

연소법 전처리에 의한 고분자 물질 중 중금속의 분석

임헌성 · 이보름 · 이석근★

한국화학연구원 화학분석센터
(2010. 8. 19. 접수, 2010. 12. 2. 승인)

Analysis of heavy metal in polymer materials by combustion ICP-AES Method

Heon-Sung Lim, Bo-Reum Lee and Sueg-Geun Lee★

Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejon 305-606, Korea

(Received August 19, 2010; Accepted December 2, 2010)

Abstract: An oxygen bomb combustion procedure were studied for determination of heavy metal in polymer materials such as polyvinyl chloride and polypropylene by ICP-AES. This method is proposed as a rapid and simple sample preparation for decomposition of polymer containing certified contents of the analytes by teflon coated oxygen bomb combustion using different absorbing solution. The recoveries of metal were found to be 30~102% from absorbed solution by ICP-AES method using polypropylene certified reference material(PP CRM-As, Ba, Cd, Hg, Pb, Zn). The recoveries of metal using PVC CRM (Cd, Hg, Pb) was found to be 45~101% with same procedures.

Key words: oxygen bomb, combustion, heavy metal, PVC, PP

1. 서 론

ICP-AES 등으로 고체시료 중 미량 중금속원소를 분석할 경우 준비된 분석용액은 시료를 완전하게 분해시킨 투명한 용액이어야 하며, 특히 분석을 할 때 가능한 한 분무효율에 방해줄 수 있는 용액의 점성 등 물성을 표준용액과 가능한 한 일치시켜야 한다. 일반적으로 플라스틱, 섬유, 전선피복 등 고무류, 식품 및 천연물 등 대다수 유기물질을 분해시키는 가장 단순한 방법으로는 건식회화법, 습식회화법, 마이크로파

산 분해법, 고압용기를 이용하는 방법 등이 있으며, 마이크로파를 사용한 방법이 가장 효율적인 방법으로 알려져 있다.^{1,2}

그러나 마이크로파 시료 처리 장치는 매우 고가이며, 시료의 종류에 따라 사용하는 산의 종류 및 양을 변경하여야 하고 그에 따른 power도 적절히 조절하여 최적화하여야 우수한 전처리 용액을 얻을 수 있다. 따라서 가장 효과적인 시료 전처리 조건을 설정하여야 정량적인 분석결과를 얻을 수 있다. 만일 전처리 조건이 충분하지 않아 불완전한 분해가 이루어질 경우 시

★ Corresponding author

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

E-mail : leesg@kriict.re.kr

료용액은 탁도가 발생할 뿐만 아니라 유기물이 덜 분해되어 나타내는 TOC(총유기탄소)의 함량이 크게 증가되어 용액의 물성에 영향을 나타내므로 분무효율에도 좋지 못한 결과를 초래하므로 분석결과에도 많은 편차를 나타낼 수 있다. 또한 시료와 사용되는 산과의 이상 반응 및 시료의 적정량 초과, 분해 조건을 설정한 장치를 작동으로 인해 내부의 온도와 압력이 용기가 견딜 수 있는 한계치를 초과하게 되면 내부의 압력을 줄이기 위한 안전밸브 등이 작동되거나 장치에 따라서는 안전밸브가 파괴되도록 작동된다. 따라서 내부 시료의 손실이 발생하게 되며 이처럼 불완전하게 분해된 시료용액은 사용하기가 어렵기 때문에 조건을 재설정하여 하여야만 한다.

연소법(oxygen bomb combustion)은 가연성 즉, 유기물질을 포함하고 있는 시료를 고압의 산소 분위기 조건에서 완전하게 연소시켜 연소된 가스에 포함된 물질을 용액에 포집함으로써 분석용액으로 만든다.^{2,7} 이 방법은 주로 할로겐 원소 및 S, P 등 비금속 원소를 분석하기 위한 전처리 방법으로 oxygen flask법과 같이 표준방법으로 오랫동안 사용되어 오고 있다. 이 방법은 밀폐된 용기이므로 연소 물질의 손실이 발생하지 않고, 순간적인 연소로 인해 신속하게 시료를 분해하며, 또한 시료를 분해하기 위해서 여러 가지 강한 산이나 화학물질을 사용하지 않기 때문이다. 연소법은 순간적인 연소반응으로 시료 전처리 시간이 매우 짧을 뿐만 아니라 시료 처리 후 완전 연소 분해되어 시료 용액 내 TOC의 함량이 거의 없으므로 매질이 매우 단순하여 용액의 물성에 영향을 미치지 않는다. 또한 다른 방법처럼 시료를 분해하기 위하여 산을 첨가할 때 발생할 수 있는 과잉의 산으로 인한 매질 효과가 없기 때문에 분석을 할 때 분무효율 등에 영향을 주지 않는다.

그러나 연소법의 용기는 steel로 구성되어 있으므로 시료 연소시 구성원소의 용출로 인하여 중금속 분석에는 적합하지 않았다. 일반적으로 가연성 유기물에서 할로겐 원소를 분석하기 위한 시료일 경우 매우 유용한 방법으로 연소법을 사용하고 있다. 그러나 염소 원소 등은 금속 특히 철 계통의 물질로 이루어진 용기에는 매우 부식성이 강한 특징을 가지므로 용기가 매우 쉽게 부식을 당하게 된다.² 특히 PVC 등 염소의 유기 화합물 등은 완전 연소되어 CO₂, H₂O, 염소 가스 및 염화수소 등이 되고 발생한 기체가 물에 흡수되어 강한 염산 산성을 나타내게 된다. 이로 인하여 분석결과에 미치는 문제뿐만 아니라 용기의 부식으로

인한 구성원소의 다량 용출로 문제가 발생한다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 유리로 된 용기를 넣어 사용하기도 하였으나 효과적으로 활용되지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 시료를 연소 분해할 때 발생하는 부식성 물질로 인한 용기의 금속 이온의 용출을 방지하도록 하기 위하여 금속 용기 내부를 화학적 또는 열적으로도 안정한 대표적 불소수지인 테프론 재질로 코팅을 하였다. 이렇게 내부가 테프론으로 코팅된 용기를 이용하여 PVC 및 PP 시료 중 중금속 원소를 분석하여, 이 방법이 ICP-AES 등의 분석 장비를 사용하여 분석을 할 때 가연성 물질 중의 중금속 정량분석 방법으로 활용 가능성이 있는지를 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 기기 및 시약

본 실험에 사용된 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광 분석기(ICP-AES)는 영국 Thermo Scientific사의 iCAP 6500 duo 모델로 각 원소마다 작동 조건을 최적화하여 사용하였다. 사용한 CRM은 한국표준과학연구원 113-01-P04 펠렛형 PP (polypropylene) 재질 및 미국 Analytical Services사의 PL (PVC)9-5E(P) 분말형 PVC (polyvinylchloride) 재질 등 2 종류로 실험을 하였다. 시료를 전처리할 때 사용한 oxygen bomb은 Parr사 1108 모델로 용기 내부를 PTFE 재질의 용액으로 액상 도장 후, 약 400 °C 정도에서 가열 소성하여 단단한 코팅 층을 형성시킨 다음 사용하였다. 중금속 표준용액은 1000 mg/L 농도의 Spex제를 사용하였고, 산은 동우화인켐사의 Electronic grade 제품을, NH₄OH는 England Avondale Laboratories사 AR grade 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈이온수로서 비저항이 18.2 MΩ/cm 이상인 것을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

PVC 및 PP 분말 표준물질(CRM)을 시료로 하여 0.2 g 정도를 소량의 여과지에 봉하여 취하고 흡수액 10 mL를 채운 bomb 용기 내부에 위치시켰다. 흡수액은 H₂O, 묽은 질산(산 1+물 9), 묽은 암모니아수(산 1+물 9), 묽은 염산(산 1+물 9) 용액을 사용하였으나, PVC 재질의 경우는 재질에 존재하는 chlorine이 연소하여 방출되는 염화수소 가스등이 물에 흡수되어서 염산이 생성되므로 묽은 염산은 제외하였다. Electrode

에 연결된 fuse wire를 시료와 접촉시킨 후 뚜껑을 닫고 내부에 순수한 산소(O₂) 가스를 약 25 atm 압력으로 채웠다. 냉각수가 담긴 냉각조에 bomb을 넣고 시료가 연소되도록 전원을 연결한 다음 점화스위치를 눌러 점화를 하였다. 용기가 충분히 냉각되도록 5분 이상 방치시켜 연소 가스중의 물질들이 흡수액에 흡수되도록 한 다음 용기를 냉각조로 부터 꺼내고, 압력 해제 밸브를 서서히 열어 용기 내부의 잔류가스를 방출시켰다. 잔류 가스 중에 남아 있을지 모를 중금속을 확인하기 위하여 별도의 흡수액에 가는 흡수관을 연결한 다음 bubbling을 시켜 용액중의 중금속이온을 별도로 확인하였다. 용기 뚜껑을 열고 내부의 모든 부분을 세척하여 세척수 및 흡수액 등 모든 용액을 모았다. 회수된 용액을 100 mL 부피플라스크에 취하고 균일하게 혼합한 다음, ICP-AES 분석장비를 사용하여 각 원소들에 대해 회수율을 구하였다. 여러 가지 흡수액의 종류에 따른 회수율 변화를 구하여 가연성 물질 내의 중금속 분석의 전처리 방법으로 이 방법이 타당한지 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PP 시료 중 중금속 회수율의 변화

본 실험에서 시료를 분해하는 전처리과정은 연소반응으로 고압의 산소가 분위기조건에서 진행되므로 순간적으로 완전연소가 이루어진다. 완전연소로 인하여 시료 용액이 무색투명하게 되므로 용액의 점성 및 불완전 분해로 인한 유기물의 영향이 최소화 될 수 있다. 또한 분해할 때 사용되는 산의 종류 및 양으로 인한 문제 즉, 전처리 과정에서 발생하는 용액의 물리/화학적 특성으로 인한 영향 등을 최소화할 수 있는 전처리 방법으로 사료된다. 전처리 시간도 매우 짧고 전처리 장치도 다른 장치에 비해 매우 경제적이기 때문에 효과적인 방법이지만, 이 방법에서의 시료 전처리와 ICP-AES 등을 이용한 원소 분석을 위한 분석 방법에 관한 연구가 매우 미흡한 실정이므로 시료 및 목적 원소에 따라서 최적화시키고자 하는 많은 노력이 필요하다.

우선 고분자 물질은 주요성분이 탄소와 수소이므로 탄소는 산소분위기조건에서 연소하여 탄산가스가 생성되고 bomb 내의 흡수액에 다량으로 흡수되므로 nebulizer로 시료용액 도입시 tubing 내부에 기포가 생성되어 흐름을 방해하거나, 또는 분무할 때 분무효율에 변화가 발생할 수 있으므로 초음파 세척기 내에서

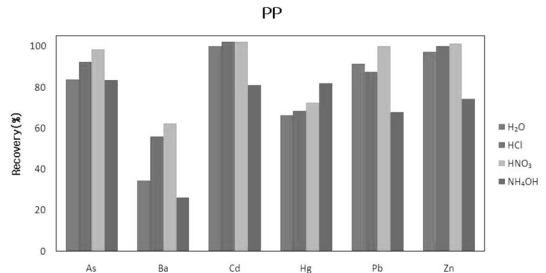


Fig. 1. Recoveries of heavy metal ions using polypropylene (PP) CRM by oxygen bomb combustion with different absorbing solutions (10 mL).

일정한 시간 용액내의 탄산가스를 제거하여 약 2~3%의 회수율을 상승시킬 수 있었다.

PP CRM을 순수한 물과 묽은 염산, 묽은 질산, 묽은 암모니아수를 흡수액으로 하여 연소시켜 회수율을 구한 결과 Fig. 1에서 보는 것과 같이, As의 경우 80% 이상의 분석결과를 나타내고 있으며 특히 질산 수용액에서 95% 이상으로 가장 회수율이 우수한 것으로 나타나고 있다. Ba의 경우는 다른 원소에 비해 매우 저조한 결과를 나타내고 있으며 다만 질산 수용액에서 약 60% 정도의 회수율을 보이고 있다. Cd은 물과 염산 및 질산 수용액에서 매우 우수한 회수율을 나타내고 있어 일반적인 분석에 적용하여도 분석법으로 문제가 없으리라 사료된다. 다만 암모니아수 수용액에서 약 80%의 낮은 회수율을 나타내었다. 수은의 경우는 대부분의 용액에서 회수율이 약 60~70%로 나타났지만 암모니아수 수용액의 경우 가장 높은 82%로 나타내었다. 또한 Pb의 경우도 85% 이상 회수율을 나타냈고 질산 수용액의 경우 전량 회수한 것으로 나타났다. Zn의 경우도 Cd의 경우와 마찬가지로 암모니아수 수용액을 제외하고는 만족스러운 결과를 나타내어 분석법으로 적용이 가능하리라 사료된다. 이상과 같이 연소법에 의한 PP 고분자 시료중의 중금속 분석에 대한 회수율을 고찰한 결과 Cd, Zn, Pb, As, Hg, Ba 순서대로 회수율이 나타났고 특히 질산 수용액을 사용하여 전처리를 할 경우 Cd, Zn, Pb, As 원소에서는 다른 전처리 방법과 병행하여 사용하면 별도의 효과적인 방법으로 활용이 가능하리라 사료된다.

3.2. PVC 시료 중 중금속 회수율의 변화

PVC 시료는 시료 자체에 chlorine을 함유하고 있으므로 연소시 염화수소가스를 생성시키고 흡수액에 흡수되어 강한 염산 산성을 나타낸다. 특히 bomb을 구성하고 있는 Fe, Cr, Ni 등을 매우 강하게 부식시켜

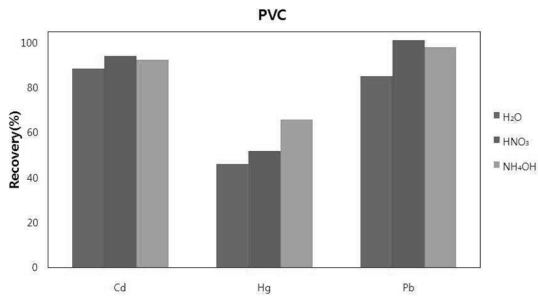


Fig. 2. Recoveries of heavy metal ions using polyvinylchloride (PVC) CRM by oxygen bomb combustion with different absorbing solutions (10 mL).

bomb을 구성하고 있는 원소들이 다량 용출되어 이들 원소의 분석을 불가능하게 한다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서는 매우 치밀하고 불활성인 재질로 코팅하여 부식되는 문제를 해결하여야 한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 시판되는 유리 재질의 삼입용 라이너는 모든 부분을 완벽하게 차단시키지 못하므로 정량적인 분석이 요구되는 곳에서는 사용하기가 어렵다. PVC 시료의 경우는 Fe의 침전이 생성될 정도로 다량 부식되어 용출되므로 Fe 뿐만 아니라 다른 미량 원소의 분석에도 많은 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 반드시 이러한 문제를 해결한 다음에 실험에 임하여야 한다. 본 실험에서는 테프론(PTFE) 재질로 고온에서 코팅하여 사용하였으므로 이러한 문제는 완벽하게 해결할 수 있었다. 그러나 연소시키기 위해 사용하는 fuse wire는 Ni-Cr의 재질이므로 Pt 재질로 교체하여야 하지만 본 실험에서는 Ni-Cr wire를 그대로 사용하였으므로 Cr의 분석은 생략하였다. Fig. 2에서 보는 것과 같이 PVC 물질을 연소하여 생긴 연소 기체를 다양한 흡수 용액에 흡수시킨 다음 분석을 하였을 때, Cd의 경우 89~94%의 회수율로 흡수용액에 따른 큰 편차가 없이 일정한 결과로 나타났다. Hg의 경우는 대부분 저조한 회수율을 보이고 있지만 암모니아수 수용액의 경우가 가장 큰 약 66% 정도이며, Pb의 경우는 85~101%의 회수율을 나타내었다. 특히 Pb의 회수율에 있어서 암모니아수 수용액의 경우, PP 재료에

대하여 약 67%의 회수율을 나타내었지만 PVC 재료에 대하여는 95% 이상의 우수한 회수율을 특징적으로 나타내었다.

4. 결 론

고분자 물질 등 가연성시료를 연소법(oxygen bomb combustion)을 이용하여 분해 전처리한 다음 시료내의 금속 원소를 ICP-AES 등으로 분석하기 위한 방법에 관한 것이다. 연소할 때 발생할 수 있는 부식성 기체 등으로부터 용기(bomb) 내부를 보호하기 위하여 고온에서 테프론 코팅한 다음, PP 및 PVC 시료를 사용하여 중금속 분석의 전처리 방법에 대한 적용가능성을 검토하였다.

실험 결과, 질산 수용액을 흡수액으로 사용했을 때 PP 시료의 경우 Pb, Zn, Cd, As의 원소에서 95% 이상 그리고 PVC 시료의 경우 Cd, Pb의 원소에서 94% 이상의 회수율을 나타내었다.

참고문헌

1. K. E. Haque, *Int. J. Miner. Process.*, **57**, 1-24(1999).
2. E. M. Flores, J. S. Barin, M. F. Mesko and G. Knapp, *Spectrochim. Acta B*, **62**, 1051-1064(2007).
3. J. Jung, H. Kim, Y. Lee, L. Lee, J. Shin and S. Lee, *Anal. Sci. Tech.*, **21**(4), 284-295(2008).
4. Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M. K. So, S. Taniyasu, P. K. Lam and K. Kannan, *J. Chromatogra. A*, **1154**, 214-221(2007).
5. Y. Miyake, M. Kato and K. Urano, *J. Chromatogra. A*, **1139**, 63-69(2007).
6. Y. S. Fung and K. L. Dao, *Anal. chim. Acta*, **315**, 347-355(1995).
7. Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M. K. So, S. Taniyasu, P. K. Lam and K. Kannan, *J. Chromatogra. A*, **1143**, 98-104(2007).