암모니아성질소-이온크로마토그래피

2025

(Ammonium Nitrogen-Ion Chromatography)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 및 샘물 중에 암모늄이온을 이온크로마토그래프를 이용하여 측정함으로서 암모니아성질소를 분석하는 방법이다. 시료는 0.2 μm 막 여과지를 통과시켜 고체미립자를 제거한 후 양이온 교환 컬럼을 통과시켜 암모늄이온들을 분리하여 전기전도도 검출기로 측정하는 방법으로 시험 조작이 간편하고 재현성도 우수하다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물 및 샘물 중에 용해되어 있는 암모니아성질소의 측정에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준을 사용할 때에는 암모니아성질소가 0.06 mg/L ~ 1.0 mg/L의 측정범위를 갖으며 정량한계는 0.06 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료를 주입하면 앞쪽으로 음의 물 피크가 나타나서 앞에 용출되는 피크의 분석을 방해한다. 이를 없애기 위해 시료와 표준용액에 진한 용리액을 넣어 용리액과 비슷한 농도로 맞추어 준다.

1.3.2 어떤 한 이온의 농도가 매우 높을 때에는 분리능이 나빠지거나 다른 이온의 머무름 시간의 변화가 발생할 수 있다. 이 때 묽혀서 측정하거나 표준물첨가법으로 정량한다.

1.3.3 유류, 합성 세제, 부식산 (humic acid) 등의 유기 화합물과 고체 미립자는 응축기 및 분리 컬럼의 수명을 단축시키므로 제거해야 한다.

2.0 용어 정의

2.1 양이온 억제기 (cation suppressor)

분리컬럼으로부터 용리된 각 성분이 검출기에 들어가기 전에 용리액 자체의 전도도를 감소시키고 상대적으로 목적성분의 전도도를 증가시켜 높은 감도로 양이온을 분석하기 위한 장치이다. 목적성분이 양이온인 경우는 양이온 억제기 (cation suppressor)로 음이온 교환체를 사용하여 용리액 속에 들어 있는 음이온을 제거한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 이온크로마토그래프

일반적으로 이온크로마토그래프의 기본구성은 그림 1과 같이 용리액 저장조, 시료주입부, 펌프, 분리컬럼, 검출기 및 기록계로 되어 있으며 장치의 제조회사에 따라 분리컬럼의 보호 및 감도를 높이기 위하여 분리컬럼 전후에 보호컬럼 및 양이온 억제기 (cation suppressor)를 부착시킨다.

3.1.1 펌프

분리컬럼은 매우 작은 입자로 충진되어 있어 용리액 및 시료를 고압 하에서 전개시키지 않으면 필요로 하는 유속을 얻기가 어렵다. 따라서 펌프는 150 kg/cm^2 ~ 350 kg/cm^2 압력에서 사용할 수 있어야 하며 시간차에 따른 압력차가 크게 발생하여서는 안 된다.

3.1.2 시료주입부

일반적으로 미량의 시료를 사용하기 때문에 루프-밸브에 의한 주입방식이 많이 이용되며 시료주입량은 보통 20 µL ~ 1 000 µL이다.

3.1.3 분리컬럼

유리 또는 에폭시 수지로 만든 관에 약 10 μm의 매우 작은 입자의 이온교환체를 충전시킨 것을 사용한다.

3.1.4 보호컬럼 (guard column)

분리컬럼과 같은 충진체로 충전시킨 것을 사용한다.

3.1.5 양이온 억제기 (cation suppressor)

양이온 억제기 (cation suppressor)로 고용량의 음이온 교환수지를 충진시킨 컬럼형과 음이온 교환막으로 된 격막형이 있다.

3.1.6 검출기

분석목적 및 성분에 따라 전기전도도 검출기, 전기화학적 검출기 및 광학적 검출기 등이 있으나 일반적으로 음이온 분석에는 전기전도도 검출기를 사용한다.

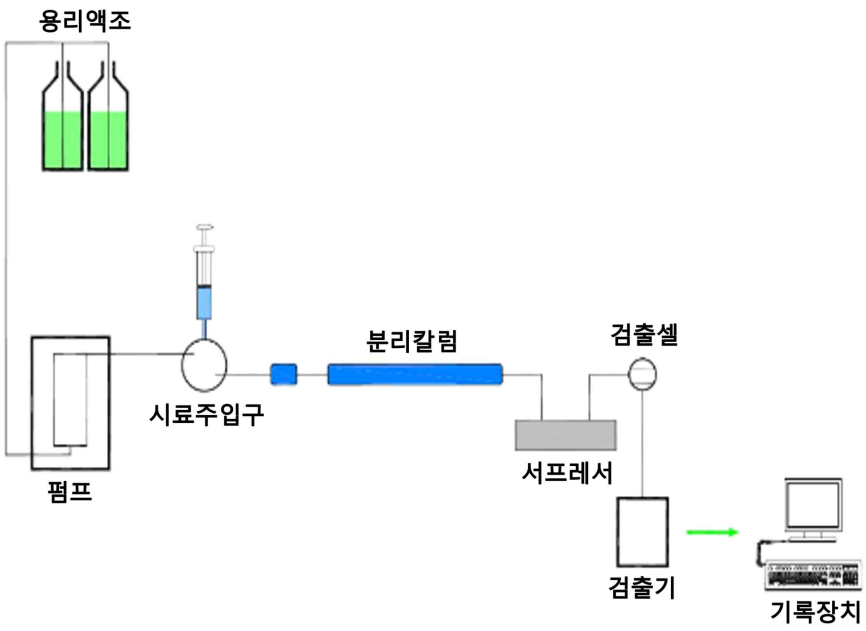

그림 1. 이온크로마토그래프의 구성도

3.1.7 표 2와 같은 조건으로 작동시킬 수 있다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

증류 또는 필터과정에 의해 각 이온을 제거하고 0.2 μm의 막을 통과시킨 물로서 0.2 μS/cm 이하의 전도도 값을 갖는 물로 한다.

4.1.2 용리액 (0.1 M H_2SO_4)

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4, 분자량 : 98.08, 96 % w/v) 10.216 g을 정제수 900 mL에 섞어 준 후 정제수로 채워 1.0 L로 한다.

4.1.3 용리액 (10 mM H_2SO_4)

황산 용리액 (0.1 M) 100 mL를 정제수로 채워 1.0 L로 하여 만든다.

4.2 표준용액

4.2.1 암모니아성질소표준원액 (100 mg/L)

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl, 분자량 : 53.49) 0.3819 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다. 이 용액 1 mL는 암모니아성질소 0.1 mg을 함유한다.

4.2.2 암모니아성질소표준용액 (1.0 mg/L)

암모니아성질소표준원액을 물로 100배 희석하며, 쓸 때에 만든다. 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 실험하며 이것이 불가능 할 경우 황산을 이용하여 시료를 pH 2 이하로 조정하여 1 ℃ ~ 5 ℃에서 보관하며 최대 보존기간 28 일 이내에 실험해야 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 계산한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0항의 분석절차와 동일하게 추출하고, 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·분석하며 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 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성 한다.

6.3.2 검정곡선의 직선성을 검증하기 위하여 검정곡선을 작성할 때에는 정량범위를 0.06 mg/L ~ 1.0 mg/L로 한다. 그러나 측정값이 이 농도범위를 벗어날 경우에는 시료를 묽혀서 다시 분석한다.

6.3.3 검정곡선을 검증하기 위하여 감응계수를 비교할 때에는 검정곡선의 중간 농도에서 한 농도를 선택하여 감응계수 (RF)를 구하여 그 값의 변화가 10 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재작성 한다.

6.4 정밀도 및 정확도

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 절차와 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 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 25 % 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, 컬럼 교체 시와 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.6.2 검정곡선 검증 및 시약바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 시약바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

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

7.0 분석 절차

7.1 전처리

시료 중에 존재하는 입자상물질을 0.2 μm 막 여과지를 사용하여 제거한다. 예비 농축이 필요한 경우 사전에 일정 비로 농축하여 여과한다.

7.2 검정곡선의 작성

7.2.1 암모니아성질소표준용액 (1.0 mg/L) 0 mL, 0.6 mL, 1.0 mL, 2.0 mL, 5.0 mL, 10.0 mL를 단계적으로 부피플라스크에 넣고, 각각에 정제수를 넣어 10 mL로 한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0 mg/L, 0.06 mg/L, 0.1 mg/L, 0.2 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L에 해당된다. 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다. **[주 1]** 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

7.2.2 이온크로마토그래프의 전체 시스템을 작동시켜 유속을 1 mL/min ~ 3 mL/min으로 고정시킨 다음 10 mM 황산 용리액을 흘려보내면서 펌프의 압력 및 검출기의 전도도가 일정하게 유지될 때까지 기다린다.

7.2.3 펌프의 압력이 일정하게 유지되고 용리액의 전도도 및 기록계의 바탕선이 안정화되면 검정곡선용 암모늄의 표준용액을 주입하여 크로마토그램을 작성하고 각 양이온들의 머무름 시간을 확인한다.

7.2.4 각 양이온에 해당하는 피크의 면적 또는 높이를 계산하여 각각 표준액 농도와의 검정곡선을 작성한다.

7.2.5 시료의 피크 면적 또는 높이가 검정곡선의 상한값을 초과할 경우에는 시료 일정량을 취하여 적당한 농도로 정확히 희석한 다음 이 용액을 가지고 실험한다.

7.3 측정법

여과한 시료를 이온크로마토그래프에 주입하여 검정곡선 작성 시와 같은 기기조건 하에서 크로마토그램을 작성한다.

8.0 결과보고

8.1 각 시료 별 크로마토그램으로부터 각 양이온에 해당되는 피크의 면적 또는 높이를 측정한다.

8.2 피크의 면적으로부터 다음의 식을 사용하여 농도를 계산한다.

$$농도(\mu g/L) = [A] \times F \qquad (식\ 1)$$

여기서, [A] : 검정곡선으로부터 구한 농도, μg/L
F : 묽힌 배수

8.3 결과보고

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

9.0 참고자료

“내용 없음”

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.06 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98, 감응계수 (RF)의 상대표준편차 ≤ 15 %
정밀도	상대표준편차 20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %
현장이중시료	상대편차백분율 ± 25 % 이내

표 2. 암모니아성질소의 이온크로마토그래피 실험조건(예)

항 목	조 건
컬럼	IonPac CS12A (25 cm 길이 × 4.0 mm 안지름 × 8.5 µm 필름두께) 또는 이와 동등한 컬럼
용출용액(유속)	10 mM H_2SO_4(1.0 mL/min)
주입 양	0.1 mL ~ 1.0 mL
검출기	전기전도도 검출기

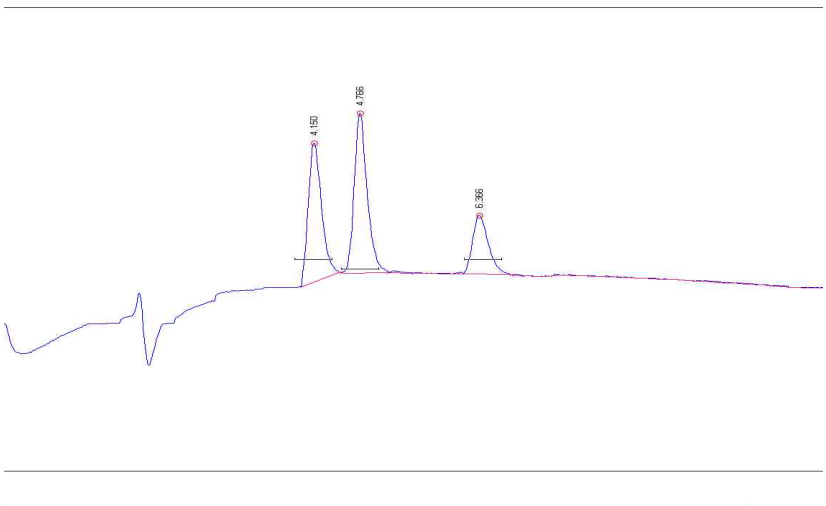

그림 2. 암모늄의 이온크로마토그램(예)

표 3. 암모늄의 머무름 시간 (예)

물질명	머무름 시간 (min)
암모늄	4.77