

환경대기 중 비소 화합물 -

2016

흑연로 원자흡수분광법

(Determination of Arsenic Compounds in Ambient Air -
Graphite Furnace Atomic Absorption 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 환경 대기 중의 입자상 비소 화합물의 농도 측정을 위한 기준 방법에 대해 규정하고 대기 환경오염물질을 감시하고자 하는데 그 목적이 있다.

1.1.2 비소를 흑연로 원자흡수분광법으로 정량하는 방법으로, 비소 속빈음극램프를 점 등하여 안정화시킨 후, 전처리한 시료용액을 흑연로에 주입하고 비소 화합물을 원자화시켜 파장 193.7 nm에서 원자흡수분광법 통칙에 따라 조작을 하여 시료용액의 흡수도 또는 흡수 백분율을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 환경대기 중의 입자상 비소 화합물을 분석하는 방법에 대하여 규정한다. 입자상 비소 화합물은 고용량 공기시료채취기(high volume air sampler)법 및 저용량 공기시료채취기(low volume air sampler)법을 이용해 여과지에 채취한다.

1.2.2 정량범위는 As 5 ~ 100 µg/L이며, 반복표준편차는 3 ~ 20 % 이다(장치, 측정 조건에 따라 다름).

1.2.3 기체상 비소는 흡수 용액 중에 함유되어 있는 다량의 나트륨(Na)에 의해 심각한 간섭을 받기 때문에 흑연로 원자흡수분광법으로 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 비소는 휘발 가능성이 있으므로 시료 주입 후 건조 및 회화 단계에서의 온도 및 시간 설정에 주의를 해야 한다. 건조 및 회화 단계에서의 휘발 손실을 줄이기 위해 시료 주입단계에서 팔라듐/마그네슘 혼합 용액(또는 질산니켈 용액)과 같은 매질변형제를 모든 시료에 첨가해야만 한다.

1.3.3 비소는 낮은 분석 파장(193.7 nm)에서 측정하므로 원자화단계에서 매질성분에 의한 심각한 비특이성 흡수 및 산란에 의한 영향을 받을 수 있다. 이러한 영향을 줄이기 위해 바탕시험값 보정을 실시해야 한다. 알루미늄은 특히 연속광원을 이용한 바탕시험값 보정(D₂ lamp background correction)에서 심각한 양(positive)의 간섭을 보이며, Zeeman 바탕시험값 보정법이 더 유용하다. 염화나트륨 또한 심각한 간섭을 일으키는 성분이다. 나트륨으로서 1000 mg/L 이하일 경우 매질변형제를 사용하고 바탕시험값 보정을 실시하여 간섭을 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 교정

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

2.2 분석 조작 절차

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

2.3 시료 용액

분석 조작 절차를 통해 얻어진 분석 시료

2.4 바탕시험액

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

2.5 검출한계(detection limit)

바탕선 표준편차의 3배에 해당하는 신호 세기를 갖는 분석 성분의 농도.

2.6 원자흡수(atomic absorption)

원자가 바닥상태에서 들뜬상태로 되면서 전자의 에너지 준위가 높아질 때 일어나는 전자기복사선의 흡수.

2.7 원자방출(atomic Emission)

들뜬상태의 원자가 낮은 전자에너지 준위의 바닥상태로 되면서 발생하는 전자기복사선의 방출.

2.8 비특이성 흡수(nonspecific absorption)

불꽃 자체 또는 기화물의 연소 생성물이나 시료 중에 있는 용질 및 용매 등의 분자중, 또는 불꽃에서 생성되는 입자들에 의해, 광원으로부터 조사되는 빛을 흡수 또는 산란 시키기 때문에 일어나는 흡수현상.

2.9 매질변형(matrix modification)

원자흡수분광법에서 비소, 납, 카드뮴, 크롬, 니켈 등과 같이 휘발성이 있는 원소를 안정화시키기 위해 시료에 무기염류 시약을 가하여, 측정하고자 하는 원소를 열적으로 더 안정한 상태로 만들어 줌으로써, 회화온도를 더 높게 하여 간섭물질을 회화단계에서 제거하는 방법. 매질변형에 사용되는 무기염류 시약을 매질변형제(matrix modifier)라 한다.

2.10 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 이용하

여 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 흑연로 원자흡수분광계

다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

3.2.1.1 흑연로의 온도프로그래밍 기능이 가능한 것

3.2.1.2 비특이성흡수를 제거할 수 있는 적절한 바탕시험값 보정 기능이 있는 것

3.2.1.3 흑연로 내부의 비활성분위기 유지 및 흑연로 기억효과 제거를 위한 고순도 알곤 기체(순도 99.99 % 이상)의 공급이 가능할 것

3.2.1.4 시료의 주입, 매질변형체의 첨가가 가능한 자동시료 주입기가 부착되어 있을 것

3.2.2 비소 속빈음극램프 또는 비소 무전극방전램프

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 % HNO₃ / 16.75 % HCl)

물 500 mL에 질산 55.5 mL와 염산 167.5 mL를 녹이고, 1 L 부피가 되도록 물로 묽힌 용액

4.1.4 팔라듐 금속 (Pd, 원자량 106.42): 순도 99.999 % 이상의 분말 형태

4.1.5 질산마그네슘 [Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, 분자량 256.41] 순도 99.999 % 이상

4.1.6 매질변형제(Matrix modifier; 팔라듐/질산마그네슘 혼합용액)^[1]

300 mg의 팔라듐 분말(4.1.4)을 질산(1 mL, 필요한 경우 염산 0.1 mL를 첨가한다)에 용해한 용액과 질산마그네슘 (4.1.5) 350 mg을 물에 용해한 용액을 혼합한 다음 100 mL 부피가 되도록 물로 묽힌다.

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(0.1 µg/mL)

비소표준용액(10 µg/mL) 10 mL를 1000 mL 부피 플라스크에 취하고 (1+1)질산 10 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

[1] 교정용액 및 바탕시약액의 흡수도에 대한 매질변형제의 영향을 미리 조사하는 것이 바람직하다.

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 5.0 을 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 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 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

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 시료군당 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 2.2 (마이크로웨이브 산 분해)를 따른다.

7.2 측정방법

7.2.1 분석기기를 사용하기 전 기기성능에 영향을 줄 수 있는 흑연로, 자동시료주입장치, 시료주입위치를 조사하고 필요하다면 흑연로를 교체한다.

7.2.2 비소의 속빈음극램프를 점등하여 안정화시킨 후 193.7 nm의 파장으로 흑연로원자흡수분광법 통칙에 따라 조작을 하여 7.1에서 조제한 시료용액과 매질변형제 일정

량씩을 혼합 주입하여 흡광도를 측정한다.

7.2.3 바탕시험액을 시료용액과 동일하게 **7.2.2**의 조작을 하여 흡광도를 구하고 시료용액에서 얻은 흡광도를 보정한다.

7.2.4 보정된 시료용액의 흡광도를 이용하여 미리 작성된 검정곡선에서 비소농도를 구한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 비소표준용액(0.1 µg/mL) 5 ~ 50 mL을 100 mL 부피 플라스크에 단계적으로 취하고, 최종 시료용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 물을 눈금까지 가한다. 이 용액에 대해 **7.2.2**의 조작을 행한다.

7.3.2 별도로 물에 대해 검정곡선 작성에 사용한 표준용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 뒤, **7.2.2**의 조작을 행해, 표준용액에 대해 얻은 흡광도를 보정하고, 비소량과 흡광도와의 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

7.2.4에서 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 : **7.2.4**에서 구한 시료 용액 중의 비소농도 (µg/mL)

V_f : **7.1**에서 조제한 시료 용액의 최종부피 (mL)

A_U : 시료채취에 사용한 여과지의 총 면적 (cm²)

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

9.6 EPA METHOD 206.5, “Determination of Arsenic (Sample Digestion Prior to Total Arsenic Analysis by Silver Diethylthiocarbamate or Hydride Procedure)”, (1978)

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)

9.9 Lauri H.J.Lajunen, “*Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption Emission*”, Royal Society Chemistry, 1992.

9.10 Jiri Dedina and Dimiter L. Tsalev, “*Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*”, John Willey & Sons, 1995.

10.0 부록

표 1. 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)