

총 질소-자외선/가시선 분광법

2025

-카드뮴·구리 환원법

(Total Nitrogen-UV/Visible Spectrometry-Cadmium-Copper
Reduction Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총질소를 측정하기 위하여 시료중의 질소화합물을 알칼리성 과황산포타슘의 존재하에 120 ℃에서 유기물과 함께 분해하여 질산이온으로 산화시킨 다음 산화된 질산이온을 다시 카드뮴-구리환원 칼럼을 통과시켜 아질산이온으로 환원시키고 아질산성질소의 양을 구하여 총질소로 환산하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.004 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 산업폐수 등 매우 혼탁한 시료나 오염이 많이 된 하천, 호소수를 사용할 경우 초음파 균질화기 등을 사용하여 시료중의 입자를 잘게 부순 후 분석하여야 한다.

1.3.2 시료가 착색된 경우 흡광도에 영향을 주어 분석결과에 영향을 미친다.

1.3.3 시료가 pH 5 ~ pH 9의 범위를 초과하면 발색에 영향을 받으므로 염산(2

%) 또는 수산화소듐용액(2 %)으로 pH를 조절하여야 한다.

2.0 용어 정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 고압증기멸균기

고온 고압의 수증기를 사용하여 시료를 가열하는 장치로 120 ℃로 일정시간 동안 가열이 가능한 것을 사용 한다.

3.2 카드뮴-구리 환원칼럼

시료 중의 질산이온을 아질산 이온으로 환원시키기 위해 사용하는 카드뮴-구리 환원칼럼(이하 환원칼럼이라 한다)은 칼럼의 바닥에 유리섬유를 끼우고 칼럼 충전액을 채운 다음 카드뮴-구리칼럼충전제를 액과 함께 흘려보내 공간이 없도록 채운 다음 위에 다시 유리섬유를 끼우고 상부로부터 칼럼 충전액 200 mL, 질산성 질소 표준원액(1 000 mg/L)을 칼럼 충전액으로 4배 희석한 액 100 mL, 칼럼 충전액 100 mL 순으로 매분 약 10 mL의 유속에서 흘려보내서 준비한다.

[주 1] 칼럼 충전제는 공기와 접촉하면 환원력이 저하되므로 칼럼을 사용하지 않을 때에는 항상 충전제 상부 약 1 cm 높이까지 칼럼 충전액을 채워두어 공기와의 접촉을 방지한다.

[주 2] 환원 칼럼은 시료에 따라서 15회 ~ 20회 정도 사용하면 질산이온의 환원률이 저하되므로 수시로 환원율을 점검하고 환원률이 80 % 미만이면 칼럼을 활성화하여야 한다. 이때 환원율은 다음의 식에 의하여 구한다.

$$\text{환원율 (\%)} = \frac{\text{생성된 아질산이온의 농도}}{\text{주입한 질산이온 표준용액의 농도}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

[주 3] 칼럼의 활성화는 활성화액 약 20 mL를 칼럼에 주입하여 카드뮴-구리 칼럼

충전제와 충분히 접촉된 상태에서 2시간 ~ 3시간 방치하고 흘려보낸 다음 칼럼 충전액 약 100 mL로 씻어주어 칼럼을 활성화 한다.

[주 4] 칼럼을 통과한 용액 중에는 카드뮴이 포함되어 있으므로 처리에 주의하여야 한다.

3.3 자외선/가시선 분광광도계

3.3.1 자외선/가시선 분광광도계는 광원부, 파장선택부, 시료부 및 측광부로 구성되고 광원부에서 측광부까지의 광학계에는 측정목적에 따라 여러 가지 형식이 있다.

3.3.2 광원부의 광원으로 가시선부와 근적외선부의 광원으로는 주로 텅스텐램프를 사용하고 자외선부의 광원으로는 주로 중수소 방전관을 사용한다.

3.4 건조기

105 °C ~ 110 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 건조장치를 사용한다.

3.5 데시게이터

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

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 *N*-(1-나프틸)에틸렌다이아민 · 이염산염용액(1 %)

N-(1-나프틸)에틸렌다이아민 · 2염산염 (*N*-(1-Naphthyl)ethylenediamine·2HCl, C₁₀H₇NH(CH₂)₂NH₂ · 2HCl, 분자량 : 259.16) 0.5 g을 정제수에 용해시켜 50 mL로 한다. 이 용액은 사용할 때마다 조제한다.

4.1.2 설퍼닐아마이드용액(0.5 %)

설퍼닐아마이드 (sulfarnilamide, $C_6H_8O_2 \cdot N_2S$, 분자량 : 172.21) 0.5 g을 염산(1 + 1) 100 mL에 가열하면서 용해시킨다.

4.1.3 수산화소듐용액(8 %)

수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00, 질소함량 0.0005 % 이하) 8 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 알칼리성과황산포타슘용액(3 %)

정제수 500 mL에 수산화소듐 15 g을 넣어 녹인 다음 과황산포타슘 (potassium persulfate, $K_2S_2O_8$, 분자량 : 270.32, 질소 함량 0.0005 % 이하) 15 g을 넣어 녹인다. 이 용액은 사용할 때 조제한다.

4.1.5 염산(1 + 11)

진한염산(hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 10 mL를 정제수 110 mL에 혼합하여 제조한다.

4.1.6 염산(1 + 5)

진한염산 10 mL를 정제수 50 mL에 혼합하여 제조한다.

4.1.7 염화암모늄 · 암모니아 용액

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 분자량 : 53.49) 약 100 g 을 정제수 700 mL에 용해시킨 다음 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH , 분자량 : 35.05) 50 mL를 넣고 정제수를 첨가하여 1 L로 한다.

4.1.8 질산(1 + 39)

진한질산 (nitric acid, HNO_3 , 분자량 : 63.01, 비중 : 1.42, 함량 : 70 %) 10 mL를 정제수 390 mL에 혼합하여 제조한다.

4.1.9 카드뮴-구리 칼럼 충전액

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 분자량 : 53.49) 약 10 g 을 정제수 700 mL에 용해시킨 다음 암모니아수 (ammonium hydroxide, NH_4OH , 분자량 : 35.05) 5 mL를 넣고 정제수를 첨가하여 1 L로 한다.

4.1.10 카드뮴-구리 칼럼 활성화액

정제수 약 700 mL에 수산화소듐용액(8 %) 70 mL를 넣고 에틸렌다이아민테트라아세트에시드이소듐·2수화물 (ethylene diamine tetra aceticacid disodium salt dihydrate, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2EDTA , 분자량 : 372.24) 38 g 및 황산구리·5수화물 (cupric sulfate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량 : 249.61) 12.5 g을 넣어 용해시킨 다음 수산화소듐용액(8 %)을 넣어 pH를 7로 조절하고 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.11 카드뮴-구리 칼럼 충전제

입상카드뮴(입경 : 0.5 mm ~ 2.0 mm) 약 40 g을 삼각플라스크에 넣고 염산(1 + 5) 약 50 mL를 넣어 세척한 다음 정제수로 100 mL씩 5회 세척한다. 질산(1 + 39)으로 50 mL씩 2회 세척한 다음 세척액은 버리고 카드뮴-구리 칼럼 활성화액 200 mL를 넣어 24시간 방치하여 카드뮴의 표면에 구리의 피막이 형성되게 한다. 이 충전제는 공기와 접촉하지 않게 밀봉하여 보관하여야 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준원액(100 mg /L)

미리 105 °C ~ 110 °C에서 4시간 건조한 질산포타슘 (potassium nitrate, KNO_3 , 분자량 : 101.10) 0.7218 g을 정확히 달아 정제수에 녹여 1 L로 한다. 장기간 보관 시 클로로폼 (chloroform, CHCl_3 , 분자량 : 119.38) 2 mL을 첨가한다. 이 용액은 6개월간 유효하다.

[주 5] 시판하는 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.2 표준용액(2 mg /L)

표준원액(100 mg/L) 2 mL를 정확히 취하여 정제수로 정확히 100 mL로 채운다.

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

시료 50 mL(질소함량이 0.1 mg 이상일 경우에는 희석)를 분해 병에 넣고 알칼리성 과황산포타슘 용액 10 mL를 넣어 마개를 닫고 흔들어서 섞은 다음 고압증기멸균기에 넣고 가열한다. 약 120 °C가 될 때부터 30분간 가열 분해하고 분해 병을 꺼내어 냉각한다.

7.2 분석방법

7.2.1 전처리한 시료가 들어있는 분해 병에 염산(1 + 11) 10 mL를 넣고 흔들어서 섞은 다음 100 mL 부피플라스크에 옮긴다. 분해병의 안쪽을 소량의 정제수로 수회 씻어서 부피플라스크에 합하여 염화암모늄-암모니아 용액 10 mL를 넣어 정제수로 표선을 채워서 환원용 시료용액으로 한다.

[주 6] 환원용 시료 100 mL 중 총 질소의 양이 0.02 mg 이상일 경우에는 200 mL ~ 500 mL 부피플라스크를 사용하여 100 mL 당 염화암모늄·암모니아 용액 10 mL을 더 넣어주고 정제수로 표선을 채운 다음 환원용 시료로 한다. 이때는 총 질소 농도계산식에서 C/100 (C : 사용한 플라스크의 부피 mL)를 곱해준다

7.2.2 환원용 시료액 5 mL를 환원칼럼의 상부로부터 약 10 mL/min 의 속도로 흘러보내 유출액을 버린다. 이 조작을 한번 더 반복한다.

[주 7] 카드뮴-구리 칼럼의 환원율은 시료의 통과유속에 비례하므로 최적의 유속을 구하여 사용하여야 하며, 일반적으로 10 mL/min 정도의 유속이 양호하다. 칼럼의 최적통과속도를 측정하였다면 그 속도를 사용하여 시료를 통과시킨다.

[주 8] 시료를 카드뮴-구리 칼럼에 통과시키기 전 매번 칼럼 세정액으로 세정하지 않으면 환원율이 악화된다.

7.2.3 환원용 시료액 약 80 mL를 7.2.2와 같은 속도로 흘러보내 처음의 유출액 20 mL는 버리고 다음 유출액 50 mL를 수집기에 받아 측정용 시료로 사용한다.

7.2.4 측정용 시료에 설파닐아마이드용액(0.5 %) 1 mL를 넣어 섞고 10분간 방치한 다음 N-(1-나프틸)에틸렌다이아민·이염산염용액(1 %) 1 mL를 넣어 섞은 후 10분 ~ 30분간 방치한다.

7.2.5 7.2.4의 용액의 일부를 증장 10 mm 흡수셀에 옮겨 시료 용액으로 하고 540 nm 부근에서 흡광도를 측정한다.

7.2.6 따로 정제수 100 mL를 취하여 7.2.1 ~ 7.2.5의 절차에 따라 시험하고 바탕시험 용액으로 한다.

7.2.7 이 용액의 일부를 증장 10 mm 흡수 셀에 옮겨 시료용액으로 하고 정제수 10 mL를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다.

7.2.8 바탕시험 용액을 대조액으로 하여 220 nm에서 시료 용액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검정곡선으로부터 질소의 양을 구한다.

7.3 검정곡선 작성

7.3.1 표준용액(2 mg/L) 0 mL ~ 10 mL를 단계적으로 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 염화암모늄-암모니아 용액 10 mL와 정제수를 넣어 표선을 채운다. 단, 표준용액은 바탕용액을 제외하고 3개 이상 제조해야 하며 필요에 따라 사용하는 표준용액의 양을 달리 할 수 있다.

7.3.2 7.2.2 부터 분석방법에 따라 시험하고 질소의 농도와 흡광도와의 검정곡선을 작성한다.

8.0 결과보고

검정곡선은 표준용액의 흡광도와 농도와의 관계식을 사용하여 작성한다. 시료의 농도는 검정곡선 상의 흡광도와 시료의 흡광도를 비교하여 계산한다.

$$\text{총 질소 (mg/L)} = (y-b)/a \times \frac{60}{50} \times I \quad (\text{식 1})$$

여기서, y : 시료의 흡광도

b : 검정곡선의 절편

a : 검정곡선의 기울기

I : 시료의 희석배수

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 4500-N C “Persulfate Method”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 JIS K 0102 : 2016 Testing methods for industrial wastewater 45.4, “Copper-cadmium column reduction method”, Japanese Standards Association, (2016)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.004 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 25 \%$
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 25 \%$ 이내
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %