

수은-냉증기 원자흡수분광광도법

2018

(Mercury-cold vapor atomic absorption spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양 중 수은의 측정방법으로, 시료중의 수은을 염화제일주석용액에 의해 원자 상태로 환원시켜 발생하는 수은증기를 253.7 nm에서 냉증기 원자흡수분광광도법에 따라 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 토양 중 수은의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 냉증기 원자흡수분광광도법을 이용하여 토양의 왕수 추출물에서 수은을 정량하기 위한 방법을 포함한다.

1.2.3 이 시험기준에 따라 정량한계는 0.05 mg/kg이다.

1.3 간섭 물질

“내용 없음”

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, 과장선택부 및 측광부로 구성되어 있으며 단광속형과 복광속형으로 구분된다. 다원소 분석이나 내부표준물질법을 사용할 수 있는 복합 채널(multi-channel)도 있다.

3.2 광원램프

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

3.3 가스

99.99 %의 순도를 갖는 아르곤 또는 질소를 운반 가스로 이용한다.

3.4 냉증기 발생장치

회분식 또는 자동화된 연속 흐름 방식에 의해 시료와 환원용액인 염화주석(II) 용액이

반응하여 수은 증기를 발생시키는 장치로서 발생된 수은 증기를 원자흡수분광광도계로 운반하기 위해 불활성기체인 아르곤 또는 질소 가스를 사용한다. 원자흡수분광광도계에 적합한 규사 셀을 갖춘다. 냉증기 발생장치의 운영은 사용장비의 매뉴얼에 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 질산

진한 질산(nitric acid, HNO_3 , 63.01)으로 사용한 바탕실험결에서 금속류가 검출되어서는 안된다.

4.1.2 염산

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

4.1.3 질산(1+4)

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

4.1.4 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, HNO_3 , 63.01) 7 mL를 넣고 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.5 염화제일주석용액

염화제일주석 · 2수화물(tin dichloride dihydrate, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 225.66) 10.0 g을 염산

30 mL에 녹이고 100 mL 부피플라스크로 옮겨 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용하는 당일에 준비한다. 사용하는 냉증기 발생장치의 매뉴얼에 따라 농도를 다르게 할 수 있다.

4.1.6 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 3차 정제수를 사용하며 바탕시험 할 때 분석물질이 검출되지 않아야 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 수은표준원액(1,000 mg/L)

비커에 시계접시를 덮고 100 mg $\pm$ 0.4 mg 수은 금속(99.99 % 이상)을 질산 17 mL에 녹인다. 물로 희석하고, 질산화물을 방출하기 위하여 약하게 끓인 후 냉각하고, 100 mL 부피플라스크로 옮긴 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.2 수은표준용액(20.0 mg/L)

수은 표준원액(1,000 mg/L) 2 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 10 mL 질산(1+4)을 가하고 혼합한 후 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용하는 당일에 준비한다.

4.2.3 수은표준용액(0.2 mg/L)

수은 표준용액(20.0 mg/L) 1 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 10 mL 질산(1+4)을 가하고 혼합한 후 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용하는 당일에 준비한다.

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 수은표준용액을 첨가한 시료 7 개를 준비 후 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정된 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 농도

로 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 07400.1a 금속류-원자흡수분광광도법 7.1 시료의 전처리에 따른다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 수은 표준용액(0.2 mg/L) 0 mL ~ 8 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 희석용액(1+9)으로 표선까지 가하여 조제한다. 단, 정량한계 이상 농도를 3 개 이상 포함하여야 한다. 이 용액은 사용당일에 조제한다.

7.2.2 이하 시료의 시험방법 7.3.2에 따라 시험하고 수은의 농도(mg/L)와 흡광도로부터

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

[비고 1] 매우 묽은 표준용액이 불안정한 것으로 인지된다면 안정화가 필요하다. 안정화에는 표준용액 플라스크에 5 g/L $K_2Cr_2O_7$ 용액 1 mL를 첨가하여 안정화시킬 수 있다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리한 시약바탕시료용액과 시료용액 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 표선까지 정제수를 가한다.

7.3.2 원자흡수분광광도계에 설치된 냉증기 발생장치로 10 배 희석한 시약바탕시료용액과 시료용액을 염화제일주석용액과 반응시켜 수은 증기를 발생시킨 후 규사 셀로 주입하여 253.7 nm에서 흡광도를 측정한다. 냉증기 발생장치의 운영은 사용 장비의 매뉴얼에 따른다.

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

8.0 결과보고

시료에서 수은의 측정값으로부터 다음의 식으로부터 시료 중에 수은 농도를 계산한다.

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

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

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 시약바탕시료의 수은 농도(mg/L)

f : 시험용액의 희석배수(여기서는 10)

V : 시험용액의 부피(여기서는 0.1 L)

W_d : 토양시료의 건조중량(kg)

9.0 참고문헌

- 9.1 US EPA Method 7471A (SW-846), 1994, Mercury In Solid Or Semisolid Waste (Manual Cold-Vapor Technique).
- 9.2 US EPA Method 245.5, 1982, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-82-055.
- 9.3 US EPA Method 245.1, 1974, Mercury (Manual Cold Vapor Technique).
- 9.4 US EPA Method 245.2, 1974, Mercury (Automated Cold Vapor Technique).
- 9.5 US EPA Method 7000B, 1992, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry.
- 9.6 KS I ISO 0016, 2010, 원자 흡수 분광 광도 분석 방법 통칙.
- 9.7 KS I ISO 11466, 2008, 토양의 질 - 왕수 가용성 미량원소의 추출
- 9.8 KS I ISO 16772, 2005, 토양의 질 - 저온 증기 원자 흡광 광도법이나 저온 증기 원자 형광 광도법을 이용한 토양의 왕수 추출액 중 수은 측정.
- 9.9 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준-수은.

10.0 부록

표 1. 냉증기 원자흡수분광광도법에 의한 측정 조건

금속종류	측정과장 (nm)	불꽃기체	운반기체
수은	253.7	-	Ar

표 2. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.05 mg/kg
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %