

환경대기 중 코발트화합물 -

2016

유도결합플라즈마 분광법

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

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험방법은 환경 대기 중의 코발트 화합물의 측정 방법을 규정하는데 그 목적이 있다.

1.1.2 환경 대기 중 코발트화합물을 유도결합플라즈마 분광법에 의해 정량하는 방법으로, 시료 용액을 플라즈마에 분무하고 각 성분의 특성파장에서 발광세기를 측정하여 각 성분의 농도를 구한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 대기 중 입자상 형태로 존재하는 코발트 및 그 화합물의 분석 방법에 대하여 규정한다. 입자상 금속화합물은 고용량 공기시료채취기(high volume air sampler)법 및 저용량 공기시료채취기(low volume air sampler)법을 이용하여 여과지에 채취한다. 여과지를 전처리한 후, 각 금속 성분의 분석농도를 구하고, 에어샘플러의 채취 유량에 따라 대기 중 각 금속 성분의 농도를 산출한다.

단, 기체상 비소 화합물은 흡수액 중에 함유되어 있는 다량의 나트륨 (Na)에 의해 심각한 간섭을 받기 때문에 수소화물생성 원자분광광도법으로 분석한다.

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

표 1. 유도결합플라즈마 분광법의 정량범위와 정밀도

원소	측정과장 (nm)	정량범위 (mg/L)	정밀도 (%)	방법검출한계 (mg/L)
Co	228.62	0.15 ~ 5	2 ~ 10	0.015

1.3 간섭물질

1.3.1 유도결합플라즈마 분광법에서 일반적으로 다음의 간섭현상이 존재한다.

1.3.1.1 광학적 간섭

분석하고자 하는 금속과 근접한 파장에서 발광하는 물질이 존재하거나, 측정과장의 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 검량곡선의 직선영역이 좁고 구부러져 측정감도 및 정밀도가 저하된다. 이 경우 다른 파장을 사용하여 다시 측정하거나 표준물질첨가법을 사용하여 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.1.2 물리적 간섭

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

1.3.1.3 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 있으며, 해리하기 어려운 화합물을 생성하는 경우에는 용매추출법을 사용하여 측정원소를 추출하여

분석하거나 표준물질첨가법을 사용하여 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.2 납, 니켈, 카드뮴 및 크롬 분석 시 시료 중의 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등의 농도가 높고, 분석 성분의 농도가 낮은 경우에는 시료 농축 및 방해물질 제거를 위하여 용매추출법을 이용하여 정량할 수 있다.

1.3.3 나트륨, 칼슘, 마그네슘 등과 같은 염의 농도가 높은 시료에서, 절대검정곡선법을 적용할 수 없는 경우에는 표준물질첨가법을 사용하도록 한다.

1.3.4 시료를 전처리 하는 동안 시료의 손실 가능성이 있다. 따라서 전처리 방법으로서는 마이크로파 산분해법의 이용이 권장된다.

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

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 조제한

다. 표준용액은 가능한 한 시료의 매질과 동일한 조성을 갖도록 조제해야 하며, 표준 물질의 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 원자방출 (atomic emission)

들뜬상태의 원자가 낮은 전자에너지 준위의 바닥상태로 되면서 발생하는 전자기복사선의 방출을 의미한다.

2.6 발광세기

에너지 준위가 높은 들뜬상태의 금속원자가 에너지준위가 낮은 상태인 바닥상태로 전자가 되돌아가는 과정에서, 각 궤도간의 에너지 차이가 빛으로 방사될 때 그 빛에너지의 세기를 의미한다.

2.7 바탕값 보정 (background correction)

바탕선 보정이라고도 한다. 시료매질 중의 측정 성분 이외의 분자형태의 화학종이 광원에서 방출되는 빛을 산란 또는 흡수함으로써 일어나는 바탕값을 보정한다. 바탕값을 보정하지 않으면 분석결과에 큰 오차요인이 될 수 있다. 표준용액과 바탕시험용액의 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 단위까지 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

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

5 종 A 또는 5 종 B

3.2.1.6 여과장치

흡입여과장치 또는 일회용 테플론 주사기 필터

3.2.1.7 물증탕기

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 강열이 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 유리기구는 붕규산 유리로 만들며, 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 유도결합플라즈마 원자발광분광계

유도결합플라즈마 원자발광분광계 1식

3.3.2 부피플라스크

100 mL 용량

3.3.3 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 78.38mL에 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 , nitric acid, 분자량:63.02)****4.1.4.5 (1+3), (1+2)황산**

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

4.1.4.6 (1+1)질산

질산과 물을 부피비가 1:1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.4.7 과산화수소 (H_2O_2 , hydrogen peroxide, 분자량:34.02, 순도 30 %)**4.1.4.8 질산나트륨 (NaNO_3 , sodium nitrate, 분자량:84.99, 순도 99 %)**

4.1.5 용매추출법

4.1.5.1 1-피롤리딘다이티오카바민산 추출법

4.1.5.1.1 아세트산나트륨·3수화물 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sodium acetate trihydrate, 분자량:136.08)

4.1.5.1.2 아세트산 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, acetic acid, 분자량:60.05)

4.1.5.1.3 아세트산-아세트산나트륨 완충용액(pH 5)

아세트산나트륨·3수화물 19.2 g과 아세트산 3.4 mL를 물에 용해시켜 1 L로 한다.

4.1.5.1.4 (1+1)암모니아수

4.1.5.1.5 (1+10)질산

4.1.5.1.6 1-피롤리딘다이티오카바민산암모늄 ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$, 1-pyrrolidinecarbodithioic acid, ammonium salt, 분자량:164.29)

4.1.5.1.7 헥사메틸렌암모늄헥사메틸렌다이티오카바민산 (hexamethylene ammonium hexamethylenedithiocarbamate)

4.1.5.1.8 자일렌 (C_8H_{10} , xylens, 분자량:106.17)

4.1.5.2 트라이옥틸아민 추출법

4.1.5.2.1 과망간산칼륨 용액 (3 g/L)

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

4.1.5.2.2 트라이옥틸아민아세트산부틸 용액 (3 g/L)

트라이옥틸아민 ($((\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{N}$, trioctylamine, 분자량:353.68) 0.3 g을 아세트산부틸에 녹여서 100 mL로 한다.

4.1.5.2.3 아세트산부틸 ($\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, butyl acetate)

4.2 검정곡선용 표준용액

4.2.1 코발트 표준용액

4.2.1.1 코발트 표준원액 (1 mg/mL)

5% 질산에 녹아있는 유도결합플라즈마 분광법용 코발트 표준용액 1 mg/mL을 사용한다.

4.2.1.2 코발트 표준용액 (10 µg/mL)

비소 표준원액 (1 mg Co/mL) 10 mL를 1000 mL용 부피플라스크에 취하고 (1+1)질산 10 mL를 가한 후 물로 눈금까지 채운다.

4.2.1.3 코발트 표준용액 (1 µg/mL)

비소 표준용액 (10 µg Co/mL) 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 취하고 (1+1)질산 1 mL를 가한 후 물로 눈금까지 채운다. 이 용액은 사용할 때마다 제조한다.

4.2.2 금속 혼합 표준용액

4.2.2.1 금속 (구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 베릴륨, 코발트 등) 혼합 표준원액 (1,000 mg/L)

순도가 99.9 % 이상인 구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철 및 카드뮴 표준물질 각각 1.000 g을 취하여 최소량의 6 M 질산 또는 6 M 염산에 녹인 후, 1 L 부피플라스크에 옮기

고, 2% 질산 용액을 사용하여 표선까지 묻혀 각각의 표준원액을 조제한다. 또는 유도 결합플라즈마 분광법용 구리, 납, 니켈, 아연, 철, 카드뮴, 베릴륨, 코발트 1,000 mg/L 표준용액을 각각 사용한다.

[주2] 카드뮴은 6 M 염산을, 구리, 니켈, 아연 및 철 표준물질은 6 M 질산을 사용하여 쉽게 용해시킬 수 있다.

[주3] 납은 고순도의 질산납 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, lead nitrate) 일차표준물질 1.589 g을 2% 질산에 녹여 조제할 수 있다..

4.2.2.2 금속 (구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 베릴륨, 코발트 등) 혼합 표준 용액 (100 mg/L)

구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 베릴륨, 코발트 표준원액(1,000 mg/L) 각 10 mL를 취하여 100 mL 부피플라스크로 옮긴 후, (1+1)질산 10 mL을 가하고 물을 표선까지 채운다.

4.2.2.3 금속 (구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 베릴륨, 코발트 등) 혼합 표준용액 (10 mg/L)

금속 혼합표준용액(100 mg/L) 10 mL를 취하여 100 mL 부피플라스크로 옮긴 후, (1+1)질산 10 mL을 가하고 물을 표선까지 채운다.

4.3 검정곡선 바탕시험용액 (calibration blanks)

100 mL 부피플라스크에 (1+1)질산 10 mL을 가하고 물을 표선까지 채운다.

4.4 내부표준물질

4.4.1 산화이트륨 (50 ug Y/mL) 용액

산화이트륨 (Y_2O_3 , yttrium oxide, 분자량:225.81) 0.318 g을 취해 염산 5 mL을 가해 가열시켜 용해시킨다. 이를 냉각시킨 후 250 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 물을 표선까지 가한다. 이 용액 10 mL를 200 mL 부피플라스크에 취하고 물을 표선까지 가한다.

4.5 유도결합플라즈마 분광법용 기체

아르곤 (Ar, Argon, 순도 99.99% 이상)

5.0 시료채취 및 관리

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 2.1 에 따른다.

5.2 시료채취 장치 및 시료채취

5.2.1 ES 01115 4.1.2 및 4.2.2 에 따라 채취한다. 유리섬유, 석영섬유, 나이트로셀룰로스, 테플론, 폴리스타이렌, 멤브레인 재질의 여과지를 사용하여 고용량 공기시료채취기 또는 저용량 공기시료채취기로 채취한다.

5.2.2 고용량 공기시료채취기를 사용할 경우의 시료채취 시간은 24 시간을 원칙으로 하고, 저용량 공기시료채취기를 사용할 경우에는 3 ~ 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 3.14을 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 준비한 다음 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 75 ~ 125% 이내이어야 한다.[1] 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4 회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

[1] 단 크롬의 경우, 인증표준물질의 분석 시, 시료 전처리과정에서의 낮은 추출 효율에 기인하여 회수율이 낮게 보고된 바 있다. [주5] 참조. 그러나 표준용액을 통한 크롬의 회수율은 90% 이상으로 보고되었다.

6.1.3 검정곡선의 작성 및 검증

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 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 검정곡선 작성용 표준용액은 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.1.4 방법바탕시료의 측정

방법바탕시료 (method blanks)는 오염되지 않은 시료채취용 여과지를 분석시료와 동일한 방법으로 전처리한 시료로서, 분석시료에서의 발광값을 방법바탕시료의 발광값으로 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 20 개의 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 10% 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 : 이중시료간 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 - 염산혼합액 의한 초음파추출법	구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 크롬 ^[2]
	마이크로파산분해법	구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 크롬 ^[1] , 베릴륨, 코발트
	회화법	구리, 납, 니켈, 비소, 아연, 철, 카드뮴, 크롬 ^[3]
	1-피롤리딘다이티오카바민산법	납, 니켈, 카드뮴
용매추출법	트라이옥틸아민법	크롬

7.1.1 산분해법

7.1.1.1 질산-과산화수소법

[2] [주5] 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 볼컨테서를 연결하고 물중탕에서 1 ~ 2 시간 환류 가열한다. 방치하여 냉각한 후 과산화수소 10 mL씩을 2 회에 걸쳐 가한다. 냉각 후 볼컨테서를 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 표선까지 채운다.

7.1.1.2 질산-염산혼합액에 의한 초음파 추출법

[주4] 휘발성 물질인 비소 등은 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 7.1.1.1의 비커의 시료액 높이만큼 채운 다음 초음파 추출기의 출력 28 KHz로 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 100 mL 메스플라스크에 옮긴다. 이때 최종액의 질산-염산농도는 질산 0.31 M 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 바탕시험 용액으로 한다.

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

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

7.1.1.3 마이크로파산분해법

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 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 처리하여 넣은 후 마개를 단단히 닫는다. 이때 12 개 중 1 개의 용기에는 사용하지 않은 여과지와 혼합산용액 10 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)황산 몇 방울과 플루오린화수소 (HF, hydrogen fluoride) 20 mL를 가하고 통풍실 안에서 가열판위에 올려놓고 극히 서서히 가열한다. 황산의 흰 연기가 발생하기 시작하면

[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.

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

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 5] 단단한 결정 구조를 가지고 산에 강한 저항력을 지닌 물질이 존재할 때, 시료의 전처리법으로 회화법을 사용하는 것이 바람직하며, 회화법으로도 시료의 완전한 용출은 이루어지지 않을 수 있다.

7.1.2 용매추출법

7.1.2.1 1-피롤리딘다이티오카바민산법

시료용액 중에 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등의 농도가 높고, 분석하고자 하는 카드뮴, 납, 니켈의 농도가 낮은 경우에 사용하여 정량할 수 있다.

7.1.2.1.1 시료 용액의 적정량을 비커에 취해 아세트산-아세트산나트륨 완충용액(pH 5) 10 mL를 가하여 (1+1)암모니아수 또는 (1+10)질산으로 pH를 5.2로 조절한다.

[주6] 아세트산-아세트산나트륨 완충용액 (pH 5)은 사용 전에 1-피롤리딘다이티오카바민산암모늄 용액 2 mL, 헥사메틸렌암모늄헥사메틸렌다이티오카바민산의 메탄올 용액 2 mL 및 자일렌 5 ~ 20 mL를 가하여 흔들어 혼합하고, 정제한 것을 사용한다.

7.1.2.1.2 이 용액을 1 L 분별깔때기 (또는 200 ~ 500 mL)에 옮기고, 1-피롤리딘다이티오카바민산암모늄 용액 2 mL, 헥사메틸렌암모늄헥사메틸렌다이티오카바민산의 메탄올 용액 2 mL를 가하여 혼합한 후 자일렌 일정량 (5 ~ 20 mL)을 가하여 약 5 분

[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 붕산나트륨 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, sodium borate) 0.2 g 정도를 가한다.

간 세계 흔들어 정치한다.

7.1.2.1.3 물 층을 버리고 자일렌 층을 시험관에 넣어 납, 니켈, 카드뮴 정량에 이용한다.

[주7] 이 용액은 납, 니켈, 카드뮴 외에 망간, 바나듐 등의 정량에도 이용할 수 있다.

7.1.2.2 트라이옥틸아민 추출법

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

7.1.2.2.1 시료 용액 적정량 (크롬으로 5 ~ 100 μg 을 함유)을 100 mL 비커에 취하여 (1+2)황산 2 mL를 가하고, 과망간산칼륨 용액을 몇 방울씩 가하면서 용액의 색이 계속 약한 적색을 유지하도록 수 분간 계속해서 끓여준다.

7.1.2.2.2 흐르는 물로 냉각하고, 이것을 분별깔때기에 옮기고 물을 가해 약 100 mL가 되게 한다. 트라이옥틸아민의 아세트산부틸 용액 20 mL를 가하여, 약 10 분간 잘 흔들어 혼합한 후 방치한다.

7.1.2.2.3 아세트산부틸 층을 그대로 플라즈마 토치 중에 분무하여 크롬을 정량한다. 또한 아세트산부틸 대신에 4-메틸-2-펜타논 (4-methyl-2-pentanone)을 사용해도 좋다.

7.2 측정방법

7.2.1 절대검정곡선법

7.2.1.1 시료의 측정

7.2.1.1.1 시료 용액을 유도결합플라즈마 분광법에 따라 플라즈마 토치 중에 분무하여, 코발트 (228.62 nm) 특성 파장에서의 발광세기를 측정한다.^[11]

[11] 용매추출법을 행하여 자일렌층을 그대로 분무하는 경우의 검정곡선은 금속 표준용액(10 mg/L)을 적당한 농도 (0.1 ~ 1 mg/L)로 묽히고 0.1 ~ 25 mL의 범위에서 단계적으로 취

[주8] 염의 농도가 높은 시료용액의 경우 검정곡선을 작성할 경우 간섭영향이 있으므로 표준물질첨가법을 사용하는 것이 좋다. 다만 이 경우는 시료 용액의 종류에 상관없이 바탕시험값 보정을 하여야 한다.

[주9] 고차 스펙트럼선이 사용 가능한 장치에서는 고차 스펙트럼선을 사용해 측정하면 좋다. 또한 정밀도, 정확도를 확인하려면 다른 파장을 사용해도 좋다.

7.2.1.1.2 검정곡선으로부터 각 성분의 양을 구하여, 시료 용액 중 금속 성분의 농도 (mg/L)를 산출한다.

7.2.1.1.3 방법바탕시료에 대해 동일한 조작을 하고, 시료 용액에서 얻은 발광세기를 보정한다.

7.2.1.2 검정곡선의 작성

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

7.2.1.2.2 여기에 시료 용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 물을 표선까지 채운다. 이 용액에 대해 7.2.1.1.1의 조작을 행한 후,^[12] 표준용액의 농도와 발광세기에 대한 검정곡선을 작성한다.

[주10] 카드뮴, 납, 구리, 니켈, 비소, 아연, 철은 혼합표준용액을 사용하여 동시에 측정할 수 있으며, 금속 성분별로 각각 검정곡선을 작성한다.

7.2.1.2.3 검정곡선 바탕시험용액을 검정곡선용 표준용액과 동일한 용매 조건이 되도록 물에 산을 가하여 조제한다. 이 용액에 대해 7.2.1.1.1의 조작을 행하여, 표준용액에 대해 얻은 발광세기를 보정하고, 구리, 납, 니켈, 아연, 철, 카드뮴 각각의 농도와 발광세기와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

해 일정량으로 한 후 시료 용액과 동일하게 7.2.1.1의 조작을 행하여 금속의 양과 발광세기와의 관계선을 작성한다.

[12] 회화법으로 전처리한 경우 검정곡선 작성용 표준용액의 제조 시 플루오린화수소를 가하여 시료 용액과 동일한 조건을 만드는 것이 가능하지 않을 수 있으며, 매질보정이 필요한 경우 플루오린화수소의 사용이 가능한 내부식성 시료도입시스템 및 시험기구가 준비되어야 한다.

7.2.1.2.4 검정곡선은 시료 측정 시에 작성한다.

7.2.2 상대검정곡선법

7.2.2.1 시료의 측정

7.2.2.1.1 시료 용액의 적정량을 100 mL 부피플라스크에 취하여 이트륨 (50 μg Y/mL) 10 mL를 가하고, 7.2.1.1 의 시료 용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 뒤 물을 표선까지 채운다.

7.2.2.1.2 이 용액에 대해 7.2.1.1의 조작을 행하여 금속 각각의 특성파장과 이트륨 파장 (317.029 nm)의 발광세기를 측정하고, 각 성분과 이트륨의 발광세기의 비를 구한다.

7.2.2.1.3 이 검정곡선으로부터 시료 용액에 대해 얻은 발광세기 비에 해당하는 금속의 양을 구하고, 시료 용액 중의 농도 (mg/L)를 산출한다.

7.2.2.2 검정곡선의 작성

7.2.2.2.1 금속 표준용액 (10 mg/L) 0.1 ~ 25 mL를 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취하고, 이트륨 용액 (50 μg /mL) 10 mL를 각각 가한다. 이를 다시 7.2.2.1 의 시료 용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후, 물을 표선까지 채운다.

7.2.2.2.2 이 용액을 유도결합플라즈마 분광법에 따라 플라즈마 토치 중에 분무하여 금속 각각의 특성 파장과 이트륨 파장 (371.029 nm)의 발광세기를 측정한 후, 각 성분의 농도에 대한 각 성분들과 이트륨과의 발광세기 비를 구하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 대기 중의 금속 농도 계산 방법

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 ($\mu\text{g}/\text{Sm}^3$)

C_S : 7.2.2 에서 구한 시료 용액 중의 금속 농도 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

V_f : 7.1 에서 조제한 분석용 시료 용액의 최종 부피 (mL)

A_U : 시료채취에 사용한 여과지의 총 면적 (cm^2)

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

V_S : 5.2 에서 채취한 표준상태에서의 건조한 대기기체 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).

10.0 부록

표 3. 외국의 유도결합플라즈마 분광법의 측정파장, 감도 및 검출한계*

원소	측정파장 (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	2.6
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 4. 외국의 분석방법에 따른 공기여과지(air filter) 시료의 검출한계 비교*

원소	검출한계(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)