

환경대기 중 철 화합물 -

2016

유도결합플라즈마 분광법

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

1.0 개요

1.1 목적

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

1.1.2 철을 유도결합플라즈마 분광법으로 정량하는 방법으로, 시료용액을 플라즈마에 분무하여, 파장 259.94 nm의 발광세기를 측정한다.

1.2 적용범위

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

1.2.2 정량범위는 Fe 0.1 ~ 50 mg/L이며, 반복표준편차는 3 ~ 10 %(장치, 측정조건에 따라 다름)이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 염의 농도가 높은 시료용액에서 검정곡선법이 적용되지 않을 때는 표준물첨가법을 사용하여 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 표준편차의 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) 등에 의해 나타낸다.

2.6 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.

2.7 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.

2.8 바탕시험

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

2.9 바탕시험액

분석물질을 제외한 나머지 성분들의 조성이 시료용액과 동일한 용액이다. 시료용액 분석 시 용액의 매질 보정을 위하여 사용되며, 바탕시험액 또는 대조시험액이라고도 한다.

2.10 바탕시료

측정항목이 포함되지 않은 기준시료를 의미하며, 측정분석의 오염 확인과 이상 유무를 확인하기 위해 사용된다.

2.11 매질 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 들뜬상태에서 에너지준위가 낮은 상태로 전자가 되돌아가는 과정에서, 각 궤도간의 에너지 차이가 빛으로 방사될 때 그 빛에너지의 세기이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료 전처리를 위한 장치 및 기구

3.1.1 둥근바닥 플라스크 : 250 mL, 갈아맞춤형

3.1.2 부피 플라스크 : 250 mL 부피 크기

3.1.3 볼컨덴서 : 300 mL, 갈아맞춤형

3.1.4 원뿔형비커 : 250 mL 부피 크기

3.1.5 피펫 (10.0 mL) : 10 mL 부피 채취용

3.1.6 저온회화장치 : 시료전처리 2.5의 그림 참조

3.1.7 마이크로파산분해장치

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

3.1.8 테플론 분해용기 : 산에 안전한 60 ~ 120 mL 용량의 PFA 또는 PTFE 용기, 120 psi 이상의 압력에 견딜 수 있어야 함

3.1.9 배기후드

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

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 질산 - 염산법

4.1.1.1 질산 (HNO_3 , 분자량 63.02, 순도 70 %, 분석용)

4.1.1.2 (1+4)질산

질산과 물을 부피비가 1:4가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.1.3 (2+98)질산

질산과 물을 부피비가 2:98이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.1.4 (1+1)염산

염산과 물을 부피비가 1:1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2 질산 - 과산화수소수법

4.1.2.1 (1+1)질산

질산과 물을 부피비가 1:1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.2 (1+4)질산

질산과 물을 부피비가 1:4가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.3 (2+98)질산

질산과 물을 부피비가 2:98이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.4 과산화수소수(H_2O_2 , 분자량 34.02, 순도 30 %, 분석용)

4.1.3 질산법

4.1.3.1 (1+5)질산

질산과 물을 부피비가 1:5가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.3.2 (2+98)질산

질산과 물을 부피비가 2:98이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.4 마이크로파산분해법

4.1.4.1 질산(HNO_3 , 분자량 63.02, 순도 70 %, 분석용)

4.1.4.2 염산(HCl , 분자량 36.45, 순도 36.5 ~ 38 %, 분석용)

4.1.4.3 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 뭉힌다.

4.1.4.4 혼합산용액(3 % HNO_3 / 8 % HCl)

4.1.4.3의 용액을 2 배로 뭉힌다.

4.1.5 저온회화법

4.1.5.1 (1+1)염산

염산과 물을 부피비가 1:1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.5.2 (2+98)염산

염산과 물을 부피비가 2:98이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.5.3 과산화수소수 (H_2O_2 , 분자량 34.02, 순도 30 %, 분석용)

4.1.6 이트륨(50 ug/mL)

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

4.2 표준용액

4.2.1 철 표준원액 (0.1 mg/mL)

철(99.9 % 이상) 0.100 g을 취해, (1+1)질산 40 mL에 용해시킨다. 끓여서 질소 산화

물을 추출하여 방냉 한 후 부피플라스크 1000 mL에 옮겨 넣어 물을 표시선 까지 채운다. 또는 유도결합플라즈마 분광법용 철 표준용액 1.0 mg Fe/mL을 10 배 묽혀서 사용한다.

4.2.2 철표준용액(10 ug/mL)

철표준원액(0.1 mg/mL) 10 mL를 부피플라스크(100 mL)에 취하고, (1+1)질산 10 mL을 가한 후 물로 표시선까지 묽힌다.

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, 테플론, 폴리스틸렌, 멤브레인 재질의 여과지로 채취한다.

5.2.2 고용량 공기시료채취기는 ES 01115 5.1에 규정한 것을 사용한다.

5.2.3 저용량 공기시료채취기는 ES 01115 5.2에 규정한 것을 사용한다.

5.3 시료채취

5.3.1 환경대기 시료채취방법에 규정된 입자상 물질의 시료채취방법(5.0)을 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 철 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 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 백분율로서 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 = 중복시료의 측정값

X_m = 중복시료간의 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 분해법

7.1.1.1 질산-염산법

ES 01102 2.1.2를 따른다.

7.1.1.2 질산-과산화수소수법

ES 01102 2.1.3을 따른다.

7.1.1.3 질산법

ES 01102 2.1.4를 따른다.

7.1.1.4 마이크로파산분해법

ES 01102 2.2를 따른다.

7.1.1.5 저온회화법

ES 01102 2.5를 따른다.

7.2 측정방법

7.2.1 절대 검정곡선법

7.2.1.1 시료의 측정

7.2.1.1.1 시료용액을 유도결합플라즈마 분광법에 따라 플라즈마 토치 중에 분무하여, 파장 259.94 nm의 발광세기를 측정한다.^{[1][2]}

7.2.1.1.2 검정곡선으로부터 철의 양을 구하여, 시료용액 중 철의 농도(mg/L)를 산출한다.

7.2.1.1.3 바탕시험용액에 대해 동일한 조작을 하고, 시료용액에서 얻은 발광세기를 보정한다.

7.2.1.2 검정곡선의 작성

7.2.1.2.1 철 표준용액(10 µg/mL) 1 ~ 20 mL를 부피플라스크(100 mL)에 단계적으

[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 정밀도, 정확도를 확인하려면 다른 파장을 사용해도 좋다.

로 취한다. 여기에 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후, 물을 표시선까지 가한다. 이 용액에 대해 7.2.1.1의 조작을 행한다.

7.2.1.2.2 별도로 바탕시험으로 물에 대해 검정곡선 장성에 사용한 표준용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한다. 이 용액에 대해 7.2.1.1의 조작을 행해, 표준용액에 대해 얻은 발광세기를 보정하고, 철 농도와 발광세기의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.2.3.5 검정곡선은 시료용액 측정 시에 작성한다.

7.2.2 내부 표준법

7.2.2.1 시료의 측정

7.2.2.1.1 시료용액 적정량을 100 mL 부피플라스크에 취하고, 이트륨($50 \mu\text{g/mL}$) 10 mL를 가하여, 7.2.1의 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 뒤, 물을 표시선까지 채운다.

7.2.6.2 이 용액에 대해 7.2.1의 조작을 행하여 파장 259.94 nm와 371.029 nm(이트륨)의 발광세기를 측정하고, 철과 이트륨의 발광세기의 비를 구한다.

7.2.2.2 검정곡선의 작성

7.2.2.2.1 철 표준용액($10 \mu\text{g/mL}$) 1 ~ 20 mL를 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취하고, 이트륨용액($50 \mu\text{g/mL}$) 10 mL를 각각 가하여, 7.2.2.1.1의 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후, 물을 표시선까지 채운다. 이 용액에 대해 7.2.2.1의 조작을 행하여 파장 259.94 nm와 371.029 nm의 발광세기를 측정하고, 철의 농도에 대한 철과 이트륨과의 발광세기 비를 구하여 검정곡선을 작성한다.

7.2.2.2.2 이 검정곡선으로부터, 시료용액에 대해 얻은 흡수도비에 해당하는 철의 양을 구하고, 시료용액 중의 철의 농도(mg/L)를 산출한다.

8.0 결과보고

8.1 대기 중의 철 농도 계산방법

환경대기 중의 철 농도는 0°C , 760 mmHg로 환산한 공기 1 m^3 중 철의 μg 수로 나타내며, 다음 (식 4)에 따라서 계산한다.

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

여기서, C : 철 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

m : 시료중의 철량(μg)

V_s : 건조시료 가스량(L)(0 °C, 760 mmHg)

8.2 결과의 표시

환경대기 중의 철 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 측정과장, 감도 및 방법검출한계*

원소	측정과장 (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", 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
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)