

수은-자외선/가시선 분광법 (Mercury-UV/Visible Spectrometry)

2010

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 수은을 자외선/가시선 분광법으로 측정하는 방법으로 수은을 황산 산성에서 디티존사염화탄소로 일차 추출하고 브로모화칼륨 존재 하에 황산 산성에서 역추출하여 방해성분과 분리한 다음 알칼리성에서 디티존사염화탄소로 수은을 추출하여 490 nm에서 흡광도를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 수은의 측정에 적용된다.

1.2.2 이 방법에 의한 수은의 정량범위는 0.001 ~ 0.025 mg이고 정량한계는 0.001 mg이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 흡수셀이 더러우면 측정값에 오차가 발생하므로 다음과 같이 세척하여 사용한다. 또는 시판용 세척액을 사용하여 세척한다.

1.3.1.1 탄산나트륨용액(2 W/V %)에 소량의 음이온 계면활성제를 가한 용액에 흡수셀을 담가 놓고 필요하면 40 ~ 50 °C로 약 10분간 가열한다.

1.3.1.2 흡수셀을 꺼내 정제수로 씻은 후 질산(1 + 5)에 소량의 과산화수소를 가

한 용액에 약 30분간 담가 놓았다가 꺼내어 정제수로 잘 씻는다. 깨끗한 가제나 흡수지 위에 거꾸로 놓아 물기를 제거하고 실리카겔을 넣은 데시케이터 중에서 건조하여 보존한다.

1.3.1.3 급히 사용하고자 할 때는 물기를 제거한 후 에틸알코올로 씻고 다시 에틸에테르로 씻은 다음 드라이어로 건조해서 사용한다.

1.3.2 흡광도의 측정값이 0.2 ~ 0.8의 범위에 들도록 실험용액의 농도를 조절한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계

3.1.1 흡광광도 분석장치는 아래 그림과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.



그림 1. 자외선/가시선 분광광도계

3.1.2 광원부의 광원으로 가시부와 근적외부의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다.

3.2 흡수셀

3.2.1 시료액의 흡수파장이 약 370 nm 이상 일 때는 석영 또는 경질유리 흡수셀을 사용하고 약 370 nm 이하 일 때는 석영 흡수셀을 사용한다.

3.2.2 따로 흡수셀의 길이를 지정하지 않았을 때는 10 mm셀을 사용한다.

3.2.3 시료셀에는 실험용액을, 대조셀에는 따로 규정이 없는 한 정제수를 넣는다. 넣고자 하는 용액으로 흡수셀을 씻은 다음 셀의 약 80 % 까지 넣고 외면이 젖어 있을 때는 깨끗이 닦는다. 필요하면(휘발성 용매를 사용할 때와 같은 경우) 흡수셀에 마개를 하고 흡수셀에 방향성이 있을 때는 항상 방향을 일정하게 하여 사용한다.

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 황산용액(0.125 M)

반응용기에 정제수를 약 800 mL 넣은 다음 황산(sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 6.94 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 식힌 다음 1.0 L 부피플라스크에 옮겨 정제수로 정확히 1.0 L가 되도록 채운다.

4.1.3 진한질산

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

4.1.4 과망간산칼륨(5 W/V %)

과망간산칼륨(potassium permanganate, KMnO_4 , 분자량 : 158.03) 5.0 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 후 갈색병에 보존한다.

4.1.5 과황산칼륨(5 W/V %)

과황산칼륨(potassium persulfate, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 분자량 : 240.32) 5 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.6 염화하이드록시암모늄(10 W/V %)

염화하이드록시암모늄(hydroxylamine hydrochloride, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 분자량 : 70.49) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.7 브롬화칼륨(40 W/V %)

브롬화칼륨(potassium bromide, KBr , 분자량 : 119.00) 40 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.8 인산-탄산염 완충용액(수은 실험용)

인산일수소나트륨 · 12수화물(dibasic sodium phosphate dodecahydrate, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 358.20) 150 g과 무수탄산칼륨(potassium carbonate, K_2CO_3 , 분자량 : 138.21) 38 g을 정제수에 녹여 1,000 mL로 한다. 이 액을 분별깔때기에 옮기고 구연산이암모늄용액(10 W/V %)과 같은 방법으로 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %)으로 씻은 다음 사용한다.

4.1.9 디티존사염화탄소용액(0.01 W/V %)

디티존(dithizone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSN}=\text{NC}_6\text{H}_5$, 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 옅은 녹색이 될 때까지 수층을

반복하여 씻는다. 수층에 정제사염화탄소 500 mL와 염산(1 + 10) 50 mL를 넣어 흔들어서 섞고 디티존을 사염화탄소층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에는 정제사염화탄소 50 mL를 넣어 흔들어서 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 °C 이하의 냉암소에서 보존한다.

4.1.10 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %)

디티존사염화탄소용액(0.01 W/V %)을 정제사염화탄소로 정확히 2배 희석한다.

4.1.11 디티존사염화탄소용액(0.001 W/V %)

디티존사염화탄소용액(0.01 W/V %)을 정제사염화탄소로 정확히 10배 희석한다.

4.2 표준용액

4.2.1 수은표준원액(1,000 mg/L)

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

4.2.2 수은표준용액(100.0 mg/L)

수은표준원액(1,000 mg/L) 10.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고, 진한질산을 1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 수은표준용액(1.0 mg/L)

수은표준용액(100.0 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고, 진한질산을 1 mL를 가한 다음 정제수로 표선까지 가하여 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

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

5.2 시료채취용기는 미리 세척제, 산, 정제수로 닦아주어야 한다.

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

5.4 시료가 고상 폐기물의 경우는 0 ~ 4 °C 이하의 냉암소에 보관하여야 하며 가급적 빠른 시간 내에 분석하여야 한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 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 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 06001 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

정량범위 내의 4개의 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상이어야 하고 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 및 정확도의 측정은 ES 06001 정도보증/정도관리에 따른다. 수은 표준용액을 정량한계 농도의 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 % 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

액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량(수은으로서 0.025 mg 이하 함유)을 삼각플

라스크에 취하여 ES 06404.1 수은-원자흡수분광광도법 7.1 전처리 방법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료를 분별깔때기에 옮기고 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %) 20 mL를 넣어 약 2분간 세게 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 다시 수층에 디티존사염화탄소(0.005 W/V %) 20 mL씩을 넣고 2회 이상 반복추출하여 사염화탄소층을 합한다.

7.2.2 사염화탄소층을 황산용액(0.125 M) 50 mL로 씻어주고 사염화탄소층을 다른 분별깔때기에 옮겨 새로운 황산용액(0.125 M) 50 mL와 브롬화칼륨(40 W/V %) 10 mL를 넣고 세게 흔들어 섞은 다음 정치하여 사염화탄소층을 분리하여 버린다.

7.2.3 수층을 정제사염화탄소 소량으로 씻어주고 수층에 인산 ~ 탄산염 완충용액 (수은 실험용) 20 mL와 디티존 사염화탄소용액(0.001 W/V %) 10 mL를 넣고 세게 흔들어 섞은 다음 정치하여 사염화탄소층을 분리한다.

7.2.4 사염화탄소층을 건조여과지로 여과하여 수분을 제거하고 층장 10 mm 흡수 셀에 옮겨 시료용액으로 한다.

7.2.5 따로 시료와 같은 양의 정제수를 비커에 취하여 전처리 및 시험기준에 따라 실험하여 바탕시험액으로 한다.

7.2.6 바탕시험액을 대조용액으로 하여 490 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 수은의 양을 구하여 농도(mg/L)를 계산한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 수은 표준용액(1.0 mg/L) 0 ~ 25.0 mL를 단계적으로 취하여 환원용기에 넣고 황산(1 + 1) 20 mL와 정제수를 넣어 약 250 mL로 하고 분별깔때기에 옮긴다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 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 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 각 금속의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

최종 용액 중에 수은 측정값으로부터 다음의 식을 사용하여 폐기물 중에 수은의 농도를 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 환경부, 수질오염공정시험기준, 2014, ES 04408.2b, 수은-자외선/가시선분광법.

9.2 EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes "Mercury-Method 245.1", EPA, (1996).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 mg
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 $\pm 25\%$ 이내
정확도	75 ~ 125 %