

불소-자외선/가시선 분광법
(Fluoride-ultraviolet/visible spectrometry)

2018

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양 중 불소를 측정하는 방법으로 불소가 진홍색의 지르코늄(zirconium)-발색시약과의 반응으로 무색의 음이온복합체(ZrF_6^{2-})를 형성하는 과정을 이용하여 불소의 양이 많아질수록 색깔이 옅어지게 된다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 토양 중 불소 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 따라 시험할 경우 토양 중 정량한계는 10 mg/kg이다.

1.3 간섭 물질

1.3.1 불소이온과 지르코늄(zirconium) 이온 사이의 반응속도는 반응혼합물의 산도에 따라 달라진다.

1.3.2 다량의 염소이온이 함유되어 있으면 과량의 Ag^+ 이온을 첨가하여 염소를 제거한다.

1.3.3 시료에 잔류염소가 함유되어있으면 잔류염소 0.1 mg 당 아비산나트륨용액 한 방울을 가하고 혼합하여 제거한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계

자외선/가시선 분광광도계(UV/VIS, ultraviolet visible spectrometer)는 그림 1과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되어 있고 빛 경로길이가 1 cm 이상 되며, 570 nm의 파장에서 흡광도의 측정이 가능하여야 한다.

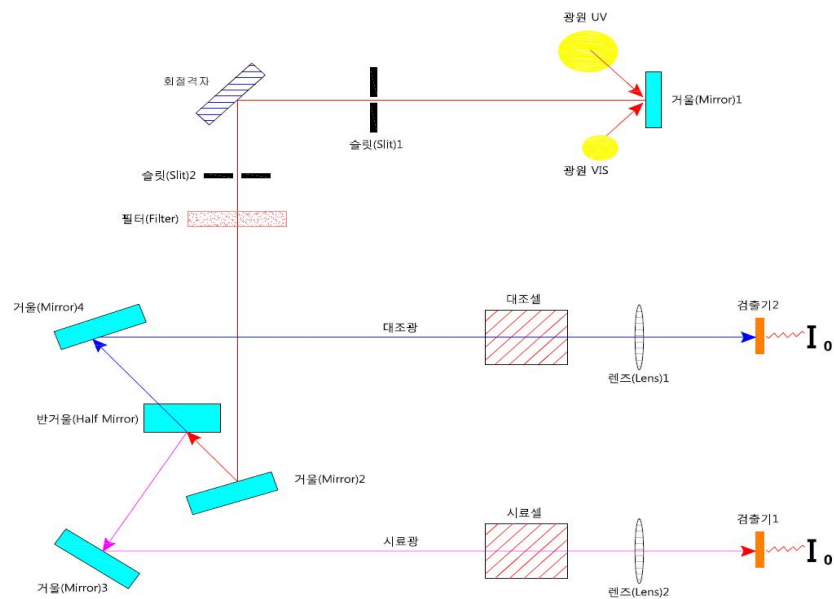
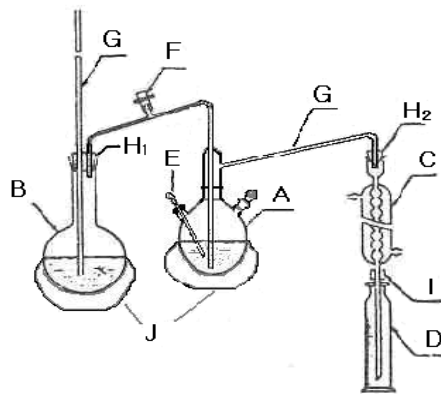


그림 1. 자외선/가시선 분광광도계

3.2 불소증류장치

3.2.1 불소증류장치

아래 그림 2의 불소증류장치를 이용하여 시료를 전처리한다.



- A : 300 ml 삼구플라스크
 B : 1 L 수증기발생용 플라스크
 C : 냉각기
 D : 수기(500 mL 용량플라스크)
 E : 온도계
 F : 조절용 콕부
 G : 유리관
 H₁-H₂ : 고무마개
 I : 고무관
 J : 히팅 맨틀

그림 2. 불소 증류장치

3.2.2 불소자동증류장치

불소자동증류장치는 시료가 들어 있는 증류플라스크를 가열할 수 있는 가열장치와 증류플라스크 내부에 증기발생관 및 자동온도센서가 설치되어 있어 불소증류시 온도를 조절할 수 있어야 한다. 불소자동증류장치의 운영은 사용장비의 매뉴얼에 따른다.

3.3 전기로

3.4 니켈도가니

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 산화칼슘(생석회)

98 % 이상의 시약용 산화칼슘(calcium oxide, CaO, 56.08)을 사용하며, 덩어리는 막자 사발 등으로 분쇄하여 분말형태로 조제하여 사용한다.

4.1.2 과염소산(70 %)

70 % 과염소산(perchloric acid, HClO₄, 100.46)을 사용한다.

4.1.3 과염소산은 용액(17.5 %)

과염소산은(silver perchlorate, AgClO_4 , 207.32) 용액 17.5 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 니트로페놀 지시약(0.5 %)

니트로페놀(p-Nitrophenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$, 139.11) 0.5 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 수산화나트륨용액(50 %)

수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH , 40.00) 50 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.6 지르코닐산용액

지르코닐산(zirconium oxychloride, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 322.25) 133 mg을 정제수 약 25 mL에 녹인 후, 진한 염산 350 mL를 가하고, 정제수로 500 mL까지 채운다.

4.1.7 SPADNS용액

SPADNS(4,5-dihydroxy-3-(P-sulfophenylazo)-2,7-naphthalenedisulfonic Acid 3Na Salt) 958 mg을 물에 녹여 500 mL로 한 후 암색용기에 보관한다. 이 용액은 암색용기에 보관할 경우 1년 동안은 안정하다.

4.1.8 지르코닐산-SPADNS 혼합액

지르코닐산(zirconium oxychloride, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 322.25) 용액과 SPADNS (4,5-dihydroxy-3-(P-sulfophenylazo)-2,7-naphthalenedisulfonic Acid 3Na Salt) 시약을 같은 부피만큼을 혼합한다. 이 혼합시약은 갈색용기에 보관할 경우 적어도 2 년간은 안정하다.

4.1.9 아비산나트륨용액

아비산나트륨(sodium arsenite, NaAsO_2 , 139.92) 0.50 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다

4.1.10 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 3차 증류한 정제수를 사용하며 바탕시험 할 때 불소가 검출되지 않는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 불소표준원액(1,000 mg/L)

99 % 이상의 불화나트륨(sodium fluoride, NaF , 41.99)을 니켈도가니에 넣고 500~550 °C에서 50 분간 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.

4.2.2 불소표준용액(10.0 mg/L)

불소 표준원액 10.0 mL를 취하여 정제수로 정확히 100 mL로 한 다음 이 용액 10.0 mL를 취하여 정제수로 정확히 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

토양시료의 채취 및 조제는 ES 07130.c 시료의 채취 및 조제 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계(MDL, method detection limit) 및 정량한계(LOQ, limit of quantification)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 산정한다. 시약바탕시료(reagent blank)에 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 불소표준용액을 첨가한 시료 7 개를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다..

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

6.2 시약바탕시료의 분석

ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 시약바탕시료(reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따른다.

6.3.2 7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 산정한다. 동일한 매질의 인증표준시료 또는 표 1 정량한계의 1 배 ~10 배의 같은 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여 7.0항의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다.

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

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

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

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

6.5.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 시료전처리

7.1.1 분석용 시료를 막자사발에서 갈아 0.075 mm(200 메쉬)의 표준체로 체 걸음 한 토양시료를 105 °C의 건조기에서 일정한 무게가 유지될 때까지 건조시킨다.

7.1.2 토양시료 1 g을 정확하게 취해 50 mL 부피의 니켈도가니에 넣고 산화칼슘(생석회) 분말 5 g을 가하고 완전 혼합한다. 이때 시약바탕시료로서 산화칼슘(생석회) 분말 5 g만을 니켈도가니에 넣어 함께 전처리한다.

7.1.3 500 °C의 전기로에서 5 시간 회화한 다음 2 시간동안 800 °C까지 온도를 높이면서 가열한 후 식힌다.

7.1.4 회화된 내용물을 정제수 25 mL와 70 % 과염소산 50 mL로 씻어 300 mL 삼구플라스크에 옮기고 17 % 과염소산은 용액 10 방울을 가해 용액이 우유빛으로 변하는 경우가 용액을 10 방울 더 가하고 비등석 8 개 ~ 10 개를 첨가한다.

[비고 1] 다량의 염소이온이 함유되어 있으면 과량의 Ag^+ 이온을 첨가하여 준다.

7.1.5 증류플라스크에 정제수 약 600 mL를 넣고 증류장치의 각 부분을 연결한 다음 가열하여 증류를 시작하고 미리 니트로페놀 지시약 1 방울과 50 % 수산화나트륨용액 1 방울을 넣은 500 mL 눈금실린더 또는 부피플라스크를 사용하여 유출액을 받는다.

7.1.6 삼구플라스크 안의 액의 온도가 128 °C가 되었을 때, 증류플라스크로부터 수증기를 통하기 시작하여 증류온도가 135 °C $\pm$ 2 °C로 유지되도록 온도를 조절한다. 유출속도를 매분 5 mL ~ 6 mL로 증류하여 수집기의 액량이 480 mL가 되었을 때 증류를 끝낸다. 냉각관을 분리하여 냉각관의 안쪽을 소량의 정제수로 씻어주고 씻은 액과 정제수를 넣어 표선까지 채운다.

[비고 2] 증류액에 노란색이 없어지면 50 % 수산화나트륨용액을 추가하여 증류 액이 알칼리성을 유지하도록 한다.

[비고 3] 불소자동증류장치 사용시 반드시 증류온도 조건과 부합되어야 하며, 증류 소요시간은 불소증류장치와 자동증류장치 분석결과의 비교·검토 등을 통해 설정한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 불소이온 표준액(10 mg/L)을 0 mL ~ 7.0 mL를 단계적으로 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 희석한다. 단, 정량한계 이상 농도를 3개 이상 포함하여야 한다.

7.2.2 검정곡선용 표준용액을 7.3 측정법에 따라 시험하여 불소의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 흡광도를 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리한 시료에서 50 mL를 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 지르코닐산-SPADNS 혼합액 10 mL를 가하여 잘 혼합한다.

[비고 4] 시료에 잔류염소가 함유되어 있으면 잔류염소 0.1 mg당 아비산나트륨 용액

한 방울을 가하고 혼합하여 제거한다.

7.3.2 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 하여 570 nm에서 흡광도를 측정한다.

7.3.3 정제수 50 mL를 취하여 7.3 측정방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 시료용액의 흡광도를 570 nm에서 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 불소이온의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

[비고 5] 시료 중 불소함량이 정량범위를 초과할 경우 시료를 검정곡선 범위 이내에 들도록 희석한 다음 다시 측정한다.

8.0 결과보고

검정곡선식에서 얻은 불소의 농도(mg/L)로부터 다음 식을 사용하여 토양 중 불소의 농도를 계산한다.

$$\text{토양 중 불소의 농도(mg/kg)} = \frac{(C_s - C_b)}{W_d} \times f \times V \quad (\text{식 1})$$

여기서, C_s : 검정곡선에서 얻은 토양 중 불소의 농도(mg/L)

C_b : 검정곡선에서 얻은 시약바탕시료 중 불소의 농도(mg/L)

f : 희석배수(검정곡선의 범위를 벗어날 경우)

V : 용액의 최종부피(여기서는 0.5 L)

W_d : 토양시료의 건조중량(여기서는 0.001 kg)

9.0 참고문헌

9.1 환경부, 토양오염공정시험기준, 2008, 불소

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	10 mg/kg
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %