

금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법

2010

(Metals-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 금속류를 측정하는 방법으로, 시료를 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 ~ 8,000 °K에서 들뜬 원자가 바닥상태로 이동할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 원소의 정성 및 정량 분석을 수행한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 구리, 납, 비소, 카드뮴, 크롬, 6가크롬 등 원소의 동시 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준으로 폐기물 중에 각 원소의 정량범위는 표 2와 같고 정량한계는 0.002 ~ 0.01 mg/L의 범위를 갖는다.

1.3 간섭물질

1.3.1 대부분의 간섭 물질은 산 분해에 의해 제거된다.

1.3.2 다음과 같은 종류의 간섭이 존재한다.

1.3.2.1 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.

1.3.2.2 물리적 간섭

시료의 분무 또는 운반과정에서 물리적 특성 즉 점도와 표면장력의 변화 등에 의해 발생한다. 특히 시료 중에 산의 농도가 10 v/v % 이상으로 높거나 용존 고형물질이 1,500 mg/L 이상으로 높은 반면, 검정용 표준용액의 산의 농도는 5 % 이하로 낮을 때에 발생하며 이때 시료를 희석하거나 표준용액을 시료의 매질과 유사하게 하거나 표준물질 첨가법을 사용하면 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.2.3 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.

1.3.3 만일 간섭효과가 의심되면 대부분의 경우가 시료의 매질로 인해 발생하므로 다음의 조치를 취한다.

1.3.3.1 연속 희석법

분석 대상의 농도가 수행검출한계의 10배 이상의 농도일 경우에 적용할 수 있으며 시료를 희석하여 측정하였을 때 희석배수를 고려해서 계산한 농도 값이 본래의 농도 값의 10 % 이내를 보여야 한다. 만약 10 %를 벗어나면 물리 및 화학적 간섭이 의심된다.

1.3.3.2 표준물질 첨가법

측정시료에 표준물질을 수행검출한계의 20 ~ 100배의 농도로 첨가하여 분석하였을 때에 회수율이 90 ~ 110 % 이내이어야 한다. 만약 이 범위를 벗어나면 매질의 영

향을 의심해야 한다.

1.3.3.3 대체 분석과 비교

원자흡수분광광도법 또는 유도결합플라즈마-질량분석법과 같은 대체방법과 비교한다.

1.3.3.4 전파장 분석

장비가 허용된다면 가능한 파장의 간섭을 알기 위해 전 파장 분석(wavelength scanning)을 수행한다.

1.3.4 시료 중에 칼슘과 마그네슘의 농도 합이 500 mg/L 이상이고 측정값이 규제값의 90 %이상일 때 표준물질첨가법에 의해 측정하는 것이 좋다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라즈마-원자발광분광기(ICP-AES)

유도결합플라즈마-원자발광분광기는 시료 도입부, 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

액화 또는 압축 아르곤으로서 99.99 V/V % 이상의 순도를 갖는 것이어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 질산

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

4.1.2 황산

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

4.1.3 과염소산

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

4.1.4 불화수소산

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

4.1.5 염산

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

4.1.6 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.

4.1.7 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.

4.1.8 황산(1 + 19)

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

4.1.9 수산화나트륨(20 W/V %)

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

4.1.10 황산제이철암모늄용액

황산제이철암모늄 · 12수화물(ammonium ferric sulfate dodecahydrate, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 482.25) 5 g을 황산(1 + 1) 1 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.11 암모니아수(1 + 4)

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

4.1.12 질산암모늄용액(1 %)

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

4.1.13 아세트산암모늄(5 + 6)

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

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(50.0 mg/L)

구리 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 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(50.0 mg/L)

납 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 3 mL을 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 비소

4.2.3.1 비소 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화비소(arsenic trioxide, As_2O_3 , 분자량 : 197.84) 0.132 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 수산화나트륨용액(20 W/V %) 0.5 mL에 녹이고, 정제수 약 40 mL를 넣고 황산(1 + 19)으로 중화한 후 정제수를 넣어 100 mL로 하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.3.2 비소 표준용액(50.0 mg/L)

비소 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 3 mL을 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.4 카드뮴

4.2.4.1 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.

4.2.4.2 카드뮴 표준용액(50.0 mg/L)

카드뮴 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 3 mL을 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.5 크롬

4.2.5.1 크롬 표준원액(1,000 mg/L)

다이크롬산칼륨(potassium dichromate, $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, 분자량 : 294.18) 0.283 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.5.2 크롬 표준용액(50.0 mg/L)

크롬 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.6 6가크롬

4.2.6.1 6가크롬 표준원액(1,000 mg/L)

다이크롬산칼륨(potassium dichromate, $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, 분자량 : 294.18) 0.283 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.6.2 6가크롬 표준용액(50.0 mg/L)

6가크롬 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣어 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)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 해당금속이 없는 것으로 확인된 시료에 정량한계부근의 농도가 되도록 각 금속류를 첨가한 표준용액 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 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 10 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 편차백분율이 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 구리, 납, 비소, 카드뮴, 크롬

폐기물시료의 전처리 방법은 ES 06150.b 시료의 준비 중 7.3 산분해법에 따른다.

7.1.2 6가크롬

7.1.2.1 3가크롬이 존재하지 않을 경우 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량을 여과하고 염산 또는 질산을 넣어 0.1 ~ 1 M 산성용액으로 하여 정제수를 넣어 일정 부피로 한다.

7.1.2.2 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량(500 mL 이하)에 황산제이철암모늄용액 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 암모니아수(1 + 4)를 넣어 약 알칼리성으로 하여 암모니아 냄새가 거의 없어질 때까지 조심하여 끓이고 뜨거운 상태로 정치하여 침전을 완결시키고 여과한다. 따뜻한 질산암모늄용액(1 %)으로 2회 씻는다. 여과액과 씻은 용액을 합하여 비커에 넣는다.

7.1.2.3 시료를 적당량을 취하여 비커에 넣고 시료 100 mL당 황산 2 mL를 넣어가열하여 끓이고 공기 중에서 식힌 후 황산제이철암모늄용액 1 mL를 넣어 흔들어

섞고 질산 2 mL를 넣어 끓여서 철을 산화시킨 다음 공기 중에서 식힌 후 암모니아수(1 + 4)를 넣어 약 알칼리성으로 하여 준다.

7.1.2.4 암모니아 냄새가 없어질 때까지 끓이고 뜨거운 상태로 약 20분간 정치하여 수산화철과 크롬을 공침시키고 침전은 여과한다. 여과지의 잔류물을 온 1 % 질산암모늄용액으로 2회 씻은 다음 여과액과 씻은 액은 버리고 침전은 온 질산(1 + 2) 소량을 사용하여 녹이고 여과지를 온수로 씻는다. 여과액 및 씻은 액을 합하여 0.1 ~ 1 N 산성용액으로 하여 일정량으로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료를 플라즈마에 주입하여 각각의 파장(크롬과 6가크롬 267.72 nm, 구리 324.75 nm, 카드뮴 226.50 nm, 납 220.35 nm, 비소 193.70 nm)에서 스펙트럼선 강도를 측정한다.

7.2.2 시료에서 측정한 각 금속의 측정값을 검정곡선의 y 값에 대입하여 농도(mg/L)를 계산한다.

7.2.3 바탕시험을 행하여 보정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 각각의 중금속의 표준용액(50.0 mg/L) 0 ~ 20 mL를 단계적으로 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 질산(1 + 1) 2 mL, 염산(1 + 1) 10 mL 및 정제수를 넣어 표선을 맞춘다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법으로 실험하여 금속의 농도와 측정값으로부터 관계선을 작성한다.

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

8.0 결과보고

8.1 농도계산

시료에서 각 금속의 측정값으로부터 계산한 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 시료 중에 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 200.7, 1994, Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. Revision 4.4.

9.2 Standard Methods 3120, 2005, Metals by plasma emission spectroscopy.

9.3 Standard Methods 3010 B, 2005, Metal Sampling and sample preservation.

9.4 US EPA Method 200.8, 1991, Determination Of Trace Elements In Waters And Wastes By Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry.

9.5 US EPA Method 6010C, 2007, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.002 ~ 0.01 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 $\leq 10 \%$
정밀도	상대표준편차가 $\pm 25 \%$ 이내
정확도	75 ~ 125 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광광도법에 의한 금속별 측정 파장 정량한계 및 정량범위

금속종류	측정파장 nm	제2 측정파장 nm	정량한계 ¹ (mg/L)	정량범위 ¹ (mg/L)
구리	324.75	219.96	0.006	0.006 ~ 50
납	220.35	217.00	0.040	0.040 ~ 100
비소	193.70	189.04	0.050	0.050 ~ 100
카드뮴	226.50	214.44	0.004	0.004 ~ 50
크롬	267.72	206.15	0.007	0.007 ~ 50
6가크롬	267.72	206.15	0.007	0.0073 ~ 50