

금속류-원자흡수분광광도법

2018

(Metals-atomic absorption spectrophotometry)

1.0 개요**1.1 목적**

이 시험기준은 토양 중 금속류를 측정하는 방법으로, 토양을 왕수로 산분해하여 전처리한 시료 용액을 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법으로 분석한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 토양 중에 구리, 납, 니켈, 아연, 카드뮴 등의 금속류 분석에 적용한다.

1.2.2 구리, 납, 니켈, 아연, 카드뮴 등의 금속류는 공기-아세틸렌 불꽃에 주입하여 분석한다.

1.2.3 낮은 농도의 납은 암모늄 피롤리딘 다이티오카바메이트(APDC, ammonium pyrrolidine dithiocarbamate)와 착물을 생성시켜 메틸 아이소부틸 케톤(MIBK, methyl isobutyl ketone)으로 추출하여 공기-아세틸렌 불꽃에 주입하여 분석한다.

1.2.4 이 시험에 의한 토양 중 금속류의 정량한계는 표 2와 같다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 화학물질이 공기-아세틸렌 불꽃에서 분자상태로 존재하여 낮은 흡광도를 보일 때가 있다. 이는 불꽃의 온도가 너무 낮아 원자화가 일어나지 않는 경우와 안정한 산화

물질로 바뀌어 불꽃에서 원자화가 일어나지 않는 경우에 발생한다.

1.3.2 염이 많은 시료를 분석하면 버너 헤드 부분에 고체가 생성되어 불꽃이 자주 꺼지고 버너 헤드를 청소해야 하는데 이를 방지하기 위해서는 시료를 희석하여 분석하거나, MIBK 등을 사용하여 추출하여 분석한다.

1.3.3 시료 중에 칼륨, 나트륨, 리튬, 세슘과 같이 쉽게 이온화되는 원소가 1,000 mg/L 이상의 농도로 존재할 때에는 금속측정을 간섭한다. 이때에는 검정곡선용 표준물질에 시료의 매질과 유사하게 첨가하여 보정한다.

1.3.4 니켈, 아연, 카드뮴 분석 시 시료 중에 알칼리금속의 할로젠 화합물을 다량 함유하는 경우에는 분자 흡수나 광 산란에 의하여 오차를 발생하므로 추출법으로 카드뮴을 분리하여 시험한다.

2.0 용어정의

2.1 바탕보정

원자흡수분광법에서 용액에 공존하는 여러 물질들에 의해 발생하는 스펙트럼 방해를 최소화시키기 위한 방법으로, 분석과장 변화, 불꽃 온도 상승, 복사선 완충제 추가, 또는 두 선 보정법, 연속 광원법, 제만(Zeeman) 효과법 등의 방법으로 스펙트럼 방해를 줄여 바탕보정을 실시할 수 있다.

2.2 인증표준시료

공인된 기구에 의해 발급된 문서를 동반하는, 유효한 절차를 사용하여 한 개 이상의 명시한 특성값과 연계 불확도, 그리고 소급성을 제공하는 표준시료로서, 현재 국내외에 상품화되어 있어 이를 용도 및 목적에 따라 선택, 구입할 수 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원자흡수분광광도계

원자흡수분광광도계(AAS, atomic absorption spectrophotometer)는 일반적으로 광원부, 시료원자화부, 파장선택부 및 측광부로 구성되어 있으며, 단광속형과 복광속형으로 구분된다. 다원소 분석이나 내부표준물질법을 사용할 수 있는 복합 채널형(multi-channel)도 있다.

3.2 광원램프

원자흡수분광광도계에 사용하는 광원으로 좁은 선폭과 높은 휘도를 갖는 스펙트럼을 방사하는 속빈음극램프를 사용한다.

3.3 가스

3.3.1 원자흡수분광광도계에 불꽃을 만들기 위해 조연성 gas와 가연성 기체를 사용하는데, 일반적으로 가연성 gas로 아세틸렌을, 조연성 gas로 공기를 사용한다.

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

3.3.3 어떠한 종류의 불꽃이라도 가연성 gas와 조연성 gas의 혼합비는 감도에 크게 영향을 주므로 금속의 종류에 따라 최적혼합비를 선택하여 사용한다.

3.4 전처리 장치

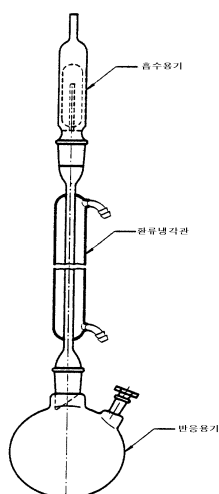


그림 1. 반응용기,
환류냉각관,
흡수용기의 조합

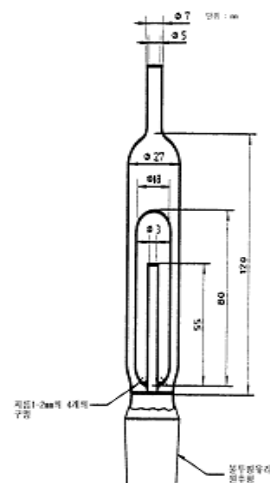


그림 2. 흡수용기

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 질산

진한 질산(nitric acid, HNO_3 , 63.01)을 사용한 바탕시험결과에서 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.2 염산

진한 염산(hydrochloric acid, HCl , 36.46)을 사용한 바탕시험결과에서 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.3 황산

진한 황산(sulfuric acid, H_2SO_4 , 98.08)을 사용한 바탕시험결과에서 금속류가 검출되어

서는 안 된다.

4.1.4 질산(0.5 M)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL 넣은 다음 진한 질산(nitric acid, HNO_3 , 63.01) 32 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.5 질산(1+3)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL를 넣은 다음 진한 질산(nitric acid, HNO_3 , 63.01) 250 mL를 넣고 정제수로 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.6 바탕용액

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL 넣은 다음 진한 염산(hydrochloric acid, HCl , 36.46) 210 mL와 진한 질산(nitric acid, HNO_3 , 63.01) 70 mL를 넣고 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.7 정제수

시약용 정제수 또는 3차 정제수를 사용하며 바탕시험 할 때 분석물질이 검출되지 않아야 한다.

4.2 표준용액

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

4.2.1 구리

4.2.1.1 구리 표준원액(1,000 mg/L)

구리 금속(99.9 % 이상) 1.0 g에 질산(1+3) 40 mL를 넣어 녹이고 정제수 100 mL를

넣고 가열하여 질소 증기를 방출시키기 위해 끓이고 식힌 다음 1 L 부피플라스크에 옮기고 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.1.2 구리 표준용액(40.0 mg/L)

구리표준원액(1,000 mg/L) 40 mL를 정확히 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 질산(1+3) 20 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.2 납

4.2.2.1 납 표준원액(1,000 mg/L)

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

4.2.2.2 납 표준용액(40.0 mg/L)

납 표준원액(1,000 mg/L) 40 mL를 정확히 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 질산(1+3) 20 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.3 니켈

4.2.3.1 니켈 표준원액(1,000 mg/L)

니켈 금속(99.9 % 이상) 1.0 g에 염산 10 mL와 질산(1+3) 10 mL를 넣어 녹이고 정제수 100 mL를 넣고 가열하여 질소 증기를 방출시키기 위해 끓이고 식힌 다음 1 L 부피플라스크에 옮기고 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.3.2 니켈 표준용액(40.0 mg/L)

니켈 표준원액(1,000 mg/L) 40 mL를 정확히 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 질산

(1+3) 20 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.4 아연

4.2.4.1 아연 표준원액(1,000 mg/L)

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

4.2.4.2 아연 표준용액(10.0 mg/L)

아연 표준원액(1,000 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 질산(1+3) 20 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.5 카드뮴

4.2.5.1 카드뮴 표준원액(1,000 mg/L)

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

4.2.5.2 카드뮴 표준용액(10.0 mg/L)

카드뮴 표준원액(1,000 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 질산(1+3) 20 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

토양시료의 채취 및 조제는 ES 07130.c 시료의 채취 및 조제 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계(MDL, method detection limit) 및 정량한계(LOQ, limit of quantification)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 산정한다. 시약바탕시료(reagent blank)에 표 2의 정량한계 부근의 농도가 되도록 해당 금속류의 표준용액을 첨가한 시료 7 개를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다

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

6.2 시약바탕시료의 분석

ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 시약바탕시료(reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따른다.

6.3.2 7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 산정한다. 동일한 매질의 인증표준시료 또는 표 2 정량한계의 1 배 ~ 10 배의 같은 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여 7.0항의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 측정값의 상대표준편차(% RSD)로 산출하며 그 값이 30 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 70 % ~ 130 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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

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

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 2와 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 ES 07130.c 시료의 채취 및 조제에 따라 조제한 시료를 분석용 시료로 한다.

7.1.2 시료 3 g을 0.001 g까지 정확하게 취하여 250 mL 그림 1의 반응용기에 넣고 약 0.5 mL ~ 1 mL의 정제수로 시료를 적신 후 염산 21 mL를 첨가하면서 잘 섞은 다음 질산 7 mL를 가하여 잘 저어준다. 이 때 거품의 발생을 줄이기 위해 필요하면 질산을 한 방울씩 떨어뜨린다.

7.1.3 그림 2의 흡수용기에 0.5 M 질산 15 mL를 붓고 흡수용기와 환류냉각관을 반응용기에 연결시킨 후 상온에서 2 시간 이상 정치시켜 토양 내의 유기물이 천천히 산화되도록 한다.

7.1.4 정치 후 반응혼합물의 온도를 서서히 올려 환류조건에 도달하도록 하고 2 시간 동안 그 상태를 유지시킨다. 이 때 환류냉각되는 부분이 냉각관 높이의 1/3보다 낮은 부분에서 이루어지도록 확인하면서 분해시킨다.

7.1.5 분해가 끝나면 반응용기를 냉각시킨다. 흡수용기내의 내용물을 환류냉각관을 통하여 반응용기에 첨가하고 흡수용기와 환류냉각관을 0.5 M 질산 10 mL로 씻어 반응용기에 넣는다.

7.1.6 반응용기를 정치시켜 대부분의 불용성 잔류물이 현탁액에서 침전되도록 한다. 상대적으로 고형분이 없는 위층을 조심스럽게 Whatman No. 40 또는 이와 동등한 여과지로 100 mL 부피플라스크에 여과하고 불용성 잔류물을 여과지 위에서 최소량의 0.5 M 질산을 이용하여 세척한 후 0.5 M 질산으로 표선까지 채워 시료용액으로 사용한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 구리, 납, 니켈 표준용액(40.0 mg/L) 및 아연, 카드뮴 표준용액(10.0 mg/L) 0 mL ~ 20.0 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 각각에 염산 21 mL와 질산 7 mL를 가한 후 정제수로 표선을 맞춘다. 단, 정량한계 이상 농도를 구리, 납, 니켈의 경우 5 개 이상, 아연, 카드뮴의 경우 3 개 이상 포함하여야 한다.

7.2.2 이하 7.3과 같은 방법으로 시험하여 금속의 양과 흡광도와의 관계를 구한다.

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

7.3 측정법

7.3.1 전처리에서 얻은 시험용액을 표 1에서 제시한 각각의 파장과 각각의 속빈 음극램프를 사용하여 측정한다.

[비고 1] 일반적으로 원자흡수분광광도계 분석 시, 바탕 보정을 위하여 측정파장 350 nm 미만의 경우 중수소 램프를, 350 nm 이상은 할로젠 램프를 바탕 보정 램프로 적용한다.

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

8.0 결과보고

검정곡선에서 얻어진 각 금속의 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 토양 중 금속의 농도를 계산한다.

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

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도(mg/L)

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 시약바탕시료의 금속 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시험용액의 부피(여기서는 0.1 L)

W_d : 토양시료의 건조중량(kg)

9.0 참고문헌

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

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

9.3 KS I ISO 0016, 2010, 원자 흡수 분광 광도 분석 방법 통칙.

9.4 KS I ISO 11466, 2008, 토양의 질 - 왕수 가용성 미량원소의 추출

9.5 KS I ISO 11047, 2009, 토양의 질 - 왕수 추출에 의한 토양의 카드뮴, 크롬, 코발트, 구리, 납, 망간, 니켈 및 아연 측정 방법 - 불꽃 및 전열 원자 흡광광도법.

9.6 환경부, 2007, 폐기물공정시험방법.

9.7 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준.

10.0 부록

표 1. 원자흡수분광광도법에 의한 금속별 측정파장 및 불꽃기체

금속종류	측정파장, nm	불꽃기체
구리	324.7	A-Ac ^[1]
납	283.3	A-Ac
니켈	232.0	A-Ac
아연	213.9	A-Ac
카드뮴	228.8	A-Ac

표 2. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	구리 1.0 mg/kg, 납 4.0 mg/kg, 니켈 4.0 mg/kg 아연 2.0 mg/kg, 카드뮴 0.40 mg/kg
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

[1] A-Ac : 공기-아세틸렌