암모니아성질소-자외선/가시선 분광법

2025

(Ammonia Nitrogen-UV/Visible Spectrometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 함유된 암모니아성질소를 측정하는 방법으로서 시료의 암모늄이온이 차아염소산의 공존 하에서 페놀과 반응하여 생성하는 인도페놀의 청색을 640 nm에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

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

1.2.2 이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 암모니아성질소가 0.01 mg/L ~ 1.0 mg/L의 농도범위로 함유되어 있을 경우에 적절하며 시료 중에는 0.01 mg/L의 정량한계를 갖는다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시험에 사용하는 정제수는 실험실 환경에서 가스형태의 암모니아에 쉽게 오염될 우려가 있으므로 가급적 분석 직전 증류 또는 탈염(이온교환수지로 탈염정제)과정을 거친다.

1.3.2 시료 중에 잔류염소가 존재하면 정량을 방해하므로 시료를 증류하기 전에 아황산나트륨 또는 이산화비소산나트륨을 첨가해 잔류염소를 제거한다.

1.3.3 시료를 전처리하지 않는 경우 Ca^{2+}, Mg^{2+} 등에 의하여 발색 시 침전물이 생성될 수도 있다. 이러한 경우에는 발색시료를 원심분리한 다음 액을 취하여 흡광도를 측정하거나 시료의 전처리를 행한 다음 다시 시험하여야 한다.

1.3.4 시료가 탁하거나 착색물질 등의 방해물질이 함유되어 있는 경우에는 7.1 전처리 방법에 의해 증류하여 그 유출액으로 시험한다.

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. 넣고자 하는 용액으로 흡수셀을 씻은 다음 셀의 약 80 %까지 넣고 외면이 젖어 있을 때는 깨

끗이 닦는다. 필요하면 (휘발성 용매를 사용할 때와 같은 경우) 흡수셀에 마개를 하고 흡수셀에 방향성이 있을 때는 항상 방향을 일정하게 하여 사용한다.

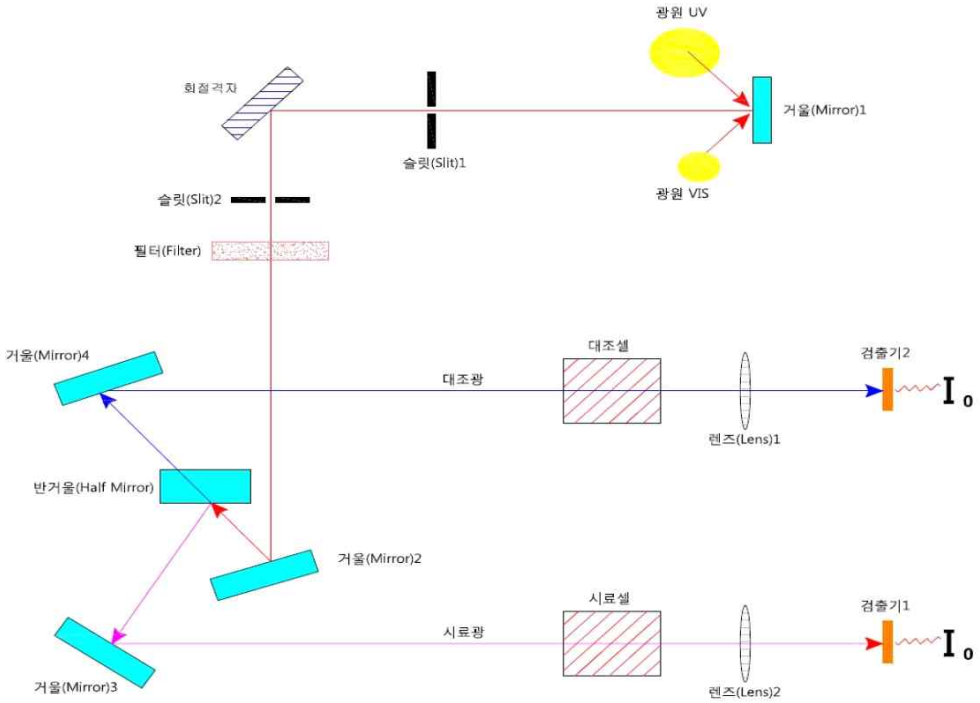
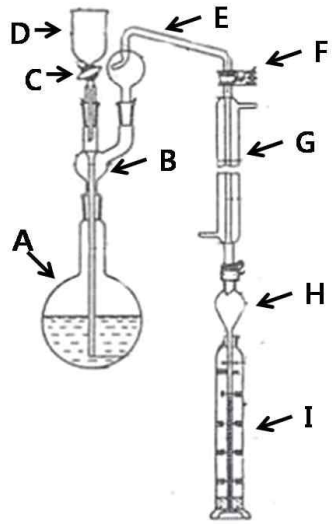


그림 1. 자외선/가시선 분광광도계

3.3 증류장치

그람 냉각기 (graham condenser)가 부착된 유리재질의 증류장치를 사용한다. 그림 2와 같은 장치를 사용할 수 있다.



A : 증류플라스크
B : 연결관
C : 콕크
D : 안전깔때기
E : 분리관
F : 콕크
G : 냉각관
H : 역류방지관
I : 수집기

그림 2. 암모니아성질소 증류장치

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 페놀니트로프루싯나트륨용액

페놀 (phenol, C_6H_5OH, 분자량 : 94.11) 5 g 및 니트로프루싯나트륨·2수화물 (sodium nitroprusside dihydrate, $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$, 분자량 : 297.95) 25 mg을 500 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞추어 조제하며, 차고 어두운 곳에 보존하고 1개월 내에 사용한다.

4.1.2 티오황산나트륨용액(0.05 M)

티오황산나트륨·5수화물 (sodium thiosulfate pentahydrate, $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$, 분자량 : 248.21) 12.41 g을 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다.

4.1.3 차아염소산나트륨용액

차아염소산나트륨 (sodium hypochlorite, NaClO, 분자량 : 74.44) (100/c) mL(c는 유효염소농도 %) 및 수산화나트륨 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 15 g을 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞추어 조제하며, 즉시 만들어 사용한다.

4.1.3.1 유효염소농도 측정

차아염소산나트륨용액 10 mL를 200 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 채운 후, 이 액 10 mL를 취하여 삼각플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 100 mL로 한다. 요오드화칼륨 1 g ~ 2 g 및 아세트산(1 + 1) 6 mL를 넣어 밀봉하고 흔들어 섞은 다음 암소에 약 5분 동안 방치하고 전분용액을 지시약으로 하여 티오황산나트륨용액(0.05 M)으로 적정한다. 따로 정제수 10 mL를 취하여 바탕시험을 하고 보정한다.

$$\text{유효염소농도(\%)} = a \times \frac{1}{V} \times 3.546 \qquad \text{(식 1)}$$

여기서, a : 티오황산나트륨용액(0.05 M)의 소비량(mL)
V : 차아염소산나트륨용액의 부피(mL)

4.2 표준용액

4.2.1 암모니아성질소 표준원액(100 mg/L)

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 분자량 : 53.49) 0.3819 g을 1 L 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다. 이 용액 1 mL는 암모니아성질소 0.1 mg을 함유한다.

4.2.2 암모니아성질소 표준용액(1.0 mg/L)

암모니아성질소 표준원액을 정제수로 100배 희석하며, 사용할 때마다 조제한다. 이 용액 1 mL는 암모니아성질소 0.001 mg을 함유한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 미리 세척한 유리 또는 폴리에틸렌 용기에 채수한다.

5.2 가능한 한 빨리 시험하며 이것이 불가능할 경우 황산을 이용하여 시료를 pH 2 이하로 조정하여 1 ℃ ~ 5 ℃에서 보관하며 최대 보존기간 28 일 이내에 시험해야 한다.

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 암모니아성질소 표준용액을 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. 측정한 방법검출한계는 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 전처리·측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 ES 05001 정도보증/정도관리에 따른다. 정량범위 내 5개의 농도에 대해 검정곡선을 작성하고 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 (RSD)가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응

계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 검정곡선을 재작성한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위해서는 정량범위를 0.01 mg/L ~ 1.0 mg/L로 설정하여 검정곡선을 작성한 후 결정계수 (R^2)를 구한다.

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

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 (accuracy) 및 정밀도 (precision)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 농도와의 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 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20개 이하를 채취할 경우에는 1개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20개당 1개를 추가로 채취한다. 동일한 조건의 두 시료 간의 측정값의 편차는 20 % 이하이어야 한다.

6.6 내부정도관리 주기 및 목표

6.6.1 방법검출한계, 정량한계, 정확도 및 정밀도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 교체, 분석장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.6.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 특히 고농도의 시료를 분석한 후에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료 적당량(암모니아성질소로서 0.03 mg 이상 함유량)을 취하여 수산화나트륨 용액(4 w/v %) 또는 황산용액(1 + 35)으로 중화하고 증류플라스크에 옮긴다.

7.1.2 산화마그네슘 0.3 g과 비등석 수 개를 넣고 정제수로 최종액량이 약 350 mL가 되도록 한다.

7.1.3 수기는 200 mL 용량의 메스실린더에 0.025 M 황산용액 50 mL을 넣고 그림 2와 같이 증류장치를 조립한 다음 가열하여 5 mL/min ~ 7 mL/min 유출속도로 증류한다.

7.1.4 수기의 액량이 약 150 mL가 되면 증류를 중지하고 냉각관을 증류플라스크와 분리하여 냉각관의 내부를 소량의 정제수로 씻어 수기에 합하고 물을 넣어 200 mL로 한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 암모니아성질소 표준용액 (1.0 mg/L) 0 mL, 0.1 mL, 1.0 mL, 2.0 mL, 5.0 mL, 10.0 mL를 단계적으로 10 mL 부피플라스크에 넣고, 각각에 정제수로 표선까지 맞추어 조제한다. 단계별로 조제한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0 mg/L, 0.01 mg/L, 0.1 mg/L, 0.2 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L에 해당된다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개

수를 달리 할 수 있다.
[주 1] 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

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

7.3 측정방법

7.3.1 시료 10 mL(0.01 mg 이하의 암모니아성질소를 함유하거나 같은 양의 암모니아성질소를 함유하도록 시료에 물을 넣어 10 mL로 한 것)를 마개 있는 시험관에 넣고 페놀니트로프루싯나트륨용액 5 mL를 넣은 후, 마개로 닫은 다음 조용히 흔들어 섞는다.

7.3.2 시료용액에 차아염소산나트륨용액 5 mL를 넣어 다시 마개를 닫고 조심스럽게 흔들어 섞은 후 25 ℃ ~ 30 ℃에서 60분간 둔다.

7.3.3 이 용액의 일부를 흡수셀(10 mm)에 넣고 자외선/가시선 분광광도계를 사용하여 시료와 같은 방법으로 시험한 바탕시험액을 대조액으로 하여 파장 640 nm 부근에서 흡광도를 측정하고, 작성한 검정곡선으로부터 시험용액 중의 암모니아성질소 양을 구하여 시료 중의 암모니아성질소의 농도를 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

암모니아성질소의 측정값을 검정곡선식의 y(*i*)값에 대입하여 x(*i*)값을 계산하면 암모니아성질소의 농도(C_s, mg/L)를 구할 수 있다.

$$C_s(mg/L) = \frac{A_X - b}{a} \qquad \text{(식 2)}$$

여기서, Ax : 분석물질의 피크 면적
a : 검정곡선의 기울기

b : 검정곡선의 절편 값

C_s : 분석물질의 농도(mg/L)

8.2 결과보고

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

9.0 참고자료

9.1 Standard Method, 4500-NH_3, Nitrogen(Ammonia) (2005)

9.2 수질오염공정시험기준 ES 04355.1, “암모니아성질소-자외선/가시선 분광법” 국립환경과학원 (2017)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.01 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 15 %
정밀도	상대표준편차 20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %
현장이중시료	상대편차백분율 ± 20 % 이내