유해화학물질공정시험기준 ES 08396

6가 크롬-자외선/가시선 분광법 2011

(Hexavalent Chromium-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물탱크 방청도료 중의 6가 크롬을 자외선/가시선 분광법으로 측정하는 방법으로 물탱크 방청도료 중에 6가 크롬을 디페닐카바지드용액과 반응시켜 생성하는 착화합물에 오르토인산과 황산을 넣은 후 540 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 6가 크롬을 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 물탱크 제품에 칠해져 있는 방청도료 뿐만 아니라 사용 전의 원료 도료에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.001 %이다.

1.3 간섭물질

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

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

2.0 용어정의

2.1 방청 도료

방청도료는 철제에 녹이 나지 못하도록 도장하는 도료이다. 방청도료는 안료분 중에 각종 방청안료를 쓰는 동시에 바인더도 각종 바인더를 쓸 수 있기 때문에 그 종류는 많다. KS에 규정된 것으로 KSM-5311 광명단 페인트, KSM-5323 크롬산아연방청페인트, KSM-5323

아연말 프라이마, KSM-5424 광명단 크롬산아연 방청페인트 등이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 막여과기(membrane filter)

지름크기가 0.15 μm인 여과기를 사용한다.

3.2 물중탕(water bath)

온도가 (23 ± 2) ℃를 유지할 수 있는 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 수산화나트륨용액(2 M)

수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 80.0 g을 정제수에 녹여 1 L로 한 다음 폴리에틸렌 병에 넣어 보관한다.

4.1.2 황산용액(1 M)

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

4.1.3 오르토인산(orthophosphoric acid, o-H_3PO_4, 비중 : 1.69 g/mL, 순도 : 85 %(m/m))

4.1.4 디페닐카바지드용액

아세톤과 정제수 각 50 mL의 혼합액에 디페닐카바지드(diphenylcarbazide, $C_{13}H_{14}N_4O$, 분자량 : 242.28) 0.25 g을 녹인다.

4.1.5 에틸알코올(95 W/V %)

에틸알코올(ethanol, C_2H_5OH, 분자량 : 46.07)은 최소한 95 % 이상의 것을 사용하며 바탕시험 할 때 분석물질의 피크부근에 불순물 피크가 없는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 6가크롬 표준원액(1,000 mg/L)

1,000 mL 부피플라스크에 적당량의 정제수를 넣고 건조한 중크롬산나트륨(sodium dichromate, $Na_2Cr_2O_7$, 분자량 : 261.97, 99.0% 이상의 특급시약) 2.829 g을 정확히 달아 넣은 후 정제수로 표선까지 맞추어 제조하여 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다. 표준원액은 최대 1년까지 사용할 수 있다.

4.2.2 6가크롬 표준용액(50.0 mg/L)

100 mL 부피플라스크에 6가크롬 표준원액(1,000 mg/L) 5.0 mL를 정확히 취하여 넣고 염산용액(0.07 M)으로 표선까지 가하여 잘 흔들어 섞는다. 이 표준용액은 사용할 때 제조한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 안료를 채취하기 위하여 유산지(glazed paper)를 밑에 놓고 최소한의 압력 또는 굴림으로 조심스럽게 부수어 모든 안료가 500 μm의 체를 통과할 수 있게 한다.
[주 1] 안료덩어리를 부수는데 과중한 힘을 주면 안료표면에 영향을 주어 재현성이 떨어지는 등 여러 가지 결과를 초래할 수 있으므로 의심결과 발견시 추출과정과 안료덩어리의 분산과정을 재조사하여야 한다.

5.2 체를 통과한 안료를 합쳐서 칭량병에 담고 (105 ± 2) ℃로 유지되고 있는 오븐에서 2시간 동안 말린다. 병과 내용물을 추출과정에서 사용할 때까지 데시케이터에 보관한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 09501 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 표 1의 정량한계가 되도록 첨가한 표준용액 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 추출하여, 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 시험방법에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.2 시약바탕시료의 측정

ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 시약바탕시료를 측정한다. 시약바탕시료는 시료 없이 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 4개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 15 % 이내 이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정확도 및 정밀도는 ES 09501 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 시료기준이 되는 농도로 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여. 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 ~ 120 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차(% RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 액상도료로부터 안료의 분리

7.1.1.1 원심분리기의 튜브세트를 10 mg단위까지 질량을 재고 튜브의 벽면과 입구에 묻지 않도록 조심스럽게 시료 10 ~ 20 g을 넣은 후 튜브와 내용물을 10 mg 단위까지 질량을 잰다.

7.1.1.2 선택한 용매(표 2)로 튜브의 반까지 채운다음 유리막대로 충분히 젓고 난 후 유리막대를 같은 용매로 닦아내어 튜브에 합친다. 액 층과 안료가 충분히 분리될 때까지 원심분리한 후 상층 액을 조심하여 다른 용기에 따라낸다. 각 튜브에 용매를 추가하고 안료 덩어리가 완전히 분산되도록 충분히 젓고 난 후 원심분리를 반복하고 액 층을 같은 용기에 따라 붓는다. 안료덩어리가 잘 분산되도록 특별히 주의해가면서 용매를 가하고 원심 분리하여 액층을 따라내는 과정을 세 번 반복한다. 마지막으로 안료덩어리가 빨리 건조되도록 아세톤을 가하고 모든 안료덩어리가 잘 분산되도록 주의하여 혼합한 후 원심분리하고 액 층을 전과같이 용기에 옮긴다.

7.1.1.3 합친 추출액 중 과량의 아세톤을 회전증발건조기 또는 질소가스를 사용하여 증발시키고 원심분리 튜브를 (105 ± 2) ℃로 유지되고 있는 오븐에서 최소한 3시간 동안 말린 다음 데시케이터로 옮기고 실온으로 냉각시킨 후 질량을 잰다. 가열냉각 그리고 질량을 잴 때 질량의 차이가 10 mg을 넘지 않을 때까지 반복한다.

7.1.1.4 도료 중 안료 량을 도료시료에 대한 질량 퍼센트로 계산한다.
[주 2] 분리과정의 마지막 단계에서 결합제가 충분히 추출된 것을 확인하기 위하여 건조한 안료덩어리가 쉽게 부서지는지를 확인한다. 만약 덩어리가 뭉쳐진 상태를 나타내면 적합한 용매 또는 혼합용매를 사용하여 처음의 도료에 대한 시험과정을 반복한다.

7.1.2 분체형 도료

분체형 도료는 바인더를 분리하지 않아도 되는 제품으로 분리과정 없이 7.1.3에 따라 시험한다.

7.1.3 추출

준비한 시료 또는 분체형 도료의 추출을 수행한다. 추출과정 동안 그리고 분석 전에 시험시료를 직사광선으로부터 보호한다.

7.1.3.1 시료를 (0.50 ± 0.01) g 질량을 재어 깨끗하고 건조된 150 mL 비커에 담는다. 시료(분체형 도료는 제외)를 에탄올 2 mL 또는 최소량으로 대부분의 시료를 젖게 하고 교반기를 장착한 다음 물중탕을 이용하여 미리 (23 ± 2) ℃로 맞춰 놓은 염산용액(0.07 M) 75 mL를 가한다.

7.1.3.2 비커를 물중탕에 넣고 바로 혼합물을 젓기 시작한다. pH측정기의 전극을 혼합물에 담근 후 필요하면 염산용액(6 M)을 사용하여 묽은 염산의 pH를 조절한다. 혼합물의 온도가 (23 ± 2) ℃를 유지되는지 확인하면서 (15 ± 1)분 동안 계속 교반하여 준다. pH의

변동이 생기면 진한 염산을 조심스럽게 가하여 혼합물의 pH를 유지시킨다.

7.1.3.3 교반이 끝날 쯤에 혼합물을 (23 ± 2) ℃에서 15분간 더 방치하고 여과장치를 이용하여 막 여과기로 혼합물의 상층액을 조심하여 따라 여과하고 처음 10분 동안 모아진 여과액(맑은 용액이어야 한다)을 적합한 유리 용기에 모은다. 바로 용기의 마개를 닫고 측정용 시료로 사용한다.
[주 3] 추출물이 제조된 후 4시간 이내에 가능하다면 빨리 여과액의 "가용성"금속에 대한 측정을 수행한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 6가 크롬 표준용액(50 mg/L) 0, 1.0, 2.5, 5.0, 10 mL를 정확히 취하여 50 mL 비이커에 넣는다.

7.2.2 수산화나트륨용액(2 M) 5 mL를 가한 후 pH측정기를 사용하여 황산용액(1 M)으로 pH를 7로 조절한다.

7.2.3 디페닐카바지드용액 2 mL와 오르토인산 2 mL 그리고 황산용액(1 M) 5 mL를 가한 후 50 mL 부피플라스크로 옮기고 정제수로 표선까지 맞춘 후 잘 흔들어 섞는다.

7.2.4 이하 7.3과 같은 방법으로 측정하여 6가 크롬의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 6가 크롬의 흡광도를 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 **7.1.3**에서 준비한 시료 7.7 mL를 취해 50 mL 비커에 넣는다.

7.3.2 수산화나트륨용액(2 M) 5 mL를 가한 후 pH측정기를 사용하여 황산용액(1 M) 으로 pH를 7로 조절한다.

7.3.3 디페닐카바지드용액과 4 mL 오르토 인산 그리고 4 mL의 황산용액(1 M) 10 mL를 가한 후 100 mL 부피플라스크로 옮기고 증류수로 표선까지 맞춘 후 잘 흔들어 섞는다.

7.3.4 바탕시험액을 대조용액으로 하여 540 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 6가 크롬의 양을 구하고 농도(mg/L)를 계산한다.

8.0 결과보고

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

$$\text{시료 중 6가크롬의 농도(\%)} = (C_1 - C_0) \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{P}{W_d} \times 10^{-4} \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, C_1 : 검정곡선으로부터 구한 시험용액의 6가크롬 농도(mg/L)

C_0 : 검정곡선으로부터 구한 바탕시험용액의 6가크롬 농도(mg/L)

V_1 : 7.1.2. 추출조작 시 취한 염산과 에탄올 부피의 합(77 mL)

V_2 : 7.3.1 측정시 취한 염산과 에탄올 분취량 부피(7.7 mL)

W_d : 7.1.3에서 언급한 용액 제조를 위해 취한 시료의 무게(g)

P : 7.1.1.에서 구한 액상도료의 안료 분 함유량(무게 %)

(분체형 도료에서는 P=100이다)

9.0 참고자료

9.1 KS M ISO 3856-5, 도료와 바니시의 "가용성" 금속 함량 측정 제 5부 : 액상도료의 안료 부분이나 분체 도료의 6가 크롬 함량 측정방법-Diphenylcarbazide (2007)

9.2 KS M ISO 6713, 도료와 바니시-액상 또는 분체 도료로부터 산 추출물 제조 방법 (2007)

9.3 환경부, 폐기물공정시험방법 (2007.10), 4장-7항. 6가크롬

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.001 %
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 ≤15 %
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 ~ 120 %

표 2. 도료 중 결합제를 추출하는데 사용하는 용매 또는 혼합용매

시료의 종류	시료의 특성	적절한 용매
용해희석도료, 인쇄잉크, 그리고 유사제조	자연 건조도료 가열도료 염화고무 도료 질산셀룰로오스를 함유한 제품	톨루엔/에탄올(4+1) 자일렌/1-부탄올(9+1) 톨루엔 부탄올
수용성 고분자 분산을 기본으로 하는 에멀션 도료		아세톤 1,1,1-트리클로로에탄 테트라하이드로 퓨란
염화폴리비닐을 기본으로 하는 플라스티졸(plastisol)과 오르가노졸(organosol)과 그의 공중합체 그리고 비수용성 고분자 분산을 기본으로 하는 도료		테트라히이드로 퓨란 사이크로헥산온 사이크로펜탄온