

V. 토양오염공정시험방법

목 차

토양오염공정시험기준

(개정 2008. 7. 30 환경부고시 제2008-115호)

환 경 부

제1장 총 칙

제2장 누출검사방법

- 제 1 항 저장물질이 없는 누출검사대상시설
- 제 2 항 저장물질이 있는 누출검사대상시설

제3장 토양오염도검사방법

제1절 일반시험방법

- 제 1 항 시료의 채취방법
- 제 2 항 시료의 조제방법
- 제 3 항 분석용 시료의 함수율 보정

제2절 기기분석방법

- 제 1 항 흡광광도법
- 제 2 항 원자흡광광도법
- 제 3 항 유도결합플라스마발광광도법
- 제 4 항 가스크로마토그래프법
- 제 5 항 이온전극법

제3절 항목별 시험방법

- 제 1 항 수소이온농도

- 제 2 항 수 분
- 제 3 항 시 안
- 제 4 항 불 소
- 제 5 항 6가크롬
- 제 6 항 구 리
- 제 7 항 카드뮴
- 제 8 항 납
- 제 9 항 아 연
- 제10항 니 켈
- 제11항 비 소
- 제12항 수 은
- 제13항 유기인
- 제14항 폴리클로리네이티드비페닐(PCB)
- 제15항 페놀류
- 제16항 트리클로로에틸렌·테트라클로로에틸렌(TCE·PCE)
- 제17항 벤젠·톨루엔·에틸벤젠·크실렌(BTEX)
- 제18항 석유계총탄화수소(THP)

제4절 시약 및 용액, 완충액, 표준액

- 제 1 항 시약 및 용액
- 제 2 항 완충액
- 제 3 항 표준액

제 1 장 총 칙

1. 목 적

이 시험방법은 환경분야 시험·검사 등에 관한 법률 제6조에 따라 토양 오염물질을 측정함에 있어서 측정의 정확 및 통일을 유지하기 위하여 필요한 제반사항에 대하여 규정함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

(가) 토양환경보전법 제4조의2 토양오염우려기준 및 동법 제16조 토양오염대책기준의 적합여부는 토양오염공정시험기준(이하 “공정 시험기준”이라 한다)의 규정에 의하여 시험 판정한다.

(나) 토양환경보전법에 의한 누출검사 및 토양오염도검사는 따로 규정이 없는 한 공정시험기준의 규정에 의하여 시험한다.

3. 이 공정시험기준에서 필요한 어원, 기호, 화학명 등은 () 속에 기재한다.

4. 이 공정시험기준의 내용은 총칙, 누출검사방법 및 토양오염도검사 방법으로 구분한다.

5. 계량(計量)의 단위 및 기호

주요 단위 및 기호는 다음과 같으며, 여기에 표시되지 않은 단위는 KSA 0105 국제단위계(SI) 및 그 사용방법에 대한 규정에 따른다.

종 류	단 위	기 호	종 류	단 위	기 호
길 이	미 터	m	용 량	킬 로 리 터	kl
	센 티 미 터	cm		리 터	ℓ
	밀리 미 터	mm		밀리 리 터	ml
	마 이 크 로 미 터	μm		마 이 크 로 리 터	μℓ
	나 노 미 터	nm			
무 게	킬 로 그 램	kg	부 피	세 제 곱 미 터	m³
	그 램	g		세 제 곱 센 티 미 터	cm³
	밀리 그 램	mg		세 제 곱 밀 리 미 터	mm³
	마 이 크 로 그 램	μg			
	나 노 그 램	ng			
넓 이	제 곱 미 터	m²	압 력	기 수 은 주 밀 리 미 터	atm
	제 곱 센 티 미 터	cm²		수 주 밀 리 미 터	mmHg
	제 곱 밀 리 미 터	mm²		킬 로 파 스 칼	mmH ₂ O
			점 도	센 티 스트 로 크	kPa
					cSt

6. 농도표시

- (가) 백분율(Parts Per Hundred)은 용액 100ml중의 성분무게(g), 또는 가스 100ml중의 성분무게(g)를 표시할 때는 W/V%, 용액 100ml 중의 성분용량(ml), 또는 가스 100ml중의 성분용량(ml)을 표시할 때는 V/V%, 용액 100g중 성분용량(ml)을 표시할 때는 V/W%, 용액 100g 중 성분무게(g)를 표시할 때는 W/W%의 기호를 쓴다. 다만, 용액의 농도를 “%”로만 표시할 때는 W/V%를 말한다.
- (나) 천분율(Parts Per Thousand)을 표시할 때는 g/ℓ, g/kg 또는 ‰의 기호를 쓴다.
- (다) 백만분율(Parts Per Million)을 표시할 때는 mg/ℓ, mg/kg 또는 ppm의 기호를 쓴다.

- (라) 십억분율(Parts Per Billion)을 표시할 때는 μg/ℓ, μg/kg 또는 ppb의 기호를 쓰며, 1ppm의 1/1,000이다.
- (마) 가스체의 농도는 표준상태(0℃, 1기압, 상대습도 0%)로 환산 표시한다.

7. 온 도

- (가) 온도의 표시는 셀시우스(Celsius)법에 따라 아라비아숫자의 오른쪽에 ℃를 붙인다.
- (나) 표준온도는 0℃, 상온은 15~25℃, 실온은 1~35℃로 하며, 찬 곳은 따로 규정이 없는 한 0~15℃의 곳을 뜻한다. 온수는 60~70℃, 열수는 약 100℃, 냉수는 15℃이하로 한다. “수욕상(水浴上) 또는 수욕 중에서 가열한다”라 함은 따로 규정이 없는 한 수온 100℃에서 가열함을 뜻하고 약 100℃의 증기욕을 쓸 수 있다.
- (다) 제반시험 조작은 따로 규정이 없는 한 상온에서 실시하고 조작직후 그 결과를 관찰하는 것으로 한다. 단, 온도의 영향이 있는 것의 판정은 표준온도를 기준으로 한다.

8. 방울수

방울수라 함은 20℃에서 정제수(精製水) 20방울을 적하할 때, 그 부피가 약 1ml 되는 것을 뜻한다.

9. 항 량

“항량으로 될 때까지 건조한다”라 함은 같은 조건에서 1시간 더 건조할 때 전후 무게의 차가 g당 0.3mg이하 일 때를 말한다.

10. 액의 농도

(가) 액의 농도를 (1→10), (1→100) 또는 (1→1000) 등으로 표시하는 것은 고체 성분에 있어서는 1g, 액체성분에 있어서는 1ml를 용매에 녹여 전체 양을 10ml, 100ml 또는 1000ml로 하는 비율을 표시한 것이다.

(나) 액체시약의 농도에 있어서 예를 들어 염산(1+2)이라고 되어있을 때에는 염산 1ml와 물 2ml를 혼합하여 조제한 것을 말한다.

11. 진 공

감압 또는 진공이라 함은 따로 규정이 없는 한 15mmHg이하를 말한다.

12. 물

시험에 사용하는 물은 따로 규정이 없는 한 정제수 또는 탈염수를 말한다.

13. 액 성

액체의 산성, 알칼리성 또는 중성을 검사할 때는 따로 규정이 없는 한 유리전극에 의한 pH미터로 측정하고 액성을 구체적으로 표시할 때는 pH값을 쓴다.

14. “약”이라 함은 기재된 양에 대하여 ±10% 이상의 차가 있어서는 안 된다.

15. “이상”과 “초과”, “이하”, “미만”이라고 기재하였을 때는 “이상”과 “이하”는 기산점 또는 기준점인 숫자를 포함하며, “초과”와 “미만”의 기

산점 또는 기준점인 숫자를 포함하지 않는 것을 뜻한다.

16. “정확히 단다”라 함은 규정된 양의 검체를 취하여 분석용 저울로 0.1mg까지 다는 것을 말한다.

17. “정확히 취하여”라 하는 것은 규정한 양의 검체 또는 시액을 홀피펫으로 눈금까지 취하는 것을 말한다.

18. “냄새가 없다”라고 기재한 것은 냄새가 없거나, 또는 거의 없는 것을 표시하는 것이다.

19. 여과용 기구 및 기기를 기재하지 아니하고 “여과한다”라고 하는 것은 KG M 7602 거름종이 5종 A 또는 이와 동등한 여지를 사용하여 여과함을 말한다.

20. 시약 및 용액, 완충액, 표준액, 규정액

(가) 시 약

시험에 사용하는 시약은 따로 규정이 없는 한 1급 이상 또는 이와 동등한 규격의 시약을 사용하여 제 5장에 기재된 조제방법에 따라 조제하여야 한다.

(나) 용 액

① 용액의 앞에 몇 %라고 한 것(예 : 20% 수산화나트륨 용액)은 수용액을 말하며, 따로 조제방법을 기재하지 아니하였으며 일반적으로 용액 100ml에 녹아있는 용질의 g수를 나타낸다.

② 용액 다음의 ()안에 몇 N, 몇 Mol, 또는 W/V%라고 한 것[예 : 아황산나트륨용액(0.1N), 아질산나트륨(0.1M), 구연산이암모늄용액(20W/V%)]은 용액의 조제방법에 따라 조제하여야 한다.

(다) 완충액, 표준액 및 규정액

제 5장에 기재된 조제방법에 따라 조제하여야 한다.

21. 용 기

“용기”라 함은 시약 또는 시액을 넣어두는 것을 말하며 시약 또는 시액과 직접 접촉하는 것을 뜻한다. 용기를 막는데 사용되는 것들도 용기의 일부로 본다.

(가) “밀폐용기(密閉容器)”라 함은 취급 또는 저장하는 동안에 이물질이 들어가지거나 또는 내용물이 손실되지 아니하도록 보호하는 용기를 말한다.

(나) “기밀용기(氣密容器)”라 함은 취급 또는 저장하는 동안에 밖으로부터의 공기 또는 다른 가스가 침입하지 아니하도록 내용물을 보호하는 용기를 말한다.

(다) “밀봉용기(密封容器)”라 함은 취급 또는 저장하는 동안에 기체 또는 미생물이 침입하지 아니하도록 내용물을 보호하는 용기를 말한다.

(라) “차광용기(遮光容器)”라 함은 광선이 투과하지 않는 용기 또는 투과하지 않게 포장한 용기이며 취급 또는 저장하는 동안에 내용물이 광화학적 변화를 일으키지 아니하도록 방지할 수 있는 용기를 말한다.

22. 누출검사대상시설

“누출검사대상시설”이라 함은 토양환경보전법시행규칙 제1조의3[별표2]의 특정토양오염관리대상시설중 저장시설 또는 배관이 땅속에 묻혀 있거

나 땅에 붙어 있어 누출 여부를 눈으로 확인할 수 없는 시설을 말한다.

(가) “부속배관”이라 함은 누출검사대상시설에 용접 또는 나사조임방식으로 직접 연결되는 배관을 말한다.

(나) “지하매설배관”이라 함은 부속배관의 경로중 지하에 매설되어 누출 여부를 육안으로 직접 확인할 수 없는 배관을 말한다.

(다) “배관접속부”라 함은 누출검사대상시설과 부속배관, 부속배관과 배관을 연결하기 위하여 용접접합 또는 나사조임방식 등으로 접속한 부분을 말한다.

(라) “누출검지관”이라 함은 액체의 누출여부를 누출검사대상시설 외부에서 직접 또는 간접적으로 확인하기 위해 설치된 관을 말한다.

23. 기구 및 기기

(가) 공정시험기준에서 사용하는 모든 유리기구류는 KS L 2302 이화학용 유리기구의 형상 및 치수에 적합한 것 또는 이와 동등이상의 규격에 적합한 것으로, 국가 또는 국가에서 지정하는 기관에서 검정을 필한 것을 사용하여야 한다.

(나) 공정시험기준에서 사용하는 모든 기구 및 기기는 측정결과에 대한 오차가 허용되는 범위 이내인 것을 사용하여야 한다.

24. 분석용 저울 및 분동(分銅)

분석용 저울은 0.1mg까지 달 수 있는 것이어야 하며 분석용 저울 및 분동은 국가검정을 필한 것을 사용하여야 한다.

25. 연속측정 또는 현장측정의 목적으로 사용하는 측정기기는 공정시

험기준에 의한 측정치와의 정확한 보정을 행한 후 사용할 수 있다.

26. 이 공정시험기준에 수재되어 있지 아니한 방법이라도 측정결과가 같거나 그 이상의 정확도가 있다고 판단될 경우로서 국내외의 공인기관에서 인정하고 있는 방법은 그 방법을 사용할 수 있다.

27. 하나 이상의 시험방법으로 시험한 결과가 서로 달라 제반 기준의 적부 판정에 영향을 줄 경우에는 제 4장 항목별 시험방법 각 항목의 주시험방법에 의한 분석 성적에 의하여 판정한다. 단, 주시험방법은 따로 규정이 없는 한 제 4장 항목별 시험방법 각 항목의 1법으로 한다.

28. 유효측정농도는 지정된 시험방법에 따라 시험하였을 경우 그 시험방법에 대한 최소 정량한계를 의미하며, 그 미만은 불검출된 것으로 간주한다.

제 2 장 누출검사방법

제1절 저장물질이 없는 누출검사대상시설

제1항 비파괴시험법

1.1 적용범위

이 방법은 단일벽 또는 이중벽 구조의 저장시설의 누출 및 결함 유무를 판

단하기 위하여 적용한다.

본 공정시험기준에서 규정하지 아니한 사항은 한국산업규격 KS B 6225(강재 석유저장탱크의 구조) 부속서 3, KS D 0213 (철강 재료의 자분탐상시험 방법 및 자분 모양의 분류), KS B 0816 (침투탐상시험 방법 및 지시모양의 종류)에 의한다.

1.2 시험원리

이 방법은 저장시설의 용접부 및 모재부에 대한 결함유무를 확인함으로써 저장시설로부터 누출 가능성 여부를 판단하는 시험방법이다.

(1) 자분탐상시험 : 강자성체인 시험체를 자화시켰을 때 시험체 조직의 변화 또는 결함 등의 불연속이 존재하면 이 위치에서 자력선의 연속성이 깨어져 누설자장(Magnetic Flux Leakage)이 형성되고 자속밀도(Flux density)가 증가하게 되며, 이때 시험체의 표면에 자분(磁粉:Magnetic Particle)을 살포(散布)하여 누설자장이 형성된 부위에 자분이 부착되어 시험체 조직의 변화 또는 결함 등의 존재 유무, 위치, 크기, 방향 등을 확인하는 시험방법이다.

(2) 침투탐상시험 : 시험체 표면에 침투액을 적용하면 열린(open) 결함이 있는 경우 모세관 현상에 의하여 침투액이 열린 결함으로 침투하게 되며 이때 현상액을 적용하여 표면결함 속에 침투된 침투액을 현상함으로써 육안으로 결함 유무를 식별하는 시험방법이다.

1.3 시험장비

(1) 자분탐상시험장비 : 자분탐상시험에 사용되는 자화장치, 자외선 등(Black Light), 자분 등의 성능은 관련 한국산업규격에서 정한 성능

이상이어야 한다.

- ① 자화장치는 교류전원으로 하며 시험실시에 지장이 없는 범위로 연속통전이 가능하고 절연성이 좋은 교류, 극간식 자화장치를 사용하여야 한다.
 - ② 검사액 살포기는 자분을 균일하게 분산시킬 수 있고 검사액을 부드럽고 안정적으로 탐상유효범위에 적용시킬 수 있어야 한다.
 - ③ 자분 검사액은 등유, 물 등에 형광자분 또는 비형광자분을 분산시킨 것을 사용하며, 검사액 속의 자분 분산농도는 형광자분의 경우에는 0.2~2 g/l 로, 비형광자분의 경우에는 2~10 g/l 로 하여야 하며 자분의 분산이 좋지 않는 검사액과 성능이 열화된 검사액을 사용하지 아니하여야 한다.
 - ④ 표준시험편은 다음 각목 중에서 하나를 선택하여 사용하여야 한다.
A1-7/50(직선형) A1-15/100(직선형)
A2-15/50(직선형) A2-30/100(직선형)
- (2) 침투탐상시험장비 : 침투탐상시험에 사용되는 세정액, 침투액, 현상액 등은 그 결함 검출능력이 관련 한국산업규격에서 정한 성능 이상이어야 한다.
- (3) 초음파 두께측정기 : 초음파 두께측정기는 정기적으로 교정되고 100분의 1 밀리미터 이상의 분해능을 갖는 것이어야 한다.

1.4 시험방법

- (1) 저장시설의 비파괴검사는 검사를 실시하는 저장시설의 재료, 검사범위 등에 따라 자분탐상시험 또는 침투탐상시험 중 선택하여 실시하여야 한다.
- (2) 비파괴검사의 실시범위는 지하매설저장시설의 경우에는 탱크의 전 용

접선, 옥외저장시설에 있어서는 지면과 접촉되어 있어 외부에서 누출이 확인되지 않는 바닥판(애널리판을 포함한다)의 전용접선으로 하고, 용접부(Weld metal)와 모재(Base Metal)의 경계선에서 모재 쪽으로 모재 두께의 2분의 1 이상의 길이를 더한 범위로 한다.

1.4.1 자분탐상시험

- (1) 시험실시 전에 시험범위에 있는 녹, 스케일, 스패터(Spatter), 기름 등 시험에 지장을 주는 부착물을 깨끗하게 제거하고, 검사부의 온도가 시험에 지장이 없는 범위로 유지되도록 한다.
- (2) 시험범위에 대한 자화장치의 배치는 용접선에 대하여 거의 직각이 되도록 하고 시험 면에 평행방향의 자장이 형성되도록 하며, 인접한 탐상 유효범위가 서로 중복되도록 하여야 한다.
- (3) 자분적용에 대한 자화의 시기는 연속법으로 하여야 하며 특별히 인정된 경우를 제외하고는 습식법을 사용하여야 한다.
- (4) 검사액의 적용은 탐상 유효범위의 바깥쪽부터 탐상유효범위 전면을 적시도록 하여야 한다.
- (5) 통전시간 중의 검사액의 적용시간은 1단위시험 조작당 3초 이상을 표준으로 하여야 하며 통전시간은 검사액의 적용 시작시부터 그 탐상 유효범위 내의 검사액의 유동이 정지할 때까지로 한다.
- (6) 결함자분 모양의 관찰은 다음의 방법에 따라 실시한다.
 - ① 결함자분 모양의 관찰은 1단위 시험의 조작 시 마다 한다.
 - ② 결함자분 모양이 나타났을 경우에는 결함자분모양을 제거한 후 다시 시험을 하여 결함자분모양이 전회의 시험결과와 동일하게 검출되는지를 확인하여야 한다.

- ③ 확인된 결함자분 모양 중 유사 자분모양은 평가대상에서 제외하여야 하며 결함자분 모양과 유사자분 모양과의 판별이 곤란한 것은 허용한도 이내에서 표면을 매끄럽게 하고 재시험을 하여야 한다.
- (7) 탐상 유효범위의 설정은 다음의 방법에 따라 실시한다.
 - ① 탐상 유효범위의 설정은 자화장치, 용접선에 대한 자화장치의 배치, 검사액, 검사액의 적용방법, 검사액의 적용시간, 통전시간, 탐상 유효범위의 자외선강도, 가시광선의 강도 등의 시험조건 및 실제 시험을 실시할 때의 조건 등을 고려하여 정한다.
 - ② 탐상유효범위는 용접선에 흠이 평행 및 직각이 되도록 붙인 A형 표준시험편에 명료한 결함자분 모양이 얻어지는 범위로 한다.
 - ③ 시험개시 전, 시험조건 변경 시, 시험 중 의문이 발생했을 경우 등 필요한 경우에는 탐상유효범위를 재설정 하여야 한다.

1.4.2 침투탐상시험

- (1) 침투탐상시험은 염색침투탐상시험 또는 형광침투탐상시험 중 적절한 시험방법을 선택하여 실시한다.
- (2) 시험실시 전에 시험범위에 있는 녹, 스케일, 스패터, 기름 등 검사에 지장을 주는 부착물은 완전히 제거하여 깨끗하게 한 후 시험면 및 결함 내에 잔류하는 용제, 수분 등을 충분히 건조시키고, 시험체의 온도는 섭씨 5도 내지 40도의 범위 내에서 시험을 하여야 한다. 이 경우 온도가 시험실시 범위를 벗어나는 경우에는 비교시험편을 이용하여 그 성능을 확인 한 후 적절한 시험방법을 정하여야 한다.
- (3) 침투액은 시험제품의 시험부위 및 침투액의 종류에 따라 분무, 솔질 등의 방법을 적용하고 침투에 필요한 시간동안 시험하는 부분의 표면

을 침투액으로 적셔두어야 한다.

- (4) 침투처리 후 표면에 부착되어 있는 침투액은 마른 천으로 닦은 후 용제 세정액을 소량 스며들게 한 천으로 완전히 닦아내야 한다. 이 경우에 결함 속에 침투되어 있는 침투액을 유출시킬 만큼 많은 세정액을 사용해서는 안된다.
- (5) 잘 저어서 분산시킨 속건식 현상제를 분무상태로 시험 표면에 분무시켜 시험면 바탕의 소재가 희미하게 투시되어 보일정도로 얇고 균일하게 도포하여야 한다. 이 경우 분무노즐과 시험면의 거리는 300 mm 이상으로 한다.
- (6) 현상제를 도포하고 10분이 경과한 후에 관찰한다. 다만, 결함지시 모양의 등급분류 시 결함지시 모양이 지나치게 확대되어 실제의 결함과 크게 다른 경우에는 현상여건을 감안하여 그 시간을 단축시킬 수 있다.

1.4.3 초음파 두께측정

- (1) 초음파 두께측정은 지하매설저장시설에 있어서는 동체(Shell) 각 플레이트(Plate)의 상하좌우 4방향과 경판(Head Plate)의 상하좌우 및 중앙부 등 5개지점에 대하여, 옥외저장시설에 있어서는 아래의 표에 나타난 측정지점에 대하여 초음파 두께측정기로 두께를 측정하여야 한다.

옥외저장시설의 측정지점

- 가. 에놀러판 : 옆판내면으로부터 탱크중심방향으로 0.5 m 간격마다의 범위에서 원주방향으로 2 m 이하의 간격마다 1개지점
- 나. 밀판(구형탱크는 본체전부를 밀판으로 보며, 지중탱크의 옆판 중 지반면 하에 매설된 부분은 밀판으로 본다) : 1매당 3개지점
- 다. 보수 중 덧붙인 판 또는 교체한 판 : 1매당 1개지점
- 라. 누설자장 등을 이용하여 점검을 실시한 밀판 및 에놀러판 : 1매당 1개지점

(2) 두께측정 전에 시험범위에 있는 녹, 스케일, 스패터 등 검사에 지장을 주는 부착물은 완전히 제거하여 깨끗하게 한 후, 국부적으로 심한 부식이 진행되는 개소에 대하여는 그라인더 등을 써서 표면을 매끄럽게 갈아 낸 다음 잔존 두께를 측정하여야 한다.

1.4.4 외관검사

- (1) 외관검사는 저장시설을 구성하는 시설 전반에 대하여 검사자가 육안으로 검사하여야 한다.
- (2) 저장탱크의 동체 및 경관의 모재와 용접부의 누설징후, 변형, 국부적인 부식, 손상 등이 없는지 확인하여야 한다.
- (3) 과충전 방지장치의 이탈, 파손 유무를 확인하여야 한다.
- (4) 배관 접속부의 변형, 손상 등의 유무를 확인하여야 한다.

1.5 판정기준

1.5.1 자분탐상시험 및 침투탐상시험

(1) 합격여부 판정

- ① 균열이 확인된 경우 불합격으로 한다.
- ② 선상 및 원형 결함의 길이방향 크기가 4 mm를 초과할 경우 불합격으로 한다.
- ③ 2개 이상의 결함자분 모양이 동일선상에 연속해서 존재하고 그 상호간의 간격이 2 mm 이하인 경우에는 상호간의 간격을 포함하여 연속된 하나의 결함자분 모양으로 간주한다. 다만, 결함자분모양 중 짧은 쪽의 길이가 2 mm 이하이면서 결함자분 모양 상호간의 간격 이하인 경우에는 독립된 결함자분모양으로 한다.

④ 자분탐상시험 결과 결함자분 모양이 원형이어서 판정이 곤란할 경우는 침투탐상시험에 의하여 판정하여야 한다.

(2) 불합격 시 재시험

- ① 자분탐상시험 결과 부적합한 결함은 그라인더 등을 써서 완전히 제거하여야 하며 결함 제거 후 필요에 따라 보수용접을 하여야 한다.
- ② 결함 제거부 및 보수 용접부는 재시험하여 적합하여야 한다.

1.5.2 초음파 두께측정

(1) 두께측정 시험결과 합격여부의 판정은 과거의 부식율을 감안하여 차기 점검시까지의 두께가 다음 식을 만족할 경우에 합격으로 한다.

$T - X \cdot Y \geq 3.2(300 \mu\text{m}$ 이상의 두께로 코팅처리된 탱크는 2.6으로 한다. 다만, 하부부식으로 판정된 경우에는 그러하지 아니하다)

T : 측정 실측두께(mm)

X : 부식율(a/b)

a : 측정개소의 부식두께(mm)

b : 탱크의 사용연수(년)

Y : 차기 정기점검시까지의 연수(년)

1.5.3 외관검사

- (1) 저장탱크의 동체 및 경관의 모재와 용접부의 누설, 부력 또는 토압(土壓)에 의한 탱크의 변형 등이 KS B 6225의 부속서 3에서 정한 이상인 경우 불합격으로 한다.
- (2) 과충전 방지장치의 이탈, 손상 또는 오작동이 있는 경우 불합격으로 한다.

(3) 배관 접속부의 변형 또는 손상이 있는 경우 불합격으로 한다.

1.6 시험오류의 원인 및 제거

각 시험방법에 따라 오류를 유발할 수 있으므로 다음과 같은 사항을 특히 유의하여 오류 요인을 제거해야 한다.

- (1) 시험하는 장비나 검사액의 성능이 현저히 열화된 경우에는 검출능력이 떨어질 수 있으므로 시험을 개시하기에 앞서 표준시험편을 사용하여 장비 및 검사액의 성능을 확인 하여야 한다.
- (2) 시험면 전처리가 검사에 충분하지 않은 경우에는 검출능력이 떨어지거나 시험 오류를 유발할 수 있으므로 시험 전에 시험하고자 하는 표면의 이물질은 완전히 제거하여야 한다.
- (3) 시험체의 온도가 현저히 낮은 경우에는 검출능력이 떨어질 수 있으므로 시험하고자 하는 조건에서 대비시험편을 사용하여 시험조건을 설정하여야 한다.
- (4) 침투탐상시험 시 세척 후 충분히 건조시키지 않은 상태에서 침투액을 뿌리거나 여액의 침투액을 닦아내는 과정에서 과도한 세척제를 사용하는 경우는 결함부에 제대로 침투되지 않아 결함 검출능력이 떨어질 수 있다.
- (5) 침투탐상시험에 있어 과도한 현상액을 도포하거나 침투시간이나 현상시간이 너무 짧은 경우에는 검출능력이 떨어져 제대로 확인되지 않을 수 있다.
- (6) 초음파 두께측정 시험 시 측정 전에 장비의 영점조정이 부적절 하거나 재료에 따른 주파수를 설정이 잘 못된 경우 측정값이 부정확할 수 있다.
- (7) 초음파 두께측정 시험 시 측정표면의 이물질이 완전히 제거되지 않거나 접촉매질을 충분히 사용하지 않은 경우 측정오차가 발생할 수 있다.

1.7 주의사항

- (1) 탱크 내부에 진입하기 전에 가연성가스 농도측정기를 사용하여 내부의 가스농도를 측정하여 당해 위험물의 폭발하한의 4분의 1 이하임을 확인하여야 하며, 산소농도측정기를 사용하여 산소농도가 20.5 % 이상임을 확인하여야 한다.
- (2) 탱크내부에 진입하여 시험하는 동안에는 방폭형 환풍기를 설치하여 외부로부터 신선한 공기를 지속적으로 공급하거나 내부의 공기를 외부로 배출시켜야 한다.
- (3) 에어졸 제품의 검사액을 사용하는 경우에는 가연성가스의 배출에 특히 주의하고, 쓰고 남은 캔은 안전하게 처리하여야 한다.
- (4) 탱크내의 잔류 폐위험물, 슬러지, 세정오수 등은 안전과 환경을 고려하여 적절한 방법으로 처리하여야 한다.
- (5) 시험자는 시험장비 외에 안전모와 방호복을 착용하고 방폭형 공구 등을 휴대 사용하여 안전하게 시험하여야 한다.
- (6) 시험현장에는 외부인의 출입 등을 통제하고 소화기 비치 등 화재위험에 대비할 수 있는 조치를 하여야 한다.
- (7) 불가피한 경우를 제외하고는 기상변화가 심하거나 일출 전, 일몰 후에는 시험을 실시하지 아니한다.
- (8) 탱크검사는 최소 2인 이상 1조가 시험하여야 하며, 1명은 탱크외부에서 내부에 진입한 시험자의 안전을 감시할 수 있도록 하여야 한다.

1.8 시험결과 기록

시험결과보고서에는 다음과 같은 사항을 기록하여야 한다.

1.8.1 결함지시 모양 및 결함의 기록

(1) 결함지시 모양의 기록

결함지시 모양은 지시 모양의 종류, 길이, 형태, 위치 크기 등을 잘 나타낼 수 있도록 기록하여야 한다. 필요에 따라 도면, 사진, 스케치, 전사 등으로 기록한다.

(2) 결함의 기록

결함은 결함의 종류, 길이, 개수, 위치 등을 기록하여야 한다.

1.8.2 시험 기록

(1) 시험 년 월 일

(2) 시험체

1) 품 명

2) 모양·치수

3) 재 질

4) 표면 사항 : KS B 0161의 표시방법에 따르고 용접부에 대해서는 KS B 0052에 따른다.

5) 용접부의 위치 및 길이

6) 시험 기준점 및 위치

7) 시험 범위 및 위치, 길이

(3) 시험방법의 종류

(4) 시험장치의 정보 : 모델 및 제조번호, 정격전압, 전류

(5) 탐상제 또는 자분

침투액, 유화제, 세척액 및 현상제의 명칭(품명), 점검을 했을 때는 그 방법과 결과, 탐상자분의 명칭, 크기, 형상을 기록한다.

(6) 조작방법(시험방법에 따라 필요한 사항을 적용)

1) 전처리의 방법

2) 침투액의 적용방법 또는 자분의 적용방법

3) 세척방법 또는 제거방법 : 스프레이 또는 닦아내기 등

4) 건조 방법 : 열풍, 자연건조, 닦아내기 등

5) 현상제의 적용방법

(7) 조작 조건

1) 시험 표면의 온도 시험장소에서의 기온 및 침투액의 온도, 기온 및 액온이 15 °C 이하 또는 40 °C 이상일 때는 반드시 기재한다.

2) 침투시간 또는 자화시간

3) 세척시간 또는 자장의 종류(선형 또는 원형자화)

4) 건조온도 및 시간

5) 현상시간 및 관찰시간

(8) 시험 결과

1) 갈라짐의 유무

2) 결함지시 모양(자분지시모양, 침투지시모양) 또는 결함의 기록, 시험 결과의 기록

3) 결함의 판정

(9) 시험 기술자 : 성명 및 자격

(10) 기타 필요한 사항

제2항 가압시험법

2.1 적용범위

이 방법은 단일벽 또는 이중벽 구조의 누출검사대상시설 및 그 부속배관의

누출여부를 판단하기 위하여 적용한다.

2.2 측정원리

이 방법은 누출검사대상시설에 질소 등 불활성가스를 주입하여 일정한 시험압력상태를 유지하고, 측정시간 동안의 압력 변동량을 측정함으로써 누출검사대상시설 및 그 부속배관의 누출여부를 판단하는 기밀시험방법이다.

2.3 기구 및 기기

- (1) 압력계(압력자기기록계) : 최소눈금이 시험압력의 5 %이내이고, 이를 읽고 측정압력의 기록이 가능한 압력계
- (2) 온도계 : 시험압력에 충분히 견딜 수 있는 것으로서 최소눈금 1℃ 이하를 읽고 기록이 가능한 온도계
- (3) 가압장치 : 불활성가스 용기 및 압력조정장치
- (4) 사용가스 : 가압매체로 질소 등 불활성가스를 사용한다.
- (5) 안전밸브 : 0.7 kgf/cm² 이하에서 작동될 것

2.4 측정

2.4.1 측정방법

- (1) 누출검사대상시설의 내용물을 완전히 비우고, 개구부를 밸브 또는 막음판 등을 사용하여 완전히 폐쇄한다.
- (2) 누출검사대상시설 및 이와 연결된 지하매설배관은 질소 등 불활성가스를 사용하여 0.2 kgf/cm²의 시험압력으로 가압한 후 10분 동안 유지시켜 안정된 시험압력을 확인하고, 그 후 1시간 동안의 압력변화를 측

정한다.

(“안정된 시험압력”이라 함은 가압 후 유지시간동안 압력강하가 시험압력의 15 %이하인 압력을 말한다.)

- (3) 시험하는 동안 누출검사대상시설내 온도 및 압력변화량을 관찰기록한다.
- (4) 시험하는 동안 누출검사대상시설내의 온도변화가 심할 경우에는 다음식에 의하여 온도변화에 따른 압력을 보정하여 판정한다.

$$\Delta P = P_1 - P_2 \cdot T_1 / T_2$$

ΔP = 50(40)분간 온도 보정을 한 압력강하

P_1 = 가압 후 10분일 때의 안정된 시험압력

P_2 = 가압 후 60분일 때의 압력

T_1 = 가압 후 10분일 때의 평균절대온도(K)

T_2 = 가압 후 60분일 때의 평균절대온도(K)

- (5) 누출여부에 대한 추가확인을 위하여 비눗물, 마이크로폰 등 추가적인 도구를 사용할 수 있다.

2.4.2 판정기준

- (1) 가압 중 노출배관은 비눗물 등을 도포하여 누출여부를 확인한다.
- (2) 안정된 압력 확인 후 50분 동안 측정된 압력강하가 안정된 시험압력의 10 %를 초과할 경우에는 불합격으로 한다.

2.4.3 측정결과 기록

누출측정결과 보고서에는 다음과 같은 사항을 기록하여야 한다.

- (1) 대상 누출검사대상시설의 설치장소(주소, 업소명, 사업주명), 누출검사 대상시설의 고유번호, 총용적, 설치년도 및 허가번호
- (2) 사용장비
제작사, 모델명, 고유번호
- (3) 최고(최저)측정압력
압력은 반드시 “0”의 상태에서 기록하고 전시험과정의 압력변화를 기록한다.
- (4) 측정시각
최고압력도달시각, 펌프정지시각, 펌프정지시 압력 및 시험 경과시간 별 측정압력
- (5) 측정시작 및 최종 압력차
- (6) 누출여부 판정
- (7) 측정결과기록 데이터를 첨부하여 보관
- (8) 측정년월일, 측정기관명, 측정자

2.4.4 측정오류의 원인

압력을 이용한 누출여부 측정 오류요인은 다음과 같은 경우가 많으므로 미리 충분히 검토하여야 한다.

- (1) 누출검사대상시설 이외의 연결관 및 연결부의 오류로 인한 누출
- (2) 최고 설정압력의 오류
- (3) 시험압력 유지시간이 너무 짧을 때
- (4) 측정기간 중 과도한 온도변화에 의한 내용물의 체적변화
- (5) 기타

2.5 주의사항

누출검사대상시설의 누출시험 중 다음 사항에 주의한다.

- (1) 누출여부판단을 위한 누출검사대상시설의 가압을 위해서 과도한 속도로 압력상승되지 않도록 한다.
- (2) 시험기간 동안 화기의 사용을 금한다.
- (3) 시험기간 동안 진동 등 압력변화에 영향을 주는 경우가 없도록 한다.
- (4) 기상변화가 심할 때는 시험을 실시하지 않는다.

제2절 저장물질이 있는 누출검사대상시설

제1항 적용대상 및 방법

1. 공통사항

누출검사대상시설의 총용적, 액면레벨 및 액운을 확인하고, 누출검사대상시설의 개구부 등은 밸브 또는 막음판 등을 폐쇄하여 압력의 이동이 없도록 하고, 대상 부속배관 내부에는 액체가 없도록 하여야 한다.

저장물질이 있는 누출검사대상시설의 누출검사는 기상부 및 부속배관의 누출시험과 액상부의 누출시험을 각각 실시하여야 하며, 누출검사대상시설의 총용적, 기상부의 높이 및 공간용적, 저장시설의 액량 높이는 현장에서 실측하는 것을 원칙으로 한다. 다만, 실측할 수 없는 경우에는 허가당시의 도면 등을 이용하여 계산할 수 있다.

2. 기상부 검사

기상부의 누출검사는 20℃에서 점도가 150cSt 미만, 내용적이 100,000 ℓ 이하의 액체를 저장하는 누출검사대상시설에 적용한다. 이 때 누출검

사대상시설내 기상부 높이는 400 mm 이상이며, 증기압이 높은 내용물(가솔린류)을 저장하는 누출검사대상시설에 있어서는 기상부의 공간용적이 3,000 ℓ 이상이어야 한다.

미감압 및 미가압시험은 누출검사대상시설과 연결된 부속배관의 개구부 및 부속배관을 밸브 또는 막음판 등으로 폐쇄하여 누출검사대상시설의 기상부 및 부속배관을 동시에 측정한다. 다만, 누출검사대상시설 및 부속배관을 동시에 측정할 수 없는 구조의 누출검사대상시설에 대해서는 누출검사대상시설의 기상부와 부속배관으로 구분하여 각각 측정할 수 있다.

3. 액상부 검사

액상부의 누출검사는 누출검사대상시설의 액량이 저장시설 높이의 60~90 % 범위인 경우에 적용한다.

제2항 기상부의 시험법

1. 미감압시험법

1.1 적용범위

이 방법은 누출검사대상시설의 기상부 및 기상부에 접속되어 있는 부속배관부의 누출여부를 판단하는 기밀시험이다.

1.2 측정원리

이 방법은 대기압보다 낮은 진공압을 작용시켜 일정시간 유지하고, 압력 유지시간 동안 누출검사대상시설의 압력변화를 측정함으로써 일정 체적을 가진 누출검사대상시설 및 기상부에 접속된 부속배관의 누출여부를 판단하는 방법이다.

밀봉상태에서 내부압력이 대기압보다 작다면 진공상태라고 하며, 대기압은 기상조건이나 고도에 따라 변하기 때문에 진공에서 게이지 압력은 표준조건(절대압력 101 kPa)하의 절대압력을 기준으로 하며, 압력변화를 측정함으로써 누출율을 측정할 수 있다.

1.3 기구 및 기기

- (1) 압력계(압력자기 기록계) : 최소눈금 1 mmH₂O를 읽고 기록할 수 있는 분해능을 가진 압력계
- (2) 온도계 : 시험압력에 충분히 견딜 수 있는 것으로 최소눈금 1 °C 이하의 표시 또는 기록방식인 온도계
- (3) 감압장치
 - (가) 가스를 배출하는 방법
 - 이젝터 : 불활성가스의 분출력을 이용한 것 또는 에어콤프레셔의 분출력을 이용한 것
 - 펌프 : 수동 및 동력에 의한 것
 - (나) 액체를 뽑아내는 방식
 - 고체 급유설비 : 계량기 펌프를 이용한 것
 - 송유설비 : 누출검사대상시설 등에 송유하기 위해 개설된 펌프
 - 가변식 펌프 : 그 외 가압에 적합한 펌프

1.4 측 정

1.4.1 측정방법

- (1) 시험압력은 누출검사대상시설의 설치년수, 노후정도를 고려하여 이젝터 또는 진공펌프로 200 mmH₂O, 400 mmH₂O 및 1,000 mmH₂O중

에서 선택하여 안전하게 감압시킨다.

- (2) 시험을 위한 진공속도는 매분 100 mmH₂O 미만이 되도록 한다.
- (3) 시험압력 설정치까지 서서히 감압시킨 후, 진공펌프를 정지하고 압력 안정화를 위하여 5분 동안 유지한다.
- (4) 압력 안정화 유지시간 이후부터 매 5분마다 60분 또는 70분 동안의 압력변화를 측정한다.
- (5) 매 5분마다 측정된 압력변화값은 자동으로 기록되도록 한다.
- (6) 시험경과 시간별로 다음의 G, T, P값을 측정한다.
 G값 : 측정 개시 시점과 60분 경과시점의 압력차
 T값 : 측정 개시 후 60분 경과시점과 70분 경과 시점의 압력차
 P값 : 측정 개시 후 30분 경과시점과 60분 경과시점의 압력차
- (7) 압력측정기간 동안 저장내용물의 온도는 0~30 °C 범위 이내에서만 측정한다.
- (8) 이 방법에 의해 시험을 하는 경우 액체가 채워진 부분에 대하여는 액면레벨측정법에 의한 누출시험을 별도로 실시하여야 한다.
- (9) 누출여부에 대한 추가확인을 위하여 마이크로폰 등 추가적인 도구를 사용할 수 있다.

1.4.2 판정기준

- (1) 누출검사대상시설은 1.4.1에 따라 측정한 G, T, P의 값이 아래의 판정표에 나타난 수치를 초과할 경우에는 불합격으로 한다.
- (2) 지하매설배관은 1.4.1에 따라 측정한 T, P값이 아래의 판정표에 나타난 수치를 초과할 경우에는 불합격으로 한다.

미감압법에 의한 판정표

시험대상탱크		20k ℓ 이상~100k ℓ 미만			지하매설배관				
감압치(mmH ₂ O)		200±5	400±10	1000±20	200±5	400±10	1000±20		
측정시간(분)		50이상			30이상				
액체온도(°C)		0~30			0~30				
가솔린류	판정치	G	95미만	110미만	290미만	P	4미만	8미만	20미만
		G	95~100	110~120	290~310	P	4~5	8~16	20~40
		T	4이하	8이하	20이하	T	2이하	4이하	10이하
용제류	판정치	G	45미만	55미만	140미만	P	4미만	8미만	20미만
		G	45~50	55~60	140~160	P	4~8	8~16	20~40
		T	4이하	8이하	20이하	T	2이하	4이하	10이하
등경유류		P	4이하	8이하	20이하		4이하	8이하	20이하

- 비고 1. 측정시간은 소정의 감압치에 도달한 시점부터 측정 종료시까지로 한다. T값에 있어서 판정할 필요가 있으면 연장한다.
- 2. 액온은 액면으로부터 2~3 cm의 지점에서 시험시작 및 종료시 2회 이상 측정한다.
- 3. 판정치 G, T, P의 수치의 단위는 mmH₂O로 한다.

1.4.3 측정결과 기록

누출측정결과 보고서에 기록할 사항은 제1절 제2항의 2.4.3에 따른다.

1.4.4 측정오류의 원인

미감압법에 의한 누출측정 오류의 원인은 제1절 제2항의 2.4.4에 따른다.

1.5 주의사항

누출검사대상시설의 누출시험 중 다음 사항에 주의한다.

- (1) 누출여부판단을 위한 저장누출검사대상시설의 감압은 과도한 속도로

압력을 강하하지 않도록 한다.

- (2) 시험기간 동안 화기의 사용을 금한다.
- (3) 시험기간 동안 진동 등 압력변화에 영향을 주는 경우가 없도록 한다.
- (4) 감압을 위해 누출검사대상시설로부터 배출된 기체 및 액체는 안전한 공간으로 배출한다.
- (5) 기상변화가 심할 때는 시험을 실시하지 않는다.

2. 미가압시험법

2.1 적용범위

이 방법은 누출검사대상시설의 기상부 및 기상부에 접속되어 있는 부속배관의 누출여부를 판단하기 위하여 적용한다.

2.2 측정원리

누출검사대상시설에 가스를 주입하고 일정압력을 유지하여 일정시간내의 압력변화를 측정·기록하여 기상부 및 기상부에 접속되어 있는 부속배관의 누출여부를 판단하는 시험방법이다.

2.3 장 치

- (1) 압력계(압력자기기록계) : 최소눈금 1 mmH₂O를 읽을 수 있는 정밀도를 가진 압력계
- (2) 온도계 : 시험압력에 충분히 견딜 수 있는 것으로서 최소눈금이 1 °C 이하를 읽고 기록이 가능한 온도계
- (3) 가압장치 : 가압시 최대압력 300 mmH₂O 이하가 되도록 조정되는 것.
- (4) 사용가스 : 불활성가스를 가압매체로 사용한다.

(5) 안전장치

2.4 측 정

2.4.1 측정방법

- (1) 누출검사대상시설의 개구부를 밸브 또는 막음판 등을 사용하여 완전히 폐쇄하고 5분 이상 압력을 안정시킨다.
- (2) 질소가스 등으로 200 mmH₂O의 압력이 될 때까지 공간용적 1m³당 1분 이상의 시간을 두고 천천히 가압한다.
- (3) 가압속도는 누출검사대상시설 공간용적 1m³당 1분 이상이 되도록 가압시간을 조정한다.
- (4) 가압 중에 노출되어 있는 배관접속부 등에 비눗물 등을 뿌려 누출여부를 확인하여야 한다.
- (5) 가압 후 15분 이상 유지시간을 두어 안정시키고, 그 이후 15분 동안의 압력강하를 측정한다.
- (6) 시험하는 동안 누출검사대상시설내의 온도변화를 측정하여 다음 식에 의하여 온도변화에 따른 압력보정을 하여 판정한다.

$$\Delta P = P_1 - P_2 \cdot T_1 / T_2$$

$$\Delta P = 30\text{분간 온도보정을 한 압력강하}$$

$$P_1 = \text{가압 후 15분일 때의 안정된 시험압력}$$

$$P_2 = \text{가압 후 15분일 때의 압력}$$

$$T_1 = \text{가압 후 15분일 때의 평균절대온도(K)}$$

$$T_2 = \text{가압 후 15분일 때의 평균절대온도(K)}$$

- (7) 이 방법에 의해 시험을 하는 경우 액체가 채워진 부분에 대해서는 액면레벨측정법에 의한 누출시험을 별도로 실시하여야 한다.

2.4.2 판정기준

- (1) 2.4.1에 따라 측정한 누출검사대상시설내의 압력강하량이 6 mmH₂O 를 초과할 경우에는 불합격으로 한다.
- (2) 2.4.1에 따라 측정한 부속배관의 압력강하가 15 mmH₂O 이상이면 불합격으로 한다.

2.4.3 측정결과 기록

누출측정결과 보고서에 기록되어야 할 사항은 제1절 제2항의 2.4.3에 따른다.

2.4.4 측정오류의 원인

압력을 이용한 누출여부 측정 오류요인은 다음과 같은 경우가 많으므로 미리 충분히 검토하여야 한다.

- (1) 누출검사대상시설 이외의 연결관 및 연결부의 누출
- (2) 최고설정압력의 오류
- (3) 시험압력 유지시간이 너무 짧을 때
- (4) 측정기간 중 과도한 온도 변화에 의한 유류의 체적변화
- (5) 기타

2.5 주의사항

- (1) 기상변화가 심할 때는 시험을 실시하지 않는다.
- (2) 가압장치는 300 mmH₂O 이상의 압력이 가해지지 않도록 안전장치를 설치한다.
- (3) 안전장치는 수중드롭 방식으로 하고 드롭파이프의 지름은 밸브측 배관

지름보다 크게 한다.

- (4) 시험종료 후 가스방출은 안전한 장소로 방출되도록 한다.
- (5) 시험 중 항상 압력을 관찰하도록 한다.

제3항 액상부의 시험법

1. 액면레벨측정법

1.1 적용범위

이 방법은 누출검사대상시설에 담겨 있는 액상부의 누출량을 측정하는데 적용한다.

1.2 측정원리

이 방법은 일정 체적을 가진 누출검사대상시설에 일정량의 액체가 담겨 있을 때, 전자기과, 초음파, 압력변화 방식 또는 이와 동등한 방식을 이용하여 누출검사대상시설내 액량변화를 측정하여 누출량을 산정한다. 다만, 누출량 산정에 온도보정을 요하는 측정방식은 측정시간동안 온도변화를 측정하여 보정한다.

1.3 기구 및 기기

- (1) 1.2의 측정원리에 따라 누출량을 산정하여 최소 누출판정기준인 시간당 0.4 ℓ 이상의 액량 변화를 판독할 수 있는 기구 및 기기
- (2) 온도계 : 액온 변화를 0.5 °C 이하의 분해능으로 읽고 기록 가능한 것
- (3) Data 분석장치 : 온도 및 액량 변화를 분석하는 장치

1.4. 측정

1.4.1 측정방법

- (1) 1.3의 기구 및 기기를 누출검사대상시설내에 적정하게 설치한 후 액면을 안정시킨다.
- (2) 측정시간 동안의 액면 변화량을 측정하고 온도보정을 요하는 측정방식은 동시에 온도변화를 측정한다.
- (3) 측정시간은 액면이 안정된 것을 확인한 후부터 당해 장비에 대해 검교정기관에서 인정한 측정시간 이상 연속하여 측정한다.
- (4) 측정결과를 액량 변화량으로 환산한다.
- (5) 이 경우 기상부 및 기상부에 접속한 부속배관부에 대하여는 미가압법 또는 미감압법에 의한 누출시험을 별도로 실시하여야 한다. 단, 저장물질의 누출이 육안으로 확인이 가능한 지상저장시설의 기상부 및 기상부에 접속한 부속배관부에 대한 누출시험은 실시하지 아니할 수 있다.

1.4.2 판정기준

1.2의 측정원리에 따라 산정한 누출율이 아래의 누출판정기준표에 나타난 수치를 초과할 경우에는 불합격으로 한다.

탱크용량	누출율(ℓ/hr)
10만리터 이하	0.4
10만리터 초과 100만리터 이하	0.8
100만리터 초과 160만리터 이하	1.2
160만리터 초과 320만리터 이하	1.6
320만리터 초과 480만리터 이하	2.4
480만리터 초과	3.2

1.4.3 측정결과 기록

누출측정결과 보고서에 기록되어야할 사항은 제1항 2.의 2.4.3에 따른다.

1.4.4 측정오류의 원인

측정오류의 원인은 다음과 같은 경우가 많으므로 충분히 검토하여야 한다.

- (1) 측정 중 충격 및 진동에 의한 액면의 변동
- (2) 측정시간이 지나치게 짧을 때
- (3) 측정 중 과도한 온도 변화에 의한 유류의 체적변화
- (4) 액량변화를 감지하는 기구가 적정한 위치에 있지 않을 때
- (5) 기타

1.5 주의사항

누출측정에 주의할 사항은 다음과 같다.

- (1) 기상변화가 심할 때에는 측정하지 않는다.
- (2) 측정 중 온도변화를 관찰하도록 한다.
- (3) 측정 중 화기의 사용을 금한다.
- (4) 측정 중 진동 등에 의해 누출량 측정에 영향을 주는 경우가 없도록 한다.

제 3 장 토양오염도검사방법

제1절 일반시험방법

제1항 시료의 채취방법

토양 시료채취는 간단한 작업이지만 토양은 수직으로나 수평적으로 균일하지 않으므로, 채취한 시료가 대상지역의 토양을 대표해야 한다는 점에서 세심한 주의를 기울여야 한다. 시료채취 후 시료의 취급 또는 분석을 아무리 정확히 하더라도 시료채취 오차는 분석측정 오차 보다 항상 크기 때문에 토양시료는 신중하고 정확하게 채취해야 한다.

1. 일반지역

가. 시료채취지점 선정

대상지역을 대표할 수 있는 토양시료를 채취하기 위해, 농경지의 경우는 그림 1과 같이 대상지역 내에서 지그재그형으로 5~10개 지점을 선정한다. 또한 공장지역·매립지역·시가지지역 등 농경지가 아닌 기타지역의 경우는 대상지역의 중심이 되는 1개 지점과 주변 4방위의 5~10m 거리에 있는 1개 지점씩 총 5개 지점을 선정하되, 대상지역에 시설물 등이 있어 각 지점간의 간격이 불충분할 경우 간격을 적절히 조절할 수 있다.

다만, 유기인화합물, 폴리클로리네이트비페닐, 시안, 수은, 페놀류, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 벤젠·톨루엔·에틸벤젠·크실렌(이하 BTEX라 한다) 및 석유계총탄화수소시험용 시료는 농경지 또는 기

타지역의 구분에 관계없이 대상지역에서 대표치를 구할 수 있는 1개 지점을 선정한다.

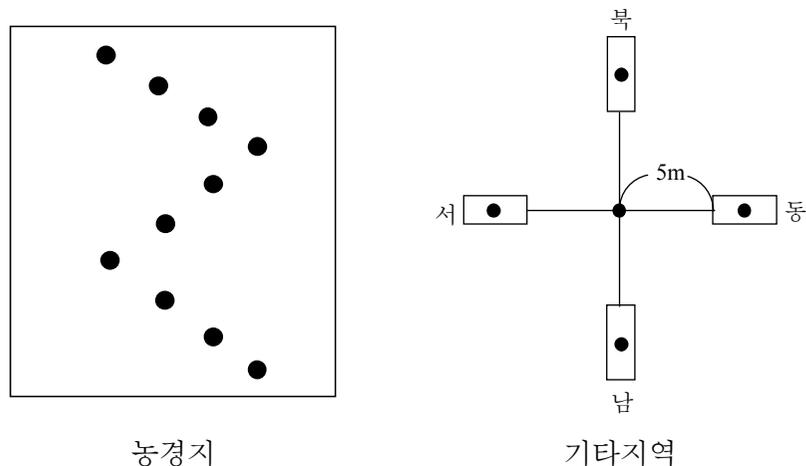


그림 1. 토양시료 채취지점도

나. 시료의 채취 및 보관

토양오염도검사를 위해서는 표토층(0~15cm) 또는 필요에 따라 일정 깊이 이하의 토양시료를 채취할 수 있다. 토양시료 채취시 토양표면의 잡초나 유기물 등 이물질층을 제거한 후 그림 2와 같은 토양시료채취기(sampler)로 약 0.5kg 채취한다. 다만, 토양시료채취기가 없을 때는 모종삽 또는 삽 등과 같은 기구를 사용하여 그림 3과 같이 A부분의 흙을 제거한 다음 B부분의 흙을 채취할 수 있다. 채취한 토양시료 중 약 300g을 분취하여 수은 이외의 중금속 및 불소 시험용 시료는

폴리에틸렌봉지에, 시안수은 및 유기물질 시험용 시료는 입구가 넓은 유리병에 넣어 보관한다. 또한 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, BTEX 및 석유계총탄화수소 시험용 시료의 분취는 본항 2. 나. 시료의 채취 및 보관항에 따른다.

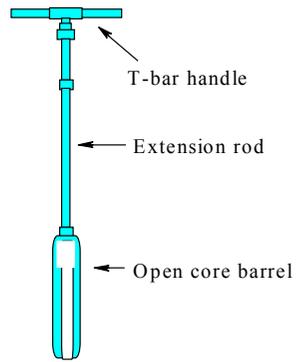


그림 2. 토양시료채취기 예시

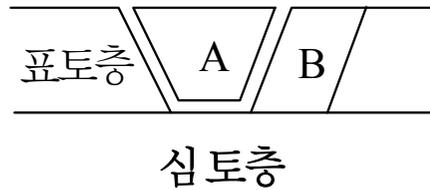


그림 3. 토양시료채취법 예시

채취한 토양시료 중 나머지는 입구가 넓은 200ml 이상 용량의 유리병에 가득 담고 마개로 막아 밀봉한 후 0℃~4℃의 냉장상태로 실험실로 운반하여 수분보정용 시료로 사용한다.

시료용기에는 채취날짜, 위치, 시료명, 토양깊이, 채취자 등 시료내역을 기재한다. 특히 석유계총탄화수소시험용 시료의 시료용기에는 저장시설에 보관된 유류의 종류 및 제조회사명을 기재한다.

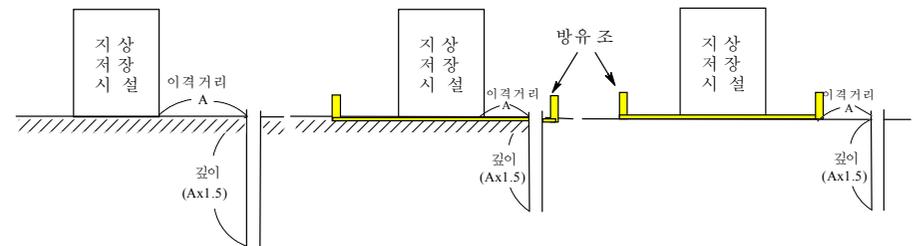
2. 토양오염유발시설지역

가. 시료채취지점 선정

1) 부지내

가) 지상저장시설

그림 4와 같이 토양오염물질(유류 등)의 누출이 인지되거나 토양오염의 개연성이 높은 2개 지점을 선정하되, 저장시설의 끝단으로부터 수평방향으로 1m 이상 떨어진 지점에서 이격거리의 1.5배 깊이까지로 한다. 다만, 방유조(tank dike) 외부에서 시료를 채취하고자 할 경우에는 방유조 끝단을 기준으로 한다.



방유조내에서 시료채취시 방유조가 설치되지 않은 경우

방유조 외부에서 시료채취시 방유조가 설치된 경우

그림 4. 지상저장시설의 토양시료채취지점 깊이 예시

나) 지하매설저장시설

그림 5와 같이 저장시설을 중심으로 각각 서로 반대방향에 있는 배관부위와 저장시설 부위(저장탱크 또는 탱크조실)에서 누출 개연성이 높은 곳 각각 1개 지점씩 2개 지점을 선정한다. 즉, 그림 6과 같이 배관

부위에서 채취하는 1개 지점은 저장시설로부터 가장 멀리 떨어진 배관에서 수평방향으로 1m 이상 떨어진 지점에서 이격거리(A)보다 1.5배 더 깊은 위치까지로 하며, 저장시설 부위에서 채취하는 1개 지점은 저장시설 아랫면의 끝단에서 수평방향으로 1m 이상 떨어진 지점에서 이격거리(A)보다 1.5배 더 깊은 위치까지로 한다.

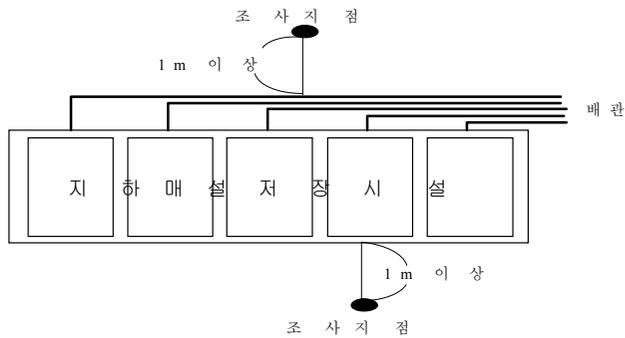


그림 5. 지하매설저장시설의 조사지점 위치도 예시

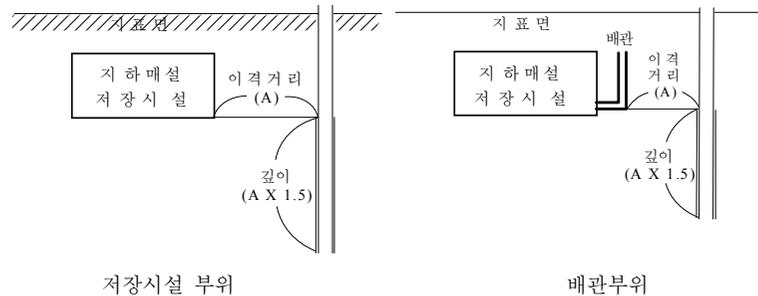


그림 6. 지하매설저장시설의 토양시료채취지점 깊이 예시

2) 주변지역

토양오염유발시설 부지의 경계선으로부터 1m까지의 지역 중, 당해시설이 아닌 다른 오염원으로부터 오염되었을 개연성이 없다고 판단되는 1개 지점에서 부지내의 시료채취지점 중 깊이가 가장 깊은 곳을 기준으로 하고, 그 깊이는 표토에서 해당 깊이까지로 한다. 단, 판매시설 등의 경우에는 부지의 경계선에서 부지내 시료채취지점의 방향 등을 고려하여 선정한다.

또한 시료채취지점의 토질이 모래 등으로 시료를 채취할 수 없거나 암반 등으로 시료로 사용할 수 없을 경우에는 그 깊이를 조정할 수 있다.

나. 시료의 채취 및 보관

토양시료는 직경 2.5cm 이상의 시료채취봉이 들어있는 타격식이나 나선형식의 토양시추장비로 채취한다. 이때 사용하는 시추장비는 시추중에 물이나 기름이 유입되지 않는 것이어야 한다.

시료채취봉을 꺼내어 오염의 개연성이 가장 높다고 판단되는 부위 $\pm 15\text{cm}$ 를 시료부위로 한다. 다만, 오염의 개연성이 판단되지 않을 경우는 제일 하부의 토양 30cm를 시료부위로 한다.

트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸 및 BTEX시험용 시료의 경우, 시료부위의 토양을 즉시 한쪽이 터진 10ml 플라스틱 주사기(그림 7)로 3곳에서 각각 약 2ml씩 채취한 5~10g의 토양을 미리 준비한 시험관에 넣고, 마개로 막아 밀봉한 후 0°C~ 4°C의 냉장상태로 실험실로 운반하여 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸 및 BTEX시험용 시료로 사용하고, 나머지 토양은 입구가 넓은 200ml 이상의 유리병에 가득 담고 밀봉한 후 같은 방법으로 실험실로 운반하여 수분보정용 시료

로 사용한다. 여기에서 미리 준비한 시험관이란 마개가 있는 30ml 용량의 시험관에 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸 및 BTEX시험용 메틸알코올 10ml를 넣고 미리 소수점 4째 자리에서 반올림하여 소수점 3째 자리까지 무게를 정확히 단 것을 말한다.

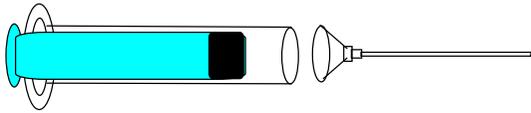


그림 7. 한쪽이 터진 플라스틱 주사기 예시

또한 석유계총탄화수소시험용 시료의 경우, 시료부위의 토양을 입구가 넓은 200ml 이상의 유리병에 공간이 없도록 가득 담고 마개로 막아 밀봉한 후 0℃~4℃의 냉장상태로 실험실로 운반하여 석유계총탄화수소시험용 및 수분보정용 시료로 사용한다.

시료용기에는 의뢰자, 시료명, 검사항목, 채취일시 및 장소, 토성, 중량 및 채취자, 입회자 등을 지워지지 않도록 기재한다. 특히 석유계총탄화수소시험용 시료의 시료용기에는 저장시설에 보관된 유류의 종류 및 제조회사명을 기재한다.

또한 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸 및 BTEX 및 석유계총탄화수소 이외 토양오염물질을 저장하는 시설에 대한 시료채취 및 보관도 이와 동일하게 실시한다.

토양을 시추할 때는 오염유발시설 관계자의 의견을 들어 지하매설시설 등이 손상되지 않도록 주의하여 작업하여야 한다.

제2항 시료의 조제방법

1. 수은 이외의 불소 및 중금속 시험용 시료

각각의 채취지점에서 채취한 토양시료를 법랑제 또는 폴리에틸렌제 바트(vat) 위에 균일한 두께로 하여 직사광선이 닿지 않는 장소에서 통풍이 잘 되게 해쳐놓고 풍건시킨 다음, 나무망치로 분쇄하여 분석대상물질에 따라 비소, 카드뮴, 납, 구리, 6가 크롬 등의 중금속 가용성 함량 분석대상 물질은 눈금간격 2 mm의 표준체(10 메쉬), 니켈, 아연 등 중금속 전함량 분석대상 물질은 눈금간격 0.15 mm(100 메쉬) 그리고 불소는 눈금간격 0.075 mm의 표준체(200 메쉬)로 체걸음 한 시료를 각각 균등량(약 200 g)씩 취하여 사분법에 의해 균일하게 혼합하여 분석용 시료로 한다. 중금속 가용성 함량분석대상물질의 경우 각각의 채취지점에서 채취한 토양시료의 입자 차이가 크거나 밀도 차이가 있는 입자의 혼입으로 인하여 시료채취량에 오차가 발생할 우려가 있을 경우에는 토양시료 전부를 막자와 막자사발을 사용하여 분쇄한 다음 눈금간격 0.15mm의 표준체(100메쉬)로 체걸음한 것을 분석용 시료로 한다.

2. 시안, 수은 및 유기물질시험용 시료

채취지점에서 채취한 토양시료에서 돌, 나무 등 험잡물을 제거한 후 분석용 시료로 한다. 다만, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, BTEX 및 석유계총탄화수소시험용 시료는 제3장 제1절 제1항 2. 나. 시료의 채취 및 보관항에 따른다.

제3항 분석용 시료의 함수율 보정

불소 및 중금속시험용 시료로서 자연건조할 시간적 여유가 없이 긴급히 분석하여야 하는 경우와 유기인화합물·폴리클로리네이트비페닐·시안·수은·페놀류·트리클로로에틸렌·테트라클로로에틸렌·BTEX 및 석유계총탄화수소시험용 시료는 분석결과에 대한 수분을 보정하기 위해 함수율을 측정한다. 함수율측정은 제3장 제3절 제2항 수분측정방법에 따라 시험한다.

제2절 기기분석 방법

제1항 흡광광도법

(Absorptiometric Analysis)

1. 원리 및 적용범위

이 시험방법은 빛이 시료용액 층을 통과할 때 흡수나 산란 등에 의하여 강도가 변화하는 것을 이용하는 것으로서 시료물질의 용액 또는 여기에 적당한 시약을 넣어 발색(發色)시킨 용액의 흡광도를 측정하여 시료중의 목적 성분을 정량하는 방법으로 파장 200~900nm에서의 액체의 흡광도를 측정함으로써 시료중의 각종 오염물질 분석에 적용한다.

2. 개 요

흡광광도법은 일반적으로 광원(光源)으로 나오는 빛을 단색화장치(Mono-chrometer) 또는 필터(Filter)에 의하여 좁은 파장범위의 빛(光束)만을 선택하여 액층을 통과시킨 다음 광전측광(光電測光)으로 흡광도를 측정하여

목적 성분의 농도를 정량하는 방법이다. 강도 I_0 되는 단색광속이 그림 1과 같이 농도 C , 길이 l 되는 용액층을 통과하면 이 용액에 빛이 흡수되어 입사광의 강도가 감소한다. 통과한 직후의 빛의 강도 I_t 와 I_0 사이에는 램버트비어(Lambert-Beer)의 법칙에 의하여 다음의 관계가 성립한다.

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$$

I_0 : 입사광의 강도

I_t : 투사광의 강도

C : 농도

l : 빛의 투과거리

ϵ : 비례상수로서

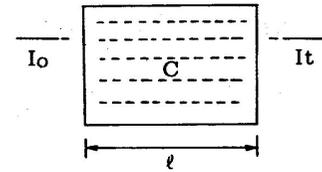


그림 1. 흡광광도 분석방법 원리도

흡광계수(吸光係數)라 하고, $C=1 \text{ mol}$. $l=10 \text{ mm}$ 일 때의 ϵ 의 값을 몰흡광계수라 하며 K 로 표시한다.

I_t 와 I_0 의 관계에서 $\frac{I_t}{I_0} = t$ 를 투과도(透過度), 이 투과도를 백분율로 표시한 것

즉, $t \times 100 = T$ 를 투과 퍼센트라 하고 투과도의 역수(逆數)의 상용대수 즉 $\log_{10} 1/t = A$ 를 흡광도(吸光度)라 한다.

램버트-비어의 법칙은 대조액층을 통과한 빛의 강도를 I_0 , 측정하려고 하는 액층을 통과한 빛의 강도를 I_t 로 했을 때도 똑같은 식이 성립하기 때문에 정량이 가능한 것이다.

대조액층(對照液層)으로는 보통 용매 또는 바탕시험액을 사용하며 이것을 대조액이라 한다. 흡광도를 이용한 램버트-비어의 법칙을 식으로 표시하면 $A = \epsilon c l$ 이 되므로 농도를 알고 있는 표준액에 대하여 흡광도를 측정하고 흡광계수(ϵ)를 구해 놓으면 시료액에 대해서도 같은 방법으로 흡광

도를 측정함으로써 정량을 할 수가 있다.

그러나 실제로는 ϵ 를 구하는 대신에 농도가 다른 몇 가지 표준액을 사용하여 시료액과 똑같은 방법으로 조작하여 얻은 검량선으로부터 시료중의 목적성분을 정량하는 것이 보통이다.

3. 장 치

3.1. 장치의 개요

일반적으로 사용하는 흡광광도 분석장치는 그림 2 와 같이 광원부(光源部), 파장선택부(波長選擇部), 시료부(試料部) 및 측광부(測光部)로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계(광학계)에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.

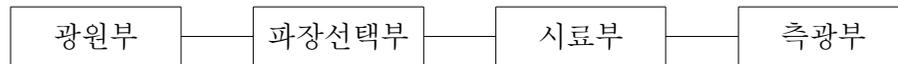


그림 2. 흡광광도 분석장치

3.2. 광원부

광원부의 광원에는 텅스텐램프 중수소방전관(重水素放電管) 등을 사용하며 점등(點燈)을 위하여 전원부나 렌즈와 같은 광학계(光學系)를 부속시킨다. 가시부(可視部)와 근적외부(近赤外部)의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외부(紫外部)의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다. 또 전원부에는 광원의 강도를 안정시키기 위한 장치를 사용할 때도 있다.

3.3. 파장선택부

파장의 선택에는 일반적으로 단색화장치(Monochrometer) 또는 필터

(Filter)를 사용한다. 단색화장치로는 프리즘, 회절격자 또는 이 두 가지를 조합시킨 것을 사용하며 단색광을 내기 위하여 슬릿(Slit)을 부속시킨다. 필터에는 색유리 필터, 젤라틴, 필터, 간접필터 등을 사용한다.

3.4. 시료부

시료부에는 일반적으로 시료액을 넣은 흡수셀(Cell, 시료셀)과 대조액을 넣은 흡수셀(대조셀)이 있고 이 셀을 보호하기 위한 셀홀더(Cell Holder)와 이것을 광로(光路)에 올려놓을 시료실(試料室)로 구성된다.

3.5. 측광부

측광부의 광전측광에는 광전관(光電管), 광전자증배관(光電子增倍管), 광전도셀 또는 광전지 등을 사용하고 필요에 따라 증폭기(增幅器) 대수변환기(對數變換器)가 있으며 지시계(指示計), 기록계 등을 사용한다. 또 광전관, 광전자증배관은 주로 자외 내지 가시과장 범위에서 광전도셀을 근적외(近赤外) 과장범위에서, 광전자는 주로 가시과장 범위에서의 광전측광(光電測光)에 사용된다. 지시계는 투과율, 흡광도, 농도 또는 이를 조합한 눈금이 있고 숫자로 표시되는 것도 있다. 기록계는 투과율, 흡광도, 농도 등을 자동기록한다.

3.6. 광전분광광도계

파장선택부에 단색화장치를 사용한 장치로 구조에 따라 단광속형(單光束型)과 복광속형(復光束型)이 있고 복광속형에는 흡수스펙트럼을 자동기록할 수 있는 것도 있다. 또 광전분광광도계에는 미분측광(微分測光), 2파장측광(2波長測光), 시차측광(時差測光)이 가능한 것도 있다.

3.7. 광전광도계

파장선택부에 필터를 사용한 장치로 단광속형이 많고 비교적 구조가 간단하여 작업분석용에 적당하다.

3.8. 흡수셀(吸收 Cell)

흡수셀은 일반적으로 그림 3과 같이 4각형 또는 시험관형의 것을 사용한다. 그림 3 (2)의 (a)는 액량 1ml이하 액층(液層)의 길이 10 mm 이상의 것, (b)는 시료액을 흘려보내면서 그 농도를 측정할 때, (C)는 휘발성 시료액을 넣었을 때 마개가 있는 것, (d)는 액층의 길이가 50 mm이상으로 저농도 시료를 측정할때 사용하는 특수용도용 흡수셀의 보기이다.

흡수셀의 재질로는 유리, 석영, 플라스틱 등을 사용한다. 유리체는 주로 가시(可視) 및 근적외(近赤外)부 파장범위, 석영체는 자외부 파장범위, 플라스틱체는 근적외부 파장범위를 측정할 때 사용한다.

3.9. 장치의 보정

3.9.1. 파장눈금의 교정

① 광전분광광도계에서는 안전한 휘선스펙트럼(Line spectrum)을 갖는 적당한 광원을 사용하고 그 휘선을 중심으로 전후의 좁은 파장범위에서 스펙트럼의 강도를 측정하여 그림 4와 같은 그래프용지 위에 그 눈금의 값을 기록하고 양측의 직선부분을 연장하여 그 교차점으로부터 파장 λ_m 를 구한다.

이 파장 λ_m 와 진파장(眞波長) λ_t 와의 차 $\Delta\lambda$ 가 파장오차를 표시하는 것이므로 단색화 장치의 파장조정기구를 조절하여 $\Delta\lambda$ 가 영(Zero)이 되도록 한다.

파장눈금의 교정은 일반적으로 < 표 1 >에 따른다.

< 표 1 > 파장눈금의 교정

광원의 종류	사용하는 휘선스펙트럼의 파장 (nm)	
수 소 방 전 관	486.13	656.28
중수소방전관	486.00	656.10
석영저압수은	253.65	365.01
방 전 관	435.88	546.07

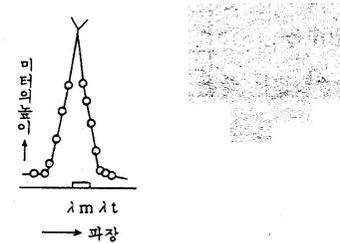


그림 4. 파장눈금 교정을 위한 선스펙트럼 측정보기

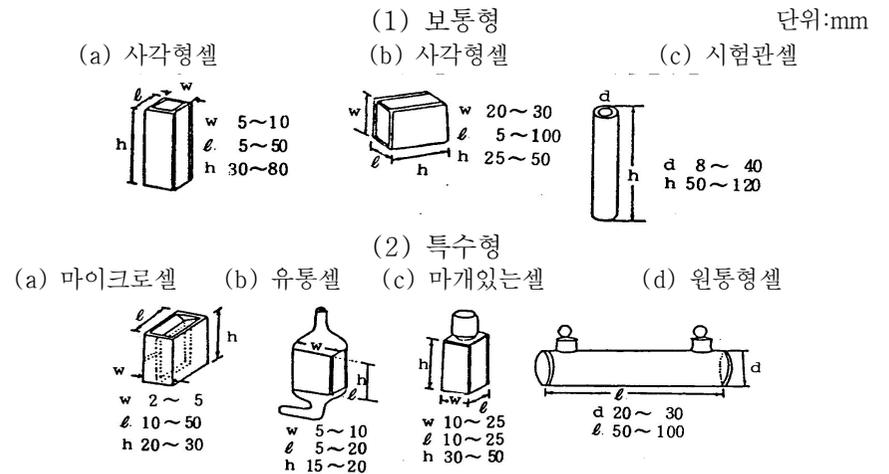


그림 3. 흡수셀의 모양

② 자동기록식 광전분광광도계의 파장교정은 홀뮴(Holmium)유리의 흡수 스펙트럼을 이용한다. 그림 5 는 1nm 파장폭에서 측정된 홀뮴유리의 흡수 스펙트럼을 표시한 보기이다. 파장을 교정할 때 주사속도(走査速度)가 너무 크면 흡수 피이크의 파장이 달라지는 수가 있으므로 적당한 속도로 주사(走査)해야 한다. 또 홀뮴유리나 간섭필터를 사용하여 파장을 교정할 때도 파장폭이 너무 크면 파장이 달라지는 수가 있으므로 주의해야 한다.

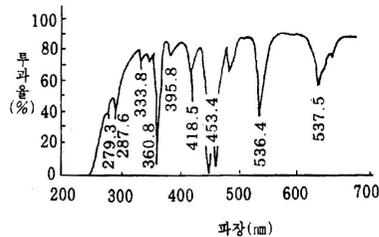


그림 5. 홀뮴유리의 흡수스펙트럼과 피이크의 파장

3.9.2. 흡광도 눈금의 보정

110°C에서 3시간 이상 건조한 중크롬산칼륨(1급이상)을 N/20 수산화칼륨용액에 녹여 중크롬산칼륨용액을 만든다. 그 농도는 시약의 순도를 고려하여 $K_2Cr_2O_7$ 으로서 0.0303 g/l 가 되도록 한다. 이 용액의 일부를 신속하게 10.0 mm 흡수셀에 취하고 25°C에서 1 nm이하의 파장폭에서 흡광도를 측정한다. 이때 각 파장에 있어서의 흡광도 및 투과율은 이상에 없는 한 < 표 2 >의 값을 나타내야 하며 만일 다른 값을 나타내면 < 표 2 >에 의하여 흡광도 눈금을 보정한다.

< 표 2 > 중크롬산칼륨용액의 흡광도와 투과율(%) (25°C)

파장(nm)	흡광도	투과율(%)	파 장(nm)	흡광도	투과율(%)
220	0.446	35.8	340	0.316	48.3
230	0.171	67.4	350	0.559	27.6
240	0.295	50.7	360	0.830	14.8
250	0.496	31.9	370	0.987	10.3
260	0.633	23.3	380	0.932	11.7
270	0.745	18.0	390	0.695	20.2
280	0.712	19.4	400	0.396	40.2
290	0.428	37.3	420	0.124	75.1
300	0.149	70.9	440	0.054	88.2
310	0.048	89.5	460	0.018	96.0
320	0.063	86.4	480	0.004	99.1
330	0.049	71.0	500	0.000	100

3.9.3. 미광(迷光, Stray Light)의 유무조사

광원이나 광전측광 검출기에는 한정된 사용파장역(限定使用波長域)이 있어 < 표 3 >에 표시한 파장역에서는 미광(迷光, Stray Light)의 영향이 크기 때문에 그림 6 에 표시한 것과 같은 투과특성을 갖는 컷트필터(Cut Filter)를 사용하며 미광의 유무를 조사하는 것이 좋다.

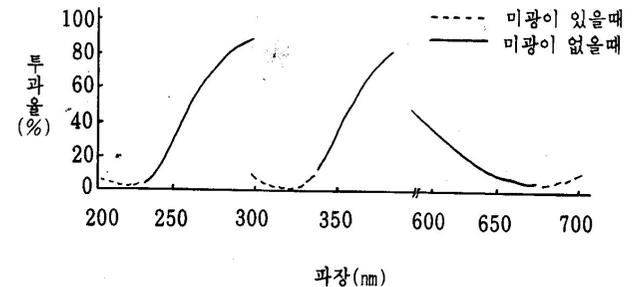


그림 6. 미광조사용 컷트필터의 투과율(%)

< 표 3 > 광원 또는 광전측광검출기의 사용과장 한계

과장역 (nm)	한계과장이 생기는 이유
200~220	검출기 또는 수은방전관, 중수소방전관의 단과장 사용한계
300~330	
700~800	
	텅스텐램프의 단과장 사용한계
	광전자 증배관의 장과장 사용한계

4. 측 정

4.1. 장치의 설치

장치는 되도록 다음과 같은 조건을 구비한 실내에 설치한다.

- (1) 전원의 전압 및 주파수의 변동이 적을 것
- (2) 직사일광을 받지 않을 것
- (3) 습도가 높지 않고 온도변화가 적을 것
- (4) 부식성 가스나 먼지가 없을 것
- (5) 진동이 없을 것

4.2. 흡수셀의 준비

흡수셀의 준비는 다음과 같이 한다.

- (1) 시료액의 흡수과장이 약 370nm 이상일 때는 석영 또는 경질유리 흡수셀을 사용하고 약 370nm 이하일 때는 석영흡수셀을 사용한다.
- (2) 따로 흡수셀의 길이(ℓ)를 지정하지 않았을 때는 10mm 셀을 사용한다.
- (3) 시료셀에는 시험용액을, 대조셀에는 따로 규정이 없는 한 증류수를 넣는다. 넣고자 하는 용액으로 흡수셀을 씻은 다음 적당량(셀의 약 8부까지)을 넣고 외면이 젖어 있을 때는 깨끗이 닦는다. 필요하다면(휘발성

용매를 사용할 때와 같은 경우) 흡수셀에 마개를 하고 흡수셀에 방향성(方向性)이 있을 때는 항상 방향을 일정하게 하여 사용한다.

- (4) 흡수셀은 미리 깨끗하게 씻은 것을 사용한다.

흡수셀의 세척방법은 다음과 같이 한다. 탄산나트륨용액(2 W/V%)에 소량의 음이온 계면활성제(보기:액상합성세제)를 가한 용액에 흡수셀을 담가 놓고 필요하다면 40~50℃로 약 10분간 가열한다. 흡수셀을 꺼내 물로 씻은 후 질산(1+5)에 소량의 과산화수소를 가한 용액에 약 30분간 담가 놓았다가 꺼내어 물로 잘 씻는다. 깨끗한 가제나 흡수지 위에 거꾸로 놓아 물기를 제거하고 실리카겔을 넣은 데시케이터 중에서 건조하여 보존한다. 급히 사용하고자 할 때는 물기를 제거한 후에 에틸알코올로 씻고 다시 에틸에틸로 씻은 다음 드라이어(Dryer)로 건조해도 무방하다. 또 빈번하게 사용할 때는 물로 잘 씻은 다음 증류수를 넣은 용기에 담가 두어도 무방하다. 질산과 과산화수소의 혼액 대신에 새로 만든 크롬산과 황산혼액에 약 1시간 담근 다음 흡수셀을 꺼내어 물로 충분히 씻어내도 무방하다. 그러나 이 방법은 크롬의 정량이나 자외역(紫外域) 측정을 목적으로 할 때 또는 접촉하여 만든 셀에는 사용하지 않는 것이 좋다. 또 세척후의 셀에는 지문이 묻지 않도록 주의하고 빛이 통과하는 면에는 손이 직접 닿지 않도록 해야 한다.

4.3. 측정준비

흡광도의 측정준비는 다음과 같이 한다.

- (1) 측정과장에 따라 필요한 광원과 광전측광 검출기를 선정한다.
- (2) 전원을 넣고 잠시 방치하여 장치를 안정시킨 후 감도와 영점(Zero)을 조절한다.

(3) 단색화장치나 필터를 이용하여 지정된 측정파장을 선택한다.

4.4. 흡광도의 측정

흡광도의 측정은 원칙적으로 다음과 같은 순서로 한다.

- (1) 눈금판의 지시가 안정되어 있나를 확인한다.
- (2) 대조셀을 광로(光路)에 넣고 광원으로부터의 광속(光束)을 차단하고 영점을 맞춘다. 영점을 맞춘다는 것은 투과율 눈금으로 눈금판의 지시가 영이 되도록 맞추는 것이다.
- (3) 광원으로부터 광속을 통하여 눈금 100에 맞춘다.
- (4) 시료셀을 광로(光路)에 넣고 눈금판의 지시치(指示置)를 흡광도 또는 투과율로 읽는다. 투과율로 읽을 때는 나중에 흡광도로 환산해 주어야 한다.
- (5) 필요하면 대조셀을 광로에 바꿔 넣고 영점과 100에 변화가 없는 가를 확인한다.
- (6) 위 (2), (3), (4)의 조작 대신에 농도를 알고 있는 표준액 계열을 사용하여 각각의 눈금에 맞추는 방법도 무방하다.

4.5. 흡수곡선의 측정(吸收曲線의 測定)

흡수곡선의 측정은 다음과 같이 한다. 필요한 파장범위에 대해서 10 nm 마다의 흡광도를 측정하여 횡축(가로)에 파장을, 종축(세로)에 흡광도를 표시하고 그래프용지에 양자의 관계곡선을 작성하여 흡수곡선을 만든다. 이때 흡수 최대치(Peak) 부근에서는 파장간격을 1~5nm까지 좁게 하여 흡광도를 측정하는 것이 좋다. 또 흡광도의 변화가 적은 파장에서는 파장간격을 적당히 넓게 하여도 상관없다. 이때 흡광도 대신에 투과율을 종축

(縱軸)에 표시해도 좋다. 또한 흡수곡선을 작성하는 데는 자기분광광전광도계(自己分光光電光度計)를 사용하는 것이 편리하다. 그림 7은 흡수곡선의 보기를 표시한 것이다.

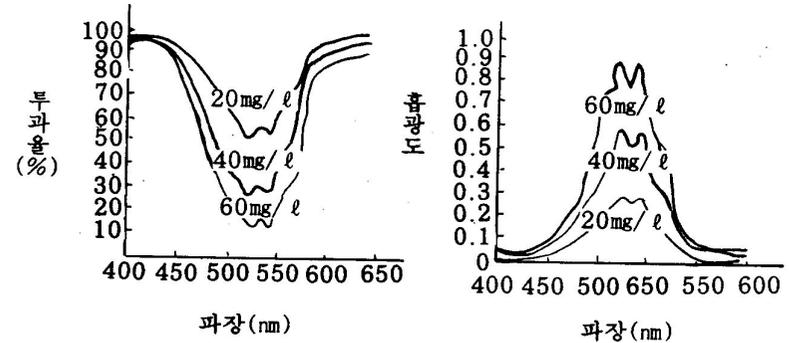


그림 7. 흡수곡선(과망간산칼륨용액의 흡수곡선)

4.6. 성적의 정리

측정결과에는 다음과 같은 사항을 기록하여 둔다.

- (1) 사용한 장치의 명칭과 형식
- (2) 광전분광광도계를 사용했을 때는 측정파장, 슬릿의 폭 및 밴드폭
- (3) 광전광도계를 사용했을 때는 필터의 번호
- (4) 흡수셀의 재질 모양, 셀의 길이 또는 직경
- (5) 대조액의 성분
- (6) 시험용액 또는 발색된 액의 성분
- (7) 시험용액의 액성
- (8) 시약첨가에서부터 흡광도 측정까지의 시간
- (9) 측정시의 시험용액 온도

(10) 기타 필요사항

5. 정량방법

흡광광도 분석방법으로 정량분석을 하려면 이미 흡광도와 시료성분의 농도와 비례성과 같은 시료에 대한 흡광도의 재현성을 검토하여야 한다. 일반적으로 정량분석에는 검량선을 미리 작성해 놓는 방법을 이용하며 경우에 따라서는 ϵ 의 값(몰 흡광계수)을 미리 구해 놓는 방법도 이용한다.

5.1. 검량선의 작성

검량선은 표준액의 여러 가지 농도에 대하여 적당한 대조액을 사용하며 흡광도를 측정하고 표준액의 농도를 횡축, 흡광도를 종축에 취하여 그래프 용지위에 양자의 관계선을 구하여 작성한다. 검량선은 거의 직선을 나타내는 범위내에서 사용하는 것이 좋다. 시약이 바뀌거나 시험자가 바뀔 때에는 검량선을 다시 작성하는 것이 좋다. 단, 투과율을 측정하여 흡광도로 환산하지 않고 검량선을 작성할 때는 편대수(片對數) 그래프용지를 사용하여 대수축에 투과율을 취하여 검량선을 작성한다.

5.1.1. 표준액

분석하려는 성분의 순물질(純物質) 또는 일정농도의 표준액을 단계적으로 취하여 규정된 방법에 따라 표준액 계열을 만든다. 이 때의 표준액 농도는 시험용액중의 분석하려는 성분의 추정농도와 거의 같은 농도범위로 한다.

5.1.2. 대조액

일반적으로는 용매를 사용하며 분석하려는 성분이 들어있지 않은 같은 중

류의 시료를 사용하여 규정된 방법에 따라 조제한다.

5.2. 정량조건의 검토

흡광광도법으로 정량분석을 할 때는 다음과 같은 조건을 검토하여 결정하여야 한다.

5.2.1. 발색반응의 검토

- (1) 발색한 시험용액에 대한 흡수곡선과 최대흡수파장
- (2) 바탕시험액의 흡수곡선과 바탕시험치
- (3) 액성의 변화에 따른 흡광도의 변화
- (4) 최적 pH 범위와 완충액의 종류 및 첨가량
- (5) 마스킹이 필요할 때는 마스킹제의 종류와 첨가량
- (6) 안정제, 산화방지제 등의 종류와 첨가량
- (7) 온도변화 및 방치시간에 의한 흡광도의 변화
- (8) 시약의 농도 첨가량 첨가순서의 영향
- (9) 시료액 중의 피검성분의 최적농도 범위
- (10) 시료액에 대한 빛(光)의 영향
- (11) 용매 추출을 할 때는 최적용매의 선정

5.2.2. 측정조건의 검토

- (1) 측정과장은 원칙적으로 최고의 흡광도가 얻어질 수 있는 최대 흡수파장을 선정한다. 단, 방해성분의 영향, 재현성 및 안정성 등을 고려하여 차선(次善)의 측정과장 또는 필터를 선정하는 수도 있다.
- (2) 대조액은 용매, 바탕시험액 기타 적당한 용액을 선정한다.

- (3) 측정된 흡광도는 되도록 0.2~0.8의 범위에 들도록 시험용액의 농도 및 흡수셀의 길이를 선정한다.
- (4) 부득이 흡광도를 0.1미만에서 측정할 때는 눈금 확대기를 사용하는 것이 좋다.

5.3. 정량조작

정량조작은 원칙적으로 다음과 같은 순서로 한다.

- (1) 피검액(被檢液)을 메스플라스크 같은 용기에 달아 넣는다.
- (2) 발색시약, 산, 알칼리, 완충액, 마스킹제, 안정제 등 각각 규정된 순서에 따라 가한다.
- (3) 충분한 발색이 되도록 필요하면 가열 또는 방치한다.
- (4) 용매를 가하여 일정용적으로 희석한다.
- (5) 광도계의 측정과장 또는 필터, 슬릿의 폭, 흡수셀 등을 규정한 방법에 따라 조절 또는 준비한다.
- (6) 발색액의 일부를 흡수셀에 넣어 4. 4의 순서에 따라 흡광도를 측정한다.
- (7) 측정한 흡광도를 5.1의 요령에 따라 작성한 검량선과 비교하여 목적하는 성분의 농도를 구한다.

비고 : 시료중의 목적성분 농도가 낮을 때는 발색액에 잘 녹지 않는 피검성분을 다시 잘 녹는 용매로 추출하여 흡광도를 측정하고 농도를 구해도 무방하다.

제2항 원자흡광광도법

(Atomic Absorption spectrophotometry)

1. 원리 및 적용범위

이 시험방법은 시료를 적당한 방법으로 해리(解離)시켜 중성원자로 증기화하여 생긴 바닥상태(Ground State)의 원자가 이 원자 증기층을 투과하는 특유 파장의 빛을 흡수하는 현상을 이용하여 광전측광(光電測光)과 같은 개개의 특유 파장에 대한 흡광도를 측정하여 시료중의 원소(元素) 농도를 정량하는 방법으로 시료중의 유해중금속 및 기타 원소의 분석에 적용한다.

2. 용어(用語)

(1) 역화(Flame Back)

불꽃의 연소속도가 크고 혼합기체의 분출속도가 작을 때 연소현상이 내부로 옮겨지는 것

(2) 원자흡광도(Atomic Absorptivity or Atomic Extinction Coefficient)

어떤 진동수 i 의 빛이 목적원자가 들어있지 않는 불꽃을 투과했을 때의 강도를 I_0V , 목적원자가 들어 있는 불꽃을 투과했을 때의 강도를 I_v 라하고 불꽃중의 목적원자농도를 c , 불꽃중의 광도의 길이(Path Length)를 l 이라 했을 때

$$E_{AA} = \frac{\log_{10} I_0V / I_v}{c \cdot l} \text{ 로 표시되는 양을 말한다.}$$

(3) 원자흡광(분광)분석[Atomic Absorption(Spectrochemical) Analysis]

원자흡광 측정에 의하여 하는 화학분석

(4) 원자흡광(분광)측광[Atomic Absorption(Spectro) Photometry]

원자흡광 스펙트럼을 이용하여 시료중의 특정원소의 농도와 그 회선(輝線)의 흡광정도(보통은 보정되지 않은 흡광도로 나타냄)와의 상관 관계를 측정하는 것

- (5) 원자흡광스펙트럼(Atomic Absorption Spectrum)
물질의 원자 증기층을 빛이 통과할 때 각각 특유한 파장의 빛을 흡수한다. 이 빛(光束)을 분산하여 얻어지는 스펙트럼을 말한다.
- (6) 공명선(Resonance Line)
원자가 외부로부터 빛을 흡수했다가 다시 먼저 상태로 돌아갈 때(遷移) 방사하는 스펙트럼선
- (7) 근접선(Neighbouring Line)
목적하는 스펙트럼선에 가까운 파장을 갖는 다른 스펙트럼선
- (8) 중공음극램프(Hollow Cathode Lamp)
원자흡광 분석의 광원(光源)이 되는 것으로 목적원소를 함유하는 중공음극 한 개 또는 그 이상을 저압의 네온과 함께 채운 방전관(放電管)
- (9) 다음극 중공음극램프(Multi-Cathode Hollow Cathode Lamp)
두개 이상의 중공음극을 갖는 중공음극램프
- (10) 다원소 중공음극램프(Multi-Element Hollow Cathode Lamp)
한 개의 중공음극에 두 종류이상의 목적원소를 함유하는 중공음극램프
- (11) 충전가스(Filler Gas)
중공음극램프에 채우는 가스
- (12) 소원료불꽃(Fuel-Lean Flame)
가연성가스와 조연성(助燃性) 가스의 비를 적게 한 불꽃 즉 가연성가스/조연성 가스의 값을 적게 한 불꽃
- (13) 다원료 불꽃(Feul-Rich Flame)

가연성 가스/조연성 가스의 값을 크게 한 불꽃

- (14) 분무기(Nebulizer, Atomizer)
시료를 미세한 입자로 만들어 주기 위하여 분무하는 장치
- (15) 분무실(Nebulizer-Chamber, Atomizer-Chamber)
분무기와 병용(併用)하여 분무된 시료용액의 미립자를 더욱 미세하게 해주는 한편 큰 입자와 분리시키는 작용을 갖는 장치
- (16) 슬롯버너(Slot Burner, Fish Tail Burner)
가스의 분출구가 세극상(細隙狀)으로 된 버너
- (17) 전체분무버너(Total Consumption Burner, Atomizer Burner)
시료용액을 빨아 올려 미립자로 되게 하여 직접 불꽃 중으로 분무하여 원자증기화하는 방식의 버너
- (18) 예혼합 버너(Premix Type Burner)
가연성 가스, 조연성 가스 및 시료를 분무실에서 혼합시켜 불꽃 중에 넣어주는 방식의 버너
- (19) 선폭(Line Width)
스펙트럼선의 폭
- (20) 선프로파일(Line Profile)
파장에 대한 스펙트럼선의 강도를 나타내는 곡선
- (21) 멀티 패스(Multi-Path)
불꽃 중에서 광로(光路)를 길게 하고 흡수를 증대시키기 위하여 반사를 이용하여 불꽃 중에 빛(光束)을 여러 번 투과시키는 것

3. 개요

원자증기화하여 생긴 기저상태의 원자가 그 원자증기층을 투과하는 특유

파장의 빛을 흡수하는 성질을 이용한 것으로 원자에 의한 빛의 흡수정도와 원자증기 밀도와 사이에는 다음과 같은 관계가 있다. 즉 진동수 ν , 강도 I_0 되는 광원으로부터 반사되는 길이 l (cm)의 원자증기층은 투과할 때 그 원자에 의하여 흡수되어 빛의 강도가 I_ν 가 되었다고 하면

$$I_\nu = I_{0\nu} \cdot \exp^{-k\nu \cdot l} \dots\dots\dots (1) \text{이 된다.}$$

여기서 $k\nu$ 는 비례정수로 진동수 ν 에서의 흡수율이라 부르고 ν 에 따라 다른 값을 갖는다.

또 $k\nu$ 에 관한 적분흡수율 $\int k\nu \, d\nu$ 의 값은 다음 식으로 표시된다.

$$\int k\nu \, d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N\nu f \dots\dots\dots (2)$$

e : 전자의 전기량

m : 전자의 질량

c : 광속도

$N\nu$: $\nu \sim \nu + d\nu$ 의 범위에서 흡수에 관계하는 1cm^3 당의 원자수 즉 원자의 밀도

f : 진동자 강도(振動子 強度)

(2)식으로부터 적분 흡수율은 기저상태의 원자수 $N\nu$ (원자밀도)에 비례한다는 것을 알 수 있다. 시료의 원자화 수단으로 일반적으로 사용되는 불꽃 중에서의 원자밀도를 N 이라 하면 (2)식은

$$\int k\nu \, d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} Nf \dots\dots\dots (3) \text{이 되고}$$

적분흡수율과 원자밀도 N 은 비례한다.

원자흡광분석에는 광원으로 원자흡광스펙트럼보다는 선평이 좁은 휘선 스펙트럼을 사용하여 적분흡수율을 구하는 대신 원자흡광스펙트럼선의 중앙에서의 흡수율 K_{\max} 를 측정하여 N 을 구하는 것이 보통이다.

시료중의 목적원소 농도 C 와 원자증기밀도 N 과는 분석조건만 일정하면 비례관계가 성립하기 때문에 N 을 알면 시료중의 목적원소 농도 C 를 결정할 수 있다. 원자흡광도법에서 측정되는 흡수의 정도는 일반적으로 흡광도 또는 투과율(%)로 표시하고 각각(4)(5)의 식으로 정의된다.

$$\text{흡광도 } A = \log_{10}(I_{0\nu}/I_\nu) \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{투과율 } T(\%) = (I_\nu/I_{0\nu}) \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

또 (1)식을 흡광도로 표시하면

$$A = 0.4343K\nu l \dots\dots\dots (6)$$

이 되므로 적분흡수율을 측정하는 대신에 K_{\max} 를 측정할 때는

$$A = K_{\max} l \dots\dots\dots (7)$$

따라서 흡광도 A 를 측정함으로써 K_{\max} 를 구할 수 있게 된다.

K_{\max} 를 시료중의 목적원자 농도 C 로 나눈 값은 원자흡광율 E_{AA} 에 대응하고 (7)식은

$$A = E_{AA} C l \dots\dots\dots (8) \text{로 표시할 수 있다.}$$

원자흡광률은 목적원자마다 고유한 정수(定數)로 나타나므로 l 이 결정되어 있을 때는 A 를 측정하여 C 를 구할 수가 있다. 분석조작으로서는 미리 농도를 알 수 있는 표준시료용액에 대하여 측정하고 농도대 흡광도의 그래프 즉, 검량선을 작성하여 놓는다. 다음에 미지 농도의 시료에 대하여 흡광도를 측정하고 검량선과 비교하여 농도를 구한다.

4. 장 치

4.1. 장치의 개요

원자흡광 분석장치는 일반적으로 그림 1과 같이 광원부, 시료원자화부, 파장선택부(分光部) 및 측광부로 구성되어 있고 단광속형(單光束型)과 복광속형(複光束型)이 있다. 또 여러 개 원소의 동시 분석이나 대표준법에 의한 분석을 목적으로 할 때는 그림 2와 같이 위의 구성요소를 여러 개 복합한 멀티채널형(Multi-channel 형)의 장치도 있다.

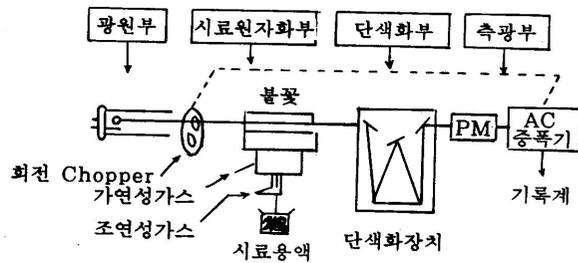


그림 1. 원자흡광 분석장치의 구성

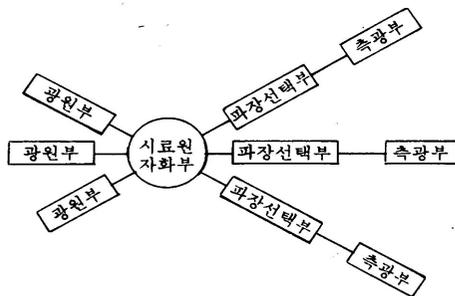


그림 2. Multi-Channel 방식

4.2. 광원부

4.2.1. 광원램프

(1) 중공음극램프 :

원자흡광분석용 광원은 원자흡광 스펙트럼선의 선폭보다 좁은 선폭을 갖고 휘도가 높은(高輝度) 스펙트럼을 방사하는 중공음극램프가 많이 사용된다. 중공음극램프는 양극(+)과 중공원통상(中空圓筒狀)의 음극(-)을 저압의 회유가스 원소와 함께 유리 또는 석영제의 창판(窓板)을 갖는 유리관 중에 봉입(封入)한 것으로 음극은 분석하려고 하는 목적의 단일원소 목적원소를 함유하는 합금 또는 소결합금(燒結合金)으로 만들어져 있다[그림 3].

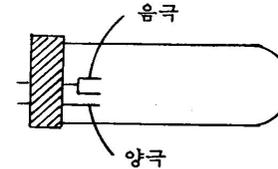


그림 3. Hollow Cathode Lamp의 구조

(2) 기타 램프 :

나트륨(Na), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 탈륨(Tl)과 같이 비점(沸點)이 낮은 원소에서는 열음극(熱陰極)이나 방전램프를 사용할 수도 있다. 또 금속의 할로젠화물을 봉입하여 고주파방전에 의하여 점등하는 방식의 방전램프를 사용할 수도 있다.

4.2.2. 램프점등장치

중공음극램프를 동작시키는 방식에는 직류점등 방식과 교류점등방식이 있다. 직류점등 방식에서는 광원램프와 시료의 원자화부와 사이에 빛의 단속기(光斷續器)를 넣어 빛을 변조시키고 측광부에서는 변조된 교류 신호만을 검출 증폭하여 불꽃 자신이나 시료의 발광등에 의한 영향을 제거하도록 하는 것이 보통이다. 교류점등 방식은 광원의 빛 자체가 변조되어 있기 때문에 빛의 단속기(Chopper)는 필요하지 않다. 직류 또는 교류점등 방식 모두 광원램프의 점등장치로서는 아래와 같은 조건을 구비하여야 한다.

- (1) 전원회로는 전류 또는 전압이 일정한 것이어야 한다.
- (2) 램프의 전류 값을 정밀하게 조정할 수 있는 것이어야 한다.
- (3) 램프의 수에 따라 필요한 만큼의 예비점등 회로를 갖는 것이어야 한다.

4.3. 시료원자화부

시료원자화부는 시료를 원자증기화하기 위한 시료원자화 장치와 원자증기 중에 빛을 투과시키기 위한 광학계로 되어 있다.

4.3.1. 시료원자화장치

시료를 원자화하는 장치는 불꽃원자화장치의 비불꽃원자화장치로 대별할 수 있는데 일반적인 수단은 용액상태로 만든 시료를 불꽃 중에 분무하는 불꽃원자화 방법이며 플라즈마 제트(Plasma Jet) 불꽃 또는 방전(Spark)을 이용하는 수도 있다. 또 고체시료를 흑연도가니 중에 넣어서 증발시키거나 음극 스퍼터(Sputtering)에 의하여 원자화시키는 방법도 있다. 휘발성이 강한 성분(Hg, As, Se 등)의 측정에는 환원기화법이 많이 사용된다.

(1) 버어너

버어너에는 크게 나누어 시료용액을 직접 불꽃 중으로 분무하여 원자화하는 전분무(全噴霧) 버어너와 시료용액을 일단 분무실내에 불어넣고 미세한 입자만을 불꽃 중에 보내는 예혼합(豫混合) 버어너가 있다. 전분무 버어너는 그림 4 와 같은 구조를 갖는 것으로 가연가스와 조연가스가 버어너 선단부에서 혼합되어 불꽃을 형성하고 이때 빨아올린 시료용액은 모두 이 불꽃속으로 들어가게 된다. 예혼합 버어너는 그림 5 와 같이 분무기 및 버어너 머리(Burner Head)로 구성되고 가연성 가스에 의하여 분무된 시료나 가연성 가스가 미리 분무실 안에서 혼합되어 버어너 머리로 보내지도록 되어 있다. 버어너의 선단부에는 얇은 판막모양(Laminar형)의 안정된 불꽃을 만들기 위하여 그림 5와 같이 가늘고 긴 간극이 있기 때문에 슬롯버어너(Slot Burner)라고도 불리워진다. 버어너 선단부에 있는 세극 모양은 사용하는 가연성 가스와 조연성 가스의 종류에 따라 다르다.

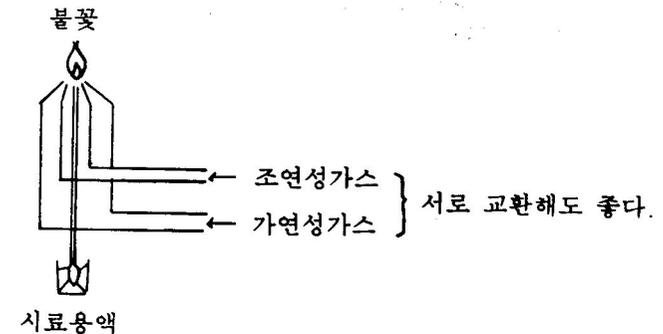


그림 4. 전분무 버어너

또 분무실은 그림 5와 같은 것 이외에 그림 6과 같은 가열성 분무실

(加熱型 噴霧室)도 사용된다.

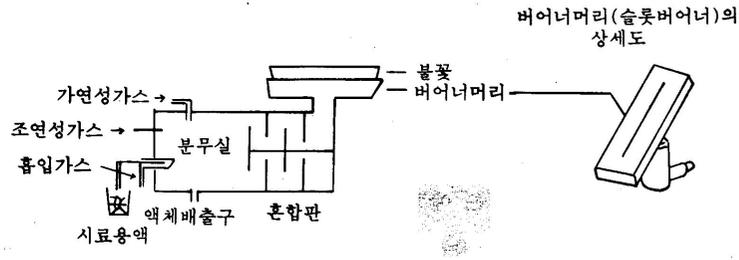


그림 5. 예혼합(豫)混合 버어너

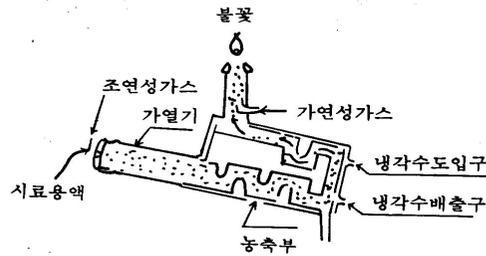


그림 6. 가열형 분무실

(2) 불꽃

원자흡광 분석에 사용되는 불꽃을 만들기 위한 조연성 가스와 가연성 가스의 조합은 수소-공기, 수소-공기-아르곤, 수소-산소, 아세틸렌-공기, 아세틸렌-산소, 아세틸렌-이산화질소, 프로판-공기, 석탄가스-공기 등이 있다. 이들 가운데 수소-공기, 아세틸렌-공기, 아세틸렌-이산화질소 및 프로판-공기가 가장 널리 이용된다. 이 중에서도

수소-공기와 아세틸렌-공기는 거의 대부분의 원소 분석에 유효하게 사용되며 수소-공기는 원자의 영역(遠紫外 領域)에서의 불꽃자체에 의한 흡수가 적기 때문에 이 파장영역(波長領域)에서 분석선을 갖는 원소의 분석에 적당하다. 아세틸렌-이산화질소 불꽃은 불꽃의 온도가 높기 때문에 불꽃 중에서 해리(解離)하기 어려운 내화성산화물(耐火性 氧化物 Refractory Oxide)을 만들기 쉬운 원소의 분석에 적당하다. 프로판-공기 불꽃은 불꽃온도가 낮고 일부 원소에 대하여 높은 감도를 나타낸다. 어떠한 종류의 불꽃이라도 가연성 가스와 조연성가스의 혼합비는 감도에 크게 영향을 주며 최적혼합비는 원소에 따라 다르다. 또 불꽃 중에서의 원자증기의 밀도 분포는 원소의 종류와 불꽃의 성질에 따라 다르다. 따라서 광원에서 나오는 빛을 불꽃의 어느 부분에 통과시키느냐에 따라 감도가 달라지기 때문에 분석온도나 분석조건에 따라서 불꽃중의 가장 적당한 곳에 빛이 통과하도록 버어너의 위치를 조절해 줄 필요가 있다.

(3) 가스유량 조절기

가연성 가스 및 조연성 가스의 압력과 유량을 조절하여 적당한 혼합비로 안정한 불꽃을 만들어 주기 위하여 사용된다.

4.3.2. 광학계

원자흡광분석에서는 분석의 감도를 높여주고 안정한 측정치를 얻기 위하여 불꽃 중에 빛을 투과시킬 때 다음의 조건을 만족시킬 수 있어야 한다.

- (1) 빛이 투과하는 불꽃 중에서의 유효 길이를 되도록 길게 한다.
- (2) 불꽃으로부터 빛(光束)이 벗어나지 않도록 한다.

가늘고 긴 세극을 갖는 슬롯 버어너를 사용할 때는 빛이 투과하는 불꽃의 길이를 10 cm 정도까지 길게 할 수는 있지만 유효불꽃길이를 그

이상으로 해 주려면 적당한 광학계를 이용하여 빛을 불꽃 중에 반복하여 투과시키는 멀티패스(Multi Path)방식을 사용한다.

그림 7은 그 광학계의 보기를 나타낸 것이다.

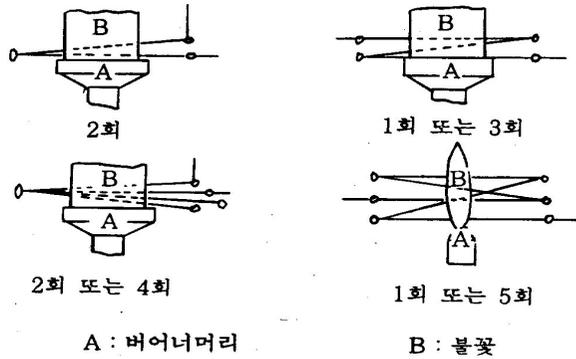


그림 7. 여러 가지의 멀티패스 광학계

멀티패스 방식의 광학계에서는 되도록 불꽃중의 동일한 부분에 빛을 집중적으로 투과시켜 주고 목적원소나 시료 농도에 따라 빛의 투과 횟수를 바꿔주는 것이 좋다.

4.4. 분광기(파장선택부)

분광기(파장선택부)는 광원램프에서 방사되는 휘선스펙트럼 가운데서 필요한 분석선만을 골라내기 위하여 사용되는데 일반적으로 회절격자(回折格子)나 프리즘(Prism)을 이용한 분광기가 사용된다.

4.4.1. 분광기

분광기로서는 광원램프에서 방사되는 휘선 스펙트럼 중 필요한 분석선만

을 다른 근접선이나 바탕(Background)으로부터 분리해 내기에 충분한 분해능(分解能)을 갖는 것이어야 한다. 또한 동시에 양호한 S/N비로 광전측광을 할 수 있는 밝기를 가질 것이 요망된다. 근접선이나 바탕의 상태는 사용하는 광원램프에 따라 다르기 때문에 목적 원소에 따라 슬릿(Slit)의 폭을 바꾸어 목적하는 분석선만을 선택해내야 할 필요가 있다. 이 때 슬릿의 폭은 목적하는 분석선을 분리해 낼 수 있는 범위내에서는 되도록 넓게 하는 것이 좋다.

4.4.2. 필터(Filter)

알카리나 알칼리토류 원소와 같이 광원의 스펙트럼 분포가 단순한 것에서는 분광기 대신 간섭필터를 사용하는 수가 있다.

4.4.3. 기타 분광장치

광원부에 연속광원을 사용할 때는 매우 높은 분해능을 갖는 분광기가 필요하기 때문에 에탈론(Ethalon) 간섭분광기가 사용된다. 또 특수한 분광장치로 공명발광(共鳴發光)의 원리를 응용한 공명 단색계(Resonance Mono-chrometer)가 있다.

4.5. 측광부

측광부는 원자화된 시료에 의하여 흡수된 빛의 흡수강도를 측정하는 것으로서 검출기, 증폭기 및 지시계기로 구성된다. 검출기로부터의 출력전류를 측정하는 방식에는 직류방식과 교류방식이 있다. 직류방식은 광원을 직류로 동작시키는 경우에 사용되며 교류방식은 광원을 교류로 동작시키는 경우나 광원을 직류로 동작시키고 광단속기(光斷續器, Chopper)로 단속시

키는 경우에 이용된다.

4.5.1. 검출기

사용하는 분석선의 파장에 따라 적당한 분광감도특성을 갖는 검출기가 사용된다. 원자외영역(遠紫外領域)에서부터 근적외영역(近赤外領域)에 걸쳐서는 광전자 증배관을 가장 널리 사용한다. 이 밖에 광전관, 광전도셀(光電導 Cell), 광전지(光電池) 등도 이용된다.

4.5.2. 증폭기

직류방식일 때는 검출기에서 나오는 출력신호를 직류 증폭기에서 증폭하고 교류방식일 때는 교류증폭기에서 증폭한 후 정류(整流)하여 지시계기로 보낸다. 교류방식에서는 불꽃의 빛이나 시료의 발광등의 영향이 적다.

4.5.3. 지시계기

지시계기는 증폭기에서 나오는 신호를 흡광도 흡광률(%) 또는 투과율(%) 등으로 눈금을 읽기 위한 것으로 주로 직독식미터, 보상식 포텐쇼미터(補償式 Potentiometer), 기록계 디지털표시기(Digital 表示器) 등이 사용된다. 이 때 대수변화기나 눈금확대기 등이 사용되고 측광정밀도를 높이기 위하여 적분장치가 사용되기도 한다.

4.6. 시료 및 기타재료

4.6.1. 표준시료

순도가 높은 표준용 시약을 정확히 달아 목적원소의 농도를 단계적으로 나타내도록 용해 희석하여 여러 개의 표준용액을 만든다. 시약은 적어도 1급

이상의 것을 사용하며 특히 풍화, 조해, 화학변화 등에 의한 농도의 변화가 없는 것이어야 한다.

이때 필요하면 재결정, 승화, 재침전 등의 수단에 의하여 불순물을 제거 또는 정제한다. 용매로서의 물이나 유기화합물은 4.6.3에 표시한 방법에 따라 정제한 것을 사용하고 바탕시험치는 되도록 적은 값이 되도록 한다. 표준시료 용액은 분석시료 용액과 물리적 화학적 성질이 되도록 비슷하고 특히 공존물질의 조성이나 존재량이 같도록 조제하여 간섭을 피하도록 한다.

4.6.2. 분석시료

고체나 고체와 비슷한 상태의 시료는 물에 녹여 희석한 다음에 분석하는 것을 원칙으로 한다. 물에 녹지 않는 시료는 적당한 산 알칼리 또는 유기용매 등을 사용하여 녹이든지 알칼리 용융(熔融)이나 불화수소산처리, 강산화제에 의한 분해, 가열회화(加熱灰化) 또는 기타 방법에 의하여 가용성으로 한 다음 이것을 물로 추출한다. 어떠한 경우에도 여기서 얻어진 불용성 물질은 다시 적당한 방법에 의하여 따로 재용해(再溶解)시킨다. 액체시료는 직접 물로 희석하여 분석하는 일이 많으나 유지성(油脂性) 시료같은 물질은 유기용매를 사용하여 용해 희석한다. 이 때 필요하면 여과 원심분리 또는 고체시료에서와 같은 화학적 처리를 해야 될 경우도 있다. 시료용액은 일반적으로 불필요하게 농도를 높게 하는 것보다 오히려 묽은 용액의 상태로 하는 것이 측정 정밀도가 높은 분석결과를 얻을 수 있다. 시료용액 중에 있는 다량 또는 어떤 특정한 공존물질로 인하여 미량의 목적 원소분석이 간섭받을 경우에는 표준시료용액에 동일 공존물질을 등량첨가(等量添加)하여 분석하는 방법, 특수한 유기시약이나 유기용매로 목적원소만을

추출하여 분석하는 방법, 일정한 시약을 첨가하여 간섭을 억제하는 방법 등을 이용한다. 조제한 시료용액은 장시간 방치하면 가수분해와 산화, 환원 등의 화학변화가 일어나는 수가 있다. 특히 용기에 뚜껑이 없이 공기 중에 노출되는 경우에는 먼지 등에 의한 오염이나 용매의 증발에 의한 농도변화가 일어나기 쉬우므로 조제 후에는 되도록 신속하게 분석해야 한다.

4.6.3. 순수한 물과 유기용매

시료의 용액 희석 또는 먼저 행한 분석시료에 의한 오염을 세척 제거하기 위해서는 아주 순수한 물이 필요하다. 이 목적에 적합한 물로서는 일반적으로 양, 음(陽, 陰) 이온교환수지층을 통과시켜 얻은 탈염수(脫鹽水)나 재증류수를 사용한다. 그러나 이온교환 수지로서는 용존하는 콜로이드(Colloid)성 물질이나 용존가스 등을 제거할 수 없기 때문에 증류와 이온교환 처리를 병용(併用)하는 것이 좋다. 용존하는 가스는 증류해도 완전히 제거되지는 않지만 실험실에서 문제되는 가스는 수돗물 중의 염소 이외에 CO₂, SO₂ 또는 그 밖에 예상할 수 있는 가스가 대부분이기 때문에 적당한 제거조작으로 제거할 수가 있다. 유기용매는 일반적으로 증류에 의하여 정제할 수가 없지만 경우에 따라서는 다른 시약을 첨가하여 증류하든지 분액 깔때기를 사용하여 씻어 낸 다음 증류하는 방법을 쓴다.

4.6.4. 가연성가스와 조연성가스

가연성가스로는 순도가 높은 것을 사용한다. 조연성가스로서의 공기는 일반적으로 공기압축기에 의하여 공급되는 것이 보통이고 먼지는 충분히 제거한다.

5. 조작법

5.1. 시료의 조제

앞의 4. 6. 2의 방법을 참고하여 각각 분석시료에 적당한 방법으로 시료를 처리하여 시료용액을 만든다.

5.2. 측정조건의 결정

5.2.1. 버어너 및 불꽃의 선택

분석시료 및 목적원소에 가장 적당한 버어너와 불꽃을 선택한다.

5.2.2. 분석선의 선택

감도가 가장 높은 스펙트럼선을 분석선으로 하는 것이 일반적이지만 시료 농도가 높을 때에는 비교적 감도가 낮은 스펙트럼선을 선택하는 경우도 있다.

5.2.3. 램프 전류값의 설정

일반적으로 광원램프의 전류값이 높으면 램프의 감도가 떨어지고 수명을 감수하므로 광원램프는 장치의 성능이 허락하는 범위내에서 되도록 낮은 전류값에서 동작시킨다.

5.2.4. 분광기 슬릿(Slit) 폭의 설정

양호한 S/N비를 얻기 위하여 분광기의 슬릿 폭은 목적으로 하는 분석선을 분리할 수 있는 범위내에서 되도록 넓게 한다(이웃의 스펙트럼선과 겹치지 않는 범위내에서)

5.2.5. 가연성가스 및 조연성가스의 유량과 압력조정
시료의 성질 목적원소의 감도, 안정성 등을 고려하여 가연성 가스 및 조연성가스의 유량과 압력을 가장 적당한 값으로 설정한다.

5.2.6. 불꽃 중을 투과하는 광속(光束)의 위치결정
불꽃 중에서의 시료의 원자밀도 분포와 원소 불꽃의 상태 등에 따라 다르므로 불꽃의 최적위치에서 빛(光束)이 투과하도록 버어너의 위치를 조절한다.

비고 : 측정조건을 결정할 때는 장치에 관한 다음과 같은 특성을 알고 사용하여야 한다.

- ① 측정가능한 파장범위
- ② 분광기의 슬릿 폭과 인접선과의 관계
- ③ 광원램프의 휘선 스펙트럼의 프로필과 그 흡광감도
- ④ 광원램프의 특성
- ⑤ 불꽃의 성질과 버어너의 특성
- ⑥ 각 원소에 대한 장치의 흡광감도
- ⑦ 검출기의 분광감도 특성

6. 측정순서

- (1) 전원 스위치 및 관련 스위치를 넣어 측광부에 전류를 통한다.
- (2) 광원램프를 점등하여 적당한 전류값으로 설정한다.
다수의 광원램프를 동시에 사용할 경우에는 미리 예비점등시켜 두면 편리하다.

- (3) 가연성 가스 및 조연성 가스 용기가 각각 가스유량조정기를 통하여 버어너에 파이프로 연결되어 있는가를 확인한다.
- (4) 가스유량 조절기의 밸브를 열어 불꽃을 점화하여 유량조절 밸브로 가연성가스 조연성가스의 유량을 조절한다.
- (5) 분광기의 파장눈금을 분석선의 파장에 맞춘다.
- (6) 0을 맞춘다 < 이때 광원으로부터 광속(光束)을 차단하고 용매를 불꽃 중에 분무시킨다 >. 0을 맞춘다는 것은 투과 백분율 눈금으로 지시계기의 가르침을 0%에 맞추는 것이다.
- (7) 100을 맞춘다(이때 광원으로부터의 광속은 차단을 푼다). 100을 맞춘다는 것은 투과 백분율 눈금으로 지시계기의 가르침을 100%에 맞추는 것이다.
- (8) 시료용액을 불꽃 중에 분무시켜 지시한 값을 읽어 둔다.
지시한 값이 투과 백분율만으로 표시되는 경우에는 보통 흡광도로 환산한다.

비고 : (6)(7)(8)에 나타낸 바와 같이 0이나 100을 맞추는 조작을 행하지 않고 표준 용액 영역에 지시된 값에 대응하는 적당한 눈금을 맞추는 방법도 있다.

7. 검량선의 작성과 정량법

- (1) 검량선의 직선영역
원자흡광분석에 있어서의 검량선은 일반적으로 저농도 영역에서는 양호한 직선성을 나타내지만 고농도 영역에서는 여러 가지 원인에 의하여 휘어진다. 따라서 정량을 행하는 경우에는 직선성이 좋은 농도 또는 흡광도의 영역을 사용하지 않으면 안된다.

(2) 검량선법

검량선은 적어도 3종류 이상의 농도의 표준시료용액에 대하여 흡광도를 측정하여 표준물질의 농도를 가로대에, 흡광도를 세로대에 취하여 그래프를 그려서 작성한다.

그림 8(a)에 따라서 분석시료에 대하여 흡광도를 측정하고 검량선의 직선영역에 의하여 목적성분의 농도를 구한다. 이 방법은 분석시료의 조성구분과 표준시료와의 조성이 일치하거나 유사하여야 한다. 조성이 다른 경우에는 조성의 차로 인한 분석오차가 분석정밀도에 대하여 무시될 수 있는가를 확인해 둘 필요가 있다.

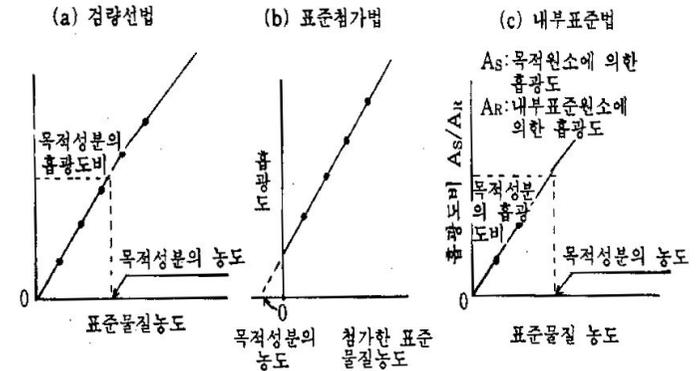
(3) 표준첨가법

같은 양의 분석시료를 여러 개 취하고 여기에 표준물질이 각각 다른 농도로 함유되도록 표준용액을 첨가하여 용액열을 만든다. 이어 각각의 용액에 대한 흡광도를 취하여 그래프용지에 그려 검량선을 작성한다. 그림 8(b)에 있어서 목적성분의 농도는 검량선이 가로대와 교차하는 점으로부터 첨가표준물질의 농도가 0인 점까지의 거리로써 구한다. 이 방법이 유효한 범위는 7(2)를 쓴 경우에 검량선이 저농도 영역까지 양호한 직선성을 가지며 또한 원점을 통하는 경우에만 한하고 그 이외에는 분석오차를 일으킨다.

(4) 내부표준법

이 방법은 분석시료 중에 다량으로 함유된 공존원소 또는 새로 분석시료 중에 가한 내부 표준원소(목적원소와 물리적 화학적 성질이 아주 유사한 것이어야 한다)와 목적원소와의 흡광도 비를 구하는 동시에, 측정을 행한다. 목적원소에 의한 흡광도 A_s 와 표준원소에 의한 흡광도 A_R 와의 비를 구하고 A_s/A_R 값과 표준물질 농도와의 관계를 그래프에

작성하여 검량선을 만든다[그림 8(c)]. 이 방법은 측정치가 흩어져 상쇄하기 쉬우므로 분석값의 재현성이 높아지고 정밀도가 향상된다.



주) 상기 검량선의 세로대는 흡광도에 비례한 지시계의 눈금이라도 좋다.

그림 8. 각종 정량법에 의한 검량선

8. 시료농도의 산출

7에 의한 검량선에 의하여 얻어진 목적성분 농도로부터 W/W%, W/V%, ppm등의 단위에 의하여 시료농도를 산출한다.

9. 간섭

원자흡광분석에서 일어나는 간섭은 일반적으로 분광학적 간섭, 물리적 간섭, 화학적 간섭으로 나뉘어진다.

9.1. 분광학적 간섭

이 종류의 간섭은 장치나 불꽃의 성질에 기인하는 것으로서 다음과 같은 경우에 일어난다.

- (1) 분석에 사용하는 스펙트럼선이 다른 인접선과 완전히 분리되지 않은 경우
- (2) 분석에 사용하는 스펙트럼선의 불꽃 중에서 생성되는 목적원소의 원자 증기 이외의 물질에 의하여 흡수되는 경우

(1)의 경우에는 파장선택부의 분해능이 충분하지 않기 때문에 일어나며 검량선의 직선영역이 좁고 구부러져 있어 분석감도와 정밀도도 저하된다. 이 때는 다른 분석선을 사용하여 재분석하는 것이 좋다. (2)의 경우에는 표준시료와 분석시료가 조성을 더욱 비슷하게 하며 간섭의 영향을 어느 정도까지 피할 수 있다.

9.2. 물리적 간섭

시료용액의 점성이나 표면장력 등 물리적 조건의 영향에 의하여 일어나는 것으로 보기를 들면 시료용액의 점도가 높아지면 분무 능률이 저하하며 흡광의 강도가 저하된다. 이러한 종류의 간섭은 표준시료와 분석시료와의 조성을 거의 같게 하여 피할 수 있다.

9.3. 화학적 간섭

이 종류의 간섭은 원소나 시료에 특유한 것으로 다음과 같은 경우에 일어난다.

- (1) 불꽃 중에서 원자가 이온화하는 경우
- (2) 공존물질과 작용하여 해리하기 어려운 화합물이 생성되어 흡광에 관계하는 기저상태(基底狀態)의 원자수가 감소하는 경우

(1)은 이온화 전압이 낮은 알칼리 및 알칼리토류 금속원소의 경우에 많고 특히 고온불꽃을 사용한 경우에 두드러진다. 이 경우에는 이온화 전압이 더 낮은 원소 등을 첨가하여 목적원소의 이온화를 방지하여 간섭을 피할 수 있다. (2)는 공존하는 물질이 음이온의 경우와 양이온의 경우가 있으나 일반적으로 음이온 쪽이 영향이 크다. 이들의 간섭을 피하는데는 ① 이온교환이나 용매추출 등에 의한 방해물질의 제거 ② 과량의 간섭원소의 첨가 ③ 간섭을 피하는 양이온(보기 : 란타넘, 스트론튬, 알칼리원소 등) 음이온 또는 은폐제, 킬레이트제 등의 첨가 ④ 목적원소의 용매추출 ⑤ 표준첨가법의 이용 등의 방법이 취해진다.

10. 용 매

원자흡광분석은 사용하는 용매에 따라 감도가 변하는 경우가 있다. 예를 들면 강한 산성 또는 강한 알칼리성 용액의 경우(특히 강한 알칼리성 용액의 경우에 현저하다)용액의 점성이 증가하거나 기타에 의하여 흡광도가 떨어진다. 또 특정의 음이온(PO_4^{2-} , SO_4^{2-} 등)을 함유하는 용매는 목적원소와 9.3에 언급된 간섭을 일으켜 흡광도를 떨어뜨리는 일이 많다. 시료용액에 유기용매를 가하면 흡광도가 높아지는 경우가 있으며 특히 유기용매로써 목적원소를 킬레이트로 추출하면 미량원소의 정량 및 간섭물질의 제거에 유효하다. 그러나 이 경우 불꽃이 불안정하게 되거나 불꽃자체에 의한 흡광이 증대되지 않는 용매를 선택할 필요가 있다.

11. 주의사항

11.1. 장치의 설치

- (1) 온도 습도 및 직사일광

고온 또는 극단의 저온, 급격한 온도변화, 습기가 많은 장소 및 직사 일광이 쏘이는 장소를 피한다.

(2) 먼 지

가능한 한 먼지가 적은 장소를 택한다. 실험실내에서는 실내화를 착용하는 것이 좋다.

(3) 진 동

가능한 한 진동이 적은 장소이어야 한다.

(4) 환 기

통풍이 잘 되는 장소가 좋고 불꽃 연소부의 상방에 Hood등의 배기설비를 갖추어야 한다.

11.2. 고압가스의 취급

고압가스의 취급은 고압가스취급법에 의거하여 충분히 주의하여 행하고 고압가스통을 사용하는 경우에는 규격에 맞는 검사필의 것을 사용한다. 가스는 완전히 빌 때까지 사용하지 않도록 주의하지 않으면 안된다. 이것은 아세틸렌이나 프로판 통이 거의 비었을 때 가스의 조성이 변화하기 때문인데 일반적으로 제조원에서 가스를 다시 충전시킬 때 사고가 일어날 위험을 막기 위한 것이다. 가스통은 가능한 한 옥외에 설치하고 가스는 배관을 통하여 장치에 도입되도록 하는 것이 좋다. 아세틸렌을 사용할 경우에는 구리 또는 구리합금의 관을 사용하여서는 안된다.

11.3. 불꽃의 취급

불꽃의 점화 및 소화시에는 특히 주의하여야 한다. 아세틸렌을 사용하는 경우 특히 아세틸렌-이산화질소 불꽃을 사용하는 경우에는 역화와 폭발을

주의하여야 한다. 또 이산화질소용 감압밸브는 동결 방지형의 것을 사용한다. 만일의 경우에 대비하여 소화기나 소화용 모래를 준비해 두어야 한다.

12. 분석결과 정리 및 검토

12.1. 분석결과 정리

측정결과에는 다음의 제 사항을 기재하여야 한다.

(1) 장치의 명칭과 형식

(2) 분석 과장

(3) 분광기의 경우는 슬릿폭

(4) 필터의 경우는 필터번호 또는 특성과장

(5) 광원램프의 종류 및 전류치

(6) 버어너의 종류

(7) 가연성가스와 조연성가스의 종류

(8) 가연성가스 및 조연성 가스의 유량과 압력

(9) 멀티 패스 광학계의 경우는 빛의 투과횟수

(10) 시료용액의 조성

(11) 시료용액의 산 또는 알칼리농도(또는 pH 값)

(12) 용 매

(13) 시료의 처리방법

(14) 기타 필요사항

12.2. 분석오차의 원인

분석오차는 일반적으로 다음의 요인에 의하여 생기는 경우가 많으므로 미리 충분히 검토하여야 한다.

- (1) 표준시료 선택의 부적당 및 조제의 잘못
- (2) 분석시료의 처리방법과 희석의 부적당
- (3) 표준시료와 분석시료의 조성이나 물리적 화학적 성질의 차이
- (4) 공존물질에 의한 간섭
- (5) 광원램프의 드리프트(Drift) 열화(劣化)
- (6) 광원부 및 과장선택부의 광학계의 조절 불량
- (7) 측광부의 불안정 또는 조절 불량
- (8) 분무기 또는 버어너의 오염이나 폐색
- (9) 가연성가스 및 조연성가스의 유량이나 압력의 변동
- (10) 불꽃을 투과하는 광속의 위치의 조정 불량
- (11) 검량선작성의 잘못
- (12) 계산의 잘못

12.3. 분석값의 신뢰성

정확한 분석값을 얻기 위하여는 사용하는 장치, 분석조건, 측정조작의 적정 선택이 당연하나 얻어진 분석값의 신뢰성에 대하여 충분히 검토하여야 한다.

(1) 반복정밀도

반복정밀도 δ_M 은 믿을 수 있는 동일시료를 특정의 동일인이 동일한 분석장치와 분석조건에서 동일시기에 반복하여 여러 번 측정된 결과로부터 구한 표준편차로서, 사용하는 장치, 분석시료 및 분석원소, 시료의 성질과 농도범위, 분석조건 등에 따라 다르다. 반복정밀도는 다음의 계산식에 의하여 구해진다.

$$\delta_M = \frac{\sum(xi-x)^2}{n-1} = \frac{\sum xi^2 - (\sum xi)^2/n}{n-1}$$

xi : 개개의 분석값

x : 개개의 분석값의 산술평균

n : 분석값의 갯수(n 은 10이상이어야 한다)

(2) 재현정밀도

상당히 장기간에 걸쳐서 연속하여 분석을 행하는 경우 아래와 같은 장치가 뜨거워지거나 불꽃의 연소조건 변화 등에 의하여 재현성이 저하한다. 따라서 장치를 사용하는 경우에는 그때마다 적어도 1회는 표준시료(또는 특정시료)를 사용하여 분석값 또는 검량선의 재현 정도를 관리할 필요가 있다. 일상분석에 있어서는 동일장치에 의하여 외관상 동일한 측정조건에서 분석을 행하여도 그 이전에 작성된 검량선을 그대로 사용하는 것을 피해야 한다. 새로 제조한 표준시료 혹은 상당히 장기간에 걸쳐서 기지 농도를 안정하게 가지는 특정시료에 대하여는 동일조건에서 측정하여 고치는 것이 바람직하나 이전에 작성된 검량선과 완전히 일치하는 검량선이 얻어지도록 장치의 감도 등을 조절할 수도 있다.

- ① 광원램프의 열화 또는 특성의 변화에 기인하는 스펙트럼선의 선프로필 및 강도의 변화
- ② 가연성가스 및 조연성가스의 유량과 압력의 변동에 의한 변화
- ③ 분무기 노즐의 폐색에 의한 분무실내에서의 전회의 분석시료에 의한 오염
- ④ 버어너 선단부에 있어서의 탄소나 탄화물 기타 염류 등의 고형물의

생성이나 불꽃 온도의 불균일

⑤ 불꽃 중을 투과하는 광속위치의 변화

(3) 화학분석 값과의 비교

종래 원자흡광광도법이 적용되지 않은 시료를 처음으로 분석하는 경우에는 얻어진 측정값을 그 시료에 대하여 같은 정밀도로 행해진 신뢰도가 높은 분석법에 의한 화학분석값과 비교하여 분석값의 신뢰성을 충분히 검토하여야 한다.

제 3 항 유도결합플라스마발광광도법

<Inductively coupled Plasma Emission Spectroscopy(ICP)>

1. 원리 및 적용범위

시료를 고주파유도코일에 의하여 형성된 아르곤 플라스마에 도입하여 6,000~8,000°K에서 여기된 원자가 바닥상태로 이동할 때 방출하는 발광선 및 발광강도를 측정하여 원소의 정성 및 정량분석에 이용하는 방법이다.

2. 개요

ICP는 아르곤가스를 플라스마 가스로 사용하여 수정발전식 고주파발생기로부터 발생된 주파수 27.13MHz 영역에서 유도코일에 의하여 플라스마를 발생시킨다. ICP의 토오치(Torch)는 3중으로 된 석영관이 이용되며 제일 안쪽으로는 시료가 운반가스(아르곤, 0.4~2 ℓ/min)와 함께 흐르며, 가운데 관으로는 보조가스(아르곤, 플라스마가스, 0.5~2 ℓ/min), 제일 바깥쪽 관에는 냉각가스(아르곤, 10~20 ℓ/min)가 도입되는데 토오치의 상단부분에는 물을 순환시켜 냉각시키는 유도코일이 잠겨 있다. 이 유도코일을 통하여 고주파를 가해주면 고주파가 아르곤가스 매체 중에 유도되어

플라스마를 형성하게 되는데 이때 테슬라코일에 의하여 방진하면 아르곤가스의 일부가 전리되어 플라스마가 점등한다. 방전시에 생성되는 전자는 고주파 전류가 유도코일을 흐를 때 발생하는 자기장에 의하여 가속되어 주위의 아르곤가스와 충돌하여 이온화되고 새로운 전자와 아르곤이온을 생성한다. 이와 같이 생성된 전자는 다시 아르곤가스를 전리하여 전자의 증식작용을 함으로서 전자밀도가 대단히 큰 플라스마 상태를 유지하게 된다. 아르곤플라스마는 토오치 위에 불꽃형태(직경 12~15mm, 높이 약 30mm)로 생성되지만 온도, 전자 밀도가 가장 높은 영역은 중심축보다 약간 바깥쪽(2~4mm)에 위치한다. 이와 같은 ICP의 구조는 중심에 저온, 저전자 밀도의 영역이 형성되어 도너츠 형태로 되는데 이 도너츠 모양의 구조가 ICP의 특징이다.

에어로졸 상태로 분무된 시료는 가장 안쪽의 관을 통하여 플라스마(도너츠 모양)의 중심부에 도입되는데 이때 시료는 도너츠 내부의 좁은 부위에 한정되므로 광학적으로 발광되는 부위가 좁아져 강한 발광을 관측할 수 있으며 화학적으로 불활성인 위치에 원자화가 이루어지게 된다. 플라스마의 온도는 최고 15,000°K까지 이르며 보통시료는 6,000~8,000°K의 고온에 도입되므로 거의 완전한 원자화가 일어나 분석에 장애가 되는 많은 간섭을 배제하면서 고감도의 측정이 가능하게 된다. 또한 플라스마는 그 자체가 광원으로 이용되기 때문에 매우 넓은 농도범위에서 시료를 측정할 수 있다.

3. 장 치

ICP 발광광도 분석장치는 그림 1 과 같이 시료도입부, 고주파전원부, 광원부, 분광부, 연산처리부 및 기록부로 구성되어 있으며, 분광부는 검출 및 측정방법에 따라 연속주사형 단원소측정장치(Sequential type,

monochrometer)와 다원소동시측정장치(Simultaneous polychrometer)로 구분된다.

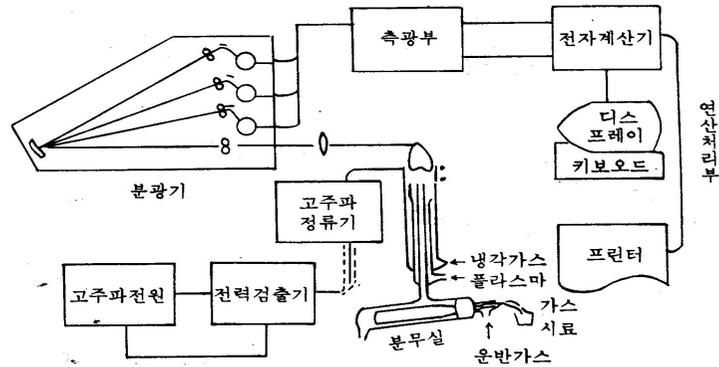


그림 1. ICP 발광광도계 분석장치의 구성

3.1. 시료도입부[그림 2]

분무기(Nebulizer) 및 챔버로 이루어져 있으며 시료용액을 흡입하여 에어로졸 상태로 플라즈마에 도입시키는 부분이다. 감도 및 정확도를 높게 하기 위하여 가능한 한 적은 에어로졸을 많이 안정하게 생성시킬 수 있어야 한다.

3.2. 고주파 전원부

현재 널리 사용하고 있는 고주파 전원은 수정발진식의 27.13MHz로 1~3kw의 출력이다. 수용액 시료의 경우 보통 1~1.5kw가 사용되지만 유기용매의 경우에는 2kw정도에서 사용된다.

type,

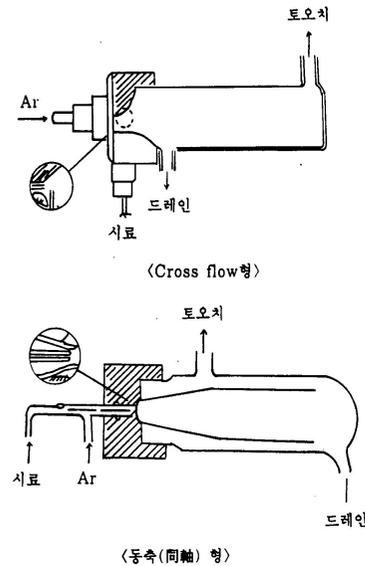


그림 2. 시료도입부

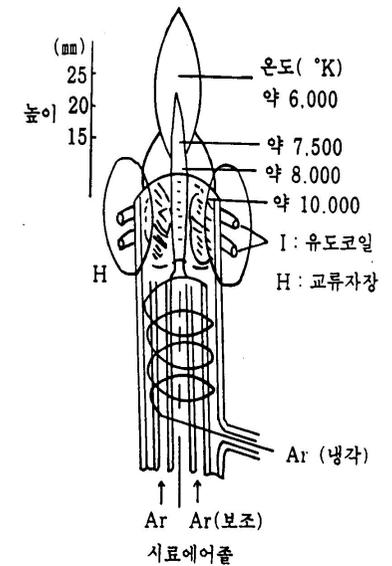


그림 3. ICP 토오치 및 온도분포

3.3. 광원부

광원은 유도결합플라즈마 그 자체로서 그림 3 과 같이 3중으로 된 석영제 방전관(토오치, Torch)의 중간을 흐르는 아르곤가스를 테슬라코일에서 일부 전리시킴과 동시에 방전관 상단에 감겨져 있는 유도코일에 고주파 전류를 흐르게 하면 방전관내부에 루우프 형태의 자기장을 형성하게 되며 이 자기장의 주위에는 전류가 흐르게 된다. 이 와전류에 의하여 전리된 아르곤가스의 전자나 이온은 가속을 받게 되어 아르곤분자와 충돌을 반복하게 되며 계속하여 새로운 전자와 이온을 생성하므로써 안정된 도너츠 형태의 플라즈마를 형성한다. 시료중의 원자는 이 도너츠형의 플라즈마 중심부에 도입되어 6,000~8,000⁰K의 고온에서 가열 여기되고 발광하게 된다.

3.4. 분광부 및 측광부

플라즈마광원으로부터 발광하는 스펙트럼선을 선택적으로 분리하기 위해서는 분해능이 우수한 회절격자가 많이 사용된다. 회절격자는 평면상에 같은 간격으로 300~4,000lines/mm 정도의 평행선이 그어져 있는 것으로서 이것은 정수배에 해당하는 각의 방향에만 회절선의 상이 나타난다. 분광기의 성능은 초점거리, 회절격자는 크기와 간격수, 슬리트의 폭 등에 따라 좌우되며 최종적으로는 분해능으로 결정된다.

분광기는 그 기능에 따라 단색화분광기(monochrometer)와 다색화분광기(polychrometer)로 구분되는데 그림 4와 같이 단색화 분광기는 광을 받는 부분(슬리트 및 광전증배관)이 하나로 회절격자를 회전시켜 저파장에서 고파장으로 주사(Scanning)하면서 각 파장별로 많은 원소를 연속 측정할 수 있으며(Sequential type), 단색화 분광기는 회절격자를 고정시켜 놓고 목적원소의 파장 위치에 각각의 슬리트 및 광전증배관을 고정시켜 여러 가지 원소를 동시에 측정(Simultaneous type)할 수 있도록 한 것이다.

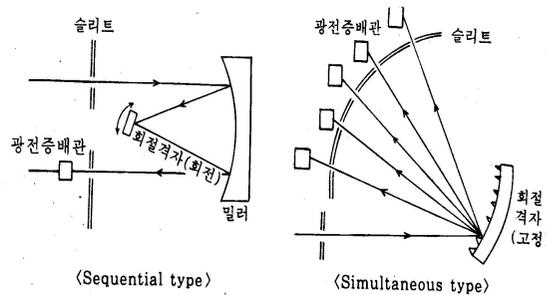


그림 4. Sequential type 및 Simultaneous type의 원리

3.5. 연산처리부

광전증배관(Photomultiplier)에 들어간 광은 전류로 변화되어 광의 강도에 비례하는 전류가 콘덴서가 저장되며, 콘덴서에 축적된 전하량은 컴퓨터 콘덴서의 전하량과 비례관계에 있기 때문에 농도를 측정할 수 있다. 또 컴퓨터는 이러한 농도계산 및 데이터처리 뿐만 아니라 파장자동설정(monochrometer의 경우) 및 슬리트의 위치설정 등의 기능도 할 수 있으며 이상적인 바탕선 보정도 기능이다.

3.6. ICP 발광분석 장치의 설치조건

- 가) 직사일광이 들어오지 않는 곳
- 나) 부식성 가스의 노출이 없는 곳
- 다) 실온 15~27°C, 상대습도 70%이하를 일정하게 유지할 수 있는 곳
- 라) 강력한 자장, 전기장 등을 발생하는 장치가 주위에 없을 것
- 마) 진동이 없는 곳
- 바) 발광부로부터의 고주파가 타기기에 영향을 미치지 않는 곳

4. 장치의 조작법

4.1. 플라즈마가스의 준비

아르곤가스 : 액체 아르곤 또는 압축아르곤가스로 순도 99.99%(V/V%) 이상의 것

4.2. 설정조건

가) 고주파 출력

수용액 시료의 경우 0.8~ 1.4kw, 유기용매 시료의 경우 1.5~2.5kw

로 설정

나) 가스의 유량

플라스마 토오치 및 시료주입부의 형식에 따라 다르나 일반적으로 냉각가스는 10~18 l/min, 보조가스는 0~2 l/min, 운반가스는 0.5~2 l/min의 범위에서 설정한다. 특히 운반가스의 경우는 위 범위 내에서 분석대상원소의 최대 S/B비를 얻는 유량을 설정하고 유황, 인과 같은 진공자외부 영역에서 발광선측정은 진공분광기 또는 가스퍼어지 분광기를 사용하여 플라스마와 분광기 사이의 광축을 아르곤 또는 질소가스로 완전히 치환한다.

다) Sequential type 분광기의 경우에는 파장주사(Scanning)범위 및 주시속도를 기기 특성에 알맞게 설정

라) 플라스마 발광부 관측높이

유도코일 상단으로부터 15~18mm의 범위에 측정하는 것이 보통이나 알칼리원소의 경우는 20~25mm의 범위에서 측정한다.

마) 분석선(파장)의 설정

일반적으로 가장 감도가 높은 파장을 설정한다.

4.3. 조작순서

가) 주전원 스위치를 넣고 유도코일의 냉각수가 흐르는가를 확인한 다음 기기를 안정화시킨다.

나) 여기원(R F Power)의 전원스위치를 넣고 아르곤가스를 주입하면서 테슬라코일에 방전시켜 플라스마를 점등한다.

다) 점등 후 약 1분간 플라스마를 안정화시킨다.

라) 수온램프의 발광선을 이용하여 분광기의 파장을 교정하고 분석 파장을

정확히 설정한다.

마) 적당한 농도로 조제된 표준액(또는 혼합표준액)을 플라스마에 도입하여 각 원소의 스펙트럼선 강도를 측정하고 설정파장의 적부를 확인한다.

5. 시료의 분석

5.1. 정성분석

가) 시료용액을 플라스마에 도입하여 스펙트럼선 강도를 측정한다.

나) 각 원소 특유의 스펙트럼선(파장과 발광강도비)을 검색하여 그 존재유무를 확인한다.

5.2. 정량분석

5.2.1. 표준액의 조제

가) 단일표준액의 조제(1mg/ml)

각 목적원소별 표준시약을 사용하여 조제하거나 시판되는 표준용액을 사용한다.

나) 혼합표준액의 조제

단일표준액을 사용하여 기기의 특성 및 측정목적에 따라 적당한 종류 및 농도로 혼합조제하여 사용한다. 필요시에는 산 및 염류를 첨가하여 조제할 수도 있다.

5.2.2. 시료측정

시료 및 혼합표준액을 플라스마에 도입하여 각각의 스펙트럼선 강도를 측정하고 다음과 같이 정량한다. [그림 5]

가) 검량선법

농도가 다른 3종류 이상의 혼합표준액을 사용하여 각 원소의 농도를 데이터 처리장치에 입력시키고 각 혼합 표준액을 플라즈마에 도입하여 각 원소의 스펙트럼선 강도를 측정하고 각 원소의 농도와 발광강도와 의 관계선을 작성한다. 이 검량선을 이용하여 시료중의 원소농도를 산출한다.

나) 내부표준법

시료 및 농도가 다른 3종류 이상의 혼합표준용액에 내부표준 원소로서 Yttrium(Y) 또는 Cobalt(Co)를 10mg/ℓ 되게 첨가하고 분석대상 원소의 발광강도/내부표준원소의 발광강도의 비를 측정하여 각 원소의 농도와와의 관계선을 작성하고 시료중의 원소농도를 산출한다.

다) 표준첨가법

시료를 10mℓ씩 4개의 시험관에 넣고 3개의 시험관에는 혼합표준용액을 시료 중 분석대상원소량의 약 0.5, 1, 1.5 배가 되도록 첨가하고 각각의 스펙트럼선 강도를 측정한다. 4개의 측정점으로부터 얻어진 직선을 외삽하여 각 분석대상원소의 농도를 산출한다.

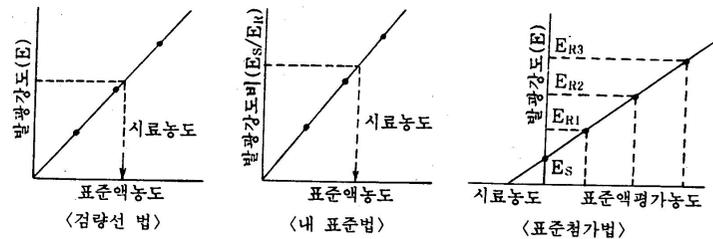


그림 5. 정량분석의 원리

5.3. 검량선의 교정

기기의 운전시간의 경시변화, 시료분석의 누적에 의한 영향 등에 따라 여 기원부, 광원부, 분광부 등의 상태가 변화하여 검량선의 특성이 변화하므로 일정시간 또는 일정시료수를 측정할 때마다 표준시료(또는 표준액)를 사용하여 스펙트럼선 강도를 측정하고 검량선을 교정하지 않으면 안된다.

5.4. 바탕선의 보정

근접한 스펙트럼선의 중복 또는 시료조성에 의한 바탕선의 차이로 인하여 각 원소에 따라 정량에 간섭을 받게 되므로 기기 특성에 맞는 바탕선 보정 방법에 따라 측정치에 대한 정확한 보정을 해야 한다.

제4항 가스크로마토그래프법
(Gas Chromatography)

1. 원리 및 적용범위

이 법은 적당한 방법으로 전처리한 시료를 운반가스(Carrier Gas)에 의하여 분리관 column내에 전개시켜 분리되는 각 성분의 크로마토그램을 이용하여 목적성분을 분석하는 방법으로 일반적으로 유기화합물에 대한 정성(定性) 및 정량(定量)분석에 이용한다.

2. 일반사항

이 시험조작에 있어 화학분석에 공통적인 일반사항은 제1항 총칙에 따른다.

3. 개요

- 3.1. 이 법에서 충전물로서 흡착성 고체분말을 사용할 경우에는 기체-고체 크로마토그래프, 적당한 담체(Solid Support)에 고정상액체를 함침(含浸)시킨 것을 사용할 경우에는 기체-액체 크로마토그래프법이라 한다.
- 3.2. 일정유량으로 유지되는 운반가스(Carrier Gas)는 시료도입부로부터 분리관내를 흘러서 검출기를 통하여 외부로 방출된다. 이때 시료도입부, 분리관, 검출기 등은 필요한 온도를 유지해 주어야 한다.
- 3.3. 시료도입부로부터 기체, 액체 또는 고체시료를 도입하면 기체는 그대로 액체나 고체는 가열기화(加熱氣化)되어 운반가스에 의하여 분리관내로 송입되고 시료중의 각 성분은 충전물에 대한 각각의 흡착성 또는 용해성의 차이에 따라 분리관내에서의 이동속도가 달라지기 때문에 각각 분리되어 분리관 출구에 접속된 검출기를 차례로 통과하게 된다.
- 3.4. 검출기에는 원리에 따라 여러 가지가 있으며 성분의 양과 일정한 관계가 있는 전기신호(電氣信號)로 변환시켜 기록계(또는 다른 데이터 처리장치)에 보내져서 분리된 각 성분에 대응하는 일련의 곡선 피이크(Peak)가 되는 크로마토그램(Chromatogram)을 얻게된다.
- 3.5. 실제로 어떤 조건에서 시료를 분리 전에 도입시킨 후 그 중의 어떤 성분이 검출되어 기록지 상에 피이크(Peak)로 나타날 때까지의 시간을 머무름시간(Retention Time)이라 하며 이 머무름시간에 운반가스의 유량을 곱한 것을 머무름용량(Retention Volume)이라 한다. 이 값은 어떤 특정한 실험조건 하에서는 그 성분물질마다 고유한 값을 나타내기 때문에 정성분석(定性分析)을 할 수 있으며 또 기록지에 그려진 곡선의 넓이 또는 피이크의 높이는 시료성분량과 일정한 관

계가 있기 때문에 이것에 의하여 정량분석(定量分析)을 할 수가 있다.

4. 장치

이 장치의 기본구성은 그림 1 과 같으며 이 기본구성을 복수열(複數列)로 조합시킨 형식이나 복수열유로(複數列流路)로 검출기의 신호를 서로 보상(補償)하는 형식도 있다.

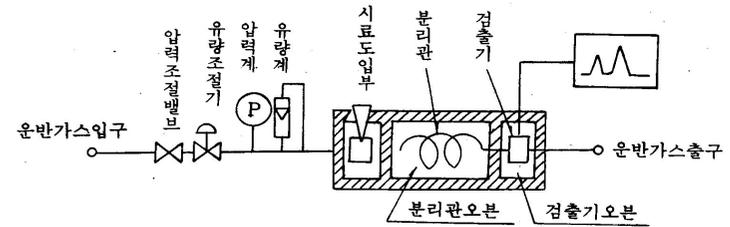


그림 1. 장치의 기본구성

4.1. 가스유로계(流路系)

4.1.1. 운반가스유로

운반가스유로는 유량조절부의 분리관유로로 구성된다.

- (1) 유량조절부는 분리관입구의 압력을 일정하게 유지하여 주는 압력조절 밸브, 분리관내를 흐르는 가스의 유량을 일정하게 유지하여 주는 유량 조절기(流量調節器)등으로 구분되며 필요에 따라 유량계가 첨부되어야 한다. 유량조절기를 갖는 장치는 유량조절기의 일차측 압력을 일정하게 유지해주어야 하며 배관의 재료는 내면이 깨끗한 금속이어야 한다.
- (2) 분리관유로는 시료도입부, 분리관, 검출기기배관(檢出器機配管)으로

구성된다. 배관의 재료는 스테인레스강(Stainless Steel)이나 유리 등 부식에 대한 저항이 큰 것이어야 한다.

4.1.2. 연소용 가스, 기타 필요한 가스의 유로

이온화검출기가 다른 검출기를 사용할 때 필요한 연소용가스, 청소가스(Scavenge Gas)기타 필요한 가스의 유로는 각각 전용조절기구(專用調節器具)가 갖추어져야 하고 필요에 따라 압력계 또는 유량계가 첨부되어야 한다. 배관의 재료는 4. 1. 1(1)과 같다.

4.2. 시료도입부

4.2.1. 주사기를 사용하는 시료도입부는 실리콘고무와 같은 내열성 탄성체격막(耐熱性體隔膜)이 있는 시료 기화실로서 분리관온도와 동일하거나 또는 그 이상의 온도를 유지할 수 있는 가열기구가 갖추어져야 하고, 필요하면 온도조절기구, 온도측정기구 등이 있어야 한다.

4.2.2. 가스시료도입부는 가스계량관(통상 0.5~5ml)과 유로변환기구로 구성된다.

4.3. 가열오븐(Heating Oven)

4.3.1. 분리관오븐(Column Oven) : 분리관오븐은 내부용적이 분석에 필요한 길이의 분리관을 수용할 수 있는 크기이어야 하며 임의의 일정온도를 유지할 수 있는 가열기구, 온도조절기구, 온도측정기구 등으로 구성된다. 온도조절 정밀도는 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 의 범위이내 전원 전압변동 10%에 대하여 온도변화 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 범위이내(오븐의 온도가 150°C 부근일 때)이어야 한다. 또

승온(昇溫)가스크로마토그래프에서는 승온기구 및 냉각기구를 부가한다. 단, 정온(定溫)가스크로마토그래프에서는 분리관오븐에 검출기를 장치한 것도 무방하지만 이때에는 다음 4.3.2의 조건에 만족해야 한다.

4.3.2. 검출기오븐(Detector Oven)

검출기오븐은 검출기를 한 개 또는 여러 개 수용(收容)할 수 있고 분리관오븐과 동일하거나 그 이상의 온도를 유지할 수 있는 가열기구, 온도조절기구 및 온도측정기구를 갖추어야 한다. 방사성 동위원소를 사용하는 검출기를 수용하는 검출기 오븐에 대하여는 온도조절기구와는 별도로 독립작동할 수 있는 과열방지기구를 설치해야 한다. 가스를 연소시키는 검출기를 수용하는 검출기 오븐은 그 가스가 오븐내에 오래 체류하지 않도록 된 구조이어야 한다.

4.4. 검출기(Detector)

가스크로마토그래프 분석에 사용하는 검출기는 각각 그 목적에 따라 다음과 같은 것을 사용한다.

4.4.1. 열전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector, TCD) : 열전도도 검출기는 금속 필라멘트(Filament) 또는 전기저항체(Thermister)를 검출소자(檢出素子)로 하여 금속판(Block)안에 들어 있는 본체와 여기에 안정된 직류전기를 공급하는 전원회로, 전류조절부, 신호검출 전기회로, 신호 감쇄부 등으로 구성된다.

4.4.2. 수소불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID) : 수소

불꽃이온화 검출기는 수소연소노즐(Nozzle), 이온수집기(Ion Collector)와 함께 대극(對極) 및 배기구(排氣口)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로 감도조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4.4.3. 전자포획형 검출기(Electron Capture Detector, ECD) : 전자포획형검출기는 방사선 동위원소(⁶³Ni, ³H 등)로부터 방출되는 β선이 운반가스를 전리하여 미소전류를 흘려보낼 때 시료중의 할로젠이나 산소와 같이 전자포획력이 강한 화합물에 의하여 전자가 포획되어 전류가 감소하는 것을 이용하는 방법으로 유기할로젠화합물, 니트로화합물 및 유기금속화합물을 선택적으로 검출할 수 있다.

4.4.4. 불꽃광도형 검출기(Flame Photometric Detector, FPD) : 불꽃광도형 검출기는 수소불꽃에 의하여 시료성분을 연소시키고 이때 발생하는 불꽃의 광도를 분광학적으로 측정하는 방법으로서 인 또는 유황화합물을 선택적으로 검출할 수 있다. 운반가스와 조연가스의 혼합부, 수소공급구, 연소노즐, 광학필터, 광전자증배관 및 전원 등으로 구성되어 있다.

4.4.5. 알칼리열 이온화검출기(Flame Thermionic Detector, FTD) : 알칼리열 이온화검출기는 수소불꽃이온화검출기(FID)에 알칼리 또는 알칼리토류 금속염의 튜브를 부착한 것으로 유기질소 화합물 및 유기인 화합물을 선택적으로 검출할 수 있다. 운반가스와 수소가스의 혼합부, 조연가스 공급구, 연소노즐, 알칼라인, 알칼리원 가열기구, 전극 등으로 구성되어 있다.

4.5. 기록계(Recorder)

기록계는 스트립 차아트(Strip Chart)의 자동평형 기록계로 스펠(Span) 전압 1mV, 팬응답시간(Pan Response Time) 2초 이내, 기록지 이동속도(Chart Speed)는 10mm/분을 포함한 다단변속(多段變速)이 가능한 것이어야 한다.

4.6. 감도조정부(感度調整部)

이 장치는 크로마토그램의 감도보정이 가능하고 아래의 요소들을 쉽게 설정, 판독 또는 측정할 수 있는 것이어야 한다.

4.6.1. 열전도도검출기(TCD)에서는 필라멘트 전류, 기록계 스펠전압, 운반 가스유량, 기록지 이동속도

4.6.2. 수소염이온화검출기(FID)에서는 직렬고저항치(直列高抵抗値), 기록계 스펠전압 또는 기록계 전체눈금에 대한 이온전류치, 기록지 이동속도

4.6.3. 기타 검출기에서는 기록계 스펠전압, 기록지 이동속도 및 검출기원리에 따른 특정의 값

5. 운반가스(Carrier Gas) 종류

5.1. 운반가스 : 운반가스는 충전물이나 시료에 대하여 불활성(不活性)이고 사용하는 검출기의 작동에 적합한 것을 사용한다. 일반적으로 열전도도형 검출기(TCD)에서는 순도 99.9%이상의 질소 또는 헬륨을 사용하며 기타 검출기에서는 각각 규정하는 가스를 사용한다. 단, 전자포획형 검출기

(ECD)의 경우에는 순도 99.99% 이상의 질소 또는 헬륨을 사용하여야 한다.

5.2. 연소가스 공기 및 청소가스 : 공기, 수소 기타 사용가스는 각 분석방법에서 규정하는 종류의 순도 가스를 사용한다.

6. 분리관(Column), 충전물질(Packing Material) 및 충전방법(Packing Method)

6.1. 분리관(Column) : 시료에 대하여 불활성인 금속, 유리 또는 합성수지로 된 안지름 2~5mm인 분리관 또는 모세관식 분리관에 제 4장 항목별 시험방법에서 규정하는 충전물질을 채운 것을 사용한다.

6.2. 충전물질(Packing Material)

6.2.1. 흡착형충전물

기체-고체크로마토그래프법에서는 분리관의 안지름에 따라 <표 1>과 같이 입도(粒度)가 고른 흡착성고체분말(吸着性固體粉末)을 사용한다.

< 표 1 > 분리관의 안지름에 따른 흡착제 및 담체의 입경

분리관안지름(mm)	흡착제 및 담체의 입경범위(μm)
3	149~177(100~80mesh)
4	177~250(80~60 ")
5~6	250~590(60~28 ")

여기서 사용하는 흡착성 고체분말은 실리카겔, 활성탄, 알루미늄, 합성제올라이트(Zeolite)등이며, 또한 이러한 분말에 표면처리(表面處理)한 것을 각 분석방법에 규정하는 방법대로 처리하여 활성화한 것을 사용한다.

6.2.2. 분배형 충전물질(分配形充填物質)

기체-액체크로마토그래프법에서는 위에 표시한 입경범위에서의 적당한 담체(擔體)에 고정상액체(固定相液體)를 함침(含浸)시킨 것을 충전물로 사용한다.

(1) 담체(Support)

담체는 시료 및 고정상액체에 대하여 불활성인 것으로 규조토, 내화벽돌 유리, 석영, 합성수지 등을 사용하며 각 분석방법에서 전처리를 규정한 경우에는 그 방법에 따라 산처리(酸處理), 알칼리처리, 실란처리(Silans Finishing)등을 한 것을 사용한다.

주(1) 여기서 내화벽돌이라 함은 일반적인 내화점토(내화점토)를 사용한 것이 아니고 규조토를 주성분으로 한 내화온도 1,100℃ 정도의 단열(斷熱)벽돌을 뜻한다.

(2) 고정상액체(Stationary Liquid)

고정상액체에 가능한 한 다음의 조건을 만족시키는 것을 선택한다.

- ① 분석대상 성분을 완전히 분리할 수 있는 것이어야 한다.
- ② 사용온도에서 증기압이 낮고, 점성이 작은 것이어야 한다.
- ③ 화학적으로 안정된 것이어야 한다.
- ④ 화학적 성분이 일정한 것이어야 한다.

또한 이들 조건을 만족시키는 것으로서 <표 2>에 나타난 모양의 것이 일반적으로 널리 사용되고 있다. 이들 이외의 것으로서도 분석목적은 만족시키는 것이 있다면 사용하여도 상관없다.

< 표 2 > 일반적으로 사용하는 고정상액체의 종류

종 류	물 질 명
탄 화 수 소 계	헥사데칸, 스쿠아란(Squalane), 고진공 그리이스
실 리 콘 계	메틸실리콘, 페닐실리콘, 시아노실리콘, 불화규소
폴 리 글 리 콜 계	폴리에틸렌글리콜, 메톡시폴리에틸렌글리콜
에 스테 르 계	이염기산디에스테르
폴리에스테르계	이염기산폴리글리콜디에스테르
폴 리 아 미 드 계	폴리아미드수지
에 테 르 계	폴리페닐에테르
기 계	인산트리카레실, 디에틸포름아미드, 디메틸술포란

(3) 조제방법 : 각 분석방법에서 규정한 담체에 지정된 농도(무게%)의 고정상액체를 다음의 방법에 의하여 되도록 균일하게 함침시킨다. 100 ml의 충전물을 조제하는 경우

- ① 약 100ml의 담체를 용량 300~500ml의 비이커 또는 플라스크에 취하여, 담체의 무게를 1g까지 구해 둔다.
- ② 따로 지정된 무게 %가 되도록 고정상액체를 비이커에 0.1g까지 달아 넣고 담체와 거의 같은 부피의 지정된 유기용매를 가하여 용매시킨다.
- ③ ①에서 취한 담체에 ②에서 조제한 고정상액체 용액을 한꺼번에 가하여 함침시켜, 용매의 냄새가 나지 않을 때까지 저어가며 공기를 통하여 건조시킨다. 필요한 경우에는 체로 쳐서 지정입도로 맞춘다.

주(2) 저농도 고정상액체 충전물의 조제는 여과법을 사용하여도 좋다.

6.2.3. 다공성 고분자형 충전물(多孔性高分子形充填物) : 이 물질을 디비닐벤젠(Divinyl Benzene)을 가교제(Bridge Intermediate)로 스티렌계단

량체(Styrene계 단량체)를 중합시킨 것과 같이 고분자 물질을 단독 또는 고정상액체로 표면처리하여 사용한다.

6.3. 충전방법 : 내부를 잘 씻어 말린 분리관에 미리 한쪽 끝을 유리솜(Glass Wool)으로 막고 진동을 주어 감압흡인(減壓吸引)하면서 충전물을 고르게 뽁뽁하게 채운 다음 남은 한쪽 끝을 유리솜으로 가볍게 막는다. 이 분리관은 그 충전물질의 최고 사용온도 부근에서 적어도 수 시간 동안 헬륨 또는 질소를 통하여 건조시킨다. 이때 건조에 의하여 감소되는 만큼의 충전물을 보충하여 채우고 더 이상 감소하지 않을 때까지 이 조작을 되풀이한다.

7. 조작법(Procedure)

7.1. 설치조건(設置條件)

7.1.1. 가스크로마토그래프의 설치장소 : 설치장소는 진동이 없고 분석에 사용하는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식가스나 먼지가 적고 실온 5~35°C, 상대습도 85%이하로서 직사일광이 쬐이지 않는 곳으로 한다.

7.1.2. 전기관계 : 전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

(1) 전 원

공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고 전원변동은 지정전압의 10%이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

(2) 전자기유도(電子氣誘導)

대형변압기, 고주파가열로(高周波加熱爐)와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

(3) 접지점(接地點)

접지저항 100Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

7.2. 분석전의 준비

7.2.1. 장치의 고정설치

(1) 가스류의 배관 : 장치를 설치하고 가스류의 배관을 한 다음 가스의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

(2) 전기배선

장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

7.2.2. 분리관의 부착 및 가스누출시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 조제된 분리관을 장치에 부착한 후 운반가스의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 분리관 등의 접속부에 비눗물 등을 칠하여 가스누출시험을 하여 누출의 없음을 확인한다.

7.2.3. 시료의 준비

분석하는 시료를 각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

7.3. 조 작

7.3.1. 분석조건의 설정

각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 다음 항목을 소정의 값으로 조절한다.

(1) 운반가스 및 기타 가스류의 유량

(2) 분리관 온도(승온법을 사용하는 경우에는 초기온도, 승온속도, 최종온

도 등의 각종 프로그램)

(3) 시료 기화실 온도 및 검출기 온도

(4) 감 도

7.3.2. 바탕선(基線)의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동(作動)상태로 하여 바탕선의 안전상태를 확인한다.

7.3.3. 시료의 도입

(1) 액체시료

액체시료는 시료 주입량에 따라 적당한 부피의 미량주사기(Micro Syringe, 1~100μl) 를 사용하여, 시료 도입구로부터 빠르게 주입한다.

(2) 기체시료

보통 기체시료 도입장치를 사용하나 주사기(통상 0.5~5ml)를 사용하여 주입할 수도 있다.

(3) 고체시료

고체시료는 용매에 용해시켜 (1)의 방법으로 도입한다.

7.3.4. 크로마토그램의 기록

시료도입직후 크로마토그램에 시료도입점을 기입한다[그림 2]. 시료의 피이크가 기록계의 기록지상에 진동이 없이, 또한 가능한 한 큰 피이크를 그리도록 성부에 따른 감도를 조절한다.

7.3.5. 데이터의 정리

데이터는 다음 사항을 정리 기재한다.

- (1) 날 짜
- (2) 장치명
- (3) 시료명 및 시료도입량(μl 또는 ml)
- (4) 운반가스의 종류 및 유량($\text{ml}/\text{분}$)과 분리관 입구압(kg/cm^2) 필요하다면 출구에서 운반가스 압력(mmHg)
- (5) 충전물의 종류[담체명, 처리법, 입도(μm 또는 매시)고정상액체명 및 함침량 (무게%)]
- (6) 분리관의 재질, 반지름(mm) 및 길이(m)
- (7) 분리관 온도($^{\circ}\text{C}$) < 승온법을 사용하는 경우에는 초기온도($^{\circ}\text{C}$), 승온속도($^{\circ}\text{C}/\text{분}$), 최종온도($^{\circ}\text{C}$), 기타 필요사항 >
- (8) 시료기화실, 검출기, 기타 필요한 부분의 온도($^{\circ}\text{C}$)
- (9) 검출기의 종류 및 조작조건
- (10) 기록계의 감도(mV) 및 기록지 이동속도($\text{mm}/\text{분}$)
- (11) 조작자 명
- (12) 기타 필요한 사항

8. 분리의 평가

분리의 평가는 분리관 효율과 분리능에 의한다.

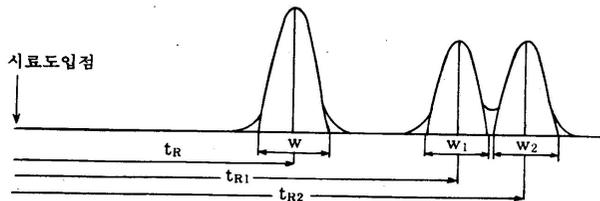


그림 2. 크로마토램

8.1. 분리관 효율 : 분리관효율은 보통 이론단수(理論段數) 또는 1이론단에 해당하는 분리관의 길이 HETP(Height Equivalent to a Theoretical Plate)로 표시하며, 크로마토그램 그림 2 의 피이크로부터 다음 식에 의하여 구한다.

$$\text{이론단수}(n) = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

t_R : 시료도입점으로부터 피이크 최고점까지의 길이(유지시간)

W : 피이크의 좌우 변곡점에서 접선이 자르는 바탕선의 길이

$$\text{HETP} = \frac{L}{n} \quad L : \text{분리관의 길이}(\text{mm})$$

8.2. 분리능 : 2개의 접근한 피이크의 분리의 정도를 나타내기 위하여 분리계수 또는 분리도를 가지고 다음과 같이 정량적으로 정의하여 사용한다.

$$\text{분리계수}(d) = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} \quad \text{분리도}(R) = \frac{2(t_{R2}-t_{R1})}{W_1 + W_2}$$

t_{R1} : 시료도입점으로부터 피이크 1의 최고점까지의 길이

t_{R2} : 시료도입점으로부터 피이크 2의 최고점까지의 길이

W_1 : 피이크 1의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이

W_2 : 피이크 2의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이

9. 정성분석

정성분석은 동일조건하에서 특정한 미지성분의 머무름값(維持値)과 예

측되는 물질의 피이크의 머무른 값을 비교하여야 한다. 그러나 어떤 조건에서 얻어지는 하나의 피이크가 한 가지 물질에 반드시 대응한다고 단정할 수는 없으므로 고정상 또는 분리관 온도를 변경하여 측정하거나 또는 다른 방법으로 정성이 가능한 경우에는 이 방법을 병용하는 것이 좋다.

9.1. 머무름치(維持値)

머무름치의 종류로는 머무름시간(Retention Time), 머무름용량(Retention Volume), 비머무름용량(比維持容量), 머무름비(維持比), 머무름지표(維持指標) 등이 있다. 머무름시간을 측정할 때는 3회 측정하여 그 평균치를 구한다. 일반적으로 5~30분 정도에서 측정하는 피이크의 머무름시간은 반복시험을 할 때 $\pm 3\%$ 오차범위 이내이어야 한다. 머무름치의 표시는 무효부피(Dead Volume)의 보정유무를 기록하여야 한다.

9.2. 다른 방법을 병용(並用)한 정성

다른 방법을 병용할 때에는 반응관, 사용검출기, 분취방법, 기타 사용방법 등에 대한 설명 및 의견을 덧붙일 수가 있다.

10. 정량분석

정량분석은 각 분석방법에 규정하는 방법에 따라 시험하여 얻어진 크로마토그램(Chromatogram)의 재현성, 시료성분의 양, 피이크의 면적 또는 높이와의 관계를 검토하여 분석한다. 이때 정확한 정량결과를 얻기 위해서는 크로마토그램의 각 곡선피이크는 대칭적이고 각각 완전히 분리되어야 한다.

10.1. 곡선의 면적 또는 피이크의 높이 측정

곡선의 면적 또는 피이크의 높이 중 어느 것을 사용할 것인가는 각 시험법의 규정 또는 사용기기의 특성에 따라 결정한다.

10.1.1. 피이크의 높이 측정

곡선의 정점(Peak)으로부터 기록지 횡축으로 수직선을 내려 바탕선(Base Line)과 교차하는 점과 정점과의 거리를 피이크의 높이로 한다.

10.1.2. 곡선의 넓이 측정

곡선의 넓이는 다음 방법에 의하여 측정한다.

(1) 반 높이선 나비법

- ① 대칭적 피이크 그림 3 과 같이 피이크높이(h)의 중앙으로부터 바탕선에 평행선을 그려 피이크에 의하여 절단되는 선분을 반 높이선 나비(W)로 하며, 이것에 피이크높이(h)를 곱한 것을 피이크면적(A)으로 한다.

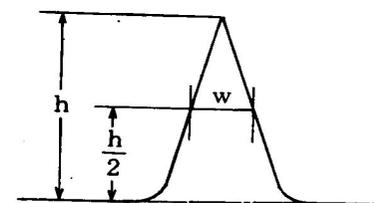


그림 3. 반높이선 나비법에 의한 피이크넓이 측정법
(대칭적 피이크의 경우)

- ② 앞으로 기울어진 피이크 : 앞으로 기울어진 피이크의 경우에도 ①

이 대칭적 피이크의 측정법이 적용될 수 있다. [그림 4]

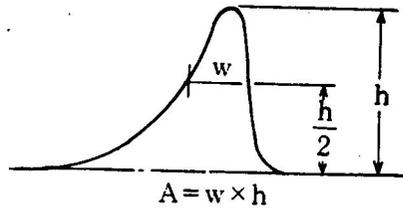


그림 4. 반높이선 나비법에 의한 피이크넓이 측정법
(앞으로 기울어진 피이크의 경우)

- ③ 꼬리를 끄는 피이크(Tailing Peak) : 현저하게 꼬리를 끄는 피이크에 대해서는 이 반높이선 나비법의 적용은 좋지 않다.
- ④ 중복피이크 : 2개 이상의 피이크가 접근하여 중복된 경우, 그 정도가 가벼운 경우에는 앞에 말한 ①의 측정법을 적용할 수도 있으나 피이크의 중복이 현저한 경우에는 적합치 않다.

(2) 적분기를 사용하는 방법

적분기에 표시된 기록 또는 지시값에 의한다. 단, 피이크의 중복이 현저한 경우에 적용하는 것은 좋지 않다.

10.2. 정량법

측정된 넓이 또는 높이와 성분량과의 관계를 구하는데는 다음 방법에 의한다.

(1) 절대검량선법

정량하려는 성분으로 된 순물질을 단계적³⁾으로 취하여 크로마토그램을 기록하고 피이크넓이 또는 피이크높이를 구한다. 이것으로부터 성

분량을 횡축에 피이크넓이 또는 피이크높이를 종축에 취하여 그림 5와 같이 검량선을 작성한다. 동일 조건하에 시료를 주입하여 크로마토그램을 기록하고 피이크넓이(또는 피이크높이)로부터 검량선에 따라 분석하려는 각 성분의 절대량을 구하여 그 조성을 결정한다. 이 방법은 전체 측정조작을 엄밀하게 일정 조건하에서 할 필요가 있다.

(주) (3) 일반적으로 여러 점을 취하여 그림 5와 같은 검량선을 작성하여 정량을 하지만 기지량에 대한 1점만을 취하고 이 점과 원점과를 이은 직선을 그려 검량선으로 하여 정량을 하는 수도 있다. 이 경우에는 검량선을 그리지 않고 직접 비례계산으로 정량하여도 좋다. 단, 이 1점 절대검량선법에서는 직선상의 확인이 필요하다.

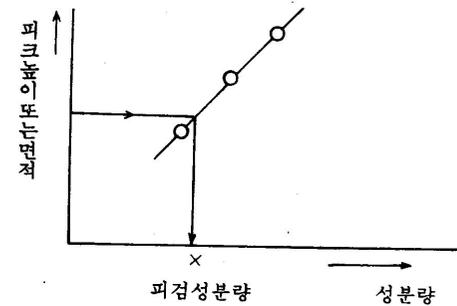


그림 5. 절대검량선법에 의한 검량선

(2) 넓이백분율법

크로마토그램으로부터 얻은 시료 각 성분의 피이크 면적을 측정하고 그것들의 합을 100으로 하여 이에 대한 각각의 피이크넓이 비를 각 성분의 함유율로 한다. 이 방법은 도입시료의 전성분이 용출되며, 또한 사용한 검출기에 대한 각 성분의 상대감도가 같다고 간주되는 경우

에 적용하며, 각 성분의 대개의 함유율(X_1)을 알 수가 있다.

$$X_i(\%) = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100$$

A_i : i 성분의 피이크 넓이

n : 전 피이크 수

(3) 보정넓이 백분율법

도입한 시료의 전성분이 용출하며 또한 용출된 성분의 상대감도가 구해진 경우⁴⁾에는 다음 식에 의하여 정확한 함유율을 구할 수 있다.

$$X_i(\%) = \frac{\frac{A_i}{f_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{f_i}} \times 100$$

f_i : i 성분의 상대감도

n : 전 피이크 수

주(4) 상대감도를 구하는 법

성분량(무게, 부피, 몰)을 알고 있는 혼합시료의 크로마토그램으로부터 각 성분의 피이크넓이를 측정하여, 단위성분량당의 면적을 산출한다. 적당한 성분 에 대한 비를 구하면 상대감도가 된다. 상대감도의 역수는 보정계수라 부르며 이것을 사용하는 경우에는 피이크넓이에 이것을 곱하면 된다.

(4) 내부표준법

정량하려는 성분의 순물질(X) 일정량에 내부표준물질⁵⁾(S)의 일정량을 가한 혼합시료의 크로마토그램을 기록하여 피이크넓이를 측정한다. 횡

축에 정량하려는 성분량(M_x)과 내부표준물질량(M_s)의 비(M_x/M_s)를 취하고 분석시료의 크로마토그램에서 측정된 정량한 성분의 피이크넓이 (A_x)와 표준물질 피이크넓이(A_s)의 비(A_x/A_s)를 취하여 그림 6과 같은 검량선을 작성한다.

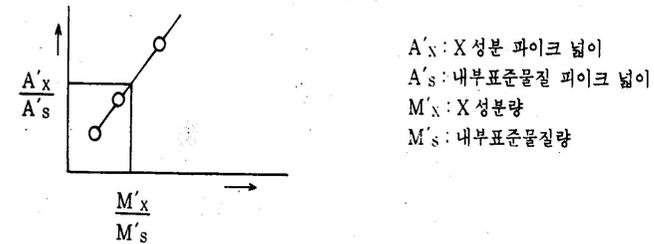


그림 6. 내부표준법에 의한 검량선

시료의 기지량(M)에 대하여 표준물질의 기지량(n)을 검량선의 범위안에 들도록 적당히 가해서 균일하게 혼합한 다음 표준물질의 피이크가 검량선 작성시와 거의 같은 크기가 되도록 도입량을 가감해서 동일조건하에서 크로마토그램을 기록한다. 크로마토그램으로부터 피검성분 피이크넓이(A'_x)와 표준물질 피이크 넓이(A'_s)의 비(A'_x/A'_s)를 구하고, 검량선으로부터 피검성분량(M'_x)과 표준물질량(M'_s)의 비(M'_x/M'_s)가 얻어지면 다음 식에 따라 함유율(X)을 산출한다.

$$X(\%) = \frac{\left(\frac{M'_x}{M'_s}\right) \times n}{M} \times 100$$

또한 피이크넓이 대신에 피이크높이를 사용하여도 좋다.

이 방법을 시료중의 각 성분에 적용하면 시료의 조성을 구할 수가 있

다.

주(5) 내부표준물질에는 그 피이크가 정량하려는 성분 피이크의 위치에 가능한 한 가깝고, 시료중의 다른 성분 피이크와도 완전하게 분리되는 안전한 물질을 선택한다.

(5) 피검성분추가법(被檢性分追加法)

시료의 크로마토그램으로부터 피검성분 A 및 다른 임의의 성분 B의 피이크 넓이 a_1 및 b_1 을 구한다. 다음에 시료의 일정량 W에 성분 A의 기지량 $\Delta W_A^{(6)}$ 을 가하여 다시 크로마토그램을 기록하여 성분 A 및 B의 피이크넓이 a_2 및 b_2 를 구하면 K의 정수로 해서 다음 식이 성립된다.

$$\frac{W_A}{W_B} = K \frac{a_1}{b_1}$$

$$\frac{W_A + \Delta W_A}{W_B} = K \frac{a_2}{b_2}$$

여기에서 W_A 및 W_B 는 시료 중에 존재하는 A 및 B 성분의 양, K는 비례상수이다. 위 식으로부터 성분 A의 부피 또는 무게 함유율 X(%)를 다음 식으로 구한다.

$$X(\%) = \frac{\Delta W_A}{\left(\frac{a_2}{b_2} \cdot \frac{b_1}{a_1} - 1\right) W} \times 100$$

주(6) ΔW_A 의 양은 a_2/b_2 의 값이 1.2~2.0의 사이에 있도록 가하여야 한다.

10.3. 정량치(定量値)의 표시방법

10.2에서 얻어진 정량치는 중량%, 부피%, 몰%, ppm등으로 표시한다.

10.4. 검출한계(檢出限界)

검출한계는 각 분석방법에서 규정하는 조건에서 출력신호를 기록할 때 잡음신호(Noise)의 2배의 신호를 검출한계로 한다.

10.5. 정밀도의 판정(精密度判定)

각 성분의 분석결과에 대한 정밀도는 각 분석방법에 규정하는 기준으로부터 판정한다.

10.5.1. 반복정밀도

동일인이 동일장치로 각 분석방법에 규정하는 횟수의 측정을 반복해서 시행할 때 그 결과의 차이가 허용차를 초과해서는 안된다.

10.5.2. 재현성(再現性)

동일시료를 임의의 다른 분석실에서 각 분석방법에 규정하는 횟수의 측정을 할 때 평균치 차이가 허용차를 초과해서는 안된다.

11. 기재요령

가스크로마토그래프법에 의하여 정량분석을 할 때에는 다음과 같은 사항을 기재하여야 한다.

(1) 적용범위

대상시료 분석성분 및 그 농도 범위

(2) 시 료

시료채취장치, 채취방법, 전처리 및 보존방법

(3) 장 치

① 본 체

사용한 분리관의 재질, 길이, 내경, 온도범위, 유로구성(流路構成)

② 검출기

검출기의 종류 소요감도

소요감도는 특정성분의 일정량을 도입했을 때의 크로마토그램의 피이크(높이 또는 면적)로 규정하며 그 시험방법도 명기한다.

③ 기록계

4. 5 에 규정한 이외의 것을 사용할 때는 그 특성을 명기한다.

④ 시료도입장치

정량도입을 필요로 하는 정량방법을 사용할 때는 시료도입 장치의 종류와 특성을 명기한다. 시료도입장치의 특성은 동일 시료를 반복하여 도입했을 때의 크로마토그램 피이크의 크기(높이 또는 면적)의 반복 정밀도로 규정한다.

⑤ 분리관 충전물질

충전물질의 종류 입도(粒度) : 담체의 전처리방법, 고정상액체의 농도(Wt%), 충전일자 및 6.2.2의(3)에 규정한 방법 이외의 조제방법을 사용할 때는 그 방법을 명기한다. 여기서 충전물질의 입도는 그 크기가 한정되어 있지 않을 때에는 요구되는 분리능(分離能), 머무름치(維持値)의 최대 최소치 등을 규정하고 이에 합치되는 대표예(代表例)를 명기한다. 이때에는 재특성의 시험방법도 명기되는 것이 좋다.

(4) 분석조건

① 온 도

분리관오븐, 검출기오븐, 시료도입부

② 운반가스

종류 단위시간당 유량

③ 시료도입

도입량 분석(도입) 횟수

④ 기록지 이동속도

(5) 성분의 확인방법

대표적인 크로마토그램의 보기를 나타낼 것

(6) 정량법

① 피이크의 측정방법

적분계를 사용하는 경우에는 그 적분계에 요구되는 정밀도 등을 명기한다.

② 정량방법의 종류

검량선이나 보정계수를 이용할 때는 그 검량선이나 보정계수를 보기로 나타낸다.

③ 표준물질

종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도범위 및 그 조제방법을 명기한다.

(7) 분석결과의 표시

① 수치의 취급, 표시방법 표시단위의 마무리방법

② 허용차 반복시의 정밀도 재현정도 등을 명기한다.

제5항 이온전극법

1. 원리 및 적용범위

시료중의 분석대상 이온의 농도(이온활량)에 감응하여 비교전극과 이온전극간에 나타나는 전위차를 이용하여 목적이온의 농도를 정량하는 방법으로서 시료중 음이온(Cl⁻, F⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, CN⁻) 및 양이온(NH₄⁺, 중금속 이온 등)의 분석에 이용된다.

2. 개 요

이온전극은 [이온전극/측정용액/비교전극]의 측정계에서 측정대상 이온에 감응하여 Nernst식에 따라 이온활량에 비례하는 전위차를 나타낸다.

$$E = E_0 + \left[\frac{2,303RT}{ZF} \right] \log a \dots\dots\dots (1)$$

E : 측정용액에서 이온전극과 비교전극간에 생기는 전위차(mV)

E₀ : 표준전위(mV)

R : 기체상수(8.314J/°K, mol)

ZF : 이온전극에 대하여 전위의 발생에 관계하는 전자수(이온기)

F : 패러데이(Faraday) 상수(96480C)

a : 이온활량(mol/l)

$\frac{2,303RT}{ZF}$ 는 이론전위구배라하며 이온활량의 역수의 상용대수를 pX라

할 때 1pX 당 전위차를 나타내는 값으로서 25℃에서 1가이온은 59.16mV, 2가이온은 29.58mV의 값이다.

또한 이온활량은 활량계수(γ)와 이온농도(C)간에 다음과 같은 관계가 있

다.

$$a = \gamma C$$

그러므로 Nernst식은 이온농도(C)와 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$E = E_0 + \left[\frac{2,303RT}{ZF} \right] \log C$$

$$E = E_0 + \left[\frac{2,303RT}{ZF} \right] \log \gamma + \left[\frac{2,303RT}{ZF} \right] \log C$$

따라서 활량계수(γ)를 알고 있으면 전위측정에 의하여 직접이온농도의 측정이 가능하다.

여기에서,

$$E = E_0 + \left[\frac{2,303RT}{ZF} \right] \log \gamma \text{ 를 일정한 값이라고 하면,}$$

$$E = E_0 + \left[\frac{2,303RT}{ZF} \right] \log c \text{ 가 된다.}$$

측정용액 중의 총이온강도가 일정할 때는 활량계수도 일정하게 된다. 그러므로 표준액을 사용하여 이온농도와 전위차와의 관계를 구하고 미지시료 용액의 전위차를 측정하여 대상이온의 농도를 구할 수 있다.

3. 장 치

이온전극법에 사용하는 장치의 기본구성은 그림 1 과 같이 전위차계, 이온전극, 비교전극, 시료용기 및 자석교반기로 되어 있다.

3.1. 전위차계

이온전극과 비교전극간에 발생하는 전위차를 mV단위까지 읽을 수 있는 고압력저항($10^{12}\Omega$ 이상)의 전위차계로서 pH-mV계, 이온전극용 전위차계 또는 이온농도계 등을 사용한다.

3.2. 이온전극

이온전극은 분석대상 이온에 대한 고도의 선택성이 있고 이온농도에 비례하여 전위를 발생할 수 있는 전극으로서 그 감응막의 구성에 따라 <표 1>과 같이 분류된다. 각 이온전극의 구조는 그림 2와 같다.

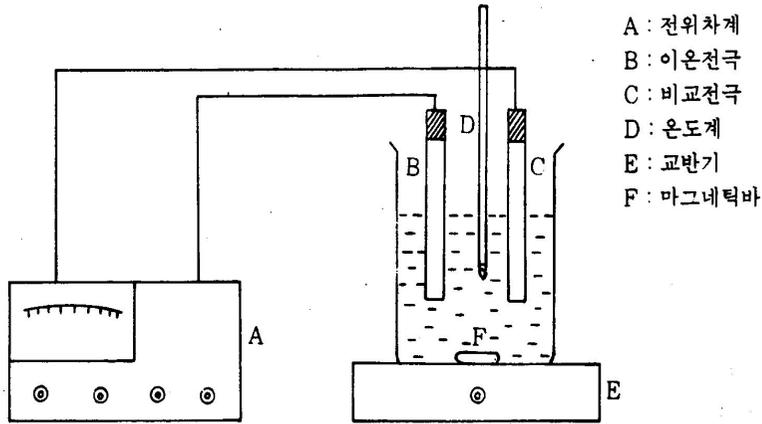
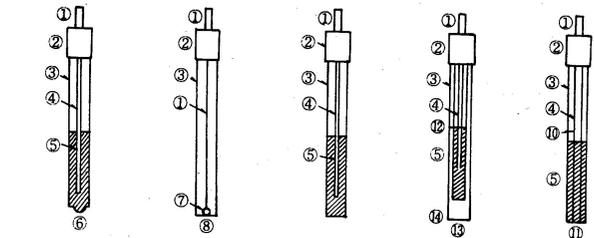


그림 1. 이온전극법의 장치구성

< 표 1 > 이온전극의 종류와 감응막 조성의 예

전극의 종류	측정이온	감응막의 조성
유리막 전극	Na^+	산화알루미늄 첨가 유리
	K^+	
	NH_4^+	
고체막 전극	F^-	EaF_3
	Cl^-	$\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}, \text{AgCl}$
	CN^-	$\text{AgI} + \text{Ag}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}, \text{AgI}$
	Pb^{2+}	$\text{PbS} + \text{Ag}_2\text{S}$
	Cd^{2+}	$\text{CdS} + \text{Ag}_2\text{S}$
	Cu^{2+}	$\text{CuS} + \text{Ag}_2\text{S}$
	NO_3^-	Ni-베소페닌트로린/ NO_3^-
	Cl^-	디메틸디스테이릴 암모늄/ Cl^-
격막형 전극	NH_4^+	pH 감응유리
	NO_2^-	pH 감응유리
	CN^-	Ag_2S

<유리막전극> <고체 막전극 A> <고체막전극 B> <액체막전극> <격막형전극>



- 1. 도 선
- 2. 캡
- 3. 지지관(유리 또는 에폭시 수지)
- 4. 내부전극
- 5. 내부벽
- 6. 유리막
- 7. 도전성 접착제
- 8. 고체막
- 9. 단결정막
- 10. 감지전극
- 11. 가스투과성막
- 12. 내부전극 지지관
- 13. 다공성막
- 14. 액상이온 교환체

그림 2. 이온전극의 종류와 구조

3.3. 비교전극

이온전극과 조합하여 이온농도에 대응하는 전위차를 나타낼 수 있는 것으로서 표준전위가 안정된 전극이 필요하다. 일반적으로 내부전극으로서 염화제일수은전극(칼로멜전극) 또는 은-염화은전극이 많이 사용된다.

3.4. 자석교반기

회전에 의하여 열이 발생하여 액온에 변화가 일어나서는 안되며, 회전속도가 일정하게 유지될 수 있는 것이어야 한다.

4. 이온전극법의 특성

4.1. 측정범위

이온농도의 측정범위는 일반적으로 10^{-1}mol/l - 10^{-1}mol/l (또는 10^{-7}mol/l)이다.

4.2. 이온강도

이온의 활량계수는 이온강도의 영향을 받아 변동되기 때문에 용액중의 이온강도를 일정하게 유지해야 할 필요가 있다. 따라서 분석대상 이온과 반응하지 않고 전극전위에 영향을 일으키지 않는 염류를 이온강도 조절용 완충액으로 첨가하여 시험한다.

4.3. pH

이온전극의 종류나 구조에 따라서 사용가능한 pH의 범위가 있기 때문에 주의하여야 한다.

4.4. 온도

측정용액의 온도가 10°C 상승하면 전위구배는 1가 이온이 약 2 mV, 2가 이온이 약 1mV 변화한다. 그러므로 검량선 작성시의 표준액의 온도와 시료용액의 온도는 항상 같아야 한다.

4.5. 교반

시료용액의 교반은 이온전극의 전극전위, 응답속도, 정량하한값에 영향을 나타낸다. 그러므로 측정에 방해되지 않는 범위내에서 세계 일정한 속도로 교반해야 한다.

5. 측정방법

시료중의 방해이온이 존재할 경우에는 적당한 방법으로 제거하거나 pH 및 이온강도를 조절하여 시료용액으로 한다. 먼저 각각 농도가 다른 표준액을 단계적으로 조제하여 이온강도 조절용액을 첨가하고 적당량의 비이커에 옮긴다. 이온전극과 비교전극을 물로 깨끗이 씻은 후 수분을 제거하고 전위차계에 연결한다. 이온전극과 비교전극을 표준액이 담긴 비이커에 침적시키고 교반하면서 전위를 측정하여 안정될 때의 값을 읽는다. 같은 방법으로 낮은 농도부터 높은 농도의 순서로 표준액의 전위차를 측정하고 편대수그래프지(Semilog 그래프지)의 대수축에 표준액의 농도를 균등축에 전위차를 플롯하여 검량선을 작성한다. 다음에 준비된 시료에 대하여 같은 방법으로 전위차를 측정하고 작성된 검량선으로부터 이온농도(mg/ℓ)를 산출한다.

제3절 항목별 시험방법

제1항 수소이온농도(pH)

1. 측정원리

pH는 수소이온 농도를 그 역수의 상용대수로서 나타내는 값이다. pH는 보통 유리전극과 비교전극으로 된 pH미터를 사용하여 측정하는데 양전극간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 다음과 같은 식으로 정의된다.

$$pH_x = pH_s \pm \frac{F(E_x - E_s)}{2.303RT}$$

pH_x : 시료의 pH 측정값

pH_s : 표준용액의 pH($-\log_{10}[H^+]$)

E_x : 시료에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mV)

E_s : 표준액에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mV)

F : 패러데이(Faraday) 상수(9.649×10^4 coulomb/mole)

R : 기체상수(8.314 joule/ $^{\circ}$ K.mole)

T : 절대온도($^{\circ}$ K)

2. pH 표준액

pH 표준액의 조제에 사용되는 물은 정제수를 증류하여 그 유출액을 15분 이상 끓여서 이산화탄소를 날려보내고 산화칼슘(生石灰) 흡수관을 달아 식힌 다음 사용한다. 조제한 pH표준액은 경질유리병 또는 폴리에틸렌 병에 보관하며, 보통 산성표준액은 3개월, 염기성 표준액은 산화칼슘(生石灰) 흡수관을 부착하여 1개월 이내에 사용한다.

2.1. pH 표준액의 조제

(가) 수산염 표준액(0.05M)

테트라수산칼륨(pH 측정용)을 가루로 하여 데시케이터(실리카겔)에서 건조한 다음 12.71g을 정확하게 달아 물을 넣어 녹여 정확히 1ℓ로 한다.

(나) 프탈산염 표준액(0.05M)

프탈산수소칼륨(pH측정용)을 가루로 하여 110℃에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 10.21g을 정확하게 달아 물을 넣어 녹여 정확히 1ℓ로 한다.

(다) 인산염 표준액(0.025M)

인산이수소칼륨(pH 측정용) 및 무수인산일수소나트륨(pH 측정용)을 가루로 하여 110℃에서 항량이 될 때까지 건조한 다음 인산이수소칼륨 3.40g 및 무수인산일수소나트륨 3.55g을 정확하게 달아 물을 넣어 녹여 정확히 1ℓ로 한다.

(라) 붕산염 표준액(0.0M)

붕산나트륨(pH 측정용)을 데시케이터(물을 적신 브롬화나트륨)중에 넣어 항량으로 한 다음 3.81g을 정확하게 달아 물을 넣어 녹여 정확히 1ℓ로 한다.

(마) 탄산염 표준액(0.025M)

데시케이터(실리카겔)에서 항량이 될 때까지 건조한 탄산수소나트륨(pH측정용) 2.10g과 500-650℃에서 항량이 될 때까지 건조한 무수탄산나트륨(pH측정용) 2.65g을 정확하게 달아 물을 넣어 녹여 정확히 1ℓ로 한다.

(바) 수산화칼슘 표준액(0.02M, 25℃ 포화용액)

수산화칼슘(pH측정용)을 가루로 하여 5g을 플라스크에 넣고 물 1ℓ를 넣어 잘 흔들어 섞어 23~27℃에서 충분히 포화시켜 그 온도에서 상층액을 여과하여 투명한 여액을 쓴다.

2.2. pH 표준액의 온도보정

pH 표준액에 대한 각 온도에서의 pH 값을 다음 <표1>에 표시하였다. 이 표에 없는 온도의 pH 값은 표의 값에서 내삽법으로 구한다.

< 표 1 > 온도별 표준액의 pH 값

온도 (°C)	수산화칼슘 표준액	프틸산염 표준액	인산염 표준액	붕산염 표준액	탄산염 표준액	수산화칼슘 표준액
0	1.67	4.01	6.98	9.46	10.32	13.43
5	1.67	4.01	6.95	9.39	10.25	13.21
10	1.67	4.00	6.92	9.33	10.18	13.00
15	1.67	4.00	6.90	9.27	10.12	12.81
20	1.68	4.00	6.88	9.22	10.07	12.63
25	1.68	4.01	6.86	9.18	10.02	12.45
30	1.69	4.01	6.85	9.14	9.97	12.30
35	1.69	4.02	6.84	9.10	9.93	12.14
40	1.70	4.03	6.84	9.07	-	11.99
50	1.71	4.06	6.83	9.01	-	11.70
60	1.73	4.10	6.84	9.96	-	11.45

3. pH 미터의 구조

pH 미터는 보통 유리전극 및 비교전극으로 된 검출부와 검출된 pH를 지시하는 지시부로 되어있다. 지시부에는 비대칭 전위조절(영점조절)용 꼭지 및 온도보상용 꼭지가 있다. 온도보상용 꼭지가 없는 것은 온도보상용 감

온부가 있다. pH 미터는 다음 조작법에 따라 임의의 한 종류의 pH 표준액에 대하여 검출부를 물로 잘 씻은 다음 5회 되풀이하여 pH를 측정했을 때 그 재현성이 ±0.05이내의 것을 쓴다.

4. 시험방법

제 3장 제 2항 시료의 조제방법에 따라 조제한 분석용 시료 5g을 달아 50 ml 비이커에 취하고 증류수 25ml를 넣어 때때로 유리막대로 저어주면서 1 시간 방치 후 pH 미터를 pH 표준액으로 잘 맞춘 다음 깨끗하게 씻어 말린 유리전극 및 표준전극을 넣고 60초 이내에 읽는다.

- 주 (1) pH미터의 구조 및 조작법의 상세한 것은 pH미터에 따라 다르다. pH 11이상의 시료는 오차가 크므로 알칼리에서 오차가 적은 특수전극을 쓰고 필요한 보정을 한다. 시료의 온도는 pH표준액의 온도와 동일한 것이 좋다.
- (2) 만약 올바른 수치가 나오지 않으면 표준전극의 미세구멍이 부분적으로 막힘을 나타낸다. 이것은 토양입자로 인하여 미세구멍이 막혔거나 초자막 주위에 염화칼륨 결정의 과다한 발생이거나 포화 염화칼륨의 흐름을 억제하는 전극의 공기구멍의 부적당한 조정에 의하여 야기된다. 이들 문제는 주기적으로 공기구멍을 열어 주거나 증류수로 염화칼륨 결정을 세척하거나 포화 염화칼륨을 몇 차례 교환하거나 미세구멍이 있는 초자구가 약간 젖는 것같이 보일 때까지 고온 금강사로 전극하단을 주의하여 가는 것으로 해결될 수 있다.
- (3) 전극을 넣을 때 토양현탁을 만들어 주고 곧 넣어서 측정한다.
- (4) 너무 오래 토양을 방치하면 미생물의 작용으로 탄산가스가 발생하여 pH를 낮추는 때가 있다.
- (5) pH(H₂O)의 경우 토양용액의 pH와 근사한치를 나타내어 토양반응과 작물생육과의 관계를 아는 것은 좋은 자료가 되나 토양염류의 농도가 높아지면 수치는 낮아지는 경우가 있다.

제2항 수 분

평량병 또는 증발접시(주1)를 미리 105~110℃에서 1시간 건조시킨 다음 데시케이터 안에서 방냉하고 항량으로 하여 무게를 정확히 달고(W₁) 여기에 시료 적당량을 취하여 평량병 또는 증발접시와 시료의 무게(W₂)를 정확히 단다. 다음에 수욕상에서 수분을 거의 날려보내고 105~110℃의 건조기안에서 4시간 건조시킨 다음 데시케이터안에 넣어 방냉하고 항량으로 하여 무게(W₃)를 정확히 단다.

계산

$$\text{수분(\%)} = (W_2 - W_3) / (W_2 - W_1) \times 100$$

주 (1) 평량병 또는 증발접시는 시료의 두께를 10mm이하로 넓게 펼 수 있는 정도로 하부 면적이 넓은 것을 사용하여야 하며 가급적 무게가 적은 것을 사용한다.

제3항 시 안

1. 흡광광도법

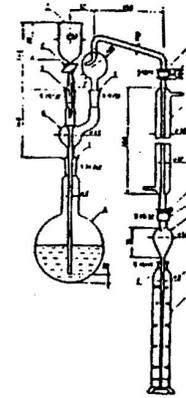
1.1 측정원리

pH 2이하의 산성에서 에틸렌디아민테트라초산이나트륨을 넣고 가열증류하여 시안화물 및 시안착화합물의 대부분을 시안화수소로 유출시키고 수산화나트륨용액에 포집한다. 포집된 시안이온을 중화하고 클로라민 T를 넣어 염화시안으로 하여 피리딘·피라졸론 혼액을 넣어 나타나는 청색을 620nm에서 측정하는 방법이다. 정량범위는 0.0005~0.01mg이며, 표준편차는 2~10%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.01μg/g 이상으로 한다.

1.2. 기구 및 기기

(가) 광전광도계 또는 광전분광광도계

(나) 증류장치 [그림 1]



- (단위 : mm)
 A : 500-1000ml 증류플라스크
 B : 연결관
 C : 콕크
 D : 안전잠때기
 E : 분리관
 F : 냉각관
 G : 역류방지관
 H : 수기
 I : 결합부
 J : 불결합부
 K : 집게

그림 1. 시안 증류장치

1.3. 시료의 전처리

제 3장 제 2항 시료의 조제방법에 따라 조제한 분석용시료 적당량(시안으로서 0.05mg 이하)을 정밀히 취하여 500ml 증류플라스크에 넣고 물을 넣어 약 250ml로 한 다음 지시약으로 페놀프탈레인·에틸알코올용액(0.5W/V%) 2~3방울을 넣고 인산 또는 2% 수산화나트륨용액을 사용하여 중화하고 그림 1과 같이 시안증류장치를 조립한다. 주입잠때기를 통하여 슬퍼민산암모늄용액(10W/V%) 1ml와 인산 10ml 및 에틸렌디아민테트라초산나트륨용액(시안시험용) 10ml를 넣고 수분간 방치한 다음 증류플라스크를 가열하여 매분 2~3ml의 유출속도로 증류를 행한다. 수기는 미리 2%

수산화나트륨용액 20ml를 넣어둔 마개있는 100ml 메스실린더를 사용하며 수기중의 액량이 90ml가 되었을 때 증류를 끝내고, 냉각기를 떼어내어 냉각기의 안쪽을 소량의 물로 씻은 후 물을 넣어 정확히 100ml로 한다.

1.4. 시험방법(피리딘-피라졸론법)

전처리한 시료 20ml를 정확히 취하여 50ml 용량 플라스크에 넣고 지시약으로 페놀프탈레인.에틸알코올용액(0.5W/V%) 1방울을 넣어 조용히 흔들어 주면서 용액의 적색이 없어질 때까지 초산(1+8)을 넣는다(약 1ml 소요). 인산염완충액(pH 6.8) 10ml, 클로라민 T용액(1W/V%) 0.25ml를 넣고 마개를 막아 조용히 섞는다. 약 5분간 방치하고 피리딘피라졸론혼액 15ml를 넣고 물을 넣어 표선을 채운다음 조용히 섞고 25°C의 수욕 중에서 30분간 방치한다. 이 용액의 일부를 증장 10mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 한다. 따라 물 20ml를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 620nm에서 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 시안의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

○검량선의 작성

시안이온표준액(0.001mgCN⁻/ml) 1~10ml를 단계적으로 취하여 50ml용량 플라스크에 넣고 물을 넣어 20ml로 한 다음 시료의 시험방법에 따라 시험하여 시안의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.

- 비고 (1) 다량의 유지류가 함유된 시료는 초산 또는 수산화나트륨용액으로 pH 6~7로 조절하고 시료의 약 2%에 해당되는 노말헥산 또는 클로로포름을 넣어 짧은 시간동안 흔들어 섞고 수층을 분리하여 시료로 취한다.
- (2) 잔류염소가 함유된 시료는 잔류염소 20mg당 L-아스코르빈산(10W/V%)

0.6ml 또는 아비산나트륨용액(10W/V%) 0.7ml를 넣어 제거한다.

- (3) 황화합물이 함유된 시료는 초산이연 용액(10W/V%) 2ml를 넣어 제거한다. 이 용액 1ml는 황화물이온 약 14mg에 대응한다.

2. 이온전극법

2.1. 측정원리

pH 12-13의 알칼리성에서 시안 이온전극과 비교전극을 사용하여 전위를 측정하고 그 전위차로부터 시안을 정량하는 방법이다. 정량범위는 0.1~100mg CN⁻/ℓ이며, 표준편차는 5~20%이다.

2.2. 기구 및 기기

- (가) 1mV까지 읽을 수 있는 고압력 저항 전위계 또는 시안 이온측정기
 (나) 시안 이온전극
 (다) 비교전극
 (라) 자석교반기 : 교반에 의하여 열이 발생되지 않는 것

2.3. 시료의 전처리

1.3 시료의 전처리에 따른다.

2.4. 시험방법

전처리한 시료 100ml를 200ml 비이커에 옮기고 시안 이온전극과 비교전극을 침적시켜 기포가 일어나지 않는 범위내에서 일정한 속도로 세계 교반하여 전위가 안정될 때의 값을 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 시안의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. (주1)(주2)

○검량선의 작성

시안이온 표준원액으로부터 시안으로서 20mg에 대응하는 용량을 정확히 취하여 200ml 용량 플라스크에 넣고 0.1N 수산화나트륨 용액으로 표선을 채워 시안이온 표준액(100mg CN⁻/ℓ)을 조제한다. 같은 방법으로 0.1N 수산화나트륨 용액을 사용하여 단계적으로 10배씩 희석하여 0.1, 1, 10, 100mg CN⁻/ℓ의 표준액을 준비하고, 각각 100ml씩을 취하여 200ml 비이커에 옮긴다. 낮은 농도부터 높은 농도순으로 시료의 시험방법에 따라 시험하여 편대수그래프지(semilog 그래프지)의 대수축에 농도를, 균등축에 측정 전위값을 기재하여 시안의 양과 전위와의 관계선을 작성한다.

- 주 (1) 시료와 표준액의 측정시 온도차는 ±1℃이어야 하고, 교반속도가 일정하여야 한다. 액온이 1℃ 변화할 때에 약1mV의 전위차가 변화하게 된다.
- (2) 시안이온전극은 사용시 시안이온 표준액(0.1mg CN⁻/ℓ)에 침적시켜 전위값이 안정될 때부터 측정한다.

제4항 불소

1. 흡광광도법(Zirconium-SPANDS법)

1.1 측정원리

불소가 진홍색의 zirconium-발색시약과의 반응으로 무색의 음이온복합체(ZrF₆²⁻)를 형성하는 과정을 이용한 방법으로 불소의 양이 많아질 수록 색깔이 옅어지게 된다. 불소이온과 zirconium이온사이의 반응속도는 반응 혼합물의 산도에 따라 달라진다.

정량범위는 0.02~1.4 mg/ℓ 이하이고 표준편차는 8~11%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.2 mg/kg이상으로 한다.

1.2 기구 및 기기

- (가) 광전광도계 또는 광전분광광도계
- (나) 증류장치(그림 1)
- (다) 전기로
- (라) 니켈도가니

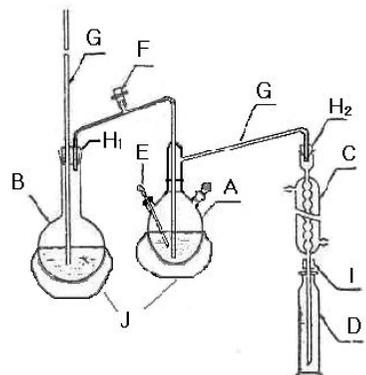
1.3 시료의 전처리

제 3장 제 2항 시료의 조제방법에 따라 조제한 분석용 시료를 막자사발에서 갈아 0.075 mm(200 메쉬)의 표준체로 체걸음 한 토양시료를 105℃의 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시킨다. 토양시료 1 g을 정확하게 취해 50 ml 용량의 니켈도가니에 넣고 산화칼슘(생석회) 분말 5 g을 가하고 완전 혼합한다. 500℃의 전기로에서 5시간 회화한 다음 2시간동안 800℃까지 온도를 높이면서 가열한 후 방냉한다

회화된 내용물을 증류수 25 ml와 70% 과염소산 50 ml로 씻어 삼구플라스크에 옮기고 17.5% 과염소산은용액 10방울을 가해 용액이 우유빛으로 변하는 경우 이 용액을 10방울 더 가하고 비등석 8~10개를 첨가한다(비고 1). 증류플라스크에 물 약 600 ml를 넣고 증류장치의 각 부분을 연결한 다음 가열하여 증류를 시작하고 미리 니트로페놀 지시약 1방울과 50% 수산화나트륨용액 1방울을 넣은 500 ml 메스실린더 또는 용량플라스크를 사용하여 유출액을 받는다.

삼구플라스크 안의 액온이 128℃가 되었을 때, 증류플라스크로부터 수증기를 통하기 시작하여 증류온도가 135±2℃로 유지되도록 온도를 조절한다. 유출속도를 매분 5~6 ml의 증류속도로 하여 수기의 액량이 480 ml가 되었을 때 증류를 끝낸다.(비고 2) 냉각관을 분리하여 냉각관의 안쪽을 소

량의 물로 씻어주고 씻은액과 물을 넣어 표선까지 채운다.



- A : 300 ml 삼구플라스크
- B : 1 L 수증기발생용 플라스크
- C : 냉각기
- D : 수기(500 mL 용량플라스크)
- E : 온도계
- F : 조절용 콕부
- G : 유리관
- H₁-H₂ : 고무마개
- I : 고무관
- J : 히팅 맨틀

그림 1. 불소증류장치

1.4 시험방법

전처리한 시료(비고 3) 50 ml를 *100 ml 용량플라스크에 취하여 산(酸) zirconyl-SPADNS 혼합액 10 ml를 가하고, 잘 혼합한다. 이 용액의 일부를 증장 10 mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 하고, 따로 물 50 ml를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 검액의 흡광도를 570 nm에서 측정하고 미리 작성한 검량선으로 부터 불소이온의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다(비고 4).

○ 검량선 작성

불소이온 표준액(10 μg F⁻/ml)을 단계적으로 취하여 50 ml 용량플라스크에 넣고 증류수로 희석하여 0.1~1.4 mg F⁻/l 가 되도록 한다. 단계별로 조제된 표준용액 50 ml를 ★이하의 시료 시험방법에 따라 시험하여 불소이온의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다

비고 1) 다량의 염소이온이 함유되어 있으면 과량의 Ag⁺이온을 첨가하여 준다.

비고 2) 증류액이 노란색이 없어지면 50% 수산화나트륨용액을 추가하여 증류액이 알칼리성을 유지하도록 한다.

비고 3) 시료에 잔류염소가 함유되어있으면 잔류염소 0.1 mg 당 NaAsO₂용액 한방울을 가하고 혼합하여 제거한다.

비고 4) 시료중 불소함량이 정량범위를 초과할 경우 시료를 정량범위 이내에 들도록 희석한 다음 다시 시험한다.

2. 이온전극법

2.1 측정원리

시료에 이온강도 조절용 완충액을 넣어 pH 5.0~5.5로 조절하고 불소이온 전극과 비교전극을 사용하여 전위를 측정하고 그 전위차로 부터 불소를 정량하는 방법이다.

정량범위는 0.1~100 mg F⁻/l 이하이고, 표준편차율은 4.1~4.3%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 3.0 mg/kg이상으로 한다.

2.2 기구 및 기기

- (가) 1 mV까지 읽을 수 있는 고압력 저항 전위계 또는 불소 이온측정기
- (나) 불소 이온전극
- (다) 비교전극
- (라) 증류장치 : 1.2 (나)와 같다.

2.3 시료의 전처리

1.3 시료의 전처리에 따라 시험한다.

2.4 시험방법

전처리한 시료 25~50 ml를 200 ml 비이커에 옮기고 시료와 동량의 티사브용액(pH 5.2)을 넣어 흔들어 섞는다. 여기에 *불소 이온전극 및 비교전극을 침적시키고 기포가 일어나지 않는 범위내에서 일정한 속도로 세계교반하여 전위가 안정될 때의 값(비고 1)을 측정하고 미리 작성한 검량선으로 부터 불소이온의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다(비고 1), (비고 2).

○ 검량선의 작성

불소이온 표준원액(1 mg F⁻/ml) 20 ml를 정확히 취하여 200 ml 용량 플라스크에 넣고 물을 넣어 표선을 채워 불소이온 표준액(100 mg F⁻/ℓ)을 조제한다. 같은 방법으로 물을 사용하여 단계적으로 10 배씩 희석하여 0.1, 1, 10, 100 mg F⁻/ℓ의 표준액을 준비하고, 각각 50 ml씩을 취하여 200 ml 비이커에 옮긴 다음 티사브용액(pH 5.2) 50 ml씩을 넣는다(비고 3). 낮은 농도부터 높은 농도 순으로 ★이하의 시료 시험방법에 따라 시험하여 편대수그래프지(semilog 그래프지)의 대수축에 농도를, 균등축에 측정전위값을 기재하여 불소이온의 양과 전위와의 관계선을 작성한다.

비고 1) 시료와 표준액의 측정시 온도차는 ±1℃이내 이어야 하고, 교반속도는 일정하여야 한다.

2) 불소이온전극은 사용시 불소이온 표준액(0.1 mg F⁻/ℓ)에 침적시켜 전위값이 안정될 때 측정한다.

3) 티사브용액의 첨가량은 표준용액과 같은 양이 되도록 한다.

제5항 6 가 크롬

1. 원자흡광광도법

1.1 측정원리

6가 크롬을 원자흡광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건 등에 따라 다르나 357.9nm에서 0.2~5mg/ℓ 이고 표준편차율은 2~10%이다. 공기, 아세틸렌으로는 아세틸렌 유량이 많은 쪽이 감도가 높지만 철, 니켈의 방해가 많으며, 아세틸렌-일산화이질소는 방해는 적으나 감도가 낮다. 이 방법에 따라 유효측정농도는 0.01μg/g 이상으로 한다.

1.2 기구 및 기기

(가) 원자흡광분석장치

(나) 램프 : 크롬중공음극램프

(다) 가스 : 가연성가스(아세틸렌)

조연성가스(공기 또는 일산화이질소)

1.3 시료의 전처리

제 3장 제 2항 시료의 조제방법에 따라 조제한 분석용 시료 10g을 정밀히 취하여 100ml 삼각플라스크에 넣고 염산용액(0.1N) 50ml를 넣는다. 항온수평진탕기(100회/분, 진폭 10cm)를 사용하여 30℃를 유지하면서 1시간 진탕한 다음 거름종이 5B 또는 이와 동등한 여지를 사용하여 여과한다.

(가) 공침법

여액에 황산제이철암모늄 용액 1ml를 넣어 흔들어 섞고 암모니아수(1+4)를 넣어 약알칼리성으로 하여 암모니아 냄새가 거의 없어질 때까지

지 조용히 끓이고 뜨거운 상태로 정치하여 침전을 완결시키고 여과한다. 여과지 상의 침전물을 따뜻한 1% 질산암모늄 용액으로 2회 씻는다. 여액과 씻은 액을 합하여 비이커 또는 킬달플라스크에 넣고 여기에 질산 5ml와 유리구 4~5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 약 15ml가 될 때까지 증발농축하고 방냉한다. 질산 5ml와 황산 5~10ml를 넣고 가열을 계속하여 백색의 황산증기가 발생하기 시작하면 중지한다. 이때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 액이 맑지 않을 때에는 다시 질산 5ml를 넣고 가열을 반복한다. 산을 날려보내고 분해가 끝나면 방냉하고 물 50ml를 넣어 끓기 직전까지 서서히 가열하여 침전된 용해성염들을 녹인다. 방냉하여 필요하면 여과하고 여지를 물로 2~3회 씻어준 다음 여액과 씻은 액을 합하고 희석하여 pH를 1로 조정하고 일정량으로 한다..

(나) 추출법 (TOA-MIBK법)

여액을 수산화나트륨용액(1N)으로 중화한 다음 250ml 분액깔때기에 옮기고 40% 황산암모늄용액 10ml, 황산용액(2N) 5ml 및 물을 넣어 전량을 100ml로 하여 흔들어 섞고, 3% 트리옥실아민·메틸이소부틸케톤용액 20ml를 정확히 넣어 5분간 흔들어 섞은 다음 정치하여 메틸이소부틸케톤층을 취한다. 메틸이소부틸케톤층을 비이커 또는 킬달플라스크에 옮겨 수욕상에서 용매를 거의 날려보내고, 여기에 질산 5ml와 유리구 4~5개를 넣은 다음 서서히 가열하여 액량이 약 15ml가 될 때까지 증발농축하고 방냉한다. 질산 5ml와 황산 5~10ml를 넣고 가열을 계속하여 백색의 황산증기가 발생하기 시작하면 중지한다. 이때 유기물의 분해가 완전히 끝나지 않아 액이 맑지 않을 때에는 다시 질산 5ml를 넣고 가열을 반복한다. 산을 날려보내고 분해가 끝나면 방냉하

고 물 50ml를 넣어 끓기 직전까지 서서히 가열하여 침전된 용해성 염들을 녹인다. 방냉하여 필요하면 여과하고 여지를 물로 2~3회 씻어준 다음 여액과 씻은 액을 합하고 희석하여 pH를 1로 조정하고 일정량으로 한다.

1.4 시험방법

제 3장 제 2항 원자흡광광도법에 따라 357.9nm에서 전처리한 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 크롬의 양을 구하여 농도(mg/kg)를 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다.

o검량선의 작성

크롬표준액(0.01mg Cr/ml) 0.5~10ml를 단계적으로 취하고 이하 1.3 시료의 전처리 (가) 공침법 또는 (나) 추출법에 따라 시험하고 6가크롬의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

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

2. 흡광광도법(디페닐카르바지드법)

2.1. 측정원리

6가크롬에 디페닐카르바지드를 작용시켜 생성하는 적자색의 착화합물의 흡광도를 540nm에서 6가크롬을 정량하는 방법이다. 정량범위는 0.002~0.05 mg이고 표준편차는 3~10%이다.

2.2. 기구 및 기기

광전광도계 또는 광전분광광도계

2.3. 시료의 전처리

제 3장 제 2항 시료의 조제방법에 따라 조제한 분석용 시료 10g을 정밀히 취하여 100ml 삼각플라스크에 넣고 염산용액(0.1N) 50ml를 넣는다. 항온수평진탕기(100회/분, 진폭 10cm)를 사용하여 30℃를 유지하면서 1시간 진탕한 다음 거름종이 5B 또는 이와 동등한 여지를 사용하여 여과한다.

2.4. 시험방법

여액 적당량(6가 크롬으로서 0.05mg 이하 함유)을 50ml 용량 플라스크에 넣고 황산(1+9) 3ml를 넣어 흔들어 섞고 액온을 15℃로 냉각한 다음, 디페닐카르바지드용액(1W/V%) 1ml를 넣어 곧 흔들어 섞고 물을 표선까지 채워 5분간 방치한다. 이 용액의 일부를 증장 10mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 한다. 따로 100ml 비이커에 앞에서 분취한 시료와 동량을 취하여 황산(1+9) 3ml를 넣고 에틸알코올(95V/V%) 소량을 넣어 끓여서 6가크롬을 3가 크롬으로 환원시킨다. 액온을 15℃로 냉각하여 50ml 용량플라스크에 옮기고 디페닐카르바지드용액(1W/V%) 1ml를 넣어 물을 표선까지 채워 잘 흔들어 섞고 5분간 방치한 다음 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 540nm에서 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로 부터 6가크롬의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

o검량선의 작성

크롬표준액(0.002mg Cr/ml) 1~25ml를 단계적으로 취하여 50ml 용량 플라스크에 넣고 시료의 시험방법에 따라 시험하여 6가크롬의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.

비고 1) 시료중에 잔류연소가 공존하면 발색을 방해한다. 이때는 시료에 수산화나트륨용액(20W/V%)을 넣어 pH 12 정도로 조절한 다음 입상활성탄을 10%

정도 되게 넣고 자석교반기로 약 30분간 교반하여 여과한 액을 시료로 사용한다.

주 1) 시료 중에 철이 2.5mg 이하로 공존할 경우에는 디페닐카르바지드 용액을 넣기 전에 5% 피로인산나트륨-10수화물용액 2ml를 넣어주면 영향이 없다.

비고 1) 철 및 기타 방해원소를 다량 함유한 경우 시료 적당량(크롬으로서 0.05mg 이하 함유)을 분액갈때기에 넣고 시료 20ml에 대하여 황산(1+1)을 5ml의 비율로 넣어 산농도를 약 3.6N로 조절하고 0.3% 과망간산칼륨용액을 한방울씩 넣어 색을 옅은 홍색으로 한 다음 쿠페론용액(5W/V%) 5ml, 클로로포름 10ml를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 클로로포름층을 분리한다. 수층을 100ml 비이커에 옮기고 증발건고한다. 잔사에 소량의 황산 및 질산을 넣고 다시 증발 건고하여 유기물질을 분해한 다음 황산(1+9) 3ml와 물 약30ml를 넣어 녹이고 2.4. 시험방법 중 이하 “0.3% 과망간산칼륨용액 몇 방울을 넣어 가열하고……”에 따라 시험한다.

2) 크롬함유량이 미량으로서 비교적 깨끗한 시료일 경우 시료 적당량을 취하여 시료 100ml당 황산 2ml를 넣고 가열하여 끓이고 방냉한 다음 황산제일 철암모늄용액 1ml를 넣어 흔들어 섞고 질산 2ml를 넣어 끓여서 철을 산화시킨 다음 방냉하고 암모니아수(1+4)를 넣어 약알칼리성으로 하여 준다. 암모니아 냄새가 없어질 때까지 끓이고 뜨거운 상태로 약 20분간 정치하여 침전을 여과한다. 침전을 1% 질산암모늄 용액으로 2회 씻고 여액과 씻은 액은 버린다. 침전을 황산(1+15) 5ml에 녹이고 여지를 온수로 씻어서 여액 및 씻은 액을 합하여 이하 2.3. 시험방법에 따라 시험한다.

3. 유도결합플라즈마발광광도법

3.1 측정원리

6가 크롬을 유도결합플라즈마 발광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건 등에 따라 다르지만 267.72nm에서 유효측정농도는 0.007~50 $\mu\text{g/g}$ 이다.

3.2 기구 및 기기

(가) 유도결합플라즈마 발광광도분석장치

(나) 아르곤가스 : 액화 또는 압축아르곤으로서 99.99V/V% 이상

3.3 시료의 전처리

1.3. 시료의 전처리에 따른다

3.4 시험방법

제 3장 제3항 유도결합플라즈마 발광광도법에 따라 267.72nm에서 검액의 발광강도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 크롬의 양을 구하여 농도(mg/kg)을 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다.

o검량선의 작성

크롬표준액(0.05mg/ml) 0, 2, 10, 20ml를 정확히 취하여 100ml 용량 플라스크에 넣고 질산(1+1) 2ml, 염산(1+1) 10ml 및 물을 넣어 표선을 채운 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 크롬의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

제6항 구 리

1. 원자흡광광도법

1.1. 측정원리

구리를 원자흡광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 324.7nm에서 0.2~4mg/l이고 표준편차율은 2~10%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.008 $\mu\text{g/g}$ 이상으로 한다.

1.2. 기구 및 기기

(가) 원자흡광분석장치

(나) 램프 : 구리중공음극램프

(다) 가스 : 가연성가스(아세틸렌)

조연성가스(공기)

1.3. 시료의 전처리

제 3장 제 2항 시료의 조제방법에 따라 조제한 분석용시료 10g을 정밀히 취하여 100ml 삼각플라스크에 넣고 염산용액(0.1N) 50ml를 넣는다. 향온수평진탕기(100회/분, 진폭 10cm)를 사용하여 30 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하면서 1시간 진탕한 다음 거름종이 5B 또는 이와 동등한 여지를 사용하여 여과한다. 다만 여액 중 구리의 함량이 15mg/l 이하가 되도록 염산용액(0.1N)으로 희석한다.

1.4. 시험방법

제 3장 제 2항 원자흡광광도법에 따라 324.7nm에서 전처리한 여액의 흡

광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 구리의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 바탕시험을 행하고 보정한다.

○ 검량선의 작성

구리표준액(0.01mg Cu/ml) 2~40ml를 단계적으로 취하여 100ml용량 플라스크에 넣고 시료와 같은 양의 산을 넣고 물로 표선을 채운 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 구리의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

2. 흡광광도법(디에틸디티오카르바민산법)

2.1. 측정원리

구리이온이 알칼리성에서 디에틸디티오카르바민산나트륨과 반응하여 생성하는 황갈색이 킬레이트 화합물을 초산부틸로 추출하여 흡광도를 440nm에서 측정하는 방법이다. 정량범위는 0.002-0.03mg이고 표준편차율은 2-10%이다.

2.2. 기구 및 기기

광전광도계 또는 광전분광광도계

2.3. 시료의 전처리

1. 3 시료의 전처리에 따른다.

2.4. 시험방법

전처리한 시료 적당량(구리로서 0.03mg 이하 함유)을 분액깔때기에 넣고 m-크레솔퍼플에틸알코올용액(0.1W/V%) 2~3방울을 넣고 구연산이암모

늄용액(DDTC-MIBK, 초산부틸법 시험용) 5ml, 에틸렌디아민테트라초산이나트륨용액(구리시험용) 1ml를 넣고 암모니아수(1+1)로 옅은 자색을 나타낼 때까지 중화하고 물을 넣어 50ml로 한다. 디에틸디티오카르바민산나트륨용액(1W/V%) 2ml를 넣어 흔들어 섞고 초산부틸 10ml를 정확히 넣어 약 3분간 세게 흔들어 섞고 정치한다. 초산부틸층을 분리하여 무수황산나트륨 약 1g이 들어 있는 시험관에 넣고 흔들어 섞는다. 이 액 일부를 증장 10mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 한다. 따로 물약 30ml를 취하여 분액깔때기에 넣고 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 440nm에서 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 구리의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

○ 검량선의 작성

구리표준용액(0.001mg Cu/ml) 2~30ml를 단계적으로 취하여 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하고 구리의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.

비고 (1) 시료의 전처리를 하지 않고 직접 시료를 사용하는 경우, 시료 중에 시안화합물이 함유되어 있으면 염산 산성으로 하여서 끓여 시안화물을 완전히 분해 제거한 다음 시험한다.

(2) 비스무트(Bi)가 구리의 양보다 2배이상 존재할 경우에는 황색을 나타내어 방해한다. 이때는 시료의 흡광도를 A₁으로 하고 따로 같은 양의 시료를 취하여 시료의 시험방법 중 암모니아수(1+1)를 넣어 중화하기 전에 시안화칼륨용액(5W/V%) 3ml를 넣어 구리를 시안착화합물로 만든 다음 중화하여 시험하고 이 액의 흡광도를 A₂로 한다. 여기에서 구리에 의한 흡광도는 A₁-A₂이다.

(3) 추출용매는 초산부틸 대신 사염화탄소, 클로로포름, 벤젠 등을 사용할 수

도 있다. 그러나 시료중 음이온 계면활성제가 존재하면 구리의 추출이 불완전하다.

(4) 무수황산나트륨 대신 건조여지를 사용하여 여과하여도 된다.

3. 유도결합플라스마발광광도법

3.1. 측정원리

구리를 유도결합플라스마발광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 324.75nm에서 유효측정농도는 0.006~50µg/g이다.

3.2. 기구 및 기기

(가) 유도결합플라스마 발광광도분석장치

(나) 아르곤 가스 : 액화 또는 압축아르곤으로서 99.99V/V% 이상

3.3. 시료의 전처리

1.3 시료의 전처리에 따른다.

3.4. 시험방법

제 3장 제 3항 유도결합플라스마발광광도법에 따라 324.75nm에서 검액의 발광광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 구리의 양을 구하여 함량(mg/kg)을 산출한다.

바탕시험을 행하여 보정한다.

○검량선의 작성

구리 표준액(0.05mg Cu/l) 0, 2, 10, 20ml를 정확히 취하여 100ml용

량 플라스크에 넣고 질산(1+1) 2ml, 염산(1+1) 10ml 및 물을 넣어 표선을 채운 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 구리의 농도와 발광광도와의 관계선을 작성한다.

제7항 카드뮴

1. 원자흡광광도법

1.1. 측정원리

카드뮴을 원자흡광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 228.8nm에서 0.05~2mg/l이고 표준편차율은 2~10%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.002µg/g 이상으로 한다.

1.2. 기구 및 기기

(가) 원자흡광분석장치

(나) 램프 : 카드뮴중공음극램프

(다) 가스 : 가연성가스(아세틸렌)

조연성가스(공기)

1.3. 시료의 전처리

제 5항 구리 1. 3 시료의 전처리에 따른다. 다만 여액 중의 카드뮴함량이 2mg/l 이상일 때는 염산용액(0.1N)으로 2mg/l 이하가 되도록 희석한다.

1.4. 시험방법

제 3장 제 2항 원자흡광광도법에 따라 228.8nm에서 전처리한 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 카드뮴의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다.

○검량선의 작성

카드뮴 표준액(0.01mg Cd/ml) 0.5~20ml를 단계적으로 취하여 100 ml 용량 플라스크에 넣고 시료와 같은 양의 산을 넣어 물로 표선을 채운다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 카드뮴의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

비고 1) 시료 중에 알칼리금속의 할로겐 화합물을 다량 함유하는 경우에는 분자흡수나 광산란에 의하여 오차를 발생하므로 추출법으로 카드뮴을 분리하여 시험한다.

2. 흡광광도법(디티존법)

2.1. 측정원리

카드뮴이온을 시안화칼륨이 존재하는 알칼리성에서 디티존과 반응시켜 생성하는 카드뮴착염을 사염화탄소로 추출하고, 추출한 카드뮴착염을 주석산용액으로 역추출한 다음 다시 수산화나트륨과 시안화칼륨을 넣어 디티존과 반응하여 생성하는 적색의 카드뮴착염을 사염화탄소로 추출하여 그 흡광도를 520nm에서 측정하는 방법이다. 정량범위는 0.001~0.3mg이고 표준편차율은 3~10%이다.

2.2. 기구 및 기기

광전광도계 또는 광전분광광도계

2.3. 시료의 전처리

1. 3 시료의 전처리에 따른다.

2.4. 시험방법

전처리한 시료 적당량(카드뮴으로서 0.03mg 이하를 함유)을 250ml 분액깔때기에 넣고 수산화나트륨용액(10W/V%)으로 철 등의 수산화물 침전의 생성하기 직전까지 중화한다. 염산히드록실아민용액(10W/V%) 1ml를 넣어 흔들어 섞고 여기에 구연산이암모늄용액(10W/V%) 5ml, 수산화나트륨용액(10W/V%) 10ml 및 시안화칼륨용액(1W/V%) 1ml를 넣고 물을 넣어 전량을 약 100ml로 한 다음 잘 흔들어 섞는다. 디티존 사염화탄소용액(0.005W/V%) 5ml를 넣어 1분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 100ml 분액깔때기에 옮기고 다시 수층에 디티존 사염화탄소용액(0.005W/V%) 5ml를 넣어 추출한다.

사염화탄소층이 변색되지 않을 때까지 디티존 사염화탄소용액(0.005W/V%)으로 추출을 반복하고 전체 사염화탄소층을 합한다. 사염화탄소층에 주석산용액(2W/V%) 20ml를 넣어 1분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 사염화탄소층을 다른 분액깔때기에 옮기고 주석산용액(2W/V%) 5ml를 넣어 1분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 버린다. 전체 주석산용액층을 합하고 정제사염화탄소 2ml를 넣어 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 버린다. 주석산용액층에 염산히드록실아민용액(10W/V%) 0.2ml, 수산화나트륨용액(10W/V%) 10ml 및 시안화칼륨용액(0.1W/V%) 1ml를 넣어 흔들어 섞고 디티존사염화탄소용액(0.005W/V%) 5ml를 넣어 1분간 세계 흔들어 섞고 정치한다. 50 ml 분액깔때기에 사염화탄소층을 옮기고 다시 수층에는 디티존사염화탄소

용액(0.005W/V%) 2ml를 넣어 1분간 세계 흔들여 섞고 정치한다. 사염화탄소층이 변색되지 않을 때까지 디티존사염화탄소용액(0.005W/V%)으로 추출하여 전체 사염화탄소층을 합하고 수산화나트륨용액(1W/V%) 20ml를 넣어 1분간 흔들여 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리하여 정제 사염화탄소를 넣어 전량을 정확히 10ml 또는 20ml로 하여 검액으로 한다. 따로 물 약 50ml를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하고 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 건조한 여지로 여과하고 층장 10mm 흡수셀에 넣어 520nm에서 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 카드뮴의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다.

○검량선의 작성

카드뮴표준액(0.001mg Cd/ml) 1~30ml를 단계적으로 취하여 물을 넣어 약 50ml로 한 다음 시료의 시험방법에 따라 시험하여 카드뮴의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.

비고(1) 시료 중 다량의 철과 망간을 함유하는 경우 디티존에 의한 카드뮴추출이 불완전하다. 이 경우에는 중화한 시료 일정량에 염산을 넣어 2N의 염산 산성으로 하여 강염기성 음이온교환수지칼럼(R-Cl형, 지름 10mm, 길이 200mm)에 3ml/min의 속도로 유출시켜 카드뮴을 흡착하고 염산(1+9)으로 씻어준 다음 새로운 수기에 질산(1+12)을 사용하여 용출되는 카드뮴을 받는다. 이 용출액을 가지고 시험방법에 따라 시험한다. 이때는 시험방법 중 주석산용액(2W/V%)으로 역추출하는 조작을 생략해도 된다.

3. 유도결합플라스마발광광도법

3.1. 측정원리

카드뮴을 유도결합플라스마발광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 226.50nm에서 유효측정농도는 0.004~50µg/g 이다.

3.2. 기구 및 기기

(가) 유도결합플라스마발광광도분석장치

(나) 아르곤 가스 : 액화 또는 압축아르곤으로서 99.99V/V% 이상

3.4. 시료의 전처리

1.3 시료의 전처리에 따른다.

3.4. 시험방법

제3장 제2절 제3항 유도결합플라스마발광광도법에 따라 검액의 발광강도를 226.50 nm에서 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 카드뮴의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다.

○검량선의 작성

카드뮴 표준액(0.05mg Cd/ℓ) 0, 2, 10, 20ml를 정확히 취하여 100 ml 용량 플라스크에 넣고 질산(1+1) 2ml, 염산(1+1) 10ml 및 물을 넣어 표선을 채운다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 카드뮴의 농도와 발광광도와의 관계선을 작성한다.

제8항 납

1. 원자흡광광도법

1.1. 측정원리

납을 원자흡광광도법에 따라 정량하는 방법이다.

정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르나 283.3nm에서 1~20mg/l이고 표준편차율은 2~10%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.04 μ g/g 이상으로 한다.

1.2. 기구 및 기기

(가) 원자흡광 분석장치

(나) 램프 : 납중공음극램프

(다) 가스 : 가연성가스(아세틸렌)
조연성가스(공기)

1.3. 시료의 전처리

1.3 시료의 전처리에 따른다.

1.4. 시험방법

제 3장 제 2항 원자흡광광도법에 따라 283.3nm에서 전처리한 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 납의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다.

○검량선의 작성

납 표준액(0.1mg Pb/ml) 1~20ml를 단계적으로 취하여 100ml용량 플라스크에 넣고 시료와 같은 양의 산을 넣어 물로 표선을 채운다음 이

하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 납의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

2. 흡광광도법(디티존법)

2.1. 측정원리

납이온이 시안화칼륨 공존하에 알칼리성에서 디티존과 반응하여 생성하는 납 디티존착염을 사염화탄소로 추출하고 과잉의 디티존을 시안화칼륨용액으로 씻은 다음 납착염의 흡광도를 520nm에서 측정하는 방법이다. 정량범위는 0.001~0.04mg이고 표준편차율은 3~10%이다.

2.2. 기구 및 기기

광전광도계 또는 광전분광광도계

2.3. 시료의 전처리

1.3 시료의 전처리에 따른다.

2.4. 시험방법

전처리한 시료 적당량(납으로서 0.04mg이하 함유)을 분액깔때기에 취하여 구연산이암모늄 용액(10W/V%) 5ml 및 염산히드록실아민용액(10W/V%) 1ml를 넣어 흔들어 섞고 잠시 정치하여 암모니아수(1+1)을 넣어 알칼리성(pH 약 8.5~10)으로 한 다음 시안화칼륨용액(5W/V%) 5ml를 넣고 물을 넣어 약 100ml로 한다. 디티존사염화탄소(0.005W/V%) 5ml를 넣어 1분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리하여 메스실린더에 옮기고 다시 수층에 디티존사염화탄소용액(0.005W/V%) 5ml를 넣어 흔들어

섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다.

디티존사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 추출한다. 전체 사염화탄소층을 합하여 정제 사염화탄소를 넣어 10ml 또는 20ml의 일정량으로 한다. 여기에 시안화칼륨용액(0.5W/V%) 5ml를 넣어 1분간 흔들어서 섞고 정치하여 분리하고 상부의 수층은 스포이드로 흡인제거한다. 시안화칼륨용액층의 색이 무색이 될 때까지 씻는 조작을 반복한다(주1). 물 5ml를 넣어 흔들어서 씻은 다음 정치하여 물을 완전히 분리하여 버리고 사염화탄소층을 검액으로 한다.

따로 물 약 50ml를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하고 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 건조여지로 여과하고 증장 10mm 흡수셀에 옮겨 520nm에서 검액의 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 납의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

○검량선의 작성

납표준액(0.001mg/ml) 1~40ml를 단계적으로 취하여 물을 넣어 약 50ml로 한 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 납의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.

주 (1) 시료에 다량의 비스무트(Bi)가 공존하면 시안화칼륨용액으로 수회 씻어도 무색이 되지 않는다. 이때에는 다음과 같이 납과 비스무트를 분리하여 시험한다. 추출하여 10~20ml로 한 사염화탄소층에 프탈산수소칼륨 완충액(pH 3.4) 20ml씩을 2회 역추출하고 전체수층을 합하여 분액깔때기에 옮긴다. 암모니아수(1+1)를 넣어 약알칼리성으로 하고 시안화칼륨 용액(5W/V%) 5ml 및 물을 넣어 약 100ml로 한 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 추출조작부터 다시 시험한다.

3. 유도결합플라즈마발광광도법

3.1. 측정원리

납을 유도결합플라즈마발광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 220.35nm에서 유효측정농도는 0.04~100µg/g이다.

3.2. 기구 및 기기

(가) 유도결합플라즈마발광광도분석장치

(나) 아르곤 가스 : 액화 또는 압축아르곤으로서 99.99V/V% 이상

3.3. 시료의 전처리

1.3 시료의 전처리에 따른다.

3.4. 시험방법

제 3장 제 3항 유도결합플라즈마발광광도법에 따라 220.35nm에서 검액의 발광강도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 납의 양을 구하여 함량(mg/kg)을 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다.

○검량선의 작성

납 표준액(0.05mg Pb/ml) 0, 2, 10, 20ml를 정확히 취하여 100ml 용량플라스크에 넣고 질산(1+1) 2ml, 염산(1+1) 10ml 및 물을 넣어 표준을 채운 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 납의 농도와 발광광도와의 관계선을 작성한다.

제9항 아연

1. 원자흡광광도법

1.1 측정원리

아연을 원자흡광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 213.9 nm에서 0.05~2.0 mg/l 이고 표준편차율은 2~10%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.17 mg/kg 이상으로 한다.

1.2 기구 및 기기

(가) 원자흡광분석장치

(나) 램프 : 아연중공음극램프

(다) 가스 : 가연성가스(아세틸렌)

조연성가스(공기)

(라) 반응용기 : 250 ml 용량의 둥근바닥플라스크(그림 1 참조)

(마) 환류냉각관 : 접합부가 불투명유리로 만들어진 일자형의 것. 유효길이는 냉각수와 접촉하는 내부면의 길이로 최소 200 mm 이상인 수냉식 냉각관으로 한다. 냉각관의 총 외부길이는 365 mm 이상인 것으로 한다.(그림 1 참조)

(바) 흡수용기 : 비반송형(그림 2 참조)

1.3 시료의 전처리

제3장 제1절 제2항 시료의 조제방법에 따라 조제한 시료를 분쇄하여 눈금 간격 0.15 mm의 표준체(100 메쉬)로 체걸음한 것을 분석용 시료로 한다. 시료 3 g을 0.001 g까지 정밀하게 취하여 250 ml 반응용기(그림 1)에 넣고 약 0.5~1 ml의 물로 시료를 적신 후 염산 21 ml를 첨가하면서 잘 섞

은 다음 질산 7 ml를 가하여 잘 저어준다. 이 때 거품의 발생을 줄이기 위해 필요하면 질산을 한 방울씩 떨어뜨린다. 흡수용기(그림 2)에 질산(0.5 M) 15 ml를 붓고 흡수용기와 환류냉각관을 반응용기에 연결시킨 후 상온에서 2시간 이상 정치 시켜 토양내의 유기물이 천천히 산화되도록 한다. 정치 후 반응혼합물의 온도를 서서히 올려 환류조건에 도달하도록 하고 2시간 동안 그 상태를 유지시킨다. 이 때 환류냉각되는 부분이 냉각관 높이의 1/3보다 낮은 부분에서 이루어지도록 확인하면서 분해시킨다. 분해가 끝나면 반응용기를 냉각시킨다. 흡수용기내의 내용물을 환류냉각관을 통하여 반응용기에 첨가하고 흡수용기와 환류냉각관을 질산(0.5 M) 10 ml로 씻어 반응용기에 넣는다.

반응용기를 정치시켜 대부분의 불용성 잔류물이 현탁액에서 침전되도록 한다. 상대적으로 고형분이 없는 상청액(上淸液)을 조심스럽게 Whatman No. 40 또는 이와 동등한 여과지로 100 ml 용량플라스크에 여과하고 물로 표선까지 채워 검액으로 사용한다.

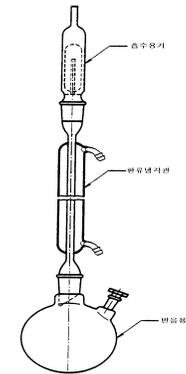


그림 1. 반응용기, 환류냉각관, 흡수용기의 조합

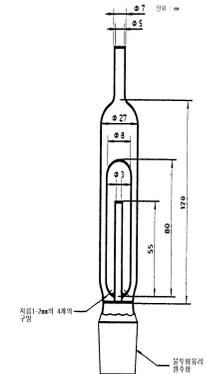


그림 2. 흡수용기

1.4 시험방법

제3장 제2절 제2항 원자흡광광도법에 따라 검액의 흡광도를 213.9 nm에서 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 아연의 농도를 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 그리고 바탕시험을 하여 보정한다.

○ 계산

$$\text{아연 함량(mg/kg)} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times f \times V}{W_d}$$

ρ_1 : 검량선에서 얻어진 분석시료의 아연 농도(mg/ℓ)

ρ_0 : 검량선에서 얻어진 바탕시험용액의 아연 농도(mg/ℓ)

f : 희석배수

V : 시료용기의 부피(여기서는 0.1 ℓ)

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량(kg)

○ 검량선의 작성

아연표준액(0.01 mg Zn/ml) 0.50~20 ml를 단계적으로 취하여 100 ml용량 플라스크에 넣는다. 각각의 플라스크에 염산 21 ml와 질산 7 ml를 넣고 물로 표선까지 채운 다음 시료의 시험방법에 따라 시험하여 아연의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

2. 흡광광도법(진콘법)

2.1 측정원리

아연이온이 pH 9 정도에서 진콘(2-카르복시-2'-히드록시-5' 술포포마질-벤젠나트륨염)과 반응하여 생성하는 청색 킬레이트 화합물의 흡광도를 620 nm에서 측정하는 방법이다.

정량범위는 0.002~0.04 mg이고 표준편차율은 10~3%이다. 이 방법에 따

라 시험할 경우 유효측정농도는 0.67 mg/kg이상으로 한다.

2.2 기구 및 기기

광전광도계 또는 광전분광광도계

2.3 시료의 전처리

1.3.의 시료의 전처리방법에 따른다.

2.4 시험방법

전처리한 시료 적당량(아연으로서 0.04 mg 이하를 함유)을 100 ml의 비이커에 취하고 6 N 염산 또는 6 N 수산화나트륨용액을 한방울씩 떨어뜨려 pH 7 정도로 중화한 다음 50 ml 용량플라스크에 옮기고 물을 넣어 약 30 ml로 한다. *아스코르빈산나트륨 0.5 g(주1), 1% 시안화칼륨용액 1 ml를 넣고 잘 흔들어 섞는다.

여기에 염화칼륨·수산화나트륨 완충액(pH 9.0) 5 ml, 진콘용액 3 ml, 포수클로랄용액(10 W/V %) 3 ml를 넣어 흔들어 섞고 물을 넣어 표선까지 채운 다음 30℃ 이하에서 2~5분간 방치하여(주2) 검액으로 한다. 따로 물 30 ml를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 검액의 흡광도를 620 nm에서 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 아연의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다

○ 검량선의 작성

아연표준액(0.002 mg Zn/ml) 1~20 ml를 단계적으로 취하여 50 ml 용량플라스크에 넣고 물을 넣어 약 30 ml로 한 다음 ★이하 시료의

시험방법에 따라 시험하여 아연의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.

주 1) 2가 망간이 공존하지 않은 경우에는 넣지 않는다.

2) 발색은 온도 15~29℃, pH 8.8~9.2의 범위에서 잘 된다.

비고 1) 시료중에 시안화칼륨의 착화합물을 형성하지 않는 중금속이온이 공존하면 발색시에 혼탁하여 방해할 준다. 전처리한 시료 10 ml씩을 A, B 두 개의 100 ml 비이커에 취하여 A 비이커는 2.4 시험방법에 따라 시험하여 검액 I로 한다. B 비이커는 포수클로랄용액 3 ml대신에 물 3 ml를 넣고 2.4 시험방법에 따라 시험하여 검액 II로 한다. 따로 아연을 함유하지 않은 물을 취하여 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

바탕시험액을 대조액으로 하여 층장 10 mm에 흡수셀에 옮겨 620 nm에서 검액 I 및 검액 II의 흡광도를 측정하여 검액 I의 흡광도와 검액 II의 흡광도와의 차로 보정 검액의 흡광도를 산출하여 아연의 양을 구하고 농도 (mg/kg)를 산출한다.

3. 유도결합플라스마발광광도법

3.1. 측정원리

아연을 유도결합플라스마발광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 213.86 nm에서 0.002~100 mg/l이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.07 mg/kg이상으로 한다.

3.2. 기구 및 기기

(가) 유도결합플라스마 발광광도분석장치

(나) 아르곤 가스 : 액화 또는 압축아르곤으로서 99.99 V/V% 이상

3.3. 시료의 전처리

1.3의 시료의 전처리 방법에 따른다.

3.4. 시험방법

제3장 제2절 제3항 유도결합플라스마발광광도법에 따라 검액의 발광강도를 213.86 nm에서 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 아연의 농도를 구하여 함량(mg/kg)을 산출한다. 그리고 바탕시험을 하여 보정한다.

○ 계산

$$\text{아연 함량(mg/kg)} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times f \times V}{W_d}$$

ρ_1 : 검량선에서 얻어진 분석시료의 아연 농도(mg/l)

ρ_0 : 검량선에서 얻어진 바탕시험용액의 아연 농도(mg/l)

f : 희석배수

V : 시료용기의 부피(여기서는 0.1 l)

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량(kg)

○ 검량선의 작성

아연 표준액(0.05 mg Zn/l) 0, 2, 10, 20 ml를 정확히 취하여 100 ml용량 플라스크에 넣고 질산(1+1) 2 ml, 염산(1+1) 10 ml 및 물을 넣어 표선까지 채운 다음 시료의 시험방법에 따라 시험하여 아연의 농도와 발광강도와의 관계선을 작성한다.

제10항 니켈

1. 원자흡광광도법

1.1 측정원리

니켈을 원자흡광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 232.0 nm에서 0.30~6 mg/ℓ 이고, 표준편차율은 2~10%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.30 mg/kg이상으로 한다.

1.2 기구 및 기기

(가) 불꽃원자흡광분석장치

(나) 램프 : 니켈중공음극램프

(다) 가스 : 가연성가스(아세틸렌)
조연성가스(공기)

(라) 반응용기 : 250 ml용량의 둥근바닥플라스크(제 9 항 그림 1 참조)

(마) 환류냉각관 : 접합부가 불투명유리로 만들어진 일자형의 것. 유효길이는 냉각수와 접촉하는 내부면의 길이로 최소 200 mm 이상인 수냉식 냉각관으로 한다. 냉각관의 총 외부길이는 365 mm이상인 것으로 한다(제 9 항 그림 1 참조)

(바) 흡수용기 : 비반송형(제 9 항 그림 2 참조)

1.3 시료의 전처리

제 9 항 아연 1. 3 시료의 전처리에 따른다.

1.4 시험방법

제3장 제2절 제2항 원자흡광광도법에 따라 검액의 흡광도를 232.0 nm에서 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 니켈의 농도를 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 그리고 바탕시험을 하여 보정한다.

○ 계산

$$\text{니켈 함량(mg/kg)} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times f \times V}{W_d}$$

ρ_1 : 검량선에서 얻어진 분석시료의 니켈 농도(mg/ℓ)

ρ_0 : 검량선에서 얻어진 바탕시험용액의 니켈 농도(mg/ℓ)

f : 희석배수

V : 시료용기의 부피(여기서는 0.1 ℓ)

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량 (kg)

○ 검량선의 작성

니켈표준액(0.01 mg Ni/ml) 0.5~20 ml를 단계적으로 취하여 100 ml용량 플라스크에 넣는다. 각각의 플라스크에 염산 21 ml와 질산 7 ml를 넣고 물로 표선까지 채운 다음 시료의 시험방법에 따라 시험하여 니켈의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

2. 흡광광도법(디메틸글리옥심법)

2.1 측정원리

니켈이온을 암모니아 약 알칼리성에서 디메틸글리옥심과 반응시켜 생성한 니켈착염을 클로로포름으로 추출하고 이것을 묽은 염산으로 역추출한다. 추출액에 브롬과 암모니아수를 넣어 니켈을 산화시키고 다시 암모니아 알칼리성에서 디메틸글리옥심과 반응시켜 생성한 적갈색 니켈착염의 흡광도

를 450 nm에서 측정하는 방법이다.

정량범위는 0.002~0.05 mg이고 표준편차율은 10~2%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 1.3 mg/kg이상으로 한다.

2.2 기구 및 기기

광전광도계 또는 광전분광광도계

2.3 시료의 전처리

제 9 항 아연 1. 3 시료의 전처리에 따른다.

2.4 시험방법

전처리한 시료 적당량(니켈로서 0.05 mg이하 함유)을 250 ml 분액깔때기에 넣고 구연산이암모늄용액(10 W/V %, DDTC-MIBK 시험용) 2 ml를 넣어 흔들어 섞고 지시약으로 페놀프탈레인 에틸알코올 용액(0.5 W/V %) 수 방울을 넣고 암모니아수(1+5)를 한방울씩 떨어뜨려 적색이 될 때까지 중화하고 암모니아수(1+5) 2~3방울을 더 넣는다. 다음에 디메틸글리옥심 에틸알코올용액(1 W/V %) 2ml, 클로로포름 10 ml를 넣고 1분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 클로로포름 층을 분리하여 다른 50 ml 분액깔때기에 옮긴다. 수층에 클로로포름 5 ml씩을 넣어 추출을 2회 반복하고 전체 클로로포름층을 50 ml 분액깔때기에 합한다. 여기에 암모니아수(1+50) 10~20 ml를 넣고 30초간 세계 흔들어 섞고 정치하여 클로로포름층을 50 ml 분액깔때기에 옮긴다. 클로로포름층에 염산(1+20) 10 ml를 넣어 1분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 클로로포름층을 분리한다. 클로로포름층을 다른 분액깔때기에 옮기고 다시 염산(1+20) 5 ml를 넣어 흔들어 섞고 정

치한 후 클로로포름층은 버린다.

역추출한 전체 염산층을 합하여 25 ml 메스플라스크에 옮긴 다음 *브롬수(포화) 2 ml를 넣어 흔들어 섞고 1분간 방치한다. 여기에 암모니아수(1+1)를 한 방울씩 떨어뜨려 중화하고 암모니아수(1+1) 와 디메틸글리옥심수산나트륨용액(1 W/V %)을 각각 2 ml를 넣고 물로 표선까지 채우고 흔들어 섞은 다음 20 분간 방치하여 검액으로 한다. 따로 물 50 ml를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 얻은 바탕시험액을 대조액으로 하여 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 검액의 흡광도를 450 nm에서 측정하고 미리 작성한 검량선으로 부터 니켈의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

○ 검량선의 작성

니켈표준액(0.005 mg Ni/ml) 0.4~10 ml를 25 ml 용량플라스크에 단계적으로 취하여 물을 넣어 액량을 약 15 ml로 하고, ★이하의 시료 시험방법중 “브롬수(포화) 2 ml를 넣어 흔들어 섞고.....”부터 따로 시험하여 니켈의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다.

3. 유도결합플라σμα발광광도법

3.1 측정원리

니켈을 유도결합플라σμα발광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 231.60 nm에서 0.015~50 mg/l 이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.50 mg/kg이상으로 한다.

3.2 기구 및 기기

(가) 유도결합플라σμα 발광광도분석장치

(나) 아르곤 가스 : 액화 또는 압축아르곤으로서 99.99 V/V % 이상

3.3 시료의 전처리

1.3의 시료의 전처리 방법에 따른다.

3.4 시험방법

제3장 제2절 제3항 유도결합플라즈마발광광도법에 따라 검액의 발광강도를 231.60 nm에서 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 니켈의 농도를 구하여 함량(mg/kg)을 산출한다. 그리고 바탕시험을 행하여 보정한다.

○ 계산

$$\text{니켈 함량(mg/kg)} = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times f \times V}{W_d}$$

ρ_1 : 검량선에서 얻어진 분석시료의 니켈 농도(mg/l)

ρ_0 : 검량선에서 얻어진 바탕시험용액의 니켈 농도(mg/l)

f : 희석배수

V : 시료용기의 부피(여기서는 0.1 l)

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량 (kg)

○ 검량선의 작성

니켈 표준액(0.05 mg Ni/l) 0, 2, 10, 20 ml를 정확히 취하여 100 ml 용량 플라스크에 넣고 질산(1+1) 2 ml, 염산(1+1) 10 ml 및 물을 넣어 표선까지 채운 다음 시료의 시험방법에 따라 시험하여 니켈의 농도와 발광강도와의 관계선을 작성한다.

제11항 비 소

1. 원자흡광광도법

1.1. 측정원리

염화제일주석으로 시료중의 비소를 3가비소로 환원한 다음 아연을 넣어 발생하는 비화수소를 통기하여 아르곤-수소 불꽃에서 원자화시켜 193.7nm에서 흡광도를 측정하고 비소를 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르나 193.7까지에서 0.005~0.5mg/l이며, 표준편차율은 3~10%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정 농도는 0.005 μ g/g 이상으로 한다.

1.2. 기구 및 기기

(가) 원자흡광분석장치

(나) 램프 : 비소중공음극램프

(다) 가스 : 운반가스(아르곤)

연소가스(아르곤-수소)

(라) 비화수소 발생장치 [그림 1]

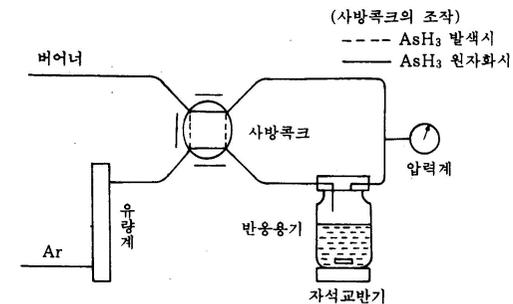


그림 1. 비화수소 발생장치

1.3. 시료의 전처리

제 3장 제 2항 시료의 조제방법에 따라 조제한 분석용 시료 10g을 정밀히 취하여 100ml 삼각플라스크에 넣고 염산용액(1N) 50ml를 넣어 항온수평 진탕기(100회 1분, 진폭 10cm)를 사용하여 30℃를 유지하면서 30분간 진탕한 다음 여과한다. 여액 중 비소함량이 0.1mg/ℓ 이상일 때는 염산용액(1N)으로 0.1mg/ℓ 이하가 되도록 희석한다.

1.4. 시험방법

전처리한 시료 적당량을 비화수소 발생장치의 반응용기에 옮기고 요드화 칼륨용액(20W/V%) 2ml, 염화제일주석용액(비소시험용) 2ml 및 염화제이 철용액(비소시험용) 1ml를 넣어 흔들어 섞고 약 15분간 방치하여 검액으로 한다. 비화수소발생장치를 원자흡광분석장치에 연결하고 전체흐름 내부에 있는 공기를 아르곤가스로 치환시킨 다음 4방콕크를 회전하여 흐름을 차단한다.

아연분말(주1) 1.0g을 신속히 반응용기에 넣고 자석교반기로 교반하여 비화수소를 발생시킨다. 비화수소의 발생이 완전히 끝나 압력(또는 용적)이 일정하게 되면 4방콕크를 회전시켜 아르곤가스를 흐르게 하고 비화수소를 아르곤-수소불꽃 중에 도입하여 193.7nm에서 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 비소의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 바탕 시험을 행하여 보정한다.

○ 검량선의 작성

비소표준액(0.0001mg As/ml) 1~10ml를 단계적으로 취하여 비이커에 넣고 염산(1+1) 4ml 및 물을 넣어 약 20ml로 한 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하고 비소의 농도와 흡광도와의 관계선을 작성한다.

주 (1) 아연분말은 비소함량이 0.005ppm이하의 것을 사용하여야 한다.

2. 흡광광도법(디에틸디티오카르바민산은 법)

2.1. 측정원리

시료중의 비소를 3가비소로 환원시킨 다음 아연을 넣어 발생하는 비화수소를 디에틸디티오카르바민산은의 피리딘 용액에 흡수시켜 이때 나타나는 적자색의 흡광도를 530nm에서 측정하는 방법이다. 정량범위는 0.002~0.01mg이고 표준편차율은 2~10%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.005μg/g 이상으로 한다.

2.2. 기구 및 기기

(가) 광전광도계 또는 광전분광광도계

(나) 비화수소 발생장치 [그림 2]

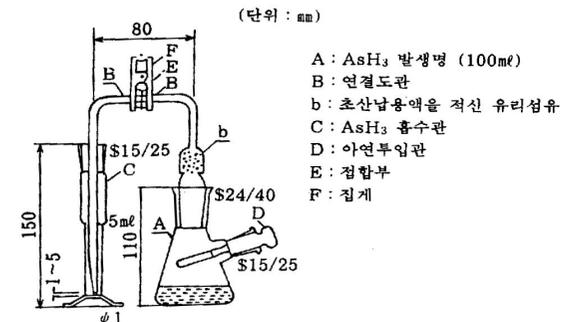


그림 2. 비화수소 발생장치

2.3. 시료의 전처리

1. 3 시료의 전처리에 따른다.

2.4. 시험방법

전처리한 시료 적당량(비소로써 1~10mg 또는 분해액으로 최대 40ml까지)을 100ml 비소 발생병에 취하고 증류수를 넣어 40ml로 한다(그림 4). 염산(1+1) 10ml, 15% 요오드화칼륨용액 2ml 및 15% 염화제일주석용액(비소시험용) 1ml 넣고 잘 흔들어준 후 약 15분간 방치한다. 흡수관(C)에 디에틸디티오카르바민산은 용액(0.5W/V%) 5ml를 정확히 넣고 유도관(B)에 초산납용액(10W/V%)을 흡윤시킨 유리섬유 또는 거즈를 끼운다. 발생병(A)에 입상아연 3g을 넣고 장치 ABDC를 연결한 다음 상온에서 45분간 반응시킨다. 반응이 끝나면 검액을 디에틸디티오카르바민산은 용액(0.5W/V%)을 대조액으로 하여 파장 530nm에서 검액의 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 비소의 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

○검량선의 작성

비소표준액(0.003mg As/ml)을 0, 1, 2, 3, 4ml씩 단계적으로 취하여 물을 넣어 전량을 40ml로 한 다음 시험방법 중 염산(1+1) 10ml, 15% 요오드화칼륨용액 2ml..... 이하에 따라 시험하여 비소의 양과 흡광도와의 관계선을 작성한다. 검량선은 시험할 때마다 작성한다.

주 (1) 시료가 환원이 심하게 되었거나 불소를 다량 함유한 경우 디에틸디티오카르바민산은 피리딘용액의(0.5W/V%)액의 색이 흑화되는 경우가 있다. 이러한 시료는 1N 염산으로 침출여과한 다음 여액을 100ml비이커에 넣고 질산 10ml와 과염소산 10ml를 넣어 시계접시를 덮은 다음 모래열판위에서 4~5시간 가열분해한다. 미분해시에는 질산 5ml를 추가하여 넣고 분해가 끝나면 거의 건고될 때까지 가열한다. 여기에 증류수 약 20ml를 넣어 녹이고 100ml 비소발생병에 넣는다. 이하 시험방법에 따른다.

3. 유도결합플라스마발광광도법

3.1. 측정원리

비소를 유도결합플라스마발광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르지만 193.70nm에서 유효측정농도는 0.05~100µg/g이다.

3.2. 기구 및 기기

(가) 유도결합플라스마발광광도분석장치

(나) 아르곤 가스 : 액화 또는 압축아르곤으로서 99.99V/V% 이상

3.3. 시료의 전처리

1. 3 시료의 전처리에 따른다.

3.4. 시험방법

제 3장 제 3항 유도결합플라스마발광광도법에 따라 193.70nm에서 검액의 발광강도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 비소의 양을 구하여 함량(mg/kg)을 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다.

○검량선의 작성

비소 표준액(0.05mg As/l) 0, 2, 10, 20ml를 정확히 취하여 100ml 용량플라스크에 넣고 질산(1+1) 2ml, 염산(1+1) 10ml 및 물을 넣어 표선을 채운 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 비소의 농도와 발광광도와의 관계선을 작성한다.

제12항 수 은

1. 원자흡광광도법(환원기화법)

1.1. 측정원리

시료에 염화제일주석을 넣어 금속수은으로 환원시킨 다음 이 용액에 통기하여 발생하는 수은증기를 원자흡광광도법에 따라 정량하는 방법이다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르나 253.7nm에서 0.0005~0.01mg/l이고 표준편차율은 4~20%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.0005 μ g/g 이상이다.

1.2. 기구 및 기기

- (가) 원자흡광분석장치 : 석영제 흡수셀이 부착된 것
- (나) 램프 : 수은 증공음극램프
- (다) 수은 환원기화 장치 (그림 1)

1.3. 시료의 전처리

제 3장 제 2항 시료의 조제방법에 따라 조제한 분석용 시료 2~10g(수은으로 0.002mg 이하 함유)을 환류냉각기를 부착한 500ml 환저플라스크에 넣고 질산 50ml를 서서히 가하면서 석면위에서 가열하여 플라스크내에 갈색의 연기가 발생하지 않을 때까지 가열한다. 플라스크내의 용액이 무색 또는 담황색으로 액이 맑아지지 않을 때는 질산을 가하여 액의 색이 맑아질 때까지 가열을 계속한다. 실온으로 냉각하고 요소용액(10W/V%) 10ml를 가하여 환류냉각기를 부착하고 끓는 상태에서 10분간 가열한다. 다시 실온으로 냉각하고 과망간산칼륨용액(10W/V%) 10ml를 넣어 흔들어 섞고 약 15분간 방치한다. 자홍색 색깔이 없어지면 과망간산칼륨용액을 2ml씩

추가하여 약 15분간 색이 지속될 때까지 반복한 후 20분간 가열한다. 액의 색이 없어지면 과망간산칼륨용액 10ml를 가하고 다시 20분간 가열하여 다시 색이 없어지면 2회까지 동일조작을 반복한다. 실온으로 냉각하고 액이 무색으로 맑아질 때까지 20% 염산히드록실아민용액을 가한 후 환류냉각기를 증류수로 씻어 그 세척액을 합하여 여과지(No. 5A 또는 이하 동등한 여지)로 여과한다. 여기에 물을 가하여 정확히 250ml로 하여 시험용액으로 한다.

1.4. 시험방법

전처리한 시료(주1) 전량을 그림1의 환원용기에 옮기고 환원기화 장치와 원자흡광분석장치를 연결한 다음 환원용기에 염화제일주석 용액(수은 시험용) 10ml를 넣고 송기펌프를 작동시켜 발생한 수은증기를 흡수셀로 보낸다(주2) 253.7nm에서 흡광도가 상승하여 일정할 때의 값을 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 수은의 양을 구하여 함량(mg/kg)을 산출한다. 바탕시험을 행하여 보정한다. 시료의 측정이 끝나면 배기콕크를 열고 과망간산칼륨을 함유한 황산(1+4)이 들어있는 세척병을 통과시켜 대기 중에 방출한다.

○검량선의 작성

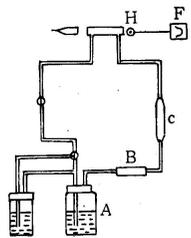
수은표준액(0.0001mg Hg/ml) 0~25ml를 단계적으로 취하여 환원용기에 넣고 황산(1+1) 20ml와 물을 넣어 약 250ml로 한 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하고 수은의 농도와 흡광도와와의 관계선을 작성한다.

주 (1) 유기물 및 기타 방해물질을 함유하지 않는 시료는 시료의 전처리를 생략하고 시료를 직접 환원용기에 넣고 황산(1+1) 20ml와 물을 넣어 약 250ml로 한 다음 시료의 시험방법에 따라 시험한다.

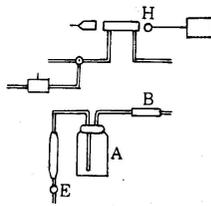
(2) 환원기화 장치가 개방식인 경우에는 염화제일주석용액을 넣은 다음 밀폐하여 약2분간 세계 흔들어 섞고 펌프의 작동과 동시에 콕크를 열어 수은증기를 흡수셀에 보낸다. 이때에는 흡광도 대신 피이크의 높이 또는 면적을 측정하여 계산한다.

비고(1) 시료 중 염화물이온이 다량 함유된 경우에는 산화조작시 유리염소를 발생하여 253.7nm에서 흡광도를 나타낸다. 이때에는 염산히드록실아민용액을 과잉으로 넣어 유리염소를 환원시키고 용기 중에 잔류하는 염소는 질소가스를 통기시켜 축출한다.

(2) 벤젠, 아세톤 등 휘발성 유기물질도 253.7nm에서 흡광도를 나타낸다. 이때에는 과망간산칼륨 분해후 핵산으로 이들 물질을 추출 분리한 다음 시험한다.



<밀폐식 환원기화장치>



<개방식 환원기화장치>

- A : 환원용기(300~350ml의 유리병)
- B : 건조관(입상의 과염소산 마그네슘 또는 염화칼슘으로 충전한 것)
- C : 유량계(0.5~5.1/min의 유량측정이 가능한 것)
- D : 흡수셀(길이 10~30cm 석영제)
- E : 송기펌프(0.5~3.1/min의 송기능력이 있는 것)
- F : 기록계
- G : 수은증공음극램프
- H : 측정부
- I : 세척병(또는 수은제거장치)

그림 1. 수은 환원기화장치의 구성

2. 흡광광도법(디티존법)

2.1. 측정원리

수은을 황산산성에서 디티존사염화탄소로 일차 추출하고 브롬화칼륨 존재하에 황산 산성에서 역추출하여 방해성분과 분리한 다음 알칼리성에서 디티존사염화탄소로 수은을 추출하여 490nm에서 흡광도를 측정하는 방법이다. 정량범위는 0.001~0.025mg 이고 표준편차율은 3~10%이다.

2.2. 기구 및 기기

광전광도계 또는 광전분광광도계

2.3. 시료의 전처리

1. 3 시료의 전처리에 따른다.

2.4. 시험방법

전처리한 시료를 분액깔때기에 옮기고 디티존사염화탄소용액(0.005W/V%) 20ml를 넣어 약 2분간 세계 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 다시 수층에 디티존사염화탄소(0.005W/V%) 20ml씩을 넣고 2회이상 반복추출하여 사염화탄소층을 합한다. 사염화탄소층을 0.25N 황산용액 50ml로 씻어주고 사염화탄소층을 다른 분액깔때기에 옮겨 새로운 0.25N 황산용액 50ml와 브롬화칼륨용액(40W/V%) 10ml를 넣고 세계 흔들어 섞은 다음 정치하여 사염화탄소층을 분리하여 버린다. 수층을 정제 사염화탄소 소량으로 씻어주고 수층에 인산-탄산염 완충액(수은 시험용) 20ml와 디티존 사염화탄소용액(0.001W/V%) 10ml를 넣고 세계 흔들어 섞은 다음 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 사염화탄소층을 건조여지로 여과하여

수분을 제거하고 층장 10mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 한다. 따로 시료와 같은 양의 물을 비이커에 취하여 시료의 전처리 및 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 490nm에서 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 수은의 양을 구하여 함량(mg/kg)을 산출한다.

○검량선의 작성

수은 표준액(0.001mg Hg/ml) 0~25ml를 단계적으로 취하여 황산(1+1) 20ml와 물을 넣어 약 250ml로 하고 분액깔때기에 옮긴 다음 이하 시료의 시험방법에 따라 시험하여 수은의 양과 흡광도와의 관계 선을 작성한다.

제13항 유 기 인

1. 가스크로마토그래프법

1.1. 측정원리

이 방법은 유기인 화합물 중 이피엔, 파라티온, 메틸디메톤, 다이아지논 및 펜토에이트의 측정에 적용된다. 유기화합물은 가스크로마토그래피법에 따라 확인 정량하는 방법으로서 크로마토그램을 작성하여 나타난 피이크의 머무름시간에 따라 각 성분을 확인하고 피이크의 높이 또는 면적을 측정하여 유기인을 정량한다. 정량범위는 사용하는 장치 및 측정조건에 따라 다르나 각 성분당 0.001~0.02 μ g이며, 표준편차율은 5~10%이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 0.0005 μ g/g 이상으로 한다.

1.2. 기구 및 기기

(가) 가스크로마토그래프

- (1) 검출기 : 염광광도형 검출기(Flame Photometric Detector : FPD) 또는 질소인 검출기(Nitrogen/Phosphorous Detector : NPD)
- (2) 컬럼 : 유리제, 안지름 3~4mm, 길이 0.5~2m
- (3) 칼럼충전제 (주 1)
 - ㉔ 고정상 담체
 - ① 크로마토그래프용 크로모솔브W(AW-DMSC : 60~80mesh)
 - ② 크로마토그래프용 크로모솔브G(DMCS : 60~80mesh)
 - ③ 크로마토그래프용 가스크롬Q(60~80mesh)
 - ㉔ 고정상 액체
 - ① 가스크로마토그래프용 10% 실리콘 DC-200
 - ② 가스크로마토그래프용 10% 실리콘 DC, QF-1
 - ③ 가스크로마토그래프용 0.5% 실리콘 OV-225
 - ④ 가스크로마토그래프용 10% 실리콘 DC-200+15% 실리콘 DC, QF-1
 - ⑤ 가스크로마토그래프용 1.5% 실리콘 OV-17
- (4) 온 도
 - ㉔ 칼럼온도 : 130~230 $^{\circ}$ C
 - ㉔ 시료주입구 온도 : 170~250 $^{\circ}$ C
 - ㉔ 검출기 온도 : 170~250 $^{\circ}$ C
- (5) 운반가스

질소 또는 헬륨(99.9% 이상)을 사용하여 유기인 화합물이 3~30분간에 유출될 수 있도록 유량을 조절한다.
- (나) 농축장치

구데르나다니쉬형 농축기(K.D. 농축기) [그림 1] 또는 회전증발 농축기

(다) 정제용 칼럼

다음중 한 종류를 선택하여 사용한다.

(1) 규산 칼럼 [그림 2]

크로마토그래프용 이산화규소 0.5g, 정제규조토 0.5g을 서로 섞고 니트로메탄 0.5ml를 넣어 잘 섞은 다음 노말헥산전개액 10ml를 넣어 혼합한다. 관의 밑바닥에 헥산으로 습윤시킨 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 그 위에 혼합물을 흘려 넣는다. 소량의 헥산으로 관의 내벽을 씻어 주고 하부의 콕크를 열어 노말헥산을 유출시킨다. 혼합물이 침착하여 안정화되고 노말헥산의 액면이 혼합물의 상단에 이르면 콕크를 닫는다.

(2) 플로리실 칼럼

안지름 10mm, 길이 300mm의 유리관 하부에 콕크를 부착한 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 크로마토그래피용 노말헥산 10ml로 관의 내부를 씻어준 다음 노말헥산이 탈지면 또는 유리섬유의 위까지 잠기도록 한다. 플로리실(입경 147~246 μ m, 130 $^{\circ}$ C 3시간 건조 후 데시케이터에서 30분간 방냉한 것) 3g을 비이커에 넣고 크로마토그래프용 노말헥산 10ml를 넣어 유리병으로 저으면서 기포를 제거한 다음 크로마토그래프용 노말헥산과 함께 유리관에 충전한다. 플로리실 층이 안정화되면 그 위에 크로마토그래프용 무수황산나트륨 1g을 넣고 소량의 크로마토그래프용 노말헥산으로 관의 내벽을 씻어준 다음 하부의 콕크를 열어 헥산이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유출시킨다.

(3) 활성탄 칼럼

안지름 15mm, 길이 300mm의 유리관 하부에 콕크를 부착한 것으로 바

닥에 탈지면 또는 유리섬유를 끼우거나 유리여과판으로 된 관에 다르코 G-60(Darco G-60) 미결정 셀투오로스 분말(1+10) 5g을 비이커에 넣고 크로마토그래프용 아세톤으로 잘 섞어서 충전한다. 콕크를 열어 충전제 상단까지 아세톤을 유출시키고 크로마토그래프용 무수황산나트륨 3g을 넣는다. 아세톤 약 10ml로 크로마토그래프용 칼럼 내벽에 묻은 무수황산나트륨을 씻어 아래로 떨어뜨리고 콕크를 열어 아세톤이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유출시킨다.

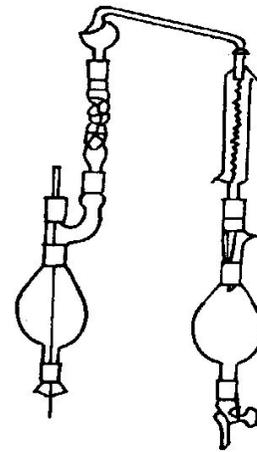


그림 1. 구테르나다니쉬 농축기

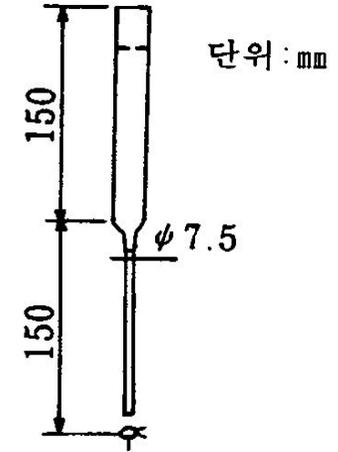


그림 2. 규산컬럼

1.3. 시료의 전처리

(가) 추출

생토 시료 20g을 100ml 원심분리관에 넣고 염산용액(1N) 10ml를 가하여 잘 혼합하여 섞고 다시 크로마토그래프용 노말헥산 40ml를 가하

여 10분간 격렬히 진탕하고 이것을 원심분리한 후 헥산층을 분액깔때기에 옮긴다. 다시 노말헥산 40ml를 원심분리관에 가하고 위와 동일한 방법으로 조작하여 얻어진 헥산층을 250ml 분액깔때기에 합한다. 헥산층을 크로마토그래프용 증류수로 20ml 씩 2회 이상 씻어주고 소량의 크로마토그래프용 무수황산나트륨으로 탈수한 다음 탈지면 또는 건조여지로 여과하여 농축기의 플라스크에 옮긴다. 분액깔때기와 무수황산나트륨을 소량의 크로마토그래프용 노말헥산으로 씻은 다음 위에서 사용한 여과장치로 여과하여 농축기의 플라스크에 합한다. K.D 농축기 또는 회전증발농축기를 40℃이하 감압상태에서 작동하여 헥산층의 대부분을 휘산시키고 실온에서 조용히 공기(또는 질소)를 송기하여 잔류 헥산층을 모두 휘산시킨다.

(2) 정 제

추출조작에서 얻은 잔류물을 유기인정제용 칼럼용출액(이하 용출액이라 함) 2ml를 넣어 녹인다(주 2). 이 액을 피펫으로 흡입하여 조용히 칼럼의 상부에 넣고 용출액 2ml로 농축기의 플라스크를 씻어서 같은 방법으로 칼럼의 상부에 넣는다. 칼럼하부의 콕크를 열고 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유출시켜 10ml 메스실린더에 받는다. 다음에 용출액 70ml를 칼럼에 조용히 넣어 콕크를 열고 매초 한방울의 속도로 유출시켜 수기의 액량이 5ml가 되면 버리고 다른 100ml 메스실린더에 유출액 70ml를 받는다. 유출액을 농축기에 옮기고 추출조작에서와 같은 방법으로 농축하여 용출액을 모두 휘산시킨다. 잔류물에 크로마토그래프용 아세톤 10ml를 정확히 넣어 녹이고 검액으로 한다.

1.4. 시험방법

검액 일정량(2~10 μ l)을 마이크로실린지를 사용하여 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 기록한다. 각 성분별 머무름시간(Retention time)에 해당하는 피이크로부터 피이크 높이 또는 면적을 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 각 성분별 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 결과는 각 성분별 농도를 합산하여 유기인으로 표시한다.

○ 검량선의 작성

유기인의 성분별 표준액

(가) 이피엔 표준액(0.005mg/ml)

(나) 파라티온 표준액(0.005mg/ml)

(다) 메틸디메톤 표준액(0.005mg/ml)

(라) 다이아지논 표준액(0.005mg/ml)

(마) 펜토에이트 표준액(0.005mg/ml)

0.5~10ml를 단계적으로 취하여 10ml 용량 플라스크에 넣고 크로마토그래프용 아세톤을 넣어 표선을 채운다음 일정량(2~10 μ l)을 마이크로실린지를 사용하여 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피이크의 높이 또는 면적과의 관계선을 작성한다.

주 (1) 칼럼충전제는 2종이상을 사용하여 크로마토그램을 작성하며, 2종이상에서 모두 확인된 성분에 한하여 정량을 한다.

(2) 방해물질을 함유하지 않은 시료일 경우에는 정제조작을 생략하고 추출조작에서 얻어진 잔류물을 유기인 정제용컬럼 용출액 일정량으로 녹여서 검액으로 한다.

비고(1) 검출기는 염광광도형검출기 대신에 알칼리열이온형검출기 또는 전자포획형 검출기를 사용할 수 있다.

(2) 노말헥산으로 추출할 경우 메틸디메톤의 추출율이 낮아질 수도 있다. 이때에는 헥산 대신 디클로로메탄과 헥산의 혼액(15:85)을 사용한다.

제14항 폴리클로리네이티드비페닐(PCB)

1. 가스크로마토그래프법

1.1. 측정원리

PCB를 헥산으로 추출하여 알칼리 분해한 다음 다시 추출하고 실리카겔 또는 플로리실겔럼을 통과시켜 정제한다. 이 액을 농축시켜 가스크로마토그래피에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 나타난 피크의 형태에 따라 PCB를 확인하고 정량하는 방법이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효 측정농도는 0.0005 $\mu\text{g/g}$ 이상으로 한다.

1.2. 기구 및 기기

(가) 가스크로마토그래프

(1) 검출기

전자포획형검출기(Electron Capture Detector:ECD) 또는 전해전도 검출기(Hall Electrolytic Conductivity Detector : HECD)

(2) 컬럼

유리제, 안지름 2~4mm, 길이 1~2m

(3) 칼럼충전제

크로마토그래프용 크로모솔브 W(PCB 시험용) 또는 이와 동등한 규격의 충전제에 가스크로마토그래프용 OV-17, SE-30, OV-1, QF-1, DEGS등을 0.5~5% 침윤시킨 것

(4) 온도

㉠ 칼럼온도 : 180~250 $^{\circ}\text{C}$ (^3H 의 경우 220 $^{\circ}\text{C}$ 이하)

㉡ 시료주입구 온도 : 200~250 $^{\circ}\text{C}$

㉢ 검출기 온도 : 200~250 $^{\circ}\text{C}$ (^3H 의 경우 220 $^{\circ}\text{C}$ 이하)

(5) 운반가스 : 질소 또는 헬륨(99.9% 이상), 유속 30~100ml/분

(나) 농축장치 : 구테르나데니쉬 농축기(K. D. 농축기)

(다) 실리카겔 칼럼

안지름 10mm, 길이 300mm의 유리관 하부에 콕크를 부착한 것으로 밑바닥에 탈지면 또는 유리섬유를 깔고 크로마토그래프용 노말헥산을 넣어 위까지 잠기도록 한다. 크로마토그래프용 실리카겔 4g을 크로마토그래프용 노말헥산 10ml를 넣어 유리봉으로 저으면서 기포를 제거하고 관의 상부로부터 충전한다. 크로마토그래프용 노말헥산을 넣어 관의 내벽을 씻고 실리카겔층을 안정화시킨 다음 크로마토그래프용 무수황산나트륨 1g을 넣어 실리카겔층의 위를 덮는다. 다시 크로마토그래프용 노말헥산 소량으로 피펫을 사용하여 관의 내벽을 씻고 콕크를 열어 헥산층이 무수황산나트륨의 상단에 이를 때까지 유하시킨다.

○ 실리카겔 칼럼의 PCB 용출실험

PCB(3염소) 표준액과 PCB(6염소) 표준액의 크로마토그래프용 노말헥산용액(0.001W/V%)을 2:1의 용량비로 섞은 혼액 2ml를 칼럼에 조용히 넣고 콕크를 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 조절한다. 크로마토그래프용 노말헥산 2ml로 칼럼의 내벽을 씻어준 다음 콕크를 열어 액면을 조절하고 칼럼의 상부에 크로마토그래프용 노말헥산 500ml를 넣은 분액깔때기를 연결하여 칼럼과 분액깔때기의 콕크를 열고 매초 한방울의 속도로 유출시킨다. 유출액을 10ml 단위로 시험관에 분취하여 각각 순서에 따라 5~10 μl 씩 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 PCB의 유출시점과 종료점을 확인한다.

1.3. 시료의 전처리

(가) 추출 및 알칼리 분해

생토 시료 30~100g을 200ml 분해플라스크에 넣고 수산화칼륨·에틸알코올용액(1M) 100ml를 넣어 환류냉각기를 부착하고 수욕상에서 1시간 정도 끓인 다음 50℃까지 냉각한다. 크로마토그래프용 노말헥산 50ml를 넣어 잘 혼합하여 실온까지 냉각한다. 분해플라스크내의 용액을 여지를 통해 200ml 분액깔대기에 옮기고, 분해플라스크내의 잔류물을 노말헥산 20ml로 2회 씻어서 씻은 액을 분액깔때기에 합하고 물 25ml를 넣어 수초간 세게 흔들어 섞고 정치한다. 수층을 분리하여 다른 분액깔때기에 넣고 여기에 크로마토그래프용 노말헥산 50ml를 넣어 흔들어 섞은 다음 헥산층을 분리하여 위의 헥산층에 합한다. 헥산층에 물 100ml씩을 넣어 3회 반복 세게 흔들어 섞어서 씻어주고 헥산층을 분리한다. 헥산층을 크로마토그래프용 무수황산나트륨 10g을 충전시킨 분리관에 유출시켜 유출액을 K.D 농축기 또는 회전증발 농축기를 사용하여 수욕상에서 약 1ml가 될 때까지 농축한다.

(나) 정제

알칼리 분해조작에서 얻어진 농축액을 실리카겔 칼럼의 상부에 조용히 옮기고 콕크를 열어 액면이 무수황산나트륨의 상단에 이르도록 한 다음 크로마토그래프용 노말헥산 2ml씩으로 플라스크 및 칼럼의 내벽을 수회 씻어서 넣고 칼럼의 상부에 크로마토그래프용 노말헥산 500ml를 넣은 분액깔때기를 연결하여 칼럼과 분액깔때기의 콕크를 열고 매초 한방울의 속도로 유출시킨다. 유출액은 실리카겔칼럼 용출실험에서 얻어진 PCB의 유출범위량까지 받아 농축기의 플라스크에 옮기고 수욕상에서 액량이 5ml 이하가 될때까지 농축한다. 방냉한 다음 크로마토

그래프용 노말헥산을 넣어 정확히 5ml로 하여 검액으로 한다.

1.4. 시험방법

(가) 확인시험

전처리에서 얻어진 검액 1~2 μ l를 마이크로시린지를 사용하여 가스 크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 같은 조건에서 작성된 각 PCB 표준액의 크로마토그램과 비교한다. 크로마토그램상에 나타난 피이크의 형태가 서로 비슷하면 시료 중에 PCB가 함유되어 있음을 알 수 있는데 이때에는 2종류 이상의 다른 칼럼을 사용하여 다시 크로마토그램을 작성하고 재확인한다.

(나) 정량시험

확인시험에서 가장 분리능이 좋은 칼럼을 사용하여 검액(1~2 μ l)에 대한 크로마토그램을 작성하고 PCB 표준액과 같은 위치에 상당하는 전체 피이크의 높이 또는 면적의 합을 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 검액 중의 PCB양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

○ 검량선의 작성

확인시험에서 나타난 검액의 크로마토그램과 비슷한 형태의 PCB 표준액(0.001mg PCB/ml) 또는 PCB 혼합표준액을 가스 크로마토그래프의 검출감도에 따라 단계적으로 취하여 크로마토그래프용 노말헥산을 넣어 적당한 농도로 희석한 다음 시료와 같은 조건에서 크로마토그램을 작성하고 전체 피이크의 높이 또는 면적의 합과 PCB양과의 관계선을 작성한다.

비고 (1) 알칼리 분해를 하여도 헥산층에 유분이 존재할 경우에는 실리카겔 칼럼으로 정제조작을 하기 전에 다음과 같이 플로리실 칼럼을 통과시켜 유분을

분리한다. 20x400mm의 유리컬럼에 크로마토그래프용 플로리실 20g을 크로마토그래프용 헥산에 침적시켜 충전하고 상부에 크로마토그래프용 무수황산나트륨을 넣고 소량의 헥산으로 안정화시킨다. 알칼리 분해하여 얻은 헥산 농축액을 플로리실 컬럼에 조용히 떨어뜨려 액이 무수황산나트륨층까지 내려가도록 콕크를 열어 매초 2방울 속도로 유출시킨다. 계속해서 15% 에틸에테르함유 헥산 250ml를 유출시켜 유출액을 받아 농축기의 플라스크에 넣고 수욕상에서 액량이 5ml가 될 때까지 농축시킨 다음 이 농축액을 실리카겔 컬럼에 넣어 정제조작을 한다.

제15항 페놀류

1. 가스크로마토그래피법

1.1. 측정원리

이 방법은 페놀화합물중 페놀 및 펜타클로로페놀의 측정에 이용된다. 페놀화합물을 아세톤/노말헥산(1:1)로 추출하여 가스크로마토그래피법으로 정량하는 방법이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 불꽃이온화검출기에 검출되는 유효측정농도는 페놀이 0.014 mg/kg, 펜타클로로페놀이 0.74 mg/kg 이다.

1.2. 기구 및 기기

(가) 가스크로마토그래프

- (1) 검출기 : 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector : FID)
- (2) 컬럼 : 유리제, 안지름 2mm, 길이 1.8m
- (3) 컬럼충전제 : 크로마토그래프용 Supelcoport(80/100메쉬) 또는 이와

동등한 규격의 충전제에 가스크로마토그래프용 1% SP-1240.DA를 침윤시킨 것

(4) 온도

㉔ 컬럼온도 : 80℃~150℃(분당 8℃ 상승)

㉕ 운반가스 : 질소

유속 30ml/분

(나) 농축장치

구데르나다니쉬형 농축기(K. D. 농축기)

(다) 정제용컬럼

(라) 수욕조

(마) 속시렛추출장치

1.3. 시료의 전처리

(가) 추출

생토시료 10g과 무수황산나트륨 10g을 잘 혼합하여 원통형 추출용기에 잘 혼합하여 넣고 수분이 많은 시료의 경우 시료추출동안 물이 흐르지 않도록 무수황산나트륨을 충분량 첨가한다. 아세톤/노말헥산(1:1, V/V) 300ml를 1~2개의 비등석을 넣은 500ml 환저플라스크에 넣고 플라스크를 추출장치에 부착한 후 시간당 4~6사이클을 유지하면서 16~24시간 시료를 추출한다. 추출이 완료된 후 방냉한다.

(나) 농축

추출액을 무수황산나트륨을 10cm 높이로 간 컬럼을 통과시키고 수분을 제거한다. 추출여액을 K. D. 농축기에 넣고 추출플라스크와 무수황산나트륨컬럼을 아세톤/노말헥산(1:1, V/V) 100~125ml로 씻어

K. D. 농축기에 합한다. 플라스크에 1~2개의 비등석을 넣고 three-ball 스나이드칼럼을 부착하고 칼럼 위에서 1ml의 메틸렌클로라이드를 첨가하여 스나이드칼럼을 미리 적신다. 수욕조(60~65℃)에 K. D. 장치를 설치하고 농축관이 열수에 일부 닿도록 한다. 장치는 수직으로 놓고 물의 온도는 10~20분안에 농축될 수 있도록 조절한다. 잔류물량이 1~2ml가 되도록 농축한 후 K. D. 장치를 분리하고 10분간 냉각한다.

스나이드칼럼을 제거하고 2-프로판올 약 50ml와 비등석 1개를 첨가한 후 스나이드칼럼을 부착하고 칼럼위에서 1ml의 메틸렌클로라이드를 첨가하여 스나이드칼럼을 미리 적신다. 수욕조(60~65℃)에 K. D. 장치를 설치하고 농축관이 열수에 일부 닿도록 한다. 장치는 수직으로 놓고 물의 온도는 10~20분안에 농축될 수 있도록 조절한다. 잔류물량이 1~2ml가 되도록 농축한 후 K. D. 장치를 분리하고 10분간 냉각한다. 스나이드칼럼을 제거하고 플라스크, 조인트를 2-프로판올 1~2ml로 씻어 농축관에 넣는다. 농축관을 따뜻한 수욕조(35℃)에 고정시키고, 질소가스를 이용하여 용매의 양이 1.0ml 되도록 날려 보내고 분석용 시료로 한다. 곧바로 분석하지 못할 경우 0~4℃에서 보관하여야 하며, 2일 이상 이후에 분석할 경우 테프론으로 봉한 뚜껑이 있는 병에 보관하여야 한다.

1.4. 시험방법

검액 일정량(2~5 μ l)를 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 기록한다. 성분별 머무름시간에 해당되는 피이크로부터 피이크 높이 또는 면적을 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 각 성분별 양을 구하고 함량

(mg/kg)을 산출한다. 결과는 각 성분별 농도를 합산하여 페놀류로 표시한다.

○ 검량선의 작성

페놀류의 성분별 표준용액

(가) 페놀(10 μ g/ml)

(나) 펜타클로로페놀(10 μ g/ml)

시린지로 표준용액 0~5ml를 단계적으로 취하여 10ml 용량 플라스크에 넣고 2-프로판올을 넣어 표선까지 채운 다음 일정량(2~10 μ l)을 마이크로시린지를 사용하여 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피이크의 높이 또는 면적과의 관계선을 작성한다.

제16항 트리클로로에틸렌·테트라클로로에틸렌(TCE·PCE)

1.1 측정원리

시료중의 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌을 메틸알코올로 추출하여 얻어진 검액을 가스크로마토그래프 또는 질량분석계에 부착된 퍼지트랩에 주입하거나 가스크로마토그래프 또는 질량분석계에 직접주입하여 이들 물질을 각각 정량하는 방법이다. 이 방법에 따라 시험할 경우 트리클로로에틸렌과 테트라클로로에틸렌의 유효측정농도는 0.1 mg/kg이상으로 한다.

1.2 기구 및 기기

(가) 가스크로마토그래프

(1) 검출기 : 전자포획형검출기(Electron Capture Detector : ECD)

- (2) 칼럼 : 내경 0.25~0.53 mm, 필름두께 1.0~3.0 μm , 길이 30~100 m의 VOCOL 및 DB-624, DB-5, RTx-5 등의 모세관컬럼이나 1%SP-1000/Carbopack B(60/80)등의 충전관컬럼 또는 이와 동등한 분리성을 가진 컬럼으로서 대상분석 물질의 분리가 양호한 것
- (3) 운반가스 : 99.999 V/V %이상의 헬륨 또는 질소
- (4) 시료도입부 온도 : 200~240 $^{\circ}\text{C}$
컬럼온도 : 35 $^{\circ}\text{C}$ (1분)-[7 $^{\circ}\text{C}$ /분]-100 $^{\circ}\text{C}$ (1 분)- [20 $^{\circ}\text{C}$ /분]-220 $^{\circ}\text{C}$ (2분)
검출기온도 : 220~240 $^{\circ}\text{C}$

(나) 질량분석계(Mass Spectrometer)

- (1) 질량분리장치 : 자기장형(magnetic sector), 사중극자형(quadrupole) 및 이온트랩형(ion trap) 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것
- (2) 이온화방식 : 전자충격법(Electron Impact, EI)
- (3) 이온화에너지 : 35~70 eV
- (4) 검출방법 : 선택이온검출법(selected ion monitoring mode) 또는 스캔모드(scan mode) 를 이용한 가스크로마토그래피- 질량분석법(gaschromatography-mass spectrometry)
- (5) 운반가스 : 99.999 V/V %이상의 헬륨가스
- (6) 각 물질별 선택이온(m/z) : <표 1> 참조

(다) 퍼지·트랩장치

: 퍼지부, 트랩관, 탈착부 및 냉각응축부(cryofocus) 등으로 구성된다

- (1) 퍼지부 : 5~25 ml의 시료를 주입할 수 있는 스파저(sparger)와 시료를 일정온도로 가온할 수 있는 가온장치.
- (2) 트랩관 : 길이 5~30 cm이상, 내경 2 mm이상의 스테인레스강관에 휘

발성유기화합물을 흡착·농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것

- (3) 트랩의 종류 : Tenax나 OV-1/Tenax/Silicagel/Charcoal 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것
- (4) 탈착부 : 트랩관에 포집된 휘발성 유기화합물을 가열·탈착할 수 있는 가열장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것
- (5) 냉각 응축부 : 부착되는 내경 0.20~0.53 mm의 모세관컬럼을 -50~-150 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 냉각 가능하고, 또한 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것. 경우에 따라 냉각 응축과정은 생략해도 좋다.

(라) 원심분리기 : 4 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 원심분리가 가능한 것

1.3 시료의 채취 및 보관

제3장 제1절 제1항 시료채취 및 보관에 따른다. 시험관에 채취된 시료를 즉시 실험할 수 없는 경우에는 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 냉암소에서 보존하고 14일 이내 분석에 사용하여야 한다.

1.4 시료의 전처리

1.4.1 퍼지·트랩방법

제3장 제1절 제1항 시료채취 및 보관에 따라 채취한 토양시료를 실험실 도착 즉시 메틸알코올이 들어 있는 시험관 전체 무게를 정확히 달아 전체 무게에서 미리 칭량(秤量)된 메틸알코올이 담긴 시험관의 무게를 뺀 값으로부터 수분이 함유된 토양의 무게를 구한 후, 무수황산나트륨을 토양시료의 양만큼 넣어 수분을 제거한다. 메틸알코올에 담긴 토양시료를 2분간 세

게 흔들어 섞어 후 정치한다. 상청액이 따로 원심분리가 필요 없는 경우 약 2 ml를 취하여 적정용기에 넣고 분석 전까지 0℃~4℃ 냉암소에서 보관한다. 그러나 상청액이 혼탁하거나 이물질이 혼입되어 원심분리가 필요한 경우 메틸알코올에 담긴 토양시료를 2분간 세게 흔들어 섞고 상대원심력(Relative Centrifugal Force, R.C.F.)이 150 이상인 조건에서 3분 이상 원심분리한 후, 약 2 ml의 상청액(上淸液)을 취하여 적정용기에 넣고 분석 전까지 0℃~4℃ 냉암소에서 보관한다.

1.4.2 직접주입방법

1.4.1의 퍼지·트랩방법의 시료전처리 방법에 따른다.

1.5 시험방법

1.5.1 퍼지·트랩방법

(가) 시료주입 및 퍼지

퍼지가스를 40 ml/분의 유속으로 조정한다. 퍼지장치에 트랩을 부착하고 퍼지장치의 시린지 밸브를 연다.

메틸알코올 추출액의 온도를 실온과 같게 한 다음 <표 2>을 참조하여 일정량을 마이크로시린지로 취하여 스파저에 주입한다.

(나) 탈착

(1) 크라이오제닉이 부착되지 아니한 경우

퍼지트랩장치를 탈착모드로 놓고 탈착가스를 통과시키지 아니하면서 트랩을 180℃로 예열한다. 이어서 탈착가스를 15 ml/분의 유속으로 4분 동안 통과시킨다. 이때 가스크로마토그래프의 승온조작을 작동시킨다.

(2) 크라이오제닉이 부착된 경우

퍼지트랩시스템을 탈착모드로 놓고 크라이오제닉이 -150℃ 이하인지 확인한다. 불활성가스를 4 ml/분의 유속으로 약 5분 동안 역세정하는 동안 트랩을 180℃로 급속히 가열한다. 이어서 크라이오제닉트랩을 200℃로 급속히 가열한다. 동시에 가스크로마토그래프의 승온조작을 작동시킨다.

(다) 퍼지용기의 세척

퍼지용기중의 검수(檢水)를 제거하고 정제수로 2회 씻는다. 퍼지용기를 비우고 시린지 밸브를 연 상태로 불활성가스를 통과시켜 환기시킨다.

(라) 트랩 재조정

탈착한 후 퍼지트랩장치를 퍼지모드로 놓는다. 15초 동안 기다린 다음 퍼지용기의 시린지 밸브를 닫아 불활성가스가 트랩을 통과하도록 한다. 그리고 트랩을 180℃로 가열한다. 약 7분 후 트랩의 가열기를 끄고 퍼지용기의 시린지 밸브를 열어 불활성가스가 트랩을 통과하지 아니하도록 한다.

(마) 확인 및 정량

검액에서 얻어진 크로마토그램의 피이크와 표준물질에서 얻어진 크로마토그램의 피이크 머무름시간을 비교하거나 가스크로마토그래프/질량검출기에서 얻어진 각 물질의 메스스펙트럼을 비교하여 동일 물질임을 확인한 다음 미리 작성한 검량선으로부터 각 성분별 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

$$\text{각 성분별 농도(mg/kg)} = \frac{A_s \times V_f \times D}{W_d \times V_i}$$

A_s : 검량선에서 얻어진 검출량(ng)

V_f : 메틸알콜 양(ml)

D : 희석배수

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량(g)

V_i : 검액의 주입량 (μl)

○ 검량선의 작성

각 성분별 표준용액

(가) 트리클로로에틸렌(0.2 mg/ml)

(나) 테트라클로로에틸렌(0.2 mg/ml)

(다) (가)와 (나)의 혼합표준액(각 성분별 0.2 mg/ml)

(다) 내부표준액

(1) 플루오르벤젠(0.125 mg/ml)

가스크로마토그래프용 메탄올 약 80 ml를 넣은 100 ml 용량플라스크에 혼합표준액(200 μg C₂HCl₃/ml, 200 μg C₂Cl₄/ml) 0.5~10 ml를 단계적으로 취하여 넣고 가스크로마토그래프용 메탄올을 넣어 표선까지 채운다(이 용액은 1시간 이내에 사용한다). 기밀실린지에 증류수 5 ml를 취하고, 조제된 정량용 표준액 2 μl를 마이크로실린지를 이용하여 주입하고 (가)항 시료주입 및 퍼지에 따라 시험한 후 가스크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피이크의 높이 또는 면적과의 관계선을 작성한다(비고 2, 3, 4)

<표 1> 각 물질별 선택이온

물질명	분자량	제1선택 이온 (m/z)	제2선택이온 (m/z)
트리클로로에틸렌	131.4	95	97, 130, 132
테트라클로로에틸렌	165.9	164	129, 131, 166

<표 2> 시료중 휘발성 유기물질 농도에 따른 메틸알코올 추출액의 주입량

농도범위(μg/kg)	메틸알코올 추출액 주입량(μl)
500~10,000	100
1,000~20,000	50
5,000~100,000	10
25,000~500,000	50배 희석후 100

1.5.2 직접주입방법

(가) 시료주입

메틸알코올 추출액의 온도를 실온과 같게 한 다음 이 추출액 2μl를 마이크로시린지로 취하여 가스크로마토그래프에 직접 주입한다. 단, 주입량은 시료의 농도에 따라 조절할 수 있다.

(나) 확인 및 정량

검액에서 얻어진 크로마토그램의 피이크와 표준물질에서 얻어진 크로마토그램의 피이크 머무름시간을 비교하거나 가스크로마토그래프/질량검출기에서 얻어진 각 물질의 메스스펙트럼을 비교하여 동일 물질임을 확인한 다음 미리 작성한 검량선으로부터 각 성분별 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다.

$$\text{각 성분별 농도(mg/kg)} = \frac{A_s \times V_f \times D}{W_d \times V_i}$$

A_s : 검량선에서 얻어진 검출량(ng)

V_f : 메틸알콜 양(ml)

D : 희석배수

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량(g)

V_i : 검액의 주입량 (μ l)

○검량선의 작성

각 성분별 표준용액

(가) 트리클로로에틸렌(0.2 mg/ml)

(나) 테트라클로로에틸렌(0.2 mg/ml)

(다) (가)와 (나)의 혼합표준액(각 성분별 0.2 mg/ml)

(다) 내부표준액

(1) 플루오르벤젠(0.125 mg/ml)

가스크로마토그래프용 메탄올 약 80 ml를 넣은 100 ml 용량플라스크에 혼합표준액(200 μ g C_2HCl_3 /ml, 200 μ g C_2Cl_4 /ml) 0.5~10 ml를 단계적으로 취하여 넣고 가스크로마토그래프용 메탄올을 넣어 표선까지 채운다(이 용액은 1시간 이내에 사용한다). 조제된 정량용 표준액 2 μ l를 마이크로실린지를 이용하여 주입하고 시험한 후 가스크로마토그램을 작성하여 각 성분의 양과 피이크의 높이 또는 면적과의 관계선을 작성한다(비고 2, 3, 4).

비고 1) 상대원심력 (Relative Centrifugal Force, R.C.F.)의 계산방법

$$R.C.F. = 0.00001118 \times r \times n^2$$

r : 원심분리기 로타의 반지름 (cm)

n : 회전속도 (rpm)

비고 2) 검량선은 절대검량선법 또는 내부표준법으로 작성한다

비고 3) 내부표준물질을 이용하여 분석할 경우 0.125 mg/ml의 플루오르벤젠을 10 배 희석한 후 일정량을 시료 10 ml에 대해 2 μ l(25 ng)의 비율로 마이크로실린지로 주입한 후 셉텀과 알루미늄 마개를 이용하여 밀봉한 다음 사용한다.

비고 4) 시료의 피이크 높이 또는 면적이 검량선의 상한치를 초과할 경우에는 시료 일정량을 취하여 적당한 농도로 정확히 희석한 다음 이 용액을 가지고 실험한다.

제17항 벤젠·톨루엔·에틸벤젠·크실렌 (BTEX)

1.1 측정원리

이 방법은 납사, 휘발유, 등의 저비점 석유류중에 다량 함유되어 있는 벤젠·톨루엔·에틸벤젠·크실렌(BTEX)의 측정에 적용한다. 시료중의 벤젠·톨루엔·에틸벤젠·크실렌을 메틸알코올로 추출하여 얻어진 검액을 가스크로마토그래프에 부착된 퍼지트랩에 주입하여 이들 물질을 각각 정량한다. 이 방법에 따라 시험할 경우 BTEX의 유효측정농도는 0.5mg/kg 이상으로 한다.

1.2 기구 및 기기

가. 가스크로마토그래프

(1) 검출기 : 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector : FID), 광이온화검출기(Photo Ionization Detector : PID) 또는 가스크로마토

그래프/질량분석검출기(GasChromatograph/Mass Spectrometer : GC/MS).

다만, 검출기로 GC/MS를 사용할 때 각 물질별 선택이온은 <표 1>과 같다.

- (2) 컬럼 : 모세관의 길이가 25 m 이상의 것으로 ULTRA-2, VOCOL, DB-624 컬럼 또는 이와 동등한 것
- (3) 운반가스 : 헬륨 또는 질소
- (4) 시료도입부 온도 : 200℃

나. 퍼지트랩장치 : 퍼지부, 트랩관, 탈착부 및 냉각응축부(cryofocus) 등으로 구성된다.

- (1) 퍼지부 : 5~25 ml의 시료를 주입할 수 있는 스파저(sparger)와 시료를 일정온도로 가온할 수 있는 가온장치
- (2) 트랩관 : 길이 5~30 cm 이상, 내경 2 mm 이상의 스테인레스강관에 휘발성유기화합물을 흡착농축할 수 있는 충전제가 충전된 것 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것
- (3) 트랩의 종류 : Tenax, Carbopack, OV-1/Tenax/Silicagel/Charcoal 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것
- (4) 탈착부 : 트랩관에 포집된 휘발성 유기화합물을 가열탈착할 수 있는 가열장치 또는 이와 동등이상의 성능을 가진 것
- (5) 냉각 응축부 : 부착되는 내경 0.20~0.53 mm의 모세관컬럼을 -50~-150℃ 정도로 냉각 가능하고, 또한 200℃로 가열 가능한 장치 또는 이와 동등 이상의 성능을 가진 것으로 경우에 따라 냉각 응축과정은 생략해도 좋다.

다. 원심분리기 : 4℃ 이하에서 원심분리가 가능한 것

1.3 시료의 보존

시험관에 채취된 시료를 즉시 실험할 수 없는 경우에는 0℃~4℃ 냉암소에서 보존하고 14일 이내 분석에 사용하여야 한다.

1.4 시료의 전처리

제3장 제1절 제1항에 따라 채취한 토양시료 및 메틸알코올이 들어 있는 시험관 전체 무게를 실험실 도착 즉시 정확히 달아 수분이 함유된 토양의 무게를 구한다. 이때 토양만의 무게는 전체 무게로부터 미리 칭량(秤量)된 메틸알코올이 담긴 시험관의 무게를 뺀 값으로 한다. 이어서 시험관에 내부표준물질 150μg(10,000μg/ml×15μl)을 넣고 수분제거를 위해 무수황산나트륨을 토양시료의 양만큼 넣은 후 2분간 세계 흔들어 섞은 후 정지한다. 원심분리가 필요 없는 경우 약 2 ml의 상청액(上淸液)을 취하여 적정용기에 넣고 분석 전까지 0~4℃ 암소에서 보관한다. 그러나 상청액이 혼탁하거나 이물질이 혼입되어 원심분리가 필요한 경우 메틸알코올에 담긴 토양시료를 2분간 세계 흔들어 섞고 상대원심력(Relative Centrifugal Force, R.C.F.)이 150 이상인 조건에서 3분 이상 원심분리한 후, 약 2ml의 상청액(上淸液)을 취하여 적정용기에 넣고 분석 전까지 0~4℃ 암소에서 보관한다

1.5 시험방법

가. 시료주입 및 퍼지

퍼지가스를 40ml/분의 유속으로 조정한다. 퍼지장치에 트랩을 부착하

고 퍼지장치의 시린지 밸브를 연다. 메틸알코올 추출액의 온도를 실온과 같게 한 다음 일정량(10 μ l)을 마이크로시린지로 취하여 스파저에 주입한다.

나. 탈 착

(1) 크라이오제닉이 부착되지 아니한 경우

퍼지트랩장치를 탈착모드로 놓고 탈착가스를 통과시키지 아니하면서 트랩을 180℃로 예열한다. 이어서 탈착가스를 15ml/분의 유속으로 4분 동안 통과시킨다. 이때 가스크로마토그래피의 승온조작을 작동시킨다.

(2) 크라이오제닉이 부착된 경우

퍼지트랩시스템을 탈착모드로 놓고 크라이오제닉이 -150℃ 이하인지 확인한다. 불활성가스를 4ml/분의 유속으로 약 5분 동안 역세정하는 동안 트랩을 180℃로 급속히 가열한다. 이어서 크라이오제닉트랩을 200℃로 급속히 가열한다. 동시에 가스크로마토그래피의 승온조작을 작동시킨다.

다. 퍼지용기의 세척

퍼지용기중의 검수(檢水)를 제거하고 정제수로 2회 씻는다. 퍼지용기를 비우고 시린지 밸브를 연 상태로 불활성가스를 통과시켜 환기시킨다.

라. 트랩재조정

탈착한 후 퍼지트랩장치를 퍼지모드로 놓는다. 15초 동안 기다린 다음 퍼지용기의 시린지 밸브를 닫아 불활성가스가 트랩을 통과하도록 한다. 트랩을 180℃로 가열한다. 약 7분후 트랩의 가열기를 끄고 퍼지용기의 시린지 밸브를 열어 불활성가스가 트랩을 통과하지 아니하도록

록 한다.

마. 확인 및 정량

검액에서 얻어진 크로마토그램의 피이크와 표준물질에서 얻어진 크로마토그램의 피이크 머무름시간을 비교하거나 가스크로마토그래프/질량검출기에서 얻어진 각 물질의 메스스펙트럼을 비교하여 동일 물질임을 확인한 다음 미리 작성한 검량선으로부터 각 성분별 양을 구하고 함량(mg/kg)을 산출한다. 결과는 각 성분별 농도를 합산하여 BTEX로 표시한다(비고 2, 3).

$$\text{각 성분별 농도(mg/kg)} = \frac{A_s \times V_f \times D}{W_d \times V_i}$$

A_s : 검량선에서 얻어진 검출량(ng)

V_f : 메틸알코올 양(ml)

D : 희석배수

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량(g)

V_i : 검액의 주입량 (μ l)

○검량선의 작성

BTEX의 성분별 표준용액

(가) 벤젠(0.2mg/ml)

(나) 톨루엔(0.2mg/ml)

(다) 에틸벤젠(0.2mg/ml)

(라) 크실렌(o, m, p-체 각 성분별 0.2mg/ml)

(마) (가), (나), (다) 및 (라)의 혼합표준액(각 성분별 0.2mg/ml)

(바) 내부표준액

(1) 플루오로벤젠(10mg/ml)

가스크로마토그래프용 메틸알코올 약 8 ml를 넣은 10ml 용량플라스크에 혼합표준액 0.025~1.0ml를 마이크로시린지로 단계적으로 취하여 넣고 가스크로마토그래프용 메틸알코올을 넣어 표선까지 채운다. 이어서 이들 혼합표준액에 각각 내부표준액 15 μl를 넣은 후 3회 흔들어 섞는다(이 용액은 1시간 이내에 사용한다). 기밀시린지에 증류수 5 ml를 취하고, 조제된 정량용 혼합표준액 10 μl를 마이크로시린지를 이용하여 주입하고 (가) 시료주입 및 퍼지에 따라 시험한 후 가스크로마토그램을 작성하여 내부표준물질에 대한 각 성분의 면적비와 양에 대한 관계선을 작성한다.

<표 1> 각 물질별 선택이온

물질명	분자량	제1선택이온	제2선택이온
벤젠	78	78	77
톨루엔	92	92	91
에틸벤젠	106	91	106
o-크실렌	106	106	91
m-크실렌	106	106	91
p-크실렌	106	106	91

비고 1) 상대원심력(Relative Centrifugal Force, R.C.F.)의 계산방법

$$R.C.F. = 0.00001118 \times r \times n^2$$

r : 원심분리기 로타의 반지름 (cm)
n : 회전속도 (rpm)

비고 2) 시료분석을 수행하고자 할때는 다섯점의 검량선을 작성한다. 이때 상관계수는 0.990이상이어야 한다. 그러나 시료분석을 연속으로 수행할 경우에는 일주일에 1회 다섯점의 검량선을 작성하고, 그 기간중에는 매일 한 개의

표준액(검량선 작성 중간농도)을 GC에 주입하여 아래와 같이 검량인자(calibration factor : CF)를 구하고 이 값이 초기 검량선 작성시 구하여진 검량인자와 비교했을 때 편차백분율이 ±20%이내일 때는 원래의 검량선을 이용하여 시료중의 농도를 정량하며, 편차백분율이 ±20% 이상일 때는 새로운 검량선을 작성하여야 한다. 이때 편차 백분율은 다음과 같이 구한다.

$$\text{편차백분율}(\%) = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100$$

R₁ : 초기검량선의 평균

$$CF = \frac{\text{개별성분의 총높이 또는 농도 총면적}}{\text{개별성분 총주입량}(\text{ng})}$$

R₂ : 초기검량선 확인용

$$CF = \frac{\text{개별성분의 높이 또는 농도면적}}{\text{개별성분 주입량}(\text{ng})}$$

비고 3) 시료의 피이크 높이 또는 면적이 검량선의 상한치를 초과할 경우에는 시료 일 정량을 취하여 적당한 농도로 정확히 희석한 다음 이 용액을 가지고 실험한다.

비고 4) 시료 분석과정에서 시스템으로 부터 오염여부를 확인하기 위하여 시료 20 개마다 바탕시료를 하나씩 추가한다. 이때 바탕시료는 시료추출에 사용한 용매로 한다.

비고 5) 정확한 분석을 위해 회수율시험이 필요한 경우 메틸알코올이 담긴 시험관에 오염이 안된 토양시료 5 g을 넣고, 여기에 a,a,a-trifluorotoluene 표준액 0.75ml와 내부표준액 15 μl를 넣은 다음 1.4 시료의 전처리에 따라 조작하여 a,a,a-trifluorotoluene의 회수율을 구한다. 이 경우 a,a,a-trifluorotoluene에 대한 검량선은 10 ml 용량플라스크에 a,a,a-trifluorotoluene 표준원액을 0.5~20 μg/ml이 되도록 단계적으로 조제하고 여기에 각각 내부표준액 15 μl를 넣어 흔들어 섞는다. 그리고 마이크로시린지를 사용하여 10 μl씩을 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 내부표준물질에 대한 a,a,a-trifluorotoluene의 면적비와 양에 대한 관계선을 작성한다

제18항 석유계총탄화수소(TPH)

1.1 측정원리

이 방법은 비등점이 높은(150℃~500℃) 유류에 속하는 제트유·등유·경유·벙커C유·유탄유·원유 등의 측정에 적용한다. 시료중의 제트유·등유·경유·벙커C유·유탄유·원유 등을 디클로로메탄으로 추출하여 정제한 후 가스크로마토그래프법에 따라 확인 및 정량하는 방법으로, 크로마토그램에 나타난 피이크의 패턴에 따라 유류의 성분을 확인하고, 짝수의 노말알칸(C₈-C₄₀) 표준물질의 총면적과 시료 피이크의 총면적을 비교하여 석유계총탄화수소를 정량한다. 이 방법에 따라 시험할 경우 유효측정농도는 석유계총탄화수소로 10mg/kg이상으로 한다.

1.2 기구 및 기기

(가) 가스크로마토그래프

- (1) 검출기 : 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector : FID) 또는 가스크로마토그래프/질량분석기(Gas chromatograph/Mass Spectrometer : GC/ MS)
 - (2) 컬럼 : 안지름 0.32mm, 필름두께 0.25 μ m, 모세관의 길이가 30m 이상의 것으로 컬럼 DB-5, HP-5, Rtx-5 또는 이와 유사한 것
 - (3) 온도(비고1)
 - 가) 컬럼온도 : 45℃(2분)→[10℃/분]→310℃(25분)
 - 나) 시료주입구 온도 : 280℃
 - 다) 검출기 온도 : 300℃
 - (4) 운반가스 : 질소 또는 헬륨, 유속 1~2ml/분
- (나) 속시렛추출장치

(다) 초음파추출기

끝이 티타늄으로 되어 있는 원추형(horn) 모양의 최소 375와트의 진동 능력을 가진 것

(라) 농축장치 : 구데르나데니쉬형 농축기(K.D.농축기) 또는 회전증발농축기

1.3 시료의 보존

채취한 시료를 즉시 실험할 수 없을 경우 0~4℃ 냉암소에서 보존하고 14일 이내에 추출하여야 하며, 시료채취일로부터 40일 이내에 분석하여야 한다.

1.4 시료의 전처리

(가) 추출

(1) 속시렛추출법

석유계총탄화수소의 오염정도에 따라 토양시료 10~25g을 비이커에 넣고 분말형태로 유지되도록 무수황산나트륨을 적당량 넣어 잘 흔들어 섞은 다음, 원통형 추출용기에 넣는다. 이때 함수율이 높은 시료는 물이 흐르지 않도록 무수황산나트륨을 충분량 첨가하여 분말형태가 유지되도록 한다. 1~2개의 비등석을 넣은 500ml 환저플라스크에 디클로로메탄 300ml를 넣고, 이 환저플라스크를 추출장치에 부착시켜 시간당 4~6사이클을 유지하면서 18~24시간 동안 추출한 후 방냉한다. 추출액을 크로마토그래프용 무수황산나트륨 10g을 충전시킨 분리관을 통과시켜 탈수시킨다. 유출액을 K.D. 농축기 또는 회전증발농축기로 2ml가 될 때까지 농축한다.

(2) 초음파추출법

석유계총탄화수소의 오염정도에 따라 토양시료 10~25g을 비이커에 넣고 시료가 분말형태로 유지되도록 무수황산나트륨을 적당량 넣어 잘 흔들어 섞고 디클로로메탄 100ml를 넣는다. 이때 함수율이 높은 시료는 물이 흐르지 않도록 무수황산나트륨을 충분량 첨가하여 분말형태가 유지되도록 한다

초음파추출기의 원추형 팁을 용매 상부층으로부터 1.3cm 내리되 토양층에는 닿지 않도록 한다. 이때 초음파추출기의 출력을 최대로 하고, 듀티사이클(duty cycle)은 50%에 맞추고 펄스모드는 1초에 고정한다. 다음 3분간 초음파로 추출한다. 이와 같은 추출조작을 2회 이상 반복하여 얻어진 추출액을 여지(5B)를 간 부호너 깔때기로 진공여과하거나 원심분리한 다음, 소량의 디클로로메탄으로 씻어낸다. 이 추출액과 세척액을 합하여 크로마토그래프용 무수황산나트륨 10g을 충전시킨 분리관을 통과시켜 탈수시킨다. 유출액을 K.D. 농축기 또는 회전증발농축기로 2ml가 될 때까지 농축한다.

(나) 정제

시료 중 방해물질의 제거를 위하여 농축된 추출액에 실리카겔 0.3 g을 넣고, 약 5분간 진탕하고 정치시킨 후 상등액을 2ml 바이알에 옮겨 검액으로 한다.

1.5 시험방법

검액 일정량(2μl)을 마이크로시린지로 가스크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램을 기록한다. 노말알칸 표준액(C₈-C₄₀)의 머무름시간(Retention time)에 해당하는 피이크의 범위를 구분하고, 모든 피이크의 면적을 합산

하여 미리 작성한 검량선으로부터 유류의 양(ng)을 구한 후 석유계총탄화수소의 함량(mg/kg)을 산출한다.

○ 검량선의 작성

노말알칸표준원액(C₈-C₄₀)을 디클로로메탄에 녹여 각각의 노말알칸의 농도가 10, 20, 50, 100, 200μg/ml이 되도록 단계적으로 조제하여 표준액으로 한다. 이때 총 노말알칸의 농도는 170, 340, 850, 1,700, 3,400μg/ml이 된다.

마이크로시린지를 사용하여 조제된 각각의 표준액을 2μl씩 가스크로마토그래프에 주입하여 크로마토그램을 작성하고 석유계총탄화수소의 양과 피이크의 총면적과의 관계선을 작성한다. 이 경우 검량선의 범위는 340~6,800ng이 된다. 또한, 검량선의 작성은 C₈-C₄₀사이의 피이크를 대상으로 모든 피이크의 면적을 합산한 값으로 한다. 검량선의 작성이 끝나면 검량선의 평가를 위해 중간농도의 표준액을 주입하여 검량선과의 농도차이가 ±20% 이내에 들어야 한다(비고 2, 3, 4, 5, 6, 7).

○ 농도계산

$$\text{석유계총탄화수소 농도(mg/kg)} = \frac{A_s \times V_f \times D}{W_d \times V_i}$$

A_s : 검량선에서 얻어진 석유계총탄화수소의 양(ng)

V_f : 최종액량(ml)

D : 희석배수

W_d : 수분보정한 토양시료의 건조중량(g)

V_i : 검액의 주입량(μl)

비고 1) 주입구 또는 컬럼의 오염이 우려되는 경우는 가스크로마토그래프의 온도조건을 다음과 같이 변경할 수 있다.

가) 컬럼온도 : 50℃(2분)→[8℃/분]→320℃(10분)

나) 시료주입구 온도 : 300℃

다) 검출기 온도 : 320℃

비고 2) 시료분석을 수행하고자 할 때는 다섯점의 검량선을 작성한다. 이때 상관계수는 0.995 이상이어야 한다. 그러나 시료분석을 연속으로 수행할 경우에는 일주일마다 1회 다섯점의 검량선을 작성하고, 그 기간중에는 매일 한 개의 표준액(검량선 작성 중간농도)을 GC에 주입하여 아래와 같이 검량인자(calibration factor : CF)를 구하고 이 값이 초기 검량선 작성시 구하여진 검량인자와 비교했을 때 편차백분율이 ±20% 이내일 때는 원래의 검량선을 이용하여 시료중의 농도를 정량하며, 편차백분율이 ±20% 이상일 때는 새로운 검량선을 작성하여야 한다. 이때 편차 백분율은 다음과 같이 구한다.

$$\text{편차백분율(\%)} = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100$$

R₁ : 초기검량선의 평균

$$CF = \frac{\text{노말알칸의 총면적}}{\text{노말알칸의 총주입량(ng)}}$$

R₂ : 초기검량선 확인용

$$CF = \frac{\text{노말알칸의 면적}}{\text{노말알칸의 주입량(ng)}}$$

비고 3) 시료의 피이크 면적이 검량선의 상한치를 초과할 경우에는 시료 일정량을 취하여 적당한 농도로 정확히 희석한 다음 이 용액을 가지고 실험한다.

비고 4) 총면적은 바탕선(C₈) - 바탕선(C₄₀) 적분방법을 이용하여 계산한다.

비고 5) 시료의 분석은 오염이 안된 시료에서 오염이 심한 시료순으로 분석을 하며,

유종에 따라서는 제트유, 등유, 경유, 오일류 등의 순으로 분석을 한다. 그리고 시료 분석과정에서 시스템 및 고농도시료로부터의 오염여부를 확인하기 위하여 시료 20개마다 바탕시료를 하나씩 추가한다. 이때 바탕시료는 시료추출에 사용한 용매로 한다.

비고 6) 바탕시료에 대한 바탕선 보정은 하지 않는다. 그러나 이때 바탕시료의 농도는 항상 유효측정농도 이하여야 한다.

비고 7) 머무름시간(retention time)의 결정 : 머무름시간의 결정은 매주 1회 검량선 작성시 또는 GC의 조건이 달라질 경우 즉, 컬럼과 가스의 교체, 기기의 고장수리 등의 경우 반드시 머무름시간에 대한 결정시험을 실시하여야 한다. 우선 GC의 상태가 최적상태임을 확인한다. 그리고 각각의 검량선작성용 표준액을 주입한 후 C₈과 C₄₀ 피이크의 절대 머무름시간에 대한 표준편차를 구한다. 각 물질에 대한 머무름시간은 절대머무름시간에 대한 표준편차의 ±3배로 한다. 만일 표준편차가 0일 경우는 절대머무름시간에 대해 ±0.05분을 머무름시간으로 한다.

비고 8) 정확한 분석을 위해 회수율 시험이 필요한 경우 오염이 안된 토양시료 10g에 ortho-terphenyl 및 nonatriacontane(C₃₉) 표준액을 2 ml씩 넣은 다음 1.4 시료의 전처리에 따라 조작하여 ortho-terphenyl 및 nonatriacontane(C₃₉)의 회수율을 구한다. 이 경우 이들 물질에 대한 검량선은 ortho-terphenyl과 nonatriacontane(C₃₉)의 표준원액을 10~200 μg/ml이 되도록 단계적으로 조제하고, 마이크로시린지를 사용하여 2 μl씩을 가스크로마토그래프에 주입하고 크로마토그램을 작성하여 이들 성분의 양과 피이크의 높이 또는 면적과의 관계선을 작성한다.

제4절 시약 및 용액, 완충액, 표준액

제1항 시약 및 용액

- 크로마토그래프용 실리카겔(활성이 없는것)
60~70메쉬의 입경을 가진 것으로 1~2%의 수분을 함유한 것
- 크로마토그래프용 가스크롬Q(60~80메시)
- 검량선용 바탕용액
염산 210 ml와 질산 70 ml를 물로 희석하여 1,000 ml로 한다.
- 과망간산칼륨[KMnO₄]
- 과망간산칼륨(10W/V%)
과망간산칼륨 10g을 물에 녹여 100ml로 한다.
- 과망간산칼륨 황산용액
6% 과망간산칼륨용액 10ml와 10% 황산용액 50ml에 물을 넣어 전량 1,000ml로 한다.
- 과산화수소[H₂O₂, 30%]
- 과염소산[HClO₄](70-72%)
비중 : 약 1.67
- 과염소산은(AgClO₄) 용액(17.5%)
AgClO₄ 17.5 g을 물에 녹여 100 ml로 한다.
- 구연산이암모늄[C₆H₁₄N₂O₇]
- 구연산이암모늄용액(10W/V%)(디티존사염화탄소법 시험용)
구연산이암모늄 10g을 물에 녹여 100ml로 하여 디티존사염화탄소용액(0.005W/V%) 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 이 조작을 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 반복한다. 다음

에 정제사염화탄소 5~10ml를 넣고 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층을 건조한 여지로 여과하고 사염화탄소의 작은방울을 제거한다.

- 구연산이암모늄용액(10W/V%)(DDTC-MIBK, 초산부틸법 시험용)
구연산이암모늄 10g을 물 약 80ml에 녹이고 메타크레졸퍼플-에틸알코올용액(0.1W/V%) 2~3방울을 넣고 암모니아수(1+1)을 한방울씩 떨어뜨려 pH를 약 9로 조절하고 물을 넣어 100ml로 한다. 이 액을 분액깔때기에 옮겨 디에틸디티오카르바민산나트륨용액(1W/V%) 2ml와 초산부틸 10ml를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 분리한다. 다시 구연산이암모늄층에 초산부틸 10ml를 넣어 흔들어 섞고 정치하여 구연산이암모늄층을 분리하여 건조한 여지로 여과하여 초산부틸을 제거한다.
- 정제규조토
세라미트 545 또는 이와 동등한 규격의 것
- 니트로메탄[CH₃NO₂]
- 니트로페놀(p-Nitrophenol) 지시약(0.5%)
p-nitrophenol 0.5 g을 물에 녹여 100 ml로 한다.
- 다르코 G-60(Darco G-60)
- 크로마토그래프용 다르코 G-60
- 다이아지논[C₁₂H₂₁N₂O₃PS](98.0% 이상)
- 디메틸글리옥심[(CH₃)₂C₂(NOH)₂]
- 디메틸글리옥심 에틸알코올용액(1 W/V %)
디메틸글리옥심 1 g을 에틸알코올(95 V/V %)에 녹여 100 ml로 한다. 불용물을 여과하여 사용한다.
- 디메틸글리옥심·수산화나트륨용액(1 W/V %)

디메틸글리옥심 1 g을 1% 수산화나트륨용액에 녹여 100 ml로 한다. 불용물은 여과하여 사용한다.

- 디에틸디티오카르바민산나트륨용액(1W/V%)

디에틸디티오카르바민산나트륨(3수화물) 1.3g을 물에 녹여 100ml로 한다. 착색용기에 보관하여 14일 이내에 사용한다.

- 디에틸디티오카르바민산은 $[(C_2H_5)_2NAgCS_2]$

- 디에틸디티오카르바민산은용액(0.5W/V%)

디에틸디티오카르바민산은 0.5g을 피리딘에 녹여 100ml로 한다.

- 디클로로메탄[메틸렌클로라이드 : CH_2Cl_2]

- 1,2-디클로벤젠-d4($C_6H_4Cl_2$)

- 디티존 $[C_6H_5NHNHCSN : NC_6H_5]$

- 디티존사염화탄소용액(0.01W/V%)

디티존 0.111g을 정제사염화탄소 400ml에 잘 저어 주면서 녹이고 여과한다. 이 용액을 분액깔때기에 옮겨 암모니아수(1+100) 400ml를 넣어 흔들어 섞어 디티존을 수층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에 정제사염화탄소 500ml를 넣어 흔들어 씻어주고 정치한다. 사염화탄소층을 분리하고 사염화탄소층이 엷은 녹색이 될 때까지 수층을 반복하여 씻는다. 수층에 정제사염화탄소 500ml와 염산(1+10) 50ml를 넣어 흔들어 섞고 디티존을 사염화탄소층에 옮기고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 수층에는 정제사염화탄소 50ml를 넣어 흔들어 섞어 나머지 디티존을 추출하고 정치하여 전체 사염화탄소층을 합하고 정제사염화탄소층을 넣어 1,000ml로 하여 착색병에 넣어 아황산수(포화) 정제사염화탄소층을 넣어 1,000ml로 하여 착색병에 넣어 아황산수(포화) 100ml를 넣어 표면을 덮고 10°C 이하의 냉암소에서 보존한다.

- 디티존 사염화탄소용액(0.005W/V%)

디티존 사염화탄소용액(0.01W/V%)을 정제사염화탄소로 정확히 2배 희석한다.

- 디티존 사염화탄소용액(0.001W/V%)

디티존 사염화탄소용액(0.05W/V%)을 정제사염화탄소로 정확히 5배 희석한다.

- 2, 6-디페닐렌옥사이드 폴리머

크로마토그래프용으로 60~80mesh

- 디페닐 카르바지드 $[C_{13}H_{14}N_4O]$

- 디페닐 카르바지드용액(1W/V%)

디페닐 카르바지드 0.5g을 아세톤 25ml에 녹이고 물 25ml를 넣어 50ml로 한다. 이 용액은 약 7일 이내에 사용하여야 한다.

- 묽은 질산(1:3(V/V))

질산 250 ml를 물 500 ml에 가한 다음 물을 넣어 1,000 ml로 한다.

- 메틸디메톤 $[C_6H_{15}O_3PS_2]$ (98.0%이상)

- 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2)

- 메틸실리콘 충전물

가스크로마토그래프용 규조토(60~80mesh)에 OV-1을 3% 코팅시킨 것

- 메틸알코올(CH_3OH)

공시험할때 표준물질의 피크부근에 불순물피크가 없는 것

- 유류시험용 메틸알코올

크로마토그래프용 메틸알코올과 동등의 것

- 메틸이소부틸케톤 $[CH_3COCH_2CH(CH_3)_2]$

- 벤젠 $[C_6H_6]$ (98.0% 이상)

- 크로마토그래프용 벤젠
예기 머무름(維持)시간 부근에서 피이크가 나타나지 않는 벤젠을 사용한다.
- 브롬[Br₂]
- 브롬수(포화)
- 브롬화칼륨[KBr]
- 산화칼슘[CaO] (생석회)
- 산 zirconyl-SPADNS 시약
지르코닐산 용액과 SPADNS 시약을 같은 부피만큼을 혼합한다. 이 혼합시약은 암색용기에 보관할 경우 적어도 2년간은 안정하다.
- 사염화탄소[CCl₄]
- 정제사염화탄소
사염화탄소에 황산 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 황산층이 착색하지 않을 때까지 이 조작을 반복한 다음 물 소량을 넣어 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리하고 산화칼슘을 넣어 흔들어 섞고 산화칼슘이 있는 그대로 증류하여 77°C의 유분을 취한다.
- 미결정 셀룰로오스 분말
- 크로마토그래프용 미결정 셀룰로오스 분말
- 수산화나트륨[NaOH]
- 수산화나트륨용액(50%)
수산화나트륨 50 g을 물 50 ml에 녹여 사용한다.
- 수산화나트륨용액(1N)
수산화나트륨 42g을 물 950ml를 넣어 녹이고 새로 만든 수산화바륨용액(포화)을 침전이 생기지 않을 때까지 한방울씩 떨어뜨려 잘 섞고 마개

- 를 하여 24시간 방치한 다음 여과하여 사용한다.
- 수산화나트륨용액(0.1N)
수산화나트륨용액(1N)을 물로 10배 희석한다.
 - 수산화칼륨[KOH]
 - 수산화칼륨 에틸알콜용액(1M)
70g을 소량의 물에 녹이고 에틸알콜(95.0V/V%)을 넣어 1,000ml로 하여 흔들어 섞고 마개를 하여 2~3일간 방치한다. 상층액을 여과하여 내(耐)알칼리성 유리마개병에 넣어 보관한다.
 - 크로마토그래프용 Supelcoport(80~100mesh)
 - 슬퍼민산암모늄[NH₄OSO₂NH₂]
 - 시안화칼륨[KCN, 표준시약]
 - 시안화칼륨용액(5W/V%)(납 시험용)
시안화칼륨 50g을 물에 녹여 1,000ml로 한다. 이 용액에 의한 바탕시험값이 높을 경우에는 다음과 같이 정제하여 사용한다. 강산성 양이온 교환수지(입경 0.36~1.18mm)를 물에 침적시켜 유리관(15x350mm)에 용기가 들어가지 않게 주의하여 옮긴다. 염산(1N) 약 1ℓ를 300ml/min으로 유출시킨 다음 물을 약 80ml/min의 유속으로 유하시킨다. 유출액이 메틸레드-브롬크레졸그린 혼합지식액이 중성이 될 때까지 씻어 주고 수산화칼륨용액(1N)을 약 20ml/min로 유출액이 알칼리성이 될 때까지 유하시킨다. 여기에 조제한 시안화칼륨을 20ml/min으로 유출시켜 최초 유출액 50ml는 버리고 다음 유출액을 받아 사용한다.
 - 시안화칼륨용액(1W/V%)(카드뮴 시험용)
시안화칼륨용액(5W/V%)(납 시험용)을 물로 정확히 5배 희석한다.
 - 시안화칼륨용액(0.5W/V%)(납 시험용)

- 시안화칼륨용액(5W/V%)(납 시험용)을 물로 정확히 10배 희석한다.
- 시안화칼륨용액(0.1W/V%)(카드뮴 시험용)
시안화칼륨용액(1W/V%)(납 시험용)을 물로 정확히 10배 희석한다.
 - 실리카겔
크로마토그래프용으로 35~60메시
 - SPADNS용액
(Sodium 2-(parasulfophenylazo)-1, 8-dihydroxy-3, 6-naphthalene disulfonate [또는 4,5-dihydroxy-3-(parasulfophenylazo)-2, 7-naphthalenedisulfonic acid trisodium salt]
SPADNS 958 mg을 물에 녹여 500 ml로 한후 암색용기에 보관한다. 이 용액은 암색용기에 보관할 경우 1년 동안은 안정하다.
 - 크로마토그래프용 실리카겔
실리카겔을 크로마토그래프용 노말헥산으로 씻은 다음 여과하여 비이커에 넣고 층의 두께를 10mm 이하로 하여 130℃에서 18시간 건조한 다음 데시케이터안에서 30분간 방냉한다.
 - 가스 크로마토그래프용 10% 실리콘 DC-200
 - 가스 크로마토그래프용 10% 실리콘 DC, QF-1
 - 가스 크로마토그래프용 10% 실리콘 DC-200+
 - 가스 크로마토그래프용 15% 실리콘 DC, QF-1
 - 아비산 나트륨[NaAsO₂]
 - 아비산나트륨(NaAsO₂) 용액
NaAsO₂ 5.0 g을 물에 녹여 1,000 ml로 한다.
 - 아세톤[CH₃COCH₃]
 - 크로마토그래프용 아세톤

- 아세톤 300ml를 취하여 농축해서 약 3ml로 한다. 이 액 10μl를 마이크로실린지를 사용하여 가스 크로마토그래프에 주입하였을 때 아세톤의 예기 머무름(維持)시간 부근에서 피이크가 나타나고 이외의 피이크가 나타나지 않는 것을 사용한다.
- 아세틸렌(가스)[C₂H₂](99.9%이상)
 - 아스코르빈산[C₆H₈O₆]
 - 아스코르빈산나트륨[C₆H₇O₆Na]
 - 입상아연(1,410~1,000μ)
비소 0.1mg/ℓ 이하를 함유하는 것을 염산(1+10)과 물로 표면을 씻어 사용한다.
 - 아연분말[Zn]
 - 암모니아수[NH₄OH](28% 이상)
비중 : 0.90
 - 가스 크로마토그래프용 1% SP-1240, DA
 - 에틸렌아민테트라초산이나트륨(2수화물)(C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O)
 - 에틸렌아민테트라초산이나트륨용액(시안 시험용)
에틸렌아민테트라초산이나트륨(2수화물) 10g을 물에 넣어 녹이고 0.4% 수산화나트륨용액으로 약 알칼리성으로 하여 물을 넣어 100ml로 한다.
 - 에틸렌디아민테트라초산이나트륨용액(구리 시험용)
에틸렌디아민테트라초산이나트륨(2수화물) 2g을 물에 녹여 100ml로 한다.
 - 에틸렌디아민테트라초산이나트륨(0.1M)(수은 시험용)
에틸렌디아민테트라초산이나트륨(2수화물) 3.8g을 물에 녹여 100ml로 한다. 필요하다면 이것을 분액깔때기에 옮기고 구연산이암모늄용액(10W/V%)과 같은 방법으로 디티존 사염화탄소용액(0.005W/V%)으로

씻은 다음 사용한다.

- 에틸벤젠[C₈H₁₀](98.0%이상)
- 에틸알코올[C₂H₅OH](99.5V/V%)
- 에틸알코올(95.0V/V%)
- 에틸에테르[C₂H₅OC₂H₅]
0.4% 수산화나트륨용액과 물로 차례로 씻어 준 다음 무수황산나트륨으로 탈수하고 증류하여 사용한다.
- 염산[HCl](35.0%이상)
- 염산용액(1N)
염산 90ml에 물을 넣어 1,000ml로 한다.
- 염산용액(0.1N)
1N-염산용액을 물로 10배 희석한다.
- 염산(비소 시험용)
비소 0.01mg/ℓ 이하를 함유하는 것을 사용한다.
- 염산(1+1)(비소시험용)
염산(비소시험용)과 비소를 함유하지 않은 물을 사용하여 조제한다.
- 염산히드록실아민[NH₂OH·HCl]
- 염산히드록실아민(10W/V%)(수은시험용)
염산히드록실아민 10g을 물에 녹여 100ml로 한다. 필요에 따라서 이것을 분액깔때기에 옮기고 소량의 디티존 사염화탄소용액(0.005W/V%)을 넣고 흔들어 섞고 정치하여 사염화탄소층을 분리한다. 사염화탄소층이 변색하지 않을 때까지 이 조작을 반복하여 수층을 건조한 여지로 여과하여 사염화탄소의 작은 방울을 제거한다.
- 염화제이철용액(비소 시험용)

염화제이철(6수화물) 5g을 염산(1+1)(비소시험용) 10ml와 물에 녹여 100ml로 한다.

- 염화제일주석(2수화물) [SnCl₂·2H₂O]
- 염화제일주석용액(비소 시험용 I)
염화제일주석(2수화물) 10g을 염산(비소 시험용)에 넣어 녹이고 염산(비소 시험용)을 넣어 100ml로 한다.
- 염화제일주석용액(수은 시험용)
염화제일주석(2수화물) 10g에 황산(1+20)(수은 시험용) 60ml를 넣어 섞으면서 가열하여 녹이고 냉각시킨 다음 물을 넣어 100ml로 한다.
- 가스크로마토그래프용 1.5% 실리콘 OV-17
- 가스크로마토그래프용 5% OV-17
- 가스크로마토그래프용 0.5% 실리콘 OV-225
- 요오드화칼륨[KI]
- 요오드화칼륨용액(20W/V%)(비소시험용)
요오드화칼륨 20g을 물에 녹여 100ml로 한다.
사용할 때 조제한다.
- 유기인 정제용 칼럼용출액(규산 칼럼용)
크로마토그래프용 노말헥산 400ml를 분액깔때기에 넣고 니트로메탄 20ml를 넣어 5분간 흔들어 섞은 다음 정치하여 상층의 니트로메탄 포화노말헥산을 사용한다.
- 유기인 정제용 칼럼용출액(플로리실 칼럼용)
초산부틸 및 이소프로필알콜 각 5ml씩을 섞고 크로마토그래프용 노말헥산을 넣어 100ml로 한다.
- 유기인 정제용 칼럼용출액(활성탄 칼럼용)

- 크로마토그래프용 벤젠을 사용한다.
- 유도체시약(페놀)
- 크로마토그래프용 이산화규소
- 이피엔[C₁₄H₁₄NO₄PS](98.0% 이상)
- o-크실렌 [o-C₈H₁₀](98.0%이상)
- m-크실렌 [m-C₈H₁₀](98.0%이상)
- p-크실렌 [p-C₈H₁₀](98.0%이상)
- 주석산[C₄H₆O₆]
- 주석산용액(2W/V%)(카드뮴 시험용)
주석산 2g을 물에 녹여 100ml로 한다.
구연산이암모늄용액(10W/V%)과 같은 방법으로 디티조 사염화탄소용액(0.005W/V%)으로 씻은 다음 사용한다.
- 크로마토그래프용 증류수
증류수를 크로마토그래프용 노말헥산으로 씻어주고 사용한다.
- 지르코닐산 용액
ZrOCl₂·8H₂O 133 mg을 물 약 25 ml에 녹인후, 진한 HCl 350 ml를 가하고, 물로 500 ml까지 채운다.
- 진콘[C₂₀H₁₅O₆N₄SNa]
- 진콘용액
진콘 0.130 g을 취하여 메틸알코올(95.0 V/V %) 약 50 ml를 넣어 약 50°C 이하에서 가운하여 녹이고 메틸알코올(95.0 V/V %)을 넣어 100 ml로 한다.
- 질산[HNO₃]
비중 : 약 1.42

- 질산(0.5 M)
질산 32 ml를 물로 희석하여 1,000 ml로 한다.
- 질산암모늄[NH₄NO₃]
- 질산은[AgNO₃]
- 질소(가스)[N₂](99.9% 이상)
- 초산[CH₃COOH](99~100%)
- 초산납(3수화물)[Pb(CH₃COO)₂·3H₂O]
- 초산납용액(10W/V%)
초산납(3수화물) 11.8g을 물과 초산 1~2방울에 녹이고 물을 넣어 100 ml로 한다.
- 초산부틸[CH₃COOCH₂CH₂CH₂CH₃]
- 초산아연[Zn(CH₃COO)₂]
- 쿠페론[C₆H₉N₃O₂] (니트로소페닐히드록실아민 암모늄염)
- 쿠페론용액(5W/V%)
쿠페론 5g을 물에 녹여 100ml로 한다.
사용할때 조제한다.
- m-크레솔퍼플[C₂₁H₁₈SO₅]
- m-크레솔퍼플 에틸알코올용액(0.1W/V%)
m-크레솔퍼플 0.1g을 에틸알코올(95.0V/V%) 50ml에 녹이고 물을 넣어 100ml로 한다.
- 클로라민 T(3수화물) [C₇H₇CINNaO₂S·3H₂O]
- 클로라민 T용액(1W/V%)
클로라민 T(3수화물) 1.25g을 물에 녹여 100ml로 한다.
사용할때 조제한다.

- 크로마토그래프용 크로모솔브 G(DMCS) (60~80mesh)
- 크로마토그래프용 크로모솔브 W(AW-DMS)(60~80mesh)
- 크로마토그래프용 크로모솔브 W(AW-DMCS)(80~100mesh)
- 크로마토그래프컬럼용 크로모솔브 W(PCB시험용)
산으로 씻은 다음 시란처리한 크로모솔브 W[Chromosorb W(149~177 μ m)]
- 클로르포름[CHCl₃]
- 무수탄산칼륨[K₂CO₃]
- 테트라수산칼륨[KH₃(C₂O₄)₂](pH측정용)
- 톨루엔[C₆H₅CH₃](98.0% 이상)
- 트리옥틸아민[(C₈H₁₇)₃N]
- 티사브용액(TISAB Soln.)
염화나트륨 58 g과 구연산이암모늄 4 g을 물 500 ml에 녹이고 초산 57 ml를 넣은 다음 20% 수산화나트륨용액으로 pH 5.2로 조절하고 물을 넣어 1,000 ml로 한다.
- 페놀[C₆H₅OH](98.0%이상)
- 페놀프탈레인[C₂₀H₁₄O₄]
변색범위 pH : (무색) 8.0~10.0(홍색)
- 페놀프탈레인 에틸알코올용액(0.5W/V%)
페놀프탈레인 0.5g을 에틸알코올(95V/V%) 90ml에 녹이고 물을 넣어 100ml로 한다. 이 액에 수산화나트륨용액(0.02N)을 넣어 액의 색을 홍색으로 한다.
- 펜타코산[C₂₅H₅₂]
- 펜타클로로페놀[C₆Cl₅OH](98.0%이상)
- 노말펜탄[C₅H₁₂]

- 펜토에이트[C₁₂H₁₇O₄PS₂](98% 이상)
- 포수클로랄[CCl₃CHOH₂O]
- 포수클로랄용액(10 W/V %)
포수클로랄 10 g을 물에 녹여 100 ml로 한다.
- 플루오르벤젠(C₆H₅F)
- 2-플로로비페닐[C₁₂H₉F]
- 플로리실
- 크로마토그래프용 플로리실
플로리실 100g에 크로마토그래프용 노말헥산 50ml를 흔들어 섞고 여과한다. 잔사에 크로마토그래프용 노말헥산 25ml를 섞고 여과하여 풍건한다. 이 액 10 μ l를 마이크로실린지를 사용하여 가스크로마토그래프에 주입하여 PCB의 예기 머무름시간 부근에서 피크가 나타나지 않는 것을 사용한다.
- 2-프로판올[2-CH₃CH₂(OH)CH₃]
- 피로인산 나트륨(10수화물)[Na₄P₂O₇]
- 피로인산 나트륨 10수화물용액(5%)
피로인산 나트륨 10수화물 5g을 물에 녹여 100ml로 한다.
- 피리딘[C₅H₅N]
- 피리딘·피라졸론혼액
1-페닐-3-메틸-5-피라졸론 0.25g을 75°C의 열수 100ml에 녹이고 실온으로 냉각하여 비스(1-페닐-3-메틸-5-피라졸론) 0.02g을 피리딘 20ml에 녹인 액과 섞는다. 사용할 때 조제한다.
- 피.시.비(P.C.B)(폴리클로리네이티드비페닐)
- P.C.B(2염소)[C₁₂H₈Cl₂](표준시약) 일반상품명 : KC-200

- P.C.B(3염소)[C₁₂H₇Cl₃](표준시약) 일반상품명 : KC-300
- P.C.B(4염소)[C₁₂H₆Cl₄](표준시약) 일반상품명 : KC-400
- P.C.B(5염소)[C₁₂H₅Cl₅](표준시약) 일반상품명 : KC-500
- P.C.B(6염소)[C₁₂H₄Cl₆](표준시약) 일반상품명 : KC-600
- 노말헥산[C₆H₁₄]
- 크로마토그래프용 노말헥산
노말헥산 300ml를 취하여 농축하여 약 3ml로 한다. 이 액 10μl를 마이크로 실린지를 사용하여 가스크로마토그래프에 주입하였을 때 노말헥산의 예기 머무름(維持)시간에서 피이크가 나타나고 이외의 피이크가 나타나지 않는 것을 사용한다.
- 헥산 전개액
유기인 정제용 칼럼용출액(규산칼럼용)과 같다.
- 헬륨(가스) [He] (99.9%이상)
- 활성탄[C]
- 황산[H₂SO₄](95.0%이상)
- 황산용액(2N)
황산 60ml를 물 1ℓ 중에 섞으면서 천천히 넣어 식힌다.
- 황산(수은 시험용)
필요에 따라 황산을 감압증류(5mmHg)하여 전체의 1/2에 상당하는 증류(中溜)를 취하여 같은 양의 수은을 함유하지 않은 물에 주의하여 섞는다.
- 황산(1+1)(수은 시험용)
황산(수은 시험용)과 수은을 함유하지 않은 물을 사용하여 조제한다.
- 무수황산나트륨[Na₂SO₄]
- 크로마토그래프용 무수황산나트륨

무수황산나트륨 100g에 크로마토그래프용 노말헥산 50ml를 흔들어 섞고 여과한다. 잔사에 크로마토그래프용 노말헥산 25ml를 섞고 여과하여 풍건한다. 이 액 10μl를 마이크로실린지를 사용하여 가스크로마토그래프에 주입하여 PCB의 예기 머무름(維持)시간 부근에서 피이크가 나타나지 않는 것을 사용한다.

- 황산아연[ZnSO₄]
- 황산암모늄[(NH₄)₂SO₄]
- 황산제이철암모늄(12수화물)[FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O]
- 황산제이철암모늄용액
황산제이철암모늄(12수화물) 5g을 황산(1+1) 1ml에 녹이고 물을 넣어 100ml로 한다.
- 황산제일철암모늄(6수화물) [FeSO₄(NH₄)₂SO₄·6H₂O]
- 황산제일철암모늄용액
황산제일철암모늄(6수화물) 3.5g을 황산 0.5ml와 물에 녹여 100ml로 한다.

제2항 완충액

- 염화칼륨·수산화나트륨완충액(pH 9.0)
4% 수산화나트륨용액 213 ml에 물을 넣어 약 600 ml로 한 후 염화칼륨 37.8 g 및 붕산 31 g을 넣어 녹인 다음 물을 넣어 1,000 ml로 한다. 유리마개병에 넣어 보관한다.
- 인산염완충액(pH 6.8)
인산이수소칼륨 34g과 무수 인산일수소나트륨 35.6g을 물에 녹여 1,000ml로 한다.

- 인산·탄산염 완충액(수은시험용)
인산일수소나트륨(12수화물) 150g과 무수탄산칼륨 38g을 물에 녹여 1,000ml로 한다. 이 액을 분액깔때기에 옮기고 구연산이암모늄용액(10W/V%)과 같은 방법으로 디티존 사염화탄소용액(0.005W/V%)으로 씻은 다음 사용한다.
- 프탈산수소칼륨완충액(pH 3.4)
프탈산수소칼륨용액(0.2M) 250ml의 염산용액(0.2M) 50ml를 섞고 물을 넣어 1,000ml로 한다.

제3항 표준액

- 구리표준액(0.05, 0.01, 0.001mg Cu/ml)
구리표준원액 500, 100, 10ml씩을 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- 구리표준원액(0.1mg Cu/ml)
금속구리(99.9%이상) 0.1g에 질산(1+2) 20ml를 넣어 녹이고 가열하여 질소산화물을 추출한 다음 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다. 또는 황산구리(5수화물)(표준시약) 0.393g을 질산(1+1) 20ml에 녹이고 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- 납 표준액(0.05, 0.01, 0.001mg Pb/ml)
납 표준원액 500, 100, 10ml씩을 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- 납 표준원액(0.1mg Pb/ml)
납(99.9%이상) 0.1g을 질산(1+3) 40ml에 녹이고 가열하여 질소산화물을 추출한 다음 방냉하고 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다. 또는 질산

- 납(표준시약) 1.60g을 소량의 질산(1+1) 20ml와 소량의 물에 녹이고 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- 노말알칸 표준원액 (작수번의 노말알칸으로 각 성분별 0.5mg C₈H₁₈~C₄₀H₈₂/ml)
미리 희석하여 판매되는 표준원액을 사용한다.
- 니켈 표준원액(0.1 mg Ni/ml)
니켈(99.9% 이상) 0.1000 g을 염산 10 ml와 질산(1+1) 10 ml에 녹이고 가열하여 질소산화물을 추출한 다음 방냉하고 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다. 또는 황산니켈 암모늄(6 수화물) (표준시약) 0.6730 g을 물과 질산 10 ml를 넣어 녹이고 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다.
- 니켈표준액(0.01 mg Ni/ml)
니켈 표준원액 100 ml를 정확히 취하여 묽은 질산 20 ml와 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다.
- 니켈 표준액(0.05 mg Ni/ml)
니켈 표준원액 500 ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다.
- 니켈 표준액(0.005 mg Ni/ml)
니켈 표준원액 50 ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다.
- 다이아지논 표준액(5μg C₁₂H₂₁N₂O₃PS/ml)
다이아지논(98.0%이상) 적당량을 정밀히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5μg/ml로 희석한다.
- 메틸디메톤 표준액(5μg C₆H₁₅O₃PS₂/ml)
메틸디메톤(98.0%이상) 적당량을 정밀히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5μg/ml로 희석한다.

- 불소표준원액(1,000 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$)
100% NaF분말을 니켈도가니에 넣고 500~550°C에서 50분간 가열한 후 데시케이터에서 방냉시킨 다음 2.2100 g을 정확히 달아 물에 녹여 정확히 1 l 로 하고 폴리에틸렌병에 보관한다.
- 불소표준액(100 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$)
불소 표준원액 10 ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 100 ml로 한다.
- 불소표준액(10 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$)
불소 표준원액 10 ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 100 ml로 한 다음 이 용액 10 ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 100 ml로 한다.
- 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌 혼합표준액 (각 성분별 0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 10ml 용량플라스크에 벤젠·톨루엔·에틸벤젠·o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌이 각각 2mg 상당하는 표준원액을 시린지로 취하여 넣고 메틸알코올로 표선까지 채운다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 아니하도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.
- 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌 혼합표준원액 미리 희석하여 판매되는 표준원액(0.1~1mg/ml)을 사용하거나 각 물질별 표준원액을 다음과 같이 조제한다.
(가) 10ml 용량플라스크에 메틸알코올 9.8ml를 넣고 마개를 연 상태에서 용량플라스크의 표면에 묻은 모든 메틸알코올이 마를 때까지 약 10분간 방치한 다음 0.1mg 단위까지 무게를 잰다.
(나) 각각의 용량플라스크에 100 μl 시린지로 위의 표준물질을 취하여 플라스크의 내벽에 닿지 아니하도록 조심하면서 메틸알코올에 직

접 2-3방울을 넣는다.

- (다) 다시 무게를 잰다. 이어서 메틸알코올로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다.
- (라) 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도($\mu\text{g}/\text{ml}$)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 아니하도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고(4°C 이하)에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.
- 비소 표준액(0.001mg As/ml)
비소 표준원액 10ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- 비소 표준액(0.0001mg As/ml)
비소 표준액(0.001mg As/ml) 10ml를 정확히 취하여 염산(1+10) 2ml와 물을 넣어 정확히 100ml로 한다.
- 비소 표준원액(0.1mg As/ml)
삼산화비소(표준시약) 0.132g에 4% 수산화나트륨용액 2ml를 넣어 녹이고 물을 넣어 약 500ml로 한 다음 황산(1+10)을 넣어 약산성으로 하고 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- 수은 표준액(0.001, 0.0001mg Hg/ml)
수은 표준원액 10ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 500ml로 한 다음 이 액 100, 10ml씩을 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다. 사용할 때 조제한다.
- 수은 표준원액(0.5mg Hg/ml)
염화제이수은(표준시약) 0.678g을 물에 녹이고 질산(1+1) 10ml와 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- 시안이온 표준액(0.001mg CN $^-$ /ml)

시안이온으로서 10mg에 해당하는 양의 시안 표준원액의 ml수를 정확히 취하여 2% 수산화나트륨용액 100ml와 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다. 이 액 10ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 100ml로 한다. 사용할 때 조제한다.

- 시안이온 표준원액(약 1mg CN⁻/ml)

시안화칼륨(표준시약) 2.51g을 물에 녹여 1,000ml로 한다. 이 액은 사용시 조제하며 정확한 농도는 다음과 같이 표정하여 구한다.

표정 : 시안이온 표준원액 100ml를 정확히 취하여 2W/V% 수산화나트륨용액 1ml와 지시약으로 p-디메틸아미노벤지리덴로다닌아세톤용액(0.02W/V%) 0.5ml를 넣고 0.1N-질산은액으로 액의 황색이 적색으로 되는 점을 종말점으로 하여 적정한다.

$$C = a \times f \times 5.204 \times \frac{1}{100}$$

C : 시안의 함량(mg/ml)

a : 0.1N-질산은액 소비량(ml)

f : 0.1N-질산은액의 역가(factor)

- 아연표준원액(0.1 mg Zn/ml)

금속아연(99.9% 이상) 0.1000 g을 질산(1+1) 20 ml에 녹이고 가열하여 질소산화물을 추출한 다음 방냉하고 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다.

- 아연표준액(0.05 mg Zn/ml)

아연 표준원액 500 ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다.

- 아연표준액(0.01 mg Zn/ml)

아연 표준원액 100 ml를 정확히 취하여 묽은 질산 20 ml와 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다.

- 아연표준액(0.002 mg Zn/ml)

아연 표준원액 20 ml를 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다.

- 이피엔 표준액(5μg C₁₄H₁₄O₄NPS/ml)

이피엔(98.0%이상) 적당량을 정밀히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5μg/ml로 희석한다.

- 카드뮴 표준액(0.01, 0.001mg Cd/ml)

카드뮴 표준원액 100, 10ml씩을 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.

- 카드뮴 표준원액(0.1mg Cd/ml)

금속 카드뮴(99.9% 이상) 0.100g을 질산(1+1) 20ml에 녹이고 가열하여 질소 산화물을 추출한 다음 물을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.

- 크롬 표준액(0.01, 0.002mg Cr/ml)

크롬 표준원액 100, 20ml씩을 정확히 취하여 물을 넣어 정확히 1,000 ml로 한다.

- 크롬 표준원액(0.1mg Cr/ml)

중크롬산칼륨(표준시약) 0.283g을 물에 녹여 정확히 1,000ml로 한다.

- 테트라클로로에틸렌 표준원액(약 20 mg C₂Cl₄/ml)

50 ml 용량플라스크에 가스크로마토그래프용 메탄올 약 40 ml를 넣고 밀봉하여 그 무게를 정확히 측정한다. 다음 여기에 테트라클로로에틸렌 약 0.6 ml를 신속히 넣고 즉시 밀봉하여 그 무게를 측정하고 가스크로마토그래프용 메탄올을 넣어 표선까지 채운다. 이 표준원액의 농도는 전후의 무게차로 부터 구한다.

- 테트라클로로에틸렌 표준액(0.2 mg C₂Cl₄/ml)
테트라클로로에틸렌으로서 20 mg에 상당하는 테트라클로로에틸렌 표준원액 수 ml를 정확히 취하여 미리 가스크로마토그래프용 메탄올 약 80 ml를 넣어둔 100 ml 용량플라스크에 넣고 가스크로마토그래프용 메탄올을 넣어 표선까지 채운다.
- 트리클로로에틸렌 표준원액(약 20 mg C₂HCl₃/ml)
50 ml 용량 플라스크에 가스크로마토그래프용 메탄올 약 40 ml를 넣고 밀봉하여 그 무게를 정확히 측정한 다음 여기에 트리클로로에틸렌 약 0.7 ml를 신속히 넣고 즉시 밀봉하여 그 무게를 측정하고 가스크로마토그래프용 메탄올을 넣어 표선까지 채운다. 이 표준원액의 농도는 전후의 무게차로부터 구한다.
- 트리클로로에틸렌 표준액(0.2 mg C₂HCl₃/ml)
트리클로로에틸렌으로서 20 mg에 상당하는 트리클로로에틸렌 표준원액 수 ml를 정확히 취하여 미리 가스크로마토그래프용 메탄올 약 80 ml를 넣어둔 100 ml 용량플라스크에 넣고 가스크로마토그래프용 메탄올을 넣어 표선까지 채운다
- 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 혼합표준용액(0.2 mg C₂HCl₃/ml, 0.2 mg C₂Cl₄/ml) 100 ml 용량플라스크에 가스크로마토그래프용 메탄올 약 80 ml를 넣고 여기에 트리클로로에틸렌표준액(20 mg C₂HCl₃/ml) 및 테트라클로로에틸렌 표준액(20 mg C₂Cl₄/ml) 각각 1 ml씩을 정확히 넣은 다음 가스크로마토그래프용 메탄올을 넣어 표선까지 채운다.
- 파라티온 표준액(5μg C₁₀H₁₄NO₅PS/ml)
파라티온(98.0%이상) 적당량을 정밀히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5μg/ml로 희석한다.
- 페놀표준액(10μg C₆H₅OH/ml)
페놀표준원액 적당량을 정확히 취하여 2-프로판올로 정확히 10배 희석한다.
- 페놀표준원액(100μg C₆H₅OH/ml)
페놀(98.0% 이상) 적당량을 정밀히 취하여 2-프로판올로 정확히 100 μg/ml로 희석한다.
- 펜타클로로페놀표준액(10μg C₆Cl₅OH/ml)
펜타클로로페놀표준원액 적당량을 정확히 취하여 2-프로판올로 정확히 10배 희석한다.
- 펜타클로로페놀표준원액(100μg C₆Cl₅OH/ml)
펜타클로로페놀(98.0% 이상) 적당량을 정밀히 취하여 2-프로판올로 정확히 100μg/ml로 희석한다.
- 펜토에이트 표준액(5μg C₁₂H₁₇O₄PS₂/ml)
펜토에이트(98.0% 이상) 적당량을 정밀히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산으로 정확히 5μg/ml로 희석한다.
- 플루오로벤젠 내부 표준액(10 mg/ml)
벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌 혼합표준액 조제 방법과 같다.
- 플루오로벤젠 내부 표준원액
벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌 혼합표준원액 조제 방법과 같다.
- α,α,α-trifluorotoluene 표준액(0.2 mg/ml)
벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌 혼합표준액

조제 방법과 같다.

- α, α, α -trifluorotoluene 표준원액
벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, *o*-크실렌, *m*-크실렌, *p*-크실렌 혼합표준원액 조제 방법과 같다.
- ortho-terphenyl 및 nonatriacontane(C_{39}) 표준액(ortho-terphenyl 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, nonatriacontane(C_{39}) 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 10 ml 용량플라스크에 각각 0.5 mg, 1 mg에 해당하는 ortho-terphenyl과 nonatriacontane(C_{39}) 표준원액을 마크로시린지로 취하여 넣고 디클로로메탄으로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 혼합한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 아니하도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 냉장고에 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.
- ortho-terphenyl 및 nonatriacontane(C_{39}) 표준원액
미리 희석하여 판매하는 표준원액(ortho-terphenyl 2,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, nonatriacontane(C_{39}) 3,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)을 사용하거나 각 물질별 표준원액을 다음과 같이 조제한다.
 - (가) 10ml 용량플라스크에 디클로로메탄 9.8ml를 넣고, 마개를 연 상태에서 용량플라스크의 표면에 묻은 모든 디클로로메탄이 마를 때까지 약 10분간 방치한 다음 0.1mg 단위까지 무게를 단다.
 - (나) 각각의 용량플라스크에 100 μl 실린지로 ortho-terphenyl 및 nonatriacontane (C_{39})의 농도가 2,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 및 3,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 에 해당하는 표준물질 일정량을 취하여 플라스크의 내벽에 닿지 않도록 조심하면서 디클로로메탄에 직접 2~3 방울 넣는다.
 - (다) 다시 0.1mg 단위까지 무게를 달고 디클로로메탄으로 표선까지 채운 다음 마개를 하고 플라스크를 흔들어서 섞는다.

(라) 각각의 표준물질의 첨가량을 구하여 표준원액의 농도($\mu\text{g}/\text{ml}$)를 구한다. 이 용액은 될 수 있는 대로 여러 개의 바이알에 공기층이 남지 않도록 나누어 넣은 다음 밀봉하여 4 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 보존하고, 4주일 이내에 사용한다.

- PCB(2염소) 표준액(0.001mg $C_{12}H_8Cl_2/\text{ml}$)
PCB(2염소)(표준시약) 0.1g을 정확하게 달아 크로마토그래프용 노말헥산에 녹여 정확히 1,000ml로 한다. 이 액 10ml를 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- PCB(3염소) 표준액(0.001mg $C_{12}H_7Cl_3/\text{ml}$)
PCB(3염소)(표준시약) 0.1g을 정밀히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산에 녹여 정확히 1,000ml로 한다. 이 액 10ml를 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- PCB(4염소) 표준액(0.001mg $C_{12}H_6Cl_4/\text{ml}$)
PCB(4염소)(표준시약) 0.1g을 정밀히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산에 녹여 정확히 1,000ml로 한다. 이 액 10ml를 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- PCB(5염소) 표준액(0.001mg $C_{12}H_5Cl_5/\text{ml}$)
PCB(5염소)(표준시약) 0.1g을 정확하게 달아 크로마토그래프용 노말헥산을 녹여 정확히 1,000ml로 한다. 이 액 10ml를 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.
- PCB(6염소) 표준액(0.001mg $C_{12}H_4Cl_6/\text{ml}$)
PCB(6염소)(표준시약) 0.1g을 정확하게 달아 크로마토그래프용 노말헥산에 녹여 정확히 1,000ml로 한다. 이 액 10ml를 정확히 취하여 크로마토그래프용 노말헥산을 넣어 정확히 1,000ml로 한다.

• PCB 혼합표준액

시험담당자의 경험에 의한 판단에 따라 다음 예와 같이 PCB표준액을 일정한 용량비로 혼합하여 사용한다.

<예>

KC-300+KC-400(1:1)

KC-300+KC-500(1:1)

KC-300+KC-600(1:1)

KC-400+KC-500(1:1)

KC-400+KC-600(1:1)

KC-500+KC-600(1:1)

KC-300+KC-400+KC-500(1:1:1)

KC-300+KC-400+KC-500+KC-600(1:1:1:1)

KC-300+KC-400+KC-500+KC-600(3:3:2:0.5)

부 칙 ('96. 3. 5)

① (시행일) 이 고시는 고시한 날로부터 시행합니다.

② (다른 고시와의 관계) 환경부고시 제1995-91호 수질오염공정시험방법

중 II. 토양편을 다음과 같이 개정합니다.

1. '제2장 일반시험방법중 제1항 시료 채취방법, 제2항 시료조제방법'을 삭제 합니다.

2. '제3장 항목별시험방법중 제1항 수소이온농도, 제2항 구리, 제3항 카드뮴 (토양), 제5항 비소'를 삭제합니다.

부 칙 ('96. 8. 2)

① (시행일) 이 고시는 고시한 날로부터 시행합니다.

부 칙 ('97. 11. 17)

① (시행일) 이 고시는 고시한 날로부터 시행합니다.

부 칙 ('98. 2. 28)

① (시행일) 이 고시는 고시한 날로부터 시행합니다.

부 칙 ('99. 7. 20)

① (시행일) 이 고시는 고시한 날로부터 시행합니다.

부 칙 ('02. 2. 19)

① (시행일) 이 고시는 고시한 날로부터 시행합니다.

부 칙 ('02. 7. 24)

① (시행일) 이 고시는 고시한 날로부터 시행합니다.

부 칙 ('07. 2. 14)

① (시행일) 이 고시는 고시한 날로부터 시행합니다.