T-02-156-2017

ICP-OES에 의한 금 나노입자의 정량 시험법

Test procedure for quantitative analysis of Au nanoparticles using ICP-OES

한국표준과학연구원
Korea Research Institute of Standards and Science

제 · 개정 이력부			
관련조항	개정번호	제·개정일자	제 · 개정 내용
	00	2017. 04. 03	· ISO/IEC 17025의 요건에 따라 제정

	구 분	작 성	작성	검토	검 토	승 인
	직 책	선임연	책임기	책임연	책임연	
	성 명	손진경	한명섭	임용현	이태걸	
	서 명					
	일 자					

목 차 쪽

1. 적용범위

이 시험 절차서는 ICP-OES(유도결합플라즈마 방출분광분석법)를 이용하여 금 나노입자 콜로이드 용액에서 금의 질량분율을 측정하는데 적용된다. 질량분율 측정에 사용된 표준용액은 National Institute of Standards and Technology (NIST) 표준물질인 SRM 3121 (Lot No. 991806) 용액을 사용하였다. 본 시험법은 금 나노입자 콜로이드 시료로부터 시료용액을 준비하여 ICP에 주입한 후 방출된 금 원소 스펙트럼 빛의 세기를 측정하여 금 나노입자의 질량분율을 구하기 위해 사용한다.

2. 인용규격(참고문헌)

[1] ISO 17025, GENERAL REQUIREMENTS FOR THE COMPETENCE OF TESTING AND CALIBRATION LABORATORIES.

[2] 측정불확도 표현 지침(KRISS Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement), KRISS-98-096-SP, 1998.

[3] KS-M0032, 고주파 유도 결합 플라스마 방출 분광 분석 방법 통칙

[4] KS-M0112, 시약 시험용 표준용액 및 한도 기준 용액의 조제 방법

[5] KS-M0120, 표준용액의 희석 방법 통칙

3. 용어의 정의

3.1 일차표준용액 : 시험 시료의 농도 측정시 보정에 필요한 농도가 정확하게 알려진 표준용액이며 이를 적절하게 희석하여 시료의 예상 농도를 포함하는 범위의 보정용액을 제조한다.

3.2 보정용액 : 시험 시료의 농도 측정시 농도 보정에 직접 사용되는 표준용액이며 일반적으로 일차표준용액을 희석하여 만든다.

3.3 시료용액 : 시험 시료를 적절한 전처리 과정을 거쳐 분광분석에 직접 사용할 수 있도록 준비된 용액 시료

3.4 ICP : 고주파 유도 장치에 의해 생성되는 고온의 플라즈마

3.5 ICP-OES : 고주파 유도 결합 플라즈마 방출 분광 분석법으로 원자나 이온의 전자상태가 높은 에너지에서 낮은 에너지로 천이하면서 방출하는 고유 파장의 빛 세기를 측정하여 원소의 함량을 측정하는 방법

3.6 불확도(uncertainty) : 측정결과에 관련하여, 측정량을 합리적으로 추정한 값의 분산특성을 나타내는 파라메터

3.7 확장불확도(expanded uncertainty) : 측정량의 합리적인 추정값이 이루는 분포에서 설정된 신뢰 수준에 해당하는 구간

4. 시험의 내용

4.1 시험항목 : 금 나노입자 용액 시료 중의 금 원소성분의 질량분율

4.2 시험원리 : 금 나노입자 용액 시료 중의 금 성분의 질량분율을 ICP-OES를 이용하여 정확하게 측정하기 위해 측정 시료의 예상 농도 보다 낮은 농도와 높은 농도의 두가지 보정용액을 이용하여 bracketing 보정법을 적용한다. 시료 중 sodium과 같은 주요 간섭원소의 질량분율도 예비측정하고 금 측정용 보정용액 중 간섭원소 농도를 일치시켜 간섭원소에 의한 matrix효과를 배제하고 측정할 수 있도록 한다. 내부표준물질로 Yttrium을 사용하여 시료 전처리 중 손실이나 ICP-OES 측정 중 기기 감도의 변화에 의한 영향도 배제할 수 있도록 한다.

4.3 측정식 : 준비한 금 나노입자 시료용액을 ICP에 주입하여 얻어지는 방출스펙트럼 중 측정대상 원소 고유파장의 빛 세기를 측정한다. 보정용액도 같은 방법으로 측정하여 이들의 세기를 비교하여 함유량을 구한다. 특히, 본 규격에서의 비교 방법은 두 개의 보정용액을 사용하여 비교하는 것이며, 금 함량을 구하는 측정식은 다음과 같다.

$$C = \left(\frac{R_x - R_1}{R_2 - R_1}\right)(C_2 - C_1) + C_1 \qquad (1)$$

여기서, C 는 시료의 농도(mg/kg)

C_1 C_2는 보정용액 각각의 농도(mg/kg)

R_1 , R_2는 보정용액 각각의 ICP 방출 빛의 세기

R_x는 분석 시료의 ICP 방출 빛의 세기

4.3.1 표준불확도의 계산

식(1)에서 빛의 세기(R_1 , R_2 및 R_x)의 표준불확도는 각각의 용액을 기기에 반복 주입하고 그 값들의 표준편차로부터 구한다. 또한 보정용액(C_1 및 C_2)의 표준불확도는 각각의 용액을 제조하는데 사용된 일차표준용액의 불확도와 용액 제조과정의 불확도를 합성하여 구한다.

4.3.2 합성표준불확도의 계산

최종 결과(y로 표현)에 대한 합성표준불확도는 설정된 관계식을 이용한 불확도 전파 방법에 의해 계산된다. 합성표준불확도는 변수들 사이에 상관관계가 거의 없고, 표준불확도 값이 측정값과 비교하여 상대적으로 작다고 가정할 수 있기 때문에 다음 식과 같이 구한다.

$$u^2_c(y) = \sum(\partial f / \partial x_i)^2 \cdot u^2(x_i) \tag{2}$$

여기서 관계식은 $y = f(x_1, x_2, x_3, \ldots\ldots x_n)$의 형태이고,

$u(x_i)$ 는 각 요인별 표준불확도이다.

구체적인 계산은 표준과학연구원 무기그룹에서 작성한 EXCEL 스프래드쉬트를 이용한다.

4.3.3 확장불확도(U)

합성표준불확도에 95 % 신뢰수준의 포함인자(coverage factor, k)를 곱하여 확장불확도를 구한다.

$$U = k \cdot u_c \tag{3}$$

5. 준비 사항

5.1 온도 및 습도를 기록한다.

5.2 분무기의 세척을 위하여 1 % 질산 용액을 1 L 이상 준비한다.

5.3 시약, 표준용액 및 시료

5.3.1 물(초순수) : 고주파 유도결합플라스마 방출분광분석법에서 세척, 희석 및 용액 제조에 사용하는 물은 비저항 18 MΩ 이상의 탈이온수를 사용한다.

5.3.2 Au 표준용액 : 금 원소의 일차표준용액은 NIST SRM 3121을 사용한다. HCl 또는 HNO_3에서 1 g/kg이상의 금 질량분율을 가진 인증표준물질(CRM) 용액을 사용한다.

5.3.3 Na 표준용액 : 묽은 HCl 또는 HNO_3에서 1 g/kg이상의 Na 질량분율을 가진 표준용액을 사용한다.

5.3.4 Y 표준용액은 내부표준물 용도로 Y_2O_3를 250 mg/kg 수준으로 용해한 것을 사용한

다. (내부표준물의 경우 함량이 정확하게 평가된 것을 사용할 필요는 없고 동일한 표준용액을 시료와 보정용액에 사용하면 됨)

5.3.5 금 나노입자 시료는 BBI 회사에서 구매한 15 nm를 이용하였다. Sodium citrate로 합성한 샘플에는 Na이 포함되어 금 정량에 영향을 미치므로 금 나노입자 시료 중 Na의 함량을 확인 한 후 보정용액 제조시 이를 일치시켜 측정을 진행한다.

5.3.6 ICP-OES에 사용되는 아르곤 가스는 KS M 1122 [아르곤 가스(공업용)]에 규정하는 것, 또는 순도 99.995%이상의 아르곤가스 또는 액체 아르곤을 기화시켜 사용한다.

6. 소요장비 명세

6.1 Perkin ELmer 5300 DV ICP-OES

6.2 Shaker

6.3 화학저울: 200g 까지 측정가능하고, 0.1 mg 단위까지 측정 가능한 것

7. 시험방법 및 순서

7.1 ICP-OES 장비 최적화

7.1.1 본 시험에 사용되는 ICP-OES는 장비 제조사 지침에 따라 가동한다.

7.1.2 시료주입 장치의 분무기 및 스프레이 챔버는 측정 결과에는 큰 차이를 주지 않으나 적절한 유형을 선택하여 준비한다.

7.1.3 통상적으로 기기를 가동시키고 1시간 이상 안정화 시킨 후 장비를 사용한다.

7.1.4. 분석에 필요한 원소별 흡수 파장은 특별히 시료 중 해당 파장에 새로운 간섭 요소가 발견되지 않으면 Au 242.759 nm, Na 330.237 nm, Y 324.227 nm를 사용한다.

7.1.5 가스유속, 고주파 출력, 플라스마 위치(xyz), 운반기체의 유량, 분광기의 분해능(주로 slit width), 시료의 분무량 및 axial horizontal 모드의 선택은 장비 사용자의 경험에 근거하여 사용자가 정한다. 통상적으로 각각의 최적화 요소를 조정하면서 측정원소의 신호세기/바탕선비가 최대가 되는 조건으로 최적화하며, 한번 최적화된 조건을 계속 사용할 경우 운반기체의 유량만 조정하여 최적화 할 수 있다.

7.1.6 방출세기(신호), 바탕선의 세기, 신호대잡음비(S/N), 신호대 바탕선비(S/B), BEC(background equivalent concentration); 바탕선 상당량의 농도, IEC (interference equivalent concentration); 간섭에 상당하는 농도가 분석에 적합한지를 조사한다.

7.1.7 0-20 mg/kg 범위의 Au 보정용액 (5 % HCl) 3종 이상을 만들어 ICP-OES로 분석

하고 보정선을 작성하여 기기 response의 선형성을 확인한다.

7.2 예비실험

7.2.1 예비 실험은 시료의 Au 및 Na의 농도 범위를 확인하기 위한 과정으로 이 과정은 시료의 농도를 대략적으로 아는 경우 생략할 수 있다.

7.2.2 시료 6 g 을 취한다.

7.2.3 시료에 Y 표준용액 0.36 g 을 첨가하고 왕수 1.5 g (HCl : HNO3 = 3:1 부피비 혼합액) 첨가하여 Au 나노입자가 진한 왕수와 반응할 수 있게 한다. 탈 이온수를 첨가하여 최종용액이 30 g이 되게 한 후, 최소 1시간 동안 교반하여 Au를 완전히 이온화 시켜준다.

7.2.4 완전히 이온화된 시료를 기기에 도입하고 7.1.4의 파장에서 ICP-OES 측정을 수행한다.

7.2.5 측정식(1)과 용액에 대한 희석계수를 반영하여 시료 내의 Au 및 Na의 대략적인 s 농도를 계산한다.

7.3 본 분석용 보정용액 준비 (나노입자 시료 중 Au의 농도에 따라 적절히 채취량 등 변경하여 사용)

7.3.1 Au 작업표준용액: Au 작업표준용액은 5 % (부피비) HCl을 이용하여 희석한다.

7.3.2 Na 작업표준용액: Au 작업표준용액은 시료용액에 포함된 Na가 없으므로 이를 보정해주지 않으면 Au의 측정값이 더 낮게 나온다. 보정용액 제조시 Au 작업표준용액에 실제 시료와 같은 농도로 Na을 첨가해 주기 위해 Na 작업표준용액을 사용한다.

7.3.3 보정용액 준비를 위해 Au 작업표준용액 (1000 mg/kg 수준) 1.5 g 정도를 취하고 Y 표준용액 (약 250 mg/kg) 1.2 g을 추가하고 7.4의 시료용액과 같은 농도의 Na이 들어가도록 Na 작업표준용액을 넣어준다. 마지막으로 5% HCl로 최종 희석하여 Y, Na 및 산 농도가 시료용액과 비슷한 보정용액을 준비한다. 필요에 따라 Au의 농도는 시료용액 농도와 같거나 시료용액 농도를 포함하는 범위로 준비한다.

7.4 본 분석용 시료용액의 준비 (나노입자 시료 중 Au의 농도에 따라 적절히 채취량 등 변경하여 사용)

7.4.1 Au 나노입자 시료의 나노입자가 포함된 앰플이나 병을 열기 전에는 입자들이 완전히 균일하게 섞여있는지 확인하고, 필요한 경우 초음파 처리를 통해 분산 시킨다.

7.4.2 나노입자 시료에서 6 g 을 분취하여 깨끗한 플라스틱 병에 담은 후 저울을 통해 실제 분취량을 기록한다. 샘플링에 사용되는 플라스틱 병의 경우 시료 무게를 측정하게 전에 시료의 구별을 위해 미리 라벨링 해 둔다. (예; 가, 나, 다, ...)

7.4.3 분액이 들어있는 각 병에 1.5 mL의 고농도 왕수를 첨가한다. 각 병의 뚜껑을 덮고

부드럽게 흔든다. 나노입자의 완전한 이온화를 위해 최소 1 시간 이상 shaker에서 교반한다.

7.4.4 각 병에 Y 표준용액 (약 250 mg/kg) 0.36 g 을 분취하고 저울을 통해 실제 분취된 양을 기록한다. 뚜껑을 밀봉한 상태에서 완전히 섞어 준다.

7.4.5 각 병에 탈이온수를 첨가하여 최종 무게가 30 g이 되도록 한다.

7.5 바탕 샘플의 준비: 5 % HCl(부피비)로 구성된 바탕 용액을 준비한다. 이 용액의 양은 아래 7.6 단계를 수행할 만큼 충분히 많아야한다.

7.6 ICP-OES를 통한 시료의 측정: 기기가 최적화된 상태에서 시료용액, 세척 용액, 보정 용액 순서로 각각 5 회 이상씩 총 3 세트에서 방출광의 세기를 측정한다.

8. 시험결과의 기록

8.1 시험 결과의 기록 예는 다음과 같다.

요인	측정 횟수	측정값 또는 표준 시료 농도	표준불확도	자유도	평가 형태
C_1	-	0.421 mg/L	0.0078 mg/L	25	B형
C_2	-	10,21 mg/L	0.094 mg/L	29	B형
R_1	4	571 563 564 567	1.8	3	A형
	평균값	566.3			
	표준편차	3.6			
R_2	5	10654 10651 10594 10611 10623	11.5	4	A형
	평균값	10626.6			
	표준편차	25.8			
R_x	3	7832 7899 7845	20.5	2	A형
	평균값	7858.667			
	표준편차	35.5			

8.2 식 (1), (2) 그리고 8.1 항의 자료를 사용하여 합성표준불확도를 구하는 예로서 Excel spreed sheet는 다음과 같다.

one-point calibration 일 경우에는 C_1 및 R_1의 자료는 모두 0로 입력

Input

		Standard 1	Standard 2	Sample (x)
Measurement Value	response (R)	566.3	10626.6	7858.7
	known value (C)	0.421	10.21	
Standard Uncertainty	response ($u(R)$)	1.8	11.5	20.5
	known value ($u(C)$)	0.0078	0.094	
Degree of Freedom	response ($\nu(R)$)	3	4	2
	known value ($\nu(C)$)	25	29	

Calculation of Combined Standard Uncertainty

	C_1	C_2	R_1	R_2	R_x
Sensitivity Coefficient	0.27513	0.72487	-0.0003	-0.0007	0.000973
$u_i^2(C_x)$	4.6E-06	0.00464	2.3E-07	6.6E-05	0.0003979
Contribution	0.1%	90.8%	0.0%	1.3%	7.8%

Calculation result

calculated sample value	7.5167
combined standard uncertainty	0.0715

Spread sheet method

		C_1	C_2	R_1	R_2	R_x
	Value :	0.421	10.21	566.3	10626.6	7858.7
	Std Uncertainty :	0.0078	0.094	1.8	11.5	20.5
	ν :	25	29	3	4	2
C_1	0.421	0.4288	0.421	0.421	0.421	0.421
C_2	10.21	10.21	10.304	10.21	10.21	10.21
R_1	566.3	566.3	566.3	568.1	566.3	566.3
R_2	10626.6	10626.6	10626.6	10626.6	10638.1	10626.6
R_x	7858.7	7858.7	7858.7	7858.7	7858.7	7879.2
C_x	7.51674	7.51889	7.58488	7.51626	7.50864	7.5366902
$u_i(C_x)$		0.00215	0.06814	-0.0005	-0.0081	0.0199472
	0.005111	4.6E-06	0.00464	2.3E-07	6.6E-05	0.0003979
Contribution		0.1%	90.8%	0.0%	1.3%	7.8%
		8.5E-13	7.4E-07	1.8E-14	1.1E-09	7.916E-08
$u_c(C_x)$	0.07149	ν_{eff} :	31			

8.3. 상기 자료의 측정 결과 값은 7.51 mg/kg이고 합성표준불확도와 자유도는 각각 0.07 mg/kg 및 31이다.

8.4 95 %신뢰수준에서 구한 확장불확도는 0.14 mg/kg이다.

9. 시험성적서 작성

첨부1 시험성적서의 예 참조

첨부1 : 시험성적서의 예

시 험 성 적 서
TEST REPORT

(1)쪽 중(2)쪽
Page of Pages

① 의뢰기관 Applicant	XXXXXXX		② 시험번호 Test No.	xx-xxxx	
③ 시험대상 Test Item	시험품명 Description	XXXX			
	제작회사 및 형식 Manufacturer & Model	XXXX		기기번호 Serial No.	XXXX
④ 접수일자 Date of Receipt	20xx. xx. xx.	⑤ 시험일자 Test Date	20xx. xx. xx	⑥시험장소 Test Site	■ 고정표준실 □ 이동시험실 □ 현 장
⑥ 시 험 명 Test Name	ICP-OES에 의한 금 나노입자 정량시험				
⑦ 시험환경 Environment	온 도 Temperature	(22±2) ℃	상 대 습 도 Relative Humidity	(50±20) % R.H.	
⑧ 시험방법 Test Method	ICP-OES 분석법		⑨ 담 당 자 Tested by	○ ○ ○ 000-0000-0000	

⑩ 시험결과(Test Results)

다음에 나와있는 결과는 한국표준과학원이 보유하고 있는 ICP-OES를 이용하여 금 나노입자 중 Au함량을 시험검사한 것입니다.

시험결과는 다음쪽 “시험결과” 참조

o 위 내용은 의뢰자가 제공한 시험품의 시험결과이며, 시료명은 의뢰자가 제공한 것임.
o 시험결과는 상기 시험품에 한하여 유효하며, 한국표준과학연구원장 승인 없이 수정 또는 재 발행 할 수 없음.

20 년 월 일

시험책임자(Approved by) : 직 책(급) __________ , 성 명 __________ , 서 명 _______

국가측정표준대표기관
National Metrology Institute
한 국 표 준 과 학 연 구 원 장 인
Korea Research Institute of Standards and Science Seal of the President
대전광역시 유성구 도룡동 1번지, Tel: 042) 868-5403, Fax: 042)868-5555

시 험 결 과
TEST RESULTS

시험번호(Test No.) : (1)쪽 중 (1)쪽
1 Page of Pages 1

● 시험품명 : xxxxxxxx

● 시험에 사용한 표준물질의 소급성 :
본 시험은 금 나노입자 시료 중 총 Au의 질량분율을 결정하기 위한 것이며, 한국표준과학연구원에서 유효성을 검증한 exact matching ICP-OES 측정법과 중량법으로 제조한 NIST의 Au 표준용액을 통하여 SI단위계로의 소급성을 유지하고 있다.

1. 시험조건

1) 기기명 : Perkin Elmer, ICP atomic emission spectrometer.
RF 발생기: FET Crystal controlled
RF Tunning : Auto Tunning System(capacitor)
RF 주파수 ; Mz
Nebulizer :
Spray Chamber :
View system : Axial
광학계 :Czerny-Tunner, Grating, g/mm, focal length 1 m

2) 시험조건
RF Power : W,
sample uptake rate : mL/min.
sample gas flow rate : L/min.
coolant gas flow : L/min.
Auxiliary gas flow : L/min.
Wavelength : Au 242.759 nm, Na 330.237 nm, Y 324.227 nm

2. 분석결과

Elements	Conc (mg/kg)	확장불확도 (95 %, 신뢰 수준)	자유도	비고
Au	30.1	±0.9	15	

끝.