

총질소-연속자동측정방법 (TN-Continuous Monitoring Method)

2024

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총질소를 연속자동측정기로 측정하는 방법으로, 질소화합물을 알칼리성 과황산포타슘의 존재 하에 120 ℃에서 유기물과 함께 분해하여 질산이온으로 산화시킨 다음 산성에서 자외부 흡광도를 측정하여 질소를 정량하는 방법과 질산이온을 다시 카드뮴-구리환원 컬럼을 통과시켜 아질산이온으로 환원시키고 아질산성 질소의 양을 구하여 질소로 환산하는 방법이 있다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 「물환경보전법」 시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천, 호소 등에서 물의 총질소 농도를 연속적으로 측정하기 위한 자동측정기 (이하 측정기라 한다) 중에서 흡수분광법과 카드뮴 환원법 등을 기본으로 하는 측정기에 대하여 규정한다. 정량범위는 0 mg/L ~ 100 mg/L 이고, 최소 눈금단위는 0.1 mg/L 이하로 한다. 흡수분광법은 비교적 분해되기 쉬운 유기물을 함유하고 있거나 자외부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온이나 크롬을 함유하지 않는 시료에 적용된다.

1.3 간섭물질

흡수분광법은 브롬이온 10 mg/L, 크롬 0.1 mg/L 정도에서 영향을 받으며 해수와 같은 시료에는 적용할 수 없다.

2.0 용어정의

2.1 교정오차

교정용액을 측정기에 주입하여 측정한 분석값이 보정값과 얼마나 잘 일치하는가 하는 정도로서, 그 값이 작을수록 잘 일치하는 것이다.

2.2 기기 검출한계

제로드리프트의 2배에 해당하는 출력농도를 말한다.

2.3 내전압

측정기에 전압을 인가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴가 되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.4 스펀 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 50 %, 90 %에 해당하는 농도를 말한다. 90 % 교정용액을 스펀 교정용액이라고 한다.

2.5 스펀드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 스펀 교정용액을 이용하여 일정 시간 또는 일정 횟수 이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

2.6 시험 가동시간

측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.7 영점 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 3 % 이하에 해당하는 농도를 말한다.

2.8 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원 차단자와 외부단자 사이의 절연정도를 나타내는 척도로서 절연저항계를 이용하여 측정한다.

2.9 제로드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건하에서 측정하고자 하는 성분을 포함하지 않는 교정용액(영점 교정용액)을 일정 시간 또는 일정 횟수 이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

"내용 없음"

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, American Society for Testing and Materials) Type I 물 수준의 정제수(탈이온수)를 사용하고 하루 이상 경과된 정제수는 표준용액 제조에 사용하지 않는다.

4.1.2 과황산포타슘 용액

정제수 500 mL에 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00, 질소 시험용 또는 질소함량 0.0005 % 이하) 20 g를 녹인 다음 과황산포타슘 (potassium persulfate, K₂S₂O₈, 분자량 : 270.324, 질소 시험용 또는 질소함량이 0.0005 % 이하

인 것) 15 g를 넣어 녹인다. 이 용액은 사용 시 조제한다.

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 염산(1 + 5)

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %) 10 mL를 정제수 50 mL에 혼합하여 제조한다.

4.1.5 염화암모늄-암모니아 용액(카드뮴-구리환원 컬럼용)

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

4.1.6 질산(1 + 39)

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

4.1.7 카드뮴-구리 환원컬럼 충전용액

염화암모늄 (ammonium chloride, NH_4Cl , 분자량 : 53.49) 10 g을 정제수 약 700 mL에 녹인 다음 암모니아수 (ammonia hydroxide, NH_4OH , 분자량 : 35.05) 5 mL를 넣고 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.8 카드뮴-구리 환원컬럼 충전재

입상 카드뮴(입경 0.5 mm ~ 2 mm) 약 40 g을 삼각플라스크에 넣고 염산(1 + 5) 약 50 mL를 넣어 씻어주고 다시 정제수 약 100 mL씩으로 5회 정도 씻어준다. 이

어 질산(1 + 39) 약 50 mL씩으로 2회 씻어주고 다시 정제수 약 100 mL씩으로 5회 정도 씻어준다. 씻은 액은 버리고 카드뮴-구리 환원컬럼 활성화 용액 200 mL를 넣어 24시간 방치하여 카드뮴의 표면에 구리의 피막을 형성케 한다. 이 충전재는 그대로 밀봉하여 보존한다.

4.1.9 카드뮴-구리 환원컬럼 활성화 용액

정제수 약 700 mL에 수산화소듐용액(8 %) 70 mL를 넣고 에틸렌디아민테트라아세트산이소듐 (disodium salt ethylene diamine tetraacetic acid · dihydrate, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, 분자량 : 372.24) 38 g 및 황산구리 (copper sulfate pentahydrate, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 분자량 : 249.68) 12.5 g을 넣어 녹인 다음 수산화소듐용액(8 %)을 넣어 pH 7로 조절하고 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 질산포타슘 표준용액(100 mg/L)

시약 등급 이상의 질산포타슘 (potassium nitrate, KNO_3 , 분자량 : 101.10)을 건조기에서 105 °C ~ 110 °C로 4시간 건조하고 건조용기에서 1시간 방랭한다. 질산포타슘 0.7218 g을 정제수에 녹이고 정제수로 채워 정확히 1 L로 한다. 장기간 보관 시 클로로폼 (chloroform, $CHCl_3$, 분자량 : 119.38) 2 mL을 첨가한다. 이 용액은 6개월간 유효하다.

4.2.1.1 상업적으로 시판하는 표준용액 구입 시 유효기간, 성적서, 소금성, 불확도를 확인한다.

4.2.1.2 유효기간이 지난 표준용액은 폐기한다.

4.2.1.3 마이크로 피펫을 사용하여 질산포타슘 표준용액을 희석하거나 첨가할 경우 저울을 이용하여 10회 이상 측정하여 마이크로 피펫의 반복성 및 정확성을 확인 후 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

“내용 없음”

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

측정기는 전원을 켜 후 취급설명서에 표시된 예비 시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

측정기의 취급설명서의 교정방법에 따라서 영점교정(제로드리프트 최대눈금값의 $\pm 3\%$ 이내) 및 스펀교정(스팬드리프트 최대눈금값의 $\pm 3\%$ 이내)을 한다.

6.2.1 반복성

6.2.1.1 영점 교정용액을 주입하여 지시값이 안정한 것을 확인한 다음에 영점 지시값을 읽는다.

6.2.1.2 같은 조건에서 스펀 교정용액도 넣어 지시 값이 안정한 것을 확인한 후 스펀 지시값을 읽는다.

6.2.1.3 이 조작을 동일한 조건에서 3회 이상 반복하여 영점 지시값과 스펀 지시값을 읽는다.

6.2.1.4 영점 지시값 및 스펀 지시값 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균값의 차를 구하고 이들로부터 최대눈금값에 대한 백분율 (%)을 산출한다. 허용범위는 최대눈금값의 $\pm 3\%$ 이내이다.

6.3 성능기준 및 성능시험 방법

6.3.1 성능기준

6.3.1.1 총질소(암모니아성, 질산성 및 아질산성 질소 포함) 측정기는 공장, 사업장에서 배출되는 하·폐수 및 하천수, 호소수 등 공공수역에서 물의 질소 농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.2 측정기의 측정방식은 자외선 흡수분광법, 카드뮴 환원법 또는 이와 동등 이상의 방법이어야 한다.

6.3.1.3 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하며, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.3.1.4 측정기에 따라 시료회석장치, 측정값 환산장치, 교정장치를 설치할 수 있다.

6.3.1.5 계량부는 시료 및 시약과 흡착, 부식 등 반응이 없어야 하며, 시료계량기는 시료를 정확히 계량할 수 있어야 한다.

6.3.1.6 반응조 및 교반기는 내열성, 내약품성이 우수하고 교반 및 세정이 쉽게 이루어져야 한다.

6.3.1.7 검출기는 시약과의 반응에 의해서 나타나는 측정값을 반복성이 양호하게 검출할 수 있어야 한다.

6.3.1.8 시약저장부는 운전 및 교정에 필요한 용액 저장조로 구성되며, 최소 1주간 운전 가능한 양을 저장할 수 있어야 한다.

6.3.1.9 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.10 측정기의 성능은 부록 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.3.2 성능시험 방법

6.3.2.1 반복성

정상 조건하에서 제로 용액과 스펠 용액을 번갈아 주입하면서 각각 3회 이상 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대편차를 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성 (\%)} = \frac{|d| + C.I._{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, $|d|$: (평균값 - 측정값)의 최대편차
 $C.I._{95}$: 95 % 신뢰구간

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \quad (\text{식 2})$$

여기서, di : 각 측정값의 오차(연속자동측정값-보정값)

n : 측정회수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t값
 (부록 표 2를 참조한다)

6.3.2.2 제로드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 영점기준값으로 교정한 다음 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 각 측정값의 기준값에 대한 최대편차를 취하여 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{제로드리프트 (\%)} = \frac{|d|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, $|d|$: | 기준값 - 측정값 |의 최대편차

6.3.2.3 스펠드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 교정한 다음 스펠 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하고, 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고

3회 이상 측정과정을 둔다 (단, 제로드리프트 시험방법에 따른 과정을 수행한 경우 제로드리프트 결과로 활용할 수 있다). 그 후 스펀 용액을 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 초기의 3회 측정값의 평균값을 구하고, 최후의 3회 측정값의 평균값을 구하여, 최초 평균값과 최후의 평균값과의 편차를 구한 다음 제로드리프트 시험에서의 최대영점편차값을 빼고 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{스팬드리프트 (\%)} = \frac{|d| - \text{영점편차}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, $|d|$: 최초 평균값 - 최후 평균값의 편차

6.3.2.4 전압변동에 대한 안정성

정상가동 조건하에서 스펀용액을 주입하고 지시값이 안정되면 그 값을 A로 한다. 다음 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정되면 그 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 정격전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 $B - A$ 또는 $C - A$ 의 최대값을 최대 눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동에대한안정성 (\%)} = \frac{|\bar{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, $|\bar{d}|$: ($|B-A|$)의 값과 ($|C-A|$)의 값 중의 최대값

6.3.2.5 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C 1301[절연저항계(발전기식)] 또는 KS C 1302[절연저항계(전지식)]에 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작정지 상태에서 한다.

6.3.2.6 내전압

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1 000 V, 100 mA를 1 분간 가하여 이상 유무를 조사한다. 단, 전지내장형

인 경우에는 적용하지 않는다.

6.3.2.7 상대정확도 시험

6.3.2.7.1 주시험방법에 의한 방법

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\overline{A_i}$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\overline{A_i}}}{n} \times 100 \quad (\text{식 6})$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n: 현장별 시료의 수

6.3.2.7.2 배출기준에 의한 방법

주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준, 허가배출기준 (이하 “배출기준”이라 한다)의 50 % 미만일 경우에는 아래와 같이 배출기준에 의한 다음의 식으로 상대정확도를 구한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\overline{A_i} - C_i|}{\text{배출기준}}}{n} \times 100 \quad (\text{식 7})$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\overline{A_i}$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n: 현장별 시료의 수

[주 1] 배출기준을 적용받는 사업장에 설치된 측정기에 한함

6.3.2.8 시험가동시간 시험

연속자동측정기를 정상 조건하에서 168시간(7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이

시험기간 중 부득이하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 결과분석 및 계산

결과는 mg/L로 표시하며 시료를 전처리 또는 희석하였다면 희석계수를 곱하여 농도를 계산한다.

8.2 보고서 작성

8.2.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 연월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.

예) 041230-100-총질소 : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 총질소 시험결과

8.2.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 한국산업표준 (KS), KS I 3001, “수질관련용어”, 산업표준심의회.

9.2 한국산업표준 (KS), KS I ISO 11905-1, “수질-질소 측정방법-제1부:과산화이황산염 산화 분해법”, 산업표준심의회.

9.3 ASTM D 1193-06, “Standard Specification for Reagent Water”, American Society for Testing and Materials, (2018)

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	0 mg/L ~ 100 mg/L, 최소눈금간격은 0.1 mg/L 이하
반복성	최대눈금값의 ± 3 % 이하
제로드리프트	최대눈금값의 ± 3 % 이하
스팬드리프트	최대눈금값의 ± 3 % 이하
전압변동에 대한 안정성	최대눈금값의 ± 3 % 이하
내전압	교류전압 1 000 V를 1 분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 MΩ 이상
상대정확도	주시험방법에 의한 방법의 20 % 이하. 단, 측정값이 해당 배출기준 ¹ 의 50 % 미만인 경우에는 배출기준에 의한 방법의 15 % 이하
시험가동시간	168시간 이상

¹ 배출기준 : 배출허용기준 및 방류수 수질기준, 허가배출기준

표 2. t.975 값

n	t.975	n	t.975	n	t.975
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131