중금속 미량성분 분석 Data 신뢰성 확보

강현택 · 이광조 · 조남우* · 박종화 <쌍용양회 동해공장>
엄태형 · 김원석 <쌍용양회 기술연구소>

1. 서 론

- KBS 환경 Special에서 시멘트 유해성 방영('05.3.7)이후 콘크리트가 인체에 미치는 영향에 대한 사회적 관심이 증가하고,
- 시멘트내 미량 중금속 등 함량의 정확한 분석필요성이 증대됨에 따라,
- 중금속 미량성분 기기분석에 있어, 검량선 작성부터 검증 및 시료 전처리 등 분석표준을 확립하여, 보다 신뢰할 수 있고 재현성 있는 분석결과를 얻은 내용을 정리하였다

2. 중금속 미량성분 환경기준

2.1 환경기준 및 용출시험방법

우리나라의 환경기준 및 용출 시험방법을 조사한 결과는 <표 1>과 같다.

<표 1>환경기준 및 용출시험방법 에 따른 기준

항목	폐기물 관리법 (용출) [mg/l]	대기환경보전법		수질환경 보전법	먹는물 관리법	토양환경 보전법 (용출,전량*)[mg/kg]	
		배출허용기준		배출허용 기준(가지역) [mg/l]	먹는물 수질기준 [mg/l]	우려기준 (가지역)	대책기준 (가지역)
		입자상물질 [mg/Sm^3]	가스상물질 [mg/Sm^3]				
용출방법	폐기물 공정법	-	-	-	-	토양오염공정법	
T-Hg	0.005	0.1(12)*	-	0.005	0.001	4	10
Cd	0.3	-	0.02(12)	0.1	0.005	1.5	4
Pb	3	-	0.2(12)	1	0.05	100	300
Cr^{+6}	1.5	-	-	0.5	0.05	4	10
Cr	-	-	0.5(12)	2	-	-	-
As	1.5	0.5(12)	-	0.5	0.05	6	15
Se	-	-	-	-	0.01	-	-
Cu	3	-	10	3	1.0	50	125
Zn	-	-	10	5	1.0	300	700
Ni	-	-	20	-	-	40	100
Mn	-	-	-	10	0.3	-	-
Br		5ppm	-	-	-	-	-
CN	1	-	-	1	0.01	2	5

* 대기환경보전법상 배출허용기준에서 ( )안의 수치는 표준산소농도(O_2의 백분율)임

3. 중금속 측정 분석기기 및 Mechanism

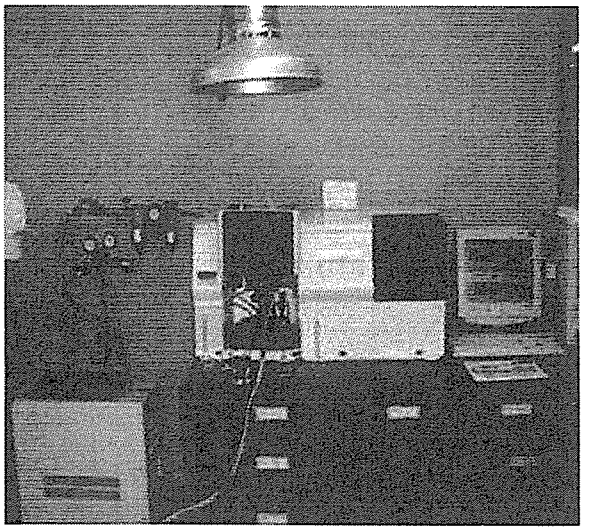
3.1 중금속 분석기기 종류

<표 2> 중금속 분석기기 종류 및 장,단점

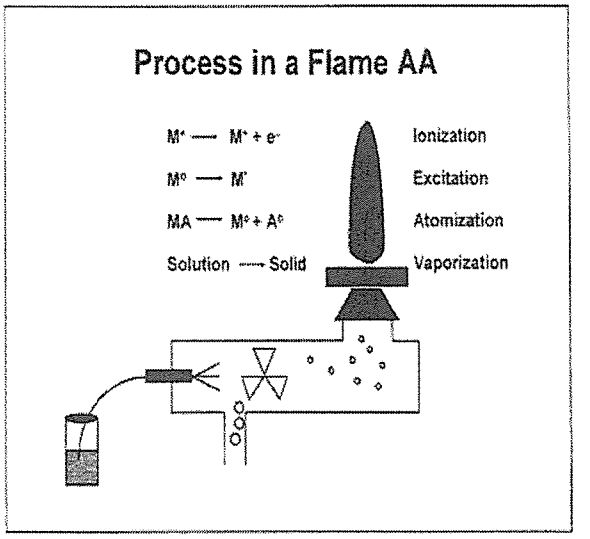
구 분	장 점	단 점
AAS	· 기존장비에 Lamp 추가로 분석가능	· 원소별 Lamp 교환 측정. · 칼럼법, 공침법, 용매추출법으로 Cr^{+3} 제거필요 · 화학적, 이온화 간섭 등이 쉽게 발생 · 분석결과의 오차가 상대적으로 증가
ICP	· 분석가능 원소가 AAS보다 다양. · 한번에 다원소 분석 가능 · 화학적, 이온화 간섭 등이 발생하지 않음 · ppb 수준의 분석가능	· 칼럼법, 공침법, 용매추출법에 의한 Cr^{+3}의 제거과정 추가로 분석결과 오차발생 요인으로 작용
UV	· 발색제의 첨가로 Cr^{+6} 분석 가능 · AAS/ICP보다 전처리 과정 간단함. · Cr^{+6} 분석시 국내시험기관 및 업체 사용	· 각 원소로만 분석가능 · 습식분석 방법으로 번거롭고 분석시간 大 · ppm분석은 가능하나 ppb분석은 불가능.

* AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer), ICP (Inductive Coupled Plasma), UV(UV-Visible Spectrophotometer)

3.2 원자흡광분석(AAS) 측정원리



<그림 1> AAS분석기



<그림 2> 측정원리

1) 원자 분광학 개념 : 원자흡광(Atomic Absorption), 원자방출(Atomic Emission) 원자형광(Atomic Fluorescence)

* 원자에서 에너지 흡수와 방출

Exciation		Decay
바닥(기저)상태	들뜸(여기)상태	에너지 방출
Energy + (Ground State)	⇒ (Excited State)	⇒ (Light Energy)

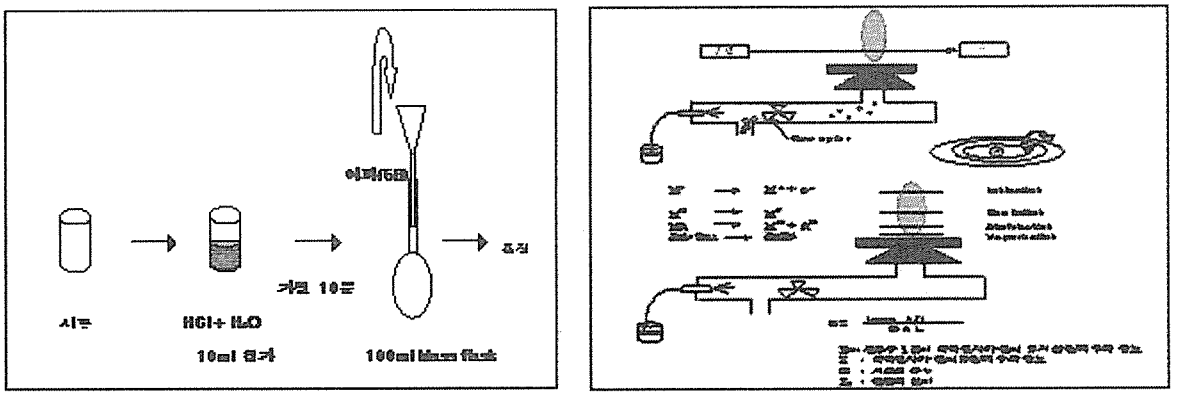
2) 원자흡광분석 과정

	$M^+ + A^-$	(Solution)
흡입기(Neblulization)	↓	(Aerosol)
탈용매(Desolvation)	MA	(Solid)
용해 (Liquefaction)	MA	(Liquid)
	↓	
기화 (Vaporization)	MA	(Gas)
	↓	
원자화(Atomization)	$M^0 + A^0$	(Gas)
	↓	
들뜸상태(Excitation)	M^*	(Gas)
이온화 (Ionization)	$M^+ + e^-$	(Gas)

* M^+ : 분석하고자 하는 금속의 양이온

4. 중금속 미량성분 분석(AAS)

4.1 시료 전처리 및 측정 방법



<그림 3> 전처리 및 측정방법

<표 3> 시료 전처리 및 측정방법비교

시 료	기존 분석방법	폐기물 공정시험법
Cement Clinker	시료0.1g을 Beaker에 취하고 증류수를 첨가한 다음 C-HCl 2㎖을 첨가후 열판상에서 용해후 5A여과지로 여과, 100㎖ Mass Flask에 받고 Cooling후 AAS분석.	시료0.1g을 Beaker에 취하고 증류수를 첨가한 다음 1+1HCl 10㎖을 첨가후 열판상에서 용해후 5B여과지로 여과,100㎖Mass Flask에 받고 Cooling후 AAS분석.
주, 부원료	시료0.1g을 백금도가니에 취하고 과염소산 5방울(약0.3㎖)을 가하고 HF 약2㎖ 첨가한 다음 열판상에서 증발 건고후 위 방법과 동일하게 염산에 용해후 AAS 분석.	시료0.1g을 백금도가니에 취하고 질산 3㎖, 과염소산 3㎖, HF 약 2㎖ 첨가한 다음 열판상에서 용해 5B여과지로 여과, 100㎖ Mass Flask에 받고 AAS 분석
Cr미량		철 침공법 위 실험 방법중 시료를 염산에 용해 시킨후 암모니아수로 R_2O_3 침전, 여액은 버리고 다시 침전물을 염산으로 용해후 AAS로 측정

4.2 중금속 미량성분 분석항목 : Cr, Pb, Zn, Cu, Mn, Cd, Hg, As 등

4.3 중금속 미량성분 신뢰도 Test

1) 현 측정방법의 재현성 및 표준시료 분석

· 1mg/L 표준용액을 이용하여 10회 재현성 확인결과는 <표 4>와 같다.
· 상대 표준편차가 원소별로 0.7~1.5%정도로 재현성은 양호한 것으로 확인되었다.
· 1mg/L 표준용액 검증결과 검량선은 우수함.

<표 4> 1mg/L 표준용액 재현성 Check (단위 : mg/L)

반 복	Cr	Cu	Zn	Pb	Mn	비 고
1	1.010	1.000	1.020	1.000	1.010	
2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
3	1.000	1.010	0.980	0.980	1.000	
4	1.020	0.990	0.990	0.990	0.990	
5	0.990	1.000	1.010	1.010	1.010	
6	0.990	1.000	1.010	1.010	1.000	
7	1.000	0.990	0.980	1.000	0.990	
8	1.000	1.000	1.020	1.010	1.000	
9	1.010	1.010	1.010	0.990	1.000	
10	1.010	1.010	0.990	0.990	0.990	
평균	1.003	1.001	1.001	0.998	0.999	
S.D	0.009	0.007	0.015	0.010	0.007	
% RSD	0.946	0.737	1.522	1.035	0.739	

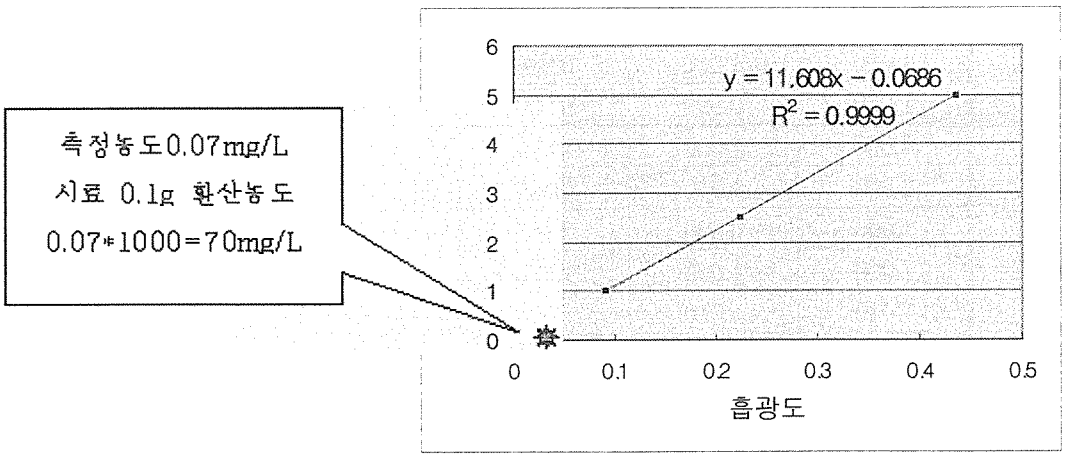
$$* \text{ 상대표준편차 (\%RSD)} = \frac{\text{표 준 편 차 (SD)}}{\text{평 균}} \times 100$$

· 검량선 확인 후 미량성분 분석 표준 값을 가지고 있는 표준시료를 활용하여 3회 반복 측정한 결과는 <표 5>와 같다.
· 표준용액의 측정결과와 달리 상대표준편차가 4.2~19.2%로 표준 시료 오차가 크게 나타났다.

<표 5>표준시료 반복시험 결과 단위 : mg/Kg

시료명	Cr	Cu	Zn	Pb	Mn	비 고
STD-Spec.	47	147	501	86	557	
Test 1	60.0	180.0	590.0	110.0	760.0	
Test 2	50.0	140.0	520.0	90.0	700.0	
Test 3	44.0	150.0	450.0	80.0	720.0	
평 균	51.3	156.7	520.0	93.3	726.7	
S.D	8.1	20.8	70.0	15.3	30.6	
% RSD	15.7	13.3	13.5	16.4	4.2	
STD-Spec.	54	101	495	108	974	
Test 1	65.0	140.0	590.0	150.0	1300.0	
Test 2	53.6	110.0	495.0	108.5	974.4	
Test 3	50.0	120.0	400.0	130.0	1100.0	
평 균	59.8	113.3	590.0	108.5	992.2	
S.D	7.8	15.3	95.0	20.8	164.2	
% RSD	13.1	13.5	16.1	19.2	16.4	

· 시료 0.1g을 사용하여 측정한 결과를 검량선에 Plot한 결과는 <그림 4>와 같다.
· 시료의 흡광도가 검량선 범위보다 낮은 영역에서 측정되고 있음을 확인하였다.



<그림 4> 검량선 작성결과 및 측정 사례

2) 측정농도 향상을 통한 개선방안 검토

· 표준시료 재현성 및 반복실험 결과 검량선 보다 낮은 영역에서 측정되는 방법을 검량선 작성 농도를 낮추는 방법과 시료량을 높이는 방법을 통해 검량선 범위 내로 들어가도록 하였다.

· 검량선 농도 범위 조정은 기존의 1~5mg/L에서 0.1~0.5mg/L로 조정하여 검량선을 작성하여 표준시료를 측정한 결과는 표7과 같다. 상대 표준편차는 큰 폭으로 상승하였는데 이는 검량선 범위 조정시 흡광도 저하에 의한 S/N비의 감소에 의한 오차요인 증대에 기인한다.

<표 7> 검량선의 농도범위 조정결과 단위 : mg/Kg

시료명	Cr	Cu	Zn	Pb	Mn	비 고
STD-Spec.	47	147	501	86	557	
Test 1	58.4	149.0	600.0	102.0	520.0	
Test 2	50.3	165.0	590.0	70.0	480.0	
Test 3	30.5	127.0	350.0	110.0	690.0	
평균	46.4	147.0	513.3	94.0	563.3	
S.D	14.35	19.08	141.54	21.17	111.50	
% RSD	30.93	12.98	27.57	22.52	19.79	

검량선 농도범위는 고정하고 시료량을 10배로 증가하여(0.1g⇒1.0g) 시험한 결과는 <표 8>과 같으며 검량선 범위를 조정한 경우와 같이 표준편차의 개선은 나타나지 않았다.

<표 8> 시료량 조정한 시험결과 단위 : mg/Kg

시료명	Cr	Cu	Zn	Pb	Mn	비 고
STD-Spec.	47	147	501	86	557	
Test 1	56.8	170.0	345.0	125.0	470.0	
Test 2	74.2	210.0	650.0	138.0	450.0	
Test 3	69.2	190.0	600.0	110.0	600.0	
평균	66.7	190.0	531.7	124.3	506.7	
S.D	9.0	20.0	163.6	14.0	81.4	
% RSD	13.49	10.53	30.77	11.35	16.07	

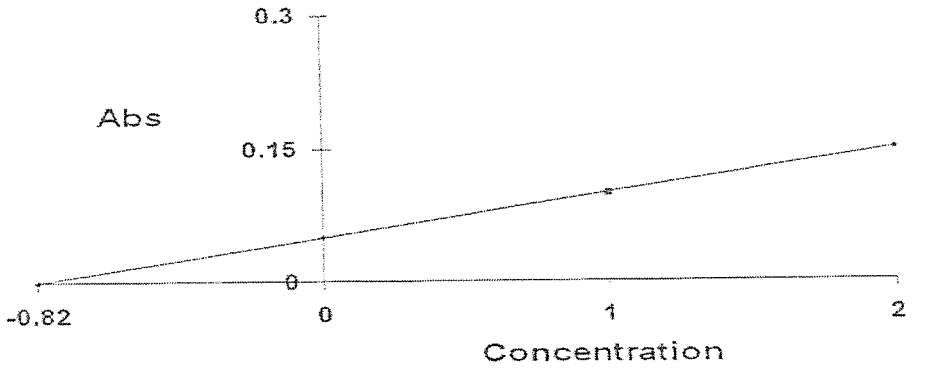
C/M 분석시료를 0.1g에서 0.2g으로 늘리고 표준용액을 1mg/L첨가하여 측정한 결과는 <표 9>와 같으며 상대표준편차가 Pb를 제외 기타원소는 판정기준(상대표준편차 2~10%)에 적합하게 나타났다.

<표 9> 시료량 조정 및 표준시료 첨가결과 단위 : mg/Kg

시료명	Cr	Cu	Zn	Pb	Mn	비 고
STD-Spec. 1	225	83	669	43	1462	
Test 1	230	81	705	80	1570	
Test 2	225	79	690	50	1520	
평균	227	80	698	65	1545	
S.D	3.53	1.41	10.61	21.21	35.36	
% RSD	1.56	1.76	1.52	32.64	2.29	
STD-Spec. 2	47	147	501	86	557	
Test 1	45	145	605	150	510	
Test 2	47	150	625	140	505	
평균	46	148	615	145	508	
S.D	1.41	3.54	14.14	7.07	3.54	
% RSD	3.00	2.40	2.30	4.88	0.70	
STD-Spec. 3	62	203	347	36	348	
Test 1	60	200	418	115	320	
Test 2	60	215	410	80	330	
평균	60	208	414	98	325	
S.D	0.00	10.61	5.66	24.75	7.07	
% RSD	0.00	5.11	1.37	25.38	2.18	
STD-Spec. 4	78	187	967	435	472	
Test 1	90	195	967	435	420	
Test 2	88	210	990	480	440	
평균	89	203	979	458	430	
S.D	1.41	10.61	16.26	31.82	14.14	
% RSD	1.59	5.24	1.66	6.96	3.29	

3) 간섭효과의 억제 방안검토

- Flame 간섭효과 해결
  · 매트릭스 간섭(Matrix Interference)
    → 바탕용액, 시료 및 표준용액의 매트릭스를일치 <그림 5>
    → 검량선법 : 표준물 첨가법을 사용



· 화학적 간섭(Chemical Interference) :불꽃조건(온도) 변화, Air-C2H2 변경(2:11)
· 이온화 간섭(Ionization Interference) : 불꽃 분위기 조정(이온화 경향을 억제)
· 바탕선 보정 : 시료를 완전히 용해하여 용액중 부유물질 제거(농도 1ppm미만)

- 기타확인 : 버너위치 최적화, 분무량 조정, Back Ground Lamp 사용

■ 간섭효과 배제 결과

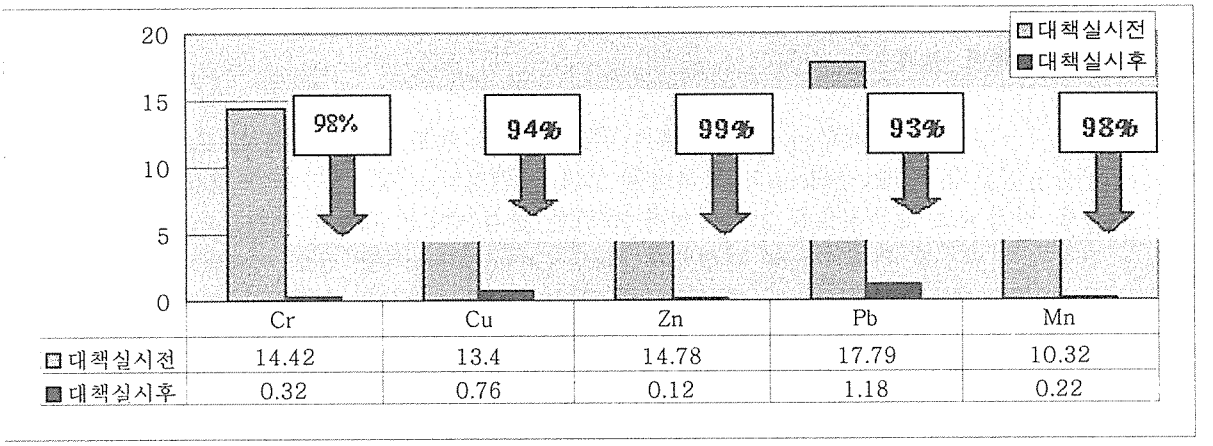
· 매트릭스 오차를 배제하기 위해 시멘트 시료의 경우 농도 64,000mg/L인 CaO용액 100mL를 첨가하였고 Air-Acethylene의 희석비를 2:11로 변경하는 등 상기의 조건을 변경하여 검량선을 작성하고 표준시료를 3회씩 반복 측정한 결과는 <표 11>과 같다.
· 간섭효과 감소를 위해 Flame 간섭배제, Back Groud Lamp사용 산소-아세틸렌비 변경을 통한 상대표준편차는 0.28~3.93%로 현저히 감소하였으며 대 표준물질 허용차도 크게 감소하였다.

<표 11> 간섭효과 배제 결과 (n=3) 단위 : mg/Kg

시료명	Cr	Cu	Zn	Pb	Mn
STD-Spec.1	225	83	669	43	1462
1회 시험	225	83	668	43	1458
2회 시험	225	83	669	42	1460
3회 시험	225	82	667	42	1461
평균	225.0	82.7	668.0	42.3	1459.7
S.D	0.00	0.58	1.00	0.58	1.53
%RSD	0.00	0.70	0.15	1.36	0.10
STD-Spec.2	47	147	501	86	557
1회 시험	45	146	499	88	555
2회 시험	45	146	498	88	557
3회 시험	46	148	498	88	557
평균	45.3	146.7	498.3	88.0	556.3
S.D	0.58	1.15	0.58	0.00	1.15
%RSD	1.27	0.79	0.12	0.00	0.21
STD-Spec. 3	62	203	347	36	348
1회 시험	60	202	347	35	347
2회 시험	60	205	347	37	345
3회 시험	60	200	347	35	345
평균	60.0	202.3	347.0	35.7	345.7
S.D	0.00	2.52	0.00	1.15	1.15
%RSD	0.00	1.24	0.00	3.24	0.33
STD-Spec. 4	78	187	967	435	472
1회 시험	79	189	965	434	470
2회 시험	79	189	969	434	472
3회 시험	79	188	967	435	472
평균	79.0	188.7	967.0	434.3	471.3
S.D	0.00	0.58	2.00	0.58	1.15
%RSD	0.00	0.31	0.21	0.13	0.24

5. 개선 전,후 비교

5.1 상대 표준편차 비교



	Cr	Cu	Zn	Pb	Mn
대책실시전	14.42	13.4	14.78	17.79	10.32
대책실시후	0.32	0.76	0.12	1.18	0.22

- Flame 간섭효과 배제 및 표준용액 측정 등 세부적인 점점실시
- Air-C_2H_2 변경(2:11) 및 Pb Back Ground Lamp 사용.
- 검량선 재설정 및 시료량 및 표준용액 첨가에 따른 중금속 미량성분 산포감소.

5.2 무형효과

- 중금속 미량성분 Data 신뢰도 향상으로 Clinker 및 Cement의 품질보증 활동에 기여.
- 주,부원료 및 Recycle 자원의 중금속 미량성분 사전 분석을 통한 공정에 기여.
- 중금속 미량성분 분석방법 표준화 및 타공장 확대적용

6. 표준화

■ 시료 전처리방법 표준 <표 12>

구 분	분석표준	비고
Cement Clinker	시 료 : 0.2gr 시 약 : HCl(1:1) 10ml + H_2O 40ml 여과지 : 5B 사용 표준용액 : (Cr. Cu. Pb. Mn) 10ppm, 10ml첨가(100ml 넣으면 1ppm이 됨) Pb 측정시 : C_2H_2 :공기 = 2 : 11사용, Back grund Lamp 사용	
주,부원료	폐기물 공정 시험법과 동일	
Cr미량	폐기물 공정 시험법과 동일	