

배출가스 중 사이안화수소 -

자외선/가시선분광법 -

2021

4-피리딘카복실산-피라졸론법

(Hydrogen Cyanide in Flue Gas -

UV/VIS Spectrometry - 4-Pyridinecarboxylic acid-Pyrazolone

Method)

1.0 개요

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

1.1 목적

이 방법은 사이안화수소를 흡수액에 흡수시킨 다음 이것을 발색시켜서 얻은 발색액에 대하여 흡광도를 측정하여 사이안화수소를 정량한다.

1.2 적용범위

1.2.1 시료채취량이 10 L이고 분석용 시료용액의 양이 250 mL인 경우 정량범위는 (0.05 ~ 8.61) ppm이며, 방법검출한계는 0.02 ppm이다. 정량범위 상한 값을 넘어서는 경우 분석용 시료용액을 수산화소듐 용액 (4 g/L)으로 희석하여 분석할 수 있다.

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 경우 흡수액 100 mL에 에틸렌다이아민 용액 (35 g/L) 2 mL를 첨가하여 채취한다.

1.3.2 배출가스 중 염소 등의 산화성가스가 공존할 경우 흡수액 100 mL에 삼산화비소 용액 0.1 mL를 첨가하여 채취한다.

2.0 용어정의 "내용 없음"

3.0 분석기기 및 기구 "내용 없음"

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.

[주 1] 연소시설의 배출가스 또는 배출가스 시료 채취 종료 시 2 번째 흡수병의 흡수액 pH가 12 미만일 경우 채취한 흡수액은 폐기하고 고농도의 수산화소듐 용액 (200 g/L)을 흡수액으로 사용한다.

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 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 조제한 다.

4.1.5 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.

4.1.6 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. 시판되는 질산은 용액 (0.1 mol/L)을 사용하여도 무방하다.

[주 2] 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)

4.1.7 *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.

4.1.8 아세트산 (1 + 1)

정제수 100 mL에 아세트산 (acetic acid, $C_2H_4O_2$, 60.05, 99.5 % 이상, 64-19-7) 100 mL를 혼합한다.

4.1.9 아세트산 (1 + 8)

정제수 160 mL에 아세트산 (acetic acid, $C_2H_4O_2$, 60.05, 99.5 % 이상, 64-19-7) 20 mL를 혼합한다.

4.1.10 페놀프탈레인 용액 (1 g/L)

100 mL 플라스크에 페놀프탈레인 (phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, 318.32, 특급, 77-09-8) 0.1 g 및 에탄올 (ethanol, C_2H_5OH , 46.07, 95 % 이상, 64-17-5) 50 mL를 넣고 녹인 후 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.1.11 인산이수소포타슘 용액 (200 g/L)

100 mL 부피플라스크에 인산이수소포타슘 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 , 136.09, 특급, 7778-77-0) 20 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다.

4.1.12 인산염 완충용액 (pH 7.2)

500 mL 비커에 인산수소이소듐 (disodium hydrogen phosphate, Na_2HPO_4 , 141.96, 특급, 7558-79-4) 17.8 g 및 정제수 약 300 mL를 넣고 녹인 후 인산이수소포타슘 용액 (200 g/L)을 pH 7.2가 될 때까지 첨가한다. 이 용액을 500 mL 부피플라스크에 옮겨 담고 정제수로 표선까지 맞춘다.

4.1.13 클로라민-T 용액 (10 g/L)

50 mL 부피플라스크에 클로라민-T (chloramine-T, $C_7H_7ClNaNO_2S \cdot 3H_2O$, 281.69, 특

급, 7080-50-4) 0.62 g을 넣고 정제수로 녹인 후 표선까지 맞춘다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

4.1.14 4-피리딘카복실산-피라졸론 용액

3-메틸-1-페닐-5-피라졸론 (3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone, $C_{10}H_{10}N_2O$, 174.20, 특급, 89-25-8) 0.3 g을 N,N-다이메틸폼아마이드 (N,N-dimethylformamide, C_3H_7NO , 73.09, 99.5 % 이상, 68-12-2) 20 mL에 녹인다. 별도로 4-피리딘카복실산소듐 (sodium 4-pyridinecarboxylate, $C_6H_4NNaO_2$, 145.09, 사이안 분석용, 16887-79-9) 1.8 g을 정제수 50 mL에 녹인다. 이 용액들을 100 mL 부피플라스크에 합쳐 넣고 정제수로 표선까지 맞춘다. 이 용액은 4 °C 이하의 냉암소에 보관하면 약 2 주 동안은 안정하지만 황색으로 변한 경우에는 사용할 수 없다.

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 (4 g/L)으로 녹인 후 표선까지 맞추고 표정하여 사용한다.

[주 3] 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 띠는 때를 종말점으로 한다. 수산화소듐 용액 (4 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 ($1 \mu\text{g/mL}$)

1 L 부피플라스크에 4.2.1에서 조제한 사이안화 이온 표준원액 (1 mg/mL) 1/C (C: 사이안화 이온 표준원액 농도 (mg/mL)) mL를 넣고 수산화소듐 용액 (4 g/L)으로 표선까지 맞춘다. 이 용액은 사용 시 조제한다. 시판되는 사이안화 이온 표준용액을 회색하여 사용하여도 무방하다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 시료채취위치

배출가스를 대표할 수 있는 측정점을 선정한다. 예를 들면 배출가스의 유속이 현저하게 변화하지 않고 먼지 등이 쌓이지 않으며 수분이 적은 곳으로 선정한다.

5.2 시료채취장치

그림 1 및 그림 2의 예로 나타낸 것과 동일하거나 유사한 구성으로 다음의 조건을 갖추어야 한다.

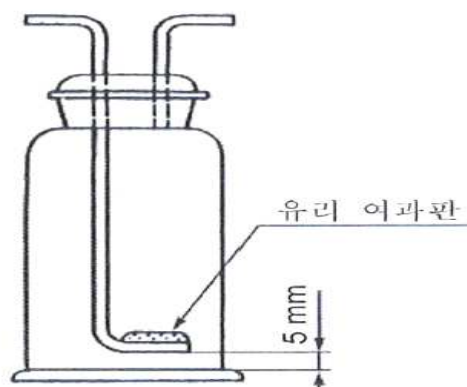
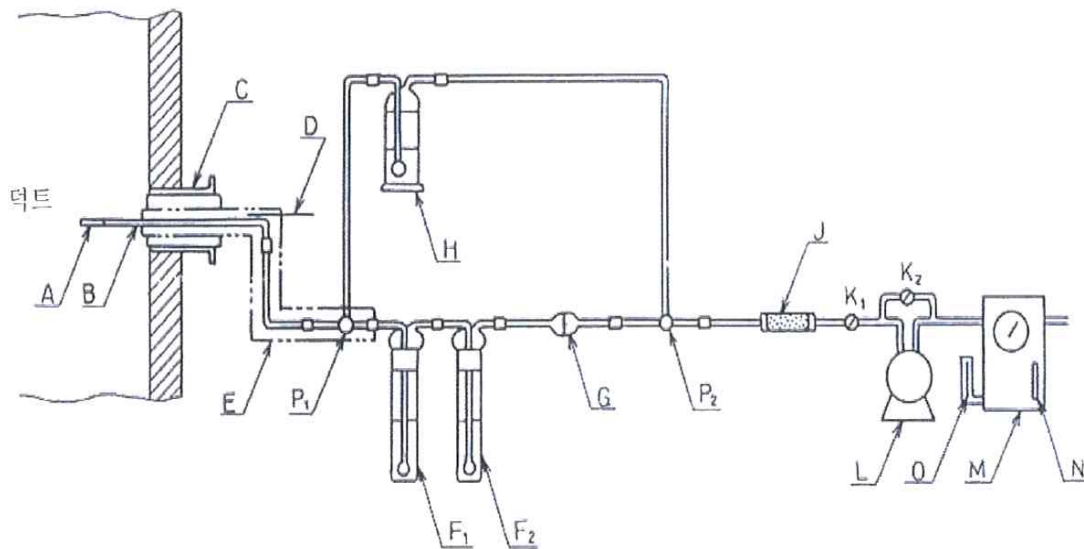


그림 1. 흡수병 (예)



A: 여과재
B: 채취관
C: 측정공
D: 온도계
E: 히터

F₁, F₂: 흡수병 (용량: 250 mL)
G: 유리필터
H: 세척병 (용량: 250 mL)
J: 건조관
K₁, K₂: 유량 조절 콕

L: 흡입펌프
M: 가스미터
N: 온도계
O: 압력계
P₁, P₂: 3 방향 콕

그림 2. 시료채취장치 (예)

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

5.3.1 250 mL 용량의 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 10 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 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 측정값들의 표준편차에 3.14를 곱한 값이고 정량한계 (MQL, minimum quantitation limit)는 얻어진 측정값들의 표준편차에 10을 곱한 값으로 산출한다. 측정값은 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 하한값의 (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 측정값들의 평균값과 표준편차를 구한다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도 또는 인증표준물질의 인증값에 대한 측정 평균

값의 상대백분율 또는 회수율로써 나타내며, 정밀도는 측정값의 % 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 측정값

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 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응인자의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다. 시료분석 과정 중 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 각 시료군마다 1 회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 방법검출한계의 (5 ~ 50) 배 또는 검정곡선의 중간 농도에 해당하는 표준용액에 대한 측정값이 검정곡선 작성시의 값과 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성하여야 한다. 이때 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 측정값은 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 °C 이하의 냉암소에 보관한다.

7.2 측정법

7.2.1 검정곡선 작성

7.2.1.1 여러 개의 50 mL 부피플라스크에 사이안화 이온 표준용액 (1 µg/mL) (0.5 ~ 10) mL를 단계적으로 넣고 바탕시료 및 각각에 수산화소듐 용액 (4 g/L)을 넣어 약 25 mL로 하고 페놀프탈레인 용액 (1 g/L) 1 방울을 첨가한 후 조용히 흔들어 섞으면서 적색이 무색이 될 때 까지 아세트산 (1 + 8)을 넣는다.

7.2.1.2 여기에 인산염 완충용액 (pH 7.2) 10 mL 및 클로라민-T 용액 (10 g/L) 0.5 mL를 넣고 실온에서 약 5 분간 방치한다.

7.2.1.3 여기에 4-피리딘카복실산-피라졸론 용액 10 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞추고 마개를 막은 후 혼합하여 (25 ± 2) °C의 물중탕에서 약 30 분간 방치한 후 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 넣고 638 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다.

7.2.2 분석용 시료용액 정량

7.2.2.1 50 mL 부피플라스크에 분석용 시료용액 25 mL를 넣고 페놀프탈레인 용액 (1 g/L) 1 방울을 첨가한 후 조용히 흔들어 섞으면서 적색이 없어질 때 까지 아세트산 (1 + 1)을 넣고 무색이 될 때 까지 아세트산 (1 + 8)을 넣는다.

[주 5] 연소시설의 배출가스 등과 같이 고농도의 이산화탄소를 함유하는 경우 중화 시 사이안화수소가 휘산할 수 있으므로 주의한다.

[주 6] 아세트산 (1 + 1)의 주입량이 4 mL를 초과할 경우에는 아세트산 원액 (99.5 % 이상)을 사용한다.

7.2.2.2 여기에 인산염 완충용액 (pH 7.2) 10 mL 및 클로라민-T 용액 (10 g/L) 0.5 mL를 넣고 실온에서 약 5 분간 방치한다.

7.2.2.3 여기에 4-피리딘카복실산-피라졸론 용액 10 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞추고 마개를 막은 후 혼합하여 (25 ± 2) °C의 물중탕에서 약 30 분간 방치한 후 이 용액의 일부를 10 mm 흡수셀에 넣고 638 nm 부근의 파장에서 흡광도를 측정한다.

7.2.2.4 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 농도의 계산

배출가스 중 사이안화수소 (HCN) 농도는 다음 식으로 계산한다.

$$C = \frac{(a - b) \times 10}{V_s} \times \frac{22.4}{26.017} \quad (\text{식 7})$$

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

a = 분석용 시료용액의 사이안화 이온 질량 (μg)

b = 현장바탕 시료용액의 사이안화 이온 질량 (μg)

V_s = 표준상태 건조가스 시료채취량 (L)

10 = 분석용 시료용액의 전체 부피 (250 mL)/분석용 시료용액 중 정량에 사용한 부피 (25 mL)

8.3 결과의 표시

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

9.0 참고자료

9.1 한국산업표준 (KS), KS I 2200, “연도가스의 오염물질 측정방법”, 산업표준심의회, (2014)

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

10.0 부록

표 1. 시험기준 요약표

<p style="text-align: center;">배출가스 중 사이안화수소 - 자외선/가시선분광법 - 4-피리딘카복실산-피라졸론법 (Hydrogen Cyanide in Flue Gas - UV/VIS Spectrometry - 4-Pyridinecarboxylic acid-Pyrazolone)</p>	
분자식 및 특징: HCN, 수소의 사이안화물로 무색의 휘발성 액체	
정량범위:	(0.05 ~ 8.61) ppm
간섭물질:	염소 등의 산화성가스 또는 알데하이드류, 황화수소, 이산화황 등의 환원성가스
시료채취	
방법:	임핀저법 (흡수병 용량: 250 mL)
흡수액:	수산화소듐 용액 (20 g/L 또는 200 g/L) (50 mL × 2 개)
흡입속도:	약 1 L/min
표준채취량:	약 10 L
이동:	해당 없음
보관:	4 °C 이하 냉암소 보관
분석용 시료용액:	250 mL (정제수로 표선 맞춤)
Blank:	50 mL (흡수액 20 mL를 넣고 정제수로 표선까지 맞추고 분석용 시료용액 정량방법과 동일하게 시험)
측정	
방법:	자외선/가시선분광법
물질:	Cyanide (CN ⁻)
표준물질:	사이안화 이온 (CN ⁻) 표준용액 (1 µg/mL)
검정곡선:	사이안화 이온 (CN ⁻) (0.5 ~ 10) µg 범위 내 조제
파장:	638 nm
정도관리	
주기:	연 1 회 이상
방법검출한계:	0.02 ppm
정밀도:	상대표준편차 10 % 이내
정확도:	(75 ~ 125) %
검정곡선:	결정계수가 0.98 이상 또는 감응인자의 상대표준편차가 20 % 이내
방법바탕시료:	방법검출한계 이하