

# HI 환원-PbSO<sub>4</sub>용해법을 이용한 ICP와 AAS에 의한 플라스틱 중의 납 정량 방법

이현자\* · 김상경 · 이세진 · 이현아

산업자원부 기술표준원 기간산업기술표준부 소재부품과  
(2004. 3. 25. 접수, 2004. 8. 9 승인)

## Determination of lead content in the plastic by ICP and AAS using HI reduction - PbSO<sub>4</sub> dissolution method

Hyun-Ja Lee\*, Sang-Kyung Kim, Se-Jin Lee and Hyun-A Lee

Materials & Components Standards Division

Agency for Technology and Standards

<sup>2</sup>Joongang-dong, Gwacheon, Gyeonggi, 427-716, Republic of Korea

(Received Mar. 25, 2004, Accepted Aug. 9, 2004)

**요약** : 플라스틱을 황산으로 탄화시키고 질산으로 산화 분해한 후 과잉의 황산과 질산을 증발·건조에 의해 제거한다. 이때 침전된 납화합물 (PbSO<sub>4</sub>)의 SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 이온을 염산산성에서 HI에 의해 H<sub>2</sub>S로 환원하여 휘발시킨 다음 납을 용해한후 AAS와 ICP로 측정하였다. PVC-Pb 표준시료 (690~34610mg/kg)를 이용하여 재현성 실험을 하였으며 예상농도에 대비하여 99.9% 이상의 정확성을 보였다. 정밀성은 AAS는 99.8%, ICP는 99.9%로 비슷하였다.

**Abstract** : Plastic was decomposed with nitric acid after being carbonized by sulfuric acid. Then excess sulfuric acid and nitric acid was removed by evaporating and drying. Precipitated SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ion of PbSO<sub>4</sub> was resolved itself into H<sub>2</sub>S by HI in hydrochloric acid and was volatilized. Then Pb<sup>+2</sup> was dissolved and was measured by AAS and ICP. The test for reproducibility using PVC-Pb standard material (690-34610mg/kg) was conducted and the accuracy was more than 99.9% compared with the estimated concentration. The precision by AAS was 99.8% and that of ICP was 99.9%.

**Key words** : Plastics; Lead; Hydroiodic acid reduction; AAS; ICP

### 1. 서 론

20세기 이후 환경문제가 인간의 생존문제로 인식되면서 세계 각국은 자국의 환경을 보호, 보존하기 위해 환경규제를 급속하게 강화해가고 있다. 이러한 환경규

제는 WTO (세계무역기구 ; World Trade Organization) 체제하에서 자유무역을 제한하는 기술무역장벽으로 작용하고 있으며, 결국 자국의 환경 보호와 수입 규제를 통한 국내산업 보호라는 이중효과를 가져오는 수단으로 이용되고 있다.

세계적인 환경규제는 주로 선진국들에 의해 주도되고 있으며, 최근 유럽연합에서는 1일 ‘폐차처리지침 (Directive 2000/53/EC on End of Life Vehicles, '03.10

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-503-7998 Fax : +82+(0)2-509-7316

E-mail : hyunjia@ats.go.kr

제정) 및 전기·전자 장비 유해물질사용제한 지침 (RoHS : Restriction of the use of certain Hazardous Substance in electric and electronic equipment, 03.2 제정)을 제정됨으로서 유해중금속 (납, 카드뮴, 수은, 6가 크롬)이 포함된 자동차 및 가전제품은 EU시장에서 판매 할 수 없게 되어있다.<sup>1,2</sup>

최근 자동차에서는 재활용 및 연비향상을, 가전제품은 재활용을 위하여 부품·소재에 금속 대체소재로 플라스틱으로의 전환이 많이 이루어지고 있다. 이들 일부 부품에 사용되는 플라스틱에는 특성을 부여하기 위하여 중금속이 함유된 첨가제가 사용되고 있어 이들 제품에 대한 대체소재개발과 함께 정확한 중금속 함유량 파악을 위하여 시험평가기술의 표준화가 필요하다.

현재 플라스틱중의 중금속 분석방법으로는 카드뮴 분석방법만이 있으며, 납 정량을 위한 표준화된 규격이 없으며<sup>3</sup>, 일부 산업체에서는 국제규격으로 제정된 고무중의 납 정량방법을 적용하고 있는 실정이다.<sup>4-7</sup> 따라서 본 연구에서는 플라스틱 중의 납 분석방법의 확립을 위하여 현재 중금속 분석장비로 널리 활용되고 있는 원자흡수분광기(AAS; Atomic Absorption Spectrophotometry)와 유도결합플라스마방출분광기(ICP; Inductively Coupled Plasma)를 이용한 분석방법을 표준화하고자 하였다.

## 2. 이 론

### 2.1. 시료 분해법

유기화합물 중 무기물 분석을 위한 유기물 분해법으로 1)회화법 2)과염소산-질산 분해법 3)황산-질산 분해법이 있다.

#### 2.1.1. 회화법의 문제점

유기물 중 납 분석을 위한 ASTM D3335에서는 475~500 °C에서 회화하도록 소개하고 있으나 500 °C 이상의 온도에서는 납이 휘발하므로 낮게 측정됨을 주의하고 있다(ASTM D 3335 9.5 note4).<sup>8</sup> 또한 회화시 전기로의 온도를 500 °C로 정확하게 조절한다하여도 회화과정에서 유기물이 점화되면 고온의 열이 발생되어 이때 납의 일부가 휘발되면서 농도가 감소하는 등 대부분 원소들이 400 °C부터 서서히 온도가 증가함에 따라 휘발하여 감소하고 있음을 보여주고 있다. 그러므로 플라스틱 중 납 분석을 위한 회화법에 의한 시

료전처리방법은 납의 정량법으로는 부적합하다.

#### 2.1.2. 플라스틱의 분해

플라스틱류는 [과염소산+질산]분해법으로는 분해되지 않으며 [황산+질산]의 혼산을 가하여도 분해되지 않는다. 먼저 플라스틱을 진한 황산에 가열하여 탈수시키고 탄화과정을 거친 후에 질산을 가하여 산화시켜야 분해가 된다.<sup>9</sup> 그러나 플라스틱에 존재하는 납은 황산의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과 결합하여 PbSO<sub>4</sub>의 난용성 흰색 침전물로 남게되므로 납 분석에 어려움을 준다.

### 2.2. HI 환원법에 의한 PbSO<sub>4</sub> 용해

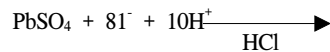
유기물을 제거하기 위하여 사용된 황산의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과 Pb<sup>+2</sup> 이온의 결합에 의하여 PbSO<sub>4</sub>의 흰색 침전물이 생성된다. PbSO<sub>4</sub>의 침전물을 제거하기 위하여 과잉의 황산을 증발·건고 시킨 후에 염산산성 하에서 요오드화 수소산(HI)을 첨가하여 Pb와 결합된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온을 H<sub>2</sub>S로 환원시켜 휘발·제거하면 Pb<sup>+2</sup>이온은 용해되어 액상으로 존재하게 된다.<sup>10-12</sup>

이때 Sn, Sb, As도 휘발하여 matrix 제거효과를 가져온다.

1단계 : 유기물 파괴

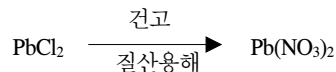
2단계 : 황산 백연, 건고 → 과잉 황산 제거

3단계 : 염산용해, PbSO<sub>4</sub> 환원



4단계 : 가열, 농축, 건고 → 과잉 염산 및 I<sub>2</sub> 제거

5단계 : 질산용해 → 과잉 HI제거, Pb 질산염 변화



6단계 : 희석

7단계 : AAS 및 ICP 측정

## 3. 실험

### 3.1. 시약 및 기기

#### 3.1.1. 시 약

납의 표준용액은 원자흡광 분석용 1000 mg/kg 표준

용액을 필요 농도에 따라 희석하여 사용하였고, 시약은 전자급 분석용 시약을 사용하였다. PVC-RM은 Pb 농도별로 제조하였으며, 희석에 사용된 물은 Millipore R060 (Millipore-Milford, MA, USA)를 사용하여 18 MΩ·cm 이상의 초순수를 사용하였다.

3.1.2. 기 기

플라스틱 중의 납 분석에는 Perkin-Elmer 사의 5100PC AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer)와 3300DV ICP (Inductively Coupled Plasma)를 사용하였으며 측정조건은 Table 1와 같다.

Table 1. Instrumental Conditions for AAS and ICP

AAS (5100 PC)		ICP (3300 DV)	
Description	Condition	Description	Condition
Lamp Current	4 mA	RF power	1,300 watt
Slit Width	0.7	Coolant gas flow	15 L/min
Slit Height	Normal	Carrier gas flow	0.8 L/min
Wavelength	283.3 nm	Auxiliary gas flow	0.5 L/min
Time Constant	0.05 sec	Solution uptake rate	1.5 mL/min
Measurement Time	3.0 sec	Nebulizer	Cross-flow
Background Correction	Deuterium Lamp	Spray Chamber	Scott double pass spray
		Detector	SCD

3.2. 시료 전처리

시료 0.5 g을 코니칼비커 250 mL에 넣고, 황산 10 mL를 가한 다음 시계접시를 덮고 열판에서 플라스틱이 완전히 분해되며 탄화 될 때까지 저온으로 가열한다. 질산 20 mL를 조심스럽게 가하고, 가열하여 황산 백연을 강하게 낸다. 이 과정을 탄소가 완전히 분해될 때까지 반복한다. 비커의 안벽을 물로 세척하고 비커에 유리 고리를 걸고 시계접시를 덮은 후에 서서히 가열하여 증발 건조시켜 과잉의 황산을 완전제거 한다. 염산 20 mL를 가한 다음 서서히 가열하여 용해한 후 요오드화 수소산 2 mL을 첨가하여 용액을 농축시킨다. 농축된 용액은 냉각시킨 후에 질산 20 mL와 물 50 mL를 첨가하고 서서히 가열하여 과잉의 요오드화 수소산을 휘발시킨다. 투명해진 용액을 냉각시킨 후에 시료의 Pb 농도에 따라 희석량을 달리하여 부피 플라스크에 옮겨 넣고 물로 눈금까지 희석한다. 납 표준용액을 농도별 intensity값을 측정후 검정곡선을

작성하여 농도를 측정한다.

3.3. 재현성 시험

납 표준용액을 순수 PVC에 첨가하고 Fig. 1의 조작도와 같이 조작하여 AAS와 ICP로 측정하여 정확성을 구하였다.

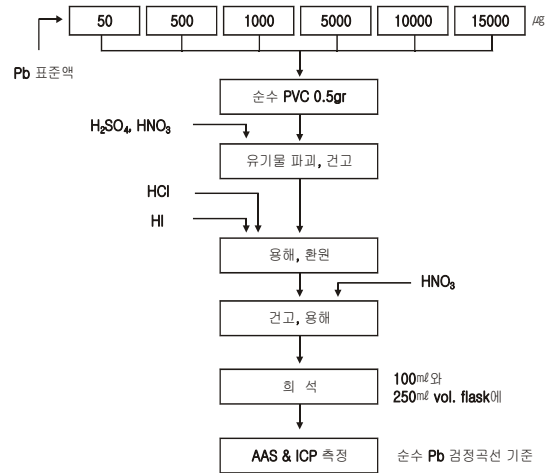


Fig. 1. Procedure for reproducibility test of PbSO<sub>4</sub> dissolution method by HI reduction with lead standard solution.

3.4. PVC 표준시료에 의한 정확성 시험

Table 2와 같이 순수 PVC에 PVC의 안정제로 사용되는 납 화합물을 납 농도별로 첨가하여 합성한 표준시료를 Fig. 2와 같이 6회 반복조작하여 AAS와 ICP로 측정, 정확성을 검토하였다.

Table 2. Lead concentration in PVC reference materials

구 분	P 0.1	P 1.0	P 2.0	P 3.0
mg/kg 단위	690	6860	20620	34610
% 단위	0.069	0.69	2.06	3.46

4. 결과 및 고찰

4.1. 납 표준시료에 의한 재현성

Table 3과 같이 AAS 및 ICP로 측정후 결과, 첨가된 납 표준물질의 예상농도에 대비하였을 때 농도

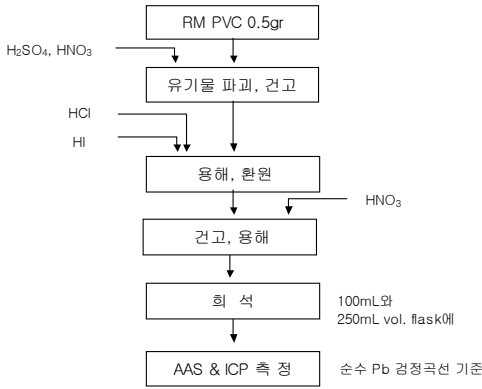


Fig. 2. Procedure for reproducibility test of PbSO<sub>4</sub> dissolution method by HI reduction with PVC reference materials.

Table 3. Reproducibility (n=6) of PbSO<sub>4</sub> dissolution method by HI reduction for lead standard solution

첨가된 Pb량 mg/kg	50	500	1000	5000	10000	
AAS	실측농도	~	498	997	4997	999
	표준편차		2.56	2.77	19.85	31.21
	정밀성 %		99.49	99.72	99.60	99.69
	정확성 %		99.60	99.70	99.94	99.94
ICP	실측농도	49.93	500	999	500	10007
	표준편차	0.23	1.85	2.65	12.08	25.23
	정밀성 %	99.58	99.63	99.73	99.76	99.75
	정확성 %	99.86	100	99.9	100.06	100.07

범위에 따라 상대편차가 달라 재현성이 조금씩은 차이를 보이고 있으나 평균적으로 99.7%의 높은 정확성을 보여주고 있다.

Fig. 3에서 보여주듯이 AAS 측정의 결과가 예상농도와 실제측정 농도의 상관계수 R<sup>2</sup>=1.00으로서 매우 일치하며 분석의 경향도 일정하게 높은 정밀성을 나타내었다. 예상농도에 대비하여 평균 2.07 μg 정도 낮게 측정된 결과를 보여주었으며, ICP 경우도 예상농도와 실제 측정 농도의 상관계수 R<sup>2</sup>=1.00으로서 매우 일치하였다. 분석의 경향도 일정하여 높은 정밀성을 나타내고 있음을 보여주었으며 예상농도에 대비하여 평균 1.53 μg정도 높게 측정된 결과를 보여주고 있다. Fig. 4에서는 AAS와 ICP 측정결과에 대한 재현성을 비교하고 있는데 ICP의 경우가 더 높고 일정함을 나타내고 있다.

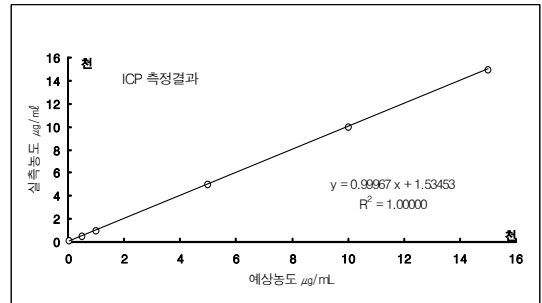
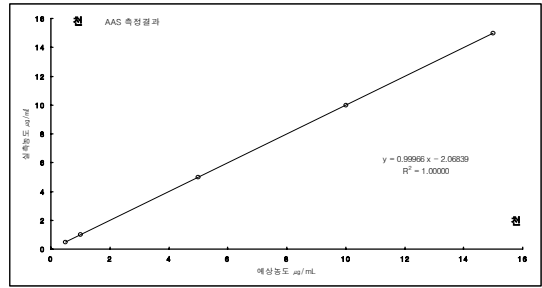


Fig. 3. Reproducibility(n=6) of PbSO<sub>4</sub> dissolution method by HI reduction with lead standard solution.

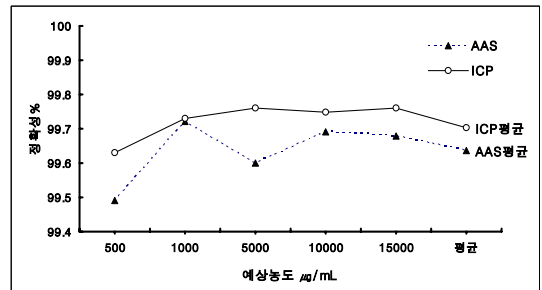


Fig. 4. Reproducibility of PbSO<sub>4</sub> dissolution method by HI reduction with lead standard solution of relative AAS and ICP.

#### 4.2. PVC 표준시료에 의한 정확성

Table 4와 같이 AAS와 ICP 측정 모두 높은 정밀성 (99.8%이상)과 재현성 (99.9%)을 보여주어 정확성이 높은 분석방법임을 보여주고 있으며, Fig. 5와 같이 참값인 예상농도에 대비했을 때 99.8%이상의 높은 정확성을 보여주었으며 AAS 보다 ICP의 정밀성이 높았다. 또한 예상농도와 실제 측정농도와의 상관 분석결과도 예상농도의 99.88%이상의 정확성으로 일치함을 보여주었으며, AAS 측정의 경우는 예상농도 보다 5 mg/kg정도 낮았고, ICP 측정의 경우는 2.7 mg/kg 정도 높게 측정되었다.

Table 4. Reproducibility (n=6) of PbSO<sub>4</sub> dissolution method by HI reduction for PVC reference materials

	예상농도 mg/kg	690	6860	20820	34610	평균
AAS	실측농도	688	6858	20815	34564	
	표준편차	1.58	11.88	23.02	58.6	
	정밀성 %	99.77	99.83	99.89	99.83	99.83
	정확성 %	99.71	99.97	99.98	99.87	99.88
	실측농도	689	6859	20816	34613	
ICP	표준편차	1.39	8.91	14.29	20.66	
	정밀성 %	99.80	99.87	99.93	99.94	99.89
	정확성 %	99.78	99.99	99.98	100.01	99.94
	정밀성 % = (1-표준편차/평균) X 100					

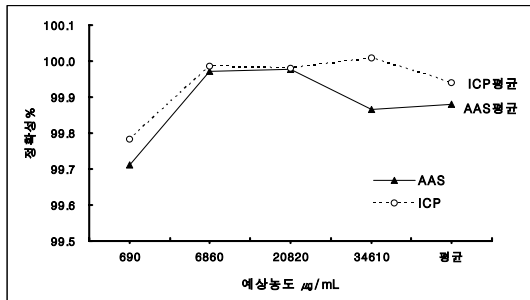


Fig. 5. Reproducibility(n=6) of PbSO<sub>4</sub> dissolution method by HI reduction with PVC reference materials.

### 4.3. 전처리 방법별 대비

Table 5과 Fig. 6 같이 PbSO<sub>4</sub>분리시 초산암모늄 용해법보다 요오드화 수소산 환원 용해법이 높은 정확성의 결과를 보여주고 있다. 침전형성 및 분리과정이 없이 납의 전 농도가 액상이동으로 손실 없이 분석되므로 정확성이 높다.

Table 5. Reproducibility test compare of PbSO<sub>4</sub> dissolution method by HI reduction vs filtered PbSO<sub>4</sub> dissolution method by NH<sub>4</sub>Ac for PVC reference materials

예상농도 mg/kg	690	6860	20820	34610	평균
PbSO <sub>4</sub> 분리-NH <sub>4</sub> Ac	불능	6832	20773	34532	
용해법-ICP		99.89	99.77	99.77	99.71
HI환원-PbSO <sub>4</sub> 용해법	689	6859	20816	34613	
	99.78	99.99	99.98	100.01	99.94

690 μg : PbSO<sub>4</sub>가 정량적 침전이 생기지 않아 제외

## 5. 결론

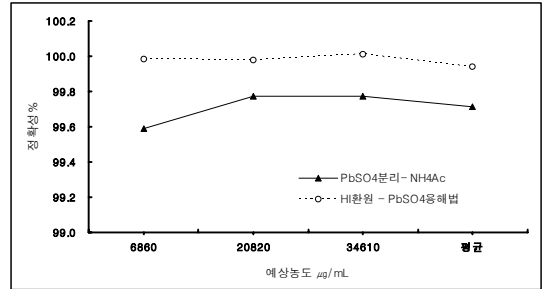


Fig. 6. Reproducibility compare of pre-treatment methods for PVC reference materials.

플라스틱 중에 납을 분석하기 위한 시료 전처리 방법으로 회화법의 경우 500 °C 이상에서는 납이 휘발하게 되고, [과염소산+질산]의 혼산 분해법과 [황산+질산]의 혼산 분해법으로는 플라스틱이 분해되지 않으므로, 시료에 1차 황산을 넣고 탄화과정을 거친 후에 2차 질산을 첨가하여 유기물을 산화과정에 의하여 분해시켰다. 이때 플라스틱에 존재하는 납은 황산의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과 결합하여 PbSO<sub>4</sub>의 난용성 흰색 침전물로 남게 되므로 요오드화 수소산을 가하여 용해시켰다. 요오드화 수소산 용해법의 경우 극미량(10~50μg) 분석이 가능하며, 예상농도에 대비하여 평균 99.7% 이상의 높은 정확성을 보여주었다. 또한 순수 PVC에 납 화합물 안정제를 납 농도별로 첨가하여 합성한 표준시료에 대하여 요오드화 수소산 환원법으로 전처리 하여 AAS와 ICP로 분석한 결과 참값인 예상농도에 대비하였을 때 99.8% 이상의 높은 정확성을 보여주었다.

## 참고 문헌

1. EU, "Directive 2000/53/EC of The European Parliament and of the Council", (2000).
2. EU, "Directive 2002/95/EC Restriction of the use of certain Hazardous Substance in electric and electronic equipment", (2002).
3. BS EN 1122 Plastics. Determination of cadmium. Wet decomposition method.
4. Belarra, M. A. : Azofra, C. : Anzano, J. M. J. *Anal. Atom. Spectrom.*, **3**, 591(1988).

5. Belarra, M. A. : Azofra, C. : Anzano, J. M. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **4**, 101(1989).
6. Belarra, M. A. : Azofra, C. : Anzano, J. M. *Analyst*. **115**, 955(1990).
7. ISO 6101-2 Rubber - Determination of metal content - Flame atomic absorption spectrometric method.
8. ASTM D3335 Standard Test Method for Low Concentrations of Lead, Cadmium, and Cobalt in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy.
9. Tobias, E. : RAlf P. : Rudi, V. *Talanta*, **53**, 347(2000).
10. Pijk, J. : Hoste, H. : Gillis, J. Proc. Intern. Symposium on Microchemistry, Oxford, p. 48(1960).
11. Šuicek, Z. : Povondra, P. Methods of Decomposition in Inorganic Analysis, CRC Press, Inc. 32-34,
12. Vandael, C. *Chim. Anal. (Paris)*, **44**, 295(1962).