하여 연구되었다. Katz,⁹ Taichi sato,¹⁰ Horwitz,¹¹ Jong,¹² Sastri¹³ 등 여러 사람들이 HCl, HNO₃, H₂SO₄ 및 H₂O₂, HClO₄ 등을 선택하여 ion association extraction 방법을 이용한 금속의 추출시에 각각의 서로 다른 산들이 추출 효율에 미치는 영향에 대하여 보고하였다.

유기용매의 종류에 따라 추출효율에 크게 영향을 미친다는 연구는 여러 사람들에 의해 발표되었다. 특히 tertiary amine류 등의 유기용매가 추출에 미치는 영향이 많은 학자들에 의해 발표되었다.¹⁴⁻¹⁹ Horwitz 등은 tertiary amine으로서의 alamine-336 nitrate를, quaternary ammonium salt로서 aliquat-336 nitrate

를 이용하여 분배계수를 측정하여 유기용매의 종류가 추출효율에 미치는 영향을 연구한 결과 diisopropyl benzene >> xylene > benzene 등의 순서로 효율이 감소된다고 보고하였다.¹¹

Irving 등²⁰은 quaternary ammonium salt를 이용한 경우의 추출효율은 benzene > toluene > o-xylene >> chloroform 등의 순서로 감소된다고 보고하였고, 그밖에 Sato 등¹⁰, Clifford 등²¹, Desreux²² 등 여러 사람들에 의해 연구되었으나 추출 대상 물질에 따라 서로 다른 분석 결과들을 보고하였다.

본 연구에서는 tertiary amine으로서 trioctylamine (TOA)과 quaternary ammonium salt로서는 trioctylmethylammonium chloride(TOMAC)를 선택하여 Cr(VI)의 추출 효율에 영향을 주는 변동인자에 대한 연구를 수행하였다. 또한 최적화된 추출 조건에서 추출효율을 높이기 위하여 유기용매와 산 등이 추출 과정에 어떻게 영향을 미치는가에 대한 추출 메커니즘을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

모든 시약은 시판되는 특급 시약을 사용하였다. Nitric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid, methylisobutylketone(MIBK), p-xylene, trioctylamine(TOA), 순정화착(Japan) 제품을 사용하였고, toluene, benzene은 Aldrich(U. S. A.) 제품, trioctylmethylammonium chloride(TOMAC)는 T. C. I. (Japan) 제품을 사용하였다. 크롬 표준용액은 시판하는 1000ppm 표준용액(순정화착, Japan)을 사용하였다. 모든 유리기구는 20% nitric acid에 12시간 담가

Table 1. Optimized operating condition of graphite furnace atomic spectrometer for the analysis of Cr(VI).

stage	temperature (°C)	time (sec)
drying	80~110	55
ashing 1	300~600	10
ashing 2	1100	40
atomization	2700	8
cleaning	3000	5

은 후 증류수로 세척하여 사용하였다. Deionized water는 NaNo Pure II System (Barnstead Co, U. S. A.)에 의해 처리하여 사용하였다. 본 실험에 사용될 저장 용액의 크롬농도는 $200\mu\text{g/L}$ 가 되게 하였다.

원자흡수 분광기는 Z-8100 model(Hitachi Co, Japan)에 graphite atomizer(SSC-200, Hitachi Co, Japan)를 부착하여 사용하였다. 기기의 작동은 크롬의 흡수파장인 357.9nm 에서 속빈 음극램프의 전류를 7mA , 슬릿의 넓이를 0.2nm 로 하여 측정하였다. flameless method에 따른 분석을 위하여 graphite furnace에 주어진 단계별 온도조건은 Table 1과 같다. 기타 purge gas로서 아르곤을 이용하였다. 사용된 graphite tube는 pyrolytic coated partition tube를 이용하였다. 그밖에 바탕세기는 Zeeman background correction method에 의해 보정하였다.

2.2. 추출 실험

산의 종류 및 농도가 추출 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 우선 시료 5mL 씩 분취한 후, HNO_3 과 H_2SO_4 , HCl 각각을 시료에 첨가시켜서 마지막 농도로서 0.2M 이 되도록 하고, TOA 0.01M 이 되도록 MIBK에 녹인 용액과, TOMAC 0.01M 이 되도록 MIBK에 녹인 용액 각각을 5mL 씩 가한 후 추출 실험을 하여 검량선을 작성하고 이들을 비교하여 최적 산의 종류를 구하였다. 또한 최적 산의 농도를 구하기 위하여 HCl 을 분취한 시료에 0.0 부터 0.5M 까지 되도록 가한 후, TOA 및 TOMAC 각각의 최종 농도가 0.01M 이 되도록 MIBK에 녹인 용액을 넣어 Cr(VI) 을 추출하여 흡광도를 측정하였다.

유기용매의 영향을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 5mL 씩 분취한 시료에 HCl 을 가하여 0.2M 이 되도록 가하고 TOA 0.01M 이 되도록 MIBK와 p-Xylene, toluene에 각각 녹여서 만든 시약을 5mL 씩 가한 후 추출 조작을 하여 각각의 용매에 대한 검량선을 작성하고 이들을 비교하여 TOA를 이용한 추출시의 최적 유기용매를 구하였다. 또한 TOMAC에서도 같은 방법에 의해 최적 유기용매를 구하였다. 농도에 의한 영향을 알아보기 위하여 시료 농도로서 $200\mu\text{g/L}$ 인 시료를 분취하여 Cr(VI) 의 mole량을 계산한 후 TOMAC 및 TOA의 mole 농도를 Cr(VI) 의 mole량에 대하여 25배까지 변화시켜서 만든 용액에 5mL MIBK를 이용하여 추출하여 최적 농도값을 구하였다.

추출과정을 연구하기 위한 실험에서는 산을 시료뿐만 아니라 MIBK와 유기용매가 섞인 용액에 미리 가하여 실험하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. 산의 영향

Tertiary amine 및 quaternary ammonium salt에 의한 metal complex 추출과정에서 산의 영향을 보기 위하여 TOA와 TOMAC를 유기용매인 MIBK에 녹여서 산을 종류별로 가한 후 추출 실험을 하였는데, TOA의 경우 추출효율을 구한 결과가 Fig. 1에 나타나 있다.

그림에서 보듯이 TOA의 경우에는 $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$ 의 순서로 추출효율이 좋음을 알 수 있었다. 비슷한 실험으로서 Sastri는 perchromic acid를 시료로 하여 실험한 결과 H_2O_2 존재하에서 H_2SO_4 가 99~100% 정도의 회수율로서 가장 좋으며 HCl , HClO_4 의

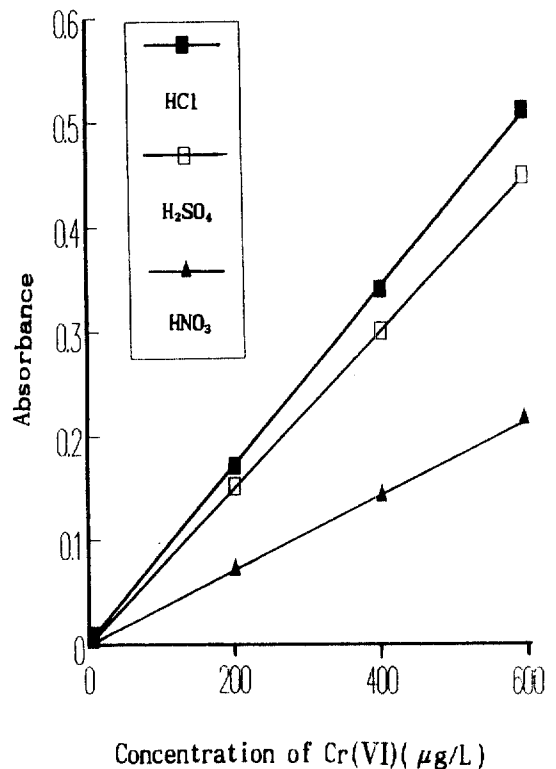


Fig. 1. Effect of various acids on the extraction of Cr(VI) from deionized water samples with MIBK including trioctylamine.

(concentration of each acid : 0.2M)

순서로 회수율이 감소되어진다고 보고하였는데, 이는 본 연구결과와 상이한 결과로서 추출과정 중 Cr complex 형성 단계의 차이 때문에 생긴 것으로 판단된다.

TOMAC의 경우에는 $\text{HCl} > \text{HNO}_3 \neq \text{H}_2\text{SO}_4$ 순서의 추출효율 결과를 얻었다. Maeck 등²³이 연구한 57개의 금속 이온을 대상으로 추출효율을 검토한 결과 $(\text{butyl})_4\text{N}^+$ 의 경우 Cr(VI) complex에 대한 추출효율이 $\text{HCl} > \text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$ 로 나타나서 본 연구와 같은 결과를 나타냈다.

이상의 결과에 따라 metal complex를 tertiary amine류나 quaternary ammonium salt 계통과의 ion pair를 형성시켜 추출할 때에 사용될 산의 종류로서는 염산의 경우에 가장 좋은 결과를 얻었다.

염산의 농도 변화에 따른 추출효율의 변동을 살펴본 결과 TOA를 사용한 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. TOA의 경우 HCl의 농도가 0.1M부터 0.3M의 범위에서 최대 추출 효율을 보였으며, 이는 김²³이 보고한 pH 0.5부터 0.6일 때 추출효율이 좋다는 것과 일치하

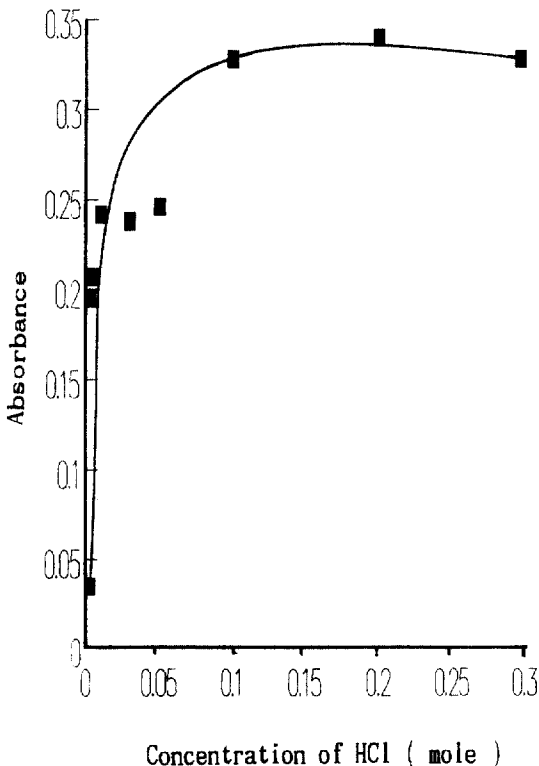


Fig. 2. Effect of HCl concentration of the extraction of Cr(VI) from deionized water sample(200 $\mu\text{g}/\text{L}$) with MIBK including trioctylamine.

였다. TOMAC의 경우에는 HCl의 농도가 0.03M에서 0.3M의 범위에서 최대 추출 효율을 보였다. 이러한 결과를 놓고 볼 때, TOMAC의 경우에는 HCl이 0.03M 정도의 묽은 농도에서도 최적 조건이 될 수 있었으나, TOA의 경우에는 trialkyl ammonium salt로 되는 단계에서 HCl이 더 필요하여 좀 더 많은 산이 요구되므로 0.1M 이상에서 최적 조건이 나타난 것으로 생각할 수 있다. 또한 TOMAC의 경우에는 Maeck 등²⁴이 발표한 것과 같이 molecular weight가 TOA의 것보다 더 크므로 추출 효율이 증가될 것이며, 따라서 적은 양의 산으로도 쉽게 추출될 수 있었을 것으로 생각된다.

3.2. 유기용매의 영향

본 연구에서 TOA나 TOMAC 양쪽 모두 p-xylene > MIBK > toluene의 순서로 추출효율이 감소되는 결과

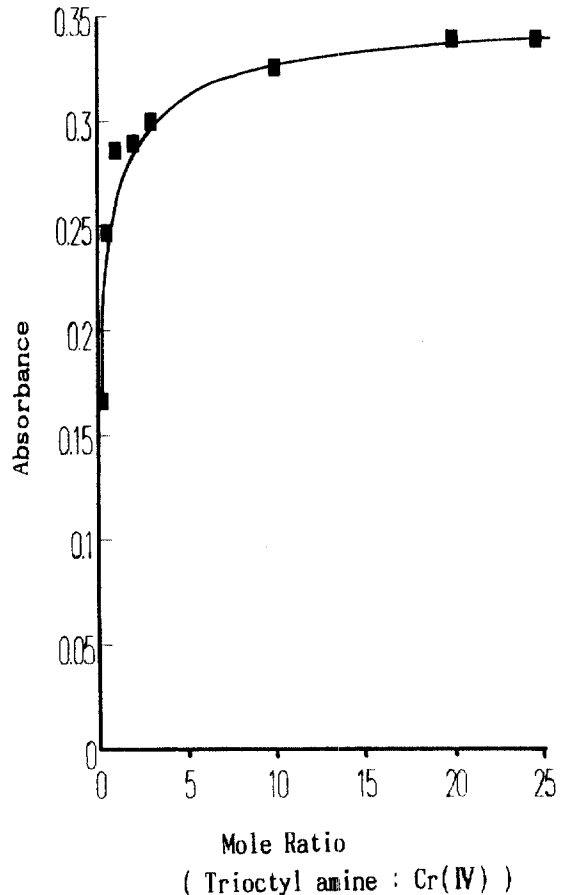


Fig. 3. Effect of mole ratio of trioctylamine to Cr(VI) on the extraction of Cr(VI) from deionized water samples.

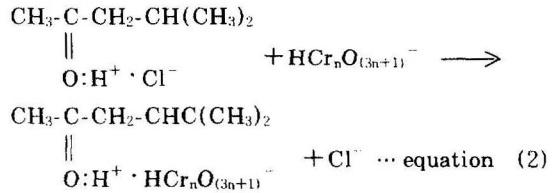
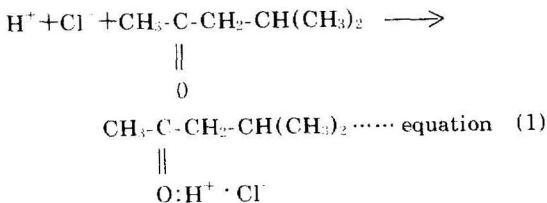
를 얻었다. 그러나 p-xylene의 경우 flame method에 의한 분석시 분무기 내에서 용도가 일어남으로 인하여 시료의 분사가 잘 되지 않는 것이 관찰되었으며 또한 같은 농도에서 10회 분석한 값의 검량식 중 직선 회귀 계수값은 0.984였고, 표준오차가 6.0%로 분석값에 많은 편차가 나타났다. 반면에 MIBK의 경우에는 직선 회귀계수값이 0.999이고 표준오차가 1.0% 미만을 얻을 수 있었다. 따라서 MIBK를 이용하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

TOA를 이용하여 Cr(VI) complex의 농도에 대하여 mole비로 변화를 주어 얻어진 추출결과는 Fig. 3에 나타나 있다. TOMAC를 이용한 결과도 비슷한 경향을 나타냈는데, 얻어진 결과에 의하면 TOA나 TOMAC 양쪽 다 이론적인 반응비인 1:1 이상에서 비슷한 추출 흡광도를 나타내었다. 시료 내에 포함되어 있는 Cr은 pH 3 이하에서는 liquid anion exchanger와 ion pair 형성시에 참여하는 Cr의 형태는 $HCr_nO_{(3n+1)}^-$ 인 -1가의 음이온 형태이고 quaternary ammonium salt류가 반응에 참여하는 형태는 R_4N^+ 등의 +1가 양이온 형태로서 mole 대 mole 비율로 반응함을 예측할 수 있다.

3.3. 추출과정

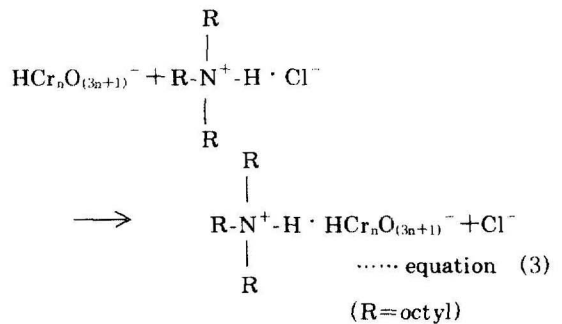
크롬의 추출에는 두 가지 방법이 주로 이용되는데, 하나는 산과 MIBK와 같은 ketone기를 갖는 유기용매를 이용하여 추출하는 법과(HCl-MIBK법), 산과 유기용매에 liquid anion exchanger를 첨가하여 추출하는 법이 있다.

우선 Ketone기를 포함하는 유기용매만을 사용하는 경우에는 시료 중에 포함된 크롬이 pH 3 이하에서는 $Cr_nO_{(3n+1)}^{2-}$ 가 $HCr_nO_{(3n+1)}^-$ 로 된다. 또한 유기용제인 MIBK의 ketone기에 HCl의 H^+ 와 Cl^- ion이 배위 공유하여 $HCr_nO_{(3n+1)}^-$ 형태의 Cr을 이온 교환을 통하여 추출할 수 있게 된다.



따라서 ketone기를 갖는 유기용매를 사용하여 metal complex를 추출할 때에는 산의 종류에 따라 추출효율이 달라진다는 것을 예측할 수 있다.

다른 방법으로서 anion exchanger인 TOA와 TOMAC를 이용하여 $HCr_nO_{(3n+1)}^-$ 을 추출하는 반응을 생각할 수 있다. TOA의 경우에는 TOA가 산과 반응하여 trialkylammonium salt로 전환되어진 후 Cr 추출이 일어난다.²¹ (TOA-MIBK법)



위의 추출 방법과 유사한 과정으로 TOMAC를 이용한 반응은 직접 $HCr_nO_{(3n+1)}^-$ 와 TOMAC의 염소이온이 교환되어 MIBK로 추출될 수 있게 된다 (TOMAC-MIBK법). TOMAC-MIBK법에서는 단지 TOA에서와는 달리 TOMAC는 이미 교환이 가능한 염소이온이 존재하므로 추출되기 위한 형태로의 전환 시 TOMAC를 위하여 염산이 더 필요하지 않게 되므로 3.1에서 얻은 결과에 대한 설명이 가능하게 된다.

이 세 가지 추출방법, 즉 HCl-MIBK, TOA-MIBK, TOMAC-MIBK 방법들을 이용하여 추출한 후 원자흡수 분광법에 의하여 분석한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 그림에서 보듯이 anion exchanger와 MIBK, HCl을 함께 하여 만든 시약으로 시료에 존재하는 Cr(VI)을 추출할 때가 높은 흡수를 나타냈으며, TOA보다는 TOMAC의 경우에 좀더 높은 흡광도를 보였다. 기존의 추출과정은 TOA나 TOMAC와 같은 liquid anion

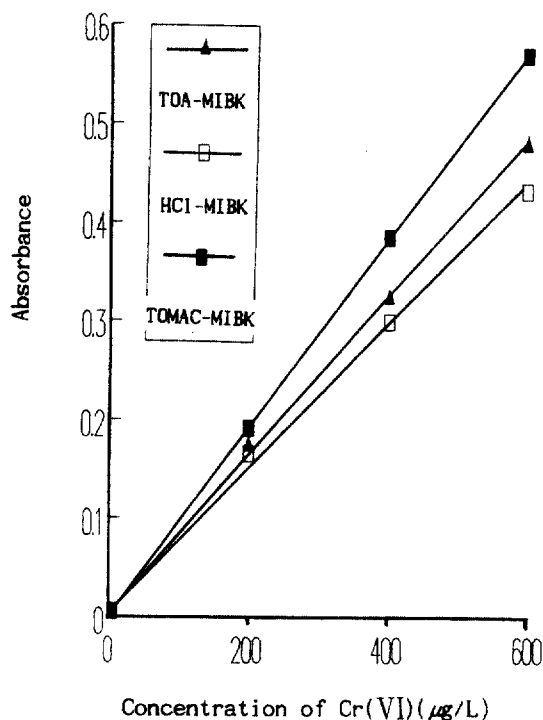


Fig. 4. Comparison of various extraction procedures on the analysis of Cr(VI) in deionized water.

exchanger를 사용할 때에는 equation(3)과 같은 과정으로 이들이 $\text{HCr}_n\text{O}_{(3n+1)}^-$ 과 ion association을 한 후 형성된 화합물이 MIBK 등과 같은 유기용매로 추출된다고 생각하였으나, 본 실험의 경우를 고려하여 보면, liquid anion exchanger 뿐만 아니라, ketone기를 포함

하는 유기용매에 의한 추출과정인 equation(2)의 과정도 포함되어 있음으로써, 추출효율의 증가를 가져온 것으로 추측된다. 예를 들면 600µg/L 시료 농도의 경우 TOA-MIBK법과 비교하여 볼 때 HCl-MIBK법을 이용하여 Cr(VI)를 추출할 때에는 약 10%의 흡광도 감소가 있었는데, 이는 곧 HCl-MIBK법이 TOA-MIBK법보다 calibration sensitivity가 낮음을 의미한다.

이와 같이 정립된 단일 조작의 추출 방법을 이용하여 deionized water에 존재하는 크롬의 정량 실험을 수행하여 본 결과가 Table 2에 나타나 있다. Table에서 보듯이 추출의 회수율은 98% 이상을 보이고 있으며, 측정값의 재현성도 10% 이내를 유지하고 있다. 또한 liquid anion exchanger로 사용된 TOA나 TOMAC의 경우 3.2에서 언급된 바와 같이 기존의 분석방법은 분자량에 따라서 추출효율이 달라질 것으로 예상하였으나, 본 실험에서는 차이가 없었다. 이는 MIBK의 역할에 의한 추출 효율의 증가로 측정오차 범위의 한계인 98% 이상의 추출 효율을 보임으로써 분자량 차이의 효과가 크지 않았던 것으로 생각된다.

Reference

1. 환경처, "업종별 폐수배출 발생원 처리방법 흐름도 표 및 환경업무자동화 지침", 환경보전협회, 1988.
2. 이광목, 염용태, 박정일, 노재훈, "작업공정별 보건 관리 매뉴얼", 대한산업보건협회, 1992.
3. APHA. AWWA. WPCF, "Standard method for the

Table 2. Analytical result of Cr(VI) extracted from deionized water using atomic absorption spectrometer.

methods	number of measurement	Cr(VI) added (µg/L)	TOA-MIBK recovery (%)	TOMAC-MIBK recovery (%)
flameless	10	10	98.0 (±6.2)	98.2 (±8.4)
	10	20	102.1 (±7.0)	99.4 (±6.6)
	10	30	96.4 (±3.8)	98.8 (±5.7)
flame1	10	200	98.5 (±9.9)	98.6 (±3.5)
	10	400	105.7 (±9.0)	104.5 (±6.8)
	10	600	105.5 (±10.3)	104.0 (±5.4)

() : standard deviation

TOA : trioctylamine

TOMAC : trioctylmethylammonium chloride

- examination of water and waste water*", 16th Ed., p. 201. APHA, Washington, U.S.A., 1985.
4. 환경처, "수질오염 공정시험방법", p. 279, 환경보전협회, 1991.
 5. R. R. Lauwerys and P. Hoet, "*Industrial Chemical Exposure*", 2nd Ed., p. 42, Lewis Publishers, London, U. K., 1993.
 6. 日本作業環境測定協會, "作業環境測定ガイドブック(2)", p. 341, 日本作業環境測定協會, 日本, 1984.
 7. 김광종 외, "산업위생관리", p. 128, 신흥출판사, 1987.
 8. H. K. Dillon and M. H. Ho, "*Biological Monitoring of Exposure to Chemicals*", p. 119, John Wiley and Sons, New York, U. S. A., 1991.
 9. S. A. Katz, W. McNabb, J. F. Hazel, *Anal. Chim. Acta.*, **27**, 405(1962).
 10. Taichi Sato and Hiroshi Watanabe, *Anal. Chim. Acta.*, **49**, 463(1970).
 11. E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, et. al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2313(1966).
 12. G. J. de Jong and V. A. Th. Brinkman, *Anal. Chim. Acta.*, **98**, 243(1978).
 13. M. N. Sastri and D. S. Sundar, *Anal. Chim. Acta.*, **33**, 340(1965).
 14. Kojimatsussaki, Takishi Yoshino and Yoroku Yamamoto, *Anal. Chim. Acta.*, **124**, 163(1981).
 15. W. J. Maeck, M. E. Kussy and J. E. Rein, *Anal. Chem.*, **63**, 1602(1962).
 16. D. Z. Piper and G. G. Goles, *Anal. Chim. Acta.*, **47**, 560(1969).
 17. C. R. Walker and O. A. Vita, *Anal. Chim. Acta.*, **43**, 27(1968).
 18. J. F. Pankow and G. E. Janaver, *Anal. Chim. Acta.*, **69**, 97(1974).
 19. H. M. N. H. Irving and A. H. Nabilsi, *Anal. Chim. Acta.*, **55**, 135(1971).
 20. H. Irving and F. J. C. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, 2475(1972).
 21. W. E. Clifford, H. Irving, *Anal. Chim. Acta.*, **31**, 1(1964).
 22. J. F. Desreux, et. al., *Soc. Chem. Ind.*, 1328(1971).
 23. S. W. Kim, *Kor. Ind. Hyg. Assoc.*, **1**, 214(1991).
 24. W. J. Maeck and G. L. Booman, *Anal. Chem.*, **33**, 1775(1961).