

금속류-불꽃 원자흡수분광광도법

2024

(Metals-Flame Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 금속류를 정량하기 위하여 시료를 2 000 K ~ 3 000 K의 불꽃 속으로 시료를 주입하였을 때 생성된 바닥상태의 중성원자가 고유 파장의 빛을 흡수하는 현상을 이용하여, 개개의 고유 파장에 대한 흡광도를 측정하여 시료 중의 원소농도를 정량하는 방법으로 분석이 가능한 원소는 구리, 납, 니켈, 망간, 바륨, 비소, 셀레늄, 수은, 아연, 주석, 철, 카드뮴, 크롬, 6가 크롬, 알킬수은 등이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 금속의 분석 시 선택파장, 불꽃연료, 정량한계는 부록의 표 2를 참조한다.

1.2.2 표 2보다 낮은 정량한계를 얻을 수 있는 기기를 사용할 경우 소급성이 인정된다면 정량한계로 사용할 수 있다.

1.3 간섭종류

1.3.1 광학적 간섭

1.3.1.1 분석하고자 하는 원소의 흡수파장과 비슷한 다른 원소의 파장이 서로 겹쳐 비이상적으로 높게 측정되는 경우이다. 또는 다중원소램프 사용 시 다른 원소로부

터 공명 에너지나 속빈 음극램프의 금속 불순물에 의해서도 발생한다. 이 경우 슬릿 간격을 좁힘으로서 간섭을 배제할 수 있다.

1.3.1.2 시료 중에 유기물의 농도가 높을 경우 이들에 의한 복사전 흡수가 일어나 양(+)의 오차를 유발하게 되므로 바탕선 보정 (background correction)을 실시하거나 분석 전에 유기물을 제거하여야 한다.

1.3.1.3 용존 고체 물질 농도가 높으면 빛 산란 등 비원자적 흡수현상이 발생하여 간섭이 발생할 수 있다. 바탕 값이 커서 보정이 어려울 경우 다른 파장을 선택하여 분석한다.

1.3.2 물리적 간섭

물리적 간섭은 표준용액과 시료 또는 시료와 시료간의 물리적 성질(점도, 밀도, 표면장력 등)의 차이 또는 표준물질과 시료의 매질 (matrix) 차이에 의해 발생한다. 이러한 차이는 시료의 주입 및 분무 효율에 영향을 주어 양(+) 또는 음(-)의 오차를 유발하게 된다. 물리적 간섭은 표준용액과 시료간의 매질을 일치시키거나 표준물질첨가법을 사용하여 방지할 수 있다.

1.3.3 이온화 간섭

불꽃온도가 너무 높을 경우 중성원자에서 전자를 빼앗아 이온이 생성될 수 있으며 이 경우 음(-)의 오차가 발생하게 된다. 이러한 간섭은 시료와 표준물질에 보다 쉽게 이온화되는 물질을 과량 첨가하면 감소시킬 수 있다.

1.3.4 화학적 간섭

불꽃의 온도가 분자를 들뜬 상태로 만들기엔 충분히 높지 않아서, 해당 파장을 흡수하지 못하여 발생한다. 그 예로 시료 중에 인산이온 (PO_4^{3-}) 존재 시 마그네슘과 결합하여 간섭을 일으킬 수 있다. 칼슘, 마그네슘, 바륨의 분석 시 란타넘 (La)을 첨가하여 인산의 화학적 간섭을 배제할 수 있다. 또는 간섭을 일으키는 금속을 킬레이트제 등으로 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 속빈 음극램프 (HCL, hollow cathode lamp)

원자흡수 측정에 사용하는 가장 보편적인 광원으로 네온이나 아르곤가스를 1 torr ~ 5 torr의 압력으로 채운 유리관에 텅스텐 양극과 원통형 음극을 봉입한 형태의 램프이다.

2.2 전극 없는 방전 램프 (EDL, electrodeless discharge lamp)

해당 스펙트럼을 내는 금속염과 아르곤이 들어있는 밀봉된 석영관으로, 전극 대신 라디오주파수 장이나 마이크로파 복사선에 의해 에너지가 공급되는 형태의 램프이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원자흡수분광광도계 (AAS, atomic absorption spectrophotometer)

원자흡수분광광도계는 일반적으로 광원부, 시료원자화부, 파장선택부 및 측광부로 구성되어 있으며 단광속형과 복광속형으로 구분된다. 다원소 분석이나 내부표준물법에 사용할 수 있는 다중 채널형(multi-channel)도 있다.

3.1.1 가스

불꽃생성을 위해 아세틸렌 (C_2H_2)-공기가 일반적인 원소분석에 사용되며, 아세틸렌-아산화질소 (N_2O)는 바륨 등 산화물을 생성하는 원소의 분석에 사용된다. 아세틸렌은 일반등급을 사용하고, 공기는 공기압축기 또는 일반 압축공기 실린더 모두 사용 가능하다. 아산화질소 사용 시 시약등급을 사용한다.

3.1.2 램프

속빈 음극램프 또는 전극 없는 방전램프 사용이 가능하며, 단일 파장 램프가 권장되나 다중 파장 램프도 사용 가능하다.

3.1.3 원자화 장치

버너는 기기업체에서 제공하는 사양을 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH , 분자량 : 35.05)

4.1.2 염산 (hydrochloric acid, HCl , 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.1.3 염산(1 + 1)

염산 100 mL를 정제수 100 mL에 첨가하여 200 mL로 만든다.

4.1.4 염산(1 + 4)

염산 200 mL에 정제수 800 mL에 첨가하여 1 L로 만든다.

4.1.5 질산 (nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01, 비중 : 1.42, 함량 : 70 %)

4.1.6 질산(1 + 1)

질산 100 mL를 정제수 100 mL에 첨가하여 200 mL로 만든다.

4.1.7 질산(1 + 9)

질산 100 mL를 정제수 900 mL에 첨가하여 1 L로 만든다.

4.1.8 타타르산 (tartaric acid, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 분자량 : 150.09)

4.2 표준용액

4.2.1 구리 표준용액

4.2.1.1 구리 표준원액(1 000 mg/L)

금속 구리 (copper, Cu, 분자량 : 63.55, 순도 99.999 % 이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

[주 1] 금속류 표준용액은 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.1.2 구리 표준용액(20 mg/L)

구리 표준원액(1 000 mg/L) 2.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL을 넣어 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.2 납 표준용액

4.2.2.1 납 표준원액(1 000 mg/L)

질산납(II) (lead nitrate, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 분자량 : 331.21, 99.999 % 이상) 0.1598 g을 5 mL의 질산(1 + 1)에 녹인 후, 다시 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 채운다.

4.2.2.2 납 표준용액(100 mg/L)

납 표준원액(1 000 mg/L) 10.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL을 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.3 니켈 표준용액

4.2.3.1 니켈 표준원액(1 000 mg/L)

금속 니켈 (nickel, Ni, 분자량 : 58.69, 순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.3.2 니켈 표준용액(30 mg/L)

니켈 표준원액(1 000 mg/L) 3.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL를 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.4 망간 표준용액

4.2.4.1 망간 표준원액(1 000 mg/L)

금속 망간 (manganese, Mn, 분자량 : 54.94, 순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.4.2 망간 표준용액(20 mg/L)

망간 표준원액(1 000 mg/L) 2.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL를 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.5 바륨 표준용액

4.2.5.1 바륨 표준원액(1 000 mg/L)

탄산바륨 (barium carbonate, BaCO_3 , 분자량 : 197.34) 0.1437 g을 질산(1 + 5) 12 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.5.2 바륨 표준용액(100 mg/L)

바륨 표준원액(1 000 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.6 비소 표준용액

4.2.6.1 비소 표준원액(1 000 mg/L)

삼산화비소 (arsenic trioxide, As_2O_3 , 분자량 : 197.84) 0.1320 g을 정제수 50 mL와 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH , 분자량 : 35.05) 1 mL 혼합용액에 녹이고 서서히 가열하여 식힌다. 다시 질산 2 mL로 중화시킨 후 정제수를 넣어 100 mL로 만든다.

4.2.6.2 비소 표준용액(10 mg/L)

비소 표준원액(1 000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL를 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.6.3 비소 표준용액(0.1 mg/L)

비소 표준용액(10 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL를 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.7 셀레늄 표준용액

4.2.7.1 셀레늄 표준원액(1 000 mg/L)

이산화셀레늄 (selenium dioxide, SeO_2 , 분자량 : 110.96) 0.1405 g을 정제수 20 mL

에 녹인 후 정제수로 100 mL를 만든다.

4.2.7.2 셀레늄 표준용액(10 mg/L)

셀레늄 표준원액(1 000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.7.3 셀레늄 표준용액(0.1 mg/L)

셀레늄 표준용액(10 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.8 수은 표준용액

4.2.8.1 수은 표준원액(1 000 mg/L)

염화수은 (mercury chloride, HgCl_2 , 분자량 : 271.50) 0.1354 g을 정제수에 녹인다. 다시 질산 5 mL를 넣고 정제수로 100 mL를 만든다.

4.2.8.2 수은 표준용액(10 mg/L)

수은 표준원액(1 000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.8.3 수은 표준용액(0.1 mg/L)

수은 표준용액(10 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.9 아연 표준용액

4.2.9.1 아연 표준원액(1 000 mg/L)

금속 아연 (zinc, Zn, 분자량 : 65.38, 순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.9.2 아연 표준용액(10 mg/L)

아연 표준원액(1 000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.10 안티몬 표준용액

4.2.10.1 안티몬 표준원액(1 000 mg/L)

금속 안티몬 (antimony, Sb, 분자량 : 121.76, 순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산(1 + 1) 2 mL와 진한염산 0.5 mL 혼합용액에 녹여 가열하고 식힌다. 다시 정제수 20 mL와 타타르산 (tartaric acid) 0.15 g을 넣고 흰색 침전물을 녹이기 위해 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.10.2 안티몬 표준용액(10 mg/L)

안티몬 표준원액(1 000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.11 주석 표준용액

4.2.11.1 주석 표준원액(1 000 mg/L)

금속 주석 (tin, Sn, 분자량 : 118.71, 순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.11.2 주석 표준용액(100 mg/L)

주석 표준원액(1 000 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.12 철 표준용액

4.2.12.1 철 표준원액(1 000 mg/L)

금속 철 (iron, Fe, 분자량 : 55.85, 순도 99.99 %이상) 1 g을 정확히 달아 염산(1 + 1) 10 mL와 질산 3 mL에 녹인다. 다시 질산 5 mL를 가해 1 L 부피플라스크에 넣어 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.12.2 철 표준용액(30 mg/L)

철 표준원액(1 000 mg/L) 3.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.13 카드뮴 표준용액

4.2.13.1 카드뮴 표준원액(1 000 mg/L)

금속 카드뮴 (cadmium, Cd, 분자량 : 112.41, 순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.13.2 카드뮴 표준용액(10 mg/L)

카드뮴 표준원액(1 000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.14 크롬 표준용액

4.2.14.1 크롬 표준원액(1 000 mg/L)

삼산화크롬 (chromium trioxide, CrO_3 , 분자량 : 99.99) 0.1923 g을 질산(1 + 10) 11 mL에 녹이고 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.14.2 크롬 표준용액(20 mg/L)

크롬 표준원액(1 000 mg/L) 2.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선검증, 정밀도 및 정확도의 측정방법과 내부정도관리 주기는 ES 04001.b 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1c 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 분석하고자 하는 원소의 속빈음극램프를 설치하고 프로그램 상에서 분석파장을 선택한 후 슬릿 너비를 설정한다.

[주 2] 기기 제조회사에서 제시하는 파장의 조건을 따를 수 있다.

7.2.2 기기를 가동하여 속빈 음극램프에 전류가 흐르게 하고 에너지 레벨이 안정될 때까지 10분 ~ 20분간 예열한다.

7.2.3 최적 에너지 값 (gain)을 얻도록 선택파장을 최적화한다.

7.2.4 버너헤드를 설치하고 위치를 조정한다.

7.2.5 공기와 아세틸렌을 공급하면서 불꽃을 발생시키고, 최대 감도를 얻도록 유량을 조절한다.

[주 3] 분석원소에 따라 표 2를 참고하여 불꽃 연료를 달리 사용한다.

[주 4] 기기 제조회사에서 제시하는 가스를 사용할 수 있다.

7.2.6 바탕시료를 주입하여 영점조정을 하고, 시료 분석을 수행한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 항목별 표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL ~ 25 mL 범위 내에서 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취한다.

7.3.1.2 여기에 시료 용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액에 대해 표준용액의 농도와 흡광도에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.3.1.3 정제수를 취하여 표준용액과 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제한다. 이 용액에 대해 흡광도를 측정하여, 표준용액에 대해 얻은 흡광도를 보정하고 분석항목 각각의 농도와 흡광도와 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 표준물질 첨가법

7.3.2.1 시료 적당량(75 mL 미만)을 4 개 ~ 6 개의 100 mL 부피플라스크에 동일한 양을 첨가한다.

7.3.2.2 항목별 표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL부터 순차적으로 25 mL까지 시료가 들어있는 부피플라스크에 단계적으로 첨가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.3.2.3 작성된 관계식으로부터 관계식의 기울기와 절편을 구하고 8.2의 계산식에 따라 농도를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

$$\text{농도 (mg/L)} = (y-b) / a \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 흡광도

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

8.2 표준물질첨가법

$$\text{농도 (mg/L)} = (y-b) / a \quad (\text{식 2})$$

여기서, y : 표준물질이 첨가되지 않은 시료의 흡광도

b : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 절편

a : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 기울기

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 3110. “Metals by flame atomic absorption spectrometry”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 EPA Methods 200.0, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, “Atomic Absorption Method” US EPA, (1979)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	표 2에 따른다.
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.99
검정곡선검증	측정값의 $\pm 15 \%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 원자흡수분광광도법의 원소별 선택파장(nm) 및 불꽃연료, 정량한계(mg/L)

원소	선택파장 (nm)	불꽃연료	정량한계 (mg/L)
Cu	324.7	A-Ac ¹	0.008
Pb	283.3/217.0	A-Ac ¹	0.04
Ni	232.0	A-Ac ¹	0.01
Mn	279.5	A-Ac ¹	0.005
Ba	553.6	N-Ac ²	0.1
As	193.7	H ³	0.005
Se	196.0	H ³	0.005
Hg	253.7	CV ⁴	0.0005
Zn	213.9	A-Ac ¹	0.002
Sn	224.6	A-Ac ¹	0.8
Fe	248.3	A-Ac ¹	0.03
Cd	228.8	A-Ac ¹	0.002
Cr	357.9	A-Ac ¹	0.01 (산처리), 0.001 (용매추출)

US EPA Method 200.0 Metals Atomic Absorption Spectrometry

¹ : 공기-아세틸렌² : 아산화질소-아세틸렌³ : 환원기화법(수소화물 생성법)⁴ : 냉증기법