

시료의 준비

(Sample Preparation)

2022

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물에 함유된 오염물질을 분석하기 위한 함량 시험 방법 및 용출 시험 방법에 따른 시료의 준비와 산 분해 전처리 방법을 설명한다.

1.2 적용범위

1.2.1 함량 시험 방법

지정폐기물 여부 판정을 위한 기름성분, 폴리클로리네이티드비페닐 (PCBs) 및 정제유의 품질 검사를 위한 실험에 적용한다. 또한 폐기물관리법에서 규정하고 있지 않으나, 폐기물 중에 함유된 오염물질의 농도를 측정하는 시료에 적용할 수 있다.

1.2.2 용출 시험 방법

고상 또는 반고상 폐기물에 대하여 폐기물관리법에서 규정하고 있는 지정폐기물의 판정 및 지정폐기물의 중간처리 방법 또는 매립 방법을 결정하기 위한 실험에 적용한다.

1.2.3 산 분해법

용출 용액이나 액상 폐기물에는 유기물 및 현탁물질들이 함유되어 있어 혼탁하거나 색상을 띄고 있는 경우가 있다. 또한 실험하고자 하는 목적 성분들이 입자에 흡착되어 있거나 난분해성의 착화합물 또는 착이온 상태로 존재하는 경우가 있다. 따라서, 실험 목적에 따라 적당한 방법으로 전처리를 한 다음 원자흡수분광광도법, 유도

결합플라스마-원자발광분광법, 자외선/가시선 분광법으로 분석한다.

2.0 용어정의

2.1 산 분해법

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 산 분해법

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

3.0 분석기기 및 기구

3.1 진탕기

상온, 상압에서 진탕 횟수가 매분 당 약 200 회, 진탕의 폭이 4 cm ~ 5 cm, 진탕 시간 6 시간의 연속 진탕이 가능한 왕복진탕기(reciprocating motion, 좌우 수평진탕)를 사용한다.

3.2 가열 장치

가열 맨틀 (heating mantle) 또는 가열판 (heating plate)은 규격에 맞는 장치를 사용한다.

3.3 마이크로파 분해장치

시료를 산과 함께 용기에 넣어 마이크로파를 가하면, 강산에 의해 시료가 산화되면

서 빠른 진동과 충돌에 의하여 극성 성분들은 시료 내 다른 물질들과의 결합이 끊어져 이온상태로 수용액에 용해된다. 이 장치는 가열 속도가 빠르고 재현성이 좋으며, 폐유 등 유기물이 다량 함유된 시료의 전처리에 이용된다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

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

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

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

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

5.0 시료채취 및 관리

각 항목별 시료 채취 및 관리 방법에 따른다.

6.0 “내용 없음”

7.0 분석절차

7.1 함량 시험 방법

각 항목별 시험기준의 전처리에서 “액상폐기물 시료 또는 용출 용액 적당량”을 “폐기물 시료 적당량”으로 하여 실험한다.

[주 1] 폐기물 시료가 고상이거나 반고상인 경우에는 ES 06407.0 6가크롬 실험을 적용할 수 없다.

7.1.1 금속함량 분석용 시료 조제

시료의 채취 방법에 따라 채취된 시료를 균질하게 혼합하고 적당량을 분취하여 금속함량 분석용 시료로 한다. 폐기물 시료의 성상에 따라 그대로 이용하거나, 자연건조 (풍건) 시킨다. 입자크기가 고르지 않거나, 입자의 크기가 500 μm 보다 큰 경우 시료를 깨끗한 막자사발 (tissue grinder)(유리, 석영, 마노제 - 조직분쇄기)이나 밀그라인더 등을 이용하여 분쇄하고 체 (체눈크기 500 μm)를 통과시킨다. 분쇄와 체질을 반복하여 시료 전량이 체를 빠져나오도록 시료를 조제한다.

[주 2] 시료는 실온에서 얇고 고르게 펴서 온도 (23 ± 3) $^{\circ}\text{C}$ 및 상대습도 (50 ± 10) %로 48시간 이상 풍건하여 수분을 평형화시킨다.

7.2 용출 시험 방법

7.2.1 시료 용액의 조제

시료의 조제 방법에 따라 조제한 시료 100 g 이상을 정확히 달아 정제수에 염산을 넣어 pH 5.8 ~ pH 6.3으로 맞춘 용매 (mL)를 시료:용매 = 1:10 (W:V)의 비로 2000 mL 삼각 플라스크에 넣어 혼합한다. 다만, 정제수의 pH가 5.8 ~ 6.3인 경우에는 정제수에 염산을 넣어 pH를 조정하지 않아도 된다.

7.2.2 용출 조작

시료 용액의 조제가 끝난 혼합액을 상온, 상압에서 진탕 횟수가 매분 당 약 200 회, 진탕의 폭이 4 cm ~ 5 cm인 왕복진탕기 (수평인 것)를 사용하여 6 시간 동안 연속 진탕한 다음 1.0 μm 의 유리 섬유 여과지로 여과하고 여과액을 적당량 취하여 용출 실험용 시료 용액으로 한다. 다만, 여과가 어려운 경우에는 원심분리기를 사용하

여 매 분당 3 000 회전 이상으로 20 분 이상 원심분리한 다음 상등액 (supernatant liquid)을 적당량 취하여 용출 실험용 시료 용액으로 한다.

다만, 휘발성 저급염소화 탄화수소류를 실험하고자 하는 시료의 용출 조작은 ES 06602.1 휘발성 저급염소화 탄화수소류-기체크로마토그래피 7.1 전처리 7.1.2 반고상 또는 고상 폐기물 시료의 전처리에 따른다.

7.2.3 시험결과의 보정

항목별 시험기준 중 각 항의 규정에 따라 실험한 용출 시험의 결과는 시료 중의 수분 함량 보정을 위해 함수율 85 % 이상인 시료에 한하여 “ $15/(100-\text{시료의 함수율}(\%))$ ”을 곱하여 계산한 값으로 한다.

7.3 산 분해법

7.3.1 질산 분해법

이 방법은 유기물 함량이 낮은 시료에 적용하며 질산에 의한 유기물 분해 방법이다.

7.3.1.1 액상 폐기물 시료 또는 용출 용액의 적당한 부피를 취하여 킬달 플라스크에 넣고, 질산 5 mL와 끓임쪽 (boiling chip) 4 개 ~ 5 개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액체의 부피가 약 5 mL ~ 10 mL가 될 때까지 증발·농축한 후 공기 중에서 식힌다.

7.3.1.2 이때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 혼합액이 맑지 않을 때에는 다시 질산 5 mL를 넣고 가열을 반복한다. 필요하면 여과하여 여과지를 정제수로 2 회 ~ 3 회 씻어주고, 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 맞춘다. 이 용액의 산 농도는 약 0.7 M이다.

7.3.2 질산-염산 분해법

이 방법은 유기물 함량이 비교적 높지 않고 금속의 수산화물, 산화물, 인산염 및 황화물을 함유하고 있는 시료에 적용하며 질산-염산에 의한 유기물 분해 방법이다.

7.3.2.1 액상 폐기물 시료 또는 용출 용액의 적당한 부피를 취하여 킬달 플라스크에 넣고, 여기에 질산 3 mL와 끓임쪽 (boiling chip) 4 개 ~ 5 개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액체의 부피가 약 5 mL가 될 때까지 증발·농축한 후 공기 중에서 식힌다. 다시 질산 5 mL를 넣고 서서히 가열하여 액이 거의 건조되는 부근까지 증발·농축한 후 공기 중에서 식힌다.

7.3.2.2 여기에 염산 (1 + 1) 10 mL와 정제수 15 mL를 넣고 약 15 분 동안 가열하여 잔류물을 녹인다. 이때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 혼합액이 맑지 않을 경우에는 다시 질산 5 mL를 넣고 가열을 반복한 후 킬달 플라스크의 기벽을 정제수로 씻어서 합한다. 필요하다면 여과하고 여과지를 정제수로 2 회 ~ 3 회 씻은 다음, 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다. 이 용액의 산 농도는 약 0.5 M이다.

7.3.3 질산-황산 분해법

이 방법은 유기물 등을 많이 함유하고 있는 대부분의 시료에 적용하며 질산-황산에 의한 유기물 분해 방법이다. 그러나 칼슘, 바륨, 납 등을 다량 함유한 시료는 난용성의 황산염을 생성하여 다른 금속 성분을 흡착하므로 주의하여야 한다.

7.3.3.1 액상 폐기물 시료 또는 용출 용액의 적당한 부피를 취하여 킬달 플라스크에 넣고, 여기에 질산 5 mL와 끓임쪽 (boiling chip) 4 개 ~ 5 개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액체의 부피가 약 15 mL가 될 때까지 증발·농축한 후 공기 중에서 식힌다. 다시 질산 5 mL와 황산 5 mL ~ 10 mL를 넣고 가열을 계속하여 백색의 황산 가스가 발생하기 시작하면 가열을 중지한다. 이때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 혼합액이 맑지 않을 경우에는 다시 질산 5 mL를 넣고 가열을 반복한다.

7.3.3.2 분해가 끝나면 공기 중에서 식히고 정제수 50 mL를 넣어 끓기 직전까지 서서히 가열하여 침전된 용해성 염들을 녹인다. 공기 중에서 식힌 후 필요하다면 여과하고, 여과지를 정제수로 2 회 ~ 3 회 씻어준 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 만든다. 이 용액의 산 농도는 약 1.5 N ~ 3.0 N이다.

7.3.4 질산-과염소산 분해법

이 방법은 유기물을 높은 비율로 함유하고 있으면서 산화 분해가 어려운 시료들에 적용하며 질산-과염소산에 의한 유기물 분해 방법이다.

7.3.4.1 액상 폐기물 시료 또는 용출 용액의 적당한 부피를 취하여 킬달 플라스크에 넣고, 여기에 질산 5 mL와 끓임쪽 4 개 ~ 5 개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액체의 부피가 약 5 mL ~ 10 mL가 될 때까지 증발·농축한 후 공기 중에서 식힌다. 질산 5 mL와 과염소산 10 mL를 넣고 다시 가열한 후 과염소산이 분해되어 백연이 발생하기 시작하면 가열을 중지한다. 이때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 혼합액이 맑지 않을 때에는 다시 질산 5 mL를 넣고 가열을 반복한다.

7.3.4.2 분해가 끝나면 공기 중에서 식히고 정제수 50 mL를 넣어 서서히 끓이면서 질소산화물 및 유리염소를 완전히 제거한다. 필요하면 여과하고, 여과지를 정제수로 2 회 ~ 3 회 씻어준 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 만든다. 이 용액의 산 농도는 약 0.8 M이다.

[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.

[주 4] 납을 측정할 경우, 시료 중에 황산이온 (SO_4^{2-})이 높은 농도로 존재하면 불용성의 황산납이 생성되기 때문에 측정치에 손실을 가져온다. 이때에는 분해가 끝난 용액에 물 대신 아세트산암모늄 용액 (5 + 6) 50 mL를 넣고 가열하여 용액이 끓기 시작하면 킬달 플라스크를 회전시켜 내벽을 용액으로 충분히 씻어준 다음, 약 5 분 동안 가열하고 공기 중에서 식혀 여과한다.

7.3.5 질산-과염소산-불화수소산 분해법

이 방법은 점토질 또는 규산염이 높은 비율로 함유된 시료에 적용하며 질산-과염소산-불화수소산으로 유기물을 분해하는 방법이다.

7.3.5.1 액상 폐기물 시료 또는 용출 용액의 적당량을 취하여 킬달 플라스크에 넣고, 여기에 끓임쪽 4 개 ~ 5 개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액체의 부피가 약 15 mL가 될 때까지 증발·농축한 후 공기 중에서 식힌다.

7.3.5.2 비커에 있는 액을 테프론 비커 또는 백금 도가니에 옮기고, 킬달 플라스

크의 기벽에 붙어 있는 부착물을 정제수로 깨끗이 씻어 합한 다음, 질산 10 mL를 넣어 거의 용액이 건고할 때까지 가열하고 공기 중에서 식힌다.

7.3.5.3 과염소산 5 mL와 불화수소산 1 mL를 넣고 가열을 계속하여 과염소산의 백연이 발생하면 가열을 중지하고 공기 중에서 식힌다. 여기에 정제수 50 mL를 넣고, 이하 7.3.4에 의한 분해법에 따라 실험한다. 이 용액의 산 농도는 약 0.8 M이다.

7.3.6 회화법

이 시험기준은 목적 성분이 400 °C 이상에서 휘산되지 않고 쉽게 회화될 수 있는 시료에 적용하며 회화에 의한 유기물분해 방법이다. 시료 중에 염화암모늄, 염화마그네슘, 염화칼슘 등이 높은 비율로 함유된 경우에는 납, 철, 주석, 아연, 안티몬 등이 휘산되어 손실이 발생하므로 주의하여야 한다.

7.3.6.1 액상 폐기물 시료 또는 용출 용액의 적당량을 취하여 백금, 실리카 또는 자제증발접시 (porcelain evaporating dish)에 넣고 수욕조 또는 가열판에서 가열하여 증발시켜 건고한다. 용기를 회화로에 옮기고 400 °C ~ 500 °C에서 가열하여 잔류물을 회화시킨 다음 공기 중에서 식힌다.

7.3.6.2 잔류물에 염산 (1 + 1) 10 mL를 넣어 가열판에서 가열한다. 잔류물이 녹으면 온수 20 mL를 넣고 여과한 후 여과지를 온수로 2 회 ~ 3 회 씻어준 다음, 여과액과 씻은 액을 합하고 정제수를 넣어 정확히 100 mL로 만든다. 이 용액의 산 농도는 약 0.5 M이다.

7.3.7 마이크로파 산 분해법

7.3.7.1 시료 (고체 0.25 g 이하 또는 용출액 50 mL 이하)를 정확하게 취하여 용기에 넣고 여기에 질산 10 mL ~ 20 mL를 넣는다. 이때 격렬한 반응이 일어나면 반응이 완결될 때까지 뚜껑을 연 채로 방치한다. 밀폐 용기의 뚜껑을 닫고 용기내의 최고압력이 약 120 psi ~ 200 psi로 되고, 마이크로파 전력을 다음 (밀폐 용기 1 개 ~ 3 개 300 W, 4 개 ~ 6 개 600 W, 7개 이상 1 200 W)과 같이 조정하되, 가열 온도와 시간을 설정하고 온도 센서를 연결하여 실시간으로 확인할 수 있도록 한다.

7.3.7.2 분해가 끝난 후 충분히 용기를 냉각시키고 용기 내에 남아 있는 질산 가스를 제거한다. 필요하다면 여과하고 거름종이를 정제수로 2 회 ~ 3 회 씻은 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 일정 부피로 묽힌다.

[주 5] 마이크로파 분해 장치를 통풍실 안에 직접 설치하면 산 가스에 의해 주변 및 실내의 장치가 부식될 수 있으므로 배기가스가 직접 외부로 배출될 수 있도록 장치하여야 한다. 또한 제작사가 제공하는 안전 수칙을 반드시 따라야 한다.

8.0 “내용 없음”

9.0 “내용 없음”

10.0 “내용 없음”