

암모늄이온의 현장 분석 방법 개발에 관한 기초 연구

정용준⁺

부산가톨릭대학교 환경공학과

Feasibility Study of On-site Analysis on Ammonium ion

Yong-Jun Jung⁺

Department of Environmental engineering, Catholic University of Pusan

요 약

수중 암모니아성 질소는 각종 수질오염을 일으키는 물질로서 관리대상이다. 인도페놀법을 변형한 발색대 길이 측정으로 암모니아성 질소를 분석하기 위한 기초 실험을 수행하였다. 1-naphthol을 발색제로 사용한 암모니아성 질소 분석에서 최대 흡광도는 720nm 부근의 파장대에서 관찰되었고, 적정 주입량은 0.5-1.5ml였다. 발색 반응은 신속히 진행되어 20분이 경과하여 전체 최고 흡광도의 80%으로 나타났고, 발색 시약을 조제하는 과정에서 NaOH 농도는 1.5-2.5M 농도로 설정하였으며, 초기 pH는 영향을 미치지 않았다. 또한, 25℃의 온도에서는 발색대의 길이에 미치는 영향이 미미한 것으로 나타났다.

핵심용어 : 발색대, 암모니아, 1-나프톨, 흡광도

Abstract

Because ammonia in water body can cause water pollution as a result of generating ammonium ion, it is of importance in the management of water quality. This work performed to analyze the ammonium ion by measuring the color band length on the basis of modifying the indophenol method. When 1-naphthol was employed as a coloring agent, the maximum absorbance was shown near 720nm, where the proper injection was in the range of 0.5-1.5ml. About 80% of absorbance was observed after the color development was made within the 20 minutes. In the manufacturing of coloring agent, the proper concentration of NaOH was 1.5-2.5M, and the effect of pH on the color development is negligible. In addition, the color development was effectively in the region of room temperature.

Keywords : Absorbance, Ammonium ion, Color band, 1-naphthol

1. 서 론

수중 암모니아성 질소는 유리암모니아(NH₃)와 암모늄이온(NH₄⁺)의 분자형태로 존재하는 질소화합물로서 질소량(mg-N/L)으로 농도를 표시하고 있다. 호소나 하천 등에서 암모니아성 질소의 검출유무는 오염물질이 유입된 초기상태를 의미하는 간접적인 지표로 사용되고, 어류에 독성을 나타내며, 정수장 소독공정에서 클로라민을 생성할 만큼 중요한 관리 대상 물질이다 (Yoon et al., 2001).

하폐수내에 다량으로 존재하고 있는 암모니아성 질소는 하수처리장에서 처리되고 있지만, 동절기에는 수온 저하로 인하여 질산화가 불충분하게 진행되어

방류되고 있고, 강수량이 부족한 시기에는 희석 효과도 감소하여 고농도의 암모니아성 질소가 수원지로 유입되고 있는 실정이다. 이에 따라 재래식 정수처리 공정에서 뿐만 아니라 오존과 활성탄 처리 시설을 구비한 고도정수처리 시설에서도 암모니아성 질소는 잘 제거되지 않는 것으로 알려져 있다(Kim and Kim, 2003). 수중 암모니아성 질소의 일반적인 제거 공정으로는 전염소처리, 생물학적 처리 및 탈기 공정 등이 소개되어 있으나, 전염소처리의 경우 소독부산물 생성, 생물학적 처리는 계절적 영향 및 탈기 공정은 pH 12 이상을 유지해야 하는 비현실적 공정 운영 등이 문제점으로 지적되고 있다(Kim et al., 2005).

부영양화 예방뿐만 아니라 효율적인 수질관리를

⁺ Corresponding author : yjjung@cup.ac.kr

위해서라도 영양염류의 철저한 관리가 필요하다. 또한 대부분의 하수처리장에서 운영되고 있는 생물학적 고도처리공정의 효율적인 운영을 위해서 단위 공정별 질소류와 인의 거동을 신속히 파악할 필요가 있으며, 특히 고농도의 질소를 제거하는 혐기성 소화 공정에서 모니터링이 강조되고 있다 (Park et al., 2012). 암모니아성 질소를 모니터링 하기 다양한 시도가 진행되고 있는데, 생물 공정에서 반응기내 암모니아 농도를 온라인 모니터링하기 위해 암모니아-FIA장치를 사용한 연구(Rhee, 2008), PC 카메라와 광원으로 제작한 영상 입력 장치에 컴퓨터를 연결하여 구성된 채도측정시스템으로 암모니아성 질소 농도를 예측하는 연구(Lee, 2012)등이 보고되고 있다. 또한, 비색법을 이용한 키트도 다양한 수질시료의 분석에 사용되고 있지만, 실험자의 관측에 따른 결과가 개인적인 오차를 발생시키고 있다(Rhee et al., 2000).

수질오염공정시험기준(MOE, 2008)에서 암모니아성 질소는 시료에 수산화나트륨을 넣어 pH 11~13으로 하여 암모늄이온을 암모니아로 변화시킨 다음 암모니아 이온전극을 이용하는 방법과 시료를 증류하여 유출되는 암모니아를 황산용액에 흡수시킨 후 수산화나트륨용액으로 잔류하는 황산을 적정하는 방법 및 암모늄이온이 차아염소산의 공존아래에서 페놀과 반응하여 생성하는 인도페놀의 청색을 흡광도로 측정하는 방법이 있다. 이 가운데 인도페놀법은 재현성이 좋아서 경도가 높은 물이나 해수의 측정에 적합하고, 상온에서 반응시키므로 재현성이 좋으며, 감도까지 좋은 방법으로 알려져 있다. 인도페놀법을 사용한 수중 오염물질의 분석 효능을 향상시키기 위한 연구(Park et al., 2009)도 지속되고 있는 실정이다.

이에 따라, 수중 암모니아성 질소의 분석방법을 알아보고 현장 측정을 통한 신속한 수질자료 확보와 대책 수립으로 처리장을 효율적으로 운영하는데 필요한 현장측정기법의 개발을 검토하게 되었다. 본 연구는 인산 이온과 아질산 이온의 현장 측정 방법에 대한 연구 결과(Kiso et al., 2006; Jung et al., 2008)를 바탕으로 수행하였다. 본 연구에서는 흡착제를 충전한 칼럼에 암모늄 이온 발색시약을 주입하여 나타내는 발색대의 길이를 측정(Asaoka, 2007)함으로써 암모니아성 질소의 농도를 측정할 수 있는 현장 측정용 키트 개발의 구체적인 조건 설정을 위한 기초 실험을 수행하였다.

2. 연구방법

2.1 NH₄⁺-N 표준 용액

암모니아성 질소 표준원액은 100℃에서 건조한 무수염화암모늄 0.3819g을 정제수에 녹인 후 1L로 희석하여 100 mg-N/L이 되도록 제조하였고, 흡광도, 발색제 종류, 충전 흡착제 양, pH 영향 및 발색시약 등의 영향을 평가하는데 사용된 표준용액은 표준원액을 실험 목적에 적합하게 적절히 희석하였다.

2.2 충전 흡착제

0.1mm 입경의 PVC(Poly Vinyl Chloride)에 4차 암모늄이온의 하나인 BCDMA(Benzyl Cetyl Dimethyl Ammonium)와 Biphenyl 메탄올 혼합 용액을 첨가하여 하루 동안 교반시키면서 충분히 흡착되도록 하였다. 이후 수욕상에서 회전증발기로 용매를 제거한 다음, 약 70℃에서 3시간 이상 건조시킨 것을 충전 흡착제로 사용하였다. PVC에 대한 BCDMA와 Biphenyl의 혼합율은 약 0.2~2.0 w/w%가 되도록 조제하였다.

2.3 발색시약

암모늄 이온 분석용 발색시약의 성상에 따른 영향을 평가하기 위하여 자외선분광광도계로 흡광도를 측정하였다. 발색시약으로는 DCI(DiChloroIsocyanuric acid)용액에 100g/L NaOH 용액을 적당량 주입하여 0.5-3.0M의 농도 범위로 주입하였다. 또한 20w/v% 1-나프톨 에탄올 용액을 순차적으로 0.25-3.0ml씩 주입하였다. 이 실험에는 5.0 mg-N/L의 표준 용액을 사용하였다.

2.4 실험 방법

2.4.1 흡착제 충전 칼럼

흡착제가 충전된 칼럼내의 발색길이를 측정하기 위한 실험을 실시하였다. 내경 5mm, 길이 110mm의 Polyacrylate 칼럼에 흡착제를 105mm의 높이로 충전하였고, 이전 연구들에서 실시한 방법대로(Kiso et al., 2006; Jung et al., 2008) Fig. 1에 충전된 흡착제의 양을 표시하였다. 10회에 걸쳐 흡착 컬럼에 흡착제를 주입하였을 때 최소 0.7146g, 최대 0.7278g 이었고, 이때의 평균 흡착제 주입량은 점선으로 표시한 바와 같이 0.7213g으로 나타날 정도로 거의 일정하였기 때문에 이후 실험에서는 흡착제 충전양에 따른 영향은 고려하지 않았다.

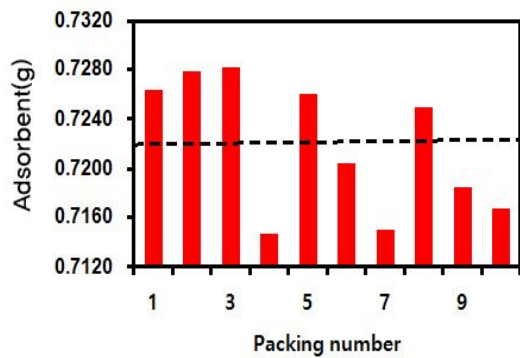


Fig. 1. Profiles of packed adsorbent.

흡착제가 충전된 칼럼을 시험관에 수직으로 세우고 약 5ml의 암모니아성 질소 표준용액을 모세관 현상에 의하여 흡수되도록 하였다. 암모니아성 질소 용액의 농도는 실험 목적에 맞게 적절히 조절하였고, 전량이 여과된 후 암모니아성 질소로 착색된 흡착제의 발색 길이를 측정하였다. 발색길이는 인산염 이온 분석에 사용한 이전 연구 결과와 같이 발색 범위의 최장 및 최단 거리의 평균값으로 측정하였다(Jung, 2013).

2.4.2 온도 영향

반응온도가 발색길이에 미치는 영향을 평가하기 위하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 농도를 $5 \text{ mgNH}_4^+\text{-N/L}$ 로 하고, 반응 온도를 4°C , 25°C 및 40°C 로 하여 발색길이 및 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 비색 반응 및 측정 원리

암모늄 이온의 비색법에는 요중 암모니아의 비색정량에 쓰이는 반응, 즉 요를 페놀과 차아염소산염으로 처리하여 생기는 인도페놀의 청색을 이용한 베르텔로 반응을 이용하고 있다(Searle, 1985). 수질오염 공정시험기준에서 암모늄이온은 Fig. 2에 표시한 바와 같이 하이포염소산의 존재하에서 페놀과 반응하여 생성하는 인도페놀의 청색을 630nm 에서 측정한다(MOE, 2008). 알칼리 용액의 존재하에 하이포염소산과 반응한 암모늄이온은 NH_2Cl 을 형성한 후, 순차적으로 페놀과 반응하여 청색의 인도페놀 염료를 생성하는데, 반응 중 촉매인 니트로프루시드 나트륨 또는 황산망간을 첨가할 경우 반응 속도를 촉진시켜서 10분 이내에 반응을 종료할 수 있다(Chung and Kim, 1995).

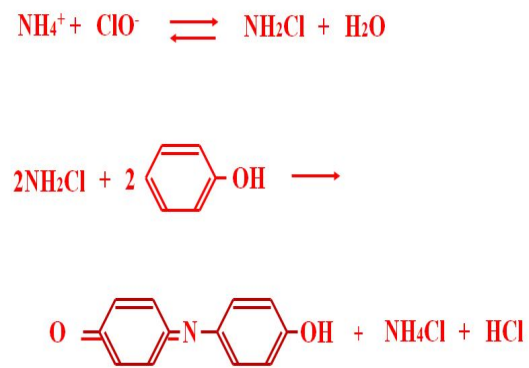


Fig. 2. Formation of indophenol blue.

Fig. 3은 본 연구에 사용된 흡착제 충전 칼럼을 이용한 암모늄 이온의 비색 분석 방법의 원리를 표시하였다. 일반적으로 인도페놀은 4차 암모늄이온이 흡착된 흡착제에서 발색대를 형성할 것으로 예상할 수 있지만, 인도페놀은 흡착제에서 효과적으로 포획되지 않으므로 흡착칼럼에서 발색되지 않을 것으로 예상된다. 따라서 음이온성의 발색물질과 유기양이온인 암모늄 염과의 이온쌍 형성반응에 의해 발색을 시킨 후 발색대의 길이를 측정하여 농도를 측정할 수 있도록 새로운 형태의 음이온성 염료나 흡착제의 선택 등이 필요하게 되었다(Asaoka, 2007).

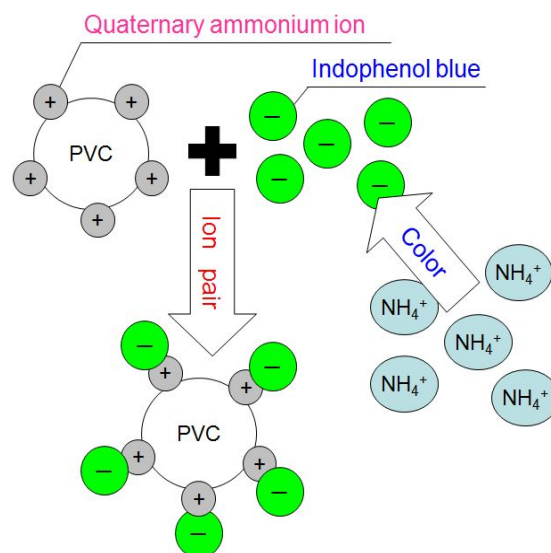


Fig. 3. Procedure of color development.

3.2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 스펙트럼

암모니아성 질소 표준용액의 분석을 위한 흡광도 스펙트럼을 Fig. 4에 표시하였다. 수질오염공정시험기준에서는 인도 페놀의 청색 흡광도를 630nm 에서 측정

하였지만, 흡광광도계로 450~950nm 파장 범위의 스펙트럼을 관찰한 본 연구에서는 Fig. 4에 표시한 바와 같이 728nm 부근의 파장대에서 최대 흡광도가 관찰되었기 때문에 이후의 모든 분석에 사용된 파장은 728 nm로 설정하였다.

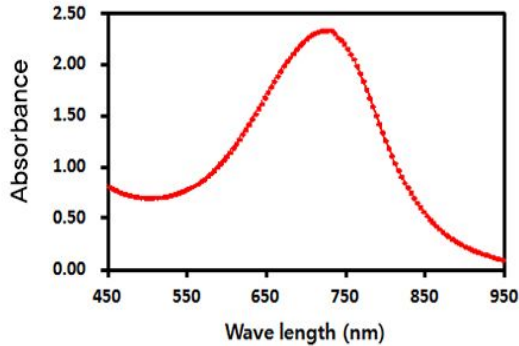


Fig. 4. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ Spectrum vs. Wave length.

Fig. 5는 발색 시약의 경과 시간에 따른 흡광도의 변화를 관찰한 것이다. 발색 반응은 신속히 진행되어 20분이 경과하여 전체 최고 흡광도의 80%인 2.56을 나타내었고, 발색 시작 이후 1시간에서 3시간 동안 일정한 흡광도를 유지하다가 이후에는 점차 감소하는 것으로 나타났다

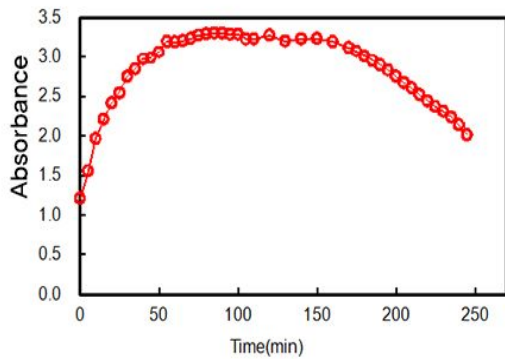


Fig. 5. Time curve of indonaphthol blue

3.3 발색 시약 영향

인도페놀법에서는 발색 시약을 제조하는 비색화 과정에서 우선적으로 모노클로라민을 생성하기 위하여 차아염소산을 사용하지만(MOE, 2008), 본 연구에서는 물에 대한 용해도가 크면서 수용액중에서 차아염소산염을 생성할 수 있는 N-chloro 화합물인 DCI를 사용하였다(Asaoka, 2007).

Fig. 6은 NaOH의 주입 농도를 0.5-3.0M 농도로 조

절함에 따른 흡광도의 변화를 관찰한 것이다. 초기 NaOH의 농도가 0.5M과 1.0M일 경우 각각 0.05와 0.13의 흡광도를 나타낼 만큼 발색이 약하게 진행되었으나, 1.5M 이상에서 최대 흡광도의 85%인 1.8의 흡광도를 나타낼 정도로 갑자기 증가하기 시작하여 2.5M 농도부터는 일정한 2.1의 흡광도를 유지하였다. 이에 따라 발색 시약을 조제하는 과정에서 NaOH 농도는 1.5-2.5M 농도로 설정함이 바람직할 것으로 판단된다.

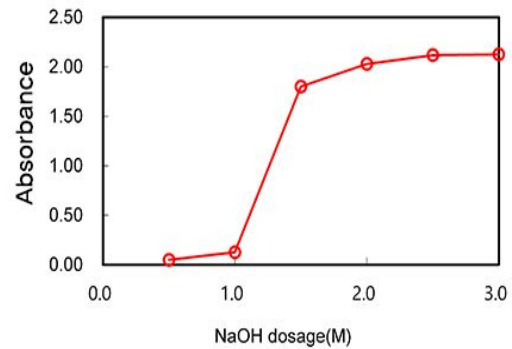


Fig. 6. Effect of NaOH dosage on the absorbance

Fig. 7은 NaOH의 주입 농도를 고정시킨 후, 초기 pH의 변화에 따른 흡광도의 변화를 검토하였다. NaOH가 고농도로 주입됨에 따라 발색시의 pH는 13 이상을 유지하였지만, 흡광도는 0.97에서 1.0사이를 유지할 정도로 거의 일정하게 나타났기 때문에 초기 pH의 영향은 고려하지 않아도 될 것으로 판단된다.

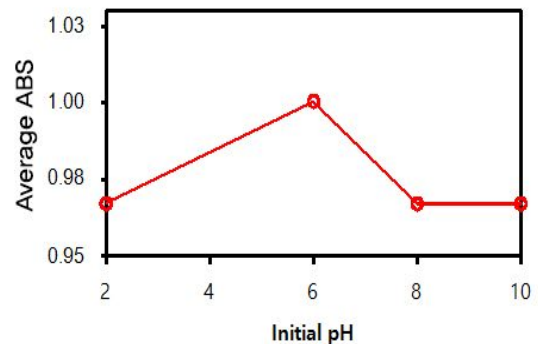


Fig. 7. Effect of pH on Absorbance.

1-naphthol 에탄올 주입량의 변화에 따른 흡광도의 변화를 Fig. 8에 표시하였다. 흡광광도법에서는 생성된 인도페놀(MOE, 2008)이 칼럼에 충전된 흡착제에

효과적으로 포획되지 않으므로, 본 연구에서는 대체 음이온 염료로 1-naphthol 에탄올을 사용하여 발색제로 검토하였다(Asaoka, 2007). 1-naphthol을 0.25ml와 0.5ml를 주입하였을 때 각각의 흡광도는 1.2와 1.3을 나타냈고, 1.0ml 이상 주입할 경우 2.0이상의 흡광도를 나타냈으나, 1.5ml 이상 주입하였을 경우 침전물이 관찰되었으며, 2.0ml 이상 주입할 경우 흡광도는 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 이상과 같이 1-naphthol을 발색제로 사용한 본 연구에서는 0.5-1.5 ml의 주입량이 적절할 것으로 판단된다.

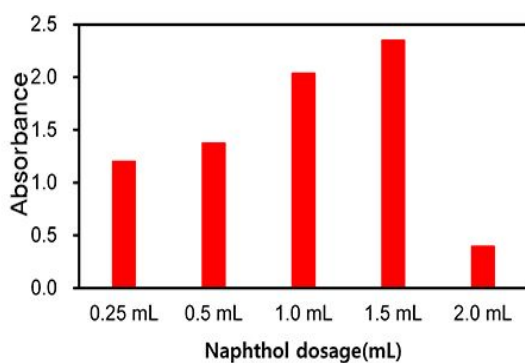


Fig. 8. Effect of 1-naphthol dosage on the absorbance

3.4 온도 영향

본 연구는 현장에서 상시 모니터링이 가능한 분석 장치의 개발에 주안점을 두었기 때문에, 계절에 따른 영향을 평가하기 위하여 온도 차이가 발색대에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 9에 표시한 바와 같이 25°C에서는 흡광도 차이가 거의 나타나지 않았지만, 4°C와 40°C에서는 흡광도 차이가 나타났는데, 특히 40°C에서 조금 컸다. 이는 온도 차이가 발색 반응의 속도차이에 기인한 것으로 판단된다.

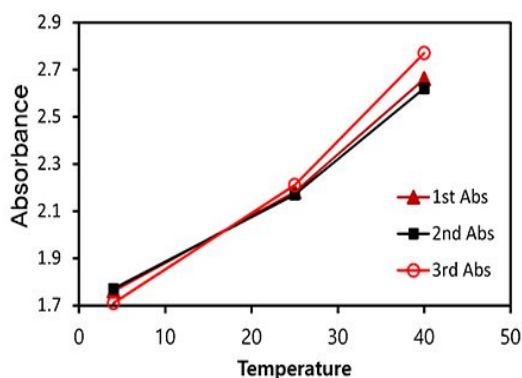


Fig. 9. Effect of temperature on Absorbance.

4. 결론

암모니아성 질소의 현장 분석을 위해 흡착제를 충전한 칼럼을 사용한 발색대 길이 측정으로 기초 실험을 수행하였으며, 결과는 다음과 같다.

1. 1-naphthol을 발색제로 사용한 암모니아성 질소 분석에서 최대 흡광도는 720nm 부근의 파장대에서 관찰되었고, 발색제의 농도가 증가할수록 파장은 최대치를 나타냈으며, 적정 주입량은 0.5-1.5ml였다.
2. 발색 반응은 신속히 진행되어 20분이 경과하여 전체 최고 흡광도의 80%를 나타내었고, 발색 시작 이후 1시간에서 3시간 동안 일정한 흡광도를 유지하였다.
3. 발색 시약을 조제하는 과정에서 NaOH 농도는 1.5-2.5M 농도로 설정해야 하지만, 초기 pH의 영향은 고려하지 않았다.
4. 온도는 발색 반응의 속도 차이에 어느 정도 기인하였지만, 25°C의 실온에서는 발색대의 길이에 미치는 영향이 미미한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

References

- Asaoka, S, Kiso, Y, Oguchi, T, Jung, YJ, Yamada, T, Saito, Y, and Nagai, M (2007). A spot test for ammonium ion by the color band formation method, *Talanta*, 72, pp. 1100-1105.
- Chung, HK and Kim, BS (1995). Determination of aqueous ammonia with indophenol method: Comparison and evaluation for the reaction-rate, equilibrium and flow-injection analysis methods, *J. of KESS*, 4(1), pp. 91-103. [Korean literature]
- Ministry of Environment (MOE) (2008). *Certified Analytical Methods of Water Quality*, Ministry of Environment, Korea. [Korean literature]

- Jung, YJ (2013). Feasibility study of on-site analysis on nitrite, *J. of Wetlands Research*, 15(2), pp. 265-269. [Korean literature]
- Jung, YJ and Lee, TG (2008). Feasibility study on the phosphate analysis with adsorbent columns, *J. of KSWST*, 16(2), pp. 85-91. [Korean literature]
- Kim, WH and Kim, CH (2003). Zeolite filtration for ammonium nitrogen removal in drinking water treatment, *J. of ES*, 12(3), pp. 281-286. [Korean literature]
- Kim, SA, Hong, JS, Suh, JK, Kang, H, and Lee, JM (2005). A basic study on the simultaneous removal of ammonium and nitrate using zeocarbon, *J. of KSEE*, 27(1), pp. 109-114. [Korean literature]
- Kiso, Y, Jung, YJ, Kuzawa, K, Seko, Y, Saito, Y, Yamada, T, and Nagai, M (2006). Visual determination of nitrite and nitrate in waters by color band formation method, *Chemosphere*, 64, pp. 1949-1954.
- Lee, H.C. (2012). Determination of ammonia nitrogen by color saturation measurement system, *J. Environ Health Sci.*, 38(12), pp. 136-141 [Korean literature]
- Park, GE, Oh, HN and Ahn, SY (2009). Improvement of the ammonia analysis by the phenate method in water and wastewater, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30(9), pp. 2032-2038. [Korean literature]
- Park, SY, Pakr JH, Na, HS, and Kim, MI (2012). Estimation of influencing factors for efficient anaerobic digestion of high strength ammonia-nitrogen wastewater, *J. of KSWW*, 26(5), pp. 649-658. [Korean literature]
- Rhee, JI (2008). Control of ammonium concentration in biological processes using a flow injection analysis technique, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 16(5), pp. 452-458. [Korean literature]
- Rhee, JS, Lee, W, Lee, HJ, and Jung, JH (2000). A study on the determination of nitrogen in the Han river by means of on site monitoring kit, *J. of KSEA*, 3(2), pp. 85-89. [Korean literature]
- Searle, PL (1985). The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen, *Analyst*, 109, pp. 549-568.
- Yoon, JY, Byun SJ, Kim, HS, and Cho, SH (2001). The characteristics of ammonia nitrogen detected in raw and treated water in Korea, *J. of KSWQ*, 17(4), pp. 465-475. [Korean literature]

- 논문접수일 : 2013년 10월 24일
- 심사의뢰일 : 2013년 10월 25일
- 심사완료일 : 2013년 11월 05일