먹는물수질공정시험기준 ES 05353.3c

# 암모니아성질소-연속흐름법

2025

(Ammonia Nitrogen-Continuous Flow Analysis(CFA))

## 1.0 개요

### 1.1 목적

이 시험기준은 먹는물, 샘물 및 염지하수 중에 함유된 암모니아성질소를 측정하는 방법으로서 시료의 암모늄이온이 시약과 반응하여 생성된 인도페놀의 청색 화합물을 측정하는 시험기준이다.

### 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 0.02 mg/L ~ 1.0 mg/L의 농도범위로 함유되어 있을 경우에 적용 가능하다.

### 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 아황산나트륨 또는 이산화비소산나트륨을 첨가해 잔류염소를 제거한다.

**1.3.3** 연속흐름장치의 관이 막힐 위험이 있는 시료는 분석 전에 여과하여야 한다.

1.3.4 $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ 등에 의하여 발색 시 침전물이 생성될 수도 있다. 이러한 경우에는 시료를 증류하여 시험한다.

# 2.0 용어 정의

## 2.1 바탕선 들뜸 보정시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 정제수를 사용한다. 초기에 보정시료로 기준점을 설정한 후 시료 7 개 ~ 10 개 당 한 개 이상 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

## 2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 본체는 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하여 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 오염을 방지하도록 구성되어 있다.

## 2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하기 위하여 사용한다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다. 공기방울을 주입하지 않기 때문에 시료의 분산 및 연속흐름에 따른 교차오염의 우려가 있으나 분석시간이 빠르고 기계장치가 단순하다는 장점이 있다.

# 3.0 분석기기 및 기구

## 3.1 자동분석기 (auto-analyzer)

#### 3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

시료를 보관할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료채취를 위한 장치 (sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

#### 3.1.2 용매 이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 재질(타이곤 또는 테플론 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량적인 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

#### 3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보되어야 한다. 부록의 그림 1 또는 각 자동분석기에서 요구되는 규격에 맞게 구성할 수 있다.

### 3.2 검출기 및 기록계

#### 3.2.1 검출기

흡광광도계를 사용하며 10 mm ~ 50 mm 흐름 셀 (flow cell)과 기기에 따라 정해진 파장의 필터가 설치된 비색계를 사용한다. 단, 자동분석기에서 요구되는 규격과 상이할 경우 자동분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

#### 3.2.2 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

## 4.0 시약 및 표준용액

### 4.1 시약

시약의 종류 및 조제방법은 자동분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

### 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 녹여 표선까지 맞추어 조제한다. 이 용액 1 mL는 암모니아성질소 0.1 mg을 함유한다.
**[주 1]** 시판용 표준용액을 사용하여도 무방하다.

#### 4.2.2 암모니아성질소 표준용액 (1.0 mg/L)

암모니아성질소 표준원액을 정제수로 100배 희석하며, 분석 시 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 실험하고, 이것이 불가능할 경우에는 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 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 전처리하여 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 (response factor, RF)의 상대표준편차 (relative standard deviation, RSD)가 15 % 이내이어야 하며 결정계수나 감응계수의 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 검정곡선을 재작성한다.

**6.3.2** 검정곡선의 직선성을 검증하기 위해서는 정량범위를 0.02 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 이전의 값과 비교하여 상대편차 (relative percent difference, RPD)가 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 상대편차 (RPD)로 나타내고, 인증시료를 확보할 수 없는 경우 정확한 농도를 첨가한 시료로 대체한다. 이때 정확도는 첨가시료를 분석한 농도와 첨가하지 않은 시료를 분석한 농도와의 차이에 대한 첨가농도의 상대편차로 나타내며 그 값이 80 % ~ 120 % 범위에 있어야 한다.

**6.4.3** 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 20 % 이내이어야 한다.

### 6.5 현장이중시료의 측정

현장이중시료 (field duplicate sample)는 동일한 시료채취 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20개 이하를 채취할 경우에는 1개를 그리고 그 이상을 채취할 경우에는 시료 20개당 1개를 추가로 채취한다. 동일한 조건의 두 시료 간의 측정값의 상대편차는 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, 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 전처리가 필요한 시료는 다음의 절차에 따라 처리한다.

7.1.1.1 장비에 증류장치가 부착되어 있을 경우 자동분석기에서 요구하는 분석법에 따라 분석한다.

7.1.1.2 장비에 증류장치가 부착되어 있지 않을 경우 ES 05353.1의 7.1 전처리 방법에 따른다.

## 7.2 측정방법

7.2.1 각 기기의 전원장치 및 기기의 동작상태를 확인하고, 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결되었는지를 확인한다.

7.2.2 가열 및 냉각장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

7.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.4 시료 및 시약 공급라인에 정제수를 연결하여, 자동분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정상적으로 유입되는지를 확인하고 이상이 없으면 약 30분 동안 바탕선을 안정화시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 자동분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화시킨다.

7.2.6 바탕선 측정시료, 표준용액, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 자동분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급라인을 정제수로 20분 간 세척한 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내 정제수를 제거한다.

## 7.3 검정곡선의 작성

**7.3.1** 암모니아성질소 표준용액 (1.0 mg/L) 0 mL ~ 5.0 mL를 단계적으로 0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL, 2.0 mL, 5.0 mL, 10.0 mL를 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고, 각각에 정제수로 표선을 채워 조제한다. 제조한 검정곡선용 표준용액의 농도는 0 mg/L, 0.05 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 2]** 시료분석결과 이 검정곡선 농도범위를 벗어나면 시료를 희석해서 재분석하여야 한다.

**7.3.2** 단계적으로 조제한 검정곡선용 표준용액을 7.2 측정방법에 따라 자동분석기로 분석한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 조제해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 농도와 개수를 달리 할 수 있다.

**7.3.3** 각 표준용액의 피크 높이 또는 면적을 측정하고 각각 표준용액 농도와의 관계선을 회귀식으로 구하여 검정곡선을 작성한다.
**[주 3]** 검정곡선은 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

# 8.0 결과보고

## 8.1 계산

검정곡선은 농도에 대한 피크 높이 또는 면적으로 작성한다. 시료의 농도는 표준용액의 피크 높이 또는 면적에 대한 시료의 높이 또는 면적을 비교하여 계산한다.

$$암모니아성질소(mg/L) = (y-b)/a \times I \quad (식\ 1)$$

여기서, y : 시료의 피크 높이 또는 면적
b : 검정곡선의 절편
a : 검정곡선의 기울기
I : 시료의 희석배수

**[주 4]** 시료의 농도는 자동분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산할 수 있다.

## 8.2 결과보고

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

## 9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, “4500-$NH_3$ H. Nitrogen(Ammonia) - Flow Injection Analysis”, American Public Health Association, 800 I Street NW, Washington, DC 20001-3710 (2005)

9.2 ESS Method 220.3, “Ammonia Nitrogen and Nitrate + Nitrite Nitrogen, Automated Flow Injection Analysis Method”, Environmental Sciences Section, Inorganic Chemistry Unit Wisconsin State Lab of Hygiene, 465 Henry Mall, Madison, WI 53706 (1991)

9.3 US EPA Method 350.1, “Determination of Ammonia Nitrogen by Semi-Automated Colorimetry”, EPA, Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268 (1993)

9.4 ISO 11732, “Water Quality - Determination of Ammonium Nitrogen - Method by Flow Analysis (CFA and FIA) and Spectrometric Detection”, ISO copyright office, Case Postale 56 CH-1211 Geneva 20, Switzerland (2005)

9.5 KS I ISO 11732, “수질 — 흐름 분석 — CFA 및 FIA 과 분광 검출법에 의한 암모니아성 질소의 측정방법, 산업표준심의회, (2013)“

9.6 먹는물수질공정시험기준 ES 05353.1, “암모니아성질소-자외선/가시선 분광법”, 국립환경과학원 (2018)

# 10.0 부록

**표 1. 정도관리 목표 값**

| 정도관리 항목 | 정도관리 목표 |
|---|---|
| 정량한계 | 0.02 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 |

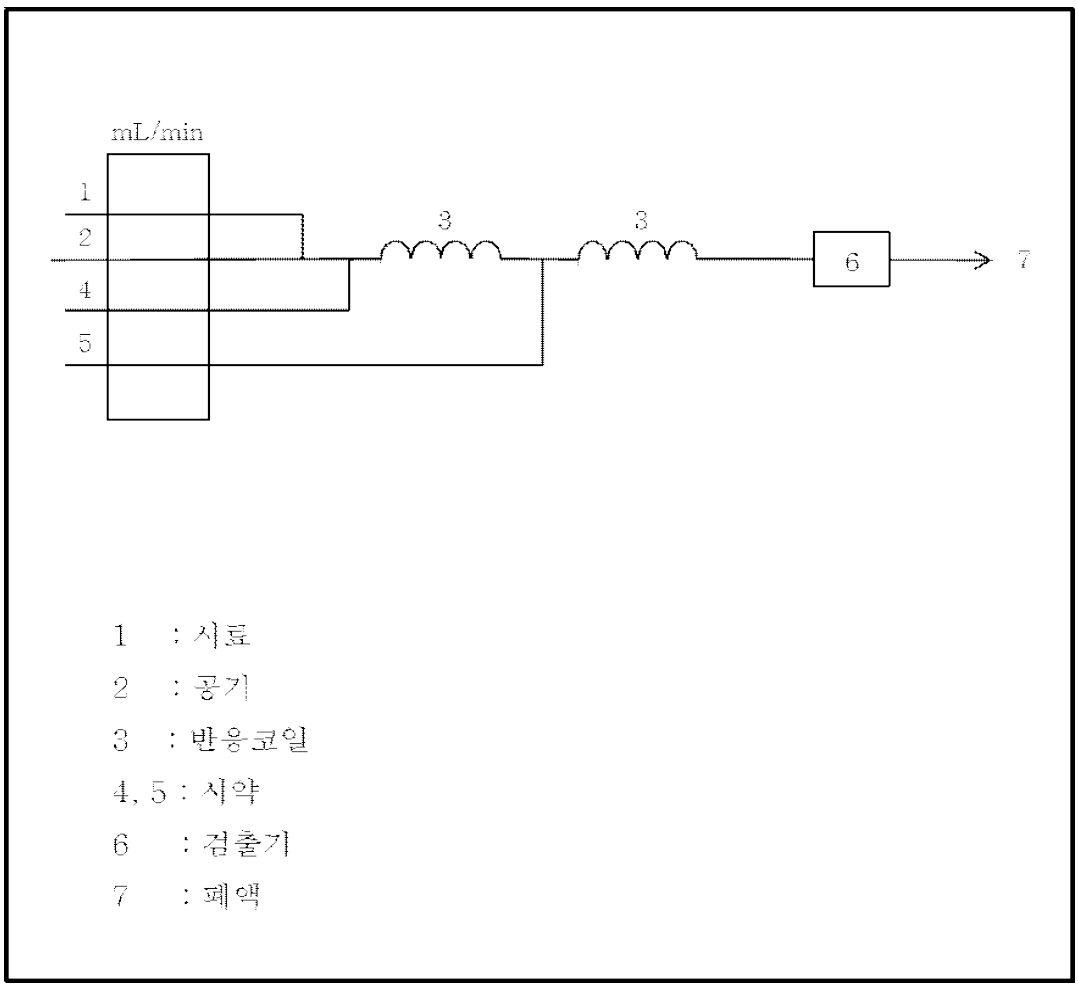


**그림 1. 암모니아성질소 분석장치의 구성도**