

환경연구현장에서 질소영양성분의 신속측정을 위한 현장측정 kit의 활용연구 (I)

이재성 · 김영승

한국과학기술연구원, 환경·공정연구부

A Study for the On-Site Rapid Detection Kit on the Measurement of Nutrient Nitrogen at Environmental Process Area (I)

Jae Seong Rhee and Young Seung Kim

Division of Environment or Engineering Process, KIST
136-791, Hawulgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul, Korea

Rapid on-site detection kits for environmental process unit were prepared by means of Indophenol reaction or Griess-Ilosvay mechanism. The range of wavelength with present detection kits have been shown 580~780nm on ammonium ion, 470~580nm on nitrite ion and 430~580nm on nitrate ion. The linearity(R: correction coefficient) between the concentration of analyte and absorbance were absolutely showing ratio 0.999(600nm), 0.998(540nm) and 0.997(450nm) for ammonium ion, nitrite ion or nitrate ion respectively. As the result of present study, regulatory limit of drinking water as 0.5ppm for ammonium ion($\text{NH}_4^+\text{-N}$), as 10.0ppm for nitrate ion($\text{NO}_3^-\text{-N}$) could be examined below concentration with proposed detection kit and applied at river, stream or play a lake.

Key words : Detection kit, On-site detection, Colorimetry, Monitoring kit

1. 서 론

최근 수질관리에 있어서 가장 관심의 대상이 되고 있는 부영양화 현상의 예측과 제어는 물 중에 존재하는 질소와 인의 총량을 기준으로 하고 있다. 그러므로 환경관리기법의 하나로서 이들 성분을 현장에서 간편하고 신속하며, 정확하게 측정할 수 있는 방법이 절실히 요구된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 한 가지 방법으로 현장 test kit를 이용하여 측정할 수 있는 방법에 대하여 연구하였다. 현재, 미국, 유럽 및 일본 등 선진국에서의 많은 연구로 현장측정 및 검지장치를 개발하고 있다. 이를 이용하여 수질은 물론 대기, 토양분야 및 작업장환경에서 사용되고 있을 뿐만 아니라, 비슷한 원리로 의료보건분야에도 이용되고 있는 상태이다.

본 실험에서는 영양 질소 성분($\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$)을 신속하게 측정할 수 있는 kit를 제작하여 그 성능을 평가하고 현장에서 실용화할 수 있도록 하였다.

2. 실험방법

2.1. 질소성분의 측정방법

2.1.1. 암모니아성 질소의 측정법

암모니아성 질소($\text{NH}_4^+\text{-N}$)는 Indophenol법에 의하여 암모늄 이온(NH_4^+)이 hypochlorite(A) 의존 하에서 salicylic acid와 반응하여 생성된 녹색색 (green-blue color)의 indophenol(C)을 UV/VIS로 측정하였으며, 반응과정을 Fig. 1에 나타내었다.

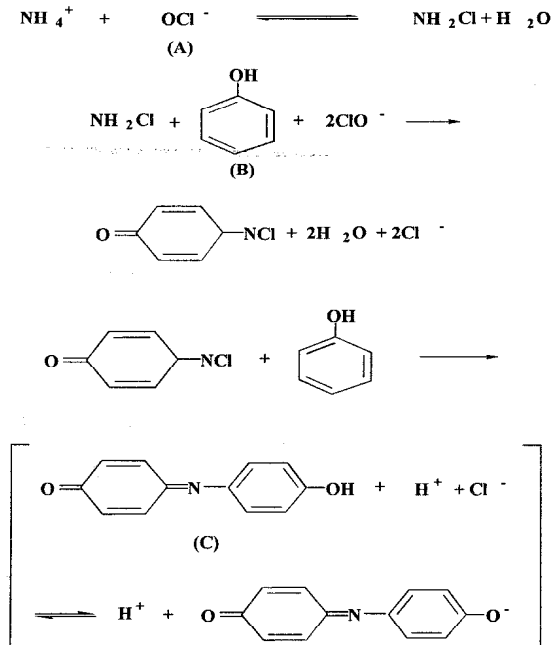


Fig. 1. The reaction mechanism for the determination of nitrogen as ammonium.

2.1.2. 아질산성 질소의 측정법

아질산성 질소(NO₂⁻-N)는 이온(NO₂⁻)이 산성상태에서 sulfanilamide(A)와 반응하여 diazonium salt(B)를 형성한 후, NED(C)와 azo coupling 반응을 하여 생성된 핑크빛 적색(pink-red color)의 azo dye(D)를 UV/VIS로 측정하였다. 반응과정을 Fig. 2에 나타내었다.

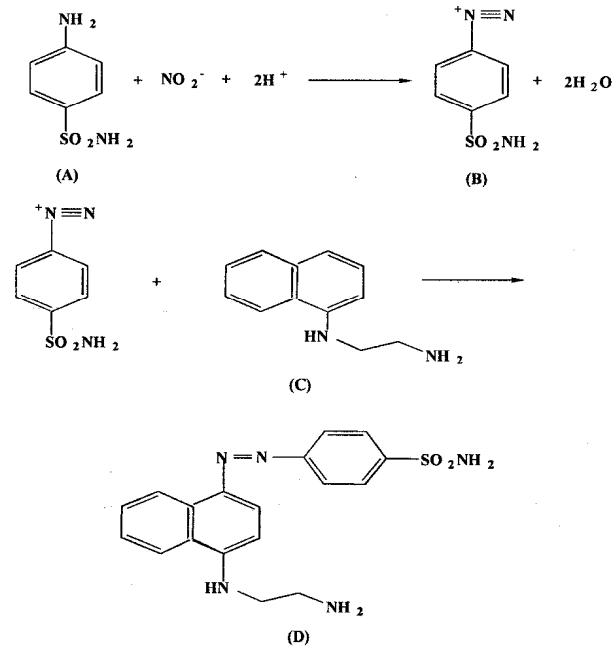


Fig. 2. The reaction pathway of nitrogen as nitrite on the measurement with test kit.

2.1.3. 질산성 질소의 측정법

질산성 질소(NO₃⁻-N)는 질산성 이온(NO₃⁻)을 hydrazine sulfate를 가하여 아질산성 질소 이온(NO₂⁻)으로 환원시킨 후, UV/VIS로 측정하였다.

2.2. 질소성분의 측정을 위한 시약제조 및 test kit 사용방법

2.2.1. 암모니아성 질소

암모니아성 질소 표준용액(0.1~20 ppm)을 각각 제조하였으며, NH₄⁺-N(1), NH₄⁺-N(2), NH₄⁺-N(3) 측정시약의 최적조건의 농도를 정하였고, 표준용액 5mL를 vial에 각각 취하고 NH₄⁺-N(1) 1방울(0.05

mL), NH₄⁺-N(2) 5방울(0.25mL), NH₄⁺-N(3) 16방울(0.8mL)의 순으로 가하여 발색시킨 후, 약 20분간 상온에서 방치하였다. 다음에, UV/VIS의 350~800nm 파장범위에서 각각 측정하여 측정 가능한 파장을 정하였다.

2.2.2. 아질산성 질소

아질산성 질소 표준용액(0.005~1 ppm)을 각각 제조하였고, 최적조건의 농도를 결정한 NO₂⁻-N(1), NO₂⁻-N(2) 측정시약을 제조하였다. 그리고 표준용액 5mL를 vial에 각각 취하고 NO₂⁻-N(1) 20방울(1mL), NO₂⁻-N(2) 4방울(0.2mL)의 순으로 가하여 발색시킨 후, 약 10분간 상온에서 방치한 다음, UV/VIS의 350~700nm 파장범위에서 각각 측정하여 측정 가능한 파장을 정하였다.

2.2.3. 질산성 질소

질산성 질소 표준용액(0.5~40 ppm)을 각각 제조하였으며, NO₃⁻-N(1), NO₃⁻-N(2), NO₃⁻-N(3) 측정시약의 최적조건의 농도를 결정하였다. 다음, 표준용액 5mL를 vial에 각각 취하고 NO₃⁻-N(1) 4방울(0.2mL), NO₃⁻-N(2) 5방울(0.25mL), NO₃⁻-N(3)

5방울(0.25mL)의 순으로 가하여 발색시킨 후, 약 10분간 상온에서 방치한 다음, UV/VIS의 350~700nm 파장범위에서 각각 측정하여 측정 가능한 파장을 정하였다.

3. 실험결과

3.1. 각 농도별 표준농도 발색사진 제작

암모니아성 질소 표준용액은 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 ppm의 농도를 발색시켰으며, 아질산성 질소 표준용액은 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 ppm의 농도를 발색시켰다. 또한 질산성 질소 표준용액은 0.5, 1, 5, 10, 20, 40 ppm의 농도를 발색시켰으며, 각 성분들의 발색된 표준용액의 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

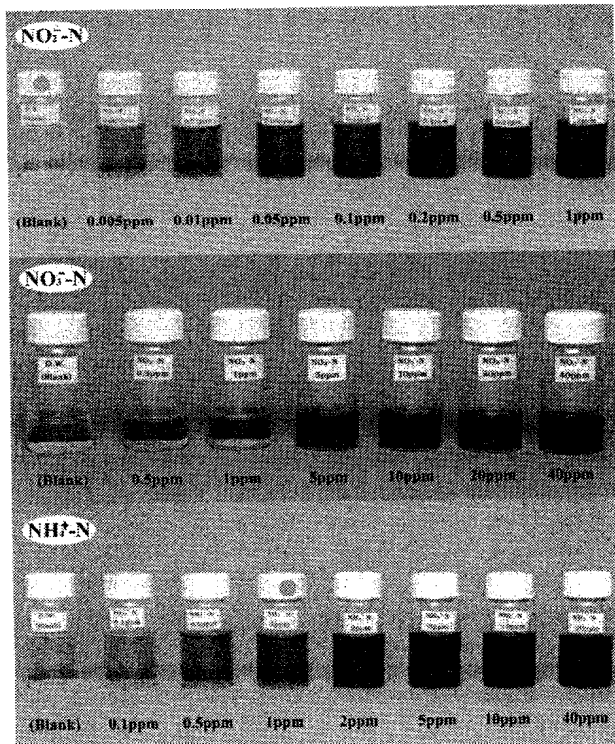


Fig. 3. A color display of standard analytes at various concentration[nitrogen as nitrite between 0.005 ppm and 1ppm(top), as nitrate between 0.5ppm and 40ppm (middle), as ammonium between 0.1ppm and 40ppm(below)].

3.2. 표준용액의 농도에 따른 UV/VIS spectrum

각 성분들의 발색된 표준용액을 UV/VIS로 측정하여 스펙트럼을 확인하여 최대 발색파장(λ_{max})과 측정 가능한 파장을 선택한 결과, 암모니아성 질소는 $\lambda_{max} = 680\text{nm}$ (측정 가능한 파장: 600nm)이었으며, 아질산성 질소는 $\lambda_{max} = 540\text{nm}$ (측정 가능한 파장: 540nm)이었다. 그리고 질산성 질소는 $\lambda_{max} = 520\text{nm}$ (측정 가능한 파장: 450nm)이었다. 암모니아성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소의 UV/VIS 스펙트럼을 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다.

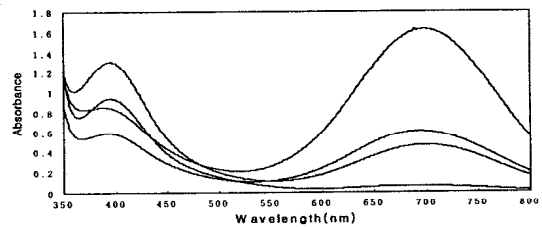


Fig. 4. The UV/VIS spectra on the measurement of standard nitrogen as ammonium between 0.1 ppm and 2.0ppm with on-site detection kit.

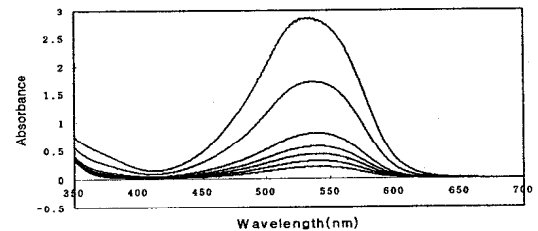


Fig. 5. The UV/VIS spectra on the measurement of standard nitrogen as nitrite between 0.005 ppm and 1.00ppm with on-site detection kit.

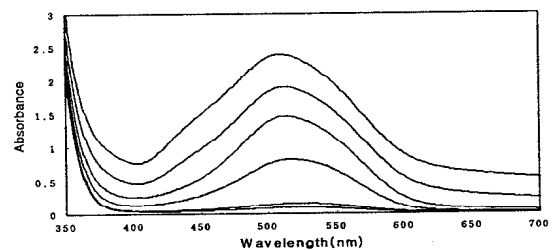


Fig. 6. The UV/VIS spectra on the measurement of standard nitrogen as nitrate between 0.5 ppm and 40ppm with on-site detection kit.

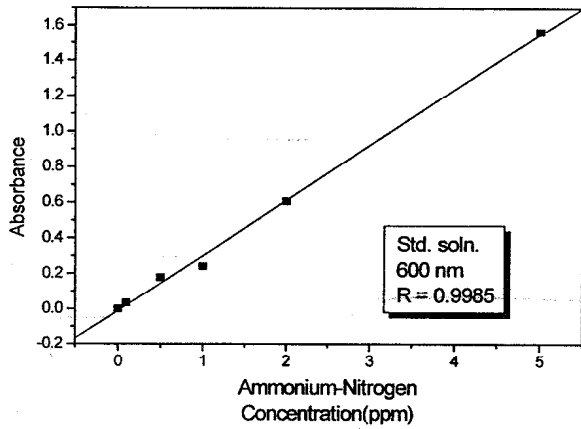


Fig. 7. The calibration curve for the determination of nitrogen as ammonium with home-made detection kit(wavelength: 600nm, R=0.999).

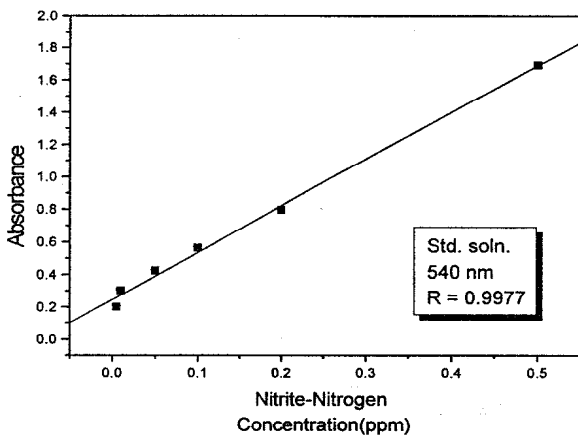


Fig. 8. The standard calibration curve on the measurement of nitrogen as nitrite with detection kit(wavelength: 540nm, R=0.998)

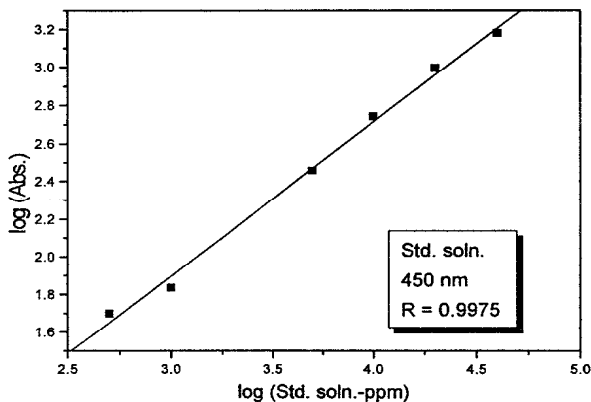


Fig. 9. The standard calibration curve on the measurement of nitrogen as nitrate with detection kit(wavelength: 450nm, R= 0.997).

3.3. 표준용액의 농도에 따른 각 이온들의 발색 검정곡선

각 성분의 표준용액에 대한 UV/VIS 스펙트럼의 흡광도값을 바탕으로 검정곡선을 작성한 결과, 암모니아성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소에 대한 R값이 각각 0.999, 0.998, 0.997의 값으로 직선 관계가 잘 성립됨을 알 수 있었다. 암모니아성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소 표준용액에 대한 검정곡선을 Fig. 7, 8, 9에 나타내었다.

4. 결 론

비색법(colorimetry)을 활용한 환경공정현장에서 측정할 수 있는 신속 검지 kit를 Indophenol 반응과 Griess-Ilosvay 반응을 이용하여 조제법을 정립하였다. 그리고 각 질소성분들의 발색된 표준용액을 UV/VIS spectrophotometer로 측정한 결과, 측정 가능한 파장은 암모니아성 질소는 580~780nm, 아질산성 질소는 470~580nm, 그리고 질산성 질소는 430~580nm 였다.

또한, 각 성분의 표준용액에 대한 스펙트럼을 바탕으로 작성한 검정곡선에서 암모니아성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소에 대한 상관계수값(R)이 각각 0.999(600nm), 0.998(540nm), 0.997(450nm)로써 직선관계가 잘 성립됨을 알 수 있었다.

본 결과로부터 현재 음용수 기준치인 암모니아성 질소 0.5 ppm이하, 질산성 질소 10ppm이하에 대한 값을 측정할 수 있어 실제 하천수 등의 현장에서 활용할 수 있도록 하였다.

참 고 문 헌

- 1) J. F. Van Staden, *Anal. Chim. Acta*, **1982**, 138, 403-408
- 2) D. Anne, B. Dominique, L. Michel and P. Jacques, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 308, 413-424
- 3) M. Shoji, S. Masahiro, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 308, 406-412
- 4) M. J. Fishman, M. W. Skougstad and Jr. G. F.

- Scarbro, *J. Am. Water Works Assoc.*, **1964**, p.633.
- 5) B. C. Madsen, *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 124, 437-441
- 6) M. T. Oms, A. Cerda and V. Cerda, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 315, 321-330
- 7) American Public Health Association, Water Environment Federation, **1992**, A. E. Greeberg, L. S. Clesceri and A. D. Eaton, *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater* 18th ed. pp.4(75-97), American Public Health Association, Washington, D. C., U.S.A.
- 8) L. J. Kamphake, S. A. Hannah and J. M. Cohen, *Water Res.*, **1967**, 1, 205-216
- 9) 한국표준협회, **1993**, 공장폐수시험방법(KS M 0111), pp.176-203, 한국표준협회.
- 10) R. C. Schothorst and G. Den Boef, *Anal. Chim. Acta*, **1985**, 175, 305-308
- 11) G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham and R. C. Denney, **1989**, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th Ed., pp. 636-637, John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
- 12) D. S. Foster, **1981**, *Photometric & Fluorometric Method of Analysis(nonmetal)*, pp. 544-633, John Wiley & Sons, New York, U.S.A.