

총질소와 총인 수동 및 자동 분석의 비교평가(II) - 총인 분석

서용찬 · 허미경 · 최성현* · 송기봉* · 김기동**†

상지대학교 환경공학과, *국립환경과학원 환경측정기준부, **상지대학교 정밀화학신소재학과

Evaluation of Manual and Automated Methods in Total Nitrogen (TN) and Total Phosphorus (TP) Analysis (II) - TP Analysis

Yong-Chan Seo, Mi-Kyung Heo, Sung-Hun Choe*, Ki-Bong Song*, and Kee D. Kim**†

Department of Environmental Engineering, Sangji University, 660 Usan-dong, Wonju, Korea

*Environmental Measurement Standards Department, National Institute of Environmental Research, Incheon, Korea

**Department of Fine Chemical and Advanced Materials, Sangji University, 660 Usan-dong, Wonju, Korea

Automated method for the determination of total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) in water has been tested to replace the current manual method. Automated method are adapting the same operating principle of manual analysis which is only approved by Ministry of Environment of Korea. However it is known that automated method can provide reliable data with less labor and less chemical use. Therefore automated analyses are practically used in water quality and compliance monitoring of TN and TP in Korea. Automated analyses using segmented flow analysis (SFA) were tested and compared with manual method to test equivalency. Method detection level, precision, accuracy, interferences, etc. were compared between manual and automated method. Automated method was proven to be better for both TN and TP analysis of clean water matrix providing low MDL, better precision, and accuracy. However automated method had restrictions in use because the analysis of water samples containing high amount of particulate matter such as livestock wastewater was not equivalent with manual method.

Key words: total nitrogen (TN), total phosphorus (TP), segmented flow analysis (SFA), automated analysis

1. 서 론

인은 인산이온으로써 자연적으로 물이나 폐수에서 발생한다. 수중에서 인의 형태는 ortho-phosphate (정인산: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 으로 존재함)와 폴리인산염, 유기인산염 등으로 존재한다.

폴리 인산염 (polyphosphate)은 모두 수용액 속에서 천천히 가수 분해되어 본래의 ortho-phosphate 형태로 돌아간다. 복합 인산염(complex phosphate)의 가수분해는 박테리아에 의해서도 영향을 받는다. 순수한 물속에서는 가수분해의 속도가 대단히 느리지만 폐수 속에서는

는 빠르다. 실험 연구에 의하면 pyrophosphate는 일부 물속에서는 삼인산염(tripolyphosphate)보다 빠르게 가수 분해되나, 더 느린 경우도 있다. 농업과 주거 경작 토지에서 비료로서 사용된 오르토 인산염은 폭우로 지표수로 들어오며, 유기인은 생물학적 공정에 의해 형성된다. 유기인산염(organic phosphates)은 주로 생물학적 과정에 의하여 생성된다. 또한 폐수나 음식찌꺼기에 의하여 하수로 들어오기도 하고 ortho-phosphate로부터 생성되기도 한다.^{1,2)}

본 연구실에서는 수질오염 공정시험법에 있는 물에서의 총 인을 측정하기 위해 자동기기분석법을 실행하

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail : kdkim@sangji.ac.kr

여 수동 분석법과 그 효율을 비교, 분석하였다. 자동분석을 시행할 때는 총 질소와 총 인을 동시 분석하였고 수동분석 시는 각각을 별도로 분석하였다. 자동분석법은 우리나라 수질오염공정시험법에 등재 되어있는 수동분석법과 동일한 원리를 적용시킨 것이며 우리나라도 점점 유럽, 미국, 일본 등 선진국과 같이 자동분석기를 도입하여 분석하고 있는 추세이다. 그러나 선진국과 다르게 아직까지 자동분석 방법이 법적으로 제시 되어있지 않다. 분석이 자동화 되면 적은 시료량으로 분석할 수 있고 분석 시간을 단축시킬 수 있기 때문에 시약과 노동의 비용을 줄일 수 있어 경제적이다.

자동분석이란 인간의 개입이 없이 공정의 진행을 실시간, 즉 온라인으로 모니터링하며 사전에 설정된 조건으로 공정을 유지하는 제어장치로 연속적인 분석정보를 보내는 것을 말한다.³⁾ 자동화 분석은 연속식 자동흐름분석(Flow Injection analysis, FIA)^{4,5)}과 연속식 분절 흐름분석(Segmented Flow Analysis, SFA)^{5,6,7)} 두 가지로 나뉜다.

본 실험실에서는 현재 가장 보편적으로 널리 보급되어 있는 SFA를 사용하여 수동분석법과 비교하였다.

SFA 방식의 자동분석에 대한 분석법의 타당성(validation) 평가를 위한 기초분석으로는 분석검출한계(method detection, level, MDL), 재현성, spike recovery를 통한 정확도, 방해 물질, 다양한 matrix의 시료에 대한 적용 가능성 등을 실험하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취 및 관리⁸⁻¹⁰⁾

시료는 성상별로 알아보기 위해 하천수, 섬유 염색폐수, 염분폐수 방류수, 하수처리장 방류수, 축산폐수, 종말처리장의 원수와 방류수의 시료를 2 L 채수 병에 채취하여 4°C로 냉장보관 하였다. 확인시험을 하기위해 축산폐수, 종말처리장의 원수와 방류수의 시료를 제외

한 시료는 Whatman GF/C 4 mm Ø로 여과한 후 3회 반복 실험을 하였으며, 질산성 질소 표준용액은 2 mg/L, 인산염 인 표준용액은 5 mg/L로 하여 정확도를 시험하였다(Table 1).

기기가 얼마나 총 인을 정량할 수 있는지 확인하기 위해 Disodium Phenyl Phosphate Dihydrate ($C_6H_5Na_2PO_4 \cdot 2H_2O$), Sodium diphosphate decahydrate ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$), Sodium Tripolyphosphate ($Na_5P_3O_{10}$)를 각 화합물 당 인으로써 0.5 mg P/L와 5 mg P/L의 두 용액을 제작하였다.

방해 요인을 알아보기 위해 첨가된 철(Fe)과 구리(Cu)의 농도를 단계적으로 변화하여 영향을 알아보았다. 모든 분석은 공정시험방법과 자동연속분절흐름분석 방법으로 분석하여 비교하였다.

질산성 질소 표준용액 (1, 5 mg NO_3 -N/L)에 염소의 농도를 다르게 (250, 500, 1000, 2500, 5000, 10000, 25000 mg/L) 첨가하여 그 영향을 확인하였다.

2.2. 분석기기 및 기구

2.2.1. 습식수동 분석법 (흡광광도법)¹¹⁾

흡광도는 Varian Carry 50 UV Spectrophotometer를 사용하였으며, 총 인(TP)은 880 nm에서 측정하였다. Autoclave 120°C에서 30분 동안 가열하였으며 이때 사용된 분해병은 용량 약 100 mL의 내압내열의 마개있는 유리병을 사용하였다.

2.2.2. 기기 분석법 (카트뮴 환원법)¹²⁾

기기 분석법은 BRAN-RUEBBE AACS 모델을 사용하였다. 기기 조건은 다음 Table 2와 같다. 자동화기에 의한 총 인(TP)의 분석 Diagram은 Fig. 1과 같으며 다른 분석 물질과의 동시 분석도 가능하다.

2.3. 시약

시약은 모두 특급으로 사용하였다.

Table 1. Samples tested for the analysis of TN and TP

No	Sample	Samplind date	Sampling Station
1	Stream Water	2006.04	Nak Dong river, Won Ju Jusan bridge
2	Textile Wastewater (Effluent)	2006.03	Su Won Banwol Plants
3	Saline Wastewater (Effluent)	2006.04	Won Ju Kim-chi Plant
4	POTW* Effluent	2006.04	Won Ju Municipal Effluent
5	Livestock Wastewater	2005.11	Won Ju Hyantogyebal
6	POTW (Inffluent, Effluent)	2005.11	Nak Dong river

* Publicly owned treatment works

Table 2. Condition of automatic analysis system

Name	Condition
Digester temperature	110°C
TP Heating block temperature	TP(80°C)
Air Compressor Pressure :	
Main Gage	0.29 Mpa
(for digester)	0.13 Mpa
Homogenizer time	20 sec
Micro Wave (TP)	800 nm

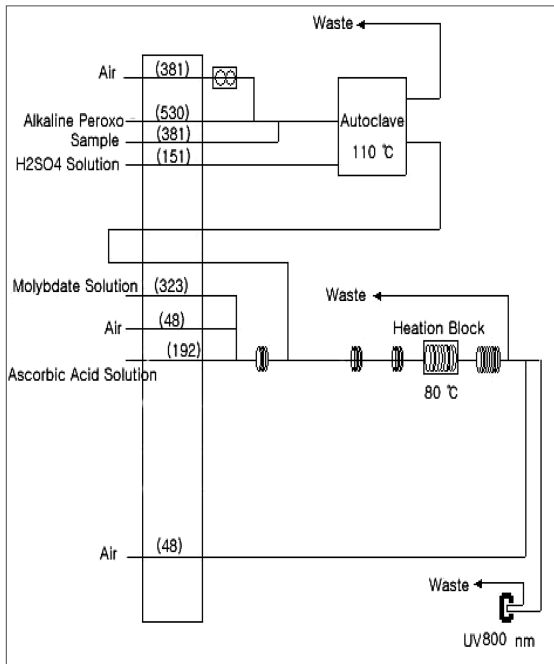


Fig. 1. Analysis diagram for total phosphorus (TP).

2.3.1. 습식수동 분석법(흡광광도법)

총 인(TP) 시약 제조

- a) 과황산칼륨 용액 (4 W/V%): 과황산칼륨 (Potassium Persulfate, $K_2S_2O_8$) 4 g을 물에 녹여 100 mL로 한다.
- b) 몰리브덴산 암모늄-아스코르빈산 혼합액 : 몰리브덴산 암모늄(Ammonium Molybdate(VI), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) 6 g과 주석산 안티몬칼륨 0.24 g을 물 약 300 mL에 녹이고 황산 (2+1) 120 mL와 슬퍼민 산암모늄 5 g을 넣어 녹인 다음 물을 넣어 500 mL로 하고 여기에 7.2% L-아스코르빈산 (Ascorbic Acid; $C_6H_8O_6$) 용액 100 mL를 넣어 섞는다. 사용 시 제조한다.

2.3.2. 기기 분석법 (카드롬 환원법)

- ① 총 질소총 인 (TNTP) 전처리 시약 제조
- a) 알칼리성 과황산칼륨 (Alkaline peroxodisulfate) : 과황산칼륨(Potassium Persulfate, $K_2S_2O_8$; 질소, 인 시험용 또는 질소 함량이 0.0005% 이하인 것) 12.5 g, 보릭산 (Boric acid) 5.0 g, 염화나트륨 (NaCl) 0.5 g, 황산나트륨 (Na_2SO_4) 0.5 g을 물 500 mL에 넣어서 녹인 후 2.0 mL의 5 N-NaOH를 넣고 500 mL 가 되도록 증류수로 채운다. 필요시 pH를 8로 맞춘다.
- b) 황산 : 물 100 mL를 넣은 후 황산 16 mL를 넣고 200 mL로 채운다.
- ② 총 인(TP) 시약 조제
- a) 몰리브덴산 나트륨 용액(Molybdate solution): Sodium molybdate 3 g, 황산 (H_2SO_4)을 20 mL를 증류수로 500 mL를 맞춘다. 10 mL의 15% 라우릴황산나트륨을 넣고 잘 섞는다.
- b) 아스코르빈 산 (ascorbic acid) : L- 아스코르빈산 (L-ascorbic acid) 25 g, 증류수로 500 mL 맞춘다. 15%의 라우릴황산나트륨 (SLS) 4 mL를 넣고 잘 섞는다.

2.3.3. 총 인 (TP) 표준용액 제조

2.3.3.1. 습식수동 분석법 (흡광광도법)

인산염인 표준원액 (100 mg PO_4 -P/L) : 미리 105°C에서 건조한 인산 이수소 칼륨 (Potassium Phosphate, Monobasic; KH_2PO_4 ; 표준시약) 0.439 g을 정밀히 달아 물에 녹여 정확히 1000 mL로 한다.

인산염인 표준원액 (100 mg PO_4 -P/L)을 100배 희석한 후 몰리브덴산암모늄아스코르빈산 혼합액 0.8 mL를 넣어 흔들어서 섞은 후 20~40°C에서 15분간 방치 후 검정곡선을 작성한다(Table 4).

2.3.3.2. 기기분석 방법(Segmented Flow Analysis, SFA)

인산염인 표준원액 (1000 mg PO_4 -P/L): 미리 105°C에서 건조한 인산 이수소 칼륨(Potassium Phosphate, KH_2PO_4 ; 표준시약) 0.439 g을 정밀히 달아 물에 녹여 정확히 100 mL로 한다.

인산염인 표준용액 (1000 mg PO_4 -P/L) 2 mL를 100 mL로 하여 인산염 인 표준용액은 20 mg PO_4 -P/L로 한다.

위의 혼합 표준용액을 1.25, 2.5, 5 mL를 단계적으로 취하여 100 mL로 하여 검정곡선을 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 두 분석방법간의 정밀도 비교^{13,14)}

3.1.1. 검정곡선 비교

인산염 인을 0~1.0 mg PO₄-P/L를 단계적으로 하여 직선성을 비교한 결과 Table 3에서 보는 바와 같이 수동분석 (흡광광도법)은 $r^2 = 0.9999$ 였고, 기기분석법은 $r^2 = 0.9993$ 로 거의 비슷한 직선성을 나타내는 것을 볼 수 있었다.

3.1.2. 분석검출한계 (MDL) 비교

인산염 인 표준용액을 0.04 mg PO₄-P/L로 한 시료 7개를 공정시험법과 기기분석방법(SFA)으로 분석한 후 각각의 표준편차에 3.14(신뢰도 95%의 t값)를 곱하여 분석검출한계 (MDL)을 계산하였다. 그 결과 습식수동 분석법 (흡광광도 법)으로 분석한 것은 0.02 mg/L였고, 기기분석 (SFA)으로 분석한 것은 0.003 mg/L로 기기분석방법 (SFA)로 분석한 것이 더 낮은 MDL 값을 보였다. 기기분석 (SFA)의 경우 변화 폭도 적었다.

3.1.3. 이중시료 분석

실험실 내 정밀도를 위해 시료 몇 개를 선택하여 이중시료 분석을 하였다. 정밀도는 $\pm 10\%$ 를 넘지 않는 것이 좋다.

Table 4와 같이 축산폐수를 제외하고 수동분석 (흡광도법)과 기기분석(SFA) 모두 $\pm 10\%$ 이하로 비교적 정밀했으며, 공정시험법 보다는 기기 분석이 더 약간 더 낮은 상대표준편차(RPD, %) 값을 나타내는 것으로 보아 재현성이 조금 더 좋은 것으로 보인다. 축산폐수의 경우 고농도이므로 여러 단계로 희석하는 과정을 거쳐야하며, 유기물질도 많이 함유하고 있으므로 오차가 일어날 확률이 크다.

3.1.4. 회수율 (Recovery)

회수율 (Recovery, %)을 측정하기 위해 시료에 일정 기지 농도의 표준물질을 첨가하여 분석한 결과 두 방

Table 3. Precision data

	Manual	Automated
Linearity	$r^2 = 0.9993$	$r^2 = 0.9993$
M.D.L.	0.02 mg/L	0.003 mg/L
Duplicate	1.8 - 16.6% (Ave. 6.38%)	1.0 - 9.2% (Ave. 4.81%)

Table 4. Duplicate analysis Data (TP)

Sample	Sample ID	Method	Sample Concentration (mg/L)	Duplicate Concentration (mg/L)	% RPD
Stream Water	A	Automated	0.016	0.015	6.5
		Manual	-	-	-
	B	Automated	0.195	0.189	3.1
		Manual	0.192	0.188	1.9
	C	Automated	0.432	0.444	2.7
		Manual	0.540	0.519	4.1
	D	Automated	0.175	0.160	9.0
		Manual	0.120	0.125	4.4
	E	Automated	0.114	0.104	9.2
		Manual	0.107	0.097	9.5
Livestock Wastewater	F	Automated	170.500	179.500	5.1
		Manual	164.429	139.267	16.6
Wastewater Treatment Area	G	Automated	0.118	0.116	1.7
		Manual	0.095	0.105	10.0
	H	Automated	0.078	0.082	5.0
		Manual	0.093	0.095	2.7
Saline Wastewater	H	Automated	10.300	10.400	1.0
		Manual	12.259	12.038	1.8

법 모두 80~120% 범위 내에 들어왔다.

3.1.5. 방해물질

① 구리와 철의 방해

인산염 인 표준용액 (0.5 mg PO₄-P/L)을 방해물질로 예상되는 구리와 철을 각각 농도 (0.5, 1, 2, 5, 100, 300, 500 mg/L)와 농도 (0.5, 1, 2, 5, 10, 50, 100, 300, 500 mg/L)로 변화, 첨가하여 회수율을 보았다. 구리와 철 모두 방해를 주는 것으로 나타났으나 농도 변화에 따른 경향성을 발견할 수는 없었다.

② 염소의 의한 방해

인산염 인 표준용액을 0.1 mg PO₄-P/L과 0.5 mg/L 각각 7개로 준비하여 염소의 농도를 다르게 (250, 500, 1000, 2500, 5000, 10000, 25000 mg/L)하여 측정하였다. 그 결과 인에서의 염소 방해는 거의 없는 것으로 보였다.

3.2. 기기분석방법 (SFA)의 신뢰수준 및 관리차트¹⁵⁾

아래 Table 8은 기기의 변동계수를 알아보기 위하여 인 표준 0.5 mg PO₄-P/L를 10회 분석하여 표준편차를 구하고 신뢰도 95.5%의 t 값인 2 σ 를 곱한 값을 경고선, 신뢰도 99.7%의 t 값인 3 σ 를 곱한 값을 실행선

Table 5. Interference of total phosphorous analysis induced by copper and iron (spiked concentration, 0.1 mg P/L)

Interference	Spiked amount (mg/L)	Automated		Manual	
		Mesured (mg/L)	% Recovery	Mesured (mg/L)	% Recovery
Copper (Cu)	0.5	0.458	91.6	0.510	102.010
	1	0.436	87.2	0.516	103.124
	2	0.416	83.1	0.507	101.409
	5	0.38	76	0.504	100.790
	10	0.33	66	0.518	103.637
	50	0.331	66.2	0.490	98.067
Iron (Fe)	0.5	0.354	70.8	0.514	102.753
	1	0.314	62.8	0.455	91.029
	2	0.237	47.3	0.491	98.297
	5	0.217	43.4	0.512	102.417
	10	0.397	79.4	0.540	107.792
	50	0.423	84.6	0.423	84.575
	100	0.374	74.8	0.310	61.995
	300	0.427	85.4	0.111	22.103
	500	0.43	86	0.072	14.393

Table 6. Interference of total phosphorous analysis induced by chloride (spiked concentration, 0.1 mg P/L) Unit : mg/L

Cl ⁻	Manual	RPD (%)	Automated	RPD (%)
250	0.099	1.005	0.103	3.405
500	0.097	3.046	0.101	0.929
1000	0.097	3.046	0.098	1.609
2500	0.094	6.186	0.100	0.030
5000	0.095	5.128	0.098	2.162
10000	0.096	4.082	0.095	4.970
25000	0.099	1.005	0.099	0.695

Table 7. Interference of total phosphorous analysis induced by chlorine (Spiked concentration, 0.5 mg P/L) Unit : mg/L

Cl ⁻	Manual	RPD (%)	Automated	RPD (%)
250	0.500	0.000	0.500	0.042
500	0.501	0.200	0.497	0.659
1000	0.51	1.980	0.486	2.903
2500	0.503	0.598	0.498	0.441
5000	0.497	0.602	0.483	3.537
10000	0.504	0.797	0.474	5.312
25000	0.513	2.567	0.476	4.932

으로 설정하였다. 시료 13개마다 위의 표준용액을 측정하여 기기의 안정성을 확인하였다. 시료의 농도가 높지 않았을 경우(또는 희석하여 농도가 낮아졌을 경우)에는

Table 8. Reproducibility of 0.5 mg PO₄-P/L

Frequency	TP (0.5 mg P/L)
1	0.4940
2	0.5060
3	0.5010
4	0.4980
5	0.5140
6	0.5010
7	0.5220
8	0.4770
9	0.4790
10	0.4730
Average	0.4965
SD	0.0161
CV(%)	3.2438

변동계수 (CV %)가 4% 이하의 재현성을 보였다. 그러나 전 시료의 농도가 너무 높은 경우에는 다음 분석할 시료에 영향을 주는 것을 볼 수 있었다.

기기분석방법의 정확성을 알아보기 위해 신뢰수준을 계산해 보았다. 표준용액 0.5 mg PO₄-P/L를 사용하여 10회 측정된 결과, 기기분석방법이 90% 신뢰수준 하에 존재함을 알 수 있었다.

기기분석의 정확도를 판단하기 위해 Disodium Phenyl Phosphate Dihydrate (C₆H₅Na₂PO₄·2H₂O), Sodium diphosphate decahydrate (Na₄P₂O₇·10H₂O), Sodium Tripolyphosphate (Na₅P₃O₁₀)를 공시료에 첨가하여 인으로써 각각 0.5 mg P/L와 5 mg P/L가 되도록 제작한 시료를 분석하였다. Table 9와 같이 모두 98~105%의 회수율을 나타낸 것으로 보아 기기에 의한 인 분석이 잘 이루어진다고 볼 수 있다.

3.3. 동등성

각각 다른 성상의 하천수, 종말처리장 그리고 축산폐수를 이용하여 수동분석 (흡광광도법)법과 기기분석법으로 측정하여 동등성을 비교해 보았다. 두 실험방법을 가지고 같은 시료에 대해 차이를 보기 위해 t시험 값을 시행하였다. 95% 신뢰수준에서 아래의 식에 의해 구한 t 값이 Student t 값보다 작은 경우 두 분석방법에 대한 동등성을 확인하였다.

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}}$$

Table 9. Recovery of total phosphorus

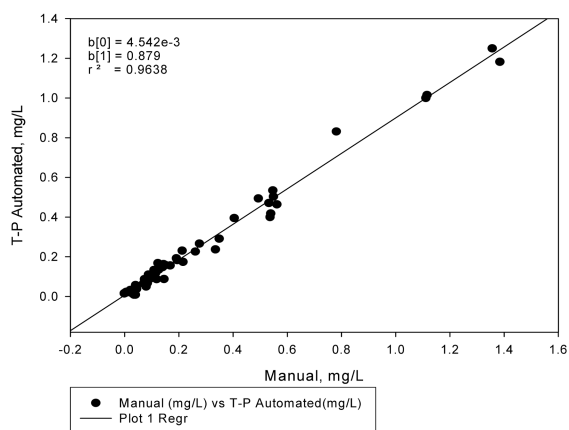
Compound	Mean Recovery %	
	0.5 mg P/L	5 mg P/L
Disodium Phenyl Phosphate Dihydrate	105.2	101.0
Sodium diphosphate decahydrate	104.6	101.1
Sodium Tripolyphosphat	98.2	98.4

하천수 시료 67개에 대해 위의 식으로부터 계산된 t 값은 3.225 이었고 95% 신뢰수준에서의 Student t 값은 1.998이므로 두 분석 방법에 대한 동등성은 약간 불만족스러운 것으로 나타났다. 그러나 평균적으로 수동분석법이 자동분석법에 비해 약간 높은 분석 농도를 나타내고 있으며, 이는 입자등의 불순물에 의한 영향으로 말미암아 자동분석법에서는 입자에 흡착된 분석물질이 분석 시 상당량 배제되는 것이 원인으로 판단된다.

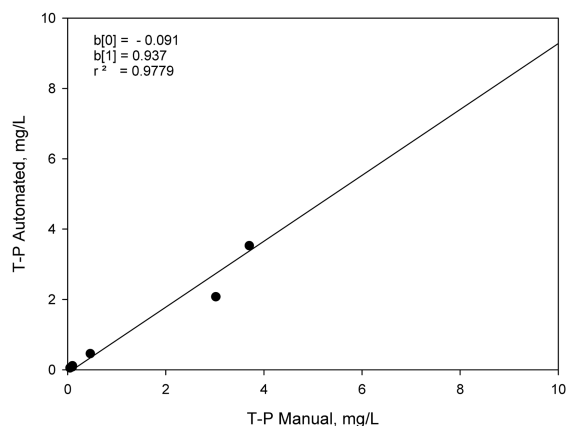
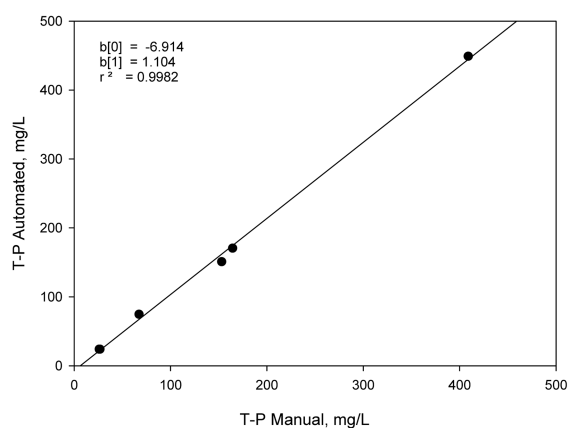
시료 중 불순물에 의한 영향이 상당히 있는 6개의 시료를 제외한 61개의 시료를 대상으로 계산한 t 값은 1.934 이고 95% 신뢰수준에서의 Student t 값은 2.000 이므로 두 분석 방법간의 동등성을 확인 할 수 있었으며, 두 분석방법의 상관관계에 대한 도표 (Fig. 2)에서도 $r^2 = 0.9638$ 로 동등성 확인할 수 있었다.

종말처리장(원수, 방류수) 시료 8개에 대하여 계산된 t 값은 1.962 이었고 95% 신뢰수준에서의 Student t 값은 2.365이므로 두 분석 방법에 대한 동등성이 확인되었다. 두 분석방법의 상관관계에 대한 도표(Fig. 3)에서도 $r^2 = 0.9779$ 으로 동등성 확인할 수 있었다.

이 시료에서도 평균적으로 수동분석법이 자동분석법에 비해 약간 높은 분석 농도를 나타내고 있다.

**Fig. 2.** Comparison between Manual and Automated Analyses of Stream Water (TP).

축산폐수 시료 6개에 대해 계산된 t 값은 1.160 이었고 95% 신뢰수준에서의 Student t 값은 2.571이었고 95% 신뢰수준에서의 Student t 값은 2.571이므로 두 분석 방법에 대한 동등성이 확인되었다. 두 분석방법의 상관관계에 대한 도표 (Fig. 4)에서도 $r^2 = 0.9982$ 로 동등성이 확인되었다. 이 시료에서도 평균적으로 수동분석법이 자동분석법에 비해 약간 높은 분석 농도를 나타내고 있다.

**Fig. 3.** Comparison between Manual and Automated Analyses of Wastewater Treatment Area (TP).**Fig. 4.** Comparison between Manual and Automated Analyses of Livestock Wastewater (TP).

4. 결 론

4.1. 두 분석방법간의 비교

인산염 인의 농도를 0~1 mg PO₄-P/L로 단계적으로 변화하여 직선성을 비교한 결과 아래 수동분석(흡광광도법)은 $r^2 = 0.9999$ 였고, 기기분석법은 $r^2 = 0.9993$ 로서 두 방법 모두 좋은 직선성을 보여주고 있다.

분석검출한계 (MDL)는 공정시험법으로 분석한 것은 0.02 mg/L였고, 기기분석 (SFA)으로 분석한 것은 0.003 mg/L로 기기분석방법(SFA)로 분석한 것이 더 낮은 MDL 값을 보였다. 기기분석 (SFA)의 경우 변화 폭도 적었다.

이중시료 분석 결과 두 실험방법 모두 $\pm 10\%$ 이하로 비교적 정밀했다. 축산폐수의 경우 고농도이므로 여러 단계로 희석하는 과정을 거쳐야하며, 유기물질도 많이 함유하고 있으므로 오차가 일어날 확률이 크다.

시료에 대한 회수율 (Recovery, %)은 두 방법 모두 분석 결과가 80~120% 범위 내에 들어왔다.

총 인에 방해물질로 예상되는 구리와 철을 각각 농도 다르게 하여 회수율을 분석해 본 결과 구리와 철 모두 두 분석 방법에 방해물을 주는 것으로 나타났다. 그러나 농도에 방해물질의 농도 변화에 따른 오차의 경향성은 파악하지 못하였다.

총 인에 방해물질로 예상되는 염소의 농도를 다르게 하여 측정하였다. 그 결과 인에서의 염소 방해는 두 분석 방법 모두 거의 없는 것으로 보였다.

4.2. 기기분석방법(SFA)의 유효성 및 동등성 실험

4.2.1. 유효성

0.5 mg PO₄-P/L로 하여 10회 분석한 결과 변동계수 (CV%)가 4% 이하의 재현성을 보였다.

인 표준용액 0.5 mg PO₄-P/L를 10회 분석하여 얻은 기기분석법의 변동계수 (CV%)는 4% 이하로 상당한 안정성을 보여주고 있으며 90% 정도의 신뢰수준을 보여주고 있다.

Disodium Phenyl Phosphate Dihydrate (C₆H₅Na₂PO₄·2H₂O), Sodium diphosphate decahydrate (Na₄P₂O₇·10H₂O), Sodium Tripolyphosphate(Na₅P₃O₁₀)을 인으로써 각각 0.5 mg P/L와 5 mg P/L로 한 기기분석법의 공시료에 대한 회수율 실험의 결과는 98 ~105%로서 기기의 인 측정이 잘 이루어진다고 볼 수 있다.

4.2.2. 동등성

각각 다른 성상의 하천수, 종말처리장 그리고 축산폐수를 이용하여 수동분석(흡광광도법)법과 기기분석법으로 측정하여 동등성을 비교해 본 결과 두 시험방법에 대해 같은 시료를 분석 했을 때 거의 동일한 분석치가 나타나고 있다. 일반적으로는 입자형태의 불순물이 적은 시료에서는 두 분석 방법간의 동등성이 확인되었으나 입자 불순물이 많은 경우 자동분석기기의 특성상 입자에 흡착된 분석물질에 대한 분석이 원활하지 않아 오차를 나타내게 된다. 그럼에도 불구하고 t시험의 결과에 의하면 시료의 성질에 관계없이 수동분석법과 자동분석법에 의한 총 인의 분석 결과는 95% 신뢰수준 하에서 동등함을 보여주고 있으며 총 질소의 분석에 비해 총 인의 분석에서는 두 방법간의 동등성이 더욱 근접하고 있다. 자동분석을 통한 총 질소와 총인의 분석 결과를 비교해 보면 총 인의 분석에서 좀더 안정된 결과를 보여 줌을 알 수 있다. 이 결과에 의하면 인 성분의 물질에 비해 질소 성분 물질의 수중 입자에의 흡착이 좀더 심화된다고 유추 볼 수 있다.¹⁶⁾

위에서 설명한 바와 같이 수동분석법과 자동분석법을 비교하였을 때 자동분석법은 낮은 MDL 뿐만 아니라 재현성에 있어서 비교적 좋은 분석 값을 보이고 있다. 자동분석법은 수동분석법에 비해 시료 량과, 시약 소비량이 적었으며 분석시간도 적게 걸렸으나 오염이 심한 시료의 경우는 어느 정도의 오차를 보이고 있으므로 사용에 신중함이 필요하다.

자동분석법은 기초적인 자료 즉 분석의 신뢰성, 경제성 등을 종합적으로 검토한 것이므로 공정시험법으로 사용하기 위한 하나의 바탕이 될 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 김덕찬, 배재호, 문경환, *환경화학*, 동아기술, 2000, p 678-685.
2. Standard Method, *Phosphorus*, 4500-P A.
3. Gray D. Christian, 이용근, 박정학, 이동수, 팽기정, 한강원 공역, *분석화학*, 회중당, 1996, p 599-600.
4. 김택제, 이제성, *Flow Injection Analysis (FIA)의 응용*, 한국과학기술원 화학분석실, Vol. 1, No 2, 1988.
5. 이광필, 전회경, 이광우, *Flow Injection Analysis의 원리 및 응용*, 한국표준과학연구원 무기분석실, Vol. No 2, 1995.
6. Standard Method, *Segmented Continuous Flow Analysis*, 4120 A.
7. Standard Method, *Inorganic Nonmetals by Flow Injection Analysis*, 4130 A.

8. Standard Method, *Quality Assurance/Quality Control*, 4130 A, 4130 B.
9. Standard Method, *Nitrogen*, 4500-N A.
10. Standard Method, *Nitrogen*, 4500-N B.
11. U. S. EPA, *Phosphorus, Total (Colorimetric, Automated, Block Digester)*, Method 353.4
12. U. S. EPA, *Nitrogen, Nitrate-Nitrite (Colorimetric, Automated, Cadmium Reduction)*, Method 353.2.
13. 와다 야스히로, *Auto Analyzer에 의한 사업장 배출 총 질소 총인의 신속정량에 대하여(2)*, 와이아파시 하수도부 수질관리실, **2001**.
14. 사사키 카요코, 이카가와 켄이치, *화학시험분석 측정사업소의 Auto Analyzer 활용 (공정시험법과의 적합성 및 도입에 따른 경제적 효과)*, (주) 이쿠르트 본사 중앙 연구소 부속 분석센터 기술과, **2001**.
15. Daniel C. Harris, 김당진, 김하석, 이대운, 이 원, *분석화학 5th. ed.* 자유아카데미, p 89-99.
16. 정형근, 조영일, 김범식, 박주영, *총 인 분석을 위한 자동 전처리 시스템*, 한연세대학교 환경공학과, 한국환경과학회지 제10권(제1호).