

= 단 신 =

새로운 전처리 방법과 ICP-AES에 의한 폴리우레탄 중의 중금속 분석

임현성 · 이석근*

한국화학연구원 분석실

(2004. 6. 16. 접수, 2004. 6. 30 승인)

Determination of Heavy Metal in Polyurethane by New Digestion Method and ICP-AES

Heon-Sung Lim and Sueg-Geun Lee*

Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

(Received Jun. 16, 2004, Accepted Jun. 30, 2004)

Abstract : A simple and convenient digestion method was developed for the determination of heavy metal in polyurethane sample using only nitric acid in open system without heating. This digestion method had prevented loss of volatile elements of Hg and As and reduced the pretreatment time for the sample digestion. The detection limit is lowered over 10 times than that of microwave digestion method. Recoveries in polyurethane material were 108% for As, 96 ~ 99% for Hg, 102 ~ 103% for Cr, 98 ~ 102% for Pb, 86 ~ 90% for Cd, and 90 ~ 93% for Cu

Key words : polyurethane, digestion, heavy metal

1. 서 론

아무리 성능이 우수한 기기를 이용하더라도 시료의 전처리가 잘못되면 정확한 분석결과를 얻을 수 없음은 물론 정밀성조차 기대할 수 없다.¹ 그러므로 시료 종류에 따라 단순하고 편리한 그리고 재현성과 정량성을 확보할 수 있는 전처리 방법과 분석 방법을 개발하는 것은 매우 중요한 일이다.

고분자 물질 중 미량 농도의 중금속을 AAS 및 ICP-AES 또는 ICP-MS 로 분석하기 위해서는 수용액으로 만들어야 하므로 유기 고분자를 완전히 분해하여야

한다. 이들 중 가장 손쉬운 방법은 시료를 대량 취할 수 있고 전처리 후 매질이 단순해지는 건식분해법이지만 휘발성 원소 등의 손실에 주의를 기울여야 한다. 실 예로 ASTM에서는 고무중의 납, 아연, 구리 등의 함량 분석할 때 사용되는 분해 방법으로 550 °C의 건식 회화 법을 채택하고 있다.^{2,4} 다른 한 방법은 습식 분해법으로 황산을 사용하게 되며 이 방법의 단점은 시료의 점성이 증가하고 처리 시간이 많이 소요되므로 이로 인한 손실 및 오염의 위험성이 있다. 또한 황산을 사용하므로 바륨, 납 등과는 불용성염을 형성하기도 한다. 비소나 수은 등 휘발성이 있는 원소 등을 분석할 때는 유기물질을 진한 황산으로 처리하고, 다시 과산화수소나 질산 등 산화성이 강한 시약으로 탄화된 유기물을 산화하여 제거 하여야한다.⁵⁻⁷

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-860-7710 Fax : +82+(0)42-860-7794

E-mail : leesg@kriect.re.kr

요즘 가장 활용빈도가 있는 마이크로파 분해방법^{8,12}은 주로 close system을 채택하는 고압 고온에서의 전처리 방법으로 환경시료, 금속 및 세라믹, 유기물질 등 응용범위가 매우 광범위하다. 분석할 원소에 대한 오염 및 손실을 방지할 수 있고, 전처리 시간을 줄이며 난분해성의 시료도 분해를 할 수 있는 등 매우 유용한 방법이다. 그러나 전처리하는 동안에 발생하는 분해가스의 압력으로 인하여 시료의 양을 oil 및 고분자 물질의 경우 약 0.2 g 정도로 최소화하여야 한다. 이런 경우 회석배수가 100 ~ 500이므로 정량한계(검출한계의 약 10배)가 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 정도인 분석기기를 사용하였을 때, 실질 시료에 10 ~ 50 $\mu\text{g/mL}$ 이상의 농도로 함유되어 있을 때에만 정량분석이 가능하다. 따라서 시료에 수 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도이하로 분석원소가 함유되어 있다면 ICP-MS 등의 고 분해능 고감도의 분석기기를 사용하여야 한다.

폴리우레탄은 활성 수산기(-OH)를 갖고 있는 다가 알콜과 이소시아네이트기(-N=C=O)를 갖고 있는 이소시아네이트가 부가 중합반응을 하여 우레탄 결합(-NH-COO-)n을 형성한 열가소성 탄성체의 일종이다. 생활에 밀접하게 사용되는 이 고분자 물질중의 중금속은 규제 대상이며 이를 정확하게 분석하는 것은 매우 중요하다.

본 실험에서는 폴리우레탄 시료 중 중금속원소를 ICP-AES로 분석할 때 시료 량을 다량 취할 수 있어 분석 원소의 정량한계치를 향상시킬 수 있는 편리한 전처리 방법을 연구하였다. 폴리우레탄이 진한 질산과 격렬한 반응을 하여 분해 및 용해되는 화학적 구조를 가지고 있으며, 시료 양을 다량 취할 수 있고 별도로 가열하지 않아도 빠른 시간 내에 효과적으로 분해시킬 수 있다. 따라서 이 방법을 여러 가지의 반응물 및 첨가제의 비율이 다른 폴리우레탄의 실제 시료에 적용하여 새로운 방법으로 활용성이 있는지를 검토하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에 사용된 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광분석기(ICP-AES)는 프랑스 Jobin-Yvon 사의 JY Ultima-C 모델로 작동 조건을 최적화하여 사용하였다. 마이크로파 분해 장치(Microwave Digestion Oven)는 미국 Questron사의 QLAB 6000 모델과 PTFE 재질의 분해

용기를 사용하였다. 실험에 사용된 거름종이는 Whatman 40을 사용하였고, 질산(69.0 ~ 71.0%, electronic grade)은 동우 화인켐사의 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q 를 2 차 통과한 탈 이온수로서 비저항이 18.2 M Ω /cm 이상인 것을 사용하였다. 그리고 검정곡선 작성 및 첨가를 위한 중금속 용액은 Merck사 표준용액(1 mg/mL)을 희석하여 사용하였다.

2.2. 시료

폴리우레탄 시료는 국내 D사에서 생산되는 반제품을 사용하였다. 폴리우레탄은 합성할 때 원하는 물성에 따라 여러 가지 분자량의 다가 알콜(polyol)과 일정 비율의 이소시아네이트가 반응물질로써 약 90% 이상이 사용된다. 그 외 에틸렌글리콜 성분의 경화제, 규소 화합물인 기포안정제 그리고 산화방지제등의 첨가제로 약 10% 미만이 사용되며, 이 성분들의 함유 비율에 따라서 물성이 달라진다. 이런 성분의 차이는 전처리 과정에서 분해 양상이 달라 함유되어 있는 중금속의 회수율에 영향을 미칠 수 있으므로, 정도의 차이가 있는 두 가지 시료를 매질 1과 매질 2로 하여 매질의 차이에 의한 영향을 조사하였다.

2.3. 실험 방법

(1) 새로운 방법에 의한 전처리

폴리우레탄 표면을 순수로 세척한 다음 건조시킨 후 약 3 ~ 5 mm 정도 크기로 자른 후, 약 2.5 g을 비이커에 취하고 중금속이온 혼합용액(Pb²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, As⁵⁺, Cu²⁺, Cr³⁺) 각각 50 μg 을 가하였다. 여기에 진한 질산 20 mL를 가한 다음 약 1 ~ 2시간 방치한다. 폴리우레탄을 합성할 때 첨가한 첨가제 및 반응물에 따라 진한 질산과 반응하는 정도가 다르며 시료와 질산의 자발적인 발열 분해 반응이 끝나면 투명한 용액으로 변했다. 자석 교반기를 이용하여 교반하면서 물을 서서히 가하였으며 물에 용해되지 않는 물질을 침전시켰다. 냉각시킨 후 여과지를 이용하여 침전물을 제거하였고, 여액을 일정 부피로 한 다음 ICP-AES로 분석하였다.

(2) 비교 방법에 의한 전처리

폴리우레탄 시료에 중금속을 첨가하여 동일하게 준비한 시료를 300 °C 및 500 °C의 전기로에서 3 시간

동안 건식 회화 한 후 얻은 ash를 질산으로 용해하여 회수율을 측정하였다.

또한 폴리우레탄 시료 0.2 g을 밀폐형 테프론 용기에 취한 다음 질산 10 mL를 가하고 마이크로파 분해 장치를 이용하여 200 °C까지 1차 처리한 다음, 냉각시키고 내부의 압력을 제거한 후 다시 230 °C까지 처리하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 건식 회화 법에 의한 전처리

폴리우레탄은 사용하는 폴리올 및 이소시아네이트의 종류, 촉매 반응조건이나 가교방법 등에 따라 여러 가지 성질의 각종 고무가 생성되며, 기계적 성질과 내마모성이 좋고 특히 탄성은 높은 경도에서도 유지되는 등 물성이 우수하지만 내열성은 좋은 편이 아닌 것으로 알려져 있다. 열분석 (TGA) 결과에서 100 °C 이상에서 서서히 분해가 일어나며 200 °C 이상에서는 급격히 분해가 진행되는 것을 확인할 수 있었고, 약 500 °C에서 분해가 종료되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 1, 2에서 보는 것과 같이 300 °C, 500 °C의 조건에서 분해 후 회수율을 측정하였을 때, 대부분의 원소에서 300 °C에서의 회수율이 500 °C의 회수율보다 높게 나타난 것을 알 수가 있다. 300 °C에서는 시료가 탄화된 물질이 그대로 남아있고 500 °C에서는 거의 분해되어서 탄화된 찌꺼기는 최소화된 상태이다. 분해 온도에 따라서 분석결과가 많은 영향을 받을 수 있다는 것을 나타내는 것으로 건식 회화법이 회화 후 매질의 단순함에도 불구하고 전 처리법으로 기피되는 이유이다. 또한 매질의 종류에 따라 휘발되는 원소의 종류와 양에 차이가 나므로 더욱 주의를 기울여야 한다. 특히 Hg의 경우 가열에 의해서 이온 상태가 쉽게 환원되어 휘발할 수 있는 금속상태로 변화됨으로 500 °C에서 뿐만 아니라 300 °C에서조차도 전혀 검출되지 않았다. Fig. 2에서와 같이 500 °C에서 Cu와 Cr의 경우, 혼합된 폴리우레탄 고분자물질의 가열 분해 시 매질의 성분 등에 따라 영향을 크게 받는 것으로 나타났고, As의 경우도 약 45%이하의 회수율을 나타내었다.

3.2. 새로운 방법에 의한 전처리

폴리우레탄에 포함되어 있는 우레탄기 (-NHCOO-)는 질산과 접촉하면 질산의 강한 산화성으로 인해 격렬히

발열 반응하여 분해되며, 이때 발생하는 열과 질산의 산화성으로 인하여 중금속등의 무기 오염물질도 용해되는 것으로 사료된다. 강한 질산 산성에서는 투명한 용액으로 존재하지만 물을 가하여 질산 산성도가 감소하면 침전이 형성되었다. 이것은 폴리우레탄의 고분자 사슬이 분해되어 일부분 monomer, dimer 또는 oligomer 등 작은 분자들로 형성되었으며, 이는 수용액에서 불용성이므로 침전을 형성하는 것으로 추정된다. 그렇지만 친수성이 강한 중금속이온들은 산성용액 층으로 이동하여 분석결과에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이것은 중금속을 첨가하지 않은 시료(A)와 중금속을 첨가한 시료(B)를 동일하게 처리하여 용액으로 만든

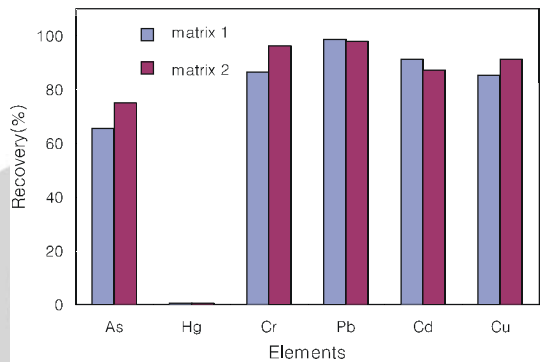


Fig. 1. Recovery of heavy metal ion (1 µg/mL) in different polyurethane matrices for sample digestion (by dry ashing method at 300 °C and determination by ICP-AES).

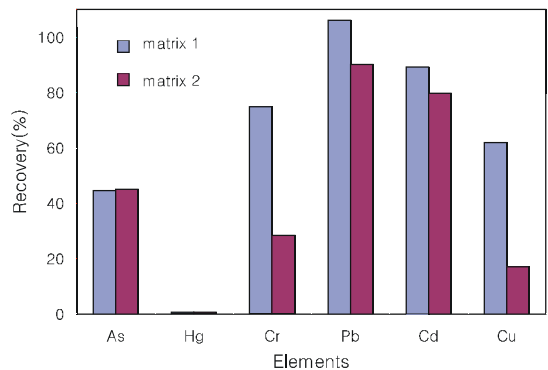


Fig. 2. Recovery of heavy metal ion (1 µg/mL) in different polyurethane matrices for sample digestion (by dry ashing method at 500 °C and determination by ICP-AES).

다음, (A) 시료에 같은 농도의 중금속을 첨가하여 분석한 결과가 (B) 시료 및 매질이 없는 같은 농도의 순수한 표준용액의 분석결과와 비교하여 확인할 수 있었다.

Fig. 3에서와 같이, 이 방법에 의한 실험 결과에서 폴리우레탄에 함유되어있는 첨가제 및 합성 반응물에 따른 매질의 영향은 나타나지 않았다. 즉, 매질 1과 2에서 분석한 결과의 차이가 크지 않을 뿐만 아니라 회수율도 정량적으로 나타났다. 특히 휘발성이 강한 Hg의 경우 거의 손실 없이 회수되어 정량적인 분석 방법으로서의 적용이 가능하게 되었고, 건식 회화에서 온도에 따른 편차를 나타내던 As의 경우도 매질의 종류에 관계없이 일정한 값을 나타내고 있다.

결과를 정리하여 보면, As의 경우 108%의 회수율을 나타냈고, Hg의 경우는 96 ~ 99%, Cr의 경우 102 ~ 103%, Pb의 경우 98 ~ 102%, Cd의 경우 86 ~ 90%, 그리고 Cu의 경우 90 ~ 93%의 우수한 회수율을 나타내었다. 또한 실질 시료에 대하여 분석하였을 때 Cd의 경우 최대 2.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Pb의 경우 0.93 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Cu의 경우 0.55 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 까지 검출되었다

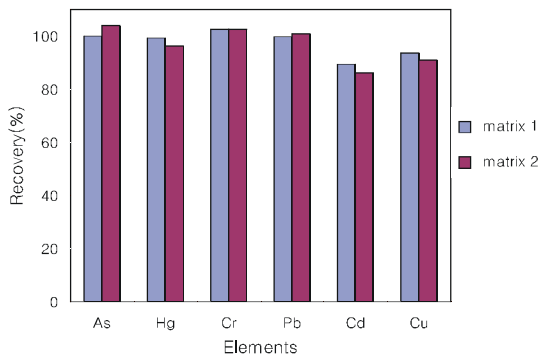


Fig. 3. Recovery of heavy metal ion (1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) in different polyurethane matrices for sample digestion (by new digestion method at room temperature and determination by ICP-AES).

3.3. 비교 분석

Table 1은 마이크로파 분해법에 의한 분석과 새로운 방법으로 폴리우레탄 시료중의 오염물질인 중금속을 분석한 결과를 보여주고 있다. 마이크로파 분해법의 결과는 신호의 크기가 바탕선에 비해서 정량성있는 결과를 얻기 어려운 크기로 나타났다. 이것은 소량의 시료를 취하여 전처리한 후 일정 부피로 회석하므로,

이런 회석 비율로 인하여 정량한계가 높아지기 때문이다. 미량의 오염물질을 분석하기 위해서는 시료를 다량 취하거나 고감도의 분석 장비를 사용하여야 한다. 새로운 방법에 의한 전처리는 미량의 오염물질을 정확히 분석할 수 있었다. 이것은 다량의 시료를 취할 뿐만 아니라, 단일 산을 사용하였으며 시료의 전처리 시간도 단축되어 오염 및 손실의 위험이 제거되었기 때문이다.

Table 1. Comparison of analytical results in polyurethane samples according to the digestion method {Unit: $\mu\text{g}/\text{mL}$, Sample amount; New method (New): ~ 2.5 g, Microwave digestion method (MDS): ~ 0.2 g}

| Method | Pb | Cd | Cu |
|--------|------|------------|------|
| New | 0.93 | 0.35 ~ 2.9 | 0.55 |
| MDS | <10 | <2.5 | <5 |

4. 결론

본 연구는 많은 시간이 소요되는 고분자 물질의 전처리 방법에 관한 것으로, 폴리우레탄 중 미량의 오염물질인 중금속을 분석하기 위하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 우레탄 결합 구조를 갖는 물질을 간단하게 상온에서 질산만을 사용하여 전처리한 후 ICP-AES를 사용하여 정확한 분석이 가능함을 확인할 수 있었다.
2. 원소별로 회수율이 중금속 농도가 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도일 때, As의 경우 108%이고, Hg의 경우 96 ~ 99%, Cr의 경우 102 ~ 103%, Pb의 경우 98 ~ 102%, Cd의 경우 86 ~ 90%, 그리고 Cu의 경우 90 ~ 93%이었다.
3. 실질 시료에 적용하여 분석한 결과 마이크로파 분해법보다 정량한계가 10배 이상 향상되어 더욱 미량의 정량 분석도 가능함을 확인할 수 있었다.
4. 폴리우레탄 합성 시 반응물 및 첨가제의 차이로 인한 매질의 효과 때문에 생길 수 있는 분석 결과의 편차는 나타나지 않았다.

참고 문헌

1. E. Ronald, *LC-GC*, **9**(1), 16(1991).
2. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 1278-84, PA., U.S.A, 300(1985).
3. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 3335-84, PA., U.S.A, 651(1985).
4. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 4004-82, PA., U.S.A, 916(1985).
5. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 3624-84, PA., U.S.A, 743(1985).
6. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, D 2348-73, PA., U.S.A, 418(1985).
7. ASTM, The Annual Book of ASTM standards, E 819-81, PA., U.S.A, 628(1985).
8. H. M. Kuss, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **349**(9-10), 788(1992).
9. H. J. Reid, S. Greenfield, and T. E. Edmonds, *Analyst*, **120**(5), 1543(1995).
10. B. S. Sheppard, D. T. Heitkemper, and C. M. Gaston, *Analyst*, **119**(8), 1683(1994).
11. S. I. Cho, H. S. Lim, and S. G. Lee, *Anal. Sci. Tech.*, **14**(4), 324(2001).
12. U. S. EPA, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, Method 3052, December(1996).

K C I