

수은-양극벗김전압전류법 (Mercury-Anodic Stripping Voltammetry)

2026

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 및 샘플 중에 수은의 측정방법으로, 시료를 산성화시킨 후 자유이온화 된 수은을 유리탄소전극 (GCE, glassy carbon electrode)에 금막 (gold film)입힌 전극에 의한 포화칼로멜 전극에 대해 + 650 mV 전위차에서 작용전극에 농축시킨 다음 이를 양극벗김전압전류법으로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 방법은 먹는물 및 샘플 중 수은의 미량 측정에 적용된다.

1.2.2 유리탄소전극 (GCE, glassy carbon electrode)에 금막 (gold film) 입힌 전극을 사용하며 이 때 수은은 + 650 mV 전위차 (포화칼로멜전극 기준)에서 자유이온화 된다. 이 방법에 의한 수은의 정량범위는 0.001 mg/L ~ 0.2 mg/L이고 정량한계는 0.001 mg/L이다. 정량범위는 시료의 희석배율, 축적시간 (deposition time), 벗김전류에 따라 달라진다.

1.3 간섭물질

1.3.1 탁한 시료는 수은의 측정을 방해하므로 미리 0.45 µm의 유리필터를 사용하여 걸러낸다.

1.3.2 이 방법으로는 유기 또는 무기 수은(II)을 구분할 수 없다.

1.3.3 100 mg/L 이상의 탄닌산이 존재하는 시료의 경우에는 이 방법에 의해 수은을 측정할 수 없다.

1.3.4 양극벡검전압전류법으로 납을 측정한 다음 수은을 측정할 경우 수은 오염이 우려되므로 수은 분석 전에 방법바탕시료를 측정하여 오염 여부를 확인하여야 한다.

2.0 “내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 전압-전류 측정기

3.1.1 전압전류 측정기는 전위를 조절하여 전류를 측정하는 장치로서 전극표면에서 특정 전위에서 분석성분의 산화나 환원이 일어나고 이로 인해 전자기동이 일어나고 전류가 생성된다. 전류는 암페어나 쿨롱/초, 즉 전자흐름속도로 측정한다.

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



이 식은 Nernst방정식과 유사하게 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln([Ox]/[Red]) \quad (\text{식 2})$$

여기서, [Ox] : 산화된 분석물질의 농도

[Red] : 환원된 분석물질의 농도

전류와 농도사이에는 아래의 식으로 주어진다.

$$i_d = kC_0 \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, i_d : 확산전류

C_0 : 용액의 농도 (mol/cm²)

3.2 전극

3.2.1 작업전극

작업전극 (working electrode)은 어떤 전위에서 산화·환원이 일어나는 전극이다. 종류에는 금속/금속이온전극, 금속/금속염/금속이온전극 및 산화·환원 전극이 있다.

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

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 아세트산 완충용액

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44) 14.6 g과 아세트산나트륨 (sodium acetate, CH₃COONa, 분자량 : 82.03) 2.7 g과 아세트산 (glacial acetic acid, CH₃COOH, 분자량 : 60.05) 1.2 mL을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.2 염산 (0.2 M)

진한 염산 16.7 mL를 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 수은 표준원액 (1 000 mg/L)

염화제이수은 (mercuric chloride, HgCl₂, 분자량 : 271.49) 1.35 g을 질산 (1 + 9) 100 mL

에 녹이고 정제수를 넣어 1 L로 하여 제조한다. 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 수은 표준용액 (100 mg/L)

수은 표준원액(1 000 mg/L) 100 mL를 1 L 부피플라스크에 넣고, 진한 질산 0.1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 수은 표준용액 (2 mg/L)

수은 표준원액 (100 mg/L) 20 mL를 1 L 부피플라스크에 넣고, 진한 질산 0.1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

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

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

5.3 시료 채취 후 질산을 가하여 pH 2 이하로 보존한다. 단, 운반온도(2 °C ~ 8 °C)를 유지하여 운반 후 실험실에서 보존처리 할 수 있다(시료채취 후 48 시간 이내). 산 처리한 시료는 1 °C ~ 5 °C로 보관하여 시료가 증발로 인해 부피변화가 없도록 해야 한다. 이 조건에서는 시료를 최대 28 일까지 보관할 수 있다.

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 수은을 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. 측정된 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 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/정도관리에 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 ASV장치, 전극 및 컴퓨터를 매뉴얼에 따라 작동시킬 수 있도록 준비하고 프로그램을 운영한다.

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

7.1.3 금 도금용액 10 mL에 유리 전극을 담가서 매뉴얼에 따라 금도금을 시작한다. 금도금 후 사용하기 전에 컨디션화 하여야 하는데 이 방법은 분석성분이 없는 염산 (0.1 M)에서 분석함으로써 준비할 수 있다. 컨디션 후 사용 전까지 정제수에 담가 보관한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 수은 표준용액 (2 mg/L) 0 μ L, 10 μ L, 20 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 200 μ L, 400 μ L를 취해 정제수로 희석하여 10 mL로 만들고 각각을 5 mL씩 취하여 염산 (0.2 M) 5 mL를 넣어 섞어준다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0 mg/L, 0.001 mg/L, 0.002 mg/L, 0.005 mg/L, 0.01 mg/L, 0.02 mg/L, 0.04 mg/L이다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

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

7.2.2 각 시료에 전극을 담가 수은을 측정하여 수은의 농도 (mg/L)와 피크의 면적과의 관계로부터 검정곡선을 작성 한다.

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

7.3 측정법

시료 5 mL에 염산 (0.2 M) 5 mL를 넣고 섞어 준 후 시료에 전극을 담가 수은을 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

수은의 측정값을 검정곡선의 y 값에 대입하여 구한 x 값이 시료 중에 수은의 농도 (mg/L)이다.

$$\text{금속의 농도 (mg/L)} = C(m) \times f \quad (\text{식 4})$$

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 US EPA Method 7472, “Mercury in Aqueous Samples and Extracts by Anodic Stripping Voltammetry <ASV>” (1996)

9.2 Standard Methods 3130, “Metals by Anodic Stripping Voltammetry”, APHA, AWWA, WEF, (2005)

9.3 日本水道協會, 上水試験方法 解説編 (1993)

9.4 Standard Methods 1060 B, “Collection and Preservation of Samples”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 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