

금속류 - 유도결합플라스마-원자발광분광법

2018

(Metals-inductively coupled plasma-atomic emission
spectrometry)

1.0 개요**1.1 목적**

이 시험기준은 토양 중에 금속류를 측정하는 방법으로, 시료를 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000~8,000 K에서 들뜬 원자가 바닥상태로 이동할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 원소의 정성 및 정량분석을 수행한다.

1.2 적용범위

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

1.2.2 이 시험기준으로 토양 중에 각 금속류의 정량한계는 표 2와 같다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 다음과 같은 종류의 간섭이 존재한다.

1.3.1.1 광학 간섭

분석하는 금속원소 이외에서 발광하는 파장은 측정을 간섭한다. 어떤 원소가 동일 파장에서 발광할 때, 파장의 스펙트럼선이 넓어질 때, 이온과 원자의 재결합으로 연속 발광할 때, 분자 띠 발광 시에 간섭이 발생한다.

[주 1] 광학간섭은 시료의 매질특성, 개별 장비 및 운영조건에 따라 다르게 나타나므로 분석자는 각 파장별로 어떤 영향이 있는지 뿐만 아니라 장비 또는 매질에 따라 특이적으로 나타나는 간섭을 알아보아야 한다.

1.3.1.2 물리적 간섭

시료의 분무 또는 운반과정에서 물리적 특성, 즉 점도와 표면장력의 변화 등에 의해 발생한다. 특히 시료 중에 산의 농도가 10 % 이상으로 높거나 용존 고형물질이 1,500 mg/L 이상으로 높은 반면, 검량용 표준용액의 산의 농도는 5 % 이하로 낮을 때에 발생하며 이때 시료를 희석하거나 표준용액을 시료의 매질과 유사하게 하거나 표준물질 첨가법을 사용하면 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.1.3 화학적 간섭

분자 생성, 이온화 효과, 열화학 효과 등이 시료 분무와 원자화 과정에서 방해요인으로 나타난다. 이 영향은 별로 심하지 않으며 적절한 운전 조건의 선택으로 최소화 할 수 있다.

1.3.2 만일 간섭효과가 의심되면 대부분의 경우가 시료의 매질로 인해 발생하므로 다음의 조치를 취한다.

1.3.2.1 바탕선 보정

미량원소 측정에는 바탕선 보정이 요구된다. 바탕선 발광에 대한 측정은 분석물질의 발광 파장과 인접하여 측정되어야 한다. 바탕선의 강도를 측정하기 위한 위치의 선택은 분석선과 인접한 파장의 복잡성에 따라 정해 질 수 있다. 선택된 위치는 광학적 간섭으로부터 자유로워야 하며 바탕선 강도의 변화는 측정에 사용되는 분석 파장에서 발생하는 강도의 변화와 같아야 한다. 바탕선 강도의 증가는 세로형 토치가 장착된 장비에서 더욱 심화될 수 있다. 바탕선 보정이 분석 결과를 실질적으로 감소시킬 정도로 분석선이 넓어지는 경우에는 바탕선 보정이 요구되지 않는다.

1.3.2.2 연속 희석법

분석 대상의 농도가 수행검출한계의 10 배 이상의 농도일 경우에 적용할 수 있으며 시료를 희석하여 측정하였을 때 회색배수를 고려해서 계산한 농도 값이 본래의 농도 값의 10 % 이내이어야 한다. 만약 10 %를 벗어나면 물리 및 화학적 간섭이 의심된다.

1.3.2.3 표준물질 첨가법

측정시료에 표준물질을 수행검출한계의 20 배 ~ 100 배의 농도로 첨가하여 분석하였을 때 회수율이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다. 만약 이 범위를 벗어나면 매질의 영향을 의심해야 한다.

1.3.2.4 대체 분석방법과 비교

원자흡수분광광도법(AAS, atomic absorption spectrophotometry) 또는 유도결합플라스마-질량분석법(ICP-MS, inductively coupled plasma/mass spectrometry)법과 같은 대체 방법과 비교한다.

1.3.2.5 전파장 분석

장비가 허용된다면 가능한 파장의 간섭을 알기위해 전파장 분석(wavelength scanning)을 수행한다.

1.3.3 시료 중에 칼슘과 마그네슘의 농도 합이 500 mg/L 이상이고 측정값이 규제 값의 90 % 이상일 때 표준물질첨가법에 의해 측정하는 것이 좋다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광분광계(ICP-AES)

유도결합플라스마-원자발광분광계(ICP-AES, inductively coupled plasma-atomic emissio

n spectrometer)는 시료도입부, 고주파전원부, 광원부, 분광부, 연산처리부 및 기록부로 구성되어 있으며, 분광부는 검출 및 측정에 따라 연속주사형 단원소측정장치(sequential type, monochromator)와 다원소동시측정장치(simultaneous type, polychromator)로 구분된다.

3.2 아르곤 가스

액화 또는 압축 아르곤으로서 99.99 % 이상의 순도를 갖는 것이어야 한다.

3.3 전처리 장치

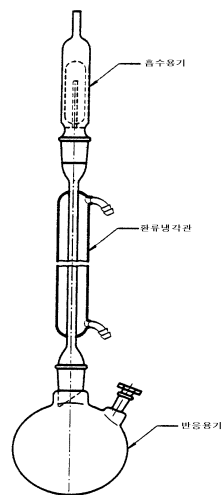


그림 1. 반응용기, 환류냉각관, 흡수용기의 조합

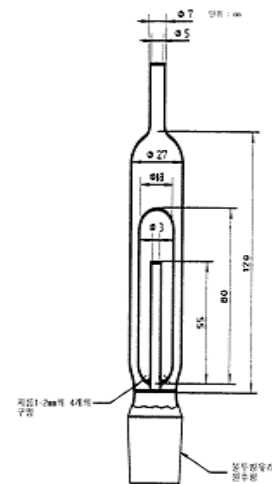


그림 2. 흡수용기

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 질산(0.5 M)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL 넣은 다음, 진한 질산(nitric acid, HNO₃, 63.01) 32 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.4 질산(1+1)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 400 mL를 넣은 다음, 진한 질산(nitric acid, HNO₃, 63.01) 500 mL을 넣고 정제수로 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.5 바탕용액

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL 넣은 다음, 진한 염산(hydrochloric acid, HCl, 36.46) 210 mL와 진한 질산(nitric acid, HNO₃, 63.01) 70 mL를 넣고 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.6 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)

ES 07400.1c 금속류-원자흡수분광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.1.2 구리 표준용액 (50.0 mg/L)

구리 표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산(1+1) 20 mL를 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.2 납

4.2.2.1 납 표준원액(1,000 mg/L)

ES 07400.1c 금속류-원자흡수분광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.2.2 납 표준용액(50.0 mg/L)

납 표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산(1+1) 20 mL를 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.3 니켈

4.2.3.1 니켈 표준원액(1,000 mg/L)

ES 07400.1c 금속류-원자흡수분광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.3.2 니켈 표준용액(50.0 mg/L)

니켈 표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산(1+1) 20 mL를 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.4 비소

4.2.4.1 비소 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화비소(arsenic trioxide, As_2O_3 , 197.84) 0.132 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 수산화나트륨용액(20 %) 0.5 mL에 녹이고, 정제수 약 40 mL를 넣고 황산(1+19)으로 중화한 후 정제수를 넣어 100 mL로 하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.4.2 비소 표준용액(50.0 mg/L)

비소 표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산(1+1) 20 mL를 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.5 아연

4.2.5.1 아연 표준원액(1,000 mg/L)

ES 07400.1c 금속류-원자흡수분광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.5.2 아연 표준용액(20.0 mg/L)

아연 표준원액(1,000 mg/L) 4.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산(1+1) 20 mL를 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.6 카드뮴

4.2.6.1 카드뮴 표준원액(1,000 mg/L)

ES 07400.1c 금속류-원자흡수분광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.6.2 카드뮴 표준용액(20.0 mg/L)

카드뮴 표준원액(1,000 mg/L) 4.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산(1+1) 20 mL를 가한 후 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)

ES 07400.1c 금속류-원자흡수분광광도법 6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 07400.1c 금속류-원자흡수분광광도법 7.1 시료의 전처리에 따른다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 구리, 납, 니켈, 비소 표준용액(50.0 mg/L)과 아연, 카드뮴 표준용액(20.0 mg/L) 0 mL ~ 20.0 mL를 단계적으로 100 mL 부피플라스크에 넣고, 각각에 염산 21 mL와 질산 7 mL를 가한 후 정제수로 표선을 맞춘다(단, 정량한계 이상 농도를 3 개 이상 조제함).

7.2.2 이하 7.3과 같은 방법으로 측정하여 금속의 농도와 측정값으로부터 관계선을 작성한다.

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 시료를 플라스마에 주입하여 금속별 측정파장(표 1)에서의 스펙트럼선 강도를 측정한다. 다만 측정파장은 분석기기조건별 감도, 시료 내 존재하는 분석대상 금속에 대한 간섭물질의 영향 등으로 분석결과의 오차가 발생할 우려가 있는 경우 다른 파장의 적용도 가능하다.

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

7.3.3 바탕시험을 행하여 보정한다.

8.0 결과보고

시료에서 각 금속의 측정값으로부터 계산한 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 시료 중에 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 바탕시험용액의 금속 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시료용기의 부피(여기서는 0.1 L)

W_d : 토양시료의 건조중량(kg)

9.0 참고문헌

9.1 US EPA SW846 Method 3050.B, 1996, Acid digestion of sediments, sludges, and soils.

9.2 US EPA Method 200.7, 1991, Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry.

9.3 Standard Methods 3120, 2005, Metals by plasma emission spectroscopy.

9.4 KS I ISO 11466, 2003, 토양의 질 - 왕수에 녹는 미량 원소 추출 방법.

9.5 ISO 22036, 2008, Soil quality - Determination of trace elements in extracts of

soil by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry(ICP - AES).

9.6 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준.

10.0 부록

표 1. 유도결합플라스마-원자발광광도법에 의한 금속별 측정파장의 예시

금속종류	측정 파장(nm)	제2측정 파장(nm)	기타 측정 파장(nm)
구리	324.754	327.396	224.700
납	220.353	216.999	224.688, 261.418, 283.306
니켈	231.604	221.647	216.555, 232.003
비소	193.696	188.979	197.198, 189.042
아연	213.856	206.200	202.548
카드뮴	226.502	214.438	228.802

표 2. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	구리 1.0 mg/kg, 납 1.5 mg/kg, 니켈 0.4 mg/kg, 비소 1.50 mg/kg 아연 1.0 mg/kg, 카드뮴 0.10 mg/kg
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

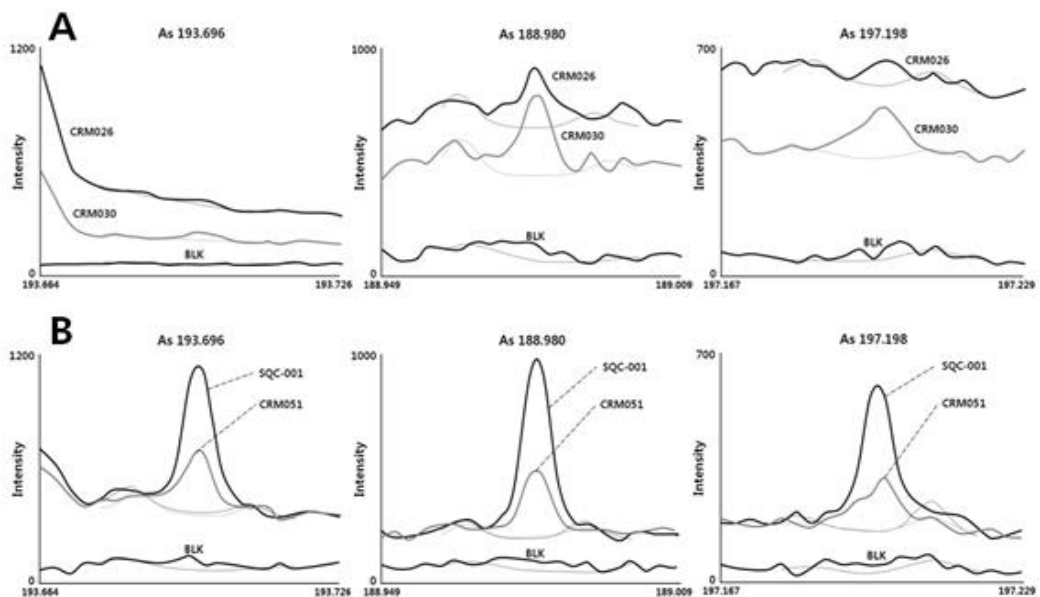


그림 3. 인증표준물질의 파장별 비소 스펙트럼 예시

(A:저농도 비소 CRM, B:고농도 비소 CRM)

표 3. 분광학적 간섭(ISO 22036 Annex B)

원소	파장 (nm)	스펙트럼 겹침		Background 이동	
		간섭원소	특징	간섭원소	특징
As	193.696			Al	Sloping BG ^[1] shift
				V	Strong BG(193.68)
				Ca, Mg, Ti	Strong BG
				Cr, Fe, Mn, Mo	BG
	197.197			Al, Ca, Mg	Strong BG
				Cr, Cu, Fe, Mo, Ti, V	BG
Cd	226.502	Fe	Line coincidence (226.505)	Ni	BG(226.446, 226.535 근처)
		Ti	Partial(226.514)	Al, As, Ca	Low BG
	214.438	Fe	Line coincidence (214.445)	Ca, Cr, Cu, Ni	Low BG
	228.802	As	Partial(228.812)	Ni	BG(228.765, 228.839)
Cu	324.754			Ca, Mg, Ti, V	BG
				Ca, Fe, Mn, Ti, V	BG
	327.396			Al, Cr, Mg, Mn, Ti, V	BG
	224.700	Fe	Line coincidence (224.691)	Al, Ca, Mg, Mn, Ni, V	BG
		Ti	Line overlap		
Ni	231.604			Fe	BG(231.485, 231.738)
				Al, Ca, Cu, Mg, Mn, Ti, V	BG
	221.647			Fe	BG(221.706, 221.600)
				Al, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn, Ti, V	BG
Pb	220.353	Co	Partial(220.343)	Al	Sloping BG(220.463)
				Ca, Cu, Ni	Strong BG
		Ti	Partial(220.361)	Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, V, Zn	Low BG
	216.999	Fe	Line coincidence (216.995)	Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ti, V, Zn	Strong BG
		Mo	Partial(217.020)		
		Ni	Partial(216.961)	Cu	Sloping BG shift(216.953)
Zn	213.856	V	Partial(216.985, 217.007)		
		Cu	Partial(213.853)	Fe	Small BG (213.801, 213.970)
		Fe	Line coincidence (213.859)	Ca, Mg, Ti, V	Low BG
		Ni	Line coincidence (213.858)		

[1] BG : 특별한 언급이 없을 경우 평행하게 background가 이동한 것