유해화학물질공정시험기준 ES 08401.2

금속류-원자흡수분광광도법

2011

(Metals-Atomic Absorption Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물탱크 방청도료, 어린용 목재 장난감 및 금속 장신구용 도료 중의 크롬, 납 및 카드뮴의 측정방법으로, 시료를 분해한 후 농축 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화하여 원자흡수분광광도법으로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 물탱크 제품에 칠해져 있는 방청도료 뿐만 아니라 사용 전의 원료 도료 중의 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 공기-아세틸렌으로는 아세틸렌 유량이 많은 쪽이 감도가 높지만 철, 니켈의 방해가 많으며, 아세틸렌-일산화이질소는 방해는 적으나 감도가 낮다. 화학물질이 공기-아세틸렌 불꽃에서 분자상태로 존재하여 낮은 흡광도를 보일 때가 있다. 이는 불꽃의 온도가 너무 낮아 원자화가 일어나지 않는 경우와 안정한 산화물질로 바뀌어 불꽃에서 원자화가 일어나지 않는 경우에 발생한다.

1.3.2 염이 많은 시료를 분석하면 버너 헤드 부분에 고체가 생성되어 불꽃이 자주 꺼지고

버너 헤드를 청소해야 하는데 이를 방지하기 위해서는 시료를 묽혀 분석하거나, 메틸아이소부틸케톤(MIBK) 등을 사용하여 추출하여 분석한다.

1.3.3 시료 중에 칼륨, 나트륨, 리튬, 세슘과 같이 쉽게 이온화되는 원소가 1000 mg/L 이상의 농도로 존재할 때에는 금속측정을 간섭한다. 이때에는 시료와 표준물질 모두에 이온억제제(suppressant)로 염화칼륨(KCl)을 첨가하거나 간섭이온을 매질과 유사하게 표준물질에 넣어 보정한다.

1.3.4 공기-아세틸렌 불꽃에서는 철, 니켈 등의 공존물질에 의한 방해영향이 크므로 이때는 황산나트륨을 1 % 정도 넣어서 측정한다.

2.0 용어정의

2.1 방청 도료

방청도료는 철제에 녹이 나지 못하도록 도장하는 도료이다. 방청도료는 안료분 중에 각종 방청안료를 쓰는 동시에 바인더도 각종 바인더를 쓸 수 있기 때문에 그 종류는 많다. KS에 규정된 것으로 KSM-5311 광명단 페인트, KSM-5323 크롬산아연방청페인트, KSM-5323 아연말 프라이마, KSM-5424 광명단 크롬산아연 방청페인트 등이 있다

2.2 바탕보정

원자흡수분광법에서 용액에 공존하는 여러 물질들에 의해 발생하는 스펙트럼 방해를 최소화시키기 위한 방법으로, 분석파장 변화, 불꽃 온도 상승, 복사선 완충제 추가, 또는 두 선 보정법, 연속 광원법, 제만(Zeeman) 효과법 등으로 스펙트럼 방해를 줄여 바탕보정을 실시할 수 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원자흡수분광광도계

원자흡수분광광도계(AAS, atomic absorption spectrophotometer)는 일반적으로 광원부, 시료원자화부, 파장선택부 및 측광부로 구성되어 있으며 단광속형과 복광속형으로 구분된다. 다원소 분석이나 내부표준물질법을 사용할 수 있는 복합 채널형(multi-channel)도 있다.

3.2 광원램프

원자흡수분광광도계에 사용하는 광원으로 좁은 선폭과 높은 휘도를 갖는 스펙트럼을 방사하는 크롬속빈음극램프를 사용한다.

3.3 가스

3.3.1 원자흡수분광광도계에 불꽃을 만들기 위해 사용하는 조연성 가스와 가연성 기체를 말하며, 이들의 조합은 아세틸렌-공기와 아세틸렌-아산화질소를 사용한다. 일반적으로 가연성가스로 아세틸렌을 조연성가스로 공기를 사용한다.

3.3.2 수소-공기와 아세틸렌-공기는 거의 대부분의 원소 분석에 유효하게 사용할 수 있으며 특히 수소-공기는 원자 외 영역에서 불꽃자체에 의한 흡수가 적기 때문에 이 파장영역에서 흡수선을 갖는 원소의 분석에 적당하다.

3.3.3 아세틸렌-아산화질소 불꽃은 불꽃의 온도가 높기 때문에 불꽃 중에서 해리하기 어려운 내화성산화물을 만들기 쉬운 원소의 분석에 적당하다.

3.3.4 어떠한 종류의 불꽃이라도 가연성 가스와 조연성 가스의 혼합비는 감도에 크게 영향을 주므로 금속의 종류에 따라 최적혼합비를 선택하여 사용한다.

3.4 가열판

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

3.5 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 제조하는 데 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) 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) 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 1] 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 2시간동안 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 2의 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 % 이내 이어야 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 고운입자가 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 중간구멍을 가진 여과지를 사용하여 100 mL 부피플라스크에 여과한다. 여과액이 투명하지 않으면 작은 구멍여과지를 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 전처리에서 얻은 시험용액을 표 2의 각 금속에 해당하는 속빈 음극램프를 사용하여 측정한다.

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

7.3.3 바탕시험을 행하여 보정한다.

8.0 결과보고

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

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

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

9.2 KS M ISO 3856-6, 2007, 도료와 바니시의 "가용성" 금속 함량 측정 제 6부 : 도료 액상분 중의 전체 크롬 함량 측정방법-불꽃 원자 흡수 분광법.

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

9.4 KS M ISO 3856-5, 2007, 도료와 바니시의 "가용성" 금속 함량 측정 제 5부 : 액상도료의 안료부분이나 분체 도료의 6가 크롬 함량 측정방법-Diphenylcarbazide.

9.5 US EPA Method 7130, 1986, Cadmium (AA, Direct Aspiration)

9.6 US EPA Method 7190, 1986, Chromium (AA, Direct Aspiration)

9.7 US EPA Method 7000B, 1992, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry.

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

9.9 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. 원자흡수분광광도법에 의한 금속류의 측정파장 및 정량한계

금속종류	측정파장, *nm*	불꽃기체	정량한계 (%)
크롬	357.9	공기-아세틸렌	0.001 %
카드뮴	228.8	공기-아세틸렌	0.001 %
납	283.3	공기-아세틸렌	0.005 %