

시안-연속흐름법

2021

(Cyanide-Continuous Flow Analysis)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 폐기물 중에 시안화합물을 분석하기 위하여 시료를 산성상태에서 가열 증류하여 시안화물 및 시안착화합물의 대부분을 시안화수소로 유출시켜 포집한 다음 포집된 시안이온을 중화하고 클로라민-T를 넣어 생성된 염화시안이 발색시약과 반응하여 나타나는 청색을 620 nm 또는 기기에 따라 정해진 파장에서 연속흐름법으로 분석하는 시험방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 폐기물 중에 시안화물 및 시안착화합물의 분석에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.01 mg/L이다.

1.2.2 시료의 산화, 발색 반응 및 목적성분의 분리를 위해서는 증류장치와 자외선 분해기 (UV digester)를 사용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 고농도 (60 mg/L 이상)의 황화물 (sulfide)은 측정과정에서 오차를 유발하므로 전처리를 통해 제거한다.

1.3.2 황화시안이 존재하면 분석 시 양의 오차를 유발한다.

1.3.3 고농도의 염 (10 g/L 이상)은 증류 시 증류코일을 차폐하여 염의 오차를 일으키므로 증류 전에 회석을 한다.

1.3.4 알데하이드는 시안을 시아노하이드린으로 변화시키고 증류 시 아질산염으로 전환시키므로 증류 전에 질산은을 첨가하여 제거한다. 단 이 작업은 총 시안/유리시안의 비율을 변화시킬 수 있으므로 이를 고려하여야 한다.

2.0 용어정의

2.1 바탕선 들뜸 보정 시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 주로 정제수를 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7 개 ~ 10 개 당 한번 씩 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하여 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오염을 방지하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다. 공기방울을 주입하지 않음에 따라 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 상호 오

염의 우려가 있으나 분석시간이 빠르고 기계장치가 단순화되는 장점이 있다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자동분석기 (autoanalyzer)

3.1.1 시료자동주입기 (autosampler)

시료를 보관할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 채취를 위한 장치 (sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매 이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이 때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 재질 (타이콘 또는 테플론 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전히 혼합되어서 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보되어야 한다. 부록의 그림 1과 같이 구성할 수 있다.

3.1.4 증류장치 및 자외선 분해기

증류장치와 자외선 분해기의 규격은 각 자동분석기에서 요구되는 규격을 사용한다.

3.2 검출기 및 기록계

3.2.1 검출기

흡광광도계를 사용하며, 10 mm ~ 50 mm 흐름 셀 (flow cell)과 기기에 따라 정해

진 파장의 필터가 설치된 비색계를 사용한다. 단, 자동분석기에서 요구되는 규격이 상기한 규격과 상이할 경우 자동분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.2.2 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 자동분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액 (100 mg/L)

정제수 800 mL에 시안화칼륨 (potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12, 98.0 % 이상) 0.250 g과 수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 0.400 g을 넣어 녹이고 정제수로 표선을 맞추어 정확히 1 L로 한다.

[주 1] 이 용액은 1 개월간 유효하다.

4.2.2 표준용액 (1 mg/L)

표준원액 1 mL를 취하여 수산화나트륨용액 (0.01 M)으로 희석하여 100 mL로 한다. 매 분석 시 마다 준비한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 미리 세척한 유리 또는 폴리에틸렌용기에 채취한다.

5.2 시료는 수산화나트륨 용액을 가하여 pH 12 이상으로 조절하여 냉암소에서 보

관한다. 최대 보관시간은 24 시간이며 가능한 즉시 실험한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 06001 정도보증/정도관리에 따라 계산한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7 개를 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 1 개의 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 정량범위 내의 3 개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.995 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 25 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 06001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1 배 ~ 10 배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4 개 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 1 회 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 시료가 탁한 경우, 유입되는 용액의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 유리섬유여과지 (GF/C) 또는 공극 크기 (pore size) 0.45 μm 의 여과지로 여과를 실시한다.

7.1.2 시료에 황화물 (sulfide)이 존재할 경우 시료를 pH 12 이상으로 안정화 시킨

후 탄산납 (lead carbonate, PbCO_3 , 분자량 : 267.21)을 첨가하여 황화물을 공침시켜 여과하여 제거한다. 이때 시료 중의 황화물의 존재 여부는 아세트산납 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, lead acetate) 시험지를 사용하여 확인 할 수 있으며, 탄산납 (PbCO_3 , lead carbonate)을 첨가 시에는 황화물이 공침할 수 있도록 반응시간을 충분히 주도록 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급 라인 등이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다.

7.2.2 가열 및 냉각 장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

7.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.4 시료 및 시약 공급라인에 정제수를 연결하여, 자동분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정상적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30 분 간 바탕선을 안정화시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 자동분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화시킨다.

7.2.6 바탕선 측정시료, 시안 표준 용액, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 자동 분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급라인을 정제수로 20 분 간 세척한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내 정제수를 제거한다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 수산화나트륨용액 (0.01 M)에 시안 표준용액 (1 mg/L) 0 mL ~ 10.0 mL를 단계적으로 취하여 넣고 표선을 맞추어 정확히 100 mL로 한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준 용액을 7.2 분석방법에 따라 자동분석기로 분석한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3 개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.3 각 표준용액의 피크의 높이를 측정하고 각각 표준용액 농도와의 관계선을 작성한다.

[주 2] 검정곡선은 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크높이로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크높이에 대한 시료의 높이를 비교하여 계산한다.

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

여기서, C : 검정곡선에서 얻어진 분석시료의 농도 (mg/L)

f : 회석 배수

[주 3] 시료의 농도는 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 ES 04353.3b, 수질오염공정시험기준, 시안-연속흐름법, 국립환경과학원, (2014)

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

9.3 ISO 14403, 'Water-quality-Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis', (2002).

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.995 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
정밀도	상대표준편차 $\pm 25 \%$ 이내
정확도	75 % ~ 125 %

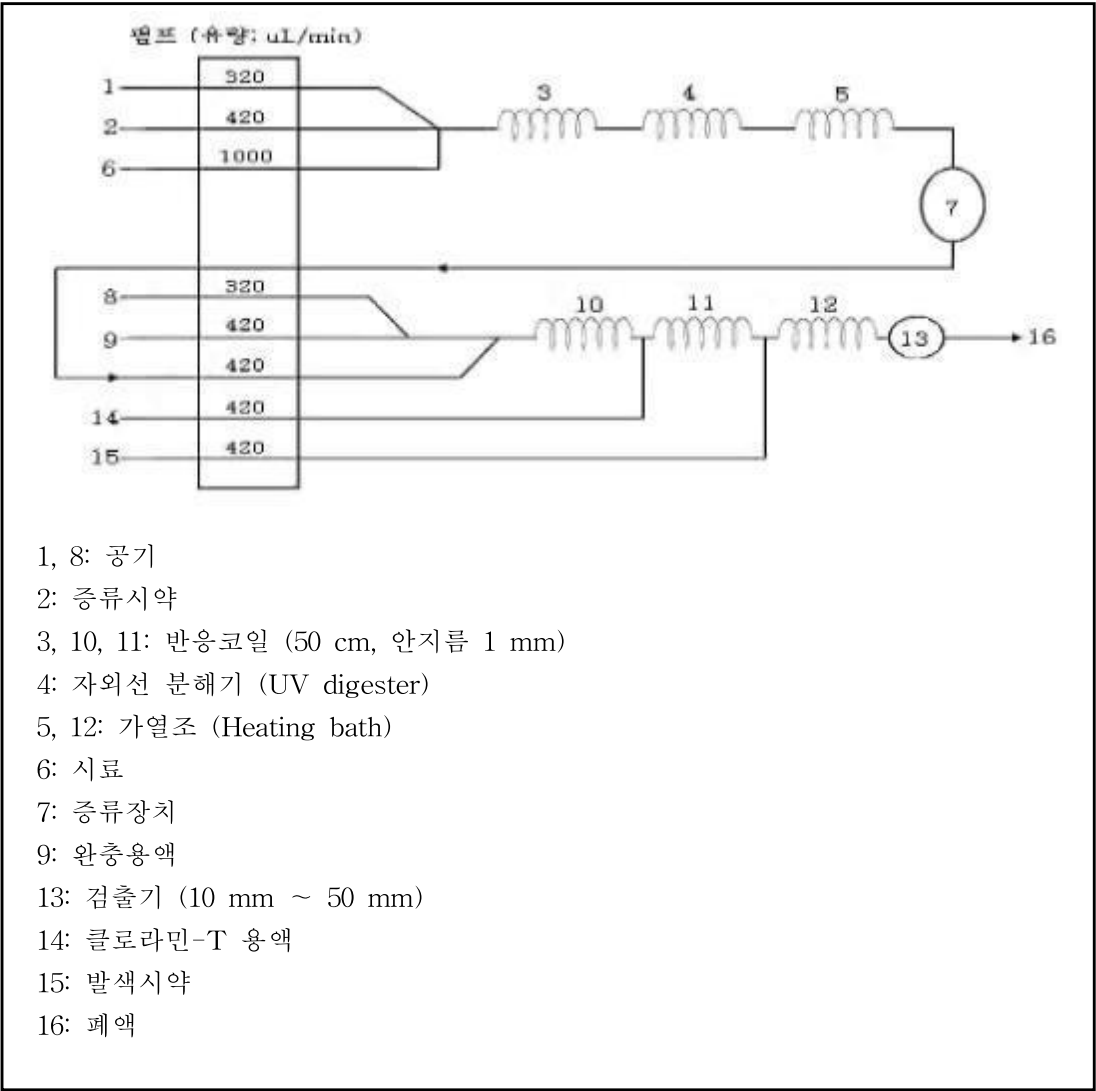


그림 1. 시안 분석장치의 구성도 (예)