폐기물공정시험기준 ES 06900.2

금속함량-유도결합플라스마-원자발광분광법

2017

(Metal Contents-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 금속류의 함량을 측정하는 방법으로 폐기물을 산분해하여 전처리한 시료를 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 (6,000 ~ 8,000) K에서 들뜬 원자가 바닥상태로 이동할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 원소를 정성 및 정량 분석한다.

1.2 적용범위

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

1.2.2 이 시험에 의한 금속성분의 정량한계는 표 1과 같다.

1.3 간섭물질

1.3.1 다음과 같은 종류의 간섭이 존재한다.

1.3.1.1 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.

[주 1] 광학간섭은 시료의 매질특성, 개별 장비 및 운영조건에 따라 다르게 나타나

므로 분석자는 각 파장별로 어떤 영향이 있는지 뿐만 아니라 장비 또는 매질에 따라 특이적으로 나타나는 간섭을 알아보아야 한다.

1.3.1.2 물리적 간섭

시료의 분무 또는 운반과정에서 물리적 특성 즉 점도와 표면장력의 변화 등에 의해 발생한다. 특히 시료 중에 산의 농도가 10 % 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 표준물질 첨가법을 사용하면 간섭효과를 줄일 수 있다.

1.3.1.3 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.

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

1.3.2.1 바탕선 보정

미량원소 측정에는 바탕선 보정이 요구된다. 바탕선 발광에 대한 측정은 분석물질의 발광 파장과 인접하여 측정되어야 한다. 바탕선의 강도를 측정하기 위한 위치의 선택은 분석선과 인접한 파장의 복잡성에 따라 정해 질 수 있다. 선택된 위치는 광학적 간섭으로부터 자유로워야 하며 바탕선 강도의 변화는 측정에 사용되는 분석파장에서 발생하는 강도의 변화와 같아야 한다. 바탕선 강도의 증가는 세로형 토치가 장착된 장비에서 더욱 심화될 수 있다. 바탕선 보정이 분석 결과를 실질적으로 감소시킬 정도로 분석선이 넓어지는 경우에는 바탕선 보정이 요구되지 않는다.

1.3.2.2 연속 희석법

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

1.3.2.3 표준물질 첨가법

측정시료에 표준물질을 수행검출한계의 20 배 ~100 배의 농도로 첨가하여 분석하였을 때에 회수율이 90 % ~ 110 % 이내이어야 한다. 만약 이 범위를 벗어나면 매질의 영향을 의심해야 한다.

1.3.2.4 대체 분석과 비교

원자흡수분광광도법(AAS, atomic absorption spectrophotometry)과 같은 대체방법과 비교한다.

1.3.2.5 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-원자발광분광계(ICP-AES)

유도결합플라스마-원자발광분광계(ICP-AES, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer)는 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 % 이상의 순도를 갖는 것이어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

ES 06900.1 금속함량-원자흡수분광광도법 4.1 시약에 따른다.

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)

ES 06900.1 금속함량-원자흡수분광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.1.2 카드뮴 표준용액 (20.0 mg/L)

카드뮴 표준용액 (1,000 mg/L) 4.0 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)

ES 06900.1 금속함량-원자흡수분광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.2.2 납 표준용액 (50.0 mg/L)

납 표준용액 (1,000 mg/L) 10.0 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)

ES 06900.1 금속함량-원자흡수분광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.3.2 크로뮴 표준용액 (50.0 mg/L)

크로뮴 표준용액 (1,000 mg/L) 10.0 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)

ES 06900.1 금속함량-원자흡수분광광도법 4.2 표준용액에 따른다.

4.2.4.2 구리 표준용액 (50.0 mg/L)

구리 표준용액 (1,000 mg/L) 10.0 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 질산 (1 + 1) 20 mL을 가한 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.5 비소

4.2.5.1 비소 표준용액 (1,000 mg/L)

삼산화비소(arsenic trioxide, As_2O_3, 197.84) 0.132 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 수산화나트륨용액(20 %) 0.5 mL에 녹이고, 정제수 약 40 mL를 넣고 황산(1+19)으로 중화한 후 정제수를 넣어 100 mL로 하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.5.2 비소 표준용액 (50.0 mg/L)

구리 표준용액 (1,000 mg/L) 10.0 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)

ES 06900.1 금속함량-원자흡수분광광도법 6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 06900.1 금속함량-원자흡수분광광도법 7.1 전처리에 따른다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 납, 크로뮴, 구리, 비소 표준용액(50.0 mg/L)과 카드뮴 표준용액(20.0 mg/L) 0 mL ~ 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 측정하여 금속의 농도와 측정값으로부터 관계선을을 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 금속별 측정파장(표 2)에서의 스펙트럼선 강도를 측정한다. 다만 측정파장은 분석기기조건별 감도, 시료 내 존재하는 분석대상 금속에 대한 간섭물질의 영향 등으로 분석결과의 오차가 발생할 우려가 있는 경우 다른 파장의 적용도 가능하다.

7.3.2 시료에서 측정한 금속의 측정값을 검정곡선의 y 값에 대입하여 농도(mg/L)를 계산한다. 시료가 검정 범위를 벗어날 경우 바탕용액으로 적절히 희석하거나 검정곡선 농도범위를 조절하여 다시 측정한다.

7.3.3 시료는 3회 이상 반복 측정하여 평균치를 취하고 바탕시험을 행하여 보정한

다.

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 기준 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 SW846 Method 3050.B, 1996, Acid digestion of sediments, sludges, and soils.

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

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 1.5 mg/kg, 카드뮴 0.10 mg/kg, 크로뮴 1.0 mg/kg,, 비소 1.50 mg/kg
검정곡선	결정계수(R2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광광도법에 의한 금속별 측정파장의 예시

금속종류	측정파장, nm	제2측정파장, nm
구리	324.754	219.96, 327.39
카드뮴	226.502	214.438, 228.80
납	220.353	216.999, 261.41
크로뮴	267.716	206.15
비소	193.696	188.979, 188.97