

## 대기 중 암모니아 성분의 분석법 연구: UV/VIS 분광계를 이용한 간이비색계의 상대 성능평가

김기현\* · 박신영 · 김선태<sup>1</sup>

세종대학교 지구환경과학과, 대전대학교 환경생명공학과  
(2005. 6. 9 접수, 2005. 8. 24 승인)

### Some considerations for the analytical approaches to measure atmospheric ammonia: tests on a relative performance of a portable colorimeter against UV/VIS spectrophotometer

K. H. Kim<sup>\*</sup>, S. Y. Park and S. T. Kim<sup>1</sup>

*Dept. of Earth & Environmental Sciences, Sejong University*  
*<sup>1</sup>Dept. of Environmental and Life Engineering, Daejeon University*  
(Received June 9, 2005, Accepted August 24, 2005)

**요 약** : 본 연구에서는 대기 중 암모니아 성분의 농도 측정에 활용하는 간이비색계의 성능을 UV/VIS 분광계에 대비하는 방식으로 평가하였다. 본 연구의 목적상 두 가지 분석 시스템을 이용하여 검출한계, 재현성, 직선성, 정확도 등의 기준항목을 다양하게 비교하였다. 본 연구에 의하면, 간이비색계의 성능은 대체로 UV/VIS 분광계와 양호한 일치도를 보일 정도로 좋은 결과를 보였다. 검출한계를 평가한 결과 두 가지 시스템 모두 3  $\mu\text{g}$ 에 가깝게 나타났다. 그러나 간이비색계의 경우, 아주 낮은 농도와 고농도대에서 상대적으로 문제점이 존재하는 것으로 나타났다. 예를 들어, 암모니아의 절대량이 10  $\mu\text{g}$  이하일 때는 재현성에 대한 문제가 두드러졌고, 100  $\mu\text{g}$  이상의 고농도대에서는 직선성이 제한되는 문제로 인해 분석이 어려웠다. 따라서 만약 대기시료를 30 리터 정도로 채취한다고 가정하면, (별다른 희석을 가하지 않고 분석한다면) 500 ppb에서 5 ppm의 농도대에서 간이비색계를 적용하는 것이 유효한 것으로 나타났다. 농도대에 따른 간이비색계의 제한적인 특성을 충분히 감안하고 사용할 경우, 간이비색계를 활용한 분석은 상당히 양호한 결과를 생산하는 것이 가능하다는 결론을 내릴 수 있다.

**Abstract** : In this study, we investigated the performance of a portable colorimeter used for the measurements of atmospheric ammonia against the more reliable method like UV/VIS spectrophotometer. For the purpose of this study, we tested a portable colorimeter and UV/VIS spectrophotometer for such basic analytical parameters as detectibility, reproducibility, linearity, and accuracy. According to our study, the performance of the colorimeter was fairly good to show a good agreement with the UV/VIS system. However, the performance of colorimeter suffered from both low and high concentration ranges: it was found to have very poor reproducibility at lower concentration (below 10  $\mu\text{g}$ ), while its linear dynamic range was limited at the upper end (e.g., near 100  $\mu\text{g}$ ).

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)-499-4951 Fax : +82-(0)2-499-2354

E-mail: khkim@sejong.ac.kr

If we assume that air samples are collected up to 30 liter, it implies that the colorimeter can be used to measure samples containing  $\text{NH}_3$  in the range of 500 ppb to 5 ppm (without the aid of diluting technique). Consequently, we recommend the use of such instrument with the awareness of its basic properties pertaining to the fundamental performance (such as its detectable range).

**Key words:** atmospheric, ammonia, colorimeter, UV/VIS spectrophotometer, performance test

## 1. 서 론

일반적으로 대기환경 중에 존재하는 다수의 악취성분들은 낮게는 수 ppb (또는 그 이하)의 수준에서부터 높게는 ppm의 영역에서 감지가 이루어진다.<sup>1,2</sup> 이러한 관점에서 보면, 환경대기 중에서 ppt 영역의 낮은 농도에서 발견되는 황계열 성분들은 가장 민감하게 감지되는 대표적인 악취물질로 볼 수 있다. 이에 반해 암모니아와 같은 성분은 최소감지농도가 0.5 ppm에 이를 정도로 상대적으로 관점에서 고농도에서 악취로 작용하는 대표적인 성분이라고 할 수 있다. 이들 암모니아 또는 그와 연계된 아민과 같은 악취성분들은 생활환경이나 산업시설과 같은 곳에서 다양한 경로를 통해 배출이 이루어진다.<sup>3,6</sup> 따라서 암모니아는 악취와 관련한 분석에서 가장 기본적으로 다루어지는 성분에 해당한다.

악취방지법의 발효로 인해 악취관리에 대한 중요성이 강조되기 시작하면서, 여러 가지 악취성분들에 대해 새로운 분석기술의 개발 또는 기존 분석기술의 개선에 대한 필요성이 제기되고 있다.<sup>7,8</sup> 대기 중의 암모니아 성분에 대한 채취와 분석은 비교적 복잡하게 이루어진다. 현재 채취과정은 임편저 방식이 널리 사용되고 있다. 이를 측정하는 공정시험법은 인도페놀법과 황산을 이용하는 중화적정법이 있다. 정량분석 방법에는 분광계 등을 활용하는 평형분석법, 반응속도법, 흐름식주입법이 있는데 이중에서 평형분석법이 주류를 이룬다.<sup>9,10</sup> 인도페놀법은 우선 분석용 시료용액에 페놀-니트로프루시드 나트륨용액과 차아염소산 나트륨용액을 가하고, 암모늄이온과 반응하여 생성하는 인도페놀류의 흡광도를 측정하여 암모니아를 정량한다. 이 방법은 시료 채취량을 20(unit가 필요 ex) ml와 같은을 기준으로 볼 때, 암모니아가 1 ppm 이상일 때 적합한 분석방식에 해당한다. 만약 10 ppm 이상이라면, 시료 채취량을 줄이든가 또는 분석용 시료용액을 희석시켜 분석하는 것이 제안되기도 한다. 그런데 이러한 분석방법은 암모니아에 대하여 여러 가지 간섭물질로 작용할 수 있는 성분들이 적정 수준(이산화질소 100배, 아민류 수십배, 아황산가스 10배, 황

화수소 같은 수준) 이하일 때, 가장 적절하게 활용가능한 것으로 추천되고 있다.<sup>11</sup>

본 연구에서는 암모니아 성분에 대한 분석기법을 확장하기 위한 기초 연구의 한 부분으로, 가장 간편하게 시료분석에 활용할 수 있는 저가형 간이비색계의 분석 화학적 특성을 세밀하게 분석하고자 하였다. 이를 위하여, 가장 보편적으로 활용되며 또한 높은 정밀도를 유지하는 것으로 알려진 UV/VIS 분광방식의 분석법을 기준으로 설정하고 여러 가지 비교연구를 수행하였다. 본 연구를 통해 저가형 비색계의 활용과 관련된 여러 가지 특징을 다양한 관점에서 진단 및 평가하고자 하였다.

## 2. 연구방법

본 연구에서는 인도페놀법에 기초하여 대기 중 암모니아 성분의 농도를 채취 및 분석하는데 있어서, 저가형 간이비색계를 중심으로 분석기기 간의 차이를 비교 평가하고자 하였다. 특히 간이 비색계의 성능 평가에 대한 기본적인 자료를 확보하기 위해, 인도페놀 방식으로 준비한 표준시료에 대하여 두 가지 방법을 동시에 적용 하므로써, 여러 가지 분석관련 변수를 상대적 관점에서 평가하였다.

### 2.1. 기기

본 연구에서는 대전대학교 환경생명공학과에서 자체 제작한 휴대용 간이비색계(Fig. 1)를 주연구대상 기기로 설정하고 사용하였다. 일반적으로 비색계의 색도를 측정하는 방법은 색도에 따라 빛의 흡수정도가 정량적으로 변하는 원리를 이용한다. 예를 들어, 빛을 흡수하지 않고 전량 투과시키는 증류수를 스포이드로 흡입하여 이를 초기상태(Blank level)로 설정하고, 실험과정을 통해 발색한 시료를 스포이드로 흡입하여 광검출부를 통해 광량을 측정한다. 이렇게 측정된 광량은 지시미터를 통해 표시되므로, 표준시료의 농도와 연계하여 정량하는 것이 가능하다.

본 연구에서 사용한 휴대용 비색계는 스포이드(시료

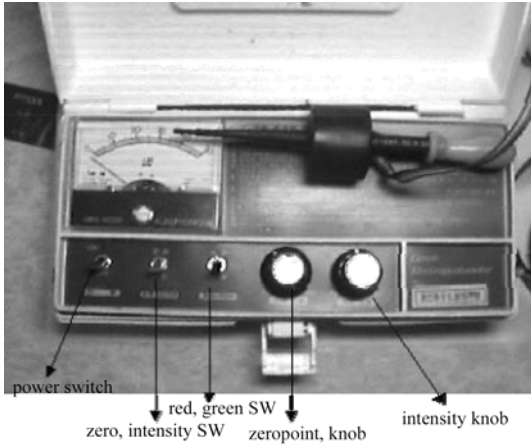


Fig. 1. A schematic diagram of the portable colorimeter investigated in this study.

채취부), 발광부, 광검출부, 아날로그 표시부와 같이 4 단계의 구조로 설정하였다. 발광부는 청녹색과 적색으로 구분하여 사용하는데 발색시약이 적색계통인 경우 녹색광원을 그리고 발색시약이 청녹색 계통인 경우 적색광원을 사용하도록 구성하였다. 비색측정은 전압에 따라 광원의 강도가 다소 변화해도 영향받지 않도록 광검출부에 의하여 보상하도록 설정된 회로를 통하여 이루어졌다.

비색계 성능비교를 위해 사용한 분광계는 Hewlett Packard M.I. USA에서 제작되는 HP8453모형을 사용하였다. 이는 UV 및 자외선으로부터 물질의 흡수정도를 알아내는 장치로써 파장범위 190-1100 nm, Beam mode double beam, 1 nm의 bandwidth, 0.05 %이하의 stray light를 갖는다. 초기상태(Blank level)는 증류수를 10 mm-3 ml Cuvette에 담아 Beam을 투과하는 방식으로 설정하였다. 분광측정은 발색된 시료를 초기상태 설정에서와 같은 방법으로 635~640 nm부근의 파장에서 이루어졌다.

2.2. 시약

이러한 비교분석을 수행하기 위한 전제조건으로 인 도페놀방법을 기본적으로 적용하였다. 이를 구체적으로 보면, 3가지 유형의 채취용 시약 (붕산용액, 페놀-니트로 푸루시드 나트륨 용액, 차아염소산 나트륨 용액)을 제조하고, 황산암모늄을 이용하여 표준시료도 원액과 작업용 표준액을 각각 단계별로 구분한 후 제조 사용하였다. 특히 작업용 표준시료를 이용한 검량선은 44.7 mM 황산암모늄 용액을 100, 50, 10, 3.3, 1배수 희석하는 방식으로 검량선을 확보하였다.

2.3. 실험방법

각각의 표준시료는 다시 페놀-니트로 푸루시드 나트륨 용액과 차아염소산 나트륨 용액을 섞어 주는 방식으로 발색을 유도하여 최종 검량에 필요한 자료를 확보하였다. 본 연구의 목적인 간이 비색계의 성능을 평가하기 위하여, 앞서 설명한 방식으로 발색시킨 시료에 대한 정량적 분석은 두 가지 계측 방식을 동시에 적용하여 비교하였다. 특히, 검출한계, 정밀도, 직선성 등과 같은 기본적 분석화학적 변수들의 평가를 일차적으로 시도하였다. 그리고 마지막으로 미지시료를 발색시킨 다음, 두 가지 분석 기법으로 확보한 검량선을 이용하여 양 분석 방식의 상대적인 객관성에 대한 평가도 시도하였다. 이러한 비교분석 결과를 기초로 간이비색계의 상대적 성능을 다각도로 진단하고자 하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 검출한계의 비교

두 가지 분석시스템의 성능을 평가하기 위한 기본적인 분석은 공정시험법을 준용한 protocol을 따라서 진행하였다. 두 가지 방식의 검출한계는 Table 1에 제시한 바와 같이 검출이 가능한 최저 수준의 농도로 표준시료를 정량하는 작업을 반복하는 방식으로 자료를 확보하였다. 최저 검출에 가까운 양을 찾기 위해, 최저검량에 가까운 농도를 각 방식의 검량선으로 반복해서 구하였다. 그리고 이렇게 산출한 최소 검출농도의 표준편차에 3배를 곱해주는 방식으로, 검출한계를 산출하였다. 그 결과 절대량을 기준으로 양 기기는 3,000 ng 에 가까운 수준의 검출한계를 기록하였다(Table 1). 예를 들어, 30 리터 정도의 공기를 흡수액으로 통과시킨다고 할 경우, 대기 중 농도를 기준으로 UV/VIS는 132 ppb 수준, 그리고 간이비색계는 155 ppb의 검출한계를 유지하는 것으로 나타났다. 결

Table 1. Comparison of detection limits (DL) between two different measurement techniques: a portable colorimeter (COL) and UV/VIS spectrophotometer

DL	COL <sup>a</sup>	UV-VIS <sup>b</sup>
ng	3169	2689
ppb <sup>c</sup>	155	132

Superscripts a and b denote colorimeter and UV-VIS spectrophotometry, respectively.

Superscript c implies that the sampling volume of 30 L was assumed.

Table 2. Calculation of precision (reproducibility) between the two systems. Test is made at two different concentration levels of low and high

1. Calculation at low concentration (7,548 ng)				
Sample No.	Reading scale		Absolute mass (ng)	
	COL <sup>a</sup>	UV-VIS <sup>b</sup>	COL	UV-VIS
1	1.0	0.0485	2201	7467
2	2.0	0.0513	4402	7834
3	1.0	0.0500	2201	7662
4	1.0	0.0470	2201	7267
5	1.0	0.0535	2201	8122
6	1.5	0.0589	3301	8833
7	1.0	0.0475	2201	7339
Mean	1.2	0.1	2672	7789
RSD (%) <sup>c</sup>	32.4	8.2	32.4	7.0
2. Calculation at high concentration (75,480 ng)				
Sample No.	Reading scale		Absolute mass (ng)	
	COL	UV-VIS	COL	UV
1	34	0.5911	74826	78882
2	36	0.5510	79227	73611
3	33	0.5601	72625	74803
4	36	0.6139	79227	81889
5	33	0.6542	72625	87190
6	35	0.6014	77027	80242
7	33	0.5719	72625	76355
Mean	34.3	0.6	75455	78996
RSD (%) <sup>c</sup>	4.0	6.0	4.0	5.9

For superscripts a and b, refer to Table 1. Superscript c denotes the relative standard deviation.

과적으로 두 가지 분석 시스템의 검출한계는 대략 비슷한 수준을 유지하는 것으로 나타났다.

3.2. 재현성의 비교

두 가지 분석방식의 분석재현성을 평가하기 위하여 Table 2에는 두 가지 농도대에서 반복분석한 결과를 제시하였다. 저농도대인 7,548 ng과 상대적으로 고농도인 75,480 ng을 대상으로 이와 같은 비교를 하였다. 재현성을 상대표준편차(relative standard deviation (RSD)=(SD×100)/Mean)로 비교한 경우, 농도대 및 기기에 따라 두 시스템에 내재된 차이를 뚜렷하게 구분할 수 있다. 먼저 저농도대에서는 비색계의 재현성이 4% 대로 UV/VIS의 6% 보다 근소하게 우수한 결

Table 3. Comparison of linearity range of ammonia analysis between the two systems

Order	Analyte (ng)	Reading	
		COL	UV-VIS
1	3019	1	0.0152
2	3774	1	0.0237
3	37740	18	0.3513
4	113220	47	0.7644
5	150960	NM	1.0553
6	226440	NM	1.4537
7	377400	NM	2.2273

\*NM= not measurable

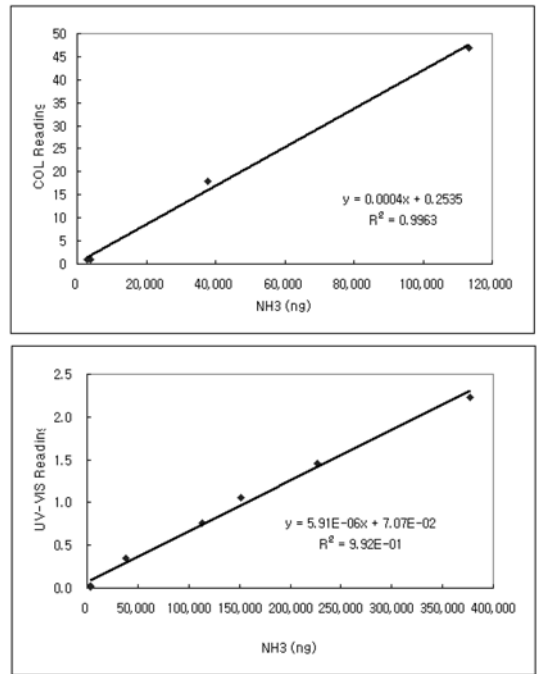


Fig. 2. Calibration curves obtained by the colorimeter (upper) and UV/VIS method (lower).

과를 보인다. 반면, 저농도대에서는 양 시스템의 차이가 현저하다. UV/VIS 방식의 경우, 고농도대에 비해 재현성이 조금 경감한 7% 수준으로 나타나기 때문에 전반적으로 우수한 재현성이 유지된다는 것을 예상할 수 있다. 반면 비색계의 경우, 재현성이 30% 대로서, 저농도대에서 현저하게 떨어진다는 것이 확인된다. 결과적으로 양자의 재현성은 농도의 함수로 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

3.3. 직선성의 비교

양 시스템의 성능을 또 다른 각도에서 평가하기 위해, 직선성을 비교해 볼 필요가 있다. Table 3과 Fig. 2에는 이러한 결과를 동시에 제시하였다. 이러한 분석은 검출 한계에 가까운 3 µg 대에서부터 이보다 120여배 농도가 큰 377 µg 까지 분석하였다. 이 결과에 의하면, 비색계의 경우 직선성의 한계가 상당히 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 비색계는 이미 150 µg에서 이미 검출이 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 반면 UV/VIS 방식의 경우, 분석을 시도한 377 µg까지 비교적 뚜렷하게 검출이 이루어지면서, 직선성의 한계가 넓다는 것을 확인할 수 있다.

3.4. 정확도에 대한 간접적인 평가

비색계의 성능을 평가하기 위한 또 한 가지의 기준으로 정확도에 대한 평가를 시도하고자 하였다. 그러나 이러한 평가는 단순히 분석만을 비교하는 것이 아니라 실제 채취단계의 변수를 동시에 감안하기 위하여 다음과 같이 접근하였다. 먼저 30°C에서 분당 496 ng의 암모니아를 방출할 수 있는 퍼미에이션 튜브 (VICI Metronics, CA, USA)를 이용하여, 인위적으로 임의 농도의 암모니아 가스를 생성하였다. 이러한 표준가스를 500 ml/min의 유속을 유지하면서, 10, 25, 45, 60, 95분간 흡수액으로 통과시켜 주었다. 결과적으로 이를 통해 흡수된 암모니아의 양 (ng) 과 무단위 농도 (ppb)도 Table 4에 동시에 제시하였다. 이렇게 흡수시킨 용액은 발색을 유도한 후, 두 가지 분석방식을 이용하여 암모니아 가스의 농도를 분석해 보았다. Table 4에는 흡수를 유도한 미지시료에 대한 이론적인 계산값과 실제 이러한 시료를 두 가지 방식으로 분석한 결과를 동시에 제시하였다. 이미 앞서

재현성이나 직선성의 평가에서 확인한 것과 같이 양 방식의 차이는 저농도대에서 가장 뚜렷하게 나타났다. 가장 저농도대인 4,960 ng 대에서 비색계로 측정한 결과가 38% 정도 크게 나타났다. 그리고 농도가 점차 증가하면서, 양 시스템이 완전하게 일치하는 방향으로 결과가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 간이비색계의 성능을 평가하기 위한 방법으로 보다 정확하고 분석 방식에 객관성이 확보된 UV/VIS 분광방식을 이용하여 비교실험을 수행하였다. 이를 위해, 가장 기본적인 실험 변수라고 할 수 있는 검출한계, 재현성, 직선성, 정확도 등을 대상으로 양 분석방식의 성능을 비교해 보았다. 본 연구의 결과에 의하면, 간이비색계는 상당히 양호한 분석결과를 생산할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그런데 비록 검출한계는 유사한 영역을 공유하는 것으로 나타났지만, 저농도대에서 간이비색계의 재현성은 현저하게 떨어지는 것으로 나타났다. 반면 고농도대에 대한 분석결과를 보면, 비색계의 경우 직선성의 한계가 현저하게 차이를 보였다. 결과적으로 간이 비색계의 경우, 10 에서 100 µg 전후의 농도대에서 가장 안정한 결과를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 대략 30 리터 정도의 공기를 흡수액에 흡수시킨다고 가정할 경우, 최종 시료의 분석은 흡수액을 희석시키지 않은 조건에서 500 ppb~5 ppm 정도의 농도대에서 가장 적합하다는 결론을 내리는 것이 가능하다. 결과적으로 이러한 방식을 사용할 때는 제한된 직선성과 재현성을 적절히 감안하여, 시료채취 조건을 설정하는 것이 중요하다는 것을 확인할 수 있다.

Table 4. Evaluation of relative accuracy of colorimetry method by checking against the UV-visible spectrophotometer

Order	Theoretic values <sup>a</sup>		Measured concentrations				Ratio <sup>b</sup>
	ng	ppb	ng		ppb		
			COL	UV/VIS	COL	UV/VIS	
1	4960	243	7753	5628	380	276	1.38
2	12400	608	15506	13610	760	667	1.14
3	22320	1094	28427	26852	1393	1316	1.06
4	29760	1459	28944	28840	1419	1414	1.00
5	47120	2310	47809	47883	2344	2347	1.00

Superscript a denotes the theoretical values for NH<sub>3</sub> concentrations computed by considering the permeation rate at fixed flow rate. Superscript b denotes the NH<sub>3</sub> concentration ratio determined between COL (c) and UV-VIS (u).

## 감사의 글

본 연구는 안산시가 지원한 악취조사 연구 사업의 일환으로 진행되었습니다.

## 참고문헌

1. K. H. Kim, "Performance characterization of the GC/PFPD for H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, DMS, and DMDS in air" *Atmospheric Environment*, **39**(12), 2235-2242(2005).
2. K.-H. Kim, Y.-J. Choi, E.-C. Jeon and Y. Sunwoo, "Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas" *Atmospheric Environment*, **39**(6), 1103-1112(2005).
3. 김기현, 주도원, 최여진, 홍윤정, 사재환, 박종호, 전의찬, 최청렬, "구운서 안산시 주거지역을 중심으로 한 환경대기 중 휘발성 유기 화합물과 황계열 성분의 온라인 연속 측정 연구" *한국대기환경학회지*, **21**(2), 215-226(2005a).
4. 김기현, 최여진, 홍윤정, 사재환, 박종호, 전의찬, 최청렬, 구운서, "반월공단내 주요 산업 시설물들의 대기배출시설을 중심으로 한 주요 악취성분의 배출특성 및 배출원별 악취인자 선별 방식에 대한 예비 연구" *한국대기환경학회지*, **21**(2), 215-226(2005b).
5. 박상진, "공기회석관능법을 이용한 국내하수처리장 처리공정별 악취농도에 대한 조사연구" *한국냄새환경학회지*, **2**(1), 32-37(2003).
6. 정구희, 김선태, 박민수, 정재호, "하수처리장에서의 악취 배출 정상 조사" *한국냄새환경학회지*, **3**(4), 225-233(2004).
7. 홍윤정, 김기현, "대기 중 카보닐 계열 성분의 분석 기법의 연구: 포름알데하이드와 DNPH의 반응 특성을 중심으로" *한국분석과학회지*, **18**(1), 42-49(2005).
8. 양성봉 등, "안산 반월지역 악취배출원 조사 및 저감 방안 연구 (보고서)" 국립환경연구원(2003).
9. 이동수, 정주영, 권은정, 박영순, 최건형, "시화 반월공단 악취물질에 대한 실시간 측정분석 (보고서)", 국립환경 연구원(2001).
10. 정형근, 김범식, "인도페놀법을 이용한 수용액 중 암모니아 정량에 관한 연구: 평형법, 반응속도법, 흐름주입분석법의 비교와 평가" *한국환경과학회지*, **4**(1) 92(1994)
11. 김강석, "왕겨를 활용한 수증 암모니아성 질소의 제거에 관한 연구" 공주대 교육대학원 석사논문 (2003).