

Application News

No. 04-AD-0262-ENK

Total Organic Carbon Analyzer TOC-Lcph and SSM5000A 토양의 총 유기탄소 분석방법 비교 : 고체 시료 연소법과 현탁액 분석방법

Total Organic Carbon in soil: A Comparison between Solid Sample
Combustion and Suspension Methods

■ 서론

토양과 퇴적물의 총 유기탄소(TOC)함량은 육상 및 수생태계의 환경상태 추정을 위한 중요한 지표이다. 토양과 퇴적물의 유기탄소는 주로 동식물, 플랑크톤의 분해 또는 화학 오염물질, 비료, 유기물이 풍부한 폐기물과 같은 인위적인 발생원으로부터 기인한다. 토양과 퇴적물의 유기탄소 농도는 유기오염물질과 매우 밀접한 연관이 있기에 오염과 독성의 수준을 평가하는데 사용된다[1].

고체시료 연소방법(Solid Sample Combustion, 이하 SSC)은 고체 샘플에서 TOC를 분석하기 위해 고안된 분석법이다. 고체시료는 공기나 산소와 반응하여 연소면서,[2] 이산화탄소를 생성한다. 생성된 이산화탄소는 검출기에 의해 검출되어 검정곡선에 따라 정량 된다. 시마즈의 고체시료 총탄소 분석 시스템은 추출이나 기타 전처리 과정 없이 토양과 퇴비에서 총 탄소 함량의 차이를 평가하는데 사용되고 있다.[3] 그러나 이 방법은 많은 시간과 노력이 필요할 뿐 아니라 칭량된 고체 시료가 한번만 연소되기 때문에 토양의 균질성이 결과에 영향을 미친다.

고안된 또다른 방법은 현탁액 분석방법(Suspension method, 이하 SP)이다.[2] 이 방법에서는 토양 시료를 희석된 산용액에 섞어 탄산염 화합물을 제거하고 작은 토양입자로 균질화 한다. SSC 방법에 비해 간단한 방법이며, 하나의 시료 주입 시 연달아 여러 번 주입하는 다중 주입기능을 사용하여 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있다.[4] 이 어플리케이션 뉴스에서는 SSC 와 SP 방법을 사용하여 얻은 결과를 비교하였다.

■ 실험방법

토양시료는 캐나다 SCP Science 사의 AgroMAT-Clay Soil(AG-1) AgroMAT-Sandy Soil(AG-2)를 사용하였다. 시약은 독일 Merck 사의 제품을 사용하였으며, 정제수는 E-1 ultra-pure water(Milli-Q® Millipore system, 독일)를 사용하였다.

고체시료 연소법(SSC Method)

토양시료는 200 메시 이하의 크기이며 건조된 상태로 추가 전처리없이 사용하였으며, 세라믹 샘플보트에서 2M HCl 용액과 혼합하여 NPOC법으로 분석하였다(그림 1). 분석조건은 표 1과 같다.

현탁액 분석법(SP Method)

BS EN 15936[2]에 따라 토양 현탁액 시료를 준비하였다. 약 200 mg의 토양시료를 250 mL 삼각플라스크에 넣고 0.22 M HCl 용액 200 mL와 섞어 현탁액 시료를 조제하였다.

현탁액은 균질화 장비인 T 18 digital ULTRA-TURRAX® (IKA Works, USA)를 이용하여 18000 rpm에서 3분간 균질화 하였다. TOC-L_{CSH}(그림 1)의 분석조건은 표2와 같으며, TOC 분석 시 시료는 자석을 이용하여 교반 하였다.

표 1. SSC Method 기기분석 조건

Instrument	: TOC-L _{CSH} TOC analyzer and SSM-5000A solid sample combustion unit
Cell length	: Short cell
SSM Carrier Gas	: Oxygen, 500 mL/min
Oxidation Method	: Cobalt Oxide/Platinum catalytic combustion 980 °C
Method	: NPOC
Calibration Curve	: 2 % TC standard solution prepared from Glucose(C ₆ H ₁₂ O ₆)

표 2. SP Method 기기분석 조건

Instrument	: TOC-L _{CSH} TOC analyzer
Accessory	: High Suspension Kit(High Conc TC)
Oxidation Method	: Standard Platinum catalyst, combustion, 680 °C
Method	: NPOC
Calibration Curve	: 2-20 mg/L NPOC standard solution prepared from Potassium Hydrogen Phthalate(C ₈ H ₅ O ₄)



그림 1. TOC-L_{CSH} TOC analyzer(왼쪽)
SSM-5000A solid sample combustion unit(오른쪽)

■ High Suspension Kit

TOC-L 시리즈는 현탁액을 정밀하게 측정하는데 사용할 수 있다. 그러나 일부 시료에서는 시간이 흐르면 부유물질의 무게로 인해 TOC실린지 내부에 침전물이 생길 수 있다. 따라서 측정결과가 일정하지 않을 수 있다. 침전된 시료는 실린지 내부와 플러저를 오염시키고, 다음 시료 분석에 영향을 줄 수 있다. High Suspension kit는 차별화된 샘플링 방식을 통해 부유물질의 침전을 최소화 하여 분석결과 높은 정밀도를 얻을 수 있다.(그림 2). 이를 통해 침전물이 높은 부유물을 포함하는 시료를 측정할 수 있다.

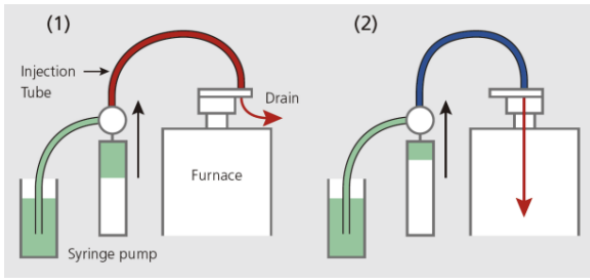


그림 2. High Suspension Kit[5]의 분석 순서

단계(1) - 시료는 실린지로 옮겨진 직후 주입 튜브로 주입된다. 주입 튜브는 세척 후 현탁액으로 채워진다.(빨간색 라인)

단계(2) - 슬라이더를 주입위치로 이동하고 실린지 펌프를 이용하여 시료를 주입한다. 주입량은 주입튜브의 내부 부피(파란색 라인)에 맞춰 조정된다. 이 단계를 사용하면 주입튜브에 있는 전체 시료를 연소로 정확하게 주입할 수 있다.

High Suspension Kit를 사용한 미세 조류 현탁액 분석에서 정밀도가 높은 결과를 얻은 것을 확인하였다.[6] High Suspension Kit를 사용하여 토양 현탁액을 정확하게 측정할 수 있는지 확인하기 위해 동일한 토양 시료를 고체 시료연소법(SSC 방법)으로 측정하여 비교하였다.

■ 결과 및 토론

SSC 방법과 SP 방법 모두 검정곡선 그림3, 4와 같이 양호한 직선성을 보였다.

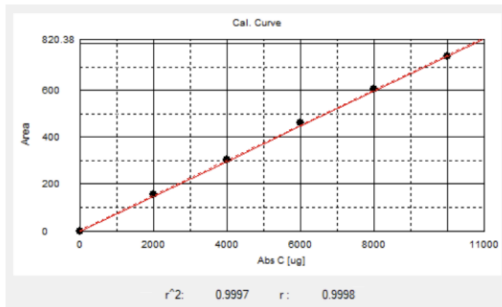


그림 3. SSC 방법 검정곡선

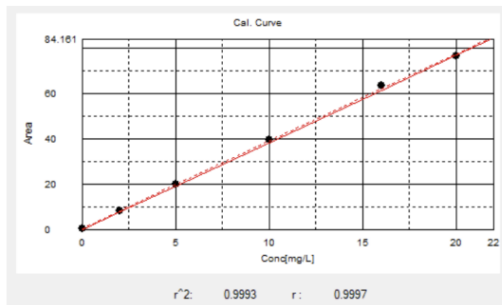


그림 4. SP 방법 검정곡선

SSC방법과 SP 방법으로 분석한 토양 시료의 TOC 결과는 표 3에 정리하였다.

표3 . SSC 방법과 SP방법의 토양시료 분석결과

시료	SSC 방법 TOC 결과 (A)	SP방법 TOC결과 (B)	SSC방법과 SP 방법의 차이 (B/A x 100 %)
AgroMAT-Clay Soil (AG-1)	1.074 % wt (1.22 % RSD, n=3)	1.083 % wt (1.02 % RSD, n=4)	100.8 %
AgroMAT-Sandy Soil (AG-2)	1.446 % wt (0.46 % RSD, n=3)	1.493 % wt (0.73 % RSD, n=4)	103.3 %

SSC와 SP 방법으로 측정된 TOC 결과 두 방법 사이의 결과값 차이가 5% 미만으로 유사한 것을 확인하였다. High Suspension Kit를 사용한 SP 방법에서도 RSD 2% 미만으로 높은 정밀도를 얻을 수 있었다.

■ 결론

SP 방법에서 무거운 입자의 토양 현탁액을 측정하는데 High suspension Kit를 이용할 수 있다. 분석결과 높은 정밀도를 얻었으며, SSC 방법의 결과와 유사함을 확인하였다. SSC방법과는 다르게 오토샘플러를 이용하면 분석의 자동화 또한 가능하다.

■ 참고문헌

[1] Avramidis, P., Nikolaou, K. and Bekiari, V. (2015). TOC and Total Nitrogen in Sediments and Soils. Agriculture and Agricultural Science Procedia 4: 425 – 430.
 [2]. BS EN 15936 (2012). Sludge, Treated Biowaste, Soil & Waste – Determination of TOC by Dry Combustion.
 [3]. Goto, A. (2020). Measurement of total carbon in soil and compost by TOC solid sample measurement system. Shimadzu Application News no 078.
 [4]. SCA-130-105 (2019). TOC determination in solid samples using the suspension method. Application Handbook – Sum Parameter (SEG-A-099).
 [5]. TOC-L for Monitoring a Microscopic Algae Biomass (2014). Shimadzu C391-E096.
 [6]. Ikezawa, Y. (2017). Carbon analysis of blue-green algae suspensions. Shimadzu Application News no 061.

