

배출가스 중 사이안화수소 - 연속흐름법
(Hydrogen Cyanide in Flue Gas - Continuous Flow Analysis)

2022

1.0 개요

이 시험기준은 화학 반응 등에 의하여 굴뚝 등에서 배출되는 배출가스 중 사이안화수소를 분석하는 방법에 대하여 규정한다.

1.1 목적

배출가스 중 사이안화수소를 수산화소듐 용액으로 흡수하여 완충 용액을 첨가한 후 자외선 분해 및 가열 증류 방식 또는 자외선 분해 및 소수성 막에 의한 가스 확산 방식으로 다시 사이안화수소로 유출시키고 완충 용액 및 클로라민-T 용액을 첨가하여 염화사이안으로 전환시킨 후 발색 용액을 첨가하여 발색시키고 흡광도를 측정하여 사이안화수소를 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 시료채취량이 20 L이고 분석용 시료용액의 양이 250 mL인 경우, 정량범위는 0.11 ppm 이상이며 방법검출한계는 0.03 ppm이다.

1.2.2 배출가스 중 염소 등의 산화성가스 또는 알데하이드류, 황화수소, 이산화황 등의 환원성가스가 공존하면 영향을 받으므로 그 영향을 무시하거나 제거 할 수 있는 경우에 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 배출가스 중 알데하이드류가 공존할 경우에는 흡수액 100 mL에 에틸렌다이아민 용액 (35 g/L) 2 mL를 첨가하여 채취한다.

1.3.2 배출가스 중 염소 등의 산화성가스가 공존할 경우에는 흡수액 100 mL에 삼산화 비소 용액 0.1 mL를 첨가하여 채취한다.

2.0 용어정의

ES 04353.3 시안 - 연속흐름법을 따른다.

3.0 분석기기 및 기구

ES 04353.3 시안 - 연속흐름법을 따른다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 흡수액

1 L 부피플라스크에 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 40.00, 특급, 1310-73-2) 20 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

4.1.2 에틸렌다이아민 용액 (35 g/L)

100 mL 부피플라스크에 에틸렌다이아민 (ethylenediamine, C₂H₈N₂, 60.10, 특급, 107-15-3) 3.5 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

4.1.3 삼산화비소 용액

50 mL 비커에 삼산화비소 (arsenic(III) oxide, As₂O₃, 197.84, 특급, 1327-53-3) 1 g 및 수산화소듐 용액 (100 g/L) 10 mL를 넣고 가열하여 녹인다.

4.1.4 분석기기용 시약

시약의 종류 및 조제방법은 분석기기 설명서에서 요구하는 기준에 따른다.

4.1.5 수산화소듐 용액 (8 g/L)

1 L 부피플라스크에 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 40.00, 특급, 1310-73-2) 8 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다

4.1.6 덱스트린 용액 (20 g/L)

100 mL 플라스크에 덱스트린 (dextrin hydrate, $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot xH_2O$, 해당 없음, 특급, 9004-53-9) 2 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.7 플루오레세인소듐 용액 (2 g/L)

100 mL 플라스크에 플루오레세인소듐 (fluorescein sodium, $C_{20}H_{10}Na_2O_5$, 376.27, 특급, 518-47-8) 0.2 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

4.1.8 질산은 용액 (0.1 mol/L)

1 L 부피플라스크에 질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 169.87, 특급, 7761-88-8) 17 g을 넣고 정제수에 녹인 후 표선까지 맞추고 표정하여 사용한다. 이 용액은 갈색병에 보관한다. 시판하는 질산은 용액 (0.1 mol/L)을 사용하여도 무방하다.

[주 1] 역가 측정: 염화소듐 (sodium chloride, NaCl, 58.44, 특급, 7647-14-5)을 약 600 °C에서 약 1 시간 건조한 다음 데시케이터에 식힌 후 200 mL 부피플라스크에 1.169 g을 넣고 정제수로 녹여 표선까지 맞춘다. 이 용액 20 mL를 유리마개가 있는 삼각플라스크에 넣고 정제수로 50 mL를 맞추고 덱스트린 용액 (20 g/L) 5 mL 및 플루오레세인소듐 용액 (2 g/L) (3 ~ 4) 방울을 넣는다. 이 용액을 질산은 용액 (0.1 mol/L)으로 적정한다. 황록색의 형광이 사라지고 약간 적색을 띠 때를 종말점으로 한다. 정제수로 동일한 방법으로 바탕시험을 하여 적정량을 보정한다.

$$f = \frac{20}{v} \quad (\text{식 1})$$

여기서, f = 질산은 용액 (0.1 mol/L)의 역가

v = 질산은 용액 (0.1 mol/L)의 적정량 (mL)

4.1.9 *p*-다이메틸아미노벤질리덴로다닌-아세톤 용액 (0.2 g/L)

100 mL 플라스크에 *p*-다이메틸아미노벤질리덴로다닌 (*p*-dimethylaminobenzalrhodanine, $C_{12}H_{12}N_2OS_2$, 264.37, 특급, 536-17-4) 0.02 g을 넣고 아세톤 (acetone, C_3H_6O , 58.08, 99.5 % 이상, 67-64-1)으로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

4.2 표준용액

4.2.1 사이안화 이온 (CN^-) 표준원액 (1 mg/mL)

250 mL 부피플라스크에 사이안화포타슘 (potassium cyanide, KCN, 65.12, 특급, 151-50-8) 0.63 g을 넣고 수산화소듐 용액 (8 g/L)으로 녹인 후 표선까지 맞추고 표정하여 사용한다.

[주 2] 사이안화 이온 농도 (mg/mL) 측정: 사이안화 이온 표준원액 100 mL를 유리마개가 있는 삼각플라스크에 넣고 *p*-다이메틸아미노벤질리덴로다닌-아세톤 용액 (0.2 g/L) 0.5 mL를 넣는다. 이 용액을 질산은 용액 (0.1 mol/L)으로 적정한다. 황색이 사라지고 적색을 띠 때를 종말점으로 한다. 수산화소듐 용액 (8 g/L)으로 동일한 방법으로 바탕시험을 하여 적정량을 보정한다.

$$c = v \times f \times 5.204 \times \frac{1}{100} \quad (\text{식 2})$$

여기서, c = 사이안화 이온 표준원액 농도 (mg/mL)

v = 질산은 용액 (0.1 mol/L)의 적정량 (mL)

f = 질산은 용액 (0.1 mol/L)의 역가

5.204 = 질산은 용액 (0.1 mol/L) 1 mL에 해당하는 사이안화 이온의 질량 (mg)

4.2.2 사이안화 이온 (CN^-) 표준용액 (1 μ g/mL)

1 L 부피플라스크에 4.2.1에서 조제한 사이안화 이온 표준원액 (1 mg/mL) 1/C (C: 사

5.2.1 채취관은 부식성 가스에 영향을 받지 않는 재질이어야 한다. 예를 들면 스테인레스강, 유리, 석영, PTFE (polytetrafluoroethylene) 수지 등을 사용한다.

5.2.2 채취관의 적당한 곳에 배출가스 성분과 화학 반응 등을 일으키지 않는 재질의 여과재를 넣어 먼지가 혼입되는 것을 방지한다. 예를 들면 무알칼리 유리섬유, 석영섬유 등을 사용한다.

5.2.3 연결관의 길이는 가능한 짧게 하고 수분이 응축될 우려가 있는 경우에는 채취관에서 흡수병 사이를 약 120 °C로 가열한다. 각 연결 부위는 실리콘 고무, PTFE 수지 등을 사용한다.

5.3 시료채취방법

5.3.1 여과관 또는 여과구가 붙은 (100 ~ 250) mL 흡수병에 흡수액 50 mL를 각각 넣는다.

5.3.2 3 방향 콧을 세척병 방향으로 하고 흡입펌프를 작동시켜 채취관에서 3 방향 콧까지의 연결관을 배출가스 시료로 충분히 세척한다.

5.3.3 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 흡수병 방향으로 한다. 가스미터의 지시 값을 0.01 L까지 확인한다.

5.3.4 흡입펌프를 작동시켜 배출가스 시료를 흡수병에 통과시킨다. 흡입속도를 약 1 L/min으로 하여 약 20 L를 채취한 후 흡입펌프를 정지시키고 3 방향 콧을 닫는다. 가스미터의 지시 값을 0.01 L까지 확인한다. 배출가스 시료를 채취하는 동안 가스미터의 온도 및 게이지압을 확인하고 대기압을 측정한다.

[주 3] 배출가스 시료 채취 종료 시 2 번째 흡수병의 흡수액 pH가 12 미만일 경우에는 채취한 흡수액은 폐기하고 ES 01312.1 배출가스 중 사이안화수소 - 자외선/가시선분광법 - 4-피리딘카복실산-피라졸론법에 따라 시험한다.

[주 4] 배출가스 시료를 채취하는 동안 흡수액의 온도가 높아질 경우에는 흡수병을 냉각조에 넣어 채취한다. 시료채취량은 사이안화수소 농도에 따라 적절히 증감할 수 있다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

각 실험실 정량범위 하한 값과 비슷한 농도의 분석대상 표준물질을 첨가한 시료를 7 개 준비하여 각 시료를 7.0의 분석절차와 동일하게 전처리 및 분석한다. 방법검출한계 (MDL, method detection limit)는 얻어진 측정 값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정 값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정한 방법검출한계 값은 시험기준에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 실험실 정밀도 및 정확도

실험실 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision) 시험은 해당 실험실이 본 시험기준을 수행할 능력이 있는지를 검증하기 위해 실시한다. 일정량의 표준물질을 첨가 (정량범위 하한 값의 1 배 ~ 5 배 농도)한 시료, 또는 유사한 매질의 인증표준물질 (CRM, certified reference material)를 이용하여 4 개 이상의 동일한 농도를 가진 시료를 준비하여 7.0과 동일한 절차로 전처리 및 분석하여 측정 값들의 평균 값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증 값에 대한 측정 평균 값의 상대백분율 또는 회수율로서 나타내며, 정밀도는 측정 값의 % 상대표준편차 (% RSD)로 산출한다.

$$\text{정확도 (\%)} = \frac{\bar{x}}{X_i} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

$$\text{정밀도 (\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, s = 표준편차

X_i = 알고 있는 농도

\bar{x} = 평균 측정 값

이와 같이 측정했을 때 정밀도는 10 % 이내, 정확도는 (75 ~ 125) % 이내이어야 한다. 또한 전처리를 제외한 분석과정에서의 정확도는 정확한 농도를 알고 있는 표준용액을 4 회 이상 분석하여, 동일한 방법으로 산출할 수 있다.

6.3 검정곡선 작성 및 검증

정량범위 내에서 바탕시료를 제외한 3 개 이상의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.995 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응인자의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 시료분석 과정 중 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회씩의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정 값이 검정곡선 작성시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이 때 검정곡선 작성용 표준용액은 제조한 표준물질과는 다른 회사의 표준물질을 사용하여 조제하는 것이 바람직하다.

6.4 방법바탕시료 측정

방법바탕시료 (method blank)는 실제시료와 동일한 방법으로 전처리·분석되어야 하며 측정 값은 방법검출한계 이하이어야 한다. 시료군마다 1 개의 방법바탕시료를 측정한다.

6.5 내부정도관리 주기

내부정도관리 주기는 방법검출한계, 정밀도와 정확도의 측정은 연 1 회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 변경, 분석 장비의 수리나 이동 등 주요 변동사항이 발생한 경우에는 수시로 실시한다. 검정곡선의 검증 및 방법바탕시료의 측정은 시료군당 1 회 실시한다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 분석용 시료용액 조제

250 mL 부피플라스크에 5.3의 작업을 마친 흡수액들을 합쳐 넣고 정제수로 표선까지

맞춘다. 이 용액을 분석용 시료용액으로 하고 4 ℃ 이하의 냉암소에 보관한다.

7.1.2 분석용 시료용액 전처리

7.1.2.1 가열 증류 방식의 경우에는 10 g/L 이상의 염 (salt)이 존재하면 분석용 시료용액을 희석하여 염의 농도를 낮추고 분석한다.

7.1.2.2 60 mg/L 이상의 황화물이 존재할 경우에는 분석용 시료용액에 탄산납 (lead (II) carbonate, PbCO_3 , 267.21, 특급, 598-63-0)을 첨가하여 황화물을 침전 제거하고 막여과지 (0.45 μm)로 여과 후 분석한다. 황화물 간섭 농도 존재 확인은 분석용 시료용액 (1 ~ 2) 방울을 아세트산납 시험지에 떨어뜨려 검정색으로 변하는지 시험하여 확인한다.

[주 5] 사이안화 이온과 납과 공존하면 싸이오사이안산 (thiocyanate)으로 전환될 수 있으므로 주의한다.

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선 작성

7.2.1.1 여러 개의 100 mL 부피플라스크에 사이안화 이온 표준용액 (1 $\mu\text{g/mL}$)을 1 mL부터 단계적으로 넣고 바탕시료 및 각각에 수산화소듐 용액 (8 g/L)으로 표선까지 맞춘다. 검정곡선은 바탕시료를 제외하고 3 개 이상의 농도로 작성하며, 분석기기의 감도 등에 따라 적절히 선택한다.

7.2.1.2 분석기기 설명서에서 요구하는 절차에 따라 검정곡선을 작성한다.

7.2.2 분석용 시료용액 정량

7.2.2.1 분석기기 설명서에서 요구하는 절차에 따라 분석용 시료용액을 정량한다.

7.2.2.2 검정곡선 상한 값을 넘어서는 경우에는 분석용 시료용액을 수산화소듐 용액 (8 g/L)으로 희석하여 분석할 수 있다.

7.2.2.3 현장바탕시료 100 mL를 250 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액을 현장바탕 시료용액으로 하고 분석용 시료용액 전처리 및 정량방법과 동일하게 시험한다.

8.0 결과보고

8.1 표준상태 건조가스 시료채취량

표준상태 (0 °C, 760 mmHg) 건조가스 시료채취량은 다음 식으로 계산한다.

$$V_{S(\text{습식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \quad (\text{식 } 5)$$

$$V_{S(\text{건식})} = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_a + P_m}{760} \quad (\text{식 } 6)$$

여기서, V = 가스미터 (습식 또는 건식)로 흡입한 시료채취량 (L)

V_S = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

t = 가스미터의 온도 (°C)

P_a = 대기압 (mmHg)

P_m = 가스미터의 게이지압 (mmHg)

P_v = t °C의 포화 수증기압 (mmHg)

8.2 농도계산

배출가스 중 사이안화수소 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = \frac{(a - b) \times 250}{V_s} \times \frac{22.4}{26.017} \quad (\text{식 } 7)$$

여기서, C = 사이안화수소 농도 (ppm 또는 $\mu\text{mol/mol}$)

a = 분석용 시료용액의 사이안화 이온 농도 ($\mu\text{g/mL}$)

b = 현장바탕 시료용액의 사이안화 이온 농도 ($\mu\text{g/mL}$)

V_S = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

250 = 분석용 시료용액의 전체 부피 (mL)

8.3 결과표시

측정결과는 ppm 단위의 소수점 셋째 자리까지 계산하고 소수점 둘째 자리로 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 ASTM D7295-18, "Standard Practice for Sampling Combustion Effluents and Other Stationary Sources for the Subsequent Determination of Hydrogen Cyanide", American Society for Testing and Materials, (2018)

9.2 ASTM D6888-16, "Standard Test Method for Available Cyanides with Ligand Displacement and Flow Injection Analysis (FIA) Utilizing Gas Diffusion Separation and Amperometric Detection", American Society for Testing and Materials, (2016)

9.3 JIS K 0109, "Methods for determination of hydrogen cyanide in flue gas", Japanese industrial standards committee, (2014)

9.4 JIS K 0170-9, "Testing methods for water quality by flow analysis - Part 9: Cyanide compounds", Japanese industrial standards committee, (2019)

9.5 ES 04353.3b "시안 - 연속흐름법", 국립환경과학원, (2014)

9.6 KS I ISO 14403, "수질 - 연속 흐름 분석에 의한 총 시안화물과 유리 시안화물의 측정", 산업표준심의회, (2007)

9.7 KS I ISO 17380, "토양의 질 - 총 시안과 방출되기 쉬운 시안의 측정 - 연속 흐름 분석 방법", 산업표준심의회, (2004)

9.8 KS I 2200, "연도가스의 오염물질 측정방법", 산업표준심의회, (2014)

10.0 부록

10.1 시험기준 요약표

표 1. 시험기준 요약표

배출가스 중 사이안화수소 - 연속흐름법 Hydrogen Cyanide in Flue Gas - Continuous Flow Analysis	
분자식 및 특징: HCN, 수소의 사이안화물로 무색의 휘발성 액체	
정량범위:	0.11 ppm 이상
간섭물질:	염소 등의 산화성가스 또는 알데하이드류, 황화수소, 이산화황 등의 환원성가스
시료채취	
방법:	임핀저법 (흡수병 용량: (100 ~ 250) mL)
흡수액:	수산화소듐 용액 (20 g/L) (50 mL × 2 개)
흡입속도:	약 1 L/min
시료채취량:	약 20 L
이동:	해당 없음
보관:	4 °C 이하 냉암소 보관
분석용 시료용액:	250 mL (정제수로 표선 맞춤)
현장바탕 시료용액:	250 mL (현장바탕시료 100 mL를 넣고 정제수로 표선 맞춤)
측정	
방법:	연속흐름법
물질:	Cyanide (CN ⁻)
표준물질:	사이안화 이온 (CN ⁻) 표준원액
검정곡선:	바탕시료를 제외하고 0.01 µg/mL부터 3 개 이상의 농도
파장:	분석기기 설명서에서 요구하는 파장
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.03 ppm
정밀도:	상대표준편차 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수 0.995 이상 또는 감응인자의 상대표준편차 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하