

# 분해 산 조성에 따른 중금속 회수율 분석

## Analysis of recovery rate of heavy metals affected by the composition of digestion acids

김진우<sup>1)</sup>, 이학래<sup>1)</sup>, 서주환<sup>2)</sup>

서울대학교 산림과학부<sup>1)</sup>, LG화학 기술연구원<sup>2)</sup>

### 1. 서 론

시료 내의 중금속 함량 측정은 산을 이용한 습식분해 전처리와 이 과정을 통해 분리된 금속이온을 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용한 방출 분광법 또는 AAS(Atomic Absorption Spectrometry)을 이용한 원자흡광법을 통해 행해지고 있다. 따라서 이 때 사용되는 분해 산은 시료를 직접 산화시키는 물질 혹은 화학반응을 통해 산화물질을 형성시키거나 시료를 산화하기 쉬운 형태로 변화시키는 물질로 구성되어 있다. 그러나 전처리 과정에 통해 시료로부터 분리된 금속이온은 불용성 산화물이나 수산화물을 생성하거나, 분해 산에서 야기된 비금속 이온 등과 결합하여 불용성착물을 형성하여 정량과정 중에 중금속 소실을 유도하기도 함으로써 정확한 정량이 어렵게 되는 경우도 많다. 이러한 물질을 생성되는 원인은 투입된 산 용액에서 기인하는 경우가 대부분이라 할 수 있으며, 따라서 시료 내의 중금속 함량을 정확하게 평가하기 위해서는 분해성능이 우수할 뿐 아니라 함유된 중금속과 착물을 형성함으로써 측정 오류를 유발시키지 않는 산을 사용하는 것이 매우 중요하다.<sup>1), 2), 3), 4), 5)</sup>

본 연구에서는 산 조성에 따라 시료 내의 중금속 회수율이 어떻게 변화되는지 측정함으로써 중금속 함량 측정의 정확성을 기하기 위한 투입 산의 선정에 기초자료를 얻고자 하였다. 즉 효과적인 시료 전처리를 수행할 수 있는 산 조성을 설정함으로써 지류나 잉크 등의 시료에 함유된 중금속 함량을 정확히 반영할 수 있는 방안을 모색하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시 재료

#### 2.1.1. 분해 시료

시료의 용이한 분해를 유도하기 위해 Crystallinity는 65%, Tg : 95 - 100℃인 LLD-PE (Linear Low Density Poly-Ethylene)를 표준 시료로 사용하였다. Table 1은 분해 시료로 사용된 LLD-PE의 중금속 함량을 나타내고 있다. LLD-PE의 중금속 함량은 본 실험을 진행함에 있어 거의 영향을 미치지 않았으며 단순히 분해산을 소비하는 재료로서 작용하였다.

Table 1. Heavy metal content in LLD-PE

Unit : ppm

Cd	As	Pb	Se	Ba	Sb	Hg
0.01	0.091	0.053	0.096	0.004	0.014	0.010

※ 분해 산 조성 : 질산 8 mL, 염산 1 mL, 과산화수소 1 mL

#### 2.1.2. 분해용 시약

분해 산으로는 Electronic grade인 염산, 질산, 황산, 산화 보조제로서 과산화수소를 이용하여 조성하였으며, Table 2은 각 시약의 특성을 나타내고 있다.

Table 2. Physical properties of common mineral acids and oxidizing agent

Compound	Formula	Concentration (w/w %)	Density (kg/L)	Boiling point (℃)
Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	68	1.42	122
Hydrochloric acid	HCl	36	1.19	110
Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	1.12	106
Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96	1.84	280

### 2.1.3. 중금속 표준 시약 및 기타 재료

4%의 질산으로 Matrix가 형성된 Pb, Cd, As, Hg, Sb, Ba, Se의 ICP-AES용 표준용액 (SCP Science Co., Canada)을 사용하였다. 이들 표준용액은 각각 1000 mg/L의 중금속 함량을 가지고 있었다. 그밖에 세척수 및 희석수로서 HPLC용 초순수 3차 증류수 (Filtered through a 0.2 micron filter)를 정제없이 사용하였다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. 전처리 방법

시료의 전처리는 USEPA 3051A 및 3052 methods에 의거하여 수행하였다. Table 3에 따라 산 분해액을 조성한 후 마이크로웨이브를 이용해 시료를 분해하였다. 마이크로웨이브를 이용한 분해는 출력 500W와 1300W 두 단계에 걸쳐 총 45분 동안 가압 상태에서 수행하였다. 분해가 끝나고 얻어진 용액을 최종부피 50 mL로 희석하고 생성된 불용성 물질을 제거하기 위해 2.5 µm의 Filter를 이용해 여과한 후 측정에 이용하였다. 또, 황산을 대체하기 위한 강력한 산화제인 과산화수소의 의한 영향을 평가하기 위해 Table 4에 따라 분해액을 조성한 후 같은 전처리를 통해 시료를 분해하고 측정에 사용하였다.

Table 3. Composition of digestion acids

	Unit : mL		
표준용액	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl
Pb, Cd, Sb, As, Ba, Se,	10	0	0
Hg (20ppm)	8	2	0
	6	4	0
	4	6	0
+	2	8	0
	8	0	2
	6	0	4
LLD-PE	5	0	5
(0.3 - 0.35g)	4	0	6
	2	0	8

Table 4. Composition of digestion acids with hydrogen peroxide

Unit : mL

표준용액	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Pb, Cd, Sb, Se, Hg (20ppm)	8	1	1
+	8	0	2
LLD-PE	7	0	3
(0.3 - 0.35 g)	6	1	3

### 2.2.2. 분석 방법

6대 중금속 (Pb, Cd, Ba, As, Se, Sb)는 ICP-AES를 이용하였으며, 수은(Hg)은 Mercury analyzer를 이용해 측정하였다.

### 2.2.3. 회수율 산출

회수율은 Eq 1.에 의해 계산되어 졌다.

$$\frac{\text{Heavy metal content measured by ICP - AES (or Mercury analyzer)}}{\text{Added heavy metal content by standard heavy metal solutions}} \times 100 \rightarrow \text{Eq 1.}$$

1.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Pb, Ba의 회수율 분석

Table 5는 납과 바륨의 산 조성에 따른 회수율을 나타내고 있다. 납과 바륨 모두 황산 투입 시 황산염 생성 등으로 인해 회수율 감소를 보였으나 염산은 큰 영향을 미치지 않았다. 산화성 산인 질산을 단독으로 투입할 경우에는 산화물에 의해 회수율이 다소 저하되었으나 염산 투입 후 100%에 가까운 회수율을 보였다.

Table 5. Recovery rate of Pb and Ba versus composition of digestion acids

	황산	질산	염산	Recovery Rate (%)		황산	질산	염산	Recovery Rate (%)
<b>Pb</b>	0	10	0	95	<b>Ba</b>	0	10	0	96
	0	8	2	99		0	8	2	98
	0	6	4	100		0	6	4	100
	0	4	6	102		0	4	6	99
	2	8	0	48		2	8	0	1.9
	4	6	0	13		4	6	0	0.7
	6	4	0	5		6	4	0	0.3
	8	2	0	2		8	2	0	0.9

### 3.2. As와 Se의 회수율 분석

Table 6은 비소와 셀레늄의 산 조성에 따른 회수율을 나타내고 있다. 비소는 산의 종류에 따라서 회수율이 크게 저하되지 않았으나, 황산을 사용한 경우 다소 낮아지는 경향을 보였다. 비금속인 셀레늄의 경우 황산에 의한 영향은 없었으나 질산+염산 조성에서는 회수율 저하가 발생하였다. 특히 질산의 단독 투입 시에는 15%이상의 회수율 저하가 발생하였다. 염산 투입 시에 회수율이 다소 회복되는 양상을 보였지만 큰 영향을 미치지 못했다.

Table 6. Recovery rate of As and Se versus composition of digestion acids

	염산	질산	황산	Recovery Rate (%)		염산	질산	황산	Recovery Rate (%)
<b>As</b>	0	10	0	99	<b>Se</b>	0	8	2	105
	0	8	2	97		0	6	4	109
	0	6	4	96		0	4	6	107
	0	4	6	94		0	2	8	101
	0	2	8	98		0	10	0	82
	2	8	0	101		2	8	0	85
	4	6	0	102		4	6	0	86
	5	5	0	104		5	5	0	91
	6	4	0	105		6	4	0	91

### 3.3. Cd와 Sb의 회수율 분석

Table 7은 카드뮴과 안티몬의 산 조성에 따른 회수율을 나타내고 있다. 카드뮴과 안티몬 모두 황산에 의해 회수율이 저하되는 모습을 보였다. 셀레늄의 경우와 같이 질산의 단독 투입 시에도 10% 이상의 회수율 저하가 발생하였다. 이는 산화성 산인 황산과 질산에 의해 산화물이 생성되거나 또는 황산에 의해 황화물로 변환되는 등 불용성 물질로 변환되기 때문으로 판단된다. 염산 투입 시에는 높은 회수율을 나타낸 것으로 보아 산화물 분해를 가능하게 하는 염산의 투입이 효과적임을 확인 할 수 있었다.

Table 7. Recovery rate of Cd and Sb versus composition of digestion acids

	질산	염산	황산	Recovery	질산	염산	황산	Recovery
				Rate (%)				Rate (%)
Cd	4	6	0	98	4	6	0	99
	6	4	0	97	6	4	0	97
	8	2	0	95	8	2	0	95
	10	0	0	90	10	0	0	85
	8	0	2	84	8	0	2	83
	6	0	4	77	6	0	4	76
	4	0	6	73	4	0	6	71
	2	0	8	80	2	0	8	72
Sb	4	6	0	98	4	6	0	99
	6	4	0	97	6	4	0	97
	8	2	0	95	8	2	0	95
	10	0	0	90	10	0	0	85
	8	0	2	84	8	0	2	83
	6	0	4	77	6	0	4	76
	4	0	6	73	4	0	6	71
	2	0	8	80	2	0	8	72

### 3.4. Hg의 회수율 분석

수은 또한 황산에 의해 회수율이 저하되는 모습을 보였다. 이는 기타 중금속과 마찬가지로 산화성 산인 황산과 질산에 의해 산화물이 생성되거나 또는 황산에 의해 황화물이 생성되는 등의 불용성 물질로 변하여 회수율 저하가 발생한 것으로 판단된다. Table 8은 수은의 산 조성에 따른 회수율을 나타내고 있다.

Table 8. Recovery rate of Hg versus composition of digestion acids

	질산	황산	염산	Recovery Rate (%)
	Hg	10	0	0
8		0	2	124
6		0	4	122
5		0	5	121
4		0	6	124
8		2	0	82
6		4	0	77
4		6	0	69

### 3.5. 과산화수소 투입에 의한 회수율 평가

Table 9는 과산화수소 투입 구성에 따른 Pb, Cd, Sb, Se, Hg의 회수율을 나타내고 있다. 실험에 적용된 모든 중금속에서 과산화수소를 투입할 경우 회수율이 저하되었다. 그러나 염산을 투입 할 경우 회수율이 회복되는 모습을 보였다. 이는 중금속이 산화물을 형성함에 따라 회수율이 저하되는 것을 의미한다. 염산을 투입 할 경우 염소 이온에 의한 산화물의 분해를 통해 높은 회수율 보였다. 그러나 비금속인 Se의 경우 염산의 투입에도 불구하고 다른 중금속과 달리 회수율 회복이 저조하였다.

Table 8. Recovery rate of heavy metals versus addition of hydrogen peroxide

질산	염산	과수	Recovery Rate (%)				
			Pb	Cd	Sb	Se	Hg
8	1	1	98	94	96	85	122
8	0	2	76	91	45	81	90
7	0	3	71	90	26	81	80
6	1	3	99	93	96	84	128

#### 4. 결 론

1. 황산은 황산염 및 황화물을 생성함으로 인해 일반적인 시료의 중금속 정량을 위한 전처리 분해액으로 적합하지 못하였다.
2. 질산의 단독 사용은 산화물 등에 의한 불용성 물질 생성으로 인해 적합하지 못한 것으로 나타났다. 이 경우에는 산화물 또는 탄산염 등을 분해할 수 있는 염산의 투입이 반드시 고려되어야 한다.
3. 비금속인 셀레늄의 소실은 염산에 의해 다소 높아지는 모습을 보이나, 다른 중금속과 달리 그 정도가 적었다.
4. 과산화수소의 투입은 비록 분해에 있어 효과적이라 할지라도 산화물 생성 등으로 인해 중금속 소실을 유발하므로 질산 단독 처리와 마찬가지로 염산의 투입이 반드시 고려되어야 한다.

#### 참고문헌

1. Dieter Florian and GuInter Knapp, High-Temperature, Microwave-Assisted UV Digestion: A Promising Sample Preparation Technique for Trace Element Analysis, *Analytical Chemistry*, 73(7) : pp. 1515-1520 (2001).
2. Elke M. L. Lorentzen and H. M. Kingston, Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Leaching Using EPA Method 3050B, *Analytical Chemistry*, 68(24) : pp. 4316-4320 (1996).
3. Dirk D. Link and H. M. Kingston, Use of Microwave-Assisted Evaporation for the Complete Recovery of Volatile Species of Inorganic Trace Analytes, *Analytical Chemistry*, 72(13) : pp. 2908-2913 (2000).
4. S. Rio a, C. Verwilghen, J. Ramaroson, A. Nzihou., P. Sharrock, Heavy metal vaporization and abatement during thermal treatment of modified wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 148 : pp 521 - 528 (2007).
5. Hyun-ja Lee, Sang-kyung Kim, Se-jin Lee and Hyun-A Lee, Determination of lead content in the plastic by ICP and AAS using HI reduction -  $PbSO_4$  dissolution method, *Analytical Science & Technology J.*, 17(5) : pp. 369 - 374 (2004).