

합성수지류 및 목재 재질의 바닥재 및 마감재 중 납,카드뮴 - 유도 결합 플라즈마 원자발광분광법

2025

(Finishing materials of synthetic Resin and Rubber,
Wood-lead and cadmium- Inductively Coupled Plasma-Atomic
Emission Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 합성수지류 (고무, PVC) 및 목재(종이, 섬유) 재질의 마감재 및 바닥재 중에 함유된 납과 카드뮴을 측정하는 방법으로, 습식산화법 및 마이크로파 분해법을 이용하여 전처리한 시료 용액을 유도플라즈마 원자발광광도계의 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라즈마에 주입하여 6 000 K ~ 8 000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 원소의 정성 및 정량 분석에 이용하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 KS M 6956 “재활용 고무 분말의 유해화학물질 측정방법(2024)” 및 “포장재의 중금속 함량 권장기준 및 시험방법 등에 관한 고시(2015)”을 인용하였으며, 합성수지 및 고무 재질, 목재 재질의 마감재, 바닥재와 관련된 제품 중에 함유된 납, 카드뮴의 함량 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험에 의한 고무, 합성수지, 목재 재질의 마감재 및 바닥재 중에 함유된 납과 카드뮴의 정량한계는 표 2와 같다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 광학적 간섭

측정원소의 방출선에 대해 플라즈마의 기체 성분이나 공존물질에서 유래하는 분광학적 요인에 의해 원래의 방출선의 세기 변동 및 다른 원자 혹은 이온의 방출선과의 겹침 현상이 발생할 수 있으며, 시료 분석 후 보정이 반드시 필요하다.

1.3.2 물리적 간섭

물리적 간섭은 표준용액과 시료 또는 시료와 시료간의 물리적 성질(점도, 밀도, 표면장력 등)의 차이 또는 표준물질과 시료의 매질 (matrix) 차이에 의해 발생한다. 이러한 차이는 시료의 주입 및 분무 효율에 영향을 주어 양 (+) 또는 음 (-)의 오차를 유발하게 된다. 물리적 간섭은 표준용액과 시료 간의 매질을 일치시키거나 표준물질첨가법을 사용하여 방지할 수 있다.

1.3.3 이온화 간섭

불꽃온도가 너무 높을 경우 중성원자에서 전자를 빼앗아 이온이 생성될 수 있으며 이 경우 음 (-)의 오차가 발생하게 된다. 이러한 간섭은 시료와 표준물질에 보다 쉽게 이온화되는 물질을 과량 첨가하면 감소시킬 수 있다.

1.3.4 화학적 간섭

불꽃의 온도가 분자를 들뜬 상태로 만들기엔 충분히 높지 않아서, 해당 파장을 흡수하지 못하여 발생한다. 그 예로 시료 중에 인산이온 (PO_4^{3-}) 존재 시 마그네슘과 결합하여 간섭을 일으킬 수 있다. 칼슘, 마그네슘, 바륨의 분석 시 란타넘 (La)을 첨가하여 인산의 화학적 간섭을 배제할 수 있다. 또는 간섭을 일으키는 금속을 킬레이트제 등으로 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 바탕보정

용액에 공존하는 여러 물질들에 의해 발생하는 스펙트럼 방해를 최소화시키기 위한

방법으로, 분석과장 변화, 불꽃 온도 상승, 복사선 완충제 추가, 또는 두 선 보정법, 연속 광원법, 제만 (Zeeman) 효과법 등의 방법으로 스펙트럼 방해를 줄여 바탕보정을 실시할 수 있다.

2.2 인증표준시료

공인된 인증서가 첨부되고 각 지정된 양에 대하여 인증값, 측정불확도 및 소급성을 검증할 수 있는 표준시료로서, 현재 국내외에 상품화되어 있어 이를 용도 및 목적에 따라 선택, 구입할 수 있다.

2.3 마감재

“마감재”란 외부의 영향으로부터 건물을 보호하고 외향을 아름답게 하기 위해 사용하는 재료를 총칭하며 바닥재(비닐시트, 카펫, 장판, 원목, 후로링), 벽지, 주방 벽의 타일, 페인트, 흡음 보드 등이 있다.

2.4 바닥재

“바닥재”란 바닥 면을 아름답게 유지하고 편리하고 쾌적하게 생활하기 위해 바닥 면에 까는 재료로 실내 공간의 경우 PVC를 주원료로 만든 “륨 바닥재”와 강화마루, 합판, 원목마루, 종이장판 등이 있으며, 실외 공간의 경우 충격 흡수를 위해 놀이터 바닥의 고무 등이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용 가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료주입 장치

3.1.3 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.4 아르곤 가스 공급 장치

순도 99.99 % 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.5 유량 조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유량 조절기를 사용해야 한다.

3.1.6 유도결합플라즈마 발생기

3.1.6.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1 200 W 이상의 것을 사용하며, 이때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.6.2 토치

내부직경 18, 12, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽 관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

3.2 마이크로파 분해장치

마이크로파 분해장치는 시료 홀더와 고압 변형된 폴리테트라플루오로에틸렌/테트라플루오로에틸렌 (PTFE/TFM) 또는 변형된 과플루오로알콕실알케인 수지/테트라플루오로에틸렌 (PFA/TFM) 용기를 포함하고 있으며, 약 700 W 이상의 출력을 가진 것으로 진행단계에 따른 가열온도와 시간의 설정이 가능한 것을 사용한다.

3.3 전기로

시료를 회화시켜 전처리하는 장치로 온도조절이 가능하며, 약 600 °C까지 온도를 일정 시간 이상 항온을 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.4 자기 도가니

50 mL, 150 mL 용량의 실리카 재질로 구성된 것으로 가급적 새것을 사용할 것을 사용한다.

3.5 가열판

온도조절기기 부착된 것을 사용한다.

3.6 유리기구

250 mL, 500 mL, 1 000 mL 등을 용도에 맞게 사용하며, 'KS L ISO 1042 실험실용 유리제품 - 원마크 용량 플라스크'의 규격에 맞는 내열 및 내산, 내알칼리성을 가진 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 제품을 용도에 맞게 사용한다.

3.7 코니칼 비커

3.8 거름종이

Whatman Nos 42, 44 또는 동등한 성능을 갖는 제품을 사용한다.

3.9 시계접시

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 질산 (nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01, 함량 : 70 %)

진한 질산 (4.1.1)을 사용한 바탕시험결과에서 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.2 질산 (1 + 1)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL 넣은 다음 진한 질산 (nitric acid, HNO_3 , 63.01) 500 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.3 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08, 함량 : 95 % 이상)

진한 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08)을 사용한 바탕시험결과에서 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.4 아이오딘화 수소산 (hydroiodic acid, HI 분자량 : 127.91)

4.1.5 과염소산 (perchloric acid, HClO_4 , 분자량 100.46, 함량 : 70 % 이상)

진한 과염소산을 사용한 바탕시험결과에서 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.6 정제수

시약용 정제수를 사용하며 바탕시험 할 때 분석물질이 검출되지 않아야 한다.

4.1.7 30 % (m/m) 과산화수소수 (H_2O_2)

4.1.8 수소화붕소칼륨 (KBH_4)

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액

모든 표준원액은 표준용액을 조제하는데 사용한다. 표준원액은 개봉 후 최대 1년까지 사용할 수 있으나 10 mg/L 이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

4.2.1.1 납 표준원액 (1 000 mg/L)

납 금속 (99.9 % 이상) 1.0 g에 질산 (1 + 3) 40 mL를 넣어 녹이고 정제수 100 mL를 넣고 가열하여 질소 증기를 방출시키기 위해 끓이고 식힌 다음 1 L 부피플라스크에 옮기고 정제수로 표선까지 맞추어 조제하여 사용하거나 시판용 표준원액을 사용한다.

4.2.1.2 카드뮴 표준원액 (1 000 mg/L)

카드뮴 금속 (99.9 % 이상) 1.0 g에 질산 (1 + 3) 40 mL를 넣어 녹이고 정제수 100 mL를 넣고 가열하여 질소 증기를 방출시키기 위해 끓이고 식힌 다음 1 L 부피플라스크에 옮기고 정제수로 표선까지 맞추어 조제하여 사용하거나 시판용 표준원액을 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액 (50 mg/L)

납 및 카드뮴 표준원액 (1 000 mg/L) 5 mL를 각각 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 질산 (1 + 3) 2 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다.

4.3 내부표준용액^[1]

비스무트 (Bi), 스칸듐 (Sc), 이트륨 (Y), 인듐 (In), 터븀 (Tb) 등의 개별 표준원액(1 000 mg/L) 1개 ~ 5개를 선택하여 각각 1 mL를 질산용액 (1 %)으로 100 mL로 희석하여

[1] 내부 표준은 분석원소와 분광간섭이 없는 물질을 선택하여야 하며, 시료 용액 내에서 내부표준물질의 양은 무시할 수준이어야 한다. 일반적으로 ICP-OES는 Sc, Y을, ICP/MS에서는 Rh을 주로 사용한다.

폴리에틸렌 용기에 보관하거나, 혼합표준용액을 구입하여 사용한다.

4.3.1 비스무트 표준원액 (1 000 mg/L)

산화비스무트 (bismuth oxide, Bi_2O_3 , 분자량 : 465.96) 0.1115 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.2 스칸듐 표준원액 (1 000 mg/L)

삼산화스칸듐 (scandium oxide, Sc_2O_3 , 분자량 : 137.91) 0.1534 g을 질산 (1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.3 이트륨 표준원액 (1 000 mg/L)

삼산화이트륨 (bismuth oxide, Y_2O_3 , 분자량 : 465.96) 0.1270 g을 질산 (1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.4 인듐 표준원액 (1 000 mg/L)

금속 인듐 (순도 99.99 % 이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산 (1 + 1) 10 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.4 터븀 표준원액 (1 000 mg/L)

산화터븀 (terbium oxide, Tb_4O_7 , 분자량 : 747.70) 0.1176 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 대상시설 및 채취 지점의 선정

5.1.1 어린이 활동공간의 각 시설에 시공된 마감재 및 바닥재는 용도별 및 재질별로 분류하여 점검대상 시설을 선정한다.

5.1.2 점검 대상 시설 내 마감재^[2] 및 바닥재^[3]는 용도별, 재질을 고려하여 각 점검지점을 선정하되 어린이가 접촉할 수 있는 범위 (높이 160 cm 이내)를 고려하여 시험분석 결과의 신뢰도에 영향을 미치지 않은 적절한 시료 채취 지점을 선정한다.

5.1.3 재질 특성상 1개의 시료 채취 지점이 시험분석 결과 신뢰도에 영향을 미칠 것으로 판단 될 경우에는 2곳 이상의 지점에서 시료를 채취하여도 좋다.

5.2 시료채취 및 관리

5.2.1 마감재

5.2.1.1 마감재는 칼을 사용하여 선정된 시료 채취 지점의 점검대상 표면을 기재 부분의 재료가 혼입되지 않도록 조심스럽게 긁어내어 약 2g 정도 채취한 후 유리 용기 또는 폴리에틸렌 용기에 담아 시험분석용 시료로 한다.

5.2.1.2 채취한 시료는 가위나 커터 등을 이용하여 약 2 mm 이하의 크기로 자르고 이를 시험분석용 시료로 한다.

5.2.1.3 어린이 활동공간 관리자 또는 소유자가 점검대상 재료에 대한 제조업체명, 품목명 등 세부 증빙자료를 제시하는 경우에는 동일한 품목을 시험분석용 시료로 사용할 수 있다.

5.2.2 바닥재

5.2.2.1 선정된 각 채취지점으로부터 상층 부분을 칼 등 적당한 도구를 사용하여 약 10 g 정도 채취하되, 시료 채취 바닥재의 표면재료가 여러 색상을 갖고 있는 경우 각 색상별로 채취하여 별개 시료로 하거나, 각 색상별로 채취한 시료를 균등한 양으로 혼

[2] 마감재료의 품목분류는 인테리어 시트, 금속판, 원목·합판, 직물 카펫, 부직포, 벽지 등으로 구분할 수 있으며, 동일 품목이라도 환경안전관리기준에 대한 측정 결과에 영향을 미칠 수 있다고 판단되는 경우 별도의 품목으로 구분하여 시료를 채취한다.

[3] 바닥재는 재질별로 볼 때 합성수지, 합성고무, 목재 등으로 구분할 수 있으며, 표면 색상이 다른 경우 색상별로 구분하여 점검 대상을 선정한다.

합하여 1개 시료로 할 수 있다.

5.2.2.2 채취한 시료는 가위나 커터 등을 이용하여 약 2 mm 이하의 크기로 자르고 이를 시험분석용 시료로 한다.

5.2.2.3 어린이 활동공간 관리자 또는 소유자가 점검대상 재료에 대한 제조업체명, 품목명 등 세부 증빙자료를 제시하는 경우에는 동일한 품목을 시험분석용 시료로 사용할 수 있다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (method detection limit) 및 정량한계 (limit of quantification)는 'ES 12001.0 정도보증/정도관리'에 따라 산정한다. 분석 대상 금속류가 없는 것으로 확인된 동일 매질의 시료에 표 2의 방법검출한계 부근의 농도가 되도록 해당 금속류의 표준용액을 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 항의 시험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 시약바탕시료의 분석

'ES 12001.0 정도보증/정도관리'에 따라 시료군마다 1개의 시약바탕시료 (reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0 항의 시험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 'ES 12001.0 정도보증/정도관리'에 따른다.

6.3.2 7.2 항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량

한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2) 값이 0.99 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 다시 작성하여야 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)는 ‘ES 12001.0 정도보증/정도관리’에 따라 산정한다. 동일한 매질의 인증표준시료 또는 표 2 정량한계의 1배 ~ 10배의 농도로 표준물질을 첨가한 동일매질의 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 항의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (% RSD)로 산출하며 그 값이 ± 25 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로써 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염 여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표값은 표 2와 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 습식 산화법

7.1.1.1 황산-아이오딘화수소산-질산 분해법

합성수지, 고무, 플라스틱 재질의 마감재 및 바닥재 중에 함유된 납과 카드뮴을 분석하기 위한 전처리 방법으로, 황산과 질산을 사용하여 시료 내의 유기 물질을 제거한 후, 아이오딘화수소산을 사용하여 전처리 과정에서 생성될 수 있는 황산납을 제거한 후 과잉의 아이오딘화수소산을 염산으로 분해하는 방법이다.

7.1.1.1.1 500 mL 용량의 코니칼 비커에 시료 약 0.2 g ~ 2.0 g을 취한 후 1 mg까지 무게를 정확히 단다.

7.1.1.1.2 비커 안에 진한 황산 10 mL를 넣은 다음 시계 접시를 덮고 폼 (fume) 후드 안에 설치된 가열판에 비커를 옮긴 후 가열판의 온도를 올려 시료를 완전히 탄화시킨다.

7.1.1.1.3 비커를 상온에서 식힌 후 진한 질산 약 5 mL를 넣고 다시 가열하여 시료를 분해한다. 시료에서 황산 백연이 발생할 때 가지 진한 질산 2 mL ~ 3 mL씩을 반복해서 넣어준 후 이 과정을 반복한다.

7.1.1.1.4 용액의 색이 붉은 황색 또는 갈색이 나타나면, 진한 질산 10 mL와 과염소산 5 mL를 넣고 가열하여 시료 내 유기물을 완전히 분해한다. 만약 시료가 완전히 분해되지 않는 경우 진한 질산 2 mL ~ 3 mL를 반복해서 넣어준다.

7.1.1.1.5 이 용액을 상온에서 식힌 후, 황산이온을 제거하기 위하여 가열하여 증발 건고시킨다. 방냉한 후 진한 염산 10 mL를 넣고 시계접시를 덮은 다음 다시 가열 증발 건고한다.

7.1.1.1.6 상온에서 식힌 후 비커와 시계접시를 정제수로 씻은 다음 염산 10 mL를 가하고 가열하여 염을 용해시킨 후 아이오딘화 수소산 2 mL ~ 3 mL를 넣고 최종 액량이 5 mL가 될 때까지 가열하여 황산납을 제거한다.

7.1.1.1.7 과잉의 아이오딘화 수소산을 분해시키기 위하여 진한 질산 2 mL ~ 3 mL를 넣어 가열한다.

7.1.1.1.8 투명한 용액이 되면 가열을 멈추고 비커를 상온에서 식힌 후 100 mL 부피 플라스크에 거름종이를 사용하여 시료를 거른 후 다시 정제수를 사용하여 거름종이와 비커를 세척한 후 거른다.

7.1.1.1.9 따로 시험 시료를 넣지 않은 상태로 7.1.1.1.2 ~ 7.1.1.1.8 까지의 과정을 반복하여 바탕 시험용액을 조제한다.

7.1.1.2 질산-과산화수소수-염산 분해법

목재, 종이, 섬유 재질의 마감재 및 바닥재 중에 함유된 납과 카드뮴의 함량을 분석하기 위한 전처리 방법으로, 질산과 염산을 사용하여 시료 내의 유기물을 분해하는 방법이다.

7.1.1.2.1 5.2 항에 따라 각 대상 재료에서 채취한 시험분석용 시료로부터 측정 대상 원소 함량분석에 필요한 양 0.2 g ~ 2.0 g을 코니칼 비커에 옮긴 후 1 mg 단위까지 무게를 잰다.

7.1.1.2.2 질산 (1 + 1) 5 mL를 넣고 섞어준다. 이때 반응이 일어나면 반응이 멈출 때까지 기다린다.

7.1.1.2.3 비커에 시계접시를 덮고 열판에서 서서히 가열하여 시료를 분해한다. 이때 용액이 끓지 않도록 주의하여 가열한다.

7.1.1.2.4 상온에서 식힌 후, 진한 질산 5 mL를 넣고 시계접시를 덮은 다음 충분히 분해될 때까지 가열한다. 갈색 연기가 나는 경우와 같이 분해가 완료되지 않았을 경우 질산 5 mL를 추가로 넣고 이 과정을 반복한다.

7.1.1.2.5 시료 용액의 용량이 약 5 mL가 되면 방냉한 후 과산화수소수(35 %) 3 mL를 넣고 서서히 가열한다. 이때 반응이 있는 경우 반응이 없어질 때까지 과산화수소수를 1 mL를 추가하여 이 과정을 반복한다. 단 첨가하는 과산화수소수는 최대 10 mL를 초과하지 않아야 한다.

7.1.1.2.6 시료 액량이 5 mL 정도가 되면 가열을 멈추고 상온에서 방냉한 후 진한 염산 10 mL를 넣고 갈색 연기가 없어질 때까지 가열한다.

7.1.1.2.7 투명한 용액이 되면 가열을 멈추고 비커를 상온에서 식힌 후 100 mL 부피 플라스크에 거름종이를 사용하여 시료를 거른 후 다시 정제수를 사용하여 거름종이와 비커를 세척한 후 거른다.

7.1.1.2.8 따로 시험 시료를 넣지 않은 상태로 7.1.1.2.1 ~ 7.1.1.2.7까지의 과정을 반복하여 바탕 시험용액을 조제한다.

7.1.1.3 질산-과염소산 분해

목재, 종이, 섬유 재질의 마감재 및 바닥재 중에 함유된 납과 카드뮴의 함량을 분석하기 위한 전처리방법으로, 질산과 과염소산을 사용하여 시료내의 유기물을 분해하는 방법이다.

7.1.1.3.1 코니칼 비커에 시료 약 0.2 g ~ 2.0 g을 취한 후 1 mg까지 무게를 정확하게 단다.

7.1.1.3.2 비커 안에 진한 질산 5 mL를 넣은 다음 섞어준다. 이때 반응이 일어나면 반응이 멈출 때까지 기다린다.

7.1.1.3.3 시계 접시를 덮고 폼 (fume) 후드 안에 설치된 가열판에 비커를 옮긴 후 가열하여 시료를 분해한다. 이때 용액이 끓지 않도록 주의하여 가열한다.

7.1.1.3.4 비커를 상온에서 식힌 후 진한 질산 약 5 mL를 넣고 다시 가열하여 시료를 분해한다.

7.1.1.3.5 상온에서 방냉한 후 진한 질산 5 mL와 진한 과염소산 10 mL를 넣고 가열하되 과염소산이 분해되어 백연이 발생하기 시작하면 가열을 중지한다.

7.1.1.3.6 유기물의 분해가 완료되지 않아 시료 용액의 색이 맑지 않을 경우 다시 질산 5 mL를 넣고 가열하는 과정을 반복한다.

7.1.1.3.7 분해가 끝나면 정제수 50 mL를 넣고 가열하여 질소산화물과 유리 염소를

제거한다.

7.1.1.3.8 상온에서 식힌 후 100 mL 부피 플라스크에 거름종이를 사용하여 시료를 거른 후 다시 정제수를 사용하여 거름종이와 비커를 세척한 후 거른다.

7.1.1.3.9 따로 시험 시료를 넣지 않은 상태로 7.1.1.3.2 ~ 7.1.1.3.8까지의 과정을 반복하여 바탕 시험용액을 조제한다.

7.1.2 마이크로파분해법

7.1.2.1 질산-플루오르화붕산-과산화수소수 분해법

합성수지, 고무, 플라스틱 재질의 마감재 및 바닥재 중에 함유된 납과 카드뮴을 분석하기 위한 전처리 방법으로, 시료 내의 유기 물질을 질산과 플루오르화붕산을 이용하여 분해하는 방법이다.

7.1.2.2 PFA 또는 TFM 재질의 분해용기에 시료 0.2 g ~ 0.5 g을 1 mg 단위까지 정확히 달아 넣은 후 진한 질산 5 mL와 50 % 플루오르화붕산 (HBF₄) 1.5 mL, 30 % 과산화수소수 (H₂O₂) 1.5 mL를 넣는다.

7.1.2.3 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 마이크로파 분해 장치에 장착한다.

7.1.2.4 마이크로파 분해 장치에 장착된 용기의 압력이 (7.5 ± 0.7) atm (110 psi), 600 W가 되게 하여 170 °C에서 5.5분 동안 분해한다. 분해 프로그램은 마이크로파 오븐 제조사에 따른 설명서를 참조하여 적절한 프로그램을 선택하여 사용할 수도 있다

7.1.2.5 분해가 끝난 후 충분히 냉각시킨 후 용기 내에 남아 있는 산 가스를 제거한 후 한다.

7.1.2.6 냉각된 시료를 100 mL 부피 플라스크에 거름종이를 사용하여 시료를 거른 후 정제수를 사용하여 거름종이와 비커를 세척하고 최종 액량을 100 mL로 한다.

7.1.2.7 따로 시험 시료를 넣지 않은 상태로 7.1.2.1 ~ 7.1.2.4까지의 과정을 반복하

여 바탕 시험용액을 조제한다.

7.1.3 질산 분해법

목재, 섬유, 종이 마감재 및 바닥재 중에 함유된 납과 카드뮴을 분석하기 위한 전처리 방법으로, 시료 내의 유기 물질을 질산과 마이크로파를 이용하여 분해하는 방법이다.

7.1.3.1 PTFE 용기에 시료 약 0.2 g ~ 1.0 g을 취한 후 1 mg까지 무게를 정확히 달고 진한 질산 10 mL^[4]를 넣은 후 용기를 마이크로파 오븐으로 옮긴다.

7.1.3.2 사용하는 마이크로파 오븐 제조사에 따른 설명서를 참조하여 적절한 프로그램을 선택한 후 분해 장치를 가동한다.

7.1.3.3 분해 후 용기를 상온에서 방냉 하거나, 냉장고에서 냉각한 후 후드 안에서 분해용기를 조심스럽게 연다. 이때 분해가 완전하지 않을 경우 질산을 더 첨가하거나, 분해시간을 추가할 수 있다.

7.1.3.4 상온에서 식힌 후 100 mL 부피 플라스크에 거름종이를 사용하여 시료를 거른 후 다시 정제수를 사용하여 거름종이와 용기를 세척한 후 거른다.

7.1.3.5 따로 시험 시료를 넣지 않은 상태로 7.1.2.2.1 ~ 7.1.2.2.4까지의 과정을 반복하여 바탕 시험용액을 조제한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 납, 카드뮴 표준용액 (10.0 mg/L) 0 mL ~ 20.0 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 각각에 가한 후 정제수로 표선을 맞춘다. 단, 정량한계 이상 농도를 3개 이상 포함하여야 한다.

7.2.1.2 이하 7.3 항과 같은 방법으로 시험하여 금속의 농도와 발광세기와의 관계를 구

[4] 시료의 상태에 따라 진한 질산 10 mL를 진한 질산 9 mL와 염산 1 mL로 대체할 수 있다.

한다.

7.2.1.3 금속의 농도 (mg/L)를 가로축 (x축)에, 각 금속의 측정값을 세로축 (y축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.2 표준물질첨가법

7.2.2.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액 (50 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취하고, 시료에 첨가한 것과 동일량의 내부표준용액 (10 mg/L)을 넣는다. 이를 시료와 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수로 표선까지 채운다.

7.2.2.2 이 용액을 유도결합플라즈마 토치에 분무하여 분석 대상 금속의 농도 (mg/kg)를 가로축 (x축), 금속의 측정값 (A_x)과 내부표준물질의 측정값 (A_i)의 비를 세로축에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리에서 얻은 시험용액을 원자발광광도계를 이용하여 납은 (283.3 / 217.0) nm, 카드뮴은 228.8 nm의 파장에서 측정한다.

7.3.2 시료에서 측정한 금속의 측정값을 검정곡선의 y 값에 대입하여 농도 (mg/L)를 계산한다. 시료가 검정 범위를 벗어날 경우 바탕용액으로 적절히 희석한다.

8.0 결과보고

8.1 분석대상물질의 농도 계산

8.1.1 검정곡선에서 얻어진 각 금속의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 시료 중에 금속 농도를 계산한다.

$$\text{도료 중 금속의 농도 (mg/kg)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times V \times f \quad (\text{식 1})$$

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도 (mg/L)
 C_0 : 검정곡선에서 얻어진 시약바탕시료의 금속 농도 (mg/L)
 V : 시험용액의 부피 (여기서는 0.1 L)
 W_d : 시료의 건조중량 (kg)
 f : 회석배수

8.2 결과의 표기

8.2.1 농도 측정 결과는 mg/kg으로 표기하며 유효숫자 셋째 자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 둘째 자리로 표시한다.

8.2.2 모든 농도 결과는 정량한계를 적용하여 나타내고 정량한계 미만은 불검출로 표시하며 정량한계 값을 같이 제시한다.

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 7000A, Atomic Absorption Methods, 1992

9.2 US EPA Method 7000B, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry, 1992

9.3 KS M 6956, 재활용 고무 분말의 유해물질 측정방법, 2024

9.4 포장재의 중금속 함량 권장기준 및 시험방법 등에 관한 고시, 환경부, 2015

10.0 부록

표 1. 유도결합플라즈마-원자발광분광법에 의한 금속별 측정파장 및 불꽃기체

금속 종류	선택파장 1 (nm)	선택파장 2 (nm)	불꽃기체
납	220.353	217.001	Ar ¹⁾
카드뮴	228.802	214.440	Ar ¹⁾

¹⁾ 아르곤 가스

표 2. 정도관리 목표값 (mg/kg)

항목	정도관리 목표				정확도 (%)	정밀도 (%)
	방법	검출한계	정량한계	검정곡선		
고무, 합성수지	납	20	60	결정계수 (R^2) 값이	75 ~ 125	± 25
	카드뮴	10	30	0.99 이상 또는	75 ~ 125	± 25
목재, 종이, 섬유.	납	10	30	감응계수 (RF)의	75 ~ 125	± 25
	카드뮴	10	30	상대표준편차가	75 ~ 125	± 25
				20 % 이내	75 ~ 125	± 25

표 3. 유도결합플라즈마-원자발광분광법 분석 조건(예)

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1 100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

표 4. 합성고무 중 납, 카드뮴의 QA/QC 항목 시험소간 교차분석 결과(예) (mg/kg)

항목	구분	AAs		ICP		Q A / Q C
		습식	마이크로파	습식	마이크로파	목표값
납	방법검출한계	5.9 ~ 20.5	2.8 ~ 17.2	2.5 ~ 9.7	0.9 ~ 7.8	20
	정량한계	18.9 ~ 65.4	8.8 ~ 54.7	7.9 ~ 30.9	2.0 ~ 24.9	60
	정확도 (%)	76.2 ~ 119.1	97.1 ~ 99.1	87.6 ~ 91.9	81.2 ~ 105.1	75 ~ 125
	정밀도 (%)	2.1 ~ 11.9	2.4 ~ 7.4	6.9 ~ 14.0	1.8 ~ 11.2	± 25
카드뮴	방법검출한계	0.6 ~ 7.9	0.9 ~ 8.0	1.0 ~ 5.7	0.5 ~ 2.2	10
	정량한계	1.9 ~ 25.2	2.9 ~ 25.5	3.1 ~ 18.0	1.5 ~ 6.9	30
	정확도 (%)	89.1 ~ 107.3	95.7 ~ 134.7	78.0 ~ 108.6	72.0 ~ 102.3	75 ~ 125
	정밀도 (%)	0.9 ~ 10.9	2.3 ~ 14.1	8.8 ~ 9.3	2.4 ~ 8.1	± 25

표 5. 목재 중 납, 카드뮴의 QA/QC 항목 시험소간 교차분석 결과(예) (mg/kg)

항목	구분	AAs		ICP		Q A / Q C
		습식	마이크로파	습식	마이크로파	목표값
납	방법검출한계	4.7	1.4	3.6 ~ 4.7	2.2 ~ 6.4	10
	정량한계	15.0	4.5	11.4 ~ 14.9	80.8 ~ 105.4	30
	정확도 (%)	96.6	101.9	57.7 ~ 100.6	87.0 ~ 102.9	75 ~ 125
	정밀도 (%)	2.1	4.4	1.6 ~ 2.2	2.0 ~ 8.5	± 25
카드뮴	방법검출한계	0.5 ~ 4.3	1.1 ~ 5.5	0.6 ~ 1.4	0.6 ~ 1.0	10
	정량한계	1.5 ~ 13.7	3.5 ~ 17.6	2.0 ~ 4.5	2.0 ~ 3.1	30
	정확도 (%)	100.7 ~ 110.0	91.3 ~ 108.6	86.3 ~ 103.1	82.1 ~ 107.4	75 ~ 125
	정밀도 (%)	1.5 ~ 2.2	1.5 ~ 3.2	0.7 ~ 4.7	1.2 ~ 4.1	± 25