

시안-자외선/가시선 분광법

2025

(Cyanide-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 시안화합물을 측정하는 방법으로, 황산을 사용하여 시료를 강한 산성 ($\text{pH} < 2$)으로 하고 염화마그네슘용액을 넣은 후 가열 증류하여 시안화물 및 시안착화합물의 대부분을 시안화수소로 유출시켜 수산화나트륨용액에 포집한 다음 중화하고 클로라민-T를 넣어 생성된 염화시안이 피리딘·피라졸론 발색시약과 반응하여 나타나는 청색을 620 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 시안화합물의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준으로 측정할 수 있는 시안화합물은 시안이온과 시안 착물들이다.

1.2.3 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 시안이 0.005 mg/L ~ 0.2 mg/L의 농도범위로 존재할 때 적용할 수 있으며, 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 0.005 mg/L의 정량한계를 갖는다.

1.2.4 이 시험기준으로는 각 시안화합물의 종류를 구분하여 정량할 수 없다.

1.3 간섭물질

1.3.1 증류과정으로 많은 방해 물질들이 제거되거나 줄어들게 된다.

1.3.2 잔류염소 같은 산화제는 시안화물을 분해하므로 시료채취 후 빨리 처리해야 한다. 산화제 제거에 티오황산나트륨이나 이산화비소산나트륨을 사용할 수 있으나 티오황산나트륨을 사용할 경우는 정량적으로 사용하여 과량 사용에 의한 방해를 피해야 하며, 이산화비소산나트륨은 유독물질이므로 취급에 주의해야 한다.

1.3.3 황화물이 존재하면 시안을 티오시안으로 변화시킬 수 있다. 황화물의 존재가 의심되면 시료를 아세트산납 시험지에 한 방울 떨어뜨려 황화물의 존재를 확인한다. 황화물이 존재하면 시험지의 색이 어두워진다. 시료를 pH 12 이상으로 안정화 시킨 후 탄산납 (lead carbonate, PbCO_3 , 분자량 : 267.21) 분말을 첨가하여 황화납으로 침전시킨다. 아세트산납 시험지가 더 이상 반응하지 않을 때까지 이 조작을 반복한다. 용액을 건조된 여과지로 여과하고 여과된 여액을 분석에 사용한다. 시안화물이 침전물과 흡착으로 손실될 수 있으므로 과잉의 납 사용이나 긴 접촉시간은 피해야 한다. 이 조작은 증류 전 실시한다.

1.3.4 다량의 지방산은 증류 시 비누 거품을 형성할 수 있는데, 아세트산용액 (1 + 9)으로 시료를 pH 6 ~ 7로 산성화 시킨 후, 아이소옥탄, 헥산 또는 클로로포름을 시료의 20 %의 양만큼 사용하여 추출한 후 용매층을 버린다. 수층은 즉시 수산화나트륨용액을 이용하여 pH를 12 이상으로 하여 시료로 사용한다.

1.3.5 질산염 및 아질산염은 증류하는 동안 아질산 (nitrous acid)이 생성되고 시료 중 유기물과 반응하여 옥심 (oximes)을 생성하게 된다. 이 화합물은 시험조건에서 분해되어 시안화수소를 발생시켜 양의 오차를 일으킨다. 따라서 설파산 (sulfamic acid)으로 처리하여 제거한다.

1.3.6 알데하이드가 존재하면 시안을 시아노하이드린으로 변화시키고 증류 조건에서 나이트릴을 생성하게 된다. 알데하이드 존재가 의심되면 시료채취 시 수산화나트륨용액으로 처리 후, 시료 100 mL 당 에틸렌다이아민용액 (3.5 %) 2 mL를 첨가한다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 자외선/가시선 분광광도계

3.1.1 자외선/가시선 분광광도계는 그림 1과 같이 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되어 있고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러가지 형식이 있다.

3.1.2 광원부의 광원은 가시부와 근적외부의 광원으로 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다.

3.2 흡수셀

3.2.1 시료액의 흡수파장이 약 370 nm 이상 일 때는 석영 또는 경질유리 흡수셀을 사용하고 약 370 nm 이하 일 때는 석영 흡수셀을 사용한다.

3.2.2 따로 흡수셀의 길이를 지정하지 않았을 때는 10 mm 셀을 사용한다.

3.2.3 시료셀에는 시험용액을, 대조셀에는 따로 규정이 없는 한 정제수를 넣는다. 넣고 자 하는 용액으로 흡수셀을 씻은 다음 셀의 약 80 %까지 넣고 외면이 젖어 있을 때는 깨끗이 닦는다. 필요하면 (휘발성 용매를 사용할 때와 같은 경우) 흡수셀에 마개를 하고 흡수셀에 방향성이 있을 때는 항상 방향을 일정하게 하여 사용한다.

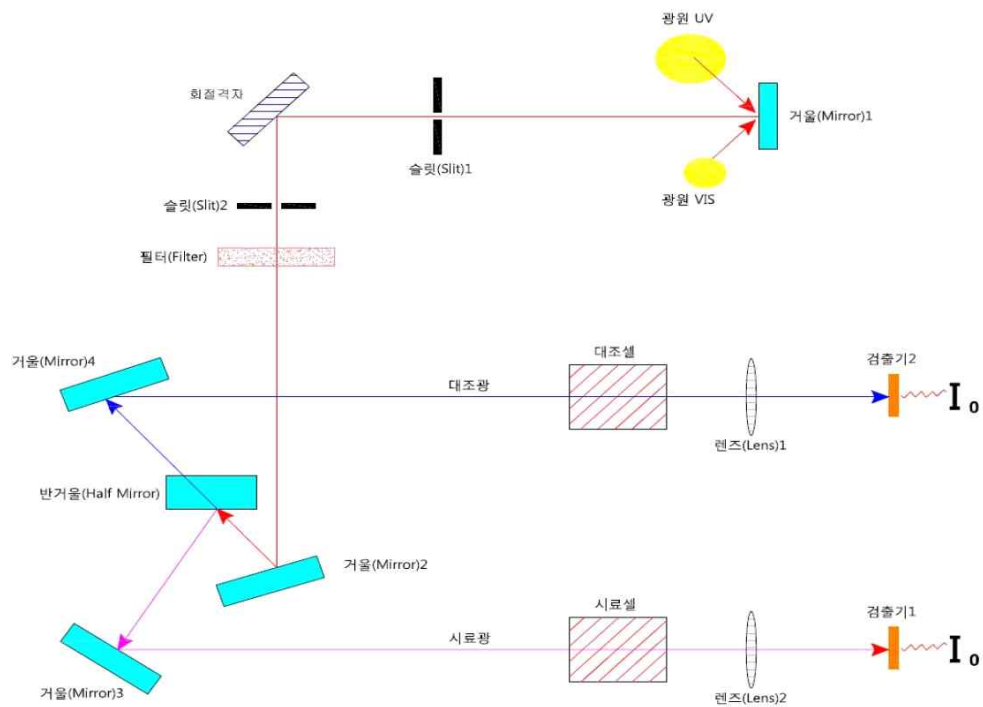


그림 1. 자외선/가시선 분광광도계

3.3 시안증류장치

그람냉각기 (graham condenser)가 부착된 유리재질의 증류장치를 사용한다. 그림 2와 같이 할 수 있다.

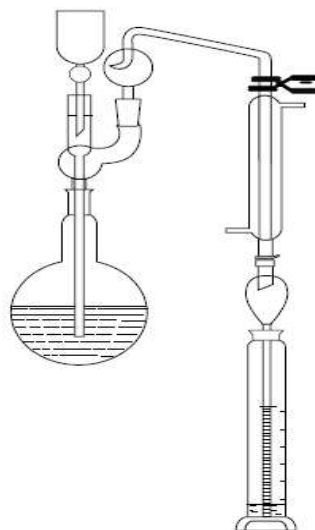


그림 2. 시안 증류장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 페놀프탈레인용액 (0.5 %)

페놀프탈레인 (phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 분자량 : 318.33) 0.5 g을 에탄올 (ethanol, C_2H_5OH , 분자량 : 46.07) 50 mL에 녹이고 정제수를 넣어 100 mL로 한 후 이 용액이 홍색을 나타낼 때까지 수산화나트륨용액 (1 mol/L)을 넣는다.

4.1.2 황산용액 (9 mol/L)

정제수 500 mL에 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08, 95 % ~ 98 %)을 천천히 넣어 1 L로 한다.

4.1.3 수산화나트륨용액 (10 mol/L)

수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 400 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.4 수산화나트륨용액 (1 mol/L)

수산화나트륨용액 (10 mol/L) 100 mL를 취하여 넣고 정제수를 첨가하여 1 L로 한다.

4.1.5 수산화나트륨용액 (0.2 mol/L)

수산화나트륨용액 (1 mol/L) 200 mL를 취하여 넣고 정제수를 첨가하여 1 L로 한다.

4.1.6 아세트산용액 (1 + 9)

정제수 90 mL에 아세트산 (glacial acetic acid, CH_3COOH , 분자량 : 60.05) 10 mL를 넣어 혼합한다.

4.1.7 인산염완충용액

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

4.1.8 클로라민-T용액 (1 %)

클로라민-T · 3수화물 (chloramine-T trihydrate, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 281.69) 1.25 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

[주 1] 클로라민-T · 3수화물은 변하기 쉬우므로 사용 시 조제한다.

4.1.9 피리딘·피라졸론 혼합용액

1-페닐-3-메틸-5-피라졸론 (1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, 분자량 : 174.20) 0.25 g을 75 °C로 가열한 물 100 mL에 녹이고 (완전히 녹지 않아도 좋다), 실온으로 식힌 다음 비스(1-페닐-3-메틸-5-피라졸론) (bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone), $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$, 분자량 : 346.39) 0.02 g을 피리딘 (pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 분자량 : 79.10) 20 mL에 녹인 용액을 넣어 섞는다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.10 질산은용액 (0.1 mol/L)

4.1.10.1 질산은 (silver nitrate, AgNO_3 , 분자량 : 169.87) 17 g을 정제수에 녹여 1 L로 한 후 갈색병에 넣어 보관한다.

4.1.10.2 농도결정

4.1.10.2.1 500 °C ~ 600 °C에서 1시간 가열하고 데시케이터에서 식힌 염화나트륨 (sodium chloride, NaCl , 분자량 : 58.44) 약 100 mg을 정밀히 달아 백색사기접시 또는 삼각플라스크에 넣고 정제수 약 100 mL를 넣어 녹인다.

4.1.10.2.2 염화나트륨용액에 크롬산칼륨용액 0.2 mL를 지시약으로 하여 질산은용액 (0.1 mol/L)으로 엷은 등색이 없어지지 않고 남을 때까지 적정하고 여기에 소비된 질산은용액 (0.1 mol/L)의 양으로부터 다음 식에 따라 질산은용액 (0.1 mol/L)의 농도계수를 구한다.

$$f = \frac{\text{염화나트륨의양}(mg)}{(a-b) \times 5.844} \quad (\text{식 1})$$

여기서, a : 소비된 질산은용액 (0.1 mol/L)의 양 (mL)

b : 바탕 시험할 때 소비된 질산은용액 (0.1 mol/L)의 양 (mL)

f : 질산은용액 (0.1 mol/L)의 농도계수

4.1.11 크롬산칼륨용액

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

4.1.12 p-다이메틸아미노벤잘로다닌용액 (0.02 %)

p-다이메틸아미노벤잘로다닌 (p-dimethylaminobenzalrhodanine, $C_{12}H_{12}N_2OS_2$, 분자량 : 264.37) 0.02 g을 아세톤 (acetone, C_3H_6O , 분자량 : 58.08) 100 mL에 녹여 조제한다.

4.1.13 설파산

설파산 (sulfamic acid, H_3NSO_3 , 분자량 : 97.10)으로 분석용 시약을 사용한다.

4.1.14 염화마그네슘용액 (24 %)

염화마그네슘·6수화물 (magnesium chloride hexahydrate, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 분자량 : 203.31) 510 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 시안표준원액(1 000 mg/L)

4.2.1.1 시안화칼륨 (potassium cyanide, KCN, 분자량 : 65.12) 2.51 g과 수산화칼륨 (potassium hydroxide, KOH, 분자량 : 56.11) 2 g을 정제수에 녹여 1 L로 하여 표준원액을 만들어 사용하거나 시판용 표준용액을 사용한다.

4.2.1.2 농도결정

시안 표준원액 100 mL를 비커에 넣고 수산화나트륨용액 (1 mol/L) 0.5 mL를 넣은 후 *p*-다이메틸아미노벤잘로다닌용액 (0.02 %) 0.5 mL를 지시약으로 하여 용액의 색이 황색에서 적색으로 될 때까지 질산은용액 (0.1 mol/L)으로 적정하고, 이에 소비된 질산은용액 (0.1 mol/L)의 양으로부터 다음 식에 따라 용액에 함유된 시안의 양 (mg/L)을 구한다.

$$\text{시안 (mg/L)} = \frac{a \times f \times 5.204 \times 1000}{100} \quad (\text{식 2})$$

여기서, a : 소비된 질산은용액 (0.1 mol/L)의 양 (mL)

f : 질산은용액 (0.1 mol/L)의 농도계수

4.2.2 시안표준용액(1.0 mg/L)

농도가 시안표준원액 4.2.1.2에서 결정한 농도로서 약 1 000 mg/L)의 시안 10 mg에 해당하는 부피를 정확히 취하여 수산화나트륨용액(1 mol/L) 50 mL와 정제수를 넣어 정확히 1 000 mL로 한 다음, 이 용액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용할 때 조제한다.

[주 2] 시안표준원액의 시안 10 mg에 해당하는 부피는 10 000을 4.2.1.2에서 결정한 농도(*C*, mg/L)로 나눈 값(mL) 이다. 즉 필요한 시안표준원액의 부피(mL) = $\frac{10000}{C}$ 이다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료는 미리 세척한 유리 또는 폴리에틸렌용기에 채취한다.

5.2 시료에 잔류염소가 존재하면 1.3.2의 방법에 따라 잔류염소를 제거한다.

5.3 시료는 수산화나트륨용액을 가하여 pH 12 이상으로 조절하여 냉암소에서 보관한다. 최대 보관시간은 14일이며 가능한 한 빨리 시험한다. 일반적인 시료의 경우, 시료 1 리터 당 수산화나트륨용액 (10 mol/L)을 2 mL 첨가하면 보통은 시료의 pH가 12 이상이 된다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (LOQ, limit of quantitation)는 ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 시안표준용액을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0항의 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

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

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료 (method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0항의 분석절차와 동일하게 측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내의 5개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이

상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위해서는 정량범위를 0.005 mg/L ~ 0.2 mg/L로 설정하여 검정곡선을 작성하여 결정계수 (R^2)를 구한다.

6.3.3 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위해서는 검정곡선의 중간 농도의 한 농도에서 감응계수를 구하여 그 값이 전과 15 %에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

6.4.1 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)의 측정은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 10배 농도가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하고 7.0항의 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 인증시료를 확보할 수 있는 경우 인증표준물질을 분석한 결과값과 인증값과의 상대백분율로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 이를 정확한 농도로 첨가한 시료로 대체한다. 이 때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도와 차이에 대한 첨가농도의 상대백분율로서 나타내며 그 값이 80 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 20 % 이내이어야 한다.

6.5 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20개 이하를 채취할 경우에는 1개를 그리고 그 이상의 시료를 채취할 때에는 시료 20개당 1개를 추가로 채취한다. 동일한 조건의 두 시료 간의 측정값의 상대편차백분율 (RPD, relative percent difference)은 20 % 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 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.

6.6.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료를 측정할 다음에는 정제수를 측정하여 오염 여부를 점검하고, 오염이 확인된 경우 오염을 제거한 후 다음 시료를 분석한다.

6.6.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료에 황화물이 존재할 경우, 1.3.3의 방법에 따라 황화물을 제거한다.

7.1.2 시료 250 mL (0.001 25 mg ~ 0.05 mg의 시안을 함유하거나 같은 양의 시안을 함유하도록 시료에 정제수를 넣어 250 mL로 한 것)를 미리 비등석을 넣은 500 mL 증류플라스크에 넣고 그림 2와 같이 시안 증류장치를 조립한다.

7.1.3 주입깔때기를 통하여 설파산 1 g을 넣어 녹이고 3분간 기다린다.

7.1.4 주입깔때기를 통하여 황산용액 (9 mol/L) 25 mL를 소량씩 천천히 넣고 3분간 기다린 후 염화마그네슘용액 (24 %) 10 mL를 넣는다.

[주 3] 황산용액 첨가는 반드시 증류장치 조립 후 주입깔때기를 통해 천천히 첨가하여야 유리시안이 시안화수소로 손실되는 것을 방지할 수 있다.

7.1.5 증류플라스크를 가열하여 2 mL/min ~ 3 mL/min의 유출속도로 증류한다.

7.1.6 수집기는 미리 수산화나트륨용액 (1 mol/L) 20 mL를 넣어둔 마개 있는 100 mL

눈금실린더를 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 4] 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 수산화나트륨용액 (1 mol/L)에 시안표준용액 (0.2 mol/L) 0 mL, 1 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL, 50 mL를 단계적으로 취하여 넣고 표선을 맞추어 100 mL로 한다. 조제한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0 mg/L, 0.01 mg/L, 0.05 mg/L, 0.10 mg/L, 0.20 mg/L, 0.50 mg/L에 해당된다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

[주 5] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.2.2 이하 7.3과 같은 방법으로 측정하여 시안의 농도(mg/L)를 가로축(x 축)에, 시안의 흡광도를 세로축(y 축)에 취하여 검정곡선을 작성한다.

7.3 측정법

7.3.1 전처리한 시료 20 mL를 정확히 취하여 50 mL 부피플라스크에 넣어 지시약으로 페놀프탈레인용액 (0.5 %) 한 방울을 넣어 조용히 흔들어 주면서 용액의 붉은색이 없어 질 때까지 아세트산 (1 + 9)을 넣는다. (약 2.5 mL 소요)

7.3.2 인산염완충용액 (pH 6.8) 10 mL와 클로라민-T용액 (1 %) 0.25 mL를 넣고 마개를 막아 조용히 섞는다.

7.3.3 약 5분간 방치하고 피리딘피라졸론 혼합용액 15 mL를 넣고 정제수를 넣어 표선을 채운 다음 조용히 섞고 40 분간 둔다.

7.3.4 이 용액의 일부를 흡수셀 (10 mm)에 넣고 바탕시험 용액을 대조군으로 하여 자외선/가시선 분광광도계를 사용하여 파장 620 nm에서 흡광도를 측정한다.

7.3.5 따로 정제수 20 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험으로 한

다.

8.0 결과보고

8.1 계산

검정곡선은 표준용액의 농도에 대한 흡광도로 작성한다. 측정된 시료의 흡광도를 검정곡선식에 대입하여 시료 중 시안의 농도 (mg/L)를 계산한다.

$$\text{시안 (mg/L)} = \frac{(y-b)}{a} \times \frac{100}{250} \times I \quad (\text{식 3})$$

여기서, y : 시료의 흡광도

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 희석배수

8.2 결과보고

행정사항과 관련된 항목별 시험결과의 표시는 ES 05003의 먹는물 수질기준의 표시한
계 및 결과표시에 따른다.

9.0 참고자료

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

9.2 US EPA Method 335.4, “Determination of total cyanide by semi-automated colorimetry”, EPA, (1993)

9.3 Standard Method, 4500, “CN-Cyanide”, (2017)

9.4 上水試験方法, II. 一般理化學・無機物編 “シアン” 日本水道協會, (2020)

9.5 KS I ISO 6703, “수질-시안화물의 측정”, (1984)

9.6 수질오염공정시험기준 ES 04353.1, “시안-자외선/가시선 분광법”, 국립환경과학원, (2022)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.005 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 15 \%$
정밀도	상대표준편차 20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %
현장이중시료	상대편차백분율 $\pm 20 \%$ 이내