유해화학물질공정시험기준 ES 08401.1

금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법 2011

(Metals-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물탱크 방청도료, 어린용 목재 장난감 및 금속 장신구용, 도료 중의 중금속을 정량하기 위하여, 시료를 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 ~ 8,000 °K에서 들뜬 원자가 바닥상태로 이동할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 원소의 정성 및 정량분석에 이용하는 방법으로 분석이 가능한 원소는 납, 카드뮴, 크롬 등이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 물탱크 제품에 칠해져 있는 방청도료 뿐만 아니라 사용 전의 원료 도료 중의 총 크롬의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준은 어린이용 목재 장난감의 제품에 칠해져 있는 페인트뿐만 아니라 사용 전의 원료 페인트 중의 납의 분석에 적용한다.

1.2.3 이 시험기준은 금속 장신구의 납과 카드뮴의 분석에 적용한다.

1.2.4 이 시험기준으로 각 매질 별 금속류의 정량한계는 표 2와 같다.

1.3 간섭물질

1.3.1 광학 간섭

분석하는 금속원소 이외에서 발광하는 파장은 측정을 간섭한다. 어떤 원소가 동일 파장에서 발광할 때, 파장의 스펙트럼선이 넓어질 때, 이온과 원자의 재결합으로 연속 발광할 때, 분자 띠 발광 시에 간섭이 발생한다.

1.3.2 물리적 간섭

시료의 분무 또는 운반과정에서 물리적 특성 즉 점도와 표면장력의 변화 등에 의해 발생한다. 특히 시료 중에 산의 농도가 10 %(v/v) 이상으로 높거나 용존 고형물질이 1,500 mg/L 이상으로 높은 반면, 검량용 표준용액의 산의 농도는 5 % 이하로 낮을 때에 발생하며 이때 시료를 희석하거나 표준용액을 시료의 매질과 유사하게 하거나 표준물첨가법을 사용하면 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.3 화학적 간섭

분자 생성, 이온화 효과, 열화학 효과 등이 시료 분무와 원자화 과정에서 방해요인으로 나타난다. 이 영향은 별로 심하지 않으며 적절한 운전 조건의 선택으로 최소화 할 수 있다.

1.3.4 만일 간섭효과가 의심되면 대부분의 경우가 시료의 매질로 인해 발생하므로 다음의 조치를 취한다.

1.3.4.1 연속 희석법

분석 대상의 농도가 수행검출한계의 10배 이상의 농도일 경우에 적용할 수 있으며 시료를 희석하여 측정하였을 때 희색배수를 고려해서 계산한 농도 값이 본래의 농도 값의 10 % 이내를 보여야 한다. 만약 10 %를 벗어나면 물리 및 화학적 간섭이 의심된다.

1.3.4.2 표준물첨가법

측정시료에 표준물질을 수행검출한계의 20 ~ 100배의 농도로 첨가하여 분석하였을 때에 회수율이 90 ~ 110 % 이내이어야 한다. 만약 이 범위를 벗어나면 매질의 영향을 의심해야 한다.
[주 1] 시료 중에 칼슘과 마그네슘의 농도 합이 500 mg/L 이상이고 측정값이 규제 값의 90 % 이상일 때 표준물질 첨가법에 의해 측정하는 것이 좋다.

1.3.4.3 대체 분석과 비교

원자흡수분광광도법과 같은 대체방법과 비교한다.

1.3.4.4 전파장 분석

장비가 허용된다면 가능한 파장의 간섭을 알기위해 전파장 분석(wavelength scanning)을 수행한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광분광기(ICP-AES)

유도결합플라스마-원자발광분광기는 시료도입부, 고주파전원부, 광원부, 분광부, 연산처리부 및 기록부로 구성되어 있으며, 분광부는 검출 및 측정에 따라 연속주사형 단원소측정장치(sequential type, monochromator)와 다원소동시측정장치(simultaneous type, polychromator)로 구분된다.

3.2 아르곤 가스

액화 또는 압축 아르곤으로서 99.99 V/V % 이상의 순도를 갖는 것이어야 한다.

3.3 가열판

가열판의 온도가 (150 ± 25) ℃까지 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.4 전기로

전기로의 온도가 (475 ± 25) ℃까지 조절이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 3차 증류수를 사용하며 바탕시험 할 때 분석물질이 검출되지 않아야 한다.

4.1.2 질산

진한질산(nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 비중 : 1.42, 함량 70 %)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.3 염산

염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.84, 함량 36.5 ~ 38 %)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.4 염산용액(0.07 M)

100 mL 부피플라스크에 정제수를 약 40 mL 넣은 다음 진한염산 1.7 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 100 mL가 되도록 채운다.

4.1.5 질산(1 + 1)

100 mL 부피플라스크에 정제수를 약 40 mL 넣은 다음 진한질산 50 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 100 mL가 되도록 채운다.

4.2 표준용액

모든 표준원액은 표준용액을 제조하는데 사용한다. 표준원액은 최대 1년까지 사용할 수 있으나 10 mg/L 이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

4.2.1 크롬

4.2.1.1 크롬 표준원액(1,000 mg/L)

다이크롬산칼륨(potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$, 분자량 : 294.18, 순도 99% 이상의 특급시약) 0.283 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.1.2 크롬 표준용액(10.0 mg/L)

크롬 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.2 납

4.2.2.1 납 표준원액(1,000 mg/L)

질산납(Ⅱ)(lead nitrate, $Pb(NO_3)_2$, 분자량 : 331.20, 순도 99% 이상의 특급시약) 0.160 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.2.2 납 표준용액(10.0 mg/L)

납 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 카드뮴

4.2.3.1 카드뮴 표준원액(1,000 mg/L)

금속카드뮴(순도 99.9 % 이상의 것) 0.10 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.3.2 카드뮴 표준용액(10.0 mg/L)

카드뮴 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 물탱크 방청도료나 어린이용 목재 장난감의 페인트 시료를 채취하기 위하여 유산지(glazed paper)를 놓고 최소한의 압력 또는 굴림으로 조심스럽게 부수어 모든 안료가 500 μm의 체를 통과할 수 있게 한다.
[주 2] 과중한 힘은 안료표면에 영향을 주어 여러 가지 결과를 초래할 수 있다. 재현성이 떨어지거나 안료덩어리를 부수는데 과중한 힘이 요구된다.

5.2 금속장신구 시료는 유산지(glazed paper)위에 놓고 최소한의 압력 또는 분쇄기를 사용하여 조심스럽게 부수어 모든 금속이 500 μm의 체를 통과할 수 있게 한다.

5.3 체를 통과한 안료를 합쳐서 칭량병에 담고 (105 ± 2) ℃로 유지되고 있는 오븐에서 2시간 동안 말린다. 병과 내용물을 추출과정에서 사용할 때까지 데시케이터에 보관한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 09501 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 표 1의 정량한계가 되도록 각 금속류를 첨가한 표준용액 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 시약바탕시료의 측정

ES 09501 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 시약바탕시료를 측정한다. 시약바탕시료는 시료 없이 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 4개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 09501 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 시료기준이 되는 농도로 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여. 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 ~ 120 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(% RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 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.

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

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료를 균질화 시킨 후 시료 약 0.2 g을 0.1 mg까지 정확하게 재고 도가니 안에 넣는다.

7.1.2 가열판 위에서 액체시료가 담겨진 도가니를 옮긴 후 온도를 서서히 올려 시료를 건조시킨다. 온도는 시료가 튀겨나가는 것을 막기 위해 105 ℃가 적당하다. 시료가 건조되었거나 처음부터 고체 시료인 경우 가열판 온도를 점차 높여주어 시료가 타도록 한다.

7.1.4 시료의 탄화가 완료되었을 때 도가니를 (475 ± 25) ℃로 맞추어져 있는 전기로 안에 1 ~ 2시간 넣어 두어 완전히 재가 되도록 한다. 유리막대로 고운 입자가 되도록 부수고 질산(1 + 1) 10 mL를 천천히 가한 후 용액이 2 ~ 3 mL까지 남을 때까지 농축시킨다. 추가로 질산(1 + 1) 10 mL를 가하고 5 mL 이하까지 용액이 남을 때까지 가열하고 물 20 ~ 25 mL를 추가한 다음 여과지를 사용하여 100 mL 부피플라스크에 여과한다. 여과액이 투명하지 않으면 보다 작은 입자를 거를 수 있는 여과지를 사용하여 다시 여과한다. 접시와 여과지를 여러 번 세척하고 세척액을 플라스크에 가한다음 염산용액(0.07 M)으로 눈금까지 채우고 잘 섞는다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 중금속의 표준용액(10.0 mg/L) 0, 5.0, 10, 20, 40 mL를 정확히 취하여 100 mL 용량 플라스크에 넣고 염산용액(0.07 M)을 넣어 표선까지 채운다.(제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 mg/L이다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있고 시료의 농도범위가 검정곡선의 범위를 벗어나면 시료를 묽혀서 다시 측정한다.

7.2.2 이하 7.3과 같은 방법으로 측정하여 금속의 농도와 측정값으로부터 관계선을 작성한다.

7.2.3 금속의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 시료를 플라스마에 주입하여 각각의 파장(크롬 267.72 nm, 납 220.35 nm, 카드뮴 226.50 nm)에서 스펙트럼선 강도를 측정한다.

7.3.2 시료에서 측정한 각 금속의 측정값을 검정곡선의 y값에 대입하여 농도(mg/L)를 계

산한다.

7.3.3 바탕시험을 행하여 보정한다.

8.0 결과보고

시료에서 각 금속의 측정값으로부터 계산한 농도를 사용하여 다음의 식으로부터 시료 중에 농도를 계산한다.

$$\text{시료 중 금속의 농도(\%)} = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times V_0 \times 10^{-4} \quad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도(mg/L)
C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 금속 농도(mg/L)
V_0 : 시료용액의 부피(여기서는 100 mL)
W_d : 시료의 무게(여기서는 0.2 g)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 6010C, 2007, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry.

9.2 US EPA Method 200.7, 1994, Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. Revision 4.4.

9.3 Standard Methods 3120, 2005, Metals by plasma emission spectroscopy.

9.4 Standard Methods 3010 B, 2005, Metal Sampling and sample preservation.

9.5 ASTM D 3718, 1985, Standard Method for Low Concentrations of Chromium in Paint by Atomic Absorption Spectroscopy.

9.6 KS M ISO 3856-5, 도료와 바니시의 "가용성" 금속 함량 측정 제 5부 : 액상도료의 안료 부분이나 분체 도료의 6가 크롬 함량 측정방법-Diphenylcarbazide (2007)

9.7 KS M ISO 6713, 도료와 바니시-액상 또는 분체 도료로부터 산 추출물 제조 방법 (2007)

9.8 환경부, 폐기물공정시험방법 (2007.10), 4장-7항. 6가크롬

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	표2 참조
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤15 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 ~ 120 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광광도법에 의한 금속별 측정 파장 및 정량한계

금속종류	측정파장 nm	제2 측정파장 nm	정량한계 (%)
크롬	267.72	206.15	0.001 %
카드뮴	226.50	214.44	0.001 %
납	220.35	217.00	0.005 %