먹는물수질공정시험기준 ES 05407.1e

수은-냉증기/원자흡수분광법

2024

(Mercury-Cold Vapor/Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 수은을 측정하는 방법으로, 시료에 이염화주석을 넣어 금속 수은으로 환원시킨 다음 이 용액에 통기하여 발생하는 수은 증기를 253.7 nm의 파장에서 원자흡수분광법에 따라 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 수은 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르나 정량범위는 0.0005 mg/L ~ 0.01 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 염소이온의 농도가 높은 시료는 양의 오차를 발생시키는데 이는 염소기체가 발생하여 간섭을 일으키는 것으로 판단된다. 이때는 염산하이드록실아민용액을 과잉으로 넣어 유리염소를 환원시키고 용기 중에 잔류하는 염소는 질소 가스를 통기시켜 추출한다.

1.3.2 휘발성유기화합물의 존재는 같은 파장의 흡수를 하여 간섭을 일으킬 수 있다.

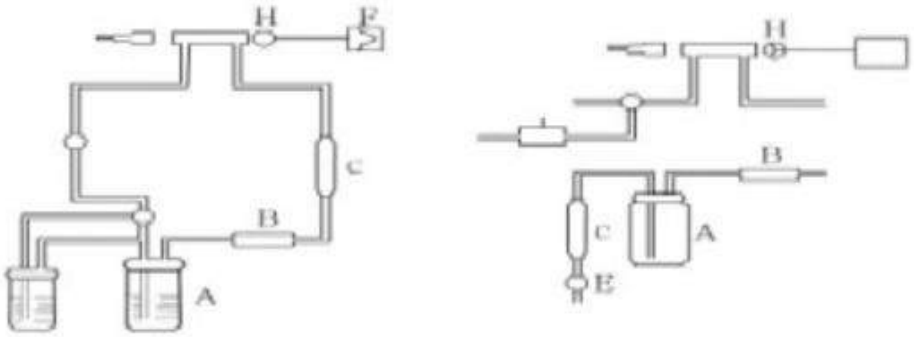
1.3.3 고체를 함유하고 있는 시료는 잘 섞어 측정해야 한다.

2.0 “내용없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원자흡수분광기 (AAS)

수은-냉증기/원자흡수분광법 (CV/AAS) 수은-냉증기 장치는 그림 1과 같다.



<밀폐기환원기화장치> <개방식환원기화장치>

그림 1. 수은-냉증기 장치

3.2 램프

수은 속빈음극램프를 사용한다.

3.3 환원플라스크

환류냉각기가 부착된 부피 350 mL의 삼각플라스크로 부피 250 mL를 표시하는 선이 그어진 것을 사용한다.

3.4 흡수셀

유리제 또는 염화비닐제의 원통 (길이 100 mm)의 양끝에 석영유리창을 장치한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 황산

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08)으로 바탕실험을 하였을 때 기기검출한계 이하이어야 한다.

4.1.2 질산

질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01)으로 바탕실험을 하였을 때 기기검출한계 이하이어야 한다.

4.1.3 과망간산칼륨용액

과망간산칼륨 (potassium permanganate, $KMnO_4$, 분자량 : 158.03) 50 g을 정제수에 녹여 1 L로 하고 여과한다.

4.1.4 염화하이드록시암모늄용액

염화하이드록시암모늄 (hydroxylamine hydrochloride, $NH_2OH{\cdot}HCl$, 분자량 : 70.49) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 이염화주석용액

이염화주석·2수화물 (tin dichloride dihydrate, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 225.66) 10 g을 황산 (1 + 19) 60 mL에 넣고, 저으면서 가열용해한 후 식힌 다음 질소를 통과시켜 용액 중의 수은을 제거하고 물을 넣어 100 mL로 하며, 쓸 때에 만든다.

4.2 표준용액

4.2.1 수은 표준원액 (1 000 mg/L)

염화제이수은 (mercuric chloride, $HgCl_2$, 분자량 : 271.49) 1.35 g을 질산 (1 + 9) 100 mL에 녹이고 정제수를 넣어 1 L로 하여 제조한다. 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 수은 표준용액 (100 mg/L)

수은 표준원액 (1 000 mg/L) 100 mL를 1 L 부피플라스크에 넣고, 질산을 0.1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 수은 표준용액 (2 mg/L)

수은 표준용액 (100 mg/L) 20 mL를 1 L 부피플라스크에 넣고, 질산을 0.1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 미리 세척한 폴리에틸렌 또는 폴리테트라플루오로에틸렌으로 된 용기에 채취한다.

5.2 채취용기는 비인산계 세제로 세척한 후 수돗물로 여러 번 세척하고 질산 (1 + 1)과 증류수로 세척한 후 건조한다.

5.3 시료 채취 후 질산을 가하여 pH 2 이하로 보존한다. 시료는 실온에서 최대 6 개월까지 보관할 수 있다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (LOQ, limit of quantitation)는 정제수에 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 수은을 첨가한 시료 7 개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 시험기준에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 얻은 값이 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내의 5 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 감응계수 (RF)는 검정곡선 작성을 위한 표준용액의 농도 (C)에 대한 흡광도와 같은 반응 (R, response)으로, 표준용액의 농도를 2 개 이상 사용한 경우는 검정곡선의 기울기에 해당된다.

6.3.3 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 정량범위 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1 배 ~ 2 배 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하고 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 4 회 이상 측정한 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.3 정확도는 4 회 이상 측정한 평균값과 제조한 표준용액의 농도에 대한 상대 백분율(%)로 나타낸다.

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20 개 이하를 채취할 경우에는 1 개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20 개당 1 개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 20 % 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.6.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 200 mL (0.00004 mg ~ 0.002 mg의 수은을 함유하거나 같은 양의 수은을 함유하도록 물을 넣어 200 mL로 한 것)를 환원플라스크에 넣는다.

7.1.2 시료에 황산 10 mL와 질산 5 mL를 넣어 잘 섞은 후 과망간산칼륨용액 20 mL를

넣어 흔들어 섞고, 환류냉각기를 부착한 후 약 95 ℃의 수욕상에 환원플라스크를 담그고 2 시간 가열한다.

7.1.3 식힌 후 환류냉각기를 제거하고 염화하이드록시암모늄용액 8 mL를 넣고 흔들어 과잉의 과망간산이온을 환원한 후 250 mL의 표시선까지 정제수를 넣어 이를 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 수은 표준용액 (2 mg/L) 0, 50, 100, 200, 400, 800 µL를 환원플라스크에 넣어 각각 정제수를 넣어 200 mL로 한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.0005, 0.001, 0.002, 0.004, 0.008 mg/L에 해당된다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

[주 1] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.2.2 7.1의 방법으로 전처리하고 7.3과 같은 방법으로 측정하여 수은의 농도 (mg/L)를 가로축 (*x*축)에, 수은의 측정값을 세로축 (*y*축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 원자흡수분광광도계의 광원램프 (수은속빈 음극램프 또는 수은램프)를 켜고 펌프의 통기량을 적량으로 조정한다.

7.3.2 원자흡수분광광도계와 환원기화장치를 연결하고 환원용기에 이염화주석용액을 넣는다.

7.3.3 전처리에서 얻어진 시험용액과 이염화주석용액을 송기장치에 연결한 후 펌프를 작동시켜서 발생하는 수은증기를 흡수셀에 보낸다.

7.3.4 파장 253.7 nm에서 흡광도가 일정치가 된 때에 측정하고 7.2에 따라 작성한 검정곡선으로부터 시험용액 중의 수은의 양을 구하여 시료 중의 수은의 농도를 측정한다. 이때 0.001 mg/L 이하는 검출되지 아니한 것으로 한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

수은의 측정값을 검정곡선의 y값에 대입하여 구한 x값이 시료 중에 수은의 농도 (mg/L)이다.

$$\text{금속의 농도 } (mg/L) = C(m) \times f \quad \text{(식 1)}$$

여기서, C(m) : 검정곡선에서 구한 농도 (mg/L)
f : 시료의 농축 배수

8.2 결과보고

행정사항과 관련된 항목별 시험결과의 표시는 ES 05003의 먹는물 수질기준의 표시한계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 245.1, “Mercury (Manual Cold Vapor Technique)” (1974)

9.2 US EPA Method 245.2, “Mercury (Automated Cold Vapor Technique)” (1974)

9.3 Standard Methods 3110, “Metals by atomic absorption spectrometry” (2005)

9.4 Standard Methods 3010 B, “Metal sampling and sample preservation” (2005)

9.5 日本水道協會, 上水試驗方法 解說編 (1993)

9.6 수질오염공정시험기준 ES 04408.1, “수은-냉증기-원자흡수분광광도법”, 국립환경과학원 (2022)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 20 %
정밀도	상대표준편차 ± 20 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차백분율 ± 20 % 이내