

시료의 전처리 방법

(Sample Preparation in Water)

2024

1.0 개요

1.1 목적

채취된 시료에는 보통 유기물 및 부유물질 등을 함유하고 있어 탁하거나 색상을 띠고 있는 경우가 있을 뿐만 아니라 목적 성분들이 흡착되어 있거나 난분해성의 착화합물 또는 착이온 상태로 존재하는 경우가 있기 때문에 시험의 목적에 따라 적당한 방법으로 전처리를 한 다음 시험하여야 한다. 특히 금속성분을 측정하기 위한 시료일 경우에는 유기물 등을 분해시킬 수 있는 전처리 조작이 필수적이며, 전처리에 사용되는 시약은 목적 성분을 함유하지 않은 고순도의 것을 사용하여야 한다.

1.2 적용범위

수질오염공정시험기준에서 원자흡수분광광도법, 유도결합플라스마-원자발광분광법, 유도결합플라스마-질량분석법, 양극벡김전압전류법, 자외선/가시선 분광법을 위한 금속측정용 시료의 전처리에 적용한다.

2.0 용어정의

2.1 산분해법

시료에 산을 첨가하고 가열하여 시료 중의 유기물 및 방해물질을 제거하는 방법이다. 이 과정에서 시료 중의 유기물 및 방해물질은 산에 의해 분해되고 이들과 착화합물을 형성하고 있던 중금속류는 이온 상태로 시료 중에 존재하게 된다.

2.2 마이크로파 산분해법

전반적인 처리 절차 및 원리는 산분해법과 같으나 마이크로파를 이용해서 시료를 가열하는 것이 다르다. 마이크로파를 이용하여 시료를 가열할 경우 고온 고압 하에서 조작할 수 있어 전처리 효율이 좋아진다.

2.3 용매추출법

시료에 적당한 착화제를 첨가하여 시료 중의 금속류와 착화합물을 형성시킨 다음 형성된 착화합물을 유기용매로 추출하여 분석하는 방법이다. 이 방법은 시료 중의 분석대상물의 농도가 낮거나 복잡한 매질 중에서 분석대상물만을 선택적으로 추출하여 분석하고자 할 때 사용한다.

3.0 시험기기 및 기구

3.1 가열장치

가열멘틀 (heating mantle) 또는 가열판 (heating plate)을 규격에 맞게 사용한다.

3.2 마이크로파 분해장치

약 700 W 이상의 출력을 가진 것으로 진행단계에 따른 가열온도와 시간의 설정이 가능한 것을 사용한다.

3.3 전기회화로

약 600 °C 부근의 온도로 일정시간 이상 항온을 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.4 분별깔때기

250 mL, 500 mL, 1 000 mL 등 용도에 맞는 것을 사용하며 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 마개가 있는 것을 사용한다.

3.5 유리기구

250 mL, 500 mL, 1 000 mL 등을 용도에 맞게 사용하며, 내열 및 내산, 내알칼리성을 가진 유리 또는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 제품을 용도에 맞게 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

이 항에서 제시되는 시약들은 특별히 순도와 등급이 명시된 경우를 제외하고는 산의 경우 중금속 시험용 또는 반도체용을 사용하여야 하며, 다른 시약의 경우는 특급 (GR 또는 ACS 등급) 이상을 사용한다.

4.1 산분해법 사용시약

4.1.1 과염소산 (perchloric acid, HClO_4 , 분자량 : 100.46, 함량 : 70 % 이상)

4.1.2 염산 (hydrochloric acid, HCl , 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.1.3 염산(1 + 1)

염산과 정제수의 부피비가 1 : 1이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.4 질산 (nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01, 함량 : 70 %)

4.1.5 플루오린화수소산 (hydrofluoric acid, HF , 분자량 : 20.00, 함량 : 40 % 이상)

4.1.6 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08, 함량 : 95 % 이상)

4.2 마이크로파 산분해법 사용시약

4.2.1 염산 (hydrochloric acid, HCl , 분자량 : 36.46, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)

4.2.2 질산 (nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01, 함량 : 70 %)

4.3 용매추출법 사용시약

4.3.1 피로리딘다이티오카르바민산 암모늄추출법

4.3.1.1 브로모페놀블루 · 에틸알코올용액(0.1 %)

브로모페놀블루 (bromophenol blue, $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$, 분자량 : 669.97) 0.1 g을 에틸알코올 (ethanol, C_2H_5OH , 분자량 : 46.07, 함량 : 95 %)에 녹여 100 mL로 한다.

4.3.1.2 암모니아수(1 + 1)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH , 분자량 : 35.05, 함량 : 28 % 이상) 50 mL를 정제수 50 mL에 희석시킨다.

4.3.1.3 피로리딘다이티오카르바민산암모늄용액(2 %)

피로리딘다이티오카르바민산암모늄(1-pyrrolidinecarbodithioicacid, ammonium salt, $C_5H_{12}N_2S_2$, 분자량 : 164.30) 2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 다음 메틸아이소부틸 케톤 (methyl isobutyl ketone, $C_6H_{12}O$, 분자량 : 100.16) 50 mL로 2회 씻어준다.

5.0 시료채취 및 보관

각 항목별 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

“내용 없음”

7.0 분석절차

7.1 전처리를 하지 않는 경우

무색투명한 탁도 1 NTU 이하인 시료의 경우 전처리 과정을 생략하고, pH 2 이하로(질산(HNO_3)) 하여 분석용 시료로 한다.

7.2 산분해법

7.2.1 질산법

7.2.1.1 이 방법은 유기함량이 비교적 높지 않은 시료의 전처리에 사용한다.

7.2.1.2 시료 적당량(100 mL ~ 500 mL)을 취하여 플라스크 또는 비커에 넣고 100 mL 당 질산 5 mL와 끓임쪽 4개 ~ 5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 10 mL ~ 20 mL가 될 때까지 증발농축하고 방랭한다. 시료색이 맑아질 때까지 질산을 추가하여 증발 농축하는 과정을 반복한다. 이 때, 시료가 완전히 건조되지 않도록 한다.

[주 1] 비커 사용 시 시계접시로 뚜껑을 덮는다.

7.2.1.3 거름종이로 걸러내어 정제수로 2회 ~ 3회 씻어주고 여과액과 씻은 액을 100 mL 부피플라스크에 넣어 정확히 100 mL로 한다.

[주 2] 반드시 거를 필요는 없으나 가능한 한 권장한다.

7.2.2 질산-염산법

7.2.2.1 이 방법은 유기물 함량이 비교적 높지 않고 금속의 수산화물, 산화물, 인산염 및 황화물을 함유하고 있는 시료에 적용되며 휘발성 또는 난용성 염화물을 생성하는 금속 물질의 분석에는 주의한다.

7.2.2.2 시료 적당량(100 mL ~ 500 mL)을 취하여 비커에 넣고 시료 100 mL 당 질산 3 mL와 끓임쪽 4개 ~ 5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 약 5 mL가 될 때까지 증발 농축하고 방랭한다.

7.2.2.3 다시 진한질산 5 mL를 넣고 시계접시로 비커를 덮은 상태에서 서서히 가열하여 액이 거의 마를 때까지 증발농축하고 방랭한다. 여기에 염산 (1 + 1) 10 mL와 정제수 15 mL를 넣고 약 15분간 가열하여 잔류물을 녹인 다음 시계접시와 비커

의 벽을 정제수로 씻어서 합한다.

7.2.2.4 필요하면 거르고 거름종이를 정제수로 2회 ~ 3회 씻은 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다.

7.2.3 질산-황산법

7.2.3.1 이 방법은 유기물 등을 많이 함유하고 있는 대부분의 시료에 적용된다. 그러나 칼슘, 바륨, 납 등을 다량 함유한 시료는 난용성의 황산염을 생성하여 다른 금속성분을 흡착하므로 주의한다.

7.2.3.2 시료 적당량(100 mL ~ 500 mL)을 취하여 비커 또는 킬달플라스크에 넣고 여기에 시료 100 mL 당 질산 5 mL와 끓임쪽 4개 ~ 5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 15 mL ~ 20 mL가 될 때까지 증발농축하고 방랭한다.

7.2.3.3 질산 5 mL를 넣고 서서히 가열하고 방랭한다.

7.2.3.4 다시 황산 10 mL를 넣고 가열을 계속하여 백색의 황산가스가 발생하기 시작하면 가열을 중지한다.

7.2.3.5 이때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 액이 맑지 않을 때에는 다시 질산 10 mL를 넣고 황산가스가 나올 때까지 가열한다.

7.2.3.6 분해가 끝나면 방랭하고, 정제수 50 mL를 넣어 끓기 직전까지 서서히 가열하여 침전된 용해성염들을 녹인다.

7.2.3.7 다시 방랭하여 필요하면 거르고 거름종이를 정제수로 2회 ~ 3회 씻어준 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다.

7.2.4 질산-과염소산법

7.2.4.1 이 방법은 유기물을 다량 함유하고 있으면서 산분해가 어려운 시료에 적용된다.

7.2.4.2 시료 적당량(100 mL ~ 500 mL)을 취하여 비커 또는 킬달플라스크에 넣고 여기에 시료 100 mL 당 질산 5 mL와 끓임족 4 개 ~ 5 개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 15 mL ~ 20 mL가 될 때까지 증발농축하고 방랭한다.

7.2.4.3 질산 5 mL를 넣고 가열 후 방랭한다.

7.2.4.4 과염소산 10 mL를 조금씩 넣고 가열을 계속하여 과염소산이 분해되어 흰 연기가 발생하기 시작하면 가열을 중지한다.

[주 3] 과염소산을 넣을 경우 질산이 공존하지 않으면 폭발할 위험이 있기 때문에 반드시 질산을 먼저 넣어주어야 하며, 어떠한 경우에도 유기물을 함유한 뜨거운 용액에 과염소산을 넣어서는 안 된다.

7.2.4.5 이때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 액이 맑지 않을 때에는 계속 가열 시 발화 또는 폭발의 위험이 있기에 가열을 중지하고 방랭한 이후 다시 질산 5 mL를 넣고 가열을 반복한다.

[주 4] 납을 측정할 경우, 시료 중에 황산이온 (SO_4^{2-})이 다량 존재하면 불용성의 황산납이 생성되어 측정값에 손실을 가져온다. 이때는 분해가 끝난 액에 정제수 대신 아세트산암모늄 50 mL를 넣고 가열하여 액이 끓기 시작하면 비커 또는 킬달플라스크를 회전시켜 내벽을 액으로 충분히 씻어준 다음 약 5분 동안 가열을 계속하고 방랭하여 여과한다.

7.2.4.6 분해가 끝나면 방랭하고 정제수 50 mL를 넣어 서서히 끓이면서 질산화물 및 유리염소를 완전히 제거한다. 필요하면 여과하고 거름종이를 정제수로 2회 ~ 3회 씻어준 다음 여과액과 씻은 액을 합하여 정확히 100 mL로 한다.

7.2.5 질산-과염소산-불화수소산

7.2.5.1 이 방법은 다량의 점토질 또는 규산염을 함유한 시료에 적용된다. 시료 적당량 (100 mL ~ 500 mL)를 취하여 비커에 넣고 여기에 유리구 4 개 ~ 5 개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 약 15 mL가 될 때까지 증발 농축하고 방랭한다.

7.2.5.2 비커에 있는 액을 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene)

비커 또는 백금도가니에 옮기고 비커의 기벽에 붙어있는 부착물을 물로 깨끗이 씻어 합한 다음 질산 10 mL를 넣어 거의 액이 마를 때까지 가열하고 방랭한다.

7.2.5.3 과염소산 5 mL와 불화수소산 1 mL를 넣고 가열을 계속하여 과염소산의 백연이 발생하면 가열을 중지하고 방랭한다. 여기에 물 50 mL를 넣고 이하 “7.2.4. 질산-과염소산”에 따라 시험한다.

7.3 마이크로파 산분해법

7.3.1 이 방법은 밀폐 용기를 이용한 마이크로파 장치에 의한 방법에 적용되는 방법이다.

7.3.2 깨끗한 용기에 잘 혼합된 시료 적당량을 옮긴 후 적당량의 질산을 가한다. 이 방법은 유기물을 다량 함유하고 있으면서 산분해가 어려운 시료에 적용된다.

7.3.3 시료와 동일한 방법으로 바탕시험을 하며 전체 회전판의 평형을 맞추기 위하여 남은 용기에도 시료와 동일하게 정제수에 시약을 가하여 모든 용기가 일정하게 가열이 되도록 한다. 기타 전처리 조건은 제조사의 매뉴얼에 따른다.

7.3.4 분해가 완료되면 용기를 꺼내어 시료 용액이 실온이 되도록 방랭시키고 시료를 혼합시키기 위해 용기를 잘 흔들어 섞고 용기 내에 남아 있는 가스를 제거한다. 분해된 시료가 고체 물질을 함유한다면 거르거나, 10분간 2 000 rpm ~ 3 000 rpm으로 원심 분리하여 거르거나 정치시켜 사용한다.

7.4 회화에 의한 분해

7.4.1 이 방법은 목적성분이 400 °C 이상에서 휘산되지 않고 쉽게 회화될 수 있는 시료에 적용된다. 시료 중에 염화암모늄, 염화마그네슘 등이 다량 함유된 경우에는 납, 철, 주석, 아연, 안티몬 등이 휘산되어 손실을 가져오므로 주의하여야 한다.

7.4.2 시료 적당량(100 mL ~ 500 mL)을 취하여 백금, 실리카 또는 자재증발접시에 넣고 물중탕 또는 열판에서 가열하여 액이 마를 때까지 증발시킨다. 용기를 회화로에 옮기고 400 °C ~ 500 °C에서 가열하여 잔류물을 회화시킨 다음 방랭하고

염산(1 + 1) 10 mL를 넣어 열판에서 가열한다.

7.4.3 잔류물이 녹으면 온수 20 mL를 넣고 여과하여 거름종이를 온수로 3회 씻어 준 다음 여액과 씻은 액을 합하고 물을 넣어 정확히 100 mL로 한다.

7.5 용매추출법

이 방법은 원자흡수분광광도법을 사용한 분석 시 목적성분의 농도가 미량이거나 측정에 방해하는 성분이 공존할 경우 시료의 농축 또는 방해물질을 제거하기 위한 목적으로 사용되며, 이 방법으로 시료를 전처리한 경우에는 따로 규정이 없는 한 검정곡선 작성용 표준용액도 적당한 농도로 조제하여 시료와 같은 방법으로 처리하여 시험한다.

7.5.1 피로리딘다이티오카르바민산 암모늄 (1-pyrrolidinecarbodithioic acid, ammonium salt)추출법

7.5.1.1 이 방법은 시료 중 구리, 아연, 납, 카드뮴, 니켈, 철, 망간, 6가 크롬, 코발트 및 은 등의 측정에 적용된다. 다만 망간은 착화합물 상태에서 매우 불안정하므로 추출 즉시 측정하여야 하며, 크롬은 6가 크롬 상태로 존재할 경우에만 추출된다. 또한 철의 농도가 높을 경우에는 다른 금속의 추출에 방해가 될 수 있으므로 주의해야 한다.

7.5.1.2 시료 500 mL (또는 산분해한 시료 일정량)를 분별깔때기에 넣고 지시약으로 브로모페놀블루·에틸알코올용액(0.1 %) 2방울 ~ 3방울을 넣고 청색이 지속될 때까지 암모니아수(1 + 1)를 넣은 다음 다시 청색이 보이지 않을 때까지 염산(1 + 4)을 한 방울씩 넣고 추가로 2 mL를 더 넣는다 (이때, pH는 2.3 ~ 2.5이며 지시약 대신 pH측정기를 사용할 수도 있다.).

7.5.1.3 피로리딘다이티오카르바민산암모늄용액(2 %) 5 mL를 넣어 흔들어 섞고 메틸아이소부틸케톤은 10 mL ~ 20 mL 범위에서 정확한 부피를 넣어 약 2분간 세게 흔들어 섞는다. 정치한 다음 메틸아이소부틸케톤층을 분리하여 분석용 시료로 하고 즉시 원자흡수분광광도법에 따라 측정한다.

8.0 결과보고

“내용 없음”

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 3030 “Preliminary treatment of samples”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

10.0 부록

“내용 없음”