

ICP-AES를 이용한 전처리방법에 따른 환경시료내 Pb, Cd의 측정 비교 연구

A comparative measurement study of Pb, Cd using ICP-AES with different pretreatment methods

권 태 영*(건국대) · 윤 춘 경(건국대) · 전 지 홍(건국대)
Kwon Tae Young · Yoon Chun Kyung · Jun Ji Hong

Abstract

The evaluation of uncertainty in environmental elemental analysis can be difficult because of the wide variety of analytical sample and objectives. for the specification of measured, elemental analysis need certain method and high pretreatment technique.

The sample of Pb, Cd in paddy soil and sewage sludge were analyzed by same ICP-AES, but each using four different pretreatment technique ; 0.1N HCl extraction, AB-DTPA extraction and two Mixture Acid Digestion.

The four technique gave comparable results for the analysis of lead and cadmium. Concentrations determined by Mixture Acid Digestion were more higher than those by 0.1NHCl extraction and AB-DTPA extraction.

Keywords : ICP-AES, lead, cadmium, pretreatment

I. 서 론

현재 우리는 고도의 산업사회를 살아가고 있으며 그로 인한 환경오염은 날로 심각성을 더해가고 있다. 특히 최근에 오염원의 특성이 점점 다양해지고 있으며 생명체에 위험성 또한 심해지고 있다. 이런 오염물질 중 중금속 등은 대표적인 독성 물질이며 미량으로도 치명적일 수 있으며 그 피해는 일본의 이따이이따이 병, 미나마타 병 등을 통해 잘 알려진 사실이다.⁽¹⁾ 이러한 중금속은 잘 분해가 되지 않는 특성이 있어 생명체나 자연환경 중에 축적되어 존재한다. 오염원으로는 폐광이나 유류취급시설 또는 공장 등에서 유출되기도 하며 농업분야에서는 농약이나 부산물비료 등에도 함유되어 있다. 특히 토양 중에 함유량이 높아가고 있으며 침전물 및 폐기물 등에도 다량 함유되어 있다.

이들의 유해성이 문제가되어 선진국에서는 오래 전부터 엄격한 규제를 하고 있으며, 우리 나

라도 1996년 토양환경보전법에서 카드뮴 납 등 6개의 중금속 화합물 등을 규제하고 있다.⁽²⁾ 중금속 오염의 적절한 관리를 위해서는 정확한 분석 및 평가가 무엇보다 중요하다. 특히 중금속은 주로 미량으로 존재하는 경우가 많아서 분석에 어려움이 있으며 고가의 장비와 인력이 필요한 것이 사실이다.

중금속 분석에는 주로 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)등이 이용되어져 왔으나, 이 분석기기는 검출한계가 낮으며 단일 원소 분석용이고 빠른 시간 안에 결과를 얻기 어렵다. 그래서 최근에는 유도결합 플라즈마를 이용한 ICP-AES,나 ICP-MS등의 기기가 많이 이용되고 있다. 이 기기들은 매우 고가이나 다중원소 분석이 가능하며 낮은 검출 한계를 가지고 있어서 환경시료 분석에 특히 많이 쓰이고 있다.⁽³⁾ 하지만 고가의 기기라 할지라도 사용법 및 시료의 전처리 등이 올바르게 맞지 않으면 많은 오차와 혼란을 가지고 올 수 있다. 중금속의 경우는 약 1-2 ppm 정도의 오차가 큰 심각성을 나타낼 수 있기 때문에 더욱 그러하다.

ICP를 이용한 분석의 시료전처리에는 여러 가지가 있으며 크게 산분해법과 침출용액을 이용한 침출법 등이 있다. 우리 나라의 현행 분석법에는 가용성물질만을 분석하는 침출법이 주로 쓰이고 있으나 외국의 경우 산으로 완전히 분해하는 총량 개념의 혼합산 분해법이 주로 쓰이고 있다. 이 시료전처리에 따라서 큰 농도의 차이를 보이므로 분석 실무자들은 어떠한 것이 정확한 것인가에 대한 혼란에 빠질 수 있다.⁽⁸⁾

본 연구에서는 이러한 문제들을 비교 연구하고자 우리 나라의 공정 시험 방법과 외국의 대표적으로 공인된 시험 방법을 토양과 슬러지의 동일한 시료로 사용하여 비교하여 그 차이점을 알아보고 올바른 용도에 맞는 전처리 방법을 고찰하고자 한다.

II. 재료 및 방법

실험 재료

1. 분석기기 및 조건

: 분석기기는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)로 프랑스의 JobinYvon사의 JY-138 Utrace기종을 사용했으며 아르곤 가스는 고순도 99.99%를 사용하였다. 구체적인 기기 분석 조건은 Table-1과 같다.

Table-1. Instrument Working Conditions

	Rf frequency 40.68 Mhz
ICP source	- Forward Power 1.5 kW
	- Reflected Power < 5 kW
Nebulizer Type	Concentric Pneumatic Nebulizer (Meinhard)
Outer Gas	14 L / min
Flow-rate	
Nebulizer Gas	0.3 L / min
Flow-rate	
Sprat Chamber	Water Colled

2. 전처리장비

- ① 분해장치 : Hotplate는 미국 Corning사의 PC-600기종을 사용하였으며 분해용기는 Nalgene사의 Teflon[®] 재질로 된 비이커와 커버를 사용하였다.
- ② 침출장치 : 디지털로 속도가 조절되는 Shaker를 사용하였으며 미국 Millipore사의 여과 장치로 여과 하였다.

3. 표준용액 및 시약

: 표준용액은 독일 Merck사의 ICP용 Standard Solution Kit를 사용하여 회석 조제 하였고 분해용 산은 산으로 인한 농도의 상승을 배제하기 위해 Merck사의 Superior Grade의 초순수를 사용하였다.

침출액은 미국 SIGMA사의 Special grade의 시약으로 조제 하였다. 자세한 시약은 전처리 방법에 명시한다. 그리고 회석은 18m Ω 이상의 초순수를 사용하였다.

실험 방법

1. 0.1N HCl 침출법⁽⁶⁾⁽⁷⁾

: 0.1N HCl 침출법은 토양오염공정시험방법(환경부 고시 제 96-32호, 96. 3. 5)과 폐기물공정 시험방법(환경부 고시 제 91-97호, 91.12.30)에 모두 적용되는 것으로써 다음과 같다.

- ① 시료 10g을 정밀히 취하여 100ml 삼각 플라스크에 염산용액(0.1N) 50ml를 넣는다.
- ② 항온수평진탕기에서 100rpm으로 1시간 진탕 한 후 거름종이 5B또는 이와 동등한 여지로 여과한다.
- ③ 염산용액(0.1N)으로 검량범위에 들어 가도록 회석한다.

2. AB-DTPA 용액 침출법⁽⁵⁾

이 방법은 토양분석 방법으로 대표적인 책인 Methods of Soil Analysis(미국토양학회 발행)에 있는 방법으로서, 환경이나 농업분야에서는 토양 중의 total contents of elements를 결정할 필요가 없다는 가정하에 화학변화를 일으키기 쉬운 토양이나 'available' 개념에서의 금속 정량으로 DTPA에 의한 용액 추출이 적당한 방법으로 제시하고 있다. 이와 같은 방법은 중성토나 석회질토에서 식물이 흡수할 수 있는 미량영양금속을 측정하기 위해 발전되었다. 엄밀하게 말해서 water extraction법이 ICP분석시 가장 이상적인 방법이지만 몇몇 원소의 농도는 extraction양이 ICP검출한도 이하로 낮을 수 있기에 AB-DTPA와 같은 침출용액을 사용하게 된다. 대략의 방법은 다음과 같다.

시약 : 1)Ammonium bicarbonate(NH₄HCO₃), 2)Diethylenetriaminepenataacetic acid (DTPA)
3)Ammonium hydroxide(NH₄OH) 4)Nitric acid(HNO₃)
5)Ammonium bicarbonate-diethylenetriaminepenataacetic acid solution(AB-DTPA)
(자세한 시약의 제조 방법은 참고문헌 참조)

과정 : ① 삼각플라스크에 2mm의 체로 친 10g의 시료를 넣는다.
② AB-DTPA용액을 20ml넣고 open상태로 15분 동안 180cycle/min에서 shake시킨다.
③ 추출액을 Whatman no. 42filter로 필터링 한다.

- ④ 2ml의 추출액에 0.25ml의 진한 HNO₃를 넣고 10분간 shake한다.
(이것은 carbonate와 bicarbonate에 의한 nebulizer의 막힘을 방지하기 위해서이다.)

3. 혼합산 분해법-A (EPA 3050, Canadian Society of Soil Science법)⁽⁴⁾⁽¹¹⁾

시약 : 1)Nitric acid (HNO₃): 1:1희석산, 2)30% Hydrogen peroxide (H₂O₂)
3)Hydrochloric acid (HCl)

- 과정 : ① 150ml의 비이커에 시료 2g을 넣고 1:1질산을 10ml 넣는다.
② 시료를 hot plate에 옮긴 후 커버를 덮고 95℃에서 15분간 가열한다.
③ 시료를 식힌 후 진한 질산을 5ml를 넣고 95℃에서 30분간 환류냉각하며 가열한다.
④ 위 ③번의 과정을 시료의 양이 5ml가 남을 때까지 반복한다.
⑤ 시료를 식힌 후 2ml의 증류수와 3ml의 30% H₂O₂를 넣는다.
⑥ 진한 염산 5ml와 증류수 10ml를 넣은 수 15분간 끓는점 이하에서 환류냉각하며 가열한다.
⑦ 식힌 후 Whatman[®] No.42 filter로 여과한 후 증류수를 50ml로 맞춘다.

4. 혼합산 분해법-B (Digestion of Organic Matter and Dissolution of Silicates for Total Elemental Analysis ; methods of soil analysis)⁽⁵⁾

이 방법은 Total Elemental 분석시 가장 널리 쓰이며 용액화가 쉽고 높은 회수율을 갖는다. 단 불산을 사용하여 모든 것을 녹이기 때문에 유리재질의 초자는 사용하면 안되고 반드시 Teflon 재질의 용기를 사용해야 하는 단점과 Si 분석이 불가능하다는 단점이 있다. 하지만 유기물이나 기타 규소질과 결합된 모든 원소를 용해 시키므로 다른 원소의 총량을 얻기 위해서는 좋은 방법 중 하나이다.

유기물이나 불용성 silicates는 모든 성분을 solution으로 만드는 과정이 필요하다. . 여기에서 시료 중 쉽게 휘발할 수 있는 성분을 보존할 수 있는 방법을 고르는 것이 중요하다. Fusion 방법이나 높은 온도에서의 분해하는 방법은 As, Hg, Se, Sb와 같은 휘발성 물질의 손실이 쉽게 일어날 수 있다. 이 방법은 silicate가 존재하는 시료의 분석시에 As, Hg, Se, Sb의 손실을 막을 수 있는 방법이다. All-Teflon bomb은 siliceous material의 분석 시 사용된다. 이와 같은 방법은 multisample보다는 singlesample digestion에 적합하다.

시약 : 1)perchloric acid(HClO₄), 2)nitric acid(HNO₃), 3)Hydrofluoric acid(HF)
4)Hydrochloric acid(HCl)

- 과정 : ① 100ml Teflon beaker에 시료 1.0g을 넣는다.
② 10ml의 HNO₃와 10ml의 HClO₄를 가한다.
③ Teflon watch cover을 덮은후 200℃에서 1시간동안 가열한다.
④ 덮개를 제거하고 2-3ml가 될 때 까지 가열한다.
⑤ 시료를 식힌 후 5ml의 HClO₄와 10ml의 HF를 가한 후 Teflon watch cover를 덮고 200℃ 에서 siliceous material이 녹을 때 까지 가열한다.
⑥ 덮개를 제거하고 시료의 양이 2-3ml가 될 때까지 계속 가열한다.
⑦ 식힌 후 10ml의 50% HCl을 가하고 덮개를 덮은 후 100℃에서 30분 동안 가열한다.
⑧ hot plate에서 꺼내어 식힌 후 50ml의 volumetric flask에 넣고 표선을 채운다

이상과 같은 다른 전처리 방법들로 건국대학교 실험포장에 있는 논토양과 서울시내 하수처리장에서 나온 슬러지 시료를 3반복 처리하여 대표적 중금속성분인 납과 카드뮴을 분석, 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

실험 논토양과 하수 슬러지의 납과 카드뮴의 함량을 우리나라 논토양의 중금속 자연함량(1995, 김 등)⁽⁸⁾과 토양환경보전법에 제시된 농경지에서의 환경우려 기준과 함께 비교한 것은 Table-2와 같다.

Table-2. Comparison of Pb, Cd concentrations in environmental sample

Analysis Methods	Paddy Soil Sample		Sewage Sludge Sample	
	Lead (Pb)	Cadmium(Cd)	Lead (Pb)	Cadmium(Cd)
Korean Official Method (0.1N HCl Extration)	0.676	0.292	0.035	0.235
Methods of Soil Analysis(ASA,SSSA) (AB-DTPA Extration)	1.24	1.54	10.75	10.75
Mixture Acid Digestion-A (EPA3050) (HNO ₃ + HCl + H ₂ O ₂ Digestion)	5.50	3.97	82	65.5
Mixture Acid Digestion-B (ASA,SSSA) (HNO ₃ + HClO ₄ + HF Digestion)	18.92	9.48	79.5	75.5
Average concentrations of Pb, Cd from paddy soil in Korea	4.62±0.067	0.133±0.003	-	-
Soil Quality Standards	100	1.5	-	-

이 표에서 보면 실험 논토양은 납의 경우는 환경우려기준에 크게 못 미치고 있다. 하지만 카드뮴의 경우에는 토양오염공정시험방법인 0.1N HCl 침출법⁽⁷⁾ 외에는 모두 환경기준을 초과하고 있는점이 주목 할만하다. 유기물 함량이 많은 하수 슬러지의 경우는 더욱 많은 차이를 보이고 있다. 김등이 조사한 우리나라 논토양 자연 함유량⁽⁸⁾ 또한 0.1N HCl 침출법으로 가용성 중금속만을 측정하여 작은 수치를 나타내고 있다. Table-2 에서 알 수 있듯이 동일한 시료 대하여 분석방법에 따라 농도에 따라 큰 차이를 나타내었다.

항목별로 자세히 살펴보면 다음과 같다.

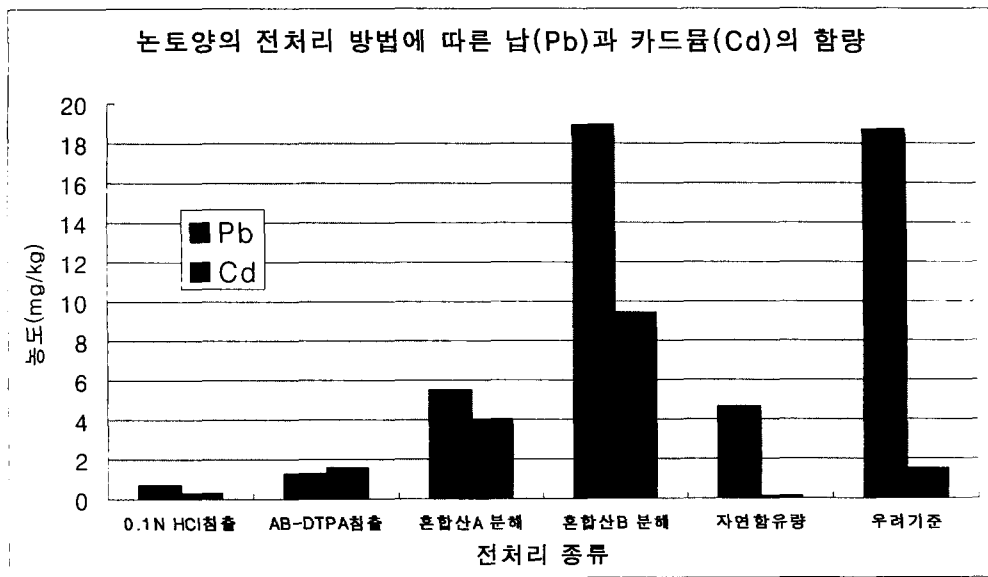


Figure-1 Concentrations of Pb and Cd in paddy soil

먼저 편의상 불산(HF)을 사용하지 않은 혼합산 분해법은 혼합산 A, 불산을 사용한 혼합산 분해법은 혼합산 B라 명칭했다.

위의 Figure-1에서 보듯이 실험 논토양에서 납의 경우는 0.1N HCl로 침출한 농도는 0.67이고 혼합산 B의 경우는 18.92로써 약 28배의 차이를 보이고 있다. 카드뮴의 경우도 비슷한 경향을 보여 약 32배의 차이를 나타낸다. 이것으로 보아 실험 논토양중의 납과 카드뮴의 총량은 많이 존재하고 있으며 단지 0.1 HCl에 침출되어 나오지 않을 뿐이며 다른 조건하에서는 나올 가능성이 높음을 알 수 있다. 특히 같은 침출법인 AB-DTPA 침출법도 납의 경우는 약 2배, 카드뮴은 환경우려기준 이상인 약 5배의 양이 검출되었다. 또한 산으로 완전히 유기물, 규소화합물 등과 결합된 형태의 중금속까지 모두 녹이는 산분해법은 총량으로 나타내어 시료간에 비교가 용이한 반면 과다하게 나오는 경향이 있어 숫자만으로는 큰 혼란을 초래 할 수 있다. 특히 Figure-2에서 보듯이 유기물 등의 함량이 높은 하수 슬러지의 경우는 그 영향이 커서 납과 카드뮴 모두 엄청난 차이를 나타낸다. 납은 0.1N HCl보다 무려 약 2200배의 차이를 나타내며 카드뮴 또한 약 300배 이상의 차이를 나타낸다. 이것은 전처리 방법을 정확히 명시하지 않은 채 혼합산 분해법으로 분석한 결과가 공개될 때 현재의 환경기준보다 상당히 높은 경향을 나타내 일반인들에게 큰 혼란과 우려를 나타낼 수 있다는 것이다. 그리고 반드시 총량을 구하는 혼합산 분해법이 가장 적합한 것만은 아니다. 우리가 쉽게 접할 수 없는 강한 산으로 고온에서 분해되지 않는 한 용출되지 않는 중금속을 우려할 필요는 없는 것이다. 그렇듯 혼합산 분해법에서 나타난 농도가 환경적으로 유해 하다고만은 할 수 없는 것이다.⁽⁴⁾ 그러므로 침출법과 분해법 등 여러 가지 전처리 방법들에 대한 과학적인 검증이 필요하며 이를 바탕으로 한 합리적인 시험방법 및 전처리 방법들의 표준화가 요구된다.

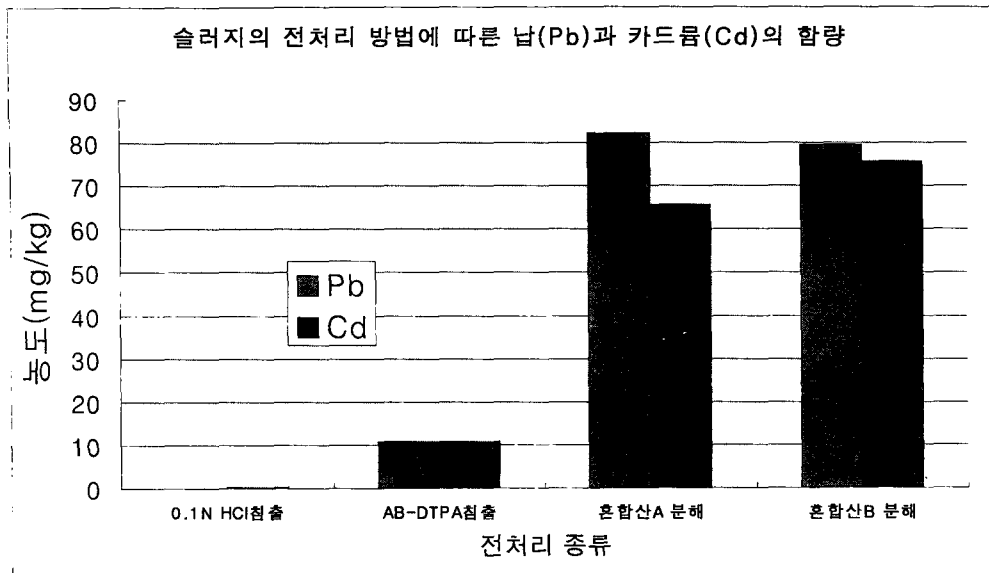


Figure-2. Concentrations of Pb and Cd in sewage sludge

IV. 요약 및 결론

1. 우리 나라 공정시험 방법인 0.1N HCl 침출법은 상대적으로 다른 침출법 및 혼합산 분해법보다 상당히 낮은 결과를 나타냈다. 이 결과로 시료 중에 포함된 유기물, 규산질 물질 등과 결합된 중금속은 침출에 고려가 안됐음을 알 수 있다. 그리고 AB-DTPA 침출법의 결과를 보더라도 침출액에 따라 많은 차이를 보임을 알 수 있다.
2. 혼합산 분해법의 결과는 높은 수치를 나타내나 모두 강한 산과 고열에서 분해된 후 나오는 총량이므로 반드시 유해하다고는 볼 수 없으며 반드시 결과를 발표시에는 자세한 전처리 방법을 함께 명시해야 할 것이며 빠른 시간내에 환경시료 분석에 적합한 표준 방법 및 합리적인 기준이 적용되어야 할 것이다.
3. 식물등의 생육적 이용 등에는 혼합산 분해법 등으로 나온 원소의 총량이 모두 식물에게 사용될 수 없으며 또한 슬러지와 같은 폐기물에 존재하는 많은 중금속 양이 상대적으로 약한 0.1N HCl 침출만으로 영향이 없다고만 확신 할 수도 없으므로 사용목적에 맞는 분석 방법 등이 연구되어야 한다고 사료된다.
4. 외국의 경우 분석기기 및 분석방법에 따른 분석결과와 영향등에 관한 많은 연구가 보고 되고 있으므로 우리 나라도 이에 대한 연구가 필요하다고 사료된다. 이는 대부분의 분석기기가 외국에서 개발되고 만들어진 기자재이며 이 기기들 또한 외국의 시험방법등을 기준으로 만들어졌으므로 이에 대한 고찰이 필요한 것이다. 또한 국제사회에서는 국제적인 시험방법 및 기준을 요구하고 적용하고 있으며 국내에서도 많은 외국의 선진분석방법을 따라 분석되어지는 결과가 많이 발표 되어지고 있는 현실을 감안하면 더욱 많은 연구가 필요하다고 생각된다.
5. 추가로 실험통계학적인 연구를 하여 추가 정리 발표할 예정이다.

V. 참고 문헌

- (1) 한국환경농학회 편집위원회, 1998, 환경농학, 한림저널사, pp153-186
- (2) 서울특별시, 1997, 서울의 환경, pp364-376
- (3) 박동기, 1994, ICP-AES 및 ICP-MS와 AAS-GF를 이용한 미량중금속분석방법의 비교연구, 한양대학교 환경과학대학원 석사학위 청구논문
- (4) Canadian Society of Soil Science, 1993 Soil Sampling and Methods of Analysis, LEWIS PUBLISHERS, pp102-104
- (5) Richard C. Dinauer, 1982, Method of Soil Analysis part2 , American Society of Agronomy Inc. and Soil Science Society of America, Inc., pp1-12, 54-59
- (6) 농촌진흥청 농업기술연구소, 1988, 토양 화학 분석법, pp184-185
- (7) 편집부, 1996, 공정시험방법, 동화기술, pp549-643
- (8) 김복영 외 4명, 1995, 우리나라 논 토양중 중금속 자연함유량, 한국토양비료학회지 vol 28(4), pp295-300
- (9) Peter Foder and Bertenyi-Divinyi Zs, 1995, Uncertainty in Environmental ICP-AES Measurements, Microchemical Journal 51, pp151-158
- (10) M. V. Cheshire 외 2명, 1996, Effect of heavy metal contamination on the rate of decomposition of sewage sludge and microbial activity, Applied Geochemistry Vol. 11, pp331-333
- (11) Steven M. Pyle 외 10명, 1996, Comparison of AAS, ICP-AES, PSA, and XRF in Determining Lead and Cadmium in Soil, Environ. Sci. Technol. 30, pp204-213