

수은-냉증기-원자형광법

2024

(Mercury-Cold Vapor-Atomic Fluorescence Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 저농도의 수은(0.0002 mg/L 이하)을 정량하기 위하여 사용한다. 시료에 이염화주석 (SnCl_2)을 넣어 금속 수은으로 환원시킨 후 이 용액에 통기하여 발생하는 수은증기를 원자형광광도법으로 253.7 nm의 파장에서 측정하여 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.0005 $\mu\text{g/L}$ 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료가 3 mg/L 이상의 요오드를 포함시 이염화주석 (SnCl_2)로 전처리하여 환원시킨다. 요오드의 포함 여부는 시료가 갈색을 띠는 것으로 추정할 수 있다.

1.3.2 환원기화 분석법은 전처리시 산화제로 브롬을 사용 (brominating digestion) 하므로 염소이온, 황산이온 및 기타 분자에 의한 간섭배제가 가능하다.

1.3.3 최적의 감도를 얻기 위해서는 운반가스로 고순도 아르곤(99.998 % 이상) 사용해야 한다. 질소가스 사용시 감도가 1/8로, 공기 사용시 1/30로 감소한다.

1.3.4 수증기를 제거하기 위하여 건조 튜브에 막거름(멤브레인 필터)을 장치하여야 한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 수소화물생성-형광분석기 (CVAFS)

3.1.1 환원기화-형광분석기의 구성은 저압 4-W 수은 기화기, 금아말감농축트랩, UV 석영 흐름-통과 형광셀, UV-Vis 광검출기 (PMT, 230 nm 이하에서 감응), photometer와 PMT 파워서플라이 (PMT 값을 mV로 변환)로 이루어져있다.

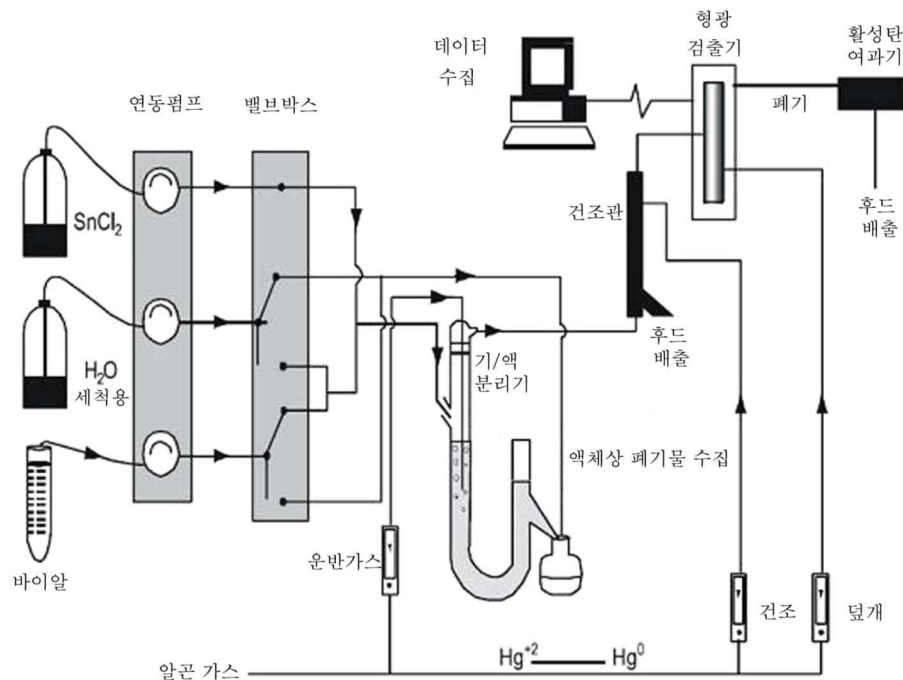


그림 1. 자동 수은 형광 분석장치

3.1.2 시료주입 및 분석을 위하여 3 개의 튜빙이 필요하여, 연동펌프는 최대 유량이 10 mL/min 이어야 한다. 세정 및 시료 주입을 위한 튜브는 실리콘 재질을 사용한다.

3.1.3 튜빙은 5 % ~ 10 % 염산으로 세척 통에 8 시간 이상 담근 후, 정제수로 헹군다. 무수은 공기나 질소가스로 수분을 제거하며 이때, 반드시 클린룸이나 클린벤치에서 수행해야 한다. 건조 후 폴리에틸렌 백에 2 중으로 포장하여 보관한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 항에서 제시한 시약의 종류 및 제조방법과 기기업체에서 요구하는 규격이 다를 경우 해당업체에서 요구되는 규격을 우선으로 한다.

4.1.1 브롬산/브롬용액(0.1 N)

브롬산포타슘 (potassium bromate, KBrO_3 , 분자량 : 167.00) 2.78 g과 브롬화포타슘 (potassium bromide, KBr , 분자량 : 119.00) 11.90 g을 500 mL 정제수에 녹인다. 이때 브롬산포타슘과 브롬화포타슘은 250 °C에서 8시간 이상 가열하여 잔류 수분을 제거 후 냉각하여 데시케이터에 보관하여야 한다. 이 과정은 다량의 할로젠 기체가 발생하므로 반드시 흡 후드에서 수행하여야 한다.

4.1.2 염산 (hydrochloric acid, HCl , 분자량 : 36.46, 함량: 36.5 % ~ 38.0 %)

5 pg/mL 이하의 수은을 포함하는 정제시약을 사용하며 사용 전 수은 함량을 분석한다.

4.1.3 염산하이드록실아민용액

염산하이드록실아민 (hydroxylamine hydrochloride, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 분자량 : 69.49) 12.0 g을 정제수 100 mL에 넣어 녹이고, 0.1 mL의 이염화주석용액을 첨가하여 아르곤 가스로 500 mL/min 속도로 불어넣으며 정제한다.

4.1.4 이염화주석용액(2 %)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38.0 %) 100 mL를 정제수 400 mL에 넣어 1 L로 맞춘다. 이염화주석·2수화물 (tin(II)chloride dihydrate, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 225.65) 20.0 g을 넣어 잘 저어서 녹이고, 흡 후드에서 30 분간 2 L/min의 아르곤가스를 불어넣어 잔류 수은을 제거한다.

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

5 pg/mL 이하의 수은을 포함하는 정제시약을 사용하며 사용 전 수은 함량을 분석한다.

4.2 표준용액

4.2.1 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.

4.2.2 수은 표준용액(1.0 mg/L)

정제수 500 mL와 브롬산/브롬용액(0.1 N) 5 mL 취하여 부피플라스크에 넣고 수은 표준원액(1 000 mg/L) 1.0 mL 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 채운다.

4.2.3 검정곡선용 표준용액

단계적으로 희석하여 5.0 ng/L ~ 100.0 ng/L 범위에서 제조하며, 사용할 때마다 제조한다.

4.2.4 정도관리용 표준용액(10 µg/L)

수는 표준용액(1.0 mg/L) 1.00 mL를 100 mL 정제수로 희석한다. 이때, 정제수는 브로메이트/브로마이드용액(0.1 N) 0.5 %로 제조한 것을 사용한다. 이 용액은 10.0 ng/mL 수은을 포함하며 1 개월간 유효하다.

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, 검정곡선 검증, 정밀도 및 정확도의 측정방법과 내부정도관리 주기는 ES 04001.b 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 오염방지를 위하여 가급적 클린룸 또는 클린벤치에서 전처리과정을 수행한다.

7.1.2 5 mL 염산(1 + 1)과 1 mL 브롬산/브롬용액(0.1 N)을 시료에 첨가한다.

[주 1] 탁도 1 NTU 이하의 시료는 1 mL 브롬산/브롬용액(0.1 N)만 시료에 첨가한다. 갈색을 띠고 탁도가 높은 시료는 2 mL 브롬산/브롬용액(0.1 N)을 시료에 첨가한다.

7.1.3 최소 30 분 이상 반응시킨다.

[주 2] 이때 시료의 노란색이 없어지면 이는 유기물이나 황산이온과 반응했기 때문으로 노란색을 계속 유지할 때까지 브롬산/브롬용액(0.1 N)을 첨가한다.

[주 3] 유기물 농도가 높은 폐수시료의 경우 브롬산/브롬용액(0.1 N)의 농도를 증가

시키거나(시료 100 mL 당 5 mL 첨가), 산화시간을 늘리거나 50 °C로 6 시간 이상 온도를 높여 산화시킨다.

7.1.4 시료에 50 µL 하이드록실아민을 추가하고(과량의 브롬을 제거하기 위하여) 잘 섞어준 후 몇 초간 둔다. 노란색이 없어지면 브롬산/브롬용액(0.1 N)의 분해를 나타냄) 약 5 분 정도 시료를 잘 흔들어주고 분석용 시료로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다. 전원을 켜 후 약 15 분 정도 안정화 시간을 둔다.

7.2.2 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.3 세정모드를 선택하여 정제수로 상 분리기 (phase separator)를 세정한다.

7.2.4 상분리기와 검출기에 5 mL/min 속도로 가스를 공급한다.

7.2.5 바탕값을 측정하면서 안정화되면 7.2.2에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.6 시료 중 100 µg/L 이상 수은검출시 가능한 희석하여 재분석한다. 이때 전처리하지 않은 원시료를 희석한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 10 회 이상 세척한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선은 5 개 이상의 표준용액으로 작성하며, 최소농도는 0.5 ng/L이어야 하며, 검정곡선 작성 전후로 최소 2 개의 바탕시료 분석을 수행한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2의 시험방법에 따라 형광분석기로 분석한다.

7.3.3 각 표준용액의 피크의 높이를 측정하고 각각 표준용액 농도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

검정곡선은 농도에 대한 피크높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크높이에 대한 시료의 피크높이 (또는 면적)를 비교하여 계산한다. 사전에 바탕값을 보정한다.

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

여기서, y : 시료의 피크 높이

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 EPA Methods 245.7, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes “Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry - Method 245.7” US EPA, (2001)

9.2 EPA Methods 1631, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes “Revision D: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry-Method 1631” US EPA, (2001)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 µg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
검정곡선검증	측정값의 $\pm 15\%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %