

6가크롬-자외선/가시선 분광법

2022

(Hexavalent Chromium-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요**1.1 목적**

이 시험기준은 폐기물 중에 6가크롬을 자외선/가시선 분광법으로 측정하는 방법으로 시료 중에 6가크롬을 다이페닐카바자이드와 반응시켜 생성하는 적자색의 착화합물의 흡광도를 540 nm에서 측정하여 6가크롬을 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 6가크롬의 측정에 적용된다.

1.2.2 이 방법에 의한 폐기물 시료 중 6가크롬의 정량범위는 0.04 mg/L ~ 1.0 mg/L이고 정량한계는 0.04 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료 중에 잔류염소가 공존하면 발색을 방해한다. 이때는 시료에 수산화나트륨용액 (20 %)을 넣어 pH 12정도로 조절한 다음 입상활성탄을 10 % 정도 되게 넣고 자석교반기로 약 30 분간 교반하여 여과한 액을 시료로 사용한다.

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

1.3.3 흡수셀이 더러우면 측정값에 오차가 발생하므로 다음과 같이 세척하여 사용

한다. 또는 시판용 세척액을 사용하여 세척한다.

1.3.3.1 탄산나트륨용액 (2 %)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.

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 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 수산화나트륨 (1 M)

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

4.1.2 황산용액 (0.5 M)

반응용기에 정제수를 약 150 mL 넣은 다음 황산 (sulfuric acid, H₂SO₄, 분자량 : 98.08) 5.56 mL를 넣고 흔들어 섞어준 후 식힌 다음 200 mL 부피플라스크에 옮겨 정제수로 정확히 200 mL가 되도록 채운다.

4.1.3 황산 (1 + 9)

반응용기에 정제수 90 mL를 넣고 황산 (sulfuric acid, H₂SO₄, 분자량 : 98.08) 10 mL를 서서히 가해 섞고 식힌 다음 사용한다.

4.1.4 다이페닐카바자이드용액 (1 %)

다이페닐카바자이드 (diphenylcarbazide, $C_{13}H_{14}N_4O$, 분자량 : 242.28) 0.5 g을 아세톤 25 mL에 녹이고 정제수 25 mL를 넣어 50 mL로 한다. 이 용액은 약 7 일 내에 사용해야 한다.

4.1.5 에틸알코올 (95 %)

에틸알코올 (ethanol, C_2H_5OH , 분자량 : 46.07)은 바탕시험 할 때 분석물질의 피크 부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

모든 표준원액은 표준용액을 제조하는데 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, $Cr_2K_2O_7$, 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 (100.0 mg/L)

크롬 표준원액 (1 000 mg/L) 5.0 mL를 50 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 표선까지 가하여 제조한다.

4.2.3 크롬 표준용액 (2.0 mg/L)

크롬 표준용액 (100 mg/L) 2.0 mL를 100 mL 부피플라스크에 넣고 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 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 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당량 (6가크롬으로서 1.0 mg/L 이하 함유)을 50 mL 부피플라스크에 넣고 수산화나트륨 (1 M) 또는 황산용액 (0.5 M)으로 중화시킨 후 황산 (1 + 9) 3 mL를 넣어 흔들어 섞고 액온을 15 °C로 냉각한 다음, 다이페닐카바자이드용액 (1 %) 1 mL를 넣고 바로 흔들어 섞어준 후 정제수를 표선까지 채워 5 분간 방치한다. 이 용액의 일부를 증장 10 mL 흡수셀에 옮겨 시료 용액으로 한다.

7.1.2 따로 100 mL 비커에 앞에서 분취한 시료와 동량을 취하여 황산 (1 + 9) 3 mL를 넣고 에틸알코올 (95 %) 소량을 넣어 끓여서 6가크롬을 3가크롬으로 환원시킨 후 액온을 15 °C로 냉각하여 50 mL 부피플라스크에 옮긴 다음 다이페닐카바자이드용액 (1 %) 1 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채워 잘 흔들어 섞고 5 분간 방치한 다음 바탕시험액으로 한다.

7.2 분석방법

바탕시험액을 대조용액으로 하여 540 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 6가크롬의 양을 구하고 농도 (mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 6가크롬 표준용액 (2.0 mg/L) 0 mL ~ 25.0 mL를 50 mL 부피플라스크에 넣는다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3 개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.1 전처리에 따라 실험하여 6가크롬의 농도 (mg/L)를 가로축 (x 축)에, 6가크롬의 흡광도를 세로축 (y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

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 “내용 없음”

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목		정도관리 목표
정량한계	0.04 mg/L	
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98	
정밀도	상대표준편차가 $\pm 25\%$ 이내	
정확도	75 % ~ 125 %	