

시안-자외선/가시선 분광법

(Cyanide-ultraviolet/visible spectrometry)

2018

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 토양 중에 시안화합물을 측정하는 방법으로, pH 2 이하의 산성에서 EDTA를 넣고 가열 증류하여 시안화물 및 시안착화합물을 시안화수소로 유출시키고 수산화나트륨용액에 포집한 다음 중화하고 클로라민 T와 피리딘·피라졸론 혼합액을 넣어 나타나는 청색을 620 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 토양 중에 시안화물 및 시안착화합물 등의 총시안 농도의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준으로는 각 시안화합물의 종류를 구분하여 정량할 수 없다.

1.2.3 이 시험기준에 의한 토양 중 시안의 정량한계는 0.2 mg/kg이다.

1.3 간섭 물질

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

1.3.2 다량의 지방성분을 함유한 시료는 아세트산 또는 수산화나트륨 용액으로 pH 6 ~ pH 7로 조절한 후 시료의 약 2 %에 해당하는 부피의 노말헥산 또는 클로로포름을 넣어 추출하여 유기층은 버리고 수층을 분리하여 사용한다.

1.3.3 잔류염소가 함유된 시료는 잔류염소 20 mg당 L-아스코르빈산(10 %) 0.6 mL또는 아비산나트륨용액(10 %) 0.7 mL를 넣어 제거한다.

1.3.4 황화합물이 함유된 시료는 아세트산 아연 용액(10 %) 2 mL를 넣어 제거한다. 이 용액 1 mL는 황화물이온 약 14 mg에 해당된다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계

자외선/가시선 분광광도계(UV/VIS, ultraviolet/visible spectrometer)는 그림 1과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되어 있고 빛 경로길이가 1 cm 이상되며, 620 nm의 파장에서 흡광도의 측정이 가능하여야 한다.

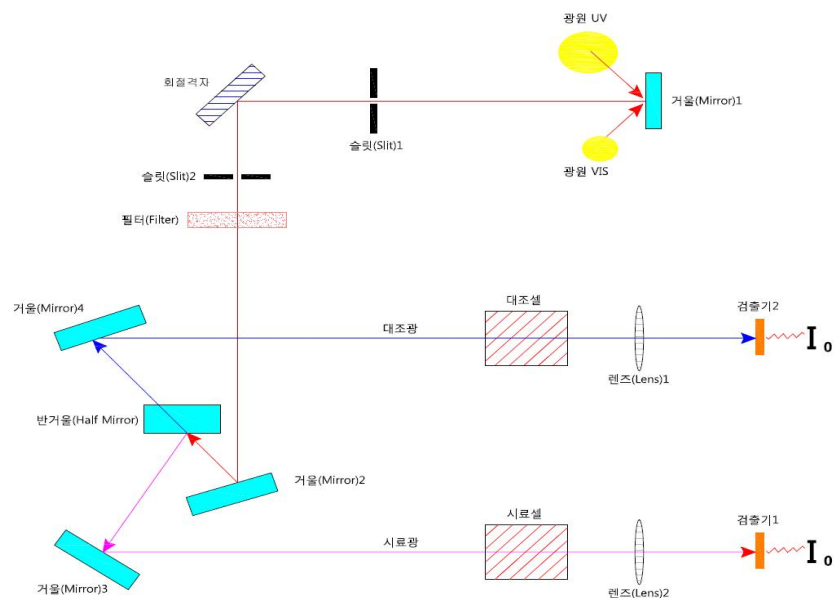
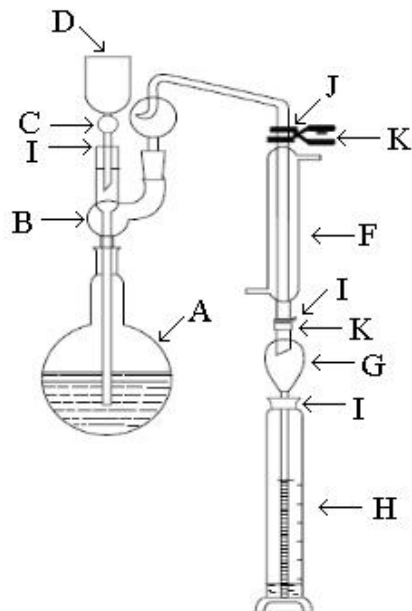


그림 1. 자외선/가시선 분광광도계

3.2 시안증류장치

그림 2의 시안증류장치를 이용하여 시료를 전처리한다.



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

그림 2. 시안증류장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 페놀프탈레인·에틸알코올용액(0.5 %)

페놀프탈레인(phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 318.32) 0.5 g을 에틸알코올(ethanol, C_2H_5OH , 46.07) 50 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한 후 이 용액이 홍색을 나타낼 때까지 수산화나트륨용액을 넣는다.

4.1.2 인산

인산(phosphoric acid, H_3PO_4 , 98.00)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는

안 된다.

4.1.3 수산화나트륨용액(2 %)

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

4.1.4 슬퍼민산암모늄용액(10 %)

슬퍼민산암모늄(ammonium sulfamate, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, 114.12) 10 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.5 에틸렌디아민테트라아세트산나트륨용액(EDTA 용액)

에틸렌디아민 4아세트산 2나트륨·2수화물(ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 372) 10 g을 정제수에 넣어 녹이고 0.4 % 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 40) 용액으로 약알칼리성으로 하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.6 클로로포름(chloroform, CHCl_3 , 119.38)

98 % 이상의 시약용을 사용한다.

4.1.7 아세트산(1+8)

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

4.1.8 아세트산아연 용액(10 %)

아세트산아연(2수화물)(zinc acetate dihydrate, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 219.53) 100 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.9 인산염완충액(pH 6.8)

인산이수소칼륨(potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 , 136.09) 34.0 g과 무수인산 일수소나트륨(disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4 , 141.96) 35.5 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.10 클로라민 T용액(1 %)

클로라민 T(3수화물)(chloramine-T trihydrate, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 282.24) 1.25 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

[비고 1] 클로라민 T(3수화물)는 변질되기 쉬우므로 냉장보관하고, 클로라민 T용액(1 %)은 사용 시 제조한다.

4.1.11 피리딘피라졸론혼액

1-페닐-3-메틸-5-피라졸론(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, 174.20) 0.25 g을 75 °C로 가열한 정제수 100 mL에 녹이고(완전히 녹지 않아도 좋다), 실온으로 식힌 다음 비스(1-페닐-3-메틸-5-피라졸론) 0.02 g을 피리딘(pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 79.10) 20 mL에 녹인 용액을 넣어 섞는다. 이 용액은 사용 시 제조한다.

4.1.12 *p*-디메틸아미노벤지리덴로다닌아세톤용액(0.02 %)

p-디메틸아미노벤지리덴로다닌($((\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CSCSNHCO})$) 0.02 g을 아세톤에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.13 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 3차 증류한 정제수를 사용하며 바탕시험 할 때 시안이 검출되지 않는 것을 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 시안표준원액(1,000 mg/L)

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

4.2.1.2 농도결정

시안 표준원액 100 mL를 비커에 넣고 수산화나트륨용액(2 %) 1.0 mL를 넣은 후 파라 디메칠아미노벤잘로데닌용액(0.02 %) 0.5 mL를 지시약으로 하여 용액의 색이 황색에서 적색으로 될 때까지 0.1 N 질산은용액으로 적정하고, 이에 소비된 0.1 N 질산은용액의 mL 수 (a)로부터 다음 식에 따라 용액에 함유된 시안의 양(mg/L)을 구한다.

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

여기서, a : 0.1N-질산은용액 소비량(mL)

f : 0.1N-질산은용액의 농도계수

4.2.2 시안표준용액(1.0 mg/L)

시안표준원액(1,000 mg/L)의 10.0 mg을 정확히 취하여 2 % 수산화나트륨 용액 100 mL와 물을 넣어 정확히 1000 mL로 한 다음, 이 용액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용할 때 제조한다.

[비고 2] 시안표준원액의 10.0 mg은 10,000을 4.2.1.2에서 결정한 농도(C , mg/L)로 나눈 값(mL)을 부피로 취한다. 즉 식 2에 따라 시안표준원액의 부피(mL)를 구한다.

$$\text{부피(mL)} = \frac{10000}{C} \quad (\text{식 2})$$

여기서, C : 식 1에 대한 값의 결정농도

5.0 시료채취 및 관리

토양시료의 채취 및 조제는 ES 07130.c 시료의 채취 및 조제 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계(MDL, method detection limit) 및 정량한계(LOQ, limit of quantification)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 산정한다. 시안이 없는 것으로 확인된 토양에 표 1의 정량한계 부근의 농도가 되도록 시안표준용액을 첨가한 시료 7 개를 준비하여 각 시료를 7.0항의 실험절차와 동일하게 분석하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 시약바탕시료의 분석

ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 시약바탕시료(reagent blank)를 분석한다. 시약바탕시료는 7.0항의 실험절차와 동일하게 전처리·측정하며, 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따른다.

6.3.2 7.2항의 검정곡선의 작성에서 제시한 농도 범위 내에서 3 개 이상의 농도(정량한계 이상)에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수(R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)는 ES 07001.a 정도보증/정도관리에 따라

산정한다. 동일한 매질의 인증표준시료 또는 표 1 정량한계의 1 배 ~ 10 배의 같은 농도로 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 이상 준비하여 7.0항의 절차에 따라 분석하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정밀도는 측정값의 상대표준편차(% RSD)로 산출하며 그 값이 30 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 70 % ~ 130 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1 회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다.

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 시료전처리

7.1.1 ES 07130.c 시료의 채취 및 조제에 따라 조제한 분석용 시료 적당량(약 10 g으로 시안으로서 0.05 mg 이하)을 정확히 취하여 500 mL 증류플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 250 mL로 한다.

7.1.2 지시약으로 페놀프탈레인·에틸알코올용액(0.5 %) 2 방울 ~ 3 방울을 넣고 인산 또는 2 % 수산화나트륨용액을 사용하여 중화하고 그림 1과 같이 시안증류장치를 조립한다.

7.1.3 주입깔때기를 통하여 설과민산암모늄용액(10 %) 1 mL와 인산 10 mL 및 에틸렌디아민테트라아세트산나트륨용액 10 mL를 넣고 수 분간 방치한다.

7.1.4 증류플라스크를 가열하여 매분 2 mL ~ 3 mL의 유출속도로 증류한다. 수기는 미리 2% 수산화나트륨용액 20 mL를 넣어둔 마개 있는 100 mL 메스실린더를 사용하며 수기중의 액량이 90 mL가 되었을 때 증류를 끝내고, 냉각기를 떼어내어 냉각기의 안쪽을 소량의 정제수로 씻은 후 정제수를 넣어 정확히 100 mL로 한다.

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

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 시안표준용액(1.0 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣고 각각 정제수를 넣어 20 mL로 한다. 단, 정량한계 이상 농도를 3개 이상 포함하여야 한다.

7.2.2 이하 7.3과 같은 방법으로 측정하여 시안의 양(mg)을 가로축(x 축)에, 시안의 측정값을 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

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

7.3.2 인산염완충용액(pH 6.8) 10 mL, 클로라민T용액(1 %) 0.25 mL를 넣고 마개를 막아 조심하여 섞는다. 약 5분간 방치 후, 피리딘·피라졸론혼합액 15 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음 조심하여 섞고 25 °C의 수욕조에서 30 분간 방치한다.

7.3.3 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료용액으로 한다. 따로 정제수 20 mL를 취하여 시료의 시험기준에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

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

8.0 결과보고

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

$$\text{토양 중 시안의 농도(mg/kg)} = \frac{A_s \times f}{W_d} \quad (\text{식 3})$$

여기서, A_s : 검정곡선에서 얻은 시안의 양(mg)

f : 회석배수(여기서는 5)

W_d : 토양시료의 건조중량(kg)

9.0 참고문헌

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 I ISO 11262, 2009, 토양의 질-시안 측정 방법.

9.4 환경부, 2007, 폐기물공정시험방법-시안.

9.5 환경부, 2008, 토양오염공정시험기준-시안.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.2 mg/kg
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %
정밀도	상대표준편차가 30 % 이내
정확도	70 % ~ 130 %