

KRISS/TR--2020-028

바이오 연료제품 시험검사를 위한 측정 가이드
Measurement guide for bio-fuel product testing

2020. 11. 30.

한국표준과학연구원

이 측정가이드는 측정·시험 절차가 없는 신제품(기술)에 대한 신뢰성 제고를 위해 개발되었습니다. 현재까지의 축적된 경험과 과학적 사실에 근거해 해당분야 전문가에 의해 작성되었고 새로운 과학적 타당성이 확인될 경우 언제든지 개정될 수 있습니다.

또한, 이 측정가이드에 기술된 내용은 권고사항으로 법적인 구속력을 갖지 않습니다. 제시된 방법은 최신의 규정과 과학적 근거를 바탕으로 기술한 것으로 추후 관련 규정 개정 및 과학의 발전으로 수정 될 수 있습니다.

이 측정가이드에 대한 의견이나 문의사항이 있을 경우 한국표준과학연구원 중소기업협력그룹으로 연락주시기 바랍니다.

전화번호: (042) 868-5411

측정가이드 제·개정 이력

개정 번호	일 시	개정사유	작 성 자	
			소 속	성 명
0	2020.11.	최초 제정	한 국 표 준 과 학 연 구 원	서 정 기
최종 제·개정 심의위원			한 국 과 학 기 술 원 (주)대덕분석기술연구소 (주)대덕분석기술연구소 한 국 지 질 자 원 연 구 원	김상돈 김건한 오무혁 최병인

※ 심의위원 명단은 '가나다' 순서임.

목 차

1. 개 요	5
2. 적용범위	5
3. 인용 표준	6
4. 참고문서 및 문헌	7
5. 용어의 정의	7
6. 시험내용	8
7. 필요장비 명세 및 성능	9
8. 준비사항	10
8.1 샘플 준비	10
8.2 실험 조건 설정	13
9. 시험방법	14
9.1 측정 절차	14
9.2 시험 결과	14
10. 시험결과의 해석	19
11. 정도 관리	25
12. 정밀도 및 정확도	28
13. 방법 검출한계 및 정량 한계	29
14. 고품바이오연료인 목탄 및 성형 목탄 측정에 대한 가이드	32

바이오 연료제품 시험검사를 위한 측정 가이드

Measurement guide for bio-fuel product testing

1. 개요.

- 본 가이드 연구개발은 2019년 히든챔피언 육성사업의 기술 상용화 과제로 완성된 고품질 바이오연료 제품의 품질측정용 표준시료 4종을 활용하여, ISO17022-1 Solid bio-fuel 품질기준을 바탕으로 고품질 바이오 연료의 미량 정성, 정량분석에 유효한 측정 장비인 ICP-OES와 ICP-MS의 성능적인 차이와 측정 결과의 비교평가를 통하여 정량적인 분석 방법을 각 분석기관에 신뢰성 있게 가이드를 수행하기 위한 목적으로 진행되었다.
- 아울러 이러한 결과를 바탕으로 국내 바이오 연료 제품의 생산기관이나 수입업체에 대한 분석, 시험기관에서 발행하는 시험성적서의 신뢰성 확립에 기여 함으로서, KS규격 및 ISO 품질기준에 적합한 바이오 연료가 원활하게 보급되어, 환경 중의 유해 물질 오염과 배기가스와 미세먼지 등의 대기오염 방지에도 일익을 담당할 수 있으며, 고품질 바이오 연료의 사용 확대로 신재생에너지의 안전성 확보와 사용량 증가에도 일익을 담당할 수 있을 것으로 예상된다.
- 또한 궁극적으로는 본 가이드 연구개발이 바이오 연료 제품에 대한 품질검사의 신뢰성 있는 기반을 만들어서, 국내 고품질 바이오 연료 측정기관 (화력발전소 품질관리부서, 고품질 바이오 연료 생산기관, 고품질 바이오 연료 품질검사 전문기관 등)에서 표준화된 문서로 활용될 것으로 기대된다.

2. 적용 범위

- 전 세계적으로 오존층을 파괴하는 온실가스 감축 방안으로 기존에 사용하고 있는 화석 연료를 친환경 신재생에너지로 분류되는 고품질 바이오 연료를 사용하는 바이오매스 에너지로 대체해 오고 있다.
- 이렇게 최근 바이오 연료 제품의 사용량이 증가함에 따라 환경 중에 유해 성분을 발생시키는 휘발성 유기화합물과 중금속 성분 및 무기물의 정성, 정량분석과 바이오연료의 발열량, 회분, 수분 등을 측정하는 품질시험의 중요성이 매우커지고 있는 상황이다.
- 그러나 현재 국내에서는 고품질 바이오 연료 제품 표준시료의 공급이 원활하지 않고, 유도결합플라즈마 발광광도법 (ICP, Inductively Coupled Plasma)를 이용한 정밀한 정성, 정량분석이 표준화되어있지 않아 고품질 바이오 연료 제품 시험검사를 위한 측정 가이드가 절실하게 필요하다.
- 이에 고품질 바이오 연료 제품의 중요 분야인 성형목탄 및 목탄의 무기물 함량 분석 방법으로 유도결합플라즈마 질량분석기(이하 ICP-MS)를 이용한 분석방법을 새롭게 확립하기 위하여, 현재 많은 목재 제품 검사기관에서 사용하고 있는 유도결합플라즈마 발광분광기(이하 ICP-OES)를 이용한 분석방법과 비교 검토를 통해 좀 더 신뢰성있고 재현성 있는 측정 결과를 도출하기 위한 시험방법을 제시하고자 본 가이드 개발을 수행하였다.

- 아울러 본 가이드 개발과제의 수행을 통하여 성형목탄 및 목탄의 미량금속 분석에 대한 국내·외의 분석 방법과 일반적인 농도 범위를 조사하고, 시료의 전처리 조건별 전처리 방법과 분석 조건을 확립하기 위하여 노력하였다.
- 또한 기존에 사용하던 ISO 16968:2015 분석방법과 EPA 3050B 분석방법에 대한 한계를 인식하고 성형목탄 및 목탄에 대해 미량의 무기 금속을 분석하기 위한 새로운 시험법을 적용하고자 조건별로 전처리와 분석을 시도하였다.
- 이러한 결과로 현재 사용되고 있는 성형목탄 및 목탄에 대한 ISO 16968:2015 분석 방법과 바륨의 분석 방법인 EPA 3050B 분석 방법은 그 적용 범위와 분석목적에서 명확하게 성형목탄과 목탄을 포함하고 있지 않으므로, 이런 이유로 본 가이드 개발을 통하여 새로운 분석 방법을 정립하여 보다 신뢰성 있는 결과를 산출하고 분석기관 간의 편차를 줄임으로서 관련 법률과 현행제도의 기준을 확립하는데 원활하게 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

3. 인용 표준

(1). 국내 분석 방법인 KS M 1802:2003

매질이 유사한 활성탄 시험방법으로 무기물로는 철(Fe), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 비소(As)에 대한 시험방법으로 원자흡광광도계(AAS)로 분석한다.

(2). 해외 분석방법인 ISO 16968:2015

Solid biofuels 에 대한 미량금속 분석방법으로 적용되는 매질은 목질계, 초본계, 반탄화 바이오매스까지 적용된다. 시료는 반탄화(Torrefaction)와 생체유기물의 경향이 남아있기 때문에 간단한 산처리 조건에도 쉽게 산화되고 분해되지만 탄화(Char)는 생성되는 조건부터 다르고 대부분의 기질이 화석연료처럼 암석질화 되기 때문에 간단한 산 처리 조건으로는 쉽게 분해되기가 어렵다. 전처리는 Resistance Heating(오븐)과 Microwave Heating(초단파발생장치)를 사용하며, 측정 방법은 ICP-MS, ICP-OES, GF-AAS, HG-AAS, CV-AAS 등을 이용하여 미량 무기 금속들을 분석한다.

(3). ASTM D6349-13

해당 규격은 석탄, 코크스 그리고 연소 잔여물에 대해 주요원소를 ICP-OES로 분석하는 방법이다. 일반적으로 전형적인 바이오매스 가공 제품에 비해 규소 함량이 높아 분해 조건이 상당히 까다로운 부분이 있다. 해당 규격의 시험 절차는 용제를 이용하여 용융시켜 분해가 잘되는 물질로 전환 후 산분해 하여 분석하는 방법으로 측정 방법은 ICP-OES를 이용하여 무기 원소들을 분석한다.

(4). ASTM D6357-19

해당 규격은 미량 중금속을 대상으로 하는 규격으로 ASTM D6349에 비해 많은 시료량을 필요로 한다. 때문에 불산, 질산, 염산 등이 다량 사용되므로 시약 내에 존재 할수 있는 바탕 원소 값이 많이 상승할 수 있다. 또 규산염을 불산으로 휘산 시키면서 분해하기 때문에 오픈형 분해 방법으로 ICP-OES를 이용하여 미량 원소들을 분석한다.

4. 참고문서 및 문헌

- (1). KS A ISO/IEC 17025, 시험기관 및 교정기관의 자격에 대한 일반 요구사항
- (2). 폐 바이오매스 자원을 이용한 Bio-SRF 제조와 환경유해성분에 관한 연구, 동신대학교 대학원 에너지 환경공학과, 2019. 8
- (3). 국내 고형연료제품의 환경성 향상을 위한 품질특성 분석 연구, 서울시립대학교 도시과학대학원 환경공학과, 2018. 8
- (4). ISO 16968 : 2015 Solid biofuels — Determination of minor elements
- (5). EPA 3050B Method, ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS
- (6). ASTM D6349-13, Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, 2013
- (7). 기기분석지침, 한국과학기술연구원(KIST), 1993
- (8). ISO17225-2 (2014), 고형바이오 연료 우드펠릿의 품질기준.
- (9). 국립산림과학원 품질기준 (고시: 국립산림과학원 2018-8호), 고형바이오 연료 중 목재펠릿, 목탄, 성형목탄 등의 시험검사.
- (10). 환경부 고시(고시: 제 2014-135호), 고형연료제품 품질시험 분석방법

5. 용어의 정의

(1). 전처리

정량 전까지의 모든 조작으로 샘플링, 분쇄, 혼합, 균질화, 칭량, 분해, 회화, 연소, 용융, 농축, 증류, 감압 등 다양한 방법을 이용하여 시료를 측정 장비 또는 측정하는 원소의 특성에 맞게 처리하는 과정을 말하며, 시료 내의 유기물을 완전히 제거하여야 하고 측정 원소를 용액 안에 남아있게 처리하면서 방해 성분을 제거하고 매트릭스를 일치시켜야 함

(2). 샘플링

샘플링은 대표시료를 취하는 것으로 혼재되어있는 불균질한 물질을 균질화하여 분석자가 취하는 시료량이 전체를 대표할 할 수 있도록 하는 과정

(3). 가압산분해

대표적인 방법이 초단파분해장치(Microwave digestion)과 같은 밀폐형 분해 방법으로 용기

내에 열원을 가하여 고온/고압의 상태로 분해하는 방법을 말하며, 장점으로는 시료의 오염이나 손실이 거의 없고 휘발성 원소의 손실이 적으며, 산이 증발하거나 세기가 감소되지 않지만, 단점으로는 시료량에 제한이 있으며 특정조건 하에서 이전 처리된 시료가 용기 내에 침착되어 다음 시료에 영향을 줄 수 있는 것으로 추정됨.

(4). 건식회화

시료량을 많이 가져갈 수 있어 분석 결과의 재현성이나 신뢰성이 높은 전처리 방법으로 다량의 유기물이 함유된 시료에 대해서 유기물을 날리는 과정을 포함하는 것을 말하며, 습식회화법에 비해 시약의 사용량이 적을 수 있어 시약으로부터의 오염을 보호할 수 있고, 수소화물이나 할로젠화물 또는 산화물 등의 휘발성이 있거나 수은, 비소, 셀레늄 안티몬과 같이 고온에서 증발되는 원소에 대해서는 적용하기 어려울 수 있음

(5). 습식회화

(1) 산과 같은 용매를 이용하여 시료를 용매 내에 반응시킴으로서 전 처리 하는 방법으로 유기물을 분해하는데 가장 많이 이용되고 있는 방법을 말하며, 시료의 양이나 산의 양을 조절하기가 용이하고 반응의 진행과정을 관찰하면서 분해할 수 있지만 가열하면서 산의 세기가 지속적으로 감소 해 산을 계속적으로 추가해 주어야 하는 관계로 휘발성 원소들의 손실 가능성이 높음. 또 시료, 분석성분에 따라 산의 배합이나 종류를 달리해서 전 처리 해야 함

(6). 중량법(Gravimetric method)

용어 그대로 중량을 측정 수단으로 하여 분석하는 방법으로 일반적으로는 용매를 사용하고 타겟물질과의 반응성을 토대로 침전, 용해 등의 방법을 이용하여 남은 물질의 중량을 분석하는 방법을 말하며, 화학반응에 대한 기본지식이 많아야 하고 높은 함량에 대해서는 기기 분석법보다 좋은 재현성을 얻을 수 있으나, 분석하는데 오랜 시간이 소요되고 타겟 물질이 미량일 경우 정확한 결과를 얻기 어려움

(7). 예비분해시험

소량의 시료를 이용하여 각종 전처리 방법을 시도함으로써 가장 신속하고 확실한 전처리 방법을 찾기 위해 하는 전처리 기술로 예비분해를 진행 함으로써 분석에 소요되는 불필요한 시간을 줄일 수 있음

6. 시험내용

고형바이오 연료 제품인 성형목탄의 무기물 함량 분석은 목재 제품의 규격과 품질기준에 따라 비소, 카드뮴, 크롬, 구리, 납, 니켈, 아연 등은 EPA 3050B 분석법을 적용하였고 수은은 EPA 3051A 분석법을 적용하였다. 그리고 2019년부터 성형목탄의 구리, 니켈, 크롬, 아연

에 대해서 규제가 적용되지 않고 있고, 목탄의 무기물 함량도 성형목탄과 함께 규제함으로써 Solid biofuels의 국제규격인 ISO 16968:2015를 도입하여, 성형목탄의 착화제 성분으로 사용되는 질산바륨에 대해서만 바륨 성분을 규제하는 것으로 되어있지만 비소나 수은은 전처리 과정에서 휘발성이 있는 중금속 물질임에도 불구하고 해당 시험방법들은 산을 휘산시키는 오픈 형 전처리 방법이라 실제적으로는 비소나 수은이 손실될 수 있는 가능성을 고려하지 않은 시험 방법이다. 또 비소의 경우는 성형목탄의 구이용에서는 1.0 mg/kg, 산업용 및 착화용에서는 5.0 mg/kg 이하로 규제되고 있고, 목탄에서도 1 mg/kg 이하로 규제되고 있지만, 현재 적용하고 있는 시험방법은 ICP-OES에 대한 비소의 감도를 고려하지 않은 채 적용한 시험방법이라 할 수 있다. 이런 이유로 본 연구에서는 해외 및 국내의 다른 시험방법을 적용해 보았고, 이와 함께 적절한 장비 선정 및 전처리 방법을 통해 규격에서 요구되는 검출한계 및 정량한계를 함께 도출하기 위해 노력 하였다.

7. 필요장비 명세 및 성능

(1). 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)

유도자기장을 이용하여 아르곤 기체를 플라즈마화 시킨 후(온도가 약 6000 K ~ 10000 K) 시료가 주입되면 원소들이 고온으로 인해 원자화 또는 이온화되고 이때 각 원소들이 가속기와 사중극자(Quadrupole)을 통과하며 낮은 질량부터 높은 질량의 원소로 분리되어 검출기에서 분석되는 원리를 이용한 장비로서 ICP-OES보다 100 ~ 1000배 정도로 검출한계가 낮으며 ICP-MS로 측정할 수 있는 원소들의 대부분은 ng/L 정도의 검출한계를 갖고 있다. 이와 같이 ICP-MS는 질량분석이 가능하므로 동위원소비를 측정할 수 있으며, Isotope tracer 실험이나 동위원소 희석법을 이용한 원소분석을 할 수 있다.

(2). 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-OES)

유도자기장을 이용하여 아르곤 기체를 플라즈마화 시킨 후(온도가 약 6000 K ~ 10000 K) 시료가 주입되면 함유된 원소들이 고온으로 인해 원자화 또는 이온화 되며 각 원소들이 특정 파장의 빛을 방출하게 되는데 방출되는 빛을 파장별로 분산시키는 단색화 장치(Monochromator)또는 다색화장치(Polychromator)에서 분산되어 검출기에 각 파장별로 빛의 세기를 측정하는 것으로 함유된 원소의 종류와 함량을 측정할 수 있는 원리를 이용한 장비로서 ICP-OES는 높은 온도의 광원을 사용하므로 높은 감도를 갖고 있고, 희토류 원소에 대해 탁월한 감도를 가지며 동시에 다원소를 분석할 수 있다. 또한 검정곡선의 넓은 범위까지 직선성을 갖고 있어서 한 개의 검정곡선으로 낮은 농도뿐 아니라 높은 농도까지 정량을 할 수 있다

(3). 수은분석기

열분해 방식(Thermal decomposition process)의 원자흡수분광법으로, 산소가스의 흐름속에서 시료를 가열하여 분해하고 수은을 끓는점 온도로 증기화하여 금 아말감(gold amalgamation)에 흡착시킨 후 다시 탈착되는 온도까지 가열하여 원자흡수분광기로 검출하는 원리를 적용한 것으로 측정 파장은 253.65nm 이며, 0 ng ~ 1,500 ng 범위의 수은 측정이 가능하다. 또 수은분석기는 ICP-OES, ICP-MS와 다르게 시료주입장치가 따로 필요하지 않아 수은 분석 시 발생할 수 있는 메모리 효과에 대한 제한이 없다. 아울러 다른 CV-AAS나 ICP-MS에 비해 상당히 높은 재현성과 검출한계를 가지고 있고 전처리가 별도로 필요하지 않아 열처리에 의한 손실의 우려가 적다.

(4). 초단파분해장치(Microwave digestion)

초단파를 조사하여 시료 내 용매의 분자활동을 활발하게 함으로써 열이 발생하고 밀폐용기 내에 용매의 기화로 인해 가압 산분해를 할 수 있는 장치로 고온/고압의 상태를 유지하여 분해 활동을 촉진시켜 어려운 물질의 분해 또는 분해시간을 단축시킬 수 있다.

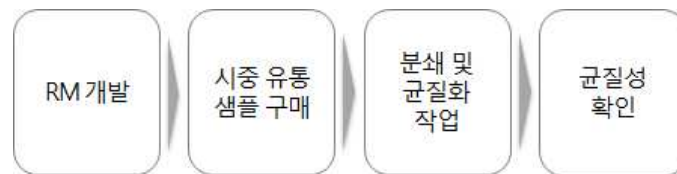
(5). Heating block

열원을 이용하여 용매를 끓여 시료를 분해하는 장치로 분해시간이 길어지는 단점이 있으나 분해과정을 육안으로 확인이 가능하고 때에 따라 실시간으로 산을 추가하는 것이 가능하다는 장점이 있다.

8. 준비사항

8.1 샘플 준비

성형목탄(착화제(유), 착화제(무)), 목탄(국내산, 수입산)에 대해 대표시료 준비를 그림 1과 같이 수행하였다.



<그림 1> 샘플 준비 과정

(1). 시료준비 및 파쇄

4개의 성형목탄 및 목탄 시료 군에 대해 시험의 목적에 맞게 시료의 입도별로 구분하기 위한 과정을 진행하였고, 분쇄장비 사용에 알맞은 크기로 시료를 망치 등을 이용하여 1차로 분쇄를 하였으며, 해머크러셔를 이용하여 2차 분쇄를 진행하였다. 또 2차 분쇄 결과로 원하는 입도에 도달하지 못해, 다시 3차 분쇄를 진행하였고, 3차 분쇄는 디스크 밀 방식의 분쇄장비인 미분쇄기(Pulverizer)를 이용하여 입도가 고르게 나올 수 있도록 분쇄시간을 조절해 가며 예비분쇄와 본 분쇄 과정을 진행하였다.

		
1차 분쇄시료	2차 분쇄시료	3차 분쇄시료
		
1차 분쇄장비	2차 분쇄장비	3차 분쇄장비

<그림 2> 단계별 분쇄시료 및 분쇄 장비

이렇게 분쇄된 4개 시료에 대한 입도는 각각 4개 군으로 나누어 분류하였다. 시료 입도의 군은 ASTM 규격을 참고하여 분류 하였고 75 μm 이하 구간, 75 μm ~ 250 μm 구간, 250 μm ~ 500 μm 구간, 500 μm ~ 1000 μm 으로 나누어 구분하였으며, 총 16개의 샘플 군으로 나누었다. 아울러 입도를 배치(batch)별로 나누기 위해 체(체 직경 205 mm)와 진동형 시브셰이커(Sieve shaker)를 이용하여 분리하였다.

	
체(Sieve)	체 진탕기(Sieve Shaker)

<그림 3> 입도 분리장비

(2). 혼합 및 균질화 과정

4개 시료의 4개 입도 군 총 16개 시료에 대해서 혼합 및 균질화를 진행하였다. 균질화 과정은 각 배치(batch) 별로 1~6 kg정도의 시료를 확보 하였으며, 확보된 시료를 3D 믹서를

이용하여 시료 균 당 12시간 정도 혼합하여 균질화를 하였다. 또 균질성을 높이기 위해 시료 투입 시 시료의 혼합을 원활하게 해주기 위한 믹싱 볼을 함께 투입하여 균질화를 진행하였으며, 성형 목탄과 목탄은 석탄에 비해 밀도가 낮아 혼합속도를 5 r/min^{-1} 수준으로 낮게 설정하였다.



<그림 4> 3D Mixing

(3). 분배 및 균질성 확인

①. 분배

혼합된 시료를 분배하기 위해 로터리 디바이더(Rotary Sample Divider)를 사용하였다. 또 동일한 시료분배를 위해 진동투입장치(Vibratory Feeder)를 이용하였고 분배구는 8구, 디바이더 회전속도는 80 r/min^{-1} 수준으로하여 분배하였다.

②. 균질성 확인

본 가이드 개발에서는 성형숯과 숯의 표준물질을 제조하고 그에 따른 시험방법을 규정하여 가이드 하는 것을 목적으로 하고 있다. 하지만 KS A ISO Guide 35:2017에 따르면 기 제조된 표준물질을 적절하게 사용하기 위해서는 균질성 평가, 안정성 평가, 측정절차의 선정과 불확도 산출, 측정소급성 유지 등을 비롯하여 진행해야 할 단계가 상당히 많은 관계로 본 과업 기간에는 시험 제조된 표준물질을 사용하여 시험방법을 규정하는 목적을 이루기 어렵다고 판단하였고, 우선적으로 시험방법을 적절하게 가이드 하기 위한 것이 중요한 목적이기 때문에 다양한 시험과정을 토대로 하여 배치별 시험결과간의 정밀도를 가지고 균질성을 확인하였다.

③. 균질성 평가

균질성은 표준물질의 중요한 요건으로서 구성단위간의 균질정도를 나타내는 것이다. 본 과업에서는 구성단위간 균질성을 나타내는 모든 항목에 대해서는 균질성 절차를 선행하지는 않았다. 다만 혼합과정이나 분배과정 등의 문제가 없었는지를 확인하기 위해 시료의 비소(As), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 납(Pb)항목에 대한 정밀도 평가를 진행하였다. 아울러 분배된 시료의 카드뮴(Cd)과 수은(Hg)의 정밀도를 평가하기에는 정량한계 범위를 벗어나는 수준이라 비소(As), 납(Pb)에 대해서만 정밀도를 평가하였으며 균질성 평가 시료에 대해서 반복성 시험을 진행하였고 각 시료별로 2회 반복측정을 하였다.

④. 안정성 평가

표준물질은 용도에 맞게 충분히 유효기간 내에 안정적이여야 하므로 장비 보관 조건 등을 고려하여 안정성을 확인하는 것이 필요하다. 하지만 본 과업에서는 기 제조된 표준물질로 안정성을 평가하는데 어려움이 있음을 고려하여 별도의 안정성 평가는 하지 않았고, 대신 측정 가이드 개발기간 내에 측정결과의 트렌드를 확인함으로써 안정성 평가를 갈음하였다.

8.2 실험 조건 설정

(1). 성형목탄 및 목탄의 전처리 조건에 따른 중금속 함량 분석

화학분석에서 전처리는 측정 장비의 측정조건에 알맞게 시료를 처리하기 위함하므로, 구성되어 있는 장비조건에 알맞은 산과 시료의 형태를 기준으로 전처리 방법을 설정하였으며 소요시간 등도 함께 고려하여 설정하였다.

(2). 습식 전처리 조건에 따른 중금속 함량 분석

전처리 조건에 따른 중금속 함량분석은 두 가지를 기준으로 하여 설정하였다. 제일 우선적으로 결과 값이 대표시료의 값에 근접하게 나오는지 여부와, 만약 기준시료 값을 만족한다면 소요시간이 적게 나오는 것으로 우선순위를 두었다.

(3). 사용되는 산의 종류에 따른 측정

질산(HNO_3), 염산(HCl), 과염소산(HClO_4), 황산(H_2SO_4), 과산화수소(H_2O_2)을 사용하여 기타 다른조건을 일치시키고 전처리 후 측정

(4). 온도 및 압력에 따른 측정

온도 및 압력을 전처리 장비 조건에 맞게 달리하고 다른 조건을 일치시켜 전처리 후 측정

(5). 시료량에 따른 측정

시료량을 달리하여 기타 다른조건을 일치시키고 전처리 후 측정

(6). 입자크기에 따른 측정

시료의 입자 크기를 달리하여 기타 다른 조건을 일치시키고 전처리 후 측정

(7). 사용되는 장비에 따른 측정

마이크로웨이브(초단파분해장치)와 히팅블럭(Heating block)을 이용하여 시료를 분해하였고 기타 다른 조건을 일치시키고 전처리 후 측정

(8). 건식회화 후 습식전처리에 따른 중금속 함량 분석

회화는 550 °C와 800 °C에서 수행하였고 기타 다른 조건을 일치시키고 전처리 후 측정

9. 시험방법

9.1 측정 절차

측정 절차는 성형목탄과 목탄의 고품바이오 연료 제품 품질기준에 해당하는 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 수은(Hg), 바륨(Ba)에 대해 측정을 수행하였고, 측정장비는 각 원소별 특성, 측정범위 그리고 장비 및 시설 등을 고려하여 ICP-MS 장비로 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 수은(Hg)의 측정이 수행되었고, ICP-OES장비로는 수은(Hg) 측정이 어려워 비소(As), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 바륨(Ba)에 대해서만 측정을 수행하였다. 또 ICP-OES로 수행하지 못한 수은(Hg)측정에 대해서는 ICP-MS 장비와의 수은 측정 값 비교를 위해 수은분석기를 이용하여 측정하였으며, 성형목탄 중 착화제(유) 시료에 대해 바륨 함량이 % 함량으로 높아 ICP-MS로 측정시 회석배수 오차가 커지기 때문에 ICP-OES와의 결과에 대한 비교를 위해 습식 전처리 후 무게 분석법으로 수행하였다. 마지막으로 각 검사기관 별 전처리 장비 및 측정 장비 조건을 고려하여, 시험기관의 특성에 따라 성형목탄 및 목탄의 전처리 방법과 측정방법이 다양화되었다고 동일한 분석결과를 산출할 수 있도록 시험방법을 정립하고자 노력하였다.

9.2 시험 결과

성형목탄 및 목탄 시료를 대상으로 하여 산 전 처리 조건에 따른 결과 차이, 분해 방법에 따른 소요 시간 및 결과 차이, 시료량에 따른 재현성 정도, 입자크기에 따른 분해 소요 시간 및 재현성 정도, 회화처리 조건에 따른 대상 성분별 결과 차이 등을 확인하기 위해 아래의 조건에 따라 다양한 조합들을 사용하며 측정을 수행하였다. 또 대상 표준물질이 없는 관계로 각 처리 방법별 결과의 정밀도와 가장 측정 결과값이 높은 것을 100 %로 하여 분석 방법 간 비교분석을 수행하였다.

(1). 산처리 조건에 따른 측정 결과

네 가지 시료에 대해 질산 6 mL + 과염소산 3 mL 혼산(Mixed acid), 질산 6 mL + 염산 0.5 mL + 과산화수소 1 mL 혼산을 사용하여 마이크로웨이브-ICP-MS 측정을 수행하였다.

단위 (mg/kg)	질산 6 mL + 과염소산 3 mL				질산 6 mL + 염산 0.5 mL + 과산화수소 1 mL			
	As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Hg	Pb
M-F	0.6406	0.0748	0.0129	1.9454	0.2692	0.0099	0.0080	1.8390
M-U	0.7613	0.1421	0.0167	0.3503	0.4410	0.0475	0.0257	2.3832
C-D	0.7786	0.0285	0.0381	0.6391	0.3261	0.0074	0.0170	0.1556
C-E	0.4893	0.0461	0.0202	0.6259	0.2753	0.0033	0.0046	0.2913

<표 1> 산처리 조건에 따른 ICP-MS 측정 결과

(2). 분해방법에 따른 측정 결과

분해와 측정은 각 시료에 약 0.2 g에 질산 6 mL + 과염소산 3 mL 혼산(Mixed acid)를 사용하여 각각 마이크로웨이브 전처리 장치와 히팅블럭 전처리 장치를 이용해서 분해를 수행하였고 이를 ICP-MS로 측정을 수행하였다. 마이크로웨이브의 전처리 조건은 출력 1,100 W, 온도 150 ℃도, 사용시간 10분의 조건으로 수행하였고 히팅블럭은 180 ℃에서 수행하였다.

단위 (mg/kg)	마이크로웨이브(Microwave)				히팅블럭(Heating Block)			
	As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Hg	Pb
1	0.1258	0.0041	0.0037	1.1869	0.2304	0.0109	0.0061	1.4798
2	0.1284	0.0044	0.0094	1.1543	0.2436	0.0107	0.0063	1.3766
3	0.1297	0.0044	0.0054	1.2711	0.2366	0.0108	0.0075	1.3040
평균	0.1280	0.0043	0.0062	1.2041	0.2369	0.0108	0.0066	1.3868
표준편차	0.0020	0.0002	0.0029	0.0603	0.0066	0.0001	0.0008	0.0883
상대표준편차 (%)	1.55	4.03	47.45	5.01	2.79	0.93	11.41	6.37

<표 2> 분해방법에 따른 ICP-MS 측정결과

(3). 시료량에 따른 측정 결과

본 전처리와 측정에서는 시료량을 달리하여 각각 마이크로웨이브를 이용한 방법과, 히팅블럭을 이용한 방법을 수행하였다. 특히 마이크로웨이브를 이용한 방법은 성형목탄과 목탄의 특성상 고함량의 유기물을 함유하므로 분해시 발생하는 가스량을 고려하여 시료량을 0.2 g으로 제한하였다. 또 히팅블럭을 이용한 방법은 시료량을 각각 0.1 g, 0.2 g, 0.5 g을 사용하여 수행하였고 마이크로웨이브를 이용한 방법은 시료량을 각각 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g을 사용하여 수행하였다. 사용된 산은 질산 + 과염소산을 사용하였고 시료량에 따른 측정원소의 함량변화와 정밀도를 확인하기 위해 수행하였다.

단위 (mg/kg)	0.05 g				0.1 g				0.2 g			
	As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Hg	Pb
1	0.2502	0.0108	0.0075	1.103	0.1455	0.0063	0.0146	1.3626	0.1258	0.0041	0.0037	1.1869
2	0.2416	0.0068	0.0029	0.9916	0.1548	0.0052	0.0066	1.8386	0.1284	0.0044	0.0094	1.1543
3	0.2377	0.0086	0.0019	1.2903	0.1475	0.0046	0.0281	1.2117	0.1297	0.0044	0.0054	1.2711
평균	0.2432	0.0087	0.0041	1.1283	0.1493	0.0054	0.0164	1.4710	0.1280	0.0043	0.0062	1.2041
표준편차	0.0064	0.0020	0.0030	0.1509	0.0049	0.0009	0.0109	0.3272	0.0020	0.0002	0.0029	0.0603
상대표준편차 (%)	2.63	22.94	72.84	13.38	3.28	16.07	66.13	22.24	1.55	4.03	47.45	5.01

<표 3> 시료량에 따라 마이크로웨이브로 전처리한 ICP-MS 측정결과

단위 (mg/kg)	0.1 g				0.2 g				0.5 g			
	As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Hg	Pb
1	0.3059	0.0137	0.0185	1.8504	0.2304	0.0109	0.0061	1.4798	0.1839	0.0097	0.0039	1.4105
2	0.2929	0.0156	0.0167	1.3625	0.2436	0.0107	0.0063	1.3766	0.1879	0.0099	0.0041	1.3748
3	0.3194	0.0191	0.0160	1.6060	0.2366	0.0108	0.0075	1.3040	0.1913	0.0098	0.0037	1.3313
평균	0.3061	0.0161	0.0171	1.6063	0.2369	0.0108	0.0066	1.3868	0.1877	0.0098	0.0039	1.3722
표준편차	0.0133	0.0027	0.0013	0.2440	0.0066	0.0001	0.0008	0.0883	0.0037	0.0001	0.0002	0.0397
상대표준편차 (%)	4.33	16.98	7.56	15.19	2.79	0.93	11.41	6.37	1.97	1.02	5.13	2.89

<표 4> 시료량에 따라 히팅블럭으로 전처리한 ICP-MS 측정결과

(4). 입자크기에 따른 결과

입도별 측정결과의 경향성을 파악하기 위해 성형목탄 착화제 무, 착화제 유(M-F, M-U), 목탄-국내사, 수입산 제품(C-D, C-E) 4 가지 시료에 대해 $\leq 75 \mu\text{m}$, $75 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$, $\leq 1000 \mu\text{m}$ 구분하여 측정하였다. 전처리는 육안상으로 투명한 액체가 될 때까지 분해하는 것을 원칙으로 하였으며, 입도가 작음에 따라 시료가 균질해지고, 작은 입자들일 수록 분해시간이 적게 걸리는 것만을 고려하여 결과를 예상했다. 표 5는 4개 시료와 4개 입도 군에 대한 As, Cd, Hg, Pb에 대한 ICP-MS 측정 결과로 각각 히팅블럭을 이용해 전처리한 측정 결과와 마이크로웨이브로 전처리한 측정 결과이다.

시료	입도 (μm)	히팅블럭(단위 : mg/kg)				마이크로웨이브(단위 : mg/kg)			
		As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Hg	Pb
M-F	≤ 75	0.6406	0.0748	0.0129	1.9454	0.2692	0.0099	0.0080	1.8390
	75~250	0.6123	0.0400	0.0159	1.4294	0.2876	0.0793	0.0048	1.6621
	250~500	0.8775	0.0838	0.0226	2.6488	-	-	-	-
	≤ 1000	0.8391	0.0893	0.0064	1.3064	0.1636	0.0031	0.0079	0.7926
M-U	≤ 75	0.7613	0.1421	0.0167	0.3503	0.4410	0.0475	0.0257	2.3832
	75~250	0.9221	0.0564	0.0292	0.5299	0.3471	0.0398	0.0176	1.4441
	250~500	0.6005	0.0776	0.0237	0.1698	0.3342	0.0352	0.0236	1.4326
	≤ 1000	0.7889	0.1638	0.0157	0.2465	0.2620	0.0290	0.0158	0.9229
C-D	≤ 75	0.7786	0.0285	0.0381	0.6391	0.3261	0.0074	0.0170	0.1556
	75~250	0.5812	0.0557	0.0188	0.5362	0.1692	0.0027	0.0108	0.1146
	250~500	0.4854	0.0465	0.0095	0.4670	0.1429	0.0043	0.0079	0.1550
	≤ 1000	0.3954	0.0252	0.0338	0.4179	0.0777	0.0038	0.0127	0.0721
C-E	≤ 75	0.4893	0.0461	0.0202	0.6259	0.2753	0.0033	0.0046	0.2913
	75~250	0.3478	0.0210	0.0200	0.4280	0.1807	0.0021	0.0131	0.2615
	250~500	0.4773	0.0141	0.0410	0.4234	0.1440	0.0025	0.0066	0.1418
	≤ 1000	0.3024	0.0678	0.0266	0.3702	0.0961	0.0051	0.0113	0.1332

<표 5> 시료별 중금속 총 함량

(5). 회화처리조건에 따른 측정 결과

성형목탄 및 목탄 시료는 많은 유기물 함량으로 인해 유기물의 분해를 위해서는 과염소산이나 황산과 같은 강한 산화제를 사용해서 유기물을 제거해주고 무기물만 남겨야 한다. 이로 인해 시료 내에 실제 측정해야 할 무기물의 양이 상대적으로 적어진다. 때문에 원소의 손실이 없다고 가정 할 경우 건식회화법을 유용하게 사용할 수 있다. 더불어 유기물은 측정 결과의 재현성이나 장비에 손상을 주기 때문에 꼭 제거 후 측정해야 한다. 본 가이드 개발에서는 ASTM, KS규격들을 토대로 휘발성 원소인 비소, 수은의 손실을 최소화하면서 측정할 수 있는 방법을 찾고자 노력하였다. 이런 이유로 500 °C, 800 °C로 회화온도를 나누었고, 연소된 재를 이용하여 전처리를 수행하였다. 그리고 4가지 시료 군에 대해 질산 + 과산화수소 + 염산을 이용해 분해하였으며, 건식회화 후 마이크로웨이브를 이용한 전처리 방법, 히팅블럭을 이용한 전처리 방법을 각각 수행하였다.

시료	온도 (°C)	히팅블럭(단위 : mg/kg)				마이크로웨이브(단위 : mg/kg)			
		As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Hg	Pb
M-F	500	0.1223	0.0071	0.0010	2.9600	0.0867	0.0054	0.0008	4.0622
	800	0.1666	0.0092	0.0009	1.6845	0.1103	0.0071	0.0004	1.2031
M-U	500	0.2676	0.0092	0.0011	0.8207	0.2100	0.0078	0.0013	1.3399
	800	0.2935	0.0087	0.0021	1.2487	0.2477	0.0053	0.0017	1.0014
C-D	500	0.1714	0.0043	0.0003	0.2332	0.1127	0.0030	0.0001	0.1572
	800	0.2100	0.0093	0.0009	0.5787	0.1416	0.0060	0.0006	0.3790
C-E	500	0.1123	0.0017	0.0003	0.1717	0.0853	0.0016	0.0001	0.1797
	800	0.1427	0.0060	0.0006	0.2792	0.1030	0.0033	0.0002	0.3302

<표 6> 시료별 중금속 총 함량

표 7은 질산 + 염산 + 과산화수소, 마이크로웨이브 장치를 이용하는 것을 동일하게 적용하고 시료를 그대로 사용한 습식 분석 방법과 시료를 건식회화(800 °C 조건)한 시료를 전처리한 방법을 비교한 결과이다.

단위 (mg/kg)	마이크로웨이브 사용				건식회화 후 마이크로웨이브 사용			
	As	Cd	Hg	Pb	As	Cd	Hg	Pb
M-F	0.2692	0.0099	0.0080	1.8390	0.1103	0.0071	0.0004	1.2031
M-U	0.4410	0.0475	0.0257	2.3832	0.2477	0.0053	0.0017	1.0014
C-D	0.3261	0.0074	0.0170	0.1556	0.1416	0.0060	0.0006	0.3790
C-E	0.2753	0.0033	0.0046	0.2913	0.1030	0.0033	0.0002	0.3302

<표 7> 습식/건식회화 결과 비교

(6). ICP-MS 와 ICP-OES 측정결과 비교

ICP-MS와 ICP-OES의 결과 비교는 본 가이드 개발에 사용된 ICP-OES 장비로는 시료의 As, Hg의 함량이 낮아 원하는 정량한계 범위에서 측정할 수가 없었다. 따라서 Cd, Pb만을 가지고 측정 결과를 비교하였다. 또 두 장비의 정량범위가 서로 다르기 때문에 각각에 맞는 검량선을 이용하여 측정하였으며, 동일하게 전처리한 시료를 가지고 두 장비로 측정값을 비교

하였다. 표 8은 질산 + 과산화수소수 를 사용하여 마이크로웨이브로 전처리한 시료에 대한 결과와 질산 + 과염소산을 사용하여 마이크로웨이브로 전처리한 시료에 대한 결과 그리고 질산+과염소산을 사용하여 히팅블럭으로 전처리한 시료에 대한 결과를 나타낸 것이다.

측정장비 (mg/kg)	원소	질산+과산화수소수+ 마이크로웨이브		질산+과염소산+ 마이크로웨이브		질산 과염소산+ 히팅블럭		
		0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.5
ICP-MS	Pb	0.910	0.708	1.471	1.204	1.606	1.387	1.372
	RSD	3.79 %	6.00 %	22.4 %	5.01 %	15.19 %	6.37 %	2.89 %
	Cd	0.005	0.004	0.005	0.004	0.016	0.011	0.010
	RSD	14.00 %	3.88 %	16.07 %	4.03 %	16.98 %	0.93 %	1.02 %
ICP-OES	Pb	0.928	0.988	0.9273	0.8137	1.541	1.300	0.872
	RSD	3.62 %	23.65 %	40.35 %	31.40 %	7.17 %	6.21 %	1.32 %
	Cd	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	RSD	-	-	-	-	-	-	-

<표 8> ICP-MS와 ICP-OES의 결과 비교

(7). ICP-MS 와 수은분석기의 수은 측정결과 비교

ICP-MS로 수은을 측정한 결과 값이 어느정도 신뢰할 만한가를 확인하기 위해 수은만을 전용으로 하는 장비인 DMA(Direc Mercury Analyzer)와 비교하여 측정하였다. 표 9는 히팅블럭으로 전처리하여 ICP-MS로 측정한 결과와 마이크로웨이브로 전처리하여 ICP-MS로 측정한 결과 그리고 수은분석기로 측정한 결과를 정리한 표이다. 결과를 보면 히팅블럭으로 전처리한 결과가 대체적으로 높은 경향을 보였으며 수은분석기로 측정한 결과는 대체적으로 낮은 결과를 나타냈다.

시료	수은 측정결과(단위 : mg/kg)		
	히팅블럭-ICP-MS	마이크로웨이브-ICP-MS	수은분석기(DMA)
M-F	0.0201	0.0049	0.0009
	0.0122	0.0045	0.0008
	0.0155	0.0049	0.0006
평균	0.016	0.005	0.001
M-U	0.0328	0.0169	0.0021
	0.0322	0.0247	0.0021
	0.0226	0.0111	0.0018
평균	0.029	0.018	0.002
C-D	0.0211	0.0045	0.0000
	0.0113	0.0126	0.0001
	0.0239	0.0154	0.0001
평균	0.019	0.011	0.000
C-E	0.0209	0.0109	0.0000
	0.0187	0.0120	0.0001
	0.0205	0.0164	0.0001
평균	0.020	0.013	0.000

<표 9> 수은 측정결과 비교

(8). ICP-OES와 습식전처리 무게분석법에 따른 바륨 함량 결과 비교

본 가이드 개발에서 바륨 함량 결정의 목표는 정밀도와 회수율이 높은 방법을 찾기 위함이다. 따라서 착화제를 포함한 시료를 이용하여 습식분해를 통한 무게 분석법과 마이크로웨이브 산분해를 통해 ICP-OES로 측정하는 방법 그리고 500 °C 와 800 °C에서 건식 회화된 시료를 사용하여 마이크로웨이브 및 히팅블럭을 이용하여 산 처리 후 ICP-OES로 측정하는 방법을 가지고 바륨의 측정 결과를 비교하였다. 표 10은 입도별로 산 처리를 진행하여 측정한 결과를 나타낸 것이다.

단위 (mg/kg)	입도 (단위 : μm)							
	습식분해 후 무게분석법				마이크로웨이브 분해 후 ICP-OES측정			
	75	75~250	250~500	500~1000	75	75~250	250~500	500~1000
1	16.11	12.32	11.15	10.05	14.38	12.73	10.30	9.48
2	16.03	12.38	9.65	10.26	16.22	13.07	10.44	9.84
3	16.09	12.70	9.72	8.96	14.23	12.78	10.40	10.23
4	16.04	12.63	10.49	10.11	15.76	12.84	10.29	9.60
평균	16.07	12.51	10.25	9.84	15.15	12.86	10.36	9.79
표준편차	0.04	0.19	0.71	0.60	0.99	0.15	0.07	0.33
상대표준편차 (%)	0.24	1.52	6.93	6.06	6.55	1.17	0.72	3.38

<표 10> 바륨 측정 방법별 결과 비교

(9). 건식회화 후 마이크로웨이브로 전처리한 방법과 히팅블럭으로 전처리한 결과 비교
아울러 표 11은 건식회화 후 마이크로웨이브로 전처리한 방법과 히팅블럭으로 전처리한 시료를 ICP-OES로 측정한 결과를 나타낸 것이다.

단위 (mg/kg)	건식회화 후 마이크로웨이브(단위 : mg/kg)		건식회화 후 히팅블럭(단위 : mg/kg)	
	500 °C	800 °C	500 °C	800 °C
1	8.61	10.07	9.08	10.29
2	9.70	10.66	7.11	10.23
3	9.30	10.30	5.98	10.28
4	10.31	10.09	8.87	10.33
평균	9.48	10.28	7.76	10.28
표준편차	0.71	0.27	1.48	0.04
상대표준편차 (%)	7.52	2.66	19.06	0.40

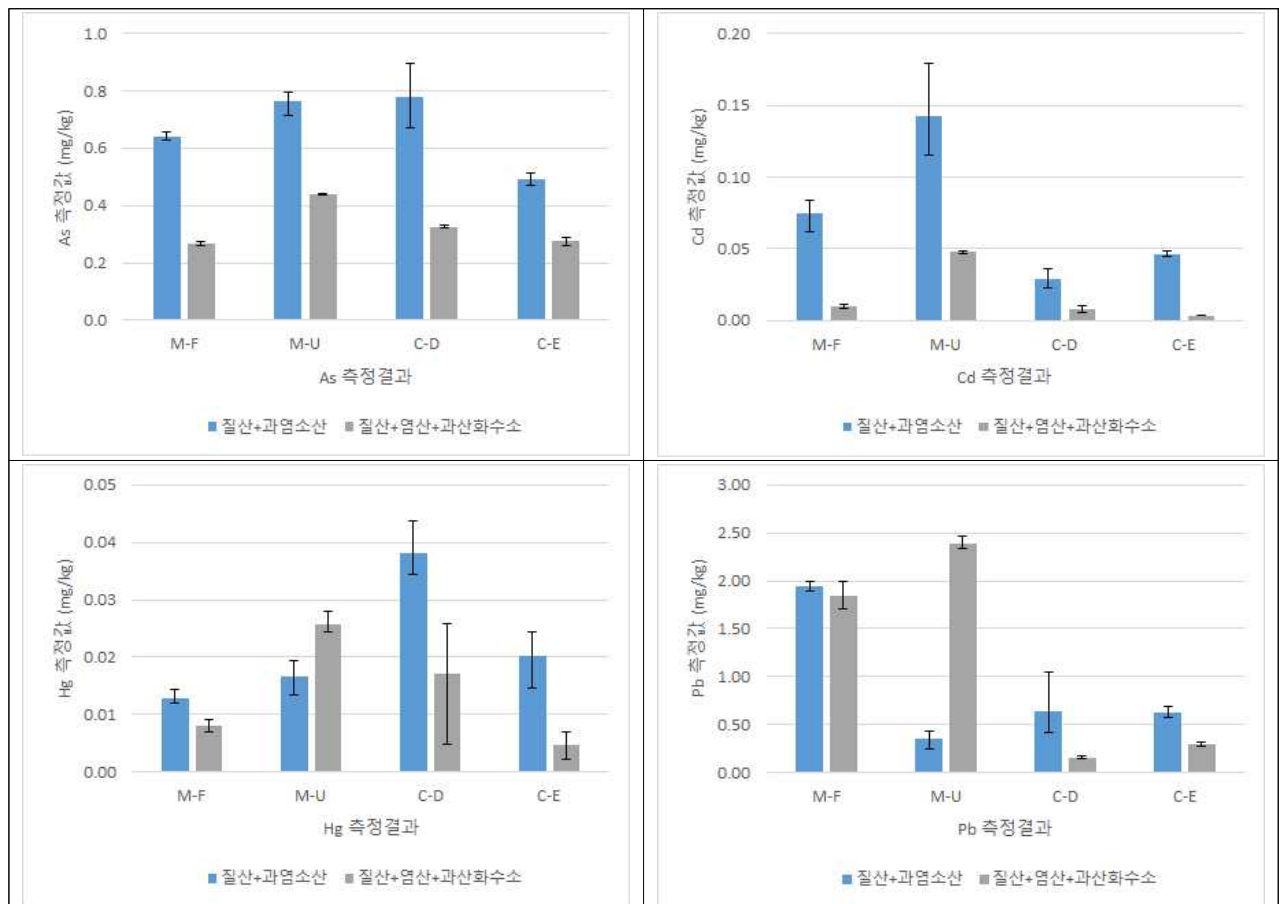
<표 11> 건식회화 후 ICP-OES 방법을 이용한 바륨의 측정 결과 비교

10. 시험결과의 해석

(1). 산처리 조건에 따른 ICP-MS 측정 결과 해석

표 1과 같이 산 처리 조건에 따른 결과를 비교하였을 때 질산 + 과염소산을 사용하여 전처리한 조건이 질산 + 염산 + 과산화수소를 사용하여 전처리한 조건보다 대체적으로 모든 시료에 대해서 높은 경향성이 나타났다. 이는 분해 시 질산 + 과염소산의 혼산조합이 유기물 분해에 더 적합하기 때문이다. 또 분해시 완전분해되지 깔끔하게 분해되지 못하면 입자 상태로 남기 때문에 여과 작업에 의해 걸러지게 되는 것이 일부 원인이라고 할 수 있다. 그림 5의 그래프를 보면 한 눈에 비교가 되는 것을 알 수 있다. 일례로 비소, 카드뮴의 경우 모든 시료에 대해 질산 + 과염소산에 의해 전처리한 결과가 높게 나타났다. 다만 착화제를 사용한 성형목탄에서는 수은과 납에 한해서 질산 + 과염소산으로 전처리한 시료의 결과가 더 낮게 나타났다. 그 원인은 착화제 성분 중 특정 성분이 수은 또는 납과 착화합물을 형성하여 여과시 걸러짐으로 인해 낮게 나타난 것으로 보인다.

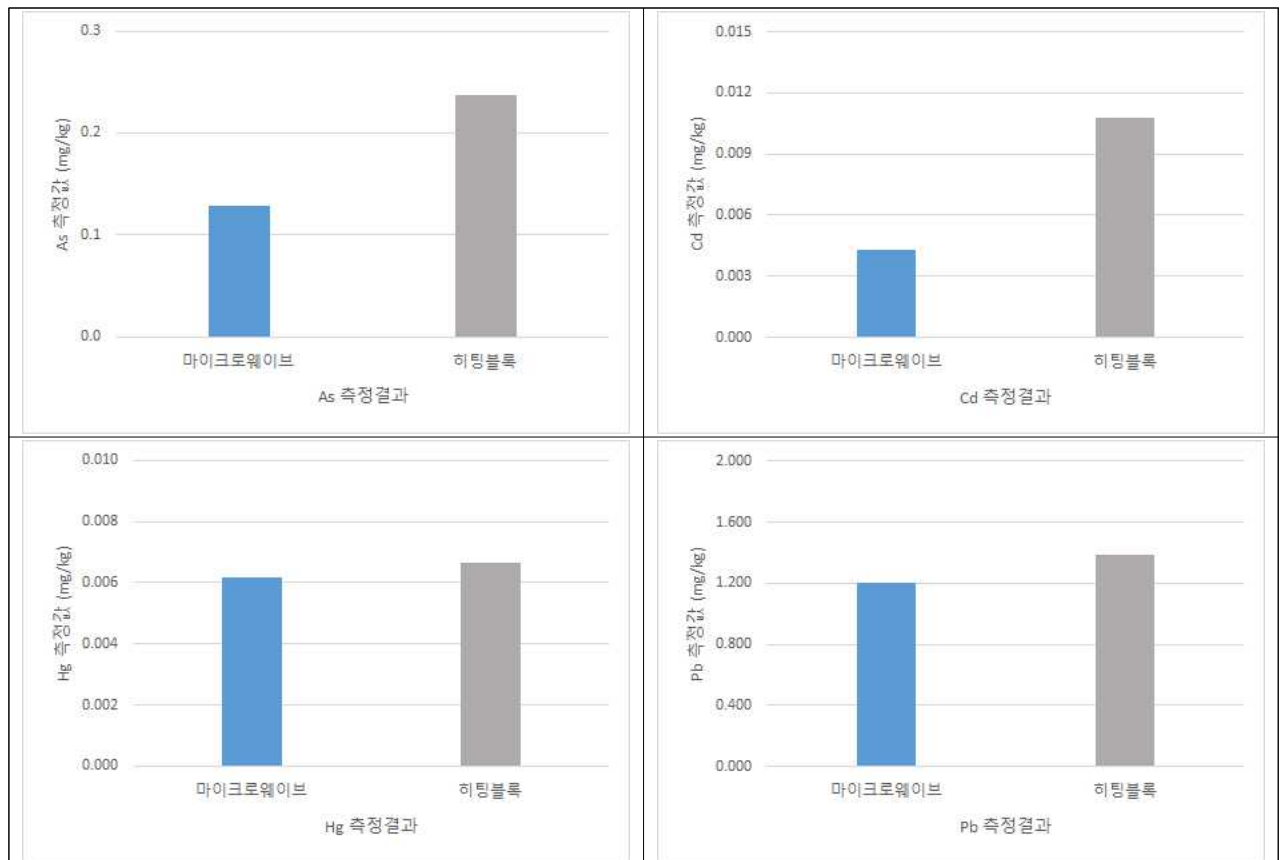
아울러 그림 5에서 나타나듯이 정밀도의 관점에서는 질산+과염소산으로 산 처리한 방법이 질산+염산+과산화수소로 산 처리한 방법보다 대체적으로 정밀도가 낮은 것으로 나타났다. 이에 대한 정확한 근거를 확인하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하겠지만 추정하여 보면 시료의 불확실성 또는 유기물과 과염소산의 격렬한 반응으로 휘발되거나 소실되어 편차에 영향을 준 것으로 보인다.



〈그림 5〉 산처리 조건에 따른 원소별 결과 비교

(2). 분해방법에 따른 측정 결과 해석

표 2와 같이 마이크로웨이브 방법과 히팅블럭을 이용한 방법 모두 ICP-MS로 측정하였을 때 As, Cd, Pb에 대해서 10 % 이내의 RSD값이 나타났다. 다만 수은 측정 결과에서는 마이크로웨이브에 의한 전처리 방법이 히팅블럭에 의한 방법보다 RSD가 높아 재현성이 떨어진 것으로 보인다. 또한 마이크로웨이브를 사용한 방법이 대체적으로 히팅블럭을 이용한 방법보다 원소별 측정 결과가 대체적으로 낮게 나타났다.



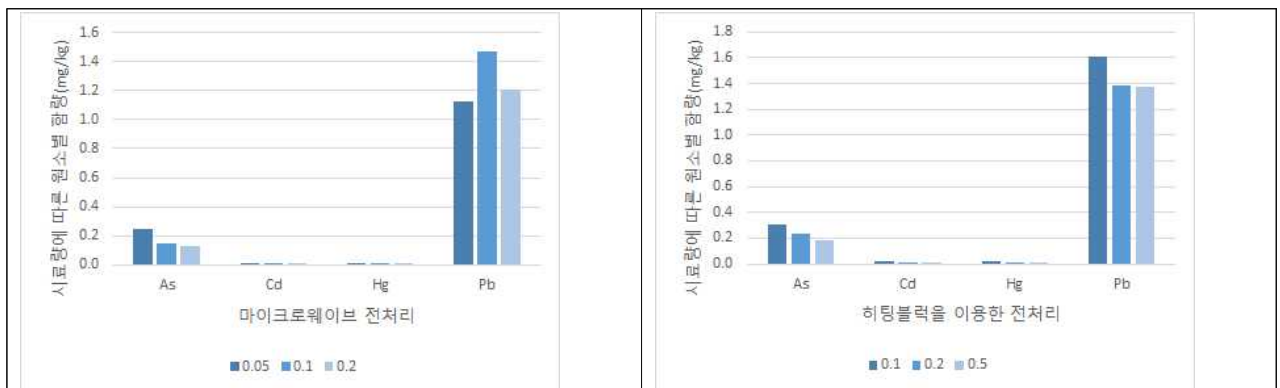
<그림 6> 분해방법에 따른 원소별 결과비교

또 분해방법에 따른 측정결과의 차이는 전처리 장치에 대한 차이도 있지만 가장 큰 차이는 사용된 시약의 양의 차이에 있다. 실제 마이크로웨이브를 이용한 전처리 방법은 질산 6 mL 와 과염소산 3 mL만을 사용하여 완전 분해를 이루었는데, 히팅블럭을 이용한 방법은 시약이 계속 휘발됨에 따라 분해 시작부터 질산 10 mL에 과염소산 10 mL를 사용하였으며, 계속 가열함으로 인해서 산의 세기가 감소하여 추가 적으로 질산을 지속적으로 첨산하여 주었다. 따라서 두 방법은 시약의 사용량에 따른 바탕시험 값의 상승 차이를 고려해야 한다. 아울러 히팅블럭으로 분해하는 3시간 동안 질산이 다량 추가됨으로써 바탕 시험 값이 상승하여 시약 내 미량의 금속 원소들이 영향을 받아 측정 결과 값이 상승했을 가능성도 고려해야 한다. 또한 마이크로웨이브를 이용하여 전처리한 방법과 히팅블럭을 이용한 방법에서 비소, 카드뮴, 납은 두 가지 방법 모두 결과의 편차를 봤을 때 안정적인 결과를 가져왔는데,

반면에 수은의 경우 아주 미량인 적은 양이 원인이 되어서인지 다른 원소에 비해 편차가 크게 나타났다. 특히 히팅블럭을 이용한 전처리보다 마이크로웨이브를 이용한 전처리에서 더 크게 나타났는데 이는 마이크로웨이브를 이용한 방법에서 용기에 침착되었던 미량 원소들의 성분들이 가압 산 분해 과정에서 다시 침출되어 영향을 미친 것으로 판단된다. 결론적으로 비소, 카드뮴, 납의 성분은 수은에 비해 높은 함량으로 그 영향이 적었지만 시료 내 수은은 아주 적은 함량을 가지고 있어 재현성이 떨어짐을 확인할 수 있었다. 따라서 용기로부터의 오염적인 측면이나 재현성이 있는 결과의 측면에서는 마이크로웨이브 장치를 이용한 분해 방법보다 히팅블럭 장치를 이용한 분해 방법이 좀 더 안정적인 결과로 측정되었다.

(3). 시료량에 따른 측정 결과 해석

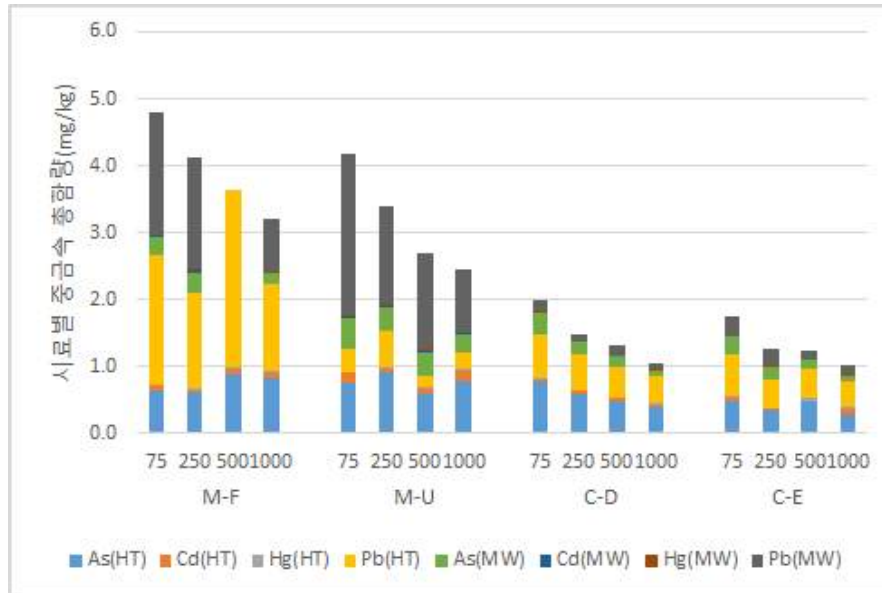
표 3과 같이 마이크로웨이브를 이용한 전처리 방법에서 As, Cd, Hg, Pb의 측정 결과의 정밀도가 시료의 양이 증가할수록 상대 표준편차가 좋아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 히팅블럭을 이용한 전처리에서도 표 4에서 보는 것처럼 똑같은 결과를 보였다. 이처럼 정밀도 있는 결과는 시료의 양을 가능한 많이 가져가는 것으로 확보할 수 있다. 아울러 두 가지 전처리 방법을 비교하였을 때 마이크로웨이브로 전처리한 방법은 시료량이 증가함에 따라 결과의 정밀도가 좋아졌고 함량도 점점 낮아지는 경향을 보였다. 반면 Pb의 결과는 재현성이 좋지 않을 뿐 시료의 양에 따라 낮아지는 경향성은 보이지 않았다. 또 히팅블럭으로 전처리하여 측정된 결과는 As, Cd, Hg, Pb 모든 원소에서 시료량을 늘림에 따라 뚜렷하게 낮아지는 경향이 있는 것을 확인하였다. 이는 두 가지 측면에서 해석이 가능하다. 첫번째로 휘발성 원소인 As, Hg와 같은 원소들은 비등점이 낮고 휘발되기 쉬운 원소들이기 때문에 전처리에서 시료를 취급할 때는 주의를 기울여 전처리를 해야 손실의 위험이 적다. 두 번째로는 성형목탄 및 목탄 시료의 특성에 기인한다. 시료의 특성상 목질계에서 유래되었기 때문에 휘발성 물질이나 할로겐화 물질들이 다량 함유되어 있다. 이와 같은 이유로 마이크로웨이브 방법이나 히팅블럭에 의한 전처리에 할로겐화물이나 수소화합물들은 손실이 발생할 수 있다. 그림 7은 원소별 시료량에 따른 함량변화를 나타낸 그래프이다. 이 그래프에서 보여주는 것과 같이 마이크로웨이브로 전처리한 결과나 히팅블럭으로 전처리한 결과가 As, Cd, Hg, Pb의 함량이 줄어드는 경향을 나타내고 있다.



<그림 7> 시료량에 따른 원소별 결과 비교

(4). 입자크기에 따른 결과 해석

아울러 개별시료에 대해 입도군으로 나누었을 때, 항목별 결과치와 정밀도의 경향성을 찾기가 어려웠다. 또 시료의 250 μm ~ 500 μm는 측정 결과가 이상치를 벗어나 결과에 반영하지 않았다. 시료별로 입도군을 나누어 합산한 전체 결과는 다음과 같다.



<그림 8> 시료별 중금속 총 함량 그래프

위의 그래프를 보면 입도의 크기가 측정 결과에 전체적으로 영향을 주는 것으로 볼 수 있다. 따라서 측정 결과의 회수율 향상을 위해 적절한 입도 이하의 시료로 분쇄된 것을 분석 시료로 사용해야 할 것이다.

(5). 회화처리조건에 따른 측정 결과 해석

측정 전 결과에 대한 예측은 휘발성 원소인 As, Hg는 500 °C에 비해 800 °C로 회화하였을 때의 함량 측정 결과가 낮을 것으로 예상하였다. 하지만 실제로는론 전체 무게 당 측정값은 As, Cd, Hg, Pb가 몇몇 결과를 제외하고는 대체적으로 상승하는 경향을 나타냈다. 이는 500 °C의 회화에서 아직 상당량 남아있는 탄산염 상태의 무기 물질들이 남아 결과에 영향을 미친 것으로 판단된다. 또 이미 500 °C의 회화에서 As, Hg이 대부분 휘발되었고 800 °C로 상승시 탄산염 상태의 무기 물질들이 감량화 되면서 함량 결정의 계산에 영향을 미친 것으로 보인다.

(6). ICP-MS 와 ICP-OES 측정결과 비교 해석

표 7과 같이 일부 납(Pb)의 결과를 제외하고 건식회화한 시료의 전처리 방법이 대부분의 결과에서 낮아졌다. 대표적으로 휘발성 원소인 비소(As)는 50 % 이하로 줄어들었으며, 수은

(Hg)은 대부분이 소실되어 건식회화 방법에서는 블랭크 수준의 결과값만 얻을 수 있었다. 또 Cd, Pb의 경우는 착화제 유 성형숯(M-U)의 시료에서만 많은 손실(Loss)이 발생했고 나머지 시료에 대해서는 유의미한 수준의 손실이 발생하지 않았다. 표 7의 결과에도 알 수 있듯이 ICP-OES로 측정된 카드뮴의 결과는 검출한계 및 정량한계 범위를 벗어나 측정되었다. 또한 납의 결과에서 질산 + 과산화수소를 이용하여 전처리한 결과가 ICP-OES나 ICP-MS간에 유의미한 차이를 보이진 않았으나, 질산 + 과염소산을 사용하여 전처리한 ICP-MS를 이용한 결과가 ICP-OES를 이용한 결과보다 더 높게 나온 것으로 나타났다. 아울러 정밀도는 일부 결과를 제외하고는 ICP-MS의 정밀도가 ICP-OES보다 좋은 것으로 나타났다. 일반적으로 성형목탄과 목탄 안에 측정 원소가 극히 적은 미량성분으로서 포함되어 있다 보니 두 측정 장비의 상관관계를 정확하게 밝히는 데는 한계가 있을 수 밖에 없다.

(7). ICP-MS 와 수은분석기의 수은 측정 결과 비교 해석

특이한 것은 ICP-MS의 측정 결과와 수은분석기의 측정 결과가 상반된 결과를 나타낸 것이다. 여기서 유의해야 할 것은 성형목탄과 목탄은 이미 고온에서 탄화처리를 한 재료라는 것이다. 흑탄만 하더라도 400 °C ~ 700 °C의 온도에서 탄화시키며, 백탄은 1000 °C 이상의 온도에서 탄화시킨다. 반면에 수은의 휘발온도는 350 °C 정도이므로 이미 탄화과정에서 수은이 충분히 제거 될 수 있다는 점이다. 그럼에도 ICP-MS로 측정시 검출되는 수은은 실제 시료에서 나온 수은이기 보다는 수은의 메모리현상(Memory effect)로 인해 미량성분이 지속적으로 나오는 것이라고 추정 할 수 있다. 특히 ICP-MS와 같은 측정 장비는 구조 상 시료 도입부가 있기 때문에 튜브(tube)내에 잔존하는 수은에 의해 지속적으로 검출되어 나올 수가 있다. 따라서 수은측정을 위해서는 전 처리된 시료 또는 내부표준물에 금(Au)를 첨가하여 지속적으로 흘려줄 필요가 있다. 그 이유는 수은(Hg)은 금(Au)과 흡착하는 성질이 있기 때문에 잔존하는 수은을 처리하면서 측정하려면 검량선을 위한 표준용액을 사용하거나 전 처리된 시료에 금(Au)의 사용이 필수적이라고 할 수 있다. 반면, 수은분석기는 열분해 방식으로 가열로 인해 수은 증기를 생성하고 금아말감에 흡착시켜 방출하는 방식을 이용하여 측정하므로, 메모리 효과에 의한 방해요인이 없어 더 신뢰할 만한 결과를 얻을 수 있다.

(8). ICP-OES와 습식전처리 무게분석법에 따른 바륨함량 결과 비교 해석

표 10을 보면 마이크로웨이브 및 히팅블럭을 이용한 두 방법 모두 바륨함량은 입도와 아주 밀접한 관계를 가지는 것으로 나타났다. 실제로 시료는 바륨 함량이 16 % 정도로 예상되는 제품으로 입도가 75 µm 이하의 시료에서 비교적 정확도가 높은 결과를 보였다. 또한 입도가 커질수록 측정 결과의 평균값이 낮아지는 것을 알 수 있다. 다만 정밀도의 관점에서 습식분해 후 무게 분석법은 높은 함량에서 높은 정밀도를 보였고 함량 결과가 낮아질수록 낮은 정밀도를 보였다. 하지만 마이크로웨이브로 분해 후 ICP-OES로 분석한 결과는 시료의 입도와 관계없이 정밀도에는 특별한 경향성을 보이지 않았다. 결과적으로 가장 작은 입도의

시료가 가장 좋지않은 정밀도를 보였다.

(9). 건식회화 후 마이크로웨이브로 전처리한 방법과 히팅블럭으로 전처리한 결과 비교해석 표 11에서는 건식회화 후 마이크로웨이브 방법과 히팅블럭에 의한 측정 결과의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 다만 500 °C에서 회화한 시료보다는 800 °C에서 회화한 시료에서 좀 더 높은 회수율과 정밀도를 보였다. 표 11은 한 개 시료를 대상으로 한 결과이긴 하지만 결과적으로는 건식회화를 진행했을 때가 회화하지 않고 원 시료를 직접 사용 했을 때 보다 바륨의 함량이 감소되는 것으로 해석할 수 있다.

11. 정도 관리

(1). ICP-MS 정도관리 결과

①. 정도관리 목표치

본 가이드 개발에서는 측정 결과와 장비의 신뢰성을 위해 정량한계, 검정곡선, 정밀도, 정확도 항목에 대하여 정도관리를 수행하였다. 본 과업에서 목표로 하는 정도관리 목표치는 다음과 같다.

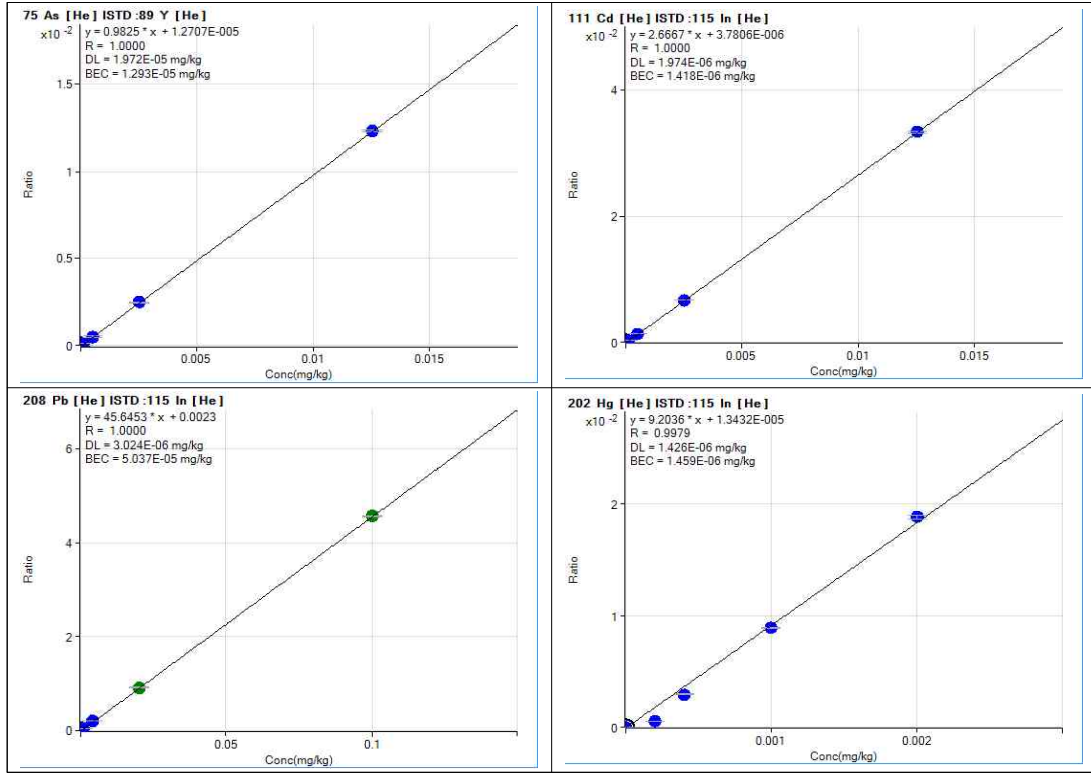
측정항목	단위	정량한계	방법검출한계	검정곡선 (R ²)	정밀도 (RSD, %)	정확도 (%)
비소	µg/kg	0.5	0.2	> 0.98	30 % 이내	70 ~ 130 %
카드뮴	µg/kg	0.1	0.03	> 0.98	30 % 이내	70 ~ 130 %
납	µg/kg	1.0	0.3	> 0.98	30 % 이내	70 ~ 130 %
수은	µg/kg	0.01	0.003	> 0.98	30 % 이내	70 ~ 130 %

<표 12> ICP-MS 정도관리 목표치

②. 정도관리 결과

그림 9와 같이 비소, 카드뮴은 0.1 mg/L ~ 12.5 mg/L, 수은은 0.05 mg/L ~ 2 mg/L, 납은 0.9 mg/L ~ 100 mg/L의 농도 범위에서 4개의 농도를 조제하여 분석한 결과, 비소의 검정곡선의 결정계수(R²)가 1.0000, 카드뮴의 검정곡선의 결정계수는 1.0000, 수은의 검정곡선의 결정계수는 0.9979, 납의 검정곡선의 결정계수는 1.0000으로 우수한 직선성을 보였다.

또 정량에 사용된 원소별 이온 질량은 자연계에 존재비가 가장 큰 질량을 우선 선택하였고, 분석 항목별 정량이온의 질량은 비소는 75, 수은은 202, 납은 208로 측정하였으며 카드뮴은 헬륨(He) 모드에서 측정 시 추천되는 질량으로 선택하여 측정하였다.



〈그림 9〉 ICP-MS의 원소별 검정곡선

(2). ICP-OES 정도관리 결과

①. 정도관리 목표치

측정 결과와 장비의 신뢰성을 위해 정량한계, 검정곡선, 정밀도, 정확도 항목에 대하여 정도관리를 수행하였다. 다만 비소와 수은은 ICP-OES 측정장비의 감도 등의 문제로 인하여 성형목탄과 목탄의 기준치 내로 정량한계 및 정밀도 정확도의 범위를 설정 할 수가 없었다. 본 가이드 개발에서 목표로 하는 정도관리 목표치는 다음과 같다.

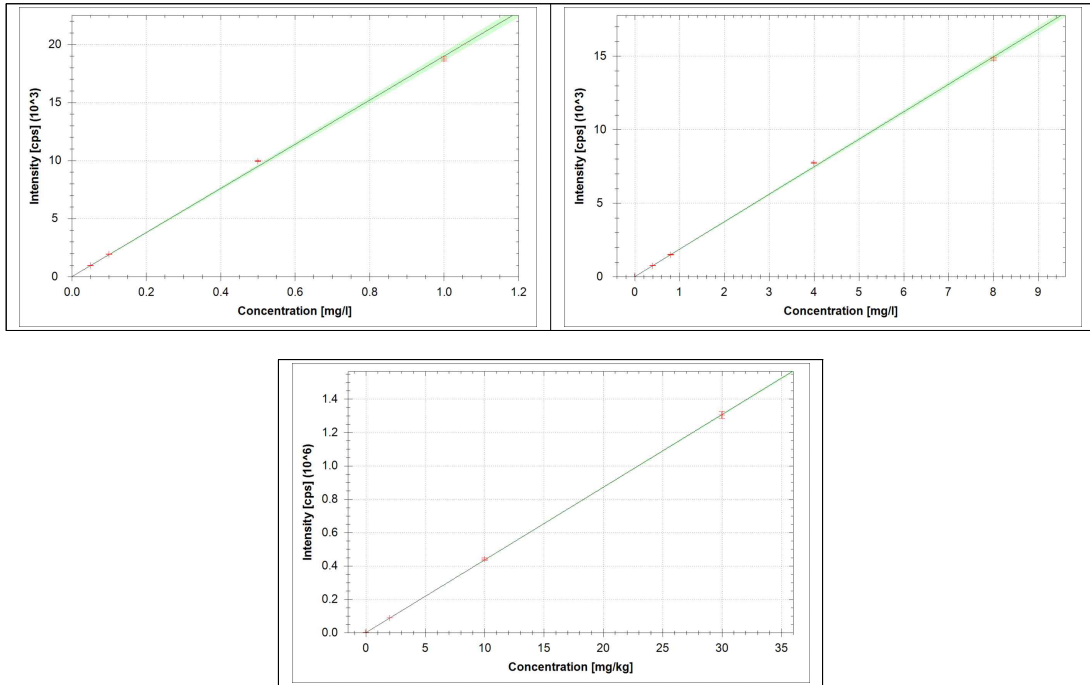
측정항목	단위	정량한계	방법검출한계	검정곡선 (R ²)	정밀도 (RSD, %)	정확도 (%)
카드뮴	mg/L	0.03	-	> 0.98	30 % 이내	70 ~ 130 %
납	mg/L	0.3	-	> 0.98	30 % 이내	70 ~ 130 %
바륨	mg/L	10	-	> 0.98	30 % 이내	70 ~ 130 %

〈표 13〉 ICP-OES 정도관리 목표치

②. 정도관리 결과

그림 10과 같이 카드뮴 0 mg/L ~ 1 mg/L, 납 0 mg/L ~ 8 mg/L, 바륨 0 mg/L ~ 10 mg/L의 농도 범위에서 4개의 농도를 조제하여 분석한 결과, 카드뮴의 검정곡선의 결정계수(R²)가 1.0000, 납의 검정곡선의 결정계수는 1.0000, 바륨의 검정곡선의 결정계수는 1.0000으로 모두 우수한 직선성을 보였다.

또 정량에 사용된 원소별 파장은 성형목탄 및 목탄에 내재해 있을 주요 원소들의 간섭을 고려하여 선정하였으며 카드뮴은 228.802 nm, 납은 220.353 nm, 바륨은 493.409 nm로 측정되었다.



<그림 10> ICP-OES의 원소별 검정곡선

(3). 수은분석기의 정도관리 결과

①. 정도관리 목표치

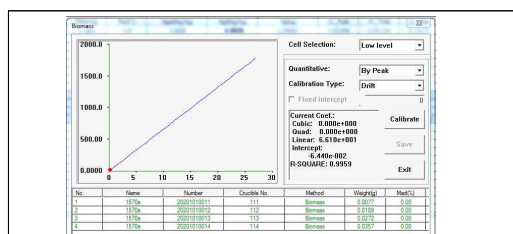
수은분석기 측정결과와 장비의 신뢰성을 위해 정량한계, 검정곡선, 정밀도, 정확도 항목에 대하여 정도관리를 수행하였다. 본 과업에서 목표로 하는 정도관리 목표치는 다음과 같다.

측정항목	단위	정량한계	방법검출한계	검정곡선 (R ²)	정밀도 (RSD, %)	정확도 (%)
수은	mg/kg	0.01	-	> 0.98	30 % 이내	70 ~ 130 %

<표 14> 수은분석기의 정도관리 목표치

②. 정도관리 결과

그림 11과 같이 수은의 경우 농도 범위에서 4개의 농도를 조제하여 분석한 결과, 검정곡선의 결정계수(R²)가 0.9959로 목표치를 달성하였다.



<그림 11> 수은분석기의 검정곡선

12. 정밀도 및 정확도

(1). ICP-MS의 정밀도 및 정확도

측정절차 및 결과의 신뢰성 확인을 위해 ICP-MS의 정밀도와 정확도를 측정하였다. 사용된 표준물질은 NIST SRM인 1575a(Pine Needles)이고 원소별 결과는 표 15와 같다. 이 결과를 보면 비소, 카드뮴, 납, 수은에 대한 모든 정확도는 표준물질의 허용범위 내에서 측정되었으며, 정밀도 역시 5 % 이하의 우수한 재현성을 보였다.

측정항목	횟수	측정농도 (mg/kg)	평균 (mg/kg)	기준농도 (mg/kg)	표준편차 (mg/kg)	정밀도 (RSD, %)	정확도 (%)
비소	1	0.047	0.047	0.039	0.002	4.0	121.3
	2	0.048					
	3	0.045					
	4	0.050					
카드뮴	1	0.206	0.210	0.233	0.004	1.9	90.0
	2	0.210					
	3	0.208					
	4	0.215					
납	1	0.038	0.039	0.04	0.001	2.6	96.6
	2	0.039					
	3	0.040					
	4	0.038					
수은	1	0.201	0.201	0.167	0.002	1.1	120.3
	2	0.202					
	3	0.203					
	4	0.198					

<표 15> ICP-MS 정밀도 및 정확도 결과

(2). ICP-OES의 정밀도 및 정확도

ICP-OES의 측정절차 및 결과의 신뢰성 확인을 위해 정밀도와 정확도를 측정하였다. 사용된 표준물질은 NIST SRM인 1575a(Pine Needles)이고 원소별 결과는 표 16과 같다. 이 결과에 따르면 카드뮴, 납, 바륨에 대한 모든 정확도는 정도관리 목표치를 만족하였으며 특히 카드뮴과 바륨은 거의 100 %에 가까운 정도의 정확도를 보였고, 정밀도 역시 3개 원소 모두 5 % 이하의 우수한 재현성을 보였다.

측정항목	횟수	측정농도 (mg/kg)	평균 (mg/kg)	기준농도 (mg/kg)	표준편차 (mg/kg)	정밀도 (RSD, %)	정확도 (%)
카드뮴	1	0.231	0.231	0.233	0.001	0.5	99.0
	2	0.231					
	3	0.232					
	4	0.229					
납	1	2.008	2.047	2.85	0.038	1.8	71.8
	2	2.097					
	3	2.049					
	4	2.032					
바륨	1	6.297	5.977	6	0.232	3.9	99.6
	2	5.953					
	3	5.915					
	4	5.742					

〈표 16〉 ICP-OES 정밀도 및 정확도 결과

(3). 수은분석기의 정밀도 및 정확도

수은분석기의 측정 절차 및 결과의 신뢰성 확인을 위해 정밀도와 정확도를 측정하였다. 사용된 표준물질은 NIST SRM인 2790a(Hardwood biomass)이고 수은의 결과는 다음과 같다. 정확도는 거의 100 % 에 가까운 값을 보였으며 정밀도도 5 % 정도로 만족할 만한 결과를 보였다.

측정항목	횟수	측정농도 (mg/kg)	평균 (mg/kg)	기준농도 (mg/kg)	표준편차 (mg/kg)	정밀도 (RSD, %)	정확도 (%)
수은	1	0.0143	0.0136	0.0132	0.0008	5.78	100.7
	2	0.0149					
	3	0.0140					
	4	0.0135					
	5	0.0129					
	6	0.0132					
	7	0.0127					

〈표 17〉 수은분석기 정밀도 및 정확도 결과

13. 방법 검출한계 및 정량 한계

(1). ICP-MS의 방법검출한계 및 정량한계

ICP-MS의 방법검출한계(Method detection limit)를 결정하기 위해 정량한계 부근의 대상물질 농도를 7회 반복 측정한 후, 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차(s)에 3.14(7회 반복 측정에 대한 99 % 신뢰수준에서의 자유도 값)을 곱하여 산출하였다.

또 정량한계(Limit of quantification)는 시험분석 대상을 정량화 할 수 있는 측정값으로 제시된 정량한계 부근의 농도를 포함하도록 시료를 준비하여 반복측정하여 얻은 결과의 표준편차(s)값의 10을 곱한 값을 산출하였다. 방법검출한계 및 정량한계는 검정곡선을 측정하기 위해 조제한 표준용액 중 가장 낮은 농도의 용액을 반복 측정하여 결정하였다.

비소의 방법검출한계(정량한계)는 0.017 $\mu\text{g/L}$ (0.05 $\mu\text{g/L}$)를 나타내었고, 카드뮴의 방법검출한계(정량한계)는 0.007 $\mu\text{g/L}$ (0.02 $\mu\text{g/L}$), 납의 방법검출한계(정량한계)는 0.032 $\mu\text{g/L}$ (0.12 $\mu\text{g/L}$), 수은의 방법검출한계(정량한계)는 0.003 $\mu\text{g/L}$ (0.01 $\mu\text{g/L}$)로 조사되었다. 이는 성형목탄 및 목탄에서 품질기준을 토대로 측정시 사용되는 시료량과 부피플라스크를 이용한 희석을 고려하여 시료 0.5 g 에 증류수 50 mL로 희석을 가정했을 때 100 배의 희석비가 적용된다. 이를 기준으로 비소는 5 $\mu\text{g/kg}$ (0.005 mg/kg), 카드뮴은 2 $\mu\text{g/kg}$ (0.002 mg/kg), 납은 12 $\mu\text{g/kg}$ (0.012 mg/kg), 수은은 1 $\mu\text{g/kg}$ (0.001 mg/kg)의 정량한계 값을 가질 수 있다.

측정항목	횟수	측정농도 ($\mu\text{g/L}$)	평균 ($\mu\text{g/L}$)	표준편차 ($\mu\text{g/L}$)	방법검출한계 ($\mu\text{g/L}$)	정량한계 ($\mu\text{g/L}$)
비소 (0.1 $\mu\text{g/L}$)	1	0.105	0.101	0.005	0.017	0.05
	2	0.097				
	3	0.094				
	4	0.106				
	5	0.108				
	6	0.098				
	7	0.097				
카드뮴 (0.1 $\mu\text{g/L}$)	1	0.100	0.099	0.002	0.007	0.02
	2	0.098				
	3	0.100				
	4	0.101				
	5	0.095				
	6	0.098				
	7	0.102				
납 (0.8 $\mu\text{g/L}$)	1	0.769	0.758	0.012	0.032	0.12
	2	0.770				
	3	0.769				
	4	0.746				
	5	0.746				
	6	0.744				
	7	0.762				
수은 (0.01 $\mu\text{g/L}$)	1	0.007	0.007	0.001	0.003	0.01
	2	0.007				
	3	0.008				
	4	0.007				
	5	0.005				
	6	0.008				
	7	0.007				

<표 18> ICP-MS 방법검출한계 및 정량한계 결과

(2). ICP-OES의 방법검출한계 및 정량한계

ICP-OES의 방법검출한계(Method detection limit)를 결정하기 위해 정량한계 부근의 대상물질 농도를 7회 반복 측정 후, 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차(s)에 3.14(7회 반복 측정에 대한 99 % 신뢰수준에서의 자유도 값)을 곱하여 산출하였다.

또 정량한계(Limit of quantification)는 시험분석 대상을 정량화 할 수 있는 측정값으로 제시된 정량한계 부근의 농도를 포함하도록 시료를 준비하여 반복 측정해서 얻은 결과에 표준편차(s)값의 10을 곱한 값으로 산출하였다. 또 방법검출한계 및 정량한계는 검정곡선을 측정하기 위해 조제한 표준용액 중 가장 낮은 농도의 용액을 반복측정하여 결정하였다.

카드뮴의 방법검출한계(정량한계)는 0.010 mg/L (0.03 mg/L)을 나타내었고, 납의 방법검출한계(정량한계)는 0.053 mg/L (0.17 mg/L), 바륨의 방법검출한계(정량한계)는 0.005 mg/L (0.02 mg/L)을 나타냈다. 이는 성형목탄 및 목탄의 품질기준을 고려하여 0.5 g 시료를 50 mL로 희석한다고 가정했을 때 100 배의 희석비가 되고 이를 기준으로 카드뮴은 3.0 mg/kg, 납은 17 mg/kg, 바륨은 20 mg/kg의 정량한계 값을 가질 수 있다. 이것은 본 가이드 개발에

서 사용된 장비의 기준이기는 하지만 반면에 비소(품질기준 1.0 mg/kg), 수은(품질기준 0.15 mg/kg)을 포함하여 카드뮴(품질기준 1.5 mg/kg)까지도 만족할 수 없는 수치이다.

측정항목	횟수	측정농도 (mg/L)	평균 (mg/L)	표준편차 (mg/L)	방법검출한계 (mg/L)	정량한계 (mg/L)
카드뮴 (0.5 mg/L)	1	0.518	0.515	0.003	0.010	0.03
	2	0.520				
	3	0.511				
	4	0.517				
	5	0.514				
	6	0.514				
	7	0.514				
납 (4.0 mg/L)	1	4.108	4.108	0.017	0.053	0.17
	2	4.141				
	3	4.105				
	4	4.112				
	5	4.112				
	6	4.093				
	7	4.087				
바륨 (0.1 mg/L)	1	0.098	0.096	0.002	0.005	0.02
	2	0.097				
	3	0.096				
	4	0.096				
	5	0.096				
	6	0.096				
	7	0.093				

<표 19> ICP-OES 방법검출한계 및 정량한계 결과

(3). 수은분석기의 방법검출한계 및 정량한계

수은분석기의 방법검출한계(Method detection limit)를 결정하기 위해 정량한계 부근의 대상 물질 농도를 7회 반복 측정된 후, 이 농도 값을 바탕으로 하여 얻은 표준편차(s)에 3.14(7회 반복 측정에 대한 99 % 신뢰수준에서의 자유도 값)을 곱하여 산출하였다.

또 정량한계(Limit of quantification)는 시험분석 대상을 정량화 할 수 있는 측정값으로 제시된 정량한계 부근의 농도를 포함하도록 시료를 준비하여 반복측정해서 얻은 결과의 표준 편차(s)값의 10을 곱한 값을 산출하였다. 방법검출한계 및 정량한계는 검정곡선을 측정하기 위해 대상 시료 중 가장 낮은 농도의 시료를 반복측정하여 결정하였다.

측정항목	횟수	측정농도 (mg/kg)	평균 (mg/kg)	표준편차 (mg/kg)	방법검출한계 (mg/kg)	정량한계 (mg/kg)
수은	1	0.0143	0.0136	0.0008	0.002	0.008
	2	0.0149				
	3	0.0140				
	4	0.0135				
	5	0.0129				
	6	0.0132				
	7	0.0127				

<표 20> 수은분석기의 방법검출한계 및 정량한계 결과

12. 고품바이오연료인 목탄 및 성형 목탄 측정에 대한 가이드

본 연구과제의 수행으로 성형목탄 및 목탄의 미량금속 분석에 대한 국내·외의 분석방법과 일반적인 농도 범위를 조사하고, 시료의 전처리 조건별 전처리 방법과 분석 조건을 확립할 수 있었다. 또한 기존에 사용하던 ISO 16968:2015 분석방법과 EPA 3050B 분석방법에 대한 한계를 인식하고, 고품바이오 연료인 성형목탄 및 목탄에 대해 미량의 무기 금속 성분을 분석하기 위한 새로운 시험방법에 대한 가이드를 개발하고자 시도하였다. 이러한 결과로 조건별로 전처리와 분석에 대한 개발을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1). 측정 대상 시료의 전처리 과정에서 산을 조합하는 종류에 따라 측정 결과가 상이하게 나타났다. 일례로 질산과 과염소산의 조합이, 질산과 염산과 과산화수소의 조합보다 As, Cd, Hg, Pb에 대해 대체 적으로 높은 경향성을 보였다. 또한 과염소산이 유기물 함량이 많은 시료에 대해 아주 적합하였다. 다만 과염소산이 유기물과의 반응성 때문에 항상 사용 시에 주의를 기울여야 하고 안전하게 사용해야 한다.

(2). 마이크로웨이브를 이용한 전처리 방법과 히팅블럭을 이용한 전처리 방법을 비교했을 때 대체적으로 히팅블럭을 이용한 방법이 조금씩 높게 나타났다. 하지만 특정한 비율이 보이지 않고 마이크로웨이브 대비 히팅블럭의 값이 비소는 0.1089 mg/kg, 카드뮴은 0.0065 mg/kg, 수은은 0.0004 mg/kg, 납은 0.1827 mg/kg의 차이를 보였다. 이는 히팅블럭을 이용한 방법은 산이 계속 추가되기 때문에 산에도 포함되어있을 수 있는 미량의 금속 성분들이 누적되어 바탕 시험 값이 지속적으로 상승한 것에 기인한 것이라고 볼 수 있다.

(3). 성형목탄 및 목탄의 미량금속 분석시험에서 적절한 시료의 양은 모든 시험 결과에서 아주 중요하다. 일례로 분해가 어렵다고 너무 적은 양을 쓰면 다양한 요소에 의해 크게 영향을 받고 또 너무 많은 양을 가져가면 분해시간이 많이 소요되고 처리시간이 길어짐에 따라 오염에 노출될 수도 있다. 이러한 결과를 토대로 본 가이드 개발에서는 마이크로웨이브는 0.2 g 정도의 시료를 사용했을 때 As, Cd, Hg, Pb의 정밀도가 각각 1.55 %, 4.03 %, 47.45 %, 5.01 %로 0.05 g, 0.1 g 시료를 사용 하였을 때와 대비하여 좋은 정밀도를 나타내었다. 또한 히팅블럭으로 전처리한 방법도 가장 많은 시료량을 취한 0.5 g의 정밀도가 각각 1.97 %, 1.02 %, 5.13 %, 2.89 %로 0.1 g, 0.2 g 시료를 사용하였을 때와 대비하여 좋은 결과를 보였다.

(4). 시료의 입자크기는 시료의 균질성 측면이나 분해시간을 단축하는데 기인하지만 궁극

적으로 결과의 회수율에 많은 영향을 미친다. 특히 고형바이오 연료인 성형목탄이나 목탄 시료를 분해하는데 있어서 산의 양과 입자크기를 적절하게 규정하여 신뢰성과 재현성이 있는 결과를 얻어내는 것이 중요하다.

(5). 건식회화 방법을 이용해 시료를 준비하는 경우, 측정 대상 목적 성분의 손실이 우려가 있다면 가급적 피해야 한다. 본 가이드 개발 연구과정에서 As, 성분 함량은 절반 이하 수준으로 감소 하였으며 Hg의 성분함량은 수십 분의 일 수준으로 감소하였다. 또한 비휘발성 원소인 Cd, Pb의 경우에도 일부 손실되는 시료가 있었으므로 가능하다면 고형바이오 연료인 성형목탄 및 목탄의 분석에서는 피해야할 방법이다. 다만 500 °C에 비해 800 °C의 측정결과 값이 대부분의 시료에서 높게 나타났으며, 재현성 또한 우수하였으므로 불가피하게 건식 회화 법을 진행해야 한다면 800 °C 수준에서 회화를 해야 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있다.

(6). ICP-OES 장비는 미량성분을 분석하는데 적당한 장비이지만, 고형바이오 연료인 성형목탄 및 목탄의 품질기준을 고려하였을 때 ICP-MS의 검출한계가 가장 적합하다. 또 시료량과 희석량을 결정짓고 전체 희석 비를 생각하면 일반적인 ICP-OES의 측정 결과로는 품질기준을 판별하는데 어려움이 있다. 특히 본 가이드 개발에서 사용된 ICP-OES 측정장비는 Hg, As를 측정하기에는 적절하지 못했고 Cd, Pb의 경우도 정량한계가 겨우 정도관리 목표 범위에 들어 올 정도였지만 반면에 시험방법은 극미량 함량 측정을 요구한다.

(7). ICP-MS에서의 수은 측정에서는 측정하기 위해 많은 전처리과정이 발생하고 그 과정에서 많은 오염으로부터 노출될 수 있다. 또한 본 과업에서 미량이긴 하지만 수은의 휘발성을 고려하여 고형바이오 연료인 성형목탄이나 목탄의 탄화온도를 감안하였을 때 수은 함량이 거의 없어야 함에도 불구하고 유의미한 수준으로 수은 함량이 있는 것으로 나타났다. 따라서 ICP-MS로 수은을 측정하려면 수은의 메모리 효과를 감안하여 금(Au)을 표준용액과 시료 측정 시 주기적으로 흘려 주어야 방해 요소들을 제거할 수 있다. 이러한 방식이 아니라면 열분해 방식의 수은분석기를 사용하는 것이 좋은 선택 중 하나이다.

(8). 바륨 함량의 결정에서 ICP-OES와 습식분해 후 무게 분석법은 둘 다 좋은 반복성을 가지고 재현성 또한 유사하였다. 특히 고함량이 예상되는 성형목탄과 같은 착화제(유) 시료의 경우 무게 분석법이 조금좀더 좋은 결과를 가져왔고, 착화제(무)와 같은 낮은 함량이 예상되는 시료에는 ICP-OES의 측정결과가 좀더 재현성 있는 결과를 나타내었다. 또한 바륨 함량 분석에서 가장 중요한 요인은 시료의 입자크기이다. 본 가이드 개발에서는 가장 작은 $\leq 75 \mu\text{m}$ 를 사용하였을 때 가장 높은 회수율을 보였다. 이는 마이크로웨이브 전처리 후 ICP-OES 측정 결과나 습식분해 후 무게 분석법 둘 다 동일한 현상을 나타내었다.