

시안-이온전극법 (Cyanide-Electrometry)

2010

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중 시안을 측정하는 방법으로 액상 폐기물과 고상 폐기물을 pH 12 ~ 13의 알칼리성으로 조절한 후 시안 이온전극과 비교전극을 사용하여 전위를 측정하고 그 전위차로부터 시안을 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 액상 폐기물, 반고상 폐기물 및 고상 폐기물의 시안 측정에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 의한 폐기물 중에 시안의 정량한계는 0.5 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 수산화나트륨용액으로 pH 6 ~ 7로 조절한 후 시료의 약 2 %에 해당하는 부피의 노말 헥산 또는 클로로폼을 넣어 추출하여 유기층은 버리고 수층을 분리하여 사용한다.

1.3.3 황화합물이 함유된 시료는 아세트산아연용액(10 W/V %) 2 mL를 넣어 제

거 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

2.1 이온전극

이온전극은 [이온전극|측정 용액|비교전극]의 측정 계에서 측정대상 이온에 감응하여 네른스트식에 따라 이온 활동도에 비례하는 전위차를 나타낸다.

$$E = E_0 + \left[\frac{2.303 R T}{z F} \right] \log A \quad (\text{식 1})$$

여기서, E : 측정 용액에서 이온전극과 비교 전극 간에 생기는 전위차(mV)

E_0 : 표준전위(mV)

R : 기체상수(8.314 J/K, mol)

z : 이온전극에 대하여 전위의 발생에 관계하는 전자수(이온가)

F : 페러데이(faraday) 상수(96,480 C)

A : 이온 활동도(mol/L)

2.2 기준전극

은-염화은의 칼로멜 전극 등으로 구성된 전극으로 pH측정기에서 측정 전위 값의 기준이 된다.

2.3 유리전극(작용전극)

이온 측정기에 유리전극으로서 이온의 농도가 감지되는 전극이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 전위차계

이온전극과 비교 전극 간에 발생하는 전위차를 1 mV 단위까지 읽을 수 있고 고압력 저항(1012 Ω 이상)의 전위차계로서 pH-mV계, 이온전극용 전위차계 또는 이온농도계 등을 사용한다.

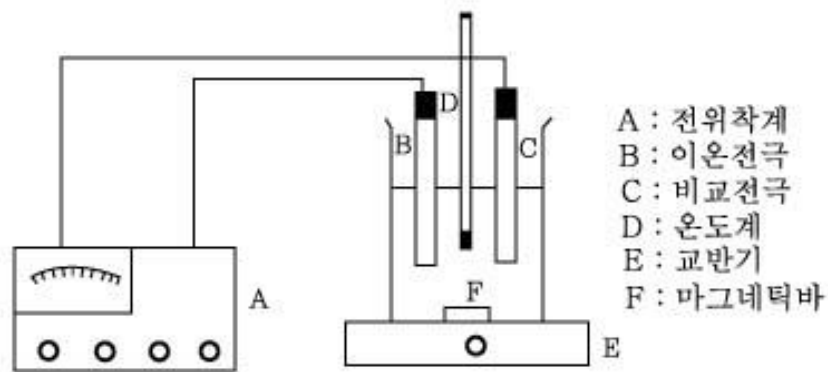


그림 1. 이온전극법의 장치구성

3.2 시안 이온전극

이온전극은 분석대상 이온에 대한 고도의 선택성이 있고 이온농도에 비례하여 전위를 발생할 수 있는 전극으로서 시안의 감응막은 $\text{AgI} + \text{Ag}_2\text{S}$, Ag_2S , AgI 로 구성되어 있다.

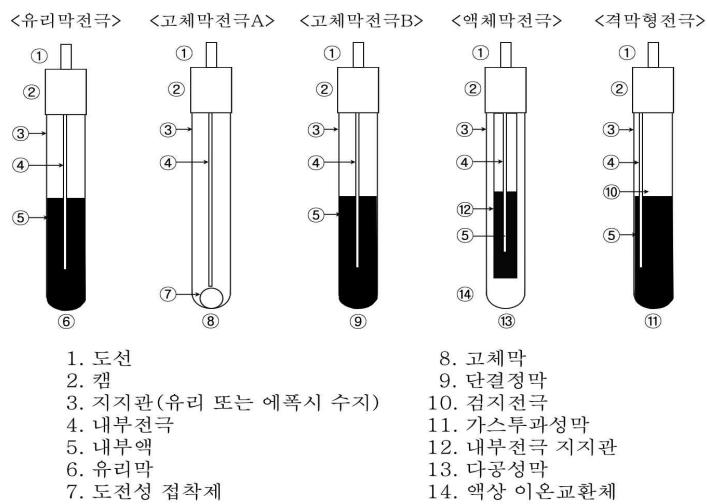


그림 2. 이온전극의 종류와 구조

3.3 비교전극

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

3.4 자석 교반기 또는 테플론으로 피복된 자석 바를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 페놀프탈레인·에틸알코올용액(0.5 W/V %)

페놀프탈레인(phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 분자량 : 318.32) 0.5 g을 에틸알코올(ethanol, C_2H_5OH , 분자량 : 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 , 분자량 : 98.00)을 사용하여 바탕시험결과 금속류가 검출되어서는 안 된다.

4.1.3 수산화나트륨용액(2 W/V %)

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

4.1.4 설퍼민산암모늄용액(10 W/V %)

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

4.1.5 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨용액(시안실험용)

에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨·2수화물(ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate, $C_{10}H_{14}O_8Na_2 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 344.22)을 80 ℃에서 5시간 건조하고, 데시케이터에서 식힌 다음 0.372 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한 후 갈색병에 넣어 보관한다. 이 용액 1 mL는 탄산칼슘으로서 1 mg을 함유하는 양에 상당한다.

4.1.6 수산화나트륨용액(1 M)

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

4.1.7 아세트산아연 용액(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.

4.1.8 이산화비소산나트륨용액(10 W/V %)

이산화비소산나트륨(sodium arsenite, $NaAsO_2$, 분자량 : 129.91) 10.0 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.9 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.

4.1.10 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

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 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.

$$\text{시안}(mg/L) = a \times f \times 52.04 \quad (\text{식 2})$$

여기서, a : 질산은용액(0.1 M) 소비량(mL)

f : 질산은용액(0.1 M)의 농도계수

4.2.2 시안표준용액(100.0 mg/L)

시안표준원액(4.2.1.2에서 결정한 농도로서 약 1,000 mg/L)의 20.0 mL를 정확히 취하여 200 mL 부피플라스크에 넣고 옥살산나트륨용액(0.1 M)으로 표선까지 채운다.

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 없는 것으로 확인된 정량한계부근의 농도가 되도록 시안표준용액을 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 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 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 또는 결정계수의 상대표준편차가 10 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위해서는 정량범위를 0.01 ~ 10.0 mg으로 설정하여 검정곡선을 작성한 후 결정계수(R^2)를 구한다.

6.3.3 검정곡선의 감응계수(RF)를 검증하기 위해서는 검정곡선의 중간 농도의 한 농도에서 감응계수를 구하여 그 값이 전과 10 %에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 및 정확도의 측정은 ES 06001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 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 적당량(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 %) 2 ~ 3방울을 넣고 인산 또는 수산화나트륨용액(2 %)을 사용하여 중화하고 그림 1과 같이 시안증류장치를 조립한다.

7.1.2 주입깔때기를 통하여 설퍼민산암모늄용액(10 W/V %) 1 mL와 인산 10 mL 및 에틸렌다이아민테트라아세트산이나트륨용액(시안실험용) 10 mL를 넣고 수 분간

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

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 100 mL를 200 mL 비커에 옮기고 시안 이온전극과 비교전극을 담가 기포가 일어나지 않는 범위 내에서 일정한 속도로 세게 교반하여 전위가 안정될 때의 값을 측정한다.

7.2.2 미리 작성한 검정곡선으로부터 시안의 양(mg)을 계산한다.

[주 2] 시료와 표준용액의 측정 시 온도차는 ± 1 °C이어야 하고, 교반속도가 일정하여야 한다. 액온이 1 °C 변화할 때에 약 1 mV의 전위차가 변화하게 된다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 시안표준원액(1,000 mg/L)을 20.0 mL 취하여 200 mL 부피플라스크에 넣고 옥살산나트륨용액(0.1 M)을 사용하여 표선까지 채운 후 단계적으로 같은 방법으로 희석하여 표준용액(0.1 ~ 100 mg/L)을 준비하고, 각각 100 mL씩을 취하여 200 mL 비커에 옮긴다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 낮은 농도부터 높은 농도 순으로 이하 7.2 분석방법으로 실험하여 시안의 농도(mg)을 가로축(x 축)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

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

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 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 4500-CN⁻, (2005).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.5 mg/L
검정곡선	결정계수(R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 $\leq 10 \%$
정밀도	상대표준편차가 $\pm 25 \%$ 이내
정확도	75 ~ 125 %