

# Open system에서 지류 포장재 내 존재하는 수은 함량 분석을 위한 산 분해조건 탐색

박지현, 김형진, 이태주, 고승태, 강광호  
국민대학교 임산공학과

## 1. 서론

환경에 대한 관심이 높아지면서 EU를 중심으로 포장재 내에 존재하는 중금속 함유량에 대한 규제가 날로 엄격해지고 있다. 1994년에 포장재 폐기물에 함유된 중금속 규제에 관한 법안이 제정하였고 그 규제 중금속으로서 납(Pb), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 6가 크롬( $Cr^{6+}$ )을 규정하였다. 법률 시행 후 경과 년 수에 따라 그 기준이 점차 강화되고 있으며 그 추세로 보아 향후 잠재적으로 현재의 기준치보다 더 낮은 값으로 강화될 것이 자명하다.<sup>1)</sup> 특히 4대 중금속 중 수은은 가장 휘발성이 강하고 그 증기가 맹독성이라 인체에 누적될 경우 신경계통 등에 치명적인 피해를 일으키기 때문에 규제 농도를 엄격하게 관리하고 있어 정확한 수은의 분석방법 개발이 필요하다. 현재 주로 사용하는 수은 분석방법은 자연계에서 존재하는 황화수은(HgS) 형태의 수은을 이온형태로 변화시키기 위하여  $SnCl_2$ ,  $NaBH_4$  등의 환원제로 수은을 환원시킨 다음 수은 분석기로 측정한다. 종기와 같은 유기물은 전처리 방법 및 분석기기에 따라 측정되는 수은의 양이 다르기 때문에 전처리 방법의 선택이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 open system하에서 지류 포장재 내 존재하는 정확한 수은의 함량을 측정하기 위하여 다양한 산 분해조건을 적용하고 회수율을 평가함으로써 수은 측정을 위한 최적 전처리 방법을 모색하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료 및 분해 시약

공시재료로는 KOCC(Korean Old Corrugated Container)를 repulping하여 사용하였다. 분해 산으로는 전자급 시약인 70% 질산과 95% 황산을 사용하였으며 회석 및 세척수로는 HPLC급 초순수를 사용하였다. 5% 질산이 matrix로 구성된 10ppm 농도의 mercury 표준용액을 사용하여 회수율 분석에 이용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 시료의 전처리

분해 대상 시료인 KOCC를  $1 \pm 0.1$  g을 정확히 취하여 둥근 플라스크에 투입한 다음 Fig. 2와 같이 reflux condenser를 연결하고 100°C와 300°C에서 24시간 가열·분해하였다. Table 1은 본 실험에 사용된 혼합산의 조성 비율이며 환원제 및 산 비율의 변화에 따른 회수율을 측정함으로써 효과적인 전처리 방법을 모색하였다. 가열 후 분해가 완료된 시료를 100 ml로 희석하고 0.45  $\mu\text{m}$ 의 실린지 필터를 이용하여 여과를 실시하여 수은 분석을 위한 시료를 완성하였다.

Table 1. Composition of mixed acids and reductant

Composition of acids		Reductant
HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SnCl <sub>2</sub>
15ml	0ml	0ml 0.5ml 1ml
15ml	5ml	
15ml	10ml	
15ml	15ml	

### 2.2.2 측정방법

수은분석기(Parma company, USA)를 이용하여 Table 2와 같은 조건으로 분석을 실시하였다.

Table 2. The operating conditions of mercury analyzer

Classification	Remarks
Detection range	<0.2 ppt less than
Analysis temperature	125 °C or less than
Carrier Gas(N <sub>2</sub> or Ar))	20-350ml/min or less than

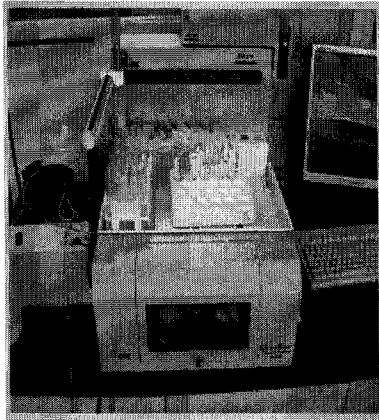


Fig. 1. Mercury analyzer.

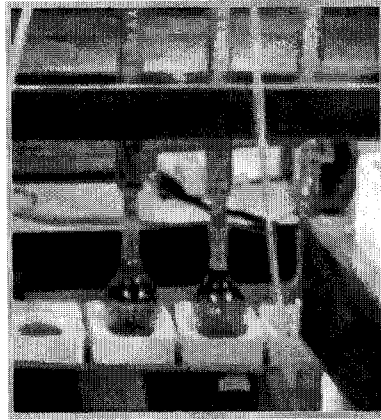


Fig. 2. Digestion apparatus with reflux condenser.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 온도 변화에 따른 회수율 측정결과

Table 3은 온도조건과 환원제( $\text{SnCl}_2$ ) 투입량에 따른 수은의 회수율 분석 결과이다. Open system에서  $300^\circ\text{C}$ 로 시료를 분해한 결과 수은 회수율은 모두 낮은 수치를 나타냈다. 이를 보완하기 위하여 reflux condenser를 연결한 다음 저 $100^\circ\text{C}$ 에서 분해를 실시한 결과 100%에 가까운 수치의 회수율을 나타냈다. 고온에서 전처리를 실시할 경우 수은의 휘발로 인하여 회수율이 저하되는 것으로 사료되며 reflux condenser의 연결과 저온 분해를 통해서 수은의 휘발성을 제어할 수 있었고 이로 인하여 수은의 회수율 상승한 것으로 판단된다.

Table 3. Recovery rate of mercury by various temperature pre-treatment

	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SnCl}_2$	Recovery rate (%)
High temperature ( $300^\circ\text{C}$ )	15ml	15ml	0ml	10.82
			0.5ml	13.83
low temperature ( $300^\circ\text{C}$ )	15ml	15ml	0ml	93.94
			0.5ml	103.51
			1ml	107.52

### 3.2 산 분해 조건에 따른 회수율 측정결과

Table 4는 분해 산 조성과 환원제 투입량에 따른 수은의 회수율 분석 결과이다. 그 결과 황산의 투입량이 증가할수록 수은 회수율이 증가하였으며 황산의 투입량이 5 ml 이상일 경우 100% 이상의 우수한 회수율을 나타냈다. 황산은 강한 탈수력을 가졌으며 유기물을 분해시키는데 유용하나 황산을 5ml 이상 투입할 경우 황화이온(S<sup>2-</sup>)이 수은과 결합하여 안정한 형태로 변화하지만 수은 분석기를 통한 분석 시 매트릭스 방해를 일으켜 나타난 결과로 사료된다.<sup>4)</sup> 따라서 황산을 대체 할 수 있는 분해 산의 대한 연구가 수행되어야 한다고 판단된다.

또한 모든 산 조성 비율에서 SnCl<sub>2</sub>의 투입량이 증가할수록 회수율이 증가하는 경향을 나타냈는데 이는 전처리 시 Cl<sub>2</sub>가 잔류하게 되면 수은의 흡수 파장인 253.7nm의 복사선을 흡수하기 때문에 수은 측정 시 간섭을 일으켜 회수율이 간접적으로 상승하게 되어 나타난 결과로 판단된다.<sup>4)</sup>

Table 4. Recovery rate of mercury by various composition of acids

HNO <sub>3</sub> (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	SnCl <sub>2</sub> (ml)	Recovery rate(%)
15	0	0	77.10
		0.5	92.50
		1	94.45
15	5	0	107.08
		0.5	135.08
		1	145.74
15	10	0	160.76
		0.5	167.56
		1	169.80

## 4. 결론

1. Open system에서 혼합산을 이용하여 수은 분석을 위한 전처리를 실시할 경우 10 0°C 이상의 온도에서는 수은의 휘발로 인하여 회수율이 낮아지나 100°C의 온도조건

하에서 reflux condenser를 사용하면 수은의 휘발성을 제어 할 수 있다.

2. 황산을 이용한 혼합산을 조성하여 전처리를 실시 할 경우 매트릭스 방해를 일으켜 회수율이 측정치 이상 증가하였다.
3. 수은 함량 측정 시 환원제의  $Cl_2$ 가 간섭을 일으켜 회수율이 간접적으로 상승하였다.
4. 추후 황산을 대체할 수 있는 분해 산 및 환원제의 탐색이 필요할 것으로 판단된다.

## 사사

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

## 참고문헌

1. 지류 포장재의 유해물질 오염경로 추적 및 분석기법 표준화 연차 보고서, 지식경제부, pp. 1~7 (2008).
2. M.Lodenius, E. Tulisalo, Open digestion of some plant and fungus materials for mercury analysis using different temperatures and sample sizes, The science of the total environment 176, pp.81-84 (1995).
3. Chao Yan Zhou, Ming Keong Wong, Lip Lin Koh and Yeow Chin Wee, Comparison of acid mixtures in high-pressure microwave digestion methods for the determination of the total mercury in sediments by cold-vapor atomic absorption spectrometry, analytical sciences, Jun, VOL. 12 (1996).
2. Ljerkaprester, Dianajuresa and Majablanusa, Decomposition of fish samples for determination of mercury, Arh hig rada toksikol ;49:343-348 (1998).
3. Arzu ERDEM, Use of different gold amalgamation techniques in mercury determination by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, July 2005, IZIMIR.
4. 김선태, 원자 분광법을 위한 시료의 전처리, 자유아카데미 (2007).
5. Masatoshi morita 외 2인, The determination of mercury species in environmental and biological samples, Pure&Appl. Chem., Vol. 70, No. 8, pp. 1585-1615, (1998).