먹는물수질공정시험기준 ES 05407.2d

수은-양극벗김전압전류법

2022

(Mercury-Anodic Stripping Voltammetry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 및 샘물 중에 수은의 측정방법으로, 시료를 산성화시킨 후 자유이온화 된 수은을 유리탄소전극 (GCE, glassy carbon electrode)에 금막 (gold film)입힌 전극에 의한 포화칼로멜 전극에 대해 + 650 mV 전위차에서 작용전극에 농축시킨 다음 이를 양극벗김전압전류법으로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 방법은 먹는물 및 샘물 중 수은의 미량 측정에 적용된다.

1.2.2 유리탄소전극 (GCE, glassy carbon electrode)에 금막 (gold film) 입힌 전극을 사용하며 이 때 수은은 + 650 mV 전위차 (포화칼로멜전극 기준)에서 자유이온화 된다. 이 방법에 의한 수은의 정량범위는 0.001 mg/L ~ 0.2 mg/L이고 정량한계는 0.001 mg/L이다. 정량범위는 시료의 희석배율, 축적시간 (deposition time), 벗김전류에 따라 달라진다.

1.3 간섭물질

1.3.1 탁한 시료는 수은의 측정을 방해하므로 미리 0.45 μm의 유리필터를 사용하여 걸러낸다.

1.3.2 이 방법으로는 유기 또는 무기 수은(II)을 구분할 수 없다.

1.3.3 100 mg/L 이상의 탄닌산이 존재하는 시료의 경우에는 이 방법에 의해 수은을 측정할 수 없다.

1.3.4 양극벗김전압전류법으로 납을 측정한 다음 수은을 측정할 경우 수은 오염이 우려되므로 수은 분석 전에 방법바탕시료를 측정하여 오염 여부를 확인하여야 한다.

2.0 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 전압-전류 측정기

3.1.1 전압전류 측정기는 전위를 조절하여 전류를 측정하는 장치로서 전극표면에서 특정 전위에서 분석성분의 산화나 환원이 일어나고 이로 인해 전자이동이 일어나고 전류가 생성된다. 전류는 암페어나 쿨롱/초, 즉 전자흐름속도로 측정한다.

3.1.2 어떤 전위에서 산화·환원이 일어나면 전류가 측정된다. 분석성분의 환원과정은 아래와 같다.

$$Ox + ne \rightarrow Red \qquad \text{(식 1)}$$

이 식은 Nernst방정식과 유사하게 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$E = E^0 + (RT/nF)\ ln([Ox]/[Red]) \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, [Ox] : 산화된 분석물질의 농도
[Red] : 환원된 분석물질의 농도

전류와 농도사이에는 아래의 식으로 주어진다.

$$i_d = kC_0 \quad \text{(식 3)}$$

여기서, id : 확산전류
C0 : 용액의 농도 (mol/cm2)

3.2 전극

3.2.1 작업전극

작업전극 (working electrode)은 어떤 전위에서 산화·환원이 일어나는 전극이다. 종류에는 금속/금속이온전극, 금속/금속염/금속이온전극 및 산화·환원 전극이 있다.

3.2.2 전극은 시험용액 또는 바탕시료로 씻은 다음 외면이 젖어 있을 때는 깨끗이 닦는다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 아세트산 완충용액

염화나트륨 (soduim chloride, NaCl, 분자량 : 58.44) 14.6 g과 아세트산나트륨 (sodium acetate, CH_3COONa, 분자량 : 82.03) 2.7 g과 아세트산 (glacial acetic acid, CH_3COOH, 분자량 : 60.05) 1.2 mL을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.2 염산 (0.2 M)

진한 염산 16.7 mL를 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 수은 표준원액 (1000 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, 진한 질산 0.1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 수은 표준용액 (2 mg/L)

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

5.0 시료채취 및 관리

5.1 모든 시료채취 용기는 플라스틱이나 유리로 된 용기를 사용할 수 있고 세제, 산, 정제수로 연속하여 세척하여 사용한다.

5.2 시료채취 시 질산으로 pH를 2 이하로 산성화 시켜야 한다.

5.3 시료를 냉장 보관할 필요는 없으나 직사광선이나 상온 이상의 온도에서 보관하지 말아야 한다.

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 7개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타

낸다. 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 감응계수의 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.a 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 1 회 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 ASV장치, 전극 및 컴퓨터를 매뉴얼에 따라 작동시킬 수 있도록 준비하고 프로그램을 운영한다.

7.1.2 유리탄소전극을 정제수로 깨끗이 닦아주고 물기를 털어준다. 필요하면 부드럽고 젖은 종이로 닦아주거나 분말로 문질러준 후 정제수로 세척한다. 물이나 증기에서 보관할 수 있다.

7.1.3 금 도금용액 10 mL에 유리 전극을 담가서 매뉴얼에 따라 금도금을 시작한다. 금

도금 후 사용하기 전에 컨디션화 하여야 하는데 이 방법은 분석성분이 없는 염산 (0.1 M)에서 분석함으로써 준비할 수 있다. 컨디션 후 사용 전까지 정제수에 담가 보관한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 수은 표준용액 (2 mg/L) 0, 10, 20, 50, 100, 200, 400 µL를 취해 정제수로 묽혀 10 mL로 만들고 각각을 5 mL씩 취하여 염산 (0.2 M) 5 mL를 넣어 섞어준다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04 mg/L이다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.
[주 1] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.2.2 각 시료에 전극을 담가 수은을 측정하여 수은의 농도 (mg/L)와 피크의 면적과의 관계로부터 검정곡선을 작성 한다.

7.2.3 수은의 농도 (mg/L)를 가로축 (*x*축)에, 수은 피크의 면적을 세로축 (*y*축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

시료 5 mL에 염산 (0.2 M) 5 mL를 넣고 섞어 준 후 시료에 전극을 담가 수은을 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

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

$$\text{금속의 농도 (mg/L)} = C(m) \times f \qquad \text{(식 4)}$$

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

8.2 결과보고

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

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 7472, “Mercury in Aqueous Samples and Extracts by Anodic Stripping Voltammetry <ASV>” (1996)

9.2 Standard Methods 3130, “Metals by Anodic Stripping Voltammetry” (2005)

9.3 日本水道協會, 上水試驗方法 解說編 (1993)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 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