

비소-수소화물생성-유도결합플라스마-원자

2018

발광분광법

(Arsenic-hydride generation-inductively coupled
plasma-atomic emission spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양 중에 비소의 측정방법으로, 토양을 왕수로 산분해하여 전처리한 시료 용액 중의 비소를 3가 비소로 예비 환원한 다음 수소화붕소나트륨 용액과 반응하여 생성된 비화수소를 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 중 비소의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 의한 토양 중 비소의 정량한계는 0.10 mg/kg이다.

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.

1.3.1.2 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.

1.3.1.2.1 고농도(4000 mg/L 이상) 코발트, 구리, 철, 수은, 니켈 등은 비소분석을 방해한다.

1.3.1.2.2 미량의 과산화물 및 산분해 후 시료 중 남아있는 유기물 역시 비소 분석을 방해할 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 희석배수를 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 때에 회수율이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다. 만약 이 범위를 벗어나면 매질의 영향을 의심해야 한다.

1.3.2.4 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 emission 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 수소화물발생장치

비소 분석을 위하여 회분식 또는 연속흐름방식에 의해 수소화물을 발생시키는 장치로서, 원자흡수분광광도계와 호환이 가능하여야 한다. 수소화물발생장치의 운영은 사용장비의 매뉴얼에 따른다.

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, HNO_3 , 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, HNO_3 , 63.01) 500 mL을 넣고 정제수로 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.5 염산(1+9)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL를 넣은 다음 진한 염산(hydrochloric acid,

HCl, 36.46) 100 mL을 넣고 정제수로 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.6 희석용액(1+9)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL 넣은 다음 진한 염산(hydrochloric acid, HCl, 36.46) 21 mL와 진한 질산(nitric acid, HNO₃, 63.01) 7 mL를 넣고 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.7 예비환원용액

200 mL 부피플라스크에 요오드화칼륨(potassium iodide, KI, 166.00) 10 g과 아스코르빈산(ascorbic acid, C₆H₈O₆, 176.12) 10 g을 넣고 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다. 이 용액은 사용하는 당일에 준비한다.

4.1.8 수소화붕소나트륨 용액

사용하는 수소화물 생성 장치의 매뉴얼에 따른다. 일반적으로 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 40.00) 용액 0.5 g/L ~ 5.0 g/L에 수소화붕소나트륨(sodium borohydride, NaBH₄, 37.83) 0.2 g/L ~ 10 g/L이 되도록 넣고 완전히 녹인 후 0.45 μm 막여과지로 여과하여 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다. 이 용액은 사용하는 당일에 준비한다.

4.2 표준용액

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

4.2.1 비소 표준원액(1,000 mg/L)

ES 07400.2 금속류-유도결합플라즈마 원자발광분광법 4.2.4.1 비소 표준용액(1,000 mg/L)에 따른다.

4.2.2 비소 표준용액(100 mg/L)

비소 표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 질산(1+1) 20 mL를 가한 후 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 비소 표준용액(1.0 mg/L)

비소 표준용액(100 mg/L) 1 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 질산(1+1) 20 mL를 가한 후 정제수를 표선까지 가하여 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 비소표준용액을 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

ES 07400.1c 금속류-원자흡수분광광도법 7.1 시료의 전처리에 따른다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 비소 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL ~ 25.0 mL를 단계적으로 50 mL 부피플라스크에 취하고 염산(1+9)으로 표선까지 가하여 조제한다. 단, 정량한계 이상 농도를 3 개 이상 포함하여야 한다.

7.2.2 제조한 검정곡선용 표준용액 4 mL를 각각 100 mL 부피플라스크에 취한 후 염산 10 mL, 예비환원용액 10 mL를 가하여 혼합하고 2 시간동안 상온에서 방치한 후 정제수로 표선까지 가하여 이하 시료의 시험기준에 따라 시험하고 비소의 농도와 흡광도와 검정곡선을 작성한다. 이때 비소의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리한 바탕시험용액과 시료용액 2 mL를 각각 50 mL 부피플라스크에 취한 후 염산 5 mL와 예비환원용액 5 mL를 가하여 혼합하고 1 시간 동안 상온에서 방치한 후 정제수를 채우고 분석 전에 1 시간 더 방치한다.

7.3.2 예비환원시킨 바탕시료용액과 시료용액을 수소화붕소나트륨 용액과 반응시켜 비화수소를 발생시킨 후 플라즈마에 주입하여 스펙트럼선 강도를 측정한다. 수소화물발생 장치의 운영은 사용장비의 매뉴얼에 따른다.

7.3.3 시료에서 측정한 비소의 측정값을 검정곡선의 y 값에 대입하여 농도(mg/L)를 계산한다. 시료가 검정 범위를 벗어날 경우 희석용액(1+9)으로 적절히 희석한 후 예비환원시켜 다시 분석한다.

8.0 결과보고

시료에서 비소의 측정값으로부터 계산한 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 시료 중에 비소 농도를 계산한다.

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

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

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 시약바탕시료의 비소 농도(mg/L)

f : 시험용액의 희석배수(여기서는 25)

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 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 비소.

10.0 부록

표 1. 유도결합플라스마-원자발광광도법에 의한 측정파장

금속종류	측정파장, nm	제2측정파장(nm)	기타 측정파장(nm)
비소	193.696	188.979	197.198, 189.042

표 2. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.10 mg/kg
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %