

시안-연속흐름법

2025

(Cyanide-Continuous Flow Analysis (CFA))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 시안을 분석하기 위하여 시료를 산성상태에서 가열 증류하여 시안화물 및 시안착화합물의 대부분을 시안화수소로 유출시켜 포집한 다음 포집된 시안화수소를 중화시켜 생성된 시안화소듐은 클로라민-T와 반응시키면 염화시안 (CNCl)이 생성된다. 염화시안은 발색시약과 반응하여 나타나는 청색을 620 nm 또는 기기에 따라 정해진 파장에서 분석하는 시험방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 하·폐수 등에 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 황화물 (sulfide)이 존재하면 높은 pH 12 이상에서 CN^- 을 SCN^- 으로 빠르게 전환되어 측정과정에서 오차를 유발하므로 전처리를 통해 제거한다.

1.3.2 고농도의 염(10 g/L 이상)은 증류 시 증류코일을 차폐하여 염의 오차를 일으키므로 증류전에 희석을 한다.

1.3.3 알데하이드는 시안을 시아노하이드린으로 변화시키고 증류 시 아질산염으로 전환 시키므로 증류 전에 질산은을 첨가하여 제거한다. 단 이 작업은 총 시안/유리 시안의 비율을 변화시킬 수 있으므로 이를 고려하여야 한다.

2.0 용어 정의

2.1 바탕선 들뜸 보정시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 정제수를 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7개 ~ 10개 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 주입하도록 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.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 연속흐름분석기

3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

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 내화학적 재질 (PTFE 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보되어야 한다.

3.1.4 검출기

흡광광도계를 사용하며, 10 mm ~ 50 mm 흐름 셀 (flow cell)과 기기에 따라 정해진 파장의 필터가 설치된 비색계를 사용한다. 단, 사용하는 연속흐름분석기에서 요구되는 규격이 이와 다를 경우 해당 기기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.1.5 기록계

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

3.1.6 증류장치 및 자외선 분해기

증류장치와 자외선 분해기의 규격은 각 연속흐름분석기에서 요구되는 규격을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 제조방법은 연속흐름분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

[주 1] 시판하는 시약을 사용할 수 있다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액 (100 mg/L)

정제수 800 mL에 시안화포타슘 (potassium cyanide, KCN, 분자량: 65.12; 98.0 % 이상) 0.250 g과 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 0.400 g을 넣어 녹이고 정제수로 표선을 맞추어 정확히 1 L로 한다. 이 용액은 1 개월간 유효하다.

[주 2] 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 표준용액(1 mg/L)

표준원액 1 mL를 취하여 수산화소듐용액(0.01 M)으로 희석하여 100 mL로 한다. 매 분석시 마다 준비한다.

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 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 이하로 안정화 시킨 후 탄산납 (lead carbonate, PbCO_3 , 분자량 : 267.21)을 첨가하여 황화물을 공침시켜 여과하여 제거한다. 이때 시료중의 황화물의 존재 여부는 아세트산납 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, lead acetate) 시험지를 사용하여 확인할 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 공급라인이 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, 연속흐름분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정상적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 30분간 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 연속흐름분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.6 정제수, 시안 표준용액, 방법바탕시료, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 연속흐름분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급 라인을 정제수로 20 분간 세척 한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내 정제수를 제거한다.

[주 3] 가동 순서, 바탕선 안정화 등의 절차가 기기에 따라 다를 수 있으므로 각 기기 제조사가 제공하는 절차에 따른다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 수산화소듐용액(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 표준용액을 7.2 분석방법에 따라 연속흐름분석기로 분석한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.3 각 표준용액의 피크 높이 또는 면적을 측정하고 각각 표준용액 농도와의 검정곡선을 작성한다.

[주 4] 검정곡선은 연속흐름분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

8.0 결과보고

검정곡선은 농도에 대한 피크의 높이 또는 면적으로 작성한다. 시료의 농도는 피크 높이(면적)에 상응하는 표준용액의 농도를 기준으로 계산한다.

$$\text{시안 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 피크 높이 또는 면적

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

[주 5] 시료의 농도는 연속흐름분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산할 수 있다.

9.0 참고자료

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

9.2 ISO 14403, “Water - quality -Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis”, ISO, (1999)

9.3 US EPA Method 335.3, “Cyanide, Total(Colorimetric, Automated UV)”, US EPA, (1978)

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 $\leq 25 \%$
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 25 \%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %