

Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry를 이용한 석유정제폐수중의 selenium 분석

천미희* · 김철* · 이현주** · 강임석

부경대학교 환경공학과, *동의공업대학 환경과학연구소, **한국해양연구원
(2002. 7. 26 접수, 2003. 5. 2 승인)

Analysis of selenium in oil refinery wastewater by hydride generation atomic absorption spectrometry

Mi-Hee Cheon*, Chul-Kim*, Hyun-Joo Lee** and Lim-Seok Kang

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, 599-1 Daeyeon-dong, Nam-gu, Pusan, Korea
*Environmental Science Research Institute, Donggeui Institute of Technology, San 72, Yangjeong-dong, Jin-gu, Pusan, Korea
**Korea Ocean Research & Development Institute, Ansan P.O. Box 29, Seoul 425-600, Korea

(Received Jul. 26, 2003, Accepted May. 2, 2003)

요 약 : 본 연구는 수소화물 발생장치가 부착된 원자흡광 광도계 (HG-AAS)를 이용하여 비교적 고농도의 Se를 함유하고 있는 석유정제 폐수의 Se 분석을 위하여 적합한 분석조건을 선정하고자 수행되었다. Se(VI)의 Se(IV)로의 환원 실험에서 폐수량 10 mL, 염산 주입량 10 mL, 가열시간 30 분이 최적 환원조건으로 결정되었다. 폐수의 조성성분과 유기물의 농도가 높은 경우에는 Se 회수율이 감소하였다. 따라서 3가지 산분해법 (HNO₃/HClO₄ 분해, KMnO₄ 분해 및 초단파 산분해)에 의한 유기물, 석유화합물 분해 및 유기성 Se(org.), Se(IV) 산화에 따른 Se 회수율을 검토하였다. 실험결과 산분해전 약 50~80%이었던 Se 회수율은 모든 산분해에서 90%이상이었으며 특히, 초단파 산분해에 의한 Se 회수율이 가장 높은 것으로 나타났다. 그러므로 HG-AAS를 이용한 석유정제 폐수의 Se 분석시에는 초단파 산분해후 염산 처리를 하는 전처리 과정이 가장 적합한 것으로 나타났다.

Abstract : This study was conducted to find out the analysis condition of selenium(Se) in oil refinery wastewater with a high concentration of Se using the atomic absorption spectrometry with hydride generation system (HG-AAS). From various experiments that reduced Se(VI) to Se(IV), the optimum pretreatment condition was determined to be a sample volume of 10 mL, HCl 10 mL, with a 30 min heating time in a water bath. In oil refinery wastewater, as the concentration of organics and constitution became higher, the recovery rates of Se decreased. Therefore, three acid digestion methods (HNO₃/HClO₄ digestion, KMnO₄ digestion, and microwave acid digestion) were tested on the recovery rates of Se in reference to the digestion of organics, petroleum and oxidation from organic

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)51-860-3259 Fax : +82+(0)51-860-3274
E-mail : chm@dit.ac.kr

Se(org.), Se(IV) to Se(VI). The experiment results showed that the average recovery rate of Se was the highest in microwave acid digestion, although all of the digestions were more than 90%. In consequence, the pretreatment procedure of microwave digestion followed by HCl addition was the most suitable for selenium analysis in oil refinery wastewater by using HG-AAS.

Key words : selenium(Se), hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS), oil refinery wastewater

1. 서 론

Selenium(Se)은 1817년 Berzelius에 의해 발견된 유황족 비금속 원소로 selenium은 영양학적으로 극미량은 필수성분¹이지만 과다 노출될 경우 눈, 피부, 호흡계를 자극하고 폐부종등을 유발한다.² 1980년대 초에 SanJoaquin Valley의 관개용수 및 배수로에 약 300 µg/L selenate가 유입되어 물새의 번식저해 및 폐죽음이 발생한 후 지속적으로 Se 오염이 보고되었으며, 주요한 Se 배출원은 유리정제 폐수 및 석유정제 폐수인 것으로 밝혀졌다.³ 수중에서 세레늄 순환은 산소가 충분히 존재하면 원소형태의 Se (Se(0))이 1주일내에 selenite (Se(IV))로 분해되고 이중 일부는 dimethyl selenite gas로 방출되나 대부분은 산화가 진행되어 selenate (Se(VI))로 전환되므로 독성을 가진 Se(IV) 및 Se(VI)가 용존상으로 존재한다.⁴ 수중의 Se 분석법으로는 형광광도 분석법(FA)⁵, 수소화물 발생기(HG)를 조합한 원자흡광 광도법(AAS)⁶⁻¹³, 흑연로(GF)를 조합한 원자흡광 광도법(AAS)¹⁴, 유도결합플라즈마 질량분석법(ICP-MS), neutron activation 분석법(NAA)등¹⁵이 알려져 있다. 이 중에서도 수소화물 발생장치를 조합한 원자흡광 광도법(HG-AAS)은 분석시간이 짧고 간편하므로 널리 사용되고 있으나, 수소화물 발생장치내에서 Se(IV)만이 hydrogen selenide로 환원되므로 분석전에 모든 Se 화학종을 Se(IV)로 환원하는 과정이 필요하다. 일반적으로 Se(VI)를 Se(IV)로의 환원은 일정한 염산 농도로 조성한 시료의 가열에 의해 이루어지지만 시료의 특성에 따라 적절한 염산 농도 및 가열 시간은 일괄적이지 않다. 또한 시료에 존재하는 유기물 및 무기물 등은 Se의 정량분석을 방해할 수 있으므로 시료의 특성 및 성상에 따라 적절한 전처리 조작이 필요하다. 현재 우리나라에서는 Se 분석은 먹는 물 등 비교적 유기물 등의 오염물 농도가 적은 시료에 한해서만 수행되고 있으므로 시료의 성상이 복잡한 하·폐수 등에서는 적절한 전처리 및 분석법에 대한 검토가 없는 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 HG-AAS에 의한 폐수의 Se

분석조건을 선정하기 위하여 고농도의 Se을 함유하고 있는 석유정제 폐수에 대하여 분석의 영향인자를 검토함으로써 향후 Se의 제반 연구에 필요한 분석 방법의 기초를 마련하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 분석장치

2.1.1. 인공 석유정제폐수

본 실험에서는 Appleton과 Cain (1995)에 의하여 석유정제 시설에서 유출되는 폐수의 주요 성분으로 알려지고 Peterson (1999)이 사용한 인공 석유정제 폐수(SRWW)¹⁶를 변형하여 사용하였다. 인공 석유정제 폐수의 조성은 Table 1과 같은 보존 용액 A, B, C를 각각 50 mL, 5 mL, 5 mL를 취하여 순수로 1000 mL로 하였으며, 시료의 조성성분에 의한 간섭을 비교하기 위하여 10배 농축 인공 석유정제 폐수를 조제하였다. 또한 유기물 및 석유화합물에 의한 영향을 검토하기 위하여 acetate 및 petroleum을 첨가하였으며, 유기성 Se(org.)와 Se(IV)가 Se(VI)로의 산화효율을 확인하기 위하여 seleno-DL-methionine을 첨가하였다.

Table 1. Compositions of synthetic oil refinery wastewater (SRWW) (g/L)

	Stock A	Stock B	Stock C
Na ₂ SO ₃	3.2	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.3
NaCl	6.0	MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.014
		CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.025
		ZnCl ₂	0.58
		FeSO ₄ · 7H ₂ O	1.5
		KH ₂ PO ₄	136.0
		NaOH	16.0

1) COD 1000 mg/L and 2000 mg/L as acetate

2) 5% petroleum and 10 µg/L seleno-DL-methionine for acid digestion experiment

2.1.2. 표준용액의 조제 및 분석시약 17

(1) Se(IV)(selenite) 표준원액

Sodium selenite ($\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3.329 g을 녹인 후 HCl (35%) 10mL를 넣고 초순수로 1000 mL로 하였다 (1000 mg/L 보존용액).

(2) Se(VI)(selenate) 표준원액

Sodium selenate (Na_2SeO_4) 2.393 g을 (1)과 동일하게 조제하였다 (1000 mg/L 보존용액).

(3) Se(org.)(Organic selenide) 표준원액

Seleno-DL-methionine ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Se}$) 2.490 g을 (1)과 동일하게 조제하였다 (1000 mg/L 보존용액).

(4) HG-AAS 검량선용 표준용액

Se(IV)표준원액을 희석하여 검량선을 작성하였다.

(5) 분석용 HCl과 순수

모든 실험에 사용되어진 HCl (특급, 35%)은 헬륨가스(99.0%, 90 mL/min)로 3시간이상 퍼지시켜서 사용하였으며, 순수는 Milipore사의 Gradient Rias 5를 이용하여 18 $\text{M}\Omega$ 로 제조하여 사용하였다.

2.1.3. 분석장치

분석에 사용된 HG-AAS의 조건은 Table 2와 같으며, 수소화물 발생장치는 Fig. 1에 모식화하였다.

분석시 HG-AAS에 대하여 ①Sample 10개 분석후 drift를 모니터링하고 ②표준용액을 반복 측정하여 RSD를 2%이하로 유지하였으며 ③Sample 10개마다 검량선을 재작성하였다. 시료의 산화 및 분해에 사용한 초단파(microwave) 분해 장치는 압력 안전장치가 부착된 100 mL의 테프론 용기 14개를 장착할 수 있는 CEM사

Table 2. HG-AAS conditions for Se analysis

Descriptions	Condition
AAS (Varian, SpectraAA-200)	
Wavelength	196.0 nm
Electric current	10.0 mA
Acetylene pressure	0.2 kg/cm ²
Air pressure	1.3 kg/cm ²
Hydride generation apparatus (Varian, VGA 77)	
Argon	50 psi
Sampling time	0.50 min
Reaction time	0.45 min
Acid carrier	(9+1) HCl sol.
Reducing agent	0.6 w/v% NaBH ₄ (in 0.5 w/v% NaOH sol.)

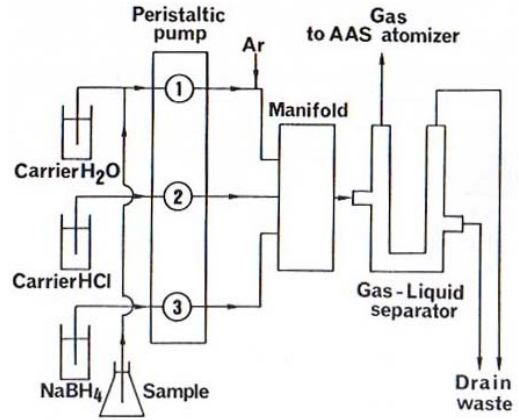


Fig. 1. Hydride generation system for selenium analysis

(미국)의 MARS 5 (최대출력 1200 W, 최대압력 500 psi)를 사용하였다.

2.2. 실험조건 및 방법

2.2.1. 환원을 및 회수를 실험조건

환원을 및 회수율을 검토를 위하여 Table 3의 농도 조성으로 실험을 수행하였다.

Table 3. Factorial experimental design test condition

Item	Condition A		Condition B		Condition C	
	Se(VI)	Se(IV)	Se(VI)	Se(IV)	Se(VI)	Se(IV)
10	0	0	10	5	5	
Conc.	20	0	0	20	10	10
($\mu\text{g/L}$)	30	0	0	30	15	15
	40	0	0	40	20	20

2.2.2. Se(VI)에서 Se(IV)로의 환원 실험

석유정제폐수에서 HG-AAS의 적절한 전처리 조건을 선정하기 위하여 Table 3의 A에 해당하는 4가지 Se(VI) 농도로 조성한 농축 인공 석유정제폐수, 인공 석유정제폐수, 초순수에 대하여 Se(VI)에서 Se(IV)로의 환원을 실험을 수행하였다. 환원실험을 수행하기 전에 HG-AAS의 최적 검출농도범위를 선정하기 위하여 0~250 $\mu\text{g/L}$ 범위의 Se(IV) 표준용액을 검토하였다.

(1) HCl 첨가량에 따른 환원 실험

각 시료 10 mL에 분석용 염산을 1 mL간격으로 10 mL

까지 주입하여 뚜껑을 느슨하게 닫고 항온수조에서 20분 동안 가열한 후 방냉하여 분석하였다.

(2) 시료량에 따른 환원 실험

각 시료 5 mL, 10 mL, 20 mL, 30 mL에 시료용액의 50% 및 100%에 해당되는 분석용 염산을 주입하고 이하 (1)과 동일한 방법으로 실험하였다.

(3) 반응시간에 따른 환원 실험

각 시료 10 mL에 시료용액의 50% 및 100%에 해당되는 분석용 염산을 주입하여 (1)과 동일한 조건에서 10분, 20분, 30분, 60분 가열하여 분석하였다.

2.2.3. Se(IV)와 Se(VI)의 회수 실험

석유정제폐수의 조성성분이 Se(IV)와 Se(VI) 회수율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Table 3의 조건으로 조성된 시료에서 실험을 수행하였다. 또한 유기성분이 Se 회수율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 acetate로 1000 mg/L, 2000 mg/L의 유기물 농도를 조성하였다. 최종적으로 유기성분과 석유 화합물의 분해 및 유기성 Se(org.)의 산화를 위하여 초단파 및 습식 산분해법의 Se(IV) 회수율을 검토하였다. 초단파에 의한 산분해과정 및 조건은 Wang의 실험을¹⁸, HNO₃/HClO₄ 산분해 과정은 Cutter의 실험을⁸, KMnO₄ 산분해 과정은 Standard method¹⁷을 참고하였다.

(1) 초단파 분해 (microwave digestion)

초단파 분해 장치의 조건은 Table 4와 같다.

Table 4. Working program of the microwave system

Step	Power (%)	Pressure (psi)	Time (min)
1	100	180	5
2	80	180	10
3	-	-	10
4	100	180	5
5	80	180	10

(2) HNO₃/HClO₄ 분해

50 mL 비이커에 시료 2 mL와 5 mL HNO₃을 첨가하여 3시간 동안 가열한 후 0.2 mL HClO₄를 첨가하여 다시 3시간 동안 가열한 다음 시료가 건조되지 않도록 주의하면서 약간의 수분이 남을 때까지 증발시킨다. 이러한 HNO₃/HClO₄ reflux 과정을 한번 더 반복한후 HNO₃를 5 mL만 첨가하여 3시간 가열한 후 건조되지 않도록

증발시킨 후 10 mL의 4 M 염산을 넣고 잔류물을 용해시켜 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 용액 1 mL를 초순수로 희석하여 2% K₂S₂O₈용액을 0.5 mL 첨가하였다.

(3) Permanganate 분해

시험관에 시료 5 mL와 25% H₂SO₄ 5 mL 및 5% KMnO₄ 용액 1 mL를 넣고 항온 수조에서 1시간 가열하여 방냉한 후 hydroxylamin hydrochloride 용액을 몇 방울 첨가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준용액의 적정범위

Se(IV)의 농도를 0~250 μg/L까지 조성하여 전처리 과정이 없이 흡광도를 측정된 결과 Fig. 2와 같이 Se(IV) 농도 약 50 μg/L이상부터는 일차식을 만족하지 않았으므로 HG-AAS 분석법에 의한 최적의 농도범위를 0~50 μg/L으로 선정하고 표준용액 및 시료의 분석을 수행하였다.

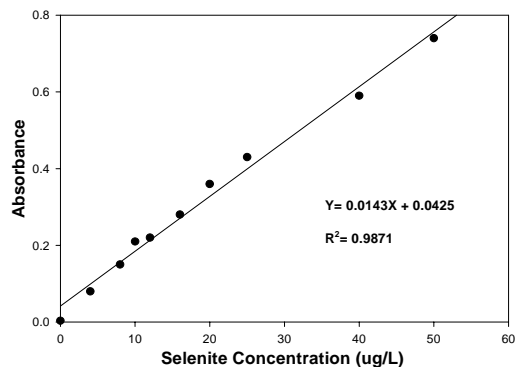


Fig. 2. Absorbance of Se(IV) by HG-AAS under various concentrations.

3.2. Se(VI)에서 Se(IV)로의 환원율

3.2.1. 염산 첨가량에 따른 Se(VI) 환원율

염산의 첨가량에 따른 Se(VI)의 평균 환원율은 Fig. 3과 같이 초순수 및 인공 석유정제 폐수에서는 염산이 7 mL 첨가시에 약 90%이상의 Se(VI)가 Se(IV)로 전환된 반면 10배 농축 인공 석유정제 폐수에서는 약 80%정도만 전환되었다. 또한 초순수 및 인공 석유정제 폐수에서는

염산 첨가에 따라 지속적으로 환원율이 상승하였으며 10 mL 첨가시의 최종 환원율은 각각 98.6%, 97.5%으로 대부분의 Se(VI)가 Se(IV)로 전환되었다. 이는 Vijan과 Leung⁷의 연구 결과 시료내의 염산 농도가 4.5 M에서 Se(VI)의 전환율이 상승하기 시작하여 7.5 M에서 대부분의 Se(VI)가 Se(IV)로 환원되었다는 보고와 유사하다. 그러나 10배 농축 인공 석유정제 폐수에서는 10 mL 염산이 첨가된 최종 환원율이 약 82~84% 정도로 폐수의 조성 성분이 Se(VI)의 Se(IV)로의 환원을 방해하였거나 AAS 정량분석시에 간섭 작용을 하는 것으로 나타났다. 이상의 실험 결과 Se(IV) 환원을 위한 염산 첨가량은 시료량에 대하여 100%를 주입하는 것이 적절한 것으로 나타났다.

3.2.2. 시료량에 따른 Se(VI) 환원율

시료량에 따른 Se(VI)의 평균 환원율은 Fig. 4와 같이 염산을 시료량에 대해 50% 첨가한 경우 초순수에서는 82.9%, 10배 농축 인공 석유정제 폐수에서는 58.0%, 인공 석유정제 폐수에서는 76.6%이었으며 염산 첨가량을 100%로 증가한 경우에는 환원율은 각각 98.8%, 79.5%, 96.2%로 상승하였다. 그러나 모든 시료에서 시료량 증가에 따라 환원율은 감소하는 양상을 보였으므로 시료 10 mL에 염산 10 mL를 주입하여 환원 처리하는 것이 적절한 것으로 나타났다.

3.2.3. 반응시간에 따른 Se(VI) 환원율

반응시간에 따른 Se(VI)의 평균 환원율은 Fig. 5와 같이 모든 시료에서 30분 가열시에 대부분의 Se(VI)이 Se(IV)로 전환되었으며 가열시간을 증가하여도 더 이상의 환원은 일어나지 않았다. 한편 초순수와 인공 석유정제 폐수의 최종 환원율은 약 99% 및 98%였으나 10배 농축 인공 석유정제 폐수는 약 88% 정도로 고농도 조성성분이 Se(VI) 환원에 영향을 주는 것으로 나타났다. 이상의 실험결과는 Standard methods¹⁷의 시료량 5 mL에 염산을 5 mL 첨가하여 20분간 반응하도록 제시한 것과는 다소 차이를 보였으나 이는 폐수의 조성성분에 의한 간섭으로 사료된다. 따라서 폐수내의 Se(VI) 환원의 안정성을 고려하여 염산 첨가량, 시료량, 반응시간에 대한 환원조건을 Table 5와 같이 선정하여 이하의 회수를 실험을 수행하였다.

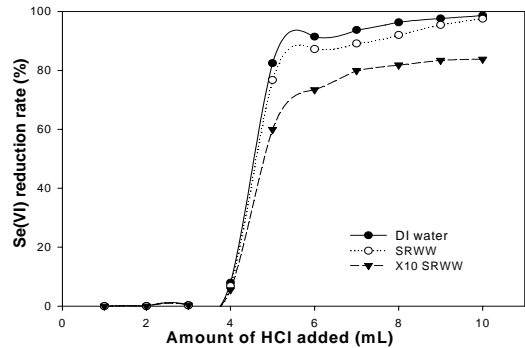


Fig. 3. Reduction rates of Se(VI) with addition of HCl.

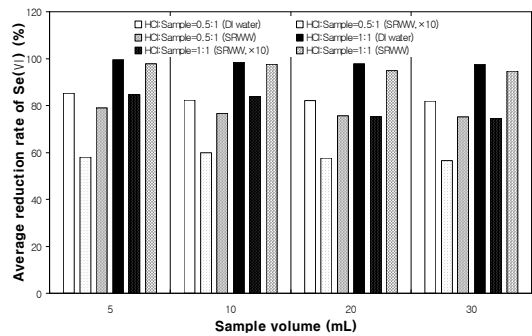


Fig. 4. Reduction rates of Se(VI) with addition of HCl for each solution volume.

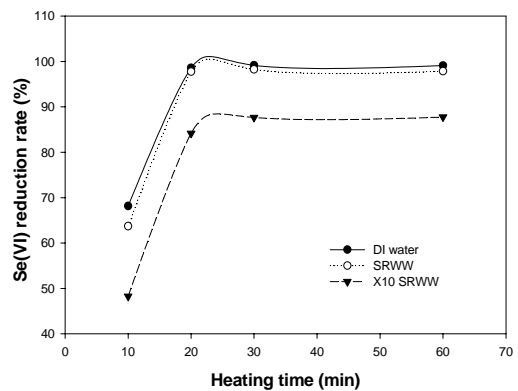


Fig. 5. Average reduction rates of Se(VI) for each concentration at different heating time.

Table 5. Experimental conditions for reduction from Se(VI) to Se(IV) in SRWW

Items	Condition
Sample	10 mL
Addition of HCl	10 mL
Boiling time	30 min

3.3. Se(IV)와 Se(VI)의 회수율

3.3.1. 석유정제 폐수의 조성 성분에 의한 Se 회수율

폐수의 조성성분에 의한 Se 회수율 실험을 수행하여 시료에 따른 Se 화학종 및 조성 농도에서의 Se 회수율을 평균한 결과 Table 6와 같이 나타났다. 시료에 용해된 Se(IV)와 Se(VI)는 초순수에서는 대부분이 회수되었으며 인공 석유정제 폐수에서도 약 98%의 좋은 회수율을 나타내었다. 그러나 10배 농축 인공 석유정제 폐수에서는 초순수에 비해 약 10%, 석유정제 폐수에 비해 약 8% 정도 낮은 회수율을 보였으므로 인공 석유정제 폐수의 조성성분이 Se(VI)의 환원 및 AAS 정량분석에 간섭 작용하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Se 농도와 화학종에 따른 회수율을 비교한 결과 대부분의 시료에서 Se 농도에 따른 회수율은 그다지 차이가 없었으나 Se(IV)만으로 조성된 시료의 회수율이 가장 높았고 다음으로 Se(IV)와 Se(VI) 복합시료, Se(VI) 시료의 순으로 화학종에 따른 회수율의 차이를 보였다.

Table 6. Average selenium recovery rate for various Se species samples

Composition of selenium species	Selenium recovery rate, %		
	DI water	SRWW (×10)	SRWW
Se(IV) only	101.3	93.0	98.7
Se(IV)+Se(VI)	99.3	90.1	98.5
Se(VI) only	98.6	87.4	97.7

3.3.2. 석유정제 폐수의 유기물 농도에 따른 Se 회수율

유기물 농도에 따른 인공 석유정제 폐수의 Se(IV)와 Se(VI)의 회수율을 검토한 결과 Table 7과 같이 나타났다. COD 1,000 mg/L인 경우 10배 농축 인공 석유정제 폐수에서는 Se 화학종에 의한 환원율을 거의 차이가 없었으나 인공 석유정제 폐수에서는 Se(IV) 시료가

87.3%, Se(IV)와 Se(VI) 복합 시료가 84.1%, Se(VI) 시료가 81.0%로 화학종에 따른 회수율의 차이를 보였다. 또한 COD 2,000 mg/L인 경우 10배 농축 인공 석유정제 폐수에서는 Se(IV) 시료에서 가장 좋은 회수율을 보였으며, 인공 석유정제 폐수의 Se 회수율도 Se(IV) 시료가 84.0%, Se(IV)와 Se(VI) 복합시료가 81.3%, Se(VI) 시료가 77.2%로 10배 농축 인공 석유정제 폐수와 마찬가지로 Se(IV) 시료의 회수율이 높았다. 이상의 결과 Fig. 6과 같이 유기물이 존재하지 않는 인공 석유정제 폐수의 Se 회수율은 90% 이상이였으나 폐수의 조성성분이 10배 높아짐에 따라 HG-AAS 정량분석시에 약 20~25%의 간섭작용을 보이고 유기물 농도가 1,000 mg/L에서 2,000 mg/L로 상승함에 따라 약 3~5% 정도 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

Table 7. Average selenium recovery rate for various Se species samples

Composition of selenium species	Selenium recovery rate, %			
	COD 1,000 mg/L		COD 2,000 mg/L	
	SRWW (×10)	SRWW	SRWW	SRWW
Se(IV) only	63.6	87.3	61.0	84.0
Se(IV)+Se(VI)	63.6	84.1	58.7	81.3
Se(VI) only	63.5	81.0	58.7	77.2

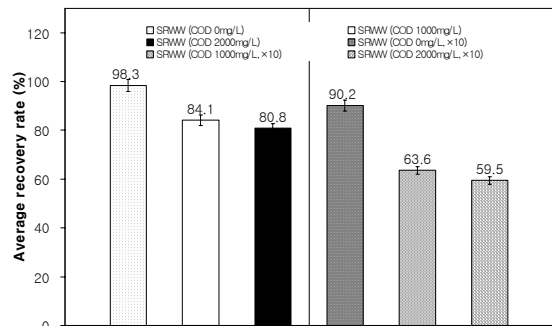


Fig. 6. Comparison of average recovery rates for various conditions.

일반적으로 유기물 분해를 위해서 산분해를 수행하는데 이 과정에 Se 화학종은 최종산화상태인 Se(VI)로까지 산화한다. 따라서 석유정제 폐수의 유기물분해 및 Se 산화효율이 가장 좋은 산분해법을 선정하기 위하여

$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ 분해, KMnO_4 분해 및 초단파 분해에 대하여 Se 회수율을 검토하였다.

3.3.3. 석유정제 폐수내의 selenium 산화

인공 석유정제 폐수 (COD 2,000 mg/L)에 대하여 3가지 산분해를 수행한 결과 Fig. 7과 같이 산분해전에 약 50~80%이었던 Se 회수율은 모든 산분해후에는 90% 이상으로 증가하였다. 또한 산분해전에는 Se 농도의 증가에 따라 회수율이 감소하였으나, 산분해후에는 농도의 증가에 따른 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 petroleum 5%, selenono-DL-methionine 10 $\mu\text{g/L}$ 인 인공 석유정제 폐수 (COD 2,000 mg/L)에 대해 3가지 산분해를 수행한 결과 Fig. 8과 같이 Se 회수율은 모든 산분해에서 유기성 Se(org.)와 석유화합물이 첨가되지 않은 SRWW와 마찬가지로 약 90% 이상으로 나타났다. 이는 유기성 Se(org.)가 Se(VI)로 대부분 산화되었으며 유기성 분인 아세트산과 석유 화합물도 분해가 거의 이루어진 것을 보여준다. 이상의 3가지 산분해에 의한 Se 평균 회수율을 비교한 결과 Fig. 9와 같이 3가지 산분해에 의한 산화 및 분해 효율은 유기 Se(org.) 및 석유 화합물을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 큰 차이가 없었으며 모든 시료에서 초단파에 의한 유기물 분해 및 Se 산화 효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 초단파 분해에 비해 $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ 산분해의 Se 회수율은 약 1.1~1.15%, KMnO_4 산분해에서는 5.0~5.3% 정도 낮은 것으로 나타났다. 이상은 Park와 Kim¹⁹의 계란시료와 건조 돼지고기 시료를 HNO_3 를 이용하여 대기압하의 낮은 온도의 열판에서 분해시키는 beaker법과 microwave 법을 비교한 Se 회수율 실험에서는 microwave의 산분해 효율이 매우 저조한 것으로 보고한 것과는 다소 상이한 결과를 보였다. 이러한 결과에 대하여 Park와 Kim은 microwave 에너지가 온도의 급격한 상승을 일으킴으로서 시료의 분해과정에서 다량 Se의 휘발성종이 다량 생성되고 형성된 휘발성 Se 및 Se 화학종이 다시 용액속으로 용해되지 않고 시료를 이동하는 과정에서 휘발되기 때문이라고 보고하였다. 그러나 본 실험에서는 유기성 Se(org.) 및 Se(IV)이 90%이상 회수되었으므로 초단파 산분해 과정에서 휘발성 Se의 생성은 일어나지 않은 것으로 판단된다.

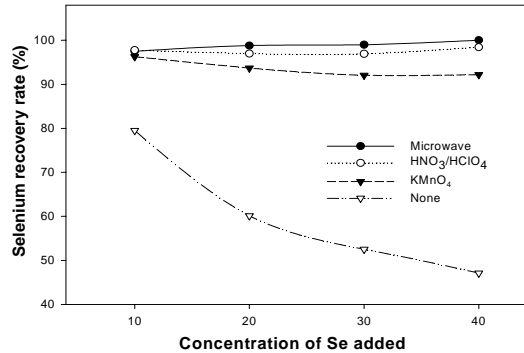


Fig. 7. Selenium recovery rate for various acid digestion procedures in SRWW (COD: 2,000 mg/L).

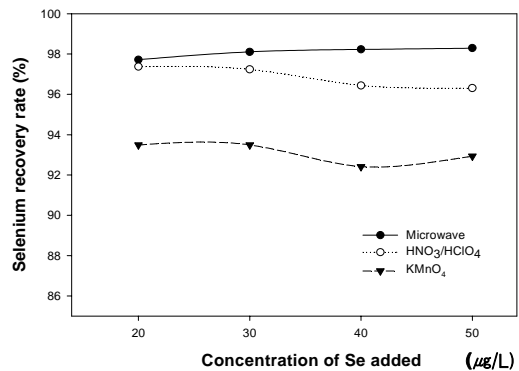


Fig. 8. Selenium recovery rate for various acid digestion procedures in SRWW (COD: 2,000 mg/L) added 5% petroleum and 10 $\mu\text{g/L}$ selenomethionine.

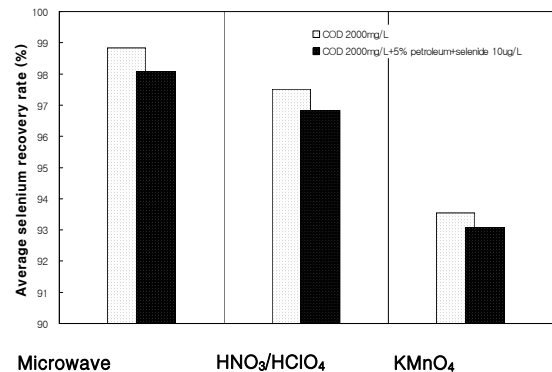


Fig. 9. Comparison of average selenium recovery rate in SRWWs under various acid digestion procedures.

4. 결 론

본 연구는 석유정제 폐수의 Se 분석에 미치는 영향을 검토하고 적절한 조건을 선정하기 위하여 수행되었다. Se(VI)의 Se(IV)로의 환원 실험과 여러 가지 조건하에서 Se의 회수 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 우선 석유정제폐수에서 Se(VI)의 Se(IV)로의 환원은 폐수량 10 mL, 염산 주입량 10 mL, 가열시간 30분의 환원조건에서 가장 안정된 환원을 보였다. 폐수의 조성성분과 유기물의 농도가 높은 경우에는 Se 회수율이 감소하였으므로 Se(IV)로의 환원전에 적절한 산분해가 필요한 것으로 나타났다. 따라서 3가지 산분해법에 의한 유기물 및 석유 화합물 분해 및 Se의 산화 효율을 검토한 결과 약 50~80% 범위였던 Se 회수율은 염산 처리전의 HNO₃/HClO₄ 분해, KMnO₄ 분해 및 초단과 산분해에서 모두 90%이상으로 상승하였다. 특히 초단과 산분해에 의한 Se 회수율이 가장 높았으므로 HG-AAS를 이용한 석유정제 폐수의 Se 분석시에는 초단과 산분해후 염산 처리의 적용으로 좋은 분석 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

1. 昇正子, “극미량 원소의 영향”, 233~236, 民音社, 1984.
2. World Health Organization, “Environmental health criteria 58: Selenium”, 22~23, World Health Organization, Geneva, 1987.
3. Kolbl, G., *J. of Chem.*, **48**, 185~197(1995).
4. Frankenberger, Jr. W. T., Benson, S., “Selenium in the Environment”, 69~117, Marcel Dekker INC., 1994.
5. Yoshii, O., Hiraki, K., Nishkawa, Y., Shigematsu, T., *J. of Bunseki Kagaku*, **26**, 91~97(1997).
6. Yiqiang, Z., Johnnie, N. M., Frankenberger Jr. W. T., *Environ. Sci. Tech.*, **33**, 1652~1656 (1999).
7. Vijan, P. N., Leung, D., *Anal. Chem. Acta.*, **120**(1), 141~146, (1980).
8. Cutter, G. A., *Anal. Chem.*, **57**(14), 2951~2995, (1985).
9. Bezile, N., Xu, R., Chen, Y. W., Huang, J., *Can. J. of Anal. Sci. Spectro.*, **42**(2), 56~62, (1997).
10. Tamari, Y., Ogura, H., *J. of Bunseki Kagaku*, **46**(4), 313~317, (1997).
11. Tamari, Y., Ogura, H., *J. of Bunseki Kagaku*, **46**(7), 605~610, (1997)
12. Martens, D. A., Suarez, D. L., *J. of Environ. Sci. Tech.*, **31**, 133~139, (1997).
13. Borella, P., Bargellini, A., Caselgrandi, E., Menditto, A., Patriarca, M., Taylor, A., Vivoli, G., *J. of Microchem.*, **58**, 325~336, (1998).
14. Bettinelli, M., Baroni, U., Pastorelli, N., *J. of Anal. Atom. Spectro.*, **3**, 1005~1011(1988).
15. Frankenberger, Jr. W. T., Engberg, R. A., *Environmental Chemistry of Selenium*, 28, Marcel Dekker INC., U.S.A., 1999.
16. Ho S. W., Oliver J. H., Hyunook K., *J. of Environ. Eng.*, **127**(2), 175~178(2001).
17. APHA-AWWA-WEF, “Standard methods for the examination of water and wastewater”, 19th eds., APHA AWWA WEF, 1995.
18. Wang, Z., Gao, Y., Belzile, N., *Anal. Chem.*, **73**(19), 4711~4716, (2001)
19. Kyung-Su park, Sun-Tae Kim, *Anal. Sci. Tech.*, **14**(6), 465~470, (2001)