

총 유기탄소-과황산 UV 및 과황산 열 산화법

2024

(Total Organic Carbon-Persulfate-Ultraviolet or
Heated-Persulfate Oxidation Method)

1.0 개요**1.1 목적**

이 시험기준은 시료에 과황산염을 넣어 자외선이나 가열로 수중의 유기탄소를 이산화탄소로 산화하여 정량하는 방법이다. 정량방법은 무기성 탄소를 사전에 제거하여 측정하거나, 무기성 탄소를 측정한 후 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소의 양을 구하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.3 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 500 mg/L 이상의 염화물이 존재하는 시료는 과황산염에 의한 유기물 산화가 억제될 수 있다. 이 간섭을 제거하려면 반응 시간을 연장하거나, 과황산염 용액의 양을 늘린다. 반응 시간과 과황산염용액의 양은 제조회사의 매뉴얼을 따른다.

[주 1] 이 방법의 시료를 보존할 때 염산을 사용하지 않는다.

2.0 용어정의**2.1 총 유기탄소 (TOC, total organic carbon)**

수중에서 유기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.2 총 탄소 (TC, total carbon)

수중에서 존재하는 유기적 또는 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.3 무기성 탄소 (IC, inorganic carbon)

수중에 탄산염, 중탄산염, 용존 이산화탄소 등 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.4 용존성 유기탄소 (DOC, dissolved organic carbon)

총 유기탄소 중 공극 0.45 μm 의 여과지를 통과하는 유기탄소를 말한다.

2.5 비정화성 유기탄소 (NPOC, nonpurgeable organic carbon)

총 탄소 중 pH 2 이하에서 포기에 의해 정화 (purging)되지 않는 탄소를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 총 유기탄소 분석기기

3.1.1 산화부

시료에 과황산염을 넣은 상태에서 자외선이나 가열로 시료 중의 유기탄소를 이산화탄소로 산화시켜 검출부로 운반한다.

3.1.2 검출부

검출부는 비분산적외선광분석법 (NDIR, non-dispersive infrared), 전기량적정법 (coulometric titration method) 및 전도도법 (conductometry) 또는 이와 동등한 검출

방법으로 측정한다.

3.2 초음파 균질화기 (Ultrasonic homogenizer)

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

3.3 건조기

105 °C ~ 290 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 건조장치를 사용한다.

3.4 건조용기(데시케이터)

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

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 산용액

인산 (phosphoric acid, H_3PO_4 , 분자량: 98.00, 비중: 1.69, 함량: 85 % 이상), 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량: 98.08, 비중: 1.84, 함량: 95 % ~ 98 %) 중 제조사의 제조방법에 따라 적당량을 취해 정제수에 희석하여 1 L로 한다. 주로 비정화성 유기탄소 측정 시 무기탄소의 제거 또는 측정을 위해 사용한다.

4.1.2 과황산염용액

과황산포타슘 (potassium persulfate, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 분자량: 270.32) 또는 과황산소듐 (sodium persulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 분자량: 238.11) 용액을 측정 장비의 제조방법에 따라 제조한다.

4.2 표준용액

4.2.1 프탈산수소 포타슘 표준원액(1 000 mg/L)

프탈산수소 포타슘 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량: 204.22)을 105 °C ~ 120 °C에서 약 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방치하여 냉각한 다음 2.125 g을 정확히 달아 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2.2 프탈산수소 포타슘 표준용액(100 mg/L)

프탈산수소 포타슘 표준원액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.2.3 무기성 탄소 표준원액(1 000 mg/L)

탄산소듐 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , 분자량: 105.99)을 (285 ± 5) °C에서 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방랭한 이후에 탄산소듐 4.415 g을 정확히 달아 정제수 500 mL에 녹인다. 여기에 데시케이터 안에서 약 3시간 방치한 탄산수소소듐 (sodium bicarbonate, $NaHCO_3$, 분자량: 84.01) 3.500 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 사용 시마다 조제한다.

4.2.4 무기성 탄소 표준용액(100 mg/L)

무기성 탄소 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

4.2.5 부유물질 정도관리용 표준원액(1 000 mg/L)

셀룰로오스 (cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$)(입자의 크기 20 µm ~ 100 µm) 2.25 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 약 2주간 냉장 보관할 수 있으며, 사용시 충분히 교반하여 사용한다.

4.2.6 부유물질 정도관리용 표준용액(100 mg/L)

부유물질 정도관리용 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

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, 정밀도 및 정확도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.b 정도보증/정도관리에 따른다.

[주 2] 비정화성 유기탄소 정량방법의 경우 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석 시 무기성 탄소가 잘 제거되는 지를 확인하여야 한다.

무기성 탄소의 제거가 충분한지를 확인하기 위하여 무기탄소 제거시간을 달리하여 변화가 없는 시간을 적용한다.

[주 3] 가감 정량방법의 경우 프탈산수소 포타슘 표준용액과 무기성 탄소 표준용액을 혼합하여 측정한다. 분석 시 무기성 탄소가 잘 측정되는지 확인하여야 한다.

[주 4] 부유물질을 포함하는 시료에 대한 정도관리 실시

이 시험은 부유물질을 함유한 시료에 대한 분석 시 침전에 의한 불균질성 및 산화에 의한 회수율을 확인하기 위한 시험이다. 시료는 4.2.6에서 제조한 부유물질 정도관리용 표준용액을 사용하여 측정한다. 자동 주입기가 사용되는 경우 시료는 분석되는 동안 지속적으로 교반되어야 하며, 3번 이상의 측정으로부터 얻은 평균값이 80 mg/L ~ 120 mg/L의 범위에 있어야 하며, 상대표준편차가 20 % 미만이어야 한다. 분석은 내부 정도관리 주기에 따라 실시한다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 시료를 검정곡선 범위 내에 들도록 원 시료를 적절히 희석한 후 분석한다. 부유물질을 함유한 시료의 경우 초음파 장치 등 균질화 장치를 이용하여 시료를 균질화 시

킨 후 입경 100 μm 이하로 하여 분석하며, 자동시료주입기를 사용하는 경우 분석하는 동안 부유물질이 측정 중에 침전되지 않도록 연속적으로 교반을 해야 한다.

7.2 비정화성 유기탄소 (NPOC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 산 (acid)용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 조절한 후 일정 시간 정화 (purging)하여 무기성 탄소를 제거한 다음 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 총 유기탄소의 양을 구한다.

[주 5] 높은 농도(수 mg/L 이상)의 휘발성 유기물질 (VOC)이 존재하는 시료는 가감 정량방법으로 정량한다.

7.3 가감 (TC - IC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 시료의 총 탄소 (TC)를 미리 작성한 검정곡선으로부터 구하고, 시료 일부를 따로 분취한 후 시료에 산 (acid) 용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 한 후, 정화과정에서 발생한 무기성 탄소를 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 구하고, 이를 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소를 구한다. 경우에 따라서 총 탄소와 무기성 탄소를 동시에 분석할 수 있다.

[주 6] 총 탄소 중 무기성 탄소 비율이 50 %를 초과하는 시료는 비정화성 유기탄소 정량방법으로 정량한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 비정화성 유기탄소 (NPOC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액(100 mg/L) 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 측정한 후 검정곡선을 작성한다.

[주 7] 시료의 총 유기탄소 농도가 검정곡선 범위보다 높은 경우 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

7.4.2 가감 (TC-IC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액(100 mg/L) 0 mL ~ 20 mL, 무기성 탄소 표준용액 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 혼합하여 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 총 탄소와 무기성 탄소를 각각 측정하여 검정곡선을 작성한다.

[주 8] [주 7]과 같이 시료의 총탄소가 검정곡선 범위보다 높은 경우 프탈산수소 포타슘 표준용액과 무기성 탄소 표준용액을 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 비정화성 유기탄소 (NPOC) 법으로 정량한 경우

$$\text{총 유기탄소 (TOC)} = \text{비정화성 유기탄소 (NPOC)} \quad (\text{식 1})$$

8.2 가감 (TC-IC) 법으로 정량한 경우

$$\text{총 유기탄소 (TOC)} = \text{총 탄소 (TC)} - \text{무기성 탄소 (IC)} \quad (\text{식 2})$$

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 5310. “Total Organic Carbon(TOC)”, APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 DIN EN 1484, “Water analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC)” DIN, (1997)

9.3 EPA Method 415.3, Revision 1.2: “Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254nm in Source Water and Drinking Water” US EPA, (2010)

9.4 한국산업표준 (KS), KS I ISO 8245, “수질-용존 유기탄소 (DOC) 및 총 유기탄소

(TOC) 측정지침”, 산업표준심의회.

9.5 한국산업표준 (KS), KS I 3206, “공업용수의 시험방법”, 산업표준심의회.

9.6 한국산업표준 (KS), KS I 3217, “공장 폐수 시험방법”, 산업표준심의회.

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.3 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) ≥ 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 $\leq 20 \%$
검정곡선 검증	측정값의 $\pm 25 \%$ 이내
정밀도	20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %
부유물질시료 정확도	80 mg/L ~ 120 mg/L
부유물질시료 정밀도	20 % 이내