

Analytic study on arsenic content in plastic materials

Jae-In Lee, Zel-Ho Choi^{*}, Ki-In Choi, Byung-Rae Ko¹, In-Suk Choi¹ and Hun-Sik Cho¹

Test & Standardization Center, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech.

Gasan-dong, Guemcheon-Gu, Seoul 153-901, Korea

¹*Korea Conformity Laboratories*

(Received November 23, 2012; Revised December 6, 2012; Accepted December 6, 2012)

플라스틱 소재의 비소 함유량 분석에 관한 연구

이재인 · 최철호^{*} · 최기인 · 고병래¹ · 최인석¹ · 조훈식¹

한국세라믹기술원 시험표준센터, ¹한국건설생활환경시험연구원

(2012. 11. 23. 접수, 2012. 12. 6. 수정, 2012. 12. 6. 승인)

Abstract: Quantitative analytical condition for arsenic in plastic materials by the flow injection-hydride generation-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry was studied. The plastic samples were dissolved by wet-acid digestion method and microwave-acid digestion method. The reproducibility and accuracy in this method was verified using of certified reference materials(CRMs) CRM-EC680k and CRM-EC681k. The analytical results agrees with certified value within the range of uncertainty. The results of CRM-EC680k were 4.1~4.3 mg/kg (certified value 4.1±0.5 mg/kg), and the results of CRM-EC681k were 28.9~30.6 mg/kg (certified value 29.1±1.8 mg/kg).

요 약: 연속흐름 수소화물 생성-유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기(FI-HG-ICP-AES) 이용하여 플라스틱 소재에 함유된 비소를 정량하기 위한 조건을 얻었다. 플라스틱 시료를 습식 산 분해 방법 및 마이크로파 산 분해 방법으로 전처리하여 시험 용액을 조제하였다. 인증표준물질(CRM)인 CRM-EC680k 및 CRM-EC681k를 사용하여 측정된 값과 인증값을 비교하여 분석 방법의 재현성 및 정확성을 확인하였다. 습식 산 분해 방법 및 마이크로파 산 분해 방법으로 전처리하여 FI-HG-ICP-AES로 측정된 결과 CRM-EC680k의 경우에는 4.1~4.3 mg/kg(인증값 4.1±0.5 mg/kg)이고, CRM-EC681k의 경우에는 28.9~30.6 mg/kg(인증값 29.1±1.8 mg/kg)이었다.

Key words: arsenic, HG-ICP-AES, HG-AAS, wet-acid digestion method, microwave digestion method

1. 서 론

비소(Arsenic)는 안료, 페인트, 염료, 갈륨비소(GaAs)

반도체, 난연제, 착색유리제조, 금속접착제, 살균제, 목재 방부제등 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있다. 특히 비소는 전기·전자 산업 및 자동차 산업에서

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-3282-2493 Fax : +82-(0)2-3282-2489

E-mail : zhchoi@kicet.re.kr

재료의 난연성을 부여하기 위하여 antimony, bismuth와 함께 무기계 난연제로 사용되고 있다. 일반적으로 비소를 함유한 합성수지 및 기타 플라스틱 제조업에서 원료들을 mixing할 때 비소에 노출되는 것으로 알려져 있으며, 비소는 산업 분야 이외에 공기, 물, 토양, 바위, 식물, 동물 체내 등 생태계 안에도 다양한 농도로 널리 분포하지만 인체에 유입되었을 경우 발생하는 독성으로 인하여 그 사용이 규제되는 물질이다.¹² 비소가 체내에 누적되어 생기는 결과로서 단시간 노출되어 발생하는 급성중독의 경우 두통, 현기증, 건망증 등과 함께 감각신경 마비가 뒤따르며, 만성적인 비소 중독 증상으로는 간, 골격, 근육, 신경 등 보다 넓은 범위의 신체조직에 영향을 주어 간염, 근육수축, 신장염 등의 질병을 야기한다고 알려져 있다. 비소는 원소 상태로는 거의 흡수되지 않으나 As(III), As(V)의 무기 화합물 형태로 소화기를 통해 신속히 흡수되며 As(III)가 As(V)보다 독성이 더 강한 것으로 알려져 있어 비소의 농도가 한계 농도 이상일 경우 화학적 형태를 확인하는 것이 필요하다. 이러한 비소의 독성과 유해성으로 국내에서는 유해화학물질관리법에서 비소 또는 그 화합물과 비소화합물을 0.1%이상 함유한 혼합물질은 유독물질로 규제하고 있으며 대기, 수질, 폐기물, 먹는 물, 식품 등 환경 전반에 걸쳐 법적기준치로서 그 농도를 규제하고 있다. 전기·전자 소재에 있어서도 국내 대표적인 전기·전자 제품 기업들이 친환경 부품으로의 전환을 위하여 비소 화합물의 사용을 금지하고 있으나 유해성분 분석 평가기술이 없기 때문에 제품의 관리와 대체기술 개발의 어려움을 겪고 있다. 그러므로 전기·전자 부품소재에 함유되어 있는 비소 화합물의 신뢰성 있는 data 확보와 향후 발생하는 비소 폐기물의 발생을 억제하기 위하여 비소 화합물의 최적의 시험 분석 평가 방법이 절실히 필요하다.

전기·전자 부품 소재의 대부분은 고분자 유기물로서 그 중에 함유되어 있는 중금속을 분석하기 위해서는 분석 물질의 손실 없이 유기물을 효과적으로 분해하여야 한다. 시료 분해 방법은 일반적으로 건식 회화법, 습식 분해법, 용융법, 가압 분해법이 있다. 비소는 증기압이 높고 가열에 의해 휘발되기 쉽기 때문에 분석 시 비소의 손실을 최소화하기 위해서는 산화성 조건에서 분해되어야만 한다. 따라서 건식 회화법과 용융법은 비소 분석에 적합하지 않으며 시료에 함유되어 있는 미량의 비소를 정량하기 위해서 마이크로파 산 분해법과 습식 산 분해법을 시료의 분해 방법으로

선택하였다. 플라스틱 시료의 경우에는 여러 가지 방법으로 시료를 분해할 수 있다. 즉 KS M 3210⁴ 플라스틱-카드뮴 정량 방법-습식분해법, KS M 3211 플라스틱중의 납 정량 방법 또는 IEC 62321⁵의 전기전자 제품-6 가지 규제 물질(납, 수은, 카드뮴, 6 가 크롬, PBB, PBDE) 정량 방법의 전처리 방법 중의 하나인 마이크로파 분해방법을 이용하여 플라스틱 시료를 황산, 질산 및 과산화수소 등으로 전처리하였다. KS M 3210 플라스틱-카드뮴 정량 방법-습식분해법의 인용에서는 황산과 질산 그리고 과산화수소의 혼산으로 분해시킬 수 있으며, KS M 3211⁴ 플라스틱중의 납 정량 방법의 플라스틱 시료를 분해하는 방법을 인용하여 황산 및 질산으로 전처리할 수 있다. 과산화수소 용액을 가할 때는 용액이 튀는 경우가 있으므로 반드시 flask의 덮개를 해야 한다. 앞서 설명한 상압 산분해법으로 마이크로파를 이용하여 시료를 분해하는 경우에는 시료를 마이크로파오븐에서 미리 정해진 분해 프로그램에 따라 분해한다.⁶⁻¹⁰ 습식 산 분해법에 사용되는 산류로는 질산, 황산, 과염소산 등이 있고 산화촉진제로 과산화수소를 사용하였다. 시료의 분해에 사용되는 산류들은 고순도로서 금속 성분이 고도로 통제된 시약을 사용하여야 한다. 플라스틱과 같은 다량의 유기물질을 제거하기 위해서는 단일산 보다는 황산-질산, 질산-과염소산, 질산-황산-과염소산과 같은 혼합산을 사용한다. 따라서 전기·전자 소재 중 비소의 분석 방법으로 분석 물질의 영향 없이 플라스틱 소재를 효과적으로 분해할 수 있는 혼합산을 선택하여 습식 분해하는 방법을 수행하였다.

본 연구에서는 전기·전자 제품의 플라스틱 소재에 함유된 비소화합물을 정량하기 위하여 플라스틱 소재의 전처리 시 비소화합물의 휘발에 의한 손실을 방지할 수 있는 전처리 방법과 플라스틱 소재에 함유된 미량의 비소를 연속흐름 수소화물 생성-유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기(FI-HG-ICP-AES)¹¹⁻¹³로 정량하는 방법을 확립하고자 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

황산, 질산, 과산화수소, 염산, 수산화나트륨 등 실험에 사용된 모든 시약들은 특급을 사용하였으며, 정제수는 1차적으로 증류된 것을 탈이온화한 3차 초순수 증류수를 사용하였다. Potassium iodide, L(+)-ascorbic acid, arsenic (V) pentoxide hydrate, sodium

tetrahydroborate 등의 시약은 Sigma aldrich사의 시약을 구입하여 사용하였다. Potassium iodide-ascorbic acid solution은 사용하기 전에 potassium iodide 5 g 과 L(+)-ascorbic acid 10 g을 물 100 mL에 용해하여 조제하였으며, sodium tetrahydroborate solution은 수소화물 생성 장치 제조사의 권고대로 조제하되 사용 당일 조제하였다. As(III) 표준용액(1,000 mg As/L)은 As₂O₃ 1.320 g을 1,000 mL volumetric flask에 넣고 NaOH 2 g을 첨가하여 용해시킨 다음 물로 눈금까지 채우고 섞어 조제하였다. 묽은 As(III) 표준용액은 As(III) 표준용액(1,000 mg As/L)을 염산과 물을 가하여 조제하였다. As(V) 용액(100 mg As/L)은 99.99%의 arsenic pentoxide 0.153 g을 1,000 mL volumetric flask에 넣고 10% 염산을 가하여 용해시킨 다음 눈금까지 채우고 섞어 조제하였다. 묽은 As(V) 용액(5 µg/L, 10 µg/L 및 15 µg/L)은 10% 염산을 가하여 조제하였다. 모든 초자는 10% 염산과 3차 증류수로 세척한 다음 건조하여 사용하였다. 비소가 함유된 polyethylene 인증표준물질(CRM, certified reference materials) CRM-EC680k와 CRM-EC681k은 유럽위원회의 표준물질연구원(IRMM, Institute for reference materials and measurements)로부터 구입하여 사용하였다. As 원소분석을 위하여 Perkin-Elmer사의 Optima 5300DV 유도 결합 플라즈마 원자 방출분광기(ICP-AES)를 이용하였으며, 수소화물 생성 장치는 Varian사의 VGA77-77을 사용하였으며, Fig. 1의 모식도와 같다. 시료 전처리용 마이크로파 분해 장치는 CEM corporation사의 MARSX를 사용하였다.

2.2. 시험 용액 조제 및 정량

2.2.1. 습식 산 분해

Fig. 2와 같은 조작으로 시료 약 0.5 g을 0.1 mg까

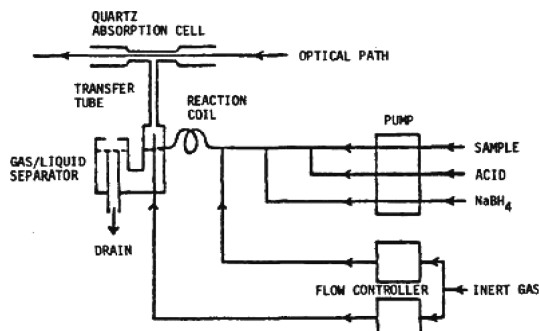


Fig. 1. Schematic representation of hydride generator.

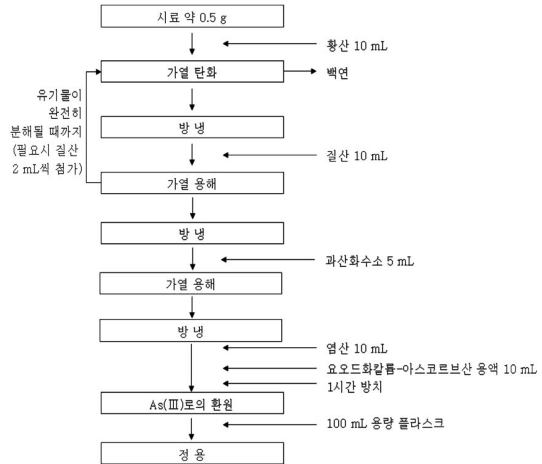


Fig. 2. The flow chart for preparation of sample solution in digestion apparatus.

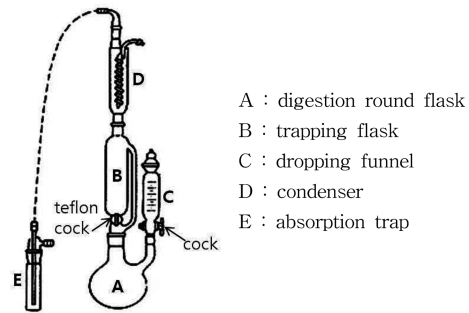


Fig. 3. Example of digestion apparatus.

지 정확히 달아 Fig. 3의 250 mL round flask에 넣고 진한 황산(ρ 1.80 g/mL) 10 mL를 넣은 다음 환류 냉각기를 장착하고 냉각수를 흘려보내고 tefflon cock를 잠그고 높은 온도에서 약 15 분 동안 가열하여 유기 물질을 탄화시키고 백연이 발생되도록 약 5 분간 가열하였다. 가열을 멈추고 충분히 방냉한 다음 dropping funnel을 통하여 진한 질산(ρ 1.40 g/mL) 10 mL를 가한 다음 다시 가열하였다. 백연이 발생하면 dropping funnel을 통하여 진한 질산 2 mL를 추가로 가한 다음 다시 백연을 발생시켰다. 황산의 백연을 발생시켰을 때 시료 용액의 색깔이 무색 또는 옅은 노랑색이 될 때까지 이 과정(백연-질산 첨가)을 반복하였다. 시료가 완전히 분해되면 가열을 멈추고 충분히 식힌 다음 dropping funnel을 통하여 과산화수소(ρ 1.10 g/mL) 5 mL를 조금씩 가하였다. 용액을 가열하고 시료용액이 투명해지면 가열을 중지하고 실온으로 냉각하였다. As(V)를 As(III)로 환원시키기 위하여 Potassium iodide-

ascorbic acid solution 10 mL와 진한 염산(ρ 1.18 g/mL) 10 mL를 dropping funnel을 통하여 주입한 다음 1 시간 동안 방치하였다. 냉각장치에서 round flask를 분리하여 용액을 100 mL volumetric flask에 옮기고 round flask를 물로 충분히 씻어 volumetric flask에 합친 다음 물로 눈금까지 채워 시험 용액으로 사용하여 수소화물 생성-유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(HG/ICP)으로 비소를 정량하였다.

2.2.2. 마이크로파 산 분해

Fig. 4와 같은 조작으로 시료 약 0.3 g을 0.1 mg까지 정확히 달아 microwave 분해용기(PTFE)에 넣고 진한 질산 8 mL와 과산화수소 2 mL를 가한 다음 반응이 종료되도록 15 분 정도 방치한 다음 반응 용기의 뚜껑을 닫아 밀폐하고 Table 1과 같은 예시로 마이크로 분해 프로그램을 사용하여 시료를 분해하였다. 분해용기를 상온으로 충분히 냉각하였다. 이때 고주파 분해용기는 상온까지 충분히 냉각한 다음 뚜껑을 열어야 질산 흡이 발생하지 않도록 하였다. 분해용기의 뚜껑을 열고 진한 염산 10 mL와 potassium iodide-ascorbic acid solution 10 mL를 가한 다음 1 시간 동

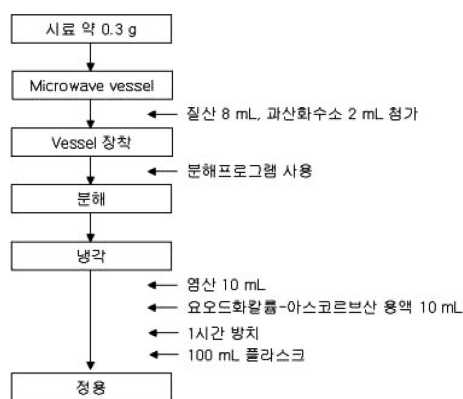


Fig. 4. The flow chart of preparation of sample solution in microwave digestion.

Table 1. Example for digestion program of microwave oven

| Step | Time [min] | Electric power [W] | Temperature [°C] |
|---------|------------|--------------------|------------------|
| 1 | 5 | 400 | 120 |
| 2 | 5 | 600 | 120 |
| 3 | 12 | 800 | 210 |
| 4 | 20 | 800 | 210 |
| Cooling | 30 | - | - |

Table 2. As content of certificated reference material (CRM)

| Name | Material | As (mg/kg) |
|------------|--------------|------------|
| CRM-EC680k | Polyethylene | 4.1 ±0.5 |
| CRM-EC681k | Polyethylene | 29.1 ±1.8 |

안 방치하였다. 분해용기의 용액을 100 mL volumetric flask에 옮기고 분해용기를 물로 충분히 씻어 volumetric flask에 합친 다음 물로 눈금까지 채워 시험 용액으로 사용하여 수소화물 생성-유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(HG/ICP)으로 비소를 정량하였다.

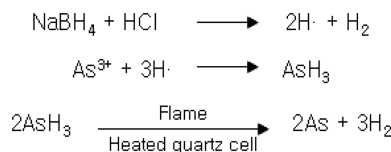
2.3. 인증표준물질을 이용한 재현성 시험

비소 정량 방법의 유효성 검증을 위하여 Table 2의 인증표준물질(Certified reference material, CRM)인 유럽위원회의 표준물질연구소(IRMM, Institute for reference materials and measurements)로부터 구입한 비소가 함유된 Polyethylene 인증표준물질(CRM, Certified reference materials) CRM-EC680k와 CRM-EC681k를 습식 Fig. 3의 산 분해 방법 및 Fig. 4의 마이크로파 분해 방법에 따라 전처리하여 시험 용액을 조제한 다음 수소화물 생성-유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(HG/ICP)으로 재현성 시험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리 및 시험용액 조제

수소화물 생성-원자 흡광 분광법은 비교적 수소화합물을 잘 형성하는 원소들에 적용되며 불필요한 매트릭스를 제거하고, 화학반응에 의하여 필요한 분석 원소의 금속 수소화합물 형태만을 100% 가까이 주입하기 때문에 불꽃 원자 흡광도보다 수백배까지 감도가 좋은 분석법이다. 비소는 비교적 낮은 온도에 수소화물을 형성하는 특징을 지닌 원소이므로 비소를 휘발성 수소화물로 합성하여 분리한 다음 원자화하여 정량한다. 비소 정량을 위한 수소화물 생성 방법은 환원제인 수소화붕소나트륨(NaBH_4)과 염산(HCl)의 reaction mechanism으로 생성된 arsenic hydride가 가열된 석영관에 의하여 원자화되어 ICP-AES로 비소를 정량하게 된다.



수소화물 생성-원자 흡광 분광법을 이용한 비소 분석시 수소화물 생성은 원소의 산화상태에 의존도가 크며 일반적으로 As(V)가 As(III)보다 낮은 수소화물 생성 감도를 나타내는데, 그 이유는 높은 산화 상태에서는 환원제에 의한 환원 및 수소화물 생성속도가 느리기 때문이다. 그러므로 수소화물 생성법으로 비소를 분석할 경우에는 원소의 산화 상태를 As(III)로 조절하는 것이 필수적이다. 따라서 시료 분해 후 L-cysteine, 요오드화 칼륨 용액과 같은 환원제를 사용하여 As(V)를 As(III)로 바꾸어 주어야만 측정 오차를 피할 수 있다.

본 연구에서는 시료를 분해하여 용액화하는 전처리 방법으로 습식 산 분해 방법과 마이크로파 산 분해 방법을 비교 하였다. 일반적으로 습식 산 분해 방법을 주로 많이 사용하고 있으나, 근래에는 시료를 용액화하는 전처리 시간을 줄이기 위하여 마이크로파를 이용하는 방법도 널리 사용되고 있다. 두 전처리 방법을 비교하여 최종 시험 데이터의 신뢰성을 확보하고자 하였다. 조사를 수행한 결과 습식 산 분해 방법은 전처리하는 시간이 어느 정도 소요되지만 유리조자를 사용하여 시료를 분해할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 최종 데이터는 마이크로파 산 분해 방법과 거의 같은 결과를 얻었다. 마이크로파 산 분해 방법은 마이크로파 분해장치를 구입하는 비용이 들지만 습식 산 분해 방법보다 전처리 시간이 현저히 짧은 장점이 있으며, 최종 데이터는 습식 산 분해 방법과 거의 같은 결과를 얻었다. 이와 같은 결과에 의하면 실험실에 따라 두 방법 중 한 방법으로 플라스틱 시료를 분해하여 비소를 정량할 수 있었다.

3.2. 환원제 선정

시료에 함유되어 있는 총 비소의 함량을 정량하기 위해서는 시료를 산을 이용하여 분해한 뒤 환원제를 사용하여 As(V)를 진한 염산 매질하에 안정하게 존재

Table 3. Variation of concentration of reducing agent KI

| Reducing agent | As(V) concentration | | |
|---|---------------------|--------------------|--------------------|
| | 5 $\mu\text{g/L}$ | 10 $\mu\text{g/L}$ | 15 $\mu\text{g/L}$ |
| 1% KI+10% C ₆ H ₈ O ₆ | 4.3 | 8.9 | 13.1 |
| 2% KI+10% C ₆ H ₈ O ₆ | 4.6 | 9.4 | 13.7 |
| 5% KI+10% C ₆ H ₈ O ₆ | 4.9 | 10.1 | 14.9 |
| 8% KI+10% C ₆ H ₈ O ₆ | 4.9 | 10.1 | 14.9 |
| 10% KI+10% C ₆ H ₈ O ₆ | 4.9 | 10.2 | 15.1 |

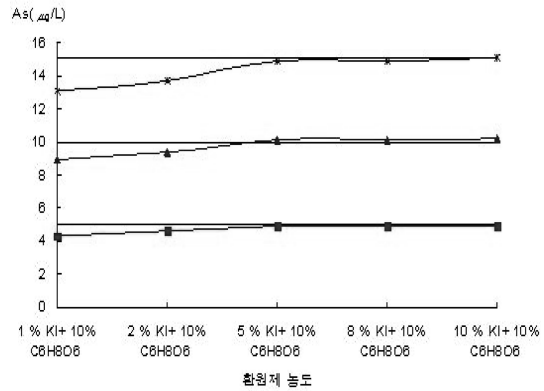


Fig. 5. Graph for Variation of concentration of reducing agent KI.

하는 As(III)로 환원해야 한다. 환원제로는 potassium iodide와 L(+)-ascorbic acid (C₆H₈O₆)를 함께 사용하였다. KI의 농도에 따른 환원 효율을 조사하기 위하여 As(V) 농도가 5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$ 및 15 $\mu\text{g/L}$ 인 용액에 KI의 농도가 1%, 2%, 5%, 8% 및 10%가 되도록 potassium iodide-ascorbic acid solution을 첨가하였다. Potassium iodide-ascorbic acid solution의 ascorbic acid의 농도는 10%이다. 충분한 환원을 위하여 1 시간 정도 방치한 다음 FI-HG-ICP-AES로 비소의 농도를 측정하였다. Table 3 및 Fig. 5에서 보는 바와 같이 5% KI와 10% L(+)-ascorbic acid를 함께 사용하였을 경우에 최적의 환원 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

3.3. 인증표준물질의 재현성 시험

Table 2의 인증표준물질(Certified reference material, CRM)인 유럽위원회의 표준물질연구소(IRMM, Institute for reference materials and measurements)로부터 구입한 비소가 함유된 Polyethylene 인증표준물질(CRM, Certified reference materials) EC680k와 EC681k을 이용하여 비소 정량 방법의 유효성 검증을 위하여 재현성 시험을 수행하였다. 이들 인증표준물질은 As 이외에도 Br, Cd, Cl, Cr, Hg, Pb, S, Sb 등이 미량 함유되어 있다. 각각의 표준시료 50 g을 약 0.1 g 이하로 잘게 자른 뒤 고르게 섞어 크게 4 개의 그룹으로 분류하였다. 4 개의 그룹에서 각각 5 개의 시료를 취하여 습식 산 분해 방법 및 마이크로파 산분해 방법을 사용하여 전처리한 다음 확립된 환원 조건에서 As(V)를 As(III)로 환원하고 수소화물로 만들어 ICP-AES로 비소를 정량하였다.

Table 4. Analytical results of EC680k samples by wet-acid digestion

| Group | Samples | HG-ICP (mg/kg) | Group | samples | HG-ICP (mg/kg) |
|---------|----------|----------------|---------|----------|----------------|
| Group 1 | EC680k-1 | 4.20 | Group 2 | EC680k-1 | 4.08 |
| | EC680k-2 | 4.26 | | EC680k-2 | 4.02 |
| | EC680k-3 | 4.11 | | EC680k-3 | 3.95 |
| | EC680k-4 | 4.14 | | EC680k-4 | 4.21 |
| | EC680k-5 | 4.24 | | EC680k-5 | 4.13 |
| Group 3 | EC680k-1 | 4.06 | Group 4 | EC680k-1 | 4.11 |
| | EC680k-2 | 3.92 | | EC680k-2 | 4.22 |
| | EC680k-3 | 3.98 | | EC680k-3 | 4.19 |
| | EC680k-4 | 4.18 | | EC680k-4 | 3.86 |
| | EC680k-5 | 4.04 | | EC680k-5 | 4.12 |

Table 5. Analytical results of EC681k samples by wet-acid digestion

| Group | Samples | HG-ICP (mg/kg) | Group | Samples | HG-ICP (mg/kg) |
|---------|----------|----------------|---------|----------|----------------|
| Group 1 | EC681k-1 | 28.76 | Group 2 | EC681k-1 | 30.57 |
| | EC681k-2 | 28.96 | | EC681k-2 | 28.91 |
| | EC681k-3 | 28.62 | | EC681k-3 | 28.61 |
| | EC681k-4 | 28.05 | | EC681k-4 | 28.71 |
| | EC681k-5 | 28.32 | | EC681k-5 | 29.51 |
| Group 3 | EC681k-1 | 28.11 | Group 4 | EC681k-1 | 28.89 |
| | EC681k-2 | 28.69 | | EC681k-2 | 29.04 |
| | EC681k-3 | 29.34 | | EC681k-3 | 29.44 |
| | EC681k-4 | 29.27 | | EC681k-4 | 28.37 |
| | EC681k-5 | 28.34 | | EC681k-5 | 29.41 |

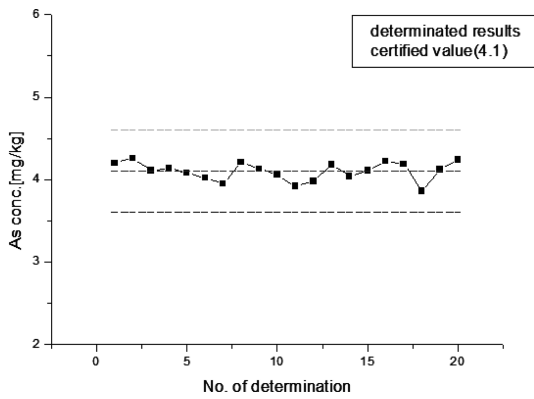


Fig. 6. Analytical results of EC680k samples by wet-acid digestion.

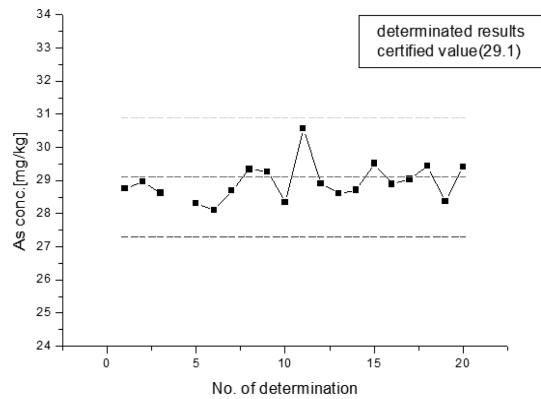


Fig. 7. Analytical results of EC681k samples by wet-acid digestion.

습식 산 분해법으로 CRM-EC680k 및 CRM-EC681k 표준 시료를 분석한 결과는 Table 4 및 Table 5와 같다. CRM-EC680k 시료를 HG-ICP로 측정 한 결과 평균농도는 4.10 mg/kg이고, 상대표준편차는 2.730%로 나타났다. CRM-EC681k 시료를 HG-ICP로 측정 한 결과는 평균농도는 28.896 mg/kg 이고 상대표준편차는 2.041%로 나타났다. Fig. 6의 CRM-EC680k의 분석 결과에서 같이 인증값(4.1 mg/kg)과 유사한 결과를 구하였으며, 모두 편차 범위(± 0.5 mg/kg) 내에서 측정된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 7의 CRM-EC611k의 분석 결과에서도 인증값(29.1 mg/kg)과 유사한 결과를 구하였으며, 모두 편차 범위(± 1.8 mg/kg) 내에서 측정된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과에서 습식 산 분해 방법으로 분해하여 As(V)를 As(III)로 환원한 다음 HG-ICP로 분석하는 방법이 재현성이 있었다.

마이크로파 산 분해법으로 CRM-EC680k 및 CRM-EC681k 시료를 분석한 결과는 Table 6 및 Table 7과 같다. CRM-EC680k 시료를 HG-ICP로 측정 한 결과 평균농도는 4.26 mg/kg이고 상대표준편차는 1.665%로 나타났다. CRM-EC681k 시료를 HG-ICP로 측정 한 결과는 평균농도는 30.59 mg/kg 이고 상대표준편차는 2.652%로 나타났다. Fig. 8의 CRM-EC680k의 분석 결과에서 같이 인증값(4.1 mg/kg) 보다 약간 높은 값을 보이고 있지만, 모두 편차 범위(± 0.5 mg/kg) 내에서 측정된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 9의 CRM-EC611k의 분석 결과에서도 4 개의 값이 상한 편차 범위를 벗어나고 있으며, 기타 값들은 인증값(29.1 mg/kg) 보다 약간 높이 측정되는 것을 알 수 있었으나, 편차 범위(± 1.8 mg/kg) 내에서 측정된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과에서 마이크로파 산 분해 방법으로 분해하여 As(V)를 As(III)로 환원한 다

Table 6. Analytical results of EC680k samples by microwave-acid digestion

| Group | Samples | HG-ICP (mg/kg) | Group | Samples | HG-ICP (mg/kg) |
|---------|----------|----------------|---------|----------|----------------|
| Group 1 | EC680k-1 | 4.30 | Group 2 | EC680k-1 | 4.19 |
| | EC680k-2 | 4.27 | | EC680k-2 | 4.23 |
| | EC680k-3 | 4.19 | | EC680k-3 | 4.29 |
| | EC680k-4 | 4.28 | | EC680k-4 | 4.18 |
| | EC680k-5 | 4.41 | | EC680k-5 | 4.28 |
| Group 3 | EC680k-1 | 4.18 | Group 4 | EC680k-1 | 4.18 |
| | EC680k-2 | 4.21 | | EC680k-2 | 4.29 |
| | EC680k-3 | 4.38 | | EC680k-3 | 4.31 |
| | EC680k-4 | 4.27 | | EC680k-4 | 4.34 |
| | EC680k-5 | 4.17 | | EC680k-5 | 4.19 |

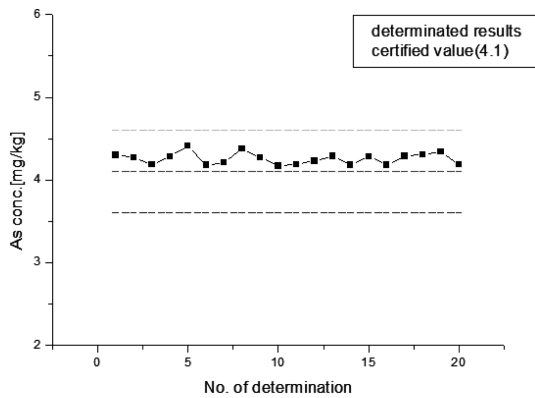


Fig. 8. Analytical results of EC680k samples by microwave-acid digestion

Table 7. Analytical results of EC681k samples by microwave-acid digestion

| Group | Samples | HG-ICP (mg/kg) | Group | Samples | HG-ICP (mg/kg) |
|---------|----------|----------------|---------|----------|----------------|
| Group 1 | EC681k-1 | 29.73 | Group 2 | EC681k-1 | 30.62 |
| | EC681k-2 | 29.98 | | EC681k-2 | 29.14 |
| | EC681k-3 | 30.72 | | EC681k-3 | 30.94 |
| | EC681k-4 | 30.18 | | EC681k-4 | 31.89 |
| | EC681k-5 | 30.45 | | EC681k-5 | 30.42 |
| Group 3 | EC681k-1 | 30.72 | Group 4 | EC681k-1 | 31.98 |
| | EC681k-2 | 30.18 | | EC681k-2 | 31.21 |
| | EC681k-3 | 30.79 | | EC681k-3 | 30.72 |
| | EC681k-4 | 32.14 | | EC681k-4 | 29.32 |
| | EC681k-5 | 30.89 | | EC681k-5 | 29.83 |

음 HG-ICP로 분석하는 방법이 재현성이 있음을 나타내고 있다.

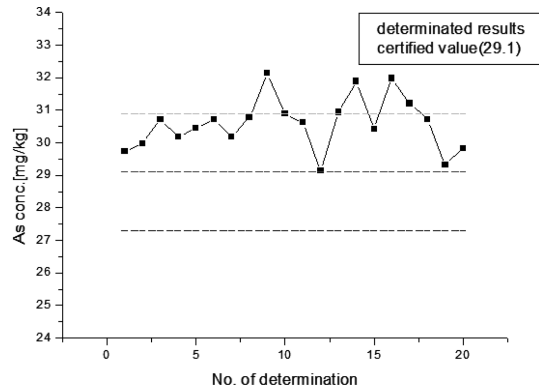


Fig. 9. Analytical results of EC681k samples by microwave-acid digestion.

4. 결론

전기·전자 부품 소재에 사용되는 플라스틱에 함유된 비소의 함유량을 측정하기 위한 시험방법으로 수소화물 생성-원자흡수 분광법과 수소화물 생성-유도 결합 플라즈마 방출 분광법을 표준화하였다. 이 방법은 황산-질산-과산화수소로 분해되지 않는 폴리플루오르화 플라스틱에는 적합하지 않다. 비소는 증기압이 높고 가열에 의해 휘발되기 쉽기 때문에 시료의 분해 방법으로는 킬달플라스크를 사용한 습식 산 분해 방법과 단시간에 시료를 분해할 수 있는 마이크로파 산 분해 방법을 사용하였다. 비소 정량시 높은 산화 상태에서는 환원제에 의한 환원 및 수소화물 생성속도가 느리기 때문에 원소의 산화 상태를 As(III)로 조절하는 것이 필수적이며, 최대 환원효율을 검토한 결과 용액속의 농도로써 5% KI와 10% $C_6H_8O_6$ 에서 약 100%의 환원효율을 나타내었다.

유럽위원회의 표준물질연구소(IRMM)의 비소가 함유된 polyethylene 인증표준물질인 CRM-EC680k (4.1 ± 0.5 mg/kg)과 CRM-EC681k (29.1 ± 1.8 mg/kg)을 이용하여 비소 정량방법의 유효성을 검증한 결과 CRM-EC680k를 습식 산 분해법으로 전처리하여 수소화물 생성-유도 결합 플라즈마 방출 분광법으로 분석한 평균농도는 4.10 mg/kg이었다. 마이크로파 산 분해법으로 전처리하여 수소화물 생성-유도 결합 플라즈마 방출 분광법으로 분석한 평균농도는 4.26 mg/kg으로 각각 방법에 대하여 모두 재현성이 우수하게 나타났다. CRM-EC681k를 습식 산 분해법으로 전처리하여 수소화물 생성-유도 결합 플라즈마 방출 분광법으로 분석한 평균농도는 28.90 mg/kg이었다. 마이크로파 산 분

해법의 결과는 수소화물 생성-유도 결합 플라즈마 방출 분광법일 경우 평균농도는 30.59 mg/kg로 나타났다. 플라스틱 소재에 함유된 비소를 정량하기 위하여 습식 산 분해 방법 또는 마이크로파 산 분해 방법으로 전처리하여 용액을 조제하고 potassium iodide (5%)-ascorbic acid solution (10%)으로 As(V)를 As(III)로 환원하고 HG-ICP-AES로 정량하여 신뢰성있는 값을 구할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2008년 지식경제부 청정생산이전확산사업의 연구비를 받아 수행한 것으로 이에 깊은 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. L. Ebdon, L. Pitts and R. Cornelis 'Trace Element Speciation for Environment Food and Health, ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2002.
2. J. O. Nriagu, 'Arsenic in the Environment Part II: Human Health and Ecosystem Effects, ed. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
3. KS M 3210 플라스틱-카드뮴 정량 방법-습식분해법.
4. KS M 3211 플라스틱중의 납 정량 방법.
5. IEC 62321 Procedures for the Determination of Levels of Six Regulated Substances (Lead, Mercury, Cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in Electrotechnical Products (2008).
6. J. A. C. Broekaert, T. Graule, H. Janett, G. Tolg and P. Tschopel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322**, 825 (1989).
7. T. Ishizuka, Y. Uwamino and A. Tange, *Anal. Chim. Acta*, **161**, 285 (1984).
8. R. A. Sutherland and F. M. G. Taek, *Advances in Environmental Research*, **8**, 37 (2003).
9. J. Wang, T. Nakazako, K. Sakanishi, O. Yamada, H. Tao and I. Saito, *Talanta*, **68**, 1584 (2006).
10. V. Sandroni and C. M. M. Smith, *Anal. Chim. Acta*, **468**, 335 (2002).
11. M. Thomson, B. Pahlavapour and S. J. Walton, *Analyst*, **103**, 568 (1978).
12. N. J. Agterdenbos and S. J. Santosa, *Anal. At. spectrom.*, **5**, 681 (1990).
13. C. C. Y. Chan and R. S. Sandana, *Analytica Chim. Acta*, **270**, 231 (1992).