

환경 측정 Kit를 이용한 한강수계에서의 질소성분의 측정에 관한 연구

이재성 · 이 원* · 이학주[†] · 정지형

한국과학기술연구원 수질환경연구센터, *경희대학교 문리과대학 화학과
[†]한국원사직물시험연구원 환경자원분석센터

A study on the Determination of Nitrogen in the Han River by means of on site monitoring kit

Jae Seong Rhee, Won Lee*, Hak Joo Lee and Ji Hyung Jung

Water Environmental Research Center, KIST
Sungbuk-gu Hawulgok-dong, Seoul 136-791, Korea
*Department of Chemistry, Kyung Hee University
Dongdeamun-gu Hoegi-dong 1, Seoul 130-701, Korea
[†]Eco-Testing Lab., FITI Testing & Research Institute
892-64, Tongdaemun-gu Chegi-dong, Seoul 130-062, Korea

The performance of on site detection kit (EcoKit) was compared with other well known process including ion chromatograph or reflection UV/VIS method for nutrient nitrogen as nitrate or nitrite. In spite of manual reading on colorimetric scale, the results have been shown relatively close match among the final results with three process. The comparison for nitrite which is pretty low concentration having 0.02 to 1.00 ppm in nitrogen has been shown the ratio of 0.7~1.4 except for Tancheon or Choong-rang water sample. This may be happen due to inappropriate storage of sample for IC analysis. The ratio for nitrate sample has been shown satisfactory range between 0.7 and 1.4 for all the water samples in the Han River.

Key words: Nitrogen detection, On-site monitorion kit, Detection 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 방법의 신뢰도에 관하여 연구하였다. 현재, 미국, 유럽 및 일본 등 선진국에서도 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(NO_2^- -N, NO_3^- -N)을 신속하게 측정할 수 있는 kit를 제작하여 현장에서 실용화하는 과정에서 신뢰성 증대를 위한 평가를 색도계법, 이온크로마토그래피법을 이용하여 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취 및 보관

질소성분 분석을 위한 수질시료는 2000년 8월 중순에 한강수계를 따라 모터보트를 이용하여 이동하며 채취하였다. 채취지점 11곳에서 시료를 2L 무균 폴리에틸렌 채수병에 채취하였으며 채취 후 4°C 냉장보관 후 분석하였다.

2.2. EcoKit를 이용한 질소성분 측정법

2.2.1. 아질산성 질소의 측정법

아질산성 질소(NO_2^- -N)는 이온(NO_2^-)이 산성상태에서 sulfanilamide와 반응하여 diazonium salt를 형성한 후, NED와 azo coupling 반응을 하여 생성된 핑크빛 적색(pink-red color)을 생성한다. 아질산성 질소 표준용액은 0.01~1.0 ppm을 제조하였으며 NO_2^- -N(1), NO_2^- -N(2) 측정시약의 최적농도를 결정하였다. 시료와의 비교용으로 표준용액 5mL를 실험용기에 각각 취하고 NO_2^- -N(1) 20방울(1 mL), NO_2^- -N(2) 4방울(0.2 mL)을 가하여 발색시킨 후 약 10분간 상온(0~30°C)에서 방치한 다음, 디지털 카메라를 이용해 발색사진을 찍었다. 한강수계에서 채취한 시료도 표준용액 측정법과 같은 방법으로 발색시켜 사진을 찍은 후 표준용액의 발색사진과 비교하여 분석하였다.

2.2.2. 질산성 질소의 측정법

질산성 질소(NO_3^- -N)는 질산성 이온(NO_3^-)을 아연분말을 가하여 아질산성 질소 이온(NO_2^-)으로 환원시킨 후, 측정하였다. 질산성 표준용액(0.3~40 ppm)을 각각 제조하였으며 NO_3^- -N(1), NO_3^- -N(2), NO_3^- -N(3) 측정시약의 최적조건의 농도를 결정하였다. 시료와의 비교색도를 위하여 표준용액 5 mL를 실험용기에 각각 취하고 NO_3^- -N(1) 20 mg, NO_3^- -N(2) 5방울(0.25 mL), NO_3^- -N(3) 5방울(0.25 mL)의 순으로 가하여 발색시킨 후 약 10분간 상온에서 방치한 결과를 디지털 카메라를 이용해 발색사진을 찍었다. 한강수계 시료도 같은 방법으로 비교 분석하였다.

2.2.3. Reflection UV/VIS을 이용한 측정법

Ecokit를 이용하여 표준용액과 시료를 발색시킨 사진을 UV/VIS Spectrophotometer를 이용하여 380 nm ~780 nm 파장범위에서 광섬유광을 통한 조사 및 반사광의 흡광도를 측정하였으며 스펙트럼에서 측정가능한 파장을 정하였다.

2.2.4. 이온 크로마토그래피법을 이용한 측정방법

IC는 Shimadzu Ion Chromatograph HIC 6A으로 Alltech ERISTM 1000H Autosuppressor, Shimadzu Auto injector SIL-6B, Alltech Anion Suppressor Cell, Normal Capacity를 사용하였다. 시료는 Acrodisc LC13PVDF filter(0.45 μm)로 전처리를 하였고, 이동상은 0.85 mM NaHCO_3 /0.9 mM Na_2CO_3 를 활용하였다. 유속은 균일한 1.0 mL/min를 유지하였으며, conductivity detector를 활용하여 감지하는 동안 시스템은 40°C를 유지하였다. 시료의 주입부피는 loop injector의 15 μL 를 활용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. Ecokit를 이용한 표준시약과 수계 11곳 발색 사진 제작

한강수계 11곳의 표층수와 아질산성 질소 표준용액 0.01, 0.02, 0.03, 0.06, 0.13, 0.25, 0.5, 1.0 ppm의 농도를 발색시켰으며, 질산성 질소 표준용액은 0.3, 0.6, 1.25, 2.5, 5.0, 10, 20, 40 ppm의 농도를 발색시켰다. 각 성분들의 발색된 표준용액의 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

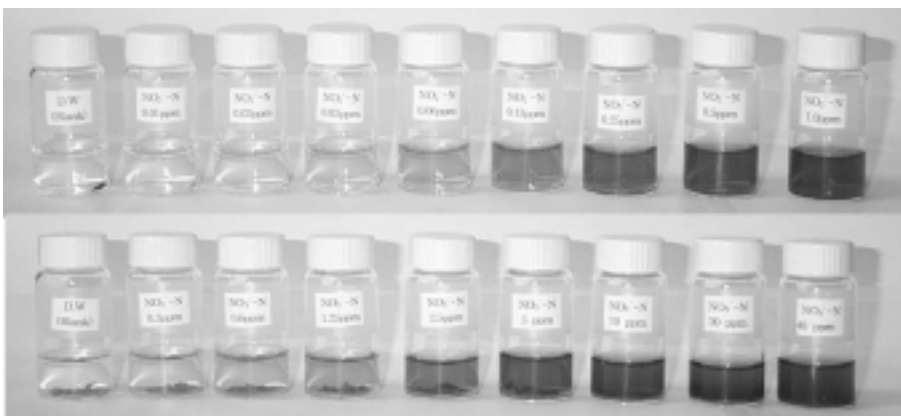


Fig. 1. A color display of standard analytes at various concentration[nitrogen as nitrite at blank, 0.01, 0.02, 0.03, 0.06, 0.13, 0.25, 0.5, 1.0 ppm, as nitrate at blank, 0.3, 0.6, 1.25, 2.5, 5.0, 10, 20, 40 ppm].

3.2. Reflection UV/VIS을 이용한 측정결과

각 성분들의 발색된 표준용액의 UV/VIS로 측정하여 스펙트럼을 확인하여 최대 발색파장과 측정가능한 파장을 선택한 결과, 아질산성 질소와 질산성 질소 모두 570 nm 파장에서 직선범위가 가장 잘 나타났다. UV/VIS의 흡광도 값으로 검정곡선을 작성한 결과 저농도에서는 잘 성립되는 반면 고농도에서는 검정곡선을 벗어났다. 따라서 검정곡선의 허용범위를 아질산성 질소는 0.01~0.13 ppm, 질산성 질소는 0.3~5.0 ppm으로 잡았고, 이때 상관계수 값은 각각 0.990과 0.989로 상호 직선관계가 잘 성립되었다(Fig. 2, Fig. 3).

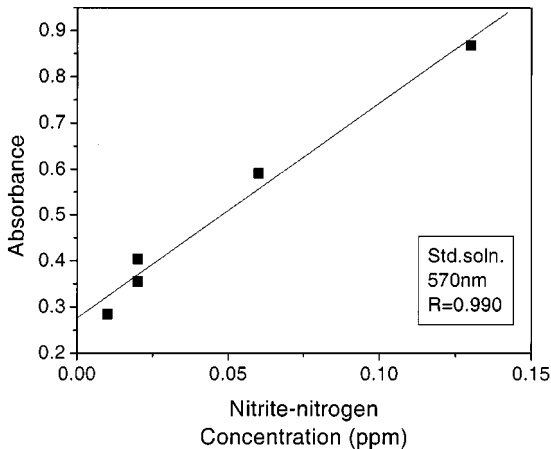


Fig. 2. The standard calibration curve on the measurement of nitrogen as nitrite with Ecokit.

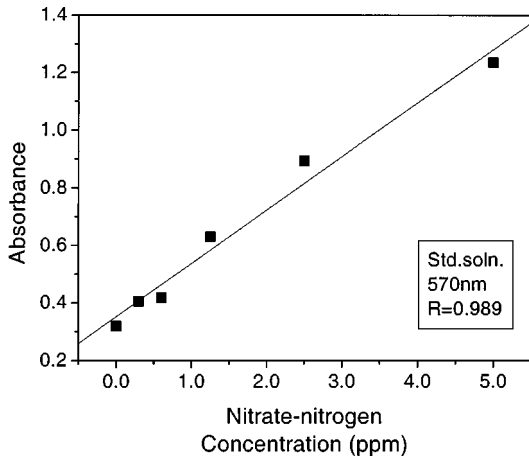


Fig. 3. The standard calibration curve on the measurement of nitrogen as nitrate with Ecokit.

3.3. 이온 크로마토그래피법을 이용한 측정결과

이온 크로마토그래피법을 이용하여 아질산성 질소, 질산성 질소 표준용액을 0.5, 1.0, 5.0, 10 ppm을 측정하여, 농도와 이온크로마토그램의 봉우리의 면적으로 검정곡선을 작성하여 각각 상관계수 값을 1.000을 얻었다. 이 검정곡선을 Fig. 4, Fig. 5에 나타내었으며 이를 바탕으로 수계 11곳의 시료의 농도를 측정하였다.

3.4. Ecokit, Reflection UV/VIS와 IC의 측정값 비교

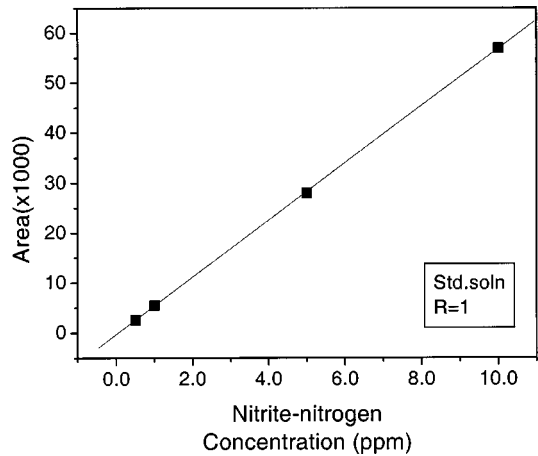


Fig. 4. The standard calibration curve on the measurement of nitrogen as nitrite with Ion chromatograph.

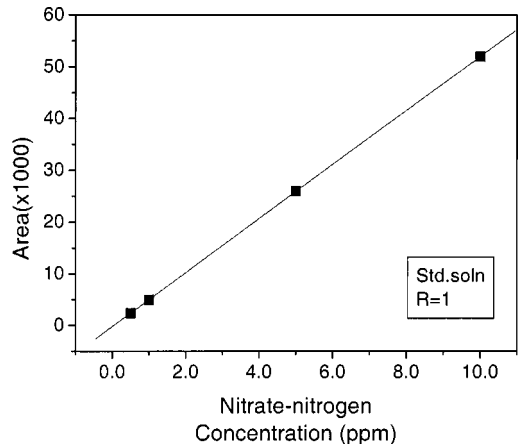


Fig. 5. The standard calibration curve on the measurement of nitrogen as nitrate with Ion chromatograph.

Table 1. Analytical results of Ecokit, Reflection UV/VIS and Ion chromatograph

Place (Bridge)	Conc. of NO ₂ ⁻ -N (ppm)			Conc. of NO ₃ ⁻ -N (ppm)		
	Ecokit	R.UV/ VIS	IC	Ecokit	R.UV/ VIS	IC
1 Gang dong	0.02	0.02	0.03	2.0	1.60	1.52
2 Cheon ho	0.02	0.02	0.02	1.5	1.36	1.87
3 Jam sil	0.02	0.01	0.02	1.0	1.12	1.91
4 Tan cheon	1.00	0.24	0.04	5.0	3.60	6.81
5 Young-dong	0.02	0.02	0.03	2.0	2.08	1.52
6 Seong-su	0.06	0.05	0.09	2.0	1.68	1.57
7 Choong-rang	1.00	0.25	0.09	4.0	3.44	3.52
8 Han-nam	0.25	0.15	0.17	2.0	2.00	1.49
9 Lee-su	0.10	0.07	0.13	2.0	1.68	1.68
10 Wonho	0.10	0.06	0.15	1.5	1.28	1.96
11 Seong-san	0.10	0.07	0.07	2.0	1.60	2.14

Table 2. The comparison of results between Ecokit(A), Reflection UV/VIS(B) and Ion chromatograph (C)

Place (Bridge)	Conc. of NO ₂ ⁻ - N(ppm)		Conc. of NO ₃ ⁻ - N(ppm)	
	(A)/(B)	(A)/(C)	(A)/(B)	(A)/(C)
1 Gang dong	1.0	0.7	1.3	1.3
2 Cheon ho	1.0	1.0	1.1	0.8
3 Jam sil	2.0	1.0	0.9	0.5
4 Tan cheon	4.2	25	1.4	0.7
5 Young-dong	1.0	0.7	0.9	1.3
6 Seong-su	1.2	0.7	1.2	1.3
7 Choong-rang	4.0	11	1.2	1.1
8 Han-nam	1.7	1.5	1.0	1.3
9 Lee-su	1.4	0.8	1.2	1.2
10 Wonho	1.7	0.7	1.2	0.8
11 Seong-san	1.4	1.4	1.3	0.9

Ecokit, Reflection UV/VIS와 IC를 통해 얻은 한강 수계 11곳의 측정값을 Table 1에 나타내었다. Reflection UV/VIS, IC와 Ecokit를 통해 얻은 측정값의 상호비율은 Table 2에 표시하였다. 그 결과 아질산성 질소에서는 중량천 및 탄천을 제외하면 0.7~1.4로 측정값이 근접함을 나타내었고, 질산성 질소의 경우도 평균적으로 동일한 범위, 0.7~1.3를 나타내어 상호 신뢰성있게 분석가능함을 보여주었다.

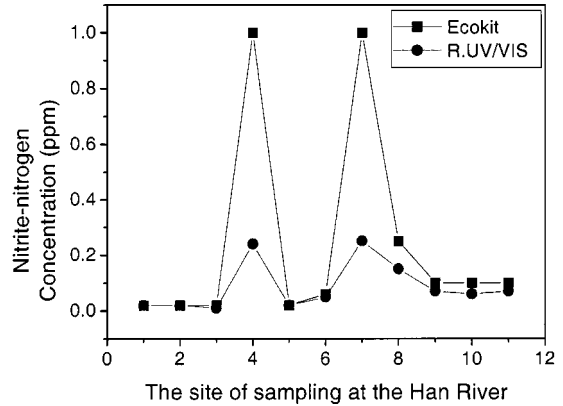


Fig. 6. The comparison curve of results between Ecokit and Reflection UV/VIS for the determination of nitrogen as nitrite at Gang dong(1), Cheon ho(2), Jam sil(3), Tan cheon(4), Young-dong(5), Seong-su(6), Choong-rang(7), Han-nam(8), Lee-su(9), Wonho(10), Seong-san(11).

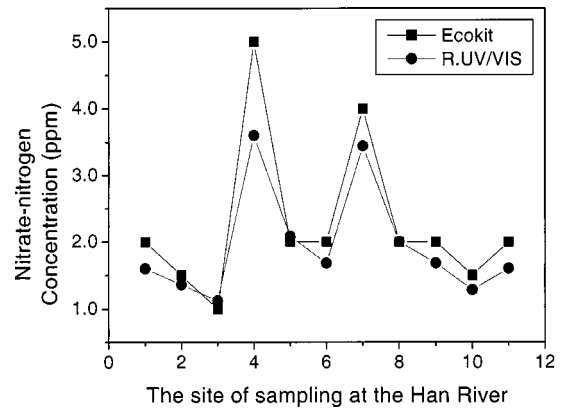


Fig. 7. The comparison curve of results between Ecokit and Reflection UV/VIS for the determination of nitrogen as nitrate.

4. 결 론

현장에서 시료의 농도를 즉시 측정할 수 있는 Ecokit를 이용하여 한강수계 11곳의 시료를 채취해 그 신뢰도에 대해 실험을 하였다. 시료의 Ecokit의 측정결과와 Reflection UV/VIS, 이온 크로마토그래피의 측정결과는 저농도(0.02-1.00 ppm)의 아질산성 질소인 경우는 중량천 및 탄천의 시료를 제외한 경우 그 비율이 0.7~1.7로서 수동적 측정을 고려하면 만족스런 결과이었

참고문헌

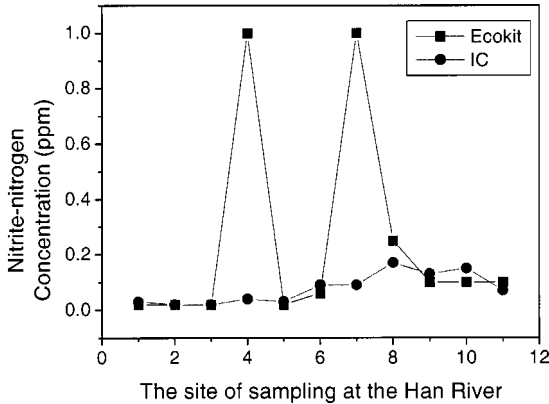


Fig. 8. The comparison curve of results between Ecokit and Ion chromatograph for the determination of nitrogen as nitrite.

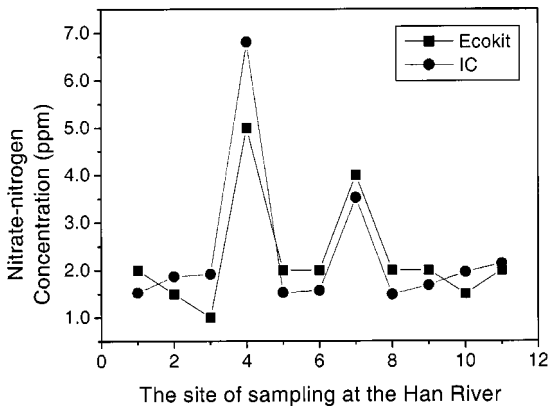


Fig. 9. The comparison curve of results between Ecokit and Ion chromatograph for the determination of nitrogen as nitrate.

다. 고농도(1.5-7.0 ppm)의 질산성 질소는 그 상대비율이 0.7~1.4로서 그 정확성이 고가장비 못지않는 결과를 얻었다.

- 1) J. F. Van Staden, *Anal. Chim. Acta*, **1982**, 138, 403.
- 2) D. Anne, B. Dominique, L. Michel and P. Jacques, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 308, 413.
- 3) M. Shoji and S. Masahiro, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 308, 406.
- 4) M. J. Fishman, M. W. Skougstad and Jr. G. F. Scarbro, *J. Am. Water Works Assoc.*, **1964**, p.633.
- 5) B. C. Madesen, *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 124, 437.
- 6) M. T. Oms, A. Cerda and V. Cerda, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 315, 321.
- 7) A. E. Greeberg, L. S. Clesceri and A. D. Eaton, **1992**, *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Water Environment Federation, Ammerican 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.
- 9) 한국표준협회, 1993, 공장폐수시험방법(KS M 0111), p182, 한국표준협회.
- 10) R. C. Schothorst, G. Den Boef, *Anal. Chim. Acta*, **1985**, 175, 305.
- 11) G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham and R. C. Denney, **1989**, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th Ed., p. 636, John Wiley Sons, New York, U.S.A.
- 12) D. S. Foster, **1981**, *Photometric Fluorometric Method of Analysis(nonmetal)*, p. 544-633, John Wiley Sons, New York, U.S.A.
- 13) M. T. Oms, A. Cerda and V. Cerda, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 315, 32.
- 14) 이재성, 김영승, 한국환경분석학회지, 1999, 2-4, 291-295.