

금속류-양극벗김전압전류법 (Metals-Anodic Stripping Voltammetry)

2024

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 납과 아연을 은/염화은 기준전극에 대해 각각 약 $-1\,000\text{ mV}$ 와 $-1\,300\text{ mV}$ 전위차를 갖는 유리질 탄소전극 (GCE, glassy carbon electrode)에 수은 얇은 막 (mercury thin film)을 입힌 작업전극 (working electrode)에 금속으로 석출 시키고, 시료를 산성화시킨 후 착화합물을 형성하지 않은 자유 이온 상태의 비소, 수은은 작업전극으로 금 얇은 막 전극 (gold thin film electrode) 또는 금 전극 (gold electrode)을 사용하며 비소와 수은은 기준전극 (Ag/AgCl 전극)에 대하여 각각 약 $-1\,600\text{ mV}$ 와 -200 mV 에서 금속 상태인 비소와 수은으로 석출 농축시킨 다음 이를 양극벗김전압전류법으로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지하수, 지표수, 하·폐수에 적용할 수 있다.

1.2.2 이 시험기준에 의한 정량한계는 납 0.0001 mg/L , 비소 0.0003 mg/L , 수은 0.0001 mg/L , 아연 0.0001 mg/L 이다. 납, 비소, 수은 및 아연의 은/염화은 전극 대비 검출 전위 범위는 부록의 표 2를 참조한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 탁한 시료는 미리 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 의 유리필터 또는 셀룰로오스 막 필터를 사용하여 걸러 사용해야 측정시 방해 요인을 제거할 수 있다.

1.3.2 하천수 및 산업폐수 내 유기물은 아연, 비소, 수은의 측정을 방해하므로 ES 04150.1c 시료의 전처리 방법에 따라 유기물을 처리해야한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 전압-전류 측정기

3.1.1 전압전류 측정기는 전위를 조절하면서 전류를 측정하는 장치로서 작업전극 표면에 가해진 특정 전위에서 분석성분의 산화나 환원 반응에 의해 전자의동이 일어나고 전류가 생성된다. 전류는 암페어나 쿨롱/초, 즉 전자흐름속도로 측정한다.

3.1.2 어떤 전위에서 산화·환원이 일어나면 전류가 측정된다. 분석성분의 산화·환원과정은 아래와 같다.



이 식은 다음과 같이 Nernst 방정식으로 표현할 수 있다.

$$E = E^o + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (\text{식 1})$$

여기서, E = 전위

E^o = 표준전위

R = 기체상수 (8.314 J/mol · K)

T = 절대온도 (K)

n = 몰수

F = 패러데이 (Faraday) 정수 (9.649×10^4 C/mol)

[Ox] = 산화된 분석물질의 농도

[Red] = 환원된 분석물질의 농도

전류와 농도사이에는 아래의 식으로 주어진다.

$$i_d = kC_0 \quad (\text{식 2})$$

여기서, i_d = 확산전류

C_0 = 용액의 농도 (mol/cm^2)

3.2 전극

3.2.1 작업전극

3.2.1.1 작업전극 (working electrode)은 어떤 전위에서 분석하려는 분성성분들의 산화·환원반응이 일어나는 전극이다.

3.2.1.2 전극은 시험용액 또는 바탕시료로 씻은 다음 외면이 젖어 있을 때는 깨끗이 닦는다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 금 저장용액(1 000 mg/L)

금 저장용액(1 000 mg/L Au)은 AAS용 금 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.1.2 금 도금용액(50 mg/L)

금 저장 용액(1 000 mg/L) 2.5 mL를 염산용액(0.1 M)을 사용하여 50 mL로 묽혀 만든다.

4.1.3 아세트산 완충용액(pH 4.5)

무수아세트산소듐 (sodium acetate, CH_3COONa , 분자량 : 82.03) 16.4 g을 800 mL 정제수에 녹인 후 아세트산을 가하여 pH 4.50로 맞추고 정제수를 더하여 1 L로 만

든다.

4.1.4 염산용액(2 M)

진한염산(12 M) 167 mL를 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.5 염산용액(0.2 M)

진한염산 16.7 mL를 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.6 염산용액(0.1 M)

염산용액(2 M) 50 mL를 정제수로 묽혀 1 L로 한다.

4.1.7 염화소듐

4.2 표준용액

ES 04400.1e 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

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

7.1.1 하천수 및 산업폐수 내 유기물은 납, 아연, 비소, 수은의 측정을 방해하므로 수질공정시험기준상에 제시되어 있는 적절한 산분해법에 따라 전처리한다.

7.1.2 ASV 장치, 전극 및 컴퓨터를 매뉴얼에 따라 작동시킬 수 있도록 준비하고 프로그램을 운영한다.

7.1.3 유리탄소전극을 정제수로 깨끗이 닦아주고 물기를 털어준다. 필요하면 부드럽고 젖은 종이로 닦아주거나 분말로 문질러준 후 정제수로 세척한다. 정제수나 증기에서 보관할 수 있다.

7.1.4 수은 막 전극을 제조하기 위해서, 수은 도금용액 50 mL에 거울과 같이 깨끗이 씻은 유리질 탄소 전극을 담가서 전압-전류 측정기 제작회사로부터 공급하는 매뉴얼에 따라 수은 도금 프로그램을 이용하여 수은 막 전극을 제조한다. 수은 도금 후 사용하기 전에 분석성분(수은)이 없는 아세트산 완충용액을 분석하여 활성화시킨다. 활성화시킨 후 사용 전까지 정제수에 담가 보관한다.

7.1.5 금 막 전극 (gold film electrode)을 제조하기 위해서, 금 도금 용액 (gold-plating solution) 50 mL에 거울과 같이 깨끗이 씻은 유리질 탄소 전극 (GCE)을 담그고 전압-전류 측정기 제작회사로부터 공급하는 매뉴얼에 따라 금 도금 프로그램을 이용하여 금 막 전극 (gold film electrode)을 제조한다. 금 도금 후 사용하기 전에 분석성분(수은이나 비소)이 없는 염산용액(2 M)에서 분석하여 활성화시킨다. 활성화 시킨 후 사용 전까지 정제수에 담가 보관한다.

7.2 분석방법

7.2.1 납, 아연

7.2.1.1 제작회사의 매뉴얼에 따라 ASV 기기, 전극 및 컴퓨터를 설치한다. 컴퓨터에 소프트웨어를 설치하고 요구되는 매개변수를 입력한다.

7.2.1.2 ASV로 수용액 시료 중에 존재하는 착화합물을 형성하지 않은 납과 아연을 분석하기 위해서는 유리질 탄소 전극 (GCE)에 얇은 수은 막을 도금하여야 하며 도금 후 활성화 시켜야 한다.

7.2.1.3 시료 5 mL를 취하여 아세트산 완충용액 5 mL를 넣고 섞는다. 은/염화은 전극에 대해 각각 -1 000 mV, -1 300 mV의 전위를 걸어주어 착화합물을 형성하지 않은 자유 이온 상태인 아연을 석출 농축한 후 양극벋김전압전류법으로 측정한다. 측정된 피크 높이(전류값)를 검량곡선 식에 대입하여 농도를 구한다.

7.2.2 비소

7.2.2.1 제작회사의 매뉴얼에 따라 ASV 기기, 전극 및 컴퓨터를 설치한다. 컴퓨터에 소프트웨어를 설치하고 요구되는 매개변수를 입력한다.

7.2.2.2 ASV로 수용액 시료 중에 존재하는 착화합물을 형성하지 않은 비소를 분석하기 위해서는 유리질 탄소 전극 (GCE)에 얇은 금 막을 도금하여야 하며 도금 후 활성화 시켜야 한다.

7.2.2.3 시료 25 mL를 취하여 진한염산(12 M) 5 mL를 넣고 섞는다. 은/염화은 전극에 대해 -1 600 mV의 전위를 걸어주어 착화합물을 형성하지 않은 자유 이온 상태인 비소를 석출 농축한 후 양극벋김전압전류법으로 측정한다. 측정된 피크 높이(전류값)를 검량곡선 식에 대입하여 농도를 구한다.

7.2.3 수은

7.2.3.1 제작회사의 매뉴얼에 따라 ASV 기기, 전극 및 컴퓨터를 설치한다. 컴퓨터에 소프트웨어를 설치하고 요구되는 매개변수를 입력한다.

7.2.3.2 ASV로 수용액 시료 중에 존재하는 착화합물을 형성하지 않은 수은을 분석하기 위해서는 유리질 탄소 전극 (GCE)에 얇은 금 막을 도금하여야 하며 도금 후 활성화 시켜야 한다.

7.2.3.3 시료 30 mL를 취하여 진한 염산 0.25 mL를 넣고 섞는다. 은/염화은 전극

에 대해 - 200 mV의 전위를 걸어주어 착화합물을 형성하지 않은 자유 이온 상태인 수은을 석출 농축한 후 양극벧김전압전류법으로 측정한다. 측정된 피크 높이(전류값)를 검량곡선 식에 대입하여 농도를 구한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 납, 아연

7.3.1.1 표준용액(2.0 mg/L)을 정제수로 희석하여 0 mg/L ~ 0.080 mg/L 농도를 만들고 각각 5 mL씩 취하여 아세트산 완충용액 5 mL를 넣고 섞어준다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도를 달리 할 수 있다.

7.3.1.2 각 시료에 전극을 담가 측정하여 납과 아연의 양 (mg)과 피크의 면적 또는 피크 높이와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.1.3 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 피크의 높이(또는 면적)를 세로축 (y 축)으로 하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 비소

7.3.2.1 비소표준용액(1.0 mg/L)를 정제수로 희석하여 0 mg/L ~ 0.3 mg/L 농도를 만들고 각각 25 mL씩 취하여 진한 염산 5 mL를 넣고 섞어준다 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도를 달리 할 수 있다.

7.3.2.2 각 시료에 전극을 담가 비소를 측정하여 비소의 양 (mg)과 피크 높이(전류값)와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.2.3 비소의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 비소 피크의 높이(전류값)를 세로축 (y 축)으로 하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.3 수은

7.3.3.1 수은 표준용액(1.0 mg/L)를 정제수로 희석하여 0 mg/L ~ 10.0 mg/L 농

도를 만들고 각각 30 mL씩 취하여 진한 염산 0.25 mL를 넣고 섞어준다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도를 달리 할 수 있다.

7.3.3.2 각 시료에 전극을 담가 수은을 측정하여 수은의 농도 (mg/L)와 피크의 높이(전류값)와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.3.3 수은의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 수은 피크의 높이(전류값)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

각 시료 중 납, 비소, 수은, 아연 피크의 측정값을 검정곡선의 y 값에 대입하여 구한 x 값이 시료 중에 납, 비소, 수은, 아연의 농도이다.

$$\text{농도 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 3})$$

여기서, y : 시료의 피크높이(전류값)

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 3130. “Metals by anodic stripping voltammetry”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 EPA Methods 7063, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes “Arsenic in aqueous samples and extracts by anodic stripping voltammetry (ASV)”, US EPA, (1996)

9.3 EPA Methods 7472, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes “Mercury in aqueous samples and extracts by anodic stripping voltammetry (ASV)”, US EPA, (1996)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0001 mg/L(납), 0.0003 mg/L(비소), 0.0001 mg/L(수은), 0.0001 mg/L(아연)
검정곡선	결정계수(R^2) $\geq$ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq$ 20 %
검정곡선검증	측정값의 $\pm$ 20 % 이내
정밀도	20 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 은/염화은 전극 대비 검출 전위 범위

금속	검출 전위 범위
납	- 490 mV ~ - 410 mV
비소	- 900 mV ~ - 500 mV
수은	500 mV ~ 800 mV
아연	-1 300 mV ~ - 700 mV