

퇴적물 총질소-원소분석법 (Total Nitrogen-Elemental Analysis)

2025

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 퇴적물 측정량의 총질소를 측정하기 위한 방법으로, 원소분석기에 건조분말 시료를 넣고 고온으로 연소시켜 생성된 질소 기체를 측정한다. 유기탄소를 측정하기 위해 아황산수용액으로 처리한 시료를 대상으로 탄소와 질소를 동시에 측정한다.

1.2 적용범위

1.2.1 하천 및 호소의 퇴적물 시료채취 시 적용한다.

1.2.2 이 방법의 정량한계는 300 mg/kg 이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 원소분석기에 내에서 시료가 연소된 후 재 (ash)를 다시 꺼낼 수 없는 경우, 재가 기기 내부에 쌓인다. 이 경우 측정값의 오차를 발생시키고 기계의 감도를 저하시키기 때문에, 재를 제거해 주어야 한다. 시료 100 mg를 기준으로 50회 분석 시마다 1회씩 재가 쌓인 연소관을 교체해야 한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 원소분석기 (elemental analyzer)

원소분석기로 C, H, N, O, S, P 등이 분석가능하다. 퇴적물 시료의 경우 최소한 C와 N을 동시 분석가능하며, 시료의 농도 수준을 고려할 때 시료를 50 mg 이상 넣을 수 있는 기기가 적합하다. 산소기체의 순도는 99.999 % 이상 또는 전기분해 방식으로 제조된 것을 사용한다.

3.2 분석용 저울

0.0001 g까지 무게를 측정할 수 있는 전자저울을 사용한다. 표준물질은 0.01 mg까지 무게를 측정할 수 있는 것을 사용한다.

3.3 시료용기

총질소 측정에 방해가 되지 않는 재질(예, 주석, 백금)의 용기를 사용한다. 시료를 200 mg 이상 담을 수 있는 것이 좋고, 50 °C 이상의 온도에서 1시간 이상 건조 후 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 아황산용액

5 % ~ 6 %의 아황산용액 (sulfurous acid, H_2SO_3 , 분자량 : 82.07)을 사용한다. 아황산은 자극성 시약이므로 저온에 보관하고 흡 후드 내에서 다루어야 한다.

4.2 조연제

기기 매뉴얼에서 시료 연소를 촉진하기 위해 조연제(예, 순도 99.9 % 이상의 텅스텐옥

사이드 (tungsten oxide, WO_3 , 분자량 : 231.84) 사용을 권하는 경우, 총질소가 방법검출한계를 초과하지 않는 것이어야 한다.

4.3 설파닐아마이드

99.5 % 이상의 설파닐아마이드 (sulfanilamide, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, 분자량 : 172.21)를 사용한다. 질소의 정량을 위해 사용되는 표준물질로서 설파닐아미드의 N 함량은 16.25 % 이다.

4.4 인증표준물질 (CRM, certified reference material)

인증서가 수반되는 표준물질로 각 인증값에 표기된 신뢰 수준에서의 불확도가 첨부된 것을 말한다. 인증 표준물질은 측정하고자 하는 시료와 농도 (또는 질소량) 범위가 유사한 것을 사용한다.

5.0 시료채취 및 준비

5.1 시료채취

ES 04160.1 퇴적물 채취 및 분석용 시료조제에 따른다.

5.2 준비

건조, 분쇄된 시료를 보관용기에서 취하기 전에 잘 혼합한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 검정곡선의 작성 및 검증, 내부정도관리 주기는 ES 04001 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1.을 따른다.

6.3 방법검출한계 및 정량한계

6.3.1 인증표준물질을 이용하여, 정량한계 부근의 농도 (또는 질소량)의 시료를 7개 준비하여 각 시료를 7.0의 실험절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

[주 1] 인증표준물질 회석 사용 시 분마한 규사 (SiO_2)로 정량한계 부근이 되도록 회석 조제하여 시험한다. 단, 규사는 400 °C 회화로에서 1시간 이상 구워 냉각한 것을 사용하며 바탕시험 시 유기탄소가 방법검출한계를 초과하지 않는 것이어야 한다.

6.3.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 정량한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하의 값이어야 한다.

6.4 방법바탕시료의 측정

6.4.1 방법바탕시료는 시료용기 또는 조연제가 담긴 시료용기 만을 사용하여 7.0의 실험절차와 동일하게 전처리한 후 측정한다. 이 때 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.5 정확도 및 정밀도

6.5.1 정확도 및 정밀도는 표 1. 정량한계의 5배 ~ 10배 농도 범위인 인증표준물질 시료를 같은 양으로 4개 이상 준비하여 7.0의 절차와 동일하게 측정한다.

7.0 분석 절차

7.1 전처리

7.1.1 약 100 mg의 퇴적물 시료를 주석용기에 넣는다. 이 주석용기에 정제수 0.3 mL와 6 % 아황산용액 0.3 mL를 첨가하여 반응시키고, 반응이 끝난 시료를 60 °C에서 하룻밤 정도 건조한다. 단, 보유 장비에 따라 시료량을 달리 할 수 있다.

[주 2] 탄산염 함량이 높은 퇴적물의 경우 반응의 영향으로 다량의 거품이 발생할 수 있다. 따라서 반응이 진행되는 동안 퇴적물이 용기 밖으로 넘치지 않도록 주의한다. 아황산용액을 이용한 전처리는 거품이 일어나는 반응이 멈출 때 까지 지속적으로 진행한다. 처음 6 % 아황산용액과의 반응에서 거품이 발생하면 6 %

아황산용액을 300 μ L, 400 μ L, 500 μ L씩 추가로 첨가하고 건조하는 과정을 반복한다. 그 후 퇴적물과의 반응을 살펴 더 이상 반응이 나타나지 않으면 최종적으로 건조한다.

7.1.2 건조 후 식힌다.

7.1.3 기기 매뉴얼에서 권장할 경우 조연제를 첨가하고 용기를 밀봉한다.

7.2 검정곡선 작성

원소분석용 주석용기에 표준물질인 셀파닐아마이드(질소함량 16.25 %) 0 mg ~ 100 mg을 단계별로 넣고, 7.3 분석방법에 따라 시험하여 총질소의 양 (mg)과 봉우리 면적과의 검정곡선을 작성한다. 단, 필요에 따라 표준물질의 양을 달리 할 수 있다.

7.3 분석방법

7.3.1 원소분석기의 전원 및 동작 상태를 확인한다. 기기의 사용이 가능한 환경일 경우 가스의 공급과 노출, 시료 공급라인의 연결 등이 올바르게 되었는지 확인한다.

7.3.2 총질소 분석 조건을 기기에 입력한다. 일반적 총질소 분석과 관련한 실험 조건을 예시로 부록의 표 2에 나타내었다.

7.3.3 기기의 분석 조건이 완전해지면 방법바탕시료, 퇴적물 시료 등의 순서로 원소분석기에 주입하고 지정한 조건에 따라 분석을 실시한다.

7.3.4 검정곡선으로부터 계산하여 각 시료의 총질소의 양 (mg)을 구한다. 분석에 사용한 퇴적물 시료의 무게를 입력하여 농도를 계산한다.

[주 3] 퇴적물 시료의 무게는 소수점 0.1 mg까지 측정한 수치를 자동 또는 수동으로 기기에 입력하며, 계산된 농도 (또는 총질소 양)가 정량범위 내에 들지 않으면 무게를 달리 하여 다시 분석한다.

7.3.5 분석이 완료된 후 재가 잔류하는 부분을 교체한다. 연소관을 기기매뉴얼에서 권장하는 빈도에 따라 교체한다.

8.0 결과보고

8.1 계산

$$\text{총질소 (mg/kg)} = C/m \times 1\,000\,000 \quad (\text{식 1})$$

여기서, C : 검정곡선으로부터 구한 TN의 양 (mg)
m : 시료무게 (mg)

8.2 결과 보고

정수자리까지 보고한다.

9.0 참고자료

9.1 정진아, 박청길, 김동명, “알칼리성 과황산칼륨 산화법을 이용한 해수와 담수에서의 총질소 총인 동시분석방법에 대한 연구”, 한국물환경학회지, 19(3), 287-292. 2003

9.2 정광욱, 윤춘경, 함종화, “총질소 분석방법 비교”, 2001년도 한국농공학회 학술 발표회 논문집, 421-425. 2001

9.3 조성렬, 김충래, 박순달, 김학성, “총질소 분석방법 비교”, 한국수질보전학회지, 13(1), 43-49. 1997

9.4 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III) - 퇴적물조사 및 평가체계 연구, 제3절 퇴적물공정시험법(안), 국립환경과학원, 2006

9.5 하천·호소퇴적물 모니터링시범사업(III), 국립환경과학원, 2010

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	300 mg/kg
방법바탕시료 측정값	방법검출한계(94 mg/kg) 이하
검정곡선	검정곡선의 결정계수 ≥ 0.98 또는 감응계수의 상대표준편차 $\leq 25\%$
검정곡선 검증	검정곡선 작성 시 값과 차이가 25 % 이하
정밀도	25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. 총질소의 원소분석기 실험조건(예)

항목	조 건
운반기체 조성	He (2 bar), Air (4 bar), O ₂ (2 bar)
온도설정	1 000 °C
검출기 oven 온도	60 °C
운반기체 유속	120 mL/min