

시료 전처리

2021

(Sample Preparation for Analysis)

1.0 개요

이 시험방법은 굴뚝 배출가스 및 대기환경 중에서 채취한 입자상 및 기체상 시료의 분석을 위한 시료 전처리 방법을 기술한다.

2.0 시료 전처리 방법

2.1 산 분해 (acid digestion)

2.1.1 개요

필터에 채취한 무기질 시료를 용해시키기 위하여 단일산이나 혼합산 (mixed acid)의 묽은산 혹은 진한산을 사용하여 오픈형 열판에서 직접 가열하여 시료를 분해하는 방법이다. 전처리에 사용하는 산류에는 염산 (HCl), 질산 (HNO₃), 플루오린화수소산 (HF), 황산 (H₂SO₄), 과염소산 (HClO₄) 등이 있는데 염산과 질산을 가장 많이 사용한다. 이 방법은 다량의 시료를 처리할 수 있고 가까이서 반응과정을 지켜볼 수 있는 장점이 있으나 분해 속도가 느리고 시료가 쉽게 오염될 수 있는 단점이 있다. 또 휘발성 원소들의 손실 가능성이 있어 극미량원소의 분석이나 휘발성 원소의 정량분석에는 적합하지 않다. 또한 산의 증기로 인해 열판과 후드 등이 부식되며, 분해 용기에 의한 시료의 오염을 유발할 수 있다. 질산이나 과염소산의 강한 산화력으로 인한 폭발 등의 안전문제 및 플루오린화수소산의 접촉으로 인한 화상 등을 주의해야 한다.

2.1.2 질산 - 염산법

시료[1]를 채취한 여과지를 적당한 크기로 잘라서 250 mL의 둥근바닥 플라스크에 넣고 질산 15 mL와 염산 (1 + 1) 70 mL를 가한 다음 볼콘덴서를 연결하고 물중탕 중에

서 1 시간 ~ 2 시간 환류 가열한다. 냉각 후 불콘덴서를 정제수로 씻는다. 다시 정제수를 가하여 용액의 양을 약 150 mL로 하고 상층액을 따라 여과지 5A를 써서 거른다. 이렇게 씻는 조작을 몇 번 반복하고 여과지는 질산 (2 + 98)으로 씻는다. 이 여과액과 씻은 액을 열판위에서 가열 증발시켜 소량으로 만든다. 다시 이 액을 물중탕 중에서 완전 건조될 때까지 가열한다. 건조 후 질산 (1 + 4) 25 mL를 가하고 찌꺼기를 가열하여 녹인다. 식힌 후 250 mL짜리 부피플라스크에 옮겨 넣고 정제수를 표선까지 가한다. 별도로 여과지에 대하여 같은 조작을 하여 바탕시험 용액으로 한다.

2.1.3 질산 - 과산화수소수법

시료[2]를 채취한 여과지를 적당한 크기로 잘라서 250 mL의 둥근바닥 플라스크에 넣는다. 여기에 질산 (1 + 1) 60 mL와 과산화수소수 (30 %) 10 mL를 가한 다음 불콘덴서를 연결하고 물중탕에서 1 시간 ~ 2 시간 환류 가열한다. 가열 도중에 과산화수소수 (30 %) 10 mL씩을 2 회에 걸쳐 가한다. 냉각 후 불콘덴서를 정제수로 씻고 상층액을 가만히 따라 여과지 5A를 써서 거른다. 뜨거운 정제수 30 mL를 플라스크에 가하고 물중탕 중에서 5 분 ~ 10 분간 가열하고 이것을 앞에서 사용한 필터를 써서 거른다. 이 조작을 반복하고 다시 따뜻한 질산 (2 + 98)으로 여과지를 씻는다. 여과액과 씻은 액을 물중탕 중에서 가열 증발시켜 건조되지 않을 정도로 농축[3]한다. 여기에 질산 (1 + 4) 10 mL를 가하고 물중탕 중에서 가열하여 녹이고 식힌 후 250 mL의 부피플라스크에 옮기고 질산 (2 + 98)으로 표선까지 채운다. 별도로 여과지에 대하여 같은 조작을 하여 바탕시험 용액으로 한다.

2.1.4 질산법

시료[4]를 채취한 여과지를 적당한 크기로 잘라서 250 mL 원뿔형 (conical) 비커에 넣고 질산 (1 + 5) 100 mL를 가한 다음 물중탕 중에서 30 분 ~ 60 분간 가열한다.[5] 이하 2.1.3의 여과 조작 이후에 따라 시험한다.

[1] 시료에는 흡입구로부터 거름종이까지의 관의 내측에 붙어 있는 것도 적당한 방법으로 처리하여 가한다.

[2] 2.1.2의 주[1]과 같다.

[3] 분석 시 산의 농도에 의한 영향이 무시되는 경우에는 증발 농축을 생략하고 식힌 후 정제수로서 250 mL로 한다.

[4] 2.1.2의 주[1]과 같다.

[5] 2.1.3의 주[3]과 같다.

2.2 마이크로파 산분해 (microwave acid digestion)

2.2.1 개요

마이크로파 산분해 방법은 원자흡수분광광도법 (atomic absorption spectrometry, AAS) 이나 유도결합플라스마분광법 (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES) 등으로 무기물을 분석하기 위한 시료의 전처리 방법으로 주로 이용된다. 이것은 일정한 압력까지 견디는 테플론 (teflon) 재질의 용기 내에 시료와 산을 가한 후 마이크로파를 이용하여 일정 온도로 가열해 줌으로써, 소량의 산을 사용하여 고압 하에서 짧은 시간에 시료를 전처리하는 방법이다. 대부분의 마이크로파 분해장치는 파장이 12.2 cm, 주파수가 2 450 MHz인 마이크로파를 발생시킨다. 이때 산 수용액 중의 시료는 산화되면서 마이크로파에 의한 빠른 분자 진동으로 분자결합이 절단되어 이온상태의 용액으로 분해된다. 이 방법은 고압에서 270 ℃까지 온도를 상승시킬 수 있어 기존의 대기압 하에서의 산분해 방법보다 최고 100 배 빠르게 시료를 분해할 수 있고, 마이크로파 에너지를 조절할 수 있어 재현성 있는 분석을 할 수 있다. 유기물은 0.1 g ~ 0.2 g, 무기물은 2 g 정도까지 분해시킬 수 있다. 시료의 분해는 닫힌계에서 일어나므로 외부로부터의 오염, 산 증기의 외부 유출, 휘발성 원소의 손실이 없다. 테플론 용기를 사용하므로 용기에 의한 금속의 오염이 없고, 고압 하에서 분해하므로 질산으로도 대부분의 금속을 산화시킬 수 있다. 따라서 과염소산과 같은 폭발성이 있는 위험한 산을 사용하지 않아도 되는 장점이 있다. 마이크로파 산분해 장치의 가격이 가정용 전자렌지에 비해 100 배 이상 비싸고, 다량의 시료를 한꺼번에 처리할 수 없다는 단점이 있지만 지금까지 알려진 무기물 시료 전처리 방법 중 가장 효과적인 방법 중의 하나로서 필터에 채취한 시료의 전처리 방법은 다음과 같다.

2.2.2 방법

2.2.2.1 깨끗이 세척한 세라믹 가위와 유리재질 형판을 사용하여 여러 조각으로 잘게 자르고 비닐장갑이나 플라스틱 핀셋을 사용하여 자른 여과지를 테플론 용기로 옮긴다. 피펫으로 5.5 % 질산 / 16.7 % 염산 혼합산 용액 20 mL를 가하여, 혼합산 용액이 여과지를 완전히 덮도록 한다.

2.2.2.2 동일한 방법으로 12 개 (마이크로파 분해장치의 부피에 따름)의 시료를 각각의

테플론 용기에 처리하여 넣은 후 마개를 단단히 닫는다. 12 개의 용기를 마이크로파 분해장치의 회전반에 고정하고, 1 200 W 세기로 마이크로파를 10 분간 상승시켜 180 °C 에서 10 분간 유지한다 (단, 용기의 수가 12 개 미만일 때는 마이크로파 세기를 1 개당 약 5 %의 비율로 줄여서 조사함). 마이크로파 조사가 끝나면 압력을 낮추고 용기를 상온으로 냉각시킨다.

2.2.2.3 볼텍스 믹서에서 2 분~3 분간 혼합한 후 나일론 또는 테플론 주사기 필터 (0.45 μm)를 사용하여 50 mL 부피플라스크에 여과한다. 다시, 3 % 질산 / 8 % 염산 용액 5 mL로 테플론 용기를 세척하여 주사기 필터로 여과한 후 위의 여과용액과 합친다. 그리고 정제수를 사용하여 최종 부피가 50 mL가 되도록 부피플라스크에서 뽀인다. 이때 시료용액의 산농도는 3 % 질산 / 8 % 염산이다.

2.2.2.4 별도로 바탕 필터를 사용하여 위와 동일한 조작을 동시에 행하고, 이를 바탕시험액으로 이용한다.

2.3 초음파 추출

2.3.1 개요

단일산이나 혼합산을 사용하여 가열하지 않고 시료 중 분석하고자 하는 성분을 추출하고자 할 때 초음파 추출기를 이용한다.

2.3.2 질산-염산 혼합액에 의한 초음파 추출법

2.3.2.1 시료를 채취한 필터를 적당한 크기로 잘라서 100 mL 비커에 넣고 1.03 mol/L 질산과 2.23 mol/L 염산의 혼합액 (1 : 1)을 30 mL 가한 다음 실링필름 (sealing film)으로 비커 뚜껑을 덮는다.

2.3.2.2 초음파 추출기에 100 °C 물을 2.3.2.1의 비커의 시료액 높이만큼 채운 다음 초음파 추출기의 출력을 28 kHz로 하여 2 시간 동안 추출한다.

2.3.2.3 초음파 처리가 끝나면 비커를 꺼내어 식힌 다음, 여과지 5A와 깔때기를 이용하여 비커의 시료용액을 여과하고 정제수로 필터를 행군다. 그리고 여과액을 100 mL의

부피플라스크에 옮겨 최종 액량이 100 mL가 되도록 정제수를 가한다. 이때 최종 액의 질산-염산 농도는 0.31 mol/L 질산 + 0.67 mol/L 염산 (1 : 1)이며, 검정곡선 작성용 표준 용액 제조 시에도 0.31 mol/L 질산 + 0.67 mol/L 염산 (1 : 1) 용액을 사용해야 한다.

2.3.2.4 별도로 바탕 필터를 사용하여 위와 동일한 조작을 행하고, 이를 바탕시험용액으로 이용한다.

2.4 회화법 (ashing)

2.4.1 개요

회화법은 유기물 및 동식물 생체시료 중의 회분을 측정하기 위하여 일반적으로 사용하는 전처리 방법이다. 수분을 포함하는 시료는 건조기에서 건조한 후, 건조시료 1 g ~ 10 g을 무게를 잰 백금접시, 백금도가니, 또는 사기도가니 등에 넣고 무게를 단다. 시료가 든 용기를 버너로 서서히 가열하여 450 °C ~ 550 °C 의 온도에서 재를 만든다. 생성물은 주로 금속 산화물로서 이를 산으로 용해한 후 분석한다. 이 방법은 처리 과정이 비교적 단순하고 시료의 양에 제한이 없어 유기물에 포함된 미량의 무기물 분석에 적용한다. 그러나 용기에 의한 시료의 오염 가능성이 있고 고온 회화로 인한 휘발성 원소의 손실이 있을 수 있으며 전력 소모가 큰 단점이 있다.

2.4.2 방법

2.4.2.1 시료[6]를 채취한 원통여과지를 적당한 크기로 자르고, 사기도가니에 넣은 다음, 전기로[7]를 써서 500 °C에서 회화[8]한 다음 백금도가니에 옮겨 넣는다. 여기에 황산 (1 + 3) 몇 방울과 플루오린화수소산 20 mL를 가하고 통풍실 안에서 열판 위에 올려놓고 극히 서서히 가열한다. 황산의 흰 연기가 발생하기 시작하면 온도를 올려서 황산의 흰 연기가 없어질 때까지 가열한다. 방치하여 냉각한 후 황산 (1 + 3) 1 방울 ~ 2 방울과 플루오린화수소산 5 mL를 가하고, 재차 황산의 흰 연기가 발생하지 않을 때까지 가

[6] 시료에는 흡입구로부터 여과지까지의 관의 내면에 붙은 것도 적당한 방법으로 가한다.

[7] 다량의 탄소를 함유하는 시료인 경우는 산화가 곤란하므로 충분히 시간을 갖고 회화할 필요가 있다.

[8] 시료 중에 유기물과 유리 탄소를 거의 함유하지 않는 경우는 이 조작을 생략하여도 좋다.

열한다. 이어 백금도가니를 직화로 가열하여 서서히 온도를 올려서 황산의 흰 연기가 발생하지 않을 때까지 가열한 다음 방치하여 냉각한다.

2.4.2.2 용융제로서 탄산소듐 2 g과 질산소듐 0.1 g을 가한 다음 서서히 온도를 올려서 가열하여 녹이며, 이따금 도가니를 흔들어서 내용물을 잘 섞고 약 20 분간 용해 조작을 계속한다. 방냉한 내용물을 백금도가니와 함께 200 mL 비커에 옮겨 넣고 소량의 온수를 가하여 물중탕에서 가열, 추출한다.[9]

2.4.2.3 분해가 어려운 시료를 녹일 때에는 먼저 쓴 용제에 다시 붕산소듐 (무수) 0.2 g 정도를 가한다.

2.5 저온회화법

시료[10]를 채취한 여과지를 회화실에 넣고 약 200 °C 이하에서 회화한다 (그림 1의 저온회화장치 사용). 셀룰로스 섬유제 여과지를 사용했을 때에는 그대로, 유리섬유제 또는 석영섬유제 여과지를 사용했을 때에는 적당한 크기로 자르고 250 mL짜리 원뿔형 비커에 넣은 다음 염산 (1 + 1) 70 mL 및 과산화수소수 (30 %) 5 mL를 가한다. 이것을 물중탕 중에서 약 30 분간 가열하여 녹인다. 이하 2.1.3의 여과조작에 준하여 조작을 한다. 이때 질산 (2 + 98)대신에 염산 (2 + 98)을 쓴다.

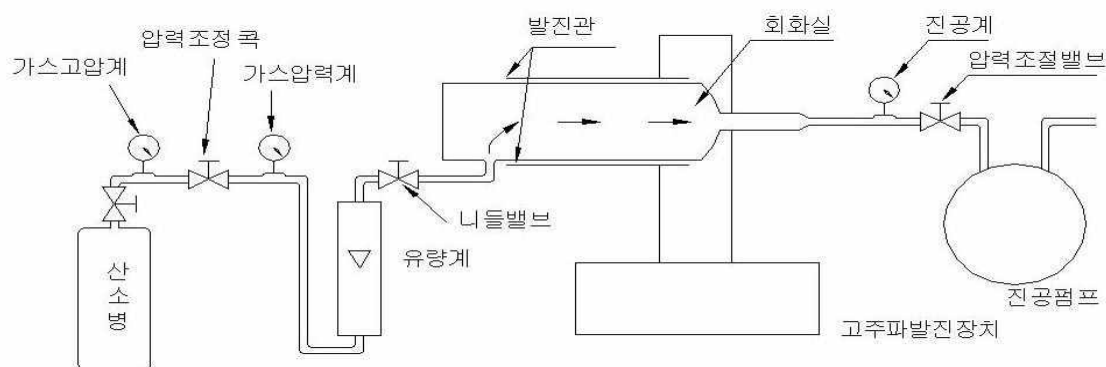


그림 1. 저온회화 장치

[9] 역류방지기에 크롬이 붙어있는 경우에는 온수와 질산 (1 + 1) 몇 방울로서 추출하여 거르고 세척하여 자기도가니에 옮겨 거의 건조될 때까지 농축한 다음 주용액에 가한다.

[10] 2.1.2의 주[1]과 같다.

2.6 용매 추출법 (solvent extraction)

2.6.1 적당한 용매를 사용하여 액체나 고체 시료에 포함되어있는 성분을 추출하는 방법이다. 액체 시료의 추출은 분별 깔때기 (separatory funnel)를 이용하여 액체 시료와 용매를 격렬히 흔들어 액체 시료 중 용매에 가용성분을 추출한다. 이를 위해 시료와 용매의 두 층을 분리하고 추출하는 작업을 반복함으로써 액체 시료에 포함된 성분을 거의 추출할 수 있다. 용매는 추출하고자 하는 성분에 대한 용해도가 크고 분배계수 (partition coefficient)가 큰 것을 사용한다.

2.6.2 고체 시료를 추출할 때는 둥근바닥 플라스크 (round bottomed flask)에 고체 시료와 용매를 가하고 환류냉각관 (reflux condenser)을 달아서 용매의 끓는점 이상에서 수 시간 끓여 추출한 후 여과하여 추출물을 분리한다. 이때 시료와 용매의 부피는 플라스크의 반 이하가 되도록 한다. 이와 같은 방법으로 고체 시료 중의 성분이 쉽게 추출되지 않을 때는 속슬레 (soxhlet) 추출기를 이용한다. 속슬레 추출기는 원통형 여과지에 고체 시료를 넣고, 하부 플라스크에 용매를 넣어 끓이면 냉각기에서 응축된 용매가 여과지 위에 담긴 고체 시료에 떨어지면서 추출하는 방법으로, 사이펀 (siphon) 원리를 이용하여 용매가 재순환된다. 충분한 추출을 위해서는 일반적으로 12 시간 이상을 추출한다.

2.7 전처리한 시료의 정제 및 농축방법

크로마토그래피를 이용하여 분석을 행하는 경우에 시료 중에 포함된 입자들은 컬럼의 수명에 나쁜 영향을 주기 때문에 시료를 주입하기 전에 반드시 여과 과정을 거쳐서 시료용액 중에 존재하는 입자를 제거해야 한다. 일반적인 입자 제거 방법으로는 여과, 원심분리, 침강 등이 있다. 여과하는 경우에 목적에 따라 여과지의 공극 크기 (pore size)와 수용성, 지용성 등의 여과지의 재질을 용도에 맞게 선택해야 한다. 여과지의 구멍 크기가 작을수록 더 깨끗한 용액을 얻을 수 있으나 여과시간이 오래 걸리는데 진공 여과로 시간을 단축할 수 있다. 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC)로 분석하는 시료들은 $0.25\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ 의 공극 크기를 가지는 여과지를 일반적으로 사용한다.

시료의 농도가 너무 묽어 분석기기의 검출한계를 벗어날 경우에는 적절한 농도가 되도록 용매를 휘발시켜 농축을 해야 한다. 이러한 목적으로 회전식 증발기 (rotary evaporator)가 일반적으로 사용된다. 묽은 시료용액을 플라스크에 넣고, 감압 하에서 회전시키면서 가열하면 용매가 증발하면서 시료용액은 농축되고 증발한 용매는 냉각

기에서 응축하여 회수된다. 플라스크가 회전하기 때문에 과열되거나 돌비현상이 일어나지 않는다.

3.0 참고자료

3.1 JIS K 0083, Method for determination of metals in flue gas, 일본규격협회, (2017)

3.2 US EPA (1999) Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air.

3.3 US EPA Method 29-Determination of Metals Emissions from Stationary Sources.

3.4 US EPA Method 3051-Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils.

3.5 US EPA Method 3051A-Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils.