

백금족 금속과 규산염을 포함하는 모노리스형 자동차 폐촉매의 ICP-AES 분석을 위한 극초단파 분해 전처리 기법의 응용

김 충 현 · 우 성 일[†] · 전 성 환*

한국과학기술원 화학공학과, *국립환경연구원
(1999년 3월 5일 접수, 1999년 5월 6일 채택)

Application of Microwave Digestion Pretreatment Techniques for ICP-AES Analysis of Used Monolithic Automobile Catalysts Having Platinum Group-Metals and Silicates

Choong-Hyon Kim, Seong Ihl Woo[†], and Sung Hwan Jeon*

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea

*National Institute of Environmental Research, Seoul 122-706, Korea

(Received March 5, 1999; accepted May 6, 1999)

요 약: 백금족 금속과 규산염을 포함하는 자동차 폐촉매 내의 백금족 금속과 주요 성분들을 ICP-AES로 동시에 분석하기 위한 두 종류의 전처리 방법이 비교되었다. HF, HNO₃, HCl, HClO₄, H₂O₂, 및 H₃BO₃ 등의 혼합산의 다양한 조합을 사용하여 열판(hot plate) 용해법과 밀폐용기를 사용하는 극초단파(microwave) 가압-가열법을 비교 검토하였다. 전통적인 열판 용해법보다 밀폐용기를 사용한 극초단파 가압-가열법이 회수율, 분석시간 및 사용하는 산의 양 등의 측면에서 상대적으로 우수한 결과를 나타내었고, 0.25 g의 폐촉매 시료에 대하여 HF 2 mL, HNO₃ 2 mL, 그리고 HCl 6 mL를 사용하여 200 psi(13.79 bar), 180 °C 조건에서 1시간 동안 가열한 후, 5% (w/v) H₃BO₃ 16 mL를 사용하여 20 psi(1.38 bar), 100 °C 조건에서 10분간 가열한 다음, 왕수 10 mL로 열판에서 두 번 반복하여 처리하는 것이 백금족 금속의 회수율 측면에서 가장 좋은 결과를 가져왔고(XRF 분석 대비 85~110%), 이 방법은 2% 이내의 상대 표준 편차를 보임으로써, 자동차 폐촉매의 일상적인 분석기법으로서의 충분한 가능성을 보였다.

Abstract: Two different digestion procedures for the simultaneous determination of major and platinum-group elements(PGE) in spent automobile catalysts containing PGE and silicates by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES) are compared. Combinations of mixed acids using HF, HNO₃, HCl, HClO₄, H₂O₂, and H₃BO₃ are utilized for the hot-plate dissolution method and the closed-vessel microwave digestion method. The latter method has been shown to be relatively superior in terms of recovery, analysis time, and amount of *aqua regia* (3 parts HCl + part HNO₃) required to dissolve PGE in comparison with conventional open vessel hot-plate dissolution. The best results were drawn from the following conditions: In closed Teflon PFA vessels under microwave heating with temperature/pressure regulation, a 0.25 g portion of sample was digested in 2 mL of HF, 2 mL of HNO₃ and 6 mL of HCl under the pressure of 200 psi(13.79 bar) at 180 °C for 1 hr, followed by a second digestion stage with 16 mL of 5%(w/v) boric acid under the pressure of 20 psi(1.38 bar) at 100 °C for 10 min. After the microwave heating, the sample was post-treated with 10 mL of aqua regia twice by hot-plate heating. This condition gives the PGE recovery within 85~110% and the relative standard deviations within 2%. The method developed can therefore be regarded as an alternative method for routine analysis of spent automobile catalysts.

Key words: Microwave digestion, Automobile catalysts, Platinum group metals

1. 서 론

대기오염의 수준을 낮추기 위하여 국내의 경우 1987년부터 자동차 배기가스로부터 방출되는 탄화수소, 일산화탄소 및 산화질소의 수준이 크게 감소된 규제기준이 채택됨에 따라 국내의 자동차 제조업체는 이 이후에 제조되는 모든 자동차에 배기가스 정화용 촉매 변환기를 장착함으로써 규제에 대응하였다. 이러한 자동차 촉매 변환기의 활성성분은 백금족 금속(platinum group metals, 또는 PGMs)에 포함되는 백금, 팔라듐 및 로듐인데, 이러한 활성성분은 알루미늄나 펠렛이나 모노리스(monolith) 담체상에 한 종류 이상의

백금족 금속이 매우 낮은 농도로 잘 분산되어 있다. 현재 대부분의 자동차 촉매 변환기의 경우, 모노리스 허니콤(monolith honeycomb) 형태를 지니는데, 이는 열팽창계수가 매우 작은 코디어라이트(cordierite: 2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)라는 합성 세라믹이 그 몸체를 이루고, 이 위에 γ -Al₂O₃와 여러 가지 독점적인 기초 산화물(base metals)의 혼합물인 "워시코트"(washcoat) 용액을 도포함으로써, 촉매 활성 성분인 백금족 금속이 잘 분산될 수 있는 고표면적의 기질을 제공하게 된다. 현재 전 세계의 백금, 팔라듐 및 로듐의 소비량 중 자동차 촉매가 차지하는 비중이 가장 크며, 서방세계의 자동차 산업에서만 매년 약 10억불 이상의 가치를 갖는 백금족 금속이 소비되고 있고, 국내의 경우도 자동차 촉매에 사용하기 위한 백금족 금속의 수요가 매년 약 5천만불 이상이며[1], 자동차 생산량의 증가에 따라 지속적으로 높은 상승률을 기록할 것으로 예상된다.

[†] 주 저자 (e-mail: siwoo@hanbit.kaist.ac.kr)

일정기간 이상 사용된 자동차 배기가스 정화용 촉매는 열에 의한 비활성화나 피독현상 등으로 인하여 더 이상 사용할 수 없게 되어 폐기된다. 이렇게 발생한 자동차 폐촉매 내에는 제조 시 도입된 대부분의 백금족 금속이 존재하며, 이는 회수하여 재사용할 만큼 충분한 경제적 가치를 갖는다. 이러한 회수를 수행하는 폐자원 재활용 산업계에서 시료의 화학적 시금(assay)의 정확성은 커다란 중요성을 갖는데, 이는 회수되는 백금족 금속이 매우 고가이고, 따라서 시금의 약간의 차이(상대오차 2% 이상)는 폐촉매의 대량 처리시에 이윤의 심각한 차이를 초래하며 이는 업체의 경쟁력과 직결되기 때문이다. 이러한 백금족 금속의 회수 연구 시에도 동일한 이유로 시료의 화학적 시금의 정확성은 필수적이다. 이에 더하여, 실제로 폐차장에서 얻는 폐촉매의 성상은 운전조건 및 사용기간 등에 따라 각기 서로 매우 다르기 때문에 독립된 원소분석이 종종 요구되며, 따라서 분석의 신속성도 자동차 폐촉매의 화학적 시금의 중요한 부분을 차지한다. 그러므로, 일상적인 분석이 가능하도록 신속하며 단순한 시료 처리 기법을 가지며, $\mu\text{g g}^{-1}$ 에서 수십% 수준의 넓은 동적 범위를 갖는 다양한 원소의 분석을 수용할 수 있는 포괄적인 방법이 필요하게 된다. 그러나, 이러한 시료의 분석은 특별히 어려운데, 이는 대부분의 분석 방법에 의한 백금족 금속의 회수율이 정량적이지 않으며, 시료에 따른 변화가 심하기 때문이다. 특히, 자동차 폐촉매와 같이 규산염과 백금족 금속이 동시에 포함된 시료의 경우, 분석에 더욱 큰 어려움이 있다.

세라믹 담체상에 담지된 백금족 금속을 분석할 수 있는 방법에는 중량분석(gravimetric analysis), AA(atomic absorption), ICP(inductively coupled plasma), XRF(x-ray fluorescence), INAA(instrumental neutron activation analysis) 등이 포함된다. 또한, 최근에는 ppb 레벨까지 검출가능한 ICP-MS와 같은 고감도의 기기가 개발되어 일상적인 분석기법으로 자리매김하기 위하여 활발한 연구가 수행되고 있다. 이 중에서 ICP를 사용한 기법은 1. 빠른 다원소 분석 능력(1분 내에 시료당 63 원소까지 분석가능), 2. 높은 분석 정밀도(약 0.5% RSD)에 동반한 적정 수준의 분석 정확도, 3. 넓은 선형 동적 범위 (약 10만~100만, AA의 경우는 약 100), 4. 화학적 간섭으로부터의 자유로움(ICP는 8000~10000 K의 고온에서 작동됨), 및 이에 동반하는 시료를 용해한 산의 종류나 양 및 용매 등의 영향에 대한 자유로움 등의 장점을 지니고 있다[2]. 그러나, 액상 분무 시료 도입 시스템을 장착한 ICP를 사용하여 고체 시료를 분석할 때, 용해된 시료 내의 total dissolved solids(TDS) 함량과 스펙트럼 및 매트릭스 간섭으로 인한 제한 때문에 아직도 일상적인 분석기법으로 자리매김에 하나의 도전이 되고 있다[3-6].

ICP를 사용한 분석기법은 그 시료의 상태가 액체이어야 하기 때문에, 고체 시료의 경우, 이를 완전히 분해(digestion)하여 액체화하는 예비적인 시료의 전처리 단계를 필요로 하며, 가장 일반적인 방법은 주로 불꽃 시금(fire assay)에 기초하고 있다[7-9]. 그러나, 전통적인 납 불꽃 시금(fire assay) 기법은 보통, Au, Pt 및 Pd의 정량적인 회수에 한정된다[7,10]. 또한, 비교적 근년에 니켈 황화물 불꽃 시금(nickel sulfide fire assay) 방법에 많은 관심이 있어왔는데[11,12], 이는 이 방법이 다양한 부류의 시료로부터 모든 백금족 금속을 정량적으로 회수할 수 있었을 뿐만 아니라, 사실상 다른 기법들이 일반적으로 평가될 수 있는 분석적 '벤치마크'의 역할을 효과적으로 수행하였기 때문이었으며, 백금족 금속을 회수하는 데에 필요한 금속(button)의 양을 20 g에서 1 g으로 줄이는 유용한 시도에도 적용되었다[13].

불꽃 시금(fire assay) 기법은 널리 사용되고 있고, 유사한 성상의 백금족 함유 광석의 분해에 전통적으로 사용되어 왔으며, 현재에도 가장 높은 백금족 금속의 회수율을 보이는 방법으로 알려져 있고, 일관되고 정확한 결과를 가져다 주지만, 일단의 단점을 지니

고 있다. 그 첫 번째의 제한조건은 일단의 종류의 시료에 대하여 낮은 회수율을 보인다는 것이고, 이러한 경우 규산염으로부터 백금족 금속 잔사를 회수하기 위하여 두 번째의 용해(fusion)를 필요로 한다[10,14]. 또 다른 제한조건은 불꽃 시금 방법의 성패는 상당부분 분석자의 용제(flux) 조성과 용해 조건의 최적화에 있어서의 숙련도와 판단에 의존한다는 것이다. 이에 덧붙여서 이러한 방법은 매우 성가시도록 긴 처리시간을 필요로 하며, 특수한 설비도 요구되기 때문에 자동차 촉매의 일상적인 분석에의 적용이 용이하지 않다. 따라서, 더욱 단순하고 빠르며, 분석자의 숙련도에 구애받지 않는 대안적 방법이 필요하다는 인식 하에, 혼합산을 이용한 비교적 단순한 추출 방법을 평가하기로 하였다. 따라서, 본 논문의 목적은 극초단파 분해(microwave digestion)와 ICP-AES에 의한 분석을 사용하여, 모노리시 형의 자동차 폐촉매 내에 존재하는 백금족 금속 성분을 분석하는 대안적인 방법을 제시하는 데 있다.

규산을 포함하는 고체시료의 용해에 불산을 왕수($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3+1)) 등의 다른 산 혼합물과 연결하여 사용하는 것은 전통적인 접근방법으로서 잘 확립되어 있다[15,16]. 용해 후에 잔존하는 자유 불소 이온은 용액을 증발시키고 난 후 잔사를 묶은 산에 재 용해 시킴으로써 제거할 수 있다. 휘발성 불화물을 형성하는 규소 및 다른 원소들 역시 불산과 함께 제거되기 때문에, 결과된 용해물은 낮은 TDS(total dissolved solids) 함량을 갖게 되고, 이는 ICP 분석에 유리하다. 그러나, 이러한 접근방법은 긴 처리시간이 요구되며, 지속적인 관찰이 필요하고, Cr, Ti와 같은 일단의 원소의 부분적인 손실을 야기할 수 있다[17,18]. 이에 대한 대안으로, 불산을 가함으로써 용액 내의 자유 불소 이온을 고정화하고, 거의 불용성인 여러 종류의 불화물의 용해를 촉진할 수 있다. 이러한 접근방법은 단순하고, 휘발성 원소의 손실을 최소화할 수 있다. 이는 외부 표준 보정을 사용한 ICP-AES에 의한 직접 분석에 성공적으로 사용되었다[19-23]. 이러한 방법의 주요 약점은 시료 용해물 내의 TDS 함량이 높아지는 것이다. 왜냐하면 휘발성 불화물은 제거되지 않았고, 불산이 가해졌기 때문이다. Paudyn 과 Smith[19]는 ICP-AES 분석 시에, 높은 배경 신호(background signal)로 인해 일단의 원소들에 대하여 열악한 검출 한계를 가져다 주었다고 보고하였다. 또한 Dolan 등[24]의 ICP-MS를 사용한 결과에서, 증발 과정을 사용하지 않는 불산 첨가법이 적절하다고 나타났다.

따라서, 이러한 배경 하에, 자동차 폐촉매 내의 백금족 금속을 정량적으로 분석하기 위해, HF, HNO_3 , HCl, HClO_4 , H_2O_2 , 및 H_3BO_3 를 조합한 혼합산으로 시료를 제조하여, 단순히 외부 표준으로 보정한 ICP-AES를 사용한 직접 분석에의 응용 가능성을 살펴보고자 하였다. 이 때 시료의 용해는 PFA 비이커 및 PTFE 덮개와 hot plate를 사용하는 전통적인 방법과, 최근에 주목받고 있는 밀폐 PTFE 용기 내에서 극초단파 가열을 이용하는 기법을 사용하여 그 결과를 비교함으로써 시료 분해의 효율성에의 영향을 검토하였다. 이 때 후자의 방법은 빠른 분해 과정, 적은 산 요구량, 재현성 있는 열적 분해 조건 및 오염과 휘발성 원소의 손실에의 가능성의 감소 등의 장점을 제공한다고 알려져 있다[25,26]. 온도 및 압력 제어 능력을 갖는 상용 실험용 극초단파 오븐을 사용함으로써, 용해물 내의 TDS 함량이, 온도 및 압력제어가 불가능한 실험용 극초단파 오븐을 사용한 경우보다 크게 감소하였다고 보고되었다[27]. 개발된 방법은 비교적 단순하고 숙련을 필요로 하지 않으며, 용인될 정도의 정확도와 정밀도를 갖는 일상적인 분석을 가능케 한다. 규산염과 백금족 금속을 포함하는 열화된 자동차 폐촉매 시료에서의 관련된 여러 원소에 대한 시료 전처리 과정의 최적화, 정밀도 및 기법의 한계 등을 다음에 보고하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 연구에서 사용된 시료는 국내의 자동차 회사인 H사에서 제공한 16만 km 촉매 열화 실험을 마친 폐촉매(sample 1)와, (주)태성금속 측으로부터 제공받은, 실제 폐차로부터 분리한 폐촉매(sample 2)였다. 이러한 시료들은 공히 백금과 팔라듐 및 로듐이 포함된 알루미늄 워시코트(washcoat)가 코디어라이트(cordierite: $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 재질의 세라믹 모노리스 상에 담겨져 있는 휘발유 엔진용 삼원 촉매였다. 이러한 폐촉매는 스테인레스강으로 제조된 canister로 둘러싸여 있으며, front brick과 rear brick의 두 부분으로 이루어져 있었다. 시료 1의 경우는 front brick, rear brick 및 front 및 rear brick을 모두 합하여 분쇄한 혼합 시료를 모두 분석하였고, 이들을 각기 시료 1-f, 1-r 및 1-m 이라 칭하였다. 시료 2의 경우는 모두 혼합하여 사용하였다.

이러한 시료들은 먼저, canister를 분해하여 세라믹 모노리스를 적출한 후 어느 정도의 크기로 파쇄하였다. 다음 단계는 세라믹 볼 밀(ball-mill)을 사용하여 24시간 동안 분쇄하여 약 105 μm 이하(-150 mesh)의 분말로 분쇄하였다. 이러한 분쇄시간은 시료의 균일한 혼합에 충분했다. 분쇄된 시료는 ICP-AES 분석을 위한 전처리 단계를 거치기 전에, 120 $^{\circ}C$ 에서 유지되는 대류형 건조 오븐 내에서 밤새 건조한 후 사용되었다.

2.2. 분석 기기

폐촉매의 성분 분석은 기초과학연구원(Korea Basic Science Institute) 소재의 ICP-AES (Model: ICPS-1000III, Shimadzu, Japan)를 사용하였으며, 그 조작변수는 다음과 같다: R.F. power, 1.2 kW; R.F. frequency, 27.12 MHz; Coolant gas flow, 12 liters/min; Carrier gas flow, 1 liter/min; Sample uptake rate, 0.9 mL/min.

이 외에도 결과의 비교를 위하여 자동차 촉매 제조회사인 (주)희성 엔지니어링의 XRF, 그리고, 한국과학기술연구원(KIST)의 ICP-AES 및 한국자원연구소의 ICP-AES 등을 사용하여 성분분석을 수행하였다. 일단의 시료들의 분해과정을 이해하기 위하여 SEM(scanning electron microscope)과 EPMA(electron probe micro-analysis) 특성분석 실험도 수행하였다.

2.3. 시료 분해(digestion) 방법

자동차 폐촉매를 특정 기법으로 전처리하여 완전 용해하여 시료 용액화 하는 방법이 ICP 분석의 정확도와 정밀도를 결정짓는 관건이었다. 그러나, 이러한 규산염이 존재하는 매트릭스에 포함된 백금족 금속 시료의 전처리 기술이 국내에는 확립되어 있지 않았기 때문에, 독자적으로 획득할 수 밖에 없었다. 습식 분해법은 기존의 hot-plate dissolution법과, 분석의 재현성 및 편이성을 위하여, 최근에 개발되어 여러 종류의 시료에 많이 시도되고 있는 극초단파 오븐을 이용한 분해법을 시도하였다.

2.3.1. 열판 용해(hot-plate dissolution)법

자동차 폐촉매의 전통적인 열판 용해법은 일반적인 실험실용 hot-plate와 가열 가능한 Teflon PFA 비이커, Teflon PTFE 덮개 및 각종 유-무기산을 사용하였다. 사용된 시료의 양은 1 g이었고, 실험 순서는 다음과 같은 단계를 조합하여 이루어졌다.

단계 1 : 시료 1 g을 정량한 후 250 mL Teflon PFA 비이커에 넣는다. 여기에 HF 10 mL와 왕수 20 mL(HNO_3 5 mL + HCl 15 mL)를 가한 다음 Teflon PTFE 뚜껑을 덮고, 180 $^{\circ}C$ 로 유지되는 열판 위에서 16~64시간 동안 가열한다(달리 언급되지 않으면 16 시간).

단계 2 : H_3BO_3 5 g 을 가한다. 약간 젖은 상태의 잔사가 될 때까지 가열(Incipient drying)한다(약 1 시간 소요).

단계 3 : $HClO_4$ 10 mL를 가한다. Incipient drying될 때까지 가열(3 hr).

단계 4 : 다음과 같은 하위 단계로 구성되어 있다.

4a. 10 mL의 HNO_3 를 가한다. Incipient drying될 때까지 가열(20 min).

4b. 왕수 10 mL와 10 % (w/v) $AlCl_3$ 1 mL를 가한다. 용액이 맑아질 때까지 가열한 후 Incipient drying될 때까지 더 가열하고 이 단계를 한 번 반복한다(1 hr). 여기에 5 mL의 HCl을 가하여 Incipient drying될 때까지 가열한 뒤 이 단계를 한 번 반복한다(40 min). 이 용액에 5 mL의 HCl과 3차 증류수를 가한 후 Teflon PTFE 뚜껑을 덮고 약간 가열하여 맑은 용액을 만든 다음 상온 냉각 후 100 mL 증류병으로 옮기고 1 M HCl로 희석하여 100 mL의 시료용액을 만든다.

2.3.2. 극초단파 오븐 분해(microwave oven digestion)법

자동차 폐촉매의 극초단파 분해 전처리는 시간, 출력, 온도 및 압력을 프로그램 제어할 수 있도록 갖춰진 CEM 사(Matthews, N. C. USA)의 극초단파 분해 시스템인 MDS 2100 모델을 사용하여 수행되었다. 이는 광섬유 온도센서, 수력학적 압력센서 및 Teflon PFA 재질의 Advanced Composite Vessel이라고 불리는 이중 벽을 갖는 반응 용기를 사용함으로써 가능한 것이다. 이 기기의 최대 출력은 950 W였고, 선형적으로 출력의 제어가 가능하다. 반응 용기는 100 mL 용량으로, 13.8 bar(200 psig)의 압력과 200 $^{\circ}C$ 의 온도까지 사용될 수 있는데, PTFE 재질의 rupture membrane을 이용하는 압력 배출 방식으로, 용기의 수명을 연장하고 vent 여부를 손쉽게 확인하도록 하였다. 이러한 용기들은 microwave hotspot을 방지하기 위하여 좌우 교대로 360도씩 회전하는 방식의 carousel에 장착되며 최대 12개의 용기까지 동시에 처리가 가능하기 때문에 hot plate dissolution과 비교하여 비교적 빠른 시간 내에 효율적으로 시료 처리가 가능한 장점을 지니고 있다.

여러 분해 조작변수가 고려되었다. 다른 언급이 없으면, 다음의 분해 순서가 사용되었다. 0.1~0.5 g의 시료를 정량하여 분해 용기 내에 넣은 다음, 시료를 적시기 위해 0.5 mL의 conc. HNO_3 를 가했다. 다음으로 1~10 mL의 48% HF를 가한 후 흰 연기를 동반한 강한 초기 반응이 끝날 때까지 기다린다(약 5분). 여기에 2~5 mL의 conc. HNO_3 와 6~12 mL의 conc. HCl을 가한 후 선택적으로 30% H_2O_2 2 mL를 가한다. Teflon 막대기로 잘 저어준 후 30분간 상온에서 정치시킨 다음 뚜껑을 조여 용기를 밀폐시킨다. 분해 프로그램은 13.8 bar(200 psig)에 도달하기 위한 40분의 승온 시간(실제로 사용된 승온 시간은 약 3~4분 정도이고, 정해진 압력에 도달하면 일정압력 지속단계로 전환)과 13.8 bar에서의 30분간의 지속 시간(다른 언급이 없는 경우 표준 반응시간)으로 이루어져 있고, 두 단계는 다른 언급이 없는 경우 최대출력의 50%(475 W)와 약 170 $^{\circ}C$ 의 용기 내부 온도로 유지되었다. 용기가 냉각된 후 이 프로그램은 한번 더 반복되었다. 용기를 냉각시킨 후, 잔여 압력을 배출시킨 후 용기를 개방하였다. 다음 단계는 선택적 단계로써 8~16 mL의 5% (w/v) H_3BO_3 를 용기에 가했다. 닫혀진 용기 내의 용액은 50% 출력에서 1.38 bar(20 psig)에 도달하기 위한 40분의 승온 시간(실제로 사용된 승온시간은 1~2분 정도이고, 정해진 압력에 도달하면 일정압력 지속단계로 전환)을 가지고 이 압력에서 10분간 유지되었다. 이 경우 용기 내부 온도는 약 100 $^{\circ}C$ 내외의 값을 보였다. 냉각 후 용기는 개방되었고, 5종류의 후속 처리 단계를 거쳐서 최종 시료 용액으로 제조되었다. 그 후속 처리단계는, (1) H_3BO_3

처리된 용액을 여과한 후 50 mL 증량병으로 옮긴 다음, 1 M HCl 용액으로 희석하여 50 mL 시료 용액을 만드는 방법, (2) H₃BO₃ 처리된 용액을 개방한 상태에서 극초단파 오븐 내에서 15%의 출력으로 40분간 증발시킨 후 여기에 다시 5 mL의 HCl을 가한 후 용기를 다시 밀폐한 뒤 50%의 출력으로 8.27 bar(120 psig)를 15분간 유지하여 재용해화한 뒤 이 단계를 한 번 더 반복하고 이를 여과한 후 50 mL 증량병으로 옮긴 다음, 1 M HCl 용액으로 희석하여 50 mL 시료 용액을 만드는 방법, (3) H₃BO₃ 처리된 용액을 250 mL Teflon PFA 비이커로 옮긴 후 180 °C로 유지되는 열판 상에서 약간 젖은 고체 상태가 될 때까지 수분을 증발시킨 다음(incipient drying), 5 mL의 HCl을 가하여 다시 incipient drying시키고, 이를 한 번 반복한 뒤, HCl 5 mL와 3차 증류수 20 mL를 가하여 약간 가열하여, 투명한 용액을 만들고 이를 여과한 후 50 mL 증량병으로 옮긴 다음, 1 M HCl 용액으로 희석하여 50 mL 시료 용액을 만드는 방법, (4) H₃BO₃ 처리된 용액을 250 mL Teflon PFA 비이커로 옮긴 후 180 °C로 유지되는 열판 상에서 약간 젖은 고체 상태가 될 때까지 수분을 증발시킨 다음(incipient drying), 10 mL의 왕수(HNO₃ 2.5 mL + HCl 7.5 mL)를 가한 뒤 이를 incipient drying하고, 이 단계를 한 번 반복한 후, 이어서 (3)의 처리 방법을 수행하는 방법, 그리고 (5) H₃BO₃ 처리된 용액을 250 mL Teflon PFA 비이커로 옮긴 후 180 °C로 유지되는 열판 상에서 약간 젖은 고체 상태가 될 때까지 수분을 증발시킨 다음(incipient drying), 5 mL의 HClO₄를 가하여 incipient drying한 뒤, 이어서 (4)의 처리 방법을 수행하는 방법이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 여러 기관에서 분석된 자동차 폐촉매의 분석결과: 연구 동기
 서론에서 언급하였듯이, ICP를 이용한 자동차 폐촉매의 성분 분석을 위해서는 용액화를 위한 전처리가 필요한데, 이러한 전처리 방법에 따라 백금족 금속의 분석결과(정확성, 정밀성, 및 재현성)가 크게 좌우되게 된다. 여러 분석기관에 의뢰한 시료 1과 시료 2의 분석결과를 다음 Table 1과 2에 각각 나타내었다. 먼저 Table 1에서의 1-f 시료의 분석결과를 살펴보면, 동일시료를 동일 분석방법으로 의뢰했음에도 백금족 금속의 분석결과에서 약 3~10%의 표준편차를 보임으로써, 만족스러운 재현성을 얻을 수 없음을 알 수 있다. 1-r 시료의 결과에서는 Rh의 경우 표준편차가 40%까지 증가하는 결과를 가져왔다. 1-m 시료의 경우는 백금족 금속의 분석결과가 약 1~2%의 표준편차를 가짐으로써, 어느 정도의 재현성을 나타내었으나, 이 때 Ce의 분석결과를 살펴보면, 매우 큰 편차를 보임을 알 수 있다. 또한, 이러한 1-m 시료의 평균값과 타 분석기관의 분석결과를 비교해 보면, 매우 큰 편차를 보임을 알 수 있다. 시료 2를 분석한 결과인 Table 2의 경우도, 여러 분석기관에 의뢰한 결과, 매우 다른 분석결과를 얻게 되었다.

이러한 결과들에서 알 수 있는 바와 같이 동일한 시료를 의뢰했음에도 불구하고, 분석기관과 시료의 분석 방법에 따라 그 결과가 매우 차이를 보임을 알 수 있고, 또한 동일한 분석기관에서조차 분석 결과의 상대 편차가 상당히 심함을 알 수 있다. 비교적 용해가 수월하여 분석이 용이한 시료(예: 제올라이트 내의 Si/Al 농도 비율 분석 등)의 경우는 이와 상반되게 충분한 정확성과 재현성이 있는 결과를 보였던 것으로 미루어, 이렇게 편차가 심한 자동차 폐촉매의 분석결과는 자동차 폐촉매 자체가 혼합산에 비교적 난용성이기 때문인 것으로 추정되었으며, 주로 백금족 금속을 용해시키는 전처리 기법에 기인하는 것으로 고려되었다.

또한, Table 1을 살펴보면, XRF 분석결과와 ICP 분석결과 간에 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. ICP 분석을 사용한 모든 고려

Table 1. Analysis Results of Sample 1(160000 km Aging Tested Automobile Catalysts)

| Sample | Elements | | | | | Mean ± σ | Remarks |
|-----------------------------------|-----------|-----|-------------------|-------|-------|--------------------------|---------------|
| | PGM (ppm) | | Base Metals(wt %) | | | | |
| | Pt | Rh | Ce | Ba | Zr | | |
| 1-f (front brick) | 1980 | 530 | 6.4 | - | - | Pt 2213±216 Rh 517±19 | KBSI ICP-AES |
| | 2500 | 530 | 7.2 | 1.05 | 1.81 | | |
| | 2160 | 490 | 3.81 | 1.24 | 2.07 | | |
| 1-r (rear brick) | 1760 | 490 | 5.5 | - | - | Pt 1750±10 Rh 350±140 | KBSI ICP-AES |
| | 1740 | 210 | 5.9 | 0.95 | 1.65 | | |
| 1-m (mixed-front & rear-brick) | 2100 | 490 | 1.41 | 0.42 | 1.47 | Pt 2167±47 Rh 493±5 | KBSI ICP-AES |
| | 2200 | 500 | 2.27 | 0.58 | 1.41 | | |
| | 2200 | 490 | 5.91 | 0.89 | 1.56 | | |
| 1-m | 1800 | 180 | - | - | - | - | KIST ICP-AES |
| | 2920 | 550 | 5.82 | 1.256 | 2.364 | - | Engelhard XRF |

Table 2. Analysis Results of Sample 2(Scrapped Automobile Catalysts)

| PGM (ppm) | Elements | | | Remarks | | |
|-----------|-----------|------|--------------------|---------|-------|---------------|
| | PGM (ppm) | | Base Metals (wt %) | | | |
| Pt | Rh | Pd | Ce | Zr | Ba | |
| 748 | 292 | 1335 | 7.023 | 0.795 | 0.440 | Engelhard XRF |
| 1200 | 82 | 870 | - | 0.76 | 0.30 | KIST ICP |
| 439 | 121 | 1193 | 2.720 | 0.22 | 0.061 | KBSI ICP |

된 분석기관에서는 전통적인 혼합산을 사용하며, hot-plate 상에서의 반복 용해를 통한 전처리 방법을 사용하였기 때문에, 그 회수율이 낮을 가능성이 있다. 한편, XRF 분석결과가 높은 신뢰도를 가지려면, 표준물질과 분석하려는 시료가 동일한 매트릭스, 담지방법 및 열화정도(귀금속 분산도) 등의 조건을 충족시켜야 한다. 시료 1의 경우는 XRF 분석기관에서 제조된 것이고, 백금족 금속의 일상적인 분석이 이루어지고 있는 기관이므로, 상당 수준의 결과의 정확도를 기대할 수 있지만, 시료 2의 경우는 폐차된 자동차에서 분리된 폐촉매를 혼합하여 얻은 시료이므로, 촉매의 제조사 및 그 제조 방법을 알 수 없으므로, 표 2의 XRF 분석결과가 매우 정확한 값을 나타낸다고는 고려할 수 없다. 현재 국내의 자동차 폐촉매 수집경로 상, 구매된 각 폐촉매의 제조사와 그에 따른 제조방법을 알 수 없는 실정이기 때문에, 현장에서 얻어지는 자동차 폐촉매에 대하여 XRF 분석 방법이 일상적인 분석방법으로 적용될 수는 없다. 본 절에서 지금까지 언급된 사항들이, 자동차 폐촉매 중의 귀금속을 정량분석하기 위한 대안적인 전처리방법을 연구하게 된 동기가 되었고, 따라서, 제조방법 및 열화정도를 알 수 없는 미지의 자동차 폐촉매에 대하여 그 정확도와 재현성 및 효율성에서 뛰어난 전처리 방법을 확립하기 위한 연구를 수행하게 되었다.

3.2. 열판 분해법(hot plate dissolution method)에 의한 전처리 결과

의뢰한 각 분석기관에 문의한 결과, 전처리 방법으로 전통적인 hot plate dissolution method를 사용하고 있는 것으로 드러났다. 이 방법은, hot plate 상에 비이커를 올려놓고 가열하면서, 왕수(aqua regia)와 불산, 및 과염소산 등을 사용하여, 용해가 될 때까지 계속 반복하여 고체시료를 처리하는 것이다. 일단의 연구소에서

는 이와 병행하여 fusion 처리도 시행하는데, 이는 potassium bisulfate(KHSO₄), sodium peroxide(Na₂O₂) 등을 용제로 사용하여 분쇄 버너 등에서 용융한 후 산 처리하는 방식이다. 따라서 당 연구기관에서는 먼저, 문헌조사를 통하여 이러한 hot plate dissolution method가 규산염과 백금족 금속을 모두 함유하고 있는 시료에 적용된 경우를 찾아보았고, Sen Gupta[28]의 연구결과가 이러한 방법들 중 매우 대표적이었으며, 이러한 방법을 전처리 최적화 연구의 출발점으로 삼았다. 기초실험을 통하여 몇 단계의 실험방법의 수정이 있었고, 그 결과, 실험 방법 부분에 나와 있는 처리 방법을 상정하게 되었다.

이 때, Table 1의 1-m 시료를, 개방된 분위기에서 혼합산을 이용한 전처리 방법(hot plate dissolution method)의 최적화 대상으로 선정하였는데, 이는 이 시료가 촉매의 열화 정도의 측면에서 비교적 상태가 양호하며, 시료를 제조한 촉매 제조회사에서 시행한 XRF 분석결과를 얻었으며, 이 분석결과가 백금족 금속의 함량 결과의 정확도에 대한 신뢰도가 높을 것으로 예상되기 때문이며(시료와 제조 방법 및 상태가 유사한 표준물질의 사용), 따라서 Table 1의 1-m 시료의 XRF 분석결과를 기준으로, hot plate dissolution method를 사용하여 전처리 한 ICP 분석결과를 비교하여, hot plate dissolution 전처리 방법에서 사용될 수 있는 여러 변수의 효용성과 최적 전처리 단계를 논의하고자 한다.

전술한 바와 같이 Sen Gupta의 방법을 자동차 폐촉매 전처리 기법 최적화 연구의 시작점으로 삼았는데, 이러한 방법은 먼저, 왕수와 불산을 일정비율로 넣고 hot plate 상에서 180 °C 이상의 온도로 충분한 시간 동안 가열하는 것이다. 이 때 테플론 덮개를 덮어서 재순환(reflux)의 효과를 가져오게 하였다. 이 때 불산은 규산염을 SiF₄로 분해시키며, 왕수에서의 질산은 강력한 산화제의 역할을 하여 염산으로 하여금 발생기 염소를 생성케 하여 반응성이 매우 낮은 안정한 백금족 금속을 공격함으로써 이를 염화물로 만든다. 이것이 규산염과 백금족 금속을 동시에 가지는 시료의 분해방법의 기본 개념이 된다. 여기에, 불산을 첨가함으로써 생성될 수 있는 AlF₃나 MgF₂ 등과 같은 침전물의 재용해를 위하여 불산을 첨가하는 단계를 추가하였고, 그 밖에 산의 접촉에 방해가 될 수 있는 유기물질의 완전 분해를 위하여 과염소산을 첨가하는 단계를 추가하였으며, 질산과 왕수 및 염산 등의 반복처리가 전처리 방법의 구성요소가 된다. 이러한 실험을 통한 분석결과를 다음 Table 3에 나타내었다. Table 3에 언급된 실험 단계 표시법은 실험방법 부분에 기술된 hot plate dissolution 실험 단계 표시법을 나타내므로 참조하기 바란다.

Table 3의 실험 1은 Sen Gupta의 방법을 원용한 것이었고, 이는 1-m 시료 1g에 HF와 왕수를 각각 10 mL와 20 mL를 가하고 hot plate 상에서 180 °C에서 16시간 동안 리플렉스 상태로 가열한 후(단계 1), 질산처리 → 왕수처리 → 염산처리 후 시료용액화(단계 4)한 것이었다. 이를 Table 1의 결과와 비교하면, 백금의 경우는 한국기초과학지원연구소(KBSI)의 분석치와 유사하고, 한국과학기술연구원(KIST)의 분석치보다는 매우 높으며, 회성 엔겔하드의 XRF 분석치 보다는 상당히 낮은 값이었다. 로듐의 경우는 KIST의 분석치보다 높았을 뿐 다른 두 기관의 분석치보다는 크게 낮은 값을 나타내었다. 따라서, 좀더 가혹한 전처리 단계를 적용하여 보았다. 실험 2는 과염소산 처리(단계 3)와 단계 4 처리를 두 번 반복한 것으로서, 이러한 과염소산 처리와 반복효과가 백금족 금속의 회수율 증가에 상당히 기여하고 있음을 보이고 있다. 그러나, 로듐의 경우, KBSI의 결과보다 낮게 나왔으며, 전체 전처리 과정이 너무 길고 비효율적이었기 때문에, 다른 변수의 도입을 고려하였다. 즉, 실험 3에서는 불산처리때 침전될 수 있는 알루미늄이나 마그네슘의 불화물을 다시 재용용시키기 위한 불산처리 단계(단계 2)를 첨가하여

Table 3. ICP Analysis Results of Sample 1-m pretreated by Hot Plate Dissolution Technique

| Expt. No. | procedure steps | Elements | | | | |
|-----------|------------------------|-------------|-----------|--------------------|------|------|
| | | PGM (ppm) | | Base Metals (wt %) | | |
| | | Pt | Rh | Ce | Ba | Zr |
| 1 | 1→4 | 2100 | 380 | 1.82 | 0.36 | 1.32 |
| 2 | 1→3→4→3→4 | 2670 | 466 | 3.45 | 0.57 | 1.58 |
| 3 | 1→2→3→4 | 2335 ±45 | 397 ±6 | 4.54 | 0.45 | 1.69 |
| 4 | 1→3→4 | 2530 ±10 | 439 ±8 | 4.02 | 0.77 | 1.72 |
| 5 | 1*→3→4 | 2250 | 397 | 4.34 | 0.70 | 1.83 |
| 6 | (1+3) [†] →4 | 2190 | 329 | 2.77 | 0.20 | 1.58 |
| 7 | (1+3) [†] *→4 | 2120 | 397 | 5.27 | 0.65 | 1.53 |
| 8 | 1→(3+4a)** | 1700 | 365 | 4.17 | 0.43 | 1.14 |

* step 1 : 64 hr ** step 3 and step 4a are merged into 1 step.
[†] 10 mL of HClO₄ is added simultaneously in step 1

그 효과를 살펴보았다. 너무 과량의 불산을 용해시키지 않고 그대로 첨가해서인지, 매우 점도가 높은 용액이 되었고, 이는 과염소산 처리만 한 다음의 결과(실험 4)와 비교해도 더 낮은 백금족 금속의 회수율을 보임으로써, 이러한 단계의 개선이 필요한 것으로 사료되었다. 참고로 점도가 높은 용액은 ICP 기기의 nebulizer 부분에서 흐름저항을 일으키고, 원자화 효율이 저하되어 분석결과가 낮게 나오는 것으로 알려져 있다. 단계 1의 시간을 64시간으로 증가시켜 실험해 보았지만(실험 5), 더 낮은 백금족 금속의 회수율만을 얻을 수 있었다. 이 외에도 여러 단계들을 조합하여 실험하여 보았는데(실험 6~8), 역시 더 낮은 결과만을 얻었다(Table 3).

이러한 결과들을 기존의 분석결과(Table 1)와 비교하여 보면, 일단의 실험결과와 경우는 백금의 회수율이 분석기관에 고체시료로 의뢰했을 경우보다 상회하는 반면에, 로듐의 경우는 항상 그 값이 밀들었다. 그 원인으로는, 과도한 처리시간과 복잡한 처리단계 및 incipient drying의 반복으로 인하여 백금족 금속이 염화물로 휘발할 가능성이 상존하기 때문으로 예측되었다. 반면에 혼합산의 반복적인 처리는 백금의 용해를 상당히 증진시키는 것으로 나타났다. 한편, Table 3의 실험 3과 4에서 얻어진 실험결과와 재현성을 살펴보면, 백금족 금속의 경우 0.4~2% 정도의 표준 편차를 보임으로써, hot plate dissolution 방법도 조심스럽게 다루어지면, 비교적 양호한 재현성을 보임을 알 수 있었다. 그러나 이러한 처리는 불꽃 시금(fire assay)에 비견될 정도로 장황하고 지루한 단계를 거쳐야 하는 것이다. 따라서, 시료의 유실 가능성을 최소화하고, 반응시간 또한 감소시킬 수 있을 것으로 예상되는 microwave digestion method를 사용하는 전처리 방법의 연구를 시행하게 되었다.

3.3. 극초단파 분해법(microwave digestion method)에 의한 전처리 결과

Hot plate dissolution technique에서 나타난 로듐 회수율의 한계와, 또한 백금의 높은 회수율을 위해서는 상당히 긴 처리시간이 필요하다는 단점을 어느 정도 극복하기 위하여 비교적 최근에 각광을 받기 시작하여 많은 연구자들이 다양한 종류의 시료의 분석의 전처리 기법으로 채택하고 있는 microwave digestion technique을 사용하여 전처리 기법의 최적화 연구를 수행하였다. Microwave digestion technique의 기본 원리는, 극초단파를 흡수하여 가열되는

Table 4. ICP Analysis Results of Sample 1-m Pretreated by Microwave Digestion Technique (I)[†]

| Expt. No. | Conditions | | | | Elements | | | | |
|----------------|-------------------|-------------------------------|----------|------------|-----------|---------|--------------------|------|------|
| | sample weight (g) | HF/HNO ₃ /HCl (mL) | P (psig) | time (min) | PGM (ppm) | | Base Metals (wt %) | | |
| | | | | | Pt | Rh | Ce | Ba | Zr |
| 1* | 0.1 | 1/2/6 | 120 | 30 | 2363 ±150 | 462 ±13 | 1.81 | 0.88 | 1.77 |
| 2* | 0.5 | 2/4/12 | 120 | 30 | 2320 | 456 | 0.14 | 0.57 | 1.45 |
| 3** | 0.2 | 2/4/12 | 120 | 60 | 2306 ±33 | 454 ±7 | 0.07 | 0.61 | 1.48 |
| 4 [†] | 0.2 | 2/4/12 | 180 | 40 | 2330 | 455 | 0.09 | 0.86 | 1.54 |
| 5 [§] | 0.2 | 1/4/12 | 120 | 60 | 2333 | 458 | 0.05 | 0.53 | 1.44 |
| 6 [§] | 0.2 | 1/4/12 | 180 | 60 | 2278 | 453 | 0.11 | 0.91 | 1.48 |

[†] H₃BO₃ treatment step is not included in the results of this table.

* 35 % of power (~333 W) is applied.

** condition for the SEM and EPMA analysis of boric acid non-treated sample(Figure 1(a) and 2(a), respectively)

[†] 20 min of reaction time is applied twice for the mixed acid digestion step.

[§] 2 mL of H₂O₂ is added to the mixed acid.

유전체의 성질에 기초하고 있다. 물분자와 같이 쌍극자를 가지고 있는 물질의 경우, 극초단파 전기장과 상호작용을 하여 회전하게 되는데, 이러한 분자운동으로 인하여, 혼합산 수용액이 균일하게 동시에 가열되게 된다. 이러한 가열이 극초단파를 통과시키는 밀폐된 용기 내에서 이루어질 경우, 급속한 가열 및 가압작용이 이루어지게 된다. 이는 열판 분해의 대류 및 전도에 의한 가열에 비하여 매우 균일하고 효율적인 가열이 가능하게 되어 시료의 분해시간을 상당히 줄여줄 수 있게 되는 것이다. 이러한 방법에는 또한 본 연구에 사용된 시료의 성질과 유사한 시료(백금족 금속을 미량 함유한 광물시료)에 대한 전처리 방법이 극초단파 기기 매뉴얼에 recipe로 나와 있지만, 이를 자동차 폐촉매에 그대로 적용하는 것은 hot plate dissolution 법에서도 나타났듯이(Sen Gupta's method) 그 한계가 있기 때문에, 최대한의 백금족 금속의 회수율과 재현성을 얻을 수 있는 전처리 기법을 획득하기 위하여 주요한 일단의 실험변수들을 변화시켜서 분석결과를 고찰하게 되었다(Table 4, Table 5). 이 때 사용된 시료는 1-m 시료였다. 먼저, Table 4의 처음 세 실험결과(실험 1~3)는 시료의 양에 따른 효과를 살펴본 것이었는데, 변화된 시료 량의 범위 내에서는 회수율에 커다란 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나, 0.1 g의 시료의 경우에는 결과치 간의 편차가 약 3~6%로 컸기 때문에(실험 1), 비교적 안정적인 값을 나타내기 시작하는 최소한의 시료량인 0.2 g 영역에서 실험이 지속되었다.

이 외에도 변화될 수 있는 조건인 용기 내의 압력(실험 4)과 불산의 양(실험 5), 그리고 과산화수소의 첨가 효과(실험 5, 6) 등을 알아보았지만, 본 실험변수 범위 내에서는 백금족 금속의 회수율에 상당한 정도의 영향을 미치지 않는 것으로 사료되었다. Table 4의 실험 3에서 얻어진 실험의 정밀도는 약 1.5%의 표준편차를 보임으로써, 재현성의 측면에서는 상당히 진전된 결과를 가져왔지만, 백금족의 함량 결과면에서 Table 1의 결과값과 비교하여 살펴보면, 백금의 경우, 의뢰된 ICP 결과보다는 향상된 값을 보였으나, XRF 결과보다는 낮은 값을 보였고, 로듐의 경우는 추출된 양이 의뢰된 ICP 결과보다도 낮았다. 한편 hot plate dissolution의 결과와 비교하여 보면, 백금의 경우, 얻어진 최대한의 백금의 추출량은 더 낮게 나타났으나, 로듐의 경우는 hot plate dissolution으로 얻어진 최대값과 극초단파 분해법에서 얻어진 값이 유사했다. 따라

Table 5. ICP Analysis Results of Sample 1-m Pretreated by Microwave Digestion technique (II)

| Expt. No. | Conditions | | Elements | | | | |
|-----------|---|------------------------------------|-----------|---------|--------------------|------|------|
| | HF/HNO ₃ /HCl/5% H ₃ BO ₃ (mL) | post treatment | PGM (ppm) | | Base Metals (wt %) | | |
| | | | Pt | Rh | Ce | Ba | Zr |
| 1 | 1/5/15/8 | HCl* | 2340 | 474 | 4.88 | 1.08 | 1.72 |
| 2 | 1/5/15/8 | - | 2220 | 440 | 4.80 | 1.05 | 1.67 |
| 3** | 1/5/15/8 | HCl | 2370 ±54 | 478 ±11 | 4.75 | 1.18 | 1.59 |
| 4 | 1/5/15/8 | aq. reg. → HCl | 2460 ±40 | 496 ±2 | 5.04 | 1.11 | 1.72 |
| 5 | 1/5/15/8 | HClO ₄ → aq. reg. → HCl | 2460 | 496 | 4.84 | 1.06 | 1.66 |
| 6 | 10/5/15/0 | HCl | 2440 | 470 | 1.48 | 0.59 | 1.67 |
| 7 | 1/2/6/8 | HCl | 2380 | 498 | 4.22 | 1.07 | 1.60 |
| 8 | 2/2/6/16 | HCl | 2433 ±34 | 503 ±8 | 3.35 | 0.98 | 1.58 |
| 9 | 2/2/6/16 | aq. reg. → HCl | 2493 ±34 | 569 ±5 | 4.07 | 1.08 | 1.65 |

* microwave HCl post treatment

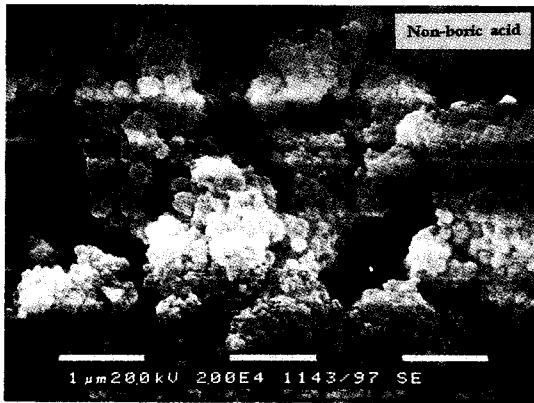
** condition for the SEM and EPMA analysis of boric acid treated sample(Figure 1(b) and 2(b), respectively)

서, 극초단파 분해법을 이용한 전처리법으로 백금족 금속의 좀 더 높은 측정결과를 얻기 위하여, 다른 변수들을 더 고찰하였다.

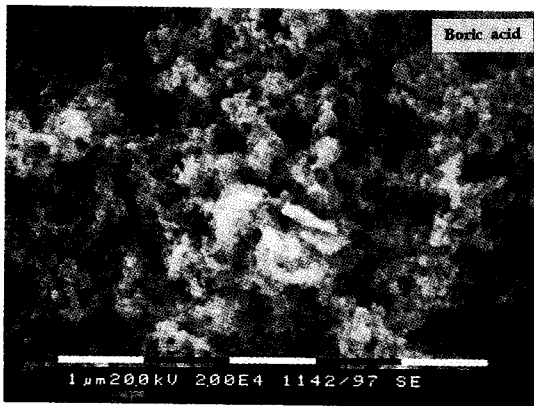
더 고찰한 변수는, microwave digestion 시에 시료 량(0.25 g)과 반응압력(200 psig) 및 반응시간(30 min×2)을 일정하게 유지한 상태에서 (1) 불산을 첨가하거나, (2) microwave digestion 처리후의 후처리 방법 등을 hot plate dissolution과 유사하게 변화시켜서 적용하거나, (3) HF와 왕수 등의 산의 상대적 양을 변화시키는 것이었고, 이러한 변수들이 백금족 금속의 회수율에 미치는 영향을 다음 Table 5에 나타내었다. 후처리는 실험 1, 2를 제외하고는 microwave digestion system에서 분리한 시료용액을 hot plate 상에서 시행하였다.

Table 5의 실험 1~3은 불산처리를 시행한 후, 후처리를 시행할 때, microwave digestion system에서 시행하느냐, hot plate 상에서 시행하느냐, 또는 시행하지 않느냐의 여부에 따른 결과를 보여준다. 그 결과 후처리를 hot plate에서 하거나 microwave 오븐에서 한 여부는 중요하지 않았고, 후처리를 염산으로 행한 경우가 염산으로 후처리를 하지 않은 경우보다는 회수율이 높아진다는 결과를 보여주고 있다.

이때, 불산의 첨가 효과가 실제로 시료 잔사에 어떻게 작용하는지를 알아보기 위하여 microwave digestion 이후에 생성된 침전물(또는 미반응된 잔사)에 대하여 SEM(scanning electron microscope)과 EPMA(electron probe microanalyzer)를 사용하여, 불산 처리된 시료(Table 5 실험 3)와 처리되지 않은 시료(Table 4 실험 3)에서 얻은 미량의 잔사를 분석하여 자기 Figure 1과 Figure 2에 나타내었다. 먼저 Figure 1을 살펴보면, 불산을 처리하지 않은 시료와 처리한 시료간의 차이가 명백함을 알 수 있다. 처리하기 전의 시료는 둥근 형태의 침전물이 서로 뭉쳐있는 것을 발견할 수 있는 반면, 불산을 처리했을 때는 이러한 둥근 형태의 침전물이 용해되어 빠져나가고 남은 공간이 나타나고 있다. 또한, 이러한 각각의 침전물들에 대하여 EPMA를 실시한 결과인 Figure 2를 살펴보면, 먼저, 불산 처리되지 않은 침전물의 경우는, 그 주요한 피크들이



(a)



(b)

Figure 1. SEM images of (a) boric acid non-treated and (b) boric acid treated sample 1-m.

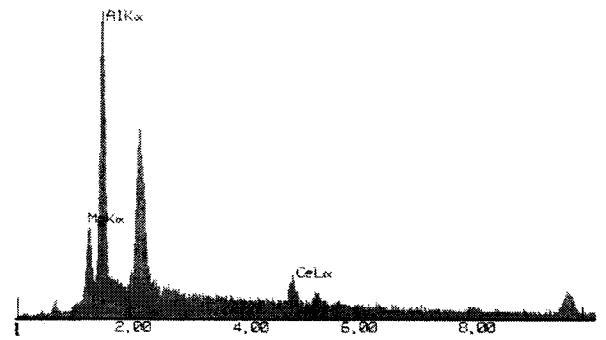
Al, Mg, Ce 등이었다. 이 때 지정되지 않은 피크는 시료 홀더에서 나온 Cu 피크이다. 반면에, 붕산 처리를 한 경우, 커다란 Si 피크만이 나타났으며, 그 앞에 약하게 shoulder의 형태로 Al 피크가 나타났다. 이러한 결과는 붕산의 처리가 Al, Mg, 및 Ce 등의 불화물 침전물의 분해에 매우 효과적임을 확연히 보여주는 것이다. 따라서, Figure 1의 (b)에 관찰된 물질은 주로 실리카임을 알 수 있고, 이러한 실리카의 존재는, 이러한 실험 조건하에서 붕산의 양이 시료 내의 실리카를 모두 SiF₄로 분해하기에 충분하지 않았다는 결과를 보여준다.

다음으로 고려된 실험 4는 후처리 시에 염산 처리 이전에 왕수 처리를 먼저 두 번 시행한 경우의 결과를 보여주고 있는데, 그 회수율이 백금과 로듐 공히 상당히 증가했음을 보여주고 있다.

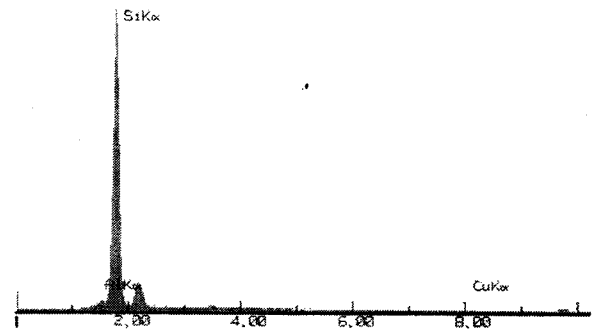
실험 5는 이러한 처리에 다시 과염소산 처리단계를 추가한 것인데, 이 경우는 백금족 금속의 회수율에 거의 영향이 없었다.

실험 6은 과량의 붕산이 백금족 금속의 추출에 미치는 영향을 살펴본 것이었는데, 실험 1의 결과와 비교하면 백금의 회수율이 증가했음을 알 수 있다. 이 경우는 과량의 붕산이 첨가되어 microwave로 붕산처리를 할 수 없었기에, 알루미늄이나, 마그네슘 등의 불화물이 침전물로 다량 존재할 것이 예상된다. 따라서 적정수준의 붕산의 증가는 백금의 회수율을 증가시킬 것으로 예상된다.

실험 7은 microwave 처리시 사용하는 왕수의 양을 기존의 40% 정도로 감소시킨 것인데, 왕수처리를 하지 않았음에도 로듐의 회수율이 증가하는 결과를 보였다. 이는 주목할 만한 것으로, hot plate dissolution을 이용한 결과에서 과다한 반응시간이 결코 좋은 결과



(a)



(b)

Figure 2. EPMA peaks of (a) boric acid non-treated and (b) boric acid treated sample 1-m.

를 주지 않은 것과 마찬가지로, 극초단파 처리 시에 필요 이상의 왕수의 양이 오히려 백금족 금속의 추출을 저해한다고 볼 수 있다. 이러한 두 가지의 효과, 즉 적정 수준의 붕산의 증가와 더불어 왕수의 양을 감소시키는 것을 동시에 시행한 것이 실험 8의 결과이고, 예상대로 로듐과 백금의 회수율이 모두 증가되는 결과를 얻었다.

이러한 효과와 병행하여, 왕수의 후처리 효과를 첨가한 것이 마지막 실험 9의 결과인데, 백금과 로듐 공히 실험 1과 비교하여 상당한 회수율의 증가를 가져왔음을 알 수 있다. Hot plate dissolution 방법을 이용한 분석결과와 큰 차이를 보이는 부분은, 로듐의 회수율이 크게 증가했다는 점이다. 이 결과를 Table 1의 XRF 결과(1c-5)와 비교하면, 백금의 경우는 약 85%, 로듐의 경우는 약 103% 정도의 상대값을 나타내게 된다. 물론, XRF 분석기법이 가장 정확한 분석방법이 아니기 때문에, 이러한 상대값의 정확도에는 다소간의 불확실성이 존재할 것이다. 이러한 로듐의 회수율의 증가는, 개방된 상태에서 이루어지는 hot plate dissolution 방법의 경우, 산화분위기 하에서 일정부분이 휘발되어 유실된다는 점[29]을 고려하면, 쉽게 납득될 수 있다. 즉, 폐쇄된 상태에서 비교적 고온 및 고압으로 일정하게 유지되는 극초단파 오븐을 사용하기 때문에, 서론부분에서도 언급하였듯이, 빠른 분해 과정, 적은 산 요구량, 재현성 있는 열적 분해 조건 및 오염과 휘발성 원소의 손실의 가능성의 감소 등의 장점을 본 실험결과에서도 그대로 나타내고 있다고 생각된다.

Hot plate dissolution 전처리 기법을 이용한 분석 결과로부터 유추해 보건대, 백금족 금속은, 매우 안정한 화학적 특성상 오랜 기간 반복적으로 처리하면, 그 회수율이 증가하는 것으로 나타났다. 이 때의 딜레마는 이렇게 처리하면, 심지어 폐쇄계인 극초단파 분해법을 사용해도 반복적인 산처리를 위해서는 기사용된 혼합산을 개방상태에서 증발시켜야 하기 때문에 백금족 금속이 염화물로 휘

발하여 소실될 가능성이 상존한다는 점이다. 따라서, 혼합산을 사용하여 백금족 금속의 최대한의 회수율을 얻는 분석 방법은 이러한 두 가지 상충되는 면을 최대한 절충해야 하는 것이다. 따라서, 더 이상의 회수율을 얻는다는 것이 결코 쉽게 달성할 수 없는 목표였기 때문에, 더 이상의 전처리 기법의 최적화는 진행되지 않았다. 이러한 면에서는 fire-assay 기법이 백금족 금속의 휘발 반응적 측면에서 긍정적인 면을 가지고 있기 때문에, 궁극적인 백금족 금속의 분석방법이라는 생각을 하게 된다. 그러나, fire-assay 기법 또한 시료에 따라 flux의 조성이라든지, 복잡하고 지루한 실험단계를 모두 최적화 해야하는 지난한 과정이다.

따라서, 본 연구에서 고찰된 microwave digestion을 이용하는 전처리 기법의 의의는 빠른 처리시간과 그 결과의 정밀도가 높다는 데에서 찾을 수 있을 것이다. 일례로써, 백금과 로듐의 분석 결과를 살펴보면 그 편차범위가 분석 치의 1~2% 이내에 들고 있다. 이전의 고체시료의 분석결과(Table 1)를 살펴보면, 이러한 편차가 크게는 10~40%까지 존재했음을 상기할 때, 이렇게 microwave digestion 방법을 이용하여 얻은 분석 결과의 상대오차는 매우 작으며, 적어도 재현성이 있는 수치라고는 받아들일 수 있다. 따라서, 이렇게 결정된 자동차 폐촉매의 전처리 조건을 이용한 분석결과를 사용하여, 여러 반응 변수 하에서의 자동차 폐촉매의 백금족 금속 회수반응의 회수율의 비교 등이 가능하다고 사료된다.

4. 결 론

국내의 열악한 백금족 금속 분석 기술 현황으로 인하여, 자동차 폐촉매 내의 백금족 금속 성분의 정량분석을 위한 기존의 시료 전처리 방법을 사용한 ICP-AES 분석 결과가 재현성이 없고, 만족스럽지 못한 결과를 주었기 때문에, 독자적인 전처리 기법을 개발하고자, ICP-AES 분석을 위한 용액화 전처리 기법으로 최근에 각광 받는 microwave digestion 기법을 적용하였다. 그 결과, 재현성 있고 비교적 높은 백금족 금속 회수율을 갖는 자동차 폐촉매 내의 백금족 금속의 정량분석 방법을 제시할 수 있었다. 이는 불산-염산-질산의 혼합 무기산의 이용을 그 기본 방법으로 하여, 극초단파를 이용하여 균일하게 시료를 가열함으로써, 고온(180 °C), 고압(200 psig)의 상태를 만들어, 기존의 방법보다 비교적 짧은 분석시간으로 효율적인 일상분석이 가능토록 하였다. 이 방법을 사용할 때, 불산과 왕수를 기초로 한 혼합 산의 분해 방법에서 백금과 로듐 등의 백금족 금속의 회수율을 증가시키기 위한 주요한 방법은, 불산 처리 단계의 도입, 시료의 규산염 함량에 적절한 불산의 양을 첨가하는 것, 그리고 microwave digestion의 후처리 단계에서의 왕수 및 염산처리를 추가하는 것이었다.

감 사

본 연구는 환경부의 환경공학기술사업인 "폐기물 중의 유가금속 회수기술 개발(1995~1997)"의 일환으로 시행된 것이므로 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 양병태, "세계 기술 뉴스 브리프", 180, 15, KINITI, 서울(1993).
- R. K. Brown, "Precious Metals 1982", ed. M.I. El Guindy; International Precious Metals Institute, 393, Pergamon Press, Toronto(1983).
- M. A. Vaughan and G. Horlick, *Appl. Spectrosc.*, 40, 434 (1986).
- S. H. Tan and G. Horlick, *Appl. Spectrosc.*, 40, 445(1986).
- S. H. Tan and G. Horlick, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 745 (1987).
- A. R. Date, Y. Y. Cheung and M. E. Stuart, *Spectrochim. Acta. Part B*, 42, 3(1987).
- G. E. M. Hall and G. F. Bonham-Carter, *J. Geochem. Explor.*, 30, 255(1988).
- J. C. Van Loon and R. R. Barefoot, "Analytical Methods for Geochemical Exploration", 344, Academic Press, Sandiego, CA(1988).
- J. C. Van Loon and R. R. Barefoot, "Determination of the Precious Metals-Selected Instrumental Methods", 276, John Wiley & Sons, Chichester(1991).
- D. C. Bowditch, *Aust. Min. Dev. Lab. Bull.(AMDEL)*, 15, 71 (1973).
- R. V. D. Robert, E. Van Wyk and R. Palmer, *Nat. Inst. Metall. Repub. S. Afr. Rep.*, No. 1371(1971).
- E. L. Hoffman, A. J. Naldrett, J. C. Van Loon, R. G. V. Hancock and A. Manson, *Anal. Chim. Acta*, 102, 157(1978).
- M. Asif and S. J. Parry, *Analyst*, 114, 1057(1989).
- J. C. Van Loon, *Pure Appl. Chem.*, 49, 1495(1977).
- R. K. McAlpine and B. A. Soule, "Quantitative Chemical Analysis", 5th ed., pp. 396, 482-484, Van Nostrand, NY(1993).
- R. Bock, "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, (translated and revised by I. Marr), 55, Wiley, NY(1979).
- J. W. McLaren, D. Beauchemin and S. S. Berman, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 277(1987).
- S. Nakashima, R. E. Sturgeon, S. N. Willie and S. S. Berman, *Analyst*, 113, 159(1988).
- A. M. Paudyn and R. G. Smith, *Can. J. Appl. Spectrosc.*, 37, 94(1992).
- L. Xu and W. Shen, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 333, 108 (1989).
- R. A. Nadkarni, *Anal. Chem.*, 56, 2233(1984).
- P. J. Lamothe, T. L. Fries and J. J. Consul, *Anal. Chem.*, 58, 1881(1986).
- M. Bettinelli, U. Baroni and N. Pastorelli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 485(1987).
- R. Dolan, J. C. Van Loon, D. Templeton and A. Paudyn, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 336, 99(1990).
- H. M. Kingston and L. B. Jassie, "Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice", 1, ACS, Washington DC(1988).
- H. Matusiewicz and R. G. Sturgeon, *Prog. Anal. Spectrosc.*, 12, 21(1989).
- S. Wu, Y. Zhao, A. Wittmeier and F. P. Dieken, 77th Canadian Society for Chemistry Conference and Exhibition, Winnipeg, MB(1994).
- J. G. Sen Gupta, *Talanta*, 40, 791(1993).
- B. D. Zehr, *American Laboratory*, December, 24(1992).