

환경대기 중 납 화합물 - 원자흡수분광법

2016

(Determination of lead Compounds in Ambient Air -
Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

1.1.1 이 시험방법은 환경대기 중의 입자상 납화합물의 농도 측정에 대한 기준 방법을 규정하는데 그 목적이 있다. 납 농도는 원자흡수분광법으로 분석할 수 있다.

1.1.2 납을 원자흡수분광법에 따라서 정량하는 방법으로, 측정파장은 217.0 nm 또는 283.3 nm를 이용한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 방법은 환경대기 중 입자상 납 및 납화합물의 분석 방법에 대해 규정한다. 입자상 납화합물은 강제 흡입 장치를 통해 여과장치에 채취하고, 분석농도를 구한 후 채취 유량에 따라 대기 중의 납 농도를 산출한다.

1.2.2 원자흡수분광법의 정량범위는 Pb 0.2 ~ 25 mg/L이며, 반복표준편차는 2 ~ 10 %이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료용액 중의 납 농도가 낮거나, 방해물질(Ca^{2+} , 고농도 SO_4^{2-} 등)이 존재할 경우에는 용매추출법(7.1.2의 A법 또는 B법)을 적용하여 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 곡선이다.

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 필터를 사용하여 시료필터와 동일한 전처리 과정을 거치고, 시료와 동일한 분석 조작 절차를 거치는 방법이다. 이 시험 결과를 시료분석 결과로부터 빼주어 바탕값을 보정한다.

2.9 바탕시험용액

분석대상물질을 제외한 나머지 성분들의 조성이 시료용액과 동일한 용액으로 시료용액 분석 시 용액의 매질 보정을 위하여 사용되며, 공시험용액, 대조시험용액이라고도 한다.

2.10 바탕시료

측정 항목이 포함되지 않은 기준 시료를 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 스펙트럼 방해

시료와 공존하고 있는 여러 화학종이나 불꽃 또는 광원에서 발생하는 스펙트럼으로 인하여 분석원소의 흡수세기에 영향을 미치는 현상이다.

2.13 화학적 방해

원자화 과정에서 분석하려는 금속 이온이 공존하고 있는 다른 화학종들과 반응하여 열적으로 안정하고 분해가 어려운 화합물을 형성하기 때문에 원자화율이 낮아지는 현상이다.

2.14 바탕보정

원자흡수분광법 분석에서 용액에 공존하는 여러 물질들에 의해 발생하는 스펙트럼 방해를 최소화시키기 위한 방법이다. 분석파장 변화, 불꽃 온도 상승, 복사선 완충제 추가, 또는 두 선 보정법, 연속 광원법, Zeeman 효과법 등의 방법으로 스펙트럼 방해를 줄여 바탕보정을 실시할 수 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료전처리를 위한 장치 및 기구

3.1.1 둥근바닥 플라스크 : 250 mL, 갈아맞춤형

3.1.2 부피플라스크 : 250 mL 부피 크기

3.1.3 볼콘덴서 : 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 한다.

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 원자흡수분광광도계 : 원자흡수분광 분석용 1식

3.2.2 속빈음극램프 : 원자흡수분광법에 의한 금속원소 분석용

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 뿜힌다.

4.1.4.4 혼합산용액

4.1.4.3의 용액을 2 배로 뿜힌다.

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 구연산이암모늄용액

구연산이암모늄($C_6H_{14}N_2O_7$, ammonium citrate dibasic) 10 g을 물 약 80 mL에 녹인다. (1+1)암모니아수를 떨어뜨려서 pH를 약 9로 조절한 다음, 물을 가하여 100 mL로 만들어 준다. 이것을 분액깔때기에 옮겨 담고 디티존·클로로포름용액(0.005 m/V %) 소량을 가한 다음 잘 흔들어 섞고 정치하여 클로로포름 층을 분리한다. 이 조작을 클로로포름 층이 녹색을 계속 유지할 때까지 반복한다. 다음에 정제 클로로포름 5 ~ 10 mL를 가하고 잘 흔들어 섞은 다음 정치하여 클로로포름 층을 분리한다. 물 층을 마른 필터로 여과해서 클로로포름의 작은 입자를 제거한다.

4.1.7 원자흡수분광광도계용 기체

4.1.7.1 가연성 기체 : 아세틸렌(C_2H_2)

4.1.7.2 조연성 기체 : 공기 또는 아산화질소(N_2O)

4.2 표준용액

4.2.1 납표준원액(0.1 mg/mL) : 질산납 0.160 g을 물에 녹이고 (1+1)질산 1 mL를 가한 다음 1,000 mL 부피플라스크에 넣고 물을 표시선까지 가한다.

4.2.2 납표준용액(0.01 mg/mL) : 4.2.1의 납표준원액(0.1 mg/mL) 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고, 물을 표시선까지 가한다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

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 고용량 공기시료채취기 또는 저용량 공기시료채취기를 사용하여, 유리섬유, 석영섬유, 나이트로셀룰로스, 테프론, 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 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 납 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.

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 유사

한 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 시료군 당 1회 실시하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리 방법

7.1.1 분해법

7.1.1.1 질산-염산혼합액에 의한 초음파 추출법

ES 01102 2.3.2를 따른다.

7.1.1.2 마이크로파산분해법

ES 01102 2.2를 따른다.

7.1.1.3 저온회화법

ES 01102 2.5를 따른다.

7.1.1.4 질산-과산화수소법

ES 01102 2.1.3를 따른다.

7.1.2 용매추출법

시료 내 납의 양이 미량으로 존재하거나 방해물질이 존재할 경우, 7.1.1의 분해법으로 처리한 시료를 사용하여 아래의 조작을 한다.

7.1.2.1 A법

7.1.2.1.1 시료용액 V mL(Pb로서 0.037 mg 이하) 및 바탕 시험용액 V mL를 200 mL 분액깔때기에 취한다.

7.1.2.1.2 구연산이암모늄 용액(4.1.6) 10 mL 및 지시약으로 브로모티몰블루 용액(0.1 mg/V \%) 3 방울을 가하여 액의 색이 노란색에서 녹색이 될 때까지 (1+1)암모니아수를 가한다.

7.1.2.1.3 여기에 물을 가하여 100 mL로 하고 다이에틸디티오카바민산나트륨 용액(10 mg/V \%) 5mL를 가한 다음 흔들어 잘 섞는다.

7.1.2.1.4 여기에 초산-n-부틸^[1] 10 mL를 정확히 가하고, 1분간 잘 흔들어 섞은 다음 정치하여 초산-n-부틸층을 분리하여 검액으로 한다.

7.1.2.2 B법

7.1.2.2.1 시료용액 V mL(Pb로서 0.037 mg 이하) 및 바탕 시험용액 V mL를 200 mL 분액깔때기에 취하고 구연산이암모늄 용액 10 mL, 염산 하이드록실아민용액(10 mg/V \%) 2 mL와 지시약으로 티몰블루용액(0.1 mg/V \%) 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·클로로포름용액(0.03 mg/V \%) 20 mL를 가한 다음 약 2분간 잘 흔들어 섞고 정치하여 분리된 클로로포름 층을 다른 분액깔때기에 옮겨 담는다.

7.1.2.2.4 물 층에 디티존 클로로포름용액(0.03 mg/V \%) 5 mL를 가하고 흔들어 섞어 재차 추출한다. 이 추출조작을 클로로포름 층이 녹색을 계속 유지할 때까지 반복한다.

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

7.2 측정방법

[1] 초산-n-부틸 대신에 메틸이소부틸케톤을 써도 좋다. 이 경우에는 미리 분액깔때기 속의 시료용액에 황산암모늄 5 g을 가하여 녹인다.

7.2.1 납의 속빈음극램프를 점등하여 안정화시킨 후, 217.0 nm 또는 283.3 nm의 파장으로 원자흡수분광법 통칙에 따라 조작을 하여, 7.1에서 조제한 시료용액을 써서 흡수도 또는 흡수 백분율을 측정한다.

7.2.2 검정곡선에서 납 양을 구한다.

7.2.3 별도로 바탕시험용액을 써서 같은 조작을 하여 결과를 보정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 원자흡수분광법 통칙의 검정곡선^[2] 작성방법에 따른다.^[주1]

[주1] 용매추출 후 원자흡수분광법으로 정량할 경우, 그 때마다 검정곡선을 작성하는 것이 원칙이나 다음과 같은 방법을 이용할 수도 있다.

As에서 Ao를 감한 검정곡선이 원점을 지나는 직선이 되는 경우, 그 직선영역에 관해서는 물 V mL 및 납 표준용액(0.0018 mg/mL) V mL에 물을 가하여 V mL로 한 것을 써서 같은 조작을 한다. 이 때의 흡수도를 각각 Ao 및 As로 하여, 다음 (식 4)에서 시료중의 납의 함유량 C (mg/m³)를 구할 수가 있다.

$$C = 0.001 \times v \times \frac{A - Ab}{As - Ao} \times \frac{25.0}{v} \times \frac{10^3}{Vs} \quad (\text{식 4})$$

여기서, C : 납 농도(mg/m³)

A : 시료용액 V mL의 흡수도

Ab : 바탕 시료용액 V mL의 흡수도

As : 납 표준용액 v mL/V mL의 흡수도

Ao : 물 V mL의 흡수도

Vs : 표준시료 가스량(L)(0 °C, 760 mmHg)

8.0 결과보고

8.1 납농도의 계산방법

환경대기 중의 납 농도는 0 °C, 760 mmHg로 환산한 표준가스 1 m³ 중의 납을 mg 수로 나타내며, 다음 (식 5)에 따라서 계산한다.

[2] 검정곡선을 작성할 때의 산과 그 농도는 시료용액과 같게 한다.

$$C = \frac{m \times 10^3}{V_s} \quad (\text{식 5})$$

여기서, C : 납 농도(mg/m³)

m : 시료중의 납 양(mg)

V_s : 표준시료 가스량(L)

8.2 결과의 표시

환경대기 중의 납 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. 원자흡수분광법의 측정파장, 감도 및 검출한계*

| 원소 | 측정파장 (nm) | 감도 ($\mu\text{g/mL}$) | 적정정량농도 ($\mu\text{g/mL}$) | 검출한계(MDL) | |
|----|--------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------|
| | | | | ($\mu\text{g/mL}$) | (ng/m^3) |
| Cd | 228.8 | 0.025 | 0.1~1.0 | 0.001 | 0.2 |
| Pb | 217.0 | 0.5 | 0.5~5.0 | 0.01 | 2.2 |
| Cr | 357.9 | 0.1 | 0.5~5.0 | 0.003 | 0.7 |
| Cu | 324.8 | 0.09 | 0.5~5.0 | 0.002 | 0.4 |
| Ni | 232.0 | 0.15 | 0.5~5.0 | 0.005 | 1.1 |
| Zn | 213.9 | 0.018 | 0.1~1.0 | 0.001 | 0.2 |
| Fe | 248.3 | 0.12 | 0.5~5.0 | 0.005 | 1.1 |

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

표 2. 분석방법에 따른 공기필터(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)