

환경대기 중 크롬화합물 -

2016

유도결합플라즈마 분광법

(Determination of Chromium Compounds in Ambient Air -
Inductively Coupled Plasma Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험 방법은 환경대기 중의 입자상 크롬 화합물 농도 측정에 대한 기준 방법을 규정함으로써 배출오염을 감시 및 억제하고자 하는데 그 목적이 있다.

크롬 농도는 유도결합플라즈마 분광법으로 분석할 수 있다.

1.1.2 크롬을 유도결합플라즈마 분광법으로 정량하는 방법이며, 시료용액을 유도결합플라즈마 내에 분무하여 파장 357.87 nm(또는 206.149 nm)의 발광세기를 측정하고, 크롬을 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 대기환경 중의 크롬 및 크롬 화합물 분석방법에 대하여 규정한다. 입자상 크롬 화합물은 강제 흡입 장치를 통해 여과장치에 채취하고, 분석농도를 구한 후 공기채취기의 채취 유량에 따라 대기환경 중의 크롬 농도를 산출한다.

1.2.2 유도결합플라즈마 분광법의 정량범위는 Cr 0.02 ~ 4 mg/L이며, 반복표준편차는 2 ~ 10 %(장치, 측정조건에 따라 다름)이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료용액 중에 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등의 농도가 높고, 크롬의 농도가

낮은 경우에는 N,N-다이옥틸옥탄아민(트라이옥틸아민)의 아세트산부틸용액으로 추출(7.1.2) 후, 플라즈마 토치 중에 분무하여 크롬을 정량할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 검정곡선

표준용액의 흡수도, 방출세기 또는 다른 측정된 특성에 바탕을 두고 시료용액의 흡수도를 농도 값으로 환산하기 위하여 작성된 검정곡선이다.

2.2 감도

각 원소 성분에 대해 입사광의 1%(0.0044 흡수도)를 흡수할 수 있는 시료의 농도이다.

2.3 검출한계

검출한계는 지정된 공정시험방법에 따라 시험하였을 때 바탕용액 농도의 오차범위와 통계적으로 다르게 나타나는 최소의 측정 가능한 농도를 의미하며, 보통 신호대 잡음비(S/N, signal to noise ratio)가 2가 되는 시료의 농도를 의미한다. 실제로는 바탕용액의 농도를 여러 번 측정하여, 이 값의 표준편차에 3을 곱한 농도로 산출한다.

2.4 정확도

측정값이 참값 또는 인증 값에 근접하는 정도를 나타내며, 절대오차 또는 상대오차로 표시된다.

2.5 정밀도

동일 시료에 대해 동일한 방법으로 여러 번 측정을 반복했을 때 측정값 사이의 근접 정도를 나타낸다. 데이터의 정밀도는 표준편차, 상대표준편차, 분산, 변동계수(CV, coefficient of variation)등으로 나타낸다.

2.6 표준원액

정확한 농도를 알고 있는 비교적 고농도의 용액으로, 일반적으로 1,000 mg/kg 농도에
서 0.3 % 이내의 불확도를 나타내야 한다. 고순도의 1차 표준물질 시약을 이용하여 정
확하게 조제하거나, 시약회사나 기기 제작사에서 분석용도에 맞게 조제한 용액을 구입
하여 사용할 수 있다.

2.7 표준 용액

검정곡선 작성에 사용되며, 용도에 따라 표준원액을 적당한 농도 범위로 묽혀 조제한
다. 표준용액은 가능한 한 시료의 매트릭스와 동일한 조성을 갖도록 조제해야 하며,
표준물질의 함량은 1 % 이내의 함량 정밀도를 가져야 한다.

2.8 바탕시험

바탕시험용 여과지를 사용하여 시료여과지와 동일한 전처리 과정을 거치고, 시료와 동
일한 분석 조작 절차를 거치는 방법이다. 이 시험 결과를 시료분석 결과로부터 빼주어
바탕시험값을 보정한다.

2.9 바탕시험용액

분석대상물질을 제외한 나머지 성분들의 조성이 시료용액과 동일한 용액이다. 시료용
액 분석 시 용액의 매트릭스 보정을 위하여 사용되며, 바탕 시험용액, 대조시험용액이
라고도 한다.

2.10 바탕시료

측정 항목이 포함되지 않은 기준 시료를 의미하며, 측정분석의 오염 확인과 이상 유무
를 확인하기 위해 사용된다.

2.11 매트릭스 효과

시료용액의 점도, 표면장력, 휘발성 등과 같은 물리적 특성이나 화학적 조성의 차이에 의해 원자화율이 달라지면서 정량성이 저하되는 효과로 이를 물리적 방해라고도 한다.

2.12 발광세기

금속원자를 적절한 방법으로 여기 시킨 후, 각 금속의 여기상태에서 에너지준위가 낮은 상태로 전자가 되돌아가는 과정에서, 각 궤도간의 에너지 차이가 빛으로 방사될 때 그 빛에너지의 세기이다.

3.0 분석장치 및 기구

3.1 시료전처리를 위한 장치 및 기구

3.1.1 자기도가니 : 부피 20 ~ 30 mL

3.1.2 백금도가니 : 30번, 부피 20 ~ 30 mL

3.1.3 전기로 : 500°C 이상 강열(ignition)이 가능한 전기가열로

3.1.4 부피플라스크 : 50 mL 부피

3.2 시료분석을 위한 장치 및 기구

3.2.1 유도결합플라즈마방출분광광도계 : 유도결합 아르곤 플라즈마분광광도계 1식

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 탄산나트륨 (Na_2CO_3 , 분자량 106.0, 순도 99 %, 분석용)

4.1.2 (1+3),(1+2)황산

황산과 물을 부피비가 각각 1:3, 1:2가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.3 플루오르화수소산 (HF, 분자량 20.01, 순도 48 %, 분석용)

4.1.4 (1+1)질산

질산과 물을 부피비가 1:1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.5 과산화수소(30%) (H_2O_2 , 분자량 34.02, 순도 30 %, 분석용)

4.1.6 질산나트륨 (NaNO_3 , 분자량 84.99, 순도 99 %, 분석용)

4.1.7 이트륨(50 ug/mL)

산화이트륨(III) 0.318 g을 취해 염산 5 mL을 가해 가열시켜 용해시킨다. 이를 냉각시킨 후 부피플라스크 250 mL에 옮겨 넣고 물을 표시선까지 가한다. 이 용액 10 mL를 200 mL 부피플라스크에 취하고 물을 표시선까지 가한다.

4.1.8 유도결합플라즈마 분광법용 기체 아르곤(Ar, 순도 99.99 % 이상)

4.2 표준용액

4.2.1 크롬표준원액 (0.1 mg/mL)

정량분석용 표준물질 중크롬산칼륨($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)을 150 °C 에서 약 1 시간 건조하고, 건조용기 속에 방치한다. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (순도 100 % 기준) 0.283 g을 취하고 소량의 물에 용해하여, 부피플라스크 1000 mL에 옮겨 물을 표시선까지 채운다. 또는 유도결합플라즈마 분광법용 카드뮴표준용액 1 mg/mL을 10배로 묽혀서 사용한다.

4.2.2 크롬표준용액 (10 µg/mL)

크롬표준원액(0.1 mg/mL) 50 mL을 부피플라스크 500 mL에 취하고, 질산(1+1) 10 mL를 가한 후 물을 표시선까지 가한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 채취위치 및 채취점의 선정

5.1.1 채취위치의 선정

ES 01102 3.0에 따른다.

5.1.2 채취점의 선정

ES 01102 2.0에 따른다.

5.2 시료채취장치

5.2.1 고용량 공기시료채취기 또는 저용량 공기시료채취기를 사용하여, 유리섬유, 석영섬유, 나이트로셀룰로스, 폴리스틸렌, 멤브레인 재질의 여과지로 채취한다.

5.2.2 ES 01115 5.1에 규정한 것을 사용한다.

5.2.3 ES 01115 5.2에 규정한 것을 사용한다.

5.3 시료채취

5.3.1 ES 01115 5.0을 이용한다.

5.3.2 고용량 공기시료채취기 또는 저용량 공기시료채취기를 사용하며, 고용량 공기시료채취기를 사용할 경우의 시료채취 시간은 24 시간을 원칙으로 하고, 저용량 공기시료채취기를 사용할 경우에는 3일 ~ 7일간 연속 채취하는 것을 원칙으로 한다.

5.3.3 단, 대기 중의 크롬 농도와 측정당시의 기상조건을 고려하여 채취기간을 결정할 수도 있다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 내부정도관리

6.1.1 방법 검출한계 및 정량한계

제시된 정량한계와 비슷한 농도의 표준기체 또는 분석물질을 첨가한 시료를 7개 준비한다. 각 시료를 7.0 항의 절차와 동일하게 측정하여, 측정값의 표준편차에 3 및 10을 곱한 값이 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(minimum quantitation limit)가 된다. 크롬의 방법검출한계는 Cr 0.012 mg/L이다.

6.1.2 실험실의 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도(accuracy) 및 정밀도(precision) 시험은 해당실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 분석물질을 포함하고 있지 않은 유사한 매질에 일정량의 표준물질을 첨가(정량한계의 1 ~ 5배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질(certified reference material: CRM) 시료를 4개 이상 준비한다. 7.0 항과 동일한 절차로 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율(recovery)로서 나타내며, 정밀도는 측정값의 상대표준편차(%RSD)로 산출한다.

$$\text{정확도} = \frac{X_m}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

$$\text{정밀도(상대표준편차, \%RSD)} = \frac{s}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서, s = 표준편차

X_i = 알고 있는 농도

X_m = 평균 측정값

이와 같이 측정했을 때 상대표준편차는 10 % 이내, 정확도는 75 ~ 125 % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.1.3 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내 농도의 3 ~ 5 개 표준용액을 이용하여 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 직선성 결정계수(R^2)가 0.99 이상, 또는 감응계수의 상대표준편차가 10 % 이내 이어야 하며, 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 5 ~ 50 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 교정용 표준용액은 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.1.4 방법바탕시료의 측정

방법바탕(method blank)시료는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정값은 검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.1.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료(field duplicate)는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 시료군마다 1 개의 시료를 추가 채취하여 분석하는 것이 바람직하다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 15 % 이하이어야 한다.

$$\% B = \frac{X_1 - X_2}{X_m} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, X_1, X_2 = 이중시료의 측정값

X_m = 이중시료간의 평균값

6.1.6 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 방법검출한계, 정밀도와 정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 변경, 분석 장비의 수리나 이동 등 주요 변동사항이 발생한 경우에는 수시로 실시한다. 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군당 1회 실시하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리 방법

7.1.1 회화법

7.1.1.1 시료^[1]를 채취한 여과지를 적당한 크기로 자르고 자기도가니에 넣은 다음, 전기로^[2]를 써서 500 °C에서 회화^[3]한 후 백금도가니에 옮겨 넣는다.

7.1.1.2 여기에 황산(1+3) 몇 방울과 플루오르화수소산 20 mL를 가하고 통풍실 안에서 열판위에 올려놓고 극히 서서히 가열한다. 황산의 흰 연기가 발생하기 시작하면 온도를 올려서, 황산의 흰 연기가 없어질 때까지 가열한다.

7.1.1.3 방냉한 후 황산(1+3) 1 ~ 2 방울과 플루오르화수소산 5 mL를 가하고, 재차 황산의 흰 연기가 발생하지 않을 때까지 가열한다. 이어 백금도가니를 직화로 가열하여 서서히 온도를 올려서, 황산의 흰 연기가 발생하지 않을 때까지 가열한 다음 방냉한다.

7.1.1.4 용융제로서 탄산나트륨 2 g과 질산나트륨 0.1 g을 가한 다음 서서히 온도를 올려서 강열하여 녹이며, 이따금 도가니를 흔들어서 내용물을 잘 섞고 약 20 분간 용해 작업을 계속한다. 방냉한 내용물을 백금도가니와 함께 200 mL 비커에 옮겨 넣고 소량의 온수를 가하여 물중탕에서 가열, 추출한다.^{[4][5]}

[1] 시료에는 흡입구로부터 여과지까지의 관의 내면에 붙은 것도 적당한 방법으로 가한다.

[2] 다량의 탄소를 함유하는 시료인 경우는 산화가 곤란하므로 충분히 시간을 갖고 회화할 필요가 있다.

[3] 시료 중에 유기물과 유리 탄소를 거의 함유하지 않는 경우는 이 작업을 생략하여도 좋다.

[4] 역류방지기에 크롬이 붙어있는 경우에는 온수와 질산(1+1) 몇 방울로서 추출하여 거르고 세척하

7.1.1.5 백금도가니를 닦아내고 (1+1)질산 2 mL를 가하여 붙어있는 생성물을 완전히 녹이고 먼저의 비커에 물로 씻어 넣는다. 동시에 백금도가니의 덮개도 물로 씻어 씻은 액을 합친다.

7.1.1.6 (1+1)질산 8 mL와 과산화수소수(30 %) 1방울을 가한 다음, 비커를 시계접시로 덮고 끓여서 이산화탄소를 제거하는 동시에 완전히 녹이며^[6], 냉각 후 부피플라스크 50 mL^[7]에 옮겨 넣고, 물을 표시선까지 가한 다음 이것을 시료용액으로 한다.

7.1.1.7 별도로 여과지에 대하여 같은 조작을 하여 바탕시험용액으로 한다.

7.1.2 용매추출법

시료용액 중에 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등의 농도가 높고, 크롬의 농도가 낮은 경우에는 다음과 같이 조작을 행한 후 측정할 수 있다.

7.1.2.1 시료용액 적정량(Cr로 5 ~ 100 µg을 함유)을 100 mL 비커에 취하여 (1+2)황산 2 mL를 가하고, 과망간산칼륨용액(3 g/L)을 몇 방울씩 가하면서 용액의 색이 계속 약한 적색을 유지하도록 수 분간 계속해서 끓여준다.

7.1.2.2 흐르는 물로 냉각하고, 이것을 분액깔때기에 옮기고 물을 가해 약 100 mL가 되게 한다. N,N-다이옥실옥탄아민(트라이옥실아민)의 아세트산부틸 용액(30 g/L) 20 mL를 가하여, 약 10 분간 잘 흔들어 혼합한 후 방치한다.

7.1.2.3 아세트산부틸 층을 그대로 플라즈마 토치 중에 분무하여 크롬을 정량한다. 또한 아세트산부틸 대신에 4-메틸-2-펜타논을 사용해도 좋다.

7.2 측정방법

여 자기도가니에 옮겨 거의 건조될 때까지 농축한 다음 주용액(主溶液)에 가한다.

[5] 분해가 어려운 시료를 녹일 때에는 먼저 쓴 용제에 다시 붕산나트륨(무수) 0.2 g 정도를 가한다.

[6] 잔류물이 있을 경우에는 거르고, 물로 씻은 다음 여과지를 백금도가니에 옮겨서 600 °C 에서 회화하고 위에 실시한 탄산나트륨을 용해하여 용해액을 합친다.

[7] 사용하는 플라스크는 크롬의 양에 따라서 그의 크기를 바꾸어도 좋다. 이때 용해에 쓰는 산량을 액량에 비례하여 증감한다.

7.2.1 절대 검정곡선법

7.2.1.1 시료의 측정

7.2.1.1.1 시료용액을 유도결합플라즈마 내에 분무하여 파장 357.87 nm(또는 206.149 nm)의 발광세기를 측정하고, 크롬을 정량한다.

7.2.1.1.2 검정곡선으로부터 크롬의 양을 구하고, 시료용액중의 크롬의 농도(mg /mL)를 산출한다. 바탕시험용액에 대해 동일한 조작을 하고, 시료 용액에서 얻은 발광세기를 보정한다.

7.2.1.2 검정곡선의 작성

7.2.1.2.1 크롬 표준 용액 (10 µg/mL) 0.2 ~ 40 mL를 부피플라스크(100 mL)에 단계적으로 취한다. 여기에 시료용액과 같은 조작을 행하기 위해 산을 가한 후, 물을 표시선까지 가한다. 이 용액에 대해 7.2.1.1의 조작을 행한다.

7.2.1.2.2 별도로 검정곡선 작성에 사용한 표준용액과 동일한 조건이 되도록 물에 산을 가한 바탕시험 용액을 조제한다. 이 용액을 사용하여 7.2.1.1의 조작을 행하고, 표준용액에 대해 얻은 발광세기를 보정하고, 크롬(Cr) 농도와 발광세기와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.2.1.2.3 이러한 검정곡선의 작성은 시료용액 측정 시에 행한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 시료의 측정

7.2.2.1.1 시료용액 적정량을 100 mL 부피플라스크에 취하고, 이트륨(50 µg/mL) 10 mL를 가하고, 7.2.1의 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 뒤, 물을 표시선까지 채운다.

7.2.2.1.2 이 시료용액을 유도 결합 플라즈마 내에 분무하여 파장 357.87 nm(또는

206.149 nm)와 371.029 nm (이트륨)의 발광세기를 측정하고, 크롬과 이트륨의 발광세기의 비를 구한다.

7.2.2.2 검정곡선의 작성

7.2.2.2.1 크롬 표준용액(10 µg/mL) 0.4 ~ 20 mL을 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취하고, 이트륨용액(50 µg/mL) 10 mL를 각각 가한다. 이를 다시 7.2.2.1의 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 물을 표시선까지 채운다.

7.2.2.2.2 이 용액에 대해 7.2.2.1의 조작을 행하여 파장 357.87 nm(또는 206.149 nm)와 371.029 nm의 발광세기를 측정하고, 크롬의 농도에 대한 크롬과 이트륨과의 발광세기 비를 구하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.6.5 이 검정곡선으로부터 시료용액에 대해 얻은 발광세기 비에 해당하는 크롬의 양을 구하고, 시료용액 중의 크롬의 농도(mg/mL)를 산출한다.

8.0 결과보고

8.1 대기 중의 크롬 농도 계산방법

환경대기 중의 크롬 농도는 0 °C, 760 mmHg로 환산한 공기 1 m³ 중 크롬의 µg 수로 나타내며, 다음 (식 4)에 따라서 계산한다.

$$C = \frac{m \times 10^3}{V_s} \quad (\text{식 4})$$

여기서, C : 크롬 농도(µg/m³)

m : 시료중의 크롬량(µg)

V_s : 건조시료 가스량(L)(0 °C, 760 mmHg)

8.2 결과의 표시

환경대기 중의 크롬 농도 측정 결과는 유효숫자 세 자리까지 구하고, 결과는 두 자리로 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 환경오염공정시험법(대기분야), 환경부, (1996)

9.2 EPA METHOD IO-3, "Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air", USEPA, (1999)

9.3 JIS K 0083, "Method for determination of metals in flue gas", 일본규격협회, (2002)

9.4 EPA METHOD 29, "Determination of Metals Emissions from Stationary Sources", USEPA, (1999)

9.5 EPA Method 3051A, "Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils", USEPA, (1998)

10.0 부록

표 1. 유도결합플라즈마 분광법의 측정파장, 감도 및 검출한계*

원소	측정 파장 (nm)	감도 ($\mu\text{g/mL}$)	최대정량농도 ($\mu\text{g/mL}$)	검출한계(MDL)	
				($\mu\text{g/mL}$)	(ng/m^3)
As	193.76	5,063	~ 5.0	0.025	5.5
Cd	226.50	37,438	~ 4.0	0.005	1.1
Pb	220.35	10,324	~ 25.0	0.032	7.0
Cr	357.87	76,772	~ 4.0	0.012	2.6
Cu	324.75	159,213	~ 20.0	0.010	2.2
Ni	231.60	4,306	~ 5.0	0.014	3.1
Zn	206.19	478	~ 20.0	0.120	26.4
Fe	259.94	16,985	~ 50.0	0.034	7.5

* EPA METHOD IO-3, "Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air", USEPA, (1999)

표 2. 분석방법에 따른 공기여과지(air filter) 시료의 최소검출한계 비교*

원소	최소검출한계(ng/m^3)						
	FAA	GFAA	XRD	ICP	ICP/MS	PIXE	NAA ⁴
As	100	0.20	0.24	5.5	0.3	5.42	0.09
Cd	0.2	0.0003	6.62	1.1	0.02	201.62	4.2
Pb	2.2	0.05	0.45	7.0	0.01	16.85	-
Cr	0.7	0.01	0.90	2.6	0.01	3.91	0.9
Cu	0.4	0.02	0.21	2.2	0.01	2.71	0.9
Ni	1.1	0.10	0.18	3.1	0.02	2.37	-
Zn	0.2	0.0001	0.30	26.4	0.04	3.61	9.2
Fe	1.1	0.02	0.21	7.5	0.01	2.71	4.6

* EPA METHOD IO-3, "Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air", USEPA, (1999)