

시안-자외선/가시선 분광법

2025

(Cyanide-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 시안을 측정하기 위하여 시료를 pH 2 이하의 산성에서 가열 증류하여 시안화물 및 시안착화합물의 대부분을 시안화수소로 유출시켜 포집한 다음 포집된 시안이온을 중화하고 클로라민-T를 넣어 생성된 염화시안이 피리딘-피라졸론 등의 발색시약과 반응하여 나타나는 청색을 620 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.01 mg/L 이다.

[주 1] 각 시안화합물의 종류를 구분하여 정량할 수 없다.

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 지방성분이 함유된 시료는 아세트산 또는 수산화소듐 용액으로 pH 6 ~ pH 7로 조절하고 시료의 약 2 %에 해당하는 노말헥산 또는 클로로폼을 넣어 짧은 시간동안 흔들어 섞고 수층을 분리하여 시료를 취한다.

1.3.3 잔류염소가 함유된 시료는 잔류염소 20 mg 당 L-아스코르빈산 (10 %) 0.6 mL 또는 아비산소듐용액 (10 %) 0.7 mL를 넣어 제거한다.

1.3.4 황화물이 함유된 시료는 아세트산아연용액 (10 %) 넣어 제거한다. 이 용액 1 mL는 황화물이온 약 14 mg에 대응한다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 그람 냉각기 (graham condenser)

냉각기의 일종으로 주로 기화된 시료의 냉각 및 액화에 사용된다. 냉각기의 내부에는 나선형으로 된 시료이송관이 위치하고 있으며, 냉각수는 시료 이송관의 외부로 흐른다.

3.2 증류장치

그람 냉각기 (graham condenser)가 부착된 500 mL 부피의 유리재질 증류장치를 사용한다. 그림 1과 같이 할 수 있다.

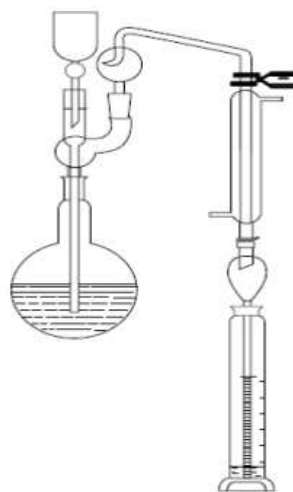


그림 1. 시안 증류장치

3.3 자외선/가시선 분광광도계

3.3.1 자외선/가시선 분광광도계는 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.

3.3.2 광원부의 광원으로 가시선부와 근적외선부의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외선부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌-아세톤용액(0.02 %)

4-다이메틸아미노벤지리덴로다닌 (4-dimethylaminobenzylidenerhodanine, $C_{12}H_{12}N_2OS_2$, 분자량: 264.37) 0.02 g을 아세톤 (acetone, CH_3COCH_3 , 분자량: 58.08)에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.2 설퍼민산암모늄 용액(10 %)

설퍼민산암모늄 (ammonium sulfamate, $NH_4OSO_2NH_2$, 분자량: 114.13) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.3 수산화소듐용액(2 %)

수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량: 40.00) 2 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 아세트산아연용액(10 %)

아세트산아연 (zinc acetate, $Zn(CH_3COO)_2$, 분자량: 183.49) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.5 L-아스코빈산용액(10 %)

L-아스코빈산 (ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 분자량: 176.13) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.6 에틸렌다이아민테트라아세트산이소듐 용액(시안시험용)

에틸렌다이아민테트라아세트산이소듐 · 2수화물 (ethylene diamine tetraacetic acid disodium salt dihydrate, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, 분자량: 372.24) 10 g을 정제수에 녹이고 수산화소듐용액 (0.4 %)으로 약알칼리성으로 하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.7 이산화비소산소듐용액(10 %)

이산화비소산소듐 (sodium arsenite, $NaAsO_2$, 분자량: 129.91) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.8 인산염완충용액(pH 6.8)

인산이수소포타슘 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 , 분자량: 136.09) 34 g과 무수인산일수소소듐 (disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4 , 분자량: 141.96) 35.6 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.9 인산 (phosphoric acid, H_3PO_4 , 분자량 : 98.00, 비중 : 1.69, 함량: 85 % 이상)

4.1.10 질산은용액(0.1 M)

질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 분자량: 169.87) 17.0 g을 녹여 1 L로 한 후 갈색 병에 보관한다. 크롬산포타슘 (potassium chromate, K_2CrO_4 , 분자량: 194.19) 용액 0.2 mL를 지시약으로 가한 후, 붉은색이 될 때까지 염화소듐 표준용액(0.1 N)으로 표정한다.

4.1.11 클로라민-T 용액(1 %)

클로라민-T · 3수화물 (chloramine-T trihydrate, $C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$, 분자량: 281.70) 1.25 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 사용할 때 조제한다.

4.1.12 페놀프탈레인 · 에탄올용액(0.5 %)

페놀프탈레인 (phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 분자량: 318.32) 0.5 g을 에탄올 (ethanol, C_2H_5OH , 분자량: 46.07, 함량: 95 %) 50 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.1.13 피리딘-피라졸론 혼합용액

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 °C 열수에 녹이고 실온으로 냉각하여 비스(1-페닐-3-메틸-5-피라졸론)(bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone), $C_{20}H_{18}N_4O_2$, 분자량: 346.39) 0.02 g을 피리딘 (pyridine, C_5H_5N , 분자량: 79.10) 20 mL에 녹인 액과 섞는다. 사용할 때 조제한다.

4.1.14 크롬산포타슘용액

크롬산포타슘 (potassium chromate, K_2CrO_4 , 분자량 : 194.19) 50 g을 정제수 약 200 mL에 녹이고, 붉은색 침전이 생길 때까지 질산은 용액을 넣어 여과한 후 여과액에 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(1 000 mg/L)

시안화포타슘 (potassium cyanide, KCN, 분자량: 65.12, 표준시약) 2.51 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다. 이 용액은 사용 시 조제하며 정확한 농도는 표정절차에 따라 구한다.

[주 2] 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.1.1 표정

시안 표준원액 100 mL를 정확히 취하여 수산화소듐용액(2 %) 1 mL와 지시약 *p*-다이메틸아미노벤지리덴로다닌-아세톤용액(0.02 %) 0.5 mL를 넣고 질산은용액(0.1 M)으로

액체의 색이 황색에서 붉은색으로 되는 종말점까지 적정한다.

$$C = a \times f \times 0.05204 \quad (\text{식 } 1)$$

여기서, C : 시안 농도(mg/mL)

a : 질산은용액(0.1 M) 소비량(mL)

f : 질산은 용액(0.1 M)의 농도계수 (factor)

4.2.2 표준용액(1.0 mg/L)

표준원액(1 000 mg/L) 10 mL를 정확히 취하여 수산화소듐용액(2 %) 100 mL와 정제수를 넣어 정확히 1 L로 한다. 이 용액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 하며 사용 시 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선 검증, 정확도 및 정밀도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.c 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 100 mL(시안으로서 0.05 mg 이하)를 취하여 500 mL 증류플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 250 mL로 한 다음 지시약으로 페놀프탈레인·에탄올용액(0.5 %) 2 방울 ~ 3 방울을 넣고 인산 또는 수산화소듐용액(2 %)을 사용하여 중화하고 그림

1과 같이 시안증류장치를 조립한다.

7.1.2 주입깔때기를 통하여 설파민산암모늄용액(10 %) 1 mL와 인산 10 mL 및 에틸렌다이아민테트라아세트산이소듐용액(시안시험용) 10 mL를 넣고 수 분간 방치한 다음 증류플라스크를 가열하여 2 mL/min ~ 3 mL/min의 유출속도로 증류한다.

7.1.3 수집기는 미리 수산화소듐용액(2 %) 20 mL를 넣어둔 마개 있는 100 mL 부피 실린더를 사용하여 수집기 중의 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 주의 깊게 다루어야 하며 피부에 접촉이나 흡입 되지 않게 주의해야 한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료 20 mL를 정확히 취하여 50 mL 부피 플라스크에 넣고 지시약으로 페놀프탈레인·에탄올용액(0.5 %) 한 방울을 넣어 조용히 흔들어 주면서 용액의 붉은색이 없어질 때까지 아세트산(1 + 8)을 넣는다(약 1 mL 소요).

7.2.2 인산염완충용액(pH 6.8) 10 mL와 클로라민-T 용액(1 %) 0.25 mL를 넣고 마개를 막아 조용히 섞는다.

7.2.3 약 5 분간 방치하고 피리딘-피라졸론 혼합용액 15 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음 조용히 섞고 25 °C의 물중탕기에서 30 분간 방치한다.

7.2.4 이 용액의 일부를 층장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료로 한다.

7.2.5 따로 정제수 20 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험 용액으로 한다.

7.2.6 바탕시험 용액을 대조군으로 하여 620 nm에서 시료의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 시안의 양을 구하고 농도를 구한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 표준용액(1.0 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 이하 7.2 분석방법에 따라 시험하여 시안의 농도와 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 표준용액의 흡광도와 농도와의 관계식을 사용하여 작성한다. 시료의 농도는 검정곡선 상의 흡광도와 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$\text{시안 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 2})$$

여기서, y : 시료의 흡광도

b : 검정곡선의 절편

a : 검정선의 기울기

I : 시료의 회석배수

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 335.2, “Cyanide, Total (Titrimetric; Spectrophotometric)”, US EPA, (1980)

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

9.3 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 4500-CN⁻, “Cyanide”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.4 Joint Committee of The Society for Analytical Chemistry and the Association of British Chemical Manufacturers, Analyst, 83, 235, (1958)

9.5 F.D. Snell, C.T. Snell, Colorimetric Methods of Analysis, vol. II, D. VanNostrand Co., New York, 864, (1957)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 25 \%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %