

## 환경대기 중 수은 습성 침적량 측정법

2016

(The Method for the Wet Deposition of Mercury  
in Ambient Air)

## 1.0 적용범위

이 시험방법은 강우 내 존재하는 총 수은의 습성침적량을 측정하기 위한 모니터링 방법에 대하여 규정한다.

| 측정항목                        | 측정방법       | 측정주기 |
|-----------------------------|------------|------|
| 총 수은<br>(TM, Total Mercury) | 냉증기원자형광광도법 | 수동*  |

\* 수동 - 강우 발생 시 바로 회수하여 측정함

## 2.0 간섭물질

## 2.1 간섭물질 전처리

2.1.1 시료 내에 요오드화물이 30 ~ 100 ng/L 의 농도로 존재할 경우 수은의 회수율이 100 %까지 감소될 수 있다. 따라서 만일 시료 내 요오드화물의 농도가 3 mg/L를 초과하면, 보통 시료보다 더 많은 양의  $\text{SnCl}_2$ 를 첨가하여야 한다.  $\text{SnCl}_2$ 를 첨가한 후 재빨리 시료 병의 뚜껑을 닫고 즉시 분석해야 한다. 만일 시료 내 요오드화물의 농도가 30 mg/L를 초과하면 분석 후 모든 분석 도구 및 시스템을 4 N HCl 용액으로 씻어내야 한다.

2.1.2 금아말감튜브에 수분이 흡착되면 간섭이 일어날 수 있다. 수분이 흡착되면 형광셀에 응결할 수 있고, 이는 분석 시 또 다른 피크 (peak)를 생성할 수 있다. 따라서 금아말감튜브에 수분이 흡착되는 것을 방지하고, 수분이 흡착된 금아말감튜브는 사용하지 않는다.

### 3.0 용어의 정의

#### 3.1 금아말감튜브 (Gold amalgam tube)

총 수은을 분석하기 위해 사용하는 튜브로서 얇은 금박막을 입힌 흡착제를 튜브에 충전하여 사용한다. 튜브 내부로 수은을 함유한 공기 시료를 흘려주면, 모든 수은은 아말감 방식으로 금표면에 남고 수은이 제거된 공기는 튜브 밖으로 흘러나가게 된다.

#### 3.2 총 수은 (Total mercury)

BrCl에 의해 산화 가능한 수은의 형태를 말한다. 이는 2가 수은 ( $\text{Hg(II)}$ )이나 0가 수은 ( $\text{Hg(0)}$ )에만 한정된 것이 아니라, 복잡한 형태의 2가 수은 화합물이나 흡착된 입자상 수은, 일부 공유결합을 하고 있는 유기수은 ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOOCCH}_3$ )을 포함한다.

### 4.0 장비 및 기구

#### 4.1 시료채취

##### 4.1.1 유리 깔때기 (glass funnel)

노출 면적이  $180\text{ cm}^2$  이상인 유리 깔때기 2 개

##### 4.1.2 테플론 어댑터

##### 4.1.3 유리 베이퍼 로크

##### 4.1.4 1 L 테플론 병

##### 4.1.5 테플론 커플링

##### 4.1.6 자동 강우 채취기기

#### 4.1.7 HCl 용액 (trace metal 등급)

#### 4.1.8 BrCl 용액

KBr 16 g과 KBrO<sub>3</sub> 16 g을 증류수 200 mL에 넣어 녹인 후 HCl 800 mL를 첨가

### 4.2 시료 분석

#### 4.2.1 냉증기형광광도기 (CVAFS)

#### 4.2.2 금아말감튜브

#### 4.2.3 유량계

#### 4.2.4 버블러

#### 4.2.5 플라스크

#### 4.2.6 저울

#### 4.2.7 후드

#### 4.2.8 SnCl<sub>2</sub> 용액

1 L의 용량 플라스크에 SnCl<sub>2</sub> 30 g을 넣어 증류수를 약 500 mL 채운다. 여기에 HCl 10 mL을 넣고 나머지는 증류수로 채운다.

#### 4.2.9 NH<sub>2</sub>OH · HCl (H · H) 용액

NH<sub>2</sub>OH · HCl 75 g을 증류수 250 mL의 용량 플라스크에 넣고 완전히 녹인 후 SnCl<sub>2</sub> 용액을 0.125 mL을 넣고 고순도 아르곤 가스로 2 시간 이상 퍼지 (purge)시킨다.

## 5.0 측정 및 분석

## 5.1 측정 원리

자동 강우 채취기에 의해 강우 시료가 채취된 즉시 12 N HCl 용액 또는 BrCl 용액을 첨가하여 수은을 산화시킨다. 산화된 시료는 분석 전에  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 을 첨가한 후, 분석 직전에  $\text{SnCl}_2$  용액을 추가하여  $\text{Hg}(\text{II})$ 를 휘발성이 강한  $\text{Hg}(0)$ 으로 환원시킨다. 시료 내  $\text{Hg}(0)$ 는 질소, 헬륨, 또는 아르곤을 이용하여 퍼지 과정을 거쳐 시료로부터 분리된다. 분리된  $\text{Hg}(0)$ 는 운반가스인 고순도 아르곤 가스에 의해 금아말감튜브로 이동하여 흡착되는데 이 단계에서 전처리된 석회 (soda lime)을 통과하여 금아말감튜브에 손상을 끼칠 수 있는 산성가스 및 수분을 제거한다. 금아말감튜브에 흡착된 수은은 약 500 °C의 열에 의해 탈착되어 냉증기원자형광광도기로 이동하게 되는데, 여기에서 수은 원자를 253.7 nm에서 여기상태로 만든다. 여기된 수은 원자는 광전자 증배관에 의해 감지되고, 이 신호가 적분 회로망으로 전송된 후, 전압으로 전환되면서 형광현상을 나타내어 분석이 완료된다. 자동 수은 분석기의 구조는 그림 1과 같다.

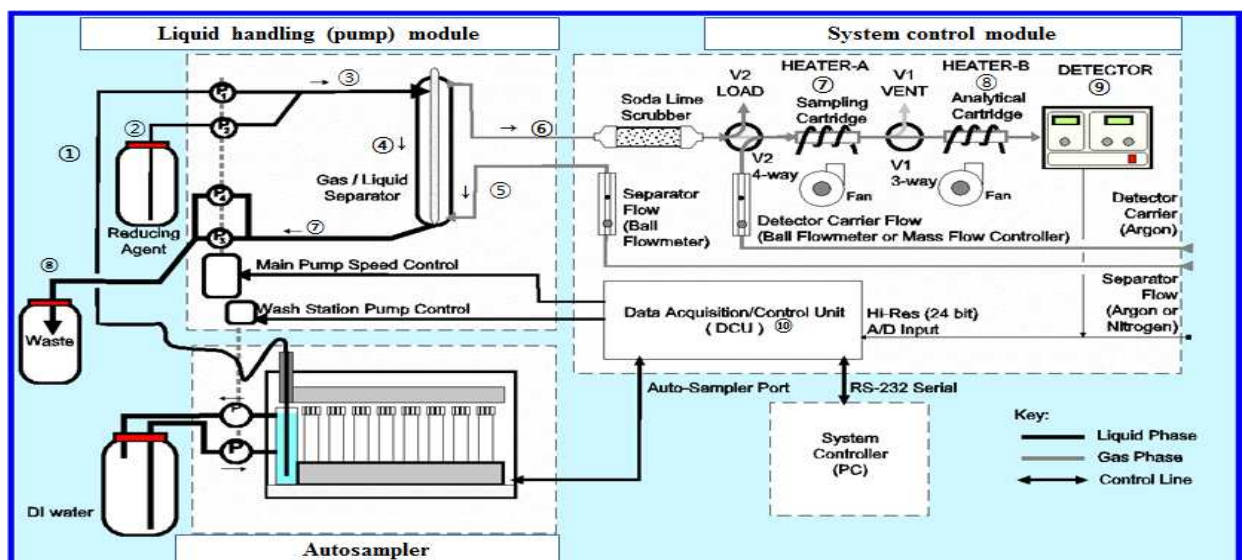


그림 1. 냉증기원자형광광도법 자동 수은 분석기의 구조(예)

## 5.2 시료 채취 방법

일반적으로 강우 시료 중에 포함되어 있는 수은은 그 농도가 매우 낮기 때문에 오염되지 않도록 특별히 주의해야 한다. 따라서 실험에 사용되는 모든 기기들은 제시된 산세척 방법으로 세척한 후 사용한다.

5.2.1 시료의 채취는 염산용액 20 mL를 첨가한 PTFE병과 유리갈때기, 테플론 어댑터, 테플론 커플링, 유리베이퍼 포크와 연결하여 강우 채취기를 통해 이루어진다.

5.2.2 채취된 시료의 전·후 무게 차이를 계산하고 그 차이의 0.5 %에 해당하는 BrCl용액을 첨가하여 호일로 감싸고, 분석 전까지 약 4 °C에서 12 시간 이상 냉장 보관하여 충분한 전처리과정을 거칠 수 있도록 한다.

### 5.3 시료 채취 주기

5.3.1 모든 시료는 화요일 아침 8 시 ~ 10 시에 교환한다. 만약, 화요일에도 비가 온다면 수요일에 시료를 교환해야 하며, 8 일 이상으로 채취된 시료는 유효하지 않은 시료로 판정한다.

## 6.0 결과보고

### 6.1 검량선 작성

6.1.1 Calibration blank를 측정한다.

6.1.2 제조된 수은 표준용액 (1, 2, 5, 10, 25, 50) ppt 1 mL를 주입하고 분석한다.

6.1.3 Calibration blank 및 표준용액의 분석이 완료되면 다음과 같이 검량선을 작성한다.

6.1.4 그림 2와 같이 검량선의 결정계수 ( $r^2$ )가 0.995이상이 되는지 확인하고, 이를 만족하지 못할 경우, 표준용액을 다시 제조하여 분석한다.

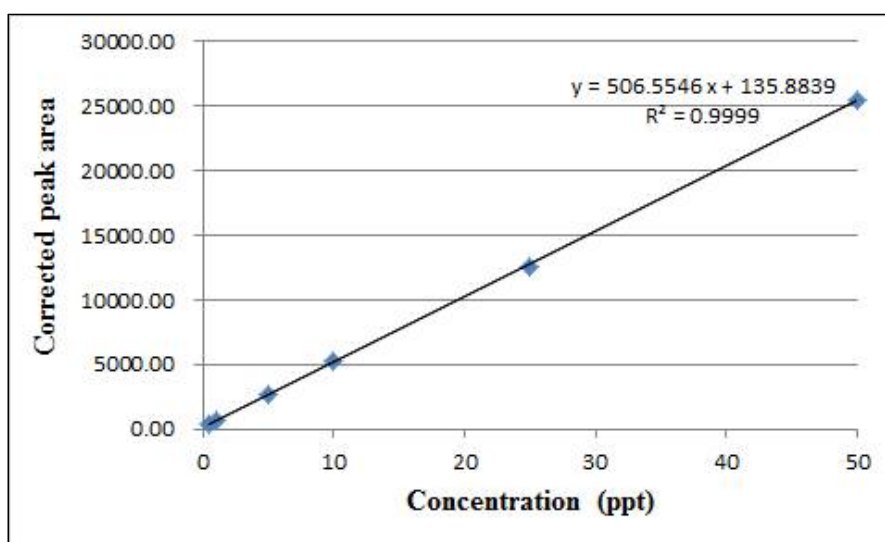


그림 2. 검량선 작성의 예

## 6.2 농도 산출

**6.2.1** 시료 분석이 완료되면 위의 분석 결과를 이용하여 다음과 같이 빗물의 양, 습성 시료의 농도 및 침적량을 계산한다 (표 1 참조). 표에서 보는 바와 같이, ①에서 시료 채취 전 무게 (B) (g)을 입력하고, ②에서 시료 채취 후 무게 (B) (g)을 입력하여, ③에서 채취한 시료의 무게 (A-B) (g)을 계산한다. ④에서의 빗물양(mm)은 다음의 예와 같이 ③에서 계산한 채취한 시료의 무게를 유리깔때기 (glass funnel)의 면적 (0.0181 m<sup>2</sup>)으로 나누어 계산한다.

$$\frac{558.19g}{0.0181m^2} \times \frac{1m^3}{10^6g} \times \frac{10^3mm}{1m} = 30.84mm \quad (\text{식 1})$$

**6.2.2** ⑤와 ⑥에서는 측정된 블랭크 및 시료의 수은 농도를 각각 입력하고, ⑦에서는 ⑤의 값과 블랭크를 채취할 때 사용한 증류수의 양 (500 mL)을 곱하여 계산하여 구한다. ⑧에서는 ⑥의 값과 ③에서 구한 채취한 시료의 무게를 곱하여 계산한다. ⑨에서는 ⑧에서 구한 시료의 Hg mass (ng)에서 블랭크의 Hg mass (ng)을 빼주어 계산한다. 시료의 부피가중농도 (ng/L)인 ⑩은 ⑨에서 ③을 나누어 구한다. ⑪의 평균부피가중농도는 다음의 예와 같이 첫 번째 시료 (TM120601-S1)와 두 번째 시료 (TM120601-S2)에 대한 각각의 ⑨의 값을 합한 후, ③에 대한 각각의 값을 합하여 나누어 계산한다.

$$\text{평균부피가중농도 (ng/L)} = \frac{(5.45 + 5.63)ng}{(558.19 + 560.20)g} \times \frac{10^3 g}{1L} = 9.91 ng/L \quad (\text{식 2})$$

**6.2.3** ⑫에서의 각 시료의 습성침적량 (ng/m<sup>3</sup>)은 다음의 예와 같이 ⑨의 값을 유리칼때기의 면적(0.0181 m<sup>2</sup>)으로 나누어 계산한다.

$$\frac{5.45 ng}{0.0181 m^2} = 306.08 ng/m^2 \quad (\text{식 3})$$

**6.2.4** 최종적으로 1번 시료의 평균 습성침적량 (ng/m<sup>3</sup>)은 ⑫에서 구한 첫 번째 시료(TM120601-S1)와 두 번째 시료(TM120601-S2)의 습성침적량을 산술평균하여 구한다.

표 1. 습성시료 분석 결과 계산의 예

|           |             | ①                           | ②                           | ③                                | ④               | ⑤                            | ⑥                         | ⑦                            | ⑧                         | ⑨   | ⑩                           | ⑪                          | ⑫                                      | ⑬                                   |
|-----------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|--|-------------------------------------|
| 시료<br>No. | 시료 ID       | 시료<br>채취 전<br>무게 (B)<br>(g) | 시료<br>채취 후<br>무게 (A)<br>(g) | 채취한<br>시료의<br>무게<br>(B-A)<br>(g) | 빗물<br>양<br>(mm) | blank의<br>Hg<br>농도<br>(ng/L) | 시료의<br>Hg<br>농도<br>(ng/L) | blank의<br>Hg<br>mass<br>(ng) | 시료의<br>Hg<br>mass<br>(ng) | 시료의 Hg mass (ng)<br>- blank의 Hg mass (ng) | 시료의<br>부피가중<br>농도<br>(ng/L) | 평균<br>부피가중<br>농도<br>(ng/L) | 각 시료의<br>습성침적량<br>(ng/m <sup>2</sup> ) | 평균<br>습성침적량<br>(ng/m <sup>2</sup> ) |
| 1         | TM120601-S1 | 190.13                      | 748.32                      | 558.19                           | 30.84           | 0.51                         | 10.23                     | 0.26                         | 5.71                      | 5.45                                      | 9.76                        | 9.91                       | 301.10                                 | 306.08                              |
|           | TM120601-S2 | 189.21                      | 749.41                      | 560.20                           | 30.95           | 0.52                         | 10.51                     | 0.26                         | 5.89                      | 5.63                                      | 10.05                       |                            | 311.05                                 |                                     |



## 7.0 내부 정도관리 (QA/QC)

### 7.1 방법검출한계 (Method detection limit, MDL)

수은 분석에 대한 능력을 확인하기 위해 각 실험자는 EPA Method 1631에서 제시하고 있는 MDL과 낮거나 유사한 수준을 유지할 수 있어야 한다. 기본적으로 방해물질이 없는 경우, 0.2 ng/L의 수준을 유지해야 하고, 시료의 양을 많이 사용하여 분석하거나 낮은 농도의 BrCl (0.2 %)을 사용할 경우, 0.05 ng/L 이하의 MDL을 유지할 수 있는 능력을 확보해야 한다.

### 7.2 초기 정밀도와 회수율 (Precision and recovery)

시료의 농도 범위에 있는 4 개의 IPR 용액을 분석한다. IPR 용액의 농도는 5 ng/L을 사용한다. 분석한 4 개 IPR 시료의 평균 회수율 (%) (X)과 평균 회수율의 표준편차 (s)를 구한 후, 상대표준편차 (relative standard deviation: RSD) (%)을 계산한다. 회수율 (%) (X)은 식 (4)를 이용하여 구하고, RSD는 식 (5)를 이용하여 구한 후, 표 2에서 제시한 기준에 만족하는지 확인한다. 만족하지 않으면 재시도 한다.

$$\text{회수율 (\%)} = \frac{\text{검출된 농도}}{\text{주입한 농도}} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

$$RSD(\%) = \frac{\text{농도의 표준편차}}{\text{농도의 평균}} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

표 2. 정도관리 결과의 허용기준

| 항목                                | 허용기준(%) |
|-----------------------------------|---------|
| <b>IPR</b>                        |         |
| Precision (RSD)                   | 21      |
| 회수율 (X)                           | 79-121  |
| <b>OPR</b>                        | 77-123  |
| <b>MS/MSD</b>                     |         |
| 회수율                               | 71-125  |
| RPD (Relative Percent Difference) | 24      |

### 7.3 Matrix Spike (MS) / Matrix spike duplicate (MSD)

강우 시료의 분석 능력을 확인하기 위하여 matrix spike를 분석해야 한다. 분석할 경우 시료와 검량선 작성에 사용되었던 표준용액을 혼합한 혼합시료를 matrix spike라고 한다. 분석과정에서 시료 10 개당 1 개의 MS/MSD를 분석하여야 한다. MS의 농도는 시료의 배경 농도의 1 ~ 5배 또는 검출한계 (mL)의 1 ~ 5배 정도로 한다. 필요하다면 표준용액으로부터 적절한 농도의 MS를 제조할 수 있다.

한 세트의 시료 중 하나의 시료를 A, B, C, 3 개로 나누어, A, B에는 MS를 주입하고 C에는 주입하지 않는다.

A, B, C 시료를 분석한 후, A와 B의 회수율 (%)을 식 (6), 식 (7)과 같이 구한다. 여기서 T는 spike한 실제 농도를 일컫는다.

$$\text{MS: } \%R = 100 \frac{(A - C)}{T} \quad (\text{식 } 6)$$

$$\text{MSD: } \%R = 100 \frac{(B - C)}{T} \quad (\text{식 } 7)$$

만약 RPD가 표 2에서 제시한 값 내에 포함되지 않으면, 분석 시스템은 분석하기 적절한 조건을 갖추고 있지 않다. 따라서 문제 해결 후 다시 MS/MSD를 분석해야 한다.

### 7.4 블랭크

**7.4.1 버블러 블랭크 (bubbler blank):** 버블러의 오염 유무를 확인하기 위한 과정이다. 깨끗한 금아말감튜브를 버블러와 연결시키고, 질소 (N<sub>2</sub>)가스 또는 아르곤 (Ar)가스로 정화시킨 증류수를 담아, 질소가스로 폭기시키며 분석한다. 만일, 버블러 블랭크가 50 pg 이상의 수은을 포함하고 있으면, 시스템은 강우 내 수은 분석에 사용할 수 없다. 3 개 이상의 버블러 블랭크를 분석하였을 때 평균은 25 pg (0.25 ng/L) 이하, 표준편차는 10 pg (0.10 ng/L) 이어야 한다. 모든 시료의 분석 결과에서 버블러 블랭크의 값은 빼주어야 한다.

**7.4.2 시약 블랭크 (reagent blank):** 수은 분석에 사용되는 시약이 충분히 낮은 수은 농도를 가지는지 확인해 볼 필요가 있다. 시약 블랭크는 이미 정화된 증류수가 담겨 있는 버블러에 시약을 첨가하여 분석하는데, 시료의 분석 방법과 동일한 양의 시약, 즉 동량의 0.5 % (v/v) BrCl 용액과 0.2 % (v/v) H<sub>2</sub>H 용액을 추가하여 분석한다. 시약 블랭크

의 값은 20 pg 이하여야 한다.

**7.4.3 방법 블랭크 (method blank):** 방법 블랭크는 시료의 처리 및 분석 전 과정의 오염 정도를 파악하기 위하여 사용된다. 방법 블랭크는 시료 컨테이너, 실험복, 시약, 그리고 분석 전 과정을 시료의 처리 및 분석과 동일하게 실시하여 분석한다. 방법 블랭크의 값은 0.50 ng/L 이하여야 한다.

**7.4.4 현장 블랭크 (field blank):** 현장 블랭크는 시료의 전처리, 시료 채취, 이동, 후처리 및 분석 전 과정에서 야기될 수 있는 오염 정도를 파악하기 위하여 사용된다. 실제 시료와 모든 과정을 동일하게 거쳐야 하며 (단, 강우의 실제 채취는 제외), 최대 10 개의 실제 시료마다 1 개의 현장 블랭크를 채취하여야 한다. 만약 현장블랭크 값이 현장블랭크와 동시에 채취된 실제 시료 값의 1/5를 초과한다면, 오염을 야기한 단계를 찾아서 오염을 방지해야 한다. 그러나 실제 시료 값이 매우 낮아서 현장 블랭크의 값이 어쩔 수 없이 시료 값의 1/5를 초과한다면, 보고서의 ‘정도관리’에 제시해야 한다. 현장 블랭크의 평균 값이 시료들의 평균값의 50 %를 초과한다면, 정도관리에 보고해야 한다.

**7.4.5 도구 블랭크 (equipment blank):** 분석 전 과정에서 사용되는 어떠한 도구가 오염되었는지 파악하고자 한다면, 도구 블랭크를 분석한다. 예를 들어, 병 (bottle)이 제대로 세척되었는지 그 블랭크를 측정하고자 한다면, 병을 증류수로 가득 채우고 pH 2 이하로 맞춘 후 최소 24 시간 동안 놓아둔다. 그 후 병 안의 증류수를 시료와 동일한 방법으로 분석한다. 만약 병 블랭크가 현장 블랭크보다 높은 값을 가지면, 다시 세척해야 한다.

## 7.5 분석 중 정밀도 및 회수율 (Ongoing precision and recovery: OPR)

본 분석 방법이 허용 가능한 정밀도와 회수율을 가지는지 파악하기 위하여, 각 배치 (batch)마다 OPR (5 ng/L)을 분석해야 한다. (또는 매 12 시간 마다) OPR 분석은 각 배치의 처음과 끝에 반드시 이루어져야 한다.

OPR의 회수율은 표 2에 제시된 바와 같이 77 ~ 123 % 이내에 존재해야 한다. 만일 회수율이 이 범위를 벗어나면 분석은 더 이상 진행할 수 없다.

## 7.6 정도관리 시료 (QCS)

정도관리 시료는 표준용액이 아닌 다른 수은 공급원으로부터 확인한다. 주로 standard

reference material (SRM)을 사용하여 얻는다. 분석이 제대로 이루어지는지 확인하기 위하여 QCS는 주기적으로 체크한다.

## 7.7 현장 이중시료 (Field duplicate)

종종 현장 이중시료를 채취해서 그 농도를 비교함으로써, 시료 채취, 시료 수송 및 보관에 대한 전 과정의 정밀성 및 정확성을 판단할 수 있다. 현장 이중시료의 상대오차 (RPD)는 20 % 이내여야 한다.

## 8.0 측정기의 유지 관리

측정 장비의 성능을 최적의 상태로 유지하기 위하여 정기적으로 기기의 점검 및 교환을 실시하여 유지관리 한다. 점검내역은 붙임 1에 기록한다.

### 8.1 자동 강우 채취기

#### 8.1.1 센서의 세척

자동 강우 채취기의 센서는 한 달에 한 번 젖은 수건과 세제 (1 % Alconox)를 이용하여 표면을 깨끗이 닦고 센서 위에 세제가 남아 있지 않도록 다시 한 번 젖은 수건으로 깨끗이 닦는다.

#### 8.1.2 기기 작동 이상 유무의 확인

자동 강우 채취기의 작동 상태의 이상 유무는 매일 확인한다. 이는 젖은 손가락이나 수건을 이용하여 센서에 접촉하여 덮개가 열리는지 확인하고, 약 1 ~ 2 분 후에 덮개가 다시 닫히는지 확인하면 된다.

### 8.2 수은 분석기

#### 8.2.1 UV 램프 교체

UV 램프는 상태가 양호할 경우 1 년까지 사용가능 하지만 일반적으로 4 ~ 6 개월 마다 교체한다.

#### 8.2.2 히팅코일 교체

히팅코일은 6개월 마다 교체한다.

#### 8.2.3 Fluorescence quartz cell의 세척

유기물 농도가 높은 시료를 분석한 후 갑자기 오염되었거나 서서히 오염되었을 경우 분석기의 감도가 좋지 않으며, base line과 noise가 높게 나타났을 경우 실시한다.

### 9.0 참고자료 "내용 없음"

### 10.0 부록

## 부록 1.

## ( ) 측정소 점검 일지

|    |    |    |
|----|----|----|
| 담당 | 과장 | 팀장 |
|    |    |    |

◇ 대 상 :

◇ 일 자 :

◇ 점검자: ○ ○ ○ (서명)

| 대상장비 | 사유(현상) | 점검 및 수리내역                          | 소요비용 | 점검결과 |
|------|--------|------------------------------------|------|------|
|      |        | 1. 고장일자 :<br>2. 수리완료일자:<br>3. 수리내역 |      |      |

비고 : 1. 점검 또는 장비수리는 장비고장 등 시스템 비정상가동 시 실시하며 결과를 본 양식에 기록한다.

2. 출장복명은 이 일지로 대체한다.