

총 인 분석을 위한 자동 전처리 시스템

정 형 근 · 조 영 일 · 김 범 식 · 박 주 형
연세대학교 환경공학과
(2000년 8월 1일 접수)

Automated On-Line Digestion System for the Determination of Total Phosphorus

Hyung-Keun Chung, Young-Il Cho, Burm-Shik Kim and Ju-Hyung Park
Department of Environmental Engineering, 234 Maeji Hungop, Wonju, Kangwondo, Korea
(Manuscript received 1 August, 2000)

An on-line digestion system based on the flow injection analysis technique was presented for the determination of total phosphorus. The system converts condensed and organic phosphoruses into orthophosphate that can be analyzed spectrophotometrically. The reaction between orthophosphate and ammonium molybdate in a strong acid medium forms the yellow complex of phosphomolybdate which is next reduced to a molybdic blue complex by stannous chloride. The quantitation of orthophosphate is based on the absorbance of the molybdic blue. To determine total phosphorus, the digestion system was installed between the sample injector and the reaction coil with the added lines of digestion solution(potassium persulfate+sulfuric acid) and the H₂O carrier. The system has shown that the digestion efficiencies were greater than 95% for the typical condensed and organic phosphoruses. When tripolyphosphate standards were used, the calibration data showed that the linear dynamic range extended to a concentration of 1.5ppm with the detection limit of 25 ppb total phosphorus. The typical relative standard deviation was less than 2%. The proposed system was successfully applied to lake water, wastewater, and streamwater. The analytical variables such as digestion efficiency, analysis time, and reproducibility were evaluated and compared with the manual digestion method.

Key words : On-line digestion system, Flow injection analysis, Total phosphorus, Orthophosphate, Detection limit

1. 서 론

인생체 내에서 핵산의 구성 성분으로 녹조류 건조 중량의 약 1% 정도를 차지하고 있는데, 1mg/ℓ의 인은 최대 100mg/ℓ의 녹조류를 생산할 수 있는 잠재성이 있다. 이를 화학적 산소 요구량으로 환산할 경우 최대 107mg/ℓ에 해당한다. 또한, 오쏘 인산 이온의 형태로 약 10 μg/ℓ가 존재한다면, 식물 플랑크톤 10mm/ℓ를 생산할 수 있어 부영양화를 유발시킬 수 있다.^{1,2)} 따라서, 수용액 중에 포함된 인은 잠재적 오염의 가능성 판단 및 오염 정도를 파악할 수 있는 지표로 사용할 수 있으므로, 정확하고 정밀한 분석 방법이 요구된다.

분석적인 측면에서 인의 정량은 비색법이 널리 사용되는데, 분석 시료의 형태는 오쏘 인산 이온(PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-)으로 이를 반응성 인(reactive phosphorus)이라 한다. 현재 수용액 중 오쏘 인산 이온의 표준 측정법은 염화제일주석(stannous chloride) 환원법과 아스코르빈산(ascorbic acid) 환원법이다. 오쏘 인산 이온은 강한 산성 용액에서 몰리브덴산 암모늄과 반응하여 노란색

의 포스포몰리브덴산(phosphomolybdic acid)을 형성하는데, 이 중간 생성물을 아스코르빈산 또는 염화제일주석으로 환원시키면 파란색의 몰리브덴 블루(Molybdenum blue)를 생성할 수 있다.³⁻⁶⁾ 따라서, 오쏘 인산 이온의 농도는 흡광 광도계(spectrophotometer)의 파장을 690 nm에 고정하여 최종 생성물의 흡광도를 측정하면 구할 수 있다. 최근에는 포스포몰리브덴산에 말라차이트 그린(Malachite Green)을 가하여 이온쌍(ion-pair)을 생성시킴으로써, 발색 강도가 강한 최종 반응물을 형성하여 60ng/ℓ의 저농도까지 측정 가능한 방법이 개발되어 있다.⁶⁾ 그러나 이 방법은 침전성인 최종 반응물을 필터한 다음, 메틸 셀로솔브(methyl Cellosolve)와 같은 강한 유기 용매로 다시 용해시켜야 한다는 단점이 있다.

총 인은 오쏘 인산, 축합인, 유기인의 합으로 표현되는데, 축합인과 유기인의 정량은 각각 산 가수 분해(acid hydrolysis)와 가열 소화(heat digestion)의 전처리 과정을 거쳐 오쏘 인산 이온으로 변환시킨 다음, 위에서 설명한 방법으로 분석이 가능하다. 즉, 초기 시료에 가수

분해 시약 또는 소화 시약을 첨가하여 30분 이상 가열하는 과정이 필요하기 때문에, 수동 분석시 실험자의 개인 오차가 크고, 자동화가 쉽지 않다.⁷⁻⁹⁾ 축합 인산염은 황산으로 산성화시킨 시료를 최소 90분 동안 끓이면 가수분해를 거쳐 오쏘 인산 이온으로 변환된다. 만일 20psi의 고압솥(autoclave) 속에서 가열하면 가수분해가 더욱 빠르게 진행된다. 유기 물질과 결합된 인, 즉 유기인을 분석하기 위해서는 우선 유기 물질을 분해하여 오쏘 인산 이온을 생성하여야 한다. 따라서, 유기 물질의 분해에 효과적인 과염소산, 황산/질산 혼합액, 또는 과황산염을 첨가하여 충분히 가열 처리하면 유기인의 양에 해당하는 오쏘 인산 이온이 생성된다. 이 과정의 결과로 생성된 오쏘 인산의 양은 총인의 양에 해당한다.^{4,10)}

총 인 측정용 위한 전처리 과정의 자동화 연구는 UV-aided in-line flow digester⁵⁾, 백금 전선을 반응 코일에 삽입한 PTFE(Polytetrafluoroethylene) capillary digester¹¹⁾, automated microbatch analyzer⁸⁾ 등을 들 수 있다. 앞의 두 방법은 연속해서 흐르는 용액 내에서 가열 전처리 과정을 수행하는 것으로, 긴 튜빙을 사용함으로써 생기는 시료의 분산에 의한 감도의 저하와 효율적인 소화가 이루어지지 않는 단점이 있다. 마지막 방법은 밀폐된 반응 용기에 시료와 전처리 용액을 주입하고 고압하에 가열하여 소화를 도모한 후, 발색 시약을 주입하여 측정하는 것이다. 이 방법은 매우 효율적으로 시료를 소화시킬 수 있다는 장점이 있으나, 반응 용기의 세척 과정이 더디며 기록계의 출력에서 바탕선의 확립이 용이하지 않은 단점이 있다.^{12,13)}

본 연구에서는 스위치 밸브를 이용하여 시료/소화 시약의 혼합액이 주흐름과 분리될 수 있는 소화 고리(digestion loop)를 제안하여 온라인 전처리 시스템을 구축하였다. 주흐름과 분리된 시료/소화시약 혼합액은 140°C에서 가열하여 소화하고, 일정 시간 후 주흐름에 소화된 시료를 보내어 몰리브덴 시약과 반응하도록 하여 전처리 및 분석 과정을 온라인화하였다. 오쏘 인산 이온 측정을 위한 흐름 주입 분석 시스템(flow injection analysis system)은 이미 확립된 화학 원리(염화제일주석 환원법)를 바탕으로 실험 인자 및 반응 조건을 최적화 하였다.

2. 실험

2.1. 분석 기기 장치 및 소화 시스템

Fig. 1은 총 인 정량을 위한 온라인 소화/측정 시스템의 개략도이다. 3개의 시약과 1개의 시료 운반 용액, 그리고 시료의 흐름을 위해 연동식 펌프(rabbit-plus 8-channel, model MA01801, Rainin)를 사용하였고, 기록계(model D520B computing integrator, Young-in Sci.)에 연결된 검출기는 10mm의 유통셀을 가진 흡광 광도계(model S-3250, Soma)를 사용하였다. 본 시스템의 흐름선은 PTFE(Polytetrafluoroethylene) 튜빙으로 사용하였고, 반응 코일의 길이는 1.3m(0.3mm i.d.), 그리고 일정한 흐름을 유지하기 위해 3m의 역압 코일(0.3mm i.d.)과 40psi의 역압 조절 장치(model P-748 40 psi bio backpressure

regulator, Upchurch Sci.)로 구성하였다.

시료는 PTFE(Polytetrafluoroethylene) 튜빙의 시료 고리(0.8mm i.d., 30 μ L injection volume)를 가진 자동화한 회전식 주입 밸브(six-port rotary valve, model 5701 Reodyne Inc.)에 의해 주입하였다. 시료/소화 혼합액을 주흐름과 분리하기 위해 스위치 밸브(Dionex inert valve, P/N 035914, Dionex)를 사용하였으며, 각각의 밸브는 순차적으로 타이머(microprocessor controlled timer, Chronrol model XT, Chronrol Co.)에 의해 조절하였다.

소화 시스템은 2m의 PTFE(Polytetrafluoroethylene) 소화 튜빙(0.5mm i.d.)을 포함하고 있으며, 이것은 온도 조절 장치(TC-50, eppendorf)가 부착된 컬럼 가열기(CH-30 column heater, eppendorf)에 장착되어 가열된다. 시료는 소화 시스템으로 유입되기 전에 소화 시약과 혼합되며, 일정 시간 소화된 혼합액은 계속해서 오쏘 인산 이온 정량을 위해 다음 단계로 흘러간다.

온라인 소화 시스템은 Fig. 2의 개략도에 묘사하였다. 6-port 밸브와 8-port 밸브에 의한 소화 과정이 번갈아 이루어지며, 이 주기는 on/off 타이머에 의해 조절하였다. 운반 용액은 소화 시약을 포함하고 있으며, 시료의 소화 과정(Fig. 2의 b, c) 동안에는 가열 블록(heating block)을 우회하여 분석 시스템으로 흘러들어가기 때문에 바탕선이 확립된다. 측정 과정(Fig. 2의 d, a)에서는 소화된 바탕 용액 혹은 소화된 시료를 분석 시스템으로 밀어 주어 총 인을 측정한다. 자세한 일련의 과정의 예는 Table 1에 나타냈는데, 한 주기를 10분으로 반복되는 과정에 의해 연속적인 측정이 가능함을 보여준다.

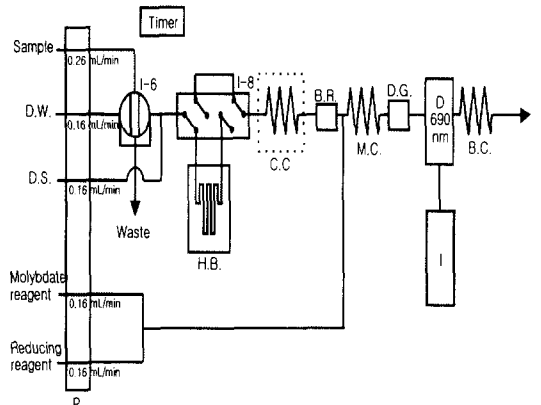


Fig. 1. FIA manifold for the determination of total phosphorus. D.W.: distilled water, D.S.: digestion solution, P: peristaltic pump(3rpm), I-6: sample injector, I-8: sample/carrier separator, H.B.: heater(2 m, i.d. 0.5mm), C.C.: cooling coil(0.5m, i.d. 0.5mm), B.R.: back-pressure regulator(40 psi), M.C.: mixing coil(1.3 m, i.d. 0.5mm), D.G.: degasing device, D: visible detector, I: integrator, B.C.: back-pressure coil(3 m, i.d. 0.3 m)

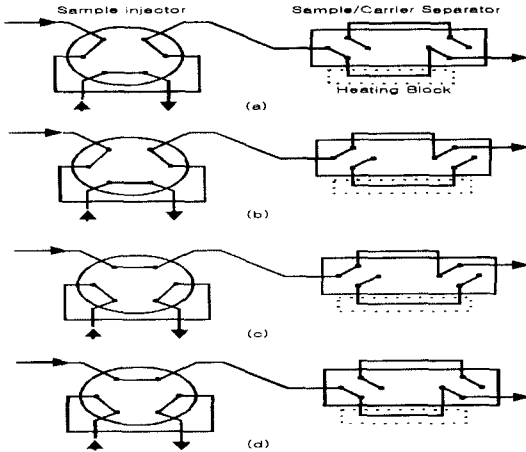


Fig. 2. The operational sequence of the valves for the determination of total phosphorus

Table 1. Example of the valve operational sequence. Time for one cycle is 10min.

System status	Time (min)	Function
a)	00	Deliver the sample and digestion reagent to the heating block
b)	02	Heat the mixture of sample/digestion reagent at 140°C.
c)	05	Load the next sample to the loop. The mixture in the heating block is continuously heated during this period.
d)	07	Digested sample is delivered to the measurement system

2.2. 시약

실험에 사용한 모든 시약은 특급 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 용액을 제조하거나 끓이는 데 사용한 물은 Barnstead 시스템의 이온 교환 수지를 통과한 초순수를 사용하였다. 산-과황산염 시약은 0.43N 황산 100ml에 0.8g의 과황산칼륨을 녹여 조제하였고, 몰리브덴산 시약은 1.5 N 황산 100ml에 0.6179g의 암모늄 몰리브데이트((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O)를 녹여 5mM로 조제하였다. 환원제로 사용된 시약은 염화제일주석(SnCl₂ · 2H₂O) 2.5g을 100ml의 글리세린(CH₂(OH) CH(OH) CH₂(OH))에 녹인후, 이 용액 0.8ml를 취해 100ml부피 플라스크에 첨가하고, 아스코르빈산 0.5g과 1.0ml의 글리세린을 더하여 표전까지 초순수로 희석한 다음 0.9mM의 환원제를 조제하였다. 시료 운반 용액은 초순수로 사용하였고, 표준 인산염 용액은 0.2195g의 potassium dihydrogen-phosphate(KH₂PO₄)를 1 l의 초순수에 녹여 50ppm의 저장 용액을 조제하였으며, 실험에 사용한 표준 용액(0.05~1.5ppm)은 이를 적절히 희석하여 사용하였다.

2.3. 실험 방법

몰리브덴산 시약, 환원제, 시료 운반 용액(H₂O) 및 소화 용액은 모두 0.16ml/min의 일정한 유량(연동식 펌프 회전수 3rpm)으로 흘러주어 바탕선을 확립하였다. 시료의 주입량은 30 μ l로 자동 타이머에 부착된 시료 주입기에 의해 정밀하게 주입되어 소화 시약과 혼합된 후 주 흐름과 분리되는 소화 시스템으로 흘러 보내 일정 시간(예, 5분)동안 가열(140°C)한 후, 주 흐름으로 다시 흘러 들어가게 하였다. 가열 시스템을 거친 시료는 몰리브덴산 용액과 염화제일주석 용액과의 반응을 통해 분석된다. 분석 신호는 봉우리 높이에 해당하는 절대 흡광도 수치로 환산하였고, 시료 중의 총 인 농도는 표준 시료를 통해 얻은 검점 곡선을 근거로 계산하였다. 몰리브덴 블루의 측정 파장은 690nm, 기록계의 속도는 0.1cm/min였다.

3. 결과 및 고찰

수용액 중에 포함된 총 인은 산 가수 분해 또는 산화 과정의 전처리를 통해 오쏘 인산 이온으로 변환시킨 다음, 오쏘 인산 이온을 적절한 조건에서 암모늄 몰리브데이트와 반응시킴으로써 정량한다. 따라서, 최종 생성물의 형성에 영향을 미치는 몰리브데이트, 염화제일주석 및 황산의 농도 효과를 연구하는 것이 중요하다.^{14,15)} 본 연구에서는 초기 실험을 통해 오쏘 인산 이온의 측정에 최적 조건을 이루는 각 시약의 농도를 구하였는데, 염화제일주석은 0.8mM, 암모늄 몰리브데이트는 5mM, 황산은 1.5N이었다.

시료 중의 인 화합물을 오쏘 인산 이온으로 변환시키기 위해 주 흐름과 차단된 상태에서 가열하면 압력이 증가하는데, 가열된 용액이 주 흐름에 합류되면 압력 차이에 의한 바탕선의 떨림 현상이 나타난다. 이 현상은 40 psi의 역압 조절기(back-pressure regulator)를 가열 블록의 후단에 설치함으로써 없앨 수 있었다.

3.1. 소화 온도 효과

본 연구에서 도입된 가열 블록에 의한 소화 효율을 평가하기 위해 축합 인산염인 Na₅P₃O₁₀을 대상 시료로 하여 오쏘 인산 이온의 결과와 비교하였다. 가열 시간을 8분으로 고정하고, 25°C(상온)부터 155°C까지 온도를 올리면서 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 우선, 오쏘 인산 이온의 경우, 온도 변화에 대해 일정한 흡광도값을 나타내었는데, 이는 가열 및 밸브 작동에 대해 측정의 질(measurement quality)이 손상되지 않았음을 입증해 준다. 축합 인산염의 경우, 25°C에서 100°C까지 가열 온도를 올렸을 때, 비록 미세한 흡광도의 증가를 보였으나, 100°C 이하에서는 실질적인 분해가 이루어지지 않았다는 것을 나타낸다. 그러나 100°C 이상에서는 축합 인산염의 분해가 급격히 이루어져, 약 140°C에서는 완전히 오쏘 인산 이온으로 변환되었다. 즉, 축합 인산염은 140°C 이상에서 최대의 흡광도 값을 나타냈으며, 이 값은 오쏘 인산에 해당하는 흡광도값이다. 따라서, 가열 시간을 8분으로 고정된 본 연구의 온라인 시스템에서는, 축합 인산염

이 오쏘 인산이온으로 모두 변하는 데 필요한 소화온도가 140°C 이상이었음을 알 수 있었다.

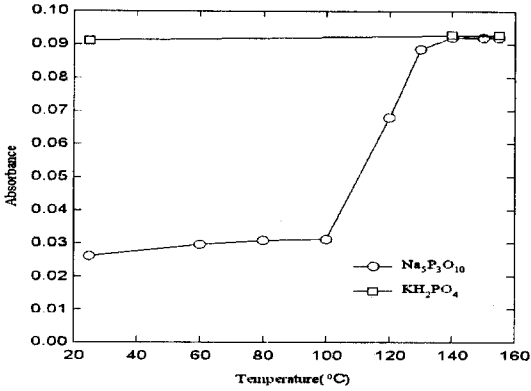


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the oxidizing in aqueous solution. PO₄³⁻(Na₅P₃O₁₀) taken, 1.0ppm

3.2. 가열 시간 효과

Fig. 4는 블록 히터의 가열 온도를 140°C로 고정시킨 상태에서, 가열 시간의 효과를 나타낸다. 가열 시간이 0인 경우는 스위치 밸브의 조작을 멈춘 상태(Fig. 2의 a 또는 d 상태를 유지)로서, 시료/소화 혼합액이 가열 블록에 설치된 튜빙에 멈추지 않고 흐르는 동안 가열이 된다. 즉, 시료/소화 혼합액을 주흐름과 분리하지 않는 일반적인 흐름 주입 분석 시스템에서 측정하는 것과 같다. 따라서, 이 경우에도 용액이 가열 장치를 흐르면서 어느 정도의 소화가 이루어졌는데, 최대값의 약 50%에 해당하는 흡광도를 얻었다. 가열 시간을 점차적으로 늘려, 약 5분 이상에서는 트리폴리 인산염이 모두 오쏘 인산 이온으로 변환되는 것을 알 수 있었다. 따라서, 본 연구에서 제시한 분석 시스템은 140°C에서 5분 이상 가열할 경우, 축합 인산염이 모두 오쏘 인산 이온으로 변환되는 것을 확인하였으며, 이를 토대로 연구를 수행하였다.

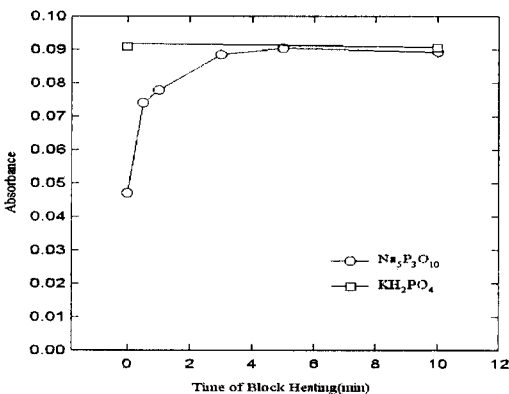


Fig. 4. Effect of block heating time on the digestion in aqueous solution. PO₄³⁻(Na₅P₃O₁₀) taken, 1.0ppm.

3.3. 온라인 소화 시스템과 수동 전처리의 비교

위에서 얻은 실험 조건에서, 트리폴리 인산염의 농도를 0에서 1.5ppm까지 변화하여 흡광도를 측정하였다. Fig. 5.(a)는 트리폴리 인산염의 농도에 따른 검정 곡선을 나타내는 것으로, 측정 대상 농도 구간에서 훌륭한 직선 구간을 이루고 있음을 보여준다. 검정 곡선의 회귀 분석을 통한 일차 함수식은 다음과 같다.

$$A = 0.0827 \cdot [TP] - 0.002, \quad r^2 = 0.9987$$

여기서 A는 흡광도이며, [TP]는 트리폴리 인산염의 농도(ppm)이다. 바탕선 잡음의 3배에 해당하는 검출 한계는 25ppb였고, 1ppm 총 인에 대한 상대 표준 편차는 1.3%였다.

Fig. 5.(b)는 시료를 습식 방법으로 완전히 소화시킨 다음, 그 시료를 일반적인 흐름 주입 분석 장치에 의해 측정된 결과를 나타내었다. 즉, 측정 장치는 Fig. 1에서 소화 용액을 제외하고, 스위치 밸브 및 가열 블록을 없앤 분석 시스템과 같다. 다음은 50ppb에서 1.5 ppm까지의 트리폴리 인산염을 측정된 결과이다.

$$A = 0.1294 \cdot [TP] + 0.0004, \quad r^2 = 0.9983$$

이 경우 검출 한계는 위의 on-line 전처리 시스템에 비해 낮은 10ppb였고, 1ppm의 총 인에 대한 상대 표준 편차는 0.7%로 다소 좋았다. 온라인 소화/측정 시스템의 결과에 비해 결과 인자(예, 측정 감도, 검출 한계, 재현성)가 다소 우수한 것은 소화를 위한 가열 시스템이 없어 시료의 분산이 적고, 또한 가열로 인한 바탕선의 잡음이 적었기 때문이다. Table 2는 위의 두 방법의 실험 조건 및 결과를 비교한 것이다.

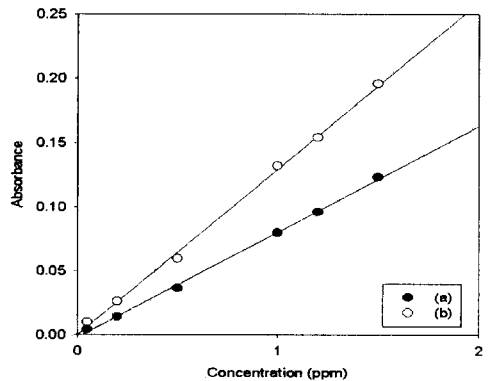


Fig. 5. (a) Calibration plot of the on-line FIA method for the determination of total phosphorus (b) Calibration plot for the determination of total phosphorus with the FIA detection system after the manual digestion

Table 2. Comparison between the on-line digestion and the manual digestion

Analytical factor	On-line digestion /measurement	Manual digestion and FIA detection
Calibration sensitivity	0.0827	0.1294
Detection limit	25 ppb	10 ppb
R square	0.9987	0.9983
RSD at 1ppm	1.3%	0.5%
Heating time	5min	100min
Temperature	140°C	150°C
Potassium persulfate	9.9mM	18.5mM

3.4. 총 인의 회수율

Table 3은 여러 형태의 인 화합물을 대상으로, 본 연구에서 제시한 온라인 소화/측정 시스템과 수동적인 습식 전처리를 통한 흐름 주입 분석에 의해 얻은 총 인의 회수율을 나타낸다. Sodium hexametaphosphate과 disodium phenyl phosphate의 경우는 두 방법 모두 100%에 다스미치지 못하는 회수율을 보이고 있으나, 그 이외의 시료는 모두 100%에 근접하는 회수율을 나타내었다. 온라인 소화/측정 기법에서 얻은 결과와 습식 소화 기법에서 얻은 결과를 비교할 경우, 회수율의 표준 오차는 2% 이내였음을 알 수 있는데, 이 결과는 두 방법의 소화 효율이 오차 범위 내에서 같음을 입증하는 것이다. Fig. 6은 온라인 소화/측정 시스템으로 측정된 분석 신호의 예를 보여주며, Fig. 7은 각 시료에 대하여 온라인 소화 장치를 통과한 시료와 그것을 통과하지 않은 시료의 회수율 측정 결과를 보여준다. 따라서, 본 연구에서 개발한 온라인 소화/측정 시스템으로 총 인을 효과적으로 분석할 수 있음을 입증하였다.

Table 3. Recovery of total phosphorus from test compounds

Compounds	Concentration (ppm)	Recovery of the on-line digestion	Recovery of the manual digestion
		± s.d., %	± s.d., %
KH ₂ PO ₄	0.5	101.0±0.1	100.1±0.1
	1.0	100.1±0.6	
Na ₅ P ₃ O ₁₀	0.5	100.5±0.0	100.7±3.7
	1.0	101.8±0.8	
(NaPO ₃) ₆	0.5	90.8±1.1	95.9±0.8
	1.0	95.1±0.9	
Na ₄ P ₂ O ₇	0.5	100.7±0.0	104.9±0.8
	1.0	97.5±2.0	
Na ₂ P ₂ O ₇	0.5	104.9±0.0	104.7±0.8
	1.0	102.7±2.3	
C ₃ H ₉ O ₄ P	0.5	100.3±2.3	100.7±0.0
	1.0	101.8±0.5	
C ₆ H ₅ Na ₂ PO ₄	0.5	94.9±1.1	97.1±0.0
	1.0	94.5±1.0	

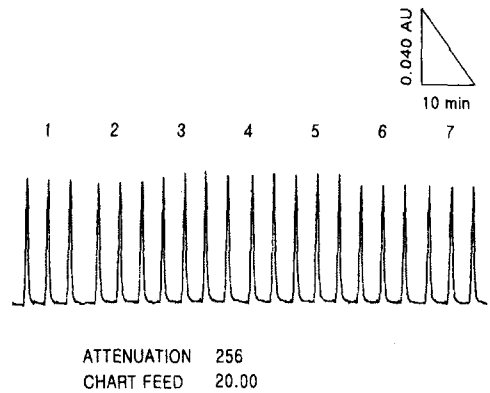


Fig. 6. FIA profiles for the determination of total phosphorus with various phosphorus compounds. The sample solution was triplicate. The concentrations of samples are 0.5ppm P. 1:KH₂PO₄; 2:Na₅P₃O₁₀; 3:C₃H₉O₄P; 4:Na₄P₂O₇; 5:Na₂P₂O₇; 6:C₆H₅Na₂PO₄; 7:(NaPO₃)₆.

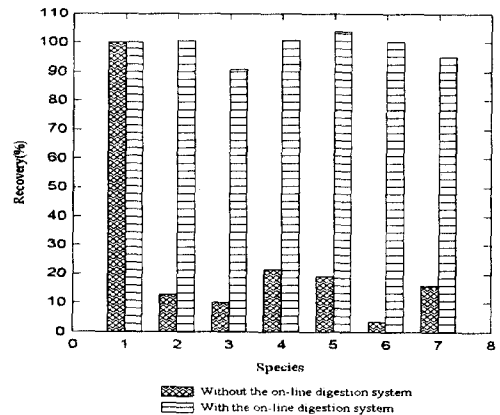


Fig. 7. Comparison of recoveries between the FIA method with the on-line digestion system and the FIA method without the on-line digestion system; 1:KH₂PO₄; 2:Na₅P₃O₁₀; 3:C₃H₉O₄P; 4:Na₄P₂O₇; 5:Na₂P₂O₇; 6:C₆H₅Na₂PO₄; 7:(NaPO₃)₆.

3.5. 시스템의 응용

온라인 소화 분석 시스템을 실제 시료에 응용하기 위해 강원도 원주시(인구 약 20만)의 시내를 흐르는 원주천, 연세 대학교 원주 캠퍼스 소재의 매지호 및 하수 처리장의 오쏘 인산 이온과 총 인의 농도를 측정하여 습식 소화 기법의 분석 결과와 비교하였다. 모든 시료들은 여과지(0.45µm pore size)를 통과하여 부유 물질을 제거한 후 사용하였다. 온라인 소화 기법에 의해 총 인의 농도를 측정할 초기 실험의 결과는 대부분이 검정 곡선의 범위에 있었으므로, 회석하지 않고 여과된 분석 시료를 그

대로 사용할 수 있었다. 그러나 하수 처리장의 유입수는 5배 희석 시료를 사용하였다. 모든 시료는 1000ml의 폴리프로필렌 병에 수집하여 4℃의 냉장소에 보관하였으며, 24시간 이내에 모두 분석하였다. Table 4는 분석 방법에 따른 환경 시료에 포함된 오쏘 인산 이온 및 총 인의 농도를 분석한 결과로서, 온라인 소화/측정 기법에 의한 인의 분석이 효과적으로 이루어졌음을 나타낸다.

습식 소화 기법으로 총 인을 분석하려면 150℃에서 100분의 시간이 소요되나 온라인 소화 기법에서는 140℃에서 5분간의 시간으로 모든 시료의 총 인 측정이 가능하였고, 분석에 사용된 시료의 양도 온라인 소화 기법의 시료 부피(30μℓ)는 습식 소화 기법에서 사용한 50ml에 비해 현저히 낮았다. 따라서, 본 연구에서 제시한 온라인 소화/측정 분석 시스템은 환경 시료의 실시간 분석에 유효한 장점을 지니고 있음을 알 수 있으며, 수동적인 습식 소화를 통한 총인의 분석법을 효과적으로 대체할 수 있는 충분한 요건들을 갖추었다고 판단한다.^{2,16)}

Table 4. Comparison between the on-line digestion and the manual digestion

Samples	Orthophosphate	Total Phosphorus	
	FIA Method w/o digestion (ppm)	FIA Method with on-line digestion (ppm)	FIA method with the manual digestion (ppm)
Streamwater at site 1 ¹⁾	0.12	0.35	0.39
Streamwater at site 2 ¹⁾	0.45	1.34	1.35
Streamwater at site 3 ¹⁾	0.26	0.74	0.76
Streamwater at site 4 ¹⁾	UDL ²⁾	0.05	0.04
Streamwater at site 5 ¹⁾	0.20	0.54	0.62
Lake ²⁾	UDL ²⁾	0.06	0.05
Influent water ³⁾	1.55	4.79	5.42
Affluent water ⁴⁾	0.10	0.30	0.34

- 1) Wonju-chun in Wonju, Kangwon Province
- 2) Reservoir near Yonsei Univ.
- 3) Influent of water-treatment plant, Wonju campus, Yonsei Univ.
- 4) Effluent of water-treatment plant, Wonju campus, Yonsei Univ.
- 5) Under detection limit

4. 결 론

수용액에 포함된 오쏘 인산 이온 및 총 인의 연속적인 측정을 위한 온라인 소화/측정 장치를 제시하였다. 본 장치는 시료/소화 시약 혼합액을 주흐름 용액과 분리할 수 있도록 두 개의 스위치 밸브를 설치하여 닫힌 시

스템에서 시료를 가열 소화하도록 고안하였다. 최적화된 시약과 실험 조건에서, 온라인 소화/측정 시스템은 5분의 가열을 통해 매우 효율적인 시료의 분해를 이루었으며, 자동 타이머에 의해 작동되는 균일한 양의 시료 주입 및 반응 시간의 조절로 인해 높은 재현성을 보이는 측정 결과를 얻을 수 있었다.

본 연구에서 응용한 흐름 주입 분석 시스템은 환경 시료 분석에 제한적으로 쓰였으나, 그 응용은 매우 중요하다. 전처리 과정이 필요 없는 액체 시료 분석의 경우, 화학 반응의 원리를 그대로 적용하여 분석 장치를 쉽게 구성할 수 있고, 일반적인 최적화 연구를 통해 분석 조건을 찾을 수 있다.^{16,17)} 총 인 측정과 같이 소화, 가수 분해 등 전처리 과정이 필요한 액체 분석은 본 연구에서 개발한 가열 장치 등을 접목하여 분석 시스템을 구성할 수 있다. 본 연구는 총 인을 대상으로 흐름 주입 분석법에 의한 자동화 분석 장치의 우수성을 입증하였으며, 이를 바탕으로 COD, 총 질소와 같은 고온 전처리가 필요한 환경 시료의 자동 분석에 유용한 정보를 제공해 주었다.¹⁸⁻²⁰⁾

감사의 글

본 연구는 연세대학교 학술연구비에 의해 진행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 김정현, 1991, 수질관리, 동화기술, 314~322pp.
2. 서동일, 김선미, 1993, 호수의 인 농도 측정을 위한 Ascorbic Acid 방법의 측정 한계에 관한 실험적 연구, 93 추계환경종합학술대회요지집, 231~236.
3. Kirkbright, G. F., R. Narayanaswamy and T.S. West, 1971, Spectrofluorimetric determination of ortho-phosphate as rhodamine B Molybdo-phosphate, *Analytical Chemistry*, 43, 1434~1438.
4. 유명진, 김덕찬, 1989, 환경 화학, 동화기술, 501~506pp.
5. Chen, Jr, P. S., T.Y. Toribara and H. Warner, 1956, Micro-determination of Phosphorus, *Analytical Chemistry*, 28, 1756~1758.
6. Joko, P. S., M. Oshima, S. Motomizu, H. Mikasa and Y. Hori, 1995, Determination of micro amount of phosphorus with Malachite green using a filtration-dissolution preconcentration method and flow injection-spectrophotometric detection, *Analyst*, 120(1), 187~191.
7. Tanata, H., T. Fukauoka and K. Okamoto, 1995, On-line pretreatment with Cobat(III) ions for a flow injection-septrophotometric determination of organic phosphorus, *Analytical Sciences*, 11, 787~792.
8. Dong, S. and P.K. Dasgupta, 1991, Automated determination of total phosphorus in aqueous samples, *Talanta*, 38(2), 133~137.

- lap exercises, *Journal of Chemical Education*, 56(10), 677~680.
- 10). 정문식, 정문호, 김영규, 이진현, 1994, 환경 화학, 신평문화사, 679~686pp.
 - 11). Paul, R. F., I. D. McKelvie and B. T. Hart, 1990, Flow-injection technique for the determination of low levels of phosphorus in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, 234, 409~416.
 - 12). Appelqvist, R. et al, 1986, Flow Injection Analysis(FIA) -Personal View, *Anal. Chim. Acta*, 180, 1~67.
 - 13). Ruzicka, J. and E. H. Hansen, 1977, FIA Part IX - A New Approach to Continuous Flow Titration, *Anal. Chim. Acta.*, 92, 235~249.
 - 14). 정형근, 김범식, 1995, 인도페놀법을 이용한 수용액 중 암모니아 정량에 관한 연구 : 평형법, 반응속도법, 흐름 주입 분석법의 비교와 평가, 환경과학회지, 4(1), 91~103.
 - 15). Janse, T. A., H. M. Janse, P. F. A. Van der Wiel and G. Kateman, 1983, Experimental optimization procedures in the determination of phosphate by flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta.*, 155, 89~102.
 - 16). Ruzicka, J. and J. W. B. Stewart, 1975, Flow injection analysis : Part II, *Anal. Chim. Acta.*, 79, 79~91.
 - 17). 정형근, 이대운, 1994, 환경 시료 분석의 자동화를 위한 흐름 주입 분석법의 응용, 화학 세계, 34, 1070~1080.
 - 18). Jamal, A. S. and P. K. Dasgupta, 1988, Applications of in Situ Detection with an Automated Microbatch Analyzer, *Anal. Chim. Acta.*, 214, 107~120.
 - 19). Sara, M. H. and W. K. Nonidez, 1984, Determination of orthophosphate by Flow Injection Analysis with Amperometric Detection, *Analytical Chemistry*, 56, 2218~2223.
 - 20). Kenneth, S. J. and R. L. Petty, 1982, Determination of Phosphate in Seawater by Flow Injection Analysis with Injection of Reagent, *Analytical Chemistry*, 54, 1185~1187.