

금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법

2024

(Metals-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 금속류를 정량하기 위하여 시료를 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6 000 K ~ 8 000 K 에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 원소의 정성 및 정량분석에 이용하는 방법으로 분석이 가능한 원소는 구리, 납, 니켈, 망간, 바륨, 비소, 셀레늄, 아연, 안티몬, 주석, 철, 카드뮴, 크롬, 6가 크롬 등이다.

1.2 적용범위

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

1.3 간섭종류

1.3.1 물리적 간섭

시료 도입부의 분무과정에서 시료의 비중, 점성도, 표면장력의 차이에 의해 발생한다. 시료의 물리적 성질이 다르면 플라스마로 흡입되는 원소의 양이 달라져 방출선의 세기에 차이가 생기며, 특히 비중이 큰 황산과 인산 사용 시 물리적 간섭이 크다. 시료의 종류에 따라 분무기의 종류를 바꾸거나, 시료의 회석, 매질 일치법, 내부표준법, 농축분리법을 사용하여 간섭을 최소화한다.

1.3.2 이온화 간섭

이온화 에너지가 작은 소듐 또는 포타슘 등 알칼리 금속이 공존원소로 시료에 존재 시 플라스마의 전자밀도를 증가시키고, 증가된 전자 밀도는 들뜬 상태의 원자와 이온화된 원자수를 증가시켜 방출선의 세기를 크게 할 수 있다. 또는 전자가 이온화된 시료내의 원소와 재결합하여 이온화된 원소의 수를 감소시켜 방출선의 세기를 감소시킨다.

1.3.3 분광 간섭

측정원소의 방출선에 대해 플라스마의 기체 성분이나 공존 물질에서 유래하는 분광학적 요인에 의해 원래의 방출선의 세기 변동 및 다른 원자 혹은 이온의 방출선과의 겹침 현상이 발생할 수 있으며, 시료 분석 후 보정이 반드시 필요하다.

1.3.4 기타

플라스마의 높은 온도와 비활성으로 화학적 간섭의 발생가능성은 낮으나, 출력이 낮은 경우 일부 발생할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 발광 세기

금속 원자를 적절한 방법으로 여기 시킨 후, 각 금속의 여기 상태에서 에너지준위가 낮은 상태로 전자가 되돌아가는 과정에서, 각 궤도 간의 에너지 차이가 빛으로 방사될 때 그 빛에너지의 세기이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계 (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer)

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 대역 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99 % 이상 고순도 기체 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

아르곤 및 플라스마 기체의 유량조절기를 사용해야 하며, 시료 주입을 위해 속도 조절이 가능한 연동펌프를 사용할 수 있다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1 200 W 이상의 것을 사용하며, 이 때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치 (torch)

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반

기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

[주 1] 기기 제조회사의 규격을 따를 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.84, 함량 36.5 % ~ 38 %)과 정제수를 1 : 1 비율로 섞는다.

4.1.2 질산(1 + 1)

질산 (nitric acid, HNO₃, 분자량 : 63.01, 비중 : 1.42, 함량 70 %)과 정제수를 부피비 1 : 1로 섞는다.

4.1.3 환원기화법 사용시약

아래에서 제시된 시약제조방법이 환원기화장치 제조사에서 요구되는 규격과 상이할 경우 제조사에서 요구되는 규격을 사용할 수 있다.

4.1.3.1 이송용매 (carrier solution)

120 mL의 염산을 정제수로 희석하여 1 L로 한다.

4.1.3.2 환원제 (reducing agent)

0.5 g의 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00)과 소듐붕소수소화물 (sodium borohydride, NaBH₄, 분자량 : 37.83) 5.0 g을 1 L 부피플라스크에 넣어 정제수로 녹인다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1 000 mg/L)

ES 04400.1e 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법의 4.2 표준원액 제조법에 따른다.

4.2.2 표준용액(50 mg/L)

표준원액(1 000 mg/L) 5.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 표준원액과 같은 양의 산을 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 비스무트 (Bi), 스칸듐 (Sc), 이트륨 (Y), 인듐 (In), 터븀 (Tb) 등의 개별 표준원액(1 000 mg/L) 1개 ~ 5개를 선택하여 각각 10 mL를 질산용액(1 %)으로 100 mL로 희석하여 폴리에틸렌 용기에 보관한다. 또는 혼합표준용액을 구입하여 사용한다.

[주 2] 내부표준물질을 선택할 때에는 분석원소와 분광간섭이 없는 것을 선택한다.

4.3.2 비스무트 표준원액(1 000 mg/L)

삼산화비스무트 (bismuth oxide, Bi_2O_3 , 분자량 : 465.96) 0.1115 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.3 스칸듐 표준원액(1 000 mg/L)

삼산화스칸듐 (scandium oxide, Sc_2O_3 , 분자량 : 137.91) 0.1534 g을 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.4 이트륨 표준원액(1 000 mg/L)

삼산화이트륨 (yttrium oxide, Y_2O_3 , 분자량 : 225.81) 0.1270 g을 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.5 인듐 표준원액(1 000 mg/L)

금속 인듐 (indium, In, 분자량 : 114.82, 순도 99.99 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산(1 + 1) 10 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.6 터븀 표준원액(1 000 mg/L)

산화터븀 (terbium oxide, Tb₄O₇, 분자량 : 747.70) 0.1176 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

ES 04400.1e 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1c 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료 분석 전에 분무기, 토치, 시료 주입기, 튜브의 막힘 및 오염 여부를 확인한다.

7.2.2 플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 기기업체에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다. 표 3의 분

석조건 예를 참조한다.

[주 3] 기기 제조회사에서 제시하는 파장의 조건을 따를 수 있다.

7.2.3 각 표준용액의 피크의 높이 또는 면적을 측정하고 표준용액 농도와의 검정곡선을 작성한다. 시료는 3회 이상 반복하여 분석하여 평균치를 취한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액(50 mg/L)을 0 mL ~ 25 mL 범위 내에서 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣는다.

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

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

7.3.2 표준물질첨가법

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 표준용액(50 mg/L)을 시료의 농도에 따라 0 mL부터 순차적으로 25 mL까지 시료가 들어 있는 부피플라스크에 단계적으로 첨가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.3.2.3 따로 정제수를 취하여 시료와 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제하여 바탕값 보정시료로 사용한다.

7.3.2.4 바탕값 보정시료를 측정하여 분석기기의 바탕값을 보정한 다음 시료의 발

광세기를 측정하여 표준물질 첨가 농도에 따른 발광세기와의 관계식을 작성한다.

7.3.2.5 작성된 관계식으로부터 관계식의 기울기와 절편을 구하고 8.2 표준물질첨가법에 의한 계산식에 따라 농도를 구한다.

7.3.3 내부표준법

7.3.3.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액(50 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취하고, 내부표준용액 10 mL를 각각 가한다. 이를 시료와 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후, 정제수를 표선까지 채운다.

7.3.3.2 이 용액을 유도결합플라즈마-원자발광분광법에 따라 플라즈마 토치 중에 분무하여 분석항목의 특성 파장과 내부표준용액의 특성파장의 발광세기를 측정한 후, 각 성분의 농도에 대한 각 성분들과 내부표준용액과의 발광세기 비를 구하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

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

여기서, y : 시료의 발광세기

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 발광세기

b : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 절편

a : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 기울기

8.3 내부표준법

$$\text{농도 (mg/L)} = (y-b) / a$$

(식 3)

여기서, y : 시료의 발광세기/내부표준물질의 발광세기

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 3120, “Metals by plasma emission spectroscopy”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 EPA Methods 200.7, Revision 4.4: “Metals in Water by ICP-AES-Method 200.7, Determination of trace elements in wastes by inductively coupled plasma - spectrometry”, US EPA, (1994)

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. 유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 원소별 선택파장(nm)과 정량한계 (mg/L)

원소명	선택파장(1차) ¹	선택파장(2차) ¹	정량한계 ^{1,2} (mg/L)
Cu	324.75	219.96	0.006
Pb	220.35	217.00	0.04
Ni	231.60	221.65	0.015
Mn	257.61	294.92	0.002
Ba	455.40	493.41	0.003
As	193.70	189.04	0.05
Se	196.03	203.99	0.03
Zn	213.90	206.20	0.002
Sb	217.60	217.58	0.02
Sn	189.98	-	0.02
Fe	259.94	238.20	0.007
Cd	226.50	214.44	0.004
Cr	267.72	206.15	0.007

¹ : Standard Method 3120 Metals by Plasma Emission Spectroscopy (1999)

² : EPA Method 200.7 (1994)

표 3. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건(예)

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1 100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로졸 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min