

**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, C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, 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, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 $\mu$ 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,  $\text{PbCO}_3$ , 267.21, 특급, 598-63-0)을 첨가하여 황화물을 침전 제거하고 막여과지 (0.45  $\mu\text{m}$ )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 <sup>-</sup> )
표준물질:	사이안화 이온 (CN <sup>-</sup> ) 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