

금속함량-비소-수소화물생성법-원자흡수분광
광도법
(Metal Contents-Arsenic-Hydride Generation-Atomic Absorption
Spectrophotometry)

2017

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 비소의 함량을 측정하는 방법으로 폐기물을 산분해하여 전처리한 시료 중의 비소를 3가 비소로 예비 환원한 다음 수소화붕소나트륨 용액과 반응하여 생성된 비화수소를 원자화시켜 193.7 nm에서 수소화물생성-원자흡수분광 광도법에 따라 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중 비소의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험에 의한 비소의 정량한계는 0.10 mg/kg 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 화학물질이 공기-아세틸렌 불꽃에서 분자상태로 존재하여 낮은 흡광도를 보일 때가 있다. 이는 불꽃의 온도가 너무 낮아 원자화가 일어나지 않는 경우와 안정한 산화물질로 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 1000

mg/L 이상의 농도로 존재할 때에는 금속측정을 간섭한다. 이때에는 검정곡선용 표준물질에 시료의 매질과 유사하게 첨가하여 보정한다.

2.0 용어정의

2.1 바탕보정

원자흡수분광법에서 용액에 공존하는 여러 물질들에 의해 발생하는 스펙트럼 방해를 최소화시키기 위한 방법으로, 분석파장 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 다중 채널형(multi-channel)도 있다.

3.2 광원램프

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

3.3 수소화물발생장치

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

사용장비의 매뉴얼에 따른다.

3.4 가스

3.4.1 원자흡수분광광도계에 불꽃을 만들기 위해 조연성 gas와 가연성 gas를 사용하는데, 일반적으로 가연성gas로 아세틸렌을 조연성gas로 공기를 사용한다.

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

3.4.3 운반 gas로 아르곤 gas(순도 99.99 % 이상)를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 질산

진한질산(nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01)을 사용하여 바탕시험결과 금속성분이 검출되어서는 안 된다.

4.1.2 염산

염산(hydrochloric acid, HCl , 분자량 : 36.46)을 사용하여 바탕시험결과 금속성분이 검출되어서는 안 된다.

4.1.3 예비환원용액

200 mL 부피플라스크에 요오드화칼륨(potassium iodide, KI , 166.00) 10 g과 아스코르빈산(ascorbic acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 176.12) 10 g을 넣고 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다. 이 용액은 사용하는 당일에 준비한다.

4.1.4 수소화붕소나트륨 용액

사용하는 수소화물생성장치의 매뉴얼에 따른다. 일반적으로 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH , 40.00) 용액 (0.5 ~ 5.0) g/L에 수소화붕소나트륨(sodium borohydride, NaBH_4 , 37.83) (0.2 ~ 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 표준용액은 표준용액을 제조하는데 사용한다. 표준용액은 최대 1년까지 사용할 수 있으나 10 mg/L 이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

4.2.1 비소 표준용액(1,000 mg/L)

ES 06900.2 금속함량-유도결합플라스크마/원자발광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.2 비소 표준용액(100 mg/L)

비소 표준용액(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

폐기물시료 채취 및 관리는 ES 06130.c 시료의 채취에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

ES 06900.1 금속함량-원자흡수분광광도법 6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 06900.1 금속함량-원자흡수분광광도법 7.1 전처리에 따른다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 비소 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL ~ 20.0 mL를 단계적으로 50 mL 부피플라스크에 취하고 질산(1+15)으로 표선까지 가하여 조제한다. 단, 정량한계 이상 농도를 3개 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 시험방법에 따라 시험하고 비소의 농도와 흡광도와의 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 수소화물발생장치를 원자흡수분광광도계에 설치하고 예비환원시킨 바탕시료용액과 시료용액을 수소화붕소나트륨 용액과 반응시켜 비화수소를 발생시킨 후 공기-아세틸렌 불꽃 중에 주입하여 193.7 nm에서 흡광도를 측정한다. 수소화물발생장치의 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 적절히 희석시켜 다시 분석한다.

7.3.4 바탕시험을 행하여 보정한다.

8.0 결과보고

폐기물의 금속함량 분석을 위하여, 시료를 바로 이용하거나 또는 풍건/파쇄 과정을 거쳐 조제한 시료를 이용하여 기기분석 한 결과는 다음의 식(1 또는 2로) 계산하여

금속함량을 구한다.

8.1 분석검정곡선에서 얻어진 각 금속의 농도를 사용하여 (식 1)로부터 습시료 기준 금속함량을 계산한다.

$$\text{습기준 금속함량}(mg/kg) = \frac{(C_1 - C_0)f \times V}{W} \quad (\text{식 1})$$

여기서,

C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도(mg/L)

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 시약바탕시료의 금속 농도(mg/L)

f : 회석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시험용액의 부피(L)

W : 시험에 사용한 시료중량(kg)

8.2 분석검정곡선에서 얻어진 각 금속의 농도를 사용하여 (식 2)로부터 건시료 기준 금속함량을 계산한다.

$$\text{건기준 금속함량}(mg/kg) = \frac{(C_1 - C_0)f \times V}{W \times S} \quad (\text{식 2})$$

여기서,

C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도(mg/L)

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 시약바탕시료의 금속 농도(mg/L)

f : 회석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 시험용액의 부피(L)

W : 시험에 이용한 시료중량(kg)

S : 시료 중 고형물 비율(g/g)

8.1.1 시험에 이용한 시료 중 고형물 비율은 다음의 (식 3)으로 구한다.

$$\text{시료중고형물비율}(g/g) = \frac{W_2 \times W_3}{W_1 \times W_3} \quad (\text{식 3})$$

여기서,

W_1 : 시료중량 + 시료용기, 건조 전 (g)

W_2 : 시료중량 + 시료용기, 건조 후 (g)

W_3 : 빈 시료용기 (g)

8.2 정량한계와 같은 자릿수까지 보고한다.

9.0 참고자료

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

9.2 KS M 0016, 2015, 원자 흡광 분석 방법 통칙

9.3 환경부, 2017, 토양오염공정시험기준

9.4 국립환경과학원, 2013, 폐기물의 신규관리기준 분석방법 매뉴얼

9.5 EPA Method 3051A Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.10 mg/kg,
검정곡선	결정계수(R2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 2. 원자흡수분광광도법에 의한 금속별 측정파장 예시

금속종류	측정파장, nm	불꽃기체	운반기체
비소	193.7	A-Ac	Ar

A-Ac : 공기-아세틸렌, Ar : 아르곤