

퇴적물 수은-자동수은분석법 (Mercury-Automatic Mercury Analysis)

2019

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정량의 수은을 측정하기 위한 방법으로, 퇴적물 중 수은을 측정하기 위해 건조분말 시료를 수은분석기에 넣고 고온으로 연소시켜 휘발되는 수은을 금 아말감 트랩에 모은 후 열을 가해 한꺼번에 원자흡광 또는 원자형광검출기로 보내어 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천, 호소 등 담수 퇴적물 시료에 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 0.010 mg/kg이다. 기기에 따라 소급성이 인정되는 인증 표준물질로 정도보증/정도관리 방법에 따라 측정한 검출한계와 방법바탕시료 측정값이 표 1 보다 낮은 경우 이를 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 분석에 사용하는 기구, 시약, 용존산소 등이 수은을 함유하여 바탕시료 측정값을 상승시킬 수 있다. 기구는 산세척이나 고온 강열하여 사용하고, 시약(조연제를 사용할 경우)은 불순물 함량이 충분히 낮은 것을 사용하며, 운반기체는 기기로 들어가기 전에 금 아말감 트랩을 거치도록 한다. 기기에서 배출되는 기체도 금 아말감 트랩을 거치는 것이 바람직하다.

1.3.2 기기에 넣는 시료용 보트(boat)는 솔질하여 씻은 후 시료 연소 온도와 같은 온도로 강열한 후 데시케이터에서 식혀서 사용한다.

1.3.3 고농도 시료 측정 후, 바로 다음 시료 측정 시 앞 시료의 영향을 받을 수 있으므로 빈 보트(boat)를 2 ~ 3회 측정하고 다음 시료 분석을 수행한다.

2.0 용어정의 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석기기

3.1.1 분석용 저울

0.0001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다.

3.1.2 수은분석기

오토샘플러, 수은 증기 램프 광원, 고온연소부와 금 아말감 트랩, 원자흡광 또는 원자형광 검출기, 기기제어 및 데이터 처리장치로 구성된 것을 사용한다.

3.1.2.1 운반기체

운반기체는 부피백분율 99.9 % 이상의 산소로서 유량은 165 mL/min 이하이다.

3.2 분석기구

3.2.1 분석용 시료 보관병

세제를 이용하거나 초음파 세척기 등으로 내부와 외부를 세척한 후 수돗물로 세제가 남지 않도록 3 ~ 4회 행군다. 이를 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 왕수에 24시간 이상 담가둔다. 초순수로 3회 이상 행구고 클린벤치에 거꾸로 하여 건조시

킨 후 마개를 하여 비닐 지퍼백 등에 넣어 보관한다.

3.2.2 보트용 집게(소형 핀셋, 전기로용 긴 집게)

3.2.3 스텐레스 또는 테플론 재질의 시약 숟가락(소형)

3.2.4 보트(boat)

수은 흡착능이 작으며 열에 강한 보트를 사용하여야 하며, 기기제조 회사에서 권장하는 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준시료

4.1 조연제

기기제조 회사에서 권장하는 것을 사용한다.

4.2 표준물질

인증 표준물질(NIST SRM 1646, SRM 2704 등)을 사용한다.

5.0 시료채취 및 준비

시료병은 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 왕수에 최소 24시간 동안 담가 둔 후 초순수로 3회 이상 행구어 클린벤치에 거꾸로 하여 건조시킨 후 사용한다.

5.1 시료채취

ES 04160.2에 따른다.

5.2 준비

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 표 2 검출한계의 2 ~ 10 배의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 또는 인증 표준물질을 같은 양으로 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정된 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

6.2.1 방법바탕시료는 분석물질을 포함하고 있지 않은 퇴적물 또는 빈 보트를 사용하여 7.0의 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 수은의 양으로서 3개 이상의 양(ng)에 걸쳐 작성하고, 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간에 위치하는 농도의 표준용액(또는 표준시료)을 주기적으로 측정한다. 표준용액(또는 표준시료)의 농도와 측정된 농도 간의 차이가 25 % 이하이어야 한다. 이를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 표 2에서 제시한 검출한계의 2 ~ 10배 농도로 표준물질을 첨가한 시료 또는 인증 표준물질을 같은 양으로 4개 준비하여 7.0의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다. 사용 가능한 인증 표준물질은 NIST SRM 1646, SRM 2704 등이 있다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도(precision)는 4개 측정값의 상대표준편차(RSD)로 계산하며 30 % 이하이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계와 정량한계, 정밀도/정확도를 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 보관하여야 한다.

6.5.2 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료(조연제만 넣은 보트)의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석 절차

7.1 검정곡선의 작성

7.1.1 분석범위 확장을 위해 이중 측정 셀(cell)을 가지고 있는 기기의 경우 저농도 범위 검정곡선과 고농도 범위 검정곡선을 각각 작성, 사용한다.

7.1.2 저농도 검정곡선의 경우 수은의 양이 0.5 ng ~ 20 ng이 되도록 무게를 조절하여 3개 이상 준비 한다.

[주 1] 검정곡선 작성시 수은의 양이 30 ng이 넘지 않도록 주의한다.

7.1.3 고농도 검정곡선의 경우 수은 농도가 높은 인증 표준물질을 사용한다. 이때 고농도 검정곡선의 최저점이 저농도 검정곡선의 최고점이 되어야 하며 검정곡선 작성시 표준물질의 최대량이 1,000 ng 정도가 되도록 표준물질 무게를 조절하여 3개 이상 준비한다.

7.1.4 수은의 양(ng)과 봉우리면적과의 검정곡선을 작성한다.

7.2 측정법

7.2.1 강열 방냉한 보트를 저울에 올려놓고 무게를 0으로 맞춘 다음 시료 0.01 g ~ 1 g을 덜어 보트에 넣고 무게를 측정, 기록한다.

[주 1] 보트 내 시료의 위치와 양은 기기 사용설명서에서 권장하는 것에 따른다.

7.2.2 보트를 오토샘플러에 올려놓는다. 조연제(사용할 경우)를 첨가한다.

[주 2] 조연제의 종류와 첨가량, 오토샘플러 위 보트의 위치를 기기 사용설명서에서 권장하는 것에 따른다.

7.2.3 시료가 수은분석기내에서 200 ℃에서 1분 동안 건조하여 700 ℃에서 3분 동안 열분해하도록 설정하고 수은의 양(ng)을 측정한다.

[주 3] 시료 건조 온도와 시간 등은 기기 사용설명서에서 권장하는 것에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 수은농도 계산

검정곡선 작성을 위해 사용한 인증 표준물질의 종류, 취한 무게를 입력하면 자동으로 검정곡선이 계산되며 시료의 무게를 입력하면 수은의 양과 농도가 계산된다.

$$\text{수은의 농도}(mg/kg) = (a-b) \div x \div 1000 \quad (\text{식})$$

여기서, a : 검정곡선식으로부터 계산된 수은의 양(ng)

b : 방법바탕시료의 수은의 양(ng)

x : 시료의 무게(g)

8.2 결과 보고

정량한계와 같은 자릿수까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

9.2 국립환경과학원, 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III) - 퇴적물조사 및 평가체계 연구, 제3절 퇴적물공정시험법(안), 2006.

9.3 US EPA Method 7473, Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, gold amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry for mercury analysis, (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.010 mg/kg
방법바탕시료 측정값	방법검출한계(0.003 mg/kg) 이하
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	상대표준편차 $\leq 30 \%$
정확도	75 % ~ 125 %