

환경대기 중 금속 화합물 - 원자흡수분광법

2016

(Metals in Ambient Air-Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험방법은 대기 중의 금속 농도 측정 방법을 규정하는데 그 목적이 있다.

1.1.2 구리, 납, 니켈, 아연, 철, 카드뮴, 크롬을 원자흡수분광법에 의해 정량하는 방법으로, 시료 용액을 직접 공기-아세틸렌 불꽃에 도입하여 원자화 시킨 후, 각 금속 성분의 특성파장에서 흡광세기를 측정하여 각 금속 성분의 농도를 구한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 대기 중 입자상 형태로 존재하는 금속 (구리, 납, 니켈, 아연, 철, 카드뮴, 크롬) 및 그 화합물의 분석방법에 대하여 규정한다. 입자상 금속화합물은 고용량 공기시료채취기 (high volume air sampler)법 및 저용량 공기시료채취기 (low volume air sampler)법을 이용하여 여과지에 채취한다. 여과지를 전처리 한 후, 각 금속 성분의 분석농도를 구하고, 에어샘플러의 채취 유량에 따라 대기 중 각 금속 성분의 농도를 산출한다.

1.2.2 원자흡수분광법을 이용한 각 금속의 측정과장, 정량범위, 정밀도 및 방법검출한계는 표 1과 같다.

표 1. 원자흡수분광법의 측정파장, 정량범위, 정밀도 및 방법검출한계

측정 금속	측정파장 (nm)	정량범위 (mg/L)	정밀도 (%RSD)	방법검출한계 (mg/L)
Cu	324.8	0.05 ~ 20	3 ~ 10	0.015
Pb	217.0/283.3	0.2 ~ 25	2 ~ 10	0.06
Ni	232.0	0.2 ~ 20	2 ~ 10	0.06
Zn	213.8	0.01 ~ 1.5	2 ~ 10	0.003
Fe	248.3	0.5 ~ 50	3 ~ 10	0.15
Cd	228.8	0.04 ~ 1.5	2 ~ 10	0.012
Cr	357.9	2 ~ 20	2 ~ 10	0.6

1.3 간섭물질

1.3.1 광학적 간섭

분석하고자 하는 금속과 근접한 파장에서 발광하는 물질이 존재하거나, 측정파장의 스펙트럼이 넓어질 때, 이온과 원자의 재결합으로 연속 발광할 때 또는 분자띠 발광 시에 발생할 수 있다.

광학적 간섭은 측정에 사용하는 스펙트럼이 다른 인접선과 완전히 분리되지 않아 파장 선택부의 분해능이 충분하지 않기 때문에 검정곡선의 직선영역이 좁고 구부러져 측정감도 및 정밀도가 저하된다. 이 경우 다른 파장을 사용하여 다시 측정하거나 표준물질첨가법을 사용하여 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.2 물리적 간섭

시료의 분무 시, 시료의 점도와 표면장력의 변화 등의 매질효과에 의해 발생한다. 시료를 희석하거나, 표준물질첨가법을 사용하여 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.3 화학적 간섭

화학적 간섭은 플라즈마 중에서 이온화하거나, 공존물질과 작용하여 해리하기 어려운

화합물이 생성되는 경우 발생할 수 있다. 이온화로 인한 간섭은 분석대상 원소보다 이온화 전압이 더 낮은 원소를 첨가하여 측정원소의 이온화를 방지할 수 있고, 해리하기 어려운 화합물을 생성하는 경우에는 용매추출법을 사용하여 측정원소를 추출하여 분석하거나 표준물질첨가법을 사용하여 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.4 시료 내 납, 카드뮴, 크롬의 양이 미량으로 존재하거나 방해물질이 존재할 경우, 용매추출법을 적용하여 정량할 수 있다.

1.3.5 니켈 분석 시 다량의 탄소가 포함된 시료의 경우, 시료를 채취한 여과지를 적당한 크기로 잘라서 자기도가니에 넣어 전기로를 사용하여 800 °C에서 30분 이상 가열한 후 전처리 조작을 행한다. 또한 카드뮴, 크롬 등을 동시에 분석하는 경우에는 500 °C에서 2 ~ 3 시간 가열한 후 전처리 조작을 행한다.

1.3.6 아연 분석 시 213.8 nm 측정파장을 이용할 경우 불꽃에 의한 흡수 때문에 바탕선 (baseline)이 높아지는 경우가 있다.

1.3.7 철 분석 시 니켈, 코발트가 다량 존재할 경우 간섭이 일어날 수 있다. 이 때 검정곡선용 표준용액의 매트릭스를 일치시키고 아세틸렌/아산화질소 불꽃을 사용하여 분석하거나, 흑연로원자흡수분광법을 이용하여 간섭을 최소화 시킬 수 있다. 규소(Si)를 다량 포함하고 있을 때는 0.2 % 염화칼슘 (CaCl_2 , calcium chloride) 용액을 첨가하여 분석하고, 유기산 (특히 시트르산)이 다량 포함되어 있을 때는 0.5 % 인산을 가하여 간섭을 줄일 수 있다.

1.3.8 카드뮴 분석 시 알칼리금속의 할로젠화물이 다량 존재 하면 분자흡수, 광산란 등에 의해 양의 오차가 발생한다. 이 경우에는 미리 카드뮴을 용매추출법으로 분리하거나 바탕시험값 보정을 실시한다.

1.3.9 크롬 분석 시 아세틸렌-공기 불꽃에서는 철, 니켈 등에 의한 방해를 받는다. 이 경우 황산나트륨, 황산칼륨 또는 이플루오린화수소암모늄을 1 % 정도 가하여 분석하거나, 아세틸렌-아산화질소 불꽃을 사용하여 방해를 줄일 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 감도

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

2.2 표준원액

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

2.3 표준용액

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

2.4 매질 효과

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

2.5 원자 흡수 (atomic absorption)

바닥상태의 원자가 높은 전자에너지 준위를 갖는 들뜬상태로 될 때 소요되는 전자기복사선의 흡수를 의미한다.

2.7 바탕시험값 보정 (background correction)

바탕선 보정이라고도 한다. 시료매질 중의 측정 성분 이외의 분자형태의 화학종이 광

원에서 방출되는 빛을 산란 또는 흡수함으로써 일어나는 바탕시험값을 보정한다. 바탕 시험값을 보정하지 않으면 분석결과에 큰 오차요인이 될 수 있다. 표준용액과 바탕 시험용액의 매질을 시료조성과 일치시켜 주는 방법을 이용하거나 적절한 방법을 이용하여 보정해 주어야 한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 여과지 무게측정용 장치 및 기구

3.1.1 분석용 미량저울

0.1 mg 이상의 측정 가능한 저울

3.1.2 핀셋

평평한 모서리를 지닌 여과지 운반용 핀셋

3.1.3 일회용 장갑

손으로 인한 오염 방지 및 유독한 부식성 물질 접촉을 막기 위한 내산 재질의 일회용 장갑

3.2 시료 전처리용 장치 및 기구

3.2.1 산분해법

3.2.1.1 둥근바닥 플라스크

250 mL 용량, 갈아맞춤형

3.2.1.2 부피플라스크

200, 250 mL 용량

3.2.1.3 볼콘덴서

300 mL , 갈아맞춤형

3.2.1.4 피펫

10 mL 부피 채취용

3.2.1.5 여과지

5종 A 또는 5종 B

3.2.1.6 여과장치

흡입여과장치 또는 일회용 테플론 주사기 필터

3.2.1.7 물중탕기

온도조절이 가능하고 자석교반기가 설치된 것

3.2.1.8 초음파 추출기

3.2.1.9 깔대기

3.2.2 마이크로파 산분해법

3.2.2.1 마이크로파 산분해장치

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

3.2.2.2 테플론 분해용기

산에 안전한 PFA (poly fluoroalkoxy) 또는 PTFE (polytetrafluoroethylene) 재질의 전용 용기

3.2.2.3 부피플라스크

25, 100 mL 용량

3.2.2.4 피펫

5, 10, 25 mL 부피 채취용

3.2.2.5 주사기 필터

공극 크기 0.45 μm 의 나일론 또는 테플론 재질의 일회용 필터

3.2.3 회화법

3.2.3.1 자기도가니

20 ~ 30 mL 용량

3.2.3.2 백금도가니

20 ~ 30 mL 용량

3.2.3.3 전기로

500°C 이상 강열 (ignition)이 가능한 전기가열로

3.2.3.4 부피플라스크

50 mL 용량

3.2.3.5 피펫

5, 25 mL 부피 채취용

3.2.4 용매추출법

3.2.4.1 비커

1 L 용량

3.2.4.2 피펫

5, 10, 25 mL 부피 채취용

3.2.4.3. 분별깔때기

1 L 용량

[주1] 금속 분석용 유리기구(는) 붕규산 유리기구 (borosilicate glass)를 사용하며, 세제를 이용하여 세척 후, 사용 전에 (1+1)질산에 4 시간 이상 담그고 증류수로 2 번 이상 행군다.

3.2.5 흡 후드

시료의 산 분해 등에서 발생하는 위해성 증기 배기 장치

3.3 시료 분석용 장치 및 기구

3.3.1 원자흡수분광광도계

원자흡수분광광도 분석용 1식

3.3.2 속빈 음극램프

원자흡수분광법에 의한 금속원소 분석용

3.3.3 부피플라스크

100 mL 용량

3.3.4 피펫

5, 10, 25 mL 부피 채취용

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시료 전처리용 시약

별도의 언급이 없으면 시약은 유해금속 측정용 및 분석용을 사용한다.

4.1.1 질산 - 과산화수소법

4.1.1.1 질산 (HNO_3 , nitric acid, 분자량:63.02)

4.1.1.2 과산화수소 (H_2O_2 , hydrogen peroxide, 분자량:34.02, 순도 30%)

4.1.1.3 (1+1)질산

질산과 물을 부피비가 1:1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.1.4 (1+4)질산

질산과 물을 부피비가 1:4가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.1.5 (2+98)질산

질산과 물을 부피비가 2:98이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2 질산 - 염산혼합액에 의한 초음파 추출법

4.1.2.1 1.03 M 질산 (HNO_3 , nitric acid, 분자량:63.02)

60 % 질산 78.38 mL에 물을 채워 1 L로 한다.

4.1.2.4 2.23M 염산 (HCl , hydrochloric acid, 분자량:36.45, 순도 36.5 ~ 38%)

35 % 염산 196.87 mL에 물을 채워 1 L로 한다.

4.1.3 마이크로파 산분해법

4.1.3.1 질산 (HNO_3 , nitric acid, 분자량:63.02)

4.1.3.2 염산 (HCl , hydrochloric acid, 분자량:36.45, 순도 36.5 ~ 38%)

4.1.3.3 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 묽힌다.

4.1.3.4 혼합산 용액 (3% HNO_3 / 8% HCl)

4.1.3.3의 용액을 2 배로 묽힌다.

4.1.4 회화법

4.1.4.1 탄산나트륨 (Na_2CO_3 , sodium carbonate, 분자량:106.0, 순도 99%)

4.1.4.2 플루오린화수소 (HF , hydrogen fluoride, 분자량:20.01, 순도 48%)

4.1.4.3 황산 (H_2SO_4 , sulfuric acid, 분자량:98.0 순도 98%)

4.1.4.4 질산 (HNO_3 , 분자량:63.02, 순도 70%)

4.1.4.5 (1+2)황산,

황산과 물을 부피비가 각각 1:2가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.4.6 (1+3)황산

황산과 물을 부피비가 각각 1:3이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.4.7 (1+1)질산

질산과 물을 부피비가 1:1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.4.8 과산화수소 (H_2O_2 , hydrogen peroxide, 분자량:34.02, 순도 30 %)

4.1.4.9 질산나트륨 (NaNO_3 , sodium nitrate, 분자량:84.99, 순도 99 %)

4.1.5 용매추출법

4.1.5.1 다이에틸다이티오카바민산 추출법

4.1.5.1.1 구연산이암모늄 용액 (100g/L)

구연산이암모늄 ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$, ammonium citrate, 분자량:226.19) 10 g을 물 약 80 mL에 녹인다. (1+1)암모니아수를 떨어뜨려서 pH를 약 9로 조절한 다음, 물을 가하여 100 mL로 만들어 준다. 이것을 분별깔때기에 옮겨 담고 디티존·클로로포름용액(0.05 g/L) 소량을 가한 다음 잘 흔들어 섞고 정치하여 클로로포름 층을 분리한다. 이 조작을 클로로포름 층이 녹색을 계속 유지할 때까지 반복한다. 다음에 클로로포름 5 ~ 10 mL를 가하고 잘 흔들어 섞은 다음 정치하여 클로로포름 층을 분리한다. 물 층을 마른 여과지로 여과해서 클로로포름의 작은 입자를 제거한다.

4.1.5.1.2 브로모티몰블루 용액 (1 g/L)

브로모티몰블루 ($C_{27}H_{28}Br_2O_5S$, bromothymol blue) 0.1 g을 에탄올에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5.1.3 다이에틸다이티오카바민산나트륨 용액 (10 g/L)

다이에틸다이티오카바민산나트륨·3수화물 ($((C_2H_5)_2NNaCS_2 \cdot 3H_2O$, sodium diethyldithiocarbamate trihydrate, 분자량:225.30) 1 g을 물에 녹여 100 mL로 한다. 찬 곳에 보관하여야 하며 장기간 보관할 수 없으므로 사용할 때에 조제한다.

4.1.5.1.4 아세트산부틸 ($CH_3CO_2(CH_2)_3CH_3$, butyl acetate)

4.1.5.2 디티존클로로폼 추출법

4.1.5.2.1 구연산이암모늄 용액 (100 g/L)

4.1.5.1.1에 따른다.

4.1.5.2.2 염산하이드록실아민 용액 (100 g/L)

염산하이드록실아민 ($NH_2OH \cdot HCl$, hydroxylamine hydrochloride, 분자량:69.49) 10 g을 물에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5.2.3 티몰블루 용액 (1g/L)

티몰블루 ($C_{27}H_{30}O_5S$, thymol blue) 0.1 g을 에탄올 90 mL에 녹이고 물을 가하여 100 mL로 한다.

4.1.5.2.4 (1+1) 암모니아수

암모니아와 물을 부피비가 각각 1:1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.5.2.5 (1+100) 암모니아수

암모니아와 물을 부피비가 각각 1:100이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.5.2.6 디티존·클로로폼 용액 (0.3 g/L)

새로 정제한 디티존 (다이페닐티오카바존, $C_{13}H_{12}N_4S$, diphenylthiocarbazone) 0.3 g을 클로로폼에 녹여 1 L로 한다.

4.1.5.2.7 (2+98)염산

염산과 물을 부피비가 각각 2:98이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.5.3 트라이옥틸아민 추출법

4.1.5.3.1 과망간산칼륨 용액 (3 g/L)

과망간산칼륨 ($KMnO_4$, potassium permanganate, 분자량:158.03) 0.3 g을 물에 녹여서 100 mL로 한다.

4.1.5.3.2 (1+2)황산

황산과 물을 부피비가 각각 1:2가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.5.3.3 트라이옥틸아민아세트산부틸 용액 (3 g/L)

트라이옥틸아민 ($((CH_3(CH_2)_7)_3N$, trioctylamine, 분자량:353.68) 0.3 g을 아세트산부틸에 녹여서 100 mL로 한다.

4.1.5.3.4 아세트산부틸 ($CH_3CO_2(CH_2)_3CH_3$, Butyl acetate)

4.1.6 원자흡수분광광도계용 기체

4.1.6.1 가연성 기체 : 아세틸렌 (C_2H_2)

4.1.6.2 조연성 기체 : 공기 또는 아산화질소 (N_2O)

4.2 표준용액

4.2.1 구리 표준용액

4.2.1.1 구리 표준원액 (1 mg Cu/mL)

금속구리 (순도 99.9% 이상) 1 g을 취하여 (1+2)질산 30 mL를 가하고 서서히 가열하여 녹인다. 여기에 황산 1 mL를 가하고 황산 백연이 날 때까지 가열한 후 냉각하여, 1 L 부피플라스크에 옮기고 물로 표시선까지 채운다.

4.2.1.2 구리 표준용액 (0.01 mg/mL)

4.2.1.1의 구리 표준원액 10 mL를 취하여, 1 L 부피플라스크에 넣고 물로 표시선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.2.2 납 표준용액

4.2.2.1 납 표준원액 (0.1 mg/mL)

질산납 ($Pb(NO_3)_2$, lead nitrate) 0.16 g을 물에 녹이고 (1+1)질산 1 mL를 가한 다음 1 L 부피플라스크에 넣고 물을 표시선까지 가한다.

4.2.2.2 납 표준용액 (0.01 mg/mL)

납 표준원액 (0.1 mg/mL) 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고, 물을 표시선까지 가한다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.3 니켈 표준용액

4.2.3.1 니켈 표준원액 (0.1 mg/mL)

금속니켈 (순도 99.9% 이상) 0.1 g을 달아 (2+1)염산 20 mL와 과산화수소(30%) 5 mL에 녹인 후 1 L 부피플라스크에 옮겨 넣고 물로 표시선까지 채운다.

4.2.3.2 니켈 표준용액 (0.01 mg/mL)

니켈 표준원액 (0.1 mg Ni/mL) 100 mL를 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 물을 표시선까지 채운다. 이 용액은 사용 시에 조제한다.

4.2.4 아연 표준용액

4.2.4.1 아연 표준원액 (0.1 mg/mL)

금속아연 (순도 99.9% 이상) 0.1 g을 달아 (1+3)염산 5 mL에 녹인 후 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 물을 표시선까지 채운다.

4.2.4.2 아연 표준용액 (0.01 mg/mL)

아연 표준원액 100 mL를 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고, 물을 가하여 표시선까지 채운다. 이 용액은 항상 사용 시에 새로 조제한다.

4.2.5 철 표준용액

4.2.5.1 철 표준원액 (1 mg/mL)

금속 철 (순도 99.9% 이상) 1 g을 달아 6 N 질산 50 mL에 녹이고, 1 L 부피플라스크에 넣어 2% (V/V) 질산으로 표시선까지 채운다. 또는 원자흡수분광광도용 철 표준용액 1.0 mg/mL를 사용한다.

4.2.5.2 철 표준용액 (0.1 mg/mL)

철 표준원액 (1.0 mg/mL)을 2 % (V/V) 질산으로 10 배 묽힌다.

4.2.5.3 철 표준용액 (0.01 mg/mL)

철 표준용액 (0.1 mg Fe/mL)을 2 % (V/V) 질산으로 10 배 묽힌다. 이 용액은 항상 사용 시에 새로 조제한다.

4.2.6 카드뮴 표준용액

4.2.6.1 카드뮴 표준원액 (0.1 mg/mL)

카드뮴 (99.9 % 이상) 0.100 g을 (1+10)질산 50 mL에 녹이고 가열하여 산화질소 기체를 증발시킨 다음 식혀서 1 L 부피플라스크에 넣고 물로 표시선까지 채운다. 또는 원자흡수분광광도용 카드뮴 표준용액 1 mg/mL을 10 배로 묽혀 사용한다.

4.2.6.2 카드뮴 표준용액 (0.01 mg/mL 또는 0.001 mg/mL)

카드뮴 표준원액 (0.1 mg Cd/mL)을 분취하여 0.01 mg/mL 또는 0.001 mg/mL을 만든다. 이 용액은 사용 시에 항상 새로 조제한다.

4.2.7 크롬 표준용액

4.2.7.1 크롬 표준원액 (1 mg/mL)

다이크롬산칼륨 ($K_2Cr_2O_7$, potassium dichromate) 0.283 g을 물에 녹여서 100 mL로 한다. 경질 유리병에 보존한다.

4.2.7.2 크롬 표준용액 (0.1 mg/mL)

크롬 표준원액 (1 mg/mL)을 물로 정확하게 10 배로 묽게 한다. 이 용액은 사용 시에 항상 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취 위치 및 채취점의 선정

5.1.1 채취 장소 및 위치의 선정

채취장소 및 위치의 선정은 ES 01115 2.2에 따르며 그 부근의 오염도를 대표할 수 있고 특정한 발생원이나 자동차 등의 영향을 직접적으로 받지 않는 곳을 선정한다.

5.1.2 채취 지점 수

ES 01115 2.1에 따른다.

5.2 시료채취 장치 및 시료채취

5.2.1 ES 01115 시료채취방법 4.1.2 및 4.2.2에 따라 채취한다. 유리섬유, 석영섬유, 나이트로셀룰로스, 테플론, 폴리스타이렌, 멤브레인 재질의 여과지를 사용하여 고용량 공기시료채취기 (high volume air sampler) 또는 저용량 공기시료채취기 (low volume air sampler)로 채취한다.

5.2.2 고용량 공기시료채취기 (high volume air sampler)를 사용할 경우의 시료채취 시간은 24 시간을 원칙으로 하고, 저용량 공기시료채취기 (low volume air sampler)를 사용할 경우에는 3일 ~ 7일간 연속 채취하는 것을 원칙으로 하나, 대기 중의 금속 농도와 측정 당시의 기상조건을 고려하여 채취기간을 결정할 수 있다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 내부정도관리

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계

시료채취용 여과지에 각 실험실의 정량하한값과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을

첨가한 여과지 시료를 7개 준비하여 각 시료를 7.0 의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 산출된 방법검출한계는 표1에서 제시한 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.1.2 실험실의 정밀도 및 정확도

실험실의 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 시료채취용 여과지에 일정량의 표준물질을 첨가 (정량범위 하한값의 1 ~ 5배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0 과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정값들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정 평균값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 산출한다.

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

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

여기서, s : 표준편차

X_i : 알고 있는 농도

X_m : 평균 측정값

이와 같이 측정했을 때 상대표준편차는 10 % 이내, 회수율은 80 ~ 120 % 이내이어야 한다.^[1] 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4 회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.1.3 검정곡선의 작성 및 검증

[1] 단 크롬의 경우, 인증표준물질의 분석 시, 시료 전처리과정에서의 낮은 추출 효율에 기인하여 회수율이 낮게 보고된 바 있다. 그러나 표준용액을 통한 크롬의 회수율은 90 % 이상으로 보고되었다.

검정곡선은 7.2 의 절차에 따라 작성한다. 검정곡선 작성용 표준용액을 정량범위 내 3 ~ 5 개 농도로 제조하여 분석한다. 얻어진 검정곡선의 직선성 결정계수 (r^2)가 0.99 이상, 또는 감응계수 (response factor)의 상대표준편차가 10 % 이내 이어야 하며, 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

시료분석 과정 중, 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 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 검정곡선 작성용 표준용액은 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.1.4 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료 (method blanks)는 오염되지 않은 시료채취용 여과지를 7.0 의 절차와 동일한 방법으로 전처리 · 분석한 시료로서, 시료에서의 발광값을 방법바탕시료의 흡광값으로 보정해 준다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.1.5 이중시료의 측정

이중시료의 측정은 현장이중시료 (field duplicates) 또는 여과지이중시료 (filter duplicates)를 이용해 실시할 수 있다. 현장이중시료는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 20개의 시료마다 1 개의 시료를 추가 채취하여 분석하는 것이 바람직하다. 여과지이중시료는 시료 채취된 여과지를 균일하게 분취한 시료로서, 두 시료간의 측정값의 상대편차율 (RPD, relative percent difference)는 15% 이하이어야 한다.

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

여기서, X_1, X_2 : 이중시료의 측정값

X_m : 이중시료간의 측정값 평균

6.1.6 내부정도관리 주기

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

7.0 분석절차

7.1 전처리 방법

표 2. 금속별 시료 전처리 방법 비교

전처리법		적용 가능한 금속
산분해법	질산 - 과산화수소법	구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 크롬 ^[2]
	질산 - 염산혼합액에 의한 초음파 추출법	구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 크롬 ^[2]
	마이크로파산분해법	구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 크롬 ^[2]
	회화법	구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 크롬 ^[3]
	다이에틸다이티오카바민산 또는 디티존-톨루엔 추출법	납, 카드뮴
용매추출법	트라이옥틸아민법	크롬

7.1.1 산분해법

7.1.1.1 질산-과산화수소법

[2] [주3] 참고

[3] 회화법은 크롬에 대해 효과적인 전처리방법으로 보고되었으나, 플루오린화수소는 호흡, 피부접촉 시 유독하므로 안면보호대, 내부식성 장갑 등의 개인 보호장구를 필수적으로 구비하여야 한다.

시료를 채취한 여과지를 적당한 크기로 잘라서 250 mL의 둥근바닥 플라스크에 넣는다. 여기에 (1+1)질산 60 mL와 과산화수소 10 mL를 가한 다음 불콘덴서를 연결하고 물중탕에서 1 ~ 2 시간 환류 가열한다. 방치하여 냉각하고 과산화수소 10 mL씩을 2회에 걸쳐 가한다. 냉각 후 불콘덴서를 물로 씻고 상층액을 가만히 따라 여과지 5A를 써서 거른다. 뜨거운 물 30 mL를 플라스크에 가하고 물중탕 중에서 5 ~ 10 분간 가열하고 이것을 앞에서 사용한 여과지를 써서 거른다. 이 조작을 반복하고 다시 따뜻한 (2+98)질산으로 여과지를 씻는다. 여과용액과 씻은 액을 물중탕 중에서 가열 증발시켜 건조되지 않을 정도로 농축^[4]한다. 여기에 (1+4)질산 10 mL를 가하고 물중탕 중에서 가열하여 녹이고 식힌 후 250 mL 부피플라스크에 옮기고 (2+98)질산으로 표시선까지 채운다.

7.1.1.2 질산-염산혼합액에 의한 초음파 추출법

[주2] 휘발성 물질인 비소는 대기 중으로 방출될 우려가 있으므로 다른 전처리 방법 사용

7.1.1.2.1 시료^[5]를 채취한 여과지를 적당한 크기로 잘라서 100 mL의 비커에 넣고 1.03M 질산과 2.23M 염산의 혼합액(1:1)을 30 mL 가한 다음 sealing film으로 비커 뚜껑을 덮는다.

7.1.1.2.2 초음파 추출기에 100 °C 물을 7.1.1.2.1의 비커의 시료액 높이만큼 채운 다음 초음파 추출기의 출력 28kHz로 2시간 동안 추출한다.

7.1.1.2.3 초음파 처리가 끝나면 비커를 꺼내어 식힌 다음 여과지(5A)를 올려 놓은 깔대기를 이용하여 비커 속의 시료용액을 여과한다.

7.1.1.2.4 증류수로 최종액량이 100 mL가 되도록 여과지를 행구어 주어 최종액량은 100mL 메스플라스크에 옮긴다. 이때 최종액의 질산-염산농도는 질산 0.31M 질산 + 0.67M 염산(1:1)로 된다.

7.1.1.2.5 별도로 공 여과지에 대하여 7.1.1.2.1~7.1.1.2.4와 같은 조작을 하여 바탕시

[4] 분석 시 산의 농도에 의한 영향이 무시되는 경우에는 증발 농축을 생략하고 식힌 후 물로서 250 mL로 한다.

[5] 흡입구로부터 여과지까지의 관의 내면에 붙은 것도 적당한 방법으로 시료 용액에 포함하도록 한다.

험 용액으로 한다.

7.1.1.3 마이크로파 산분해법

7.1.1.3.1 시료를 채취한 여과지를 깨끗이 세척한 세라믹 가위 또는 유리 재질 형판을 사용하여 분석에 필요한 만큼의 크기로 자른다. 자른 여과지를 조각으로 잘게 자르고 비닐장갑이나 플라스틱 핀셋을 사용하여 자른 여과지를 테플론 용기로 옮긴다. 피펫으로 5.5 % 질산 / 16.7 % 염산 혼합산 용액 10.0 mL를 가하여, 혼합산 용액이 여과지를 완전히 덮도록 한다. 이때 마이크로파 산분해용 용기는 사용 전에 미리 진한 질산 (약 10 mL)으로 세척하고 비이온성 세제로 씻어낸 다음, 다시 증류수로 세척한 후 사용한다.

7.1.1.3.2 동일한 방법으로 12 개 (마이크로파 분해장치의 용량에 따름)의 시료를 각각의 테플론 용기에 넣은 후 마개를 단단히 닫는다. 이때 12 개 중 1 개의 용기에는 사용하지 않은 여과지와 혼합산 용액 10.0 mL를 가하여 분석용 바탕시험용액으로 사용한다. 12 개의 용기를 마이크로파 분해장치의 회전반에 고정하고, 1200 W 세기로 마이크로파를 10 분간 상승시켜 180 °C 에서 10 분간 유지한다(단, 용기의 수가 12 개 미만일 때는 마이크로파 세기를 1 개당 약 5 % 의 비율로 줄여서 조사함). 마이크로파 조사가 끝나면 압력을 낮추고 용기를 상온으로 냉각시킨다.

7.1.1.3.3 볼텍스 믹서에서 2 ~ 3 분간 혼합한 후 나일론 또는 테플론 주사기 필터 (0.45 µm)를 사용하여 25 mL 부피플라스크에 여과한다. 다시, 3 % 질산 / 8 % 염산 용액 5 mL로 테플론 용기를 세척하여 주사기 필터로 여과한 후 위의 여과용액과 합친다. 그리고 물을 사용하여 최종 부피가 25 mL가 되도록 부피플라스크에서 묽힌다. 이때 시료 용액의 산농도는 3 % 질산 / 8 % 염산이다.

7.1.1.4 회화법

7.1.1.4.1 시료^[6]를 채취한 여과지를 적당한 크기로 자르고, 자기도가니에 넣은 다음, 전기로^[7]를 써서 500 °C에서 회화^[8]한 다음 백금도가니에 옮겨 넣는다. 여기에 (1+3)황

[6] 흡입구로부터 여과지까지의 관의 내면에 붙은 것도 적당한 방법으로 시료 용액에 포함하도록 한다.

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

산 몇 방울과 플루오린화수소 (HF, hydrogen fluoride) 20 mL를 가하고 통풍실 안에서 가열판위에 올려놓고 극히 서서히 가열한다. 황산의 흰 연기가 발생하기 시작하면 온도를 올려서, 황산의 흰 연기가 없어질 때까지 가열한다. 방치하여 냉각한 후 (1+3) 황산 1 ~ 2 방울과 플루오린화수소 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 방치하여 냉각한다.

7.1.1.4.2 용융제로서 탄산나트륨 (Na_2CO_3 , sodium carbonate) 2 g과 질산나트륨 (NaNO_3 , sodium nitrate) 0.1 g을 가한 다음 서서히 온도를 올려서 강열하여 녹이며, 이따금 도가니를 흔들어서 내용물을 잘 섞고 약 20 분간 용해 조작을 계속한다. 방치하여 냉각한 내용물을 백금도가니와 함께 200 mL 비커에 옮겨 넣고 소량의 온수를 가하여 물중탕에서 가열, 추출한다.^{[9][10]}

[주 3] 크롬의 경우, 삼산화이크롬 (Cr_2O_3)은 단단한 결정 구조를 가지며 산에 강한 저항력을 지닌다. 이러한 물질이 존재할 때, 시료의 전처리법으로 회화법을 사용하는 것이 바람직하며, 회화법으로도 시료의 완전한 용출은 이루어지지 않을 수 있다.

7.1.2 용매추출법 [11][12]

7.1.2.1 다이에틸다이티오카바민산 추출법

시료 중 납, 카드뮴의 양이 미량으로 존재하거나 방해물질이 존재할 경우 7.1.1의 분해법으로 처리한 시료를 사용하여 아래의 조작을 한다.

7.1.2.1.1 7.1.1에서 조제한 시료 용액 적당량 (납 또는 카드뮴으로서 0.02 mg 이하)을 200 mL 분별깔때기에 취한다.

[8] 시료 중에 유기물과 유리 탄소를 거의 함유하지 않는 경우는 이 조작을 생략하여도 좋다.

[9] 역류방지기에 크롬이 붙어있는 경우에는 온수와 (1+1)질산 몇 방울로서 추출하여 거르고 세척하여 자기도가니에 옮겨 거의 건조될 때까지 농축한 다음 시료 용액에 가한다.

[10] 분해가 어려운 시료를 녹일 때에는 먼저 쓴 용제에 다시 무수 붕산나트륨 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Sodium borate) 0.2 g 정도를 가한다.

[11] 시료 용액 중 다량의 아연, 구리 등이 함유되어 있을 때는 트라이옥틸아민 (trioctylamine)의 4-메틸-2-펜타논 (4-methyl-2-pentanone) 용액으로 추출하여 분석 용액으로 한다.

[12] 납 분석 시, 방해물질 (Ca^{2+} , 고농도 SO_4^{2-} 등)이 존재할 경우에는 용매추출법을 적용하여 정량할 수 있다.

7.1.2.1.2 구연산이암모늄 용액 10 mL 및 지시약으로 브로모티몰블루 용액 3 방울을 가하여 액의 색이 노란색에서 녹색이 될 때까지 (1+1)암모니아수를 가한다.

7.1.2.1.3 여기에 물을 가하여 100 mL로 하고 다이에틸다이티오카바민산나트륨 용액 5mL를 가한 다음 흔들어 잘 섞는다.

7.1.2.1.4 여기에 아세트산부틸^[13] 10 mL를 가하고, 1분간 잘 흔들어 섞은 다음 정치하여 아세트산부틸층을 분리하여 분석 용액으로 한다.

7.1.2.2 디티존-톨루엔 추출법^[14]

시료 중 납, 카드뮴의 양이 미량으로 존재하거나 방해물질이 존재할 경우 7.1.1의 분해법으로 처리한 시료를 사용하여 아래의 조작을 한다.

7.1.2.2.1 7.1.1에서 조제한 시료 용액 적당량 (납 또는 카드뮴으로서 0.02 mg 이하)을 200 mL 분별깔때기에 취하고 구연산이암모늄 용액 10 mL, 염산하이드록실아민용액 2 mL와 지시약으로 티몰블루용액 2 ~ 3방울을 가하여 준다.

7.1.2.2.2 액의 색이 노란색에서 녹색이 될 때까지 (1+1)암모니아수를 가한다. 여기에 물을 가하여 100 mL가 되게 한다.

7.1.2.2.3 다시 디티존·클로로폼 용액 20 mL를 가한 다음 약 2분간 잘 흔들어 섞고 정치하여 분리된 클로로폼 층을 다른 분별깔때기에 옮겨 담는다.

7.1.2.2.4 물 층에 디티존 클로로폼 용액 5 mL를 가하고 흔들어 섞어 재차 추출한다. 이 추출조작을 클로로폼 층이 녹색을 계속 유지할 때까지 반복한다.

[13] 아세트산부틸 대신에 메틸아아이소부틸케톤을 써도 좋다. 이 경우에는 미리 분별깔때기 속의 시료 용액에 황산암모늄 ((NH₄)₂SO₄, Ammonium sulfate) 5 g을 가하여 녹인다.

[14] 시료 용액 중에 다량의 철 또는 망간이 함유되어 있는 경우는 카드뮴-디티존 착화합물로써 추출할 수 없다. 이 경우, 시료 용액에 브롬민화수소 (HBr, Hydrogen bromide)을 가하여 0.3 ~ 0.5 M의 브롬민화수소 용액으로 한 후, 트라이옥틸아민의 자일렌 용액 (5 v%)를 사용하여 카드뮴을 추출한다. 추출액에 염화암모늄-암모니아 완충용액 (pH 10)을 일정량 가하여 흔들어 섞고 카드뮴을 역추출하여 분석 용액으로 사용한다.

7.1.2.2.5 추출한 클로로폼 층은 합치고 (1+100)암모니아수 20 mL로 씻고 다음에 물 20 mL로 씻는다. 씻은 다음의 클로로폼 층에 (2+98)염산 10 mL를 정확하게 가하고 약 2 분간 잘 흔들어 섞은 다음 정치하여 분리된 클로로폼 층을 버린다. 물 층을 분석 용액으로 한다.

7.1.2.3 트라이옥틸아민 추출법

시료 중 크롬의 양이 미량으로 존재하거나 방해물질이 존재할 경우 7.1.1 의 분해법으로 처리한 시료를 사용하여 아래의 조작을 한다.

7.1.2.3.1 7.1.1에서 조제한 시료 용액 적당량 (크롬으로서 0.005 ~ 0.1 mg을 함유함)을 100 mL 비커에 취하고 여기에 (1+2)황산 2 mL를 가한다. 과망간산칼륨 용액 몇 방울을 가하고 가열한다.

7.1.2.3.2 과망간산 이온의 색이 옅어지면 다시 과망간산칼륨 용액을 가한 다음 조심히 5분간 끓이고 붉은색이 남을 때까지 이 조작을 되풀이 한다.

7.1.2.3.3 흐르는 물에 냉각하고 이것을 분별깔때기에 옮긴 다음 물을 가하여 부피를 약 100 mL로 하고, 트라이옥틸아민의 아세트산부틸^[15]용액 20 mL를 가한 다음, 10분간 흔들어 섞고 정치한다.

7.1.2.3.4 분리한 아세트산부틸 층을 분리하여 분석 용액으로 사용한다.

7.2 측정방법

7.2.1 측정하고자 하는 금속의 중공음극램프를 점등하여 안정화시킨 후, 해당 측정파장에서 원자흡수분광법에 따라 조작을 하여, 7.1 에서 조제한 시료 용액을 써서 흡광도 또는 흡수 백분율을 측정한다.

7.2.2 검정곡선으로부터 해당 금속의 양을 구하고 농도를 산출한다.

[15] 아세트산부틸케톤을 써도 좋다.

7.2.3 바탕시험용액을 써서 같은 조작을 하여 결과를 보정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 금속 (구리, 납, 니켈, 아연, 철, 카드뮴, 크롬) 표준용액 (10 mg/L)을 시료의 농도에 따라 0.1 ~ 25 mL 범위 내에서 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취한다.

7.3.2 여기에 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 물을 표시선까지 채운다. 이 용액에 대해 7.2.1 의 조작을 행한 후,^[16] 표준용액의 농도와 흡광도에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.3.3 검정곡선을 작성할 때의 산과 그 농도는 시료 용액과 같게 하며, 검정곡선은 시료 측정시에 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 대기 중의 금속 농도 계산방법

대기 중의 해당 금속 농도는 0 °C, 760 mmHg로 환산한 공기 1 m³ 중 금속의 µg 수로 나타내며, 다음 (식 4)에 따라서 계산한다.

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

여기서, C : 표준상태에서 건조한 대기 중의 입자상 금속 농도 (µg/Sm³)

C_S : 7.2.2에서 구한 시료 용액 중의 금속 농도 (µg/mL)

V_f : 7.1에서 조제한 분석용 시료 용액의 최종 부피 (mL)

A_U : 시료채취에 사용한 여과지의 총 면적 (cm²)

A_E : 7.1 에서 분석용 시료용액 제조를 위해 분취한 여과지의 면적 (cm²)

[16] 회화법으로 전처리한 경우, 검정곡선 작성용 표준용액의 제조 시, 플루오린화수소를 사용하여 시료용액과 동일한 조건을 만드는 것이 가능하지 않을 수 있으며, 매질보정이 필요한 경우, 플루오린화수소 사용 가능한 내부식성 시료도입시스템 및 시험기구가 준비되어야 한다.

V_S : 5.2 에서 채취한 표준상태에서의 건조한 대기가스 채취량 (Sm^3)

9.0 참고자료

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

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

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

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