

용존 유기탄소-과황산 UV 및 과황산 열

2024

산화법

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

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 0.45 μm 여과지로 여과한 시료에 과황산염을 넣어 자외선이나 가열로 수중의 유기탄소를 이산화탄소로 산화하여 정량하는 방법이다. 정량방법은 용존 무기성 탄소를 사전에 제거하여 측정하거나, 용존 무기성 탄소를 측정한 후 총 용존 탄소에서 감하여 용존 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 과황산염 용액의 양은 제조회사의 매뉴얼을 따른다.

[주 1] 이 방법의 시료를 보존할 때 염산을 사용하지 않는다.

1.3.2 여과는 용존유기탄소 (DOC)를 측정하고자 할 때 입자성 유기물질을 제거하기 위해 사용한다. 이 결과는 탄소 포함물질의 물리적 성질과 여과지와 흡착, 탈착에 따라 용존유기탄소 (DOC) 값이 가감된다. 이에 여과지도 바탕값 (blank)을 확인하도록

한다.

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 이산화탄

소로 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 여과장치

유리여과장치는 420 °C ~ 430 °C에서 2시간 이상 회화하여 사용하여야 한다.

[주 2] 0.45 µm 공극의 나일론 (nylon) 또는 폴리에테르설폰 (polyethersulfone) 재질 또는 폴리스타이렌 (polystyrene) 재질의 저용출 여과지를 장착한 용존 유기탄소 전용 여과장치를 사용할 수도 있다.

3.3 회화로

420 °C ~ 430 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능하여야 한다.

3.4 건조기

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

3.5 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

과황산 포타슘 (potassium persulfate, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 분자량: 270.32) 또는 과황산 소듐 (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, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$, 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 탄산 소듐 4.415 g을 정확히 달아 정제수 500 mL에 녹인다. 여기에 데시케이터 안에서 약 3시간 방치한 탄산수소 소듐 (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.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

[주 3] 채수 시 산처리 할 경우 응집하거나 여과 시 유기물질이 여과지에 흡착할 수 있으므로 즉시 분석하지 않을 경우 여과 후에 산처리하여 보관하도록 한다.

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 4] 비정화성 유기탄소 정량방법의 경우 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석 시 무기성 탄소가 잘 제거되는지를 확인하여야 한다.

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

[주 5] 가감 정량방법의 경우 프탈산수소 포타슘 표준용액과 무기성 탄소 표준용액을 혼합하여 측정한다. 분석 시 무기성 탄소가 잘 측정되는지 확인하여야 한다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 전처리

7.1.1 여과지

여과지는 지름 47 mm, 공극 0.45 μm 인 저용출 나일론 (nylon) 또는 폴리에테르설향 (polyethersulfone) 재질의 여과지로 친수성폴리에테르설향 여과지 (hydrophilic polyethersulfone filter)와 친수성폴리프로필렌 여과지 (hydrophilic polypropylene filter)를 사용하거나 시료 여과 시 여과지의 제조물질이 용출되지 않고 용존 유기탄소를 흡착하지 않는 여과지의 공극이 0.45 μm 인 여과지를 사용해야 한다.

[주 6] 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최소 2시간 이상 회화한 GF/F 여과지를 사용할 수도 있다.

7.1.2 여과지 세척

저용출 여과지 또는 전처리한 GF/F 여과지에도 잔류 유기탄소가 존재할 수 있으므로 시료를 여과하기 전에 전처리된 유리여과장치 또는 용존 유기탄소용 여과장치에 여과지를 부착하고 정제수를 250 mL씩 3회에 걸쳐 750 mL를 여과지를 세척한다.

[주 7] 정제수가 충분치 않은 경우 반드시 최소 500 mL 이상의 정제수를 3회에 걸쳐 나누어 여과지를 세척해야 한다. 또는 약 300 mL 이상의 뜨거운 정제수(80 $^{\circ}\text{C}$ 이상)를 3회에 걸쳐 나누어 여과지를 세척해야 한다.

7.1.3 시료 여과

여과지를 정제수로 세척한 후 시료 약 40 mL를 여과하고 여액은 버린다. 다시 시료 약 40 mL를 여과하여 여액 시료로 한다. 위의 과정을 3번 이상 반복하여 시료당 3개 이상의 여액 시료를 준비한다. 각 여액 시료의 상대표준편차가 15 % 이내인 결과의 평균을 시료의 측정결과로 한다.

[주 8] 시료 중 부유물질 농도가 300 mg/L 이상일 경우 시료 약 30 mL를 여과하고 여액은 버린 다음 시료 약 30 mL 여과하여 여액을 시료로 한다. 위의 과정을 3번 이상 반복하여 시료당 3개 이상의 여액 시료를 준비한다. 각 여액 시료의 상대표준편차가 15 % 이내인 결과의 평균을 시료의 측정결과로 한다.

7.2 비정화성 유기탄소 (NPOC) 정량방법

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

[주 9] 높은 농도(수 mg/L 이상)의 휘발성 유기물질 (VOC)이 존재하는 시료는 가감

정량방법으로 정량한다.

7.3 가감 (TC - IC) 정량방법

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

[주 10] 총 용존 탄소 중 용존 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 11] 시료의 총 용존 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 용존 탄소와 용존 무기성 탄소를 각각 측정하여 검정곡선을 작성한다.

[주 12] [주 11]과 같이 시료의 총 용존 탄소가 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

$$\text{용존 유기탄소 (DOC)} = \text{용존 비정화성 유기탄소 (DNPOC)} \quad (\text{식 1})$$

8.2 가감 (TC-IC) 법으로 정량한 경우

$$\text{용존 유기탄소 (DOC)} = \text{총 용존 탄소 (TDC)} - \text{용존 무기성 탄소 (DIC)} \quad (\text{식 2})$$

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.

9.7 USGS, “National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data”, USGS, (2002)

9.8 Karanfil, T.; Erdogan, I.; Schlautman, M. A. “Selecting Filter Membranes for Measuring DOC and UV254”. J. Am. Water Works Assoc. 2003, 95 (3), 86-100

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 $\pm 20 \%$ 이내
정밀도	20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %