

환경대기 중 수은 - 냉증기 원자흡수분광법

2016

(Mercury in Ambient Air -
Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험법의 목적은 환경대기 중의 기체상 및 입자상 수은을 채취하고 분석하는 방법을 제시하는데 있다. 이들 시료는 각각 금아말감(gold amalgam) 방식과 유리섬유여과지(glass fiber filter) 방식으로 채취한다. 기체상 시료는 열 탈착 후, 수은 전용분석시스템(Hg analyzer)인 냉증기 원자흡수분광법(Cold vapor atomic absorption spectrometer : 이하 CVAAS)으로 253.7 nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 수은의 농도를 산출한다. 입자상 시료는 먼저 산처리의 단계를 거친 후, 액상에 함유된 수은을 다시 금아말감 방식으로 기체상의 형태로 회수한다. 그 다음 기체상 시료와 동일한 방식으로 전용분석시스템을 이용하여 농도를 산출한다.

1.2 적용범위

1.2.1 기체상 수은

1.2.1.1 이 시험방법은 환경대기 중의 기체상 원소성 수은(gaseous elemental mercury (GEM): Hg^0)의 분석방법에 대하여 규정한다.

1.2.1.2 이 시험방법은 약 30리터의 대기시료 (0.3 ~ 1 L/min으로 채취)를 금아말감 방식으로 채취하여 분석할 경우, 0.1 ~ 100 ng/m³ 농도범위의 기체상 원소성 수은의 분석에 적합하다.

1.2.1.3 이 시험방법으로 분석하였을 때, 기체상 원소성 수은의 검출한계는 0.05

ng/m³ 수준에 해당한다. 참고로 기기의 절대 검출한계는 1 pg 수준을 유지한다.

1.2.2 입자상 수은

1.2.2.1 이 시험방법은 환경대기 중의 입자상 원소성 수은(particulate mercury)의 분석방법에 대하여 규정한다.

1.2.2.2 이 시험방법은 약 14.4 m³를 채취한 대기시료 (10 L/min으로 24 시간 전후로 필터채취)를 분석할 경우, 2 ~ 10,000 pg/m³ 농도범위의 입자상 수은의 분석에 적합하다.

1.2.2.3 이 시험방법에 의한 입자상 수은의 검출한계는 1 pg/m³ 수준에 해당한다. 그러나 실제 현장조건에 따라 채취유량의 조절을 통해 조절할 수 있다.

1.3 간섭물질

채취할 시료에 할로젠 라디컬 등이 존재하면, 금아말감 튜브(Au-amalgam tube)를 손상시킬 수 있다. 이러한 문제는 수은의 흡착회수율을 감소시킬 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 검정곡선

기기의 수은량과 계측기기의 반응에 대한 관계를 회귀분석을 통해 정의하고, 이를 이용하여 미지의 수은 시료에 대한 농도를 정량적으로 산출하는 것을 의미한다.

2.2 금아말감 튜브

2.2.1 금아말감 튜브란 기체상 수은의 채취를 위해, 얇은 금박막을 입힌 흡착제를 석영관에 충전한 것을 의미한다(때로는 트랩 (trap)으로 표기하기도 한다.). 튜브내부로 시료를 흘려주면, 모든 수은은 아말감방식으로 금표면에 남고, 수은이 제거된 공기는

튜브 밖으로 흘러나간다.

2.2.2 실제 시료의 채취에 사용할 때, “샘플 튜브(sample tube)”라고 한다. 반면, 단순히 분석라인 상에 연결하여 열탈착 분석에 국한하여 사용할 때는 “분석튜브(analytical tube)”로 구분 짓기도 한다.

2.3 듀얼 아말감 기법 (dual-amalgamation technique)

2.3.1 기체상 수은의 분석을 위해, 분석라인에 연결한 두 개의 튜브를 연차적으로 분석하는 방법을 의미한다. 분석라인 전, 후단에 각각 샘플과 분석튜브를 연결한다.

2.3.2 샘플 튜브 외에도 과외의 분석튜브를 요하는 듀얼 아말감기법의 장점은 두 가지로 요약할 수 있다. 한 개의 튜브를 분석하여 곧바로 검출하는 것에 비해, 염소기체(Cl_2)나 유기물 등의 불순물들을 걸러줄 수 있다. 또한 검출기에 항상 동일한 형태의 튜브로 열 탈착된 수은을 공급시켜 주므로, 튜브의 규격이나 흡착제의 충전 정도의 차이와 같은 오차발생의 가능성을 최소화시켜줄 수 있다.

2.4 바탕시료

2.4.1 시약 바탕시료 (reagent blank)

사용하는 시약에 이미 분석대상 성분인 수은이 함유되어 있는 것을 의미한다. 특히 전처리 단계를 거쳐 입자상 수은을 분석할 때, 시약 바탕시료의 보정이 필요하다.

2.4.2 방법 바탕시료 (method blank)

방법 바탕시료는 시료와 같은 매질의 물질을 시험 방법과 동일한 절차에 따라서, 시료와 동시에 전처리한 바탕시료이다. 따라서 방법 바탕시료는 시험분석 항목이 전혀 포함되어 있지 않지만 시료와 매질이 같은 것이 확인된 시료이다. 방법 바탕시료는 시험분석 과정에서 매질효과의 보정이 정확한지를 확인하거나 시약 및 절차상의 오염을 확인하기 위해 이용한다. 특히, 입자상 수은의 분석에서 사용하는 필터를 이용하여 방법바탕시료를 분석할 필요가 있다.

2.4.3 현장 바탕시료 (field blank)

현장 바탕시료는 현장에서의 채취 과정, 시료의 운송, 보관 및 분석 과정에서 생기는 문제점을 찾는 데 사용하는 시료를 말한다. 기체상 수은의 분석에 사용하기 위해 준비한 샘플튜브 또는 입자상 수은의 분석에 사용하는 필터를 그대로 현장에서 방치한 후 실험실에서 분석하여 현장바탕시료로 활용할 수 있다. 모든 현장 채취 시료보다 5 배 정도의 낮은 값 이하로 측정되어야 분석 과정에 문제점이 없는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 현장 바탕시료는 시료 한 그룹 당 1 개 정도가 있으면 된다. 만약 분석 과정에 분해나 회석 또는 농축과 같은 전처리 과정이 포함된다면, 현장 바탕시료도 같은 전처리 과정을 거치며 전처리 과정에서의 오염을 확인하여야 한다.

2.4.4 장비 바탕시료 (equipment blank)

장비 바탕시료는 깨끗한 시료로서 시료 채취 기구의 청결함을 확인하는데 사용된다. 특히, 동일한 시료채취 기구의 재이용으로 인하여 먼저 시료에 있던 오염물질이 남아 있는지를 평가하는데 이용한다. 분석튜브만을 장착한 상태에서 기기를 구동하므로써 결과를 확보할 수 있다.

2.4.5 세척 바탕시료 (rinsate blank)

세척 바탕시료는 시료채취 장비의 청결과 손실·오염 유무를 확인하는데 사용하는 바탕시료이다. 전처리하여 용액화된 시료의 분석을 위하여 채취 장비를 정제수(reagent water)로 세척 경우, 이 세척수를 채취하여 세척 바탕시료(rinsate blank)로 사용한다.

2.4.6 운반 바탕시료 (trip blank)

운반 바탕시료는 시료의 수집과 운반 동안에 부절하게 세척된 시료 용기 및 오염된 시약의 사용 그리고 운반 시 공기 중 오염 등을 확인하기 위한 것이다.

수질시료 중의 휘발성유기화합물(VOC) 시료를 수집할 경우, 운반바탕시료는 최소한 한 개 이상 준비해야 하고, 저장에 이용된 냉각기에 대해서도 오염 및 흡착 여부를 확인되어야 한다. 이 경우, 운반바탕시료는 정제수를 시료 용기에 주입하여 준비하며, 현장에서 사용할 시료 채취 용기와 함께 현장으로 운반한다. 시료를 채취하는 동안에 운반 바탕시료는 열지 않아야 하며, 수집된 시료와 함께 실험실로 다시 운반하여 확인한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시설물

3.1.1 청정 실험실

극미량의 수은을 적절하게 다루기 위해서는 비금속성 재질로 만든 청정실험실의 사용을 권장한다. 내부의 공기를 압력식으로 배출시킬 수 있어야 한다.

3.1.2 흡 후드

입자상 수은의 분석 시 산성시약 등을 다루기 위해 필요하다.

3.2 수은분석장비 (냉증기 원자흡수분광법 (CVAAS))

수은의 분석에 사용하는 냉증기 원자흡수분광법은 일체형으로 제조 판매하는 것을 사용한다. 실험실에서 자체적으로 구성할 경우, 장비나 부품들의 일부를 조립하여 사용한다.

3.3 수은분석 보조장비

3.3.1 기체상 표준시료 생성용기

기체상 수은의 검정곡선을 도출하기 위해 안정적인 표준시료의 공급이 중요하다. 이를 위해 사용하는 표준시료 생성용기의 구성은 4.3절을 참조한다.

3.3.2 적분기 (integrator)

피크의 높이나 면적을 산출하는 데 필요한 적분시스템은 컴퓨터의 소프트웨어식으로 개발한 것을 사용하는 것이 유용하다.

3.3.3 유량 조절기 (mass flow controller: 이하 MFC)

분석시스템 내부로 흘러 줄 운반기체의 유속을 조절하는 데 사용한다.

3.3.4 자유변압조절기 (variable voltage transformer)

금아말감 튜브에 흡착시킨 수은의 열 탈착을 유도하기 위해, 니켈-크롬선을 가열하는데 필요하다.

3.3.5 니켈-크로미엄 와이어 (Nickel-chromium wire)

자유변압조절기에 연결하여, 튜브를 고온 가열시키고 열 탈착을 유도하는데 사용한다.

3.4 채취, 전처리, 보관 단계의 장비들

3.4.1 펌프와 유량계측 시스템

유량계와 연결하여 0.3 ~ 1 Lpm (기체상 채취) 또는 10 ~ 30 Lpm (입자상 채취) 수준으로 시료를 채취할 수 있는 펌프를 각각 나누어 사용하는 것이 바람직하다. 따라서 이러한 유량 범위에서 유속을 측정할 수 있는 로터미터가 필요하다.

3.4.2 초음파 용해시스템 (Microwave digestion system)

입자상 수은의 분석을 위해 산처리 한 입자시료를 가열 및 가압할 수 있는 오븐을 갖춘 것이 필요하다.

3.4.3 머플노 (Muffle furnace)

입자상 수은의 분석을 위해 유리섬유여과지, 석영섬유, 석영튜브 등을 고온 가열(700 °C)하기 위해 사용한다.

3.4.4 냉장 시스템

채취한 입자상 수은의 시료 증발손실을 막기 위하여, -40 °C수준에서 (채취한 입자상 시료를) 보관할 수 있는 냉장고가 필요하다.

3.5 재료

3.5.1 채취 및 분석과 관련된 보조장비 및 재료

3.5.1.1 최대 80 °C 수준까지 온도를 유지할 수 있는 온도조절용 수조(water bath)

3.5.1.2 폴리에틸렌 용기 및 카보이(carboy)

3.5.1.3 폴리에틸렌 백

3.5.1.4 염산, 질산 외 다수의 시약(4.2절을 참조)을 사용한다.

3.5.2 기체상 수은의 채취를 위한 금아말감 흡착제 제조용 재료

3.5.2.1 금아말감 유도용 흡착담체

수은과 금의 아말감 유도를 위한 금박막 도포용 흡착담체로 보로실리케이트(borosilicate) 재질의 유리비드(glass bead) 또는 크로마소브 피(Chromosorb P) 등을 준비한다. 이들 담체에 금박막을 입인 후, 튜브에 충전하여 사용한다. (또는 상업적으로 조제된 비드를 구매하여 사용한다.)

3.5.2.2 석영튜브

아말감용 담체를 담아 두기 위한 튜브로서 열 탈착을 위한 고온 가열을 감안한다. 다음과 같은 규격의 석영관을 적절한 크기로 준비한다 (외경 7 mm, 내경 5 mm, 길이 10 ~ 12 cm).

3.5.2.3 석영섬유

시료의 채취 및 분석단계에서 흡착제를 튜브의 중심부에 고정하는 데 사용한다.

3.5.3 입자상 수은의 채취를 위한 여과지 사용과 관련된 재료

3.5.3.1 유리섬유여과지

직경 47 mm를 준비한다.

3.5.3.2 테플론 용기 (jar)

여과지를 담아서 보관하는 용도.

3.5.3.3 테플론 테이프

여러 가지 용기를 밀폐시켜 주기 위해 사용한다.

3.5.4 시료채취를 위한 보조 재료

3.5.4.1 테플론 재질의 관

1/4인치 직경의 관을 준비한다.

3.5.4.2 기타

폴리에틸렌 백, 실험용장갑, 집자(핀셋: Forcep) 등을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 채취시약

4.1.1 염화금산 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 411.85)

금아말감 유도에 사용할 금박막을 비드에 입히기 위해 사용한다(단 실험실에서 제조하는 것 보다 상업적으로 제조한 제품을 사용할 경우, 필요하지 않음.).

4.1.2 크로마소브 피 (Chromosorb P)

박막을 입히기 위한 소재로 사용한다. 30-40 메쉬 (mesh)의 산처리가 된 재질의 제품(acid washed: AW)을 사용한다.

4.1.3 입자상 물질의 채취에 필요한 유리섬유여과지

4.2 분석시약

4.2.1 염산하이드록실아민 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 분자량: 69.49)

초고순도 용액을 사용한다.

4.2.2 브롬화칼륨 (KBr , 분자량: 119.01)

4.2.3 브롬산칼륨 (KBrO_3 , 분자량: 166.99)

4.2.4 염화브롬 (BrCl , 분자량: 115.36)

두 가지 브롬염(KBr 과 KBrO_3)을 이용하여 자체 제조한다. 아래 4.7.5에 제시한 제조 방법을 참조.

4.2.5 질산 (HNO_3 , 분자량: 63.01)

초고순도 질산용액(trace-metal purified reagent grade HNO_3)을 사용한다. 수은의 함량은 5 pg/mL 이하인 것을 사용해야 한다.

4.2.6 염산 (HCl , 분자량: 34.46)

초고순도 염산용액(trace-metal purified reagent grade HCl)을 사용한다. 이 시약에 함유된 수은의 함량은 5 pg/mL 이하인 것을 사용해야 한다.

4.2.7 염화제일주석 ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 225.63)

수은의 함량이 0.05 µg/g 이하인 초고순도 용액을 사용한다.

4.2.8 염산 (HCl) 용액

염화브롬(BrCl), 염화주석(SnCl₂) 용액 등을 만드는데 필요하다. 수은함량이 충분히 낮은 수준인 것을 사용한다.

4.2.9 질산 (HNO₃) 추출 용액

입자상 수은의 액상전환추출을 위한 10 % 질산용액(1.6 M)은 다음과 같이 준비한다. 후드 내부에 층류(laminar flow)를 형성시킨 후, 고순도 질산 용액 100 mL와 증류수 750 mL을 1 L 플라스크에서 섞어 준다. 이를 식힌 후, 다시 증류수를 첨가하여 최종적으로 1 L 만큼 만들어 준다.

4.2.10 염화브롬 (BrCl) 용액

염화브롬(BrCl) 용액 1 L 를 만들기 위해, 두 가지 브롬염(KBr 10.8 g과 KBrO₃ 15.2 g)을 정량한다. 브로민화칼륨(KBr)과 브로민산칼륨(KBrO₃)는 모두 사용 전에 250°C 로 8시간 가열하여, 잔류 수은을 증발시킨다. 고순도 염산용액에 1차적으로 브로민화칼륨(KBr)을 첨가하고, 마그네틱 스테러로 한 시간 교반한다. 2차적으로 브로민산칼륨(KBrO₃)를 다시 첨가한 후, 1 ~ 2 시간 정도 완전용해가 되게 교반한다(제대로 만들어지면, 염화브롬(BrCl) 용액은 진한 노랑색을 띤다. 따라서 이런 색깔이 나타나지 않으면, 염화브롬(BrCl)이 모두 환원됨을 의미한다. 이 경우, 수은을 2⁺ 상태로 산화시키는 데 사용할 수 없다.). 조제가 제대로 되지 않은 경우, 전 과정을 반복해야 한다. 조제용액은 실온상태로 폼 후드 내부에 보관한다.

4.2.11 염화주석 (SnCl₂) 용액

염화주석(SnCl₂) 용액을 제조하기 위해, 약 200 g의 염화제일주석(SnCl₂ · 2H₂O)를 정량한 후, 1000 mL 플라스크에 넣어 준다. 이 플라스크에 100 mL의 염산(HCl) 용액을 천천히 첨가한다. 완전 용해를 확인 후, 증류수를 채워 1 L 용액으로 만들어 준다. 이렇게 준비한 시료는 테플론 용기에 담아서 냉장 보관한다.

4.2.12 염산하이드록실아민 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 용액

염산하이드록실아민($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)를 75 g 만큼 정량한 후, 증류수와 혼합하여 250 mL 용액을 준비한다.

4.2.13 순수공기

냉증기 원자흡수분광법은 순수공기를 운반기체로 사용한다. 활성탄과 채취관 등을 조합시킨 간이 공기정화 시스템을 만들어서, 실험실내 공기를 수은을 걸러내는 방식으로 활용하는 것도 가능하다.

4.3 표준시료

4.3.1 기체상 표준시료

4.3.1.1 발생장치

기체상 수은의 검정을 위해서는 기체상으로 된 수은의 표준시료를 분석 시스템 내부 또는 튜브로 주입할 수 있게끔 기체타입 주사기(100 μL 용량)와 주사기의 주입구(injection port)를 갖추어야 한다 (그림 1).

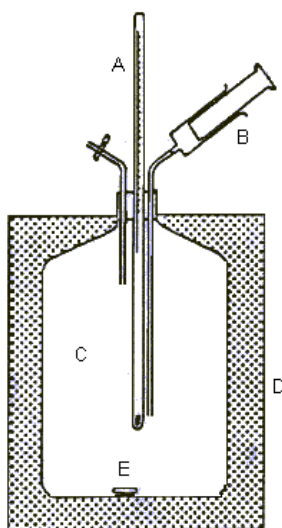


그림 1. 기체상 수은의 검정을 위한 분석시스템

4.3.1.2 표준시료 생성용기

150 mL 크기의 밀폐형 용기의 바닥에 500 mg 정도의 금속 수은을 주입시켜 준다 (그림 1). 플라스크 상단에서 기체분석용 주사기로 증기상 표준시료를 채취할 수 있는 주입구를 만든다. 포화수은 증기 밀도 표를 참조하여, 용기내부의 온도에 해당하는 기체상 수은의 절대량을 산출할 수 있다.

4.3.1.3 용기 내부에 생성되는 표준기체의 농도가 일정한 수준을 유지할 수 있게 온도 조절형 수조(플라스크의 온도를 0.1 °C 내외로 조절)에 담구어 사용할 수 있다.

4.3.1.4 기체분석용 주사기로 플라스크에서 취한 표준시료를 주입구를 통해 금아말감 튜브에 주사하여, 기지의 양이 흡착된 튜브를 분석하는 방식으로 검정곡선을 도출한다 ('주입구-튜브-분석라인'의 순서로 연결 후 주입구로 시료를 주사한다.).

4.3.2 액체상 표준원액 및 표준용액

4.3.2.1 수은용액(Hg, 원자량: 200.59)을 입자상 시료의 분석을 위한 표준원액으로 사용한다. 상업적으로 시판하는 1000 µg/mL 수준의 표준원액(primary standard)을 2단계 정도로 희석하여 사용한다. 표준용액(secondary standard)은 표준원액 100 µL에 5 mL의 염화브롬(BrCl)을 가한 후, 증류수를 첨가하여 100 mL 용액으로 준비한다(표준용액은 1년에 한 차례 정도 준비하여 장기간 사용해도 좋다.).

4.3.2.2 작업용 표준용액(working standard)은 표준용액 200 µL와 100 µL의 염화브롬(BrCl)을 합한 후, 증류수를 첨가하여 최종 100 mL 만큼 만들어 준다. 작업용 표준용액은 이와 같이 다단계로 만들어 사용하되, 약 2 ng/mL 수준으로 만들어 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료 채취전단계의 준비

5.1.1 기체상 수은의 채취를 위한 금아말감 흡착제의 준비

5.1.1.1 기체상 수은을 채취하기 위한 금아말감 튜브를 제조하기 위해, 튜브에 충전할 흡착재료를 준비해 주어야 한다. 상업적으로 바로 사용할 수 있게 제조한 흡착재료를 구입해서 활용하는 것도 가능하다. 다음과 같이 직접 제조하여 사용할 수도 있다. 직접 제조할 경우, 금박 막을 입히기 위해, 보로실리케이트 재질의 유리비드(glass bead) 또는 크로모소브와 같은 재료들 중에서 선택하여 사용할 수 있다.

5.1.1.2 유리비드를 흡착 담체로 사용하고자 할 경우, 1 mm 직경의 비드를 준비한다. 진공을 형성한 조건에서 스퍼터 코팅기(sputter coater)를 이용하여, 유리비드의 표면에 금플라즈마를 입혀 준다.

5.1.1.3 크로마소브재료를 흡착 담체로 사용하고자 할 경우, 30 ~ 40 mesh 크로마소브 피(Chromosorb P: AW)를 준비한다. 초고순도 염화금산($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1 g을 녹여서 약 10 ml의 수용액을 만든다. 크로마소브 3 g에 이 용액을 가하여 고르게 접촉시켜 준다. 이를 가열시켜서, 건조상태로 만들어 준 후, 다시 증류수로 세척 및 가열 단계를 거치면 흡착제로 사용할 수 있다.

5.1.1.4 어떤 재질 또는 방법을 적용하였든 간에, 제조한 흡착제는 고온($\sim 500^\circ\text{C}$)에서 1시간 정도 가열하여, 수은 잔류물을 제거하여 준다. 열세척 과정을 거친 후 튜브에 충전시켜 주면, 시료채취에 곧바로 사용할 수 있다.

5.1.2 입자상 수은의 채취를 위한 여과지의 준비

5.1.2.1 입자상 수은을 채취하는데 사용할 유리섬유 여과지는 사용 전 약 500°C 에서 1시간 정도 가열한다. 열처리 후 산세척을 한 테플론 자에 담아서 보관한다.

5.1.2.2 미리 준비한 여과지는 시료군(batch) 당 20 % 정도만 현장시료의 채취에 이용한다. 나머지 여과지는 잘 보관하였다가, 표준물질 첨가법(standard addition)으로 입자상 수은의 검정곡선을 구하는 데 사용하도록 한다.

5.2 대기환경 중 수은시료의 채취

5.2.1 기체상 수은의 채취

5.2.1.1 기체상 수은의 채취는 대기시료가 샘플링 라인으로 유입되면서, 튜브 내부의 금아말감 흡착제들과 접촉하여 아말감을 이루는 특성을 바탕으로 한다.

5.2.1.2 시료채취 유량은 실제 농도 수준을 감안하여, 0.1 ~ 1.0 L/min 범위의 유속에서 가변적으로 선정할 수 있다. 대체로 0.5 L/min 수준에서 시료채취를 하도록 권장한다. 유속은 시료 채취 전 기간에 누적관측하거나, 전후 시점의 평균을 사용한다.

5.2.1.3 채취 유량은 총 채취시간(분단위)에 평균유량(L/min)을 곱하여 산출한다. 예를 들어, 평균유속 0.5 L/min의 조건에서 30 분간 채취하였다면, 주어진 온압 조건에서 채취한 총유량(V_m : measured volume)은 다음과 같이 산출할 수 있다.

$$V_m = (0.5 \text{ L/min}) \times (30 \text{ min}) \times (1 \text{ m}^3/10^3 \text{ L}) = 1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (\text{식 1})$$

5.2.1.4 최종적으로 V_m 값은 표준조건(25 °C, 1 atm (=760 mmHg))에 적합한 V_s (standard volume) 값으로 전환하여, 수은의 농도를 산출하는데 사용한다.

$$V_s = V_m \times (PA/760) \times (298/(273 + TA)) \quad (\text{식 2})$$

여기서 PA와 TA는 각각 측정기간 동안 연속적(또는 간헐적)으로 관측한 압력과 기온의 평균값(average)에 해당한다.

[주 1] 참고로 기체상 수은의 채취 시, 채취라인 내부로 입자나 불순물의 유입을 막기 위해, 유입라인에 테플론 여과지를 장착한 여과지 팩 홀더 등을 걸고 시료를 채취할 수도 있다. 그러나 비교적 짧은 시간(약 30 분 이내) 동안 시료채취를 진행할 경우, 극미세 농도의 수은 유입에 따른 오차 발생의 소지는 무시할 수준으로 볼 수 있다.

[주 2] 시료채취 시에 금아말감 튜브 두 개를 테플론 관으로 직렬 연결하여 동시에 채취하는 방법도 사용할 수 있다. 이 방법은 파과조건(breakthrough)등을 확인하는데 효과적이나, 농도 수준을 예측하는 지점은 한 개의 튜브로 채취하여도 무방하다.

5.2.2 입자상 수은의 채취

5.2.2.1 입자상 수은은 기체상 수은보다 수백 배 정도 낮은 초극미량 수준(수 십

pg/m³) 으로 존재한다. 따라서 이들 시료를 채취하는 유속이나 시간을 적절하게 선택하는 것이 중요하다. 일반적으로 10 ~ 30 L/min에서 12 ~ 24 시간 정도 입자상 시료를 채취하도록 권장한다.

5.2.2.2 입자상 수은은 고 유량 대에서 시료를 채취하므로, 채취유량은 건조 테스트 미터(dry test meter)등으로 채취의 종료 시점에 바로 확인한다.

5.2.2.3 입자상 시료의 채취가 완료되면, 유량의 보정이 필요하다. 이 때, 유량 보정 방식 (5.2.1절)을 그대로 준용할 수 있다.

5.3 시료의 보관

5.3.1 기체상 수은을 채취한 튜브는 밀폐한 조건에서 4 °C 이하의 조건으로 보존한다. 대략, 일주일 정도까지는 시료의 유실과 관련된 문제가 발생하지 않는다.

5.3.2 입자상 수은을 채취한 여과지 시료는 잘 밀폐한 조건에서 -40 °C 이하의 냉동 조건으로 보존한다. 이 경우, 보존기간에 제약받을 필요 없이 긴 시간동안 보관하여도 문제가 없다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법 검출한계 및 정량한계

제시된 정량한계 부근 농도의 표준기체 또는 분석물질을 첨가한 시료를 7개 준비한다. 각 시료를 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여, 측정값의 표준편차에 3 및 10을 곱한 값이 방법 검출한계(method detection limit) 및 정량한계(minimum quantitation limit)가 된다. 측정한 방법 검출한계는 시험방법에서 제시한 방법 검출한계 이하의 값이어야 한다. 기체 상과 입자상 수은의 검출한계를 시료 채취 유량을 감안하여 산출하면, 농도 기준의 검출한계는 각각 0.05 ng/m³, 1 pg/m³ 수준에 해당한다.

6.2 실험실의 정밀도 및 정확도

실험실의 정밀도 및 정확도 시험은 해당실험실이 본 시험방법을 수행할 능력이 있는지

를 검증하기 위해 실시한다. 분석물질을 포함하지 않은 매질에 동일한 농도의 표준물질을 첨가한 시료 또는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액 또는 표준기체를 4개 이상 준비한다. 첨가하는 표준물질의 농도는 정량한계의 1 ~ 5배의 농도이다. 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도(Accuracy)는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타낸다. 정밀도(Precision)는 측정값의 상대표준편차(%RSD)로 산출한다.

$$\text{정확도} = 100 \times X_m / X_i \quad (\text{식3})$$

$$\text{정밀도 (상대표준편차, \%RSD)} = 100 \times S / X_m \quad (\text{식4})$$

여기서, s = 표준편차

X_i = 알고 있는 농도

X_m = 평균 측정값

이와 같이 측정한 결과, 상대표준편차는 5 % 이내, 정확도는 90 ~ 110 % 이내이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

정량범위 내의 4 ~ 5 개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 직선성 결정계수(R^2 , 결정계수는 상관계수의 제곱값)가 0.99 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 5 % 이내 이어야 한다. 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군 마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5 ~ 50 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준기체 또는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 5% 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다. 이때 교정용 표준용액을 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하는 것이 바람직하다.

6.4 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. 동

일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 10 %이하이어야 한다.

$$\% B = 100 \times (X_1 - X_2)/X_m \quad (\text{식 } 5)$$

여기서, X_1, X_2 = 중복시료의 측정값

X_m = 중복시료간의 평균값

6.5 내부정도관리의 주기

내부정도관리 주기는 방법 검출한계 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 변경 및 분석 장비의 수리 및 이동 시 등의 주요 변동사항이 생긴 경우 실시한다. 검정곡선의 검증 및 방법 바탕시료의 측정은 시료군 당 1회를 실시하도록 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 기체상 수은

해당사항이 없음.

7.1.2 입자상 수은

7.1.2.1 초음파법을 이용한 여과지추출

7.1.2.1.1 앞서 4.2절에 설명한 분석용액들을 사용하여 다음과 같이 초음파 방식으로 필터 상의 입자에 결합된 수은의 추출을 유도한다.

7.1.2.1.2 먼저 여과지를 담은 용기에 10 % 질산 용액 20 mL를 가한다. 이를 마이크로웨이버 오븐에 넣은 후, 160 °C에서 70 psi 압력을 유지하면서 20분간 가열해 준다.

7.1.2.2 여과지 추출액의 산화 유도

7.1.2.2.1 초음파 방식으로 처리한 여과지 추출 용액이 담긴 용기를 후드에서 개봉한 후, 0.5 mL 염화브롬 용액을 가하여준다. 이를 통해 용액 내의 모든 수은을 2 +로 산화시켜 준다.

7.1.2.2.2 용기 내부의 용액이 잘 섞이도록 약하게 저어주면서, 한 시간 정도 반응이 이루어지게 둔다.

7.2 분석을 위한 준비

7.2.1 기체상 수은의 분석을 위한 용액조제

해당 사항 없음.

7.2.2 입자상 시료의 분석을 위한 기체 버블링 시스템의 점검

7.2.2.1 유리섬유여과지로 채취한 입자상 수은시료는 산처리 하여, 입자상의 수은을 분리하여 용액내부에서 산화시켜 준다. 이를 다시 원소성 수은으로 환원시킨 후, (기체상 수은을 채취하듯이) 기포화 장치(gas bubbler)로 금아말감 튜브에 흡착을 유도한다. 수은을 옮겨 받은 튜브는 기체상 수은의 분석과 동일한 방식으로 분석한다. 이처럼 다단계의 전환과정을 거치기 위해, 입자상 수은의 분석은(액상 표준시료 외에도) 여러 가지 시약의 준비단계가 필요하다.

7.2.2.2 임핀저 형태의 용기에 산처리 용액을 담고 금아말감 튜브를 연결하여, 버블링(gas bubbling) 또는 퍼징(purging)을 한다. 액상 수은을 금아말감 튜브로 이송시킨 후, 바로 수은분석기로 분석한다. 퍼징 단계의 시료처리는 다음과 같이 진행한다.

7.2.2.3 임핀저와 튜브사이에 소다라임(soda lime)을 연결하여, 퍼징시에 튜브의 흡착제로 수분의 과다유입을 막아 준다. 소다라임을 연결한 상태에서 5 % 염산 용액 20 mL를 퍼징하여, 소다라임 내부에 잔존한 수은을 모두 제거해 준다.

7.2.3.4 한 번 세척한 임핀저 내부에 증류수 20 mL와 SnCl_2 용액 1 mL를 첨가하여 준다. 이 용액을 0.5 L/min에서 15분간 퍼징 시켜서, 용기 내부에 잔존한 수은을 모두 제거해 준다. 그리고 다음 단계의 분석에 필요한 퍼징 용액으로 사용한다.

7.3 측정방법

7.3.1 기체상 시료의 측정

7.3.1.1 기체상 수은의 분석시스템은 듀얼아말감 분석을 위해 두 개의 튜브(샘플튜브와 분석튜브: 2절 참조)를 직렬로 연결한 부분, 열탈착 시스템, 원자흡수분광기, 적분기, 운반기체(공기) 등으로 구성되어 있다.

7.3.1.2 검정곡선을 만들기 위해, 분석시스템에는 기체상 표준시료를 튜브에 부하하기 쉽게(탈·부착이 용이한) T자형 주입부(injection port)를 설치한다.

7.3.1.3 모든 수은 시료의 최종적인 분석은 듀얼아말감 기법을 적용하여 분석한다.

7.3.2 입자상 시료의 측정

7.3.2.1 분석준비가 완료된 임핀저 형태의 용기에 산처리를 한 분석대상 용액 5 mL와 퍼징 용액 20 mL를 채워준다.

7.3.2.2 이 때, 용액 내에 형성되는 할로젠 화합물들이 문제가 될 수 있으므로, 이들을 환원시키기 위해, 염산하이드록실아민 용액 0.1 mL를 추가로 첨가시켜 준다. 가볍게 휘저어 준 후, 이 용액이 완전히 반응하게 5분간 기다린다.

7.3.3.3 수은시료를 회수할 금튜브를 소다라임을 거쳐 버블링 시스템과 연결시켜 준다. 염화제1주석 용액 0.5 mL를 첨가한 후, 7분간 퍼징을 가한다.

7.3.3.4 퍼징이 완료된 시료는 기체상 시료에 대한 방법과 동일하게 측정한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 기체상 수은의 검정곡선

7.4.1.1 표준시료 생성시스템에 대한 점검

매일 새로운 측정을 시작할 때는 플라스크 상단의 셉텀을 교체하고 분석을 시작한다. 검정곡선용 자료를 확보하기 전에, 용기 내부의 표준시료를 3회 정도 반복분석해서, 표준시료의 이상 유무를 먼저 확인한다.

7.4.1.2 T자형 주입부를 분석라인에 연결한 후, 기체분석용 주사기로 여러 가지 부피로 표준시료를 확보하여 검정곡선용 분석을 실시한다.

7.4.1.3 수은의 표준시료를 뽑지 않고, 단순히 주사기 바늘만 주입부에 찌른 상태로 구한 결과를 영점으로 정한 후, 농도크기가 증가하는 순으로 자료를 배치한다.

7.4.1.4 포화수은 증기밀도표로 실제 주입한 수은의 양을 산출한다. 산출한 수은의 양과 검정결과(피크 면적이나 높이)를 회귀 분석식에 대입하여 검정곡선을 유도한다. 검정점은 5 개 정도(예를 들어, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 2.0 ng)를 택하고, 상관계수(r^2)는 0.999를 상회하는 것이 바람직하다.

7.4.1.5 검정곡선을 구하는 작업이 완료되면, 주입부를 분석 라인 상에서 제거하고, 시료튜브를 장착하기 쉬운 상태로 분석시스템을 가동할 수 있게 준비한다.

7.4.2 입자상 수은의 검정곡선

7.4.2.1 약 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 보관한 여과지시료를 청정실험실로 가져 와서, 상온조건으로 평형시킨 후, 입자상시료의 분석을 실시한다.

7.4.2.2 모든 시료의 분석을 산처리 과정을 거치도록 하듯이, 입자상 시료의 검정곡선도 동일한 방식으로 확보하여야 한다.

7.4.2.3 입자상 수은의 분석은 여분의 유리섬유여과지를 이용하여 표준물질 첨가법을 적용하는 것이 바람직하다.

7.4.2.4 여과지는 2 ng/mL 수준대의 표준시료를 준비한 후, 작업용 표준시료를 다섯 단계 정도(예를 들어, 2, 4, 8, 10, 20 ng/mL)로 스파이킹 하는 방식으로 표준물질 첨가법을 적용하여 검정곡선을 구해 준다. 이 때 검정곡선의 상관계수(r^2)는 0.99 이상을 유지하여야 한다.

7.4.2.5 검정곡선을 확보하면, 곧바로 현장에서 채취해 온 입자상 시료를 앞서 서술한 절차와 같이 산처리 및 기체상으로 회수하는 과정을 거친다. 입자상 수은을 금아말감 튜브로 옮기고, 이를 다시 기체상 수은의 분석과 동일한 방식으로 분석한다.

7.4.2.6 피크면적을 입자상 시료에 대한 검정곡선에 대입하여, 절대 함량 값을 산출하고, 이를 대기 중 농도 값으로 전환시켜 준다.

7.5 대기환경 중 수은의 연속모니터링 측정방법

7.5.1 기체상 수은의 연속모니터링

7.5.1.1 기체상 수은의 연속모니터링은 앞서 7.3절에 언급한 계측방식을 변형하여 자동화한 시스템을 사용해서 분석하는 것이 가능하다.

7.5.1.2 기체상 수은의 연속모니터링을 위한 계측시스템은 (1) 시료 유입부, (2) 시료 정제부 (산성물질의 중화 목적), (3) 시료채취/열 탈착부 (금아말감 흡착법), (4) 시료 검출부 등을 간결하게 박스형으로 일체화한 것을 의미한다. 가격은 고가이나, 상업적으로 개발된 다수의 자동연속 계측시스템을 구매하여 계측에 활용하는 것이 가능하다.

7.5.1.3 기체상 수은의 연속모니터링은 완전히 자동화된 시스템을 시료채취 과정과 검정 과정으로 분리하여 운용할 수 있다.

7.5.1.4 대기시료의 연속모니터링은 자동화된 시스템을 운전하는 방식으로 진행한다. 원소성 수은 시료를 아말감 튜브를 내장한 시스템에 규칙적으로 전송하여 채취과정을 구동한다. 시스템으로 유입된 시료는 아말감 및 열 탈착과정을 거치며, 1 시간 (또는 30 분) 간격으로 연속 측정 자료를 산출한다.

7.5.1.5 표준시료의 분석을 통한 검정곡선 작성은 다음과 같이 한다. 매 1-3일 정도

의 간격으로 연속시스템의 구동을 중단하고, 수동방식으로 표준시료를 주입하는 방식으로 검정곡선 자료를 확보한다.

7.5.1.6 원소성수은의 연속측정 자료에 대한 검정은 앞서 수동식 계측방법의 검정에 제시한 일반적인 기준을 준용한다.

7.5.2 입자상 수은의 연속모니터링

7.5.2.1 입자상 수은의 분석은 기본적으로 습식방식으로 처리한 시료를 금아말감 방식을 다시 적용하여 실시하는 것을 원칙으로 한다(앞서 7.4절에 언급한 습식방식으로 입자상 수은의 연속모니터링을 실시하는 것이 불가능하다.).

7.5.2.2 입자상 수은의 연속분석을 위해서는 습식처리가 생략되어야 한다. 따라서 고효율 채취시스템과 채취한 입자의 열탈착 유도가 가능한 시스템을 갖추어야 한다(아직까지 국내에는 입자상 수은의 연속측정용 시스템이 보급되지 않고 있다.).

7.5.2.3 입자상 수은의 연속분석시스템은 (1) 입자를 여과지에 고속집적, (2) 이를 다시 고온 열 탈착, (3) 수은을 분석하는 부분으로 구성한다.

7.5.2.4 입자상 수은의 농도가 현저하게 낮기 때문에 입자상 성분의 분석이 가능할 정도로 충분한 양의 공기를 배급하는 것이 중요하다. 이를 위해서는 시료의 채취간격을 기체상에 비해 충분히 길게 (최소 3-4 시간 이상) 잡는 것이 중요하다.

8.0 결과보고

8.1 기체상 수은의 농도산출

8.1.1 각 시료별 피크로부터 면적(또는 높이)를 측정한다.

8.1.2 수은의 절대량(pg 또는 ng)은 피크면적을 검정기율기로 나누어 주어 계산한다.

8.1.3 이렇게 구한 수은의 절대량을 시료채취 부피로 나누어 주어 최종적인 농도를 산출한다. 기체상 수은의 분석결과는 아래 식 6을 이용하여, ng/m^3 의 단위로 농도

를 제시한다.

$$C = \frac{A}{s \times V_S} \times 1,000 \quad (\text{식 6})$$

여기서, C : 시료 중 수은의 농도(ng/m^3)

A : 미지 시료의 피크 면적 (area unit)

s : 검정곡선으로부터 구한 기울기 값 (area unit/ng)

V_S : 건조시료 가스량 (L)

8.2 입자상 수은의 농도산출

8.2.1 입자시료를 산처리 한 액상용액에 함유된 수은의 절대량(pg 또는 ng)은 시약 바탕시료의 피크면적을 제한 다음, 피크면적을 (바탕시료 여과지에 표준시료 추가법을 적용하여 구한) 검정기울기로 나누어 주어 계산한다.

8.2.2 실제 분석할 액상시료의 양이 5 mL인데, 이 시료에 퍼징용액 20 mL와 BrCl 0.5 mL등을 합하여 주었다는 점을 고려하여, 회석의 효과를 감안해 준다.

8.2.3 최종적으로 기체상 시료의 채취유량에 보정을 한 것과 동일한 방식으로 입자 시료의 총 채취유량을 산출하여, 농도계산에 바로 적용한다.

8.2.4 입자상 수은의 분석결과는 식 7를 이용하여, pg/m^3 의 단위로 농도값을 산출하여 제시한다(입자상 시료의 농도는 기체상 시료에 비해 수 십에서 수백 배 낮은 농도를 유지하므로, pg/m^3 의 단위로 표기하는 것이 바람직하다.).

$$C = \frac{A}{s \times V_S} \times 10^6 \quad (\text{식 7})$$

여기서, C : 시료 중 수은의 농도(pg/m^3)

A : 미지 시료의 피크 면적(area unit)

s : 검정곡선으로부터 구한 기울기 값(area unit/ng)

V_S : 건조시료 가스량(L)

9.0 참고자료

9.1 USEPA, Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air. Chapter IO-5 Sampling and analysis for atmospheric mercury, 1999.

9.2 NIOSH, Mercury Method 6009. Issue 2, 15 August 1994.

9.3 JIS, K 0222, Method for determination of mercury in stack gas. 892, 1981.

10.0 부록

표 1. 표준기체를 이용한 수은시료의 정밀도, 검출한계

물질명	분석방법	정밀도 (% RSD)	절대량 기준 검출한계 (ng)
원소성 수은 (Hg ⁰)	냉증기원자흡수분광법(CVAAS)/	±2 ~ 3	0.001 ~ 0.01

표 2. 수은분석기를 이용한 실험조건 예시

주 변 수	조 건
분석과장 (nm)	253.7
캐리어기체 유속 (l/min)	0.2 ~ 0.5
채취관 가열기화 시간 (min)	5 ~ 10
채취관 가열기화 온도 (°C)	500 ~ 800

표 3. 실험실에서의 정도관리 내용 및 허용 값

항목	시료	관리항목	허용범위	조치사항
직선성	표준시료	5점 농도	$> r = 0.995$	면적 재적분 또는 검정곡선반복
머무름시간	일반시료 +표준물질	모든 분석	$< 3 \text{ sd}$	유로누출검정
첨가시료	첨가한 시료 분석	첨가한 시료 분석	$\pm 10 \%$	면적적분, 분석장비, 재분석
중복시료	동시채취 시료 분석	동시채취 시료 분석	$\pm 10 \%$	면적적분, 분석장비, 재분석
반복측정	동일시료 반복 분석	동일시료 반복 분석	$\pm 5 \%$	면적적분, 분석장비, 재분석
시험 바탕시료	금아말감 튜브 분석	금아말감 튜브 분석	MDL의 0.1	오염원 추적, 새로 조제, 재분석

-정도관리/정도보증 (QA/QC) 구체적 실험값 제시-

표 4. 총 수은의 냉증기/원자흡수분광광도기 분석조건

순서	구분	조건
1	시험방법	수은화합물-수은-냉증기/원자흡수분광광도법
2	시험코드	ES 01408.1
1	기기모델	WA-4, Nippon Instrument Corp., Japan
2	고체흡착관 충전제	Gold
3	고체흡착관 탈착온도	350 ℃
4	탈착시간	3 분
5	분석파장	253,7 nm

표 5. 총 수은의 검정곡선작성

순서	분석질량 (ng)	흡광도 (Abs)
1	2.29	1.78
2	4.66	4.69
3	11.7	13.0
4	23.5	26.5
5	47.3	50.6

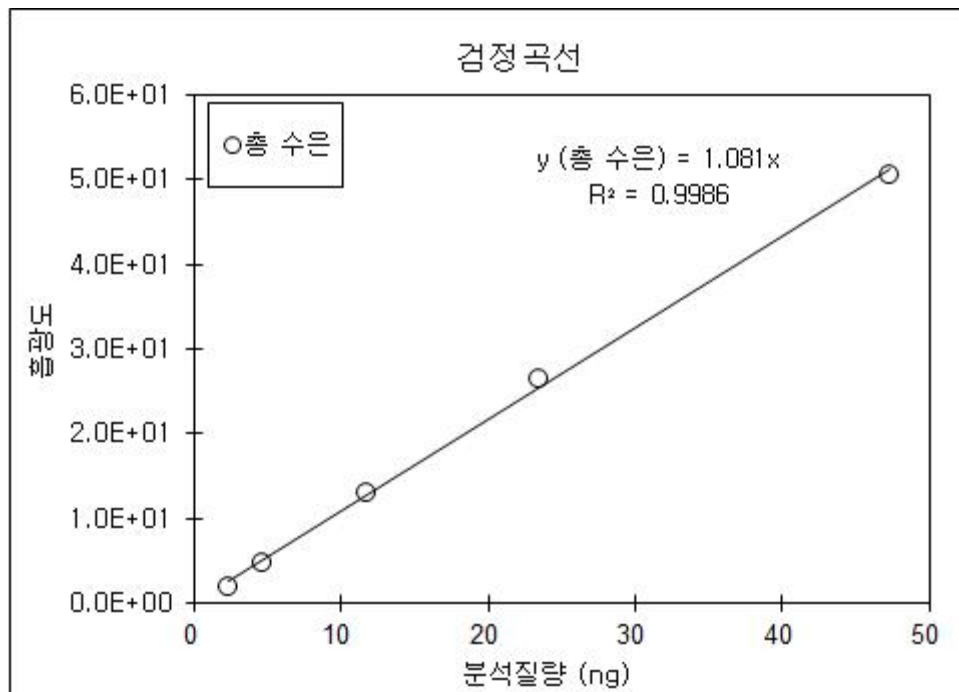


표 6. 총 수은의 방법검출한계 및 정밀도 제시

순 서	분석질량 (ng)	흡광도 (Abs)	검출질량 (ng)
1	0.179	0.166	0.154
2	0.180	0.165	0.153
3	0.183	0.169	0.156
4	0.183	0.172	0.159
5	0.185	0.171	0.158
6	0.185	0.171	0.158
7	0.183	0.167	0.154
Mean			0.156
SD			0.003
SE			0.001
방법검출한계(ng)			0.008
방법검출한계 ^[1] (ng/m ³)			0.799
정밀도 (%RSD)			1.631
정밀도 (%RSE)			0.616

^[1]25 ℃ 조건에서 채취부피 0.01 m³로 가정

표 7. 총 수은의 정량한계 제시

순 서	노이즈 흡광도	LOQ	LOQ
		(ng)	(ng/m ^{3[1]})
1	0.011	0.0049	0.49
2	0.011		
3	0.010		
4	0.011	LOD	LOD
5	0.010	(ng)	(ng/m ^{3[1]})
6	0.011	0.0015	0.15
7	0.010		
SD	0.0005		
LOQ	0.0053		
LOD	0.0016		

^[1]25 ℃ 조건에서 채취부피 0.01 m³로 가정