

환경대기 중 비소 화합물 -

2016

유도결합플라즈마 분광법

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

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 주요 독성 오염물질로 분류되고 있는 비소 화합물은 저 끓는 점 화합물로서 대기 중에서 입자상뿐만 아니라 기체상 비소 화합물로서 존재한다. 이 시험 방법은 대기 환경 중의 입자상 비소 화합물의 농도 측정을 위한 기준 방법에 대해 규정하고 대기 환경오염물질을 감시하고자 하는데 그 목적이 있다.

1.1.2 전처리한 시료용액을 27.1 MHz(또는 40.68 MHz)의 초고주파(rf) 장에 의해 생성된 알곤 플라즈마 중에 분무하여 주입하고 파장 193.696 nm에서 발광세기를 측정하여 비소를 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 대기환경 중의 입자상 비소 화합물을 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.2.2 입자상 비소 화합물은 고용량 공기시료채취기(high volume air sampler)법 및 저용량 공기시료채취기(low volume air sampler)법을 이용하여 여과지에 채취한다.

1.2.3 정량범위는 As 20 ~ 150 µg/L이며, 반복표준편차는 2 ~ 10 % 이다 (장치, 측정조건에 따라 다름).

1.2.4 기체상 비소는 흡수 용액 중에 함유되어 있는 다량의 나트륨(Na)에 의해 심각한 간섭을 받기 때문에 유도결합플라즈마분광법으로 분석한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 비소 및 비소 화합물 중 일부 화합물은 휘발성이 있다. 따라서 채취 시료를 전처리 하는 동안 비소의 손실 가능성이 있다. 전처리 방법으로서 고압 산분해법을 이용할 것을 권장한다.

1.3.2 시료 중의 철과 알루미늄에 의한 분광학적 간섭이 있을 수 있다. 이 경우 시료를 희석하거나 다른 과장을 이용할 수 있으나 검출한계가 높아질 수 있음에 유의해야 한다.

1.3.3 시료 중의 매질 성분 및 농도 차이에 의해 시료의 주입 및 분무 시의 물리적 간섭, 분자화합물 생성 및 이온화효과에 의한 화학적 간섭이 있을 수 있다. 이러한 물리적 간섭 및 화학적 간섭은 시료와 검정곡선 작성용 표준용액의 매질 농도를 일치시켜 보정해야 한다.

2.0 용어정의

2.1 교정

표준용액의 흡수도, 발광세기 또는 다른 측정된 특성에 바탕을 두고 작성된 분석적 곡선을 수립하는 작업이다.

2.2 분석 조작 절차

시료 매질로부터 측정원소를 용해하거나 분리하여 기기적 또는 다른 분석 방법에 적당하도록 측정원소가 함유된 최종 용액을 제공하는데 사용되는 절차이다. (분해, 희석, 추출, 용융 등)

2.3 시료 용액

분석 조작 절차를 통해 얻어진 분석 시료이다.

2.4 바탕시험액

시료를 제외하고 바탕시험용 여과지를 포함하여 시료에 사용된 동일한 시약과 분석 조작 절차를 통해 얻어진 용액으로 시료 용액의 결과 보정에 사용된다.

2.5 검출한계(detection limit)

바탕선(blank signal) 표준편차의 3배에 해당하는 신호 세기를 갖는 분석 성분의 농도.

2.6 원자방출(atomic emission)

들뜬상태의 원자가 낮은 전자에너지 준위의 바닥상태로 되면서 발생하는 전자기복사선의 방출.

2.7 바탕시험값 보정(background correction)

바탕선 보정이라고도 한다. 시료매질 중의 측정 성분 이외의 분자형태의 화학종이 광원에서 방출되는 빛을 산란 또는 흡수함으로써 일어나는 바탕시험값을 보정하는 방법. 바탕시험값을 보정하지 않으면 분석결과에 큰 오차요인이 될 수 있다. 표준용액과 바탕용액의 매질을 시료조성과 일치시켜 주는 방법을 이용하거나 적절한 방법을 이용하여 보정해 주어야 한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료 전처리를 위한 장치 및 기구

3.1.1 마이크로파 용해장치

고압에서 200 °C 이상까지 온도를 상승시킬 수 있고, 1200 W 이상 세기의 마이크로파 조사 가능형

3.1.2 테플론 분해용기 : PFA 또는 PTFE 용기

3.1.3 부피 플라스크 : 25, 100 mL

3.1.4 주사기 여과지 : 0.45 μm 의 나일론 또는 테플론

3.1.5 피펫 : 5.0, 10.0, 25.0, 50.0 mL

3.1.6 배기후드

시료의 산 분해 등에서 발생하는 위해성 증기로부터 실험자를 보호하기 위한 배기 장치

3.2 시료분석을 위한 장치 및 기구

3.2.1 유도결합플라즈마방출분광계 : 유도결합 아르곤 플라즈마분광광도계 1식

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

별도의 언급이 없으면 시약은 유해금속 측정용 및 분석용을 사용한다.

4.1.1 질산 (HNO_3 , 비중 20 °C에서 약 1.41)

4.1.2 염산 (HCl , 비중 20 °C에서 약 1.18)

4.1.3 혼합산 (5.55 % HNO_3 / 16.75 % HCl)

물 500 mL에 질산 55.5 mL와 염산 167.5 mL를 녹이고, 최종 부피를 1 L가 되도록 묽힌 용액

4.1.4 혼합산용액 (3 % HNO_3 / 8 % HCl)

혼합산(5.55 % HNO_3 / 16.75 % HCl)용액을 2 배로 묽힌 용액

4.2 표준용액

4.2.1 비소표준원액(1 mg/mL)

소급성이 입증된 5 % 질산매질의 표준용액을 이용한다.

4.2.2 비소표준용액(10 µg/mL)

비소표준원액(1 mg/mL) 10 mL를 1000 mL 부피 플라스크에 취하고 (1+1)질산 10 mL를 가한 후 물로 눈금까지 채운다.

4.2.3 비소표준용액(1 µg/mL)

비소표준용액(10 µg/mL) 10 mL를 100 mL 부피 플라스크에 취하고 질산(1+1) 1 mL를 가한 후 물로 눈금까지 채운다. 이 용액은 사용할 때마다 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 채취위치 및 채취점의 선정

5.1.1 채취위치의 선정

ES 01115 3.0 규정에 따른다.

5.1.2 채취점의 선정

ES 01115 2.0 규정에 따른다

5.2 시료채취장치

5.2.1 입자상 비소 화합물

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

5.2.1.2 고용량 공기시료채취기는 ES 01115 5.1에 규정한 것을 사용한다.

5.2.1.3 저용량 공기시료채취기는 ES 01115 5.2에 규정한 것을 사용한다.

5.3 시료채취

5.3.1 입자상 비소 화합물의 시료 채취방법

5.3.1.1 ES 01115 5.0을 이용한다.

5.3.1.2 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.

5.3.1.3 단, 대기 중의 비소 농도와 측정당시의 기상조건을 고려하여 채취기간을 결정할 수도 있다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 내부정도관리

6.1.1 방법검출한계 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(limit of quantitation)가 된다.

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 매질

의 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 결정계수(R²)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

방법바탕시료(method blank)는 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 시료군 당 1회 실시하여야 한다.

6.1.6 필요한 경우 기체상 수소화 비소의 채취 시 흡수 효율을 표준기체를 이용한 별도의 실험을 통해 확인할 수 있으며, 흡수된 수소화 비소 측정의 정확도는 시료와 동일한 방법으로 전처리 및 분석하여 확인할 수 있다.

7.0 분석절차

7.1 시료의 전처리

ES 01102 2.2를 따른다.

7.2 측정방법

7.2.1 7.1 에서 조제한 시료용액을 유도결합플라즈마분광법에 따라 플라즈마 토치 중에 분무하여, 파장 193.696 nm에서의 발광세기를 측정한다.^{[1][2]}

[1] 염의 농도가 높은 시료용액에서 검정곡선법이 적용되지 않을 때는 표준물 첨가법을 사용하는 것이 좋다. 다만 이때 시료용액의 종류에 상관없이 바탕시험값 보정을 할 필요가 있다.

[2] 고차 스펙트럼선이 사용가능한 장치에서는 고차 스펙트럼선을 사용해 측정하면 좋다. 또한 정밀

7.2.2 바탕시험액을 시료용액과 동일하게 7.2.1의 조작을 하여 발광세기를 측정하고 시료용액에서 얻은 발광세기를 보정한다.

7.2.3 보정된 시료용액의 발광세기를 이용하여 미리 작성된 검정곡선에서 비소농도를 구한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 비소표준용액(1 µg/mL) 1 ~ 20 mL을 100 mL 부피 플라스크에 단계적으로 취하고, 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 물을 눈금까지 가한다. 이 용액에 대해 7.2.1의 조작을 행한다.

7.3.2 별도로 물에 대해 검정곡선 작성에 사용한 표준용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 뒤, 7.2.1의 조작을 행해, 표준용액에 대해 얻은 발광세기를 보정하고, 비소의 농도와 발광세기와의 관계선을 작성한다.

7.3.3 검정곡선은 반드시 시료용액을 측정할 때에 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 비소농도의 계산방법

환경대기 중의 비소 농도는 0 °C, 760 mmHg로 환산한 공기 1 m³ 중 비소의 mg 수로 나타낸다.

8.1.1 입자상 비소농도

7.2.3에서 측정된 시료용액 중의 비소농도로부터 다음 (식 4)에 의해 대기 중의 입자상 비소농도를 산출한다.

$$C = C_S \times V_f \times \frac{A_U}{A_E} \times \frac{1}{V_s} \times 1000 \quad (\text{식 4})$$

여기에서, C : 표준상태에서 건조한 대기 중의 입자상 비소농도 (mg/m³N)

C_S : 7.2.3에서 구한 시료 용액 중의 비소농도 (µg/mL)

V_f : 7.1에서 조제한 시료 용액의 최종부피 (mL)

도, 정확도를 확인하려면 다른 파장을 사용해도 좋다.

A_U : 시료채취에 사용한 여과지의 총 면적 (cm^2)

A_E : 7.1에서 시료용액 제조를 위해 분취한 여과지의 면적 (cm^2)

V_S : 5.3에서 채취한 표준상태에서의 건조한 대기기체 채취량(m^3N)

8.2 결과의 표시

비소 농도 측정 결과는 유효숫자 세 자리까지 구하고, 결과는 두 자리로 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 환경부, 대기오염공정시험법, 1996

9.2 JIS K 0083, “Method for determination of metals in flue gas”, 일본 규격협회, (2002)

9.3 USEPA, Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air (Method IO-3), (1999).

9.4 Standard Method (18th) 3500-As, “Arsenic”, American Public Health Association.

9.5 Standard Method (18th) 3114-“Metals by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry”, American Public Health Association

9.6 EPA Method 206.3, “Determination of Arsenic by Gaseous Hydride Generation and AAS”. (1974)

9.7 EPA METHOD 29, “Determination of Metals Emissions from Stationary Sources”, (2000)

9.8 EPA METHOD 108, “Determination of Particulate and Gaseous Arsenic emissions”, (2000)

10.0 부록

표 1. 유도결합플라즈마분광법의 측정파장, 감도 및 방법검출한계*

원소	측정파장 (nm)	감도 ($\mu\text{g/mL}$)	최대정량농도 ($\mu\text{g/mL}$)	방법검출한계(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", US EPA (1999)

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

원소	최소검출한계(ng/m^3)						
	FAA	GFAA	XRD	ICP	ICP/MS	PIXE	NAA
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", US EPA (1999)