

工學碩士學位 論文

西紀 2003 學年度

ICP 및 AAS를 이용한 사료의
무기물 분석방법 연구

A study on analysis of inorganics in feed
by using ICP and AAS

指導教授 申鉉祥

서울 産業大學校 産業大學院

環境工學科

成 載 千

工學碩士學位 論文

ICP 및 AAS를 이용한 사료의
무기물 분석방법 연구

A study on analysis of inorganics in feed
by using ICP and AAS

指導教授 申鉉祥

2004年 月

서울 産業大學校 産業大學院

環境工學科

成載千

ICP 및 AAS를 이용한 사료의
무기물 분석방법 연구

A study on analysis of inorganics in feed
by using ICP and AAS

指導教授 申鉉祥

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함
2004 年 月

서울 産業大學校 産業大學院
環境工學科
成載千

成載千의 工學碩士 學位論文을 認定함
2004 年 月

심사위원장 배재근 (인)
심사위원 이태진 (인)
심사위원 신현상 (인)

서울 産業大學校 産業大學院

목 차

요 약	iii
List of Tables	iv
제 1 장 서론	1
1.1 연구배경과 필요성	1
1.2 연구내용 및 방법	2
제 2 장 사료 및 무기물분석항목에 대한 이론적 고찰	3
2.1 사료의 정의 및 주요특성	3
2.2 사료표준분석방법	3
2.3 사료내 무기성분의 기능 및 분석시료와 분석개요	4
2.3.1 Manganese(Mn)	4
2.3.2 Aluminum(Al)	5
2.3.3 Silicic acid(SiO ₂)	5
2.3.4 Magnesium(Mg)	6
2.3.5 Selenium(Se)	6
2.3.6 Chromium (Cr)	6
2.3.7 Cobalt(Co)	7
2.3.8 Sulfur(S)	7
2.3.9 Copper(Cu)	7
2.3.10 Zinc (Zn)	8
2.3.11 Phosphorus (P)	8
2.3.12 Calcium (Ca)	8
2.3.13 Potassium(K)	9
2.3.14 Sodium(Na)	9
2.3.15 Iron(Fe)	9
2.3.16 Cadmium(Cd)	10
2.3.17 Arsenic(As)	10
2.3.18 Lead(Pb)	11
2.3.19 Mercury(Hg)	11

제 3 장 분석시험에 사용된 시약 및 기기조작의 공통사항	12
3.1 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)	12
3.2 원자흡광광도계(AAS)	14
제 4 장 사료시료특성별 전처리 및 분석실험결과	15
4.1 광물질 단미사료	15
4.1.1 서론	15
4.1.2 실험방법	15
4.1.3 결과 및 고찰	16
4.1.4 결론	22
4.2 보조사료 중 규산염시료 전처리 및 분석실험	24
4.2.1 서론	24
4.2.2 실험방법	24
4.2.3 시험결과 및 고찰	26
4.2.4 결론	30
4.3 배합사료의 전처리 및 분석실험	31
4.3.1 서론	31
4.3.2 시험방법	31
4.3.3 결과 및 고찰	33
4.3.4 결론	40
제 5 장 분석자별 분석기기별 분석결과비교검토	42
5.1 실험목적	42
5.2 실험방법	42
5.2.1 고압 초단파 분해(high press microwave digestion)	42
5.2.2 건식회화(dry digestion)	43
5.3 비교실험 결과 및 고찰	45
5.4 결론	45
참고문헌	47
Summary	49
별 첨	51

요 약

본 연구에서는 단미사료·배합사료·보조사료의 분석대상 무기물 중 ICP 또는 AAS분석기로 실험이 가능한 Ca, P, S, Mg, K, Fe, Na, Mn, Zn, Cu, Co, Al, Cr, As, Pb, Hg, Cd, Se 등 18종의 원소에 대하여 산용해, 건식회화, 초단파분해, 용융 등 다양한 전처리를 하여 ICP-AES 및 AAS로 분석실험 하였다. 정확도와 신뢰도측정은 농도를 알 수 있는 화합물질과 표준과학연구원에서 제조한 표준물질을 분석하여 비교확인 하였으며, 높은 농도는 ICP-AES로 분석하였고, 유해 중금속 등 함량이 낮은 원소는 AAS로 각각 분석 하였다.

본 연구의 주요목적은 사료특성별 최적전처리 방법과 분석조건을 확립하고 표준검정물질 분석 값과의 비교분석을 통해 정확도와 신뢰도가 높은 사료분석방법을 체계적으로 정리함에 있다.

광물질 단미사료의 K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, S, P, Fe는 염산용해 후 ICP-AES 분석으로 0.06~1.37% 내의 오차 값을 얻을 수 있었다. As와 Co, Pb는 질산용해하고 Cr은 알칼리용융, Se는 HNO₃와 H₃PO₄를 넣어 고압초단파분해 후 ICP-AES 또는 AAS분석결과 오차범위 0.73~1.0%내였다.

보조사료 중 규산염사료의 SiO₂분석은 종전의 방법과 달리 용융제의 종류와 량 및 용해방법을 달리하여 알칼리 용융 후 정량분석을 통해 95%이상의 분석정확도를 얻었다. 규산염중의 Ca, Mg, Na, Al, K, Fe 정량은 H₃PO₄와 HF를 넣고 고압초단파분해 수용액을 ICP-AES로 분석함으로써 실험값과 함량과의 차가 없었으며 종전의 알칼리용융 용해시켜 걸러서 여액을 분석하는 값보다 Al의 경우 2%정도 높게 나왔으며 분석시간은 1/10로 줄일 수 있었다. SiO₂분말의 함량검정은 Na₂CO₃ 용융 후 ICP-AES분석결과 98%이상의 분석정확도를 얻었다

배합사료의 Mg, Ca, P, K, Zn, Fe, Cd, Mn의 분석실험에서 600℃에서 12시간 건식회화전처리 후 염산에 용해하여 ICP-AES또는 AAS 분석실험결과 회화중 증발은 없었으며 표준시료와 허용오차 범위 내에서 일치하는 정확한 분석 값을 얻었다. 회화도중 증발로 회화전처리를 할 수 없는 S, As, Na, Cu, Cr, Pb, Hg는 HNO₃, H₂O₂, H₂O를 넣고, Se는 HNO₃와 H₃PO₄을 넣어 고압초단파분해와 ICP-AES 또는 AAS 분석으로 오차 5%내의 값을 얻었다. 회화도중 Pb, Cr, Na, Cu는 20~40%, S, AS, Hg, Se는 80~100% 증발되어 회화전처리는 적용할 수 없음을 확인하였다.

분석자별 분석기기별 사료분석 측정값을 비교·검토한 결과 “0”점조정과 background, matrix, 표준용액, 기기의 조작과 분광 및 측광부와 검출기의 종류별 오차 발생을 확인 하였다.

List of Tables

Table 1. Official analytical methods for inorganic compounds.	4
Table 2. Contents of inorganic compounds.	5
Table 3. Analytical conditions for ICP-AES.	12
Table 4. Analytical conditions for AAS.	14
Table 5. Composition of inorganic compounds for accuracy test.	18
Table 6. Se values determined by 3 kinds of digestion methods.	19
Table 7. Se values determined by microwave digestion.	20
Table 8. Co contents quantified by nitric acid digestion and ICP analysis.	20
Table 9. As content in calcium phosphate.	19
Table 10. Pb content in zinc oxide determined by nitric acid digestion and AAS.	21
Table 11. Cr content comparison by 4 different digestion method.	22
Table 12. Mg contents comparison according to drying.	24
Table 13. Silicate contents comparison according to stirring.	27
Table 14. Quantitative analysis for SiO ₂	28
Table 15. Relation of solution temperature and quantified results.	29
Table 16. Al contents in silica powder and silicate.	29
Table 17. Analytical results comparison of Al in sericite.	29
Table 18. Analyses of 7 inorganic elements by sericite digestion method. ...	30
Table 19. Homogeneity tests in 5 formula feeds.	34
Table 20. Analytical results by quartering in premix feed.	34
Table 21. Comparison dry digestion and microwave digestion.	35
Table 22. Comparison dry digestion and microwave digestion for Na, Cu, Cr.	36
Table 23. Se contents comparison by different digestion.	37

Table 24. Sulfur components in S containing formula feed by 2 different preparation methods.	38
Table 25. As components in CRM by different preparation method and analysis machine.....	39
Table 26. Pb analysis by different digestion methods.	39
Table 27. Hg analysis by different digestion methods.	40
Table 28. Analytical conditions for ICP(Specro).	43
Table 29. Analytical conditions for ICP(Jobin Yvon, Ultima).	44
Table 30. Analytical conditions for AAS(Varian).	44
Table 31. Intra laboratory tests using certified reference materials by 2 different digestion methods and 2 kinds of ICP.	45
Table 32. Intra laboratory tests using certified reference materials by 2 different digestion methods and 2 kinds of AAS.	45

제 1 장 서론

사료관리법의 분석대상 사료의 종류를 보면 단미사료(單味飼料)180종, 양축용 배합사료가 36종, 기타 동물배합사료가 15종이다. 이들 사료에 대한 무기분석항목은 Ca, P, NaCl, Na, Cl, K, S, Mn, Cu, Fe, I, Zn, Se, F, Cr, SiO₂, Al 등 17 성분이고 안전성 관련된 분석항목은 Cr, Hg, Cd, Pb, Se, Cu, As, F 등 8종이다. 이와 같은 많은 종류의 사료와 항목을 정량분석하기 위해서는 여러 가지 전처리 실험이 필요하며 정량범위와 농도, matrix 등에 따라 기기조작과 파장 등의 달라질 수 있다. 새로 개발하거나 수입한 사료는 현재의 사료공정법의 방법으로는 분석할 수 없는 시료들도 있다.

분석방법은 시료의 종류와 분석항목 및 요구되는 정밀도, 보유기기 및 장비 등을 참작하여 분석대상 시료별로 분석방법을 제정하고 제정된 분석법에 의해 시험하고 있다. 분석법을 제정할 때는 그 당시의 상황을 고려하여 현실에 맞는 방법과 항목을 택하게 되지만 기기가 개발되고 항목이 변경되거나 추가되는 경우 개정이 요구되어 수차에 걸쳐 분석법이 개정된다. 현재 개정된 분석법은 2001년도에 개정된 것으로 전 처리법과 기기분석에 문제점이 발견되고 더 정확하고 편리한 방법이 요구되어 본 과제를 택하여 연구와 실험을 하였다.

1.1 연구배경과 필요성

사료분석에 있어서 기존의 전처리법은 유기물이 함유된 사료는 건식회화, 무기물사료는 염산용해방법이 대부분이며, 기기분석은 원자흡광광도법, 분광광도법, 적정법 등이다. 전처리에 관한 연구보고서에 의하면 무기원소 중 건식회화과정에서 휘발하는 원소가 상당히 있어 휘발원소에 대하여는 다른 전처리법 연구가 요망되었다. 산의 종류에 따라서도 증발하는 무기물과 산의 점도·특성에 따라 시료도입에 영향을 주어 오차가 발생할 수 있어 이에 대한 확인이 요망되었다. 기기분석에 있어 원자흡광 광도법의 문제점은 AAS의 불꽃온도가 낮아 원소 중 이온화가 안 되는 원소가 많으며 높은 농도에서는 분석이 어려운 점 그리고 흡광광도법의 전처리는 모든 분석원소에서 복잡하며 이로 인한 분석의 정확도 저하가 나타났다. 기존사료분석에 있어서 이상으로 언급한 문제점을 해결할 수 있는 연구와 실험이 충분히 진행되지 못한 실정이며, 분석법에 대한 신뢰도와 정확도를 체계적으로 비교·분석한 연구보고서도 미흡한 실정이다.

1.2 연구내용 및 방법

첫째. 전처리에 있어 산의 종류별 용해정도 및 휘발정도를 실험하여 성분별, 시료별 적합한 용해법을 실험하였으며 회화분해중 휘발되는 성분과 정도를 파악하여 회화처리가 부적합할 경우 사료표준분석방법에 없는 고압초단파에 의한 분해를 실험을 하였다.

둘째. 기기분석에 있어 ICP-AES 및 AAS 분석이 가능한 항목 대하여 정확도와 정밀도, 기기조건, 유의사항 등을 기록하여 종전의 흡광도법이나 적정법을 첨단기기로 분석할 수 있도록 하였다.

셋째. 광물질사료와 단미사료의 정확도 평가는 해당광물질이 들어있는 혼합광물질을 분석하여 계산에 의한 함량과 실험성적을 비교 검토하여 전처리, 희석, matrix, 기종, 기기조건, 등의 교정과 신뢰도 평가 자료로 활용하였다.

넷째. 유기물이 함유된 시료는 CRM(Certificate of a Reference Material)표준 물질을 갖대로 하여 평가하였는데 표준물질은 표준과학기술연구원에서 제조한 것으로 국내에서 재배한 현미를 분쇄하고 0.5mm 폴리에틸렌 체로 선별 제조한 것을 CRM-001로 하였고 CRM-002는 001에 As, Cu, Pb, Hg, Cr, Cd을 1.0mg/Kg 되도록 첨가한 후 시료의 안전 확보를 위하여 방사선동위원소로 조사하고 균질도를 평가한 시료로서 2개 이상의 독립된 분석법에 의하여 얻어진 결과로부터 가중치오차전파법에 의하여 얻어진 값을 인증값으로 한 것으로 기기의 교정과 분석방법의 신뢰성평가에 사용하는 표준물질로서 이번 분석법의 연구결과에 대한 평가로 많이 활용하였다.

끝으로 전처리를 한 CRM시료를 ICP 2종과 AAS 2종 등 분석기기 4대로 중금속 5성분을 분석하였다. 목적은 오차발생 정도를 파악하여 발생원인을 규명하고 정확한 분석을 위한 자료로 활용코자 시도하였다.

제 2 장 사료 및 무기물분석항목에 대한 이론적 고찰

2.1 사료의 정의 및 주요특성

사료관리법에 의하면

“사료”라 함은 축산법에 의한 가축 그밖에 농림부장관이 정하여 고시하는 동물·어류 등에 영양이 되거나 건강유지 또는 성장을 위하여 필요한 것으로 단미사료, 배합사료, 보조사료를 말한다. 단미사료(單味飼料)라 함은 식물성, 동물성, 광물질사료로 직접 사용되거나 배합사료원료로 사용되는 것이다. 식물성단미사료에는 옥수수나 밀 같은 곡류와 강피류, 대두박, 채종박 등의 박류 및 식품가공부산물과 건초와 같은 섬유질사료가 있다. 동물성 단미사료에는 어분, 육골분, 도축부산물 같은 동물성단백질이 있고 광물질 단미사료는 인산염류, 칼슘염류와 여러 종류의 광물질을 혼합하여 제조한 혼합광물질이 있다. 배합사료(配合飼料)는 단미사료, 보조사료 등을 적정한 비율로 배합 또는 가공한 것으로 축종에 따라 성장단계에 따라 혼합하는 종류와 양을 다르게 하여 제조되고 모든 혼합과 포장은 자동화하고 있다. 보조사료(補助飼料)는 사료의 품질저하방지 또는 사료의 효용을 높이기 위하여 사료에 첨가하는 것으로 보존제, 항응고제, 항산화제, 향미제, 효소제, 아미노산, 비타민 등이 있다.

사료종류별 주 분석무기물은 식물성 단미사료는 Zn, Cu 와 유해중금속이고 동물성 단미사료는 Ca, P 그리고 Hg, Pb, Cd, 등 유해 물질이다. 광물질 단미사료는 혼합한광물질의 원소와 유해중금속을 주로 분석의뢰하고 있다. 배합 사료의 공통적인 분석무기물은 As, Pb, Cd, Hg, Cr 같은 유해 중금속이고 닭사료는 Ca, P를 돼지사료는 Cu 와 Zn을 분석의뢰 하고 있다. 보조사료의 항응고제 항산화제, 규산염은 Al과 Si를 주로 분석한다. 분석측면에서 단미사료는 단일종류로 구성되어있고 보조사료는 고운분말로 균일하게 분포되어 있어 시료분석구간 편차가 적다. 배합사료는 비중이 다른 곡류와 광물질, 건초 등이 혼재되어 있어 분석구간 오차가 커서 시료조제와 시료채취의 주의를 요한다.

2.2 사료표준분석방법

사료의 분석분야는 일반성분, 세포막구성물질, 아미노산, 무기물, 유해중금속, 비타민, 마이코톡신, 유해미생물, 농약, 동물용의약품, 등이 있다. 이중 무기물은 Ca, P, NaCl, Na, Cl, K, S, Mn, Cu, Fe, I, Zn, Se, F, Cr, SiO₂, Al 등 17성분이고 안전성 관련된 유해중금속은 Cr, Hg, Cd, Pb, Se, Cu, As, F 등 8종이다. 사

료내 이들 무기물질의 표준분석방법은 Table 1과 같다

Table 1. Official analytical methods for inorganic compounds.

원소	주 분석방법	전처리방법	분석기기	기타분석방법
Ca	원자흡광광도법	유기시료 회화, 무기시료 염산용해	AAS, IC.	EDTA, KMnO ₄
P	흡광광도법	시료 회화, 무기시료 염산용해	UV, ICP	-
S	중량법	염산용해	ICP	-
Mg	EDTA적정	유기시료 회화, 무기시료 염산용해	ICP	원자흡광광도, 비색법
K	원자흡광광도법	유기시료 회화, 무기시료 염산용해	AAS, ICP	-
Fe	원자흡광광도법	유기시료 회화, 무기시료 염산용해	AAS, ICP	-
Na	원자흡광광도법	유기시료 회화, 무기시료 염산용해	AAS, ICP	-
NaCl	MoHr법	증류수용해	-	켄타법, 정량법
Cl	MoHr법	증류수용해	-	켄타법, 정량법
Mn	원자흡광광도법	유기시료 회화, 무기시료 염산용해	AAS, ICP	분광광도법
Zn	분광광도법	유기시료 회화, 무기시료 염산용해	UV, ICP	원자흡광광도법
Cu	분광광도법	유기시료 회화, 무기시료 염산용해	UV, ICP	원자흡광광도법
Co	분광광도법	-	UV, ICP	-
Mo	분광광도법	건식회화	UV, ICP	원자흡광광도법
I	적정법	건식회화	-	-
Al ₂ O ₃	EDTA법	알칼리 용융	-	중량법
Cr	원자흡광광도법	알칼리 용융	AAS	비색법
F	용량법	증류분리	-	비색법, 이온메타법
As	흡광광도법	수소화 비소증류	UV, ICP	-
Pb	디디존법	건식회화	UV, ICP	원자흡광광도
Hg	수은 아말감법	-	수은분석기	-
Cd	원자흡광광도법	건식회화	AAS, ICP	-
Se	형광광도법	질산 과염소산 분해	형광광도계	-

※ ICP발광분광 분석법은 기기조건, 분석선 등 별도 간단히 기재.

2.3 사료내 무기성분의 기능 및 분석시료와 분석개요

2.3.1 Manganese(Mn)

Mn의 주요기능은 효소활성제로 쓰이며 담즙의 구성성분으로 탄수화물, 단백질, 지방의 대사 작용에 관여하고 정상적인 변식행위를 위하여 필요한 광물질이다. 의외시료는 황산망간, 망간화합염류, 바이오프렉스망간, 황산화제, 염화망간, premix사료 등이다. 망간의 정량에는 MnO₄⁻ 흡광광도법에서 고감도흡광광도시약(포름알데히드)이 있지만 방해원소가 많다. Mn은 중성자방사화분석법이 가장 감도가 좋다. ICP 발광분석법에서도 고감도이며 Mn광석은 HCl이나 HNO₃로 분

해한다. 불용해물은 거른 후 HF로 처리하고 알칼리용해 한다. 유기물시료의 분해는 습식, 건식 어느 것이나 된다.(분석화학편람 109p). 사료분석은 회화 또는 산용해로 분해한다. 분석기기는 흡광광도법과 분광광도법(과요드산 칼륨법)이 있으며 근래에는 ICP로 정량분석하고 있다.(사료표준 분석방법 66P)

2.3.2 Aluminum(Al)

Al가 가축에 필요한지는 밝혀지지 않았다. 쥐, 사람, 돼지, 개에게 시험한 바에 의하면 아무런 유독한 것이 없다고 한다. Al은 P흡수를 방해하는 경향이 있지만 일반적으로 흡수하는 양으로는 피해가 없다.(사양관리핸드북 30p) 의뢰시료는 Al이 많이 들어있는 무기사료는 규산염계통의 견운모, zeolite, bentonite, kaolin, 견운모, 항산화제 등이 있다.

Al는 규산염으로부터 산출되는데 상당량의 Al분석에는 중량법과 용량법이 사용되고, 미량의 Al분석에는 흡광광도법과 형광법이 많이 사용된다. Al의 분석에서 Fe, Ti, Be, Zr등의 방해가 많으므로 주의를 요한다.

시료의 분해에 있어 합금은 산에 용해되고 규산염, 광물은 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ 로 용해한다. 산화물광물은 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ 로 용해 후 H_2SO_4 로 용해한다.(화학분석편람 170p)

사료분석은 지금까지 알칼리용융법으로 시료를 처리하여 EDTA법이나 중량법으로 Al를 분석하였다.

2.3.3 Silicic acid(SiO_2)

근래 연구결과에 의하면 증체율, 산란율, 사료효율개선, 연변방지 등의 효과가 인정되어(사료자원핸드북 420p) 전체 사료량의 2~3%를 급여하고 있다. 실리콘(Si)은 골격발달 및 성장에 필요한 성분이다. 분석의뢰시료는 규산염제, 항산화제, 규산분말(항응고제로 사용)등 있다.

Table 2. Contents of inorganic compounds.

성분 인용문헌	SiO_2	Al_2O_3	Fe	Ca	Mg	Na
李(1975)	63.92	11.59	1.46	2.63	0.51	1.67
韓등(1975)	58.40	13.70	1.11	1.57	0.70	0.62
近藤(1967)	69.38	11.02	0.92	0.31	0.60	1.66

규산의 분석방법은 시료를 용융처리하여 수용성으로 만든 것을 증발건고 한

후 칭량하고 여기에 HF + H₂SO₄를 작용시켜 Si를 회산시켜 휘산전후 차이에 의한 SiO₂를 구하는 중량법이 사용되어왔다. 소량의 Si 정량에는 몰리브덴산 황 또는 환원한 몰리브덴블루를 흡광광도법에 의해 측정하는 방법 등이 있다. (분석화학편람 188p).

2.3.4 Magnesium(Mg)

Mg는 동물의 뼈나 齒의 구성성분이고 효소활성제로서 대사작용에 필요한 미량광물질이다. 요구량은 P와 Ca가 밀접한 관계가 있으며 배합사료의 Mg공급원으로 Magnesium sulfate, Magnesium chloride, Magnesium oxide, Magnesium carbonate 등이 있다. 이들 중 가축의 吸收率, 蓄積率에서 Magnesium oxide가 광물질원료로 제일 많이 사용하고 있다.(사료자원 핸드북408p)

사료공정법에 Mg의 분석방법은 EDTA적정법과 원자흡광광도법, 비색법, ICP 분석법 등이 있다. 킬레이트적정법(EDTA) 강산에 녹인 시료를 중화처리 후 적정하는 방법으로 2가금속의 방해가 많이 받는다. 원자흡광광도법은 이온 및 원자화시키는 온도가 낮아 back ground를 높이는 Lanthanum을 시료와 함께 넣어 측정한다. ICP는 온도가 높아Mg 이온이 쉽게 여기상태로 하여 발광선 및 발광광도가 쉽게 측정된다.

2.3.5 Selenium(Se)

Se는 가축에 비타민 E와 상호 관계를 갖고 있어 서로 절락효과를 지니며 황 함유 아미노산과 같은 관계로 과다할 경우 중독증도 있다.(사료와 영양 157p) Se의 보충공급원은 Sodium selenate 및 sodium selenite 이다.

Se의 정량법에는 중량법과 용량법이 있고 미량 Se 분석법으로는 3,3'-디아미노 지딘에 의한 비색법이 좋다. 중성자방사화분석법은 대단히 고감도이다. Se는 할로젠화 수소산 공존하에서 가열하면 증발의 염려가 있다. H₂Se형으로 비산할 때도 있으므로 분해, 농축시 주의하여야 한다. Se의 손실이 없이 유기물을 제거하는 방법이 어렵다.(분석화학편람)

2.3.6 Chromium (Cr)

적량의 Cr은 인슐린의 효과증가와 효소의 활성화, 핵산을 안정화 시키는 역할을 하는 것으로서(사료와 영양 141p) 주공급원은 주로 곡류로 되어있다.

주로 Cr은 유해중금속 분석항목으로 의뢰하며 대상사료는 배합사료와 단미사료다, 근래에 영양 혼합광물질로서 분석의뢰가 있었다.

흡광광도법으로 디페닐 카바지드법은 감도, 선택성면에서 우수하고 원자흡광도

법과 ICP 발광분석도 고감도의 방법이다. 용매추출 - 원자추출 - 원자흡광법으로 Cr^{+3} 과 Cr^{+6} 의 분석이 가능하다.(분석화학편람 99p)

사료표준분석방법에서 배합사료는 알칼리용융 후 AAS로 분석한다.

2.3.7 Cobalt(Co)

가축에서의 Co기능이 밝혀진 것은 비타민 B-12를 구성하는 것이다. 사료중의 Co적당함량은 0.1ppm정도이며 공급원은 cobalt carbonate, cobalt chloride, cobalt oxide, cobalt sulfate 등의 화합물과 cobalt가 함유된 광물질 및 cobalt oxide와 Fe의 펠렛 등이 있다.(사료와 영양 142p)

Co는 Ni, Fe 등의 유사한 원소로서 상당량의 Co는 1-Nitroso-2Naphthol에 의한 중량법, EDTA적정법이 사용된다. 소량의 Co정량에는 Nitroso R Salt에 의한 흡광광도법이 일반적이다. 원자흡광법과 ICP법도 미량 정량법으로 우수하고 특수강종의 Co 정량은 형광X선법으로 조작성이 용이하다.

시료의 분해법으로는 금속 또는 합금은 HNO_3 , 왕수로 가열 용해한다. Cr과의 합금은 용해가 어렵기 때문에 Na_2O 등으로 용융한다. 산화물은 HCl, H_2SO_4 , 왕수로 가열 용해한다. 찌꺼기는 $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ 로 용융한다. 생체 등의 유기물 시료는 가열분해 후 HCl등으로 용해한다.(분석화학편람)

사료표준분석법은 분광광도법과 ICP분석법이 있다.

2.3.8 Sulfur(S)

유황은 체내 단백질합성, 우모발육, 난생산 등에 필요한 원소다.(사양관리핸드북 29p) 황의 주요공급원은 cysteine, methionine 등의 황을 포함하는 아미노산과 황이나 황산염 등이다.(사료와 영양 139p) 황화물(주로 석고), 혼합광물질(Mg, Na, K등과의), 유황화합염류 등이 있다

총 S를 구하는 방법에 있어 S를 완전히 SO_4^{-2} 또는 H_2S 로서 수용액으로 하여 함량을 적정하는 분석법은 I_2 에 의한 적정법, 메틸렌블루 등에 의한 비색법, 중량분석법, EDTA적정법, 전기분석법 등이 있다.(분석화학의 편람 229p) 사료 검사법은 염화바륨을 사용한 중량법으로 시험하여 왔다.

2.3.9 Copper(Cu)

가축의 혈구생성 촉진하는데 필요한 광물질이면서 멜라닌 형성에 개입하는 tyrosinase의 구성성분이다. 과량을 섭취하면 중독증을 일으킨다.(사양관리 핸드북 28p) 또한 가축의 분(糞)에 의한 토양오염으로 돼지사료에서 최대치로 등록

하고 있다.(사료관리법제 17조) 의뢰시료는 구리화합염류와 돼지 배합사료다.

구리는 보통 +1, +2의 산화수를 취한다. 구리분석은 구리함량이 많을 경우 미산성 H₂S에 의한 황화물로서 침전 분리하여 중량법으로 분석하는 방법과 디에틸디티오 카바민산법에 의한 흡광광도법과 원자흡광도법이 있다. 사료공정법으로 원자흡광광도법과 흡광광도법이 있다. 배합사료의 전처리방법은 회화법으로 하고 있다.(사료표준 분석방법)

2.3.10 Zinc (Zn)

가축에서의 아연은 효소작용을 촉매한다. 결핍하면 성장억제, 털의 퇴색, 사료이용성 감퇴 등의 원인이 된다.(사양관리 핸드북28p) 근래에 돼지의 설사방지용으로 많은 양의 아연을 투여하여 돼지분(豚糞)에 의한 토양오염으로 돼지사료에서 동과 같이 최대치로 등록한다. 분석시료는 혼합광물질, 산화아연, 돼지배합사료 등이 있다.

미량 Zn분석에는 디티존법, 진콘법, PAN법 등 흡광광도법이 이용된다. 미량질량에서는 원자흡광광도법이 많이 사용된다.(분석화학편람153p) 사료분석방법에는 분광광도법(진콘법)과 원자흡광광도법 등이 있다.

2.3.11 Phosphorus (P)

인은 동물의 뼈와 치아를 형성하는 성분이며 지방의 수송과 대사기능에 관여하고 단백질 합성에 필수적인 DNA와 RNA 그리고 효소계의 구성성분으로 인이 부족하면 식욕부진, 성장저하, 구루병, 골연화증 등의 질병을 가져온다.(사료와 영양 1142P) 사료의 인공급제로는 골분과 인산칼슘 등이 주요 공급원이다.(사양관리 핸드북 27P)

분석의뢰 시료는 인산염, 어분, 혼합광물질, 항산화제, 각종 가축배합사료, 어류사료, 애완동물사료 등이다.

사료의 P의 분석은 바나드 몰리브도인산의 황색을 비색하는 방법을 사용하였다. 비색시험은 전처리 절차가 많고 정확도가 약간 떨어지는 경향이 있다. (인산칼슘 분석실험 결과)

2.3.12 Calcium (Ca)

Ca는 가축의 생체 내에서 가장 많은 무기원소(1.6~2.0%)로 99.5%가 골격내에 들어있다. 골격내의 Ca는 조직과의 교환이 매일 1%내외가 이루어지며 부족시 골연증 등의 병을 유발한다. 가축의 Ca 주 공급원은 골분, 인산칼슘, 석회석, 패

분 등이 있다.(사료자원 핸드북) 분석의뢰 시료는 인산염, 어분, 혼합광물질, 활성탄, 석고, 항산화제, 각종 가축배합사료, 어류사료, 애완동물사료 등이다.

Ca 정량에는 원자흡광법, 플레임발광법은 감도가 좋지만 공존성분, 산의 종류, 이온화 등의 영향을 받는다. ICP에 의한 용액의 발광분석법도 고감도이다. 많은 양의 Ca 정량에는 Ca를 옥살산염에의 침전분리 후 태워서 증량하는 증량법이 있다, 이때 Sr은 거의 완벽하게 Ca에 수반 된다. 그 외 다량의 Ca를 정량할 때 킬레이트 적정법이 이용되나 Mg의 공존은 문제가 된다.(분석화학의 편람 66p)

사료표준 분석법의 검사방법은 공존성분의 영향을 피하기 위하여 Lanthanum oxide를 사용한 원자흡광광도법으로 분석한다. 근래는 방해영향이 적은 ICP로 실험분석 하였다.

2.3.13 Potassium(K)

체조직에 K는 주로 이온상태로 존재하며 가장풍부한 양이온이기도 하다. K는 주로 소장에서 흡수하며 오줌으로 배설한다. 가축의 K의 역할은 세포내에서 삼투압조절과 산-염기 평형을 유지하는 역할을 하며 부족시 성장이 불량하고 근육경련 및 약화가 일어난다.(사양관리 핸드북 27p) 가축의 주 공급원은 주로 광물질이다. 의뢰분석시료는 가리화합염류, 혼합광물질, 활성탄, 항산화제 등이다.

K의 분석은 다른 알칼리 금속과 같이 flame발광법, 원자흡광법, ICP발광법 등이 정밀도, 감도 모두 좋다(분석화학 편람 56p). 사료분석은 주로 원자흡광광도법으로 실험하여 왔다(사료 표준분석방법)

2.3.14 Sodium(Na)

동물에 Na이온의 주 기능은 체내 삼투압과 산-염기 평형의 조절하는 역할을 하고 있다. 나트륨의 결핍은 식욕감퇴, 성장부진, 체중감소, 지방 단백질합성 부진 등 원인이 된다.

일반적으로 동물혈청에는 많은 양의 Na가 있지만 식물체내에는 적은 양의 Na가 있어 광물질 단미사료에서 주로 공급받는다. 혈분사료에서는 최대치로 등록하고 있다

Na의 정량은 주로 원자흡광법, flame발광법, ICP 발광법 등으로 분석한다. 그 외에도 킬레이트적정법, 전기분석법 등이 있다. 사료검정은 주로 원자흡광광도법으로 시험하여 왔다.

2.3.15 Iron(Fe)

Fe는 동물체내에 0.04%정도밖에 들어있지 않지만 헤모글로빈의 구성요소로서

O₂와 CO₂은 반하거나 영양성분 방지에 크게 관여하는 등 체내에서 매우 중요한 역할을 한다. 주공급원으로 Ferrous sulfate, Sodium ferrous Succinic citrate 등이다.(사료학 345p) 분석시료는 철화합염류, 혼합광물질 등이다.

철의 산화수는 +2, +3 간혹 +4, +6도 있다. 분리법으로는 클로로착이온의 생성을 이용한 크로마토그래프분리는 유용하다. 많은 량의 Fe는 산화환원, EDTA적정법으로 정량되고 미량의 경우에는 1, 10-페난트롤린에 의한 흡광 광도법이 일반적이다. 원자흡광광도법, ICP발광 분석법도 고감도다.(분석화학편람 117P) 사료검정은 주로 원자흡광광도법으로 분석하였다. 근래는 ICP분석법이 이용된다.

2.3.16 Cadmium(Cd)

Cd는 환경유래유해물질(環境由來有害物質)로서 사료에서 엄격히 규제해온 중금속 중의 하나로 단미사료 중 곡류는 대체로 0.2ppm이하이고 어분과 광물질에는 많은 양이 함유되어 있다. 2002년도 사료협회에서 조사한 성적을 보면 어분은 0.18~0.83ppm이고 어분 중 오징어 분말은 27.48ppm으로 상당히 높다. 인산칼슘, 황산염, 염화칼슘, 식염 등 광물질 단미사료는 2.77~15.08ppm 으로 높은 편이다. 이들을 원료로 하여 만든 배합사료 중 곡류위주의 가축사료는 0.2ppm 이하이고 어분 양이 많은 물고기사료는 0.20~2.37ppm으로 조사되었다.(2002년도 사업보고서, 한국사료협회) 분석의뢰시료는 곡류, 어분, 육골분, 강피류, 유지사료, 근피류, 조사료, 건초류, 광물질사료를 비롯한 보충사료와 가축, 어류, 애완동물 등 모든 배합사료다. 유해사료 범위와 기준을 보면 배합사료 1.0ppm이하, 단미사료 종류별 2.5~50ppm 이하로 정하고 있다.

미량의 Cd분석에는 디티존 흡광광도법과 원자흡광광도법이 많이 사용된다. Cd염은 산처리로 용해되는 경우가 많으며 유기물과 혼합된 경우는 HNO₃를 가해서 조용히 가열 반응시킨 다음, H₂SO₄와 HNO₃를 넣어서 가열하여 분리한다.(분석화학편람 157p) 사료분석은 회화 및 산용해 후 인산과 요드화칼륨을 넣고 MIBK(methyl isobutyl ketone)을 넣어 Cd를 추출시켜 MIBK층을 원자흡광광도 분석하는 방법을 택하고 있다.(사료표준분석방법) 원자흡광법은 전처리 과정이 많고 시약소모가 많아 연간 3만 건을 처리할 수가 없어 인산과 요드화칼륨 주입 및 MIBK추출을 생략하는 경우가 많다.

2.3.17 Arsenic(As)

2002년도 사료의 As함량은 인산칼슘 8.70ppm, 닭사료, 돼지사료 등 배합사료는 0.20ppm정도로 조사되었다. (2002년도 사업보고서, 한국사료협회)

As의 허용기준을 보면 광물질 사료는 100ppm, 배합사료는 10ppm 이하로 대체로 높은 편이다.(사료관리법)

분석의뢰시료는 어분, 육골분, 강피류, 유지사료, 근피류, 조사료, 건초류, 광물질사료를 비롯한 보충사료와 가축, 어류, 애완동물 등 모든 배합사료다.

미량 정량에서는 $AsCl_3$ 로 증류해서 몰리브덴 블루를 발색해서 흡광광도법이 대표적이다. 최근에는 환원기화법을 이용해서 원자흡광광도법이 널리 사용되고 있다.(분석화학편람 214p) 사료표준 검사방법도 환원기화 원자흡광도법으로 검사하도록 되어 있다. 환원기화법으로 실험할 경우 1인 1일 5건 정도 가능할 정도로 전처리과정이 복잡하다.

2.3.18 Lead(Pb)

수입사료의 Pb함량을 보면 옥수수 0.316ppm, 소맥이 0.470ppm, 어분 2.75ppm, 육골분 1.86ppm, 수입대두박 0.51ppm, 인산칼슘 5.98ppm, 식염 2.12ppm이고 닭사료, 돼지사료 등 배합사료는 0.40ppm에서 0.58ppm으로 조사되었다. (사업보고서, 한국사료협회).

사료내 Pb허용기준은 광물질사료는 30ppm이하이고 배합사료와 어분 및 육골분은 10ppm이하, 곡물류는 20ppm이하로 규정되어 있다.(사료관리법) 분석시료는 모든 단미사료와 배합사료가 해당된다.

미량의 Pb 정량에는 디티존에 의한 흡광광도법이 많이 사용되고 있다. 원자흡광법도 미량분석법으로 유용하다. 발광분석법, 형광X선 분석법도 합금중의 Pb 정량에 사용된다.(분석화학편람 198p) 이번 실험에서는 ICP와 AAS분석의 비교분석을 실시하였다.

2.3.19 Mercury(Hg)

사업보고서 (한국사료협회)의 사료원료 및 배합사료의 수은함량을 보면 옥수수 0.533ppb, 소맥 0.540ppb, 어분 77.13 ppb, 육골분 0.33ppb, 대두박 1.28ppb 인산칼슘 7.3ppb, 식염 0.8ppb, 닭사료 2.03ppb, 돼지사료 1.5ppb, 소사료 1.26ppb, 어류사료 21.59ppb 등으로 사료 중 수은이 많이 검출되는 어분을 많이 쓰는 배합사료에 수은 함량이 많은 것을 알 수 있다.

사료관리법의 수은 허용기준은 단미사료0.5ppm이하, 배합사료 0.4ppm이하로 허용기준농도가 매우 높다. 분석의뢰시료는 모든 사료이며 미량의 Hg 정량에는 원자흡광법이 가장 많이 사용되고 디티존법 등 흡광광도법, 발광분광법등도 이용된다. 방사화 분석법도 극미량의 분석에 유용하다.(화학분석편람 161p) 사료표준분석방법은 수은전용분석기에 의한 금 아말감 분석법으로 한다.

제 3 장 분석시험에 사용된 시약 및 기기조작의 공통사항

3.1 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)

측정에 사용되는 사료분석실험용 표준시약은 MERCK제 ICP-AES용 1000 μ g/ml를 사용하였으며 무게 량으로 표준용액을 조제하였다. 표준용액의 조제에 사용한 증류수는 2차 증류수로하고 산종류는 반도체용 산을 사용하였다.

유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)는 Jobin Yvon, Ultima plus(프랑스)를 사용하였다. 원소별 기기조작은 다음 표와 같다. 측정조건은 분석농도와 기기상태, matrix 등에 따라 조정하여 적용하였다.

Table 3. Analytical conditions for ICP-AES

Element Operating condition	K	Na	Ca	Mg	Mn	Cu	Zn	S ^a	P ^b
Power	1100	1100	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Plasma flow	12	12	12	P1	P1	P1	P1	P1	P1
Sheath flow ℓ /min	0.8	0.8	0.17	0.2	0.2	0.2	0.2	0.59	0.2
Auxiliary flow	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pump speed	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Argon Humidification	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Nebulizer flower ℓ /min	0.66	0.66	0.6	0.66	0.45	0.66	0.66	0.6	0.6
Nebulizer Pressure bar	3.0	3.0	3.0	3.0	2.98	3.0	3.0	3.0	3.0
Measure points	1	1	9	1	5	9	1	1	1
Calculate point	1	1	5	1	1	5	1	1	1
Integration time sec	5	5	0.5	5	0.5	0.5	4	4	5
Entrance slit μ m	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Exit slit μ m	15	80	80	80	15	15	15	80	15
Increment nm	0.002	0.002	0.006	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
Analysis mode	max	max	gauss	max	max	gauss	max	max	max
Line nm	766.490	589.592	317.933	279.079	259.373	324.754	213.856	180.676	213.618
Standard	11.0765	9.7070	5.0005	6.1511	8.2645	0.1067	10.0158	9.9069	5.0046
	20.7605	19.3400	9.9867	12.0960	10.0239	0.5394	20.0836	19.5092	10.0008
	29.8385	28.7724	20.0014	32.2672	20.4283	1.0469	30.1494		
BEC ppb	4.75	63.3	4.78	39.1	2.39	5.72	3.16	12.2	5.86
Correl	0.9984	0.9999	0.9999	1	0.9999	0.9999	1	0.99999	0.99999

a "S"분석전 Nitrogen purge-3시간이상 실시

b "P"분석전 Nitrogen purge-12시간이상 실시

c "Al"분석전 Nitrogen purge -24시간이상 실시

Element operating condition	Al ^c	Si	Se	Cr	Co	As	Pb	Hg	Fe	Cd
Power	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Plasma flow	p1	p1	p1	P1	P1	P1	P1	P1	12	12
Sheath flow ℓ/min	08	0.8	0.17	0.2	0.2	0.2	0.2	0.59	017	017
Auxiliary flow	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pump speed	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Argon Humidification	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
NebulizerFlower ℓ/min	0.66	0.66	0.6	0.66	0.45	0.66	0.66	0.6	0.6	0.6
Nebulizer Pressure bar	3.00	3.0	3.0	3.0	2.98	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Measure points	5	17	5	13	13	5	1	1	5	1
Calculate point	1	5	1	7	7	1	1	1	1	1
Integration time sec	4	0.5	1	0.5	1	1	6	5	0.5	5
Entrance slit μm	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Exit slit μm	15	80	15	80	80	15	15	15	15	80
Increment nm	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Analysis mode	max	gauss	max	gauss	gauss	max	max	max	max	max
Line nm	167.020	251.611	196.026	267.716	228.616	189.042	220.353	194.163	259.940	228.802
Standard	9.8767 19.6276 29.1854	20.4033 51.9379	0.1016 0.0131 10.1308	0.4966 0.0053 0.1022	10.00 19.83 30.12	0.01108 0.1039	0.0108 0.1039	0.005 0.1018	10.3789 20.1371 29.6834	0.028 0.106 0.185
BEC ppb	72.7	190	106	0.878	9.16	19.9	19.9	10.20	6.72	0.433
Correl	0.9999	1	0.9999	0.99997	0.99993	1	1	0.9999	0.9999	0.994

기기분석에 있어 분석조건은 기기종류, 시료의 종류, 분석농도 등에 따라 다르게 조작하였다. 우선 표준물질과 분석시료, 바탕시료(blank)의 ICP-AES 방출스펙트럼을 얻어 간섭물질과 감도 등을 살펴 가장 적합한 분석과장대를 찾아야 하고 entrance slit, exit slit, increment 등을 조작하고 검정곡선(calibration curve)의 상관도(correlation, r^2)를 높이기위해서 background, measure point, calculate point, integration time, analysis mode 등을 조정하였다.

3.2 원자흡광광도계(AAS)

검정곡성 작성용 표준용액은 MERCK계 AAS용 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 를 사용하여 조제하였으며 조제에 사용증류수는 2차 증류수로하고 반도체용 무기산을 사용하였다.

원소측정시험용 원자흡광광도계(AAS)는 varian GAT100(호주)를 사용하여 측정하였다. 원소별 기기조작은 다음 표와 같다. 측정조건은 분석농도와 기기상태, matrix 등에 따라 조정하여 적용하였다

Table 4. Analytical conditions for AAS.

Element operating condition	Cd	Pb	As	Cr	Se
Instrument Type	Flame	Flame	Vapor	Flame	Vapor
Smoothing	9 point	9 point	5 point	9 point	5 point
Wavelength	228.8 nm	217.0 nm	193.7 nm	357.9 nm	196.0 nm
Slit Width	0.5 nm	1.0 nm	0.5 nm	0.2 nm	1.0 nm
EHT	301 volt	308 volt	325 volt	295 volt	356 volt
lamp Current	4.0 mA	10.0 mA	10.0 mA	7.0 mA	10.0 mA
STANDARD 1	0.020 ppm	0.5 ppm	13.1 ppb	0.5 ppm	0.5 ppm
STANDARD 2	0.500	1.0	26.5	1.0	1.0
STANDARD 3	1.000	2.5	35.6	2.5	2.5
Measurement Time	5.0 s	5.0 s	5.0 s	5.0 s	5.0 s
Flame Type	Air/Acetylene	Air/Acetylene	Cold vapor	Air/Acetylene	Cold vapor
Air Flow	13.50 ℓ /min	13.50 ℓ /min	13.50 ℓ /min	13.50 ℓ /min	13.50 ℓ /min
Acetylene Flow	2.0 ℓ /min	2.00 ℓ /min	2.10 ℓ /min	2.90 ℓ /min	2.10 ℓ /min
Burner Height	11.1 mm	11.2mm	4.4 mm	11.6 mm	4.1 mm

제 4 장 사료시료특성별 전처리 및 분석실험결과

4.1 광물질 단미사료

4.1.1 서론

광물질단미사료에 대한 기존의 무기물분석방법으로는 Mg와 Ca는 EDTA적정법, P는 흡광광도법, S는 중량법, Zn과 Mn은 분광광도법, K, Fe, Na 등은 원자흡광광도법 등이 주로 이용되어 왔다.

본 연구에서는 ICP-AES기기를 사용하였으며 ICP분석에 앞서 시료의 전처리는 실험대상 무기원소별 특성을 고려하여 다음과 같이 수행하였다

- i) 염산에 용해가능한 시료는 염산단독용해.
- ii) 염산에 불용해되거나 증발로 인한 오차가 우려되는 시료와 원소는 질산, 인산, 황산, 불산 등으로 용해.
- iii) 산에 난분해성 물질은 고압초단파분해법과 알칼리용융법으로 분해한다. 분해 후 분석의 정확도 검정은 함량을 알 수 있는 화합광물질의 이론적함량과 분석함량을 비교하여 각분석의 신뢰도와 정확도를 확인하였다.

4.1.2 실험방법

분석기기 및 시약

초단파분해는 Micro wave Milestone ETHOS PLUS Italy를 사용하여 고압초단파분해하였고, 회화는 전기로 Muffle Furnace(Fisher Scientific)로, 알칼리 용융은 백금도가니는 20ml를 사용하여 전처리 하였다.

전처리 후의 분석실험은 ICP-AES (Jobin Yvon, Ultima plus)와 AAS(varian GAT100)를 이용하였고 분석에 사용한 표준시약은 MERCK제 ICP-AES 및 AAS용 1000 μ g/ml로 조제하고 용해시약은 반도체용 시약과 기타 시약은 특급을 사용하였다.

염산 용해 전처리 실험방법

염산용해의 전처리 실험은 염산용해시험에서 분석원소의 증발이나 불용해물이

생성되지 않은 원소로 대상원소는 K, Na, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, S, P, Fe, Cd 등이다. 자세한 시료조제 과정은 다음과 같다.

- i) 시료 약 0.5g (Cd, Cr 등 유해 중금속검출실험은 2~3g)에 염산 20ml(염산 1:1 은 30ml)를 넣고 12h 방치 후 150℃열판위에서 액이 반 정도 증발될 때까지 서서히 가열한다.
- ii) flask 100ml에 넣어 make-up한다. 만일 염산에 완전 용해되지 않거나 용해 중 휘발이 있는 시료는 다른 전처리법으로 실험하였다.
- iii) 여과지(NO6 whatman)으로 거른 후 ICP 분석을 위하여 약 5,000배정도로 희석하여 분석시료로 한다. 최종 희석수는 0.25% HNO₃로 희석하고 표준 용액도 동일한 희석수를 사용하여 준비하였다.

사료공정법의 염산용해시험 대상원소의 시료제조 및 기기분석방법

원소	주 분석방법	전처리방법	분석기기	기타분석방법
Ca	원자흡광광도법	무기시료 염산용해	AAS	EDTA, KMnO ₄ , ICP
P	흡광광도법	무기시료 염산용해	UV	ICP
S	중량법	염산용해	-	ICP
Mg	EDTA적정	무기시료 염산용해	-	원자흡광광도, 비색법, ICP
K	원자흡광광도법	무기시료 염산용해	AAS	ICP
Fe	원자흡광광도법	무기시료 염산용해	AAS	ICP
Na	원자흡광광도법	무기시료 염산용해	AAS	ICP
Mn	원자흡광광도법	무기시료 염산용해	AAS	분광광도법, ICP
Zn	분광광도법	무기시료 염산용해	UV	원자흡광광도법, ICP
Cu	분광광도법	무기시료 염산용해	UV	원자흡광광도법, ICP
Cd	원자흡광광도법	건식회화	AAS	ICP

질산용해 전처리 실험방법

Se, Co, As, Pb는 염산용해전처리과정에서 분석원소의 증발이나 불용해물이 우려되는 원소로서 질산용해실험하였다.

사료공정법의 질산용해시험 대상원소 시료조제 및 기기분석방법

원소	주 분석방법	전처리방법	분석기기	기타분석방법
Co	분광광도법	-	UV	ICP
As	흡광광도법	수소화 비소증류	UV	ICP
Pb	디디존법	건식회화	UV	원자흡광광도, ICP
Se	형광광도법	질산 과염소산 분해	형광광도계	ICP

전처리 실험과정은 사용된 산의 종류가 다를 뿐 앞서 염산용해전처리 과정과 유사하다. 즉, 시료 약 0.5g에 질산 20ml를 넣고 24h방치 후 flask 100ml에 넣고 make-up하고 교반하여 여과지(NO6, whatman)로 거르고 분석에 적합하게 희석하여 ICP 및 AAS로 측정하였다. 분석원소의 증발우려가 있어 가열은 하지 않는 대신 용해시간은 충분히 주었으며 할로겐 화합물이 없는 질산을 사용 용해시켰다. 표준용액도 동일산농도로 제조하였다.

고압초단파분해(pressure microwave digestion) 실험방법

Se원소는 낮은 온도(85℃)에서 날아가기 때문에 고온의 증발을 방지할 수 있는 고압초단파분해기를 이용 전처리실험을 하였다. 시료전처리과정은,

- i) 시료1g 정도를 teflon vessel에 넣고 여기에 HNO₃ 7ml, H₃PO₄ 1ml를 넣고 충분히 혼합한다.
- ii) 12h정도 방치한 다음 아래 program에 의해 초단파분해하였다. 완전히 냉각시킨 후 flask 100ml에 넣고 make-up하고 혼합 후,
- iii) 거름종이 (NO6 whatman)로 걸러 여액을 시액으로 하였다. 표준용액도 같은 산농도로 하였다.

Step	Time	Temperature	Microwave power
1	3 minutes	85℃	up to 1000 watt
2	3 minutes	145℃	up to 1000 watt
3	3 minutes	180℃	up to 1000 watt
4	3 minutes	180℃	up to 1000 watt

알칼리 용융분석 실험방법

Cr함유시료 약2g 정도를 백금도가니에 넣고 용제액(MgO4g과 Na₂CO₃1g을 물 30ml 녹여 제조즉시 사용한다.) 2ml(실험결과 2ml가 적당)를 첨가한 후 800℃에서 2시간이상 용융한다. 용융된 시료를 HCl(1:1)20ml에 녹이고 flask(100ml)에 넣어 눈금을 증류수로 맞춘 다음 혼합한다. NO6 filter paper로 거르고 희석하였다.

시료공정법의 Cr 전처리 및 분석방법

원소	주 분석방법	전처리방법	분석기기	기타분석방법
Cr	원자흡광광도법	알칼리 용융	AAS	UV, ICP

4.1.3 결과 및 고찰

단미사료의 염산용해실험 및 분석의 신뢰도검정 시험

시료의 염산용해 ICP분석에 대한 분석신뢰도 검정시험으로 함량을 알 수 있는 혼합무기물을 분석하였다. 시료조제는 무수중량을 산출하고 분자식에서 분석원소의 함량을 계산한 다음, 계산의 함량과 산용해→가열→정용→회석→기기분석 등의 과정을 거쳐 검출한 성적과 비교하는 순으로 실시하였다.

이러한 실험은 분석법의 신뢰도측정방법으로 매우 유익하게 이용하였으며, 신뢰도 측정용 시료선택은 분석원소에 방해를 주지 않는 원소로 단미사료의 함량과 비슷하게 조합된 것을 택하여 건조 방냉한 다음 0.5g 정도를 취하여 산종류별로(주로 염산, 질산, 황산 등 무기산) 용해→가열→정용→Filtering→회석→기기분석한 다음 비교검토 하였다. 그중 염산용해에 적합한 원소들의 시험성적으로 결과는 Table 5. 과 같다.

Table 5. Composition of inorganic compounds for accuracy test.

분석원소	실험 혼합 무기물	계산함량 (%)	분석함량 (%)	시험오차 (%)	사료관리법의 허용오차 (%)
K	Potassium phosphate · dibasic (K_2HPO_4)	44.5	44.61	+0.25	± 5
Na	Sodium hydrogen carbonate ($NaHCO_3$)	27.4	27.31	-0.33	± 5
Ca	Calcium carbonate ($CaCO_3$)	40.0	40.06	절대오차 0.06	절대오차 0.56
Mg	Magnesium sulfate($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	9.24	9.35	+1.09	± 5
Mn	Manganese(II)sulfate monohydrate. ($MnSO_4 \cdot H_2O$)	32.51	32.49	-0.06	± 5
Cu	Cupric sulfate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	25.19	25.31	+0.48	± 5
Zn	Zinc sulfate $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	22.63	22.32	-1.371	± 5
S	Cupric sulfate($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	12.82	12.91	+ 0.70	± 5
P	Potassium phosphate · dibasic (K_2HPO_4)	17.6	17.52	절대오차 0.08	절대오차 0.22
Fe	Ferrous sulfate($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	20.29	20.31	+0.1	± 5

의뢰하는 단미사료의 종류는 황산망간, 황산마그네슘, 산화마그네슘, 석회, 석고, 인산칼슘, 혼합광물질 등으로 이와 비슷한 혼합무기물을 택하여 염산용해

전처리 후 분석한 결과 사료관리법의 허용오차 범위내로서 계산에 의한 함량과 분석실험한 성적과의 차가 크지 않음을 볼 수 있다. 이들 시료에 대한 용해시험 결과 질산 및 황산 등에도 용해되나 황산은 끓는 온도가 높고 점도가 높아 용해 가열온도를 높게 설정하여야 하고 filtering과 injection tube 의 시료도입에 문제가 있었다. 염산은 질산보다 용해력이 강하여 시료를 쉽게 용해 시킬 수 있었다. 그러나 Cr, Se, As, Pb 등은 염산용해시 원소 증발이 있거나 불용해로 다른 전처리법으로 실험하였다. 최종 희석용액을 2.5%질산으로 한 것은 표준원액의 대부분이 질산 2~5%의 matrix를 사용하였으며, 표준용액도 같은 농도로 하였다. 시료의 최종희석수를 증류수로 할 경우 분석값이 2~3% 높게 검출된다.

혼합광물질(단미사료) 질산 용해 전처리로 Se분석실험

시료의 제조 원료 등에 대한 정보가 전혀 없어 여러가지 전처리 실험을 실시하였다. 염산, 질산용해실험, 건식회화 등으로 전처리 실험분석한 결과는 Table 6과 같다.

Table 6. Se values determined by 3 kinds of digestion methods.

전처리 방법	원자흡광광도 분석		
	HNO ₃	HCl	건식회화
검출값(ppm)	190.0	0.00	0.00

Se는 낮은 온도에서 휘발하고 할로겐화 수소산을 가하면 H₂Se로 비산하는 원소로 혼합광물질의 질산용해 결과 등록성분과 비슷한 검출되었다.

시료분석은 AAS 및 ICP-AES기기분석으로 적합하였다. ICP-AES로 분석할 때 Back ground의 방해가 있어 기기조작이 필요하다 즉 검출방법과 검출시간 등 Se의 분석에 적합하게 조작하는 방법은 공통의 조작 표와 같다.

혼합광물질(단미사료) 고압초단파분해로 Se분석실험

고압초단파분해법(high pressure microwave digestion)에 의한 분해법으로 여러 종류의 산으로 실험한 결과 시료1g에 HNO₃ 7ml, H₃PO₄ 1ml를 넣고 microwave 프로그램에서 분해하는 방법이 적합하였다. 전처리 시료를 AAS분석 및 ICP-AES기기로 분석하였다.

Table 7. Se values determined by microwave digestion.

혼합광물질전처리 방법	고압초단파분해(ICP분석)	
	분해산	
	HNO ₃ , H ₂ O ₂ , H ₂ O	HNO ₃ , H ₃ PO ₄ .
검출값(ppm)	23.0	180.0

혼합광물질단미사료의 질산용해에 의한 Co분석실험

Co함유 광물질시료에 대한 염산용해, 회화 고압초단파분해 실험에서 NO₃에 의한 용해분석성적이 높게 나와 정확도를 검정하기 위해서 자주 이용하여왔던 시약을 분석하여 계산에 의한 성적과의 비교 실험을 실시하였다.

Co 혼합광물질의 증량제유기물을 제거실험으로 건식회화법, 알칼리용용법, 산용해법 등 다양한 전처리를 하여 분석 실험결과 HNO₃ 용해방법이 적합한 것으로 실험되었다. Co의 분석은 주로 높은 농도의 분석이 대부분으로서 분석기기는 ICP -AES 기기를 이용 분석하였다.

Table 8. Co contents quantified by nitric acid digestion and ICP analysis.

분석방법	분석시약명	계산에 의한 Co량(%)	실험값(%)	비고
질산용해 용출방법	Cobalt chloride (CoCl ₂ · 6H ₂ O)	24.772	24.953	+0.73%오차 (허용오차5%)

단미사료 질산용해에 의한 As검출실험

As를 분해할 때 HCl을 사용하는 경우 As는 AsCl₃로 또는 AsH₃로 증발한다. 사료검사에서 염산에 녹여 AAS로 분석하는 경우가 많다. 문헌에 의하면 As의 원자흡광광도법에 있어 일반적인 Air-C₂H₂ 불꽃은 대단히 감도가 나쁘지만 Air-H₂ 불꽃은 검출한계 0.6ppm이 얻어 진다.(분석화학편람 216p)

Table 9. As content in calcium phosphate.

분석항목	광물질명	평균함량 (ppm)	전처리 및 분석기기
As	인산칼슘	7.31	질산용해로 ICP분석

무기시료중의 As성분이 대체로 높은 인산칼슘을 질산으로 용해시켜 ICP분석 결과 Table 9와 같이 7.31ppm이 검출되었다. 이 성적은 사료협회의 분석성과 비슷한 값으로서 무기시료에 대한 질산용해 후 ICP분석은 대체로 정확한 분석 값을 얻을 수 있었다.

단미사료 질산용해에 의한 Pb 검출실험

물, 탄산염이 많은 비철 합금은 HNO₃, HCl, HBr에 넣고 가열해주면 Pb가 용해되지만, 사료의 구성은 여러가지 무기혼합물질로 구성되어 있어 Pb용해는 산소가 있는 산인 질산으로 용해실험 하였다. 산화아연에 Pb가 검출된 일이 있어 타 분석기관과의 비교실험한 성적은 Table 10과 같다.

Talbe 10. Pb content in zinc oxide determined by nitric acid digestion and AAS.

분석항목	분석광물질	농관원 분석	사료분석기관
Pb	산화아연	32.5 ppm	31.4 ppm

적은 량의 Pb는 염산에 용해되지만 함량이 많은 시료는 황산, 질산 등 산소가 있는 산에 용해가 잘 된다. 용해시료는 AAS로 분석하며 감도가 높다.

단미사료 알칼리용융에 의한 Cr분석실험

Cr의 전처리 방법실험으로 800℃에서 알칼리 용융 후 물에 녹인 것, HNO₃ 및 HCl로 녹인 것, 2g 정도를 자기 도가니에 넣고 600℃에서 4시간이상 건식회화 하고 HCl(1:1) 녹인 것과 비교 실험하였다.

영양성분의 원료인 혼합 사료의 실험에서 Table 11과 같이 용융 후 녹이는 산의 종류와는 관계가 없으며 회화 후 산으로 용해하여 분석 값과의 차는 있었다.

크롬철광이나 강열한 CrPO₄ 또는 Cr의 탄화물이나 질화물은 물이나 산에 난용(분석화학편람 p99)이므로 알칼리 용융을 실시하도록 되어 있다. 시료를 자기 도가니에서 회화 후 HCl(1:1) 20ml에 녹인 것은 분석성적은 높게 나왔으나 분석구간 오차가 컸다.

확실한 전처리방법은 용융에 의한 전처리가 안전한 것으로 판단된다.

Table 11. Cr content comparison by 4 different digestion method.

분석시료 종류 전처리 방법별	Cr화합염류 (ppm)	혼합광물질 (ppm)
시료를 HNO ₃ 20ml에 녹인 것	38.0	175.10
백금도가니에서 알칼리용해 후 HNO ₃ 20ml에 녹인 것	83.36	201.10
백금도가니에서 알칼리용해 후 HCl 20ml 녹인 것	82.50	202.38
건식회화 후 HCl(1:1) 20ml에 녹인 것.	88.16	221.05

분석기기의 선택과 분석조건

전처리과정을 거친 무기원소에 대한 기기분석에 있어 AAS는 이온화 온도가 낮아 분석이 어려운 항목이 많고 높은 농도의 무기물을 분석할 수 없어서 ICP로 분석하였다. AAS는 ICP에 비해 희석농도를 100배이상 더 높여야 하므로 분석오차가 컸다. 그래서 AAS는 중금속류의 낮은 농도 분석에 주로 활용하였다. AAS의 장점은 여기상태에서 기저상태로 떨어질 때 흡광측정이 되므로 측정조건의 변수가 적어 분석정밀도가 높다. 기분석조건은 공통사항의 조건과 같이 하였으며 표준용액은 분석함량의 농도에 맞게 표준용액을 조정하였다.

4.1.4 결론

단미사료내 무기물 성분원소 특성별 전처리 및 분석방법을 실험을 통해 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 단미사료무기물질의 대부분시료는 염산에 용해가 쉽게 되었고 분석정밀도도 높았다. Cr, Se, As, Pb 등은 염산용해시 원소 휘산이 있거나 불용해로 다른 전처리법으로 실험하였다.
- K, Na, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, S, P, Fe 원소가 함유된 화합광물질을 염산용해 후 ICP 분석결과 계산에 의한 수치와 분석검정차가 0.06~1.37%로 허용오차 0.22~5% 보다 정확도가 높았다. 즉 위와 같은 원소함유 단미사료의 분석법으로 적합하였다.
- 유형의 표준액제조에 사용되는 원료는 (NH₄)₂SO₄와 H₂SO₄ 2종이 있다. (NH₄)₂SO₄ 원료표준액을 사용 할 때는 주의를 요한다. matrix를 일치시키기 위해서 약산으로 희석할 경우 액중의 “S” 가 쉽게 휘발되어 오차가 크게 발생한

다. ICP분석실험에서 유향의 분석이 어렵다는 얘기를 많이 들어 왔는데 원인이 표준용액의 휘발로 예상된다. 사실을 발견할 때 까지는 많은 시행착오가 있었다.

- 본 실험으로 얻어진 성과는 K, Na, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, S, P, Fe 원소의 무기시료는 염산용해 후 시험한 기기 조건의 ICP로 분석할 경우 정확도와 신뢰도를 수치로 증명하였다는데 의의가 있었다.
- Se는 근래에 지정된 분석항목으로 전처리중 증발이 쉽고 기기분석에 있어 back ground의 방해가 있어 낮은 농도에서 분석이 어렵다. 산용해시 질산용해가 적합하고 고압초단파분해법(high pressure microwave digestion)에 의한 분해는 시료1g에 HNO₃ 7ml, H₃PO₄ 1ml를 넣어 분해하면 질산이 녹인 Se를 인산에 의해 포집되어 휘발이 없이 분석할 수 있었다.
- As의 사료표준분석은 수소화비소로 증발 포집하여 발색시켜 UV로 분석한다. 수소화비소과정과 발색과정은 여러 단계를 거치는 시험법으로 많은 시료를 분석하는 사료분석법으로는 부적합한 방법으로 사료되며, AAS분석에서 Air-C₂H₂은 온도가 낮아 감도가 나쁘다. As는 염산을 가하면 AsCl₃로 또는 AsH₃로 증발하기 때문에 시료를 질산에 용해시켜 ICP분석이 감도도 높고 시험하기 편리하였다.
- 사료표준분석방법의 무기시료의 Cr검출 전처리는 제3인산칼륨과 수산화칼륨의 혼합용해액을 넣어 알칼리 용융하는 방법으로 이번 실험은 제3인산칼륨과 수산화칼륨대신에 MgO 4g 과 Na₂CO₃ 1g을 물30ml 녹인 알칼리 액을 사용하였다. MgO와 Na₂CO₃는 알칼리 용융제로 많이 사용하는 시약으로서 처리 후 염산에 용해 후 ICP 분석이 안전한 방법으로 판단되었다.

※무기사료 분석업무 수행중의 유의사항

무기물질의 분석업무를 수행하면서 시료의 함 수분에 의한 오차가 발생되어 낭패를 당한 일이 있었다. 시료는 산화마그네슘으로 산화 마그네슘은 공기와 접촉하면 물과 CO₂를 쉽게 흡수하는 단미사료로서 원료보관, 시료채취, 포장, 시료칭량 등의 작업시 다습한 공기와 접촉하면 시료무게가 증가하여 함량이 낮게 검출된다. 이러한 원인 때문에 시험오차를 유발할 수 있다.

Table 12. Mg contents comparison according to drying.

시험구 \ 처리	건조전 분석값(%)	500℃에서 2시간 건조무게감량(%)	건조시료의 분석값(%)
K도 의뢰 시료	53.02	4.39	53.85
D시 의뢰 시료	55.04	2.37	55.40
C도 의뢰 시료	49.24	10.21	53.95

※ 사료검사는 건조전의 시험방법으로 검정.

산화마그네슘은 금속마그네슘, 수산화물, 탄산염, 질산염 등을 가열하여 얻어지는 무색 분말로서 공기 속에서 물 및 이산화탄소를 흡수하여 서서히 Magnesium hydroxy carbonate [$Mg(OH)_2 \cdot 3CO_2$]으로 된다. 물에는 조금 녹아서 알칼리성을 나타내고 산에는 쉽게 녹아 마그네슘염으로 된다. 이러한 현상을 증명하기 위해서 각 시도에서 의뢰한 산화마그네슘 시료 3점을 골라 건조전후의 분석성적을 비교결과 수분이 많은 시료는 분석차가 컸다.

4.2 보조사료 중 규산염시료 전처리 및 분석실험

4.2.1 서론

사료표준시험법의 규산염 알칼리용융 방법 중 알칼리의 종류와 양 및 용해방법에서 문제가 있어 선진분석기관의 분석법을 참고하여 실험하였다. 종전의 규산염의 무기물분석방법은 EDTA 법으로 용융→용해→건고→용해→여과→여액(시료액)을 EDTA법 적정 →계산하는 방법으로 이 방법은 분석시간을 많이 요하고 정확도가 낮은 방법으로서 이번실험에서는 micro wave에 의한 분해와 ICP분석을 중점 실험하였다.

가축에 항산화제로 쓰이는 규산분말은 규산함량 측정방법이 없어 JIS의 공업용수 시험방법을 응용하여 실험 하였다.

4.2.2 실험방법

분석기기 및 시약

초단파분해는 Micro wave Milestone ETHOS PLUS Italy를 사용하여 고압초단

파분해하였고, 회화는 전기로 Muffle Furnace(Fisher Scientific)로, 알칼리용용 그릇은 백금도가니는 20ml를 사용하였다.

전처리 후의 분석실험은 ICP-AES (Jobin Yvon, Ultima plus) 분석에 사용한 표준시약은 MERCK제 ICP-AES 1000 μ g/ml로 조제 하고 용해시약은 반도체용 시약과 기타 시약은 특급을 사용하였다

규산염시료의 용융(fusing digestion)

백금도가니에 용융합제(Na_2CO_3 과 K_2CO_3 을 5:7로 혼합) 2g와 시료0.7g 정도를 넣고 혼합한 후 용융합제 1g을 덮고 850 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 이상 용융한다.

백금도가니가 식으면 용융상태를 확인하고, tall beaker에 백금도가니를 넣고 염산 (1:1)을 백금도가니가 잠길 정도로 가한 뒤 시계유리로 덮고 12h방치 하였다. 용융물질이 용해되면, 시계유리와 백금도가니의 바닥에 있는 규산을 tall-beaker에 수차 씻어 넣었다. tall beaker를 물중탕 97 $^\circ\text{C}$ 에서 완전건고 될 때까지 건고하고, 건고위에 진한염산을 적시고 증발, 건고 시킨다. 이것을 5회 이상 반복하였다.

tall beaker에 1%HCl을 넣어 건고물질을 녹인 다음 NO5 whatman거름종이에 조용히 붓고 tall beaker를 1%HCl로 수차 씻어 넣었다. 침전물에 다시 1%HCl을 부어 용융물질을 거르는 작업을 5회 이상 반복한다. 온수로 5회 이상 씻어 내린다. 여과지에 남아있는 잔사에 0.5%염산으로 10회이상 씻고 다시 증류수로 씻었다.

600 $^\circ\text{C}$ 에서 30분 건조 후 데시케이터에서 방냉하고 무게를 측정된 백금접시 또는 자기접시에 거름종이와 잔사를 넣고 온도를 서서히 올려 600 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 회화 후 같은 desiccator에서 방냉하였다.

시료 양과 잔사 건조량에서 규산의 함량을 산출하였다.

규산분말시료의 Si 분석을 위한 규소용해방법

실험기구는 폴리에틸렌과 백금류를 사용하였다. 백금도가니에 규산분말 0.25g와 Sodium carbonate 1g를 넣고 충분히 혼합한 다음 Sodium carbonate 1g를 덮었다. blank는 Sodium carbonate 2g을 넣은 것으로 하였다.

전기로1000 $^\circ\text{C}$ 에서 30분간 용융한 뒤 식힌 다음, 백금도가니에 물을 80%정도 채우고 가열판에 올려 내용물이 용해하면 씻어 폴리에틸렌 flask에 넣는 작업을 3회 정도하고, 백금도가니를 완전 세척한다.

총 배수를 5,000배정도 하고 희석액은 0.4N Na_2CO_3 로 하였다. 표준용액 희석

수도 같은 액으로 준비하였다. 용액의 Si를 ICP로 분석하고 그 값을 Si 농도로 하고 필요에 따라 SiO₂로 환산하였다.

황산과 인산 및 불산에 의한 고압초단파분해법

teflon vessel에 시료를 0.25g 넣고 H₂SO₄ 96% 2.5ml, H₃PO₄ 85% 2.5ml, HF 40% 1ml넣는다. blank도 같은 양의 산을 넣었다. 뚜껑을 닫고 고압초단파 분해기로 완전 분해한다.

step	time(minutes)	power(watt)
1	5	250
2	5	400
3	5	650
4	5	250

염산, 인산, 불산 고압초단파분해법(Hight press microwave digestion)

점도가 높은 황산 대신에 염산을 넣었고, program과 시료량을 약간 달리하였다.

teflon vessel에 시료를 0.1g 넣고 H₃PO₄ 85% 5ml, HCl 37% 3ml HF 40% 0.5 ml넣는다. blank도 같은 양의 산을 넣었다. teflon 코팅한 bar을 넣고, 뚜껑을 닫고 자석 교반기로 5분간 교반한 다음micro wave로 완전 digestion하고 전처리가 끝난 시료를 100ml flask에 넣고, make-up하였다. 교반 후 filter paper (NO6 whatman)로 여과하였다. 처음 받은 20ml 정도의 여액은 흔들어 버리고 filtering 한 다음, 여액 5ml를 취하여 50ml flask에 넣고 0.5% 질산용액으로 make-up한다. 표준액도 0.5% 질산용액으로 조제 한다.

step	time(minutes)	temperature(°C)	microwave power
1	5	220	up to 1000watt
2	15	220	up to 1000watt

4.2.3 시험결과 및 고찰

규산염의 SiO₂ 분석

규산염의 SiO₂ 분석은 규산염시료의 용융(fusing digestion)실험방법과 같이 실

시하였다. 규산염에 Na_2CO_3 과 K_2CO_3 을 넣고 가열용융하면 규산은 Na_2SiO_3 또는 K_2SiO_3 로 Mg는 KMgO 또는 MgCO_3 로 되고, Al은 KAlO_2 , NaAlO_2 상태로 되어 수용성이 된다. 규산 외의 물질은 용해, 여과 과정을 거쳐 분리하고 규산 잔사를 무게를 측정하여 규산 함량을 산출하는 방법이다. Na_2SiO_3 와 K_2SiO_3 가 교반에 의한 분리촉진 여부를 알기위한 실험으로 실험내용은 Table 13과 같다.

Table 13. Silicate contents comparison according to stirring.

전처리 방법	실험항목	Si (%)
알칼리 용융 후 산을 넣고 교반 후 여과		33.633
알칼리 용융 후 산 용해 여과		34.211

알칼리용융 후 산을 넣고 백색덩어리가 없도록 하여 filtering 한 것이 Si 농도가 낮은 것은 규산과 Na 또는 K의 분리가 잘된 것으로 판단된다.

사료표준분석법의 용융실험과정에서 용융제는 탄산나트륨을 사용한 것을 탄산나트륨과 탄산칼륨을 혼합하여 사용하였고, 양은 시료의 2.5배에서 4배로 늘리고 용융 후 용융물질을 녹이는 산은 농염산과 과염소산을 농염산 한 종류로 하고 녹이는 방법을 톨비이크에 넣어 12h동안 용해시킨 결과 용해과정에서 시료 손실이 없었다. 증발건고 후 용해를 증류수 대신 1% 염산으로 하였다. 이렇게 실시한 결과를 기존과 개정실험방법을 수차 비교실험 한 뒤 정립하였으며 종전 시험법과의 큰 차이는 우선 종전시험법은 용융제가 적어 용융물질 용해가 되지 않았다. 개정방법은 선진분석기관에서 사용하는 방법으로 실험결과는 33~34%로 등록함량과 비슷한 수치로 분석되었다.

규산분말의 SiO_2 함량실험

규산분말은 사료의 항응고제로서 사용되며 분석목적은 규산분말의 순도를 정량하는 실험으로서 정량방법이 사료표준방법에 없어 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$ 용융 $\rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ 를 응용 연구, 실험하였다. 검정시료는 규산분말 97%를 사용하여 상기전처리 방법으로 용융을 하고 ICP로 분석하여 규산으로 환산한 시험 성적은 다음 Table 14와 같다.

Table 14. Quantitative analysis for SiO₂.

시 료	함 량	전처리 및 용융			여과		
		HCl 용해	1000℃에 30분 용융	850℃에 2시간 용융	무필터	whatman 6종	whatman 4종
SiO ₂ 분말	97%	0.2%	96.8%	96.8%	96.9%	96.7%	95.3%

실험에 사용되는 silicic acid powder(SiO₂ · XH₂O)의 무수량산출은 700~800℃에서 1시간 강열하여 desiccator에서 방냉한 규산분말을 알칼리 용융 후 온수로 녹이고 0.4N Na₂CO₃으로 휘석 하여 ICP 251.611nm에서 분석실험결과 정확한 성적을 얻을 수 있었다.

용융온도와 시간을 1000℃에서 30분과 850℃에서 2시간을 각각 실험한 결과 같은 분석값을 얻었다. 규산염이 HCl에는 전혀 용해되지 않았다. (SiO₂ 97%의 함량을 가진 시료가 염산용해시험 결과 0.2%정도 검출되었다) 시료량은 0.25g와 용융제 1g를 넣고 시료와 충분히 혼합한 다음 다시 용융제 1g를 덮는 방법이 용융이 잘 되었다. filter paper 종류별로 거른 후 분석결과 whatman 6종과 거르지 않은 것과 분석 값이 비슷하였다. whatman 4종은 공극은 크지만 분석값은 1.5%정도 적었다.

규산분말의 무기물분석실험

규산염은 雲母(make)로서 화학조성은 백운모 KAl₂(AlSi₃O₁₀) · (OH)₂, 흑운모 K(Mg,Fe)(AlSi₃O₁₀) · (OH)₂, 금운모 KMg₃(AlSi₃O₁₀) · (OH)₂ 등으로 이들에 대한 K, Mg, Al, Fe 등의 무기물 함량분석의뢰가 있어 분석실험하게 된다.

규산염의 무기물은 규소와의 결합력이 강해서 산에는 용해되지 않고 알칼리용융을 하여 수용성 상태로 바꾸고 →용해→건고→용해→filtering→여액분석을 하여왔다. 전처리과정에서 규소와 완전한 분리가 안되고 여러 차례 전처리과정을 거치는 동안 분석시료의 손실이 있고, 분석시간이 많이 걸리고 정확도가 낮아 문제가 되어 왔던 항목 중의 하나다. 그래서 규산의 무기물분석에 고압초단파분해에 의한 분석방법을 시도하였다. 먼저 규산염을 황산과 인산 및 불산을 넣고 고압초단파분해하여 희석하고 걸러서 기기분석결과 분석일자별 분석성적차가 있었다 원인 조사결과 실내온도가 낮은 실험실에서 분석한 실험구가 낮게 검출된 것을 발견하고 micro wave 분해 후의 시액의 온도와 filtering 정도 영향을

실험하였다.

Table 15. Relation of solution temperature and quantified results.

가온(액체온도40℃이상)	무가온(겨울 액체온도5℃이하)	비고
7.32%(규산염의 Al)	6.83%(규산염의 Al)	Filter paper NO6

Table 15와 같이 액체의 온도가 낮으면 분석성적이 낮은 것은 H₂SO₄ 와 H₃PO₄는 점도가 있어 여과온도가 낮으면 분석성분중의 일부가 여지에 남아있는 현상이 있다. 이런 현상은 기기분석의 액체 도입부에서도 있었다.

그 후 염산, 인산, 불산을 넣고 고압초단파분해를 상기 program 에 의한 전처리 후 기기분석결과 용해산의 점도에 의한 분석상의 문제점이 없었다. 실리카분말과 규산염에 대한 기존방법과의 고압초단파 분해에 의한 비교실험 결과는 Table 16과 같다.

Table 16. Al contents in silica powder and silicate.

시료명	분석항목	전처리방법	분석기기	성적(%)	RSD
실리카 분말	Al	鎔融-溶解-乾固-濾過-濾液分析	ICP-AES	5.29	20이상
		microwave digestion 방법		5.45	3이하
규산염	Al	鎔融-溶解-乾固-濾過-濾液分析	ICP-AES	6.38	20이상
		microwave digestion 방법		6.56	3이하

Table 16과 같이 실리카분말과 규산염의 용융여액과 고압초단파분해에 의한 비교시험결과 고압초단파분해 전처리가 분석구간 편차도 적었고 분석성적도 높았다. 그리고 분석시간은 기존의 방법에 비해 1/10로 줄었다.

분석에 대한 정확도 검증은 동일 시료를 선진 분석기관에 의뢰하여 결과를 비교분석하였다.

Table 17. Analytical results comparison of Al in sericite.

시료명	분석항목	농관원시험연구소	한국기초과학지원연구소	경기대학교
견운모	Al(%)	6.81	6.67±0.19	6.46

한국기초과학연구소와 학교에 동일시료를 보내 실험결과 상기 표와 같이 허용

오차 범위내의 성적으로 규산염에 대한 분석방법을 정립하였다

알칼리 용융 후 여액분석과 염산, 인산, 불산을 넣은 고압초단파분해의 Ca, Mg, Na, Al, K, Fe 등 원소를 분석한 결과는 다음 표와 같이 microwave digestion이 모든 항목에서 높게 검출되었다.

Table 18. Analyses of 7 inorganic elements by sericite digestion method.

실험항목 전처리 방법	Si	Ca	Mg	Na	Al	K	Fe
micro wave 분해		1.165	0.760	0.428	8.239	4.430	1.014
알칼리 용융 후 산을 넣고 교반 후 여과	33.63	0.425	0.641	-	8.084	-	0.885
알칼리 용융 후 산 용 해(백색덩어리 있음) 여 과	34.21	0.422	0.660	-	8.044	-	0.842

알칼리 용융제로 K₂CO₃, Na₂CO₃사용

4.2.4 결론

이상으로 보조사료 중 규산염사료의 전처리와 분석실험 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

- 규산염의 규산함량분석은 용융법으로 기존의 방법과 달리 용제는 Na₂CO₃과 K₂CO₃을 사용하고 양은 시료의 4배로 늘리고 용융물질을 녹이는 산은 농염산과 과염소산을 농염산 한 종류로 하고 녹이는 방법을 톨비이크에 넣어 12h동안 용해시킨 결과 용해과정에서 시료손실이 없었다. 증발건고 후 용해를 증류수 대신 1% 염산으로 하여 실험결과 정확한 분석결과를 얻었다
- 규산분말의 규산함량정량은 기존의 분석법이 없어 NaCO₃로 용융 후 온수로 녹이고 휘석하여 ICP로 규산을 분석하여 정량하는 방법으로 정확한 성적을 얻을 수 있었다.
- 규산염의 함 무기물(Ca, Mg, Na, Al, K, Fe)분석 전처리방법으로 시료를 0.1g 넣고 H₃PO₄ 85% 5ml, HCl 37% 3ml, HF 40% 0.5ml 넣어 고압초단파분해한 다음 ICP로 분석결과 기존의 분석법(용융방법)보다 함량은 3~4% 높게 나왔고 RSD는 6배 향상되었으며 분석시간은 1/10로 줄었다.

4.3 배합사료의 전처리 및 분석실험

4.3.1 서론

사료표준분석방법에서 배합사료의 전처리 및 분석방법으로 As 수소화 비소로 분리 흡광광도법, Pb, K, Fe, Na, Zn, Cu, Ca, Mg, Cd, Mn 등은 건식회화 후 AAS분석, P는 회화 후 흡광광도측정, Se는 질산과 과염소산 용해 후 형광광도, Cr은 알칼리 용융 후 AAS분석, S는 산분해하여 염화바륨 중량법으로 분석하고 있다.

본 실험은 회화중원소의 휘발 유무를 확인한 뒤 증발손실이 있을 경우 micro wave에 의한 전처리를 하고 농도가 낮은 유해중금속은 AAS로 분석하고 농도가 높은 일반영양광물질원소는 ICP로 분석하는 실험을 하였다. 분석법에 대한 정확도와 신뢰도측정은 한국표준연구소에서 제조한 표준품 분석으로 확인 검정하였다.

4.3.2 시험방법

시험기기 및 시약

전기로는 Muffle Furnace, Fisher. Scientific으로 하였고, Micro wave 는 Milestone ETHOS PLUS Italy로 하였으며, 분석기기는 ICP-AES Jobin Yvon Ultima plus 및 AAS Varian GAT100으로 실험하였다. 표준시약은 MERCK계 ICP-AES 및 AAS용 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 조제 하고 용해시약은 반도체용 시약과 기타 시약은 특급시약을 사용하였다..

배합사료의 Mg, Ca, K, Zn, P, Fe, Cd, Mn 원소 분석을 위한 건식회화 (dry ashing digestion)전처리 방법

시료 약4g을 자기도가니에 넣고 580~600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 회화 \rightarrow HCl(1:1) 20ml를 넣고 열판에서 서서히 가열하여 용해시킨 다음 100ml flask에 make-up 한다. 거름종이 (NO6 whatman) 걸러 처음 여액은 버리고 배수를 200~1000배 하였다.

표준용액 matrix는 2.5% HNO₃으로 하였고 시료의 최종혼합액은 2.5% HNO₃로 하여 표준용액과 matrix를 같게 하였다.

사료공정법의 배합사료무기물 Mg, Ca, K, Zn, P, Fe, Cd, Mn 원소분석 전처리 및 기기분석방법은 다음 표와 같다.

사료공정법의 전처리 및 기기분석방법

원소	주 분석방법	전처리방법	분석기기	기타분석방법
Ca	원자흡광광도법	유기시료 회화	AAS, ICP	EDTA, KMnO ₄
P	흡광광도법	시료 회화	UV, ICP	-
Mg	EDTA적정	유기시료 회화	ICP	원자흡광광도, 비색법
K	원자흡광광도법	유기시료 회화	AAS, ICP	-
Fe	원자흡광광도법	유기시료 회화	AAS, ICP	-
Mn	원자흡광광도법	유기시료 회화	AAS, ICP	분광광도법
Zn	분광광도법	유기시료 회화	UV, ICP	원자흡광광도법
Cd	원자흡광광도법	건식회화	AAS, ICP	-

배합사료 Na, S, Cu, Cr, As, Pb, Hg 원소분석을 위한 고압초단파분해법 (high pressure microwave digestion)

배합사료 회화전처리중 휘발이 있는 원소는 고압초단파분석 실험하였다. 고압초단파분해 산종류와 양 리고 program은 micro wave 분해 application note에서 참고하여 선택하였다.

시료 1g 정도를 teflon vessel에 넣고 HNO₃ 5ml, H₂O₂ 1ml, H₂O 5ml를 넣고 아래 program에 의해 초단파 분해한다.

Step	Time	Temperature	Microwave power
1	3 minutes	85℃	up to 1000 watt
2	9 minutes	145℃	up to 1000 watt
3	4 minutes	180℃	up to 1000 watt
4	15 minutes	180℃	up to 1000 watt

배합사료 Se분석을 위한 고압초단파분해법 (high pressure microwave digestion)

시료0.5g 정도를 teflon vessel에 넣고 HNO₃ 7ml, H₃PO₄ 1ml를 넣고 아래 program에 의해 초단파 분해하였다. 분해 후 flask 100ml에 넣고 make-up, NO6로 거르고 분석에 ICP로 측정하였다.

Step	Time	Temperature	Microwave power
1	3 minutes	85℃	up to 1000 watt
2	3 minutes	145℃	up to 1000 watt
3	3 minutes	180℃	up to 1000 watt
4	3 minutes	180℃	up to 1000 watt

배합사료 Na, S, Cu, Cr, As, Pb, Hg 원소분석을 위한 사료공정법의 시료전처리 및 분석기기

원소	주 분석방법	전처리방법	분석기기	기타분석방법
S	증량법	염산용해	-	-
Na	원자흡광광도법	유기시료 회화	AAS	-
Cu	분광광도법	유기시료 회화	UV	원자흡광광도법
Cr	원자흡광광도법	알칼리 용융	AAS	비색법
As	흡광광도법	수소화 비소증류	UV	-
Pb	디디존법	건식회화	UV	원자흡광광도
Hg	수은 아말감법	-	수은 분석기	-
Se	형광광도법	질산 과염소산 분해	형광광도계	-

4.3.3 결과 및 고찰

배합사료의 시료량과 채취방법실험

배합사료는 식물성, 동물성, 광물질 등 여러가지 단미사료를 혼합한 물질로 비중과 크기가 달라 작은 량의 시료로 전체를 대표할 수 있는 시료채취가 매우 어렵다. 배합사료의 시료채취는 포장사료 10~20개소에서 무작위 추출하여 1Kg 정도를 취하고 포장을 하여 검정기관에 이송되면 검정기관에서는 시료를 분쇄기에 갈아서 분쇄 한 일정량을 취하여 전처리와 기기분석을 한다. 이렇게 준비된 분말시료도 시험구간 분석편차가 있어 균일정도를 실험하였다.

실험대상 시료는 여러가지 영양제, 광물질, 증량제 등이 혼합된 premix 배합사료 5종시료에 대하여 하였고, 시료 양 많이 취하는 약 2g와 4g로 하고, 한 시료당 3구씩 채취하였다. 시료채취방법은 시료 통을 10회 이상 상하좌우로 혼합한 후 시료채취용 스푼으로 취하여 도가니에 넣고 건식 회화 방법으로 전처리 하여 분석하였다.

Table 19와 같이 시료 양별 검사구별 성적차가 심하였으나 동일구에 RSD는 낮게 나타나 분석기기에 대한 오차는 없는 것으로 판단된다. 원인은 사료의 비중 차에 의한 불균일로 판단하여 시료 채취방법에 대하여 실험을 계속하였다.

Table 19. Homogeneity tests in 5 formula feeds.

Premix 사료종류	Mn 분석성적, 시료량 약2g			Mn 분석성적, 시료량 약 4g.		
	반복분석 결과 ppm. ()는 위 성적의RSD	평균	RSD	반복분석결과 ppm ()는 위 성적의RSD	평균	RSD
고기소용	797.6, 577.7, 686.9. (0.79), (0.33), (0.48).	687.4	15.99	601.7, 559.3, 687.1. (0.25), (0.10) (0.37).	616.0	10.57
양돈용2호	427.2, 361.6, 349.2. (0.46), (1.45), (0.77).	379.3	11.05	298.7, 331.6, 271.2. (0.52), (0.53), (0.08).	300.5	10.06
양돈용3호	316.5, 313.1, 350.1. (0.73), (0.64), (0.94).	326.6	6.26	305.1, 306.8, 301.8. (0.66), (0.40), (0.61).	304.6	0.83
양계2호	766.0, 793.7, 732.2. (1.63), (1.42), (0.60).	764.0	4.03	602.7, 580.6, 679.8. (0.50), (0.72), (0.51).	621.0	8.39
양계3호	677.1, 666.7, 709.1. (0.45), (1.87), (0.38).	684.3	3.23	521.0, 557.3, 619.8 (0.73),(0.54), (0.41)	566.0	8.83

불 균일시료에 대한 시료채취실험(4분법에 의한 시료채취)

불균일 시료에 대한 시료채취 실험으로 시료 통에 든 사료를 상하좌우로 10회 이상 흔들어서 충분히 혼합 후 유리판위에 깔때기를 이용 원추형모양으로 조용히 붓고, 상위를 평평하게 한 다음 얇은 프리스틱 판으로 4등분하여 대각선으로 4등분중 2등분을 취한다. 이러한 등분을 여러 차례 하여 시료량이 20g 내외가 되면 같은 방법으로 4등분하여 시료4구를 취했다. 건식회화에 의해 전처리한 다음 ICP기기에 분석한 결과는 다음과 같다.

Table 20. Analytical results by quartering in premix feed.

시험 번호	시료량 (g)	배수	분석값 (ppm)	합량 (ppm)	평균 (ppm)	RSD	비고
1	5.0020	100	24.010	480.008	498.923	3.181	표준편차 15.869
2	4.4329	100	21.810	492.003			
3	4.1793	100	21.510	514.679			
4	3.5481	100	18.060	509.005			

위 Table 20에서와 같이 4분법에 의한 시료채취 분석실험이 시료구간의 오차를 많이 줄일 수 있었다

premix 사료는 배합사료를 제조할 때 사용하는 배합사료로서(농림부고시 제 2002-6호 제2조) 양돈용, 양계용, 축우용 등의 종류가 있다.

주성분은 vitamin과 mineral(주로 Mn)이고 보조 원료로 amino acid를 넣는 경우가 있다. 부형제는 말분이 43~52%, 왕겨분이 20~23%, 그 외 탄산칼슘이 16~19%, vitamin 5~10%, 배합사료 0~8% 등으로 비중과 입도가 다른 단미사료가 혼재되어 있다. 배합사료의 혼합비율도 비슷하다.

배합사료의 회화전처리 휘발유무조사 및 정확도 검증실험

사료의 회화도중 휘발 유무를 확인하고 정확도를 측정하기위한 방법으로 한국 표준과학연구원에서 제조 분석하여 인증한 표준품을 분석 실험시료로 하였다.

표준품을 2가지 방법으로 전처리하여 분석한 목적은 회화중 휘발여부를 확인하여 편리한 전처리방법모색과 유기물을 제거하는 전처리 방법에 따라 matrix가 달라질 수 있어 기기분석에 영향여부를 확인하기 위한 실험이다. 전처리 회화중 휘발이 있는 항목은 microwave 전처리방법과 같이 실험을 하여 정리 하였다.

Table 21. Comparison dry digestion and microwave digestion.

분석원소	전처리방법	분석기기	실험값	인증값
Mg	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	1410.3 ppm	1490±150
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	1369.1 ppm	
Ca	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	144.9 ppm	151±11
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	145.7 ppm	
K	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	2963.4 ppm	2950±10
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	2964.2 ppm	
Zn	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	23.33 ppm	22.9±1.3
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	24.61 ppm	
P	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	4168.6 ppm	3940
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	4142.4 ppm	
Fe	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	24.60 ppm	20.1±0.5
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	22.25 ppm	
Mn	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	35.87 ppm	37.0±0.7
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	36.00 ppm	
Cd	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	0.035 ppm	CRM001
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	0.038 ppm	0.031±0.002
Cd	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	1.235 ppm	CRM002
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	1.132 ppm	1.32±0.24

CRM-002는 001에 Cd을 1.0mg/Kg 되도록 첨가

Table 21와 같이 Mg, Ca를 비롯한 모든 항목에서 회화전처리와 고압초단파분해법과 성적차이가 없어 회화분해중 원소의 휘발은 없는 것으로 나타났다. 즉 Mg, Ca, K, Zn, P, Fe, Mn, Cd의 유기사료분석시 회화전처리방법이 적합한 것으로 증명되었다.

정확도 실험에서 분석실험값과 한국표준연구소의 인증 값과의 비교는 Mg, Ca, K, Zn, Cd는 허용오차 범위내의 분석 값을 얻었으나 P, Fe, Mn은 다소차가 있었다. 인증서에 의하면 P는 확실한 값이 아니고 정보만 줄 정도의 값으로 전장에서 혼합광물질분석에서와 같이 실험분석이 정확한 것으로 사료된다. Fe CRM인정값은 ICP-AES, ICP-MS, Neutron activation analysis 등 3종의 기기로 분석한 평균성적이고, Mn은 AAS와 ICP-AES 및 Neutron activation analysis 분석평균값으로 분석항목에 따라 약간의 차이가 있을 수 있다고 판단된다.

전처리 방법 중 회화전처리는 분석시료량을 2~10g정도 할 수 있고(고압초단파 0.5~1g) 한번에 50건 정도의 시료를 처리할 수 있으며(고압초단파 10건) 조작이 편리하고 용해산이 적게 소진되는 장점이 있어 휘발이 없는 시료는 회화전처리가 편리 하다.

배합사료 Na, Cu, Cr원소 회화 및 고압초단파 분해비교실험

유기사료의 적당한 전처리방법을 구명하기 위한 실험으로 회화 및 고압초단파 분해에 의한 실험을 실시하였다. 분석시료는 CRM시료로서 곡류를 분쇄한 시료로 배합사료와 같은 유기시료다.

Table 22. Comparison dry digestion and microwave digestion for Na, Cu, Cr.

분석원소	전처리방법	분석기기	실험값	인증값
Na	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	112.2	242±16
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	247.9	
Cu	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	2.664	4.59±0.74
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	4.714	
Cr	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	0.087	0.30±0.01(CRM-01)
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	0.294	
Cr	Dry-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	1.153	2.02±0.13(CRM-02)
	Micro wave-digestion	ICP-AES Jobin Yvon	2.460	

Table 22에서와 같이 Na, Cu, Cr은 회화전처리과정에서 분석성분의 50%이상

이 휘발되었다. 사료표준법은 유기시료의 분석법에서 Na, Cu는 회화전처리, Cr은 알칼리 용융처리 하여 AAS분석하는 방법이다. 시험결과와 같이 Na와 Cu는 회화분해중 손실이 크기 때문에 정확한 분석을 기대할 수 없다. 유기 시료중 Na는 혈분에서, Cu는 돼지배합사료에서 최대량으로 등록된다.

고압초단파분해에 의한 ICP분석값은 인증값과 분석값의 성적 차는 허용오차내의 범위로서 사료분석에 있어 Na, Cu, Cr은 질산, 과산화수소를 넣어 85~180°C까지 올려 micro wave로 분해한 시액을 ICP분석이 신뢰도가 높은 분석법으로 인증되었다.

배합사료의 Se 분석실험

한국표준연구소의 제작표준품에는 Se항목이 없어 시험시료를 유기태한 유기광물질사료를 분석실험재료로 하였다. 전처리는 질산과 염산 2종을 산분해실험하였고, 고압초단파 분해에서는 유기시료에 많이 사용하는 질산, 과산화수소, 물을 넣어 micro파 분해와 질산과 인산을 넣어 분해 실험하였다. 그리고 건식회화는 휘발유무를 확인목적으로 실험하였다.

Table 23. Se contents comparison by different digestion.

전처리방법 시료	산 용해 (AAS분석) 및 건식회화			고압초단파분해(ICP분석)	
	HNO ₃	HCl	건식회화	HNO ₃ , H ₂ O ₂ , H ₂ O	HNO ₃ , H ₃ PO ₄
유기혼합광물질	190.0	0.00	0.00	23.0	180.0

건식회화와 염산에 의한 전처리실험에서 Se이 전혀 검출되지 않았다. 원인은 회화에 의한 증발과 염산에 의한 H₂Se의 휘발로 사료되며 고압초단파분해에서도 질산과 과산화수소를 넣고 분해한 시험은 대부분의 Se 원소가 휘발되었다.

원인은 과산화의 H기에 의한 H₂Se의 휘발로 판단된다. 염산은 산이 강하여 용해전처리에 많이 사용하는 산으로서 H와 Cl이 쉽게 유리되고 유리H이온이 휘발이 쉽게 되는 원소와 결합하면 휘산되는 일을 경험한다. 그래서 무기 표준용액의 대부분은 질산에 용해한다. 질산과 인산에 의한 고압초단파분해에서 Se의 휘발이 없었다. 분석성적 차는 기기의 분석오차로 판단되며 분석시료의 등록성분량은 180ppm으로 확인되었다. micro wave 전문가에 의하면 인산을 넣으면 Se를 잡아두는 성질을 갖는다는 설이 확인되었다.

배합사료의 S 분석실험

한국표준과학연구원서 제조한 표준시료의 검정항목에 유황항목이 없어 유황 함량이 대체로 많은 닭 배합사료로 회화전처리와 고압초단파분해법과의 전처리 별 비교실험 하였다. 전처리는 배합사료에서 주로 사용하는 회화방법과 휘산유 무 시험으로 이용하는 고압초단파분해방법으로 하고, micro파 분해산은 질산과 과산화수소, 물을 넣어 분해하였다.

Talbe 24. Sulfur components in S containing formula feed by 2 different preparation methods.

전처리 방법	시험결과 (ppm)	
	육계사료 1	육계사료2
시료2g→600℃에서 4시간 회화→산처리 가열분해→회석→filtering→분석	527 (시험구별편차 8%)	484 (시험구별편차17%)
시료1g→HNO ₃ 5ml, H ₂ O ₂ 1ml, H ₂ O5ml→85~180℃까지 단계적으로 고압초단파분해→회석→filtering→분석	2,563 (시험구별편차12.3%)	2,689 (시험구별편차0.37%)

Talbe 24에서와 같이 사료중의 유황이 회화도중 80%(고압초단파 분석대비)가 휘발되었다. 고압초단파분해 한 분석값은 시험구간 편차가 낮아 대체로 정확한 분석이 된 것으로 판단된다.

유황은 가축 특히 조류에서 난의 구성물질로서 다량 광물질류로 분류되지만 배합사료 분석항목으로 지정되어 있지 않다. 원인은 Table 24와 같이 회화전처리에서 분석이 어려웠기 때문으로 예측하며 앞으로 분석항목으로 지정될 것으로 예상 한다.

배합사료의 As 및 Pb분석실험

배합사료의 As 및 Pb의 분석실험은 한국표준과학기술원에서 제조한 표준 품을 전처리 방법별 분석기기별 실험재료로 하였다. 전처리는 건식회화와 초단파 분석법으로 하고 분해산과 program은 시험방법내용과 같은 방법으로 하였다.

실험결과 건식회화 전처리 중 As 원소는 대부분이 휘발되었다. As원소는 열을 가하면 쉽게 날아가는 원소로서 사료표준분석법에는 비소를 수소화비소로 분리하여 발색 흡광도를 측정하여 정량한다. 흡광도법은 많은 종류의 시약과 분석시

간을 요한다.

Table 25. As components in CRM by different preparation method and analysis machine

실험 시료	실험 항목	표준품 인증합량 (ppm)	분석기기별 전처리방법별 (결과: ppm,()는 RSD)			
			ICP(Jobin yvon)		AAS(varian GAT100)	
			건식회화	고압초 단파분해	건식회화	고압초단파 분해
CRM-001	As	0.30±0.01	0.071	0.308	0.006(0.085)	0.125(0.040)
CRM-002		2.02±0.13	1.130	2.339	1.213(0.219)	1.339(0.089)

AAS분석에서 기기조작은 환원기화에 의한 air-C₂H₂불꽃에서 분석되었다. 원자흡광광도법의 As분석에 있어 일반적인 air-C₂H₂ 불꽃은 대단히 감도가 나쁘지만 air-H₂불꽃은 검출한계 0.6ppm이 얻어진다고(분석화학편람 216p)근래는 furnace 방법도 사용된다.

Table 26. Pb analysis by different digestion methods.

분석실험시료	실험항목	표준품인증합량 (ppm)	ICP(Jobin Yvon)	
			건식회화	고압초단파분해
CRM-001	Pb	0.027	0.000	0.155
CRM-002		1.18	1.003	1.339

Pb는 500℃ 이상에서 건식회화 시키면 10~20%이상까지도 날아가 버릴 수가 있다(ICP방출분광법의 기초와 응용136p). 위 표와 같이 ICP분석결과에 따르면 건식회화 중 25%정도 휘발하는 것으로 나타났다. 표준품시료의 Pb의 전처리방법에서 고압초단파분해 후 ICP분석성적을 보면 표준과학연구소의 분석성적과 큰 차이가 없었다.

배합사료의 Hg 분석실험

Hg는 110℃ 이상으로 건조 조작 할 경우 휘발 손실을 주기 때문에 건식회화는 불가능한 항목이다. 실험성적에서와 같이 건식회화 후 대부분의 Hg가 휘산 되었음을 알 수 있다.

사료표준분석법은 수은 전용분석기에 의한 분석을 사용하고 있으며 수은전용

분석기의 문제점은 시료중 ‘S’ 성분이 과량 있으면 방해 받는다. 유황성분의 과량 함유한 무기광물질 시료에서 본 실험내용과 같은 고압초단파 분해에 의한 전처리 후 ICP 발광분석 시험방법은 유황의 방해를 받지 않았다.

Table 27. Hg analysis by different digestion methods.

실험시료	실험 항목	표준품 인증함량(ppm)	분석기기별 전처리방법별 (결과: ppm, ()는 RSD)	
			ICP(Jobin Yvon)	
			건식회화	고압초단파분해
CRM-001	Hg	0.005	0.010	0.035
CRM-002		0.76	0.008	0.846

4.3.4 결론

배합사료에 대한 전처리 및 기기분석실험결과 얻은 결론은 다음과 같다.

- 배합사료는 곡류·광물질·동물질 단미사료와 첨가제등을 혼합한 사료로서 비중과 크기가 달라 전체를 대표할 수 있는 시료를 채취하기가 어렵다. 4분법에 의한 시료채취시험결과 관행채취법에 비하여 분석구간 RSD를 7.7에서 3.18로 줄일 수 있었다.
- 회화의 적정시료량 시험결과 600℃, 12시간 기준하여 유기사료의 시료 양은 4g 정도가 적합하였다. 많은 경우 완전 회화가 어렵고, 시료가 적으면 시료간 편차가 컸다.
- Mg, Ca, K, Zn, P, Fe, Mn, Cd의 회화과정중 휘발여부를 실험 결과 시료4g 정도를 600℃에서 12시간 회화시 휘산이나 불용해가 없는 것으로 나타났다. 시료분석의 정확도 실험에서 Mg, Ca, K, Zn, Cd, P, Mn성분의 회화 후 산용해한 다음 ICP분석결과 CRM보증함량의 허용오차 범위내의 값을 얻었으나 Fe은 다소차가 있었다.
- 사료의 표준분석방법에 의하면 유기사료(배합사료)전처리 방법에 있어 Na, Cu, Pb는 건식회화, As는 수소화비소로 증류, Se는 질산과 과염소산 용해하는 방법을 Na, S, Cu, Cr, As, Pb, Hg. 항목에 대해 HNO₃, H₂O₂산에 의한 고압초단파분해법(high pressure microwave digestion) 분해실험 후 ICP에 의한 원소 분석결과 허용오차 범위 내의 높은 정밀분석이 가능하다. Se는 염산으로 용해할 경우 H₂Se로 휘산된다, 용해전처리 산은 질산으로 용해시키거나 고압초단파

분해 할 경우 질산과 인산을 넣어 85~180℃로 micro wave 분해한 다음 ICP 또는 AAS로 분석하면 정확도를 높일 수 있다.

- AAS의 As분석시 환원기화 air-C₂H₂ 불꽃은 감도가 아주 나쁘다. (50%검출) furnace 또는 air-H₂ 은 감도를 높일 수 있다.
- S 배합사료 분석실험결과 고압초단파 분해 후 ICP 분석으로 정확도가 높은 분석을 할 수 있었다.
- Hg는 수은전용분석기로 검정하여 왔으나 고압초단파 분해 후 ICP 분석으로 정확도가 높은 분석 값을 얻을 수 있었다.

제 5 장 분석자별 분석기기별 분석결과비교검토

5.1 실험 목적

동일한 시료와 전처리방법으로 제조된 분석시료용액에 대하여 분석기기별, 분석담당자별로 시료분석, 분석된 성적대한 검토와 고찰하여 오차발생원인을 규명하고 정확한 분석설계를 위한 참고자료로 활용코자 분석시험을 하였다. 분석 전 함량과 시료종류에 대한 설명없이 실시하였으며 공란은 기기의 부속이 없거나 분석이 불가능한 항목이다.

5.2 실험방법

비교시험연구를 위한 표준인증시료는 표준과학기술연구원 제조한 것으로 국내에서 재배한 현미를 분쇄하고 0.5mm 폴리에틸렌 체로 선별 제조한 것을 CRM-001로 하였고 CRM-002는 001에 As, Cu, Pb, Hg, Cr, Cd을 1.0mg/Kg 되도록 첨가한 후 시료의 안전확보를 위하여 방사선동위원소로 조사하고 균질도를 평가한 시료로서 2개 이상의 독립된 분석법에 의하여 얻어진 결과로부터 가중치오차전과법에 의하여 얻어진 값을 인증값으로 한 것이다.

인증표준물질의 용도는 쌀 및 이와 유사한 농산물의 주성분 및 미량원소분석을 위한 기기의 교정과 신뢰성 평가에 사용될 수 있도록 제조된 것이다. 인정시료의 전처리는 건식회화와 고압초단파 분해법을 적용하였으며, 각각의 전처리과정은 다음과 같다.

5.2.1 고압 초단파 분해(high press microwave digestion)

CRM 시료 1g 정도를 teflon vessel에 넣고 HNO₃ 5ml, H₂O₂ 1ml, H₂O 5ml를 넣고 아래 program에 의해 초단파 분해하였다.

Step	Time	Temperature	Microwave power
1	3 minutes	85℃	up to 1000 watt
2	9 minutes	145℃	up to 1000 watt
3	4 minutes	180℃	up to 1000 watt
4	15 minutes	180℃	up to 1000 watt

5.2.2 건식회화(dry digestion)

시료4g 정도를 瓷器 crucible에 넣고 500℃에서 24시간 회화, 잔재에 염산(1:1) 20ml를 넣고 150℃에서 서서히 가열 녹인 다음, 100ml flask에 넣어 make-up 하고 Filter paper NO6으로 거르고 ICP 및 AAS 기기 분석하였다

5.2.3 분석기기 및 측정조건

기기종류는 ICP는 Jobin Yvon ultima(프랑스), spectro(독일) 2종을 하였고, AAS는 varian GAT100와 varian 220FS (호주)로 실험하였으며 측정조건은 다음 Table 28 ICP(Spectro), Tabe 29. ICP(Jobin Yvon, Ultima). Table 30. AAS(Varian), 와 같다.

Table 28. Analytical conditions for ICP(Spectro).

		Cd	Cr	Cu
Measurement parameters	Power (kw)	1200	1200	1200
	Plasma flow(ℓ /min)	35	35	35
	Auxiliary flow (ℓ /min)	20	20	20
	Pump speed (step)	3	3	3
	Argon Humidification	Yes	Yes	Yes
	Nebulizer Pressure (bar)	2.5	2.5	2.5
Acquisition	Entrance slit (μm)	25	25	25
	Increment (nm)	0.002	0.002	0.002
	Analysis mode	Gauss	Gauss	Gauss
Analytical method	Line (nm)	226.502	267.716	324.754
	Standard (ppm)	0.005, 0.01, 0.1 ,0.5	0.01,0.05,0.5	0.1,1.0, 10

Table 29. Analytical conditions for ICP(Jobin Yvon, Ultima).

		Cd	Pb	As	Cr	Cu	Hg
Measurement parameters	Power (kw)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	Plasma flow(ℓ /min)	12	12	12	12	12	12
	Sheath flow (ℓ /min)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	Auxiliary flow (ℓ /min)	0	0	0	0	0	0
	Pump speed	20	20	20	20	20	20
	Argon Humidification	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
	Nebulizer Flower(ℓ /min)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	Nebulizer Pressure (bar)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Acquisition	Measure points	1	6	5	13	1	1
	Calculate point	1	1	1	7	1	1
	Integration time (sec)	4	4	4	0.5	4	4
	Entrance slit (μm)	20	20	20	20	20	20
	Exit slit (μm)	15	15	15	80	15	15
	Increment (nm)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	Analysis mode	max	max	max	Gauss	max	max
Analytical method	Line (nm)	228.820	220.353	189.042	267.716	324.754	194.163
	Standard (ppm)	0.028	0.0000	0.0108	0.0053	1.0975	0.0051
		0.106	0.1004	0.1039	0.4966	4.9898	0.1018
		0.185			0.9905	9.9416	
	BEC (ppb)	0.433	38.9	19.9	0.509	6.17	10.2
Correl	0.9994	1	1	0.9999	0.999	0.9998	

Table 30. Analytical conditions for AAS(Varian).

	Cd	Pb	As	Cr
Instrument Type	Flame	Flame	Vapor	Flame
Smoothing	9 point	9 point	5 point	9 point
Wavelength	228.8 nm	217.0 nm	193.7 nm	357.9 nm
Slit Width	0.5 nm	1.0 nm	0.5 nm	0.2 nm
EHT	301 volt	308 volt	325 volt	295 volt
lamp Current	4.0 mA	10.0 mA	10.0 mA	7.0 mA
STANDARD 1	0.020 ppm	0.5 ppm	13.1 ppb	0.5 ppm
STANDARD 2	0.500	1.0	26.5	1.0
STANDARD 3	1.000	2.5	35.6	2.5
Measurement Time	5.0 s	5.0 s	5.0 s	5.0 s
Flame Type	Air/Acetylene	Air/Acetylene	Cold Vapor	Air/Acetylene
Air Flow	13.50 ℓ /min	13.50 ℓ /min	13.50 ℓ /min	13.50 ℓ /min
Acetylene Flow	2.0 ℓ /min	2.00 ℓ /min	2.10 ℓ /min	2.90 ℓ /min
Burner Height	11.1mm	11.2mm	4.4 mm	11.6mm

5.3 비교실험 결과 및 고찰

이상의 비교실험 결과는 각각 Table 31과 Table 32에 나타내었다.

Table 31. Intra laboratory tests using certified reference materials by 2 different digestion methods and 2 kinds of ICP.

분석실험 시료	실험 항목	표준품 인증 함량(ppm)	분석기기별 전처리방법별(결과: ppm,()는 RSD)			
			ICP(Jobin ybon)		ICP(spectro)	
			건식회화	고압초음파분 해	건식회화	고압초음파분 해
CRM-001	Cd	0.031±0.002	0.050(0.000)	0.039(0.014)	0.045	0.043
CRM-002		1.32±0.24	1.040(0.031)	1.041(0.028)	1.032	1.045
CRM-001	Pb	0.027	0.000	0.155	분석불능	분석불능
CRM-002		1.18	1.003	1.339	“	“
CRM-001	As	0.30±0.01	0.071	0.308	“	“
CRM-002		2.02±0.13	1.130	2.339	“	“
CRM-001	Cr	0.16±0.03	0.05(0.02)	0.15(0.00)	0.28(0.04)	0.33(0.05)
CRM-002		1.12±0.05	0.86(0.02)	1.12(0.02)	1.12(0.06)	1.26(0.05)
CRM-001	Cu	3.22±0.09	2.165(0.012)	3.860(0.028)	2.399(0.035)	4.042(0.019)
CRM-002		4.59±0.74	2.664(0.012)	4.714(0.024)	2.938(0.024)	4.953(0.018)
CRM-001	Hg	0.005	0.010	0.035	분석불능	분석불능
CRM-002		0.76	0.008	0.846	“	“

Table 32. Intra laboratory tests using certified reference materials by 2 different digestion methods and 2 kinds of AAS.

분석실험 시료	실험 항목	표준품 인증 함량(ppm)	분석기기별 전처리방법별(결과: ppm,()는 RSD)			
			AAS(varian GAT100)		AAS(varian 220FS)	
			건식회화	고압초음파 분해	건식회화	고압초음파 분해
CRM-001	Cd	0.031±0.002	0.067(0.051)	0.010(0.050)	0.117(0.031)	0.108(0.037)
CRM-002		1.32±0.24	0.880(0.051)	0.944(0.072)	0.921(0.020)	0.953(0.028)
CRM-001	Pb	0.027	0.824(0.450)	0.227(0.122)	0.333(0.118)	0.690(0.139)
CRM-002		1.18	1.461(0.051)	1.907(0.119)	0.498(0.202)	0.688(0.139)
CRM-001	As	0.30±0.01	0.035(0.038)	0.840(0.049)	0.006(0.085)	0.125(0.040)
CRM-002		2.02±0.13	0.543(0.200)	0.715(0.010)	1.213(0.219)	0.339(0.089)
CRM-001	Cr	0.16±0.03	0.000	0.059		
CRM-002		1.12±0.05	1.323	1.001		
CRM-001	Cu	3.22±0.09				
CRM-002		4.59±0.74				

전처리 방법의 비교실험 결과 500℃ 이상에서 건식회화 분해할 경우 고압초 단파분해(high press microwave digestion) 방법에 비해 Hg가 90%이상, As가 50%, Cu가 30~40%, Pb가 20~30%, Cr이 10~20% 정도 휘발되었다. 즉 Cd를 제외하고는 유기물 함유시료는 건식회화분해가 부적합한 것으로 나타났다.

분석기기 종류에 따른 분석정확도를 살펴보면 ICP가 AAS에 비하여 분석정확도가 높게 나타났으며 AAS의 경우 분석자별 오차도 크게 나타났다. 특히As의 AAS분석은 환원장치에 의한 vapor flame타입으로서 분석성적의 신뢰도평가에 있어 신뢰성이 아주 낮은 것으로 평가되었다. AAS기기사용방법에 의하면 As 분석은 furnace 장치로 가능한 것으로 설명되어 있다.

분석의 정확도에 있어서는 분석원소에 따라 전혀 감을 잡지 못하는 기종도 있었다. ICP의 경우 S기기는 Pb, Hg, As는 높은 농도에서도 분석이 되지 않았으며 다른 원소도 정확도도 떨어졌다.

5.4 결론

이상의 실험으로 정리하면 분석자는 분석하고자하는 시료종류와 항목을 고려하여 적합한 기기를 선정 구입하여야 하며 구입한 기기에 대하여는 운용방법을 철저히 익혀 분석에 임해야 한다. 전처리 방법과 표준용액조제, 기기조작 등에도 많은 관심과 노력하면 분석정밀도가 높아지는 것을 경험하였다. 분석자별 오차 발생원인은 기기의 “o”점조정과 back ground, matrix, 표준용액 등에서 오차가 발생한 것으로 조사되었다. 기기에 의한 오차는 기기의 조작과 분광 및 측광부와 검출기의 종류에 따라 분석이 잘 되는 원소가 있다. ICP에서 spectro(주)의 제품은 1가, 2가 금속과 P, Cd, Cr, Cu는 감도가 좋지만 As, Pb, Hg에는 감도가 아주 나쁘다. As, Pb, Hg를 분석하려면 증기화장치가 필요하다.

참 고 문 헌

1. 한인규, 사료가공학, 선진문화사, 1998, 200~205p.
2. 맹원제 외, 사료자원학, 향문사, 1994, 20p.
3. 한국영양사료학회, 사료와 영양, 1994, 295~297p.
4. 김창현, 사료산업에서의 생물공학, 축산기술연구소, 1998.
5. 농림부, 사료공정서, 범신사, 2002, 48~979p.
6. <http://www/koanal.or.kr>(한국분석과학회)
7. 윤충식 외, 골중납 측정시료의 전처리와 측정방법, 한국분석과학회, 2003, 125~157p.
8. 임현성 · 이석근, HG-AAS법에 비소분석에서 산 및 Pre-Reductant가 분석에 미치는 영향, 한국분석과학회, 2000, 151~152.
9. 박경수 · 김선태, ICP/MS를 이용한 계란 및 건조돼지고기 중 셀렌분석을 위한 전처리 방법연구, 한국분석과학회, 2001, 465~467.
10. 조성일 외, 마이크로파 분해장치와 유도결합플라즈마 원자방출 분광법을 이용한 윤활유 시료 중 S, P, 및 Zn의 동시분석, 한국분석과학회, 2001, 324~325p.
11. 강미라 외, ICP-AES를 이용한 황기속에 함유된 원소의 성분분석과 Chemometrics를 이용한 한약제의 원산지 규명, 한국분석과학회, 2001, 311, 313p
12. 박선구 외, 호소내 퇴적물의 중금속 분석비교, 한국분석과학회, 2001, 174~175p.
13. 김선태 외, 수소화물발생-유도결합플라즈마원자방출분광법을 이용한 폐광산 광미시료중의 As(III)와 As(V)의 동시정량, 한국분석과학회, 2000, 189~190p.
14. 김경숙 외, 석고 및 석고슬러지에 대한 분석방법의 비교, 한국분석과학회, 2000, 160p.
15. 임유리 외, 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP/MS)을 이용한 음용수중의

- 전체비소의 정량, 한국분석과학회, 2000, 424~425p.
16. <http://krissol.kriss.re.kr>(한국표준과학연구원)
 17. <http://keol.kbsi.re.kr>(한국기초과학지원연구소)
 18. 유병설, 기기분석, 동명사, 1986, 78p.
 19. 이대윤, 기기분석, 대한교과서, 2001,
 20. H.Haraguchi, *ICP-방출분광법의 기초와 이론*, 자유아카데미, 1993, 115~199p.
 21. 일본과학분석회, *분석화학편람*, 도서출판세화, 1993,54, 56, 64, 66, 99, 109, 117,122, 139, 153, 157, 161, 170, 188, 197, 207, 214, 225, 230p
 22. F.Adams 외, *무기질정량분석법*, 자유아카데미, 1999, 78p.
 23. Skoog 외, *기기분석원리*, 자유아카데미, 2000, 229p.
 24. 김유용 외, *사료학*, 한국방송통신대학출판부, 2003, 64~70p.
 25. *공정시험방법*, 동화기술, 1998, 55~85p.
 26. 한인규 외, *사양관리핸드북*, 신흥출판사, 1989, 23~30p.
 27. 정범진, *식품분석학*, 성균관대학교출판부, 1998, 203~224p.
 28. 일본표준조사회, *공업용수의 시험방법*, 일본규격협회, 1979, 148~150p.
 29. 맹원재 외, *사료제조공학*, 유환문화사, 1982, 27~165p
 30. D.A.Skoog 외, *분석화학*, 자유아카데미, 2000, 805~904p.
 31. 농림부, *도축장위해요소 중점관리기준(HACCP)*, 농림부축산국,1999, 3-12p.
 32. 유해물질연구회, *유해화학물질 편람*, 동화기술, 1991, 78p.
 33. 한국사료협회, *사업보고서*, 한국사료협회, 2002, 108~115p.
 34. 한인규외, *가축영양학*, 한국방송대학 출판부, 2002, 2~8p.
 35. F.Adams, *Inorganic Mass Spectrometry*,1999, 204~239p.
 36. 이성훈, 셀레늄과 생물학적기능, 한국동물자원학회,2004, 205~213p.

Summary

18 kinds of inorganic elements (Ca, P, S, Mg, K, Fe, Na, Mn, Zn, Cu, Co, Al, Cr, As, Pb, Hg, Cd, Se) were analysed in feed such as component feed, formular feed and supplement feed using ICP and AAS. Acids digestion, dry ashing, microwave digestion, melting methods were used for sample preparations. Two levels of certified reference materials were used for quality control. The samples with higher inorganic concentration were analysed with ICP and the others with lower concentration were analysed with AAS.

Main purpose of this study was to establish optimal pretreatment ways and analytical conditions for different types of feed with various matrix, and also provide analytical procedures giving higher accuracy and precision by comparing measurement values obtained from the feed samples with that of standard samples

The standard deviations of analysis results for K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, S, P, Fe in mineral component feeds digested with aqueous hydrochloric acid using ICP-AES were ranged 0.06~1.37%. As, Co, Pb were digested with aqueous nitric acid. Cr were dissolved with alkali solvent and Se was digested by microwave with aqueous nitric acid and phosphoric acid. The standard deviation of AAS were ranged 0.73~1.0%.

Quantitative results of SiO₂ in silicate containing supplement feed by alkaline digestion, were better than a traditional method and those of Ca, Mg, Na, Al, K, Fe were digested by microwave with H₃PO₄ and HF and ICP-AES analysis were ranged the deviation of certified contents. In case of Al, the results were 2% higher than that by existing alkaline digestion method and preparation time was reduced upto 1/10. The ICP-AES results for aqueous SiO₂ digested with Na₂CO₃ had 98% correlation.

The analytical results of Mg, Ca, P, K, Zn, Fe, Cd, Mn dissolved by aqueous hydrochloric acid after dry-ashing at 600°C for formular feeds

distributed within the range of certified variations. Microwave digestion coupled with ICP-AES or AAS analysis system gave stable and better results in quantitative analyses for volatile components such like S, As, Na, Cu, Cr, Pb, Hg. Analytical standard errors to certified values of those method were less than 5%, whereas those of dry-ashing were 20~40% for Pb, Cr, Na, Cu and 80~100% for S, As, Hg, Se.

『별첨』

대학원과정중 강산가스제거기를 개발하여 별첨자료에 신습니다.

1. 제목

有毒 强酸가스 捕集處理器 開發

2.개요

가. 유독 강산가스 발생원인 및 피해

- 1) 유기성 또는 무기성 시료를 분석코자할 때 시료에 염산, 질산, 황산을 넣고 열판위에서 가열하여 분석성분이 용해되어 이온상태에서 분석이 가능하다.
- 2) 가열정도는 산량이 반 정도로 증발(표준분석방법)할 때까지 가열함으로 많은 유독성 산가스가 발생된다.
- 3) 농산물품질관리원 시험연구소에서는 연간 10,000건 정도 무기·유기 시료를 전처리하며 소요되는 산량은 400ℓ 정도이다.
- 4) 분석중 발생된 산가스는 분석자의 건강을 위협 (치주염, 구강출혈, 기관지확손 등)하며 장비를 부식시키고 무처리 배출시 심각한 대기오염을 초래할 수 있다.

나. 배출허용기준 및 산가스 처리현황과 문제점

- 1) 환경보전법의 산가스 배출허용기준은 염화수소로서 6ppm이하로 규정하고 있어 산발생 실험실에서는 반드시 처리 후 배출하여야 하며
- 2) 우리 소는 실험중 발생하는 산가스를 활성탄흡착 처리하고 있다.
- 3) 활성탄은 저농도의 산이나 악취제거에는 효과가 있으나 고농도 산 생성 장소에서는 효율이 낮고 처리비용이 많이 드는 등 여러 가지 문제점이 있었다.

다. 문제를 해결할 수 있는 신형 산가스포집제거기 개발

- 1) 오래 동안 연구와 실험 끝에 산가스를 효율적으로 제거할 수 있는 기기를 개발하였다.

- 2) ICP의 미세분무형노즐(Nebulizer)분사장치를 응용하여 개발한 것으로
- 3) 발생점에서 포집된 산가스는 알칼리액과 격렬하게 혼합하면서 작은 방물로 분산되어 회전하면서 중화 처리된다.

라. 성능실험 및 기대효과

- 1) 가스포집제거기는 가스발생원으로부터 직접 포집하여 가스 확산을 줄이고 발생산량과 종류에 관계없이 사용할 수 있도록 제작되어 모든 실험실에 사용할 수 있으며 운용비가 저렴하다.
- 2) 배출되는 가스는 물론 비산할 때 생성되는 응축산까지 완전 처리되며
- 3) 시료 전처리시 돌비(突沸)현상을 없애고 이물질 혼입의 염려가 없어 시료정확·정밀분석이 가능하다.
- 4) 산발생 실험실에서 개발한 기기를 공급하면 2억 정도의 예산을 줄일 수 있다.

3. 현행 및 문제점과 개선방안 및 기대효과

가. 현행

산가스는 인체에 유해한 가스로서 분석자의 건강을 해치고 부식성이 강하여 고가분석기기를 부식시키며 처리하지 않고 배출할 경우 심각한 대기오염을 유발시키는 물질로서 국내실험실에서 실시하고 있는 산처리시설 및 장비는 다음과 같은 종류가 있다.

- 1) 수도수와 접촉시켜 산 가스를 용해시키는 방법 : KIST 분석실에서 시행하고 있었으며 방법은 배기후드내 배출가스 흐름 반대방향에서 수도수를 분사하여 공기 중 가스를 세정하는 방법.
- 2) 활성탄필터에 의한 흡착 처리방법은 사료분석실험실과 우리소에서 실시하고 있는 방법으로 산가스를 활성탄층에 통과시켜 흡착처리하는 방법.
- 3) 알칼리 용액에 중화처리하는 방법은 초음파분해기와 단백질분석기에 연결되어 기기에서 발생하는 산가스를 흡입, 알칼리 액과 중화시켜 산가스를 처리하는 방법. 기기는 외산

나. 문제점

지금까지는 산 가스를 포집처리하기 위하여 용해, 활성탄흡착, 알칼리중화처리방법등이 개발되어 왔으나 효율이 낮거나 특정기기와 시설외에는 사용할 수가 없거나 유지비가 비싼 것이 문제다.

- 1) 물에 의한 용해처리법 : 가스를 물에 접촉시켜 산을 녹인 후 수처리하는 방법으로 물을 계속 흘러 보내기 때문에 많은 용수가 필요하고 산함유 용수는 중화처리를 해야 하므로 폐수처리장이 구비된 곳이어야 가능하며 처리효율면에서 산가스와 접촉시간이 짧고, 알칼리액보다 용해효율이 크게 낮았다.
- 2) 활성탄에 의한 처리법 : 비교적 간편한 방법이나 실질적인 제거효율은 낮았으며(처리가스 악취가 심함), 활성탄필터가 비싸고 (50만원대/월), 환풍기의 압력손실이 커서 고장이 잦고, 사용 후 필터층은 폐기가 어려웠다. 무엇보다도 활성탄은 유기성 악취가스를 제거하는데 적합한 소재로서 강산을 제거하는 데는 부적합하였다.
- 3) 알칼리 용액중화 : 초음파산분해기와 단백질분석기에 연결된 수입산 장비로서 다른 장비에는 사용할 수 없는 천만원대의 고가 외산 장비다. 사용자의 말에 의하면 중화용액의 교환이 어렵고 중화를 위한 순환효율이 떨어지는 단점이 있다.

다. 개선방안

분석중 발생하는 산 가스를 효율적으로 처리할 수 있는 실험실용 산제거기로 문제점 개선내용은 다음과 같다.

- 1) 가스를 발생원으로부터 직접 포집 (확산에 의한 피해방지).
- 2) 알칼리액 사출(射出)에 의한 진공흡입방식으로 무소음, 무진동 (실험실용으로 적합).
- 3) 부대시설 없이 이동하면서 사용가능 (모든 장소에서 적용가능)
- 4) 흡입된 가스는 알칼리액과 강열하게 혼합되는 ICP(무기물 분석기기)의 nebulizer(분사기)원리를 응용제작 (고농도 합산(含酸)가스 처리에 적합).

- 5) 모든 실험실과 기타 유사한 독가스발생지에서 사용 가능하도록 제작하여 발생산량과 기기종류에 관계없이 다양하게 사용할 수 있다.
- 6) 중화조는 중화효율을 높이기 위해서 둥글게 하여 액체의 회전을 유도하였고 배출구는 폐액을 쉽게 배출하도록 높게 설치하였으며 알칼리액 교체가 쉽도록 하였다.(상부뚜껑 탈착이 용이)
- 7) 중화조의 내부 중화상태와 중화용매의 교환시기를 관찰하기 쉽도록 외부 관찰창을 설치하고 지시약으로 알칼리액 교체시기를 육안으로 판별이 할 수 있다.
- 8) 가열판은 열전달이 잘되는 알루미늄으로 열선을 싸고, 산과 열에 강한 에폭시나 법랑도포 하였고 내부의 온도를 일정하게 유지할 수 있게 desiccator내에서 시료 전처리를 하여 시료가 갑자기 휘발되거나 튀는 우려가 없다.(정밀분석)
- 9) 가스포집은 desiccator 형으로 되어있어 시료를 전처리할 때 이물질이 들어갈 염려가 없다.(정확분석)
- 10) 제작비는 200만원대로 외제에 비하면 가격은 싸면서 처리효율이 높고 중화액체 등 사용에 편리하도록 제작하였다.

라. 기대효과

- 1) 완전 중화된 산가스 배출로 환경보호 및 분석자의 건강보호와 시료의 분석정확도 · 정밀도향상.
- 2) 대기중 산가스 배출을 없앴으로써 환경 및 생태계를 보호.
- 3) 저렴하고 간단한 설치로 저예산 분석실에도 구비가 가능함으로써 분석자와 제 시설을 보호
- 4) 적당한 가열분해온도유지와 이물질 혼입 우려가 없어 정확 · 정밀 분석 가능
- 5) 예산절감 효과 : 21,000 만원
(20,000만원 + 3,000만원 + 12,000만원 - 14,000만원 = 21,000만원)

예산절감 산출근거

(국내사료분석실30곳, 사료 · 식품연구기관(학교,업체)20곳, 화학실험실20곳 대상)

- 외제 구입비용 : 1,000만원 * 20대 =20,000만원
- 후드 및 천장배기함 개보수 비용절감 : 30업체 * 100만원=3,000만원
- 활성필터교체 : 50만원 * 12개/년 * 20업체 =12,000만원
- 개발한 산제거기 설치 : 200만 * 70대 = 14,000만원

4. 내용 설명서

가. 산가스 피해상황

- 1) 농산물 품질관리원 시험연구소 분석실은 농작물과 사료 및 토양의 농약과 중금속, 무기물을 분석하는 곳으로
- 2) 후드관은 유기용매와 산에 강한 스테인레스관으로 설치하였으나 설치 후 6개월내 부식되었다.
- 3) 실험실의 모든 쇠는 녹슬고 분석자는 기침과 가슴이 찢리는 고통이 있었고 가스배출주변의 식물이 고사하였다.
- 4) 시료분해중 부식시설에서 이물질 혼입우려와 가열시 상·하부온도차에 의한 돌비현상으로 시료손실
- 5) 그 후 후드는 산에 강한 트레스파 재질로, 후드관과 환풍기는 PVC로 설치하였으며 최종 배출가스는 활성탄섬유필터로 걸러 배출하는 처리기를 설치하였으나
- 6) 산 가스 처리미흡 (처리시설 주변에 산악취 때문에 접근 못함).
- 7) 활성탄섬유필터 고정고리와 내부부식으로 활성탄필터 교체가 어려웠다.

나. 제작한 산가스 흡입 및 교반의 주요원리

- 1) 높은 수압력을 가진 화학펌프로 알칼리액을 사출(射出)하면 흡입기 부분에 진공발생(nebulizer원리 응용), 진공을 이용 산가스를 무소음, 무진동으로 흡입할 수 있었다.
- 2) 흡입된 산가스는 알칼리액과 혼합하여 작은 방울로 분산되어 중화조 주변을 회전하면서(접촉시간 연장) 산가스는 완전중화처리 방출된다.
- 3) 중화조는 중화효율을 높이기 위해서 원형으로 제작, 액체의 회전을 유도하였고

4) 알칼리액 교체가 쉽도록 배출관을 높게 설치하였으며 상부뚜껑은 탈착이 쉽게 하였다.

※ screw(추진기)원리를 이용한 산 흡입 및 중화기 제작실험

산가스흡입 및 제거를 선박의 screw원리를 착안하여 제작하는 실험으로서 즉 screw를 강하게 회전하면 추진 뒷면에 진공이 발생되어 산 가스를 흡입, 흡입 가스는 알칼리액과 강한 turbulence(용솟음)로 산 가스를 중화제거하는 기기를 설계하여 제작실험 결과 흡입력이 매우 약하였음, 산 가스처리에 적응시키기가 어려웠음. (제작비 300만원 소모)

다. 제작 산포집기의 부대제품

- 1) 산가스는 공기보다 1.5배 정도 무겁고 찬곳에 닿으면 일부 액체로 변하는 성질을 있기 때문에 desiccator(건조기의 일종)형의 포집기가 적합할 것으로 판단되어
- 2) 기존의 desiccator내에 가열판 및 부대제품을 달아 산가스포집기를 제작, 실험결과 문제점이 보완되었다.
- 3) 부대제품인 증발 가열기는 열선을 20mm이상 알루미늄으로 포함 (시료의 고른 열전달과 급작한 온도상승방지하고(가열할 때 돌비(突沸)하면 분석성적에 영향이 있다)
- 4) 가열기의 온도는 130℃ 정도 되도록 제작하여 외부는 산에 강한 액폭시나 범랑도포.
- 5) 시료분해시 발생하는 증발산은 흡입되어 중화조에서 처리됨.
- 6) 산가스포집기 내부의 응축산이 흘러내리기 쉽게 모서리를 톱니모양으로 제작하였고
- 7) 산가스포집기 내부에는 강한 알칼리액을 넣어 응축산 중화
- 8) 중화액의 교체 시기를 알 수 있도록 지시약(phenolphthalein solution) 첨가 실험
- 9) 산가스포집기 내부의 액체를 쉽게 교환할 수 있는 흡입처리

※ canopy(шат형) 표집기로 산흡입 실험

산발생지점에 canopy로 씌우고 윗부분에서 흡입하는 방법으로 재질은 산에 강한 아크릴로 제작하여 실험결과 canopy벽면에 산증기가 응집하

여 응집산을 처리할 수 있는 포집기 필요하였으며 아크릴은 열에 약하여 견디지 못하였다.

라. 산가스포집처리에 의한 시료전처리 실험

1) 기기운용조건

- 중화조는 10~15%의 NaOH 알칼리액을 15ℓ 넣음.
※10~15%액이 중화조건 및 알칼리 피해가 적음.
- 산가스포집기에 20~30%의 NaOH 액 1ℓ 정도를 넣음.
- 가스포집기내의 가열기 예열.

2) 시료주입 및 기기가동방법

- 순환 펌프를 가동하고 비이커나 도가니에 시료를 넣은 다음 용해코자 하는 질산이나, 염산, 황산, 불산 등을 넣고 뚜껑을 닫고 가열하여 초기량의 산이 반 정도 되도록 서서히 시료를 녹임.

3) 가열온도

- 열판온도는 130℃를 유지하면서(자동) 액온은 70~80℃로 유지되고 시료의 분석물질이 서서히 완전히 용해됨.

4) 중화조의 알칼리액의 교체시기

- 알칼리액에 지시액(phenolphthalein solution) 한방울을 적가하여 붉은 색이 나타나지 않으면 알칼리액을 교체. (pH 8정도)
- 중화조의 알칼리액을 1회 충전으로 시료 450건 전처리가능(계산에 의한)

5) 산가스포집기의 알칼리액 교체방법

- 지시액(phenolphthalein solution) 한방울을 적가해서 알칼리액에서 붉은색이 나타나지 않으면 가스흡입호스를 열판중앙에 넣고 알칼리액을 흡입하여 중화조에 이동 처리.

마 산처리기 처리효과 및 제작비

1) 처리효율 실험방법 및 결과

- 처리가스 배출구에서 나온 방출공기를 흡입펌프로 흡입하여 증류수에 30분간 폭기(瀑氣)후

- 증류수를 산도측정(공업용수의 시험방법 KSM0100에 의한 실험)결과 처리수 산도가 “0”에 가까웠음. 즉 산가스는 중화조에서 완전 제거됨.

2) 시료분해 적정여부를 판단하기위한 시약의 S 분석실험

분석 시약명	분자식	계산에 의한 S 함량(%)	시험분석값 S (%)
Zinc sulfate	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	11.13	11.12
Magnesium sulfate	MgSO ₄ · 7H ₂ O	12.98	13.00
Cupric sulfate	CuSO ₄ · 5H ₂ O	12.82	12.91

※ 휘발이 잘 되는 “S”를 선택, 기기로 전처리 후 분석, 기기 ICP-AES, 결과 : 휘발이 적고 용해처리 안정

3) 기기활용 가능 장소

- 산을 사용하는 실험실에서 사용 가능하며 이와 유사한 악취발생 실험할 때도 응용 가능함.

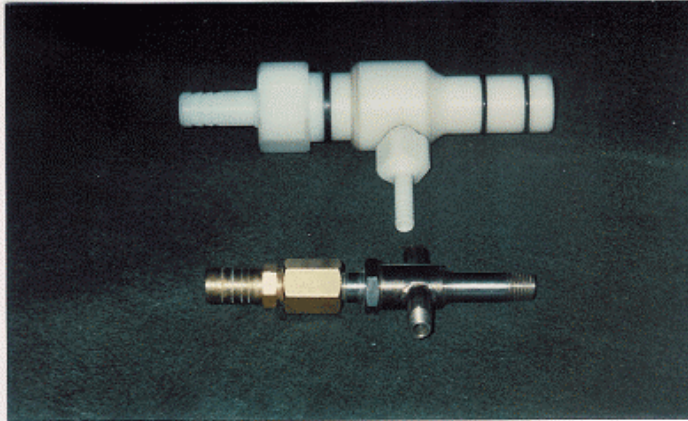
4) 대당 예상 생산비용 : 200만원(10대기준)

- 중화조 : 40만원, 화학펌프 : 40만원, 산포집기 : 50만원, 흡입기 : 20만원, 기타 : 30만원

참 고 자 료

1. 산에 의한 피해 및 산제거기 제품생산 사진
2. 산제거기 제작 설계서

Nebulizer 原理를 利用한 酸 處理器 製作

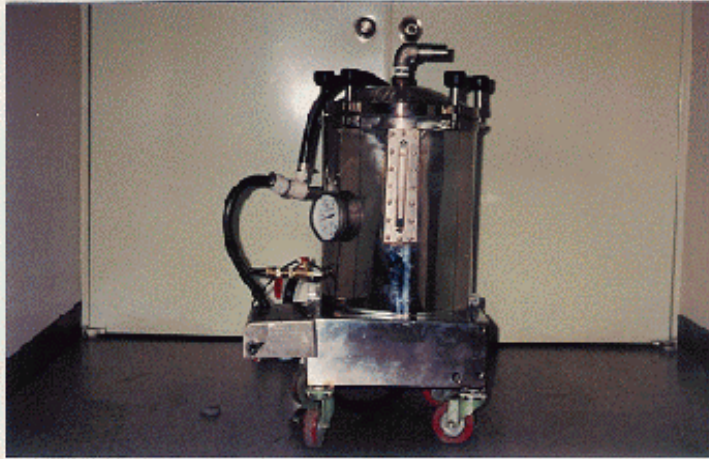


ICP의 nebulizer의 강한 放出에 의한 眞空發生→ 酸 吸引力 强.
처음 철로 만들어 實驗 後 teflon으로 製作

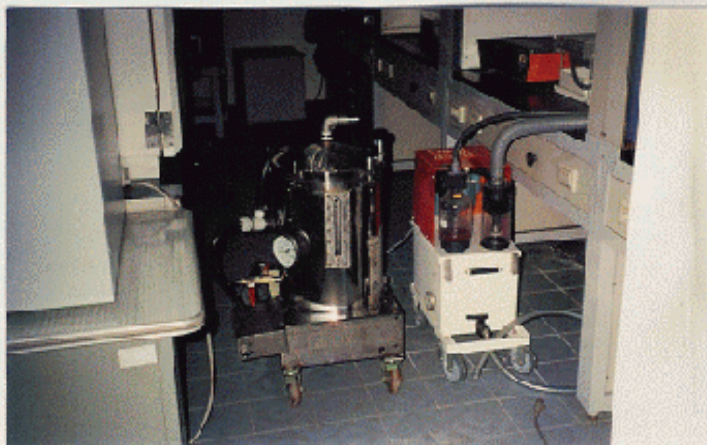


酸 가스는 알칼리液과 turbulence로 작은 방울 分散, 回轉→中和處理.

Nebulizer 原理를 이용한 酸 處理器 製作

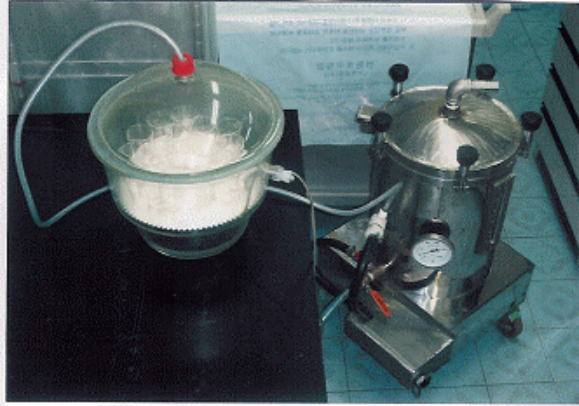


ICP nebulizer 原理를 이용한 酸 中和處理器 製作

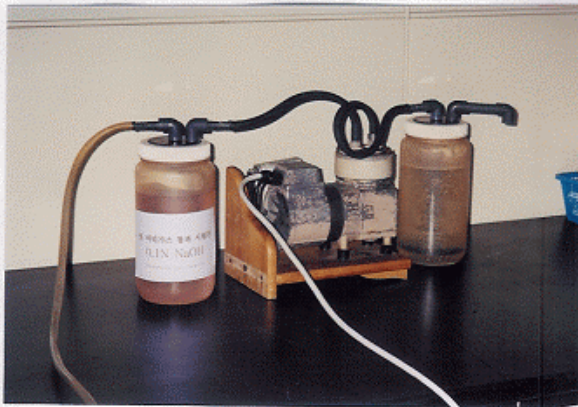


製作된機器를 蛋白質 分析器에 連結

酸 除 去 實 驗

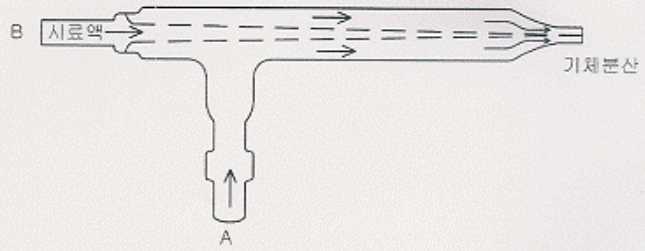


1回 前處理 可能件, 試料 溶解程度, 酸 가스 處理程度, 處理中 問題點 等 實驗.

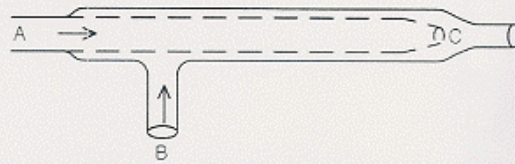


處理가스의 除酸程度를 實驗하기 위한 空氣 濕氣實驗器

IPC의 Nebulizer의 원리

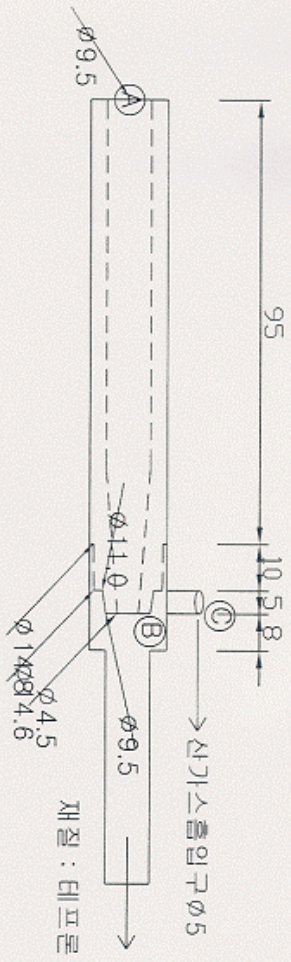


"A"로 Argas가 3bar의 압력으로 흐르면서 생기는 흡인력에 의해 "B"쪽의 액체시료를 흡입 분산시키는 원리

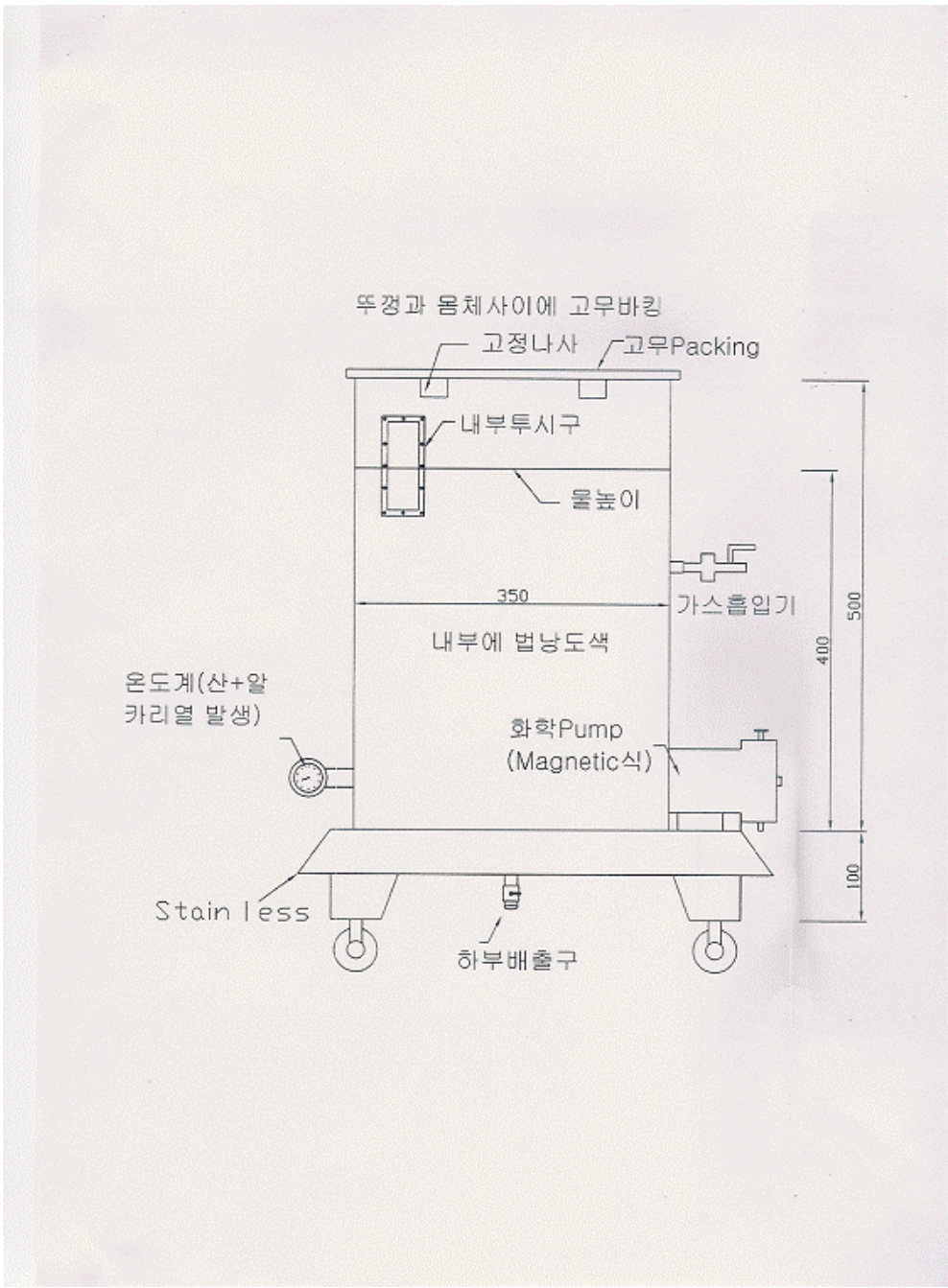


"A"로 알칼리 액체를 강한 압력으로 밀면 "C"부분에서 기체흡입력이 발생하여 "B"쪽의 산가스를 흡입 알칼리 액체중에 분산시켜 중화처리

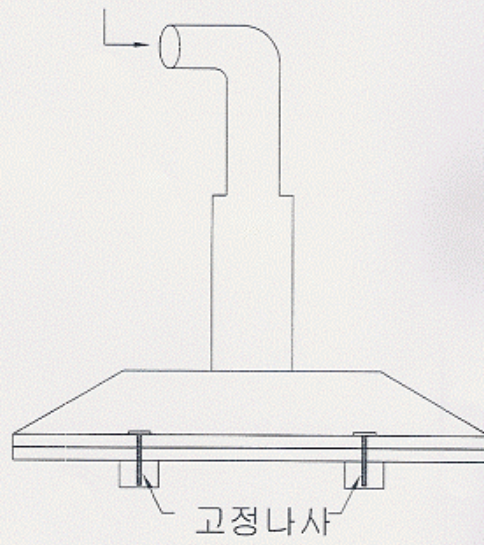
산기스 흡입 장치
(ICP Nebulizer 원리이용)



Ⓐ 쪽으로 일칼리액체를 강한 압력으로 밀면 Ⓑ 부분에서 기체 흡입력 발생 Ⓒ 의 산기스를 흡입할 수 있다.



열로 인한 응축
발생 (응축수가 하
부로 떨어지게)



I C P
및
A A S
를
이
용
한
사
료
의
무
기
물
분
석
방
법
연
구

성
재
천

2
0
0
4
·
8
·