

수처리제로 이용되는 PAC내의 불순물의 최적 검출 방법에 대한 연구

백영석 · 권동식 · 양기수

한국환경수도연구소

A Study on Optimum Impurities Analysis Method in PAC Used as Drinking Water Treatment Chemical

Young-Seog Beck, Ki-Su Yang, Dong-Sik Gueon

Korea Environment and Water Works Institute, Youngdungpo-gu Yangpyung-dong 6ga #86-3, Seoul 150-106, Korea

The objective of this study was to improve the analysis method of PAC for the impurities control in Korea. For this objective, we analyzed the impurities of PAC using the method in the other national standard. From the analytical results, we obtained that acid-digestion was suitable by the pre-treatment method of PAC. Also, we obtained that it would need to apply to 'internal standard' or 'standard addition' by PAC's analysis method because PAC contained a high concentration of aluminium.

Key words: PAC, impurities, acid-digestion, internal standard, standard addition

1. 서 론

응집제는 수중의 현탁물질, 분산되어 있는 미세입자, 콜로이드 입자 등을 결합시켜 큰 입자(Floc)로 만들어 침전, 여과, 부상분리 등의 고액분리를 용이하게 할 목적으로 사용되는 화학약품이다. 이러한 응집제중의 하나인 폴리염화알루미늄(Poly Aluminum Chloride, 이하 PAC라 함)은 우리나라 정수장에서 가장 많이 사용되는 약품으로 전국 정수장중에서 약 55%가 PAC를 사용하고 있다.¹⁾ 또한 전체 응집제중에서 생산량은 96%, 판매량은 91%를 차지하고 있어 응집제를 대표하는 수처리제 약품이다.²⁾

PAC는 수산화알루미늄, 염산, 황산, 탄산나트륨, 탄산칼슘, 황산나트륨, 물 등을 원료로 하여 Predeco 공정으로 제조되어 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ 의 조성을 갖는 염기성 중합 알루미늄염이다. 그러나 현재 정수장에서 사용되고 있는 제품은 순수한 PAC가 아니고 미리 PAC 용액에 가수분해가 되지 않은 범위에서 중중합 촉진제로서 황산이온을 적당량 혼합하여 숙성시킨 황산기 함유 폴리염화알루미늄염이다. 이 물질은 수용액에서 폴리머라이즈

와 하이드로라이즈로 구성되는 다염기성 다가 전해질이며 또한 다가의 음이온인 황산이온을 함유하는 저중합도 고분자응집제로 일정한 SO_4^{2-}/Al 몰비를 가지고 있다. PAC는 Al과 같은 다핵착이온을 많이 함유하고 있고 수중의 부유물질에 대한 전기적 중화능력과 OH가교 작용에 있어서 황산알루미늄보다 우수하다. 또한 황산알루미늄 주입시에 발생하는 알칼리도 및 pH 저하 현상이 없고 최적 응집 pH 범위가 넓고 수온이 낮아도 사용할 수 있으며 정수처리시설의 유지관리가 쉽기 때문에 겨울철뿐만 아니라 탁도가 높은 원수처리에 사용되고 있다.³⁾

그러나 PAC는 정수과정에서 완전히 용해되므로 제품 내에 존재하는 불순물은 그대로 수돗물에 함유되어 공급될 수 있기 때문에 PAC 제품에 대한 중금속 등의 불순물 관리는 먹는물의 안전성 측면에서 중요한 의미를 갖는다.

이에 따라 우리나라를 비롯한 미국, 일본, 유럽에서는 PAC 제품의 불순물에 대한 국가 기준을 설정하고 있다. 그 기준 농도에 대해서 미국, 일본 등에서는 정수장 주입량을 고려하여 먹는물수질기준의 10% 이내

[†]To whom correspondence should be addressed.

로 하여 먹는물을 기준으로 설정하고 있는 반면 우리나라에서는 중금속등에 대한 제품내의 함유량을 기준으로 설정하고 있다. 또한 중금속등을 분석하는 방법에 있어서 Table 1에서와 같이 우리나라는 산 분해 후 가열하는등 전처리 방법이 복잡한 반면, 일본과 유럽은 산 분해만으로 전처리하도록 하고 있다. 기기분석에 있어서도 Table 2에서와 같이 우리나라는 자외선흡광도법과 원자흡광도법을 주로 이용하도록 하고 있으나 외국에서는 보다 간편하면서도 감도가 좋은 ICP(Inductively coupled plasma)등을 이용하도록 하고 있어 우리나라와 많은 차이를 보여주고 있다.

PAC는 고농도의 알루미늄(Al)을 함유하고 있는 시료로 내부에 존재하는 불순물 분석 시 분석기에 영향을 주어 정량분석을 방해할 수 있다. 이는 분석 항목보다 높은 농도로 공존하는 물질은 분석기기에서 특정 파장에 대한 간섭 등을 발생시킬 수 있기 때문이다.^{4,5)} 또한 고농도의 물질은 분석기기의 주입부를 오염시켜 다른 불순물 분석에 대하여 오차를 발생시킬 수 있고 심할 경우 기기 수명을 단축시킬 수 있다. 그러나 이를 예방하기 위한 지나치게 희석은 목적 성분의 농도를 분석기기의 검출 한계 이하로 낮추게 될 수 있어 기기분석의 경우 이러한 공존 물질에 대한 상당한 주의가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 수처리제로 이용되는 PAC의 불순물 분석에서 알루미늄 농도의 영향과 산 분해법의

적용 가능성, 그리고 분석 기법에 따른 불순물 농도를 비교하여 PAC에 대한 최적 불순물 분석 방법을 제안하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료 및 시험 방법

이 연구에서는 국내 A사에서 제조한 산화알루미늄 함량이 10%인 PAC를 사용하였다. 불순물 분석에 이용된 시험방법과 국가 규격은 Table 3과 같으며 분석기기로는 ICP/OES를 이용하였다. 이때 일본과 미국 규격의 분석에 이용된 시료량은 정수장 최대 사용량의 10 배량을 기준으로 하였다.

2.2. 알루미늄(Al)의 영향

PAC에 존재하는 알루미늄이 불순물 분석에 미치는 영향을 파악하기 위하여 PAC를 염산으로 전처리한 다음 ICP로 분석하였다. 이 결과를 국내의 규격에서 정하는 분석 시료량에 대한 예상 알루미늄 농도로 환산하였고 이를 불순물 농도와 비교하였다.

2.3. 산분해 방법의 영향

전처리 과정이 간편하며 AA 및 ICP 분석이 가능한 산 분해법의 적용 가능성과 이용되는 산 분해방법에 대한 영향을 살펴보기 위하여 PAC 250 mL에 대하여 1,000 mg/L 농도의 납, 카드뮴, 크롬, 비소 표준용액을 Table 4에서와 같이 첨가하여 조제하였다. 이후 적당량

Table 1. Pre-treatment methods in each national standards

규격 항목	한국 (환경부 고시) ⁶⁾	미국 (NSF) ⁷⁾	일본 (후생성) ⁸⁾	유럽 (CEN) ⁹⁾
미소	염산 분해		염산 분해 (pH 2)	
납, 카드뮴	질산 분해	과산화 수소+	질산 분해 (pH 2)	염산 분해
크롬	황산, 질산 분해	질산 분해		
수은	질산, 황산 분해		질산+ 황산 분해	황산 분해

Table 2. Analysis method and instruments in each national standards

규격 항목	한국(환경부 고시)	미국(NSF)	일본(후생성)	유럽(CEN)
미소	DDTC은 흡수법(자외선흡광도법)			
납, 카드뮴	MIBK 추출법(AAS)	EPA 방법 ¹⁰⁾	내부표준법(ICP)	표준물첨가법(ICP)
크롬	디페닐카르바지드법(자외선흡광도법)	(AAS 혹은 ICP)		
수은	환원기화법(AAS)		환원기화법(AAS)	환원기화법(AAS)

Table 3. Analysis methods

국가	시험 방법
한국	환경부 고시 '수처리제의 기준 및 규격'
일본	수도용 약품의 평가를 위한 시험방법 가이드라인
미국	ANSI/NSF 60 "Drinking water treatment chemicals - Health effects"
유럽	BS/EN 1302 - Aluminium-based coagulants - Analytical methods"

Table 4. Impurities concentration in synthetic sample (단위 : mg/kg)

항목	환경부 허용 기준	조제 농도
납	10	8.4
카드뮴	2	5
크롬	10	8.4
비소	5	5

의 시료량을 이용하여 과산화수소+질산 분해법과 염산 분해법으로 전처리하였으며 이를 표준검량선법에 따라 ICP로 분석하였다. 단, 비소 분석은 감도가 좋은 Hydride 방법에 따라 분석하였다.

2.4. 분석 기법의 영향

정확한 불순물 분석을 위하여 각 규격에서 제시된 표준검량선법, 내부표준물법, 표준물첨가법에 따라 산이 주입된 시료를 ICP로 분석하였다. 내부표준물법의 내부표준물질로는 일본의 시험방법에 따라 이트륨(Y)을 사용하였으며 농도는 0.5 mg/L가 되도록 하였다. 비소 분석은 표준검량선법과 표준물첨가법에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미늄의 영향

산화알루미늄(Al_2O_3)함량이 10%인 PAC를 염산으로 분해 후 ICP로 분석한 결과 알루미늄 농도는 Table 5와 같다. 이때 예상 알루미늄 농도는 산화알루미늄 함량을 이용하여 계산하였다.

분석 결과 시료의 알루미늄 농도는 예상 농도에 비

Table 5. Analytical aluminum concentration (단위 : mg/L)

항목	예상농도*	측정농도
알루미늄(Al)	53,000	80,000

*: 예상 알루미늄 농도(mg/L) = 산화알루미늄 함량(%) × 10,000 × (Al 분자량/ Al_2O_3 분자량)

하여 높게 나타났다. 이는 환경부 고시에서 이용되는 산화알루미늄 함량 측정법이 습식법으로 고분자 물질인 PAC에 대한 분해능이 낮아 다른 형태로 존재하는 알루미늄을 측정할 수 없었기 때문으로 판단된다.

또한 각 국내의 규격의 시험방법에서 분석 시료 내에 존재하는 예상 알루미늄 농도는 Table 6과 같다. 예상 농도는 PAC내의 알루미늄 농도를 분석 시료의 희석율로 나누어 계산하였으며 환경부 고시는 MIBK (Methyl isobutyl ketone) 등으로 추출하기 전 단계에서 예상되는 알루미늄 농도를 나타내었다.

우리나라의 현행 환경부 고시의 시험 방법에 따라 분석할 경우 분석 시료내의 알루미늄 농도는 비소를 제외하고 거의 10,000 mg/L 내외로 나타났다. 또한 정수장 최대사용량의 10배에 대한 시료량을 이용하는 미국 NSF와 일본 후생성 방법으로 분석할 경우 예상되는 알루미늄 농도는 각 1,600 mg/L와 200 mg/L로 나타났고 유럽 CEN의 방법으로 분석할 경우에는 시료내에 약 8,000 mg/L의 알루미늄 농도가 존재하는 것으로 나타났다.

따라서 분석시료내의 알루미늄 농도만을 고려하여 불순물을 분석할 경우 환경부 고시와 유럽 CEN의 시료 내에는 일본 후생성과 미국 NSF의 방법에 비하여 높은 알루미늄 농도를 포함하고 있음을 알 수 있었다.

정확한 불순물 분석을 위해서는 알루미늄 농도뿐만 아니라 불순물 농도 변화를 고려하여야 한다. 이에 따라 여기에서는 현행 환경부 고시의 불순물 함량 기준에 대한 각 시험 방법에서의 불순물 검출 농도와 ICP 검출 한계를 Table 7에서와 같이 비교하였다. 이때 불순물 농도는 항목별 환경부 불순물 함량 기준과 분석에 사용한 시료량을 고려하여 계산하였다.

분석 기기의 검출한계와 각 시험 방법별 불순물 농도를 비교한 결과 알루미늄 농도가 가장 낮은 일본의 분석 방법은 거의 분석기기 검출 한계와 비슷하거나 일부 항목은 낮은 것으로 나타났다. 따라서 알루미늄 농도를 지나치게 낮게 유지할 경우 상대적으로 미량인 불

Table 6. Aluminum concentration and dilution rate in each national standards (단위 : mg/L)

항목	환경부 고시		미국(NSF)		일본(후생성)		유럽(CEN)	
	농도	희석율*	농도	희석율	농도	희석율	농도	희석율
납	9,900	810						
카드뮴	9,900	810						
크롬	13,000	620	1,600	5,000	200	40,000	8,000	1,000
비소	3,300	2,400						

*: 희석율 = 전체 시료량(mL)/이용된 PAC 시료량(mL)

Table 7. Impurities concentration in each national standards (단위 : mg/L)

항목	허용 기준 (mg/kg)	ICP 검출 한계	규격별 불순물 예상 농도*			
			환경부 고시	미국 (NSF)	일본 (후생성)	유럽 (CEN)
납	10	0.04	1.43	0.25	0.03	1.19
카드뮴	2	0.001	0.280	0.050	0.006	0.238
크롬	10	0.005	2.000	0.250	0.030	1.190
비스	5	0.005	0.250	0.125	0.015	0.595

순물은 분석기기의 검출 한계 이하에서 검출되어 정확한 분석이 어려울 것으로 판단된다. 또한 환경부와 유럽 CEN의 방법은 불순물 농도가 검출한계보다 매우 높게 나타나 분석에 적합한 반면 알루미늄 농도도 높아지면서 고농도의 공존물질로 인한 영향을 받을 수 있어 정확한 불순물 분석을 위해서는 사전에 알루미늄 농도와 분석기기의 검출한계를 고려하여 시료량을 정할 필요가 있을 것으로 판단된다.

3.2. 산 분해 방법의 영향

전처리에 이용된 산 분해 방법에 대한 불순물 분석 결과는 Table 8과 같다. 이때 검출 농도는 제품의 함량으로 환산하여 나타낸 것이다.

산 분해법으로 전처리하여 분석한 결과 납을 제외한 불순물 항목은 예상농도에 비하여 낮은 농도를 나타내었으며 오차범위는 10% 이상을 나타내었다. 이는 분석 시료를 불순물 농도와 알루미늄 농도를 고려하여 희석 하였음에도 알루미늄 농도가 약 2,700 mg/L로 저농도의 불순물에 비하여 상대적으로 매우 높아 분석기에 주입시 스펙트로 간섭, 백그라운드 간섭 등이 발생되었기 때문으로 판단된다.¹¹⁾

또한 산 분해를 이용한 전처리 방법 중 질산+과산화수소 분해법에 비하여 염산 분해법이 보다 간편하면서도 예상 농도에 가까운 분석 결과를 나타내었다. 특히, 크롬 분석 시 질산+과산화수소 분해법의 분석 결과가 큰 오차를 나타내었는데 이는 질산과 같은 산과

Table 8. Impurities concentration with acid-digestion methods (단위 : mg/kg)

항 목	예상 농도	산 분해 방법	
		질산+과산화수소	염산
납	8.4	7.8	7.7
카드뮴	5.0	4.0	4.3
크롬	8.4	6.0	7.1
비스	5.0	3.7	3.9

함께 강한 산화제인 과산화수소를 첨가한 후 가열하면 크롬이 산화크롬형태로 산화되고 이 물질이 여과과정에서 여과 되면서 제거되었기 때문으로 판단된다.

따라서 산 분해를 이용하여 전처리하여도 불순물 분석은 가능하였으며 그 방법으로는 염산법이 보다 정확한 불순물 검출이 가능하였다. 그러나 분석시 시료내의 고농도 알루미늄에 의한 영향을 크게 받기 때문에 이를 최소화할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다.

3.3. 분석 기법의 영향

산으로 전처리된 시료를 각 분석기법에 따라 분석한 결과를 Table 9에 나타내었다. 시료내의 알루미늄 농도는 분석 기기와 불순물 검출 한계를 고려하여 약 2,700 mg/L로 하였으며 검출 농도는 제품의 함량으로 환산하여 나타내었다.

표준검량선법으로 분석한 결과 고농도의 알루미늄에 의한 영향으로 예상 농도보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 표준검량선법에서 검량선 작성에 이용되는 표준용액과 PAC 시료내의 구성성분이 다르고 특히 시료내에는 높은 알루미늄 농도가 존재하여 표준용액과의 매트릭스 차이를 발생시키기 때문으로 판단된다. 이에 대한 영향은 내부표준물법에서 내부표준물질로 이용된 이트륨(Y)의 Ir(Intensity ratio)값의 변화를 통하여 알 수 있는데 검량선 작성에 이용된 표준용액의 이트륨(Y) 평균 Ir값은 농도 0.5 mg/L에서 140내외인데 비하여 시료내의 값은 125로 낮아 고농도 알루미늄에 의한 간섭을 상당히 받는다.

또한 내부표준물법과 표준물첨가법을 이용하여 산 분해된 시료를 분석한 결과 예상 농도와 거의 일치하는 결과를 나타내었다. 특히 표준물첨가법의 분석 결과는 시료의 예상농도에 보다 근접하는 값을 나타내었는데 이는 검량선 작성에 이용되는 표준용액에 같은 양의 시료를 첨가하여 매트릭스 간섭을 최소화하였기 때문으로 판단된다.

따라서 정확한 불순물 분석을 위해서는 내부표준물

Table 9. Impurities concentration with analysis methods (mg/kg)

항 목	예상 농도	분석 방법		
		표준검량선법	내부표준물법	표준물첨가법
납	8.4	7.7	8.4	8.6
카드뮴	5.0	4.3	4.5	5.0
크롬	8.4	7.1	8.2	8.5
비스	5.0	3.9	-	4.7

법 또는 표준물첨가법의 적용이 필요한 것으로 판단된다.

연구' 과제의 일환으로 수행되었다. 환경부 관계자의 도움에 진심으로 감사드립니다.

4. 결 론

이 연구에서는 정수과정에서 응집제로 사용되는 PAC에 대한 불순물 분석을 위하여 분석에 영향을 미치는 인자를 파악하고 쉽고 간편하며 정확한 분석 방법에 대한 연구를 수행하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PAC의 불순물에 대한 기기분석 시 고농도의 알루미늄 농도는 시료와 표준용액간의 매트릭스 차이를 발생시켜 오차를 발생시킬 수 있으므로 분석 기기의 검출한계 농도를 고려하여 적절한 시료량을 주입하여야 할 것으로 판단된다.

2. 불순물 분석 시 산 분해법만을 이용하여도 불순물 분석이 가능하며 보다 정확한 불순물 분석을 위해서는 내부표준물법 또는 표준물 첨가법의 적용이 필요한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부의 '수처리제 관리제도 개선에 관한

참고문헌

1. 한국환경수도연구소, "수처리제 관리제도 개선을 위한 연구", p 39-41, 2003.
2. 한국수도협회, "상수도 시설 기준", p 196-198, 1997.
3. 국립환경연구원, "수처리제의 품질관리기법 개발에 관한 연구(I)", 1999.
4. 최재성, 이무강, 정낙진, 이창용, "기기분석 개론", p125-130, 2000.
5. Douglas A. Skoog, "Principles of instrumental analysis", p 268-278, 1989.
6. 환경부, "수처리제의 기준과 규격 및 표시기준-폴리염화알루미늄", 1999.
7. NSF international, NSF 60, "Drinking water system chemicals - Health effects", 1988.
8. 일본수도협회, "JWWA Z109 - 수도용 약품의 평가를 위한 시험방법 가이드라인", 2001.
9. BSI, "BS/EN 1302 - Aluminium-based coagulants - Analytical methods", 1999.
10. EPA, "Methods for chemical analysis of water and wastes", 1983.
11. Gary D. Christian, Lames E. O'Reilly, "Instrumental analysis", p 278-321, 1986.