

6가크롬-원자흡수분광광도법

2022

(Hexavalent Chromium—Atomic Absorption Spectrophotometry)

1.0 개요**1.1 목적**

이 시험기준은 폐기물 중에 6가크롬의 측정방법으로, 3가크롬을 선택적으로 침전하여 제거한 후 6가크롬을 환원 및 침전시켜 전처리한 시료를 직접 불꽃으로 주입하여 원자화하여 원자흡수분광광도법으로 분석하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 6가크롬의 분석에 적용한다.

1.2.2 시료 중 크롬은 아세틸렌-공기 또는 아세틸렌-아산화질소 불꽃에 주입하여 분석한다.

1.2.3 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건 등에 따라 다르나 357.9 nm에서 0.01 mg/L ~ 5 mg/L이다. 공기, 아세틸렌으로는 아세틸렌 유량이 많은 쪽이 감도가 높지만 철, 니켈의 방해가 많으며, 아세틸렌-산화이질소는 방해는 적으나 감도가 낮다. 이 방법에 따라 실험할 경우 정량한계는 0.01 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 공기, 아세틸렌으로는 아세틸렌 유량이 많은 쪽이 감도가 높지만 철, 니켈의 방해가 많으며, 아세틸렌-산화이질소는 방해는 적으나 감도가 낮다.

1.3.2 염이 많은 시료를 분석하면 버너 헤드 부분에 고체가 생성되어 불꽃이 자주 꺼지고 버너 헤드를 청소해야 하는데 이를 방지하기 위해서는 시료를 묽혀 분석하거나, 메틸아이소부틸케톤 등을 사용하여 추출하여 분석한다.

1.3.3 시료 중에 칼륨, 나트륨, 리튬, 세슘과 같이 쉽게 이온화되는 원소가 1 000 mg/L 이상의 농도로 존재할 때에는 금속측정을 간섭한다. 이때에는 시료와 표준물질 모두에 이온 억제제 (suppressant)로 염화칼륨을 첨가하거나 간섭이온을 매질과 유사하게 표준물질에 넣어 보정한다.

1.3.4 공기-아세틸렌 불꽃에서는 철, 니켈 등의 공존물질에 의한 방해영향이 크므로 이때는 황산나트륨을 1 % 정도 넣어서 측정한다.

2.0 용어정의

2.1 발광세기

금속원자를 적절한 방법으로 들뜨게 한 다음, 각 금속의 들뜬 상태에서 에너지준위가 낮은 상태로 전자가 되돌아가는 과정에서, 각 궤도간의 에너지 차이가 빛으로 방출 될 때의 빛에너지의 세기를 말한다.

2.2 바탕보정

원자흡수분광법에서 용액에 공존하는 여러 물질들에 의해 발생하는 스펙트럼 방해를 최소화시키기 위한 방법으로, 분석과장 변화, 불꽃 온도 상승, 복사선 완충제 추가, 또는 두 선 보정법, 연속 광원법, 제만 (Zeeman) 효과법 등으로 스펙트럼 방해를 줄여 바탕보정을 실시할 수 있다.

2.3 용매추출

용매를 써서 고체 또는 액체시료 중에서 성분물질의 일종 (때로는 2 종 이상)을 용해시켜 분리하는 조작을 말하며 단순히 추출이라고도 하는 분리법이다.

2.4 인증표준물질

공인된 인증서가 첨부되고 각 지정된 양에 대하여 인증값, 측정불확도 및 소급성을 검증할 수 있는 표준물질로서, 현재 국내외에 상품화되어 있어 이를 용도 및 목적에 따라 선택, 구입할 수 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원자흡수분광광도계

원자흡수분광광도계 (AAS, atomic absorption spectrophotometer)는 일반적으로 광원부, 시료원자화부, 파장선택부 및 측광부로 구성되어 있으며 단광속형과 복광속형으로 구분된다. 다원소 분석이나 내부표준물질법을 사용할 수 있는 다중 채널형 (multi-channel)도 있다.

3.2 광원램프

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

3.3 기체

3.3.1 원자흡수분광광도계에 불꽃을 만들기 위해 사용하는 가연성기체와 조연성기체를 말하며, 이들의 조합은 아세틸렌-공기와 아세틸렌-아산화질소를 사용한다. 일반적으로 가연성기체로 아세틸렌을 조연성기체로 공기를 사용한다.

3.3.2 수소-공기와 아세틸렌-공기는 거의 대부분의 원소 분석에 유효하게 사용할 수 있으며 특히 수소-공기는 원자 외 영역에서 불꽃자체에 의한 흡수가 적기 때문에 이 파장영역에서 흡수선을 갖는 원소의 분석에 적당하다.

3.3.3 아세틸렌-아산화질소 불꽃은 불꽃의 온도가 높기 때문에 불꽃 중에서 해리하기 어려운 내화성산화물을 만들기 쉬운 원소의 분석에 적당하다. 알루미늄 분석

에 아산화질소 및 아세틸렌을 사용한다.

3.3.4 프로판-공기 불꽃은 불꽃온도가 낮고 일부 원소에 대하여 높은 감도를 나타낸다.

3.3.5 어떠한 종류의 불꽃이라도 가연성기체와 조연성기체의 혼합비는 감도에 크게 영향을 주므로 금속의 종류에 따라 최적혼합비를 선택하여 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 질산

진한질산 (nitric acid, HNO₃, 분자량 : 63.01)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.3 황산

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

4.1.4 질산 (1 + 2)

1 L 부피플라스크에 정제수를 약 500 mL 넣은 다음 진한질산 (nitric acid, HNO₃, 63.01) 333 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 정제수로서 정확히 1 L가 되도록 채운다.

4.1.5 황산용액 (0.5 M)

반응용기에 정제수를 약 150 mL 넣은 다음 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 5.56 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 식힌 다음 200 mL 부피플라스크에 옮겨 정제수로 정확히 200 mL가 되도록 채운다.

4.1.6 황산용액 (1 M)

반응용기에 정제수를 약 150 mL 넣은 다음 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 11.1 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 식힌 다음 200 mL 부피플라스크에 옮겨 정제수로 정확히 200 mL가 되도록 채운다.

4.1.7 수산화나트륨용액 (1 M)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH , 분자량 : 40.00) 40.0 g을 정제수에 녹여 1 L로 한 다음 폴리에틸렌 병에 넣어 보관한다.

4.1.8 암모니아수 (1 + 4)

암모니아수 (ammonia water) 20 mL를 정제수 80 mL에 희석시킨다.

4.1.9 질산암모늄용액 (1 %)

질산암모늄 (ammonium nitrate, NH_4NO_3 , 분자량 : 80.04) 10 g을 정제수 1 L에 녹인다.

4.1.10 황산제일철암모늄용액

황산제일철암모늄 · 6수화물 (ammonium ferrous sulfate hexahydrate, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 392.17) 3.5 g을 황산 0.5 mL와 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.11 황산제이철암모늄용액

황산제이철암모늄 · 12수화물 (ammonium ferric sulfate dodecahydrate, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 482.25) 5 g을 황산 (1 + 1) 1 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.12 황산암모늄용액 (40 %)

황산암모늄 (ammonium sulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 분자량 : 132.14) 40 g 을 메틸알코올/메탄올 100 mL에 녹인다.

4.1.13 트라이옥실아민 · 메틸아이소부틸케톤용액 (3 %)

트라이옥실아민 (trioxylamine, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3$, 분자량 : 339.60) 3 mL을 메틸아이소부틸케톤 (methylisobutylketone, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 분자량 : 100.16)에 녹여서 100 mL로 한다.

4.2 표준용액

모든 표준원액은 표준용액을 제조하는데 사용한다. 표준원액은 최대 1 년까지 사용할 수 있으나 10 mg/L 이하의 표준용액은 최소한 1개월 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 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.2 크롬 표준용액 (10.0 mg/L)

크롬 표준원액 (1 000 mg/L) 10.0 mL를 1.0 L 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 7 개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 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 재 작성하도록 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 폐기물 기준이 되는 농도로 동일하게 표준물질을 첨가한 폐기물시료를 4 개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서

나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(RSD)로 산출하며 측정된 결과 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 시료 중 3가크롬이 존재하지 않을 경우

액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량을 여과하고 염산 또는 질산을 넣어 0.1 M ~ 1 M 산성용액으로 하여 정제수를 넣어 일정부피로 한다.

7.1.2 시료 중 3가크롬이 공존하고 6가크롬이 미량 존재할 경우

7.1.2.1 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량 (500 mL 이하)에 황산제이철암 모늄용액 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 암모니아수 (1 + 4)를 넣어 약 알칼리성으로 하여 암모니아 냄새가 거의 없어질 때까지 약하게 끓이고 뜨거운 상태로 정치하여 침전시키고 여과한다. 여과지의 잔류물을 온 질산암모늄용액 (1 %)으로 2회 씻은 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 비커에 넣는다.

7.1.2.2 여과액과 씻은 액을 취하여 비커에 넣고 시료 100 mL당 황산 2 mL를 넣어 가열하여 끓이고 공기 중에서 식힌 다음 황산제일철암모늄용액 1 mL를 넣어 흔들어 섞고 질산 2 mL를 넣어 끓여서 철을 산화시킨 다음 공기 중에서 식혀 암모니아수 (1 + 4)를 넣어 약 알칼리성으로 하여 준다.

7.1.2.3 암모니아 냄새가 없어질 때까지 끓이고 뜨거운 상태로 약 20분간 정치하여 수산화철과 크롬을 공침시키고 침전은 여과한다. 여과지의 잔류물을 따듯한 질산암모늄용액 (1 %)으로 2 회 씻은 다음 여과액과 씻은 액은 버리고 침전은 따듯한 질산 (1 + 2) 소량을 사용하여 녹이고 여과지를 온수로 씻는다.

7.1.2.4 여과액 및 씻은 액을 합하여 0.1 N ~ 1 N 산성용액으로 하여 일정량으로 한다.

7.1.3 6가크롬으로서 0.005 mg ~ 0.1 mg 함유할 경우

액상 폐기물 시료 또는 용출용액에 적당량 (6가크롬으로서 0.005 mg ~ 0.1 mg 함유)을 취하여 수산화나트륨용액 (1 M) 또는 황산용액 (0.5 M)으로 중화한 다음 250 mL 분별깔때기에 옮기고 황산암모늄용액 (40 %) 10 mL, 황산용액 (1 M) 10 mL와 정제수를 넣어 전량을 100 mL로 하여 흔들어 섞고 트라이옥실아민 · 메틸아이소부틸케톤용액 (3 %) 20 mL를 넣어 5 분간 세게 흔들어 섞은 다음 정치하여 메틸아이소부틸케톤층을 취한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리에서 얻은 실험용액을 크롬 속빈음극램프를 사용하여 357.9 nm에서 측정한다.

7.2.2 시료에서 측정한 금속의 측정값을 검정곡선의 y 값에 대입하여 농도 (mg/L)를 계산한다.

7.2.3 바탕시험을 행하여 보정한다.

7.3 검정곡선의 작성

ES 06406.1 크롬-원자흡수분광광도법의 7.2 분석방법에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

최종 용액 중에 6가크롬 측정값으로부터 다음의 식을 사용하여 폐기물 중에 6가크롬의 농도를 계산한다.

$$\text{폐기물 중 6가크롬의 농도(mg/L)} = \frac{(C_1 - C_0)}{V_0} \times V_s \quad (\text{식 1})$$

여기서, C_1 : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 6가크롬 농도(mg/L)

C_0 : 검정곡선에서 얻어진 바탕시험용액의 6가크롬 농도(mg/L)

V_0 : 전처리에 사용된 시료량(mL)

V_s : 전처리 후 표선맞춘 시료량(mL)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 7195 (SW-846), 1986, Chromium, Hexavalent (Coprecipitation).

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

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목		정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L	
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98	
정밀도	상대표준편차가 $\pm 25\%$ 이내	
정확도	75 % ~ 125 %	