

금속류-원자흡수분광광도법
(Metals-Atomic Absorption Spectrophotometry)

2010

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 구리, 납, 카드뮴등의 측정방법으로, 질산을 가한 시료 또는 산 분해 후 농축 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법으로 분석한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 구리, 납, 카드뮴등의 분석에 적용한다.

1.2.2 구리, 납, 카드뮴은 공기-아세틸렌 불꽃에 주입하여 분석하고 정량한계는 표 1과 같다.

1.2.3 낮은 농도의 구리, 납, 카드뮴은 암모늄 피롤리딘 다이티오카바메이트 (APDC, ammonium pyrrolidine dithiocarbamate)와 착물을 생성시켜 메틸아이소부틸케톤(MIBK, methyl isobutyl ketone)으로 추출하여 공기-아세틸렌 불꽃에 주입하여 분석한다.

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 묽혀 분석하거나, 메틸아이소부틸케톤 등을 사용하여 추출하여 분석한다.

1.3.3 시료 중에 칼륨, 나트륨, 리튬, 세슘과 같이 쉽게 이온화되는 원소가 1,000 mg/L 이상의 농도로 존재할 때에는 금속측정을 간접한다. 이때에는 검정곡선용 표준물질에 시료의 매질과 유사하게 첨가하여 보정한다.

1.3.4 시료 중에 알칼리금속의 할로젠 화합물을 다량 함유하는 경우에는 분자 흡수나 광산란에 의하여 오차를 발생하므로 추출법으로 카드뮴을 분리하여 실험한다.

2.0 용어정의

2.1 발광세기

금속원자를 적절한 방법으로 들뜨게 한 다음, 각 금속의 들뜬 상태에서 에너지준위가 낮은 상태로 전자가 되돌아가는 과정에서, 각 궤도간의 에너지 차이가 빛으로 방출 될 때의 빛에너지의 세기를 말한다.

2.2 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.

2.3 용매추출

용매를 써서 고체 또는 액체시료 중에서 성분물질의 일종(때로는 2종 이상)을 용해시켜 분리하는 조작을 말하며 단순히 추출이라고도 하는 분리법이다.

2.4 인증표준물질

공인된 인증서가 첨부되고 각 지정된 양에 대하여 인증값, 측정불확도 및 소급성을 검증할 수 있는 표준물질로서, 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 납 속빈음극램프를 사용한다.

3.3 기체

원자흡수분광광도계에 불꽃을 만들기 위해 가연성기체와 조연성기체를 사용하는데, 일반적으로 가연성기체로 아세틸렌을 조연성기체로 공기를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 질산

진한질산(nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검

출되어서는 안 된다.

4.1.2 질산(1 + 1)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 400 mL 넣은 다음 진한질산(nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01) 500 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.3 질산(1 + 15)

100 mL 부피플라스크에 정제수를 약 70 mL 넣은 다음 진한질산(nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01) 6.25 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 100 mL가 되도록 채운다.

4.1.4 황산

황산(sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.5 황산(1 + 19)

반응용기에 정제수를 190 mL 넣은 다음 황산(sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 10 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 식힌 다음 사용한다.

4.1.6 염산

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

4.1.7 염산(1 + 1)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 400 mL 넣은 다음 염산(hydrochloric acid, HCl , 분자량 : 36.46) 500 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 1 L가 되도록

채운다.

4.1.8 염산(1 + 50)

500 mL 부피플라스크에 정제수를 약 400 mL 넣은 다음 염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46) 9.80 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 500 mL가 되도록 채운다.

4.1.9 과염소산

과염소산(perchloric acid, HClO_4 , 분자량 : 100.46)을 사용할 때 바탕시험결과 금속류가 검출되지 않는 것을 사용한다.

4.1.10 불화수소산

불화수소산(hydrogen fluoride, HF, 분자량 : 20.01)을 사용할 때 바탕시험결과 금속류가 검출되지 않는 것을 사용한다.

4.1.11 아세트산암모늄용액(5 + 6)

아세트산암모늄(ammonium acetate, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 분자량 : 77.08) 50 mL를 정제수 60 mL에 녹여 사용한다.

4.1.12 구연산이암모늄용액(10 W/V % 다이에틸다이티오카르바민산-메틸아이소부틸 케톤, 아세트산부틸법실험용)

구연산이암모늄(ammonium citrate dibasic, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$, 분자량 : 226.18) 10 g을 정제수 약 80 mL에 녹이고 메타크레졸퍼플-에틸알코올용액(0.1 W/V %) 2 ~ 3방울을 넣고 암모니아수(1 + 1)을 한 방울씩 떨어뜨려 pH를 약 9로 조절하고 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 이 액을 분별깔때기에 옮겨 다이에틸다이티오카르바민산나트륨용액(1 W/V %) 2 mL와 아세트산부틸 10 mL를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 분리한다. 다시 구연산이암모늄층에 아세트산부틸 10 mL를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 구연산이암모늄층을 분리하여 건조한 여과지로 여과하여 아세트산부틸을 제거한

다.

4.1.13 메타크레졸퍼플 에틸알코올용액(0.1 W/V %)

m-크레솔퍼플(cresol purple, $C_{21}H_{18}SO_5$, 분자량 : 382.43) 0.1 g을 에틸알코올(ethanol, C_2H_5OH , 분자량 : 46.07, 95.0 V/V %) 50 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.14 암모니아수

암모니아수(ammonia water) 10 %를 사용한다.

4.1.15 암모니아수(1 + 1)

암모니아수(ammonia water) 50 mL를 정제수 50 mL에 희석시킨다.

4.1.16 암모니아수(1 + 4)

암모니아수(ammonia water) 20 mL를 정제수 80 mL에 희석시킨다.

4.1.17 다이에틸다이티오카르바민산나트륨용액(1 W/V %)

다이에틸다이티오카르바민산나트륨 · 3수화물(diethylditiocarbamic acid sodium salt trihydrate, $(C_2H_5)_2NNaCS_2 \cdot 3H_2O$, 분자량 : 225.32) 1.0 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 착색용기에 보관하여 14일 이내에 사용한다.

4.1.18 아세트산부틸

아세트산부틸(buthyl acetate, $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$, 분자량 : 116.16)은 사용할 때 바탕시험에서 금속류가 검출되지 않는 것을 사용한다.

4.1.19 메틸아이소부틸케톤

메틸아이소부틸케톤(MIBK, methyl isobutyl ketone, $C_6H_{12}O$, 분자량 : 100.16)은 분석용 특급 시약용을 사용하고 극미량 분석을 위해서는 재증류하여 사용한다.

4.1.20 타타르산 암모늄용액(10 W/V % 중금속 실험용)

타타르산암모늄(ammonium tartate, $C_4H_9NO_6$, 분자량 : 167.12) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 다음 구연산이암모늄용액(10 W/V %)과 같은 방법으로 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %)으로 씻은 다음 사용한다.

4.1.21 디티존 · 메틸아이소부틸케톤용액(0.2 W/V %)

디티존(dithizone, $C_6H_5NHNHCSN=NC_6H_5$, 분자량 : 256.33) 0.2 g을 메틸아이소부틸케톤(MIBK, methyl isobutyl ketone, $C_6H_{12}O$, 분자량 : 100.16)에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.22 수산화나트륨(20 W/V %)

수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 20.0 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 다음 폴리에틸렌 병에 넣어 보관한다.

4.1.23 황산제이철암모늄용액

황산제이철암모늄 · 2수화물(ammonium ferric sulfate dodecahydrate, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 분자량 : 482.25) 5 g을 황산(1 + 1) 1 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.24 질산암모늄용액(1 W/V %)

질산암모늄(ammonium nitrate, NH_4NO_3 , 분자량 : 80.04) 10 g을 정제수 1 L에 녹인다.

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)

금속구리(99.9 %이상의 것) 0.10 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.1.2 구리 표준용액(10.0 mg/L)

구리 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL을 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.2 납

4.2.2.1 납 표준원액(1,000 mg/L)

질산납(II)(lead nitrate, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 분자량 : 331.20) 0.160 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.2.2 납 표준용액(100.0 mg/L)

납 표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 1 mL을 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 카드뮴

4.2.3.1 카드뮴 표준원액(1,000 mg/L)

금속카드뮴(순도 99.9 %이상의 것) 0.10 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.3.2 카드뮴 표준용액(100.0 mg/L)

카드뮴 표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 1 mL을 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3.3 카드뮴 표준용액(10.0 mg/L)

카드뮴 표준용액(100.0 mg/L) 10.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL을 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

시료의 채취 및 관리는 ES 06130.c 시료의 채취에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 해당금속이 없는 것으로 확인된 시료에 정량한계 부근의 농도가 되도록 해당금속류의 표준용액을 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내의 4개의 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상이어야 하고 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 폐기물 기준이 되는 농도로 동일하게 표준물질을 첨가한 폐기물시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이내 이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량을 취하여 ES 06150.b 시료의 준비 중 7.3 산분해법에 따라 전처리한 후 시료용액은 0.1 ~ 1 N 산성용액으로 하여 실험한다.

7.1.2 다이에틸다이티오카르바민산-메틸아이소부틸케톤 방법-수용액

7.1.2.1 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량을 취하여 아래와 같이 다이에틸다이티오카르바민산-메틸아이소부틸케톤 방법에 의해 시료를 전처리하여 수용액으로 측정하는 방법이다.

7.1.2.2 7.1 전처리 방법에 따라 전처리 한 후 일정량을 분별깔때기에 취하여 구연산이암모늄용액(10 W/V % 다이에틸다이티오카르바민산-메틸아이소부틸케톤, 아세트산부틸법실험용) 10 mL와 지시약으로서 메타크레졸퍼플 에틸알코올용액(0.1 W/V %) 2 ~ 3방울을 넣고 암모니아수(1 + 1)를 용액이 자색이 나타날 때까지 넣는다.

7.1.2.3 다이에틸다이티오카르바민산나트륨용액(1 W/V %) 5 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 아세트산부틸 또는 메틸아이소부틸케톤 10 ~ 20 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞어 정치하여 유기용매층(윗층)을 분리한다.

7.1.2.4 수층에 다시 용매 5 mL 씩을 넣어 2 ~ 3회 반복추출하고 유기용매층을 합하여 100 mL 비커에 옮긴 다음 열판 또는 물중탕에서 서서히 증발시키고 여기에 질산 2 mL와 과염소산 1 mL를 넣어 가열분해 시킨다.

7.1.2.5 맑은 색으로 분해가 끝나면 거의 건고시키고 공기 중에서 식혀 잔류물을 질산(1 + 15) 10 mL에 녹여 시료용액으로 한다. 단 즉시 원자흡수분광광도법에 따라 측정이 가능할 경우에는 일정량의 용매를 넣어 추출한 다음 분리된 용매자체를 시료용액으로 하여 직접 측정할 수 있다.

7.1.3 다이에틸다이티오키르바민산-메틸아이소부틸케톤 방법-유기용매

7.1.3.1 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량을 취하여 아래와 같이 다이에틸다이티오키르바민산-메틸아이소부틸케톤 방법에 의해 시료를 전처리하여 유기용매층을 직접 측정하는 방법이다.

7.1.3.2 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량을 취하여 7.1 전처리 방법에 따라 전처리 한 후 일정량을 분별깔때기에 취하여 타타르산 암모늄용액(10 W/V % 중금속 실험용) 10 ~ 20 mL를 넣고 암모니아수 또는 염산(1 + 50)을 넣어 pH 약 8.5로 조절한다.

7.1.3.3 정제수를 넣어 액량을 조절한 다음 디티존·메틸아이소부틸케톤용액(0.2 W/V %) 20 ~ 50 mL를 정확히 넣어 약 2분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 수층(아래층)을 버린다.

7.1.3.4 유기용매층을 건조여과지에 여과하여 여과액을 시료용액으로 하고 즉시 원자흡수분광광도법에 따라 측정한다. 즉시 측정이 불가능할 경우에는 7.1.2에 따라 실험하여 수용액 상태로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리에서 얻은 실험용액을 금속(구리, 납, 카드뮴) 속빈음극램프를 사용하여 표2에 제시한 파장을 사용하여 측정한다.

7.2.2 시료에서 측정한 금속(구리, 납, 카드뮴)의 측정값을 검정곡선의 y 값에 대입하여 농도(mg/L)를 계산한다.

7.2.3 바탕시험을 행하여 보정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 구리

구리 표준용액(10.0 mg/L) 0 ~ 40.0 mL를 단계적으로 100 mL 부피 플라스크에

넣고 시료와 같은 산의 농도가 되게 산을 넣은 다음 표선까지 정제수를 넣는다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 납

납 표준용액(100.0 mg/L) 0 ~ 20.0 mL를 단계적으로 100 mL 부피 플라스크에 넣고 시료와 같은 산의 농도가 되게 산을 넣은 다음 표선까지 정제수를 넣는다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.3 카드뮴

카드뮴 표준용액(10.0 mg/L) 0 ~ 20.0 mL를 단계적으로 100 mL 부피 플라스크에 넣고 시료와 같은 산의 농도가 되게 산을 넣은 다음 표선까지 정제수를 넣는다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.4 금속(구리, 납, 카드뮴) 농도와 흡광도로부터 검정곡선을 작성한다. 이때 금속(구리, 납, 카드뮴)의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 금속류(구리, 납, 카드뮴)의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

최종 용액 중에 금속(구리, 납, 카드뮴) 측정값으로부터 다음의 식을 사용하여 폐기물 중에 금속(구리, 납, 카드뮴)의 농도를 계산한다.

$$\text{폐기물 중 금속의 농도(mg/L)} = \frac{(C_1 - C_0)}{V_0} \times V_s \quad (\text{식 1})$$

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

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 금속 농도(mg/L)

V_0 : 전처리에 사용된 시료량(mL)

V_s : 전처리 후 표선맞춘 시료량(mL)

9.0 참고자료

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

9.2 Standard Method 3110, 1993, Metals by atomic absorption spectrometry.

9.3 Standard Method 3010 B, 1993, Metal Sampling and sample preservation.

9.4 US EPA Method 7000B, 1992, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	구리 0.008 mg/L, 납 0.04 mg/L, 카드뮴 0.002 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 $\pm 25\%$ 이내
정확도	75 ~ 125 %

표 2. 원자흡수분광광도법에 의한 정량한계 및 정량범위

금속종류	측정파장, nm	불꽃기체	정량한계 ¹ (mg/L)	정량범위 ¹ (mg/L)
구리	324.7	A-Ac	0.008	0.008 ~ 4
납	283.3	A-Ac	0.04	0.04 ~ 20
카드뮴	228.8	A-Ac	0.002	0.002 ~ 2

A-Ac : 공기-아세틸렌

¹시료의 농축배수를 고려하여 시료 중에 농도로 계산한 값