

# 지류포장재 내의 중금속 함량 분석을 위한 최적 조건 탐색

이태주, 김형진, 고승태  
국민대학교 임산공학과

## 1. 서론

지류포장재내의 중금속을 분석하기 위해서 산류를 이용하여 유기물을 완전 분해 후 clear solution을 만든 다음 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)나 ICP (Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 극미량(trace analysis, 1~100mg/kg) 또는 초미량 (ultratrace analysis, <1 mg/kg)을 분석하게 되며, 이 때 시료의 분해 과정에서 초래할 수 있는 손실과 오염은 중금속 함량의 결과에 영향을 미친다.

산 분해 과정에서 오는 손실은 가열도중 휘발성 산화물이나 수소화물 또는 할로겐 화합물로 휘발되어 발생하는 손실, 분해 중 용기 밖으로 튀어나가 발생하는 손실 또는 용기 벽에 분석 성분이 흡착되거나 침투에 의해 야기되는 손실 등이다. 또한 분석자가 시료를 불완전하게 용해하거나, 용해 도중 불용성 화합물의 생성 또는 불완전한 분리 등의 조작에서 오는 손실도 있다. 시료의 특성에 따라 또는 분석 성분에 따라 휘발성 화합물의 손실과 흡착에 의한 손실이 발생한다. 이러한 손실을 최소화하기 위해서는 분석자의 조심스러운 조작이 필요하고 시료와 분석 성분에 따라 손실이 발생하지 않도록 최적 실험 조건을 선택하는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 open system 하에서 분해 산 조성에 따른 시료의 중금속 회수율을 측정함으로써 효과적인 시료 전처리를 위한 최적의 분해 산 조성 및 투입 비율을 탐색하여 지류포장재 내의 정확한 중금속 함량 분석을 위한 기초를 마련하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 분해 대상 시료

분해 대상 시료로는 UKP(Unbleached Kraft Pulp)를 이용하였다.

#### 2.1.2 Chemicals

산 분해에 사용된 약품은 전자급 시약인 질산, 염산, 과산화수소, 과염소산, 과산화수소를 사용하였으며 회석수 및 세척수는 HPLC급 초순수를 이용하였다. Table 1.에 사용한 시약의 성상을 나타냈다.

Table 1. Specifications of reagents

Reagents	Concentration (%)	Density (g/ml)	Boiling Point (°C)
Water	-	1.00	100
Nitric acid	69-70.0	1.41	83
Hydrochloric acid	35-37.0	1.18	110
Hydrogen peroxide	35	1.1	126
Perchloric acid	70	1.66	203

### 2.1.3 중금속 표준 시약 및 용기

중금속 표준 시약은 5% 질산 matrix로 형성된 10ppm농도의 Pb, Cd, Cr, Hg의 ICP-MS용 표준용액(AccuTrace™ Reference Standard, Accustandard., US)을 사용하였으며, 실험에 사용된 초자류 및 실험도구는 내산성이 뛰어난 A급 제품을 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 시료의 전처리

질산-과산화수소-염산과 질산-과염소산을 시료 전처리에 이용하였으며 각 분해산의 조성 비율에 따른 회수율 및 중금속 함량을 분석하기 위하여 다음 Table 2~3에 나타난 바와 같이 분해 산을 일정 비율로 조성하여 실험을 실시하였다.

Table 2. Compositions of acid for decomposition (HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>) (Unit : ml)

Nitric acid	Hydrogen peroxide	Water
Addition to heavy metal standard solution(10ppm) for ICP-MS measurement		
20	5	0
20	5	20

Table 3. Compositions of acid for decomposition (HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl) (Unit : ml)

Nitric acid	Hydrogen peroxide	Hydrochloric acid
Addition to heavy metal standard solution(10ppm) for ICP-MS measurement		
30	0	0
20	10	0
20	0	10
20	2	8
20	4	6
20	6	4
20	8	2
20	3	3

분해 대상 시료인 UKP를 1±0.01g을 킬달플라스크에 정확히 취하고 여기에 일정 비율의 혼합 산을 투입한 다음 킬달분해장치를 이용하여 가열, 분해하였다. 분해가 완료된 용액을 100ml로 희석하고 0.45 $\mu$ m의 실린지 필터를 이용하여 여과를 실시한 후 중금속 분석 용 샘플을 완성하였다.

### 3.2 중금속 함량 분석

검출한계가 1ppb 이하인 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, Perkin Elmer)를 이용하여 Pb, Cd, Cr, Hg를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 중금속 함량 측정 결과

Table 4에 공시 재료 내의 중금속 함량 결과이다. Cr의 경우 1.2mg/kg, Pb는 0.5mg/kg, Cd 0.01mg/kg으로 측정되었으며 CV 값은 10% 내외로 나타났다. Hg의 경우 0.02mg/kg이 검출되었으며 비교적 높은 CV값을 나타내었다.

### 3.2 분해 산 조성에 따른 중금속 회수율

#### 3.2.1 질산-과산화수소-염산 분해

Table 5는 질산, 과산화수소, 염산을 이용하여 혼합산을 조성하고 전처리를 실시하여 회수율을 측정한 결과이다.

Table 4. Heavy metal content of raw material

Heavy metal	Heavy metal content (mg/kg)	Heavy metal	Heavy metal content (mg/kg)
Cr	1.298	Pb	0.565
	1.251		0.497
	1.262		0.507
	1.095		0.494
	1.109		0.459
Average	1.20	Average	0.50
Standard Deviation	0.09	Standard Deviation	0.03
CV(%)	7.81	CV(%)	6.6
Heavy metal	Heavy metal content (mg/kg)	Heavy metal	Heavy metal content (mg/kg)
Cd	0.017	Hg	0.041
	0.014		0.022
	0.012		0.016
	0.012		0.014
	0.012		0.013
Average	0.013	Average	0.02
Standard Deviation	0.00	Standard Deviation	0.01
CV(%)	16.35	CV(%)	54.75

\*Mixed acid : Nitric acid 20ml - Hydrogen peroxide 3ml -Hydrochloric acid 3ml

Cd와 Cr의 경우 질산을 단독으로 사용하여 전처리를 실시한 시료에서는 각각 85%, 71%의 회수율을 나타냈고 과산화수소를 투입하였을 경우 회수율이 7% 정도 상승하였다. 그러나 염산을 투입한 경우 회수율은 각각 15~25% 정도 증가하여 100%에 가까운 결과 값을 나타내었다. 질산 단독으로 전처리를 실시한 것과 질산과 과산화수소를 혼합하여 전처리를 실시한 것보다 질산과 염산, 질산과 과산화수소, 염산을 혼합한 방법으로 전처리를 실시했을 경우 중금속 회수율이 높아지는 결과를 확인할 수 있었다.

Hg의 경우 모든 분해 산 조성에서 12~21%의 회수율 분포를 나타냈다. Hg는 모든 중금속 원소 중 가장 휘발성이 강하고 휘발성 화합물을 형성할 수 있는 가능성이 높기 때문에 손실이 발생하고 이로 인해 낮은 회수율을 나타낸 것으로 판단된다.

Table 5. Recovery rate of heavy metal content by various composition of mixed acid (nitric acid-hydrogen peroxide-hydrochloric acid)

Nitric acid (ml)	Hydrogen peroxide (ml)	Hydrochloric acid (ml)	Cr	Cd	Pb	Hg
30	0	0	85	71	76	12
20	10	0	92	84	116	15
20	0	10	101	94	101	17
20	2	8	99	93	97	16
20	4	6	100	92	100	16
20	6	4	100	90	98	20
20	8	2	99	90	101	20
20	3	3	99	97	100	21

#### 4.2.2 질산-과염소산 분해

Table 6은 과염소산의 높은 산화력을 제어하고 효과적인 유기물 분해를 위하여 본 실험에서는 질산과 과염소산을 일정비율로 혼합하여 산 분해한 다음 회수율을 측정 한 결과이다.

질산-과염소산 조건의 분해 속도는 질산-과산화수소-염산을 이용한 전처리 방법 보다 빨랐으나 회수율 결과는 낮게 수치를 나타내었다. Cr, Cd, Pb의 경우 과산화수소의 첨가량을 증가할수록 회수율이 저하되는 경향을 보였으며, Hg의 경우에서도 낮은 회수율을 나타냈다.

Table 6. Recovery rate of heavy metal content by various composition of mixed acid (nitric acid - perchloric acid)

Nitric acid (ml)	Hydrogen peroxide (ml)	Hydrochloric acid (ml)	Perchloric acid (ml)	Cr	Cd	Pb	Hg
20	3	3	0	99	97	100	21
20	0	0	5	73	80	99	37
20	0	0	10	67	75	88	33

## 5. 결론

1. 지류 포장재 내의 중금속 함량 분석을 위해서는 질산을 단독으로 사용하여 전처리를 하는 것은 불용성 산화물의 생성으로 인해 회수율이 저하되는 결과를 나타내며 정확한 분석을 위해서는 염산 투입을 반드시 고려해야 할 것으로 사료된다.
2. Cr과 Cd의 경우는 염산을 투입하면 회수율이 상승하는 결과를 보였고 Pb의 경우 단일산 및 혼합산을 이용한 분해에서 모두 안정적인 회수율을 나타냈다.
3. Hg의 경우 모든 전처리조건에서 낮은 회수율을 보였으며 open digestion system에서 Hg의 손실을 저감할 수 있는 방향이 모색되어야 한다.
4. 과염소산 단독 사용에 의한 전처리 조건의 경우 폭발성 반응으로 인해 매우 위험하여 단독으로 사용하기에는 부적절하며, 따라서 과염소산의 강력한 산화력을 제어하기 위해서 질산과의 혼합비율을 고려하여야 한다.

## 사 사

본 연구는 청정생산기술개발사업(2007-A033-042, 지류 포장재의 유해물질 오염경로 추적 및 분석기법 표준화)의 지원에 의하여 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. 김선태, 원자 분광법을 위한 시료 전처리, 자유아카데미, pp. 69~76 (2004)
2. Colin Brand, Environmental Chemistry, Sigma Press, pp.338~344 (1998)
3. Rudolf Bock, A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, the Blackie Group, pp. 68~70 (1979)
4. Alan Townshend, "Encyclopedia of Analytical Science", volume 8, pp. 4512~4514, Academic Press (1999)
5. 김진우, 이학래, 서주환, 분해 산 조성에 따른 중금속 회수율 분석, 사단법인 펄프·종이공학회 춘계학술대회 논문집, pp. 307~314 (2008)
6. Guler SOMER., Arzu NAKISCI UNLU, The Effect of Acid Digestion on the Recoveries of Trace Elements: Recommended Policies for the Elimination of Losses, Turk J. Chem 30, pp. 745 - 753 (2006)