

인산염 인-연속흐름법

2025

(Phosphate Phosphorus-Continuous Flow Analysis (CFA))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 인산염인을 측정하기 위하여 몰리브덴산암모늄과 반응하여 생성된 몰리브덴산인암모늄을 아스코빈산으로 환원하여 생성된 몰리브덴산 청색 흡광도를 880 nm 또는 기기에서 정해진 파장으로 측정하여 인산염인을 정량하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.003 mg/L 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 5가 비소를 함유한 경우는 인산염인과 마찬가지로 발색을 일으킨다. 이러한 간섭은 이황산소듐을 사용하여 5가 비소를 3가 비소로 환원시켜 제거할 수 있다.

1.3.2 과도한 3가 철(30 mg 이상)을 함유한 경우에는 몰리브덴청의 발색정도를 약화시켜 인산염인의 측정 값을 낮출 수 있다. 아스코빈산용액의 첨가량을 증가 시키면 방해물을 제어할 수 있다.

1.3.3 시료 중에 높은 농도의 규산염, 비소 및 황화수소가 존재하면 간섭을 일으키므로 이 경우에는 희석하여 분석한다.

1.3.4 시료 중에 비소 (As)는 인산이온과 같이 발색되기 때문에 제거 후 분석해야 한다.

1.3.5 산업폐수 등 매우 혼탁한 시료나 오염이 많이 된 하천, 호소수를 사용할 경우 초음파 균질화기를 사용하거나 여과하여 분석 라인의 오염 또는 막힘을 예방할 수 있다.

2.0 용어 정의

2.1 바탕선 들뜸 보정시료

시간에 따라 기기의 바탕선이 들뜨는 것을 보정하는 시료이며, 정제수를 사용한다. 초기에 보정 시료로 기준점을 설정한 후 시료 7개~ 10개 당 한번 씩 보정시료를 분석하여 바탕선의 들뜸을 보정한다.

2.2 분할흐름분석기

분할흐름분석기 (SFA, segmented flow analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석 하는 분석기다. 본체의 구성은 시료와 시약을 주입할 수 있는 펌프와 튜브, 시료와 시약을 반응시키는 반응기 및 검출기로 구성되어 있으며, 용액의 흐름 사이에 일정한 간격으로 공기방울을 주입하도록 구성되어 있다.

2.3 흐름주입분석기

흐름주입분석기 (FIA, flow injection analyzer)란 연속흐름분석기의 일종으로 다수의 시료를 연속적으로 자동분석하는 분석기다. 기본적인 본체의 구성은 분할흐름분석기와 같으나 용액의 흐름 사이에 공기방울을 주입하지 않는 것이 차이점이다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 연속흐름분석기

3.1.1 시료자동주입기 (auto sampler)

시료를 설치할 수 있는 용기와 트레이, 세척수 모듈, 시료 주입 장치 (sampling probe)로 구성되어 있으며, 프로그램에 의해 시료주입 및 세척시간의 조절이 가능한 것을 사용한다.

3.1.2 용매이송펌프

시료와 시약의 연속적인 정량주입이 가능하여야 한다. 이때 사용되는 용매 이송용 튜브는 시료 및 시약과 반응하지 않는 내화학적 재질 (PTFE 등)을 사용하여야 하며, 일정시간 사용 후 용매의 정량 이송이 어려워지면 교체하여야 한다.

3.1.3 반응기

연속으로 주입된 시료와 시약이 완전 혼합되어 반응할 수 있는 구조를 가져야 하며, 충분한 반응시간이 확보되어야 한다. 각 연속흐름분석기에서 요구되는 규격에 맞게 구성할 수 있다.

3.1.4 검출기

흡광광도계를 사용하며 10 mm ~ 50 mm 흐름 셀 (flow cell)과 기기에 따라 정해진 파장의 필터가 설치된 비색계를 사용한다. 단, 연속흐름분석기에서 요구되는 규격과 상이할 경우 연속흐름분석기에서 요구되는 규격을 따른다.

3.1.5 기록계

검출기로부터 나온 신호들의 기록, 저장 및 보존이 가능한 것을 사용한다.

3.2 초음파 균질화기 (ultrasonic homogenizer)

고형 물질이 많은 시료 내의 고형 물질을 파쇄하거나 섞어주는 기능을 할 수 있는 장치로서 각 분석 기기에서 제시되는 규격의 것을 사용한다.

3.3 건조기

100 °C ~ 105 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 건조장치를 사용한다.

3.4 데시케이터

수분함유에 따라 흡습제가 색변화를 나타내거나 수분함량을 표시할 수 있는 데시케이터를 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

시약의 종류 및 조제방법은 연속흐름분석기에서 요구하는 규격에 따른다.

[주 1] 시판하는 시약을 사용할 수 있다.

4.1.1 황산 시약

정제수 800 mL에 황산 4 mL와 소듐라우릴설페이트 (SLS, sodium lauryl sulfate) 1 g을 넣고 녹인 후 정제수로 1 L까지 채운 후 잘 섞는다.

4.1.2 몰리브데이트 시약

정제수 800 mL에 몰리브덴산암모늄·4수화물 (ammonium molybdate tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 1235.86) 4.5 g과 타타르산안티몬포타슘 (potassium antimony tartrate, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 333.92) 0.13 g을 넣고 완전히 녹인다. 황산 39 mL을 넣고 정제수로 1 L 까지 채운 후 잘 섞는다.

[주 2] 타타르산안티몬포타슘 (potassium antimony tartrate, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 333.92)과 Potassium antimonyl tartrate trihydrate($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 667.87)은 같은 물질이며 동일한 양으로 대체 가능하다.

4.1.3 아스코빈산 시약

정제수 80 mL 에 L-아스코빈산(L-Ascorbic Acid, $C_6H_8O_6$, 분자량 : 176.13) 1.4 g 을 넣고 녹인 후 정제수로 100 mL 맞춘다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg/L)

미리 105 °C에서 건조한 인산이수소포타슘 (potassium phosphate, monobasic, KH_2PO_4 , 분자량 : 136.09 ; 표준시약) 0.439 g을 정확히 달아 정제수에 녹여 1 L로 한다.

[주 3] 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 표준용액(5 mg/L)

표준원액(100 mg/L) 5 mL를 취하고 정제수로 100 mL 맞춘다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계, 정량한계, 검정곡선, 검정곡선 검증, 정확도 및 정밀도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.c 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 시료가 탁한 경우, 시료 중의 부유물질을 제거하기 위해 필요하다면 유리섬유여과지 (GF/C) 또는 공극 크기 (pore size) 0.45 μm 의 여과지로 여과한다.

7.2 분석방법

7.2.1 각 기기의 전원 장치 및 기기의 동작 상태를 확인하고 시료 및 시약 공급라인이 올바르게 연결 되었는지를 확인한다.

7.2.2 가열 및 냉각 장치의 온도가 설정온도에 도달하였는지를 확인한다.

7.2.3 분석에 사용할 조건 등을 작성한다.

7.2.4 시료 및 시약 공급라인에 정제수를 연결하여 연속흐름분석기에 정제수를 흘리면서 정제수가 각 공급라인에 정성적으로 유입되는지 여부를 관찰하고 이상이 없으면 약 15분간 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.5 바탕선이 안정화되면 조제된 시약들을 각 시약 공급라인에 올바르게 연결하고 연속흐름분석기로 흘려주어 시약에 의한 바탕선을 안정화 시킨다.

7.2.6 정제수, 표준용액, 방법바탕시료, 시료 및 바탕선 들뜸 보정시료 등을 연속흐름분석기에 순서대로 설치하고 7.2.3에서 작성한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.2.7 분석이 완료되면 모든 시약 및 시료 공급라인을 정제수로 20분간 흘려준 후 다시 공기를 유입시켜 라인 내의 정제수를 제거한다.

[주 4] 가동 순서, 바탕선 안정화 등의 절차가 기기에 따라 다를 수 있으므로 각 기기 제조사가 제공하는 절차에 따른다.

7.3 검정곡선의 작성

7.3.1 인산염인 표준용액(5 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수로 표선을 맞추어 정확히 100 mL가 되게 한다.

7.3.2 단계적으로 제조한 검정곡선용 표준용액을 7.2의 분석방법에 따라 연속흐름

분석기로 분석한다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.3 각 표준용액에 해당하는 피크 높이 또는 면적 등을 측정하고 각각 표준 용액 농도와의 검정곡선을 작성한다.

[주 5] 검정곡선은 연속흐름분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 작성할 수 있다.

8.0 결과보고

8.1 계산

시료의 농도는 피크 높이(면적)에 상응하는 표준용액의 농도를 기준으로 계산한다.

$$\text{인산염인 (mg/L)} = (y-b)/a \times I \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 피크 높이 또는 면적

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

[주 6] 시료의 농도는 연속흐름분석기의 프로그램에 의하여 자동으로 계산할 수 있다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 365.3, “Phosphorus, Colorimetric, Ascorbic Acid, Two Reagent”, US EPA, (1979)

9.2 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 4500-P E. “Ascorbic acid method”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.003 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.995 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 25 \%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %