폐기물공정시험기준 ES 06900.1

금속함량-원자흡수분광광도법

2017

(Metal Contents-Atomic Absortion Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 금속류의 함량을 측정하는 방법으로 폐기물을 산분해하여 전처리한 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법으로 분석한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 구리, 납, 카드뮴, 크로뮴 등의 금속성분의 분석에 적용한다.

1.2.2 구리, 납, 카드뮴, 크로뮴 등의 금속성분은 공기-아세틸렌 불꽃에 주입하여 분석한다.

1.2.3 이 시험에 의한 금속성분의 정량한계는 표 1과 같다.

1.3 간섭물질

1.3.1 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 희석하여 분석하거나, 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 검정곡선용 표준물질에 시료의 매질과 유사하게 첨가하여 보정한다.

1.3.4 카드뮴 분석 시 시료 중에 알칼리금속의 할로겐 화합물을 다량 함유하는 경우에는 분자 흡수나 광산란에 의하여 오차를 발생하므로 추출법으로 카드뮴을 분리하여 시험한다.

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

2.0 용어정의

2.1 용해

혼합산과 반응하여 시료의 유기물이 무기화작용을 하고 그 무기물이 완전히 용해되는 것을 의미한다.

2.2 산분해법

시료에 산을 첨가하고 가열하여 시료 중의 유기물 및 방해물질을 제거하는 방법이다. 이 과정에서 시료 중의 유기물 및 방해물질은 산에 의해 분해되고 이들과 착화합물을 형성하고 있던 중금속성분은 이온 상태로 시료 중에 존재하게 된다.

2.3 마이크로파 산분해법

전반적인 처리 절차 및 원리는 산분해법과 같으나 마이크로파를 이용해서 시료를 가열하는 것이 다르다. 마이크로파를 이용하여 시료를 가열할 경우 고온 고압 하에서 조작할 수 있어 전처리 효율이 좋아진다.

2.4 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 등의 방법으로 스펙트럼

방해를 줄여 바탕보정을 실시할 수 있다.

2.5 인증표준시료

공인된 기관에 의해 발급된 문서를 동반하는, 유효한 절차를 사용하여 한 개 이상 명시한 특성값과 연계 불확도, 그리고 소급성을 제공하는 표준시료로서, 현재 국내외에 상품화되어 있어 이를 용도 및 목적에 따라 선택, 구입할 수 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 마이크로파 기기

실험실용 장비로서 온도 제어기가 있는 것을 사용한다.

3.2 가열장치

최소 220 ℃의 온도에서 사용할 수 있으며 ±10 ℃의 정확도를 유지하는 장치를 사용한다. 가열시 가열판 위의 온도가 균일하게 유지되어야 한다.

3.3 용해 용기

마이크로파 장치에서 사용하는 용기는 과도한 압력에서 갑작스런 폭발을 방지할 수 있는 압력 배출 밸브나 유사한 다른 장치가 있는 것을 사용하도록 한다. 용기는 용해에 사용하는 산에 반응하지 않는 소재를 사용한다. 또한 최소 8 bar 의 압력에 견딜 수 있어야 한다. 만약 유기 탄소가 100 mg를 초과하는 경우 용해 용기가 더 높은 압력을 견딜 수 있는지 반드시 확인하도록 한다.

3.4 원자흡수분광광도계

원자흡수분광광도계(AAS, Atomic Absorption Spectrophotometer)는 일반적으로 광원부, 시료원자화부, 파장선택부 및 측광부로 구성되어 있으며 단광속형과 복광속형으로 구분된다. 다원소 분석이나 내부표준물질법을 사용할 수 있는 다중 채널형(multi-channel)도 있다.

3.5 저울

시료 용기와 시료의 무게를 잴 수 있는 것으로 0.1 mg 까지 측정할 수 있는 것을 사용한다.

3.6 후드

비금속 재질이 아닐 경우 산증기에 의한 부식으로 시료를 오염시킬 우려가 있으므로 벽, 천정, 바닥을 테플론 필름(접착용)로 코팅하여 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 질산

진한질산(nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01)을 사용하여 바탕시험결과 금속성분이 검출되어서는 안 된다.

4.1.2 불산

불화수소산(hydrogen fluoride, HF, 분자량 : 20.01)을 사용할 때 바탕시험결과 금속성분이 검출되지 않는 것을 사용한다.

4.1.3 과염소산

과염소산(perchloric acid, $HClO_4$, 분자량 : 100.46)을 사용할 때 바탕시험결과 금속성분이 검출되지 않는 것을 사용한다.

4.1.4 염산

염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46)을 사용하여 바탕시험결과 금속성분이 검출되어서는 안 된다.

4.1.5 황산

황산(sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08)을 사용하여 바탕시험결과 금속성분이 검출되어서는 안 된다.

4.1.6 과산화수소

과산화수소(hydrogen peroxide, H_2O_2, 분자량 : 34)을 사용하여 바탕시험결과 금속성분이 검출되어서는 안 된다.

4.2 표준용액

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

4.2.1 카드뮴

4.2.1.1 카드뮴 표준용액 (1,000 mg/L)

금속카드뮴(순도 99.9 %이상의 것) 0.10 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 3 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.1.2 카드뮴 표준용액 (10.0 mg/L)

카드뮴 표준용액 (1,000 mg/L) 2.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산 (1 + 1) 20 mL을 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.2 납

4.2.2.1 납 표준용액 (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 (40.0 mg/L)

납 표준용액 (1,000 mg/L) 8.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산 (1 + 1) 20 mL을 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.3 크로뮴

4.2.3.1 크로뮴 표준용액 (1,000 mg/L)

다이크로뮴산칼륨 (potassium dichromate, $Cr_2K_2O_7$, 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.

4.2.3.2 크로뮴 표준용액 (40.0 mg/L)

크로뮴 표준용액 (1,000 mg/L) 8.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산 (1 + 1) 20 mL을 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.4 구리

4.2.4.1 구리 표준용액 (1,000 mg/L)

구리 금속(99.9 % 이상) 1.0 g에 질산(1+3) 40 mL를 넣어 녹이고 정제수 100 mL를 넣고 가열하여 질소 증기를 방출시키기 위해 끓이고 식힌 다음 1 L 부피플라스크에 옮기고 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.4.2 구리 표준용액 (40.0 mg/L)

구리 표준용액 (1,000 mg/L) 8.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산 (1 + 1) 20 mL을 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

폐기물시료 채취 및 관리는 ES 06130.c 시료의 채취에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 정량한계 부근의 농도가 되도록 해당 금속성분의 표준용액을 첨가한 시료 7

개를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 시약바탕시료의 분석

시료군마다 1 개의 시약바탕시료(reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성 하도록 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 바탕시료(reagent blank)에 정량한계의 2 ~ 10 배의 같은 농도로 표준물질을 첨가한 시료 또는 동일한 매질의 인증표준물질을 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 측정값의 상대표준편차(% RSD)로 산출하며 그 값이 30 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 70~130 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생

길 경우에는 다시 실시한다.

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 시료의 조제

채취한 시료 중 슬러지나 분진 등의 미세한 시료는 균일하게 섞어 취하고 소각재 등 입자가 균질하지 않은 시료는 분쇄기로 갈아 500 um 이하로 체질하여 균일하게 만든다. 이 때 시료에 영향을 줄 수 있는 재질의 초자나 기구는 사용하지 않는다.

7.1.2 산분해법

사용하는 산분해 방법에 따라 시료의 양은 0.2 g ~ 1 g 사이로 한다.

7.1.2.1 질산-불산-염산 분해법

이 방법은 소각재나 규소함량이 많은 시료에 적용하며 질산-불산-염산에 의한 유기물분해 방법이다.

7.1.2.1.1 조제한 시료 적당량을 취하여 테프론 비커에 넣고 질산(1+1) 5mL를 넣고 반응이 멈출 때까지 기다린 후 테프론 시계접시를 얹어 열판에서 약 30분간 가열하고 공기 중에서 식힌다. 이때 가열온도는 100 ℃ 이하로 하여 끓지 않도록 주의한다.

7.1.2.1.2 여기에 진한질산 5 mL를 넣어 약 2시간 이상 가열한다. 시료에 따라 분해가 더 필요할 경우 진한질산 5 mL를 더 넣어준다. 시료액이 5 mL정도가 되면 열판에서 옮겨 식힌 후 진한불산 5 mL를 비커에 넣고 3시간 이상 또는 5 mL정도가 될 때까지 가열한다.

7.1.2.1.3 이후에 진한염산 5 mL를 비커에 넣어 갈색연기가 없어질 때까지 가열 후 충분한 분해가 끝나면 비커를 실온으로 식힌 후 여과하고 기벽을 정제수로 씻어서 합한다. 필요하면 여과지를 정제수로 2 ~ 3회 씻은 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다.

7.1.2.2 질산-과산화수소수-염산 분해법

이 방법은 슬러지나 저질 같은 유기물 함량이 높은 시료에 적용하며 질산-과산화수소수-염산에 의한 유기물분해 방법이다.

7.1.2.2.1 조제한 시료 적당량을 취하여 비커에 넣고 질산(1+1) 5mL를 넣고 반응이 멈출 때까지 기다린 후 시계 접시를 얹어 열판에서 약 30분간 가열하고 공기 중에서 식힌다. 이때 가열온도는 100 ℃ 이하로 하여 끓지 않도록 주의한다.

7.1.2.2.2 여기에 진한질산 5 mL를 넣어 약 2시간 이상 가열한다. 시료에 따라 분해가 더 필요할 경우 진한질산 5 mL를 더 넣어준다. 시료액이 5 mL정도가 되면 열판에서 옮겨 식힌 후 35 % 과산화수소수 용액을 3 mL넣고 가열한다. 이때 더 이상 반응이 나타나지 않을 때까지 1 mL씩 계속 넣고 최대 10 mL는 넘지 않도록 한다.

7.1.2.2.3 이후에 비커를 2시간 이상 가열하거나 시료액 부피가 5mL 정도되면 식힌 후 진한염산 10 mL를 비커에 넣어 갈색연기가 없어질 때까지 가열한다. 충분한 분해가 끝나면 비커를 실온으로 식힌 후 여과하고 기벽을 정제수로 씻어서 합한다. 필요하면 여과지를 정제수로 2 ~ 3회 씻은 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다.

7.1.2.3 질산-염산 분해법

7.1.2.3.1 시료 적당량을 취하여 비커에 담고 진한질산 2.5 mL와 진한 염산 10 mL을 넣고 시계 접시를 얹어 열판에서 약 15분간 가열하고 공기 중에서 식힌다. 이때 가열온도는 100 ℃ 이하로 하여 끓지 않도록 주의한다.

7.1.2.3.2 이 용액을 여과지에 걸러 100 mL 용량플라스크에 담은 후 뜨거운 염산 5 mL로 여과지를 세척하고 증류수 20 mL로 씻어 담는다. 사용한 여과지와 잔여물을 비커에 담아 5 mL 진한 염산을 넣고 시계접시를 덮은 후 여과지가 녹을 때 까지 100 ℃ 이하에서 가열한다.

7.1.2.3.3 충분한 분해가 끝나면 비커를 실온으로 식힌 후 여과하고 기벽을 정제수로 씻어서 합한다. 필요하면 여과지를 정제수로 2 ~ 3회 씻은 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다.

7.1.2.4 마이크로파 용해법

7.1.2.4.1 조제한 분석용 시료(0.25 g 이하) 을 0.1 mg 단위까지 정확히 달아 분해용기에 옮긴다. 정제수 몇 방울을 떨어트려 촉촉하게 만든다. 질산 9 mL, 염산 3mL를 넣는다. 이때 격렬한 반응이 일어나면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 방치한다.

7.1.2.4.2 밀폐형 분해용기의 뚜껑을 닫고 용기 내의 압력이 (7.5 ± 0.7) atm (= 110 psi), 마이크로파 힘이 최소 600 W이상 되게 하여 175 ℃, 5.5 min, (175 ~ 180) ℃, 4.5min 동안 분해한다.

7.1.2.4.3 분해가 끝난 후 용기를 실온에서 충분히 냉각시키고 용기 내에 남아 있는 질산가스를 제거한다. 냉각 후 용액을 여과하여 적당한 용량(50 mL)의 부피플라스크에 담는다. 만약 잔유물이 많을 경우 잔류물질의 제거를 위해 다른 용해법을 사용하도록 한다.

[주 1] 불산을 이용하여 산분해 하는 경우에는 테플론재질의 용기와 분석기기를 사용한다. 폭발이나 시료손실이 없도록 제작회사에서 권장하는 시료량, 산의 양을 따르되, 시료와 비슷한 금속농도를 가진 인증 표준물질을 병행 분석하여 회수율을 검증해야 한다.

[주 2] 완전분해에 소요되는 시간은 시료의 조성, 용기와 가열판 온도에 따라 다르며 비커를 사용할 경우 일반적으로 이틀 정도 걸린다. 가열판 대신 다른 가열장치(구멍이 있는 히팅블럭, 초단파 분해장치 등)를 사용할 경우 기기회사에서 권장하는 조건을 따르되 완전분해 되도록 해야 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 납, 크로뮴, 구리 표준용액(40.0 mg/L) 및 카드뮴 표준용액(10.0 mg/L) 0 ~ 20.0 mL를 단계적으로 100 mL 부피 플라스크에 넣고 시료와 같은 산의 농도가 되게 산을 넣은 다음 표선까지 정제수를 넣는다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.2.2 이하 7.3과 같은 방법으로 시험하여 금속의 양과 흡광도와의 관계를 구한다.

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 2에서 제시한 각각의 파장과 각각의 속빈 음극램프를 사용하여 측정한다.
[주 3] 일반적으로 원자흡수분광광도계 분석 시, 바탕 보정을 위하여 측정파장 350 nm 미만의 경우 속빈 음극 램프를, 350 nm 이상은 할로겐램프를 바탕 보정 램프로 적용한다.

7.3.2 시료에서 측정한 금속의 측정값을 검정곡선의 y 값에 대입하여 농도(mg/L)를 계산한다. 시료가 검정 범위를 벗어날 경우 바탕용액으로 적절히 희석한다.

7.3.3 시료는 3회 이상 반복 측정하여 평균치를 취하고 바탕시험을 행하여 보정한다.

8.0 결과보고

폐기물의 금속함량 분석을 위하여, 시료를 바로 이용하거나 또는 풍건/파쇄 과정을 거쳐 조제한 시료를 이용하여 기기분석 한 결과는 다음의 식(1 또는 2로) 계산하여 금속함량을 구한다.

8.1 분석검정곡선에서 얻어진 각 금속의 농도를 사용하여 (식 1)로부터 습시료 기준 금속함량를 계산한다.

$$\text{습기준 금속함량}(mg/kg) = \frac{(C_1 - C_0)f \times V}{W} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서,
C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도(mg/L)
C_0 : 검정곡선에서 얻어진 시약바탕시료의 금속 농도(mg/L)
f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)
V : 시험용액의 부피(L)
W : 시험에 사용한 시료중량(kg)

8.2 분석검정곡선에서 얻어진 각 금속의 농도를 사용하여 (식 2)로부터 건시료 기

준 금속함량를 계산한다.

$$\text{건기준금속함량}(mg/kg) = \frac{(C_1 - C_0)f \times V}{W \times S} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도(mg/L)
C_0 : 검정곡선에서 얻어진 시약바탕시료의 금속 농도(mg/L)
f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)
V : 시험용액의 부피(L)
W : 시험에 이용한 시료중량(kg)
S : 시료 중 고형물 비율(g/g)

8.1.1 시험에 이용한 시료 중 고형물 비율은 다음의 (식 3)으로 구한다.

$$\text{시료중고형물비율}(g/g) = \frac{W2 \times W3}{W1 \times W3} \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, W_1 : 시료중량 + 시료용기, 건조 전 (g)
W_2 : 시료중량 + 시료용기, 건조 후 (g)
W_3 : 빈 시료용기 (g)

8.2 정량한계와 같은 자릿수까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 7000A, 1992, Atomic Absorption Methods.

9.2 KS M 0016, 2015, 원자 흡광 분석 방법 통칙

9.3 환경부, 2017, 토양오염공정시험기준

9.4 국립환경과학원, 2013, 폐기물의 신규관리기준 분석방법 매뉴얼

9.5 EPA Method 3051A Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	구리 1.0 mg/kg, 납 4 mg/kg, 카드뮴 0.40 mg/kg, 크로뮴 1.0 mg/kg,
검정곡선	결정계수(R2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 2. 원자흡수분광광도법에 의한 금속별 측정파장 예시

금속종류	측정파장, nm	불꽃기체
구리	324.754	A-Ac
카드뮴	226.502	A-Ac
납	220.353	A-Ac
크로뮴	267.716	A-Ac

A-Ac : 공기-아세틸렌