

오니 시료중의 무기 Priority Pollutants의 분석 과정에 미치는 매질의 영향

이혁희 · 이석근*
한국화학연구소
(1998. 4. 8 접수)

Matrix effect on the Determination of Inorganic Priority Pollutants in Sludges

Huk-Hee Lee and Sueg-Geun Lee*

Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusung, Taejon 305-600, Korea
(Received April 8, 1998)

요 약 : 무기 priority pollutants의 분석에 미치는 매질의 영향을 살펴보기 위하여 도금, 피혁, 제지, 전기, 염색 sludge에 7종의 무기 priority pollutants(Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg)를 첨가하고 EPA 3050방법, 환경처의 폐기물공정시험방법 및 폐기물공정시험방법을 수정한 본 연구실 방법으로 비교 연구하였다. EPA 3050법에 따라 추출한 경우 Hg를 제외하고 평균회수율은 95.5%, 폐기물공정시험방법의 용출시험 방법에 따라 추출한 경우는 11.1%, 그리고 본 연구실에서 폐기물공정시험방법을 수정한 추출법의 경우는 27.7%의 평균 회수율이 나타났다. 매질에 따른 digestion에 대한 영향을 살펴보기 위하여 추출법에 의해 추출된 용액을 MDS(microwave digestion system)와 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ digestion 방법으로 회수율을 비교하였다. 유기 및 무기 매질에 대한 영향을 살펴보기 위하여 유기 매질인 경우는 triethanol amine, 무기 매질인 경우는 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 분석용 시료를 조제하고 AAS 및 HG-AAS로 회수율을 구하였다. 유기 및 무기 매질을 첨가한 시료가 첨가 하지 않은 시료 보다 회수율이 낮게 나타남에 따라 매질에 의한 영향을 받는 것으로 조사되었다. Hg는 MDS로 digestion하는 것이 회수율이 높게 나타났으며, Hg를 제외한 다른 원소는 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ 로 digestion하는 것이 회수율 증가를 나타냈다.

Abstract : The three analysis methods, EPA method 3050, the test method offered by Ministry of Environment in Korea, and modified method corrected in this laboratory, were studied to investigate the effect of matrix on the analysis of inorganic priority pollutants. 7 inorganic priority pollutants(Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg) were spiked to the plating, leather, paper, electric, and dye sludges. Mean recovery of the elements except Hg was 95.5% when the procedure of EPA method was applied. However, recovery by the two other extraction methods showed 11.1% and 27.7%, respectively. Digestions were done by MDS (microwave digestion system) and $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ methods. To study organic and inorganic matrix effect, samples were made by adding triethanol amine as a organic matrix and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}+\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a inorganic matrix, respectively. The extracts were analyzed by AAS and HG-AAS. Mean recovery of the elements by the $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ procedure, except Hg, gave better result than that of the MDS method. Mean recovery of elements was decreased when organic and inorganic matrices were added in the sludge samples. The procedure of MDS and $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ digestion gave higher recoveries than that of direct analysis. In general, the results of the studies showed a significant matrix effect on the inorganic priority pollutants analysis in sludges.

Key words : Inorganic priority pollutants, Sludges, Matrix effects

1. 서 론

Priority pollutants를 정량하기 위해서는 일반적으로 비색법 등을 이용한 습식법,¹ AAS² 및 ICP를 이용한 방법을 이용하고 있으며, 개선된 방법으로는 GF (graphite furnace)-AAS, HG(hydride generation)-AAS를 이용하고 있다. 일반적으로 무기원소를 정량하기 위해서는 주로 AAS나 ICP를 이용하고 있으나 AAS로 측정시 화학적 방해, 이온화, 분광학적 방해, 매질 효과 등에 의해 회수율이 영향을 받고 있다. 고체 폐기물중 추출되어 나오는 유해물질은 토양 및 고체 폐기물 추출법 연구³⁻⁴에서 발표된바와 같이 동일한 추출조건이라 할지라도 시료의 형상, 구조, 매질등 주변 조건에 따라 추출효율이 다르고 저조하게 나타난다고 보고되어 있다. AAS로 Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg의 7가지 원소를 분석할때 화학적 방해요인을 살펴보면 Ni⁵은 Al, NO₃, Cl, Cr, Co, Cu, Mo, PO₄, SO₄, W, V 원소, Cr⁶은 Fe 원소, Cu⁷는 NO₃, Ca, Cl, Mg, PO₄, Na 원소, Zn⁸은 NO₃, NO₂, BO₃, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, PO₄, Pb, SiO₃, Na, SO₄ 원소, Pb⁹는 Cr, Mn, Mo, Ni, SiO₃ 원소, Cd⁷은 B₄O₇, SiO₃ 원소, Hg¹⁰은 Cl, 휘발성 유기물 등에 의해 방해를 받는다고 보고되고 있다. 따라서 EPA 3050법¹¹에서는 매질에 의한 방해요인을 극복하기 위하여 강한 산성조건에서 추출을 하고 있으며, 각각의 무기원소에 따라 추출조건 및 digestion방법을 세밀히 명시하고 있다. 그러나 국내의 폐기물공정시험법상 용출시험방법¹²은 매질에 대한 문제를 전혀 고려치 않고 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 고체폐기물을 추출할 때 현재 국내에서 적용되고 있는 폐기물공정시험법상 용출시험방법의 문제점을 제시하고 추출 및 digestion 방법과

매질에 따른 영향을 살펴 보기 위하여 EPA 3050법, 폐기물공정시험방법상 용출시험방법과 본 연구실에서 용출시험방법을 수정한 방법을 비교 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 연구에 사용한 sludge 시료는 도금, 피혁, 제지, 전기, 염색공장의 공정에서 실제로 폐기된 것을 현장에서 직접 채취하였으며, 실험에 사용한 시약은 GR급 이상의 시약(Merck, Baker, Aldrich)을 정제하지 않고 사용하였다. AAS는 Perkin-Elmer사 2380 atomic absorption spectrophotometer를 HG-AAS는 MHS-10 mercury hydride system을 사용하였다. AAS 및 HG-AAS의 분석조건은 기기 제작사가 추천하는 표준조건에 따랐다. 밀폐된 용기에서 용출된 용액을 digestion하기 위해서 CEM사 MDS-2100 microwave digestion system(MDS)을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 표준용액 및 분석용 시료의 조제

EPA에서 지정한 15종의 무기 priority pollutants 중 Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg 등 7가지를 대상원소로 하였으며, AAS 및 HG-AAS로 측정을 하기 위한 표준용액은 Aldrich사 1000 ppm 저장용액을 제작사가 추천한 농도범위로 각각 묽혀 사용하였다.

5종류의 sludge 시료를 105±5°C의 오븐에서 2~3일 동안 항량이 될 때 까지 건조하여 냉각한 후 분쇄기로 분쇄하고 일부를 취하여 바탕시료의 분석으로 사용하였다. 바탕시료의 digestion 및 분석은 EPA 3050에 의해 수행하였으며, priority pollutants 분석결

Table 1. AAS determination of blank sample digested by EPA 3050 method

Sample	Element concentration ^a (ppm)						
	Ni	Cr	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg ^b
Plating sludge	130	27500	357	1880	150	— ^c	— ^c
Leather sludge	100	37500	135	445	142	— ^c	— ^c
Paper sludge	32	13	65	35	35	— ^c	— ^c
Electric sludge	40	9.4	461	1160	585	— ^c	— ^c
Dye sludge	52	62	30.4	1110	— ^c	— ^c	— ^c

^aMean value from three measurements.

^bHg was determined by HG-AAS.

^cNot detected.

과는 Table 1에 나타내었다. 건조후 분쇄된 각각의 sludge 시료를 정확히 100 g을 증발접시에 취한후 각각의 1000 ppm 저장용액을 Cr, Cu, Ni은 20 ml, Cd, Zn은 10 ml, Pb는 50 ml, Hg는 5 ml를 첨가하였다. 시료를 균일하게 하기 위하여 유리막대로 교반을 해준후 실온에서 1주일 방치시킨 다음 105±5°C 온도에서 4시간 동안 가열, 건조 시켰다. 건조된 sludge의 priority pollutants의 량이 Cr, Cu, Ni은 200 ppm, Cd, Zn은 100 ppm, Pb는 500 ppm, Hg은 50 ppm이 되도록 조제후 분석용 시료로 사용하였다.

국내의 용출시험방법을 이용할 때 chelating agent에 따른 회수율의 영향을 살펴보기 위하여 Na-EDTA¹³ 0.2 g을 첨가하여 완전 용해를 시킨후 위와 같은 동일한 방법으로 시료를 조제하였다. 유기 및 무기물의 매질의 영향을 살펴보기 위해서 일반적으로 priority pollutants가 많이 함유되어 있지 않은 제지 슬러지를 대상으로 7가지의 priority pollutants를 위의 시료 제조방법과 같이 첨가한 다음 무기매질에 의한 추출 영향의 경우¹⁴는 FeCl₃·6H₂O 2.5 g과 AlCl₃·6H₂O 2.5 g을, 유기매질에 의한 추출영향의 경우¹⁵는 triethanol amine 5 g을 첨가하여 위와 동일한 방법으로 제조하였다.

2.2.2. 추출 및 digestion 방법

각각의 추출법중 EPA추출법은 EPA 3050법에 따

라 실험을 하였으며, 폐기물공정시험방법과 본 연구실에서 수정한 폐기물 공정시험방법의 추출법은 국내 환경처의 용출시험방법에 따라 추출을 하였다. 추출방법에 의해 추출된 수용액은 유기물이 포함되어 있기 때문에 유기매질에 따른 영향을 살펴보기 위하여 추출된 수용액을 digestion하지 않은 분석, MDS를 이용한 digestion후 분석, MDS를 이용한 EPA SW 846-3015 digestion후 분석, HNO₃+HClO₄의 강산을 이용하여 digestion 한후 분석하여 유기매질에 의한 영향을 비교 연구하였다. MDS의 digestion은 용기에 시료 45 ml를 분취한후 HNO₃ 5 ml를 취하고 digestion 조건으로 power는 100%, PSI는 70기압, time은 20분, tap은 10분, temp.은 165°C의 조건하에 수행하였다. HNO₃+HClO₄의 강산을 이용한 digestion은 250 ml 비이커에 시료 50 ml와 HNO₃+HClO₄(2:1 V/V%) 15 ml를 공급하고 시계접시를 덮은후 유기물을 제거하기 위하여 열판에서 수행하였다.

2.2.3. 분석방법

Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Cd은 일반적인 AAS방법으로 분석하였다. 산의 농도에 의한 영향을 제거하기 위하여 표준용액과 시료의 산 농도를 모두 일정하게 조절 하였다.

Hg 분석조건은 환원제로 1% NaOH 수용액에 녹여 조제한 3% NaBH₄수용액을 사용하였으며, 운반기체

Table 2. AAS determination for spiked plating sludge sample

Extraction method	Digestion method	Mean recovery (%) ^a of elements						
		Ni	Cr	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg ^b
EPA 3050 method	(Direct analysis)	96.9	99.6	97.8	100	101	100	33.6
	MDS digestion	90.9	99.6	95.5	99.4	100	100	71.0
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	100	100	96.9	100	101	100	64.4
Korean extraction method	(Direct analysis)	- ^c	<3.0	<3.0	<3.0	- ^c	- ^c	6.4
	MDS digestion	- ^c	<3.0	<3.0	<3.0	- ^c	- ^c	15.7
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0	- ^c	- ^c	<3.0
KRICT method ^d	(Direct analysis)	<3.0	<3.0	3.2	100	70.7	7.9	- ^c
	MDS digestion	<3.0	<3.0	3.4	100	69.2	7.4	13.1
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	<3.0	<3.0	3.2	100	70.7	7.9	- ^c

^aMean value from three measurements.

^bHg was determined by HG-AAS.

^cNot detected.

^dKRICT method is a modified Korean extraction method by adding 0.2% Na-EDTA in sludges.

Table 3. AAS determination for spiked leather sludge sample

Extraction method	Digestion method	Mean recovery (%) ^a of elements						
		Ni	Cr	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg ^b
EPA 3050 method	(Direct analysis)	91.6	100	79.1	119	100	100	73.0
	MDS digestion	92.3	100	80.1	118	101	100	85.0
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	96.6	100	81.7	121	102	110	62.0
Korean extraction method	(Direct analysis)	63.6	<3.0	<3.0	56.8	6.4	75.0	- ^c
	MDS digestion	63.3	<3.0	3.0	71.5	6.4	71.0	- ^c
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	63.3	<3.0	3.0	71.5	7.2	73.0	- ^c
KRICT method ^d	(Direct analysis)	60.0	<3.0	3.5	73.5	29.6	75.0	- ^c
	MDS digestion	60.0	<3.0	3.4	74.3	65.4	72.0	- ^c
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	63.3	<3.0	3.3	77.9	63.8	75.0	- ^c

^aMean value from three measurements.

^bHg was determined by HG-AAS.

^cNot detected.

^dKRICT method is a modified Korean extraction method by adding 0.2% Na-EDTA in sludges.

는 2.5 Kg/cm²압력의 Ar를 사용하였고 HG-AAS를 이용하여 비불꽃 상태로 정량하였다.

폐기물공정시험방법의 용출시험방법의 경우 분석결과와의 처리는 일반적인 농도계산법을 사용하여, EPA 방법의 분석결과와 직접 비교할 수 있게 하였다.

또한 시료의 종류에 따라 함수율이 모두 다르므로 시료의 매질에 의한 효과를 비교하기 위하여 모든 시

료는 건조시킨 상태에서 분석용 시료를 조제하였으며, 분석결과를 모두 수분 보정을 하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

조제된 시료를 EPA 3050법¹¹, 국내 용출시험방법¹²과 본 연구실에서 수정한 추출방법에 의해 추출

Table 4. AAS determination for spiked paper sludge sample

Extraction method	Digestion method	Mean recovery (%) ^a of elements						
		Ni	Cr	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg ^b
EPA 3050 method	(Direct analysis)	103	42.7	85.2	103	100	100	59.2
	MDS digestion	103	65.7	84.4	103	100	100	77.2
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	103	67.1	92.8	110	101	100	26.6
Korean extraction method	(Direct analysis)	<3.0	<3.0	4.2	- ^c	- ^c	11.0	- ^c
	MDS digestion	<3.0	28	4.3	- ^c	- ^c	11.0	- ^c
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	3.3	3.4	42.8	<3.0	<3.0	13.0	- ^c
KRICT method ^d	(Direct analysis)	28.4	<3.0	36.1	36.9	92.7	63.0	- ^c
	MDS digestion	28.4	3.3	36.2	36.9	9.14	60.0	- ^c
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	27.1	3.2	36.7	29.6	92.4	61.0	- ^c

^aMean value from three measurements.

^bHg was determined by HG-AAS.

^cNot detected.

^dKRICT method is a modified Korean extraction method by adding 0.2% Na-EDTA in sludges.

Table 5. AAS determination for spiked electric sludge sample

Extraction method	Digestion method	Mean recovery (%) ^a of elements						
		Ni	Cr	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg ^b
EPA 3050 method	(Direct analysis)	100	95.0	58.7	99.0	102	110	51.0
	MDS digestion	97.9	96.9	56.3	100	102	110	67.0
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	102	96.9	58.0	100	102	110	22.6
Korean extraction method	(Direct analysis)	< 3.0	< 3.0	< 3.0	- ^c	- ^c	- ^c	5.0
	MDS digestion	3.4	< 3.0	< 3.0	- ^c	- ^c	- ^c	12.0
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	3.4	15	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	9.0
KRICT method ^d	(Direct analysis)	14.5	< 3.0	10.0	12.6	22	22	- ^c
	MDS digestion	14.1	< 3.0	9.8	11.8	21	21	- ^c
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	15.4	< 3.0	10.0	12.2	22	22	- ^c

^aMean value from three measurements.

^bHg was determined by HG-AAS.

^cNot detected.

^dKRICT method is a modified Korean extraction method by adding 0.2% Na-EDTA in sludges.

하였다. 본 연구실에서 수정한 추출방법은 chelating agent로 Na-EDTA 0.2%를 첨가한후 용출하는 방법으로 국내의 용출시험방법과 회수율을 비교 하였다. 이는수용액에 포함되어 있는 유기물과 금속이온이 유기-금속 착물을 형성하여 AAS로 측정할 때 금속이온이 쉽게 원자화 되지 않기 때문에 정확한 결과를 얻을 수 없다는 것에 근거하였다. 즉, chelating agent¹³를

이용하여 국내의 용출시험방법의 회수율을 확인하였다. 수정한 추출방법에서는 chelating agent로 많이 이용되고 있는 Na-EDTA 0.2%를 사용하였다.

각각의 추출방법에 의해 추출된 용액중 유기물 제거에 의한 회수율의 영향을 살펴보기 위하여 용출된 용액을 직접분석, MDS 그리고 비이커에 시계접시를 덮은 상태에서 HNO₃+HClO₄의 digestion 방법의 의

Table 6. AAS determination for spiked dye sludge sample

Extraction method	Digestion method	Mean recovery (%) ^a of elements						
		Ni	Cr	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg ^b
EPA 3050 method	(Direct analysis)	99.2	41.6	103	100	101	110	97.4
	MDS digestion	95.2	42.7	104	99.0	99.8	110	99.6
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	103	49.6	102	100	99.8	110	67.2
Korean extraction method	(Direct analysis)	13.4	< 3.0	30.8	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
	MDS digestion	14.2	< 3.0	29.7	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	14.2	< 3.0	30.8	< 3.0	- ^c	- ^c	- ^c
KRICT method ^d	(Direct analysis)	24.6	< 3.0	31.2	< 3.0	94.5	16	- ^c
	MDS digestion	23.0	< 3.0	33.1	< 3.0	96.2	15	- ^c
	HClO ₄ +HNO ₃ digestion	25.4	3.2	32.7	13	96.2	17	- ^c

^aMean value from three measurements.

^bHg was determined by HG-AAS.

^cNot detected.

^dKRICT method is a modified Korean extraction method by adding 0.2% Na-EDTA in sludges.

한 회수율을 비교 연구하였다.

추출된 용액의 경우 Ni, Cr, Cu, Zn, Pb, Cd는 AAS, 그리고 Hg는 HG-AAS로 분석하여 회수율을 서로 비교하였으며, 측정된 각 원소의 농도계산은 단순 선형 회귀분석법을 사용하였다. 조제된 5종류의 sludge시료를 AAS로 정량한 결과는 Table 2~6에 제시하였으며, 각 원소의 회수율은 각각 3회 추출하여 실험한 결과의 평균값이다.

도금 sludge의 경우, EPA 3050법에 따라 추출한 경우 평균회수율은 94.3%, 국내용출시험방법은 1.35%, 본 연구실에서 국내용출시험방법을 수정한 방법은 27.1%을 나타냈다. EPA 3050추출법은 Hg를 제외한 평균회수율이 100% 가깝게 나타났으며, Hg의 평균회수율은 67.5%를 나타냈다. 국내의 용출시험방법은 대부분의 원소가 검출이 안되거나 평균회수율이 극히 저조한 상태로 본 연구실에서 이미 발표된 토양 및 고체폐기물^{3,4}에서의 평균 회수율인 42%, 32%의 결과를 비교하면 매질의 영향을 받고 있는 것을 알수 있다. 그러나 본 연구실에서 수정한 국내의 용출시험방법은 Zn의 경우 EPA 3050법과 유사한 높은 회수율을 나타냈다. Hg은 MDS에 의해 digestion한 회수율이 다른 방법으로 digestion한 것 보다 평균회수율이 높게 나타남으로써 이는 digestion과정중 digestion용기가 밀폐되었기 때문에 유기물 분해는 물론 digestion 과정 중 Hg원소가 유실되지 않은 것으로 생각된다.

피혁 sludge 시료의 경우, EPA 3050법에 따라 추출한 평균회수율은 95.8%, 국내용출시험방법은 30.6%, 본 연구실에서 국내용출시험방법을 수정한 방법은 38.4%을 나타냈다. EPA 3050추출법은 Cu(79.1%)와

Hg(73.0%)를 제외한 다른 원소는 매우 우수한 평균회수율을 나타냈으며, 국내의 용출시험방법은 Cr, Cu, Pb, Hg의 평균회수율이 매우 저조하게 나타났다. 특히 Pb인 경우 본연구실에서 수정한 국내의 용출시험방법의 추출법은 국내의 용출시험방법의 회수율보다 2.6배 증가됨을 나타내고 있다. 또한 모든 원소는 MDS와 개방상태에서 HNO₃+HClO₄ digestion한 것이 일반적으로 회수율이 증가되었다.

제지 sludge 시료인 경우, EPA 3050법에 따라 추출한 평균회수율은 86.9%, 국내용출시험방법은 15.1%, 본 연구실에서 국내용출시험방법을 수정한 방법은 36.8%을 나타냈다. EPA 3050추출법은 Cr, Hg, Cu이외의 다른 원소의 평균회수율이 높은 값을 나타내고 있으며, Hg의 경우는 MDS로 digestion한 것이 다른 방법에 의해 digestion한 것보다 회수율이 높게 나타났다. 국내의 용출시험방법의 평균회수율은 검출이 안되거나 극히 저조한 회수율을 보였다. 본 연구실에서 국내의 용출시험방법을 수정한 방법은 평균회수율이 국내용출시험방법보다는 향상되었지만 EPA방법에는 50%도 미치지 못하였다.

전기 sludge 시료인 경우, EPA 3050법에 따라 추출한 평균회수율은 87.5%, 국내용출시험방법은 1.99%, 본 연구실에서 국내용출시험방법을 수정한 방법은 11.7%을 나타냈다. EPA 3050추출법은 Hg와 Cu이외의 다른 원소의 평균회수율은 좋은 결과를 보였으며, 국내의 용출시험방법은 검출이 안되거나 극히 저조한 평균회수율을 나타냈다. 본 연구실에서 국내의 용출시험방법을 수정한 방법에 의해 Ni, Cu, Zn, Pb, Cd의 평균회수율이 조금 증가되었으나 만족할 만한 결과는 얻

Table 7. AAS determination for spiked paper sludge sample contained the added matrix

Extraction method	Matrix addition	Mean recovery (%) ^a of elements						
		Ni	Cr	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg ^b
EPA 3050 method	FeCl ₃ ·6H ₂ O+	101	38	79.3	94.0	8.6	95.0	12.2
	AlCl ₃ ·6H ₂ O: 5% Triethanol amine: 5%	81.8	41.7	85.0	90.0	8.6	89.0	6.9
Korean extraction method	FeCl ₃ ·6H ₂ O+	1.85	<3.0	<3.0	- ^c	- ^c	3.1	- ^c
	AlCl ₃ ·6H ₂ O: 5% Triethanol amine: 5%	<3.0	<3.0	4.2	- ^c	- ^c	8.3	- ^c

^aMean value from three measurements

^bHg was determined by HG-AAS

^cNot detected

지 못하였다. EPA 3050법에 의한 Hg의 평균회수율은 평균 46.8 %로 비교적 회수율이 낮았고 MDS로 digestion 한 것이 개방된 상태에서 digestion한 것 보다 회수율이 3배가 높게 나타난 것은 앞의 다른 sludge의 결과에서와 같이 Hg를 digestion하기 위해서는 MDS와 같은 밀폐된 용기를 이용해야 한다는 결론을 제시한다.

염색 sludge 시료인 경우, EPA 3050법에 따라 추출한 평균회수율은 92.1%, 국내용출시험방법은 6.5%, 본 연구실에서 국내용출시험방법을 수정한 방법은 24.5%을 나타냈다. EPA 3050추출법은 7가지의 priority pollutants 모두 만족할 만한 평균회수율을 나타냈다. 국내의 용출시험방법은 Cr, Zn, Pb, Cd, Hg의 평균회수율이 극히 저조하게 나타나고 있으며, 본 연구실에서 국내의 용출시험방법을 수정한 방법을 이용하였을 경우 Pb만 EPA 3050법에 의해 추출된 회수율과 비슷하게 나타났다.

동일한 조건에서 추출방법 및 digestion 방법을 이용하였음에도 불구하고 각각의 시료 및 원소의 평균회수율이 다르게 나타나고, 특히 폐기물공정시험방법의 용출시험방법의 평균회수율이 극히 저조하게 나타남에 따라 매질의 영향을 심각하게 받는 것으로 해석할 수 있다.

일반적으로 amine¹⁴은 금속-amine 착물을 형성하여 AAS측정시 불꽃에 의해 쉽게 해리가 되지 않아 흡광도가 떨어지는 것으로 잘 알려져 있다. 유기 및 무기매질의 영향을 확실히 확인하기 위하여 유기매질은 제지 sludge에 금속 원소의 분석에 방해를 주는 triethanol amine¹⁴ 5g을 첨가하였다. 무기매질인 경우는 폐수의 1차 화학적 처리시 무기응집제로 주로 Fe염과 Al염¹⁵을 사용하는 것이 잘 알려져 있기 때문에 FeCl₃·6H₂O 2.5g과 AlCl₃·6H₂O 2.5g를 첨가한 후 실험법에서 언급한 바와 같이 제조하였으며, 추출된 평균회수율의 결과는 Table 7에 나타내었다.

비교적 좋은 결과를 보이는 EPA 3050 추출법도 Ni, Zn, Cd의 평균회수율은 매질에 큰 영향을 받지 않았지만 Cr, Cu, Pb, Hg는 유기, 무기 매질에 큰 영향을 받음을 알 수 있다.

4. 결 론

EPA 3050법에 따라 추출한 경우 각각의 총 평균회

수율은 91.3%로 나타났으며, 이 중 회수율이 좋지 않은 Hg를 제외한 총 평균회수율은 95.5%로 나타났다. 폐기물공정시험방법의 용출시험방법에 따라 추출한 경우는 검출된 원소에 대해 11.1%로 나타났으며, 본 연구실에서 chelating agent를 첨가하여 수정한 용출시험방법은 27.7%의 평균회수율이 나타남에 따라 시료의 유기 매질에 의한 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

일반적으로 priority pollutants는 추출방법에 의해 추출된 수용액을 직접분석하는 것 보다 HNO₃+HClO₄와 MDS로 digestion하는 것이 회수율이 높게 나타남에 따라, 유기물을 제거하는 것이 회수율을 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

Hg는 강한 추출조건이라 할 수 있는 EPA 3050법으로도 회수율이 좋지 않은 것으로 보아 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다. Hg의 경우 동일한 추출조건이라 할지라도 EPA 3050법과 HNO₃+HClO₄ digestion을 할 경우 밀폐된 MDS용기를 이용하는 것 보다 회수율이 저조하게 나타나므로 Hg 분석을 하기 위한 digestion은 Hg 원소의 유실을 방지하기 위하여 밀폐된 용기를 사용하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

같은 추출방법이라 할지라도 각각의 sludge 시료의 종류에 따라 평균회수율이 다르게 나타나는 것으로 매질의 영향이 크다는 것을 알 수 있었으며, 또한 추출방법으로 추출된 수용액도 digestion방법에 따라 회수율이 다름을 알 수 있었다.

유기 및 무기매질에 의한 영향을 살펴 보기 위하여 유기 및 무기매질을 첨가한 제지 sludge 시료에서 EPA 3050법도 매우 저조한 회수율을 보여 주었다. 더욱이 폐기물 공정시험방법상 용출시험법은 검출이 안되거나 매우 저조한 평균회수율을 보임에 따라 유기 및 무기의 매질이 회수율에 많은 영향을 끼침을 알 수 있다. 특히 본 연구실에서 국내의 용출시험방법을 수정한 추출방법은 현재 국내에서 사용되고 있는 추출방법보다 전체시료의 평균회수율을 1.35%에서 27.1%로 상당히 증가시킴에 따라 chelating agent의 종류 및 농도에 따른 추출회수율의 영향도 연구가 필요하다고 생각한다.

따라서 sludge중의 무기 priority pollutants의 분석은 매질이 다른 시료에 따라 분석방법이 더욱 연구되어야 하며, 특히 국내의 폐기물공정시험방법은 조속한 시일내에 수정, 보완되어야 한다고 생각한다.

참 고 문 헌

1. American Society for Testing and Materials, "Standard Test Methods for Copper in Water", In annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 448-463, 1985.
2. M. Pinta, "Atomic Absorption Spectrometry", John Wiley & Sons Inc. New York, 1975.
3. T. H. Ahn, H. H. Lee, S. G. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **39**, 224 (1995).
4. T. H. Ahn, H. H. Lee, S. G. Lee, *Anal. Sci. & Technology*, **10**, 395 (1997).
5. K. Kinson and C. B. Belcher, *Anal. Chim. Acta*, **30**, 64 (1964).
6. L. Barnes, *Anal. Chim., Acta*, **38**, 1083 (1996).
7. T. V. Ramarkishna, J. W. Robinson and P. W. West, *Anal. Chim. Acta*, **37**, 20 (1967).
8. J. A. Platte & V. M. Marcy, *Atom. Abs Newsletter*, **4**, 289 (1965).
9. G. L. McPherson, *Atom. Abs. News letter*, **4**, 186 (1965).
10. U. S. Environmental Protection Agency, "Mercury in Solid or Semisolid Waste" Method 7471A, EPA, 1992.
11. U. S. Environmental Protection Agency, "Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Method", Report No. SW-846, EPA, Washington, DC., 1986.
12. 환경처, "폐기물공정시험방법", 환경처 고시 제 91-97호, 서울, 1991.
13. G. Charlot, *Les methodes de la chimie analytique*, Paris, 201 (1966).
14. F. R. Hartlage, *Anal. Chim. Acta*, **39**, 273 (1967).
15. H. W. Ching, T. S. Tanaka and M. Elimelech, *Wat. Res.* **28**, 559 (1994).