

금속함량-수은-열적분해

2017

아말감-원자흡수분광광도법

(Metal Contents-Mercury-Thermal Decomposition Amalgamation

Atomic Absorption Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 수은의 함량을 측정하는 방법으로 시료 중의 수은을 열 분해하고 금아말감에 포집된 수은증기를 253.7 nm에서 원자흡수분광광도법에 따라 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 고상폐기물 중 수은분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험에 의한 수은의 정량한계는 0.01 mg/kg 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 분석에 사용하는 기구, 시약, 운반기체 등이 수은을 함유하여 바탕시험 값을 상승시킬 수 있다. 기구는 산세척(10 % 질산 등)이나 고온 강열하여 사용하는 것이 바람직하다.

1.3.2 기기에 넣는 시료 용기(sample boat)는 솔질하여 씻은 후 산세척(10 % 질산 등) 또는 시료 연소 온도와 같은 온도로 강열한 후 데시케이터에서 식혀서 사용하는 것이 바람직하다.

1.3.3 고농도 시료 측정 후, 바로 다음 시료 측정 시 앞 시료의 영향(메모리 효과)을 받을 수 있으므로 빈 시료 용기(sample boat)를 (2 ~ 3) 회 측정하고 다음 시료 분석을 수행한다.

2.0 용어정의

2.1 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.

2.2 열적 분해(thermal decomposition)

고온의 열을 이용하여 부분 또는 전체 시료를 분해하여 휘발성 성분인 수분, 이산화탄소, 유기물질, 산화물 또는 화합물 형태의 원소 및 원소화된 가스를 배출시키는 방법을 말한다. 열적 분해 아말감 원자흡수분광광도계의 건조 및 분해로와 수은 추출로는 적어도 750 °C는 유지할 수 있어야 한다.

2.3 금아말감(gold amalgamation)

금과 결합하는 수은의 특성을 이용하여 수은을 포집하는 과정을 말한다.

2.4 금아말가메이터(gold amalgamator)

수은 증기를 포집하기 위한 목적으로 표면적이 넓고 금으로 도포된 기기 구성품을 말한다.

2.5 초기 검정곡선(primary calibration)

신규 장비 운영 초기와 주요 장비 부품(열분해 튜브, 아말가메이터, 산소 탱크 등)이 교체된 후 수행되는 검정곡선이다.

2.6 일일 검정곡선(daily calibration)

초기 검정곡선의 검증을 위해 표준용액 또는 인증표준시료로 검량하는 것으로서 초기 검정곡선에 근거하여 2 개의 표준물질로 참값의 10 % 범위 안에 들어오는지를 확인한다.

2.7 메모리 효과(memory effects)

수은 증기는 시료관, 아말가메이터 또는 흡수셀에 흡착될 수 있으며, 다음 시료 분석 시 배출되어 수은의 농도를 증가 시키는 오차로 작용한다. 특히 고농도 수은 분석 이후 저농도 수은 분석시 발생할 수 있다.

2.8 시료 용기(sample boat)

수은과 아말감 반응을 하지 않고, 고온에서 안정한 물질을 사용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1.1 열적 분해 아말감 원자흡수분광광도계(thermal decomposition, amalgamation-atomic absorption spectrophotometry)

열적 분해 아말감 원자흡수분광광도계는 아래 그림과 같이 시료도입부, 건조 및 분해로, 수은 추출로(금아말가메이터), 측정부, 기록계로 구성된다.

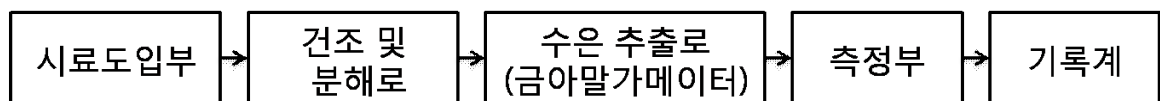


그림 1. 열적 분해 아말감 원자흡수분광광도계

3.1.2 시료도입부(sampler)

분석대상 고체 또는 액체 시료를 시료 용기(sample boat)에 담고 시료 무게를 잰 후, 시료도입부에 올려 놓는다.

3.1.3 건조 및 분해로(drying and decomposition furnace)

관의 재질은 석영 또는 세라믹으로 되어 있고 촉매제가 내장되어 있다. 기능은 시료내의 수분과 유기용매의 건조 후 시료는 고온에서 물리화학적으로 수은을 완전히 산소열분해하여 원자화 시킨다.

3.1.4 수은 추출로(금아말가메이터)(mercury release furnace, gold amalgamator)

관의 재질은 석영으로 되어 있고 아말가메이터의 재질은 금으로 되어 있다. 완전히 분해된 물질은 산소의 흐름을 따라 아말가메이터에 도착하고 여기에서 수은만 선택적으로 금아말감으로 분리되어지고 다시 아말가메이터를 고온으로 가열하여 수은 원자화하여 흡광셀에 주입된다.

3.1.5 측광부

금아말감에 포집된 수은증기를 253.7 nm에서 원자흡수분광광도법에 따라 측정한다.

3.1.6 연소 및 운반기체

연소 및 운반기체는 부피백분을 99.995 % 이상의 고순도 산소로서 유량은 300 mL/min 이하이다.

3.2 분석기구

3.2.1 분석용 저울

0.0001 g까지 정확하게 측정할 수 있는 저울을 사용한다.

3.2.2 시료 용기용 집게(소형 핀셋, 전기로용 긴 집게)

3.2.3 스테인리스 또는 테플론 재질의 시약 숟가락(소형)

3.2.4 시료 용기(sample boat)

수은 흡착능이 작고, 열에 강한 보트를 사용하여야 하며, 주로 니켈 재질이나 석영 또

는 세라믹 재질의 보트를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 표준용액

4.1.1 수은표준용액(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.

4.1.2 수은표준용액(100 mg/L)

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

4.1.3 수은표준용액(10 mg/L)

수은 표준용액(100 mg/L) 10 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 인증표준시료

수은 표준용액을 대신하여 수은 인증표준시료를 이용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

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

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 시약바탕시료(reagent blank)에 표 1의 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. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 시약바탕시료의 분석

시료군마다 1 개의 시약바탕시료(reagent blank)를 분석한다. 바탕시료는 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 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 동일한 매질의 인증표준시료 또는 표 1 정량한계의 2 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 1와 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료의 조제

채취한 시료 중 슬러지나 분진 등의 미세한 시료는 균일하게 섞어 취하고 소각재 등 입자가 균질하지 않은 시료는 막자사발이나 분쇄기로 갈아 500 um 이하로 체질하여 균일하게 만든다. 이 때 시료에 영향을 줄 수 있는 재질의 초자나 기구는 사용하지 않는다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 초기 검정곡선

저농도 범위의 초기 검정곡선용 표준용액 제조를 위하여 수은 표준용액(10 mg/L) 0 mL ~5 mL을 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 10 mL 질산(1 + 4)을 가하고 혼합한 후 정제수로 표선까지 채운다. 고농도 범위의 초기 검정곡선 작성이 필요할 경우, 수은 표준물질(100 mg/L) 0 mL ~ 6 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 10 mL 질산(1+4)을 가하고 혼합한 후 정제수로 표선까지 채운다. 이때 저농도 또는 고농도 범위의 초기 검정곡선용 표준용액은 각각

5 개 이상 사용당일에 조제한다. 초기 검정곡선의 작성 시 표준용액 대신 인증표준시료를 사용할 수 있으며, 사용 장비의 매뉴얼에 따를 수 있다.

7.2.2 일일 검정곡선

초기 검정곡선의 검증의 위해 2 개 이상의 수은 표준용액(또는 인증표준시료)로 참값의 10 % 범위 내에 들어오는지 확인한다.

[주 1] 검정곡선 작성 시 인증 표준시료를 사용할 경우, 인증 표준시료의 양을 정확히(± 0.001 g 또는 그 이상) 측정하여야 한다.

7.3 측정법

미리 강열 방냉한 시료용기(sample boat)에 수은 함량을 고려하여 시료 0.001 g ~ 1 g가 되도록 담고 무게를 측정·기록한 후, 시료도입부(sampler)에 장착한다. 시료의 건조, 열분해, 대기 시간 등의 조건은 사용장비의 매뉴얼에 따른다. 측정시료 10 개당 중간농도의 표준용액(또는 인증 표준시료)을 측정하여 참값의 20 % 범위 내에 들어오는지 확인하며, 그렇지 않을 경우 이전 측정시료를 재분석한다.

8.0 결과보고

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

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

$$\text{습기준 수은함량}(mg/kg) = \frac{(C_1 - C_0)}{W \times 1000} \quad (\text{식 1})$$

여기서,

C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 수은 양(ng)

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시료의 수은 양(ng)

W : 시험에 사용한 시료중량(g)

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

$$\text{건기준 수은함량}(mg/kg) = \frac{(C_1 - C_0)}{W \times S \times 1000} \quad (\text{식 } 2)$$

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 수은 양(ng)
 C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시료의 수은 양(ng)
 W : 시험에 이용한 시료중량(g)
 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 7473, Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, gold amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry for mercury analysis, 2005.

9.2 KS M 0016, 2015, 원자 흡광 분석 방법 통칙

9.3 환경부, 2017, 토양오염공정시험기준

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/kg,
검정곡선	결정계수(R2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %