

셀레늄-수소화물생성/원자흡수분광광도법

2024

(Selenium-Hydride Generation/Atomic Absorption
Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 및 샘플 중에 셀레늄을 측정하는 방법으로, 시료에 아연을 넣어 셀레늄을 수소화 셀레늄으로 환원하여 포집하여 공기-수소 불꽃에서 원자화시켜 원자흡수분광광도법으로 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물 및 샘플 중에 셀레늄의 분석에 적용하며 정량한계는 0.002 mg/L 이다.

1.2.2 이 시험기준은 셀레늄을 환원 증류하여 질소-수소 불꽃에 주입하여 분석한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 셀레늄은 196.0 nm에서 최대 흡광도를 보이는데 일반적으로 낮은 파장에서 간섭이 심하다. 이는 환원 증류하여 질소-수소 불꽃에 주입하여 간섭을 줄일 수 있다.

1.3.2 높은 농도의 크롬, 코발트, 구리(동), 수은, 몰리브덴, 은 및 니켈은 셀레늄 분석을 간섭한다.

2.0 용어정의

2.1 발광세기

금속원자를 적절한 방법으로 여기 시킨 후, 각 금속의 여기 상태에서 에너지준위가 낮은 상태로 전자가 되돌아가는 과정에서, 각 궤도간의 에너지 차이가 빛으로 방사될 때의 그 빛에너지의 세기를 말한다.

2.2 바탕보정

불꽃원자화 장치에는 자체 흡수 원자화 장치나 불꽃에 시료가 주입될 때 용액에 공존하는 여러 물질들에 의해 발생하는 스펙트럼 방해를 최소화시키기 위한 방법으로 연속 광원 (D2) 바탕 보정, 펄스형 속빈 음극등 (hollow cathode lamp) 바탕보정 방법으로 스펙트럼 방해를 줄여 바탕보정을 실시할 수 있다.

2.3 용매추출

용매를 써서 고체 또는 액체시료 중에서 성분물질을 용해시켜 분리하는 조작을 말하며 단순히 추출이라고도 하는 분리법이다.

2.4 인증표준물질

공인된 인증서가 첨부되고 각 지정된 양에 대하여 인증값, 측정불확도 및 소급성을 검증할 수 있는 표준물질. 현재 국내외에 상품화되어 있어 이를 용도 및 목적에 따라 선택, 구입할 수 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 환원증류장치

환원증류장치는 그림 1과 같다.

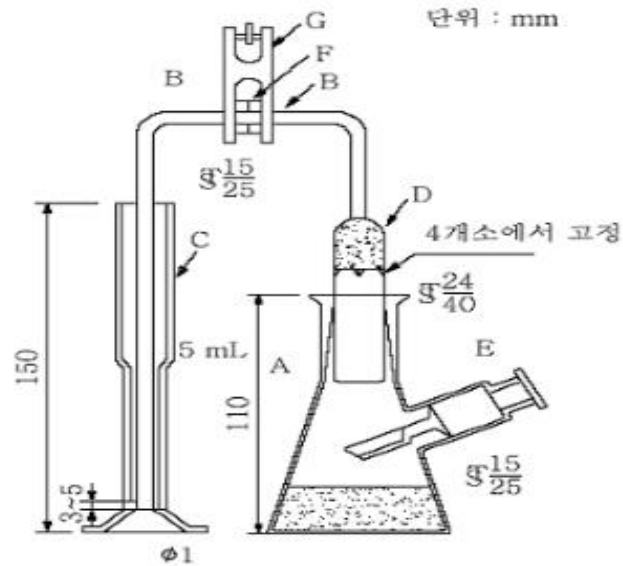


그림 1. 환원증류장치

3.2 기체

셀레늄 분석에 질소-수소 기체를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 염산

100 배를 농축하였을 때 기기검출한계 이하이어야 한다.

4.1.2 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, 사용할 때에 만든다.

4.1.3 아연분말정제

아연분말 (zinc, Zn, 분자량 : 65.39) 50 g에 접착제 5 g을 배합하고 정제수 7 mL를 넣어
캔 다음 정제 성형기에 가득 채우고 정제를 만든 다음 80 °C에 10 분간 건조한 정제 (1
개가 약 0.5 g 정도)를 사용하거나 아연분말 1 g을 차광지에 쌓아 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 셀레늄 표준원액 (1000 mg/L)

이산화셀레늄 (selenium oxide, SeO_2 , 분자량 : 110.96) 1.405 g을 정제수에 녹여 1 L로
하여 제조한다. 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 셀레늄 표준용액 (100 mg/L)

셀레늄 표준원액 (1000 mg/L) 100 mL를 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지
가하여 제조한다.

4.2.3 셀레늄 표준용액 (2 mg/L)

셀레늄 표준용액 (100 mg/L) 20 mL를 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 가
하여 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 미리 세척한 유리, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 폴리테트라플루오로에
틸렌으로 된 용기에 채취한다.

5.2 채취용기는 비인산계 세제로 세척한 후 수돗물로 여러 번 세척하고 질산 (1 + 1)과
증류수로 린스한 후 건조한다.

5.3 시료 채취 후 질산을 가하여 pH 2 이하로 보존한다.

5.4 산 처리한 시료는 1 °C ~ 5 °C로 보관하여 시료가 증발로 인해 부피변화가 없도록 해야 한다. 이 조건에서는 시료를 최대 6 개월까지 보관할 수 있다.

5.5 µg/L의 농도에서는 시료 채취 후 되도록 빠른 시간 안에 분석한다.

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 셀레늄을 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 흡광도와 같은 반응 (R, response)으로, 표준용액의 농도를 2 개 이상 사용한 경우는 검정곡선의 기울기에 해당된다.

6.3.3 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 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 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

시료 20 mL (0.00004 mg ~ 0.001 mg의 셀레늄을 함유하거나 같은 양의 셀레늄을 함유하도록 시료에 물을 넣어 20 mL로 한 것)를 수소화 발생장치의 반응용기에 취하고 염산 10 mL를 넣고 약 15 분간 방치한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 셀레늄 표준용액 (2 mg/L) 0, 30, 60, 90, 150 μ L를 수소화셀레늄의 반응용기에 취하고 각각에 염산 10 mL 및 정제수 20 mL를 넣어 30 mL로 한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.002, 0.004, 0.006, 0.01 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 셀레늄의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 셀레늄의 측정값을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

이 장치를 원자흡수분광광도계에 연결하고 4 방향 콧을 조작하여 이염화주석용액 1 mL를 넣어 섞고 15 분간 둔 후, 아연분말정제 1 개를 신속히 시험용액 중에 넣고 자석교반기로 저어주어 수소화셀레늄을 발생시킨다. 발생한 수소화셀레늄을 아르곤 (또는 질소)-수소 불꽃에 주입하여 파장 196 nm에서 흡광도를 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

셀레늄의 측정값을 검정곡선의 y값에 대입하여 구한 x값이 시료 중에 셀레늄의 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 05003의 먹는물 수질기준의 표시한계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 207.3, “Selenium(AA, Gaseous Hydride)” (1974)

9.2 Standard Methods 3110, “Metals by atomic absorption spectrometry” (2005)

9.3 Standard Methods 3010 B, “Metal Sampling and sample preservation” (2005)

9.4 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		0.002 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