

폐기물 중 중금속 전처리방법의 비교연구  
- 습식분해법과 극초단파분해법을 중심으로 -

폐기물과

김 옹 국 · 최 종 욱 · 정 권 · 유 병 태

**A Study on the Comparison of Heavymetal Preparatory  
Procedures in Waste Samples**

- on the Wet Ashing Digestion and Microwave Digestion Method -

*Division of waste*

**Yong Kuk Kim, Jong Wook Choi, Kweon Jung and Byong Tae Yu**

**= Abstract =**

This study was carried out to compare wet ashing digestion with microwave digestion for pretreatment method for heavymetal measurement in leachate, sediment and sludge.

The heavymetals investigated were lead, cadmium, copper, chromium and zinc.

The results were as follows:

1. The statistical result of T-value in sample by two methods showed no significant difference.
2. The microwave digestion usually takes less time than wet ashing digestion and the portion of saved time of microwave digestion to wet ashing digestion were 82% in leachate, 78% in sediment, and 79% in sludge. respectively.
3. The recovery values of microwave digestion were Pb=90.5%, Cd=90.7%, Cu=88.2%, Cr=83.0%, Zn=78.5% and that of wet digestion were Pb=90.2%, Cd=89.5%, Cu=87.3%, Cr=83.5%, Zn=79.0%
4. An optimum condition for microwave oven program showed that pressure=50 psi, time=20 min, power=70% for leachate and pressure=80 psi, time=30 min, power=85% for sediment and pressure=70psi, time=20 min, power=80% for sludge in the first stage.  
pressure=80 psi, time=10 min, power=80% for leachate and pressure=120 psi, time=20 min, power=95% for sediment and pressure=100 psi, time=20 min.  
power=90% for sludge in the second stage.

## 서 론

원자흡광광도법 (Atomic Absorption Spectrophotometry, AAS)에 의해 시료 중의 금속원소들을 정량하기 위해서는 대부분의 경우 어떠한 방법으로든지 시료를 분해시켜 투명용액으로 만들어야 한다.

분석원소의 손실이나 오염없이 시료를 전처리하는 기술은 분석기기를 작동시키는 기술만큼 중요한 일로써 풍부한 경험이 필요하며 고도의 기술을 요구한다.

아무리 성능이 우수한 기기를 이용하더라도 시료의 전처리가 잘못되면 정확한 분석결과를 얻을 수 없음을 물론 정밀성조차 기대할 수 없다.

채취된 시료에는 보통 유기물 및 현탁물질 등이 함유되어 있어 혼탁되었거나 색상을 띠고 있는 경우가 있을 뿐만 아니라 시험하고자 하는 목적성분들이 입자에 흡착되어 있거나 난분해성의 착화합물 또는 착이온 상태로 존재하는 경우가 있기 때문에 시험의 목적에 따라 적당한 방법으로 전처리를 한 다음 실험하여야 한다. 특히 금속성분을 측정하기 위한 시료는 유기물 등을 분해하는 전처리 조작이 필수적이며, 전처리에 사용되는 시약은 시험하고자 하는 목적성분을 함유하지 않은 고순도의 시약을 사용하여야 한다.

일반적으로 사용되는 전처리 방법은 시료를 연소시킨 후 산으로 금속성분을 추출하는 Dry Ashing법 (건식법), 고농도의 산을 시료에 추가하여 heating plate에서 고온으로 가열하는 Wet Ashing (습식법) 그리고 최신 기술로서 Digestion 원리는 습식법과 같지만 마이크로프로세서에 의해 자동조절이 가능하고 Microwave 에너지를 이용하는 Microwave Digestion법이 있다.

건식법은 실온으로부터 시작하여 서서히 온도를 올려주어야 유기물이 완전히 연소하므로 분해시간이 많이 소요된다 (최하 5시간). 또한 동시에 여러가지의 시료를 처리할수 없으므로 시료의 갯수가 많은 경우에는 더욱 많은 시간이 필요한 단점이 있으며 습식법은 시료를 산류로 처리함으로써 유기물을 분해시키는 방법으로 건식법보다는 적지만 시간이 오래 걸리고 산이 증발함으로써 불순물이 농축된다. 또한 시약으로부터의 오염이 될 수 있고 분해가 끝날때까지 계속적으로 관찰해야하고 안전 문제가 항상 뒤따르므로 안전장비를 갖추고 시료분해에 임해야 하는 단점을 갖고 있다. Microwave에 의한 전처리방법은 시간이 절약되고 다수의 시료를 동시에 처리할수 있다는 데 착안하여 습식법과 비교시험을 통하여 중금속측정에

있어 전처리 과정의 효율을 제고코져 본 실험을 실시하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

#### 1) 매립지 침출수

난지도 매립지 4개지점 (No. 1, 2, 3, 4)에서 채취한 시료로서 유기물 농도와 색도가 높은 시료임

#### 2) 하상저질

오염도가 높은 안양천 및 중량천의 상류 및 중류지점 (No. 5, 6, 7, 8)에서 채취한 하상시료임

#### 3) 하수처리장 오니

도시하수 처리장에서 하수처리후 발생된 오니 (No. 9, 10, 11)로 유기물의 농도가 높은 시료임

### 2. 기기 및 시약

#### 1) 시 약

분해에 이용된 질산 ( $\text{HNO}_3$ ) 및 과염소산 ( $\text{HClO}_4$ )은 특급시약으로 일본 Junsei Chemical Co., 제품을 사용하였다.

#### 2) 기 기

##### (1) 원자흡광광도계 (AAS)

SpectrAA-30/40 (Varian Co)를 이용하였으며 Pb는 283.3 nm, Cd 228.8 nm, Cu 324.7 nm, Cr 357.9 nm, Zn 213.9 nm의 흡광도로 분석하였다.

##### (2) Microwave digester

미국 CEM 회사의 MDS -2000을 사용하였다.

### 3. 실험방법

#### 1) Wet Ashing Digestion

침출수는 100 ml 취하여 질산+과염소산법으로 분해하였으며 Sediment 및 Sludge는 Dry oven으로 50°C에서 24 h 건조한 후 분쇄하여 약 1g 정도 취하여 질산+과염소산법으로 킬달장치로 분해하였다.

#### 2) Microwave Digestion

침출수는 시료 40 ml에 질산 5ml, sediment 및 sludge는 시료 약 1g 정도와 질산 5ml를 Vessel에 넣

은 후 Power 70~90%, Pressure 50~120 psi, Time 30~50 min의 조건으로 분해하였다.

#### 4. 극초단파 (Microwave)에 의한 전처리 이론

microwave 에너지가 화학분석의 산분해를 목적으로 처음 사용된 것은 1975년도 였다. 그 당시에 사용된 장비는 가정용 마이크로웨이브 오븐이었으며 사용용기는 실험실용 비이커 등의 개방형 용기였으나 기술적진보를 통하여 실험실용 마이크로 웨이브 오븐과 밀폐형용기들로 바뀌었다.

microwave는 전자기파의 일종으로 전기적성분과 자기적 성분으로 이루어져 빛의 속도 (30만 km/sec)로 전파된다.  $3 \times 10^2 \sim 3 \times 10^{10}$  MHz의 주파수를 갖는데, 실험실용 마이크로웨이브 오븐에서 사용되는 microwave는 주파수가 2450 또는 2455 MHz이며 파장은 12.2 cm 정도이다.

microwave 에너지의 크기는 0.0016 eV로서 물분자간의 화학결합에너지 (0.21 eV) 크기보다도 훨씬 작다. 따라서 microwave 에너지의 세기는 물질내의 분자구조를 변형시키기에는 매우 약하기 때문에 microwave만으로는 분자구조의 변형을 유발시키지 못한다.

만약 물체가 마이크로웨이브를 흡수한다면 그 물체는

가열되는데 이때 가열되는 정도 즉 가열율은 물체가 주사된 microwave 에너지 중 얼마만큼의 에너지를 흡수했는가에 따라 비례한다. microwave와 물질간의 상관관계는 다음과 같이 세가지로 구분된다.

- ① 반사 : 금속은 microwave를 반사시켜 가열되지 않는다. 마치 거울이 빛을 반사시키는 현상과 같다.
- ② 통과 : 유리, 세라믹, 플라스틱 등은 microwave를 통과시켜 가열되지 않는다. 또한 열전도도가 매우 적다.
- ③ 흡수 : 일반적으로 대부분의 물질들은 microwave를 아주 잘 혹은 부분적으로 흡수하여 가열된다. microwave 산분해 장비는 크게 세부분, microwave oven, operating system, 시료용기로 구성되며 microwave 시스템의 개요 및 내부구조는 그림 1. 2와 같다.

#### 결과 및 고찰

본 연구는 흡광광도법을 이용한 중금속 측정에서 효과적으로 전처리과정을 수행하기 위하여 환경오염공정시험법에 규정되어 있는 방법 중 환경시료에 널리 이용되고

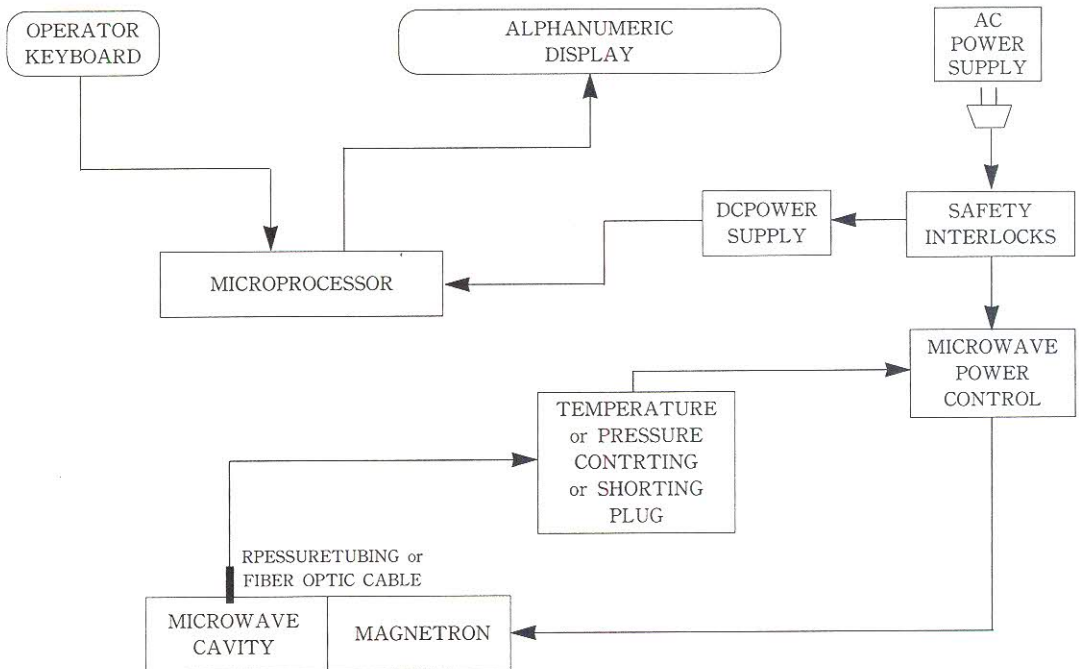


Fig. 1. Diagram of microwave Instrument system.

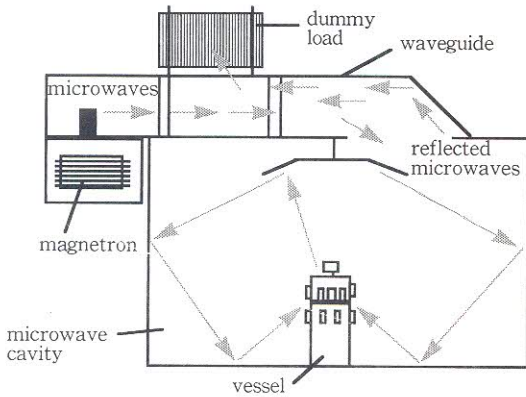


Fig. 2. structure of microwave instrument system.

있는 습식분해법 (wet ashing method)과 최근에 개발되어 중금속 전처리에 응용되고 있는 극초단파 (Microwave)에 의한 분해법을 비교 고찰하므로써 전처리공정의 효율을 높이고자 실시하게 되었다.

중금속측정의 전처리과정은 시료 중에 함유되어 있는 유기물질, 고형현탁물, 착화합물, 또는 착이온상태를 금속이온 상태로 분해하여야 하기 때문에 강력한 산화제를 이용하거나 회화시키는 방법이 이용되어 왔다. 산화제로 많이 이용되는 것은 질산 ( $\text{HNO}_3$ ), 질산+염산 ( $\text{HCl}$ ), 질산+황산 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 질산+과염소산 ( $\text{HClO}_4$ ) 등에 의한 킬달분해방법이며 회화법으로는 시료를  $400^\circ\text{C}$  근처에

서 가열시켜 유기물을 분해하는 방법이 공식적인 전처리 방법으로 사용되어 왔다. 질산+과염소산에 의한 유기물 분해법은 환경시료중 유기물질을 다량 함유하고 있고 산화분해가 어려운 시료에 적당한 방법으로 시료적당량 (액상폐기물 또는 용출액)을 취하여 킬달후라스크에 넣고 질산 5 ml을 가한 후 가열하여 증발농축 시킨 후 방냉한다. 여기에 질산 5 ml와 과염소산 10 ml을 넣고 가열하여 과염소산이 분해되어 백연이 발생할 때까지 가열시키고 방냉한 후 물 50 ml을 넣어 서서히 끓이면서 질소와 합물과 유리 염소를 완전히 제거시키고 여과하여 여액을 시료로 사용하게 되며 용액의 산농도는 약 0.8 N이 되게 하는 방법이다. 그러나 이방법은 시약의 취급상 어려운 점과 가열하는데 후드 시설이 반드시 필요하고 유기물이 다량 함유된 시료를 분해하는데 많은 시간이 소요되는 단점이 지적되어 왔다. Microwave법은 전자기파의 일종으로 전자기파와 물질간의 상관관계를 이용하여 금속성분은 Microwave를 반사시켜 가열되지 않으며 대부분의 유기물질들은 Microwave를 아주 잘 흡수하여 가열되고 분해가 이루어지는 원리를 이용한 것이다.

침출수 적당량과 질산 5 ml를 Vessel에 넣어 Microwave의 Power와 Pressure를 조정하여 유기물을 분해시킬 수 있다. 다량의 시료를 짧은 시간에 전처리 할 수 있는 장점이 있으나 시료의 특성에 따라 Microwave의 Power나 Pressure 및 Run time 등 제반 최적조건을

Table 1. Concentration of heavymetal in sample by two methods.

(unit : mg/l)

Sample No.	Pb		Cd		Cu		Cr		Zn	
	WA	M	WA	M	WA	M	WA	M	WA	M
1	0.867	1.192	0.031	0.028	1.641	1.939	0.434	0.404	4.422	4.801
2	1.528	1.660	0.027	0.042	1.602	1.181	0.566	0.619	4.147	3.870
3	0.855	0.714	0.014	0.017	1.171	1.302	0.458	0.415	3.741	4.356
4	0.704	0.834	0.022	0.031	0.655	0.706	0.361	0.396	2.512	3.064
5	0.693	0.807	0.019	0.022	0.615	0.611	0.478	0.481	3.664	3.827
6	0.051	0.054	0.023	0.032	0.023	0.038	0.453	0.360	0.118	0.159
7	0.038	0.046	0.011	0.017	0.026	0.031	0.326	0.389	0.124	0.114
8	0.084	0.131	0.009	0.012	0.042	0.037	0.116	0.093	0.355	0.325
9	0.091	0.054	0.016	0.022	0.031	0.038	0.770	1.218	1.379	1.486
10	0.087	0.093	0.020	0.014	0.021	0.029	0.574	0.891	5.484	6.571
11	0.147	0.169	0.037	0.039	0.065	0.071	0.501	0.742	0.894	0.936
Average	0.468	0.523	0.021	0.025	0.536	0.544	0.458	0.546	2.440	2.683
Maximum	1.528	1.660	0.037	0.042	1.641	1.939	0.770	1.218	5.484	6.571
Minimum	0.038	0.046	0.009	0.012	0.021	0.029	0.116	0.093	0.118	0.114

WA : wet ashing method

M : microwave digestion method

Leachate : 1-4

Sediment : 5-8

Sludge : 9-11

찾아야하는 단점도 갖고 있다. 매립지 침출수(4건), 하천의 저질(4건), 하수처리장의 오니(3건) 등에 대하여 습식분해법과 Microwave법에 의한 전처리 실험결과는 표 1과 같다.

전체적으로 보았을 때 극초단파법이 습식분해법 보다 는 다소 높게 측정되었다. Cr에서는 저농도보다 고농도의 시료에서 이와같은 현상이 뚜렷하였고 카드뮴, 구리 등은 두 방법간에 큰 차이를 보이지 않았다. 납, 아연에서도 극초단파 방법이 다소 높게 측정되었다.

두 시험방법간의 유의성검정(T test) 결과는 표 2와 같다. SAS 통계처리 프로그램에 의하여  $\alpha=0.05$ 에서 유의성을 검정해 본 결과 5개 중금속 측정항목 전부에서 습식분해법과 극초단파법간의 유의한 차이가 없었다. 두 시험 방법은 통계적으로 볼 때 측정된 성적간에 차이가 없다고 할 수 있겠다. 이 결과는 Helen T. Maccarthy 가 shellfish에서 실시한 결과와 같았다.

습식분해법과 극초단파법에 의한 시료 전처리에 소요된 시간 비교는 표 3과 같다.

습식분해법에서는 3종류의 시료 중 침출수가 155~180분의 범위에서 평균 168분으로 가장 짧았고, 하수처리장 오니는 180~210분의 범위에서 평균 193분, 하상저질은 215~250분의 범위에서 평균 229분으로 가장 길었다.

극초단파법은 시료의 종류에 따라 Power, Pressure, Runtime 및 TAP 등을 예비실험과 Operating manual 표 5에 의하여 최적조건을 사전에 선택하여 실험에 임했으며 침출수에서는 평균 30분, 오니는 평균 40분, 그리고 저질에서는 50분으로 3종류의 시료 중 하상저질의 분해에 가장 시간이 많이 걸렸다. 극초단파법이 습식분해법에 비하여 전처리과정에서 시간적 절감효과는 침출

수에서는 평균 82%로 가장 높았고 오니에서는 평균 79%, 하상저질에서는 평균 78%로 높은 절감효과를 보였

Table 2. Statistical analysis of T-value in sample by two methods.

Metal	Prob> T	F value	Prob>F	DF	ANOVA result
Pb	0.8073	1.27	0.7155	(10,10)	no significant (equal)
Cd	0.2947	1.41	0.5968	(10,10)	"
Cu	0.8652	1.08	0.9052	(10,10)	"
Cr	0.4094	3.50	0.065	(10,10)	"
Zn	0.7868	1.27	0.7099	(10,10)	"

Result based on  $\alpha=0.05$   
SAS statistic system

Table 3. Time saving effects of two digestion methods.

Sample	Method	Microwave (min)	Wet ashing (min)	Saving rate (%)
Leachate	1	30	180	83
	2	30	175	83
	3	30	155	81
	4	30	160	81
	mean	30	168	82
Sediment	1	50	230	78
	2	50	250	80
	3	50	215	77
	4	50	220	77
	mean	50	229	78
Sludge	1	40	190	79
	2	40	210	81
	3	40	180	78
	4	40	193	79
	mean	40	193	79

Table 4. Recovery value (%) of heavy metals by two digestion methods.

Method	Add con	Element		Pb		Cd		Cu		Cr		Zn	
		con	R. V (%)	con	R. V (%)	con	R. V (%)	con	R. V (%)	con	R. V (%)		
WA	0.5			0.447	89.4								
	1.0	0.901	90.1	0.896	89.6	0.872	87.2	0.834	83.4				
	3.0	2.709	90.3			2.622	87.4	2.508	83.6	2.370	79.0		
	5.0									3.960	79.2		
	mean		90.2		89.5		87.3		83.5		79.1		
Microwave	0.5			0.453	90.6								
	1.0	0.906	90.6	0.908	90.8	0.881	88.1	0.830	83.0				
	3.0	2.712	90.4			2.649	88.3	2.496	83.2	2.352	78.4		
	5.0									3.930	78.6		
	mean		90.5		90.7		88.2				78.5		

Add con : Added concentration. con : concentration (mg/l)  
R. V : Recovery value

다. 습식분해법과 극초단파법의 중금속 전처리 후 회수율을 비교 실험결과는 표 4와 같다. 두 실험법의 전처리 후 중금속 함량의 회수율을 비교하기 위하여 원자흡광 광도계의 측정범위 등을 고려하여 표준액을 저농도 고농도의 2종류를 만들어 실험하였다. 습식분해법에서는 Pb : 90.2%, Cd : 89.5%, Cu : 87.3%, Cr : 83.5%, Zn : 79.1%의 순이었으며 극초단파법에서는 Pb : 90.5%, Cd : 90.7%, Cu : 88.2%, Cr : 83.1% 그리고 Zn : 78.5%로 가장 낮았다.

두 방법간의 회수율간의 차이는 거의 없었다. 이 결과는 Helen T. Maccarthy가 어패류 시료에서 실시한 회수율과 비교 했을때 큰 차이가 없었다. 극초단파법은 유기물을 제거하기 위한 digestion과정에서 Microwave Power, heating time, pressure 및 heating rate가 변수로 작용하게 된다.

이들 변수는 시료의 특성과 산의 종류에 따라 최적의 실험조건을 찾아야 한다. 그림 3과 그림 4는 질산과 염산의 가열시간에 따른 온도와 압력특성을 나타낸 것이다.

각산의 특성이 이와같이 다르기 때문에 최적의 실험조건을 찾는것이 대단히 중요하다.<sup>2</sup>

본 연구에서 각각의 시료에 대한 예비실험을 통한 최적실험조건은 표 5와 같다.

침출수는 1단계에서 압력 50 psi, 시간 20분, power 70% 2단계에서는 압력 80 psi, 시간 10분, power 85%이며 하상오니는 1단계에서 압력 80 psi, 시간 30분, power 85% 2단계에서는 압력 120 psi, 시간 20분, power 95%이고 슬러지에서는 1단계에서 압력 70 psi, 시간 20분, power 80%, 2단계는 압력 100 psi, 시간 20분, power 90%를 보였다.

이상의 결과로부터 습식법과 극초단파법의 장단점을 살펴보면 우선 전처리 시간에서 습식법은 예열시간을 포함하여 3~4시간 이상이 소요되며 끓어넘치거나 증발건조를 막기 위하여 계속적인 관찰이 필요하고 가열과 냉각에 대한 정확한 조절이 어려우나 조작이 단순한 장점이 있다. 극초단파법은 분석조건을 프로그래밍하여 자동조절이 가능하며 최대 12개 시료를 1시간 이내에 처리 가능

Table 5. Program Variables of microwave digestion system.

Conditon	Stage 1			Stage 2			Stage 3			Stage 4			Stage 5		
	W	S	D	W	S	D	W	S	D	W	S	D	W	S	D
power (%)	70	80	85	85	90	95	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
pressure (psi)	50	70	80	80	100	120									
runtime (min)	30	30	40	20	30	30									
TAP (min)	20	20	30	10	20	20									

W : leachate S : sludge D : sediment TAP : Time At Pressure

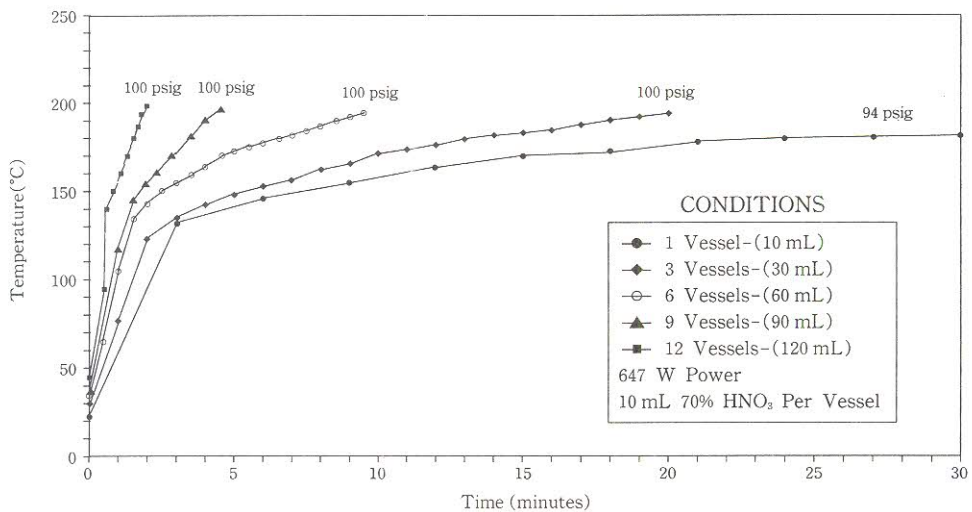


Fig. 3. Heating Rate for Nitric Acid.

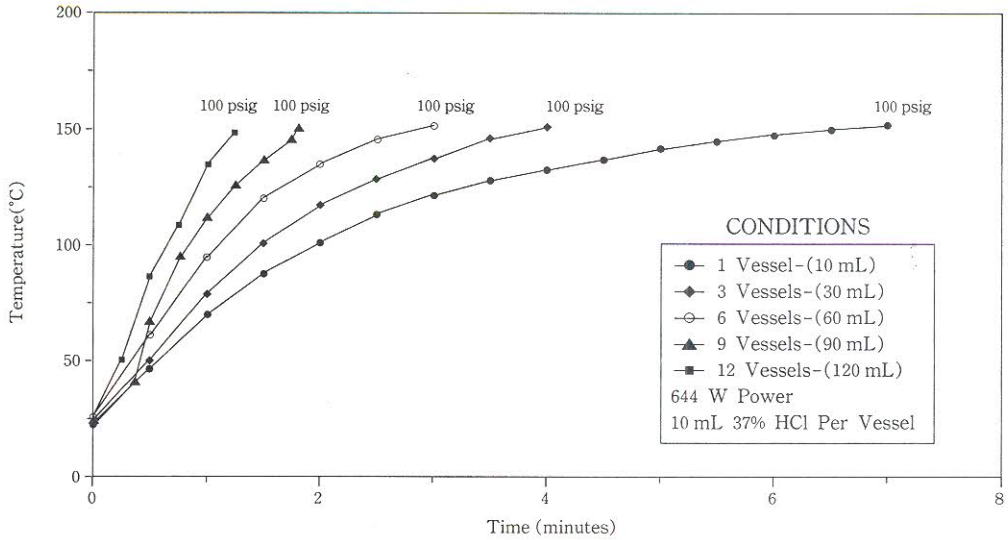


Fig. 4. Heating Rate for Hydrochloric Acid.

하며 재현성이 우수하다는 장점이 있으나 변수로 작용되는 Power, Pressure 등 최적조건을 찾아 프로그램하여야 하는데 이에대한 기술적 어려움이 단점이라고 하겠다. 실험상의 안전성 문제에서도 습식법은 후드시설 안에서 작업해야 하고 유독가스에 노출되는 위험성이 있으나 극초단파법은 Vent hose를 통해 증기를 뽑아낼 수 있으므로 후드시설이 필요없으며 압력조절이 가능한 Teflon 용기를 사용하므로 고온에서 파손되거나 산이 흘러 넘치는 일이 없어 보다 안전하다고 하겠다.

대기압하에서 산분해가 어려워 회화나 용융과정을 거쳐야만 하고 질산 외에 과염소산과 같은 위험한 산을 추가해야 하는 습식분해법보다 시료를 단지 질산만으로 분해가 가능하며 분해과정에서 올 수 있는 오염을 방지하는 장점이 있다.

Microwave에 의한 분해방법은 위와 같은 편리성, 안전성, 신속성과 재현성 때문에 미국의 경우 EPA Method 중 SW-846 Method 3015와 3051, CLP Method ILMO 2.0와, ASTM Method D4309-91 등 각종 공정시험법으로 채택되어 사용되어 지고 있다.

Microwave digestion방법은 위와 같은 공정시험법의 요구조건들을 충족시키면서도 분해시간을 단축시킬수 있으므로 많은 시료를 처리해야 하는 일선 검사기관에서 전처리방법으로 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

## 결론

원자흡광 광도계 (AAS)에 의한 중금속함량 측정에 있어 시료의 전처리를 위하여 습식 분해법과 극초단파분해법을 비교 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 습식분해법 (wet ashing)과 극초단파 분해법 (Microwave)으로 얻어진 중금속측정 결과는 통계적으로 두 방법간에 상이점이 없었다.
2. 분해시간에서는 극초단파분해법이 습식분해법보다 침출수에서는 82%, 하상저질에서는 78%, 오니에서는 79%의 시간절약 효과를 보였다.
3. 회수율에 있어서는 극초단파분해법은 Pb=90.5%, Cd=90.7%, Cu=88.2%, Cr=83.1%, Zn=78.5%였고 습식분해법은 Pb=90.2%, Cd=89.5%, Cu=87.3%, Cr=83.5%, 그리고 Zn=79.1%였다.
4. 극초단파법 (Microwave)에서 전처리 최적조건은 leachate는 1단계에서 압력 50 psi, 분해시간 20분, power 70%이며, 2단계는 압력 80 psi, 분해시간 10분, power 80%이고 sediment는 1단계에서 압력 80 psi, 분해시간 30분, power 85%, 2단계는 압력 120 psi 분해시간 20분, power 95%이며, sludge는 1단계에서 압력 70 psi, 분해시간 20분, power 80%, 2단계는 압력 100 psi, 분해

시간 20분, power는 90%였다.

### 참 고 문 헌

1. MCCARTHT, Helen T. and ELLIS, Christopmer P. : Comparison of Microwave Digestion with conventional wet ashing and dry ashing digestion for analysis of lead, cadmium, copper, and zinc in shellfish by Flame Atomic Absorption Spectroscopy. J. Assoc. of Anal. Chem. 74:3, 566 (1991)
2. NIEOWENHUIZE, Joop and POLEYVOS, Caria H. : Comparison of Microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by Atomic spectrometry. J Analst. 116, 68 april(1991).
3. FUNKE, K. GACS, A and SCHNEIDER, H.J. : on the Microwave conductivity of  $\alpha$ -AgI part 1: The effect of sample preparation solid state Ionics. North-Holland Publishing company. p.247(1983)
4. 小野 裕史·安原亞希子 : 底質 調査法 とマイクロウェーブ 分解法の比較検討. 環境測定技術. 122:4. p.33 (1995)
5. 環境部 : 環境汚染公正試験法(1991).
6. APHA-AWWA-SPCF : standard method for examination of water and waste water (18 th). Washington DC(1992).