수질오염공정시험기준

2016. 4. 1.

환경부
www.me.go.kr

목 차

총칙

ES 04000.c 총칙 ····· 1

QA/QC

ES 0400.1b 정도보증/정도관리 ····· 7

일반시험기준

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법 ····· 15
ES 04140.1c 공장폐수 및 하수유량-관(pipe)내의 유량측정방법 ····· 26
ES 04140.2b 공장폐수 및 하수유량-측정용 수로 및 기타 유량측정방법 ····· 35
ES 04140.3b 하천유량-유속 면적법 ····· 51
ES 04150.1b 시료의 전처리 방법 ····· 55
ES 04160 퇴적물 채취 및 시료조제 ····· 71
ES 04160.1 퇴적물 채취 및 분석용 시료조제 ····· 72
ES 04160.2 퇴적물 채취 및 금속 분석용 시료조제 ····· 84

일반항목

ES 04301.1b 냄새 ····· 94
ES 04302.1b 노말헥산 추출물질 ····· 99
ES 04303.1b 부유물질 ····· 106
ES 04304.1b 색도 ····· 111
ES 04305.1b 생물화학적 산소요구량 ····· 155
ES 04306.1b 수소이온농도 ····· 165
ES 04307.1a 온도 ····· 172

ES 04308.1b 용존산소-적정법 ····· 175
ES 04308.2b 용존산소-전극법 ····· 184
ES 04309.1b 잔류염소-비색법 ····· 188
ES 04309.2b 잔류염소-적정법 ····· 195
ES 04310.1b 전기전도도 ····· 202
ES 04311.1c 총 유기탄소-고온연소산화법 ····· 209
ES 04311.2b 총 유기탄소-과황산 UV 및 과황산 열 산화법 ····· 218
ES 04312.1a 클로로필 a ····· 227
ES 04313.1b 탁도 ····· 232
ES 04314.1a 투명도 ····· 238
ES 04315.1a 화학적 산소요구량-적정법-산성 과망간산칼륨법 ····· 241
ES 04315.2a 화학적 산소요구량-적정법-알칼리성 과망간산칼륨법 ····· 247
ES 04315.3b 화학적 산소요구량-적정법-다이크롬산칼륨법 ····· 253

이온류

ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피 ····· 260
ES 04350.2b 음이온류-이온전극법 ····· 268
ES 04351.0 불소화합물 ····· 279
ES 04351.1b 불소-자외선/가시선 분광법 ····· 280
ES 04351.2a 불소-이온전극법 ····· 289
ES 04351.3a 불소-이온크로마토그래피 ····· 290
ES 04352.0 브롬이온 ····· 291
ES 04352.1a 브롬이온-이온크로마토그래피 ····· 292
ES 04353.0 시안 ····· 293
ES 04353.1b 시안-자외선/가시선 분광법 ····· 294
ES 04353.2a 시안-이온전극법 ····· 304
ES 04353.3b 시안-연속흐름법 ····· 305
ES 04354.0 아질산성 질소 ····· 314
ES 04354.1b 아질산성 질소-자외선/가시선 분광법 ····· 315
ES 04354.2a 아질산성 질소-이온크로마토그래피 ····· 322
ES 04355.0 암모니아성 질소 ····· 323
ES 04355.1b 암모니아성 질소-자외선/가시선 분광법 ····· 324
ES 04355.2b 암모니아성 질소-이온전극법 ····· 333
ES 04355.3b 암모니아성 질소-적정법 ····· 340
ES 04356.0 염소이온 ····· 346
ES 04356.1a 염소이온-이온크로마토그래피 ····· 347
ES 04356.2a 염소이온-이온전극법 ····· 348
ES 04356.3b 염소이온-적정법 ····· 349
ES 04357.1 용존 총인 ····· 354
ES 04358.1b 용존 총질소 ····· 355
ES 04359.0 음이온계면활성제 ····· 356
ES 04359.1c 음이온계면활성제-자외선/가시선 분광법 ····· 357
ES 04359.2b 음이온계면활성제-연속흐름법 ····· 364
ES 04360.0 인산염인 ····· 372
ES 04360.1c 인산염인-자외선/가시선 분광법-이염화주석환원법 ····· 373
ES 04360.2c 인산염인-자외선/가시선 분광법-아스코빈산환원법 ····· 379
ES 04360.3a 인산염인-이온크로마토그래피 ····· 386
ES 04361.0 질산성 질소 ····· 387
ES 04361.1a 질산성 질소-이온크로마토그래피 ····· 388
ES 04361.2b 질산성 질소-자외선/가시선 분광법-부루신법 ····· 389
ES 04361.3b 질산성 질소-자외선/가시선 분광법-활성탄흡착법 ····· 396
ES 04361.4b 질산성 질소-데발다합금 환원증류법 ····· 402
ES 04362.0 총인 ····· 409
ES 04362.1c 총인-자외선/가시선 분광법 ····· 410
ES 04362.2b 총인-연속흐름법 ····· 417
ES 04363.0 총질소 ····· 426
ES 04363.1b 총질소-자외선/가시선 분광법-산화법 ····· 427
ES 04363.2b 총질소-자외선/가시선 분광법-카드뮴・구리 환원법 ····· 433
ES 04363.3b 총질소-자외선/가시선 분광법-환원증류・킬달법 ····· 442
ES 04363.4b 총질소-연속흐름법 ····· 450
ES 04364.0a 퍼클로레이트 ····· 459
ES 04364.1c 퍼클로레이트-액체크로마토그래피-질량분석법 ····· 460
ES 04364.2b 퍼클로레이트-이온크로마토그래피 ····· 471
ES 04365.0a 페놀류 ····· 480

ES 04365.1b 페놀류-자외선/가시선 분광법 ····· 481
ES 04365.2b 페놀류-연속흐름법 ····· 491
ES 04366.0 황산이온 ····· 500
ES 04366.1b 황산이온-이온크로마토그래피 ····· 501

금속류

ES 04400.0 금속류 ····· 502
ES 04400.1c 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법 ····· 504
ES 04400.2c 금속류-흑연로 원자흡수분광광도법 ····· 520
ES 04400.3c 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 527
ES 04400.4c 금속류-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 537
ES 04400.5c 금속류-양극벗김전압전류법 ····· 553
ES 04401.0b 구리 ····· 563
ES 04401.1a 구리-원자흡수분광광도법 ····· 564
ES 04401.2c 구리-자외선/가시선 분광법 ····· 565
ES 04401.3a 구리-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 572
ES 04401.4a 구리-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 573
ES 04402.0b 납 ····· 574
ES 04402.1a 납-원자흡수분광광도법 ····· 575
ES 04402.2c 납-자외선/가시선 분광법 ····· 576
ES 04402.3a 납-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 582
ES 04402.4a 납-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 583
ES 04402.5a 납-양극벗김전압전류법 ····· 584
ES 04403.0 니켈 ····· 585
ES 04403.1c 니켈-원자흡수분광광도법 ····· 586
ES 04403.2c 니켈-자외선/가시선 분광법 ····· 591
ES 04403.3a 니켈-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 597
ES 04403.4a 니켈-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 598
ES 04404.0b 망간 ····· 599
ES 04404.1c 망간-원자흡수분광광도법 ····· 600
ES 04404.2b 망간-자외선/가시선 분광법 ····· 604
ES 04404.3a 망간-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 609
ES 04404.4a 망간-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 610
ES 04405.0b 바륨 ····· 611
ES 04405.1a 바륨-원자흡수분광광도법 ····· 612
ES 04405.2a 바륨-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 613
ES 04405.3a 바륨-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 614
ES 04406.0 비소 ····· 615
ES 04406.1b 비소-수소화물생성법-원자흡수분광광도법 ····· 616
ES 04406.2b 비소-자외선/가시선분광법 ····· 622
ES 04406.3a 비소-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 629
ES 04406.4a 비소-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 630
ES 04406.5a 비소-양극벗김전압전류법 ····· 631
ES 04407.0b 셀레늄 ····· 632
ES 04407.1b 셀레늄-수소화물생성법-원자흡수분광광도법 ····· 633
ES 04407.2a 셀레늄-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 639
ES 04408.0b 수은 ····· 640
ES 04408.1b 수은-냉증기-원자흡수분광광도법 ····· 641
ES 04408.2b 수은-자외선/가시선 분광법 ····· 647
ES 04408.3a 수은-양극벗김전압전류법 ····· 652
ES 04408.4b 수은-냉증기-원자형광법 ····· 653
ES 04409.0b 아연 ····· 662
ES 04409.1a 아연-원자흡수분광광도법 ····· 663
ES 04409.2b 아연-자외선/가시선 분광법 ····· 664
ES 04409.3a 아연-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 669
ES 04409.4a 아연-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 670
ES 04409.5a 아연-양극벗김전압전류법 ····· 671
ES 04410.0 안티몬 ····· 672
ES 04410.1a 안티몬-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 673
ES 04410.2a 안티몬-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 674
ES 04411.0 주석 ····· 675
ES 04411.1a 주석-원자흡수분광광도법 ····· 676
ES 04411.2a 주석-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 677
ES 04411.3a 주석-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 678
ES 04412.0 철 ····· 679

ES 04412.1c 칠-원자흡수분광광도법 ····680
ES 04412.2c 칠-자외선/가시선 분광법 ····684
ES 04412.3a 칠-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····689
ES 04413.0b 카드뮴 ····690
ES 04413.1a 카드뮴-원자흡수분광광도법 ····691
ES 04413.2c 카드뮴-자외선/가시선 분광법 ····692
ES 04413.3a 카드뮴-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····699
ES 04413.4a 카드뮴-유도결합플라스마-질량분석법 ····700
ES 04414.0 크롬 ····701
ES 04414.1c 크롬-원자흡수분광광도법 ····702
ES 04414.2c 크롬-자외선/가시선 분광법 ····709
ES 04414.3a 크롬-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····716
ES 04414.4a 크롬-유도결합플라스마-질량분석법 ····717
ES 04415.0 6가크롬 ····718
ES 04415.1b 6가크롬-원자흡수분광광도법 ····719
ES 04415.2c 6가크롬-자외선/가시선분광법 ····725
ES 04415.3a 6가크롬-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····730
ES 04416.0 알킬수은 ····731
ES 04416.1b 알킬수은-기체크로마토그래피 ····732
ES 04416.2b 알킬수은-원자흡수분광광도법 ····739

방사성물질

ES 04451.0 방사성 핵종-고분해능 감마선 분광법 ····747

유기물질

ES 04501.1b 다이에틸헥실프탈레이트-기체크로마토그래피-질량분석법 ····748
ES 04502.1b 석유계총탄화수소-용매추출/기체크로마토그래피 ····759
ES 04503.1b 유기인-용매추출/기체크로마토그래피 ····766
ES 04504.1b 폴리클로리네이티드비페닐-용매추출/기체크로마토그래피 ····777
ES 04505.1 다이에틸헥실아디페이트-용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법 ·791

휘발성유기화합물

ES 04601.0 1,4-다이옥산 ····805
ES 04601.1 1,4-다이옥산-퍼지·트랩/기체크로마토그래피-질량분석법 ····806
ES 04601.2 1,4-다이옥산-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법 ····820
ES 04601.3 1,4-다이옥산-고상추출/기체크로마토그래피-질량분석법 ····834
ES 04601.4b 1,4-다이옥산-용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법 ····847
ES 04602.1b 엄화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법 ····858
ES 04603.0 휘발성유기화합물 ····870
ES 04603.1b 휘발성유기화합물-퍼지 · 트랩/기체크로마토그래피-질량분석법 ····872
ES 04603.2b 휘발성유기화합물-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법 ····889
ES 04603.3b 휘발성유기화합물-퍼지 · 트랩/기체크로마토그래피 ····890
ES 04603.4b 휘발성유기화합물-헤드스페이스/기체크로마토그래피 ····909
ES 04603.5b 휘발성유기화합물-용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법 ···919
ES 04603.6b 휘발성유기화합물-용매추출/기체크로마토그래피 ····928
ES 04605.0 폼알데하이드 ····937
ES 04605.1a 폼알데하이드-고성능액체크로마토그래피 ····938
ES 04605.2 폼알데하이드-기체크로마토그래피 ····950
ES 04605.3 폼알데하이드-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법 ····963
ES 04506.1 헥사클로로벤젠-기체크로마토그래피/질량분석법 ····975
ES 04607.0 나프탈렌 ····987
ES 04607.1 나프탈렌-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법 ····988
ES 04607.2 나프탈렌-퍼지 · 트랩/기체크로마토그래피-질량분석법 ····999
ES 04608.1 에피클로로하이드린-용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법 · 1010
ES 04609.0 아크릴아미드 ····1022
ES 04609.1 아크릴아미드-기체크로마토그래피-질량분석법 ····1023
ES 04609.2 아크릴아미드-액체크로마토그래피-텐덤질량분석법 ····1036
ES 04610.0 스타이렌 ····1045
ES 04610.1 스타이렌-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법 ····1046
ES 04610.2 스타이렌-퍼지 · 트랩/기체크로마토그래피-질량분석법 ····1057

생물

ES 04701.1c 총대장균군-막여과법 ····· 1068
ES 04701.2c 총대장균군-시험관법 ····· 1075
ES 04701.3b 총대장균군-평판집락법 ····· 1081
ES 04702.1c 분원성 대장균군-막여관법 ····· 1085
ES 04702.2c 분원성 대장균군-시험관법 ····· 1091
ES 04703.1c 대장균-효소이용정량법 ····· 1097
ES 04704.1a 물벼룩을 이용한 급성 독성 시험법 ····· 1104
ES 04705.1b 식물성플랑크톤-현미경계수법 ····· 1113

퇴적물

ES 04851.1 퇴적물 함수율 ····· 1122
ES 04852.1 퇴적물 완전연소가능량 ····· 1126
ES 04853.1 퇴적물 입도-2 mm 미만 입자 ····· 1130
ES 04854.1 퇴적물 화학적산소요구량-망간법 ····· 1140
ES 04861.1 퇴적물 총유기탄소-원소분석법 ····· 1146
ES 04862 퇴적물 총질소 ····· 1154
ES 04862.1 퇴적물 총질소-원소분석법 ····· 1155
ES 04862.2 퇴적물 총질소-과황산포타슘법 ····· 1163
ES 04863.1 퇴적물 총인 ····· 1171
ES 04864.1 퇴적물 수용성인 ····· 1180
ES 04870 퇴적물 금속류 ····· 1187
ES 04870.1 퇴적물 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 1189
ES 04870.2 퇴적물 금속류-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1206
ES 04871 퇴적물 구리 ····· 1221
ES 04871.1 퇴적물 구리-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 1222
ES 04871.2 퇴적물 구리-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1223
ES 04872 퇴적물 납 ····· 1224
ES 04872.1 퇴적물 납-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 1225
ES 04872.2 퇴적물 납-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1226
ES 04873 퇴적물 니켈 ····· 1227
ES 04873.1 퇴적물 니켈-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 1228
ES 04873.2 퇴적물 니켈-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1229
ES 04874 퇴적물 비소 ····· 1230
ES 04874.1 퇴적물 비소-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1231
ES 04875 퇴적물 수은 ····· 1232
ES 04875.1 퇴적물 수은-자동수은분석법 ····· 1233
ES 04876 퇴적물 아연 ····· 1241
ES 04876.1 퇴적물 아연-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 1242
ES 04876.2 퇴적물 아연-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1243
ES 04877 퇴적물 카드뮴 ····· 1244
ES 04877.1 퇴적물 카드뮴-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 1245
ES 04877.2 퇴적물 카드뮴-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1246
ES 04878 퇴적물 크롬 ····· 1247
ES 04878.1 퇴적물 크롬-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 1248
ES 04878.2 퇴적물 크롬-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1249
ES 04879 퇴적물 리튬 ····· 1250
ES 04879.1 퇴적물 리튬-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 1251
ES 04879.2 퇴적물 리튬-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1252
ES 04880 퇴적물 알루미늄 ····· 1253
ES 04880.1 퇴적물 알루미늄-유도결합플라스마-원자발광분광법 ····· 1254
ES 04880.2 퇴적물 알루미늄-유도결합플라스마-질량분석법 ····· 1255

연속자동측정방법

ES 04900.0c 수질연속자동측정기의 기능 및 설치방법 ····· 1256

ES 04901.1c 자동시료채취기-연속자동측정방법 ····1260
ES 04902.1d 부유물질-연속자동측정방법 ····1265
ES 04903.1d 생물화학적 산소요구량-연속자동측정방법 ····1274
ES 04904.1c 수소이온농도-연속자동측정방법 ····1284
ES 04905.1b 수온-연속자동측정방법 ····1293
ES 04906.1c 총유기탄소-연속자동측정방법 ····1296
ES 04907.1d 총인-연속자동측정방법 ····1310
ES 04908.1c 총질소-연속자동측정방법 ····1320
ES 04909.1c 화학적산소요구량-연속자동측정방법 ····1331

부록

부록 1. 담수조류 분류표 ····1344
부록 2. 담수조류 그림 ····1356
부록 3. 연속자동측정기기 통신표준규격 ····1376

총칙

2015

(Introduction)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 「환경분야 시험·검사 등에 관한 법률」 제6조에 따라 수질오염물질을 측정함에 있어 측정의 정확성 및 통일성을 유지하기 위하여 필요한 제반사항에 대하여 규정함을 목적으로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 「환경정책기본법」 제10조 환경기준 중 하천 및 호소에 대한 수질기준의 적합여부, 「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」 제12조 제3항 폐수종말처리시설의 방류수수질기준, 제21조의 2 물놀이 등의 행위제한 권고기준 및 제32조 배출허용기준의 적합여부, 「하수도법」 제7조 방류수수질기준의 적합여부, 「가축분뇨의 이용 및 관리에 관한 법률」 제13조의 방류수수질기준의 적합여부, 「지하수법」 제20조 지하수의 수질기준 적합여부 등은 수질오염공정시험기준 (이하 “공정시험기준”이라 한다)에 따라 시험 판정한다.

1.2.2 「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」에 따른 오염실태조사 중 하천 및 호소의 오염상황조사, 「지하수법」에 따른 지하수오염 실태조사는 따로 규정이 없는 한 이 공정시험기준의 규정에 따라 시험한다.

1.2.3 수질오염물질의 측정에 관해서는 다른 법령 (고시 등을 포함한다)에 특별히 정하고 있지 아니한 경우에는 이 공정시험기준에 따라 시험 판정한다.

1.2.4 공정시험기준 이외의 방법이라도 측정결과가 같거나 그 이상의 정확도가 있다고 국내외에서 공인된 방법은 이를 사용할 수 있다.

1.2.5 하나 이상의 공정시험기준으로 시험한 결과가 서로 달라 제반 기준의 적부 판정에 영향을 줄 경우에는 항목별 공정시험기준의 주시험법에 의한 분석 성적에 의하여 판정한다. 단, 주시험법은 따로 규정이 없는 한 항목별 공정시험기준의 1법으로 한다.

2.0 표시방법

2.1 단위 및 기호

단위 및 기호는 KS A ISO 1000 국제단위계 (SI) 및 그 사용방법에 대한 규정에 따른다.

2.2 농도 표시

2.2.1 백분율 (parts per hundred)은 용액 100 mL 중의 성분무게 (g), 또는 기체 100 mL 중의 성분무게(g)를 표시할 때는 W/V %, 용액 100 mL 중의 성분용량 (mL), 또는 기체 100 mL 중의 성분용량 (mL)을 표시할 때는 V/V %, 용액 100 g 중 성분용량 (mL)을 표시할 때는 V/W %, 용액 100 g중 성분무게 (g)를 표시할 때는 W/V %의 기호를 쓴다. 다만, 용액의 농도를 "%"로만 표시할 때는 W/V %를 말한다.

2.2.2 천분율 (ppt, parts per thousand)을 표시할 때는 g/L, g/kg의 기호를 쓴다.

2.2.3 백만분율 (ppm, parts per million)을 표시할 때는 mg/L, mg/kg의 기호를 쓴다.

2.2.4 십억분율 (ppb, parts per billion)을 표시할 때는 μg/L, μg/kg의 기호를 쓴다.

2.2.5 기체 중의 농도는 표준상태 (0 ℃, 1기압)로 환산 표시한다.

2.3 온도 표시

2.3.1 온도의 표시는 셀시우스 (Celsius) 법에 따라 아라비아 숫자의 오른쪽에 ℃를 붙인다. 절대온도는 K로 표시하고, 절대온도 0 K는 -273 ℃로 한다.

2.3.2 표준온도는 ℃, 상온은 15 ℃ ~ 25 ℃, 실온은 1 ℃ ~ 35 ℃로 하고, 찬 곳은 따로 규정이 없는 한 0 ℃ ~ 15 ℃의 곳을 뜻한다.

2.3.3 냉수는 15 ℃이하, 온수는 60 ℃ ~ 70 ℃, 열수는 약 100 ℃를 말한다.

2.3.4 "수욕상 또는 수욕중에서 가열한다"라 함은 따로 규정이 없는 한 수온 100 ℃에서 가열함을 뜻하고 약 100 ℃의 증기욕을 쓸 수 있다.

2.3.5 각각의 시험은 따로 규정이 없는 한 상온에서 조작하고 조작 직후에 그 결과를 관찰한다. 단, 온도의 영향이 있는 것의 판정은 표준온도를 기준으로 한다.

3.0 기구 및 기기

공정시험기준에서 사용하는 모든 기구 및 기기는 측정결과에 대한 오차가 허용되는 범위 이내인 것을 사용하여야 한다.

3.1 기구

공정시험기준에서 사용하는 모든 유리기구는 KS L 2302 이화학용 유리기구의 모양 및 치수에 적합한 것 또는 이와 동등이상의 규격에 적합한 것으로, 국가 또는 국가에서 지정하는 기관에서 검정을 필한 것을 사용하여야 한다.

3.2 기기

3.2.1 공정시험기준의 분석절차 중 일부 또는 전체를 자동화한 기기가 정도관리 목표 수준에 적합하고, 그 기기를 사용한 방법이 국내외에서 공인된 방법으로 인정되는 경우 이를 사용할 수 있다.

3.2.2 연속측정 또는 현장측정의 목적으로 사용하는 측정기기는 공정시험기준에 의한 측정치와의 정확한 보정을 행한 후 사용할 수 있다.

3.2.3 분석용 저울은 0.1 mg까지 달 수 있는 것이어야 하며, 분석용 저울 및 분동은 국가 검정을 필한 것을 사용하여야 한다.

4.0 시약 및 용액

4.1 시약

4.1.1 시험에 사용하는 시약은 따로 규정이 없는 한 1급 이상 또는 이와 동등한 규격의 시약을 사용하여 각 시험항목별 4.0 시약 및 표준용액에 따라 조제하여야 한다.

4.1.2 이 공정시험기준에서 각 항목의 분석에 사용되는 표준물질은 소급성이 인증된 것을 사용한다.

4.2 용액

4.2.1 용액의 앞에 몇 %라고 한 것 (예 : 20 % 수산화나트륨 용액)은 수용액을 말하며, 따로 조제방법을 기재하지 아니하였으며 일반적으로 용액 100 mL에 녹아 있는 용질의 g수를 나타낸다.

4.2.2 용액 다음의 ( )안에 몇 N, 몇 M, 또는 %라고 한 것 [예 : 아황산나트륨 용액 (0.1 N), 아질산나트륨용액 (0.1 M), 구연산이암모늄용액 (20 %)]은 용액의 조제방법에 따라 조제하여야 한다.

4.2.3 용액의 농도를 (1→10), (1→100) 또는 (1→1000) 등으로 표시하는 것은 고체성분에 있어서는 1 g, 액체성분에 있어서는 1 mL를 용매에 녹여 전체 양을 10 mL, 100 mL 또는 1,000 mL로 하는 비율을 표시한 것이다.

4.2.4 액체 시약의 농도에 있어서 예를 들어 염산 (1 + 2)이라고 되어있을 때에는 염산 1 mL와 물 2 mL를 혼합하여 조제한 것을 말한다.

5.0 시험결과의 표시 검토

5.1 시험성적수치는 따로 규정이 없는 한 KS Q 5002 (데이터의 통계적 해석방법-제1부 : 데이터 통계적 기술)의 수치의 맺음법에 따라 기록한다.

5.2 시험결과의 표시는 정량한계의 결과 표시 자리수를 따르며, 정량한계 미만은 불검출된 것으로 간주한다. 다만, 정도관리/정도보증의 절차에 따라 시험하여 목표값보다 낮은 정량한계를 제시한 경우에는 정량한계 미만의 시험결과를 표시할 수 있다.

6.0 관련 용어의 정의

6.1 시험조작 중 "즉시"란 30초 이내에 표시된 조작을 하는 것을 뜻한다.

6.2 "감압 또는 진공"이라 함은 따로 규정이 없는 한 15 mmHg이하를 뜻한다.

6.3 "이상"과 "초과", "이하", "미만"이라고 기재하였을 때는 "이상"과 "이하"는 기산점 또는 기준점인 숫자를 포함하며, "초과"와 "미만"의 기산점 또는 기준점인 숫자를 포함하지 않는 것을 뜻한다. 또 "a ~ b"라 표시한 것은 a 이상 b 이하임을 뜻한다.

6.4 "바탕시험을 하여 보정한다"라 함은 시료에 대한 처리 및 측정을 할 때, 시료를 사용하지 않고 같은 방법으로 조작한 측정치를 빼는 것을 뜻한다.

6.5 방울수라 함은 20 ℃에서 정제수 20 방울을 적하할 때, 그 부피가 약 1 mL 되는 것을 뜻한다.

6.6 "항량으로 될 때까지 건조한다"라 함은 같은 조건에서 1 시간 더 건조할 때 전후 무게의 차가 g당 0.3 mg 이하일 때를 말한다.

6.7 용액의 산성, 중성, 또는 알칼리성을 검사할 때는 따로 규정이 없는 한 유리전극법에 의한 pH미터로 측정하고 구체적으로 표시할 때는 pH 값을 쓴다.

6.8 “용기”라 함은 시험용액 또는 시험에 관계된 물질을 보존, 운반 또는 조작하기 위하여 넣어두는 것으로 시험에 지장을 주지 않도록 깨끗한 것을 뜻한다.

6.9 “밀폐용기”라 함은 취급 또는 저장하는 동안에 이물질이 들어가거나 또는 내용물이 손실되지 아니하도록 보호하는 용기를 말한다.

6.10 “기밀용기”라 함은 취급 또는 저장하는 동안에 밖으로부터의 공기 또는 다른 가스가 침입하지 아니하도록 내용물을 보호하는 용기를 말한다.

6.11 “밀봉용기”라 함은 취급 또는 저장하는 동안에 기체 또는 미생물이 침입하지 아니하도록 내용물을 보호하는 용기를 말한다.

6.12 “차광용기”라 함은 광선이 투과하지 않는 용기 또는 투과하지 않게 포장을 한 용기이며 취급 또는 저장하는 동안에 내용물이 광화학적 변화를 일으키지 아니하도록 방지할 수 있는 용기를 말한다.

6.13 여과용 기구 및 기기를 기재하지 않고 “여과한다”라고 하는 것은 KSM 7602 거름종이 5종 A 또는 이와 동등한 여과지를 사용하여 여과함을 말한다.

6.14 “정밀히 단다”라 함은 규정된 양의 시료를 취하여 화학저울 또는 미량저울로 칭량함을 말한다.

6.15 무게를 “정확히 단다”라 함은 규정된 수치의 무게를 0.1 mg까지 다는 것을 말한다.

6.16 “정확히 취하여”라 하는 것은 규정한 양의 액체를 부피피펫으로 눈금까지 취하는 것을 말한다.

6.17 “약”이라 함은 기재된 양에 대하여 ± 10 %이상의 차가 있어서는 안 된다.

6.18 “냄새가 없다”라고 기재한 것은 냄새가 없거나, 또는 거의 없는 것을 표시하는 것이다.

6.19 시험에 쓰는 물은 따로 규정이 없는 한 증류수 또는 정제수로 한다.

정도보증/정도관리

2014

(QA/QC)

1.0 개요

1.1 목적

환경측정의 정도보증/정도관리는 측정·분석 결과의 정밀·정확도를 관리하고 보증하여 국가적인 환경정책 결정, 산업체의 오염물질 관리 및 국민의 삶의 질 관리에 기여하는 것을 그 목적으로 한다.

1.2 적용범위

이 규격은 환경오염공정시험기준의 시험분석 결과에 영향을 미치는 정도보증/정도관리 및 목표 설정의 일반적인 절차에 적용한다.

2.0 정도관리 요소

2.1 바탕시료

2.1.1 방법바탕시료

방법바탕시료 (method blank)는 시료와 유사한 매질을 선택하여 추출, 농축, 정제 및 분석 과정에 따라 측정한 것을 말하며, 이때 매질, 실험절차, 시약 및 측정 장비 등으로부터 발생하는 오염물질을 확인할 수 있다.

2.1.2 시약바탕시료

시약바탕시료 (reagent blank)는 시료를 사용하지 않고 추출, 농축, 정제 및 분석 과정에 따라 모든 시약과 용매를 처리하여 측정한 것을 말하며, 이때 실험절차, 시약 및 측정 장비 등으로부터 발생하는 오염물질을 확인할 수 있다.

2.2 검정곡선

검정곡선 (calibration curve)은 분석물질의 농도변화에 따른 지시값을 나타낸 것으로 시료 중 분석 대상 물질의 농도를 포함하도록 범위를 설정하고, 검정곡선 작성용 표준용액은 가급적 시료의 매질과 비슷하게 제조하여야 한다.

2.2.1 검정곡선법

검정곡선법 (external standard method)은 시료의 농도와 지시값과의 상관성을 검정곡선 식에 대입하여 작성하는 방법이다.

2.2.1.1 검정곡선은 직선성이 유지되는 농도범위 내에서 제조농도 3개 ~ 5개를 사용한다.

2.2.1.2 제조한 n개의 검정곡선 작성용 표준용액을 분석하여 농도와 지시값의 자료를 각각 얻는다.

2.2.1.3 n개의 시료에 대하여 농도와 지시값 쌍을 각각 $(x_1, y_1), \cdots\cdots, (x_n, y_n)$이라 하고, 그림 1과 같이 농도에 대한 지시값의 검정곡선을 도시한다.

2.2.1.4 검정곡선 작성용 표준용액의 농도와 지시값의 상관성을 1차식으로 표현하는 경우 검정곡선식은 다음과 같다.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x$$

여기서 y는 지시값, x는 농도, a_0, a_1는 계수로서 시료의 농도는 시료의 지시값을 검정곡선 식에 대입하여 구한다.

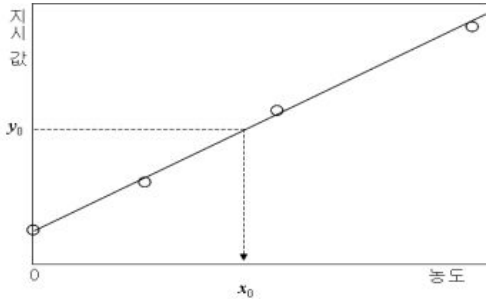


그림 1. 검정곡선법에 의한 검정곡선

2.2.2 표준물첨가법

표준물첨가법 (standard addition method)은 시료와 동일한 매질에 일정량의 표준물질을 첨가하여 검정곡선을 작성하는 방법으로써, 매질효과가 큰 시험 분석 방법에서 분석 대상 시료와 동일한 매질의 표준시료를 확보하지 못한 경우에 매질효과를 보정하여 분석할 수 있는 방법이다.

2.2.2.1 분석대상 시료를 n개로 나눈 후 분석하려는 대상 성분의 표준물질을 0배, 1배, ·····, n - 1배로 각각의 시료에 첨가한다.

2.2.2.2 n개의 첨가 시료를 분석하여 첨가 농도와 지시값의 자료를 각각 얻는다. 이때 첨가 시료의 지시값은 바탕값을 보정 (바탕시료 및 바탕선의 보정 등)하여 사용하여야 한다.

2.2.2.3 n개의 시료에 대하여 첨가 농도와 지시값 쌍을 각각 $(x_1, y_1), \cdots\cdots, (x_n, y_n)$이라 하고, 그림 2와 같이 첨가 농도에 대한 지시값의 검정곡선을 도시하면, 시료의 농도는 $|x_0|$이다.

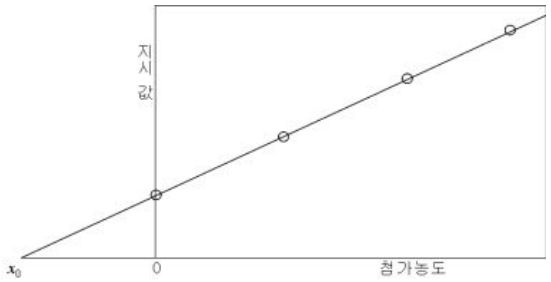


그림 2. 표준물첨가법에 의한 검정곡선

2.2.3 내부표준법

내부표준법 (internal standard calibration)은 검정곡선 작성용 표준용액과 시료에 동일한 양의 내부표준물질을 첨가하여 시험분석 절차, 기기 또는 시스템의 변동으로 발생하는 오차를 보정하기 위해 사용하는 방법이다. 내부표준법은 시험 분석하려는 성분과 물리·화학적 성질은 유사하나 시료에는 없는 순수 물질을 내부표준물질로 선택한다. 일반적으로 내부표준물질로는 분석하려는 성분에 동위원소가 치환된 것을 많이 사용하며, 절차는 다음과 같다.

2.2.3.1 동일한 양의 내부표준물질을 분석 대상 시료와 검정곡선 작성용 표준용액에 각각 첨가한다. 내부표준물질의 농도는 분석 대상 성분의 기기 지시값과 비슷한 수준이 되도록 한다.

2.2.3.2 분석기기를 이용하여 시료와 검정곡선 작성용 표준용액의 내부표준물질과 측정 성분의 지시값을 각각 구한다.

2.2.3.3 검정곡선 작성을 위하여 가로축에 성분 농도 (C_x)와 내부표준물질 농도 (C_s)의 비 (C_x/C_s)를 취하고 세로축에는 분석 성분의 지시값 (R_x)과 내부표준물질 지시값 (R_s)의 비 (R_x/R_s)를 취하여 그림 3과 같이 작성한다.

2.2.3.4 시료를 분석하여 얻은 분석 성분의 지시값(R_x')과 내부표준물질 지시값 (R_s')의 비(R_x'/R_s')를 구한 후 검정곡선에 대입하여 분석 성분 농도(C_x')와 내부표준물질 농도(C_s')와의 비(C_x'/C_s')를 구한다.

2.2.3.5 분석 성분 농도(C_x')와 내부표준물질 농도(C_s')의 비(C_x'/C_s')에 첨가한 내부표준물질 농도(C_s')를 곱하여 시료의 농도(C_x')를 구한다.

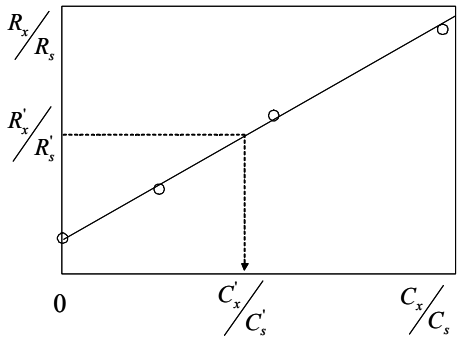


그림 3. 내부표준법에 의한 검정곡선

2.2.4 검정곡선의 작성 및 검증

2.2.4.1 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2) 또는 감응계수 (RF, response factor)의 상대표준편차가 일정 수준 이내이어야 하며, 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하여야 한다.

2.2.4.2 감응계수는 검정곡선 작성용 표준용액의 농도 (C)에 대한 반응값 (R, response)으로 다음과 같이 구한다.

$$\text{감응계수} = \frac{R_f}{C_f}$$

2.2.4.3 검정곡선은 분석할 때마다 작성하는 것이 원칙이며, 분석 과정 중 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군 (시료 20개 이내)마다 1회의 검정곡선 검증을 실시한다.

2.2.4.4 검증은 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하

는 표준용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성 시의 지시값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우 검정곡선을 재작성하여야 한다.

2.3 검출한계

2.3.1 기기검출한계

기기검출한계 (IDL, instrument detection limit)란 시험분석 대상물질을 기기가 검출할 수 있는 최소한의 농도 또는 양으로서, 일반적으로 S/N 비의 2배 ~ 5배농도 또는 바탕시료를 반복 측정 분석한 결과의 표준편차에 3배한 값 등을 말한다.

2.3.2 방법검출한계

방법검출한계 (MDL, method detection limit)란 시료와 비슷한 매질 중에서 시험분석 대상을 검출할 수 있는 최소한의 농도로서, 제시된 정량한계 부근의 농도를 포함하도록 준비한 n개의 시료를 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차(s)에 99 % 신뢰도에서의 t-분포값을 곱한 것이다.

$$\text{방법검출한계} = t_{(n-1,\ \alpha=0.01)} \times s$$

여기서 $t_{(n-1,\ \alpha=0.01)}$는 아래의 표에서 구한다.

자유도(n - 1)	2	3	4	5	6	7	8	9
t-분포값	6.96	4.54	3.75	3.36	3.14	3.00	2.90	2.82

2.3.3 정량한계

정량한계 (LOQ, limit of quantification)란 시험분석 대상을 정량화할 수 있는 측정값으로서, 제시된 정량한계 부근의 농도를 포함하도록 시료를 준비하고 이를 반복 측정하여 얻은 결과의 표준편차 (s)에 10배한 값을 사용한다.

$$\text{정량한계} = 10 \times s$$

2.4 정밀도

정밀도 (precision)는 시험분석 결과의 반복성을 나타내는 것으로 반복시험하여 얻은 결과를 상대표준편차 (RSD, relative standard deviation)로 나타내며. 연속적으로 n회 측정한 결과의 평균값 ($\bar{x}$)과 표준편차 (s)로 구한다.

$$\text{정밀도}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

2.5 정확도

2.5.1 정확도 (accuracy)란 시험분석 결과가 참값에 얼마나 근접하는가를 나타내는 것으로 동일한 매질의 인증시료를 확보할 수 있는 경우에는 표준절차서 (SOP, standard operational procedure)에 따라 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 구한다.

2.5.2 인증시료를 확보할 수 없는 경우에는 해당 표준물질을 첨가하여 시료를 분석한 분석값 (C_{AM})과 첨가하지 않은 시료의 분석값 (C_S)과의 차이를 첨가 농도 (C_A)의 상대백분율 또는 회수율로 구한다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{C_M}{C_C} \times 100 = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100$$

2.6 현장 이중시료

현장 이중시료 (field duplicate)는 동일 위치에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 독립적으로 분석하여 비교한다. 현장 이중시료는 필요시 하루에 20개 이하의 시료를 채취할 경우에는 1개를, 그 이상의 시료를 채취할 때에는 시료 20개당 1개를 추가로 채취하며, 동일한 조건에서 측정한 두 시료의 측정값 차를 두 시료 측정값의 평균값으로 나누어 상대편차백분율 (RPD, relative percent difference)로 구한다.

$$\text{상대편차백분율 (\%)} = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100\ \%$$

수질오염공정시험기준 ES 04130.1c

시료의 채취 및 보존 방법

2014

(Collection and Preservation of Samples)

1.0 개요

1.1 목적

시료 채취는 수질을 정확히 대표하고 실험실에 도착할 때까지 조성의 변화가 일어나지 않도록 하여야 한다. 일반적으로 시료 채취와 보존은 법적인 요구 사항이므로 규정에 따라 실시한다.

1.2 적용범위

대부분 지표수, 지하수, 오수, 도시하수, 산업폐수 등의 시료채취에 적용한다.

2.0 시료 채취 방법

2.1 배출허용기준 적합여부 판정을 위한 시료채취

배출허용기준 적합여부 판정을 위하여 채취하는 시료는 시료의 성상, 유량, 유속 등의 시간에 따른 변화를 고려하여 현장 물의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 하며, 복수채취를 원칙으로 한다. 단, 신속한 대응이 필요한 경우 등 복수채취가 불합리한 경우에는 예외로 할 수 있다.

2.1.1 복수시료채취방법 등

2.1.1.1 수동으로 시료를 채취할 경우에는 30분 이상 간격으로 2회 이상 채취(composite sample)하여 일정량의 단일시료로 한다. 단, 부득이한 사유로 6시간 이상 간격으로 채취한 시료는 각각 측정분석한 후 산술평균하여 측정분석값을 산출한다 (2개 이상의 시료를 각각 측정분석한 후 산술평균한 결과 배출허용기준을 초과한 경우의 위반일 적용은 최초 배출허용기준이 초과된 시료의 채취일을 기준으로 한다).

2.1.1.2 자동시료채취기로 시료를 채취할 경우에는 6시간 이내에 30분 이상 간격으로 2회 이상 채취 (composite sample)하여 일정량의 단일 시료로 한다.

2.1.1.3 수소이온농도 (pH), 수온 등 현장에서 즉시 측정하여야 하는 항목인 경우에는 30분 이상 간격으로 2회 이상 측정한 후 산술평균하여 측정값을 산출한다 (단, pH의 경우 2회 이상 측정한 값을 pH 7을 기준으로 산과 알칼리로 구분하여 평균값을 산정하고 산정한 평균값 중 배출허용기준을 많이 초과한 평균값을 측정분석값으로 함).

2.1.1.4 시안 (CN), 노말헥산추출물질, 대장균군 등 시료채취기구 등에 의하여 시료의 성분이 유실 또는 변질 등의 우려가 있는 경우에는 30분 이상 간격으로 2개 이상의 시료를 채취하여 각각 분석한 후 산술평균하여 분석값을 산출한다. 단, 복수시료채취 과정에서 시료성분의 유실 또는 변질 등의 우려가 없는 경우에는 2.1.1.1의 방법으로 할 수 있다.

2.1.2 복수시료채취방법 적용을 제외할 수 있는 경우

2.1.2.1 환경오염사고 또는 취약시간대 (일요일, 공휴일 및 평일 18:00 ~ 09:00 등)의 환경오염감시 등 신속한 대응이 필요한 경우 제외할 수 있다.

2.1.2.2 수질 및 수생태계보전에 관한 법률 제38조 제1항의 규정에 의한 비정상적인 행위를 할 경우 제외할 수 있다.

2.1.2.3 사업장 내에서 발생하는 폐수를 회분식 (batch식) 등 간헐적으로 처리하여 방류하는 경우 제외할 수 있다.

2.1.2.4 기타 부득이 복수시료채취 방법으로 시료를 채취할 수 없을 경우 제외할 수 있다.

2.2 하천수 등 수질조사를 위한 시료채취

시료는 시료의 성상, 유량, 유속 등의 시간에 따른 변화 (폐수의 경우 조업상황 등)를 고려하여 현장물의 성질을 대표할 수 있도록 채취하여야 하며, 수질 또는 유량의 변화가 심하다고 판단될 때에는 오염상태를 잘 알 수 있도록 시료의 채취횟수를 늘려야 하며, 이때에는 채취시의 유량에 비례하여 시료를 서로 섞은 다음 단일시료로 한다.

2.3 지하수 수질조사를 위한 시료채취

지하수 침전물로부터 오염을 피하기 위하여 보존 전에 현장에서 여과 (0.45 μm) 하는 것을 권장한다. 단, 기타 휘발성유기화합물과 민감한 무기화합물질을 함유한 시료는 그대로 보관한다.

3.0 시료채취시 유의사항

3.1 시료는 목적시료의 성질을 대표할 수 있는 위치에서 시료채취용기 또는 채수기를 사용하여 채취하여야 한다.

3.2 시료 채취 용기는 시료를 채우기 전에 시료로 3회 이상 씻은 다음 사용하며, 시료를 채울 때에는 어떠한 경우에도 시료의 교란이 일어나서는 안 되며 가능한 한 공기와 접촉하는 시간을 짧게 하여 채취한다.

3.3 시료채취량은 시험항목 및 시험횟수에 따라 차이가 있으나 보통 3 L ~ 5 L 정도이어야 한다. 다만, 시료를 즉시 실험할 수 없어 보존하여야 할 경우 또는 시험항목에 따라 각각 다른 채취용기를 사용하여야 할 경우에는 시료채취량을 적절히 증감할 수 있다.

3.4 시료채취시에 시료채취시간, 보존제 사용여부, 매질 등 분석결과에 영향을 미칠 수 있는 사항을 기재하여 분석자가 참고할 수 있도록 한다.

3.5 용존가스, 환원성 물질, 휘발성유기화합물, 냄새, 유류 및 수소이온 등을 측정하기 위한 시료를 채취할 때에는 운반중 공기와의 접촉이 없도록 시료 용기에 가득 채운 후 빠르게 뚜껑을 닫는다.

[주 1] 휘발성유기화합물 분석용 시료를 채취할 때에는 뚜껑의 격막을 만지지 않도록 주의 하여야 한다.

[주 2] 병을 뒤집어 공기방울이 확인되면 다시 채취해야한다.

3.6 현장에서 용존산소 측정이 어려운 경우에는 시료를 가득 채운 300 mL BOD 병에 황산망간 용액 1 mL와 알칼리성 요오드화칼륨-아자이드화나트륨 용액 1 mL를 넣고 기포가 남지 않게 조심하여 마개를 닫고 수회 병을 회전하고 암소에 보관하여 8시간 이내 측정한다.

3.7 유류 또는 부유물질 등이 함유된 시료는 시료의 균일성이 유지될 수 있도록 채취해야 하며, 침전물 등이 부상하여 혼입되어서는 안 된다.

3.8 지하수 시료는 취수정 내에 고여 있는 물과 원래 지하수의 성상이 달라질 수 있으므로 고여 있는 물을 충분히 퍼낸 다음 새로 나온 물을 채취한다. 이 경우 퍼내는 양은 고여 있는 물의 4배 ~ 5배 정도이나 pH 및 전기전도도를 연속적으로 측정하여 이 값이 평형을 이룰 때까지로 한다.

3.9 지하수 시료채취 시 심부층의 경우 저속양수펌프 등을 이용하여 반드시 저속시료채취하여 시료 교란을 최소화하여야 하며, 천부층의 경우 저속양수펌프 또는 정량이송펌프 등을 사용한다.

3.10 냄새 측정을 위한 시료채취 시 유리기구류는 사용 직전에 새로 세척하여 사용한다. 먼저 냄새 없는 세제로 닦은 후 정제수로 닦아 사용하고, 고무 또는 플라스틱 재질의 마개는 사용하지 않는다.

3.11 총유기탄소를 측정하기 위한 시료 채취 시 시료병은 가능한 외부의 오염이 없어야 하며, 이를 확인하기 위해 바탕시료를 시험해 본다. 시료병은 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)으로 처리된 고무마개를 사용하며, 암소에서 보관하며 깨끗하지 않은 시료병은 사용하기 전에는 산세척하고, 알루미늄호일로 포장하여 400 ℃ 회화로에서 1시간 이상 구워 냉각한 것을 사용한다.

3.12 퍼클로레이트를 측정하기 위한 시료채취 시 시료 용기를 질산 및 정제수로 씻은 후 사용하며, 시료채취 시 시료병의 2/3를 채운다.

3.13 저농도 수은 (0.0002 mg/L 이하)시료를 채취하기 위한 시료 용기는 채취 전에 미리 다음과 같이 준비한다. 우선 염산용액 (4 M)이나 진한질산을 채워 내산성 플라스틱 덮개를 이용하여 오목한부분이 밑에 오도록 덮고 가열판을 이용하여 48시간 동안 65 ℃ ~ 75 ℃가 되도록 한다 (후두에서 실시한다). 실온으로 식힌 후 정제수로 3회 이상 헹구고, 염산용액 (1 %) 세정수로 다시 채운다. 마개를 막고 60 ℃ ~ 70 ℃ 에서 하루 이상 부식성에 강한 깨끗한 오븐에 보관한다. 실온으로 다시 식힌 후 정제수로 3회 이상 헹구고, 염산용액 (0.4 %)로 채워서 클린벤치에 넣고 용기 외벽을 완전히 건조시킨다. 건조된 용기를 밀봉하여 폴리에틸렌 지퍼백으로 이중 포장하고 사용시까지 플라스틱이나 목재상자에 넣어 보관한다.

3.14 다이에틸헥실프탈레이트를 측정하기 위한 시료채취 시 스테인레스강이나 유리재질의 시료채취기를 사용한다. 플라스틱 시료채취기나 튜브 사용을 피하고 불가피한 경우 시료 채취량의 5배 이상을 흘려보낸 다음 채취하며, 갈색 유리병에 시료를 공간이 없도록 채우고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개 (또는 알루미늄 호일)나 유리마개로 밀봉한다. 시료병을 미리 시료로 헹구지 않는다.

3.15 1,4-다이옥산, 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모폼을 측정하기 위한 시료용기는 갈색유리병을 사용하고, 사용 전 미리 질산 및 정제수로 씻은 다음, 아세톤으로 세정한 후 120 ℃에서 2시간 정도 가열한 후 방냉하여 준비한다. 시료에 산을 가하였을 때에 거품이 생기면 그 시료는 버리고 산을 가하지 않은 시료를 채취한다.

3.16 미생물 시료는 멸균된 용기를 이용하여 무균적으로 채취하여야 하며, 시료채취직전에 물속에서 채수병의 뚜껑을 열고 폴리글로브를 착용하는 등 신체접촉에 의한 오염이 발생하지 않도록 유의하여야 한다.

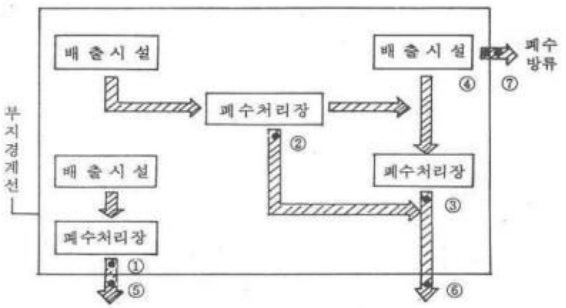
3.17 물벼룩 급성 독성을 측정하기 위한 시료용기와 배양용기는 자주 사용하는 경우 내벽에 석회성분이 침적되므로 주기적으로 묽은 염산 용액에 담가 제거한 후 세척하여 사용하고, 농약, 휘발성 유기화합물, 기름 성분이 시험수에 포함된 경우에는 시험 후 시험용기 세척 시 '뜨거운 비눗물 세척-헹굼-아세톤 세척-헹굼' 과정을 추가한다. 시험수의 유해성이 금속성분에 기인한다고 판단되는 경우, 시험 후 시험용기 세척 시 '묽은 염산 (10 %) 세척 혹은 질산용액 세척-헹굼' 과정을 추가한다.

3.18 식물성 플랑크톤을 측정하기위한 시료 채취 시 플랑크톤 네트 (mesh size 25 ㎛)를 이용한 정성채집과, 반돈 (Van-Dorn) 채수기 또는 채수병을 이용한 정량채집을 병행한다. 정성 채집시 플랑크톤 네트는 수평 및 수직으로 수회씩 끌어 채집한다.

3.19 채취된 시료는 즉시 실험하여야 하며, 그렇지 못한 경우에는 5.0 시료의 보존방법에 따라 보존하고 규정된 시간 내에 실험하여야 한다.

4.0 시료 채취 지점

4.1 배출시설 등의 폐수



- 당연 채취지점 : ① ② ③ ④
- 필요시 채취지점 : ⑤ ⑥ ⑦

① ② ③ : 방지시설 최초 방류지점

④ : 배출시설 최초 방류지점(방지시설을 거치지 않을 경우)

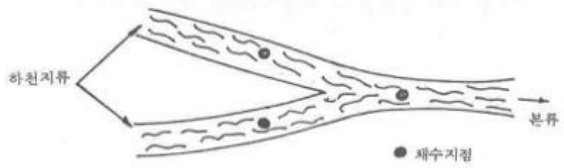
⑤ ⑥ ⑦ : 부지경계선 외부 배출수로

폐수의 성질을 대표할 수 있는 곳 (그림 1)에서 채취하며 폐수의 방류수로가 한지

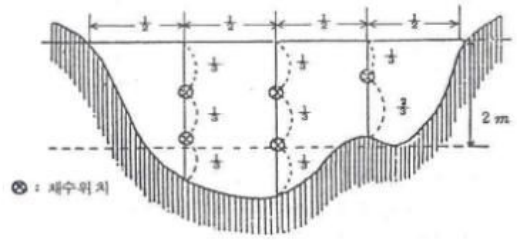
점 이상일 때에는 각 수로별로 채취하여 별개의 시료로 하며 필요에 따라 부지 경계선 외부의 배출구 수로에서도 채취할 수 있다. 시료채취시 우수나 조업목적 이외의 물이 포함되지 말아야 한다.

4.2 하천수

4.2.1 하천수의 오염 및 용수의 목적에 따라 채수지점을 선정하며 하천본류와 하전지류가 합류하는 경우에는 그림 2의 합류이전의 각 지점과 합류이후 충분히 혼합된 지점에서 각각 채수한다.



4.2.2 하천의 단면에서 수심이 가장 깊은 수면의 지점과 그 지점을 중심으로 하여 좌우로 수면폭을 2등분한 각각의 지점의 수면으로 부터 수심 2 m미만일 때에는 수심의 1/3에서, 수심이 2 m이상일 때에는 수심의 1/3 및 2/3에서 각각 채수한다 (그림 3).



4.2.3 기타 4.2.1, 4.2.2 이외의 경우에는 시료채취 목적에 따라 필요하다고 판단되는 지점 및 위치에서 채수한다.

5.0 시료의 보존방법

5.1 채취된 시료를 즉시 실험할 수 없을 때에는 따로 규정이 없는 한 표 1의 보존방법에 따라 보존하고 어떠한 경우에도 보존기간 이내에 실험을 끝내야 한다.

표 1. 보존방법

항목	시료용기[1]	보존방법	최대보존기간 (권장보존기간)
냄새	G	가능한 한 즉시 분석 또는 냉장 보관	6시간
노말헥산추출물질	G	4 ℃ 보관, H_2SO_4로 pH 2 이하	28일
부유물질	P, G	4 ℃ 보관	7일
색도	P, G	4 ℃ 보관	48시간
생물화학적 산소요구량	P, G	4 ℃ 보관	48시간(6시간)
수소이온농도	P, G	-	즉시 측정
온도	P, G	-	즉시 측정
용존산소 적정법	BOD병	즉시 용존산소 고정 후 암소 보관	8시간
용존산소 전극법	BOD병	-	즉시 측정
잔류염소	G(갈색)	즉시 분석	-
전기전도도	P, G	4 ℃ 보관	24시간
총 유기탄소 (용존유기탄소)	P, G	즉시 분석 또는 HCl 또는 H_3PO_4 또는 H_2SO_4를 가한 후 (pH<2) 4℃ 냉암소에서 보관	28일(7일)
클로로필 a	P, G	즉시 여과하여 -20 ℃이하에서 보관	7일(24시간)
탁도	P, G	4 ℃ 냉암소에서 보관	48시간(24시간)
투명도	-	-	-

(표 계속)

항목	시료용기[1]	보존방법	최대보존기간 (권장보존기간)
화학적 산소요구량	P, G	4 ℃ 보관, H_2SO_4로 pH 2이하	28일(7일)
불소	P	-	28일
브롬이온	P, G	-	28일
시안	P, G	4 ℃ 보관, NaOH로 pH 12이상	14일(24시간)
아질산성 질소	P, G	4 ℃ 보관	48시간(즉시)
암모니아성 질소	P, G	4 ℃ 보관, H_2SO_4로 pH 2이하	28일(7일)
염소이온	P, G	-	28일
음이온계면활성제	P, G	4 ℃ 보관	48시간
인산염인	P, G	즉시 여과한후 4 ℃ 보관	48시간
질산성 질소	P, G	4 ℃ 보관	48시간
총인(용존 총인)	P, G	4 ℃ 보관, H_2SO_4로 pH 2이하	28일
총질소(용존 총질소)	P, G	4 ℃ 보관, H_2SO_4로 pH 2이하	28일(7일)
퍼클로레이트	P, G	6 ℃ 이하 보관, 현장에서 멸균된 여과지로 여과	28일
페놀류	G	4 ℃ 보관, H_3PO_4로 pH 4이하 조정한 후 시료 1 L 당 $CuSO_4$ 1g 첨가	28일
황산이온	P, G	6 ℃ 이하 보관	28일(48시간)
금속류(일반)	P, G	시료 1L 당 HNO_3 2 mL 첨가	6개월
비소	P, G	1L당 HNO_3 1.5 mL로 pH 2 이하	6개월
셀레늄	P, G	1L당 HNO_3 1.5 mL로 pH 2 이하	6개월
수은(0.2 μg/L 이하)	P, G	1L당 HCl(12 M) 5 mL 첨가	28일
6가크롬	P, G	4 ℃ 보관	24시간
알킬수은	P, G	HNO_3 2 mL/L	1개월

(표 계속)

항목	시료용기[1]	보존방법	최대보존기간 (권장보존기간)
다이에틸헥실프탈레이트	G(갈색)	4 ℃ 보관	7일(추출 후 40일)
1.4-다이옥산	G(갈색)	HCl(1+1)을 시료 10 mL당 1 ~ 2방울씩 가하여 pH 2이하	14일
염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모폼	G(갈색)	HCl(1+1)을 시료 10 mL당 1 ~ 2방울씩 가하여 pH 2이하	14일
석유계총탄화수소	G(갈색)	4 ℃ 보관, H_2SO_4 또는 HCl으로 pH 2 이하	7일 이내 추출, 추출 후 40일
유기인	G	4 ℃ 보관, HCl로 pH 5~9	7일(추출 후 40일)
폴리클로리네이티드비페닐(PCB)	G	4 ℃ 보관, HCl로 pH 5~9	7일(추출 후 40일)
휘발성유기화합물	G	냉장보관 또는 HCl을 가해 pH<2로 조정 후 4 ℃보관 냉암소보관	7일(추출 후 14일)
총대장균군 환경기준 적용시료	P, G	저온(10℃이하)	24시간
총대장균군 배출허용기준 및 방류수기준 적용시료	P, G	저온(10℃이하)	6시간
분원성 대장균군	P, G	저온(10℃ 이하)	24시간
대장균	P, G	저온(10℃ 이하)	24시간
물벼룩 급성 독성	G	4 ℃ 보관	36시간
식물성 플랑크톤	P, G	즉시 분석 또는 포르말린용액을 시료의 (3 ~ 5) % 가하거나 글루타르알데하이드 또는 루골용액을 시료의 (1 ~ 2) % 가하여 냉암소보관	6개월

[1] P : polyethylene, G : glass

5.2 클로로필a 분석용 시료는 즉시 여과하여 여과한 여과지를 알루미늄 호일로 싸서 -20 ℃이하에서 보관한다. 여과한 여과지는 상온에서 3시간까지 보관할 수 있으며, 냉동 보관시에는 25일까지 가능하다. 즉시 여과할 수 없다면 시료를 빛이 차

단된 암소에서 4 ℃이하로 냉장하여 보관하고 채수 후 24시간 이내에 여과하여야 한다.

5.3 시안 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 시료 1 L 당 아스코빈산 1 g을 첨가하고, 산화제가 공존할 경우에는 시안을 파괴할 수 있으므로 채수즉시 이산화비소산나트륨 또는 티오황산나트륨을 시료 1 L 당 0.6 g을 첨가한다.

5.4 암모니아성 질소 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 증류과정에서 암모니아가 산화되어 제거될 수 있으므로 시료채취 즉시 티오황산나트륨용액(0.09 %)을 첨가한다.
[주 3] 티오황산나트륨용액(0.09 %) 1 mL를 첨가하면 시료 1 L 중 2 mg 잔류염소를 제거할 수 있다.

5.5 페놀류 분석용 시료에 산화제가 공존할 경우 채수 즉시 황산암모늄철용액을 첨가한다.

5.6 비소와 셀레늄 분석용 시료를 pH 2 이하로 조정할 때에는 질산(1 + 1)을 사용할 수 있으며, 시료가 알칼리화되어 있거나 완충효과가 있다면 첨가하는 산의 양을 질산(1 + 1) 5 mL 까지 늘려야 한다.

5.7 저농도 수은(0.0002 mg/L 이하) 분석용 시료는 보관기간 동안 수은이 시료 중의 유기성 물질과 결합하거나 벽면에 흡착될 수 있으므로 가능한 빠른 시간 내 분석하여야 하고, 용기 내 흡착을 최대한 억제하기 위하여 산화제인 브롬산/브롬용액(0.1 N)을 분석하기 24시간 전에 첨가한다.

5.8 다이에틸헥실프탈레이트 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 시료 1 L 당 티오황산나트륨을 80 mg 첨가한다.

5.9 1,4-다이옥산, 염화비닐, 아크릴로니트릴 및 브로모폼 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 시료 40 mL(잔류염소 농도 5 mg/L 이하) 당 티오황산나트륨 3 mg 또는 아스코빈산 25 mg을 첨가하거나 시료 1 L 당 염화암모늄 10 mg을 첨가한다.

5.10 휘발성유기화합물 분석용 시료에 잔류염소가 공존할 경우 시료 1 L 당 아스코빈산 1 g을 첨가한다.

5.11 식물성 플랑크톤을 즉시 시험하는 것이 어려울 경우 포르말린용액을 시료의 (3 ~ 5) % 가하여 보존한다. 침강성이 좋지 않은 남조류나 파괴되기 쉬운 와편모조류와 황갈조류 등은 글루타르알데하이드나 루골용액을 시료의 (1 ~ 2) % 가하여 보존한다.

수질오염공정시험기준 ES 04140.1c

공장폐수 및 하수유량 -관(pipe)내의 유량측정방법

2015

Industrial and Municipal Wastewater -Flow in Pressurized Pipe)

1.0 개요

1.1 목적

공장, 하수 및 폐수 종말처리장 등의 원수, 공정수, 배출수 등의 관내의 유량을 측정하는 데 사용하며, 관 (pipe)내의 유량측정 방법에는 벤튜리미터 (venturi meter), 유량측정용 노즐 (nozzle), 오리피스 (orifice), 피토우 (pitot)관, 자기식 유량측정기 (magnetic flow meter)가 있다.

[주 1] 제시한 유량계의 종류 및 규격이 다를 경우 제조회사의 지침을 따른다.

1.2 적용범위

1.2.1 공장, 하수 및 폐수 종말처리장 등의 원수, 공정수, 배출수 등에서 공장폐수 원수 (raw wastewater), 1차 처리수 (primary effluent), 2차 처리수 (secondary effluent), 1차 슬러지 (primary sludge), 반송슬러지 (return sludge, thickened sludge), 포기액 (mixed liquor), 공정수 (process water)등의 압력 하에 존재하는 관내의 유량을 측정하는 데 사용한다. 폐수처리 공정에서 유량측정장치의 적용은 표 1과 같다.

표 1. 폐수처리 공정에서 유량측정장치의 적용

장치	공장폐수 원수 (raw wastewater)	1차 처리수 (primary effluent)	2차 처리수 (secondary effluent)	1차 슬러지 (primary sludge)	반송슬러지 (return sludge)	농축슬러지 (thickened sludge)	포기액 (mixed liquor)	공정수 (process water)
벤튜리미터 (venturi meter)	○	○	○	○	○	○	○	
유량측정용 노즐 (nozzle)	○	○	○	○	○	○	○	○
오리피스 (orifice)								○
피토우 (pitot)관								○
자기식 유량측정기 (magnetic flow meter)	○	○	○	○	○	○		○

1.2.2 노즐의 경우 약간의 고형 부유물질이 포함된 폐·하수에도 이용할 수 있고, 피토우관은 부유물질이 많이 흐르는 폐·하수에서는 사용이 곤란하나 부유물질이 적은 대형 관에서는 효율적인 유량측정기이다, 또한 자기식 유량 측정기기의 경우에는 고형물질이 많아 관을 메울 우려가 있는 폐·하수에 이용할 수 있다.

[주 2] 벤튜리미터 설치에 있어 관내의 흐름이 완전히 발달하여 와류에 영향을 받지 않고 실질적으로 직선적인 흐름을 유지해야 한다. 그러므로 벤튜리미터는 난류 발생에 원인이 되는 관로상의 점으로부터 충분히 하류지점에 설치해야하며, 통상 관 직경의 약 30배 ~ 50배 하류에 설치해야 효과적이다.

[주 3] 노즐 출구의 분류는 속도분포가 고르기 때문에 관의 끝에 설치하여 유량계로서가 아닌 목적에도 쓰이고 있다.

1.2.3 레이놀즈수와 직경에 따른 적용범위

벤튜리미터, 유동노즐, 오리피스의 사용에 있어서 레이놀즈수와 직경의 범위가 필요하다. 아래 표 2는 유량계에 따른 각각의 레이놀즈수와 직경에 따른 적용범위를 나타낸 것이다.

$$Re = \frac{\rho V \cdot D}{\mu} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, Re : 레이놀즈수 (무차원)

ρ : 유체의 밀도 (kg/m^3)

v : 유속 (m/s)

D : 관경(m)

μ : 유체의 점도(kg/m · s)

표 2. 레이놀즈수와 직경에 따른 적용범위

벤튜리미터	유동 노즐	오리피스
$2\times10^5 \leqq RE \leqq 2\times10^6$	$10^5 \leqq RE \leqq 10^6$	$10^5 \leqq RE \leqq 10^7$
$0.3 \leqq \frac{D_2}{D_1} \leqq 0.75$	$0.01 \leqq (\frac{D_2}{D_1})^4 \leqq 0.41$	$0.01 \leqq (\frac{D_2}{D_1})^4 \leqq 0.41$
100 mm≦ D_1 ≦800 mm	50 mm≦ D_1 ≦1000 mm	50 mm≦ D_1 ≦1000 mm

D_1 : 유입부 직경

D_2 : 목부 직경

2.0 용어정의

2.1 레이놀즈 수

유체 역학에서, 흐름의 관성력과 점성력의 비 (比). 유체의 밀도, 흐름의 속도, 흐름 속에 둔 물체의 길이에 비례하고 유체의 점성률에 반비례한다.

3.0 정밀도 및 정확도

벤츄리미터와 유량측정노즐, 오리피스는 최대유속과 최소유속의 비율이 4 : 1이여야 하며 피토우관은 3 : 1 자기식 유량측정기는 10 : 1 이다.

정확도는 유량측정기기로 측정 한 것은 실제 적으로 ± (0.3 ~ 3) % 정도의 차이를 갖는다. 정밀도의 경우(최대유량일 때) ± (0.5 ~ 1) %의 차이를 보이는 것으로 보아 거의 정확하다고 볼 수 있다(표 3).

표 3. 유량계에 따른 정밀/정확도 및 최대유속과 최소유속의 비율

유량계	범위 (최대유량: 최소유량)	정확도, (실제유량에 대한, %)	정밀도 (최대유량에 대한, %)
벤튜리미터 (venturi meter)	4 : 1	± 1	± 0.5
유량측정용 노즐 (nozzle)	4 : 1	± 0.3	± 0.5
오리피스 (orifice)	4 : 1	± 1	± 1
피토우 (pitot)관	3 : 1	± 3	± 1
자기식 유량측정기 (magnetic flow meter)	10 : 1	± 1 ~ 2	± 0.5

4.0 유량계 종류 및 특성

4.1 벤튜리미터(venturi meter) 특성 및 구조

벤튜리미터 (venturi meter)는 긴 관의 일부로써 단면이 작은 목 (throat)부분과 점점 축소, 점점 확대되는 단면을 가진 관으로 축소부분에서 정력학적 수두의 일부는 속도수두로 변하게 되어 관의 목 (throat)부분의 정력학적 수두보다 적게 된다. 이러한 수두의 차에 의해 직접적으로 유량을 계산할 수 있다(그림1).

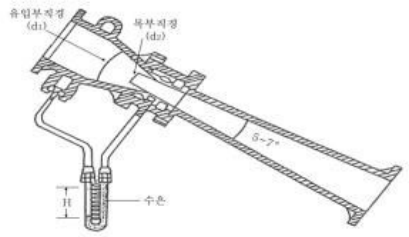


그림 1. 벤튜리미터

4.2 유량측정용 노즐 (nozzle) 특성 및 구조

유량측정용 노즐은 수두와 설치비용 이외에도 벤튜리미터와 오리피스 간의 특성을 고려하여 만든 유량측정용 기구로서 측정원리의 기본은 정수압이 유속으로 변화하는 원리를 이용한 것이다.
그러므로 벤튜리미터의 유량 공식을 노즐에도 이용할 수 있다(그림 2).

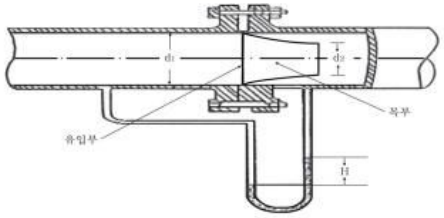


그림 2. 유량측정용 노즐

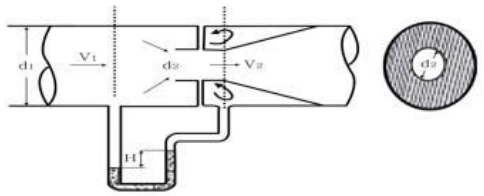
4.3 오리피스 (orifice) 특성 및 구조

오리피스는 설치에 비용이 적게 들고 비교적 유량측정이 정확하여 얇은 판 오리피스가 널리 이용되고 있으며 흐름의 수로 내에 설치한다. 오리피스를 사용하는 방법은 노즐(nozzle)과 벤튜리미터와 같다.
오리피스의 장점은 단면이 축소되는 목 (throat)부분을 조절함으로써 유량이 조절된다는 점이며, 단점은 오리피스 (orifice) 단면에서 커다란 수두손실이 일어난다는 점이다(그림 3).

그림 3. 오리피스

4.4 피토우 (pitot)관 특성 및 구조

피토우관의 유속은 마노미터에 나타나는 수두 차에 의하여 계산한다. 왼쪽의 관은 정수압을 측정하고 오른쪽관은 유속이 0인 상태인 정체압력 (stagnation pressure)



을 측정한다.
피토우관으로 측정할 때는 반드시 일직선상의 관에서 이루어져야 하며, 관의 설치장소는 엘보우 (elbow), 티 (tee)등 관이 변화하는 지점으로부터 최소한 관 지름의 15배 ~ 50배 정도 떨어진 지점이어야 한다(그림 4).

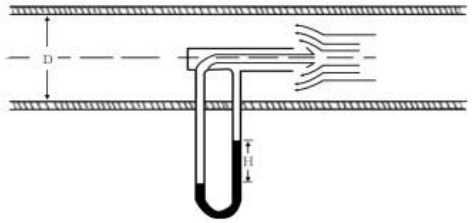


그림 4. 피토우 (Pitot) 관

4.5 자기식 유량측정기 (magnetic flow meter) 특성 및 구조

측정원리는 패러데이 (faraday)의 법칙을 이용하여 자장의 직각에서 전도체를 이동시킬 때 유발되는 전압은 전도체의 속도에 비례한다는 원리를 이용한 것으로 이 경우 전도체는 폐·하수가 되며, 전도체의 속도는 유속이 된다. 이때 발생된 전압은 유량계 전극을 통하여 조절변류기로 전달된다.
이 측정기는 전압이 활성도, 탁도, 점성, 온도의 영향을 받지 않고 다만 유체(폐·하수)의 유속에 의하여 결정되며 수두손실이 적다(그림 5).

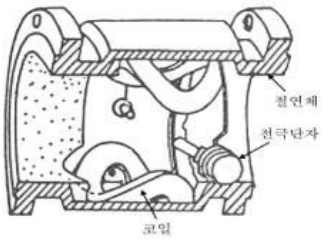


그림 5. 자기식 유량측정기

5.0 결과보고

5.1 벤튜리미터, 유량측정 노즐, 오리피스 측정공식

벤튜리미터, 유량측정 노즐, 오리피스는 측정원리가 같으므로 공통된 공식을 적용한다.

$$Q = \frac{CA}{\sqrt{1-[\frac{d_2}{d_1}]^4}}\sqrt{2\ gH} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, Q : 유량 (cm^3/s)

C : 유량계수

A : 목 (throat)부분의 단면적 (cm^2) [$=\frac{\pi d_2^2}{4}$]

H : $H_1 - H_2$ (수두차 : cm)

H_1 : 유입부 관 중심부에서의 수두 (cm)

H_2 : 목 (throat)부의 수두(cm)

g : 중력가속도 (980 cm/s^2)

d_1 : 유입부의 직경 (cm)

d_2 : 목 (throat)부 직경 (cm)

5.2 피토우 (pitot)관 측정공식

$$Q = C \cdot A \cdot V \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, Q : 유량 (cm^3/s)

C : 유량계수

A : 관의 유수단면적 (cm^2) [$=\frac{\pi D^2}{4}$]

V : $\sqrt{2\ gH}$ (cm/s)

H : $H_S - H_O$ (수두차 : cm)

g : 중력가속도 (980 cm/s^2)

H_S : 정체압력 수두 (cm)

H_O : 정수압 수두 (cm)

D : 관의 직경 (cm)

5.3 자기식 유량측정기 (magnetic flow meter) 측정공식

연속 방정식을 이용하여 유량을 측정한다.

$$Q = C \cdot A \cdot V \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, C : 유량계수

V : 유속 [$=\frac{E}{B \cdot D}10^6$] (m/s)

A : 관의 유수단면적 (m^2)

E : 기전력

B : 자속밀도 (GAUSS)

D : 관경 (m)

6.0 유량의 측정조건 및 측정값의 정리와 표시

6.1 폐하수의 유량조사에 있어서는 배출시설(공장, 사업장 등)의 조업기간 중에 있어서 가능한 한 처리량, 운전시간, 설비가동상태에 이상이 없는 날을 택하여 조사한다. 1일 조업시간을 1단위로 한다.

6.2 조사당일은 그날의 조업개시 시간부터 원칙적으로 10분 또는 15분마다 반드시 일정간격으로 폐하수량을 측정하며, 당일의 조업이 끝나고 다음날 (翌日)조업이 시작될 때까지, 혹은 당일의 조업이 끝나고 다음 조업이 시작될 때까지 폐하수가 흐르는 경우에는 폐하수의 방류가 종료될 때까지 측정을 계속한다.
다만, 유량에 변화가 없을 경우에는, 상기의 시간간격을 적의 연장하여도 무방하다.

6.3 한 조사단위에 있어서 동일 간격으로 측정한 유량 측정값은 다음 3개항에 해당 배수량을 나타낸다.

6.3.1 그래프에 조업시간과 유량과의 관계를 표시한다.

6.3.2 측정값의 산술평균값을 계산하여 평균유량으로 한다.

6.3.3 측정값의 최대값을 가지고 최대유량 측정값으로 한다.

6.4 측정을 계속하는 중에 배출시설(공장, 사업장 등)의 조업상태가 나쁘거나 다른 이상이 있거나 폐하수의 유량에 유의한 변화가 있어 측정값에 영향이 있을 경우에는 재측정을 한다.

7.0 참고자료

7.1 George Tchobanoglous, Franklin Burton, "Wastewater Engineering", (1991).

7.2 US EPA SESDPROC-109-R2, "wastewater flow measurement", EPA, (2008).

7.3 US EPA 305-X-04-001, "NPDES Compliance Inspection Manual, Chapter 6-flow measurement", EPA, (2004).

공장폐수 및 하수유량
-측정용 수로 및 기타 유량측정방법

2014

Industrial and Municipal Wastewater
-Flow in flume and so on)

1.0 개요

1.1 목적

공장, 하수 및 폐수 종말처리장 등의 원수, 공정수, 배출수 등의 개수로의 유량을 측정하는 데 사용한다.
[주 1] 제시된 유량계의 종류 및 규격과 다를 경우 제조회사의 지침을 따른다.

1.2 적용범위

1.2.1 관내의 압력이 필요하지 않은 측정용 수로에서 유량을 측정하는데 적용한다.

1.2.2 공장, 하수 및 폐수 종말처리장 등의 원수, 공정수 배출수 등에서 공장폐수 원수 (raw wastwater), 1차 처리수 (primary effluent), 2차 처리수 (secondary effluent), 공정수 (process water)등의 측정용 수로 유량을 측정하는 데 사용한다. 폐수처리 공정에서 유량측정장치의 적용은 표 1과 같다.

표 1. 폐수처리 공정에서 유량측정장치의 적용

	공장폐수 원수 (raw wastewater)	1차처리수 (primary effluent)	2차처리수 (secondary effluent)	1차슬러지 (primary sludge)	반송슬러지 (return sludge)	농축슬러지 (thickened sludge)	포기액 (mixed liquor)	공정수 (process water)
웨어 (weir)		○	○					○
플룸 (flume)	○	○	○					○

1.2.3 삼각웨어와 사각웨어를 사용하는데 있어서 적용되는 폭과 수두와 유량에 관

한 측정 적용 범위는 표 2와 같다.

표 2. 각종 웨어와 수량 측정 범위

웨어 형식	폭 (m)	수두의 범위 (H mm)	수량의 범위 (Q m^3/min)
60° 삼각웨어	0.45	40 ~ 120	0.018 ~ 0.26
90° 삼각웨어	0.60	70 ~ 200	0.11 ~ 1.5
90° 삼각웨어	0.80	70 ~ 260	0.11 ~ 2.9
사각웨어	0.9 × 0.36	30 ~ 270	021 ~ 5.5
사각웨어	1.2 × 0.48	30 ~ 312	0.28 ~ 8.0

2.0 용어정의

2.1 수두

웨어의 상류측 수두측정 부분의 수위와 절단 하부점(직각 3각 웨어) 또는 절단 하부 모서리의 중앙(4각 웨어)과의 수직거리를 말한다.

3.0 정밀도 및 정확도

3.1 웨어는 최대유속과 최소유속의 비가 500 : 1에 해당한다.

3.2 파샬수로은 최대유속과 최소유속의 비가 10 : 1 ~ 75 : 1에 해당하며 이 수치는 파샬수로의 종류에 따라 수치가 변한다.

3.3 정확도는 ± 5 정도의 차이를 보이고 정밀도의 경우 역시 ± 0.5의 차이를 보인다.

표3. 유량계에 따른 정밀/정확도 및 최대유속과 최소유속의 비율

유량계	범위 (최대유량 : 최소유량)	정확도 (실제유량에 대한, %)	정밀도 (최대유량에 대한, %)
웨어 (weir)	500 : 1	± 5	± 0.5
파샬수로 (flume)	10 : 1 ~ 75 : 1	± 5	± 0.5

4.0 유량계의 종류 및 특성

4.1 웨어 (weir)

4.1.1 웨어의 종류 및 구조

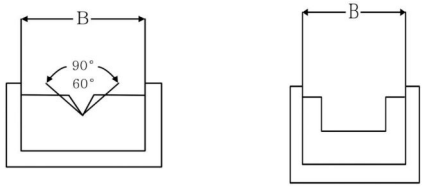


그림 1. 웨어의 구조

4.1.2 수로

4.1.2.1 수로는 목재, 철판, PVC판, FRP 등을 이용하여 만들며 부식성을 고려하여 내구성이 강한 재질을 선택한다.

4.1.2.2 수로의 크기는 수로의 내부치수로 정하되 폐수량에 따라 적절하게 결정한다.

4.1.2.3 수로는 바닥면을 수평으로 하며 수위를 읽는데 오차가 생기지 않도록 한다.

4.1.2.4 수로의 측면과 바닥면은 안측이 직각으로 접하게 하고, 누수가 없도록 하여야 한다.

4.1.2.5 웨어판에 다가오는 흐름을 고르게 하여 수면의 파동이 없게 하기 위하여 웨어의 상류에 체(눈금의 간격 10 mm ~ 20 mm 철재의 체를 사용하여도 좋다) 혹은 적당한 다공 판으로 만든 정류 장치를 마련하며, 그 위치는 따로 정한다.

4.1.2.6 웨어의 수로는 웨어로 부터 상류로 향하여 수위측정부분 (L_1), 정류부분

(L_2), 유수도입부분 (L_3)으로 되어 있으며 정류장치의 다공판은 2매 이상, 가능한 한 4매로 하고 정류부분에 같은 간격으로 유수에 직각 또는 수직으로 붙인다(그림 2).

4.1.2.7 유수의 도입부분은 상류 측의 수로가 웨어의 수로 폭과 깊이보다 클 경우에는 없어도 좋다. 저수량은 될수록 큰 편이 좋다.

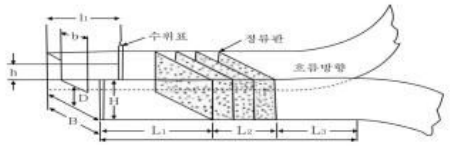


그림 2. 웨어의 수로(입체도)

4.1.3 웨어판

4.1.3.1 웨어판의 재료는 3 mm이상의 두께를 갖는 내구성이 강한 철판으로 한다.

4.1.3.2 웨어판의 가장자리는 그림 3과 같이 웨어판의 안측으로부터 약 2 mm의 사이는 웨어판의 양측 면에 직각인 평면을 이루고, 그것으로부터 바깥쪽으로 향하여 약 45°의 경사면을 이루는 것으로 한다.

4.1.3.3 웨어판 안측의 가장자리는 직선이어야 하며, 그 귀퉁이는 날카롭거나 둥글지 않게 줄로 다듬는다.

4.1.3.4 웨어판의 내면은 평면이어야 하며, 특히 가장자리로 부터 100 mm 이내는 될수록 매끄럽게 다듬는다.

4.1.3.5 웨어판은 유수의 수압에 의하여 바깥쪽으로 굽지 않도록 웨어판 바깥면의 절단 하부점(직각 3각 웨어), 절단 하부 모서리(4각 웨어)로 부터 30 cm이상 떨어져서 그림 4와 같이 보강재를 붙인다.

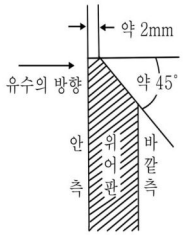


그림 3. 웨어판의 가장자리

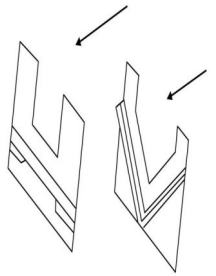


그림 4. 웨어판의 보강

4.1.3.6 웨어판은 수로의 장축에 직각 또는 수직으로 하여 말단의 바깥틀에 누수가 없도록 고정한다.

4.1.3.7 웨어판의 크기는 수로의 붙인 틀의 크기에 맞추며 절단의 크기는 따로 정한다.

4.1.3.8 직각 3각 웨어의 절단은 그림 5에 표시하는 것과 같이 절단각도를 90°로 하고 그 2등분선은 수직이며, 또한 수로 폭의 중앙에 위치하도록 붙인다.

4.1.3.9 4각 웨어의 절단은 그림 6에 표시하는 것과 같이 하부귀퉁이와 양귀퉁이는 각각 직각을 이루는 것으로 한다.

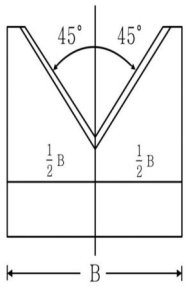


그림 5. 직각 3각웨어의 절단

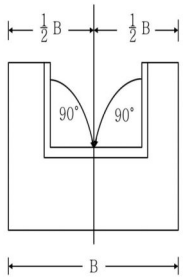


그림 6. 4각웨어의 절단

4.1.3.10 웨어판은 절단 하부 귀퉁이의 2등분선이 수로의 중앙에 위치하며 또 그 하부 귀퉁이가 수로 밑면과 수평이며, 또한 평행하게 되도록 붙인다.

4.1.3.11 웨어를 만들 때의 주요 크기는 다음과 같이 한다(그림 7 및 그림 8).

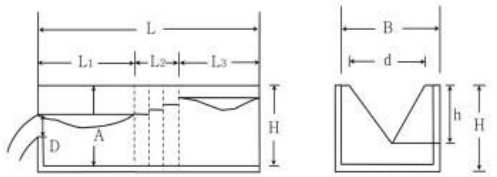


그림 7. 직각 3각 웨어의 구조 및 치수

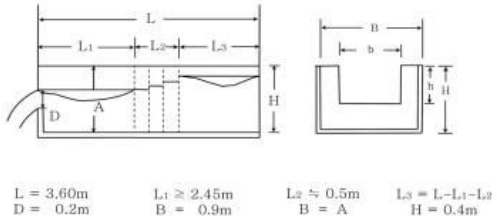


그림 8. 4각 웨어의 구조 및 치수

4.1.4 수두의 측정방법

4.1.4.1 수두의 측정 장소는 웨어판 내면으로부터 300 mm상류인 곳으로 하고 그 위치를 표시하기 위하여 적당한 철제 기구를 사용하여 수로의 측벽 윗면에 고정하여 표시한다.

4.1.4.2 그림 9는 그 상면에 측정위치를 표시하는 기선을 유수방향의 직각으로 새겨 유수에 면 (面)한 측변은 자의 눈금을 읽기 쉽도록 예각 (銳角)으로 하여 그 능선을 수위측정기선 (水位側定基線)으로 한다.

4.1.4.3 수두측정선의 기선이 되는 0점은 수로의 물이 웨어의 절단 하부점(직각 3각 웨어) 또는 절단 하부 귀퉁이의 중앙(4각 웨어)에 접하는 상태일 때, 그 수면과 측정 장소 표시의 수두 측정 점으로부터 수직으로 내린 선이 접하는 점을 말하며, 그 수직거리(그림 9)를 mm로 재어서 이것을 0점 측정치로 한다.

4.1.4.4 유량측정에 있어서 수위측정은 0점 측정일 때와 마찬가지로 수위 측정 점과 흐름의 수면과 수직거리(그림 10)를 mm 단위로 측정하여 이것을 흐름의 수위측정치로 한다.

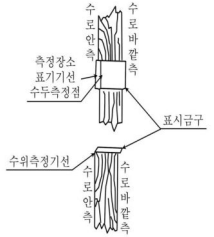


그림 9. 수두의 측정장소

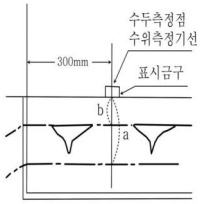


그림 10. 수위측정위치

4.1.4.5 유량산출의 기초가 되는 수두 측정 장치는 a - b 즉 영점수위 측정치 (mm) ~ 흐름의 수위측정치 (mm) = 측정수두 (mm)로 한다.

4.1.4.6 0점 수위는 유량측정조사를 시작하기 전에 한번 측정하였으면 측정할 때마다 할 필요는 없으나 수로가 조금이라도 움직여서 바뀌는 때에는 조사기간 중에도 적당한 때에 측정한다.

4.1.4.7 수두의 측정은 웨어를 넘어서 흘러내리는 물이 웨어판 바깥 측에 닿지 않는 상태로 행한다.

4.1.5 유량의 산출 방법

수로를 흐르는 폐수의 유량은 다음 공식에 의하여 산출한다. 다만, 폐·하수 측정방법으로서 앞에서 정한 규정의 수로 및 웨어판을 만들어서 측정한 경우에는 그림 11의 그래프를 사용하여 측정유량으로 하여도 된다.

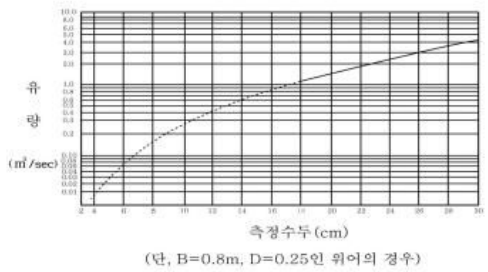


그림 11. 직각 3각 웨어의 수두와 유량

4.1.5.1 직각 3각 웨어

$$Q = K \cdot h^{5/2} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, Q : 유량 (m^3/분)

K : 유량계수= $81.2 + \frac{0.24}{h} + [8.4 + \frac{12}{\sqrt{D}}] \times [\frac{h}{B} - 0.09]^2$

B : 수로의 폭 (m)

D : 수로의 밑면으로부터 절단 하부 점까지의 높이 (m)

h : 웨어의 수두 (m)

이 계산식의 적용범위는 아래와 같다.

B : 0.5 m ~ 1.2 m D : 0.1 m ~ 0.75 m h : 0.07 m ~ 0.26 m $< \frac{B}{3}$

그림 7의 크기대로 만들었을 경우에는 그림 11에 측정수두와 유량의 관계를 그래프로 표시하였으므로 이 그래프로부터 유효숫자 2자리(3자리 째를 사사오입)까지 측정수두에 대한 유량을 읽어 이것을 측정 유량으로 한다.

4.1.5.2 4각 웨어

$$Q = K \cdot b \cdot h^{3/2} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, Q : 유량 (m^3/분)

K : 유량계수=$107.1 + \frac{0.177}{h} + 14.2\frac{h}{D} - 25.7\times\sqrt{\frac{(B-b)\,h}{D \cdot B}} + 2.04\sqrt{\frac{B}{D}}$

D : 수로의 밑면으로부터 절단 하부 모서리까지의 높이 (m)

B : 수로의 폭 (m)

b : 절단의 폭 (m)

h : 웨어의 수두 (m)

이 계산식의 적용범위는 아래와 같다.

B : 0.5 m ~ 6.3 m b : 0.15 m ~ 5 m D : 0.15 m ~ 3.5 m

$\frac{6\,D}{B^2}$ = 0.06 m이상 h = 0.03 $\sqrt{b}$m ~ 0.45 $\sqrt{b}$m

그림 8 크기대로 만들었을 경우에는 그림 12에 측정수두와 유량의 관계를 그래프로 표시하였으므로 이 그래프로부터 유효숫자 2자리(3자리 째를 사사오입)까지 측정수두에 대한 유량을 읽어 이것을 측정유량으로 한다.

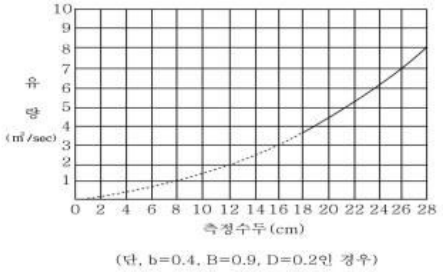


그림 12. 4각 웨어의 수두와 유량

4.2 파샬수로 (parshall flume)

4.2.1 특성

수두차가 작아도 유량측정의 정확도가 양호하며 측정하려는 폐하수중에 부유물질 또는 토사등이 많이 섞여 있는 경우에도 목 (throat)부분에서의 유속이 상당히 빠르므로 부유물질의 침전이 적고 자연유하가 가능하다(그림 13).

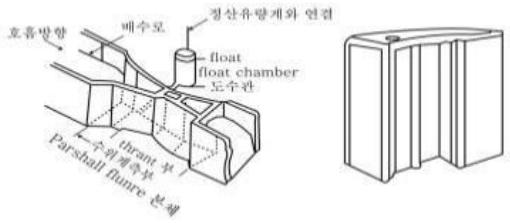


그림 13. 파샬수로의 개략도

4.2.2 구조 및 유형

구조 및 유형은 그림 14와 같으며 치수는 표 4와 같다.

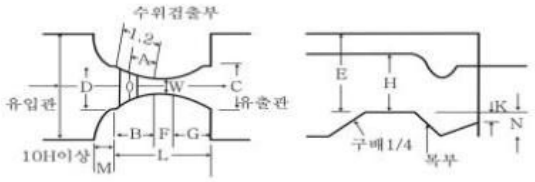


그림 14. 파샬수로의 구조 및 유형

표 4. 파샬수로의 치수

(단위 : mm)

수로폭 W	in/ft	2in	3in	6in	9in	1ft	1½ft	2ft	3ft	4ft	5ft	6ft	7ft	8ft
	mm	50.8	76.2	152.4	228.6	304.8	457.2	609.4	914.4	219.2	1,524.0	1,828.0	2,133.6	2,433.4
유량 범위	최소 m^3/h	2	3	5	9	11	15	43	62	133	163	256	306	357
	최대 m^3/h	100	194	398	907	1,641	2,508	3,375	5,138	6,923	8,723	10,550	12,380	14,220
A		245	311	414	587	914	965	1,016	1,118	1,219	1,321	1,422	1,524	1,626
B		360	457	610	864	1,343	1,419	1,496	1,645	1,794	1,943	2,092	2,241	2,391
C		118	178	394	381	610	762	914	1,219	1,524	1,829	2,134	2,438	2,743
D		196	259	397	575	845	1,026	1,207	1,572	1,937	2,302	2,667	3,032	3,397
E		440	610	610	762	914	914	914	914	914	914	914	914	914
F		120	152	305	305	610	610	610	610	610	610	610	610	610
G		200	305	610	457	914	914	914	914	914	914	914	914	914
K		25	25	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76
N		57	57	114	114	229	229	229	229	229	229	229	229	229
R		240	406	406	406	508	508	508	508	610	610	610	610	610
M		180	305	305	305	381	381	381	381	457	457	457	457	457
P		500	768	900	1,080	1,482	1,676	1,954	2,223	2,711	3,086	3,442	3,810	4,172
L		680	914	1,525	1,626	2,867	2,943	3,019	3,169	3,318	3,467	3,616	3,765	3,915

4.2.3 재질

부식에 대한 내구성이 강한 스테인레스 강판, 염화비닐합성수지, 섬유유리, 강철판, 콘크리이트 등을 이용하여 설치하되 면처리는 매끄럽게 처리하여 가급적 마찰로 인한 수두 손실을 적게 한다.

4.2.4 유량측정

그림 15에서와 같이 상류측 관측점 수위 (Ha)와 하류측 관측점 수위 (Hb)를 측정, 다음의 표에 있는 경험식을 이용하여 표 5의 공식에 대입하여 계산한다.

그러나 파샬수로 내의 흐름이 정부 (頂部)에서 사류 (射流) 혹은 잠긴 수로의 상태가 되면 유량계산은 매우 복잡해지므로 항상 자유흐름이 발생되도록 플루움을 설치하여야 한다. 이렇게 하기 위해 상류 측 측정 수심 H_a에 대한 하류 측정수심 H_b의 비 (H_b/H_a)가 최소한 95 %이하이어야 한다.

이러한 흐름조건에서 목 부분의 여러 가지 치수 (W)에 대한 유량측정 그래프는 그림 15와 같다.

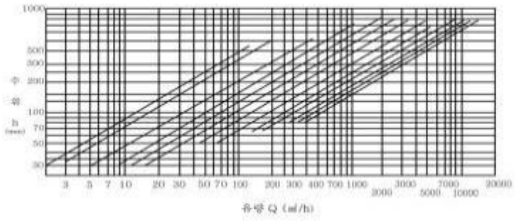


그림 15. 수위, 유량 환산그래프

표 5. 유량측정 공식 (경험식)

목 (throat)폭	적 용 공 식
W= 7.6 cm	$q = 0.143\ Ha^{1.55}$ (L/s)
W= 15.2 cm	$q = 0.264\ Ha^{1.58}$ (L/s)
W= 22.86 cm	$q = 0.466\ Ha^{1.53}$ (L/s)
W= 30.48 cm~ 243.84 cm	$q = 0.964\ Ha^{1.52}$ (L/s)

Ha : 상류부의 수위(cm)

q : l/s

4.3 용기에 의한 측정

4.3.1 최대 유량이 1 ㎥/분 미만인 경우

4.3.1.1 유수를 용기에 받아서 측정한다.

4.3.1.2 용기는 용량 100 L ~ 200 L인 것을 사용하여 유수를 채우는 데에 요하는 시간을 스톱워치 (stop watch)로 잰다. 용기에 물을 받아 넣는 시간을 20초 이상이 되도록 용량을 결정한다.

4.3.1.3 다음 계산식에 의하여 그 유량을 구한다.

$$Q = 60\frac{V}{t} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, Q : 유량 (m^3/min)

V : 측정용기의 용량 (m^3)

t : 유수가 용량 V를 채우는 데에 걸린 시간 (s)

4.3.2 최대유량 1 ㎥/분 이상인 경우

이 경우는 침전지, 저수지 기타 적당한 수조 (水槽)를 이용한다.

4.3.2.1 수조가 작은 경우는 한번 수조를 비우고서 유수가 수조를 채우는 데 걸리는 시간으로부터 최대유량이 1 m^3/분 미만인 경우와 동일한 방법으로 유량을 구한다.

4.3.2.2 수조가 큰 경우는 유입시간에 있어서 유수의 부피는 상승한 수위와 상승수면의 평균표면적 (平均表面積)의 계측에 의하여 유량을 산출한다. 이 경우 측정시간은 5분 정도, 수위의 상승속도는 적어도 매분 1 cm 이상이어야 한다.

4.4 개수로에 의한 측정

4.4.1 수로의 구성재질과 수로 단면의 형상이 일정하고 수로의 길이가 적어도 10 m까지 똑바른 경우

4.4.1.1 직선 수로의 구배와 횡단면을 측정하고 이어서 자 (尺)등으로 수로폭간의 수위를 측정한다.

4.4.1.2 다음의 식을 사용하여 유량을 계산한다. 평균유속은 케이지 (Chezy)의 유속공식에 의한다.

$$Q = 60 \cdot V \cdot A \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, Q : 유량 (m^3/분)

V : 평균유속 (= $C\sqrt{Ri}$) (m/s)

A : 유수단면적 (m^2)

i : 홈 바닥의 구배 (비율)

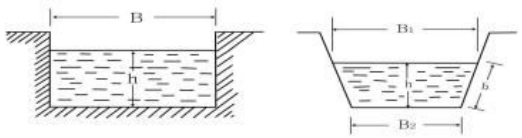
C : 유속계수 *(Bazin의 공식)*

$$C = \frac{87}{1 + \frac{r}{\sqrt{R}}}(m/s)$$

R : 경심 유수 단면적 A를 윤변 S로 나눈 것(m)
경심 R은 다음 식에 의하여 구한다.

R = A/S로 하여서 그림 16으로부터

장방형일 때	제형일 때
$A = B \cdot h$	$A = \frac{h\ (B_1 + B_2)}{2}$
$S = B + 2h$	$S = B_2 + 2b$



$$R = \frac{B\ h}{B+2h} \qquad R = \frac{h\ (B_1 + B_2)}{2\ (B_2 + 2b)}$$

그림 16. 개수로의 형태

단, r은 수로의 매끄러운 정도를 나타내는 상수로서 표 6과 같다.

표 6. 배진 (Bazin)의 조도 (組度)상수 r의 값

수로의 특성	r
모르타르 (mortar)의 바름, 대패로 민 목재판, 기타 곱게 시공을 했거나 매끄러운 면	0.06
곱게 다듬은 판바름, 절석공 (切石工) 또는 연와공 등의 매끄러운 면	0.16
콘크리이트로 만든 수로	0.30
보통 다듬돌로 쌓은 수로, 거치른 콘크리이트 등의 조잡한 면	0.46
정규의 단면으로 장석을 쌓은 수로	0.85
단면이 비교적 정돈된 보통의 하천	1.30

4.4.2 수로의 구성, 재질, 수로단면의 형상, 구배 등이 일정하지 않은 개수로의 경우

4.4.2.1 수로는 될수록 직선적이며, 수면이 물결치지 않는 곳을 고른다.

4.4.2.2 10 m를 측정구간으로 하여 2 m마다 유수의 횡단면적을 측정하고, 산술평균값을 구하여 유수의 평균 단면적으로 한다.

4.4.2.3 유속의 측정은 부표를 사용하여 10 m구간을 흐르는데 걸리는 시간을 스톱워치 (stop watch)로 재며 이때 실측유속을 표면 최대유속으로 한다.

4.4.2.4 수로의 수량은 다음 식을 사용하여 계산한다.

$$V = 0.75\ V_e \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, V : 총평균 유속 (m/s)
V_e : 표면 최대유속 (m/s)

$$Q = 60\ V \cdot A \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, Q : 유량 (m^3/분)
V : 총평균 유속 (m/s)
A : 측정구간의 유수의 평균단면적 (m^2)

5.0 유량의 측정조건 및 측정값의 정리와 표시

5.1 폐하수의 유량조사에 있어서는 배출시설(공장, 사업장 등)의 조업기간 중에 있어서 가능한 한 처리량, 운전시간, 설비가동상태에 이상이 없는 날을 택하여 조사한다. 1일 조업시간을 1단위로 한다.

5.2 조사당일은 그날의 조업개시 시간부터 원칙적으로 10분 또는 15분마다 반드시 일정간격으로 폐하수량을 측정하며, 당일의 조업이 끝나고 다음날 (翌日)조업이 시작될 때까지, 혹은 당일의 조업이 끝나고 다음 조업이 시작될 때까지 폐하수가 흐르는 경우에는 폐하수의 방류가 종료될 때까지 측정을 계속한다.
단, 유량에 변화가 없을 경우에는, 상기의 시간간격을 적의 연장하여도 무방하다.

5.3 한 조사단위에 있어서 동일 간격으로 측정한 유량 측정값은 다음 3개항에 해당 배수량을 나타낸다.

5.3.1 그래프에 조업시간과 유량과의 관계를 표시한다.

5.3.2 측정값의 산술평균값을 계산하여 평균유량으로 한다.

5.3.3 측정값의 최대값을 가지고 최대유량 측정값으로 한다.

5.4 측정을 계속하는 중에 배출시설(공장, 사업장 등)의 조업상태가 나쁘거나 다른 이상이 있거나 폐하수의 유량에 유의한 변화가 있어 측정값에 영향이 있을 경우에는 재측정을 한다.

6.0 참고자료

6.1 George Tchobanoglous, Franklin Burton, "Wastewater Engineering", (1991).

6.2 US EPA SESDPROC-109-R2, "wastewater flow measurement", EPA, (2008).

6.3 US EPA 305-X-04-001, "NPDES Compliance Inspection Manual Chapter 6-flow measurement", EPA, (2004).

하천유량-유속 면적법

2014

(Flow Measurement of River and Stream -Velocity Area Method)

1.0 개요

1.1 목적

하천 유량을 측정하여 유역의 수위, 유량, 유사량, 하상의 변동 상황과 강수량과 유출량을 측정하여 하천의 오염 정도를 측정하는데 목적이 있다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 단면의 폭이 크며 유량이 일정한 곳에 활용하기에 적합하다.

(1) 균일한 유속분포를 확보하기 위한 충분한 길이(약 100 m 이상)의 직선 하도 (河道)의 확보가 가능하고 횡단면상의 수심이 균일한 지점
(2) 모든 유량 규모에서 하나의 하도로 형성되는 지점
(3) 가능하면 하상이 안정되어있고, 식생의 성장이 없는 지점
(4) 유속계나 부자가 어디에서나 유효하게 잠길 수 있을 정도의 충분한 수심이 확보되는 지점
(5) 합류나 분류가 없는 지점
(6) 교량 등 구조물 근처에서 측정할 경우 교량의 상류지점
(7) 대규모 하천을 제외하고 가능하면 도섭으로 측정할 수 있는 지점
(8) 선정된 유량측정 지점에서 말뚝을 박아 동일 단면에서 유량측정을 수행할 수 있는 지점

[주 1] 유속계나 부자가 어디에서나 유효하게 잠길 수 있을 정도의 충분한 수심이 확보되는 지점이어야 한다.

[주 2] 기존의 자료를 얻을 수 있는 수위표지점으로부터 1 km 이내 (수위가 급변하는 경우 가능하면 수위 관측소 주변)인 지점에서 측정하면 좋다.

2.0 용어정의

2.1 부자 (浮子)

하천이나 용수로의 유속을 관측할 때 사용하는 기구로서, 유속을 관측하고자 하는 구간을 부자가 유하하는데 걸리는 시간으로부터 유속을 구하는 것을 말한다. 부자의 종류에는 표면부자, 이중부자, 막대(봉)부자 등이 있다.

2.2 도섭 (徒涉)

물을 걸어서 건널 수 있는 것이다.

3.0 측정장비

기본적으로 유속계, 초시계, 회전 수 측정을 위한 장비 등이 있다. 또한 측정방법에 따라 보트, 권양기 등 추가 장비가 필요하다.

3.1 유속계

유체의 속도를 측정할 수 있는 기기 이다.

3.2 초음파 유속계 (ADV, acoustic doppler velocimeter)

도플러 (doppler) 효과를 이용하여 유속을 구하는 측정기기로 얕은 수심, 저유속에서 정확도 높은 유속을 측정할 수 있다.

3.3 도섭봉

일반적으로 수심 측정을 위해서는 측량에서 사용되는 표척이나 유속계 부착이 가능한 도섭봉을 이용한다.

3.4 청음장치 (헤드폰)

청음식의 경우 소리의 시작을 찾아내기 어렵다. 따라서 소리의 끝과 끝을 기준으로 시간을 측정하는 것이 보다 정확한 측정방법이다.

4.0 결과보고

유황 (流況)이 일정하고 하상의 상태가 고른 지점을 선정하여 물이 흐르는 방향과 직각이 되도록 하천의 양끝을 로프로 고정하고 등 간격으로 측정 점을 정한다.
그림 1과 같이 통수단면을 여러 개로 소 구간 단면으로 나누어 각 소 구간 마다 수심 및 유속계로 1개 ~ 2개의 점 유속을 측정하고 소 구간 단면의 평균유속 및 단면적을 구한다. 이 평균 유속에 소 구간 단면적을 곱하여 소 구간 유량 (q_m)으로 한다.
소구간 단면에 있어서 평균유속 V_m은 수심 0.4 m를 기준으로 다음과 같이 구한다.

(1) 수심이 0.4 m미만일 때 $V_m = V_{0.6}$
(2) 수심이 0.4 m이상일 때 $V_m = (V_{0.2} + V_{0.8}) \times 1/2$

$V_{0.2}$, $V_{0.6}$, $V_{0.8}$은 각각 수면으로부터 전 수심의 20 %, 60 % 및 80 %인 점의 유속이다.

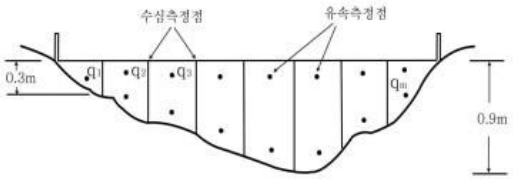
$$Q = q_1 + q_2 + \cdots\cdots\cdots + q_m \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, Q : 총 유량
q_m : 소구간 유량
V_m : 소구간 평균 유속

그림 1. 유속 - 면적법에 의한 유량측정방법

5.0 참고자료

5.1 Fetter, C. W., "Applied Hydrogeology" 4th ed., New Jersey : Prentice Hall, p 598, (2001).



5.2 KS F 2010, "개수로의 유량측정방법(유속-면적법)" 한국표준협회, (2003).

5.3 US EPA/620/R-94/004F, "Environmental monitoring and assessment program-surface waters", EPA, (1998).

시료의 전처리 방법

2014

(Sample Preparation in Water)

1.0 개요

1.1 목적

채취된 시료에는 보통 유기물 및 부유물질 등을 함유하고 있어 탁하거나 색상을 띠고 있는 경우가 있을 뿐 만 아니라 목적성분들이 흡착되어 있거나 난분해성의 착화합물 또는 착이온 상태로 존재하는 경우가 있기 때문에 실험의 목적에 따라 적당한 방법으로 전처리를 한 다음 실험하여야 한다. 특히 금속성분을 측정하기 위한 시료일 경우에는 유기물 등을 분해시킬 수 있는 전처리 조작이 필수적이며, 전처리에 사용되는 시약은 목적성분을 함유하지 않은 고순도의 것을 사용하여야 한다.

1.2 적용범위

수질오염공정시험기준상 원자흡수분광광도법, 유도결합플라스마-원자발광분광법, 유도결합플라스마-질량분석법, 양극벗김전압전류법, 자외선/가시선 분광법을 위한 금속측정용 시료의 전처리에 사용한다.

2.0 용어정의

2.1 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 중금속류는 이온 상태로 시료 중에 존재하게 된다.

2.2 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.

2.3 용매추출법

시료에 적당한 착화제를 첨가하여 시료 중의 금속류와 착화합물을 형성시킨 다음 형성된 착화합물을 유기용매로 추출하여 분석하는 방법이다. 이 방법은 시료 중의 분석대상물의 농도가 낮거나 복잡한 매질 중에서 분석대상물만을 선택적으로 추출하여 분석 하고자 할 때 사용한다.

3.0 시험기기 및 기구

3.1 가열장치

가열멘틀 (heating mantle) 또는 가열판 (heating plate)을 규격에 맞게 사용한다.

3.2 마이크로파 분해장치

약 700 W 이상의 출력을 가진 것으로 진행단계에 따른 가열온도와 시간의 설정이 가능한 것을 사용한다.

3.3 전기회화로

약 600 ℃ 부근의 온도로 일정시간 이상 항온을 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.4 분별깔때기

250 mL, 500 mL, 1000 mL 등 용도에 맞는 것을 사용하며 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개가 있는 것을 사용한다.

3.5 유리기구

250 mL, 500 mL, 1000 mL 등을 용도에 맞게 사용하며, 내열 및 내산, 내알칼리성을 가진 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 제품을 용도에 맞게 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

이 항에서 제시되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 중금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급) 이상을 사용한다.

4.1 산분해법 사용시약

4.1.1 과염소산 (hyperchloric acid, $HClO_4$, 분자량 : 100.46, 함량 : 70 % 이상)

4.1.2 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.1.3 염산 (1 + 1)

염산과 정제수의 부피비가 1 : 1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.4 질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 함량 : 70 %)

4.1.5 플루오린화수소산 (hydrofluoric acid, HF, 분자량 : 20.00, 함량 : 40 % 이상)

4.1.6 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 % 이상)

4.2 마이크로파 산분해법 사용시약

4.2.1 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.2.2 질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 함량 : 70 %)

4.3 용매추출법 사용시약

4.3.1 다이에틸다이티오카바민산 추출법

4.3.1.1 과염소산 (perchloric acid, $HClO_4$, 분자량 : 100.46, 비중 : 약 1.67)

4.3.1.2 다이에틸다이티오카르바민산나트륨용액 (1 %)

다이에틸다이티오카르바민산나트륨·3수화물 (sodium diethyldithio carbamate trihydrate, $C_5H_{10}NNaS_2 \cdot 3H_2O$, 분자량 : 225.31) 1.3 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.3.1.3 메타크레졸퍼플 에틸알코올용액 (0.1 %)

메타크레졸퍼플 (m-cresol purple, C_7H_8O, 분자량 : 108.14) 0.1 g을 에틸알코올 (ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07, 함량 : 95 %) 50 mL에 녹여 정제수로 100 mL로 한다.

4.3.1.4 사이트르산이암모늄용액 (10 %)

사이트르산이암모늄 (ammonium citrate, $C_6H_{14}N_2O_7$, 분자량 : 226.19) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL 로 하여 디티존 (dithizone, $C_{13}H_{12}N_4S$, 분자량 : 256.33) 사염화탄소 용액 {0.005 %, 디티존·사염화탄소용액 (0.01 %)을 사염화탄소 (carbon tetra chloride, CCl_4, 분자량 : 153.82, 분광광도계용)로 정확히 2배 희석하여 조제} 소량을 넣어 흔들어 섞고 장치하여 사염화소층을 분리한다.
이 조작을 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 반복한다. 다음에 사염화탄소 5 mL ~ 10 mL를 넣고 흔들어 섞어 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층을 건조한 거름종이로 거르고 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.

4.3.1.5 아세트산부틸 또는 메틸아이소부틸케톤

아세트산부틸 (acetic acid, butyl ester, $C_6H_{12}O_2$, 분자량 : 116.16) 또는 메틸아이소부틸케톤 (methyl isobutyl ketone, $C_6H_{12}O$, 분자량 : 100.16)

4.3.1.6 암모니아수 (1 + 1)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05 , 함량 : 28 % 이상) 50 mL를 정제수 50 mL에 희석시킨다.

4.3.1.7 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.3.1.8 질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 함량 : 70 %)

4.3.2 디티존·메틸아이소부틸케톤 추출법

4.3.2.1 디티존·메틸아이소부틸케톤용액 (0.2 %)

디티존 (dithizone, $C_{13}H_{12}N_4S$, 분자량 : 256.33) 0.2 g을 메틸아이소부틸케톤 (methyl isobutyl ketone, $C_6H_{12}O$, 분자량 : 100.16)에 녹여 100 mL로 한다.

4.3.2.2 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05, 함량 : 28 % 이상)

4.3.2.3 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.3.2.4 염산(1 + 50)

염산과 정제수를 1 : 50의 비율로 섞어 조제한다.

4.3.2.5 타타르산암모늄용액 (10 %)

타타르산암모늄 (ammonium acid tartrate, $C_4H_9NO_6$, 분자량 : 167.12) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 다음 사이트르산이암모늄용액 (10 %)과 같은 방법으로 디티존·사염화탄소용액으로 씻은 다음 사용한다.

4.3.3 디티존·사염화탄소 추출법

4.3.3.1 디티존 · 사염화탄소용액 (0.01 %)

디티존 (5-amino-2-benzimidazolethiol, $C_7H_7N_3S$, 분자량 : 165.22) 0.001 g을 사염화탄소 400 mL에 잘 저어 주면서 녹이고 거른다. 이 용액을 분별깔때기에 옮겨 암모니아수 (1 + 100) 400 mL를 넣어 흔들어 섞어 디티존을 수층에 옮기고 정치하여 사염화탄소 층을 분리한다. 수층에 사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 씻어주고 정치한다. 사염화탄소 층을 분리하고 사염화탄소 층이 엷은 녹색이 될 때까지 수층을 반복하여 씻는다.
수층에 사염화탄소 500 mL와 염산 (1 + 10) 50 mL를 넣어 흔들어 섞고 디티존을 사염화탄소 층에 옮기고 정치하여 사염화탄소 층을 분리한다. 수층에는 사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 섞어 나머지 디티존을 추출하고 정치하여 전체 사염화탄소 층을 합하고 사염화탄소 층을 넣어 1,000 mL로 하여 착색병에 넣어 아황산수(포화) 100 mL를 넣어 표면을 덮고 10 ℃이하의 어두운 곳에서 보존한다.

4.3.3.2 사이트르산이암모늄용액 (10 %, 납시험용)

사이트르산이암모늄 (ammonium dicitrate, $C_6H_{14}N_2O_7$, 분자량 : 226.19) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 하여 디티존 · 사염화탄소용액 {0.005 %, 디티존 · 사염화탄소용액 (0.01 %)을 사염화탄소로 정확히 2배 희석하여 조제} 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화소층을 분리한다. 이 조작을 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 반복한다. 다음에 사염화탄소 5 mL ~ 10 mL를 넣고 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층을 건조한 거름종이로 거르고 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.

4.3.3.3 암모니아수 (1 + 1)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05 , 함량 : 28 % 이상) 50 mL를 정제수 50 mL에 희석시킨다.

4.3.3.4 암모니아수 (1 + 100)

암모니아수와 정제수를 1 : 100의 비율로 섞는다.

4.3.3.5 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.3.3.6 염산 (1 + 10)

염산과 정제수를 1 : 10으로 섞어 조제한다.

4.3.3.7 염산 (1 + 50)

염산과 정제수를 1 : 50으로 섞어 조제한다.

4.3.3.8 염산하이드록실아민용액 (10 %)

염산하이드록실아민 (hydroxylamine hydrochloride, $NH_2OH \cdot HCl$, 분자량 : 69.49) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 필요에 따라서 이것을 분별깔때기에 옮기고 소량의 디티존 · 사염화탄소용액 (0.005 %, 디티존 · 사염화탄소용액 (0.01 %)을 사염화탄소로 정확히 2배 희석하여 조제)을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 이 조작을 반복하여 수층을 건조한 거름종이로 걸러내어 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.

4.3.3.9 티몰블루 · 에틸알코올용액 (0.1 %)

티몰블루 (thymolsulfonephthalein, $C_{27}H_{30}O_5S$, 분자량 : 466.60) 0.1 g을 에틸알코올 (ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07, 함량 : 95 %)에 녹여 100 mL로 한다.

4.3.4 피로리딘다이티오카르바민산 암모늄추출법

4.3.4.1 브로모페놀블루 · 에틸알코올용액 (0.1 %)

브로모페놀블루 (bromophenol blue, $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$, 분자량 : 669.97) 0.1 g을 에틸알코올 (ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07, 함량 : 95 %)에 녹여 100 mL로 한다.

4.3.4.2 암모니아수 (1 + 1)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05 , 함량 : 28 % 이상) 50 mL를 정제수 50 mL에 희석시킨다.

4.3.4.3 피로리딘다이티오카르바민산암모늄용액 (2 %)

피로리딘다이티오카르바민산암모늄(1-pyrrolidinecarbodithioicacid, ammonium salt, $C_5H_{12}N_2S_2$, 분자량 : 164.30) 2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 다음 메틸아이소부틸케톤 (methyl isobutyl ketone, $C_6H_{12}O$, 분자량 : 100.16) 50 mL로 2회 씻어준다.

5.0 시료채취 및 보관

각 항목별 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 전처리를 하지 않는 경우

무색투명한 탁도 1 NTU 이하인 시료의 경우 전처리 과정을 생략하고, pH 2 이하로(시료 1 L 당 진한질산 1 mL ~ 3 mL를 첨가)하여 분석용 시료로 한다.

7.2 산분해법

7.2.1 질산법

7.2.1.1 이 방법은 유기함량이 비교적 높지 않은 시료의 전처리에 사용한다.

7.2.1.2 시료 100 mL 이상 취하여 플라스크 또는 비커에 넣고 질산 5 mL와 끓임쪽 4개 ~ 5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 10 mL ~ 20 mL가 될 때까지

증발농축하고 방치하여 냉각한다. 시료색이 맑아질 때까지 질산을 추가하여 증발농축하는 과정을 반복한다. 이 때, 시료가 완전히 건조되지 않도록 한다.
[주 1] 비커 사용 시 시계접시로 뚜껑을 덮는다.

7.2.1.3 걸러내어 거름종이를 정제수로 2회 ~ 3회 씻어주고 여과액과 씻은 액을 100 mL 부피플라스크에 넣어 정확히 100 mL로 한다.
[주 2] 반드시 거를 필요는 없으나 가능한 권장한다.

7.2.2 질산-염산법

7.2.2.1 이 방법은 유기물 함량이 비교적 높지 않고 금속의 수산화물, 산화물, 인산염 및 황화물을 함유하고 있는 시료에 적용되며 휘발성 또는 난용성 염화물을 생성하는 금속 물질의 분석에는 주의한다.

7.2.2.2 시료 적당량 (100 mL ~ 500 mL)을 취하여 비커에 넣고 질산 3 mL와 끓임쪽 4개 ~ 5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 약 5 mL가 될 때까지 증발 농축하고 냉각한다.

7.2.2.3 다시 진한질산 5 mL를 넣고 시계접시로 비커를 덮은 상태에서 서서히 가열하여 액이 거의 건고되는 부근까지 증발농축하고 방치하여 냉각한다. 여기에 염산 (1 + 1) 10 mL와 정제수 15 mL를 넣고 약 15분간 가열하여 잔류물을 녹인 다음 시계접시와 비커의 벽을 정제수로 씻어서 합한다.

7.2.2.4 필요하면 거르고 거름종이를 정제수로 2회 ~ 3회 씻은 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다.

7.2.3 질산-황산법

7.2.3.1 이 방법은 유기물 등을 많이 함유하고 있는 대부분의 시료에 적용된다. 그러나 칼슘, 바륨, 납 등을 다량 함유한 시료는 난용성의 황산염을 생성하여 다른 금속성분을 흡착하므로 주의한다.

7.2.3.2 시료 적당량 (100 mL ~ 500 mL)을 취하여 비커 또는 킬달플라스크에

넣고 여기에 질산 5 mL와 끓임쪽 4개 ~ 5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 15 mL ~ 20 mL가 될 때까지 증발농축하고 냉각한다.

7.2.3.3 질산 5 mL를 넣고 서서히 가열하고 냉각한다.

7.2.3.4 다시 황산 10 mL를 넣고 가열을 계속하여 백색의 황산가스가 발생하기 시작하면 가열을 중지한다.

7.2.3.5 이 때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 액이 맑지 않을 때에는 다시 질산 10 mL를 넣고 황산가스가 나올 때까지 가열한다.

7.2.3.6 분해가 끝나면 냉각하고, 정제수 50 mL를 넣어 끓기 직전까지 서서히 가열하여 침전된 용해성염들을 녹인다.

7.2.3.7 다시 냉각하여 필요하면 거르고 거름종이를 정제수로 2회 ~ 3회 씻어준 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다.

7.2.4 질산-과염소산법

7.2.4.1 이 방법은 유기물을 다량 함유하고 있으면서 산분해가 어려운 시료에 적용된다.

7.2.4.2 시료 적당량 (100 mL ~ 500 mL)을 취하여 비커 또는 킬달플라스크에 넣고 여기에 질산 5 mL와 끓임쪽 4개 ~ 5 개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 15 mL ~ 20 mL가 될 때까지 증발농축하고 냉각한다.

7.2.4.3 질산 5 mL를 넣고 가열 후 냉각한다.

7.2.4.4 다시 과염소산 10 mL를 넣고 가열을 계속하여 과염소산이 분해되어 백연이 발생하기 시작하면 가열을 중지한다.
[주 3] 과염소산을 넣을 경우 질산이 공존하지 않으면 폭발할 위험이 있으므로 반드시 질산을 먼저 넣어주어야 하며, 어떠한 경우에도 유기물을 함유한 뜨거운 용액에 과염소산을 넣어서는 안 된다.

7.2.4.5 이 때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 액이 맑지 않을 때에는 다시 질산 5 mL를 넣고 가열을 반복한다.
[주 4] 납을 측정할 경우, 시료 중에 황산이온 (SO_4^{2-})이 다량 존재하면 불용성의 황산납이 생성되어 측정값에 손실을 가져온다. 이때는 분해가 끝난 액에 정제수 대신 아세트산암모늄 (5 → 6) 50 mL를 넣고 가열하여 액이 끓기 시작하면 비커 또는 킬달플라스크를 회전시켜 내벽을 액으로 충분히 씻어준 다음 약 5분 동안 가열을 계속하고 방치하여 냉각하여 거른다.

7.2.4.6 분해가 끝나면 냉각하고 정제수 50 mL를 넣어 서서히 끓이면서 질산화물 및 유리염소를 완전히 제거한다. 필요하면 여과하고 거름종이를 정제수로 2회 ~ 3회 씻어준 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다.

7.2.5 질산-과염소산-불화수소산

7.2.5.1 이 방법은 다량의 점토질 또는 규산염을 함유한 시료에 적용된다. 시료 적당량 (100 mL ~ 500 mL)를 취하여 비커에 넣고 여기에 유리구 4개 ~ 5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 약 15 mL가 될 때까지 증발 농축하고 냉각한다.

7.2.5.2 비커에 있는 액을 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 비커 또는 백금도가니에 옮기고 비커의 기벽에 붙어있는 부착물을 물로 깨끗이 씻어 합한 다음 질산 10 mL를 넣어 거의 액이 건고 할 때까지 가열하고 냉각한다.

7.2.5.3 과염소산 5 mL와 불화수소산 1 mL를 넣고 가열을 계속하여 과염소산의 백연이 발생하면 가열을 중지하고 냉각한다. 여기에 물 50 mL를 넣고 이하 "7.2.4. 질산-과염소산"에 따라 시험한다.

7.3 마이크로파 산분해법

7.3.1 이 방법은 밀폐 용기를 이용한 마이크로파 장치에 의한 방법에 적용되는 방법이다.

7.3.2 깨끗한 용기에 잘 혼합된 시료 적당량을 옮긴 후 적당량의 질산을 가한다.

이 방법은 유기물을 다량 함유하고 있으면서 산분해가 어려운 시료에 적용된다.

7.3.3 시료와 동일한 방법으로 바탕시험을 하며 전체 회전판의 평형을 맞추기 위하여 남은 용기에도 시료와 동일하게 정제수에 시약을 가하여 용기가 모든 일정하게 가열이 되도록 한다. 기타 전처리 조건은 제조사의 매뉴얼에 따른다.

7.3.4 분해가 완료되면 용기를 꺼내어 시료 용액이 실온이 되도록 냉각시키고 시료를 혼합시키기 위해 용기를 잘 흔들어 섞고 용기 내에 남아 있는 가스를 제거한다. 분해된 시료가 고체 물질을 함유한다면 거르거나, 10분간 2,000 rpm ~ 3,000 rpm으로 원심 분리하여 거르거나 정치시켜 사용한다.

7.4 회화에 의한 분해

7.4.1 이 방법은 목적성분이 400 ℃이상에서 휘산되지 않고 쉽게 회화될 수 있는 시료에 적용된다. 시료 중에 염화암모늄, 염화마그네슘 등이 다량 함유된 경우에는 납, 철, 주석, 아연, 안티몬 등이 휘산되어 손실을 가져오므로 주의하여야 한다.

7.4.2 시료 적당량 (100 mL ~ 500 mL)을 취하여 백금, 실리카 또는 자제증발접시에 넣고 물중탕 또는 열판에서 가열하여 증발건고 한다. 용기를 회화로에 옮기고 400 ℃ ~ 500 ℃에서 가열하여 잔류물을 회화시킨 다음 냉각하고 염산(1 + 1) 10 mL를 넣어 열판에서 가열한다.

7.4.3 잔류물이 녹으면 온수 20 mL를 넣고 여과하여 거름종이를 온수로 3회 씻어준 다음 여액과 씻은 액을 합하고 물을 넣어 정확히 100 mL로 한다.

7.5 용매추출법

이 방법은 원자흡수분광광도법을 사용한 분석 시 목적성분의 농도가 미량이거나 측정에 방해하는 성분이 공존할 경우 시료의 농축 또는 방해물질을 제거하기 위한 목적으로 사용되며, 이 방법으로 시료를 전처리한 경우에는 따로 규정이 없는 한 검정곡선 작성용 표준용액도 적당한 농도로 조제하여 시료와 같은 방법으로 처리하여 시험한다.

7.5.1 다이에틸다이티오카바민산 (diethyldithiocarbamate) 추출법

7.5.1.1 수질 시료 중 구리, 아연, 납, 카드뮴 및 니켈의 측정에 적용된다.

7.5.1.2 시료 500 mL(또는 산분해한 시료의 일정량)를 비커에 넣고 염산 10 mL를 넣어 약 5분간 끓이고 방치하여 냉각한 다음 분별깔때기에 옮긴다.

7.5.1.3 사이트르산이암모늄용액 (10 %) 10 mL와 지시약으로서 메타크레졸퍼플에틸알코올용액 (0.1 %) 2방울 ~ 3방울을 넣고 용액이 자색을 나타낼 때까지 암모니아수(1 + 1)를 넣는다.

7.5.1.4 다이에틸다이티오카르바민산나트륨용액 (1 %) 5 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 아세트산부틸 또는 메틸아이소부틸케톤 10 mL ~ 20 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 유기용매층(윗층)을 분리한다.

7.5.1.5 수층에 다시 용매 5 mL씩을 넣어 2회 ~ 3회 반복 추출하고 유기용매층을 합한다.

7.5.1.6 분리한 유기용매층을 100 mL 비커에 옮겨 열판 또는 물중탕으로 조용히 휘산시키고 여기에 질산 2 mL와 과염소산 1 mL를 넣어 가열 분해시킨다.

7.5.1.7 맑은 색으로 분해가 끝나면 남은 액을 거의 증발시키고 냉각하여 잔류물을 질산(1 + 15) 20 mL에 녹여 분석용 시료로 한다. 단, 자외선/가시선 분광법에 따라 즉시 측정할 경우에는 일정량의 용매를 넣어 추출한 다음 분리된 용매 자체를 분석용 시료로 하여 직접 측정할 수 있다.

7.5.2 디티존-메틸아이소부틸케톤 (MIBK, methyl isobutyl ketone) 추출법

7.5.2.1 이 방법은 시료 중 구리, 아연, 납, 카드뮴, 니켈 및 코발트 등의 측정에 적용된다.

7.5.2.2 시료 500 mL(또는 산분해한 시료 일정량)를 비커에 넣고 염산 5 mL를 넣어 약 5분간 끓이고 방치하여 냉각한 다음 타타르산암모늄용액 (10 %) 10 mL

~ 20 mL를 넣고 암모니아수 또는 염산(1 + 50)을 넣어 pH 약 8.5로 조절한다.

7.5.2.3 이 용액을 분별깔때기에 옮기고 정제수를 넣어 액량을 조절한 다음 디티존-메틸아이소부틸케톤용액 (0.2 %) 20 mL ~ 50 mL를 정확히 넣어 약 2분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 수층(아래층)을 버린다.

7.5.2.4 유기용매층을 건조 거름종이에 걸러내어 여과액을 시험용으로 하고 즉시 측정한다. 즉시 측정이 불가능할 경우에는 3.5.1에 따라 시험하여 수용액 상태로 한다.

7.5.3 디티존-사염화탄소 (5-amino-2-benzimidazolethiol-carbon-tetra chloride) 추출법

7.5.3.1 이 방법은 시료 중 아연, 납, 카드뮴 등의 측정에 적용된다.

7.5.3.2 시료 500 mL(또는 산분해한 시료 일정량)을 비커에 넣고 염산 10 mL를 넣어 약 5분간 끓이고 방치하여 냉각한 다음 분별깔때기에 옮긴다.

7.5.3.3 사이트르산이암모늄용액 (10 %) 10 mL와 염산하이드록실아민용액 (10 %) 2 mL 및 지시약으로 티몰 블루·에틸알코올용액 (0.1 %) 2방울 ~ 3방울을 넣고 용액이 청색을 나타낼 때까지 암모니아수(1 + 1)를 넣는다.

7.5.3.4 다시 암모니아수(1 + 1) 5 mL와 디티존·사염화탄소용액 (0.01 %) 10 mL를 넣어 약 2분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 용매층(아래층)을 다른 분별깔때기에 옮긴다.

7.5.3.5 수층에 디티존·사염화탄소용액 (0.01 %) 5 mL씩을 넣어 사염화탄소 층이 변색되지 않을 때까지 추출을 반복하고 용매층을 앞의 분별깔때기에 합한다.

7.5.3.6 용매 층에 암모니아수(1 + 100) 20 mL를 넣고 흔들어 섞어서 씻어주고 용매 층을 다른 분별깔때기에 옮긴다.

7.5.3.7 용매 층에 염산(1 + 50) 10 mL를 넣어 약 2분간 세게 흔들어 역추출하고

다시 용매 층에 염산(1 + 50) 5 mL씩을 넣어 같은 방법으로 2회 역추출하여 수층을 250 mL 부피플라스크에 합한다.

7.5.3.8 정제수를 넣어 표선을 채우고 분석용 시료로 한다. 이 때 사염화탄소 층을 분리하여 구리, 니켈 및 코발트 측정용 시료로 사용할 수도 있다

7.5.4 피로리딘다이티오카르바민산 암모늄 (1-pyrrolidinecarbodithioic acid, ammonium salt)추출법

7.5.4.1 이 방법은 시료 중 구리, 아연, 납, 카드뮴, 니켈, 철, 망간, 6가 크롬, 코발트 및 은 등의 측정에 적용된다. 다만 망간은 착화합물 상태에서 매우 불안정하므로 추출 즉시 측정하여야 하며, 크롬은 6가 크롬 상태로 존재할 경우에만 추출된다. 또한 철의 농도가 높을 경우에는 다른 금속의 추출에 방해를 줄 수 있으므로 주의해야 한다.

7.5.4.2 시료 500 mL(또는 산분해한 시료 일정량)를 분별깔때기에 넣고 지시약으로 브로모페놀블루·에틸알코올용액 (0.1 %) 2방울 ~ 3방울을 넣고 청색이 지속될 때까지 암모니아수(1 + 1)를 넣은 다음 다시 청색이 보이지 않을 때까지 염산(1 + 4)을 한 방울씩 넣고 추가로 2 mL를 더 넣는다(이 때, pH는 2.3 ~ 2.5이며 지시약 대신 pH측정기를 사용할 수도 있다.).

7.5.4.3 피로리딘다이티오카르바민산암모늄용액 (2 %) 5 mL를 넣어 흔들어 섞고 메틸아이소부틸케톤 10 mL ~ 20 mL를 정확히 넣어 약 2분간 세게 흔들어 섞는다. 정치한 다음 메틸아이소부틸케톤층을 분리하여 분석용 시료로 하고 즉시 원자흡수분광광도법에 따라 측정한다.

8.0 결과보고

"내용 없음"

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Method for Preliminary treatment of

samples, 21st ed, Part 3030, (2005).

10.0 부록

"내용 없음"

퇴적물 채취 및 시료조제

2011

(Sampling of sediment and sample preparation for analysis)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 퇴적물 채취 및 분석 시료를 조제하기 위한 방법으로, 측정 항목에 따라 채취 방법이 구분된다. 시료채취방법은 크게 일반항목 및 휘발성 유기화합물, 금속류에 따라 다르며 휘발성 유기화합물을 제외한 다른 항목의 시료채취는 여러 점을 채취하여 혼합하는 것을 기본으로 한다. 채취 및 혼합한 시료는 각 목적에 맞추어 체질 및 건조, 분쇄하여 사용한다.

2.0 시료채취방법

항목별 채취 방법은 표 1과 같이 적용한다.

표 1. 퇴적물 채취방법 및 시험방법의 분류번호

채취 목적	퇴적물 채취 및 분석용 시료조제	퇴적물 채취 및 금속 분석용 시료조제
일반 항목	ES 04160.1	-
금속류	-	ES 04160.2
휘발성 유기화합물	ES 04160.1	-
PCBs, PAHs, DDTs	ES 04160.1	-

수질오염공정시험기준 ES 04160.1

퇴적물 채취 및 분석용 시료조제

2011

(Sampling of bulk sediment and sample preparation for analysis)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 퇴적물 채취 및 분석용 시료를 조제하기 위한 방법으로, 수면 아래 퇴적물을 여러 점 채취하여 혼합하고 분석항목에 따라 체질, 건조, 분쇄한 후(이 과정에서 성분이 손실되는 항목은 예외) 적합한 용기에 담아 보관한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료채취기구의 재질은 측정하고자 하는 물질의 농도에 영향(흡착, 용해, 오염)을 미치지 않는 것으로 사용한다. 스테인리스강이라도 녹슬거나 흠집이 있는 것은 금속 측정용 시료채취에 사용하지 않는다.

1.3.2 퇴적물의 표층에 2차적으로 부화된(enriched) 철, 망간산화물과 부유성 오염물이 침전되어 있는 경우 걷어낸다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취 준비물

3.1.1 지도, 현장 사진

3.1.2 네비게이터 또는 GPS

3.1.3 현장측정용 기기(수심, 온도, 용존산소, pH 측정기, 전기전도도, 탁도, 투명도 측정용)

3.1.4 사진기

3.1.5 퇴적물 채취기(그랩, 스테인리스강 삽), 윈치(수동, 소형 전동)

3.1.6 부시료(subsample) 채취기구(스테인리스강 모종삽, 스테인리스강 숟가락, VOCs 시료 전용 숟가락)

3.1.7 스테인리스강 사각 받침접시

3.1.8 시료용기(부록 표 1), 랙, 완충재, 용기운반 상자

3.1.9 아이스박스, 드라이아이스, 아이스팩

3.1.10 현장기록부, 유성필기구, 방수 홀더

3.1.11 탈이온수(세척용, 바탕시험용)

3.1.12 아세톤, 노말-헥산

3.1.13 종이타올, 알루미늄호일

3.1.14 플라스틱봉투(시료용, 쓰레기용)

3.1.15 비닐장갑(투명한 PVC 장갑 짧은 것, 긴 것)

3.1.16 니트릴장갑(가루 날리지 않는 종류)

3.1.17 테이프(라벨용, 밀봉용) 및 자

3.1.18 밧줄(시료채취기용, 현장측정기용)

3.1.19 개인장구(장화, 몸통 장화, 우비)

3.1.20 안전장비(구명조끼, 장갑 등)

3.1.21 체(체눈 크기 2 mm인 것, 0.1 mm인 것)

3.2 퇴적물 채취기

퇴적물 채취기(bottom sampler)는 호수나 하천 바닥의 퇴적물을 채취할 때 사용되는 기구로 수심, 퇴적물의 조직(texture), 조류(algae)의 유무, 퇴적물층의 두께, 퇴적물 채취의 목적 등에 따라 다른 종류의 채취기가 사용된다. 일반적으로 사용하는 표층 채취기에는 포나 그랩(ponar grab), 에크만 그랩(ekman grab), 에크만-비르거 그랩(ekman-brige grab) 등이 많이 쓰인다. 그 밖에 심층 시료까지 채취하는 주상 채취기(core sampler)가 있다. 표층 퇴적물을 채취하는 경우에 많이 이용되는 채취기의 특징은 다음과 같다.

3.2.1 포나 그랩(ponar grab)

모래가 많은 지점에서도 채취가 잘되는 중력식 채취기로서, 조심스럽게 수면 아래로 내려 보내다가 채취기가 바닥에 닿아 줄의 장력이 감소하면 아래 날(jaws)이 닫히도록 되어 있다. 부드러운 펄층이 두터운 경우에는 깊이 빠져 들어가기 때문에 사용하기 어렵다. 원래의 모델은 무게가 무겁고 커서 윈치 등이 필요하지만 소형의 포나 그랩(그림 1의 오른쪽)은 윈치 없이 내리고 올릴 수 있다.

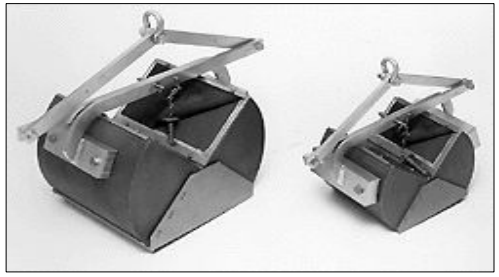


그림 1. 포나 그랩과 소형 포나 그랩

3.2.2 에크만 그랩(ekman grab)

물의 흐름이 거의 없는 곳에서 채취가 잘되는 채취기로서, 채취기를 바닥 퇴적물 위에 내린 후 메신저를 투하하면 장방형 상자의 밑판이 닫히도록 설계되었다. 바닥이 모래질인 곳에서는 사용하기 어렵다. 채집면적이 좁고 조류가 센 곳에서는 바닥에 안정시키기 어렵지만, 가벼워 휴대가 용이하며 작은 배에서 손쉽게 사용할 수 있다(그림 2).

3.2.3 삽, 모종삽, 스쿱

얕은 곳에서 퇴적물을 뜨거나 시료를 혼합할 때 이용할 수 있는 도구로서, 스텐레스 재질의 모종삽(trowel), 스쿱(scoop) 등이 있다(그림 3).

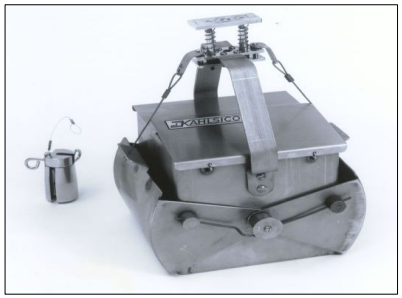


그림 2. 에크만 그랩

그림 3. 스쿱과 모종삽

4.0 시약 및 표준용액

"내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취

5.1.1 시료채취지점을 정확히 찾는다.

5.1.2 시료채취 가능성을 점검한다.

5.1.2.1 시료채취기의 사용이 가능한가?

5.1.2.2 퇴적물이 있는가?

5.1.3 하천의 경우 하폭에 따라 시료채취 수를 결정한다.

5.1.4 시료채취기를 현장의 물로 세척한다.

5.1.5 교량 및 배에서 채취할 경우 충분한 길이의 밧줄을 준비한다.

5.1.6 밧줄이 엉기지 않게 바닥에 줄을 역으로 풀어놓는다.

5.1.7 다른 쪽 끝을 교각 및 배에 묶어 시료채취기의 분실에 대비한다.

5.1.8 채취기를 던지기 전 줄을 잡고 있거나 밟고 있으면 위험할 수 있으므로 주의한다.

5.1.9 채취기를 던져 시료를 채취한다.

5.1.10 시료의 교란상태를 확인하고 기록한다. 퇴적물의 색깔, 냄새, 층리 구조 등의 특징을 기록한다(부록 10.0 표 2).

5.1.11 채취기 벽면에 닿아 있지 않은 부분에서 휘발성 유기화합물 분석용 시료를 가장 먼저 떠서 4개의 바이알에 순차적으로 옮긴다. 플라스틱, 나무, 생물, 돌, 왕모래 등이 포함되지 않도록 한다(5.2.2 참조).

5.1.12 휘발성 유기화합물 분석용 시료 이외의 시료 확보를 위해 채취기 벽면에 닿아 있지 않은 나머지 부분을 스테인리스강 모종삽으로 떠서 가능한 한 전부 스테인리스강 받침접시에 옮긴 후 플라스틱, 나무, 생물, 돌, 왕모래 등을 제거한다.

5.1.13 스테인리스강 받침접시에 옮겨 담은 시료를 스테인리스강 모종삽으로 잘 혼합한 후 항목별 부시료를 취하여 용기에 담는다(5.2.1 참조). 측정항목에 따라 적절한 용기를 사용하여 충분한 양을 담는다(부록 10.0 표 1). 시료를 담은 후 뚜껑을 꼭 닫아 시료의 운반과 이동 도중 수분이 유실되지 않도록 한다.

5.1.14 시료명을 시료용기(라벨)에 적는다. 유성펜을 사용한다.

5.1.15 아이스박스에 넣는다.

5.1.16 현장측정 항목(수심, 수온, 용존산소, pH, 전기전도도, 탁도, 투명도)을 측정한다(부록 10.0 표 2).

5.1.17 현장을 촬영하고, 정확한 위치를 GPS의 경위도 및 수치좌표(TM좌표)를 이용하여 기록한다(부록 10.0 표 2).

5.2 관리

5.2.1 주의 사항

5.2.1.1 금속

시료의 채취나 보관 중 구리, 납 등의 금속, 활석 가루, 소다 유리, 휴지, 도금하였거나 페인트로 칠해진 면 등과의 접촉을 피하고, 시료와 접촉하는 작업자는 니트릴 비닐장갑을 착용하고 작업한다.

5.2.1.2 휘발성 유기화합물, 다환 방향족 탄화수소

시료채취과정에서 선박의 배기가스에 의한 오염을 방지하기 위하여 선박의 시동을 끄고 시료채취 작업 중에는 담배를 피우지 않아야 한다.

5.2.2 휘발성 유기화합물 부시료채취방법

5.2.2.1 시료용기

5.2.2.1.1 5 mL의 정제수에 1 g 이황산나트륨(sodium bisulfate, $NaHSO_4$, 120.06)을 녹여 입구가 큰 40 mL 휘발성 유기화합물 분석용 바이알(VOA 바이알)에 넣은 후 각각의 바이알 무게를 재고 반드시 유성 필기구로 그 무게를 바이알에 기록한다.

5.2.2.1.2 퇴적물의 함수율 측정용 시료 용기(부록 10.0 표 1)도 따로 준비한다(VOCs 측정결과를 건중량 단위로 환산하기 위해 필요).

5.2.2.1.3 채취할 지점수 4 배만큼의 바이알을 준비한다.

5.2.2.1.4 이동 중 병이 깨지지 않도록 랙에 바이알을 넣거나 바이알 사이에 완충재를 넣는다.

5.2.2.2 시료채취 준비

5.2.2.2.1 채취기로부터 바로 퇴적물 약 5 g을 전용 숟가락으로 떠서 미리 준비한 40 mL VOA 바이알에 넣고 밀봉 후, 이황산나트륨용액이 잘 스며들도록 가볍게 흔든다.

5.2.2.2.2 시료명을 시료용기(라벨)에 적는다.

5.2.2.2.3 이동 중 병이 깨지지 않도록 랙에 바이알을 넣거나 바이알 사이에 완충재를 넣는다.

5.2.2.2.4 아이스박스에 넣는다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 현장측정

7.1.1 수심

7.1.1.1 선박에서 측정

휴대용 또는 선박용 수심측정기를 사용할 수 없는 경우, 시료채취 기구를 수직으로 하천이나 호소 바닥까지 내리고 물 표면에 닿은 줄의 눈금(미리 일정 간격으로 표시된 것)을 읽는다.

7.1.1.2 다리에서 측정

시료채취 기구를 이용하여 다리에서 물 표면까지의 거리를 우선 측정한다. 시료채취 기구를 수직으로 바닥까지 내리고 다리에서 줄의 눈금을 읽는다. 다리에서 물 표면까지의 거리를 뺀 값을 수심으로 한다.

7.1.2 퇴적물 채취 지점의 기본 수질

퇴적물 시료채취 시 현장의 수질(수심, 수온, 전기전도도, 용존산소, pH, 탁도, 호소는 투명도 추가)을 수질오염공정시험기준에 따른 방법으로 측정하고 수질측정망 운영계획에 따른 방법으로 정도관리 한다.

7.2 분석용 시료의 준비

7.2.1 함수율, 완전연소가능량, 입도, 화학적 산소요구량 분석용 시료

7.2.1.1 플라스틱, 나무, 생물, 돌, 왕모래 등이 포함되지 않도록 채취한 시료 전량을 스테인리스강 수저로 고루 섞은 다음 체(체눈 크기 2 mm)로 걸러 적당량을 취한다.

7.2.1.2 2000 rpm으로 20분간 원심분리 한 다음 상층액을 버리고 잔유물을 10분간 혼합하여 분석용 시료로 한다.

7.2.1.3 화학적 산소요구량 분석용 시료를 분취할 때 함수율 측정용 시료도 분취하여 함수율을 병행하여 측정한다.

7.2.2 총유기탄소, 총질소, 총인, 수용성인, 폴리클로리네이티드바이페닐(PCBs), 다환 방향족 탄화수소(PAHs), 유기염소계 농약(DDTs) 분석용 시료

7.2.2.1 플라스틱, 나무, 생물, 돌, 왕모래 등이 포함되지 않도록 채취한 시료 전량을 스테인리스강 수저로 고루 섞은 다음 동결건조기를 사용하여 건조시킨다. 또는 파이렉스 유리 받침접시에 시료를 고르게 담아서 직사광선이 닿지 않고 통풍이 잘 되는 장소에서 말린다.

7.2.2.2 건조된 시료를 깨끗한 막자사발(유리, 석영, 마노제)을 이용하여 가볍게 눌러 부수어 2 mm 체를 통과시킨다.

7.2.2.3 2 mm 체를 통과한 시료를 고르게 혼합하여 일부를 곱게 분쇄한 후 체(체눈 크기 0.1 mm)를 통과시킨다. 일부 취한 시료의 80 % 이상이 체를 빠져나오도록 분쇄와 체질을 반복한 다음, 체를 빠져나온 시료만 모아서 분석용 시료로 한다.

8.0 결과보고

"내용 없음"

9.0 참고자료

9.1 국토해양부, 해양환경공정시험기준, 2010.

9.2 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(Ⅲ), 2010.

9.3 US EPA, Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses Technical Manual. Report No 823B01002, (2001).

9.4 環境廳水質保全局水質管理課編 改訂版 低質調査方法とその解說, 環境測定分析協會發行. 丸善. 東京. 日本, 1988.

9.5 Department of Ecology, Sediment SAP Sampling and Analysis Plan Appendix.
Guidance on the Development of Sediment Sampling and Analysis Plans Meeting the Requirements of the Sediment Management Standards (Chapter 173-204 WAC)
Ecology Publication No. 03-09-043, (2008)

10.0 부록

표 1. 시료량 및 보관조건

항목	권장용기량(mL)	용기 재질	보관조건	권장보존기간*
입도	250	플라스틱	4 ℃ 냉장	6개월
COD_{sed}, TOC, TN, TP, SRP	100	플라스틱/유리	냉동(권장) 또는 4 ℃ 냉장	냉동 시 6개월
함수율, 완전연소가능량	100	플라스틱	냉동(권장) 또는 4 ℃ 냉장	냉동 시 6개월
PCBs, PAHs, DDTs	500	갈색유리 (PTFE 격막 마개)	냉동(권장) 또는 4 ℃ 냉장	냉동 시 1년
VOCs	5 g(바이알당), 시료당 바이알 4개	헤드스페이스 바이알(40ml)	4 ℃ 냉장	7일

* 냉장 보관한 시료와 추출한 시료의 경우 수질오염공정시험방법의 ES 04130.1 표 1. 시료의 보존방법의 권장보존기간을 적용한다.

표 2. 퇴적물 시료채취 현장기록부

일 시	년 월 일 (00:00~00:00)		지 점 명			
지 점	(소재지)				지점 번호	
좌 표	N		E		수심:	
참가자						
기록자						
채취자						
현장 측정 항목	수심 (m)	수온 (℃)	용존산소 (㎎/L)	pH	전기전도도 (μShs/cm, 25℃)	투명도 (m)

1. 주변환경 : (도시, 농경지, 산림, 위락지, 광산, 기타)
2. 퇴적물의 색깔 :
3. 표면상태 : (ooze 유무, 두께, 색깔)
4. 냄새 : (황화 수소냄새, 쉰 냄새)
5. 층리발달정도 : (잘 발달, 거의 없음, 없음)
6. 조직 : (자갈질, 모래질, 실트질, 뻘질)
7. 생물체 혹은 그 흔적 유무 : (나뭇잎, 나뭇가지, 실지렁이, 조개껍질, 굴, 저서생물의기어간 흔적)
8. 기타 특이 사항(녹조 유무, 홍수의 영향 등)
9. 시료채취기구
10. 시료채취 성공여부(혼합시료수)
11. 채취된 시료의 채택여부

첨부: 현장 및 시료 사진 각 1매 이상

수질오염공정시험기준 ES 04160.2

퇴적물 채취 및 금속 분석용 시료조제 2011

(Sampling for fine sediment and sample preparation for metal analysis)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 퇴적물 채취 및 금속 분석용 시료를 조제하기 위한 방법으로, 수면 아래 퇴적물을 여러 점 채취하여 혼합한 다음 비금속 재질로 제작된 체(체눈 크기 0.15 mm)로 거른다. 체를 통과한 퇴적물, 체거름에 사용한 물을 취하여, 건조시킨 후 0.063 mm 미만으로 분쇄하여 분석용 시료로 한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료채취기구의 재질은 측정하고자 하는 물질의 농도에 영향(흡착, 용해, 오염)을 미치지 않는 것으로 사용한다. 스테인리스강이라도 녹슬거나 흠집이 있는 것은 금속 측정용 시료채취에 사용하지 않는다.

1.3.2 퇴적물의 표층에 2차적으로 부화된(enriched) 철, 망간산화물과 부유성 오염물이 침전되어 있는 경우 걷어낸다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료채취 준비물

3.1.1 지도, 현장 사진

3.1.2 네비게이터 또는 GPS

3.1.3 현장측정용 기기(수심, 온도, 용존산소, pH 측정기, 전기전도도, 탁도, 투명도 측정용)

3.1.4 사진기

3.1.5 퇴적물 채취기(그랩, 스테인리스강 삽), 윈치(수동, 소형 전동)

3.1.6 부시료(subsample) 채취기구(스테인리스강 모종삽, 스테인리스강 숟가락, VOCs 시료 전용 숟가락)

3.1.7 스테인리스강 사각 받침접시

3.1.8 시료용기(부록 표 1), 랙, 완충재, 용기운반 상자

3.1.9 아이스박스, 드라이아이스, 아이스팩

3.1.10 현장기록부, 유성필기구, 방수 홀더

3.1.11 탈이온수(세척용, 바탕시험용)

3.1.12 아세톤, 노말-헥산

3.1.13 종이타올, 알루미늄호일

3.1.14 플라스틱봉투(시료용, 쓰레기용)

3.1.15 비닐장갑(투명한 PVC 장갑 짧은 것, 긴 것)

3.1.16 니트릴장갑(가루 날리지 않는 종류)

3.1.17 테이프(라벨용, 밀봉용) 및 자

3.1.18 밧줄(시료채취기용, 현장측정기용)

3.1.19 개인장구(장화, 몸통 장화, 우비)

3.1.20 안전장비(구명조끼, 장갑 등)

3.1.21 비금속 재질의 체(체눈 크기 0.15 mm인 것, 0.063 mm인 것)

3.1.22 플라스틱 받침통

3.2 퇴적물 채취기

퇴적물 채취기(bottom sampler)는 호수나 하천 바닥의 퇴적물을 채취할 때 사용되는 기구로 수심, 퇴적물의 조직(texture), 조류(algae)의 유무, 퇴적물층의 두께, 퇴적물 채취의 목적 등에 따라 다른 종류의 채취기가 사용된다. 일반적으로 사용하는 표층 채취기에는 포나 그랩(ponar grab), 에크만 그랩(ekman grab), 에크만-비르거 그랩(ekman-brige grab) 등이 많이 쓰인다. 그 밖에 심층 시료까지 채취하는 주상 채취기(core sampler)가 있다. 표층 퇴적물을 채취하는 경우에 많이 이용되는 채취기의 특징은 다음과 같다.

3.2.1 포나 그랩(ponar grab)

모래가 많은 지점에서도 채취가 잘되는 중력식 채취기로서, 조심스럽게 수면 아래로 내려 보내다가 채취기가 바닥에 닿아 줄의 장력이 감소하면 아래 날(jaws)이 닫히도록 되어있다. 부드러운 펄층이 두터운 경우에는 깊이 빠져 들어가기 때문에 사용하기 어렵다. 원래의 모델은 무게가 무겁고 커서 윈치 등이 필요하지만 소형의 포나 그랩(그림 1의 오른쪽)은 윈치 없이 내리고 올릴 수 있다.

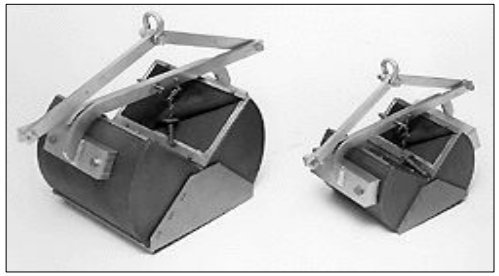


그림 1. 포나 그랩과 소형 포나 그랩

3.2.2 에크만 그랩(ekman grab)

물의 흐름이 거의 없는 곳에서 채취가 잘되는 채취기로서, 채취기를 바닥 퇴적물 위에 내린 후 메신저를 투하시키면 장방형 상자의 밑판이 닫히도록 설계되었다. 바닥이 모래질인 곳에서는 사용하기 어렵다. 채집면적이 좁고 조류가 센 곳에서는 바닥에 안정시키기 어렵지만, 가벼워 휴대가 용이하며 작은 배에서 손쉽게 사용할 수 있다(그림 2).

3.2.3 삽, 모종삽, 스쿱

얕은 곳에서 퇴적물을 뜨거나 시료를 혼합할 때 이용할 수 있는 도구로서, 스텐레스 재질의 모종삽(trowel), 스쿱(scoop) 등이 있다(그림 3).

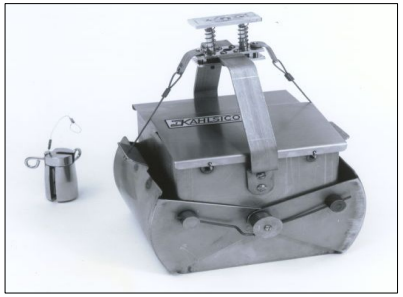


그림 2. 에크만 그랩

그림 3. 스쿱과 모종삽

4.0 시약 및 표준용액

"내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취

5.1.1 시료채취지점을 정확히 찾는다.

5.1.2 시료채취 가능성을 점검한다.

5.1.2.1 시료채취기의 사용이 가능한가?

5.1.2.2 퇴적물이 있는가?

5.1.3 하천의 경우 하폭에 따라 시료채취 수를 결정한다.

5.1.4 시료채취기를 현장의 물로 세척한다.

5.1.5 교량 및 배에서 채취할 경우 충분한 길이의 밧줄을 준비한다.

5.1.6 밧줄이 엉기지 않게 바닥에 줄을 역으로 풀어놓는다.

5.1.7 다른 쪽 끝을 교각 및 배에 묶어 시료채취기의 분실에 대비한다.

5.1.8 채취기를 던지기 전 줄을 잡고 있거나 밟고 있으면 위험할 수 있으므로 주의한다.

5.1.9 채취기를 던져 5점 이상의 시료를 채취한다. 채취한 시료를 일정 부피씩 넣고 고르게 혼합한다.

5.1.10 시료의 교란상태를 확인하고 기록한다. 퇴적물의 색깔, 냄새, 층리 구조 등의 특징을 기록한다(ES 04160.1 부록 10.0, 표 2).

5.1.11 깨끗한 플라스틱 받침통(체 밑면적보다 1.5배 이상의 크기)에 올려놓은 비금속 재질의 체(체눈 크기 0.15 mm)에 혼합시료와 하천수 약 300 mL를 붓고 체질한다.

5.1.12 플라스틱 통에 모인 시료가 10 g 이상이 될 때까지 혼합시료를 계속 체질하면 입자들이 처음에 비해 잘 빠져나가지 못하지만 물을 새로 붓는 것을 삼간다.

5.1.13 받침통에 있는 물과 세립퇴적물을 시료병으로 옮긴다.

5.1.14 남은 혼합시료 중 체(체눈 크기 2 mm)를 통과한 것을 1 kg 정도 취한다. 시료를 두겹의 비닐백에 넣고 새지 않게 봉한 후 냉장 또는 냉동 보관한다.

5.1.15 시료명을 유성펜을 사용하여 시료용기(라벨)에 적는다.

5.1.16 아이스박스에 넣는다.

5.1.17 현장측정 항목(수심, 수온, 용존산소, pH, 전기전도도, 탁도, 투명도)을 측정한다(ES 04160.1 부록 10.0 표 2).

5.1.18 현장을 촬영하고, 정확한 위치를 GPS의 경위도 및 수치좌표(TM좌표)를

이용하여 기록한다(ES 04160.1 부록 10.0 표 2).

5.1.19 받침통에 있는 물과 세립퇴적물을 담은 시료병은 냉장 보관하며, 흙탕물을 가라앉히거나 원심분리(2000 rpm, 10분) 한 다음 상층액을 버린다.

5.2 시료채취 시 주의사항

5.2.1 표준 체 사용

표준 체는 시료채취의 모든 지역에서 사용하기 때문에 오염에 유의해야 한다. 새로운 장소에 도착하면 깨끗한 물로 다시 한 번 표준 체를 헹구고 그곳에서 채집한 퇴적물로 한차례 체질한 다음 다시, 망을 깨끗이 청소한 뒤에 체질에 착수한다. 이때 처음 빠져나온 입자들 안에는 이전 장소에서 미처 제거되지 않았던 오염 물질이 포함되어 있을 가능성이 있으므로 사용하지 않는다.

5.2.2 금속

시료의 채취나 보관 중 구리, 납 등의 금속, 활석 가루, 소다 유리, 휴지, 도금하였거나 페인트로 칠해진 면 등과의 접촉을 피하고, 시료와 접촉하는 작업자는 니트릴 비닐장갑을 착용하고 작업한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 현장측정

7.1.1 수심

7.1.1.1 선박에서 측정

휴대용 또는 선박용 수심측정기를 사용할 수 없는 경우, 시료채취 기구를 수직으로 하천이나 호소 바닥까지 내리고 물 표면에 닿은 줄의 눈금(미리 일정간격으로 표시된 것)을 읽는다.

7.1.1.2 다리에서 측정

시료채취 기구를 이용하여 다리에서 물 표면까지의 거리를 우선 측정한다. 시료채취 기구를 수직으로 바닥까지 내리고 다리에서 줄의 눈금을 읽는다. 다리에서 물 표면까지의 거리를 뺀 값을 수심으로 한다.

7.1.2 퇴적물 채취 지점의 기본 수질

퇴적물 시료채취 시 현장의 수질(수심, 수온, 전기전도도, 용존산소, pH, 탁도, 호소는 탁도, 투명도 추가)을 수질오염공정시험기준에 따른 방법으로 측정하고 수질측정망 운영계획에 따른 방법으로 정도관리 한다.

7.2 분석용 시료의 준비

7.2.1 금속류 분석용 시료

7.2.1.1 시료병에 담긴 세립퇴적물을 덜어내기 전에 비금속 재질의 숟가락 등으로 철저히 혼합한다.

7.2.1.2 혼합한 시료를 동결건조기를 사용하여 건조시키거나 청정시설 내에서 풍건한다.

7.2.1.3 건조된 시료를 분취하여 깨끗한 막자사발(tissue grinder)(유리, 석영, 마노제 - 조직분쇄기)이나 밀그라인더를 이용하여 균질하게 분쇄하여 체(체눈 크기 0.063 mm)를 통과시킨다.

7.2.1.4 분쇄와 체질을 반복하여 시료 전량이 체를 빠져나오도록 한 것을 분석용 시료로 한다.

8.0 결과보고

"내용 없음"

9.0 참고자료

9.1 국토해양부, 해양환경공정시험기준, 2010.

9.2 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(Ⅲ), 2010.

9.3 US EPA, Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses Technical Manual. Report No 823B01002, (2001)

9.4 環境廳水質保全局水質管理課編 改訂版 低質調査方法とその解說, 環境測定分析協會發行. 丸善. 東京. 日本, 1988.

9.5 Department of Ecology, Sediment SAP Sampling and Analysis Plan Appendix.
Guidance on the Development of Sediment Sampling and Analysis Plans Meeting the Requirements of the Sediment Management Standards (Chapter 173-204 WAC)
Ecology Publication No. 03-09-043, (2008)

10.0 부록

표 1. 시료량 및 보관조건

항목	권장용기량(mL)	용기 재질	보관조건	권장보관기간
금속류(수은 제외)	250[1]	플라스틱/유리	4℃ 냉장	28 일
수은	250	플라스틱/유리	4℃ 냉장	6주

[1] 현장에서 세립 퇴적물만 분리, 채취하는 경우 10 g 이상으로 한다.

수질오염공정시험기준 ES 04301.1b

냄새

2014

(Odor)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속의 냄새를 측정하기 위하여 측정자의 후각을 이용하는 방법으로 시료를 정제수로 희석하면서 냄새가 느껴지지 않을 때까지 반복하여 희석배수를 수치화 한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

잔류염소 냄새는 측정에서 제외한다. 따라서 잔류염소가 존재하면 티오황산나트륨용액을 첨가하여 잔류염소를 제거한다.
[주 1] 티오황산나트륨용액 1 mL는 잔류염소 농도가 1 mg/L인 시료 500 mL의 잔류염소를 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 냄새역치 (TON, threshold odor number)

냄새를 감지할 수 있는 최대 희석배수를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유리기구류

유리기구류는 사용 직전에 새로 세척하여 사용한다. 먼저 냄새 없는 세제로 닦은 후 정제수로 닦아 사용한다. 고무 또는 플라스틱 재질의 마개는 사용하지 않는다.

3.2 항온수조 또는 항온판

시료의 온도를 ± 1 ℃로 일정하게 유지할 수 있는 수조 또는 열판을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 티오황산나트륨용액

정제수 약 800 mL에 티오황산나트륨·5수화물 (sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 248.18) 3.5 g을 녹인 후 정제수를 넣어 1 L로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 각각 200 mL, 50 mL, 12 mL, 2.8 mL의 시료를 취해서 4개의 500 mL 부피의 암갈색 삼각플라스크에 담고 무취 정제수를 넣어 200 mL로 맞춘 후 마개를 한다. 무취 정제수만 넣은 삼각플라스크는 비교 시료로 한다.

7.2 시료를 담은 삼각플라스크를 항온수조 또는 항온판에서 시험온도인 40 ℃ ~ 50 ℃까지 가열한다.

7.3 가열한 시료를 흔들어 섞고 무취 정제수 증기의 냄새를 맡고, 시료량이 적은 플라스크 순서대로 증기의 냄새를 맡는다. 냄새가 나는 최저 시료량을 결정한다. 측정시 시료량이 2.8 mL인 플라스크에서 냄새가 나는 경우 7.4의 방법으로 계속하며, 중간단계의 시료에서 냄새가 나는 경우, 최저 시료 부피를 표 2와 같이 희석하여 7.2와 같이 다시 측정한다.

7.4 시료의 2.8 mL 이하에서는 표 2에서 제시하는 희석 배수보다 더 희석하며 최대 시료 20 mL에 무취 정제수 200 mL까지 측정한다. 희석 배수율은 10배 단위로 희석하여 평가한다.

[주 2] 냄새 측정자는 너무 후각이 민감하거나, 둔감해서는 안 된다. 또한 측정자는 측정 전에 흡연을 하거나 음식을 섭취하면 안 되고, 로션, 향수, 진한 비누 등을 사용해서도 아니 된다. 감기나 냄새에 대한 알레르기 등이 없어야 한다. 미리 정해진 횟수를 측정한 측정자는 무취 공간에서 30분 이상 휴식을 취해야 한다.

[주 3] 냄새측정 실험실은 주위가 산만하지 않으며, 환기가 가능해야 한다. 필요하다면 활성탄 필터와 항온, 항습장치를 갖춘다.

[주 4] 냄새를 정확하게 측정하기 위하여 측정자는 5명 이상으로 한다.

[주 5] 시료 측정시 탁도, 색도 등이 있으면 온도 변화에 따라 냄새가 발생할 수 있으므로, 온도변화를 1 ℃ 이내로 유지한다. 또한 측정자가 시료에 대한 선입견을 갖지 않도록 어둡게 처리된 플라스크 또는 갈색플라스크를 사용한다.

8.0 결과보고

냄새 역치 (TON, threshold odor number)를 구하는 경우 사용한 시료의 부피와 냄새 없는 희석수의 부피를 사용하여 다음과 같이 계산한다.

$$냄새역치\ (TON) = \frac{A+B}{A} \qquad (식\ 1)$$

여기서, A : 시료 부피 (mL)

B : 무취 정제수 부피 (mL)

냄새가 있는지 없는지만 보고하는 경우에는 7.3에서 판단한 결과로 보고하고, 냄새 역치로 보고하는 경우에는 각 판정 요원의 냄새의 역치를 기하평균하여 결과로 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 2150, "Odor", (2005).

9.2 Guide to Method Flexibility and Approval of EPA Water Methods, EPA Number: 821D96004, EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 시료 부피에 따른 냄새한계강도(예)

200 mL중 시료 부피 (mL)	냄새역치 (TON)	200 mL 중 시료 부피 (mL)	냄새역치 (TON)
200	1.0	12.0	17
140	1.4	8.3	24
100	2.0	5.7	35
70	3.0	4.0	50
50	4.0	2.8	70
35	6.0	2.0	100
25	8.0	1.4	140
17	12.0	1.0	200

표 2. 감도에 따른 희석 농도

냄새가 감지된 최저 시료 부피 (mL)	200 mL에 대한 시료 희석 부피
200	200, 140, 100, 70, 50
50	50, 35, 25, 17, 12
12	12, 8.3, 5.7, 4.0, 2.8
2.8	반감 희석

표 3. 평가표 (예)

200 mL중 시료 부피 (mL)	35	0	17	0	25	12	50
판단	+	-	-	-	+	-	+

노말헥산 추출물질

2014

(n-Hexane Extractable Material)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물중에 비교적 휘발되지 않는 탄화수소, 탄화수소유도체, 그리스유상물질 및 광유류를 함유하고 있는 시료를 pH 4이하의 산성으로 하여 노말헥산층에 용해되는 물질을 노말헥산으로 추출하고 노말헥산을 증발시킨 잔류물의 무게로부터 구하는 방법이다. 다만, 광유류의 양을 시험하고자 할 경우에는 활성규산마그네슘(플로리실) 컬럼을 이용하여 동식물유지류를 흡착·제거하고 유출액을 같은 방법으로 구할 수 있다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.5 mg/L이다.

[주 1] 폐수 중의 비교적 휘발되지 않는 탄화수소, 탄화수소유도체, 그리스유상물질 및 광유류가 노말헥산층에 용해되는 성질을 이용한 방법으로 통상 유분의 성분별 선택적 정량이 곤란하다.

1.3 간섭물질

최종 무게 측정을 방해할 가능성이 있는 입자가 존재할 경우 0.45 μm 여과지로 여과한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 전기열판 또는 전기맨틀

80 ℃로 온도조절이 가능한 것을 사용한다.

3.2 증발용기

알루미늄박으로 만든 접시, 비커 또는 증류플라스크로서 부피가 50 mL ~ 250 mL인 것을 사용한다.

3.3 연결과 및 냉각관

├ 자형 연결관 및 리히비히 냉각관(증류플라스크를 사용한 경우)을 사용한다.

3.4 활성규산마그네슘 컬럼

안지름 약 10 mm, 길이, 약 150 mm의 콕이 부착된 유리관에 유리섬유(석영섬유)를 깔고 120 mm ~ 130 mm 높이로 활성규산마그네슘을 기포가 혼입되지 않도록 노말헥산과 함께 충전한다.
[주 2] 활성규산마그네슘 컬럼과 동등이상의 성능을 나타낼 수 있는 것을 사용할 수 있다.
[주 3] 활성규산마그네슘은 입경 150 μm ~ 250 μm로서 사용전에 노말헥산으로 씻고 150 ℃로 약 2시간 가열한 후 진공건조용기에서 식힌 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 노말헥산 (n-hexane, C_6H_{13}, 분자량 : 86.18)

4.2 메틸오렌지 (0.1 %)

메틸오렌지 (methyl orange, 4-[4-(Dimethylamino)phenylazo] benzenesulfonic acid, sodium salt, $(CH_3)_2NC_6H_4N=NC_6H_4SO_3Na$, 분자량 : 327.33) 0.1 g을 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 채운다.

4.3 무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)

4.4 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 50 mL를 정제수 50 mL에 넣어 혼합한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정확도 및 정밀도

6.1.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 동일한 농도의 표준물질(광유류)을 첨가한 4개 이상의 시료를 준비하고 7.0 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.1.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.1.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.2 내부정도관리 주기 및 목표

6.2.1 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한

다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

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

7.0 분석절차

7.1 총 노말헥산추출물질

7.1.1 시료적당량 (노말헥산 추출물질로서 5 mg ~ 200 mg 해당량)을 분별깔때기에 넣고 메틸오렌지용액 (0.1 %) 2방울 ~ 3방울을 넣고 황색이 적색으로 변할 때까지 염산(1 + 1)을 넣어 시료의 pH를 4이하로 조절한다.
[주 4] 노말헥산추출물질의 함량이 낮은 경우 (5 mg/L이하)에는 5 L용량 시료병에 시료 4 L를 채취하여 염화제이철용액 (염화제이철($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 30 g을 염산(1 + 11) 100 mL에 녹인 용액) 4 mL를 넣고 자석교반기로 교반하면서 탄산나트륨용액 (20 %)을 넣어 pH 7.9로 조절한다. 5분간 세게 교반한 다음 방치하여 침전물이 전체액량의 약 1/10이 되도록 침강하면 상층액을 조용히 흡인하여 버린다. 잔류 침전층에 염산(1 + 1)을 넣어 pH 약 1로 하여 침전물을 녹이고 이 용액을 분별깔때기에 옮겨 이하 시험방법에 따라 시험한다.

7.1.2 시료의 용기는 노말헥산 20 mL씩으로 2회 씻어서 씻은 액을 분별깔때기에 합하고 마개를 하여 2분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 노말헥산층을 분리한다.
[주 5] 추출시 에멀젼을 형성하여 액층이 분리되지 않거나 노말헥산층이 혼탁할 경우에는 분별깔때기안의 수층을 원래의 시료용기에 옮기고, 에멀젼층 또는 헥산층에 약 10 g의 염화나트륨 또는 황산암모늄을 넣어 환류냉각관(약 300 mm)을 부착하고 80 ℃ 물중탕 중에서 약 10분간 가열 분해한 다음 시험방법에 따라 시험한다.

7.1.3 수층에 한 번 더 시료용기를 씻은 노말헥산 20 mL를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 노말헥산층을 분리하여 앞의 노말헥산층과 합한다. 정제수 20 mL씩으로 수회 씻어준 다음 수층을 버리고 노말헥산층에 무수황산나트륨을 수분이 제거될 만큼 넣어 흔들어 섞고 수분을 제거한다.

7.1.4 분별깔때기의 꼭지부분에 건조여과지를 사용하여 여과한다. 노말헥산을 항량으로 하며 무게를 미리 단 증발용기에 넣고 분별깔때기에 노말헥산 소량을 넣어 씻어 준 다음 여과하여 증발용기에 합한다.

7.1.5 노말헥산 5 mL씩으로 여과지를 2회 씻어주고 씻은 액을 증발용기에 합한다.

7.1.6 증발용기가 알루미늄박으로 만든 접시 또는 비커일 경우에는 용기의 표면을 깨끗이 닦고, 80 ℃로 유지한 전기 열판 또는 전기맨틀에 넣어 노말헥산을 증발시킨다.

7.1.7 증류플라스크일 경우에는 U자형 연결관과 냉각관을 달아 전기열판 또는 전기맨틀의 온도를 80 ℃로 유지하면서 매 초당 한 방울의 속도로 증류한다. 증류 플라스크 안에 2 mL가 남을 때까지 증류한 다음, 냉각관의 상부로부터 질소가스를 넣어주어 증류플라스크안의 노말헥산을 완전히 증발시키고 증류플라스크를 분리하여 실온으로 냉각될 때까지 질소를 흘려보내어 노말헥산을 완전히 증발시킨다.

7.1.8 증발용기 외부의 습기를 깨끗이 닦고 (80 ± 5) ℃의 건조기 중에 30분간 건조하고 실리카겔 데시케이터에 넣어 정확히 30분간 방치하여 냉각한 후 무게를 단다.

7.1.9 따로 시험에 사용된 노말헥산 전량을 미리 항량으로 하여 무게를 단 증발용기에 넣어, 시료와 같이 조작하여 노말헥산을 날려 보내어 바탕시험을 행하고 보정한다.

7.2 총 노말헥산추출물질 중 광유류

7.2.1 총 노말헥산추출물질의 무게를 측정한 증발용기 중에 노말헥산 20 mL ~ 30 mL를 넣고 가온하여 녹이고 100 mL 부피플라스크에 옮기고 증발용기에 잔류물이 남지 않도록 다시 20 mL ~ 30 mL의 노말헥산으로 녹여 이를 앞의 100 mL 부피플라스크에 합한다.
[주 6] 노말헥산추출물질 중에 동식물유지류 등의 극성물질 약 200 mg 이상을 함유할 경우에는 용량 100 mL 이상의 용기를 사용하여 200 mg 이하에서와 같이 조

제한다.

[주 7] 잔류물 중에 염류가 잔류할 경우에는 유리막대 등으로 잔류물을 잘게 분쇄하고 노말헥산을 가해 노말헥산추출물질을 용출시킨다.

7.2.2 헥산 10 mL씩으로 증발용기를 2회 ~ 3회 씻고, 씻은 액을 전량 100 mL 부피플라스크에 합한 다음 노말헥산으로 표선을 맞춘다.

7.2.3 이 노말헥산용액 전량을 1.2 mL/분의 속도로 활성규산마그네슘 컬럼을 통과시킨다. 처음의 유출액 약 20 mL는 버리고 그 다음 유출액 50 mL를 증류플라스크에 넣어 앞의 방법과 같은 방법으로 시험한다. 따로 시험에 사용된 노말헥산 50 mL를 증류플라스크에 넣어 시료와 같은 방법으로 조작하여 바탕시험을 행하고 보정한다.

[주 8] 비휘발성탄화수소의 유출점은 활성규산마그네슘의 입도와 결합 등에 따라 다소 다를 수 있으므로 미리 확인하여두면 좋다.

7.3 총 노말헥산추출물질 중 동·식물 유지류

노말헥산추출물질 중 동·식물유지류의 양은 총노말헥산추출물질의 양에서 노말헥산추출물질 중 광유류의 양의 차로 구한다.

8.0 결과보고

8.1 노말헥산추출물질

$$총노말헥산추출물질\ (mg/L) = (a - b) \times \frac{1{,}000}{V} \qquad (식\ 1)$$

여기서, a : 시험전후의 증발용기의 무게 (mg)
b : 바탕시험 전후의 증발용기의 무게 (mg)
V : 시료의 양 (mL)

8.2 노말헥산추출물질 중 광유류

$$총\ 노말헥산추출물질\ 중\ 광유류\ (mg/L) = (a - b) \times \frac{100}{50} \times \frac{1000}{V} \qquad (식\ 2)$$

여기서, a : 유출액 중의 노말헥산추출물질의 무게 (mg)
b : 바탕시험에 의한 잔류물의 무게 (mg)
V : 시료의 양 (mL)

8.3 노말헥산추출물질 중 동·식물유지류

$$총\ 노말헥산추출물질\ 중\ 동·식물유지류\ (mg/L) = a - b \qquad (식\ 3)$$

여기서, a : 총 노말헥산추출물질의 양 (mg/L)
b : 총 노말헥산추출물질 중 광유류의 양 (mg/L)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 1664, "Oil and Grease and Non-polar Material Using Solvent Extraction and Gravimetry", EPA, (1999).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 5520, "Oil and Grease", (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.5 mg/L
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04303.1b

부유물질

2014

(Suspended Solids)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 미리 무게를 단 유리섬유여과지 (GF/C)를 여과장치에 부착하여 일정량의 시료를 여과시킨 다음 항량으로 건조하여 무게를 달아 여과 전·후의 유리섬유 여과지의 무게차를 산출하여 부유물질의 양을 구하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 나무 조각, 큰 모래입자 등과 같은 큰 입자들은 부유물질 측정에 방해를 주며, 이 경우 직경 2 mm 금속망에 먼저 통과시킨 후 분석을 실시한다.

1.3.2 증발잔류물이 1,000 mg/L 이상인 경우의 해수, 공장폐수 등은 특별히 취급하지 않을 경우, 높은 부유물질 값을 나타낼 수 있다. 이 경우 여과지를 여러 번 세척한다.

1.3.3 철 또는 칼슘이 높은 시료는 금속 침전이 발생하며 부유물질 측정에 영향을 줄 수 있다.

1.3.4 유지 (oil) 및 혼합되지 않는 유기물도 여과지에 남아 부유물질 측정값을 높게 할 수 있다.

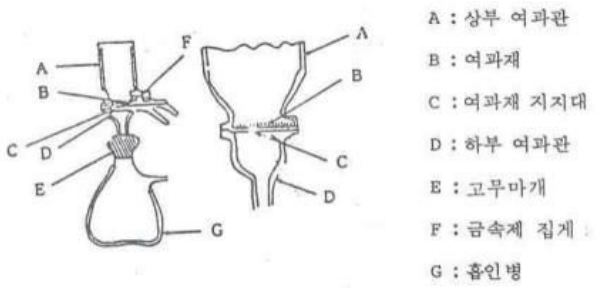
2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 여과장치

그림 1. 여과장치



3.2 유리섬유여과지 (GF/C)

유리섬유여과지 (GF/C)또는 이와 동등한 규격으로 지름 47 mm의 것을 사용한다.

3.3 건조기

105 ℃ ~ 110 ℃에서 건조할 수 있는 건조장치를 사용한다.

3.4 데시케이터

수분함유에 따라 흡습제가 색변화를 나타내거나 수분함량을 표시할 수 있는 데시케이터를 사용한다.

3.5 시계접시

시계접시 또는 알루미늄 호일 접시로 유리섬유여과지 (GF/C)를 담아 건조할 수 있어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 다이크롬산칼륨 · 황산용액

다이크름산칼륨 (potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$, 분자량 : 294.18) 200 g을 정제수 100 mL에 녹이고 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 1,500 mL를 서서히 넣어 흔들어 섞는다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 유리섬유여과지 (GF/C)를 여과장치에 부착하여 미리 정제수 20 mL씩으로 3회 흡인 여과하여 씻은 다음 시계접시 또는 알루미늄 호일 접시 위에 놓고 105 ℃ ~ 110 ℃의 건조기 안에서 2시간 건조시켜 데시케이터에 넣어 방치하고 냉각한 다음 항량하여 무게를 정밀히 달고, 여과장치에 부착시킨다.

7.2 시료 적당량 (건조 후 부유물질로써 2 mg 이상)을 여과장치에 주입하면서 흡입 여과한다.

[주 1] 사용한 여과장치의 하부여과재를 다이크롬산칼륨 · 황산용액에 넣어 침전물을 녹인 다음 정제수로 씻어준다

7.3 시료 용기 및 여과장치의 기벽에 붙어있는 부착물질을 소량의 정제수로 유리섬유여과지에 씻어 내린 다음 즉시 여지상의 잔류물을 정제수 10 mL씩 3회 씻어주고 약 3분 동안 계속하여 흡입 여과한다.

[주 2] 용존성 염류가 다량 함유되어 있는 시료의 경우에는 흡입장치를 끈 상태에서 정제수를 여지 위에 부은 뒤 흡입여과하는 것을 반복하여 충분히 세척한다.

7.4 유리섬유여과지를 핀셋으로 주의하면서 여과장치에서 끄집어내어 시계접시 또는 알루미늄 호일 접시 위에 놓고 105 ℃ ~ 110 ℃의 건조기 안에서 2시간 건조시켜 데시케이터에 넣어 방치하고 냉각한 다음 항량으로 하여 무게를 정밀히 단다.

8.0 결과보고

여과 전후의 유리섬유여지 무게의 차를 구하여 부유물질의 양으로 한다.

$$부유물질(mg/L) = (b-a) \times \frac{1,000}{V} \quad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 시료 여과 전의 유리섬유여지 무게 (mg)
b : 시료 여과 후의 유리섬유여지 무게 (mg)
v : 시료의 양 (mL)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 160.2, "Non-Filterable Gravimetric, Dried at 103-105 ℃", EPA, (1971).

9.2 DIN EN 872, "Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fiber filters", DIN, (2005).

9.3 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 2540, "SOLID", (2005).

9.4 JIS K 0102 "부유물질"

10.0 부록

"내용 없음"

색도
(Color)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 색도를 측정하기 위하여 시각적으로 눈에 보이는 색상에 관계없이 단순 색도차 또는 단일 색도차를 계산하는데 아담스-니컬슨 (Adams-Nickerson)의 색도공식을 근거로 하고 있다. 예를 들면, 육안적으로 두개의 서로 다른 색상을 가진 A, B가 무색으로부터 같은 정도로 색도가 있다고 판정되면, 이들의 색도값 (ADMI 값 : American dye manufacturers institute)도 같게 된다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

근본적인 간섭은 적용 파장에서 콜로이드 물질 및 부유 물질의 존재로 빛이 흡수 혹은 분산 되면서 일어난다.

2.0 용어정의

2.1 아담스-니컬슨 (Adams-Nickerson)의 색도공식

육안으로 두개의 서로 다른 색상을 가진 A, B가 무색으로부터 같은 정도로 색도가 있다고 판정되면, 이들의 색도값 (ADMI의 기준 : American dye manufacturers

institute)도 같게 된다. 이 방법은 백금-코발트 표준물질과 아주 다른 색상의 폐·하수에서 뿐만 아니라 표준물질과 비슷한 색상의 폐·하수에도 적용할 수 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 여과장치

지름이 22 mm 또는 47 mm이고 공극이 0.45 μm인 셀룰로오스 필터 또는 유리섬유 필터를 사용한다. 여과장치는 유리, 스텐인레스강 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 색도 표준원액 (500 CU)

1,000 mL 부피플라스크에 적당량의 정제수를 넣고 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.50, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 100 mL를 넣은 다음, 육염화백금칼륨 (potassium chloroplatinate, K_2PtCl_6, 분자량 : 486.01) 1.246 g과 염화코발트·6수화물 (cobaltous chloride, $COCl2 \cdot 6H_2O$, 분자량 : 237.93) 1 g을 넣어 녹인다. 정제수를 채워 1 L로 한다. 제조된 표준원액은 1개월 동안 보관 가능하다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 전처리

모든 시료는 여과한다. 단 최초 시료 50 mL는 여과하여 버린 후, 추가로 50 mL를 여과하여 측정한다.

7.2 분석방법

7.2.1 여과한 정제수를 10 mm (250도 이하인 경우 50 mm) 흡수셀에 담아 영점을 맞춘다.

7.2.2 미리 유리기구용 세제와 정제수로 잘 씻어준 10 mm (250 이하인 경우 50 mm) 흡수셀을 여과한 시료로 2회 씻어 준다음 시료용액을 채운다

7.2.3 흡수셀의 표면을 깨끗이 닦은 다음, 정제수를 바탕시험액으로 하여 10분할법의 선정 파장 표 1의 각 파장 (nm)에서 시료용액의 투과율(%)을 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

색도 표준원액을 10.0 mL, 20.0 mL, 30.0 mL, 40.0 mL 및 50.0 mL를 각각 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 정확히 100 mL씩으로 하여 7.2 분석방법과 같이 흡수셀에 옮기고 10분할법의 선정파장표의 각 파장(nm)에서 각 농도별 색도 표준용액의 투과율 (%)을 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 색도계산

8.1.1 각 파장에서의 X. Y. Z의 투과율 (%)을 측정하고, X. Y. Z의 보정계수를 사용하여 다음과 같이 X. Y. Z의 값을 구한다.

$$X = 0.09806 \sum X_i$$
$$Y = 0.10000 \sum Y_i \quad \text{(식 1)}$$
$$Z = 0.11814 \sum Z_i$$

8.1.2 이때 X, Y, Z의 값을 표준용액인 경우 X_R, Y_R, Z_R로 시료용액의 경우는 X_S, Y_S, Z_S 으로 표시하고, 다만 바탕시험액의 값은

X_C = 98.06

Y_C = 100.00

Z_C = 118.14 로 일정한 값을 갖는다.

8.1.3 X_R, Y_R, Z_R, X_S, Y_S, Z_S. X_C, Y_C, Z_C로부터 표 3 [색도계산양식표]를 사용하여 이에 대응하는 V_{XR}, V_{YR}, V_{ZR}, V_{XS}, V_{YS}, V_{ZS}, V_{XC}, V_{YC}, V_{ZC} 값을 각각 구한다.

8.1.4 다음 식에 의해 각 표준액의 색차값 (DE)을 계산한다.

$$DE = (0.23\triangle V_Y)^2 + [\triangle(V_X - V_Y)]^2 + [0.4\triangle(V_Y - V_Z)^2]^{1/2} \quad \text{(식 2)}$$

다만, $V_Y = V_{YR} - V_{YC}$이므로

$\triangle(V_X - V_V) = (V_{XR} - V_{YR}) - (V_{XC} - V_{YC})$

$\triangle(V_Y - V_Z) = (V_{YR} - VZR) - (VYC - VZC)$

8.1.5 위 식에 의해 구해진 각 표준액의 색차값 (DE)으로부터 각 표준액의 보정계수(Fn)를 구하고 전체 평균값을 표준액의 보정계수 (F)로 한다.

$$Fn = \frac{(CU)n \cdot (b)}{(DE)n} \quad \text{(식 3)}$$

여기서, $F = F1 + F2 + F3 + \cdots\cdots\cdots\cdots + Fn) / n$

(CU)n : 표준액의 색도

(DE)n : 표준액의 색차값

b : 흡수셀의 층장 (cm)

8.1.6 시료의 색차값 (DE)을 8.1.2와 같은 방법으로 구한다.

다만, $V_Y = V_{YS} - V_{YC}$ 이므로

$\triangle(V_X - Y_V) = (V_{XS} - V_{YS}) - (V_{XC} - V_{YC})$

$\triangle(V_Y - Y_Z) = (V_{YS} - V_{ZS}) - (V_{YC} - V_{ZC})$

여기서 구하여진 시료의 색차값(DE)을 사용하여 아래식에 따라 색도 값을 계산한다.

$$색도(도) = \frac{(F) \cdot (DE)}{b} \quad \text{(식 4)}$$

여기서, F : 표준액의 보정계수

DE : 시료의 색차값

b : 흡수셀의 길이 (cm)

[주 1] 시료용액의 색도가 250도 이하인 경우에는 흡수셀의 층장이 5 cm인 것을 사용한다.

[주 2] 색도를 계산할 때에는 표 3의 색도 계산양식을 이용하면 편리하다.

8.1.7 측정결과는 정수로 나타내며, 측정단위는 '도'로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 2120, "Color", (2005).

10.0 부록

표 1. 10분할법의 선정 파장

(단위 : nm)

	X	Y	Z
1	435.5	489.5	422.2
2	461.2	515.2	432.0
3	544.3	529.8	438.6
4	564.1	541.4	444.4
5	577.4	551.8	450.1
6	588.7	561.9	455.9
7	599.6	572.5	462.0
8	610.9	584.8	468.7
9	624.2	600.8	477.7
10	645.9	627.3	495.2

표 2. 10분할법의 보정계수

X	Y	Z
0.09806	0.10000	0.11814

표 3. 색도 계산 양식

3자극치	V_x	V_y	V_z	(V_x-V_y)	(V_y-V_z)
Xc = 98.06	9.902				
Yc = 100.00		9.902		0.000	
Zc = 118.14			9.903		-0.001
$X_S(X_R)$=					
$Y_S(Y_R)$=					
$Z_S(Z_R)$=					

(1) $\triangle V_y$ =

(2) $0.23\triangle V_y$ = $(0.23\triangle V_y)^2$=

(3) $\triangle(V_x-V_y)$= $\{\triangle(V_x-V_y)\}^2$=

(4) $\triangle(V_y-V_z)$=

(5) $0.4\triangle(V_y-V_z)$ = $\{0.4\triangle(V_y-V_z)\}^2$=

(6) 합계 =

(7)

DE = $\sqrt{\text{합계}}=\sqrt{\quad}$ =

보정계수(F) =

셀의 층장 cm(b) =

(8) 색도(도) = $F\frac{DE}{b}$ = $\frac{(\quad)\times(\quad)}{(\quad)}$ =XYZ → V_X V_Y V_Z

표 4. 색도 계산 양식

XYZ	V_x	V_y	V_z	XYZ	V_x	V_y	V_z
0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.29	0.2510	0.2459	0.2074
0.01	0.0084	0.0082	0.0069	0.30	0.2598	0.2546	0.2147
0.02	0.0167	0.0164	0.0139	0.31	0.2687	0.2633	0.2220
0.03	0.0252	0.0247	0.0209	0.32	0.2776	0.2720	0.2294
0.04	0.0336	0.0329	0.0279	0.33	0.2865	0.2807	0.2367
0.05	0.0421	0.0412	0.0349	0.34	0.2954	0.2895	0.2441
0.06	0.0505	0.0495	0.0419	0.35	0.3043	0.2982	0.2514
0.07	0.0591	0.0579	0.0489	0.36	0.3132	0.3069	0.2588
0.08	0.0676	0.0662	0.0560	0.37	0.3221	0.3157	0.2662
0.09	0.0761	0.0746	0.0631	0.38	0.3310	0.3244	0.2736
0.10	0.0847	0.0830	0.0702	0.39	0.3399	0.3331	0.2809
0.11	0.0933	0.0915	0.0773	0.40	0.3489	0.3419	0.2883
0.12	0.1019	0.0999	0.0844	0.41	0.3578	0.3506	0.2957
0.13	0.1106	0.1084	0.0915	0.42	0.3667	0.3593	0.3031
0.14	0.1192	0.1168	0.0987	0.43	0.3756	0.3681	0.3105
0.15	0.1279	0.1253	0.1058	0.44	0.3845	0.3768	0.3179
0.16	0.1366	0.1339	0.1130	0.45	0.3934	0.3855	0.3253
0.17	0.1453	0.1424	0.1202	0.46	0.4023	0.3943	0.3327
0.18	0.1540	0.1510	0.1274	0.47	0.4112	0.4030	0.3401
0.19	0.1628	0.1595	0.1346	0.48	0.4201	0.4117	0.3475
0.20	0.1715	0.1681	0.1418	0.49	0.4289	0.4204	0.3549
0.21	0.1803	0.1767	0.1491	0.50	0.4378	0.4291	0.3623
0.22	0.1891	0.1853	0.1563	0.51	0.4467	0.4378	0.3697
0.23	0.1979	0.1939	0.1636	0.52	0.4555	0.4465	0.3771
0.24	0.2067	0.2026	0.1709	0.53	0.4644	0.4552	0.3845
0.25	0.2156	0.2112	0.1782	0.54	0.4732	0.4638	0.3919
0.26	0.2244	0.2199	0.1854	0.55	0.4820	0.4725	0.3992
0.27	0.2332	0.2286	0.1927	0.56	0.4908	0.4812	0.4066
0.28	0.2421	0.2372	0.2001	0.57	0.4996	0.4898	0.4140

(표 계속)

XYZ	V_x	V_y	V_z	XYZ	V_x	V_y	V_z
0.58	0.5084	0.4984	0.4214	0.89	0.7714	0.7572	0.6457
0.59	0.5172	0.5070	0.4287	0.90	0.7795	0.7652	0.6528
0.60	0.5259	0.5156	0.4361	0.91	0.7876	0.7732	0.6598
0.61	0.5347	0.5242	0.4435	0.92	0.7957	0.7811	0.6668
0.62	0.5434	0.5328	0.4508	0.93	0.8037	0.7890	0.6738
0.63	0.5521	0.5414	0.4582	0.94	0.8117	0.7969	0.6808
0.64	0.5608	0.5499	0.4655	0.95	0.8197	0.8048	0.6878
0.65	0.5695	0.5584	0.4728	0.96	0.8276	0.8126	0.6947
0.66	0.5782	0.5670	0.4802	0.97	0.8355	0.8204	0.7016
0.67	0.5868	0.5754	0.4875	0.98	0.8434	0.8282	0.7086
0.68	0.5954	0.5839	0.4948	0.99	0.8513	0.8360	0.7154
0.69	0.6040	0.5924	0.5021	1.00	0.8591	0.8437	0.7223
0.70	0.6126	0.6008	0.5094	1.01	0.8669	0.8514	0.7292
0.71	0.6212	0.6093	0.5167	1.02	0.8747	0.8591	0.7360
0.72	0.6297	0.6177	0.5239	1.03	0.8824	0.8668	0.7429
0.73	0.6382	0.6260	0.5312	1.04	0.8902	0.8744	0.7497
0.74	0.6467	0.6344	0.5384	1.05	0.8979	0.8820	0.7565
0.75	0.6552	0.6427	0.5457	1.06	0.9055	0.8896	0.7632
0.76	0.6637	0.6511	0.5529	1.07	0.9132	0.8971	0.7700
0.77	0.6721	0.6594	0.5601	1.08	0.9208	0.9046	0.7767
0.78	0.6805	0.6676	0.5673	1.09	0.9284	0.9121	0.7834
0.79	0.6889	0.6759	0.5745	1.10	0.9359	0.9196	0.7901
0.80	0.6973	0.6841	0.5817	1.11	0.9434	0.9270	0.7968
0.81	0.7056	0.6924	0.5889	1.12	0.9509	0.9344	0.8035
0.82	0.7139	0.7005	0.5960	1.13	0.9584	0.9418	0.8101
0.83	0.7222	0.7087	0.6032	1.14	0.9658	0.9492	0.8168
0.84	0.7305	0.7169	0.6103	1.15	0.9733	0.9565	0.8234
0.85	0.7387	0.7250	0.6174	1.16	0.9806	0.9638	0.8300
0.86	0.7469	0.7331	0.6245	1.17	0.9880	0.9711	0.8365
0.87	0.7551	0.7411	0.6316	1.18	0.9953	0.9783	0.8431
0.88	0.7633	0.7492	0.6387	1.19	1.0026	0.9855	0.8496

(표 계속)

XYZ	V_x	V_y	V_z	XYZ	V_x	V_y	V_z
1.20	1.0090	0.9927	0.8561	1.51	1.2218	1.2026	1.0483
1.21	1.0171	0.9999	0.8626	1.52	1.2282	1.2090	1.0542
1.22	1.0243	1.0070	0.8691	1.53	1.2346	1.2153	1.0601
1.23	1.0315	1.0142	0.8755	1.54	1.2410	1.2217	1.0659
1.24	1.0387	1.0212	0.8820	1.55	1.2473	1.2279	1.0718
1.25	1.0458	1.0283	0.8884	1.56	1.2536	1.2342	1.0776
1.26	1.0529	1.0353	0.8948	1.57	1.2599	1.2405	1.0834
1.27	1.0600	1.0423	0.9012	1.58	1.2662	1.2467	1.0891
1.28	1.0670	1.0493	0.9075	1.59	1.2724	1.2529	1.0949
1.29	1.0741	1.0563	0.9138	1.60	1.2787	1.2591	1.1006
1.30	1.0811	1.0632	0.9202	1.61	1.2849	1.2652	1.1064
1.31	1.0880	1.0701	0.9265	1.62	1.2911	1.2714	1.1121
1.32	1.0950	1.0770	0.9327	1.63	1.2972	1.2775	1.1178
1.33	1.1019	1.0838	0.9390	1.64	1.3033	1.2836	1.1234
1.34	1.1088	1.0906	0.9452	1.65	1.3095	1.2896	1.1291
1.35	1.1156	1.0974	0.9515	1.66	1.3155	1.2957	1.1347
1.36	1.1224	1.1042	0.9577	1.67	1.3216	1.3017	1.1403
1.37	1.1292	1.1109	0.9638	1.68	1.3277	1.3077	1.1459
1.38	1.1360	1.1176	0.9700	1.69	1.3337	1.3136	1.1515
1.39	1.1428	1.1243	0.9761	1.70	1.3397	1.3196	1.1570
1.40	1.1495	1.1310	0.9823	1.71	1.3456	1.3255	1.1626
1.41	1.1562	1.1376	0.9884	1.72	1.3516	1.3314	1.1681
1.42	1.1629	1.1442	0.9944	1.73	1.3575	1.3373	1.1736
1.43	1.1695	1.1508	1.0005	1.74	1.3634	1.3432	1.1791
1.44	1.1761	1.1574	1.0065	1.75	1.3693	1.3490	1.1845
1.45	1.1827	1.1639	1.0126	1.76	1.3752	1.3549	1.1900
1.46	1.1893	1.1704	1.0186	1.77	1.3810	1.3607	1.1954
1.47	1.1958	1.1769	1.0246	1.78	1.3869	1.3665	1.2008
1.48	1.2024	1.1834	1.0305	1.79	1.3927	1.3722	1.2062
1.49	1.2089	1.1898	1.0365	1.80	1.3985	1.3780	1.2116
1.50	1.2153	1.1962	1.0424	1.81	1.4042	1.3837	1.2170

(표 계속)

XYZ	V_x	V_y	V_z	XYZ	V_x	V_y	V_z
1.82	1.4100	1.3894	1.2223	2.13	1.5784	1.5567	1.3800
1.83	1.4157	1.3951	1.2277	2.14	1.5836	1.5619	1.3848
1.84	1.4214	1.4007	1.2330	2.15	1.5887	1.5670	1.3897
1.85	1.4271	1.4064	1.2383	2.16	1.5938	1.5720	1.3945
1.86	1.4327	1.4120	1.2435	2.17	1.5989	1.5771	1.3993
1.87	1.4384	1.4176	1.2488	2.18	1.6040	1.5822	1.4041
1.88	1.4440	1.4232	1.2540	2.19	1.6091	1.5872	1.4088
1.89	1.4496	1.4287	1.2593	2.20	1.6141	1.5922	1.4136
1.90	1.4552	1.4343	1.2645	2.21	1.6191	1.5972	1.4183
1.91	1.4607	1.4398	1.2697	2.22	1.6242	1.6022	1.4230
1.92	1.4663	1.4453	1.2749	2.23	1.6292	1.6072	1.4278
1.93	1.4718	1.4508	1.2800	2.24	1.6342	1.6121	1.4325
1.94	1.4773	1.4563	1.2852	2.25	1.6391	1.6171	1.4371
1.95	1.4828	1.4617	1.2901	2.26	1.6441	1.6220	1.4418
1.96	1.4883	1.4671	1.2954	2.27	1.6490	1.6269	1.4465
1.97	1.4937	1.4726	1.3005	2.28	1.6539	1.6318	1.4511
1.98	1.4991	1.4780	1.3056	2.29	1.6589	1.6367	1.4557
1.99	1.5045	1.4833	1.3107	2.30	1.6638	1.6416	1.4604
2.00	1.5099	1.4887	1.3157	2.31	1.6686	1.6464	1.4650
2.01	1.5153	1.4940	1.3208	2.32	1.6735	1.6513	1.4696
2.02	1.5207	1.4994	1.3258	2.33	1.6783	1.6561	1.4741
2.03	1.5260	1.5047	1.3308	2.34	1.6832	1.6609	1.4787
2.04	1.5313	1.5099	1.3358	2.35	1.6880	1.6657	1.4832
2.05	1.5366	1.5152	1.3407	2.36	1.6928	1.6705	1.4878
2.06	1.5419	1.5205	1.3457	2.37	1.6976	1.6752	1.4923
2.07	1.5472	1.5257	1.3506	2.38	1.7024	1.6800	1.4968
2.08	1.5524	1.5309	1.3556	2.39	1.7071	1.6847	1.5013
2.09	1.5577	1.5361	1.3605	2.40	1.7119	1.6894	1.5058
2.10	1.5629	1.5413	1.3654	2.41	1.7166	1.6941	1.5103
2.11	1.5681	1.5465	1.3703	2.42	1.7213	1.6988	1.5147
2.12	1.5733	1.5516	1.3751	2.43	1.7261	1.7035	1.5192

(표 계속)

XYZ	V_x	V_y	V_z	XYZ	V_x	V_y	V_z
2.44	1.7307	1.7082	1.5236	2.75	1.8699	1.8465	1.6554
2.45	1.7354	1.7128	1.5281	2.76	1.8742	1.8508	1.6594
2.46	1.7401	1.7175	1.5325	2.77	1.8784	1.8550	1.6635
2.47	1.7447	1.7221	1.5369	2.78	1.8827	1.8593	1.6676
2.48	1.7494	1.7267	1.5413	2.79	1.8870	1.8635	1.6716
2.49	1.7540	1.7313	1.5456	2.80	1.8912	1.8678	1.6756
2.50	1.7586	1.7359	1.5500	2.81	1.8955	1.8720	1.6797
2.51	1.7632	1.7405	1.5543	2.82	1.8997	1,8762	1.6837
2.52	1.7678	1.7450	1.5587	2.83	1.9039	1.8804	1.6877
2.53	1.7724	1.7496	1.5630	2.84	1.9081	1.8846	1.6917
2.54	1.7769	1.7541	1.5670	2.85	1.9123	1.8887	1.6956
2.55	1.7815	1.7586	1.5716	2.86	1.9165	1.8929	1.6996
2.56	1.7860	1.7631	1.5759	2.87	1.9207	1.8971	1.7036
2.57	1.7906	1.7676	1.5802	2.88	1.9248	1.9012	1.7075
2.58	1.7951	1.7721	1.5845	2.89	1.9290	1.9053	1.7115
2.59	1.7996	1.7766	1.5887	2.90	1.9331	1.9094	1.7154
2.60	1.8040	1.7811	1.5930	2.91	1.9373	1.9136	1.7193
2.61	1.8085	1.7855	1.5972	2.92	1.9414	1.9177	1.7232
2.62	1.8130	1.7899	1.6014	2.93	1.9455	1.9217	1.7271
2.63	1.8174	1.7944	1.6057	2.94	1.9496	1.9258	1.7310
2.64	1.8219	1.7988	1.6099	2.95	1.9537	1.9299	1.7349
2.65	1.8263	1.8032	1.6141	2.96	1.9578	1.9340	1.7388
2.66	1.8307	1.8076	1.6182	2.97	1.9618	1.9380	1.7427
2.67	1.8351	1.8119	1.6224	2.98	1.9659	1.9420	1.7465
2.68	1.8395	1.8163	1.6266	2.99	1.9700	1.9461	1.7504
2.69	1.8439	1.8207	1.6307	3.00	1.9740	1.9501	1.7542
2.70	1.8482	1.8250	1.6348	3.01	1.9780	1.9541	1.7580
2.71	1.8526	1.8293	1.6390	3.02	1.9821	1.9581	1.7619
2.72	1.8569	1.8336	1.6431	3.03	1.9861	1.9621	1.7657
2.73	1.8612	1.8379	1.6472	3.04	1.9901	1.9661	1.7695
2.74	1.8656	1.8422	1.6513	3.05	1.9941	1.9700	1.7733

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
3.06	1.9980	1.9740	1.7771	3.37	2.1171	2.0924	1.8902
3.07	2.0020	1.9780	1.7808	3.38	2.1208	2.0961	1.8937
3.08	2.0060	1.9819	1.7846	3.39	2.1245	2.0998	1.8972
3.09	2.0099	1.9858	1.7884	3.40	2.1282	2.1034	1.9007
3.10	2.0139	1.9898	1.7921	3.41	2.1318	2.1071	1.9042
3.11	2.0178	1.9937	1.7958	3.42	2.1355	2.1107	1.9077
3.12	2.0217	1.9976	1.7996	3.43	2.1392	2.1144	1.9112
3.13	2.0257	2.0015	1.8033	3.44	2.1428	2.1180	1.9147
3.14	2.0296	2.0054	1.8070	3.45	2.1465	2.1217	1.9182
3.15	2.0335	2.0093	1.8107	3.46	2.1501	2.1253	1.9216
3.16	2.0374	2.0131	1.8144	3.47	2.1538	2.1289	1.9251
3.17	2.0413	2.0170	1.8181	3.48	2.1574	2.1325	1.9285
3.18	2.0451	2.0208	1.8218	3.49	2.1610	2.1361	1.9320
3.19	2.0490	2.0247	1.8255	3.50	2.1646	2.1397	1.9354
3.20	2.0528	2.0285	1.8291	3.51	2.1682	2.1433	1.9388
3.21	2.0567	2.0323	1.8328	3.52	2.1718	2.1469	1.9423
3.22	2.0605	2.0362	1.8364	3.53	2.1754	2.1504	1.9457
3.23	2.0644	2.0400	1.8401	3.54	2.1790	2.1540	1.9491
3.24	2.0682	2.0438	1.8437	3.55	2.1826	2.1575	1.9525
3.25	2.0720	2.0476	1.8473	3.56	2.1861	2.1611	1.9559
3.26	2.0758	2.0513	1.8509	3.57	2.1897	2.1646	1.9592
3.27	2.0796	2.0551	1.8546	3.58	2.1932	2.1682	1.9626
3.28	2.0834	2.0589	1.8582	3.59	2.1968	2.1717	1.9660
3.29	2.0872	2.0626	1.8617	3.60	2.2003	2.1752	1.9694
3.30	2.0909	2.0664	1.8653	3.61	2.2038	2.1787	1.9727
3.31	2.0947	2.0701	1.8689	3.62	2.2074	2.1822	1.9761
3.32	2.0984	2.0739	1.8725	3.63	2.2109	2.1857	1.9794
3.33	2.1022	2.0776	1.8760	3.64	2.2144	2.1892	1.9827
3.34	2.1059	2.0813	1.8796	3.65	2.2179	2.1927	1.9861
3.35	2.1096	2.0850	1.8831	3.66	2.2214	2.1962	1.9894
3.36	2.1134	2.0887	1.8867	3.67	2.2249	2.1996	1.9927

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
3.68	2.2284	2.2031	1.9960	3.99	2.3330	2.3072	2.0955
3.69	2.2318	2.2065	1.9993	4.00	2.3363	2.3104	2.0987
3.70	2.2353	2.2100	2.0026	4.01	2.3395	2.3137	2.1018
3.71	2.2388	2.2134	2.0059	4.02	2.3428	2.3169	2.1049
3.72	2.2422	2.2169	2.0092	4.03	2.3460	2.3202	2.1080
3.73	2.2456	2.2203	2.0125	4.04	2.3493	2.3234	2.1111
3.74	2.2491	2.2237	2.0158	4.05	2.3525	2.3266	2.1141
3.75	2.2525	2.2271	2.0190	4.06	2.3558	2.3298	2.1172
3.76	2.2559	2.2305	2.0223	4.07	2.3590	2.3331	2.1203
3.77	2.2594	2.2339	2.0255	4.08	2.3622	2.3363	2.1234
3.78	2.2628	2.2373	2.0288	4.09	2.3655	2.3395	2.1264
3.79	2.2662	2.2407	2.0320	4.10	2.3687	2.3427	2.1295
3.80	2.2696	2.2441	2.0352	4.11	2.3719	2.3459	2.1325
3.81	2.2730	2.2475	2.0385	4.12	2.3751	2.3490	2.1356
3.82	2.2764	2.2509	2.0417	4.13	2.3783	2.3522	2.1386
3.83	2.2797	2.2542	2.0449	4.14	2.3815	2.3554	2.1417
3.84	2.2831	2.2576	2.0481	4.15	2.3847	2.3586	2.1447
3.85	2.2865	2.2609	2.0513	4.16	2.3879	2.3617	2.1477
3.86	2.2898	2.2643	2.0545	4.17	2.3910	2.3649	2.1507
3.87	2.2932	2.2676	2.0577	4.18	2.3942	2.3681	2.1538
3.88	2.2966	2.2709	2.0609	4.19	2.3974	2.3712	2.1568
3.89	2.2999	2.2743	2.0641	4.20	2.4005	2.3744	2.1598
3.90	2.3032	2.2776	2.0672	4.21	2.4037	2.3775	2.1628
3.91	2.3066	2.2809	2.0704	4.22	2.4063	2.3806	2.1658
3.92	2.3099	2.2842	2.0736	4.23	2.4100	2.3837	2.1688
3.93	2.3132	2.2875	2.0767	4.24	2.4131	2.3869	2.1717
3.94	2.3165	2.2908	2.0799	4.25	2.4163	2.3900	2.1747
3.95	2.3198	2.2941	2.0830	4.26	2.4194	2.3931	2.1777
3.96	2.3231	2.2974	2.0862	4.27	2.4225	2.3962	2.1807
3.97	2.3264	2.3006	2.0893	4.28	2.4256	2.3993	2.1836
3.98	2.3297	2.3039	2.0924	4.29	2.4287	2.4024	2.1866

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
4.30	2.4318	2.4055	2.1895	4.61	2.5257	2.4988	2.2787
4.31	2.4349	2.4086	2.1925	4.62	2.5286	2.5017	2.2815
4.32	2.4380	2.4117	2.1954	4.63	2.5316	2.5047	2.2843
4.33	2.4411	2.4147	2.1984	4.64	2.5345	2.5076	2.2871
4.34	2.4442	2.4178	2.2013	4.65	2.5374	2.5105	2.2899
4.35	2.4473	2.4209	2.2042	4.66	2.5404	2.5134	2.2927
4.36	2.4504	2.4239	2.2072	4.67	2.5433	2.5163	2.2955
4.37	2.4534	2.4270	2.2101	4.68	2.5462	2.5192	2.2982
4.38	2.4565	2.4300	2.2130	4.69	2.5491	2.5221	2.3010
4.39	2.4596	2.4331	2.2159	4.70	2.5521	2.5250	2.3038
4.40	2.4626	2.4361	2.2188	4.71	2.5550	2.5279	2.3066
4.41	2.4657	2.4391	2.2217	4.72	2.5579	2.5308	2.3093
4.42	2.4687	2.4422	2.2246	4.73	2.5608	2.5337	2.3121
4.43	2.4718	2.4452	2.2275	4.74	2.5637	2.5366	2.3148
4.44	2.4748	2.4482	2.2304	4.75	2.5666	2.5395	2.3176
4.45	2.4778	2.4512	2.2333	4.76	2.5694	2.5423	2.3203
4.46	2.4809	2.4542	2.2361	4.77	2.5723	2.5452	2.3230
4.47	2.4839	2.4572	2.2390	4.78	2.5752	2.5481	2.3258
4.48	2.4869	2.4602	2.2419	4.79	2.5781	2.5509	2.3285
4.49	2.4899	2.4632	2.2447	4.80	2.5810	2.5538	2.3312
4.50	2.4929	2.4662	2.2476	4.81	2.5838	2.5566	2.3340
4.51	2.4959	2.4692	2.2504	4.82	2.5867	2.5595	2.3367
4.52	2.4989	2.4722	2.2533	4.83	2.5895	2.5623	2.3394
4.53	2.5019	2.4752	2.2561	4.84	2.5924	2.5652	2.3421
4.54	2.5049	2.4781	2.2590	4.85	2.5952	2.5680	2.3448
4.55	2.5079	2.4811	2.2618	4.86	2.5981	2.5708	2.3475
4.56	2.5109	2.4841	2.2646	4.87	2.6009	2.5736	2.3502
4.57	2.5138	2.4870	2.2675	4.88	2.6038	2.5765	2.3529
4.58	2.5168	2.4900	2.2703	4.89	2.6066	2.5793	2.3556
4.59	2.5198	2.4929	2.2731	4.90	2.6094	2.5821	2.3583
4.60	2.5227	2.4959	2.2759	4.91	2.6122	2.5849	2.3610

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
4.92	2.6151	2.5877	2.3636	5.23	2.7005	2.6727	2.4447
4.93	2.6179	2.5905	2.3663	5.24	2.7032	2.6753	2.4473
4.94	2.6207	2.5933	2.3690	5.25	2.7059	2.6780	2.4498
4.95	2.6235	2.5961	2.3716	5.26	2.7086	2.6807	2.4524
4.96	2.6263	2.5989	2.3743	5.27	2.7113	2.6833	2.4549
4.97	2.6291	2.6017	2.3770	5.28	2.7139	2.6860	2.4575
4.98	2.6319	2.6044	2.3796	5.29	2.7166	2.6887	2.4600
4.99	2.6347	2.6072	2.3823	5.30	2.7193	2.6913	2.4626
5.00	2.6375	2.6100	2.3849	5.31	2.7220	2.6940	2.4651
5.01	2.6402	2.6127	2.3875	5.32	2.7246	2.6966	2.4676
5.02	2.6430	2.6155	2.3902	5.33	2.7273	2.6993	2.4701
5.03	2.6458	2.6183	2.3928	5.34	2.7299	2.7019	2.4727
5.04	2.6486	2.6210	2.3955	5.35	2.7326	2.7046	2.4752
5.05	2.6513	2.6238	2.3981	5.36	2.7352	2.7072	2.4777
5.06	2.6541	2.6265	2.4007	5.37	2.7379	2.7098	2.4802
5.07	2.6569	2.6293	2.4033	5.38	2.7405	2.7125	2.4827
5.08	2.6596	2.6320	2.4059	5.39	2.7432	2.7151	2.4852
5.09	2.6624	2.6347	2.4085	5.40	2.7458	2.7177	2.4877
5.10	2.6651	2.6375	2.4112	5.41	2.7485	2.7203	2.4902
5.11	2.6679	2.6402	2.4138	5.42	2.7511	2.7230	2.4927
5.12	2.6706	2.6429	2.4164	5.43	2.7537	2.7256	2.4952
5.13	2.6733	2.6457	2.4190	5.44	2.7563	2.7282	2.4977
5.14	2.6761	2.6484	2.4216	5.45	2.7590	2.7308	2.5002
5.15	2.6788	2.6511	2.4241	5.46	2.7616	2.7334	2.5027
5.16	2.6815	2.6538	2.4267	5.47	2.7642	2.7360	2.5052
5.17	2.6842	2.6565	2.4293	5.48	2.7668	2.7386	2.5076
5.18	2.6870	2.6592	2.4319	5.49	2.7694	2.7412	2.5101
5.19	2.6897	2.6619	2.4345	5.50	2.7720	2.7438	2.5126
5.20	2.6924	2.6646	2.4370	5.51	2.7746	2.7463	2.5150
5.21	2.6951	2.6673	2.4396	5.52	2.7772	2.7489	2.5175
5.22	2.6978	2.6700	2.4422	5.53	2.7798	2.7515	2.5200

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
5.54	2.7824	2.7541	2.5224	5.85	2.8611	2.8323	2.5970
5.55	2.7850	2.7567	2.5249	5.86	2.8636	2.8348	2.5994
5.56	2.7876	2.7592	2.5273	5.87	2.8661	2.8373	2.6018
5.57	2.7901	2.7618	2.5298	5.88	2.8686	2.8398	2.6041
5.58	2.7927	2.7644	2.5322	5.89	2.8710	2.8422	2.6065
5.59	2.7953	2.7669	2.5347	5.90	2.8735	2.8447	2.6088
5.60	2.7979	2.7695	2.5371	5.91	2.8760	2.8471	2.6112
5.61	2.8004	2.7720	2.5395	5.92	2.8785	2.8496	2.6135
5.62	2.8030	2.7746	2.5420	5.93	2.8809	2.8521	2.6158
5.63	2.8056	2.7771	2.5444	5.94	2.8834	2.8545	2.6182
5.64	2.8081	2.7797	2.5468	5.95	2.8859	2.8570	2.6205
5.65	2.8107	2.7822	2.5492	5.96	2.8883	2.8574	2.6228
5.66	2.8132	2.7847	2.5517	5.97	2.8908	2.8618	2.6252
5.67	2.8158	2.7873	2.5541	5.98	2.8932	2.8643	2.6275
5.68	2.8183	2.7898	2.5565	5.99	2.8957	2.8667	2.6298
5.69	2.8209	2.7923	2.5589	6.00	2.8981	2.8692	2.6321
5.70	2.8234	2.7948	2.5613	6.01	2.9006	2.8716	2.6344
5.71	2.8259	2.7974	2.5637	6.02	2.9030	2.8740	2.6368
5.72	2.8285	2.7999	2.5661	6.03	2.9055	2.8764	2.6391
5.73	2.8310	2.8024	2.5685	6.04	2.9079	2.8789	2.6414
5.74	2.8335	2.8047	2.5709	6.05	2.9103	2.8813	2.6437
5.75	2.8360	2.8074	2.5733	6.06	2.9128	2.8837	2.6460
5.76	2.8386	2.8099	2.5757	6.07	2.9152	2.8861	2.6483
5.77	2.8411	2.8124	2.5781	6.08	2.9176	2.8885	2.6506
5.78	2.8436	2.8149	2.5804	6.09	2.9200	2.8909	2.6529
5.79	2.8461	2.8174	2.5828	6.10	2.9225	2.8933	2.6552
5.80	2.8486	2.8199	2.5852	6.11	2.9249	2.8957	2.6575
5.81	2.8511	2.8224	2.5876	6.12	2.9273	2.8981	2.6598
5.82	2.8536	2.8249	2.5899	6.13	2.9297	2.9005	2.6620
5.83	2.8561	2.8274	2.5923	6.14	2.9321	2.9029	2.6643
5.84	2.8586	2.8299	2.5947	6.15	2.9345	2.9054	2.6666

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
6.16	2.9369	2.9077	2.6689	6.47	3.0101	2.9805	2.7382
6.17	2.9393	2.9101	2.6711	6.48	3.0124	2.9828	2.7404
6.18	2.9417	2.9125	2.6734	6.49	3.0148	2.9851	2.7426
6.19	2.9441	2.9149	2.6757	6.50	3.0171	2.9874	2.7447
6.20	2.9465	2.9173	2.6780	6.51	3.0194	2.9897	2.7469
6.21	2.9489	2.9196	2.6802	6.52	3.0217	2.9920	2.7491
6.22	2.9513	2.9220	2.6825	6.53	3.0240	2.9943	2.7513
6.23	2.9537	2.9244	2.6847	6.54	3.0263	2.9966	2.7535
6.24	2.9561	2.9267	2.6870	6.55	3.0286	2.9989	2.7557
6.25	2.9584	2.9291	2.6892	6.56	3.0309	3.0012	2.7578
6.26	2.9608	2.9315	2.6915	6.57	3.0332	3.0034	2.7600
6.27	2.9632	2.9338	2.6937	6.58	3.0355	3.0057	2.7622
6.28	2.9656	2.9362	2.6960	6.59	3.0378	3.0080	2.7644
6.29	2.9679	2.9385	2.6982	6.60	3.0401	3.0103	2.7665
6.30	2.9703	2.9409	2.7005	6.61	3.0424	3.0125	2.2687
6.31	2.9727	2.9432	2.7027	6.62	3.0447	3.0148	2.7709
6.32	2.9750	2.9456	2.7049	6.63	3.0469	3.0171	2.7730
6.33	2.9774	2.9479	2.7072	6.64	3.0492	3.0194	2.7752
6.34	2.9797	2.9503	2.7094	6.65	3.0515	3.0216	2.7773
6.35	2.9821	2.9526	2.7116	6.66	3.0538	3.0239	2.7795
6.36	2.9845	2.9549	2.7139	6.67	3.0561	3.0261	2.7816
6.37	2.9868	2.9573	2.7161	6.68	3.0583	3.0284	2.7838
6.38	2.9891	2.9596	2.7183	6.69	3.0606	3.0307	2.7859
6.39	2.9915	2.9619	2.7205	6.70	3.0629	3.0329	2.7881
6.40	2.9938	2.9643	2.7227	6.71	3.0651	3.0352	2.7902
6.41	2.9962	2.9666	2.7249	6.72	3.0674	3.0374	2.7923
6.42	2.9985	2.9689	2.7272	6.73	3.0697	3.0397	2.7945
6.43	3.0008	2.9712	2.7294	6.74	3.0719	3.0419	2.7966
6.44	3.0031	2.9735	2.7316	6.75	3.0742	3.0441	2.7988
6.45	3.0055	2.9759	2.7338	6.76	3.0764	3.0464	2.8009
6.46	3.0078	2.9782	2.7360	6.77	3.0787	3.0486	2.8030

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
6.78	3.0809	3.0509	2.8051	7.09	3.1495	3.1190	2.8700
6.79	3.0832	3.0531	2.8073	7.10	3.1517	3.1212	2.8720
6.80	3.0854	3.0553	2.8094	7.11	3.1539	3.1233	2.8741
6.81	3.0876	3.0575	2.8115	7.12	3.1560	3.1255	2.8761
6.82	3.0899	3.0598	2.8136	7.13	3.1582	3.1277	2.8782
6.83	3.0921	3.0620	2.8157	7.14	3.1604	3.1298	2.8802
6.84	3.0944	3.0642	2.8179	7.15	3.1625	3.1320	2.8823
6.85	3.0966	3.0664	2.8200	7.16	3.1647	3.1341	2.8843
6.86	3.0988	3.0686	2.8221	7.17	3.1669	3.1363	2.8864
6.87	3.1010	3.0709	2.8242	7.18	3.1690	3.1384	2.8884
6.88	3.1033	3.0731	2.8263	7.19	3.1712	3.1406	2.8905
6.89	3.1055	3.0753	2.8284	7.20	3.1733	3.1427	2.8925
6.90	3.1077	3.0775	2.8305	7.21	3.1755	3.1449	2.8945
6.91	3.1099	3.0797	2.8326	7.22	3.1777	3.1470	2.8966
6.92	3.1122	3.0819	2.8347	7.23	3.1798	3.1491	2.8986
6.93	3.1144	3.0841	2.8368	7.24	3.1819	3.1513	2.9006
6.94	3.1166	3.0863	2.8389	7.25	3.1841	3.1534	2.9027
6.95	3.1188	3.0885	2.8409	7.26	3.1862	3.1555	2.9047
6.96	3.1210	3.0907	2.8430	7.27	3.1884	3.1577	2.9067
6.97	3.1232	3.0929	2.8451	7.28	3.1905	3.1598	2.9087
6.98	3.1254	3.0951	2.8472	7.29	3.1927	3.1619	2.9108
6.99	3.1276	3.0973	2.8493	7.30	3.1948	3.1640	2.9128
7.00	3.1298	3.0994	2.8514	7.31	3.1969	3.1662	2.9148
7.01	3.1320	3.1016	2.8534	7.32	3.1991	3.1685	2.9168
7.02	3.1342	3.1038	2.8555	7.33	3.2012	3.1704	2.9188
7.03	3.1364	3.1060	2.8576	7.34	3.2033	3.1725	2.9208
7.04	3.1386	3.1082	2.8597	7.35	3.2055	3.1746	2.9228
7.05	3.1408	3.1103	2.8617	7.36	3.2076	3.1767	2.9248
7.06	3.1430	3.1125	2.8638	7.37	3.2097	3.1788	2.9269
7.07	3.1451	3.1147	2.8659	7.38	3.2118	3.1810	2.9289
7.08	3.1473	3.1169	2.8679	7.39	3.2139	3.1831	2.9309

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
7.40	3.2161	3.1852	2.9329	7.71	3.2807	3.2494	2.9939
7.41	3.2182	3.1873	2.9349	7.72	3.2828	3.2515	2.9958
7.42	3.2203	3.1894	2.9368	7.73	3.2848	3.2535	2.9978
7.43	3.2224	3.1915	2.9388	7.74	3.2869	3.2555	2.9997
7.44	3.2245	3.1936	2.9408	7.75	3.2889	3.2576	3.0017
7.45	3.2266	3.1956	2.9428	7.76	3.2910	3.2596	3.0036
7.46	3.2287	3.1977	2.9448	7.77	3.2930	3.2617	3.0055
7.47	3.2308	3.1998	2.9468	7.78	3.2951	3.2637	3.0075
7.48	3.2329	3.2019	2.9488	7.79	3.2971	3.2657	3.0094
7.49	3.2350	3.2040	2.9508	7.80	3.2992	3.2677	3.0113
7.50	3.2371	3.2061	2.9527	7.81	3.3012	3.2698	3.0132
7.51	3.2392	3.2082	2.9547	7.82	3.3032	3.2718	3.0152
7.52	3.2413	3.2103	2.9567	7.83	3.3053	3.2738	3.0171
7.53	3.2434	3.2123	2.9587	7.84	3.3073	3.2758	3.0190
7.54	3.2455	3.2144	2.9606	7.85	3.3093	3.2779	3.0209
7.55	3.2476	3.2165	2.9626	7.86	3.3114	3.2799	3.0228
7.56	3.2497	3.2186	2.9646	7.87	3.3134	3.2819	3.0248
7.57	3.2517	3.2206	2.9666	7.88	3.3154	3.2839	3.0267
7.58	3.2538	3.2227	2.9685	7.89	3.3175	3.2859	3.0286
7.59	3.2559	3.2248	2.9705	7.90	3.3195	3.2879	3.0305
7.60	3.2580	3.2268	2.9724	7.91	3.3215	3.2899	3.0324
7.61	3.2601	3.2289	2.9744	7.92	3.3235	3.2920	3.0343
7.62	3.2621	3.2310	2.9764	7.93	3.3255	3.2940	3.0362
7.63	3.2642	3.2330	2.9783	7.94	3.3276	3.2960	3.0381
7.64	3.2663	3.2351	2.9803	7.95	3.3296	3.2980	3.0400
7.65	3.2683	3.2371	2.9822	7.96	3.3316	3.3000	3.0419
7.66	3.2704	3.2392	2.9842	7.97	3.3336	3.3020	3.0438
7.67	3.2725	3.2412	2.9861	7.98	3.3356	3.3040	3.0457
7.68	3.2745	3.2433	2.9881	7.99	3.3376	3.3060	3.0476
7.69	3.2766	3.2453	2.9900	8.00	3.3396	3.3080	3.0495
7.70	3.2787	3.2474	2.9920	8.01	3.3416	3.3100	3.0514

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
8.02	3.3436	3.3119	3.0533	8.33	3.4049	3.3728	3.1111
8.03	3.3456	3.3139	3.0552	8.34	3.4069	3.3748	3.1129
8.04	3.3476	3.3159	3.0570	8.35	3.4088	3.3767	3.1147
8.05	3.3496	3.3179	3.0589	8.36	3.4108	3.3786	3.1166
8.06	3.3516	3.3199	3.0608	8.37	3.4127	3.3806	3.1184
8.07	3.3536	3.3219	3.0627	8.38	3.4147	3.3825	3.1203
8.08	3.3556	3.3239	3.0646	8.39	3.4166	3.3844	3.1221
8.09	3.3576	3.3258	3.0666	8.40	3.4185	3.3864	3.1239
8.10	3.3596	3.3278	3.0683	8.41	3.4205	3.3883	3.1257
8.11	3.3616	3.3298	3.0702	8.42	3.4224	3.3902	3.1276
8.12	3.3636	3.3318	3.0721	8.43	3.4244	3.3922	3.1294
8.13	3.3656	3.3337	3.0740	8.44	3.4263	3.3941	3.1312
8.14	3.3675	3.3357	3.0758	8.45	3.4282	3.3960	3.1330
8.15	3.3695	3.3377	3.0777	8.46	3.4302	3.3979	3.1349
8.16	3.3715	3.3396	3.0796	8.47	3.4321	3.3998	3.1367
8.17	3.3735	3.3416	3.0814	8.48	3.4340	3.4018	3.1385
8.18	3.3755	3.3436	3.0833	8.49	3.4259	3.4037	3.1403
8.19	3.3774	3.3455	3.0852	8.50	3.4379	3.4056	3.1421
8.20	3.3794	3.3475	3.0870	8.51	3.4398	3.4075	3.1439
8.21	3.3814	3.3494	3.0889	8.52	3.4417	3.4094	3.1458
8.22	3.3834	3.3514	3.0907	8.53	3.4436	3.4113	3.1476
8.23	3.3853	3.3534	3.0926	8.54	3.4456	3.4132	3.1494
8.24	3.3873	3.3553	3.0944	8.55	3.4475	3.4151	3.1512
8.25	3.3893	3.3573	3.0963	8.56	3.4494	3.4170	3.1530
8.26	3.3912	3.3592	3.0982	8.57	3.4513	3.4189	3.1548
8.27	3.3932	3.3612	3.1000	8.58	3.4532	3.4208	3.1566
8.28	3.3951	3.3631	3.1018	8.59	3.4551	3.4227	3.1584
8.29	3.3971	3.3651	3.1037	8.60	3.4571	3.4246	3.1602
8.30	3.3991	3.3670	3.1055	8.61	3.4590	3.4265	3.1620
8.31	3.4010	3.3690	3.1074	8.62	3.4609	3.4284	3.1638
8.32	3.4030	3.3709	3.1092	8.63	3.4628	3.4308	3.1656

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
8.64	3.4647	3.4322	3.1674	8.95	3.5230	3.4902	3.2223
8.65	3.4666	3.4341	3.1692	8.96	3.5249	3.4920	3.2241
8.66	3.4685	3.4360	3.1710	8.77	3.5267	3.4939	3.2258
8.67	3.4704	3.4379	3.1728	8.98	3.5286	3.4957	3.2276
8.68	3.4723	3.4398	3.1746	8.99	3.5304	3.4976	3.2293
8.69	3.4742	3.4417	3.1763	9.00	3.5323	3.4994	3.2311
8.70	3.4761	3.4435	3.1881	9.01	3.5342	3.5012	3.2328
8.71	3.4780	3.4454	3.1799	9.02	3.5360	3.5031	3.2346
8.72	3.4799	3.4473	3.1817	9.03	3.5379	3.5049	3.2363
8.73	3.4818	3.4492	3.1835	9.04	3.5397	3.5067	3.2381
8.74	3.4837	3.4511	3.1853	9.05	3.5415	3.5086	3.2398
8.75	3.4855	3.4529	3.1870	9.06	3.5434	3.5104	3.2415
8.76	3.4874	3.4548	3.1888	9.07	3.5452	3.5122	3.2433
8.77	3.4893	3.4567	3.1906	9.08	3.5471	3.5141	3.2450
8.78	3.4912	3.4586	3.1924	9.09	3.5489	3.5159	3.2467
8.79	3.4931	3.4604	3.1942	9.10	3.5508	3.5177	3.2485
8.80	3.4950	3.4623	3.1959	9.11	3.5526	3.5196	3.2502
8.81	3.4968	3.4642	3.1977	9.12	3.5544	3.5214	3.2519
8.82	3.4987	3.4660	3.1995	9.13	3.5563	3.5232	3.2537
8.83	3.5006	3.4679	3.2012	9.14	3.5581	3.5250	3.2554
8.84	3.5025	3.4698	3.2040	9.15	3.5599	3.5269	3.2571
8.85	3.5043	3.4716	3.2048	9.16	3.5618	3.5287	3.2588
8.86	3.5062	3.4735	3.2065	9.17	3.5636	3.5305	3.2606
8.87	3.5081	3.4753	3.2083	9.18	3.5654	3.5323	3.2623
8.88	3.5100	3.4772	3.2101	9.19	3.5673	3.5341	3.2640
8.89	3.5118	3.4791	3.2118	9.20	3.5691	3.5359	3.2667
8.90	3.5137	3.4809	3.2136	9.21	3.5709	3.5378	3.2674
8.91	3.5156	3.4828	3.2153	9.22	3.5727	3.5396	3.2692
8.92	3.5174	3.4846	3.2171	9.23	3.5746	3.5414	3.2709
8.93	3.5193	3.4865	3.2188	9.24	3.5764	3.5432	3.2726
8.94	3.5212	3.4883	3.2206	9.25	3.5782	3.5450	3.2743

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
9.26	3.5800	3.5468	3.2760	9.57	3.6358	3.6022	3.3285
9.27	3.5818	3.5486	3.2777	9.58	3.6375	3.6039	3.3301
9.28	3.5837	3.5504	3.2794	9.59	3.6393	3.6057	3.3318
9.29	3.5855	3.5522	3.2811	9.60	3.6411	3.6075	3.3335
9.30	3.5873	3.5540	3.2828	9.61	3.6429	3.6092	3.3357
9.31	3.5891	3.5558	3.2845	9.62	3.6446	3.6110	3.3368
9.32	3.5909	3.5576	3.2863	9.63	3.6464	3.6128	3.3385
9.33	3.5927	3.5594	3.2880	9.64	3.6482	3.6145	3.3401
9.34	3.5945	3.5612	3.2897	9.65	3.6499	3.6163	3.3418
9.35	3.5963	3.5630	3.2914	9.66	3.6517	3.6180	3.3435
9.36	3.5981	3.5648	3.2931	9.67	3.6535	3.6198	3.3451
9.37	3.5999	3.5666	3.2948	9.68	3.6552	3.6215	3.3468
9.38	3.6017	3.5684	3.2965	9.69	3.5670	3.6233	3.3485
9.39	3.6035	3.5702	3.2981	9.70	3.6588	3.6250	3.3501
9.40	3.6053	3.5720	3.2998	9.71	3.6605	3.6268	3.3518
9.41	3.6071	3.5737	3.3015	9.72	3.6623	3.6285	3.3534
9.42	3.6089	3.5755	3.3032	9.73	3.6641	3.6303	3.3551
9.43	3.6107	3.5773	3.3049	9.74	3.6658	3.6320	3.3567
9.44	3.6125	3.5791	3.3066	9.75	3.6676	3.6338	3.3584
9.45	3.6143	3.5809	3.3083	9.76	3.6693	3.6355	3.3600
9.46	3.6161	3.5827	3.3100	9.77	3.6711	3.6373	3.3617
9.47	3.6179	3.5844	3.3117	9.78	3.6728	3.6390	3.3633
9.48	3.7197	3.5862	3.3134	9.79	3.6746	3.6408	3.3650
9.49	3.6215	3.5880	3.3150	9.80	3.6763	3.6425	3.3666
9.50	3.6233	3.5898	3.3167	9.81	3.6781	3.6442	3.3683
9.51	3.6251	3.5916	3.3184	9.82	3.6798	3.6460	3.3699
9.52	3.6268	3.5933	3.3201	9.83	3.6816	3.6477	3.3716
9.53	3.6286	3.5951	3.3218	9.84	3.6833	3.6494	3.3732
9.54	3.6304	3.5969	3.3234	9.85	3.6851	3.6512	3.3749
9.55	3.6322	3.5986	3.3251	9.86	3.6868	3.6529	3.3765
9.56	3.6340	3.6004	3.3268	9.87	3.6886	3.6546	3.3781

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
9.88	3.6903	3.6564	3.3798	10.19	3.7437	3.7094	3.4300
9.89	3.6921	3.6581	3.3814	10.20	3.7454	3.7111	3.4316
9.90	3.6938	3.6598	3.3830	10.21	3.7472	3.7128	3.4332
9.91	3.3955	3.6616	3.3847	10.22	3.7489	3.7145	3.4348
9.92	3.6973	3.6633	3.3863	10.23	3.7506	3.7162	3.4364
9.93	3.6990	3.6650	3.3879	10.24	3.7523	3.7179	3.4380
9.94	3.7007	3.6667	3.3896	10.25	3.7540	3.7196	3.4396
9.95	3.7025	3.6684	3.3912	10.26	3.7557	3.7213	3.4412
9.96	3.7042	3.6702	3.3928	10.27	3.7574	3.7230	3.4428
9.97	3.7059	3.6719	3.3945	10.28	3.7591	3.7247	3.4444
9.98	3.7077	3.6736	3.3961	10.29	3.7608	3.7263	3.4460
9.99	3.7094	3.6753	3.3977	10.30	3.7624	3.7280	3.4476
10.00	3.7111	3.6770	3.3993	10.31	3.7641	3.7297	3.4492
10.01	3.7129	3.6788	3.4010	10.32	3.7658	3.7314	3.4508
10.02	3.7146	3.6805	3.4026	10.33	3.7675	3.7331	3.4523
10.03	3.7163	3.6822	3.4042	10.34	3.7692	3.7347	3.4539
10.04	3.7180	3.6839	3.4058	10.35	3.7709	3.7364	3.4555
10.05	3.7197	3.6856	3.4074	10.36	3.7726	3.7381	3.4571
10.06	3.7215	3.6873	3.4091	10.37	3.7743	3.7398	3.4587
10.07	3.7232	3.6890	3.4107	10.38	3.7760	3.7414	3.4603
10.08	3.7249	3.6907	3.4123	10.39	3.7777	3.7431	3.4619
10.09	3.7266	3.6924	3.4139	10.40	3.7793	3.7448	3.4634
10.10	3.7282	3.6941	3.4155	10.41	3.7810	3.7465	3.4650
10.11	3.7301	3.6959	3.4171	10.42	3.7827	3.7481	3.4666
10.12	3.7318	3.6976	3.4187	10.43	3.7844	3.7498	3.4682
10.13	3.7335	3.6993	3.4204	10.44	3.7861	3.7515	3.4698
10.14	3.7352	3.7010	3.4220	10.45	3.7877	3.7531	3.4713
10.15	3.7369	3.7027	3.4236	10.46	3.7894	3.7548	3.4729
10.16	3.7386	3.7044	3.4252	10.47	3.7911	3.7565	3.4745
10.17	3.7403	3.7061	3.4268	10.48	3.7928	3.7581	3.4761
10.18	3.7420	3.7077	3.4284	10.49	3.7944	3.7598	3.4776

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
10.50	3.7961	3.7615	3.4792	10.81	3.8475	3.8125	3.5275
10.51	3.7978	3.7631	3.4808	10.82	3.8473	3.8141	3.5290
10.52	3.7995	3.7648	3.4823	10.83	3.8508	3.8157	3.5305
10.53	3.8011	3.7664	3.4839	10.84	3.8524	3.8174	3.5321
10.54	3.8028	3.7681	3.4855	10.85	3.8540	3.8190	3.5336
10.55	3.8045	3.7698	3.4871	10.86	3.8557	3.8206	3.5351
10.56	3.8061	3.7714	3.4886	10.87	3.8573	3.8222	3.5367
10.57	3.8078	3.7731	3.4902	10.88	3.8589	3.8239	3.5382
10.58	3.8095	3.7747	3.4917	10.89	3.8606	3.8255	3.5397
10.59	3.8111	3.7464	3.4933	10.90	3.8622	3.8271	3.5413
10.60	3.8128	3.7780	3.4949	10.91	3.8638	3.8287	3.5428
10.61	3.8145	3.7797	3.4964	10.92	3.8655	3.8304	3.5443
10.62	3.8161	3.7813	3.4980	10.93	3.8671	3.8320	3.5459
10.63	3.8178	3.7830	3.4996	10.94	3.8687	3.8336	3.5474
10.64	3.8194	3.7846	3.5011	10.95	3.8704	3.8352	3.5489
10.65	3.8211	3.7863	3.5027	10.96	3.8720	3.8368	3.5505
10.66	3.8227	3.7879	3.5042	10.97	3.8736	3.8384	3.5520
10.67	3.8244	3.7896	3.5058	10.98	3.8752	3.8401	3.5535
10.68	3.8261	3.7912	3.5073	10.99	3.8769	3.8417	3.5550
10.69	3.8277	3.7928	3.5089	11.00	3.878	3.843	3.557
10.70	3.8294	3.7945	3.5104	11.01	3.880	3.845	3.558
10.71	3.8310	3.7961	3.5120	11.02	3.882	3.846	3.560
10.72	3.8327	3.7978	3.5135	11.03	3.883	3.848	3.561
10.73	3.8343	3.7994	3.5151	11.04	3.885	3.850	3.563
10.74	3.8360	3.8010	3.5166	11.05	3.887	3.851	3.564
10.75	3.8376	3.8027	3.5182	11.06	3.888	3.853	3.566
10.76	3.8393	3.8043	3.5197	11.07	3.890	3.855	3.567
10.77	3.8409	3.8060	3.5213	11.08	3.891	3.856	3.569
10.78	3.8426	3.8076	3.5228	11.09	3.893	3.858	3.570
10.79	3.8442	3.8092	3.5244	11.10	3.895	3.859	3.572
10.80	3.8458	3.8109	3.5259	11.11	3.896	3.861	3.573

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
11.12	3.898	3.863	3.575	11.43	3.947	3.912	3.621
11.13	3.900	3.864	3.576	11.44	3.949	3.913	3.623
11.14	3.901	3.866	3.578	11.45	3.951	3.915	3.624
11.15	3.903	3.867	3.579	11.46	3.952	3.916	3.626
11.16	3.904	3.869	3.581	11.47	3.954	3.918	3.627
11.17	3.906	3.871	3.582	11.48	3.955	3.920	3.629
11.18	3.908	3.872	3.584	11.49	3.957	3.921	3.630
11.19	3.909	3.874	3.585	11.50	3.958	3.923	3.632
11.20	3.911	3.875	3.587	11.51	3.960	3.924	3.633
11.21	3.912	3.877	3.588	11.52	3.962	3.926	3.635
11.22	3.914	3.879	3.590	11.53	3.963	3.927	3.636
11.23	3.916	3.880	3.591	11.54	3.965	3.929	3.638
11.24	3.917	3.882	3.593	11.55	3.966	3.931	3.639
11.25	3.919	3.883	3.594	11.56	3.968	3.932	3.640
11.26	3.920	3.885	3.596	11.57	3.969	3.934	3.642
11.27	3.922	3.886	3.597	11.58	3.971	3.935	3.643
11.28	3.924	3.888	3.599	11.59	3.973	3.937	3.645
11.29	3.925	3.890	3.600	11.60	3.974	3.938	3.646
11.30	3.927	3.891	3.602	11.61	3.976	3.940	3.648
11.31	3.928	3.893	3.603	11.62	3.977	3.941	3.649
11.32	3.930	3.894	3.605	11.63	3.979	3.943	3.651
11.33	3.932	3.896	3.606	11.64	3.980	3.945	3.652
11.34	3.933	3.898	3.608	11.65	3.982	3.946	3.654
11.35	3.935	3.899	3.609	11.66	3.984	3.948	3.655
11.36	3.936	3.901	3.611	11.67	3.985	3.949	3.657
11.37	3.938	3.902	3.612	11.68	3.987	3.951	3.658
11.38	3.939	3.904	3.614	11.69	3.988	3.952	3.660
11.39	3.941	3.905	3.615	11.70	3.990	3.954	3.661
11.40	3.943	3.907	3.617	11.71	3.991	3.955	3.662
11.41	3.944	3.909	3.618	11.72	3.993	3.957	3.664
11.42	3.946	3.910	3.620	11.73	3.994	3.958	3.665

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
11.74	3.996	3.960	3.667	12.05	4.044	4.007	3.712
11.75	3.998	3.962	3.668	12.06	4.045	4.009	3.713
11.76	3.999	3.963	3.670	12.07	4.047	4.011	3.715
11.77	4.001	3.965	3.671	12.08	4.048	4.012	3.716
11.78	4.002	3.966	3.673	12.09	4.050	4.014	3.717
11.79	4.004	3.968	3.674	12.10	4.051	4.015	3.719
11.80	4.005	3.969	3.676	12.11	4.053	4.017	3.720
11.81	4.007	3.971	3.677	12.12	4.055	4.018	3.722
11.82	4.008	3.972	3.678	12.13	4.056	4.020	3.723
11.83	4.010	3.974	3.680	12.14	4.058	4.021	3.725
11.84	4.012	3.975	3.681	12.15	4.059	4.023	3.726
11.85	4.013	3.977	3.683	12.16	4.061	4.024	3.727
11.86	4.015	3.978	3.684	12.17	4.062	4.026	3.729
11.87	4.016	3.980	3.686	12.18	4.064	4.027	3.730
11.88	4.018	3.982	3.687	12.19	4.065	4.029	3.732
11.89	4.019	3.983	3.689	12.20	4.067	4.030	3.733
11.90	4.021	3.985	3.690	12.21	4.068	4.032	3.735
11.91	4.022	3.986	3.692	12.22	4.070	4.033	3.736
11.92	4.024	3.988	3.693	12.23	4.071	4.035	3.737
11.93	4.025	3.989	3.694	12.24	4.073	4.036	3.739
11.94	4.027	3.991	3.696	12.25	4.074	4.038	3.740
11.95	4.029	3.992	3.697	12.26	4.076	4.039	3.742
11.96	4.030	3.994	3.699	12.27	4.077	4.041	3.743
11.97	4.032	3.995	3.700	12.28	4.079	4.042	3.744
11.98	4.033	3.997	3.702	12.29	4.080	4.044	3.746
11.99	4.035	3.998	3.703	12.30	4.082	4.045	3.747
12.00	4.036	4.000	3.705	12.31	4.083	4.047	3.749
12.01	4.038	4.001	3.706	12.32	4.085	4.048	3.750
12.02	4.039	4.003	3.707	12.33	4.086	4.050	3.752
12.03	4.041	4.004	3.709	12.34	4.088	4.051	3.753
12.04	4.042	4.006	3.710	12.35	4.089	4.053	3.754

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
12.36	4.091	4.054	3.756	14.20	4.355	4.317	4.003
12.37	4.092	4.056	3.757	14.30	4.369	4.331	4.016
12.38	4.094	4.057	3.759	14.40	4.383	4.344	4.029
12.39	4.095	4.059	3.760	14.50	4.397	4.358	4.042
12.40	4.097	4.060	3.761	14.60	4.410	4.371	4.055
12.41	4.098	4.062	3.763	14.70	4.424	4.385	4.067
12.42	4.100	4.063	3.764	14.80	4.437	4.398	4.080
12.43	4.101	4.065	3.766	14.90	4.450	4.411	4.092
12.44	4.1-3	4.066	3.767	15.00	4.464	4.424	4.105
12.45	4.1-4	4.068	3.768	15.10	4.477	4.438	4.117
12.46	4.1-6	4.069	3.770	15.20	4.490	4.451	4.129
12.47	4.107	4.071	3.771	15.30	4.503	4.464	4.142
12.48	4.109	4.072	3.773	15.40	4.516	4.477	4.154
12.49	4.110	4.074	3.774	15.50	4.530	4.490	4.166
12.50	4.112	4.075	3.775	15.60	4.543	4.503	4.178
12.60	4.127	4.090	3.789	15.70	4.555	4.515	4.190
12.70	4.142	4.105	3.803	15.80	4.568	4.528	4.202
12.80	4.156	4.119	3.817	15.90	4.581	4.541	4.214
12.90	4.171	4.134	3.831	16.00	4.594	4.554	4.226
13.00	4.186	4.148	3.845	16.10	4.607	4.566	4.238
13.10	4.200	4.163	3.858	16.20	4.619	4.579	4.250
13.20	4.215	4.177	3.872	16.30	4.632	4.592	4.262
13.30	4.229	4.191	3.885	16.40	4.645	4.604	4.274
13.40	4.243	4.206	3.899	16.50	4.657	4.617	4.285
13.50	4.258	4.220	3.912	16.60	4.670	4.629	4.297
13.60	4.272	4.234	3.925	16.70	4.682	4.641	4.309
13.70	4.286	4.248	3.938	16.80	4.695	4.654	4.320
13.80	4.300	4.262	3.952	16.90	4.707	4.666	4.332
13.90	4.314	4.276	3.965	17.00	4.719	4.678	4.343
14.00	4.328	4.280	3.978	17.10	4.732	4.690	4.355
14.10	4.342	4.303	3.991	17.20	4.744	4.702	4.366

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
17.30	4.756	4.715	4.378	20.40	5.114	5.070	4.711
17.40	4.768	4.727	4.389	20.50	5.125	5.081	4.722
17.50	4.780	4.739	4.400	20.60	5.136	5.092	4.732
17.60	4.792	4.751	4.411	20.70	5.147	5.102	4.742
17.70	4.804	4.762	4.423	20.80	5.158	5.113	4.752
17.80	4.816	4.774	4.434	20.90	5.168	5.124	4.762
17.90	4.828	4.786	4.445	21.00	5.179	5.135	4.772
18.00	4.840	4.798	4.456	21.10	5.190	5.145	4.782
18.10	4.852	4.810	4.467	21.20	5.201	5.156	4.792
18.20	4.864	4.821	4.478	21.30	5.212	5.167	4.802
18.30	4.876	4.833	4.489	21.40	5.222	5.177	4.812
18.40	4.887	4.845	4.500	21.50	5.233	5.188	4.822
18.50	4.899	4.856	4.511	21.60	5.244	5.198	4.832
18.60	4.911	4.868	4.522	21.70	5.254	5.209	4.842
18.70	4.922	4.879	4.533	21.80	5.265	5.219	4.852
18.80	4.934	4.881	4.543	21.90	5.275	5.230	4.861
18.90	4.945	4.902	4.554	22.00	5.286	5.240	4.871
19.00	4.957	4.914	4.565	22.10	5.296	5.251	4.881
19.10	4.968	4.925	4.576	22.20	5.307	5.261	4.891
19.20	4.980	4.937	4.586	22.30	5.317	5.271	4.900
19.30	4.991	4.948	4.597	22.40	5.327	5.282	4.910
19.40	5.002	4.959	4.607	22.50	5.338	5.292	4.920
19.50	5.014	4.970	4.618	22.60	5.348	5.302	4.929
19.60	5.025	4.981	4.628	22.70	5.358	5.312	4.939
19.70	5.036	4.993	4.639	22.80	5.369	5.323	4.948
19.80	5.147	5.004	4.649	22.90	5.379	5.333	4.958
19.90	5.059	5.015	4.660	23.00	5.389	5.343	4.967
20.00	5.070	5.026	4.670	23.10	5.399	5.353	4.977
20.10	5.081	5.037	4.680	23.20	5.410	5.363	4.986
20.20	5.092	5.048	4.691	23.30	5.420	5.373	4.996
20.30	5.103	5.059	4.701	23.40	5.430	5.383	5.005

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
23.50	5.440	5.393	5.015	26.60	5.741	5.692	5.294
23.60	5.450	5.403	5.024	26.70	5.750	5.701	5.303
23.70	5.460	5.413	5.033	26.80	5.759	5.710	5.312
23.80	5.470	5.423	5.043	26.90	5.769	5.719	5.320
23.90	5.480	5.433	5.052	27.00	5.778	5.728	5.329
24.00	5.490	5.443	5.061	27.10	5.787	5.738	5.337
24.10	5.500	5.453	5.070	27.20	5.796	5.747	5.346
24.20	5.510	5.463	5.080	27.30	5.805	5.756	5.355
24.30	5.520	5.472	5.089	27.40	5.815	5.765	5.363
24.40	5.530	5.482	5.098	27.50	5.824	5.774	5.372
24.50	5.539	5.492	5.107	27.60	5.833	5.783	5.380
24.60	5.549	5.502	5.116	27.70	5.842	5.792	5.389
24.70	5.559	5.511	5.125	27.80	5.851	5.801	5.397
24.80	5.569	5.521	5.135	27.90	5.860	5.810	5.406
24.90	5.578	5.531	5.144	28.00	5.869	5.819	5.414
25.00	5.588	5.540	5.153	28.10	5.878	5.828	5.422
25.10	5.598	5.550	5.162	28.20	5.887	5.837	5.431
25.20	5.608	5.560	5.171	28.30	5.896	5.846	5.439
25.30	5.617	5.569	5.180	28.40	5.905	5.855	5.448
25.40	5.627	5.579	5.189	28.50	5.914	5.864	5.456
25.50	5.636	5.588	5.197	28.60	5.923	5.873	5.464
25.60	5.646	5.598	5.206	28.70	5.932	5.882	5.473
25.70	5.656	5.607	5.215	28.80	5.941	5.891	5.481
25.80	5.665	5.617	5.224	28.90	5.950	5.900	5.489
25.90	5.675	5.626	5.233	29.00	5.959	5.908	5.497
26.00	5.684	5.636	5.242	29.10	5.968	5.917	5.506
26.10	5.694	5.645	5.251	29.20	5.977	5.926	5.514
26.20	5.703	5.654	5.259	29.30	5.986	5.935	5.522
26.30	5.712	5.664	5.268	29.40	5.994	5.943	5.530
26.40	5.722	5.673	5.277	29.50	6.008	5.952	5.538
26.50	5.731	5.682	5.286	29.60	6.012	5.961	5.546

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
29.70	6.021	6.969	5.555	32.80	6.284	6.230	5.799
29.80	6.029	6.978	5.563	32.90	6.292	6.239	5.807
29.90	6.038	6.987	5.571	33.00	6.300	6.247	5.814
30.00	6.047	6.995	5.579	33.10	6.308	6.255	5.822
30.10	6.056	6.004	5.587	33.20	6.316	6.263	5.829
30.20	6.064	6.013	5.595	33.30	6.325	6.271	5.837
30.30	6.073	6.021	5.603	33.40	6.333	6.279	5.845
30.40	6.081	6.030	5.611	33.50	6.341	6.287	5.852
30.50	6.090	6.038	5.619	33.60	6.349	6.295	5.860
30.60	6.099	6.047	5.627	33.70	6.357	6.303	5.867
30.70	6.107	6.055	5.635	33.80	6.365	6.311	5.875
30.80	6.116	6.064	5.643	33.90	6.373	6.319	5.882
30.90	6.124	6.072	5.651	34.00	6.381	6.327	5.890
31.00	6.133	6.081	5.659	34.10	6.389	6.335	5.897
31.10	6.141	6.089	5.667	34.20	6.397	6.343	5.905
31.20	6.150	6.098	5.675	34.30	6.405	6.351	5.912
31.30	6.158	6.106	5.683	34.40	6.413	6.359	5.920
31.40	6.167	6.114	5.690	34.50	6.421	6.367	5.927
31.50	6.175	6.123	5.698	34.60	6.429	6.375	5.934
31.60	6.184	6.131	5.706	34.70	6.437	6.383	5.942
31.70	6.192	6.140	5.714	34.80	6.445	6.391	5.949
31.80	6.201	6.148	5.722	34.90	6.453	6.399	5.957
31.90	6.209	6.156	5.729	35.00	6.461	6.407	5.964
32.00	6.217	6.165	5.737	35.10	6.469	6.414	5.971
32.10	6.226	6.173	5.745	35.20	6.477	6.422	5.976
32.20	6.234	6.181	5.753	35.30	6.485	6.430	5.986
32.30	6.242	6.189	5.760	35.40	6.493	6.438	5.993
32.40	6.251	6.198	5.768	35.50	6.501	6.446	6.001
32.50	6.259	6.206	5.776	35.60	6.508	6.453	6.008
32.60	6.267	6.214	5.784	35.70	6.516	6.461	5.015
32.70	6.275	6.222	5.791	35.80	6.524	6.469	6.022

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
35.90	6.532	6.477	6.030	39.00	6.767	6.710	6.249
36.00	6.540	6.484	6.037	39.10	6.775	6.718	6.255
36.10	6.547	6.492	6.044	39.20	6.782	6.725	6.262
36.20	6.555	6.500	6.051	39.30	6.790	6.732	6.269
36.30	6.563	6.508	6.058	39.40	6.797	6.740	6.276
36.40	6.571	6.515	6.066	39.50	6.804	6.747	6.283
36.50	6.578	6.523	6.073	39.60	6.812	6.754	6.290
36.60	6.586	6.531	6.080	39.70	6.819	6.762	6.297
36.70	6.594	6.538	6.087	39.80	6.826	6.769	6.303
36.80	6.601	6.546	6.094	39.90	6.834	6.776	6.310
36.90	6.609	6.553	6.101	40.00	6.841	6.783	6.317
37.00	6.617	6.561	6.109	40.10	6.848	6.791	6.324
37.10	6.624	6.569	6.116	40.20	6.855	6.798	6.330
37.20	6.632	6.576	6.123	40.30	6.863	6.805	6.337
37.30	6.640	6.584	6.130	40.40	6.870	6.812	6.344
37.40	6.647	6.591	6.137	40.50	6.877	6.819	6.351
37.50	6.655	6.599	6.144	40.60	6.884	6.827	6.357
37.60	6.662	6.606	6.151	40.70	6.892	6.834	6.364
37.70	6.670	6.614	6.158	40.80	6.899	6.841	6.371
37.80	6.678	6.621	6.165	40.90	6.906	6.848	6.378
37.90	6.685	6.629	6.172	41.00	6.913	6.855	6.384
38.00	6.693	6.636	6.179	41.10	6.920	6.862	6.391
38.10	6.700	6.644	6.186	41.20	6.928	6.869	6.398
38.20	6.708	6.651	6.193	41.30	6.935	6.877	6.404
38.30	6.715	6.659	6.200	41.40	6.942	6.884	6.411
38.40	6.723	6.666	6.207	41.50	6.949	6.891	6.418
38.50	6.730	6.673	6.214	41.60	6.956	6.898	6.424
38.60	6.738	6.681	6.221	41.70	6.963	6.905	6.431
38.70	6.745	6.688	6.228	41.80	6.970	6.912	6.437
38.80	6.753	6.696	6.235	41.90	6.977	6.919	6.444
38.90	6.760	6.703	6.242	42.00	6.985	6.926	6.451

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
42.10	6.992	6.933	6.457	45.20	7.206	7.146	6.657
42.20	6.999	6.940	6.464	45.30	7.213	7.152	6.663
42.30	7.006	6.947	6.470	45.40	7.219	7.159	6.669
42.40	7.013	6.954	6.477	45.50	7.226	7.166	6.675
42.50	7.020	6.961	6.483	45.60	7.233	7.172	6.682
42.60	7.027	6.968	6.490	45.70	7.240	7.179	6.688
42.70	7.034	6.975	6.496	45.80	7.246	7.186	6.694
42.80	7.041	6.982	6.503	45.90	7.253	7.192	6.700
42.90	7.048	6.989	6.509	46.00	7.260	7.199	6.707
43.00	7.055	6.996	6.516	46.10	7.266	7.206	6.713
43.10	7.062	7.003	6.522	46.20	7.273	7.212	6.719
43.20	7.069	7.009	6.529	46.30	7.280	7.219	6.725
43.30	7.076	7.016	6.535	46.40	7.286	7.225	6.732
43.40	7.083	7.023	6.542	46.50	7.293	7.232	6.738
43.50	7.090	7.030	6.548	46.60	7.300	7.239	6.744
43.60	7.096	7.037	6.555	46.70	7.306	7.245	6.750
43.70	7.103	7.044	6.561	46.80	7.313	7.252	6.756
43.80	7.110	7.051	6.568	46.90	7.319	7.258	6.762
43.90	7.117	7.058	6.574	47.00	7.326	7.265	6.769
44.00	7.124	7.064	6.580	47.10	7.333	7.271	6.775
44.10	7.131	7.071	6.587	47.20	7.339	7.278	6.781
44.20	7.138	7.078	6.593	47.30	7.346	7.285	6.787
44.30	7.145	7.085	6.600	47.40	7.352	7.291	6.793
44.40	7.151	7.092	6.606	47.50	7.359	7.298	6.799
44.50	7.158	7.098	6.612	47.60	7.365	7.304	6.805
44.60	7.165	7.105	6.619	47.70	7.372	7.311	6.811
44.70	7.172	7.112	6.625	47.80	7.379	7.318	6.818
44.80	7.179	7.119	6.631	47.90	7.385	7.324	6.824
44.90	7.186	7.125	6.638	48.00	7.392	7.330	6.830
45.00	7.192	7.132	6.644	48.10	7.398	7.336	6.836
45.10	7.199	7.139	6.650	48.20	7.405	7.343	6.842

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
48.30	7.411	7.349	6.848	51.40	7.608	7.545	7.032
48.40	7.418	7.356	6.854	51.50	7.614	7.551	7.037
48.50	7.424	7.362	6.860	51.60	7.621	7.557	7.043
48.60	7.431	7.369	6.866	51.70	7.627	7.563	7.049
48.70	7.437	7.375	6.872	51.80	7.633	7.570	7.055
48.80	7.443	7.381	6.878	51.90	7.639	7.576	7.061
48.90	7.450	7.388	6.884	52.00	7.645	7.582	7.066
49.00	7.456	7.394	6.890	52.10	7.652	7.588	7.072
49.10	7.463	7.401	6.896	52.20	7.658	7.594	7.078
49.20	7.469	7.407	6.902	52.30	7.664	7.600	7.084
49.30	7.476	7.413	6.908	52.40	7.670	7.606	7.090
49.40	7.482	7.420	6.914	52.50	7.676	7.613	7.095
49.50	7.488	7.426	6.920	52.60	7.682	7.619	7.101
49.60	7.495	7.432	6.926	52.70	7.688	7.625	7.107
49.70	7.501	7.439	6.932	52.80	7.695	7.631	7.112
49.80	7.507	7.445	6.938	52.90	7.701	7.637	7.118
49.90	7.514	7.451	6.944	53.00	7.707	7.643	7.124
50.00	7.520	7.458	6.950	53.10	7.713	7.649	7.130
50.10	7.526	7.464	6.955	53.20	7.719	7.655	7.135
50.20	7.533	7.470	6.961	53.30	7.725	7.661	7.141
50.30	7.539	7.476	6.967	53.40	7.731	7.667	7.147
50.40	7.545	7.483	6.973	53.50	7.737	7.673	7.152
50.50	7.552	7.498	6.979	53.60	7.743	7.679	7.158
50.60	7.558	7.490	6.985	53.70	7.749	7.685	7.164
50.70	7.564	7.501	6.991	53.80	7.756	7.691	7.169
50.80	7.571	7.508	6.997	53.90	7.762	7.697	7.175
50.90	7.577	7.514	7.003	54.00	7.768	7.703	7.181
51.00	7.583	7.520	7.008	54.10	7.774	7.709	7.186
51.10	7.589	7.526	7.014	54.20	7.780	7.715	7.192
51.20	7.596	7.533	7.020	54.30	7.786	7.721	7.198
51.30	7.602	7.539	7.026	54.40	7.792	7.727	7.203

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
54.50	7.798	7.733	7.209	57.60	7.980	7.915	7.380
54.60	7.804	7.739	7.214	57.70	7.986	7.920	7.385
54.70	7.810	7.745	7.220	57.80	7.992	7.926	7.390
54.80	7.816	7.751	7.226	57.90	7.998	7.932	7.396
54.90	7.822	7.757	7.231	58.00	8.003	7.938	7.401
55.00	7.828	7.763	7.237	58.10	8.009	7.943	7.407
55.10	7.834	7.769	7.242	58.20	8.015	7.949	7.412
55.20	7.840	7.775	7.248	58.30	8.021	7.955	7.417
55.30	7.845	7.781	7.253	58.40	8.026	7.960	7.423
55.40	7.851	7.787	7.259	58.50	8.032	7.966	7.428
55.50	7.857	7.792	7.265	58.60	8.038	7.972	7.433
55.60	7.863	7.798	7.270	58.70	8.044	7.977	7.439
55.70	7.869	7.804	7.276	58.80	8.049	7.983	7.444
55.80	7.875	7.810	7.281	58.90	8.055	7.989	7.450
55.90	7.881	7.816	7.287	59.00	8.061	7.994	7.455
56.00	7.887	7.822	7.292	59.10	8.066	8.000	7.460
56.10	7.893	7.828	7.298	59.20	8.072	8.006	7.466
56.20	7.899	7.833	7.303	59.30	8.078	8.011	7.471
56.30	7.905	7.839	7.309	59.40	8.083	8.017	7.476
56.40	7.910	7.845	7.314	59.50	8.089	8.023	7.481
56.50	7.916	7.851	7.320	59.60	8.095	8.028	7.487
56.60	7.922	7.857	7.325	59.70	8.100	8.034	7.492
56.70	7.928	7.863	7.331	59.80	8.106	8.039	7.497
56.80	7.934	7.868	7.336	59.90	8.112	8.045	7.503
56.90	7.940	7.874	7.342	60.00	8.117	8.051	7.508
57.00	7.946	7.880	7.347	60.10	8.123	8.056	7.513
57.10	7.951	7.886	7.352	60.20	8.129	8.062	7.519
57.20	7.957	7.892	7.358	60.30	8.134	8.067	7.524
57.30	7.963	7.897	7.363	60.40	8.140	8.073	7.529
57.40	7.969	7.903	7.369	60.50	8.145	8.079	7.534
57.50	7.975	7.909	7.374	60.60	8.151	8.084	7.540

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
60.70	8.157	8.090	7.545	63.80	8.327	8.259	7.705
60.80	8.162	8.095	7.550	63.90	8.332	8.264	7.710
60.90	8.168	8.101	7.555	64.00	8.338	8.270	7.715
61.00	8.173	8.106	7.560	64.10	8.343	8.275	7.720
61.10	8.179	8.112	7.566	64.20	8.349	8.280	7.725
61.20	8.184	8.117	7.571	64.30	8.354	8.286	7.730
61.30	8.190	8.123	7.576	64.40	8.359	8.291	7.735
61.40	8.196	8.128	7.581	64.50	8.365	8.296	7.740
61.50	8.201	8.134	7.587	64.60	8.370	8.302	7.745
61.60	8.207	8.139	7.592	64.70	8.375	8.307	7.750
61.70	8.212	8.145	7.597	64.80	8.381	8.312	7.755
61.80	8.218	8.150	7.602	64.90	8.386	8.318	7.760
61.90	8.223	8.156	7.607	65.00	8.391	8.323	7.765
62.00	8.229	8.161	7.612	65.10	8.397	8.328	7.770
62.10	8.234	8.167	7.618	65.20	8.402	8.334	7.775
62.20	8.240	8.172	7.623	65.30	8.407	8.339	7.780
62.30	8.245	8.178	7.628	65.40	8.413	8.344	7.785
62.40	8.251	8.183	7.633	65.50	8.418	8.349	7.790
62.50	8.256	8.189	7.638	65.60	8.423	8.355	7.795
62.60	8.262	8.194	7.643	65.70	8.429	8.360	7.800
62.70	8.267	8.200	7.648	65.80	8.434	8.365	7.805
62.80	8.273	8.205	7.654	65.90	8.439	8.370	7.810
62.90	8.278	8.210	7.659	66.00	8.444	8.376	7.815
63.00	8.284	8.216	7.664	66.10	8.450	8.381	7.820
63.10	8.289	8.221	7.669	66.20	8.455	8.386	7.825
63.20	8.294	8.227	7.674	66.30	8.460	8.391	7.830
63.30	8.300	8.232	7.679	66.40	8.466	8.397	7.835
63.40	8.305	8.237	7.684	66.50	8.471	8.402	7.840
63.50	8.311	8.243	7.689	66.60	8.476	8.407	7.845
63.60	8.316	8.248	7.694	66.70	8.481	8.412	7.850
63.70	8.322	8.254	7.700	66.80	8.487	8.418	7.855

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
66.90	8.492	8.423	7.860	70.00	8.651	8.581	8.010
67.00	8.497	8.428	7.864	70.10	8.656	8.586	8.015
67.10	8.502	8.433	7.869	70.20	8.661	8.591	8.019
67.20	8.507	8.438	7.874	70.30	8.667	8.596	8.024
67.30	8.513	8.443	7.879	70.40	8.672	8.601	8.029
67.40	8.518	8.449	7.884	70.50	8.677	8.606	8.034
67.50	8.523	8.454	7.889	70.60	8.682	8.611	8.038
67.60	8.528	8.459	7.894	70.70	8.687	8.616	8.043
67.70	8.533	8.464	7.899	70.80	8.692	8.621	8.048
67.80	8.539	8.469	7.904	70.90	8.697	8.626	8.053
67.90	8.544	8.474	7.908	71.00	8.702	8.631	8.057
68.00	8.549	8.480	7.913	71.10	8.707	8.636	8.062
68.10	8.554	8.485	7.918	71.20	8.712	8.641	8.067
68.20	8.559	8.490	7.923	71.30	8.717	8.646	8.071
68.30	8.564	8.495	7.928	71.40	8.722	8.651	8.076
68.40	8.570	8.500	7.933	71.50	8.727	8.656	8.081
68.50	8.575	8.505	7.938	71.60	8.732	8.661	8.085
68.60	8.580	8.510	7.942	71.70	8.737	8.666	8.090
68.70	8.585	8.515	7.947	71.80	8.742	8.671	8.095
68.80	8.590	8.521	7.952	71.90	8.747	8.676	8.100
68.90	8.595	8.526	7.957	72.00	8.752	8.681	8.104
69.00	8.600	8.531	7.962	72.10	8.757	8.686	8.109
69.10	8.606	8.536	7.967	72.20	8.762	8.691	8.114
69.20	8.611	8.541	7.971	72.30	8.767	8.696	8.118
69.30	8.616	8.546	7.976	72.40	8.772	8.701	8.123
69.40	8.621	8.551	7.981	72.50	8.776	8.706	8.128
69.50	8.626	8.556	7.986	72.60	8.781	8.711	8.132
69.60	8.631	8.561	7.991	72.70	8.786	8.716	8.137
69.70	8.636	8.566	7.995	72.80	8.791	8.720	8.142
69.80	8.641	8.571	8.000	72.90	8.796	8.725	8.146
69.90	8.646	8.576	8.005	73.00	8.801	8.730	8.151

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
73.10	8.806	8.735	8.156	76.20	8.956	8.884	8.298
73.20	8.811	8.740	8.160	76.30	8.961	8.889	8.302
73.30	8.816	8.745	8.165	76.40	8.966	8.894	8.307
73.40	8.821	8.750	8.170	76.50	8.970	8.899	8.311
73.50	8.826	8.755	8.174	76.60	8.975	8.903	8.316
73.60	8.831	8.760	8.179	76.70	8.980	8.908	8.320
73.70	8.835	8.764	8.183	76.80	8.985	8.913	8.325
73.80	8.840	8.769	8.188	76.90	8.989	8.918	8.329
73.90	8.845	8.774	8.193	77.00	8.994	8.922	8.334
74.00	8.850	8.779	8.197	77.10	8.999	8.927	8.338
74.10	8.855	8.784	8.202	77.20	9.004	8.932	8.342
74.20	8.860	8.789	8.206	77.30	9.008	8.936	8.347
74.30	8.865	8.793	8.211	77.40	9.013	8.941	8.351
74.40	8.870	8.798	8.216	77.50	9.018	8.946	8.356
74.50	8.874	8.803	8.220	77.60	9.023	8.950	8.360
74.60	8.879	8.808	8.825	77.70	9.027	8.955	8.365
74.70	8.884	8.813	8.229	77.80	9.032	8.960	8.369
74.80	8.889	8.818	8.234	77.90	9.037	8.964	8.374
74.90	8.894	8.822	8.239	78.00	9.041	8.969	8.378
75.00	8.899	8.827	8.243	78.10	9.046	8.974	8.383
75.10	8.903	8.832	8.248	78.20	9.051	8.978	8.387
75.20	8.908	8.837	8.252	78.30	9.055	8.983	8.391
75.30	8.913	8.842	8.257	78.40	9.060	8.988	8.396
75.40	8.918	8.846	8.261	78.50	9.065	8.992	8.400
75.50	8.923	8.851	8.266	78.60	9.069	8.997	8.405
75.60	8.927	8.856	8.270	78.70	9.074	9.002	8.409
75.70	8.932	8.861	8.275	78.80	9.079	9.006	8.414
75.80	8.937	8. 865	8.279	78.90	9.083	9.011	8.418
75.90	8.942	8.870	8.284	79.00	9.088	9.016	8.422
76.00	8.947	8.875	8.289	79.10	9.093	8.020	8.427
76.10	8.951	8.880	8.293	79.20	9.097	9.025	8.431

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
79.30	9.102	9.029	8.436	82.40	9.244	9.170	8.570
79.40	9.107	9.034	8.440	82.50	9.248	9.175	8.574
79.50	9.111	9.039	8.444	82.60	9.253	9.179	8.578
79.60	9.116	9.043	8.449	82.70	9.257	9.184	8.583
79.70	9.120	9.048	8.453	82.80	9.261	9.188	8.587
79.80	9.125	9.052	8.457	82.90	9.266	9.193	8.591
79.90	9.130	9.057	8.462	83.00	9.270	9.197	8.595
80.00	9.134	9.062	8.466	83.10	9.275	9.202	8.600
80.10	9.139	9.066	8.471	83.20	9.279	9.206	8.604
80.20	9.143	9.071	8.475	83.30	9.284	9.210	8.608
80.30	9.148	9.075	8.479	83.40	9.288	9.215	8.612
80.40	9.153	9.080	8.484	83.50	9.293	9.219	8.617
80.50	9.157	9.084	8.488	83.60	9.297	9.224	8.621
80.60	9.162	9.089	8.492	83.70	9.302	9.228	8.625
80.70	9.166	9.093	8.497	83.80	9.306	9.233	8.629
80.80	9.171	9.098	8.501	83.90	9.311	9.237	8.634
80.90	9.175	9.103	8.505	84.00	9.315	9.241	8.638
81.00	9.180	9.107	8.510	84.10	9.319	9.246	8.642
81.10	9.185	9.112	8.514	84.20	9.324	9.250	8.646
81.20	9.189	9.116	8.518	84.30	9.328	9.255	8.650
81.30	9.194	9.121	8.523	84.40	9.333	9.259	8.655
81.40	9.198	9.125	8.527	84.50	9.337	9.263	8.659
81.50	9.203	9.130	8.531	84.60	9.342	9.268	8.663
81.60	9.207	9.134	8.535	84.70	9.346	9.272	8.667
81.70	9.212	9.139	8.540	84.80	9.350	9.277	8.671
81.80	9.216	9.143	8.544	84.90	9.355	9.281	8.676
81.90	9.221	9.148	8.548	85.00	9.359	9.285	8.680
82.00	9.225	9.152	8.553	85.10	9.364	9.290	8.684
82.10	9.230	9.157	8.557	85.20	9.368	9.294	8.688
82.20	9.234	9.161	8.561	85.30	9.372	9.299	8.692
82.30	9.239	9.166	8.566	85.40	9.377	9.303	8.696

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
85.50	9.381	9.307	8.701	88.60	9.515	9.441	8.828
85.60	9.386	9.312	8.705	88.70	9.519	9.445	8.832
85.70	9.390	9.316	8.709	88.80	9.524	9.449	8.836
85.80	9.394	9.320	8.713	88.90	9.528	9.453	8.840
85.90	9.399	9.325	8.717	89.00	9.532	9.458	8.844
86.00	9.403	9.329	8.721	89.10	9.536	9.462	8.848
86.10	9.407	9.333	8.726	89.20	9.541	9.466	8.852
86.20	9.412	9.338	8.730	89.30	9.545	9.470	8.857
86.30	9.416	9.342	8.734	89.40	9.549	9.474	8.861
86.40	9.420	9.346	8.738	89.50	9.553	9.479	8.865
86.50	9.425	9.351	8.742	89.60	9.558	9.483	8.869
86.60	9.429	9.355	8.746	89.70	9.562	9.487	8.873
86.70	9.433	9.359	8.750	89.80	9.566	9.491	8.877
86.80	9.438	9.364	8.755	89.90	9.570	9.495	8.881
86.90	9.442	9.368	8.759	90.00	9.574	9.500	8.885
87.00	9.446	9.372	8.763	90.10	9.579	9.504	8.889
87.10	9.451	9.377	8.767	90.20	9.583	9.508	8.893
87.20	9.455	9.381	8.771	90.30	9.587	9.512	8.897
87.30	9.459	9.385	8.775	90.40	9.591	9.516	8.901
87.40	9.464	9.389	8.779	90.50	9.595	9.521	8.905
87.50	9.468	9.394	8.783	90.60	9.600	9.525	8.909
87.60	9.472	9.398	8.787	90.70	9.604	9.529	8.913
87.70	9.477	9.402	8.791	90.80	9.608	9.533	8.917
87.80	9.481	9.407	8.796	90.90	9.612	9.537	8.921
87.90	9.485	9.411	8.800	91.00	9.616	9.541	8.925
88.00	9.490	9.415	8.804	91.10	9.621	9.546	8.929
88.10	9.494	9.419	8.808	91.20	9.625	9.550	8.933
88.20	9.498	9.424	8.812	91.30	9.629	9.554	8.937
88.30	9.502	9.428	8.816	91.40	9.633	9.558	8.941
88.40	9.507	9.432	8.820	91.50	9.637	9.562	8.945
88.50	9.511	9.436	8.824	91.60	9.641	9.566	8.949

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
91.70	9.646	9.570	8.953	94.80	9.773	9.697	9.074
91.80	9.650	9.575	8.957	94.90	9.777	9.701	9.078
91.90	9.654	9.579	8.960	95.00	9.781	9.705	9.082
92.00	9.658	9.583	8.964	95.10	9.785	9.709	9.086
92.10	9.662	9.587	8.968	95.20	9.789	9.713	9.089
92.20	9.666	9.591	8.972	95.30	9.793	9.717	9.093
92.30	9.670	9.595	8.976	95.40	9.797	9.721	9.097
92.40	9.675	9.599	8.980	95.50	9.801	9.725	9.101
92.50	9.679	9.603	8.984	95.60	9.805	9.729	9.105
92.60	9.683	9.607	8.988	95.70	9.809	9.733	9.109
92.70	9.687	9.612	8.992	95.80	9.813	9.737	9.112
92.80	9.691	9.616	8.996	95.90	9.817	9.741	9.116
92.90	9.695	9.620	9.000	96.00	9.821	9.745	9.120
93.00	9.699	9.624	9.004	96.10	9.825	9.749	9.124
93.10	9.703	9.628	9.008	96.20	9.829	9.753	9.128
93.20	9.707	9.632	9.012	96.30	9.833	9.757	9.132
93.30	9.712	9.636	9.016	96.40	9.837	9.761	9.135
93.40	9.716	9.640	9.019	96.50	9.841	9.765	9.139
93.50	9.720	9.644	9.023	96.60	9.845	9.769	9.143
93.60	9.724	9.648	9.027	96.70	9.849	9.773	9.147
93.70	9.728	9.652	9.031	96.80	9.853	9.777	9.151
93.80	9.732	9.656	9.035	96.90	9.857	9.781	9.154
93.90	9.736	9.660	9.039	97.00	9.861	9.785	9.158
94.00	9.740	9.665	9.043	97.10	9.865	9.789	9.162
94.10	9.744	9.669	9.047	97.20	9.869	9.793	9.166
94.20	9.748	9.673	9.051	97.30	9.873	9.796	9.170
94.30	9.752	9.677	9.055	97.40	9.877	9.800	9.173
94.40	9.756	9.681	9.058	97.50	9.881	9.804	9.177
94.50	9.760	9.685	9.062	97.60	9.885	9.808	9.181
94.60	9.764	9.689	9.066	97.70	9.888	9.812	9.185
94.70	9.769	9.693	9.070	97.80	9.892	9.816	9.189

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
97.90	9.896	9.820	9.192	101.00		9.940	9.308
98.00	9.900	9.824	9.196	101.10		9.944	9.312
98.10	9.904	9.828	9.200	101.20		9.948	9.316
98.20	9.908	9.832	9.204	101.30		9.952	9.319
98.30	9.912	9.836	9.207	101.40		9.956	9.323
98.40	9.916	9.840	9.211	101.50		9.959	9.327
98.50	9.920	9.844	9.215	101.60		9.963	9.330
98.60	9.924	9.848	9.219	101.70		9.967	9.334
98.70	9.928	9.851	9.223	101.80		9.971	9.338
98.80	9.932	9.855	9.226	101.90		9.975	9.341
98.90	9.936	9.859	9.230	102.00		9.978	9.345
99.00	9.940	9.863	9.234	102.10		9.982	9.349
99.10	9.943	9.867	9.238	102.20		9.986	9.352
99.20	9.947	9.871	9.241	102.30		9.990	9.356
99.30	9.951	9.875	9.245	102.40		9.994	9.360
99.40	9.955	9.879	9.249	102.50		9.997	9.363
99.50	9.959	9.883	9.252	102.60			9.367
99.60	9.963	9.886	9.256	102.70			9.370
99.70	9.967	9.890	9.260	102.80			9.374
99.80	9.971	9.894	9.264	102.90			9.378
99.90	9.975	9.898	9.267	103.00			9.381
100.00	9.978	9.902	9.271	103.10			9.385
100.10	9.982	9.906	9.275	103.20			9.389
100.20	9.986	9.910	9.279	103.30			9.392
100.30	9.990	9.913	9.282	103.40			9.396
100.40	9.994	9.917	9.286	103.50			9.400
100.50	9.998	9.921	9.290	103.60			9.403
100.60		9.925	9.293	103.70			9.407
100.70		9.929	9.297	103.80			9.410
100.80		9.933	9.301	103.90			9.414
100.90		9.936	9.304	104.00			9.418

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
104.10			9.421	107.20			9.532
104.20			9.425	107.30			9.535
104.30			9.428	107.40			9.539
104.40			9.432	107.50			9.542
104.50			9.436	107.60			9.546
104.60			9.439	107.70			9.549
104.70			9.443	107.80			9.553
104.80			9.446	107.90			9.556
104.90			9.450	108.00			9.560
105.00			9.454	108.10			9.563
105.10			9.457	108.20			9.567
105.20			9.461	108.30			9.570
105.30			9.464	108.40			9.574
105.40			9.468	108.50			9.577
105.50			9.471	108.60			9.581
105.60			9.475	108.70			9.584
105.70			9.479	108.80			9.588
105.80			9.482	108.90			9.591
105.90			9.486	109.00			9.595
106.00			9.489	109.10			9.598
106.10			9.493	109.20			9.602
106.20			9.496	109.30			9.605
106.30			9.500	109.40			9.609
106.40			9.504	109.50			9.612
106.50			9.507	109.60			9.616
106.60			9.511	109.70			9.619
106.70			9.514	109.80			9.623
106.80			9.518	109.90			9.626
106.90			9.521	110.00			9.630
107.00			9.525	110.10			9.633
107.10			9.528	110.20			9.636

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
110.30			9.640	113.40			9.746
110.40			9.643	113.50			9.749
110.50			9.647	113.60			9.752
110.60			9.650	113.70			9.756
110.70			9.654	113.80			9.759
110.80			9.657	113.90			9.763
110.90			9.661	114.00			9.766
111.00			9.664	114.10			9.769
111.10			9.667	114.20			9.773
111.20			9.671	114.30			9.776
111.30			9.674	114.40			9.779
111.40			9.678	114.50			9.783
111.50			9.681	114.60			9.786
111.60			9.685	114.70			9.789
111.70			9.688	114.80			9.793
111.80			9.691	114.90			9.796
111.90			9.695	115.00			9.799
112.00			9.698	115.10			9.803
112.10			9.702	115.20			9.806
112.20			9.705	115.30			9.809
112.30			9.708	115.40			9.813
112.40			9.712	115.50			9.816
112.50			9.715	115.60			9.819
112.60			9.719	115.70			9.823
112.70			9.722	115.80			9.826
112.80			9.725	115.90			9.829
112.90			9.729	116.00			9.833
113.00			9.732	116.10			9.836
113.10			9.736	116.20			9.839
113.20			9.739	116.30			9.843
113.30			9.742	116.40			9.846

(표 계속)

XYZ	Vx	Vy	Vz	XYZ	Vx	Vy	Vz
116.50			9.849	119.60			9.951
116.60			9.853	119.70			9.954
116.70			9.856	119.80			9.957
116.80			9.859	119.90			9.960
116.90			9.862	120.00			9.964
117.00			9.866	120.10			9.967
117.10			9.869	120.20			9.970
117.20			9.872	120.30			9.973
117.30			9.876	120.40			9.976
117.40			9.879	120.50			9.980
117.50			9.882	120.60			9.983
117.60			9.885	120.70			9.986
117.70			9.889	120.80			9.989
117.80			9.892	120.90			9.993
117.90			9.895	121.00			9.996
118.00			9.899	121.10			9.999
118.10			9.902				
118.20			9.905				
118.30			9.908				
118.40			9.912				
118.50			9.915				
118.60			9.918				
118.70			9.921				
118.80			9.925				
118.90			9.928				
119.00			9.931				
119.10			9.934				
119.20			9.938				
119.30			9.941				
119.40			9.944				
119.50			9.947				

생물화학적 산소요구량

2014

(BOD, Biochemical Oxygen Demand))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 생물화학적 산소요구량을 측정하기 위하여 시료를 20 ℃에서 5일간 저장하여 두었을 때 시료중의 호기성 미생물의 증식과 호흡작용에 의하여 소비되는 용존산소의 양으로부터 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.2.2 이 시험기준은 실험실에서 20 ℃에서 5일 동안 배양할 때의 산소요구량이므로 실제 환경조건의 온도, 생물군, 물의 흐름, 햇빛, 용존산소에서는 다를 수 있어 실제 지표수의 산소요구량을 알고자 할 때에는 위의 조건을 고려해야한다.

1.2.3 시료 중 용존산소의 양이 소비되는 산소의 양보다 적을 때에는 시료를 희석수로 적당히 희석하여 사용한다.

1.2.4 공장폐수나 혐기성 발효의 상태에 있는 시료는 호기성 산화에 필요한 미생물을 식종하여야 한다.

1.2.5 탄소BOD를 측정해야 할 경우에는 질산화 억제 시약을 첨가 한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료가 산성 또는 알칼리성을 나타내거나 잔류염소 등 산화성 물질을 함유하였거나 용존산소가 과포화 되어 있을 때에는 BOD 측정이 간섭 받을 수 있으므로 전처리를 행한다.

1.3.2 탄소BOD를 측정할 때, 시료 중 질산화 미생물이 충분히 존재할 경우 유기 및 암모니아성 질소 등의 환원상태 질소화합물질이 BOD 결과를 높게 만든다. 적절한 질산화 억제 시약을 사용하여 질소에 의한 산소 소비를 방지한다.

1.3.3 시료는 시험하기 바로 전에 온도를 (20 ± 1) ℃로 조정한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 BOD병

300 mL BOD병을 사용하는 것을 원칙으로 하나 부득이 한 경우 60 mL 이상의 BOD 병을 사용한다.

3.2 배양기

온도를 (20 ± 1) ℃로 조정할 수 있는 공기 순환형 배양기 또는 물중탕조로 광합성에 의한 산소 생산을 방지하기 위해 모든 빛을 차단한 배양 장치를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

모든 시약을 미리 준비하되 침전 또는 미생물의 증식이 관찰될 경우 버린다. 가능한 고순도의 시약을 사용하며 시약 제조 시 멸균된 정제수 사용을 권장한다.

4.1 시약

4.1.1 염산용액(1 M)

정제수 약 500 mL에 진한 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 90 mL에 흔들며 천천히 가한 후 정제수를 넣어 1,000 mL로 한다.

4.1.2 수산화나트륨용액 (1 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 40 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 아황산나트륨용액 (0.025 N)

아황산나트륨 (sodium sulfite, Na_2SO_3, 분자량 : 126.04) 1.6 g을 정제수에 녹여 1,000 mL로 만든다. 아황산나트륨 용액은 반드시 사용할 때 제조한다.

4.1.4 염화철(Ⅲ)용액 (BOD용)

염화철(Ⅲ)·6수화물 (ferric chloride hexahydrate, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 분자량: 270.32) 0.25 g을 정제수에 녹여 1,000 mL로 한다.

4.1.5 염화칼슘용액

염화칼슘 (calcium chloride, $CaCl_2$, 분자량 : 110.98) 27.5 g을 물에 녹여 1,000 mL로 한다.

4.1.6 인산염완충용액(pH 7.2)

인산일수소칼륨 (dipotassium hydrogen phosphate, K_2HPO_4, 분자량: 174.18) 21.75 g, 인산이수소칼륨 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량: 136.09) 8.5 g, 인산일수소나트륨·12 수화물 (disodium hydrogen phosphate, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 분자량: 182.58) 44.6 g, 염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 분자량: 53.49) 1.7 g을 정제수에 녹여 1,000 mL로 한다. 이 완충액의 pH는 7.2이어야 하며, 미생물이 증식하면 사용할 수 없다.

4.1.7 질산화 억제 시약

4.1.7.1 ATU 용액

ATU (allylthiourea, $C_4H_8N_2S$, 분자량 : 116.19) 40 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.7.2 TCMP

순수한 TCMP (2-chloro-6 (trichloromethyl) pyridine, $C_6H_3Cl_4N$, 분자량 : 230.19)을 사용한다.

4.1.8 황산마그네슘용액

황산마그네슘·7수화물 (magnesium sulfate heptahydrate, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 분자량 : 246.51) 22.5 g을 정제수에 녹여 1,000 mL로 한다.

4.1.9 BOD용 희석수

온도를 20 ℃로 조절한 물을 솜으로 막은 유리병에 넣고 용존산소가 포화되도록 충분한 기간 동안 정치하거나, 물이 완전히 채워지지 않은 병에 넣어 흔들어서 포화시키거나 압축공기를 넣어 준다. 필요한 양을 취하여 유리병에 넣고 1,000 mL에 대하여 인산염완충용액 (pH 7.2), 황산마그네슘용액, 염화칼슘용액 및 염화철(Ⅲ)용액 (BOD용) 각 1 mL씩을 넣는다. 이 액의 pH는 7.2이다. pH 7.2가 아닐 때에는 염산용액 (1 M) 또는 수산화나트륨용액(1 M)을 넣어 조절하여야 한다. 이 액을 (20 ± 1) ℃에서 5일간 저장하였을 때 용액의 용존산소 감소는 0.2 mg/L 이하이어야 한다.

4.1.10 BOD용 식종수

하수 또는 하천수를 실온에서 24시간 ~ 36시간 가라앉힌 다음 상층액을 사용한다. 하수를 사용할 경우 5 mL ~ 10 mL, 하천수의 경우 10 mL ~ 50 mL을 취하고 희석수를 넣어 1,000 mL로 한다. 토양추출액을 사용할 경우에는 식물이 살고 있는 곳의 토양 약 200 g을 물 2 L에 넣어 교반하여 약 25시간 방치한 후 그 상층액 20 mL/L ~ 30 mL/L을 취하여 희석수 1,000 mL로 한다. 식종수는 사용할 때 조제한다.

4.1.11 BOD용 식종 희석수

시료 중에 유기물질을 산화시킬 수 있는 미생물의 양이 충분하지 못할 때, 미생물을 시료에 넣어 주는 것을 말한다.

4.2 표준용액

4.2.1 글루코스-글루탐산 표준용액

103 ℃에서 1시간 건조한 글루코스 (glucose, $C_6H_{12}O_6$, 분자량 : 180.16) 150 mg과 글루탐산 (glutamic acid, $C_5H_9NO_4$, 분자량 : 147.13) 150 mg을 정제수로 녹여 1 L로 한다. 글루코스-글루탐산 표준용액은 사용할 때 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/AC)

6.1 정확도 및 정밀도

6.1.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 글루코스-글루탐산 표준용액 (각각 150 mg/L)을 20 mL 취하여 식종 희석수로 1 L로 한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.1.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 85 % ~ 115 % 이내이어야 한다.

6.1.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 15 % 이내이어야 한다.

6.2 내부정도관리 주기 및 목표

6.2.1 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.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 pH가 6.5 ~ 8.5의 범위를 벗어나는 산성 또는 알칼리성 시료는 염산용액(1 M) 또는 수산화나트륨용액 (1 M)으로 시료를 중화하여 pH 7 ~ 7.2로 맞춘다. 다만 이때 넣어주는 염산 또는 수산화나트륨의 양이 시료량의 0.5 %가 넘지 않도록 하여야 한다. pH가 조정된 시료는 반드시 식종을 실시한다.

7.1.2 가능한 한 염소소독 전에 시료를 채취한다. 그러나 잔류염소를 함유한 시료는 시료 100 mL에 아자이드화나트륨 0.1 g과 요오드화칼륨 1 g을 넣고 흔들어 섞은 다음 염산을 넣어 산성으로 한다(약 pH 1). 유리된 요오드를 전분지시약을 사용하여 아황산나트륨용액(0.025 N)으로 액의 색깔이 청색에서 무색으로 변화될 때까지 적정하여 얻은 아황산나트륨용액(0.025 N)의 소비된 부피 (mL)를 남아 있는 시료의 양에 대응하여 넣어 준다. 일반적으로 잔류염소를 함유한 시료는 반드시 식종을 실시한다.

7.1.3 수온이 20 ℃ 이하일 때의 용존산소가 과포화 되어 있을 경우에는 수온을 23 ℃ ~ 25 ℃로 상승시킨 이후에 15분간 통기하고 방치하고 냉각하여 수온을 다시 20 ℃로 한다.

7.1.4 기타 독성을 나타내는 시료에 대해서는 그 독성을 제거한 후 식종을 실시한다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료(또는 전처리한 시료)의 예상 BOD값으로부터 단계적으로 희석배율을 정하여 3종 ~ 5종의 희석시료를 2개를 한 조로 하여 조제한다. 예상 BOD값에 대한 사전경험이 없을 때에는 희석하여 시료를 조제한다. 오염정도가 심한 공장폐수는 0.1 % ~ 1.0 %, 처리하지 않은 공장폐수와 침전된 하수는 1 % ~ 5 %, 처리하여 방류된 공장폐수는 5 % ~ 25 %, 오염된 하천수는 25 % ~ 100 %의 시료가 함유되도록 희석 조제한다.

7.2.2 BOD용 희석수 또는 BOD용 식종희석수를 사용하여 시료를 희석할 때에는 2 L 부피실린더에 공기가 갇히지 않게 조심하면서 반만큼 채우고, 시료(또는 전처리한 시료) 적당량을 넣은 다음 BOD용 희석수 또는 식종 희석수로 희석배율에 맞는 눈금의 높이까지 채운다.

7.2.3 공기가 갇히지 않게 젖은 막대로 조심하면서 섞고 2개의 300 mL BOD병에 완전히 채운 다음, 한 병은 마개를 꼭 닫아 물로 마개주위를 밀봉하여 BOD용 배양기에 넣고 어두운 상태에서 5일간 배양한다. 이때 온도는 20 ℃로 항온 한다. 나머지 한 병은 15분간 방치 후에 희석된 시료 자체의 초기 용존산소를 측정하는데 사용한다.

7.2.4 같은 방법으로 미리 정해진 희석배율에 따라 몇 개의 희석 시료를 조제하여 2개의 300 mL BOD병에 완전히 채운 7.2.3과 같이 실험한다. 처음의 희석 시료 자체의 용존산소량과 20 ℃에서 5일간 배양할 때 소비된 용존산소의 양을 용존산소 측정법에 따라 측정하여 구한다.

7.2.5 5일 저장기간 동안 산소의 소비량이 40 % ~ 70 % 범위안의 희석 시료를 선택하여 초기용존산소량과 5일간 배양한 다음 남아 있는 용존산소량의 차로부터 BOD를 계산한다.

7.2.6 시료를 식종하여 BOD를 측정할 때는 실험에 사용한 식종액을 희석수로 단계적으로 희석한 이후에 위의 실험방법에 따라 실험하고 배양후의 산소 소비량이 40 % ~ 70 % 범위 안에 있는 식종 희석수를 선택하여 배양전후의 용존산소량과 식종액 함유율을 구하고 시료의 BOD 값을 보정한다.

7.2.7 BOD용 희석수 및 BOD용 식종희석수의 검토

7.2.7.1 시료(또는 전처리한 시료)를 BOD용 희석수(또는 BOD용 식종희석수)를 사용하여 희석할 때에 이들 중에 독성물질이 함유되어 있거나 구리, 납 및 아연 등의 금속이온이 함유된 시료(또는 전처리한 시료)는 호기성 미생물의 증식에 영향을 주어 정상적인 BOD값을 나타내지 않게 된다. 이러한 경우에 다음의 시험을 행하여 적정여부를 검토한다.

7.2.7.2 글루코오스 및 글루타민산 각 150 mg씩을 취하여 물에 녹여 1,000 mL로 한 액 5 mL ~ 10 mL를 3개의 300 mL BOD병에 넣고 BOD용 희석수(또는 BOD용 식종희석수)를 완전히 채운다음 이하 BOD시험방법에 따라 시험한다.

7.2.7.3 이때 측정하여 얻은 BOD 값은 (200 ± 30) mg/L의 범위 안에 있어야 한다. 얻은 BOD 값의 편차가 클 때에는 BOD용 희석수(또는 BOD용 식종희석수) 및 시료에 문제점이 있으므로 시험전반에 대한 검토가 필요하다.

7.2.8 질산화 억제 시약의 첨가

7.2.8.1 TCMP

희석된 시료 1 L 당 순수한 고체 TCMP 10 mg(300 mL BOD병에 직접 넣을 경우 3 mg을 첨가함)을 가하여 충분히 혼합한다. TCMP는 BOD병을 시료로 2/3 이상 채운 후 가한다.

7.2.8.2 ATU 용액

ATU 용액 1 mL을 1 L 희석시료에 가한다.(300 mL BOD병에 0.3 mL 첨가) ATU 용액은 용기를 2/3 이상 채운 후 첨가한다.

[주 1] TCMP 사용을 권장하나 ATU 용액을 사용하여도 무방하다.

[주 2] 질산화 억제 시약을 첨가 후에는 반드시 식종을 해야 한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

8.1.1 식종하지 않은 시료

$$생물화학적산소요구량\ (mg/L) = (D1 - D2) \times P \qquad (식\ 2)$$

여기서, D1 : 15분간 방치된 후의 희석(조제)한 시료의 DO (mg/L)
D2 : 5일간 배양한 다음의 희석(조제)한 시료의 DO (mg/L)
P : 희석시료 중 시료의 희석배수 (희석시료량/시료량)

8.1.2 식종희석수를 사용한 시료

$$생물화학적산소요구량\ (mg/L) = [\ (D1 - D2) - (B1 - B2) \times f\ ] \times P \qquad (식\ 3)$$

여기서, D1 : 15분간 방치된 후의 희석(조제)한 시료의 DO(mg/L)
D2 : 5일간 배양한 다음의 희석(조제)한 시료의 DO (mg/L)
B1 : 식종액의 BOD를 측정할 때 희석된 식종액의 배양전 DO (mg/L)
B2 : 식종액의 BOD를 측정할 때 희석된 식종액의 배양후 DO (mg/L)
f : 희석시료 중의 식종액 함유율 (x %)과 희석한 식종액 중의 식종액 함유율 (y %)의 비 (x/y)
P : 희석시료 중 시료의 희석배수 (희석시료량/시료량)

8.2 결과보고

분석결과는 소수첫째자리 까지 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 405.1, "Biochemical Oxygen Demand(5 days, 20℃)", EPA, (1974).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 5210, "BOD", (2005).

9.3 DIN EN-1, 2, "Determination of Biochemical Oxygen Demand of Water after n Days", (2005).

9.4 JIS K 0400-21-10, "BOD5", 일본규격협회, (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	상대표준편차값 ± 15 % 이하
정확도	85 % ~ 115 %

수소이온농도

2014

(Potential of Hydrogen, pH)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속의 수소이온농도(pH)를 측정하는 방법으로, 기준전극과 비교전극으로 구성되어진 pH측정기를 사용하여 양전극간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 수온이 0 ℃ ~ 40 ℃인 지표수, 지하수, 폐수에 적용되며, 정량범위는 pH 0 ~ 14 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 일반적으로 유리전극은 용액의 색도, 탁도, 콜로이드성 물질들, 산화 및 환원성 물질들 그리고 염도에 의해 간섭을 받지 않는다.

1.3.2 pH 10 이상에서 나트륨에 의해 오차가 발생할 수 있는데, 이는 “낮은 나트륨 오차 전극”을 사용하여 줄일 수 있다.

1.3.3 기름층이나 작은 입자상이 전극을 피복하여 pH 측정을 방해할 수 있는데, 이 피복물을 부드럽게 문질러 닦아내거나 세척제로 닦아낸 후 증류수로 세척하여 부드러운 천으로 물기를 제거하여 사용한다. 염산(1 + 9)을 사용하여 피복물을 제거할 수 있다.

1.3.4 pH는 온도변화에 따라 영향을 받는다. 대부분의 pH 측정기는 자동으로 온도를 보정하나 표 1에 따라 수동으로 보정할 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 pH 측정기

pH 측정기는 보통 유리전극 및 비교전극으로 된 검출부와 검출된 pH를 표시하는 지시부로 되어 있다. 지시부에는 비대칭 전위조절(영점조절)용 꼭지 및 온도보상용 꼭지가 있다. 온도보상용 꼭지가 없는 것은 온도보상용 감온부가 있다.

3.1.1 검출부

시료에 접하는 부분으로 유리전극 또는 안티몬전극과 비교전극으로 구성되어 있다. pH는 온도에 대한 영향이 매우 큼으로, 야외에서 시료를 채취하여 실내에서 측정할 때에는 온도를 함께 측정 할 수 있어야 한다.
[주 1] 안티몬전극을 사용하는 경우에 정량범위는 pH 2 ~ 12이다.

3.1.2 유리전극

pH 측정기를 구성하는 유리전극으로서 수소이온의 농도가 감지되는 전극이다.

3.1.3 비교전극

은-염화은과 칼로멜 전극이 주로 사용되며, 기준전극과 작용전극이 결합된 전극이 측정하기에 편리하다.

3.1.4 지시부

비대칭 전위조절(영점조절) 및 온도보상용 꼭지로 구성되어 있고, 측정기의 운전상태, 측정결과, 교정값 등을 확인하고 기록할 수 있어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 표준용액

pH 표준용액의 조제에 사용되는 물은 정제수를 15분 이상 끓여서 이산화탄소를 날려 보내고 산화칼슘(생석회) 흡수관을 닫아 식혀서 준비한다. 제조된 pH 표준용액의 전도도는 2 μS/cm 이하이여야 한다. 조제한 pH 표준용액은 경질 유리병 또는 폴리에틸렌병에 담아서 보관하며, 보통 산성 표준용액은 3개월, 염기성 표준용액은 산화칼슘 흡수관을 부착하여 1개월 이내에 사용한다.

4.1.1 옥살산염 표준용액 (0.05 M, pH 1.68)

사옥살산칼륨 (potassium tetraoxalate, $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 254.19)을 실리카겔이 들어 있는 데시케이터에서 건조한 다음 12.71 g을 정확하게 달아 정제수에 녹이고 정확히 1 L로 한다.

4.1.2 프탈산염 표준용액 (0.05 M, pH 4.00)

프탈산수소칼륨 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량 : 204.22)을 건조기 110 ℃에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 10.12 g을 정제수에 녹이고 1 L로 한다.

4.1.3 인산염 표준용액 (0.025 M, pH 6.88)

인산이수소칼륨 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09) 및 인산일수소나트륨 (monobasic sodium phosphate, Na_2HPO_4, 분자량 : 141.96)을 110 ℃에서 1시간 건조한 다음 인산이수소칼륨 3.387 g 및 인산일수소나트륨 3.533 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.1.4 붕산염 표준용액 (0.01 M, pH 9.22)

붕산나트륨·10수화물 (sodium borate, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 분자량 : 381.37)을 건조용기{물로 적신 브롬화나트륨 (sodium bromide, NaBr, 분자량 : 102.89)}에 넣어 항량으로 한 다음 3.81 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.1.5 탄산염 표준용액 (0.025M, pH 10.07)

건조용기(실리카겔)에서 건조한 탄산수소나트륨 (sodium hydrogen carbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 100.01) 2.092 g과 500 ℃ ~ 650 ℃에서 건조한 무수탄산나트륨 (sodium carbonate anhydrate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 2.64 g을 정제수에 녹이고 정확히 1 L로 만든다.

4.1.6 수산화칼슘 표준용액 (0.02 M, 25 ℃ 포화용액, pH 12.63)

수산화칼슘 (calcium hydroxide, $Ca(OH)_2$, 분자량 : 74.09) 5 g을 플라스크에 넣고 정제수 1 L를 넣어 잘 흔들어 섞어 23 ℃ ~ 27 ℃에서 충분히 포화시켜 그 온도에서 상층액을 여과하여 투명한 여과용액을 만들어 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 유리전극을 미리 정제수에 수 시간 담가 둔다.

7.1.2 유리전극을 정제수에서 꺼내어 거름종이 등으로 가볍게 닦아낸다.

7.1.3 유리전극을 측정하고자 하는 시료에 담가 pH의 측정결과가 안정화 할 때까지 기다린다.

7.1.4 측정된 pH가 안정되면 측정값을 기록한다.

7.1.5 시료로부터 pH 전극을 꺼내어 정제수로 세척한 다음 거름종이 등으로 가볍게 닦아내어 제조사에서 제시하는 보관용액 또는 정제수에 담아 보관한다.

7.2 pH 전극 보정

7.2.1 측정기의 전원을 켜고 시험 시작까지 30분 이상 예열한다. 전극은 정제수에 3회 이상 반복하여 씻고 물방울은 잘 닦아낸다. 전극이 더러워진 경우 세제나 염산용액(0.1 M)등으로 닦아낸 다음 정제수로 충분히 흘려 씻어 낸다. 오랜 기간 건조상태에 있었던 유리전극은 미리 하루 동안 pH 7 표준용액에 담가 놓은 후에 사용한다.

7.2.2 보정은 다음과 같은 순서로 3개 이상의 표준용액으로 실시한다.

7.2.2.1 전극을 프탈산염 표준용액(pH 4.00) 또는 pH 4.01 표준용액에 담그고 표시된 값을 보정한다.

7.2.2.2 전극을 표준 용액에서 꺼내어 정제수로 3회 이상 세척하고 거름종이 등으로 가볍게 닦아낸다.

7.2.2.3 전극을 인산염 표준용액(pH 6.88) 또는 pH 7.00 표준용액에 담그고 표시된 값을 보정한다.

7.2.2.4 7.2.2.2와 같이 한다.

7.2.2.5 전극을 탄산염 표준용액 pH 10.07 또는 pH 10.01 표준용액에 담그고 표시된 값을 보정한다.

7.2.2.6 7.2.2.2와 같이 한다.

7.3 온도보정

pH 4 또는 10 표준용액에 전극(온도보정용 감온소자 포함)을 담그고 표준용액의 온도를 10 ℃ ~ 30 ℃ 사이로 변화시켜 5 ℃ 간격으로 pH를 측정하여 차이를 구한다.
pH 표준용액에 대한 각 온도에서의 pH 값을 표 1에 표시 하였다. 가능하면 pH 측정 시 온도를 함께 측정해야 하며, 그렇지 못 할 경우 표 1의 온도 보정값을 사용한다. 표 1에 없는 온도의 pH 값은 표의 값에서 내삽법으로 구한다.

8.0 결과보고

측정결과는 소숫점 첫째 자리까지 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500, "H+B", (2005).

9.2 ASTM D 1293-99, "Standard Test Methods for pH of Water" West Conshocken PA 19428-2959, (2005).

9.3 US EPA Method 9040B, "pH electrometric measurement", EPA, (1995).

9.4 USGS, I-1586.85, "pH, Electrometric, glass-electrode", (1983).

10.0 부록

표 1. 온도별 표준용액의 pH 값

온 도 (℃)	수산염 표준용액	프탈산염 표준용액	인산염 표준용액	붕산염 표준용액	탄산염 표준용액	수산화칼슘 표준용액
0	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32	13.43
5	1.67	4.01	6.95	9.39	10.25	13.21
10	1.67	4.00	6.92	9.33	10.18	13.00
15	1.67	4.00	6.90	9.27	10.12	12.81
20	1.68	4.00	6.88	9.22	10.07	12.63
25	1.68	4.01	6.86	9.18	10.02	12.45
30	1.69	4.01	6.85	9.14	9.97	12.30
35	1.69	4.02	6.84	9.10	9.93	12.14
40	1.70	4.03	6.84	9.07	-	11.99
50	1.71	4.06	6.83	9.01	-	11.70
60	1.73	4.10	6.84	8.96	-	11.45

수질오염공정시험기준 ES 04307.1a

온도

2014

(Temperature)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물의 온도를 수은 막대 온도계 또는 서미스터를 사용하여 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 담금

온도 측정을 위해 대상 시료에 담그는 것으로 온담금과 76 mm 담금이 있다. 온담금이란 감온액주의 최상부까지를 측정하는 대상 시료에 담그는 것을 말하며, 76 mm 담금이란 구상부 하단으로부터 76 mm까지를 측정 대상 시료에 담그는 것을 말한다.

2.2 담금선

측정하고자 하는 대상 시료에 담그는 부분을 표시하는 선이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유리제 수은 막대 온도계

KS B 5316 유리제 수은 막대 온도계(담금선붙이 50 ℃ 또는 100 ℃) 또는 이에 동등한 유리제 수은 막대 온도계로서 최소 측정단위가 0.1 ℃로 교정된 온도계를 사용한다.

3.2 서미스터 온도계

KS C 2710 직렬형 NTC 서미스터 온도계 또는 이에 동등한 온도계로 최소 측정단위는 0.1 ℃로 교정된 온도계를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

"내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 유리제 수은 막대 온도계를 이용하는 경우

유리제 수은 막대 온도계를 측정하고자 하는 수중에 직접 담근 상태에서 일정 온도가 유지될 때까지 기다린 다음 온도계의 눈금을 읽는다.

7.2 서미스터 온도계를 이용하는 경우

서미스터 온도계의 측정부를 수중에 직접 담근 상태에서 일정 온도가 유지될 때까지 기다린 다음 온도계의 눈금을 읽는다.
[주 1] 수온은 수중의 용존산소량과 관계가 있다. 채수 때의 수온은 시험할 때의 수온과 큰 차이가 있을수 있으며, 채수때 녹아 있던 성분 등이 수온의 변화에 따라 이화학적 변화를 일으킬수 있기 때문에 중요하다.

8.0 결과보고

측정결과는 소수점 첫째자리까지 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 2550, "Temperature", (2005).

9.2 KS B 5316, "담금선붙이 유리제 막대 온도계", 한국표준협회, (2006).

9.3 KS C 2710, "직렬형 NTC 서미스터 통칙", 한국표준협회, (1995).

9.4 Wilde, Franceska D, *"National Field Manual for the Collection of Water-Quality", Chapter 6.* version 2, p T1~T22, (2005).

10.0 부록

"내용 없음"

용존산소-적정법

2015

(Dissolved Oxygen-Titrimetric Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 용존산소를 측정하기 위하여 시료에 황산망간과 알칼리성 요오드칼륨용액을 넣어 생기는 수산화제일망간이 시료 중의 용존산소에 의하여 산화되어 수산화제이망간으로 되고, 황산 산성에서 용존산소량에 대응하는 요오드를 유리한다. 유리된 요오드를 티오황산나트륨으로 적정하여 용존산소의 양을 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.1 mg/L이다.
[주 1] 산소 포화농도의 2배까지 용해(20.0 mg/L)되어 있는 간섭 물질이 존재하지 않는 모든 종류의 물에 적용 할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료가 착색되거나 현탁된 경우 정확한 측정을 할 수 없다.

1.3.2 시료 중에 산·환원성 물질이 존재하면 측정을 방해받을 수 있다.

1.3.3 시료에 미생물 플록(floc)이 형성된 경우 측정을 방해받을 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 과포화 시료

물속에 용존된 산소의 양이 표 2에서 나타난 것보다 높은 농도를 갖는 시료를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 설파민산 (sulfamic acid, NH_2SO_2OH, 분자량 : 97.09)

4.2 수산화나트륨용액 (6 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 120 g을 정제수에 녹여 50 mL로 한다.

4.3 아세트산 (acetic acid, CH_3COOH, 분자량 : 60.05)

4.4 아자이드화나트륨용액

정제수 80 mL에 아자이드화나트륨 (sodium azide, NaN_3, 분자량 : 65.01) 2 g을 녹인 다음 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.5 암모니아용액

28 % 이상 암모니아용액 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05)으로 한다.

4.6 알칼리성 요오드화칼륨 아자이드화나트륨 용액

수산화나트륨 500 g (또는 수산화칼륨(potassium hydroxide, KOH, 분자량 : 56.11) 700 g)과 요오드화나트륨 (sodium iodide, NaI, 분자량 : 149.90) 135 g (또는 요오드화칼륨(potassium iodide, KI, 분자량 : 160.01) 150 g), 아자이드화나트륨 10 g을 정제수 약 800 mL에 녹이고 1 L로 하여 갈색병에 넣어 어두운 곳에서 보관한다. 이 용액은 산성에서 요오드를 유리한다.

[주 2] 이 시약을 산성화하면 위해한 산성 연무가 발생할 수 있다.

4.7 전분용액

용해성 전분 (starch) 2 g, 살리실산 (salicylic acid, $C_7H_6O_3$, 분자량 : 138.12) 0.2 g을 정제수 10 mL에 녹여 혼화하고, 이를 90 ℃이상의 정제수 100 mL 중에 넣고 1분간 끓인 다음 냉각하면서 정치한다. 상층액을 사용한다.

4.8 칼륨명반용액

황산알루미늄칼륨·12수화물 (aluminum potassium sulfate, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 분자량 : 474.38) 10 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.9 플루오린화칼륨용액

플루오린화칼륨 (potassium fluoride, KF, 분자량 : 58.10) 30 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.10 황산나트륨용액(0.025 M)

정제수 약 800 mL에 티오황산나트륨·5수화물 (sodium thiosulfate pentahydrate, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 248.19) 6.205 g을 녹인다. 수산화나트륨용액(6 M) 1.5 mL 또는 수산화나트륨 0.4 g을 넣어 녹인 다음 이를 1 L로 한다. 표준 요오드산수소칼륨 용액으로 표정하여 사용한다.

4.10.1 표정

정제수 100 - 150 mL에 요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.01) 약 2 g을 녹인다. 황산용액(3 M) 1 mL(또는 황산 원액 몇 방울), 표준 요오드산수소칼륨용액(0.0021 M) 20 mL를 정제수에 넣는 후 정제수로 200 mL까지 채운다. 유리

화된 요오드를 티오황산나트륨으로 적정한다. 적정의 종말점은 액의 종말점 부근에서 엷은 황색으로 되었을 때, 전분용액 3 mL를 넣어 생긴 청색이 탈색 될 때로 한다.
[주 3] 티오황산나트륨(0.025 M) 20 mL = 요오드산수소칼륨(0.0021 M) 20 mL

4.11 황산구리 설파민산 용액

설파민산 32 g을 정제수에 녹이고 475 mL로 한다. 따로 황산구리 (copper(II) sulfate pentahydrate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 249.68) 50 g을 정제수에 녹이고 500 mL에 맞춘다. 두 용액을 혼합하고 아세트산 25 mL, 티오황산나트륨·5수화물 6.205 g을 정제수에 녹인다. 수산화나트륨용액(6 M) 1.5 mL 또는 수산화나트륨 0.4 g을 넣어 녹인 다음 정제수를 넣어 1 L로 한다. 아이오딘용액으로 표정한다.

4.12 황산망간용액

황산망간·4수화물 (manganese(II) sulfate tetrahydrate, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, 분자량 : 223.06) 480 g (또는 황산망간·2수화물 (manganese(II) sulfate dihydrate, $MnSO_4 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 187.04) 400 g), 황산망간·1수화물 (manganese(II) sulfate monohydrate, $MnSO_4 \cdot H_2O$, 분자량 : 169.02) 364 g을 정제수에 녹이고 1 L로 한다. 황산망간 용액은 산성화된 요오드화칼륨용액을 주입하면 녹말과 반응하여 발색하지 않는다.

4.13 황산용액 (3 M)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 180 mL를 정제수 1 L중에 섞으면서 천천히 넣어 식힌다.

4.14 표준 요오드산수소칼륨 용액 (0.0021 M)

요오드산수소칼륨 (potassium bi-iodate, $KH(IO_3)_2$,분자량=389.91) 약 812.4 mg을 정제수 1000 mL 에 녹인다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료가 현저히 착색되어 있거나 현탁되어 있을 때에는 용존산소의 정량이 곤란하다. 또한 시료에 미생물 플록 (floc)이 형성되었을 경우에도 정확한 정량이 이루어질 수 없다. 시료 중에 잔류염소와 같은 산화성 물질이 공존할 경우에도 용존산소의 정량이 방해받는다. 이러한 경우에는 다음과 같이 시료를 전처리 한다.

7.1.1 시료의 착색·현탁된 경우

시료를 마개가 있는 1 L 유리병(마개는 접촉부분이 45°로 절단되어 있는 것)에 기울여서 기포가 생기지 않도록 조심하면서 가득 채우고, 칼륨명반용액 10 mL와 암모니아수 1 mL ~ 2 mL를 유리병의 위로부터 넣고, 공기(피펫의 공기)가 들어가지 않도록 주의하면서 마개를 닫고 조용히 상·하를 바꾸어 가면서 1분간 흔들어 섞고 10 분간 정치하여 현탁물을 침강시킨다.
상층액을 고무관 또는 폴리에틸렌관을 이용하여 사이펀작용으로 300 mL BOD병에 채운다. 이때 아래로부터 침강된 응집물이 들어가지 않도록 주의하면서 가득 채운다.

7.1.2 황산구리-설파민산법 (미생물 플럭 (floc)이 형성된 경우)

시료를 마개가 있는 1 L 유리병(마개는 접촉부분이 45°로 절단되어 있는 것)에 기울여서 기포가 생기지 않도록 조심하면서 가득 채우고 황산구리-설파민산용액 10 mL를 유리병의 위로부터 넣고 공기가 들어가지 않도록 주의하면서 마개를 닫고 조용히 상·하를 바꾸어 가면서 1분간 흔들어 섞고 10분간 정치하여 현탁물을 침강시킨다. 깨끗한 상층액을 고무관 또는 폴리에틸렌 관을 이용하여 사이펀작용으로 300

mL BOD병에 채운다. 이때 아래로부터 침강된 응집물이 들어가지 않도록 주의하면서 가득 채운다.

7.1.3 산화성 물질을 함유한 경우 (잔류염소)

시료 중에는 잔류염소 등이 함유되어 있을 때에는 별도의 바탕시험을 시행한다. 용존산소측정병에 시료를 가득 채운 다음, 알칼리성 요드화칼륨-아자이드화나트륨 용액 1 mL와 황산 1 mL를 넣은 후 마개를 닫는다. 시료를 넣은 병을 상·하를 바꾸어 가면서 약 1분간 흔들어 섞는다. 여기에 황산망간용액 1 mL를 넣고 다시 상·하를 바꾸어 가면서 흔들어 섞은 다음 이 용액 200 mL를 취하여 삼각플라스크에 옮기고 전분용액을 지시약으로 하여 티오황산나트륨용액(0.025 M)으로 적정하고 그 측정값을 용존산소량의 측정값에 보정한다.

7.1.4 산화성 물질을 함유한 경우 (Fe(Ⅲ))

Fe(Ⅲ) 100 mg/L ~ 200 mg/L가 함유되어 있는 시료의 경우, 황산을 첨가하기 전에 플루오린화칼륨 용액 1 mL를 가한다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료를 가득 채운 300 mL BOD병에 황산망간용액 1 mL, 알칼리성 요오드화칼륨-아자이드화나트륨용액 1 mL 넣고 기포가 남지 않게 조심하여 마개를 닫고 병을 수회 회전하면서 섞는다.

7.2.2 2분 이상 정치시킨 후에, 상층액에 미세한 침전이 남아 있으면 다시 회전시켜 혼화한 다음 정치하여 완전히 침전시킨다.

7.2.3 100 mL 이상의 맑은 층이 생기면 마개를 열고 황산 2 mL를 병목으로 부터 넣는다. 갈색의 침전물이 생긴다.

7.2.4 마개를 다시 닫고 갈색의 침전물이 완전히 용해할 때까지 병을 회전시킨다.

7.2.5 BOD병의 용액 200 mL를 정확히 취하여 황색이 될 때까지 티오황산나트륨용액(0.025 M)으로 적정한 다음, 전분용액 1 mL를 넣어 용액을 청색으로 만든다.

이후 다시 티오황산나트륨용액(0.025 M)으로 용액이 청색에서 무색이 될 때까지 적정한다.

8.0 결과보고

8.1 용존산소 농도 산정방법

$$용존산소\ (mg/L) = a \times f \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1{,}000}{V_1 - R} \times 0.2 \qquad (식\ 1)$$

여기서, a : 적정에 소비된 티오황산나트륨용액(0.025 M)의 양 (mL)
f : 티오황산나트륨(0.025 M)의 인자 (factor)
V_1 : 전체 시료의 양 (mL)
V_2 : 적정에 사용한 시료의 양 (mL)
R : 황산망간 용액과 알칼리성 요오드화칼륨-아자이드화나트륨 용액 첨가량 (mL)

8.2 용존산소 포화율 산정방법

용존산소량을 포화율로 나타낼 경우에는 표 2로부터 시료의 온도와 염소이온농도에 일치하는 값을 찾아내서 다음 식에 의하여 계산한다.

$$용존산소포화율\ (\%) = \frac{DO}{DO_t \times B/760} \times 100 \qquad (식\ 2)$$

여기서, DO : 시료의 용존산소량 (mg/L)
DO_t : 수중의 용존산소 포화량 (mg/L)
B : 시료채취시의 대기압 (mmHg)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 360.2, "Dissolved Oxygen Using a Modified Winkler Method", EPA, (1971).

9.2 Volunteer Estruary Monitoring A Methods Manual Second Edition, EPA,

(2006).

9.3 Guide to Methods Flexibility and Approval of EPA Water Methods, EPA, (1996).

9.4 Revised Assessment of Detection and Quantification Approaches, (2004).

9.5 US EPA 841-B-97-003, "Volunteer Stream Monitoring: A Methods Manual." EPA, (1997).

9.6 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500, "Azide Modification", (2005).

9.10 Stancioff, E. Clean Water: A Guide to Water Quality Monitoring for Volunteer Monitors of Coastal Waters. Maine/New Hampshire Sea Grant Marine Advisory Program and University of Maine Cooperative Extension. Orono, ME, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.1 mg/L

표 2. 수중의 용존산소 포화량

온도 (℃)	수중의 염소 이온량 (g Cl^-/kg)					
	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	수중의 용존산소 포화량 (mg O_2/L)					
0.0	14.621	13.728	12.888	12.097	11.355	10.657
1.0	14.216	13.356	12.545	11.783	11.066	10.392
2.0	13.829	13.000	12.218	11.483	10.790	10.139
3.0	13.460	12.660	11.906	11.195	10.526	9.897
4.0	13.107	12.335	11.607	10.920	10.273	9.664
5.0	12.770	12.024	11.320	10.656	10.031	9.441
6.0	12.447	11.727	11.046	10.404	9.799	9.228
7.0	12.139	11.442	11.783	10.162	9.576	9.023
8.0	11.843	11.169	10.531	9.930	9.362	8.826
9.0	11.559	10.907	10.290	9.707	9.156	8.636
10.0	11.288	10.656	10.058	9.493	8.959	8.454
11.0	11.027	10.415	9.835	9.287	8.769	8.279
12.0	10.777	10.183	9.621	9.089	8.586	8.111
13.0	10.537	9.961	9.416	8.899	8.411	7.949
14.0	10.306	9.747	9.218	8.716	8.242	7.792
15.0	10.084	9.541	9.027	8.540	8.079	7.642
16.0	9.870	9.344	8.844	8.370	7.922	7.496
17.0	9.665	9.153	8.667	8.207	7.770	7.356
18.0	9.467	8.969	8.497	8.049	7.624	7.221
19.0	9.276	8.792	8.333	7.896	7.483	7.090
20.0	9.092	8.621	8.174	7.749	7.346	6.934
21.0	8.915	8.456	8.021	7.607	7.214	6.842
22.0	8.743	8.297	7.873	7.470	7.087	6.723
23.0	8.578	8.143	7.730	7.337	6.963	6.609
24.0	8.418	7.994	7.591	7.208	6.844	6.498
25.0	8.263	7.850	7.457	7.083	6.728	6.390
26.0	8.113	7.711	7.327	6.962	6.615	6.285
27.0	7.968	7.575	7.201	6.845	6.506	6.184
28.0	7.827	7.444	7.079	6.731	6.400	6.085
29.0	7.691	7.317	6.961	6.621	6.297	5.990
30.0	7.559	7.194	6.845	6.513	6.197	5.896

수질오염공정시험기준 ES 04308.2b

용존산소-전극법

2014

(Dissolved Oxygen-Electrode Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 용존산소를 측정하기 위하여 시료중의 용존산소가 격막을 통과하여 전극의 표면에서 산화, 환원반응을 일으키고 이때 산소의 농도에 비례하여 전류가 흐르게 되는데 이 전류량으로부터 용존산소량을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.5 mg/L 이다.

[주 1] 특히 산화성 물질이 함유된 시료나 착색된 시료와 같이 윙클러-아자이드화나트륨변법을 적용할 수 없는 폐하수의 용존산소 측정에 유용하게 사용할 수 있다.

1.3 간섭물질

격막 필름은 가스를 선택적으로 통과시키지 못하므로 장시간 사용 시 황화수소(H_2S) 가스의 유입으로 감도가 낮아 질 수 있다. 따라서 주기적으로 격막 교체와 기기보정이 필요하다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 용존산소측정기

폴라로그래프 혹은 갈바닉 전극 및 이와 동등한 전극을 사용하여 용존 산소를 측정하고, 소숫점 첫째자리까지 표시 할 수 있어야 한다.

3.2 자석 교반기

폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 코팅이 된 자석교반기로 회전속도가 조절 가능하며 일정하게 유지 될 수 있어야 한다.

3.3 BOD병

300 mL BOD병으로 용존산소 프로브 (probe)와 정확히 일치하는 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 영점용액

정제수 또는 교정용 시료 200 mL에 무수아황산나트륨 (sodium sulfite anhydrous, Na_2SO_3, 분자량 : 126.04) 10 g을 녹여 용존산소를 제거하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정확도

정확도는 수중의 용존산소를 윙클러 아자이드화나트륨변법으로 측정한 결과와 비교하여 산출한다. 4회 이상 측정하여 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 95 % ~ 105 % 이내이어야 한다.

7.0 분석절차

7.1 현장 측정의 경우

안정적인 측정 결과를 얻기 위해서는 제조사에서 보증하는 방법을 통해 측정하여야 한다. 안정화된 전극의 격막이 시료에 충분히 잠겨서 접촉할 수 있도록 하여 측정결과가 안정되면 그 결과 값을 기록한다.

7.2 실험실 측정의 경우

안정적인 측정 결과를 얻기 위해서는 제조사에서 보증하는 방법을 통해 측정하여야 한다. 300 mL BOD에 채취한 시료는 기포가 들어가지 않도록 조심하여 마개를 제거하고, 전극을 담가 측정결과가 안정되면 그 결과 값을 기록한다.

8.0 결과보고

“내용 없음”

9.0 참고자료

9.1 US EPA 841-B-97-003, "Volunteer Stream Monitoring: A Methods Manual.", EPA, (1997).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500, "O", (2005).

9.3 Stancioff, E. *Clean Water: A Guide to Water Quality Monitoring for Volunteer Monitors of Coastal Waters.* Maine/New Hampshire Sea Grant Marine Advisory Program and University of Maine Cooperative Extension. Orono, ME (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.5 mg/L
정확도	95 % ~ 105 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04309.1b

잔류염소-비색법

2014

(Residual Chlorine-Colorimetric Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 잔류염소를 측정하는 방법으로서 시료의 pH를 인산염완충용액으로 약산성으로 조절한 후 발색하여 잔류염소 표준비색표와 비교하여 측정한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.05 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리염소는 질소 (nitrogen), 트라이클로라이드 (trichloride), 트라이클로라민 (trichloramine), 클로린디옥사이드 (chlorine dioxide)의 존재 하에서는 불가능하다.

1.3.2 구리에 의한 간섭은 구리 파이프 혹은 황산구리염 처리된 저장고에서 채취된 시료의 측정에서 발생할 수 있다. 이 경우, EDTA를 사용하여 제거할 수 있다.

1.3.3 2 mg/L이상의 크롬산은 종말점에서 간섭을 하는데 이때 염화바륨을 가하여 침전시켜 제거한다.

1.3.4 직사광선 또는 강렬한 빛에 의해 분해된다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 비색관

마개 있는 밑이 평평한 무색시험관으로 일정부피의 높이에 표시선이 그어진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 수산화나트륨용액 (0.2 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 8.4 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.2 1,2-사이크로헥산다이아민4아세트산 [CyDTA(1,2-cyclohexanediamine tetraacetic acid, $C_6H_{10}[N(CH_2COOH)_2]_2$, 분자량 : 345.34]

4.1.3 염산용액(25 %)

염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 25 mL를 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 인산염완충용액

인산이수소칼륨용액(0.2 M) 100 mL와 수산화나트륨용액(0.2 M) 35.4 mL를 혼합하

고, 이에 CyDTA(1,2-사이크로헥산다이아민4아세트산)(1,2-cyclohexanediamine tetra acetic acid, $C_6H_{10}[N(CH_2COOH)_2]_2$, 분자량 : 345.34) 0.13 g을 넣어 녹인 다음 정제수를 넣어 1 L로 한다. 이 용액의 pH는 6.5이다.

4.1.5 인산이수소칼륨용액(0.2 M)

인산이수소칼륨 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09) 27.22 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.6 잔류염소 표준비색원액(50 mg/L)

105 ℃ ~ 110 ℃에서 3시간 ~ 4시간 건조하여 데시케이터 중에서 식힌 표준시약 에시드레드 (acid red) 265 (N-토루일설포닐H산))(acid red 265, $C_{24}H_{19}O_9N_3S_3Na_2$, 분자량 : 635.60) 0.329 g을 정제수에 녹여 1 L로 하여 표준원액으로 한다.

4.1.7 잔류염소 표준비색용액(5.0 mg/L)

표준원액(50 mg/L) 10 mL를 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.8 잔류염소 표준비색표

잔류염소표준용액 및 정제수를 부록의 표 3에 따라서 50 mL 마개 있는 비색관에 취하고 잘 섞어 만든다.

4.1.9 티오황산나트륨용액(0.1 M)

티오황산나트륨용액 (sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3$, 분자량 : 158.1) 15.81 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.10 DPD 시약

잘 분쇄된 N,N-다이에틸-P-페니렌다이아민황산염 (N,N-diethyl-P-phenylenediamine sulfate, $(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2H_2SO_4$, 분자량 : 262.45) 1.0 g과 무수황산나트륨(sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04) 24 g을 혼합하여 백색병에 넣은 다음 습기가 없고 어두운 곳에 보관한다. 담적색으로 착색된 것은 사용하면 안 된다.

4.2 표준용액

4.2.1 유리염소 표준용액

하이포염소산나트륨 (sodium hypochlorite, NaOCl, 분자량 : 74.44)용액을 10 mL를 취해 정제수에 넣고 100 mL로 한다. 이 용액을 유리염소 표준액으로 사용한다. 유리염소농도는 표정을 통해 측정한다. 냉장보관하여 7일간 보관 가능하다. 회석시에는 2시간까지 유효하다.

4.2.1.1 표정

유리염소 표준용액 10 mL를 취하여 정제수 60 mL가 담겨진 250 mL 삼각플라스크에 넣는다. 염산용액(25 %) 5 mL, 요오드화칼륨 3 g을 넣고 밀봉하여 흔들어 섞은 다음 어두운 곳에 약 5분간 방치한다. 티오황산나트륨용액(0.1 M)으로 적정하여 시료가 연한 노랑색이 되면 요오드화아연 전분용액을 넣고 계속 티오황산나트륨용액(0.1 M)으로 푸른색이 없어질 때까지 적정한다.

[주 1] 티오황산나트륨(0.1 M) 1 mL = 유리염소 3.55 mg

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 바탕시료

잔류염소 바탕시료는 실험실 바탕시료와 현장 바탕시료가 있으며 각각 7.2 분석방법과 같이 측정한다.

6.2 정확도 및 정밀도

6.2.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 동일한 농도의 표준물질(1 mg/L)을 4개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.2.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.2.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 30 % 이내이어야 한다.

6.3 내부정도관리 주기 및 목표

6.3.1 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.

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

7.0 분석절차

7.1 유리잔류염소

7.1.1 50 mL의 마개 있는 비색관에 인산염완충용액 2.5 mL를 취하고 DPD시약 0.5 g을 넣는다.

7.1.2 시료(잔류염소 농도가 2 mg/L이하인 것)를 7.2.1의 용액에 넣고 전량 50 mL로 하여, 섞은 다음 즉시 표 2의 잔류염소표준비색표와 옆면에서 비교하여, 유리잔류염소농도 (mg/L)를 구한다.

7.2 총 잔류염소

7.1.2의 용액에 요오드칼륨 약 0.5 g을 넣어 약 2분간 둔 후의 정색을 잔류염소표준비색표와 옆면에서 비교하여 시료의 총 잔류염소농도 (mg/L)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 유리잔류염소

7.1.2에서 비교하여 측정한 농도를 유리잔류염소농도 (mg/L)로 한다.

8.2 총 잔류염소

7.2에서 측정한 농도를 총잔류염소농도 (mg/L)로 한다.

8.3 결합잔류염소

8.2에서 측정한 총 잔류염소 농도와 8.1의 유리잔류염소 농도와의 차이로부터 결합잔류염소농도(mg/L)를 구한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 330.5, "Chlorine, Total residual (Spectrophotometric, DPD)", EPA, (1978).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500, "Cl", EPA, (2005).

9.3 Guide to Method Flexibility and Approval of EPA Water Methods, EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.05 mg/L
정밀도	상대표준편차가 ± 30 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. DPD법 잔류염소표준비색표

잔류염소 (mg/L)	잔류염소 표준비색용액 (mL)	물 (mL)	잔류염소 (mg/L)	잔류염소 표준비색용액 (mL)	물 (mL)
0.05	0.5	49.5	0.8	8.0	42.0
0.1	1.0	49.0	0.9	9.0	41.0
0.2	2.0	48.0	1.0	10.0	40.0
0.3	3.0	47.0	1.2	12.0	38.0
0.4	4.0	46.0	1.4	14.0	36.0
0.5	5.0	45.0	1.6	16.0	34.0
0.6	6.0	44.0	1.8	18.0	32.0
0.7	7.0	43.0	2.0	20.0	30.0

잔류염소-적정법

2014

(Chlorine-Titration Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 잔류염소를 전류적정법으로 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 2 mg/L 이다.

1.2.2 이 시험기준은 물속의 총염소를 측정하기 위해 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리염소는 질소 (nitrogen), 트라이클로라이드 (trichloride), 트라이클로라민 (trichloramine), 클로린디옥사이드 (chlorine dioxide)의 존재 하에서는 측정이 불가능하다.

1.3.2 구리에 의한 간섭은 구리 파이프 혹은 황산구리염 처리된 저장조에서 채취된 샘플들이다. 전극 바깥 부분을 구리 도금한 것도 전극에 영향을 준다.

1.3.3 시료의 강렬한 교반은 염소를 휘발시키기 때문에 측정값이 낮아질 수 있다.

1.3.4 직사광선 또는 강렬한 빛에 의해 분해된다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 전류측정계 (microammeter)

총염소와 유리염소를 측정할 수 있는 측정계를 사용한다.

3.2 자석 교반기

폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene) 코팅이 된 자석교반기로 회전속도가 조절 가능하며 일정하게 유지 되어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 수산화나트륨용액(0.3 M)

정제수에 수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 12 g 을 녹인 다음 1 L로 한다.

4.1.2 아세테이트 완충 용액

정제수 400 mL에 아세트산나트륨·3수화물 (sodium acetate trihydrate, $NaC_2H_3O_2{\cdot}3H_2O$, 분자량 : 130.03) 243 g 또는 아세트산나트륨 무수물 (sodium acetate, $NaC_2H_3O_2$, 분자량 : 82.03) 146 g을 녹인 다음 아세트산 (acetic acid, $C_2H_4O_2$, 분자량 : 60.05) 480 g을 첨가 한다. 이 용액에 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.3 아이오딘수소칼륨용액(0.1 N)

103 ℃에서 2시간 건조한 아이오딘수소칼륨을 3.249 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.4 아이오딘수소칼륨용액(0.005 N)

이아오딘수소칼륨(0.1 N) 용액 50 mL를 취해 1 L로 한다.

4.1.5 염산용액(6 M)

진한 염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)과 정제수를 1 : 1 비율로 희석한다.

4.1.6 요오드화칼륨용액

새로 끓이고 식힌 정제수에 요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 50 g 을 녹이고 1 L 로 한다. 갈색병에 넣어 냉장고에 보관하고 색이 옅어지면 폐기한다.

4.1.7 페닐아신산화제용액(0.00564 N)

수산화나트륨용액(0.3 M) 150 mL에 페닐아신산화제 (phenylarsine oxide)을 0.8 g 을 녹인 다음, 110 mL를 취해 정제수 800 mL 넣어 혼합한다. 염산용액(6 M)을 넣어 pH 6 ~ 7한 다음 정제수를 넣어 950 mL로 한다.
[주 1] 강한 독성 발현과 발암 물질로 의심되므로 실험 시 주의한다.

4.1.7.1 표정

500 mL 삼각플라스크에 정제수 약 100 mL를 넣고 요오드칼륨 (KI) 2 g 녹인 후 아이오딘수소칼륨 (0.005 N) 20 mL, 황산(1 + 4) 10 mL를 각각 넣은 다음 암소에서 5분간 방치한다. 정제수를 넣어 300 mL로 한다. 페닐아신산화제 (0.00564 N)로 연한 황색이 될 때까지 적정한 다음 전분 지시약을 넣어 청색으로 발색시켜 후 계속 페닐아신산화제 (0.00564 N)로 무색이 될 때까지 적정한다. 반복 표정시 차이가 0.05 mL 이하 이어야 한다.

$$\text{페닐아신 산화제 } N \text{ 농도} = \frac{20 \times 0.005}{0.00564N\text{페닐아신 산화제소비량}(mL)}) \qquad \text{(식 1)}$$

4.1.8 황산(1 + 4)

정제수 800 mL에 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 200 mL를 서서히 첨가한다.

4.2 표준용액

4.2.1 잔류염소 표준용액

하이포염소산나트륨 (sodium hypochlorite, NaOCl, 분자량 : 74.44)용액을 10 mL를 취해 정제수에 넣고 100 mL로 한다. 이 용액을 유리염소 표준액으로 사용한다. 유리염소농도는 표정을 통해 측정한다. 냉장 보관하여 7일간 보관 가능하다. 희석시에는 2시간까지 유효하다.

4.2.1.1 표정

(유리염소 농도 표정) 유리염소 표준용액 10 mL를 취하여 정제수 60 mL가 담겨진 250 mL 삼각플라스크에 넣는다. 염산용액(25 %) 5 mL, 요오드화칼륨 3 g을 넣고 밀봉하여 흔들어 섞은 다음 어두운 곳에 약 5분간 방치한다. 티오황산나트륨용액(0.1 M)으로 적정하여 시료가 연한 노랑색이 되면 요오드화아연 전분용액을 넣고 계속 티오황산나트륨용액(0.1 M)으로 푸른색이 없어질 때까지 적정한다.
[주 2] 티오황산나트륨(0.1 M) 1 mL = 유리염소 3.55 mg

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 바탕시료

잔류염소 바탕시료로 실험실 바탕시료와 현장 바탕시료를 준비하여 7.2 분석방법과 같이 측정한다.

6.2 정확도 및 정밀도

6.2.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 동일한 농도의 표준물질(1 mg/L)을 4개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차(RSD)를 구하여 산출한다.

6.2.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.2.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 15 % 이내이어야 한다.

6.3 내부정도관리 주기 및 목표

6.3.1 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.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료 적당량(잔류염소로서 0.4 mg 이하 함유)을 취하여 200 mL로 하여 삼각플라스크에 담는다. 시료가 200 mL 인 경우 페닐아신 산화제(0.00564 N)의 적정량 (mL)과 잔류염소의 농도 (mg/L)가 같기 때문이다.

7.2 분석방법

7.2.1 적당한 비커에 시료 200 mL를 담는다.

7.2.2 전류적정계와 교반기를 설치한다.

7.2.3 요오드화칼륨 용액 1 mL를 넣는다.

7.2.4 아세테이트 완충용액 1 mL를 넣는다.

7.2.5 페닐아신산화제용액(0.00564 N)로 적정한다.

7.2.6 적정하게 됨에 따라 전류값이 떨어지게 된다. 전류값이 더 이상 내려가지 않으면 종말점으로 한다. 적정에 소모된 페닐아신 산화제의 농도로부터 잔류염소를 산출한다.

8.0 결과보고

$$잔류염소\ (mg/L) = \frac{A \times 200}{V} \qquad (식\ 2)$$

여기에, A : 적정에 사용된 페닐아신 산화제 총량 (mL)
V : 시료의 양 (mL)

9.0 참고자료

9.1 US EPA 841-B-97-003, "Volunteer Stream Monitoring: A Methods Manual.", EPA, (1997).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500, "Chloride", (2005).

9.3 Guide to Method Flexibility and Approval of EPA Water Methods, EPA, (1996).

9.4 US EPA method 330.1, "Chlorine, Total Residual(Titrimetric, Amperometric)", EPA, (1978).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	2 mg/L
정밀도	상대표준편차가 ± 15 % 이내
정확도	75 % ~ 125 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04310.1b

전기전도도

2014

(Conductivity)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 전기전도도 측정계를 이용하여 물중의 전기전도도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

전극의 표면이 부유물질, 그리스, 오일 등으로 오염될 경우, 전기전도도의 값이 영향을 받을 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 전기전도도 측정계

3.1.1 지시부와 검출부로 구성되어 있으며, 지시부는 교류 휘트스톤브리지(wheatstonebridge) 회로나 연산 증폭기 회로 등으로 구성된 것을 사용하며, 검출부는 한 쌍의 고정된 전극(보통 백금 전극 표면에 백금흑도금을 한 것)으로 된 전도도 셀 등을 사용한다.

3.1.2 전도도 셀은 그 형태, 위치, 전극의 크기에 따라 각각 자체의 셀 상수를 가지고 있다. 셀 상수는 전도도 표준용액(염화칼륨용액)을 사용하여 결정하거나 셀 상수가 알려진 다른 전도도 셀과 비교하여 결정할 수 있으나, 일반적으로 기기제작사의 지침서 또는 설명서에 명시되어 있다.

3.1.3 전기전도도 측정계 중에서 25 ℃에서의 자체온도 보상회로가 장치되어 있는 것이 사용하기에 편리하다. 그러한 장치가 없는 경우에는 온도에 따른 환산식을 사용하여 25 ℃에서 전기전도도 값으로 환산해야 한다.

3.1.4 전기전도도 셀은 항상 수중에 잠긴 상태에서 보존하여야 하며, 정기적으로 점검한 후 사용한다.

3.1.5 기기교정

정제수의 전기전도도는 정제수의 종류에 따라 다르다. Type Ⅰ은 0.056 μS/cm이며, Type Ⅱ은 1.000 μS/cm, Type Ⅲ은 4.000 μS/cm, Type Ⅳ는 5.000 μS/cm의 전도도를 갖는다. 각 Type에 따라 바탕 값으로 교정한다.

3.2 온도계

수질오염공정시험기준 ES 04307.1 온도에 따라 0.1 ℃까지 측정 가능한 온도계를 사용한다.
[주 1] 전기전도도 측정계로서 온도 보정이나, 측정이 가능할 경우에는 온도계는 필요 없다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 염화칼륨용액(0.01 M)

염화칼륨 (potassium chloride, KCl, 분자량 : 74.55)을 105 ℃에서 2시간 건조한 다음 데시케이터에서 방치하여 냉각 한다. 건조된 염화칼륨 0.7456 g을 25 ℃의 정제수(2 μS/cm이하)에 녹여 1 L로 한다. 25 ℃에서 이 액의 전기전도도 값은 1412 μS/cm이다. 제조된 용액은 폴리에틸렌병 또는 경질유리병에 밀봉하여 보존한다.

4.2 염화칼륨용액(0.001 M)

염화칼륨용액(0.01 M) 100 mL를 정확히 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 25 ℃의 정제수(2 μS/cm이하)를 넣어 눈금까지 채운다. 이 액의 25 ℃에서의 전기전도도값은 147 μS/cm이다. 이 용액은 폴리에틸렌병 또는 경질유리병에 밀봉하여 보존한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정밀도

6.1.1 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 염화칼슘용액(0.1 M) 4개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.1.2 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 20 % 이내이어야 한다.

6.2 내부정도관리 주기 및 목표

6.2.1 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.

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

7.0 분석절차

7.1 전기전도도셀의 보정 및 셀상수 측정방법

7.1.1 전기전도도 셀을 정제수로 2회 ~ 3회 씻는다.

7.1.2 염화칼륨용액(0.01 M)으로 2회 ~ 3회 씻어주고, (25 ± 0.5) ℃에서 셀을 염화칼륨용액에 잠기게 한 상태에서 전기전도도를 측정한다.

[주 2] 시료의 전기전도도가 낮을 경우 보증서가 첨부된 1,000 μS/cm이하의 낮은 전기전도도를 갖는 표준용액을 사용한다.

7.1.3 염화칼륨용액을 교환해 가면서 동일 온도에서 측정치간의 편차가 ± 3 %이하가 될 때까지 반복 측정한다.

7.1.4 평균값을 취하여 다음 식에서 셀 상수를 산출한다.

$$셀상수\ (cm^{-1}) = \frac{L_{KCl} + L_{H2O}}{L_X} \qquad (식\ 3)$$

여기서, L_x : 측정한 전도도 값 (μS/cm)

L_{KCl} : 사용한 염화칼륨 표준액의 전도도 값 (μS/cm)

L_{H2O} : 염화칼륨용액을 조제할 때 사용한 물의 전도도 값 (μS/cm)

7.1.5 보통 셀 상수 1 ~ 2의 셀이, 대부분의 시료측정에 적합하나, 특정 시료의 경우에는 표 2을 참조한다.

7.1.6 염화칼륨용액 0.01 M과 0.001 M에 대하여 셀 상수를 산출할 때 측정값 간의 편차가 ± 1 % 이내로 들지 않을 경우에는 백금전극을 재도금하여 사용한다.

[주 3] 백금전극의 재도금 방법

(1) 염산(1 + 11) 용액 중에 백금흑전극을 담가 양극으로 하고, 전해하여 백금흑을

벗겨낸다.
(2) 염화백금산(3 %)과 아세트산납(Ⅱ)(0.025 %)의 혼합 전해액 중에 백금흑이 벗겨진 백금전극을 담그고, 직류에서 전류밀도를 1 mA/cm^2 ~ 4 mA/cm^2로 하여 전해액을 교반하면서 1.5 ℃/cm^2 ~ 3.0 ℃/cm^2으로 통전하고,
(3) 황산(1 + 360)용액 중에서 약 30분간 가끔 전류의 방향을 바꾸면서 전류를 통하게 하여 부착된 염화백금산이나 염소를 제거한 후에 증류수로 세척한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전기전도도 측정기기별 작동법에 따라 전원을 넣는다.

7.2.2 측정대상 시료를 사용하여 셀을 2회 ~ 3회 씻어준다.

7.2.3 시료 중에 셀을 잠기게 하여 (25 ± 0.5) ℃를 유지한 상태에서 전기전도도를 반복 측정하고 그 평균값을 취하여 다음 식에 따라 시료의 전기전도도값을 산출한다.

$$\text{전기전도도값 } (\mu S/cm) = C \times L_x \quad \text{(식 4)}$$

여기서, C : 셀 상수 (cm^{-1})
L_x : 측정한 전기전도도 값 (μS)

[주 4] 다만, 전기전도도 측정기에 자체온도 보상회로와 셀 상수 자동설정회로가 내장된 경우에는 제작사의 지침에 따라 온도계수(25 ℃)와 셀 상수를 설정해준 다음 시료의 전기전도도 값을 측정하고 측정기의 지시부에 나타난 값을 직접 측정결과로 기록 한다. 또한 현장 측정 시 온도보상회로가 내장되어 있지 않은 측정기의 경우에는 일정조건에서의 시료의 전기전도도와 온도를 측정하고, 다음(식 4)에 따라 온도보정을 한 측정값을 측정결과로 한다.

$$\text{전기전도도값 } (\mu S/cm) = \frac{C \times L_x}{1 + 0.0191(T - 25)} \quad \text{(식 5)}$$

여기서, C : 셀 상수 (cm^{-1})
L_x : 측정한 전도도 값 (μS/cm)
T : 측정 시 시료의 온도 (℃)

7.2.4 만일 측정계의 지시값이 전기저항(Ω)으로 나타날 경우에는 다음(식 5)에 따라 전기전도도를 계산한다.

$$\text{전기전도도값 } (\mu S/cm) = \frac{C}{R_x} \times 10 \quad \text{(식 6)}$$

여기서, C : 셀 상수 (cm^{-1})
R_x : 측정된 전기저항 (Ω)

8.0 결과보고

측정결과는 정수로 정확하게 표기하며, 측정단위는 μS/cm로 한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA 120.1, "Conductance (Specific Conductance, umhos at 25°C)", EPA, (1982).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 2510, "Conductivity", (2005).

9.3 US EPA 841-B-97-003, "Volunteer Stream Monitoring: A Methods Manual." EPA, (1997).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	상대표준편차가 ± 20 % 이내

표 2. 셀 상수와 측정범위

셀 상수 (cm^{-1})	측 정 범 위 (μS/cm)
0.01	20이하
0.10	1~20
1	10~2,000
10	100~20,000
50	1000~200,000

총 유기탄소-고온연소산화법

2015

(Total Organic Carbon-High Temperature Combustion Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물 속에 존재하는 총 유기탄소를 측정하기 위하여 시료 적당량을 산화성 촉매로 충전된 고온의 연소기에 넣은 후에 연소를 통해서 수중의 유기탄소를 이산화탄소 (CO_2)로 산화시켜 정량하는 방법이다. 정량방법은 무기성 탄소를 사전에 제거하여 측정하거나, 무기성 탄소를 측정한 후 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소의 양을 구한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용하며, 정량한계는 0.3 mg/L 이다.

2.0 용어정의

2.1 총 유기탄소 (TOC, total organic carbon)

수중에서 유기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.2 총 탄소 (TC, total carbon)

수중에서 존재하는 유기적 또는 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.3 무기성 탄소 (IC, inorganic carbon)

수중에 탄산염, 중탄산염, 용존 이산화탄소 등 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.4 용존성 유기탄소 (DOC, dissolved organic carbon)

총 유기탄소 중 공극 0.45 μm의 여과지를 통과하는 유기탄소를 말한다.

2.5 비정화성 유기탄소 (NPOC, nonpurgeable organic carbon)

총 탄소 중 pH 2 이하에서 포기에 의해 정화(purging)되지 않는 탄소를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 총 유기탄소 분석기기

3.1.1 산화부

시료를 산화코발트, 백금, 크롬산바륨과 같은 산화성 촉매로 충전된 550 ℃ 이상의 고온반응기에서 연소시켜 시료 중의 탄소를 이산화탄소로 전환하여 검출부로 운반한다.

3.1.2 검출부

검출부는 비분산적외선분광분석법 (NDIR, non-dispersive infrared), 전기량적정법 (coulometric titration method) 또는 이와 동등한 검출 방법으로 측정한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 산용액

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46), 인산 (phosphoric acid, $H3PO_4$, 분자량 : 98.00), 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 중 제조사의 제조방법에 따라 적당량을 취해 정제수에 희석하여 1 L로 한다. 주로 비정화성 유기탄소 측정 시 무기탄소의 제거 또는 측정을 위해 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 프탈산수소 포타슘 표준원액 (1,000 mg C/L)

프탈산수소 포타슘 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량 : 204.22)을 105 ℃ ~ 120 ℃에서 약 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방치하여 냉각한 다음 2.125 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2.2 프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L)

프탈산수소 포타슘 표준원액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.2.3 무기성 탄소 표준원액 (1,000 mg C/L)

탄산 소듐 (sodium carbonate, Na2CO3, 분자량 : 105.99)과 탄산수소 소듐 (sodium bicarbonate, NaHCO3, 분자량 : 84.01)을 (285 5) ℃에서 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방랭한 이후에 탄산 소듐 4.415 g을 정제수에 녹인 후 탄산수소 소듐 3.500 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 사용 시마다 조제한다.

4.2.4 무기성 탄소 표준용액 (100 mg C/L)

무기성 탄소 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

4.2.5 부유물질 정도관리용 표준원액 (1,000 mg C/L)

셀룰로오스 (cellulose, (C6H10O5)n)(입자의 크기 20 μm ~ 100 μm) 2.25 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 약 2주간 냉장 보관할 수 있으며, 사용시 충분히 교반하여 사용한다.

4.2.6 부유물질 정도관리용 표준용액 (100 mg C/L)

부유물질 정도관리용 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 비정화성 유기탄소 정량방법

방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.
[주 1] 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석 시 무기성 탄소가 잘 제거되는지를 확인하여야 한다.

6.1.1.1 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.1.2 가감 정량방법

방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.
[주 2] 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석 시 무기성 탄소가 잘 측정되는지를 확인하여야 한다.

6.1.2.1 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 상대백분율로서 나타내며 그 값이 80 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 20 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.
[주 3] 부유물질을 함유한 시료의 측정 시에는 부유물질에 대한 정확도와 정밀도의 정도관리를 실시해야 한다. 부유물질 정도관리는 부록 10.2와 같이 하며, 분석 중에는 교반 등을 통하여 시료의 균질성을 유지해야 한다.

7.0 분석절차

7.1 시료를 검정곡선 범위 내에 들도록 원 시료를 적절히 희석한 후 분석한다. 부유물질을 함유한 시료의 경우 초음파 장치 등 균질화 장치를 이용하여 시료를 균질화 시킨 후 입경 300 μm이하로 하여 분석하며, 자동시료주입기를 사용하는 경우 분석하는 동안 부유물질이 측정 중에 침전되지 않도록 연속적으로 교반을 해야 한다.
[주 4] 시료 균질화와 유기탄소 손실의 최소화를 위해 저주파 (20 kHz ~ 40 kHz) 범위의 초음파 장치를 적용한다.

7.2 비정화성 유기탄소 (NPOC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 산 (acid)용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 조절한 후 일정시간 정화 (purging)하여 무기성 탄소를 제거한 다음 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 총 유기탄소의 양을 구한다.
[주 5] 총 탄소 중 무기성 탄소 비율이 50 %를 초과하는 시료는 비정화성 유기탄소 정량방법으로 정량한다.

7.3 가감 (TC - IC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 시료의 총 탄소 (TC)를 미리 작성한 검정곡선으로부터 구하고, 시료 일부를 따로 분취한 후 시료에 산 (acid)용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 한 후, 정화과정에서 발생한 무기성 탄소를 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 구하고, 이를 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소를 구한다. 경우에 따라서 총 탄소와 무기성 탄소를 동시에 분석할 수 있다.
[주 6] 높은 농도 (수 mg/L 이상)의 휘발성 유기물질 (VOC)이 존재하는 시료는 가감 정량방법으로 정량한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 비정화성 유기탄소 (NPOC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L) 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 측정한 후 검정곡선을 작성한다.
[주 7] 시료의 총 유기탄소 농도가 검정곡선 범위보다 높은 경우 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정 할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

7.4.2 가감 (TC-IC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L) 0 mL ~ 20 mL, 무기성 탄소 표준용액 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 각각 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 총 탄소와 무기성 탄소를 각각 측정하여 검정곡선을 작성한다.
[주 8] [주 7]과 같이 시료의 총 탄소가 검정곡선 범위보다 높은 경우 프탈산수소 포타슘 표준용액과 무기성 탄소 표준용액을 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 비정화성 유기탄소 (NPOC)법으로 정량한 경우

총 유기탄소 (TOC) = 비정화성 유기탄소 (NPOC) (식 1)

8.2 가감 (TC-IC)법으로 정량한 경우

총 유기탄소 (TOC) = 총 탄소 (TC) - 무기성 탄소 (IC) (식 2)

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 5310, "Total Organic Carbon(TOC)", (2005).

9.2 DIN EN 1484(DIN Method), "Water analysis - Guidelines for the determination of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC)", (1997).

9.3 US EPA Method 415.3, Revision 1.2, "Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254nm in Source Water and Drinking Water", EPA, (2009).

9.4 KS I ISO 8245, "수질-용존 유기탄소(DOC) 및 총 유기탄소(TOC) 측정지침", 기술표준원, (2010).

9.5 KS I 3206, "공업용수의 시험방법", 기술표준원, (2008).

9.6 KS I 3217, "공장 폐수 시험방법", 기술표준원, (2008).

10.0 부록

10.1 정도관리 목표

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.3 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 20 %
정밀도	상대표준편차가 20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %
부유물질시료 정확도	80 mg/L ~ 120 mg/L
부유물질시료 정밀도	상대표준편차가 20 % 이내

10.2 부유물질을 포함하는 시료에 대한 정도관리 실시

이 실험은 부유물질을 함유한 시료에 대한 분석시 침전에 의한 불균질성 및 산화에 의한 회수율을 확인하기 위한 실험이다. 시료는 4.2.6에서 제조한 부유물질 정도관리용 표준용액을 사용하여 측정한다. 자동 주입기가 사용되는 경우 시료는 분석되는 동안 지속적으로 교반되어야 하며, 3번 이상의 측정으로부터 얻은 평균값이 80 mg/L ~ 120 mg/L의 범위에 있어야 하며, 상대표준편차가 20 % 미만이어야 한다. 분석은 내부정도관리 주기에 따라 실시한다.

수질오염공정시험기준 ES 04311.2b

총 유기탄소-과황산 UV 및 과황산 열 산화법 2014

(Total Organic Carbon-Persulfate-Ultraviolet or Heated-Persulfate Oxidation Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총 유기탄소를 측정하기 위하여 시료에 과황산염을 넣어 자외선이나 가열로 수중의 유기탄소를 이산화탄소로 산화하여 정량하는 방법이다. 정량방법은 무기성 탄소를 사전에 제거하여 측정하거나, 무기성 탄소를 측정한 후 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소의 양을 구한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용하며, 정량한계는 0.3 mg/L이다.

2.0 용어정의

2.1 총 유기탄소 (TOC, total organic carbon)

수중에서 유기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.2 총 탄소 (TC, total carbon)

수중에서 존재하는 유기적 또는 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.3 무기성 탄소 (IC, inorganic carbon)

수중에 탄산염, 중탄산염, 용존 이산화탄소 등 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.4 용존성 유기탄소 (DOC, dissolved organic carbon)

총 유기탄소 중 공극 0.45 μm의 여과지를 통과하는 유기탄소를 말한다.

2.5 비정화성 유기탄소 (NPOC, nonpurgeable organic carbon)

총 탄소 중 pH 2 이하에서 포기에 의해 정화 (purging)되지 않는 탄소를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 총 유기탄소 분석기기

3.1.1 산화부

시료에 과황산염을 넣은 상태에서 자외선이나 가열로 시료 중의 유기탄소를 이산화탄소로 산화시켜 검출부로 운반한다.

3.1.2 검출부

검출부는 비분산적외선분광분석법 (NDIR, non-dispersive infrared), 전기량적정법 (coulometric titration method) 및 전도도법 (conductometry) 또는 이와 동등한 검출 방법으로 측정한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 산용액

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46), 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4, 분자량 : 98.00), 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 중 제조사의 제조방법에 따라 적당량을 취해 정제수에 희석하여 1 L로 한다. 주로 비정화성 유기탄소 측정

시 무기탄소의 제거 또는 측정을 위해 사용한다.

4.1.2 과황산염용액

과황산 포타슘 (potassium persulfate, $K_2S_2O_8$, 분자량 : 270.32) 또는 과황산 소듐 (sodium persulfate, $Na_2S_2O_8$, 분자량 : 238.11) 용액을 측정 장비의 제조방법에 따라 제조한다.

4.2 표준용액

4.2.1 프탈산수소 포타슘 표준원액 (1,000 mg C/L)

프탈산수소 포타슘 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량 : 204.22)을 105 ℃~ 120 ℃에서 약 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방치하여 냉각한 다음 2.125 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2.2 프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L)

프탈산수소 포타슘 표준원액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.2.3 무기성 탄소 표준원액 (1,000 mg C/L)

탄산 소듐 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99)과 탄산수소 소듐 (sodium bicarbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.01)을 (285 ± 5) ℃에서 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방냉한 이후에 탄산 소듐 4.415 g을 정제수에 녹인 후 탄산수소 소듐 3.500 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 사용 시마다 조제한다.

4.2.4 무기성 탄소 표준용액 (100 mg C/L)

무기성 탄소 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

4.2.5 부유물질 정도관리용 표준원액 (1,000 mg C/L)

셀룰로오스 (cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$)(입자의 크기 20 μm ~ 100 μm) 2.25 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 약 2주간 냉장 보관할 수 있으며, 사용시 충분히 교반하여 사용한다.

4.2.6 부유물질 정도관리용 표준용액 (100 mg C/L)

부유물질 정도관리용 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 비정화성 유기탄소 정량방법

6.1.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.
[주 1] 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석시 무기성 탄소가 잘 제거되는지를 확인하여야 한다.

6.1.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.1.2 가감 정량방법

6.1.2.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.
[주 2] 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨

가하여 분석 시 무기성 탄소가 잘 측정되는지를 확인하여야 한다.

6.1.2.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 상대백분율로서 나타내며 그 값이 80 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 20 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.
[주 3] 부유물질을 함유한 시료의 측정 시에는 부유물질에 대한 정확도와 정밀도의 정도관리를 실시해야 한다. 부유물질 정도관리는 부록 10.2와 같이 하며, 분석 중에는 교반 등을 통하여 시료의 균질성을 유지해야 한다.

7.0 분석절차

7.1 시료를 검정곡선 범위 내에 들도록 원 시료를 적절히 희석한 후 분석한다. 부유물질을 함유한 시료의 경우 초음파 장치 등 균질화 장치를 이용하여 시료를 균질화 시킨 후 입경 100 μm이하로 하여 분석하며, 자동시료주입기를 사용하는 경우 분석하는 동안 부유물질이 측정 중에 침전되지 않도록 연속적으로 교반을 해야 한다.

7.2 비정화성 유기탄소 (NPOC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 산 (acid)용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 조절한 후 일정시간 정화 (purging)하여 무기성 탄소를 제거한 다음 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 총 유기탄소의 양을 구한다.
[주 4] 총 탄소 중 무기성 탄소 비율이 50 %를 초과하는 시료는 비정화성 유기탄소 정량방법으로 정량한다.

7.3 가감(TC - IC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 시료의 총 탄소 (TC)를 미리 작성한 검정곡선으로부터 구

하고, 시료 일부를 따로 분취한 후 시료에 산 (acid)용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 한 후, 정화과정에서 발생한 무기성 탄소를 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 구하고, 이를 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소를 구한다. 경우에 따라서 총 탄소와 무기성 탄소를 동시에 분석할 수 있다.

[주 5] 높은 농도 (수 mg/L 이상)의 휘발성 유기물질 (VOC)이 존재하는 시료는 가감정량방법으로 정량한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 비정화성 유기탄소 (NPOC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L) 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 측정한 후 검정곡선을 작성한다.

[주 6] 시료의 총 유기탄소 농도가 검정곡선 범위보다 높은 경우 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정 할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

7.4.2 가감 (TC-IC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L) 0 mL ~ 20 mL, 무기성 탄소 표준용액 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 각각 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 총 탄소와 무기성 탄소를 각각 측정하여 검정곡선을 작성한다.

[주 7] [주 6]과 같이 시료의 총탄소가 검정곡선 범위보다 높은 경우 프탈산수소 포타슘 표준용액과 무기성 탄소 표준용액을 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 비정화성 유기탄소 (NPOC)법으로 정량한 경우

$$총\ 유기탄소\ (TOC) = 비정화성\ 유기탄소\ (NPOC) \qquad (식\ 1)$$

8.2 가감(TC-IC)법으로 정량한 경우

$$총\ 유기탄소\ (TOC) = 총\ 탄소\ (TC) - 무기성\ 탄소\ (IC) \qquad (식\ 2)$$

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 5310, "Total Organic Carbon(TOC)", (2005).

9.2 DIN EN 1484(DIN Method), "Water analysis - Guidelines for the determination of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC)", (1997).

9.3 US EPA Method 415.3, Revision 1.2, "Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254nm in Source Water and Drinking Water", EPA, (2009).

9.4 KS I ISO 8245, "수질-용존 유기탄소(DOC) 및 총 유기탄소(TOC) 측정지침", 기술표준원, (2010).

9.5 KS I 3206, "공업용수의 시험방법", 기술표준원, (2008).

9.6 KS I 3217, "공장 폐수 시험방법", 기술표준원, (2008).

10.0 부록

10.1 정도관리 목표 값

표 1.정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.3 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 20 %
정밀도	상대표준편차가 ± 20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %
부유물질시료 정확도	80 mg/L ~ 120 mg/L
부유물질시료 정밀도	상대표준편차가 ± 20 % 이내

10.2 부유물질을 포함하는 시료에 대한 정도관리 실시

이 실험은 부유물질을 함유한 시료에 대한 분석시 침전에 의한 불균질성 및 산화에 의한 회수율을 확인하기 위한 실험이다. 시료는 4.2.6에서 제조한 부유물질 정도관리용 표준용액을 사용하여 측정한다. 자동 주입기가 사용되는 경우 시료는 분석되는 동안 지속적으로 교반되어야 하며, 3번 이상의 측정으로부터 얻은 평균값이 80 mg/L ~ 120 mg/L의 범위에 있어야 하며, 상대표준편차가 20 % 미만이어야 한다. 분석은 내부정도관리 주기에 따라 실시한다.

클로로필 a
(Chlorophyll a)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속의 클로로필 a의 양을 측정하는 방법으로 아세톤 용액을 이용하여 시료를 여과한 여과지로부터 클로로필 색소를 추출하고, 추출액의 흡광도를 663 nm, 645 nm, 630 nm 및 750 nm에서 측정하여 클로로필 a의 양을 계산하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 여과지 또는 실험실에서 기인하는 오염물질들이 630 nm ~ 665 nm 파장의 빛을 흡수하여 측정을 방해할 수 있다. 750 nm에서의 흡광도 측정은 시료 안의 탁도를 평가하기 위해 시행되며, 663 nm, 645 nm 및 630 nm에서의 시료 흡광도 값에서 750 nm에서의 흡광도 값을 뺀 후 실제 클로로필의 양을 측정한다. 측정 전에 시료를 원심분리 또는 여과하여 불순물을 제거한다.

1.3.2 색소에 대한 정확도와 회수는 여과된 시료의 충분한 불림과 추출 용매 내에서 불린 시간에 관계한다.

1.3.3 클로로필 a, b, c의 상대적인 양은 식물성플랑크톤의 분류군에 따라 차이가 있다. 클로로필과 페오포티바이드 a (Pheophotibide a,)·페오파이틴 a (Pheophytin

a)의 스펙트럼 겹침 때문에 이 모든 색소를 가지는 용액의 측정값은 증가 또는 감소한다.

1.3.4 모든 광합성 색소들은 빛과 온도에 민감하다.

2.0 용어정의

2.1 클로로필 *a*

클로로필 a는 모든 조류에 존재하는 녹색 색소로써 유기물 건조량의 1 % ~ 2 %를 차지하고 있으며, 조류의 생물량을 평가하기 위한 유력한 지표이다.
[주 1] 클로로필 b, c 등 기타 클로로필 량은 조류의 분류학적 조성의 지표이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 조직 마쇄기 (tissue grinder)

원추형 디자인의 그라인딩 튜브와 막자를 가지는 조직 마쇄기 안에서 유리섬유 여과지를 추출하는 것은 어려우므로 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 홈이 있는 둥근바닥 그라인드 튜브를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 아세톤(9 + 1)

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08) 90 mL에 정제수 10 mL를 혼합한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 적당량 (100 mL ~ 2,000 mL)을 유리섬유여과지 (GF/F, 47 mm)로 여과 한다.
[주 2] GF/F (0.7 µm) 대용으로 GF/B (1.0 µm), GF/C (1.2 µm), Gelman AE (1.0 µm)등을 사용할 수 있다.
[주 3] 시료 여과시 여과압이 20 kPa을 초과하거나 오랜 시간(10분 이상)동안 여과를 하면, 세포를 손상시켜 클로로필의 손실을 일으킬 수 있다.

7.1.2 여과지와 아세톤(9 + 1) 적당량 (5 mL ~ 10 mL)을 조직마쇄기에 함께 넣고 마쇄한다.

7.1.3 마쇄한 시료를 마개 있는 원심분리관에 넣고 밀봉하여 4 ℃ 어두운 곳에서 하룻밤 방치한다.

7.1.4 하룻밤 방치한 시료를 500 g의 원심력으로 20분간 원심분리하거나 혹은 용매-저항 (solvent-resistance)주사기를 이용하여 여과한다.
[주 4] 원심력 (g)의 계산방법

$$상대원심력\ (g) = 0.00001118 \times r \times N^2$$

여기서, 상대원심력 (RCF, relative centrifugal force) : 중력에 대한 비율로 표시될 때의 원심력 (g)
r : 원심분리기 로터 (rotor)의 반지름 (cm)
N : 회전속도 (rpm)

7.1.5 원심 분리한 시료의 상층액을 시료로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량을 취하여 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료로 한다.

7.2.2 아세톤(9 + 1)을 대조용액으로 하여 663 nm, 645 nm, 630 nm, 및 750 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 클로로필 *a*양의 계산

$$\text{클로로필 } a\ (mg/m^3) = \frac{(11.64X_1 - 2.16X_2 + 0.10X_3) \times V_1}{V_2} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, X_1 : OD663 - OD750

X_2 : OD645 - OD750

X_3 : OD630 - OD750

OD : 흡광도 (optical density)

V_1 = 상층액의 양 (mL)

V_2 = 여과한 시료의 양 (L)

8.2 결과보고

소수점 첫째자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, 10200 H. "Chlorophyll", (2005)

9.2 EPA 446.0, "In Vitro Determination of Chlorophylls a, b, c1+c2 and Pheopigments in Marine And Freshwater Algae by Visible Spectrophotometry", EPA, (1997)

9.3 EPA, "Guide to method Flexibility and Approval of EPA Water Methods", Analytical Methods Staff Engineering and Analysis Division(4303) Office of Science and Technology Office of Water, Washington, DC, (1996)

10.0 부록

"내용 없음"

수질오염공정시험기준 ES 04313.1b

탁도

(Turbidity)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 탁도를 측정하기 위하여 탁도계를 이용하여 물의 흐림 정도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수와 지하수에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 파편과 입자가 큰 침전이 존재하는 시료를 빠르게 침전시킬 경우, 탁도값이 낮게 측정된다.

1.3.2 시료 속의 거품은 빛을 산란시키고, 높은 측정값을 나타낸다. 따라서 시료 분취시 거품 생성을 방지하고 시료를 셀의 벽을 따라 부어야 한다.

1.3.3 물에 색깔이 있는 시료는 색이 빛을 흡수하기 때문에 잠재적으로 측정값이 낮게 분석된다.

2.0 용어정의

2.1 탁도 단위 (NTU, nephelometric turbidity unit)

텅스텐 필라멘트 램프를 2,200 K ~ 2,700 K로 온도를 상승시킨 후 방출되는 빛이 검사시료를 통과하면서 산란되는 빛을 90 ℃ 각도에서 측정하는 방법이다. 이 때 산란되는 빛은 광원과 10 cm 이내의 거리에서 측정해야 한다.

2.2 콜로이드

교질이라고도 하며, 물질이 분자 또는 이온상태로 액체 중에 고르게 분산해 있는 것을 용액이라고 하는데 이것에 대해서 보통의 분자나 이온보다 크고 지름이 1 nm ~ 100 nm 정도의 미립자가 기체 또는 액체 중에 응집하거나 침전하지 않고 분산된 상태를 콜로이드 상태라고 한다. 콜로이드 상태로 되어 있는 물질 전체를 콜로이드라고 한다.

2.3 산란

파동이나 빠른 속도의 입자선이 많은 분자, 원자, 미립자 등에 충돌하여 운동방향을 바꾸고 흩어지는 현상을 가리킨다. 기체, 액체, 고체 내부에서 모두 일어나지만, 고체나 액체에서는 산광이 합성되어 굴절광이나 반사광으로 보이는 경우가 더 많다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 탁도계 (turbidimeter)

광원부와 광전자식 검출기를 갖추고 있으며 검출한계가 0.02 NTU 이상인 NTU (nephelometric turbidity units) 탁도계로서 광원인 텅스텐필라멘트는 2,200 K ~ 3,000 K 온도에서 작동하고 측정튜브내의 투사광과 산란광의 총 통과거리는 10 cm 를 넘지 않아야 하며, 검출기에 의해 빛을 흡수하는 각도는 투사광에 대하여 (90 ± 30) ℃ 를 넘지 않아야 한다.

3.2 측정용기

무색 투명한 유리재질로서 튜브의 내외부가 긁히거나 부식되지 않아야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약등급 (reagent grade)의 정제수를 사용하며, 바탕시험 할 때 탁도 0.02 NTU를 사용한다.

4.1.2 황산하이드라진용액

황산하이드라진 (hydrazine sulfate, $(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, 분자량 : 130.12) 1.000 g을 100 mL 부피의 마개 있는 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.3 헥사메틸렌테트라아민용액

헥사메틸렌테트라아민 (hexamethylenetetraamine, $(CH_2)_6N_4$, 분자량 : 140.19) 10.00 g을 100 mL 부피의 마개 있는 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 탁도 표준원액 (400 NTU)

황산하이드라진용액 5.0 mL와 헥사메틸렌테트라아민용액 5.0 mL를 섞어 실온에서 24시간 방치한 다음, 물을 넣어 100 mL로 한다(이 용액 1 mL는 탁도 400 NTU에 해당하며 1개월간 사용한다).

4.2.2 탁도 표준용액 (40 NTU)

탁도 표준원액을 잘 섞으면서 10.0 mL를 정확히 취하여 정제수로 정확히 10배 희석한다. 이 용액은 탁도 40 NTU에 상당하며, 사용할 때 마다 만든다. 시판되는 탁도표준용액(조제한 포마진과 동등한 역가의 스티렌다이비닐벤젠비드)을 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정확도 및 정밀도

6.1.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 동일한 농도의 표준물질을 7개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.1.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.1.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.2 내부정도관리 주기 및 목표

6.2.1 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.

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

7.0 분석절차

7.1 탁도계의 보정

7.1.1 탁도 표준용액 (40 NTU)을 정제수로 각각 1 NTU, 10 NTU, 20 NTU, 30 NTU용액 100 mL씩으로 희석하여 준비한다.

7.1.2 탁도계의 'CAL' 키를 누르고 첫 번째 표준용액이 담긴 셀을 넣고 'ENTER' 키를 누른다(일정시간 경과 후 다음 표준액이 표시된다).

7.1.3 두 번째 표준용액 셀을 넣고 탁도를 측정한다(일정시간 경과 후 다음 표준용액이 표시된다).

7.1.4 7.1.3과 같은 방법으로 마지막 표준용액까지 진행한다.

7.1.5 마지막 표준용액 교정이 끝나면(카운트가 끝나면) 'CAL'키를 눌러 지금까지 했던 교정 작업을 입력한다.

7.2 총 탁도 측정

7.2.1 시료를 셀의 표시선까지 채운 후 뚜껑을 닫는다(약 30 mL).

7.2.2 셀의 뚜껑을 잡고 표면을 휴지나 면을 사용하여 깨끗이 닦는다(표면에 이물질이 많으면 실리콘 오일을 사용하여 닦는다).

7.2.3 시료 셀을 탁도계의 셀 주입구에 넣고 뚜껑을 닫고 측정한다.

7.3 침전 후 탁도 측정

7.3.1 시료를 진동이 없는 장소에서 약 24시간 방치하여 입자크기가 큰 고체 물질들을 침전시킨다.

7.3.2 시료중의 침전물이 재 부상하지 않도록 시료의 상층부를 조심스럽게 취하여 탁도 측정용 셀의 표시선까지 채운 후 뚜껑을 닫는다(약 30 mL).

7.3.3 셀의 뚜껑을 잡고 표면을 휴지나 면을 사용하여 깨끗이 닦는다(표면에 이물질이 많으면 실리콘 오일을 사용하여 닦는다).

7.3.4 시료 셀을 탁도계의 셀 주입구에 넣고 뚜껑을 닫고 측정한다.

8.0 결과보고

탁도의 측정결과는 NTU 단위로 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 180.1, "Turbidity(Nephelometric)", EPA, (2003).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed, Part 2130, "Turbidity", (1998).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~125 %

수질오염공정시험기준 ES 04314.1a

투명도

(Transparency)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 투명도를 측정하기 위하여 지름 30 cm의 투명도판(백색원판)을 사용하여 호소나 하천에 보이지 않는 깊이로 넣은 다음 이것을 천천히 끌어 올리면서 보이기 시작한 깊이를 0.1 m 단위로 읽어 투명도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수 중 호소수 또는 유속이 작은 하천에 적용할 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 투명도판

투명도판(백색원판)은 지름이 30 cm로 무게가 약 3 kg이 되는 원판에 지름 5 cm의 구멍 8개가 뚫려 있으며 그림 1과 같다.

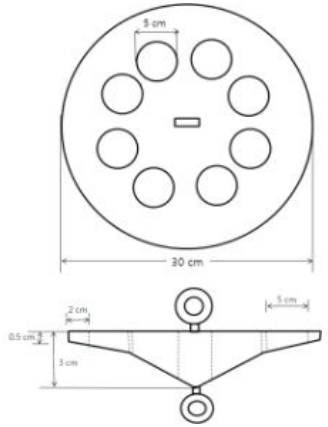


그림 1. 투명도 판

4.0 시약 및 표준용액

"내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 투명도판은 측정에 앞서 상판에 이물질이 없도록 깨끗하게 닦아 주고, 측정시간은 오전 10시에서 오후 4시 사이에 측정한다.

7.2 날씨가 맑고 수면이 잔잔할 때 측정하고, 직사광선을 피하여 배의 그늘 등에서 투명도판을 조용히 보이지 않는 깊이로 넣은 다음 천천히 끌어 올리면서 보이기

시작한 깊이를 반복해서 측정한다.

[주 1] 투명도판의 색도차는 투명도에 미치는 영향이 적지만, 원판의 광 반사능도 투명도에 영향을 미치므로 표면이 더러울 때에는 다시 색칠하여야 한다.

[주 2] 투명도는 일기, 시각, 개인차 등에 의하여 약간의 차이가 있을 수 있으므로 측정조건을 기록해 두어야 한다.

[주 3] 흐름이 있어 줄이 기울어질 경우에는 2 kg정도의 추를 달아서 줄을 세워야 하고 줄은 10 cm간격으로 눈금표시가 되어 있어야 하며, 충분히 강도가 있는 것을 사용한다.

[주 4] 강우시나 수면에 파도가 격렬하게 일 때는 정확한 투명도를 얻을 수 없으므로 측정하지 않는 것이 좋다.

8.0 결과보고

측정결과는 0.1 m 단위로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 KS M ISO 7027, 수질-탁도 측정법, 한국표준협회, (2003).

9.2 U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). *Volunteer Stream Monitoring: A Methods Manual.* EPA 841-B-97-003. November. Office of Water, Washington, DC. (1997).

9.3 US EPA 440/4-91-002, *"Volunteer Lake Monitoring: A Methods Manual."*, Office of Water, Washington, DC. EPA, (1991).

9.4 Environmental Protection Agency''s Office of Wetlands, Oceans, & Watersheds:, http://www.epa.gov/owow/monitoring/index.html, (2007).

10.0 부록

"내용 없음"

수질오염공정시험기준 ES 04315.1a

화학적 산소요구량-적정법-산성 과망간산칼륨법

2014

(CODMn,Chemical Oxygen Demand-Titrimetric Method-Acidic Permanganate)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 화학적 산소요구량을 측정하기 위하여 시료를 황산산성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 30분간 수욕상에서 가열반응 시킨 다음 소비된 과망간산칼륨량으로부터 이에 상당하는 산소의 양을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 하수, 폐수 등에 적용하며, 염소이온이 2,000 mg/L이하인 시료 (100 mg)에 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리기구류나 공기로부터 유기물의 오염이 되지 않게 주의하고 사용하는 정제수에 유기물이 없는지 확인해야 한다.

1.3.2 염소이온은 과망간산에 의해 정량적으로 산화되어 양의 오차를 유발하므로 황산은을 첨가하여 염소이온의 간섭을 제거한다.

1.3.3 아질산염은 아질산성 질소 1 mg 당 1.1 mg의 산소를 소모하여 COD값의 오차를 유발한다. 아질산염의 방해가 우려되면 아질산성 질소 1 mg 당 10 mg의 설파민산을 넣어 간섭을 제거한다.

1.3.4 제일철이온, 아황산염 등 실험 조건에서 산화되는 물질이 있을 때에 해당되는 COD 값을 정량적으로 빼주어야 한다.

1.3.5 가열과정에서 오차가 발생할 수 있으므로 물중탕의 온도와 가열시간을 잘 지켜야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 둥근바닥플라스크

300 mL의 둥근바닥플라스크 또는 이와 동등한 것을 사용한다.

3.2 리비히 냉각관

300 mm 리비히 냉각관 또는 이와 동등한 것으로서 플라스크와 연결부분이 맞는 것을 사용한다.

3.3 물 중탕기 (water bath)

4.0 시약 및 표준용액

4.1 과망간산칼륨용액 (0.02 M)

과망간산칼륨 (potassium permanganate, $KMnO_4$, 분자량 : 158.03) 3.2 g을 약 1,100 mL의 정제수에 녹여 1시간 ~ 2시간 조용히 끓인 다음 하루 동안 암소에 방치하고 유리여과장치에 여과하여 깨끗한 갈색 병에 넣어 암소에 보관한다.

4.1.1 표정

150 ℃ ~ 200 ℃에서 1 시간 건조하여 황산 건조용기에서 식힌 옥살산나트륨(표준시약) 약 0.3 g을 정밀히 달아 500 mL 삼각플라스크에 넣고 정제수 200 mL를 넣어 녹인 다음 황산(1 + 1) 10 mL를 넣고 가열판 상에서 60 ℃ ~ 80 ℃로 액체의 온도를 유지하면서 조제한 과망간산칼륨용액으로 적정한다. 처음에 약 40 mL는 신속하게 넣어 반응시키고 다음에는 서서히 적정하여 과망간산칼륨의 엷은 홍색이 약 30 초간 지속되면 종말점으로 한다. 따로 정제수 200 mL를 취하여 같은 방법으로 시험하고 보정한다.

[주 1] 과망간산칼륨용액(0.02 M) 1 mL = 6.700 mg $Na_2C_2O_4$

4.2 과망간산칼륨용액(0.005 M)

과망간산칼륨용액(0.02 M) 250 mL를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1000 mL로 한다.

4.3 옥살산나트륨 용액 (0.0125 M)

150 ℃ ~ 200 ℃에서 약 1 시간 건조하고 황산 건조용기에서 식힌 옥살산나트륨 (sodium oxalate, $Na_2C_2O_4$, 분자량 : 134.00) 1.675 g을 정제수에 녹여 1,000 mL로 한다.

4.4 질산은

질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 분자량 : 169.87)은 98 % 이상의 분석용 특급시약을 사용한다.

4.5 황산(1 + 2)

정제수 20 mL에 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 10 mL를 교반하면서 천천히 넣어 식힌다.

4.6 황산은

황산은 (silver sulfate, Ag_2SO_4, 분자량 : 311.80)은 98 % 이상의 고순도 시약을 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 0.1 mg/L 이하이어야 한다.

6.2 정확도 및 정밀도

6.2.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 3.0 mg/L (화학적산소요구량)가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여. 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.2.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

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

6.3 내부정도관리 주기 및 목표

6.3.1 정밀도·정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 변경 및 분석 장비의 수리 및 이동 시 등의 주요 변동사항이 생긴 경우 실시하며, 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1회를 실시하도록 한다.

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

7.0 분석절차

7.1 300 mL 둥근바닥 플라스크에 시료 적당량을 취하여 정제수를 넣어 전량을 100 mL로 한다.

7.2 시료에 황산(1 + 2) 10 mL를 넣고 황산은 분말 약 1 g을 넣어 세게 흔들어 준 다음 수 분간 방치한다.

[주 2] 수 분간 방치 후 상층액이 투명해져야 한다.

[주 3] 황산은 분말 1 g 대신 질산은용액(20 %) 5 mL 또는 질산은 분말 1 g을 첨가해도 좋다. 다만, 시료중 염소이온이 존재할 경우에는 염소이온의 당량만큼 황산은 또는 질산은을 가해준 다음 규정된 양을 추가로 첨가한다. 염소이온 1 g에 대한 황산은의 당량은 4.4 g이며, 질산은의 당량은 4.8 g이다.

(예) 은염은 첨가량(g) = 시료중 염소이온의 양(g) × 염소이온 1 g에 대한 은염의 당량(g) + 1 g

7.3 과망간산칼륨용액(0.005 M) 10 mL를 정확히 넣고 둥근바닥플라스크에 냉각관을 붙이고 물중탕의 수면이 시료의 수면보다 높게 하여 끓는 물중탕기에서 30분간 가열한다.

7.4 냉각관의 끝을 통하여 정제수 소량을 사용하여 씻어준 다음 냉각관을 떼어 낸다.

7.5 옥살산나트륨용액(0.0125 M) 10 mL를 정확하게 넣고 60 ℃ ~ 80 ℃를 유지하면서 과망간산칼륨용액(0.005 M)을 사용하여 액의 색이 엷은 홍색을 나타낼 때까지 적정한다.

7.6 정제수 100 mL를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

7.7 시료의 양은 30분간 가열반응한 후에 과망간산칼륨용액(0.005 M)이 처음 첨가한 양의 50 % ~ 70 %가 남도록 채취한다. 다만 시료의 COD값이 10 mg/L 이하일 경우에는 시료 100 mL를 취하여 그대로 시험하며, 보다 정확한 COD값이 요구될 경우에는 과망간산칼륨액(0.005 M)의 소모량이 처음 가한 양의 50 %에 접근하도록 시료 량을 취한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

COD 계산은 아래의 식을 이용하여 사용한 시료의 량과 소비된 과망간산칼륨용액으로부터 구한다.

$$화학적산소요구량\ (mg/L) = (b-a) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2 \qquad (식\ 2)$$

여기서, a : 바탕시험 적정에 소비된 과망간산칼륨용액(0.005 M)의 양 (mL)
b : 시료의 적정에 소비된 과망간산칼륨용액(0.005 M)의 양 (mL)
f : 과망간산칼륨용액(0.005 M) 농도계수 (factor)
V : 시료의 양 (mL)

8.2 결과표시

분석결과는 0.1 mg/L까지 표기한다.

9.0 참고자료

"내용 없음"

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 % 이내

화학적 산소요구량-적정법-알칼리성 과망간산칼륨법

2014

(CODMn, Chemical Oxygen Demand-Titrimetric Method-Alkaline Permanganate))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 화학적 산소요구량을 측정하기 위하여 시료를 알칼리성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 60분간 수욕상에서 가열반응 시키고 요오드화칼륨 및 황산을 넣어 남아있는 과망간산칼륨에 의하여 유리된 요오드의 양으로부터 산소의 양을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 염소이온(2,000 mg/L이상)이 높은 하수 및 해수 시료에 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리기구류나 공기로부터 유기물의 오염이 되지 않게 주의하고 사용하는 정제수에 유기물이 없는지 확인해야한다.

1.3.2 시료 중에 환원성 무기물질들의 간섭이나 알코올류, 당류, 단백질 등의 알칼리 가용성 화합물의 방해를 받지 않는다.

1.3.3 가열과정에서 오차를 발생할 수 있으므로 물중탕기의 온도와 가열시간을 잘 지켜야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 둥근바닥플라스크

300 mL의 둥근바닥플라스크 또는 이와 동등한 것을 사용한다.

3.2 리비히 냉각관

300 mm 리비히 냉각관 또는 이와 동등한 것으로서 플라스크와 연결부분이 맞는 것을 사용한다.

3.3 물중탕기 (water bath)

4.0 시약 및 표준용액

4.1 과망간산칼륨용액(0.005 M)

과망간산칼륨 (potassium permanganate, $KMnO_4$, 분자량 : 158.03) 0.7902 g을 정제수로 녹여 1 L로 한다.

4.2 아자이드화나트륨용액(4 %)

아자이드화나트륨(sodium azide, NaN_3, 분자량 : 65.01) 4 g을 정제수에 녹여서 100 mL로 한다.

4.3 요오드화칼륨용액(10 %)

요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 사용할 때 조제한다.

4.4 전분용액

수용성 전분 (starch) 1 g을 정제수 10 mL를 넣어 혼화하고 열수 100 mL중에 넣고 1 분간 끓이고 냉각하여 정치하여 상층액을 사용한다. 사용할 때 조제한다.

4.5 티오황산나트륨용액(0.1 M)

티오황산나트륨·5수화물 26 g 및 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 0.2 g에 새로 끓여 식힌 정제수를 넣어 녹여 1 L로 하고 아이소아밀 알코올 (isoamyl alcohol, $C_5H_{11}OH$, 분자량 : 88.15) 약 10 mL를 넣고 2일간 방치한 후 표정한다.

4.5.1 표정

요오드산칼륨(표준시약)(potassium iodate, KIO_3, 분자량 : 214.00)을 120 ℃ ~ 140 ℃에서 약 2시간 건조한 다음 건조용기(실리카겔)에서 식혀 약 100 mg을 요오드병에 정밀히 달아 정제수 25 mL를 넣어 녹이고 요오드화칼륨 2 g 및 염산용액(10 %) 10 mL를 넣어 마개를 닫고 암소에 약 10분간 방치한 다음 정제수 100 mL를 넣어 유리된 요오드를 조제된 티오황산나트륨 용액으로 적정하여 농도계수(f)를 계산한다. 다만, 적정의 종말점은 액의 종말점 부근에서 엷은 황색으로 되었을 때 전분용액 3 mL를 넣어 생긴 청색이 탈색될 때로 한다. 같은 방법으로 바탕시험을 하여 보정한다.

[주 1] 티오황산나트륨용액(0.1 M) 1 mL = 3.5667 mg KIO3. 오랫동안 보관된 것은 표정하여 보정한다.

4.6 티오황산나트륨용액(0.025 M)

티오황산나트륨용액(0.1 M) 250 mL를 정확히 취하여 새로 끓여 식힌 물을 넣어 정확히 1,000 mL로 한다.

4.7 황산(2 + 1)

정제수 10 mL에 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 20 mL를 교반하면서 천천히 넣어 식힌다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 0.1 mg/L 이하이어야 한다.

6.2 정확도 및 정밀도

6.2.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 3.0 mg/L (화학적산소요구량)가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여. 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.2.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

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

6.3 내부정도관리 주기 및 목표

6.3.1 정밀도·정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 변경 및 분석 장비의 수리 및 이동 시 등의 주요 변동사항이 생긴 경우 실시하며, 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1회를 실시하도록 한다.

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

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 300 mL 둥근바닥플라스크에 시료 적당량을 취하여 정제수를 넣어 50 mL로 하고 수산화나트륨용액(10 %) 1 mL를 넣어 알칼리성으로 한다.

7.1.2 여기에 과망간산칼륨용액(0.005 M) 10 mL를 정확히 넣은 다음 둥근바닥플라스크에 냉각관을 붙이고 물중탕기의 수면이 시료의 수면보다 높게 하여 끓는 물중탕기에서 60분간 가열한다.

7.1.3 냉각관의 끝을 통하여 정제수 소량을 사용하여 씻어준 다음 냉각관을 떼어내고 요오드화칼륨용액(10 %) 1 mL를 넣어 방치하여 냉각한다.

7.1.4 아자이드화나트륨(4 %) 한 방울을 가하고 황산(2 + 1) 5 mL를 넣어 유리된 요오드를 지시약으로 전분용액 2 mL를 넣고 티오황산나트륨용액(0.025 M)으로 무색이 될 때까지 적정한다.

7.1.5 따로 시료량과 같은 양의 정제수를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

7.1.6 시료의 양은 가열반응하고 남은 과망간산칼륨용액(0.005 M)이 처음 첨가한 양의 50 % ~ 70 %가 남도록 채취한다. 보다 정확한 COD값이 요구될 경우에는 과망간산칼륨용액(0.005 M)의 소모량이 처음 가한 양의 50 %에 접근하도록 시료량을 취한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

COD 계산은 아래의 식을 이용하여 사용한 시료의 량과 소비된 티오황산나트륨용액으로부터 구한다.

$$\text{화학적산소요구량 (mg/L)} = (a - b) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2 \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, a : 바탕시험 적정에 소비된 티오황산나트륨용액(0.025 M)의 양 (mL)

b : 시료의 적정에 소비된 티오황산나트륨용액(0.025 M)의 양 (mL)

f : 티오황산나트륨용액(0.025 M)의 농도계수 (factor)

V : 시료의 양 (mL)

8.2 결과표시

측정분석는 0.1 mg/L까지 표기한다.

9.0 참고자료

“내용 없음”

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 % 이내

화학적 산소요구량-적정법-다이크롬산칼륨법 2014

(COD_{Cr}, Chemical Oxygen Demand-Titrimetric Method-Dicromate)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 화학적 산소요구량을 측정하기 위하여 시료를 황산산성으로 하여 다이크롬산칼륨 일정과량을 넣고 2시간 가열반응 시킨 다음 소비된 다이크롬산칼륨의 양을 구하기 위해 환원되지 않고 남아 있는 다이크롬산칼륨을 황산제일철암모늄용액으로 적정하여 시료에 의해 소비된 다이크롬산칼륨을 계산하고 이에 상당하는 산소의 양을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용하며, COD 5 mg/L ~ 50 mg/L의 낮은 농도범위를 갖는 시료에 적용한다. 따로 규정이 없는 한 해수를 제외한 모든 시료의 다이크롬산칼륨에 의한 화학적 산소요구량을 필요로 하는 경우에 이 방법에 따라 시험한다.

1.2.2 염소이온의 농도가 1,000 mg/L 이상의 농도일 때에는 COD값이 최소한 250 mg/L 이상의 농도이어야 한다. 따라서 해수 중에서 COD 측정은 이 방법으로 부적절하다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리기구류나 공기로부터 유기물의 오염이 되지 않게 주의하고 사용하는 정

제수에 유기물이 없는지 확인해야한다.

1.3.2 염소이온은 다이크롬산에 의해 정량적으로 산화되어 양의 오차를 유발하므로 황산수은(Ⅱ)을 첨가하여 염소이온과 착물을 형성하도록 하여 간섭을 제거할 수 있다. 염소이온의 양이 40 mg이상 공존할 경우에는 $HgSO_4$: Cl^- = 10 : 1의 비율로 황산수은(Ⅱ)의 첨가량을 늘린다.

1.3.3 아질산 이온 (NO_2^-) 1 mg으로 1.1 mg의 산소 (O_2)를 소비한다. 아질산 이온에 의한 방해를 제거하기 위해 시료에 존재하는 아질산성 질소 (NO_2-N) mg당 설퍼민산 10 mg을 첨가한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 둥근바닥플라스크

300 mL의 둥근바닥플라스크 또는 이와 동등한 것을 사용한다.

3.2 리비히 냉각관

300 mm 리비히 냉각관 또는 이와 동등한 것으로서 플라스크와 연결부분이 맞는 것을 사용한다.

3.3 가열판(1.4 w/cm^2) 또는 맨틀 히터 (mantle heater)

4.0 시약 및 표준용액

4.1 다이크롬산칼륨용액(0.25 N)

다이크롬산칼륨(표준시약)을 103 ℃에서 2시간 동안 건조한 다음 건조용기(실리카겔)에서 식혀 12.26 g을 정밀히 담아 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2 다이크롬산칼륨용액(0.025 N)

다이크롬산칼륨용액(0.25 N) 100 mL를 정확히 취하여 정제수에 넣어 정확히 1 L로 한다.

4.3 1,10-페난트로린제일철 용액

1,10-페난트로린 (1,10-phenanthroline, $C_{12}H_8N_2$, 분자량 : 180.21) 1.48 g, 황산제일철·7수화물 (ferrous sulfate heptahydrate, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 분자량 : 278.05) 0.7 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.4 황산수은(Ⅱ)

황산수은(Ⅱ) (mercuric sulfate, $HgSO_4$, 분자량 : 296.66)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.5 황산은용액

황산은 (silver sulfate, Ag_2SO_4, 분자량 : 311.80) 11 g을 황산 1,000 mL에 녹인다.

4.6 황산제일철암모늄액(0.025 N)

황산제일철암모늄·6수화물($Fe(NH)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ferrous ammonium sulfate hexahydrate, 분자량 : 399.87) 10 g을 정밀히 달아 정제수에 약 500 mL에 녹이고 황산 20 mL를 넣은 다음 냉각시키고 정제수를 넣어 1,000 mL로 한다.

4.6.1 표정

다이크롬산칼륨용액(0.025 N) 20 mL를 정확히 취하여 삼각플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 100 mL로 한 다음 황산 30 mL를 넣는다. 냉각한 다음 1,10-페난트로린제일철 용액 2방울 ~ 3방울을 넣고 황산제일철암모늄용액(0.025 N)을 사용하여 액

의 색이 청록색에서 적갈색으로 변할 때까지 적정한다.

$$농도계수 = \frac{20}{x} \qquad (식\ 1)$$

여기서, x : 적정에 소비된 황산제일철암모늄용액(0.025 N)의 양 (mL)

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 0.1 mg/L 이하이어야 한다.

6.2 정확도 및 정밀도

6.2.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 3.0 mg/L가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여. 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.2.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

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

6.3 내부정도관리 주기

6.3.1 정밀도·정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 변경 및 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생긴 경우 실시하며. 방법바탕시료의 측정은 시료군당 1회를 실시하도록 한다.

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

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 250 mL 플라스크에 시료 적당량을 넣고 여기에 황산수은(Ⅱ) 약 0.4 g을 넣은 다음, 정제수를 넣어 20 mL로 하여 잘 흔들어 섞고 몇 개의 끓임쪽을 넣은 다음 천천히 흔들어 준다.

[주 1] 현탁물질을 포함하는 경우에는 잘 흔들어 섞어 균일하게 한 다음 신속하게 분취한다.

[주 2] 2시간 동안 끓인 다음 최초에 넣은 다이크롬산칼륨용액(0.025 N)의 약 반이 남도록 취한다.

[주 3] 고농도 시료의 경우에는 시험방법의 다이크롬산칼륨액과 황산제일철암모늄용액 0.025 N 규정농도와 다른 0.25 N 농도를 사용하는 것을 제외하고는 "시험방법"과 동일하게 따른다.

[주 4] 이 방법에서는 수은화합물을 사용하므로 시험 후 폐액처리에 특히 주의하여야 한다.

7.1.2 황산은용액 2 mL를 천천히 넣고, 얼음 중탕 안에서 다이크롬산칼륨용액 (0.025 N) 10 mL를 서서히 흔들어 주면서 정확히 넣은 다음 플라스크에 냉각관을 연결시키고 냉각수를 흘린다.

7.1.3 열린 냉각관 끝에서 황산은 용액 28 mL를 천천히 흔들면서 넣은 다음 냉각관 끝을 작은 비커로 덮고 가열판에서 2시간 동안 가열한다.

7.1.4 방치하여 냉각시키고 정제수 약 10 mL로 냉각관을 씻은 다음 냉각관을 떼어내고 전체 액량이 약 140 mL가 되도록 정제수를 넣고 1,10-페난트로린제일철 용액 2방울 ~ 3방울 넣은 다음 황산제일철암모늄용액(0.025 N)을 사용하여 액의 색

이 청록색에서 적갈색으로 변할 때까지 적정한다. 따로 정제수 20 mL를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

시료 중 COD는 아래의 식을 사용하여 mg/L의 단위로 계산한다.

$$화학적산소요구량 = (b - a) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2 \qquad (식\ 3)$$

여기서, a : 적정에 소비된 황산제일철암모늄용액(0.025 N)의 양 (mL)
b : 바탕시료에 소비된 황산제일철암모늄용액(0.025 N)의 양 (mL)
f : 황산제일철암모늄용액(0.025 N)의 농도계수 (factor)
V : 시료의 양 (mL)

8.2 결과표시

분석결과는 0.1 mg/L까지 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 410.1, "Chemical Oxygen Demand", EPA, (1979).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Chemical Oxygen Demand-Method 410.2, (Titrimetric, Low Level)", (1979).

9.3 US EPA Method 410.3, "Chemical Oxygen Demand,(Titrimetric, High Level)", EPA, (1979).

9.4 US EPA Method 410.4, "Chemical Oxygen Demand(Colorimetric)", EPA, (1979).

9.5 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, Part 5220, "Chemical oxygen demand(COD)", (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04350.1b

음이온류-이온크로마토그래피

2014

(Anions-Ion Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 음이온류 (F^-, Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, Br^- 및 SO_4^{2-})를 이온크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법으로, 시료를 0.2 μm 막 여과지에 통과시켜 고체 미립자를 제거한 후 음이온 교환 컬럼을 통과시켜 각 음이온들을 분리한 후 전기전도도 검출기로 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 각 이온들의 정량한계는 부록의 표 1과 같다.

1.3 간섭물질

1.3.1 머무름 시간이 같은 물질이 존재할 경우, 컬럼 교체, 시료희석 또는 용리액 조성을 바꾸어 방해를 줄일 수 있다.

1.3.2 정제수, 유리기구 및 기타 시료 주입 공정의 오염으로 베이스라인이 올라가 분석 대상물질에 대한 양(+)의 오차를 만들거나 검출한계가 높아질 수 있다.

1.3.3 0.45 μm 이상의 입자를 포함하는 시료 또는 0.20 μm 이상의 입자를 포함하는 시약을 사용할 경우 반드시 여과하여 컬럼과 흐름 시스템의 손상을 방지해야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 용리액조, 시료 주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며, 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(억제기)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

3.1.2 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것으로 다음과 같은 것이 있다.

3.1.2.1 억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 mm ~ 30 mm이다.

3.1.2.2 비억제기형

폴리스틸렌계 페리큐라형 음이온 교환수지(10 μm ~ 15 μm), 폴리아크릴계 표면다공성 음이온 교환수지(10 μm ~ 12.5 μm) 또는 실리카겔 전다공성형 음이온 교환수지(6 μm)를 컬럼에 충전시킨 것으로서 안지름 4 mm ~ 6 mm, 길이 5 cm ~

10 cm이다.

3.1.3 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 10 µL ~ 100 µL이다.

3.1.4 제거장치(억제기)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 음이온을 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 펌프

분리 컬럼 중의 이온교환체의 입자는 약 10 µm 이하의 매우 작은 입자로서 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 요구되는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용될 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 억제기용 재생액(0.05 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 2.8 mL를 정제수에 넣어 4 L로 한다. 격막형의 화학적 억제기를 사용할 경우 이와 같은 재생액을 사용할 수 있으며, 격막형의 전기적 억제기, 컬럼형 억제기를 사용할 경우에는 필요하지 않는다.

4.1.2 용리액

4.1.2.1 억제기형 (0.003 M $NaHCO_3$ ~ 0.0024 M Na_2CO_3)

탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.01) 1.008 g과 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 1.0175 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.1.2.2 비억제기형(0.0013 M 글루콘산 ~ 0.0013 M $Na_2B_4O_7$)

글루콘산 (gluconic acid, $C_6H_{12}O_7$, 분자량 : 196.2) 1.02 g과 붕산나트륨 (sodium boric acid, $Na_2B_4O_7$, 분자량 : 201.37) 1.0466 g을 정제수에 녹여 4 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

각 음이온의 염을 105 ℃에서 항량이 되도록 건조한 다음, 표 3에 기록된 양을 정확히 달아 각각 정제수에 녹이고 정확히 1 L로 한다. 이 용액은 플라스틱병에 넣어 냉장고에 보관할 경우 1 개월간 안정하다.

4.2.2 표준용액

각 이온의 표준원액을 정제수로 희석하여 사용하며 기기의 분석감도에 따라 적당한 농도로 혼합 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 각 음이온 표준시약을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 그에 맞는 실험절

차와 동일하게 추출하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 시험기준에서 제시한 방법검출한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 그에 맞는 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 얻은 값이 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수 또는 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 표 2의 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 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 정제수에 표 1의 정량한계의 1배 ~ 2배의 농도로 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 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 및 정밀도·정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 변경, 분석 장비의 수리 및 이동 시 등의 주요 변동사항이 생긴 경우 실시한다.

6.5.2 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.1.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 적당히 희석된 음이온의 표준용액을 각각 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 유지시간을 확인한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 다음에 혼합표준용액을 적어도 3종류의 각기 다른 농도로 준비하여 각각의 크로마토그램을 작성하고 그 결과로부터 각 농도와 피크 높이 또는 면적에 대한 관계선을 작성하여 직선성을 확인한다.

7.2.2 직선성이 확인되면 미리 준비된 검정곡선 작성용 혼합표준용액을 주입하여

크로마토그램을 작성하고 각 음이온의 농도와 크로마토그램상의 피크높이 또는 면적에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.2.3 여과한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기조건하에서 크로마토그램을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 시료의 농도(mg/L)를 산출한다.

[주 1] 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 또는 분리컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

[주 2] 억제기형의 경우 시료 중에 저급 유기산이 존재하면 음이온의 정량분석을 방해할 수 있다.

8.0 결과보고

작성한 검정곡선을 통해 음이온의 농도를 결정한다. 또는 검정곡선이 직선이라고 증명될 때는 다음 식에 의하여 계산하여도 무방하다.

$$음이온농도\ (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 피크높이 또는 면적

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods 21st Edition, Part 4110 B, "Ion Chromatography with chemical suppression of Eluent Conductivity", (2005).

9.2 US EPA Method 300.0 A, "The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography", EPA, (1994).

9.3 US EPA Method 300.1, "Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography", EPA, (1997).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	표 2에 따른다.
검정곡선	결정계수 (R^2) 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 20 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 각 음이온의 정량한계 값

음이온	정량한계 (mg/L)
F^-	0.1
Br^-	0.03
NO_2^-	0.1
NO_3^-	0.1
Cl^-	0.1
PO_4^-	0.1
SO_4^{2-}	0.5

표 3. 각 음이온의 표준원액(1,000 mg/L) 제조

음이온	표준시약	대용량(g)[1]
F^-	NaF	2.2100
Br^-	NaBr	1.2876
NO_2^-	$NaNO_2$	1.4998[2]
NO_3^-	$NaNO_3$	1.3707
Cl^-	NaCl	1.6485
PO_4^-	KH_2PO_4	1.4330
SO_4^{2-}	K_2SO_4	1.8141

[1] 정확히 무게를 잰 후, 정제수에 녹여 1L로 한다.

[2] 건조기 대신 건조용기에서 건조한다.

수질오염공정시험기준 ES 04350.2b

음이온류-이온전극법

2014

(Anions-Ion Selective Electrode Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 불소, 시안, 염소 등을 이온전극법을 이용하여 분석하는 방법으로 시료에 이온강도 조절용 완충용액을 넣어 pH를 조절하고 전극과 비교전극을 사용하여 전위를 측정하고 그 전위차로부터 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 불소, 시안은 0.1 mg/L, 염소는 5 mg/L 이다.

[주 1] 염소는 비교적 분해되기 쉬운 유기물을 함유하고 있거나, 자외부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온이나 크롬을 함유하지 않는 시료에 적용된다.

1.3 간섭물질

황화물 이온 등이 존재하면 염소이온의 분석에 방해가 될 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 비교전극

이온전극과 조합하여 이온 농도에 대응하는 전위차를 나타낼 수 있는 것으로서 표준전위가 안정된 전극이 필요하다. 일반적으로 내부전극으로 염화제일수은 전극(칼로멜 전극) 또는 은-염화은 전극이 많이 사용된다.

3.2 이온전극

이온전극은 이온에 대한 고도의 선택성이 있고, 이온농도에 비례하여 전위를 발생할 수 있는 전극으로서 감응막의 구성에 따라 다음 그림1과 같이 분류된다. 이온전극의 종류와 감응막 조성은 부록의 표 2를 참조한다.

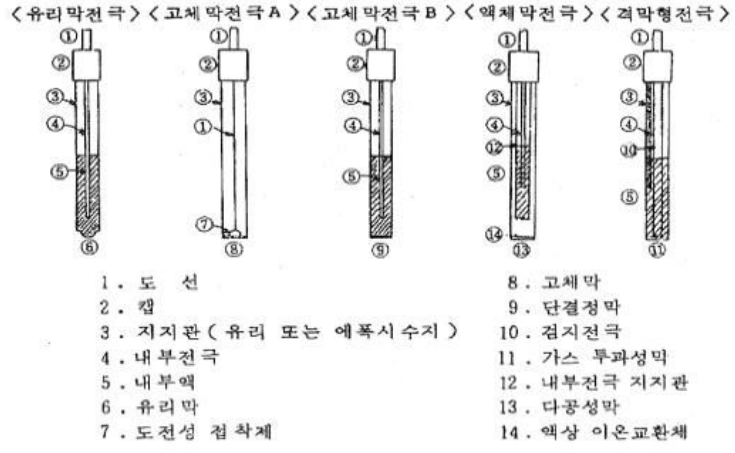


그림 1. 이온전극의 종류와 구조

3.3 자석교반기

교반에 의하여 열이 발생하여 액온에 변화가 일어나서는 안 되며, 회전속도가 일정하게 유지될 수 있는 것이어야 한다.

3.4 저항 전위계 또는 이온측정기

저항 전위계 또는 이온측정기는 mV 까지 읽을 수 있는 고압력 저항 측정기여야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌 아세톤 용액(0.02 %)

4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌 (4-dimethylaminobenzylidenerhodanine, $C_{12}H_{12}N_2OS_2$, 분자량 : 240.23) 0.02 g을 아세톤에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 수산화나트륨용액(20 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 200 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 수산화나트륨용액(2 %)

수산화나트륨 2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 수산화나트륨용액(0.1 M)

수산화나트륨 0.4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.6 아세트산용액(10 %)

아세트산 (acetic acid glacial, CH_3COOH, 분자량 : 60.05) 10 mL를 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.7 아세트산(1 + 10)

아세트산 (acetic acid glacial, CH_3COOH, 분자량 : 60.05) 10 mL를 정제수 100 mL에 넣어 혼합한다.

4.1.8 아세트산염완충용액(pH 5)

질산칼륨 (potassium nitrate, KNO_3, 분자량 : 101.10) 100 g과 아세트산 50 mL를 정제수 500 mL에 가하여 용해한 후 여기에 수산화나트륨용액을 가하면서 pH 5로 조절한 후 정제수를 가하여 1 L로 한다.

4.1.9 질산은용액(0.1 M)

질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 분자량 : 169.87) 17.0 g을 녹여 1 L로 한 후 갈색병에 보관한다. 크롬산칼륨 (potassium chromate, K_2CrO_4, 분자량 : 194.19) 0.2 mL를 지시약으로 하여 염화나트륨 표준용액(1,000 mg/L)으로 표정한다.

4.1.10 크롬산칼륨용액

크롬산칼륨 (potassium chromate, K_2CrO_4, 분자량 : 194.19) 50 g을 정제수 약 200 mL에 녹이고, 붉은색침전이 생길 때까지 질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 분자량 : 169.87)용액을 넣어 여과한 후 여과액에 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.11 티사브용액 (TISAB Solution)

염화나트륨 50 g과 구연산이암모늄 1 g을 정제수 500 mL에 녹이고 아세트산 50 mL를 넣은 다음 수산화나트륨용액(20 %)으로 pH 5.2로 조절하고 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 불소 표준용액

4.2.1.1 불소 표준원액(1,000 mg/L)

99 % 이상의 불화나트륨 (sodium fluoride, NaF, 분자량 : 41.99)을 니켈도가니에 넣고 500 ℃ ~ 550 ℃에서 50분간 가열한 후 데시케이터에서 냉각시킨 다음 2.210 g을 정확히 무게를 재어 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한 다음 폴리에틸렌병에 보관한다. 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.1.2 불소 표준용액(100.0 mg/L)

불소 표준원액 10.0 mL를 취하고 정제수를 넣어 정확히 100 mL로 한다.

4.2.2 시안 표준용액

4.2.2.1 시안 표준원액(1,000 mg/L)

시안화칼륨 (potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12, 표준시약) 2.51 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다. 이 용액은 사용 시 조제하며 정확한 농도는 표정절차에 따라 구한다.

4.2.2.1.1 표정

시안이온 표준원액 100 mL를 정확히 취하여 수산화나트륨용액(2 %) 1 mL와 지시약 4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌 아세톤용액(0.02 %) 0.5 mL를 넣고 질산은용액(0.1 M)으로 용액의 황색이 붉은색으로 되는 지점을 종말점으로 하여 적정한다.

$$시안농도\ (mg/mL) = a \times f \times 0.05204 \qquad (식\ 1)$$

여기서, a : 질산은용액(0.1 M) 소비량 (mL)

f : 질산은용액(0.1 M)의 농도계수 (factor)

4.2.2.2 시안 표준용액(100.0 mg/L)

표준원액(1,000 mg/L)으로부터 시안으로서 20 mg에 대응하는 부피를 정확히 취하여 200 mL 부피플라스크에 넣고 수산화나트륨용액(0.1 M)으로 표선을 채운다.

4.2.3 염소이온 표준용액

4.2.3.1 염소이온 표준원액(1,000 mg/L)

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)을 미리 600 ℃에서 약 1시간 가열하고 데시케이터에 방치하여 냉각한다. 수분이 제거된 염화나트륨 1.648 g을 넣고 소량의 정제수로 용해한 후 부피플라스크 1 L에 옮겨 정제수를 표선까지 가한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수(RF)를 구한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 불소

ES 04351.1b 불소-자외선/가시선 분광법의 7.1 전처리에 따른다.

7.1.2 시안

ES 04353.1b 시안-자외선/가시선 분광법의 7.1 전처리에 따른다.
[주 2] 다량의 유지류가 함유된 시료는 아세트산 또는 수산화나트륨 용액으로 pH 6 ~ 7로 조절하고 시료의 약 2 %에 해당하는 노말헥산 또는 클로로폼을 넣어 짧은 시간동안 흔들어 섞고 수층을 분리하여 시료를 취한다.
[주 3] 잔류염소가 함유된 시료는 잔류염소 20 mg당 아스코빈산(10 %) 0.6 mL 또는 이산화비소산나트륨용액(10 %) 0.7 mL씩 비례하여 넣는다.
[주 4] 황화합물이 함유된 시료는 황화물이온 약 28 mg 당 아세트산아연용액(10 %) 2 mL를 넣어 제거한다.

7.1.3 염소이온

7.1.3.1 산성인 시료에는 수산화나트륨용액(4 %), 알칼리성인 경우에는 아세트산(1 + 10)으로 미리 pH를 약 5로 조절한다.

7.1.3.2 황화합물이 함유된 시료에는 아세트산아연용액(10 %)를 가하고 황화물이온을 고정시켜 여과지로 여과한 후 pH를 약 5로 조절한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 100 mL를 200 mL 비커에 옮긴다.

[주 5] 불소이온의 분석 시 시료를 옮긴 다음 티사브용액(pH 5.2) 10 mL를 넣어 흔들어 섞는다.
[주 6] 염소이온의 분석 시 시료를 옮긴 다음 아세트산염완충용액(pH 5) 10 mL를 넣어 흔들어 섞는다.
[주 7] 완충용액을 이용하여 pH를 조절하는 것은 이온강도를 일정하게 해주기 위함이다.

7.2.2 여기에 이온전극 및 비교전극을 침적시키고 기포가 일어나지 않는 범위내에서 일정한 속도로 세게 교반하여 전위가 안정될 때의 값을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 이온의 양을 구하고 농도 (mg/L)를 산출한다.
[주 8] 시료와 표준용액의 측정시 온도차는 ± 1 ℃이어야 하고, 교반속도가 일정하여야 한다.
[주 9] 불소이온 표준용액(0.1 mg/L), 시안이온 표준용액(0.1 mg/L), 염소이온 표준용액(5 mg/L)에 침적시켜 전위값이 안정될 때부터 측정한다.
[주 10] 염소이온전극의 응답시간은 온도가 10 ℃ ~ 30 ℃의 경우, 염소이온의 농도가 5 mg/L 이상이면 1분 이내 이다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 불소, 시안 표준용액(100 mg/L)은 단계적으로 10배씩 희석하여 0 mg/L, 0.1 mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L, 100 mg/L의 표준용액을 준비하고, 염소이온 표준원액(1,000 mg/L)을 단계적으로 희석하여 0 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 100 mg/L, 1,000 mg/L 염소이온 표준용액을 준비한다. 각각의 희석된 표준용액을 100 mL씩을 취하여 200 mL 비커에 옮긴다.
[주 11] 시안은 수산화나트륨용액(0.1 M)을 사용하여 희석한다.

7.3.2 낮은 농도부터 높은 농도 순으로 시료의 7.2 분석방법에 따라 시험하여 농도와 측정전위 값과의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

다음 식을 사용하여 농도를 계산한다.

$$\text{이온농도 } (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 피크높이
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500, "Chloride", (2005).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-CN^-, (2005).

9.3 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-F^-, (2005).

9.4 US EPA Method 325.1, "Chloride-Method 325.1", EPA, (1996).

9.5 US EPA Method 9213, "Potentiometric determination of cyanide in aqueous samples and distillates with ion-selective electrode", EPA, (1996).

9.6 US EPA Method 9214, "Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode", EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	불소 0.1 mg/L, 시안 0.1 mg/L, 염소 5 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 이온전극의 종류와 감응막 조성(예)

전극의 종류	측 정 이 온	감 응 막 의 조 성
유리막 전극	Na^+	산화알루미늄 첨가 유리
	K^+	
	NH_4^+	
고체막 전극	F^-	LaF_3
	Cl^-	AgCl + 황화은, AgCl
	CN^-	AgI + 황화은, 황화은, AgI
	Pb^{2+}	PbS + 황화은
	Cd^{2+}	Cds + 황화은
	Cu^{2+}	CuS + 황화은
	NO_3^-	Ni- 베소페난트로닌 / NO_3^-
	Cl^-	디메틸디스테아릴 암모늄 / Cl^-
	NH_4^+	노낙틴 / 모낙틴 / NH_4^+
격막형 전극	NH_4^+	pH 감응유리
	NO_2^-	pH 감응유리
	CN^-	황화은

불소화합물

2011

(Fluoride, F)

1.0 일반적 성질

물속에 존재하는 불소는 지질로부터 유래되나 유리제조 공업, 도기제조, 알루미늄 정련, 반도체 제조, 냉매제조, 농약제조 및 코크스공장 등의 배수의 혼입에 의해서도 기인한다. 불소는 화합력이 대단히 높으며, 특히 불산은 부식성이 강해 금, 백금 이외의 거의 대부분의 금속을 녹이고 유리 등의 규산염도 쉽게 녹이는 성질이 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

불소	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
자외선/가시선 분광법	0.15 mg/L	± 25 % 이내
이온전극법	0.1 mg/L	± 25 % 이내
이온크로마토그래피	0.05 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04351.1b

불소-자외선/가시선 분광법

2014

(Fluoride-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 불소를 측정하기 위하여 시료에 넣은 란탄알리자린 콤프렉손의 착화합물이 불소이온과 반응하여 생성하는 청색의 복합 착화합물의 흡광도를 620 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.15 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

알루미늄 및 철의 방해가 크나 증류하면 영향이 없다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 증류장치

증류장치는 다음 그림 1 또는 2와 같은 증류장치를 사용한다.

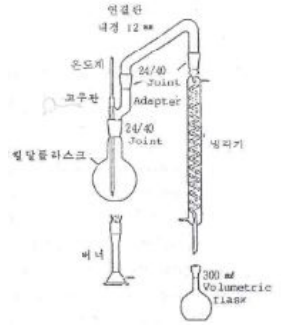


그림 1. 직접 증류장치

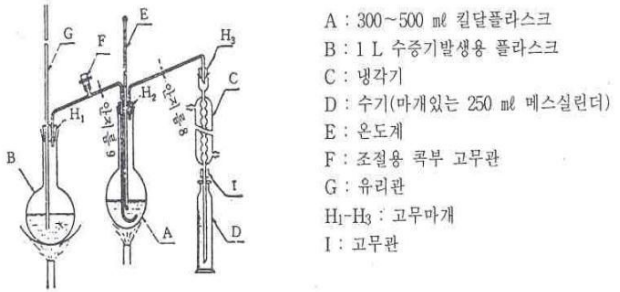


그림 2. 수증기 증류장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 과염소산 (perchloric acid, $HClO_4$, 분자량 : 98.0)

4.1.2 란탄용액(0.05 M)

산화란탄 (lanthanum oxide, La_2O_3 분자량 : 325.81) 0.163 g을 염산용액(2 M) 10 mL에 녹인다.

4.1.3 란탄알리자린콤프렉손용액

알리자린콤플렉손 (1,2-dihydroxyanthraquinonyl-3-methylamine-N,N-2-acetate, $C_{19}H_{15}NO_8$, 분자량 : 385.33) 0.192 g을 암모니아수(1 + 10) 4 mL와 아세트산암모늄용액(20 %) 4 mL에 녹이고 아세트산나트륨·3수화물 (sodium acetate trihydrate, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 분자량 : 136.08) 41 g을 정제수 400 mL에 녹이고 아세트산 (glacial acetic acid, CH_3COOH, 분자량 : 60.05) 24 mL를 넣은 용액과 섞는다. 이 용액에 아세톤 (acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08) 400 mL를 섞으면서 서서히 넣고 란탄용액 10 mL을 넣고 섞으면서 실온으로 냉각한다. 냉각한 다음 아세트산 또는 암모니아수로 pH를 4.7로 조절하고 정제수를 넣어 정확히 1 L로 하여 섞는다.

4.1.4 수산화나트륨용액(10 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 아세트산암모늄용액(20 %)

아세트산암모늄·3수화물 (ammonium acetate trihydrate, $CH_3COONH_4 \cdot 3H_2O$, 분자량 : 131.13) 20 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.6 암모니아수(1 + 10)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05)와 정제수를 부피비가 1 : 10이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.7 염산용액(2 M)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 167 mL를 정제수 800 mL에 조심히 넣어 섞은 후 정제수를 넣어 정확히 1 L로 한다.

4.1.8 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4, 분자량 : 98.0)

4.1.9 페놀프탈레인·에탄올용액(0.5 %)

페놀프탈레인 (phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 분자량 : 318.32) 0.5 g을 에탄올 (ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.19, 함량 : 95 %) 90 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.10 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08, 비중 : 1.84, 함량 : 95 % 이상)

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

99 % 이상의 불화나트륨 (sodium fluoride, NaF, 분자량 : 41.99)을 니켈도가니에 넣고 500 ℃ ~ 550 ℃에서 50분간 가열한 후 데시케이터에서 냉각시킨 다음 2.210 g을 정확히 무게를 재어 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한 다음 폴리에틸렌병에 보관한다.

4.2.2 표준용액(100 mg/L)

불소 표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 취하여 정제수로 정확히 100 mL로 한다.

4.2.3 표준용액(2.0 mg/L)

불소 표준용액(100 mg/L) 2.0 mL를 취하여 정제수로 정확히 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 직접 증류법

7.1.1.1 1 L 증류플라스크에 정제수 400 mL를 넣고 플라스크벽을 따라 황산 200 mL를 조심하여 가한 다음 흔들어 섞고 끓임쪽 수개를 넣어 그림 1과 같이 증류장치를 연결한다.

7.1.1.2 증류플라스크를 가열하여 180 ℃가 될 때까지 증류하고 유출액은 버린다.
[주 1] 이 조작은 기구와 황산중의 불소 이온을 제거하고 산-물의 부피비를 맞추기 위한 것이다.
[주 2] 증류플라스크를 가열하여 180 ℃ 이상이 되면 황산이 분해되어 유출되므로 약 178 ℃에서 가열을 중지한다.

7.1.1.3 증류플라스크를 100 ℃ 이하로 냉각한 다음 시료 300 mL를 서서히 넣어 흔들어 섞고 다시 증류장치에 연결하여 위와 같은 방법으로 증류한다.
[주 3] 염소이온이 다량 함유되어 있는 시료는 증류하기 전에 황산은을 5 mg/mg Cl^-의 비율로 넣어준다.

7.1.1.4 유출액은 500 mL 부피실린더에 받아 정제수를 넣어 일정한 부피로 맞추고 온도 계산시 시료부피를 보정해 준다.
[주 4] 증류플라스크에 들어 있는 황산은 오염이 축적되어 불소측정에 방해를 주지 않는 한 계속해서 사용할 수 있다.

7.1.2 수증기 증류법

7.1.2.1 시료 적당량(불소로서 0.03 mg이상 함유)을 비커 또는 자제증발접시에 넣고 페놀프탈레인·에탄올용액(0.5 %) 2방울 ~ 3방울을 넣어 용액의 색이 붉은색을 나타낼 때까지 수산화나트륨용액(10 %)을 넣은 다음 가열하여 약 30 mL로 증발 농축한다.

7.1.2.2 농축시료를 정제수 약 10 mL를 사용하여 그림 2 증류장치의 킬달플라스크에 씻어 넣고 이산화규소 약 1 g, 인산 1 mL, 과염소산 40 mL 및 끓임쪽 수개를 넣는다.

7.1.2.3 증류플라스크에 정제수 약 600 mL를 넣고 증류장치의 각 부분을 연결한 다음 가열하여 증류를 시작하고 미리 정제수 20 mL를 넣어둔 250 mL 부피실린더 또는 부피플라스크를 사용하여 냉각관의 끝이 정제수에 잠기도록 하여 유출액을 받는다.

7.1.2.4 킬달플라스크 안의 액온이 약 140 ℃가 되었을 때 수증기를 통하기 시작하여 증류온도가 140 ℃ ~ 150 ℃로 유지되도록 한다. 유출속도는 매분 3 mL ~ 5 mL로 하여 수집기의 액량이 약 220 mL가 되었을 때 증류를 끝낸다.

7.1.2.5 냉각관을 분리하여 냉각관의 안쪽을 정제수 소량을 사용하여 씻어주고 씻은 액과 정제수를 넣어 250 mL로 표선을 채운다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량(30 mL이하로서 불소 0.05 mg 이하 함유)을 50 mL 부피플라스크에 취하여 란탄·알리자린 콤프렉손 용액 20 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채우고 흔들어 섞은 다음 약 1시간 방치한다.
[주 5] 시료 중 불소함량이 정량범위를 초과할 경우 탈색현상이 나타날 수도 있다. 이러한 경우에는 취하는 시료량을 정량범위 이내에 들도록 감량하거나 희석한 다음 다시 시험한다.

7.2.2 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 하고, 따로 정제수 30 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

7.2.3 바탕시험액을 대조액으로 하여 620 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 불소이온의 양을 구하고 농도(mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 표준용액(2 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣는다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 불소의 양과 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도에

대한 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$불소\ (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-F^-, (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.15 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

불소-이온전극법

2014

(Fluoride-Ion Selective Electrode Method)

이 시험기준은 물속에 존재하는 불소를 측정하기 위하여 시료에 이온강도 조절용 완충용액을 넣어 pH 5.0 ~ 5.5로 조절하고 불소이온 전극과 비교전극을 사용하여 전위를 측정하고 그 전위차로부터 불소를 정량하는 방법으로 ES 04350.2b 음이온류-이온전극법에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04351.3a

불소-이온크로마토그래피

2014

(Fluoride-Ion Chromatography)

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등을 이온교환 컬럼에 고압으로 전개시켜 분리되는 불소이온을 분석하는 방법이다. 물속에 존재하는 불소이온 (F^-)의 정성 및 정량분석방법으로 ES 04351.1b 불소-자외선/가시선분광법의 7.1 전처리에 따라 증류한 시료를 ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04352.0

브롬이온

2011

(Bromide)

1.0 일반적 성질

물속에 존재하는 브롬이온은 지하수나 지표수에 다양한 양으로 존재하며 대부분 지질의 원인에 의하여 물속에 존재하지만, 산업현장에서의 유출이나 유전근처의 해수 유출로 인해 수중에 브롬이온이 유입될 수 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

브롬이온	정량한계	정밀도 (% RSD)
이온크로마토그래피	0.03 mg/L	± 25 % 이내

브롬이온-이온크로마토그래피

2014

(Bromide-Ion Chromatography)

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등을 이온교환 컬럼에 고압으로 전개시켜 분리되는 브롬이온을 분석하는 방법이다. 물속에 존재하는 브롬이온 (Br^-)의 정성 및 정량분석방법으로 ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피에 따른다.

시안

2011

(Cyanides)

1.0 일반적 성질

시안화합물은 자연수에는 거의 포함되어 있지 않으나 도금, 금속제련, 사진공업, 쓰레기 소각장, 시안화합물의 제조공장, 창고의 소독 시 발생하여 배수에 혼입되는 일이 많다. 자연계 중의 시안은 시안화수소, 시안이온과 같은 유리시안의 금속착화제로 존재하며, 독성이 강하여 미량으로도 하수 정화, 미생물의 성장에 장애를 준다. 또, 다량 존재할 경우 정화시설의 관리 및 유지 작업시의 인체에 대한 영향도 고려되어야 한다. 시안화수소는 맹독하나 시안화합물의 독성은 그 형태에 따라 큰 차이가 있다. 시안화합물은 폐수 중에 주로 시안화물이온 (CN^-) 및 시안 착화물 형태로 용해되어 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

시안	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
자외선/가시선 분광법	0.01 mg/L	± 25 % 이내
이온전극법	0.10 mg/L	± 25 % 이내
연속흐름법	0.01 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04353.1b

시안-자외선/가시선 분광법

2014

(Cyanides-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 시안을 측정하기 위하여 시료를 pH 2 이하의 산성에서 가열 증류하여 시안화물 및 시안착화합물의 대부분을 시안화수소로 유출시켜 포집한 다음 포집된 시안이온을 중화하고 클로라민-T를 넣어 생성된 염화시안이 피리딘-피라졸론 등의 발색시약과 반응하여 나타나는 청색을 620 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.01 mg/L 이다.

[주 1] 각 시안화합물의 종류를 구분하여 정량할 수 없다.

1.3 간섭물질

1.3.1 다량의 유지류가 함유된 시료는 아세트산 또는 수산화나트륨 용액으로 pH 6 ~ 7로 조절하고 시료의 약 2 %에 해당하는 노말헥산 또는 클로로폼을 넣어 짧은 시간동안 흔들어 섞고 수층을 분리하여 시료를 취한다.

1.3.2 황화합물이 함유된 시료는 아세트산아연용액(10 %) 2 mL를 넣어 제거한다. 이 용액 1 mL는 황화물이온 약 14 mg에 대응한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 그람 냉각기 (graham condenser)

냉각기의 일종으로 주로 기화된 시료의 냉각 및 액화에 사용된다. 냉각기의 내부에는 나선형으로 된 시료이송 관이 위치하고 있으며, 냉각수는 시료 이송관의 외부로 흐른다.

3.2 증류장치

그람 냉각기 (graham condenser)가 부착된 1 L 부피의 유리재질의 증류장치를 사용한다. 그림 1과 같이 할 수 있다.

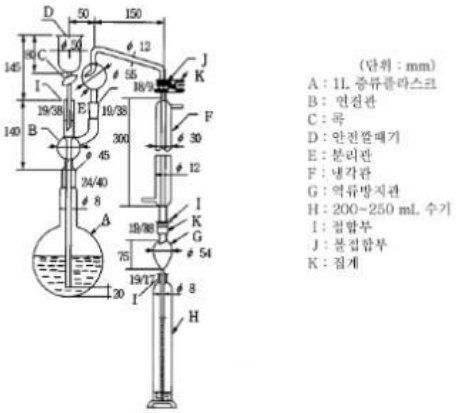


그림 1. 시안증류장치 구성도

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌-아세톤용액(0.02 %)

4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌 (4-dimethylaminobenzylidenerhodanine, $C_{12}H_{12}N_2OS_2$, 분자량 : 248.36) 0.02 g을 아세톤 (aceton, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08)에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 설퍼민산암모늄 용액(10 %)

설퍼민산암모늄 (ammonium sulfamate, $NH_4OSO_2NH_2$, 분자량 : 114.13) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.3 수산화나트륨용액(2 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 아세트산아연용액(10 %)

아세트산아연 (zinc acetate, $Zn(CH_3COO)_2$, 분자량 : 183.49) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 L-아스코빈산용액(10 %)

L-아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.13) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.6 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨 용액 (시안시험용)

에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨·2수화물 (ethylene diamine tetraaceticacid disodium salt dihydrate, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 342.14) 10 g을 정제수에 녹이고 수산화나트륨용액(0.4 %)으로 약알칼리성으로 하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.7 이산화비소산나트륨용액(10 %)

이산화비소산나트륨 (sodium arsenite, $NaAsO_2$, 분자량 : 129.91) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.8 인산염완충용액(pH 6.8)

인산이수소칼륨 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 138.09) 34 g과 무수인산일수소나트륨 (disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4, 분자량 : 141.96) 35.6 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.9 진한 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4, 분자량 : 98.0, 함량 : 85 %)

4.1.10 질산은용액(0.1 M)

질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 분자량 : 169.87) 17.0 g을 녹여 1 L로 한 후 갈색병에 보관한다. 크롬산칼륨 (potassium chromate, K_2CrO_4, 분자량 : 194.19) 0.2 mL를 지시약으로 가한 후, 붉은색이 될 때까지 염화나트륨 표준용액(0.1 N)으로 표정한다.

4.1.11 클로라민-T 용액(1 %)

클로라민-T·3수화물 (chloramine-T trihydrate, $C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$, 분자량 : 281.70) 1.25 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 사용할 때 조제한다.

4.1.12 페놀프탈레인·에탄올용액(0.5 %)

페놀프탈레인 (phenolphtalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 분자량 : 318.32) 0.5 g을 에탄올 (ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.19 ; 95 %) 90 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.13 피리딘-피라졸론 혼합용액

1-페닐-3-메틸-5-피라졸론 (1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, $C_{10}H_9N_2O$, 분자량 : 346.38) 0.25 g을 75 ℃ 열수에 녹이고 실온으로 냉각하여 비스(1-페닐-3-메틸-5-피라졸론)(bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone),$C_{20}H_{18}N_4O_2$, 분자량 : 346.39) 0.02 g을 피리딘 (pyridine, C_6H_5N, 분자량 : 91.11) 20 mL에 녹인 액과 섞는다. 사용할 때 조제한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

시안화칼륨 (potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12, 표준시약) 2.51 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다. 이 용액은 사용 시 조제하며 정확한 농도는 표정절차에 따라 구한다.

4.2.1.1 표정

시안이온 표준원액 100 mL를 정확히 취하여 수산화나트륨용액(2 %) 1 mL와 지시약 *p*-다이메틸아미노벤지리덴로다닌-아세톤용액(0.02 %) 0.5 mL를 넣고 질산은용액(0.1 M)으로 액의 황색이 붉은색으로 되는 종말점으로 하여 적정한다.

$$C = a \times f \times 0.05204 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C : 시안 농도 (mg/mL)
a : 질산은용액(0.1 M) 소비량 (mL)
f : 질산은 용액(0.1 M)의 농도계수 (factor)

4.2.2 표준용액(1.0 mg/L)

표준원액(1,000 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 수산화나트륨용액(2 %) 100 mL와 정제수를 넣어 정확히 1 L로 한다. 이 용액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 하며 사용 시 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 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 시료 100 mL(시안으로서 0.05 mg 이하)를 취하여 500 mL 증류플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 250 mL로 한 다음 지시약으로 페놀프탈레인·에탄올용액(0.5 %) 2방울 ~ 3방울을 넣고 인산 또는 수산화나트륨용액(2 %)을 사용하여 중화하고 그림 1과 같이 시안증류장치를 조립한다.

7.1.2 주입깔때기를 통하여 설퍼민산암모늄용액(10 %) 1 mL와 인산 10 mL 및 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨용액(시안시험용)을 넣고 수 분간 방치한 다음 증류플라스크를 가열하여 매분 2 mL ~ 3 mL의 유출속도로 증류한다.

7.1.3 수집기는 미리 수산화나트륨용액(2 %) 20 mL를 넣어둔 마개 있는 100 mL 부피실린더를 사용하여 수집기 중의 액량이 90 mL가 되었을 때 증류를 끝내고 냉각기를 떼어내어 냉각기의 안쪽을 소량의 정제수로 씻은 후 정제수를 넣어 정확히 100 mL로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 20 mL를 정확히 취하여 50 mL 부피 플라스크에 넣고 지시약으로 페놀프탈레인·에탄올용액(0.5 %) 한 방울을 넣어 조용히 흔들어 주면서 용액의 붉은색이 없어질 때까지 아세트산(1 + 8)을 넣는다(약 1 mL 소요).

7.2.2 인산염완충용액(pH 6.8) 10 mL와 클로라민-T 용액(1 %) 0.25 mL를 넣고 마개를 막아 조용히 섞는다.

7.2.3 약 5분 간 방치하고 피리딘-피라졸론 혼합용액 15 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음 조용히 섞고 25 ℃의 물중탕기에서 30분간 방치한다.

7.2.4 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료로 한다.

7.2.5 따로 정제수 20 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험 용액으로 한다.

7.2.6 바탕시험 용액을 대조군으로 하여 620 nm에서 시료의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 시안의 양을 구하고 농도를 구한다.

[주 2] 다량의 유지류가 함유된 시료는 아세트산 또는 수산화나트륨 용액으로 pH 6 ~ 7로 조절하고 시료의 약 2 %에 해당하는 노말헥산 또는 클로로폼을 넣어 짧은 시간동안 흔들어 섞고 수층을 분리하여 시료를 취한다.

[주 3] 잔류염소가 함유된 시료는 잔류염소 20 mg 당 L-아스코르빈산(10 %) 0.6 mL 또는 아비산나트륨용액(10 %) 0.7 mL를 넣어 제거한다.
[주 4] 황화합물이 함유된 시료는 아세트산아연용액(10 %) 2 mL를 넣어 제거한다. 이 용액 1 mL는 황화물이온 약 14 mg에 대응한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 시안의 양과 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 표준용액의 농도에 대한 흡광도로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도에 대한 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$시안\ (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 Joint Committee of The Society for Analytical Chemistry and the Association of British Chemical Manufacturers, Analyst, 83, 235, (1958).

9.2 F.D. Snell, C.T. Snell, Colorimetric Methods of Analysis, vol. II, D. Van Nostrand Co., New York, 864, (1957).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

시안-이온전극법

2014

(Cyanide-Ion Selective Electrode Method)

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등에 존재하는 시안을 측정하기 위하여 pH 12 ~ 13의 알칼리성에서 시안이온전극과 비교전극을 사용하여 전위를 측정하고 그 전위차로부터 시안을 정량하는 방법으로 ES 04350.2b 음이온류-이온전극법에 따른다.

시안-연속흐름법

2014

(Cyanide-Continuous Flow Analysis (CFA))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 시안을 분석하기 위하여 시료를 산성상태에서 가열증류하여 시안화물 및 시안착화합물의 대부분을 시안화수소로 유출시켜 포집한 다음 포집된 시안이온을 중화하고 클로라민-T를 넣어 생성된 염화시안이 발색시약과 반응하여 나타나는 청색을 620 nm 또는 기기에 따라 정해진 파장에서 분석하는 시험방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.01 mg/L이다.

1.2.2 시료의 산화, 발색 반응 및 목적성분의 분리를 위해서는 증류장치와 자외선 분해기 (UV digester)를 사용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 고농도(60 mg/L 이상)의 황화물 (sulfide)은 측정과정에서 오차를 유발하므로 전처리를 통해 제거한다.

1.3.2 황화시안이 존재하면 분석 시 양의 오차를 유발한다.

1.3.3 고농도의 염(10 g/L 이상)은 증류 시 증류코일을 차폐하여 음의 오차를 일으키므로 증류 전에 희석을 한다.

1.3.4 알데하이드는 시안을 시아노하이드린으로 변화시키고 증류 시 아질산염으로 전환시키므로 증류 전에 질산은을 첨가하여 제거한다. 단 이 작업은 총 시안/유리시안의 비율을 변화시킬 수 있으므로 이를 고려하여야 한다.

2.0 용어정의

2.1 바탕선 들뜸 보정 시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 검정곡선 작성에 사용된 표준 용액 중 하나를 선택하여 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7개 ~ 10개 당 한번 씩 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하여 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염을 방지하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다. 공기방울 미 주입에 따라 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염의 우려가 있으나 분석시간이 빠르고 기계장치가 단순화되는 장점이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자동분석기 (autoanalyzer)

3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

시료를 보관할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 채취를 위한 장치(sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매 이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이 때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 재질(타이곤 또는 테플론 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보되어야 한다. 부록의 그림 1과 같이 구성할 수 있다.

3.1.4 증류장치 및 자외선 분해기

증류장치와 자외선 분해기의 규격은 각 자동분석기에서 요구되는 규격을 사용한다.

3.2 검출기 및 기록계

3.2.1 검출기

흡광광도계를 사용하며, 10 mm ~ 50 mm 흐름 셀 (flow cell)과 기기에 따라 정해진 파장의 필터가 설치된 비색계를 사용한다. 단, 자동분석기에서 요구되는 규격이 상기한 규격과 상이할 경우 자동분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.2.2 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 자동분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 ㎎/L)

정제수 800 mL에 시안화칼륨 (potassium cyanide, KCN, 분자량: 65.12; 98.0% 이상) 0.250 g과 수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 0.400 g을 넣어 녹이고 정제수로 표선을 맞추어 정확히 1 L로 한다.
[주 1] 이 용액은 1개월간 유효하다.

4.2.2 표준용액(1 ㎎/L)

표준원액 1 mL를 취하여 수산화나트륨용액(0.01 M)으로 희석하여 100 mL로 한다. 매 분석 시 마다 준비한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.995 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료가 탁한 경우, 유입되는 용액의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 유리섬유여과지 (GF/C) 또는 공극 크기 (pore size) 0.45 μm의 여과지로 여과를 실시한다.

7.1.2 시료에 황화물 (sulfide)이 존재할 경우 시료를 pH 12 이하로 안정화 시킨 후 탄산납 (lead carbonate, $PbCO_3$, 분자량 : 267.21)을 첨가하여 황화물을 공침시켜 여과하여 제거한다. 이때 시료중의 황화물의 존재 여부는 아세트산납 ($Pb(CH_3COO)_2$, lead acetate) 시험지를 사용하여 확인 할 수 있으며, 탄산납 ($PbCO_3$, lead carbonate)을 첨가 시에는 황화물이 공침할 수 있도록 반응시간을 충분히 주도록 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다.

7.2.2 가열 및 냉각 장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

7.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.4 시료 및 시약 공급라인에 정제수를 연결하여, 자동분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정상적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30분 간 바탕 선을 안정화시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 자동분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕 선을 안정화시킨다.

7.2.6 바탕선 측정시료, 시안 표준 용액, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 자동분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 20분 간 세척 한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내 정제수를 제거한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 수산화나트륨용액(0.01 M)에 시안 표준용액(1 mg/L) 0 mL ~ 10.0 mL를 단계적으로 취하여 넣고 표선을 맞추어 정확히 100 mL로 한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준 용액을 7.2 분석방법에 따라 자동분석기로 분석한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.3 각 표준 용액의 피크의 높이를 측정하고 각각 표준 용액 농도와의 관계선을 작성한다.
[주 2] 검정곡선은 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크높이에 대한 시료의 높이를 비교하여 계산한다.

$$시안\ (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 피크높이
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

[주 3] 시료의 농도는 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-CN^-, (2005).

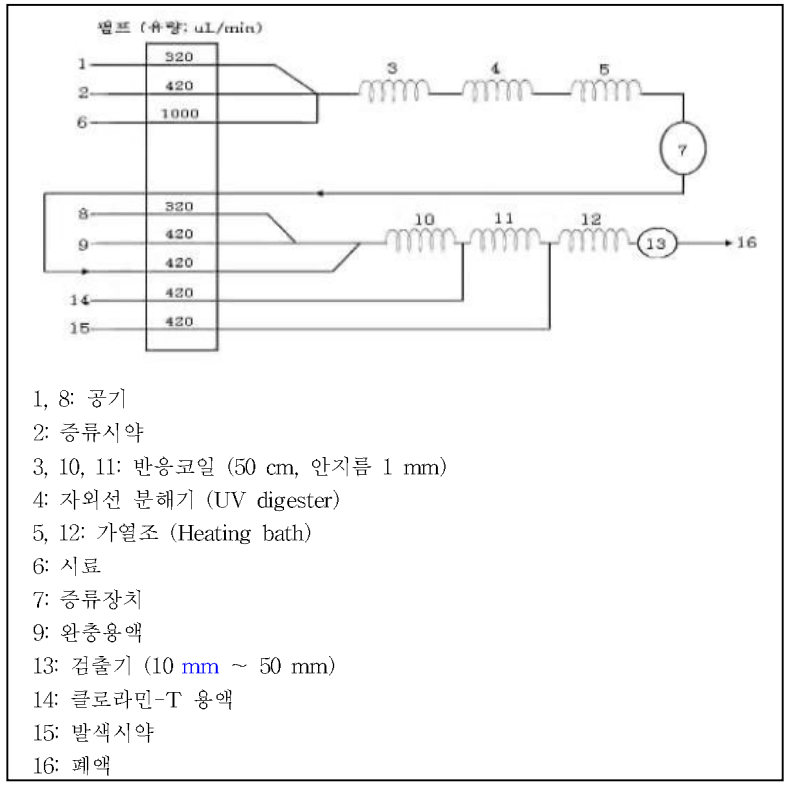
9.2 ISO Method 14403, "Water-quality-Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis", (1999).

9.3 US EPA Method 335.3, "Cyanide, Total(Colorimetric, Automated UV)", EPA, (1978).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.995 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %



1, 8: 공기
2: 증류시약
3, 10, 11: 반응코일 (50 cm, 안지름 1 mm)
4: 자외선 분해기 (UV digester)
5, 12: 가열조 (Heating bath)
6: 시료
7: 증류장치
9: 완충용액
13: 검출기 (10 mm ~ 50 mm)
14: 클로라민-T 용액
15: 발색시약
16: 폐액

그림 1. 시안 분석장치의 구성도(예)

아질산성 질소
(Nitrite-N)

2011

1.0 일반적 성질

아질산성 질소는 수질 오탁을 표시하는 지표의 하나로 물이 유기성 질소로 오염된 경우 수중에서 점차 분해되어 무기성 질소로 되는 산화과정에서 생성하는 것 중의 하나로서 일반적으로 암모니아성 질소의 산화에 의해서 생기는 것이다. 물속에 존재하는 아질산성 질소는 주로 대·소변, 하수 등의 혼입에 의한 암모니아성 질소의 산화에 의해 생기므로 물의 오염을 추정할 수 있는 유력한 지표가 된다. 아질산성 질소는 질산성 질소로 산화되면서 안정하므로 그 양을 측정하면 오수의 자연 정화가 어디까지 왔는지 알 수 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

아질산성질소	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
자외선/가시선 분광법	0.004 mg/L	± 25 % 이내
이온크로마토그래피	0.1 mg/L	± 25 % 이내

아질산성 질소
-자외선/가시선 분광법
(Nitrite-Nitrogen-UV/Visible Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 아질산성 질소를 측정하기 위하여, 시료 중 아질산성 질소를 설퍼닐아마이드와 반응시켜 디아조화하고 α—나프틸에틸렌디아민이염산염과 반응시켜 생성된 디아조화합물의 붉은색의 흡광도 540 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.004 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 아질산성 질소는 목적물질보다 1,000배 가량의 농도의 다른 물질이 존재하더라도 거의 방해물질에 의해 간섭받지 않는다. 다만, 시료 중에 강한 산화제 혹은 환원제가 존재할 경우 아질산성 질소의 농도를 쉽게 변화시킬 수 있다.

1.3.2 알칼리도가 높은(600 mg/L이상) 시료에서는 pH에 변화가 생겨 과소평가될 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 (sodium hydoxide, NaOH, 분자량: 40.00) 40 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.2 설퍼닐아마이드용액(0.5 W/V %)

설퍼닐아마이드 (sulfanilamide, $C_6H_8N_2O_2S$, 분자량 : 172.21) 0.5 g을 염산(1 + 1) 100 mL에 가온하면서 녹인다.

4.1.3 아황산나트륨용액(0.1 N)

무수 아황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_3, 분자량 : 126.04) 6.3 g을 물에 녹여 1,000 mL로 한다.

4.1.4 칼륨명반용액

황산알루미늄칼륨·24수화물 (aluminium potassium sulfate, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 분자량 : 474.37) 10 g을 물에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 α-나프틸에틸렌디아민이염산염용액(0.1 W/V %)

α-나프틸에틸렌디아민이염산염 ($C_{10}H_7NH(CH_2)2NH_2 \cdot 2HCl$) 0.1 g을 물에 녹여 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

무수아질산나트륨 (sodium nitrite, $NaNO_2$, 분자량 : 69.0) 0.493 g을 정제수에 용해시킨 후 정제수를 넣어 1 L로 맞춘다. 1 L당 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38) 2 mL를 첨가하여 보존한다.

4.2.2 표준용액(1 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 10 mL를 부피플라스크에 넣고 1 L로 맞춘다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 여과하여도 탁하거나 착색되어 있을 경우에는 시료 100 mL에 대하여 칼륨명반용액(황산알루미늄칼륨·12수화물 5 g을 물에 녹여 100 mL로 한액) 2 mL를 넣는다.

7.1.2 수산화나트륨용액(4 %)을 넣어 수산화알루미늄의 플록을 형성시킨 다음 수분간 방치하고 여과하여 여액을 시료로 한다.
[주 1] 표준용액에 대해서도 같은 조작을 하여 검정곡선을 작성한다.

7.2 분석방법

7.2.1 여과한 시료 적당량(아질산성 질소로서 0.01 mg이하 함유)을 취하고 50 mL 비색관에 넣고 물을 넣어 표선을 채운다.

7.2.2 슬퍼닐아미드용액(0.5 %) 1 mL를 넣어 섞고 5분간 방치한 다음 α-나프틸에틸렌디아민이염산염용액(0.1 %) 1 mL를 넣어 섞고 10분 ~ 30분간 방치한다.

7.2.3 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다.
[주 2] 시료 중 잔류염소와 같은 산화성물질이 함유된 경우에는 아황산나트륨용액(0.1 N)을 대응량 만큼 정량적으로 넣어 환원시킨 다음 사용한다.

7.2.4 따로 정제수 50 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험용액으로 한다.

7.2.5 바탕시험용액을 대조액으로 하여 540 nm에서 시료 용액의 흡광도를 구하고 미리 작성한 검정곡선으로 아질산성 질소의 양을 구하여 농도를 계산한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 아질산성질소 표준용액(1 mg/L) 0 mL, 1 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 넣고, 정제수를 첨가하여 액량을 50 mL가 되게 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 아질산성 질소의 양과 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과 보고

시료의 농도는 다음 식을 사용하여 계산한다.

$$\text{아질산성 질소 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 피크높이
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 354.1, "Nitrite, Spectrophotometric", (1979).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.004 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

아질산성 질소-이온크로마토그래피

2014

(Nitrite-N-Ion Chromatography)

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등을 이온교환 컬럼에 고압으로 전개시켜 분리되는 아질산 이온을 분석하는 방법이다. 물속에 존재하는 아질산 이온 (NO_2^-)의 정성 및 정량분석방법으로 ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피에 따른다.

암모니아성 질소

2011

(Ammonium Nitrogen)

1.0 일반적 성질

물속에 존재하는 암모니아성 질소는 동물의 배설물 중에서 유기성 화합물이 분해되면서 생성된다. 탄산암모늄이 다량 생성되는 것은 위생적으로 의의가 있다. 또한 뇨에서 기인하는 요소도 암모니아성 질소로 변화되기 쉬우므로 암모니아성 질소의 검출은 분뇨에 의한 수질오염을 나타낼 수 있다. 식물의 단백질 분해는 서서히 진행되기 때문에 이로 인한 암모니아성 질소의 생성량은 무시할 수 있을 정도로 적다. 그러나 식물의 밀생지대나 니탄질지대의 물은 다량의 암모니아성 질소와 유기질을 함유하는 경우가 많다. 또한 황산암모늄등과 같은 암모니아성 질소를 함유한 비료가 용해되어 오염되는 수도 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

암모니아성질소	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
자외선/가시선 분광법	0.01 mg/L	± 25 % 이내
이온전극법	0.08 mg/L	± 25 % 이내
적정법	1 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04355.1b

암모니아성 질소
-자외선/가시선 분광법
(Ammonium Nitrogen-UV/Visible Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 암모니아성 질소를 측정하기 위하여 암모늄이온이 하이포염소산의 존재 하에서, 페놀과 반응하여 생성하는 인도페놀의 청색을 630 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.01 mg/L이다.

1.3 간섭물질

글라이신, 우레아, 글루타믹산, 시아나이트 그리고 아세트아마이드는 용액 내에서 매우 천천히 지속적으로 가수분해 하지만, pH 9.5에서 우레아는 약 7 %, 시아나이트는 약 5 %의 양이 전처리된 증류물과 가수분해한다.

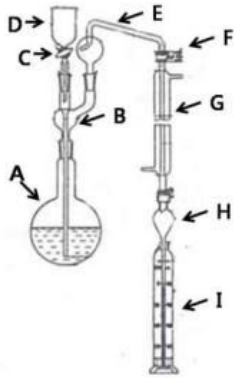
2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 증류장치

다음 그림 1과 같은 증류장치를 사용할 수 있다.



A : 1 L 증류플라스크
B : 연결관
C : 콕크
D : 안전깔때기
E : 분리관
F : 콕크
G : 냉각관
H : 역류방지관
I : 500 mL 수집기

그림 1. 증류장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 나이트로플루시드나트륨용액(0.15 %)

나이트로플루시드나트륨·2수화물 (sodium nitroprusside, $Na_2(Fe(CN)_5NO)\cdot 2H_2O$, 분자량 : 259.94) 0.15 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 암소에 보관하여 조제 후 1개월 이내에 사용한다.

4.1.2 나트륨페놀라이트용액(12.5 %)

페놀 (phenol, C_6H_5OH, 분자량 : 94.11) 25.0 g을 수산화나트륨용액(20 %) 55 mL에

녹이고 정지하여 식힌 다음 아세톤 6 mL와 정제수를 넣어 200 mL로 한다. 사용시 조제한다.

4.1.3 산화마그네슘 (magnesium oxide, MgO, 분자량 : 40.32)

4.1.4 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 수산화나트륨용액(20 %)

수산화나트륨 20 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.6 아세톤 (acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.09)

4.1.7 요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00)

4.1.8 티오황산나트륨용액(0.05 M)

티오황산나트륨 (sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 248.18) 12.409 g을 1 L 정제수에 용해하여 제조한다.

4.1.9 하이포염소산나트륨(암모니아 질소 시험용)용액(1 %)

하이포염소산나트륨 (sodium hypochlorite, NaOCl, 분자량 : 74.44)용액의 유효염소 농도를 측정하여 유효염소로서 1 g에 해당하는 부피 (mL)의 용액을 취하여 정제수에 넣어 100 mL로 한다. 하이포염소산나트륨용액은 사용할 때 마다 조제한다.

4.1.9.1 유효염소 농도의 측정

하이포염소산나트륨용액 10 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음 이 용액 10 mL를 취하여 삼각플라스크에 넣고 정제수 용액의 부피를

100 mL로 맞춘다. 요오드화칼륨 1 g ~ 2 g 및 아세트산(1 + 1) 6 mL를 넣어 밀봉하고 흔들어 섞은 다음 어두운 곳에 약 5분간 방치하고 전분용액을 지시약으로 하여 티오황산나트륨용액(0.05 M)으로 적정한다. 따로 정제수 10 mL를 취하여 바탕시험을 실시하여 보정한다.

$$유효염소량\ (\%) = a \times f \times \frac{200}{10} \times \frac{1}{V} \times 0.001773 \times 100 \qquad (식\ 1)$$

여기서, a : 티오황산나트륨용액(0.05 M)의 소비량 (mL)
f : 티오황산나트륨용액(0.05 M)의 농도계수
V : 하이포염소산나트륨 용액을 취한 양 (mL)

4.1.10 황산(1 + 35)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08, 비중 : 1.84, 함량 : 95 %이상) 10 mL를 천천히 정제수 350 mL에 넣은 후 냉각하여 사용한다.

4.1.11 황산용액(0.5 M)

황산 30 mL를 정제수 1 L 중에 천천히 넣어 섞은 후 식힌 다음 사용한다.

4.1.12 황산용액(0.025 M)

황산용액(0.5 M) 50 mL를 정제수 900 mL 넣은 후 식힌 다음 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

100 ℃에서 건조한 무수염화암모늄 (anhydrous NH_4Cl, anhydrous ammonium chloride, 분자량 : 53.49) 0.3819 g을 정제수에 녹인 후, 1 L로 희석한다.

4.2.2 표준용액(5 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 25 mL를 정확히 취한 후, 정제수를 넣어 500 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액

의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료 적당량(암모니아성 질소로서 0.03 mg 이상 함유)을 취하여 수산화나트

륨용액(4 %) 또는 황산(1 + 35)으로 중화하고 증류플라스크에 옮긴다.

7.1.2 산화마그네슘 0.3 g과 끓임쪽 수 개를 넣고 정제수를 넣어 액량을 약 350 mL로 한다. 수집기는 200 mL 부피의 부피실린더에 황산용액(0.025 M) 50 mL를 넣고 그림 1과 같이 증류장치를 조립한 다음 가열하여 5 mL/min ~ 7 mL/min 유출속도로 증류한다.

7.1.3 수집기의 액량이 약 150 mL가 되면 증류를 중지하고 냉각관을 증류플라스크와 분리하여 냉각관의 내부를 소량의 정제수로 씻어 수집기에 합하고 정제수를 넣어 200 mL로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량(암모니아성 질소로서 0.04 mg이하 함유)을 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 액량을 30 mL로 한다.

7.2.2 나트륨 페놀라이트용액(0.125 %) 10 mL와 나이트로플루시드나트륨용액(0.15 %) 1 mL를 넣고 조용히 섞는다.

7.2.3 하이포염소산나트륨용액(1 %) 5 mL를 넣어 조용히 섞는다.

7.2.4 정제수를 넣어 표선까지 채운 다음 용액의 온도를 20 ℃ ~ 25 ℃로 하여 약 30분간 방치하고 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다.

7.2.5 따로 정제수 30 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

7.2.6 바탕시험용액을 대조액으로 하여 630 nm에서 시료 용액의 흡광도를 구하고 미리 작성한 검정곡선으로 암모니아성 질소의 양을 구하여 농도를 계산한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 50 mL 부피플라스크에 암모니아성 질소 표준용액(5 mg /L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 넣고, 정제수를 첨가하여 액량을 30 mL가 되게 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 암모니아성 질소의 양과 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도에 대한 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$\textit{암모니아성 질소 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-NH_3, (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

암모니아성 질소-이온전극법

2014

(Ammonium Nitrogen-Selective Electrode Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 암모니아성 질소를 측정하기 위하여 시료에 수산화나트륨을 넣어 시료의 pH를 11 ~ 13 으로 하여 암모늄이온을 암모니아로 변화시킨 다음 암모니아 이온전극을 이용하여 암모니아성 질소를 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.08 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 글라이신, 우레아, 글루타믹산, 시아나이트 그리고 아세트아미드는 용액 내에서 매우 천천히 지속적으로 가수분해 하지만, pH 9.5에서 우레아는 약 7 %, 시아나이트는 약 5 %의 양이 전처리된 증류물과 가수분해한다.

1.3.2 아민은 측정값이 높아지는 간섭현상을 일으키며, 이와 같은 영향은 산성화에 의해서 더 커질 수 있다.

1.3.3 수은과 은은 암모니아와 결합함으로써 측정값을 축소하는 간섭현상을 일으키며, NaOH/EDTA 용액을 사용하여 제거할 수 있다.

1.3.4 고농도의 용존 이온은 측정에 영향을 줄 수 있지만, 색도와 탁도는 영향을 주지 않는다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 암모니아 전극

3.2 자석교반기

테플론 코팅이 된 자석교반기로 회전속도가 조절 가능하며 일정하게 유지 될 수 있어야 한다.

3.3 전위계 또는 전위차계

-700 mV ~ +700 mV 범위에서 0.1 mV까지 읽을 수 있는 고압력 저항 전위차계로서 pH-mV미터, 이온전극용 전위차계를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 산화마그네슘 (magnesium oxide, MgO, 분자량 : 40.32)

4.1.2 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 40 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 수산화나트륨용액(10 %)

수산화나트륨 50 g을 정제수에 녹여 500 mL로 한다.

4.1.4 티오황산나트륨용액(0.09 %)

티오황산나트륨 (sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 248.18) 0.9 g을 1 L 정제수에 용해하여 제조한다.

4.1.5 황산용액(0.5 M)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 비중 : 1.84, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 %이상) 30 mL 정제수 1 L 중에 천천히 넣어 섞은 후 식힌 다음 사용한다.

4.1.6 황산용액(0.025 M)

황산용액(0.5 M) 50 mL를 정제수 980 mL와 식히면서 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.7 황산(1 + 35)

황산 10 mL를 천천히 정제수 350 mL에 넣어 냉각하여 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

100 ℃에서 건조한 무수염화암모늄 (anhydrous NH_4Cl, anhydrous ammonium chloride, 분자량 : 55.49) 3.819 g을 정제수에 녹인 후, 1 L로 희석한다.

4.2.2 표준용액

표준원액(1,000 mg/L) 사용하여 단계적으로 10배씩 희석하여 농도를 100 mg/L, 10 mg/L, 1 mg/L 그리고 0.1 mg/L 로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2) 및 감응계수 (RF)의 상대표준편차는 표 1의 정도관리목표를 만족하여야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 표1의 정도관리목표를 만족하여야 하며 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04355.1b 암모니아성 질소-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 또는 시료 적당량(암모니아성 질소로서 16 mg 이하 함유)을 취하여 200 mL 비커에 넣고 수산화나트륨용액(10 %)을 넣어 용액의 pH를 8로 조절하고 정제수를 넣어 200 mL로 한다.

7.2.2 이 용액 100 mL를 취하여 150 mL 비커에 옮기고 전극을 담근 다음 자석 교반기로 기포가 발생하지 않을 정도로 일정하게 교반한다.

7.2.3 속히 수산화나트륨용액(10 %) 1 mL를 넣고 전위차계로부터 전위가 안정될 때의 값을 측정하여 미리 작성한 검정곡선으로 부터 암모니아성 질소의 양을 구하고 농도(mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 150 mL 비커에 각각의 표준용액(0 mg/L, 0.1 mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L, 100 mg/L) 100 mL를 넣고 시료 온도와 같은 온도로 유지한다.

7.3.2 낮은 농도로부터 높은 농도 순으로 시료의 방법에 따라 시험하여 농도와 측정전위와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

시료의 농도는 다음 식을 사용하여 계산한다.

$$\textit{암모니아성 질소 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 전위값
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-NH_3, (2005).

9.2 Guide to Methods Flexibility and Approval of EPA Water Methods, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.08 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04355.3b

암모니아성 질소-적정법

2014

(Ammonium Nitrogen-Titrimetric Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 암모니아성 질소를 측정하기 위하여 시료를 증류하여 유출되는 암모니아를 황산 용액에 흡수시키고 수산화나트륨용액으로 잔류하는 황산을 적정하여 암모니아성질소를 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

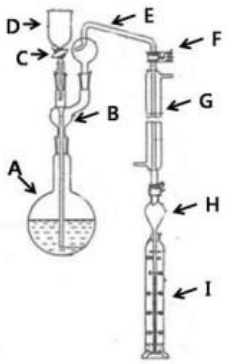
이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 1 mg/L이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 증류장치



A : 1 L 증류플라스크
B : 연결관
C : 콕크
D : 안전깔때기
E : 분리관
F : 콕크
G : 냉각관
H : 역류방지관
I : 200 mL ~ 500 mL 수집기

4.0 시약 및 표준용액

4.1 메틸레드-브로모크레졸그린 혼합지시약

메틸 레드 (methyle red, $C_{15}H_{15}N_3O_2$, 분자량 : 269.30) 0.02 g과 브로모크레졸그린 ($C_{21}H_{14}Br_4O_5S$, bromocresol green, 분자량 : 698.02) 0.1 g을 에탄올(95 %)에 녹여 100 mL로 한다.

4.2 산화마그네슘 (magnesium oxide, MgO, 분자량 : 40.32)

4.3 수산화나트륨용액(1 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 40 g을 정제수 950 mL를 넣어 녹이고 새로 만든 수산화바륨용액(포화)을 침전이 생기지 않을 때까지 한 방울씩 떨어뜨려 잘 섞은 후 정제수로 1 L로 채운 후, 마개를 하여 24시간 방치한 다음 여과하여 사용한다.

4.4 수산화나트륨용액(0.05 M)

수산화나트륨용액(1 M)을 정제수로 20배 희석하여 사용한다.

4.5 수산화바륨용액(포화)

수산화바륨 (barium hydroxide octahydrate, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 분자량 : 315.47) 적당량을 정제수에 넣어 녹일 때 녹지 않는 침전이 생기면 상층액을 여과하여 여액을 사용한다.

4.6 황산용액(0.5 M)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08, 비중 : 1.84, 함량 : 95 %이상) 30 mL를 정제수 1 L 중에 천천히 넣어 섞은 후 식힌 다음 사용한다.

4.7 황산용액(0.025 M)

황산용액(0.5 M) 50 mL를 정제수 980 mL와 식히면서 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.8 황산(1 + 35)

황산 10 mL를 천천히 정제수 350 mL에 넣은 후 냉각하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 정확도 및 정밀도

6.3.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.3.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.3.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.4 내부정도관리 주기 및 목표

6.4.1 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.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04355.1b 암모니아성 질소-자외선/가시선 분광법 7.1 전처리에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 전량을 500 mL 삼각플라스크에 옮기고 메틸레드-브로모크레졸 그린 혼합지시약 5방울 ~ 7방울을 넣은 다음 수산화나트륨용액(0.05 M)으로 액의 색이 자회색(pH 4.8)을 나타낼 때까지 적정한다.

7.2.2 따로 황산용액(0.025 M) 50 mL를 정확히 취하여 500 mL 삼각플라스크에 넣고 메틸레드-브로모크레졸그린 혼합지시에 5방울 ~ 7방울을 넣은 다음 수산화나트륨용액(0.05 M)으로 액의 색이 자회색(pH 4.8)을 나타낼 때까지 적정하여 황산용액(0.025 M) 50 mL에서 대응하는 수산화나트륨용액(0.05 M)의 mL수를 구하고 암모니아성질소의 농도를 산출한다.

8.0 결과보고

다음 식을 사용하여 농도를 계산한다.

$$암모니아성질소\ (mg/L) = (b-a) \times f \times \frac{1,000}{V} \times 0.7 \qquad (식\ 1)$$

여기서, b : 황산(0.025 M) 50 mL의 적정에 소비된 수산화나트륨용액(0.05 M)의 양 (mL)

a : 시료의 적정에 소비된 수산화나트륨용액(0.05 M)의 양 (mL)

f : 수산화나트륨용액(0.05 M)의 농도계수

V : 시료량 (mL)

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-NH_3, (2005).

9.2 Guide to Methods Flexibility and Approval of EPA Water Methods, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	1 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

염소이온

2011

(Chloride, Cl^-)

1.0 일반적 성질

이 시험방법들은 물속에 존재하는 염소이온을 측정하는 방법으로, 염소이온은 천연적으로 광석 등에서 생성되기도 하나 염분이나 염산 등이 오염되어 발생되기도 한다.

2.0 적용 가능한 시험방법

염소이온	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
이온크로마토그래피	0.1 mg/L	± 25 % 이내
적정법	0.7 mg/L	± 25 % 이내
이온전극법	5 mg/L	± 25 % 이내

염소이온-이온크로마토그래피

2014

(chloride-Ion Chromatography)

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등을 이온교환 컬럼에 고압으로 전개시켜 분리되는 염소이온을 분석하는 방법이다. 물속에 존재하는 염소이온 (Cl^-)의 정성 및 정량분석방법으로 ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피에 따른다.

수질오염공정시험방법 ES 04356.2a

염소이온-이온전극법

2014

(Chloride-Electrode Method)

이 시험기준은 염소이온을 이온전극법을 이용하여 분석하는 방법으로 시료에 아세트산염 완충용액을 가해 pH를 약 5로 조절하고, 전극과 비교전극을 사용하여 전위를 측정하고 그 전위차로부터 정량하는 방법으로 ES 04350.2b 음이온류-이온전극법에 따른다.

수질오염공정시험방법 ES 04356.3b

염소이온-적정법

2014

(Chloride-Titrimetric Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 염소이온을 분석하기 위해서, 염소이온을 질산은과 정량적으로 반응시킨 다음 과잉의 질산은이 크롬산과 반응하여 크롬산은의 침전으로 나타나는 점을 적정의 종말점으로 하여 염소이온의 농도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.7 mg/L이다.

1.2.2 비교적 분해되기 쉬운 유기물을 함유하고 있거나 자외부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온이나 크롬을 함유하지 않는 시료에 적용된다.

1.3 간섭물질

브롬화물이온, 요오드화물이온, 시안화물이온 등이 공존하면 염화물 이온으로 정량된다. 아황산이온, 티오황산이온, 황산이온도 방해하지만 과황산수소로 산화시키면 방해되지 않는다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 39.99) 4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.2 질산은용액(0.1 N)

질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 분자량 : 169.87) 17.0 g에 정제수를 넣어 녹여 1 L로 하고 표정한다. 표정하는 방법은 염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량: 58.44)을 500 ℃ ~ 650 ℃에서 40분 ~ 50분간 건조한 다음 건조용기(실리카겔)에서 식힌 후 약 0.15 g을 정밀히 달아 정제수 50 mL를 넣어 녹여 크롬산칼륨용액(10 %) 1 mL를 넣어 흔들면서 조제된 질산은용액으로 지속적인 붉은색을 나타낼 때까지 적정하여 농도 계수를 계산한다.

[주 1] 질산은용액(0.1 N)은 차광하여 보관한다.

4.3 질산은용액(0.01 N)

질산은용액(0.1 N) 100 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 정확히 1 L로 한다.

4.4 칼륨명반현탁용액

칼륨명반 (aluminum potassium sulfate, $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 분자량 : 478.38) 125 g을 정제수에 녹여 1 L로 한 용액을 60 ℃에서 가온하고 암모니아수 55 mL를 조금씩 넣어 수산화알루미늄을 침전시킨 다음 약 1시간 방치하여 상층액을 버린 후 현탁액을 사용한다.

4.5 크롬산칼륨용액

크롬산칼륨 (potassium chromate, K_2CrO_4, 분자량 : 194.19) 50 g을 정제수 약 200 mL에 녹이고, 붉은색침전이 생길 때까지 질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 분자량 : 169.87)용액을 넣어 여과한 후 여과액에 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.6 황산(1 + 35)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 비중 : 1.84, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 %이상) 2 mL를 정제수 70 mL 중에 저어 섞으면서 천천히 넣어 식힌 다음 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정확도 및 정밀도

6.1.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2배 ~ 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.1.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.1.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.2 내부정도관리 주기 및 목표

6.2.1 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다.

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

7.0 분석절차

7.1 시료 50 mL를 정확히 취하여 삼각플라스크에 담는다.
[주 2] 시료가 심하게 착색되어 있을 경우에는 칼륨명반헌탁용액 3 mL를 넣어 탈색시킨 다음 상층액을 취하여 시험한다.

7.2 시료가 산성 또는 알칼리성인 경우 수산화나트륨용액(4 %) 또는 황산(1 + 35)을 사용하여 중화하여 pH 약 7.0으로 조절한다.

7.3 크롬산칼륨용액 1 mL를 넣어 질산은용액(0.01 N) 으로 적정한다. 적정의 종말점은 엷은 적황색 침전이 나타날 때로 하며, 따로 정제수 50 mL를 취하여 바탕시험액으로 하고 시료의 시험방법에 따라 시험하여 보정한다.

8.0 결과보고

다음 식을 사용하여 농도를 계산한다.

$$염소이온\ (mg/L) = (a-b) \times f \times 0.3545 \times \frac{1,000}{V} \qquad (식\ 1)$$

여기서, a : 시료의 적정에 소비된 질산은용액(0.01 N)의 량 (mL)
b : 바탕시험액의 적정에 소비된 질산은용액(0.01 N)의 량 (mL)
f : 질산은용액(0.01 N)의 농도계수
V : 시료량 (mL)

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods 21st Edition, Part 4500-Cl^- B, "Argentometric Method" (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.7 mg/L
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

용존 총인
(Dissolved Total Phosphorus)

2011

시료 중의 유기물을 산화 분해하여 용존 인화합물을 인산염 (PO_4) 형태로 변화시킨 다음 인산염을 아스코르빈산환원 흡광도법으로 정량하여 총인의 농도를 구하는 방법으로 시료를 유리섬유여과지 (GF/C)로 여과하여 여액 50 mL(인 함량 0.06 mg이하)를 수질오염공정시험기준 ES 04362.0 총인의 시험방법에 따라 시험한다.

[주 1] 여액이 혼탁할 경우에는 반복하여 재여과한다

[주 2] 전처리한 여액 50 mL중 총인의 양이 0.06 mg을 초과하는 경우 희석하여 전처리 조작을 실시한다

용존 총질소
(Dissolved Total Nitrogen)

2014

시료 중 용존 질소화합물을 알칼리성 과황산칼륨의 존재하에 120 ℃에서 유기물과 함께 분해하여 질소이온으로 산화시킨 다음 산성에서 자외부 흡광도를 측정하여 질소를 정량하는 방법이다. 이 시험기준은 비교적 분해되기 쉬운 유기물을 함유하고 있거나 자외부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온이나 크롬을 함유하지 않는 시료에 적용된다. 시료를 유리섬유여과지 (GF/C)로 여과하여 여액 50 mL(질소 함량 0.01 mg이하)를 수질오염공정시험기준 ES 04363.0 총질소에 따라 시험한다.

[주 1] 여액이 혼탁할 경우에는 반복하여 재여과한다.

[주 2] 전처리한 여액 50 mL 중 총질소의 양이 0.1 mg을 초과하는 경우 희석하여 전처리 조작을 실시한다.

음이온계면활성제

2011

(Anionic Surfactants)

1.0 일반적 성질

음이온계면활성제는 가정하수나 산업폐수로 지하수나 지표수에 흘러 들어갈 수 있으며, 보통 물에 녹기 쉬운 친수성 부분과 기름에 녹기 쉬운 소수성 부분을 가지고 있다. 세제용도에 많이 사용되는 것 외에도 식품과 화장품의 유화제, 보습제로도 많이 사용되고 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

음이온계면활성제	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
자외선/가시선 분광법	0.02 mg/L	± 25 % 이내
연속흐름법	0.09 mg/L	± 25 % 이내

음이온계면활성제-자외선/가시선 분광법

2015

(Anionic Surfactants-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 음이온 계면활성제를 측정하기 위하여 메틸렌블루와 반응시켜 생성된 청색의 착화합물을 클로로폼으로 추출하여 흡광도를 650 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.02 mg/L 이다.

[주 1] 이 시험기준으로는 시료중의 계면활성제를 종류별로 구분하여 측정할 수 없다.

1.3 간섭물질

1.3.1 약 1,000 mg/L 이상의 염소이온 농도에서 양의 간섭을 나타내며 따라서 염분농도가 높은 시료의 분석에는 사용할 수 없다.

1.3.2 유기 설폰산염 (sulfonate), 황산염 (sulfate), 카르복실산염 (carboxylate), 페놀 및 그 화합물, 무기 티오시안 (thiocyanide)류, 질산이온 등이 존재할 경우 메틸렌블루 중 일부가 클로로폼 층으로 이동하여 양의 오차를 나타낸다.

1.3.3 양이온 계면활성제 혹은 아민과 같은 양이온 물질이 존재할 경우 음의 오차가 발생할 수 있다.

1.3.4 시료 속에 미생물이 있을 경우 일부의 음이온 계면활성제가 신속히 변할 가능성이 있으므로 가능한 빠른 시간 안에 분석을 하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메틸렌블루용액(0.025 %)

메틸렌블루 (methylene blue, $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$, 분자량 : 444.34) 0.25 g을 정제수에 녹여 1,000 mL 로 한다.

4.1.2 수산화나트륨용액(0.4 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 0.4 g 을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.3 알칼리성붕산나트륨용액

붕산나트륨·10수화물 (sodium borate decahydrate, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 분자량 : 381.22) 9.54 g을 정제수에 녹여 500 mL 하고 수산화나트륨용액(0.4 %) 500 mL와 혼합한다.

4.1.4 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 50.49)

순도 98 % 이상의 고순도 시약을 사용한다.

4.1.5 페놀프탈레인·에탄올용액(0.5 %)

페놀프탈레인 (phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 분자량 : 318.32) 0.5 g을 에탄올 (ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07, 95 %) 90 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.6 황산용액(1 M)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 비중 : 1.84, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 %이상) 60 mL를 정제수로 희석하여 1 L로 한다.

4.1.7 황산용액(3 M)

황산 180 mL를 정제수로 희석하여 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(500 mg /L)

라우릴황산나트륨 (lauryl sodium sulfate, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, 분자량 : 288.38)을 순도 100 %로 환산한 0.500 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2.2 표준용액(10 mg/L)

표준원액(500 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 정확히 500 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 7개의 시료를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 두 개의 250 mL 분별깔때기 (A, B)를 준비하여 분별깔때기 (A)에는 정제수 50 mL, 분별깔때기 (B)에는 정제수 100 mL를 넣고 알칼리성붕산나트륨용액 10 mL, 메틸렌블루용액(0.025 %) 5 mL 및 클로로폼 10 mL씩을 넣고 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼층을 버린다.

7.1.2 클로로폼층이 무색으로 될 때까지 반복조작을 한다. 분별깔때기(B)에는 황산 (1 + 35) 3 mL를 넣어 둔다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료 적당량(음이온 계면활성제로서 0.002 mg ~ 0.05 mg 함유)을 취하여 분별깔때기 (A)에 넣고 클로로폼 10 mL를 넣어 1분간 흔들어 섞은 다음 정치하고 클로로포폼층을 취하여 분별깔때기 (B)에 옮겨 1분간 흔들어 섞고 정치한다.

7.2.2 클로로폼층을 미리 클로로폼으로 씻어 둔 탈지면을 사용하여 여과하고 여과

용액을 25 mL 부피플라스크에 옮긴다.

7.2.3 다시 분별깔때기 (A)에 클로로폼 10 mL를 넣고 위와 같은 방법으로 시험하여 앞의 25 mL 부피플라스크에 합하고 클로로폼을 넣어 표선까지 채워 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 넣어 시료 용액으로 한다.

7.2.4 따로 정제수 50 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험 용액으로 한다.

7.2.5 바탕시험 용액을 대조액으로 하여 650 nm에서 시료 용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 음이온 계면활성제의 양을 구하고 농도 (mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 표준용액(10 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 음이온 계면활성제의 양과 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도에 대한 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$음이온계면활성제\ (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 J.Longwell, W.D.Maniece, Determination of anionic detergents in sewage effluents and river water, Analyst 80, 167-171, 335, (1964).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.02 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04359.2b

음이온계면활성제-연속흐름법

2014

(Anionic Surfactants-Continuous Flow Analysis)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 음이온 계면활성제가 메틸렌블루와 반응하여 생성된 청색의 착화합물을 클로로폼 등으로 추출하여 650 nm 또는 기기의 정해진 흡수파장에서 흡광도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.09 mg/L 이다.

1.2.2 이 시험기준은 음이온계면활성제와 같이 메틸렌블루에 활성을 가지는 계면활성제의 총량 측정에 사용할 수 있으며, 모든 계면활성제를 종류별로 구분하여 측정할 수는 없다.
[주 1] 해수와 같이 염도가 높은 시료의 계면활성제 측정에는 적용할 수 없다.

1.3 간섭물질

ES 04359.1b 음이온계면활성제-자외선/가시선 분광법에 따른다.

2.0 용어정의

2.1 바탕선 들뜸 보정 시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 검정곡선 작성에 사용된 표준 용액 중 하나를 선택하여 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7개 ~ 10개 당 한번 씩 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석 하는 분석기다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하여 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염을 방지하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하는 분석기다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다. 공기방울 미 주입에 따라 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염의 우려가 있으나 분석시간이 빠르고 기계장치가 단순해지는 장점이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자동분석기 (autoanalyzer)

3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

시료를 보관할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 채취를 위한 장치 (sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이때 사용되는 용매 이송용

튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 재질(타이곤 또는 테플론 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체 하여야 한다.

3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보 되어야 한다. 부록의 그림 1과 같이 구성할 수 있다.

3.1.4 상분리기 (phase separator)

물과 클로로폼을 분리하기 위하여 상 분리기 (phase separator)를 사용한다.

3.2 검출기 및 기록계

3.2.1 검출기

흡광광도계를 사용하며, 10 mm ~ 50 mm 흐름 셀(flow cell)과 기기에서 정해진 파장의 필터가 설치된 비색계를 사용한다. 단, 자동분석기에서 요구되는 규격이 상기한 규격과 상이할 경우 자동분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.2.2 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 자동분석기에서 요구하는 규격에 따른다.
[주 2] 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38)은 초음파로 용매 중의 가스를 제거한다. 이 작업은 용매 2.5 L당 초음파 기체제거시간 15분의 비율로 실행한다.
[주 3] 클로로폼은 휘발성이 크고 독성이 있으므로 흄 후드에서 취급하여야 한다.
[주 4] 클로로폼이 함유된 폐수를 폐수 배출관으로 버릴 경우 PVC 재질로 된 폐수라인이 용해될 수 있으므로 주의하여야 한다.

4.1.1 메틸렌블루용액(0.03 %)

메틸렌블루 (methylene blue, $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$, 분자량 : 444.34) 100 mg을 100 mL 정제수에 녹인다. 이 용액 30 mL, 정제수 500 mL, 황산용액(3 M) 41 mL, 50 g의 인산이수소나트륨·1수화물 (sodium dihydrogen phosphate monohydrate, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, 분자량 : 137.98)을 1 L 부피플라스크에 넣고 잘 녹인 후 정제수를 표선까지 채운다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

도데실황산나트륨 (dodecyl sodium sulfate, $NaC_{12}H_{25}SO_4$, 분자량 : 288.38) 0.1 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.2 표준용액(10 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 10 mL를 취하여 정제수로 희석하여 정확히 100 mL로 한다. 매 분석 시 마다 준비한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

5.1 방법검출한계 및 정량한계

5.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

5.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

5.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

5.3 검정곡선의 작성 및 검증

5.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.995 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

5.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

5.4 정확도 및 정밀도

5.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배의 같은 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

5.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

5.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

5.5 내부정도관리 주기 및 목표

5.5.1 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.

5.5.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

6.0 분석절차

6.1 전처리

시료가 탁한 경우, 시료중의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 유리섬유여과지 (GF/C) 또는 공극 크기 (pore size) 0.45 μm의 여과지로 여과를 실시한다.

6.2 분석방법

6.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다.

6.2.2 가열 및 냉각 장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

6.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

6.2.4 시료 및 클로로폼을 제외한 시약 공급라인에 정제수를 연결하여, 자동분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정상적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30분간 바탕선을 안정화 시킨다.

6.2.5 바탕선이 안정화 되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 자동분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화 시킨다.

6.2.6 바탕선 측정시료, 표준 용액, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 자동분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

6.2.7 분석이 완료되면 클로로폼 공급라인을 제외한 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 20분간 세척 한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내 정제수를 제거한다.

6.3 검정곡선 작성

6.3.1 정제수에 음이온 계면활성제 표준 용액(10 mg/L) 0 mL ~ 10.0 mL를 단계적으로 취하여 넣고 표선을 맞추어 100 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

6.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준 용액을 7.2 분석방법에 따라 자동분석기로 분석한다.

6.3.3 각 표준 용액에 해당하는 피크의 높이를 측정하고 각각 표준 용액 농도와의 관계선을 작성한다.
[주 4] 검정곡선은 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

7.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크높이에 대한 시료의 높이를 비교하여 계산한다.

$$음이온계면활성제\ (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 피크높이
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

[주 5] 시료의 농도는 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산 할 수 있다.

8.0 참고자료

8.1 US EPA Method, 425.1, "MBAS", EPA, (1974.).

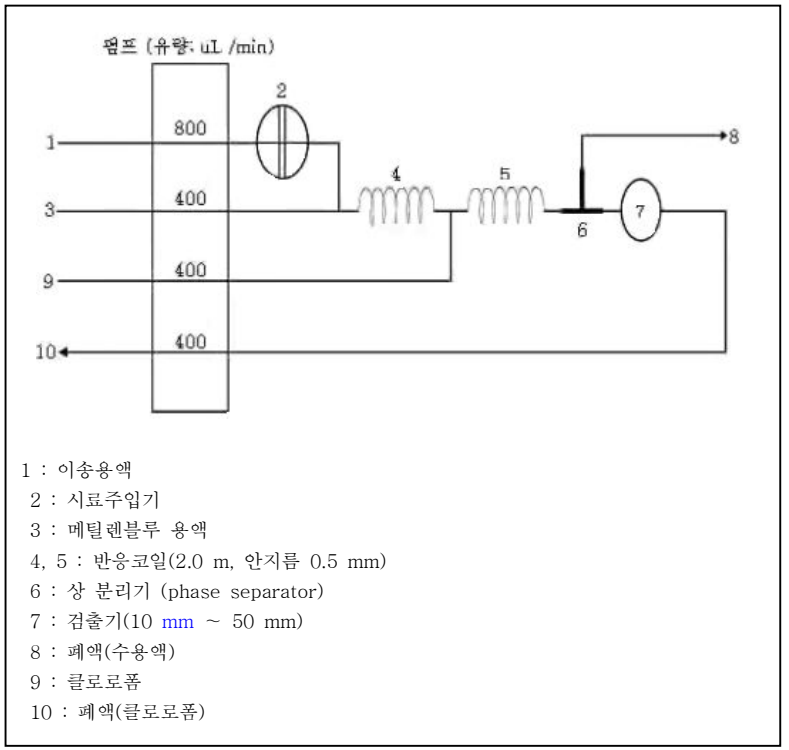
8.2 ISO Method, 16265-2, (1999)..

8.3 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 5540, "Surfactants", (2005).

9.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.09 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.995 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %



1 : 이송용액
2 : 시료주입기
3 : 메틸렌블루 용액
4, 5 : 반응코일(2.0 m, 안지름 0.5 mm)
6 : 상 분리기 (phase separator)
7 : 검출기(10 mm ~ 50 mm)
8 : 폐액(수용액)
9 : 클로로폼
10 : 폐액(클로로폼)

그림 1. 음이온 계면활성제 분석장치의 구성도(예)

인산염인

2011

(Phosphate Phosphorus, PO_4-P)

1.0 일반적 성질

인산염인은 지질의 원인에 의하여 물속에 존재하지만 대부분 분뇨, 사체, 폐수 및 비료 등의 유입으로 생성되고 수중의 인산은 오르토 인산염 (orthophosphotates), 축합다중 인산염 (condensed phosphates), 유기적으로 결합된 인산염 등으로 존재한다. 인산염인은 독성이 없고 인체에 직접적인 피해는 주지 않으나 질소와 더불어 하천 및 호소의 부영양화 현상을 일으키며 해역의 적조현상의 주요 오염물질이다.

2.0 적용 가능한 시험방법

인산염인	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
자외선/가시선 분광법 (이염화주석환원법)	0.003 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법 (아스코르빈산환원법)	0.003 mg/L	± 25 % 이내
이온크로마토그래피	0.1 mg/L	± 25 % 이내

인산염인-자외선/가시선 분광법 -이염화주석환원법

2015

(Phosphate Phosphorus-UV/Visible Spectrometry-Tin(II) Chloride Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 인산염인을 측정하기 위하여 시료 중의 인산염인이 몰리브덴산 암모늄과 반응하여 생성된 몰리브덴산인 암모늄을 이염화주석으로 환원하여 생성된 몰리브덴 청의 흡광도를 690 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.003 mg/L 이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 *p*-나이트로페놀용액(0.1 %)

p-나이트로페놀용액 (para-nitrophenol, $C_6H_5NO_3$, 분자량 : 139.11) 0.1 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.0) 4 g을 정확히 취하여 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.3 암모니아수(1 + 10)

암모니아수 (ammonia water, 28 % ammonia in water) 10 mL를 정제수 100 mL에 넣어 잘 섞는다.

4.1.4 몰리브덴산 암모늄 용액

몰리브덴산암모늄·4수화물 (ammonium molybdate tetrahydrate, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, 분자량 : 1235.86) 15 g을 물 약 150 mL에 녹이고 여기에 황산 182 mL와 정제수 약 600 mL를 섞은 액을 천천히 방냉하여 흔들어 섞고 설파민산 암모늄 (ammonium sulfamate, $NH_4OSO_2NH_2$, 분자량 : 114.12) 10 g을 넣어 녹인 다음 물을 넣어 1000 mL로 한다.

4.1.5 이염화주석용액(10 %)(인산염시험용)

이염화주석·2수화물 (tin(II) chloride, $SnCl_2\cdot 2H_2O$, 분자량 : 225.63 10 g을 염산(인산염시험용)에 넣어 녹이고 염산(인산염시험용)을 넣어 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

미리 105 ℃에서 건조한 인산이수소칼륨 (potassium phosphate, monobasic; KH_2PO_4, 분자량 : 138.09, 표준시약) 0.439 g을 정밀히 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.2 표준용액(5 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 5 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 여과한 시료 적당량(인산염인으로 0.05 mg이하 함유)을 정확히 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 40 mL로 한다.
[주 1] 시료가 산성일 경우에는 *p*-나이트로페놀용액(0.1 %)을 지시약으로 수산화나트륨용액(4 %) 또는 암모니아수(1 + 10)를 넣어 액이 황색이 나타낼 때까지 중화 한다.

7.1.2 여기에 몰리브덴산암모늄용액 5 mL를 넣어 흔들어 섞고 이염화주석용액(인산염 시험용) 약 0.25 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음 다시 흔들어 섞고 20 ℃ ~ 30 ℃에서 10분간 방치한 다음 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다.
[주 2] 발색제를 넣은 다음 흡광도 측정까지의 소요시간은 10분 ~ 12분으로 한다.

7.1.3 따로 정제수 40 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험용액으로 한다.

7.1.4 바탕시험액을 대조액으로 하여 690 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 인산염인의 양을 구하여 농도(mg/L)를 산출한다.

7.2 검정곡선 작성

7.2.1 표준용액(5 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 전량을 40 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.2.2 이하 7.1 분석방법에 따라 시험하여 인산염인의 양과 흡광도와의 관계식을 작성한다.

8.0 결과보고

시료의 농도는 표준용액의 흡광도에 대한 시료의 흡광도를 비교 계산한다.

$$인산염인\ (mg/L) = (y-b) / a \times I \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-P D. "Stannous Chloride Method", (2005).

9.2 JIS K 0102 46.1, 일본규격협회,

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

인산염인-자외선/가시선 분광법 -아스코빈산환원법

2015

(Phosphorus-P-UV/Visible Spectrometry-Ascorbic Acid Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 인산염인을 측정하기 위하여 몰리브덴산암모늄과 반응하여 생성된 몰리브덴산인암모늄을 아스코빈산으로 환원하여 생성된 몰리브덴산 청의 흡광도를 880 nm에서 측정하여 인산염인을 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.003 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 5가 비소를 함유한 경우는 인산염인과 마찬가지로 발색을 일으킨다. 이러한 간섭은 이황산나트륨을 사용하여 5가 비소를 3가 비소로 환원시켜 제거할 수 있다.

1.3.2 과다한 3가 철(30 mg 이상)을 함유한 경우에는 몰리브덴청의 발색정도를 약화시켜 인산염인의 값이 낮게 측정될 수 있다. 아스코빈산용액의 첨가량을 증가시키면 방해를 제어할 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 *p*-나이트로페놀용액(0.1 %)

p-나이트로페놀용액 (para-nitrophenol, $C_6H_5NO_3$, 분자량 : 139.11) 0.1 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 몰리브덴산 암모늄-아스코빈산 혼합용액

몰리브덴산암모늄·4수화물 (ammonium molybdate tetrahydrate, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, 분자량 : 1235.86) 6 g과 타타르산안티몬칼륨 (potassium antimony tartrate, $K(SbO)C_4H_4O_6\cdot 1/2H_2O$, 분자량 : 333.92) 0.24 g을 정제수 약 300 mL에 녹이고 황산(2 + 1) 120 mL와 설파민산암모늄 (ammonium sulfamate, $NH_4OSO_2NH_2$, 분자량 : 114.12) 5 g을 넣어 녹인 다음 정제수를 넣어 500 mL로 하고 여기에 7.2 % L-아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12) 용액 100 mL를 넣어 섞는다. 사용 시 조제한다.

4.1.3 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 4 g을 정확히 취하여 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 암모니아수(1 + 10)

암모니아수 (ammonia water, 28 % ammonia in water) 10 mL를 정제수 100 mL에 넣어 잘 섞는다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

미리 105 ℃에서 건조한 인산이수소칼륨 (potassium phosphate, monobasic, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09 ; 표준시약) 0.439 g을 정밀히 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.2 표준용액(5 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 25 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 500 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다.

방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 여과한 시료 적당량(인산염인 으로써 0.05 mg 함유)을 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 40 mL로 한다.
[주 1] 시료가 산성일 경우에는 *p*-나이트로페놀용액(0.1 %)을 지시약으로 수산화나트륨용액(4 %) 또는 암모니아수(1 + 10)를 넣어 액이 황색이 나타낼 때까지 중화한다.

7.1.2 몰리브덴산암모늄-아스코빈산 혼합용액 4 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음, 흔들어 섞고 20 ℃ ~ 40 ℃에서 약 15분간 방치한다.
[주 2] 이 때 용액은 30분을 초과해서는 안 된다.

7.1.3 이 용액 일부를 층장 10 mm 흡수 셀에 옮겨 시료용액으로 하고 따로 정제수 40 mL를 취하여 7.1 전처리에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

7.1.4 바탕시험용액을 대조액으로 하여 880 nm에서 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 인산염인의 양을 구하고 농도 (mg/L)를 산출한다.
[주 3] 880 nm에서 흡광도 측정이 불가능할 경우에는 710 nm에서 측정한다.
7.1.5 인산염인의 농도가 미량일 경우에는 발색 후 15 분간 방치한 시료액을 125 mL 분별깔때기에 옮기고 다이이소부틸케톤 (DIBK) 10 mL를 넣어 약 5 분간 흔들어 섞고 정치하여 액을 분리한 다음 수층은 버리고 다이이소부틸케톤층을 흡수셀에 옮겨 640 nm에서 흡광도를 측정한다.

7.2 검정곡선 작성

7.2.1 인산염인 표준용액(5 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 40 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.2.2 시료의 7.0 분석절차에 따라 시험하여 인산염인의 양과 흡광도와의 관계식을 작성한다.

8.0 결과보고

시료의 농도는 표준용액의 흡광도에 대한 시료의 흡광도를 비교 계산한다.

$$\text{인산염인 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 희석 배수

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 365.3, "Phosphorus, Colorimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent", (1979).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-P E. "Ascorbic acid method", (2005).

9.3 JIS K 0102 46.1, 일본규격협회

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

인산염인-이온크로마토그래피

2014

(Phosphate Phosphorus-Ion Chromatography)

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등을 이온교환 컬럼에 고압으로 전개시켜 분리되는 인산염인을 분석하는 방법이다. 물속에 존재하는 인산이온 (PO_4^{-})의 정성 및 정량분석방법으로 ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피에 따른다.

질산성 질소

2011

(Nitrate Nitrogen)

1.0 일반적 성질

질산성 질소는 질산염을 질소량으로 나타낸 것으로서 주로 암모니아성 질소가 질화균의 작용으로 산화되어 생성한다. 지나치면 처리수 중에 질산성 질소가 증대하고, pH는 저하한다.

2.0 적용 가능한 시험방법

질산성질소	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
이온크로마토그래피	0.1 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법 (부루신법)	0.1 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법 (활성탄흡착법)	0.3 mg/L	± 25 % 이내
데발다합금 환원증류법	중화적정법 : 0.5 mg/L 분광법 : 0.1 mg/L	± 25 % 이내

질산성질소-이온크로마토그래피

2014

(Nitrogen Nitrate-Ion Chromatography)

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등을 이온교환 컬럼에 고압으로 전개시켜 분리되는 질산성이온을 분석하는 방법이다. 물속에 존재하는 질산성 이온 (NO_3^-)의 정성 및 정량분석방법으로 ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피에 따른다.

질산성질소-자외선/가시선 분광법-부루신법

2014

(Nitrate Nitrogen-UV/Visible Spectrometry-Brucine Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 질산성질소를 측정하기 위하여 황산산성(13 N H_2SO_4 용액, 100 ℃)에서 질산이온이 부루신과 반응하여 생성된 황색화합물의 흡광도를 410 nm에서 측정하여 질산성질소를 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.1 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 용존 유기물질이 황산산성에서 착색이 선명하지 않을 수 있으며 이 때 부루신설퍼닐산을 제외한 모든 시약을 추가로 첨가하여야 하며, 용존 유기물이 아닌 자연 착색이 존재할 때에도 적용된다.

1.3.2 바닷물과 같이 염분이 높은 경우, 바탕시료와 표준용액에 염화나트륨용액(30 %)을 첨가하여 염분의 영향을 제거한다.

1.3.3 모든 강산화제 및 환원제는 방해를 일으킨다. 산화제의 존재 여부는 잔류염소측정기로 알 수 있다.

1.3.4 잔류염소는 이산화비소산나트륨으로 제거할 수 있다.

1.3.5 제1철, 제2철 및 4가 망간은 방해를 약간의 방해를 일으키나 1 mg/L 이하의 농도에서는 무시해도 된다.

1.3.6 시료의 반응시간 동안 균일하게 가열하지 않는 경우 오차가 생기며 착색이 이루어지는 시간대에는 확실한 온도 조절이 필요하다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 부루신설퍼민산

1 g의 부루신설페이트·7수화물 (brucine sulfate heptahydrate $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$, 분자량 : 1013.14)과 0.1 g의 설퍼닐산·1수화물 (sulfanilic acid, $NH_2C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$, 분자량 : 191.21)을 고온의 정제수 70 mL에 녹인다. 여기에 염산 3 mL를 첨가하고 정제수로 부피를 100 mL에 맞춘다.

4.1.2 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량: 40.00) 40 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 아세트산(1 + 3)

아세트산 (acetic acid glacial, CH_3COOH, 분자량: 60.05) 1부피에 정제수 3부피의 비율로 혼합한다.

4.1.4 염화나트륨용액(30 %)

300 g 염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.5 황산(4 + 1)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 비중 : 1.84, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 %이상) 500 mL를 정제수 125 mL에 조심히 따르고 열을 식힌 후, 대기의 수분 유입이 되지 않도록 단단히 막아 둔다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

105 ℃ ~ 110 ℃에서 4시간 건조한 질산칼륨 (potassium nitrate, KNO_3, 분자량 : 101.10) 0.7218 g을 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 1 L당 2 mL의 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38)을 첨가하여 보존하고 보존기간은 6개월이다.

4.2.2 표준용액(1 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 1 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료의 pH를 아세트산 또는 수산화나트륨으로 약 7로 조절한다. 탁도가 있는 경우에는 여과한다.

7.2 분석방법

7.2.1 바탕시료, 표준시료, 시료의 수만큼 시료 용기를 준비하고, 각 시료 용기에 시료를 10 mL 씩 채운다.

7.2.2 시료자체의 색깔이나 유기성 용해물질이 가열시 발색되어 보정이 필요할 경우에는 시료 한조를 더 취하여 부루신설퍼닐산 용액을 제외한 모든 시약을 넣어서 같은 방법으로 시험하고 보정한다.

[주 1] 바닷물과 같이 염분이 높은 경우, 염화나트륨을 바탕시료와 표준용액에 염화나트륨용액(30 %)을 2 mL를 넣는다.

7.2.3 황산(4 + 1) 10 mL를 각 시료용기에 넣고 흔들어 섞고 수냉한다.

7.2.4 여기에 부루신설퍼닐산 용액 0.5 mL를 넣어 흔들어 섞고 끓는 물중탕에서 정확히 20분간 가열반응 시킨 다음 실온까지 수냉한다.

7.2.5 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수 셀에 옮겨 시료용액으로 하고 정제수 10 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

7.2.6 바탕시험용액을 대조액으로 하여 410 nm에서 시료 용액의 흡광도를 구하고 미리 작성한 검정곡선으로 질산성 질소의 양을 구하여 농도를 계산한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 표준용액(1 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 시료용기에 넣고 정제수를 첨가하여 액량을 10 mL가 되게 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 질산성질소의 양과 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

시료의 농도는 다음 식을 사용하여 계산한다.

$$질산성질소\ (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 352.1, "Nitrate, Colorimetric, Brucine", (1979).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.1 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04361.3b

질산성질소
-자외선/가시선 분광법-활성탄흡착법
(Nitrate Nitrogen-UV/Visible Spectrometry-Active Carbon Adsorption method)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 질산성질소를 측정하기 위하여 pH 12이상의 알칼리성에서 유기물질을 활성탄으로 흡착한 다음 혼합 산성액으로 산성으로 하여 아질산염을 은폐시키고 질산성질소의 흡광도를 215 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.3 mg/L이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 수산화나트륨용액(3.5 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 35 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.2 혼합산성용액

황산(sulfuric acid, H_2SO_4, 비중 : 1.84, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 %이상) 17 mL를 정제수 400 mL에 천천히 넣어 방냉하고 설파민산(sulfamic acid, $HOSO_2 \cdot NH_2$) 30 g을 넣어 녹이고 물에 녹여 500 mL로 한다. 갈색 유리병에 보관하고 2개월 안에 사용한다.

4.2 표준용액

ES 04361.2b 질산성 질소-자외선/가시선 분광법-부루신법의 4.2 표준용액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

탁도가 있는 경우에는 여과한다.

7.2 분석방법

7.2.1 여과한 시료 20 mL(질산성질소로서 0.1 mg이하 함유)를 정확히 취하여 25 mL 마개 있는 시험관에 옮기고 수산화나트륨용액(3.5 %) 1 mL, 활성탄 20 mg을 넣은 다음 마개를 하고 20분간 흔들어 섞은 다음 5분간 정치한다.

7.2.2 여과지를 미리 수산화나트륨용액(3.5 %) 50 mL로 씻는다.

7.2.3 정제수 100 mL를 씻어 준 유리섬유여과지(GF/C) 또는 이와 동등한 규격의 섬유여과지를 장치한 밀리포아 흡인여과기로 여과한다.

7.2.4 여액 10 mL를 정확히 취하여 25 mL 마개 있는 시험관에 옮기고 혼합 산성용액 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다.

7.2.5 따로 정제수 20 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 215 mm에

서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 질산성질소의 양을 구하고 농도(mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 50 mL 부피플라스크에 질산성 질소 표준용액(10 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운 다음, 흔들어 섞고 이 용액 0 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL를 단계적으로 취하여 정제수를 넣어 액량을 20 mL가 되게 한다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 질산성성 질소의 양과 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

시료의 농도는 다음 식을 사용하여 계산한다.

$$\text{질산성질소 } (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 352.1, "Nitrate, Colorimetric, Brucine", (1979).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.3 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04361.4b

질산성질소-데발다합금 환원증류법

2014

(Nitrate Nitrogen-Devalda's Alloy Reduction Stream-distilation Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 질산성질소를 측정하기 위하여 아질산성질소를 설퍼민산으로 분해 제거하고 암모니아성질소 및 일부 분해되기 쉬운 유기질소를 알칼리성에서 증류제거 한 다음 데발다합금으로 질산성질소를 암모니아성질소로 환원하여 이를 암모니아성질소 시험방법에 따라 시험하고 질산성질소의 농도를 환산하는 방법이다.

1.2 적용범위

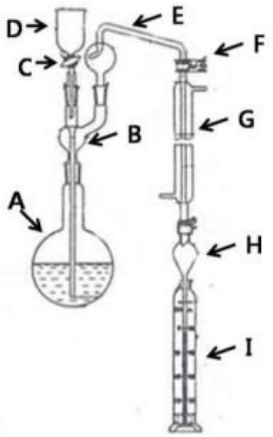
이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 중화적정법은 0.5 mg/L, 흡광도법은 0.1 mg/L이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 증류장치



A : 1 L 증류플라스크
B : 연결관
C : 콕크
D : 안전깔때기
E : 분리관
F : 콕크
G : 냉각관
H : 역류방지관
I : 500 mL 수집기

그림 1. 증류장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 데발다합금 분말

구리 50 %, 알루미늄 45 %, 아연 5 %로 된 합금 분말을 사용한다.

4.1.2 설퍼민산용액(1 %)

설퍼민산 (sulfamic acid, H_3NSO_3, 분자량 : 97.10) 0.2 g을 정밀하게 달고 200 mL 삼각 플라스크에 넣고 정제수 20 mL를 넣어 녹인다.

4.1.3 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 40 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.4 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 100 mL를 천천히 정제수 100 mL에 넣은 후 냉각하여 사용한다.

4.1.5 황산용액(0.5 M)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 비중 : 1.84, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 %이상) 30 mL를 정제수 1 L 중에 천천히 넣어 섞은 후 식힌 다음 사용한다.

4.1.6 황산용액(0.025 M)

황산용액(0.5 M) 50 mL를 정제수 980 mL와 식히면서 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.2 표준용액

ES 04361.2b 질산성 질소-자외선/가시선 분광법-부루신법의 4.2 표준용액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원

칙으로 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.2.1 시료 적당량(흡광도법의 경우 2.5 mg이하, 중화적정법의 경우 0.7 mg NO_3-N ~ 10 mg NO_3-N 함유량)을 1 L 증류플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 350 mL로 한다.

7.2.2 설퍼민산용액(1 %) 2 mL와 끓임쪽 수개를 넣고 염산(1 + 1)을 넣어 pH 3 이하로 조절하여 약 10분간 끓인다.

7.2.3 여기에 수산화나트륨용액(4 %) 10 mL를 넣고 증류장치를 조립하여 매분 5 ~ 7 mL의 유출속도로 증류하여 유출액이 약 200 mL가 되면 증류를 끝내고 냉각관의 안쪽을 정제수로 씻어낸 다음 유출액은 버리고 증류플라스크의 내용물은 방치하여 냉각한다.

7.2.4 별도의 200 mL 부피실린더 수집기에 황산용액(0.025 M) 50 mL를 미리 넣고, 증류플라스크에는 데발다합금 분말 3 g을 넣고 정제수를 넣어 액량을 약 350 mL로 하여 즉시 증류장치를 조립한다.

7.2.5 증류플라스크를 가열하여 매분 5 mL ~ 7 mL의 유출속도로 증류하고 유출액량이 약 180 mL가 되면 증류를 끝내고 냉각관의 안쪽을 소량의 정제수로 씻어 유출액에 합하여 정제수를 넣어 200 mL로 한다.

7.2 분석방법

유출액의 일부 또는 전량을 취하여 암모니아성 질소의 시험방법(ES 04355.1b 7.2 ~ 7.3 또는 ES 04355.3b 7.2 ~ 7.3)에 따라 시험하여 암모니아성질소의 양을 구하고 다음 식으로부터 질산성질소의 농도를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

ES 04355.1b 암모니아성 질소-자외선/가시선 분광법의 7.3에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 자외선/가시선 분광법(ES 04355.1b 7.2)으로 시험하였을 경우

$$\text{질산성질소 } (mg/L) = a \times \frac{1{,}000}{V_3} \times \frac{V_2}{V_1} \quad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 시험에 사용한 유출액 중의 암모니아성질소량 (mg)

V_1 : 증류에 사용한 시료량 (mL)

V_2 : 유출액량 (mL)

V_3 : 시험에 사용한 유출액의 분취량 (mL)

8.2 적정법(ES 04355.3b 7.2)으로 시험하였을 경우

$$\text{질산성질소 } (mg/L) = a \times \frac{1{,}000}{V_1} \quad \text{(식 2)}$$

여기서, a : 시료중의 암모니아성질소량 (mg)

V_1 : 증류에 사용한 시료량 (mL)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 352.1, "Nitrate, Colorimetric, Brucine", (1979).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	중화적정법 : 0.5 mg/L, 흡광도법 : 0.1 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

총인

(Total Phosphorus)

2011

1.0 일반적 성질

총인은 하천이나 호소 등의 부영양화를 나타내는 지표의 하나로 물속에 포함된 인의 총량을 말하며, 질소와 함께 영양염류로 적조의 원인이기도 하다. 합성세제에는 조성제로 쓰인 인화합물이 많이 들어 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

총인	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
자외선/가시선 분광법	0.005 mg/L	± 25 % 이내
연속흐름법	0.003 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04362.1c

총인-자외선/가시선 분광법

2015

(Total Phosphorus-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총인을 측정하기 위하여 유기물화합물 형태의 인을 산화 분해하여 모든 인 화합물을 인산염 (PO_4^{3-}) 형태로 변화시킨 다음 몰리브덴산암모늄과 반응하여 생성된 몰리브덴산인암모늄을 아스코빈산으로 환원하여 생성된 몰리브덴산의 흡광도를 880 nm에서 측정하여 총인의 양을 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료의 전처리 방법에서 축합인산과 유기인 화합물은 서서히 분해되어 측정이 잘 안되기 때문에 과황산칼륨으로 가수분해시켜 정인산염으로 전환한 다음 다시 측정한다. 이때 시료가 증발하여 건고되지 않도록 약 10 mL 정도로 유지한다.

1.3.2 전처리한 시료가 염화이온을 함유한 경우는 염소가 생성되어 몰리브덴산의 청색 발색을 방해하는 경우가 있으므로 분해 후 용액에 이황산수소나트륨용액(5 %) 용액 1 mL를 가한다.

1.3.3 상층액이 혼탁한 시료의 여과는 시료채취 후 여과지 5종 C 또는 1 μm 이하의 유리섬유여과지 (GF/C)를 사용하여 여과하고 최초의 여과액 약 5 mL ~ 10 mL을 버리고 다음의 여과용액을 사용한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 과황산칼륨용액(4 %)

과황산칼륨 (potassium persulfate, $K_2S_2O_8$, 분자량 : 270.32) 4 g을 정제수에 용해시켜 100 mL로 한다.

4.1.2 *p*-나이트로페놀용액(0.1 %)

p-나이트로페놀 (p-nitrophenol, $C_6H_5NO_3$, 분자량 : 139.11) 0.1 g을 정제수에 용해시켜 100 mL로 한다.

4.1.3 몰리브덴산암모늄·아스코빈산 혼합용액

몰리브덴산암모늄·4수화물 (ammonium molybdate tetrahydrate, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, 분자량 : 1235.86) 6g과 타타르산안티몬칼륨 (potassium antimonyl tartrate, $K(SbO)C_4H_4O_6\cdot 1/2H_2O$, 분자량 : 333.92) 0.24 g을 정제수 약 300 mL에 녹이고 황산(2 + 1) 120 mL와 설파민산암모늄 (ammonium sulfamate, $NH_4OSO_2NH_2$, 분자량 : 114.12) 5 g을 넣어 녹인 다음 정제수를 넣어 500 mL로 하고 여기에 7.2 % L-아스코빈산 (L-ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12) 용액 100 mL를 넣어 섞는다. 사용 시 마다 조제한다.

4.1.4 수산화나트륨용액(20 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 20 g을 정제수에 용해시켜 100 mL로 한다.

4.1.5 수산화나트륨용액(4 %)

수산화나트륨 4 g을 정제수에 용해시켜 100 mL로 한다.

4.1.6 L-아스코빈산용액(7.2 %)

L-아스코빈산 (L-ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12) 7.2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

미리 105 ℃에서 건조한 인산이수소칼륨 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량: 138.09) 0.439 g을 정확히 달아 정제수에 용해시켜 정확히 1 L로 한다.

4.2.2 표준용액(5 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 25 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 500 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1.1 ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

5.1 방법검출한계 및 정량한계

5.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

5.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

5.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

5.3 검정곡선의 작성 및 검증

5.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

5.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

5.4 정확도 및 정밀도

5.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

5.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

5.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

5.5 내부정도관리 주기 및 목표

5.5.1 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.

5.5.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

6.0 분석절차

6.1 전처리

6.1.1 과황산칼륨 분해(분해되기 쉬운 유기물을 함유한 시료)

시료 50 mL(인으로서 0.06 mg 이하 함유)를 분해병에 넣고 과황산칼륨용액(4 %) 10 mL를 넣어 마개를 닫고 섞은 다음 고압증기멸균기에 넣어 가열한다. 약 120 ℃가 될 때부터 30분간 가열분해를 계속하고 분해병을 꺼내 냉각한다.

6.1.2 질산-황산 분해(다량의 유기물을 함유한 시료)

6.1.2.1 시료 50 mL(인으로서 0.06 mg 이하 함유)를 킬달플라스크에 넣고 질산 2 mL를 넣어 액량이 약 10 mL가 될 때까지 서서히 가열 농축하고 냉각한다. 여기에 질산 2 mL ~ 5 mL와 황산 2 mL를 넣고 가열을 계속하여 황산의 백연이 격렬하게 발생할 때까지 가열한다.

6.1.2.2 만일 액의 색이 투명하지 않을 경우에는 냉각 한 다음 질산 2 mL ~ 5 mL를 더 넣고 가열 분해를 반복한다. 분해가 끝나면 정제수 약 30 mL를 넣고 약 10분간 조용히 가열하여 가용성 염을 녹이고 냉각 한다.

6.1.2.3 이 용액을 *p*-나이트로페놀(0.1 %)을 지시약으로 하여 수산화나트륨용액(20 %) 및 수산화나트륨용액(4 %)을 넣어 용액의 색이 황색을 나타낼 때까지 중화한 다음 50 mL 부피플라스크에 옮기고 정제수를 넣어 표선까지 채운다.

6.2 분석방법

6.2.1 전처리한 시료 25 mL를 취하여 마개 있는 시험관에 넣고 몰리브덴산암모늄·아스코빈산 혼합용액 2 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 20 ℃ ~ 40 ℃에서 15분간 방치한다.
[주 1] 전처리한 시료가 탁한 경우에는 유리섬유 여과지로 여과하여 여과액을 사용한다.

6.2.2 이 용액의 일부를 층장 10 nm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다.

6.2.3 따로 정제수 50 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

6.2.4 바탕시험용액을 대조액으로 하여 880 nm의 파장에서 시료 용액의 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검정곡선으로 인산염인의 양을 구하여 농도를 계산한다.
[주 2] 880 nm에서 흡광도 측정이 불가능할 경우에는 710 nm에서 측정한다.

6.3 검정곡선의 작성

6.3.1 표준용액(5 mg/L) 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음 이 용액 25 mL 씩을 마개 있는 시험관에 넣는다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

6.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 인의 양과 흡광도와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.0 결과보고

7.1 과황산칼륨 분해한 경우

$$총인\ (mg/L) = a \times \frac{60}{25} \times \frac{1000}{50} \quad (식\ 1)$$

여기서, a : 검정곡선으로 부터 구한 인의 양 (mg)

7.2 질산-황산 분해한 경우

$$총인\ (mg/L) = a \times \frac{1000}{25} \quad (식\ 2)$$

여기서, a : 검정곡선으로 부터 구한 인의 양 (mg)

8.0 참고자료

8.1 US EPA Method 365.1, "Determination of phosphorus by automated colorimetry", EPA, (1993).

8.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-P E. "Ascorbic acid method", (2005).

9.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

총인-연속흐름법

2014

(Total Phosphorus-Continuous Flow Analysis(CFA))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 시료 중 유기물화합물 형태의 인을 산화 분해하여 모든 인 화합물을 인산염 (PO_4^{3-}) 형태로 변화시킨 다음 몰리브덴산암모늄과 반응하여 생성된 몰리브덴산암모늄을 아스코빈산으로 환원하여 생성된 몰리브덴산 등의 흡광도를 880 nm 또는 기기의 정해진 파장에서 측정하여 총인의 양을 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.003 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 산업폐수 등 매우 혼탁한 시료나 오염이 많이 된 하천, 호소수를 사용할 경우 초음파 균질화기를 사용하여 분석 라인의 오염 또는 막힘을 예방할 수 있다.

1.3.2 고농도로 오염된 시료의 사용으로 분석 라인의 오염이 발생할 수 있으므로 시료를 분석범위 내로 희석하여 사용하여 점검하여야한다.

2.0 용어정의

2.1 바탕선 들뜸 보정 시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 검정곡선 작성에 사용된 표준 용액 중 하나를 선택하여 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7개 ~ 10개 당 한번 씩 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석 하는 분석기다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하여 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염을 방지하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기(FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하는 분석기다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다. 공기방울 미 주입에 따라 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염의 우려가 있으나 분석시간이 빠르고 기계장치가 단순해지는 장점이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자동분석기 (autoanalyzer)

3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

시료를 보관할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 채취를 위한 장치(sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 재질(타이곤 또는 테플론 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

3.1.3 총인 분석용 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보 되어야 한다. 부록의 그림 1과 같이 구성할 수 있다.

3.1.4 초음파 균질화기 (ultrasonic homogenizer)

고체 물질이 많은 시료안의 고체 물질을 파쇄하거나 섞어주는 기능을 할 수 있는 장치로서 각 분석 기기에서 제시되는 규격의 것을 사용한다.

3.1.5 전자동 고압멸균기 (autoclave) 또는 자외선 분해기 (UV digester)

시료분해장치는 자동분석기와 직접 연결되어 연속적인 시료의 처리가 가능한 것을 사용한다.

3.2 검출기 및 기록계

3.2.1 검출기

10 mm ~ 50 mm 흐름셀을 설치한 880 nm 또는 별도의 정해진 파장에서 흡광도를 측정할 수 있는 흡광광도계를 사용한다. 단, 자동분석기에서 요구되는 규격이 상기한 규격과 상이할 경우 자동분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.2.2 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 자동분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

미리 105 ℃에서 건조한 인산이수소칼륨 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량: 138.09) 0.439 g을 정확히 달아 정제수에 용해시켜 정확히 1 L로 한다.

4.2.2 표준용액(5 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 25 mL를 정확히 취하여 정제수에 넣어 정확히 500 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.995 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원

칙으로 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료가 탁한 경우, 시료 중의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 초음파 균질화기 (ultrasonic homogenizer)를 사용하여 시료를 균일화 시킨다.

7.2 분석방법

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결되었는지를 확인한다.

7.2.2 가열 및 냉각 장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

7.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.4 시료 및 시약 공급라인에 정제수를 연결하여, 자동분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정성적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30분간 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화 되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 자동분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.6 바탕선 측정시료, 총인 표준 용액, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 자동분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 20분 간 세척한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내의 정제수를 제거한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 정제수에 총인 표준용액(5 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취하여 넣고 표선을 맞추어 100 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준 용액을 7.2 분석방법에 따라 자동분석기로 분석한다.

7.3.3 각 표준 용액의 피크의 높이를 측정하고 각각 표준 용액 농도와의 관계선을 작성한다.

[주 1] 검정곡선은 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크높이에 대한 시료의 높이를 비교하여 계산한다.

$$\text{총인 } (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 피크높이
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

[주 2] 시료의 농도는 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산 할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4120 A, "Segmented Continuous Flow Analysis", (2005).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4130 A, "Inorganic Nonmetals by Flow Injection Analysis", (2005).

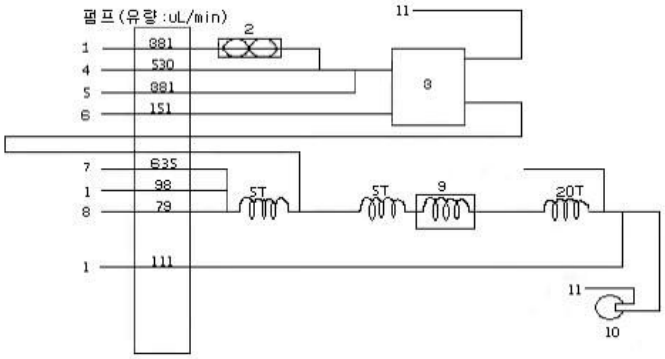
9.3 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4130 A, "Quality Assurance/Quality Control", (2005).

9.4 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-P A, "Phosphorus", (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.995 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %



1 : 공기 (유량 단위 : μL/min)
2 : 역 흐름 방지
3 : 고압멸균기 또는 자외선 분해기 (110 ℃)
4 : 알칼리성 과황산칼륨 (유량 단위 : μL/min)
5 : 시료 (유량 단위 : μL/min)
6 : 황산 용액 (유량 단위 : μL/min)
7 : 몰리브덴산암모늄 용액 (유량 단위 : μL/min)
8 : 아스코빈산 암모늄 용액 (유량 단위 : μL/min)
9 : 가열 블럭 (80 ℃)
10 : 검출기 (10 mm ~ 50 mm)
11 : 폐액

그림 1. 총인 분석장치의 구성도(예)

총질소

2011

(Total Nitrogen)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 호소 및 하천의 조류의 이상증식으로 인한 현상인 부영양화의 원인물질 중 하나인 질소화합물의 농도 측정에 대한 기준방법을 규정하는데 그 목적이 있다. 물속에 존재하는 질소화합물은 유기질소(단백질, 아미노산, 핵산 등)와 무기질소(암모니아성질소, 아질산성질소, 질산성질소) 형태로 존재하며 이 시험기준은 물속에 존재하는 여러 가지 형태의 질소를 모두 합한 질소의 총량을 구하는 방법이다.

2.0 적용 가능한 시험방법

총질소	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
자외선/가시선 분광법 (산화법)	0.1 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법 (카드뮴-구리 환원법)	0.004 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법 (환원증류-킬달법)	0.02 mg/L	± 25 % 이내
연속흐름법	0.06 mg/L	± 25 % 이내

총 질소-자외선/가시선 분광법-산화법

2011

(Total Nitrogen-UV/Visible Spectrometry-Oxidation Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총질소를 측정하기 위하여 시료 중 모든 질소화합물을 알칼리성 과황산칼륨을 사용하여 120 ℃ 부근에서 유기물과 함께 분해하여 질산이온으로 산화시킨 후 산성상태로 하여 흡광도를 220 nm에서 측정하여 총질소를 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.1 mg/L이다.

1.2.2 비교적 분해되기 쉬운 유기물을 함유하고 있거나 자외부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온이나 크롬을 함유하지 않는 시료에 적용된다.

1.3 간섭물질

자외부에서 흡광도를 나타내는 모든 물질이 분석을 방해할 수 있으며 특히, 브롬이온 농도 10 mg/L, 크롬 농도 0.1 mg/L 정도에서 영향을 받으며 해수와 같은 시료에는 적용할 수 없다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 고압증기멸균기

고온고압의 수증기를 사용하여 시료를 가열하는 장치로 120 ℃로 일정시간 동안 가열이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 알칼리성과황산칼륨용액(3 %)

정제수 500 mL에 수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00, 질소함량 0.0005 % 이하) 20 g을 넣어 녹인 다음 과황산칼륨 (potassium persulfate, $K_2S_2O_8$, 분자량 : 270.32, 질소 함량 0.0005 % 이하) 15 g을 넣어 녹인다. 이 용액은 사용할 때 조제한다.

4.1.2 염산(1 + 16)

정제수 160 mL에 진한 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 10 mL를 넣어 혼합한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

미리 105 ℃ ~ 110 ℃에서 4시간 건조한 질산칼륨 (potassium nitrate, KNO_3, 분자량 : 101.10) 0.7218 g을 정밀히 달아 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2.2 표준용액(20 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 20 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료 50 mL(질소함량이 0.1 mg 이상일 경우에는 희석)를 분해병에 넣고 알칼리성 과황산칼륨 용액 10 mL를 넣어 마개를 닫고 흔들어 섞은 다음 고압증기멸균기에 넣고 가열한다. 약 120 ℃가 될 때부터 30분간 가열 분해하고 분해병을 꺼내어 냉각한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료의 상층액을 취하여 유리섬유여과지 (GF/C)로 여과하고 처음 여과용액 5 mL ~ 10 mL는 버린 다음 여과용액 25 mL를 정확히 취하여 50 mL 비커 또는 비색관에 옮긴다.

7.2.2 여기에 염산(1 + 16) 5 mL를 넣어 pH 2 ~ 3으로 하고 이 용액의 일부를 10 mm 층장 흡수 셀에 옮겨 시료 용액으로 한다.

7.2.3 따로 정제수 50 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하고 바탕시험용액으로 한다.

7.2.4 바탕시험용액을 대조액으로 하여 220 nm에서 시료 용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 질소의 양을 구한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 표준용액(20 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이 용액 25 mL씩을 정확히 취하여 각각 50 mL 비커 또는 비색관에 넣고 염산(1 + 500) 5 mL를 넣은 다음 시료의 7.2 분석방법에 따라 시험하고 질소의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.

8.0 결과보고

미리 작성한 절대검정곡선으로부터 질소의 양을 구하여 다음 식으로 시료 중의 총 질소 농도를 산출한다.

$$\text{총 질소 } (mg/L) = a \times \frac{60}{25} \times \frac{1{,}000}{V} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선으로부터 구한 질소의 양 (mg)

V : 전처리에 사용한 시료량 (mL)

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-N C, "Persulfate method", (1998).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.1 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

총 질소-자외선/가시선 분광법 -카드뮴・구리 환원법

(Total Nitrogen-UV/Visible Spectrometry-Cadmium-Copper Reduction Method)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총질소를 측정하기 위하여 시료중의 질소화합물을 알칼리성 과황산칼륨의 존재하에 120 ℃에서 유기물과 함께 분해하여 질산이온으로 산화시킨 다음 산화된 질산이온을 다시 카드뮴-구리환원 칼럼을 통과시켜 아질산이온으로 환원시키고 아질산성질소의 양을 구하여 총질소로 환산하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.004 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 산업폐수 등 매우 혼탁한 시료나 오염이 많이 된 하천, 호소수를 사용할 경우 초음파 균질화기 등을 사용하여 시료중의 입자를 잘게 부순 후 분석하여야 한다.

1.3.2 시료가 착색된 경우 흡광도에 영향을 주어 분석결과에 영향을 미친다.

1.3.3 시료의 pH가 5 ~ 9의 범위를 초과하면 발색에 영향을 받으므로 염산(2 %)

또는 수산화나트륨용액(2 %)으로 pH를 조절하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 고압증기멸균기

고온 고압의 수증기를 사용하여 시료를 가열하는 장치로 120 ℃로 일정시간 동안 가열이 가능한 것을 사용 한다.

3.2 카드뮴-구리 환원칼럼

시료 중의 질산이온을 아질산 이온으로 환원시키기 위해 사용하는 카드뮴-구리 환원칼럼(이하 환원칼럼이라 한다)은 칼럼의 바닥에 유리섬유를 끼우고 칼럼 충전액을 채운 다음 카드뮴-구리칼럼충전제를 액과 함께 흘려보내 공간이 없도록 채운 다음 위에 다시 유리섬유를 끼우고 상부로부터 칼럼 충전액 200 mL, 질산성 질소 표준원액(1,000 mg/L)을 칼럼 충전액으로 4배 희석한 액 100 mL, 칼럼 충전액 100 mL 순으로 매분 약 10 mL의 유속에서 흘려보내서 준비한다.

[주 1] 컬럼 충전제는 공기와 접촉하면 환원력이 저하되므로 칼럼을 사용하지 않을 때에는 항상 충전제 상부 약 1 cm 높이까지 칼럼 충전액을 채워두어 공기와의 접촉을 방지한다.

[주 2] 환원 칼럼은 시료에 따라서 15회 ~ 20회 정도 사용하면 질산이온의 환원률이 저하되므로 수시로 환원율을 점검하고 환원률이 80 % 미만이면 컬럼을 활성화하여야 한다. 이때 환원율은 다음의 식에 의하여 구한다.

$$환원율\ (\%) = \frac{생성된\ 아질산이온의\ 농도}{주입한\ 질산이온\ 표준용액의\ 농도} \times 100 \qquad (식\ 1)$$

[주 3] 컬럼의 활성화는 활성화액 약 20 mL를 칼럼에 주입하여 카드뮴-구리 칼럼 충전제와 충분히 접촉된 상태에서 2시간 ~ 3시간 방치하고 흘려보낸 다음 칼럼 충전액 약 100 mL로 씻어주어 칼럼을 활성화 한다.

[주 4] 컬럼을 통과한 용액 중에는 카드뮴이 포함되어 있으므로 처리에 주의하여야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 N-(1-나프틸)에틸렌다이아민 · 이염산염용액(1 %)

N-(1-나프틸)에틸렌다이아민 · 2염산염 (N-(1-Naphthyl)ethylenediamine·2HCl, $C_{10}H_7H(C_2H_2)2NH_2 \cdot 2HCl$, 분자량 : 259.16) 0.5 g을 정제수에 용해시켜 50 mL로 한다. 이 용액은 사용할 때마다 조제한다.

4.1.2 설퍼닐아마이드용액(0.5 %)

설퍼닐아마이드 (sulfarnilamide, $C_6H_8O_2 \cdot N_2S$, 분자량 : 172.21) 0.5 g을 염산(1 + 1) 100 mL에 가열하면서 용해시킨다.

4.1.3 수산화나트륨용액(8 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00, 질소함량 0.0005 % 이하) 8 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 알칼리성과황산칼륨용액(3 %)

정제수 500 mL에 수산화나트륨 15 g을 넣어 녹인 다음 과황산칼륨 (potassium persulfate, $K_2S_2O_8$, 분자량 : 270.32, 질소 함량 0.0005 % 이하) 15 g을 넣어 녹인다. 이 용액은 사용할 때 조제한다.

4.1.5 염산(1 + 11)

진한염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 10 mL를 정제수 110 mL에 혼합하여 제조한다.

4.1.6 염산(1 + 5)

진한염산 10 mL를 정제수 50 mL에 혼합하여 제조한다.

4.1.7 염화암모늄 · 암모니아 용액

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 분자량 : 53.49) 약 100 g 을 정제수 700 mL에 용해시킨 다음 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05) 50 mL를 넣고 정제수를 첨가하여 1 L로 한다.

4.1.8 질산(1 + 39)

진한질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 비중 : 1.42, 함량 : 70 %) 100 mL를 정제수 390 mL에 혼합하여 제조한다.

4.1.9 카드뮴-구리 컬럼 충전액

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 분자량 : 53.49) 약 10 g 을 정제수 700 mL에 용해시킨 다음 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05) 5 mL를 넣고 정제수를 첨가하여 1 L로 한다.

4.1.10 카드뮴-구리컬럼 활성화액

정제수 약 700 mL에 수산화나트륨용액(8 %) 70 mL를 넣고 에틸렌다이아민테트라아세틱에시드이나트륨·2수화물 (ethylene diamine tetra aceticacid disodium salt dihydrate, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, EDTA2Na, 분자량 : 372.24) 38 g 및 황산구리·5수화물 (cupric sulfate pentahydrate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 249.61) 12.5 g을 넣어 용해시킨 다음 수산화나트륨용액(8 %)을 넣어 pH를 7로 조절하고 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.11 카드뮴-구리 컬럼 충전제

입상카드뮴(입경 : 0.5 mm ~ 2.0 mm) 약 40 g을 삼각플라스크에 넣고 염산(1 + 5) 약 50 mL를 넣어 세척한 다음 정제수로 100 mL씩 5회 세척한다. 질산(1 + 39)으로 50 mL씩 2회 세척한 다음 세척액은 버리고 카드뮴-구리 컬럼 활성화액 200 mL를 넣어 24시간 방치하여 카드뮴의 표면에 구리의 피막이 형성되게 한다. 이 충전제는 공기와 접촉하지 않게 밀봉하여 보관하여야 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg /L)

미리 105 ℃ ~ 110 ℃에서 4시간 건조한 질산칼륨 (potassium nitrate, KNO_3, 분자량 : 101.10) 0.7218 g을 정밀히 달아 정제수에 녹여 1 L로 한다. 장기간 보관 시 클로로폼 ($CHCl_3$) 2 mL을 첨가한다. 이 용액은 6개월간 유효하다.

4.2.2 표준용액(2 mg /L)

표준원액(100 mg/L) 2 mL를 정확히 취하여 정제수로 정확히 100 mL로 채운다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료 50 mL(질소함량이 0.1 mg 이상일 경우에는 희석)를 분해 병에 넣고 알칼리성 과황산칼륨 용액 10 mL를 넣어 마개를 닫고 흔들어 섞은 다음 고압증기멸균기에 넣고 가열한다. 약 120 ℃가 될 때부터 30분간 가열 분해하고 분해 병을 꺼내어 냉각한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료가 들어있는 분해 병에 염산(1 + 11) 10 mL를 넣고 흔들어 섞은 다음 100 mL 부피플라스크에 옮긴다. 분해병의 안쪽을 소량의 정제수로 수회 씻어서 부피플라스크에 합하여 염화암모늄-암모니아 용액 10 mL를 넣어 정제수로 표선을 채워서 환원용 시료용액으로 한다.
[주 5] 환원용 시료 100 mL 중 총 질소의 양이 0.02 mg 이상일 경우에는 200 mL ~ 500 mL 부피플라스크를 사용하여 100 mL 당 염화암모늄·암모니아 용액 10 mL을 더 넣어주고 정제수로 표선을 채운 다음 환원용 시료로 한다. 이때는 총 질소 농도계산식에서 C/100 (C : 사용한 플라스크의 부피 mL)를 곱해준다

7.2.2 환원용 시료액 5 mL를 환원컬럼의 상부로부터 약 10 mL/min 의 속도로 흘러보내 유출액을 버린다. 이 조작을 한번 더 반복한다.
[주 6] 카드뮴-구리 칼럼의 환원율은 시료의 통과유속에 비례하므로 최적의 유속을 구하여 사용하여야 하며, 일반적으로 10 mL/min 정도의 유속이 양호하다. 컬럼의 최적통과속도를 측정하였다면 그 속도를 사용하여 시료를 통과시킨다.
[주 7] 시료를 카드뮴-구리 칼럼에 통과시키기 전 매번 컬럼 세정액으로 세정하지 않으면 환원율이 악화된다.

7.2.3 환원용 시료액 약 80 mL를 7.2.2와 같은 속도로 흘려보내 처음의 유출액 20 mL는 버리고 다음 유출액 50 mL를 수집기에 받아 측정용 시료로 사용한다.

7.2.4 측정용 시료에 설파닐아마이드용액(0.5 %) 1 mL를 넣어 섞고 10분간 방치

한 다음 N-(1-나프틸)에틸렌다이아민·이염산염용액(1 %) 1 mL를 넣어 섞은 후 10분 ~ 30분간 방치한다.

7.2.5 7.2.4의 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료 용액으로 하고 540 nm 부근에서 흡광도를 측정한다.

7.2.6 따로 정제수 100 mL를 취하여 7.2.1 ~ 7.2.5의 절차에 따라 시험하고 바탕시험 용액으로 한다.

7.2.7 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수 셀에 옮겨 시료용액으로 하고 정제수 10 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

7.2.8 바탕시험 용액을 대조액으로 하여 220 mm에서 시료 용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 질소의 양을 구한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 표준용액(2 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이 용액 25 mL씩을 정확히 취하여 각각 50 mL 비커 또는 비색관에 넣고 염산(1 + 11) 5 mL를 넣은 다음 시료의 7.2 분석방법에 따라 시험하고 질소의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.

8.0 결과보고

미리 작성한 절대검정곡선으로부터 환원용 시료 100 mL, 중의 총 질소 양을 구하고 다음식에서 농도를 산출한다.

$$총질소\ (mg/L) = a \times \frac{1000}{V} \qquad (식\ 2)$$

여기서, a : 환원용시료 100 mL중의 총질소 (mg)

V : 전처리에 사용한 시료량 (mL)

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-N C. "Persulfate Method", (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.004 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04363.3b

총질소-자외선/가시선 분광법 -환원증류 · 킬달법

2014

(Total Nitrogen-UV/Visible Spectrometry-Deoxidize Distillation-Kledahl Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총질소를 측정하기 위하여 시료에 데발다합금을 넣고 알칼리성에서 증류하여 시료 중의 무기질소를 암모니아로 환원 유출시키고, 다시 잔류시료 중의 유기질소를 킬달 분해 한 다음 증류하여 암모니아로 유출시켜 각각의 암모니아성질소의 양을 구하고 이들을 합하여 총질소를 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.02 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중에 잔류염소가 존재하면 정량을 방해하므로 시료를 증류하기 전에 아황산나트륨 용액을 넣어 잔류염소를 제거한다. 이 용액 1 mL는 0.5 mg/L의 잔류염소를 제거할 수 있다

1.3.2 시료 중에 칼슘이온 (Ca^{2+})이나 마그네슘이온 (Mg^{2+})이 다량 존재하면 발색 시 침전물이 형성되어 흡광도 측정에 영향을 주므로 발색된 시료를 원심분리 한 다음 상층액을 취하여 흡광도를 측정 하거나 미리 전처리를 통해 방해이온을 제거한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 증류장치

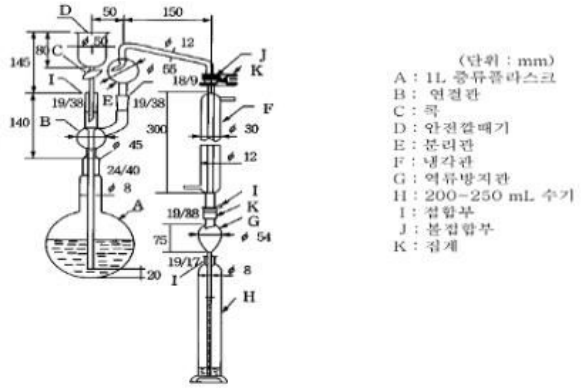


그림 1. 총 질소 증류장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 과산화수소수 (hydrogen peroxide, H_2O_2, 분자량 : 34.01)

4.1.2 데발다 합금 분말

구리 (Cu), 알루미늄 (Al), 아연(Zn) 분말을 부피 비로 각각 50 %, 45 %, 5 %가 되도록 조제한다.

4.1.3 수산화나트륨용액(50 %)

수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 500 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.4 수산화나트륨용액(30 %)

수산화나트륨 300 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.5 아황산나트륨 용액(잔류염소제거용)

아황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_3, 분자량 : 126.04) 0.9 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.6 총질소 시험용 분해촉진제

황산구리·5수화물 (cupric sulfate pentahydrate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 249.61)과 황산칼륨 (potassium sulfate, K_2SO_4, 분자량 : 174.26)을 1 : 4의 비율로 혼합하여 제조한다.

4.1.7 황산용액(0.5 M)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 비중 : 1.84, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 %이상) 30 mL 정제수 1 L 중에 천천히 넣어 섞은 후 식힌 다음 사용한다.

4.1.8 황산용액(0.025 M)

황산용액(0.5 M) 50 mL를 정제수 980 mL와 식히면서 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

100 ℃에서 건조한 무수염화암모늄 (anhydrous NH_4Cl, anhydrous ammonium chloride, 분자량 : 53.49) 0.3819 g을 정제수에 녹인 후, 1 L로 희석한다.

4.2.2 표준용액(5 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 25 mL를 정확히 취한 후, 정제수를 넣어 500 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의

상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 무기질소의 환원

7.1.1.1 시료 적당량(0.7 mg N ~ 10 mg N 함유)을 취하여 1 L 증류플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 350 mL 로 한다.

7.1.1.2 끓임쪽 수개, 데발다합금 분말 3 g과 수산화나트륨용액(30 %) 10 mL를 넣은 후 증류장치를 조립하고 냉각관의 끝을 미리 황산용액(0.025 M) 50 mL를 넣어 둔 200 mL 부피실린더 수집기에 연결하여 5 mL/min ~ 7 mL/min의 유출속도로 증류한다.

7.1.1.3 수집기의 유출액량이 약 180 mL가 되면 증류를 끝내고 냉각관의 안쪽을 소량의 정제수로 수회 씻어서 수집기에 합하여 정제수를 넣어 표선을 채운다.(A액)

7.1.2 유기질소의 분해

7.1.2.1 앞선 7.1.1과정에서 증류하고 남은 증류플라스크의 내용물과 증류플라스크를 정제수로 씻은 용액 전량을 조심하여 적당한 부피의 킬달플라스크에 옮기고 총질소 시험용 분해촉진제 2 g을 넣고 플라스크의 목 부분에 남아있는 잔류물을 소량의 정제수로 씻은 후 플라스크의 내벽을 따라 진한 황산 5 mL ~ 10 mL를 넣는다.

7.1.2.2 여기에 과산화수소수 1 mL를 주의하여 넣고 석면 망 위에서 가열하여 흰 연기가 발생하여 내용물이 투명해질 때까지 분해를 계속한다.

7.1.2.3 분해 시료를 냉각한 다음 정제수 약 100 mL를 넣어 석출된 결정성 물질을 가열 용해하여 분해한 다음 이 용액을 1 L 증류플라스크에 옮기고 소량의 정제수로 킬달플라스크를 수회 씻어서 합한다.

7.1.2.4 여기에 정제수를 넣어 액량을 약 350 mL로 하고 증류장치를 조립하여 냉각관의 끝을 미리 황산용액(0.025 M) 50 mL를 넣어둔 200 mL 부피실린더 수집기에 연결한다.

7.1.2.5 증류플라스크의 상부로부터 수산화나트륨용액(50 %) 40 mL를 넣고 증류플라스크를 가열하여 5 mL/min ~ 7 mL/min의 유출속도로 증류한다.

7.1.2.6 수집기의 유출액량이 약 180 mL가 되면 증류를 중지하고 냉각관을 증류플라스크와 분리하여 냉각관의 내부를 소량의 증류수로 씻어서 수집기에 합하고 정제수를 넣어 200 mL로 한다(B액).

7.2 분석방법

7.2.1 7.1.1과 7.1.2에서 얻어진 A, B액의 일부 또는 전량을 취하여 수질오염공정시험기준의 암모니아성 질소 시험방법(ES 04355.1b 또는 ES 04355.3b)에 따라 시험하고, 따로 시료와 같은 양의 정제수를 취하여 1 L 증류플라스크에 넣고 시료의 전처리와 같은 조작을 하여 바탕시험용액으로 한다.

7.3 검정곡선 작성

ES 04355.1b 암모니아성 질소-자외선/가시선 분광법의 7.3에 따른다.

8.0 결과보고

ES 04355.1b 또는 ES 04355.3b의 농도계산에 따라 바탕시험용액을 대조액으로 하여 각각 A, B액 중의 암모니아성 질소의 양을 구한 후, 두 값을 합하여 시료의 총 질소 농도 (mg/L)로 한다.

9.0 참고자료

9.1 KS I 3217, 공장폐수시험방법 41.1항 "총합법", 한국표준협회, (2008).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-N, "Nitrogen", (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.02 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04363.4b

총질소-연속흐름법

2014

(Total Nitrogen-Continuous Flow Analysis)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 시료 중 모든 질소화합물을 산화분해하여 질산성질소 (NO_3^-) 형태로 변화시킨 다음 카드뮴-구리환원 칼럼을 통과시켜 아질산성질소의 양을 550 nm 또는 기기에서 정해진 파장에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 이 시험기준의 정량한계는 0.06 mg/L이다,

1.2.2 검출방식을 자외선 흡광도법으로 분석할 경우 자외부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온이나 크롬을 함유하지 않는 시료에 적용된다.

1.3 간섭물질

1.3.1 산업폐수 등 매우 혼탁한 시료나 오염이 많이 된 하천, 호소수를 사용할 경우 초음파 균질화기를 사용하여 분석 라인의 오염 또는 막힘을 예방할 수 있다.

1.3.2 고농도로 오염된 시료의 사용으로 분석 라인의 오염이 발생할 수 있으므로 시료를 분석범위 내로 희석하여 사용하여야 한다.

1.3.3 카드뮴-구리 환원법을 사용할 경우 착색된 시료는 흡광도에 영향을 주어 분석결과에 영향을 미칠 수 있으며, 시료의 pH가 5 ~ 9의 범위를 초과하면 발색에 영향을 받으므로 염산용액(2 %) 또는 수산화나트륨용액(2 %)으로 pH를 조절하여야 한다.

2.0 용어정의

2.1 바탕선 들뜸 보정 시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 검정곡선 작성에 사용된 표준 용액 중 하나를 선택하여 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7개~ 10개 당 한번 씩 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석 하는 분석기다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하여 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염을 방지하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하는 분석기다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다. 공기방울 미 주입에 따라 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염의 우려가 있으나 분석시간이 빠르고 기계장치가 단순해지는 장점이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자동분석기 (autoanalyzer)

3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

시료를 설치할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 주입 장치 (sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 재질 (타이곤 또는 테플론 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

3.1.3 총 질소 분석용 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보 되어야 한다. 그림 1과 같이 구성할 수 있다.

3.1.4 초음파균질화기 (ultrasonic homogenizer)

고체 물질이 많은 시료 중의 고체 물질을 파쇄하거나 섞어주는 기능을 할 수 있는 장치로서 각 분석기기에서 제시되는 규격의 것을 사용한다.

3.1.5 전자동 고압멸균기 (autoclave) 또는 자외선 분해기 (UV digester)

시료분해장치는 자동분석기와 직접 연결되어 연속적인 시료의 처리가 가능한 것을 사용한다.

3.2 검출기 및 기록계

3.2.1 검출기

10 mm ~ 50 mm 흐름 셀 (flow cell)과 기기에서 정해진 흡광도를 측정할 수 있는 흡광광도계를 사용한다. 단, 자동분석기에서 요구되는 규격이 상기한 규격과 상이할 경우 자동분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.2.2 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 자동분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

미리 105 ℃ ~ 110 ℃에서 4시간 건조한 질산칼륨 (potassium nitrate, KNO_3, 분자량 : 101.10, 표준시약) 0.7218 g을 정밀히 달아 정제수에 녹여 정확히 100 mL로 한다.

4.2.2 표준용액(10 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 10 mL를 취하고 정제수를 가하여 정확히 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.995 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료가 탁한 경우, 시료 중의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 초음파 균질화기 (ultrasonic homogenizer)를 사용하여 시료를 균일화 시킨다.

7.2 분석방법

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다.

7.2.2 가열 및 냉각 장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

7.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.4 시료 및 시약 공급라인에 정제수를 연결하여 자동분석기에 정제수를 흘리면

서 정제수가 각 공급라인에 정성적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30분간 바탕 선을 안정화 시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 자동분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕 선을 안정화 시킨다.

7.2.6 바탕선 측정시료, 페놀 표준 용액, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 자동분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 20분 간 세척 한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내의 정제수를 제거한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 희석 용액에 표준용액(10 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취하여 넣고 표선을 맞추어 100 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준 용액을 7.2의 시험방법에 따라 자동분석기로 분석한다.

7.3.3 각 표준 용액의 피크의 높이를 측정하고 각각 표준 용액 농도와의 관계 선을 작성한다.
[주 1] 검정곡선은 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크높이에 대한 시료의 높이를 비교하여 계산한다.

$$\text{총 질소 } (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 피크높이
b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

[주 2] 시료의 농도는 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산 할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4120 A, "Segmented Continuous Flow Analysis", (2005).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4130 A, "Inorganic Nonmetals by Flow Injection Analysis", (2005).

9.3 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4130 B, "Quality Assurance/Quality Control", (2005).

9.4 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-N, "Nitrogen", (2005).

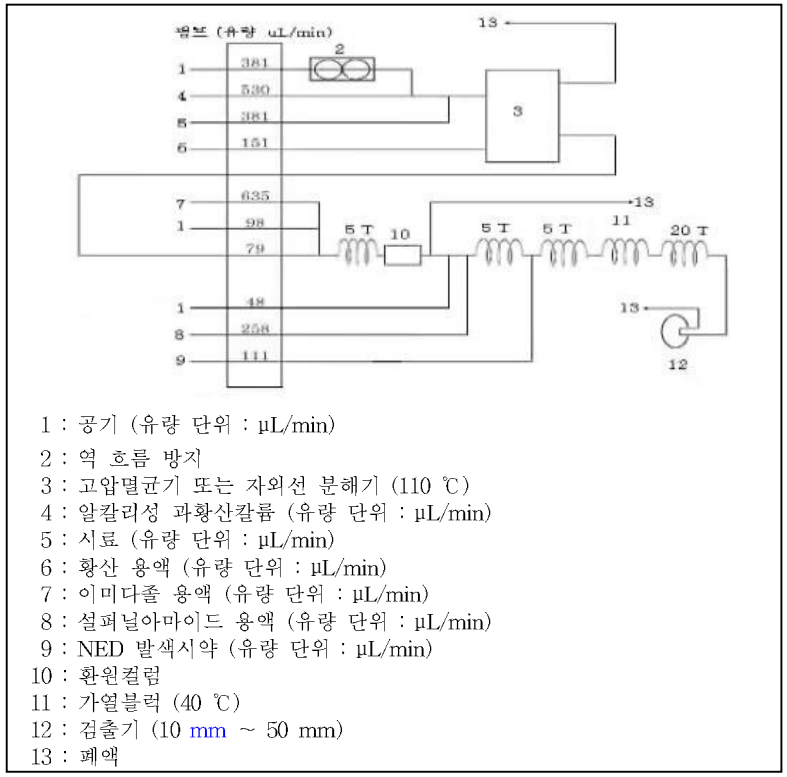
9.5 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-N B, "Nitrogen", (2005).

9.6 US EPA Method 353.2, "Nitrogen, Nitrate-Nitrite (Colorimetric, Automated, Cadmum Reduction)", EPA, (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.06 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.995 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %



1 : 공기 (유량 단위 : μL/min)
2 : 역 흐름 방지
3 : 고압멸균기 또는 자외선 분해기 (110 ℃)
4 : 알칼리성 과황산칼륨 (유량 단위 : μL/min)
5 : 시료 (유량 단위 : μL/min)
6 : 황산 용액 (유량 단위 : μL/min)
7 : 이미다졸 용액 (유량 단위 : μL/min)
8 : 설퍼닐아마이드 용액 (유량 단위 : μL/min)
9 : NED 발색시약 (유량 단위 : μL/min)
10 : 환원컬럼
11 : 가열블럭 (40 ℃)
12 : 검출기 (10 mm ~ 50 mm)
13 : 폐액

그림 1. 총 질소 분석장치의 구성도(예)

퍼클로레이트

2011

(Perchlorate)

1.0 일반적 성질

퍼클로레이트는 자연계에서 일반적으로 암모늄, 칼륨, 나트륨염의 형태로 존재하지만, 대부분은 공업용으로 사용하기 위해 인공적으로 제조된다. 퍼클로레이트는 물에 대한 용해성이 매우 크고 수중에서 매우 안정하며, 인체에 흡수될 경우 갑상선의 요오드 흡수를 방해할 수 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

퍼클로레이트	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
액체크로마토그래프-질량분석법	0.002 mg/L	± 25 % 이내
이온크로마토그래피	0.002 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04364.1c

퍼클로레이트 -액체크로마토그래피-질량분석법 (Perchlorate-Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)

2015

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 있는 퍼클로레이트를 측정하기 위한 것으로, 방사성 동위원소로 표지된 내부표준물질을 시료에 넣은 다음 액체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.002 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중의 입자상 물질은 컬럼에 악영향을 미치므로 시료를 여과한다.

1.3.2 시료에 유기탄소나 용존염이 고농도로 존재할 경우, 크로마토그램의 바탕선이나 간섭피크가 높아질 수 있다. 필요한 경우 이온제거용으로 제작된 제거관이나 기타 적절한 방법을 사용하여 방해이온을 제거한다.

1.3.3 ^{34}S 동위원소를 포함한 황산이온으로부터 생성되는 $H^{34}SO_4^-$ (m/z 99)가 SIM 모드에서 퍼클로레이트 (99 m/z) 측정에 방해가 될 수 있으므로 과량의 방해이온이 존재하는 시료의 경우, 101 (m/z)을 정량이온으로 하여 측정하도록 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 액체크로마토그래프 (liquid chromatograph)

액체 크로마토그래프는 일반적으로 500 psi ~ 5,000 psi의 압력으로 일정하게 이동상을 흘려주어, 고정상인 입자들로 채워져 있는 관을 통하여 물질을 분리한 후 검출기를 사용하여 측정하는 기기이다. 일반적으로 머무름 시간과 피크 면적에 의해 정성 및 정량하며, 중요한 기본 구성으로 펌프, 시료 주입기, 컬럼 및 검출기로 되어있다(그림 1).

3.1.1 분석용 컬럼 (analytical column) 및 보호 컬럼 (guard column)

분석용 컬럼은 전용 음이온 분리 컬럼 또는 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼 (ODS계통)을 사용하고, 길이 10 cm ~ 30 cm, 내경 4.6 mm, 충전제 크기 5 μm, 분석용 컬럼과 보호 컬럼이 사용된다. 보호 컬럼은 길이가 5 cm ~ 10 cm 정도로 분석용 컬럼의 수명을 연장시키고, 분석용 컬럼과 같은 종류의 충전제를 사용하며 분석용 컬럼앞에 설치한다.

3.1.2 액송 펌프

일정한 유속과 압력으로 용매를 밀어주는 장치로서 왕복식 펌프, 주사기형 또는 치환형펌프, 가압식 펌프가 있다. 펌프 내부는 용매와의 화학적인 상호 반응이 없어야 하고, 최소한 5,000 psi의 고압이 가능하며, 0.1 mL/분 ~ 10 mL/분 정도의 유속 조절이 가능해야 한다.

3.1.3 이동상

기기제조사와 분석 조건에 따라 적절히 제조한다.(예) 200 mM 메틸아민용액, 0.5

% 아세트산, 20 % 아세토니트릴 수용액

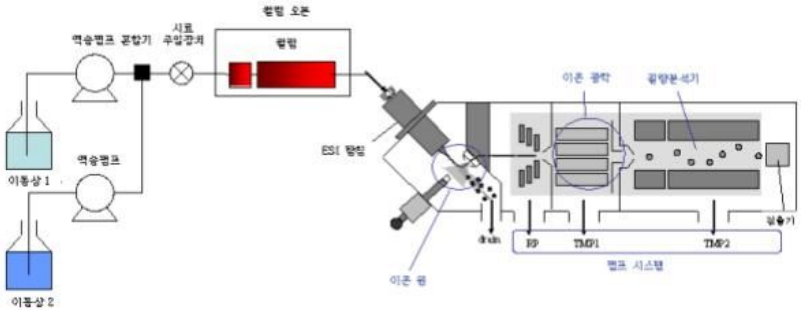


그림 1. 액체크로마토그래프-질량분석기 구성도

3.1.4 시료주입장치

미량주사기 또는 자동주입장치로 시료 5 mL(장치에 따라 부피를 달리할 수 있다)를 정확히 취한 후, 액체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

3.2 질량분석기

액체 크로마토그래프로부터 용리된 이온성 시료를 대기압하에서 고전압으로 증발시켜 모세관에 도입하고 앞쪽부터 다량의 전하를 분무시킨다. 이온화 후 분배가 일어나며, 이 분리된 시료를 이온화 시켜서 질량분석관을 통하여 이온을 질량대 전하비(m/z)에 따라서 물질을 정성, 정량한다.

3.2.1 질량분석기의 구성

3.2.1.1 이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용하며 분무전압 (spray voltage)은 -4.5 kV, 네블라이징 기체 유량 (nebulizing gas flow)은 1.5 L/min, 건조 기압 (drying gas pressure)은 0.1 MPa로 한다. 그리고 탈용매관 (desolvention line) 온도는 250 ℃, 블록 히터 온도는 200 ℃로 한다.

3.2.1.2 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.1.3 선택하는 이온들은 표2의 이온을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메틸아민용액(200 mM)

메틸아민 (methylamine, CH_3NH_2, 분자량 : 31.06, 40 %) 20 mL를 1,000 mL 부피플라스크에 넣은 후, 정제수를 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 48시간 안정하다.

4.1.2 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 중탄산나트륨

중탄산나트륨 (sodium bicarbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.00)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

고순도의 퍼클로레이트염 (sodium perchlorate anhydrous, $NaClO_4$, 분자량 : 122.44) 0.123 g을 취하여 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 실온에 보관하고, 12개

월 이내에 사용한다.

4.2.1.1 표준용액

표준용액을 단계적으로 정제수로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 1.0 mg/L 이하의 농도로 희석된 표준용액은 냉장 보관하고, 3개월 이내에 사용한다.

4.2.2 내부표준원액(1,000 mg/L)

내부표준물질은 퍼클로레이트염 ($NaCl^{18}O_4$, 분자량 : 130.4, 순도 98 %이상, ^{18}O 함량 90 % 이상) 0.0123 g을 취하여 정제수에 녹여 10 mL로 한다. 이 용액은 실온에 보관하고, 12개월 이내에 사용한다. ^{18}O의 함량이 시약(제조사)에 따라 다를 수 있으며, 내부표준용액을 통해 시료에 추가되는 퍼클로레이트 ($Cl^{16}O_4^-$)가 정량한계의 1/3을 넘지 않도록 주의한다.

4.2.2.1 내부표준용액

내부표준원액을 단계적으로 정제수로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 1.0 mg/L 이하의 농도로 희석된 표준용액은 냉장 보관하고, 3개월 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 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 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 분석 절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성한다.

6.3.2 감응계수는 검정곡선 작성을 위한 표준용액의 농도 (C)에 대한 기기의 반응을 측정한 결과 (R, response)에 따라 다음 식과 같이 구한다.

6.3.3 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하 이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도와 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 인증표준물질 또는 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값의 상대백분율로 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이

내이어야 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 경우 에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다..

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

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료는 공경이 0.45 μm 이하인 여지를 사용하여 여과하고, 고농도의 바탕물질(background interference)이 들어 있는 경우 분석의 방해를 받을 수 있으며, 방해이온들을 제거를 위하여 적절한 카트리지를 사용한다. 방해이온 제거 처리를 할 때는 그 전에 내부표준용액을 넣는다.

7.2 분석방법

7.2.1 주사기 또는 자동주입장치로 시료 0.9 mL를 정확히 취한 후 바이알에 옮기고, 내부표준용액(0.1 mg/L)을 정확히 0.1 mL 취하여 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.2.2 시료를 액체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.3 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적과 내부표준물질의 피크면적을 측정하고 피크면적 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.2.4 시료의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 측정한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 5 mL 부피플라스크에 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL, 0.01 mL ~ 0.25 mL를 단계적으로 취하여 넣고, 정제수로 표선까지 채운다. 분석자의 편의를 위하여 더 큰 부피플라스크를 사용할 수 있다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액도 7.2 분석방법에 따른다.

7.3.2 퍼클로레이트의 농도를 취하여 가로축 (x 축)에 퍼클로레이트의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

피크면적 비 (A_x/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도를 구할 수 있다.

$$퍼클로레이트\ (mg/L) = (y-b)/a \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 피크면적 비

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 US EPA Methods 331.0, "Determination of Perchlorate in Drinking Water by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry (LC/ESI/MS)", (2005)

9.2 US EPA Methods 6850, "Perchlorate in Water, Soils and Solid Wastes

Using High Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization/Mass Spectrometry",(2007)

9.3 국립환경과학원, 수질오염공정시험 제정에 관한 연구-특정수질오염물질을 중심으로, (2009.3)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.002 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 퍼클로레이트의 질량스펙트럼 이온

물 질 명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
퍼클로레이트 ($^{35}ClO_4^-$)	99	99	83
퍼클로레이트 ($^{37}ClO_4^-$)	101	101	85
퍼클로레이트염 ($^{35}Cl^{18}O_4^-$)	107	107	89

표 3. 액체크로마토그래프-질량분석법의 표준물질과 머무름 시간(예)

성 분 명	머무름 시간 (분)
퍼클로레이트 ($^{35}ClO_4^-$)	10.7
퍼클로레이트 ($^{37}ClO_4^-$)	10.7
퍼클로레이트염 ($^{35}Cl^{18}O_4^-$)	10.8

표 4. 액체크로마토그래프-질량분석법 분석조건(예)

항 목	조 건
컬럼	음이온 분리 칼럼 또는 비극성 흡착제가 코팅된 역상 칼럼 (3.0 x 150 mm, 3 μm)
보호 컬럼	C_{18} (2.0 x 50 mm, 3 μm)
이동상(유속)	200 mM 메틸아민 용액 (0.35 mL/분)
컬럼 온도	30.0 ℃
MS 조건	이온화 방식 : ESI (electrospray ionization)(-) 검출기 : 선택이온 검출법

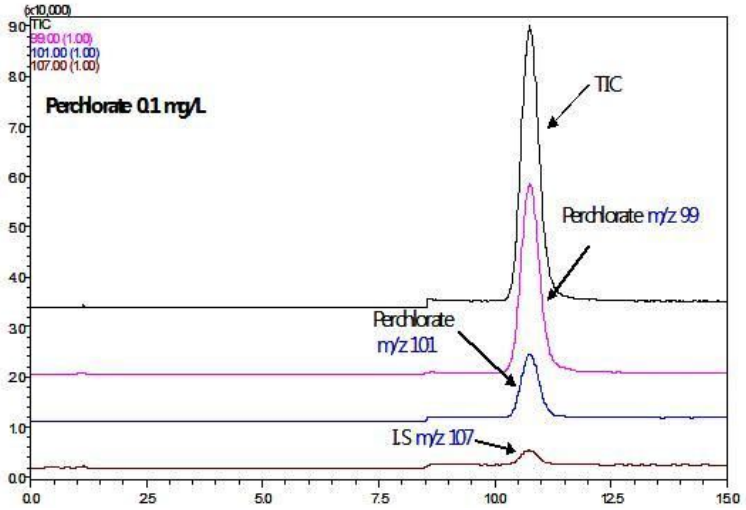


그림 2. 퍼클로레이트 표준물질의 LC-MS 크로마토그램

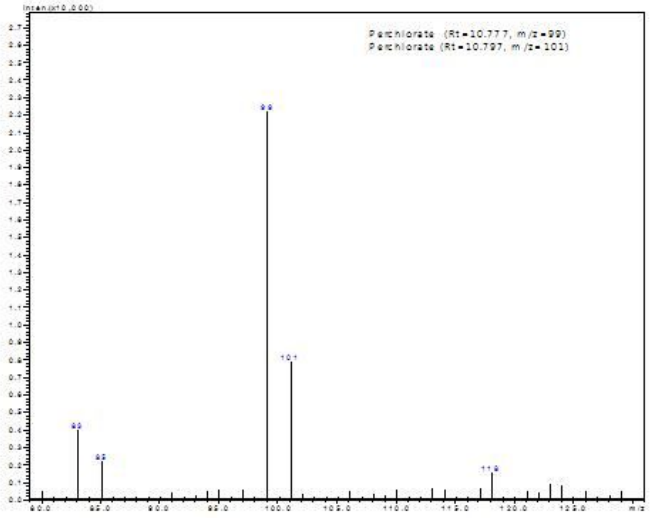


그림 3. 퍼클로레이트의 질량스펙트럼

퍼클로레이트 -이온크로마토그래피 (Perchlorate-Ion Chromatography)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 퍼클로레이트를 측정하기 위한 것으로, 이온 교환 컬럼에 전개시켜 분리된 퍼클로레이트 이온의 전기전도도를 측정하여 정량한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 그리고 간섭 물질의 영향을 제거할 수 있는 폐수 등에 적용 할 수 있으며, 정량한계는 0.002 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중의 입자상 물질은 컬럼에 악영향을 미치므로 시료를 여과한다.

1.3.2 특정이온이 고농도로 존재할 경우 퍼클로레이트 이온의 정량분석을 방해할 수 있다. 염소이온, 황산이온, 탄산이온을 각 800 mg/L씩 첨가했을 때(전기전도도 약 6 mS/cm) 퍼클로레이트(0.025 mg/L 표준용액)의 회수율이 80 %로 보고되었으며 음이온이 이보다 높을 때는 회수율이 더욱 저하되므로, 시료를 희석하거나 고체 카트리지나 이에 상당한 방법을 이용하여 간섭물질을 제거한 다음 시험한다. 제거 방법은 기기 사용설명서를 참조한다.

1.3.3 퍼클로레이트 이온과 유사한 시간대에 검출되어 중첩될 우려가 있는 이온이 시료에 들어있는 경우, 컬럼의 용량이 크거나 분리능이 최대한 향상된 컬럼 또는

이종의 컬럼 등을 사용한다.

1.3.4 바탕 시료에 기타 이온이 고농도로 존재할 경우 과량의 이온이 컬럼에 잔존할 수 있으며, 이 영향으로 퍼클로레이트의 농도를 감소시키거나 머무름 시간을 변화 시킬 수 있다. 자동 간섭물질 제거(카트리지), 농축 기술(농축 컬럼) 등을 통하여 간섭 영향을 제거해야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 이온 크로마토그래프 (IC, ion chromatograph)

이온크로마토그래프의 구성은 용리액조, 시료주입부, 액송펌프, 분리 컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 분석감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 제거장치(써프레서)를 부착한 것도 있다.

3.1.1 액송 펌프

액송 펌프는 맥류가 극히 작고 일정한 유량으로 액송할 수 있어야 하며 일반적으로 비금속성이고, 부식되지 않으며 맥류가 적은 펌프를 사용한다. 펌프는 2,000 psi 이상의 압력에서 사용될 수 있어야 하며, 작동 중 맥동 (脈動)이 일어나서는 안 된다.

3.1.2 시료 주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 샘플 루프가 많이 이용되며, 시료주입량은 보통 0.05 mL ~ 1 mL이다. 주사기나 자동주입장치가 사용된다.

3.1.3 분리 컬럼

유리, 불소 수지, 에폭시 수지 등으로 만든 관에 이온교환체를 충전시킨 것을 사용한다.

3.1.4 제거장치 (suppressor)

분석목적에 적절한 제거장치를 사용하는 경우도 있다. 제거장치는 컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 분석하기 위한 장치이다. 고용량의 양이온 교환수지를 충전시킨 컬럼형과 양이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.5 검출기 및 기록계

전기전도도 검출기, 전기화학 검출기, 광학적 검출기 등이 있으며 분석에 적절한 검출기를 선택한다. 본시험에서는 전기전도도 검출기를 사용한다. 기록계는 컴퓨터, 적분기, 기록기 등으로 데이터 처리장치를 사용하여 크로마토그램을 기록한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 용리액

용리액의 조성은 용리순서 및 머무름 시간에 영향을 끼치고 이온교환체의 종류에 따라 상이하다. 일반적으로 염의 종류, 농도 및 pH 등을 변화시켜 조제하는데 용리액의 조성 및 농도는 기기제조 회사 및 컬럼의 종류 등에 따라 달라질 수 있으므로 사용기기에 대한 설명서를 참조한다.

4.1.2 제거장치 (suppressor) 재생용액

제거장치 (suppressor)를 사용하는 경우 제거장치의 종류에 따라 제거장치 재생용액이 필요한 경우에는 사전에 준비해 둔다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

고순도의 퍼클로레이트염 (sodium perchlorate, anhydrous, $NaClO_4$, 분자량 : 122.44) 0.123 g을 취하여 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 실온에 보관하고, 12개월 이내에 사용한다.

4.2.1.1 표준용액

표준용액을 단계적으로 정제수로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 1.0 mg/L 이하의 농도로 희석된 표준용액은 냉장 보관하고, 3개월 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 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 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하 이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도와 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 인증표준물질 또는 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증된 농도 또는 제조한 농도에 대한 측정평균값의 상대 백분율 (%)로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 %이다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이내 들어야 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 경우 에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군만다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료는 공경이 0.45 μm 이하인 여지를 사용하여 여과하고, 고농도의 바탕물질(background interference)이 들어 있는 경우 분석의 방해를 받을 수 있으며, 방해이온들을 제거를 위하여 적절한 카트리지를 사용한다.

7.2 분석방법

7.2.1 이온 크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속은 시스템에 적절한 0.25 mL/min ~ 2.0 mL/min 으로 고정시킨 다음 용리액 및 기기 기종에 따라 제거장치 재생 액을 흘려보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 안정될 때까지 기다린다.

7.2.2 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리 액의 전도도 및 기록계의 기준선이 안정화되면 시료를 이온 크로마토그래프에 주입하여 퍼클로레이트의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크로부터 피크 면적을 구한다.

7.2.3 시료의 피크면적이 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 측정한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 5 mL 부피플라스크에 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL, 0.01 mL ~ 0.2 mL를 단계적으로 취하여 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액도 7.2 분석방법에 따른다.

7.3.2 퍼클로레이트의 농도를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 퍼클로레이트의 피크 면적 (A_x)을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

퍼클로레이트 피크의 면적 (A_x)을 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도를 구할 수 있다.

$$퍼클로레이트\ (mg/L) = (y-b)/a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 피크 면적

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 US EPA Methods 314.0, "Determination of Perchlorate in Drinking Water by Ion Chromatography", (1999)

9.2 EPA Method 314.1, "Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Inline Column Concentration/Matrix Elimination Ion Chromatography With Suppressed Conductivity Detection", (2005)

9.3 US EPA Methods 314.2, "Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Two-Dimensional Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection", (2008)

9.4 국립환경과학원, 수질오염공정시험 제정에 관한 연구 -특정수질오염물질을 중심으로, (2009.3)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.002 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 이온크로마토그래프 분석조건(예)

(예시 1)

항목	조건
분석기기	ProfIC 850 MCS 858 Professional sample processor (with Ultrafiltration)
분석용 컬럼	Metrosep Dual 4-100 (Metrohm, 4.6 x 100 mm)
보호 컬럼	Metrosep Dual 4 precolumn (Metrohm 4.6 x 5mm)
이동상	12 mM p-cyanophenol + 5.0 mM LiOH
제거장치(suppressor) 재생용액	100 mM 질산 / DI
유속	1.2 mL/min
주입 양	1 mL
컬럼온도	35.0 ℃

(예시 2)

항목	조건
컬럼	IonPac AS16 Column (2×250 mm), IonPac AG16 Column (2×50 mm)
용리액	50 mM 수산화 칼륨
유속	0.35 mL/min
농축부피	0.3 mL
검출기	suppressed conductivity detector
제거장치(suppressor) 모드	external water mode

(예시 3)

항목	조건
<1차원>	
컬럼	IonPac AS20 Column (4×250 mm), IonPac AG20 Column (4×50 mm)
용리액	30 mM ~ 60 mM Potassium hydroxide
용리액 원 (eluent source)	ICS-3000 EG
유속	1.0 mL/min
시료주입장치 루프 (loop) 용량	2 mL
검출기	suppressed conductivity detector
제거장치 (suppressor) 모드	external water mode
<2차원>	
컬럼	IonPac AS16 Column (2×250 mm), IonPac AG16 Column (2×50 mm)
용리액	65 mM 수산화 칼륨
용리액 원 (eluent source)	ICS-3000 EG
유속	0.25 mL/min
농축기(concentrator)	TAC-ULP1, 5×23 mm
농축부피	3.500 mL
검출기	suppressed conductivity detector
제거장치(suppressor) 모드	external water mode

페놀류
(Phenols)

2014

1.0 일반적 성질

페놀은 크레졸을 원료로 사용하는 화학공장, 석탄가스 공장이나 아스팔트 포장도로에 흐르는 빗물로부터도 유입될 수 있다. 또한 정수과정에서 페놀을 함유한 하천수를 염소처리할 경우 염소이온과 반응하여 염화페놀이 생성되는데, 이 물질은 페놀보다 독성이 크고 역한 냄새가 나기 때문에 상수도의 수질을 악화시켜 인간에게 직접적인 영향을 줄 수 있다. 페놀은 인체에 흡수될 경우, 소화기계 점막의 염증이나 목통, 구토 등의 증상이 나타난다.

2.0 적용 가능한 시험방법

페놀 및 그 화합물	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
자외선/가시선 분광법	추출법 : 0.005 mg/L 직접법 : 0.05 mg/L	± 25 % 이내
연속흐름법	0.007 mg/L	± 25 % 이내

페놀류-자외선/가시선 분광법
(Phenols-UV/Visible Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 페놀류를 측정하기 위하여 증류한 시료에 염화암모늄-암모니아 완충용액을 넣어 pH 10으로 조절한 다음 4-아미노안티피린과 헥사시안화철(Ⅱ)산칼륨을 넣어 생성된 붉은색의 안티피린계 색소의 흡광도를 측정하는 방법으로 수용액에서는 510 nm, 클로로폼 용액에서는 460 nm에서 측정한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 클로로폼 추출법일 때 0.005 mg/L, 직접측정법일 때 0.05 mg/L 이다.
[주 1] 이 시험기준으로는 시료 중의 페놀을 종류별로 구분하여 정량할 수는 없다.

1.3 간섭물질

1.3.1 황 화합물의 간섭을 받을 수 있는데 이는 인산 (H_3PO_4)을 사용하여 pH 4로 산성화하여 교반하면 황화수소 (H_2S)나 이산화황 (SO_2)으로 제거할 수 있다. 황산구리 ($CuSO_4$)를 첨가하여 제거할 수도 있다.

1.3.2 오일과 타르 성분은 수산화나트륨을 사용하여 시료의 pH를 12 ~ 12.5로 조절한 후 클로로폼(50 mL)으로 용매 추출하여 제거할 수 있다. 시료 중에 남아있는 클로로폼은 항온 물중탕으로 가열시켜 제거한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 그람 냉각기

그람 냉각기 (graham condenser)란 냉각기의 일종으로 주로 기화된 시료의 냉각 및 액화에 사용된다. 냉각기의 내부에는 나선형으로 된 시료이송 관이 위치하고 있으며, 냉각수는 시료 이송관의 외부로 흐른다.

3.2 증류장치

그람 냉각기 (graham condenser)가 부착된 1 L 부피의 유리재질의 증류장치를 사용한다. 다음 그림 1과 같이 할 수 있다.

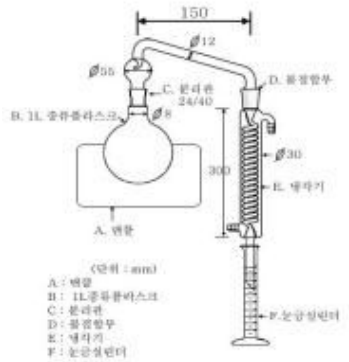


그림 1. 증류장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메틸오렌지용액(0.1 %)

메틸오렌지 (methyl orange, $C_{14}H_{14}N_2NaO_3S$, 분자량 : 327.0) 0.1 g을 열수 100 mL에 녹인다. 냉각 후 사용한다.

4.1.2 브롬산칼륨-브롬화칼륨 용액(0.1 M)

브롬산칼륨 (potassium bromate, $KBrO_3$, 분자량: 167.00) 2.784 g과 브롬화칼륨 (potassium bromide, 분자량: KBr, 119.0) 10 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 4-아미노안티피린용액(2 %)

4-아미노안티피린 (4-aminoantipyrine, $C_{11}H_{13}N_3O$, 분자량 : 203.24) 2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 사용할 때 조제한다.

4.1.4 인산(1 + 9)

진한인산 (phosphoric acid, H_3PO_4, 분자량 : 98.0 함량 : 85 %) 10 mL를 정제수에 넣어 100 mL로 한다.

4.1.5 염화암모늄-암모니아 완충 용액(pH 10)

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 분자량 : 53.49) 67.6 g을 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35) 570 mL에 녹인 다음 정제수를 넣어 1 L로 한다. 유리 마개 병에 넣어 냉소에 보관한다.

4.1.6 요오드산칼륨 표준용액(0.025 N) (표정용)

요오드산칼륨 (potassium iodate, KIO_3, 분자량 : 214.00)를 120 ℃ ~ 140 ℃로 2시간 건조하고 냉각한 다음 0.8917 g을 정확히 취하여 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.7 전분용액(1 %)

가용성 전분 (soluble starch) 1 g을 정제수 100 mL에 넣은 다음 약하게 가열하여 녹인 다음 방치하여 이 용액의 상층액만을 사용한다. 이 용액은 필요시 제조하여 사용한다.

4.1.8 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38)

4.1.9 티오황산나트륨용액(0.025 N)

티오황산나트륨 (sodium thio sulfate pentahydrate, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 248.17) 6.204g을 정확히 취하여 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.10 황산구리용액(10 %)

황산구리·5수화물 (cupric sulfate pentahydrate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 250.00) 100 g을 정제수 녹여 1 L로 한다.

4.1.11 무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)

4.1.12 황산암모늄철용액(0.11 %)

진한 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 1 mL가 포함된 정제수 500 mL에 황산암모늄철 (ferrous ammonium sulfate, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, 분자량 : 284.00) 1.1 g을 녹인 다음 정제수를 가해 1 L로 한다.

4.1.13 헥사시안화철(Ⅲ)산칼륨 용액(9 %)

헥사시안화철(Ⅲ)산칼륨 (potassium ferricyanide, $K_3Fe(CN)_6$, 분자량 : 329.24) 약 9 g을 소량의 정제수를 사용하여 표면을 씻고 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 필요하면 여과하고 24시간 안에 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/ L)

페놀 (phenol, C_6H_5OH, 분자량 : 94.11) 1 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 하고 냉암소에서 보관한다. 표정 절차에 따라 표정하여 정확한 농도를 구한다.

4.2.1.1 표정

절차는 500 mL 삼각 플라스크에 정제수를 100 mL 넣은 다음 페놀 원액 50 mL를 첨가한다. 전분 용액을 지시약으로 하여 유리한 요오드를 티오황산나트륨용액(0.025 N)으로 적정한다. 용액의 황색이 엷어지면 전분 용액을 첨가한 다음 청색이 없어질 때까지 적정한다. 한편 정제수와 브롬산칼륨-브롬화칼륨용액 10 mL를 이용하여 바탕시험을 한다. 다음 식에 따라 페놀의 농도 (mg/L)를 산출한다. 표정은 표준용액 제조 시 마다 실시한다.

$$\textit{페놀함량 (mg/L)} = (2A-B) \times 7.835 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, A : 바탕시험에 소모된 티오황산나트륨(0.025 N)의 부피 (mL)

B : 적정에 소모된 티오황산나트륨(0.025 N)의 부피 (mL)

4.2.2 표준용액(10 mg/L)

페놀 10 mg에 대응하는 페놀 표준원액의 부피(약 10 mL)를 정확히 취하고 정제수를 넣어 1 L로 한다. 사용할 때마다 조제한다.

4.2.3 표준용액(1 mg/L)

페놀 표준용액(10 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용할 때 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법을 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 7개의 시료를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2) 표1의 정도관리목표를 만족하여야 하며 결정계수 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 표1의 정도관리목표를 만족하여야 하며 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료 250 mL를 500 mL 증류플라스크에 넣고 메틸오렌지용액 (0.1 %) 수 방울을 넣고 인산(1 + 9)을 넣어 pH를 약 4 로 조절하고 황산구리용액 2.5 mL를 넣는다.

7.1.2 증류플라스크를 증류장치의 냉각관과 연결하여 250 mL 부피실린더를 수집기로 사용한다.

7.1.3 증류를 행하고 증류액이 225 mL가 되었을 때 가열을 중지하고 증류플라스크에 정제수 25 mL를 넣어 다시 증류를 하여 전 증류액이 250 mL가 되었을 때 증류를 끝낸다.

7.1.4 증류액이 백탁할 경우, 증류조작을 반복하여 재증류 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 추출법(페놀함량 0.05 ㎎이하)

7.2.1.1 시료(또는 전처리한 시료) 100 mL를 정확히 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣고 염화암모늄-암모니아완충액(pH 10.0) 3.0 mL를 넣어 섞고 pH를 9.8 ~ 10.2로 조절한다.

7.2.1.2 4-아미노안티피린용액(2 %) 2.0 mL를 넣어 흔들어 섞고 헥사시안화철(Ⅱ)산칼륨 2.0 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 3분간 방치한다.

7.2.1.3 클로로폼 10 mL를 정확히 넣어 1분 이상 세게 흔들어 섞어 정치하고 클로로폼층에 무수황산나트롬 약 1 g을 넣어 탈수시킨다.

7.2.1.4 이 용액을 10 mm 셀에 옮겨서 시료용액으로 한다.

7.2.1.5 따로 정제수 100 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험용액으로 한다.

7.2.1.6 바탕시험용액을 대조액으로 하여 460 nm에서 시료 용액의 흡광도를 구하고 미리 작성한 검정곡선으로 페놀의 양을 구하여 농도를 계산한다.

7.2.2 직접 측정법 페놀함량(페놀농도 0.05 ㎎/L ~ 0.5 ㎎/L)

7.2.2.1 시료(또는 전처리한 시료) 100 mL를 정확히 취하여 플라스크 또는 비색관에 넣고 염화암모늄-암모니아완충액(pH 10.0) 3.0 mL를 넣어 pH 9.8~10.2로 조절한다.

7.2.2.2 4-아미노안티피린용액(2 %) 2.0 mL를 넣어 흔들어 섞고 헥사시안화철(Ⅱ)산칼륨 2.0 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 3분간 방치한다.

7.2.2.3 이 용액을 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다.

7.2.2.4 따로 정제수 100 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험용액으로 한다.

7.2.2.5 바탕시험용액을 대조액으로 하여 510 nm에서 시료 용액의 흡광도를 구하고 미리 작성한 검정곡선으로 페놀의 양을 구하여 농도를 계산한다.

[주 1] 페놀류의 농도가 5 mg/L 이상일 경우에는 시료를 적당량 취하여 물을 넣어 250 mL로 하며, 0.025 mg/L 이하인 경우에는 시료 500 mL를 취하여 1 L 증류플라스크에 넣고 황산구리 용액 5 mL를 넣어 증류하여 유출액 500 mL를 받는다. 이 유출액 전량을 1 L 분별깔때기에 넣고 추출법에 따라 시험한다. 단 이때 넣어주는 각 시약은 완충액 10 mL, 4-아미노안티피린 용액 3 mL, 헥사시안화철(Ⅱ)산칼륨 3 mL로 한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 추출법의 경우 페놀 표준용액(1 mg/L)를 0 mL, 2.5 mL ~ 50 mL를 단계적으로 취하여 250 mL 분별깔때기에 각각 넣고 약 100 mL씩으로 한다.

7.3.2 직접 측정법의 경우 페놀 표준용액(10 mg/L)를 0 mL, 5 mL ~ 50 mL를 단계적으로 취하여 정제수를 넣어 100 mL가 되게 희석한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.3 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2 분석방법에 따라 실행한다.

7.3.4 각 표준물질에 해당하는 흡광도를 측정하여 페놀의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

8.0 결과보고

시료의 농도는 표준용액의 흡광도에 대한 시료의 흡광도를 비교하여 농도를 계산한다.

$$페놀류\ (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 5530, "Phenol", (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	추출법 : 0.005 mg/L, 직접법 : 0.05 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

페놀류-연속흐름법

2014

(Phenols-Continuous Flow Analysis(CFA))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 페놀 및 그 화합물을 분석하기 위하여 증류한 시료에 염화암모늄-암모니아 완충용액을 넣어 pH 10으로 조절한 다음 4-아미노안티피린과 헥사시안화철(Ⅱ)산칼륨을 넣어 생성된 붉은색의 안티피린계 색소의 흡광도를 510 nm 또는 기기에서 정해진 파장에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.007 mg/L 이다.

[주 1] 시료 중의 페놀을 종류별로 구분하여 측정할 수는 없으며 또한 4-아미노안티피린법은 파라위치에 알킬기, 아릴기 (aryl), 니트로기, 벤조일기 (benzoyl), 니트로소기 (nitroso) 또는 알데하이드기가 치환되어 있는 페놀은 측정할 수 없다.

1.3 간섭물질

황 화합물에 의한 간섭은 시료에 인산을 첨가하여 pH 4 이하로 하고 교반 후 황산구리를 넣어서 제거한다.

2.0 용어정의

2.1 바탕선 들뜸 보정 시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 검정곡선 작성에 사용된 표준 용액 중 하나를 선택하여 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7개 ~ 10개 당 한개 이상 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기 (continuous flow analyzer)의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하여 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염을 방지하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다. 공기방울 미 주입에 따라 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염의 우려가 있으나 분석시간이 빠르고 기계장치가 단순해지는 장점이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자동분석기 (auto-analyzer)

3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

시료를 보관할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 채취를 위한 장치 (sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 재질(타이곤 또는 테플론 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보되어야 한다. 그림 1과 같이 구성할 수 있다.

3.1.4 증류장치

시료의 분해, 발색 반응 및 목적성분의 분리를 위해 증류장치를 사용한다. 이때 사용하는 증류장치의 규격은 각 자동분석기에서 요구되는 규격을 적용한다.

3.2 검출기 및 기록계

3.2.1 검출기

0 mm ~ 50 mm 흐름 셀 (flow cell)과 510 nm 또는 별도의 정해진 파장에서 흡광도를 측정할 수 있는 흡광광도계를 사용한다. 단, 자동분석기에서 요구되는 규격이 상기한 규격과 상이할 경우 자동분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.2.2 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준 용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 자동분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

정제수 800 mL에 페놀 (phenol, C_6H_5OH, 분자량 : 94.11, 99.0 % 이상) 0.1 g을 넣어 녹이고 정제수로 표선을 맞추어 정확히 1 L로 한다. 1주일간 유효하며 4 ℃에서 보관한다.

4.2.2 표준용액(1 mg/L)

표준원액 1 mL를 취하고 희석용액을 채워 정확히 100 mL로 한다. 이 용액은 매 분석시마다 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.995 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배의 같은 농도배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 모든 시료는 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4, 분자량 : 98.00)을 사용하여 pH 4 이하로 조절한 후 황산구리 (cupric sulfate, $CuSO_4$, 분자량 : 159.61)를 시료 1 L당 1 g의 비율로 첨가 한다.

7.1.2 시료가 탁한 경우, 시료 중의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 유리섬유여과지 (GF/C) 또는 공극 크기 (pore size) 0.45 ㎛의 여과지로 여과를 실시한다.

7.2 분석방법

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다.

7.2.2 가열 및 냉각 장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

7.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.4 시료 및 시약 공급라인에 정제수를 연결하여, 자동분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정성적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30분간 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화 되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 자동분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.6 바탕선 측정시료, 페놀 표준 용액, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 자동분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 20분 간 세척 한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내에 정제수를 제거한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 표준용액(1 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 각각 단계적으로 취하여 넣고 희석용액으로 표선을 맞추어 정확히 100 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준 용액을 7.2 분석방법에 따라 자동분석기로 분석한다.

7.3.3 각 표준용액의 피크의 높이를 측정하고 각각 표준 용액 농도와의 관계선을 작성한다.
[주 2] 검정곡선은 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

7.3.4 시료의 피크 높이를 측정하여 7.3.1.3에서 작성된 관계식으로부터 페놀의 농도를 계산한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크높이에 대한 시료의 피크높이를 비교하여 농도를 계산한다.

$$\text{페놀류 } (mg/L) = (y-b)/a \times I \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, y : 시료의 피크높이
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

[주 3] 시료의 농도는 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산 할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 420.2, "Phenolics", EPA, (1974).

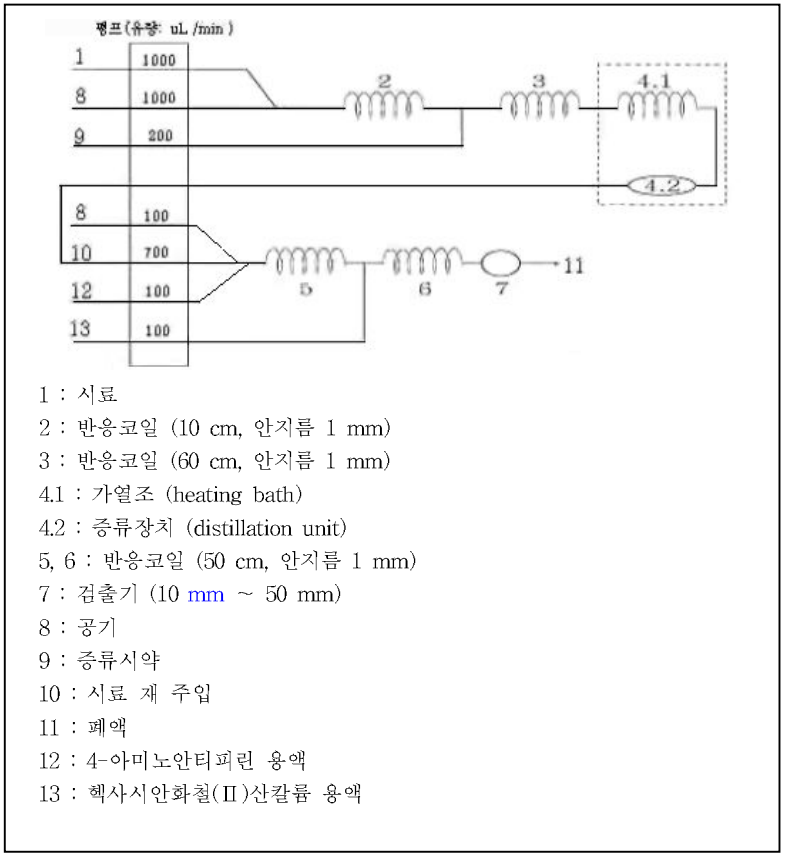
9.2 ISO 14402, "International standard, Water quality-Determination of phenol index by folw analysis(FIA and CFA)", (1999).

9.3 일본수도협회, 상수시험방법 해설편, (1993).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.007 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.995 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %



1 : 시료
2 : 반응코일 (10 cm, 안지름 1 mm)
3 : 반응코일 (60 cm, 안지름 1 mm)
4.1 : 가열조 (heating bath)
4.2 : 증류장치 (distillation unit)
5, 6 : 반응코일 (50 cm, 안지름 1 mm)
7 : 검출기 (10 mm ~ 50 mm)
8 : 공기
9 : 증류시약
10 : 시료 재 주입
11 : 폐액
12 : 4-아미노안티피린 용액
13 : 헥사시안화철(Ⅱ)산칼륨 용액

그림 1. 페놀류 분석장치의 구성도(예)

황산이온
(Sulfate)

2011

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 황산이온을 측정하는 방법이다. 황산이온은 천연적 광석 등에서 생성되기도 하나 오염물질인 유기황 화합물이 산화되거나 황산이 오염되어 생성되기도 한다. 황산이온은 사람에게 특별한 질병은 유발하지 않는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

황산이온	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
이온크로마토그래피	0.5 mg/L	± 25 % 이내

황산이온-이온크로마토그래피
(Sulfate-Ion Chromatography)

2014

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등을 이온교환 컬럼에 고압으로 전개시켜 분리되는 황산이온을 분석하는 방법이다. 물속에 존재하는 황산이온 (SO_4^{2-})의 정성 및 정량분석방법으로 ES 04350.1b 음이온류-이온크로마토그래피에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04400.0

금속류

2011

(Metals)

1.0 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 구리, 납, 망간, 비소, 수은, 아연, 바륨, 주석, 카드뮴, 크롬, 6가 크롬, 니켈, 철, 셀레늄, 안티몬 등의 금속류의 분석으로, 간섭물질, 전처리과정, 기기분석에 및 내부정도관리에 대해 자세히 기술하고 있다.

2.0 적용 가능한 시험

물속에 존재하는 금속성분을 분석하기 위해 일반적으로 시료를 적절한 방법으로 전처리를 해야 하고 그 후에 기기분석을 실시한다. 금속 별로 사용되는 기기분석 방법은 표 1과 같이 원자흡수분광광도법, 유도결합플라스마-원자발광분광법, 유도결합플라스마-질량분석법, 자외선/가시선 분광법 및 양극벗김전압전류법 등이다.

3.0 금속류 분석에서의 일반적인 주의사항

금속의 미량분석에서는 유리기구, 정제수 및 거름종이에서의 금속 오염을 방지하는 것이 중요하다. 사용하는 시약에서도 오염이 되므로 고순도 시약등급을 사용하며 특히 산처리와 농축과정 중에 오염이 될 수 있으므로 바탕실험을 통해 오염여부를 잘 평가해야 한다. 분석실험실은 일반적으로 산을 이용한 전처리 및 가열 농축과정에서 발생하는 유독기체를 배출시킬 수 있는 환기시설(후드 등)이 갖추어져 있어야 한다.

표 1. 금속류의 시험방법 및 시험방법의 분류번호

측정 금속	불꽃 원자흡수 분광광도법	자외선/ 가시선 분광법	유도결합플라스마 원자발광분광법	유도결합플라스마 질량분석법	양극벗김 전압전류법	원자형광법
4401 구리	04401.1	04401.2	04401.3	04401.4	-	-
4402 납	04402.1	04402.2	04402.3	04402.4	04402.5	-
4403 니켈	04403.1	04403.2	04403.3	04403.4	-	-
4404 망간	04404.1	04404.2	04404.3	04404.4	-	-
4405 바륨	04405.1	-	04405.2	04405.3	-	-
4406 비소	04406.1[1]	04406.2	04406.3	04406.4	04406.5	-
4407 셀레늄	04407.1	-	-	04407.2	-	-
4408 수은	04408.1[2]	04408.2	-	-	04408.3	04408.4
4409 아연	04409.1	04409.2	044409.3	04409.4	04409.5	-
4410 안티몬	-	-	04410.1	04410.2	-	-
4411 주석	04411.1	-	04411.2	04411.3	-	-
4412 철	04412.1	04412.2	04412.3	-	-	-
4413 카드뮴	04413.1	04413.2	04413.3	04413.4	-	-
4414 크롬	04414.1	04414.2	04414.3	04414.4	-	-
4415 6가 크롬	04415.1	04415.2	04415.3	-	-	-

[1] 수소화물생성-원자흡수분광광도법

[2] 냉증기-원자흡수분광광도법

수질오염공정시험기준 ES 04400.1c

금속류-불꽃 원자흡수분광광도법

2015

(Metals-Flame Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 중금속을 정량하기 위하여 시료를 2,000 K ~ 3,000 K의 불꽃 속으로 시료를 주입하였을 때 생성된 바닥상태의 중성원자가 고유 파장의 빛을 흡수하는 현상을 이용하여, 개개의 고유 파장에 대한 흡광도를 측정하여 시료 중의 원소농도를 정량하는 방법으로 분석이 가능한 원소는 구리, 납, 니켈, 망간, 비소, 셀레늄, 수은, 아연, 철, 카드뮴, 크롬, 6가 크롬, 바륨, 주석 등이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 금속의 분석시 선택파장, 불꽃연료, 정량한계는 부록의 표 2를 참조한다.

1.2.2 표2보다 낮은 정량한계를 얻을 수 있는 기기를 사용할 경우 소급성이 인정된다면 정량한계로 사용될 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 광학적 간섭

1.3.1.1 분석하고자 하는 원소의 흡수파장과 비슷한 다른 원소의 파장이 서로 겹쳐 비이상적으로 높게 측정되는 경우이다. 또는 다중원소램프 사용 시 다른 원소로부터 공명 에너지나 속빈 음극램프의 금속 불순물에 의해서도 발생한다. 이 경우 슬릿 간격을 좁힘으로서 간섭을 배제할 수 있다.

1.3.1.2 시료 중에 유기물의 농도가 높을 경우 이들에 의한 복사선 흡수가 일어나 양(+)의 오차를 유발하게 되므로 바탕선 보정 (background correction)을 실시하거나 분석 전에 유기물을 제거하여야 한다.

1.3.1.3 용존 고체 물질 농도가 높으면 빛 산란 등 비원자적 흡수현상이 발생하여 간섭이 발생할 수 있다. 바탕 값이 높아서 보정이 어려울 경우 다른 파장을 선택하여 분석한다.

1.3.2 물리적 간섭

물리적 간섭은 표준용액과 시료 또는 시료와 시료간의 물리적 성질(점도, 밀도, 표면장력 등)의 차이 또는 표준물질과 시료의 매질 (matrix) 차이에 의해 발생한다. 이러한 차이는 시료의 주입 및 분무 효율에 영향을 주어 양(+) 또는 음(-)의 오차를 유발하게 된다. 물리적 간섭은 표준용액과 시료간의 매질을 일치시키거나 표준물질첨가법을 사용하여 방지할 수 있다.

1.3.3 이온화 간섭

불꽃온도가 너무 높을 경우 중성원자에서 전자를 빼앗아 이온이 생성될 수 있으며 이 경우 음(-)의 오차가 발생하게 된다. 이러한 간섭은 시료와 표준물질에 보다 쉽게 이온화되는 물질을 과량 첨가하면 감소시킬 수 있다.

1.3.4 화학적 간섭

불꽃의 온도가 분자를 들뜬 상태로 만들기에 충분히 높지 않아서, 해당 파장을 흡수하지 못하여 발생한다. 그 예로 시료 중에 인산이온 (PO_4^{3-}) 존재 시 마그네슘과 결합하여 간섭을 일으킬 수 있다. 칼슘, 마그네슘, 바륨의 분석 시 란타늄 (La)을 첨가하여 인산의 화학적 간섭을 배제할 수 있다. 또는 간섭을 일으키는 금속을 킬레이트제 등으로 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 속빈 음극램프 (HCL, hollow cathode lamp)

원자흡수 측정에 사용하는 가장 보편적인 광원으로 네온이나 아르곤가스를 1 torr ~ 5 torr의 압력으로 채운 유리관에 텅스텐 양극과 원통형 음극을 봉입한 형태의 램프이다.

2.2 전극 없는 방전 램프 (EDL, electrodeless discharge lamp)

해당 스펙트럼을 내는 금속염과 아르곤이 들어있는 밀봉된 석영관으로, 전극 대신 라디오주파수 장이나 마이크로파 복사선에 의해 에너지가 공급되는 형태의 램프이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원자흡수분광광도계

단일 또는 이중 채널, 단일 또는 이중 빔을 채용한 분광계로 단색화 장치, 광전자증폭검출기, 190 nm ~ 800 nm 나비의 슬릿 및 기록계로 구성된다.

3.1.1 가스

불꽃생성을 위해 아세틸렌(C_2H_2)$^-$ 공기가 일반적인 원소분석에 사용되며, 아세틸렌-아산화질소(N_2O)는 바륨 등 산화물을 생성하는 원소의 분석에 사용된다. 아세틸렌은 일반등급을 사용하고, 공기는 공기압축기 또는 일반 압축공기 실린더 모두 사용 가능하다. 아산화질소 사용 시 시약등급을 사용한다.

3.1.2 램프

속빈 음극램프 또는 전극 없는 방전램프이 사용 가능하며, 단일파장램프가 권장되나 다중파장램프도 사용 가능하다.

3.1.3 원자화 장치

버너는 기기업체에서 제공하는 사양을 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05)

4.1.2 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.1.3 염산(1 + 1)

염산 100 mL를 정제수 100 mL에 첨가하여 200 mL로 만든다.

4.1.4 염산(1 + 4)

염산 200 mL에 정제수 800 mL를 첨가한 후 정제수를 넣어 1 L로 만든다.

4.1.5 질산 (nitric acid, HNO_3 ,분자량 : 63.01, 비중 : 1.42, 함량 : 70 %)

4.1.6 질산(1 + 1)

질산 100 mL를 정제수 100 mL에 첨가하여 200 mL로 만든다.

4.1.7 질산(1 + 9)

질산 100 mL를 정제수 900 mL에 첨가하여 1 L로 만든다.

4.1.8 타타르산 (tartaric acid, $C_4H_6O_6$, 분자량 : 150.09)

4.2 표준용액

4.2.1 구리 표준용액

4.2.1.1 구리 표준원액(1,000 mg/L)

금속 구리(순도 99.999 % 이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.1.2 구리 표준용액(20 mg/L)

구리 표준원액(1,000 mg/L) 2.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL을 넣어 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.2 납 표준용액

4.2.2.1 납 표준원액(1,000 mg/L)

질산납(Ⅱ) ($Pb(NO_3)_2$, lead nitrate, 분자량 : 331.21, 99.999 % 이상) 0.1598 g을 5 mL의 질산(1 + 1)에 녹인 후, 다시 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 채운다.

4.2.2.2 납 표준용액(100 mg/L)

납 표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL을 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.3 니켈 표준용액

4.2.3.1 니켈 표준원액(1,000 mg/L)

금속 니켈(순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.3.2 니켈 표준용액(30 mg/L)

니켈 표준원액(1,000 mg/L) 3.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL를 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.4 망간 표준용액

4.2.4.1 망간 표준원액(1,000 mg/L)

금속 망간(순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.4.2 망간 표준용액(20 mg/L)

망간 표준원액(1,000 mg/L) 2.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL을 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.5 바륨 표준용액

4.2.5.1 바륨 표준원액(1,000 mg/L)

탄산바륨 (barium carbonate, $BaCO_3$, 분자량 : 197.34) 0.1437 g을 질산(1 + 5) 12 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.5.2 바륨 표준용액(100 mg/L)

바륨 표준원액(1,000 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.6 비소 표준용액

4.2.6.1 비소 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화비소 (arsenic trioxide, As_2O_3, 분자량 : 197.84) 0.1320 g을 정제수 50 mL와 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05) 1 mL 혼합용액에 녹이고 서서히 가열하여 식힌다. 다시 질산 2 mL로 중화시킨 후 정제수를 넣어 100 mL로 만든다.

4.2.6.2 비소 표준용액(10 mg/L)

비소 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL를 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.6.3 비소 표준용액(0.1 mg/L)

비소 표준용액(10 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL를 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.7 셀레늄 표준용액

4.2.7.1 셀레늄 표준원액(1,000 mg/L)

이산화셀레늄 (selenium dioxide, SeO_2, 분자량 : 110.96) 0.1405 g을 정제수 20 mL에 녹인 후 정제수로 100 mL를 만든다.

4.2.7.2 셀레늄 표준용액(10 mg/L)

셀레늄 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.7.3 셀레늄 표준용액(0.1 mg/L)

셀레늄 표준용액(10 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.8 수은 표준용액

4.2.8.1 수은 표준원액(1,000 mg/L)

염화수은 (mercury chloride, $HgCl_2$, 분자량 : 271.50) 0.1354 g을 정제수에 녹인다. 다시 질산 5 mL를 넣고 정제수로 100 mL를 만든다.

4.2.8.2 수은 표준용액(10 mg/L)

수은 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.8.3 수은 표준용액(0.1 mg/L)

수은 표준용액(10 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.9 아연 표준용액

4.2.9.1 아연 표준원액(1,000 mg/L)

금속 아연(순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.9.2 아연 표준용액(10 mg/L)

아연 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.10 안티몬 표준용액

4.2.10.1 안티몬 표준원액(1,000 mg/L)

금속 안티몬(순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산(1 + 1) 2 mL와 진한 염산 0.5 mL 혼합용액에 녹여 가열하고 식힌다. 다시 정제수 20 mL와 타타르산(tartaric acid) 0.15 g을 넣고 흰색 침전물을 녹이기 위해 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.10.2 안티몬 표준용액(10 mg/L)

안티몬 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.11 주석 표준용액

4.2.11.1 주석 표준원액(1,000 mg/L)

금속 주석(순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.11.2 주석 표준용액(100 mg/L)

주석 표준원액(1,000 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.12 철 표준용액

4.2.12.1 철 표준원액(1,000 mg/L)

금속 철(순도 99.99 %이상) 1 g을 정확히 달아 염산(1 + 1) 10 mL와 질산 3 mL에 녹인다. 다시 질산 5 mL를 가해 1 L 부피플라스크에 넣어 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.12.2 철 표준용액(30 mg/L)

철 표준원액(1,000 mg/L) 3.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.13 카드뮴 표준용액

4.2.13.1 카드뮴 표준원액(1,000 mg/L)

금속 카드뮴(순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 표선까지 채운다.

4.2.13.2 카드뮴 표준용액(10 mg/L)

카드뮴 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.14 크롬 표준용액

4.2.14.1 크롬 표준원액(1,000 mg Cr/L)

삼산화크롬 (chromium trioxide, CrO_3, 분자량 : 99.99) 0.1923 g을 질산(1 + 10) 11

mL에 녹이고 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.14.2 크롬 표준용액(20 mg Cr/L)

크롬 표준원액(1,000 mg Cr/L) 2.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 표준물질을 정제수에 정량한계 근처의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 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 방법바탕시료 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 직선성은 3개 ~ 5개의 표준용액의 측정결과로부터 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2) 로서 평가하며 그 값이 0.99 이상 이어야 한다.

6.3.2 기기의 감도를 확인하기 위하여 검정곡선 작성이 끝난 후 시료 10개의 분석이 끝날 때마다 검정곡선 작성용 표준용액 중 1개의 농도를 측정하여 처음 측정값의 ± 15 % 이내에 들어야 한다. 만일 ± 15 % 이내에 들지 못할 경우 앞서 분석한 10개의 시료는 검정곡선을 재작성하여 분석하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 동일한 농도의 표준물질을 7개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 분석하고자 하는 원소의 속빈음극램프를 설치하고 프로그램 상에서 분석파장을 선택한 후 슬릿 나비를 설정한다.

7.2.2 기기를 가동하여 속빈 음극램프에 전류가 흐르게 하고 에너지 레벨이 안정될 때까지 10분 ~ 20분간 예열한다.

7.2.3 최적 에너지 값 (gain)을 얻도록 선택파장을 최적화한다.

7.2.4 버너헤드를 설치하고 위치를 조정한다.

7.2.5 공기와 아세틸렌을 공급하면서 불꽃을 발생시키고, 최대 감도를 얻도록 유량을 조절한다.

7.2.6 바탕시료를 주입하여 영점조정을 하고, 시료 분석을 수행한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 항목별 표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL ~ 25 mL 범위 내에서 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취한다.

7.3.1.2 여기에 시료 용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액에 대해 표준용액의 농도와 흡광도에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.3.1.3 정제수를 취하여 표준용액과 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제한다. 이 용액에 대해 흡광도를 측정하여, 표준용액에 대해 얻은 흡광도를 보정하고 분석항목 각각의 농도와 흡광도와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 표준물질첨가법

7.3.2.1 시료 적당량(75 mL 미만)을 3개 ~ 5개의 100 mL 부피플라스크에 동일한 양을 첨가한다.

7.3.2.2 항목별 표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL부터 순차적으로 25 mL까지 시료가 들어있는 부피플라스크에 단계적으로 첨가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.3.2.3 작성된 관계식으로부터 관계식의 기울기와 절편을 구하고 8.2의 계산식에 따라 농도를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

8.2 표준물질첨가법

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 2)$$

여기서, y : 표준물질이 첨가되지 않은 시료의 흡광도
b : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 절편
a : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3110 "Metals by flame atomic absorption spectrometry", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Atomic Absorption-Method 200.0", EPA, (1979).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	표 2에 따른다.
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.99
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 원자흡수분광광도법의 원소별 정량한계 비교

원소	선택파장(nm)	불꽃연료	정량한계 (mg/L)
Cu	324.7	A-Ac[1]	0.008 mg/L
Pb	283.3/217.0	A-Ac[1]	0.04 mg/L
Ni	232.0	A-Ac[1]	0.01 mg/L
Mn	279.5	A-Ac[1]	0.005 mg/L
Ba	553.6	N-Ac[2]	0.1 mg/L
As	193.7	H[3]	0.005 mg/L
Se	196.0	H[3]	0.005 mg/L
Hg	253.7	CV[4]	0.0005 mg/L
Zn	213.9	A-Ac[1]	0.002 mg/L
Sn	224.6	A-Ac[1]	0.8 mg/L
Fe	248.3	A-Ac[1]	0.03 mg/L
Cd	228.8	A-Ac[1]	0.002 mg/L
Cr	357.9	A-Ac[1]	0.01 mg/L (산처리), 0.001 mg/L (용매추출)

US EPA Method 200.0 Metals Atomic Absorption Spectrometry

[1] A-Ac : 공기-아세틸렌

[2] N-Ac : 아산화질소-아세틸렌

[3] H : 환원기화법(수소화물 생성법)

[4] CV : 냉증기법

수질오염공정시험기준 ES 04400.2c

금속류-흑연로 원자흡수분광광도법 2015

(Metals-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 중금속을 분석하기 위하여, 일정 부피의 시료를 전기적으로 가열된 흑연로 등에서 용매를 제거하고, 전류를 다시 급격히 증가시켜 2,000 K ~ 3,000 K 온도에서 원자화시킨 후 각 원소의 고유 파장에 대한 흡광도를 측정하여 시료 중의 원소농도를 정량하는 방법으로 분석이 가능한 원소는 구리, 납, 니켈, 망간, 비소, 셀레늄, 철, 카드뮴, 크롬, 6가 크롬, 바륨, 주석 등이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 금속의 분석 시 선택파장, 불꽃연료, 정량한계는 부록의 표 1을 참조한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 매질 간섭

시료의 매질로 인한 원자화 과정상에 발생하는 간섭이다. 매질개선제 (matrix modifier) 및 수소(5 %)와 아르곤(95 %)을 사용하여 간섭을 줄일 수 있다.

1.3.2 메모리 간섭

고농도 시료분석 시 충분히 제거되지 못하고 잔류하는 원소로 인해 발생하는 간섭이다. 흑연로 온도 프로그램 상에서 충분히 제거되도록 설정하거나, 시료를 희석하고 바탕시료로 메모리 간섭 여부를 확인한다.

1.3.3 스펙트럼 간섭

다른 분자나 원소에 의한 파장의 겹침 또는 흑체 복사에 의한 간섭으로 발생한다. 매질개선제 (matrix modifier)를 사용하여 간섭을 배제할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 매질 개선제 (matrix modifier)

흑연로 원자흡수분광광도법으로 분석 시 감도 개선과 간섭현상 감소를 위하여 시료 및 표준물질에 첨가하는 화합물로서 부록의 표 2에 나타내었다.

2.2 속빈 음극램프

원자흡수 측정에 사용하는 가장 보편적인 광원으로 네온이나 아르곤가스를 1 torr ~ 5 torr의 압력으로 채운 유리관에 텅스텐 양극과 원통형 음극을 봉입한 형태의 램프이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원자흡수분광광도계

단일 또는 이중 채널, 단일 또는 이중 빔을 채용한 분광계로 단색화장치, 광전자증폭검출기, 190 nm ~ 800 nm 나비의 슬릿 및 기록계로 구성된다.

3.1.1 가스

아르곤-공기 또는 질소-공기가 사용된다. 공기는 공기압축기 또는 일반 압축공기 실린더 모두 사용 가능하다. 99.999 % 이상의 고순도 아르곤 또는 고순도 질소가

사용된다.

3.1.2 램프

단일파장램프가 권장되나 다중파장램프도 사용가능하다.

3.1.3 원자화 장치

가로 또는 세로 형태의 흑연로 가열장치와 흑연로 튜브 (graphite tube)를 사용한다. 흑연로 가열장치는 초당 2,000 ℃ 이상 가열할 수 있는 것을 사용하여야 하며, 흑연로 튜브는 일정 회수(20회 ~ 30회)이상 사용하면 교체하여야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 일반시약

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.1.2 매질개선제

4.1.2.1 일반적으로 많이 사용되는 매질개선제는 300 mg의 팔라듐 (Pd, palladium) 분말을 질산원액 1 mL(필요시 0.1 mL 염산 첨가)에 녹인 후 200 mg의 질산마그네슘 (magnesium nitrate, $Mg(NO_3)_2$, 분자량 : 148.31)을 정제수에 녹여 각 용액을 한 개의 100 mL 부피플라스크에 혼합하여 정제수로 희석하여 사용한다.

4.1.2.2 다른 종류의 매질개선제를 사용할 경우는 부록의 표 2를 참조하여 적정한 농도의 매질개선제를 제조하여 사용한다.

4.2 표준용액

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 기기업체에서 제공하는 매뉴얼에 따라 분석하고자 하는 원소의 속빈 음극램프를 설치하고 프로그램 상에서 분석파장을 선택한다.

7.2.2 원자화과정에서 빛 산란에 의한 영향을 받기 쉬운 350 nm 이하의 파장선택 시 바탕값 보정을 수행한다.

7.2.3 기기업체에서 제공하는 매뉴얼에 따라 최대 감도 및 최적의 바탕값을 얻도록 흑연로의 온도 프로그램을 설정한다.

7.2.4 시료 건조단계의 온도를 용매의 끓는점보다 약간 높게 설정하여, 끓어오름 없이 완전한 기화가 이루어지도록 한다.

7.2.5 표준용액을 사용하여 0.2 ~ 0.5 범위의 흡광도를 얻을 수 있도록 시료의 원자화 온도를 설정한 후 분석을 수행한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 항목별 표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL ~ 25 mL 범위 내에서 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취한다.

7.3.1.2 여기에 시료 용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액에 대해 표준용액의 농도와 흡광도에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.3.1.3 정제수를 취하여 표준용액과 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제한다. 이 용액에 대해 흡광도를 측정하여, 표준용액에 대해 얻은 흡광도를 보정하고 분석항목 각각의 농도와 흡광도와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 표준물질첨가법

7.3.2.1 시료 적당량(75 mL 미만)을 3개 ~ 5개의 100 mL 부피플라스크에 동일한 양을 첨가한다.

7.3.2.2 항목별 표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL 부터 순차적으로 25 mL 까지 시료가 들어있는 부피플라스크에 단계적으로 첨가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.3.2.3 작성된 관계식으로부터 관계식의 기울기와 절편을 구하고 8.2 표준물질첨가법에 의한 계산식에 따라 농도를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 피크 흡광도

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

8.2 표준물질첨가법

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 2)$$

여기서, y : 표준물질이 첨가되지 않은 시료의 흡광도

b : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 절편

a : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3113, "Metals by electrothermal atomic absorption spectrometry", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Trace Elements in Water by GFAA-Method 200.9 Revision 2.2", EPA, (1994).

표 1. 흑연로 원자흡수분광광도법의 원소별 선택파장[1]

원소명	선택파장 (nm)	정량한계 (mg/L)
Cu	324.7	0.005 mg/L
Pb	283.3/ 217.0	0.005 mg/L
Ni	232.0	0.005 mg/L
Mn	279.5	0.001 mg/L
Ba	553.6	0.01 mg/L
As	193.7	0.005 mg/L
Se	196.0	0.005 mg/L
Sn	224.6	0.002 mg/L
Fe	248.3	0.005 mg/L
Cd	228.8	0.0005 mg/L
Cr	357.9	0.005 mg/L

[1] US Standard Method 3113, Metals by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (1999)

표 2. 흑연로원자화법에 사용되는 원소별 매질개선제[1]

매질개선제 (modifier)	해당 원소
1500 mg Pd/L + 1,000 mg $Mg(NO_3)_2$/L	As, Cu, Mn, Se, Sn,
500-2,000 mg Pd/L + 환원제	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb
5,000 mg $Mg(NO_3)_2$/L	Cr, Fe, Mn
100-500 mg Pd/L	As, Sn
50 mg Ni/L	As, Se
2 % PO_3^{4-} + 1,000 mg $Mg(NO_3)_2$/L	Cd, Pb

[1] US Standard Method 3113 Metals by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (1999)

금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법 2015

(Metals-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 중금속을 정량하기 위하여 시료를 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 주입하여 6,000 K ~ 8,000 K에서 들뜬 상태의 원자가 바닥상태로 전이할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 원소의 정성 및 정량분석에 이용하는 방법으로 분석이 가능한 원소는 구리, 납, 니켈, 망간, 비소, 아연, 안티몬, 철, 카드뮴, 크롬, 6가 크롬, 바륨, 주석 등이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 금속의 분석 시 선택파장과 정량한계는 부록의 표 2를 참조한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 물리적 간섭

시료 도입부의 분무과정에서 시료의 비중, 점성도, 표면장력의 차이에 의해 발생한다. 시료의 물리적 성질이 다르면 플라스마로 흡입되는 원소의 양이 달라져 방출선의 세기에 차이가 생기며, 특히 비중이 큰 황산과 인산 사용 시 물리적 간섭이 크다. 시료의 종류에 따라 분무기의 종류를 바꾸거나, 시료의 희석, 매질 일치법, 내부표준법, 농축분리법을 사용하여 간섭을 최소화한다.

1.3.2 이온화 간섭

이온화 에너지가 작은 나트륨 또는 칼륨 등 알칼리 금속이 공존원소로 시료에 존재시 플라스마의 전자밀도를 증가시키고, 증가된 전자 밀도는 들뜬 상태의 원자와 이온화된 원자수를 증가시켜 방출선의 세기를 크게 할 수 있다. 또는 전자가 이온화된 시료내의 원소와 재결합하여 이온화된 원소의 수를 감소시켜 방출선의 세기를 감소시킨다.

1.3.3 분광 간섭

측정원소의 방출선에 대해 플라스마의 기체 성분이나 공존 물질에서 유래하는 분광학적 요인에 의해 원래의 방출선의 세기 변동 및 다른 원자 혹은 이온의 방출선과의 겹침 현상이 발생할 수 있으며, 시료 분석 후 보정이 반드시 필요하다.

1.3.4 기타

플라스마의 높은 온도와 비활성으로 화학적 간섭의 발생가능성은 낮으나, 출력이 낮은 경우 일부 발생할 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-원자발광광도계

3.1.1 분광계

검출 및 측정 방법에 따라 다색화분광기 또는 단색화 장치 모두 사용가능해야 하며 스펙트럼의 띠 통과 (band pass)는 0.05 nm 미만이어야 한다.

3.1.2 시료 주입 장치

3.1.2.1 분무기

일반적인 시료의 경우 동심축 분무기 (concentric nebulizer) 또는 교차흐름 분무기 (cross-flow nebulizer)를 사용하며, 점성이 있는 시료나 입자상 물질이 존재할 경우 바빙톤 분무기 (barbington nebulizer)를 사용한다. 이외에도, 분석 목적에 따라 초음파 분무기 (ultrasonic nebulizer) 등 다양한 형태의 분무기 사용이 가능하다.

3.1.2.2 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99 % 이상 고순도 가스상 또는 액체 아르곤을 사용해야 한다.

3.1.2.3 유량조절기

속도 조절이 가능한 연동펌프 및 아르곤 및 플라스마 기체의 유량 조절기를 사용해야 한다.

3.1.3 유도결합플라스마 발생기

3.1.3.1 라디오 고주파 발생기 (RF generator)

라디오고주파 (RF, radio frequency) 발생기는 출력범위 750 W ~ 1,200 W 이상의 것을 사용하며, 이 때 사용하는 주파수는 27.12 MHz 또는 40.68 MHz를 사용한다.

3.1.3.2 토치

내부직경 18 mm, 12 mm, 1.5 mm인 3개의 동심원 또는 동등한 규격의 석영관을 사용한다. 가장 바깥쪽관의 냉각기체는 아르곤을 사용하며, 중심관과 중간관의 운반기체와 보조기체로는 아르곤을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.84, 함량 36.5 % ~ 38 %)과 정제수를 1 : 1비율로 섞는다.

4.1.2 질산(1 + 1)

질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 비중 : 1.42, 함량 70 %)과 정제수를 부피비 1 : 1로 섞는다.

4.1.3 환원기화법 사용시약

아래에서 제시된 시약제조방법이 환원기화장치 제조사에서 요구되는 규격과 상이할 경우 제조사에서 요구되는 규격을 사용할 수 있다.

4.1.3.1 이송용매 (carrier solution)

120 mL의 염산을 정제수로 희석하여 1 L로 한다.

4.1.3.2 환원제 (reducing agent)

0.5 g의 수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00)과 나트륨붕소수소화물 (sodium borohydride, $NaBH_4$, 분자량 : 37.83) 5.0 g을 1 L 부피플라스크에 넣어 정제수로 녹인다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법의 4.2 표준원액 제조법에 따른다.

4.2.2 표준용액(50 mg/L)

표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 표준원액과 같은 양의 산을 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 비스무트 (Bi), 스칸듐 (Sc), 이트륨 (Y), 인듐 (In), 터븀 (Tb) 등의 개별 표준원액(1,000 mg/L) 1개 ~ 5개를 선택하여 각각 10 mL를 질산용액(1 %)으로 100 mL로 희석하여 폴리에틸렌 용기에 보관한다. 또는 혼합표준용액을 구입하여 사용한다.

[주 1] 내부표준물질을 선택할 때에는 분석원소와 분광간섭이 없는 것을 선택한다.

4.3.2 비스무트 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화비스무트 (bismuth oxide, Bi_2O_3, 분자량 : 465.96) 0.1115 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.3 스칸듐 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화스칸듐 (scandium oxide, Sc_2O_3, 분자량 : 137.91) 0.1534 g을 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.4 이트륨 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화이트륨 (bismuth oxide, Y_2O_3, 분자량 : 465.96) 0.1270 g을 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.5 인듐 표준원액(1,000 mg/L)

금속 인듐(순도 99.99 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산(1 + 1) 10 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.6 터븀 표준원액(1,000 mg/L)

산화터븀 (terbium oxide, Tb_4O_7, 분자량 : 747.70) 0.1176 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료 분석 전에 분무기, 토치, 시료 주입기, 튜브의 막힘 및 오염 여부를 확인한다.

7.2.2 플라스마를 켜고 30분 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 기기업체에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다. 표 3의 분석조건 예를 참조한다.

7.2.3 각 표준용액의 피크의 높이 또는 면적을 측정하고 표준용액 농도와의 검정곡선을 작성한다. 시료는 3회 이상 반복하여 분석하여 평균치를 취한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액(50 mg/L)을 0 mL ~ 25 mL 범위 내에서 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣는다.

7.3.1.2 여기에 시료 용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액에 대해 표준용액의 농도와 발광세기에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.3.1.3 정제수를 취하여 표준용액과 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제한다. 이 용액에 대해 발광세기를 측정하여, 표준용액에 대해 얻은 발광세기를 보정하고 분석항목 각각의 농도와 발광세기와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 표준물질첨가법

7.3.2.1 시료 적당량(75 mL 미만)을 3개 ~ 5개의 100 mL 부피플라스크에 동일한 양을 첨가한다.

7.3.2.2 항목별 표준용액(50 mg/L)을 시료의 농도에 따라 0 mL부터 순차적으로 25 mL까지 시료가 들어 있는 부피플라스크에 단계적으로 첨가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.3.2.3 따로 정제수를 취하여 시료와 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제하여 바탕값 보정시료로 사용한다.

7.3.2.4 바탕값 보정시료를 측정하여 분석기기의 바탕값을 보정한 다음 시료의 발광세기를 측정하여 표준물질 첨가 농도에 따른 발광세기와의 관계식을 작성한다.

7.3.2.5 작성된 관계식으로부터 관계식의 기울기와 절편을 구하고 8.2 표준물질첨가법에 의한 계산식에 따라 농도를 구한다.

7.3.3 내부표준법

7.3.3.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액(50 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 100 mL

부피플라스크에 단계적으로 취하고, 내부표준용액 10 mL를 각각 가한다. 이를 시료와 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후, 정제수를 표선까지 채운다.

7.3.3.2 이 용액을 유도결합플라스마-원자발광분광법에 따라 플라스마 토치 중에 분무하여 분석항목의 특성 파장과 내부표준용액의 특성파장의 발광세기를 측정한 후, 각 성분의 농도에 대한 각 성분들과 내부표준용액과의 발광세기 비를 구하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 4)$$

여기서, y : 시료의 발광세기
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

8.2 표준물질첨가법

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 5)$$

여기서, y : 표준물이 첨가되지 않은 시료의 발광세기
b : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 절편
a : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 기울기

8.3 내부표준법

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 6)$$

여기서, y : 시료의 발광세기/내부표준물질의 발광세기
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3120, "Metals by plasma emission spectroscopy", EPA, (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Metals in Water by ICP-AES-Method 200.7, Determination of trace elements in wastes by inductively coupled plasma-spectrometry, Revision 4.4", EPA, (1994).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	표 2에 따른다.
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.99
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 유도결합플라스마-원자발광분광법에 의한 원소별 선택파장과 정량한계 (mg/L)

원소명	선택파장(1차)[1]	선택파장(2차)[1]	정량한계[1,2] (mg/L)
Cu	324.75	219.96	0.006 mg/L
Pb	220.35	217.00	0.04 mg/L
Ni	231.60	221.65	0.015 mg/L
Mn	257.61	294.92	0.002 mg/L
Ba	455.40	493.41	0.003 mg/L
As	193.70	189.04	0.05 mg/L
Zn	213.90	206.20	0.002 mg/L
Sb	217.60	217.58	0.02 mg/L
Sn	189.98	-	0.02 mg/L
Fe	259.94	238.20	0.007 mg/L
Cd	226.50	214.44	0.004 mg/L
Cr	262.72	206.15	0.007 mg/L

[1] Standard Method 3120 Metals by Plasma Emission Spectroscopy(1999)
[2] EPA Method 200.7 (1994)

표 3. 유도결합플라스마-원자발광분광법 분석 조건(예)

항 목	조 건
입사 라디오고주파 전력 (incident RF power)	1,100 watts
반사 라디오고주파 전력 (reflected RF power)	< 5 watts
작업코일 위 시야높이 (viewing height above work coil)	15 mm
주입관 안지름 (injector tube orifice I.d.)	1 mm
아르곤 공급 (argon supply)	liquid or gas
아르곤 압력 (argon pressure)	40 psi
냉각 아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	19 L/min
에어로솔 운반 아르곤기체 유속 (aerosol carrier argon flow rate)	620 mL/min
보조 아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	300 mL/min
시료 흡입 속도 (sample uptake rate)	1.2 mL/min

금속류-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Metals-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 중금속을 분석하기 위하여 유도결합플라스마 질량분석법을 사용한다. 유도결합플라스마 질량분석법은 6,000 K ~ 10,000 K의 고온 플라스마에 의해 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법으로, 분석이 가능한 원소는 구리, 납, 니켈, 망간, 바륨, 비소, 셀레늄, 아연, 안티몬, 카드뮴, 주석, 크롬 등이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 금속의 분석 시 분석질량, 정량한계는 표 2를 참조한다.

[주 1] 표 2의 정량한계 목표 값보다 낮은 정량한계를 얻을 수 있는 기기를 사용할 수 있는 경우 소급성이 인정된다면 정량한계로 사용할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 다원자 이온간섭 (polyatomic ion interferences)

분석하고자 하는 원소와 동일한 질량 대 전하비를 갖는 1개 이상의 원소간에 결합된 이온으로 인한 간섭을 말한다. 이러한 이온들은 플라스마, 시료 도입부, 질량분석기간의 인터페이스 구간에서 쉽게 생성된다. 이는 시료의 매질 및 기기 운영조건에 의해 가장 크게 영향을 받는다. 이러한 간섭으로 생성되는 이온에 대해서는 부록의 표 4를 참조한다. 다른 동위원소에 대한 선택이 쉽지 않을 경우 보정이 필요

하다. 나트륨 (Na)이 과량으로 함유된 시료에서 구리 (^{63}Cu)는 나트륨화아르곤 (^{63}ArNa)에 의한 간섭을 받으므로 보정을 하거나 다른 간섭이 없는 질량수인 구리 (^{65}Cu)를 선택하여 분석할 수 있으며, 염소 (Cl)가 함유된 시료에서 비소 (^{75}As)는 염화아르곤 (^{75}ArCl)에 의한 다원자 이온간섭을 받으므로 보정을 실시하거나 매질을 일치하여 분석을 수행 할 수 있다.

1.3.2 동중원소 간섭 (isobaric elemental interferences)

분석하고자 하는 원소와 다른 물질이(1가 또는 2가의 이온화 상태로) 동일한 질량대 전하비를 가질 경우 질량분석기가 이를 분리해내지 못하여 간섭이 발생한다. 대부분의 원소는 동중원소에 의한 간섭을 거의 받지 않지만, 셀레늄 (^{82}Se)과 카드뮴 (^{114}Cd)은 각각 크립톤 (Kr)과 주석 (Sn)에 의한 동중원소 영향을 받는다. 따라서 셀레늄과 카드뮴을 질량수 82 (^{82}Se)와 질량수 114 (^{114}Cd) 사용하여 분석할 경우 결과값의 보정이 필요하다.

1.3.3 메모리 간섭

분석이 끝난 후 시료의 해당원소가 다음 시료의 측정결과에 영향을 미치는 경우이다. 시료주입장치, 스키머콘, 플라스마 토치, 분무장치 등에 분석물질이 흡착되어 발생한다. 이러한 간섭은 다음 시료의 분석 전 충분한 세정을 해 주면 감소시킬 수 있다. 질량분석법으로 3회 이상 반복 분석과정에서, 두 번째 질량 피크가 1번째보다 현저히 낮으면 전 시료의 농도가 높은지 여부를 확인한다. 특히 수은 분석 시 심각한 메모리 효과가 나타나며, 5 μg/L의 수은의 잔류효과 시 100 μg/L의 금(Au)을 첨가하여 2분 정도 세정하면 이에 대한 간섭을 배제할 수 있다. 또는 검정곡선용 표준용액 및 분석시료에 100 μg/L의 농도로 금을 첨가하여 효과적으로 메모리효과를 제거할 수 있다.

1.3.4 물리적 간섭

시료가 분무기나 플라스마 내에서 이온화되는 과정에서 발생한다. 시료 내 용존물질량이 많을 때도 스키머콘이 막히게 되어 이온화 효율을 감소시킨다. 따라서 시료의 용존고체물질의 농도가 0.2 %이하여야 한다. 이에 대한 보정을 위하여 내부표준물질을 사용할 수 있다.

1.3.5 분해능에 의한 간섭

측정대상 질량이 인접한 질량에 의한 영향을 받는 경우이다. 이는 분석이온의 운동에너지와 사중극자 질량분석기 내에 존재하는 기체입자에 의해 발생한다. 또한, 분석질량의 피크가 작을 때 인접한 큰 피크에 포함되어 측정될 수 있다. 이러한 간섭을 최소화하기 위하여 최적의 분해능 조절이 필요하다.

2.0 용어정의

2.1 원자질량단위 (amu)

원자의 질량단위를 말하며 탄소의 동위원소 $^{12}_{6}C$ 를 12 amu로 놓고 이것에 대한 상대적인 값을 표기한다.

2.2 튜닝용액

검정곡선 및 시료분석 전에 유도결합플라스마-질량분석기의 감도 및 성능을 확인하고 기기의 상태를 최적화하기 위한 용액이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마-질량분석기

3.1.1 검출기

이차전자증폭기 (secondary electron multiplier)를 사용하며, 전자 검출기를 사용할 경우 반드시 과량의 이온을 제거하기 위한 장치가 필요하다. 이로 인하여 증폭기의 감도 저하 내지 증폭기 손상이 발생할 수 있다.

3.1.2 라디오고주파발생기 (RF generator)

ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

3.1.3 시료 주입장치

ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따르며, 시료주입을 위한 연동펌프를 사용한다.

3.1.4 아르곤 가스 공급장치

순도 99.99 % 이상 기체 또는 액체 아르곤을 사용한다.

3.1.5 인터페이스

3.1.5.1 샘플링 콘

0.8 mm ~ 2.0 mm 범위의 구경을 가진 니켈 또는 백금 재질의 것을 사용한다.

3.1.5.2 스키머 콘

0.4 mm ~ 1.2 mm 범위의 구경을 가진 니켈 또는 백금 재질의 것을 사용한다.

3.1.5.3 진공펌프

샘플링 콘 과 스키머 콘 사이 구간 내 진공상태를 1 torr ~ 2 torr 이하로 유지할 수 있는 기계식 회전 펌프 (rotary pump)와 질량분석기 내부 진공상태를 5 torr ~ 7 torr 이하로 유지할 수 있는 터보분자 펌프 (turbo molecular pump)를 사용한다.

3.1.6 질량분석기

3.1.6.1 일반적으로 사중극자 (quadrapole)질량분석기를 사용하며, 이 외에도 비행시간 (time-of-flight)분석기, 자기섹터 (magnetic sector)분석기 등이 사용가능하다.

3.1.6.2 질량분석기의 질량측정 범위는 5 amu ~ 250 amu이며, 최소 분해능은 5 % 피크 높이에서 1 amu이어야 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

유도결합플라스마-질량분석기의 고감도 때문에 사용되는 시약과 산은 불순물이 없는 고순도 등급의 미량금속 측정용을 사용한다. 시약 준비과정은 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

ES 04400.1c 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법의 4.2 표준원액 제조법에 따른다.

4.2.2 표준용액(10 mg/L)

표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 표준원액과 같은 양의 산을 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.3 표준용액(0.1 mg/L)

표준용액(10 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 표준원액과 같은 양의 산을 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.4.1 내부표준용액

비스무트 (Bi), 스칸듐 (Sc), 이트륨 (Y), 인듐 (In), 터븀 (Tb) 등의 개별 표준원액 (1,000 mg/L) 1개 ~ 5개를 선택하여 각각 10 mL를 질산용액(1 %)으로 100 mL로 희석하여 폴리에틸렌 용기에 보관한다. 또는 혼합표준용액을 구입하여 사용한다.
[주 2] 내부표준물질을 선택할 때에는 분석원소와 질량수 간섭이 없는 것을 선택한다.

4.2.4.2 비스무트 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화비스무트 (bismuth oxide, Bi_2O_3, 분자량 : 465.96) 0.1115 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.2.4.3 스칸듐 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화스칸듐 (scandium oxide, Sc_2O_3, 분자량 : 137.91) 0.1534 g을 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.2.4.4 이트륨 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화이트륨 (yttrium oxide, Y_2O_3, 분자량 : 225.81) 0.1270 g을 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.2.4.5 인듐 표준원액(1,000 mg/L)

금속 인듐(순도 99.99 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산(1 + 1) 10 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.2.4.6 터븀 표준원액(1,000 mg/L)

산화터븀 (terbium oxide, Tb_4O_7, 분자량 : 747.70) 0.1176 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3 표준물질첨가법용 시료의 조제

4개 ~ 5개의 분석시료를 준비하여 각 시료 10 mL에 표준용액을 분석대상 원소량의 약 0.5, 1, 1.5배가 되도록 첨가하고 각각의 질량세기를 측정한다.

4.4 튜닝용액

분석 전 기기의 최적화와 질량보정에 사용되며 리튬 (Li, 10 µg/L), 이트륨 (Y, 10 µg/L), 세륨 (Ce, 10 µg/L), 탈륨 (Tl, 10 µg/L), 코발트 (Co, 10 µg/L) 혼합용액을 사용하거나 기기 제조업체에서 제시하는 혼합 용액을 조제 또는 구입하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 해당금속류의 표준용액을 첨가한 시료 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 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 직선성은 3개 ~ 5개의 표준용액의 측정결과로부터 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2) 로서 평가하며 그 값이 0.99 이상 이어야 한다.

6.3.2 기기의 감도를 확인하기 위하여 검정곡선 작성이 끝난 후 시료 10개의 분석이 끝날 때마다 검정곡선 작성용 표준용액 중 1개의 농도를 측정하여 처음 측정값의 ± 15 % 이내에 들어야 한다. 만일 ± 15 % 이내에 들지 못할 경우 앞서 분석한 10개의 시료는 검정곡선을 재작성하여 분석하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 동일한 농도의 표준물질을 7개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

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

6.5 내부표준물질을 이용한 보정

6.5.1 내부표준물질은 기기 바탕선 들뜸과 물리적 간섭을 보정하기 위해 사용한다. 내부표준물질은 분석 시료 속에 존재하지 않고 분석원소에 간섭 영향이 없는 원소로 측정원소와 비슷한 질량수를 갖는 원소나 이온화 에너지가 비슷한 원소를 선택하여 사용한다. 전체 질량범위를 주사할 경우 적어도 3개 이상의 내부표준물질을 사용하여야 하며 내부표준물질을 검정곡선용 표준물질, 바탕시료, 분석용 시료에 동일한 양과 동일한 방법으로 첨가한다.

6.5.2 시료 및 검정곡선 작성용 표준물질의 내부표준물질 회수율은 60 % ~ 125 %내에 들어야 한다. 이 범위를 벗어나면 2 % 질산의 세정용 바탕용액으로 기기를 세정한 후 검정바탕시험 용액의 내부표준물질 값을 재확인한다. 내부표준물질의 값이 회수율 범위 내에 있다면 시료를 2배 이상 희석하고 내부표준물질을 첨가하여 다시 분석한다. 검정바탕시험 용액의 내부표준물질 값이 회수율 범위를 벗어났다면 분석을 멈추고 원인을 확인하여야 한다. 총 분석과정에서 지속적으로 내부표준물질의 감도를 측정한다.

6.5.3 내부표준물질의 농도는 동위원소 측정 및 시료 내 자연적으로 존재하는 내부표준물질에 의한 오차를 고려하여 기기의 감도에 따라 20 μg/L ~ 200 μg/L의 충분히 높은 고농도로 첨가한다. 내부표준물질의 첨가 방법은 검정 곡선용 표준용액, 바탕용액 및 시료에 내부표준물질의 일정량을 직접 첨가하거나 연동펌프와 혼합코일 등의 다른 채널을 이용하여 주입 전에 용액과 혼합시키는 방법이 있다.

6.5.4 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.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 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.

6.6.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 기기 최적화

7.2.2 유도결합플라스마-질량분석법에 의한 분석조건의 예를 표 3에 나타내었다.

7.2.3 플라스마를 켜고 30분 후 튜닝 용액으로 기기 업체에서 제시하는 기기 초기화, 질량보정, 기체유량 최적화 과정을 수행한다.

7.2.4 산화물생성 및 2가 이온생성에 의한 간섭을 억제하기 위하여 산화세륨/세륨 (CeO/Ce) 및 바륨 2가 이온/바륨 (Ba^{2+}/Ba) 비를 측정하여 각각의 비율이 5 %를 넘지 않도록 최적화한다. 단, 산화물 생성 및 2가 이온 생성을 측정하기 위해 기기 제조업체에서 제시된 방법이 있다면 그에 따르도록 한다.

7.2.5 해당 원소의 분해능을 확인하여야 하며, 최적의 감도를 위해서는 피크높이의 5 %에서 0.75 amu의 분해능을 가져야 한다.

7.2.6 튜닝 용액으로 5회 이상 측정하여 기기의 반복성을 확인한다. 이 때 측정결과의 표준편차는 각 원소 별로 모든 원소에 대해 5 % 이내이어야 한다.

7.2.7 시료에 대한 정보가 없을 경우 500배 정도 희석하여 사전에 낮은 질량에서 높은 질량을 스캔하여 농도 범위를 파악한다.

7.2.8 만약 0.1 amu 이상 질량의 차이가 날 경우 질량 검정 (mass calibration)을 실시한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL ~ 25 mL범위 내에서 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취한다.

7.3.1.2 여기에 시료 용액과 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액에 대해 표준용액의 농도와 측정세기에 대한 검정곡선을 작성한다.

7.3.1.3 정제수를 취하여 표준용액과 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제한다. 이 용액에 대해 측정세기를 측정하여, 표준용액에 대해 얻은 측정세기를 보정하고 분석항목 각각의 농도와 측정세기와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 표준물질첨가법

7.3.2.1 시료 적당량(75 mL 미만)을 3개 ~ 5개의 100 mL 부피플라스크에 동일한 양을 첨가한다.

7.3.2.2 항목별 표준용액을 시료의 농도에 따라 0 mL부터 순차적으로 25 mL까지 시료가 들어있는 부피플라스크에 단계적으로 첨가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.3.2.3 따로 정제수를 취하여 시료와 유사한 용매 조건이 되도록 정제수에 산을 가하여 조제하여 바탕값 보정 시료로 사용한다.

7.3.2.4 바탕값 보정 시료를 측정하여 분석기기의 바탕값을 보정한 다음 시료의 측정세기를 측정하여 표준물질 첨가 농도에 따른 측정세기와의 관계식을 작성 한다.

7.3.2.5 작성된 관계식으로부터 관계식의 기울기와 절편을 구하고 계산식에 따라 농도를 구한다.

7.3.3 내부표준법

7.3.3.1 금속 개별 혹은 혼합표준용액 0 mL ~ 25 mL를 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 취하고, 내부표준용액 10 mL를 각각 첨가한다. 이를 시료와 동일한 조건이 되도록 산을 가한 후, 정제수를 표선까지 채운다.

7.3.3.2 이 용액을 유도결합플라스마-질량분석법에 따라 플라스마 토치 중에 분무하여 원소의 질량세기와 내부표준용액의 측정세기를 측정한 후, 각 성분의 농도에 대한 각 성분들과 내부표준용액과의 질량세기 비를 구하여 검정곡선을 작성한다.
[주 3] 유도결합플라스마-질량분석법에서는 내부표준법을 시료의 농도나 매질에 의한 감도변화를 보정하기 위한 수단으로 주로 사용된다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

$$\text{농도 } (mg/L) = (y-b) / a \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, y : 시료의 측정세기
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

8.2 표준물질첨가법

$$\text{농도 } (mg/L) = (y-b) / a \qquad \text{(식 5)}$$

여기서, y : 표준물질이 첨가되지 않은 시료의 측정세기

b : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 절편
a : 표준물질 첨가에 따른 관계식의 기울기

8.3 내부표준법

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 6)$$

여기서, y : 시료의 측정세기/내부표준물질의 측정세기
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3125, "Metals by inductively coupled plasma/mass spectrometry", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Metals in Waters by ICP/MS-Method 200.8, Determination of trace elements in waters and inductively coupled plasma - mass spectrometry, Revision 5.4", EPA, (1994).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	표 2에 따른다.
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.99
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 항목별 정량한계 값

원소명	분석질량 (amu)	정량한계 (mg/L)
Cu	63	0.002 mg/L
Pb	206, 207, 208	0.002 mg/L
Ni	60	0.002 mg/L
Mn	55	0.0005 mg/L
Ba	137	0.003 mg/L
As	75	0.006 mg/L
Se	82	0.03 mg/L
Zn	66	0.006 mg/L
Sb	123	0.0004 mg/L
Sn	118	0.0001 mg/L
Cd	111	0.002 mg/L
Cr	52	0.0002 mg/L

표 3. 유도결합플라스마-질량분석기의 실험조건(예)

항 목	조 건
기기(instrument)	
라디오고주파 플라스마 전력 (RF plasma power)	1.35 kW
냉각아르곤기체 유속 (coolant argon flow rate)	13.5 L/min
보조아르곤기체 유속 (auxiliary argon flow rate)	0.6 L/min
분무아르곤기체 유속 (nebulizer argon flow rate)	0.78 L/min
용액 흡입 속도 (solution uptake rate)	0.6 mL/min
분무함 온도 (spray chamber temperature)	15 ℃
자료 수집(data acquisition)	
검출기 방식 (detector mode)	pulse counting
반복 적분수 (replicate integrations)	3
질량 범위 (mass range)	8 ~ 240 amu
체류 시간 (dwell time)	320 μs
MCA 채널수 (number of MCA channels)	2048
주사 쓸기수 (number of scan sweeps)	85
총 수집시간 (total acquisition time)	3 minutes per sample

표 4. 유도결합플라스마-질량분석법에서 나타나는 일반적인 분자이온 간섭[1]

분자이온	질량	간섭에 의해 영향받는 원소
바탕 분자 이온		
NH^+	15	-
OH^+	17	-
OH_2^+	18	-
C_2^+	24	Mg
CN^+	26	Mg
CO^+	28	Si
N_2^+	28	Si
N_2H^+	29	Si
NO^+	30	-
NOH^+	31	P
O_2^+	32	S
O_2H^+	33	-
$^{36}ArH^+$	37	Cl

(표 계속)

$^{38}ArH^+$	39	K
$^{40}ArH^+$	41	-
CO_2^+	44	Ca
CO_2^+H	45	Sc
ArC^+,ArO^+	52	Cr
ArN^+	54	Cr
$ArNH^+$	55	Mn
ArO+	56	Fe
ArH+	57	Fe
$^{40}Ar^{36}Ar^+$	76	Se
$^{40}Ar^{38}Ar$	78	Se
$^{40}Ar_2^+$	80	Se
매질 분자이온		
브롬:		
$^{81}BrH^+$	82	Se
$^{79}BrO^+$	95	Mo
$^{81}BrO^+$	97	Mo
$^{81}BrOH^+$	98	Mo
$Ar^{81}Br^+$	121	Sb
염소이온:		
$^{35}ClO^+$	51	V
$^{35}ClOH^+$	52	Cr
$^{37}ClO^+$	53	Cr
$^{37}ClOH^+$	54	Cr
$Ar^{35}Cl^+$	75	As
$Ar^{37}Cl^+$	77	Se
황산이온		
$^{32}SO^+$	48	Ti
$^{32}SOH^+$	49	-
$^{34}SO^+$	50	V,Cr
$^{34}SOH^+$	51	V,Cr
SO_2^+,S_2^+	64	Zn
$Ar^{32}S_2^+$	72	Ge
$Ar^{34}S^+$	74	Ge

(표 계속)

인산이온		
PO^+	47	Ti
POH^+	48	Ti
PO_2^+	63	Cu
ArP^+	71	Ga
I족 및 II족 금속		
$ArNa^+$	63	Cu
ArK^+	79	Br
$ArCa^+$	80	Se
매질 산화물		
TiO	62-66	Ni, Cu, Zn
ZrO	106-112	Ag, Cd
MoO	108-116	Cd
NbO	109	Ag

[1] Standard Method 3125, Metals by Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (1997)

금속류-양극벗김전압전류법 2015

(Metals-Anodic Stripping Voltammetry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 납과 아연을 은/염화은 기준전극에 대해 각각 약 -1,000 mV와 -1,300 mV 전위차를 갖는 유리질 탄소전극 (GCE, glassy carbon electrode)에 수은 얇은 막 (mercury thin film)을 입힌 작업전극 (working electrode)에 금속으로 석출시키고, 시료를 산성화시킨 후 착화합물을 형성하지 않은 자유 이온 상태의 비소, 수은은 작업전극으로 금 얇은 막 전극 (gold thin film electrode) 또는 금 전극 (gold electrode)을 사용하며 비소와 수은은 기준전극 (Ag/AgCl 전극)에 대하여 각각 약 -1,600 mV와 -200 mV에서 금속 상태인 비소와 수은으로 석출 농축시킨 다음 이를 양극벗김전압전류법으로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지하수, 지표수에 적용할 수 있다.

1.2.2 이 시험기준에 의한 정량한계는 납 0.0001 mg/L, 비소 0.0003 mg/L, 수은 0.0001 mg/L, 아연 0.0001 mg/L이다. 납, 비소, 수은 및 아연의 은/염화은 전극 대비 검출 전위 범위는 부록의 표 2를 참조한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 탁한 시료는 미리 0.45 μm의 유리필터 또는 셀룰로오스 막 필터를 사용하여 걸러 사용해야 측정시 방해 요인을 제거할 수 있다.

1.3.2 하천수 및 산업폐수 내 유기물은 아연, 비소, 수은의 측정을 방해하므로 ES 04150.1b 시료의 전처리 방법에 따라 유기물을 처리해야한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 전압-전류 측정기

3.1.1 전압전류 측정기는 전위를 조절하면서 전류를 측정하는 장치로서 작업전극 표면에 가해진 특정 전위에서 분석성분의 산화나 환원 반응에 의해 전자이동이 일어나고 전류가 생성된다. 전류는 암페어나 쿨롱/초, 즉 전자흐름속도로 측정한다.

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

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red$$

이 식은 다음과 같이 Nernst 방정식으로 표현할 수 있다.

$$E = E^o + \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right) \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, E = 전위
E^0 = 표준전위
R = 기체상수 (8.314 J/mol·K)
T = 절대온도 (K)
n = 몰수
F = 패러데이 (Faraday) 정수 (9.649×10^4 C/mol)
$[Ox]$ = 산화된 분석물질의 농도
$[Red]$ = 환원된 분석물질의 농도

전류와 농도사이에는 아래의 식으로 주어진다.

$$i_d = kC_0 \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, i_d = 확산전류
C_0 = 용액의 농도 (mol/cm^2)

3.2 전극

3.2.1 작업전극

3.2.1.1 작업전극 (working electrode)은 어떤 전위에서 분석하려는 분성성분들의 산화·환원반응이 일어나는 전극이다.

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

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 금 저장용액(1,000 mg/L)

금 저장용액(1,000 mg/L Au)은 AAS용 금 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.1.2 금 도금용액(50 mg/L)

금 저장 용액(1,000 mg/L) 2.5 mL를 염산용액(0.1 M)을 사용하여 50 mL로 묽혀 만든다.

4.1.3 아세트산 완충용액(pH 4.5)

무수아세트산나트륨 (sodium acetate, CH_3COONa, 분자량 : 82.03) 16.4 g을 800 mL 정제수에 녹인 후 아세트산을 가하여 pH 4.50로 맞추고 정제수를 더하여 1 L

로 만든다.

4.1.4 염산용액(2 M)

진한염산(12 M) 167 mL를 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.5 염산용액(0.2 M)

진한염산 16.7 mL를 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.6 염산용액(0.1 M)

염산용액(2 M) 50 mL를 정제수로 묽혀 1 L로 한다.

4.1.7 염화나트륨

4.2 표준용액

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 해당금속류의 표준용액을 첨가한 시료 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 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 감응계수(RF)는 검정곡선 작성을 위한 표준용액의 농도에 대한 흡광도와 같은 감응 (R, response)으로 표준용액의 농도를 3개 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 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 동일한 농도의 표준물질을 7개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 20 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 하천수 및 산업폐수 내 유기물은 납, 아연, 비소, 수은의 측정을 방해하므로 수질공정시험기준상에 제시되어 있는 적절한 산분해법에 따라 전처리한다.

7.1.2 ASV장치, 전극 및 컴퓨터를 매뉴얼에 따라 작동시킬 수 있도록 준비하고 프로그램을 운영한다.

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

7.1.4 수은 막 전극을 제조하기 위해서, 수은 도금용액 50 mL에 거울과 같이 깨끗이 씻은 유리질 탄소 전극을 담가서 전압-전류 측정기 제작회사로부터 공급하는 매뉴얼에 따라 수은 도금 프로그램을 이용하여 수은 막 전극을 제조한다. 수은 도금 후 사용하기 전에 분석성분(수은)이 없는 아세트산 완충용액을 분석하여 활성화

시킨다. 활성화시킨 후 사용 전까지 정제수에 담가 보관한다.

7.1.5 금 막 전극 (gold film electrode)을 제조하기 위해서, 금 도금 용액 (gold-plating solution) 50 mL에 거울과 같이 깨끗이 씻은 유리질 탄소 전극 (GCE)을 담그고 전압-전류 측정기 제작회사로부터 공급하는 매뉴얼에 따라 금 도금 프로그램을 이용하여 금 막 전극 (gold film electrode)을 제조한다. 금 도금 후 사용하기 전에 분석성분(수은이나 비소)이 없는 염산용액(2 M)에서 분석하여 활성화시킨다. 활성화 시킨 후 사용 전까지 정제수에 담가 보관한다.

7.2 분석방법

7.2.1 납, 아연

7.2.1.1 제작회사의 매뉴얼에 따라 ASV 기기, 전극 및 컴퓨터를 설치한다. 컴퓨터에 소프트웨어를 설치하고 요구되는 매개변수를 입력한다.

7.2.1.2 ASV로 수용액 시료 중에 존재하는 착화합물을 형성하지 않은 납과 아연을 분석하기 위해서는 유리질 탄소 전극 (GCE)에 얇은 수은 막을 도금하여야 하며 도금 후 활성화 시켜야 한다.

7.2.1.3 시료 5 mL를 취하여 아세트산 완충용액 5 mL를 넣고 섞는다. 은/염화은 전극에 대해 각각 -1,000 mV, -1,300 mV의 전위를 걸어주어 착화합물을 형성하지 않은 자유 이온 상태인 아연을 석출 농축한 후 양극벗김전압전류법으로 측정한다. 측정된 피크 높이(전류값)를 검량곡선 식에 대입하여 농도를 구한다.

7.2.2 비소

7.2.2.1 제작회사의 매뉴얼에 따라 ASV 기기, 전극 및 컴퓨터를 설치한다. 컴퓨터에소프트웨어를 설치하고 요구되는 매개변수를 입력한다.

7.2.2.2 ASV로 수용액 시료 중에 존재하는 착화합물을 형성하지 않은 비소를 분석하기 위해서는 유리질 탄소 전극 (GCE)에 얇은 금 막을 도금하여야 하며 도금 후 활성화 시켜야 한다.

7.2.2.3 시료 25 mL를 취하여 진한염산(12 M) 5 mL를 넣고 섞는다. 은/염화은 전극에 대해 -1,600 mV의 전위를 걸어주어 착화합물을 형성하지 않은 자유 이온 상태인 비소를 석출 농축한 후 양극벗김전압전류법으로 측정한다. 측정된 피크 높이(전류값)를 검량곡선 식에 대입하여 농도를 구한다.

7.2.3 수은

7.2.3.1 제작회사의 매뉴얼에 따라 ASV 기기, 전극 및 컴퓨터를 설치한다. 컴퓨터에소프트웨어를 설치하고 요구되는 매개변수를 입력한다.

7.2.3.2 ASV로 수용액 시료 중에 존재하는 착화합물을 형성하지 않은 수은을 분석하기 위해서는 유리질 탄소 전극 (GCE)에 얇은 금 막을 도금하여야 하며 도금 후 활성화 시켜야 한다.

7.2.3.3 시료 30 mL를 취하여 진한 염산 0.25 mL를 넣고 섞는다. 은/염화은 전극에 대해 -200 mV의 전위를 걸어주어 착화합물을 형성하지 않은 자유 이온 상태인 수은을 석출 농축한 후 양극벗김전압전류법으로 측정한다. 측정된 피크 높이(전류값)를 검량곡선 식에 대입하여 농도를 구한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 납, 아연

7.3.1.1 표준용액(2.0 mg/L)을 정제수로 희석하여 0 mg/L ~ 0.080 mg/L 농도를 만들고 각각 5 mL씩를 취하여 아세트산 완충용액 5 mL를 넣고 섞어준다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도를 달리 할 수 있다.

7.3.1.2 각 시료에 전극을 담가 측정하여 납과 아연의 양 (mg)과 피크의 면적 또는 피크 높이와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.1.3 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 피크의 높이(또는 면적)를 세로축 (y 축)으로 하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 비소

7.3.2.1 비소표준용액(1.0 mg/L)를 정제수로 희석하여 0 mg/L ~ 0.3 mg/L 농도를 만들고 각각 25 mL씩 취하여 진한 염산 5 mL를 넣고 섞어준다 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도를 달리 할 수 있다.

7.3.2.2 각 시료에 전극을 담가 비소를 측정하여 비소의 양 (mg)과 피크 높이(전류값)와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.2.3 비소의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 비소 피크의 높이(전류값)를 세로축 (y 축)으로 하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.3 수은

7.3.3.1 수은 표준용액(1.0 mg/L)를 정제수로 희석하여 0 mg/L ~ 10.0 mg/L 농도를 만들고 각각 30 mL씩 취하여 진한 염산 0.25 mL를 넣고 섞어준다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도를 달리 할 수 있다.

7.3.3.2 각 시료에 전극을 담가 수은을 측정하여 수은의 농도 (mg/L)와 피크의 높이(전류값)와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.3.3.3 수은의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 수은 피크의 높이(전류값)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

각 시료 중 납, 비소, 수은, 아연 피크의 측정값을 검정곡선의 y값에 대입하여 구한 x값이 시료 중에 납, 비소, 수은, 아연의 농도이다.

$$\text{농도 } (mg/L) = (y-b)/a \times I \quad \text{(식 3)}$$

여기서, y : 시료의 피크높이(전류값)
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3130, "Metals by anodic stripping voltammetry", (2005).

9.2 EPA Method 7063, "Arsenic in aqueous samples and extracts by anodic stripping voltammetry(ASV)", EPA, (1996).

9.3 EPA Method 7472, "Mercury in aqueous samples and extracts by anodic stripping voltammetry(ASV)", (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0001 mg/L(납), 0.0003 mg/L(비소), 0.0001 mg/L(수은), 0.0001 mg/L(아연)
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 20 %
정밀도	상대표준편차가 20 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 은/염화은 전극 대비 검출 전위 범위

금속	검출 전위 범위
납	-490 mV ~ - 410 mV
비소	-900 mV ~ -500 mV
수은	500 mV ~ 800 mV
아연	-1,300 mV ~ -700 mV

구리

2014

(Copper, Cu)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 구리를 측정하는 방법이다. 구리는 지각 중에 55 mg/kg이 존재하며 환경 중 존재량은 토양 중에는 2 mg/kg ~ 100 mg/kg, 자연수에는 0.2 μg/L ~ 30 μg/L, 식품 중에는 10 mg/kg 이하로 존재하여야 한다. 구리는 묽은 황산에서는 공기 중에서 서서히 반응하여 황산구리를 생성하며 진한 황산 및 진한 염산에는 잘 녹는다. 암모니아와 착물을 형성하며 아세트산 등의 유기산에도 잘 녹는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

구리	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.008 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.01 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.006 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.002 mg/L	± 25 % 이내

구리-원자흡수분광광도법

2014

(Copper-Atomic Absorption Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 구리를 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 것으로, ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

구리-자외선/가시선 분광법

2015

(Copper-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 구리이온이 알칼리성에서 다이에틸다이티오카르바민산나트륨과 반응하여 생성하는 황갈색의 킬레이트 화합물을 아세트산부틸로 추출하여 흡광도를 440 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.01 mg/L 이다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

“내용 없음”

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 다이에틸다이티오카르바민산나트륨용액(1 %)

다이에틸다이티오카르바민산나트륨·3수화물 (sodium diethyldithiocarbamate trihydrate, $C_5H_{10}NNaS_2 \cdot 3H_2O$, 분자량 : 225.31) 1.3 g을 정제수에 녹여 100 mL 로 한다.

4.1.2 메타크레졸퍼플 에틸알코올용액(0.1 %)

메타크레졸퍼플 (m-cresolpurple, $C_{21}H_{18}SO_5$, 분자량 : 382.44) 0.1 g을 에틸알코올 (ethanol, C_2H_5OH , 분자량 : 46.07, 함량 95.0 %) 50 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다

4.1.3 사이트르산이암모늄용액(구리시험용)

사이트르산이암모늄 (ammonium citrate, $C_6H_{14}N_2O_7$, 분자량 : 226.19) 10 g을 정제수 약 80 mL에 녹이고 메타크레졸퍼플-에틸알코올 용액 2방울 ~ 3방울을 넣고 암모니아수(1 + 1)를 한 방울씩 떨어뜨려 pH를 약 9로 조절하고 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 이 액을 분별깔때기에 옮겨 다이에틸다이티오카바민산나트륨용액 2 mL와 아세트산부틸(구리 시험용) 10 mL를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 분리한다.
다시 사이트르산이암모늄층에 아세트산부틸(구리시험용) 10 mL를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사이트르산이암모늄층을 분리하여 건조한 거름종이로 걸러내어 아세트산부틸을 제거한다.

4.1.4 시안화칼륨용액(5 %)

시안화칼륨 (potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12) 5 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 아세트산부틸 (acetic acid butyl ester, $C_6H_{12}O_2$, 분자량 : 116.16)

4.1.6 암모니아수(1 + 1)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05)와 정제수를 1 : 1 비율로 한다.

4.1.7 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨용액(구리시험용)

에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨·2수화물 (ethylene diamine tetraaceticacid disodium salt dihydrate, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 372.24) 2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 구리 표준원액(100 mg/L)

금속구리(순도 99.9 % 이상) 0.1 g을 정확히 취하여 질산 12 mL를 가하고 서서히 가열하여 녹인다. 방치하고 냉각하여, 1 L 부피플라스크에 옮기고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.2 구리 표준용액(1 mg/L)

구리 표준원액 1 mL를 정확히 취하여, 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 사용 시마다 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수 정량한계 부근의 농도가 되도록 해당금속류의 표준용액을 첨가한 시료 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 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

3개 ~ 5개의 표준용액의 측정결과로부터 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)로서 평가하며 그 값이 0.98 이상이어야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 동일한 농도의 표준물질을 7개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.
[주 1] 시료의 전처리를 하지 않고 직접 시료를 사용하는 경우, 시료 중에 시안화합물이 함유되어 있으면 염산산성으로 하여 끓여 시안화물을 완전히 분해 제거한 다음 시험한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량(구리로서 0.03 mg 이하 함유)을 분별깔때기에 넣어 메타크레졸퍼플에틸알코올용액(0.1 %) 2방울 ~ 3방울을 넣고 사이트르산이암모늄용액 5 mL, 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨용액 1 mL를 넣고 암모니아수(1 + 1)로 엷은 자색을 나타낼 때까지 중화하고 정제수를 넣어 50 mL로 한다.

7.2.2 다이에틸다이티오카르바민산나트륨용액(1 %) 2 mL를 넣어 흔들어 섞고 아세트산부틸 10 mL를 정확히 넣어 약 3분간 세게 흔들어 섞고 정치한다.

7.2.3 아세트산부틸층을 분리하여 무수황산나트륨 약 1 g이 들어 있는 시험관에 넣고 흔들어 섞은 후 이 용액 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 따라 분석용 시료로 한다. 따로 정제수 약 30 mL를 취하여 분별깔때기에 넣고 시료의 시험방법에 따라 바탕시험액으로 한다.
[주 2] 추출용매는 아세트산부틸 대신 사염화탄소, 클로로폼, 벤젠 등을 사용할 수도 있다. 그러나 시료 중 음이온 계면활성제가 존재하면 구리의 추출이 불완전하다.
[주 3] 무수황산나트륨 대신 건조 거름종이를 사용하여 걸러내어도 된다.

7.2.4 바탕시험액을 대조액으로 하여 440 nm에서 시료의 흡광도를 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 구리표준용액(1 mg/L) 0 mL, 2 mL ~ 30 mL를 단계적으로 취하여 7.2 분석방법에 따라 시험한다.

7.3.2 각 표준용액의 농도에 해당하는 흡광도를 측정하고 각각 표준용액 농도와 흡광도 간의 관계식을 작성한다.

[주 4] 비스무트 (Bi)가 구리의 양보다 2배 이상 존재할 경우에는 황색을 나타내어 방해한다. 이때는 시료의 흡광도를 A_1으로 하고 따로 같은 양의 시료를 취하여 시료의 시험방법 중 암모니아수(1 + 1)를 넣어 중화하기 전에 시안화칼륨용액(5 %) 3 mg을 넣어 구리를 시안착화합물로 만든 다음 중화하여 시험하고 이 액의 흡광도를 A_2로 한다. 여기에서 구리에 의한 흡광도는 다음 식과 같이 계산할 수 있다.

$$A = A_1 - A_2 \quad \text{(식 1)}$$

여기서, A : 구리에 의한 흡광도

A_1 : 시료의 흡광도

A_2 : 중화하기 전에 시안착화합물로 만들어 시험한 용액의 흡광도

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$\text{농도 } (mg/L) = (y-b) / a \quad \text{(식 2)}$$

여기서, y : 시료의 흡광도

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500-Cu B. "Neocuproine Method", (2005).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500-Cu C. "Bathocuproine Method", (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

구리-유도결합플라스마-원자발광분광법

2014

(Copper-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 구리를 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

구리-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Copper-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 구리의 분석방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

납

2014

(Lead, Pb)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 납을 분석하는 방법들이다. 납은 지각 중에 평균 13 mg/kg 이 존재한다. 환경 중에 존재량은 토양에서 2 mg/kg ~ 200 mg/kg, 도시 지역 강우 중 40 μg/L, 하천과 호소수에는 0.0001 μg/L ~ 0.01 μg/L이다. 이 납은 축적성이 있는 독성금속으로 보통은 5 μg/L 이상이 되는 경우는 드물다. 납은 공장, 광산, 제련소 등으로부터 수중에 유입될 수 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

불소	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.04 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.004 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.04 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.002 mg/L	± 25 % 이내
양극벗김전압전류법	0.0001 mg/L	± 20 % 이내

납-원자흡수분광광도법

2014

(Lead-Atomic Absorption Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 납을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 것으로, ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04402.2c

납-자외선/가시선 분광법

2015

(Lead-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 납 이온이 시안화칼륨 공존 하에 알칼리성에서 디티존과 반응하여 생성하는 납 디티존착염을 사염화탄소로 추출하고 과잉의 디티존을 시안화칼륨 용액으로 씻은 다음 납착염의 흡광도를 520 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.004 mg/L이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %)

4.1.1.1 디티존 (5-amino-2-benzimidazolethiol, $C_7H_7N_3S$, 분자량 : 165.22) 0.0005 g을 사염화탄소 400 mL에 잘 저어 주면서 녹이고 걸러낸다. 이 용액을 분별깔때기에 옮겨 암모니아(1 + 100) 400 mL를 넣어 흔들어 섞어 디티존을 수층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에 사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 씻어주고 정치한다. 사염화탄소층을 분리하고 사염화탄소층이 엷은 녹색이 될 때까지 수층을 반복하여 씻는다.

4.1.1.2 수층에 사염화탄소 500 mL와 염산(1 + 10) 50 mL를 넣어 흔들어 섞고 디티존을 사염화탄소층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에는 사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 섞어 나머지 디티존을 추출하고 정치하여 전체 사염화탄소층을 합하고 사염화탄소층을 넣어 1 L로 하여 착색병에 넣어 아황산수(포화) 100 mL를 넣어 표면을 덮고 10 ℃ 이하의 냉암소에서 보존한다.

4.1.2 사염화탄소 (carbon tetrachloride, CCl_4, 분자량 : 153.82, 분광계용)

4.1.3 사이트르산이암모늄용액(납시험용)(10 %)

사이트르산이암모늄 (ammonium citrate dibasic, $C_6H_{14}N_2O_7$, 분자량 : 226.18) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL 로 하여 디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %) 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다.
이 조작을 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 반복한다. 다음에 사염화탄소 5 mL ~ 10 mL를 넣고 흔들어 섞어 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층을 건조 거름종이로 걸러내고 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.

4.1.4 시안화칼륨용액(5 %)

시안화칼륨 (potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12) 5 g을 정제수에 녹여 100

mL로 한다.

4.1.5 암모니아수(1 + 1)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량: 35.05 , 순도 28 % 이상)와 정제수를 부피비 1 : 1의 비율로 섞는다.

4.1.6 염산(1 + 10)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)과 정제수를 부피비 1 : 10의 비율로 섞는다.

4.1.7 염산하이드록실아민용액(10 %)

염산하이드록실아민 (hydroxylamine hydrochloride, $NH_2OH \cdot HCl$, 분자량 : 69.49) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 필요에 따라서 이것을 분별깔때기에 옮기고 소량의 디티존·사염화탄소용액(0.005 %)을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리 한다. 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 이 조작을 반복하여 수층을 건조한 거름종이로 걸러내어 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.

4.2 표준용액

4.2.1 납 표준원액(100 mg/L)

질산납(Ⅱ) (lead nitrate, $Pb(NO_3)_2$, 분자량: 331.21, 99.5 % 이상) 0.1598 g을 소량의 질산(1 + 1)에 녹인 후, 다시 질산 10 mL를 가해 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 가한다.

4.2.2 납 표준용액(10 mg/L)

납 표준원액(100 mg/L) 1 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고, 정제수를 표선까지 가한다. 이 용액은 사용시 항상 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량(납으로서 0.04 mg이하 함유)을 분별깔때기에 취하고 사이트르산이암모늄용액(10 %) 5 mL 및 염산하이드록실아민용액(10 %) 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 잠시 정치하여 암모니아수(1 + 1)을 넣어 알칼리성(pH 약 8.5 ~ 9)으로 한 다음 시안화칼륨용액(5 %) 5 mL를 넣고 정제수를 넣어 약 100 mL로 한다.

7.2.2 디티존·사염화탄소용액(0.005 %) 5 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리하여 눈금실린더에 옮기고 다시 수층에 디티존·사염화탄소용액(0.005 %) 2 mL ~ 3 mL 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다.

7.2.3 디티존·사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 추출조작을 반복한다.

7.2.4 전체 사염화탄소층을 합하고 사염화탄소를 넣어 10 mL 또는 20 mL의 일정량으로 한다. 여기에 시안화칼륨용액(5 %) 5 mL를 넣어 1분간 흔들어 섞고 정치하

여 분리하고 상부의 수층은 스포이드로 흡인제거한다.

7.2.5 시안화칼륨 용액 층의 색이 무색이 될 때까지 씻는 조작을 반복한다.
[주 1] 시료에 다량의 비스무트 (Bi) 가 공존하면 시안화칼륨용액으로 수회 씻어도 무색이 되지 않는다. 이때에는 다음과 같이 납과 비스무트를 분리하여 시험한다. 추출하여 10 mL ~ 20 mL로 한 사염화탄소층에 프탈산수소칼륨 완충용액(pH 3.4) 20 mL씩을 넣어 2회 역추출하고 전체 수층을 합하여 분별깔때기에 옮긴다. 암모니아수(1 + 1)를 넣어 약알칼리성으로 하고 시안화칼륨용액(5 %) 5 mL 및 정제수를 넣어 약 100 mL로 한 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 추출조작부터 다시 시험한다.

7.2.6 정제수 5 mL를 넣어 흔들어 씻은 다음 정치하여 정제수를 완전히 분리하여 버리고 사염화탄소층을 시료용액으로 한다.

7.2.7 따로 정제수 약 50 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하고 바탕시험용액으로 한다. 바탕시험용액을 대조액으로 하여 건조거름종이로 거르고 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 520 nm에서 시료의 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검정곡선으로부터 납의 양을 구하고 농도 (mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 납 표준용액(1 mg/L) 0 mL, 1 mL ~ 40.0 mL를 단계적으로 취하여 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 50 mL가 되게 희석한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2 분석방법에 따라 시험한다.

7.3.3 각 표준용액의 농도에 해당하는 흡광도를 측정하고 각각 표준용액 농도와 흡광도 간의 관계식을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500-Pb B. "Dithizone Method", (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.004 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

납-유도결합플라스마-원자발광분광법

2014

(Lead-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 납을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

납-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Lead-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 납의 분석방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

납-양극벗김전압전류법

2014

(Lead-Anodic Stripping Voltammetry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 납의 측정하는 방법으로, 자유이온화된 납을 유리탄소전극 (GCE, glassy carbon electrode)에 수은막 (mercury film)을 입힌 전극에 의한 은/염화은 전극에 대해 -1,000 mv 전위차에서 작용전극에 농축시킨 다음 이를 양극벗김전압전류법으로 분석하는 방법으로 ES 04400.5b 금속류-양극벗김전압전류법에 따른다.

니켈

2011

(Nickel, Ni)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 니켈을 분석하는 방법들이다. 니켈은 지각 중에 평균 1.2 mg/kg이 존재한다. 환경 중에 존재량은 토양에서 2.5 mg/kg, 지하수에서 0.1 mg/L 이하로 존재하며, 환원상태에서 불용성 황화합물은 형성할 수 있다. 니켈은 주로 발전소, 쓰레기 소각로, 금속 산업현장에서 배출되거나, 인산비료에 포함되어 수중에 유입될 수 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

불소	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.01 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.008 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.015 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.002 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04403.1c

니켈-원자흡수분광광도법

2015

(Nickel-Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 니켈을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

2.0 용어정의

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

3.0 분석기기

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.1.2 니켈의 함유량이 미량인 시료

4.1.2.1 구연산이암모늄용액(10 %)

구연산이암모늄 (ammonium citrate dibasic, $C_6H_{14}N_2O_7$, 분자량 : 226.18) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 하여 디티존·사염화탄소용액(0.005 %) 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 이 조작을 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 반복한다. 다음에 정제사염화탄소 5 mL ~ 10 mL를 넣고 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층을 건조한 여과지로 여과하고 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.

4.1.2.2 다이메틸글리옥심에틸알콜용액(1 %)

다이메틸글리옥심 (dimethylglyoxime, $C_4H_8N_2O_2$, 분자량 : 116.12) 1 g을 에틸알코올(95 %)에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2.3 디티존·사염화탄소용액(0.01 %)

디티존 (dithizone, $C_6H_5NHNHCSN=NC_6H_5$, 분자량 : 256.33) 0.111 g을 정제사염화탄소 400 mL에 잘 저어 주면서 녹이고 여과한다. 이 용액을 분별깔때기에 옮겨 암모니아수(1 + 100) 400 mL를 넣어 흔들어 섞어 디티존을 수층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에 정제사염화탄소 500 mL를 넣어 흔들어 씻어주고 정치한다. 사염화탄소층을 분리하고 사염화탄소층이 엷은 녹색이 될 때까지 수층을 반복하여 씻는다. 수층에 정제사염화탄소 500 mL와 염산(1 + 10) 50 mL를 넣어 흔들어 섞고 디티존을 사염화탄소층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에는 정제사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 섞어 나머지 디티존을 추출하고 정치하여 전체 사염화탄소층을 합하고 정제사염화탄소층을 넣어 1,000 mL로 하여 착색병에 넣어 아황산수(포화)제사염화탄소층을 넣어 1,000 mL로 하여 착색병에 넣어 아황산수(포화) 100 mL를 넣어 표면을 덮고 10 ℃ 이하의 냉암소에서 보존한다.

4.1.2.4 디티존·사염화탄소용액(0.005 %)

디티존·사염화탄소용액(0.01 %)을 정제사염화탄소로 정확히 2배 희석한다.

4.1.2.5 암모니아수(1 + 5)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05)와 정제수를 부피비가 1 : 5가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.6 암모니아수(1 + 50)

암모니아수와 정제수를 부피비가 1 : 50이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.7 염산(1 + 20)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)과 정제수를 부피비가 1 : 20이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.8 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38)

4.1.2.9 페놀프탈레인에틸알코올용액(0.5 %)

페놀프탈레인 (phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 분자량 : 318.32) 0.5 g을 에틸알코올 (ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07) 50 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한 후 이 용액이 홍색을 나타낼 때까지 수산화나트륨용액을 넣는다.

4.2 표준용액

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.1.2 니켈의 함유량 미량인 시료

7.1.2.1 시료 100 mL를 비커에 넣어 염산 5 mL를 넣고 5분간 끓이고 냉각한 다음 구연산이암모늄용액(10 %) (구리시험용) 2 mL를 넣고 지시약으로 페놀프탈레인에틸알코올용액(0.5 %) 몇 방울을 넣고 암모니아수(1 + 5)를 한 방울씩 떨어뜨려 적색이 될 때까지 중화하고 암모니아수(1 + 5) 2방울 ~ 3방울을 더 넣는다. 이 액을 분별깔때기에 옮기고 다이메틸글리옥심에틸알코올용액(1 %) 2 mL, 클로로폼 10 mL를 넣고 1분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼층을 50 mL분별깔때기에 옮긴다.

7.1.2.2 수층에 클로로폼 5 mL를 넣어 추출을 반복하고 전체 클로로폼층을 50 mL 분별깔때기에 합한다.

7.1.2.3 여기에 암모니아수(1 + 50) 10 mL ~ 20 mL를 넣고 30초간 세게 흔들어 섞고 정치하여 분리한다. 클로로폼층을 다른 50 mL 분별깔때기에 옮긴다. 여기에 염산(1 + 20) 10 mL를 넣고 1분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼층을 분리한다. 다시 염산(1 + 20) 5 mL를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼층을 버린다. 역추출한 전체 염산층을 합하여 25 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선을 채운다.

7.2 분석방법

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.3 검정곡선의 작성

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

8.0 결과보고

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

9.0 참고자료

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

10.0 부록

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

니켈-자외선/가시선 분광법

2015

(Nickel-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 니켈이온을 암모니아의 약 알칼리성에서 다이메틸글리옥심과 반응시켜 생성한 니켈착염을 클로로폼으로 추출하고 이것을 묽은 염산으로 역추출 한다. 추출물에 브롬과 암모니아수를 넣어 니켈을 산화시키고 다시 암모니아 알칼리성에서 다이메틸글리옥심과 반응시켜 생성한 적갈색 니켈착염의 흡광도 450 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.008 mg/L이다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

“내용 없음”

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 다이메틸글리옥심에틸알코올용액(1 %)

다이메틸글리옥심 (dimethylglyoxim, $(CH_3)_2C_2(NOH)_2$, 분자량 : 126.20) 1 g을 에틸알코올에 녹여 100 mL로 한다. 불용물을 거르고 사용한다.

4.1.2 디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %)

4.1.2.1 디티존 (5-amino-2-benzimidazolethiol, $C_7H_7N_3S$, 분자량 : 165.22) 0.0005 g을 사염화탄소 400 mL에 잘 저어 주면서 녹이고 거른다. 이 용액을 분별깔때기에 옮겨 암모니아(1 + 100) 400 mL를 넣어 흔들어 섞어 디티존을 수층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에 사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 씻어주고 정치한다. 사염화탄소층을 분리하고 사염화탄소층이 엷은 녹색이 될 때까지 수층을 반복하여 씻는다.

4.1.2.2 수층에 사염화탄소 500 mL와 염산(1 + 10) 50 mL를 넣어 흔들어 섞고 디티존을 사염화탄소층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에는 사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 섞어 나머지 디티존을 추출하고 정치하여 전체 사염화탄소층을 합하고 사염화탄소층을 넣어 1 L로 하여 착색병에 넣어 아황산수(포화) 100 mL를 넣어 표면을 덮고 10 ℃ 이하의 냉암소에서 보존한다.

4.1.3 사염화탄소 (carbon tetrachloride, CCl_4, 분자량 : 153.82, 분광계용)

4.1.4 사이트르산이암모늄용액(10 %)

사이트르산이암모늄 (ammonium citrate dibasic, $C_6H_{14}N_2O_7$, 분자량 : 226.18) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 하여 디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %) 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 이 조작을 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 반복한다. 다음에 사염화탄소 5 mL ~ 10 mL를 넣고 흔들어 섞어 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층을 건조한 거름종이로 거르고 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.

4.1.5 수산화나트륨용액(0.02 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 8 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.6 암모니아수(1 + 5)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05)를 부피비 1 : 5로 정제수와 희석한다.

4.1.7 암모니아수(1 + 50)

암모니아수를 부피비 1 : 50 으로 정제수와 희석한다.

4.1.8 염산(1 + 20)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.84, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)을 부피비 1 : 20 으로 정제수와 희석한다.

4.1.9 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38)

4.1.10 페놀프탈레인 에틸알코올용액(0.5 %)

페놀프탈레인 (phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 분자량 : 318.33) 0.5 g을 에탄올 (ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07, 함량 95 %) 90 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 이 액에 수산화나트륨용액(0.02 M)을 넣어 액의 색을 홍색으로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 니켈 표준원액(100 mg/L)

금속니켈 (Ni, 순도 99.5 %이상) 0.1 g을 정확히 달아 뜨거운 질산 10 mL에 녹인 후 1 L 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.2 니켈 표준용액(5 mg/L)

니켈 표준원액(100 mg/L) 5 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시에 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량(니켈로서 0.05 mg 이하 함유)을 250 mL 분별깔때기에 넣고 사이트르산이암모늄용액(10 %) 2 mL를 넣어 흔들어 섞는다.

7.2.2 지시약으로 페놀프탈레인에틸알코올용액(0.5 %) 수 방울을 넣고 암모니아수(1 + 5)를 한 방울씩 떨어뜨려 적색이 될 때까지 중화하고 암모니아수(1 + 5) 2방울 ~ 3방울을 더 넣는다.

7.2.3 다이메틸글리옥심 에틸알코올용액(1 %) 2 mL, 클로로폼 10 mL를 넣고 1분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼 등을 분리한 후, 다른 50 mL 분별깔때기에 옮긴다.

7.2.4 수층에 클로로폼 5 mL씩을 넣어 추출을 2회 반복하고 전체 클로로폼층을 50 mL 분별깔때기에 합한다. 여기에 암모니아수(1 + 50) 10 mL ~ 20 mL를 넣고 30초간 세게 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼층을 50 mL 분별깔때기에 옮긴다.

7.2.5 클로로폼층에 염산(1 + 20) 10 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼층을 분리한다. 클로로폼층을 다른 분별깔때기에 옮기고 다시 염산(1 + 20) 5 mL를 넣어 흔들고 섞고 정치하여 클로로폼층을 버린다.

7.2.6 역추출한 전체 염산층을 합하여 25 mL 부피플라스크에 옮긴 다음 브롬수(포화) 2 mL를 넣어 흔들어 섞고 1분간 방치한다.

7.2.7 암모니아수(1 + 5)를 한 방울씩 떨어뜨려 중화하고 암모니아수(1 + 5) 2 mL를 추가하고 다이메틸글리옥심에틸알코올용액(1 %) 2 mL를 넣고 정제수로 표선을 채우고 흔들어 섞은 다음 20분간 방치하여 분석용 시료로 한다.

7.2.8 따로 정제수 50 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액을 대조액으로 하여 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 450 nm에서 시료의 흡광도를 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 니켈 표준용액(5 mg/L) 0 mL, 0.4 mL ~ 10 mL를 25 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 15 mL가 되게 희석한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2.6 브롬수(포화)…부터 시험한다.

7.3.3 각 표준용액의 농도에 해당하는 흡광도를 측정하고 각각 표준용액 농도와 흡광도 간의 관계식을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광

도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b)/a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500-Ni, "Nickel", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Nickel-Method 249.1", EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.008 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

니켈-유도결합플라스마-원자발광분광법

2014

(Nickel-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 니켈을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

니켈-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Nickel-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 니켈을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

망간

2014

(Manganese, Mn)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 망간의 분석방법이다. 망간은 + 2가와 + 4가로 주로 존재하는데 원수 중에는 + 2가로 존재하더라도 정수장에서 처리과정에서 대부분 + 4가로 산화된다. 망간은 지각 중에 널리 분포하는 원소이며 환경 중에는 토양에서 200 mg/kg ~ 3,000 mg/kg, 하천수에서 8 μg/L ~ 180 μg/L로 분포한다. 망간은 물속에서 이온이나 콜로이드 상태로 존재하며 입자에 흡착된다. 하천수에는 공장 폐수의 영향도 받지만 주로 지질의 영향으로 망간이 존재한다.

2.0 적용 가능한 시험방법

망간	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.005 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.2 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.002 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플마스마-질량분석법	0.0005 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04404.1c

망간-원자흡수분광광도법

2015

(Manganese-Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 망간을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

2.0 용어정의

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

3.0 분석기기

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.1.2 망간의 함유량이 미량인 시료

4.1.2.1 과산화수소수용액(3 %)

과산화수소수 (hydrogen peroxide, H_2O_2, 분자량 : 34.01) 3 mL를 정제수에 희석하여 100 mL로 한다.

4.1.2.2 과산화수소수용액(30 %)

과산화수소수 30 mL를 정제수에 희석하여 100 mL로 한다.

4.1.2.3 수산화나트륨용액(10 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2.4 암모니아수(1 + 1)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05) 50 mL를 정제수 50 mL에 희석시킨다.

4.1.2.5 염산(1 + 2)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.84, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)과 정제수를 부피비가 1 : 2이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.6 질산

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

4.1.2.7 질산(1 + 6)

진한질산과 정제수를 부피비가 1 : 6이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.2.8 황산제이철용액(Fe^{3+}, 2,000 mg/L)

황산제이철암모늄·12수화물 (ammonium ferric sulfate dodecahydrate, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 분자량 : 482.25) 1.8 g을 질산(1 + 6) 10 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.1.2 망간의 함유량이 미량인 시료

7.1.2.1 망간함유량이 미량일 경우에는 시료 적당량을 비커에 넣어 가열하여 용액의 온도를 90 ℃로 하고 황산제이철용액(Fe^{3+}, 2,000 mg/L) 5 mL와 과산화수소수용액(30 %) 5 mL ~ 10 mL를 넣는다. 수산화나트륨용액(10 %) 또는 암모니아수(1 + 1)를 혼화하면서 넣어 생성된 수산화제이철 침전을 여과한다.

7.1.2.2 침전을 온수로 씻고 과산화수소수용액(3 %) 소량을 넣은 염산(1 + 2) 소량으로 녹인 후, 거름종이를 온수로 씻어 준다. 여액 및 씻은 액을 합하여 0.1 M ~ 1 M의 염산산성으로 하여 일정량으로 한다.

7.1.3 용해성 망간

시료채취 즉시 여과하고 여액을 7.1.1 또는 7.1.2 따라 전처리하여 시료용액으로 한다.

7.2 분석방법

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.3 검정곡선의 작성

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

8.0 결과보고

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

9.0 참고자료

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

10.0 부록

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04404.2b

망간-자외선/가시선 분광법

2014

(Manganese-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 망간이온을 황산산성에서 과요오드산칼륨으로 산화하여 생성된 과망간산 이온의 흡광도를 525 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.2 mg/L 이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 과산화수소수용액(30 %)

과산화수소수 (hydrogen peroxide, H_2O_2, 분자량 : 34.01) 30 mL를 정제수에 희석하여 100 mL로 한다.

4.1.2 과요오드산칼륨 (potassium iodate, KIO_4, 분자량 : 230.00)

4.1.3 수산화나트륨용액(10 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 암모니아수(1 + 1)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05, 함량 28 % 이상) 50 mL를 정제수 50 mL에 희석시킨다.

4.1.5 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4, 분자량 : 98.00)

4.1.6 황산(1 + 1)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08)을 부피비 1 : 1로 정제수를 이용하여 희석한다.

4.1.7 황산(1 + 9)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08)을 부피비 1 : 9로 정제수를 이용하여 희석한다.

4.1.8 황산제이철용액(Fe^{3+}, 2,000 mg/L)

황산제이철암모늄·12수화물 (ferrous ammonium sulfate dodecahydrate, $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 분자량 : 482.19) 1.8 g을 질산(1 + 6) 10 mL와 정제수에 녹

여 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 망간 표준원액(100 mg/L)

금속망간 (Mn, 순도 99.5 %이상) 0.1 g을 정확히 달아 뜨거운 질산 10 mL에 녹인 후 1 L 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.2 망간 표준용액(10 mg/L)

망간 표준원액(100 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용시에 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료의 전처리 방법 중 질산-황산에 의한 분해에 따른다.

7.1.2 망간 함유량이 미량인 시료

7.1.2.1 시료 적당량을 비커에 넣어 가열하여 온도를 90 ℃로 하고 황산제이철 용액 5 mL와 과산화수소용액(30 %) 5 mL ~ 10 mL를 넣는다. 수산화나트륨용액(10 %) 또는 암모니아수(1 + 1)를 혼화하면서 넣어 생성된 수산화제이철 침전을 거른다.

7.1.2.2 침전물을 비커에 옮기고 거름종이에 남아있는 침전물을 과산화수소수용액(30 %) 소량을 넣은 황산(1 + 9) 50 mL로 씻어서 녹이고 거름종이를 온수로 씻어준다. 여액 및 씻은 액을 합하여 부피가 약 40 mL가 될 때까지 가열 농축한다.

7.1.3 용해성 망간

시료채취 즉시 여과하여 여액을 7.1.1 또는 7.1.2에 따라 전처리 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료 또는 전처리한 시료 적당량(망간으로서 0.5 mg이하)을 취하여 비커에 넣고 황산(1 + 1) 10 mL를 넣어 주고 가열하여 황산의 백연을 발생시킨다.
[주 1] 시료 중 이 시험방법에 영향이 큰 유기물질이나 기타 방해물질이 존재하지 않을 경우에는 7.1.1 ~ 7.1.3의 전처리 과정을 생략할 수도 있다.
[주 2] 시료전처리 방법에 따라 전처리한 시료로서 전처리한 용액 전량을 취하여 시험할 경우에는 황산을 넣지 않는다.

7.2.2 방치하여 냉각한 다음 정제수 약 20 mL와 인산 1 mL를 넣고 가열하여 내용물을 녹인다. 불용물이 있을 경우에는 걸러내어 온수로 씻어주고 여액과 씻은 액을 합하여 정제수를 넣어 약 45 mL로 한다. 여기에 과요오드산칼륨 0.5 g을 넣고 100 ℃의 물중탕으로 정확히 30분간 가열하여 발색시킨다.

7.2.3 물중탕으로 냉각한 다음 50 mL 부피플라스크에 옮겨 정제수로 표선을 채운다. 이 용액 일부를 층장 10 mm 흡수 셀에 옮겨 시료 용액으로 하고, 따로 정제수 약 30 mL를 취하여 황산(1 + 1) 10 mL와 인산 1 mL를 넣어준 다음 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험 용액으로 한다. 바탕시험 용액을 대조액으로 하여 525 nm에서 시료 용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 망간의 양을 구하여 농도를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 망간표준용액 0 mL ~ 30.0 mL를 단계적으로 취하여 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 100 mL가 되게 희석한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2 분석방법에 따라 시험한다.

7.3.3 각 표준용액의 농도에 해당하는 흡광도를 측정하고 각각 표준용액 농도와 흡광도 간의 관계식을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500-Mn B. "Persulfate Method", (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.2 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

망간-유도결합플라스마-원자발광분광법

2014

(Manganese-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 망간을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다. 단 용해성 망간을 측정할 경우 시료채취 즉시 여과한다.

망간-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Manganese-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 망간의 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다. 단 용해성 망간을 측정할 경우 시료채취 즉시 여과한다.

바륨

2014

(Barium, Ba)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 바륨의 분석방법이다. 바륨은 지각 중에 평균 390 mg/kg이 존재하고, 환경 중에 존재량은 토양에서 63 mg/kg ~ 810 mg/kg, 도시지역 강우 중 10 mg/L, 지하수에서 0.05 mg/L ~ 1 mg/L이다.

2.0 적용 가능한 시험방법

바륨	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.1 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.003 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.003 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04405.1a

바륨-원자흡수분광광도법

2014

(Barium-Atomic Absorption Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 바륨을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 것으로, ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04405.2a

바륨-유도결합플라스마-원자발광분광법

2014

(Barium-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 바륨을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

바륨-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Barium-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 바륨을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

비소

2011

(Arsenic, As)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 비소를 측정하는 방법들이다. 비소는 5족에 속하는 원소로서 원자번호는 33번이며 +3, +5이다. 지각 중에 1.8 mg/kg이 존재하며 일반적으로 광석 중에서는 3가, 토양 중에서는 산화된 5가로 존재한다. 환경 중 비소는 화산성 온천 등 광산폐수와 피혁, 염색 등의 공장 폐수가 오염 원인이다. 비소는 삼산화비소로 100 mg 정도를 섭취해도 심한 독성을 보인다. 비소의 발암성도 보고되고 있다. 비소는 묽은 황산 및 저온의 묽은 질산에서는 녹지 않으나, 진한 황산 및 질산에는 쉽게 녹는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

비소	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
수소화물생성-원자흡수분광광도법	0.005 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.004 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.05 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.006 mg/L	± 25 % 이내
양극벗김전압전류법	0.0003 mg/L	± 20 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04406.1b

비소-수소화물생성법-원자흡수분광광도법 2014

(Arsenic-Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 비소를 측정하는 방법으로 아연 또는 나트륨붕소수화물 ($NaBH_4$)을 넣어 수소화 비소로 포집하여 아르곤(또는 질소)-수소 불꽃에서 원자화시켜 193.7 nm에서 흡광도를 측정하고 비소를 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.005 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

높은 농도의 크롬, 코발트, 구리, 수은, 몰리브덴, 은 및 니켈은 비소 분석을 방해한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 수소화물 발생장치

수소화 발생장치는 상용화된 수소화물 발생장치를 사용하거나 아래 그림 1과 같은 수소화물 발생장치를 사용할 수 있다.

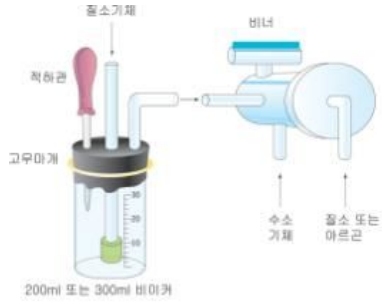


그림 1. 원자흡수분광도계를 위한 수소화비소 발생장치

3.2 기체

비소 분석에 아르곤-수소 또는 질소-수소 기체를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 나트륨붕소수소화물용액(1 %)

수산화나트륨용액(0.1 M) 400 mL에 나트륨붕소수화물 (sodium borohydride, $NaBH_4$, 분자량 : 37.83)4 g을 녹인다. 이 용액은 매일 만든다.

4.1.2 수산화나트륨용액(0.1 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 4 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 아연분말

지름이 150 μm 이하로서 비소를 함유하지 않은 것을 사용한다.

4.1.4 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 36.5 % ~ 38 %)

4.1.5 요오드화칼륨용액

요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 15 g을 정제수에 녹여 100 mL로 하며, 사용할 때에 만든다.

4.1.6 질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 함량 70 %)

4.1.7 황산 (hydrogen sulfate, H_2SO_4, 분자량 : 98.08, 함량 98 %)

4.2 표준용액

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법의 4.2.5 비소표준용액 제조에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 비소로써 2 μg As/L ~ 30 μg As/L을 함유하는 시료 적당량을 취하여 100 mL로 묽힌 다음 진한질산 10 mL와 황산(1 + 1) 12 mL를 가한다.

7.1.2 후드 속에서 가열판 (hot plate) 위에 시료를 놓고 백연 기체가 관찰될 때까지 (약 20 mL의 부피가 될 때까지) 증발시킨다.
[주 1] 시료가 검게 타지 않아야 한다. 만일 검게 타면 즉시 가열을 중지하고 식힌 다음 진한질산 3 mL를 가한다.

7.1.3 질산을 과량으로 유지시키기 위해서 소량씩 계속 가한다.
[주 2] (갈색 기체의 발연에 의한 증거로써) 용액이 탁하게 되면 비소가 환원되거나 손실의 원인이 될 수 있다. 시료는 무색 또는 백연 기체가 발생하는 동안에 열은 노란색을 유지하면, 분해가 완전하게 이루어진 것이다.

7.1.4 시료를 식히고, 정제수 약 25 mL를 가하고, 다시 질소산화물을 방출시키기 위해서 백연 기체가 발생할 때까지 증발시킨다. 분해된 시료를 50 mL 부피플라스크에 옮긴다. 진한 염산 20 mL를 가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료를 수소화 발생장치의 반응용기에 옮기고 요오드화칼륨용액 5 mL를 넣어 흔들어 섞고 약 30분간 방치하여 시료용액으로 한다.

7.2.2 수소화 발생장치를 원자흡수분광분석장치에 연결하고 전체 흐름 내부에 있는 공기를 아르곤가스로 치환시킨다.

7.2.3 아연분말 약 3 g 또는 나트륨붕소수소화물(1 %) 용액 15 mL를 신속히 반응용기에 넣고 자석교반기로 교반하여 수소화 비소를 발생시킨다.

7.2.4 수소화 비소를 아르곤-수소불꽃 중에 주입하여 193.7 nm에서 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 비소의 양을 구하고 농도(mg/L)를 산출한다. 평균 회수율은 90 % 이상이어야 한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 비소 표준용액(0.1 mg/L) 0 mL, 5 mL ~ 50 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 이 중 50 mL를 취하여 7.1과 같은 방법으로 전처리 한다.

7.3.2 7.2와 같은 방법으로 시험하여 비소의 양과 흡광도와의 관계를 구한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 에 대한 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3114, "Arsenic and selenium by hydride generation/atomic absorption spectrometry", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Arsenic-Method 7061A, (AA, Gaseous-Hydride)", EPA, (1979).

9.3 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Arsenic-Method 206.3 (Atomic Absorption - gaseous hydride)", EPA, (1979).

9.4 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Arsenic-Method 206.5(Sample Digestion prior to Total Arsenic Analysis by Silver Diethyldithiocarbamate or Hydride Procedures)", EPA, (1978).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.99
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 %~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04406.2b

비소-자외선/가시선 분광법

2014

(Arsenic UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 비소를 측정하는 방법으로, 3가 비소로 환원시킨 다음 아연을 넣어 발생되는 수소화비소를 다이에틸다이티오카바민산은(Ag-DDTC)의 피리딘 용액에 흡수시켜 생성된 적자색 착화합물을 530 nm에서 흡광도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.004 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 안티몬 또한 이 시험 조건에서 스티빈 (stibine, SbH_3)으로 환원되고 흡수용액과 반응하여 510 nm에서 최대 흡광도를 갖는 붉은 색의 착화합물을 형성한다. 안티몬이 고농도의 경우에는 이 방법을 사용하지 않는 것이 좋다.

1.3.2 높은 농도(>5 mg/L)의 크롬, 코발트, 구리, 수은, 몰리브덴, 은 및 니켈은 비소 정량을 방해한다.

1.3.3 황화수소 (H_2S) 기체는 비소 정량에 방해하므로 아세트산납을 사용하여 제거하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 셀 (cells)

분광광도계용 클로로폼이나 피리딘 증발을 막기 위해 마개가 있는 10 mm 셀을 사용한다.

3.2 수소화비소 발생 및 흡수 장치

수소화비소 발생 및 흡수 장치는 아래 그림 1과 같다.

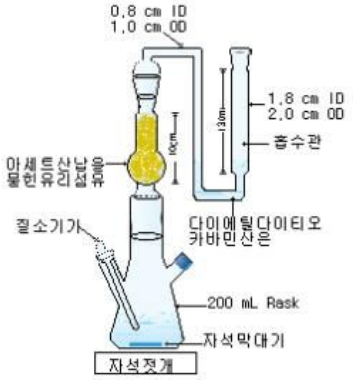


그림 1. 수소화비소 발생장치와 흡수관

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 다이에틸다이티오카바민산은용액 A

다이에틸다이티오카바민산은 (silver diethyldithiocarbamate(C_2H_5)2NCS_2Ag) 1 g을 피리딘 200 mL에 녹인다. 피리딘의 불쾌한 냄새가 난다고 느낀다면 다이에틸다이티오카바민산은 용액 B를 사용할 수 있다.

4.1.2 다이에틸다이티오카바민산은용액 B

다이에틸다이티오카바민산은 (silver diethyldithiocarbamate(C_2H_5)2NCS_2Ag) 1 g과 1-에페드린 (1-ephedrine) 0.330 g을 클로로폼에 녹여 200 mL가 되도록 한다.

4.1.3 수산화나트륨용액(10 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH,분자량 : 40.00) 100 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.4 아세트산납(Ⅱ)용액

아세트산납·3수화물 (lead(Ⅱ) acetate trihydrate, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$) 10 g에 아세트산 1방울을 넣고 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 아연분말

지름이 150 μm 이하로서 비소를 함유하지 않은 것을 사용한다.

4.1.6 요오드화칼륨용액

요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 15 g을 정제수에 녹여 100 mL로 하며, 사용할 때에 만든다.

4.1.7 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.45, 함량 36.5 % ~ 38 %)

4.1.8 이염화주석용액

이염화주석·2수화물 (tin(Ⅱ)chloride dihydrate, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 225.66) 40 g을 염산 100 mL에 녹이며, 사용할 때에 만든다.

4.1.9 질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.02, 함량 70 %)

4.1.10 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08 , 함량 95 % 이상)

4.2 표준용액

4.2.1 비소 표준원액(1,000 mg /L)

삼산화비소 (arsenic trioxide, As_2O_3, 분자량 : 197.84) 1.32 g을 1 L 부피플라스크에 넣고 수산화나트륨용액(20 %) 5 mL에 녹이고, 정제수 약 400 mL를 넣고 황산(1 + 19)으로 중화한 후 정제수를 넣어 1 L로 하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.2 비소 표준용액(100 mg/L)

비소 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 정확히 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 비소 표준용액(1.0 mg/L)

비소 표준용액(100 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 비소로써 2 μg As ~ 30 μg As를 함유하도록 시료 적당량 취한 다음 진한 질산 10 mL와 황산(1 + 1) 12 mL를 가한다.

7.1.2 후드 속에서 가열판 (hot plate) 위에 시료를 놓고 삼산화황 (SO_3) 기체가 관찰될 때까지 (약 20 mL의 부피가 될 때까지) 증발시킨다.
[주 1] 시료가 검게 타지 않아야 한다. 만일 검게 타면 즉시 가열을 중지하고 식힌 다음 진한질산 3 mL를 가한다.

7.1.3 질산을 과량으로 유지시키기 위해서 소량씩 계속 가한다.(갈색 기체의 발연에 의한 증거로써) 용액이 탁하게 되면 비소가 환원되거나 손실의 원인이 될 수 있다. 시료는 무색 또는 삼산화황 (SO_3) 기체가 발생하는 동안에 옅은 노란색을 유지하면, 분해가 완전하게 이루어진 것이다.

7.1.4 시료를 식히고, 정제수 약 25 mL를 가하고, 다시 질소산화물을 방출시키기 위해서 삼산화황 (SO_3) 기체가 발생할 때까지 증발시킨다. 분해된 시료를 50 mL 부피플라스크에 옮긴다. 진한염산 20 mL를 가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리에서 얻은 시험용액을 수소화비소 발생병 (A)에 옮기고, 요오드화칼륨 용액 15 mL를 넣어 2분 ~ 3분간 방치한 다음 이염화주석 ($SnCl_2$) 용액 5 mL를 넣어 섞고, 10 분간 방치한다.

7.2.2 아세트산납 용액에 유리섬유(또는 솜)를 담근 다음 꺼내어 짜고 거름종이 사이에 유리섬유(또는 솜)를 넣고 압착한 후 데시케이터에서 건조시킨다. 황화수소 (H_2S) 제거관에 건조된 유리섬유(또는 솜)를 채운다. 그리고 수소화 비소 발생장치를 연결한 다음 다이에틸다이티오카바민산은 용액 5 mL를 흡수관에 넣는다.

7.2.3 질소 기체를 수소화 비소 발생장치에 연결하고 60 mL/min의 속도로 불어넣는다. 질소 기체를 불어넣으면서 아연분말 약 3 g을 넣고 상온에서 30분 동안 수소가스를 발생시킨다. 이때 부수적으로 발생하는 수소화비소를 다이에틸다이티오카바민산은용액에 흡수시킨다.

7.2.4 이 흡수용액의 일부를 흡수셀 (10 mm)에 넣고 분광광도계를 사용하여 다이에틸다이티오카바민산은 용액 A(또는 다이에틸다이티오카바민산은 용액 B)를 대조액으로 한다. 다이에틸다이티오카바민산은 용액 A를 위해서는 파장 530 nm부근에서 흡광도를 측정하고, 다이에틸다이티오카바민산은 용액 B를 위해서는 파장 510 nm에서 흡광도를 측정한다. 7.2에 따라 작성한 검량곡선으로부터 시험용액중의 비소의 양을 구하여 시료 중의 비소의 농도를 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 비소 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL, 2 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 100 mL가 되도록 한 다음 7.1과 같은 방법으로 전처리한다.

7.3.2 7.2와 같은 방법으로 시험하여 비소의 양과 흡광도와의 관계를 구한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도에 대한 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 206.4, "Arsenic(Spectrophotometric, SDDC)", EPA, (1974).

9.2 EPA Method 206.5, "Arsenic(Sample Digestion prior to Total Arsenic Analysis by Silver Diethyldithiocarbamate or Hydride Procedures)", EPA, (1978).

9.3 JIS K 0400-61-10, (1998).

9.4 Standard Methods 3500-As C, "Siver Diethyldithiocarbamate Method", (1993).

9.5 Standard Methods 3010 B, "Metal Sampling and sample preservation.", (1993).

9.6 Standard Methods 404, "Arsenic", (1975).

9.7 먹는물공정시험기준 ES 05405.a, "비소", 환경부, (2010).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.004 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

비소-유도결합플라스마-원자발광분광법 2014

(Arsenic-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 비소를 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

비소-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Arsenic-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 비소를 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

비소-양극벗김전압전류법

2014

(Arsenic-ASV, Anode Stripping Voltammetry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 비소를 측정하는 방법으로, 시료를 산성화시킨 후 자유이온화된 비소를 금전극 (SGE, solid gold electrode)의 전극에 의한 은/염화은 전극에 대해 -1,600 mv 전위차에서 작용전극에 농축시킨 다음 이를 양극벗김전압전류법으로 분석하는 방법으로 ES 04400.5b 금속류-양극벗김전압전류법에 따른다.

셀레늄

2014

(Selenium, Se)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 셀레늄을 측정하는 방법들이다. 셀레늄은 원자번호 34번이며 원자가는 -2가, +4, +6가 이다. 셀레늄은 반도체재료, 광전지, 잉크 등 합금, 살충제 등 각종 공업에서 광범위하게 사용되어 자연수의 오염 원인으로 작용한다. 필수미량원소이나 미량 이상으로 섭취한 경우 사람이나 동물에서 독성을 나타낸다. 하천수에는 0.02 μg/L ~ 0.63 μg/L 잔류하며, 발전소의 바닥재 및 비산재로부터 오염될 수 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

셀레늄	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
수소화물생성-원자흡수분광광도법	0.005 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.03 mg/L	± 25 % 이내

셀레늄-수소화물생성법-원자흡수분광광도법

2014

(Selenium-Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 셀레늄을 측정하는 방법으로, 나트륨붕소수화물($NaBH_4$)을 넣어 수소화 셀레늄으로 포집하여 아르곤(또는 질소)-수소 불꽃에서 원자화시켜 196.0 nm에서 흡광도를 측정하고 셀레늄을 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.005 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

높은 농도의 크롬, 코발트, 구리, 수은, 몰리브덴, 은 및 니켈은 셀레늄 분석을 방해한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 수소화물 발생장치

수소화 발생장치는 상용화된 수소화물 발생장치를 사용하거나 아래 그림 1과 같은 수소화물 발생장치를 사용할 수 있다.

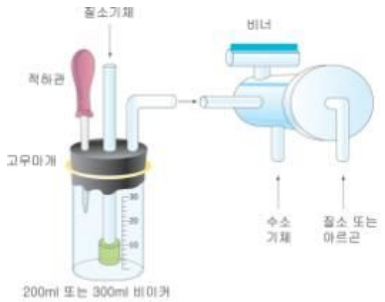


그림 1. 원자흡수분광광도계를 위한 수소화셀레늄 발생장치

3.2 기체

셀레늄 분석에 아르곤-수소 또는 질소-수소 기체를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 나트륨붕소수소화물용액(1 %)

수산화나트륨용액(0.1 M) 400 mL에 나트륨붕소수화물 (sodium borohydride, $NaBH_4$, 분자량 : 37.83) 4 g을 녹인다. 이 용액은 매일 만든다.

4.1.2 수산화나트륨용액(0.1 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 4 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.3 아연분말

지름이 150 μm 이하로서 셀레늄을 함유하지 않은 것을 사용한다.

4.1.4 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 36.5 % ~ 38 %)

4.1.5 요오드화칼륨용액

요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 15 g을 정제수에 녹여 100 mL로 하며, 사용할 때에 만든다.

4.1.6 질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 함량 70 %)

4.1.7 황산 (hydrogen sulfate, H_2SO_4, 분자량 : 98.08, 함량 98 %)

4.2 표준용액

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법의 4.2.6 셀레늄 표준용액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 셀레늄으로써 2 μg Se/L ~ 30 μg Se/L을 함유하는 시료 적당량을 취하여 100 mL로 묽힌 다음 진한질산 10 mL와 황산(1 + 1) 12 mL를 가한다.

7.1.2 후드 속에서 가열판 (hot plate) 위에 시료를 놓고 삼산화황 (SO_3) 기체가 관찰될 때까지 (약 20 mL의 부피가 될 때까지) 증발시킨다.
[주 1] 시료가 검게 타지 않아야 한다. 만일 검게 타면 즉시 가열을 중지하고 식힌 다음 진한질산 3 mL를 가한다.

7.1.3 질산을 과량으로 유지시키기 위해서 소량씩 계속 가한다.
[주 2] (갈색 기체의 발연에 의한 증거로써) 용액이 탁하게 되면 셀레늄이 환원되거나 손실의 원인이 될 수 있다. 시료는 무색 또는 삼산화황 (SO_3) 기체가 발생하는 동안에 옅은 노란색을 유지하면, 분해가 완전하게 이루어진 것이다.

7.1.4 시료를 식히고, 정제수 약 25 mL를 가하고, 다시 질소산화물을 방출시키기 위해서 삼산화황 (SO_3) 기체가 발생할 때까지 증발시킨다.

7.1.5 분해된 시료를 50 mL 부피플라스크에 옮긴다. 진한염산 20 mL를 가하고 정제수로 표선까지 채운다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료를 수소화 발생장치의 반응용기에 옮기고 요오드화칼륨용액 5 mL를 넣어 흔들어 섞고 약 30분간 방치하여 시료용액으로 한다.

7.2.2 수소화 발생장치를 원자흡수분광분석장치에 연결하고 전체 흐름 내부에 있는 공기를 아르곤가스로 치환시킨다.

7.2.3 아연분말 약 3 g 또는 나트륨붕소수화물(1 %) 용액 15 mL를 신속히 반응용기에 넣고 자석교반기로 교반하여 수소화 셀레늄을 발생시킨다.

7.2.4 수소화 셀레늄을 아르곤-수소불꽃 중에 주입하여 196.0 nm에서 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 셀레늄의 양을 구하고 농도 (mg/L)를 산출한다. 평균 회수율은 90 % 이상이어야 한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 셀레늄 표준용액(10 mg/L) 0 mL, 0.5 mL ~ 2.5 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 이 중 50 mL를 취하여 7.1과 같은 방법으로 전처리한다.

7.3.2 7.2와 같은 방법으로 시험하여 셀레늄의 양과 흡광도와의 관계를 구한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 에 대한 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3110, "Metals by atomic absorption spectrometry", (2005).

9.2 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3010 B, "Metal Sampling and sample preservation", (2005).

9.3 EPA Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Arsenic-Method

7061A, (AA, Gaseous-Hydride)", EPA, (1992).

9.4 EPA Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Selenium-Method 7741A, (AA, Gaseous Hydride)", EPA, (1994).

9.5 EPA Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Arsenic-Method 206.4, (Spectrophotometric, SDDC)", EPA, (1974).

9.6 EPA Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Arsenic-Method 206.5, (Sample Digestion prior to Total Arsenic Analysis by Silver Diethyldithiocarbamate or Hydride Procedures)", EPA, (1978).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.99
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

셀레늄-유도결합플라스마-질량분석법 2014

(Selenium-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 셀레늄을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

수은

2014

(Mercury, Hg)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 무기 수은을 측정하는 방법이다. 수은은 원자량 80으로 상온에서 액체 상태로 존재하는 유일한 금속이다. 지각 중에 0.08 mg/kg 존재하며 일반적으로 자연환경 중에도 극미량 잔류한다. 토양 중에 100 μg/kg, 하천수와 호소수에서 0.03 μg/L ~ 0.1 μg/L, 지하수에서 0.01 μg/L ~ 0.10 μg/L, 온천수에서 0.01 μg/L ~ 2.5 μg/L 정도 잔류한다. 수은은 독성이 강한 원소로서 계속적인 모니터링이 필요하다.

2.0 적용 가능한 시험방법

수은	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
냉증기-원자흡수분광광도법	0.0005 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.003 mg/L	± 25 % 이내
양극벗김전압전류법	0.0001 mg/L	± 20 % 이내
냉증기-원자형광법	0.0005 μg/L	± 25 % 이내

수은-냉증기-원자흡수분광광도법

2014

(Mercury-Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 수은을 측정하는 방법으로, 시료에 이염화주석($SnCl_2$)을 넣어 금속수은으로 산화시킨 후, 이 용액에 통기하여 발생하는 수은증기를 원자흡수분광광도법으로 253.7 nm의 파장에서 측정하여 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.0005 mg/L로 저농도 수은분석시 사용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중 염화물이온이 다량 함유된 경우에는 산화 조작시 유리염소를 발생하여 253.7 nm에서 흡광도를 나타낸다. 이때는 염산하이드록실아민용액을 과잉으로 넣어 유리염소를 환원시키고 용기 중에 잔류하는 염소는 질소 가스를 통기시켜 추출한다.

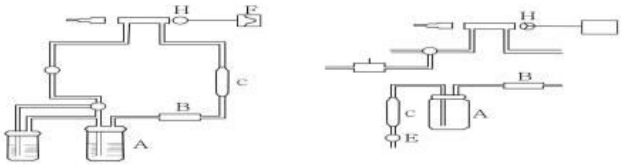
1.3.2 벤젠, 아세톤 등 휘발성 유기물질도 253.7 nm에서 흡광도를 나타낸다. 이 때에는 과망간산칼륨 분해 후 헥산으로 이들 물질을 추출 분리한 다음 시험한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 수은 환원기화 장치



.

<밀폐식 환원기화 장치> <개방식 환원기화 장치>

A : 환원용기 (300 mL ~ 350 mL의 유리병)
B : 건조관 (입상의 과염소산 마그네슘 또는 염화칼슘으로 충진한 것)
C : 유량계 (0.5 L/min ~ 5 L/min의 유량측정이 가능한 것)
D : 흡수셀 (길이 10 cm ~ 30 cm 석영제)
E : 송기펌프 (0.5 L/min ~ 3 L/min의 송기능력이 있는 것)
F : 기록계
G : 수은속빈 음극램프
H : 측광부
I : 세척병 (또는 수은제거 장치)

그림 1. 수은 환원기화 장치의 구성

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 과망간산칼륨용액(5 %)

과망간산칼륨 (potassium permanganate, $KMnO_4$, 분자량 : 158.03) 50 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.2 과황산칼륨용액(5 %)

과황산칼륨 (potassium persulfate, $K_2S_2O_8$,분자량 : 270.32) 50 g을 1 L 정제수에 녹여 조제한다.

4.1.3 디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %)

4.1.3.1 디티존 (5-amino-2-benzimidazolethiol, $C_7H_7N_3S$, 분자량 : 165.22) 0.0005 g을 사염화탄소 400 mL에 잘 저어 주면서 녹이고 걸러낸다. 이 용액을 분별깔때기에 옮겨 암모니아수(1 + 100) 400 mL를 넣어 흔들어 섞어 디티존을 수층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에 사염화탄소 (carbon tetrachloride, CCl_4, 분자량 : 153.82) 50 mL를 넣어 흔들어 씻어주고 정치한다. 사염화탄소층을 분리하고 사염화탄소층이 엷은 녹색이 될 때까지 수층을 반복하여 씻는다.

4.1.3.2 수층에 사염화탄소 500 mL와 염산(1 + 10) 50 mL를 넣어 흔들어 섞고 디티존을 사염화탄소층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에는 사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 섞어 나머지 디티존을 추출하고 정치하여 전체 사염화탄소층을 합하고 사염화탄소층을 넣어 1 L로 하여 착색병에 넣어 아황산수(포화) 100 mL를 넣어 표면을 덮고 10 ℃ 이하의 냉암소에서 보존한다.

4.1.4 암모니아수(1 + 100)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05)와 정제수를 1 : 100 비율로 한다.

4.1.5 염산(1 + 10)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 36.5 % ~ 38 %)을 정제수와 부피비 1 : 10이 되도록 혼합한다.

4.1.6 염산하이드록실아민(10 %)

염산하이드록실아민 (hydroxylamine hydrochloride, $NH_2OH \cdot HCl$, 분자량 : 69.49) 10

g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 필요에 따라서 이것을 분별깔때기에 옮기고 소량의 디티존·사염화탄소용액(0.005 %)을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 이 조작을 반복하여 수층을 건조한 거름종이로 걸러내어 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.

4.1.7 이염화주석용액

이염화주석·2수화물 (tin(Ⅱ)chloride dihydrate, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 225.65) 10 g에 황산(1 + 20) 60 mL를 넣어 섞으면서 가열하여 녹이고 냉각시킨 다음 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.8 황산(1 + 1)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08)과 수은을 함유하지 않은 정제수를 사용하여 각각 부피비가 1 : 1이 되도록 조제한다.

4.1.9 황산(1 + 4)

황산과 수은을 함유하지 않은 정제수를 사용하여 각각 부피비가 1 : 4가 되도록 조제한다.

4.2 표준용액

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법의 4.2.7 수은 표준용액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 적당량(수은 0.002 mg이하 함유)을 삼각플라스크에 넣고 정제수를 넣어 200 mL로 하고 황산(1 + 1) 20 mL와 질산 5 mL 및 과망간산칼륨용액(5 %) 20 mL를 넣어 흔들어 섞고 약 15분간 색이 지속될 때까지 반복한다.

7.1.2 과황산칼륨용액(5 %) 10 mL를 넣고 약 95 ℃ 물중탕으로 2시간 가열한다. 실온으로 냉각하고 염산하이드록실아민용액(10 %)을 한방울씩 넣어 과잉의 과망간산칼륨을 분해한 다음 정제수를 넣어 250 mL로 한다.

7.1.3 유기물 및 기타 방해물질을 함유하지 않는 시료는 시료의 전처리를 생략하고 시료를 직접 환원용기에 넣고 황산(1 + 1) 20 mL와 정제수를 넣어 250 mL로 하여 분석시료로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 전량을 그림 1의 환원용기에 옮기고 환원기화 장치와 원자흡수분광분석장치를 연결한 다음 환원용기에 이염화주석용액 10 mL를 넣고 송기펌프를 작동시켜 발생한 수은증기를 흡수셀로 보낸다.
[주 1] 유기물 및 기타 방해물질을 함유하지 않는 시료는 시료의 전처리를 생략하고 시료를 직접 환원용기에 넣고 황산(1 + 1) 20 mL와 정제수를 넣어 약 250 mL로 한다음 시료의 시험방법에 따라 시험한다.

7.2.2 253.7 nm에서 흡광도가 상승하여 일정할 때의 값을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 수은의 양을 구하여 농도를 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다. 시료의 측정이 끝나면 배기콕을 열고 과망간산칼륨을 함유한 황산(1 + 4)이 들어 있는 세척병을 통과시켜 대기 중에 방출한다.

7.2.3 환원기화 장치가 개방식인 경우에는 이염화주석 용액을 넣은 다음 밀폐하여 약 2분간 세게 흔들어 섞고 펌프의 작동과 동시에 콕을 열어 수은 증기를 흡수셀에

보낸다. 이때에는 흡광도 대신 피크의 높이 또는 면적을 측정하여 계산한다.

7.3 검정곡선의 작성

수은 표준용액(1 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취하여 황산(1 + 1) 20 mL와 정제수를 넣어 시료와 같은 양으로 하고 분별깔때기에 옮긴 다음 7.2 분석방법에 따라 시험한다.

8.0 결과보고

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Mercury in Water by Automated Cold Vapor Atomic Absorption-Method 245.2", EPA, (1974).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry-Method 200.7", EPA, (1994).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.99
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수은-자외선/가시선 분광법 2014

(Mercury-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 수은을 정량하기 위하여 사용한다. 수은을 황산 산성에서 디티존·사염화탄소로 일차추출하고 브롬화칼륨 존재하에 황산산성에서 역추출하여 방해성분과 분리한 다음 인산-탄산염 완충용액 존재하에서 디티존·사염화탄소로 수은을 추출하여 490 nm에서 흡광도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.003 mg/L이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 디티존 · 사염화탄소용액(0.01 %)

디티존 (5-Amino-2-benzimidazolethiol, $C_7H_7N_3S$, 분자량: 165.22) 0.111 g을 사염화탄소 (carbon tetrachloride, CCl_4, 분자량 : 153.82, 분광계용) 400 mL에 잘 저어주면서 녹이고 거른다. 이 용액을 깔때기에 옮겨 암모니아수(1 + 100) 400 mL를 넣어 흔들어 섞어 디티존을 수층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에 사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 씻어주고 정치한다. 사염화탄소층을 분리하고 사염화탄소층이 엷은 녹색이 될 때까지 수층을 반복하여 씻는다. 수층에 사염화탄소 500 mL와 염산(1 + 10) 50 mL를 넣어 흔들어 섞고 디티존을 추출하고 정치하여 전체 사염화탄소층을 합치고 사염화탄소를 넣어 1,000 mL로 한다. 이 용액을 착색병에 넣고 아황산수(포화) 100 mL를 넣어 표면을 덮고 10 ℃ 이하의 어두운 곳에 보관한다.

4.1.2 디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %)

디티존 · 사염화탄소용액(0.01 %)을 사염화탄소로 2배 희석한다.

4.1.3 디티존 · 사염화탄소용액(0.001 %)

디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %)을 사염화탄소로 정확히 5배 희석한다.

4.1.4 브롬화칼슘 (calcium bromide, $CaBr_2$, 분자량 : 199.89)

4.1.5 암모니아수(1 + 100)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05)와 정제수를 1 : 100 비율로 한다.

4.1.6 염산(1 + 10)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 36.5 % ~ 38 %)을 정제수와 부피비 1 : 10이 되도록 혼합한다.

4.1.7 인산-탄산염 완충용액

인산일수소나트륨 · 12수화물 (disodium hydrogen phosphate, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 분자량: 358.14) 150 g과 무수탄산칼륨 (potassium carbonate anhydrous, K_2CO_3, 분자량 : 138.21) 38 g을 정제수에 녹여 1,000 mL로 한다. 이 액을 분별깔때기에 옮기고 사이트르산이암모늄용액(10 %)과 같은 방법으로 디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %)으로 씻은 다음 사용한다.

4.1.8 황산용액(0.25 N)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 7.5 mL를 정제수 500 mL에 섞으면서 천천히 식혀 1 L로 한다.

4.2 표준용액

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04408.1b 수은-냉증기-원자흡수분광광도법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료 적당량(수은 0.025 mg/L 이하 함유)을 비커에 취하여 이하 수은분석법(원자흡수분광광도법)의 전처리 방법에 따라 시험하고 정제수를 넣어 일정량(250 mL ~ 500 mL)으로 한다.

7.2.2 전처리한 시료를 분별깔때기에 옮기고 디티존·사염화탄소용액(0.005 %) 20 mL를 넣어 약 2분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다.

7.2.3 다시 수층에 디티존·사염화탄소(0.005 %) 20 mg씩을 넣고 2회 이상 반복 추출하여 사염화탄소층을 합한다.

7.2.4 사염화탄소층을 황산용액(0.25 N) 50 mL로 씻어주고 사염화탄소층을 다른 분별깔때기에 옮겨 새로운 황산용액(0.25 N) 50 mL와 브롬화칼륨용액(40 %) 10 mL를 넣고 세게 흔들어 섞은 다음 정치하여 사염화탄소층을 분리하여 버린다.

7.2.5 수층을 정제 사염화탄소 소량으로 씻어주고 수층에 인산-탄산염 완충용액(수은 시험용) 20 mL와 디티존·사염화탄소용액(0.001 %) 10 mL를 넣고 세게 흔들어 섞은 다음 정치하여 사염화탄소층을 분리한다.

7.2.6 사염화탄소층을 건조거름종이로 걸러내어 수분을 제거하고 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다.

7.2.7 따로 시료와 같은 양의 정제수를 비커에 취하여 시료의 전처리 및 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 490 nm에서 시료의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로 부터 수은의 양을 구하여 농도(mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 수은 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취하여 황산(1 + 1) 20 mL와 정제수를 넣어 시료와 같은 양으로 한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2 분석방법에 따라 시험한다.

7.3.3 각 표준용액의 농도에 해당하는 흡광도를 측정하고 각각 표준용액 농도와 흡광도 간의 관계식을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500-Hg, "Mercury", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Waste,s "Mercury-Method 245.1", EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수은-양극벗김전압전류법

2014

(Mercury-Anodic Stripping Voltammetry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 수은의 측정방법으로, 시료를 산성화시킨 후 자유이온화 된 수은을 유리탄소전극 (GCE, glassy carbon electrode)에 금막 (gold metal film)입힌 전극에 의한 은/염화은 전극에 대해 -200 mV 전위차에서 작용전극에 농축시킨 다음 이를 양극벗김전압전류법으로 분석하는 방법으로 ES 04400.5b 금속류-양극벗김전압전류법에 따른다.

수은-냉증기-원자형광법

2014

(Mercury-Cold Vapor-Atomic Fluorescence Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 저농도의 수은(0.0002 mg/L 이하)을 정량하기 위하여 사용한다. 시료에 이염화주석 ($SnCl_2$)을 넣어 금속 수은으로 산화시킨 후 이 용액에 통기하여 발생하는 수은증기를 원자형광광도법으로 253.7 nm의 파장에서 측정하여 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지하수, 지표수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.0005 μg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료가 3 mg/L 이상의 요오드를 포함시 이염화주석 ($SnCl_2$)로 전처리하여 환원시킨다. 요오드의 포함 여부는 시료가 갈색을 띄는 것으로 추정할 수 있다.

1.3.2 환원기화 분석법은 전처리시 산화제로 브롬을 사용 (brominating digestion) 하므로 염소이온, 황산이온 및 기타 분자에 의한 간섭배제가 가능하다.

1.3.3 최적의 감도를 얻기 위해서는 운반가스로 고순도 아르곤(99.998 % 이상) 사용해야 한다. 질소가스 사용시 감도가 1/8로, 공기 사용시 1/30로 감소한다.

1.3.4 수증기를 제거하기 위하여 건조 튜브에 막거름(멤브레인 필터)을 장치하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 수소화물생성-형광분석기 (CVAFS)

3.1.1 환원기화-형광분석기의 구성은 저압 4-W 수은 기화기, 금아말감농축트랩, UV 석영 흐름-통과 형광셀, UV-Vis 광검출기 (PMT, 230 nm 이하에서 감응), photometer와 PMT 파워서플라이(PMT 값을 mV로 변환)로 이루어져있다.

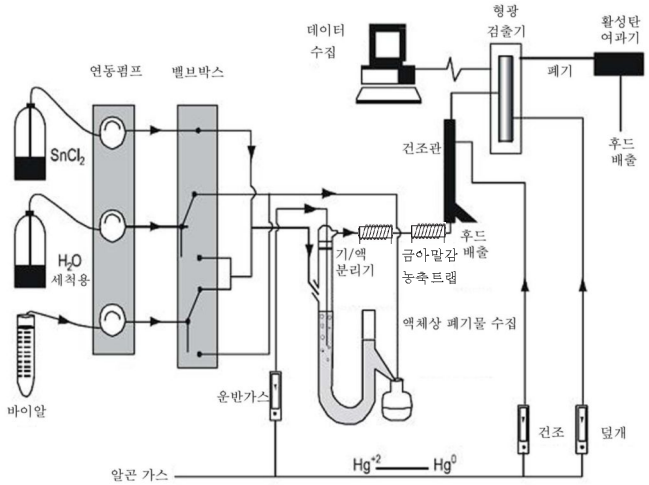


그림 1. 자동 수은 형광 분석장치

3.1.2 시료주입 및 분석을 위하여 3개의 튜빙이 필요하여, 연동펌프는 최대 유량이 10 mL/분 이어야 한다. 세정 및 시료 주입을 위한 튜브는 실리콘 재질을 사용한다.

3.1.3 튜빙은 5 % ~ 10 % 염산으로 세척 통에 8시간 이상 담근 후, 정제수로 헹군다. 무수은 공기나 질소가스로 수분을 제거하며 이 때, 반드시 클린룸이나 클린벤치에서 수행해야 한다. 건조 후 폴리에틸렌 백에 2중으로 포장하여 보관한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

이 항에서 제시한 시약의 종류 및 제조방법과 기기업체에서 요구하는 규격이 다를 경우 해당업체에서 요구되는 규격을 우선으로 한다.

4.1.1 브롬산/브롬용액(0.1 N)

브롬산칼륨 (potassium bromate, $KBrO_3$, 분자량 : 167.00) 2.78 g과 브롬화칼륨 (potassium bromide, KBr, 분자량 : 119.00) 11.90 g을 500 mL 정제수에 녹인다. 이 때 브롬산칼륨과 브롬화칼륨은 250 ℃에서 8시간 이상 가열하여 잔류 수은을 제거 후 냉각하여 데시케이터에 보관하여야 한다. 이 과정은 다량의 할로겐 기체가 발생하므로 반드시 흄 후드에서 수행하여야 한다.

4.1.2 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

5 pg/mL 이하의 수은을 포함하는 정제시약을 사용하며 사용전 수은 함량을 분석한다.

4.1.3 염산하이드록실아민용액

염산하이드록실아민 (hydroxylamine hydrochloride, $NH_2OH \cdot HCl$, 분자량 : 69.49) 12.0 g을 정제수 100 mL에 넣어 녹이고, 0.1 mL의 이염화주석용액을 첨가하여 아르곤 가스로 500 mL/min 속도로 불어넣으며 정제한다.

4.1.4 이염화주석용액(2 %)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 100 mL를 정제수 400 mL에 넣어 1 L로 맞춘다. 이염화주석·2수화물 (tin(Ⅱ)chloride dihydrate, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 225.65) 20.0 g을 넣어 잘 저어서 녹이고, 흄 후드에서 30분간 2 L/min의 아르곤가스를 불어넣어 잔류수은을 제거한다.

4.1.5 질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 함량 : 70 %)

5 pg/mL 이하의 수은을 포함하는 정제시약을 사용하며 사용 전 수은 함량을 분석한다.

4.2 표준용액

4.2.1 수은 표준원액(1,000 mg/L)

염화수은 (mercury chloride, $HgCl_2$, 분자량 : 271.50) 0.1354 g을 정제수에 녹인다. 다시 질산 5 mL를 넣고 정제수로 100 mL를 만든다.

4.2.2 수은 표준용액(1.0 mg/L)

정제수 500 mL와 브롬산/브롬용액(0.1 N) 5 mL 취하여 부피플라스크에 넣고 수은 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL 취하여 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 채운다.

4.2.3 검정곡선용 표준용액

단계적으로 희석하여 5.0 ng/L ~ 100.0 ng/L 범위에서 제조하며, 사용 시 마다 제조한다.

4.2.4 정도관리용 표준용액(10 μg/L)

수은 표준용액(1.0 mg/L) 1.00 mL를 100 mL 정제수로 희석한다. 이 때, 정제수는 브로메이트/브로마이드용액(0.1 N) 0.5 %로 제조한 것을 사용한다. 이 용액은 10.0 ng/mL 수은을 포함하며 1개월간 유효하다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 표준물질을 정제수에 정량한계 근처의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 직선성은 3개 ~ 5개의 표준용액의 측정결과로부터 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2) 로서 평가하며 그 값이 0.98 이상 이어야 한다.

6.3.2 기기의 감도를 확인하기 위하여 검정곡선 작성이 끝난 후 시료 10개의 분석이 끝날 때마다 검정곡선 작성용 표준용액 중 1개의 농도를 측정하여 처음 측정값

의 ± 15 % 이내에 들어야 한다. 만일 ± 15 % 이내에 들지 못할 경우 앞서 분석한 10개의 시료는 검정곡선을 재작성하여 분석하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 동일한 농도의 표준물질을 7개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 오염방지를 위하여 가급적 클린룸 또는 클린벤치에서 전처리과정을 수행한다.

7.1.2 5 mL 염산(1 + 1)과 1 mL 브롬산/브롬용액(0.1 N)을 시료에 첨가한다.
[주 1] 탁도 1 NTU 이하의 시료는 1 mL 브롬산/브롬용액(0.1 N)만 시료에 첨가한다. 갈색을 띄고 탁도가 높은 시료는 2 mL 브롬산/브롬용액(0.1 N)을 시료에 첨가한다.

7.1.3 최소 30분 이상 반응시킨다.
[주 2] 이 때 시료의 노란색이 없어지면 이는 유기물이나 황산이온과 반응했기 때문으로 노란색을 계속 유지할 때까지 브롬산/브롬용액(0.1 N)을 첨가한다.
[주 3] 유기물 농도가 높은 폐수시료의 경우 브롬산/브롬용액(0.1 N)의 농도를 증가시키거나(시료 100 mL 당 5 mL 첨가), 산화시간을 늘리거나 50 ℃로 6시간 이상 온도를 높여 산화시킨다.

7.1.4 시료에 50 µL 하이드록실아민을 추가하고(과량의 브롬을 제거하기 위하여) 잘 섞어준 후 몇 초간 둔다. 노란색이 없어지면 브롬산/브롬용액(0.1 N)의 분해를 나타냄) 약 5분 정도 시료를 잘 흔들어주고 분석용 시료로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인 하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다. 전원을 켠 후 약 15분 정도 안정화 시간을 둔다.

7.2.2 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.3 세정모드를 선택하여 정제수로 상 분리기 (phase separator)를 세정한다.

7.2.4 상분리기와 검출기에 5 mL/min 속도로 가스를 공급한다.

7.2.5 바탕값을 측정하면서 안정화되면 7.2.2에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.
7.2.6 시료 중 100 µg/L 이상 수은검출시 가능한 희석하여 재분석한다. 이 때 전

처리하지 않은 원시료를 희석한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 10회 이상 세척한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선은 5개 이상의 표준용액으로 작성하며, 최소농도는 0.5 ng/L이어야 하며, 검정곡선 작성 전후로 최소 2개의 바탕시료 분석을 수행한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2의 시험방법에 따라 형광분석기로 분석한다.

7.3.3 각 표준용액의 피크의 높이를 측정하고 각각 표준용액 농도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크높이에 대한 시료의 피크높이(또는 면적)를 비교하여 계산한다. 사전에 바탕값을 보정한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 피크 높이
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry-Method 245.7", EPA, (2001).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Revision D: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry-Method 1631", EPA, (2001).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 μg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

아연
(Zinc, Zn)

2014

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 아연의 분석방법이다. 아연은 원자번호 30번이며 주요산화 상태는 + 2이다. 지각 중에는 70 mg/kg, 토양 중에는 10 mg/kg ~ 300 mg/kg, 하천수에는 10 μg/L 정도 존재하며 지하수에는 0.1 mg/L 이하로 존재한다. 아연은 사람의 성장에 필수원소이다. 5 mg/L 이상의 농도로 쓴 맛을 나타내며 알칼리 용액에서 젖빛을 낸다. 전기 도금된 철이나 청동으로부터 오염될 수 있으며 이 때 납과 카드뮴도 함께 오염 될 수 있다. 아연은 염산이나 묽은 황산에서는 수소를 발생하며 녹아 각각의 염이 된다. 또한 진한 알칼리 용액과 가열하면 역시 수소를 발생하며 녹아 아연산염을 만든다. 이 때문에 묽은 산 또는 진한 알칼리와 함께 환원제로 사용된다.

2.0 적용 가능한 시험방법

아연	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.002 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.010 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.002 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.006 mg/L	± 25 % 이내
양극벗김전압전류법	0.0001 mg/L	± 20 % 이내

아연-원자흡수분광광도법
(Zinc-Atomic Absorption Spectrometry)

2014

이 시험기준은 물속에 존재하는 아연을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 것으로, ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04409.2b

아연-자외선/가시선 분광법

2014

(Zinc-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 아연을 측정하기 위하여 아연이온이 pH 약 9에서 진콘(2-카르복시-2′-하이드록시(hydroxy) -5′ 술포포마질-벤젠・나트륨염)과 반응하여 생성하는 청색 킬레이트 화합물의 흡광도를 620 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며, 정량한계는 0.01 mg/L 이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 수산화나트륨용액(6 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 252 g을 정제수 950 mL를 넣어 녹이고 새로 만든 수산화바륨 용액을 침전이 생기지 않을 때까지 한 방울씩 떨어뜨려 잘 섞고 마개를 하여 24시간 방치한 다음 여과하여 사용한다.

4.1.2 수산화바륨용액(포화 수산화바륨・8 수화물)

수산화바륨・8수화물 (barium hydroxide octahydrate, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 분자량: 316.50) 적당량을 정제수에 넣어 녹일 때 녹지 않는 침전이 생기면 상층액을 여과하여 여과액을 사용한다.

4.1.3 염산용액(6 M)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 35.45) 540 mg에 정제수를 넣어 1,000 mL로 한다.

4.1.4 아스코빈산나트륨 ($C_6H_7O_6Na$, ascorbic acid sodium salt 분자량: 198.11)

4.1.4.1 진콘용액

진콘 (zincon, $C_{20}H_{15}O_6N_4SNa$, 분자량: 462) 0.130 g을 취하여 메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량: 32.04, 함량 : 95.0 %) 약 50 mL를 넣어 약 50 ℃ 이하에서 가열하여 녹이고 메틸알코올을 넣어 100 mL로 한다.

4.1.4.2 클로랄하이드레이트용액(10 %)

클로랄하이드레이트 (chloral hydrate, CCl_3CHOH_2O, 분자량 : 165.40) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4.3 과요오드산칼륨 (potassium iodate, KIO_4, 분자량: 230.00)

4.2 표준용액

4.2.1 아연 표준원액(100 mg/L)

금속아연 (순도 99.9 %이상) 0.1 g을 정확히 달아 염산(1 + 1) 20 mL에 녹인 후 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 채운다.

4.2.2 아연 표준용액(2 mg/L)

아연 표준원액 2 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고, 정제수를 가하여 표선까지 채운다. 이 용액은 항상 사용 시에 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04900.1c의 시료의 전처리방법에 의해 전처리를 수행한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량(아연으로서 0.04 mg 이하 함유)을 100 mL의 비커에 취하고 염산(6 M) 또는 수산화나트륨용액(6 M)을 한 방울씩 떨어뜨려 pH를 약 7로 중화한다음 50 mL 부피플라스크에 옮기고 정제수를 넣어 30 mL로 한다.

7.2.2 아스코빈산나트륨 0.5 g, 시안화칼륨용액(1 %) 1 mL를 넣고 잘 흔들어 섞는다.
[주 1] 2가 망간이 공존하지 않은 경우에는 아스코빈산나트륨을 넣지 않는다.

7.2.3 다음에 염화칼륨・수산화나트륨완충용액(pH 9.0) 5 mL, 진콘용액 3 mL, 클로랄하이드레이트용액(10 %) 3 mL를 넣어 흔들어 섞고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음 30 ℃ 이하에서 2분 ~ 5분간 방치하여 시료 용액으로 한다.
[주 2] 발색의 정도는 15 ℃ ~ 29 ℃, pH는 8.8 ~ 9.2의 범위에서 잘 된다.

7.2.4 시료 용액 중 일부를 10 mm 흡수 셀에 옮겨 620 nm에서 시료 용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로 부터 아연의 양을 구하고 농도(mg/L)를 산출한다. 따로 정제수 30 mL를 취하여 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 아연표준용액(2 mg/L) 0 mL, 1 mL ~ 20 mL를 단계적으로 취하여 50 mL 부피플라스크에 정제수를 넣어 30 mL로 한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2 분석방법에 따라 시험한다.

7.3.3 각 표준용액의 농도에 해당하는 흡광도를 측정하고 각각 표준용액 농도와 흡광도 간의 관계식을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods 21st Edition, Part 3500-Zn B. "Zincon Method", (2005).

10.0 참고자료

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.010 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

아연-유도결합플라스마-원자발광분광법 2014

(Zinc-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 아연을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

아연-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Zinc-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 아연의 분석방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

아연-양극벗김전압전류법

2014

(Zinc-ASV, Anode Stripping Voltammetry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 아연을 측정하는 방법으로, 시료를 산성화시킨 후 자유이온화된 아연을 유리탄소전극 (GCE, glassy carbon electrode)에 수은막 mercury film)을 입힌 전극에 의한 은/염화은 전극에 대해 -1,300 mV 전위차에서 작용전극에 농축시킨 다음 이를 양극벗김전압전류법으로 분석하는 방법으로 ES 04400.5b 금속류-양극벗김전압전류법에 따른다.

안티몬

2011

(Antimony, Sb)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 안티몬의 분석방법이다. 안티몬은 지각 중에 평균 0.2 mg/kg이 존재하며, 환경 중에 존재량은 토양에서 1 mg/kg, 도시지역 강우 중 1 μg/L, 지하수에는 0.1 mg/L 이하이다. 보통 Sb_2S_3, SbO_2^-, $HSbO_2$ 등으로 존재한다.

2.0 적용 가능한 시험방법

안티몬	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.02 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.0004 mg/L	± 25 % 이내

안티몬-유도결합플라스마-원자발광분광법

2014

(Antimony-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 안티몬을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

안티몬-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Antimony-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 안티몬의 분석방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

주석

2011

(Tin, Sn)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 주석의 분석방법이다. 주석은 지각 중에 평균 2.1 mg/kg이 존재하며, 환경 중에 존재량은 토양에서 10 mg/kg, 도시 지역 강우 중 0.1 μg/L, 지하수에는 0.1 mg/L 이하로 존재한다. 주석은 보통 물속에서 Sn^{4+}, $Sn(OH)_4$, $SnO(OH)_2$, $SnO(OH)_3^-$으로 존재한다.

2.0 적용 가능한 시험방법

주석	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.8 mg/L (불꽃) 0.002 mg/L (흑연로)	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.02 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.0001 mg/L	± 25 % 이내

주석-원자흡수분광광도법

2014

(Tin-Atomic Absorption Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 주석을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 방법과 일정 부피의 시료를 전기적으로 가열된 흑연로 등에서 용매를 제거하고 원자화한 후 흑연로 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 것으로, ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법, ES 04400.2b 금속류-흑연로-원자흡수분광광도법에 따른다.

주석-유도결합플라스마-원자발광분광법

2014

(Tin-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 주석을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

주석-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Tin-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 주석의 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

철

2011

(Iron, Fe)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 철의 분석방법이다. 철은 원자번호 26번이며 지각 중에서 두 번째로 많은 원소로 약 5 % 존재한다. 환경 중에는 지표수에 1.5 mg/L 이하, 하천수에서 0.67 mg/L, 빗물에는 0.23 mg/L 존재한다. 철은 물속에서 용해성 철 (Fe^{2+})로 존재하는 경우는 거의 없으며 $Fe(OH)_3$ 형태로 현탁 되어 있다. 점토 등 유기물이 많은 물속에서는 휴민산염 등의 콜로이드성 유기착화합물로 존재한다. 철은 묽은 질산, 염산, 황산에는 쉽게 녹는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

철	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.03 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.08 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.007 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04412.1c

철-원자흡수분광광도법

2015

(Iron-Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 철을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

2.0 용어정의

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

3.0 분석기기

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.1.1 철의 함유량이 미량인 시료

4.1.1.1 암모니아수(1 + 1)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05 , 함량 28 % 이상) 50 mL를 정제수 50 mL에 희석시킨다.

4.1.1.2 염산(1 + 1)

정제수 50 mL에 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 50 mL를 희석시킨다.

4.1.1.3 질산

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

4.2 표준용액

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.1.2 철 함유량이 미량인 시료

7.1.2.1 시료 100 mL를 취하여 질산 2 mL를 넣고 끓인 다음 암모니아수(1 + 1)를 넣어 약알칼리성으로 하고 수분간 계속 끓여서 침전을 생성시키고 정치한다.

7.1.2.2 침전을 여과하여 온수로 수회 씻은 다음 침전을 원래 비커에 소량의 정제수로 씻어서 넣고 염산(1 + 1) 4 mL를 넣고 가열하여 녹인다.

7.1.2.3 이 용액을 앞의 거름종이를 사용하여 여과하면서 거름종이에 남아 있는 수산화제이철을 녹이고 온수로 거름종이를 씻어준 다음 여액과 씻은 액을 합하여 일정량으로 한다.

7.1.3 용해성 철

시료채취 즉시 여과하고 여액을 7.1.1 또는 7.1.2 따라 전처리하여 시료용액으로 한다.

7.2 분석방법

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.3 검정곡선작성

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

8.0 결과보고

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

9.0 참고자료

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

10.0 부록

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04412.2c

철-자외선/가시선 분광법

2015

(Iron-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 철 이온을 수산화제이철로 침전분리하고 염산하이드록실아민으로 제일철로 환원한 다음, o-페난트로린을 넣어 약산성에서 나타나는 등적색 철착염의 흡광도를 510 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.08 mg/L 이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 아세트산암모늄용액(50 %)

아세트산암모늄·3수화물 (ammonium acetate trihydrate, $CH_3COONH_4 \cdot 3H_2O$, 분자량 : 131.13) 50 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 염산하이드록실아민(20 %)

염산하이드록실아민 (hydroxylamine hydrochloric acid, $NH_2OH \cdot HCl$, 분자량: 69.49) 20 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.3 o-페난트로린용액(0.1 %)

o-페난트로린·2염산염 (1,10-phenanthroline dihydrogen chloride, $C_{12}H_8N_2 \cdot 2HCl$, 분자량 : 253.13) 0.12 g을 정제수 100 mL에 넣고 80 ℃로 가열하여 녹인다.

4.2 표준용액

4.2.1 철 표준원액(100 mg/L)

금속 철(순도 99.9 %이상) 0.1 g을 정확히 달아 염산(1 + 1) 10 mL과 질산 3 mL에 녹인다. 다시 질산 5 mL를 가해 1 L 부피플라스크에 넣어 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.2 철 표준용액(10 mg/L)

철 표준원액 10 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고, 정제수를 가하여 표선까지 채운다. 이 용액은 항상 사용 시에 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.1.1 용해성 철

시료채취 즉시 여과하고 여액을 7.1.1에 따라 전처리 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량(철로서 0.5 mg 이하 함유)을 비커에 넣고 질산(1 + 1) 2 mL를 넣어 끓여 침전을 생성시킨다.

7.2.2 정제수를 넣어 50 mL ~ 100 mL로 하고 암모니아수(1 + 1)를 넣어 약알칼리성으로 한 다음 수분간 끓인다. 잠시 동안 방치하고 거른 다음 온수로 침전을 씻는다.

7.2.3 침전을 원래 비커에 옮기고 염산(1 + 2) 6 mL를 넣어 가열하여 녹인다. 이 용액을 처음의 거름종이로 걸러내어 거름종이에 붙어 있는 수산화제이철을 녹여내고 온수로 수회 씻어서 여과액과 씻은 액을 100 mL 부피플라스크에 옮긴다. 정제수를 넣어 액량을 약 70 mL로 하고 염산하이드록실아민용액(20 %) 1 mL를 넣어 흔들어 섞는다.

7.2.4 o-페난트로린용액(0.1 %) 5 mL를 넣어 흔들어 섞고 아세트산암모늄용액(50 %) 10 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 실온까지 식힌다. 정제수를 넣어 표선까지 채워 흔들어 섞은 다음 20분간 방치하여 시료 용액으로 한다.

7.2.5 따로 정제수 50 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 510 nm에서 시료 용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로 부터 철의 양을 구하고 농도(mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 철 표준용액(10 mg/L) 0 mL, 2 mL ~ 50 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 염산(1 + 2) 6 mL 넣어 제조한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2.3 정제수를 넣어 "70 mL로 하고…" 에 따라 시험한다.

7.3.3 각 표준용액의 농도에 해당하는 흡광도를 측정하고 각각 표준용액 농도와 흡광도 간의 관계식을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500-Fe B. "Phenanthroline Method", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Phenanthroline -method 315B", EPA, (1979).

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.08 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

철-유도결합플라스마-원자발광분광법 2014

(Iron-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 철을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다. 단 용해성 철을 측정할 경우 시료채취 즉시 여과한다.

카드뮴

2014

(Cadmium, Cd)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 카드뮴의 분석방법이다. 카드뮴은 원자번호 48로 주 산화 상태는 + 2가이다. 지각 중 카드뮴의 농도는 0.16 mg/kg 으로서 토양 중에 0.1 mg/kg ~ 0.5 mg/kg, 하천수에 1 μg/L, 지하수에 1 μg/L ~ 10 μg/L 정도로 존재한다. 카드뮴은 독성이 크고 발암물질로 알려져 있으며 물에 산업폐수나 도금된 수도관으로부터 발생할 수 있다. 카드뮴은 묽은 질산에는 쉽게 녹고, 뜨거운 염산에는 서서히 녹는다. 차가울 때에는 황산에 녹지 않지만, 가열하면 녹는다. 아연과 달리 알칼리 용액에 녹지 않는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

철	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.002 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.004 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.004 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.002 mg/L	± 25 % 이내

카드뮴-원자흡수분광광도법

2014

(Cadmium-Atomic Absorption Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 카드뮴을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화한 후 원자흡수분광광도법에 따라 측정하는 것으로, ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04413.2c

카드뮴-자외선/가시선 분광법

2015

(Cadmium-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 카드뮴이온을 시안화칼륨이 존재하는 알칼리성에서 디티존과 반응시켜 생성하는 카드뮴착염을 사염화탄소로 추출하고, 추출한 카드뮴착염을 타타르산용액으로 역추출한 다음 다시 수산화나트륨과 시안화칼륨을 넣어 디티존과 반응하여 생성하는 적색의 카드뮴착염을 사염화탄소로 추출하고 그 흡광도를 530 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.004 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

시료 중 다량의 철과 망간을 함유하는 경우 디티존에 의한 카드뮴추출이 불완전하다. 이 경우에는 중화한 시료 일정량에 염산용액(2 M)을 넣어 산성으로 하여 강염기성 음이온교환수지컬럼(R-C1형, 지름 10 mm, 길이 200 mm)에 3 mL/min의 속도로 유출시켜 카드뮴을 흡착하고 염산(1 + 9)으로 씻어준 다음 새로운 수집기에 질산(1 + 12)을 사용하여 용출되는 카드뮴을 받는다. 이 용출액을 가지고 시험방법에 따라 시험한다. 이때는 시험방법 중 타타르산용액(2 %) 으로 역추출하는 조작을 생략해도 된다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %)

4.1.1.1 디티존 (5-amino-2-benzimidazolethiol, $C_7H_7N_3S$, 분자량: 165.22) 0.0005 g을 사염화탄소 400 mL에 잘 저어 주면서 녹이고 거른다. 이 용액을 분별깔때기에 옮겨 암모니아(1 + 100) 400 mL를 넣어 흔들어 섞어 디티존을 수층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에 사염화탄소 (carbon tetrachloride, CCl_4, 분자량 : 153.82, 분광계용) 50 mL를 넣어 흔들어 씻어주고 정치한다. 사염화탄소층을 분리하고 사염화탄소층이 엷은 녹색이 될 때까지 수층을 반복하여 씻는다.

4.1.1.2 수층에 사염화탄 500 mL와 염산(1 + 10) 50 mL를 넣어 흔들어 섞고 디티존을 사염화탄소층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에는 사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어 섞어 나머지 디티존을 추출하고 정치하여 전체 사염화탄소층을 합하고 사염화탄소층을 넣어 1 L로 하여 착색병에 넣어 아황산수(포화) 100 mL를 넣어 표면을 덮고 10 ℃ 이하의 냉암소에서 보존한다.

4.1.2 사이트르산이암모늄용액(10 %)

사이트르산이암모늄 (ammonium citrate dibasic, $C_6H_{14}N_2O_7$, 분자량 : 226.18) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL 로 하여 디티존 · 사염화탄소용액(0.005 %) 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 이 조작을 사염화탄소층이 변색하지

않을 때까지 반복한다. 다음에 사염화탄소 (carbon tetra chloride, CCl_4, 분자량 : 153.82) 5 mL ~ 10 mL를 넣고 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층을 건조 거름종이로 거르고 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.

4.1.3 수산화나트륨용액(10 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH,분자량 : 40.00) 100 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.4 시안화칼륨용액(1 %)

시안화칼륨 (potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12) 1 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 염산(1 + 10)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 36.5 % ~ 38 %)을 정제수와 부피비 1 : 10이 되도록 혼합한다.

4.1.6 염산하이드록실아민용액(10 %)

염산하이드록실아민 (hydroxylamine hydrochloric acid, $NH_2OH \cdot HCl$, 분자량 : 69.49) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.7 타타르산용액(2 %)

타타르산 (tartaric acid, $C_4H_6O_6$, 분자량 : 150.09) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 다음 사이트르산이암모늄용액(10 %)과 같은 방법으로 디티존·사염화탄소용액(0.005 % : 디티존·사염화탄소용액(0.01 %)을 사염화탄소로 정확히 2배 희석하여 조제)으로 씻은 다음 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 카드뮴 표준원액(1,000 mg/L)

금속 카드뮴(순도 99.999 %이상) 0.100 g을 정확히 달아 소량의 질산(1 + 9)에 녹인다. 다시 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌 후, 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.2 카드뮴 표준용액(10 mg/L)

카드뮴 표준원액(1,000 mg/L)을 10 mL 정확히 분취하여 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시에 항상 새로 조제한다.

4.2.3 카드뮴 표준용액(1 mg/L)

카드뮴 표준원액(10 mg/L)을 10 mL 정확히 분취하여 100 mL 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시에 항상 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량(카드뮴으로서 0.03 mg 이하 함유)을 250 mL 분별깔때기에 넣고 수산화나트륨용액(10 %)으로 철 등의 수산화물 침전이 생성하기 직전까지 중화한다.

7.2.2 염산하이드록실아민용액(10 %) 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 여기에 사이트르산이암모늄용액(10 %) 5 mL, 수산화나트륨용액(10 %) 10 mL 및 시안화칼륨 용액(1 %) 1 mL를 넣고 정제수에 넣어 전량을 약 100 mL로 한 다음 잘 흔들어 섞는다.

7.2.3 디티존·사염화탄소용액(0.005 %) 5 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 100 mL 분별깔때기에 옮기고 다시 수층에 디티존·사염화탄소용액(0.005 %) 5 mL를 넣어 추출한다.

7.2.4 사염화탄소층이 변색되지 않을 때까지 디티존·사염화탄소용액(0.005 %)으로 추출을 반복하고 전체 사염화탄소층을 합한다.

7.2.5 사염화탄소층에 타타르산용액(2 %) 20 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다.

7.2.6 사염화탄소층을 다른 분별깔때기에 옮기고 타타르산용액(2 %) 5 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 버린다.

7.2.7 전체 타타르산용액층을 합하고 사염화탄소(분광계용) 2 mL를 세게 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층를 버린다.

7.2.8 타타르산용액층에 염산하이드록실아민용액(10 %) 0.2 mL, 수산화나트륨용액(10 %) 10 mL 및 시안화칼륨용액(1 %) 1 mL를 넣어 흔들어 섞은 후, 디티존·사염화탄소용액(0.005 %) 5 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치한다.

7.2.9 50 mL 분별깔때기에서 사염화탄소층을 옮기고 다시 수층에는 디티존·사염화탄소용액(0.005 %) 2 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치한다.

7.2.10 사염화탄소층이 변색되지 않을 때까지 디티존·사염화탄소용액(0.005 %)으로 추출하여 전체 사염화탄소층을 합하고 수산화나트륨용액(1 %) 20 mL를 넣어 1분간 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리하고 사염화탄소를 넣고 전량을 정확히 10 mL 또는 20 mL로 하여 시료 용액으로 한다.

7.2.11 따로 정제수 약 50 mL로 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하고 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 건조 거름종이로 거르고 층장 10 mm 흡수 셀에 넣어 520 nm에서 시료 용액의 흡광도를 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 카드뮴표준용액(1 mg/L) 0 mL, 1 mL ~ 30.0 mL를 단계적으로 취하여 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 100 mL가 되게 희석한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2.8부터 7.2.10까지와 같은 방법으로 시험한다.

7.3.3 각 표준용액의 농도에 해당하는 흡광도를 측정하고 각각 표준용액 농도와 흡광도 간의 관계식을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and

Wastewater. 21th ed, Part 3500-Cd , "Cadmium", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Cadmium-Method 213.1", EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.004 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

카드뮴-유도결합플라스마-원자발광분광법 2014

(Cadmium-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 카드뮴을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

카드뮴-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Cadmium-Inductively Coupled plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 카드뮴을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

크롬

2011

(Chromium, Cr)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 크롬의 분석방법이다. 크롬은 + 3가와 + 6가로 주로 존재하는데 + 6가가 독성이 강하다. 크롬은 폐수로부터 수중에 유입될 수 있다. 크롬은 염산이나 황산에는 수소를 발생하며 녹지만 진한질산이나 왕수 등 산화력을 가지는 산에는 녹지 않고, 또 이들 산에 담가 둔 것은 표면에 부동태를 만들어 보통의 산에도 녹지 않는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

크롬	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	산처리법 : 0.01 mg/L 용매추출법 : 0.001 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.04 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.007 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-질량분석법	0.0002 mg/L	± 25 % 이내

수질오염공정시험기준 ES 04414.1c

크롬-원자흡수분광광도법

2015

(Chromium-Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 크롬을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해하거나 용매추출 하여 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자흡수분광광도계로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있다.

1.2.2 크롬은 공기-아세틸렌 불꽃에 주입하여 분석하며 정량한계는 357.9 nm에서의 산처리법은 0.01 mg/L, 용매추출법은 0.001 mg/L이다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 유기물 및 현탁물질이 많은 시료는 ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.1.2 과망간산칼륨용액(0.02 M)

과망간산칼륨 (potassium permanganate, $KMnO_4$, 분자량 : 158.03) 0.32 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.3 메틸아이소부틸케톤 (methyl isobutyl ketone(MIBK), $C_6H_{12}O$, 분자량 : 100.16)

4.1.4 브로모페놀블루용액

브로모페놀블루 (bromophenol blue, $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$, 분자량 : 669.97) 0.1 g을 50 % 에틸알코올에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 수산화나트륨용액(1 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 40 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.6 아자이드화나트륨용액(0.1 %)

아지이드화나트륨 (sodium azide, NaN_3, 분자량 : 65.01) 0.1 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.7 암모니아수(1 + 4)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05 , 함량 28 % 이상) 20 mL를 정제수 80 mL에 희석시킨다.

4.1.8 질산(1 + 2)

질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 함량 : 70 %)과 정제수의 부피비가 1 : 2가 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.9 질산암모늄용액(1 %)

질산암모늄 (ammonium nitrate, NH_4NO_3, 분자량 : 80.04) 10 g을 정제수 1 L에 녹인다.

4.1.10 피로리딘 다이티오 카바민산 암모늄용액(2.0 %)

피로리딘 다이티오 카바민산 암모늄 (1-pyrrolidinecarbodithioicacid, ammonuim salt, $C_5H_{12}N_2S_2$, 분자량 : 164.30, 원자흡수분광용) 2.0 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 다음 메틸아이소부틸케톤 50 mL씩으로 2회 씻어준다. 이 용액은 사용직전에 조제한다.

4.1.11 황산

황산 (sulfate acid, H_2SO_4, 비중 : 1.84, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 %이상)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.12 황산(0.12 M)

황산 6.5 mL를 천천히 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.13 황산제일철암모늄용액

황산제일철암모늄·6수화물 (ammonium ferrous sulfate hexahydrate, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 분자량 : 392.17) 3.5 g을 황산 0.5 mL와 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 크롬표준원액(1,000 mg/L)

다이크롬산칼륨 (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.

4.2.2 크롬 표준용액(20 mg/L)

크롬 표준원액(1,000 mg/L) 2.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.3 크롬 표준용액(0.5 mg/L)

크롬 표준용액(10 mg Cr/L) 5.0 mL를 정확히 취하여 200 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 산처리법

7.1.1.1 시료 중 유기물 및 현탁물질이 많은 경우에는 ES 04150.1b 시료의 전처리 방법에 따르며, 크롬함유량이 미량으로 유기물 및 현탁물질이 거의 함유하지 않는 시료는 7.1.2 ~ 7.1.3에 따라 실험한다.

7.1.1.2 시료 적당량을 취하여 비커에 넣고 시료 100 mL 당 황산 2 mL를 넣어 가열하여 끓이고 방치하여 냉각한 다음 황산제일철암모늄용액 1 mL 넣어 흔들어 섞고 질산 2 mL를 넣어 끓여서 철을 산화시킨 다음 방치하여 냉각하고 암모니아수 (1 + 4)를 넣어 약알칼리성으로 하여 준다.

7.1.1.3 암모니아 냄새가 없어질 때까지 끓이고 뜨거운 상태로 약 20분간 정치하여 수산화철과 크롬을 공침시키고 침전은 여과한다. 거름종이의 잔류물을 온 질산암모늄용액(1 %)으로 2회 씻은 다음 여액과 씻은 액을 버리고 침전은 온 질산(1 + 2) 소량을 사용하여 녹이고 거름종이를 온수로 씻는다. 여액 및 씻은 액을 합하여 0.1 N ~ 1 N 산성용액으로 하여 일정량으로 한다.

7.1.2 용매추출법

7.1.2.1 2.5 μg 이하의 크롬을 포함하는 부피(최대 100 mL)의 시료를 200 mL 부피플라스크에 취하여 약 100 mL로 한다. 이 때 pH는 2.0 이하가 되어야 하며, 필요하면 진한질산을 첨가한다.

7.1.2.2 시료에 과망간산칼륨용액(0.02 M)을 한 방울씩 첨가하여 연한 핑크색이 유지되도록 한다.

7.1.2.3 20분간 수증기 중탕 (steam bath)에서 가열한다. 만일 핑크색이 없어지면 과망간산칼륨용액을 한 방울씩 첨가하여 핑크색이 유지되도록 한다.

7.1.2.4 수증기 중탕을 하는 동안, 아자이드나트륨용액을 한 방울씩 첨가하여 과망간산칼륨 색이 없어지도록 한다. 아자이드나트륨 용액은 2분 간격으로 첨가하여 과량을 첨가하지 않도록 하며, 마지막 한 방울을 가한 후에는 5분을 더 가열한 다음 플라스크를 물중탕으로 옮겨 실온으로 냉각한다.

7.1.2.5 실온으로 냉각된 시료 용액에서 갈색 침전물을 없애기 위해 여과지 (Whatman No. 40)를 사용하여 거른다.

7.1.2.6 2.0 mL의 수산화나트륨용액과 2방울의 브로모페놀블루용액을 첨가한다. 시료와 표준용액의 색이 노란색이면 파란색으로 변할 때까지 수산화나트륨용액(1 M)을 한 방울씩 가한다.

7.1.2.7 시료가 파란색이 없어질 때까지 황산용액(0.12 M)을 한 방울씩 가한다. 그리고 2.0 mL의 황산용액(0.12 M) 부가적으로 가한다. 이때의 pH는 2.4가 된다.

7.1.2.8 5.0 mL의 피로리딘다이티오카바민산암모늄용액(2 %)을 첨가하여 잘 혼합한다. 이때의 pH는 약 2.8이 된다.

7.1.2.9 10.0 mL의 메틸아이소부틸케톤용액을 첨가하여 약 3분 동안 충분히 흔들어 혼합한다.

7.1.2.10 수용액 층과 메틸아이소부틸케톤 층이 잘 분리가 될 때까지 기다린다. 물을 첨가하여 메틸아이소부틸케톤 층을 플라스크의 위로 유도할 수도 있다.

7.1.2.11 메틸아이소부틸케톤 층을 분석시료로 하여 시료의 흡광도를 측정한다.

7.2 분석방법

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 산처리법

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.3.2 용매추출법

7.3.2.1 크롬표준용액(0.5 mg Cr/L) 0 mL ~ 5 mL를 단계적으로 200 mL 부피플라스크 취하여 100 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2.2 이하 7.1 전처리와 같은 방법으로 실험하여 표준용액의 농도와 흡광도에 대한 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed, Part 3500-Cr, "Chromium", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Atomic Absorption-Method 200.0", (1979).

9.3 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Chromium-Method 218.1", (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L(산처리법), 0.001 mg/L(용매추출법)
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

크롬-자외선/가시선 분광법

2015

(Chromium-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 크롬을 자외선/가시선 분광법으로 측정하는 것으로, 3가 크롬은 과망간산칼륨을 첨가하여 6가 크롬으로 산화시킨 후, 산성 용액에서 다이페닐카바자이드와 반응하여 생성하는 적자색 착화합물의 흡광도를 540 nm에서 측정한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.04 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

몰리브덴 (Mo), 수은 (Hg), 바나듐 (V), 철 (Fe), 구리 (Cu) 이온이 과량 함유되어 있을 경우, 방해 영향이 나타날 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 과망간산칼륨용액(4 %)

과망간산칼륨 (potassium permanganate, $KMnO_4$, 분자량 : 158.03) 4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 다이페닐카바자이드용액

다이페닐카바자이드 (1,5-diphenylcarbazide, $C_{13}H_{14}N_4O$, 분자량 : 242.28) 0.250 g을 50 mL의 아세톤에 녹인다. 이 용액은 갈색병에 보관하여야 하며, 색이 변하면 새로 제조하여야 한다.

4.1.3 메틸오렌지 지시약(0.1 %)

메틸오렌지 (methyl orange, $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, 분자량 : 327.34) 0.1 g을 따뜻한 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.4 아자이드화나트륨용액

아자이드화나트륨 (sodium azide, NaN_3, 분자량 : 65.01) 0.5 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05 , 함량 28 % 이상)

4.1.6 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4, 분자량 : 98.00)

4.1.7 쿠페론용액

쿠페론 (cupferron, $C_6H_9N_3O_2$, 분자량 : 155.16) 5 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.8 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38)

4.1.9 황산(1 + 1)

정제수 10 mL에 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 10 mL를 교반하면서 천천히 넣어 식힌다.

4.1.10 황산(1 + 9)

정제수 90 mL에 황산 10 mL를 교반하면서 천천히 넣어 식힌다.

4.2 표준용액

4.2.1 크롬표준원액(500 mg/L)

다이크롬산칼륨 (potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$, 분자량 : 294.18) (표준시약) 0.1414 g을 정제수에 녹여 정확히 100 mL로 한다.

4.2.2 크롬표준용액(5.0 mg/L)

크롬표준원액(500 mg/L) 1.00 mL를 100 mL 부피플라스크에 취한 후 정제수로 표선까지 정확히 맞춘다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04150.1b 시료의 전처리방법 중 질산-황산에 의한 분해 방법에 따라 전처리한다. 다만, 황산의 백연이 발생하기 시작할 때 강열을 하면 무수황산크롬의 불용성 침전이 생성되므로 필요 이상의 강열은 피한다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료에 타 금속(Mo, V, Fe, Cu)의 방해 물질이 의심되면 7.2.2의 과정부터 분석을 수행하며, 시료에 방해 물질이 없으면, 7.2.10의 과정부터 분석을 수행한다.

7.2.2 전처리한 시료 적당(크롬으로 100 μg을 초과하지 않아야 함)을 피펫으로 정확히 취해 125 mL 분별깔때기에 넣는다.

7.2.3 정제수를 넣어 총 부피를 약 40 mL로 하고, 얼음물 (ice bath)에서 냉각한다.

7.2.4 5 mL의 쿠페론 용액을 첨가하여, 잘 흔든 다음 얼음물에 약 1분간 방치한다.

7.2.5 약 15 mL의 클로로폼을 분별깔때기에 넣어 잘 흔들어 섞고, 수용액 층과 클로로폼층이 분리되도록 한다. 방해물질이 추출된 클로로폼층은 버린다.

7.2.6 수용액 층을 삼각플라스크에 옮긴다. 분별깔때기의 내벽을 약간의 정제수로 씻어 그 물을 같은 삼각플라스크에 더한다.

7.2.7 약 5분간 삼각플라스크를 끓여 클로로폼을 증발시키고 실온으로 식힌 다음 5 mL 질산과 3 mL 황산을 첨가하여, 삼산화황 (SO_3) 기체가 발생하는 시점까지 가열한다.

7.2.8 삼각플라스크가 약간 식은 후, 조심스럽게 5 mL 질산을 가하여 다시 증기가 발생할 때까지 가열하여 완전한 유기물질의 분해를 유도한다.

7.2.9 삼각플라스크를 실온으로 냉각한 다음, 약간의 정제수로 플라스크의 내벽을 씻고 다시 삼산화황 (SO_3) 기체가 발생할 때까지 가열하여 질산을 제거한 다음 실온으로 냉각하고 25 mL의 정제수를 가한다.

7.2.10 전처리한 시료 또는 방해물질 제거과정을 거친 시료 적당량(크롬으로 100 μg을 초과하지 않아야 함)을 피펫으로 정확히 취해 125 mL 분별깔때기에 넣는다.

7.2.11 메틸오렌지 지시약 3방울 ~ 4방울을 첨가한 다음, 시료의 색이 노란색을 나타낼 때까지 암모니아수 가한다.

7.2.12 황산(1 + 1)을 한 방울씩 가하여 산성이 되도록 하며, 산성이 된 시료에 1 mL의 황산(1 + 1)을 부가적으로 가한다.

7.2.13 시료의 총 부피를 약 40 mL가 되도록 정제수를 가한 후, 끓임쪽을 가하고 끓인다.

7.2.14 한 방울씩 단계적으로 과망간산칼륨용액(4 %)을 가하여 진한 붉은 색이 나타나도록 한다. 붉은 색이 나타나면, 부가적으로 2방울의 과망간산칼륨용액(4 %)을 가한다음 2분간 끓인다.

7.2.15 1 mL의 아자이드화나트륨 용액을 가하고 계속 가열한다.

7.2.16 약 30초를 가열해서 붉은 색이 없어지지 않으면, 1 mL의 아자이드화나트륨을 부가적으로 가한다.

7.2.17 붉은 색이 완전히 없어진 후 1분간 더 끓이고 실온으로 냉각한 다음 0.25 mL의 인산을 첨가한다.

7.2.18 위에서 처리한 분석시료를 100 mL 부피플라스크에 넣고, 정제수로 약 90 mL까지 채운 다음, 황산(1 + 9) 3 mL 첨가하여 혼합한다.

7.2.19 다이페닐카바자이드용액 2 mL와 정제수로 100 mL 표선까지 채운 후 흔들어 섞고 약 5분간 방치하여 발색시킨다.

7.2.20 이 용액의 일부를 1 cm 흡수 셀에 옮겨 540 nm의 파장에서 흡광도를 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 6가 크롬표준용액(5 mg/L) 0 mL, 1 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취한다.

7.3.2 7.2 분석방법에 따라 시험하여 6가 크롬의 농도와 흡광도의 관계선을 작성한다.

7.3.3 검정곡선은 새로운 분석 때마다 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y - b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500-Cr, "Chromium", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Chromium-Method 218.1", EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.040 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

크롬-유도결합플라스마-원자발광분광법

2014

(Chromium-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 크롬을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

크롬-유도결합플라스마-질량분석법

2014

(Chromium-Inductively Coupled plasma-Mass Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 크롬을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전하비 (m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04400.4b 금속류-유도결합플라스마-질량분석법에 따른다.

6가 크롬

2011

(Hexavalent Chromium, Cr^{6+})

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 크롬의 분석방법이다. 크롬은 + 3가와 + 6가로 주로 존재하는데 + 6가가 독성이 강하다. 크롬은 폐수로부터 수중에 유입될 수 있다. 크롬은 염산이나 황산에는 수소를 발생하며 녹지만 진한 질산이나 왕수 등 산화력을 가지는 산에는 녹지 않고, 또 이들 산에 담가 둔 것은 표면에 부동태를 만들어 보통의 산에도 녹지 않는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

6가 크롬	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
원자흡수분광광도법	0.01 mg/L	± 25 % 이내
자외선/가시선 분광법	0.04 mg/L	± 25 % 이내
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.007 mg/L	± 25 % 이내

6가 크롬-원자흡수분광광도법

2014

(Hexavalent Chromium-Atomic Absorption Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 6가 크롬을 원자흡수분광광도법으로 정량하는 방법이다. 6가 크롬을 피로리딘 디티오카르바민산 착물로 만들어 메틸아이소부틸케톤으로 추출한 다음 원자흡수분광광도계로 흡광도를 측정하여 6가 크롬의 농도를 구하는 것이 목적이다. 최종 분석시료는 불꽃에 분무하여 원자화되는 크롬 원소가 그 원자증기층을 투과하는 빛을 흡수하는 흡수 정도를 시료에 포함된 크롬의 농도로 환산한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.01 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

폐수에 반응성이 큰 다른 금속 이온이 존재할 경우 방해 영향이 크므로, 이 경우는 황산나트륨 1 %를 첨가하여 측정한다. 일반적으로 표층수에 존재하는 원소의 방해 영향은 무시할 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 과망간산칼륨용액(0.02 M)

과망간산칼륨 (potassium permanganate, $KMnO_4$, 분자량 : 158.03) 0.32 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 메틸아이소부틸케톤 (methyl isobutyl ketone(MIBK), $C_6H_{12}O$, 분자량 : 100.16)

4.1.3 브로모페놀블루용액

브로모페놀블루 (bromophenol blue, $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$, 분자량 : 669.97) 0.1 g을 50 % 에틸알코올 (ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07, 함량 95 %)에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 수산화나트륨용액(1 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 40 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.5 아자이드나트륨용액(0.1 %)

아자이드화나트륨 (NaN_3, sodium azide, 분자량 : 65.01) 0.1 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다

4.1.6 피로리딘 다이티오카바민산암모늄용액

피로리딘 다이티오카바민산암모늄 (1-pyrrolidinecarbodithioicacid, ammonuim salt, $C_5H_{12}N_2S_2$, 분자량 : 164.30, 원자흡수분광용) 1.0 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 사용직전에 조제한다.

4.1.7 황산용액(0.12 M)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 6.5 mL를 천천히 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 크롬표준원액(1,000 mg/L)

다이크롬산칼륨 (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 사용한다.

4.2.2 6가 크롬 표준원액(100 mg/L)

다이크롬산칼륨 표준원액(1,000 mg/L) 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 취한 후 정제수로 표선까지 정확히 맞춘다.

4.2.3 6가 크롬 표준용액(10 mg/L)

다이크롬산칼륨 표준용액(100 mg/L) 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 취한 후 정제수로 표선까지 정확히 맞춘다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04400.1b 금속류-불꽃 원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료 중 유기물 및 현탁물질이 많을 경우는 시료의 전처리 방법(일반 시험방법, 시료의 전처리 방법)에 따라 시험한다. 다만 시료는 0.1 N ~ 1 N 질산 또는 염산산성용액으로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 2.5 μg 이하의 크롬을 포함하는 부피(최대 100 mL)의 시료를 200 mL 부피플라스크에 취하여 약 100 mL로 한다.

7.2.2 일련의 6가 크롬 표준용액을 200 mL 부피플라스크에 각각 취한 후 정제수를 넣어 약 100 mL로 제조한다.

7.2.3 2.0 mL의 수산화나트륨용액과 2방울의 브로모페놀블루용액을 첨가한다. 시료와 표준용액의 색이 노란색이면 파란색으로 변할 때까지 수산화나트륨용액(1 M)을 한 방울씩 가한다.

7.2.4 시료와 표준용액의 파란색이 없어질 때까지 황산용액(0.12 M)을 한 방울씩 가한다. 그리고 2.0 mL의 황산용액(0.12 M)을 부가적으로 가한다. 이때의 pH는 2.4가 된다.

7.2.5 5.0 mL의 피로리딘 다이티오카바민산암모늄 용액을 첨가하여 잘 혼합한다. 이때의 pH는 약 2.8이 된다.

7.2.6 10.0 mL의 메틸아이소부티케톤용액을 첨가하여 약 3분 동안 충분히 흔들어 혼합한다.

7.2.7 수용액 층과 메틸아이소부티케톤 층이 잘 분리가 될 때까지 기다린다. 정제수를 첨가하여 메틸아이소부티케층을 플라스크의 위로 유도할 수도 있다.

7.2.8 메틸아이소부티케톤층을 분석시료로 하여 원자흡수분광도계에 흡인하여 표준용액과 시료의 흡광도를 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 6가 크롬표준용액(10 mg/L) 0 mL, 2 mL ~ 50 mL를 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 넣고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

7.3.2 시료의 시험방법에 따라 시험하여 6가 크롬의 농도와 흡광도의 관계선을 작성한다.

7.3.3 검정곡선은 새로운 분석 때마다 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500 Cr-B , "Colorimetric Method", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Chromium-Method 218.1", EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.99
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

6가 크롬-자외선/가시선 분광법 2015

(Hexavalent Chromium-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 6가 크롬을 자외선/가시선 분광법으로 측정하는 것으로, 산성 용액에서 다이페닐카바자이드와 반응하여 생성하는 적자색 착화합물의 흡광도를 540 nm에서 측정한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.040 mg/L이다.

1.3 간섭물질

몰리브덴 (Mo), 수은 (Hg), 바나듐 (V), 철 (Fe), 구리 (Cu) 이온이 과량 함유되어 있을 경우 방해 영향이 나타날 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 다이페닐카바자이드용액

다이페닐카바자이드 (1,5-diphenylcarbazide, $C_{13}H_{14}N_4O$, 분자량 : 242.28) 0.250 g을 50 mL의 아세톤에 녹인다. 이 용액은 갈색병에 보관하여야 하며, 색이 변하면 새로 제조하여야 한다.

4.1.2 황산(1 + 9)

정제수 90 mL에 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08) 10 mL를 교반하면서 천천히 넣어 식힌다.

4.2 표준용액

4.2.1 크롬표준원액(1,000 mg/L)

다이크롬산칼륨 (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 사용한다.

4.2.2 6가 크롬 표준원액(100 mg/L)

다이크롬산칼륨 표준원액(1,000 mg/L) 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 취한 후 정제수로 표선까지 정확히 맞춘다.

4.2.3 6가 크롬 표준용액(2 mg/L)

다이크롬산칼륨 표준용액(100 mg/L) 2 mL를 100 mL 부피플라스크에 취한 후 정제수로 표선까지 정확히 맞춘다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

ES 04401.2b 구리-자외선/가시선 분광법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료 채취 즉시 0.45 μm 막거름(멤브레인 필터)을 사용하여 거른 후, 24시간 이내에 분석한다.

7.2 분석방법

7.2.1 100 mL 부피플라스크에 걸러낸 시료 적당량(6가 크롬으로 0.05 mg 이하를 함유)을 취하고 정제수로 약 90 mL까지 채운 다음, 황산(1 + 9) 3 mL 첨가하여 혼합한다.

7.2.2 다이페닐카바자이드용액 2 mL과 정제수로 100 mL 표선까지 채운 후 흔들어 섞고 약 5분간 방치하여 발색시킨다.

7.2.3 이 용액의 일부를 1 cm 흡수셀에 옮겨 540 nm의 파장에서 흡광도를 측정한다.

7.2.4 바탕시험액을 대조액으로 하여 540 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 6가 크롬의 농도(mg/L)를 산출한다.

7.2.5 따로 100 mL 비커에 앞에서 분취한 시료와 동량을 취하여 황산(1+9) 3 mL를 넣고, 에틸알코올(95 %) 소량을 넣어 끓여서 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시킨다. 액온을 15℃로 냉각하여 100 mL 용량플라스크에 옮기고 다이페닐카바자이드용액(%) 2 mL를 넣고 물을 넣어 표선까지 채워 잘 흔들어 섞고 5 분간 방치한 다음 바탕시험액으로 한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 6가 크롬 표준용액(2.0 mg/L) 2 mL ~ 20 mL를 100 mL 부피플라스크에 단계적으로 넣는다.

7.3.2 시료의 시험방법에 따라 시험하여 6가 크롬의 농도와 흡광도의 관계선을 작성한다.

7.3.3 검정곡선은 새로운 분석 때마다 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 흡광도 높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 흡광도 높이에 대한 시료의 흡광도 높이를 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 3500 Cr-B , "Colorimetric Method", (2005).

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, "Chromium Hexavalent-Method 218.4", EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.040 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

6가 크롬-유도결합플라스마-원자발광분광법

2014

(Hexavalent Chromium-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)

이 시험기준은 물속에 존재하는 6가 크롬을 측정하는 방법으로, 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04400.3b 금속류-유도결합플라스마-원자발광분광법에 따른다.

알킬수은

2011

(Alkyl Mercury)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 물속에 존재하는 알킬수은의 분석방법으로, 알킬수은은 유기수은화합물의 하나로, 알킬기와 결합한 수은을 말한다. 알킬수은에는 메틸수은, 에틸수은 등이 있으며 독성이 강하다.

2.0 적용 가능한 시험방법

알킬수은	정량한계 (mg/L)	정밀도 (% RSD)
기체크로마토그래피	0.0005 mg/L	± 25 %
원자흡수분광광도법	0.0005 mg/L	± 25 %

수질오염공정시험기준 ES 04416.1b

알킬수은-기체크로마토그래피

2014

(Alkyl Mercury-Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 알킬수은 화합물을 기체크로마토그래피에 따라 정량하는 방법이다. 알킬수은화합물을 벤젠으로 추출하여 L-시스테인용액에 선택적으로 역추출하고 다시 벤젠으로 추출하여 기체크로마토그래프로 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.0005 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프(gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 3 mm, 길이 40 cm ~ 150 cm의 모세관 컬럼이나 이와 동등한 분리능을 가지고 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨으로서 유속은 30 mL/min ~ 80 mL/min, 시료주입부 온도는 140 ℃ ~ 240 ℃, 컬럼온도는 130 ℃ ~ 180 ℃로 사용한다.

3.1.3 검출기로 전자포획형 검출기 (ECD, electron capture detector)를 사용하고, 검출기의 온도는 140 ℃ ~ 200 ℃로 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.02)

4.1.2 벤젠 (benzene, C_6H_6, 분자량 : 78.11)

4.1.3 L-시스테인-아세트산나트륨용액

L-시스테인 염산염 (L-Cysteine Monohydrochloride, $C_3H_7NO_2S(HCl)\cdot H_2O$, 분자량 : 175.64) 1 g, 아세트산나트륨 (sodium acetate, CH_3CO_2Na, 분자량 : 82.04) 0.8 g, 무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.02) 12.8 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05, 순도 28 % 이상)

4.1.5 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.1.6 염화나트륨용액(20 %)

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44) 20 g을 정제수에 녹여 100 mL

로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 염화메틸수은 표준용액

4.2.1.1 염화메틸수은 표준원액(10,000 mg/L)

염화메틸수은 (methylmercury chloride, CH_3HgCl, 분자량 : 251.08) 0.125 g을 크로마토그래프용 벤젠에 녹여 10 mL로 한다.

4.2.1.2 염화메틸수은 표준용액(1 mg/L)

염화메틸수은 (methylmercury chloride, CH_3HgCl, 분자량 : 251.08) 표준원액 1.0 mL를 정확히 취하여 크로마토그래프용 벤젠을 넣어 정확히 100 mL로 한 다음 이 액 1 mL를 정확히 취하여 크로마토그래프용 벤젠을 넣어 정확히 100 mL로 한다.

4.2.2 염화에틸수은 표준용액

4.2.2.1 염화에틸수은 표준원액(10,000 mg/L)

염화에틸수은 (ethylmercury chloride, C_2H_5HgCl, 분자량 265.11) 0.132 g을 크로마토그래프용 벤젠에 녹여 10 mL로 한다.

4.2.2.2 염화에틸수은 표준용액(1 mg/L)

염화에틸수은 (ethylmercury chloride, C_2H_5HgCl, 분자량 265.11) 표준원액 1.0 mL를 정확히 취하여 크로마토그래프용 벤젠을 넣어 정확히 100 mL로 한 다음 이 액 1 mL를 정확히 취하여 크로마토그래프용 벤젠을 넣어 정확히 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석 절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 감응계수 (RF)는 검정곡선 작성을 위한 표준용액의 농도에 대한 기기의 반응을 측정한 결과 (R, response)에 따라 다음 식과 같이 구한다.

6.3.3 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하 이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도와 정밀도는 인증표준물질 또는 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증된 농도 또는 제조한 농도에 대한 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 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 정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료 200 mL를 500 mL 분별깔때기에 넣고 암모니아수 또는 염산을 넣어 약 2 M 염산산성으로 한다.
[주 1] 황화물, 티오황산염, 티오시안산염, 시안화물이 시료 중에 함유되어 있을 때에는 약 2 N 염산산성에서 염화제일구리(분말) 100 mg을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 침전을 여과하고, 침전을 정제수 소량씩으로 2회 ~ 3회 씻어준 다음 여액 및 씻은액을 합하여 7.0 분석방법에 따라 시험한다.

7.1.2 크로마토그래프용 벤젠 50 mL를 넣고 2분간 흔들어 섞고 정치한 다음, 수층을 다른 500 mL 분별깔때기에 옮기고 벤젠층을 보존한다. 다시 수층에 크로마토그래프용 벤젠 50 mL를 넣고 2분간 흔들어 섞고 정치하여 수층은 버리고 전체 벤젠층을 합한다.

7.1.3 염화나트륨용액(20 %) 20 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞어서 씻어 주고 벤젠층에 L-시스테인-아세트산나트륨용액 8 mL를 넣어 3분간 흔들어 섞고 정치하여 수층을 20 mL ~ 30 mL 분별깔때기에 옮긴다.

7.1.4 염산 2 mL와 크로마토그래프용 벤젠 5 mL를 넣어 2분간 흔들어 섞고 정치하여 수층을 버린다. 벤젠층을 5 mL ~ 10 mL 공전시험관에 옮기고 크로마토그래프용 무수황산나트륨을 넣어 탈수시킨다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리에서 얻은 시료 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.2.2 크로마토그램을 기록하고 염화메틸수은 또는 염화에틸수은의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 구한다.
[주 2] 시료 중에 알킬수은 화합물에 벤젠추출을 방해하는 성분이 함유되어 있는 경우에는 시료에 일정량의 염화메틸수은 또는 염화에틸수은 표준용액을 첨가하여 회수율을 구하고 정량 값에 보정한다.
[주 3] 크로마토그램에 나타난 염화메틸수은 또는 염화에틸수은 피크의 위치등에 의심이 있을 경우에는 다음과 같이 시험한다. 사용하고 남아있는 5 mL ~ 10 mL 공전시험관의 벤젠 1 mL(시료추출액)를 다른 공전시험관에 넣고 L-시스테인-아세트산나트륨혼합액 1 mL를 넣어 2분간 흔들어 섞고 정치하여 벤젠층을 분리하고 크로마토그래프용 무수황산나트륨을 넣어 탈수시킨 다음 7.1 전처리에서 투입한 양과 같은 양을 기체크로마토그래프에 주입한다. 이 결과 나타난 크로마토그램으로부터 시료의 시험방법에서 나타났던 피크가 없어지면 염화메틸수은 또는 염화에틸수은이

함유되어 있음을 나타낸다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 분별깔때기에 L-시스테인-아세트산나트륨혼합용액 8 mL를 넣고 염화메틸수은 표준용액(1 mg/L) 또는 염화에틸수은 표준용액(1 mg/L)을 기체크로마토그래프의 검출감도에 따라 단계적으로 취한다.

7.3.2 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하고 염화메틸수은 또는 염화에틸수은에 대응하는 수은의 양과 피크 높이 또는 피크 면적과의 관계선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크의 면적으로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크 면적에 대한 시료의 피크면적을 비교하여 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 피크면적
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

"내용 없음"

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

알킬수은-원자흡수분광광도법 2014

(Alkyl Mercury-Atomic Absorption Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 알킬수은화합물을 벤젠으로 추출하고 알루미나 컬럼으로 농축한 후 벤젠으로 다시 추출한 다음 박층크로마토그래패에 의하여 농축분리하고 분리된 수은을 산화분해하여 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.0005 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

"내용 없음"

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 박층크로마토그래프용 실리카겔 박층판

박층크로마토그래프용 실리카겔 30 g에 정제수 60 mL를 넣어 흔들어 섞고 유리판 (200 mm × 200 mm)에 0.20 mm ~ 0.25 mm 범위의 균일한 두께로 도포한다. 105 ℃ ~ 110 ℃로 약 3 시간 건조하고 건조용기 중에서 방냉 보존한다.

3.2 크로마토그래프용 알루미나 컬럼

그림 1과 같은 크로마토그래프용 알루미나 컬럼을 사용한다.

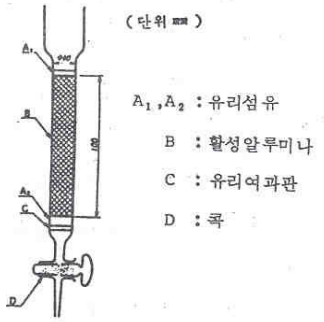


그림 1. 크로마토그래프용 알루미나 컬럼

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 벤젠 (benzene, C_6H_6, 분자량 : 78.11)

4.1.2 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05, 순도 28 % 이상)

4.1.3 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.1.4 염산(1 + 5)

염산과 정제수의 부피비를 1 : 5로 맞추어 잘 혼합한다.

4.1.5 염산(1 + 10)

염산과 정제수의 부피비를 1 : 10으로 맞추어 잘 혼합한다.

4.1.6 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38)

4.2 표준용액

4.2.1 염화메틸수은 표준용액

4.2.1.1 염화메틸수은 표준원액(10,000 mg/L)

염화메틸수은 (methylmercury chloride, CH_3HgCl, 분자량 : 251.08) 0.125 g을 크로마토그래프용 벤젠에 녹여 10 mL로 한다.

4.2.1.2 염화메틸수은 표준용액(1 mg/L)

염화메틸수은 (methylmercury chloride, CH_3HgCl, 분자량 : 251.08) 표준원액 1.0 mL를 정확히 취하여 크로마토그래프용 벤젠을 넣어 정확히 100 mL로 한 다음 이 액 1 mL를 정확히 취하여 크로마토그래프용 벤젠을 넣어 정확히 100 mL로 한다.

4.2.2 염화에틸수은 표준용액

4.2.2.1 염화에틸수은 표준원액(10,000 mg/L)

염화에틸수은 (ethylmercury chloride, C_2H_5HgCl, 분자량 265.11) 0.132 g을 크로마토그래프용 벤젠에 녹여 10 mL로 한다.

4.2.2.2 염화에틸수은 표준용액(1 mg/L)

염화에틸수은 (ethylmercury chloride, C_2H_5HgCl, 분자량 265.11) 표준원액 1.0 mL

를 정확히 취하여 크로마토그래프용 벤젠을 넣어 정확히 100 mL로 한 다음 이 액 1 mL를 정확히 취하여 크로마토그래프용 벤젠을 넣어 정확히 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석 절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 감응계수 (RF)는 검정곡선 작성을 위한 표준용액의 농도에 대한 기기의 반응을 측정한 결과 (R, response)에 따라 다음 식과 같이 구한다.

6.3.3 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하 이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도와 정밀도는 인증표준물질 또는 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증된 농도 또는 제조한 농도에 대한 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 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 정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료 200 mL를 500 mL 분별깔때기에 넣고 암모니아수 또는 염산으로 중화시킨 다음 염산을 넣어 약 2 M 염산산성으로 한다.
[주 1] 황화물, 티오황산염, 티오시안산염, 시안화물이 시료 중에 함유되어 있을 때에는 약 2 M 염산산성에서 염화제일구리(분말) 100 mg을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 침전을 여과하고, 침전을 물 소량씩으로 2회 ~ 3회 씻어준 다음 여액 및 씻은액을 합하여 ES 04504.1c 전처리에 따라 시험한다.

7.1.2 벤젠 50 mL를 넣어 약 2 분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 수층을 다른 분별깔때기에 옮기고 벤젠층을 보존한다. 다시 수층에 벤젠 50 mL를 넣어 2분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 벤젠층을 분리하고 수층을 버린다.

7.1.3 전체 벤젠층을 합하여 염산(1 + 50) 20 mL를 넣고 약 1 분간 흔들어 섞고 정치하여 수층을 버린다.

7.2 분석방법

7.2.1 벤젠층은 건조한 거름종이로 여과하여 수분을 제거하고 그림 1의 크로마토그래프용 알루미나컬럼에 넣어 매분 10 mL의 유속으로 흡인 조절하면서 벤젠을 유출시키고 벤젠 10 mL로 컬럼을 씻어준다.

7.2.2 크로마토그래프용 알루미나 컬럼의 상부 유리섬유를 제거하고 상부에서 약 2 cm두께의 알루미나를 취하여 50 mL 분별깔때기에 옮긴다.

7.2.3 염산(1 + 10) 5 mL와 클로로폼 3 mL를 넣어 약 3분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼층을 분리하고 건조한 거름종이로 여과하여 수분을 제거한다.

7.2.4 클로로폼층 1.5 mL를 분취하여 미리 준비한 박층크로마토그래프용 실리카겔 박층판의 하단에서 약 20 mm의 위치에서 폭 20 mm이상의 간격으로 100 µL 마이크로 실린지를 사용하여 여러개로 나누어 점적한다.
[주 2] 하나의 점적넓이는 가능한 한 적게 하여야 한다.

7.2.5 같은 박층크로마토그래프용 실리카겔 박층판에 염화메틸수은 또는 염화에틸수은 표준용액(1 mg/L) 100 µL를 시료용액과 같은 방법으로 확인용으로 점적한 다음 박층크로마토그래프용 실리카겔박층판을 노말헥산-클로로폼용액(1 + 9)을 전개용매로 넣어 둔 전개조안에 넣고 상승법에 따라 높이 약 150 mm까지 전개한다.

7.2.6 전개가 끝난다음 풍건하고 염화메틸수은 또는 염화에틸수은 표준액의 위치에 디티존·사염화탄소용액(0.005 %)을 분무하여 발색시키고 그 전개위치를 확인한다.

7.2.7 표준용액과 같은 Rf치에 상당하는 위치부분의 실리카겔을 유리판에서 박리하여 300 mL 분해플라스크에 옮기고 물을 넣어 약 200 mL로 한다.

7.2.8 이하 ES 04408.1b 수은-원자흡수분광광도법의 7.1 ~ 7.2 분석절차에 따라 시험하여 미리 작성한 검량선으로 부터 염화메틸수은 또는 염화에틸수은에 대응하는 수은의 양을 구하고 농도 (mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 분별깔때기에 염화메틸수은 표준용액(1 mg/L) 또는 염화에틸수은 표준용액(1 mg/L)를 단계적으로 취한다.

7.3.2 염산(1 + 10) 5 mL와 클로로폼 3 mL를 넣고 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 염화메틸수은 또는 염화에틸수은에 대응하는 수은의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.
[주 3] 시료 중에 알킬수은화합물의 벤젠추출을 방해하는 성분이 함유되어 있는 경우에는 ES 04416.1b 알킬수은-기체크로마토그래피 [주 3]에 따른다.

8.0 결과보고

$$농도\ (mg/L) = (y-b) / a \qquad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 흡광도
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기

9.0 참고자료

“내용 없음”

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

방사성 핵종-고분해능 감마선 분광법(안) 2016

(Radionuclides - Method by high resolution gamma-ray spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 감마선 분광계(다중채널 분석기와 게르마늄 검출기)를 이용하여, 물 시료에서 40 keV ~ 2 MeV 범위 또는 효율교정이 가능한 에너지의 감마선을 방출하는 여러 가지 방사성 핵종의 방사능 농도를 동시에 측정하는 방법에 대해 규정한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 연구대상 측정 시스템의 에너지 교정 절차, 에너지 의존성 감도 측정, 스펙트럼 분석 및 여러 가지 방사성 핵종의 방사능농도 측정을 포함한다. 이 방법은 균질 시료에 적용하며, 일반적으로 1 Bq ~ 10^4 Bq 사이의 방사능을 가지는 시료는 희석이나 농축 또는 특수(전자)장치 없이 측정할 수 있다.

핵 붕괴당 감마선 에너지와 방사확률, 시료와 검출기의 크기와 구조, 차폐, 계수시간과 다른 실험 매개 변수와 같은 다른 요인에 따라, 약 1 Bq 이하의 방사능을 측정해야 할 때에는 방사능이 이 이상이 되도록 시료를 증발시켜 농축하여야 한다. 또한 방사능이 10^4 Bq보다 높을 때에는 전원 대 검출기 거리를 늘리거나 우연동시합산효과를 보정하여야 한다.

2.0 시험방법

이 시험방법은 KS I ISO 10703:2008을 따른다.

수질오염공정시험기준

ES 04501.1b

2014

다이에틸헥실프탈레이트-용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법

(Di-(2-Ethylhexyl)Phthalate-Liquid Extraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 다이에틸헥실프탈레이트를 측정하는 방법으로 시료를 중성에서 헥산으로 추출하여 농축한 후, 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며 정량한계는 0.0025 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 프탈레이트는 플라스틱, 특히 폴리염화비닐 (PVC)을 부드럽게 하기 위해 사용하는 화학성분으로 각종 플라스틱 제품, 목재 가공 및 향수의 용매, 가정용 바닥재 등에 이르기까지 광범위한 용도로 사용되므로 실험실에서 사용하는 플라스틱 기구 및 기기, 실험실 공기 속에 기화된 성분이 오염원이 될 수 있다. 따라서 바탕시료를 사용하여 이를 점검하여야한다.

1.3.2 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 플라스틱의 사용을 피해야 한다.

1.3.3 시료병을 포함한 모든 유리기구는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤과 메탄올의 비율 1 : 1로 차례로 닦아준 후 마지막으로 고순도 메탄올로 마무리를 하여, 300 ℃에서 1일 ~ 2일 동안 가열한 후 오븐을 끈 상태에서 식혀 보관하고, 시료를 측정할 때는 다시 헥산으로 세척하여 사용한다.

1.3.4 고순도 (HPLC용)의 시약이나 용매를 사용하면 방해물질을 최소화할 수 있다.

1.3.5 시료나 시약을 보관, 운반, 주입할 때 격막 (septum)이나 기체크로마토그래프의 라이너로 인한 오염 영향이 없는지 확인이 필요하다.

1.3.6 시료에서 추출되어 나오는 방해물질이 있을 수 있는데 이는 시료마다 다르다. 만약 방해가 심하면 추가적으로 플로리실 컬럼과 같은 고체상 정제과정이 필요하다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm, 필름두께 0.25 μm ~ 3.0 μm, 길이 20 m ~ 100 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관 컬럼이나 동등한 분리능을 가진 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 %이상의 질소 또는 헬륨으로서 유량은 0.5 mL/min ~ 5 mL/min, 시료주입구 온도는 280 ℃, 컬럼온도는 50 ℃ ~ 325 ℃로 사용한다.

3.1.3 미량주사기는 1 μL ~ 25 μL 부피의 기체크로마토그래프용을 사용한다.

3.1.4 주입구의 격막은 얇은 디스크 형태의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 격막을 사용하거나 폴리테트라플루오로에틸렌을 얇게 입힌 실리콘 고무 격막을 사용한다.

3.2 질량분석기

3.2.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 또는 이온트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 또는 질량 크로마토그래피 (MC, mass chromatography)를 이용한다. 선택 이온들은 표 3의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 원심분리기

원심분리기는 2,500 rpm이상 가능한 것을 사용한다.

3.4 플로리실 컬럼

플로리실은 입경 150 μm ~ 250 μm, 400 ℃ 16시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방치하여 냉각한 것 10 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 헥산 20 mL ~ 30 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한다. 또는 시판용 플로리실 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 노말헥산

노말헥산 (n-hexane, C_6H_{14}, 분자량 : 86.17)은 기체크로마토그래프용 시약등급의 노말헥산을 사용하며 바탕시험할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 500 ℃ ~ 700 ℃로 8시간 정도 가열한 후 사용한다.

4.1.5 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 500 ℃ ~ 700 ℃로 8시간 정도 가열한 후 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

4.2.1.1 다이에틸헥실프탈레이트 (Di-(2-ethylhexyl)phthalate, $C_{24}H_{38}O_4$, 분자량 : 390.54)는 고순도(99 %이상)의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 또한 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크를 저울에 놓고 0.0000 g으로 한 다음, 다이에틸헥실프탈레이트 약 25 mg을 넣고 무게를 잰다. 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 정확한 원액의 농도를 계산하여 라벨에 써넣는다.

4.2.1.3 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 6개월 이내에 사용한다. 사용 전에 증발 또는 변질여부를 확인한다.

4.2.2 표준용액(10.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 0.25 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -18 ℃에 보존하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

4.2.3 내부표준용액

4.2.3.1 내부표준원액(1,000 mg/L)

25 mL 부피플라스크를 저울에 놓고 0.0000 g으로 한 다음, 다이에틸헥실프탈레이트-d_4또는 플루오란센-d_{10}(fluoranthen-d_{10}) 25 mg 무게를 재어 넣는다. 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 정확한 원액의 농도를 계산하여 라벨에 써넣는다. 또한 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 내부표준용액(10.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 0.25 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 밀봉하여, 햇빛을 차단하고 냉장고(4 ℃ 이하)에서 보존한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 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 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 30 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 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 % ~ 125 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료 200 mL를 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣는다. 내부표준법을 사용할 때에는 이 단계에서 내부표준용액(10.0 mg/L)을 일정량 넣는다.

7.1.2 염화나트륨 10 g을 넣고 흔들어 녹인 다음 노말헥산 10 mL를 넣고 10분간 흔들어 추출한다.

7.1.3 두 층이 분리되면 아래 물 층은 버리고 위의 헥산 층을 시험관에 취한 다음 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한다.

7.1.4 두 층이 잘 분리되지 않으면 에멀전 층을 포함하여 헥산층을 취한 다음 원심분리하여 헥산층을 분리하고 시험관에 취한 다음 무수황산나트륨을 2 g을 가하여 수분을 제거한다.

7.1.5 추출액을 0.5 mL ~ 1 mL까지 농축하며, 필요시 농축을 더 할 수 있다. 검정곡선법을 사용할 때에는 최종 농축부피를 정확히 측정하여야 한다.

7.2 정제

7.2.1 방해물질을 함유하지 않은 시료일 경우에는 정제과정을 생략 가능하며 필요시 다음과 같은 정제 작업을 선택하여 수행할 수 있다.

7.2.2 추가적으로 정제작업이 필요한 시료는 2 mL까지만 농축한다. 3.4에서 준비된 플로리실을 이용하여 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 다공성 유리거르개와 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 콕을 부착한 크로마토그래프용 컬럼을 준비한다. 노말헥산 10 mL로 컬럼의 내부를 씻어준 다음 노말헥산을 다공성 유리층이 잠기도록 붓는다. 유리관 안에 크로마토그래프용 노말헥산과 함께 10 g의 플로리실을 넣고 가볍게 두드린다. 안정화 되면 그 위에 무수황산나트륨을 1 cm 두께로 넣어준다.

7.2.3 농축액을 플로리실 컬럼의 상부에 조용히 옮기고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음 크로마토그래프용 노말헥산 2 mL씩으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 40 mL를 넣어 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 2 mL/min의 속도로 유출시킨다.

7.2.4 에틸에테르・노말헥산용액(20 %) 100 mL를 컬럼에 조용히 통과시켜 용출액을 받는다. 용출액을 0.5 mL ~ 1 mL까지 농축한다.

7.3 분석방법

7.3.1 전처리에서 추출, 농축한 시험액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 구한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 정제수 200 mL를 취하여 250 mL 분별깔때기에 넣은 후 표준용액(10.0 mg/L)을 0.01 mL ~ 1 mL 까지 단계적으로 취하여 제조하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 내부표준법을 사용할 때는 내부표준용액(10.0 mg/L)을 일정량 넣는다.

7.4.2 이하 추출 및 분석방법은 7.1.2 ~ 7.2 에 따른다.

7.4.3 검정곡선법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.4.4 내부표준법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (Cx)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{A_x - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 606, Phthalate Ester

9.2 EPA Method 625, Base/Neutrals and Acids

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0025 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 다이에틸헥실프탈레이트의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항목	조 건				
컬럼	HP-5MS(cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 30 m 길이 × 0.25 mm 안지름 × 0.25 μm 필름두께)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분획비	5 : 1				
주입구 온도	280 ℃				
검출기 온도	310 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	온도 (℃)	시간 (min.)
	50.0	0.0	10.0	290	0

표 3. 다이에틸헥실프탈레이트의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
다이에틸헥실프탈레이트	390.54	149	167

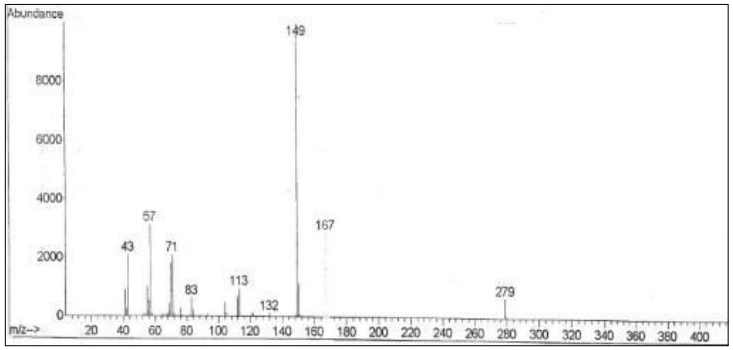


그림 1. 다이에틸헥실프탈레이트의 질량스펙트럼(예)

석유계총탄화수소 용매추출/기체크로마토그래피

(Total Petroleum Hydrocarbon-Liquid Extraction/Gas Chromatography)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 비등점이 높은(150 ℃ ~ 500 ℃) 유류에 속하는 석유계총탄화수소(제트유, 등유, 경유, 벙커C, 윤활유, 원유 등)를 다이클로로메탄으로 추출하여 기체크로마토그래프에 따라 확인 및 정량하는 방법으로 크로마토그램에 나타난 피크의 패턴에 따라 유류 성분을 확인하고 탄소수가 짝수인 노말알칸(C_8 ~ C_{40}) 표준물질과 시료의 크로마토그램 총면적을 비교하여 정량한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며, 정량한계는 0.2 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 산업폐수 등 매우 혼탁한 시료나 오염이 많이 된 하천, 호소 수를 분석할 경우 주사기 및 주입구 등 분석 장비로부터 오염될 수 있으므로 순수한 용매로서 점검해야한다.

1.3.2 시료와 접촉하는 기구의 재질은 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene), 스테인레스강 또는 유리이어야 한다. 폴리염화비닐 (PVC)이나 폴리에틸렌 재질과 접촉해서는 안 된다.

1.3.3 실리카겔 컬럼 정제는 폐수 등 방해성분이 다량으로 포함된 시료에서 이들을 제거하기 위하여 수행하며, 시판용 실리카 카트리지를 사용할 수 있다.

1.3.4 시료의 운반, 보관 및 분석 중 공기 속에 기화된 용매로 오염이 될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 3.0 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 %이상의 헬륨으로서(또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 5 mL/min, 시료 주입부 온도는 280 ℃ ~ 320 ℃, 컬럼온도는 40 ℃ ~ 320 ℃로 사용한다.

3.1.3 검출기로 불꽃이온화검출기 (FID, flame ionization detector)로 280 ℃ ~ 320 ℃로 사용한다.

3.2 농축장치

구데르나다니쉬 (K.D.) 농축기 또는 회전증발농축기를 사용하거나 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 다이클로로메탄

바탕시험할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 실리카겔

크로마토그램용 실리카겔로서 35 mesh ~ 60 mesh의 활성화 하지 않은 것을 사용한다. 또는 시판용 실리카 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.2 표준용액

4.2.1 노말알칸 표준원액

각 성분별 노말알칸 탄화수소 적당량을 정확히 취하여 다이클로로메탄에 녹여 탄화수소 표준원액을 조제한다.

4.2.2 혼합표준용액(500 mg/L)

4.2.1의 표준원액을 일정비율로 혼합하여 혼합표준용액(짝수번의 노말알칸으로 각 성분별 0.5 mg C_8H_{18} ~ $C_{40}H_{82}$/mL)을 제조한다. 또는, 증명서가 첨부된 시판 혼합표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 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 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 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 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 1 ~ 5배의 농도가 되도록 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 % ~ 125 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 채취한 시료 500 mL를 1 L 분별깔때기에 옮기고 다이클로로메탄 30 mL를 분별깔때기에 넣은 다음 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개를 하여 2분간 진탕 추출 한다.

7.1.2 두 층이 분리될 때까지 방치한 후 250 mL 비커에 다이클로로메탄 층을 옮긴 다음 물 층에 다이클로로메탄을 30 mL 넣어 추출과정을 2회 반복하여 추출액을 250 mL 비커에 합한다.

7.1.3 추출액을 10 cm 무수황산나트륨 컬럼을 통과시켜 수분을 제거한 후 비커 내벽을 씻은 다이클로로메탄을 합하여 회전증발농축기 또는 구데르나데니쉬형 농축기로 1 mL 이하로 휘발시킨다. 잔류물에 크로마토그래프용 다이클로로메탄 1 mL를

정확히 넣어 녹이고 시료용액으로 한다.

7.2 정제

필요시 시료 중의 방해물질 제거를 위하여 농축된 추출액에 실리카겔 0.3 g을 넣고, 약 5분간 진탕하고 정치시킨 후 상층액을 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질 뚜껑의 갈색 바이알에 옮겨 시료로 한다.

7.3 분석방법

전처리에서 얻어진 시료용액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 같은 조건에서 작성된 각 석유계총탄화수소 표준용액의 크로마토그램과 비교한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 혼합표준용액 0.1 mL ~ 2 mL를 단계적으로 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고, 다이클로로메탄으로 표선을 채운 다음 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피크의 높이 또는 면적과의 관계식을 작성한다.

7.4.2 노말알칸 표준용액(C_8 ~ C_{40})의 머무름 시간 (retention time)에 해당하는 피크의 범위를 구분하고, 해당 피크의 면적을 합산하여 미리 작성한 검정곡선식으로부터 노말알칸의 양 (ng)을 구한 후 석유계총탄화수소의 농도 (mg/L)을 산출한다.

8.0 결과보고

8.1 각 시료 별 크로마토그램으로부터 각 물질에 해당되는 피크의 높이 또는 면적을 측정한 후 다음의 식을 사용하여 농도 (mg/L)를 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = \frac{A_s \times V_f}{W_d \times V_i} \qquad (식\ 1)$$

여기서, A_s : 검정곡선에서 얻어진 석유계총탄화수소의 양 (ng)
V_f : 최종액량 (mL)
W_d : 시료의 량 (mL)
V_i : 시료의 주입량 (μL)

8.2 석유계총탄화수소의 결과는 각 성분별 농도를 합산하여 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 EPA method 418.1, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable-Method(Spectrophotometric, Infrared)", (1979)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.2 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 20 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 총탄화수소류의 기체크로마토그래프 실험조건(예)

항 목	조 건				
컬럼	Ultra-2(cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 25 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μm 필름두께)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분획비	1/10				
주입구온도	300 ℃				
검출기온도	320 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	온도 (℃)	시간 (min)
	50	2	8.0	320	10

수질오염공정시험기준 ES 04503.1b

유기인 -용매추출/기체크로마토그래피

(Organophosphorus Pesticides-Liquid Extraction/Gas Chromatography)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 유기인계 농약성분 중 다이아지논, 파라티온, 이피엔, 메틸디메톤 및 펜토에이트를 측정하기 위한 것으로, 채수한 시료를 헥산으로 추출하여 필요시 실리카겔 또는 플로리실 컬럼을 통과시켜 정제한다. 이 액을 농축시켜 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 유기인을 확인하고 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 0.0005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 튜브, 봉합제 및 유속조절제의 사용을 피해야 한다.

1.3.2 높은 농도를 갖는 시료와 낮은 농도를 갖는 시료를 연속하여 분석할 때에 오염이 될 수 있으므로, 높은 농도의 시료를 분석한 후에는 바탕시료를 분석하는 것이 좋다.

1.3.3 실리카겔 컬럼 정제는 산, 염화페놀, 폴리클로로페녹시페놀 등의 극성화합물을 제거하기 위하여 수행하며, 사용 전에 정제하고 활성화시켜야 하거나 시판용 실리카 카트리지를 이용할 수 있다.

1.3.4 플로리실 컬럼 정제는 시료에 유분의 관찰 또는 분석 후 시료 크로마토그램의 방해성분이 유분의 영향으로 판단될 경우에 수행하며 시판용 플로리실 카트리지를 이용할 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 0.5 μm, 길이 30 m ~ 60 m의 DB-1, DB-5 등의 모세관 컬럼이나 동등한 분리능을 가진 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨으로서 유량은 0.5 mL/min ~ 3 mL/min, 시료도입부 온도는 200 ℃ ~ 300 ℃, 컬럼온도는 50 ℃ ~ 300 ℃, 검출기온도는 270 ℃ ~ 300 ℃로 사용한다.

3.1.3 검출기는 불꽃광도검출기 (FPD, flame photometric detector) 또는 질소인검출기 (NPD, nitrogen phosphorous detector)를 사용한다.

3.1.4 기체크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 농축장치

구데르나다니쉬 (K.D.) 농축기 또는 회전증발농축기를 사용하거나 이와 동등 이상

의 성능을 가진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 노말헥산

노말헥산 (n-hexane, C_6H_{14}, 분자량 : 86.17)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용하며 필요시 사용하기 전에 400 ℃에서 4시간 이상 구워서 사용한다.

4.1.3 실리카겔 (silicagel, $SiO_2 \cdot nH_2O$)

크로마토그램용 0.063 mm ~ 0.200 mm(70 mesh ~ 230 mesh)의 것을 사용한다. 실리카겔을 크로마토그래프용 노말헥산으로 씻은 다음 여과하여 비커에 넣고 층의 두께를 10 mm 이하로 하여 130 ℃에서 4시간 건조한 다음 데시케이터 안에서 30분간 식힌다. 또는 시판용 실리카 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.1.4 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.09)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.5 염산

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 함량 36.5 % ~ 38 %)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.6 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.7 플로리실 (florisil, $MgSiO_3$)

플로리실은 입경 147 μm ~ 246 μm로, 130 ℃에서 3시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방치하여 냉각한 것 3 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 헥산 10 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한다. 또는 시판용 플로리실 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.2 표준용액

4.2.1 다이아지논 표준용액(5 mg $C_{10}H_{19}O_5PS_2$/L)

다이아지논(98.0 % 이상) 적당량을 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5 mg/L로 희석한다. 또는 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.2 파라티온 표준용액(5 mg $C_{10}H_{14}NO_5PS$/L)

파라티온(98.0 % 이상) 적당량을 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5 mg/L로 희석한다. 또는 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3 이피엔 표준용액(5 mg $C_{14}H_{14}NO_4PS$/L)

이피엔(98.0 % 이상) 적당량을 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5 mg/L로 희석한다. 또는 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.4 메틸디메톤 표준용액(5 mg $C_6H_{15}O_3PS_2$/L)

메틸디메톤(98.0 %이상) 적당량을 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5 mg/L로 희석한다. 또는 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.5 펜토에이트 표준용액(5 mg $C_{12}H_{17}O_4PS_2$/L)

펜토에이트(98.0 %이상) 적당량을 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5 mg/L로 희석한다. 또는 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.6 혼합표준용액

4.2.1 ~ 4.2.5의 표준용액을 동일 비율로 혼합하여 검정곡선용 혼합표준용액을 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 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 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 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 % ~ 125 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료 500 mL를 1 L 분별깔때기에 취한 후, 염화나트륨 5 g을 넣어 녹인다. 염산을 이용하여 시료의 pH를 3 ~ 4로 조절한다.

7.1.2 여기에 크로마토그래프용 헥산 50 mL를 넣어 약 3분간 세게 흔들어 섞고 분리하여 수층을 다른 분별깔때기에 옮긴다. 수층에 다시 크로마토그래프용 헥산 25 mL씩을 넣어 추출조작을 2회 이상 반복하고 헥산 층을 250 mL 분별깔때기에 합한다.
[주 1] 헥산으로 추출하는 경우 메틸디메톤의 추출율이 낮아 질수도 있다. 이때에는 헥산 대신 다이클로로메탄과 헥산의 혼합용액(15 : 85)을 사용한다.

7.1.3 헥산 층을 크로마토그래프용 증류수 2 mL씩으로 2회 이상 씻어주고 소량의 크로마토그래프용 무수황산나트륨으로 탈수한 다음 탈지면 또는 건조거름종이로 여과하여 농축기의 플라스크에 옮긴다. 분별깔때기와 무수황산나트륨을 소량의 크로마토그래프용 헥산으로 씻은 다음 위에서 사용한 여과장치로 여과하여 농축기의 플라스크에 합한다.

7.1.4 전체 헥산층은 농축기를 수욕상의 40 ℃이하에서 약 5 mL가 될 때까지 농축한다. 농축액은 실온에서 조용히 공기(또는 질소)를 송기하여 잔류 헥산 층을 휘발시킨다. 잔류물에 크로마토그래프용 헥산을 넣어 정확히 1 mL를 맞추고 시험 용액으로 한다.

7.2 정제

방해물질을 함유하지 않은 시료일 경우에는 정제과정을 생략할 수 있으며, 필요시 다음과 같은 정제 작업을 선택하여 수행할 수 있다.

7.2.1 실리카겔

7.2.1.1 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 크로마토그래프용 헥산을 넣어 위까지 잠기도록 한다. 크로마토그래프용 실리카겔 4 g을 크로마토그래프용 헥산 10 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거하고 관의 상부로부터 충전한다.

7.2.1.2 크로마토그래프용 헥산을 넣어 관의 내벽을 씻고 실리카겔층을 안정화 시킨 다음 크로마토그래프용 무수황산나트륨 1 g을 넣어 실리카겔 층의 위를 덮는다. 다시 크로마토그래프용 헥산 소량으로 피펫을 사용하여 관의 내벽을 씻고 콕을 열어 헥산층이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유하시킨다.

7.2.1.3 헥산추출에서 얻어진 농축액을 실리카겔 컬럼의 상부에 조용히 옮기고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음 크로마토그래프용 헥산 2 mL씩으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산을 넣어 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 한 방울의 속도로 유출시킨다.

7.2.1.4 유출액은 실리카겔 컬럼 용출실험에서 얻어진 유기인의 유출 범위량까지 받아 농축기의 플라스크에 옮기고 물중탕에서 액량이 5 mL이하가 될 때까지 농축한다. 유출액은 실온에서 조용히 공기(또는 질소)를 송기하여 잔류 헥산 층을 1 mL 이하로 휘발시킨다. 잔류물에 크로마토그래프용 헥산 1 mL를 정확히 넣어 녹이고 시료용액으로 한다.
[주 2] 실리카겔 컬럼 용출실험은 다음과 같이 수행한다. 유기인 혼합 표준용액을 컬럼에 조용히 넣고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 조절한다. 크로마토그래프용 헥산 2 mL로 컬럼의 내벽을 씻어준 다음 콕을 열어 액면을 조절하고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 300 mL를 넣은 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 한방울의 속도로 유출시킨다. 유출액을

10 mL단위로 시험관에 분취하여 각각 순서에 따라 일정량을 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 유기인의 유출시점과 종료점을 확인한다.

7.2.2 플로리실

7.2.2.1 추출액에 유분이 존재할 경우에는 다음과 같이 플로리실 컬럼을 통과시켜 유분을 분리한다. 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 플로리실 3 g을 크로마토그래프용 헥산에 침적시켜 충전하고 상부에 크로마토그래프용 무수황산나트륨을 넣고 소량의 헥산으로 안정화시킨다.

7.2.2.2 농축액을 플로리실 컬럼의 상부에 조용히 옮기고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음 크로마토그래프용 헥산 2 mL씩으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 100 mL를 넣어 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 1방울의 속도로 유출시킨다.

7.2.2.3 유출액은 농축기의 플라스크에 옮기고 7.2.1.4와 동일한 조작을 실시한다.
[주 3] 플로리실 컬럼 용출실험은 7.2.1.4와 동일하게 수행하여 유기인의 유출시점과 종료점을 확인한다.

7.3 분석방법

전처리에서 얻어진 시료용액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 같은 조건에서 작성된 각 유기인 표준액의 크로마토그램과 비교한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 표준용액 0.5 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 기체크로마토그래프용 헥산을 넣어 표선을 채운 다음 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피크의 높이 또는 면적과의 관계식을 작성한다. 미리 작성한 검정곡선식으로부터

유기인의 양 (ng)을 구한 후, 각 성분별 농도 (mg/L)를 산출한다.

7.4.2 시료분석결과 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석하여 재분석하여야 한다.

8.0 결과보고

8.1 각 시료 별 크로마토그램으로부터 각 물질에 해당되는 피크의 높이 또는 면적을 측정한 후 다음의 식을 사용하여 농도 (mg/L)를 계산한다.

$$농도\ (mg/L) = \frac{A_s \times V_f}{W_d \times V_i} \qquad (식\ 1)$$

여기서, A_s : 검정곡선에서 얻어진 유기인의 양 (ng)
V_f : 최종액량 (mL)
W_d : 시료의 량 (mL)
V_i : 시료의 주입량 (μL)

8.2 유기인의 결과는 각 성분별 농도를 합산하여 표시한다.

9.0 참고자료

9.1 Standard methods 6000, "Individual Organic compounds."(2005)

9.2 EPA-OSW 8141B "Organophosphorus Compounds in Water, Soil, and Waste Samples by GC-FPD"

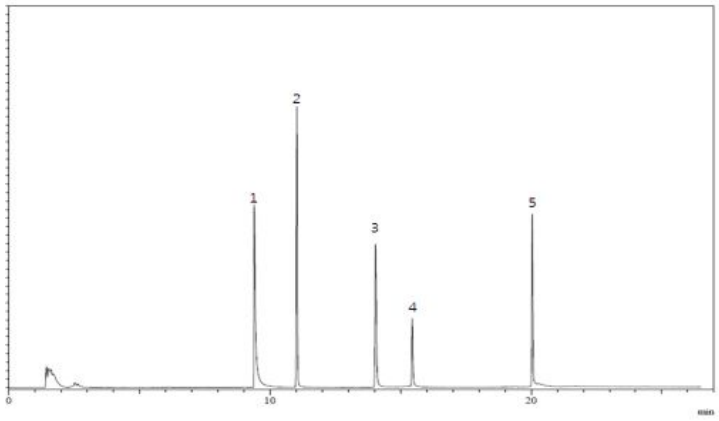
10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 20 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 유기인의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항 목	조 건						
컬럼	DB-5(30 m 길이 × 0.2 mm 안지름 × 0.33 μm 필름두께)						
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)						
분획비	1/10						
주입구온도	250 ℃						
검출기 온도	FPD, 280 ℃						
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	온도 (℃)	승온속도 (℃/min)	최종온도 (℃)	최종시간 (min)
	70	2	20	200	5	280	5



1: 다이아지논, 2: 파라티온, 3: 펜토에이트, 4: 메틸디메톤, 5: EPN

그림 1. 유기인 크로마토그램 예(FPD)

폴리클로리네이티드비페닐 용매추출/기체크로마토그래피
(Polychlorinated Biphenyls-Gas Chromatography)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 폴리클로리네이티드비페닐 (polychlorinated biphenyls, PCBs)을 측정하는 방법으로, 채수한 시료를 헥산으로 추출하여 필요시 알칼리 분해한 다음 다시 헥산으로 추출하고 실리카겔 또는 플로리실 컬럼을 통과시켜 정제한다. 이 액을 농축시켜 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 나타난 피크 패턴에 따라 PCB를 확인하고 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며, 정량한계는 0.0005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 기구류는 사용 전에 아세톤, 분석 용매 순으로 각각 3회 세정한 후 건조시킨 것을 사용하여 오염을 최소화할 수 있다.

1.3.2 고순도의 시약이나 용매를 사용하여 방해물질을 최소화하여야 한다.

1.3.3 전자포획검출기 (ECD)를 사용하여 PCB를 측정할 때 프탈레이트가 방해할 수 있는데 이는 플라스틱 용기를 사용하지 않음으로서 최소화 할 수 있다.

1.3.4 실리카겔 컬럼 정제는 산, 염화페놀, 폴리클로로페녹시페놀 등의 극성화합물을 제거하기 위하여 수행하며, 사용 전에 정제하고 활성화시켜야 하거나 시판용 실리카 카트리지를 이용할 수 있다.

1.3.5 플로리실 컬럼 정제는 시료에 유분의 관찰 또는 분석 후 시료 크로마토그램의 방해성분이 유분의 영향으로 판단될 경우에 수행하며 시판용 플로리실 카트리지를 이용할 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 3.0 μm, 길이 30 m ~ 100 m의 DB-1, DB-5 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소로서 유량은 0.5 mL/min ~ 3 mL/min, 시료도입부 온도는 250 ℃ ~ 300 ℃, 컬럼온도는 50 ℃ ~ 320 ℃, 검출기온도는 270 ℃ ~ 320 ℃로 사용한다.

3.1.3 검출기는 전자포획검출기 (ECD, electron capture detector)를 사용한다.

3.1.4 기체 크로마토그래프 분석은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 농축장치

구데르나다니쉬 (K.D.) 농축기, 또는 회전증발농축기를 사용한다. 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 노말헥산

노말헥산 (n-hexane, C_6H_{14}, 분자량 : 86.17)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약용을 사용하며 필요시 사용하기 전에 400 ℃에서 4시간 이상 구워서 사용한다.

4.1.3 수산화칼륨 · 에틸알코올용액(1 M)

수산화칼륨 (potassium hydroxide, KOH, 분자량 : 56.11) 70 g을 소량의 정제수에 녹이고 에틸알코올(> 95.0 %)을 넣어 1 L로 하여 흔들어 섞는다.

4.1.4 실리카겔 (silicagel, $SiO_2 \cdot nH_2O$)

크로마토그램용 0.063 mm ~ 0.200 mm(70 mesh ~ 230 mesh)의 것을 사용한다. 실리카겔을 크로마토그래프용 노말헥산으로 씻은 다음 여과하여 비커에 넣고 층의 두께를 10 mm 이하로 하여 130 ℃에서 4시간 건조한 다음 데시케이터 안에서 30분간 식힌다. 또는 시판용 실리카 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.1.5 플로리실 (florisil, $MgSiO_3$)

플로리실은 입경 147 μm ~ 246 μm, 130 ℃ 3시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방치하여 냉각한 것 20 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 헥산 30 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한다. 또는 시판용 플로리실 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.1.6 헥산세정수

직접 노말헥산으로 세정한 정제수를 사용하며 바탕시험 할 때 분석물질이 검출되지 않아야 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 PCBs 표준원액(1,000 mg/L)

시판되고 있는 PCBs 표준제품(예: Aroclor-1242, 1248, 1254, 1260)을 구입하여 0.1 g을 정확하게 달아 노말헥산에 녹여 정확히 100 mL로 한다. 시판되고 있는 PCBs 표준원액을 사용할 수도 있다.

4.2.1.1 PCBs 혼합표준용액

PCBs 표준원액 Aro-1242, Aro-1248, Aro-1254 및 Aro-1260 1,000 mg/L을 시료 분석 후 얻어진 피크 패턴을 확인하여 적절한 비로 혼합하여 1.0 mL가 되게 10 mL 부피플라스크에 취하여 넣고 노말헥산에 녹여 표선까지 채운다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 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 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 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 % ~ 125 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료 1 L를 분별깔때기에 넣고 크로마토그래프용 헥산 50 mL를 넣어 5분 ~ 10분간 흔들어 섞고 정치하여 수층을 다른 분별깔때기에 옮긴다. 수층에 크로마토그래프용 헥산 50 mL를 넣어 5분 ~ 10분간 흔들어 섞고 정치하여 헥산층을 분리한다.

7.1.2 전체 헥산층을 합하여 농축기의 플라스크에 옮기고 물중탕에서 약 5 mL가 될 때까지 농축한다.

7.1.3 이하의 과정은 알칼리 분해가 필요한 시료에 대해 실시할 수 있다. 추출조작에서 얻어진 농축액을 200 mL 플라스크에 옮기고 수산화칼륨-에틸알코올용액(1 M) 50 mL를 넣어 환류냉각기를 부착하고 물중탕에서 1시간 정도 끓인 다음 50 ℃까지 방치하여 냉각한다. 크로마토그래프용 헥산 50 mL를 넣고 섞어서 실온까지 방치하여 냉각하고 분별깔때기에 옮긴다.

7.1.4 플라스크는 헥산 20 mL로 씻어서 분별깔때기에 합하고 정제수 25 mL를 넣어 수초간 세게 흔들어 섞고 정치한다. 수층을 분리하여 다른 분별깔때기에 넣고 크로마토그래프용 헥산 50 mL를 넣어 흔들어 섞은 다음 헥산층을 분리하여 앞의 헥산층에 합한다. 헥산층에 정제수 100 mL씩을 넣어 3회 반복 세게 흔들어 섞어서 씻어주고 헥산층을 분리한다.

7.1.5 헥산층을 크로마토그래프용 무수황산나트륨 10 g을 충전시킨 분리관에 유출시켜 유출액을 농축기의 플라스크에 넣고 물중탕에서 약 5 mL가 될 때까지 농축한다. 농축액은 실온에서 조용히 공기(또는 질소)를 송기하여 잔류 헥산 층을 휘발시킨다. 잔류물에 크로마토그래프용 헥산을 넣어 정확히 1 mL를 맞추고 시험 용액으로 한다.

7.2 정제

방해물질을 함유하지 않은 시료일 경우에는 정제과정을 생략할 수 있으며, 필요한 경우 다음의 정제 작업을 선택하여 수행할 수 있다.

7.2.1 실리카겔

7.2.1.1 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 크로마토그래프용 헥산을 넣어 위까지 잠기도록 한다. 크로마토그래프용 실리카겔 4 g을 크로마토그래프용 헥산 10 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거하고 관의 상부로부터 충전한다.

7.2.1.2 크로마토그래프용 헥산을 넣어 관의 내벽을 씻고 실리카겔층을 안정화 시킨 다음 크로마토그래프용 무수황산나트륨 1 g을 넣어 실리카겔 층의 위를 덮는다. 다시 크로마토그래프용 헥산 소량으로 피펫을 사용하여 관의 내벽을 씻고 콕을 열어 헥산층이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유하시킨다.

7.2.1.3 헥산추출 또는 알칼리 분해조작에서 얻어진 농축액을 실리카겔 컬럼의 상부에 조용히 옮기고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음 크로마토그래프용 헥산 2 mL씩으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 200 mL를 넣어 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 한 방울의 속도로 유출시킨다.

7.2.1.4 유출액은 실리카겔 컬럼 용출실험에서 얻어진 PCB의 유출 범위량까지 받

아 농축기의 플라스크에 옮기고 수욕상에서 액량이 5 mL이하가 될 때까지 농축한다. 방치하여 냉각한 다음 크로마토그래프용 헥산을 정확히 1 mL로 하여 시료용액으로 한다.

[주 1] 실리카겔 컬럼 용출실험은 다음과 같이 수행한다. PCB(Aroclor-1242와 Aroclor-1260) 표준용액을 컬럼에 조용히 넣고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 조절한다. 크로마토그래프용 헥산 2 mL로 컬럼의 내벽을 씻어준 다음 콕을 열어 액면을 조절하고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 300 mL를 넣은 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 한 방울의 속도로 유출시킨다. 유출액을 10 mL 단위로 시험관에 분취하여 각각 순서에 따라 일정량을 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 PCB의 유출시점과 종료점을 확인한다.

7.2.2 플로리실

7.2.2.1 알칼리 분해를 하여도 헥산층에 유분이 존재할 경우에는 다음과 같이 플로리실 컬럼을 통과시켜 유분을 분리한다. 안지름 20 mm, 길이 400 mm의 유리관 하부에 콕을 부착한 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 PCB 분석용 플로리실 20 g을 크로마토그래프용 헥산에 침적시켜 충전하고 상부에 크로마토그래프용 무수황산나트륨을 넣고 소량의 헥산으로 안정화시킨다.

7.2.2.2 알칼리 분해하여 얻은 헥산 농축액을 플로리실 컬럼의 상부에 조용히 옮기고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음 크로마토그래프용 헥산 2 mL씩으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 250 mL를 넣어 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 매초 2방울의 속도로 유출시킨다.

7.2.2.3 유출액은 플로리실 컬럼 용출실험에서 얻어진 PCB의 유출 범위량까지 받아 농축기의 플라스크에 옮기고 물중탕에서 액량이 5 mL이하가 될 때까지 농축한다. 방치하여 냉각한 다음 크로마토그래프용 헥산을 정확히 1 mL로 하여 시료용액으로 한다.

[주 2] 플로리실 컬럼 용출실험은 7.2.1.4의 방법과 동일하게 수행하여 PCB의 유출시점과 종료점을 확인한다.

7.3 확인시험

7.3.1 전처리에서 얻어진 시료용액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 같은 조건에서 작성된 각 PCB 표준액의 크로마토그램과 비교한다.

7.3.2 크로마토그램상에 나타난 피크 패턴이 서로 비슷하면 시료 중에 PCB가 함유되어 있음을 알 수 있는데 이때에는 2종류 이상의 다른 컬럼을 사용하여 다시 크로마토그램을 작성하고 재확인한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 확인시험에서 가장 분리능이 좋은 컬럼을 사용하여 시료용액에 대한 크로마토그램을 작성하고 PCB 표준용액과 같은 위치에 상당하는 전체 봉우리의 높이 또는 면적의 합을 측정하여 미리 작성한 검정곡선식으로부터 PCB의 양 (ng)을 구한 후, 농도(mg/L)를 산출한다.

7.4.2 확인시험에서 나타난 시료용액의 크로마토그램과 비슷한 형태의 PCB 표준액(0.001 mg PCB/mL) 또는 PCB 혼합표준용액을 기체크로마토그래프의 검출감도에 따라 단계적으로 취하여 크로마토그래프용 헥산을 넣어 적당한 농도로 희석한 다음 시료와 같은 조건에서 크로마토그램을 작성하고 전체 피크 높이 또는 면적의 합과 PCB양과의 관계선을 작성한다.

7.4.3 시료분석결과 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석하여 재분석하여야 한다.

8.0 결과보고

시료의 크로마토그램으로부터 물질에 해당되는 피크의 높이 또는 면적을 측정한 후 다음의 식을 사용하여 농도 (mg/L)를 계산한다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{A_s \times V_f}{W_d \times V_i} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, A_s : 검정곡선에서 얻어진 PCBs의 양 (ng)

V_f : 최종액량 (mL)

W_d : 시료의 량 (mL)

V_i : 시료의 주입량 (μL)

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods 6420 C, "Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method", (1995)

9.2 EPA Method 4020, "Screening For Polychlorinated Biphenyl By Immunoassay", (1996)

9.3 KS M ISO 0031, "기체크로마토그래프의 분석을 위한 통칙", 한국표준협회, (2002)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 20 % 이내
정밀도	상대표준편차가 20 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. PCBs의 기체크로마토그래프 기기분석 조건(예)

항 목	조 건						
컬럼	Ultra-2(cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 30 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μm 필름두께)						
운반기체(유속)	질소(1.0 mL/min)						
분획비	1/10						
주입구온도	280 ℃						
검출기 온도	290 ℃						
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	온도 (℃)	승온속도 (℃/min)	최종온도 (℃)	최종시간 (min)
	70	2	30.0	170	5.0	280	10

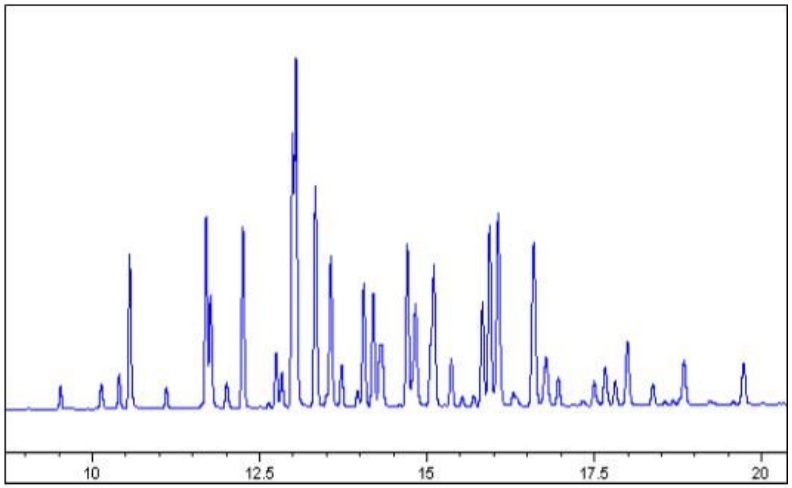


그림 1. PCBs(Aroclor-1242) 크로마토그램(예)

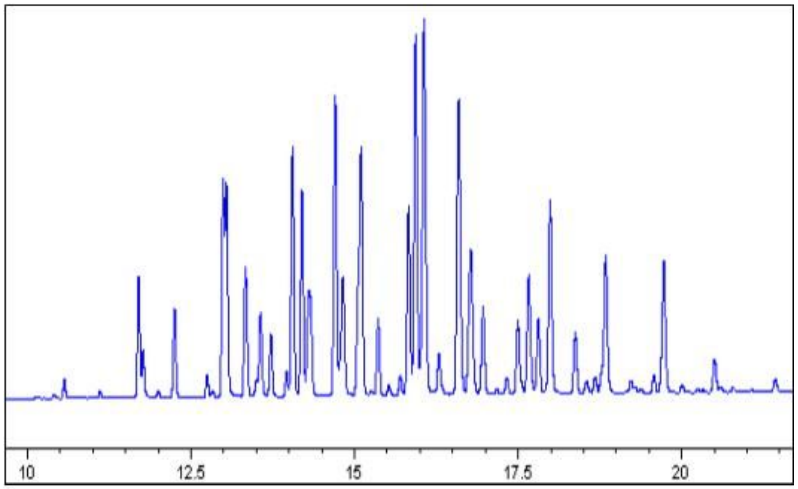


그림 2. PCBs(Aroclor-1248) 크로마토그램(예)

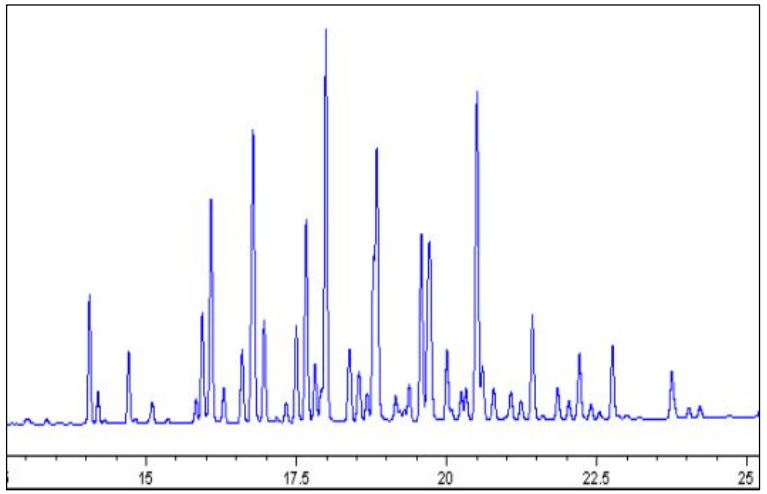
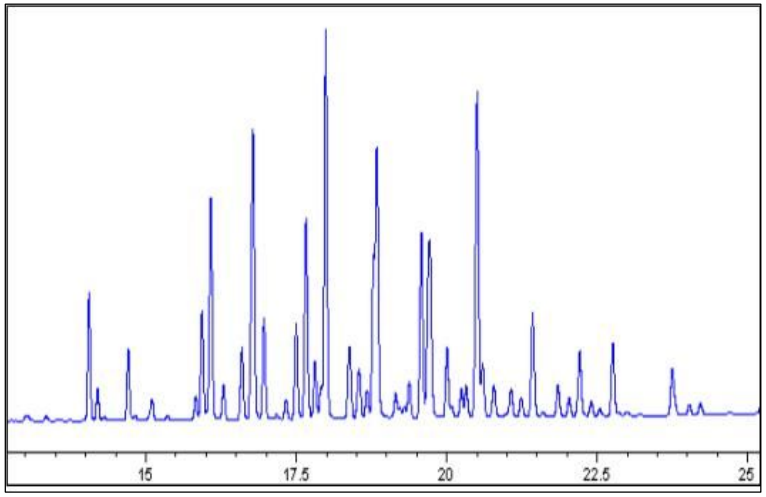


그림 3. PCBs(Aroclor-1254) 크로마토그램(예)



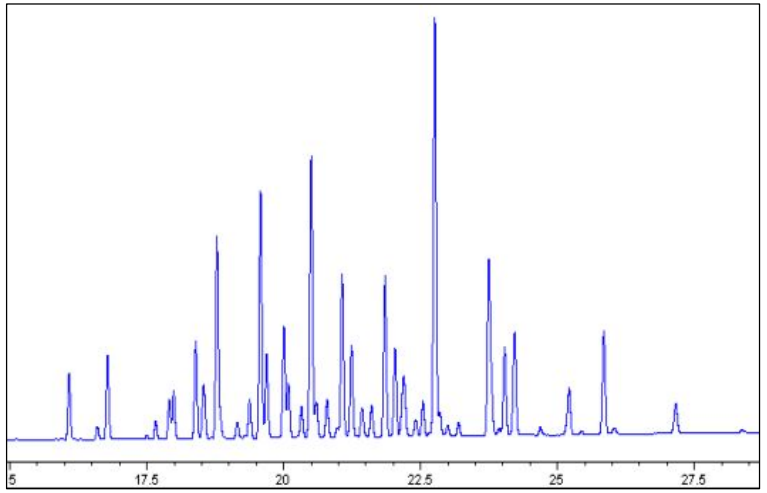


그림 4. PCBs(Aroclor-1260) 크로마토그램(예)

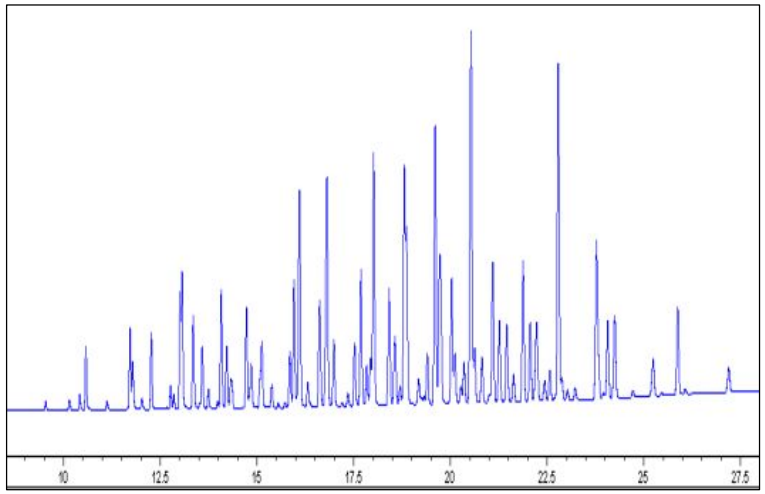


그림 5. PCBs(Aroclor-1242:1248:1254:1260) 크로마토그램(예)

다이에틸헥실아디페이트-용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법

Di(2-ethylhexyl)adipate - Liquid Extraction /Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

2015

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물 속에 존재하는 다이에틸헥실아디페이트를 측정하는 방법으로 시료를 중성에서 다이클로로메탄으로 추출하여 농축한 후, 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 다이에틸헥실아디페이트의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용할 수 있으며 정량한계는 0.0025 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 플라스틱의 사용을 피해야 한다.

1.3.2 시료병을 포함한 모든 유리기구는 세정제, 수돗물, 정제수 순으로 세척하고 고순도 아세톤과 n-헥산의 비율 1 : 1로 차례로 닦아준 후 고순도 메탄올로 마무리를 하여, 300 ℃에서 1일 ~ 2일 동안 가열한 후 방냉하여 보관한다. 시료를 측정할 때는 다시 다이클로로메탄으로 세척하여 사용한다.

1.3.3 고순도 (HPLC용 이상)의 시약이나 용매를 사용하면 방해물질을 최소화할 수 있다.

1.3.4 시료나 시약을 보관, 운반, 주입할 때 격막 (septum)이나 기체크로마토그래프의 라이너로 인한 오염 영향이 없는지 확인이 필요하다.

1.3.5 시료에서 추출되어 나오는 방해물질이 있을 수 있는데 이는 시료마다 다르다. 만약 방해가 심하면 추가적으로 플로리실컬럼과 같은 고체상 정제과정이 필요하다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm, 필름두께 0.25 μm ~ 3.0 μm, 길이 20 m ~ 100 m의 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon과 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨으로서 유량은 0.5 mL/min ~ 5 mL/min, 시료주입구 온도는 250 ℃, 컬럼온도는 50 ℃ ~ 325 ℃를 사용한다.

3.1.3 미량주사기는 1 μL ~ 25 μL 부피의 기체크로마토그래프용을 사용한다.

3.1.4 주입구의 격막은 얇은 디스크 형태의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 격막을 사용하거나 폴리테트라플루오로에틸렌을 얇게 입힌 실리콘 고무 격막을 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 또는 이온트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화에너지는 70 eV을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온질량수 (m/z)는 표 3을 참고한다.

3.3 원심분리기

원심분리기는 2,500 rpm (1,420 g) 이상 가능한 것을 사용한다.

3.4 농축장치

구데르나데다니쉬농축기 또는 회전증발농축기를 사용하거나 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.5 플로리실 컬럼

플로리실은 입경 150 μm ~ 250 μm, 400 ℃에서 16시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방치하여 냉각한 것 10 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 다이클로로메탄 20 mL ~ 30 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한다. 또는 시판용 플로리실 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험시 표준물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08)은 바탕시험시 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 다이클로로메탄

다이클로로메탄 (dichloromethane, CH_2Cl_2, 분자량 : 84.93)은 기체크로마토그래프용 시약등급의 다이클로로메탄을 사용하며 바탕시험시 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험시 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 500 ℃ ~ 700 ℃로 8시간 정도 가열한 후 사용한다.

4.1.5 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 바탕시험시 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 500 ℃ ~ 700 ℃로 8시간 정도 가열한 후 방냉하여 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액 (1,000 mg/L)

4.2.1.1 다이에틸헥실아디페이트 (Di(2-ethylhexyl)adipate, $C_{22}H_{42}O_4$, 분자량 : 370.57)는 고순도 (99 % 이상)의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 또한 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 100 mL 부피플라스크를 저울에 놓고 0.0000 g으로 한 다음, 다이에틸헥실아디페이트를 약 100 mg을 넣고 무게를 잰다. 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 정확한 원액의 농도를 계산하여 라벨에 써넣는다.

4.2.1.3 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 6개월 이내에 사용한다. 사용 전에 증발 또는 변질 여부를 확인한다.

4.2.2 표준용액 (50.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 0.625 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -18 ℃에 보존한다.

4.2.3 대체표준용액

고순도의 피렌-d_{10} (Pyrene-d_{10}, $C_{16}D_{10}$, 분자량 : 212.25)을 사용하여 아래와 같이 제조한다. 또는 소급성이 있는 제조된 용액을 사용한다.

4.2.3.1 피렌-d10 대체표준원액 (1,000 mg/L)

피렌-d_{10} 0.100 g을 취하여 다이클로로메탄에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 대체표준용액 (50.0 mg/L)

대체표준원액 (1,000 mg/L) 0.5 mL를 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣어 다이클로로메탄을 넣어 표선을 채운다. 검정곡선 작성시 제조한다.

4.2.5 내부표준용액

고순도의 페난트렌-d_{10} (Phenanthrene-d_{10}, $C_{14}D_{10}$, 분자량 : 188.23)을 사용하여 아

래와 같이 제조한다. 또는 소급성이 있는 제조된 용액을 사용한다.

4.2.5.1 페난트렌-d_{10} 내부표준원액 (1,000 mg/L)

페난트렌-d_{10} 0.100 g을 취하여 다이클로로메탄에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.6 내부표준용액 (10.0 mg/L)

내부표준원액 (1,000 mg/L)을 0.1 mL를 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣어 다이클로로메탄을 넣어 표선을 채운다. 검정곡선 작성 시 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 바탕시료의 측정

6.2.1 ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF, response factor)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 선택한 표준용액의 측정값은 검정곡선 작성 시 해당값과 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, As : 측정할 분석물질의 면적
Ais : 내부표준물질의 면적
Cis : 내부표준물질의 농도
Cs : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 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 상대백분율로서 나

타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이내 이어야 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 세척바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

6.6 대체표준물질

6.6.1 대체표준물질은 분석시료, 정도관리 시료, 바탕 시료 모두에 첨가한다. 대체표준물질의 회수율이 정확도의 허용 기준을 벗어나면 재분석해야 한다.

6.6.2 회수율 계산은 다음과 같다.

$$\text{회수율 } (\%) = \frac{b}{a} \times 100 \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, a : 시료에 주입한 대체표준물질 농도
b : 시료에서 분석한 대체표준물질 농도

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 500 mL를 취하여 1 L 분별깔때기에 넣는다.

7.1.2 대체표준용액 (50.0 mg/L) 40 μL을 분별깔때기에 넣는다. 이때 1 mL 농축 후 대체표준물질의 농도는 2.0 mg/L 가 된다.

7.1.3 시료의 pH를 확인 후 산성이면 10 N NaOH를 넣어 시료의 pH를 중성으로 맞춘 후 다이클로로메탄 50 mL를 넣고 5분간 격렬하게 흔들어 추출 후 정체시켜 물층과 다이클로로메탄층이 분리되도록 기다린다.

7.1.4 두 층이 분리되면 아래 다이클로로메탄층을 여과지를 사용하여 깔때기에 걸러 시험관에 모은다.
[주 1] 이때 전처리한 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한다.

7.1.5 두 층이 잘 분리되지 않으면 에멀젼층을 포함하여 다이클로로메탄층을 취한 다음 원심분리하여 다이클로로메탄층을 분리하고 무수황산나트륨을 2 g을 가하여 수분을 제거하며 시험관에 모은다.

7.1.6 추출액을 0.5 mL ~ 1 mL 까지 증발농축기를 이용하여 농축하며, 필요시 농축을 더 할 수 있다.

7.1.7 기기 분석 전 내부표준용액을 기기 감도에 맞추어 일정량 넣어 준 후 기기 분석을 한다.

7.2 정제

7.2.1 방해물질을 함유하지 않은 시료일 경우에는 정제과정을 생략 가능하며 필요시 다음과 같은 정제 작업을 선택하여 수행할 수 있다.

7.2.2 추가적으로 정제작업이 필요한 시료는 2 mL까지만 농축한다. 3.4에서 준비된 플로리실을 이용하여 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 다공성 유리거르개와 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 콕을 부착한 크로마토그래프용 컬럼을 준비한다. 다이클로로메탄 10 mL로 컬럼의 내부를 씻어준 다음 다이클로로메탄을 다공성 유리층이 잠기도록 붓는다. 유리관 안에 크로마토그래프용 다이클로로메탄과 함께 10 g의 플로리실을 넣고 가볍게 두드린다. 안정화되면 그 위에 무수황산나트륨을 1 cm 두께로 넣어준다.

7.2.3 농축액을 플로리실컬럼의 상부에 조용히 옮기고 콕을 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음 크로마토그래프용 다이클로로메탄 2 mL씩으로 플라스크 및 컬럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고 컬럼의 상부에 크로마토그래프용 헥산 40 mL를 넣어 분별깔때기를 연결하여 컬럼과 분별깔때기의 콕을 열고 2 mL/min의 속도로 유출시킨다.

7.2.4 다이클로로메탄 100 mL를 컬럼에 조용히 통과시켜 용출액을 받는다. 용출액을 회전증발농축기 또는 구데르나데니쉬농축기로 약 5 mL 이상 농축 후 전액 분취하여 질소 농축으로 0.5 mL ~ 1 mL까지 농축하고 분석용 바이알에 옮긴 후 기기분석을 실시한다.

7.3 분석방법

7.3.1 전처리에서 추출, 농축한 시험액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 구한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 표준용액 (50.0 mg/L)과 대체표준용액 (50.0 mg/L)을 0.1 mL, 0.2 mL, 0.5 mL 1 mL, 2 mL까지 단계적으로 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣어 다이클로로메탄을 넣어 표선을 채운다. 제조된 표준용액의 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피크의 높이 또는 면적과의 관계식을 작성한다. 이때 표준용액과 대체표준용액의 농도는 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2.5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L 이다. 내부표준법을 사용할 때는 내부표준용액 (10.0 mg/L)을 2 mL를 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣는다. 시료 전체 용량을 고려한 농도는 1 μg/L, 2 μg/L, 5 μg/L, 10 μg/L, 20 μg/L 이고, 이때 내부표준용액의 농도는 2 mg/L 이다.

7.4.2 검정곡선법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.4.3 내부표준법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (Cx)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

분석물질과 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구할 경우 검정곡선식의 y(i) 값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (Cs, mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, Ax/Ai : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 US EPA, Method 8270D, "Semivolatile Orfanic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", (2007).

9.2 US EPA, Method 525.2, "Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry", (1995).

9.3 US EPA, Method 506, "Determination of Phthalate and Adipate Esters in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction or Liquid-Solid Extraction and Gas Chromatography with Photoionization Detection", (1995).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0025 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 다이에틸헥실아디페이트의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 (예)

항목	조 건				
컬럼	(cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 30 m 길이 × 0.25 mm 안지름 × 0.25 μm 필름두께)				
운반기체 (유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
주입량	1 μL ~ 2 μL				
주입구 온도	250 ℃				
연결관의 온도	280 ℃				
분할비	비분할 (Splitless)				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	온도 (℃)	시간 (min.)
	80.0	2.0	10.0	320	4

표 3. 다이에틸헥실아디페이트 및 내부표준물질의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
다이에틸헥실아디페이트	370.57	129	57, 112
페난트렌-d_{10}	188.29	188	
피렌-d_{10}	212.31	212	106

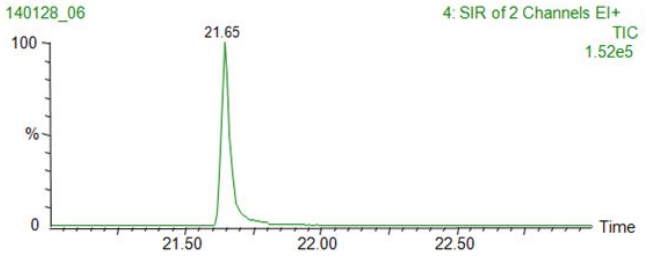


그림 1. 다이에틸헥실아디페이트의 표준물질 크로마토그램 (예)

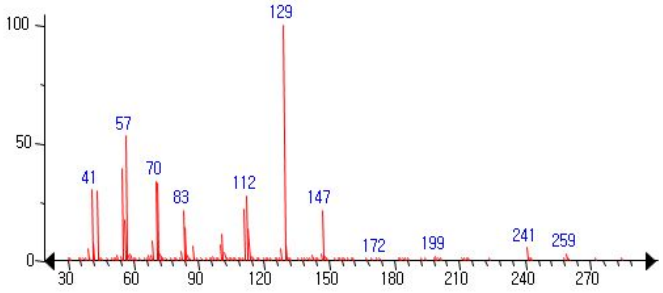


그림 2. 다이에틸헥실아디페이트의 표준물질 질량스펙트럼 (예)

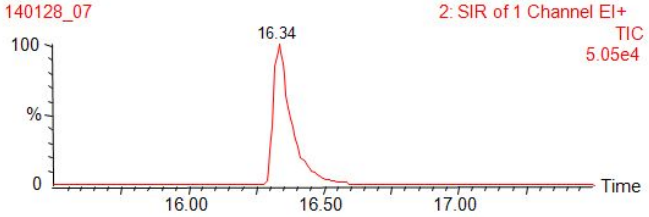


그림 3. 내부표준물질 페난트렌-d10의 크로마토그램 (예)

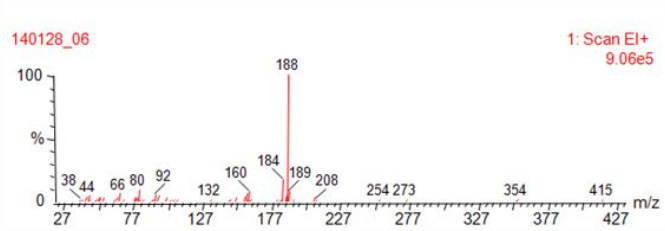


그림 4. 내부표준물질 페난트렌-d10의 질량스펙트럼 (예)

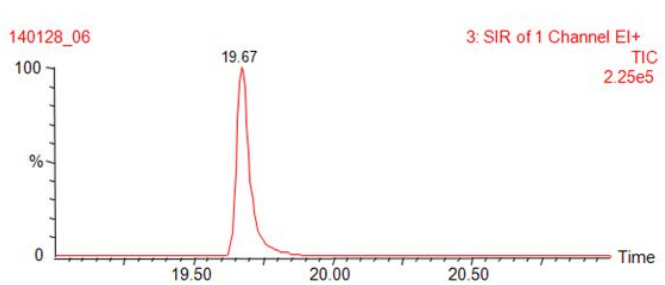


그림 5. 대체표준물질 피렌-d10의 크로마토그램 (예)

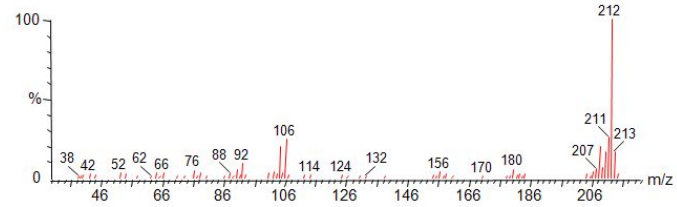


그림 6. 대체표준물질 피렌-d10의 질량스펙트럼 (예)

1,4-다이옥산

2014

(1,4-Dioxane)

1.0 목적

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 존재하는 1,4-다이옥산에 대한 분석방법으로, 간섭물질, 전처리과정, 기기분석 및 내부정도관리 등에 대해 자세히 기술하였다.

2.0 적용 가능한 시험

물속에 미량으로 존재하는 1,4-다이옥산을 분석하기 위해서는 일반적으로 전처리 장치를 이용하는 등 적절한 방법으로 전처리를 하여야 하고 그 후에 기체크로마토그래프를 이용하여 기기분석을 실시한다.

3.0 1,4-다이옥산 분석에서 일반적인 주의사항

1,4-다이옥산의 미량분석에서는 유리기구, 정제수 및 분석기기의 오염을 방지하는 것이 중요하다.

수질오염공정시험기준 ES 04601.1

1,4-다이옥산-퍼지·트랩/기체크로마토그래피-질량분석법

2014

(1,4-Dioxane-Purge & Trap/Gas chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지표수 중에 1,4-다이옥산을 측정하는 방법으로, 시료 중에 1,4-다이옥산을 불활성기체로 퍼지시켜 기상으로 추출한 다음 트랩 관으로 흡착·농축하고, 가열·탈착시켜 모세관을 사용한 기체크로마토그래피-질량분석기로 분석하는 방법이다. 시료 중에 1,4-다이옥산을 불활성기체로 퍼지 시킬 때 스파저를 가열할 수 있다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지표수 중에 다이옥산 (Dioxane)의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험방법으로 1,4-다이옥산을 퍼지 시킬 때 스파저를 가열하면 비교적 높은 회수율을 보인다.

1.2.3 이 시험방법에 의해 지표수 중에 다이옥산의 정량한계는 0.001 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 퍼지 기체나 트랩 연결관 등의 오염이나 실험실 공기 속에 기화된 용매가 오염원이 될 수 있다. 따라서 바탕시료를 사용하여 이를 점검하여야한다.

1.3.2 테플론 재질이 아닌 튜브, 봉합제 및 유속조절제의 사용을 피해야 한다.

1.3.3 높은 농도의 시료와 낮은 농도의 시료를 연속하여 분석할 때에 오염이 될 수 있으므로 높은 농도의 시료를 분석한 후에는 바탕시료를 분석하는 것이 좋다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.2 ㎛ ~ 0.50 ㎛, 길이 15 m ~ 60 m의 cross-linked methylsilicon 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 %이상의 순도를 가는 질소로 유량은 0.5 ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 120~250 ℃, 컬럼온도는 30~250 ℃로 사용한다.

3.1.3 표 1와 같이 수행할 수 있다.

3.2 퍼지·트랩장치 (purge · trap concentrator))

3.2.1 퍼지부, 트랩관, 탈착부 및 냉각응축부 (cryofocus) 등으로 구성된다.

3.2.2 퍼지부는 5 mL ~ 25 mL의 시료를 주입할 수 있는 스파저 (sparger)와 시료를 일정 온도로 가열할 수 있는 가열장치가 있어야 한다.

3.2.3 트랩관은 길이 5 cm ~ 30 cm, 안지름 2 mm이상의 스테인레스관에 휘발성 유기화합물을 흡착·농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성

능을 가진 것이어야 한다.

3.2.4 탈착부는 트랩관에 포집된 휘발성 유기화합물을 가열·탈착할 수 있는 가열 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것이어야 한다.

3.2.5 냉각 응축부는 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm의 모세관을 -50 ℃ ~ -150 ℃ 정도로 냉각이 가능하고, 또한 200 ℃로 가열이 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것이어야 한다. 경우에 따라 냉각 응축과정은 생략해도 좋다.

3.2.6 일반적으로 트랩은 2.6-다이페닐렌다이옥사이드폴리머 (Tenax-GC)/실리카겔/활성탄 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 충전하여 사용한다.

3.3 질량분석기 (mass spectrometer)

3.3.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화 에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.3.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.3.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, Selected Ion Monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 표 2의 이온을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 정제수를 15 분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성가스로 1 시간 퍼지하여 휘발성 유기물질을 제거하고 병구멍이 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕 시험할 때 표준물질의 피크 부근에 간섭이 없는 것을 사용한다.

4.1.2 염산 (hydrochloric acid, HCl, 36.46)

4.1.3 메탄올 (methanol, CH_3OH, 32.04)

바탕 시험할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 아비산나트륨용액 (sodium arsenite, $NaAsO_2$, 139.92)

아비산나트륨 (sodium arsenite, $NaAsO_2$, 139.92) 0.5 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 2,6-디페닐렌옥사이드폴리머 (2,6-diphenylene dioxide polymer)

크로마토그래프용으로 60/80 메쉬의 것 (Tenax GC등)

4.1.6 메틸실리콘충전제

기체크로마토그래프용 규조토 (60/80 메쉬)에 OV-1을 3 % 코팅시킨 것

4.1.7 실리카겔 (Silicagel, $SiO_2 \cdot nH_2O$)

크로마토그래프용 35/60 메쉬의 것 (그레이드 15)

4.1.8 활성탄 (Charcoal)

크로마토그래프용으로서 26 메쉬의 체를 통과한 것

4.2 표준용액

4.2.1 1,4-다이옥산 표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.2.2 1,4-다이옥산 표준용액 (1.0 mg/L)

1,4-다이옥산 표준원액 25.0 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 0.001 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.2.3 1,4-다이옥산 표준용액 (0.1 mg/L)

1,4-다이옥산 표준용액 (1.0 mg/L) 2.5 mL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 0.0001 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.3 내부표준용액

고순도의 1-클로로-2-브로모피로판(1-chloro-2-bromopropane, C_3H_6BrCl, 분자량 : 157.44)과 1,4-다이옥산-d_8(1,4-dioxane-d_8, $C_4D_8O_2$, 분자량 : 96.15)을 사용하여 아래와 같이 제조한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.3.1 1,4-다이옥산-d8 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산-d8 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.3.1.1 1,4-다이옥산-d8 표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산-d_8 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산-d_8 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.3.1.2 1,4-다이옥산-d_8 표준용액 (10.0 mg/L)

1,4-다이옥산-d_8 표준원액 표준원액 250.0 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산-d_8 0.010 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.3.2 1-클로로-2-브로모피로판 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.3.2.1 1-클로로-2-브로모피로판 표준원액 (1,000 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1-클로로-2-브로모피로판 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.3.2.2 1-클로로-2-브로모피로판 표준용액 (10.0 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 표준원액 250.0 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1-클로로-2-브로모피로판 0.010 mg을 함유한다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 유리병에 공간이 없도록 약 40 mL를 채취하고 공기가 들어가지 않도록 주의하여 밀봉한다. 모든 시료를 중복으로 채취한다.

5.2 시료 1 L 당 염화암모늄 10 mg과 염산 (1+1) 또는 황산 (1+5)을 2 ~ 3 방울을 가하여 pH 2로 조절하고 4 ℃ 냉암소에서 보관한다.

5.3 모든 시료는 채취 후 14 일 이내에 분석해야한다.

5.4 시료에 염산을 가하였을 때에 거품이 생기면 그 시료는 버리고 산을 가하지 않은 채로 두 개의 시료를 채취한다. 이 시료에는 산을 가하지 않았음을 표시해야

하고 24 시간 안에 분석해야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (Method Detection Limit) 및 정량한계 (Minimum quantitation limit)는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 0.001 mg/L가 되도록 분석물질을 첨가한 7 개의 시료를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14 를 곱한 값을 방법검출한계로, 10 을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 0.001 mg/L 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (Method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 추출·측정하며 측정값은 0.0003 mg/L 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5 개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 정량범위를 0.001 mg/L ~ 0.10 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농도에서 한 농도를 선택하여 감응계수 (RF)를 구하여 그 값의 변화가 25 % 이내에

서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs}$$

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적
A_{is} : 내부표준물질의 면적
C_{is} : 내부표준물질의 농도
C_s : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (Precision) 및 정확도 (Accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 인증시료를 정확히 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 %~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\,\% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\,\%$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate)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 차이 (C_2-C_1)에 대한 평균값 ($\bar{x}$)의 상대 백분율 (% B)로 나타내며 25 % 이하이어야 한다.

$$\% B = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100\ \%$$

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼 교체 시와 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 3과 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 기밀주사기나 자동주입기로 정제수 5 mL (경우에 따라 시료의 양을 증가시킬 수 있다)를 정확히 취하여 스파저에 주입한 다음, 1,4-다이옥산 표준용액 (1.0 mg/L) 0, 50, 125, 250, 500 μL를 그리고 1,4-다이옥산 표준용액 (0.10 mg/L) 50, 200 μL를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액 (1.0 mg/L)을 정확히 100 μL를 취하여 시료에 첨가한다 (제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0, 0.001, 0.004, 0.010, 0.025, 0.050, 0.10 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다).

[주 1] 내부표준물질은 1,4-다이옥산-d_8과 1-클로로-2-브로모피로판 중에 선택하여 사용한다. 1,4-다이옥산-d_8을 내부표준물질로 선택하는 것이 바람직하다.

[주 2] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 묽혀서 재분석하여야 한다.

7.2.2 일정 온도에서 시료를 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.2.3 1,4-다이옥산의 농도 (Cx)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 1,4-다이옥산의 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

[주 3] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

7.3 측정법

7.3.1 기밀주사기 또는 자동주입기로 시료 5 mL (경우에 따라 부피를 달리할 수 있다)를 정확히 취하여 바이알 또는 스파저 내에 주입한 다음, 내부표준용액 (1.0 mg/L)을 정확히 100 μL를 취하여 시료에 첨가한다.

7.3.2 1,4-다이옥산을 일정 온도로 가열 및 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프로 주입한다. 이때 스파저의 온도를 약 80 ℃로 가열하는 것이 좋다.

7.3.3 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 측정하여 1,4-다이옥산 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 구한다.

8.0 결과보고

1,4-다이옥산과 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구한다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (C_s, mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a} \text{ (mg/L)}$$

여기서, a=검정곡선의 기울기
b=검정곡선의 절편 값

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 501.1, " The analysis of trihalomethanes in drinking water by the purge and trap method", EPA, (1979)

9.2 US EPA Method 502.1, "volatile halogenated organic compounds in water by purge and trap gas chromatography", EPA, (1989)

9.3 US EPA Method 503.1, "volatile aromatic and unsaturated organic compounds in water by purge and trap gas chromatography", EPA, (1989)

9.4 US EPA Method 8260, " volatile organic compounds gas chromatography /Mass Spectrometry <GC/MS> : Capillary Column Technique", EPA, (1992)

9.5 US EPA Method 8260A, "volatile organic compounds gas chromatography /Mass Spectrometry <GC/MS> : Capillary Column Technique", EPA, (1994)

9.6 US EPA Method 8260B, "volatile organic compounds gas chromatography /Mass Spectrometry <GC/MS> : Capillary Column Technique", EPA, (1996)

9.7 일본환경수질분석법 4.3.2, 제3법

9.8 먹는물감시항목시험방법, "휘발성유기화합물, 제 1법", 환경부, (2001, 1)

9.9 먹는물공정시험방법, "2-3-2. 휘발성유기화합물 (VOCs)", 환경부, (2002.6)

9.10 수질오염공정시험방법, "제 36항 휘발성저급탄화수소류", 환경부

10.0 부록

표 1. 1,4-다이옥산의 기체크로마토그래피 실험조건 예

항 목	조 건				
칼럼	Cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 25 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μm 필름두께				
운반기체(유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구온도	200 ℃				
연결관 온도	280 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	온도 (℃)	시간 (min)
	36	7	20.0	200	0

표 2. 1,4-다이옥산의 선택이온들

물 질 명	분자량	제1 선택이온, m/z	제2 선택이온, m/z
1,4-다이옥산	88	88	58, 43
1-클로로-2-브로모피로판	79	77	79, 41
1,4-다이옥산-d_8	96	96	64, 46

표 3. 1,4-다이옥산의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 결정계수의 상대표준편차가 ±20 % 이내
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차가 ± 25 % 이내

표 4. 기체크로마토그래피-질량분석법의 표준물질과 머무름 시간

성 분 명	머무름 시간(분)
1,4-dioxane	11.99
1,4-dioxane-d8	11.93

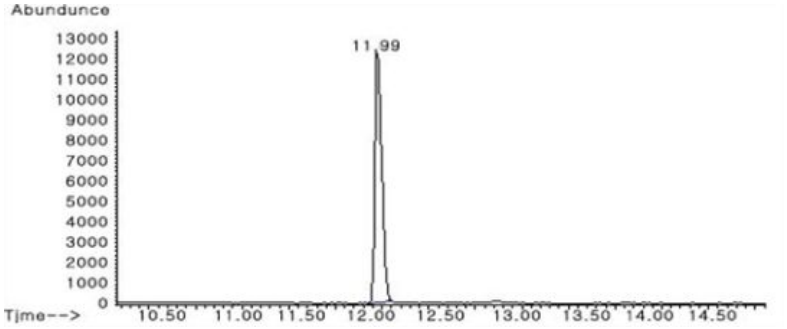


그림 1. 1,4-다이옥산의 크로마토그램 (100 μg/L)

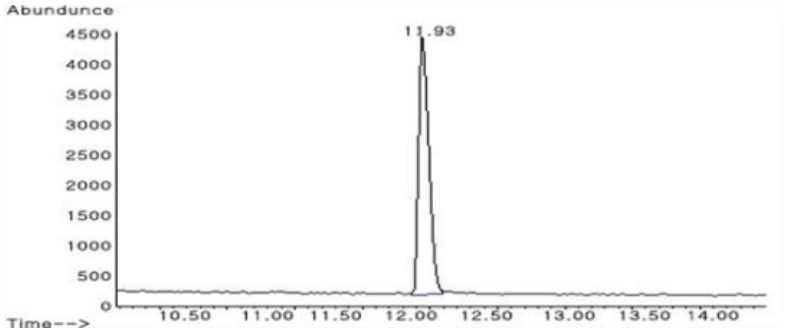


그림 2. 1,4-다이옥산-d8의 크로마토그램 (50 μg/L)

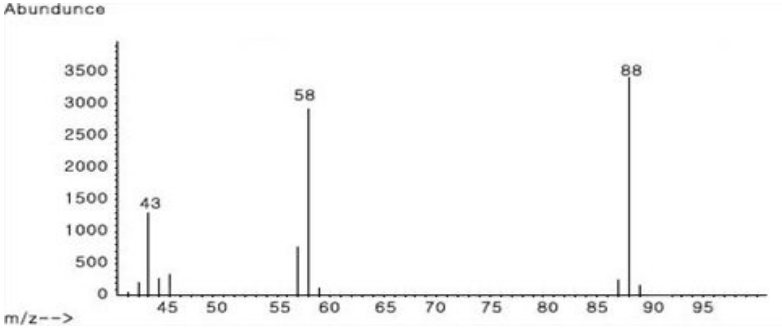


그림 3. 1,4-다이옥산의 질량스펙트럼

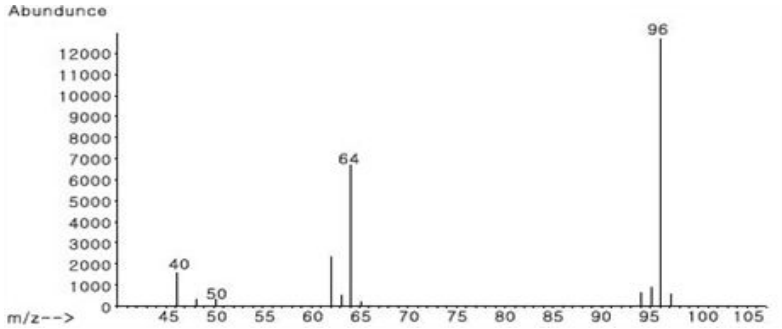


그림 4. 1,4-다이옥산-d8의 질량스펙트럼

수질오염공정시험기준 ES 04601.2

1,4-다이옥산-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법

2014

(1,4-Dioxane-Headspace/Gas chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지표수 중에 다이옥산을 측정하는 방법으로, 시료 중의 1,4-다이옥산을 일정온도에서 가열하여 평형상태에 있는 기상의 일정량을 기체크로마토그래프로 분리하여 질량분석기로 검출하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지표수 중에 1,4-다이옥산 (1,4-Dioxane)의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험방법에 의해 지표수 중에 다이옥산의 정량한계는 0.001 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 용매, 시약, 유리기구류 및 다른 실험도구로부터 간섭 물질이 존재할 수 있으므로 사용 전에 점검하여야 한다.

1.3.2 실험실 공기 속에 기화된 용매로 오염이 될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

2.1 헤드스페이스 방법 (headspace method)

바이알에 일정 시료를 넣고 캡으로 완전히 밀폐시킨 후 시료의 온도를 일정 온도 및 일정 시간동안 가온할 때 휘발성유기화합물들이 기화되어 평형상태에 이르게 되고 이 기체의 일부를 측정 장비로 주입하여 분석하는 방법이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 0.50 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 cross-linked methylsilicon 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 % 이상의 헬륨 또는 질소, 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 30 ℃ ~ 250 ℃로 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프의 조건은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다. .

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, Selected Ion Monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 표 2의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 헤드스페이스 장치 (head space)

3.3.1 바이알은 10 mL ~ 40 mL의 유리제로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.3.3 알루미늄 캡

밀폐성이 높은 것을 사용한다.

3.3.4 시료 보온부는 온도를 약 (40 ~ 90) ± 0.5 ℃ 범위 내에서 1 시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.5 헤드스페이스의 조건은 표 3과 같이 수행할 수 있다.

3.4 시료채취용 장치

3.4.1 압력조절방식

시료주입량을 조절할 수 있어야하고, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐 (Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등의 재질을 사용한다. 연결부는 비활성화된 모세관을 사용한다.

3.4.2 시료채취용 루피 (Sampling Loop)

기체크로마토그래피-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스제 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

3.5 기밀주사기

기밀주사기는 부피가 0.1~5 mL의 것으로 기체크로마토그래프에 접속할 수 있는 것 또는 자동 주입기로 스테인레스제 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 정제수를 15 분간 끓인 후 90℃를 유지하면서 불활성가스로 1시간 퍼지하여 휘발성 유기물질을 제거하고 병구멍이 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕 시험할 때 표준물질의 피크 부근에 간섭이 없는 것을 사용한다.

4.1.2 다이클로로메탄 (methylene chloride, CH_2Cl_2, 84.93)

바탕 시험할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 메탄올 (methanol, CH_3OH, 32.04)

바탕 시험할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 53.49)

4.1.5 무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4, 142.04)

4.1.6 염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 58.44)

4.1.7 염산 (hydrochloric acid, HCl, 36.46)

4.2 표준용액

4.2.1 1,4-다이옥산 표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.2.2 1,4-다이옥산 표준용액 (1.0 mg/L)

1,4-다이옥산 표준원액 25.0 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 0.001 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.2.3 1,4-다이옥산 표준용액 (0.1 mg/L)

1,4-다이옥산 표준용액 (1.0 mg/L) 2.5 mL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 0.0001 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.3 내부표준용액

고순도의 1-클로로-2-브로모피로판(1-chloro-2-bromopropane, C_3H_6BrCl, 분자량 : 157.44)과 1,4-다이옥산-d_8(1,4-dioxane-d_8, $C_4D_8O_2$, 분자량 : 96.15)을 사용하여 아래와 같이 제조한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.3.1 1,4-다이옥산-d8 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산-d8 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.3.1.1 1,4-다이옥산-d8 표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산-d_8 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산-d_8 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.3.1.2 1,4-다이옥산-d_8 표준용액 (10.0 mg/L)

1,4-다이옥산-d_8 표준원액 250.0 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산-d_8 0.010 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.3.2 1-클로로-2-브로모피로판 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.3.2.1 1-클로로-2-브로모피로판 표준원액 (1,000 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1-클로로-2-브로모피로판 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.3.2.2 1-클로로-2-브로모피로판 표준용액 (10.0 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 표준원액 250.0 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1-클로로-2-브로모피로판 0.010 mg을 함유한다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 유리병에 공간이 없도록 약 40 mL를 채취하고 공기가 들어가지 않도록 주의하여 밀봉한다. 모든 시료를 중복으로 채취한다.

5.2 시료 1 L 당 염화암모늄 10 mg과 염산 (1+1) 또는 황산 (1+5)을 2 ~ 3 방울을 가하여 pH 2로 조절하고 4 ℃ 냉암소에서 보관한다.

5.3 모든 시료는 채취 후 14 일 이내에 분석해야한다.

5.4 시료에 염산을 가하였을 때에 거품이 생기면 그 시료는 버리고 산을 가하지 않은 채로 두 개의 시료를 채취한다. 이 시료에는 산을 가하지 않았음을 표시해야 하고 24 시간 안에 분석해야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (Method Detection Limit) 및 정량한계 (Minimum quantitation limit)는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 0.001 mg/L가 되도록 분석물질을 첨가한 7 개의 시료를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14 를 곱한 값을 방법검출한계로, 10 을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 0.001 mg/L 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (Method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 추출·측정하며 측정값은 0.0003 mg/L 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5 개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 정량범위를 0.001 mg/L ~ 0.10 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농도에서 한 농도를 선택하여 감응계수 (RF)를 구하여 그 값의 변화가 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs}$$

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적
A_{is} : 내부표준물질의 면적
C_{is} : 내부표준물질의 농도
C_s : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (Precision) 및 정확도 (Accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 인증시료를 정확히 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\,\% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\,\%$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate)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 차이 (C_2-C_1)에 대한 평균값 ($\bar{x}$)의 상대 백분율 (% B)로 나타내며 25 % 이하이어야 한다.

$$\% B = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100\ \%$$

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼 교체 시와 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 4와 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 정제수 5 mL (경우에 따라 시료의 양을 증가시킬 수 있다.)를 정확히 취하여 헤드스페이스용 바이알에 주입한 다음, 1,4-다이옥산 표준용액 (1.0 mg/L) 0, 50, 125, 250, 500 μL를 그리고 1,4-다이옥산 표준용액 (0.10 mg/L) 50, 200 μL를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액 (1.0 mg/L)을 정확히 100 μL를 취하여 시료에 첨가한다 (제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0, 0.001, 0.004, 0.010, 0.025, 0.050, 0.10 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다).

[주 1] 내부표준물질은 1,4-다이옥산-d8과 1-클로로-2-브로모피로판 중에 선택하여 사용한다. 내부표준물질로서는 1,4-다이옥산-d8이 더 좋다.

[주 2] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 묽혀서 재분석하여야 한다.

7.2.2 일정 온도와 시간에서 시료를 가열시켜 기체크로마토그래피로 주입한다.

7.2.3 1,4-다이옥산의 농도 (Cx)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 1,4-다이옥산의 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

[주 3] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

7.3 측정법

7.3.1 시료 5 mL (경우에 따라 부피를 변경할 수 있다)를 정확히 취하여 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 내부표준용액 (1.0 mg/L)을 정확히 100 μL를 취하여 헤드스페이스용 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.3.2 일정 온도 및 시간에서 (검정곡선 작성 때와 동일하게) 가열하여 상부기체의 일부분을 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.3 기체크로마토그래피-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 측정하여 1,4-다이옥산의 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 구한다.

8.0 결과보고

1,4-다이옥산과 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구한다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (C_s, mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a} \text{ (mg/L)}$$

여기서, a=검정곡선의 기울기

b=검정곡선의 절편 값

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 5021, "volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis". EPA, (2003)

9.2 먹는물감시항목시험방법, "휘발성유기화합물, 제 1법", 환경부, (2001, 1)

9.3 먹는물공정시험방법, "2-3-2. 휘발성유기화합물 (VOCs)", 환경부, (2002, 6)

9.4 수질오염공정시험방법, "제 36항 휘발성저급탄화수소류", 환경부,

10.0 부록

표 1. 1,4-다이옥산의 기체크로마토그래피 실험조건 예

항 목	조 건				
칼럼	Cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 25 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μm 필름두께)				
운반기체(유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구온도	200 ℃				
연결관 온도	280 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	온도 (℃)	시간 (min)
	36	7	20.0	200	0

표 2. 1,4-다이옥산의 선택이온들

물 질 명	분자량	제1 선택이온, m/z	제2 선택이온, m/z
1,4-다이옥산	88	88	58, 43
1-클로로-2-브로모피로판	79	77	79, 41
1,4-다이옥산-d_8	96	96	64, 46

표 3. 1,4-다이옥산의 헤드스페이스의 실험조건 예

항목	조건
가열온도	85 ℃
가열시간	20 min
주입 양	2 μL
주입시간(온도)	0.7 min(200 ℃)

표 4. 1,4-다이옥산의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 결정계수의 상대표준편차가 ±20 % 이내
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차가 ± 25 % 이내

표 5. 기체크로마토그래피-질량분석법의 표준물질과 머무름 시간

성 분 명	머무름 시간(분)
1,4-dioxane-d_8	8.22
1,4-dioxane	8.26

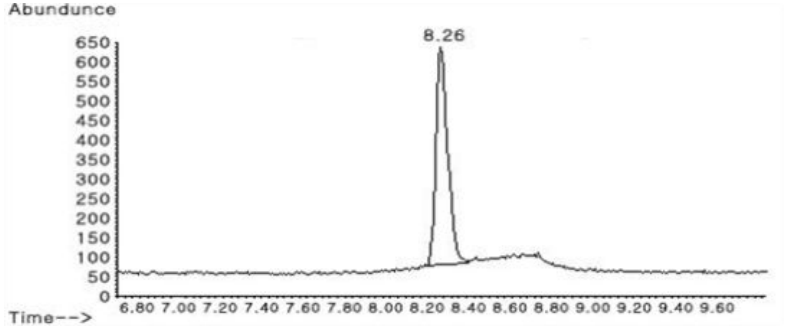


그림 1. 1,4-다이옥산의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (50 μg/L)

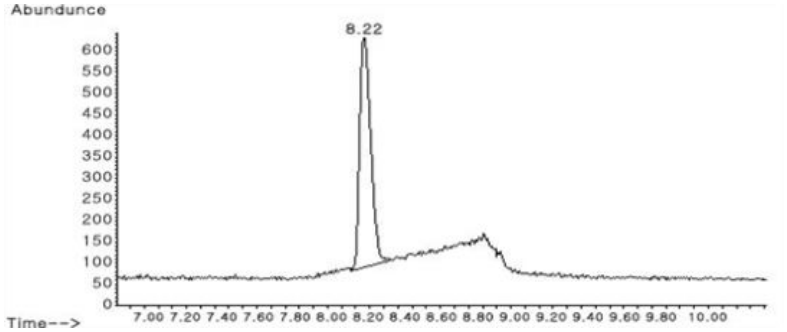


그림 2. 1,4-다이옥산-d8의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (50 μg/L)

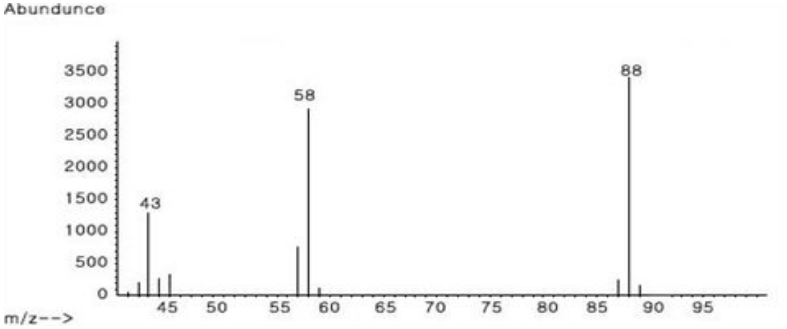


그림 3. 1,4-다이옥산의 질량스펙트럼

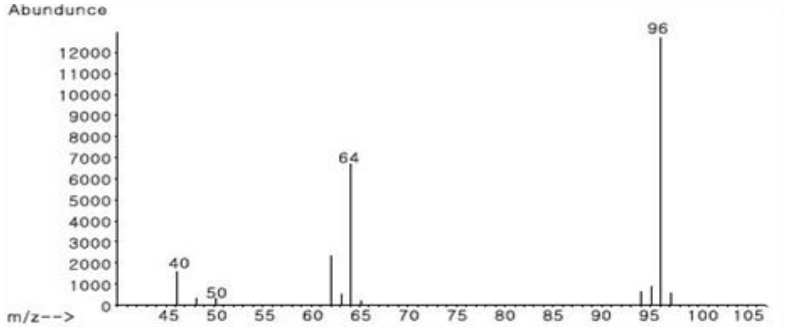


그림 4. 1,4-다이옥산-d8의 질량스펙트럼

수질오염공정시험기준 ES 04601.3

1,4-다이옥산-고상추출/기체크로마토그래피-질량분석법

2014

(1,4-Dioxane-Solid phase extraction/Gas chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지표수 중에 다이옥산을 측정하는 방법으로, 시료 중의 다이옥산을 스틸렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관과 활성탄 고상분리관을 차례로 통과시켜 흡착시킨 후 아세톤으로 용출시켜 기체크로마토그래피-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지표수 중에 1,4-다이옥산 (1,4-Dioxane)의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험방법에 의해 지표수 중에 다이옥산의 정량한계는 0.003 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 추출 용매에는 분석성분의 머무름 시간에서 피크가 나타나는 간섭물질이 있을 수 있다. 추출 용매 안에 간섭물질이 발견되면 증류하거나 컬럼 크로마토그래피에 의해 제거한다.

1.3.2 이 시험방법으로 끓는점이 높거나 극성 유기화합물들이 함께 추출되므로 이들 중에는 분석을 간섭하는 물질이 있을 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 0.50 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 cross-linked methylsilicon 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 %이상의 헬륨으로서 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 200 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 40 ℃ ~ 250 ℃로 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프의 조건은 표 2와 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화 에너지는 35 eV ~ 70 eV를 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, Selected Ion Monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 표 3의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 고상분리관

스틸렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관 및 활성탄 고상분리관 또는 이와 동등이상의 성능을 지닌 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 정제수를 15 분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성가스로 1 시간 퍼지하여 휘발성 유기물질을 제거하고 병구멍이 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕 시험할 때 표준물질의 피크 부근에 간섭이 없는 것을 사용한다.

4.1.2 메탄올 (methanol, CH_3OH, 32.04)

바탕 시험할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 아세톤 (acetone, CH_3OCH_3, 58.08)

바탕 시험할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 SDB 흡착제

스틸렌디비닐벤젠 (poly(styrene divinyl benzene))의 공중합체를 사용한다.

4.1.5 AC-2 흡착제

활성탄 (activated carbon)의 한 종류를 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 1,4-다이옥산 표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.2.2 1,4-다이옥산 표준용액 (10.0 mg/L)

1,4-다이옥산 표준원액 250 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산 0.001 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.3 내부표준용액

고순도의 1-클로로-2-브로모피로판(1-chloro-2-bromopropane, C_3H_6BrCl, 분자량 : 157.44)과 1,4-다이옥산-d_8(1,4-dioxane-d_8, $C_4D_8O_2$, 분자량 : 96.15)을 사용하여 아래와 같이 제조한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.3.1 1,4-다이옥산-d8 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산-d8 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4 주일 이내에 사용한다.

4.3.1.1 1,4-다이옥산-d8 표준원액 (1,000 mg/L)

1,4-다이옥산-d_8 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산-d_8 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.3.1.2 1,4-다이옥산-d_8 표준용액 (10.0 mg/L)

1,4-다이옥산-d_8 표준원액 표준원액 250.0 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1,4-다이옥산-d_8 0.010 mg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.3.2 1-클로로-2-브로모피로판 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1-클로로-2-브로모피로판 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.3.2.1 1-클로로-2-브로모피로판 표준원액 (1,000 ㎎/L)

1-클로로-2-브로모피로판 25.0 mg을 취하여 메탄올에 녹여 25 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1-클로로-2-브로모피로판 1 mg을 함유한다. 시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용해도 좋다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

4.3.2.2 1-클로로-2-브로모피로판 표준용액 (10.0 ㎎/L)

1-클로로-2-브로모피로판 표준원액 250.0 ㎕를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 25.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 1-클로로-2-브로모피로판 0.010 mg을 함유한다. 이 용액은 갈색 바이알에 넣어 냉장 보관한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 유리병에 공간이 없도록 약 200 mL를 채취하고 공기가 들어가지 않도록 주의하여 밀봉한다.

5.2 시료 1 L 당 염화암모늄 10 mg과 염산 (1+1) 또는 황산 (1+5)을 2 ~ 3 방울을 가하여 pH 2로 조절하고 4 ℃ 냉암소에서 보관한다.

5.3 모든 시료는 채취 후 14 일 이내에 분석해야한다.

5.4 시료에 염산을 가하였을 때에 거품이 생기면 그 시료는 버리고 산을 가하지 않은 채로 두 개의 시료를 채취한다. 이 시료에는 산을 가하지 않았음을 표시해야 하고 24 시간 안에 분석해야 한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (Method Detection Limit) 및 정량한계 (Minimum quantitation limit)는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 0.003 mg/L가 되도록 분석물질을 첨가한 7 개의 시료를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14 를 곱한 값을 방법검출한계로, 10 을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 0.003 mg/L 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (Method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 추출·측정하며 측정값은 0.001 mg/L 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5 개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 정량범위를 0.001 ~ 0.10 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농도에서 한 농도를 선택하여 감응계수 (RF)를 구하여 그 값의 변화가 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs}$$

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적
A_{is} : 내부표준물질의 면적
C_{is} : 내부표준물질의 농도
C_s : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (Precision) 및 정확도 (Accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 인증시료를 정확히 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\,\% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\,\%$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate)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 차이 (C_2-C_1)에 대한 평균값 ($\bar{x}$)의 상대 백분율 (% B)로 나타내며 25 % 이하이어야 한다.

$$\%\ B = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100\,\%$$

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼 교체 시와 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 3과 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 시료와 표준용액을 상온으로 한다.

7.1.2 스틸렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관과 활성탄 고상분리관을 직렬로 연결한다.

7.1.3 스틸렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관 쪽으로 아세톤 10 mL와 정제수 10 mL를 순차적으로 가압 또는 흡인 주입한다.

7.1.4 시료 100 mL에 내부표준용액 (10 mg/L) 100 μL를 첨가한 후 스틸렌디비닐벤젠공중합체 고상분리관 안으로 분당 10 mL의 유속으로 흐르게 한 후, 활성탄 고상분리관을 분리한다.

7.1.5 활성탄 고상분리관에 정제수 10 mL를 흘려보낸 후, 질소가스를 20 분 이

상 불어 넣는다.

7.1.6 활성탄 고상분리관을 반대방향으로 한 다음, 아세톤 2 mL를 천천히 흘려서 유출액을 시험관에 받는다.

7.1.7 시험관의 유출액에 질소가스를 서서히 불어넣어 정확히 1 mL까지 농축하고 이를 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 정제수 100 mL에 1,4-다이옥산 표준용액 (10 mg/L) 0, 30, 100, 250, 500, 1000 μL를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액 (10 mg/L)을 정확히 100 μL를 취하여 시료에 첨가한다 (제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0, 0.003, 0.010, 0.025, 0.050, 0.10 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다).
[주 1] 내부표준물질은 1,4-다이옥산-d_8과 1-클로로-2-브로모피로판 중에 선택하여 사용한다. 내부표준물질로서는 1,4-다이옥산-d_8이 더 좋다.
[주 2] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 묽혀서 재분석하여야 한다.

7.2.2 시험방법은 7.1.2 ~ 7.1.8에 따른다.

7.2.3 크로마토그램으로부터 1,4-다이옥산의 농도 (C*x*)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 1,4-다이옥산의 피크 면적 (*Ax*)과 내부표준물질의 피크면적 (*Ai*)과의 비 (*Ax/Ai*)를 세로축 (*y* 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.
[주 3] 피크의 면적 대신 피크의 높이를 사용할 수 있으나 피크 면적을 사용하는 것이 바람직하다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리에서 얻은 시험용액 일정량을 기체크로마토그래피-질량분석기에 주입하고, 기체크로마토그래피-질량크로마토그램을 실시하여 작성한 검정곡선으로부터 시험용액 중의 1,4-다이옥산의 양을 구하여 시료 중의 농도를 측정한다.

7.3.2 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 1,4-다이옥산 및 내부표준물질의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 측정하여 1,4-다이옥산의 피크 면적 (*Ax*)과 내부표준물질의 피크면적 (*Ai*)과의 비 (*Ax/Ai*)를 구한다.

8.0 결과보고

1,4-다이옥산과 내부표준물질에 대한 면적 비 (*Ax/Ai*)를 구한다음 검정곡선식의 y(*i*)값에 대입하여 x(*i*)값을 계산하면 분석물질의 농도 (C_s, mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a} \text{ (mg/L)}$$

여기서, *a*=검정곡선의 기울기
b=검정곡선의 절편 값

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 508.1, "Determination of chlorinated pesticides, herbicides, and organohalides in water using liquid-solid extraction and electron capture gas chromatography", EPA, (1994)

9.2 US EPA Method 525, "Determination Of Organic Compounds In Drinking Water By Liquid-Solid Extraction And Capillary Column Gas chromatography/Mass Spectrometry", EPA, (1998)

9.3 일본환경수질분석법 4.3.2, 제3법

10.0 부록

표 1. 1,4-다이옥산과 1,4-다이옥산-d8의 머무름 시간

물질명	머무름 시간 (min)
1,4-다이옥산-d8	5.50
1,4-다이옥산	5.51

표 2. 1,4-다이옥산의 기체크로마토그래피 실험조건 예

항 목	조 건				
칼럼	Cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 25 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μm 필름두께				
운반기체(유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구온도	200 ℃				
연결관 온도	280 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	온도 (℃)	시간 (min)
	36	7	20.0	200	0

표 3. 1,4-다이옥산의 선택이온들

물 질 명	분자량	제1 선택이온, m/z	제2 선택이온, m/z
1,4-다이옥산	88	88	58, 43
1,4-다이옥산-d_8	96	96	64, 46

표 4. 1,4-다이옥산의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 결정계수의 상대표준편차가 ±20 % 이내
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차가 ± 25 % 이내

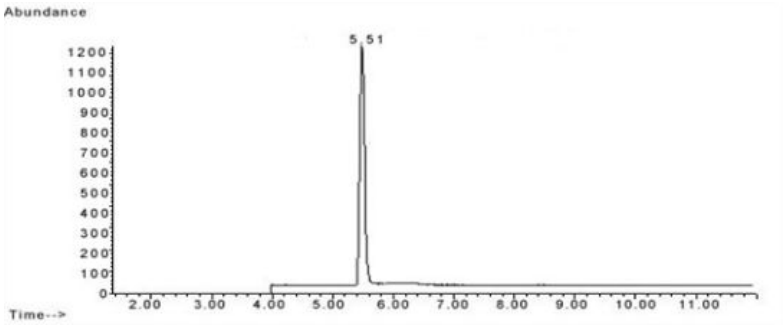


그림 1. 1,4-다이옥산의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (50 μg/L)

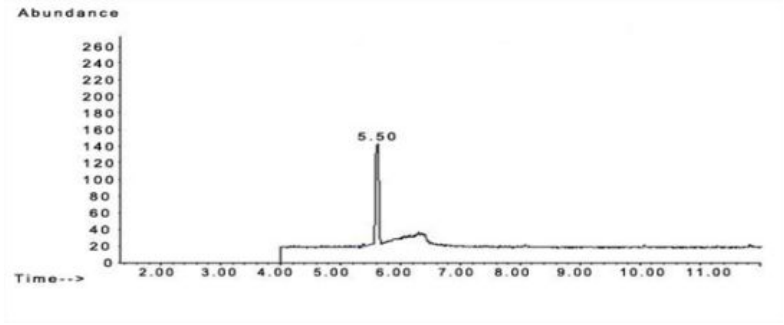


그림 2. 1,4-다이옥산-d8의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (5 μg/L)

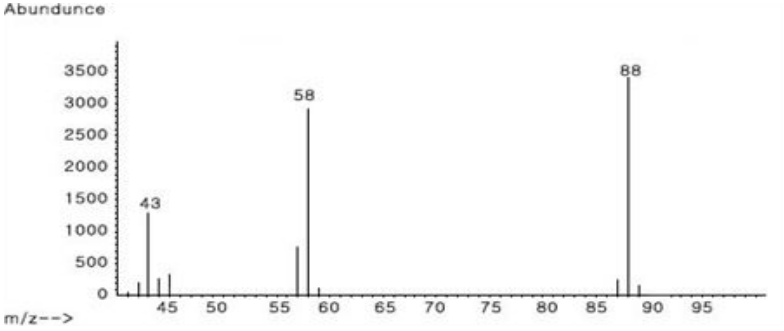


그림 3. 1,4-다이옥산의 질량스펙트럼

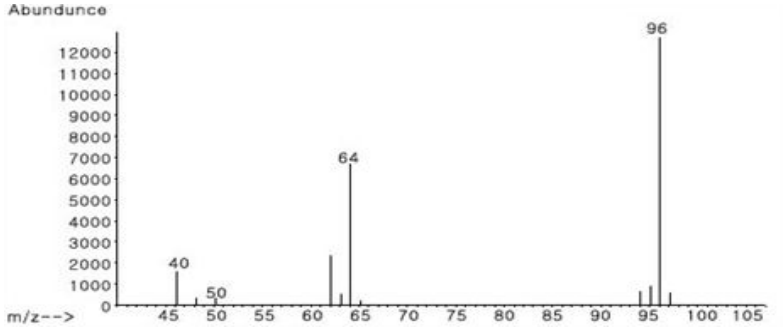


그림 4. 1,4-다이옥산-d8의 질량스펙트럼

1,4-다이옥산-
용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법
(1,4-Dioxane-Liquid Extraction/Gas Chromatography/Mass Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 1,4-다이옥산을 측정하기 위한 것으로 다이클로로메탄을 이용하여 1,4-다이옥산을 추출한 다음 실온상태에서 농축하여 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 1,4-다이옥산의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며 정량한계는 0.01 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 추출에 사용되는 다이클로로메탄, 표준용액 제조에 사용되는 메탄올은 수십 배 농축 후에도 1,4-다이옥산 피크가 나타나지 않는지 확인하여야 한다.

1.3.2 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 튜브, 봉합제 및 유속조절제의 사용을 피하고, 분별깔때기는 마개 및 잠금 꼭지에 그리스가 사용되지 않은 것을 사용하며 방법바탕시료를 사용하여 오염여부를 점검하여야 한다.

1.3.3 이 시험기준으로 1,4-다이옥산과 함께 추출되는 극성유기화합물이 분석에

간섭을 일으킬 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프(gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 1.5 μm, 길이 25 m ~ 75 m에 5 % 페닐-95 % 다이메틸폴리실록산([5 %-phenyl]-95 %-methylpolysiloxane)이 코팅된 모세관 컬럼 내지는 동등한 분리성능을 가진 컬럼으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 99.999 % 이상의 헬륨으로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료주입부 온도는 200 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 표준물질이 최적조건으로 분리되도록 승온 조작한다.

3.1.3 시료주입장치는 일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 미량주사기나 자동주입장치가 사용된다.

3.2 질량분석기

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quardrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하고 이온화에너지는 70 eV으로 고정한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법(SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온 질량수 (m/z)는 표 2를 참고한다.

3.2.4 연결관의 온도는 200 ~ 300 ℃로 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 다이클로로메탄

다이클로로메탄 (dichloromethane, CH_2Cl_2, 분자량 : 84.94)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (anhydrous sodiumsulphate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.5 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성 기체로 1시간동안 탈기하여 휘발성 유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

고순도의 1,4-다이옥산 (1,4-dioxane, $C_4H_8O_2$, 분자량 : 88.10) 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.2 표준용액

1,4-다이옥산 표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 검정곡선 작성 시 제조한다.

4.2.3 내부표준원액

고순도의 1-클로로-2-브로모프로판(1-chloro-2-bromopropane, C_3H_6BrCl, 분자량 : 157.44)과 1,4-다이옥산-d_8(1,4-dioxane-d_8, $C_4D_8O_2$, 분자량 : 96.15)을 사용하여 아래와 같이 제조한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.3.1 1,4-다이옥산-d_8 내부표준원액(1,000 mg/L)

1,4-다이옥산-d_8 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.3.2 1-클로로-2-브로모프로판 내부표준원액(1,000 mg/L)

1-클로로-2-브로모프로판 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 내부표준용액

내부표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 검정곡선 작성 시 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0 분석 절차와 동일하게 측정하여 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 방법바탕시료의 측정

6.2.1 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하 이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도와 정밀도는 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증된 농도 또는 제조한 농도에 대한 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료와 표준용액을 냉장고에서 꺼내어 상온으로 한다.

7.1.2 시료 10 mL를 50 mL 분별깔때기에 넣는다.

7.1.3 내부표준용액(1,4-다이옥산-d_8 10ml/L) 20 µL를 넣은 다음 염화나트륨 2 g을 넣어 녹인다. 하천수나 폐수 중에 트라이클로로에탄류가 존재하는 경우 1,4-다이옥산-d_8의 정량이온인 96과 일치하여 정량 및 정성에 방해가 되면 1-클로로-2-브로모프로판을 내부표준용액으로 사용한다.

7.1.4 다이클로로메탄 20 mL를 넣은 후 약 1분 ~ 2분간 격렬하게 흔들어 추출한다.

7.1.5 정치 후 두 층이 분리되면 물 층을 버리고 다이클로로메탄 층은 그대로 둔다.

7.1.6 분별깔때기의 다이클로로메탄 층에 시료 10 mL와 내부표준용액(1,4-다이옥산-d_8) 20 µL를 추가로 넣은 다음 염화나트륨 2 g을 넣어 녹인 후 약 1분 ~ 2분간 격렬하게 흔들어 추출한다.

7.1.7 정치 후 두 층이 분리되면 다이클로로메탄 층을 취한다.

7.1.8 다이클로로메탄 층에 무수황산나트륨 약 1 g을 가하여 수분을 제거한 다음, 질소가스를 조용히 불어넣어 1 mL까지 농축하여 이를 시험용액으로 한다. 시료의 농도가 높을 경우 농축을 덜하거나 안 할 수 있다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리에서 얻은 시험용액 일정량을 주사기 또는 자동주입기로 정확히 취하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.2 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적과 내부표준물질의 피크면적을 측정하고 피크면적 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.2.3 시험용액의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시험용액을 희석하여 다시 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 100 mL 부피플라스크에 표준용액(10.0 mg/L) 0.1 mL ~ 2.5 mL를 단계적으로 취하여 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액을 7.1 전처리 조작과 같이 추출, 농축한 다음 7.2 에 따른다.

7.3.2 1,4-다이옥산의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 1,4-다이옥산의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

피크면적 비 (A_x/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 환경부, 먹는물 수질 감시항목 운영지침, (2008).

9.2 국립환경과학원, 수질오염공정시험 제정에 관한 연구-특정수질오염물질을 중심으로, (2009.3).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 1,4-다이옥산의 질량스펙트럼 이온

물 질 명	분자량	제1 선택이온(m/z)	제2 선택이온(m/z)
1,4-다이옥산	88	88	58, 43
1-클로로-2-브로모프로판	157	77	79, 41
1,4-다이옥산-d_8	96	96	64, 46

표 3. 기체크로마토그래프-질량분석법의 표준물질과 머무름 시간(예)

성 분 명	머무름 시간(분)
1,4-dioxane-d_8	11.5
1,4-dioxane	11.6
1-chloro-2-bromopropane	12.8

표 4. 기체크로마토그래프-질량분석기 분석조건(예)

항 목	조 건
컬럼	VOCOL(60 m × 0.25 mm ID, 1.5 μm)
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)
주입구 온도	250 ℃
분할 비(Split Ratio)	10 : 1
오븐 온도	40 ℃(2 min) → 15 ℃/min → 250 ℃(5 min)
이온화전압 (ionization voltage)	EI 70 eV
검출기	선택이온 검출법 각 물질별 이온질량수 입력

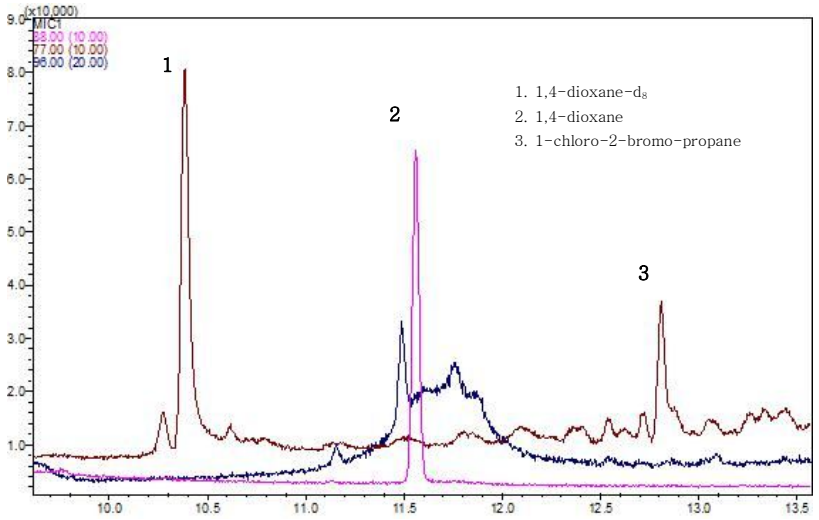


그림 1. 표준물질의 GC-MS 크로마토그램

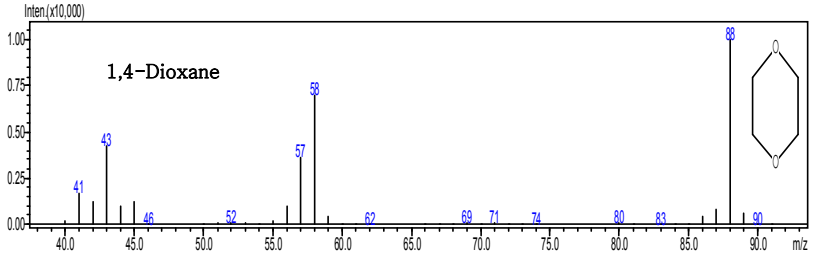
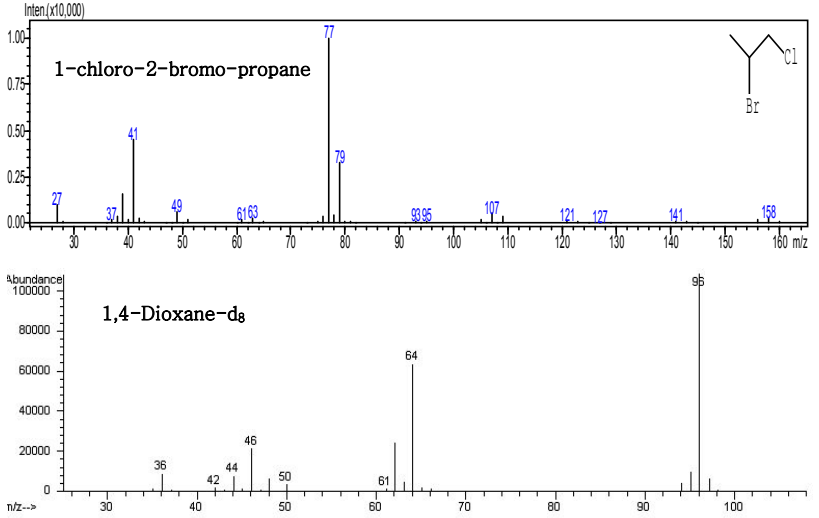


그림 2. 1,4-다이옥산의 질량스펙트럼



1,4-dioxane-d8

그림 3. 내부표준물질의 질량스펙트럼

수질오염공정시험기준 ES 04602.1b

염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름 -헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법

2014

(Bromoform, Vinyl Chloride, Acrylonitrile -Headspace-Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름을 동시에 측정하기 위한 것으로 헤드스페이스 바이알에 시료와 염화나트륨을 넣어 혼합하고 밀폐된 상태에서 약 60 ℃로 가열한 다음 상부 기체 일정량을 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하여 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 각 화합물의 정량한계는 0.005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으며 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 분석성분이 존재할 수 있으므로 방법바탕시료를 사용하여 오염여부를 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 1.5 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 100 %-메틸폴리실록산(100 %-methyl-polysiloxane) 또는 5 %-페닐-메틸폴리실록산 ([5 %-phenyl]-methylpolysiloxane)이 코팅된(Rtx-1, Rtx-5 및 Rtx-624) 등의 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 99.999 % 이상의 헬륨으로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료주입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 표준물질이 최적조건으로 분리되도록 승온(30 ℃ ~ 250 ℃)조작 한다.

3.2 질량분석기

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quardrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하고 이온화에너지는 70 eV으로 고정한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온질량수 (m/z)는 표 2를 참고한다.

3.2.4 연결관의 온도는 280 ℃로 한다.

3.3 헤드스페이스

바이알에 일정 시료를 넣고 뚜껑으로 완전히 밀폐시킨 후 시료를 적절히 가열할 때 휘발성 유기물질이 기화되어 평형상태에 이르게 되고 이 기체의 일부를 기체크로마토그래프로 주입한다.

3.3.1 바이알

10 mL ~ 100 mL의 유리제로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막

격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.3.3 알루미늄 뚜껑

3.3.4 시료 보온부

온도를 약 ((60 ~ 90) ± 0.5) ℃ 범위 내에서 30분 ~ 1시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.5 시료주입용 장치

시료주입량을 조절할 수 있어야하고 기밀성이 있으며, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐(Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다.

3.3.5.1 압력조절방식

연결부는 비활성화 된 모세관 컬럼을 사용하며 150 ℃ ~ 250 ℃로 유지가능해야 한다.

3.3.5.2 시료주입용 루프 (sampling loop)

기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

3.3.5.3 시료주입용 트랩 (sampling trap)

시료주입용 트랩을 사용할 경우에는 기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 재질로 되어있으며, 휘발성 유기물질을 흡착·농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다. 트랩의 종류는 분석대상 물질에 대한 흡착효율이 뛰어난 트랩을 선정하여 사용한다. 트랩의 종류는 2,6-다이페닐렌다이옥사이드폴리머 (tenax, 2,6-diphenylene dioxide polymer), 실리카겔 (silica gel), 활성탄 (coconut charcoal), 카보트랩 (carbo traps) 등이 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성 기체로 1시간 탈기하여 휘발성 유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 혼합표준원액(1,000 mg/L)

고순도의 염화비닐 (vinyl chloride, C_2H_3Cl, 분자량 : 62.50), 아크릴로니트릴 (acrylonitrile, C_3H_3N, 분자량 : 53.06), 브로모포름(boromoform, $CHBr_3$, 분자량 : 252.75) 각 0.100 g씩 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액

혼합표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 검정곡선 작성 시 제조한다.

4.2.3 혼합내부표준원액

고순도의 플루오로벤젠 (fluorobenzene, C_6H_5F, 분자량 : 96.10), 클로로벤젠-d_5 (chlorobenzene-d_5, C_6ClD_5, 분자량 : 117.59), 1,4-다이클로로벤젠-d_4 (1,4-dichlorobenzene-d_4, $C_6Cl_2D_4$, 분자량 : 151.03) 각 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.4 혼합내부표준용액

혼합내부표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 내부표준용액을 분석에 알맞은 농도로 제조한다. 검정곡선 작성 시 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 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 나타낸다. 측정한 정량한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

6.2.1 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하 이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도와 정밀도는 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0과 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증된 농도 또는 제조한 농도에 대한

상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 시료 10 mL를 정확히 취한 후 22 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 염화나트륨 3 g을 첨가한 후, 혼합내부표준용액(2.0 mg/L)을 정확히 10 μL를 취하여 헤드스페이스용 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.2.2 이 용액을 흔들어 섞은 후, 약 60 ℃로 고정한 온도의 항온조에서 30분간 가열한다.

7.2.3 상부 기체를 일정량 취하여 기체크로마토그래프/질량분석기에 주입한다.

7.2.4 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적과 내부표준물질의 피크면적을 측정하고 피크면적 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.2.5 시료의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 희석하여 다시 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 헤드스페이스용 바이알에 정제수 10 mL를 정확히 취한 후 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름이 들어있는 5.0 mg/L 표준용액 10 μL, 10.0 mg/L 표준용액 10 μL, 50.0 mg/L 표준용액 10 μL를 정확히 취하여 넣는다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액도 7.2에 따른다.

7.3.2 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 각 화합물의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 염화비닐과 아크릴로니트릴 정량을 위하여 플루오로벤젠이나 클로로벤젠 피크를 사용하고, 브로모포름 정량을 위해 1,4-다이클로로벤젠-d_4 피크를 사용한다.

8.0 결과보고

피크면적 비 (A_x/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 환경부, 먹는물 수질감시항목 운영지침, (2008).

9.2 환경부, 수질오염공정시험기준, 제 38항 휘발성 탄화수소, (2008).

9.3 US EPA, Method 5021, “Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices using Equilibrium Headspace Analysis”, (2003).

9.4 US EPA, Method 8260B, "Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)" (1996).

9.5 국립환경과학원, 수질오염공정시험 제정에 관한 연구-특정수질오염물질을 중심으로, (2009.3).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 질량스펙트럼 이온들

물 질 명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
플루오르벤젠	96	96	77
클로로벤젠-d_5	117	117	
1.4-다이클로로벤젠-d_4	150	152	115, 150
아크릴로니트릴	53	53	52, 51
염화비닐	62	62	64
브로모포름	250	173	171, 175, 254

표 3. 헤드스페이스-기체크로마토그래프-질량분석법의 표준물질과 머무름 시간(예)

성 분 명	머무름 시간 (분)
염화비닐 (75-01-4)	4.1
아크릴로니트릴 (107-13-1)	6.6
플루오르벤젠 (fluorobenzene)	8.7
클로로벤젠 (chlorobenzene-D_5)	11.7
브로모포름 (75-25-2)	12.7
1,4-다이클로로벤젠 (1,4-dichlorobenzene-D_4)	14.5

표 4. 기체크로마토그래프-질량분석기 분석 조건(예)

항 목	조 건
컬럼	Rtx-624(60 길이 × 0.25 mm 안지름, 1.4 μm 필름두께)
운반기체(유속)	헬륨(2.0 mL/분)
분획비	10 : 1
주입구온도	200 ℃
오븐온도	35 ℃(1 분) → 10 ℃/분 → 230 ℃(5 분)
이온화전압 (ionization voltage)	EI 70 eV
검출기	선택이온 검출법 각 물질별 이온질량수 입력

표 5. 헤드스페이스 장치 전처리 조건(예)

항 목	조 건
가열온도	60 ℃
가열시간	30 min
밸브 오븐 온도	150 ℃
트랜스퍼 라인 온도	150 ℃
루프 충전 시간	2 min
루프 주입 시간	2 min

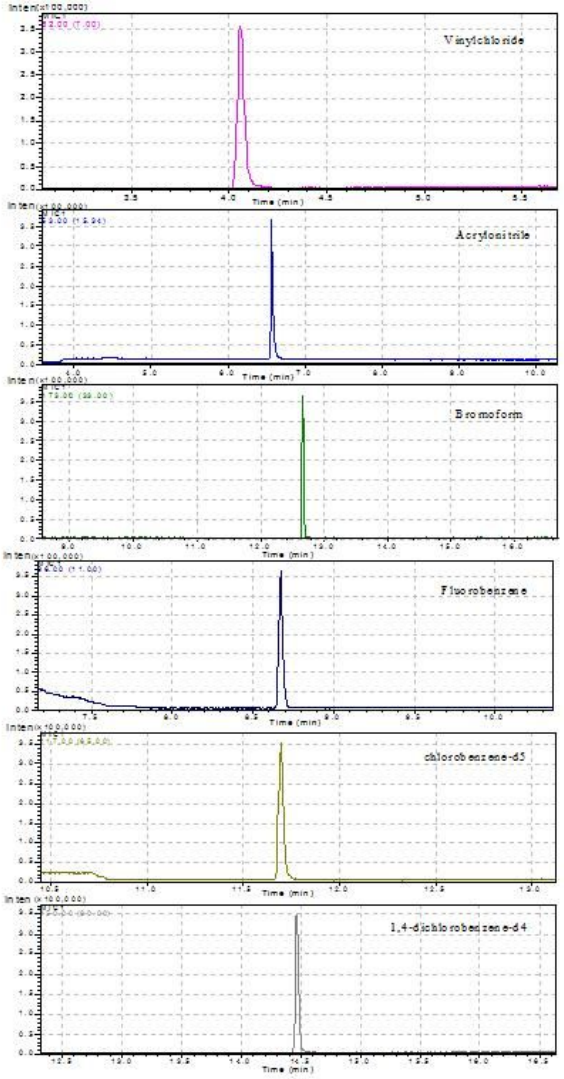


그림 1. 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름, 플루오르벤젠, 클로로벤젠-d_5, 1,4-다이클로로벤젠-d_4의 기체크로마토그래프-질량분석기 크로마토그램

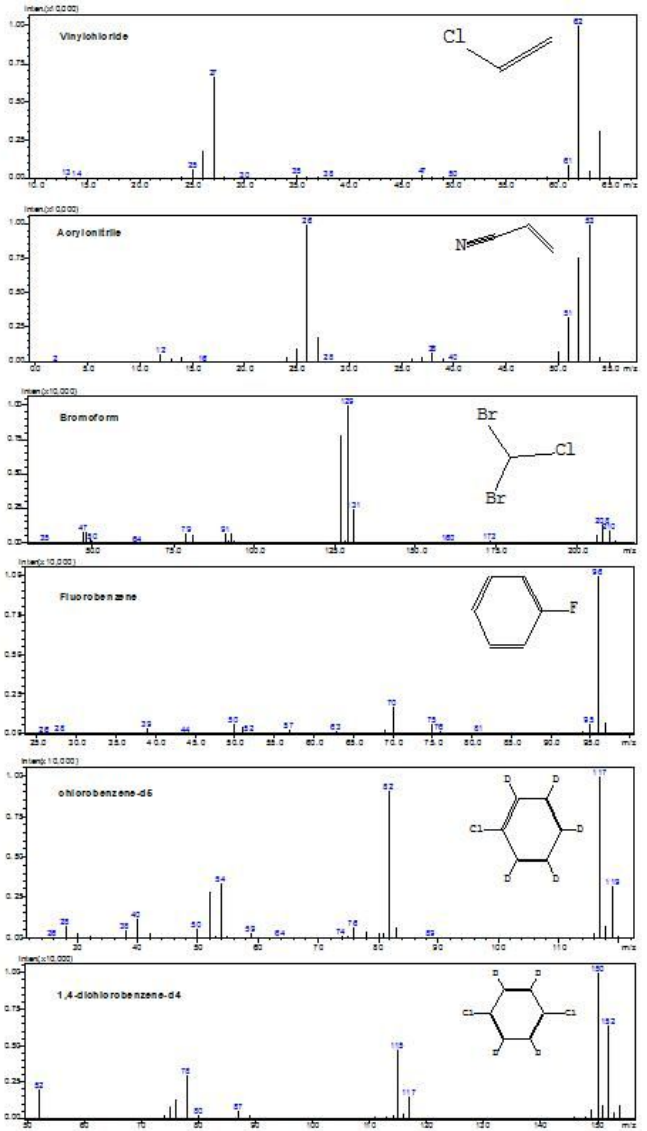


그림 2. 염화비닐, 아크릴로니트릴, 브로모포름, 플루오르벤젠, 클로로벤젠-d_5, 1,4-다이클로로벤젠-d_4의 질량스펙트럼

수질오염공정시험기준 ES 04603.0

휘발성유기화합물

2011

(Volatile Organic Compounds)

1.0 목적

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 존재하는 휘발성유기화합물에 대한 분석방법으로, 간섭물질, 전처리과정, 기기분석 및 내부정도관리 등에 대해 자세히 기술하였다.

2.0 적용 가능한 시험

물속에 미량으로 존재하는 휘발성유기화합물을 분석하기 위해서는 일반적으로 전처리 장치를 이용하는 등 적절한 방법으로 전처리를 하여야 하고 그 후에 기체크로마토그래프를 이용하여 기기분석을 실시한다. 휘발성유기화합물의 개별 성분에 대한 분석 방법은 표 1과 같이 퍼지·트랩-기체크로마토그래프-질량분석법, 퍼지·트랩-기체크로마토그래피, 헤드스페이스-기체크로마토그래프-질량분석법, 헤드스페이스-기체크로마토그래피, 용매추출/기체크로마토그래피, 용매추출/기체크로마토그래프-질량분석법 등이다.

표 1. 휘발성유기화합물의 시험방법

휘발성유기화합물	P·T -GC-MS (ES 04603.1)	HS GC-MS (ES 04603.2)	P·T -GC (ES 04603.3)	HS -GC (ES 04603.4)	용매추출 /GC-MS (ES 04603.5)	용매추출 /GC (ES 04603.6)
1,1-다이클로로에틸렌	○	○	○			
다이클로로메탄	○	○	○			
클로로폼	○	○			○	
1,1,1-트리클로로에탄	○	○				
1,2-다이클로로에탄	○	○			○	
벤젠	○	○	○	○		
사염화탄소	○	○	○	○		
트리클로로에틸렌	○	○	○	○		○
톨루엔	○	○	○	○		
테트라클로로에틸렌	○	○	○	○		○
에틸벤젠	○	○	○	○		
자일렌	○	○	○	○		

3.0 휘발성유기화합물 분석에서 일반적인 주의사항

휘발성유기화합물의 미량분석에서는 유리기구, 정제수 및 분석기기의 오염을 방지하는 것이 중요하다. 정제수는 공기 중의 휘발성유기화합물에 의하여 쉽게 오염되므로 바탕실험을 통해 오염여부를 잘 평가해야 한다. 휘발성유기화합물은 잔류농약 분석과 같이 용매를 많이 사용하는 실험실에서 분석하는 경우 오염이 발생하므로 분리된 다른 장소에서 하는 것이 원칙이다. 또한, 사용하는 용매의 증기를 배출시킬 수 있는 환기시설(후드)등이 갖추어져 있어야 한다.

수질오염공정시험기준 ES 04603.1b

휘발성유기화합물-
퍼지・트랩/기체크로마토그래피-질량분석법

2014

(Volatile Organic Compounds-Purge・Trap
-Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 휘발성유기화합물의 성분을 측정하기 위한 것으로, ES 04603.0의 표 1에서 나타낸 성분에 대해 분석이 가능하며, 시료 중 휘발성유기화합물을 불활성기체로 퍼지 시켜 기상으로 추출한 다음 트랩 관으로 흡착・농축하고, 가열・탈착시켜 모세관 컬럼을 사용한 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 매우 혼탁한 시료를 제외한 지하수, 지표수 등에 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 0.001 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리스파저, 그 연결부위나 트랩 연결관 등의 오염이나 실험실 공기 속에 기화된 용매가 오염원이 될 수 있다. 따라서 바탕시료를 사용하여 이를 점검하여야 한다.

1.3.2 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 튜브, 봉합재 및 유속조절제의 사용을 피해야 한다.

1.3.3 다이클로로메탄은 보관이나 운반 중에 격막 (septum)을 통해 확산되기 때문에 시료에 영향을 미칠 수 있고, 공기로부터 직접 오염되거나 옷에 흡착하였다가 오염될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야한다.

1.3.4 높은 농도의 시료와 낮은 농도의 시료를 연속하여 분석할 때에 오염이 될 수 있으므로 시료 분석 사이에 정제수 세척 과정을 두어야 한다. 높은 농도의 시료를 분석한 후에는 바탕시료를 분석하는 것이 좋다.

1.3.5 많은 양의 수용성 물질, 부유물질, 고끓는점 또는 휘발성 물질을 함유하는 시료를 분석한 후에는 퍼지장치들을 세척해야 한다.

1.3.6 높은 순도의 메탄올에도 아세톤이나 다이클로로메탄 등의 유기용매가 존재할 수 있으므로 이를 사용하여 표준용액을 제조할 때에도 용매 내 잔존량을 조사하여야 한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 1.0 μm, 길이 15 m ~ 105 m의 100 %-메틸폴리실록산 (100 %-methylpolysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산 ([5 %-phenyl]methylpolysiloxane)이 코팅된 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 헬륨으로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 35 ℃ ~ 250 ℃, 검출기온도는 250 ℃ ~ 280 ℃로 사용한다.

3.2 질량분석기(mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하여 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 및 이온트랩형(ion trap) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 또는 Scan mode을 이용한다. 선택이온들은 부록 표 4의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 퍼지·트랩 장치 (purge·trap concentrator)

3.3.1 퍼지부는 5 mL ~ 25 mL의 시료를 주입할 수 있는 스파저 (sparger) 및 시료를 일정 온도로 가열할 수 있는 가열장치(선택사항)로 구성되어 있다.

3.3.2 트랩관은 길이 5 cm ~ 30 cm이상, 안지름 2 mm이상의 스테인리스강관에 휘발성유기화합물을 흡착·농축할 수 있는 충전재가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 구성되어 있다.

3.3.3 탈착부는 트랩관에 농축된 휘발성유기화합물을 가열·탈착할 수 있는 가열장치를 포함하고 있다.

3.3.4 냉각 응측부는 연결되어 있는 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm의 모세관 컬럼을 - 50 ℃ ~ - 150 ℃정도로 냉각 가능하고, 또한 200 ℃로 가열 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 이루어져 있으며. 경우에 따라 냉각 응축 과정은 생략해도 좋다.

3.4 분석기구

3.4.1 미량주사기는 1 μL, 5 μL, 10 μL, 25 μL, 100 μL 부피의 액체용 주사기를 주로 사용한다.

3.4.2 기밀주사기는 주로 시료를 스파저에 주입할 때 사용하며 5 mL ~ 25 mL 부피의 액체용 주사기를 주로 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아스코빈산

아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.1.3 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.50, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)을 정제수와 같은 부피로 혼합하여 제조한다. 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액

4.2.1.1 ES 04603.0의 표 1의 휘발성유기화합물은 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성 탄화수소(순도>98 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄

올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.3 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 표준원액(1,000 mg/L) 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

4.2.3 내부표준원액

4.2.3.1 내부표준물질 제조용 표준시약은 플루오로벤젠 (fluorobenzene) 또는 1,2-다이클로로벤젠-d_4 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 내부표준물질 고순도시약을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.3.3 내부표준물질의 첨가량을 구하여 내부표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 혼합내부표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 내부표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉

하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 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 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 바탕시료를 측정한다. 바탕시료는 정제수를 사용하여 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 측정된 농도 값과 표준용액의

농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 기밀주사기 또는 자동주입기로 시료 5 mL ~ 25 mL(장치에 따라 부피를 달리할 수 있다)를 정확히 취하여 바이알 또는 스파저 내에 주입한다.

7.2.1.2 일정 온도에서 일정시간동안 휘발성 탄화수소를 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.1.3 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 구한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 주사기 및 바이알에 시료 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 내부표준용액(10 mg/L)을 일정량 첨가한다.

7.2.2.2 일정 온도에서 일정 시간동안 휘발성유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.2.3 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 기밀주사기 또는 바이알에 정제수 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(10 mg/L)를 단계적으로 취하여 첨가한다.

7.3.1.2 일정 온도에서 일정시간동안 휘발성유기화합물를 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입한다.

7.3.1.3 휘발성 탄화수소의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 휘발성유기화합물에 해당하는 피크면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 내부표준법

7.3.2.1 기밀주사기 또는 바이알에 정제수 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(10 mg/L)를 단계적으로 취하여 넣고, 혼합내부표준용액(10 mg/L)을 일정량 취하여 시료에 첨가한다.

7.3.2.2 일정 온도에서 휘발성 탄화수소를 퍼지 시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입한다.

7.3.2.3 휘발성유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{A_x - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 6200B, "Purge and Trap Capillary-Column Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method", 21th edition, (2005).

9.2 먹는물공정시험기준 ES 05601.1a, "휘발성유기화합물-퍼지·트랩-기체크로마토그래프-질량분석법", 환경부, (2010).

9.3 EPA Method 624-Purgeables, "Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater", EPA, (1991).

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 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 휘발성유기화합물의 기체크로마토그래프-질량분석기 실험조건(예)

항 목	조건				
컬럼	Ultra-2(cross-linked 5 % phenylmethylsilicon, 25 m 길이 x 0.2 mm 안지름 x 0.33 μm 필름두께)				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분획비	1/10				
주입구온도	200 ℃				
전달선 온도	250 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	최종온도 (℃)	시간 (min)
	35	7	5.0	50	0
			10.0	150	0

표 3. 휘발성유기화합물의 퍼지·트랩 장치 실험조건(예)

항목	조건
퍼지 속도(퍼지기체)	40 mL/min(He)
탈착 속도(탈착기체)	20 mL/min(He)
수분제거부 준비온도	100 ℃
퍼지 시간	11 min
건조퍼지 시간	5 min
수분제거부 탈착온도	35 ℃
냉각응축온도	-150 ℃
탈착온도(시간)	220 ℃(1 min)
주입 시간(온도)	0.7 min(200 ℃)
재생 시간(온도)	10 min(225 ℃)

표 4. 휘발성유기화합물의 질량스펙트럼 이온

물 질 명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
플루오로벤젠	96	96	77
1,2-다이클로로벤젠-d_4	150	152	115, 150
다이클로로메탄	84	84	86, 49
벤젠	78	78	77
톨루엔	92	91	92
에틸벤젠	106	91	106, 77
o - 자일렌	106	106	91, 77
m - 자일렌	106	106	91, 77
p - 자일렌	106	106	91, 77
클로로폼	118	83	47, 85
1,1,1-트리클로로에탄	132	97	99, 61
1,2-다이클로로에탄	98	62	98, 49
트리클로로에틸렌	130	95	130, 132
테트라클로로에틸렌	164	166	129, 168
1,1-다이클로로에틸렌	96	61	96, 98
사염화탄소	152	117	119, 121

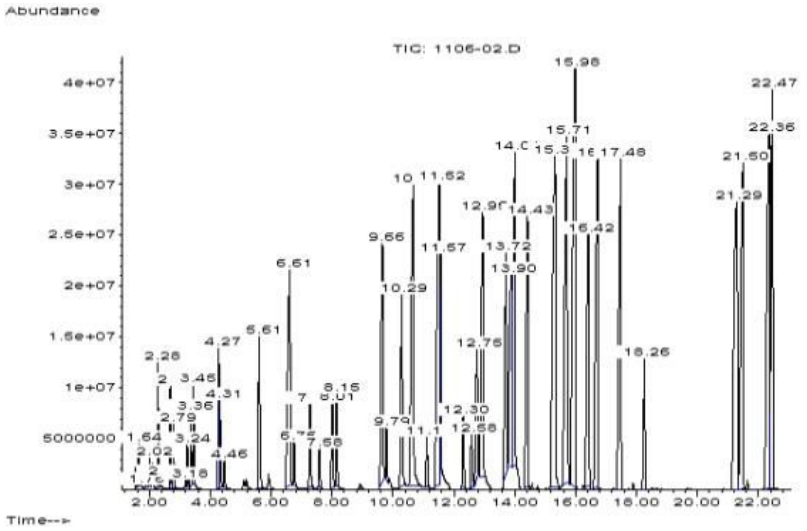
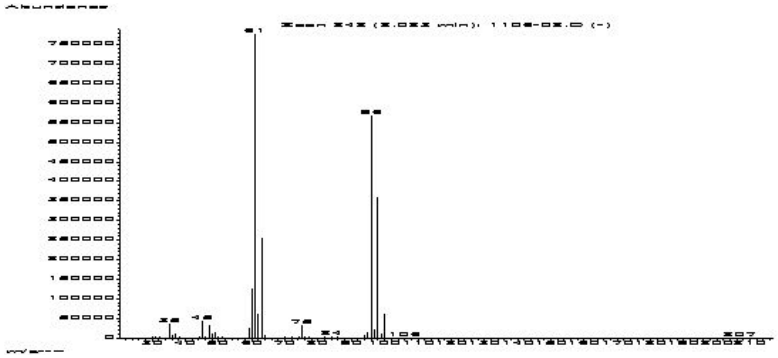


그림 1. 휘발성유기화합물 표준물질의 GC-MS 크로마토그램(예)

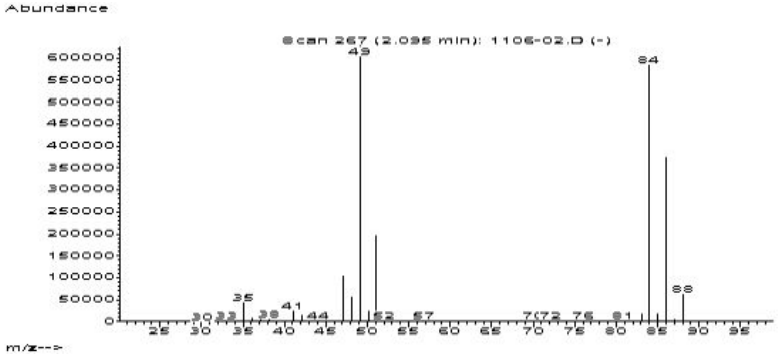
표 5. 휘발성유기화합물 표준물질의 머무름 시간(예)

물질명	머무름시간 (분)	물질명	머무름시간 (분)
1,1-다이클로로에틸렌	2.02	트리클로로에틸렌	4.27
다이클로로메탄	2.09	톨루엔	6.61
클로로폼	2.79	테트라클로로에틸렌	8.15
1,1,1-트리클로로에탄	3.18	에틸벤젠	10.29
1,2-다이클로로에탄	3.24	*m,p*-자일렌	10.67
벤젠	3.45	*o*-자일렌	11.57
사염화탄소	3.45		

1,1-다이클로로에틸렌(2.02 min)



다이클로로메탄(2.09 min)



클로로폼(2.79 min)

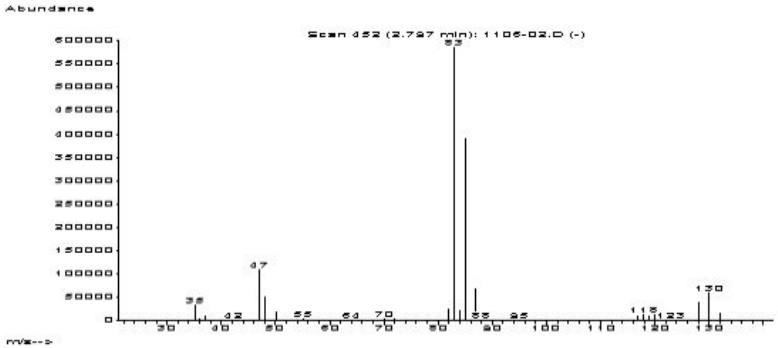
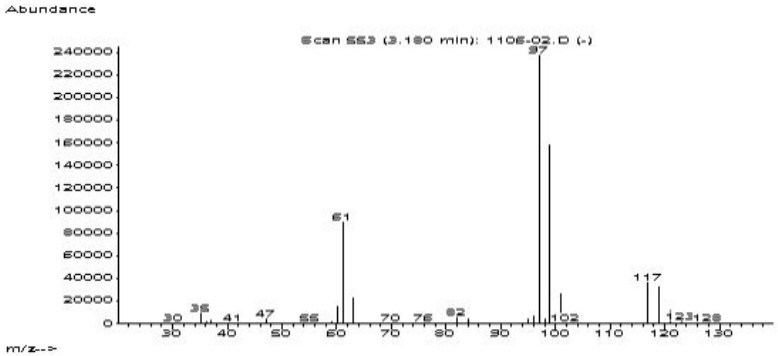
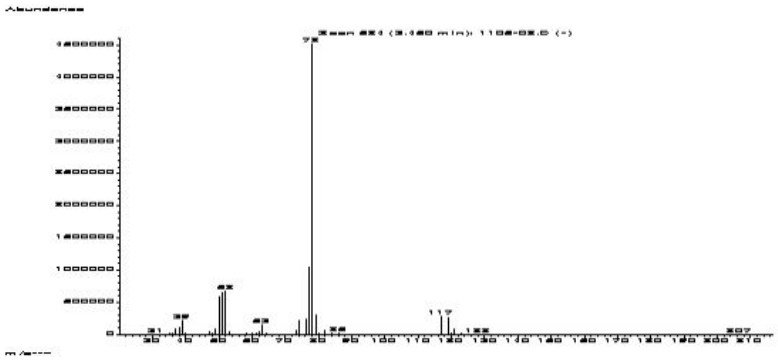


그림 2. 휘발성유기화합물의 질량스펙트럼

1,1,1-트리클로로에탄(3.18 min)



벤젠(3.45 min)



사염화탄소(3.45 min)

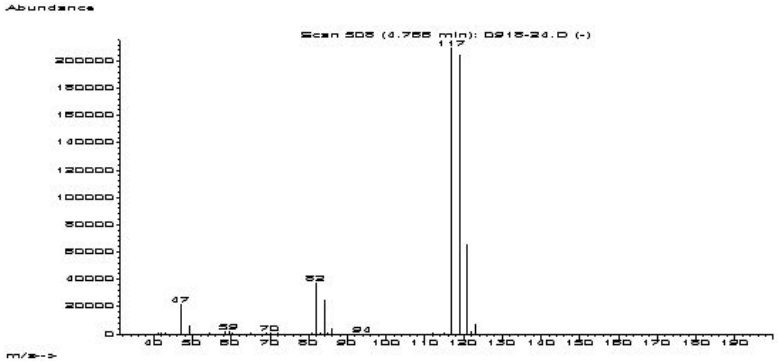
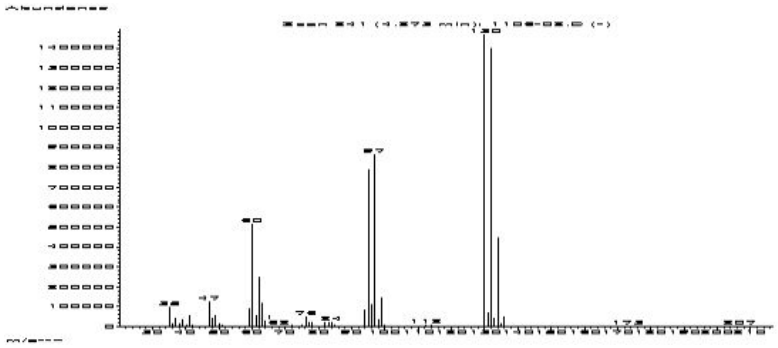
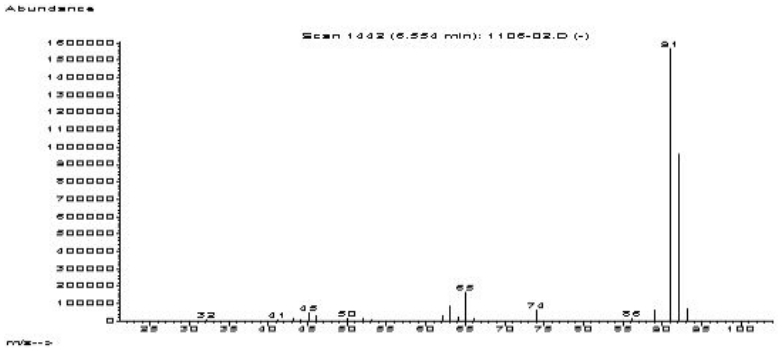


그림 2. 계속

트리클로로에틸렌(4.27 min)



톨루엔(6.54 min)



테트라클로로에틸렌(8.15 min)

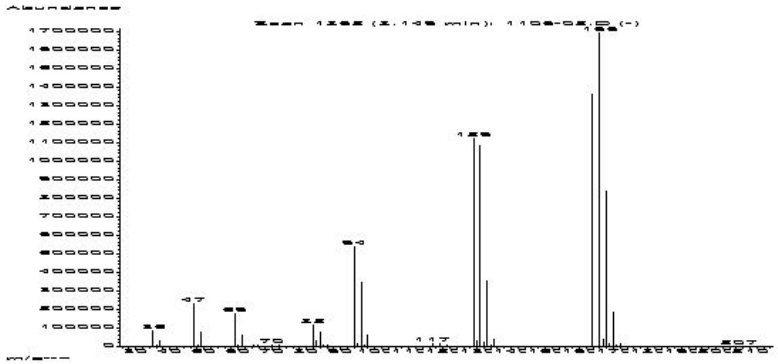
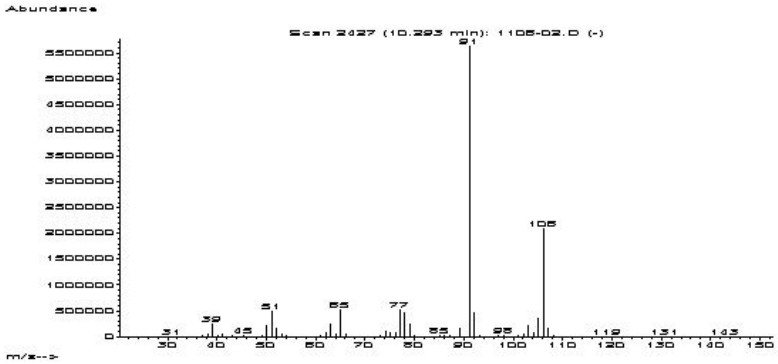
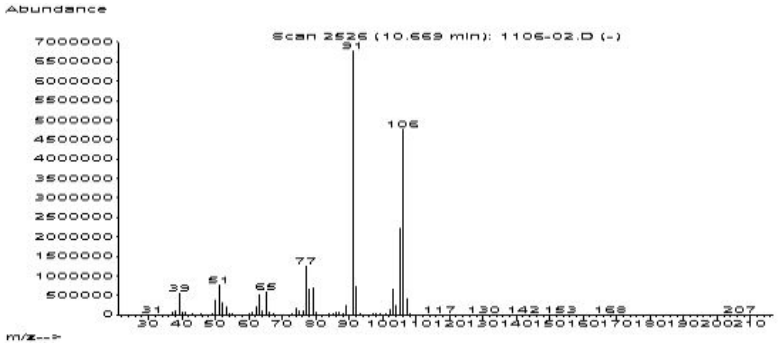


그림 2. 계속

에틸벤젠(10.29 min)



m,p-자일렌(10.67 min)



o-자일렌(11.57 min)

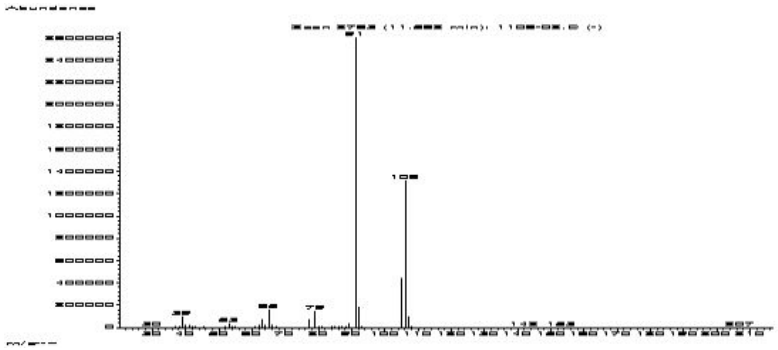


그림 2. 계속

휘발성유기화합물-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법

2014

(Volatile Organic Compounds-Headspace-Gas Chromatography -Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 휘발성유기화합물을 측정하기 위한 것으로, ES 04603.0의 표 1에서 나타낸 성분을 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 폐수 및 매우 혼탁한 시료 등에 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 0.005 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 간섭 물질이 존재할 수 있으므로 사용 전에 점검하여야 한다.

1.3.2 실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으므로, 바탕시료를 사용하여 점검하여야 한다.

1.3.3 다이클로로메탄은 보관이나 운반 중에 격막 (septum)을 통해 확산되어 시료에 영향을 주며, 공기로부터 직접 오염되거나 옷에 흡착하였다가 오염될 수 있으므로, 바탕시료를 사용하여 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 1.0 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 100 %-메틸폴리실록산 (100 %-methyl-polysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산 ([5 %-phenyl]-methylpolysiloxane)이 코팅된 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 헬륨으로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 35 ℃ ~ 250 ℃, 검출기온도는 250 ℃ ~ 280 ℃로 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하여 이온화에너지는 35 ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 또는 scan mode을 이용한다. 선택하는 이온들은 ES 04603.1b 부록 표 4의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 헤드스페이스 (headspace)

3.3.1 바이알은 10 mL ~ 100 mL의 유리제로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.3.3 시료보온부는 온도를 약(40 ~ 90 ± 0.5) ℃ 범위 내에서 1시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.4 시료주입용 장치

3.3.4.1 압력조절방식은 시료주입량을 조절할 수 있어야하고, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐 (Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다. 연결부는 비활성화된 모세관을 사용한다.

3.3.4.2 시료주입용 루프 (sampling loop)는 기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

3.3.4.3 기밀주사기는 부피가 0.1 mL ~ 5 mL의 것으로 기체크로마토그래프에 접속할 수 있는 것 또는 자동 주입기로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아스코빈산

아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.1.3 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.50, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)을 정제수와 같은 부피로 혼합하여 제조한다. 바탕시험 할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1,000 mg/L)

4.2.1.1 ES 04603.0의 표 1의 휘발성유기화합물을 고순도의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성유기화합물(순도 > 98 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.3 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 표준원액(1,000 mg/L) 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

4.2.3 내부표준원액

4.2.3.1 내부표준물질 제조용 표준시약은 플루오로벤젠 (fluorobenzene) 또는 1,2-다이클로로벤젠-d_4 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 내부표준물질 고순도시약을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.3.3 내부표준물질의 첨가량을 구하여 내부표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 혼합내부표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 내부표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분

석절차와 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 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 바탕시료를 측정한다. 바탕시료는 정제수를 사용하여 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 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.

6.6.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석 절차

7.1 전처리

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 채취한 시료 10 mL를 22 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮긴다.

7.2.1.2 이 용액을 흔들어 섞은 후 일정한 온도의 항온조에서 일정시간동안 가열한다.

7.2.1.3 상부 기상의 일정량을 채취하여 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

7.2.1.4 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 구한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 채취한 시료 10 mL를 22 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 내부표준용액(1.0 mg/L)을 일정량 취하여 헤드스페이스용 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.2.2.2 이 용액을 흔들어 섞은 후, 일정한 온도의 항온조에서 일정시간동안 가열한다.

7.2.2.3 상부 기상의 일정량을 채취하여 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

7.2.2.4 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 정제수 10 mL(경우에 따라 시료의 양을 증감시킬 수 있다.)를 정확히 취하여 헤드스페이스용 바이알에 주입한 다음, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(1.0 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 취하여 첨가한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다. 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석하여 재분석하여야 한다.

7.3.1.2 일정 온도와 시간 하에 가열된 시료에서 기화된 휘발성유기화합물을 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.1.3 휘발성유기화합물의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 휘발성유기화합물에 해당하는 피크면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 내부표준법

7.3.2.1 정제수 10 mL(경우에 따라 시료의 양을 증감시킬 수 있다)를 정확히 취한 후, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(10 mg/L 등)을 3개 농도 이상 단계적으로 취하여 넣고, 혼합내부표준용액을 일정량 취하여 시료에 첨가한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.2.2 일정 온도와 시간에서 휘발성유기화합물을 가열시켜 기화된 휘발성유기화합물을 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.2.3 휘발성유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{A_x - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 5021, "Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices using Equilibrium Headspace Analysis", EPA, (2003).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 휘발성유기화합물의 헤드스페이스 장치 실험조건(예)

항목	조건
모델	Tekmar HT3 Headspace System,
가열온도	65 ℃
가열시간	20 min
탈착온도	260 ℃ min
탈착시간	2 min

휘발성유기화합물-퍼지 · 트랩/기체크로마토그래피

2014

(Volatile Organic Compounds-Purge · Trap-Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 휘발성유기화합물 성분을 측정하기 위한 것으로, ES 04603.0의 표 1에서 나타낸 성분에 대해 분석이 가능하며, 채수한 시료는 퍼지-트랩 전처리 과정을 거쳐 기체크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법이며, 측정원리는 시료 중에 휘발성유기화합물 성분을 불활성기체로 퍼지 시켜 기상으로 추출한 다음 트랩 관으로 흡착·농축하고, 가열·탈착시켜 모세관 컬럼을 사용한 기체크로마토그래프로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 매우 혼탁한 시료를 제외한 지표수, 지하수, 등에 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 ECD 검출기를 사용할 경우 0.001 mg/L, FID 검출기를 사용할 경우 0.002 mg/L이다. 단, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌은 FID 검출기를 사용하여 측정한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리스파저, 그 연결부위나 트랩 연결관 등의 오염이나 실험실 공기 속에 기화된 용매가 오염원이 될 수 있다. 따라서 바탕시료를 사용하여 이를 점검하여야 한다.

1.3.2 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 튜브, 봉합제 및 유속조절제의 사용을 피해야 한다.

1.3.3 다이클로로메탄은 보관이나 운반 중에 격막 (septum)을 통해 확산되기 때문에 시료에 영향을 미칠 수 있고, 공기로부터 직접 오염되거나 옷에 흡착하였다가 오염될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야한다.

1.3.4 높은 농도의 시료와 낮은 농도의 시료를 연속하여 분석할 때에 오염이 될 수 있으므로 시료 분석 사이에 정제수 세척 과정을 두어야 한다. 높은 농도의 시료를 분석한 후에는 바탕시료를 분석하는 것이 좋다.

1.3.5 많은 양의 수용성 물질, 부유물질, 고끓는점 또는 휘발성 물질을 함유하는 시료를 분석한 후에는 퍼지장치들을 세척해야 한다.

1.3.6 높은 순도의 메탄올에도 아세톤이나 다이클로로메탄 등의 유기용매가 존재할 수 있으므로 이를 사용하여 표준용액을 제조할 때에도 용매 내 잔존량을 조사하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 1.0 μm, 길이 15 m ~ 105 m의 100 %-메틸폴리실록산 (100 %-methylpolysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산 ([5 %-phenyl]methylpolysiloxane)이 코팅된 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 35 ℃ ~ 250 ℃, 검출기온도는 250 ℃ ~ 280 ℃로 사용한다.

3.1.3 검출기는 전자포획검출기 (ECD) 또는 불꽃이온화검출기 (FID)를 선택하여 측정한다.

3.2 퍼지·트랩 장치 (purge-trap sampler)

3.2.1 퍼지부는 5 mL ~ 25 mL의 시료를 주입할 수 있는 스파저 (sparger) 및 시료를 일정 온도로 가열할 수 있는 가열장치 (선택사항)로 구성되어 있다.

3.2.2 트랩관은 길이 5 cm ~ 30 cm이상, 안지름 2 mm이상의 스테인리스강관에 휘발성유기화합물을 흡착·농축할 수 있는 충전재가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 구성되어 있다.

3.2.3 탈착부는 트랩관에 농축된 휘발성유기화합물을 가열·탈착할 수 있는 가열장치를 포함하고 있다.

3.2.4 냉각 응측부는 연결되어 있는 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm의 모세관 컬럼을 -50 ℃ ~ -150 ℃정도로 냉각 가능하고, 또한 200 ℃로 가열 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 이루어져 있으며, 경우에 따라 냉각 응축 과정은 생략해도 좋다.

3.3 분석기구

3.3.1 미량주사기는 1 μL, 5 μL, 10 μL, 25 μL, 100 μL 부피의 액체용 주사기를 주로 사용한다.

3.3.2 기밀주사기는 주로 시료를 스파저에 주입할 때 사용하며 5 mL ~ 25 mL 부피의 액체용 주사기를 주로 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아스코빈산

아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.1.3 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.50, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)을 정제수와 같은 부피로 혼합하여 제조한다. 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액

4.2.1.1 ES 04603.0의 표 1의 휘발성유기화합물을 고순도의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성유기화합물(순도>98 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.3 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 표준원액(1,000 mg/L) 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

4.2.3 내부표준원액

4.2.3.1 내부표준물질 제조용 표준시약은 플루오로벤젠 (fluorobenzene) 또는 1,2-다이클로로벤젠-d_4 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 내부표준물질 고순도시약(순도 > 98 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.3.3 내부표준물질의 첨가량을 구하여 내부표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 혼합내부표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 내부표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 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 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 바탕시료를 측정한다. 바탕시료는 정제수를 사용하여 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 기밀주사기 또는 자동주입기로 시료 5 mL ~ 25 mL(장치에 따라 부피를 달리할 수 있다)를 정확히 취하여 바이알 또는 스파저 내에 주입한다.

7.2.1.2 일정 온도에서 일정시간동안 휘발성유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집

한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프에 주입한다.

7.2.1.3 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 구한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 주사기 및 바이알에 시료 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 내부표준용액(10 mg/L)을 일정량 첨가한다.

7.2.2.2 일정 온도에서 일정 시간동안 휘발성유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프에 주입한다.

7.2.2.3 기체크로마토그래프부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 기밀주사기 또는 바이알에 정제수 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 휘발성 유기화합물 혼합표준용액(10 mg/L)을 단계적으로 취하여 첨가한다.

7.3.1.2 일정 온도에서 일정시간동안 휘발성유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.1.3 휘발성유기화합물의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 휘발성유기화합물에 해당하는 피크면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 내부표준법

7.3.2.1 기밀주사기 또는 바이알에 정제수 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 휘발성 유기화합물 혼합표준용액(10 mg/L)를 단계적으로 취하여 넣고, 혼합내부표준용액(10 mg/L)을 일정량 취하여 시료에 첨가한다.

7.3.2.2 일정 온도에서 휘발성유기화합물을 퍼지 시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.2.3 휘발성유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{A_x - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 6200 C, "Purge and Trap Capillary-Column Gas Chromatographic Method", (2005)

9.2 EPA Method 624-Purgeables, "Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater", EPA, (1991)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 mg/L(ECD), 0.002 mg/L(FID)
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

휘발성유기화합물-헤드스페이스/기체크로마토그래피

2014

(Volatile Organic Compounds-Headspace-Gas Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 휘발성유기화합물 성분을 측정하기 위한 것으로, ES 04603.0의 표 1에서 나타낸 성분에 대해 분석이 가능하다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 폐수 및 매우 혼탁한 시료 등에도 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 ECD 검출기의 경우 0.001 mg/L, FID 검출기의 경우 0.002 mg/L 이다. 단, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌은 FID 검출기를 사용하여 측정한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 용매, 시약, 유리기구류 및 다른 실험도구로부터 간섭 물질이 존재할 수 있으므로 사용 전에 점검하여야 한다.

1.3.2 실험실 공기 속에 기화된 용매로 오염이 될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야한다.

1.3.3 휘발성유기화합물은 보관이나 운반 중에 격막 (septum)을 통해 확산되어 시료에 오염되거나, 공기로부터 직접 오염되거나 옷에 흡착하였다가 오염될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 1.0 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 100 %-메틸폴리실록산 (100 %-methyl-polysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산 ([5 %-phenyl]-methylpolysiloxane)이 코팅된 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 35 ℃ ~ 250 ℃, 검출기온도는 250 ℃ ~ 280 ℃로 사용한다.

3.1.3 검출기는 전자포획검출기 (ECD) 또는 불꽃이온화검출기 (FID)를 선택하여 측정한다.

3.2 헤드스페이스(headspace)

3.2.1 바이알은 10 mL ~ 100 mL의 유리제로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.2.2 격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.2.3 시료보온부는 온도를 약 (40 ~ 90 ± 0.5) ℃ 범위 내에서 1시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.2.4 시료주입용 장치

3.2.4.1 압력조절방식은 시료주입량을 조절할 수 있어야하고, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐 (Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다. 연결부는 비활성화된 모세관을 사용한다.

3.2.4.2 시료주입용 루프 (sampling loop)는 기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

3.2.4.3 기밀주사기는 부피가 0.1 mL ~ 5 mL의 것으로 기체크로마토그래프에 접속할 수 있는 것 또는 자동 주입기로 스테인레스강 또는 이것과 동등 이상의 재질을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아스코빈산

아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.1.3 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.50, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)을 정제수와 같은 부피로 혼합하여 제조한다. 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액

4.2.1.1 ES 04603.0의 표 1의 휘발성유기화합물을 고순도의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성유기화합물(순도 > 98 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.3 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 표준원액(1,000 mg/L) 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

4.2.3 내부표준원액

4.2.3.1 내부표준물질 제조용 표준시약은 플루오로벤젠 (fluorobenzene) 또는 1,2-다이클로로벤젠-d_4 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 내부표준물질 고순도시약을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.3.3 내부표준물질의 첨가량을 구하여 내부표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 혼합내부표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 내부표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 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 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 바탕시료를 측정한다. 바탕시료는 정제수를 사용하여 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 채취한 시료 10 mL를 22 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮긴다.

7.2.1.2 이 용액을 흔들어 섞은 후 일정한 온도의 항온조에서 일정시간동안 가열한다.

7.2.1.3 상부 기상의 일정량을 채취하여 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.2.1.4 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 구한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 채취한 시료 10 mL를 22 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 내부표준용액(1.0 mg/L)을 일정량 취하여 헤드스페이스용 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.2.2.2 이 용액을 흔들어 섞은 후, 일정한 온도의 항온조에서 일정시간동안 가열한다.

7.2.2.3 상부 기상의 일정량을 채취하여 기체크로마토그래프로 분석한다.

7.2.2.4 기체크로마토그래프로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성 탄화수소의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 정제수 10 mL(경우에 따라 시료의 양을 증감시킬 수 있다.)를 정확히 취하여 헤드스페이스용 바이알에 주입한 다음, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(1.0 mg/L)을 3개 농도 이상으로 단계적으로 취하여 첨가한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.1.2 일정 온도와 시간 하에 가열된 시료에서 기화된 휘발성유기화합물을 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.1.3 휘발성유기화합물의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 휘발성유기화합물에 해당하는 피크면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 내부표준법

7.3.2.1 정제수 10 mL(경우에 따라 시료의 양을 증감시킬 수 있다)를 정확히 취한 후, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(10 mg/L 등)를 3개 농도 이상 단계적으로 취하여 넣고, 혼합내부표준용액을 일정량 취하여 시료에 첨가한다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.2.2 일정 온도와 시간에서 휘발성유기화합물을 가열시켜 기화된 휘발성유기화합물을 기체크로마토그래프로 주입한다.

7.3.2.3 휘발성유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 두 개의 내부표준물질 중

에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{A_x - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 먹는물공정시험기준 ES 05601.3a, “휘발성유기화합물-헤드스페이스-기체크로마토그래피”, 환경부, (2010).

9.2 EPA Method 5021, “Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices using Equilibrium Headspace Analysis”, EPA, (2003).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 mg/L(ECD), 0.002 mg/L(FID)
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

휘발성유기화합물-
용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법

2014

(Volatile Organic Compounds-Liquid Extraction/
-Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 휘발성유기화합물 성분을 측정하기 위한 것으로, ES 04603.0의 표 1의 성분에 대해 분석이 가능하며, 시료를 헥산으로 추출하여 기체크로마토그래프-질량분석기를 이용하여 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 0.002 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

"내용 없음"

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 µm ~ 1.0 µm, 길이 15 m ~ 105 m의 100 %-메틸폴리실록산 (100 %-methylpolysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산 ([5 %-phenyl]methylpolysiloxane)이 코팅된 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 헬륨으로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 35 ℃ ~ 250 ℃, 검출기온도는 250 ℃ ~ 280 ℃로 사용한다.

3.2 질량분석기(mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하여 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring) 또는 scan mode을 이용한다. 선택이온들은 부록 표 4의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 분석기구

3.3.1 부피플라스크는 50 mL 부피의 유리마개가 달린 것을 사용한다.

3.3.2 미량주사기는 1 µL, 5 µL, 10 µL, 25 µL, 100 µL 부피의 액체용 주사기를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 헥산

헥산은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액

4.2.1.1 ES 04603.0의 표 1의 휘발성유기화합물을 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성 탄화수소(순도>98 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올으로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.3 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 표준원액(1,000 mg/L) 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석

하여 사용한다.

4.2.3 내부표준원액

4.2.3.1 내부표준물질 제조용 표준시약은 플루오로벤젠 (fluorobenzene) 또는 1,2-다이클로로벤젠-d_4 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 내부표준물질 고순도시약을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.3.3 내부표준물질의 첨가량을 구하여 내부표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 혼합내부표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 내부표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 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 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 바탕시료를 측정한다. 바탕시료는 정제수를 사용하여 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

채취한 시료 40 mL를 50 mL 공전 부피실린더에 조용히 옮기고 기체크로마토그래프용 헥산 10 mL를 넣어 밀봉한 다음 10초 ~ 20초간 세게 흔들어 섞고 정치한다.

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 전처리한 용액이 분리되면 상부 헥산층의 일부를 미량주사기를 사용하여 정확히 1 μL ~ 2 μL 취하여 직접 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.1.2 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 구한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 전처리한 용액 5 mL에 내부표준용액(1.0 mg/L)을 정확하게 일정량을 첨가하고, 혼합한 후 헥산층의 일부를 미량주사기를 사용하여 정확히 1 μL ~ 2 μL 취하여 직접 기체크로마토그래프에 주입한다.

7.2.2.2 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 헥산 5 mL를 정확히 취하여 10 mL 부피플라스크에 주입한 다음, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(1.0 mg/L)을 단계적으로 취하여 3개 농도 이상으로 첨가한 후 헥산으로 표선을 맞춘다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.1.2 준비한 표준용액을 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입하여 분석한 크로마토그램으로부터 각 분석성분의 머무름시간을 확인하고 피크면적을 측정하여 농도를 구한다.

7.3.1.3 휘발성유기화합물의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 휘발성유기화합물에 해당하는 피크면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 내부표준법

7.3.2.1 헥산 5 mL를 정확히 취하여 10 mL 부피플라스크에 주입한 다음, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(1.0 mg/L)을 단계적으로 취하여 3개 농도 이상으로 넣고, 내부표준용액(1.0 mg/L)을 정확히 일정량 취하여 시료에 첨가한 후, 헥산으로 표선

을 맞춘다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.2.2 준비한 표준용액을 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입하여 분석한 크로마토그램으로부터 각 분석성분의 머무름시간을 확인하고 피크면적을 측정하여 농도를 구한다.

7.3.2.3 휘발성유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성 탄화수소의 피크면적(A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{A_x - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 551.1 “Chlorinated Compounds in Water Using GC-ECD”, EPA, (1995)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.002 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04603.6b

휘발성유기화합물-
용매추출/기체크로마토그래피
(Volatile Organic Compounds-Liquid Extraction/Gas Chromatography)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 휘발성 탄화수소 성분을 측정하기 위한 것으로, ES 04603.0의 표 1의 성분에 대해 분석이 가능하며, 채수한 시료를 헥산으로 추출하여 기체크로마토그래프를 이용하여 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 매우 혼탁한 시료를 제외한 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있으며, 각 성분별 정량한계는 0.002 mg/L이다. 단, 트리클로로에틸렌은 0.008 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 용매, 시약, 유리기구류 및 다른 실험도구로부터 간섭 물질이 존재할 수 있으므로 사용 전에 점검하여야 한다.

1.3.2 실험실 공기 속에 기화된 용매로 오염이 될 수 있으므로 바탕시료를 사용하여 점검하여야한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 1.0 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 100 %-메틸폴리실록산 (100 %-methyl-polysiloxane) 또는 5 %-페닐메틸폴리실록산 ([5 %-phenyl]methylpolysiloxane)이 코팅된 DB-1, DB-5 및 DB-624 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소로 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 35 ℃ ~ 250 ℃, 검출기온도는 250 ℃ ~ 280 ℃로 사용한다.

3.1.3 검출기는 전자포획검출기 (ECD)를 선택하여 측정한다.

3.2 분석기구

3.2.1 부피플라스크는 50 mL 부피의 유리마개가 달린 것을 사용한다.

3.2.2 미량주사기는 1 μL, 5 μL, 10 μL, 25 μL, 100 μL 부피의 액체용 주사기를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근

에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아스코빈산

아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.1.3 염산(1 + 1)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.50, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)을 정제수와 같은 부피로 혼합하여 제조한다. 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 헥산

헥산은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액

4.2.1.1 ES 04603.0의 표 1의 휘발성유기화합물을 고순도의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용하는 것이 좋다.

4.2.1.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 휘발성유기화합물(순도 > 98 % 이상 사용)을 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.1.3 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.2 혼합표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 표준원액(1,000 mg/L) 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

4.2.3 내부표준원액

4.2.3.1 내부표준물질 제조용 표준시약은 플루오로벤젠 (fluorobenzene) 또는 1,2-다이클로로벤젠-d_4 고순도시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용한다. 그러나 국제적으로 잘 알려진 표준물질 제조회사로부터 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.3.2 25 mL 부피플라스크에 메탄올 20 mL를 넣고 내부표준물질 고순도시약(순도 > 98 % 이상 사용)를 일정량 주입한 후, 정확하게 무게 증가량을 잰다. 마지막으로 메탄올로 표선까지 채워 정확한 원액의 농도를 구한다.

4.2.3.3 내부표준물질의 첨가량을 구하여 내부표준원액의 농도 (mg/L)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4 ℃이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 혼합내부표준용액

10 mL 부피플라스크에 메탄올 약 5 mL를 넣은 후, 상기에 제조한 각각의 내부표준원액 일정액을 정확히 취하여 넣고 메탄올을 첨가하여 표선을 채운다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하고 매 분석 시 제조하여 사용한다. 필요시 이 용액을 단계적으로 희석하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 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 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 바탕시료를 측정한다. 바탕시료는 정제수를 사용하여 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 2배 ~ 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

채취한 시료 40 mL를 50 mL 공전 부피실린더에 조용히 옮기고 기체크로마토그래프용 헥산 10 mL를 넣어 밀봉한 다음 10초 ~ 20초간 세게 흔들어 섞고 정치한다.

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 전처리한 용액이 분리되면 상부 헥산층의 일부를 미량주사기를 사용하여 정확히 1 μL ~ 2 μL 취하여 직접 기체크로마토그래피에 주입한다.

7.2.1.2 크로마토그램으로부터 각 분석성분의 머무름시간을 확인하고 각 분석성분

의 피크면적을 측정하여 농도를 구한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 전처리한 용액 5 mL에 내부표준용액(1.0 mg/L)을 정확하게 일정량을 첨가하고, 혼합한 후 헥산층의 일부를 미량주사기를 사용하여 정확히 1 μL ~2 μL 취하여 직접 기체크로마토그래프에 주입한다.

7.2.2.2 기체크로마토그래프부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 헥산 5 mL를 정확히 취하여 10 mL 부피플라스크에 주입한 다음, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(1.0 mg/L)을 단계적으로 취하여 3개 농도 이상으로 첨가한 후 헥산으로 표선을 맞춘다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.1.2 준비한 표준용액을 기체크로마토그래프로 주입하여 분석한 크로마토그램으로부터 각 분석성분의 머무름시간을 확인하고 피크면적을 측정하여 농도를 구한다.

7.3.1.3 휘발성유기화합물의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 휘발성유기화합물에 해당하는 피크면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 내부표준법

7.3.2.1 헥산 5 mL를 정확히 취하여 10 mL 부피플라스크에 주입한 다음, 휘발성유기화합물 혼합표준용액(1.0 mg/L)을 단계적으로 취하여 3개 농도 이상으로 넣고,

내부표준용액(1.0 mg/L)을 정확히 일정량 취하여 시료에 첨가한 후, 헥산으로 표선을 맞춘다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양과 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.2.2 준비한 표준용액을 기체크로마토그래프로 주입하여 분석한 크로마토그램으로부터 각 분석성분의 머무름시간을 확인하고 피크면적을 측정하여 농도를 구한다.

7.3.2.3 휘발성유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성 탄화수소의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다. 두 개의 내부표준물질 중에 분석성분과 머무름시간이 가까운 것으로 선택한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{A_x - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (A_x/A_i)를 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도 } (mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 551.1 “Chlorinated Compounds in Water Using GC-ECD”, EPA, (1995).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.002 mg/L(단, 트리클로로에틸렌은 0.008 mg/L)
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

폼알데하이드

2014

(Formaldehyde)

1.0 목적

이 시험기준은 지표수 중에 존재하는 폼알데하이드에 대한 분석방법으로, 간섭물질, 전처리과정, 기기분석 및 내부정도관리 등에 대해 자세히 기술하였다.

2.0 적용 가능한 시험

지표수에 미량으로 존재하는 폼알데하이드를 분석하기 위해서는 일반적으로 전처리 장치를 이용하는 등 적절한 방법으로 전처리를 하여야 하고 그 후에 고성능액체크로마토그래프나 기체크로마토그래프를 이용하여 기기분석을 실시한다.

3.0 폼알데하이드 분석에서 일반적인 주의사항

폼알데하이드의 미량분석에서는 유리기구, 정제수 및 분석기기의 오염을 방지하는 것이 중요하다.

수질오염공정시험기준 ES 04605.1a

폼알데하이드-고성능액체크로마토그래피 2015

(Formaldehyde-High Performance Liquid chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지표수 중에 폼알데하이드의 측정방법으로서, 시료의 pH를 3으로 조절한 후 2,4-디니트로페닐하이드라진으로 유도체화한 것을 고상카트리지로 정제하여 액체크로마토그래피-자외선검출기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지표수 중에 폼알데하이드의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험방법은 고성능액체크로마토그래프로 분리한 다음 자외선검출기로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 방법에 의한 지표수 중에 폼알데하이드의 정량한계는 0.020 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 초자류는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤으로 차례로 닦아준 후 400 ℃에서 15 ~ 30 분 동안 가열한 후 식혀 알루미늄포일로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.2 2,4-디니트로페닐하이드라진 시약에 폼알데하이드가 오염되는 일이 자주 발생하므로 2,4-디니트로페닐하이드라진을 정제하여 사용하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계 (ultraviolet/visible spectrophotometer)

3.1.1 고성능액체크로마토그래프는 아래 그림과 같이 이동상보관부, 용매전달부, 시료주입부, 분리관 및 검출부로 구성되고 검출부에서 나온 신호는 기록부에서 측정목적에 따라 여러 가지 형식으로 보고한다.

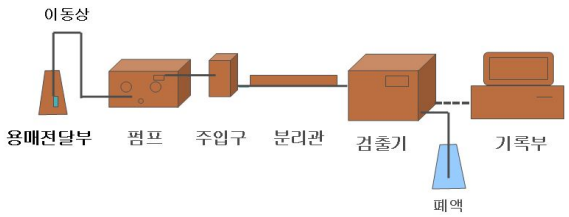


그림 1. 고성능액체크로마토그래프의 구성도

3.1.2 컬럼은 안지름 3 mm ~ 5 mm, 길이 5 cm ~ 30 cm의 스테인리스 강관에 옥타데실실릴기(ODS)를 화학결합시킨 실리카겔(입경 3 μm ~ 10 μm)을 충전한 것 또는 이와 동등의 분리능을 갖는 것을 택하여 시험한다.

3.1.3 이동상은 아세토니트릴과 정제수를 50 : 50으로 하여 사용한다.

3.1.4 액체크로마토그래프의 조건은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.2 자외선 검출기

파장 360 nm에서 방출하는 UV검출기가 부착된 것을 사용한다.

3.3 고상카트리지

옥타데실기를 화학결합시킨 실리카겔(C_{18}) 또는 동등 이상의 성능을 가진 것으로 500 mg 이상 채운 것을 사용한다.

3.4 고상 추출장치

일반적으로 고상 추출에 사용하는 매뉴얼 타입의 매니폴드(manifold)를 사용하거나, 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 에탄올 (ethanol, C_2H_5OH, 46.07)

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 *n*-헥산 (*n*-hexane, C_6H_{14}, 86.17)

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 메탄올 (methanol, CH_3OH, 32.04)

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.5 아세토니트릴 (acetonitrile, C_2H_3N, 41.05)

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.6 시트르산 (citric acid, $C_6H_8O_7$, 192.12)

4.1.7 시트르산나트륨 (sodium citrate, $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$, 294.10)

4.1.8 시트르산완충용액 (pH 3)

시트르산용액(1 M)과 시트르산나트륨용액(1 M)을 8:2 (v/v %)로 혼합한다. 필요한 경우 염산용액(6 M) 또는 수산화나트륨용액(6 M)을 넣어 pH 3으로 조정한다.

4.1.9 시트르산완충희석용액

시트르산완충용액을 정제수로 25배 희석한다.

4.1.10 2,4-디니트로페닐하이드라진용액 (0.3 %)

4.1.10.1 2,4-디니트로페닐하이드라진 (2,4-dinitrophenylhydrazine, $C_6H_6N_4O_4$, 분자량 : 198.1) 300.0 mg을 취하여 에탄올에 녹여 100 mL로 한다. 약하게 가열하여 녹이며 완전히 녹지 않은 경우에는 여과한다.

4.1.10.2 DNPH는 다음과 같이 정제하여 사용할 수 있다. 200 mL 아세토니트릴에 DNPH를 과포화 되게 넣고 1 시간을 끓인다. 상층에 부유물을 제거한 후 40 ℃로 냉각시킨 후 60 ℃에서 용매의 95 %를 제거한다. 용액을 제거한 후 아세토니트릴로 결정을 세 번 씻어준다. DNPH 고체상에 200 mL 아세토니트릴을 가한 후 위의 정제 과정을 반복한다. 불순물의 제거가 만족할 때에 오염이 되지 않게 보관하여 사용한다.

4.1.11 염산

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.12 염화나트륨포화용액 (sodium chloride, NaCl, 58.44)

정제수에 염화나트륨(sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)을 과량 넣는다.

4.1.13 염화암모늄

4.1.14 파라로졸산용액 (Pararosolic acid, $C_{19}H_{14}O_3$, 290.32)

파라로졸산 (Pararosolic acid, $C_{19}H_{14}O_3$, 분자량 : 290.32) 1 g을 에탄올(95 %) 50 mL에 용해하여, 물을 더해 100 mL로 만든다.

4.1.15 아황산나트륨용액 (0.1M)

아황산나트륨(Sodium sulfite, Na_2SO_3, 분자량 : 126.04) 1.26 g을 물에 용해시켜 100 mL로 만든다. 이는 사용할 때 제조한다.

4.2 표준용액

4.2.1 폼알데하이드 표준원액 (1,000 mg/L)

시판되는 표준원액 (1,000 mg/L)을 사용하거나, 포르말린(36.0 % ~ 38.0 %) 3 mL를 취해 물로 희석하여 1 L로 만든 후 표정하여 정확한 농도를 결정한다.

4.2.1.1 표준원액 제조 시 농도결정

4.2.1.1.1 200 mL 삼각플라스크에 0.1 M 아황산나트륨용액 25 mL를 취하고 지시약으로 로졸산용액 3 방울을 더해, 염산 (1+11)로 용액의 색이 무색이 될 때까지 넣는다.

4.2.1.1.2 이 폼알데하이드 용액 25 mL를 더해 0.1 M 염산으로 적정하여, 용액의 색이 다시 무색이 되었을 때를 종말점으로 한다. 다음 식에 따라 이 용액중의 함유된 폼알데하이드의 농도(mg/mL)를 산출한다.

$$\text{폼알데하이드 표준액(mg/mL)} = a \times f \times \frac{1}{25} \times 3.003 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 적정에 요구되는 0.1 M 염산의 양 (mL)
f : 0.1 M 염산의 농도계수(factor)
3.003 : 0.1 M 염산 1 mL의 폼알데하이드상당량 (mg)

4.2.2 폼알데하이드 표준용액 (100 mg/L)

폼알데하이드 표준원액 (1,000 mg/L) 10.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 취하고 메탄올로 표선까지 채운다. 이 용액 1 mL는 폼알데하이드 0.1 mg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료 채취 시 물과의 접촉면이 테플론으로 처리된 마개 또는 격막을 가진 유리병을 미리 질산 및 정제수로 씻은 다음 아세톤으로 세정하고, 130 ℃에서 2시간 정도 가열하고 식힌 후 사용한다. 시료는 유리병에 기포가 생기지 않도록 채취하고, 잔류염소를 제거하기 위하여 시료 40 mL마다 20 mg의 염화암모늄을 첨가한다.

5.2 모든 시료는 채취 후 추출하기 전까지 4 ℃ 냉암소에서 보관하고, 채취 후 7일 이내에 추출하고 15일 이내에 분석해야한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (Method Detection Limit) 및 정량한계 (Minimum quantitation limit)는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 표준용액을 0.020 mg/L가 되도록 첨가한 7 개의 첨가시료를 준비하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14 를 곱한 값을 방법검출한계로, 10 을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 0.020 mg/L 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (Method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 0.005 mg/L 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5 개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 감응계수 (RF, response factor)나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 검정곡선을 작성할 때에는 정량범위를 0.020 mg/L ~ 1.0 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (Precision) 및 정확도 (Accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\,\% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\,\%$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도

C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

$$\text{정밀도} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\ \%\ (s=\text{표준편차},\ \bar{x}=\text{평균})$$

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate)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 차이 (C_2-C_1)에 대한 평균값 ($\bar{x}$)의 상대 백분율 (% B)로 나타내며 25 % 이하이어야 한다.

$$\%\ B = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100\,\%$$

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼 교체 시와 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 2와 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 시료 100 mL를 250 mL 삼각 플라스크에 취한다.

7.1.2 시트르산완충용액 4 mL를 넣고 염산(6 M)으로 pH 3으로 맞춘 다음 2,4-디니트로페닐하이드라진용액 6 mL를 넣고 마개를 한다. 가열판에서 약하게 흔들어 주면서 40 ℃에서 1 시간동안 반응시킨다.

7.1.3 반응시킨 용액에 염화나트륨포화용액 10 mL를 넣는다.

7.1.4 고상 카트리지를 활성화시키기 위해 메탄올 10 mL와 시트르산완충희석용액 10 mL를 흘려준다.

7.1.5 활성화된 고상 카트리지가 건조되기 전에 7.1.3의 용액을 고상 카트리지에 3 ~ 5 mL/분의 속도로 흘려준다. 용액이 다 통과한 후에도 약 10 분간 이상 계속 흡인하여 건조시킨다.

7.1.6 건조된 고상카트리지에 헥산 (또는 에탄올) 9 mL를 흘려주어 유출액을 10 mL 부피플라스크에 받는다.

7.1.7 헥산 (또는 에탄올)을 넣어 10 mL로 한 후 혼합하여 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 정제수 100 mL를 취하여 250 mL 삼각플라스크에 넣은 후 폼알데하이드 표준용액 (1000 mg/L) 0, 25, 50, 100 μL를 그리고 폼알데하이드 표준용액 (100.0 mg/L) 20, 100 μL를 단계적으로 취하여 시료에 첨가한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0, 0.020, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

7.2.2 이하 추출방법은 7.1.2 ~ 7.1.7에 따른다.

7.2.3 폼알데하이드의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 폼알데하이드에 해당하는 피크 면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리에서 얻은 시험용액 20 μL를 취하여 고성능액체크로마토그래피에 주입하여 분석한다.

7.3.2 액체크로마토그래피부터 얻은 크로마토그램에서 폼알데하이드의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크로부터 피크 면적을 구한다.

8.0 결과보고

폼알데하이드 피크의 면적(Ax)을 구한다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도(Cs, mg/L)를 구할 수 있다.

$$Cs = \frac{A_X - b}{a} (mg/L)$$

여기서, A_X : 분석물질의 피크 면적

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편값

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 554, "Determination of carbonyl compounds in drinking water by DNPH derivatization and high performance liquid chromatography", EPA, (1990)

9.2 US EPA Method 8315, "Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC)", EPA, (1994)

9.3 US EPA Method 8315A, "Determination of carbonyl compounds by high

performance liquid chromatography (HPLC)", EPA, (1996)

10.0 부록

표 1. 폼알데하이드의 고성능 액체크로마토그래피 실험조건 예

항 목	조 건
컬럼	C18 (4.6 × 150 mm, 3.5 μm)
이동상	아세토니트릴 : 정제수 (50 : 50)
유속	1.0 mL/분
검출파장	360 nm
오븐 온도	40 ℃
주입량	20 μL

표 2. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.020 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대편차가 ± 20 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차가 ± 25 % 이내

표 3. 폼알데하이드의 머무름 시간

물질명	머무름 시간 (min)
폼알데하이드	4.584

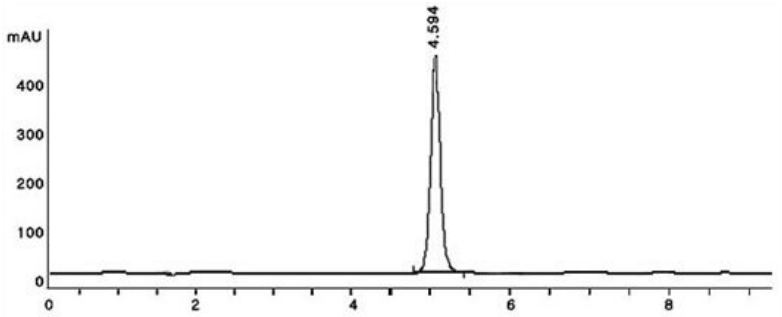


그림 1. 폼알데하이드의 고성능 액체크로마토그래피 크로마토그램 (250 μg/L)

수질오염공정시험기준 ES 04605.2

폼알데하이드-기체크로마토그래피 2014

(Formaldehyde-Gas chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지표수 중 폼알데하이드의 측정방법으로서, 시료에 황산을 사용하여 pH 2-3로 조절한 후 펜타플루오로벤질하이드록실아민으로 유도체화한 것을 헥산으로 추출하여 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기나 전자포획검출기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지표수 중에 폼알데하이드의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험방법은 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기나 전자포획검출기로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 방법에 의한 지표수 중에 폼알데하이드의 정량한계는 0.010 mg/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 초자류는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤으로 차례로 닦아준 후 400 ℃에서 15 ~ 30 분 동안 가열한 후 식혀 알루미늄포일로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.2 펜타플루오로벤질하이드록실아민 시약에 폼알데하이드가 확인되면 시약을 정제하여 사용하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 0.50 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 cross-linked methylsilicon 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 %이상의 헬륨으로서 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 300 ℃, 컬럼온도는 40 ℃ ~ 310 ℃로 승온조작하여 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프의 조건은 표 1과 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, Selected Ion Monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 표 2의 이온을 사용할 수 있다.

3.3 전자포획검출기

전자포획검출기 (ECD, electron capture detector)는 방사선 동위원소(^{63}Ni, ^{3}H 등)로부터 방출되는 β선이 운반기체를 전리하여 미소전류를 흘려보낼 때 시료 중의 할로겐이나 산소와 같이 전자포획력이 강한 화합물에 의하여 전자가 포착되어 전류가 감소하는 것을 이용하여 검출하는 검출기로 유기할로겐화합물, 니트로화합물 및 유기금속화합물을 선택적으로 검출할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 n-헥산 (n-hexane, C_6H_{14}, 86.18)

바탕 시험 할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 피탈산수소칼륨 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5KO_4$, 204.22)

4.1.4 펜타플루오로벤질하이드록실아민용액

펜타플루오로벤질하이드록실아민 (o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine hydrochloride, PFBHA, $C_7H_4F_5NO \cdot HCl$, 분자량 : 249.57) 0.225 g을 취해 정제수 15 mL에 녹인다.

4.1.5 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 98.08) (98 %)

4.1.6 황산용액 (0.2 N)

진한황산 1 mL를 정제수 180 mL에 넣는다.

4.1.7 추출용매

내부표준용액(5,000 mg/L) 100 μL를 취해 헥산 100 mL에 넣는다.

4.1.8 염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 53.49)

4.1.9 파라로졸산용액 Pararosolic acid, $C_{19}H_{14}O_3$, 290.32)

파라로졸산 (Pararosolic acid, $C_{19}H_{14}O_3$, 분자량 : 290.32) 1 g을 에탄올(95 %) 50 mL 에 용해하여, 물을 더해 100 mL로 만든다.

4.1.10 아황산나트륨용액 (0.1M)

아황산나트륨 (Sodium sulfite, Na_2SO_3, 분자량 : 126.04) 1.26 g을 물에 용해시켜 100 mL로 만든다. 이는 사용할 때 제조한다.

4.2 표준용액

4.2.1 폼알데하이드 표준원액 (1,000 mg/L)

시판되는 표준원액 (1 mg/mL)을 사용하거나, 포르말린(36.0 % ~ 38.0 %) 3mL를 취해 물로 희석하여 1L로 만든 후 표정하여 정확한 농도를 결정한다.

4.2.1.1 표준원액 제조 시 농도결정

4.2.1.1.1 200 mL 삼각플라스크에 0.1M 아황산나트륨용액 25 mL를 취하고 지시약으로 로졸산용액 3 방울을 더해, 염산 (1+11)로 용액의 색이 무색이 될 때까지 넣는다.

4.2.1.1.2 이 폼알데하이드 용액 25 mL를 더해 0.1 M 염산으로 적정하여, 용액의 색이 다시 무색이 되었을 때를 종말점으로 한다. 다음 식에 따라 이 용액중의 함유된 폼알데하이드의 농도(mg/mL)를 산출한다.

$$\text{폼알데하이드 표준액(mg/mL)} = a \times f \times \frac{1}{25} \times 3.003 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 적정에 요구되는 0.1 M 염산의 양 (mL)
f : 0.1 M 염산의 농도계수(factor)
3.003 : 0.1 M 염산 1 mL의 폼알데하이드상당량 (mg)

.

4.2.2 폼알데하이드 표준용액 (10.0 mg/L)

폼알데하이드 표준원액(1,000 mg/L) 1 mL를 100 mL 부피플라스크에 취하고 메탄올로 표선까지 채운다. 이 용액 1 mL는 폼알데하이드 0.01 mg을 함유한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 내부표준원액 (1,000 mg/L)

1,2-디브로모피로판 (1,2-dibromopropane, $C_3H_6Br_2$, 분자량 : 201.86) 50.0 mg을 취하여 헥산 50 mL에 녹인다. 이 용액 1 mL는 1,2-디브로모피로판 1.0 mg을 함유한다.

4.3.2 내부표준용액 (100.0 mg/L)

1,2-디브로모피로판 표준원액 (1,000 mg/L) 10.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 취하고 헥산으로 표선까지 채운다. 이 용액 1 mL는 1,2-디브로모피로판 0.1 mg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료 채취시 물과의 접촉면이 테플론으로 처리된 마개 또는 격막을 가진 유리병을 미리 질산 및 정제수로 씻은 다음 아세톤으로 세정하고, 130 ℃에서 2시간 정도 가열하고 식힌 후 사용한다. 시료는 유리병에 기포가 생기지 않도록 채취하고, 잔류염소를 제거하기 위하여 시료 40ml마다 20 mg의 염화암모늄을 첨가한다.

5.2 모든 시료는 채취 후 추출하기 전까지 4 ℃ 냉암소에서 보관하고, 채취 후 7일 이내에 추출하고 15일 이내에 분석해야한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (Method Detection Limit) 및 정량한계 (Minimum quantitation limit)는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 표준용액을 0.010 mg/L가 되도록 첨가한 7 개의 첨가시료를 준비하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14 를 곱한 값을 방법검출한계로, 10 을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 0.003 mg/L 이하의 값이어야 하고, 정량한계는 0.010 mg/L 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (Method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 0.003 mg/L 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 046001 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5 개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 검정곡선을 작성할 때에는 정량범위를 0.010 ~ 1.0 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농

도에서 한 농도를 선택하여 감응계수 (RF)를 구하여 그 값의 변화가 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs}$$

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적
A_{is} : 내부표준물질의 면적
C_{is} : 내부표준물질의 농도
C_s : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (Precision) 및 정확도 (Accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\,\% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\,\%$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

$$\text{정밀도} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\ \%\ (s=\text{표준편차},\ \bar{x}=\text{평균})$$

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate)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 차이 (C_2-C_1)에 대한 평균값 ($\bar{x}$)의 상대 백분율 (% B)로 나타내며 25 % 이하이어야 한다.

$$\%\ B = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100\,\%$$

6.7 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 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, 컬럼 교체 시와 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 3과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 20 mL를 50 mL 분별깔때기에 취한다음 내부표준용액 (100.0 mg/L)을 정확히 50 μL를 취하여 시료에 첨가한다.

7.1.2 피탈산수소칼륨 200 mg을 넣고 흔들어 녹인다.

7.1.3 펜타플루오로벤질하이드록실아민용액 1 mL를 넣은 후 50℃에서 60분간 유도체반응을 시킨 후 상온에서 10분간 방치한다.

7.1.4 황산 0.05 mL (2~4방울)을 첨가한 후 흔들어 준다.

7.1.5 추출용매 4 mL를 넣은 후 약 5분간 격렬히 흔들어 준 다음 층이 분리되면 3mL의 0.2N의 황산이 담겨있는 바이알에 용매 층을 옮겨 담는다.

7.1.6 30초간 흔들어 준 후 층 분리가 되면 용매 층을 취하여 0.5 mL로 농축한 다음 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성 및 검증

7.2.1 정제수 20 mL를 취하여 50 mL 삼각플라스크에 넣은 후 폼알데하이드 표준용액 (100.0 mg/L) 0, 50, 100, 200 μL를 시료에 첨가한 다음 각각의 시료에 내부표준용액 (100.0 mg/L)을 정확히 50 μL를 취하여 첨가한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0, 0.010, 0.050, 0.25, 0.50, 1.0 mg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

7.2.2 이하 추출은 7.1.2 ~ 7.1.4에 따른다.

7.2.3 폼알데하이드의 농도(C_S)를 취하여 가로축(x 축)에, 폼알데하이드의 피크 면적 (A_X)과 내부표준물질의 피크 면적(A_i)과의 비(A_X/A_i)를 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리에서 얻은 시험용액 2 μL를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 크로마토그램으로부터 폼알데하이드 및 내부표준물질의 피크 면적을 측정하여 피크 면적(A_X)과 내부표준물질의 피크 면적(A_i)과의 비(A_X/A_i)를 구한다.

8.0 결과보고

폼알데하이드와 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구한다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (Cs, mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_S = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a} \text{ (mg/L)}$$

여기서, A_X/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편값

C_S : 분석물질의 농도 (mg/L)

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 554, "Determination of carbonyl compounds in drinking water by DNPH derivatization and high performance liquid chromatography", EPA, (1990)

9.2 US EPA Method 8315, "Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC)", EPA, (1994)

9.3 US EPA Method 8315A, "Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC)". EPA, (1996)

9.4 US EPA Method 556.1, "Determination of carbonyl compounds in drinking water by fast gas chromatography", EPA, (1999)

10.0 부록

표 1. 폼알데하이드의 기체크로마토그래피 실험조건

항 목	조 건				
컬럼	Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 30m 길이 x 0.2mm 안지름 x 0.33μm 필름두께				
운반기체 (유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구온도	280 ℃				
검출기 온도	280 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min)	승온속도 (℃/min)	최종온도 (℃)	최종시간 (min)
	80	1	10	280	1

표 2. 폼알데하이드의 선택이온들

물질명	분자량	제1선택이온, m/z	제2선택이온, m/z
폼알데하이드	252	181	195, 161
1,2-디브로모피로판	202	123	121, 41

표 3. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤ 20 %
정밀도	상대편차가 ± 20 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차가 ± 25 % 이내

표 4. 폼알데하이드의 머무름 시간

성 분 명	머무름 시간(분)
폼알데하이드	8.17
1,2-디브로모피로판	5.29

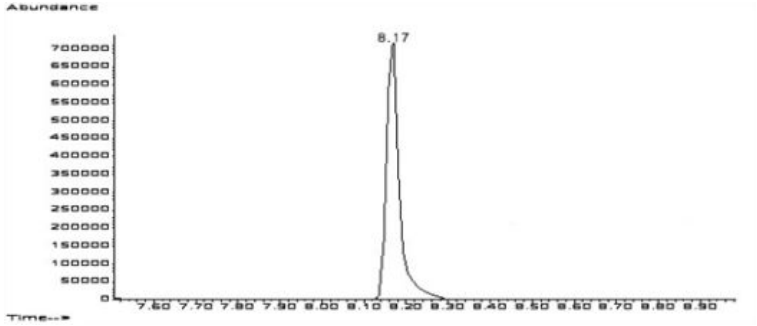


그림 1. 폼알데하이드 펜타플루오로벤질 히드라진의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (250 μg/L)

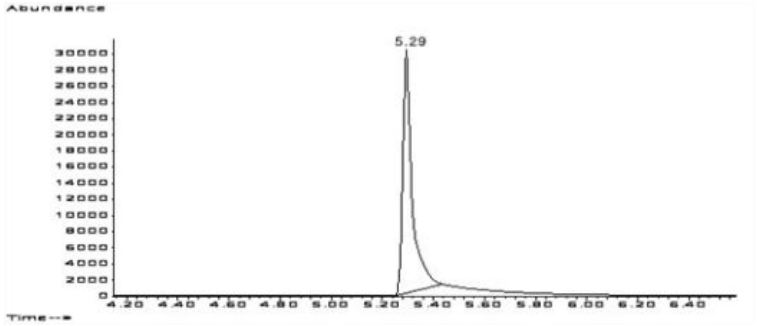


그림 2. 1,2-디브로모피로판의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (50 μg/L)

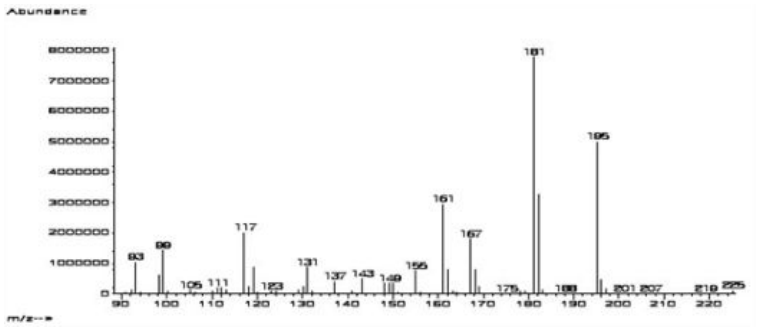


그림 3. 폼알데하이드 펜타플루오로벤질 히드라진의 질량스펙트럼

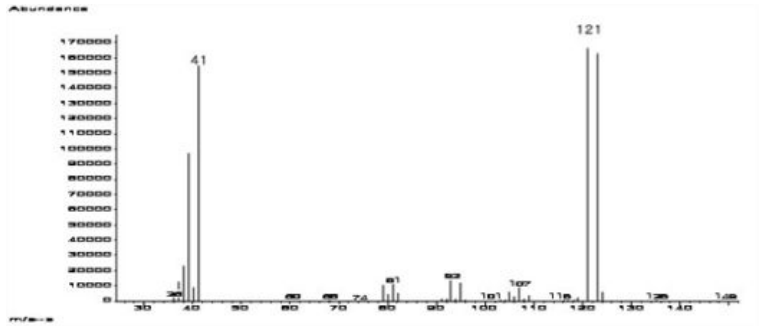


그림 4. 1,2-디브로모피로판의 질량스펙트럼

폼알데하이드 -헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법 (Formaldehyde-Headspace/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 폼알데하이드를 측정하기 위한 방법으로서, 헤드스페이스 바이알에 시료와 PFBHA (o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride : 유도체화 시약)을 넣어 밀폐된 상태에서 혼합하고 약 80 ℃로 40분간 가열한 다음 상부 기체 일정량을 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하여 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 폼알데하이드의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 화합물의 정량한계는 0.010 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으며 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 분석성분이 존재할 수 있으므로 방법바탕시료를 사용하여 오염여부를 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.32 mm, 필름두께 1.8 μm, 길이 60 m의 Rtx-624와 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 99.999 % 이상의 헬륨으로 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료 주입부 온도는 200 ℃, 컬럼온도는 표준물질이 최적조건으로 분리되도록 승온(40 ℃ ~ 210 ℃) 조작하여 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하고 이온화에너지는 70 eV으로 고정한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온질량수 (m/z)는 표 4를 참고한다.

3.2.4 연결관의 온도는 220 ℃로 한다.

3.3 헤드스페이스 장치 (headspace system)

바이알에 일정량의 시료를 넣고 뚜껑으로 완전히 밀폐시킨 후 시료를 적절히 가열할 때 휘발성 유기물질이 기화되어 평형상태에 이르게 되고 이 기체의 일부를 기체크로마토그래피로 주입한다.

3.3.1 바이알

10 mL ~ 100 mL의 유리재로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막

격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.3.3 알루미늄 뚜껑

3.3.4 시료 보온부

온도를 약 ((60 ~ 80) ± 0.5) ℃ 범위 내에서 30분 ~ 1시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.5 시료주입용 장치

시료주입량을 조절할 수 있어야 하고 기밀성이 있으며, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐 (Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다.

3.3.5.1 압력조절방식

연결부는 비활성화된 모세관 컬럼을 사용하며 150 ℃ ~ 250 ℃로 유지 가능해야 한다.

3.3.5.2 시료주입용 루프 (sampling loop)

기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이와 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성 기체로 1시간 탈기하여 휘발성 유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 PFBHA·HCl (유도체화 시약)

펜타플루오로벤질하이드록실아민(o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine Hydrochloride, PFBHA, $C_7H_4F_5NO \cdot HCl$, 분자량 : 249.57) 100 mg을 정확히 달아 4.1.3의 정제수 100 mL에 전량 녹여 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 폼알데하이드 표준원액 (1,000 mg/L)

시판되는 표준원액 (1 mg/mL)을 사용하거나, 포르말린(36.0 % ~ 38.0 %) 3 mL를 취해 물로 희석하여 1 L로 만든 후 표정하여 정확한 농도를 결정한다.

4.2.1.1 표준원액 제조 시 농도결정

4.2.1.1.1 200 mL 삼각플라스크에 0.1M 아황산나트륨용액 25 mL를 취하고 지시약으로 로졸산용액 3방울을 더해, 염산 (1+11)로 용액의 색이 무색이 될 때까지 넣는다.

4.2.1.1.2 이 폼알데하이드 용액 25 mL를 더해 0.1 M 염산으로 적정하여, 용액의 색이 다시 무색이 되었을 때를 종말점으로 한다. 다음 식에 따라 이 용액중의 함유된 폼알데하이드의 농도 (mg/mL)를 산출한다.

$$\textit{폼알데하이드 표준액 (mg/mL)} = a \times f \times \frac{1}{25} \times 3.003 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 적정에 요구되는 0.1 M 염산의 양 (mL)
f : 0.1 M 염산의 농도계수(factor)
3.003 : 0.1 M 염산 1 mL의 폼알데하이드 상당량 (mg)

4.2.2 폼알데하이드 표준용액

표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 5 mg/L, 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L의 표준용액을 제조한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.2.3 내부표준원액 (1,000 mg/L)

고순도의 브로모플루오로벤젠(p-bromofluorobenzene, C_6H_4BrF, 분자량 : 175.00) 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.4 내부표준용액 (10 mg/L)

내부표준원액 100 µL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 10.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 브로모플루오로벤젠 10 µg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 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 나타낸다. 측정한 정량한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

6.2.1 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 교차오염 (carryover contamination)의 여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\,\% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\,\% \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

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

$$\text{정밀도} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\ \%\ (s\text{=표준편차},\ \bar{x}\text{=평균}) \qquad \text{(식 3)}$$

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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 시료 10 mL를 정확히 취한 후 20 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 염화나트륨 3 g을 첨가한 후, 내부표준용액 (10.0 mg/L)을 정확히 20 μL를 취하여 첨가한 후 PFBHA (유도체화 시약) 1 mL를 주입한다.

7.2.2 이 용액을 흔들어 섞은 후, headspace auto sampler tray로 옮긴 후 약 80 ℃로 고정한 온도에서 40분간 가열한다.

7.2.3 평형상태에 도달한 헤드스페이스용 바이알의 내부에 압력을 가해 상부 기체를 일정량 취하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.4 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적과 내부표준물질의 피크면적을 측정하고 피크면적 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.2.5 시료의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 희석하여 다시 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 헤드스페이스용 바이알에 정제수 10 mL를 정확히 취한 후 폼알데하이드가 들어있는 5.0 mg/L 표준용액 10 μL, 10.0 mg/L 표준용액 10 μL, 20.0 mg/L 표준용액 10 μL, 50.0 mg/L 표준용액 10 μL, 100.0 mg/L 표준용액 10 μL를 정확히 취하여 넣는다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 5 μg/L, 10 μg/L, 20 μg/L, 50 μg/L, 100 μg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 검정곡선용 표준용액은 7.2항의 분석절차에 따라 준비하여 사용한다.

7.3.2 폼알데하이드의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 각 화합물의 피크 면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

피크면적 비 (A_x/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도}(mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, A_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 US EPA, Method 5021A, "Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices using Equilibrium Headspace Analysis", (2003).

9.2 Journal of health Science, 47(1) 21, Analysis of aldehydes in Water by headspace-GC/MS, (2001).

9.3 US EPA, Method 8260C, "Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)", (2006).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.010 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 폼알데하이드의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 예

항목	조 건				
컬럼	cross-linked 6 % cyanopropyphenol / 94 % dimethyl polysiloxene, 60 m 길이 × 0.32 mm 안지름 × 1.8 μm 필름두께				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	200 ℃				
연결관 온도	220 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	2.0	10.0	210	5.0

표 3. 폼알데하이드의 헤드스페이스 장치 실험조건 예

항목	조건
Needle temperature	120 ℃
Pressurization time	1 min
Transfer line temperature	180 ℃
Pressure of helium	30 psi
Thermostatic temperature	80 ℃
Thermostatic time	40 min
Injection time	0.08 min

표 4. 폼알데하이드의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
폼알데하이드	252	181	195
브로모플루오로벤젠	174	174	95

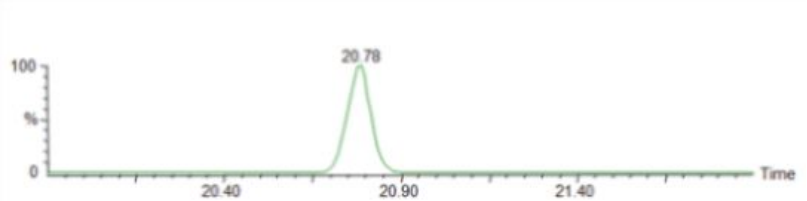


그림 1. 유도체화된 폼알데하이드의 크로마토그램

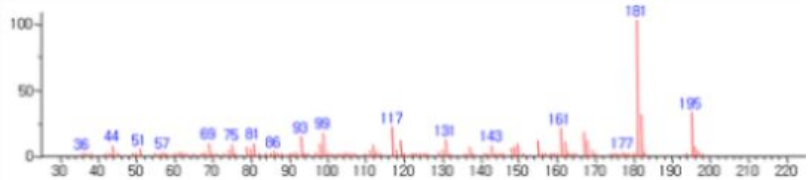


그림 2. 유도체화된 폼알데하이드의 질량스펙트럼

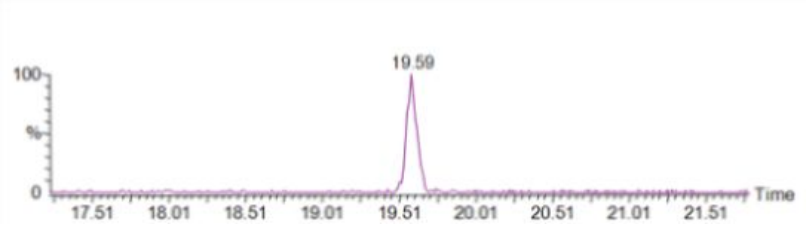


그림 3. 내부표준물질 브로모플루오로벤젠의 크로마토그램

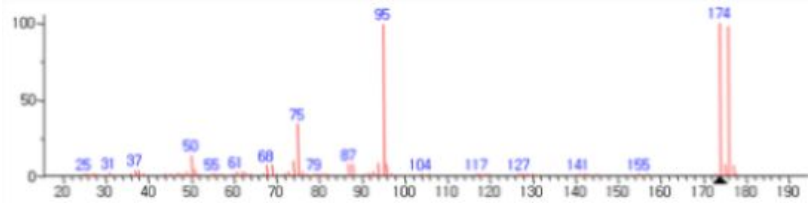


그림 4. 내부표준물질 브로모플루오로벤젠의 질량스펙트럼

헥사클로로벤젠-기체크로마토그래피-질량분석법 2014

(Hexachlorobenzene-Gas chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지표수 중에 헥사클로로벤젠의 측정방법으로서, 시료를 중성에서 다이클로로메탄으로 추출한 다음 농축한 후 기체크로마토그래프로 분리한 다음 질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지표수 중에 헥사클로로벤젠의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험방법은 기체크로마토그래피로 분리한 다음 질량분석기로 측정하는 방법이다.

1.2.3 이 방법에 의한 시료 중에 헥사클로로벤젠의 정량한계는 0.001 ㎍/L이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 초자류는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤으로 차례로 닦아준 후 400 ℃에서 15 ~ 30 분 동안 가열한 후 식혀 알루미늄포일로 덮어 깨끗한 곳에 보관하여 사용한다.

1.3.2 고순도의 시약이나 용매를 사용하면 방해물질을 최소화할 수 있다.

1.3.3 매질로부터 추출되어 나오는 방해물질이 있을 수 있는데 이는 시료마다 다르다. 만약 방해가 심하면 추가적으로 실리카겔과 같은 고체상 정제과정이 필요하다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.35 mm, 필름두께 0.1 μm ~ 0.50 μm, 길이 15 m ~ 60 m의 cross-linked methylsilicon 또는 cross-linked 5 % phenylmethylsilicon 등의 모세관이나 동등한 분리성능을 가진 모세관으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 부피백분율 99.999 %이상의 헬륨으로서 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 4 mL/min, 시료도입부 온도는 200 ℃ ~ 300 ℃, 컬럼 온도는 40 ℃ ~ 310 ℃로 승온 조작하여 사용한다.

3.1.3 기체크로마토그래프의 조건은 <표 1>과 같이 수행할 수 있다.

3.2 질량분석기 (Mass Spectrometer)

3.2.1 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화에너지는 35 eV ~ 70 eV를 사용한다.

3.2.2 질량분석기는 자기장형 (magnetic sector), 사중극자형 (quardrupole) 및 이온트랩형 (ion trap) 등의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.3 정량분석에는 선택이온검출법 (SIM, Selected Ion Monitoring)을 이용하는 것이 바람직하다. 선택하는 이온들은 <표 2>의 이온을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 정제수를 사용하여 바탕 시험할 때 표준물질의 피크 부근에 간섭이 없는 것을 사용한다.

4.1.2 다이클로로메탄 (methylene chloride, CH_2Cl_2, 84.93)

다이클로로메탄을 500배 농축하였을 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 메탄올 (methanol, CH_3OH, 32.04)

바탕 시험할 때 표준물질의 봉우리 부근에 불순물 봉우리가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4, 142.04)

무수 황산나트륨(sodium sulfate, Na_2SO_4, 142.04) 100 g에 다이클로로메탄 50 mL를 흔들어 섞고 여과하여 풍건한다. 이 액 10 μL를 마이크로실린지를 사용하여 기체크로마토그래피에 주입하였을 때 분석물질의 피크 위치에 피크가 나타나지 않는 것을 사용한다.

4.1.5 염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 58.44)

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 58.44) 100 g에 다이클로로메탄 50 mL를 흔들어 섞고 여과하여 풍건한다. 이 액 10 μL를 마이크로실린지를 사용하여 기체크로마토그래피에 주입하였을 때 분석물질의 피크 위치에 피크가 나타나지 않는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액 (1,000 mg/L)

4.2.1.1 헥사클로로벤젠의 표준원액은 제조하여 판매하는 1000 mg/L 표준용액을 구입하여 사용하거나 직접 제조하여 사용한다.

4.2.1.2 이 용액은 가능한 여러 개의 바이알에 공기층(즉, head space)이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고 (4 ℃이하)에서 보존하고, 12 개월 이내에 사용한다.

4.2.2 표준용액 (10.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 헥사클로로벤젠 250 μg에 상당하는 표준원액을 넣고 메탄올로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 가능한 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 4 주일 이내에 사용한다.

4.2.3 표준용액 (1.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준용액 (10.0 mg/L) 2.50 mL를 넣고 메탄올로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 가능한 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 1 주일 이내에 사용한다.

4.2.4 표준용액 (0.1 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준용액 (1.0 mg/L) 2.50 mL를 넣고 메탄올로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 사용할 때 만들어 사용한다.

4.3 내부표준용액

4.3.1 내부표준원액 (1,000 mg/L)

^{13}C6-헥사클로로벤젠의 표준원액은 제조하여 판매하는 1000 mg/L 표준용액을 구입하여 사용하거나 직접 제조하여 사용한다.

4.3.2 내부표준용액 (10.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 ^{13}C6-헥사클로로벤젠 표준원액 (1,000 mg/L)을 250 μL를 넣고 메탄올로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 가능한 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 4 주일 이내에 사용한다.

4.3.3 내부표준용액 (1.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 내부표준용액 (10.0 mg/L) 2.50 mL를 넣고 메탄올로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 가능한 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 1 주일 이내에 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취는 유리병을 사용하며 되도록 헤드스페이스가 없게 가득 채취한다.

5.2 모든 시료는 시료채취 후 추출하기 전까지 4 ℃ 냉암소에서 보관하고, 채취 후 7 일 이내에 추출하고 40 일 이내에 분석해야한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (Method Detection Limit) 및 정량한계 (Limit of Quantitation)는 정제수에 표준용액을 예상되는 방법검출한계의 농도가 되도록 첨가한 7 개의 첨가시료를 준비하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14 를 곱한 값을 방법검출한계로, 10 을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다.

6.2 방법바탕시료의 측정

시료군마다 1 개의 방법바탕시료 (Method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 정량범위 내의 4 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.99 이상 또는 결정계수의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 정량범위를 0.001 ~ 0.10 μg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농도에서 한 농도를 선택하여 감응계수 (RF)를 구하여 그 값의 변화가 15 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs}$$

여기서, A_s : 측정할 분석물질의 면적
A_{is} : 내부표준물질의 면적
C_{is} : 내부표준물질의 농도
C_s : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 분석성분이 검출되지 않는 하천수에 일정 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료

를 4개 이상 준비하여, 7.0항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (C_M)과 인증값 (C_C)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (C_{AM})와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (C_S)와의 차이에 대한 첨가농도 (C_A)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\,\% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\,\%$$

여기서, C_M : 인증표준물질을 분석한 농도
C_C : 인증 농도
C_{AM} : 첨가시료를 분석한 농도
C_S : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
C_A : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

$$\text{정밀도} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\ \%\ (s\text{=표준편차},\ \ \bar{x}\text{=평균})$$

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate)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 차이 (C_2-C_1)에 대한 평균값 ($\bar{x}$)의 상대 백분율 ($\%\ B$)로 나타내며 25 % 이하이어야 한다.

$$\%\ B = \frac{C_2 - C_1}{\bar{x}} \times 100\,\%$$

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소, 컬럼 교체 시와 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 3과 같다.

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 시료 0.5 L를 정확히 취하여 1.0 L 분액깔때기에 취하고, 내부표준용액 (0.1 mg/L)을 정확히 100 μL를 취하여 시료에 첨가한다.

7.1.2 시료의 pH가 약 7인지를 확인한 후 염화나트륨 40 g을 넣은 후 잘 녹인 다음 다이클로로메탄 20 mL를 넣고 10 분간 격렬히 흔들어 준다.

7.1.3 층 분리가 완전히 될 때까지 기다린 후 아래층의 다이클로로메탄 용액을 시험관에 옮긴다.

7.1.4 시료에 다이클로로메탄 20 mL를 한 번 더 넣고 10 분간 격렬히 흔들어 준 다음 층 분리가 완전히 될 때까지 기다린 후 아래층의 다이클로로메탄 용액을 앞의 추출액과 합친다.

7.1.5 이 추출용액에 무수황산나트륨 2 g을 넣고 잘 섞어 수분을 제거한 다음 추출액을 증발농축기에 옮기고 0.1 mL까지 농축시킨 다음 이를 시험용액으로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 정제수 0.5 L를 취하여 1.0 L 분액깔때기에 넣은 후 헥사클로로벤젠 표준용액 (0.1 mg/L) 50, 125, 250, 500 μL를 그리고 헥사클로로벤젠 표준용액 (0.01 mg/L) 0, 50 μL를 단계적으로 취하여 넣고 내부표준용액 (0.1 mg/L)을 정확히 100 μL를 취하여 시료에 첨가한다 (제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 0, 0.001, 0.010, 0.025, 0.050, 0.10 μg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다).

7.2.2 이하 추출방법은 7.1.2 ~ 7.1.5에 따른다.

7.2.3 분석물질의 농도 (C*x*)를 취하여 가로축 (x 축)에, 분석물질의 피크 면적 (*Ax*)과 내부표준물질의 피크면적 (*Ai*)과의 비 (*Ax/Ai*)를 세로축 (*y* 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 추출액 2 μL를 취하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.3.2 크로마토그램으로부터 각 분석물질 및 내부표준물질의 피크 면적을 측정하여 분석물질의 피크 면적 (*Ax*)과 내부표준물질의 피크면적 (*Ai*)과의 비 (*Ax/Ai*)를 구한다.

8.0 결과보고

각 분석물질별로 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구한다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (Cs, ug/L)를 구할 수 있다.

$$Cs = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a} \text{ (ug/L)}$$

여기에서 a=검정곡선의 기울기; b=검정곡선의 절편 값

9.0 참고문헌

9.1 US EPA Method 525.2, "Determination of organic compounds in drinking

water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry", EPA, (1995)

9.2 US EPA Method 625, "Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater", EPA, (1994)

9.3 US EPA Method 8270C, "Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)", EPA, (1996)

9.4 US EPA Method 8270D, "Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)", EPA, (1998)

10.0 부록

표 1. 헥사클로로벤젠의 기체크로마토그래피 실험조건

항목	조건				
컬럼	Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 60 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 um 필름두께				
운반기체	He 1.0 ml/min.				
분할 비	펄스 비분할(Pulsed Splitless)				
주입구 온도	280 ℃				
연결관 온도	280 ℃				
오븐온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	온도 (℃)	시간 (min.)
	80	5	10.0	180	10
			10.0	310	15
작동 후 시간 (post run time)	310 ℃, 15 min				

표 2. 헥사클로로벤젠의 선택이온들

물질명	제1선택이온, m/z	제2선택이온, m/z
Hexachlorobenzene	284	286, 282
^{13}C6-Hexachlorobenzene	290	292, 288

표 3. 헥사클로로벤젠의 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 μg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 결정계수의 상대표준편차가 ±20 % 이내
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %
현장이중시료	상대편차가 ± 25 % 이내

표 4. 헥사클로로벤젠의 머무름 시간

성 분 명	머무름 시간(분)
Hexachlorobenzene	21.892

그림 1. 헥사클로로벤젠의 기체크로마토그래피-질량분석기 크로마토그램 (0.02 μg/L)

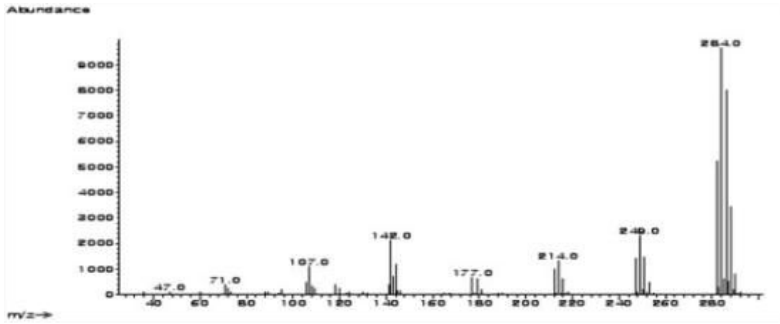


그림 2. 헥사클로로벤젠의 질량 스펙트럼

나프탈렌
(Naphthalene)

1.0 목적

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 존재하는 나프탈렌에 대한 분석방법으로 간섭물질, 전처리과정, 기기분석 및 내부정도관리 등에 대해 자세히 기술하였다.

2.0 적용 가능한 시험

물속에 미량으로 존재하는 나프탈렌을 분석하기 위해서는 일반적으로 전처리 장치를 이용하는 등 적절한 방법으로 전처리를 하여야 하고 그 후에 기체크로마토그래프를 이용하여 기기분석을 실시한다.

3.0 나프탈렌 분석에서 일반적인 주의사항

나프탈렌의 미량분석에서는 유리기구, 정제수 및 분석기기의 오염을 방지하는 것이 중요하다.

수질오염공정시험기준 ES 04607.1

나프탈렌-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법

2014

(Naphthalene-Headspace/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 나프탈렌을 측정하기 위한 것으로 헤드스페이스용 바이알에 시료를 넣어 밀폐된 상태에서 약 60 ℃로 가열한 다음 상부 기체 일정량을 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하여 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 나프탈렌의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 정량한계는 0.003 mg/L이다.

1.3 간섭물질

실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으며 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 분석성분이 존재할 수 있으므로 방법바탕시료를 사용하여 오염여부를 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.32 mm, 필름두께 1.8 μm, 길이 60 m의 Rtx-624의 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 99.999 % 이상의 헬륨으로 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료주입부 온도는 200 ℃, 컬럼온도는 표준물질이 최적조건으로 분리되도록 승온(40 ℃ ~ 210 ℃) 조작한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하고 이온화에너지는 70 eV으로 고정한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온질량수 (m/z)는 표 4를 참고한다.

3.2.4 연결관의 온도는 220 ℃로 한다.

3.3 헤드스페이스 장치 (headspace system)

바이알에 일정량의 시료를 넣고 뚜껑으로 완전히 밀폐시킨 후 시료를 적절히 가열할 때 휘발성 유기물질이 기화되어 평형상태에 이르게 되고 이 기체의 일부를 기체크로마토그래프로 주입한다.

3.3.1 바이알

10 mL ~ 100 mL의 유리재로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막

격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 마개를 사용한다.

3.3.3 알루미늄 뚜껑

3.3.4 시료 보온부

온도를 약 ((60 ℃ ~ 80 ℃) ± 0.5 ℃) 범위 내에서 30분 ~ 1시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.5 시료주입용 장치

시료주입량을 조절할 수 있어야하고 기밀성이 있으며, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐(Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다.

3.3.5.1 압력조절방식

연결부는 비활성화된 모세관 컬럼을 사용하며 150 ℃ ~ 250 ℃로 유지 가능해야 한다.

3.3.5.2 시료주입용 루프 (sampling loop)

기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이와 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올(methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 염화나트륨

염화나트륨(sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성 기체로 1시간 탈기하여 휘발성 유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액 (1,000 mg/L)

고순도의 나프탈렌 (naphthalene, $C_{10}H_8$, 분자량 : 128.17)을 0.100 g 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.2 표준용액 (100 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 표준원액 1 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 천천히 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장 보관하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

4.2.3 내부표준원액 (1,000 mg/L)

고순도의 클로로벤젠-d_5(chlorobenzene-d_5, C_6Cl-d_5, 분자량 : 117.59)을 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.4 내부표준용액 (2.0 mg/L)

50 mL 부피플라스크에 내부표준원액 0.1 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 천천히 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장 보관하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0항 분석절차와 동일하게 측정하여 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 방법바탕시료의 측정

6.2.1 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 046001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정확도와 정밀도는 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0항과 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증된 농도 또는 제조한 농도에 대한 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 시료 10 mL를 정확히 취한 후 20 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 염화나트륨 3 g을 첨가한 후, 내부표준용액 (2.0 mg/L)을 정확히 10 µL를 취하여 헤드스페이스용 바이알 내의 시료에 첨가한다.

7.2.2 이 용액을 흔들어 섞은 후, headspace auto sampler tray로 옮긴 후 약 60 ℃ ~ 80 ℃의 온도에서 10분간 가열한다.

7.2.3 평형상태에 도달한 헤드스페이스용 바이알의 내부에 압력을 가해 상부 기체를 일정량 취하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.4 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적과 내부표준물질의 피크면적을 측정하고 피크면적 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.2.5 시료의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 희석하여 다시 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 헤드스페이스용 바이알에 정제수 10 mL를 정확히 취한 후 나프탈렌이 들어있는 1.0 mg/L 표준용액 10 µL, 5.0 mg/L 표준용액 10 µL, 10.0 mg/L 표준용액 10 µL, 50.0 mg/L 표준용액 10 µL, 100.0 mg/L 표준용액 10 µL를 정확히 취하여 넣는다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 1 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L, 50 µg/L, 100 µg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액도 7.2항에 따른다.

7.3.2 나프탈렌의 농도(C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 각 화합물의 피크 면적(A_x)과 내부표준물질의 피크면적(A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

피크면적 비 (A_x/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$\text{농도}(mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, A_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비

a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 US EPA, Method 5021A, "Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices using Equilibrium Headspace Analysis", (2003).

9.2 US EPA, Method 8260C, "Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)" (2006).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 나프탈렌의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 예

항목	조 건				
컬럼	cross-linked 6 % cyanopropyphenol / 94 % dimethyl polysiloxene, 60 m 길이 × 0.32 mm 안지름 × 1.8 μm 필름두께				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	200 ℃				
연결관의 온도	220 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	2.0	10.0	210	5.0

표 3. 나프탈렌의 헤드스페이스 장치 실험조건 예

항목	조건
Needle temperature	120 ℃
Pressurization time	2 min
Transfer line temperature	180 ℃
Pressure of helium	20 psi
Thermostatic temperature	60 ℃
Thermostatic time	10 min
Injection time	0.03 min

표 4. 나프탈렌의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
나프탈렌	128	128	129
클로로벤젠-d_5	117	117	82

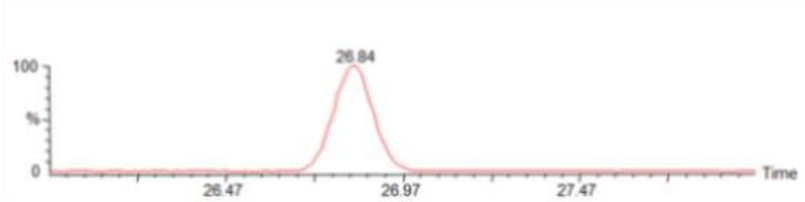


그림 1. 나프탈렌의 크로마토그램

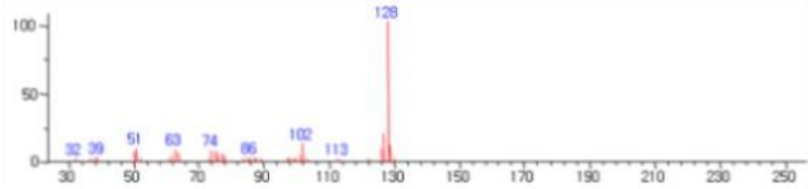


그림 2. 나프탈렌의 질량스펙트럼

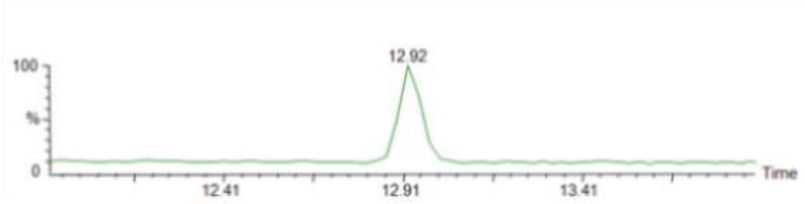


그림 3. 내부표준물질 클로로벤젠-d_5의 크로마토그램

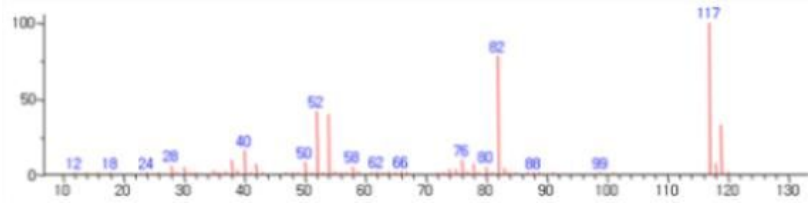


그림 4. 내부표준물질 클로로벤젠-d_5의 질량스펙트럼

나프탈렌-퍼지·트랩/기체크로마토그래피-질량분석법

(Naphthalene-Purge-Trap/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 나프탈렌을 측정하기 위한 것으로 퍼지·트랩 전처리 장비를 이용하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하여 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 나프탈렌의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 정량한계는 0.003 mg/L이다.

1.3 간섭물질

실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으며 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 분석성분이 존재할 수 있으므로 방법바탕시료를 사용하여 오염여부를 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.32 mm, 필름두께 1.8 μm, 길이 60 m의 Rtx-624의 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 99.999 % 이상의 헬륨으로 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료주입부 온도는 200 ℃, 컬럼온도는 표준물질이 최적조건으로 분리되도록 승온(40 ℃ ~ 210 ℃) 조작한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하고 이온화에너지는 70 eV으로 고정한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온질량수 (m/z)는 표 4를 참고한다.

3.2.4 연결관의 온도는 220 ℃로 한다.

3.3 퍼지·트랩 장치 (purge and trap system)

3.3.1 퍼지부는 5 mL ~ 25 mL의 시료를 주입할 수 있는 스파저 (sparger) 및 시료를 일정 온도로 가열할 수 있는 가열장치(선택사항)로 구성되어 있다.

3.3.2 트랩관은 길이 5 cm ~ 30 cm이상, 안지름 2 mm이상의 스테인리스강관에 휘발성 유기화합물을 흡착·농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 구성되어 있다.

3.3.3 탈착부는 트랩관에 농축된 휘발성 유기화합물을 가열·탈착할 수 있는 가열장치를 포함하고 있다.

3.3.4 냉각 응측부는 연결되어 있는 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm의 모세관 컬럼을 -50 ℃ ~ -150 ℃ 정도로 냉각 가능하고, 또한 200 ℃로 가열 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 이루어져 있으며. 경우에 따라 냉각 응축 과정은 생략해도 좋다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올(methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 염화나트륨

염화나트륨(sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성 기체로 1시간 탈기하여 휘발성 유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험 할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액 (1,000 mg/L)

고순도의 나프탈렌 (naphthalene, $C_{10}H_8$, 분자량 : 128.17)을 0.100 g 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.2 표준용액 (100 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 표준원액 1 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 천천히 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장 보관하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

4.2.3 내부표준원액 (1,000 mg/L)

고순도의 클로로벤젠-d_5(chlorobenzene-d_5, C_6Cl-d_5, 분자량 : 117.59)을 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다.

4.2.4 내부표준용액 (10.0 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 내부표준원액 0.1 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 천천히 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장 보관하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0항 분석절차와 동일하게 측정하여 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 방법바탕시료의 측정

6.2.1 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 04600.1b 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내에서 바탕시료를 포함하여 4개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검정곡선의 중간 농도 값을 갖는 표준용액을 측정하여 감응계수 (RF)를 구한다. 검정곡선 작성 시의 값과 차이가 25 % 이하이어야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정확도와 정밀도는 정제수에 정량한계 농도의 10배가 되도록 표준물

질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0항과 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 4회 이상 측정한 평균값과 인증된 농도 또는 제조한 농도에 대한 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리 "내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 기밀주사기 또는 자동주입기로 시료 5 mL ~ 25 mL (장치에 따라 부피를 달리할 수 있다)를 정확히 취하여 바이알 또는 스파저 내에 주입한다.

7.2.1.2 일정 온도에서 일정 시간 동안 휘발성 유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.1.3 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 구한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 주사기 및 바이알에 시료 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 내부표준용액 (10 mg/L)을 일정량 첨가한다.

7.2.2.2 일정 온도에서 일정 시간동안 휘발성 유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.2.3 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성 유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 구한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 검정곡선법

7.3.1.1 50 mL 볼륨플라스크에 나프탈렌이 들어있는 0.5 mg/L 표준용액 100 µL, 2.5 mg/L 표준용액 100 µL, 5.0 mg/L 표준용액 100 µL, 25.0 mg/L 표준용액 100 µL, 50.0 mg/L 표준용액 100 µL를 정확히 취하여 넣은 뒤 정제수로 50 mL를 정확히 맞춘다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액도 7.2항에 따른다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 1 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L, 50 µg/L, 100 µg/L에 해당되며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

7.3.1.2 일정 온도에서 일정시간동안 휘발성 유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입한다.

7.3.1.3 휘발성 유기화합물의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 휘발성 유기화

합물에 해당하는 피크면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.2 내부표준법

7.3.2.1 기밀주사기 또는 바이알에 정제수 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 휘발성 유기화합물 표준용액 (10 mg/L)를 단계적으로 취하여 넣고, 내부표준용액 (10 mg/L)을 일정량 취하여 시료에 첨가한다.

7.3.2.2 일정 온도에서 휘발성 유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기로 주입한다.

7.3.2.3 휘발성 유기화합물의 농도 (C_x)를 취하여 가로축 (x 축)에, 크로마토그램으로부터 휘발성 유기화합물의 피크면적 (A_x)과 내부표준물질의 피크면적 (A_i)과의 비 (A_x/A_i)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$농도(mg/L) = \frac{A_x - b}{a} \qquad (식\ 1)$$

여기서, A_x : 분석물질의 면적
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

피크면적 비 (A_x/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$농도(mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad (식\ 2)$$

여기서, A_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 6200B, "Purge and Trap Capillary-Column Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method", 21th edition, (2005).

9.2 먹는물공정시험기준 ES 05601.1a, "휘발성 유기화합물-퍼지・트랩/기체크로마토그래피-질량분석법", 환경부, (2010).

9.3 EPA Method 624-Purgeables, "Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater", (1991).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 나프탈렌의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 예

항목	조 건				
컬럼	cross-linked 6 % cyanopropyphenol / 94 % dimethyl polysiloxene, 60 m 길이 × 0.32 mm 안지름 × 1.8 μm 필름두께				
운반기체(유속)	헬륨(1.0 mL/min)				
분할비	1/10				
주입구 온도	200 ℃				
연결관의 온도	220 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	40.0	2.0	10.0	210	5.0

표 3. 나프탈렌의 퍼지·트랩 장치 실험조건 예

항목	조건
수분제거부 준비온도	100 ℃
퍼지 시간	7 min
건조퍼지 시간	0.5 min
수분제거부 탈착온도	35 ℃
탈착온도(시간)	240 ℃(4 min)

표 4. 나프탈렌의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
나프탈렌	128	128	129
클로로벤젠-d_5	117	117	82

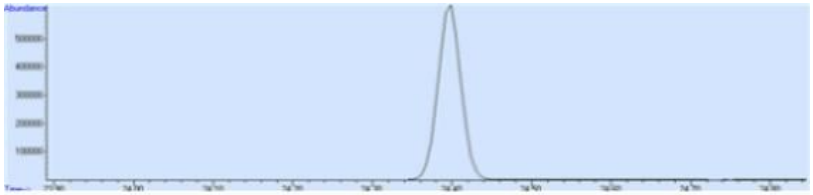


그림 1. 나프탈렌의 크로마토그램

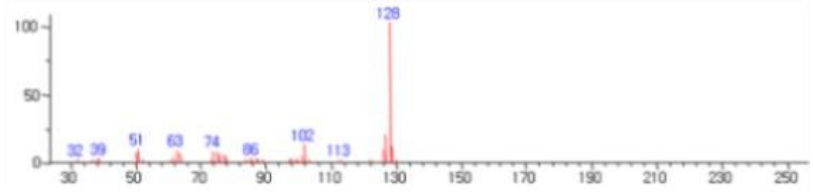


그림 2. 나프탈렌의 질량스펙트럼

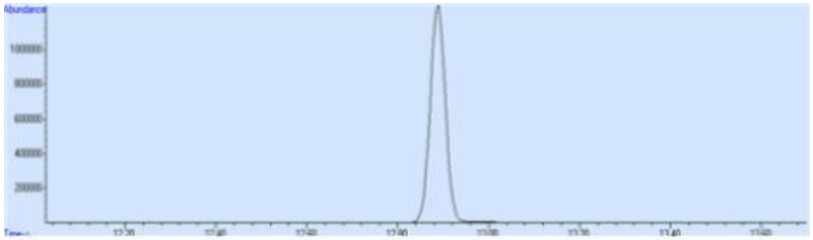


그림 3. 내부표준물질 클로로벤젠-d_5의 크로마토그램

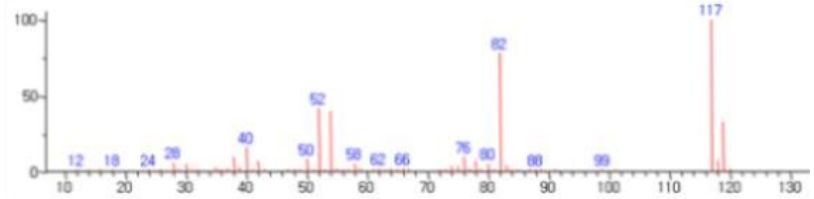


그림 4. 내부표준물질 클로로벤젠-d_5의 질량스펙트럼

수질오염공정시험기준 ES 04608.1

에피클로로하이드린-용매추출/기체크로마토그래피-질량분석법

(Epichlorohydrin-Liquid Extraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 에피클로로하이드린를 측정하는 방법으로 시료를 중성에서 다이클로로메탄으로 추출하여 농축한 후, 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용 할 수 있으며 정량한계는 0.003 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질이 아닌 플라스틱 재질의 사용을 피해야 한다.

1.3.2 시료병을 포함한 모든 유리기구는 세정제, 수돗물, 정제수 그리고 아세톤과 메탄올의 비율 1 : 1로 차례로 닦아준 후 마지막으로 고순도 메탄올로 마무리를 하여, 300 ℃에서 1일 ~ 2일 동안 가열한 후 오븐을 끈 상태에서 식혀 보관하고, 시료를 측정할 때는 다시 다이클로로메탄으로 세척하여 사용한다.

1.3.3 고순도 (HPLC용)의 시약이나 용매를 사용하면 방해물질을 최소화할 수 있다.

1.3.4 시료나 시약을 보관, 운반, 주입할 때 격막 (septum)이나 기체크로마토그래프의 라이너로 인한 오염 영향이 없는지 확인이 필요하다.

1.3.5 시료에서 추출되어 나오는 방해물질이 있을 수 있는데 이는 시료마다 다르다. 만약 방해가 심하면 추가적으로 플로리실 컬럼과 같은 고체상 정제과정이 필요하다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.25 mm, 필름두께 0.25 μm, 길이 30 m의 DB-5의 모세관 컬럼이나 동등한 분리능을 가진 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 헬륨으로 (또는 질소) 유량은 0.5 mL/min ~ 5 mL/min, 시료주입구 온도는 230 ℃, 컬럼온도는 40 ℃ ~ 240 ℃로 사용한다.

3.1.3 미량주사기는 1 μL ~ 25 μL 부피의 기체크로마토그래프용을 사용한다.

3.1.4 주입구의 격막은 얇은 디스크 형태의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 격막을 사용하거나 폴리테트라플루오로에틸렌을 얇게 입힌 실리콘 고무 격막을 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화 에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온 질량수 (m/z)는 표 3을 참고한다.

3.3 원심분리기

원심분리기는 2,500 rpm(1,720 g) 이상 가능한 것을 사용한다.

3.4 플로리실 컬럼

플로리실은 입경 150 μm ~ 250 μm, 400 ℃에 16시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방치하여 냉각한 것 10 g을 비커에 넣고 크로마토그래프용 헥산 20 mL ~ 30 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한다. 또는 시판용 플로리실 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올(methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아세톤

아세톤(acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 다이클로로메탄

다이클로로메탄(dichloromethane, CH_2Cl_2, 분자량 : 84.93)은 기체크로마토그래프용 시약등급 이상을 사용하며 바탕시험할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 염화나트륨

염화나트륨(sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험할 때 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 500 ℃ ~ 700 ℃로 8시간 정도 가열한 후 사용한다.

4.1.5 무수황산나트륨

무수황산나트륨(sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 바탕시험할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 500 ℃ ~ 700 ℃로 8시간 정도 가열한 후 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액 (1,000 mg/L)

4.2.1.1 에피클로로하이드린(epichlorhydrin, C_3H_5ClO, 분자량 : 92.52)는 고순도(99 % 이상)의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 또한 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 100 mL 부피플라스크를 저울에 놓고 0.0000 g으로 한 다음 에피클로로하이드린을 약 100 mg을 넣고 무게를 잰다. 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 정확한 원액의 농도를 계산하여 라벨에 써넣는다.

4.2.1.3 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 제조 후 6개월 이내에 사용한다. 사용 전에 증발 또는

변질여부를 확인한다.

4.2.2 표준용액 (5.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 0.125 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -18 ℃에 보존하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

4.2.3 내부표준원액

고순도의 플루오로벤젠(Fluorobenzene, 분자량 : 96.10)을 사용하여 아래와 같이 제조한다. 또는 소급성이 있는 시판 용액을 사용한다..

4.2.3.1 플루오로벤젠 내부표준원액 (1,000 mg/L)

플루오로벤젠 0.100 g을 취하여 다이클로로메탄에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다.

4.2.4 내부표준용액 (10 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 0.250 mL를 넣고 아세톤 또는 적절한 용매로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -18 ℃에 보존하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 근처의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료를 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 방법검출한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

수질오염공정시험 기준 ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 측정값은 검정곡선 작성 시의 값과 30 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 수질오염공정시험기준 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4

개 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 % ~ 125 % 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 시료 500 mL를 취하여 1 L 분액깔때기에 넣는다.

7.1.2 시료의 pH를 확인 후 산성일 때 10 N NaOH를 넣어 시료의 pH를 중성 또는 염기성으로 맞춘 후 다이클로로메탄 50 mL를 넣고 5분간 흔들어 추출 후 정체시켜 물층과 다이클로로메탄층이 분리되도록 기다린다.

7.1.3 두 층이 분리되면 아래 다이클로로메탄층을 여과지를 사용하여 깔데기에 걸러 시험관에 모은다 (이때 전처리한 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한다).

7.1.4 두 층이 잘 분리되지 않으면 에멀전 층을 포함하여 다이클로로메탄층을 취한 다음 원심 분리하여 다이클로로메탄층을 분리하고 무수황산나트륨을 2 g을 가하여 수분을 제거하며 시험관에 모은다.

7.1.5 추출액을 0.5 mL ~ 1 mL까지 증발농축기를 이용하여 농축하며, 필요시 농축을 더 할 수 있다.

7.1.6 기기 분석 전 내부표준용액을 기기 감도에 맞추어 일정량 넣어 준 후 기기분석을 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리에서 추출, 농축한 시험액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.2.2 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 분석성분 및 내부표준물질의 머무름 시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크 면적을 구한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 표준용액 (5.0 mg/L)을 0.5 mL, 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL를 단계적으로 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 기체크로마토그래프용 다이클로로메탄을 넣어 표선을 채운 다음 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피크의 높이 또는 면적과의 관계식을 작성한다. 내부표준법을 사용할 때는 내부표준용액 (10 mg/L)을 2 mL를 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣는다. 이와 같이 제조하였을 때, 검정곡선용 표준용액의 농도는 0.25 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2.5 mg/L, 5 mg/L 이며, 내부표준용액의 농도는 2 mg/L이다.

7.4.2 검정곡선법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.4.3 내부표준법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (Cx)를 가로축 (x 축)에, 각

표준용액에 해당하는 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 검정곡선법

각 분석물질별 피크의 면적 (A_x)을 구한 다음 검정곡선식의 y(i)값에 대입하여 x(i) 값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$농도\ (mg/L) = \frac{A_x - b}{a} \qquad (식\ 1)$$

여기서, A_x : 분석물질의 면적
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

8.2 내부표준법

피크면적 비 A_x/A_i)를 검정곡선식의 y자리에 대입하여 x값을 계산하면 분석물질의 농도 mg/L)를 구할 수 있다.

$$농도\ (mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad (식\ 2)$$

여기서, A_x/A_i : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 US EPA, Method 625, “Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater” - “Base/Neutrals and Acids”(1984).

9.2 US EPA, Method 8270D, "Semi-volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)" (2007).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 에피클로로하이드린의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 예

항목	조 건				
컬럼	cross-linked 6 % cyanopropyphenol / 94 % dimethyl polysiloxene, 60 m 길이 × 0.32 mm 안지름 × 0.18 μm 필름 두께				
운반기체(유속)	헬륨(1.5 mL/min)				
분할비	비분할(Splitless)				
주입구 온도	220 ℃				
검출기 온도	220 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	35.0	2.0	20.0	230	3

표 3. 에피클로로하이드린의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
에피클로로하이드린	92.52	57	27
플로오로벤젠	96.10	96	70

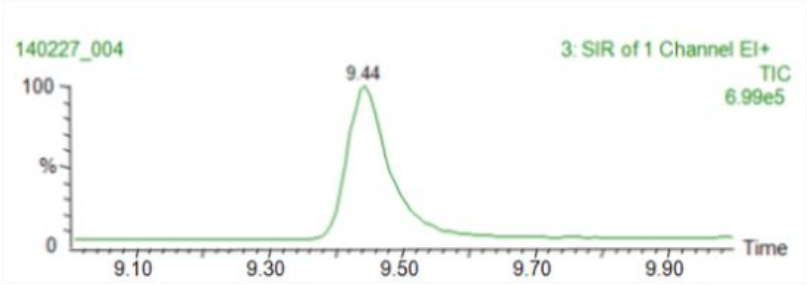


그림 1. 에피클로로하이드린의 크로마토그램

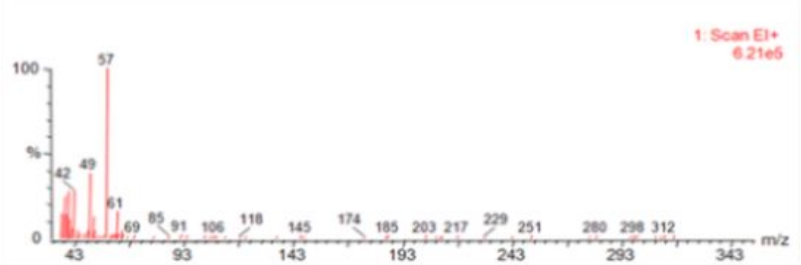


그림 2. 에피클로로하이드린의 질량스펙트럼

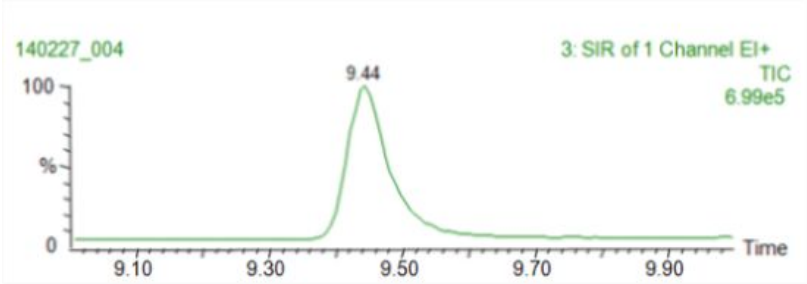


그림 3. 플루오로벤젠의 크로마토그램

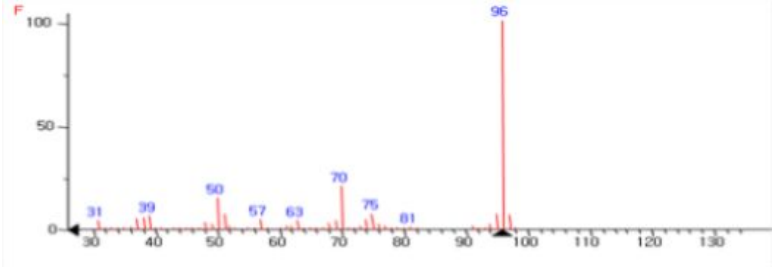


그림 4. 플루오로벤젠의 질량스펙트럼

아크릴아미드

2015

(Acrylamide)

1.0 목적

이 시험기준은 물 속에 존재하는 아크릴아미드에 대한 분석방법으로 간섭물질, 전처리과정, 기기분석 및 내부정도관리 등에 대해 자세히 기술하였다.

2.0 적용 가능한 시험

물 속에 미량으로 존재하는 아크릴아미드를 분석하기 위해서는 일반적으로 전처리 장치를 이용하는 등 적절한 방법으로 전처리를 하여야 하고 그 후에 기체크로마토그래프 또는 액체크로마토그래프를 이용하여 기기분석을 실시한다.

3.0 아크릴아미드 분석에서 일반적인 주의사항

아크릴아미드의 미량분석에서는 유리기구, 정제수 및 분석기기의 오염을 방지하는 것이 중요하다.

아크릴아미드-기체크로마토그래피-질량분석법

2015

(Acrylamide/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 아크릴아미드의 이중결합을 브롬화 반응을 통해 브롬으로 치환하여 생성된 2,3-dibromopropionamide를 에틸아세테이트로 황산나트륨 염석효과를 사용하여 추출 및 농축한 후, 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 아크릴아미드의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 정량한계는 0.005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

유도체화 반응물질인 브롬화칼륨 (KBr, potassium bromide)속의 불순물은 플로리실 컬럼 (florisil column)을 통과시켜 제거한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm, 필름두께 0.25 μm ~ 3.0 μm, 길이 20 m ~ 100 m의 cross-linked 6 % cyanopropylphenol / 94 % dimethyl polysiloxene과 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨으로서 유량은 0.5 mL/min ~ 5 mL/min, 시료주입구 온도는 220 ℃, 컬럼 온도는 60 ℃ ~ 220 ℃로 사용한다.

3.1.3 미량주사기는 1 μL ~ 25 μL 부피의 기체크로마토그래피용을 사용한다.

3.1.4 주입구의 격막은 얇은 디스크 형태의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 격막을 사용하거나 폴리테트라플루오로에틸렌을 얇게 입힌 실리콘 고무 격막을 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격법 (EI, electron impact)을 사용하며 이온화 에너지는 35 eV ~ 70 eV을 사용한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온 질량수는 표 3을 참고한다.

3.3 농축장치

구데르나데니쉬농축기 또는 회전증발농축기를 사용하거나 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수나 당일 정제된 유기물질이 없는 3차 증류수를 사용한다. 바탕시험시 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 에틸아세테이트

에틸아세테이트 (ethyl acetate, $C_2H_5CO_2C_2H_5$, 분자량 : 74.12)은 바탕시험시 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 아세톤

아세톤 (acetone, CH_3COCH_3, 분자량 : 58.08)은 바탕시험시 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.4 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험시 분석물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.5 다이에틸에테르

다이에틸에테르 (diethyl ether, $C_2H_5OC_2H_5$)는 과산화물(peroxide)이 없는 등급을 사용한다.

4.1.6 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate anhydrous, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04)은 바탕시험시 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용하거나 오븐에서 500 ℃ ~ 700 ℃로 8시간 정도 가열한 후 방냉하여 사용한다.

4.1.7 1 M 티오황산나트륨

티오황산나트륨 (sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3$, 분자량 : 158.11) 158.11 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.8 포화 브롬수

유기물질이 제거된 정제수를 99.0 % 이상의 순도를 가진 브롬 (bromide)시약과 섞은 후, 4 ℃ 빛이 없는 곳에서 1시간 동안 수용액을 분리한 후에 사용한다.

4.1.9 브롬화칼륨

브롬화칼륨 (potassium bromide, KBr, 분자량 : 119.02)은 99.0 % 이상의 순도인 것을 사용한다.

4.1.10 브롬화수소산

브롬화수소산 (hydrobromic acid, HBr, 분자량 : 80.91)은 48 % 수용액을 사용한다.

4.1.11 벤젠

벤젠 (benzene, C_6H_6, 분자량 : 78.11)은 바탕시험시 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.12 다이메틸프탈레이트

다이메틸프탈레이트 (dimethyl phthalate, $C_6H_4(COOCH_3)_2$, 분자량 : 194.18)는 99.0 % 이상의 순도인 것을 사용한다.

4.1.13 플로리실

플로리실은 입경 150 μm ~ 250 μm로, 130 ℃에서 최소 3시간 건조 시킨 후 데시케이터에서 방냉하여 냉각한 것을 5 g을 비커에 넣고 벤젠 10 mL를 넣어 유리막대로 저으면서 기포를 제거한다. 또는 시판용 플로리실 카트리지 제품을 사용할 수 있다.

4.2 표준용액

4.2.1 아크릴아미드 표준원액 (1,000 mg/L)

4.2.1.1 아크릴아미드 (acrylamide, C_3H_5NO , 분자량 : 71.08)는 고순도 (99 %이상)의 시약을 사용하여 아래와 같이 제조하여 사용할 수 있다. 또한 증명서가 첨부된 시판의 표준용액을 구입하여 사용할 수 있다.

4.2.1.2 100 mL 부피플라스크를 저울에 놓고 영점을 맞춘 다음, 아크릴아미드를 약 0.1 g을 넣고 무게를 잰다. 메탄올로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 조심히 흔들어서 혼합한다. 정확한 원액의 농도를 계산하여 라벨에 써넣는다.

4.2.1.3 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -10 ℃에 보존하고, 제조 후 6개월 이내에 사용한다. 사용 전에 증발 또는 변질여부를 확인한다.

4.2.2 아크릴아미드 표준용액 (50.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 1.25 mL를 넣고 메탄올로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 조심히 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -10 ℃에 보존한다.

4.2.3 내부표준원액 (1,000 mg/L)

내부표준물질로 권장하는 물질은 다이메틸프탈레이트 (dimethyl phthalate)이다. 다이메틸프탈레이트 0.1 g을 취하여 다이에틸에테르에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관한다.

4.2.4 내부표준용액 (100.0 mg/L)

25 mL 부피플라스크에 표준원액 2.5 mL를 넣고 다이에틸에테르로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 용액을 갈색 유리병에 옮기고 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개로 밀봉하여 -10 ℃에 보존한다. 시료 추출물과 검정표준 용액내의 다이메틸프탈레이트의 농도는 4 mg/L 이어야 한다.

5.0 시료채취 및 관리

염산 (1 + 1), 인산 (1 + 10) 또는 황산 (1 + 5) 적당량을 가하여 약 pH 2로 조절하고 4 ℃ 냉암소에서 보관한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 7개의 시료를 준비하고 각 시료를 7.0 항의 실험절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선

을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF, response factor)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 선택한 표준용액의 측정값은 검정곡선 작성 시 해당값과 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, As : 측정할 분석물질의 면적
Ais : 내부표준물질의 면적
Cis : 내부표준물질의 농도
Cs : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고, 7.0 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 인증시료를 정확히 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\,\% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\,\% \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, CM : 인증표준물질을 분석한 농도
CC : 인증 농도
CAM : 첨가시료를 분석한 농도
CS : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
CA : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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, 컬럼 교체 시와 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 브롬화 유도체화

7.1.1.1 시료 500 mL를 취하여 1 L 플라스크에 넣는다.

7.1.1.2 시료에 브롬화칼륨 (potassium bromide) 7.5 g을 저어 주면서 녹인다.

7.1.1.3 이 용액의 pH를 브롬화수소산으로 pH 1 ~ 3 사이로 조절한다.

7.1.1.4 플라스크를 알루미늄 호일로 감싸 차광하고 포화 브롬수 2.5 mL를 저어주면서 첨가한 후 암소에서 최소 1시간 동안 4 ℃에 냉장 보관한다.

7.1.1.5 이 용액을 최소 1시간동안 반응시킨 후 1 M 티오황산나트륨 (sodium thiosulfate)용액을 무색이 될 때까지 한 방울씩 첨가하여 시료 내의 과량의 브롬을 제거한다.

7.1.1.6 무수황산나트륨 15 g을 넣고, 자석식 교반기를 이용해서 격렬하게 섞어준다.

7.1.2 추출

7.1.2.1 브롬화 반응이 끝난 반응액을 1 L 분별깔때기로 옮기고, 용기에 남은 잔류물은 유기물질이 제거된 정제수로 3번 씻은 후 분별깔때기에 옮겨 합한다.

7.1.2.2 수용액을 옮긴 분액깔때기에 에틸아세테이트 10 mL를 주입하고 교반한다. 교반액의 층분리가 일어나도록 정치한 후, 상부의 유기층을 삼각플라스크에 분리하여 놓고 이 방법을 1회 반복하여 총 2회 추출한다. 분리된 에틸아세테이트와 분별깔때기의 여액을 소량의 에틸아세테이트로 씻어내어 합한 뒤 무수황산나트륨 1 g을 통과시켜 수분을 제거한다.

7.1.2.3 무수황산나트륨에 통과시켜 수분이 제거된 추출액을 회전증발농축기 또는 구데르나데니쉬농축기로 약 5 mL 이상 농축 후 전액 분취하여 질소 농축으로 1 mL 가 되도록 농축하고 분석용 바이알에 옮긴 후 내부표준물질을 넣어 기기분석을 실시한다.

7.1.3 정제

7.1.3.1 간섭현상이 확인된 경우에, 필요에 따라 아래의 방법으로 정제한다.

7.1.3.2 농축한 용액을 벤젠 15 mL와 혼합하여 3 mL가 될 때까지 재농축한다.

7.1.3.3 플로리실컬럼은 안지름 10 mm, 길이 300 mm의 유리관 하부에 콕을 부

착된 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 준비한 벤젠에 넣은 플로리실 5 g을 충진한다. 충진한 플로리실이 안정화되면 그 위에 무수황산나트륨을 1 cm 두께로 넣어준다. 소량의 벤젠으로 관의 내벽을 씻고 콕을 열어 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유하시킨다.

7.1.3.4 벤젠을 이용한 농축액을 플로리실컬럼의 상부에 조용히 옮기고 벤젠 50 mL를 이용하여 3 mL/min의 속도로 플로리실컬럼을 통과시킨다. 그 다음 다이에틸에테르/벤젠(1:4) 50 mL 를 5 mL/min 속도로 용출시켜 전부를 버리고 아세톤/벤젠(2:1) 25 mL를 2 mL/min 속도로 용출시켜 용출액을 받는다. 이 용출액을 1 mL로 농축시킨 후 과량의 에틸아세테이트를 넣어 용매를 치환한 후 다시 1 mL로 농축한다. 이 농축액에 내부표준물질을 첨가하여 측정에 사용한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리에서 추출, 농축한 시험액 일정량을 미량주사기를 사용하여 기체크로마토그래프에 주입하여 분석한다.

7.2.2 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)을 측정하고 피크면적 비 (Ax/Ai)를 구한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 정제수 500 mL를 취하여 1 L 플라스크에 넣은 후 아크릴아미드 표준용액 (50.0 mg/L) 10 μL, 20 μL, 40 μL, 50 μL, 100 μL를 단계적으로 취하여 정제수에 첨가한다. 7.1 ~ 7.2의 분석절차에 따라 브롬화 유도체화한 후에 추출한 각각의 표준용액을 5 μL씩 주입하고, 기기의 반응을 기록한다. 이때 표준용액의 농도는 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 2.0 mg/L, 2.5 mg/L, 5.0 mg/L이고, 시료전체 용량을 고려한 농도는 1.0 μg/L, 2.0 μg/L, 4.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10.0 μg/L 이다.

7.3.2 표준용액의 농도 (Cx)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

분석물질과 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구할 경우 검정곡선식의 y(i) 값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$농도(mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \qquad (식\ 3)$$

여기서, Ax/Ai : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 US EPA, Method 8032A, "Acrylamide in Aqueous Matrices Using Gas Chromatography", (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 25 % 이내
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 아크릴아미드의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 (예)

항목	조 건				
컬럼	cross-linked 6 % cyanopropylphenol / 94 % dimethyl polysiloxene, 60 m 길이 × 0.25 mm 안지름 × 1.4 μm 필름두께				
운반기체(유속)	헬륨(1.2 mL/min)				
분할비	50 : 1				
주입구 온도	220 ℃				
검출기 온도	230 ℃				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	최종온도 (℃)	최종시간 (min.)
	60.0	3.0	20.0	220	15

표 3. 유도체화된 아크릴아미드 및 내부표준물질의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온(m/z)	제2선택이온(m/z)
2,3-dibromopropionamide (아크릴아미드 유도체화 물질)	230.89	44	150, 152
Dimethyl phthalate	194.18	163	77, 164

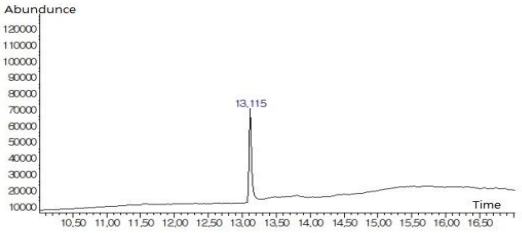


그림 1. 2,3-dibromopropionamide의 크로마토그램 (예)

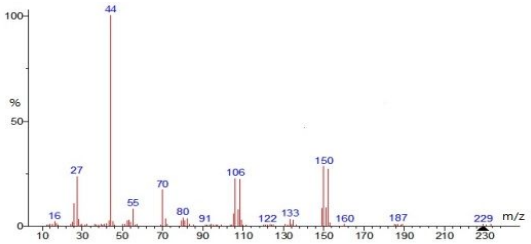


그림 2. 2,3-dibromopropionamide의 질량스펙트럼 (예)

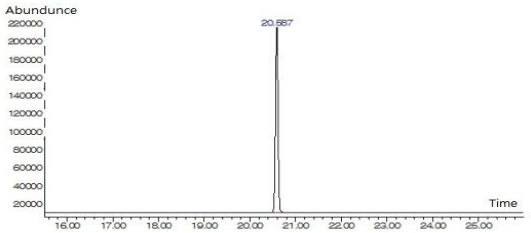


그림 3. 내부표준물질 Dimethyl phthalate의 크로마토그램 (예)

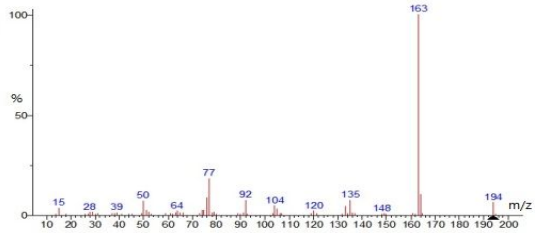


그림 4. 내부표준물질 Dimethyl phthalate의 질량스펙트럼 (예)

수질오염공정시험기준 ES 04609.2

아크릴아미드-액체크로마토그래피-텐덤질량분석법

2015

(Acrylamide-Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 물 속에 존재하는 아크릴아미드를 0.2 ㎛ 공극의 여지를 사용하여 여과한 후 여액을 직접 액체크로마토그래프-텐덤질량분석기에 주입하여 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준 폐수 또는 아크릴아미드의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 정량한계는 0.006 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

시료 중에 존재하는 입자상 물질은 컬럼의 공극을 막히게 하여 분리효율을 저하시키거나 컬럼수명에 영향을 끼치므로, 분석 전에 시료 중의 입자상물질은 0.2 ㎛의 여지를 사용하여 여과하여 사용한다.

2.0 용어정의

2.1 동위원소 치환 내부표준물질

동위원소 치환 내부표준물질은 분석물질에 동위원소로 치환한 물질로 물리적 및 화학적 성질이 유사하여 정량분석에서 내부표준물질로 사용하면 좋다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 고성능 액체크로마토그래프 (high performance liquid chromatograph)

3.1.1 분석용 컬럼은 비극성 흡착제가 코팅된 역상 컬럼 (ODS계통)을 사용하고, 길이 2 cm ~ 30 cm, 내경 4.6 mm, 충전제 크기 10 μm인 것을 선택한다. 컬럼을 보호하기 위해 가드필터 (일반적으로 0.3 μm인 것을 사용함)를 사용하거나 precolumn (1 - 3 cm의 분석용 컬럼과 같은 재질)을 사용한다.

3.1.2 이동상은 기기 제조사와 분석 조건에 따라 적절히 제조한다.

3.2 텐덤질량분석기 (tandem mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전기분무 이온화 (ESI, electrospray ionization)을 사용한다.

3.2.3 검출방법은 다중반응검출법 (MRM, multiple reaction monitoring)을 사용하고 이온 질량수 (m/z)는 표 3을 참고한다.

3.3 초자류

3.3.1 여과용 주사기

10 mL 용량의 PE재질로 된 것 또는 동등 이상의 것으로 한다.

3.3.2 실린지 필터

주사기에 연결하여 사용하는 필터로서, 공극 0.2 ㎛ PVDF 재질로 된 것 또는 동등 이상의 것으로 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수나 당일 정제된 유기물질이 없는 3차 증류수를 사용한다. 바탕시험시 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 아세트산

아세트산 (acetic acid, CH_3COOH, 분자량 : 60.05)은 바탕시험시 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험시 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 아크릴아미드 표준원액 (1,000 mg/L)

시판되는 고순도의 아크릴아미드 (acrylamide, C_3H_5NO , 분자량 : 71.08) 0.100 g을 취하여 증류수에 녹여 100 mL 로 한다. 이 용액은 바이알에 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 제조된 용액을 사용한다.

4.2.2 아크릴아미드 표준용액 (1.0 mg/L)

10 mL 부피플라스크에 표준원액 100 μL를 넣고 증류수로 표선까지 채운다. 마개를 하고 플라스크를 조심히 흔들어서 혼합한다. 이 표준용액의 농도는 10 mg/L이다. 10 mL 부피플라스크에 표준용액 (10.0 mg/L) 1.0 mL를 넣고 증류수로 표선까지 채운 후 위와 동일하게 혼합한다. 용액을 바이알에 옮기고 밀봉하여 냉장 보관하고, 3개월 간격으로 농도를 확인한다.

4.2.3 내부표준원액 (1,000 mg/L)

내부표준물질은 아크릴아미드-$^{13}C_3$ (acrylamide-$^{13}C_3$, 분자량 : 74.08, 순도 99 %) 0.01 g을 취하여 정제수에 녹여 10 mL로 한다. 이 용액은 냉장 보관하고, 6개월 이내에 사용한다. ^{13}C의 함량이 시약 (제조사)에 따라 다를 수 있다.

4.2.4 내부표준용액 (10.0 mg/L)

내부표준원액 1.0 mL를 정확히 취하여 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액 1.0 mL는 아크릴아미드 내부표준물질 10 μg을 함유한다. 용액을 바이알에 옮기고 밀봉하여 냉장 보관한다.

4.2.5 내부표준용액 (1.0 mg/L)

4.2.4. 내부표준용액 1.0 mL를 정확히 취하여 정제수에 녹여 10 mL로 한다. 이 용액 1.0 mL는 아크릴아미드 내부표준물질 1.0 μg을 함유한다. 용액을 바이알에 옮기고 밀봉하여 냉장 보관한다.

5.0 시료채취 및 관리

수질오염공정시험기준 ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 7개의 시료를 준비하고 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF, response factor)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 선택한 표준용액의 측정값은 검정곡선 작성 시 해당값과 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, As : 측정할 분석물질의 면적
Ais : 내부표준물질의 면적
Cis : 내부표준물질의 농도
Cs : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 농도의 1배 ~ 5배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고, 7.0 항의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값 (CM)과 인증값 (CC)과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 인증시료를 정확히 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도 (CAM)와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도 (CS)와의 차이에 대한 첨가농도 (CA)의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

$$\text{정확도} = \frac{C_M}{C_C} \times 100\,\% = \frac{C_{AM} - C_S}{C_A} \times 100\,\% \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, CM : 인증표준물질을 분석한 농도
CC : 인증 농도
CAM : 첨가시료를 분석한 농도
CS : 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도
CA : 첨가농도

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 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, 컬럼 교체 시와 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 주사기 또는 자동 주입장치로 시료 950 μL를 정확히 취해 바이알에 옮긴 후, 내부표준용액 (1.0 mg/L) 50 μL를 시료에 첨가한다.

7.1.2 7.1.1의 시료를 일부분 취해 0.2 μm syringe filter로 여과 시킨 후 HPLC용 바이알에 옮겨 액체크로마토그래프-질량분석기에 20 μL 주입한다.

7.1.3 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)을 측정하고 피크면적 비 (Ax/Ai)를 구한다.

7.1.4 시료의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 희석하여 다시 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 10 mL 부피플라스크에 표준용액 (1.0 mg/L)을 10 μL, 50 μL, 100 μL, 250 μL, 500 μL, 1000 μL 를 각각 취한 다음 내부표준용액 (1.0 mg/L) 500 μL 를 각 플라스크에 함께 넣은 다음 정제수를 넣어 부피플라스크의 표선을 채운다. 일정량을 미량주사기를 사용하여 액체크로마토그래프-텐덤질량분석기에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피크의 높이 또는 면적과의 관계식을 작성한다. 이 때 주입한 표준용액의 농도는 1.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10 μg/L, 25 μg/L, 50 μg/L, 100 μg/L 이며 내부표준용액의 농도는 50 μg/L 이다.

7.3.2 표준용액의 농도 (Cx)를 가로축 (x 축)에, 각 표준용액에 해당하는 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

분석물질과 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구할 경우 검정곡선식의 y(i) 값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (mg/L)를 구할 수 있다.

$$농도(mg/L) = \frac{\frac{A_x}{A_i} - b}{a} \quad (식\ 3)$$

여기서, Ax/Ai : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 US EPA, Method 8316, “Acrylamide, Acrylonitrile, and Acrolein by HPLC”, (1996).

9.2 Patrick D. DeArmond & Amanda L. DiGoregorio, Characterization of Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for the Determination of Acrylamide in Complex Environmental Samples. Analytical and Bioanalytical Chemistry, May; 405(12): 4159-4166 (2013).

9.3 식품의약품안전청, 고시 제 2009-171호, “식품등 중 기준규격미설정 물질의 시험방법”, (2009).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.006 mg/L
검정곡선	결정계수(R2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 아크릴아미드의 액체크로마토그래프 기기분석 조건 (예)

항목	조 건
컬럼	비극성 흡착제가 코팅된 역상 칼럼 (2.1 x 100 mm, 0.17 ㎛)
이동상(유속)	0.1% 아세트산, 0.5% 메탄올을 포함한 수용액 (0.2 mL/분)
컬럼 온도	35 ℃
시료 주입량	20 ㎕

표 3. 아크릴아미드 및 내부표준물질의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	이온화 방식	MRM mode (MS/MS mode)		Cone Voltage (V)	Collision energy (V)
			Precursor ion (= parent ion) (m/z)	Production ion (= daughter ion) (m/z)		
아크릴아미드	71.08	ESI (Positive)	72	55	20	11
아크릴아미드-$^{13}C_3$	74.08	ESI (Positive)	75	58	20	11

[주 1] 기기 조건에 따라 분석조건은 바뀔 수 있다.

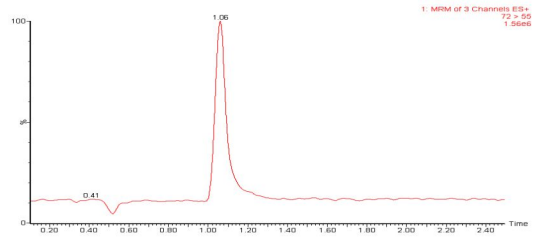


그림 1. 아크릴아미드의 크로마토그램 (예)

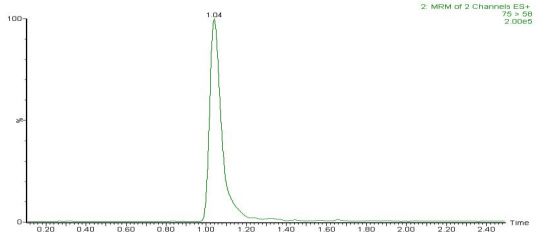


그림 2. 내부표준물질 아크릴아미드-13C3 크로마토그램 (예)

스타이렌

2015

(Styrene)

1.0 목적

이 시험기준은 물 속에 존재하는 스타이렌에 대한 분석방법으로 간섭물질, 전처리 과정, 기기분석 및 내부정도관리 등에 대해 자세히 기술하였다.

2.0 적용 가능한 시험

물 속에 미량으로 존재하는 스타이렌을 분석하기 위해서는 일반적으로 전처리 장치를 이용하는 등 적절한 방법으로 전처리를 하여야 하고 그 후에 기체크로마토그래프를 이용하여 기기분석을 실시한다.

3.0 스타이렌 분석에서 일반적인 주의사항

스타이렌의 미량분석에서는 유리기구, 정제수 및 분석기기의 오염을 방지하는 것이 중요하다.

수질오염공정시험기준 ES 04610.1

스타이렌-헤드스페이스/기체크로마토그래피-질량분석법

2015

(Styrene-Headspace/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물 속에 존재하는 스타이렌을 측정하기 위한 것으로 헤드스페이스 바이알에 시료를 넣어 밀폐된 상태에서 약 60 ℃ ~ 80 ℃로 가열한 다음 상부 기체 일정량을 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입하여 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 스타이렌의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 각 화합물의 정량한계는 0.006 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으며 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 분석성분이 존재할 수 있으므로 방법바탕시료를 사용하여 오염여부를 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.32 mm, 필름두께 1.8 μm, 길이 60 m의 cross-linked 6 % cyanopropyphenol / 94 % dimethyl polysiloxene와 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨으로서 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료주입부 온도는 200 ℃, 컬럼온도는 표준물질이 최적조건으로 분리되도록 승온 (40 ℃ ~ 210 ℃) 조작한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하고 이온화에너지는 70 eV으로 고정한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온질량수 (m/z)는 표 4를 참고한다.

3.2.4 기체크로마토그래프와 연결관의 온도는 220 ℃로 한다.

3.3 헤드스페이스 장치 (headspace system)

3.3.1 바이알

10 mL ~ 100 mL의 유리제로서 가열하여도 밀폐성이 높은 것을 사용한다. 사용 전에 메탄올로 세정하고 충분히 건조한 후 사용한다.

3.3.2 격막

격막 (septum)은 한쪽 면이 두께 0.05 mm 이상의 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)의 재질로 코팅된 실리콘 또는 동등 이상 규격인 것을 사용한다.

3.3.3 알루미늄 뚜껑

스크류 (screw)타입과 크림프 (crimp)타입이 있으며 헤드스페이스 장치 (headspace system) 사양에 맞게 사용한다.

3.3.4 시료 보온부

온도를 약 ((60 ~ 80) 0.5) ℃ 범위 내에서 30분 ~ 1시간 정도 일정하게 보온 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3.5 시료주입용 장치

시료주입량을 조절할 수 있어야 하고 기밀성 (gas-tight)이 있으며, 주사기 바늘은 시료와 반응성을 최소화하기 위해 백금-이리듐 (Pt-Ir) 재질 또는 이와 동등한 재질을 사용한다. 플런지 (plunge) 끝이 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질로 된 것을 사용한다.

3.3.5.1 압력조절방식

연결부는 비활성화된 모세관 컬럼을 사용하며 150 ℃ ~ 250 ℃로 유지 가능해야 한다.

3.3.5.2 시료주입용 루프 (sampling loop)

기체크로마토그래프-질량분석기에 접속할 수 있는 것으로 스테인레스강 또는 이와 동등 이상의 재질인 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험시 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험시 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성 기체로 1시간 탈기하여 휘발성 유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험시 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 스타이렌 표준원액 (1,000 mg/L)

시판되는 고순도의 스타이렌 (styrene, C_8H_8, 분자량 : 104.15) 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 제조된 용액을 사용한다.

4.2.2 스타이렌 표준용액

표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 0.1 mg/L, 1.0 mg/L, 5.0 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L의 표준용액을 제조한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.2.3 내부표준원액 (1,000 mg/L)

고순도의 플루오로벤젠 (fluorobenzene, C_6H_5F, 분자량 : 96.10) 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 제조된 용액을 사용한다.

4.2.4 내부표준용액 (10.0 mg/L)

내부표준원액 100 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 10.0 mL로 한다. 이 용액 1 mL는 플루오로벤젠 10 μg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

6.2.1 ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF, response factor)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 선택한 표준용액의 측정값은 검정곡선 작성 시 해당값과 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, As : 측정할 분석물질의 면적
Ais : 내부표준물질의 면적
Cis : 내부표준물질의 농도
Cs : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 10배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이

내 이어야 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 시료 10 mL를 정확히 취한 후 20 mL의 헤드스페이스용 바이알에 옮기고, 염화나트륨 3 g과 내부표준용액 (10.0 mg/L) 10 μL를 각각 정확히 첨가한다.

7.2.2 바이알을 흔들어 섞은 후, 헤드스페이스 시료거치대로 옮기고 약 60 ℃ ~ 80 ℃의 온도에서 10분간 가열, 교반한다.

7.2.3 평형상태에 도달한 헤드스페이스용 바이알의 내부에 압력을 가해 상부 기체를 일정량 취하여 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.4 크로마토그램과 질량스펙트럼으로부터 분석성분의 피크면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)을 측정하고 피크면적 비 (Ax/Ai)를 구한다.

7.2.5 시료의 피크면적 비가 검정곡선의 범위를 벗어날 경우에는 시료를 희석하여 다시 측정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 헤드스페이스용 바이알에 정제수 10 mL를 정확히 취한 후 0.1 mg/L, 1.0 mg/L, 5.0 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L 스타이렌 표준용액 100 μL를 각각 정확히 취하여 넣는다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도를 시료 중의 농도로 계산하면 1.0 μg/L, 10 μg/L, 50 μg/L, 250 μg/L, 500 μg/L에 해당되며 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액도 7.2항의 분석방법에 따라 준비하여 사용한다.

7.3.2 검정곡선법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 표준용액에 해당하는 피크 면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.3 내부표준법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (Cx)를 가로축 (x 축)에, 표준용액에 해당하는 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

분석물질과 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구할 경우 검정곡선식의 y(i) 값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (Cs, mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, Ax/Ai : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 US EPA, Method 5021A, "Volatile Organic Compounds in Various Sample

Matrices using Equilibrium Headspace Analysis", (2003).

9.2 US EPA, Method 8260C, "Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry(GC/MS)", (2006).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.006 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 스타이렌의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 (예)

항목	조 건				
컬럼	cross-linked 6 % cyanopropyphenol / 94 % dimethyl polysiloxene, 60 m 길이 × 0.32 mm 안지름 × 1.8 μm 필름두께				
운반기체 (유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
주입구 온도	200 ℃				
연결관의 온도	220 ℃				
분할비	비분할 (Splitless)				
오븐 온도	초기온도 (℃)	초기시간 (min.)	승온속도 (℃/min.)	온도 (℃)	시간 (min.)
	40.0	2.0	10.0	210	5.0

표 3. 스타이렌의 헤드스페이스 장치 실험조건 (예)

항목	조건
Needle temperature	120 ℃
Pressurization time	2 min
Transfer line temperature	180 ℃
Pressure of helium	20 psi
Thermostatic temperature	60 ℃ ~ 80 ℃
Thermostatic time	10 min
Injection time	0.03 min

표 4. 스타이렌 및 내부표준물질의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
스타이렌	104.15	104	78
플루오로벤젠	96.10	96	70

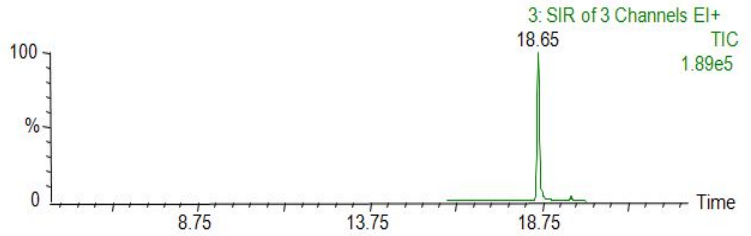


그림 1. 스타이렌의 크로마토그램 (예)

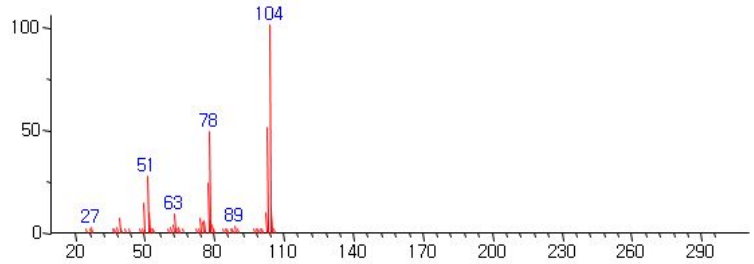


그림 2. 스타이렌의 질량스펙트럼 (예)

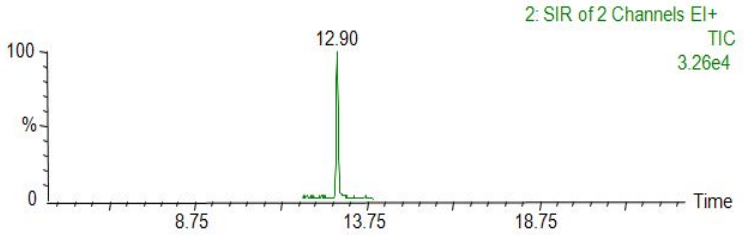


그림 3. 내부표준물질 플루오로벤젠의 크로마토그램 (예)

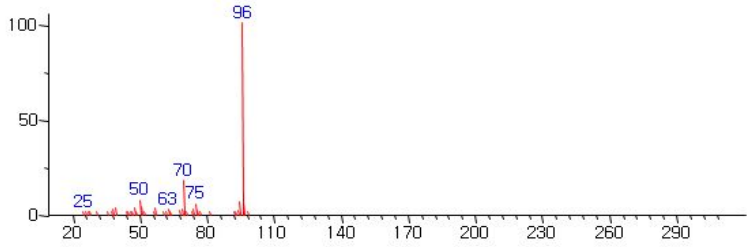


그림 4. 내부표준물질 플루오로벤젠의 질량스펙트럼 (예)

스타이렌-퍼지·트랩/기체크로마토그래피-질량분석법

2015

(Styrene-Purge-Trap/Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물 속에 존재하는 스타이렌을 측정하기 위한 것으로 시료 중 스타이렌을 불활성기체로 퍼지시켜 기상으로 추출한 다음 트랩관으로 흡착·농축하고, 가열·탈착시켜 모세관 컬럼을 사용한 기체크로마토그래프-질량분석기로 분석한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 폐수 또는 스타이렌의 농도가 비교적 높은 지표수, 지하수 등에 적용하며, 정량한계는 0.006 mg/L이다.

1.3 간섭물질

실험실 공기 중에 기화된 용매로 인해 오염이 발생할 수 있으며 용매, 시약, 유리기구류 및 실험도구에 분석성분이 존재할 수 있으므로 방법바탕시료를 사용하여 오염여부를 점검하여야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 기체크로마토그래프 (gas chromatograph)

3.1.1 컬럼은 안지름 0.32 mm, 필름두께 1.8 μm, 길이 60 m의 cross-linked 6 % cyanopropyphenol / 94 % dimethyl polysiloxene의 동등한 분리성능을 가진 모세관 컬럼 (capillary column)으로 대상 분석 물질의 분리가 양호한 것을 택하여 시험한다.

3.1.2 운반기체는 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨으로서 유량은 0.5 mL/min ~ 2 mL/min, 시료도입부 온도는 150 ℃ ~ 250 ℃, 컬럼온도는 35 ℃ ~ 240 ℃, 검출기온도는 250 ℃ ~ 280 ℃를 사용한다.

3.2 질량분석기 (mass spectrometer)

3.2.1 질량분석기는 사중극자형 (quadrupole) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것을 사용한다.

3.2.2 이온화방식은 전자충격 (EI, electron impact)을 사용하고 이온화에너지는 70 eV으로 고정한다.

3.2.3 검출방법은 선택이온검출법 (SIM, selected ion monitoring)을 사용하고, 이온질량수 (m/z)는 표 4를 참고한다.

3.2.4 기체크로마토그래프와 연결관의 온도는 220 ℃로 한다.

3.3 퍼지·트랩 장치 (purge and trap system)

3.3.1 퍼지부는 5 mL ~ 25 mL의 시료를 주입할 수 있는 스파저 (sparger) 및 시료를 일정 온도로 가열할 수 있는 가열장치 (선택사항)로 구성되어 있다.

3.3.2 트랩관은 길이 5 cm ~ 30 cm 이상, 안지름 2 mm 이상의 스테인리스강관에 휘발성 유기화합물을 흡착·농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 구성되어 있다.

3.3.3 탈착부는 트랩관에 농축된 휘발성 유기화합물을 가열·탈착할 수 있는 가열장치를 포함하고 있다.

3.3.4 냉각 응측부는 연결되어 있는 안지름 0.20 mm ~ 0.53 mm의 모세관 컬럼을 -50 ℃ ~ -150 ℃ 정도로 냉각 가능하고, 또한 200 ℃로 가열 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 이루어져 있으며. 경우에 따라 냉각 응축 과정은 생략해도 좋다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 메탄올

메탄올 (methanol, CH_3OH, 분자량 : 32.04)은 바탕시험시 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.2 염화나트륨

염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.44)은 바탕시험시 표준물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.1.3 정제수

시약급 정제수를 사용하거나 정제수를 15분간 끓인 후 90 ℃를 유지하면서 불활성 기체로 1시간 탈기하여 휘발성 유기물질을 제거하고 입구가 작은 유리병에 넣은 다음 마개를 한다. 바탕시험시 표준물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 스타이렌 표준원액 (1,000 mg/L)

시판되는 고순도의 스타이렌 (styrene, C_8H_8, 분자량 : 104.15) 0.100 g을 취하여 메

탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 제조된 용액을 사용한다.

4.2.2 스타이렌 표준용액

표준원액을 단계적으로 메탄올로 희석하여 0.5 mg/L, 5.0 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 125 mg/L, 250 mg/L의 표준용액을 제조한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

4.2.3 내부표준원액 (1,000 mg/L)

고순도의 플루오로벤젠 (fluorobenzene, C_6H_5F, 분자량 : 96.10) 0.100 g을 취하여 메탄올에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장 보관하고, 4주일 이내에 사용한다. 또는 소급성이 있는 제조된 용액을 사용한다.

4.2.4 내부표준용액 (10.0 mg/L)

내부표준원액 100 μL를 정확히 취하여 메탄올에 녹여 10 mL로 한다. 이 용액 1.0 mL는 플루오로벤젠 10 μg을 함유한다. 이 용액은 사용할 때에 만든다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 바탕시료의 측정

6.2.1 ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.2.2 고농도의 시료 분석 후 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검하는 것이 바람직하다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF, response factor)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 방법검출한계의 5배 ~ 50배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액을 측정한다. 선택한 표준용액의 측정값은 검정곡선 작성 시 해당값과 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선의 재작성이 요구된다.

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, As : 측정할 분석물질의 면적
Ais : 내부표준물질의 면적
Cis : 내부표준물질의 농도
Cs : 측정할 분석물질의 농도

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계의 10배의 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이내 이어야 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

"내용 없음"

7.2 분석방법

7.2.1 검정곡선법

7.2.1.1 기밀주사기 또는 자동주입기로 시료 5 mL ~ 25 mL (장치에 따라 부피를 달리할 수 있다)를 정확히 취하여 바이알 또는 스파저 내에 주입한다.

7.2.1.2 일정 온도에서 일정 시간 동안 휘발성 유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.1.3 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 구한다.

7.2.2 내부표준법

7.2.2.1 주사기 및 바이알에 시료 5 mL ~ 25 mL를 정확히 취한 후, 내부표준용액 (10.0 mg/L)을 일정량 첨가한다.

7.2.2.2 일정 온도에서 일정 시간동안 휘발성 유기화합물을 퍼지시켜 트랩에서 포집한 다음, 가열 탈착시켜 기체크로마토그래프-질량분석기에 주입한다.

7.2.2.3 기체크로마토그래프-질량분석기로부터 얻은 크로마토그램에서 각 분석성분 및 내부표준물질의 머무름시간에 해당하는 위치의 피크들로부터 피크면적을 측정하여 휘발성 유기화합물의 피크면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)과의 비 (Ax/Ai)를 구한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 50 ml 부피플라스크에 0.5 mg/L, 5.0 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 125 mg/L, 250 mg/L 스타이렌 표준용액 100 μL를 각각 정확히 취하여 넣은 뒤 정제수로 50 mL를 정확히 맞춘다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 시료 중의 농도로 계산하면 1.0 μg/L, 10 μg/L, 50 μg/L, 100 μg/L, 250 μg/L, 500 μg/L에 해당된다. 검정곡선의 감응계수가 유지되는 범위 내에서 보다 고농도의 표준용액을 사용할 수 있다. 검정곡선용 표준용액도 7.2항의 분석방법에 따라 준비하여 사용한다.

7.3.2 검정곡선법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 표준용액에 해당하는 피크 면적을 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3.3 내부표준법을 사용할 때에는 표준용액의 농도 (Cx)를 가로축 (x 축)에, 표준용액에 해당하는 피크 면적 (Ax)과 내부표준물질의 피크면적 (Ai)의 비 (Ax/Ai)를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

분석물질과 내부표준물질에 대한 면적 비 (Ax/Ai)를 구할 경우 검정곡선식의 y(i) 값에 대입하여 x(i)값을 계산하면 분석물질의 농도 (Cs, mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s = \frac{\frac{A_X}{A_i} - b}{a} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, Ax/Ai : 분석물질과 내부표준물질의 피크 면적 비
a : 검정곡선의 기울기
b : 검정곡선의 절편 값

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 6200B, “Purge and Trap Capillary-Column Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method”, 21th edition, (2005).

9.2 먹는물공정시험기준 ES 05601.1a, “휘발성 유기화합물-퍼지・트랩/기체크로마토그래피-질량분석법”, 환경부, (2010).

9.3 US EPA, Method 8260C, "Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)", (2006).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.006 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
정밀도	상대편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 스타이렌의 기체크로마토그래프 기기분석 조건 (예)

항목	조 건				
컬럼	cross-linked 6 % cyanopropyphenol / 94 % dimethyl polysiloxene, 60 m 길이 × 0.32 mm 안지름 × 1.8 μm 필름두께				
운반기체 (유속)	헬륨 (1.0 mL/min)				
주입구 온도	220 ℃				
연결관의 온도	220 ℃				
분할비	비분할 (Splitless)				
	초기온도	초기시간	승온속도	온도	시간
오븐 온도	(℃)	(min.)	(℃/min.)	(℃)	(min.)
	40.0	0	10.0	240	0

표 3. 스타이렌의 퍼지·트랩 장치 실험조건 (예)

항목	조건
수분제거부 준비온도	60 ℃
퍼지 시간	7 min
건조퍼지 시간	0.5 min
수분제거부 탈착온도	35 ℃
탈착온도(시간)	190 ℃ (1 min)

표 4. 스타이렌 및 내부표준물질의 질량스펙트럼 이온

물질명	분자량	제1선택이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
스타이렌	104.15	104	78
플루오로벤젠	96.10	96	70

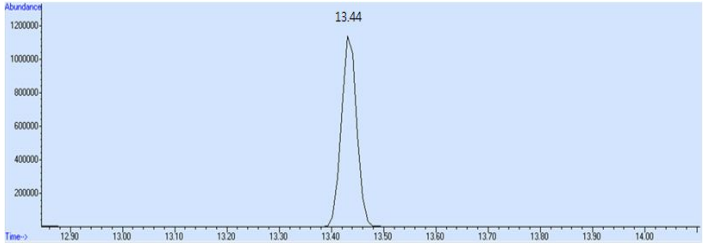


그림 1. 스타이렌의 크로마토그램 (예)

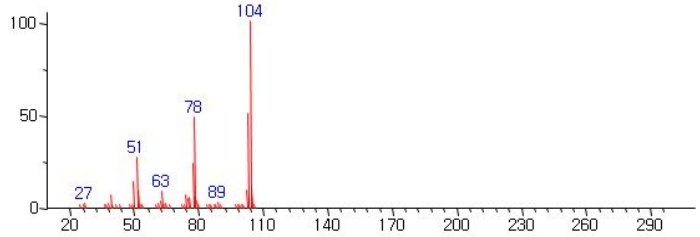


그림 2. 스타이렌의 질량스펙트럼 (예)

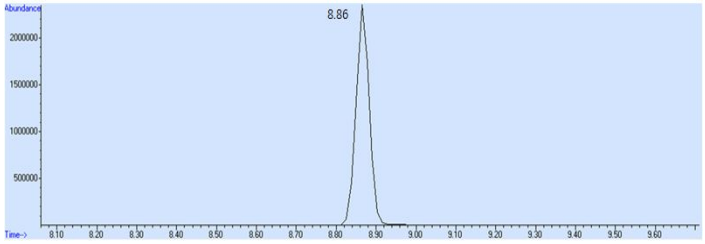


그림 3. 내부표준물질 플루오로벤젠의 크로마토그램 (예)

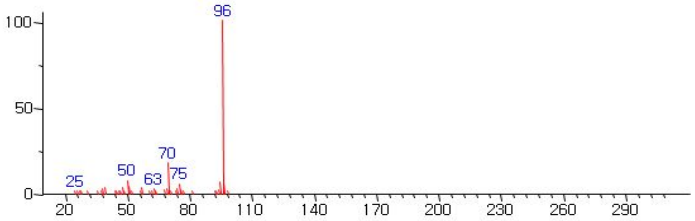


그림 4. 내부표준물질 플루오로벤젠의 질량스펙트럼 (예)

수질오염공정시험기준 ES 04701.1c

총대장균군-막여과법

2014

(Total Coliform-Membrane Filtration Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총대장균군을 측정하기 위하여 페트리접시에 배지를 올려놓은 다음 배양 후 금속성 광택을 띠는 적색이나 진한적색 계통의 집락을 계수하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

"내용 없음"

2.0 용어정의

2.1 총대장균군

그람음성·무아포성의 간균으로서 락토스를 분해하여 가스 또는 산을 발생하는 모든 호기성 또는 통성 혐기성균을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 막여과장치

여과막을 끼워서 여과할 수 있게 하는 장치로 무균조작 가능한 것을 사용하며, 멸균하여 사용하여야 한다.

3.2 배양기

배양온도를 (35 ± 0.5) ℃로 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3 여과막 및 멸균흡수패드

셀룰로오즈 나이트레이트 (cellulose nitrate)나 셀룰로오즈 에스테르 (cellulose ester) 재질로 공경 0.45 μm, 직경 47 mm 크기의 미생물 분석용 여과막을 사용하며, 흡수패드는 두꺼운 여지의 직경 47 mm 크기의 멸균된 것을 사용한다.

3.4 페트리접시

지름 약 5.5 cm, 높이 약 1.2 cm의 유리제품이나 1회용 플라스틱 제품으로 멸균된 것을 사용한다.

3.5 피펫

부피 5 mL ~ 25 mL의 눈금피펫이나 자동피펫(플라스틱 피펫팁 포함)으로서 멸균된 것을 사용한다.

3.6 핀셋

끝이 뭉툭하고 넓으며 여과막을 집어 올릴 때 여과막을 손상시키지 않는 형태의 것으로 화염멸균 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 배지

4.1.1 막여과법 고체배지는 에탄올(95 %) 20 mL를 포함한 정제수 1 L에 배지를 표 1의 막여과법 고체배지 조성대로 넣고 pH(7.2 ± 0.2)를 확인한 다음 완전히 녹을 때까지 저어주면서 끓인다. 이 때 고압증기멸균하지 않는다. 끓인 후 45 ℃ ~ 50 ℃까지 식힌 다음 5 mL ~ 7 mL를 페트리접시에 넣어 굳힌다.

4.1.2 조제된 배지는 2 ℃ ~ 10 ℃의 냉암소에서 2주간 보관할 수 있다.

표 1. 막여과법 고체배지 (m-Endo agar LES) 조성

성 분	조성
효모 추출물 (yeast extract)	1.2 g
트립토스 (tryptose)	7.5 g
카지톤 (casiton) 또는 트립프티케이스 (trypticase) 또는 트립톤 (tryptone)	3.7 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	9.4 g
치오펩톤 (thiopeptone) 또는 치오톤 (thiotone) 또는 펩톤 P (Peptone P)	3.7 g
데속시콜린산나트륨 (sodium desoxycholate)	0.1 g
염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.50)	3.7 g
인산일수소칼륨 (dipotassium phosphate, K_2HPO_4, 분자량 : 174.18)	3.3 g
인산이수소칼륨 (monopotassium phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09)	1.0 g
라우릴황산나트륨 (sodium lauryl sulfate)	0.05 g
아황산나트륨 (sodium sulfite, Na_2SO_3, 분자량 : 126.10)	1.6 g
염기성푹신 (basic fuchsin)	0.8 g
한천 (agar, $(C_{12}H_{18}O_9)_n$)	10 ~ 15.0 g

4.1.3 막여과법 액체배지의 경우에는, 고체배지와 마찬가지로 에탄올(95 %) 20 mL를 포함한 정제수 1 L에 배지를 표 2의 막여과법 액체배지 조성대로 넣고 pH (7.2 ± 0.2)를 확인한 다음 완전히 녹을 때까지 저어주면서 끓인다. 이때 고압증기멸균하지 않는다. 끓인 후 45 ℃ ~ 50 ℃까지 식힌 다음 사용한다.

표 2. 막여과법 액체배지 (m-Endo) 조성

성 분	조성
효모 추출물 (yeast extract)	1.5 g
트립토스 (tryptose) 또는 폴리펩톤 (polypeptone)	10.0 g
카지톤 (casiton) 또는 트립티케이스 (trypticase)	5.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	12.5 g
치오펩톤 (thiopeptone) 또는 치오톤 (thiotone)	5.0 g
데속시콜린산나트륨 (sodium desoxycholate)	0.1 g
염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.50)	5.0 g
인산일수소칼륨 (dipotassium phosphate, K_2HPO_4, 분자량 : 174.18)	4.375 g
인산이수소칼륨 (monopotassium phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09)	1.375 g
라우릴황산나트륨 (sodium lauryl sulfate)	0.05 g
아황산나트륨 (sodium sulfite, Na_2SO_3, 분자량 : 126.10)	2.1 g
염기성푹신 (basic fuchsin)	1.05 g

4.2 희석액

4.2.1 인산완충희석액

인산이수소칼륨 (monopotassium phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09) 34 g을 500 mL의 정제수에 녹인 후 수산화나트륨용액(0.5 M)으로 실온에서 pH를 (7.2 ± 0.2)를 확인한 다음 후 정제수를 넣어 1 L가 되도록 만들어 이를 보존용 원액으로 한다. 이 보존용 원액 1.25 mL와 염화마그네슘·6수화물 (magnesium chloride, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 분자량 : 203.30) 81.1 g을 정제수 1 L에 녹여 만든 염화마그네슘용액 5.0 mL를 넣은 다음 정제수로 1 L가 되도록 하여 인산완충희석액을 만든 후 121 ℃에서 15분간 고압증기멸균하여 사용한다.

4.2.2 펩톤희석액

정제수에 10 % 펩톤 (peptone) 용액을 넣어 펩톤의 최종 농도가 0.1 %가 되도록 희석하고, 실온에서 pH가 (6.8 ± 0.2)를 확인한 다음 121 ℃에서 15분간 고압증기멸균하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 대조군 시험

6.1.1 이 시험기준을 처음 실시할 경우나 배지, 시약 등이 바뀔 때마다 양성대조군과 음성대조군 시험을 동시에 실시하여야 하며, 양성대조군 시험결과는 양성, 음성대조군 시험결과는 음성으로 나왔을 경우에만 유효한 결과 값으로 판정한다.

6.1.2 양성대조군은 *E.coli* 표준균주를 사용하고, 음성대조군은 멸균 희석수를 사용하도록 한다.

7.0 분석절차

7.1 멸균된 핀셋으로 여과막을 눈금이 위로 가게 하여 여과장치의 지지대 위에 올려놓은 후, 막여과장치의 깔때기를 조심스럽게 부착시킨다.

7.2 페트리접시에 20개 ~ 80개의 세균 집락을 형성하도록 시료(표 3참조)를 여과관 상부에 주입하면서 흡입여과하고 멸균수 20 mL ~ 30 mL로 씻어준다.
[주 1] 여과하여야 할 예상 시료량이 10 mL보다 적을 경우에는 멸균된 희석액으로 희석하여 여과하여야 한다.
[주 2] 총대장균군수를 예측할 수 없을 경우에는 여과량을 달리하여 여러개의 시료를 분석하고, 한 여과 표면위의 모든 형태의 집락수가 200개 이상의 집락이 형성되지 않도록 하여야 한다.

7.3 막여과법 고체배지를 사용할 경우에는 여과한 여과막을 눈금이 위로 가게 하여 페트리접시의 배지위에 올려놓은 다음 페트리접시를 거꾸로 놓고 (35 ± 0.5) ℃에서 22시간 ~ 24시간 배양하며, 막여과법 액체배지를 사용할 경우에는 1.8 mL ~ 2.0 mL의 액체배지가 들어있는 페트리접시의 흡수패드 위에 여과한 여과막을 기포가 생기지 않도록 올려놓은 다음 (35 ± 0.5) ℃에서 22시간 ~ 24시간 동안 배양한다.

7.4 배양 후 금속성 광택을 띠는 적색이나 진한적색 계통의 집락을 계수하며, 집락수가 20개 ~ 80개의 범위에 드는 것을 선정하여 다음의 식에 의해 계산한다.

$$\text{총대장균군수/100 mL} = \frac{C}{V} \times 100 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C = 생성된 집락수

V = 여과한 시료량 (mL)

7.5 배지표면에 총대장균군 이외의 다른 세균이 너무 많이 자랐을 경우에는 총대장균군수와 함께 이와 같은 내용을 비고에 기록하고 다시 같은 지점의 시료를 채취하여 검사한다.
[주 3] 재검사시에는 시료의 여과량을 줄이고 여과막의 수를 늘려 다른 세균에 의한 간섭현상을 줄인다.

7.6 정확성을 기하기 위하여 실험할 때마다 1개 이상의 음성대조군 시험을 상기 방법과 동일한 조건하에서 같이 실시하여야 하며, 이 때 음성대조군 여과막에서는 전형적인 총대장균군의 집락이 없어야 한다.

8.0 결과보고

8.1 '총대장균군수/100 mL'로 표기하며, 반올림하여 유효숫자 2자리로 표기한다. 결과값의 유효숫자가 2자리 미만이 될 경우에는 1자리로 표기한다. 다만, 결과값이 소수점을 포함하는 경우에는 반올림하여 정수로 표기한다.

8.2 집락들이 서로 융합되어 있을 경우에는 'CG (confluent growth)'로, 집락수가 200개 이상으로 계수가 불가능한 경우에는 'TNTC (too numerous to count)'로 표기하고 시료를 희석하거나 적게 취하여 다시 실험한다.

8.3 수질이 양호한 경우 검출되는 총대장균군수가 일반적으로 낮으므로 모든 집

락을 다 계수하여 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 9132, “Total coliform: Membrane filter technique”, (1986)

9.2 Standard Method 9222, “Membrane filter technique for members of the coliform group”, 21st edition, (2005)

9.3 HPA National standard method, W2, “Enumeration of coliform bacteria and *Escherichia coli* by membrane filtration”, HPA, (2007)

9.4 일본 상수시험방법 8.2.3, “총대장균군 MF 엔도배지법”, (2001)

9.5 먹는물공정시험기준 ES 05705.2, “총대장균군-막여과법”, 환경부, (2010)

9.6 KS I ISO 9308-1, “수질-대장균체, 내열성 대장균체 및 *E.coli*로 추정되는 균체의 검출 및 계산-제1부 : 막여과법”, 한국표준협회, (2005)

10.0 부록

표 3. 시료 종류별 예상 시료량

시료의 종류	여과해야할 예상 시료량 (mL)							
	100	50	10	1	0.1	0.01	0.001	0.0001
호소, 저수지수	○	○	○					
상수원수			○	○	○			
위락용수			○	○	○			
하천수				○	○	○	○	
염소소독한 하수				○	○	○		
하수 원수					○	○	○	○

총대장균군-시험관법

2014

(Total Coliform-Multiple Tube Fermentation Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총대장균군을 측정하는 방법으로 다람시험관을 이용하는 추정시험과 백금이를 이용하는 확정시험 방법으로 나뉘며 추정시험이 양성일 경우 확정시험을 시행한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

“내용 없음”

2.0 용어정의

2.1 총대장균군

그람음성·무아포성의 간균으로서 락토스를 분해하여 가스 또는 산을 발생하는 모든 호기성 또는 통성 혐기성균을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 다람시험관

안지름 6 mm, 높이 30 mm 정도의 시험관으로 고압증기 멸균을 할 수 있어야 하며 가스포집을 위해 거꾸로 집어넣는다.

3.2 배양기

배양온도를 (35 ± 0.5) ℃로 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3 백금이

고리의 안지름이 약 3 mm인 백금이를 사용한다.

3.4 시험관

안지름 16 mm, 높이 150 mm 정도의 시험관으로 마개를 할 수 있고, 고압증기멸균을 할 수 있어야 한다.

3.5 피펫

부피 1 mL ~ 25 mL의 눈금피펫이나 자동피펫(플라스틱 피펫팁 포함)으로서 멸균된 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 추정시험용 배지

정제수 1 L에 배지를 표 1 또는 표 2의 조성대로 넣고 가열하여 녹인 후, pH가 (6.9 ± 0.2)를 확인한 다음 다람시험관이 들어있는 시험관에 10 mL씩 나누어 넣고 121 ℃에서 15분간 고압증기멸균한다.

[주 1] 시료를 10 mL로 하는 경우는 배지의 농도를 2배로 하여 사용하여야 한다.
[주 2] 멸균 후 다람시험관에 기포가 있을 경우 배지를 사용할 수 없다.

표 1. 시험관법 추정시험용 배지 (lactose broth) 조성

성 분	조 성
소고기추출물 (beef extract)	3.0 g
펩톤 (peptone)	5.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	5.0 g

표 2. 시험관법 추정시험용 배지 (lauryl tryptose broth) 조성

성 분	조 성
황산라우린산나트륨 (sodium lauryl sulfate, $C_{12}H_{25}NaO_4S$, 분자량 : 288.00)	0.1 g
트립토스 (tryptose)	20.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	5.0 g
인산일수소칼륨 (dipotassium phosphate, K_2HPO_4, 분자량 : 174.18)	2.75 g
인산이수소칼륨 (monopotassium phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09)	2.75 g
염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.50)	5.0 g

4.2 확정시험용 배지

정제수 1 L에 배지를 표 3의 조성대로 넣고 가열하여 녹인 후, pH (7.2 ± 0.2)가 되도록 조정한 다음 다람시험관이 들어있는 시험관에 10 mL씩 나누어 넣고 121 ℃에서 15분간 고압증기멸균한다.
[주 3] 멸균 후 다람시험관에 기포가 있을 경우 배지를 사용할 수 없다.

표 3. 시험관법 확정시험용 배지 (BGLB) 조성

성 분	조 성
소담즙 (oxgall)	20.0 g
펩톤 (peptone)	10.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	10.0 g
브릴리안트그린 (brilliantgreen, $C_{27}H_{34}N_2O_4S$, 분자량 : 484.00)	0.0133 g

4.3 희석액

ES 04701.1c 총대장균군-막여과법의 4.2 희석액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 추정시험

7.1.1 시료를 10, 1, 0.1, 0.01, 0.001…… mL씩 되게 10배 희석법에 따라 희석하여 사용하며, 시료의 오염정도에 따라 희석배수를 다르게 할 수 있다. 각 희석단계마다 5개의 시험관을 사용하며, 시료의 희석은 시료의 최대량을 이식한 5개의 시험관에서 전부 또는 대다수가 양성이고, 최소량을 이식한 5개의 시험관에서 전부 또는 대다수가 음성이 되도록 희석하여야 한다.

7.1.2 희석된 시료를 다람시험관이 들어있는 추정시험용 배지(락토스 배지 또는 라우릴트립토스 배지)에 접종하여 (35 ± 0.5) ℃에서 (48 ± 3)시간까지 배양한다. 이 때, 가스가 발생하지 않는 시료는 총대장균군 음성으로 판정하고 가스발생이 있을 때에는 추정시험 양성으로 판정하며 추정시험 양성 시험관은 확정시험을 수행한다.

7.2 확정시험

백금이를 사용하여 추정시험 양성 시험관으로부터 확정시험용 배지(BGLB 배지)가든 시험관에 무균적으로 이식하여 (35 ± 0.5) ℃에서, (48 ± 3)시간동안 배양한다. 이 때, 가스가 발생한 시료는 총대장균군 양성으로 판정하고, 가스가 발생하지 않는 시료는 총대장균군 음성으로 판정하며, 확정시험까지의 양성 시험관수를 최적확수표에서 찾아 총대장균군수를 결정한다. 최적확수표는 시료량이 10 mL, 1 mL, 0.1 mL의 희석단계에 대한 최적확수가 최적확수/100 mL로 표시되어 있어, 그 이상 희석을 한 시료는 희석배수를 곱하여야 한다.

8.0 결과보고

총대장균군 시험관법 시험결과는 확률적인 수치인 최적확수로 나타내지만, 결과는 '총대장균군수/100 mL'로 표기하며, 반올림하여 유효숫자 2자리로 표기한다. 결과값의 유효숫자가 2자리 미만이 될 경우에는 1자리로 표기한다. 다만, 결과값이 소수점을 포함하는 경우에는 반올림하여 정수로 표기한다. 또한 양성 시험관수가 0-0-0 일 경우에는 '<2'로 표기하거나 '불검출'로 표기할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 EPA Method 9131, "Total coliform: Multiple tube fermentation technique", (1986)

9.2 Standard Method 9221, "Multiple-tube fermentation technique for members of the coliform group", 21st edition, (2005)

9.3 HPA National Standard Method, D5, "Enumeration of coliforms and presumptive *Escherichia coli* by the most probable number(MPN) technique", HPA, (2005)

9.4 일본 상수시험방법 8.2.1.2, "총대장균군-유당부이온 브리리안토그린 유당담즙 부이온 배지법", (2001)

9.5 먹는물공정시험기준 ES 05703.1, "총대장균군-시험관법", 환경부, (2010)

9.6 KS I ISO 7251, "미생물학-추정 대장균 수의 계산을 위한 일반 지침-최확수법", 한국표준협회, (2002)

9.7 KS I ISO 9308-2, "수질-대장균체, 내열성 대장균체 및 *E. Coli*로 추정되는 균체의 검출 및 계산-제2부 : 다중 튜브(최적확수)법", 한국표준협회, (2010)

10.0 부록

표 4. 총대장균군 시험관법 최적확수표

양 성	MPN/	95% 신뢰구간		양 성	MPN/	95% 신뢰구간	
시험관수	100 mL	하 한	상 한	시험관수	100mL	하 한	상 한
0-0-0	<1.8	-	6.8	4-0-3	25	9.8	70
0-0-1	1.8	0.090	6.8	4-1-0	17	6.0	40
0-1-0	1.8	0.090	6.9	4-1-1	21	6.8	42
0-1-1	3.6	0.70	10	4-1-2	26	9.8	70
0-2-0	3.7	0.70	10	4-1-3	31	10	70
0-2-1	5.5	1.8	15	4-2-0	22	6.8	50
0-3-0	5.6	1.8	15	4-2-1	26	9.8	70
1-0-0	2.0	0.10	10	4-2-2	32	10	70
1-0-1	4.0	0.70	10	4-2-3	38	14	100
1-0-2	6.0	1.8	15	4-3-0	27	9.9	70
1-1-0	4.0	0.71	12	4-3-1	33	10	70
1-1-1	6.1	1.8	15	4-3-2	39	14	100
1-1-2	8.1	3.4	22	4-4-0	34	14	100
1-2-0	6.1	1.8	15	4-4-1	40	14	100
1-2-1	8.2	3.4	22	4-4-2	47	15	120
1-3-0	8.3	3.4	22	4-5-0	41	14	100
1-3-1	10	3.5	22	4-5-1	48	15	120
1-4-0	10	3.5	22	5-0-0	23	6.8	70
2-0-0	4.5	0.79	15	5-0-1	31	10	70
2-0-1	6.8	1.8	15	5-0-2	43	14	100
2-0-2	9.1	3.4	22	5-0-3	58	22	150
2-1-0	6.8	1.8	17	5-1-0	33	10	100
2-1-1	9.2	3.4	22	5-1-1	46	14	120
2-1-2	12	4.1	26	5-1-2	63	22	150
2-2-0	9.3	3.4	22	5-1-3	84	34	220
2-2-1	12	4.1	26	5-2-0	49	15	150
2-2-2	14	5.9	36	5-2-1	70	22	170
2-3-0	12	4.1	26	5-2-2	94	34	230
2-3-1	14	5.9	36	5-2-3	120	36	250
2-4-0	15	5.9	36	5-2-4	150	58	400
3-0-0	7.8	2.1	22	5-3-0	79	22	220
3-0-1	11	3.5	23	5-3-1	110	34	250
3-0-2	13	5.6	35	5-3-2	140	52	400
3-1-0	11	3.5	26	5-3-3	170	70	400
3-1-1	14	5.6	36	5-3-4	210	70	400
3-1-2	17	6	36	5-4-0	130	36	400
3-2-0	14	5.7	36	5-4-1	170	58	400
3-2-1	17	6.8	40	5-4-2	220	70	440
3-2-2	20	6.8	40	5-4-3	280	100	710
3-3-0	17	6.8	40	5-4-4	350	100	710
3-3-1	21	6.8	40	5-4-5	430	150	1100
3-3-2	24	9.8	70	5-5-0	240	70	710
3-4-0	21	6.8	40	5-5-1	350	100	1100
3-4-1	24	0.8	70	5-5-2	540	150	1700
3-5-0	25	9.8	70	5-5-3	920	220	2600
4-0-0	13	4.1	35	5-5-4	1600	400	4600
4-0-1	17	5.9	36	5-5-5	>1600	700	-
4-0-2	21	6.8	40				

총대장균군-평판집락법

2014

(Total Coliform-Pour Plate Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 배출수 또는 방류수에 존재하는 총대장균군을 측정하는 방법으로 페트리접시의 배지표면에 평판집락법 배지를 굳힌 후 배양한 다음 진한 적색의 전형적인 집락을 계수하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

“내용 없음”

2.0 용어정의

2.1 총대장균군

그람음성·무아포성의 간균으로서 락토스를 분해하여 가스 또는 산을 발생하는 모든 호기성 또는 통성 혐기성균을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 배양기

배양온도를 (35 ± 0.5) ℃로 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.2 페트리접시

지름 약 9 cm, 높이 약 1.5 cm의 유리제품이나 1회용 플라스틱제품으로 멸균된 것을 사용한다.

3.3 피펫

부피 1 mL ~ 10 mL의 눈금피펫이나 자동피펫(플라스틱 피펫팁 포함)으로서 멸균된 것을 사용한다.

3.4 항온 수조

수온을 45 ℃ 내외로 유지할 수 있는 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 배지

표 1. 평판집락법 배지(desoxycholate agar) 조성

성 분	조 성
펩톤 (peptone)	10.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	10.0 g
데속시콜레이트 나트륨 (sodium desoxycholate)	1.0 g
염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.50)	5.0 g
인산일수소칼륨 (dipotassium phosphate, K_2HPO_4, 분자량 : 174.18)	2.0 g
구연산제이철암모늄 (ferric ammonium citrate, $C_6H_8O_7.Fe.NH_3$, 분자량 : 264.85)	1.0 g
구연산나트륨 (trisodium citrate, $Na_3C_6H_5O_7$, 분자량 : 258.07)	1.0 g
뉴트럴레드 (Neutral red)	0.03 g
한천 (agar, $(C_{12}H_{18}O_9)_n$)	15.0 g

정제수 1 L에 배지를 표 1의 조성대로 넣고 pH(7.3 ± 0.2)로 맞춘 다음, 완전히 끓여서 녹인 후, 45 ℃ ~ 50 ℃까지 식혀 사용한다.
[주 1] 고압증기멸균하지 않는다.

4.2 희석액

ES 04701.1c 총대장균군-막여과법의 4.2 희석액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 대조군 시험

6.1.1 이 시험기준을 처음 실시할 경우나 배지, 시약 등이 바뀔 때마다 양성대조군과 음성대조군 시험을 동시에 실시하여야 하며, 양성대조군 시험결과는 양성, 음성대조군 시험결과는 음성으로 나왔을 경우에만 유효한 결과 값으로 판정한다.

6.1.2 양성대조군은 *E.coli* 표준균주를 사용하고, 음성대조군은 멸균 희석수를 사용하도록 한다.

7.0 분석절차

7.1 페트리접시에 평판집락법 배지를 약 15 mL 넣은 후 항온수조를 이용하여 45 ℃ 내외로 유지시킨다.
[주 2] 3시간을 경과시키지 않는 것이 좋다.

7.2 평판집락수가 30개 ~ 300개가 되도록 시료를 희석 후, 1 mL씩을 시료 당 2매의 페트리접시에 넣는다.
[주 3] 시료의 희석부터 배지를 페트리접시에 넣을 때까지 조작시간은 20분을 초과

하지 말아야 한다.

7.3 굳기 전에 좌우로 10회전 이상 흔들어 시료와 배지를 완전히 섞은 후 실온에서 굳힌다.

7.4 굳힌 페트리접시의 배지표면에 다시 45 ℃로 유지된 평판집락법 배지를 3 mL ~ 5 mL 넣어 표면을 얇게 덮고 실온에서 정치하여 굳힌 후 (35 ± 0.5) ℃에서 18시간 ~ 20시간 배양한 다음 진한 적색의 전형적인 집락을 계수한다.

7.5 정확성을 기하기 위하여 실험할 때마다 1개 이상의 음성대조군 시험을 상기 방법과 동일한 조건하에서 같이 실시하여야 하며, 이 때 음성대조군 평판에서는 전형적인 총대장균군의 집락이 없어야 한다.

8.0 결과보고

8.1 집락수가 30개 ~ 300개의 범위에 드는 것을 산술평균하여 '총대장균군수/mL'로 표기하며, 반올림하여 유효숫자 2자리로 표기한다. 결과값의 유효숫자가 2자리 미만이 될 경우에는 1자리로 표기한다. 다만, 결과값이 소수점을 포함하는 경우에는 반올림하여 정수로 표기한다.

8.2 수질이 양호한 경우, 검출되는 총대장균군수가 일반적으로 낮으므로 모든 집락을 다 계수하여 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 일본 상수시험방법 8.2.1, "대장균군-데속시콜산염 한천배지법", (2001)

10.0 부록

"내용 없음"

분원성대장균군-막여과법

2014

(Fecal Coliform-Membrane Filtration Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 분원성대장균군을 측정하기 위하여 페트리접시에 배지를 올려놓은 다음 배양 후 여러 가지 색조를 띠는 청색의 집락을 계수 하는 방법이다

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

"내용 없음"

2.0 용어정의

2.1 분원성대장균군

온혈동물의 배설물에서 발견되는 그람음성·무아포성의 간균으로서 44.5 ℃에서 락토스를 분해하여 가스 또는 산을 발생하는 모든 호기성 또는 통성 혐기성균을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 막여과장치

여과막을 끼워서 여과할 수 있게 하는 장치로 무균조작 가능한 것을 사용하며, 멸균하여 사용하여야 한다.

3.2 배양기 또는 항온수조

배양온도를 (44.5 ± 0.2) ℃로 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3 여과막 및 멸균흡수패드

셀룰로오즈 나이트레이트 (cellulose nitrate)나 셀룰로오즈 에스테르 (cellulose ester) 재질로 공경 0.45 μm, 직경 47 mm 크기의 미생물 분석용 여과막을 사용하며, 흡수패드는 두꺼운 여지의 직경 47 mm 크기의 멸균된 것을 사용한다.

3.4 페트리접시

지름 약 5.5 cm, 높이 약 1.2 cm의 유리제품이나 1회용 플라스틱 제품으로 멸균된 것을 사용한다.

3.5 피펫

부피 5 mL ~ 25 mL의 눈금피펫이나 자동피펫(플라스틱 피펫팁 포함)으로서 멸균된 것을 사용한다.

3.6 핀셋

끝이 뭉툭하고 넓으며 여과막을 집어 올릴 때 여과막을 손상시키지 않는 형태의 것으로 화염멸균 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 배지

정제수 1 L에 배지를 표 1의 조성대로 넣고 가열하여 녹인 후, 수산화나트륨(0.2 M)에 용해된 1 % 로졸린산 (rosolic acid)용액 10 mL를 첨가한 다음, pH (7.4 ± 0.2)로 맞춘다.

표 1. 막여과법 고체배지 (m-FC agar) 또는 막여과법 액체배지 (m-FC) 조성

성 분	조 성
트립토스 (tryptose)	10.0 g
프로테우스 펩톤 또는 폴리펩톤 (proteose peptone or polypeptone)	5.0 g
효모추출물 (yeast extract)	3.0 g
염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.50)	5.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	12.5 g
담즙염 (bile salts or bile salts mixture)	1.5 g
아닐린 블루 (aniline blue, $C_{32}H_{25}N_3O_9S_3Na_2$, 분자량 : 843.00)	0.1 g
한천 (agar, $(C_{12}H_{18}O_9)_n$) (액체배지에서는 첨가하지 않음)	15.0 g

4.2 희석액

ES 04701.2c 총대장균군-시험관법의 4.3 희석액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 대조군 시험

6.1.1 이 시험기준을 처음 실시할 경우나 배지, 시약 등이 바뀔 때마다 양성대조군과 음성대조군 시험을 동시에 실시하여야 하며, 양성대조군 시험결과는 양성, 음성대조군 시험결과는 음성으로 나왔을 경우에만 유효한 결과값으로 판정한다.

6.1.2 양성대조군은 *E.coli* 표준균주를 사용하고, 음성대조군은 멸균 희석수를 사용하도록 한다.

7.0 분석절차

7.1 멸균된 핀셋으로 여과막을 눈금이 위로 가게 하여 여과장치의 지지대 위에 올려놓은 후, 막여과장치의 깔때기를 조심스럽게 부착시킨다.

7.2 페트리접시에 20개 ~ 80개의 세균 집락을 형성하도록 시료(표 2참조)를 여과관 상부에 주입하면서 흡입여과하고 멸균수 20 mL ~ 30 mL로 씻어준다.
[주 1] 여과하여야 할 예상 시료량이 10 mL보다 적을 경우에는 멸균된 희석액으로 희석하여 여과하여야 한다.
[주 2] 분성성대장균수를 예측할 수 없을 경우에는 여과량을 달리하여 여러개의 시료를 분석하고, 한 여과막 표면위의 모든 형태의 집락수가 200개 이상의 집락이 형성되지 않도록 하여야 한다.

7.3 막여과법 고체배지를 사용할 경우에는 여과한 여과막을 눈금이 위로 가게 하여 페트리접시의 배지위에 올려놓은 다음 페트리접시를 거꾸로 놓고 배양기 내부 전체가 항상 균일하게 (44.5 ± 0.2) ℃로 유지될 수 있는 정밀배양기에 넣어 (24 ± 2)시간 배양하거나, 페트리접시를 방수성 플라스틱 백에 넣은 후 (44.5 ± 0.2) ℃의 항온수조에 잠기도록 하여 배양한다.

7.4 막여과법 액체배지를 사용할 경우에는 1.8 mL ~ 2.0 mL의 액체배지가 들어있는 페트리접시의 흡수패드 위에 여과한 여과막을 기포가 생기지 않도록 올려놓은 다음 배양기 내부 전체가 항상 균일하게 (44.5 ± 0.2) ℃로 유지될 수 있는 정밀배양기에 넣어 (24 ± 2)시간 배양하거나, 페트리접시를 방수성 플라스틱 백에 넣은 후 (44.5 ± 0.2) ℃의 항온수조에 잠기도록 하여 배양한다.

7.5 배양 후 여러 가지 색조를 띠는 청색의 집락을 계수하며, 집락수가 20개 ~ 80개의 범위에 드는 것을 선정하여 다음의 식에 의해 계산한다.

$$\text{분원성대장균군수/100 mL} = \frac{C}{V} \times 100 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C = 생성된 집락수

V = 여과한 시료량 (mL)

7.6 배지표면에 분원성 대장균군 이외의 다른 세균이 너무 많이 자랐을 경우에는 분원성 대장균군수와 함께 이와 같은 내용을 비고에 기록하고 다시 같은 지점의 시료를 채취하여 검사한다.
[주 3] 재검사시에는 시료의 여과량을 줄이고 여과막의 수를 늘려 다른 세균에 의한 간섭현상을 줄인다.

8.0 결과보고

8.1 '분원성대장균군수/100 mL' 로 표기하며, 반올림하여 유효숫자 2자리로 표기한다. 결과값의 유효숫자가 2자리 미만이 될 경우에는 1자리로 표기한다. 다만, 결과값이 소수점을 포함하는 경우에는 반올림하여 정수로 표기한다.

8.2 집락들이 서로 융합되어 있을 경우에는 'CG (confluent growth)'로, 집락수가 200개 이상으로 계수가 불가능한 경우에는 'TNTC (too numerous to count)'로 표기하고 시료를 희석하거나 적게 취하여 다시 실험한다.

8.3 수질이 양호한 경우, 검출되는 분원성대장균군수가 일반적으로 낮으므로 모든 집락을 다 계수하여 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 9222, "Membrane filter technique for members of the coliform group", 21st edition, (2005)

9.2 HPA National standard method, W2, “Enumeration of coliform bacteria and *Escherichia coli* by membrane filtration”, HPA, (2007)

9.3 일본 상수시험방법 8.2.3, “분변성대장균군 M-FC 한천배지법”, (2001)

9.4 먹는물공정시험기준 ES 05705.2a, “대장균-막여과법”, 환경부, (2010)

9.5 KS I ISO 9308-1, “수질-대장균체, 내열성 대장균체 및 *E.coli*로 추정되는 균체의 검출 및 계산-제1부 : 막여과법”, 한국표준협회, (2005)

9.6 KS I ISO 5667-2, "수질-시료채취-제2부 : 시료 채취 방법에 관한 지침", 한국표준협회, (2006)

9.7 KS I ISO 5667-3, “수질-시료채취-제3부 : 시료의 보존 및 취급에 대한 지침”, 한국표준협회, (2007)

10.0 부록

표 2. 시료 종류별 예상 시료량

시료의 종류	여과해야 할 예상시료량 (○, mL)						
	100	50	10	1	0.1	0.01	0.001
호소, 저수지수	○	○					
상수원수	○	○	○	○			
위락용수		○	○	○			
하수처리장 방류수			○	○	○		
하천수				○	○	○	
생활하수					○	○	○
축산폐수					○	○	○

분원성대장균군-시험관법 2014

(Fecal Coliform-Multiple Tube Fermentation Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 분원성대장균군을 측정하기 위하여 다람시험관을 이용하는 추정시험과 백금이를 이용하는 확정시험으로 나뉘며 추정시험이 양성일 경우 확정시험을 시행하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

“내용 없음”

2.0 용어정의

2.1 분원성대장균군

온혈동물의 배설물에서 발견되는 그람음성·무아포성의 간균으로서 44.5 ℃에서 락토스를 분해하여 가스 또는 산을 발생하는 모든 호기성 또는 통성 혐기성균을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 다람시험관

안지름 6 mm, 높이 30 mm 정도의 시험관으로 고압증기 멸균을 할 수 있어야 하며 가스포집을 위해 거꾸로 집어넣는다.

3.2 배양기 또는 항온수조

배양 온도를 (44.5 ± 0.2) ℃로 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.3 백금이

고리의 안지름이 약 3 mm인 백금이를 사용한다.

3.4 시험관

안지름 16 mm, 높이 150 mm 정도의 시험관으로 마개를 할 수 있고, 고압증기멸균을 할 수 있어야 한다.

3.5 피펫

부피 1 mL ~ 25 mL의 눈금피펫이나 자동피펫(플라스틱 피펫팁 포함)으로서 멸균된 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 추정시험용 배지

정제수 1 L에 배지를 표 1 또는 표 2의 조성대로 넣고 가열하여 녹인 후, pH가 (6.9 ± 0.2)를 맞춘 다음 다람시험관이 들어있는 시험관에 10 mL씩 나누어 넣고 121 ℃에서 15분간 고압증기멸균한다. 시료를 10 mL로 하는 경우는 배지의 농도를 2배로 하여 사용하여야 한다.

[주 1] 멸균 후 다람시험관에 기포가 있을 경우 배지를 사용할 수 없다.

표 1. 시험관법 추정시험용 배지 (lactose broth) 조성

성 분	조 성
소고기추출물 (beef extract)	3.0 g
펩톤 (peptone)	5.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	5.0 g

표 2. 시험관법 추정시험용 배지 (Lauryl tryptose broth) 조성

성 분	조 성
황산라우린산나트륨 (sodium lauryl sulfate, $C_{12}H_{25}NaO_4S$, 분자량 : 288.00)	0.1 g
트립토스 (tryptose)	20.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	5.0 g
인산일수소칼륨 (dipotassium phosphate, K_2HPO_4, 분자량 : 174.18)	2.75 g
인산이수소칼륨 (monopotassium phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09)	2.75 g
염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.50)	5.0 g

4.2 시험관법 확정시험용 배지

정제수 1 L에 배지를 표 3의 조성대로 넣고 가열하여 녹인 후, pH가 (6.9 ± 0.2)를 맞춘 다음 다람시험관이 들어있는 시험관에 10 mL씩 나누어 넣고 121 ℃에서 15분간 고압증기멸균한다.

[주 2] 멸균 후 다람시험관에 기포가 있을 경우 배지를 사용할 수 없다.

표 3. 시험관법 확정시험용 배지(EC) 조성

성 분	조 성
트립톤 (tryptone) 또는 트립토스 (tryptose) 또는 트립티케이스 (trypticase)	20.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	5.0 g
담즙염 (bile salts)	1.5 g
인산일수소칼륨 (dipotassium phosphate, K_2HPO_4, 분자량 : 174.18)	4.0 g
인산이수소칼륨 (monopotassium phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09)	1.5 g
염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.50)	5.0 g

4.3 희석액

ES 04701.1c 총대장균군-막여과법의 4.2 희석액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 추정시험

ES 04701.2c 총대장균군-시험관법에 따르며 추정시험 양성 시험관은 확정시험을 수행한다.

7.2 확정시험

백금이를 사용하여 추정시험 양성 시험관으로부터 확정시험용 배지(EC 배지)가 든 시험관에 무균적으로 이식하여 (44.5 ± 0.2) ℃에서, (24 ± 2)시간 동안 배양한다. 이 때, 가스가 발생한 시료는 분원성대장균군 양성으로 판정하고, 가스가 발생하지 않는 시료는 분원성대장균군 음성으로 판정하며, 확정시험까지의 양성 시험관수를 최적확수표에서 찾아 분원성대장균군수를 결정한다. 최적확수표는 시료량이 10, 1, 0.1 mL의 희석단계에 대한 최적확수가 최적확수/100 mL로 표시되어 있어, 그 이상 희석을 한 시료는 희석배수를 곱하여야 한다.

8.0 결과보고

분원성대장균군 시험관법 시험결과는 확률적인 수치인 최적확수로 나타내지만, 결과는 '총대장균군수/100 mL'로 표기하며, 반올림하여 유효숫자 2자리로 표기한다. 결과값의 유효숫자가 2자리 미만이 될 경우에는 1자리로 표기한다. 다만, 결과값이 소수점을 포함하는 경우에는 반올림하여 정수로 표기한다. 또한 양성 시험관수가 0-0-0일 경우에는 '<2'로 표기하거나 '불검출'로 표기할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 9221, "Multiple-tube fermentation technique for members of the coliform group", 21st edition, (2005)

9.2 HPA National Standard Method, D5, "Enumeration of coliforms and presumptive *Escherichia coli* by the most probable number(MPN) technique", HPA, (2005)

9.3 일본 상수시험방법 8.2.3.3, "분변성대장균군-EC배지법", (2001)

9.4 먹는물공정시험기준 ES 05705.1a, "대장균-시험관법", 환경부, (2010)

9.5 KS I ISO 7251, "미생물학-추정 대장균 수의 계산을 위한 일반 지침-최확수법", 한국표준협회, (2002)

9.6 KS I ISO 5667-2, "수질-시료채취-제2부 : 시료 채취 방법에 관한 지침", 한국표준협회, (2006)

9.7 KS I ISO 5667-3, "수질-시료채취-제3부 : 시료의 보존 및 취급에 대한 지침", 한국표준협회, (2007)

9.8 KS I ISO 9308-2, "수질-대장균체, 내열성 대장균체 및 *E.Coli*로 추정되는 균체의 검출 및 계산-제2부 : 다중튜브(최적확산)법", 한국표준협회, (2010)

표 4. 분원성대장균군 시험관법 최적확수표

양 성	MPN/	95% 신뢰구간		양 성	MPN/	95% 신뢰구간	
시험관수	100 mL	하 한	상 한	시험관수	100 mL	하 한	상 한
0-0-0	<1.8	-	6.8	4-0-3	25	9.8	70
0-0-1	1.8	0.090	6.8	4-1-0	17	6.0	40
0-1-0	1.8	0.090	6.9	4-1-1	21	6.8	42
0-1-1	3.6	0.70	10	4-1-2	26	9.8	70
0-2-0	3.7	0.70	10	4-1-3	31	10	70
0-2-1	5.5	1.8	15	4-2-0	22	6.8	50
0-3-0	5.6	1.8	15	4-2-1	26	9.8	70
1-0-0	2.0	0.10	10	4-2-2	32	10	70
1-0-1	4.0	0.70	10	4-2-3	38	14	100
1-0-2	6.0	1.8	15	4-3-0	27	9.9	70
1-1-0	4.0	0.71	12	4-3-1	33	10	70
1-1-1	6.1	1.8	15	4-3-2	39	14	100
1-1-2	8.1	3.4	22	4-4-0	34	14	100
1-2-0	6.1	1.8	15	4-4-1	40	14	100
1-2-1	8.2	3.4	22	4-4-2	47	15	120
1-3-0	8.3	3.4	22	4-5-0	41	14	100
1-3-1	10	3.5	22	4-5-1	48	15	120
1-4-0	10	3.5	22	5-0-0	23	6.8	70
2-0-0	4.5	0.79	15	5-0-1	31	10	70
2-0-1	6.8	1.8	15	5-0-2	43	14	100
2-0-2	9.1	3.4	22	5-0-3	58	22	150
2-1-0	6.8	1.8	17	5-1-0	33	10	100
2-1-1	9.2	3.4	22	5-1-1	46	14	120
2-1-2	12	4.1	26	5-1-2	63	22	150
2-2-0	9.3	3.4	22	5-1-3	84	34	220
2-2-1	12	4.1	26	5-2-0	49	15	150
2-2-2	14	5.9	36	5-2-1	70	22	170
2-3-0	12	4.1	26	5-2-2	94	34	230
2-3-1	14	5.9	36	5-2-3	120	36	250
2-4-0	15	5.9	36	5-2-4	150	58	400
3-0-0	7.8	2.1	22	5-3-0	79	22	220
3-0-1	11	3.5	23	5-3-1	110	34	250
3-0-2	13	5.6	35	5-3-2	140	52	400
3-1-0	11	3.5	26	5-3-3	170	70	400
3-1-1	14	5.6	36	5-3-4	210	70	400
3-1-2	17	6	36	5-4-0	130	36	400
3-2-0	14	5.7	36	5-4-1	170	58	400
3-2-1	17	6.8	40	5-4-2	220	70	440
3-2-2	20	6.8	40	5-4-3	280	100	710
3-3-0	17	6.8	40	5-4-4	350	100	710
3-3-1	21	6.8	40	5-4-5	430	150	1100
3-3-2	24	9.8	70	5-5-0	240	70	710
3-4-0	21	6.8	40	5-5-1	350	100	1100
3-4-1	24	0.8	70	5-5-2	540	150	1700
3-5-0	25	9.8	70	5-5-3	920	220	2600
4-0-0	13	4.1	35	5-5-4	1600	400	4600
4-0-1	17	5.9	36	5-5-5	>1600	700	-
4-0-2	21	6.8	40				

대장균-효소이용정량법

2014

(*Escherichia coli*-Quantitative Enzyme Substrate Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 대장균을 분석하기 위한 것으로, 효소기질 시약과 시료를 혼합하여 배양한 후 자외선 검출기로 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

"내용 없음"

2.0 용어정의

2.1 대장균

그람음성·무아포성의 간균으로 총글루쿠론산 분해효소 (β-glucuronidase)의 활성을 가진 모든 호기성 또는 통성 혐기성균을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 다람시험관

안지름 6 mm, 높이 30 mm 정도의 시험관으로 고압증기 멸균을 할 수 있어야 하며 가스포집을 위해 거꾸로 집어넣는다.

3.2 막여과장치

여과막을 끼워서 여과할 수 있게 하는 장치로 무균조작 가능한 것을 사용하며, 멸균하여 사용하여야 한다.

3.3 배양기 또는 항온수조

배양온도를 (35 ± 0.5) ℃ 및 (44.5 ± 0.2) ℃로 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.4 백금이

고리의 안지름이 약 3 mm인 백금이를 사용한다.

3.5 시험관

안지름 16 mm, 높이 150 mm 정도의 시험관으로 마개를 할 수 있고, 고압증기 멸균을 할 수 있어야 한다.

3.6 여과막

셀룰로오즈 나이트레이트 (cellulose nitrate)나 셀룰로오즈 에스테르 (cellulose ester) 재질로 공경 0.45 μm, 직경 47 mm 크기의 미생물 분석용 여과막을 사용한다.

3.7 자외선 검출기

366 nm 부근 파장 조사가 가능하여야 한다.

3.8 페트리접시

지름 약 5.5 cm, 높이 약 1.2 cm의 유리제품이나 1회용 플라스틱제품으로 멸균된 것을 사용한다.

3.9 피펫

부피 5 mL ~ 25 mL의 눈금피펫이나 자동피펫(플라스틱 피펫팁 포함)으로서 멸균된 것을 사용한다.

3.10 핀셋

끝이 뭉툭하고 넓으며 여과막을 집어 올릴 때 여과막을 손상시키지 않는 형태의 것으로 화염멸균 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 막여과법 배지

4.1.1 막여과법을 이용하여 대장균을 시험할 경우, 대장균 추정시험용 막여과법 배지는 ES 04701.1c 총대장균군-막여과법 4.1중 막여과법 고체배지의 조제방법을 따른다.

4.1.2 대장균 확정시험용 막여과법 배지는 정제수 1 L에 배지를 표 1의 조성대로 넣고 가열하여 녹인 후 pH가 (6.8 ± 0.2)가 되도록 맞춘 다음 121 ℃에서 15분간 고압증기에 멸균한다. 페트리접시에 있는 조제된 배지는 2 ℃ ~ 10 ℃의 냉암소에서 2주간 보관할 수 있다.

표 1. 대장균 확정시험용 막여과법 배지 (NA-MUG) 조성

성 분	조 성
소고기 추출물 (beef extract)	3.0 g
펩톤 (peptone)	5.0 g
MUG (4-methylumbelliferyl-β-D-glucuronide)	0.1 g
한천 (agar, $(C_{12}H_{18}O_9)_n$)	15.0 g

4.2 시험관법 배지

4.2.1 시험관법을 이용하여 대장균을 시험할 경우, 대장균 추정시험용 시험관법 배지는 ES 04701.2c 총대장균군-시험관법 4.1을 따른다.

4.2.2 대장균 확정시험용 시험관법 배지는 물 1 L에 배지를 표 2의 조성대로 넣고 가열하여 녹인 후, pH (6.9 ± 0.2)로 맞춘 다음 시험관에 10 mL씩 나누어 넣고 121 ℃에서 15분간 고압증기멸균한다.

표 2. 대장균 확정시험용 시험관법 배지 (EC-MUG) 조성

성 분	조 성
트립토스 (tryptose)	20.0 g
락토스 (lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 분자량 : 342.30)	5.0 g
담즙염 (bile salts)	1.5 g
인산일수소칼륨 (dipotassium phosphate, K_2HPO_4, 분자량 : 174.18)	4.0 g
인산이수소칼륨 (monopotassium phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09)	1.5 g
염화나트륨 (sodium chloride, NaCl, 분자량 : 58.50)	5.0 g
MUG (4-methylumbelliferyl-β-D-glucuronide)	0.05 g

4.3 효소기질 시약

다중 웰 (multi-well)을 이용하여 대장균을 시험할 경우, 효소기질 시약은 대장균이 분비하는 효소인 글루쿠론산 분해효소 (β-glucuronidase)에 의해 형광을 나타내는 기질을 포함하여야 하며, 막여과법 또는 시험관법을 이용하여 대장균을 분석하는 방법과 동등 또는 이상의 신뢰성 있고 정량 가능한 상용화된 제품을 사용한다.
[주 1] 사용방법은 제품의 설명서를 따른다.

4.4 희석액

ES 04701.1c 총대장균군-막여과법의 4.2 희석액에 따른다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 대조군 시험

6.1.1 이 시험기준을 처음 실시할 경우나 배지, 시약 등이 바뀔 때마다 양성대조군과 음성대조군 시험을 동시에 실시하여야 하며, 양성대조군 시험결과는 양성, 음성대조군 시험결과는 음성으로 나왔을 경우에만 유효한 결과 값으로 판정한다.

6.1.2 양성대조군은 *E.coli* 표준균주를 사용하고, 음성대조군은 멸균 희석수를 사용하도록 한다.

7.0 분석절차

7.1 다음 7.2.1, 7.2.2, 7.2.3의 세 가지 방법 중 한 가지 방법으로 분석하며, 대장균수가 높다고 예측되는 경우에는 시료를 적당히 희석하여 분석하고, 대장균수를 예측할 수 없을 경우에는 희석배수를 달리하여 여러 개의 시료로 분석한다.
[주 2] 시료를 희석한 경우에는 희석배수를 곱하여 산출한다.

7.2 막여과법으로 대장균을 분석할 경우, 추정시험은 ES 04701.1c 총대장균군-막여과법 4.1중 막여과법 고체배지를 사용할 경우의 방법으로 수행하고, 금속성 광택을 띠는 적색이나 진한적색 계통의 집락이 형성된 여과막을 무균적으로 대장균 확정시험용 막여과법 배지로 옮겨 (35 ± 0.5) ℃에서 4시간 배양 후, 암 조건에서 자외선 검출기(366 nm)를 조사하여 형광을 나타낸 금속성 광택의 집락수로 대장균수를 정량한다.

7.3 시험관법으로 대장균을 분석할 경우, ES 04701.2c 총대장균군-시험관법 4.1의 방법으로 수행하고, 기포가 발생한 양성 시험관에서 백금이를 이용하여 대장균 확정시험용 시험관법 배지로 옮긴 다음, 배양기 내부 전체가 항상 균일하게 (44.5 ± 0.2) ℃로 유지될 수 있는 정밀배양기 또는 항온수조에 넣어 (24 ± 2)시간 배양한 후, 자외선 검출기(366 nm)를 조사하여 형광을 나타낸 양성결과를 ES 04701.2c 총대장균군-시험관법의 최적확수표를 이용하여 정량한다.

7.4 다중 웰 (multi-well)을 이용할 경우에는 효소기질 시약과 시료 100 mL를 혼합하여 배양한 후, 자외선 검출기(366 nm)를 조사하여 형광이 검출되면 대장균 양성으로 판정하여 정량한다.
[주 3] 정량방법은 제품의 설명서를 따른다.

8.0 결과보고

시험 결과는 '대장균수/100 mL'로 표기하며, 반올림하여 유효숫자 2자리로 표기한다. 결과값의 유효숫자가 2자리 미만이 될 경우에는 1자리로 표기한다. 다만, 결과값이 소수점을 포함하는 경우에는 반올림하여 정수로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 Standard Method 9223, "Enzyme substrate coliform test", 21st edition, (2005)

9.2 HPA National Standard Method, W18, "Enumeration of coliforms and *Escherichia coli* by IDEXX(Colilert 19) Quanti-Tray™", (2005)

9.3 일본 상수시험방법 8.2.2.1, "대장균 특정효소기질배지법", (2001)

9.4 먹는물공정시험기준 ES 05705.3a, "대장균-효소기질이용법", 환경부, (2010)

9.5 KS I ISO 9308-3, "수질-대장균과 대장균군의 검출 및 계수방법-제3부 : 지표수 및 폐수 중에서 대장균 검출 및 계수를 위한 간편법(MPN)", 한국표준협회, (2009)

10.0 부록

"내용 없음"

수질오염공정시험기준 ES 04704.1a

물벼룩을 이용한 급성 독성 시험법

2014

(Acute Toxicity Test Method of the *Daphnia Magna* Straus (Cladocera, Crustacea))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 수서무척추동물인 물벼룩을 이용하여 시료의 급성독성을 평가하는 방법으로써 시료를 여러 비율로 희석한 시험수에 물벼룩을 투입하고 24시간 후 유영상태를 관찰하여 시료농도와 치사 혹은 유영저해를 보이는 물벼룩 마리수와의 상관관계를 통해 생태독성값을 산출하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 산업폐수, 하수, 하천수, 호소수 등에 적용할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 치사 (death)

일정 비율로 준비된 시료에 물벼룩을 투입하고 24시간 경과 후 시험용기를 살며시 움직여주고, 15초 후 관찰했을 때 아무 반응이 없는 경우를 '치사'라 판정한다.

2.2 유영저해 (immobilization)

독성물질에 의해 영향을 받아 일부 기관(촉각, 후복부 등)이 움직임이 없을 경우를 '유영저해'로 판정한다. 이때, 촉수를 움직인다하더라도 유영을 하지 못한다면 '유영

저해'로 판정한다.

2.3 반수영향농도 (EC_{50}, effect concentration of 50 %)

투입 시험생물의 50 %가 치사 혹은 유영저해를 나타낸 농도이다.

2.4 생태독성값 (TU, toxic unit)

통계적 방법을 이용하여 반수영향농도 EC_{50}을 구한 후 100에서 EC_{50}을 나눠준 값을 말한다.

[주 1] 이때 EC_{50}의 단위는 %이다.

2.5 지수식 시험방법 (static non-renewal test)

시험기간 중 시험용액을 교환하지 않는 시험을 말한다.

2.6 표준독성물질 시험방법 (standard reference toxicity substance test)

독성시험이 정상적인 조건에서 수행되는지를 주기적으로 확인하기 위하여 다이크롬산칼륨 (potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$, 분자량 : 294.18)을 이용하여 시험을 수행한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 항온장치 (배양기, 항온수조)

항온장치 설치 시 주변 공기 상태가 깨끗하지 않다면 여과장치를 갖추어야 하고, 배양실 및 실험실의 온도와 조도는 각각 (20 ± 2) ℃ 와 500 Lux ~ 1000 Lux로 유지되어야 한다.

3.2 시험용기 및 배양 용기

시험용기는 반드시 유리로 된 것을 사용하고, 배양용기는 배양기간 동안 물벼룩 유영에 영향이 없음이 입증된 재질의 용기(유리, PE 재질 등)를 사용한다.

[주 2] 시험용기와 배양용기를 자주 사용하는 경우 내벽에 석회성분이 침적되므로 주기적으로 묽은 염산 용액에 담가 제거한 후 세척하여 사용한다.

4.0 시약

4.1 배양액 및 희석수

4.1.1 시험생물을 배양하기위해 제조된 용액을 '배양액'이라하고, 독성시험을 할 때 원수를 50 %, 25 %, 12.5 %, 6.25 %로 희석하기 위한 용액을 '희석수'라 한다.

4.1.2 독성시험에 사용하는 희석수는 배양액과 동일한 것을 사용하고 표 1과 같은 조성으로 제조한다.

표 1. 배양액의 구성

시약	첨가량(mg/L)
염화칼륨 (KCl)	8
황산마그네슘 ($MgSO_4$)	120
황산칼슘 이수화물 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	120
탄산수소나트륨 ($NaHCO_3$)	192

4.1.3 배양액 또는 희석수의 pH는 7.6 ~ 8.0, 경도는 160 mg $CaCO_3$/L ~ 180 mg $CaCO_3$/L, 알카리도는 110 mg $CaCO_3$/L ~ 120 mg $CaCO_3$/L, 용존산소는 3.0 mg/L 이상 유지되도록 하며, 사용하기 전 24시간 정도 폭기시킨다.

4.2 시험생물

4.2.1 시험생물은 물벼룩인 *Daphnia magna* straus를 사용하도록 하며, 출처가 명확하고 건강한 개체를 사용한다.

4.2.2 시험을 실시할 때는 계대배양(여러 세대를 거쳐 배양)한 생후 2주 이상의 물벼룩 암컷 성체를 시험 전날에 새롭게 준비한 용기에 옮기고, 그 다음날까지 생산한 생후 24시간 미만의 어린 개체를 사용한다. 물벼룩은 배양 상태가 좋을 때 7일 ~ 10일 사이에 첫 새끼를 부화하게 되는데 이때 부화된 새끼는 시험에 사용하지 않고 같은 어미가 약 네 번째 부화한 새끼부터 시험에 사용하여야 한다. 군집배양의 경우, 부화 횟수를 정확히 아는 것이 어렵기 때문에 생후 약 2주 이상의 어미에서 생산된 새끼를 시험에 사용하면 된다.

4.2.3 외부기관에서 새로 분양 받았다면 4.2.2의 방법과 동일한 방법으로 계대배양하여, 2번 이상의 세대교체 후 물벼룩을 시험에 사용해야 한다.

4.2.4 시험하기 2시간 전에 먹이를 충분히 공급하여 시험 중 먹이가 주는 영향을 최소화하도록 한다.

4.2.5 먹이는 *Chlorella* sp., *Pseudochirknella subcapitata*등과 같은 단세포 녹조류를 사용하고 보조먹이로 YCT (yeast, chlorophyll, trout chow)를 첨가하여 사용할 수 있다.

4.2.6 물벼룩을 폐기할 경우에는 망으로 걸러 살아있는 상태로 하수구에 유입되지 않도록 주의해야한다.

4.2.7 배양액을 교체해주거나 정해진 희석배율의 시험수에 시험생물을 옮겨 주입할 때에는 시험생물이 공기 중에 노출되는 시간을 가능한 한 짧게 한다.

4.2.8 태어난 지 24시간 이내의 시험생물일지라도 가능한 한 크기가 동일한 시험생물을 시험에 사용한다.

4.2.9 평상시 물벼룩 배양에서 하루에 배양 용기 내 전체 물벼룩 수의 10 % 이상이 치사한 경우 이들로부터 생산된 어린 물벼룩은 시험생물로 사용하지 않는다.

4.2.10 배양시 물벼룩이 표면에 뜨지 않아야 하고, 표면에 뜰 경우 시험에 사용하지 않는다.

4.2.11 물벼룩을 옮길 때 사용되는 스포이드에 의한 교차 오염이 발생하지 않도록 주의를 기울인다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 표준독성물질 시험

6.1.1 표준독성물질 시험은 배양액에 24시간-EC_{50}값이 0.9 mg/L ~ 2.1 mg/L 범위가 되도록 다이크롬산칼륨을 첨가한 표준독성물질 용액을 이용하여 7.0 분석절차와 동일하게 시험한다.

[주 3] 24시간-EC_{50}값이 0.9 mg/L ~ 2.1 mg/L 범위 밖으로 나왔다면 재시험하고, 재시험 결과에서도 24시간-EC_{50}값이 0.9 mg/L ~ 2.1 mg/L 범위 밖으로 나왔다면 시험을 중지하고, 물벼룩을 전량 폐기 후 새로운 개체를 재분양 받아야 한다.

6.1.2 표준독성물질 시험은 월 1회 이상 수행하여야 하며, 이를 내부정도관리차트(control chart)로써 작성하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 시료의 희석비는 원수 100 %를 기준으로, 50 %, 25 %, 12.5 %, 6.25 %로 하여 시험한다.

7.2 한 농도 당 시험생물 5마리씩 4개의 반복구를 둔다. 이때, 시험용액의 양은 50 mL로 한다.

7.3 시험기간 동안 조명은 명 : 암 = 16 : 8시간을 유지하도록 하고 물교환, 먹이 공급, 폭기를 하지 않는다.

7.4 시험 온도는 (20 ± 2) ℃ 범위로 유지 되어야 한다.

7.5 24시간 후의 유영저해 및 치사여부를 관찰하여 그 결과로 원수 및 각 희석수의 EC_{50}을 구한다.

7.6 원수 및 각 희석수의 EC_{50}을 통계프로그램인 프로빗 (Probit)방법 또는 트림드 스피어만-카버 (Trimmed Spearman-Karber)방법을 사용하여, 최종적으로 시료의 EC_{50}값과 95 %에서의 신뢰 구간을 구한다.

[주 4] 프로빗방법은 1 % ~ 99 % 사이에 유영저해 및 사망에 대한 데이터가 2개 이상인 경우 이용 가능하고, 트림드 스피어만-카버는 유영저해 및 사망률 자료가 1개 이상인 경우에 이용 가능하다.

8.0 결과보고

8.1 생태독성값 계산

8.1.1 통계적 방법을 통한 EC_{50}을 구할 수 있는 경우

$$생태독성값\ (TU) = 100/EC_{50} \qquad (식\ 1)$$

8.1.2 통계적 방법을 통한 EC_{50}을 구할 수 없는 경우

8.1.2.1 100 % 시료에서 투입 물벼룩의 0 % ~ 10 %에 영향이 있는 경우(예: 원수인 100 % 시료에 투입 물벼룩 20마리 중 0마리 ~ 2마리가 유영저해 및 치사를 보일 때)에는 TU를 0으로 한다.

8.1.2.2 원수 100 % 시료에서 투입 물벼룩의 10 % ~ 49 %에 영향이 있는 경우에는 0.02 × (유영저해율 또는 치사율)로 TU를 계산한다.

[주 5] 원수인 100 % 시료에 투입 물벼룩 20마리 중 5마리가 유영저해 및 치사가 관찰되었을 때, 0.02 × 25 = TU 0.5 가 된다

8.1.2.3 원수 100 % 시료에서 투입 물벼룩의 51 % ~ 99 %에 영향이 있는 경우, 1 < TU < 2로 표시하거나, 필요에 따라 100 %, 75 %, 35 %, 12.5 %로 시험수의 농도를 조절하여 다시 시험한다.

8.2 시험 결과 보고

8.2.1 시험결과는 소수 첫째자리까지 표기하고 수치의 맺음법은 ES 04000b 총칙 5.0 시험결과의 표시검토에 따른다.
[주 6] 원수와 방류수에 대한 결과기록부는 부록의 별지 1과 별지 2의 서식에 따라 작성하여야 한다.

8.2.2 시험결과 보고시 시료농도별 물벼룩 개체수 와 누적유영저해 개체수, 대조군에서의 치사율, 기타 시험과정에서 관찰된 이상 현상 및 내부정도관리차트를 반드시 함께 보고하여야 한다.

9.0 참고자료

9.1 Environment Canada, Reference method for determining acute lethality of effluents to *Daphnia magna*, EPA1/RM/14,(2000)

9.2 KS I ISO 6341, 수질-물벼룩 운동성 억제 특성 측정 방법(급성 독성 시험 방법), (2003)

9.3 JIS K 0229l, 화학물질 등의 물벼룩류 유영저해 시험방법, (2000)

9.4 US EPA, Method guidance and recommendations for Whole Effluent Toxicity(WET) testing(40 CFR Part 136), EPA 821-B-00- 004, (2000)

9.5 US EPA, Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms, EPA- 821-R-02-012, (2002)

9.6 US EPA, Technical support document for water quality-based toxics control, (1991)

9.7 US Wisconsin, Aquatic life toxicity testing methods manual, (2004)

10.0 부록

<별지 1>

원수 시료 결과 기록부
배출시설 : 시료채취장소 : 시료 번호 :
채취일자 :
채취방법 : ☐ Grab ☐ Composite
채취시간
시작 : 일 시 분 종료 : 일 시 분
시료채취 1일전의 폐수 특성 : ☐ 정상 ☐ 비정상(내용 :)
시료 운반 조건 : ☐ 냉장 ☐ 실온
시료채취량(L) : 시료유효기간 :
현장 측정항목
온도(℃) : pH : 시료색깔 : ☐ 유 ☐ 무( )
용존산소(mg/L) : 유입수량(m^3/일) :
전기전도도(μS/cm) : 염분(‰) :
독성시험항목
물벼룩 : 24시간 급성독성 EC_{50} : TU(100/EC_{50}):
사용한 통계분석법 :
수질 측정항목
잔류염소(mg/L) : 암모니아(NH_3, mg/L) : 경도(mg/L) :
최종 작성일 : 년 월 일

기입자 성명 : _____ (서명)

<별지 2>

방류수 시료 결과 기록부
배출시설 : 시료채취장소 : 시료 번호 :
채취일자 :
채취방법 : ☐ Grab ☐ Composite
채취시간
시작 : 일 시 분 종료 : 일 시 분
시료채취 1일전의 폐수 특성 : ☐ 정상 ☐ 비정상(내용 :)
시료 운반 조건 : ☐ 냉장 ☐ 실온
시료채취량(L) : 시료유효기간 :
현장 측정항목
온도(℃) : pH : 시료색깔 : ☐ 유 ☐ 무( )
용존산소(mg/L) : 방류수량(m^3/일) :
전기전도도(μS/cm) : 염분(‰) :
독성시험항목
물벼룩 : 24시간 급성독성 EC_{50} : TU(100/EC_{50}):
사용한 통계분석법 :
수질 측정항목
잔류염소(mg/L) : 암모니아(NH_3, mg/L) : 경도(mg/L) :
최종 작성일 : 년 월 일

기입자 성명 : _____

식물성플랑크톤-현미경계수법

2014

(Phytoplankton-Phytoplankton Counting)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속의 부유생물인 식물성 플랑크톤을 현미경계수법을 이용하여 개체수를 조사하는 정량분석 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수에 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

“내용 없음”

2.0 용어정의

2.1 식물성플랑크톤

식물성 플랑크톤은 운동력이 없거나 극히 적어 수체의 유동에 따라 수체 내에 부유하면서 생활하는 단일 개체, 집락성, 선상형태의 광합성 생물을 총칭한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 광학현미경 혹은 위상차현미경

1,000배율 까지 확대 가능한 현미경을 사용한다.

3.2 대물마이크로미터 (stage micrometer)

눈금이 새겨져 있는 평평한 판으로, 현미경으로 물체의 길이를 측정하고자 할 때 쓰는 도구로 접안마이크로미터 한 눈금의 길이를 계산하는데 사용한다.

3.3 세즈윅-라프터 (Sedgwick-Rafter) 챔버

길이 50 mm 폭 20 mm, 깊이 1 mm이며 부피 1 mL인 챔버를 사용한다.

3.4 접안마이크로미터(ocular micrometer)

둥근 유리에 새겨진 눈금으로 접안렌즈에 부착하여 사용한다. 현미경으로 물체의 길이를 측정할 때 사용한다.

3.5 커버글라스

길이 55 mm, 폭 24 mm 또는 길이 21 mm, 폭 21 mm를 사용한다.

3.6 팔머-말로니 (Phalmer-Maloney) 챔버

직경 17 mm, 깊이 0.4 mm이며 부피 0.1 mL인 챔버를 사용한다.

3.7 혈구계수기

슬라이드글라스의 중앙에 격자모양의 계수 구역이 상하 2개로 구분되어 있으며, 계수 구역에는 격자모양으로 구분이 되어 있어 각 격자 구역 내의 침전된 조류를 계수한 후 mL 당 총 세포수를 환산 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 루골 용액

요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 20 g을 정제수 200 mL ~ 300 mL에 녹이고 여기에 요오드 (iodine, I, 분자량 : 126.90) 10 g을 넣어 녹인 다음 정제수로 1 L로 한다. 이 용액을 사용하기 수일 전에 아세트산 (acetic acid, CH_3COOH, 분자량 : 60.05) 20 mL를 넣어 갈색 시약병에 보존한다.

4.2 포르말린 용액

폼알데하이드(formaldehyde, H_2CO, 분자량 : 30.03, 35.0 % ~ 38.0 % 함유)에 탄산수소나트륨(sodium hydrogen carbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.01)을 넣어 pH를 7로 조정하여 사용하거나 폼알데하이드 함량이 8 %인 중성완충폼알데하이드용액(조직고정용)을 사용한다.

4.3 글루타르알데하이드 (glutaraldehyde, $CH_2(CH_2CHO)_2$, 분자량 : 100.12)

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 일반사항

시료의 개체수는 계수면적당 10 ~ 40 정도가 되도록 희석 또는 농축한다.
[주 1] 계수면적: 현미경 시야에서 계수하기 위하여 계수 챔버 내부 혹은 접안 마이크로미터에 의하여 설정된 스트립 혹은 격자의 크기로 한다.

7.2 시료 희석

시료가 육안으로 녹색이나 갈색으로 보일 경우 정제수로 적절한 농도로 희석한다.

7.3 시료 농축

7.3.1 원심분리방법

7.3.1.1 일정량의 시료를 원심침전관에 넣고 1,000 × g로 20분정도 원심분리하여 일정배율로 농축한다.

7.3.1.2 미세조류의 경우는 1,500 × g에서 30분정도 원심분리를 행한다. 침강성이 좋지 않은 남조류가 많은 시료는 루골용액으로 고정한 후 농축하거나 일정량을 플랑크톤 넷트 또는 핸드 넷트로 걸러 일정배율로 농축한다.

7.3.2 자연침전법

7.3.2.1 일정시료에 포르말린용액을 1 % 또는 루골용액을 (1 ~ 2) % 가하여 플랑크톤을 고정시켜 실린더 용기에 넣고 일정시간 정치 후(0.5 h/mm) 싸이폰을 이용하여 상층액을 따라 내어 일정량으로 농축한다.
[주 2] 침전 용기는 얇고 투명한 유리 실린더를 사용한다.

7.3.2.2 직경이 작은 실린더로 옮겨 2회 ~ 3회 반복한다.

7.4 정성시험

정성시험의 목적은 식물성 플랑크톤의 종류를 조사하는 것으로 검경배율 100배 ~ 1,000배 시야에서 세포의 형태와 내부구조 등의 미세한 사항을 관찰하면서 종 분류표에 따라 식물성 플랑크톤 종을 확인하여 계수일지에 기재한다.(부록 담수조류 분류표 및 그림 참조)

7.5 정량시험

식물성 플랑크톤의 계수는 정확성과 편리성을 위하여 일정 부피를 갖는 계수용 챔버를 사용한다. 식물성 플랑크톤의 동정에는 고배율이 많이 이용되지만 계수에는 저 ~ 중배율이 많이 이용된다. 계수시 식물성 플랑크톤의 종류에 따라 요구되는 배율이 달라지므로 아래 방법 중 하나를 이용한다.

7.5.1 저배율 방법(200배율 이하)

7.5.1.1 스트립 이용 계수

세즈윅-라프터 챔버에 커버글라스를 비스듬히 걸쳐 놓고 챔버 내의 모서리에 기포가 생성되지 않도록 하면서 잘 혼합된 시료를 조심스럽게 피펫으로 채운다. 계수하기 전에 플랑크톤을 침전시키기 위하여 15분 정도 방치시킨다. 세즈윅-라프터 챔버 내부를 일정한 길이와 넓이 (strip)로 구획하여 10스트립 이상 반복 계수하고 다음 계산식으로부터 1 mL의 개체수를 산출한다.

$$개체수 / mL = \frac{C}{L \times D \times W \times N} \times 1{,}000 \qquad (식\ 1)$$

여기서, C = 계수된 개체수의 합
L = 검경구획의 길이 (mm)
W = 검경구획의 폭 (mm)
D = 검경구획의 깊이 (세즈윅-라프터 챔버 깊이, 1 mm)
N = 검경한 시야의 횟수

7.5.1.2 격자 이용 계수

세즈윅-라프터 챔버에서 격자를 사용할 경우 계수챔버 내에서 일정한 크기의 격자를 무작위로 10회 이상 반복 계수하며 다음 계산식으로부터 1 mL의 개체수를 산출한다.

$$개체수 / mL = \frac{C}{A \times D \times N} \times 1{,}000 \qquad (식\ 2)$$

여기서, C = 계수된 개체수의 합
A = 격자의 면적 (mm^2)
D = 검경한 격자의 깊이 (세즈윅-라프터 챔버 깊이, 1 mm)
N = 검경한 시야의 횟수

[주 3] 세즈윅-라프터 챔버는 조작이 편리하고 재현성이 높은 반면 중배율 이상에서는 관찰이 어렵기 때문에 미소 플랑크톤 (nano plankton)의 검경에는 적절하지 않음.

[주 4] 시료를 챔버에 채울 때 피펫은 입구가 넓은 것을 사용하는 것이 좋음.
[주 5] 정체시간이 짧을 경우 충분히 침전되지 않은 개체가 계수시 제외되어 오차 유발 요인이 됨.
[주 6] 검경시야의 크기의 설정은 세즈윅-라프터 챔버 내부를 구획하거나, 격자 혹은 스트립상의 접안 마이크로미터를 사용함. 이 때 접안 마이크로미터의 크기는 현미경상의 계수배율에 따라 변동되기 때문에 대물 마이크로미터를 이용하여 각 계수배율에서의 스트립 혹은 격자의 크기를 측정하여야 함.
[주 7] 계수시 스트립을 이용할 경우, 양쪽 경계 면에 걸린 개체는 하나의 경계면에 대해서만 계수함.
[주 8] 계수시 격자의 경우 격자 경계면에 걸린 개체는 격자의 4면 중 2면에 걸린 개체는 계수하고 나머지 2면에 들어온 개체는 계수하지 않음.
[주 9] 시료가 희석되거나 농축되었을 경우 개체수 계산시 보정계수를 산출하여 적용함.

7.5.2 중배율 방법 (200배율 ~ 500배율 이하)

7.5.2.1 팔머-말로니 챔버 이용 계수

팔머-말로니 챔버에 커버글라스를 덮고 조심스럽게 시료를 피펫으로 채운 후 15분 정도 정치시킨 다음 계수한다. 계수는 팔머-말로니 챔버 내에서 일정 격자 크기를 무작위로 10회 이상 반복하여 계수하고 1 mL내의 개체수는 다음 식으로 계산한다.

$$개체수 / mL = \frac{C}{A \times D \times N} \times 1{,}000 \qquad (식\ 3)$$

여기서, C = 계수된 개체수의 합
A = 격자의 면적 (mm^2)
D = 검경한 격자의 깊이 (팔머-말로니 챔버의 깊이 0.4 mm)
N = 검경한 시야의 횟수

7.5.2.2 혈구계수기 이용 계수

혈구계수기에 커버글라스를 덮고 조심스럽게 시료용액을 주입시킨다. 5분 정도 정치시킨 다음 혈구계수기 격자상의 개체수를 계수한다. 이때 혈구계수기는 5회 이상 반복한다. 1 mL내의 개체 수는 다음 식으로 계산한다.

$$개체수 / mL = \frac{C}{A \times D \times N} \times 1{,}000 \qquad (식\ 4)$$

여기서, C = 계수된 개체수의 합
A = 혈구계수기 면적(mm^2)
D = 혈구계수기 깊이(mm)
N = 검경한 시야의 횟수

[주 10] 팔머-말로니 챔버는 마이크로시스티스 같은 미소 플랑크톤 (nano plankton)의 계수에 적절함.
[주 11] 집락을 형성하는 조류들은 필요에 따라 단일세포로 분리한 후 고르게 현탁하여 시료로 함.
[주 12] 시료를 챔버에 채울 때 피펫은 입구가 넓은 것을 사용하는 것이 좋음.
[주 13] 검경시야의 설정은 팔머-말로니 챔버 내부를 구획하거나, 격자상의 접안 마이크로미터를 사용함. 이 때 접안 마이크로미터의 크기는 현미경상의 계수배율에 따라 변동되기 때문에 대물 마이크로미터를 이용하여 각 계수배율 하에서 스트립 혹은 격자의 크기를 측정하여야 함.
[주 14] 혈구계수기의 경우는 가장 큰 격자 크기가 1 mm × 1 mm인 것을 이용함.
[주 15] 정체시간이 짧을 경우 충분히 침전되지 않은 개체가 계수시 제외되어 오차 유발 요인이 될 수 있음.
[주 16] 계수시 격자의 경우 격자 경계 면에 걸린 개체는 격자의 4면 중 2면에 걸린 개체는 계수하고 나머지 2면에 들어온 개체는 계수하지 않음.
[주 17] 시료가 희석되거나 농축되었을 경우는 개체수 계산시 보정계수를 산출하여 적 용함.

8.0 결과보고

측정결과는 '식물성플랑크톤 계수일지'에 기입하여 보고한다.
[주 18] 담수조류 분류표 및 식물성플랑크톤 계수일지 : 부록 참조

9.0 참고자료

9.1 American Public Health Association(APHA), American Water Works Association, and Water Environment Federation, Standard Methods for the

Examination of Water and Wastewater, 21th ed. “10200-Plankton. Azide Modification", Washington, DC., (2005).

9.2 한국담수조류도감, 아카데미서적, 1993

10.0 부록

<별지 1>

식물성 플랑크톤 계수일지

시료채취일시			지점명			기 상	
수 온 (℃)		pH		투명도 (m)		Chl.a (mg/m^3)	
농 축 방 법		계 수 방 법			계 수 배 율		

플랑크톤	계 수 시 야										합계	개체수 /mL

수질오염공정시험기준 ES 04851.1

퇴적물 함수율

2011

(Water content)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 함수율을 측정하기 위한 방법으로, 시료를 건조용 병에 담고 무게를 측정한 후 105 ℃ ~ 110 ℃에서 4시간 이상 건조시킨다. 건조된 시료가 담긴 병을 식힌 후 다시 무게를 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 휘발성 유기물이 많은 경우 오차가 발생한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석용 저울

0.01 g에서 300 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다

3.2 건조기

150 ℃까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 것으로 한다.

3.3 데시케이터

3.4 건조용 광구병

110 ℃로 가열했을 때 흡착이나 용출이 일어나지 않는 유리, 도자기, 폴리메틸펜탄(polymethyl pentane, PMP) 재질로 입구가 넓고 시료 10 g을 넣고 고르게 폈을 때 두께가 1 cm 이하가 될 수 있는 크기의 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

"내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취

ES 04160.1 시료채취에 따른다.

5.2 관리

냉장 또는 냉동된 시료를 실온으로 하여 철저히 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 깨끗이 씻은 건조용 광구병을 105 ℃ ~ 110 ℃에서 1시간 건조 시켜 수분을 제거한다. 데시케이터에 넣고 식힌 후 병의 무게를 측정하고 기록한다.

7.2 고루 혼합된 시료 5 g 이상을 건조된 광구병에 담고 시료가 담긴 병의 무게를 측정하여 기록한다.

7.3 시료가 담긴 병을 건조기에 넣고 105 ℃ ~ 110 ℃에서 4시간 이상 항량이 될 때까지 건조시킨다.

7.4 건조된 시료가 담긴 병을 데시케이터에 넣고 식힌다.

7.5 건조된 시료가 담긴 병의 무게를 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

$$함수율(\%) = \frac{(a-b)}{a} \times 100 \qquad (식\ 1)$$

여기서, a : 건조 전 시료 무게(g)
b : 건조 후 시료 무게(g)

8.2 결과보고

소수점 이하 첫째 자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 국토해양부, 해양환경공정시험기준, 2010.

9.2 국립환경과학원, 하천・호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

9.3 환경부, 토양오염공정시험기준, 2010.

9.4 環境廳水質保全局水質管理課編 改訂版 低質調査方法とその解說, 環境測定分析協會發行. 丸善. 東京. 日本, 1988.

10.0 부록

"내용 없음"

수질오염공정시험기준 ES 04852.1

퇴적물 완전연소가능량

2011

(Ignition Loss)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 완전연소가능량을 측정하기 위한 방법으로, 110 ℃에서 건조시킨 시료를 도가니에 담고 무게를 측정한 다음 550 ℃에서 2시간 가열한 후 다시 무게를 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 광물격자 내 수분, 열에 약한 화합물들이 고온에서 기화되어 오차를 유발할 수 있다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석용 저울

0.001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다.

3.2 전기로

600 ℃까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 것으로 한다.

3.3 건조기

150 ℃까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 것으로 한다.

3.4 데시케이터

3.5 자기 도가니(porcelain crucibles)

25 mL 용량으로 뚜껑을 닫을 수 있는 것으로 한다.

4.0 시약 및 표준용액

"내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취

ES 04160.1 시료채취에 따른다.

5.2 관리

냉장 또는 냉동된 시료를 실온으로 하여 철저히 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료를 105 ℃ ~ 110 ℃에서 4시간 이상 건조시킨다.

7.2 측정법

7.2.1 깨끗이 세척한 자기 도가니를 550 ℃에서 약 2시간 강열한다. 도가니를 데시케이터에 넣고 식힌 후 무게를 측정하여 기록한다.

7.2.2 건조시킨 시료 5 g 이상을 도가니에 담고 무게를 측정하여 기록한다. 흡습에 의한 무게 변화를 막기 위해 신속히 한다.

7.2.3 무게를 측정한 시료가 담긴 도가니를 전기로에 넣고 550 ℃에서 2시간 동안 강열한다.

7.2.4 전기로의 온도를 100 ℃ 정도로 내린 후 시료가 담긴 도가니를 꺼낸다.

7.2.5 시료가 담긴 도가니를 데시케이터에 넣고 식힌다.

7.2.6 시료가 담긴 도가니의 무게를 측정해 기록한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

$$완전연소가능량\,(\%) = \frac{(a-b)}{a} \times 100 \qquad (식\ 1)$$

여기서, a : 강열 전 시료 무게(g)
b : 강열 후 시료 무게(g)

8.2 결과 보고

소수점 이하 둘째 자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

9.2 국토해양부, 해양환경공정시험기준, 2010.

9.3 環境廳水質保全局水質管理課編 改訂版 低質調査方法とその解說, 環境測定分析協會發行. 丸善. 東京. 日本, 1988.

10.0 부록

"내용 없음"

수질오염공정시험기준 ES 04853.1

퇴적물 입도-2 ㎜ 미만 입자

2011

(Sand, Silt and Clay percent)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 2 mm 미만 입자의 입도를 측정하기 위한 방법으로, 모래, 실트, 점토의 비율을 측정한다. 우선 퇴적물에 포함된 유기물을 제거하고, 유기물이 제거된 시료를 체질하여(체눈 크기 0.063 mm) 모래, 실트와 점토 혼합물로 나눈다. 모래는 건조시켜 무게를 측정하고 실트와 점토는 입자크기분석기를 사용하여 각각의 무게를 구한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 물리적 간섭

체를 여러 번 사용할 경우에는 퇴적물이 체에 남아 다음 시료를 오염시킬 가능성이 있으므로 반드시 세척용 솔을 이용하여 완전히 세척하고 건조시켜 사용한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 입자크기분석기(particle size analyzer, PSA)

입도 분석기는 광학적 원리를 이용하여 입자 크기를 측정한다. 입자를 용매에 분산시킨 후 레이저를 쏘아 산란되는 빛의 산란각을 측정하며, 산란각에 따라 입자 크기를 구분하여 알 수 있다. 0.002 mm ~ 0.15 mm 범위의 퇴적물 입자를 동시에 측정할 수 있는 기기를 사용하도록 한다.

3.2 분석용 저울

0.001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다.

3.3 건조기

60 ℃ ~ 150 ℃ 범위에서 온도조절이 가능한 것으로 한다.

3.4 가열판

500 mL 비커를 올려놓고 가열해야 하므로 가열판이 넓을수록 좋다. 가열판의 온도조절 범위는 50 ℃ ~ 120 ℃이다.

3.5 원심분리기

3.6 초음파기

3.7 체(sieve)와 체진탕기

체눈 크기 2 mm인 것과 0.063 mm인 표준 체, 체받이와 커버, 체를 걸 수 있는 체

진탕기를 사용한다.

3.8 비커

유리 재질의 것으로 용량 3000 mL, 500 mL, 250 mL, 50 mL를 사용한다.

3.9 깔때기

지름이 25.4 cm로 표준 체와 같은 크기의 것을 사용하고, 플라스틱 재질로 된 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 과산화수소(H_2O_2)(6 %)

4.2 칼곤 용액(Calgon solution, 2%)

인산나트륨$(NaPO)_6$ 20 g을 500 mL 유리 비커에 넣고 정제수 300 mL을 붓는다. 그리고 가열판 위에서 인산나트륨이 다 녹을 때까지 90 °C로 가열한다. 이 때 용액이 끓어 넘치지 않도록 주의한다. 인산나트륨이 다 녹으면 방냉하여 식히고, 실온으로 식으면 1000 mL 부피플라스크에 넣고, 정제수로 표선까지 채워 만든다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취

ES 04160.1 시료채취에 따른다.

5.2 관리

냉장된 시료를 실온으로 하여 철저히 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 유기물 제거

7.1.1.1 입도 분석용 시료를 고루 혼합한 후 모래가 많은 시료는 50 g 정도, 실트와 점토가 많은 시료는 20 g ~ 30 g정도 취하여 500 mL 비커에 담는다.

7.1.1.2 비커에 담긴 시료에 과산화수소를 가해 유기물을 분해시킨다. 유기물이 분해되면서 입자가 분산될 수 있게 과산화수소를 천천히 가한다. 시료에 과산화수소를 가하게 되면 흰 연기와 거품이 발생하며 유기물이 많을수록 거품이 많이 발생한다. 따라서 반응 과정에서 시료가 넘치지 않도록 과산화수소를 조심스럽게 가한다.

7.1.1.3 유기물의 완전한 분해를 위해 반응이 완전히 끝나 더 이상 시료에서 거품이 올라오지 않을 때 까지 반응을 시킨다. 실온에서 실험 시 유기물 분해 반응이 완전히 끝나면, 과산화수소를 가해도 더 이상 반응이 일어나지 않는다.

7.1.1.4 실온에서의 반응이 끝나면, 시료가 담긴 500 mL 비커를 가열판 위에 올리고 시료가 끓지 않을 정도로 가열한다(40 °C ~ 90 °C). 이 과정 또한 유기물을 제거하기 위한 과정이므로 유기물이 완전히 분해되어 반응이 더 이상 일어나지 않을 때 까지 가열한다. 거품이 넘치지 않도록 조심스럽게 가열해야 하며 가열 중 시료가 마르지 않도록 주의한다.

7.1.1.5 반응이 끝나면, 시료가 담긴 500 mL 비커를 가열판에서 내려놓고 식힌다. 실온까지 시료의 온도가 내려가면 상층액을 주의해서 따라버리고, 정제수를 이용해 시료가 충분히 잠길 수 있을 정도로 다시 비커를 채운다. 상층액을 따라낼 때는 퇴

적물이 부유되어 흘러나가지 않도록 주의해야 한다. 정제수를 채운 후 시료를 가라앉히고 상층액을 따라내는 과정을 3회 반복한다.

7.3 측정법

유기물을 제거한 퇴적물을 우선 두 부분(모래, 실트와 점토 혼합물)으로 나누고 모래의 무게를 측정하기 위하여 습식 체질 또는 건식 체질을 한다. 그 다음 입도 분석기를 사용하여 실트와 점토 혼합물로부터 각각의 무게를 구한다. 건식 체질은 모래가 많은 시료에 적용한다.

7.3.1 습식 체질

7.3.1.1 모래를 체 위에 남기고 실트와 점토 혼합물을 체 아래에 모을 수 있도록, 0.063 mm 눈금의 표준 체를 깔때기 위에 끼우고 이를 3 L 비커 위에 걸쳐 놓는다.

7.3.1.2 7.1.1 과정에서 과산화수소 처리를 통해 유기물 제거가 끝난 시료를 표준체위로 조심스럽게 붓는다. 이 때 비커의 벽면에 붙어 있는 입자를 정제수와 붓으로 모두 씻어 내어 표준 체위로 부어야 한다.

7.3.1.3 붓과 정제수를 이용하여 체에 손상이 가지 않도록 조심하며 체질한다. 체질할 때는 정제수병을 이용하여 정제수를 가하고 붓을 대각선 방향으로 움직이며 부드럽게 표준 체 표면을 문지른다. 체질할 때 큰 입자에 의해 표준 체가 찢어지지 않도록 조심해야 한다.

7.3.1.4 체질을 하면서 깔때기 밑으로 나오는 물의 혼탁도를 관찰하여, 더 이상 혼탁액이 나오지 않을 정도까지 체질한다. 또한 체질할 때 가능한 물을 적게 사용할 수 있게 한다.

7.3.1.5 체질이 끝나면 표준 체와 깔때기를 분리하고 깔때기에 묻은 입자를 정제수로 씻어 3 L 비커에 합친다.

7.3.1.6 물을 이용해서 표준 체에 남아있는 0.063 mm 이상의 모래 입자를 한데 모으고 250 mL 비커에 받는다.

7.3.1.7 3 L 비커에 수집된 실트와 점토 혼탁액을 가라앉힌 후 상층액을 따라버린다. 이 과정에서 퇴적물이 부유되어 흘러나가지 않도록 조심한다.

7.3.1.8 3 L 비커 바닥에 남은 실트와 점토를 잘 혼합한 후 적당한 크기의 데시케이터에 옮겨 90 ℃ 정도에서 하룻밤 이상 건조시킨다. 건조된 시료의 무게를 0.01 g까지 측정하고 7.3.3 실트와 점토 측정 방법에 따라 각각의 무게를 구한다.

7.3.1.9 모래 입자가 담긴 250 mL 비커를 건조기에 넣고 90 ℃ 정도에서 하룻밤 이상 건조시킨다.

7.3.1.10 건조시킨 모래 입자 시료의 무게를 0.01 g 까지 측정한다.

7.3.2 건식 체질

7.3.2.1 유기물 제거가 끝난 시료를 전량 건조기에 넣고 90 ℃ 정도에서 하룻밤 이상 건조시킨다.

7.3.2.2 건조된 시료를 깨끗한 막자사발이나 나무막대를 이용하여 부드럽게 부수어 입자가 각각 구분 될 수 있게 한다. 이 때 막자사발은 유리, 석영, 마노제 등의 재질로 이루어진 것을 사용한다. 또한 이 과정에서 모래가 부서지지 않도록 주의한다.

7.3.2.3 체진탕기에 체받이와 체(체눈 크기 0.063 mm)를 차례로 끼운 다음 시료를 10분간 체질한다.

7.3.2.4 넓은 정사각형의 종이(30 cm × 30 cm 이상)를 2장 깔고 2 mm 미만 ~ 0.063 mm 이상의 모래(체에 남은 입자)와 0.063 mm 미만의 실트 및 점토(받침통에 모인 입자)를 각각 모은다. 체를 잘 비우기 위해 체의 가장자리를 손바닥으로 두들기거나 솔로 체 눈을 솔질하여 시료가 좀 더 쉽게 분리 될 수 있도록 한다. 체를 비운 후 시료를 모은 각각의 종이에 체의 눈금 크기를 표시한다.

7.3.2.5 모래, 실트와 점토 혼합물의 무게를 각각 0.01 g까지 측정한다.

7.3.2.6 0.063 mm 미만의 실트와 점토 혼합물을 대상으로 7.3.3 실트와 점토 측정 방법에 따라 입도 분석을 실시한다.

7.3.3 실트와 점토 측정

7.3.3.1 입자크기분석기 매뉴얼에서 권장하는 양만큼 시료를 취하여 무게를 0.01 g까지 정확히 측정한다. 그 후 100 mL 삼각플라스크에 무게를 측정한 시료를 넣고 정제수 95 mL를 가한다. 시료와 정제수가 혼합되어 있는 플라스크에 분산제(2 % 칼곤 용액)를 가하여 100 mL의 부피를 맞춘다. 제작된 100 mL의 시료를 초음파기를 이용하여 1시간 이상 초음파 처리 한다.

7.3.3.2 초음파 처리한 시료를 대상으로 입자크기분석기의 매뉴얼에서 권장하는 방법에 따라 입도 분석을 실시한다. 실트와 점토 혼합물에 포함된 0.063 mm 미만 ~ 0.004 mm 이상의 실트와 0.004 mm 미만의 점토 각각의 무게를 구한다.

7.3.3.3 건식 체질이나 습식 체질 때 얻은 실트와 점토 혼합물 시료 중 일부만 기기에 주입하였을 경우, 실트와 점토 각각의 총 무게를 환산한다. 식 1, 식 2, 식 3에 따라 모래, 실트, 점토의 성분 백분율을 계산한다.

7.3.3.4 입자크기분석기 사용 후 충분히 세척하여 다음 시료 분석 시 영향이 없게 한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

$$모래\ \% = \frac{(모래무게)}{총시료무게} \times 100 \qquad (식\ 1)$$

$$실트\ \% = \frac{(실트무게)}{총시료무게} \times 100 \qquad (식\ 2)$$

$$점토\ \% = \frac{(점토무게)}{총시료무게} \times 100 \qquad (식\ 3)$$

여기서, 총 시료 무게 = 모래와 0.063 mm 눈금 체를 통과한 시료 무게의 합 (g)

모래 무게 : 0.063 mm 눈금 체에 남은 입자 무게(g)

실트 무게 : 0.063 mm 눈금 체를 통과한 시료 중 크기 0.004 mm 이상의 입자 무게(g)

점토 무게 : 0.063 mm 눈금 체를 통과한 시료 중 크기 0.004 mm 미만의 입자 무게(g)

8.2 결과 보고

소수점 이하 첫째 자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 환경부, 토양오염공정시험기준, 2010.

9.2 해양수산부, 해양환경공정시험기준, 2010.

9.3 국립환경과학원, 하천・호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

9.4 環境廳水質保全局水質管理課編 改訂版 低質調査方法とその解說, 環境測定分析協會發行. 丸善. 東京. 日本, 1988.

10.0 부록

표 1. 입자 크기에 따른 모래, 실트, 점토 구분

입자 구분	입자 크기
모래	2 mm 미만 ~ 0.063 mm 이상
실트	0.063 mm 미만 ~ 0.004 mm 이상
점토	0.004 mm 미만

퇴적물 화학적산소요구량-망간법

2011

(Chemical Oxidaiton demand-permanganate)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 화학적산소요구량을 측정하기 위한 방법으로, 시료에 0.1 N 과망간산포타슘 일정과량을 넣고 알칼리성으로 하여 60분간 수욕상에서 가열한다. 식힌 후 정제수를 가해 500 mL 로 맞춘 후 여과하고 여과용액에 아이오드화포타슘 및 황산을 넣어 남아있는 과망간산포타슘에 의하여 유리된 아이오딘의 양을 0.1 N 싸이오황산소듐용액으로 적정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 퇴적물 내 모래 함량에 따라 시료 적정 값의 편차가 증가하는 경향이 있다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석용 저울

0.001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다.

3.2 수욕조(water bath)

3.3 눈금실린더

눈금이 표시된 100 mL 용량을 사용한다.

3.4 뷰렛

20 mL 용량을 사용한다.

3.5 부피플라스크

500 mL 용량의 유리재질을 사용한다.

3.6 삼각플라스크 또는 둥근바닥플라스크

250 mL 용량의 유리재질을 사용한다.

3.7 깔때기

유리 재질을 사용한다.

3.8 유리섬유여과지

GF/C 여과지를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 과망간산포타슘용액(0.1 N)

과망간산포타슘(potassium permanganate, $KMnO_4$, 분자량 : 158.03) 3.2 g을 1,100 mL의 정제수에 녹여 1 ~ 2시간 조용히 끓인 다음 하루 동안 어두운 곳에 방치하고 유리여과장치에 여과하여 깨끗한 갈색 병에 넣어 암소에 보관한다. 사용 전에 표정한다.

[주 1] 여과지는 직경 110mm, GF/C 또는 이와 동등 이상의 규격으로서 분석에 방해되는 성분을 포함하지 않는 여과지를 사용한다.

4.1.1 표정

150 ℃ ~ 200 ℃에서 1 시간 건조하여 데시케이터에서 식힌 옥살산 소듐(sodium oxalate, $C_2Na_2O_4$, 분자량 : 134.00) 약 0.3 g을 정밀히 달아 500 mL 삼각플라스크에 넣는다. 이후 정제수 200 mL를 넣어 녹인 다음 황산(1 + 1) 10 mL를 넣고 가열판상에서 60 ℃ ~ 80 ℃로 액체의 온도를 유지하면서, 0.1 N 과망간산포타슘용액으로 적정한다. 처음 약 40 mL는 신속하게 넣어 반응시키고 다음에는 서서히 적정하여 과망간산포타슘의 엷은 홍색이 약 30 초간 지속되면 종말점으로 한다. 따로 정제수 200 mL를 취하여 같은 방법으로 시험하고 보정한다.

[주 2] 과망간산포타슘용액(0.1 N) 1 mL = 6.700 mg $Na_2C_2O_4$

4.2 수산화소듐용액(10 %)

수산화소듐(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.0) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.3 녹말용액(1 %)

가용성 녹말 1 g을 정제수 10 mL에 넣어 혼화한다. 이 용액을 뜨거운 정제수 100 mL 중에 넣고 1분간 끓인 뒤 냉각한다. 이후 용액을 정치, 상층액을 사용한다. 사용하는 날 조제한다.

4.4 아이오드화포타슘용액(10 %)

아이오드화포타슘(potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 갈색병에 넣어 암소에 보관한다. 용액의 색깔이 나타나면 폐기하고 다시 만든다.

4.5 싸이오황산소듐용액(0.1 N)

싸이오황산소듐·5수화물(sodium thiosulfate pentahydrate, $Na_2O_3S_2 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 248.21) 26 g 및 탄산 소듐 무수물(sodium carbonate anhydrous, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 0.2 g을 새로 끓여 식힌 정제수 1,000 mL에 넣어 녹이고 아이소아밀알코올(isoamyl alcohol, $C_5H_{11}OH$, 분자량 : 88.15) 약 10 mL를 넣고 2일간 방치한 후 표정한다.

4.5.1 표정

아이오딘산포타슘(표준시약)(potassium iodate, KIO_3, 분자량 : 214.01)을 120 ℃ ~ 140 ℃에서 약 2시간 건조한 다음 데시케이터(실리카겔)에서 식혀 약 100 mg을 요오드병에 정밀히 달아 정제수 25 mL를 넣어 녹이고 아이오드화포타슘 2 g 및 염산용액(10 %) 10 mL를 넣어 마개를 닫고 암소에 약 10분간 방치한 다음 정제수 100 mL를 넣어 유리된 아이오딘을 조제된 싸이오황산소듐용액으로 적정하여 농도계수(*f*)를 계산한다. 다만, 적정의 종말점은 액의 종말점 부근에서 엷은 황색으로 되었을 때 녹말용액 3 mL를 넣어 생긴 청색이 탈색될 때로 한다. 같은 방법으로 바탕시험을 하여 보정한다.

[주 3] 싸이오황산소듐용액(0.1 N) 1 mL = 3.5667 mg KIO_3. 오랫동안 보관된 것은 표정하여 보정한다.

4.6 아자이드화소듐용액(4 %)

아자이드화소듐(sodium azide, NaN_3, 분자량 : 65.01) 4 g을 정제수에 녹여서 100 mL로 한다.

4.7 황산용액(30(v/v) %)

정제수 약 50 mL가 든 100 mL 비커에 깨끗한 유리막대를 넣고 진한 황산 30 mL를 막대를 따라 조심스럽게 붓는다. 혼합한 후 실온으로 식혀 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 준비

5.1 시료채취

ES 04160.1 시료채취에 따른다.

5.2 준비

냉장 또는 냉동된 시료를 실온으로 하여 철저히 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

"내용 없음"

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 적당량의 시료를 취하여 0.01 g 단위까지 정확히 측정하여 250 mL 삼각플라스크 또는 둥근바닥플라스크에 넣는다.

[주 1] 시료의 양에 따라 분석 값이 크게 변동하므로, 바탕시험에서 적정되는 부피의 30 % ~ 80 % 정도가 시료의 적정에 소요되도록 하여야 한다. 이를 위해 예비실험을 통해 시료의 양을 단계적으로 조절하며 시료 적정량을 미리 가늠하여야 한다. 이 시료에 대한 함수율 또한 측정해야 한다.

[주 2] 플라스크의 용량, 형상에 따라 측정치가 변화하므로 주의한다.

[주 3] 저농도의 시료일 경우 시료 양은 최대 10 g이 좋다.

7.1.2 시료가 담긴 플라스크에 0.1 N 과망간산포타슘용액 100 mL, 10 % 수산화소듐용액 5 mL를 넣은 후 잘 흔들어 준다.

7.1.3 시료와 시약이 담긴 플라스크를 수욕조에 넣고 끓는 중에서 60 분간 가열한다. 이 때 수욕조의 수면이 시료의 수면보다 높아야 한다.

7.1.4 중탕이 끝나면 플라스크를 꺼내 실온으로 식힌 후 10 % 아이오드화포타슘 용액 10 mL 및 4 % 아자이드화소듐용액 한, 두 방울을 첨가한다.

7.1.5 플라스크 안의 내용물을 500 mL 부피플라스크에 옮기고 정제수로 플라스크를 씻어 합친 후 표선까지 채워 넣는다.

7.1.6 부피플라스크를 잘 흔들어 준 후 건조여과지를 이용하여 여과한다.
[주 4] 여과는 직경 110mm, GF/C의 유리섬유지 또는 이와 동등 이상의 규격으로써 분석에 방해되는 성분을 포함하지 않는 여과지를 사용한다.

7.1.7 여과된 용액에서 100 mL를 취하여 250 mL 삼각플라스크에 넣고 30 % 황산용액 2 mL를 가하여 잘 흔들어 준다.

7.1.8 이 용액을 0.1 N 싸이오황산소듐용액으로 적정한다. 지시약은 1 % 녹말용액을 사용한다.

7.1.9 바탕시험은 시료 없이 **7.1.2 ~ 7.1.8** 과정을 한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

$$COD_{Mn}(\%) = 0.8\times(A-B)\times f\times\frac{500}{100}\times\frac{1{,}000}{M}\div\left(1-\frac{W}{100}\right)\div 10{,}000 \qquad (식\ 1)$$

여기서, A : 바탕시험의 적정에 소요된 0.1 N 싸이오황산소듐용액(mL)
B : 시료의 적정에 소요된 0.1 N 싸이오황산소듐용액(mL)
f : 0.1 N 싸이오황산소듐용액의 역가
M : 시료 무게(g)

W : 시료의 함수율(%)
0.800 : 0.1 N 싸이오황산소듐용액 1 mL의 산소상당량(mg/mL)

8.2 결과 보고

소수점 이하 둘째 자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

9.2 국토해양부, 해양환경공정시험기준, 2010.

9.3 국립환경과학원, 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III) - 퇴적물조사 및 평가체계 연구, 제3절 퇴적물공정시험법(안), 2006.

9.4 環境廳水質保全局水質管理課編 改訂版 低質調査方法とその解說, 環境測定分析協會發行. 丸善. 東京. 日本, 1988.

10.0 부록

"내용 없음"

수질오염공정시험기준 ES 04861.1

퇴적물 총유기탄소-원소분석법 2011

(Total organic carbon-Elemental analyzer)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 총유기탄소를 측정하기 위한 방법으로, 유기탄소 측정에 앞서 무기탄소를 제거하기 위해 시료를 아황산수용액과 반응시킨 다음 원소분석기로 탄소의 양을 측정한다. 원소분석기는 고온으로 시료를 연소시켜 생성된 이산화탄소로 변화시켜 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 0.1 %이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 원소분석기에 내에서 시료가 연소된 후 재(ash)를 다시 꺼낼 수 없는 경우, 재가 기기 내부에 쌓인다. 이 경우 측정값의 오차를 발생시키고 기계의 감도를 저하시키기 때문에, 재를 제거해 주어야 한다. 시료 100 mg를 기준으로 50회 분석 시마다 1회씩 기기 내에 쌓여있는 재를 제거한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원소분석기(elemental analyzer)

원소분석기로 C, H, N, O, S, P 등이 분석가능하며 퇴적물 시료의 경우 최소한 C와 N을 동시 분석가능하며, 시료의 농도 수준을 고려할 때 시료를 50 mg 이상 넣을 수 있는 기기가 적합하다. 산소기체의 순도는 99.999 % 이상 또는 전기분해 방식으로 제조된 것을 사용한다(총질소 동시분석의 경우).

3.2 분석용 저울

0.0001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다. 표준물질은 0.01 mg까지 무게를 측정할 수 있는 것을 사용한다.

3.3 시료용기

유기탄소 측정에 방해가 되지 않는 재질(예 주석, 백금)의 용기를 사용한다. 시료를 200 mg 이상 담을 수 있는 것이 좋고, 50 ℃ 이상의 온도에서 1시간 이상 건조 후 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 아황산용액

5 % ~ 6 %의 아황산용액(sulphurous acid solution, H_2SO_3, 분자량 : 78.37)을 사용한다. 아황산은 자극성 시약이므로 저온에 보관하고 흄 후드 내에서 다루어야 한다.

4.2 조연제

기기매뉴얼에서 시료 연소를 촉진하기 위해 조연제(예, 순도 99.9 % 이상의 텅스텐 옥사이드(tungsten oxide, WO_3, 분자량 : 231.84)) 사용을 권하는 경우, 유기탄소가 방법검출한계를 초과하지 않는 것이어야 한다.

4.3 설파닐아마이드

99.5 % 이상의 설파닐아마이드(sulfanilamide, $C_6H_8N_2O_2S$, 분자량 : 172.21)를 사용한다. 유기탄소의 정량을 위해 사용되는 표준물질로서 설파닐아미드의 C 함량은 41.81 %이다.

4.4 페닐아닐린

99.5 % 이상의 페닐알라닌(phenylanilin, $C_{12}H_{11}N$, 분자량 : 169.23)을 사용한다. 유기탄소의 정량을 위해 사용되는 표준물질로서 설파닐아미드의 C 함량은 65.44 %이다.

5.0 시료채취 및 준비

5.1 시료채취

ES 04160.1 시료채취에 따른다.

5.2 준비

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 정량한계의 부근의 농도(또는 탄소량)가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 실험절차와 동일하게 측정하여 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 방법바탕시료의 측정

6.2.1 방법바탕시료는 시료용기 또는 조연제가 담긴 시료용기 만을 사용하여 7.0의 실험절차와 동일하게 전처리·측정한다. 이 때 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량한계 농도를 포함하여 3개 이상 농도에 걸쳐 작성한다. 검정곡선은 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정 계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간에 위치하는 농도의 표준용액(또는 표준시료)을 주기적으로 측정하여야 한다. 이 때 표준용액(또는 표준시료)의 농도와 측정된 농도 간의 차이가 25 % 이하이어야 한다. 이를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 표 1의 정량한계의 2 ~ 10배의 농도 범위로 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계와 정량한계 및 정밀도/정확도의 측정 및 확인은 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 한다. 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부적 관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 기록 및 보관하여야 한다.

6.5.2 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시한다. 특히 고농도의 시료 측정 후에는 바탕시료를 측정하여 다음 시료에 대한 영향이 없도록 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 부록의 표 1을 기준으로 한다.

7.0 분석 절차

7.1 전처리

7.1.1 퇴적물을 100 mg 취하여 무게를 측정하고 주석용기에 넣는다. 여기에 정제수 0.3 mL와 6 % 아황산용액 0.3 mL를 첨가하여 반응시키고, 반응이 끝난 시료를 60 ℃에서 하룻밤 정도 건조한다.
[주 1] 탄산염 함량이 높은 퇴적물의 경우 거품과 함께 시료가 용기 밖으로 넘치지 않도록 주의한다. 아황산용액을 이용한 전처리는 거품이 일어나는 반응이 멈출 때까지 지속적으로 진행한다. 처음 6 % 아황산용액과의 반응에서 거품이 발생하면 6 % 아황산용액을 0.3 mL, 0.4 mL, 0.5 mL씩 추가로 첨가하고 건조하는 과정을 반복한다. 그 후 퇴적물과의 반응을 살펴 더 이상 반응이 나타나지 않으면 최종적으로 건조한다.

7.1.2 건조 후 식힌다.

7.1.3 기기 매뉴얼에서 권장할 경우 조연제를 첨가하고 용기를 밀봉한다.

7.2 검정곡선 작성

원소분석용 주석용기에 표준물질인 설파닐아미이드(탄소함량 41.81 %) 0.1 mg ~ 100 mg 및 페닐아닐린(탄소함량, 65.44 %) 50 mg ~ 150 mg을 단계별로 넣고 7.3 분석방법에 따라 시험하여 총유기탄소의 양(mg)과 봉우리면적과의 검정곡선을 작성한다.

7.3 분석방법

7.3.1 원소분석기의 전원 및 동작 상태를 확인한다. 기기의 사용이 가능한 환경일 경우 가스의 공급과 노출, 시료 공급라인의 연결 등이 올바르게 되었는지 확인한다.

7.3.2 총유기탄소 분석 조건을 기기에 입력한다. 일반적 유기탄소 분석과 관련한 실험조건을 예시로 부록의 표 2에 나타내었다.

7.3.3 기기의 분석 조건이 완전해지면 방법바탕시료, 퇴적물 시료 등의 순서로 원소분석기에 주입하고 지정한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.3.4 검정곡선으로부터 계산하여 각 시료의 총유기탄소의 양(mg)을 구하고 분석에 사용한 퇴적물 시료의 무게를 입력하여 농도를 계산한다.
[주 2] 퇴적물 시료의 무게는 소수점 0.1 mg까지 측정한 수치를 자동 또는 수동으로 기기에 입력하며, 계산된 농도(또는 유기탄소의 양)가 정량범위 내에 들지 않으면 무게를 달리 하여 다시 분석한다.

7.3.5 분석이 완료된 후 재가 잔류하는 부분을 교체한다. 연소관을 기기매뉴얼에서 권장하는 빈도에 따라 교체한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

$$TOC(\%) = C/m \times 100 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C : 검정곡선으로부터 구한 총유기탄소의 양(mg)

m : 시료무게(mg)

8.2 결과 보고

소수점 이하 둘째 자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 김경홍, 손승규, 손주원, 주세종, 해양퇴적물 내 총탄소 및 유기탄소의 분석기법 고찰, 한국해양환경공학회지, 9(4), 235-242, 2006.

9.2 농촌진흥청 농업과학기술원, 토양 및 식물체 분석법, 2000.

9.3 작물과학원, CNS2000 기기를 통한 식물체 및 토양의 탄소·황·질소의 동시분석.

9.4 국립환경과학원, 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III) - 퇴적물조사 및 평가체계 연구, 제3절 퇴적물공정시험법(안), 2006.

9.5 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.1 %
방법바탕시료 측정값	방법검출한계 이하
검정곡선	검정곡선의 결정계수≥ 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 ≤25 %
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	상대표준편차 ≤25 %
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 원소분석기의 총유기탄소 분석조건 예

항목	조 건
기체	He(2 bar), Air(4 bar), O_2(2 bar)
온도설정	1,000 ℃
검출기 오븐 온도	60 ℃
운반기체 유속	120 mL/min

수질오염공정시험기준 ES 04862

퇴적물 총질소

2011

(Total nitrogen)

1.0 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 총질소를 측정하기 위한 방법으로, 이 시험기준은 물속에 존재하는 여러 가지 형태의 질소를 모두 합한 질소의 총량을 구하는 방법이다. 퇴적물 내 존재하는 질소화합물은 유기질소(아미노산, 단백질, 핵산)와 무기질소(암모니아성질소, 아질산성질소, 질산성질소)로 존재하므로 총질소를 정량하기 위해서 고열 또는 산화제를 이용하여 다양한 형태의 질소화합물을 단일 화합물로 변화시킨 후 정량한다.

2.0 적용 가능한 시험

시험방법	정량한계	정밀도 (% RSD)
기기분석-원소분석기	600 mg/kg	25 % 이하
과황산포타슘법	500 mg/kg	25 % 이하

수질오염공정시험기준 ES 04862.1

퇴적물 총질소-원소분석법

2011

(Total nitrogen-Elemental analyzer)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 총질소를 측정하기 위한 방법으로, 원소분석기에 건조분말 시료를 넣고 고온으로 연소시켜 생성된 질소 기체를 측정한다. 유기탄소를 측정하기 위해 아황산수용액으로 처리한 시료를 대상으로 탄소와 질소를 동시에 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 600 mg/kg 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 원소분석기에 내에서 시료가 연소된 후 재(ash)를 다시 꺼낼 수 없는 경우, 재가 기기 내부에 쌓인다. 이 경우 측정값의 오차를 발생시키고 기계의 감도를 저하시키기 때문에, 재를 제거해 주어야 한다. 시료 100 mg를 기준으로 50회 분석 시마다 1회씩 재가 쌓인 연소관을 교체해야 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원소분석기(elemental analyzer)

원소분석기로 C, H, N, O, S, P 등이 분석가능하다. 퇴적물 시료의 경우 최소한 C와 N을 동시 분석가능하며, 시료의 농도 수준을 고려할 때 시료를 50 mg 이상 넣을 수 있는 기기가 적합하다. 산소기체의 순도는 99.999 % 이상 또는 전기분해 방식으로 제조된 것을 사용한다.

3.2 분석용 저울

0.0001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다. 표준물질은 0.01 mg까지 무게를 측정할 수 있는 것을 사용한다.

3.3 시료용기

유기탄소 측정에 방해가 되지 않는 재질(예, 주석, 백금)의 용기를 사용한다. 시료를 200 mg 이상 담을 수 있는 것이 좋고, 50 ℃ 이상의 온도에서 1시간 이상 건조 후 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 아황산용액

5 % ~ 6 %의 아황산용액(sulphurous acid solution, H_2SO_3, 분자량 : 78.37)을 사용한다. 아황산은 자극성 시약이므로 저온에 보관하고 흄 후드 내에서 다루어야 한다.

4.2 조연제

기기매뉴얼에서 시료 연소를 촉진하기 위해 조연제(예, 순도 99.9 % 이상의 텅스텐 옥사이드(tungsten oxide, WO_3, 분자량 : 231.84) 사용을 권하는 경우, 유기탄소가 방법검출한계를 초과하지 않는 것이어야 한다.

4.3 설파닐아마이드

99.5 % 이상의 설파닐아마이드(sulfanilamide, $C_6H_8N_2O_2S$, 분자량 : 172.21)를 사용한다. 질소의 정량을 위해 사용되는 표준물질로서 설파닐아미드의 N 함량은 16.25 %이다.

5.0 시료채취 및 준비

5.1 시료채취

ES 04160.1 시료채취에 따른다.

5.2 준비

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 정량한계의 부근의 농도(또는 탄소량)가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 실험절차와 동일하게 측정하여 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 방법바탕시료의 측정

6.2.1 방법바탕시료는 시료용기 또는 조연제가 담긴 시료용기 만을 사용하여 7.0의 실험절차와 동일하게 전처리한 후 측정한다. 이 때 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량한계 농도를 포함하여 3개 이상 농도에 걸쳐 작성한다. 검정곡선은 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정 계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간에 위치하는 농도의 표준용액(또는 표준시료)을 주기적으로 측정하여야 한다. 이 때 표준용액(또는 표준시료)의 농도와 측정된 농도 간의 차이가 25 % 이하이어야 한다. 이를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 표 1 정량한계의 2 ~ 10배 농도 범위로 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계와 정량한계 및 정밀도/정확도의 측정 및 확인은 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 한다. 분석 장비의 주요 부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부적 관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 기록 및 보관하여야 한다.

6.5.2 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시한다. 특히 고농도의 시료 측정 후에는 바탕시료를 측정하여 기계적 오염에 대해 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 부록의 표 1을 기준으로 한다.

7.0 분석 절차

7.1 전처리

7.1.1 약 100 mg의 퇴적물 시료를 주석용기에 넣는다. 이 주석용기에 정제수 0.3 mL와 6 % 아황산용액 0.3 mL를 첨가하여 반응시키고, 반응이 끝난 시료를 60 ℃에서 20 ~ 30분 동안 건조한다.

[주 1] 탄산염 함량이 높은 퇴적물의 경우 반응의 영향으로 다량의 거품이 발생할 수 있다. 따라서 반응이 진행되는 동안 퇴적물이 용기 밖으로 넘치지 않도록 주의한다. 아황산용액을 이용한 전처리는 거품이 일어나는 반응이 멈출 때 까지 지속적으로 진행한다. 처음 6 % 아황산용액과의 반응에서 거품이 발생하면 6 % 아황산용액을 300 µL, 400 µL, 500 µL씩 추가로 첨가하고 건조하는 과정을 반복한다. 그 후 퇴적물과의 반응을 살펴 더 이상 반응이 나타나지 않으면 최종적으로 건조한다.

7.1.2 건조 후 식힌다.

7.1.3 기기 매뉴얼에서 권장할 경우 조연제를 첨가하고 용기를 밀봉한다.

7.2 검정곡선 작성

원소분석용 주석용기에 표준물질인 설파닐아마이드(질소함량 16.25 %) 0.3 mg ~ 100 mg을 단계별로 넣고, 7.3 분석방법에 따라 시험하여 총질소의 양(mg)과 봉우리 면적과의 검정곡선을 작성한다.

7.3 분석방법

7.3.1 원소분석기의 전원 및 동작 상태를 확인한다. 기기의 사용이 가능한 환경일 경우 가스의 공급과 노출, 시료 공급라인의 연결 등이 올바르게 되었는지 확인한다.

7.3.2 총질소 분석 조건을 기기에 입력한다. 일반적 유기탄소 분석과 관련한 실험 조건을 예시로 부록의 표 2에 나타내었다.

7.3.3 기기의 분석 조건이 완전해지면 방법바탕시료, 퇴적물 시료 등의 순서로 원소분석기에 주입하고 지정한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.3.4 검정곡선으로부터 계산하여 각 시료의 총질소의 양(mg)을 구한다. 분석에 사용한 퇴적물 시료의 무게를 입력하여 농도를 계산한다.
[주 2] 퇴적물 시료의 무게는 소수점 0.1 mg까지 측정한 수치를 자동 또는 수동으로 기기에 입력하며, 계산된 농도(또는 총질소 양)가 정량범위 내에 들지 않으면 무게를 달리 하여 다시 분석한다.

7.3.5 분석이 완료된 후 재가 잔류하는 부분을 교체한다. 연소관을 기기매뉴얼에서 권장하는 빈도에 따라 교체한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

$$총질소(mg/kg) = C/m \times 1{,}000{,}000 \quad (식\ 1)$$

여기서, C : 검정곡선으로부터 구한 TN의 양(mg)
m : 시료무게(mg)

8.2 결과 보고

정수자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 정진아, 박청길, 김동명, “알칼리성 과황산칼륨 산화법을 이용한 해수와 담수에서의 총질소 총인 동시분석방법에 대한 연구”, 한국물환경학회지, 19(3), 287-292. 2003.

9.2 정광욱, 윤춘경, 함종화, “총질소 분석방법 비교”, 2001년도 한국농공학회 학술발표회 논문집, 421-425. 2001.

9.3 조성렬, 김충래, 박순달, 김학성, “총질소 분석방법 비교”, 한국수질보전학회지, 13(1), 43-49. 1997.

9.4 국립환경과학원, 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III) - 퇴적물조사 및 평가체계 연구, 제3절 퇴적물공정시험법(안), 2006.

9.5 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	600 mg/kg
방법바탕시료 측정값	방법검출한계(190 mg/kg) 이하
검정곡선	검정곡선의 결정계수≥ 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 ≤25 %
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	상대표준편차 ≤25 %
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 총질소의 원소분석기 실험조건 (예)

항목	조 건
운반기체 조성	He(2 bar), Air(4 bar), O_2(2 bar)
온도설정	1,000 ℃
검출기 oven 온도	60 ℃
운반기체 유속	120 mL/min

퇴적물 총질소-과황산포타슘법

2011

(Total nitrogen-potassium persulfate method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 총질소를 측정하기 위한 방법으로, 시료를 알칼리성 과황산 포타슘 존재 하에 가압멸균 처리하여 산화시킨다. 여과한 후 여과용액의 일부를 취하여 pH를 조절하고 자외선/가시선 분광광도계를 이용하여 220 nm의 파장에서 흡광도를 측정한다. 고온연소하는 경우(원소분석기법)에 비해 산화율이 낮으므로, 글라이신의 산화율을 적용하여 측정치를 보정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 500 mg/kg이다.

1.2.3 난분해성 유기물 또는 자외부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온 및 크롬이온 등이 다량으로 포함되어 있는 시료에는 이 방법을 적용하지 않는다.

1.3 간섭물질

1.3.1 퇴적물 중에서 총유기탄소의 함량이 2.7 %이상인 시료, 산화 과정을 거친 시료에서 10 mg/L 이상의 브롬이온 또는 0.2 mg/L 이상의 크롬이온이 존재할 경우 간섭에 의한 영향이 나타난다.

1.3.2 1.3.1과 같은 특성의 퇴적물 시료에 대하여는 원소분석기로 분석한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계(UV/VIS spectrophotometer)

파장 220 nm의 영역에서 흡광도 측정이 가능한 자외선/가시선 분광광도계를 사용한다. 셀은 투과 길이 10 mm의 석영제품이어야 한다.

3.2 분석용 저울

0.0001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다.

3.3 고압증기멸균기

고온고압의 수증기를 사용하여 시료를 가열하는 장치로 120 ℃로 일정 시간 동안 가열이 가능한 것을 사용한다.

3.4 분해병

분해병은 테플론 재질의 뚜껑을 가져야 하며 본체는 유리, 폴리프로필렌, 테플론 등의 재질로 이루어진 병이어야 한다. 테플론 뚜껑은 내압 및 내열의 밀봉이 가능하기 때문에 시료 분해 시 내부 물질의 유지에 적합하다고 할 수 있다. 또한 본체 병의 크기는 250 mL의 것을 사용하는 것이 가장 적합하다.

3.5 부피플라스크

테플론 재질의 뚜껑을 가진 플라스크를 이용하되 그 재질이 유리로 이루어져 있어야 한다. 용기의 크기는 100 mL, 500 mL, 1 L 등 다양하게 사용하되 실험 목적 및 시료 양에 적합한 것을 선택하여 사용하도록 한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 알칼리성 과황산 포타슘용액(oxidation reagent)

1,000 mL 부피플라스크에 정제수 500 mL을 넣고 수산화소듐(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.0, 질소함량 0.0005 % 이하) 15.0 g을 녹인 다음 과황산 포타슘(potassium persulfate, $K_2S_2O_8$, 분자량 : 270.32, 질소함량 0.0005 % 이하) 50.0 g을 넣어 녹인다. 완전히 혼합한 후 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용할 때 조제한다.

4.2 염산(1+25)

정제수 250 mL에 진한염산(conc-hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46) 10 mL를 넣어 혼합한다.

4.3 글라이신

순도 99.9 % 이상의 글라이신(glycine, C_2H_5NO, 분자량 : 75.07)을 사용한다.

4.4 질산성 질소 표준원액(1,000 mg/L)

4시간 정도 105 ℃ ~ 110 ℃의 온도에서 건조한 질산포타슘(potassium nitrate, KNO_3, 분자량 : 101.10) 0.722 g을 100 mL 부피플라스크에 넣는다. 정제수를 넣고 질산포타슘을 완전히 녹인 후 정제수로 표선까지 채운다.

4.5 질산성 질소 표준용액(100 mg/L)

질산성 질소 표준원액 10 mL을 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣는다. 정

제수로 표선까지 채운다.

4.6 글라이신 표준원액(1,000 mg/L)

글라이신(glycine, C_2H_5NO, 분자량 : 75.07) 2.679 g을 500 mL 부피플라스크에 넣고 적당량의 정제수를 넣어 완전히 녹인 다음 정제수로 표선까지 채운다.

4.7 글라이신 표준용액(2 mg/L)

글라이신 표준원액 1 mL을 정확히 취하여 500 mL 부피플라스크에 넣는다. 정제수로 표선까지 채운다.

5.0 시료채취 및 준비

5.1 시료채취

ES 04160.1 시료채취에 따른다.

5.2 준비

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 정량한계 부근의 농도(또는 질소의 양)가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 7개 준비하여 7.0의 실험절차와 동일하게 측정하여 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 방법바탕시료의 측정

6.2.1 방법바탕시료는 분석물질을 포함하고 있지 않은 퇴적물 또는 정제수를 사용하여야 한다. 방법바탕시료의 측정은 시료의 분석과 마찬가지로 7.0의 실험절차와 동일하게 전처리 한 후 측정한다. 이 때 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량한계 농도를 포함하여 3개 이상 농도에 걸쳐 작성한다. 검정곡선은 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정 계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간에 위치하는 농도의 표준용액(또는 표준시료)을 주기적으로 측정하여야 한다. 이 때 표준용액(또는 표준시료)의 농도와 측정된 농도 간의 차이가 25 % 이하이어야 한다. 이를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 표 1의 정량한계의 2 ~ 10배의 농도 범위로 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계와 정량한계 및 정밀도/정확도의 측정 및 확인은 연 1회 이상

실시하는 것을 원칙으로 한다. 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부적 관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 기록 및 보관하여야 한다.

6.5.2 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시한다. 특히 고농도의 시료 측정 후에는 바탕시료를 측정하여 기계적 오염에 대해 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 부록의 표 1을 기준으로 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 퇴적물을 정확하게 100 mg 취하여 250 mL 분해병에 옮긴다. 퇴적물 시료를 넣지 않은 분해병 또는 인을 함유하지 않은 퇴적물을 방법바탕시료로 한다. 정제수 50 mL를 넣어 혼합한다. 여기에 알칼리성 과황산 포타슘용액 50 mL를 넣어 마개를 닫고 흔들어 섞은 다음 고압증기멸균기에 넣고 가열한다. 약 120 ℃가 될 때부터 45분간 가열 분해하고 분해병을 꺼내 실온까지 냉각한다.

7.1.2 산화율 보정을 위해 글라이신 표준용액(2 mg/L) 50 mL와 알칼리성 과황산 포타슘용액 50 mL를 250 mL의 분해병에 넣고, 시료와 동일한 과정으로 전처리한다.

7.2 검정곡선 작성

100 mL 부피플라스크에 질산성 질소 표준용액(100 mg/L) 1 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액들과 정제수(검정곡선 바탕시료)에 대해 **7.3.1~7.3.2**와 같이 시험하여 질소의 농도(mg/L)에 따른 흡광도 검정곡선을 작성한다.

7.3 질소 측정

7.3.1 전처리된 시료의 상층액을 약 50 mL 취하여 유리섬유여과지(GF/C)로 여과하고 처음 여과용액 5 mL ~ 10 mL는 버린 다음 여과용액 25 mL를 정확히 취하여 50 mL 비커에 옮긴다.

7.3.2 여기에 염산(1+25) 5 mL을 넣어 pH 2 ~ 3으로 하고 이 용액의 일부를 층장 10 mm 셀에 옮겨 흡광도 측정용 시료용액으로 한다.

7.3.3 검정곡선 바탕시료를 대조액으로 하여 220 nm에서 흡광도를 측정한다. 만약, 시료용액의 흡광도가 검정곡선의 흡광도 범위를 초과하면, 희화시키는 퇴적물의 양을 줄여서 분석한다.

7.3.4 **7.2**에서 미리 작성한 검정곡선으로부터 시료용액의 총질소 농도를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 퇴적물 시료의 총질소 농도(mg/kg)

$$총질소(mg/kg) = (C-B) \times f \times V/w \qquad (식\ 1)$$

여기서,
- C : 퇴적물 시료용액의 질소 농도(mg/L)
- B : 방법바탕시료용액의 질소 농도(mg/L)
- f : 보정계수(글라이신 표준용액의 계산 값/실제측정 값)
- V : 고압멸균한 용액의 부피(여기서는 0.1 L)
- w : 퇴적물 취한 양(여기서는 0.1×10^{-3} kg)

8.2 결과 보고

정수자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 정진아, 박청길, 김동명, “알칼리성 과황산칼륨 산화법을 이용한 해수와 담수

에서의 총질소 총인 동시분석방법에 대한 연구", 한국물환경학회지, 19(3), 287-292, 2003.

9.2 정광욱, 윤춘경, 함종화, "총질소 분석방법 비교", 2001년도 한국농공학회 학술발표회 논문집, 421-425, 2001.

9.3 조성렬, 김충래, 박순달, 김학성, "총질소 분석방법 비교", 한국수질보전학회지, 13(1), 43-49, 1997.

9.4 국립환경과학원, 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III) - 퇴적물조사 및 평가체계 연구, 제3절 퇴적물공정시험법(안), 2006.

9.5 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(I), 2008.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	500 mg/kg
방법바탕시료 측정값	방법검출한계(160 mg/kg) 이하
검정곡선	검정곡선의 결정계수≥ 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 ≤25 %
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	상대표준편차 ≤25 %
정확도	75 % ~ 125 %

퇴적물 총인

2011

(Total phosphorus)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 총인을 측정하기 위한 방법으로, 퇴적물을 450 ℃에서 3시간 강열하여 인을 산화시킨 후, 3.5 N 염산 용액을 넣어 16시간동안 추출한다. 추출액을 여과하고 pH를 조절한 다음, 헵타몰리브덴산암모늄사수화물과 반응하여 생성된 몰리브덴산인암모늄을 아스코르빈산으로 환원하여 생성된 몰리브덴산의 흡광도를 880 nm에서 측정하여 총인의 양을 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 40 mg/kg이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 인산이온 측정용 시료에 5가 비소가 0.1 mg/L 이상일 경우 인산이온과 마찬가지로 발색을 일으킨다. 이황산나트륨(sodium bisulfate, $NaHSO_4$, 분자량 : 120.01)을 사용하여 5가 비소를 3가 비소로 환원시켜 제거할 수 있다.

1.3.2 인산이온 측정용 시료에 3가 철이 30 mg/L 이상일 경우 몰리브덴청의 발색정도를 약화시켜 인산염 이온 측정치가 낮아질 수 있다. 아스코르빈산용액의 첨가량을 증가시켜 간섭을 제어할 수 있다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 교반기

150 rpm 이상의 회전이 가능한 교반기를 사용한다.

3.2 회화로

450 ℃ 이상의 가열에 견딜 수 있는 내구력이 있는 회화로를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 염산용액(3.5 N)

정제수 500 mL에 진한 염산 287 mL를 천천히 가한다. 잘 섞고 식힌 후 정제수를 가해 1,000 L로 만든다.

4.2 수산화소듐용액(6 N)

100 mL 부피플라스크에 수산화소듐 24 g을 취하여 넣는다. 정제수를 넣어 녹인 후 표선까지 채운다.

4.3 완충용액(TRIS-Base)(1 M)

100 mL 부피플라스크에 TRIS-Base($NH_2C(CH_2OH)_3$, 분자량 : 121.14) 12.11 g을 취하여 넣어 녹인 후 표선까지 채운다.

4.4 헵타몰리브덴산암모늄사수화물-아스코르빈산 혼합액

4.4.1 황산(5 N)

정제수 400 mL가 든 삼각플라스크의 내벽을 따라 진한 황산 70 mL를 천천히 붓는다. 잘 섞은 후 식히고 정제수를 가해 500 mL로 만든다.

4.4.2 헵타몰리브덴산암모늄사수화물용액

정제수 400 mL에 헵타몰리브덴산암모늄사수화물(ammonium molybdate, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, 분자량 : 1235.86) 20 g을 녹이고 500 mL로 만든다.

4.4.3 아스코르빈산용액(0.1 M)

정제수 80 mL에 L-아스코르빈산($C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.12) 1.75 g을 녹이고 100 mL로 만든 후 냉동보관한다.

4.4.4 타타르산안티몬칼륨용액

정제수 400 mL에 타타르산안티몬칼륨·0.5수화물(potassium antimony tartrate hemihydrate, $K(SbO)C_4H_4O_6\cdot 0.5H_2O$, 분자량 : 333.92) 1.4095 g을 녹여 500 mL로 만든다.

4.4.5 헵타몰리브덴산암모늄사수화물-아스코르빈산 혼합시약

100 mL 부피플라스크에 5 N 황산 50 mL, 헵타몰리브덴산암모늄사수화물용액 15 mL, 0.1 M 아스코르빈산용액 30 mL, 타타르산안티몬칼륨용액 5 mL를 넣고 잘 혼합한다. 4종류의 시약을 혼합하기 전 모든 시약의 온도는 실온이 되어야한다. 혼합 시약이 탁하면 흔들고 몇 분간 둔다. 혼합 시약은 4시간 동안 사용 가능하다.

4.5 인산염 표준원액(1,000 mg/L)

인산 이수소 포타슘(potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09)을

105 ℃ ~ 110 ℃에서 건조하여 0.438 g을 정확히 달아 100 mL 부피플라스크에 넣고 적당량의 정제수를 가한다. 완전히 녹인 다음 정제수를 표선까지 채운다.

4.6 인산염 표준용액(10 mg/L)

인산염 표준원액(1,000 mg/L) 2 mL를 취하여 200 mL 부피플라스크에 옮기고 정제수를 표선까지 채운다.

5.0 시료채취 및 준비

5.1 시료채취

ES 04160.1 시료채취에 따른다.

5.2 준비

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 실험절차와 동일하게 측정하여 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 방법바탕시료의 측정

6.2.1 방법바탕시료는 분석물질을 포함하고 있지 않은 퇴적물 또는 정제수를 사용하여 7.0의 실험절차와 동일하게 전처리·측정한다. 이 때 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량한계 농도를 포함하여 3개 이상 농도에 걸쳐 작성한다. 검정곡선은 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정 계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간에 위치하는 농도의 표준용액(또는 표준시료)을 주기적으로 측정하여야 한다. 이 때 표준용액(또는 표준시료)의 농도와 측정된 농도 간의 차이가 25 % 이하이여야 한다. 이를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 표 1의 정량한계의 2 ~ 10배의 농도 범위로 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계와 정량한계 및 정밀도/정확도의 측정 및 확인은 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 한다. 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부적 관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 기록 및 보관하여야 한다.

6.5.2 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 부록의 표 1을 기준으로 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 퇴적물을 정확하게 50 mg 취하여 자기 도가니에 옮긴다.

7.1.2 도가니의 뚜껑을 덮고 회화로에 넣어 온도를 450 ℃까지 올린 후 유지시키며 3시간 동안 가열한다.

7.1.3 도가니를 꺼내 식힌 후 추출용기에 옮기고 3.5 N 염산용액 20 mL를 가한다.

7.1.4 염산과 시료가 어느 정도 혼합된 후 연소된 퇴적물이 가라앉지 않을 정도로 하여, 실온에서 16시간 동안 교반한다.

7.2 검정곡선 작성

100 mL 부피플라스크에 인산이온 표준용액(10mg/L) 0.2 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액들과 정제수(검정곡선 바탕시료)를 **7.3.5 ~ 7.3.6**과 같이 시험하여 인의 농도(mg/L)에 따른 흡광도 검정곡선을 작성한다.

7.3 인 측정

7.3.1 전처리한 시료를 여과한다.
[주 1] 여과지는 유리섬유여지(GF/C) 또는 이와 동등 이상의 규격으로서 분석에 방해되는 성분을 포함하지 않는 여과지를 사용한다.

7.3.2 여과용액에 1 M 완충용액 5 mL와 정제수 20 mL를 가한다.

7.3.3 교반하면서 수산화소듐 알갱이 약 2g(약 20개)을 넣고 pH가 0.5보다 높아질 때까지 수산화소듐 알갱이를 한 개씩 추가한다. pH가 0.5 ~ 1 사이로 되면 6 N 수산화소듐용액을 가하여 pH를 1 ~ 3으로 조절한다. pH가 3보다 높을 경우 염산용액으로 pH를 1 ~ 3으로 조절한다.
[주 2] 수산화소듐용액이나 염산용액을 여러 번 넣으면 부피가 50 mL를 넘을 수 있으므로 주의한다.

7.3.4 pH 1 ~ 3으로 조절된 시료에 정제수를 추가하여 최종 부피를 50 mL로 맞춘다.

7.3.5 50 mL로 맞춘 용액에 헵타몰리브덴산암모늄사수화물-아스코르빈산 혼합액 8 mL을 넣고 흔들어 섞고 20 ℃ ~ 40 ℃에서 약 15분간 반응하도록 한다.
[주 3] 이 때 30분을 초과해서는 안 된다.

7.3.6 이 용액의 일부를 층장 10 mm 셀에 옮겨 검정곡선 바탕시료를 대조액으로 하여 880 nm에서 흡광도를 측정한다. 만약, 시료용액의 흡광도가 검정곡선의 흡광도 범위를 초과하면, 회화시키는 퇴적물의 양을 줄여서 분석한다.

7.3.7 **7.2**에서 미리 작성한 검정곡선으로부터 시료용액의 총인 농도를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 퇴적물 시료의 총인 농도(㎎/㎏)

$$TP(mg/kg) = (C-B) \times V/w \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C : 퇴적물 시료용액의 총인 농도(mg/L)
B : 방법바탕시료용액의 총인 농도 (mg/L)
V : pH 조절된 시료용액의 최종 부피(여기서는 = 0.05 L)
w : 퇴적물 취한 양(여기서 0.05×10^{-3} kg)

8.2 결과 보고

정수자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 Pardo, P., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., "Shorten screening method for phosphorous fractionation method in sediments: A complementary approach to the standards, measurements, and testing harmonized protocol", *Anal. Chim. Acta.* 208, 201-206, 2004.

9.2 Ruban, V, López-Sánchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H., Quevauvillet, Ph., "Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorous forms in lake sediment", *J. of Environ. Monit.,* 1, 51-56, 1999.

9.3 Williams, J.D.H, Mayer, T., Nriagu, J.O., "Extractability of phosphorous from phosphate minerals common in soils and sediments", *Soil. Sci. Soc. Am. J.,* 44, 462-465, 1980.

9.4 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(II), 2009.

9.5 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	40 mg/kg
방법바탕시료 측정값	방법검출한계(8 mg/kg) 이하
검정곡선	검정곡선의 결정계수≥ 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 ≤25 %
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	상대표준편차 ≤25 %
정확도	75 % ~ 125 %

수질오염공정시험기준 ES 04864.1

퇴적물 수용성인

2011

Soluble Reactive Phosphorus

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 수용성인을 측정하기 위한 방법으로, 퇴적물을 0.02 M 염화 포타슘 용액과 접촉시켜 용출되는 인을 아스코르빈산법으로 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 4.0 mg/kg이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 5가 비소가 0.1 mg/L 이상일 경우 인산이온과 마찬가지로 발색한다. 이황산나트륨(sodium bisulfate, $NaHSO_4$, 120.01)을 사용하여 5가 비소를 3가 비소로 환원시켜 제거할 수 있다.

1.3.2 3가 철이 30 mg/L 이상일 경우 몰리브덴청의 발색정도를 약화시켜 인산염 이온 측정치가 낮아질 수 있다. 아스코르빈산용액의 첨가량을 증가시켜 간섭을 제어할 수 있다.

2.0 용어 정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광계(UV/VIS spectrometer)

3.2 교반기

150 rpm 이상의 회전이 가능한 교반기를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 염화 포타슘용액(0.02 M)

1,000 mL 부피플라스크에 염화포타슘(potassium chloride, KCl, 분자량 : 74.55) 1.49 g을 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2 헵타몰리브덴산암모늄사수화물-아스코르빈산 혼합액

ES 04863.1 시험법의 헵타몰리브덴산암모늄사수화물-아스코르빈산 혼합액 제조법을 따른다.

4.3 인산염 표준원액(1,000 mg/L)

ES 04863.1 시험법의 인산염 표준원액(1,000 mg/L)의 제조법을 따른다.

4.4 인산염 표준용액(10 mg/L)

ES 04863.1 시험법의 인산염 표준용액(10 mg/L)의 제조법을 따른다.

5.0 시료채취 및 준비

5.1 시료채취

ES 04160.1 시료채취에 따른다.

5.2 준비

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료를 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 실험절차와 동일하게 측정하여 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 방법바탕시료의 측정

6.2.1 방법바탕시료는 분석물질을 포함하고 있지 않은 퇴적물 또는 정제수를 사용하여야 한다. 방법바탕시료의 측정은 시료의 분석과 마찬가지로 7.0의 실험절차와 동일하게 전처리·측정 한다. 이 때 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량한계 농도를 포함하여 3개 이상 농도에 걸쳐 작성한다. 검정곡선은 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정 계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간에 위치하는 농도의 표준용액(또는 표준시료)을 주기적으로 측정하여야 한다. 이 때 표준용액(또는 표준시료)의 농도와 측정된 농도 간의 차이가 25 % 이하이여야 한다. 이를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 표 1의 정량한계의 2 ~ 10배의 농도 범위로 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여 7.0의 절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(RSD)로 계산하며 측정값이 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계와 정량한계 및 정밀도/정확도의 측정 및 확인은 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 한다. 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부적 관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 기록 및 보관하여야 한다.

6.5.2 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 부록의 표 1을 기준으로 한다.

7.0 분석 절차

7.1 전처리

7.1.1 퇴적물을 정확하게 500 mg 취하여 0.02 M 염화 포타슘용액 50 mL와 혼합한다.

7.1.2 염화 포타슘용액과 혼합한 시료를 실온에서 24시간 동안 교반한다.

7.2 검정곡선 작성

100 mL 부피플라스크에 인산이온 표준용액(10 mg/L) 0.1 mL ~10 mL를 단계적으로 취하여 넣고 정제수로 표선까지 채운다. 이 용액들과 정제수(검정곡선 바탕시료)를 **7.3.3 ~ 7.3.4**와 같이 시험하여 인의 농도(mg/L)에 따른 흡광도 검정곡선을 작성한다.

7.3 인산이온 측정

7.3.1 전처리한 시료를 여과한다.
[주 1] 여과지는 유리섬유여지(GF/C) 또는 이와 동등 이상의 규격으로서 분석에 방해되는 성분을 포함하지 않는 여과지를 사용한다.

7.3.2 50 mL 표시선이 있는 비색관에 여과 용액을 넣은 후 정제수를 50 mL까지 채운다.

7.3.3 50 mL로 맞춘 용액에 헵타몰리브덴산암모늄사수화물-아스코르빈산 혼합액 8 mL을 넣고 흔들어 섞고 20 ℃ ~ 40 ℃에서 약 15분간 방치한다.
[주 2] 이 때 30분을 초과해서는 안 된다.

7.3.4 이 용액의 일부를 층장 10 mm 셀에 옮겨 검정곡선 바탕시료를 대조액으로 하여 880 nm에서 흡광도를 측정한다. 만약, 시료용액의 흡광도가 검정곡선의 흡광도 범위를 초과하면, 희화시키는 퇴적물의 양을 줄여서 분석한다.

7.3.5 **7.2**에서 미리 작성한 검정곡선으로부터 시료용액의 인 농도를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 퇴적물 시료의 수용성인 농도(mg/kg)

$$SRP(mg/kg) = (C-B) \times V/w \quad \text{(식 1)}$$

여기서, C : 퇴적물 시료용액의 인 농도(mg/L)
B : 방법바탕시료용액의 인 농도(mg/L)
V : 여과 후 맞춘 부피(여기서는 = 0.05 L)
w : 퇴적물 취한 양(여기서 0.5×10^{-3} kg)

8.2 결과 보고

소수점 이하 첫째 자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 국립환경과학원, 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III) - 퇴적물조사 및 평가체계 연구, 제3절 퇴적물공정시험법(안), 2006.

9.2 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(II), 2009.

9.3 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

9.4 Andrew, D.E., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg, A.E., "*Standard method,* American Public Health Association, Washington", 4500-P E. Ascorbic acid method, 4-153, 2005.

9.5 Jin, X., Wang, S., Bu, Q., Wu, F., "Laboratory experiments on phosphorous release from the sediments of 9 lakes in the middle and lower reaches of Yangtze river region, China", *Water, Air, and Soil Pollution*, 176, 233 - 251, 2006.

9.6 Mainstone, C.P., Parr, W., "Phosphorous in rivers - ecology and management", *Sci. Tot. Environ.*, 282, 25-47, 2002.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	4 mg/kg
방법바탕시료 측정값	검출한계 이하
검정곡선	검정곡선의 결정계수≥ 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 ≤25 %
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	상대표준편차 ≤25 %
정확도	75 % ~ 125 %

퇴적물 금속류

2011

(Metals)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 금속류를 측정하기 위한 방법으로, 퇴적물 내 존재하는 구리, 납, 니켈, 아연, 카드뮴, 크롬, 알루미늄, 리튬, 비소, 수은 등을 분석하기 위해 간섭물질, 전처리과정, 기기분석에 및 내부정도관리에 대해 자세히 기술하고 있다.

2.0 적용 가능한 시험

퇴적물 내 존재하는 금속성분을 분석하기 위해 일반적으로 시료를 적절한 방법으로 전처리를 해야 하고 그 후에 기기분석을 실시한다. 금속 별로 사용되는 기기분석 방법은 표 1과 같이 유도결합플라스마/원자발광분광법, 유도결합플라스마/질량분석법, 및 자동수은분석기법 등이다.

표 1. 금속류의 시험방법 및 시험방법의 분류번호

측정 금속	유도결합플라스마/원자발광분광법	유도결합플라스마/질량분석법	자동수은분석기법
구리	ES 04871.1	ES 04871.2	-
납	ES 04872.1	ES 04872.2	-
니켈	ES 04873.1	ES 04873.2	-
비소	-	ES 04874.2	-
수은	-	-	ES 04875.1
아연	ES 04876.1	ES 04876.2	-
카드뮴	ES 04877.1	ES 04877.2	-
크롬	ES 04878.1	ES 04878.2	-
리튬	ES 04879.1	ES 04879.2	-
알루미늄	ES 04880.1	ES 04880.2	-

퇴적물 금속류-유도결합플라스마/원자발광분광법

2011

(Metals-Inductively coupled plasma/atomatic emmision spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 금속류를 측정하기 위한 방법으로, 퇴적물이 완전 분해되도록 질산, 과염소산, 불산을 가하고 가열한다. 불산을 완전히 제거한 다음 질산용액(2 %)으로 적절히 희석하여 유도결합플라스마/원자발광분광계로 금속류의 농도를 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천, 호소 등 담수 퇴적물 시료에 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 표 1과 같다.

1.3 간섭물질

1.3.1 물리적 간섭

시료 도입부의 분무과정에서 시료의 비중, 점성도, 표면장력의 차이에 의해 발생한다. 시료의 물리적 성질이 다르면 플라스마로 흡입되는 원소의 양이 달라져 방출선의 세기에 차이가 생기며, 특히 시료 중에 산의 농도가 10% 이상으로 높거나 용존고형물질이 1,500 mg/L 이상으로 높은 반면, 표준용액의 산의 농도는 5% 이하로 낮을 때에 물리적 간섭이 크다. 시료의 희석, 매질 일치법, 내부 표준법을 사용하여

간섭을 최소화한다.

1.3.2 이온화 간섭

이온화 에너지가 작은 소듐 또는 포타슘 등 알칼리 금속이 공존원소로 시료에 존재시 플라스마의 전자밀도를 증가시키고, 증가된 전자 밀도는 들뜬 상태의 원자와 이온화된 원자수를 증가시켜 방출선의 세기를 크게 할 수 있다. 또는 전자가 이온화된 시료내의 원소와 재결합하여 이온화된 원소의 수를 감소시켜 방출선의 세기를 감소시킨다. 이 영향은 별로 심하지 않으며 적절한 운전 조건의 선택으로 최소화할 수 있다.

1.3.3 분광 간섭

분석하는 금속원소 이외의 원소가 동일 파장에서 발광할 때, 파장의 스펙트럼선이 넓어질 때, 이온과 원자의 재결합으로 연속 발광할 때, 분자 띠 발광 시에 간섭이 발생한다. 시료 분석 후 보정이 반드시 필요하다.

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

1.3.4.1 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 분석 파장에서 발생하는 강도의 변화와 같아야 한다. 바탕선 강도의 증가는 세로형 토치가 장착된 장비에서 더욱 심할 수 있다. 바탕선 보정이 분석 결과를 실질적으로 감소시킬 정도로 분석선이 넓어지는 경우에는 바탕선 보정이 요구되지 않는다.

1.3.4.2 연속 희석법

분석 대상의 농도가 검출한계의 10배 이상의 농도일 경우에 적용할 수 있으며 시료

를 희석하여 측정하였을 때 희석배수를 고려해서 계산한 농도 값이 본래의 농도 값과의 차이가 10% 이하이어야 한다. 만약 10%를 벗어나면 물리적 및 화학적 간섭이 의심된다.

1.3.4.3 표준물질 첨가법

시료 중에 칼슘과 마그네슘의 농도 합이 500 mg/L 이상이고 분석대상 물질의 농도가 기준치의 90 % 이상일 때 표준물질 첨가법을 적용하는 것이 좋다. 측정시료에 표준물질을 검출한계의 20 ~ 100배의 농도로 첨가하여 분석하였을 때 회수율이 70 % ~ 130 % 이내이어야 한다. 만약 이 범위를 벗어나면 매질의 영향을 의심해야 한다.

1.3.4.4 다른 분석법 적용

유도결합플라스마/질량분석법으로 인증 표준물질을 분석하여 회수율이 적합한 경우 ICP/MS법을 적용한다.

1.3.4.5 전파장 분석

전파장 분석이 가능한 기기의 경우 파장의 간섭을 알기위해 전파장 분석(wavelength scanning)을 한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마/원자발광분광계(ICP-AES)

기기의 기본 구성과 특성은 ES 04400.3 유도결합플라스마/원자발광분광법 3.1 유도결합플라스마/원자발광분광계와 같다.

3.2 분석용 저울

0.0001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다.

3.3 가열판

철판 위에 유리질화 될 수 있는 성분을 바르고 약 800 ℃로 가열하여 용착시킨 것으로 저온용융제로 사용하는 붕산, 산화납(PbO)의 용출 위험성, 유해성 금속산화물 안료로부터 각종 중금속의 용출 위험성이 없는 것을 사용한다. 가열시 가열판 위의 온도가 균일하게 유지되어야 한다.

3.4 원심분리기

3.5 초음파 세척기

3.6 후드

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

3.7 클린벤치(수평기류식)

3.8 반복 사용하는 실험기구

새 기구는 세제나 초음파 세척기 등으로 내부와 외부를 잘 세척한 후 수돗물로 세제가 남지 않도록 3 ~ 4회 헹군다. 이를 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 다이 크롬산 포타슘에 24시간 이상 담가둔 후 산을 제거하고 유리기구의 외벽과 내벽에 묻어있는 중금속성분을 유기착화제인 1 % APDC/DDDC 용액으로 2 ~ 3회 세척한 후 초순수로 3회 이상 헹구어 사용하고, 사용하지 않을 경우 클린벤치 내에서 거꾸로 하여 건조시킨 후 마개를 하여 비닐 지퍼 백 등에 넣어 보관한다. 반복 사용하는 기구는 위의 산 용액 세척단계부터 시작한다.

3.8.1 부피플라스크

테플론 또는 파이렉스 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.2 비커

테플론 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.3 시계접시 또는 봄브

3.8.4 분별깔때기

테플론 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.5 깔때기

파이렉스 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.6 플라스틱 및 테플론 재질의 핀셋

테플론 또는 플라스틱 재질로 된 것을 사용한다.

3.9 피펫

시료 및 시약을 분주할 때 정밀도가 높은 디지털식 피펫과 교차오염을 방지하기 위해 일회용 피펫 팁을 사용하는 것이 좋다.

3.10 플라스틱 원심분리관(50 mL)

테플론, 고밀도 폴리에틸렌, 테플론 재질을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 진한 질산(순도 65 % 이상), 진한 불산(순도 48 % 이상), 진한 과염소산(순도 70 % 이상), 진한 염산(순도 30 % 이상)

유해중금속 분석용 또는 그 이상의 등급을 사용한다.

4.1.2 정제수

시약용 정제수 또는 탈이온수(비저항 18 MΩ)를 사용한다.

4.2 표준용액

표준원액은 순도가 높은 시약으로 조제하거나 소급성이 있는 시판 혼합 표준원액 또는 단독 표준원액을 사용한다. 농도 10.0 mg/L 이하의 표준용액은 검정곡선 작성 시 조제한다.

4.2.1 구리

4.2.1.1 구리 표준원액(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 채운다.

4.2.1.2 구리 표준용액(10.0 mg/L)

구리 표준용액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 질산용액(2 %)으로 표선까지 채운다.

4.2.2 납

4.2.2.1 납 표준원액(1,000 mg/L)

납 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 채운다.

4.2.2.2 납 표준용액(10.0 mg/L)

4.2.1.2의 구리 표준용액(10.0 mg/L)의 제조법을 따른다.

4.2.3 니켈

4.2.3.1 니켈 표준원액(1,000 mg/L)

니켈 금속(99.9 % 이상) 1.0 g에 염산 10 mL와 질산(1+3) 10 mL를 넣어 녹이고 정제수 100 mL를 넣고 가열하여 질소 증기를 방출시키기 위해 끓이고 식힌 다음 1 L 부피플라스크에 옮기고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.3.2 니켈 표준용액(10.0 mg/L)

4.2.1.2의 구리 표준용액(10.0 mg/L)의 제조법을 따른다.

4.2.4 아연

4.2.4.1 아연 표준원액(1,000 mg/L)

아연 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 채운다.

4.2.4.2 아연 표준용액(10.0 mg/L)

4.2.1.2의 구리 표준용액(10.0 mg/L)의 제조법을 따른다.

4.2.5 카드뮴

4.2.5.1 카드뮴 표준원액(1,000 mg/L)

카드뮴 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 채운다.

4.2.5.2 카드뮴 표준용액(10.0 mg/L)

4.2.1.2의 구리 표준용액(10.0 mg/L)의 제조법을 따른다.

4.2.5.3 카드뮴 표준용액(0.1 mg/L)

카드뮴 표준용액(10.0 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 질산용액(2 %)으로 표선까지 맞추어 제조한다.

4.2.6 크롬

4.2.6.1 크롬 표준원액(1,000 mg/L)

다이 크롬산 포타슘을 2.829 g을 1 L 부피플라스크에 옮기고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.6.2 크롬 표준용액(10.0 mg/L)

4.2.1.2의 구리 표준용액(10.0 mg/L)의 제조법을 따른다.

4.2.7 알루미늄

4.2.7.1 알루미늄 표준원액(1,000 mg/L)

알루미늄 금속(99.9 % 이상) 1.0 g을 염산(1+1) 4 mL, 진한 질산 1 mL 혼합액에

넣고 천천히 데워서 녹인 다음 1 L 부피플라스크에 옮긴다. 염산(1+1) 10 mL를 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.7.2 알루미늄 표준용액(10.0 mg/L)

4.2.1.2의 구리 표준용액(10.0 mg/L)의 제조법을 따른다.

4.2.8 리튬

4.2.8.1 리튬 표준원액(1,000 mg/L)

탄산리튬(lithium carbonate, Li_2CO_3, 분자량 : 73.892) 5.324 g을 소량의 염산(1+1)에 녹이고 1 L 부피플라스크에 옮겨 염산(1+1) 10 mL를 넣고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.8.2 리튬 표준용액(10.0 mg/L)

4.2.1.2의 구리 표준용액(10.0 mg/L)의 제조법을 따른다.

4.3 내부표준용액

내부표준용액을 조제하는 표준원액은 소급성이 있는 시판 혼합 표준원액 또는 단독 표준원액을 사용한다.

4.3.1 비스무트 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화비스무트(Bi_2O_3, bismuth oxide, 분자량 : 465.96) 0.1115 g을 진한질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.2 스칸듐 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화스칸듐(scandium oxide, Sc_2O_3, 분자량 : 137.91) 0.1534 g을 질산(1+1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.3 이트륨 표준원액(1,000 mg/L)

삼산화이트륨(yttrium oxide, Y_2O_3, 분자량 : 225.82) 0.1270 g을 질산(1 + 1) 5 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.4 인듐 표준원액(1,000 mg/L)

금속 인듐(순도 99.99 % 이상) 0.100 g을 정확히 달아 질산(1 + 1) 10 mL에 녹이고 가열하여 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.5 터븀 표준원액(1,000 mg/L)

산화터븀(terbium oxide, Tb_4O_7, 분자량 : 747.70) 0.1176 g을 진한 질산 5 mL에 녹여 가열하고 식힌다. 정제수를 넣어 100 mL를 만든다.

4.3.6 내부표준용액

비스무트(Bi), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 인듐(In), 터븀(Tb) 등의 개별 표준원액(1,000 mg/L) 1 ~ 5개를 선택하여 각각 10 mL를 100 mL 부피플라스크에 옮기고 질산용액(2 %)으로 표선까지 채운다.

4.4 인증 표준물질(Certified Reference Material, CRM)

측정하고자 하는 시료와 금속의 농도범위가 유사한 것을 사용한다. 예를 들면 NIST의 SRM 2711, NWRI의 WQB-1, SUD-1 NRCC의 MESS-3, PACS-2, IAEA-405, IAEA-SL-1 등이 있다.

5.0 시료채취 및 관리

시료병은 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 왕수에 최소 24시간 동안 담가 둔 후 초순수로 3회 이상 헹구어 클린벤치에 거꾸로 하여 건조시킨 후 사용한다.

5.1 시료채취

ES 04160.2에 따른다.

5.2 관리

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 또는 인증 표준물질을 같은 양으로 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 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 방법바탕시료의 측정

6.2.1 방법바탕시료는 분석물질을 포함하고 있지 않은 퇴적물 또는 정제수를 사용하여 7.0의 실험절차와 동일하게 전처리한 후 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량한계 농도를 포함하여 3개 이상 농도에 걸쳐 작성하고, 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간에 위치하는 농도의 표준용액(또는 표준시료)을 주기적으로 측정한다. 표준용액(또는 표준시료)의 농도와 측정된 농도 간의 차이가 25 % 이하이여야 한다. 이를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 표 1 정량한계의 2 ~ 10배의 농도로 표준물질을 첨가한 시료 또는 인증 표준물질을 같은 양으로 4개 준비하여 7.0의 절차와 동일하게 측정하여 구한다. 이 때 사용할 수 있는 인증 표준물질에는 NIST의 SRM 2711, NWRI의 WQB-1, SUD-1 NRCC의 MESS-3, PACS-2, IAEA-405, IAEA-SL-1 등이 있다.

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

6.4.3 정밀도는 4개 측정값의 상대표준편차(RSD)로 계산하며, 30 % 이하이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계와 정량한계 및 정밀도/정확도를 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 보관하여야 한다.

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

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

6.6 회수율

6.6.1 회수율이라 함은 인증표준물질의 회수율을 말하며 시료분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료분석 결과와 함께 제시한다. 인증표준물질은 7.0의 절차와 동일하게 전처리, 측정한다. 회수율은 인증표준물질의 농도에 대한 측정값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.6.2 회수율 측정은 시료군(최대 20개)당 1개가 시행되어야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 조제한 분석용 시료 약 0.5 g을 정확히 취하여 테플론 비커에 넣고 진한 질산 5 mL, 진한 과염소산 2.5 mL, 진한 불산 5 mL를 순서대로 첨가한다. 순서대로 넣지 않으면 폭발 가능성이 있다.
[주 1] 테플론 비커 대신 다른 용기(밀폐형 봄브, 가압형 베셀, 환류냉각형 비커) 등을 사용할 경우 폭발이나 손실이 없도록 제작회사에서 권장하는 시료량, 산의 양을 따르되, 시료와 비슷한 금속 농도를 가진 인증 표준물질을 병행 분석하여 회수율을 검증해야 한다.

7.1.2 비커를 가열판 위에 놓고 테플론 시계접시를 덮은 후 80 ℃에서 1시간 동안 가열 후 가열판 온도를 130 ℃까지 증가시켜 퇴적물과 산이 완전히 분해될 때까지 가열한다.
[주 2] 완전분해에 소요되는 시간은 시료의 조성, 분해용기와 가열판 온도에 따라 다르며 비커를 사용할 경우 일반적으로 이틀 정도 걸린다. 가열판의 온도가 고르지 않을 경우 비커의 위치를 서로 바꿔준다. 가열판 대신 다른 가열장치(구멍이 있는 히팅블럭, 초단파 분해장치 등)를 사용할 경우 기기회사에서 권장하는 조건을 따르되 완전분해되도록 해야 한다.

7.1.3 만약, 용액이 전부 휘발되어도 퇴적물이 완전히 녹지 않은 경우에는 진한 질산 5 mL, 진한 과염소산 2.5 mL, 진한 불산 5 mL를 다시 첨가하여 재가열한다.
[주 3] 퇴적물이 완전히 분해되어 연한 노란색 또는 회색인 액상타원체가 형성되면 산을 추가하여도 흑갈색 발연가스가 발생하지 않는다.

7.1.4 퇴적물이 완전히 분해되면 질산용액(2 %) 20 mL를 가하여 80 ℃에서 시계접시를 덮지 않은 채 완전히 휘발시켜 불산을 제거한다. 다시 질산용액(2 %) 20 mL를 가하여 80 ℃에서 용존시킨다.

[주 4] 완전분해된 경우 액체가 맑고 용기 내벽에 방울 맺히지 않는다.

7.1.5 100 mL 부피플라스크로 옮기고 질산용액(2 %)으로 표선까지 맞춘다.

[주 5] 미량의 잔사가 남아 있을 경우 원심분리(3,000 rpm, 10분)하거나 산세척된 여과기와 여과지로 잔사를 제거한 다음 부피를 맞춘다.

[주 6] 여과지는 5C 또는 이와 동등 이상의 규격으로서 분석에 방해되는 성분을 포함하지 않는 여과지를 사용한다.

7.1.6 원소에 따라 시료 중 농도와 기기의 감도를 고려하여 추가 희석이 필요한지 검토하고, 필요한 경우 기기분석 전에 질산용액(2 %)으로 추가 희석한다.

[주 7] 알루미늄 측정용 시료는 추가 희석이 필요하다. 카드뮴은 대부분 시료에서 추가희석이 필요 없으며, 검정곡선의 최소농도보다 낮게 측정될 수도 있으므로 유도결합플라스마/질량분석법(ICP/MS)으로 측정하는 것이 바람직하다.

7.1.7 방법 바탕시료와 정도관리용 시료도 측정시료와 같이 전처리한다.

[주 8] 시료에 따라 전처리 과정에서 산을 추가한 양이나 기기측정 전 희석배수가 다를 경우 방법 바탕시료도 같은 처리를 한 것으로 준비한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액(10 mg/L, 0.1 mg/L)을 0 mL ~ 25 mL범위 내에서 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 옮긴다.

[주 9] 카드뮴은 시료 중 농도가 다른 원소보다 낮으므로 검정곡선용 표준용액을 보다 낮은 농도범위에서 준비한다.

7.2.2 질산용액(2 %)으로 표선까지 채운 후 각 표준용액의 발광세기를 측정한다.

7.2.3 질산용액(2 %)에 대해 얻은 발광세기를 보정하고 분석항목 각각의 농도와 발광세기와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.2.4 내부 표준법이나 표준물질 첨가법을 적용할 경우 ES 04870.2 금속류-유도결합플라스마/원자발광분광법에 따른다.

7.3 측정법

7.3.1 시료 분석 전에 분무기, 토치, 시료주입기, 튜브의 막힘 및 오염 여부를 확인한다.

7.3.2 플라스마를 켜고 30 ~ 60분간 불꽃을 안정화 시킨 후, 기기업체에서 제공하는 매뉴얼에 따라 해당 표준물질을 사용하여 분석조건을 최적화한다. 부록 10 표 2의 측정파장과 간섭 예를 참조한다.

7.3.3 시료는 3회 이상 반복 측정하여 발광세기의 평균치를 취한다.

7.3.4 시료 측정결과를 검정곡선에 대입하여 농도 (μg/L)를 계산한다. 시료 측정결과가 검정곡선 농도 범위를 벗어날 경우 질산용액(2 %)으로 적절히 희석하거나 검정곡선 농도범위를 조절하여 다시 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

$$농도(mg/kg) = \frac{(C-B)}{W} \times V \times f \qquad (식\ 1)$$

여기서, C : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도(mg/L)

B : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 금속 농도(mg/L)

V : 시료용기의 부피(여기서는 0.1 L)

W : 시료의 무게(여기서는 0.0005 kg)

f : 희석배수(추가희석을 한 경우)

8.2 결과 보고

정량한계와 같은 자릿수까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 국토해양부, 해양환경공정시험기준, 2010.

9.2 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	카드뮴 0.5 mg/kg, 구리 1.0 mg/kg, 납 3.6 mg/kg, 니켈 1.2 mg/kg, 크롬 1.0 mg/kg, 아연 1.0 mg/kg, 리튬 0.2 mg/kg, 알루미늄 10 mg/kg (0.001%)
방법바탕시료 측정값	방법검출한계 이하
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	상대표준편차가 30 % 이하
정확도	70 % ~ 130 %

표 2. 유도결합플라스마/원자발광광도법에 의한 원소별 측정파장과 간섭물질

원소	선택파장(1차) nm[1,2]	간섭물질[2]	선택파장(2차)[3] nm
Al	308.22	V, Mn, Mo, Ce	
Cd	226.50	Fe, Ni, Ti, Ce	214.44
Cr	267.72	Be, Mo, Ni	206.15
Cu	324.75	Mo, Ti	219.96
Li	670.78	-	
Ni	231.60	Co, Tl	221.65
Pb	220.35	Co, Al, Ce, Cu, Ni, Ti, Fe	217.00
Zn	213.90	Ni, Cu, Fe	206.20

[1] EPA Method 6010B
[2] EPA Method 200.7, 간섭물질은 시험용액중 농도가 100 mg/L 일 때 경우임
[3] Standard Method 3120 Metals by Plasma Emission Spectroscopy

표 3. 검정곡선용 표준용액 예(단위 mg/L)

	카드뮴	구리	납*	니켈	아연	크롬*	알루미늄	리튬
std 1	-	-	-	0.005	-	-	-	-
std 2	0.0025*	0.01	0.01*	0.01	0.01	0.01*	0.01	0.01
std 3	0.0125*	0.1	0.1*	0.1	0.1	0.1*	0.1	0.1
std 4	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
std 5	0.025	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

* 표시가 된 농도는 일반적인 ICP/AES에서 검정곡선의 적정성을 만족시키지 못할 수 있다. 그럴 경우 ICP/MS로 측정해야 한다.

수질오염공정시험기준 ES 04870.2

퇴적물

금속류-유도결합플라스마/질량분석법

(Metals-Inductively coupled plasma/mass spectrometry)

2011

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 금속류를 측정하기 위한 방법으로, 퇴적물이 완전 분해되도록 질산, 과염소산, 불산을 가하고 가열한다. 불산을 완전히 제거한 다음 질산용액(2 %)으로 적절히 희석하여 유도결합플라스마/질량분석기로 금속류의 농도를 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천, 호소 등 담수 퇴적물 시료에 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 표 1과 같다.

1.3 간섭물질

1.3.1 다원자 이온간섭(polyatomic ion interferences)

분석하고자 하는 원소와 동일한 질량 대 전하비를 갖는 1개 이상의 원소간에 결합된 이온으로 인한 간섭을 말한다. 이러한 이온들은 플라스마, 시료 도입부, 질량분석기간의 인터페이스 구간에서 쉽게 생성된다. 이는 시료의 매질 및 기기 운영조건에 의해 가장 크게 영향을 받는다. 이러한 간섭으로 생성되는 이온에 대해서는 부록의 표 4를 참조한다. 다른 동위원소에 대한 선택이 쉽지 않을 경우 보정이 필요하다. 소듐(Na)이 과량으로 함유된 시료에서 구리(^{63}Cu)는 소듐화아르곤(^{63}ArNa)에 의한 간섭을 받으므로 보정을 하거나 다른 간섭이 없는 질량수인 구리(^{65}Cu)를 선택하여 분석할 수 있으며, 염소(Cl)가 함유된 시료에서 비소(^{75}As)는 염화아르곤(^{75}ArCl)에 의한 다원자 이온간섭을 받으므로 보정을 실시하거나 매질을 일치하여 분석을 수행 할 수 있다.

1.3.2 동중원소 간섭(isobaric elemental interferences)

분석하고자 하는 원소와 다른 물질이(1가 또는 2가의 이온화 상태로) 동일한 질량 대 전하비를 가질 경우 질량분석기가 이를 분리해내지 못하여 간섭이 발생한다. 대부분의 원소는 동중원소에 의한 간섭을 거의 받지 않지만, 카드뮴 (^{114}Cd)은 몰리브덴(Mo), 지르콘(Zr), 주석(Sn)에 의한 동중원소 영향을 받는다. 카드뮴을 질량수 114를 사용하여 분석할 경우 결과 값의 보정이 필요하다. 간섭물질의 농도를 동시에 측정하고, 카드뮴 동위원소 비를 검토하여 영향 유무를 확인하고, 보정해야 한다.

1.3.3 메모리 간섭

분석이 끝난 후 시료의 해당원소가 다음 시료의 측정결과에 영향을 미치는 경우이다. 시료주입장치, 스키머콘, 플라스마 토치, 분무장치 등에 분석물질이 흡착되어 발생한다. 이러한 간섭은 다음 시료의 분석 전 충분히 세정을 하면 감소시킬 수 있다. 질량분석법으로 3회 이상 반복 분석과정에서, 두 번째 질량 봉우리가 1번째보다 현저히 낮으면 전 시료의 농도가 높은지 여부를 확인한다.

1.3.4 물리적 간섭

시료가 분무기나 플라스마 내에서 이온화되는 과정에서 발생한다. 시료 내 용존물질량이 많을 때도 스키머콘이 막히게 되어 이온화 효율을 감소시킨다. 따라서 시료의 용존고체물질의 농도가 0.2 % 이하여야 한다. 이에 대한 보정을 위하여 내부표준물질을 사용할 수 있다.

1.3.5 분해능에 의한 간섭

측정대상 질량이 인접한 질량에 의한 영향을 받는 경우이다. 이는 분석이온의 운동에너지와 사중극자 질량분석기 내에 존재하는 기체입자에 의해 발생한다. 또한, 분석질량의 봉우리가 작을 때 인접한 큰 봉우리에 포함되어 측정될 수 있다. 이러한 간섭을 최소화하기 위하여 최적의 분해능 조절이 필요하다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 유도결합플라스마/질량분석기(ICP/MS)

기기의 기본 구성과 특성은 ES 04400.4 유도결합플라스마/질량분석법의 3.1 유도결합플라스마/질량분석기와 같으며, 기기회사에서 제공하는 간섭제거 기술이 있어야 한다.

3.2 분석용 저울

0.0001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다.

3.3 법랑제 가열판

철판 위에 유리질화 될 수 있는 성분을 바르고 약 800 ℃로 가열하여 용착시킨 것으로 저온용융제로 사용하는 붕산, 산화납(PbO)의 용출 위험성, 유해성 금속산화물 안료로부터 각종 중금속의 용출 위험성이 없는 것을 사용한다. 가열 시 가열판 위의 온도가 균일하게 유지되어야 한다.

3.4 원심분리기

3.5 초음파 세척기

3.6 후드

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

3.7 클린벤치(수평기류식)

3.8 반복 사용하는 실험기구

새 기구는 세제나 초음파 세척기 등으로 내부와 외부를 잘 세척한 후 수돗물로 세제가 남지 않도록 3 ~ 4회 헹군다. 이를 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 왕수에 24시간 이상 담가둔 후 산을 제거하고 유리기구의 외벽과 내벽에 묻어 있는 중금속성분을 유기착화제인 1% APDC/DDDC 용액으로 2 ~ 3회 세척한 후 초순수로 3회 이상 헹구어 사용하고, 사용하지 않을 경우 클린벤치 내에서 거꾸로 하여 건조시킨 후 마개를 하여 비닐 지퍼 백 등에 넣어 보관한다. 반복 사용하는 기구는 위의 산 용액 세척단계부터 시작한다.

3.8.1 부피플라스크

테플론 또는 파이렉스 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.2 비커

테플론 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.3 시계접시 또는 봄브

3.8.4 분별깔때기

테플론 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.5 깔때기

파이렉스 재질로 된 것을 사용한다.

3.8.6 플라스틱 및 테플론 재질의 핀셋

테플론 또는 플라스틱 재질로 된 것을 사용한다.

3.9 피펫

시료 및 시약을 분주할 때 정밀도가 높은 디지털식 피펫과 교차오염을 방지하기 위해 일회용 피펫 팁을 사용하는 것이 좋다.

3.10 플라스틱 원심분리관(50 mL)

테플론, 고밀도 폴리에틸렌, 테플론 재질을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 진한 질산(65 %), 진한 불산(48 %), 진한 과염소산(70 %)

유해 중금속 분석용 이상의 등급을 사용한다.

4.1.2 정제수

시약용 정제수 또는 탈이온수(비저항 18 MΩ)를 사용한다.

4.2 표준용액

표준원액은 순도 높은 시약으로 조제하거나 소급성이 있는 시판 혼합 표준원액 또는 단독 표준원액을 사용한다. 농도 10.0 mg/L 이하의 표준용액은 검정곡선 작성시 조제한다.

4.2.1 비소

4.2.1.1 비소 표준원액(1,000 mg/L)

트라이산화비소(arsenic trioxide, As_2O_3, 분자량 : 197.84) 0.1320 g을 정제수 50 mL와 암모니아수(ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05) 1 mL 혼합용액에 녹이고 서서히 가열하여 식힌다. 다시 질산 2 mL로 중화시킨 후 100 mL 부피플라스크로 옮기고 정제수로 표선까지 채운다.

4.2.1.2 비소 표준용액(10 mg/L)

비소 표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL를 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.1.3 비소 표준용액(0.1 mg/L)

비소 표준용액(10 mg/L) 1.0 mL를 정확히 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL를 넣어 정제수를 표선까지 채운다. 이 용액은 사용 시 항상 새로 조제한다.

4.2.2 구리, 니켈, 크롬, 납, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 리튬

4.2.2.1 표준원액

ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법의 4.2에 따른다.

4.2.2.2 표준용액

카드뮴이 포함된 표준원액을 질산용액(2 %)으로 희석하여 0.01 mg/L 농도로 조제하고, 다른 금속은 0.1 mg/L 농도로 조제한다.

4.3 내부표준용액

ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법의 4.3에 따른다.

4.4 인증 표준물질 (Certified Reference Material, CRM)

측정하고자 하는 시료와 금속의 농도범위가 유사한 것을 사용한다. 예를 들면 NIST의 SRM 2711, NWRI의 WQB-1, SUD-1 NRCC의 MESS-3, PACS-2, IAEA-405, IAEA-SL-1 등이 있다.

5.0 시료채취 및 관리

시료병은 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 왕수에 최소 24시간 동안 담가 둔 후 초순수로 3회 이상 헹구어 클린벤치에 거꾸로 하여 건조시킨 후 사용한다.

5.1 시료채취

ES 04160.2에 따른다.

5.2 관리

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 또는 인증 표준물질을 같은 양으로 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

6.2.1 방법바탕시료는 분석물질을 포함하고 있지 않은 퇴적물 또는 정제수를 사용하여 7.0의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 정량한계 농도를 포함하여 3개 이상 농도에 걸쳐 작성하고, 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간에 위치하는 농도의 표준용액(또는 표준시료)를 주기적으로 측정한다. 표준용액(또는 표준시료)의 농도와 측정된 농도 간의 차이가 25% 이하이여야 한다. 이를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 표 1 정량한계의 2 ~ 10배의 농도로 표준물질을 첨가한 시료 또는 인증 표준물질을 같은 양으로 4개 준비하여 7.0의 절차와 동일하게 측정하여 구한다.

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

6.4.3 정밀도(precision)는 4개 측정값의 상대표준편차(RSD)로 계산하며 25 % 이하이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계와 정량한계 및 정밀도/정확도를 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 보관하여야 한다.

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

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

6.6 회수율

6.6.1 회수율이라 함은 인증표준물질의 회수율을 말하며 시료분석결과에 대한 신뢰성 검토를 위해 시료분석 결과와 함께 제시한다. 인증표준물질은 7.0의 절차와 동일하게 전처리, 측정한다. 회수율은 인증표준물질의 농도에 대한 측정값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.6.2 회수율 측정은 시료 한조(최대 20개) 당 1개가 시행되어야 한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

ES 04871.1 금속류-유도결합플라스마/원자발광분광법과 같이 전처리한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 항목별 표준용액 또는 혼합표준용액(0.1 mg/L, 0.01 mg/L)을 0 mL ~ 50 mL 범위 내에서 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 옮긴다.

7.2.2 질산용액(2 %)으로 표선까지 채운 후 각 표준용액을 질량분석기로 측정한다.

7.2.3 질산용액(2 %)에 대해 얻은 질량세기를 보정하고 분석항목 각각의 농도와 측정세기와의 관계로부터 검정곡선을 작성한다.

7.2.4 내부 표준법이나 표준물질 첨가법을 적용할 경우 ES 04400.4 금속류-유도결합플라스마/질량분석에 따른다.

7.3 측정법

7.3.1 기기 최적화

7.3.1.1 유도결합플라스마/질량분석기 측정조건의 예를 표 4에 나타내었다.

7.3.1.2 플라스마를 켜고 30분 후 튜닝 용액으로 기기 업체에서 제시하는 기기 초기화, 질량보정, 기체유량 최적화 과정을 수행한다.

7.3.1.3 산화물생성 및 2가 이온생성에 의한 간섭을 억제하기 위하여 산화세륨/세륨(CeO/Ce) 및 바륨 2가 이온/바륨(Ba^{2+}/Ba) 비를 측정하여 각각의 비율이 5 %를 넘지 않도록 최적화한다. 단, 산화물 생성 및 2가 이온 생성을 측정하기 위해 기기 제조업체에서 제시된 방법이 있다면 그에 따르도록 한다.

7.3.1.4 해당 원소의 분해능을 확인하여야 하며, 최적의 감도를 위해서는 봉우리 높이의 5 %에서 0.75 amu의 분해능을 가져야 한다.

7.3.1.5 튜닝 용액으로 5회 이상 측정하여 기기의 반복성을 확인한다. 이 때 측정결과의 표준편차는 각 원소 별로 모든 원소에 대해 5 % 이내이어야 한다.

7.3.1.6 시료에 대한 정보가 없을 경우 500배 정도 희석하여 사전에 낮은 질량에서 높은 질량을 스캔하여 농도 범위를 파악한다.

7.3.1.7 만약 0.1 amu 이상 질량의 차이가 날 경우 질량 검정(mass calibration)을 실시한다.

7.3.2 시료 측정

7.3.2.1 시료, 방법 바탕시료를 3회 이상 반복 측정하여 평균치를 취한다.

7.3.2.2 시료 측정결과를 검정곡선에 대입하여 농도 (㎍/L)를 계산한다. 시료 측정결과가 검정곡선 농도 범위를 벗어날 경우 질산용액(2 %)으로 적절히 희석하거나 검정곡선 농도범위를 조절하여 다시 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

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

$$퇴적물\ 중\ 금속의\ 농도(mg/kg) = \frac{(C_1 - C_0)}{W_d} \times f \times V \div 1{,}000 \quad (식\ 1)$$

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 금속 농도(㎍/L)
C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 금속 농도(㎍/L)
f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)
V : 전처리 후 맞춘 부피(여기서는 100 mL)
W_d : 시료의 건조중량(g)

8.2 결과 보고

정량한계와 같은 자릿수까지 보고한다.

9.0 참고문헌

9.1 국토해양부, 해양환경공정시험기준. 2010

9.2 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

9.3 Melms, S. M., ICP-MS Spectroscopy Handbook, Blackwell Publishing, 2005

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	비소 0.1 mg/kg, 카드뮴 0.02 mg/kg, 구리 1.0 mg/kg, 납 0.5 mg/kg, 니켈 1.2 mg/kg, 크롬 1.0 mg/kg, 아연 1.0 mg/kg, 리튬 0.2 mg/kg, 알루미늄 10 mg/kg (0.001%)
방법바탕시료 측정값	방법검출한계 이하
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤25 %
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	상대표준편차 30 %
정확도	70 % ~ 130 %

표 2. 원소별 정량에 이용하는 주요 동위원소의 간섭과 대치 (예)

원소	질량	간섭물질	대치
As	75	$^{40}Ar^{35}Cl$	- 기기사의 간섭제거 기술 적용(예 H_2, He, NH_3 등 사용) - 기기사에서 권장하는 보정식 적용(보정식을 사전에 확인하여 관련 동위원소, 화합물에 대해 시료측정시 동시 측정)
Cd	114 111	^{114}Sn, $^{98}Mo^{16}O$, $^{95}Mo^{16}O$	- 표준용액과 시료의 ^{114}Cd, ^{111}Cd 의 카운트수 비율 비교, 차이 날 경우 보정식 적용하거나 간섭 덜 받는 동위원소 이용
Cr	52	$^{40}Ar^{12}C$, $^{34}S^{16}O$	- 기기사의 간섭제거 기술 적용(예 H_2, He, NH_3 등 사용)

표 3. 검정곡선용 표준용액 (예) (단위 μg/L)

	카드뮴	구리	납	니켈	아연	크롬	알루미늄	리튬
std 1	0.1	1	1	1	1	1	1	1
std 2	0.5	5	5	5	5	5	5	5
std 3	1	10	10	10	10	10	10	10
std 4	5	50	50	50	50	50	50	50

표 4. 유도결합플라스마/질량분석기의 측정조건 (예)

항 목	조 건
기기(instrument)	
라디오고주파 플라스마 전력(RF plasma power)	1.35 kW
냉각아르곤기체 유속(coolant argon flow rate)	13.5 L/min
보조아르곤기체 유속(auxiliary argon flow rate)	0.6 L/min
분무아르곤기체 유속(nebulizer argon flow rate)	0.78 L/min
용액 흡입 속도(solution uptake rate)	0.6 mL/min
분무함 온도(spray chamber temperature)	15 ℃
자료 수집(data acquisition)	
검출기 방식(detector mode)	pulse counting
반복 적분수(replicate integrations)	3
질량 범위(mass range)	8 amu ~ 240 amu
체류 시간(dwell time)	320 μs
MCA 채널수(number of MCA channels)	2048
주사 쓸기수(number of scan sweeps)	85
총 수집시간(total acquisition time)	3 minutes per sample

퇴적물 구리

2011

(Copper, Cu)

1.0 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 구리를 측정하기 위한 방법이다. 구리는 묽은 황산에서는 공기 중에서 서서히 반응하여 황산구리를 생성하며 진한 황산 및 진한 염산에는 잘 녹는다. 암모니아와 착화합물을 형성하며 아세트산 등의 유기산에도 잘 녹는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

구리	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-원자발광분광법	1.0 mg/kg	± 30 %
유도결합플라스마-질량분석법	1.0 mg/kg	± 30 %

퇴적물 구리-유도결합플라스마/원자발광분광법

2011

(Copper-Inductively coupled plasma/atomatic emmision spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 구리의 측정 방법이다. 퇴적물의 구리-유도결합플라스마/원자발광분광법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법에 따른다.

퇴적물 구리-유도결합플라스마/질량분석법

2011

(Copper-Inductively coupled plasma/mass spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 구리의 분석방법이다. 퇴적물의 구리-유도결합플라스마/질량분석법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전화비(m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04870.2의 유도결합플라스마/질량분석법에 따른다.

퇴적물 납
(Lead, Pb)

2011

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 납의 분석방법이다. 납은 축적성이 있는 독성 금속으로 보통은 5 μg/L 이상이 되는 경우는 드물다. 납은 공장, 광산, 제련소 등으로부터 수중에 유입될 수 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

납	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-원자발광분광법	3.6 mg/kg	± 30 %
유도결합플라스마-질량분석법	0.5 mg/kg	± 30 %

퇴적물 납-유도결합플라스마/ 원자발광분광법
(Lead-Inductively coupled plasma/atomatic emmision spectrometry)

2011

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 납의 측정 방법이다. 퇴적물의 납-유도결합플라스마/원자발광분광법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법에 따른다.

퇴적물 납-유도결합플라스마/질량분석법

2011

(Lead-Inductively coupled plasma/mass spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 납의 분석방법이다. 퇴적물의 납-유도결합플라스마/질량분석법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전화비(m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04870.2의 유도결합플라스마/질량분석법에 따른다.

퇴적물 니켈

2011

(Nickel, Ni)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 니켈의 분석방법이다. 니켈은 주로 발전소, 쓰레기 소각로, 금속 산업현장에서 배출되거나, 인산비료에 포함되어 수중에 유입될 수 있다.

2.0 적용 가능한 시험방법

니켈	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-원자발광분광법	1.2 mg/kg	± 30 %
유도결합플라스마-질량분석법	1.2 mg/kg	± 30 %

퇴적물 니켈-유도결합플라스마/원자발광분광법

2011

(Nickel-Inductively coupled plasma/atomatic emmision spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 니켈의 측정 방법이다. 퇴적물의 니켈-유도결합플라스마/원자발광분광법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법에 따른다.

퇴적물 니켈-유도결합플라스마/질량분석법

2011

(Nickel-Inductively coupled plasma/mass spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 니켈의 분석방법이다. 퇴적물의 니켈-유도결합플라스마/질량분석법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전화비(m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04870.2의 유도결합플라스마/질량분석법에 따른다.

퇴적물 비소

2011

(Arsenic, As)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 비소의 분석방법이다. 비소는 5족에 속하는 원소로서 원자번호는 33번이며 +3, +5이다. 환경 중 비소는 화산성 온천 등 광산폐수와 피혁, 염색 등의 공장 폐수가 오염 원인이다. 비소는 삼산화비소로 100 mg 정도를 섭취해도 심한 독성을 보인다. 비소의 발암성도 보고되고 있다. 비소는 묽은 황산 및 저온의 묽은 질산에서는 녹지 않으나, 진한 황산 및 질산에는 쉽게 녹는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

비소	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-질량분석법	0.1 mg/kg	± 30 %

퇴적물 비소-유도결합플라스마/질량분석법

2011

(Arsenic-Inductively coupled plasma/mass spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 비소의 분석방법이다. 퇴적물의 비소-유도결합플라스마/질량분석법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전화비(m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04870.2의 유도결합플라스마/질량분석법에 따른다.

퇴적물 수은

2011

(Mercury, Hg)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 수은의 분석방법이다. 수은은 원자량 80으로 상온에서 액체 상태로 존재하는 유일한 금속이다. 수은은 독성이 강한 원소로서 지속적인 모니터링이 필요하다.

2.0 적용 가능한 시험방법

수은	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
자동수은분석법	0.010 mg/kg	± 30 %

퇴적물 수은-자동수은분석법

2011

(Mecury-Automatic Mercury Analyzer)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정망의 수은을 측정하기 위한 방법으로, 퇴적물 중 수은을 측정하기 위해 건조분말 시료를 수은분석기에 넣고 고온으로 연소시켜 휘발되는 수은을 금아말감 트랩에 모은 후 열을 가해 한꺼번에 원자흡광 또는 원자형광검출기로 보내어 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천, 호소 등 담수 퇴적물 시료에 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 0.010 mg/kg이다. 기기에 따라 소급성이 인정되는 인증 표준물질로 정도보증/정도관리 방법에 따라 측정한 검출한계와 방법바탕시료 측정값이 표 1 보다 낮은 경우 이를 적용할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 분석에 사용하는 기구, 시약, 용존산소 등이 수은을 함유하여 바탕시료 측정값을 상승시킬 수 있다. 기구는 산세척이나 고온 강열하여 사용하고, 시약(조연제를 사용할 경우)은 불순물 함량이 충분히 낮은 것을 사용하며, 운반기체는 기기로 들어가기 전에 금아말감 트랩을 거치도록 한다. 기기에서 배출되는 기체도 금아말감 트랩을 거치는 것이 바람직하다.

1.3.2 기기에 넣는 시료용 보트(boat)는 솔질하여 씻은 후 시료 연소 온도와 같은 온도로 강열한 후 데시케이터에서 식혀서 사용한다.

1.3.3 고농도 시료 측정 후, 바로 다음 시료 측정 시 앞 시료의 영향을 받을 수 있으므로 빈 보트(boat)를 2 ~ 3회 측정하고 다음 시료 분석을 수행한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석기기

3.1.1 분석용 저울

0.0001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다.

3.1.2 수은분석기

오토샘플러, 수은 증기 램프 광원, 고온연소부와 금아말감 트랩, 원자흡광 또는 원자형광 검출기, 기기제어 및 데이터 처리장치로 구성된 것을 사용한다.

3.1.2.1 운반기체

운반기체는 부피백분율 99.9 % 이상의 산소로서 유량은 165 mL/min 이하이다.

3.2 분석기구

3.2.1 분석용 시료 보관병

세제를 이용하거나 초음파 세척기 등으로 내부와 외부를 세척한 후 수돗물로 세제가 남지 않도록 3 ~ 4회 헹군다. 이를 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 왕수에 24시간 이상 담가둔다. 초순수로 3회 이상 헹구고 클린벤치에 거꾸로 하여 건조시킨 후 마개를 하여 비닐 지퍼백 등에 넣어 보관한다.

3.2.2 보트용 집게(소형 핀셋, 전기로용 긴 집게)

3.2.3 스텐레스 또는 테플론 재질의 시약 숟가락(소형)

3.2.4 보트(boat)

수은 흡착능이 작으며 열에 강한 보트를 사용하여야 하며, 기기제조 회사에서 권장하는 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준시료

4.1 조연제

기기제조 회사에서 권장하는 것을 사용한다.

4.2 표준물질

인증 표준물질(NIST SRM 1646, SRM 2704 등)을 사용한다.

5.0 시료채취 및 준비

시료병은 2 N 이상의 염산, 질산 혼합용액 혹은 왕수에 최소 24시간 동안 담가 둔 후 초순수로 3회 이상 헹구어 클린벤치에 거꾸로 하여 건조시킨 후 사용한다.

5.1 시료채취

ES 04160.2에 따른다.

5.2 준비

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계(method detection limit) 및 정량한계(limit of quantification)는 표 2 검출한계의 2 ~ 10 배의 농도가 되도록 표준물질을 첨가한 시료 또는 인증 표준물질을 같은 양으로 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 2에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

6.2.1 방법바탕시료는 분석물질을 포함하고 있지 않은 퇴적물 또는 빈 보트를 사용하여 7.0의 실험절차와 동일하게 측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선은 수은의 양으로서 3개 이상의 양(ng)에 걸쳐 작성하고, 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 25 % 이하이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 검정곡선의 중간에 위치하는 농도의 표준용액(또는 표준시료)을 주기적으로 측정한다. 표준용액(또는 표준시료)의 농도와 측정된 농도 간의 차이가 25 % 이하이여야 한다. 이를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 표 2에서 제시한 검출한계의 2 ~ 10배 농도로 표준물질을 첨가한 시료 또는 인증 표준물질을 같은 양으로 4개 준비하여 7.0의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다. 사용 가능한 인증 표준물질은 NIST SRM 1646, SRM 2704 등이 있다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도(precision)는 4개 측정값의 상대표준편차(RSD)로 계산하며 30 % 이하이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계와 정량한계, 정밀도/정확도를 연 1회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 보관하여야 한다.

6.5.2 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료(조연제만 넣은 보트)의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석 절차

7.1 검정곡선의 작성

7.1.1 분석범위 확장을 위해 이중 측정 셀(cell)을 가지고 있는 기기의 경우 저농도 범위 검정곡선과 고농도 범위 검정곡선을 각각 작성, 사용한다.

7.1.2 저농도 검정곡선의 경우 수은의 양이 0.5 ng ~ 20 ng이 되도록 무게를 조절하여 3개 이상 준비 한다.

[주 1] 검정곡선 작성시 수은의 양이 30 ng이 넘지 않도록 주의한다.

7.1.3 고농도 검정곡선의 경우 수은 농도가 높은 인증 표준물질을 사용한다. 이때 고농도 검정곡선의 최저점이 저농도 검정곡선의 최고점이 되어야 하며 검정곡선 작성시 표준물질의 최대양이 1,000 ng 정도가 되도록 표준물질 무게를 조절하여 3개 이상 준비한다.

7.1.4 수은의 양(ng)과 봉우리면적과의 검정곡선을 작성한다.

7.2 측정법

7.2.1 강열방냉한 보트를 저울에 올려놓고 무게를 0으로 맞춘 다음 시료 0.01 g ~ 1 g을 덜어 보트에 넣고 무게를 측정, 기록한다.
[주 1] 보트 내 시료의 위치와 양은 기기 사용설명서에서 권장하는 것에 따른다.

7.2.2 보트를 오토샘플러에 올려놓는다. 조연제(사용할 경우)를 첨가한다.
[주 2] 조연제의 종류와 첨가량, 오토샘플러 위 보트의 위치를 기기 사용설명서에서 권장하는 것에 따른다.

7.2.3 시료가 수은분석기내에서 200 ℃에서 1분 동안 건조하여 700 ℃에서 3분 동안 열분해하도록 설정하고 수은의 양(ng)을 측정한다.
[주 3] 시료 건조 온도와 시간 등은 기기 사용설명서에서 권장하는 것에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 수은농도 계산

검정곡선 작성을 위해 사용한 인증 표준물질의 종류, 취한 무게를 입력하면 자동으로 검정곡선이 계산되며 시료의 무게를 입력하면 수은의 양과 농도가 계산된다.

$$수은의\ 농도(mg/kg) = (a-b) \div x \div 1000 \qquad (식)$$

여기서, a : 검정곡선식으로부터 계산된 수은의 양(ng)

b : 방법바탕시료의 수은의 양(ng)
x : 시료의 무게(g)

8.2 결과 보고

정량한계와 같은 자릿수까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 국립환경과학원, 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 2010.

9.2 국립환경과학원, 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III) - 퇴적물조사 및 평가체계 연구, 제3절 퇴적물공정시험법(안), 2006.

9.3 US EPA Method 7473, Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, gold amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry for mercury analysis, (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.010 mg/kg
방법바탕시료 측정값	방법검출한계(0.007 mg/kg) 이하
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤ 25 %
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	상대표준편차 ≤30 %
정확도	75 % ~ 125 %

퇴적물 아연

2011

(Zinc, Zn)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 아연의 분석방법이다. 아연은 원자번호 30번이며 주요산화 상태는 +2이다. 아연은 사람의 성장에 필수원소이다. 5 mg/L 이상의 농도로 쓴 맛을 나타내며 알칼리 용액에서 젖빛을 낸다. 전기 도금된 철이나 청동으로부터 오염될 수 있으며 이 때 납과 카드뮴도 함께 오염될 수 있다. 아연은 염산이나 묽은 황산에서는 수소를 발생하며 녹아 각각의 염이 된다. 또한 진한 알칼리 용액과 가열하면 역시 수소를 발생하며 녹아 아연산염을 만든다. 이 때문에 묽은 산 또는 진한 알칼리와 함께 환원제로 사용된다.

2.0 적용 가능한 시험방법

아연	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-원자발광분광법	1.0 mg/kg	± 30 %
유도결합플라스마-질량분석법	1.0 mg/kg	± 30 %

퇴적물 아연-유도결합플라스마/원자발광분광법

2011

(Zinc-Inductively coupled plasma/atomatic emmision spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 아연의 측정 방법이다. 퇴적물의 아연-유도결합플라스마/원자발광분광법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 우선 전처리한다. 이후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법에 따른다.

퇴적물 아연-유도결합플라스마/질량분석법

2011

(Zinc-Inductively coupled plasma/mass spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 아연의 분석방법이다. 퇴적물의 아연-유도결합플라스마/질량분석법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전화비(m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04870.2의 유도결합플라스마/질량분석법에 따른다.

퇴적물 카드뮴
Cadmium, Cd

2011

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 카드뮴의 분석방법이다. 카드뮴은 원자번호 48, 주 산화 상태는 +2가이다. 카드뮴은 독성이 크고 발암물질로 알려져 있으며 산업폐수나 도금된 수도관으로부터 오염될 수 있다. 카드뮴은 묽은 질산에는 쉽게 녹고, 뜨거운 염산에는 서서히 녹는다. 차가울 때에는 황산에 녹지 않지만, 가열하면 녹는다. 아연과 달리 알칼리 용액에 녹지 않는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

카드뮴	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.5 mg/kg	± 30 %
유도결합플라스마-질량분석법	0.02 mg/kg	± 30 %

퇴적물
카드뮴-유도결합플라스마/원자발광분광법
(Cadmium-Inductively coupled plasma/atomatic emmision spectrometry)

2011

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 카드뮴의 측정 방법이다. 퇴적물의 카드뮴-유도결합플라스마/원자발광분광법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법에 따른다.

퇴적물 카드뮴-유도결합플라스마/질량분석법
(Cadmium-Inductively coupled plasma/mass spectrometry)

2011

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 카드뮴의 분석방법이다. 퇴적물의 카드뮴-유도결합플라스마/질량분석법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전화비(m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04870.2의 유도결합플라스마/질량분석법에 따른다.

퇴적물 크롬
(Chromium, Cr)

2011

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 크롬의 분석방법이다. 크롬은 +3가와 +6가로 주로 존재하는데 +6가가 독성이 강하다. 크롬은 폐수로부터 수중에 유입될 수 있다. 크롬은 염산이나 황산에는 수소를 발생하며 녹지만 진한질산이나 왕수 등 산화력을 가지는 산에는 녹지 않고, 또 이들 산에 담가 둔 것은 표면에 부동태를 만들어 보통의 산에도 녹지 않는다.

2.0 적용 가능한 시험방법

크롬	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-원자발광분광법	1.0 mg/kg	± 30 %
유도결합플라스마-질량분석법	1.0 mg/kg	± 30 %

퇴적물 크롬-유도결합플라스마/원자발광분광법

2011

(Chromium-Inductively coupled plasma/atomatic emmision spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 크롬의 측정 방법이다. 퇴적물의 크롬-유도결합플라스마/원자발광분광법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법에 따른다.

퇴적물 크롬-유도결합플라스마/질량분석법

2011

(Chromium-Inductively coupled plasma/mass spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 크롬의 분석방법이다. 퇴적물의 크롬-유도결합플라스마/질량분석법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전화비(m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04870.2의 유도결합플라스마/질량분석법에 따른다.

퇴적물 리튬
(Lithium, Li)

2011

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 리튬의 분석방법이다. 리튬은 퇴적물에서 자연 농도에 비해 인위적 오염에 의한 농도 변화가 작아 다른 금속류의 오염도를 평가할 때 표준화 원소로 사용된다.

2.0 적용 가능한 시험방법

리튬	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-원자발광분광법	0.2 mg/kg	± 30 %
유도결합플라스마-질량분석법	0.2 mg/kg	± 30 %

퇴적물 리튬-유도결합플라스마/ 원자발광분광법
(Lithium-Inductively coupled plasma/atomatic emmision spectrometry)

2011

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 리튬의 측정 방법이다. 퇴적물의 리튬-유도결합플라스마/원자발광분광법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법에 따른다.

퇴적물 리튬-유도결합플라스마/질량분석법

2011

(Lithium-Inductively coupled plasma/mass spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 리튬의 분석방법이다. 퇴적물의 리튬-유도결합플라스마/질량분석법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전화비(m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04870.2의 유도결합플라스마/질량분석법에 따른다.

퇴적물 알루미늄

2011

(Aluminium, Al)

1.0 일반적 성질

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 알루미늄의 분석방법이다. 알루미늄은 지각에서의 존재가 산소, 규소 다음으로 높으며 금속류 중 가장 많은 비율을 차지하고 있다. 알루미늄은 퇴적물에서 자연 농도에 비해 인위적 오염에 의한 농도 변화가 작아 다른 금속류의 오염도를 평가할 때 표준화 원소로 사용된다.

2.0 적용 가능한 시험방법

알루미늄	정량한계 (mg/kg)	정밀도 (% RSD)
유도결합플라스마-원자발광분광법	10 mg/kg	± 30 %
유도결합플라스마-질량분석법	10 mg/kg	± 30 %

퇴적물 알루미늄-유도결합플라스마/원자발광분광법

2011

(Aluminium-Inductively coupled plasma/atomatic emmision spectrometry)

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 알루미늄의 측정 방법이다. 퇴적물의 알루미늄-유도결합플라스마/원자발광분광법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 플라스마에 주입하여 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하는 방법으로 ES 04870.1 유도결합플라스마/원자발광분광법에 따른다.

퇴적물 알루미늄-유도결합플라스마/질량분석법

2011

Aluminium-Inductively coupled plasma/mass spectrometry

이 시험기준은 퇴적물 속에 존재하는 알루미늄의 분석방법이다. 퇴적물의 알루미늄-유도결합플라스마/질량분석법은 시료를 산분해법, 용매추출법으로 전처리 후 시료를 고온 플라스마에 분사시켜 이온화된 원소를 진공상태에서 질량 대 전화비(m/z)에 따라 분리하는 방법이다. 이 시험기준은 ES 04870.2의 유도결합플라스마/질량분석법에 따른다.

수질오염공정시험기준 ES 04900.0c

수질연속자동측정기기의 기능 및 설치방법

2015

(Function and Method for Installing Continuous Monitoring Analyzer)

1.0 수질연속자동측정기의 기능

1.1 측정범위는 환경분야 시험·검사 등에 관한 법률 제9조 및 제9조의 2에 따라 형식승인 및 예비형식승인을 받은 측정범위 내에서 배출시설별 오염물질 배출허용기준의 1.2배 ~ 3배 이내의 값으로 설정한다. 다만, 수질오염물질농도가 배출허용기준 대비 측정기기에 설정된 측정범위를 초과하는 경우와 배출허용기준이 2 mg/L 이하인 경우에는 수질기준의 3배 ~ 5배 이내에서 설정한다.

1.2 수질연속자동측정기기 (이하 "측정기기"라 한다) 등은 관제센터에서 원격으로 측정기기의 운전을 통제할 수 있는 기능을 갖추어야 한다. 다만, 원격제어가 어렵다고 판단되는 항목은 대상시설에서 제외할 수 있다.

1.3 측정기기 또는 자료수집기 (data logger)는 통신표준규격에서 요구하는 상태정보를 기본적으로 표현하고 전송할 수 있어야 하며, 별도로 정하는 통신표준규격에 따라 변경될 수 있다.

1.4 자료수집기는 상태정보와 상관없이 상시 측정기기의 측정값을 그대로 표현할 수 있어야 한다. 다만, 통신불량의 경우 측정값은 0으로 전송한다.

1.5 측정기기는 부록3. 연속자동측정기기 통신표준규격 [표 1]에 정의된 측정상수를 제공하여야 한다.

1.6 측정값 및 측정상수를 기록, 보존될 수 있도록 기록계 또는 동등한 기능을 갖고 있는 장치를 구비하여야 한다. 이를 위해 측정기기는 30일 이상의 측정값과 측정상수 등을 저장하기 위한 저장장치나 기록장치를 설치하고 측정값 및 측정상수 등을 자료수집기로 전송하여야 한다.

1.7 측정기기의 측정범위 및 측정값에 영향을 미칠 수 있는 상(계)수 등을 수동으로 입력해야 하는 경우에는 입력 내역을 보호할 수 있도록 비밀번호 기능이 있어야 하고 이 비밀번호는 관제센터에서 원격제어가 가능하여야 한다.

1.8 측정기기의 측정주기는 1시간에 1회 이상으로 하고 측정값이 측정범위를 초과한 경우 측정된 실 측정값을 전송하여야 한다.

2.0 수질연속자동측정기의 설치방법

2.1 측정기기의 설치규격

2.1.1 시료채취지점 일반사항

시료채취위치는 ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법을 우선 만족시켜야 하며, 다음 사항을 고려하여 선정해야 한다.

2.1.1.1 하·폐수의 성질과 오염물질의 농도를 대표할 수 있는 곳으로 수로나 관로의 굴곡부분이나 단면모양이 급격히 변하는 부분을 피하여 흐름상태가 안정한 곳을 선택하여야 한다.

2.1.1.2 측정이나 유지보수가 가능하도록 접근이 쉬운 곳이어야 한다.

2.1.1.3 시료채취 시 우수나 조업목적 이외의 물이 포함되지 말아야 한다.

2.1.1.4 하·폐수 처리시설의 최종 방류구에서 시료채취지점을 선정하여야 하며, 공공하수처리시설에서 우천시 2Q 처리로 1차 침전 후 별도의 처리시설을 거치지 않고 by-pass하는 경우에는 합류하는 지점 후단에서 채취지점을 선정하여야 한다.

2.1.1.5 취수구의 위치는 수면하 10 cm 이상, 바닥으로부터 15 cm이상을 유지하여 동절기의 결빙을 방지하고 바닥 퇴적물이 유입되지 않도록 하되, 불가피한 경우

는 수면하 5 cm에서 채취할 수 있다.

2.1.2 측정소

2.1.2.1 입지조건

측정소의 설치장소는 가능한 다음과 같은 조건을 구비하여야 한다.

(1) 진동이 적은 곳
(2) 부식성 가스나 분진이 적은 곳
(3) 온도나 습도가 높지 않은 곳
(4) 전력 공급이 안정적인 곳
(5) 전화선(또는 인터넷 선)의 인입이 용이한 곳
(6) 보수작업이 용이하고 안전한 곳
(7) 채취지점이 가까운 곳

2.1.2.2 구조 및 설비

2.1.2.2.1 측정실 내부는 필요에 따라 세척용 싱크, 냉장고, 시약 및 유리기구 보관장 등이 요구되며 이들은 각 측정소의 형편에 맞추어 공간을 정할 필요가 있다. 그리고 장비의 특성에 따라서는 벽면과 장비사이의 작업공간 등을 고려하여 전체 측정소의 규모를 결정한다.

2.1.2.2.2 전력은 전체 측정소 내 각종 기기가 사용하는 전력량을 충분히 감안하여 설비하여야 하고, 전압 및 전류의 불안정이 없도록 전압조정장치 (AVR) 및 30분 이상의 전원을 유지할 수 있는 무정전 전원공급 장치 (UPS)를 설치하여야 한다.

2.1.2.2.3 측정기기는 주변 환경에 영향을 받지 않는 적절한 장소에 설치되어야 한다. 외기온도, 수분, 먼지, 전자파의 영향 등으로 인하여 측정기기가 오작동 되거나 가동중단 될 우려가 있는 경우에는 항온항습장치, 방진장치를 설치하여야 하고, 측정기기는 필요에 따라 접지 (3종 이상)시설과 낙뢰방지 시설을 해야 한다.

2.1.2.2.4 시료 채취조는 채취관을 통해 온 시료를 측정기기로 보내기 전에 체류시켜 수압과 유량을 안정화시키기 위한 것으로, 큰 부유물질과 침전물질을 분리시키기에 충분한 용량을 갖고 세정하기 쉬우며, 시료와 반응하지 않고 측정결과에 영향을 미치지 않는 재질이어야 한다. 부유물질로 인하여 장비의 폐색 및 측정값의 신뢰도가 현저하게 저하될 우려가 있는 경우 부유물질을 제외한 항목에 대해 100 μm 이상 여과시설을 부착할 수 있으나 다중 부착은 불가하며, 수질농도에 영향이 없어야 한다.

2.1.2.2.5 시료 채취조는 연속자동측정기기와 자동시료채취기를 위한 것으로 자동시료채취시 주입시료의 교란, 고갈 등 영향이 없도록 구성하여야 하며, 수리・보수 등 정비기간 외는 방류수외의 물이 혼입되지 않도록 덮개를 고정하여야 하고 방류수 채취지점과 TMS실 시료채취조 구간에는 별도의 시설물 (희석배관, 보조수조, 희석탱크 등)을 설치하여서는 아니 된다.

2.1.2.2.6 배수를 방류구에 할 경우에는 반드시 채취지점보다 하류에 방류하여 채취하는 시료와 혼합되지 않도록 하여야 한다. 측정 후에 발생되는 폐액 등을 배출할 경우 별도로 수집・처리하거나 처리시설로 이송・처리한다.

2.1.2.2.7 수질TMS 측정실의 출입여부를 확인 할 수 있도록 하여야 한다.

2.1.2.2.8 수질TMS 시료채취조 내 체류시간은 최초 시료채취조에 도입된 시료가 최종 월류되어 배수되기까지의 시간으로 5분 이내로 하여 최종 방류수의 대표성을 확보하여야 한다.

수질오염공정시험기준 ES 04901.1c

자동시료채취기-연속자동측정방법

2015

(Autosampler-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 자동시료채취기를 이용하여 물 시료를 불연속 또는 연속적으로 채취하는 방법이다. 하천이나 호소, 폐수배출업소 및 하·폐수종말처리장 등에서 오염물의 농도측정, 장기간 시료 채취를 통한 분석, 우발적인 유출물 등에 대비한 시료채취 및 보관을 목적으로 사용한다.

1.2 적용범위

일반적으로 시료부피의 반복성은 ± 50.0 mL 이하, 온도범위 0.0 ℃ ~ 8.0 ℃, 흡입높이 5.0 m 이상, 펌프 토출량 100 mL/min 이상을 만족한다.

1.3 간섭물질

간섭물질의 유입을 최소화하기 위해서는 시료 중 입자 지름이 큰 부유물질은 공급라인의 막힘과 시료부피의 반복성을 저하시킨다. 이는 공급라인이 유연한 각도를 가지도록 하고 최소 안지름 12 mm의 흡입 기초대와 유선형 스크린을 설치하여 문제발생을 최소화 할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 저온저장

채취된 시료의 온도에 따른 수질변화를 방지하기 위해 (4 ± 1) ℃로 시료를 유지하며 저장하는 것을 의미한다.

2.2 정량펌프

일정한 속도로 24시간 시료의 연속 채취가 가능한 장치로서 단위시간 동안 일정량을 양수할 수 있으며 양수량을 조절하는 기능을 갖춘 펌프를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 시료보관 용기

시료 배분기에 일시 저장된 시료를 채취 후 시료가 충전되는 일정 부피를 갖는 용기로서 탈부착이 가능한 분리형이어야 하고 보관시료에 용출되지 않는 재질 (유리, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluroethylene), 폴리에틸렌 등)을 사용하여야 한다. 보관용기의 수량은 시험분석에 필요한 시료의 부피 (최소 1L)를 기준으로 하루 이상 (1L 용기 24개 이상, 2L 용기 12개 이상) 채취할 수 있어야 한다.

3.2 시료정량 배분기

채취된 시료를 임시 저장하는 용기로서, 측정 후 시료를 냉장 보관하여 이송하도록 하기 위해 방류수를 저장 및 배분하는 용기 및 그 부대장치 일체를 말한다. 재질은 시료에 용출되지 않는 재질 (유리, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluro ethylene), 폴리에틸렌 등)을 사용하여야 한다.

3.3 연속시료 주입기

시료를 이송하는 펌프, 배관 및 부속품 일체로써 막힘 및 동파가 방지되도록 구성하여야 한다. 배출수 유무 또는 유량에 따라 동작이 자동으로 제어될 수 있어야 하며, 적정한 양정과 유속 조절 등이 가능하여야 한다. 또한 배관, 용기 및 부속품의 재질은 내부식성 재질로서 화학적으로 안정된 것을 사용하여야 한다.

3.4 저온 시료보관함

보관을 필요로 하는 시료의 수질성상이 변질되는 것을 최소화하기 위해 저온냉장 상태로 유지되는 보관함 및 저온 유지를 위한 재질로 구성되어 있다. 재질은 부식되지 않는 재질이어야 하며, 적재공간은 1 L 용기 24개 이상, 2 L 용기 12개 이상이어야 한다.

3.5 정보수신기

연동된 계측기에 의해 측정된 계측값에 따라 실시간으로 시료를 채취하도록 펌프 및 밸브를 가동하거나 감시목적에 따라 원격지에서 임의로 시료를 채취하도록 하며, 보관함 온도 및 용기의 충전상태 등 자동시료채취기의 상태 및 기능의 정보를 기록하거나 제어하는 전기 및 통신관련 장치로 구성되어 있다.

4.0 시약 및 표준용액

"내용 없음"

5.0 시료채취 및 관리

자동시료채취기에 의한 시료채취는 ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존방법을 우선 만족하여야 한다. 시료가 흐르는 라인은 고체나 찌꺼기 등에 의해 막힘이 없도록 제거, 세척 등을 주기적으로 실시한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

전원을 켠 후 취급설명서에 표시된 예비시간까지 가동하여 각 부분의 기능을 안정시킨다.

6.2 교정방법

자동시료채취기 취급설명서의 교정방법에 따라서 시료부피 교정을 한다.

6.2.1 시료부피

시료 용액을 연속적으로 5회 이상 반복 채취하여 부피를 측정하고 자동시료채취기 취급설명서의 교정방법에 따라 교정을 실시한다.

7.0 분석절차

7.1 예비 절차

7.1.1 해당 기기의 취급설명서에 따라 기기를 안정화 시킨다.

7.1.2 시료보관 용기의 위치 및 주입용기의 입구가 외부 공기에 노출되지 않도록 주입구와 밀착되어 있는지 확인한다.

7.1.3 시료 흐름 라인의 막힘 여부와 시료가 제대로 채취되는지 확인한다.

7.2 시동 절차

해당 기기의 취급설명서에 따른다.

7.3 유지관리

해당 기기의 취급설명서의 주기별 점검사항을 따른다.

8.0 결과보고

8.1 측정된 자료는 시료번호와 측정일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 년월일-시각-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.

예) 041230-1200-채취 : 2004년 12월 30일 12시 채취

8.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 KS M 9110, "수질-샘플링(프로그램 설계에 대한 지침)", 한국표준협회, (2001).

9.2 KS M 9111, "수질-샘플링(샘플링 방법에 관한 지침)", 한국표준협회, (2001).

9.3 KS M 9113, "수질-샘플링(천연 호수 및 인공 호수에서의 샘플링에 대한 지침)", 한국표준협회, (2001).

9.4 KS M 9115, "수질-샘플링(강과 하천의 물의 샘플링에 대한 지침)", 한국표준협회, (2001).

9.5 KS M 9119, "수질-샘플링(폐수의 샘플링에 대한 지침)", 한국표준협회, (2001).

10.0 부록

[표 1] 측정기기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	시료부피의 반복성 ± 50.0 mL 이하 온도범위 0.0 ℃ ~ 8.0 ℃ 흡입 높이 5.0 m 이상 펌프 토출량 100 mL/min 이상

부유물질-연속자동측정방법

2015

(SS-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 부유물질을 연속자동측정기를 이용하여 분석하는 방법으로, 미리 무게를 단 유리섬유 거름종이 (GF/C)를 여과장치에 부착하여 일정량의 시료를 여과시킨 다음 항량으로 건조하여 무게를 달아 여과 전·후의 유리섬유 거름종이의 무게차를 산출하여 부유물질의 양을 구하는 유리섬유여과지법과 측정 시료용액에 빛을 주사하여 용액 중에 부유하고 있는 입자에 빛이 부딪쳐 산란되고 이때 산란되는 신호를 측정하는 광산란법 등이 있다.

1.2 적용범위

이 시험기준은「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천수, 호소수 등의 부유물질량 (SS)을 연속적으로 측정하는 방법에 대하여 규정한다. 이 시험기준에 의한 정량범위는 0 mg/L ~ 1,000 mg/L이다.

1.3 간섭물질

부유물질의 입자의 지름이 큰 고체 물질은 측정결과의 신뢰성을 떨어뜨릴 수 있으므로 전처리 장치를 통해 미리 제거하는 것이 바람직하다.

2.0 용어정의

2.1 검출한계

제로드리프트의 2배에 해당하는 출력농도를 말한다.

2.2 내전압

측정기에 전압을 가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.3 시험 가동시간

측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.4 영점 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 5 % 이하에 해당하는 농도를 말한다.

2.5 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원차단자와 외부단자 사이의 절연정도를 나타내는 척도로서 절연저항계를 이용하여 측정한다.

2.6 제로드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 측정하고자 하는 성분을 포함하지 않는 교정용액(영점 교정용액)을 일정시간 또는 일정 횟수이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분석용 저울

유리섬유여과지법인 경우, 표준분동으로 교정하여 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, American society for testing and materials) Type I 물 수준의 정제수 (탈이온수)를 사용한다.

4.1.2 황산하이드라진 용액 (1 %)

황산하이드라진 (hydrazine sulfate, $(NH_2)_2{\cdot}H_2SO_4$, 분자량 : 130.12) 1.0 g을 100 mL 부피의 마개 있는 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.3 헥사메틸렌테트라아민 용액 (10 %)

헥사메틸렌테트라아민 (hexamethylenetetramine, $(CH_2)_6N_4$, 분자량 : 140.19) 10.0 g을 100 mL 부피의 마개 있는 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.2 표준용액 (광산란법)

4.2.1 탁도표준 원액 (400 NTU)

황산하이드라진용액 (1 %) 5.0 mL와 헥사메틸렌테트라아민용액 (10 %) 5.0 mL를 섞어 실온에서 24시간 방치한 다음 정제수를 넣어 100 mL로 한다 (이 용액 1 mL는 탁도 400 NTU에 해당하며 1개월간 사용한다).

4.2.2 탁도표준 용액 (40 NTU)

탁도표준원액 (400 NTU)을 잘 섞으면서 1.0 mL를 정확히 취하여 정제수로 10배 희석한다. 이 용액은 사용할 때에 제조하며, 시판되는 탁도표준용액을 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

"내용 없음"

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

분석기는 전원을 켠 후 취급설명서에 표시된 예비시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시 기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

측정기의 취급설명서의 교정방법에 따라서 영점교정 (제로드리프트 최대눈금값의 ± 5 % 이내)을 한다.

6.3 성능기준 및 성능 시험 방법

6.3.1 성능기준

6.3.1.1 부유물질량 측정기는 환경기초시설, 사업장 등에서 배출되는 하·폐수 및 하천수, 호소수 등 공공수역에서 물의 부유물질량 농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.
6.3.1.2 측정기의 측정방식은 중량검출법, 광산란법 또는 이와 동등 이상의 방법이어야 한다.

6.3.1.3 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하며, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.3.1.4 채수관을 통해 채수된 시료는 측정기로 보내기 전에 조정조에 일단 체류시켜 수압이나 유량을 안정화시킬 수 있는 구조이어야 하며, 조정조는 세정하기 쉬운 구조이어야 한다.

6.3.1.5 계량부는 시료도입주입관, 시료계량기 등으로 구성되며, 시료와 흡착, 부식 등의 반응이 없어야 하며, 시료계량기는 시료를 정확히 100 mL 또는 1,000 mL까지 계량할 수 있거나 이와 동등이상의 성능을 갖는 방법은 측정원리에 적합하도록 시료량을 정확히 계량할 수 있는 구조이어야 한다.

6.3.1.6 검출부는 여과지의 중량측정이 가능하거나 부유입자에 의해 산란되는 광을 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.7 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.8 측정기의 성능은 부록의 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.3.2 성능시험 방법

6.3.2.1 최소눈금단위

측정기의 최소눈금 단위는 0.1 mg/L 이하이어야 한다.

6.3.2.2 제로드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 영점기준값으로 교정한 다음 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 각 측정값의 기준값에 대한 최대편차를 취하여 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{제로드리프트}(\%) = \frac{|d|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, $|d|$: | 기준값 - 측정값 | 의 최대편차

6.3.2.3 스팬드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 교정한 다음 스팬 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하고, 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정 과정을 둔다 (단, 제로드리프트 시험방법에 따른 과정을 수행한 경우 제로드리프트 결과로 활용할 수 있다). 그 후 스팬 용액을 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 초기의 3회 측정값의 평균값을 구하고 최후의 3회 측정값의 평균값을 구하여 최초 평균값과 최후의 평균값과의 편차를 구한 다음, 제로드리프트 시험에서의 최대영점편차값을 빼고 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{스팬드리프트}(\%) = \frac{|d| - \text{영점편차}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, $|d|$: 최초 평균값 - 최후 평균값의 편차

6.3.2.4 반복성 시험

정상조건하에서 제로용액과 스팬용액을 번갈아 주입하면서 각각 5회 이상 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대편차를 구하여 최대 눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I_{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, $|\bar{d}|$: (평균값 - 측정값)의 최대편차
$C.I_{95}$: 95 % 신뢰구간

$$C.I_{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, di : 각 측정값의 오차 (연속자동측정값-보정값)

n : 측정회수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t 값 (부록의 표 2를 참조한다.)

6.3.2.5 직선성 시험

연속자동측정기에 제로용액과 스팬용액을 주입하여 제로 및 스팬 교정을 하고 스팬용액 농도의 50 %인 교정용액을 주입하여 측정하고 5 회 이상 반복하여 측정값을 얻는다. 직선성은 스팬용액의 농도값에서 측정값을 뺀 측정오차의 평균을 구하여 스팬용액의 농도값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{직선성}(\%) = \frac{|\overline{d}| + C.I_{95}}{\text{주입농도값}} \times 100 \qquad \text{(식 5)}$$

여기서, $|\overline{d}|$: 측정오차 (스팬용액의 농도 값-측정값)의 평균

$C.I_{95}$: 95 % 신뢰구간 (식 4에 따른다.)

6.3.2.6 전압변동률 시험

정상가동 조건하에서 스팬용액을 주입하고 지시값이 안정되면 그 값을 A로 한다. 다음 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정되면 그 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 정격전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 B - A 또는 C - A 평균의 최대값을 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동률}(\%) = \frac{|\overline{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 6)}$$

여기서, $|\overline{d}|$: (B-A)의 평균값과 (C-A)의 평균값 최대값

6.3.2.7 내전압 시험

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1,000 V, 100 mA를 1분간 가하여 이상 유무를 조사한다. 단, 전지내장형인 경우에는 적용하지 않는다.

6.3.2.8 절연저항 시험

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C1301[절연저항계(발전기식)] 또는 KS C1301[절연저항계(전지식)]에서 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작정지 상태에서 한다.

6.3.2.9 상대정확도 시험

6.3.2.9.1 주시험방법에 의한 방법

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\overline{A_i}$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\overline{A_i}}}{n} \times 100 \qquad \text{(식 7)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

6.3.2.9.2 배출기준에 의한 방법

주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준 (이하 "배출기준"이라 한다)의 50 % 미만일 경우에는 아래와 같이 배출기준에 의한 다음의 식으로 상대정확도를 구한다.

$$\text{상대정확도}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\text{배출기준}}}{n} \times 100 \qquad \text{(식 8)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

[주 1] 배출기준을 적용받는 사업장에 설치된 측정기에 한함

6.3.2.10 시험가동시간 시험

측정기를 정상조건하에서 168시간 (7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이 시험기간 중 부득이 하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 결과분석 및 계산

결과는 mg/L로 표시하며 시료를 전처리 또는 희석하였다면 희석계수를 곱하여 농도를 계산한다.

8.2 보고서 작성

8.2.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 년월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.
예) 041230-100-SS : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 부유물질 시험결과

8.2.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 공장폐수시험방법 KS M 9124, “수질관련용어”, 한국표준협회, (2003).

9.2 공장폐수시험방법 KS M ISO 11923, “수질-유리섬유 필터법에 의한 부유물질 측정방법”, 한국표준협회, (2003).

9.3 ASTM D 1193, “Standard Specification for Reagent Water” ASTM, West Conshocken PA, (2001).

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	0 mg/L ~ 1,000 mg/L이고, 최소눈금단위는 0.1 mg/L 이하
제로드리프트	최대 눈금 값의 ± 5 % 이하
스팬드리프트	최대 눈금 값의 ± 5 % 이하
반 복 성	최대 눈금 값의 ± 5 % 이하
직 선 성	교정용액의 농도값의 ± 5 % 이하
전압변동률	최대 눈금 값의 ± 5 % 이하
내 전 압	교류전압 1,000 V를 1분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 MΩ 이상
상대정확도	주시험방법에 의한 방법의 30 % 이하. 단, 측정값이 해당 배출기준[1]의 50 % 미만인 경우에는 배출기준에 의한 방법의 15 % 이하
시험가동시간	168시간 이상

[1] 배출기준 : 배출허용기준 및 방류수 수질기준

표 2. t.975 값

n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131

수질오염공정시험기준 ES 04903.1d

생물화학적 산소요구량-연속자동측정방법 2015

(BOD-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 연속자동측정기를 이용하여 생물화학적 산소요구량을 측정하는 것을 목적으로 사용된다.

1.2 적용범위

이 시험기준은「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천수, 호소수 등의 생물화학적 산소요구량을 연속적으로 측정하는 방법에 대하여 규정한다. 일반적으로 정량범위는 0 mg/L ~ 200 mg/L이다.

1.3 간섭물질

시료에 산, 알칼리, 잔류염소 등의 산화성 물질, 과포화 용존 산소, 소독물질, 농약 등과 같은 유독물질, 중금속 등의 오염물질 함유 시료, 고온의 시료 등은 생물화학적 산소요구량 측정에 영향을 끼칠 수 있으므로 시험 수행 전에 이를 파악하여 가능할 경우 전처리를 하여야 한다. 기타 간섭물질은 측정기의 원리 및 특성을 고려하여 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 교정오차

교정용액을 측정기에 주입하여 측정한 분석값이 보정값과 얼마나 잘 일치하는가 하는 정도로서, 그 값이 작을수록 잘 일치하는 것이다.

2.2 기기 검출한계

편차의 2배에 해당하는 출력농도를 말한다.

2.3 내전압

측정기에 전압을 가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴가 되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.4 스팬 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 50 %와 90 %에 해당하는 농도를 말한다. 90 % 교정용액을 스팬 교정용액이라 한다.

2.5 스팬드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건에서 스팬 교정용액을 이용하여 일정시간 또는 일정 횟수이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

2.6 시험가동시간

측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.7 영점 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 5 % 이하에 해당하는 농도를 말한다.

2.8 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자 사이의 절연정도를 나타내는 척도로서 절연저항계를 이용하여 측정한다.

2.9 제로드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건에서 측정하고자 하는 성분을 포함하지 않는 교정용액(영점 교정용액)을 일정시간 또는 일정 횟수이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, American society for testing and materials) Type I 물 수준의 정제수 (탈이온수)를 사용하고 하루 이상 경과된 정제수는 표준용액 제조에 사용하지 않는다.

4.2 표준용액

4.2.1 글루코스-글루탐산 표준용액

글루코스-글루탐산용액은 시판 시약을 구입하여 사용하거나 각 시약을 150 mg씩 취하여 정제수에 녹여 만들 수 있다. 글루코스 (glucose, $C_6H_{12}O_6$, 분자량 : 180.16)와 글루탐산 (glutamic acid, $C_5H_9NO_4$, 분자량 : 147.3)을 건조기에서 103 ℃로 1시간 건조하고 건조용기에서 한 시간 방냉한다. 글루코스 150 mg, 글루탐산 150 mg을 정제수에 녹이고 정제수를 채워 1 L로 한다.

[주 1] 이 용액은 빠르게 오염될 수 있기 때문에 즉시 사용해야 하고 사용하지 않을 때는 아래의 절차를 따른다.

제조한 글루코스-글루탐산 표준용액을 생물화학적 산소요구량 실험에 사용한 날 각각의 희석 병 또는 뚜껑 있는 시험 튜브에 적당량을 넣는다. 병을 밀봉하고 멸균한 후 글루코스-글루탐산 표준용액이 담긴 병 또는 시험 튜브를 냉각하고 4 ℃에서 보관한다. 밀봉, 멸균상태로 보관한 글루코스-글루탐산 표준용액 6 mL를 각 생물화학적 산소요구량을 측정하고자 하는 병에 넣고 각 병에 희석수를 3/4 만큼 채운다. 2 %의 글루코스-글루탐산 표준용액 (6 mL/300 mL)에 기초하여 용존산소 허용 한계는 (198 ± 30.5) mg/L이다. 글루코스-글루탐산 표준용액을 첨가한 생물화학적 산소요구량 병에 식종을 하고 희석수를 넣어 완전히 채운다. 뚜껑을 막고 밀봉하여 배양기에 5일간 보관하고 5일 후 시료 병을 꺼내어 같은 방법으로 생물화학적 산소요구량을 측정한다. 글루코스-글루탐산 표준용액은 유리 또는 고밀도 폴리에틸렌 (high density polyethylene), 폴리프로필렌 (polypropylene) 또는 불화에틸렌프로필렌 (fluorinated ethylene propylene) 용기에 보관한다.

4.2.1.1 상업적으로 시판하는 표준용액 구입 시 유효기간, 성적서, 소급성, 불확도를 확인한다.

4.2.1.2 유효기간이 지난 표준용액은 폐기한다.

4.2.1.3 마이크로 피펫을 사용하여 글루코스-글루탐산 표준용액을 희석하거나 첨가할 경우 저울을 이용하여 10회 이상 측정하여 마이크로 피펫의 반복성 및 정확성을 확인 후 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

"내용 없음"

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

측정기는 전원을 켠 후 취급 설명서에 표시된 예비시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시 기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

측정기의 정밀성을 유지하기 위하여 주기적으로 기기를 교정하여 오차를 감소시킨다. 교정은 측정기의 취급설명서의 교정방법에 따라서 영점교정 (제로드리프트, 최대눈금값의 ± 5 % 이내) 및 스팬교정 (스팬드리프트 최대눈금값의 ± 5 % 이내)을 한다.

6.2.1 반복성

6.2.1.1 제로 교정용액을 유입시켜 지시값이 안정한 것을 확인한 다음에 영점 값을 읽는다.

6.2.1.2 같은 조건에서 스팬 교정용액도 넣어 지시값이 안정한 것을 확인한 후 스팬 값을 읽는다.

6.2.1.3 이 조작을 동일한 조건에서 3회 이상 반복하여 영점값과 스팬값을 읽는다.

6.2.1.4 영점값 및 스팬값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균값의 차를 구하고 이들로부터 최대 눈금값에 대한 백분율 (%)을 산출한다. 허용범위는 최대눈금값의 ± 5 % 이내이다.

6.2.2 검출률

두 종류 이상의 검출시험용액 (표준용액)을 사용하여 생물화학적 산소요구량 농도를 측정하여 얻은 측정값과 검출시험용액의 이론적 생물화학적 산소요구량 측정값에 대한 %로 구한다. 허용범위는 80 % 이상이다.

6.3 성능기준 및 성능시험 방법

6.3.1 성능기준

6.3.1.1 생물화학적 산소요구량 측정기는 환경기초시설, 사업장 등에서 배출되는 하·폐수 및 하천수, 호소수 등 공공용수역에서 물의 생물화학적 산소요구량 농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.2 측정기는 산소전극 또는 산소센서에 의한 측정방식 및 이와 동등 이상의 성능을 갖는 방법이어야 한다.

6.3.1.3 측정기의 전극, 센서 및 전극보호구는 시료의 성상에 따라 영향을 받지 않는 구조 및 재질이어야 한다.

6.3.1.4 반응조는 측정값의 정도 및 분해도를 향상시키기 위하여 하나 또는 다단계의 반응조로 구성할 수 있으며, 교반 및 세정이 쉽게 이루어져야 한다.

6.3.1.5 측정기의 지시기록부는 생물화학적 산소요구량 농도를 등분 눈금으로 지시·기록할 수 있는 것으로 디지탈 표시방식은 측정단위가 표시되어 있어야 한다.

6.3.1.6 측정기는 구조적으로 교정이 용이해야 하며, 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하고, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.3.1.7 시료 및 증류수 보급을 위한 연동펌프 (peristaltic pump)의 재질은 산염기에 의한 부식을 방지 할 수 있는 재질이어야 한다.

6.3.1.8 계량부는 측정에 필요한 시약 및 시료 등을 정확히 계량할 수 있어야 한다.

6.3.1.9 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.10 측정기의 성능은 부록의 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.3.2 성능시험 방법

6.3.2.1 반복성

정상조건하에서 제로용액과 스팬용액을 번갈아 주입하면서 각각 3회 이상 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대편차를 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, $|\bar{d}|$: | 평균값 - 측정값 | 의 최대편차

$C.I._{95}$: 95 % 신뢰구간

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, di : 각 측정값의 오차(연속자동측정값-보정값)

n : 측정회수

$t._{975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t 값
(부록의 표 2를 참조한다.)

6.3.2.2 제로드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 영점기준값으로 교정한 다음 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 각 측정값의 기준값에 대한 최대편차를 취하여 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{제로드리프트}(\%) = \frac{|d|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, $|d|$: | 기준값 - 측정값 | 의 최대편차

6.3.2.3 스팬드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 교정한 다음 스팬 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하고, 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정 과정을 둔다 (단, 제로드리프트 시험방법에 따른 과정을 수행한 경우 제로드리프트 결과로 활용할 수 있다). 그 후 스팬 용액을 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 초기의 3회 측정값의 평균값을 구하고, 최후의 3회 측정값의 평균값을 구하여, 최초 평균값과 최후의 평균값과의 편차를 구한 다음 제로드리프트 시험에서의 최대영점편차값을 빼고 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{스팬드리프트}(\%) = \frac{|d| - \text{영점편차}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, $|d|$: 최초 평균값 - 최후 평균값의 편차

6.3.2.4 전압변동에 대한 안정성

정상가동 조건하에서 스팬용액을 주입하고 지시값이 안정되면 그 값을 A로 한다. 다음 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정되면 그 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 정격전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 B - A 또는 C - A 의 최대값을 최대 눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동에대한안전성}(\%) = \frac{|\bar{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 5)}$$

여기서, $|\bar{a}|$: (| B-A |)의 값과 (| C-A |)의 값 중의 최대값

6.3.2.5 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C 1301[절연저항계 (발전기식)] 또는 KS C 1302[절연저항계 (전지식)]에 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작정지 상태에서 한다.

6.3.2.6 내전압

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1,000 V, 100 mA를 1 분간 가하여 이상 유무를 조사한다. 단, 전지내장형인 경우에는 적용하지 않는다.

6.3.2.7 상대정확도 시험

6.3.2.7.1 주시험방법에 의한 방법

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\overline{A_i}$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도}\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\overline{A_i}}}{n} \times 100 \qquad \text{(식 6)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

6.3.2.7.2 배출기준에 의한 방법

주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준 (이하 "배출기준"이라 한다)의 50 % 미만일 경우에는 아래와 같이 배출기준에 의한 다음의 식으로 상대정확도를 구한다. 다만, 주시험방법에 의한 측정값이 최소배출기준한계 (10mg/L) 이하일 경우에는 배출기준을 최소배출기준한계값으로 적용한다.

$$\text{상대정확도}\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\text{배출기준}}}{n} \times 100 \qquad \text{(식 7)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

[주 2] 배출기준을 적용받는 사업장에 설치된 측정기에 한함

6.3.2.8 시험가동시간 시험

측정기를 정상조건하에서 168시간 (7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이 시험기간 중 부득이 하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 결과분석 및 계산

8.1.1 시료의 분석결과를 계산하기 위해 분석항목 계산식을 작성하고 결과는 mg/L로 표시한다.

8.1.2 분석값이 10 mg/L 미만이면 세 자리수로 농도를 표시하며, 10 mg/L 이상이면 두 자리 수로 농도를 표시한다.

8.1.3 시료를 전처리 또는 희석하였다면 희석계수를 곱하여 농도를 계산한다.

8.2 보고서 작성

8.2.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 년월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.
예) 041230-100-BOD : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 BOD 시험결과

8.2.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed, Part 5210, "BOD", (1998).

9.2 공장폐수시험방법 KS M 9124, "수질관련용어", 한국표준협회, (2003).

9.3 공장폐수시험방법 KS M ISO 5815, "수질-생물화학적 산소요구량 측정방법", 한국표준협회, (2003).

9.4 ASTM D 1193 "Standard Specification for Reagent Water" ASTM, West Conshocken PA 19428-2959, (2001).

9.5 "Method Detection Limit Survey Results and Analysis", PUBL-SS-930-98, Kerilynn M. Carden, Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program, (1998).

9.6 "Recommendations of the bod lod technical group", State of Wisconsin Department of Natural Resources, (1999).

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	0 mg/L ~ 200 mg/L, 최소눈금간격은 0.1 mg/L 이하
반복성	최대눈금값의 ± 5 % 이하
제로드리프트	최대눈금값의 ± 5 % 이하
스팬드리프트	최대눈금값의 ± 5 % 이하
전압변동에 대한 안정성	최대눈금값의 ± 5 % 이하
내전압	교류전압 1,000 V를 1분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 MΩ 이상
상대정확도	주시험방법에 의한 방법의 30 % 이하. 단, 측정값이 해당 배출기준[1]의 50 % 미만인 경우에는 배출기준에 의한 방법의 15 % 이하
시험가동시간	168시간 이상

[1] 배출기준 : 배출허용기준 및 방류수 수질기준

표 2. $t_{.975}$ 값

n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131

수질오염공정시험기준 ES 04904.1c

수소이온농도-연속자동측정방법

2015

(pH-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속의 수소이온농도 (pH)를 측정하는 방법으로, 기준전극과 비교전극으로 구성되어진 pH측정기를 사용하여 양전극간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 측정하는 방법이다. pH는 수소이온농도를 그 역수의 상용대수로서 나타낸 값으로 보통 기준전극과 비교전극으로 구성되어진 pH 미터를 사용하여 측정하는데 양전극간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$pH = \frac{F(E_X - E_S)}{2.303RT} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, pH : 시료의 수소이온 농도 측정값

F : 패러데이 (Faraday) 상수 (9.649×10^4 coulomb per mole)

E_x : 시료에서의 기준전극과 비교전극간의 전위차 (mV)

E_s : 표준용액에서의 기준전극과 비교전극간의 전위차 (mV)

R : 기체상수 (8.314 $J\cdot{}^oK^{-1}\cdot mole^{-1}$)

T : 절대온도 (^oK)

1.2 적용범위

이 시험기준은「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 수소이온농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 수온이 0 ℃ ~ 40 ℃인 하·폐수 및 하천수, 호소수 등의 수소이온농도 측정기로서 정량범위는 pH 0 ~ 14 또는 pH 0 ~ 12로 하며 최소 눈금단위는 pH 0.1 이하로 한다.

1.3 간섭물질

수소이온농도 값은 온도에 영향을 받으며, 전극에 이물질이 달라붙어 있는 경우에는 수소이온 농도 전극의 반응이 느리거나 오차를 발생시킬 수 있다. 특히 pH 11 이상의 알칼리성이나 pH 5 이하의 불화물 시료에서는 오차가 적은 특수전극을 사용하는 것이 좋다. 기타 간섭물질은 연속적으로 측정하는 측정기의 원리 및 특성을 고려하여 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 등가입력

유리전극 또는 안티몬전극과 비교전극 간에 발생하는 전위차와 동일한 전압을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

“내용 없음”

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, American society for testing and materials) Type I 물 수준의 정제수 (탈이온수)를 사용하고 하루 이상 경과된 정제수는 표준용액 제조에 사용하지 않는다.

4.2 표준용액

4.2.1 수산염 표준용액 (0.05 M, pH 1.68)

테트라옥살산칼륨 (potassium tetra oxalic acid, $KH_3(C_2O_4)_2{\cdot}2H_2O$, 분자량 : 254.20, pH 측정용)을 건조용기에서 건조한 다음 12.71 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.2 프탈산염 표준용액 (0.05 M, pH 4.00)

프탈산수소칼륨 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량 : 204.22, pH 측정용)을 가루로 하여 110 ℃에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 10.12 g을 정확하게 달아 정제

수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.3 인산염 표준용액 (0.025 M, pH 6.88)

인산이수소칼륨 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09, pH 측정용) 및 무수 인산일수소나트륨 (disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4, 분자량 : 141.96 pH 측정용)을 가루로 하여 110 ℃에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 인산이수소칼륨 3.387 g 및 무수 인산일수소나트륨 3.533 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.4 붕산염 표준용액 (0.01 M, pH 9.22)

붕산나트륨·10수화물 (sodium borate decahydrate, $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$, 분자량 : 381.37, pH 측정용)을 건조용기 (물로 적신 브롬화나트륨 (NaBr))에 넣어 항량으로 한 다음 3.81 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.5 탄산염 표준용액 (0.025 M, pH 10.07)

건조용기(실리카겔)에서 항량이 될 때까지 건조한 탄산수소나트륨 (sodium hydrogen carbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.01, pH 측정용) 2.092 g과 500 ℃ ~ 650 ℃에서 항량이 될 때까지 건조한 무수탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99, pH 측정용) 2.64 g을 정확하게 달아 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.6 수산화칼슘 표준용액 (0.02 M, 25 ℃ 포화용액, pH 12.63)

수산화칼슘 (calcium hydroxide, $Ca(OH)_2$, 분자량 : 74.09, pH 측정용)을 가루로 하여 5 g을 플라스크에 넣고 정제수 1 L를 넣어 잘 흔들어 섞어 23 ℃ ~ 27 ℃에서 충분히 포화시켜 그 온도에서 상층액을 여과하여 투명한 여과용액을 쓴다.

4.2.7 조제한 수소이온 농도 표준용액은 경질유리병 또는 폴리에틸렌병에 보관하며, 보통 산성 표준용액은 3개월, 염기성 표준용액은 산화칼슘 흡수관을 부착하여 1개월 이내에 사용한다.

4.2.8 pH 표준용액에 대한 각 온도에서의 pH 값을 부록 표 2에 표시 하였다. 표 2에 없는 온도의 pH 값은 표의 값에서 내삽법으로 구한다.

5.0 시료채취 및 관리

"내용 없음"

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 측정기의 전원을 켜고 시험 시작까지 30분 이상 예열한다. 전극은 정제수에 3회 이상 반복하여 씻는다. 이때에 물은 매회 갈아주고, 물방울은 잘 닦아내어야 한다. 특히 더러워진 경우 필요에 따라 세제나 염산 (0.1 M) 등으로 닦아낸 다음 물을 흘려 충분히 씻는다. 오랜 기간 건조상태에 있었던 유리전극은 미리 하루 밤 동안 pH 7 완충용액에 담가 놓은 후에 사용한다.

6.2 보정은 다음과 같은 순서로 2점에서 실시한다.

6.2.1 전극을 pH 7 표준용액에 담그고 표시된 값을 수소이온농도 표준용액의 값에 맞춘다.

6.2.2 전극을 pH 4 또는 10 표준용액에 담그고 표시된 값을 수소이온 농도 표준용액의 값에 맞춘다.

6.2.3 6.2.1 또는 6.2.2의 조작을 차례로 실행하여 수소이온 농도 표준용액의 값과 표시된 값의 차이가 ± 0.1 이내가 될 때 까지 보정한다.

6.3 성능기준 및 성능시험방법

6.3.1 성능기준

6.3.1.1 수소이온농도 측정기는 환경기초시설과 사업장 등에서 배출되는 하·폐수 및 하천수, 호소수 등 공공수역에서 물의 수소이온농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.2 측정기의 측정방식은 유리전극법, 안티몬전극법 또는 이와 동등 이상의 방법이어야 한다.

6.3.1.3 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하며, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.3.1.4 측정기의 검출부는 용액 중에 전극을 담갔을 때 발생하는 신호를 안정하게 지시·기록부에 공급하는 부분으로 유리전극, 비교전극, 온도 보상체, 전극보호

구 등으로 구성되어 있어야 한다.

6.3.1.5 측정기의 전극은 전극지지관, 전극막, 내부전극, 전해액 등으로 구성된 부분으로 전극지지관은 두께 1 mm 정도의 연질 유리관으로 그 끝부분에 두께 (0.2 ~ 0.4) mm 정도의 전극용 유리 (특수유리)로 만들어진 전극막이 용착되어 있어야 한다. 전해액은 pH 7 부근으로 하며, 내부 전극으로는 내열성이 강한 염화은 전지 등으로 되어 있어야 한다.

6.3.1.6 지시기록부는 기기의 운전상태, 측정결과, 측정농도의 단위, 설정값 및 교정값을 확인할 수 있으며 기록할 수 있어야 한다.

6.3.1.7 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.8 측정기의 성능은 부록 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.3.2 성능 시험방법

6.3.2.1 pH 7 변동 시험

동일조건에서 pH 7 표준용액에 전극을 담그고 5분 후 및 24시간 경과 후 측정값을 읽고 그 차를 다음 식에 따라 구한다. 다만, 정도검사시에는 5분 및 2시간 경과 후 측정한다.

pH 변동시험 = 5분 후 측정값 - 24시간 (정도검사 : 2시간) 후 측정값 (식 1)

6.3.2.2 pH 4 (또는 10) 변동 시험

동일조건에서 pH 4 (또는 10) 표준용액에 전극을 담그고 5분 후 및 24시간 경과 후 측정값을 읽고 그 차를 식 1에 따라 구한다. 다만, 정도검사 시에는 5분 및 2시간 경과 후 측정한다.

6.3.2.3 반복성 시험

동일조건에서 pH 7 표준용액과 pH 4 (또는 10) 표준용액을 10분 간격을 두고 3회 이상 측정하며, 매회 안정화된 다음 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대 편차를 구하여 측정 횟수로 나누어 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성}(pH) = \frac{|d|}{n} \quad \text{(식 2)}$$

여기서, $|d|$: (평균값 - 측정값)의 합

n : 측정횟수

6.3.2.4 응답시간 시험

pH 7 표준용액에서 안정된 전극을 pH 4 (또는 10) 표준용액으로 이동하여 담갔을 때 지시값이 pH 4.3 (또는 9.7, 90 % 지시값)을 지시할 때까지 소요되는 시간을 측정한다.

6.3.2.5 온도보상정도 시험

pH 4 및 10 표준용액에 전극을 담그고 온도를 10 ℃ ~ 30 ℃ 사이에서 5 ℃ 간격으로 pH를 측정하고, ES 04306.1b 수소이온농도 측정값과의 차를 구한다.

6.3.2.6 전압변동 시험

pH 4 (또는 10) 표준용액에 전극을 담그고 지시값이 안정되는 것을 확인하고 그 값을 A로 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정될 때의 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정될 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 B - A 또는 C - A 평균의 최대값을 최대 눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동율}(pH) = (B-A)\text{의평균값과}(C-A)\text{의평균값중최대값} \quad \text{(식 3)}$$

6.3.2.7 내전압 시험

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부 상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1,000 V를 1분간 가하여 이상 유무를 조사한다.

6.3.2.8 절연저항 시험

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C1301[절연저항계 (발전기식)] 또는 KS C1301[절연저항계 (전지식)]에 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작정지 상태에서 한다.

6.3.2.9 등가입력 시험

측정기의 전극을 제거하고 그 자리에 pH 4 (또는 pH 10) 표준용액에 상당하는 등가입력을 가한 후 그 지시값을 3회 이상 구한다. 다만 등가입력은 측정기 제작사 설명서에 따르며 전압방식, 전류방식에 따라 해당 저항을 연결할 수 있다.

$$\text{등가입력}(pH) = (\text{등가입력량} - \text{측정값})\text{의 최대값} \qquad \text{(식 4)}$$

6.3.2.10 상대정확도 시험

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\overline{A_i}$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\overline{A_i}}}{n} \times 100 \qquad \text{(식 5)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

6.3.2.11 시험가동시간 시험

측정기를 정상조건하에서 168시간 (7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이 시험기간 중 부득이하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 년월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.
예) 041230-100-수소이온 농도 : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 수소이온 농도 측정결과

8.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 공장폐수시험방법 KS M 9124, “수질관련용어”, 한국표준협회, (2003).

9.2 공장폐수시험방법 KS M 0011, “수질-pH 측정방법”, 한국표준협회, (2003).

9.3 ASTM D 1193, “Standard Specification for Reagent Water”, ASTM, West Conshocken PA, (2001).

9.4 ASTM D 6569, “Standard Test Method for On-Line Measurement of pH”, ASTM, West Conshocken PA, (2001).

9.5 JIS K 0802-1986, “pH 자동계측기”, 일본공업규격, (1986).

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	pH 0 ~ 14 또는 0 ~ 12, 최소눈금간격은 pH 0.1 이하
pH 7 변동	pH ± 0.1 이하
pH 4(또는 10) 변동	pH ± 0.1 이하
반복성	pH ± 0.1 이하
응답시간	30초 이하
온도보상정도	pH ± 0.1 이하
전압변동시험	pH ± 0.1 이하
내전압	교류전압 1,000 V를 1분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 MΩ 이상
상대정확도	주시험방법의 20 % 이하
등가입력	pH ± 0 .1 이하
시험가동시간	168시간 이상

표 2. 온도별 표준용액의 pH 값

온 도	수산염 표준용액	프탈산염 표준용액	인산염 표준용액	붕산염 표준용액	탄산염 표준용액	수산화칼슘 표준용액
0 ℃	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32	13.43
5 ℃	1.67	4.01	6.95	9.39	10.25	13.21
10 ℃	1.67	4.00	6.92	9.33	10.18	13.00
15 ℃	1.67	4.00	6.90	9.27	10.12	12.81
20 ℃	1.68	4.00	6.88	9.22	10.07	12.63
25 ℃	1.68	4.01	6.86	9.18	10.02	12.45
30 ℃	1.69	4.01	6.85	9.14	9.97	12.30
35 ℃	1.69	4.02	6.84	9.10	9.93	12.14
40 ℃	1.70	4.03	6.84	9.07	-	11.99
50 ℃	1.71	4.06	6.83	9.01	-	11.70
60 ℃	1.73	4.10	6.84	8.96	-	11.45

수온-연속자동측정방법

2014

(Water Temperature-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물의 수온을 측정하기 위한 방법으로, 일반적으로 표준유리제 수은 막대온도계를 사용하고 있으나 본 시험기준은 온도변화에 따라 저항이 달라지는 금속산화물 서미스터 (thermistor)를 사용하는 측정기로 수온을 측정한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천수, 호소수 등의 수온을 연속적으로 측정하기 위한 측정기에 대하여 규정한다. 정량범위는 - 10 ℃ ~ 50 ℃ 이며 최소 눈금단위는 0.1 ℃이다.

1.3 간섭물질

전극에 이물질이 달라붙어 있는 경우에는 전극의 반응이 느리거나 오차를 발생시킬 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 내전압

측정기에 전압을 가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴가 되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.2 등가입력

서미스터 간에 발생하는 전위차와 동일한 전압을 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

“내용 없음”

4.0 시약 및 표준용액

“내용 없음”

5.0 시료채취 및 관리

“내용 없음”

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 성능시험에 합격한 측정기에 대해 표준유리제 수은 막대온도계를 사용하여 점검한다.

6.2 전극에 물이끼 등의 오염물질이 부착되어 있는 경우는 부드러운 헝겊이나 종이로 닦아낸다.

6.3 전압변동에 대한 안정성

전극을 담그고 표시된 값이 안정된 후, 전원전압을 정격전압의 ± 10 % 변화시켰을 때 표시된 값의 변동을 읽는다.

6.4 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태로 전원단자와 외부단자 (접지단자) 사이의 절연저항을 직류 500 V 절연저항계로 측정한다.

6.5 내전압

측정기의 전기회로를 닫은 상태로 전원단자와 외부단자 (접지단자) 사이의 정격주파수의 교류전압 1,000 V를 1분간 흘려보내 이상의 유무를 조사한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 년월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.
예) 041230-100-수온 : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 수온 측정결과

8.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 KS M 9124, “수질관련용어”, 한국표준협회, (2003).

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	- 10 ℃ ~ 50 ℃이고, 최소눈금단위는 0.1 ℃

수질오염공정시험기준 ES 04906.1c

총유기탄소-연속자동측정방법

2015

(TOC-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총유기탄소를 분석하기 위하여 연소산화방식과 습식화학산화방식 등의 자동측정기를 이용하는 방법으로, 시료를 직접적으로 산화, 분해하는 공정을 거치기 때문에 측정값이 안정되고 유기성 물질을 폭넓게 측정할 수 있다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」 시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천수, 호소수 중의 총유기탄소의 양을 연속적으로 측정하기 위한 자동측정기 (이하 측정기라 한다) 중에서 연소산화방식, 습식화학산화방식 또는 이와 동등 이상의 성능을 지닌 측정기에 대하여 규정한다. 일반적으로 측정범위는 0.01 mg/L ~ 25 mg/L이고, 정량한계는 0.1 mg/L 이상으로 한다.

1.3 간섭물질

총 유기탄소의 측정에 영향을 주는 물질로는 시료 중에 녹아 있는 무기탄소, 총 유기탄소 측정 시 시료가 산화된 후 발생하는 수증기 및 할로겐 화합물이 있다.

1.3.1 무기성 탄소

비분산적외선 검출기를 사용하는 기기의 경우 시료 중의 무기탄소는 오차발생의 요인이 된다. 무기탄소는 기기에 설치된 무기탄소 발생부에서 pH 2이하의 조건에서 시료 중에 존재하는 무기탄소를 이산화탄소로 변환시켜 제거한다.

1.3.2 수증기 및 할로겐 화합물

산화부를 통과한 가스에는 검출기에 영향을 미치는 방해 물질인 수증기와 할로겐 화합물이 함유되어 있다. 수증기의 경우 가스를 냉각하여 수분 제거를 기본으로 한 전자 또는 전기냉각기, 응축관, 드레인 트랩 (drain trap)등 다양한 냉각 장치를 이용하여 수분을 제거한다. 할로겐 화합물의 경우 파이렉스 울 (pyrex wool), 구리, 주석 등을 이용하여 가스 중의 염소를 제거한다.

2.0 용어정의

2.1 교정오차

교정용액을 연속자동측정기에 주입하여 측정한 분석값이 보정값과 얼마나 잘 일치하는가 하는 정도로서, 그 값이 작을수록 잘 일치하는 것이다.

2.2 기기 검출한계

제로드리프트의 2배에 해당하는 지시값이 갖는 총유기탄소의 농도를 말한다.

2.3 내전압

측정기에 전압을 인가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴가 되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.4 스팬드리프트

스팬용액을 일정시간 동안 흘려준 후 발생한 출력신호가 변화하는 정도를 말한다.

2.5 스팬 교정용액

연속자동측정기기의 최대눈금값의 약 50 %, 90 %에 해당하는 기지의 농도를 말한다.

2.6 시험 가동시간

연속자동측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.7 영점 교정용액

연속자동측정기기의 최대눈금값의 약 5 % 이하에 해당하는 기지의 농도를 말한다.

2.8 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원차단자와 외부단자 사이의 절연정도를 나타내는 척도로서 절연저항계를 이용하여 측정한다.

2.9 제로드리프트

연속자동측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 영점 교정용액을 일정시간 측정한 후 발생한 출력신호가 변화하는 정도를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 검출률 시험용액

분석기의 사용범위의 80 % 부근에 상당하는 총 유기탄소 농도가 되도록 스팬교정원액의 적당량을 1 L 부피플라스크에 취해 영점 교정용액을 표선까지 넣는다. 사용할 때 조제한다. 이 용액은 마개로 단단히 막은 후 냉장 보관할 경우 7일 동안 안정적으로 보존된다.

4.1.1.1 타타르산용액 (1,000 mg/L)

타타르산 (tartaric acid, $C_4H_6O_6$, 분자량 : 150.09)을 과염소산마그네슘 (magnesium perchlorate, $Mg(ClO_4)_2$, 분자량 : 223.21)을 넣은 건조용기에서 18시간 이상 방치한 다음 3.125 g을 취하여 적당량의 영점 교정용액이 든 1 L 부피플라스크에 취하여 녹인 후 영점 교정용액으로 표선까지 채운다.

4.1.1.2 페난트로린 용액 (1,000 mg/L)

페난트로린 (1,10-phenanthroline, $C_{12}H_8N_2H_2O$, 분자량 : 198.22) 1.376 g을 적당량의 영점 교정용액이 든 1 L 부피플라스크에 취하여 녹인 후 영점 교정용액으로 표선까지 채운다.

4.1.1.3 L-글루타민 용액 (1,000 mg /L)

L-글루타민 (L-glutamine, $C_5H_{10}N_2O_3$, 분자량 : 146.14)을 80 ℃에서 3시간 건조하여 건조용기에서 방냉한 후 3.063 g을 적당량의 영점 교정용액이 든 1 L 부피플라스크에 취하여 녹인 후 영점 교정용액으로 표선까지 채운다.

4.1.1.4 프로필알코올 용액

50 mL 부피플라스크에 영점 교정용액 약 30 mL를 넣어 막고 그 무게를 측정한다. 이것에 아이소프로필알코올 (2-propanol(isopropylalcohol), C_3H_8O, 분자량 : 60.10) 10.6 mL를 순간적으로 가하여 막고 그 무게를 측정한다. 이어서 영점 교정용액으로 표선까지 채운다. 이 용액의 농도는 전후 무게의 차로 구한다 (프로판올 1 g은 탄소 (C) 0.599 g에 상당한다). 이 용액 10 mL를 1 L 부피플라스크에 취해 영점 교정용액으로 표선까지 채운다.

4.1.2 무기성 탄소 잔류율 시험원액 (400 mg/L)

탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99)을 500 ℃ ~ 600 ℃에서 약 30분간 가열하고 건조용기에서 방냉한 후 1.77 g을 취한다. 탄산수소나트륨 (sodium bicarbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.01)을 과염소산마그네슘을 넣은 건조용기에서 18시간 이상 방치한 후 1.40 g을 취한다. 두 시약을 적당량의 영점 교정용액이 든 1 L 부피플라스크에 취하여 녹인 후 영점 교정용액으로 표선까지 채운다. 약 2주간 실온에서 안정하게 보존된다.

4.1.3 무기성 탄소 잔류율 시험용액

분석기의 사용범위의 80 % 부근에 상당하는 총 유기탄소 값이 되도록 무기성 탄소 제거율 시험 원액 (400 mg/L)의 적당량을 1 L 부피플라스크에 취해 영점 교정용액으로 표선까지 채운다. 약 2주간 실온에서 안정하게 보존된다.

4.1.4 스팬 교정원액

표준용액을 제조하여 (4.2 표준용액 참조) 마개로 단단히 막은 후 냉장 보관할 경우 2개월 동안 안정적으로 보존된다.

4.1.5 스팬 중간 교정용액

분석기 사용범위의 50 % 부근에 상당하는 총 유기탄소 값이 되도록 스팬교정원액의 적당량을 1 L 부피플라스크에 취한 후 영점 교정용액을 표선까지 가한다. 사용 시에 조제한다. 용액을 마개로 단단히 막은 후 냉장 보관할 경우 7일 동안 안정적으로 보존된다.

4.1.6 스팬 교정용액

분석기 사용 범위의 80 % 이상에 상당하는 총 유기탄소 값이 되도록 스팬교정원액의 적당량을 1 L 부피플라스크에 취한 후 영점 교정용액을 표선까지 넣는다. 사용 시에 조제한다. 용액을 마개로 단단히 막은 후 냉장 보관할 경우 7일 동안 안정적으로 보존된다.

4.1.7 영점 교정용액

정제수 또는 이와 동등의 품질로 정제된 물로 한다. 낮은 범위의 시험에 있어 용존 이산화탄소의 영향을 무시할 수 없는 경우에는 탄산을 포함하지 않는 물을 사용 하거나, 또는 정제수에 염산, 질산 또는 인산을 넣어 수소이온농도 (pH)를 1 ~ 3으로 하여 질소가스 (99.99 % 이상) 또는 공기 (이산화탄소를 제거한 것)를 정제수 1 L당 매분 1 L의 유량으로 20분 이상 불어 넣어 기체 (탄산)를 제거한 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 프탈산수소칼륨 표준용액 (1,000 mg/L)

프탈산수소칼륨 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량 : 204.00)을 건조기에서 105 ℃ ~ 110 ℃로 4시간 건조하고 건조용기에서 1시간 방냉한다. 프탈산수소칼륨 2.1254 g을 정제수에 녹이고 정제수로 정확히 1 L로 맞춘다.

4.2.1.1 상업적으로 시판하는 표준용액 구입 시 유효기간, 성적서, 소급성, 불확도를 확인한다.

4.2.1.2 유효기간이 지난 표준용액은 폐기한다.

4.2.1.3 마이크로 피펫을 사용하여 프탈산수소칼륨 표준용액을 희석하거나 첨가할 경우 저울을 이용하여 10회 이상 측정하여 마이크로 피펫의 반복성 및 정확성을 확인한 후 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

"내용 없음"

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

측정기는 전원을 켠 후 취급설명서에 표시된 예비시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

측정기의 취급설명서의 교정방법에 따라서 영점교정 (제로드리프트 최대눈금값의 ± 3 % 이내) 및 스팬교정 (스팬드리프트 최대눈금값의 ± 5 % 이내)을 한다.

6.2.1 반복성

6.2.1.1 영점 교정용액을 주입하여 지시값이 안정된 것을 확인한 다음에 영점 값을 읽는다.

6.2.1.2 같은 조건에서 스팬 교정용액도 넣어 지시값이 안정된 것을 확인한 후 스팬값을 읽는다.

6.2.1.3 이 조작을 동일한 조건에서 3회 이상 반복하여 영점 지시값과 스팬값을 읽는다.

6.2.1.4 영점 값 및 스팬 값 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균값의 차를 구하고 이들로부터 최대눈금값에 대한 백분율 (%)을 산출한다. 허용범위는 최대눈금값의 ± 5 % 이내이다.

6.2.2 영점교정

분석기를 영점교정한 후 24시간 연속 측정을 한다. 측정 동안에 영점을 사용 범위의 5 % 정도로 교정한다.

6.2.3 스팬교정

영점교정의 시험에 있어서 시험 개시 직후와 24시간 후 및 중간에 1회 이상 영점 교정용액 대신에 스팬 교정용액을 주입한다. 그 중간에 스팬 지시값의 초기값으로부터 최대의 변동폭에서 영점교정의 차를 계산하여 최대눈금값에 대한 백분율 (%)을 구한다. 허용범위는 최대눈금값의 ± 5 % 이내이다.

6.2.4 검출률

4.1.1의 검출률 시험용액 중 두 종류 이상의 검출률 시험용액 (표준용액)을 사용하여 총 유기탄소 값을 측정하여 검출률 시험용액 이론적 총 유기탄소 값에 대한 백분율 (%)을 구한다. 허용범위는 90 % 이상이다.

6.3 성능기준 및 성능시험 방법

6.3.1 성능기준

6.3.1.1 총유기탄소 연속자동측정기는 공장, 사업장 등에서 배출되는 하·폐수 및 하천, 호소 등 공공수역에서 물의 총유기탄소 농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.2 측정기의 측정방식은 연소산화방식, 습식화학산화방식 또는 이와 동등 이상의 방법이어야 한다.

6.3.1.3 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하며, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.3.1.4 측정기에 따라 시료희석장치, 측정값 연산장치, 교정장치를 설치할 수 있다.

6.3.1.5 측정기는 시료 도입부, 무기 탄소 제거부, 반응 검출부 등으로 구성되어 있어야 한다.

6.3.1.6 시료 도입부는 시료채취부에서 시료도관을 통해서 측정기에 시료를 주입하는 접속 부분으로서 시료 도관이 접속 가능하여야 한다.

6.3.1.7 무기탄소 제거부는 시료 중의 무기탄소를 이산화탄소로 변환 또는 제거하는 부분으로 일정량의 산 첨가, 혼합기 등의 기구를 갖는 것이어야 한다.

6.3.1.8 반응 검출부는 무기탄소가 제거된 시료를 일정량 또는 일정 유량을 주입하고 총유기탄소를 이산화탄소로 변환, 정량하는 부분으로 운반기체 공급기, 주입기, 산화 반응기, 기액 분리기 및 검출기 등으로 구성되어 있어야 한다.

6.3.1.9 운반기체 공급기는 무기탄소 제거 후의 시료, 산화 생성물의 이송 및 시료 중의 총유기탄소 반응에 필요한 산소 공급을 하는 운반기체 공급을 제어하는 부분이며, 운반기체는 공기 또는 질소 (순도 99.99 %이상)를 사용한다. 공기를 운반기체로 사용할 경우에는 이산화탄소 제거를 위한 공기 정제 기능을 갖추어야 하며, 질소를 운반기체로 사용하는 경우에는 공급기와 산화 반응기와의 중간에 산소 혼입 기구를 설치해야 한다.

6.3.1.10 주입기는 일정 유량으로 무기탄소 제거 후의 시료를 산화 반응기로 주입하는 것으로서 정량 펌프 등을 사용한다.

6.3.1.11 산화반응기는 UV 방식 및 연소산화방식으로 분류되며 연소산화 반응기의 경우 백금계, 알루미나계, 코발트계 등의 산화 촉매를 충전한 연소관이 사용되고, UV 방식 산화반응기 및 무촉매 충전 연소관을 사용하는 산화반응기는 그 성능이 촉매충전방식과 동등이상이어야 한다.

6.3.1.12 시료 및 증류수 보급을 위한 연동펌프 (peristalsis pump)의 재질은 산과 염기에 의한 부식을 방지 할 수 있는 재질이어야 한다.

6.3.1.13 시약 저장부는 운전 및 교정에 필요한 용액 저장조로 구성되며, 최소 1주간 운전 가능한 양을 저장할 수 있어야 한다.

6.3.1.14 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.15 측정기의 성능은 부록의 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.3.2 성능시험 방법

6.3.2.1 제로드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 영점기준값으로 교정한 다음 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 각 측정값의 기준값에 대한 최대편차를 취하여 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{제로드리프트}(\%) = \frac{|d|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, $|d|$: | 기준값 - 측정값 | 의 최대편차

6.3.2.2 스팬드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 교정한 다음 스팬 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하고, 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정 과정을 둔다 (단, 제로드리프트 시험방법에 따른 과정을 수행한 경우 제로드리프트 결과로 활용할 수 있다). 그 후 스팬 용액을 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 초기의 3회 측정값의 평균값을 구하고, 최후의 3회 측정값의 평균값을 구하여, 최초 평균값과 최후의 평균값과의 편차를 구한 다음 제로드리프트 시험에서의 최대영점편차값을 빼고 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{스팬드리프트}(\%) = \frac{|d| - \text{영점편차}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, $|d|$: 최초 평균값 - 최후 평균값의 편차

6.3.2.3 반복성 시험

정상조건하에서 영점용액과 스팬용액을 번갈아 주입하면서 각각 5회 이상 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대 편차를 구하여 최대 눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, $|\bar{d}|$: (평균값 - 측정값)의 최대편차

C.I.$_{95}$: 95 % 신뢰구간

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, di : 각 측정값의 오차 (연속자동측정값-보정값)

n : 측정회수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t값

(부록의 표 2를 참조한다.)

6.3.2.4 직선성 시험

연속자동측정기에 영점용액과 스팬용액을 주입하여 영점 및 스팬교정을 하고 스팬 용액 농도의 50 %인 교정용액을 주입하여 측정하고, 5회 이상 반복하여 측정값을 얻는다. 직선성은 교정용액의 농도값에서 측정값을 뺀 측정오차의 평균을 구하여 교정용액의 농도값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{직선성}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{주입농도값}} \times 100 \qquad \text{(식 5)}$$

여기서, $|\bar{d}|$: 측정오차 (교정용액의 농도 값-측정값)의 평균

C.I.$_{95}$: 95 % 신뢰구간 (식 4에 따른다.)

6.3.2.5 응답시간 시험

시료 주입구로 영점 교정용액을 주입하고, 지시값이 안정되는 것을 확인한 후 스팬 교정용액을 주입한다. 이 때 스팬 교정용액 주입 시점부터 스팬 교정용액 값의 90 %에 도달할 때까지의 소요 시간을 측정한다.

6.3.2.6 검출률 시험

영점 교정용액을 주입하여 측정기가 안정된 후 2종류 이상의 검출률 시험용액을 주입하여 각각 3 개 이상의 측정값을 얻는다. 검출률은 각각의 측정값 평균을 검출률 시험용액의 이론적인 총유기탄소값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{검출율}(\%) = \frac{\text{각검출율시험액측정값평균의최소값}}{\text{검출율시험액의이론적인총유기탄소값}} \times 100 \qquad \text{(식 6)}$$

6.3.2.7 무기탄소 잔류율 시험

시료 주입구로 무기탄소 잔류율 시험용액과 영점 교정용액을 동일 조건으로 상호 교대로 각 3 회 이상씩 주입하여 측정값을 얻는다. 무기탄소 잔류율은 각각의 측정값의 평균을 산출하고, 무기탄소 잔류율 시험용액의 측정값 평균과 영점 교정용액의 측정값 평균과의 차를 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{무기탄소잔류율}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 7)}$$

여기서, $|\bar{d}|$: 무기 탄소 잔류율 시험용액 측정값 평균 - 영점 교정용액 측정값 평균

C.I.$_{95}$: 95 % 신뢰구간 (식 4에 따른다.)

6.3.2.8 전압변동률 시험

정상가동 조건하에서 스팬용액을 주입하고 지시값이 안정되면 그 값을 A로 한다. 다음 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정되면 그 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 정격전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 B - A 또는 C - A 평균의 최대값을 최대 눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동율}(\%) = \frac{|\bar{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 8)}$$

여기서, $|\bar{d}|$: (B-A)의 평균값과 (C-A)의 평균값 최대값

6.3.2.9 내전압 시험

연속자동측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부 상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1,000 V를 1 분간 가하여 이상 유무를 조사한다.

6.3.2.10 절연저항 시험

연속자동측정기기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C1301[절연저항계 (발전기식)] 또는 KS C1301[절연저항계 (전지식)]에서 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 연속자동측정기기의 동작정지 상태에서 한다.

6.3.2.11 상대정확도 시험

6.3.2.11.1 주시험방법에 의한 방법

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\overline{A_i}$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도 }(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\overline{A_i}}}{n} \times 100 \qquad \text{(식 9)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

6.3.2.11.2 배출기준에 의한 방법

주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준 (이하 "배출기준"이라 한다)의 50 % 미만일 경우에는 아래와 같이 배출기준에 의한 다음의 식으로 상대정확도를 구한다. 다만, 주시험방법에 의한 측정값이 최소배출기준한계 (2mg/L) 이하일 경우에는 배출기준을 최소배출기준한계값으로 적용한다.

$$\text{상대정확도 }(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\text{배출기준}}}{n} \times 100 \qquad \text{(식 10)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

[주 1] 배출기준을 적용받는 사업장에 설치된 측정기에 한함

6.3.2.12 시험가동시간 시험

연속자동측정기를 정상조건하에서 168 시간 (7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이 시험기간 중 부득이 하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 결과분석 및 계산

8.1.1 결과는 mg/L로 표시하며 정량한계 미만의 자료는 보고하지 않는다 ("정량한계 미만"으로 표시).

8.1.2 시료를 전처리 또는 희석하였다면 희석계수를 곱하여 농도를 계산한다.

8.2 보고서 작성

8.2.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 년월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.
예) 041230-100-총 유기탄소 : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 총 유기탄소 시험결과

8.2.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 Monitoring Certification Scheme, Part 2, “Continuous Water Monitoring Equipment”, http://www.environment-agency.gov.uk/business/mecrts, (2003).

9.2 KS M 9124, “수질관련용어”, 한국표준협회, (2003).

9.3 KS M ISO 8245, “수질-용존유기탄소(DOC) 및 총유기탄소(TOC) 측정지침”, 한국표준협회, (2005).

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	0.01 mg/L ~ 25 mg/L, 최소눈금간격은 0.1 mg/L 이하.
제로드리프트	최대 눈금 값의 ± 5 % 이하.
스팬드리프트	최대 눈금 값의 ± 5 % 이하.
반 복 성	최대 눈금 값의 ± 5 % 이하.
직 선 성	주입 농도값의 ± 5 % 이하.
응답시간	15 분 이내
검 출 율	90 % 이상
무기탄소 잔류율	최대 눈금 값의 ± 5 % 이하.
전압변동율	최대 눈금 값의 ± 5 % 이하.
내 전 압	교류전압 1000 V를 1 분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 MΩ 이상
상대정확도	주시험방법의 10 % 이하
시험가동시간	168시간 이상

표 2. $t_{.975}$ 값

n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131

수질오염공정시험기준 ES 04907.1d

총인-연속자동측정방법

2015

(TP-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총인을 분석하기 위해서, 유기물 형태의 모든 인 화합물을 인산 이온 형태로 분해시킨 후 인산 이온을 아스코빈산 환원법 등으로 정량하여 연속자동측정기로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천, 호소 등에서 물의 총인 농도를 연속적으로 측정하기 위한 자동측정기 (이하 측정기라 한다) 중에서 아스코빈산 환원법 등을 기본으로 하는 측정기에 대하여 규정한다. 정량범위는 0 mg/L ~ 20 mg/L 이고, 정량한계는 0.1 mg/L 이상으로 한다.

1.3 간섭물질

전처리 후 부유물질이 발생하여 흡광도에 영향을 줄 수 있으므로 여과하여 사용한다.

2.0 용어정의

2.1 교정오차

교정용액을 측정기에 주입하여 측정한 분석값이 보정값과 얼마나 잘 일치하는가 하는 정도로서, 그 값이 작을수록 잘 일치하는 것이다.

2.2 기기 검출한계

제로드리프트의 2배에 해당하는 출력농도를 말한다.

2.3 내전압

측정기에 전압을 인가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴가 되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.4 스팬 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 50 %, 90 %에 해당하는 농도를 말한다. 90 % 교정용액을 스팬 교정용액이라고 한다.

2.5 스팬드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 스팬 교정용액을 이용하여 일정시간 또는 일정 횟수이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

2.6 시험가동시간

측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.7 영점 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 3 % 이하에 해당하는 농도를 말한다.

2.8 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원차단자와 외부단자 사이의 절연정도를 나타내는 척도로서 절연저항계를 이용하여 측정한다.

2.9 제로드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 측정하고자 하는 성분을 포함하지 않는 교정용액(영점 교정용액)을 일정시간 또는 일정 횟수이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, American society for testing and materials) Type I 물 수준의 정제수 (탈이온수)를 사용하고 하루 이상 경과된 정제수는 표준용액 제조에 사용하지 않는다.

4.1.2 과황산칼륨용액 (4 %)

과황산칼륨 (potassium persulfate, $K_2S_2O_8$, 분자량 : 270.324, 인 시험용 또는 인 함량이 0.0005 % 이하인 것) 40 g을 정제수에 녹이고 정제수를 넣어 1 L로 한다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.3 몰리브덴산암모늄·4수화물 용액

몰리브덴산암모늄·4수화물 (ammonium molybdate(VI), $(NH_4)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$, 분자량 : 1235.86) 15 g을 정제수 약 150 mL에 녹이고 여기에 황산 182 mL를 정제수 약 600 mL에 희석한 용액을 천천히 넣고 방냉하여 흔들어 섞고 설퍼민산 암모늄 10 g을 넣어 녹인 다음 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.4 몰리브덴산암모늄·아스코빈산 혼합 용액

몰리브덴산암모늄·4수화물 6 g과 타타르산안티몬칼륨 (antimony potassium tartrare, $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2$, 분자량 : 613.83) 0.24 g을 정제수 약 300 mL에 녹이고 황산(2 + 1) 120 mL와 설퍼민산암모늄 (ammonium sulfamate, $NH_2SO_3NH_4$, 분자량 : 114.13) 5 g을 넣어 녹인 다음 정제수를 넣어 500 mL로 하고 여기에 7.2 % L-아스코빈산용액 100 mL를 넣어 섞는다. 사용 시 조제한다.

4.1.5 L-아스코빈산 (7.2 %)

L-아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.13) 7.2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 인산이수소칼륨 표준용액 (100 mg/L)

인산이수소칼륨 (표준시약) (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09)을 건조기에서 105 ℃ ~ 110 ℃로 4시간 건조한 후 건조용기에서 방냉 후 0.439 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.2.1.1 상업적으로 시판하는 표준용액 구입 시 유효기간, 성적서, 소급성, 불확도를 확인한다.

4.2.1.2 유효기간이 지난 표준용액은 폐기한다.

4.2.1.3 마이크로 피펫을 사용하여 인산이수소칼륨 표준용액을 희석하거나 첨가할 경우 저울을 이용하여 10회 이상 측정하여 마이크로 피펫의 반복성 및 정확성을 확인 후 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

"내용 없음"

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

측정기는 전원을 켠 후 취급설명서에 표시된 예비시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시 기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

측정기의 취급설명서의 교정방법에 따라서 영점교정 (제로드리프트 최대눈금값의 ± 3 % 이내) 및 스팬교정 (스팬드리프트 최대눈금값의 ± 3 % 이내)을 한다.

6.2.1 반복성

6.2.1.1 영점 교정용액을 주입하여 지시값이 안정된 것을 확인한 다음에 영점 지시값을 읽는다.

6.2.1.2 같은 조건에서 스팬 교정용액도 넣어 지시값이 안정된 것을 확인한 후 스팬 지시값을 읽는다.

6.2.1.3 이 조작을 같은 조건에서 3회 이상 반복하여 영점 지시값와 스팬 지시값을 읽는다.

6.2.1.4 영점지시값 및 스팬 지시값 각각의 평균값을 구하여 각 측정값과 평균값의 차로부터 최대눈금값에 대한 백분율(%)을 산출한다. 허용범위는 최대눈금값의 ± 3 % 이내이다.

6.3 성능기준 및 성능시험 방법

6.3.1 성능기준

6.3.1.1 총인 (인산 이온포함)측정기는 공장, 사업장에서 배출되는 하·폐수 및 하천, 호수 등 공공수역에서 물의 총인 (인산 이온) 농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.2 측정기의 측정방식은 이온전극법, 흡수분광법 (아스코빈산 환원법) 또는 이와 동등 이상의 방법이어야 한다. 자외선 (UV)으로 산화 후 아스코빈산 환원법의 경우 측정파장이 880 nm에서 심하게 드리프트가 있을 경우에는 710 nm 등으로의 파장 전환이 가능하여야 한다.

6.3.1.3 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하며, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.3.1.4 측정기에 따라 시료희석장치, 측정값 환산장치, 교정장치를 설치할 수 있다.

6.3.1.5 계량부는 흡착, 부식 등 반응이 없어야 하며, 시료계량기는 시료를 정확히 계량할 수 있어야 한다.

6.3.1.6 반응조는 내열성, 내약품성이 우수하고 교반 및 세정이 쉽게 이루어져야 한다.

6.3.1.7 검출기는 시약과의 반응에 의해서 나타나는 측정값을 반복성이 양호하게 검출할 수 있어야 한다.

6.3.1.8 시약저장부는 운전 및 교정에 필요한 용액저장조로 구성되며, 최소 1주간 운전 가능한 량을 저장할 수 있어야 한다.

6.3.1.9 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.10 측정기의 성능은 부록의 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.3.2 성능시험 방법

6.3.2.1 반복성

정상조건하에서 제로 용액과 스팬 용액을 번갈아 주입하면서 각각 3회 이상 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대편차를 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성}(\%) = \frac{|d| + C.I._{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, $|\overline{d}|$: (평균값 - 측정값)의 최대편차

$C.I._{95}$: 95 % 신뢰구간

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, di : 각 측정값의 오차 (연속자동측정값-보정값)

n : 측정회수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t값 (부록 표 2를 참조한다)

6.3.2.2 제로드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 영점기준값으로 교정한 다음 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 각 측정값의 기준값에 대한 최대편차를 취하여 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{제로드리프트}(\%) = \frac{|d|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad \text{(식 3)}$$

여기서, $|d|$: | 기준값 - 측정값 | 의 최대편차

6.3.2.3 스팬드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 교정한 다음 스팬 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하고, 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정 과정을 둔다 (단, 제로드리프트 시험방법에 따른 과정을 수행한 경우 제로드리프트 결과로 활용할 수 있다). 그 후 스팬 용액을 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 초기의 3회 측정값의 평균값을 구하고, 최후의 3회 측정값의 평균값을 구하여, 최초 평균값과 최후의 평균값과의 편차를 구한 다음 제로드리프트 시험에서의 최대스팬드리프트값을 빼고 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{스팬드리프트}(\%) = \frac{|d| - \text{영점편차}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad \text{(식 4)}$$

여기서, $|d|$: 최초 평균값 - 최후 평균값의 편차

6.3.2.4 전압변동에 대한 안정성

정상가동 조건하에서 스팬용액을 주입하고 지시값이 안정되면 그 값을 A로 한다. 다음 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정되면 그 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 정격전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 B - A 또는 C - A 평균의 최대값을 최대 눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동에대한안전성}(\%) = \frac{|\overline{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad \text{(식 5)}$$

여기서, $|\overline{d}|$: (| B-A |)의 값과 (| C-A |)의 값 중의 최대값

6.3.2.5 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C 1301[절연저항계 (발전기식)] 또는 KS C 1302[절연저항계 (전지식)]에 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작정지 상태에서 한다.

6.3.2.6 내전압

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1,000 V, 100 mA를 1 분간 가하여 이상 유무를 조사한다. 단, 전지내장형인 경우에는 적용하지 않는다.

6.3.2.7 상대정확도 시험

6.3.2.7.1 주시험방법에 의한 방법

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\overline{A_i}$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도}\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\overline{A_i}}}{n} \times 100 \quad \text{(식 6)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

6.3.2.7.2 배출기준에 의한 방법

주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준 (이하 “배출기준”이라 한다)의 50 % 미만일 경우에는 아래와 같이 배출기준에 의한 다음의 식으로 상대정확도를 구한다. 다만, 주시험방법에 의한 측정값이 최소배출기준한계 (2mg/L) 이하일 경우에는 배출기준을 최소배출기준한계값으로 적용한다.

$$\text{상대정확도}\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\text{배출기준}}}{n} \times 100 \quad \text{(식 7)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

[주 1] 배출기준을 적용받는 사업장에 설치된 측정기에 한함

6.3.2.8 시험가동시간 시험

연속자동측정기를 정상조건하에서 168시간 (7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이

시험기간 중 부득이 하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 결과분석 및 계산

8.1.1 결과는 mg/L로 표시하며 정량한계 미만의 자료는 보고하지 않는다 ("정량한계 미만"으로 표시한다).

8.1.2 시료를 전처리 또는 희석하였다면 희석계수를 곱하여 농도를 계산한다.

8.2 보고서 작성

8.2.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 년월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.
예) 041230-100-총인 : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 총인 시험결과

8.2.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 Monitoring Certification Scheme, Part 2, "Continuous Water Monitoring Equipment", http://www.environment-agency.gov.uk/business/mecrts, (2003).

9.2 KS M 9124, "수질관련용어", 한국표준협회, (2003).

9.3 KS M 9150, "수질-인의 측정방법", 한국표준협회, (2002).

9.4 ASTM D 1193, "Standard Specification for Reagent Water" ASTM, West Conshocken PA, (2001).

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	0 mg/L ~ 20 mg/L, 최소눈금간격 0.01 mg/L 이하
반복성	최대눈금값의 ± 3 % 이하
제로드리프트	최대눈금값의 ± 3 % 이하
스팬드리프트	최대눈금값의 ± 3 % 이하
전압변동에 대한 안정성	최대눈금값의 ± 3 % 이하
내전압	교류전압 1,000 V를 1 분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 MΩ 이상
상대정확도	주시험방법에 의한 방법의 20 % 이하. 단, 측정값이 해당 배출기준[1]의 50 % 미만인 경우에는 배출기준에 의한 방법의 15 % 이하
시험가동시간	168시간 이상

[1] 배출기준 : 배출허용기준 및 방류수 수질기준

표 2. $t_{.975}$ 값

n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131

수질오염공정시험기준 ES 04908.1c

총질소-연속자동측정방법

2015

(TN-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총질소를 연속자동측정기로 측정하는 방법으로, 질소화합물을 알칼리성 과황산칼륨의 존재 하에 120 ℃에서 유기물과 함께 분해하여 질산이온으로 산화시킨 다음 산성에서 자외부 흡광도를 측정하여 질소를 정량하는 방법과 질산이온을 다시 카드뮴-구리환원 컬럼을 통과시켜 아질산이온으로 환원시키고 아질산성 질소의 양을 구하여 질소로 환산하는 방법이 있다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」 시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천, 호소 등에서 물의 총질소 농도를 연속적으로 측정하기 위한 자동측정기 (이하 측정기라 한다) 중에서 흡수분광법과 카드뮴 환원법 등을 기본으로 하는 측정기에 대하여 규정한다. 정량범위는 0 mg/L ~ 100 mg/L 이고, 최소 눈금단위는 0.1 mg/L 이하로 한다. 흡수분광법은 비교적 분해되기 쉬운 유기물을 함유하고 있거나 자외부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온이나 크롬을 함유하지 않는 시료에 적용된다.

1.3 간섭물질

흡수분광법은 브롬이온 10 mg/L, 크롬 0.1 mg/L 정도에서 영향을 받으며 해수와 같은 시료에는 적용할 수 없다.

2.0 용어정의

2.1 교정오차

교정용액을 측정기에 주입하여 측정한 분석값이 보정값과 얼마나 잘 일치하는가 하는 정도로서, 그 값이 작을수록 잘 일치하는 것이다.

2.2 기기 검출한계

제로드리프트의 2배에 해당하는 출력농도를 말한다.

2.3 내전압

측정기에 전압을 인가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴가 되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.4 스팬 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 50 %, 90 %에 해당하는 농도를 말한다. 90 % 교정용액을 스팬 교정용액이라고 한다.

2.5 스팬드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 스팬 교정용액을 이용하여 일정시간 또는 일정 횟수이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

2.6 시험 가동시간

측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.7 영점 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 3 % 이하에 해당하는 농도를 말한다.

2.8 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원 차단자와 외부단자 사이의 절연정도를 나타내는 척도로서 절연저항계를 이용하여 측정한다.

2.9 제로드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 측정하고자 하는 성분을 포함하지 않는 교정용액(영점 교정용액)을 일정시간 또는 일정 횟수이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, American Society for Testing and Materials) Type I 물 수준의 정제수 (탈이온수)를 사용하고 하루 이상 경과된 정제수는 표준용액 제조에 사용하지 않는다.

4.1.2 과황산칼륨 용액

정제수 500 mL에 수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00, 질소 시험용 또는 질소함량 0.0005 % 이하) 20 g를 녹인 다음 과황산칼륨 (potassium persulfate, $K_2S_2O_8$, 분자량 : 270.324, 질소 시험용 또는 질소함량이 0.0005 % 이하인 것) 15 g를 넣어 녹인다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.3 수산화나트륨용액 (8 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00, 질소함량 0.0005 % 이하) 8 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 염산 (1 + 5)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 10 mL를 정제수 50 mL에 혼합하여 제조한다.

4.1.5 염화암모늄-암모니아 용액 (카드뮴-구리환원 컬럼용)

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 분자량 : 53.49) 100 g을 정제수 약 700 mL에 녹인 다음 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05) 50 mL를 넣고 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.6 질산 (1 + 39)

질산 (nitric acid, HNO_3, 분자량 : 63.01, 비중 : 1.42, 함량 : 70 %) 10 mL를 정제수 390 mL에 혼합하여 제조한다.

4.1.7 카드뮴-구리 환원컬럼 충전용액

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 분자량 : 53.49) 10 g를 정제수 약 700 mL에 녹인 다음 암모니아수 (ammonia hydroxide, NH_4OH, 분자량 : 35.05) 5 mL를 넣고 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.8 카드뮴-구리 환원컬럼 충전재

입상 카드뮴 (입경 0.5 mm ~ 2 mm) 약 40 g을 삼각플라스크에 넣고 염산 (1 + 5) 약 50 mL를 넣어 씻어주고 다시 정제수 약 100 mL씩으로 5회 정도 씻어준다. 이어 질산 (1 + 39) 약 50 mL씩으로 2회 씻어주고 다시 정제수 약 100 mL씩으로 5 회 정도 씻어준다. 씻은 액은 버리고 카드뮴-구리 환원컬럼 활성화 용액 200 mL를 넣어 24시간 방치하여 카드뮴의 표면에 구리의 피막을 형성케 한다. 이 충전재는 그대로 밀봉하여 보존한다.

4.1.9 카드뮴-구리 환원컬럼 활성화 용액

정제수 약 700 mL에 수산화나트륨용액 (8 %) 70 mL를 넣고 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨 (disodium salt ethylene diamine tetraacetic acid·dihydrate, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 372.24) 38 g 및 황산구리 (copper sulfate pentahydrate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 249.68) 12.5 g을 넣어 녹인 다음 수산화나트륨용액 (8 %)을 넣어 pH 7로 조절하고 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 질산칼륨 표준용액 (100 mg/L)

시약 등급 이상의 질산칼륨 (potassium nitrate, KNO_3, 분자량 : 101.10)을 건조기에서 105 ℃ ~ 110 ℃로 4시간 건조하고 건조용기에서 1시간 방냉한다. 질산칼륨 0.7218 g을 정제수에 녹이고 정제수로 채워 정확히 1 L로 한다.

4.2.1.1 상업적으로 시판하는 표준용액 구입 시 유효기간, 성적서, 소급성, 불확도를 확인한다.

4.2.1.2 유효기간이 지난 표준용액은 폐기한다.

4.2.1.3 마이크로 피펫을 사용하여 질산칼륨 표준용액을 희석하거나 첨가할 경우 저울을 이용하여 10회 이상 측정하여 마이크로 피펫의 반복성 및 정확성을 확인 후 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

"내용 없음"

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

측정기는 전원을 켠 후 취급설명서에 표시된 예비시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시 기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

측정기의 취급설명서의 교정방법에 따라서 영점교정 (제로드리프트 최대눈금값의 ± 3 % 이내) 및 스팬교정 (스팬드리프트 최대눈금값의 ± 3 % 이내)을 한다.

6.2.1 반복성

6.2.1.1 영점 교정용액을 주입하여 지시값이 안정한 것을 확인한 다음에 영점 지시값을 읽는다.

6.2.1.2 같은 조건에서 스팬 교정용액도 넣어 지시 값이 안정한 것을 확인한 후 스팬 지시값을 읽는다.

6.2.1.3 이 조작을 동일한 조건에서 3회 이상 반복하여 영점 지시값과 스팬 지시값을 읽는다.

6.2.1.4 영점 지시값 및 스팬 지시값 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균값의 차를 구하고 이들로부터 최대눈금값에 대한 백분율 (%)을 산출한다. 허용범위는 최대눈금값의 ± 3 % 이내이다.

6.3 성능기준 및 성능시험 방법

6.3.1 성능기준

6.3.1.1 총질소 (암모니아성, 질산성 및 아질산성 질소 포함) 측정기는 공장, 사업장에서 배출되는 하·폐수 및 하천수, 호소수 등 공공수역에서 물의 질소 농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.2 측정기의 측정방식은 자외선 흡수분광법, 카드뮴 환원법 또는 이와 동등 이상의 방법이어야 한다.

6.3.1.3 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하며, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.3.1.4 측정기에 따라 시료희석장치, 측정값 환산장치, 교정장치를 설치할 수 있다.

6.3.1.5 계량부는 시료 및 시약과 흡착, 부식 등 반응이 없어야 하며, 시료계량기는 시료를 정확히 계량할 수 있어야 한다.

6.3.1.6 반응조 및 교반기는 내열성, 내약품성이 우수하고 교반 및 세정이 쉽게 이루어져야 한다.

6.3.1.7 검출기는 시약과의 반응에 의해서 나타나는 측정값을 반복성이 양호하게 검출할 수 있어야 한다.

6.3.1.8 시약저장부는 운전 및 교정에 필요한 용액 저장조로 구성되며, 최소 1주간 운전 가능한 양을 저장할 수 있어야 한다.

6.3.1.9 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.10 측정기의 성능은 부록 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.3.2 성능시험 방법

6.3.2.1 반복성

정상조건하에서 제로 용액과 스팬 용액을 번갈아 주입하면서 각각 3회 이상 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대편차를 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성}(\%) = \frac{|d| + C.I._{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, $|d|$: (평균값 - 측정값)의 최대편차

$C.I._{95}$: 95 % 신뢰구간

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, di : 각 측정값의 오차 (연속자동측정값-보정값)

n : 측정회수

$t._{975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t값

(부록 표 2를 참조한다)

6.3.2.2 제로드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 영점기준값으로 교정한 다음 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 각 측정값의 기준값에 대한 최대편차를 취하여 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{제로드리프트}(\%) = \frac{|d|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, $|d|$: | 기준값 - 측정값 | 의 최대편차

6.3.2.3 스팬드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 교정한 다음 스팬 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하고, 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정 과정을 둔다 (단, 제로드리프트 시험방법에 따른 과정을 수행한 경우 제로드리프트 결과로 활용할 수 있다). 그 후 스팬 용액을 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 초기의 3회 측정값의 평균값을 구하고, 최후의 3회 측정값의 평균값을 구하여, 최초 평균값과 최후의 평균값과의 편차를 구한 다음 제로드리프트 시험에서의 최대영점편차값을 빼고 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{스팬드리프트}(\%) = \frac{|d| - \text{영점편차}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, $|d|$: 최초 평균값 - 최후 평균값의 편차

6.3.2.4 전압변동에 대한 안정성

정상가동 조건하에서 스팬용액을 주입하고 지시값이 안정되면 그 값을 A로 한다. 다음 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정되면 그 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 정격전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 B - A 또는 C - A 의 최대값을 최대 눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동에대한안전성}(\%) = \frac{|\bar{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 5)}$$

여기서, $|\bar{d}|$: (| B-A |)의 값과 (| C-A |)의 값 중의 최대값

6.3.2.5 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C 1301[절연저항계 (발전기식)] 또는 KS C 1302[절연저항계 (전지식)]에 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작정지 상태에서 한다

6.3.2.6 내전압

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1,000 V, 100 mA를 1 분간 가하여 이상 유무를 조사한다. 단, 전지내장형인 경우에는 적용하지 않는다.

6.3.2.7 상대정확도 시험

6.3.2.7.1 주시험방법에 의한 방법

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\overline{A_i}$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\overline{A_i}}}{n} \times 100 \qquad \text{(식 6)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

6.3.2.7.2 배출기준에 의한 방법

주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준 (이하 "배출기준"이라 한다)의 50 % 미만일 경우에는 아래와 같이 배출기준에 의한 다음의 식으로 상대정확도를 구한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\text{배출기준}}}{n} \times 100 \qquad \text{(식 7)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

[주 1] 배출기준을 적용받는 사업장에 설치된 측정기에 한함

6.3.2.8 시험가동시간 시험

연속자동측정기를 정상조건하에서 168시간 (7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이 시험기간 중 부득이 하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 결과분석 및 계산

결과는 mg/L로 표시하며 시료를 전처리 또는 희석하였다면 희석계수를 곱하여 농도를 계산한다.

8.2 보고서 작성

8.2.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 년월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.
예) 041230-100-총질소 : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 총질소 시험결과

8.2.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 Monitoring Certification Scheme, Part 2, "Continuous Water Monitoring Equipment", http://www.environment-agency.gov.uk/business/mecrts, (2003).

9.2 KS M 9124, "수질관련용어", 한국표준협회, (2003).

9.3 KS M ISO 11905-1, "수질-질소 측정방법", 한국표준협회, (2003).

9.4 ASTM D 1193, "Standard Specification for Reagent Water" ASTM, West Conshocken PA, (2001).

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	0 mg/L ~ 100 mg/L, 최소눈금간격은 0.1 mg/L 이하
반복성	최대눈금값의 ± 3 % 이하
제로드리프트	최대눈금값의 ± 3 % 이하
스팬드리프트	최대눈금값의 ± 3 % 이하
전압변동에 대한 안정성	최대눈금값의 ± 3 % 이하
내전압	교류전압 1,000 V를 1 분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 MΩ 이상
상대정확도	주시험방법에 의한 방법의 20 % 이하. 단, 측정값이 해당 배출기준[1]의 50 % 미만인 경우에는 배출기준에 의한 방법의 15 % 이하
시험가동시간	168시간 이상

[1] 배출기준 : 배출허용기준 및 방류수 수질기준

표 2. $t_{.975}$ 값

n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131

화학적 산소요구량-연속자동측정방법

2015

(COD-Continuous Monitoring Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 연속자동측정기를 이용하여 화학적 산소요구량을 측정하는 것을 목적으로 사용된다.

1.2 적용범위

이 시험기준은「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천수, 호소수 등의 화학적 산소요구량을 연속적으로 측정하는 방법에 대하여 규정한다. 염소이온이 2 g/L 이하인 반응시료는 산성법에 따르고, 그 이상일 때에는 알칼리법에 따른다. 일반적으로 정량범위는 0 mg/L ~ 200 mg/L이다.

1.3 간섭물질

화학적 산소요구량 측정에 영향을 주는 물질로는 시료 중에 녹아 있는 염화물로서 분석조건에서 산화를 일으키게 되고 분석결과가 실제보다 높은 값을 나타낸다. 이 염화물들은 질산은 ($AgNO_3$) 용액을 첨가하여 제거할 수 있으며 기타 간섭물질은 연속적으로 측정하는 측정기의 원리 및 특성을 고려하여 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 검출한계

제로드리프트의 2배에 해당하는 출력농도를 말한다.

2.2 교정오차

교정용액을 측정기에 주입하여 측정한 값이 보정값과 얼마나 잘 일치하는가 하는 정도로서, 그 값이 작을수록 잘 일치하는 것이다.

2.3 내전압

측정기에 전압을 가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴가 되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.4 스팬 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 50 %, 90 %에 해당하는 농도를 말한다. 90 % 교정용액을 스팬 교정용액이라고 한다.

2.5 스팬드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 스팬 교정용액을 이용하여 일정시간 또는 일정 횟수이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

2.6 시험가동시간

측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.7 영점교정용액

측정기 최대눈금값의 약 5 % 이하에 해당하는 농도를 말한다.

2.8 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원 차단자와 외부단자 사이의 절연정도를 나타내는 척도로서 절연저항계를 이용하여 측정한다.

2.9 제로드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 측정하고자 하는 성분을 포함하지 않는 교정용액(영점 교정용액)을 일정시간 또는 일정 횟수이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 산성 과망간산칼륨법

4.1.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, American society for testing and materials) Type I 물 수준의 정제수 (탈이온수)를 사용하고 하루 이상 경과된 정제수는 표준용액 제조에 사용하지 않는다.

4.1.1.2 과망간산칼륨용액 (0.02 M)

4.1.1.2.1 과망간산칼륨 (potassium permanganate, $KMnO_4$, 분자량 : 158.03) 3.2 g을 약 1.1 L의 정제수에 녹여 1시간 ~ 2시간 동안 조용히 끓인 다음 어두운 곳에서 하루 동안 방치하고 유리여과장치로 여과하여 깨끗한 갈색병에 넣어 어두운 곳에 보관한다.

4.1.1.2.2 과망간산칼륨용액의 표정은 150 ℃ ~ 200 ℃에서 1시간 건조하여 황산 건조용기에서 식힌 옥산살나트륨 (표준시약) 0.3 g을 달아 500 mL 삼각플라스크에 넣고 정제수 200 mL를 넣어 녹인 다음 황산 (1 + 1) 10 mL를 넣고 가열판에서 액온을 60 ℃ ~ 80 ℃로 유지하면서 조제한 과망간산칼륨 용액으로 적정한다. 처음 약 40 mL는 신속하게 넣어 반응시키고 다음에는 서서히 적정하여 과망간산칼륨의 엷은 홍색이 약 30초간 지속되면 종말점으로 한다. 따로 정제수 200 mL를 취하여 같은 방법으로 시험하고 보정한다. 과망간산칼륨용액 (0.02 M) 1 mL는 6.700 mg $Na_2C_2O_4$에 해당된다.

4.1.1.3 과망간산칼륨용액 (0.005 M)

과망간산칼륨용액 (0.02 M) 250 mL를 정확히 취하여 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다.

4.1.1.4 옥산살나트륨용액 (0.0125 M)

150 ℃에서 약 1시간 건조하고 황산 건조용기에서 식힌 옥산살나트륨 (sodium oxalate, $Na_2C_2O_4$, 분자량 : 134.00) 1.675 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.1.5 황산 (1 + 1)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 비중 : 1.84, 분자량 : 98.08, 함량 : 95 %이상) 10 mL를 정제수 10 mL에 천천히 넣어 식힌다.

4.1.1.6 황산 (1 + 2)

황산 10 mL를 정제수 20 mL에 천천히 넣어 식힌다.

4.1.1.7 황산은 (silver sulfate, Ag_2SO_4, 분자량 : 311.80)

4.1.2 알칼리성 과망간산칼륨법

4.1.2.1 정제수

산성 과망간산칼륨법과 같다.

4.1.2.2 과망간산칼륨 용액 (0.02 M)

산성 과망간산칼륨법과 같다.

4.1.2.3 과망간산칼륨 용액 (0.005 M)

산성 과망간산칼륨법과 같다.

4.1.2.4 수산화나트륨 용액 (10 %)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2.5 아자이드화나트륨 용액 (4 %)

아자이드화나트륨 (sodium azide, NaN_3, 분자량 : 65.001) 4 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2.6 요오드화칼륨 용액 (10 %)

요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 사용시 조제한다.

4.1.2.7 전분 용액

용성전분 1 g에 정제수 10 mL를 넣어 혼화 후 뜨거운 물 100 mL 중에 넣고 1분간 끓이고 냉각하여 정치한다. 상층액을 사용한다. 사용할 때 조제한다.

4.1.2.8 황산 (2 + 1)

4.1.2.9 티오황산나트륨 용액 (0.1 M)

4.1.2.9.1 티오황산나트륨 (sodium thiosulfate·pentahydrate, $Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$, 분자량 : 248.19) 26 g 및 무수탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3, 분자량 : 105.99) 0.2 g에 정제수에 녹여 1 L로 하고 아이소아밀알코올 (isoamyl alcohol, $C_5H_{11}OH$, 분자량 : 88.15) 약 10 mL를 넣고 2일간 방치한 후 표정한다.

4.1.2.9.2 티오황산나트륨 용액의 표정은 요오드산칼륨 (potassium iodate, KIO_3, 분자량 : 214.00, 표준시약)을 120 ℃ ~ 140 ℃에서 2시간 건조한 다음 건조용기 (실리카겔)에서 식혀 약 100 mg을 요오드병에 정확히 달아 정제수 25 mL를 넣어 녹이고 요오드화칼륨 2 g 및 염산용액 (10 %) 10 mL를 넣어 마개를 닫고 어두운 곳에 약 10분간 방치한 다음 정제수 100 mL를 넣어 유리된 요오드를 조제된 티오황산나트륨액으로 적정하여 규정도 계수를 계산한다. 다만, 적정의 종말점은 액의 종말점 부근에서 엷은 황색으로 되었을 때 전분용액 3 mL를 넣어 생긴 청색이 탈색될 때로 한다. 같은 방법으로 바탕시험을 하여 보정한다.

[주 1] 티오황산나트륨액 (0.1 M) 1 mL = 3.5667 mg 요오드산칼륨. 오랫동안 보관된 것은 표정하여 보정한다.

4.1.2.10 티오황산나트륨 용액 (0.025 M)

티오황산나트륨용액 (0.1 M) 250 mL를 정확히 취하여 새로 끓여 식힌 물을 넣어 정확히 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 글루코스 표준용액

글루코스 (glucose, $C_6H_{12}O_6$ 분자량 : 180.16) 용액은 시판 시약을 구입하여 사용할 수도 있으며, 시약등급 이상의 글루코스를 건조기에서 103 ℃로 1시간 건조하고 건조용기에서 1

시간 방냉한다. 글루코스 1.676 g에 정제수를 넣어 녹여 1 L로 하고 이 용액 10 mL를 취하여 정제수를 넣어 1 L로 한다. 이 용액의 COD 농도는 10 mg/L가 된다.

$$10\ mg\ O_2 \times \frac{180.16}{191.99} \times \frac{1}{0.56} = 16.76\ mg\ glucose \qquad (식\ 1)$$

[주 2] 글루코스 표준용액의 평균산화율 56 %를 고려하여 10 mg O_2에 상당하는 글루코스의 양

4.2.1.1 상업적으로 시판하는 표준용액 구입 시 유효기간, 성적서, 소급성, 불확도를 확인한다.

4.2.1.2 유효기간이 지난 표준용액은 폐기한다.

4.2.1.3 마이크로 피펫을 사용하여 글루코스 표준용액을 희석하거나 첨가할 경우 저울을 이용하여 10회 이상 측정하여 마이크로 피펫의 반복성 및 정확성을 확인 후 사용한다.

4.2.2 프탈산수소칼륨 표준용액 (0.50 mg COD/L)

프탈산수소칼륨 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량 : 204.22) 425 mg에 정제수를 넣어 녹여 1 L로 하고, 이 용액 10 mL를 취하여 정제수를 넣어 1 L로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

"내용 없음"

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

측정기는 전원을 켠 후 취급설명서에 표시된 예비시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시 기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

측정기의 취급설명서의 교정방법에 따라서 영점교정 (제로드리프트 최대눈금값의 ± 5 % 이내) 및 스팬교정 (스팬드리프트 최대눈금값의 ± 5 % 이내)을 한다.

6.2.1 반복성

6.2.1.1 영점 교정용액을 주입하여 지시값이 안정한 것을 확인한 다음에 영점값을 읽는다.

6.2.1.2 같은 조건에서 스팬 교정용액도 넣어 지시값이 안정한 것을 확인한 후 스팬 값을 읽는다.

6.2.1.3 이 조작을 동일한 조건에서 3회 이상 반복하여 영점값과 스팬 값을 읽는다.

6.2.1.4 영점값 및 스팬값 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균값의 차를 구하고 이들로부터 최대 눈금값에 대한 백분율 (%)을 산출한다. 허용범위는 최대눈금값의 ± 5 % 이내이다.

6.2.2 검출률

두 종류 이상의 검출시험액 (표준용액)을 사용하여 화학적 산소요구량 농도를 측정하여 얻은 측정값과 검출시험액의 이론적 화학적 산소요구량 값에 대한 백분율 (%)를 구한다. 허용범위는 80 % 이상이다.

6.3 방해물질의 제거

시료 중에 녹아 있는 염화물은 측정조건에서 산화되어 측정결과가 실제보다 높은 값을 나타내므로 황산은 (silver sulfate) 또는 황산 이수은 (mercuric sulfate)을 첨가하여 염화물을 제거한다.

6.4 성능기준 및 성능시험 방법

6.4.1 성능기준

6.4.1.1 화학적 산소요구량 측정기 (과망간산칼륨법 또는 이와 동등이상의 성능을 갖는 방법)는 환경기초시설, 사업장 등에서 배출되는 하폐수 및 하천수, 호소수 등 공공용수역에서 물의 화학적 산소요구량 농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

6.4.1.2 측정기는 100 ℃ 과망간산칼륨법에 의한 산성 또는 알칼리성 및 이와 동등이상의 성능을 가진 방식이어야 한다.

6.4.1.3 측정결과를 지시 또는 기록할 수 있어야 하며, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.4.1.4 측정기에 따라 시료희석장치, 측정값 환산장치, 교정장치를 설치할 수 있다.

6.4.1.5 계량부는 시료주입관, 시약주입관, 시료계량기, 시약계량기 등으로 구성되며, 시료

및 시약과 흡착, 부식 등 반응이 없어야 하며, 시료계량기는 시료를 정확히 100 mL 또는 200 mL까지 계량할 수 있거나 이와 동등이상의 성능을 갖는 방법은 측정원리에 적합하도록 시료량을 정확히 계량할 수 있는 구조이어야 한다.

6.4.1.6 반응조는 내열성, 내약품성이 우수하고 교반 및 세정이 쉽게 이루어져야 한다.

6.4.1.7 가열기는 주위온도 25 ℃에서 반응조내 온도상승이 시약첨가 10분 후 85 ℃ 이상, 시약첨가 15분 후 95 ℃의 가열특성을 지속하고 물중탕 또는 이와 동등이상의 성능을 갖는 방법은 측정원리에 적합한 구조이어야 한다.

6.4.1.8 교반기는 내열성 및 내약품성으로 반응조내를 효과적으로 교반할 수 있거나 이와 동등이상의 성능을 갖는 방법은 측정원리에 적합한 구조이어야 한다.

6.4.1.9 적정기는 과망간칼륨 또는 이와 동등이상의 성능을 갖는 방법은 측정원리에 적합하도록 사용되는 시약이 흡착되지 않는 재질로 안정적인 정량주입이 가능하여야 한다.

6.4.1.10 검출기는 적정에 의해서 나타나는 반응의 종말점 또는 이와 동등이상의 성능을 갖는 방법은 측정원리에 적합하여 반복성이 양호하게 검출할 수 있어야 한다.

6.4.1.11 변환기는 적정 또는 측정분석에 필요한 시약의 양을 측정값에 비례한 전기적인 신호로 변환하여 정확히 출력하는 기능이 있어야 하며, 측정값을 조정할 수 있어야 한다.

6.4.1.12 시약저장부는 황산저장조, 과망간산칼륨 저장조, 옥살산나트륨 저장조, 질산은 저장조로 구성되거나, 이와 동등이상의 성능을 갖는 방법은 시약의 저장 또는 발생에 적합한 구조로 이루어져야 하고, 1주간 이상 연속운전이 가능한 양을 저장 또는 발생시킬 수 있어야 한다.

6.4.1.13 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.4.1.14 측정기의 성능은 부록 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.4.2 성능시험 방법

6.4.2.1 반복성

정상조건하에서 제로 용액과 스팬 용액을 번갈아 주입하면서 각각 3 회 이상 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대편차를 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성}(\%) = \frac{|d| + C.I_{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, $|d|$: | 평균값 - 측정값 | 의 최대편차

C.I.95 : 95 % 신뢰구간

$$C.I_{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, di : 각 측정값의 오차 (연속자동측정값-보정값)

n : 측정회수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t값

(부록 표 2를 참조한다.)

6.4.2.2 제로드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 영점기준값으로 교정한 다음 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 각 측정값의 기준값에 대한 최대편차를 취하여 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{제로드리프트}(\%) = \frac{|d|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 4)}$$

여기서, $|d|$: | 기준값 - 측정값 | 의 최대편차

6.4.2.3 스팬드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 교정한 다음 스팬 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하고, 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정 과정을 둔다 (단, 제로드리프트 시험방법에 따른 과정을 수행한 경우 제로드리프트 결과로 활용할 수 있다). 그 후 스팬 용액을 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 초기의 3회 측정값의 평균값을 구하고, 최후의 3회 측정값의 평균값을 구하여, 최초 평균값과 최후의 평균값과의 편차를 구한 다음 제로드리프트 시험에서의 최대영점편차값을 빼고 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{스팬드리프트}(\%) = \frac{|d| - \text{영점편차}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \qquad \text{(식 5)}$$

여기서, $|d|$: 최초 평균값 - 최후 평균값의 편차

6.4.2.4 직선성 시험

측정기의 취급설명서에 따라서 측정기의 교정을 실시한 다음 예비시험을 하고, 안정된 다음에 본 시험으로서 시험용액을 최대눈금값의 30 %, 50 %, 80 %의 표준시료로 각각 3회

이상 측정한다. 측정한 평균값과 기준값과의 편차를 구하여 다음식에 따라 백분율을 산출한다.

$$\text{직선성}(\%) = \frac{|d|}{\text{기준값}} \times 100 \quad \text{(식 6)}$$

여기서, $|d|$: 측정오차(기준값-측정값의 평균값)

6.4.2.5 전압변동에 대한 안정성

정상가동 조건하에서 스팬용액을 주입하고 지시값이 안정되면 그 값을 A로 한다. 다음 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정되면 그 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 정격전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 B - A 또는 C - A 의 최대값을 최대 눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동에대한안전성}(\%) = \frac{|\overline{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad \text{(식 7)}$$

여기서, $|\overline{d}|$: (| B-A |)의 값과 (| C-A |)의 값 중의 최대값

6.4.2.6 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C 1301[절연저항계 (발전기식)] 또는 KS C 1302[절연저항계 (전지식)]에 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작정지 상태에서 한다.

6.4.2.7 내전압

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1,000 V, 100 mA를 1분간 가하여 이상 유무를 조사한다. 단, 전지내장형인 경우에는 적용하지 않는다.

6.4.2.8 상대정확도 시험

6.4.2.8.1 주시험방법에 의한 방법

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\overline{A_i}$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\overline{A_i}}}{n} \times 100 \quad \text{(식 8)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

6.4.2.8.2 배출기준에 의한 방법

주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준 (이하 “배출기준”이라 한다)의 50 % 미만일 경우에는 아래와 같이 배출기준에 의한 다음의 식으로 상대정확도를 구한다.

$$\text{상대정확도}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\text{배출기준}}}{n} \times 100 \quad \text{(식 9)}$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

[주 3] 배출기준을 적용받는 사업장에 설치된 측정기에 한함

6.4.2.9 시험가동시간 시험

측정기를 정상조건하에서 168시간 (7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이 시험기간 중 부득이 하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 결과분석 및 계산

8.1.1 시료의 분석결과를 계산하기 위해 분석항목 계산식을 작성하고 결과는 mg/L로 표시한다.

8.1.2 분석값이 10 mg/L 미만이면 세 자리수로 농도를 표시하며, 10 mg/L 이상이면 두 자리 수로 농도를 표시한다.

8.1.3 시료를 전처리 또는 희석하였다면 희석계수를 곱하여 농도를 계산한다.

8.2 보고서 작성

8.2.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 년월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.
예) 041230-100-COD : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 화학적 산소요구량 시험결과

8.2.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed, Part 5220, "COD", (1998).

9.2 공장폐수시험방법 KS M 9124, "수질관련용어", 한국표준협회, (2003).

9.3 공장폐수시험방법 KS M ISO 6060, "수질-화학적 산소요구량 측정방법", 한국표준협회, (2003).

9.4 ASTM D 1193 "Standard Specification for Reagent Water" ASTM, West Conshocken PA 19428-2959, (2001).

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	0 mg/L ~ 200 mg/L, 최소눈금간격은 0.1 mg/L 이하
반복성	최대눈금값의 ± 5 % 이하
제로드리프트	최대눈금값의 ± 5 % 이하
스팬드리프트	최대눈금값의 ± 5 % 이하
직선성 시험	최대눈금값의 30 %의 ± 5 % 이하 최대눈금값의 50 %의 ± 5 % 이하 최대눈금값의 80 %의 ± 5 % 이하
전압변동에 대한 안정성	최대눈금값의 ± 5 % 이내
내전압	교류전압 1,000 V를 1분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 MΩ 이상
상대정확도	주시험방법에 의한 방법의 20 % 이하. 단, 측정값이 해당 배출기준[1]의 50 % 미만인 경우에는 배출기준에 의한 방법의 15 % 이하
시험가동시간	168시간 이상

[1] 배출기준 : 배출허용기준 및 방류수 수질기준

표 2. $t_{.975}$ 값

n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$	n	$t_{.975}$
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131

부록 1. 담수조류 분류표

1a와 1b로 시작하며 두 가지 상반된 설명 중 하나를 선택하고 선택된 설명의 끝에 주어진 번호의 a 설명과 b 설명에 대하여 동일한 순서를 따른다. 열쇠 번호 대신에 조류의 이름이 주어질 때까지 계속한다. 조류 이름은 최근에 바뀐 이름으로 나타냈으며, 괄호에는 바뀌기 이전의 이름을 표시하였다.

1a. 엽록체(구분된 색소체)가 없으며 원형질 전체에 퍼져있다. 세포는 일반적으로 남색을 띠며 요오드전분시험에 음성이고, 운동성이 없으며, 핵의 구분이 없고, 무성생식을 한다 (남세균, 남조류) ····· 4

1b. 세포는 하나 또는 여러개의 엽록체를 가지고, 일부 혹은 모든 색소체가 원형질과 분리되어 있다. 일반적으로 녹색, 갈색, 붉은색 등이지만 남색은 아니다. 요오드 전분시험은 양성 혹은 음성이다. ····· 2

2a. 세포벽은 대단히 단단하여 쉽게 부서지지 않으며, 규칙적인 형태의 미세한 무늬를 갖고(줄무늬 등), 세포의 색은 갈색에서 녹색이며, 요오드전분시험은 음성, 편모는 없으며, 두 개의 세포벽은 기본적으로 비슷하게 이등분되어 있고 하나는 뚜껑처럼 다른 하나에 얹혀져 있다.(규조류) ····· 29

2b. 세포벽이 존재할 경우, 휘거나, 주름지거나, 부풀어 오를 수 있으며, 견고성은 세포 원형질의 팽압에 의하여 좌우된다. 세포벽에는 규칙적인 형태의 미세한 무늬가 없고, 색소체는 녹색, 붉은색, 갈색 등으로 요오드전분시험에 양성 혹은 음성, 편모는 있거나 없으며, 세포벽은 연속적이며 일반적으로 양분되어 있지 않다. ····· 3

3a. 세포 또는 군체는 운동성이 있고, 편모가 존재하며(일반적으로 쉽게 관찰되지 않는다), 흔히 세포의 선단부와 후단부 끝의 내용물과 형태가 서로 다르다.(편모조류) ····· 51

3b. 운동성이 없고, 진정한 편모가 없다. 일반적으로 세포의 양끝은 서로 차이가 없다.(녹조류 및 관련조류) ····· 77

* 슬라이드 글라스상에 시료 1방울 떨어뜨리고 거기에 증류수로서 1:1로 희석한 루골용액 1방울을 떨어뜨린 후 커버글라스를 덮고 1분간 정치한다. 양성반응의 경우 청색으로 염색되며 후에 검게 변색된다. 핵, 색소체, 세포벽 등 역시 염색되지만 갈색에서 황색으로 변색된다.

1. 남조류 (Blue-Green Algae)

4a. 세포들은 사상체를 이룬다.(혹은 실모양으로 길게 신장되어 있다) ····· 5

4b. 세포들은 사상체를 이루지 않는다. ····· 23

5a. 이형세포 (heterocysts)가 있다. ····· 6

5b. 이형세포 (heterocysts)가 없다. ····· 14

6a. 이형세포는 사상체의 한쪽 끝에 위치한다. ····· 7

6b. 이형세포는 사상체 내의 여러 곳에 위치한다. ····· 9

7a. 사상체들은 구형의 점액질 내에 방사상으로 배열하고 있다. ····· *Rivularia*

7b. 사상체들은 분리되어 있거나 불규칙적으로 모여 있다. ····· 8

8a. 사상체는 한쪽 끝으로 갈수록 점차 가늘어 진다. ····· *Calothrix*

8b. 사상체는 한쪽끝이 점진적으로 가늘어지지 않는다. ····· *Cylindrospermum*

9a. 사상체는 분지하지 않는다. ····· 10

9b. 사상체는 때때로 위분지를 한다. ····· 13

10a. 세포의 길이는 폭보다 짧다. ····· *Nodularia*

10b. 세포의 길이는 적어도 폭보다 길다. ····· 11

11a. 사상체들은 일반적으로 조밀한 수평적 배열의 덩어리를 이루고, 이형세포와 포자는 원통형에서 긴 타원형이다. ····· *Aphanizomenon*

11b. 사상체들은 조밀한 수평적 배열의 덩어리를 이루지 않고, 이형세포와 포자는 흔히 구형에서 타원형이다. ····· 12

12a. 사상체들은 동일한 점액질 내에 있다. ····· *Nostoc*

12b. 사상체들은 동일한 점액질 내에 있지 않다. ····· *Anabaena*

13a. 위분지는 쌍을 이룬다. ····· *Scytonema*

13b. 위분지는 단독으로 존재한다. ····· *Tolypothrix*

14a. 사상체 또는 신장된 세포는 한쪽 끝이 부착되어 있고, 다른 한쪽에는 하나 혹은 그 이상의 구형의 세포들(포자들)이 있다. ····· *Chamaesiphon*

14b. 사상체는 일반적으로 한쪽 끝이 부착되어 있지 않으며, 선단 포자도 존재하지 않는다. ····· 15

15a. 사상체는 전체적으로 규칙적인 나선형이다. ····· 16

15b. 사상체는 나선형이 아니거나 나선형인 경우에는 사상체의 일부분에 한정되어

있다. ····· 17
16a. 사상체에는 격막이 있다. ····· *Arthrospira*
16b. 사상체에는 격막이 없다. ····· *Spirulina*
17a. 사상체는 아주 가늘고 폭이 0.5 µm에서 2.0 µm 정도이다. ····· *Schizothrix*
17b. 사상체는 폭이 3 µm - 93 µm 정도이다. ····· 18
18a. 사상체들은 느슨하게 모여 있지만 덩어리를 이루지는 않는다. ····· 19
18b. 사상체들은 조밀하게 모여 있고 명확히 보이지 않는 동일한 점액질 분비물에 의해서 둘러 싸여 있다. ····· 22
19a. 사상체는 흔히 사상체의 말단 세포보다 더 신장되어 있는 벽과 같은 초 (sheath)에 의해서 둘러 싸여 있으며, 사상체는 일반적으로 운동성이 없다. ····· 20
19b. 사상체는 벽과 같은 초에 의해서 싸여 있지 않으며, 사상체는 운동성을 나타낼 수도 있다. ····· 21
20a. 세포들은 공간에 의해서 서로 분리되어 있다. ····· *Johannesbaptistia*
20b. 세포들은 이웃 세포들과 접해있다. ····· *Lyngbya*
21a. 모든 사상체들은 짧고 20개 이하의 세포를 갖는다. 사상체의 한쪽 끝 혹은 양쪽 끝이 뾰족하게 가늘어진다. ····· *Raphidiopsis*
21b. 사상체들은 길고 20개이상의 세포를 갖는다. 사상체들은 일반적으로 뾰족하게 가늘어진 끝을 갖지 않는다. ····· *Oscillatoria*
22a. 사상체들은 조밀하게 배열되어 평행한 다발을 이룬다 ····· *Microcoleus*
22b. 사상체들은 불규칙한 형태로 배열하고 종종 메트를 형성한다. ··· *Phormidium*
23a. 세포들은 규칙적인 형태의 평행한 열을 이루고, 판상의 형태를 이룬다. ····· *Merismopedia*
23b. 세포는 판상의 형태를 이루기 위해 규칙적으로 배열하지 않는다. ····· 24
24a. 세포는 구형의 점액질 표면 근처에 규칙적으로 배열한다. ····· 25
24b. 점액질이 존재한다 해도 구형은 아니다. ····· 26
25a. 세포들은 계란모양에서 심장모양이고 무색 줄기들에 의해서 구형의 중앙에 연결되어 있다. ····· *Gomphospaeria*
25b. 세포들은 둥글고 점액성 줄기가 없다. ····· *Coelosphaerum type*
26a. 세포들은 원통형에서 난형이다. ····· *Aphanothece*
26b. 세포들은 구형이다. ····· 27
27a. 2개 혹은 그 이상의 명확한 점액질 초가 각 세포 또는 세포 덩어리를 싸고 있다. ····· *Gloeocapsa*

27b. 세포들을 둘러싸고 있는 점액질 초는 명확한 층을 이루지 않는다. ····· 28
28a. 세포는 단독이거나 2개 - 32개의 세포가 군체를 이룬다. ····· *Chroococus*
28b. 군체 내의 세포는 많은 세포로 구성된다. ····· *Anacystis (Microcystis, Polycystis)*

2. 규조류 *(Diatoms)*

29a. 뚜껑면(valve view)은 원형이고, 무늬는 방사상으로 배열하고, 세포들은 사상체를 이루기도 한다(중심규조). ····· 30
29b. 뚜껑면은 길고 원형이 아니다. 횡 무늬는 하나 또는 두 개의 종열을 이루며, 세포들은 모여있다 할지라도 사상체를 이루지 않는다(우상규조류). ····· 32
30a. 세포는 뚜껑면이 연결된 사상체를 이루기 때문에 세포는 일반적으로 둘레면으로 보인다. ····· *Melosira*
30b. 세포는 단독이거나 부서지기 쉬운 사상체를 이루고, 종종 뚜껑면으로 보인다. 31
31a. 뚜껑면에서 방사상 무늬 (점무늬열, 조선)는 중심에서 가장자리까지 확장된다. 종종 짧은 가시가 가장자리에 존재한다. ····· *Stephanodiscus*
31b. 뚜껑면에서 돌출된 부위에 방사상의 무늬가 있고, 돌출 부위는 원형의 바깥쪽의 반에 한정되어 있으며 일반적으로 외곽면에는 가시가 없다. ····· *Cyclotella*
32a. 뚜껑면은 세포의 장축에 대칭이다. ····· 33
32b. 적어도 뚜껑면은 장축에 대하여 대칭이 아니다(양쪽의 형태가 다르다) ····· 49
33a. 등줄 (raphe)은 뚜껑의 끝이나 끝 부근에 존재한다. ····· 34
33b. 등줄 또는 헛등줄이 뚜껑의 중앙이나 중앙근처에 존재한다. ····· 35
34a. 외곽부의 용골성 등줄이 두 개의 뚜껑면에 반대되게 놓여 있다. ·· *Hantzschia*
34b. 외곽부의 용골성 등줄이 두 개의 뚜껑면에 대각선으로 놓여 있다. ····· *Nitzschia*
35a. 세포의 뚜껑면에서 횡축에 대하여 대칭이다. ····· 36
35b. 세포의 뚜껑면에서 적어도 횡축에 대하여 비대칭이다(양끝의 크기와 모양이 다르다). ····· 44
36a. 뚜껑면에서 세포는 등근 난형이고 세포 길이는 폭의 두 배 이하이다. ····· *Cocconeis*
36b. 세포는 길고 세포 길이는 세포 폭의 두 배 이상이다. ····· 37
37a. 세포는 판상이다(대면은 넓고, 각면은 좁다). ····· *Tabellaria*
37b. 둘레면과 뚜껑면의 넓이는 거의 같다. ····· 38
38a. 세포는 뚜껑면을 가로지르는 연속적으로 신장하는 몇 개의 격막이 있으며, 구멍이 존재하는 외곽선이 없다. ····· *Diatoma*
38b. 뚜껑면에 횡단 무늬(돌출맥 또는 점무늬열)가 있고, 헛등줄이나 등줄 혹은 용골

무늬에 의해서 구분된다. ····· 39
39a. 세포들은 몇 개 또는 많은 수의 세포들이 측면으로 결합하여 리본 형태를 이룬다. ····· *Fragilaria*
39b. 세포들은 쌍을 이루거나 단독으로 존재한다. ····· 40
40a. 세포는 좁고 직선상이며 흔히 양끝이 가늘어지며 진정한 등줄이 없다. ····· *Synedra*
40b. 세포는 일반적으로 뚜껑면이 보트모양이고 진정한 등줄이 있다. ····· 41
41a. 세포는 둘레면에서 장축에 대하여 비대칭이며 종종 부착병을 갖는다. *Achnanthes*
41b. 세포는 둘레면 뿐만 아니라 뚜껑면에서도 대칭이며 일반적으로 부착하지 않는다. ····· 42
42a. 세포의 중앙에 연장된 줄무늬가 없는 횡띠가 있다. ····· *Stauroneis*
42b. 세포의 중앙에 연속적인 투명한 띠가 없다. ····· 43
43a. 세포는 고배율 관찰시에도 실선으로 보이는 돌출맥이 있다. ····· *Pinularia*
43b. 세포는 고배율 관찰시 점선으로 나타나는 미세한 횡무늬가 있다. ···· *Navicula*
44a. 세포는 한쪽 끝만 서로 부착하여 별모양(방사형)의 군체를 이룬다. ····· *Asterionella*
44b. 세포는 느슨한 방사상의 군체를 형성하지 않는다. ····· 45
45a. 세포들은 부채형의 군체를 이룬다. ····· *Meridion*
45b. 세포는 단독으로 존재하거나 쌍을 이룬다. ····· 46
46a. 세포 뚜껑의 측면 가장자리 바로 아래에 점무늬열에 부가하여 현저한 벽 무늬가 존재한다. ····· *Surirella*
46b. 뚜껑면의 측면을 따라 있는 벽 무늬는 조선에 제한된다. ····· 47
47a. 세포는 길고 끝 부분의 마디 (knob)를 제외하고는 거의 평행하다. ····· *Asterionella*
47b. 세포의 측면은 한쪽 끝을 향해 수렴한다. ····· 48
48a. 세포는 둘레면이 휘어있다. ····· *Rhoicosphenia*
48b. 세포는 둘레면이 곧다. ····· *Gomphonema*
49a. 뚜껑에 횡격막 또는 돌출맥이 있다. ····· *Epithemia*
49b. 뚜껑에 횡격막 또는 돌출맥이 없다. ····· 53
50a. 등줄은 거의 뚜껑면의 중앙부를 가로지르며 위치한다. ····· *Cymbella*
50b. 등줄은 중앙부를 벗어나, 뚜껑 외곽부의 오목한 부부 근처에 있다. ····· *Amphora*

3. 편모조류 (Flagellate Algae)

51a. 세포는 느슨하고 단단한 원추형의 주머니(로리카)에 있고 단독 혹은 분지된 군체를 이룬다. ····· *Dinobryon*(황색편모조류)
51b. 상자모양 또는 주머니가 존재해도 원추형은 아니며 분지하지 않는다. ····· 52
52a. 세포들은 단독이거나 쌍을 이룬다. ····· 53
52b. 세포들은 4개 또는 그 이상의 세포들로서 하나의 군체를 이룬다. ····· 71
53a. 세포에는 세포를 횡으로 감싸고 도는 뚜렷한 횡구(횡축의 홈)가 있다. ····· 54
53b. 세포에는 횡구(횡축의 홈)가 없다. ····· 56
54a. 세포는 돌출된 단단한 돌기를 갖으며 하나는 앞쪽에 있으며, 2개 혹은 3개는 뒤쪽 끝에 있다. ····· *Ceratium*(와편모조류)
54b. 세포에는 몇 개의 단단한 돌출 돌기가 없다. ····· 55
55a. 상각과 하각은 종구에 의해서 거의 같은 비유로 나뉜다. ····· *Peridinium*(와편모조류)
55b. 상각은 하각보다 명확히 크다. ····· *Massartia*(와편모조류)
56a. 세포들은 표면 판으로부터 뻗어 나온 기다란 강모를 갖는다. ····· *Mallomonas*(황색편모조류)
56b. 세포들은 강모와 표면 판이 없다. ····· 57
57a. 세포의 원형질체는 로리카에 의하여 쌓여져 있다. ····· 58
57b. 세포는 단단한 세포막이나 세포벽은 있지만 로리카는 없다. ····· 60
58a. 로리카는 판상이고 세포는 2개의 편모를 갖는다. ····· *Phacotus*(녹조류)
58b. 로리카는 판상 아니고 세포는 하나의 편모를 갖는다. ····· 59
59a. 로리카는 보통 불투명하고 일반적으로 어두운 갈색에서 붉은색이고 색소체는 녹색이다. ····· *Trachelomonas*(유글레나류)
59b. 로리카는 보통 투명하여 무색에서 옅은 갈색이고 색소체는 갈색이다. ····· *Chrysococcus*(황색편모조류)
60a. 색소체는 갈색, 적색, 황색 또는 남색이다. ····· 61
60b. 색소체는 초록색이다. ····· 64
61a. 색소체는 남색에서 청색이다. ····· *Chroomonas*(황색편모조류)
61b. 색소체는 갈색, 적색에서 황녹색이다. ····· 62
62a. 색소체는 갈색이고 하나 또는 두 개이다. ····· 63
62b. 색소체는 갈색, 적갈색, 홍녹색으로 두 개의 편모를 갖는다. ····· *Rhodomonas*(갈색편모조류)

63a. 세포의 전반부는 비스듬하고 두 개의 편모를 갖는다 ..... *Cryptomonas*(갈색편모조류)
63b. 세포의 전반부는 둥글며 하나의 편모를 갖는다. .... *Chromulina*(황색편모조류)
64a. 세포는 투명한 장방형의 날개를 갖는다. ..... *Pteromonas*(녹조류)
64b. 세포로부터 뻗은 날개가 없다. 65
65a. 세포는 평평하고 주변이 단단하다. ..... *Phacus*(유글레나류)
65b. 세포는 평평하지 않고 주변이 단단하거나 유연하다. 66
66a. 단일색소체에피레노이드가 존재하고 파라밀론은 없다. 주변은 유연하지 않으며 세포당 두 개 이상의 편모를 갖는다. 67
66b. 피레노이드는 없으며 파라밀론이 있고 세포당 몇 개의 피레노이드가 있고 경계 부위는 유연하거나 단단하고 세포당 하나의 편모를 갖는다. 70
67a. 세포는 결합된 형태이다(각각의 끝을 붙여 놓은 것 같은) ..... *Chlorogonium*(녹조류)
67b. 세포는 결합된 형태가 아니고 일반적으로 거의 구형이다. 68
68a. 색소체가 많다. ..... *Vacuolraria*(갈색편모조류)
68b. 색소체는 적으며 일반적으로 하나이다. 69
69a. 세포당 두 개의 편모를 갖는다. ..... *Chlamydomonas*(녹조류)
69b. 세포당 4개의 편모를 갖는다. ..... *Carteria*(녹조류)
70a. 세포는 형태가 유연하고 파라밀론은 캡슐이나 디스크형이고, 세포는 신축성이 있다. ..... *Euglena*(유글레나류)
70b. 세포는 형태가 단단하고 파라밀론은 링형이고 세포는 거의 구형이다. ..... *Lepocinclis*(유글레나류)
71a. 색소체는 갈색이다. 72
71b. 색소체는 녹색이다. 73
72a. 세포는 서로 접해 있다. ..... *Synura*(황색편모조류)
72b. 세포는 공간을 두고 떨어져 있다. ..... *Uroglenopsis*(황색편모조류)
73a. 집락은 판상이고 세포 하나 정도의 두께이다. ..... *Gonium*(녹조류)
73b. 집락은 둥글고 세포 하나의 두께보다 두껍다. 74
74a. 세포들은 서로 접해 있다. 75
74b. 세포들은 공간을 두고 서로 떨어져 있다. 76
75a. 세포들은 방사상으로 배열하고 있다. ..... *Pandorina*(녹조류)
75b. 세포들은 모두 일정 방향을 향하고 있다. ... *Pyrobotrys*(*Chlamydobotrys*)(녹조류)
76a. 군체당 세포수는 400개 이상이다. ..... *Volvox*(녹조류)

76b. 군체당 세포수는 75개 이하이다. ..... *Eudorina*(녹조류)

4. 녹조류 및 기타 관련 조류 (Green Algae and Associated Forms)

77a. 세포들은 망상의 형태를 이루며 서로 연결되어 있다. ..... *Hydrodictyon*
77b. 세포들은 망상의 형태를 이루지 않는다. 78
78a. 세포들은 서로 측면으로 결합하여 판상을 이루거나 한세포의 폭 또는 두께정도의 리본형태를 이룬다. 세포수는 2, 4 또는 8개이다. ..... *Scenedesmus*
78b. 세포들은 측면으로 결합하지 않는다. 79
79a. 세포들은 단독으로 존재하거나, 사상체 혹은 엽상체를 형성하지 않는다. ... 80
79b. 세포들은 사상체를 이루거나 다른 관상 혹은 실모양의 엽상체를 형성한다.111
80a. 세포는 단독으로 존재하며 불완전한 틈새로 인하여 중심부가 가장 좁다(Desmids). 81
80b. 세포는 단독으로 존재하거나 중심부에 틈새가 없는 군체이다. 84
81a. 세포의 각 반(1/2)은 3개의 가시상의 돌기를 갖거나 연장된 둥근 끝마디를 갖는다. ..... *Staurastrum*
81b. 세포의 주변부에는 이러한 연장 기관이 없다. 82
82a. 중앙부가 함몰되거나 파인 반세포이다. 83
82b. 중앙부가 함몰되거나 파임이 없는 반세포이다. ..... *Cosmarium*
83a. 주변부에 둥그런 돌출부(엽)를 갖는다. ..... *Euastrum*
83b. 주변부에 날카로운 치아상의 돌기를 갖는다. ..... *Micrasterias*
84a. 세포는 길다. 85
84b. 세포는 계란형으로 둥글거나 각이 져 있다. 92
85a. 세포는 중심점으로부터 방사상 형태를 이룬다. ..... *Actinastrum*
85b. 세포는 단독으로 존재하거나 불규칙한 군체를 이룬다. 86
86a. 세포는 말단에 가시를 갖는다. ..... *Schroederia*
86b. 세포는 말단에 가시를 갖지 않는다. 87
87a. 세포들은 한쪽 끝에 무색의 부착부분을 갖는다. ..... *Cbaracium*
87b. 세포의 한쪽 끝에 부착부분이 없다. 88
88a. 세포당 두 개의 색소체가 있으며 세포의 중앙부분을 가로지르는 부위에 색소가 없는 부분이 있다. ..... *Closterim*
88b. 세포는 중앙부를 연속적으로 가로지르는 색소체를 갖는다. 89
89a. 세포의 길이는 폭의 5-10배 정도이다. 90
89b. 세포의 길이는 폭의 2-4배 정도이다. 91

90a. 세포에는 피레노이드가 없거나 하나이다. ····· *Ankistrodesmus*
90b. 세포에는 피레노이드가 여러개 있다. ····· *Closteriopsis*
91a. 세포는 반원형이고 세포의 끝은 뾰족하지만 끝에는 가시가 없다. *Selenastrum*
91b. 세포는 반원형이라기 보다는 활모양으로 끝이 뾰족하고 끝에는 짧은 가시가 있다. ····· *Closteridium*
92a. 세포는 규칙적인 배열을 하여 조밀한 판상 군체를 이룬다. ····· *Pediastrum*
92b. 세포는 규칙적인 배열의 판상 군체를 이루지 않는다. ····· 93
93a. 세포들은 각이져 있다. ····· 94
93b. 세포는 구형에서 난형이다. ····· 95
94a. 각각의 모서리에 두 개 혹은 그 이상의 가시를 갖는다. ····· *Polyedriopsis*
94b. 각각의 모서리에 가시가 없거나 두 개 이하이다. ····· *Tetraedrom*
95a. 세포들은 길고 뾰족한 가시들을 갖는다. ····· 96
95b. 길고 뾰족한 가시들이 없다. ····· 99
96a. 세포들은 둥글다. ····· 97
96b. 세포들은 계란형이다. ····· 98
97a. 세포들은 단독으로 존재한다. ····· *Golenkinia*
97b. 세포들은 집락을 이룬다. ····· *Micractinium*
98a. 각각의 세포 끝에는 하나의 가시가 있다. ····· *Diacanthos*
98b. 각각의 세포 끝에는 하나 이상의 가시가 있다. ····· *Chodatella*
99a. 둥근 계란형의 일정한 형태의 군체를 이룬다. ····· 100
99b. 집락이 존재한다 해도 명확한 둥근 계란형이 아니거나 세포들이 단독으로 존재한다. ····· 104
100a. 구형의 세포들이 조밀하게 군체를 이룬다. ····· 101
100b. 구형의 세포들이 느슨하게 하나의 막에 쌓여 군체를 이룬다. ····· 102
101a. 집락은 단단한 구형이고, 약간은 불규칙하며 세포간에는 서로 연결되어 있지 않다. ····· *Planktosphaeria*
101b. 집락은 공간이 있는 구형이고, 규칙적이고, 세포간에 짧은 연결부가 있다. ····· *Coelastrum*
102a. 세포들은 둥글다. ····· 103
102b. 세포들은 계란형이다. ····· *Oocystis*
103a. 세포들은 연결 줄기에 의해서 군체의 중앙부에 연결되어 있다. ····· *Dictyosphaerium*
103b. 세포들을 연결하는 줄기가 없다. ····· *Sphaerocystis*

104a. 계란형의 세포들이 다소 구형이고 일반적으로 황색을 띠는 기질내에 있다. ····· *Botryococcus*
104b. 세포들은 둥글고 단독으로 존재하거나 무색이 기질내에 있다. ····· 105
105a. 원형질체 사이에 곧은 판상의 벽을 갖는 세포들이 연결되어 있다. ····· 106
105b. 원형질체 사이에 둥근벽을 갖는 세포들이 연결되어 있다. ····· 107
106a. 세포들은 하나의 점액성 기질내에 존재한다. ····· *Palmella*
106b. 세포벽의 외부에는 기질이나 막이 없다. ····· *Phytoconis(Protococcus)*
107a. 세포들은 커다란 점액상 기질내에 느슨하게 분포한다. ····· *Tetraspora*
107b. 세포들은 단독으로 존재하거나 작은 집락속에 조밀하게 모여있다. ····· 108
108a. 세포들은 원생동물 내부에 존재한다. ····· *Zoochorella*
108b. 세포들은 원생동물 내부에 존재하지 않는다. ····· 109
109a. 색소체가 세포의 2/3 이하이다. ····· 110
109b. 색소체가 세포의 3/4 이상이다. ····· *Chlorococcum*
110a. 세포는 직경이 2 μm이하이고 세포분열에 의해서 생식한다. ····· *Nanochloris*
110b. 세포는 직경이 2.5 μm이상이고 내생 포자에 의해서 생식한다. ····· *Chlorella*
111a. 세포들의 한쪽 끝이 서로 부착되어 있고 분지하지 않는 사상체이다. ····· 112
111b. 엽상체는 분지하고 세포 하나의 폭보다 넓다. ····· 119
112a. 색소체는 세포내부에서 한바퀴 이상 주변을 감도는 나선상이다. ·· *Spirogyra*
112b. 색소체는 나선상이 아니다. ····· 113
113a. 사상체는 부러질 때 세포들의 중앙에서 분리된다. ····· 114
113b. 사상체는 부러질 때 세포의 끝이나 불규칙하게 분리된다. ····· 115
114a. 전분시험 양성이며 세포 주변이 곧고 한 개의 색소체와 한 개의 과립을 갖는다. ····· *Microspora*
114b. 전분시험 음성이며 세포 주변이 약간 부풀어 오르고 몇 개의 색소체를 갖는다. ····· *Tribonema*
115a. 세포들 사이의 주변부가 만입되어 있다. ····· *Desmidium*
115b. 세포들 사이의 주변부가 만입되어 있지 않다. ····· 116
116a. 색소체가 세포당 2개이다. ····· *Zygnema*
116b. 색소체가 세포당 하나이다(때로는 다수 보이기도 한다). ····· 117
117a. 일부 세포들은 세포의 한쪽 끝 근처에 수직의 주름을 갖는 벽이 있으며 색소체는 불규칙한 망목상이다. ····· *Oedogonium*
117b. 벽의 끝에는 주름이 없으며 색소체는 망목상이 아니다. ····· 118
118a. 색소체는 판상이며 축을 중심으로 꼬인 리본형이다. ····· *Mougeotia*

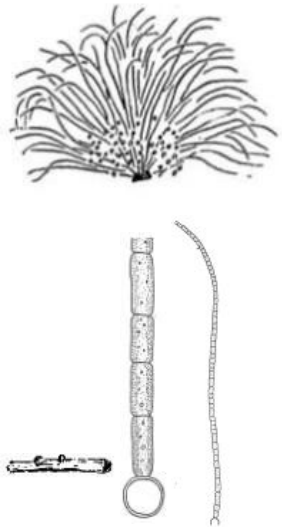
118b. 색소체는 원통상의 세포를 횡으로 감도는 띠모양이다. ····· *Ulothrix*
119a. 엽상체는 평평한 판상의 세포이다. ····· *Hildenbrandia*
119b. 엽상체는 위와 다르다. ····· 120
120a. 엽상체는 격막이 없는 긴 관상형이다. ····· *Vaucheria*
120b. 엽상체는 위와 다르다. ····· 121
121a. 엽상체는 연속되는 표면막과 규칙적으로 부푼 공간을 갖는 강한 끈과 같다. ····· *Lemanea*
121b. 엽상체는 위와 다르다. ····· 122
122a. 사상체는 분지한다. ····· *Schizomeris*
122b. 사상체는 분지하지 않는다. ····· 123
123a. 분지는 윤생형이다. ····· 124
123b. 분지는 단독이거나 쌍을 이룬다. ····· 126
124a. 엽상체는 점액상의 기질에 쌓여 있다. ····· *Batrachospermum*
124b. 엽상체는 점액상의 기질에 쌓여 있지 않다. ····· 125
125a. 사상체 주축은 세포 하나의 두께이다. ····· *Nitella*
125b. 사상체 주축은 세포 3개의 두께이다. ····· *Chara*
126a. 사상체의 대부분은 몇 개의 세포층으로 둘러 싸여 있다. ····· *Compsopogon*
126b. 사상체는 몇 개의 세포층으로 싸여 있지 않다. ····· 127
127a. 분지된 세포의 끝은 둥글거나 뭉툭하다. ····· 128
127b. 분지된 세포의 끝은 뾰족하다. ····· 130
128a. 색소체는 녹색이고 전분시험 양성이다. ····· 129
128b. 색소체는 적색이고 전분시험 음성이다. ····· *Audouinella*
129a. 일부 세포는 조밀하고 부풀고 어두운 녹색(포자)이며 다른 세포는 밝은 녹색이며 실린더형이다. ····· *Pithophora*
129b. 모든 세포들은 기본적으로 동일하며 중간정도 녹색으로 밝으며 실린더형이다. ····· *Cladophora*
130a. 사상체들은 점액질의 기질 내에 묻혀있다. ····· 131
130b. 사상체들은 점액질의 기질에 싸여 있지 않다. ····· 132
131a. 사상체의 주축 세포는 분지된 기저 세포들보다도 훨씬 넓다. ·· *Draparnaldia*
131b. 사상체 주축에서 분지에 이르기까지 세포들의 폭에는 거의 돌연한 변화가 없다. ····· *Chaetophora*
132a. 분지는 아주 짧고 격벽은 없다. ····· *Rhizoclonium*
132b. 분지는 길고 격벽이 있다. ····· 133

133a. 분지의 끝은 둥그런 기부를 갖는 잘린 가시 모양이다. ····· *Bulbochaete*
133b. 분지의 폭은 점진적으로 감소되며 색이 있거나 혹은 없는 기다랗게 돌출된 세포로 끝난다. ····· *Stigeoclonium*

부록 2. 담수조류 그림

남조류(Blue-Green Algae)

7a. *Rivularia*



8a. *Calothrix*

8b. *Cylindrospermum*

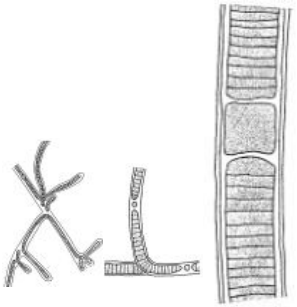
10a. *Nodularia*

11a. *Aphanizomenon*

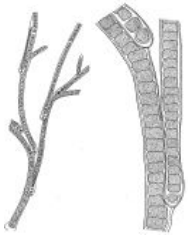
12a. *Nostoc*

12b. *Anabanena*

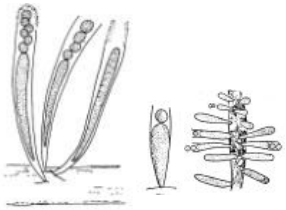
13a. *Scytonema*



13b. *Tolypothrix*



14a. *Chamaesiphon*



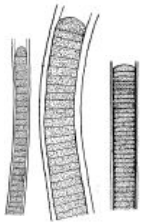
16a. *Arthrospira*

16b. *Spirulina*

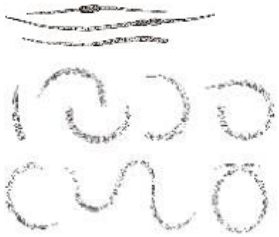
17a. *Schizothrix*

20a. *Johannesbaptistia*

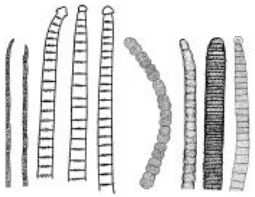
20b. *Lyngbya*



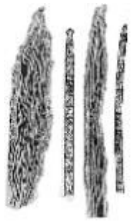
21a. *Raphidiopsis*



21b. *Oscillatoria*



22a. *Microcoleus*



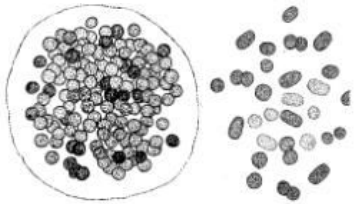
22b. *Phormidium*

23a. *Merismopedia*

25a. *Gomphosphaeria*

25b. *Coelosphaerium* type

26a. *Aphanothece*



27a. *Gloeocapsa*

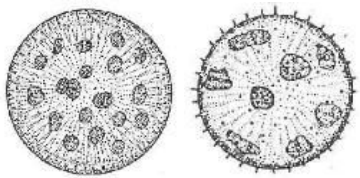
28a. *Chroococcus*

28b. *Anacystis*
(Microcystis, Polystis)

규조류(*Diatoms*)

30a. *Melosira*

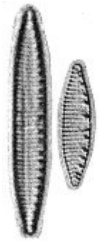
31a. *Stephanodiscus*



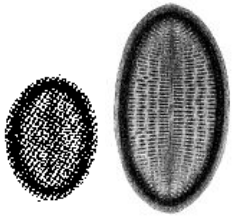
31b. *Cyclotella*

34a. *Hantzschia*

34b. *Nitzschia*

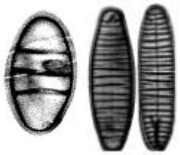


36a. *Cocconeis*



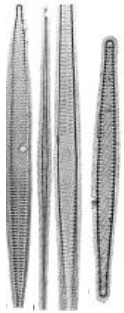
37a. *Tabellaria*

38a. *Diatoma*

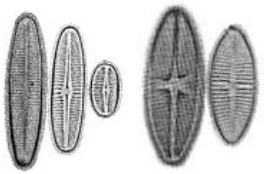


39a. *Fragilaria*

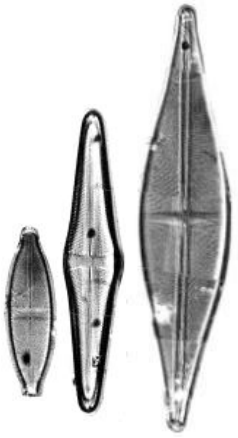
40a. *Synedra*



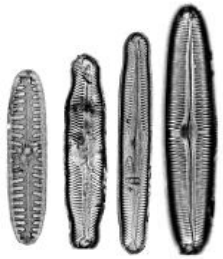
41a. *Achnanthes*



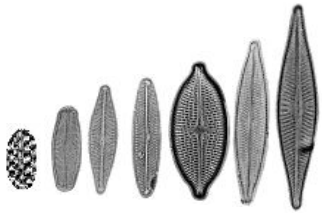
42a. *Stauroneis*



43a. *Pinnularia*



43b. *Navicula*



44a. *Asterionella*

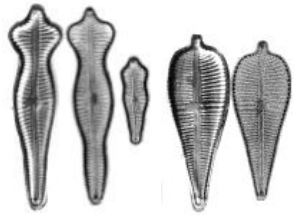
45a. *Meridion*

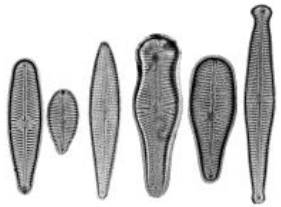
46a. *Surirella*

47a. *Asterionella*
= 43b. 와 같음

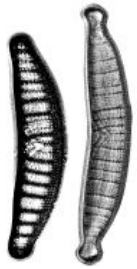
48a. *Rhoicosphenia*

48b. *Gomphonema*

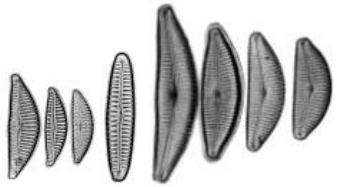


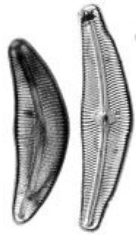


49a. *Epithemia*



50a. *Cymbella*

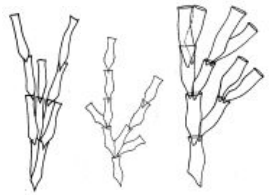




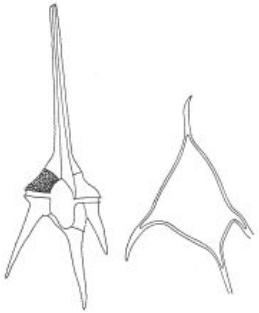
50b. *Amphora*

편모조류(*Flagellate Algae*)

51a. *Dinobryon*

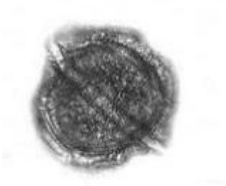


54a. *Ceratium*



55a. *Peridinium*

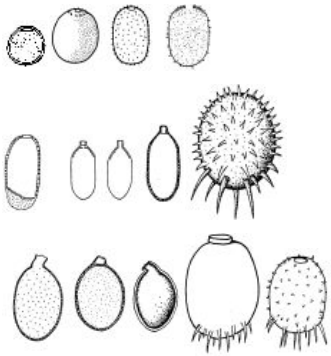
55b. *Massartia*



56a. *Mallonmonas*

58a. *Phacotus*

59a. *Trachelomonas*



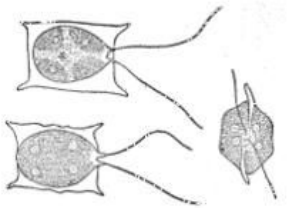
59b. *Chrysococcus*

61a. *Chroomonas*

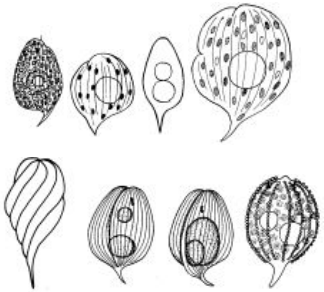
63a. *Cryptomonas*

63b. *Chromulina*

64a. *Pteromonas*



65a. *Phacus*



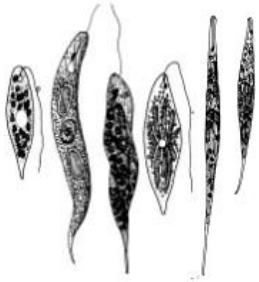
67a. *Chlorogonium*

68a. *Vacuolaria*

69a. *Chlamydomonas*

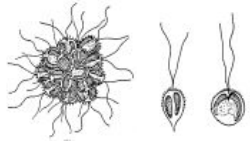
69b. *Carteria*

70a. *Euglena*



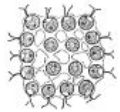
70b. *Lepocinclis*

72a. *Synura*



72b. *Uroglenopsis*

73a. *Gonium*



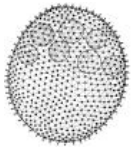
75a. *Pandorina*

75b. *Pyrobotrys*

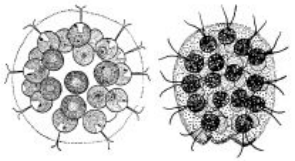
녹조류 및 기타 관련 조류

(Green Algae and Associated Forms)

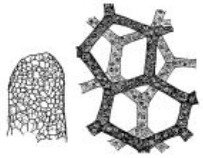
76a. *Volvox*



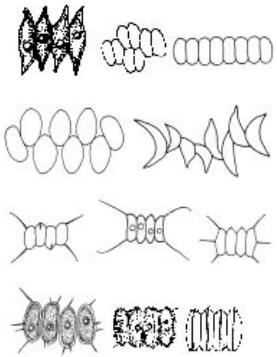
76b. *Eudorian*



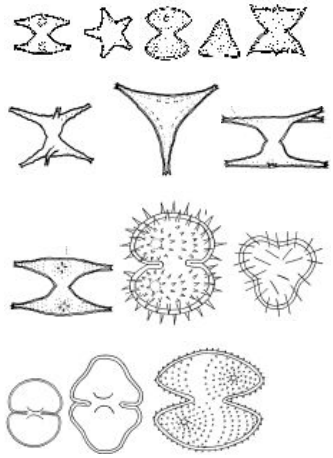
77a. *Hydrodictyon*

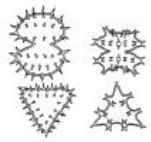


78a. *Scenedesmus*

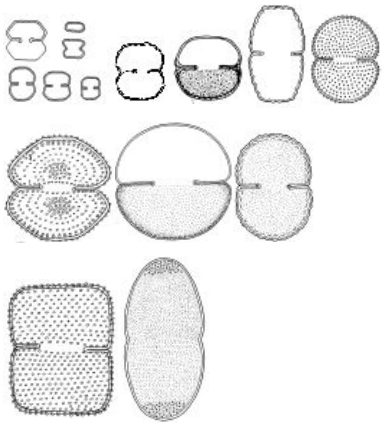


81a. *Staurastrum*

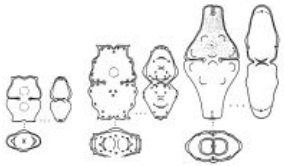


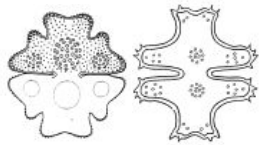


82b. *Cosmarium*

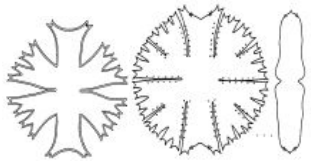


83a. *Euastrum*





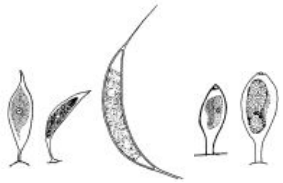
83b. *Micrasterias*



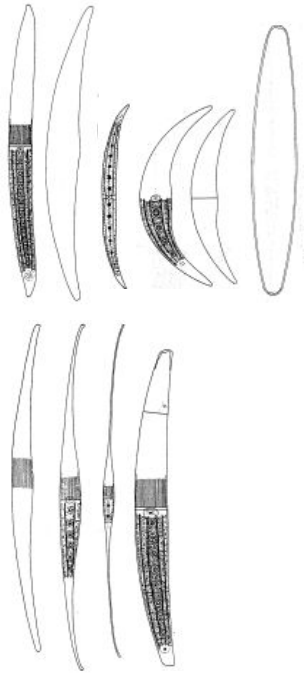
85a. *Actinastrum*

86a. *Schroederia*

87a. *Cbaracium*



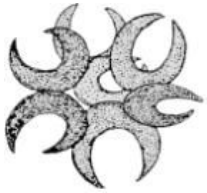
88a. *Closterium*



90a. *Ankistrodesmus*

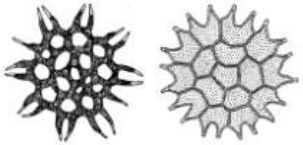
90b. *Closteriopsis*

91a. *Selenastrum*

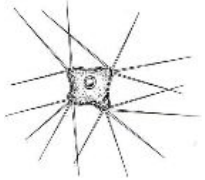


91b. *Closteridium*

92a. *Pediastrum*

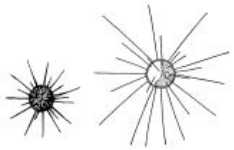


94a. *Polyedriopsis*



94b. *Tetraedron*

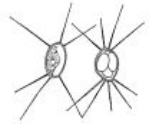
97a. *Golenkinia*



97b. *Micractinium*

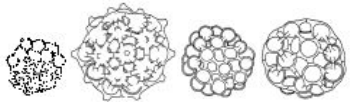
98a. *Diacanthos*

98b. *Chodatella*



101a. *Planktosphaeria*

101b. *Coelastrum*

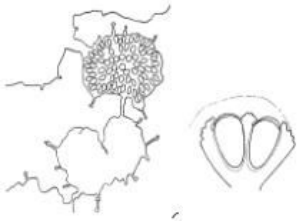


102b. *Oocystis*

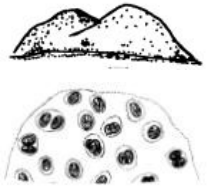
103a. *Dictyosphaerium*

103b. *Sphaerocystis*

104a. *Botryococcus*

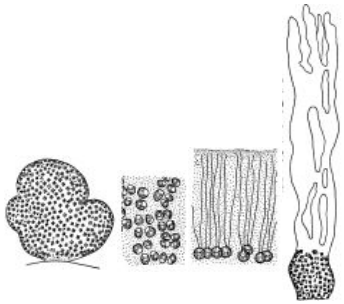


106a. *Palmella*



106b. *Phytoconis(Protococcus)*

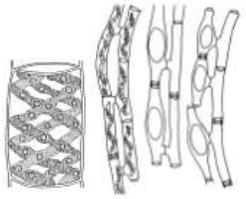
107a. *Tetraspora*



109b. *Chlorococcum*

110b. *chlorella*

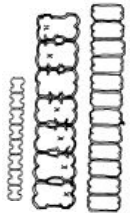
112a. *Spirogyra*



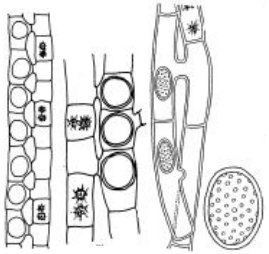
114a. *Microspora*

114b. *Tribonema*

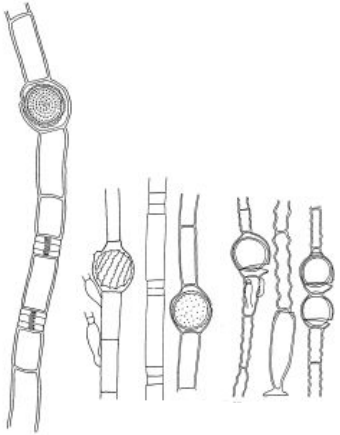
115a. *Desmidium*



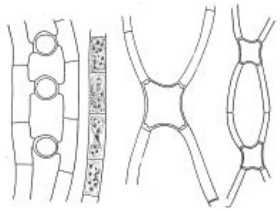
116a. *Zygnema*



117a. *Oedogonium*



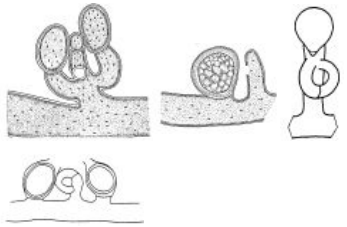
118a. *Mougeotia*



118b. *Ulothrix*

119a. *Hildenbrandia*

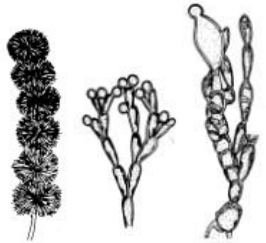
120a. *Vaucheria*



121a. *Lemanea*

122a. *Schizomeris*

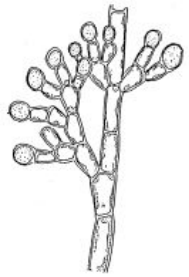
124a. *Batrachospermum*



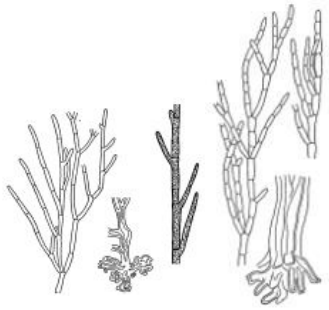
125a. *Nitella*

125b. *Chara*

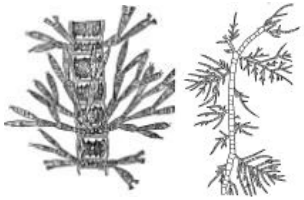
128b. *Audouinella*



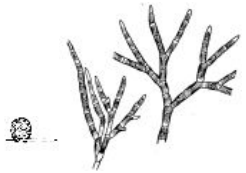
129b. *Cladophora*



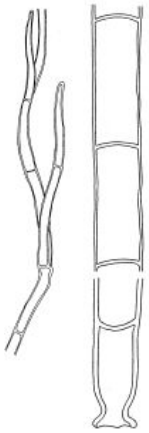
131a. *Draparnaldia*



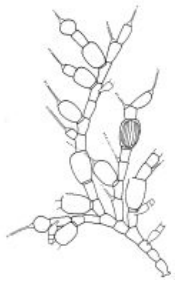
131b. *Chaetophora*



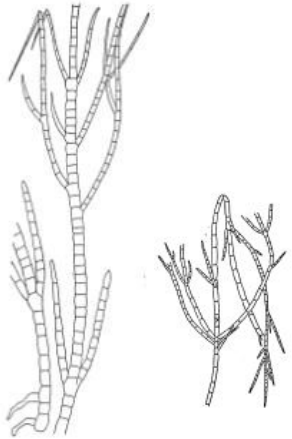
132a. *Rhizoclonium*



133a. *Bulbochaete*



133b. *Stigeoclonium*



수질오염공정시험기준

2015

부록 3. 연속자동측정기기 통신표준규격(안)

1.0 용어

1.1 수질원격감시체계

사업장에 설치된 수질자동측정기기와 수질원격관제센터 (이하 "관제센터"라 한다)의 컴퓨터를 온라인으로 연결하여 방류되는 오염물질 농도를 신속히 파악함으로써 수질오염으로 인한 피해를 사전에 방지할 수 있는 시스템으로 자료처리가 연속적으로 이루어지는 시스템을 의미한다.

1.1.1 관제서버

사업장에서 측정한 데이터를 수집하거나 원격제어를 통하여 사업장에 설치된 자료수집기, 측정기기 등을 제어하기 위하여 관제센터에 설치된 서버를 말한다.

1.2 전송장비

1.2.1 자료수집기 (DL, Data Logger)

측정기기에서 산출되는 측정값과 상태정보, 측정상수 등을 수집, 저장하여 관제센터로 전송하며 필요시 관제센터로부터의 원격제어에 의하여 측정기기 및 부대시설을 제어할 수 있는 기기를 의미한다.

1.2.2 중간자료수집기 (FEP, Front End Processor)

방류구가 2개 이상인 경우, 관제센터와 사업장간에 전송회선을 단일화하기 위하여 사업장내에 자료수집기의 상위에 연결하는 기기를 말한다.

1.2.3 가상사설망 단말기 (VPN G/W : Virtual Private Network Gateway)

사업장에서 측정된 데이터를 인터넷을 이용하여 관제센터로 전송하는 경우에 외부로부터의 해킹, 바이러스 침투 등에 의한 피해를 방지하기 위하여 사업장에 설치하는 데이터 통신 보안기기를 말한다.

1.3 측정상수

측정값에 영향을 미치는 측정기기의 상(계)수로써 공통 측정상수는 모든 측정기기가 전송해야 하고 그 외의 측정상수는 측정방법별로 정의된 측정상수를 제공해야 한다. 다만, 정의된 측정방법 이외의 측정방법은 필요 시 별도 정의한다.

[표 1] 측정방법 (Method)에 대한 측정상수

항목	측정방법	전송 필요 측정상수
-	공통	검출신호 교정액 농도 (영점, 스팬) 보정한 기울기 (Factor), 절편 (Offset). 측정범위 (한계치)
pH	유리전극법 안티몬전극법	수온
BOD	산소전극법, 산소센서	측정조 온도
COD	과망간산칼륨법 전기화학식	측정조 온도 교정한 기울기, 절편
T-N	자외선 흡수분광법 카드뮴 환원법	측정조 온도 시료량 (희석비) 교정한 기울기, 절편
T-P	이온전극법 흡수분광법 (아스코빈산 환원법)	

[표 2] 측정상수 코드

코드	명 칭	단위	비고
MSIG	검출신호	㎃, ㎷, abs 등	
MTM1	수온	℃	pH 만 해당
MTM2	측정조 온도	℃	
MSAM	희석비율 (시료량)	상수	배수값 또는 시료량
ZERO	영점 교정액 농도	㎎/L	
SPAN	스팬 교정액 농도	㎎/L	
SLOP	교정 기울기	상수	
ICPT	교정 절편	상수	
FACT	보정한 기울기 (Factor)	상수	
OFST	보정한 절편 (Offset)	상수	
MAXR	측정범위 (한계치)	㎎/L	
AUXI	외부 입출력 장치 인식	-	

[주 1] "검출신호"는 측정방법별로 상이한 값을 전송한다.

[주 2] 측정범위 (MAXR)는 측정 가능한 최대값을 의미한다.

- 교정과 관련된 상수 : 기울기, 절편, 교정액농도 (영점, 스팬), 측정범위 (한계치)
  - 기울기 : 측정기기를 표준용액으로 교정하였을 때 기울기 값
  - 절 편 : 측정기기를 표준용액으로 교정하였을 때 절편 값
- 보정과 관련된 상수 : Factor, Offset
  - Factor : 수분석값에 대하여 측정기기 값을 보정하였을 때 기울기 값
  - Offset : 수분석값에 대하여 측정기기 값을 보정하였을 때 절편 값

1.4 교정과 보정

1.4.1 교정은 오염도 측정시 최대값 (Span value)와 "0"값 (Zero value)을 이용하여 측정 자료의 신뢰도를 높이는 작업을 말한다.

1.4.1.1 제로교정 : 영점교정액을 주입하여 Zero값을 맞춘다.

1.4.1.2 스팬교정 : 스팬교정액을 주입하여 최고 표준농도 값을 맞춘다.

1.4.2 보정은 교정후 부족한 부분을 바로잡기 위해 수분석값에 맞추어 조정하는 것을 말한다.

1.5 원격제어

관제서버 및 자료수집기의 제어신호에 의하여 원격지에 있는 자료수집기, 측정기기 등을 제어하여 측정값 등을 검색하거나 설정하는 기능을 말한다. 원격제어명령은 아래와 같다.

1.5.1 시간동기 (SETT)

관제서버와 자료수집기 및 자료수집기와 측정기기간의 시간을 동일하게 맞추는 작업을 말한다.

1.5.2 원격검색 (RCHK)

자료수집기와 측정기기를 제어하여 측정기기의 영점 및 스팬 지시값을 검색하는 기능을 말한다.

1.5.3 교정값 검색 (CCHK)

현재의 측정기기에 설정되어 있는 측정범위 및 교정과 관련된 측정상수를 검색하는 기능을 말한다.

1.5.4 교정값 전송 (TCHK)

측정기기 측정범위 등 교정과 관련된 측정상수가 변경된 경우 관제센터로 자동 전송하는 기능을 말한다.

1.5.5 자료전송 (Auto DUMP)

현재시간에서 2시간 이내의 통계 처리된 5분자료 및 시간자료 중 미 전송된 자료를 자동으로 전송하는 작업을 말한다.

1.5.6 저장자료전송 (Manual DUMP)

임의의 기간 동안 미 전송된 자료를 관제서버의 요구에 의해 전송하는 작업을 말한다.

1.5.7 순간측정자료전송 (RDAT)

자료수집기가 수집한 순간측정자료를 관제서버의 요구에 의해 전송하는 작업을 말한다.

1.5.8 비밀번호 변경 (SETP)

관제센터에 의해 수행된 원격제어를 통해 자료수집기 혹은 측정기기의 비밀번호를 변경할 수 있는 기능을 말한다.

1.5.9 비밀번호 전송 (TRAP)

관제센터에 의해 수행된 원격제어에 의한 변경, 제거 및 측정기기의 비밀번호가 임의 변경된 경우, 관제센터로 변경된 비밀번호를 자동 전송하는 기능을 말한다.

1.5.10 비밀번호 요청 (ASKP)

관제센터에 의해 수행된 원격제어로 자료수집기나 측정기기의 현재 비밀번호를 요청하는 기능을 말한다.

1.5.11 채취실행 (SAMP)

원격제어로 수행된 채취명령을 자동시료채취기가 수행하거나 자동시료채취기의 상태정보를 전송하는 기능을 말한다.

1.5.12 자료수집기 초기화 (RSET)

자료수집기의 오류 등으로 자료 전송상의 문제가 발생하는 경우 자료수집기 재부팅

할 수 있는 기능을 말한다.

1.5.13 부가정보 요청 (INFO)

문 열림 정보 등 부대시설에 대한 정보를 요청하는 기능을 말한다.

1.5.14 프로그램 버전정보 검색 (CVER)

자료수집기의 프로그램 버전정보를 검색하는 기능을 말한다.

1.5.15 프로그램 버전정보 전송 (TVER)

자료수집기의 프로그램 버전정보를 전송하는 기능을 말한다.

1.6 기타 부대시설

측정기기의 기능이 원활하게 작동하는데 필요한 주변기기를 말하며 무정전 전원공급 장치 (UPS), 항온항습기 등이 포함된다.

1.6.1 자체출력장치

사업장에 설치되는 장치로서 측정값의 수집 또는 미전송 자료를 요청할 수 있는 모니터링 시스템을 말한다.

1.7 측정자료

1.7.1 5분자료

자료수집기가 측정기기로부터 5분간 수집한 자료를 바탕으로 평균, 적산과 같은 통계 처리를 수행한 자료를 의미한다.

1.7.2 시간자료

자료수집기가 1시간 동안 생성한 5분자료를 바탕으로 평균, 적산과 같은 통계 처리를 수행한 자료를 의미한다.

1.7.3 3시간자료

자료수집기가 생성한 시간자료를 바탕으로 관제서버에서 3시간 동안의 이동평균, 적산과 같은 통계 처리를 수행한 자료를 의미한다.

1.7.4 순간측정자료

자료수집기 시간을 기준으로 현재 시점에서 측정기기가 가지고 있는 측정값, 상태정보 및 측정상수를 말한다.

1.8 상태정보

1.8.1 장비정상

측정기기가 정상적으로 동작하는 경우 발생되는 신호를 말한다.

1.8.2 교정중

측정기기에서 교정 시 자동 발생되는 신호를 말한다.

1.8.3 점검중

측정기기 및 자료수집기를 점검 할 경우 자료수집기에서 인위적으로 발생시키는 신호를 말한다.

1.8.4 동작불량

시료의 미공급, 시약의 미공급, 측정기기의 주요부품 고장 등으로 인하여 측정기기가 정상적인 상태가 아닐 경우에 발생되는 신호를 말한다.

1.8.5 일시정지

측정기기가 수리, '점검중', '전원단절' 이외의 정상측정 중 일시정지 등 가동중지 상황일 경우 측정기기에서 자동 발생되는 신호를 말한다.

1.8.6 통신불량

측정기기의 전원단절, 통신회선 불량 등으로 측정기기 및 자료수집기로부터 응답이 없는 경우 발생되는 신호를 말한다.

1.8.7 유량없음

최종 방류구에 유량이 없는 경우에 발생되는 신호를 말한다.

2.0 시스템 구성

수질 원격감시체계의 시스템은 측정기기, 전송장비, 부대시설로 구성된다. 측정기기는 수질을 연속자동방식으로 측정하는 계측기로서 주기적인 정도관리가 필요한 기기이며 전송장비는 측정기기로부터 자료를 수집하고 관리하며 관제서버와의 자료 송 · 수신을 수행하는 장비이다. 부대시설은 자동연속측정에 필요한 부속장비를 말한다.

2.1 시스템 구성 방법

2.1.1 기본원칙

방류구와 자료수집기는 원칙적으로 1:1로 구성하여야 한다. 다만, 불가피한 경우 감독관청의 승인을 받아 복수로 연결할 수 있다.

2.1.2 전원공급

측정기기, 자료수집기, 중간자료수집기, 가상사설망 단말기, 전송장비의 전원은 무정

전 전원공급장치 (UPS)의 전원을 사용하여 비정상전원 또는 순간정전에 대비하여야 한다.

2.1.3 장비구성

관제서버로 자료를 전송하는 것은 자료수집기 또는 중간자료수집기만을 이용하며, 중간자료수집기는 자료수집기의 상위 기능을 수용하고 여기에 사업장 자체관리 데이터 등을 전송하는 등 다중화하여 구성할 수 없다.

2.1.4 자체출력장치

자체출력장치를 설치할 경우, 실시간자료 및 미 전송자료의 수신에 사용하고 그 외의 기능은 사용할 수 없다.

2.1.5 통신망 연결

사업장과 관제센터간의 통신은 인터넷망을 이용하며, 사업장내 통신망과 측정소간 회선 (내부 망)연결은 사업장에서 사전에 현장여건 등을 감안하여 준비하여야 한다.

2.1.6 통신경로

관제센터와 사업장과의 통신경로는 사업장과의 협의에 따라 사업장에서 제공하는 인터넷 통신경로를 사용할 수 있으며, 이 경우에는 관제센터와의 인터넷통신을 위해 가상사설망 단말기에 인터넷 주소 (IP Address)를 할당하여야 하며, 방화벽 등이 설치된 경우에는 관제센터와의 원활한 통신을 위한 적절한 조치를 취하여야 한다.

2.1.7 네트워크 보안

사업장의 자료수집기와 가상사설망 단말기의 네트워크는 사업장의 네트워크 망과는 분리되어 보안이 이루어질 수 있도록 구성하여야 하며, 관제센터에서 바이러스 및 해킹으로부터의 보안을 위한 대책을 제시할 경우 사업장에서는 이를 전송시스템에 반영하여야 한다.

2.1.8 사업장내 통신망 구성

사업장내 통신망 및 관제센터와의 통신망을 구성하기 전에 관제센터와 사전에 협의하여야 하며, 설치 후에는 관제센터와의 협의 없이 사업장 임의로 가상사설망의 구성을 변경시킴으로써 데이터 전송체계에 장애를 초래해서는 아니 된다. 사업장 통신망이 변경되었을 경우에 관제센터에서는 통합시험 등 적절한 시험을 수행할 수 있다.

2.1.9 인터넷 주소 설정

사업장의 자료수집기와 가상사설망 단말기의 인터넷주소는 관제센터에서 정하는 주소로 설정하여야 하며 사업장 임의로 변경해서는 아니 된다.

2.1.10 가상사설망 단말기 운영

가상사설망 단말기의 운영·관리는 관제센터에서 수행하며, 사업장에서는 관제센터에서 설치하는 통신장비의 정상가동을 위한 적절한 조치를 취하여야 한다.

2.1.11 설치 프로그램

측정기기, 자료수집기 및 중간자료수집기에는 자료의 생성, 관리, 수집, 저장 및 통신 등의 기능을 수행하기 위한 프로그램 외에 데이터에 영향을 미칠 수 있는 어떠한 프로그램도 설치하여서는 아니 된다.

2.2 방류구별 시스템 구성 방법

2.2.1 단일방류구의 시스템 구성

관제서버와 자료수집기는 1 : 1로 연결한다.

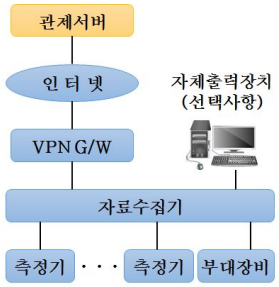


그림 1. 단일방류구 구성도

2.2.2 복수방류구의 시스템 구성

가상사설망 단말기와 자료수집기 또는 중간자료수집기와 자료수집기가 1 : N으로 연결되며 가상사설망 단말기나 중간자료수집기는 관제서버와 1 : 1로 연결한다.

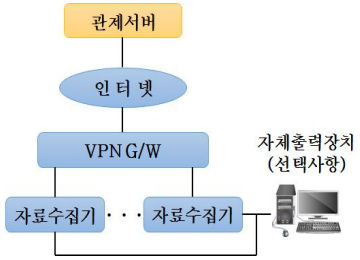


그림 2. 복수방류구 구성도(1)

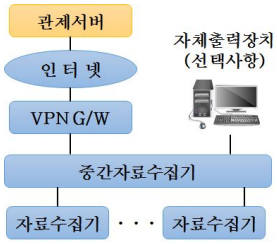


그림 3. 복수방류구 구성도(2)

3.0 측정기기

3.1 입출력 신호 규격

[표 3] 입출력 신호규격

항 목	구 분	표준규격
인터페이스 방식	측정값	- 직렬통신
	상태정보	- 직렬통신
수집 방식	측정값	- 표준프로토콜의 형식을 이용하여 전송되는 측정값
	상태정보	- 표준프로토콜의 형식을 이용하여 전송되는 상태정보
	측정상수	- 표준프로토콜의 형식을 이용하여 전송되는 측정상수

3.2 측정기기 ID 및 항목코드 정의방법

3.2.1 측정기기의 ID와 항목코드는 자료전송과 원격명령 수행 시 측정기기와 자료의 구분을 위하여 사용한다. 원격명령 수행 시 측정기기의 ID를 사용하여 특정 측정기기에 명령을 전송하며, 항목코드는 수집된 자료를 관제서버로 전송할 때 측정값을 구분할 수 있는 기준이 된다.

3.2.2 측정소에 동일항목을 측정하는 측정기기와 항목이 복수로 존재하는 경우, 특정 측정기기에 원격명령 전송이 불가능하며 측정된 자료를 동시에 관제서버에 송신할 경우 관제서버에서 동일 항목을 구분할 수 있도록 항목코드를 설정해야 한다.

[표 4] 송·수신자료의 측정기기 ID, 항목코드 및 단위

구 분	항 목 명		측정기기 ID	항목코드	비고(단위)
측정기기	일반항목(내부)		PHYCHMA	TEMA0, PHYA1, CONA2, DOWA3	멀티센서
	일반항목(외부)		PHYCHMB	TEMB0, PHYB1, CONB2, DOWB3	멀티센서
	일반항목(탁도)		PHYCHMC	TEMC0, PHYC1, CONC2, DOWC3, SUSC4	멀티센서
	수소이온농도(pH)		PHYCHM0	PHY00	
	부유물질량(SS)		SUSSOL0	SUS00	㎎/L
	생물학적산소요구량 (BOD)		BIOCMC0	BOD00	㎎/L
	화학적산소요구량(COD)		CHEMLC0	COD00	㎎/L
	유량(Flow)		FLWMTR0	FLW00(순시치), FLW01(적산치)	㎥/min
	총유기탄소(TOC)		TOTALC0	TOC00	㎎/L
	생물경보(물고기)		BIOTOX0	BIO00 ~ BIO04	
	생물경보(물벼룩1)		BIOTOX1	BIO10 ~ BIO13	
	생물경보(물벼룩2)		BIOTOX2	BIO20 ~ BIO2B	
	생물경보(미생물)		BIOTOX3	BIO30 ~ BIO32	
	생물경보(조류)		BIOTOX4	BIO40 ~ BIO46	
	총질소(TN)		TOTALN0	TON00	㎎/L
	총인(TP)		TOTALP0	TOP00	㎎/L
	암모니아성질소 (NH_3-N)		NH3MTR0	NH300	㎎/L
	질산성질소(NO_3-N)		NO3MTR0	NO300	㎎/L
	인산염인(PO_4-P)		PO4MTR0	PO400	㎎/L
	클로로필-a		CHLMTR0	CHL00, CHL01	㎍/L
	VOCs		VOCMTR0	VOC00 ~ VOC0F	㎍/L
부대시설	자동시료채취기		SAMPLR0	SAM00(온도) SAM01(위치) SAM02(개폐)	℃ 채취병 위치 도어 개폐
	VOCs 자동시료채취기		SAMPLR1	SAM10(온도) SAM11(위치) SAM12(개폐)	℃ 채수병 위치 도어 개폐
	자료수집기		DATALOG	DLVER(버전)	버전정보
	상태정보	냉난방기	MONITOR	AIRON	
		화재경보	MONITOR	FIRON	
		출입문 개폐	MONITOR	DORON	
		필터가동	MONITOR	FLTON	
		채수펌프(좌)	MONITOR	FMLON	
		채수펌프(우)	MONITOR	FMRON	
		펌프제어	MONITOR	FLTON	
		가스누출	MONITOR	GASON	수소가스
		입력전원 단절	MONITOR	PWRON	메인전원
	실내온도		MONITOR	ROOMT	℃
	실내습도		MONITOR	HUMID	%
	○ 수질TMS의 부대장비 및 부대시설 상태정보 적용항목 : 출입문 개폐, 입력전원 단절, 자동시료채취기정보(온도, 채수병 위치, 개폐),채수펌프(좌,우)				

3.2.3 측정기기 ID

측정기기의 접두사로 6자리를 사용하고 구분자로 1자리를 0 ~ F까지 사용한다.

3.2.4 항목코드

측정항목 자릿수는 5자리로 하고, 접두사로 3자리, 구분자로 2자리 (00~FF)를 사용하도록 한다. 이때 구분자의 앞자리는 측정기기 구분용으로 사용하고, 뒷자리는 항목 구분용으로 사용한다.

3.2.5 항목코드 구분자

하나의 측정기기에서 2개 이상의 데이터가 출력될 경우에는 측정기기 ID 구분자를 동일하게 사용하고, 항목코드 구분자의 뒷자리를 사용하여 구분한다.

예) TOC 측정기기에서 TOC 값과 온도값이 나오는 경우
- TOC 측정값의 항목코드는 TOC00, 온도값은 TOC01로 사용한다.

3.2.6 멀티센서의 측정기기 ID 부여 방법

온도, pH, 전기전도도, DO, 탁도에 대한 측정을 개별적으로 측정하지 않고 멀티센서를 이용하여 1개의 측정기기에서 여러 가지 항목을 측정하는 경우에는 개별센서와 멀티센서 방식에 대한 측정기기 ID는 다음과 같이 부여한다.

3.2.6.1 측정기기 ID의 접두사는 "PHYCHM"으로 설정한다.

3.2.6.2 개별센서의 구분자는 0 ~ 9 까지 사용하고, 멀티센서의 구분자는 A ~ F 까지 사용한다.

3.2.6.3 수온, pH, DO, 전기전도도, 탁도 순으로 항목 구분자를 부여한다.

[표 5] TOC 측정기기가 복수일 경우 측정기기 ID 및 항목코드 설정방법

구 분	측정기기 ID			항목코드			
	접두사	구분자	ID	접두사	측정기기 구분	항목 구분	코드
TOC (UV 산화방식)	TOTALC	0	TOTALC0	TOC	0	0	TOC00
TOC (고온산화방식)	TOTALC	1	TOTALC1	TOC	1	0	TOC10

[표 6] TOC 측정값 및 측정셀의 온도값에 대한 항목코드 설정방법

구 분	측정기기 ID			항목코드			
	접두사	구분자	ID	접두사	측정기기 구분	항목 구분	코드
TOC 측정값	TOTALC	0	TOTALC0	TOC	0	0	TOC00
온도값	TOTALC	0	TOTALC0	TOC	0	1	TOC01

[표 7] 멀티센서 2기를 운영할 경우

구 분		측정기기 ID			항목코드			
		접두사	구분자	ID	접두사	측정기기 구분	항목구분	코드
멀티센서 A	수온	PHYCHM	A	PHYCHMA	TMP	A	0	TMPA0
	pH	PHYCHM	A	PHYCHMA	PHY	A	1	PHYA1
	DO	PHYCHM	A	PHYCHMA	DOW	A	2	DOWA2
	전기전도도	PHYCHM	A	PHYCHMA	CON	A	3	CONA3
	탁도	PHYCHM	A	PHYCHMA	SUS	A	4	SUSA4
멀티센서 B	수온	PHYCHM	B	PHYCHMB	TMP	B	0	TMPB0
	pH	PHYCHM	B	PHYCHMB	PHY	B	1	PHYB1
	DO	PHYCHM	B	PHYCHMB	DOW	B	2	DOWB2
	전기전도도	PHYCHM	B	PHYCHMB	CON	B	3	CONB3
	탁도	PHYCHM	B	PHYCHMB	SUS	B	4	SUSB4

[표 8] 개별센서 pH가 4개인 경우

구 분	측정기기 ID			항목코드			
	접두사	구분자	ID	접두사	측정기기 구분	항목구분	코드
pH 센서 A	PHYCHM	0	PHYCHM0	PHY	0	1	PHY01
pH 센서 B	PHYCHM	1	PHYCHM1	PHY	1	1	PHY11
pH 센서 C	PHYCHM	2	PHYCHM2	PHY	2	1	PHY21
pH 센서 D	PHYCHM	3	PHYCHM3	PHY	3	1	PHY31

[표 9] 항목 해석방법(항목코드 : CONB3)

CON	B	3
전기전도도	멀티 B 측정기기	전기전도도

3.3 자료 관리

3.3.1 자료 저장 기능

측정기기는 측정값과 [표 1]에 정의된 측정상수를 6.3.3.2 자료전송요청 (DATA)의 응답형식에 준하여 5분자료를 생성하고 최소 30일 이상 기록, 보존 및 외부출력이 가능한 기능을 가져야 하며 삭제 및 변경 시에는 비밀번호를 확인해야 한다.

3.3.2 전송 기능

상태정보 및 측정상수자료를 표준 프로토콜에 의거하여 실시간 자료수집기로 전송할 수 있어야 한다.

3.3.2.1 시료채취 펌프가 있는 경우 채취펌프 정보(On/Off)를 자료수집기에서 수집하여 관제센터로 제공하여야 한다.

3.3.3 비밀번호 설정 기능

측정기기 환경설정 등 임의 변경을 방지하기 위하여 설정값 변경 시 비밀번호를 확인해야 하며, 이 비밀번호는 관제서버에서 변경가능 해야 하고 비밀번호가 노출되지 않도록 조치하여야 한다.

3.3.4 원격검색 기능

화학적산소요구량, 총인, 총질소 측정기기는 원격 교정실행 등 운영상태를 확인할 수 있도록 원격제어 기능을 갖추어야 한다.

4.0 자료수집기

4.1 하드웨어 규격

4.1.1 CPU/메모리/OS 및 저장장치

보안상의 안정성을 확보할 수 있고 소프트웨어기능 수행이 가능한 용량 이상

4.1.2 통신장치

4.1.2.1 측정기기당 직렬통신이 가능한 포트 1개씩 할당과 여유포트 2개 이상

4.1.2.2 관제서버와 연결할 Ethernet 포트 1개

4.1.2.3 자체출력장치와 연결할 경우 RS-232C (or RS-422, RS-423, RS-485) 포트 1개 또는 Ethernet 포트 1개 (관제서버와 연결할 Ethernet 포트와 별도구성)

4.1.3 표출장치

LCD 모니터 또는 이에 상응하는 것

4.2 소프트웨어 기능 규격

4.2.1 수집 기능

자료수집기는 측정기기로부터 측정값, 상태정보, 측정상수를 표준 프로토콜에 의거하여 실시간 수집하고 수집된 자료를 바탕으로 전송자료를 생성하고 전송할 수 있어야 한다.

4.2.2 저장 기능

5분자료 및 시간자료, 상태정보, 측정상수 등을 전문 형식으로 30일 이상 저장할 수 있어야 하고 관제센터 원격명령 (자료전송)시에는 저장된 자료의 전문형식을 수정없이 전송할 수 있어야 한다. 측정기기에만 저장되어 있는 자료의 요청시에는 측정기기로부터 자료를 전송받아 5분자료 및 시간자료를 생성하여 관제센터로 전송한다.

4.2.3 화면출력 기능

측정기기에서 수집된 실시간 측정값, 상태정보, 측정상수, 버전정보, 통신상태, 저장된 5분 및 시간자료를 표시할 수 있어야 한다.

4.2.4 설정 기능

측정항목별 설정사항, 통신사양 등의 설정값을 변경할 수 있어야 하고, 측정항목별 소수점 이하 자릿수 등의 설정값을 변경할 수 있어야 한다. (유효소수점 이하 표기 자릿수는 반올림 처리한다.)

4.2.5 비밀번호 설정 기능

환경설정 등의 임의 변경을 방지하기 위하여 비밀번호를 부여하고, 사용권한을 제한할 수 있는 기능이 있어야 하며, 설정한 비밀번호로만 자료수집기에 저장된 상(계)수의 변경이 가능해야 한다. 또한, 비밀번호의 설정 및 변경은 관제센터의 원격제어로만 가능하고 이 비밀번호가 노출되지 않도록 조치하여야 한다.

4.2.6 원격제어명령 수행 기능

관제서버로부터 수신된 원격제어명령을 수행할 수 있어야 한다.

4.3 자체출력장치 연결 규격

4.3.1 RS-232C (or RS-422, RS-423, RS-485) 포트를 이용하는 경우

자료수집기에서 자체출력장치로 전송은 하되 수신이 안 되도록 통신회선을 연결하여 외부로부터의 바이러스 침투 및 해킹을 방지하여야 한다.

4.3.2 Ethernet 포트를 이용하는 경우

관제서버와 연결을 하기 위한 Ethernet 포트와는 별도의 네트워크를 구성하여야 하며, 방화벽을 추가로 설치하고 외부로부터의 바이러스 침투 및 해킹을 방지할 수 있도록 관리하여야 한다. 또한, 관제센터에서 제시하는 보안정책에 따라야 한다.

5.0 자료정의

5.1 측정자료

5.1.1 5분자료

자료수집기가 매 5분마다 생성하는 자료로서 10초에 1회 (채취기 개폐정보 등 접점신호는 1초당 1회) 수집하여 상태정보가 정상인 자료의 평균값 또는 적산값을 대표값으로 산출한다. 또한, 5분간 수집된 순시치 중 정상상태자료가 1개 이상이면 유효하다고 판단한다.

5.1.1.1 유량 5분 자료 (적산값, m^3/5min)가 "0.1"이하일 경우 상태정보는 '유량없음'으로 하고 장비정상인 경우는 아래와 같이 현재 적산값에서 5분전 적산값을 빼서 산출한다. 단, 상태정보가 '유량없음'과 '통신불량'인 경우 자료값은 0으로 처리한다.

유량 5분자료 (적산값, m^3/5min) = 현재(적산)값 - 5분전(적산)값

5.1.2 시간자료

설치 사업장의 자료수집기에서 5분자료로부터 매 시간마다 생성하며 5분자료 중 상태정보가 정상인 유효자료를 산술평균하여 산출한다.

5.1.2.1 1시간동안 수집한 자료 중 유효 5분자료의 개수가 75 % 이상이면 유효하다고 판단하고 그 외의 경우 유효하지 않은 것으로 처리한다.

$$\text{시간자료} = \frac{\text{유효 5분자료의 합}}{\text{유효 5분자료의 갯수}}$$

5.1.2.2 단, 측정항목이 유량인 경우, 5분자료의 적산값으로 시간자료를 산출하고 유량 시간자료가 "0.1 m^3/hr"이하일 경우 상태정보는 "유량없음"으로 한다.

유량 시간자료 (적산값, m^3/hr) = 유량 5분자료 적산값

5.1.3 순간측정자료

현재 시점에서 자료수집기가 측정기기로부터 수집한 측정값, 상태정보 및 측정상수들을 말한다.

5.1.4 시간 체계

5.1.4.1 자료의 시간체계는 0시 ~ 23시 체계를 사용하며, 시간범위를 대표하는 시간은 해당시간 범위의 시작시간으로 한다. 예로서, 8시 10분 자료는 8시 10분 00초부터 8시 14분 59초까지를 대표하고, 25일 01시 자료는 25일 01시 00분부터 25일 01시 59분까지를 대표한다.

5.1.4.2 5분자료 생성은 매 5분 간격으로 00시 00분을 기준으로 생성하며, 저장 시 해당 5분 시간으로 저장하도록 한다.

예) 2006년 6월 1일 22시 15분 00초에 저장되는 22시 10분에 해당되는 5분자료

5.1.4.2.1 측정간격 : 2006/06/01/ 22:10:00 ~ 2006/06/01/ 22:14:59

5.1.4.2.2 저장시간 : 20060601221000

6.0 프로토콜

6.1 공통사항

6.1.1 송·수신 제어코드

다음의 코드는 측정기기-자료수집기구간과 자료수집기-관제서버간의 통신 흐름제어에 공통으로 적용된다.

[표 10] 통신 제어코드

제어코드	값(16진수)	내 용
STX	0x02	문장의 시작
ETX	0x03	문장의 끝
EOT	0x04	전송완료
ENQ	0x05	전송요청
ACK	0x06	수신양호
CR	0x0D	패킷의 끝
NAK	0x15	수신불량, 재송신요구
CHK		오류검증코드

6.1.2 통신전문의 자릿수 매김

지정한 자릿수에 미달하는 경우, 왼쪽으로부터 채워 사용하며 남는 자리는 공백처리 한다.

6.1.3 통신전문의 날짜, 시간 표시

날짜와 시간을 표시하는 경우 연도는 4자리, 월일은 각각 2자리로 하고, 시간은 24시간제를 사용하며 분 2자리, 초 2자리로 하여 연속된 14자리 (YYYYMMDDhhmmss)로 한다.

6.1.4 오류처리 (통신불량)

6.1.4.1 요청형식, 응답형식 등 송·수신 전문에 오류가 있는 경우 추가로 2회까지 재시도하고 그 동안 정상전문이 수신되지 않을 때에는 오류처리 (통신불량)를 한다.

6.1.4.2 자료요청, 원격제어명령 등의 응답자료 수신을 위한 대기시간은 5초로 하며, 이를 초과할 때까지 응답이 없을 때에는 오류처리 (통신불량)를 한다.

6.1.4.3 또한 자료수집기의 전원복구 후 생성된 자료는 자료수집기에서 상태정보를 발생하며, 이때 측정기기 상태정보는 통신불량, 기타 부대시설 상태정보는 비정상 (열림, 일시정지)으로 설정하여 전송하여야 한다.

6.1.4.4 자료 송·수신과 원격명령 등이 동시 발생할 때 우선권은 관제센터 > 중간자료수집기 > 자료수집기 > 측정기기 (자동시료채취기 등 부대시설 포함)순으로 한다.

6.2 상태정보

상태코드 두 자리 중 앞자리는 출력신호의 종류, 뒷자리는 상태종류로서 직렬통신으로 출력하는 경우에는 '0'을, 아날로그로 출력하는 경우에는 '1'을 부여한다.

[표 11] 측정기기 상태정보 생성위치

종 류	상태정보		자료생성위치		자료생성 방법
	출력신호 (직렬통신)	출력신호 (아날로그)	측정기기	자료수집기	
장비정상	00	10	○		자동
일시정지	01	11	○		자동
유량없음	02	12		○	자동
교정중	03	13	○		자동
점검중	04	14		○	수동
통신불량	05	15		○	자동
동작불량	06	16	○		자동

6.2.1 자료화 : 발생 횟수에 상관없이 우선순위가 높은 것을 부여

우선순위 : 유량없음 > 교정중 > 점검중 > 일시정지> 통신불량 > 동작불량

6.2.2 상태정보 생성방법

점검중의 경우와 같이 자료수집기에서 상태정보를 입력할 때에는 반드시 관제센터로부터 비밀번호를 부여받아 입력한다.

6.2.3 측정소 상태정보 별도처리

측정기기 이외의 측정소 전원 및 전체 시스템에 대한 상태정보는 별도처리 한다.

6.2.4 오류검정코드 생성방식

6.2.4.1 생성방식 : CHECK SUM방식

6.2.4.2 오류검정코드 구간 : STX ~ ETX

6.2.4.3 생성코드 작성 실례

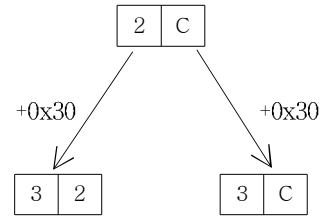
C 코드

```
unsigned char MakecheckSum(char *data, int len)
{
  int I;
  unsigned char a;
  a=0;
  for(i=0;i<len;i++) a= char (a+*(data+i));
  return a;
}
```

6.2.4.4 Checksum을 전송하기 위해서 2byte로 분할 후 전송

- chk1 = (checksum & 0xF0) >> 4 + 0x30
- chk2 = (Checksum & 0x0F) >> 0 + 0x30

Checksum 예시



checksum의 검증은 위의 역순으로 수행

6.3 측정기기와 자료수집기간 송 · 수신 프로토콜

6.3.1 통신사양

[표 12] 통신사양

구 분	사 양
통신방식	직렬통신 (유선 설치가 곤란할 경우 무선방식 적용)
전송사양	9600 bps, 8bit, Parity None, Stop bit 1
기동방식	폴링방식 (마스터 : 자료수집기 , 슬레이브 : 측정기기)
자료전송방식	반이중 (Half Duplex), 블럭전송
부호코드	ASCII

6.3.2 명령어

[표 13] 자료수집기와 측정기기간 명령어 목록

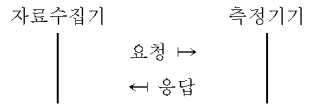
명령어	내 용
DATA	자료전송요청
RCHK	원격검색
SAMP	채취실행
SETP	비밀번호변경
SETT	자료수집기와 시간동기화

6.3.3 통신절차

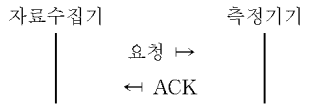
6.3.3.1 공통사항

6.3.3.1.1 송 · 수신절차

(1) 응답이 있는 요청의 경우



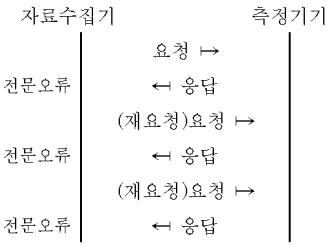
(2) 응답이 없는 요청의 경우



(3) 요청(송신전문) 오류인 경우

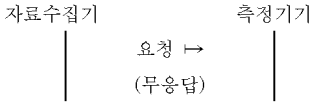
자료수집기의 요청에 대하여 응답이 NAK가 오는 경우 자료수집기는 추가 2회 재시도 후 통신불량 처리

(4) 응답(수신전문) 오류인 경우



측정기기에서 온 응답이 전문오류인 경우 자료수집기는 추가 2회 재시도 후 통신불량 처리

(5) 응답시간 초과인 경우



5초간 응답 없으면 통신불량 처리

6.3.3.2 자료전송요청 (DATA)

6.3.3.2.1 송 · 수신 자료형식

- 자료 요청 :

문장의 시작	명령어	문장의 끝	오류검정코드	패킷의 끝
<STX>	DATA	<ETX>	<CHK>	<CR>
(1)	(4)	(1)	(2)	(1)

- 자료 응답 :

헤 더				항목1							
문장의 시작	명령어	측정 일시	항목수	항목코드	측정 값	상태 정보	측정 상수	측정상수1		...	측정상수n
								상수 코드	상수 값		
<STX>	DATA										
(1)	(4)	(14)	(2)	(5)	(10)	(2)	(2)	(4)	(10)		

...	항목n	부가정보	테일러		
			문장의끝	오류검정코드	패킷의끝
		(50)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

- 전송대상은 [표 1]의 측정상수 및 비밀번호이며 비밀번호는 노출되지 않도록 조치하여야 한다.
- 부가정보가 있을 경우 왼쪽부터 기입하며 나머지는 공백 처리한다.

* 외부입출력 측정상수 : 구분자+상태표시 (1 : 장치인식, 0 : 인식불가 또는 연결된 장치 없음) 연속 표시하고 마지막 2자리는 공백으로 처리한다.

예) RS-232C와 USB가 연결되어 있고 다른 외부 입출력장치가 없는 경우 : R1U1T0E0

표기순서	구분자	외부 입출력장치
1	R	RS-232C
2	U	USB
3	T	TCP/IP
4	E	RS-232C, USB, TCP/IP를 제외한 다른 장치

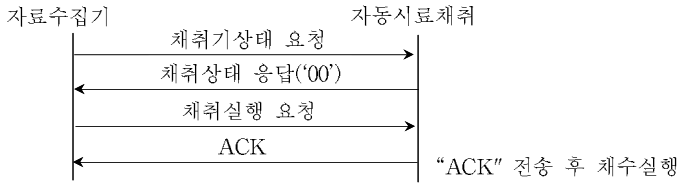
6.3.4 원격검색 (RCHK)

- 요청형식 :

문장의 시작	명령어	문장의끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	RCHK (4)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

[주 3] COD, T-P, T-N 측정기기에만 해당되고 응답은 자료전송요청(DATA)으로 처리한다.

6.3.5 채취실행 (SAMP)

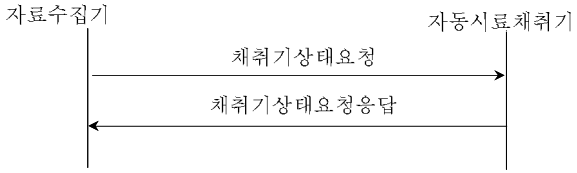


[주 4] 채취명령응답 : <ACK> 응답 후 채취실행을 하며, 채취실행중에 자료수집기로부터 채취실행요청이 수신되면 상태값을 채취 중 코드('01')로 변환하여 응답한다.

- 채취명령 :

문장의 시작	명령어	파라미터	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	SAMP (4)	"00" : 채취명령 (2)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

6.3.5.1 자동시료채취기 상태요청



- 자동시료채취기 상태요청 :

문장의 시작	명령어	파라미터	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	SAMP (4)	"10" : 채취상태요청 (2)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

- 자동시료채취기 상태요청 응답 :

헤더			채취기 상태		
문장의 시작	명령어	채취실행일시	온도	상태코드	용기위치 정보
<STX> (1)	SAMP (4)	(14)	(10)	(2)	00-99 (2)

부가정보	테일러		
	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
(50)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

* <상태코드> 00 : 성공 또는 대기중, 01 : 작동중 (채취중), 02 : 실패

[주 5] 자료수집기는 자동시료채취기가 작동중인지를 상태코드로 확인하여 채취명령이 자동시료채취기가 작동중에 전송되지 않도록 하여야 한다.

[주 6] 자료수집기는 일반 측정기기와 동일하게 10초에 1회 이상 채취상태를 요청하여 채취장치의 온도 및 채취병 위치와 현재상태를 표시해주어야 한다.

[주 7] 채취명령이 원격 또는 현장 운영자에 의하여 발생할 경우 채취를 실행하고 실행결과를 자체 DB의 채취장치 테이블에 별도로 기록하도록 한다.

6.3.6 비밀번호 변경 (SETP)

- 요청형식

문장의시작	명령어	비밀번호	문장의끝	오류검정코드	패킷의끝
<STX> (1)	SETP (4)	(10)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

[주 8] SETP는 관제센터에서 전송받은 정보를 삽입하고 TRAP의 비밀번호는 공백으로 전송한다.

- 응답형식

문장의시작	명령어	변경일시	비밀번호	문장의끝	오류검정코드	패킷의끝
<STX> (1)	SETP (4)	(14)	(10)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

[주 9] 비밀번호의 최대길이는 10자리이며 10자리 미만의 측정기기인 경우 앞자리를 공백으로 채워서 전송하며 10자리 초과인 경우 뒷자리 10개를 전송한다.

6.3.7 시간변경 (SETT)

- 요청형식

문장의시작	명령어	동기일시	문장의끝	오류검정코드	패킷의끝
<STX> (1)	SETT (4)	 (14)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

[주 10] 측정기기는 명령 수신에 대한 응답을 한 후 시간조정을 실행하고 과거 시점으로 변경하게 될 경우에는 기 생성된 자료를 삭제한다.

6.4 자료수집기와 관제서버 구간

자료수집기에서는 5분 및 시간자료와 상태정보 및 측정상수를 생성하여 관제서버로 자동 전송하며, 관제센터에서 요청하는 원격제어명령을 수행하도록 구성한다.

6.4.1 통신사양

[표 14] 통신사양

구 분	통신사양
통신방식	TCP/IP 소켓통신 (유선설치가 곤란할 경우 무선방식 적용)
자료전송방식	Contention
자료전송방식	반이중 (Half Duplex), 블럭전송
부호코드	ASCII
통신주소체계	32 bit

6.4.2 명령어

[표 15] 자료수집기와 관제센터 구간 명령어 목록

명령어	내 용	구분자	파라미터	전송자료	전송방식
DATA	자료전송	M	-	2시간 이내의 5분자료	interrupt
		H	-	2시간 이내의 시간자료	
RDAT	순간측정자료 요청	-	-	RDAT (순간측정자료)	polling
DUMP	저장자료 요청	M	자료기간	5분자료	polling
		H	자료기간	시간자료	
		A(추가)	자료기간	5분 및 시간자료	
RCHK	원격검색	-	장치코드	교정값 정보	polling
CCHK	교정값 검색	-	장치코드	교정값 정보	polling
TCHK	교정값 전송	-	장치코드	교정값 정보	interrupt
SAMP	채취실행	-	정보 또는 채취	채취장치정보 (응답추가)	polling
SETT	시간변경 요청	-	변경시간	명령수신확인	polling
SETP	비밀번호 변경 (측정기기 포함)	-	비밀번호	명령수신확인	polling
RSET	자료수집기 초기화	-	-	명령수신확인	polling
INFO	부가정보 요청	-	-	측정기기별 부가정보	polling
ASKP	비밀번호 요청			비밀번호 정보	polling
TRAP	비밀번호 전송			비밀번호 정보	interrupt
CVER	버전정보 검색	-	-	자료수집기 프로그램 버전 정보	polling
TVER	버전정보 전송	-	-	자료수집기 프로그램 버전 정보	interrupt

6.4.3 통신절차

6.4.3.1 공통사항

6.4.3.1.1 인증

자료수집기는 인증된 주소의 접속 요청에 대해서만 응답하여야 하며 그 이외의 접속요청에 반응하지 않아야 한다.

6.4.3.1.2 전송자료 개수의 제한

5분 및 시간자료의 전송 범위는 최대 2시간 분량으로 제한한다. 2시간이 경과된 자료는 관제서버의 저장자료 요청에 따라 전송한다. 저장자료요청 및 기타 원격제

어명령에 의한 응답 자료의 전송 범위는 자료의 최대 저장기간과 같다.

6.4.3.1.3 오류처리

수신된 전문에 오류가 발생할 경우에는 <NAK>를 회신하며, 송신 측에서는 <NAK>가 수신된 경우에 추가로 2회까지 재전송 (재요청) 후 종료한다.

(1) 자료전송 (순간측정자료, 저장자료 포함)을 요청한 때에는 관제서버에서 다음의 자료를 전송하도록 요청하며, 다음의 자료를 전송하도록 요청한 때에도 위와 같은 현상이 반복될 경우에는 <EOT>를 전송하고 자료전송요청을 종료한다.
(2) 원격제어명령(교정값 검색, 측정기기 비밀번호 요청, 자동시료채취기 상태요청 포함)을 요청한 때에는 관제서버에서 <EOT>를 전송하고 원격제어명령을 종료한다.
(3) 교정값 검색을 요청한 때에는 자료수집기에서 <EOT>를 전송하고 교정값 검색 요청에 대한 응답을 종료한다. 단, 자동시료채취기 상태요청에 대한 응답에 대하여 재전송할 경우에는 자료수집기 자체에서 재전송한다.
(4) 접속요청 전송 후 10초 이내 연결이 되지 않는 경우 추가로 2회까지 접속 요청을 재실행하며, 각 단계별로 해당전문에 대하여 10초 이내에 응답이 없을 경우 <EOT>를 전송한다.
(5) 전송 전문에 대한 5초 이내에 응답이 없는 경우에는 통신불량으로 처리한다.

6.4.3.1.4 부대장비 및 부대시설 상태정보 전송

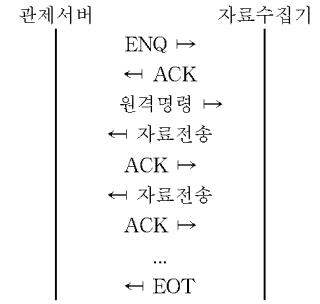
(1) 전송시기 : 관제센터에서 요청 시 (자료 요청, 저장자료 요청, 순간측정자료 요청)
(2) 전송방법 : 각 요청에 대한 응답전문의 상태코드에는 상태 (열림:1, 닫힘:0)정보를, 측정값은 0을 기입하여 전송한다.

6.4.3.1.5 관제서버 IP 주소 보안관리

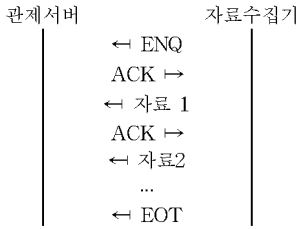
관제서버 IP 및 Port정보는 자료수집기에 보관하되 노출되지 않도록 조치하여야 한다.

6.4.3.1.6 송 · 수신 절차

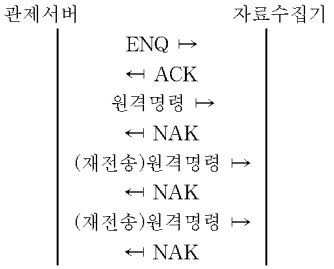
(1) 원격명령인 경우



(2) 자료전송인 경우

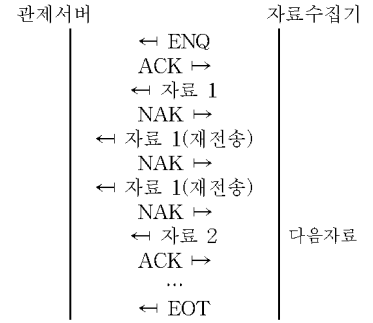


(3) 원격명령 전문오류인 경우



NAK가 오는 경우 추가 2회 재시도 후 종료

(4) 자료전송 전문오류인 경우



NAK가 오는 경우 추가 2회 재시도 후 종료

6.4.3.2 자료전송

6.4.3.2.1 전송절차

자료수집기는 5분 및 시간자료를 생성하고 즉시 관제서버로 전송한다.

6.4.3.2.2 전문형식

- 자료전송 요청

헤더				자료전송 요청		테일러		
문장의 시작	사업장코드 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령일시	명령어	구분자	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX>				DATA	M H	<ETX>	<CHK>	<CR>
(1)	(7)	(4)	(14)	(4)	(1)	(1)	(2)	(1)

- 자료전송 요청 응답

헤더							
문장의 시작	명령어	구분자	사업장코드 (수계코드)	방류구코드 (측정소코드)	DCD	측정일시	항목 수
<STX>	DATA	M H					
(1)	(4)	(1)	(7)	(4)	(1)	(14)	(2)

항목1									테일러		
항목코드	측정값	상태정보	측정상수	측정상수1		...	측정상수n	..... 항목n	문장의 끝	오류검정코드	패킷의 끝
				상수코드	상수값						
(5)	(10)	(2)	(2)	(4)	(10)				<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

<구분자> M : 5분자료 H : 시간자료

[주 11] 채취장치정보 : 채취장치의 온도는 항목코드를 'SAM00'로 부여하고 5분자료에 포함하여 전송한다.

- 전송대상 측정상수는 검출신호, 수온, 측정조온도, 희석비율 (시료량), 외부입출력이다.

6.4.3.3 순간측정자료 요청

6.4.3.3.1 전송절차

자료수집기는 측정기기의 현재 측정자료를 수집하여 관제서버의 요청에 의하여 즉시 관제서버로 전송한다.

6.4.3.3.2 전문형식

- 순간측정자료 요청

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령일시	명령어	문장의 끝	오류검정코드	패킷의 끝
<STX>				RDAT	<ETX>	<CHK>	<CR>
(1)	(7)	(4)	(14)	(4)	(1)	(2)	(1)

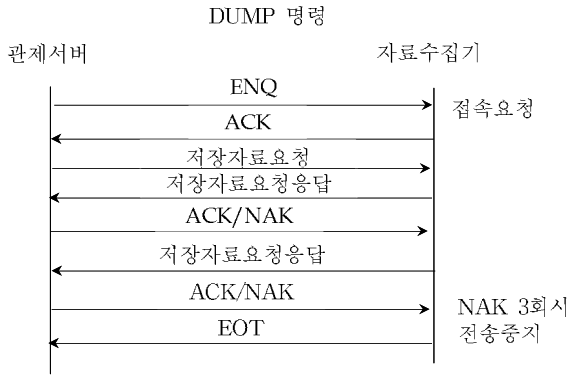
- 순간측정자료 요청 응답

헤더						
문장의 시작	명령어	사업장코드 (수계코드)	방류구코드 (측정소코드)	DCD	측정일시	항목수
<STX>	RDAT					
(1)	(4)	(7)	(4)	(1)	(14)	(2)

항목1				항목n			테일러		
항목코드	측정값	상태정보	.....	항목코드	측정값	상태정보	문장의 끝	오류검정코드	패킷의 끝
							<ETX>	<CHK>	<CR>
(5)	(10)	(2)		(5)	(10)	(2)	(1)	(2)	(1)

6.4.3.4 저장자료 요청

6.4.3.4.1 전송절차



6.4.3.4.2 전문형식

- 저장자료 요청

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령일시	명령어	구분자	시작 일시	끝 일시	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX>				DUMP	M H A			<ETX>	<CHK>	<CR>
(1)	(7)	(4)	(14)	(4)	(1)	(14)	(14)	(1)	(2)	(1)

[주 12] 구분자 M : 5분자료, H : 시간자료, A : 5분자료와 시간자료 모두

- 저장자료 요청응답 (구분자 : M, H)

헤더							
문장의 시작	명령어	구분자	사업장코드 (수계코드)	방류구코드 (측정소코드)	DCD	측정일시	항목 수
<STX>	DUMP	M H					
(1)	(4)	(1)	(7)	(4)	(1)	(14)	(2)

항목1								.....	항목n	테일러		
항목 코드	측정값	상태 정보	측정상수	측정상수1		...	측정 상수n			문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
				상수 코드	상수 값							
(5)	(10)	(2)	(2)	(4)	(10)					<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

[주 13] 구분자 및 채취장치정보 : "자료전송 요청" 부분 참조

- 전송대상 측정상수는 검출신호, 수온, 측정조온도, 희석비율 (시료량), 외부입출력 이다.

6.4.3.5 원격검색 (RCHK)

6.4.3.5.1 전송절차

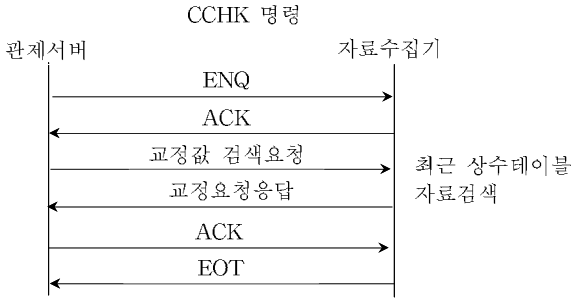
* <EOT>를 전송한 후 교정실행 결과는 교정값 전송 (TCHK)을 통해 전송한다.

6.4.3.5.2 전문형식

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령 일시	명령어	측정기기 ID	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX>				RCHK		<ETX>	<CHK>	<CR>
(1)	(7)	(4)	(14)	(4)	(7)	(1)	(2)	(1)

6.4.3.6 교정값 검색 (CCHK)

6.4.3.6.1 전송절차



6.4.3.6.2 전문형식

- 교정값 검색 요청

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령 일시	명령어	측정기기 ID	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX>				CCHK		<ETX>	<CHK>	<CR>
(1)	(7)	(4)	(14)	(4)	(7)	(1)	(2)	(1)

-교정값 검색 요청 응답

헤더					
문장의 시작	명령어	사업장코드 (수계코드)	방류구코드 (측정소코드)	교정일시	항목 수
<STX>	CCHK			YYYYMMDDhhmmss	
(1)	(4)	(7)	(4)	(14)	(2)

항목1의 측정상수										.....	항목n
측정기기 ID	항목코드	교정완료일시	기울기	절편	교정액 농도		factor	offset	측정범위		
					영점	스팬					
		YYYYMMDDhhmmss									
(7)	(5)	(14)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)		

문장의 끝	오류검정코드	패킷의 끝
<ETX>	<CHK>	<CR>
(1)	(2)	(1)

6.4.3.7 교정값 전송 (TCHK)

6.4.3.7.1 전송절차

자료수집기에서 측정상수를 비교 관리하여 아래와 같이 측정기기의 교정과 관련된 값이 변경된 경우 관제센터로 자동 전송한다.

6.4.3.7.2 전문형식

헤더					
문장의 시작	명령어	사업장코드 (수계코드)	방류구코드 (측정소코드)	전송일시	항목 수
<STX>	TCHK			YYYYMMDDhhmmss	
(1)	(4)	(7)	(4)	(14)	(2)

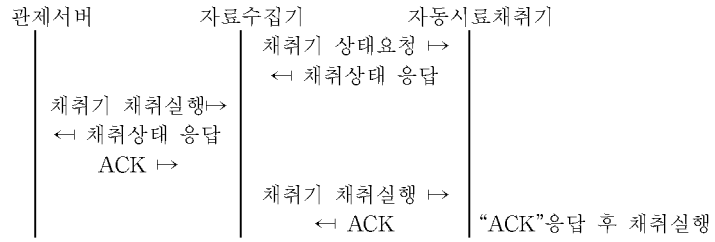
항목1의 측정상수										.....	항목n
측정기기 ID	항목코드	교정완료일시	기울기	절편	교정액 농도		factor	offset	측정범위		
					영점	스팬					
		YYYYMMDDhhmmss									
(7)	(5)	(14)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)		

문장의 끝	오류검정코드	패킷의 끝
<ETX>	<CHK>	<CR>
(1)	(2)	(1)

6.4.3.8 자동시료채취기 원격명령

6.4.3.8.1 채취명령

6.4.3.8.1.1 전송절차



[주 14] 관제서버는 채취실행에 대한 응답전문의 상태정보가 "00"인 경우에는 채취실행 명령이 성공한 것으로 하며, 그 외의 상태정보는 채취실행 요청의 실패로 한다.

[주 15] 자료수집장치는 실시간으로 자동시료채취기에게 상태요청하며, 관제센터로부터 채취명령을 수신하였을 경우 수집한 채취기 상태정보를 관제서버로 응답하며,

상태정보가 "00"인 경우에 채취실행 요청을 수행한다.

6.4.3.8.1.2 전문형식

- 자동시료채취기 채취명령

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령 일시	명령어	측정기기 ID	파라 미터	문장의 끝	오류검 정코드	패킷의 끝
<STX>				SAMP		00:채취	<ETX>	<CHK>	<CR>
(1)	(7)	(4)	(14)	(4)	(7)	(2)	(1)	(2)	(1)

- 채취명령 응답

문장의 시작	명령어	사업장코드	방류구코드	채취실행일시	측정기기 ID
<STX> (1)	SAMP (4)	(7)	(4)	(14)	(7)

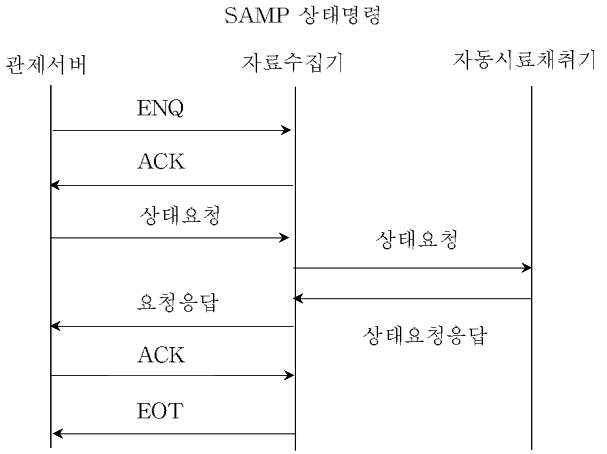
온도	채취타입	파라미터	상태정보	채취병위치	부가정보
(10)	0:로컬 1:원격 (1)	00:채취 (2)	00 01 02 (2)	(2)	(50)

문장의 끝	오류검정코드	패킷의 끝
<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

[주 16] 상태정보 00 : 성공 또는 대기중, 01 : 작동중 (채취중), 02 : 실패

6.4.8.3.2 자동시료채취기 상태요청

6.4.8.3.2.1 전송절차



6.4.8.3.2.2 전문형식

- 자동시료채취기 상태요청

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령 일시	명령어	측정기기 ID	파라미터	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	(7)	(4)	(14)	SAMP (4)	(7)	10:정보 (2)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

-자동시료채취기 상태요청 응답

문장의 시작	명령어	사업장코드	방류구코드	채취실행일시	측정기기 ID
<STX> (1)	SAMP (4)	(7)	(4)	(14)	(7)

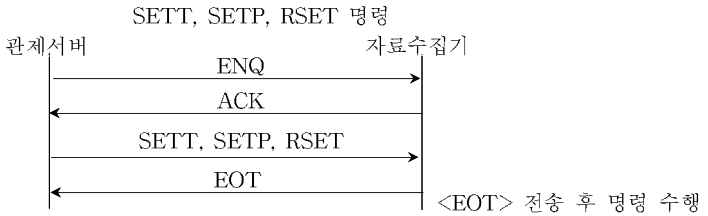
온도	채취타입	파라미터	상태정보	채취병위치	부가정보
(10)	0:로컬 1:원격 (1)	10:정보 (2)	(2)	(2)	(50)

문장의 끝	오류검정코드	패킷의 끝
<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

[주 17] 자료수집기는 측정기기와 동일한 주기로 채취장치의 상태를 수집한다.

6.4.3.9 시간변경/비밀번호변경/자료수집기 재기동 요청

6.4.3.9.1 전송절차



6.4.3.9.2 전문형식

- 시간변경

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령일시	명령어	동기일시	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	(7)	(4)	(14)	SETT (4)	(14)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

[주 18] 자료수집기는 명령 수신에 대한 응답을 한 후 시간조정을 실행한다.
[주 19] 미래시점으로 변경하게 될 경우에는 미생성된 자료는 통신불량 상태코드를 부여하여 자료를 생성하며 이때 최대 자료 생산범위는 자료저장기간이 된다.
[주 20] 과거시점으로 변경하게 될 경우에는 기 생성된 자료를 삭제한다.

-비밀번호변경

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	측정기기 ID	명령 일시	명령어	비밀번호	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	(7)	(4)	(7)	(14)	SETP (4)	(10)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

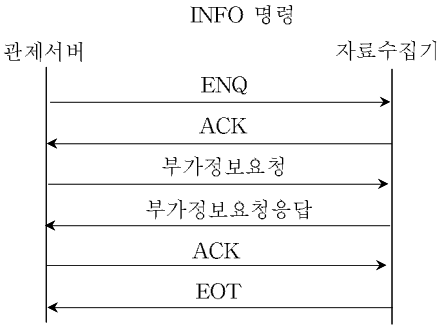
[주 21] 자료수집기의 비밀번호가 변경되는 경우 자료수집기와 통신하는 모든 측정기기의 비밀번호도 함께 변경되어야 한다.

- 자료수집기 재기동

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령일시	명령어	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	(7)	(4)	(14)	RSET (4)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

6.4.3.10 부가정보 요청

6.4.3.10.1 전송절차



6.4.3.10.2 전문형식

- 부가정보 요청

문장의 시작	사업장 (수계코드)	방류구번호 (측정소코드)	명령 일시	명령어	측정기기 ID	항목 코드	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	(7)	(4)	(14)	INFO (4)	(7)	(5)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

- 부가정보 요청 응답

문장의 시작	명령어	사업장코드 (수계코드)	방류구코드 (측정소코드)	응답 일시	측정기기 ID	항목 코드	부가 정보	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	INFO (4)	(7)	(4)	(14)	(7)	(5)	(50)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

6.4.3.11 비밀번호 요청 (ASKP)

- 요청형식

문장의 시작	사업장 코드	방류구 코드	측정기기 ID	명령일시	명령어	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	(7)	(4)	(7)	(14)	ASKP (4)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

[주 22] 측정기기 ID 가 ALL000인 경우 자료수집기 및 자료수집기와 연결된 측정기기에 대한 비밀번호를 모두 전송한다.

- 응답형식

문장의 시작	명령어	사업장 코드	방류구 코드	측정기기 ID	변경 일시	비밀 번호	문장의 끝	오류검정코드	패킷의 끝
<STX> (1)	ASKP (4)	(7)	(4)	(7)	(14)	(10)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

6.4.3.12 비밀번호 전송 (TRAP)

- 전송형식

문장의 시작	명령어	사업장 코드	방류구 코드	측정기기 ID	변경 일시	비밀 번호	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	TRAP (4)	(7)	(4)	(7)	(14)	(10)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

6.4.3.13 자료수집기 프로그램 버전 검색 (CVER)

프로그램 버전 (8자리)와 프로그램 파일크기의 뒷자리 (4자리)로 문자 12자리로 표현한다.

- 요청형식

문장의 시작	사업장 코드	방류구 코드	명령일시	명령어	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	(7)	(4)	(14)	CVER (4)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

- 응답형식

문장의 시작	명령어	사업장 코드	방류구 코드	변경일시	프로그램 버전정보	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	CVER (4)	(7)	(4)	(14)	(12)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)

6.4.3.14 자료수집기 프로그램 버전 전송 (TVER)

프로그램 버전 (8자리)와 프로그램 파일크기의 뒷자리 (4자리)로 문자 12자리로 전송한다.

-전송형식

문장의 시작	명령어	사업장 코드	방류구 코드	변경 일시	프로그램 버전정보	문장의 끝	오류검정 코드	패킷의 끝
<STX> (1)	TVER (4)	(7)	(4)	(14)	(12)	<ETX> (1)	<CHK> (2)	<CR> (1)