

# 디티존을 이용한 지류포장재 내 납 및 카드뮴의 분리정량법 탐색

고승태\*, 김형진, 이태주, 강광호, 박지현

국민대학교 입산공학과

## 1. 서론

EU는 자국 생산품 및 수입품의 포장재에 대하여 중금속 함량을 규제하기 위해 1994년 “Directive 94/62/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 20 December 1994 on packaging and packaging waste”를 공표하였으며 2001년 6월부터 유럽에 출시된 모든 포장재 및 포장재 부품에 존재하는 납, 카드뮴, 수은, 6가 크롬의 총 함량을 100ppm 이하로 하향 조정하였다. 따라서 유럽으로 제품을 수출할 시에는 제품 및 포장재에 대한 중금속 통관절차를 거쳐야 하며 지류포장재 또한 검사 물품에 포함된다.

유럽으로의 수출품 통관절차는 1단계에서 ED-XRF(Pb, Cd, Hg, T-Cr)를 이용한 스크리닝을 거치고 2단계로 ED-XRF(Pb, Cd, Hg) 및 UV-VIS( $\text{Cr}^{6+}$ )를 이용한 분석이 행해진다. 그리고 마지막 3단계에서 ICP-AES(Pb, Cd, Hg) 및 UV-VIS( $\text{Cr}^{6+}$ )를 이용한 정밀 분석으로 이루어진다. 하지만 최종 정밀 분석에서 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)를 이용한 납, 카드뮴, 수은 분석은 시료에 존재하는 방해 원소에 의한 간섭 방해 현상으로 인해 목적 원소의 정량에 오차가 발생할 가능성이 있으며 다양한 원소를 포함하는 종이 시료의 경우에는 오차가 더욱 커질 수 있다.

따라서 본 연구에서는 혼합산을 이용하여 전처리를 실시한 지류포장재 시료에 존재하는 금속 원소들을 디티존으로 추출하였다. 그리고 추출 분리된 디티존에 존재하는 납과 카드뮴을 염산으로 역추출하여 ICP-AES로 정량 분석을 실시하였다. 이로써 납과 카드뮴 정량 분석 시 발생하는 방해 원소의 영향을 최소화 할 수 있는 가능성을 탐색해 보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

지류포장재 내 존재하는 납 및 카드뮴의 분리정량을 위한 주원료로 KOCC (Korean Old Corrugated Container)를 사용하였다.

KOCC를 산분해 하기 위한 시약은 전자급의 질산, 염산, 과산화수소를 사용하였으며, 희석수 및 세척수는 HPLC급 초순수를 이용하였다. 산분해가 완료된 시료의 pH를 조절하기 위해 암모니아수를 사용하였다. 추출 조작은 클로로포름을 용매로 제조한 디티존 용액, 10 % 염산히드록실아민 용액 및 10 % 시안화칼륨 용액을 사용하였으며, 추출 분리된 납과 카드뮴의 역추출 조작에는 염산을 사용하였다. Table 1에 실험에 사용된 시약의 성상을 나타내었다.

Table 1. Specification of reagents

Reagents	Concentration (%)	State
Water	-	Liquid
Nitric acid	69-70.0	Liquid
Hydrochloric acid	35-37.0	Liquid
Hydrogen peroxide	35	Liquid
Dithizone	85%	Powder
Ammonia water	28%	Liquid
Hydroxylammonium chloride	97%	Powder

## 2.2 시료의 전처리

분해 대상 시료인 KOCC 1.0 g을 킬달플라스크에 취하고 질산 20 mL, 과산화수소 3 mL, 염산 3 mL를 첨가하여 킬달 분해장치에서 가열분해를 실시했다. 분해가 완료된 시료를 초순수를 이용하여 100 mL로 희석하고 0.45  $\mu$ m의 실린지 필터로 여과를 실시했다.

## 2.3 디티존을 이용한 납과 카드뮴 추출분리

2.2에서 제조된 시료 50 mL를 분별깔때기에 취하고 10 % 염산히드록실아민 10 mL를 첨가한 후 암모니아수를 이용하여 pH를 8로 조절하였다. 그 후 10 % 시안화칼륨 용액 5 mL와 1.0 % 디티존 용액 5 mL를 첨가하고 1분간 강하게 흔들어 섞은 후 정지했다. 물층과 디티존층이 상하로 분리되면 디티존층을 채취하고 물층에 새로운 디티존 용액을 첨가하여 디티존층이 본래의 짙은 녹색이 될 때까지 금속 이온을 반복 추출했다. 디

티존 추출이 종료되면 물층에 존재하는 잔존 디티존을 분리하기 위해 클로로포름 10 mL를 첨가하여 1분간 강하게 흔들어 섞은 후 정치했다. 클로로포름을 이용한 잔존 디티존 추출은 분리된 클로로포름층이 투명해지는 시점까지 반복했다.

위에서 채취한 디티존 및 클로로포름을 새로운 분별깔때기에 취한 후 2M HCl 100 mL를 첨가하고 3분간 강하게 흔들어 섞어 정치하여 납과 카드뮴을 물층으로 역추출시켜 분리했다. 분리한 시료와 추출 분리를 실시하지 않은 시료의 납과 카드뮴 그리고 방해원소의 함량을 ICP-AES (Thermo Element 社)를 이용하여 측정하여 추출 분리를 통한 방해 원소 제거를 탐색했다. Table 2에 측정 원소와 파장을 나타내었다. .

Table 2. Wavelength of various heavy metal

Element	Wavelength	Interfering element
Pb	220.353 nm	Al, Fe, Ti, Co
Cd	226.502 nm	Fe, Ni, As, Co
Al	308.215 nm	
Ti	337.280 nm	
Fe	259.940 nm	

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 추출 조건에 따른 납과 카드뮴의 추출 효율

디티존을 이용하여 납과 카드뮴을 효율적으로 추출할 수 있는 시료의 디티존의 농도와 pH를 탐색하기 위해 납, 카드뮴이 포함된 10 ppm의 표준용액 100 mL를 이용하여 회수율을 측정했다.

Fig. 1은 pH 7에서 디티존 농도를 0 %, 0.1 %, 0.5 %, 1.0 %, 2.0 %로 조절하여 납과 카드뮴의 회수율을 측정한 결과이다. 카드뮴의 회수율이 디티존 농도 0.5 %와 1.0 %에서 79.95 %와 81.15 %로 유사하게 측정되었으나 납의 경우 디티존 농도 1.0 %에서 85.11 %로 가장 높은 회수율을 보였다. 그러나 결과를 보아 디티존 농도에 따른 회수율의 결과는 0.5 %부터 2.0 %까지 큰 차이를 보이지는 않았다. 이는 각 농도별 디티존을 사용하여 한 번의 추출로 추출 조작을 완료하지 않고 반복 추출을 실시함으로써 회수율에 차이가 커지지 않은 것으로 판단된다.

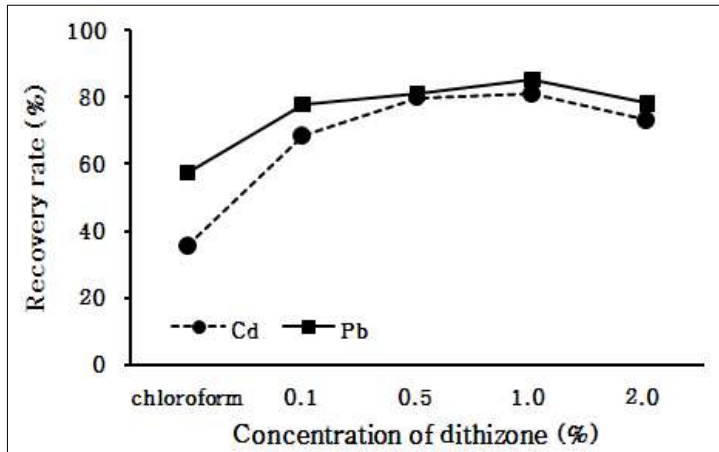


Fig. 1. Extraction efficiency of Pb and Cd according to concentration of dithizone.

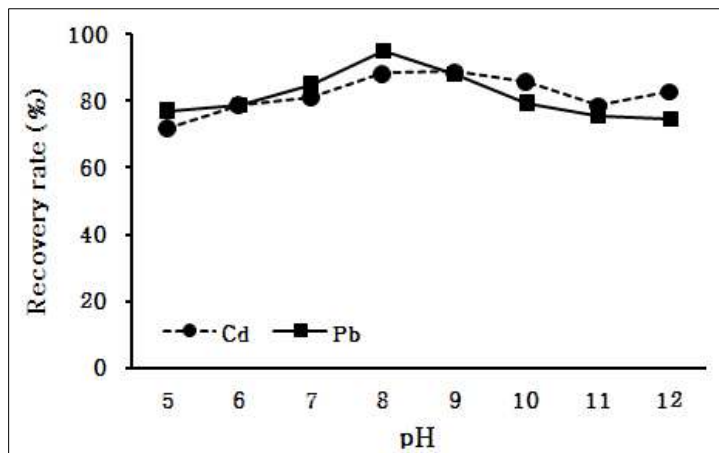


Fig. 2. Extraction efficiency of Pb and Cd according to change of pH.

Fig. 2는 가장 높은 회수율을 보이는 1.0 % 디티존 용액을 사용하여 시료의 pH를 5 부터 12까지 조절하였을 시의 회수율 측정 결과이다. 결과에 따르면 pH 8에서 카드뮴 88.24 %, 납 95.14 %의 회수율이 측정됨으로써 pH 7의 회수율보다 카드뮴은 약 7 %, 납의 경우 약 10 %의 회수율 상승을 보이는 것을 알 수 있다. 카드뮴의 경우 pH 8에서 12까지 유사한 회수율이 보이지만 납과 카드뮴을 동시에 추출하는데 있어서는 pH 8이 가장 적합할 것으로 사료된다. 그리고 납 및 카드뮴의 회수율을 상승시키고자 염산

히드록실아민의 투입량과 역추출 시 사용되는 염산의 농도를 조절하였으나 회수율에 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 3은 납, 카드뮴, 알루미늄, 철, 티타늄이 포함된 10 ppm의 표준용액 100 mL를 pH 8로 조절하고 1.0 % 디티존을 사용하여 납과 카드뮴을 추출했을 시의 결과이다. 결과에서 보듯이 납과 카드뮴은 다량이 추출되었으며 철 및 티타늄은 거의 제거되었음을 알 수 있다. 그러나 납, 카드뮴과 함께 다소 높은 함량의 알루미늄이 역추출된 것으로 보이며 이를 제어할 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

Table 3. Concentration and recovery rate of heavy metals extracted from standard solution

Element	Pb	Cd	Al	Fe	Ti
Concentration before extraction (ppm)	9.97	10.00	10.12	10.00	9.94
Concentration after extraction (ppm)	9.30	8.67	0.92	0.17	0.07
Recovery rate (%)	93.31	86.67	9.13	1.66	0.67

### 3.2 지류포장재 내의 납 및 카드뮴 분리 정량

Table 4는 산분해를 실시한 시료를 pH 8로 조절하고 1.0 % 디티존을 첨가하여 납과 카드뮴을 추출한 결과이다. 결과에 따르면 알루미늄, 철, 티타늄이 거의 제거가 된 것을 알 수 있으며 방해 원소가 제거됨에 따라 납은 측정값이 감소하였고 카드뮴은 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 표준 용액과 실제 종이 시료는 큰 차이가 있으므로 종이 시료에 추출분리법을 적용하였을 시에도 우수한 회수율을 얻을 수 있는 실험 조건에 관한 연구가 추가적으로 수행되어야 할 것이다.

Table 4. Concentration and recovery rate of heavy metals extracted from KOCC

Element	Pb	Cd	Al	Fe	Ti
Concentration Before the extraction (ppm)	15.83	1.16	5143	1036	8.95
Concentration After the extraction (ppm)	5.72	1.60	24.36	1.76	0.21

#### 4. 결 론

1. 시료 내 금속 이온을 디티존과 착물을 형성시키고 염산을 이용하여 역추출을 실시하여 납과 카드뮴을 추출하는데 있어서 pH 8, 1.0 % 디티존을 사용 시 가장 높은 회수율을 나타냈다.
2. 시료의 pH 8, 1.0 % 디티존을 사용하여 10 ppm의 납, 카드뮴, 알루미늄, 철, 티타늄을 추출 분리를 실시한 회수율은 납 93.31 %, 카드뮴 86.67 %, 알루미늄 9.13 %, 철 1.66 %, 티타늄 0.67 %로 비교적 많은 양의 납과 카드뮴을 분리했다.
3. 시료의 pH 8, 1.0 % 디티존을 사용하여 지류포장재 내 납과 카드뮴을 분리한 결과 알루미늄, 철, 티타늄이 거의 제거되었으며 납과 카드뮴의 측정값에 변화가 있었다.
4. 납, 카드뮴 그리고 방해 원소만으로 제조된 표준용액에서의 추출분리에 따른 회수율과 실제 종이 시료에서의 회수율은 차이가 있을 것으로 판단되며 이에 따른 추가적인 연구가 수행되어야 한다.

#### 5. 사 사

본 연구는 지식경제부에서 지원한 지류 포장재의 유해 중금속 국제환경규제 대응기술 개발 사업 중 지류포장재의 유해물질 오염경로 추적 및 분석기법 표준화 연구의 일환으로 진행되었습니다.

#### 6. 인 용 문 헌

1. Francesco Cubadda, Andrea Raggi, Determination of cadmium, lead, iron, nickel and chromium in selected food matrices by plasma spectrometric techniques, *Microchemical Journal* 79, pp 91-96 (2005)
2. N. Daskalova, Iv. Boevski, Spectral interferences in the determination of trace elements in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* 54, pp.1099-1122 (1999)
3. Doina Bilba, Doina Bejan, Lavinia Tofan, Chelating sorbents in inorganic chemical

- analysis, CROATICA CHEMICA ACTA 71(1), pp. 155-178 (1998)
4. J. Chwastowska, W. Skwara, E. Sterlinska, J. Dudziak, L. Pszonicki, GFAAS determination of Cd,Pb,Cu in environmental materials and food products after separation on dithizone sorbent, Chem. Anal. 53, pp. 887-894 (2008)
  5. B.A. Zarcinas, Comparison of the lead 168-nm and 220-nm analytical lines in high iron and aluminium matrices by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, The Science of the Total Environment 295, pp. 241-244 (2002)
  6. Iv. Boevski, N. Daskalova, I. Havezov, Detection of barium, chromium, cadmium, manganese, lead and zinc on atmospheric particulate matter by ICP-AES, Spectrochimica Acta B 55, pp. 1643-1657 (2000)