

수은-환원기화-원자흡수분광광도법

2017

(Mercury-Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrophotometry)

1.0 개요**1.1 목적**

이 시험기준은 폐기물 중에 수은의 측정방법으로, 시료 중 수은을 이염화주석을 넣어 금속수은으로 환원시킨 다음 이 용액에 통기하여 발생하는 수은증기를 253.7 nm의 파장에서 원자흡수분광광도법에 따라 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 액상폐기물 또는 용출용액 중에 수은의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 실험에 의한 폐기물 중 수은의 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르나 253.7 nm에서 0.0005 ~ 0.01 mg/L이고 정량한계는 0.0005 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중 염화물이온이 다량 함유된 경우에는 산화조작 시 유리염소를 발생하여 253.7 nm에서 흡광도를 나타낸다. 이때에는 염산하이드록실 아민용액을 과잉으로 넣어 유리염소를 환원시키고 용기 중에 잔류하는 염소는 질소가스를 통기시켜 추출한다.

1.3.2 벤젠, 아세톤 등 휘발성 유기물질도 253.7 nm에서 흡광도를 나타낸다. 이때에는 과망간산칼륨 분해 후 헥산으로 이들 물질을 추출 분리한 다음 실험한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 광원램프

원자흡수분광광도계에 사용하는 광원으로 좁은 선폭과 높은 휘도를 갖는 스펙트럼을 방사하는 수은 속빈음극램프를 사용한다.

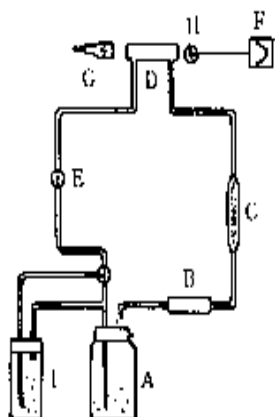
3.2 환원플라스크

환류냉각기가 부착된 부피 350 mL의 삼각플라스크로 부피 250 mL를 표시하는 선이 그려진 것을 사용한다.

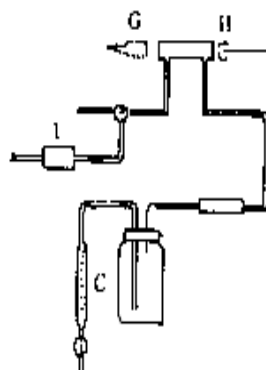
3.3 흡수셀

유리제 또는 염화비닐제의 원통(길이 100 mm)의 양끝에 석영유리창을 장치한 것을 사용한다.

3.4 수은 환원기화 장치



〈밀폐식 환원기화 장치〉



〈개방식 환원기화 장치〉

- A : 환원용기(300 ~ 350 mL의 유리병)
- B : 건조관(입상의 과염소산 마그네슘 또는 염화칼슘으로 충전한 것)
- C : 유량계(0.5 ~ 5 L/min의 유량측정이 가능한 것)
- D : 흡수셀(길이 10 ~ 30 cm 석영제)
- E : 송기펌프(0.5 ~ 3 L/min의 송기능력이 있는 것)
- F : 기록계
- G : 수은속빈음극램프
- H : 측광부
- I : 세척병(또는 수은제거 장치)

그림 1. 수은 환원기화 장치의 구성

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 황산(1 + 1)

정제수 50 mL에 황산(sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 50 mL를 희석시킨다.

4.1.2 황산(1 + 4)

반응용기에 정제수를 약 80 mL 넣은 다음 황산(sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 20 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 식혀 사용한다.

4.1.3 질산

질산(nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.4 과망간산칼륨용액(5 W/V %)

과망간산칼륨(potassium permanganate, KMnO_4 , 분자량 : 158.03) 5 g을 정제수에 녹여 100 mL로 하고 여과한다.

4.1.5 과황산칼륨(5 W/V %)

과황산칼륨(potassium persulfate, $K_2S_2O_8$, 분자량 : 240.32) 5 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.6 염화하이드록시암모늄용액(10 W/V %)

염화하이드록시암모늄(hydroxylamine hydrochloride, $NH_2OH \cdot HCl$, 분자량 : 70.49) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.7 이염화주석용액(수은 실험용)

이염화주석·2수화물(tin chloride dihydrate, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 225.66) 40.0 g을 염산 100 mL에 녹여 만들며, 쓸 때에 만든다.

4.2 표준용액

4.2.1 수은표준원액(1,000 mg/L)

염화제2수은(mercuric chloride, $HgCl_2$, 분자량 : 271.49) 0.135 g을 질산(1 + 9) 10 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 하여 조제한다. 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 수은표준용액(10.0 mg/L)

수은표준원액(1,000 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고, 질산 1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 조제한다.

4.2.3 수은표준용액(0.1 mg/L)

수은표준원액(10.0 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고, 질산을 1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료의 채취 및 관리는 ES 06130.c 시료의 채취에 따른다.

5.2 시료채취용기는 미리 세척제, 산, 정제수로 닦아주어야 한다.

5.3 시료가 액상 폐기물의 경우는 질산으로 pH 2 이하로 조절하고 채취 시료는 수분, 유기물 등 함유성분의 변화가 일어나지 않도록 0 °C ~ 4 °C 이하의 냉암소에 보관하여야 하며 가급적 빠른 시간 내에 분석하여야 하나 최대 28일 안에 분석한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

ES 06400.1 금속류-원자흡수분광광도법에 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량(수은으로서 0.002 mg 이하 함유)을 삼각플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 200 mL로 하고 황산(1 + 1) 20 mL와 질산 5 mL 및 과망간산칼륨용액(5 W/V %) 10 mL를 넣어 흔들어 섞고 약 15분간 방치한다.

7.1.2 과망간산칼륨의 색이 없어지면 2 mL씩 추가하여 약 15분간 색이 지속될 때까지 반복한다.

7.1.3 과황산칼륨(5 %) 10 mL를 넣고 약 95 °C 물중탕에서 2시간 가열한 다음 실온으로 냉각하고 염화하이드록시암모늄용액(10 W/V %)을 한 방울씩 넣어 과잉의 과망간산칼륨을 분해한 다음 정제수를 넣어 250 mL로 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료¹⁾ 전량을 그림1의 환원용기에 옮기고 환원기화 장치와 원자흡광분석장치를 연결한 다음 환원용기에 이염화주석용액(수은 실험용) 10 mL를 넣고 송기펌프를 작동시켜 발생한 수은증기를 흡수셀로 보낸다.²⁾

7.2.2 253.7 nm에서 흡광도가 상승하여 일정할 때의 값을 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 수은의 농도를 산출한다.

7.2.3 미리 작성한 검정곡선으로부터 수은의 양을 계산할 때에는 시료에서 측정한 수은의 측정값을 검정곡선의 y 값으로 취하여 x 값을 계산한다. 원자흡광분석장치에 계산프로그램이 자동으로 작동하는 것을 이용할 수 있다.

7.2.4 바탕시험을 행하여 보정한다. 시료의 측정이 끝나면 배기콧을 열고 과망간산칼륨을 함유한 황산(1 + 4)이 들어있는 세척병을 통과시켜 대기 중에 방출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 수은 표준용액(0.10 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취하여 환원용기에 넣고 황산(1 + 1) 20 mL와 정제수를 넣어 약 250 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 조제해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 실험하여 수은의 농도와 흡광도로부터 검정곡선을 작성한다. 이때 수은의 농도를 가로축(x 축)에, 수은의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 작성한다.

-
- 1) 유기물 및 기타 방해물질을 함유하지 않는 시료는 전처리를 생략하고 시료를 직접 환원용기에 넣고 황산(1 + 1) 20 mL와 정제수를 넣어 약 250 mL로 한 다음 시료의 시험기준에 따라 실험한다.
 - 2) 환원기화 장치가 개방식인 경우에는 이염화주석용액을 넣은 다음 밀폐하여 약 2 분간 세게 흔들어 섞고 펌프의 작동과 동시에 콧을 열어 수은증기를 흡수셀에 보낸다. 이때에는 흡광도 대신 피크의 높이 또는 면적을 측정하여 계산한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

다음의 식으로부터 시료 중에 수은농도를 계산한다.

$$\text{폐기물 중 수은의 농도(mg/L)} = \frac{(C_1 - C_0)}{V_0} \times V_s \quad (\text{식 1})$$

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 수은 농도(mg/L)

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 수은 농도(mg/L)

V_0 : 전처리에 사용된 시료량(mL)

V_s : 전처리 후 표선맞춘 시료량(mL)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 7471A (SW-846), 1994, Mercury In Solid Or Semisolid Waste (Manual Cold-Vapor Technique).

9.2 US EPA Method 245.5, 1982, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-82-055.

9.3 US EPA Method 245.1, 1974, Mercury (Manual Cold Vapor Technique).

9.4 US EPA Method 245.2, 1974, Mercury (Automated Cold Vapor Technique).

9.5 Standard Methods 3110, 1993, Metals by atomic absorption spectrometry.

9.6 Standard Methods 3010 B, 1993, Metal Sampling and sample preservation.

9.7 US EPA Method 7000B, 1992, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.0005 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) $\geq$ 0.98
정밀도	상대표준편차가 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %