

크롬-자외선/가시선 분광법

2021

(Chromium-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요**1.1 목적**

이 시험기준은 폐기물 중에 크롬을 자외선/가시선 분광법으로 측정하는 방법으로 시료 중에 총 크롬을 과망간산칼륨을 사용하여 6가크롬으로 산화시킨 다음 산성에서 다이페닐카바자이드와 반응하여 생성되는 적자색 착화합물의 흡광도를 540 nm에서 측정하여 총크롬을 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 총 크롬의 측정에 적용된다.

1.2.2 이 방법에 의한 크롬의 정량범위는 0.002 mg ~ 0.05 mg이고 정량한계는 0.002 mg이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중 철이 2.5 mg 이하로 공존할 경우에는 다이페닐카바자이드용액을 넣기 전에 피로인산나트륨·10수화물용액 (5 %) 2 mL를 넣어 주면 간섭을 줄일 수 있다.

1.3.2 철 및 기타 방해원소를 다량 함유한 경우 아래와 같이 방해물질을 제거한다.

1.3.2.1 시료 적당량 (크롬으로서 0.05 mg 이하 함유)을 분별깔때기에 넣고 시료 20 mL에 대하여 황산 (1 + 1)을 5 mL의 비율로 넣어 산 농도를 약 3.6 N로 조절하고 과망간산칼륨용액 (0.3 %)을 한 방울씩 넣어 액의 색을 옅은 홍색으로 한 다음 쿠페론용액 (5 W/V %) 5 mL, 클로로폼 10 mL를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼 층을 분리한다.

1.3.2.2 수층을 100 mL 비커에 옮기고 증발 건조한다. 잔사에 소량의 황산 및 질산을 넣고 다시 증발 건조하여 유기물질을 분해한 다음 황산 (1 + 9) 3 mL와 정제수 약 30 mL를 넣어 녹이고 7.2.2 이하에 따라 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 °C ~ 50 °C로 약 10 분간 가열한다.

1.3.3.2 흡수셀을 꺼내 정제수로 씻은 후 질산 (1 + 5)에 소량의 과산화수소를 가한 용액에 약 30 분간 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.

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

2.0 “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

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검

출되어서는 안 된다.

4.1.2 질산

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

4.1.3 황산 (1 + 9)

반응용기에 정제수를 90 mL를 채운 후 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 10 mL를 넣어 흔들어 섞은 뒤 식힌 다음 사용한다.

4.1.4 과망간산칼륨용액 (0.3 W/V %)

과망간산칼륨 (potassium permanganate, KMnO_4 , 분자량 : 158.03) 3.0 g을 정제수에 녹여 1 L로 한 후 갈색병에 보존한다.

4.1.5 요소용액 (20 W/V %)

요소 (urea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 분자량 : 60.06) 20 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.6 아질산나트륨용액 (2 W/V %)

아질산나트륨 (sodium nitrite, NaNO_2 , 분자량 : 69.00) 20 g을 정제수 1 L에 녹인다.

4.1.7 다이페닐카바자이드용액 (1 W/V %)

다이페닐카바자이드 (diphenylcarbazide, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, 분자량 : 242.28) 10 g을 정제수 1 L에 녹인다.

4.1.8 무수황산나트륨

무수황산나트륨 (sodium sulfate, Na_2SO_4 , 분자량 : 142.04)은 순도 98 % 이상의 시약을 사용하며 사용하기 전에 300 °C에서 하룻밤 구워서 사용한다.

4.2 표준용액

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

4.2.1 크롬 표준원액 (1 000 mg/L)

다이크롬산칼륨 (potassium dichromate, $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$, 분자량 : 294.18) 0.283 g을 100 mL 부피플라스크에 넣고 약간의 정제수를 넣은 다음 진한질산 1 mL를 가해 완전히 녹여준 후 정제수로 표선까지 맞추어 조제하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.2 크롬 표준용액 (100.0 mg/L)

크롬 표준원액 (1 000 mg/L) 5.0 mL를 50 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL넣어 정제수를 표선까지 가하여 조제한다.

4.2.3 크롬 표준용액 (2.0 mg/L)

크롬 표준용액 (100.0 mg/L) 2.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 진한질산 약 3 mL넣어 정제수를 표선까지 가하여 조제한다.

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. 정량한계부근의 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 1 개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

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

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 및 정확도의 측정은 ES 06001 정도보증/정도관리에 따른다. 크롬 표준용액을 정량한계 농도의 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 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 % 이내이어야 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

7.1.1 질산-황산에 의한 유기물 분해에 따라 전처리하는 경우

ES 06150.b 시료의 준비 중 7.3.3 질산-황산에 의한 유기물 분해에 따라 전처리한다.

[주 1] 황산의 백연이 발생하기 시작할 때 강열을 하면 무수황산크롬의 불용성침전이 생성되므로 필요이상의 강열은 하지 않아야 한다.

7.1.2 철 및 기타 방해원소를 다량 함유한 경우

7.1.2.1 시료 적당량 (크롬으로서 0.05 mg 이하 함유)을 분별갈때기에 넣고 시료 20 mL에 대하여 황산 (1 + 1)을 5 mL의 비율로 넣어 산 농도를 약 3.6 N로 조절하고 과망간산칼륨용액 (0.3 %)을 한 방울씩 넣어 액의 색을 옅은 홍색으로 한 다음 쿠페론용액 (5 W/V %) 5 mL, 클로로폼 10 mL를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 클로로폼 층을 분리한다.

7.1.2.2 수층을 100 mL 비커에 옮기고 증발 건조한다. 잔사에 소량의 황산 및 질산을 넣고 다시 증발 건조하여 유기물질을 분해한 다음 황산 (1 + 9) 3 mL와 정제수 약 30 mL를 넣어 녹이고 7.2.2 이하에 따라 실험한다.

7.1.3 크롬함량이 미량으로서 비교적 깨끗한 경우

7.1.3.1 시료 적당량을 취하여 시료 100 mL 당 황산 2 mL를 넣어 가열하여 끓이고 공기중에 식힌다.

7.1.3.2 황산제일철암모늄용액 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 질산 2 mL를 넣어 끓여서 철을 산화시킨 다음 공기중에 식히고 암모니아수 (1 + 4)를 넣어 약알칼리성으로 하여준다. 암모니아 냄새가 없어질 때까지 끓이고 뜨거운 상태로 약 20 분간 정치하여 침전을 여과한다.

7.1.3.3 온 질산암모늄용액 (1 %)으로 2 회 씻고 여과액과 씻은 액은 버린다. 침전을 황산 (1 + 15) 5 mL에 녹이고 여과지를 온수로 씻어서 여과액 및 씻은 액을 합하여 이하 7.2 분석방법에 따라 시험한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량 (크롬으로서 0.002 ~ 0.05 mg을 함유)을 100 mL 비커에 취하여 시료의 전처리방법에서 사용한 황산 양을 포함하여 전량이 0.3 mL가 되도록 황산 (1 + 9)을 넣고 가열하여 황산의 백연이 발생하면 공기 중에서 식힌다. [주 2] 발색 시 황산의 최적농도는 0.1 M이다. 시료의 전처리에서 다량의 황산을 사용하였을 경우에는 시료에 무수황산나트륨 20 mg을 넣고 가열하여 황산의 백연을 발생시켜 황산을 제거한 다음 황산 (1 + 9) 3 mL를 넣고 실험한다.

7.2.2 정제수 약 30 mL를 넣고 가열하여 잔류물을 녹인 다음 주의하여 과망간산칼륨용액 (0.3 %)을 한 방울씩 넣어 착색시키고 과망간산의 엷은 홍색이 없어지면 다시 과망간산칼륨용액 (0.3 %) 한 방울씩을 넣어 5분간 끓인다. 과망간산의 엷은 홍색이 남을 때까지 이 조작을 반복한다.

7.2.3 냉각시키고 요소용액 (20 %) 10 mL를 넣고 세게 흔들어 섞으면서 아질산나트륨용액 (2 W/V %)을 한 방울씩 넣어 과잉의 과망간산 및 이산화망간을 분해하여 무색으로 한다.

7.2.4 냉각하여 액의 온도를 15 ℃로 하고 50 mL 부피플라스크에 옮겨 다이페닐 카바자이드용액 (1 W/V %) 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 정제수를 표선까지 채워 흔들어 섞은 다음 5분간 방치하고 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다. 따로 정제수 약 30 mL를 취하여 100 mL 비커에 넣고 황산 (1 + 9) 3 mL를 넣고 시료의 시험기준에 따라 실험하여 바탕시험액으로 한다.

[주 3] 시료 중 철이 2.5 mg 이하로 공존할 경우에는 다이페닐카바자이드용액을 넣기 전에 피로인산나트륨 · 10수화물용액 (5 %) 2 mL를 넣어 주면 영향이 없다.

7.2.5 바탕시험액을 대조용액으로 하여 540 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 크롬의 양을 구하고 농도 (mg/L)를 계산한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 크롬 표준용액 (2.0 mg/L) 0 mL ~ 25.0 mL를 100 mL 비커에 취하여 넣고 황산 (1 + 9) 3 mL 넣는다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3 개 이상 조제해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 분석방법 (7.2.2 ~ 7.2.4)에 따라 시험하여 크롬의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다. 크롬의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 크롬의 흡광도를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

최종 용액 중에 크롬 측정값으로부터 다음의 식을 사용하여 폐기물 중에 크롬의 농도를 계산한다.

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

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

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 크롬 농도 (mg/L)

V_0 : 전처리에 사용된 시료량 (mL)

V_s : 전처리 후 표선 맞춘 시료량 (mL)

9.0 “내용 없음”

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.002 mg
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차 $\pm 25\%$ 이내
정확도	75 % ~ 125 %