

## 아질산성질소 측정용 FIA의 제작 및 응용에 관한 연구 (광주광역시 광주천 시료를 대상으로)

### A Study on the Constitution and the Application of FIA System for Measurement of Nitrite (The Field Water Samples at Kwangju)

이재성, 박완철, 이수원, 김용준

J. S. Rhee, W. C. Park, S. W. Lee, Y. J. Kim

한국과학기술연구원 환경·공정연구부 수질환경 및 복원연구센터

KIST Sungbuk-gu Hawulgok-dong, Seoul 136-791, Korea

#### Abstract

In this study, home-made detection system by means of noble FIA is introduced on the measurement of toxic nitrite in the water samples collected from the area of Kwangju. As the standard calibration between 30 to 1000 ppb, the linearity has been shown more than 0.9999 as the correlation coefficient( $R^2$ ) with the detection limit 1.5 ppb( $S/N > 2$ ). The distribution of sample concentration was monitored as N.D. - 123 ppb which is wide span of concentrations in field water samples. The low level of nitrite is hardly detectable with other expensive sophisticated instruments including ion chromatography. Whereas the result of high concentration brings forth the necessity monitoring constantly our precious water resources. Successfully, the FIA system has played a very important role detecting wide span of nitrite in water sample. This technique can be adopted for controlling our environment in the near future.

**Keywords :** FIA, water monitoring, nitrite, automatic detection

#### 1. 서 론

환경시료의 분석은 과정이 단순하면서도 정확하며 신속성을 필요로 한다. 이러한 요건들을 충족하면서 편이성을 증대시키기 위해서는 자동화가 중요한 역할을 한다. 환경시료 자동분석기의 핵심부분인 FIA(Flow Injection Analysis)는 1975년 Ruzicka와 Hansen의 연구 이래로<sup>1)</sup> 수많은 연구들이 진행되어 발표되어 왔으며 자동측정장비 개발에 바탕이 되고 있다.<sup>2)~4)</sup> 그러나 우리나라의 경우 FIA를 이용한 연구가 매우 미미하여 신속

하고 정확한 결과를 얻을 수 있는 FIA의 사용이 본 제도에 오르고 있지 못하다. 이에 본 연구에서는 비교적 저렴한 비용으로 직접 제작한 FIA를 사용하여 수질시료의 아질산성질소 농도를 측정하였으며 이를 응용해 환경수질시료 자동측정에 FIA의 사용 가능성을 증명하였다.

아질산성질소는 시간 경과에 따른 변화가 매우 심한 성분으로 신속한 분석이 필수적일 뿐 아니라 유동성 환경오염지표로서 주로 암모니아가 질산성질소로 산화되어지는 과정에서 발생하여<sup>5)</sup> 헤모글로빈의 산소 결합을 방해함으로써 청색증 등을 일

으키는 유독한 물질이어서<sup>6)</sup> 신속한 분석이 아닌 경우 현장의 정확한 농도를 구하기가 매우 어렵다.

아질산성질소의 분석방법으로는 습식분석법과 이온크로마토그래피법을 주로 활용하고 있는데<sup>7)</sup> 습식분석법의 경우 복잡한 전처리 과정 등에 따른 실험자의 숙련도에 기인하는 오차 발생이 매우 크며 분석에 필요한 시료의 양도 10mL~100mL의 많은 양이 요구된다. 반면에 이온크로마토그래피법은 소량의 시료만으로도 매우 재현성 있는 결과를 얻을 수 있어서 현재 널리 사용되어지는 방법이지만 검출한계가 1ppm 정도로 비교적 높아 ppb 수준의 현장 잔류 미량 분석은 불가능한 단점이 있으며 또한 고가 장비를 운영해야하는 어려움이 있다. 최근에는 비색법을 이용한 신속하고 정밀한 키트가 제작되어 사용되어지고 있는데<sup>8)</sup> 비색법의 특성상 실험자의 관측에 따른 결과이기에 개인적인 오차가 있을 수 있다. 이에 비해 FIA는 매우 신속하게 정확한 분석 결과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 ppb 수준의 미량분석도 정밀 측정할 수 있는 장점이 있다. 본 실험에서는 자동화된 FIA 장치를 자체 제작하여 광주광역시 지역을 흐르고 있는 영산강 수계인 광주천<sup>9)</sup> 등의 지류들에

서 채취한 수질시료 중 아질산성질소 농도를 측정함으로 영산강 오염의 주원인이 되는 대도시 하천의 오염실태를 진단하였다. 또한 이온크로마토그래피와 비색법키트를 사용하여 측정된 결과와 비교하여 그 우수성을 증명하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. FIA의 구성

본 연구에서 사용한 FIA는 Gilson사의 Minipuls 3 Peristaltic pump를 이용하여 용리용액 및 시료를 흐르게 하였으며 Rheodyne사의 7750TPMV injection valve를 사용하여 시료를 주입하였고 Gilson사의 UV/VIS-151 UV-visible detector를 사용하여 검출하였으며 D520A integrator를 사용하여 결과를 기록하였다. 모든 시스템은 Contec사의 IPC-PT/M300 computer로 제어하였다. Pump tubing은 Gilson사의 PVC manifold tubing(I.D. : 1.2mm)을 사용하였으며 흐름경로와 반응코일은 Gilson사의 teflon tubing(I.D. : 0.5mm)을 사용하였다. FIA의 구성은 Fig.1에 나타내었다.

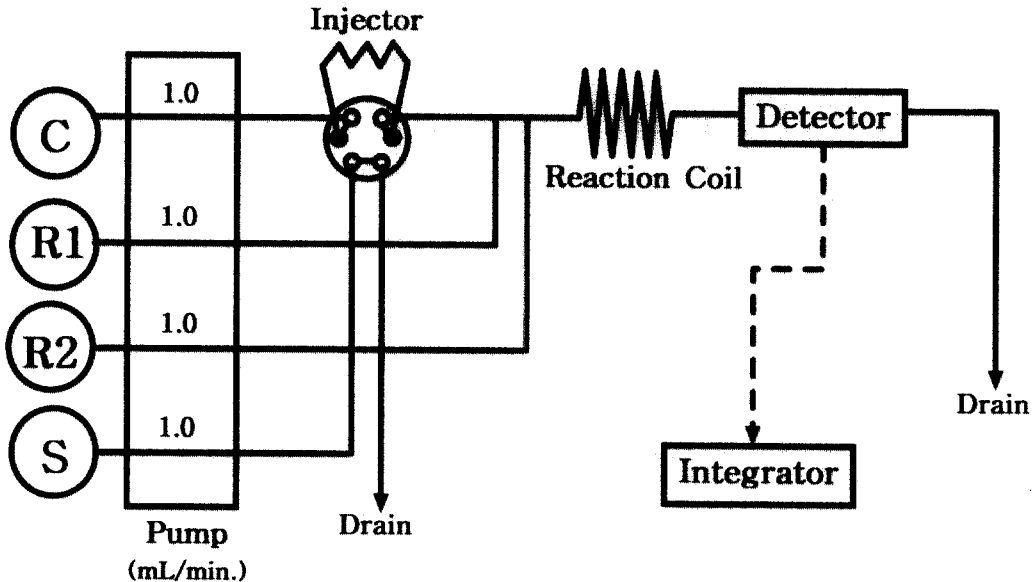


Fig. 1. Experimental set up for the determination of trace nitrite in water sample collected the at site of Kwangju. C, R1, R2, S represents for the carrier solution, elution reagents and sample at the flow rate of 1.0 mL/min.. The detector is set up at 540 nm with 12  $\mu$ L cell volume. The sample volume is adjusted at 30  $\mu$ L with loop injector.

## 2.2. 표준용액 및 이동용액의 제조

본 연구에서 사용한 아질산성질소의 표준용액은 덕산과학사의  $\text{NaNO}_2$ (특급)을 증류되고 탈이온된 물에 녹여 사용하였으며, 용리용액은 Acros사의 Sulfanilamide(98%)와 Matsuno Chemical사의 염산을 탈이온수에 녹인 용액과 Acros사의 NED(N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride)를 탈이온수에 녹인 용액을 사용하였다

## 2.3. 시료채취장소 및 방법

본 연구에서 측정한 환경수질시료는 광주광역시를 흐르는 영산강 수계 광주천 등에서 각 지류의 합류지점 등을 고려하여 채수지점을 선정하고, Van-Dorn 채수기를 사용하여 채수하였고 2L 무균 폴리에틸렌 채수병에 담아 4°C 냉장보관 후 분석하였다.

## 2.4. FIA 작동 조건

본 연구에서는 이동용액의 흐름속도를 각각 1.0mL/min.로 하였고, 전달용액의 흐름속도 또한

1.0mL/min.로 하여 전체 용액의 흐름속도를 3mL/min.로 하였다. Sample의 주입량은 30  $\mu\text{L}$ , delay line은 80cm로 하였으며 검출기의 조건은 분석파장 540nm, AUFS 0.100, cell volume 12  $\mu\text{L}$ , path length 5mm이었으며 Sample의 Injection/Load 시간은 5/40sec로 하였고 Integrator의 Attenuation은 32, Chart speed는 0.5cm/min.로 조정하였다.

## 2.5. 이온크로마토그래피 및 작동조건

본 연구에서 사용한 이온크로마토그래피는 Dionex사의 DX-80 Ion Analyzer로, AMMSIII suppressor, AS14A column을 사용하였고 이동상은 0.85mM  $\text{NaHCO}_3$ /0.9mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 활용하였고 injection volume은 10  $\mu\text{L}$ 로 하였다. 표준용액은 0.5, 1, 5, 10mg/L을 측정하여 검량선을 작성하였다. 시료는 Whatman PVDF syringe filter(0.45  $\mu\text{m}$ )로 전처리 하여 주입하였다.

## 2.6. 비색법키트

본 연구에서 사용한 비색법키트는 본 연구실에

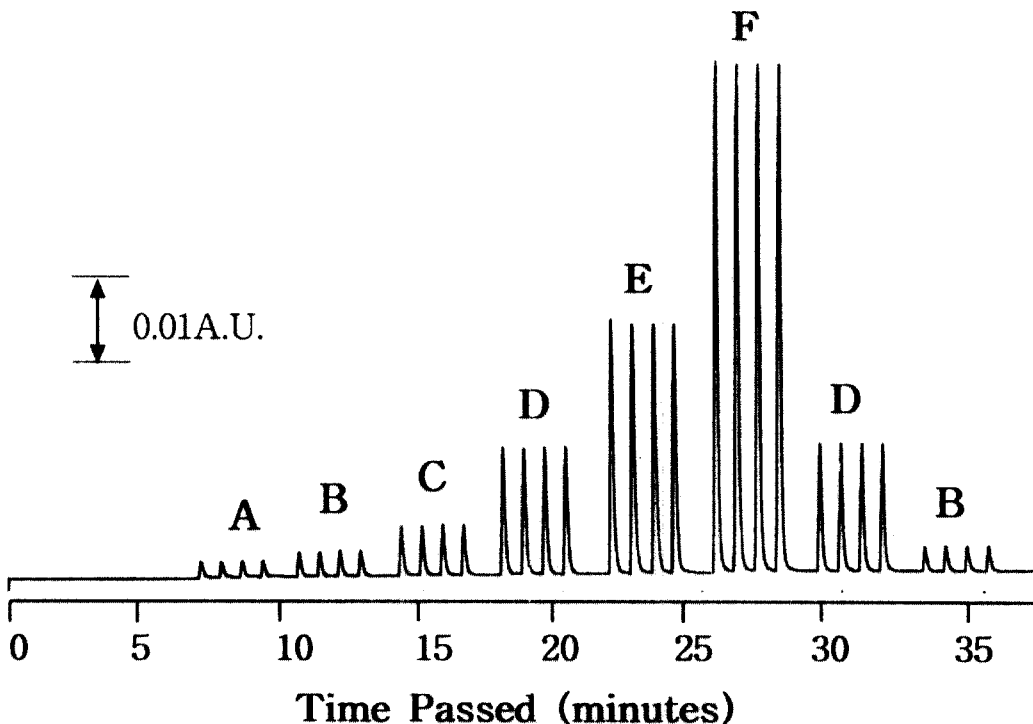


Fig. 2. FIA spectrum of standard nitrite with home-made trace nitrite analysis. A-F represents for the nitrite concentration at 30, 50, 100, 250, 500 and 1000 ppb respectively. The detailed conditions is listed on the text.

서 개발한 키트로서 측정에 필요한 시약 2종을 순서대로 넣고 약 5분 동안 방치한 후 발색된 색을 이용하여 농도를 측정하였다. 발색의 비교를 위해 표준용액을 같은 방법으로 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. FIA를 이용한 표준 아질산성질소용액의 검량곡선

아질산성질소 Standard solution의 FIA Spectrum을 Fig. 2에 나타내었고 검량곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 아질산성질소용액의 농도범위 30ppb~1000ppb에서 직선성( $R^2 > 0.9999$ )을 나타냈으며, 상대표준편차(R.S.D.)는 0.12부터 1.90사이의 값을 나타내었다. 또한 검출한계를 측정된 결과 1.5ppb(S/N>2)였다. 시스템의 극대화를 통한 측정 가능 범위는 sub ppb이며 자동화된 FIA의 과정 및 결과를 활용하여 동일한 성능의 자동 측정 장비에 응용할 수 있을 것으로 판단되었다.

#### 3.2. 채취시료의 FIA Spectrum과 아질산성질소 농도

채취한 시료의 아질산성질소 FIA Spectrum을 Fig. 4에 나타내었고 각각의 농도를 Fig. 5 및 Table 1에 나타내었으며 채취지점별 아질산성질소 농도를 표시한 지도를 Fig. 6에 나타내었다. 측정된 결과 최저농도는 불검출(용산동), 최고농도는 123ppb(극락교)를 나타내었고 조사지역의 아질산

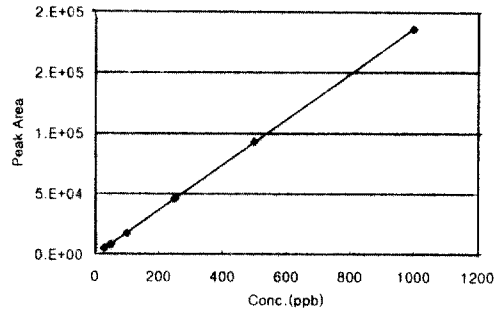


Fig. 3. The standard calibration curve for the determination of trace nitrite in water sample with home-made trace nitrite detection system. The X-axis represents for the concentration of nitrogen as nitrite in ppb.

성질소 평균농도는 65ppb였다. FIA 측정시 시료를 45초 내에 주입하더라도 바탕선이 완전히 분리가 되어 시간당 80개 이상의 시료를 측정할 수 있었다.

#### 3.3. 이온크로마토그래피 측정 결과

저농도(ppb 수준)의 아질산성질소 측정이 불가능하였다.

#### 3.4. 비색법키트 측정 결과

측정한 비색법키트의 결과 사진을 Fig. 7에 나타내었고 각각의 농도를 Table 2에 나타내었으며 FIA 측정결과와의 비교를 Fig. 8에 나타내었다. 측정값이 FIA 측정값과 대체로 일치하였다.

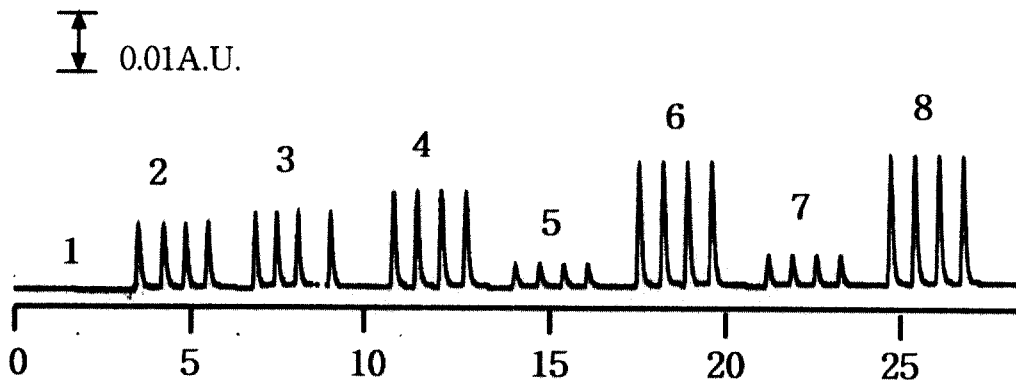


Fig. 4. The sample spectrum collected from Kwangju-cheon for the determination of trace nitrite with home-made FIA. The loading time was set up 40 sec whereas 5 sec for injection mode. For detailed experimental conditions, see the text. The name of sampling site is listed on Table 1.

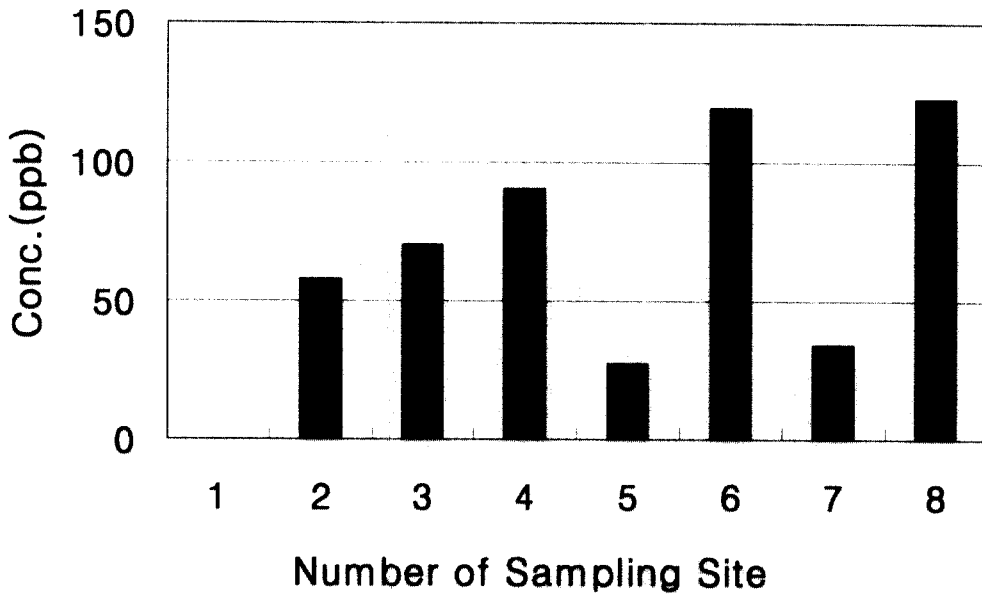


Fig. 5. The histogram of nitrite concentration at various collecting site around area of Kwangju. The exact sampling site is listed on Table 1.

Table 1. The concentration of nitrite using FIA for each sampling site.

Site Number	Sample Name	Peak Area			Conc. (ppb)
		Average	S.D.	R.S.D.	
1	Yongsan-Dong	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2	Namgwangju	9510	121.8	1.28	58
3	Yangdongkyo	11891	318.2	2.68	70
4	Gwangcheon2kyo(upper)	15676	397.3	2.53	91
5	Sinunkyo	3813	35.1	0.92	27
6	Gwangcheon2kyo(lower)	21135	357.7	1.69	120
7	Gwangsin-Bridge	5094	22.9	0.45	34
8	Keukrakkyo	21779	458.9	2.11	123

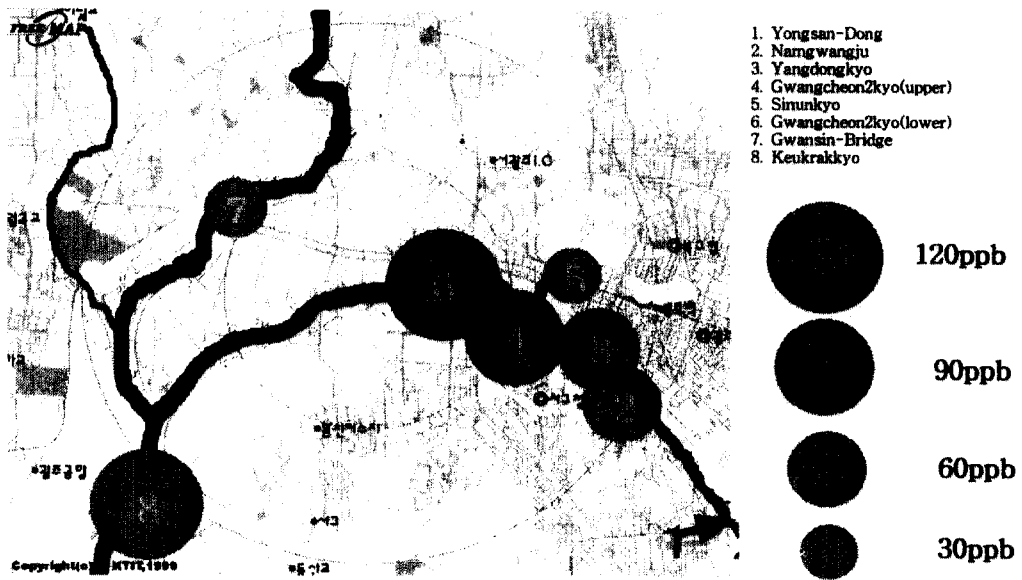


Fig. 6. The map of nitrite concentration around Kwangju urban stream.

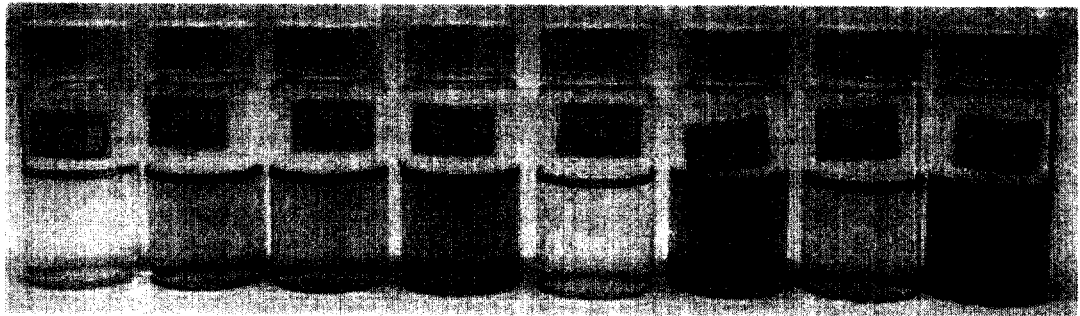


Fig. 7. The result of nitrite concentration by means of colorimetric detection kit.

Table 2. The concentration of nitrite measured by on site colorimetric for each sampling site.

Site Number	Sampling Site	Conc. (ppm)
1	Yongsan-Dong	0.005
2	Namgwangju	0.05
3	Yangdongkyo	0.05
4	Gwangcheon2kyo(upper)	0.1
5	Sinunkyo	0.01
6	Gwangcheon2kyo(lower)	0.1
7	Gwangsin-Bridge	0.03
8	Keukrakkyo	0.1

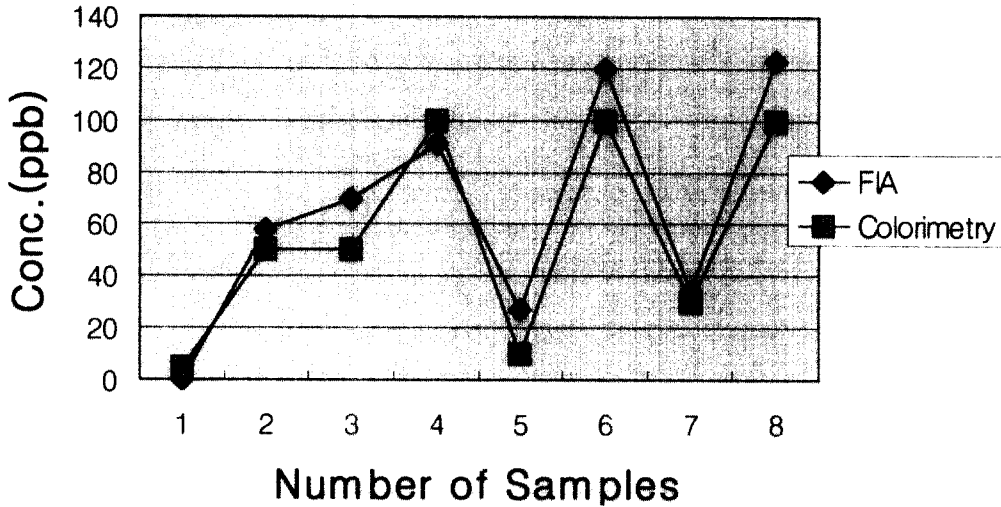


Fig. 8. Nitrite concentration measured by two different methods for every sampling site.  
◆ is the results with FIA. ■ is the results with colorimetric method.

#### 4. 결 론

수질시료 중 포함된 저농도 아질산성질소의 측정을 위해 자체 제작한 FIA를 사용한 후 표준용액 및 전라남도 광주광역시 수질시료를 측정하였다. 아질산성질소의 농도 30ppb부터 1000ppb에서  $R^2 > 0.9999$ 의 매우 좋은 직선성을 보여주었으며  $S/N > 2$ 에서의 검출한계는 1.5ppb였다. 측정된 결과 아질산성질소 농도는 불검출부터 123ppb의 농도범위를 나타내었다. 특히, 극락교(123ppb), 광천 2교하류지점(120ppb) 등으로 나타나 이번 연구에서 조사한 다른 지역에 비하여 상대적으로 오염의 정도가 심각하며 추후 지속적인 모니터링이 필요하다고 사료된다. 또한 이온크로마토그래피와 비색법키트를 사용한 측정 결과와의 비교를 통하여 FIA법의 우수성을 증명하였다. 따라서 본 기술을 환경 자동 분석기에 이용함으로써 환경 실태 조사에 효과적으로 이용할 수 있으리라 판단된다.

#### 참고문헌

1. 김택재, 이재성, "Flow Injection Analysis(FIA)의 응용", 분석과학, 1(2), 293~299 (1988).
2. Shreekant V. Karmarkar, "Analysis of wastewater for anionic and cationic nutrients by ion chromatography in a single run with sequential flow injection analysis", *J. of Chromatography A*, 850, 303~309 (1999).
3. Alain Aminot, Roger K erouel and Dominique Birot, "A flow injection-fluorometric method for the determination of ammonium in fresh and saline waters with a view to *in situ* analyses" *Wat. Res.*, 35(7), 1777~1785 (2001).
4. Anne Daniel, Dominique Birot, St phane Blain, Paul Tr guer, Bernard Leild  and Eric Menut, "A submersible flow-injection analyser for the *in-situ* determination of nitrite and nitrate in coastal waters", *Marine Chemistry*, 51, 67~77 (1995).
5. A. Kazemzadeh and Ali A. Ensafi, "Sequential flow injection spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in various samples", *Analytica Chimica Acta*, 442, 319-326 (2001).
6. A. Kazemzadeh and Ali A. Ensafi, "Simultaneous determination of nitrite and

- nitrate in various samples using flow-injection spectrophotometric detection", *Microchemical Journal*, **69**, 159~166 (2001).
7. 환경부, 수질오염공정시험방법, 환경부, pp171~172 (1995).
8. J. S. Rhee, W. Lee, H. J. Lee and J. H. Jung, "A study on the Determination of Nitrogen in the Han River by means of on site monitoring kit", *J. of the Korea Society for Environmental Analysis*, **3(2)**, 85~89 (2000).
9. Joo-Yong Kim, Chull-Hwan Chung, Kang-Ho Oh, Yeong-Koo Koh, Jeong-Joon Moon and Kyeong-Ah You, "Heavy Metal Contamination of Stream Sediments from the Yeongsan River and Kwangju Stream, Kwangju", *J. of Korean Earth Science Society*, **20(1)**, 96~100 (1999).