

비소-자외선/가시선 분광법

2022

(Arsenic-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 및 샘플 중에 비소를 3가 비소로 환원시킨 다음 아연을 넣어 발생하는 비화수소를 디에틸디티오카르바민산은의 피리딘 용액에 흡수시켜 이때 나타나는 적자색의 흡광도를 525 nm 부근에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 방법은 먹는물 및 샘플 중 비소의 측정에 적용된다.

1.2.2 이 방법에 의한 비소의 정량범위는 0.005 mg/L ~ 0.1 mg/L이고 정량한계는 0.005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 흡수셀이 더러우면 측정값에 오차가 발생하므로 다음과 같이 세척하여 사용한다. 또는 시판용 세척액을 사용하여 세척한다.

1.3.1.1 탄산나트륨용액 (2 %)에 소량의 음이온계면활성제를 가한 용액에 흡수셀을 담가 놓고 필요하면 40 °C ~ 50 °C로 약 10 분간 가열한다.

1.3.1.2 흡수셀을 꺼내 정제수로 씻은 후 질산 (1 + 5)에 소량의 과산화수소를 가한 용액에 약 30 분간 담가 놓았다가 꺼내어 정제수로 잘 씻는다. 깨끗한 가제나 흡수지 위에 거꾸로 놓아 물기를 제거하고 실리카겔을 넣은 데시케이터 중에서 건조하여 보존한다.

1.3.1.3 급히 사용하고자 할 때는 물기를 제거한 후 에틸알코올로 씻고 다시 에틸에테르로 씻은 다음 드라이어로 건조해서 사용한다.

1.3.2 다음과 같이 발색반응을 검토하여 간섭효과를 줄여야 한다.

1.3.2.1 액성의 변화에 따른 흡광도의 변화를 점검한다.

1.3.2.2 온도변화 및 방치시간에 의한 흡광도의 변화를 점검한다.

1.3.2.3 시약의 농도, 첨가량 및 첨가순서에 따른 흡광도의 변화를 점검한다.

1.3.2.4 빛에 의한 흡광도의 변화를 점검한다.

1.3.3 다음과 같이 측정조건을 검토하여 간섭효과를 줄여야 한다.

1.3.3.1 측정파장은 원칙적으로 최고의 흡광도를 얻을 수 있는 최대 흡수파장을 선정하나, 방해성분의 영향, 재현성 및 안정성 등을 고려하여 차선의 측정파장 또는 필터를 선정할 수 있다.

1.3.3.2 대조액으로 바탕시험액을 사용한다.

1.3.3.3 흡광도의 측정값이 0.2 ~ 0.8의 범위에 들도록 시험용액의 농도를 조절한다.

2.0 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계

3.1.1 자외선/가시선 분광광도계는 그림 1과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되어 있고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러가지 형

식이 있다.

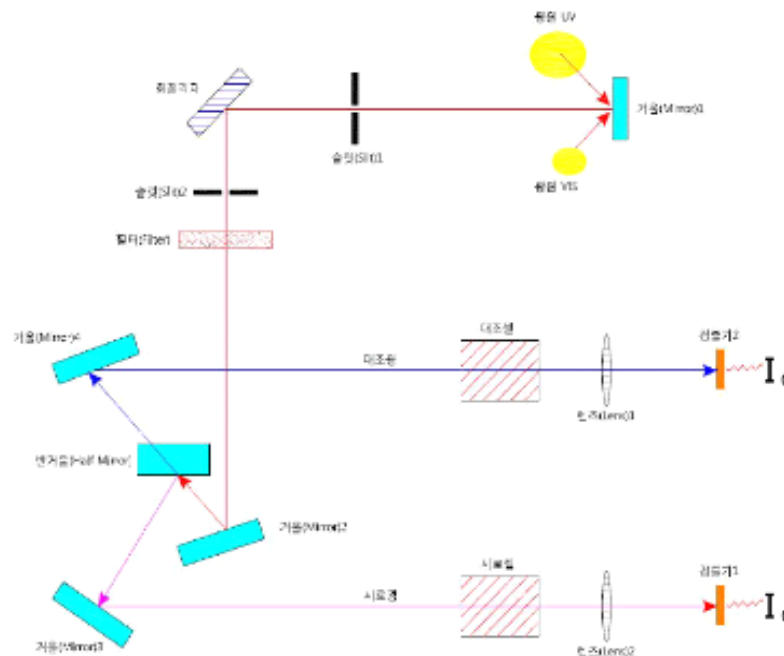


그림 1. 자외선/가시선 분광광도계

3.1.2 광원부의 광원으로 가시부와 근적외부의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다.

3.2 흡수셀

3.2.1 시료액의 흡수파장이 약 370 nm 이상 일 때는 석영 또는 경질유리 흡수셀을 사용하고 약 370 nm 이하일 때는 석영 흡수셀을 사용한다.

3.2.2 따로 흡수셀의 길이를 지정하지 않았을 때는 10 mm 셀을 사용한다.

3.2.3 시료셀에는 시험용액을, 대조셀에는 따로 규정이 없는 한 정제수를 넣는다. 넣고 자 하는 용액으로 흡수셀을 씻은 다음 셀의 약 80 %까지 넣고 외면이 젖어 있을 때는 깨끗이 닦는다. 필요하면 (휘발성 용매를 사용할 때와 같은 경우) 흡수셀에 마개를 하고 흡수셀에 방향성이 있을 때는 항상 방향을 일정하게 하여 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 염산

35 % 이상의 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46)을 사용하며 바탕실험 결과 금속류가 기기검출한계 이하이어야 한다.

4.1.2 요오드화칼륨용액

요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 15 g을 물에 녹여 100 mL로 하여 사용한다.

4.1.3 이염화주석용액

이염화주석 · 2수화물 (tin dichloride dihydrate, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 225.66) 40 g을 염산 100 mL에 녹여 만들며, 쓸 때에 만든다.

4.1.4 아연분말정제

지름이 1 mm ~ 1.4 mm로서 비소를 함유하지 않은 것을 사용한다.

4.1.5 다이에틸다이싸이오카바산은용액

다이에틸다이싸이오카바산은 (silver diethyldithiocarbamate, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NAgS}_2$, 분자량 : 256.14) 1 g을 피리딘 200 mL에 녹인다.

4.1.6 수산화나트륨용액 (20 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 20 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 다음 폴리에틸렌병에 넣어 보관한다.

4.1.7 황산 (1 + 19)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 5 mL를 정제수 80 mL에 서서히 가해 섞어준 다음 부피를 정확히 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 비소 표준원액 (1 000 mg/L)

삼산화비소 (arsenic trioxide, As_2O_3 , 분자량 : 197.84) 1.32 g을 1 L 부피플라스크에 넣고 수산화나트륨용액 (20 %) 5 mL에 녹이고, 정제수 약 400 mL를 넣고 황산 (1 + 19)으로 중화한 후 정제수를 넣어 1 L로 하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.2 비소 표준용액 (10 mg/L)

비소 표준원액 (1 000 mg/L) 10 mL를 1 L 부피플라스크에 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 비소 표준용액 (0.1 mg/L)

비소 표준용액 (10 mg/L) 10 mL를 1 L 부피플라스크에 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 05400.1f 금속류-원자흡수분광광도법의 5.0 시료채취 및 관리에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (LOQ, limit of quantitation)는 정제수에 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 비소를 첨가한 시료 7 개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 시험기준에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 얻은 값이 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내의 5 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 감응계수 (RF)는 검정곡선 작성을 위한 표준용액의 농도 (C)에 대한 흡광도 와 같은 반응 (R, response)으로, 표준용액의 농도를 2 개 이상 사용한 경우는 검정곡선의 기울기에 해당된다.

6.3.3 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 정량범위 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 ES 05001.a 정도보증/정도관리 에 따른다. 정제수에 정량한계의 1 배 ~ 2 배 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하고 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 4 회 이상 측정한 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.3 정확도는 4 회 이상 측정한 평균값과 제조한 표준용액의 농도에 대한 상대 백분율 (%)로 나타낸다.

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20 개 이하를 채취할 경우에는 1 개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20 개당 1 개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 20 % 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.6.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 200 mL (0.001 mg ~ 0.02 mg의 비소를 함유하거나, 같은 양의 비소를 함유하도록 시료에 물을 넣어 200 mL로 한 것)를 비커에 넣고, 염산 5 mL를 넣어 시료가 약 30 mL로 될 때까지 가열 농축한다.

7.1.2 시험용액을 식힌 다음 비화수소 부피플라스크에 옮겨 넣고, 물을 넣어 40 mL로 하여 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 비소 표준용액 (0.1 mg/L) 0, 2, 4, 10, 20 mL를 단계적으로 비화수소 발생병에 넣고, 각각에 염산 5 mL와 물을 넣어 약 40 mL로 한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05 mg/L에 해당된다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

[주 1] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.2.2 이하 7.3과 같은 방법으로 측정하여 비소의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 비소의 흡광도를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리에서 얻은 시험용액에 요오드화칼륨용액 5 mL를 넣어 2분 ~ 3분간 둔다.

7.3.2 다음 이염화주석용액 1 mL를 넣어 섞고, 15분간 둔 후, 아연분말정제 3 g을 넣고 곧 비화수소 발생병과 흡수관 (미리 다이에틸다이싸이오카바미산은용액을 넣어둔다)을 연결하여, 상온에서 1시간 수소기체를 발생시킨다. 이때 부수적으로 발생하는 비화수소는 다이에틸다이싸이오카바미산은용액에 흡수시킨다.

7.3.3 이 흡수액의 일부를 흡수셀 (10 mm)에 넣고 자외선/가시선 분광광도계를 사용하여 다이에틸다이싸이오카바미산은용액을 대조액으로 하여, 파장 525 nm 부근에서 흡광도를 측정하고, 7.2에 따라 작성한 검정곡선으로부터 시험용액 중의 비소의 양을 구하여 시료 중의 비소의 농도를 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

비소의 측정값을 검정곡선의 y값에 대입하여 구한 x값이 시료 중에 비소의 농도 (mg/L) 이다.

$$\text{금속의 농도 (mg/L)} = C(m) \times f \quad (\text{식 1})$$

여기서, C(m) : 검정곡선에서 구한 농도 (mg/L)

f : 시료의 농축 배수

8.2 결과보고

행정사항과 관련된 항목별 시험결과의 표시는 ES 05003.f의 먹는물 수질기준의 표시한
계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 日本水道協會, 上水試験方法 解説編 (1993)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 20 \%$
정밀도	상대표준편차 $\pm 20 \%$ 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차백분율 $\pm 20 \%$ 이내