

CCA 방부목재 - 원자흡수분광광도법

2024

(Wood by CCA Preservation - Atomic Absorption Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 방부 처리된 목재를 산을 사용하여 시료를 분해한 후 원자흡수분광광도계로 CCA(chromated copper arsenate) 방부제의 주성분인 크로뮴, 구리, 비소의 농도를 정량하여, CCA로 처리된 방부목재 사용 여부를 판정하기 위한 시험방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 “포장재의 중금속 함량 권장기준 및 시험방법 등에 관한 고시, (2015)”과 “EPA method 3051, microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, 1994”를 인용하였으며, 방부 처리된 목재 중에 함유된 구리, 크로뮴, 비소의 함량 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험에 의한 방부목 중의 크로뮴, 구리, 비소의 정량한계는 표 2와 같다.

1.3 간섭물질

1.3.1 광학적 간섭

1.3.1.1 분석하고자 하는 원소의 흡수파장과 비슷한 다른 원소의 파장이 서로 겹쳐 비이상적으로 높게 측정되는 경우이다. 또는 다중원소램프 사용 시 다른 원소로부터 공명 에너지나 속빈음극램프의 금속 불순물에 의해서도 발생한다. 이 경우 슬릿 간격을

좁힘으로써 간섭을 배제할 수 있다.

1.3.1.2 시료 중에 유기물의 농도가 높을 경우 이들에 의한 복사전 흡수가 일어나 양 (+)의 오차를 유발하게 되므로 바탕선 보정 (background correction)을 실시하거나 분석 전에 유기물을 제거하여야 한다.

1.3.1.3 용존 고체 물질 농도가 높으면 빛 산란 등 비원자적 흡수현상이 발생하여 간섭이 발생할 수 있다. 바탕값이 높아서 보정이 어려울 경우 다른 파장을 선택하여 분석한다.

1.3.2 물리적 간섭

물리적 간섭은 표준용액과 시료 또는 시료와 시료 간의 물리적 성질(점도, 밀도, 표면 장력 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 뜯든 상태로 만들기에 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

원자흡수분광법에서 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 속빈음극램프 (HCL, hollow cathode lamp)

원자흡수 측정에 사용하는 가장 보편적인 광원으로 네온이나 아르곤가스를 (1 ~ 5) torr의 압력으로 채운 유리관에 텅스텐 양극과 원통형 음극을 봉입한 형태의 램프이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원자흡수분광광도계

원자흡수분광광도계 (AAS, atomic absorption spectrophotometer)는 일반적으로 광원부, 시료원자화부, 과장 선택부 및 측광부로 구성되어 있으며 단광속형과 복광속형으로 구분된다. 다원소 분석이나 내부 표준물질법을 사용할 수 있는 복합채널형 (multi - channel)도 있다.

3.1.1 광원램프

원자흡수분광광도계에 사용하는 광원으로 좁은 선폭과 높은 휘도를 갖는 스펙트럼을 방사하는 속빈음극램프 전극 없는 방전램프이 사용 가능하며, 단일과장램프가 권장되나

다중과장램프도 사용 가능하다.

3.1.2 가스

3.1.2.1 원자흡수분광광도계에 불꽃을 만들기 위해 가연성 가스와 조연성 기체를 사용하는데, 일반적으로 가연성 가스로 아세틸렌을 조연성가스로 공기를 사용한다.

3.1.2.2 수소-공기와 아세틸렌-공기는 거의 대부분의 원소 분석에 유효하게 사용할 수 있으며 특히 수소-공기는 원자 외 영역에서 불꽃자체에 의한 흡수가 적기 때문에 이 파장영역에서 흡수선을 갖는 원소의 분석에 적당하다.

3.1.2.3 어떠한 종류의 불꽃이라도 가연성 가스와 조연성 가스의 혼합비는 감도에 크게 영향을 주므로 금속의 종류에 따라 최적혼합비를 선택하여 사용한다.

3.2 전기로

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

3.3 자기 도가니

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

3.4 가열판

온도조절기가 부착된 것을 사용한다.

3.5 유리기구

100 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.

3.6 코니칼 비커

3.7 거름종이

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

3.8 시계접시

3.9 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.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

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

진한 질산을 사용한 바탕시험결과에서 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.2 질산(1 + 1)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 300 mL 넣은 다음 질산(4.1.1) 500 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.3 과산화수소수(H_2O_2 , hydrogen peroxide, 분자량: 34.02, 순도 30%)

4.1.4 염산 (HCl, hydrochloric acid, 분자량: 34.02 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 ~ 38 %)

염산(4.1.4)을 사용한 바탕시험 결과에서 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.5 정제수

시약용 정제수를 사용하며 바탕시험 할 때 분석물질이 검출되지 않아야 한다.

4.2 표준용액

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

4.2.1 표준원액

4.2.1.1 구리 표준원액(1 000 mg/L)

구리 금속(99.9 % 이상) 0.1 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 표준용액을 사용한다.

4.2.1.2 크로뮴 표준원액(1 000 mg/L)

크로뮴 금속(99.9 % 이상) 0.1 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 표준용액을 사용한다.

4.2.1.3 비소 표준원액(1 000 mg/L)

삼산화비소 (arsenic trioxide, As_2O_3 , 분자량 : 197.84) 0.1320 g을 정제수 50 mL와 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH , 분자량 : 35.05) 1 mL 혼합용액에 녹이고 서서히 가열하여 식힌다. 다시 질산 2 mL로 중화시킨 후 정제수로 표선까지 맞추어 조제하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.1 혼합 표준용액

구리 표준원액(1 000 mg/L)과 크로뮴표준원액(1 000 mg/L) 10 mL와 비소 표준원액(1 000 mg/L) 50 mL를 각각 정확히 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 질산(1 + 3) 20 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다. 이 혼합표준용액 1 mL는 구리와 크로뮴은 10 µg, 비소는 50 µg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 대상시설 및 채취 지점의 선정

5.1.1 어린이활동공간(특히 어린이 놀이터 등 실외 공간) 내에 펜스, 의자, 파고라 등 목재로 구성된 설치물을 점검 대상 시설로 선정한다.

5.1.2 점검 대상 시설을 XRF 간이 측정기를 사용하여 크로뮴, 구리, 비소의 농도를 측정하여 측정대상 물질의 농도 합이 500 mg/kg 이상이거나 비소의 농도가 50 mg/kg 이상일 경우 CCA 방부목재로 판단하여 시료를 채취한다.

5.2 시료채취 및 관리

5.2.1 시료채취 대상 시설의 목재를 칼 등의 도구를 사용하여 표면부분과 표면 1 cm 이내 부위에서 시료를 약 5 g정도 채취한다.

5.2.2 채취한 시료는 건조한 후 가위나 커터 등을 이용하여 약 2 mm 이하의 크기로 자른 후 30 mesh 이하로 분쇄하여 이를 시험분석용 시료로 사용한다.

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 07001 정도보증/정도관리”에 따라 산정한다. 해당 금속류가 없는 것으로 확인된

목재에 표 2의 정량한계 부근의 농도가 되도록 해당 금속류의 표준용액을 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 검출한계와 정량한계는 표 2에서 제시한 정도관리 목표값 이내여야 한다.

6.2 시약바탕시료의 분석

시료 군마다 1개의 시약바탕시료 (reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0 항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 7.2 항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 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 07001 정도보증/정도관리”에 따라 산정한다. 동일한 매질의 인증표준시료 또는 표 2 정량한계의 (1 ~ 10) 배의 같은 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 항의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (% RSD)로, 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로써 나타내고 그 값은 표 2의 정도관리 목표값 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 시료 군마다 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 질산-과산화수소수-염산 분해법

7.1.1.1 5.2 항에 따라 각 대상 재료에서 채취한 시험분석용 시료로부터 측정 대상 원소의 함량분석에 필요한 양 (0.5 ~ 2.0) g을 코니칼 비커에 옮긴 후 1 mg 단위까지 무게를 잰다.

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

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

7.1.1.4 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.

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

7.1.1.6 시료 액량이 5 mL 정도가 되면 가열을 멈추고 상온에서 식힌 후 진한 염산

10 mL를 넣고 갈색 연기가 없어질 때까지 가열한다.

7.1.1.7 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.

7.1.1.8 따로 시험 시료를 넣지 않은 상태로 7.1.1.1 ~ 7.1.1.7의 과정을 반복하여 바탕 시험 용액을 조제한다.

7.1.2 질산분해-마이크로파 분해법

7.1.2.1 PTFE 용기에 시료를 약 (0.2 ~ 2.0) g을 취한 후 1 mg까지 무게를 정확히 달고 진한 질산 10 mL^[1]를 넣은 후 용기를 막고 적용할 수 있는 마이크로파 오븐으로 옮긴다.

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

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

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

7.1.2.5 따로 시험 시료를 넣지 않은 상태로 7.1.2.1 ~ 7.1.2.4의 과정을 반복하여 바탕시험 용액을 조제한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 검정곡선법

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

7.2.1.1 3개 ~ 5개의 100 mL 부피플라스크에 혼합표준용액(4.2.1)을 (0 ~ 20) mL 사이의 농도로 단계적으로 취하여 넣은 후 정제수로 표선을 맞춘다. 단, 정량한계 이상 농도를 3개 이상 포함하여야 한다.

7.2.1.2 이하 7.3 항과 같은 방법으로 시험하여 금속의 양과 흡광도와의 관계를 구한다.

7.2.1.3 금속의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.2 표준물질첨가법

7.2.2.1 시료 적당량 (30 mL 미만)을 (3 ~ 5) 개의 50 mL 부피플라스크에 동일한 양을 첨가한다.

7.2.2.2 혼합표준용액 (10 mg/L)을 시료의 농도에 따라 (0 ~ 10) mL부터 순차적으로 30 mL까지 시료가 들어 있는 부피플라스크에 단계적으로 첨가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.2.2.3 작성된 관계식으로부터 관계식의 기울기와 절편을 구하고 8.1 표준물질첨가법에 의한 계산식에 따라 농도를 구한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리에서 얻은 시험용액을 원자흡광광도계를 이용하여 구리는 324.7 nm, 크로뮴은 357.9 nm, 비소는 193.7 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.

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

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 : 실험에 사용된 시료량 (kg)

f : 희석배수

8.2 결과의 표기

8.2.1 농도 측정 결과는 mg/kg으로 표기하며 유효숫자 셋째자리까지 구하고 반올림하여, 결과는 둘째자리로 표시한다.

8.2.2 측정된 크로뮴, 구리, 비소의 농도 비율이 약 1 : 2 : 1 또는 2 : 1 : 2이고^[2] 비소의 함량이 50 mg/kg 이상일 경우 CCA 방부목재로 판정한다.

8.2.3 모든 농도결과는 정량한계를 적용하여 나타내고 정량한계 미만은 불검출로 표시하며 정량한계 값을 같이 제시한다.

9.0 참고문헌

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

[2] CCA 방부제의 경우 크로뮴, 구리, 비소의 함량이 일반적으로 1 : 2 : 1 또는 2 : 1 : 2를 나타내나, 사용기간에 따라 비율이 다르게 나타나도 비소의 함량이 50 mg/kg 이상일 경우 CCA 방부목재로 판정한다.

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

9.3 목재 제품 표준 시험방법, AAs를 이용한 방부처리약제 및 목재의 Cu 분석방법, 한국임업진흥원, 2012

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

10.0 부록

표 1. 원자흡수분광광도법에 의한 금속별 측정파장 및 불꽃기체

금속 종류	측정 파장 (nm)	불꽃기체
구리	324.7	A-Ac
크로뮴	357.9	A-Ac
비소 ^[3]	193.7	A-Ac

* A-Ac : 공기-아세틸렌

표 2. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
검출한계	구리 10 mg/kg, 크로뮴 20 mg/kg, 비소 5 mg/kg
정량한계	구리 30 mg/kg, 크로뮴 60 mg/kg, 비소 15 mg/kg
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.99 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 < 20 %
정확도 (%)	상대표준편차가 25 % 이내
정밀도 (%)	75 ~ 125 %

[3] 원자흡수분광광도법으로 비소를 분석할 때는 환원기화법을 사용한다.

표 3. CCA 방부목에 함유된 금속의 QA/QC 항목의 시험소간 비교분석 결과 (mg/kg)

구분 항목		AAs		ICP		QA/QC 목표값
		습식	마이크로파	습식	마이크로파	
구 리	검출한계	1 ~ 2.2	2.5 ~ 5.6	0.5 ~ 1.6	1.2 ~ 3.5	10
	정량한계	3.0 ~ 7.1	7.8 ~ 18.0	1.4 ~ 5.1	3.7 ~ 11.0	30
	정확도 (%)	99.4 ~ 104.9	98.5 ~ 102.9	99.7 ~ 101	97.4 ~ 110.3	75 ~ 125
	정밀도 (%)	1.2 ~ 1.4	3.1 ~ 3.8	5.7 ~ 8.3	1.6 ~ 8.8	± 25
크 로 목	검출한계	7.3 ~ 10.7	3.6 ~ 19.6	1.4 ~ 3.6	1.2 ~ 5.6	20
	정량한계	23.2 ~ 34.2	11.3 ~ 62.5	4.3 ~ 9.8	3.9 ~ 17.9	60
	정확도 (%)	83.2 ~ 107	98.0 ~ 101	93 ~ 102.6	95.2 ~ 108.2	75 ~ 125
	정밀도 (%)	4.3 ~ 12.8	2.3 ~ 10.1	1.5 ~ 4.0	1.0 ~ 3.6	± 25
비 소	검출한계	-	1	4 ~ 14.3	15.5 ~ 15.9	5
	정량한계	-	2.9	12.7 ~ 45.6	49.4 ~ 50.7	15
	정확도 (%)	-	84.6	96.1 ~ 101	95.8 ~ 100.8	75 ~ 125
	정밀도 (%)	-	13.7	0.8 ~ 3.4	2.1 ~ 8.1	± 25

※ 비소의 경우, ICP는 직접 분석하고 AAs는 환원기화법을 사용하여 검출한계 및 정량한계 값은 큰 차이가 있음