

총질소와 총인 수동 및 자동 분석의 비교평가(I) - 총질소 분석

김기동* · 허미경 · 서용찬†

*상지대학교 정밀화학신소재학과, 상지대학교 환경공학과

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

Kee Dong Kim*, Mi-Kyung Heo, and Yong-Chan Seo†

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

Automated instrumental analyses are introduced for the determination of total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) in water. Since the automatized analysis provide very reliable data with less labor and chemicals, it is considered as a replaceable technic for substituting the currently available manual method. Actually, this automated technic has been practically used for the determination TN and TP in compliance with water quality monitoring regulation in Korea. Automated method is also adapting the same operating principle of manual analysis which is approved by Ministry of Environment of Korea. Segmented flow analysis (SFA) system was applied for automated technic for the simultaneous determination of TN and TP. TN concentration data obtained by both manual and automated techniques are evaluated for the mutual comparability. Method detection level (MDL), precision, accuracy, interferences, etc. values were compared, either directly or after statistical treatment, to test equivalency between two methods. Automated method turned out to be at least equivalent or better than manual method in TN determination of relatively clean water sample. One of the main restrictions in broadening the application of automated method is found to be its narrow range of detection in analyzing water sample especially ones containing high concentrated suspended solid. Particulate matters in water samples interfere the determination of TN concentration negatively, in general.

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

1. 서 론

질소는 공기 중의 가스 상 질소를 비롯해 질산 암모니아와 같은 화합물로부터 단백질 핵산에 이르기까지, 구조가 간단한 것에서부터 복잡한 것까지 다수 존재하고 생체와 깊은 관계를 가지고 순환하고 있다.

총질소는 유기성 질소와 무기성 질소의 합이다. 유기성 질소에는 알부미노이드 (Albuminoid)성 질소, 요산 ($C_5H_4N_4O_3$)이 있다. 무기성 질소로는 아질산성 질소,

질산성 질소, 암모니아성 질소가 있다. 그리고 총 킬달 질소는 유기성 질소와 암모니아성질소의 합을 말한다. 실제로 오염에 주요 원인이 되는 지표는 무기성 질소라 할 수 있다.

질산성 질소는 지표수에는 미량으로 존재하지만 어떤 지하수에서는 높게 나타나기도 한다. 다량의 질산성 질소는 유아에게 청색증을 유발하므로 먹는 물에서는 $10 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ 으로 제한하고 있다. 아질산성 질소는 수중에서 점차 분해되어 무기성질소로 산화하는 과정

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail : ycseo@sangji.ac.kr

에서 생성하는 것 중 하나에 해당한다. 이들은 일반적으로 암모니아성 질소의 산화에 의해 생기는 것이다. 물속의 아질산성 질소는 세균류에 의한 생물화학적 또는 화학적으로 산화 또는 환원된다. 주로 대소변, 하수 등의 혼입에 의한 암모니아성 질소의 산화에 의해 생기므로 물의 오염을 추정할 수 있는 유력한 지표가 된다.

암모니아성 질소는 지표수와 폐수에 자연적으로 존재한다. 일반적으로 암모니아는 지하수에서는 낮은 농도를 나타내는데, 그 이유는 토양입자와 점토에 흡착되면 쉽게 용출되지 않기 때문이다.¹⁻³⁾

본 연구실에서는 수질오염 공정시험법에서 제시하는 수질 중 총질소를 측정하기 위해 자동기기분석법을 실행하여 수동 분석법과 그 효율을 비교, 분석 하였다. 자동분석을 시행할 때는 총질소와 총인을 동시 분석하였고, 수동분석 시는 각각을 별도로 분석하였다.

자동분석법은 우리나라 수질오염공정시험법에 등재되어있는 수동분석법과 동일한 원리를 적용시킨 것이다. 지금은 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 분석 할 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 설정한 조건으로 공정을 유지하는 제어장치로 연속적인 분석정보를 보내는 것을 말한다.⁴⁾ 자동화 분석은 연속식 자동 흐름분석 (Flow Injection analysis, FIA)^{5,6)}과 연속식 분절 흐름분석 (Segmented Flow Analysis, SFA)⁶⁻⁸⁾ 두 가지로 나뉜다.

본 실험실에서는 현재 가장 보편적으로 널리 보급되어있는 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 관리^{2,9,10)}

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

기기가 얼마나 총질소를 정량할 수 있는지 확인하기 위해, Amonium Chloride (NH₄Cl), EDTA (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O), L-Glutamic acid (HOOC(CH₂)₂CH(NH₂)COOH)를 각 화합물 당 질소로써 2 mg N/L와 5 mg N/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 NO₃-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)

흡광도는 Varian Carry 50 UV Spectrophotometer 로 220 nm에서 측정하였다. Autoclave는 120°C에서

Table 1. Sample specifications 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

30분 동안 가열하였으며 이 때 사용한 분해병은 약 100 mL의 내압내열의 마개있는 유리병을 사용하였다.

2.2.2. 기기 분석법 (카드뮴 환원법)¹¹⁾

BRAN-RUEBBE AACS 모델을 사용하였으며 기기 조건은 Table 2에 제시한 바와 같다. 자동화기기에 의한 총질소(TN)의 분석 Diagram은 다음과 같으며, 다른 분석 물질과의 동시분석도 가능하다.

Table 2. Analytical condition of automatic analysis system

| Instrument Part | Condition |
|------------------------------|-----------|
| Digester temperature | 110°C |
| TN Heating block temperature | TN(40°C) |
| Air Compressor Pressure : | |
| Main Gage | 0.29 Mpa |
| (for digester) | 0.13 Mpa |
| Homogenizer time | 20 sec |
| Micro Wave (TN) | 550 nm |

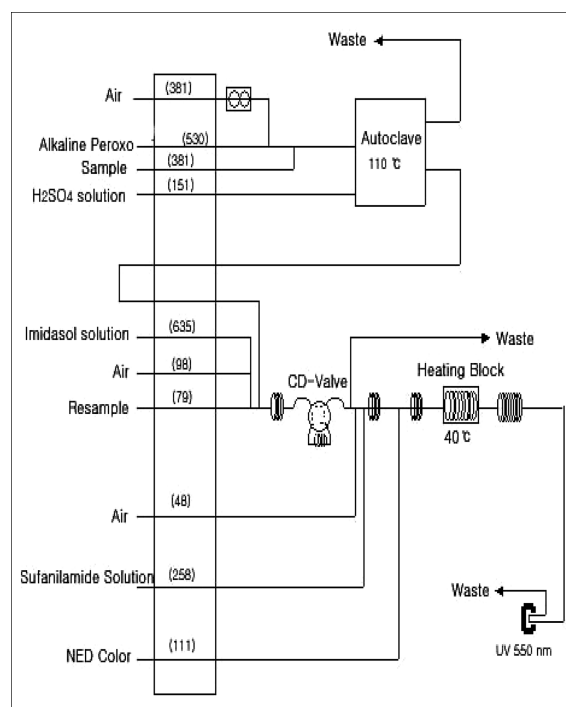


Fig. 1. A schematic diagram for the analysis of total nitrogen (TN).

2.3. 시약

시약은 모두 특급으로 사용하였다.

2.3.1. 습식수동 분석법(흡광광도법)

총질소 (TN) 시약 제조

- a) 알칼리성 과황산칼륨: 물 500 mL에 수산화나트륨 (NaOH; 질소, 인 시험용 또는 질소 함량이 0.0005% 이하의 것) 15 g을 넣어 녹인 다음 과 황산칼륨 (Potassium Persulfate, $K_2S_2O_8$; 질소, 인 시험용 또는 질소 함량이 0.0005% 이하인 것) 15 g을 넣어 녹인다. 이 시약은 사용할 때 제조 한다.
- b) 염산 (1+16) : 물 160 mL에 진한 염산 (c-HCl) 10 mL를 천천히 넣어 혼합한다.

2.3.2. 기기 분석법 (카드뮴 환원법)

- ① 총질소총인 (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 총질소 (TN) 시약 제조
- a) 이미다졸 (imidazole) : 이미다졸 30 g을 800 mL 정도의 증류수에 녹인 후 황산 (H_2SO_4) 4 mL의를 첨가한다. 증류수로 1000 mL까지 맞추어 준 후 1 mL의 50% triton-x를 넣고 잘 섞는다.
- b) NED color : NED (N-1-Nap-hthylethylenedi-amine·2HCl) 0.5 g, 염산(HCl)을 5 mL 정도의 증류수에 녹인 후 증류수로 500 mL를 맞추어 준다.
- c) Sulfanilamaide : 설퍼닐아미드(Sulfanilamaide) 5 g, 염산(HCl) 50 mL를 넣어 500 mL로 한다.

2.3.3. 총질소 (TN) 표준용액 제조

2.3.3.1. 습식수동 분석법 (흡광광도법)

질산성질소 표준원액 (100 mg NO_3 -N/L) : 미리 105-110°C에서 4시간 건조한 질산칼륨 (KNO_3 ; 표준시약) 0.7218 g을 정밀히 달아 물에 녹여 정확히 1000 mL로 한다. 질산성질소 표준용액(100 mg NO_3 -N/L)을 10배 희석해 사용한 후 염산 (1+500) 2 mL를 넣어 검정곡선을 작성한다.

2.3.3.2. 기기분석 방법(Segmented Flow Analysis, SFA)

산성질소 표준용액 (1000 mg NO₃-N /L) : 미리 105-110°C에서 4시간 건조한 질산칼륨 (KNO₃; 표준시약) 0.7218 g을 정밀히 달아 물에 녹여 정확히 100 mL로 한다. 질산성 질소 표준용액 (1000 mg NO₃-N/L) 20 mL를 100 mL로 하여 질산성 질소 표준용액은 200 mg NO₃-N/L로 한다. 위의 혼합 표준용액을 1.25, 2.5, 5 mL를 단계적으로 취하여 100 mL로 하여 검정곡선을 작성한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 두 분석방법간의 정밀도 비교^{12,13)}

3.1.1. 검정곡선 비교

질산성 질소 표준 용액을 각각 0~10 mg NO₃-N/L를 단계적으로 하여 직선성을 비교하였다. 이 결과 Table 3에서 보는 바와 같이 수동분석(흡광도법)은 $r^2 = 0.9995$ 이었고, 기기분석법은 $r^2 = 0.9970$ 이었다. 그러나 흡광도 법으로 했을 경우 기기 분석과 다르게 6 mg NO₃-N/L일 때 흡광도가 1이 넘어간다. 이것은 Lambert-beer의 법칙에 의해 흡광도 1이 넘지 않게 하는 것이 좋으므로, 5 mg NO₃-N/L 이하로 검정곡선의 농도를 정하는 것이 좋다.

3.1.2. 분석검출한계 (MDL) 비교

질산성 질소 표준용액 0.2 mg NO₃-N/L로 한 시료 7개를 공정시험법과 기기분석방법(SFA)으로 분석하였다. 그리고 각각의 표준편차에 3.14(신뢰도 95%의 t값)를 곱하여 분석검출한계 (MDL)을 계산하였다. 그 결과 공정시험법으로 분석한 것은 0.12 mg/L였고, 자동식 기기분석방법(SFA)으로 분석한 것은 0.02 mg/L로 더 낮은 분석검출한계 (MDL) 값을 보였다.

3.1.3. 이중시료 분석

실험실 내 정밀도를 위해 시료 몇 개를 선택하여 이중으로 시료 분석을 실시하였다. 정밀도는 $\pm 10\%$ 를 넘지 않는 것이 좋다. 습식수동 분석법 (흡광도법) 및 기기분석의 이중시료 분석 모두 아래 Table 4와 같이 대부분 $\pm 10\%$ 다. 공정시험법 보다는 기기 분석이 더 낮은 상대표준편차(RPD, %) 값을 나타내는 것으로 보아 재현성이 더 좋았다. RPD가 10%이상인 경우는 상등액을 취하는 과정에서 입자로 인해 오차가 일어난 것

Table 3. Precision data

| | Manual | Automated |
|-----------|-----------------------------|---------------------------|
| Linearity | $r^2 = 0.9995$ | $r^2 = 0.9970$ |
| M.D.L. | 0.12 mg/L | 0.02 mg/L |
| Duplicate | 0.8 - 28.1% (Ave. 9.08%) | 0 - 13.7% (Ave. 2.12%) |

Table 4. Results of replicate analysis of TN data

| Sample | Sample ID | Method | Sample Concentration (mg/L) | Duplicate Concentration (mg/L) | % RPD |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|--------------------------------|-------|
| Stream Water | A | Automated | 3.808 | 3.714 | 2.5 |
| | | Manual | 3.788 | 3.637 | 4.1 |
| | B | Automated | 1.679 | 1.925 | 13.7 |
| | | Manual | 1.777 | 1.534 | 14.7 |
| | C | Automated | 11.060 | 11.400 | 3.0 |
| | | Manual | 13.571 | 10.209 | 28.1 |
| | D | Automated | 4.129 | 3.972 | 3.9 |
| | | Manual | 4.193 | 4.272 | 1.9 |
| | E | Automated | 2.930 | 3.015 | 2.9 |
| | | Manual | 3.475 | 3.805 | 9.1 |
| Livestock Wastewater | F | Automated | 3552.5 | 3692.5 | 3.9 |
| | | Manual | 2630.8 | 2609.37 | 0.8 |
| Wastewater Treatment Area | G | Automated | 52.150 | 52.150 | 0 |
| | | Manual | 54.352 | 56.572 | 4.0 |
| | H | Automated | 29.540 | 28.260 | 4.4 |
| | | Manual | 33.038 | 27.338 | 18.9 |
| Saline Wastewater | I | Automated | 10.300 | 10.400 | 1.0 |
| | | Manual | 12.259 | 12.038 | 1.8 |

이라고 판단되어진다.

3.1.4. 회수율 (Recovery)

회수율 (Recovery, %)을 보기 위해 시료에 일정 기지 농도의 표준물질을 첨가하여 분석한 결과 두 방법 모두 대부분이 80-120%범위 내에 들어왔다.

3.1.5. 방해물질

① 구리와 철의 방해

질산성질소 표준용액을 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. 이 때, 질산성질소 표준용액의 농도 2 mg NO₃-N/L 일 때 구리 보다는 철에 의한 방해가 있음을 알 수 있었으나 농도가 낮을 때는 거의 방해가 없음을 볼 수 있었다.

Table 5. Interference of total nitrogen analysis induced by copper and iron (spiked concentration, 2 mg N/L)

| Interference | Concentration (mg/L) | Automated | | Manual | |
|--------------|----------------------|----------------|------------|----------------|------------|
| | | Mesured (mg/L) | % Recovery | Mesured (mg/L) | % Recovery |
| Copper (Cu) | 0.5 | 2.171 | 108.525 | 1.999 | 99.968 |
| | 1 | 2.099 | 104.95 | 2.234 | 111.680 |
| | 2 | 2.077 | 103.85 | 2.253 | 112.647 |
| | 5 | 2.103 | 105.125 | 2.047 | 102.350 |
| | 100 | 2.045 | 102.25 | 2.318 | 115.924 |
| | 300 | 1.953 | 97.65 | 2.055 | 102.762 |
| | 500 | 1.680 | 84 | 1.874 | 93.700 |
| | Iron (Fe) | 0.5 | 2.189 | 109.45 | 2.073 |
| 1 | | 2.153 | 107.65 | 2.725 | 136.25 |
| 2 | | 2.046 | 102.3 | 2.367 | 118.342 |
| 5 | | 2.110 | 105.5 | 2.471 | 123.535 |
| 10 | | 2.052 | 102.6 | 2.340 | 116.981 |
| 50 | | 2.097 | 104.85 | 2.211 | 110.534 |
| 100 | | 2.243 | 112.15 | 2.592 | 129.588 |
| 300 | | 2.202 | 110.1 | 2.470 | 123.446 |
| 500 | 2.335 | 116.75 | 2.693 | 134.638 | |

② 염소의 의한 방해

질산성 질소 표준용액 1 mg NO₃-N/L과 5 mg NO₃-N/L을 각각 7개로 준비하여 염소의 농도를 다르게 (250, 500, 1000, 2500, 5000, 10000, 25000 mg/L)하여 측정하였다. 염소는 positive error를 나타내며 염소의 농도가 높을수록, 질소의 농도가 낮을수록 분석결과에 상대적으로 더 큰 영향을 주게 됨을 확인할 수 있다. 기기로 분석 하였을 때 보다 공정시험방법으로 분석하였을 때가 더 많이 방해 받는 것을 볼 수 있었다.

3.2. 기기분석방법 (SFA)의 신뢰수준 및 관리차트¹⁴⁾

아래 Table 8은 기기의 변동계수를 알아보기 위하여

Table 6. Interference of total nitrogen analysis induced by chloride (spiked concentration, 1 mg N/L)

| Cl ⁻ | Unit : mg/L | | | |
|-----------------|-------------|---------|-----------|---------|
| | Manual | RPD (%) | Automated | RPD (%) |
| 250 | 1.268 | 23.648 | 1.090 | 8.612 |
| 500 | 1.152 | 14.159 | 0.996 | 0.401 |
| 1000 | 1.340 | 29.043 | 1.095 | 9.069 |
| 2500 | 1.212 | 19.194 | 1.023 | 2.274 |
| 5000 | 1.496 | 39.727 | 0.988 | 1.207 |
| 10000 | 1.233 | 20.844 | 0.932 | 7.093 |
| 25000 | 1.428 | 35.231 | 1.042 | 4.114 |

Table 7. Interference of chloride an total nitrogen analysis (spiked concentration, 5 mg N/L)

| Cl ⁻ | Unit : mg/L | | | |
|-----------------|-------------|---------|-----------|---------|
| | Manual | RPD (%) | Automated | RPD (%) |
| 250 | 5.433 | 8.306 | 4.969 | 0.622 |
| 500 | 5.392 | 7.543 | 5.015 | 0.300 |
| 1000 | 5.471 | 8.987 | 5.226 | 4.420 |
| 2500 | 5.491 | 9.358 | 5.042 | 0.836 |
| 5000 | 5.352 | 6.797 | 4.920 | 1.613 |
| 10000 | 5.423 | 8.113 | 4.977 | 0.461 |
| 25000 | 5.581 | 10.984 | 4.804 | 3.998 |

질산성질소 표준용액 5 mg/L를 10회 분석하여 표준편차를 구하고 신뢰도 95.5%의 t 값인 2σ를 곱한 값을 경고선, 신뢰도 99.7%의 t 값인 3σ를 곱한 값을 실행선으로 설정하였다. 시료 13개마다 위의 표준용액을 측정하여 기기의 안정성을 확인하였다. 시료의 농도가 높지 않았을 경우 (또는 희석하여 농도가 낮아졌을 경우)에는 변동계수 (CV%)가 3%이하로 안정함을 보여주었다.

기기분석방법의 정확성을 알아보기 위해 신뢰수준을 계산해 보았다. 표준용액 5 mg/L를 사용하여 10회 측정된 결과, 기기분석방법이 99.9% 신뢰수준 하에 존재함을 알 수 있었다.

Table 8. Reproducibility of verification sample analysis

| Frequency | TN (5 mg N/L) |
|-----------|---------------|
| 1 | 5.2580 |
| 2 | 5.1340 |
| 3 | 4.9830 |
| 4 | 5.1350 |
| 5 | 5.2810 |
| 6 | 5.0660 |
| 7 | 5.2320 |
| 8 | 5.2040 |
| 9 | 4.9890 |
| 10 | 5.0430 |
| Average | 5.1325 |
| SD | 0.1096 |
| CV(%) | 2.1362 |

기기분석의 정확도를 판단하기 위해 Amonium Chloride (NH₄Cl), EDTA (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O), L-Glutamic acid (HOOC(CH₂)₂CH(NH₂)COOH)를 공 시료에 첨가하여 질소로써 각각 2 mg N/L와 5 mg N/L가 되도록 제작한 시료를 분석하였다. Table 9와

같이 모두 97-103%의 회수율을 나타낸 것으로 보아 기기에 의한 질소 분석이 잘 이루어진다고 볼 수 있다.

Table 9. Recovery of total nitrogen

| Compound | Mean Recovery % | |
|------------------|-----------------|----------|
| | 2 mg N/L | 5 mg N/L |
| Amonium Chloride | 97.45 | 100.43 |
| EDTA | 106.93 | 102.08 |
| L-Glutamic acid | 100.28 | 101.52 |

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.

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

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

하천수 시료 63개에 대해 위의 식으로부터 계산된 t 값은 3.814 이었고 95% 신뢰수준에서의 Student t 값은 1.999이므로 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 9개의 시료를 제외한 54개의 시료를 대상으로 한 계산된 t 값은 1.848이고 95% 신뢰수준에서의 Student t 값은 2.002이므로 두 분석 방법간의 동등성을 확인 할 수 있었으며, 두 분석방법의 상관관계에 대한 도표(Fig. 2)에서도 $r^2 = 0.9923$ 으로 동등성을 확인할 수 있었다.

종말처리장(원수, 방류수) 시료 7개에 대하여 계산된 t 값은 2.017 이었고 95% 신뢰수준에서의 Student t 값은 2.447이므로 두 분석 방법에 대한 동등성이 확인되었다. 두 분석방법의 상관관계에 대한 도표 (Fig. 3)

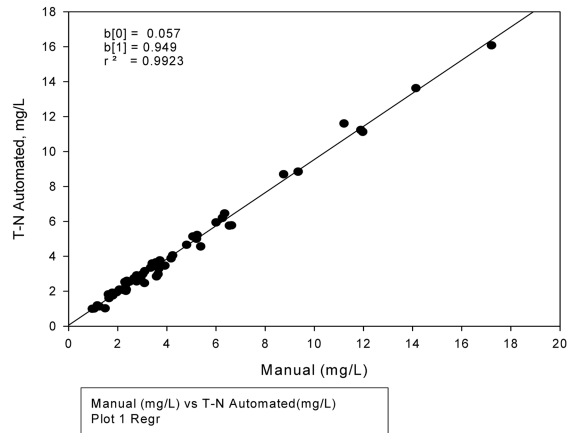


Fig. 2. Comparison between Manual and Automated Analyses of Stream Water (TN)

에서도 $r^2 = 0.9993$ 으로 동등성이 상당히 좋음을 확인할 수 있었다.

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

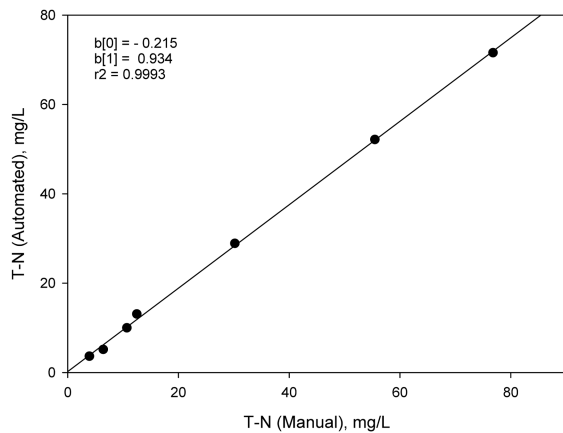


Fig. 3. Comparison between Manual and Automated Analyses of Wastewater Treatment Area (TN).

축산폐수 시료 5개에 대해 계산된 t 값은 1.243 이었고 95% 신뢰수준에서의 Student t 값은 2.776이므로 두 분석 방법에 대한 동등성이 확인되었다. 두 분석방법의 상관관계에 대한 도표 (Fig. 4)에서도 $r^2 = 0.9389$ 로 동등성이 확인되었으나 상대적으로 깨끗한 시료에 비해 동등성이 적음을 알 수 있다. 이 시료에서도 평균적으로 수동분석법이 자동분석법에 비해 약간 높은 분석 농도를 나타내고 있다. 그러나 분석 시료의 수

가 상대적으로 적은 탓으로 통계상 명확한 의미로 단정할 수는 없다.

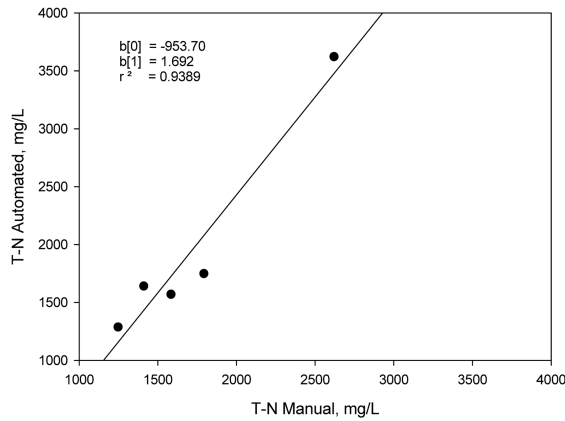


Fig. 4. Comparison between Manual and Automated Analyses of Livestock Wastewater (TN).

4. 결 론

4.1. 두 분석방법간의 비교

질산성 질소 표준 용액 농도를 각각 0-10 mg NO₃-N/L로 단계적으로 변화하여 직선성을 비교한 결과 수동분석법은 r² = 0.9995였고, 기기분석법은 r² = 0.9970로서 두 방법 모두 좋은 직선성을 보여주고 있다.

분석검출한계 (MDL)는 공정시험법으로 분석한 것은 0.12 mg/L였고, 기기분석방법(SFA)으로 분석한 것은 0.02 mg/L로 더 낮은 분석검출한계 값을 보였다.

이중시료 분석 결과, 두 실험방법 모두 대부분 ±10% 이하의 차이를 보였으나 공정시험법 보다는 기기 분석이 상대적으로 더 낮은 상대표준편차 (RPD, %) 값을 나타내는 것으로 보아 기기분석법의 재현성이 더 좋은 것으로 판단된다. RPD (%)가 10% 이상인 경우는 상등액을 취하는 과정에서 입자로 인해 오차가 일어난 것이라고 판단되어진다.

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

총질소 방해물질로 예상되는 구리와 철의 농도를 다르게 하여 분석해 본 결과 두 분석 방법 모두 구리 보다는 철에 의한 방해가 있음을 알 수 있었으나 농도가 낮을 때는 거의 방해가 없음을 볼 수 있었다.

염소의 경우는 농도에 관계없이 방해를 주는 것으로

나타났으며, 기기로 분석 하였을 때 보다 공정시험방법으로 분석하였을 때가 더 많이 방해 받는 것을 볼 수 있었다.

4.2. 기기분석방법(SFA)의 유효성 및 동등성 실험

4.2.1. 유효성

질산성질소 표준용액 5 mg/L를 10회 분석하여 얻은 기기분석법의 변동계수 (CV%)는 3% 이하로 상당한 안정성을 보여주고 있으며 99.9% 정도의 신뢰수준을 보여주고 있다. 그러나 전 시료의 농도가 높을 경우 다음 시료에 영향을 줄 수 있다.

Amonium Chloride (NH₄Cl), EDTA (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O), L-Glutamic acid (HOOC(CH₂)₂CH(NH₂)COOH)를 질소로써 각각 2 mg N/L와 5 mg N/L로 제작한 기기분석법의 공시료에 대한 회수율 실험의 결과는 97-103%로서 기기의 질소 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 대부분의 하천수와 종말처리장(원수, 방류수)은 두 시험방법에 대해 같은 시료를 분석 했을 때 거의 동일한 분석치가 나왔지만 축산폐수는 약간의 차이가 나타나고 있다. 그러나 축산 폐수 시료수가 충분치 않은 이유로 이 결과를 전적으로 신뢰하기는 어렵다. 입자형태의 불순물이 적은 시료에서는 두 분석 방법간의 동등성이 확인되었으나 입자 불순물이 많은 경우, 자동분석기기의 특성상 입자에 흡착된 분석물질에 대한 분석이 원활하지 않아 오차를 나타내게 되는 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고 시험의 결과에 의하면 시료의 종류와 관계없이 수동분석법과 자동분석법의 결과는 대부분의 시료의 경우 95% 신뢰수준하에서 동등함을 보여주고 있다.

위에서 설명한 바와 같이 수동분석법과 자동분석법은 대부분의 시료에서 동등성을 보여주고 있으며, 이는 자동분석법의 수동분석법에 대한 대체 가능성을 충분히 보여준다고 할 수 있다. 자동분석법이 적은 시료 및 시약 사용량과 인력대체에 대한 장점을 보유하고 있어 장기적으로는 많은 사용을 예측 할 수 있으나, 시료의 특성에 따라 많은 오차를 허용하는 경우가 종종 있으므로 사용에 있어 신중을 기해야 할 것으로 판단한다.

참고문헌

1. 김종택, 수질오염 공정시험 방법 주해, 신광 출판사, **1997**.
2. Standard Method, Nitrogen, 4500-N A.
3. 김덕찬, 배재호, 문경환, *환경화학 동아기술*, **2000**, p 625-641.
4. Gray D. Christian, 이용근, 박정학, 이동수, 팽기정, 한강원 공역, *분석화학* 회중당, **1996**, p 599-600.
5. 김택제, 이제성, *Flow Injection Analysis (FIA)의 응용*, 한국과학기술원 화학분석실, Vol. 1, No 2, **1988**.
6. 이광필, 전취경, 이광우, *Flow Injection Analysis의 원리 및 응용*, 한국표준과학연구원 무기분석실, Vol. No 2, **1995**.
7. Standard Method, *Segmented Continuous Flow Analysis*, 4120 A.
8. Standard Method, *Inorganic Nonmetals by Flow Injection Analysis*, 4130 A.
9. Standard Method, *Quality Assurance/Quality Control*, 4130 A, 4130 B.
10. Standard Method, *Nitrogen*, 4500-N B.
11. U. S. EPA, *Nitrogen, Nitrate-Nitrite (Colorimetric, Automated, Cadmium Reduction), Method 353.2*.
12. 와다 야스히로, *Auto Analyzer에 의한 사업장 배출 총질소 총인의 신속정량에 대하여(2)*, 외카야마시 하수도부 수질관리실. **2001**.
13. 사사키 카요코, 이카가와 켄이치, *화학시험분석 측정사업소의 Auto Analyzer 활용 (공정시험법과의 적합성 및 도입에 따른 경제적 효과)*, (주) 아쿠르트 본사 중앙 연구소 부속 분석센터 기술과, 2001.
14. Daniel C. Harris, 김당진, 김하석, 이대운, 이 원, *분석화학 5th. ed.* 자유아카데미, p 89-99.