

카드뮴-자외선/가시선 분광법

2010

(Cadmium-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 카드뮴을 자외선/가시선 분광법으로 측정하는 방법으로 시료 중에 카드뮴이온을 시안화칼륨이 존재하는 알칼리성에서 디티존과 반응시켜 생성하는 카드뮴착염을 사염화탄소로 추출하고, 추출한 카드뮴착염을 타타르산용액으로 역추출한 다음 수산화나트륨과 시안화칼륨을 넣어 디티존과 반응하여 생성하는 적색의 카드뮴착염을 사염화탄소로 추출하여 그 흡광도를 520 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 카드뮴의 측정에 적용된다.

1.2.2 이 방법에 의한 카드뮴의 정량범위는 0.001 ~ 0.03 mg이고 정량한계는 0.001 mg 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중 다량의 철과 망간을 함유하는 경우 디티존에 의한 카드뮴추출이 불완전하다. 이 경우에는 중화한 시료 일정량에 염산을 넣어 2 N의 염산산성으로 하여 강염기성 음이온교환수지컬럼(R~C1형, 지름 10 mm, 길이 220 mm)에 3 mL/min의 속도로 유출시켜 카드뮴을 흡착하고 염산(1 + 9)으로 씻어 준 다음 새로운 수집기에 질산(1 + 12)을 사용하여 용출하는 카드뮴을 받는다. 이 용출용액을 가

지고 시험기준에 따라 실험 한다. 이때는 시험기준 중 타타르산용액(2 W/V %)으로 역추출하는 조작을 생략해도 된다.

1.3.2 시료에 다량의 비스무트(Bi)가 공존하면 시안화칼륨용액으로 수회 씻어도 무색이 되지 않는다. 이때에는 다음과 같이 납과 비스무트를 분리하여 실험한다. 추출하여 10 ~ 20 mL로 한 사염화탄소 층에 프탈산수소칼륨 완충용액(pH 3.4) 20 mL씩을 2회 역추출하고 전체수층을 합하여 분별깔때기에 옮긴다. 암모니아수(1 + 1)를 넣어 약알칼리성으로 하고 시안화칼륨용액(5 W/V %) 5 mL 및 정제수를 넣어 약 100 mL로 한 다음 이하 시료의 시험기준에 따라 추출조작부터 다시 실험한다.

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

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

1.3.3.2 흡수셀을 꺼내 정제수로 씻은 후 질산(1 + 5)에 소량의 과산화수소를 가한 용액에 약 30분간 담가 놓았다가 꺼내어 정제수로 잘 씻는다. 깨끗한 가제나 흡수지 위에 거꾸로 놓아 물기를 제거하고 실리카겔을 넣은 데시케이터 중에서 건조하여 보존한다.

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

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 시료 액의 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 염산

염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.2 염산(1 + 9)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL 넣은 다음 염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46) 100 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.3 염산(1 + 10)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL 넣은 다음 염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46) 90.9 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.4 질산(1 + 12)

100 mL 부피플라스크에 정제수를 70 mL 넣은 후 진한질산(nitric acid, HNO₃, 분자량 : 63.01) 7.69 mL를 넣고 흔들어 섞은 뒤 정제수로 100 mL 채운다.

4.1.5 황산

황산(sulfuric acid, H₂SO₄, 분자량 : 98.08)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.6 염화하이드록시암모늄용액(10 W/V %)

염화하이드록시암모늄(hydroxylamine hydrochloride, NH₂OH·HCl, 분자량 : 70.49) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.7 수산화나트륨용액(10 W/V %)

수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 10.0 g을 정제수에 녹여

100 mL로 한 다음 폴리에틸렌 병에 넣어 보관한다.

4.1.8 수산화나트륨용액(1 W/V %)

수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 10.0 g을 정제수에 녹여 1 L로 한 다음 폴리에틸렌 병에 넣어 보관한다.

4.1.9 구연산이암모늄용액(10 W/V %)

구연산이암모늄(ammonium citrate dibasic, $C_6H_{14}N_2O_7$, 분자량 : 226.18) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 하여 디티존사염화탄소용액(0.005 W/V %) 소량을 넣어 흔들어서 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 이 조작을 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 반복한다. 다음에 정제사염화탄소 5 ~ 10 mL를 넣고 흔들어서 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층을 건조한 여과지로 여과하고 사염화탄소의 작은방울을 제거한다.

4.1.10 시안화칼륨용액(1 W/V %)

시안화칼륨(potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12) 1 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 이 용액은 간접 이온과 착물을 생성하므로 간접이온을 제거하기 위해 사용한다. 이 화합물은 독성이 매우 강하므로 주의가 요구된다. 특히 용액이 산성에서는 휘발되므로 증기에 노출되지 않도록 특별히 주의해야 한다.

4.1.11 디티존 사염화탄소용액(0.01 W/V %)

디티존(dithizone, $C_6H_5NHNHCSN=NC_6H_5$, 분자량 : 256.33) 0.111 g을 정제사염화탄소 400 mL에 잘 저어 주면서 녹이고 여과한다. 이 용액을 분별깔때기에 옮겨 암모니아수(1 + 100) 400 mL를 넣어 흔들어서 섞어 디티존을 수층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에 정제사염화탄소 500 mL를 넣어 흔들어서 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 정치

하여 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.

4.1.12 디티존사염화탄소용액(0.005 W/V %)

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

4.1.13 타타르산용액(2 W/V %)

타타르산(tartaric acid, $C_4H_6O_6$, 분자량 : 150.09) 2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.14 정제사염화탄소

사염화탄소(carbon tetrachloride, CCl_4 , 분자량 : 153.82)에 황산 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 황산층이 착색하지 않을 때까지 이 조작을 반복한 다음 정제수 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리하고 산화칼슘을 넣어 흔들어 섞고 산화칼슘이 있는 그대로 증류하여 77°C의 유분을 취한다.

4.1.15 시안화칼륨용액(0.1 W/V %)

시안화칼륨(potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12) 1 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다. 이 용액은 간섭 이온과 착물을 생성하므로 간섭이온을 제거하기 위해 사용한다. 이 화합물은 독성이 매우 강하므로 주의가 요구된다. 특히 용액이 산성에서는 휘발되므로 증기에 노출되지 않도록 특별히 주의해야 한다.

4.2 표준용액

모든 표준원액은 표준용액을 제조하는데 사용한다. 표준원액은 최대 1년까지 사용할 수 있으나 10 mg/L 이하의 표준용액은 최소한 1개월 마다 새로 조제해야 한다.

4.2.1 카드뮴 표준원액(1,000 mg/L)

금속카드뮴(순도 99.9 %이상의 것) 0.10 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.2 카드뮴 표준용액(100.0 mg/L)

카드뮴 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 50 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 1 mL을 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 카드뮴 표준용액(1.0 mg/L)

카드뮴 표준용액(100.0 mg/L) 1.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL을 넣어 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

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

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 정량한계와 정량한계는 표 1에서 제시한 방법검출한계 및 정량한계 이하의 값이어야 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. 카드뮴 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

ES 06150.b 시료의 준비 중 7.3 산분해법에 따른다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료 적당량(카드뮴으로서 0.03 mg 이하를 함유)을 250 mL 분별깔때기에 넣고 수산화나트륨용액(10 W/V %)으로 철 등의 수산화물 침전이 생성되기 직전까지 중화한다.

7.2.2 염화하이드록시암모늄용액(10 W/V %) 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 여기에 구연산이암모늄용액(10 W/V %) 5 mL, 수산화나트륨용액(10 W/V %) 10 mL 및 시안화칼륨용액(1 W/V %) 1 mL를 넣고 정제수를 넣어 전량을 약 100 mL로 한 다음 잘 흔들어 섞는다.

7.2.3 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %) 5 mL를 넣어 1분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소 층을 100 mL 분별깔때기에 옮기고 다시 수층에 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %) 5 mL를 넣어 추출한다.

7.2.4 사염화탄소 층이 변색되지 않을 때까지 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %)으로 추출을 반복하고 전체 사염화탄소 층을 합한다.

7.2.5 사염화탄소 층에 타타르산용액(2 W/V %) 20 mL를 넣어 1분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소 층을 분리한다. 사염화탄소 층을 다른 분별깔때기에 옮기고 타타르산용액(2 W/V %) 5 mL를 넣어 1분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 버린다. 전체 타타르산용액 층을 합하고 정제사염화탄소 2 mL를 넣어 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소 층을 버린다.

7.2.6 타타르산용액 층에 염화하이드록시암모늄용액(10 W/V %) 0.2 mL, 수산화

나트륨용액(10 W/V %) 10 mL 및 시안화칼륨용액(0.1 W/V %) 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %) 5 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치한다.

7.2.7 50 mL 분별깔때기에 사염화탄소 층을 옮기고 다시 수층에는 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %) 2 mL를 넣어 1분간 세게 흔들어 섞고 정치한다.

7.2.8 사염화탄소 층이 변색되지 않을 때까지 디티존 사염화탄소용액(0.005 W/V %)으로 추출하여 전체 사염화탄소 층을 합하고 수산화나트륨용액(1 W/V %) 20 mL를 넣어 1분간 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소 층을 분리하고 정제사염화탄소를 넣어 전량을 정확히 10 mL 또는 20 mL로 하여 시료용액으로 한다. 따로 정제수 약 50 mL를 취하여 시료의 시험기준에 따라 실험하고 바탕시험액으로 한다.

[비고 1] 시료 중 다량의 철과 망간을 함유하는 경우 디티존에 의한 카드뮴추출이 불완전하다. 이 경우에는 중화한 시료 일정량에 염산을 넣어 2 M의 염산산성으로 하여 강염기성 음이온교환수지컬럼(R ~ C1형, 지름 10 mm, 길이 220 mm)에 3 mL/min의 속도로 유출시켜 카드뮴을 흡착하고 염산(1 + 9)으로 씻어 준 다음 새로운 수집기에 질산(1 + 12)을 사용하여 용출하는 카드뮴을 받는다. 이 용출용액을 가지고 시험기준에 따라 실험 한다. 이때는 시험기준 중 타타르산용액(2 W/V %)으로 역추출하는 조작을 생략해도 된다.

7.2.9 바탕시험액을 대조용액으로 하여 건조한 여과지로 여과하고 증장 10 mL 흡수셀에 넣어 520 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정한다.

7.2.10 바탕시험을 행하여 보정한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 카드뮴 표준용액(1.0 mg/L) 0 ~ 30.0 mL를 단계적으로 취하여 약 30 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 7.2.6 이하 분석방법에 따라 실험하여 카드뮴의 농도와 흡광도로부터 검정곡

선을 작성한다. 이때 카드뮴의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 카드뮴의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

최종 용액 중에 카드뮴 측정값으로부터 다음의 식을 사용하여 폐기물 중에 카드뮴의 농도를 계산한다.

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

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 카드뮴 농도(mg/L)
 C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 카드뮴 농도(mg/L)
 V_0 : 전처리에 사용된 시료량(mL)
 V_s : 전처리 후 표선맞춘 시료량(mL)

9.0 참고자료

“내용 없음”

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 %