폐기물공정시험기준 ES 06351.1

시안-자외선/가시선 분광법

2010

(Cyanide-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 시안화합물을 측정하는 방법으로, 시료를 pH 2 이하의 산성으로 조절한 후에 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨을 넣고 가열 증류하여 시안화합물을 시안화수소로 유출시켜 수산화나트륨용액에 포집한 다음 중화하고 클로라민-T와 피리딘·피라졸론 혼합액을 넣어 나타나는 청색을 620 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 시안화물 및 시안착화합물의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준으로는 각 시안화합물의 종류를 구분하여 정량할 수 없다.

1.2.3 이 시험기준에 의한 폐기물 중에 시안의 정량한계는 0.01 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시안화합물을 측정할 때 방해물질들은 증류하면 대부분 제거된다. 그러나 다량의 지방성분, 잔류염소, 황화합물은 시안화합물을 분석할 때 간섭할 수 있다.

1.3.2 다량의 지방성분을 함유한 시료는 아세트산 또는 수산화나트륨 용액으로 pH 6 ~ 7로 조절한 후 시료의 약 2 %에 해당하는 부피의 노말헥산 또는 클로로

폼을 넣어 추출하여 유기층은 버리고 수층을 분리하여 사용한다.

1.3.3 황화합물이 함유된 시료는 아세트산아연용액(10 W/V %) 2 mL를 넣어 제거 한다. 이 용액 1 mL는 황화물이온 약 14 mg에 해당된다.

1.3.4 잔류염소가 함유된 시료는 잔류염소 20 mg당 L-아스코빈산(10 W/V %) 0.6 mL 또는 이산화비소산나트륨용액(10 W/V %) 0.7 mL를 넣어 제거한다.

2.0 용어정의

"내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계

자외선/가시선 분광광도계는 그림 1과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되어 있고 빛 경로길이가 1 cm 이상 되며, 620 nm의 파장에서 흡광도의 측정이 가능하여야 한다.

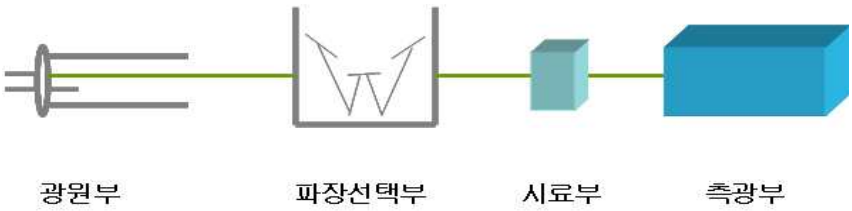
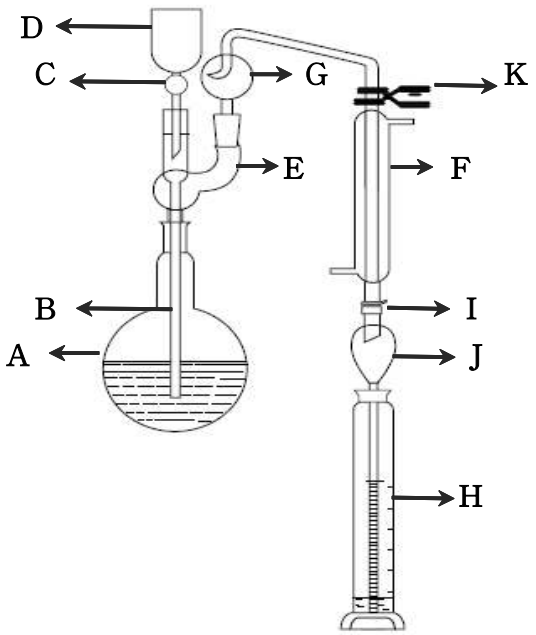


그림 1. 자외선/가시선 분광광도계

3.2 시안증류장치

아래 그림 2의 시안증류장치를 이용하여 시료를 전처리한다.



A : 500 ~ 1,000 mL 증류플라스크
B : 연결관
C : 콕
D : 안전깔때기
E : 분리관
F : 냉각관
G : 역류방지관
H : 수집기
I : 접합부
J : 볼접합부
K : 집게

그림 2. 시안 증류장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 페놀프탈레인에틸알코올용액(0.5 W/V %)

페놀프탈레인(phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 분자량 : 318.32) 0.5 g을 에틸알코올(95.0 V/V %) 90 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한 후 이 용액이 홍색을 나타낼 때까지 수산화나트륨용액(0.02 M)을 넣는다.

4.1.2 아세트산용액(1 + 8)

정제수 80 mL에 아세트산(glacial acetic acid, CH_3COOH, 분자량 : 60.05) 10 mL를 넣어 혼합한다.

4.1.3 인산염완충용액

인산이수소칼륨(potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09) 34.0 g과 무수인산일수소나트륨(disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4, 분자량 : 141.96) 35.6 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.4 클로라민-T용액(1 W/V %)

클로라민-T·3수화물(chloramine-T trihydrate, $C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$, 분자량 : 282.24) 1.25 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.
[주 1] 클로라민-T·3수화물는 변하기 쉬우므로 사용 시 제조한다.

4.1.5 피리딘·피라졸론혼합액

1-페닐-3-메틸-5-피라졸론(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, $C_{10}H_{10}N_2O$, 분자량 : 174.20) 0.25 g을 75 ℃로 가열한 정제수 100 mL에 녹이고(완전히 녹지 않아도 좋다), 실온으로 식힌 다음 비스(1-페닐-3-메틸-5-피라졸론) 0.02 g을 피리딘(pyridine, C_5H_5N, 분자량 : 79.10) 20 mL에 녹인 용액을 넣어 섞는다. 이 용액은 사용 시 제조한다.

4.1.6 인산

인산(phosphoric acid, H_3PO_4, 분자량 : 98.00)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.7 수산화나트륨용액(2 W/V %)

수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 20.0 g을 정제수에 녹여 1 L로 한 다음 폴리에틸렌 병에 넣어 보관한다.

4.1.8 설퍼민산암모늄용액(10 W/V %)

설퍼민산암모늄(ammonium sulfamate, $NH_4SO_3NH_2$, 분자량 : 114.12) 10 g 을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.9 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨용액(시안실험용)

에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨·2수화물(ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate, $C_{10}H_{14}O_8Na_2 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 372) 10 g을 정제수에 넣어 녹이고 수산화나트륨용액(0.4 %)으로 약알칼리성으로 하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.10 수산화나트륨용액(1 M)

수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 40.0 g을 정제수에 녹여 1 L로 한 다음 폴리에틸렌 병에 넣어 보관한다.

4.1.11 아세트산아연용액(10 W/V %)

아세트산아연·2수화물(zinc acetate dihydrate, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 219.53) 100 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.12 이산화비소산나트륨용액(10 W/V %)

이산화비소산나트륨(sodium arsenite, $NaAsO_2$, 분자량 : 139.92) 10.0 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.13 L-아스코빈산(10 W/V %)

아스코빈산나트륨(ascorbic acid sodium salt, $C_6H_7O_6Na$, 분자량 : 198.11) 10.0 g을 정제수 100 mL에 녹여 사용한다.

4.1.14 질산은용액(0.1 M)

질산은(silver nitrate, $AgNO_3$, 분자량 : 169.87) 17.0 g을 정제수에 녹여 1 L로 한 후 갈색병에 넣어 보관한다.

4.2 표준용액

4.2.1 시안표준원액(약 1,000 ㎎/L)

4.2.1.1 시안화칼륨 표준물질(potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12) 2.51 g을 정제수에 녹여 1 L로 하여 표준원액을 만들어 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.1.2 시안표준원액 농도결정

시안 표준원액 100 mL를 비커에 넣고 수산화나트륨용액(2 W/V %) 1.0 mL를 넣은 후 파라디메틸아미노벤잘로데닌용액(0.02 W/V %) 0.5 mL를 지시약으로 하여 용액의 색이 황색에서 적색으로 될 때까지 질산은용액(0.1 M)으로 적정하고, 이에 소비된 질산은용액(0.1 M) 의 mL수(a)로부터 다음 식에 따라 용액에 함유된 시안의 양(mg/L)을 구한다.

$$\text{시안}(mg/L) = a \times f \times 52.04 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 질산은용액(0.1 M) 소비량(mL)

f: 질산은용액(0.1 M)의 농도계수

4.2.1.3 질산은용액(0.1M)의 농도계수 결정

4.2.1.3.1 조제

질산은 17.0 g에 정제수를 넣어 녹여 1 L로 하고 표정한다.

4.2.1.3.2 표정

염화나트륨(표준시약)을 500 ~ 650 ℃에서 40 ~ 50분간 건조한 다음 데시케이터(실리카겔)에서 식힌 후 약 0.15 g을 정확히 달아 정제수 50 mL를 넣어 녹여 크롬산칼륨용액(10 %) 1 mL를 넣어 흔들면서 조제된 질산은 액으로 지속적인 엷은 적갈색을 나타낼 때까지 적정하여 농도계수를 계산한다.

$$\text{질산은용액(0.1 M) 1 mL} \equiv 5.844 \text{ mg NaCl} \qquad \text{(식 2)}$$

4.2.2 시안표준용액(1.0 ㎎/L)

시안표준원액(4.2.1.2에서 결정한 농도로서 약 1,000 mg/L)의 10.0 mg을 정확히 취하여 수산화나트륨용액(2 %) 100 mL와 정제수를 넣어 정확히 1,000 mL로 한 다음. 이 용액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용할 때 제조한다.

[주 2] 시안표준원액의 10.0 mg은 10,000을 4.2.1.2에서 결정한 농도(C, mg/L)로 나눈 값(mL)을 부피로 취한다. 즉 시안표준원액의 부피(mL) = $\frac{10000}{C}$ 이다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 미리 세척한 유리 또는 폴리에틸렌용기에 채취한다.

5.2 시료는 수산화 나트륨용액을 가하여 pH 12 이상으로 조절하여 냉암소에서 보관한다. 최대 보관시간은 24시간이며 가능한 한 즉시 실험한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 시안이 함유하고 있지 않은 것으로 확인된 폐기물 일정 양에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다.

방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

검정곡선의 작성 및 검증은 ES 06001 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 3개의 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 이어야 하며 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 및 정확도의 측정은 ES 06001 정도보증/정도관리에 따른다. 시안 표준용액을 정량한계 농도의 10배가 되도록 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 나타내며 그 값이 75 ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(RSD)로 계산하며 측정값이 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 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 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 액상 폐기물 시료 또는 용출용액 적당 양(시안으로서 0.05 mg 이하)을 취하여 500 mL 증류플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 250 mL로 한 다음 지시약으로 페놀프탈레인·에틸알코올용액(0.5 W/V %)을 2 ~ 3방울 넣고 인산 또는 수산화나트륨용액(2 %)을 사용하여 중화하고 그림 2와 같이 시안증류장치를 조립한다.

7.1.2 깔때기를 통하여 설퍼민산암모늄용액(10 W/V %) 1 mL와 인산 10 mL 및 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨용액(시안실험용) 10 mL를 넣고 수분 간 방치한 다음 증류플라스크를 가열하여 매분 2 ~ 3 mL의 유출속도로 증류한다.

7.1.3 수집기는 미리 수산화나트륨용액(2 %) 20 mL를 넣어 둔 마개 있는 100 mL 부피실린더를 사용하며 수집기중의 액량이 90 mL가 되었을 때 증류를 끝내고, 냉각기를 떼어내어 냉각기의 안쪽을 소량의 정제수로 씻은 후 정제수를 넣어 정확히 100 mL로 한다.

[주 3] 시안화물은 독성이 강하므로 후드나 배기시설이 잘 갖추어진 곳에서 주의깊게 다루어야 하며 피부에 접촉이나 호흡이나 섭취가 되지 않게 주의해야 한다.

7.2 분석방법(피리딘-피라졸론법)

7.2.1 전처리한 시료 20 mL를 정확히 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 지시약으로 페놀프탈레인·에틸알코올용액(0.5 W/V %) 1방울을 넣어 조심하여 흔들어 주면서 용액의 적색이 없어질 때까지 아세트산(1 + 8)을 넣는다.(약 1 mL 소요)

7.2.2 인산염완충용액(pH 6.8) 10 mL, 클로라민-T용액(1 W/V %) 0.25 mL를 넣고 마개를 막아 조심하여 섞는다. 약 5분간 방치하고 피리딘·피라졸론혼합액 15 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음 조용히 섞고 25 ℃의 물중탕에서 30분간 방치한다.

7.2.3 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다. 따로 정제수 20 mL를 취하여 시료의 실험기준에 따라 실험하여 바탕시험액으로 한다.

7.2.4 바탕시험액을 대조용액으로 하여 620 nm에서 시료용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선식으로부터 시안의 양(mg)을 계산한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 시안표준용액(1.0 mg/L) 0 ~ 10 mL를 단계적으로 50 mL 부피플라스크에 넣고, 각각에 정제수를 넣어 20 mL로 한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법과 같은 방법으로 실험하여 시안의 양(mg)을 가로축(x축)에, 시안의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선식에서 얻은 시안의 양(mg)으로부터 다음 식을 사용하여 폐기물 중 시안의 농도를 계산한다.

8.1 농도계산

$$\text{시안의 농도}(mg/L) = A_s \times \frac{V_1}{V_0} \times \frac{1000}{V_d} \qquad \text{(식 3)}$$

여기서, A_s : 검정곡선에서 얻은 시안의 양(mg)

V_0 : 전처리에 사용된 시료량(mL)

V_1 : 전처리 후 표선 맞춘 시료량(mL)

V_d : 사용한 액상 폐기물의 부피(mL)

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 9010, 1986, Total And Amenable Cyanide(Colorimetric, Manual).

9.2 US EPA Method 9012, 1986, Total And Amenable Cyanide (Colorimetric, Automated UV).

9.3 KS M ISO 11262, 2004, 토양의 질-시안 측정 방법.

9.4 환경부, 수질오염공정시험기준, 2014, ES 04353.1b, 시안-자외선/가시선 분광법

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 ~ 125 %