

불소이온-자외선/가시선 분광법
(Fluoride-UV/Visible Spectrometry)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 불소이온을 측정하기 위하여 시료에 넣은 란탄알리자린 콤플렉스의 착화합물이 불소이온과 반응하여 생성하는 청색의 복합 착화합물의 흡광도를 620 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.15 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

알루미늄 및 철의 방해가 크나 일반적으로 시료전처리방법으로 증류하면 간섭물질에 영향이 없다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 증류장치

증류장치는 다음 그림 1 또는 2와 같은 증류장치를 사용한다.

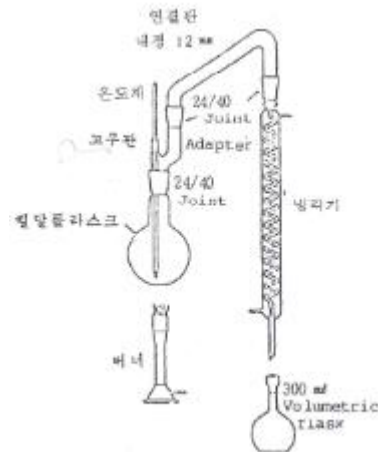
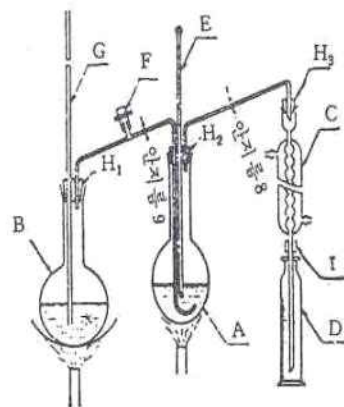


그림 1. 직접 증류장치



- A : 300~500 ml 킬달플라스크
- B : 1 L 수증기발생용 플라스크
- C : 냉각기
- D : 수기(마개있는 250 ml 메스실린더)
- E : 온도계
- F : 조절용 꼭부 고무관
- G : 유리관
- H₁-H₃ : 고무마개
- I : 고무관

그림 2. 수증기 증류장치

3.2 자외선/가시선 분광광도계

3.2.1 자외선/가시선 분광광도계는 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.

3.2.2 광원부의 광원으로 가시선부와 근적외선부의 광원으로는 주로 텅스텐램프를

사용하고 자외선부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다.

3.3 회화로

500 °C ~ 650 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능하여야 한다.

3.4 데시케이터

수분 함유에 따라 흡습제가 색 변화를 나타내거나 수분함량을 표시할 수 있는 데시케이터를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 과염소산 (perchloric acid, HClO_4 , 분자량 : 100.46, 비중 : 1.76, 함량: 60 % ~ 62 %)

4.1.2 란탄용액(0.05 M)

산화란탄 (lanthanum oxide, La_2O_3 , 분자량 : 325.81) 0.163 g을 염산용액(2 M) 10 mL에 녹인다.

4.1.3 란탄알리자린콤플렉스용액

알리자린콤플렉스 (1,2-dihydroxyanthraquinonyl-3-methylamine-N,N-2-acetate, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8$, 분자량 : 385.33) 0.192 g을 암모니아수(1 + 10) 4 mL와 아세트산암모늄용액(20 %) 4 mL에 녹이고 아세트산소듐 · 3수화물 (sodium acetate trihydrate, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 136.08) 41 g을 정제수 400 mL에 녹이고 아세트산 (glacial acetic acid, CH_3COOH , 분자량 : 60.05) 24 mL를 넣은 용액과 섞는다. 이 용액에 아세톤 (acetone, CH_3COCH_3 , 분자량 : 58.08) 400 mL를 섞으면서 서서히 넣고 란탄용액 10 mL을 넣고 섞으면서 실온으로 냉각한다. 냉각한 다음 아세트산 또는 암

모니아수로 pH를 4.7로 조절하고 정제수를 넣어 정확히 1 L로 하여 섞는다.

4.1.4 수산화소듐용액(10 %)

수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 아세트산암모늄용액(20 %)

아세트산암모늄 · 3수화물 (ammonium acetate trihydrate, $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 131.13) 20 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.6 암모니아수(1 + 10)

암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH , 분자량 : 35.05)와 정제수를 부피비가 1 : 10이 되도록 혼합하여 조제한다.

4.1.7 염산용액(2 M)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 167 mL를 정제수 800 mL에 조심히 넣어 섞은 후 정제수를 넣어 정확히 1 L로 한다.

4.1.8 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4 , 분자량 : 98.00, 비중 : 1.69, 함량: 85 % 이상)

4.1.9 페놀프탈레인 · 에탄올용액(0.5 %)

페놀프탈레인 (phenolphthalein, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, 분자량 : 318.32) 0.5 g을 에탄올 (ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 분자량 : 46.19, 함량 : 95 %) 90 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.10 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08, 비중 : 1.84, 함량 : 95 % 이상)

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1 000 mg/L)

99 % 이상의 불화소듐 (sodium fluoride, NaF, 분자량 : 41.99)을 니켈도가니에 넣고 500 °C ~ 550 °C에서 50분간 가열한 후 데시케이터에서 방랭한 다음 2.21 g을 정확히 무게를 재어 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한 다음 폴리에틸렌병에 보관한다.

[주 1] 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 표준용액(100 mg/L)

불소이온 표준원액(1 000 mg/L) 10.0 mL를 취하여 정제수로 정확히 100 mL로 한다.

4.2.3 표준용액(2.0 mg/L)

불소이온 표준용액(100 mg/L) 2.0 mL를 취하여 정제수로 정확히 100 mL로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선 검증, 정확도 및 정밀도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.c 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 직접 증류법

7.1.1.1 1 L 증류플라스크에 정제수 400 mL를 넣고 플라스크벽을 따라 황산 200 mL를 조심하여 가한 다음 흔들어 섞고 끓임쪽 수개를 넣어 그림 1과 같이 증류장치를 연결한다.

7.1.1.2 증류플라스크를 가열하여 180 °C가 될 때까지 증류하고 유출액은 버린다.

[주 2] 이 조작은 기구와 황산중의 불소이온을 제거하고 산-물의 부피비를 맞추기 위한 것이다.

[주 3] 증류플라스크를 가열하여 180 °C 이상이 되면 황산이 분해되어 유출되므로 약 178 °C에서 가열을 중지한다.

7.1.1.3 증류플라스크를 100 °C 이하로 냉각한 다음 시료 300 mL를 서서히 넣어 흔들어 섞고 다시 증류장치에 연결하여 위와 같은 방법으로 증류한다.

[주 4] 염소이온이 다량 함유되어 있는 시료는 증류하기 전에 황산은을 5 mg/mg Cl⁻의 비율로 넣어준다.

7.1.1.4 유출액은 500 mL 부피실린더에 받아 정제수를 넣어 일정한 부피로 맞추고 온도 계산시 시료부피를 보정해 준다.

[주 5] 증류플라스크에 들어 있는 황산은 오염이 축적되어 불소이온 측정에 방해를 주지 않는 한 계속해서 사용할 수 있다.

7.1.2 수증기 증류법

7.1.2.1 시료 적당량(불소이온으로서 0.03 mg이상 함유)을 비커 또는 자제증발접시에 넣고 페놀프탈레인·에탄올용액(0.5 %) 2방울 ~ 3방울을 넣어 용액의 색이 붉은색을 나타낼 때까지 수산화소듐용액(10 %)을 넣은 다음 가열하여 약 30 mL로 증발 농축한다.

7.1.2.2 농축시료를 정제수 약 10 mL를 사용하여 그림 2 증류장치의 킬달플라스크에 넣어 넣고 이산화규소 약 1 g, 인산 1 mL, 과염소산 40 mL 및 끓임쪽 수개를

넣는다.

7.1.2.3 증류플라스크에 정제수 약 600 mL를 넣고 증류장치의 각 부분을 연결한 다음 가열하여 증류를 시작하고 미리 정제수 20 mL를 넣어둔 250 mL 부피실린더 또는 부피플라스크를 사용하여 냉각관의 끝이 정제수에 잠기도록 하여 유출액을 받는다.

7.1.2.4 킬달플라스크 안의 액온이 약 140 °C가 되었을 때 수증기를 통하기 시작하여 증류온도가 140 °C ~ 150 °C로 유지되도록 한다. 유출속도는 매분 3 mL ~ 5 mL로 하여 수집기의 액량이 약 220 mL가 되었을 때 증류를 끝낸다.

7.1.2.5 냉각관을 분리하여 냉각관의 안쪽을 정제수 소량을 사용하여 씻어주고 씻은 액과 정제수를 넣어 250 mL로 표선을 채운다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 적당량(30 mL이하로서 불소이온 0.05 mg 이하 함유)을 50 mL 부피플라스크에 취하여 란탄·알리자린 콤플렉손 용액 20 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채우고 흔들어 섞은 다음 약 1시간 방치한다.

[주 6] 시료 중 불소이온 함량이 정량범위를 초과할 경우 탈색현상이 나타날 수도 있다. 이러한 경우에는 취하는 시료량을 정량범위 이내에 들도록 감량하거나 희석한 다음 다시 시험한다.

7.2.2 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 하고, 따로 정제수 30 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

7.2.3 바탕시험액을 대조액으로 하여 620 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 불소이온의 양을 구하고 농도(mg/L)를 산출한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 표준용액(2 mg/L) 0 mL ~ 25 mL를 단계적으로 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣는다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에

따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 불소이온의 농도와 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 표준용액의 흡광도와 농도와의 관계식을 사용하여 작성한다. 시료의 농도는 검정곡선 상의 흡광도와 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$\text{불소이온 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 흡광도

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 4500-F⁻, “FLUORIDE”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.15 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 25 \%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %