

총질소 분석방법의 비교

Comparison of the Total Nitrogen Determination Methods

정 광 옥* · 윤 춘 경 · 함 종 화(건국대)

Joung, Kwang Wook · Yoon, Chun Gyeong · Ham, Jong Hwa

Abstract

Among the many parameters describing water quality, total nitrogen content(TN) is regarded as important one in relation to water quality management of the waterbodies for its role in eutrophication process. This study evaluated for accuracy, convenience and promptness of nitrogen analysis methods : (1)UV spectrophotometric method, (2)summation method, (3)cadmium reduction method. And, the detection limit of each method was calculated using EPA method.

The UV spectrophotometric method after oxidation appears to be more convenient and accurate in determination of the TN contents than the summation method and cadmium reduction method. The summation method is necessary to separate determinations of the organic nitrogen, ammonia, nitrite, and nitrate. And, because summation method has many other methods for each contents, it can be detected for wide range of concentration.

I. 서론

호소나 하천의 부영양화 현상은 수질관리에 있어서 큰 관심의 대상이 되고 있다. 인 화합물 뿐만 아니라 질소 화합물도 부영양화의 주된 원인물질로 알려져 있다. 이들을 효과적으로 제거하려는 노력이 다방면으로 진행되고 있다. 환경적인 측면에서 가장 관심의 대상이 되는 질소의 형태는 유기질소, 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$), 아질산성 질소($\text{NO}_2\text{-N}$), 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)이다²⁾. 최근 수질관리에 있어서 문제가 되고 있는 부영양화의 예측과 제어는 수중에 존재하는 질소의 총량을 기준으로 하고 있다. 또한, 오폐수 및 하수 종말처리시설의 총질소 배출이 규제되었고 각 지방자치단체별로 지역발전을 고려한 수질환경관리의 필요성이 부각되고 있다. 따라서 총질소를 분석하는 데는 많은 노력과 시간이 필요하며, 이 노력과 시간을 줄이면서 정확하고 간편하게 분석할 수 있는 방법을 선택하는 것이 중요하다.

수중의 질소를 정량하는 방법은 여러 가지로서 각 나라별로 표준분석방법을 가지고 있으며 우리나라에서는 수질오염 공정시험방법 외에 미국의 Standard methods, 일본의 JIS 등의 통용되고 있다³⁾. 현재 우리나라의 수질오염 공정시험방법에는 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소, 그리고 총질소 분석법이 규정되어 있으며, 총질소 분석방법으로는 (1)자외선 흡광광도법, (2)카드뮴 환원법, (3)환원증류-킬달법, (4)합산법을 택하고 있다.

2001년도 한국농공학회 학술발표회 논문집 (2001년 10월 12일)

본 연구에서는 (1)자외선 흡광광도법, (2)합산법, (3)카드뮴 환원법을 이용하여 수중의 총질소를 정량함에 있어서 분석방법별 검출한계를 측정하고 정확성, 신속성 및 간편성을 비교 분석하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시료

연구를 위한 시료는 단일성분과 다성분으로 나누어 표준용액을 조제하여 사용하였다. 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소, 유기질소를 각각 표준시약을 사용하여 필요한 농도의 시료를 조제하였다. 조제에 사용된 시약은 ammonium chloride(NH_4Cl), sodium nitrite(NaNO_2), sodium nitrate(NaNO_3), L-glutamic acid($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$)이다. 다성분 질소는 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소, 유기질소 표준용액을 25%씩 합산하여 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 자외선 흡광광도법⁴⁾

자외선 흡광광도법은 standard methods에는 없고 한국공정시험법에만 있는 방법이다. 수중의 질소화합물을 120℃의 알칼리성 상태에서 과황산 칼륨으로 분해하여 질소화합물을 질산성 질소로 산화시킨 후 220nm에서 측정하는 방법이다.

2.2. 카드뮴 환원법⁵⁾

Standard methods와 한국공정시험법에서 공통으로 채택하고 있는 방법으로, 자외선 흡광광도법과 동일한 전처리과정을 사용하여 수중의 질소화합물을 질산성 질소로 산화시킨다. 산화시킨 질산성 질소를 카드뮴-구리 환원칼럼을 통과시켜 아질산성 질소로 환원시킨 후 이를 아질산성 질소를 정량하는 방법인 발색법(colorimetric method)을 이용하여 발색을 시킨 후 543nm에서 흡광도를 측정하여 구하는 방법이다. 정량범위는 0.01~1.0 mg/L이며 특별히 질산성 질소의 농도가 0.1mg/L이하일 때 사용한다.

2.3. 합산법⁵⁾

Standard methods에서 채택하고 있는 방법으로, 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소, 유기질소를 각각의 실험방법으로 측정하고 이들을 합산하여 총질소를 정량하는 방법이다. 암모니아성 질소는 인도페놀법(Phenate Method)을 이용하여 측정하였고, 아질산성 질소는 발색법(colorimetric method)을 이용하여 측정하였다. 질산성 질소는 자외선 흡광광도법(S.M. 4500- NO_3 -B)을 이용하여 측정하였으며, 유기질소는 킬달법(Macro-Kjeldahl)을 이용하여 유기질소를 암모니아성 질소로 분해한 후 알칼리성 상태에서 증류하여 황산에 흡수시켜 인도페놀법을 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 형태별 분석 결과

총질소의 각 형태별로 실험방법별로 차이를 비교분석하기 위해 단일 시료를 만들어 사용했으

며, 그 종합적인 결과를 파악하기 위해 4가지 형태의 질소를 동일한 비율로 섞은 혼합시료를 사용하였다. 농도의 범위는 자연 하천 및 호소에서 일반적으로 나타나는 농도의 범위인 0.1~10mg/L의 범위를 사용하였으며, 그 결과는 Fig. 1과 같다.

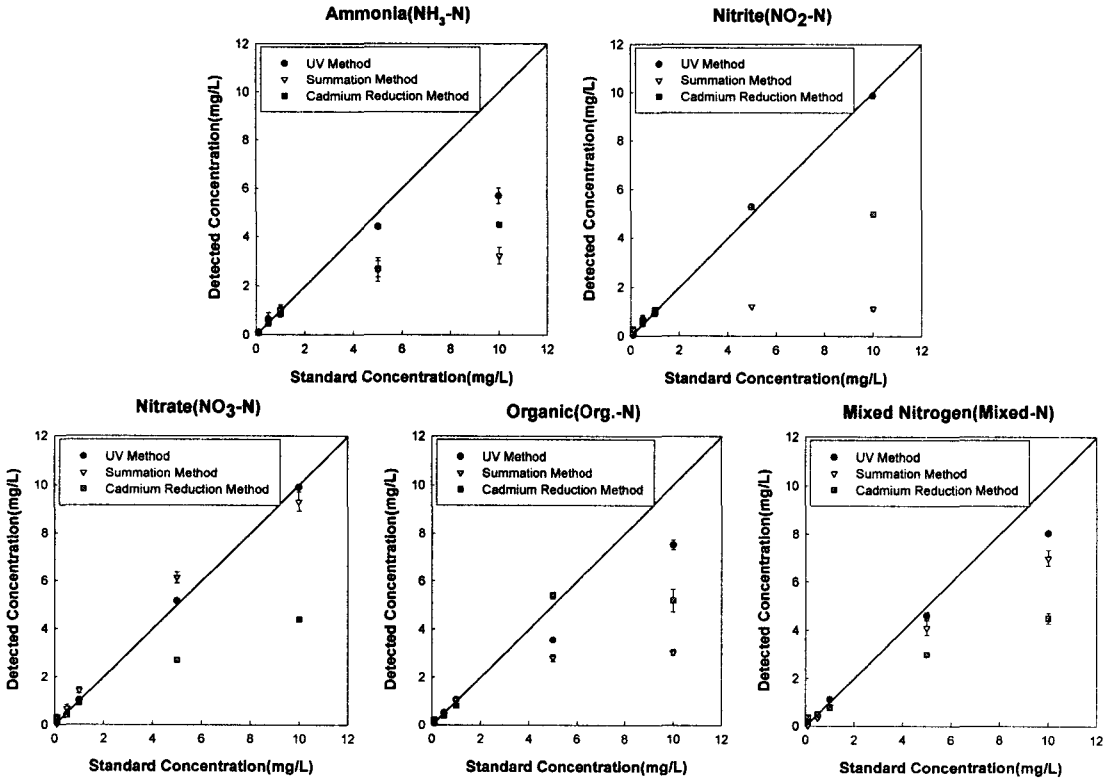


Fig. 1. Determination of nitrogen

암모니아성 질소는 세 가지 방법 모두 1mg/L까지는 표준농도와 거의 같은 농도를 보였으나, 자외선 흡광광도법에서는 10mg/L에서, 카드뮴 환원법과 합산법은 5mg/L 이상의 범위에서 낮은 회수율을 보였다. 합산법에서 암모니아를 정량하는데 사용했던 인도페놀법과, 카드뮴 환원법에서 환원된 아질산성 질소를 정량하는데 사용한 발색법(Colorimetric method)은 정량범위가 0.01-1mg/L였기 때문에, 정량범위 이상의 높은 농도에서의 회수율이 낮게 나왔다.

아질산성 질소의 경우 자외선 흡광광도법은 0.1-10mg/L까지의 평균 회수율이 95.9%로 표준용액과 거의 비슷한 농도를 보였다. 카드뮴 환원법과 합산법은 0.1-1mg/L까지는 높은 회수율을 보인 반면에, 5-10mg/L에서는 상대적으로 낮은 회수율을 보였는데, 그 이유는 암모니아성 질소의 카드뮴에서 언급한 내용과 같다.

질산성 질소의 경우 자외선 흡광광도법과 합산법이 0.1-10mg/L에서 평균 회수율이 각각 93.99%, 107.49%로 높게 나왔다. 그 이유는 자외선 흡광광도법과 합산법에서 질산성 질소를 실험하는 방법이 HCl로 발색해서 흡광도를 측정하는 동일한 방법을 사용했고, 이때의 정량범위가 0.1-10mg/L였기 때문에 높은 회수율을 얻을 수 있었다. 카드뮴 환원법은 5mg/L 이상에서 낮은 회수율을 보였는데 그 이유는 암모니아성 질소에서 언급했듯이 발색법의 정량범위 때문

이다.

유기질소를 보면, 1mg/L까지는 자외선 흡광광도법, 카드뮴 환원법, 합산법 모두 표준농도 거의 비슷한 농도를 보였으나, 5mg/L에서는 카드뮴 환원법만이 표준농도와 비슷하였고, 10mg/L에서는 모든 방법이 표준농도와 많은 차이를 보였다. 합산법 및 카드뮴 환원법에서 높은 농도에서 상대적으로 낮은 회수율을 보인 것은 암모니아성질소에서 언급한 이유와 동일하다.

각각의 농도의 25%씩 혼합한 다성분시료(Mixed N)에서는 0.1-1mg/L까지는 세 가지 분석방법이 거의 비슷한 경향을 보였고, 자외선 흡광광도법은 5mg/L까지는 높은 회수율을 보였다.

2. 적정검출범위 산정

실험 결과를 이용하여 적정검출범위를 산정하였다. 검출한계는 EPA에서 추천하는 방법⁶⁾을 사용하였다. 분석가의 수치와 문헌상 검출한계가 서로 일치하지 않을 수 있는데, 그 이유는 분석가의 수치에는 시료효과들과 검출한계 수치에 영향을 줄 수 있는 다른 요인들이 포함되기 때문이다⁶⁾. 최대검출농도는 회수율이 100±20%의 범위에 있을 경우 검출이 가능한 것으로 보았으며, 그 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Detection range for total nitrogen

	UV Method			Summation Method			Cadmium Reduction Method		
	Literature value (mg/L)	Min. (mg/L)	Max. (mg/L)	Literature value (mg/L)	Min. (mg/L)	Max. (mg/L)	Literature value (mg/L)	Min. (mg/L)	Max. (mg/L)
N _{Org.} -N	-	0.016	1.000	0.01 - 100	0.020	1.000	0.01 - 1.0	0.017	5.000
NH ₃ -N	-	0.086	5.000	0.05 - 1.3	0.162	1.000	0.01 - 1.0	0.077	1.000
NO ₂ -N	-	0.037	10.000	0.01 - 1	0.000	1.000	0.01 - 1.0	0.015	5.000
NO ₃ -N	-	0.007	10.000	0.01 - 7	0.069	10.000	0.01 - 1.0	0.008	1.000
Mixed-N	-	0.039	5.000	-	0.066	5.000	0.01 - 1.0	0.006	1.000

Table 1을 보면, 자외선 흡광광도법은 아질산성 질소, 질산성 질소에서 0.01 - 10mg/L까지는 높은 회수율을 얻을 수 있었고, 암모니아성 질소는 0.01-5mg/L까지 좋은 결과를 얻을 수 있었으며, 유기질소는 1mg/L까지 신뢰할 수 있었다. 합산법은 질산성 질소는 10mg/L까지 표준농도와 비슷한 값을 나타내었고, 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 유기질소는 0.01-1mg/L의 범위에서 높은 회수율을 얻었다. 합산법에서 유기질소의 문헌상 정량범위가 넓은 이유는 Kjeldahl법을 이용하여 실험할 경우 샘플의 크기에 따라 저농도부터 고농도까지 측정할 수 있다. 카드뮴 환원법은 암모니아성 질소와 질산성 질소는 1mg/L까지 높은 회수율을 얻었고, 아질산성 질소와 유기질소는 5mg/L까지 높았다.

이상의 결과를 종합해 보면, 자외선 흡광광도법은 유기질소가 높지 않으면서 농도의 범위가 넓은 시료를 빠른 시간에 검출하고자 하는 경우에 적합한 방법이다. 카드뮴환원법은 환원칼럼을 통과하는 시간과 양을 일정하게 유지하는 것이 중요하며 시간이 지날수록 카드뮴의 환원율이 감소하기 때문에 한꺼번에 많은 시료를 측정하는 것은 바람직하지 않으며 부득이 하게 사용할 때에는 일정한 시간이 지난 후 카드뮴 환원칼럼을 재 설치 해 주어야 하므로 많은 시간과 노력이 소요된다. 질산성 질소가 0.1mg/L 이하로 존재하는 상황에서는 이 방법을 사용하지

않는 것이 좋다. 한편, 합산법은 형태별 질소를 분석한 후 이들을 합산하므로 많은 시간과 노력이 요구된다. 또한 각 단계에서 발생하는 오차가 합해지므로 분석오차가 커질 가능성이 있다. 하지만, 형태별 질소의 농도가 필요한 경우에는 합산법을 이용하는 것이 좋으며, 각 항목별로 농도의 조건에 따라 여러 가지의 실험방법이 존재하기 때문에 적용범위가 더 넓다.

실제의 자연계에 존재하는 시료는 모든 질소의 형태가 공존하게 된다. 그러므로, 실험법을 선정할 때 각 질소의 형태별로 어느 정도의 농도 범위를 나타내는지 확인한 후 적절한 실험법을 선택해야만 한다. 또한, 회석을 통해서 적정농도 범위로 조정이 가능하다. 합산법의 경우 각 항목별로 적절한 정량방법을 선택할 경우에 검출범위가 바뀔 수 있다. 그러므로, 합산법을 이용할 경우에는 시료의 농도에 적합한 실험법을 선택하면 훨씬 높은 농도에서도 측정이 가능하다.

IV. 요약 및 결론

1. 자외선 흡광광도법으로 총질소를 분석하는데 소요되는 시간은 2-3시간으로 카드뮴 환원법(2.5-3.5시간)과 합산법(6-7시간)보다 빨리 측정할 수 있어 시간을 절약할 수 있다. 카드뮴 환원법과 합산법은 시료의 개수가 많아질수록 자외선 흡광광도법 보다 더 많은 측정시간을 필요로 하게 된다.
2. 자외선 흡광광도법으로 질산성 질소와 아질산성 질소를 정량하는 경우에 10mg/L까지 평균 96%, 94%로 매우 높은 회수율을 보였다. 따라서, 아질산성 질소와 질산성 질소가 많이 포함된 시료일 경우에 상당히 높은 정확도를 얻을 수 있다.
3. 카드뮴 환원법은 환원칼럼을 통과하는 기간과 양을 일정하게 유지하는 것이 중요하며, 시간이 지날수록 카드뮴의 환원율이 감소하기 때문에 측정시간을 조정해야 한다.
4. 합산법은 형태별 질소를 분석한 후 이들을 합산하므로 많은 시간과 노력이 요구된다. 또한 각 단계에서 발생하는 오차가 합해지므로 분석오차가 커질 가능성이 있다. 특히 유기질소를 정량화하기 위해 전처리를 하는 과정에서 오차가 발생하기 쉬우므로 주의해야 한다.
5. 본 연구에서 얻은 적정 검출범위는 자외선 흡광광도법의 경우 0.039-5mg/L, 합산법의 경우 0.066-5mg/L, 카드뮴 환원법에서는 0.006-1mg/L이다.

V. 참고문헌

1. 백수봉, 도은수, 안장현, 호교순, 1994, 실험통계학, 건국대학교출판부.
2. 유성환, 최봉중, 조영관, 이진종, 1999, 수질조사 및 분석, 동화기술, pp 150-191.
3. 조성렬, 김충래, 박순달, 김희성, 1997, 총질소 분석방법의 비교, 한국수질보전학회지, No. 13-1, pp 43-49.
4. 환경부, 수질오염공정시험방법, 1996, 동화기술, pp 184-193.
5. APHA, 1995, Standard methods for the Water and Wastewater, 19th Ed. Washington.
6. 전홍석, 이재준, 고팡백, 환경통계학, 1998, pp 117-131.