

Application News

No. SSK-TOC-2002

TOC-L

Total Organic Carbon Analyzer

폐수 중 유기물질 측정지표 전환에 따른 TOC 정도관리

(Quality assurance/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(Che-mical Oxygen Demand, 이하 COD)에서 총유기탄소(Total Organic Carbon, 이하 TOC)으로 전환하는 것으로 하였다. 이는 기존에 측정 지표로 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, 정량방법은 pH 2 이하에서 일정시간 폭기하여 무기성 탄소를 제거하여 측정하는 비정화성 유기탄소(Nonpurgeable organic carbon, 이하 NPOC) 정량방법과 총 탄소(Total carbon, 이하 TC) 및 무기성 탄소(Inorganic carbon, 이하 IC)를 각각 측정하여 그 차이로부터 TOC의 양을 구하는 가감정량방법(이하 TC-IC법)이 있다. TOC분석은 시험 결과의 신뢰성 확보를 위해 정도관리가 필수적으로 요구됨에 따라 이 뉴스레터에서는 수질오염공정시험기준 중 ‘ES 04311.1c 총유기탄소 - 고온연소산화법’(국립환경과학원 고시 제 2019-63호)³⁾에 근거하여 두 정량방법을 이용한 검정곡선 검증(Calibration curve verification), 방법검출한계(Method Detection Limit), 정량한계(Limit of Quantitation), 정밀도(Precision) 및 정확도(Accuracy) 등을 평가하였다.



그림 1. TOCsystem

장비 구성 및 분석 조건

시험 장비는 <그림 1>과 같으며, 세부 시험 조건은 <표 1>과 같다. 부유물질 포함 시료는 Auto sampler의 stirrer 기능을 이용해 균질성을 유지하도록 하였다.

표 1. 시험조건

TOC system		TOC-L(CPH)
측정방법	NPOC	TOC(TC-IC)
시료 주입량	100 µL (부유물질 포함 시료 50 µL)	162µL (부유물질 포함 시료 50 µL)
무기탄소 제거 조건	Acid - 2N HCl 1.5 % Sparge time - 90 sec Sparge gas flow - 80 mL/min	-
산화방법		Combustion (680 °C),
검출방법		NDIR Detector
가스		High purity Air
연소관		Normal type
반복 측정 횟수		3 times
옵션		ASI-L (Auto sampler)

■ 정도관리 목표

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

표 2. 정도관리 목표 및 측정횟수

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

■ 정도관리 분석 결과 (NPOC 정량방법)

1. 검정곡선

프탈산수소칼륨(Potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$)을 이용하여 1000 mg/L의 표준원액을 조제한 후, 정제수로 희석하여 10 mg/L로 하였다. 이렇게 준비된 10 mg/L 표준용액을 TOC system의 자동 희석 기능으로 (0.2, 0.5, 1, 5, 10) mg/L가 되도록 <그림 2>와 같이 검정곡선을 작성하였다. 그 결과, <그림 2>, <표 3>에서 보는 것과 같이 검정곡선의 직선성 및 감응계수(Response factor, RF)의 상대표준편차 모두 정도관리 목표를 만족하는 것으로 나타났다.

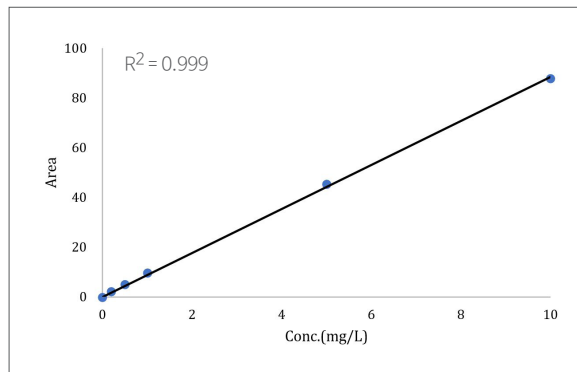


그림 2. NPOC 검정곡선 (0 ~ 10) mg/L

표 3. 검정곡선 검증 (NPOC)

농도 (mg/L)	Area 평균	감응계수 (RF)	감응계수(RF)의 상대표준편차	정도관리 목표
0.2	2.31	11.6		
0.5	4.98	10.0		
1	9.56	9.6	12 %	< 20 %
5	45.2	9.0		
10	87.8	8.8		

2. 정량한계

정량한계 확인을 위해 정제수에 정량한계 목표치인 0.3 mg/L 농도를 첨가한 시료 7 개를 준비하였으며, IC의 제거 여부 확인을 위해 IC 표준용액 0.15 mg/L도 각 시료에 첨가하였다. 시험결과는 <표 4>에서 보는 것과 같이 정량한계가 0.162 mg/L로 정도관리 목표를 만족하는 것으로 나타났으며, IC의 제거 여부도 측정값을 고려했을 때 효과적으로 제거되었음을 확인할 수 있었다.

표 4. 정량한계 시험 결과(NPOC)

시험 용액	No.	측정값 (mg/L)	방법검출한계 (mg/L)	정량한계 (mg/L)
정제수 + 0.3mg/L	1	0.272	0.051	0.162
	2	0.286		
	3	0.269		
	4	0.318		
	5	0.288		
	6	0.277		
	7	0.287		
정도관리 목표				< 0.3

3. 정확도와 정밀도

정확도 및 정밀도 측정을 위해 정제수에 정량한계 목표치의 5 배인 1.5 mg/L 농도를 첨가한 시료 4개를 준비하여 시험하였으며, 그 결과는 <표 5>에서 보는 것과 같이 회수율 106 %, 상대표준편차 0.9 %로 정도관리 목표 값을 만족하는 것으로 나타났다.

표 5. 정확도, 정밀도 시험 결과(NPOC)

시험용액	No.	측정값 (mg/L)	평균 (mg/L)	정확도 (회수율)	정밀도 (상대표준편차)
정제수	-	< MDL	-	-	-
정제수 + 1.5 mg/L	1	1.60	1.59	106	0.92
	2	1.57			
	3	1.60			
	4	1.59			
정도관리 목표				(80 ~ 120) %	< 20 %

4. 부유물질시료의 정확도와 정밀도

부유물질 포함시료의 정확도와 정밀도 평가를 위해 입경 (20 ~ 100) μm 의 셀룰로오스 부유물질 표준용액 100 mg/L를 3개 조제하여 분석하였다. 검정곡선은 프탈산수소칼륨을 이용하여 (0 ~ 150) mg/L 범위에서 <그림 3>과 같이 작성하였으며, 시험결과는 <표 6>에서 보는 것과 같이 측정값이 91.4 mg/L, 상대표준편차가 1.4 %로 정도관리 목표 값을 만족하는 것으로 나타났다.

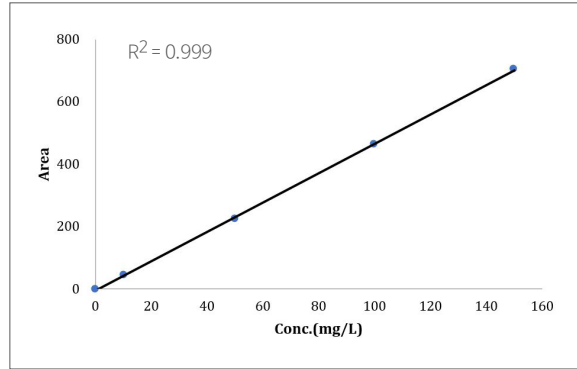


그림 3. NPOC 검정곡선 (0 ~ 150) mg/L

표 6. 부유물질 포함시료의 정도관리 결과(NPOC)

시험용액	No.	측정값 (mg/L)	평균 (mg/L)	정밀도 (상대표준편차)
정제수	-	< MDL	-	-
정제수	1	91.2	91.4	1.4 %
+	2	92.8		
100 mg/L	3	90.2		
정도관리 목표			(80 ~ 120) mg/L	< 20 %

■ 정도관리 분석 결과(가감정량법, 이하 TC-IC법)

1. 검정곡선

프탈산수소칼륨을 이용하여 TC 표준용액 1000 mg/L를 조제하고, 탄산나트륨(Sodium carbonate)과 탄산수소나트륨(Sodium bicarbonate)을 이용하여 IC 표준용액 1000 mg/L를 조제한 후, 정제수로 희석하여 각각 10 mg/L가 되도록 하였다. 이렇게 준비된 10 mg/L 표준용액을 (0.2, 1, 2, 3, 4) mg/L가 되도록 TOC system의 자동 희석 기능을 이용하여 <그림 4>와 같이 TC 및 IC의 검정곡선을 작성하였다. 직선성과 감응계수(RF)의 상대표준편차는 <그림 4>, <표 7> 및 <표 8>에서 보는 것과 같이 정도관리 목표를 만족하는 것으로 나타났다.

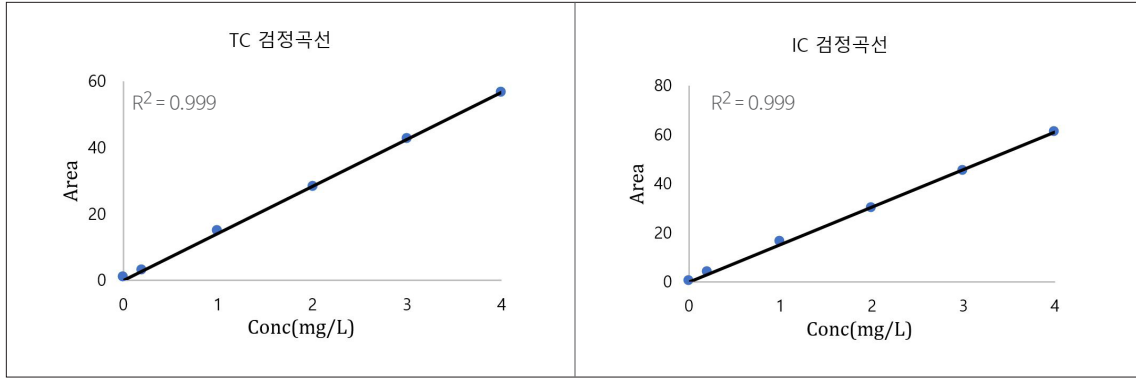


그림 4. TC 및 IC 검정곡선 (0 ~ 4) mg/L

표 7. 검정곡선 검증 (TC)

농도 (mg/L)	Area 평균	감응계수 (RF)	감응계수 (RF)의 상대표준편차	정도관리 목표
0.2	3.16	15.8		
1	14.6	14.6		
2	28.2	14.1	5 %	< 20 %
3	42.7	14.2		
4	56.5	14.1		

표 8. 검정곡선 검증 (IC)

농도 (mg/L)	Area 평균	감응계수 (RF)	감응계수 (RF)의 상대표준편차	정도관리 목표
0.2	3.92	19.6		
1	16.2	16.2		
2	30.4	15.2	12 %	< 20 %
3	45.6	15.2		
4	60.9	15.2		

2. 정량한계

정량한계 확인을 위해 TOC 농도가 0.3 mg/L가 되도록 TC 0.6 mg/L, IC 0.3 mg/L 표준용액을 첨가한 정제수 시료 7개를 준비하였으며, 시험결과를 <표 9>에서 보는 바와 같이 산출된 정량한계가 0.146 mg/L로 정도관리 목표 값에 적합한 수준인 것을 확인할 수 있었다.

표 9. 정량한계 시험결과(TC-IC)

시험 용액	측정값 (mg/L)				방법검출한계 (mg/L)	정량한계 (mg/L)
	No.	TC	IC	TOC		
정제수 + 0.6 mg/L	1	0.598	0.306	0.292	0.046	0.146
	2	0.597	0.291	0.305		
	3	0.586	0.299	0.287		
	4	0.590	0.291	0.299		
	5	0.578	0.289	0.289		
	6	0.594	0.285	0.309		
	7	0.603	0.275	0.328		
정도관리 목표						< 0.3

3. 정확도와 정밀도

정확도 및 정밀도 측정을 위해 TOC농도가 정량한계 목표치의 5 배인 1.5 mg/L가 되도록 TC 3 mg/L, IC 1.5 mg/L 표준용액을 첨가한 정제수 시료 4 개를 준비하여 분석하였다. 시험 결과는 <표 10>에서 보는 것과 같이 회수율 105 %, 상대표준편차가 0.7 %로 정도관리 목표 값을 만족하는 것으로 나타났다.

표 10. 정확도, 정밀도 시험 결과(TC-IC)

시험 용액	측정값 (mg/L)				정확도 (회수율)	정밀도 (상대표준편차)
	No.	TC	IC	TOC		
정제수	-	-	-	< MDL		
정제수 + 3.0 mg/L	1	3.06	1.47	1.58	105 %	0.7 %
	2	3.03	1.46	1.57		
	3	3.06	1.47	1.59		
	4	3.08	1.52	1.57		
	평균			1.58		
정도관리 목표					(80 ~ 120) %	< 20 %

4. 부유물질 포함시료의 정도관리

부유물질 정도관리용 시료는 NPOC법과 동일한 방법으로 셀룰로오스 부유물질 표준용액 100 mg/L를 3 개를 조제하여 사용하였으며, IC의 영향을 확인하기 위해 각 시료에 IC 40 mg/L를 첨가하였다. 또, 정량분석을 위해 <그림 5>와 같이 TC는 (0 ~ 150) mg/L, IC는 (0 ~ 100) mg/L 범위에서 검정곡선을 작성하였으며, 결과는 <표 11>에서 보는 것과 같이 정도관리 목표 값을 만족하는 것으로 나타났다.

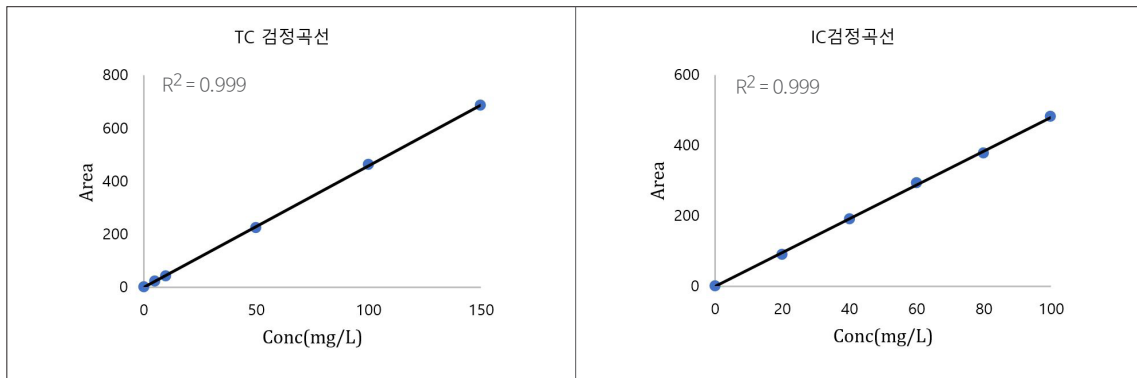


그림 5. TC (0 ~ 150) mg/L 및 IC (0 ~ 100) mg/L 검정곡선

표 11. 부유물질 포함시료 정도관리 결과(TC-IC)

시험 용액	측정값 (mg/L)				정밀도 (상대표준편차)
	No.	TC	IC	TOC	
정제수	-	-	-	< MDL	
정제수 + 140 mg/L	1	143	38	106	1.1 %
	2	141	38	103	
	3	143	38	104	
	평균			104	
정도관리 목표			(80 ~ 120)	< 20 %	

■ 결론

이 뉴스레터는 TOC-L을 이용하여 NPOC법과 가감법(TC-IC)에 대해 정량한계, 정확도, 정밀도 등을 평가하였으며, 모든 평가 항목은 국내 수질오염 공정시험기준의 정도관리 요구사항을 만족하고 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)