

Application News

No. SSK-TOC-2001

TOC-L

Total Organic Carbon Analyzer

폐수 중 유기물질 측정지표 전환에 따른 TOC 정도관리

(Quality control of TOC with conversion of organic material metrics in wastewater)

최근 개정된 물환경보전법 시행규칙(환경부령 제829호)¹⁾ 중 ‘공공폐수처리시설의 방류수 수질기준(물환경보전법 시행규칙 별표 10)’과 ‘수질오염물질의 배출허용기준(물환경보전법 시행규칙 별표 13)’에 근거하여 공공폐수처리시설은 2021년 1월, 폐수배출시설은 2022년 1월부터 수질오염의 유기물질 측정 지표를 화학적 산소요구량(이하, COD)에서 총유기탄소량(이하, TOC)으로 전환하는 것으로 하였다. 이는 기존에 측정지표로 이용된 COD가 산화율이 낮아 난분해성 유기물질까지 포함한 전체 유기물질 총량을 측정하지 못함에 따라 유기물질 관리에 한계가 있는 것으로 확인되었기 때문이며, 이로 인해 유기물질의 산화율이 90 % 이상인 TOC를 측정지표로 적용하기로 하였다.²⁾

TOC 분석은 고온연소산화 방식 등을 이용한 TOC 분석기를 이용하며, 분석결과의 신뢰성 확보를 위해 정도관리는 필수적으로 요구된다.

이에 본 뉴스레터에서는 국내 수질오염공정시험기준 중 ‘ES 04311.1c 총유기탄소 - 고온연소산화법’(국립환경과학원 고시 제 2019-63호)³⁾에 근거하여 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도 등을 평가하였다.



그림 1. TOCsystem

장비 구성 및 분석 조건

분석 장비는 <그림 1>과 같으며, 세부 분석 조건은 <표 1>과 같다.

표 1. 분석조건

TOC system	TOC-L(CPH), ASI-L
Measured item	: NPOC
Measurement method	: Combustion (680 °C), NDIR Detector
Sample injection volume	: 100 µL (부유물질은 50 µL)
Inorganic carbon removal condition	: Acid - 2N HCl 1.5 % / Removal purge time - 90 sec
Carrier gas	: Air
Combustion tube catalyst type	: Standard type
Number of measurement	: 3 times

■ 정도관리 목표

수질오염공정시험기준에 따른 정도관리 목표 및 측정횟수는 <표 2>와 같다.

표 2. 정도관리 목표 및 측정횟수

정도관리 항목	정도관리 목표	측정 횟수
정량한계	0.3 mg/L	정량한계 부근의 농도 첨가시료 7 개 측정
검정곡선	결정계수(R^2) > 0.98 또는 감응계수(RF)의 상대표준편차 < 20 %	정량범위 내의 농도 3 개 이상 측정
정밀도	상대표준편차 < 20 %	정량한계의 (1 ~ 10) 배 첨가시료 4 개 이상 측정
정확도	(80 ~ 120) %	
부유물질시료 정확도	(80 ~ 120) mg/L	
부유물질시료 정밀도	상대표준편차 < 20 %	부유물질 정도관리 표준액 3 회 이상 측정

■ 정도관리 분석 결과

1. 검정곡선

프탈산수소칼륨(Potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$)을 이용하여 1000 mg/L의 표준원액을 조제한 후, 정제수로 희석하여 10 mg/L 가 되게 하였다. 이렇게 만들어진 10 mg/L 표준용액을 주입량 100 μ L로 하여, TOC system의 Auto dilution 기능으로 농도가 0.2, 0.5, 1, 5, 10 mg/L가 되도록 하여 검정곡선을 작성하였다. 검정곡선은 <그림 2>와 같으며, 직선성은 $R^2=0.999$ 로 정도관리 기준에 적합한 것으로 나타났다. 또, 검정곡선 감응계수(RF)의 상대표준편차에 있어서도 <표 3>과 같이 11.2 %로 정도관리 기준인 20 % 미만으로 나타났다.

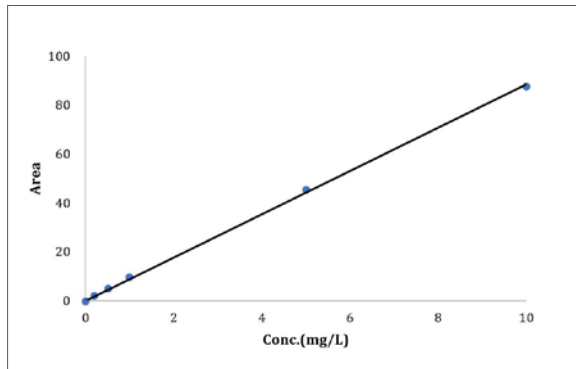


그림 2. 프탈산수소칼륨 검정곡선 (0 mg/L ~ 10 mg/L)

표 3. 검정곡선 감응계수(RF)의 상대 표준편차

농도 (mg/L)	Area					감응계수 (RF)	감응계수(RF)의 상대표준편차
	1	2	3	평균	상대표준편차		
0.2	2.16	2.33	2.45	2.31	6.3 %	11.6	
0.5	4.73	5.09	5.11	4.98	4.3 %	10.0	
1	9.18	9.72	9.78	9.56	3.5 %	9.6	11.2 %
5	45.5	45.5	44.7	45.2	1.0 %	9.0	
10	87.4	88.0	87.9	87.8	0.4 %	8.8	

2. 방법검출한계 (Method Detection Limit, MDL)와 정량한계 (Limit Of Quantitation, LOQ)

방법검출한계 및 정량한계 확인을 위해 정량한계 목표치인 0.3 mg/L 농도의 정제수 시료 7 개를 준비하였으며, 시험법 내 “6.1.1 비정화성 유기탄소 정량방법 [주 1], 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석 시 무기성 탄소가 잘 제거되는지 확인하여야 한다”에 근거하여 무기성 탄소 표준용액 0.15 mg/L 농도를 첨가하여 분석하였다.

분석결과는 <표 4>에서 보는 바와 같이 방법검출한계는 0.051 mg/L, 정량한계는 0.162 mg/L로 나타났으며, 정량한계의 경우에는 정도관리 목표치에 적합한 수준인 것을 확인할 수 있었다. 또, 평균 측정값은 0.285 mg/L로 약 0.3 mg/L 수준인 것으로 미루어 볼 때, 첨가한 무기성탄소가 효과적으로 제거되었음을 확인할 수 있었다.

표 4. 방법검출한계(MDL)와 정량한계(LOQ)

샘플 농도	No.	측정값 (mg/L)	평균 (mg/L)	방법검출한계 (MDL) (mg/L)	정량한계 (LOQ) (mg/L)
0.3 mg/L 정제수	1	0.272	0.285	0.051	0.162
	2	0.286			
	3	0.269			
	4	0.318			
	5	0.288			
	6	0.277			
	7	0.287			

3. 정확도와 정밀도

정확도 및 정밀도 측정을 위해 정량한계 목표치의 5 배인 1.5 mg/L 농도의 정제수 시료 4개를 준비하여 분석하였으며, 분석 결과는 <표 5>에서 보는 것과 같이 정확도는 106 %, 정밀도는 상대표준편차(% RSD)가 0.92로 정도관리 목표치인 정확도 (80 ~ 120) %, 정밀도 상대표준편차(% RSD) 20 % 미만을 만족하는 것으로 나타났다.

표 5. 정확도와 정밀도

샘플	No.	측정값 (mg/L)	평균 (mg/L)	정확도 (%)	정밀도 (상대표준편차, % RSD)
정제수	-	불검출	-	-	-
1.5 mg/L 정제수	1	1.60	1.59	106	0.92
	2	1.57			
	3	1.60			
	4	1.59			

4. 부유물질시료의 정확도와 정밀도

프탈산수소칼륨(Potassium hydrogen phthalate, C₈H₅O₄K)을 이용하여 1000 mg/L의 표준원액을 조제한 후, 정제수로 희석하여 500 mg/L가 되게 하였다. 이렇게 만들어진 500 mg/L 표준용액을 주입량 50 µL로 하여, TOC system의 Auto dilution 기능으로 농도가 10, 50, 100, 150 mg/L가 되도록 하여 검정곡선을 작성하였다. 검정곡선은 <그림 3>과 같으며, 직선성은 R²=0.999로 나타났다.

부유물질시료의 정확도와 정밀도 평가를 위해 검정곡선 범위에 포함되는 셀룰로오스 부유물질 표준용액 100 mg/L를 3개 조제하여 분석하였다. 분석결과는 <표 6>에서 보는 것과 같이 정확도는 91.4%, 정밀도는 1.43으로 정도관리 목표치인 정확도 (80 ~ 120)%, 정밀도 상대표준편차(% RSD) 20% 미만을 만족하는 것으로 나타났다.

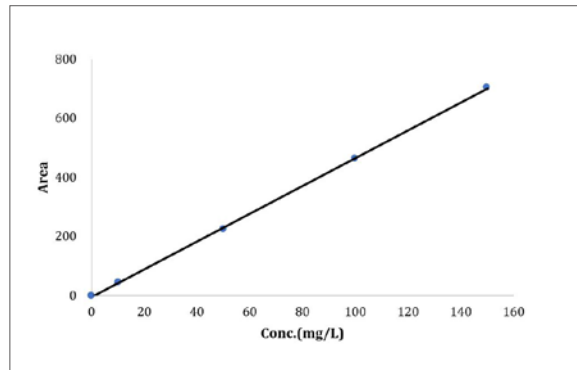


그림 3. 프탈산수소칼륨 검정곡선 (0 mg/L ~ 150 mg/L)

표 6. 부유물질의 정확도와 정밀도

샘플	No.	측정값 (mg/L)	평균 (mg/L)	정확도 (%)	정밀도 (상대표준편차, % RSD)
정제수	-	불검출	-	-	-
100 mg/L 정제수	1	91.2	91.4	91.4	1.43
	2	92.8			
	3	90.2			

■ 결론

본 뉴스레터는 '물환경보전법 시행규칙(환경부령 제829호)'의 개정으로 인해 수질오염의 유기물질 측정 지표가 COD에서 TOC로 전환됨에 따라 분석결과의 신뢰성 확보를 위해 국내 수질오염공정시험기준 중 'ES 04311.1c 총유기탄소 - 고온연소산화법'(국립환경과학원 고시 제 2019-63호)³⁾에 근거하여 검량선, 방법검출한계, 정량한계, 정확도 및 정밀도를 평가하였으며, 모든 평가 항목이 시험법에서 요구하는 적합 범위 내에 있는 것으로 확인되었다.

■ 참고 문헌

1. 물환경보전법 시행규칙 (환경부령 제829호, 2019. 10. 17)
2. http://www.me.go.kr/home/web/policy_data/read.do?menuId=10263&seq=7474, '(191018) 유기물질 측정지표 전환(COD에서 TOC로) 리플렛'
3. 수질오염공정시험기준(국립환경과학원 고시, 제2019-63호)