

## Trioctylamine을 이용한 뇨중 크롬의 원자흡수 분광분석에 관한 연구

대한산업보건협회

金 錫 源

—Abstract—

### Studies on Atomic Absorption Spectrophotometric Analysis of Chromium in Urine by Trioctylamine

Suk Won Kim

*Korean Industrial Health Association*

As chromium in urine remains as oxochromic acid ions, chromium was extracted by using ion pair formed by anion exchanger trioctylamine. then after it is noted whether this TOA-MIBK method is effective or not for the chromium analysis by using flame method of Atomic absorption Spectrophotometric Analysis.

The result is as following.

1. Effects of various acids on the extraction of Cr with MIBK including TOA are good in order  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  in distilled water sample and its proper concentration of  $\text{HCl}$  is 0.2 N.

2. For the analysis of urine sample, the best result can be achieved by following condition.

After finished pretreatment adjusted to pH 6.5-7.5 by  $\text{NaOH}$  and again controlled pH 0.5-0.6 by  $\text{HCl}$ .

3. Though TOA concentration slightly affects the analytic value, best result is noted in 1-3% concentration.

4. Recovery rates of urine samples made by  $0.3\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ ,  $0.6\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ ,  $0.9\text{mg/l} \cdot \text{urine}$  are shown from 96.7% to 104.8%.

5. Recovery rates of urine samples made by  $0.01\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ ,  $0.03\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ ,  $0.05\text{mg/l} \cdot \text{urine}$  are shown from 89.3% to 98.6%.

## I. 서 론

본 연구에서는 도금처리 사업장이나 피혁공장 등 크롬 취급 사업장에 근무하는 근로자들에 대한 특수 건강진단 항목중의 하나인 뇨중 크롬의 정량(노동부, 1989)을 음이온 교환체인 trioctylamine(이상 TOA)을 이용하여 분석 방법을 정립하고자 한다.

크롬 정량법에는 직접 용매만으로 추출하는법(S.A.Katz 등, 1962; C.R.Walker 등, 1968; H.A.Bryan 등, 1957), ammonium pyrrolidine dithiocarbamate(이상 APDC)나 diethyldithiocarbamate(이상 DDTC)등 착화제에 의한 착물형성정량법(APHA 등, 1985; T.R. Gilbert 등, 1973)외에 Cr(VI)에 대하여 trioctylamine이나 tetrabutylamine 등 아민기를 포함한 양이온 등에 의하여 이온쌍형성후 methylisobutyl ketone(이상 MIBK) 등의 용매로 추출 정량하는 법(G.B.Fasalo 등, 1963; W.J.Maeck 등, 1962) 등 여러 방법이 있다.

이들 다양한 방법에 대하여 뇨중 크롬의 정량에 이용 가능 유무를 검토 할 때 착물 형성에 따른 분석의 경우 T.R. Gilbert 등(1973)은 Boston Harbour의 해수를 대상으로 APDC-MIBK방법에 따라 총크롬을 정량 후 원자흡수 분광법중 불꽃분광법(flame method)에 의해 측정된 결과 추출효율이 50%에서 100% 정도로 다양함을 보고 하였으며 K.Hirro 등(1976)은 Japanese Coastal water를 대상으로 DDTC-MIBK방법에 따라 Cr(VI)을 정량 후 원자흡수 분광법 중 비불꽃광도법(flameless method)에 의해 측정된 결과 역시 다양한 추출효율을 나타낸다고 보고 하였는데 이는 시료를 채수 당시 시료내에 포함된 구성 성분때 따른 변동이라고 G.J.de Jong(1977)은 지적 하였고 Solvin(1981)은 APDC 착화제와 chelate를 형성시킬수 있는 크롬의 형태로서는 Cr(VI)에 불과하다고 보고 한 바 있어 착화제를 이용한 뇨중 크롬의 정량시에는 뇨중에 포함된 다양한 물질에 기인하여 약간의 오차성이 있을 것으로 사료되었다.

그밖에 용매만으로 추출하는 경우도 ether, ketone, hexane 등 다양한 용매에 대하여 추출효율을 검토한 문헌들(S.A. Katz, 1962; C.R.Walker

등, 1968; H.A.Bryan 등, 1957)이 있으나 이 또한 뇨중에 포함된 다양한 성분들에 기인하여 뇨분석에 적용하기는 문제점이 있을 것으로 판단 되었다.

뇨중에 포함된 크롬의 정량으로는 대부분의 문헌에서 Graphite furnace를 이용한 분석법(Baselt, 1980)이 기술되어 있는데 flameless method of detection limit가 낮은 관계로 뇨중 크롬의 정량에는 적절한 방법임은 틀림없으나 저자가 실험에 임하여 본 바 Graphite tube가 쉽게 파손 된다는 점 등 유지하는데 어려운 점이 따름은 부인 할 수 없는 사실이었다. 또한 우리나라 55개 특수 건강진단 기관중 몇몇 기관을 제외하고는 Graphite furnace를 보유하고 있지 않음이 '91 특수건강진단 기관 실사 결과 도출 된 바 있다.

그밖의 뇨중 크롬 정량법으로서 三島昌夫(1985)는 생체내에서 배설된 크롬의 형태가  $CrO_4^{-2}$ 나  $Cr_2O_7^{-2}$ 등의 옥시크롬산이온의 형태임을 중시하고 그밖에 존재 할 수 있는 기타 형태의 크롬에 대하여는  $H_2O_2$  등을 이용 Cr(VI)의 형태로 바꾼 후 양이온 교환수지에 의해  $Na^+$  나  $K^+$ 등의 양이온들을 제거 함으로서 양이온 들에 의해 발생될 수 있는 오차를 감소 시킨 후 바로 측정에 임하는 방법에 대하여 기술하였다.

따라서 본 연구에서는 증류수에 표준물 첨가법(standard addition method)을 이용 인공 시료를 만든 후  $KMnO_4$  등의 산화제에 의해 전체를 Cr(VI)형태로 바꾼 뒤 Cresser 등(1978)이 발표한 바 있는 Cr(VI)형태가 pH에 따라  $HCrO_4^-$ 나  $CrO_4^{-2}$  등의 상태로 존재 한다는 점에 유의하여 산이 추출효율에 미치는 영향을 살폈으며 또한 TOA농도 등도 검토하여 본 연구에 이용할 적정 분석 조건을 구한 후 뇨에도 적용시켜 보았다.

그밖에 우리나라 선별 한계인  $50 \mu g/l$ 이하의 농도로 시료를 만들어 동일 실험을 한 후 추출효율을 구하고 뇨중 크롬 분석에서의 적용성을 검토하였다.

본 연구의 세부적인 목적은 첫째 원자흡수 분광법중 불꽃분광법(flame method)에 따른 TOA-MIBK법에 의하여 뇨중 크롬을 정량 할 때에 최적 산의 종류 및 적정 농도를 구하고 둘째 TOA

의 적정 농도를 구하여 적정 분석 방법을 표출하고 이에 따른 회수율을 구하고자 한다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 기기

연구에 사용된 시약은 모두 시판 특급품을 사용하였으며 표준물로는 일본 林純藥工業(株)제품의 1000ppm Cr을 원액으로 이용하였다.

음이온 교환체인 TOA는 純正化學(株)제품으로 特級을 이용하였다.

탈이온수로는 증류수를 탈이온처리(NaNo Pure II System Barnstead Co.)하여 사용하였다.

사용한 원자흡수 분광광도계는 Varian 사 제품인 SpectrAA-30 model을 이용하였으며 분석조건은 표1과 같다.

**Table 1.** A.A.S. Instrument Parameters for Cr Analysis.

Lamp current (mA)	7
Slit width (nm)	0.2
slit Height	normal
wavelength (nm)	357.9
flame	air-acetylene
Sample introduction	manual
Replicates	3
measurement time(sec)	1.0
Delay time (sec)	1

### 2. 실험 방법

증류수 및 건강한 성인 뇨에 표준물 첨가법으로 표준시료를 가하여 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mg/l가 되도록 실험시료를 만든 후 먼저 증류수로 만든 시료에 대하여  $\text{KMnO}_4$ 를 핑크빛이 없어지지 않을때까지 가하고 이들을 분취하여 농도를 2N로 고정시킨  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ 을 pH가 0.5~0.6이 될때까지 첨가한 후 분석하여 산의 종류에 따른 영향을 구하였으며 또한 구하여진 최적 산에 의하여 몇개의 농도에 따른 흡광도를 검토 후 산의 종류 및 그때의 농도가 결과치에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

그밖에 TOA의 농도 변화에 따른 결과치의 변화

도 구하여 본 연구에 이용 할 분석 조건을 표출하였다.

전체 시료를 대상으로 유기물 제거를 위하여  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HClO}_4$ 를 3:1:1의 비율로 첨가하여 백연이 발생 될 때까지 회화시킨 후 구하여진 분석 조건에 따라 분석하여 회수율을 구하였으며 또한 표준물 첨가에 의해 0.01, 0.03, 0.05mg/l가 되게 시료를 만든 후 동일 실험을 시행하여 TOA-MIBK법의 뇨중 크롬 분석에 적용성을 살폈다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 산의 영향

산의 종류 및 그 농도가 결과치에 미치는 영향을 알아보기 위하여 우선 증류수로 만든 시료를 대상으로 예비실험을 실시하였다.

증류수로 만든 시료중에 포함된 크롬의 형태는 표준물이  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 인것에 기인하여 대부분이 Cr(VI)의 형태일 것으로 사료되나 pH가 중성에 가까울 경우 Cr(VI)이 Cr(III)으로 환원되는 경우도 있어 이를 다시 Cr(VI)으로 산화시키기 위하여  $\text{KMnO}_4$ 를 첨가하고 핑크빛이 없어지지 않도록 처리 하였었다. 따라서 수중에 있는 크롬의 형태가 전부 Cr(VI)의 형태일 것으로 본 후 Katz 등(1962)이 연구한 미량원소 분석에서 MIBK에 의한 용매추출의 경우 산이 keton기에 미치는 영향에 의하여 산의 종류에 따라 추출효율이 다름을 보고 한 바 있음으로 본 연구에서는 농도를 2N로 고정시킨  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 대한 흡광도값을 비교하여 본 결과 그림 1과 같은 결과를 얻었다.

산의 종류에 따른 흡광도의 비교 결과로는  $\text{HCl}$ 이 가장 좋았으며  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 순서로 나타났다. Katz(1962)이 연구한 결과에 의하면 본 실험에서와 동일하게  $\text{HCl}$ 에서의 추출효율이 가장 좋았으나  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 경우에는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 보다  $\text{HNO}_3$ 에 의한 추출효율이 더 좋은 것으로 나타나 본 실험과 차이가 있었는데 이는 Katz 등(1962)의 경우 직접 용매추출에 따른 결과인데 비하여 본 실험의 경우 음이온 교환체인 TOA를 이용한 분석인 점에 따른 차이점으로 사료된다.

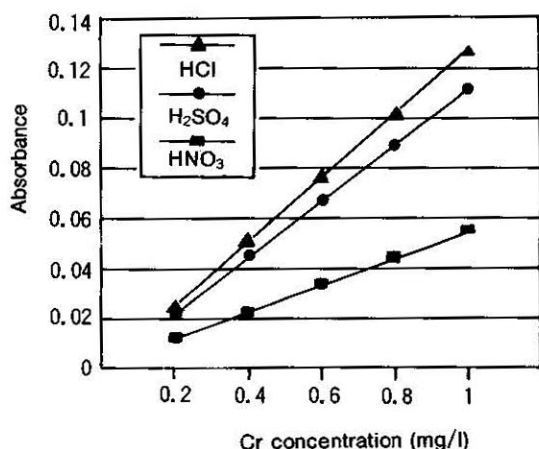


Fig. 1. Effects of various acids on the extraction of Cr with MIBK including TOA.

또한 본 실험에서 구하여진 결과중 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 경우에는 추출효율이 HCl에 비하여 크게 차이가 없다는 결과에 따라 본 방법에 의하여 노중 크롬을 정량 할 때에 노의 전처리 과정에서 남아있는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 추출효율의 감소는 무시하여도 될 것으로 판단된다.

산의 농도에 따른 추출효율의 변화를 구하기 위하여 최적 산의 종류인 HCl을 수액중의 농도가 0부터 0.3N이 되도록 몇단계로 주입 후 흡광도를 구한 결과 그림 2와 같은 분포곡선을 나타냈다.

HCl의 농도에 따른 흡광도의 변화는 수액중의 농도가 0.2N일때가 가장 추출효율이 좋았다.

M.S.Cresser 등(1978)이 flame spectrometry에 의해 Cr(VI)을 대상으로  $\text{CrO}_4^{2-}$ 와  $\text{HCrO}_4^-$ 의 화학평형을 연구한 결과 pH3이하에서는 Cr(VI)의 형태가  $\text{HCrO}_4^-$ 로 존재한다고 보고한 결과와 G.J.de Jong 등(1978)이 발표한 pH2정도에서는 Cr(VI)의 경우 Cr(III)으로 매우 천천히 환원 되어 진다는 연구 결과등에 따라 액중의 농도가 0.2N 정도에서는 대부분의 크롬형태가  $\text{HCrO}_4^-$ 인 옥시크롬산 이온형태로 존재 할 것으로 판단되었다. 따라서 pH를 0.5~0.7로 조절할 경우가 적정 분석 조건임을 알 수 있었다.

구하여진 분석 조건에 따라 노로만든 시료를 분석하여 본 결과 유기물 분해를 위하여 HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HClO<sub>4</sub>를 3:1:1의 비율로 주입하여 회화시킴으로서 전처리가 끝난 시료중에 남아있는

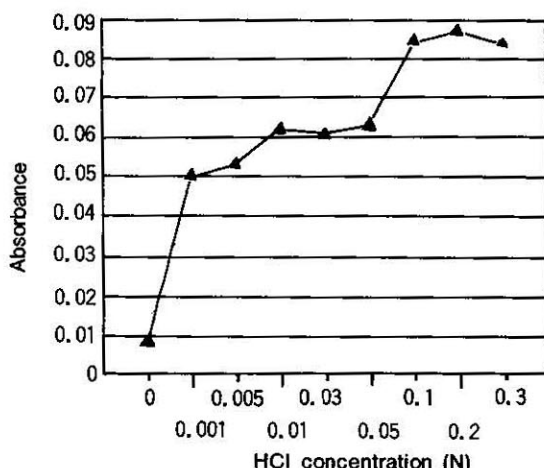


Fig. 2. Effect of HCl Concentration on the extraction of Cr with MIBK including TOA.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의하여 액성이 강산성을 나타내어 여기에 또다시 HCl을 주입 할 경우 분석값의 해석이 곤란하였다.

따라서 본 연구에서는 NaOH 등으로 액성을 중성으로 조절 후 HCl로 pH를 0.5~0.7정도로 재조절하여 분석 한 결과 만족할만한 결과를 얻을 수 있었다.

그밖에 전처리 방법에 따른 분석값 차이등을 알아보기 위하여 질산에만 의존한 전처리법 등 여러 전처리 방법들에 대하여도 검토하여 보았고 분석방법의 간소화를 위하여 회화시 번거러움을 줄일 수 있는 KMnO<sub>4</sub>주입 후 over night방법 등에 대하여도 검토하여 보았으며 온도의 영향, 산화제 종류에 따른 분석값차이 등도 검토하였으나 만족할만한 결과치를 얻지 못하였다.

## 2. TOA 농도의 영향

음이온 교환체인 TOA의 농도를 0.1~3%까지의 범위로 변화를 주어 추출효율을 검토한 결과 그림 3과 같은 변화곡선을 나타내었다.

TOA와 옥시크롬산 이온 형태인 크롬과의 결합은  $\text{HCrO}_4^- \cdot \text{amine}^+$  등과 같은 형태로서 이온쌍을 형성하여 추출되어 짐을 알 수 있었다.

TOA농도가 분석값에 미치는 영향은 적은것으로 나타났으나 좀더 정밀한 분석을 위하여는 1~3%로 TOA농도를 조절 할때가 가장 좋았다.

이상의 결과로서 노중 크롬의 분석을 위하여

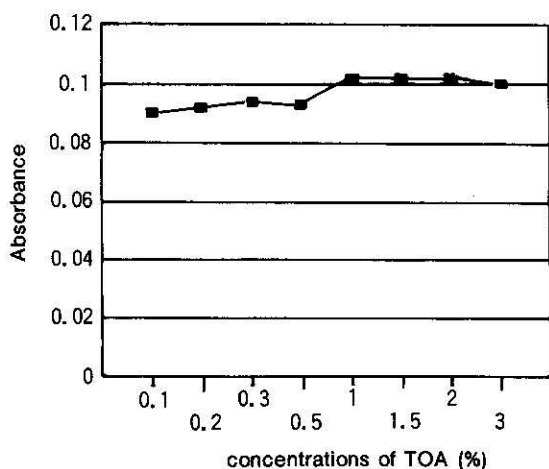


Fig. 3. Effect of TOA Concentration on the extraction of Cr with MIBK including TOA.

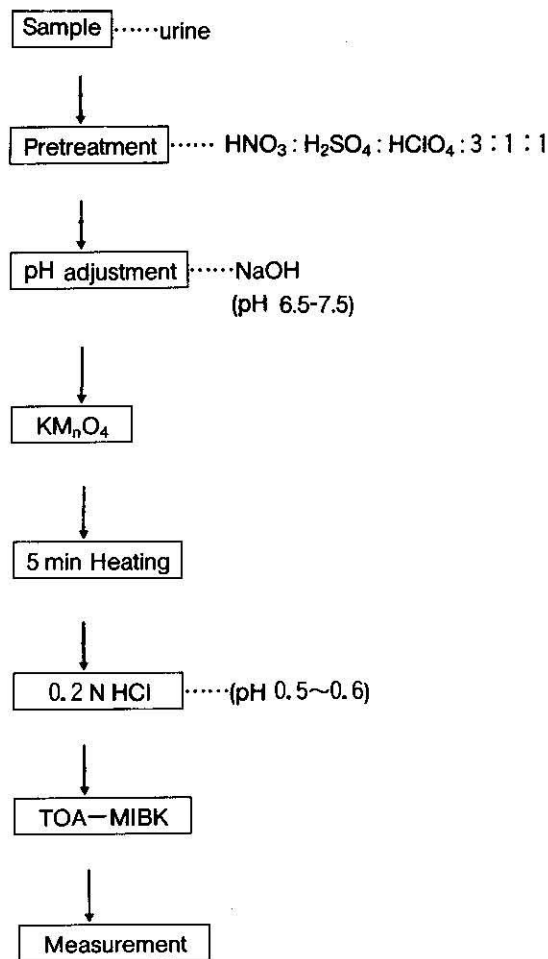


Fig. 4. Analytical method of Cr in Urine

구하여진 TOA-MIBK법은 그림4와 같다.

TOA-MIBK법에 따른 크롬의 정량분석에서의 타당성 여부를 확인하기 위하여 다른 분석 방법 과도 비교하여 보았다.

중류수로 만든 시료에 의한 분석에서는 그림5와 같은 결과를 얻을 수 있었으며 노로 만든 시료에 의한 분석에서는 그림 6과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

크롬이 옥시크롬산으로 존재 할 경우에는 착화 제에 의한 착물형성등의 다른 방법에 비하여 비 교적 높은 sensitivity를 나타내었다. 단 중류수로 만든 시료로 분석한 결과치에 비하여 노로 만든

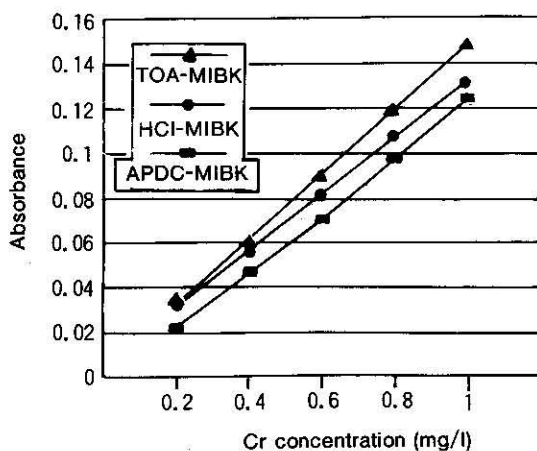


Fig. 5. Relation of various Procedures on the analy sis of Cr in Water Sample.

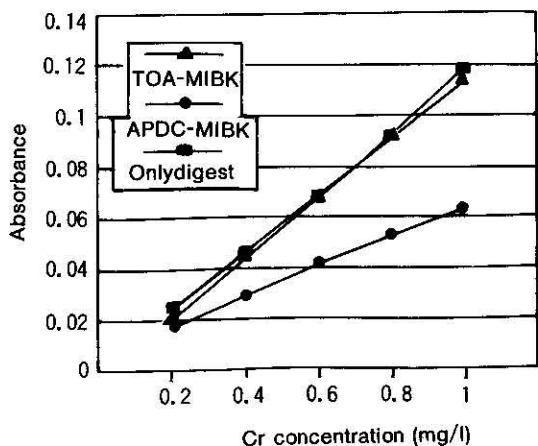


Fig. 6. Relation of various procedures on the analy sis of Cr in Urine sample.

시료의 경우가 흡광도가 떨어짐을 알 수 있었는데 이는 뇨중에 함유된 여러 방해물질, 즉 三島昌夫(1985)가 인용한 뇨중에 함유된  $\text{Na}^+$  및  $\text{K}^+$ 의 농도가 % 단위로 함유 되었다는 것에 따라 이들이 다소 방해물질로서 작용한 결과로 사료되었으며 그밖에 뇨로 만든 시료의 경우 전처리를 함으로서 이때 발생 할 수 있는 실험오차로 생각되어졌다.

### 3. 분석 결과

건강한 성인 뇨를 채뇨하여 표준물 첨가법에 따라  $0.3\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ ,  $0.6\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ ,  $0.9\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ 으로 각각 10개씩을 만든 후 분석한 결과 표 2와 같은 결과를 얻었다.

회수율 검토 결과 APDC-MIBK법에 따른 분석의 경우 81.4%에서부터 88.7%까지의 회수율 분포를 나타내었는데 시료에 따라서는 71%까지도 떨어지는 경우도 있었다.

이는 뇨중에 포함된 여러 방해물질에 기인된 결과로 생각되는데 G.J.de Jong등(1978)이 지적한 APDC-MIBK법의 경우 시료내의 포함 물질에 따라 다양한 회수율을 나타 낼 수 있다는 것과 일치하였다.

이에 비하여 TOA-MIBK법의 경우에는 96.7%에서부터 104.8%까지의 회수율 분포로서 회수율이 가장 낮은 시료의 경우에도 90% 이상을 나타내어 뇨중 크롬의 정량시에 음이온 교환체의 사용은 만족할만한 결과치를 도출 할 수 있는 것으로 사료된다.

끝으로 현재 뇨 분석에서 실질적으로 본법의 이용 가능 유무를 확인하기 위하여 표준물 첨가법에 따라  $0.01\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ ,  $0.03\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ ,  $0.05\text{mg/l} \cdot \text{urine}$ 으로 시료를 각각 10개씩 만든 후 동일 방법에 따라 분석하여 회수율을 검토한 결과 표3과 같은 결과를 얻었다.

단, 본 실험에서는 최종액량 조정 등 농축 조작에 의해 TOA-MIBK법 적용 범위인  $0.1\text{mg} \cdot \text{Cr/l}$ 이상으로 하여 실험하였다(追補, 1986).

전반적인 회수율은 농축을 행하지 않는 경우와 비슷한 양상으로 89.3% 부터 98.6%까지의 분포를 나타내었으나 적게는 70%의 회수율을 나타내는 시료도 있어서 넓은 분포로 회수율이 분포되어 있음을 알 수 있었다.

이는 저농도 시료에대한 농축 조작에서 발생할 수 있는 실험 오차에 기인된 것으로 사료된다.

## IV. 결 론

뇨중에 함유된 크롬의 형태가 옥시크롬산 이온 형태로 존재함에 따라 음이온 교환체인 TOA를 이용하여 이온쌍을 형성 시키고 용매추출 한 후 원자흡수 분광법중 불꽃분광법으로 분석하여 뇨중 크롬 분석에 있어서 TOA-MIBK법 적용성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증류수로 만든 시료에 대하여 산의 영향을 확인한 결과  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ 의 순으로 추출효율이 좋았으며  $\text{HCl}$ 의 적정농도는 액중 농도로

Table 2. Recovery test of Cr in urine samples.

No. of samples	Cr added(ug/l)	TOA-MIBK		APDC-MIBK	
		Recovery	(Range)	Recovery	(Range)
10	300	96.7	(90.3~104.5)	81.4	(74.2~ 92.3)
10	600	104.8	(92.1~110.5)	87.5	(64.8~ 96.4)
10	900	104.3	(93.4~112.0)	88.7	(71. ~ 102.0)

Table 3. Recovery test of Cr in low concentration urine samples.

No. of samples	Cr added(ug/l)	Recovery	(Range)
10	10	98.61	(120.2~70.5)
10	30	89.38	(117.7~78.4)
10	50	91.62	(109.2~84.6)

서 0.2N이었다.

2. 뇨로 만든 시료의 분석에서는 전처리가 끝난 후 NaOH에 의해 pH를 6.5~7.5로 조절하고 다시 HCl로서 pH 0.5~0.7로 조절하여 분석한 것이 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

3. TOA 농도는 분석값에 미치는 영향이 적었으나 1~3%농도 일때가 가장 좋은 결과치를 나타냈다.

4. 0.3mg/l · urine, 0.6mg/l · urine, 0.9mg/l · urine으로 만든 뇨시료의 회수율 실험결과 96.7% 부터 104.8%로 나타났다.

5. 0.01mg/l · urine, 0.03mg/l · urine, 0.05mg/l · urine으로 만든 뇨시료의 회수율 실험결과 89.3%부터 98.6%로 나타났다.

## 참 고 문 헌

채정래, 김영환 : 중금속 측정 분석법. 녹원출판사  
1986 : 70-85

- S.A.Katz, W. McNabb, et al : *Anal. Chim. Acta* 1962 ; 27 : 405  
C.R.Walker, O.A.Vita : *Anal. Chim. Acta* 1968 ; 43 : 27  
H.A.Bryan, J.A. Dean : *Anal. Chem.* 1957 ; 29 : 1289  
APHA, AWWA, WPCF : *Standard methods* 1985 ; 16 : 151-159  
T.R.Gilbert, A.M.Clay : *Anal. Chim. Acta.* 1973 ; 67 : 289  
G.B.Fasalo, R.Maloana, A.Messaglia : *Anal. Chim. Acta* 1963 ; 29 : 569  
W.J.Maeck, G.L.Booman, M.E.Russy, J.E.Rein : *Anal. Chem.* 1961 ; 33 : 1775  
K.Hihiro, et al : *Bunseki kagaku* 1976 ; 25 : 122  
G.J.de Jong, U.A. Th Brinkman : *Anal. Chim. Acta* 1978 ; 98 : 243  
R.C.Baselt : *Biological Monitoring Methods for Industrial chem.* 1980 ; 81-83  
三島昌夫 : 環境中の微量金屬の測定 1985 ; 167-174  
M.S.Cresser : *Solvent extraction in flame spectroscopic analysis, Univ. of Aberdeen, Batter worths* 1978  
追補 : 衛生試験法 · 注解 1980 : 857  
대한산업보건협회 : 근로자 건강진단 검사방법 대한  
산업보건협회 1989 : 412-413  
노동부 : 근로자 특수건강진단 방법 및 직업병 관리  
기준 1989 : 294-302