

FID를 이용한 水中의 TOC 分析法

朴萬基 · 韓大錫 · 林炳連

서울대학교 약학대학

(Received June 22, 1978)

Man Ki Park, Dae Suk Han and Byung Ryun Lim

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151

Determination of Total Organic Carbon in Water by Flame Ionization Detector

Abstract—Total organic carbon(TOC) can be determined by means of combustion and flame ionization detector. The principle of string method is that a sample acidified to pH 2 and transferred into combustion tube by string is oxidized with air. Another combustion tube method is that organic compounds are oxidized in the combustion tube charged with CuO and cobalt asbestos after the acidified sample is injected directly by microsyringe. Carbon dioxide evolved was reduced under specially treated nickel catalyst and hydrogen, the methane produced was detected by flame ionization detector. Linear relationship was found between concentration and the peak height by the string method. The peak area in the case of combustion tube method is in the range of 1-200 ppm. The coefficient of variation by string method was 2.3% and that by combustion tube method was 1.8%. The lower detectable limit was about 10 mol. Advantages of the latter are simplicity, sensitivity and reproducibility. TOC in contineous stream can also be determined automatically by means of the string method.

河川, 湖水, 海水의, 工場 廢水나 家庭 下水에 의한 有機物의 汚染度를 나타내는 指標로서 生物學的인 反應을 이용하는 BOD나 化學的인 酸化反應을 이용하는 COD가 使用되어져 왔다. 그러나 이들은 有機物의 간접적인 指標일 뿐 아니라 測定時間이 오래 걸리며 實驗操作이 복잡하고 有機物質에 따라 그 測定值가 달라진다는 短點이 있다. 이에 상응하는 方法인 total organic carbon (TOC)法은 化學反應을 이용하는 것으로써 自動測定이 가능한 機械가 開發됨에 따라 短時間내에 簡便하게 測定할 수 있으며 有機物의 種類에 關係없이 그 測定值가 一定하므로 水質의 指標로서 이용하게 되었다.

檢水中의 TOC를 定量하는 方法에는 加熱燃燒時 發生하는 CO₂ gas를 赤外線分析計로 測定하는 方法¹⁾, 發生한 CO₂ gas를 CO gas로 하여 赤外線分析計로 測定하는 方法²⁾, 高溫에서 檢體

를 pyrolysis시켜 flame ionization detector로 檢出하는 方法^{3,4}, 또한 thermal analysis-flame ionization detector 法이 있다. 그러나 赤外線分析計는 感度가 낮으며, 또 有機物을 pyrolysis 시키는 경우 生成되는 fragment의 種類에 따라 다소 그 값이 달라진다는 短點이 있다.

이러한 點을 감안하여 著者 등은 檢水中의 有機物을 string法이나 燃燒管法으로 酸化하여 CO₂ gas로 만든 다음 特殊處理된 nickel 觸媒하에서 H₂ gas로 還元하여 生成된 CH₄ gas를 flame ionization detector (FID)로 檢出한 結果 良好한 成果를 얻었기에 이에 報告하고자 한다.

實驗 方法

裝置—이 實驗의 裝置에 대한 體系의인 圖表를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

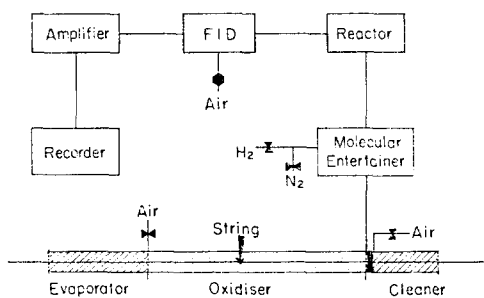


Fig. 1—Schematic diagram of the apparatus of string method.

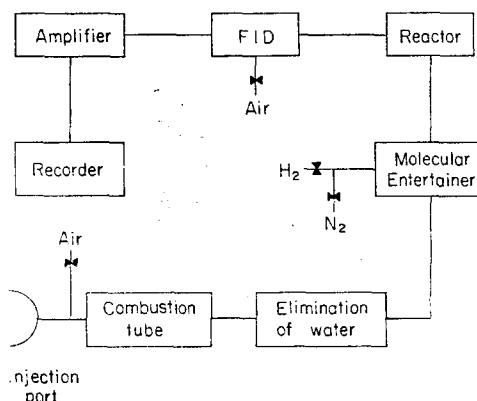


Fig. 2—Schematic diagram of the apparatus of the combustion tube method.

string法의 裝置는 Pye LCM 2 Detector와 PM 8221 pen recorder (philips製)를 使用하였고 microsyringe는 SGE製로 容量 0.5 μ l과 10 μ l을 使用하였다. 燃燒管法에 있어서는 試料注入部에 silicon septum을 使用하였다, 可變電壓調節器로 溫度를 調節할 수 있는 300W의 電氣加熱爐와 CuO로 10cm, cobalt asbestos로 約 7cm 程度 充填한 內徑 0.3cm, 外徑 0.5cm, 길이 23cm의 石英燃燒管을 使用하였다. 또 正確한 溫度를 感知하기 위하여 thermocouple을 使用하였고 除濕裝置로는 c-H₂SO₄ 및 MgClO₄를 使用하였으며 Pye LCM 2 Detector를 使用하였다. molecular sieve 5A (60~80mesh, Pye Unicam Co.)를 使用하여 air 및 H₂ gas, N₂ gas에 存在하는 CO₂ gas를 吸着除去하였으며, 超音波 粉碎器는 DAWE 製로 frequency가 25.3KHz였다.

試藥—TOC 標準溶液은 glucose (Merck製 試藥 特級) 50.0mg을 正確히 秤量하여 蒸溜水에 溶解하여 100ml로 만들었다. 이 溶液의 濃度는 200ppm으로, 使用할때 적당히 稀釋하였다. cobalt asbestos는 asbestos 15g을 crucible에 넣고 여기에 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 20g을 물 50ml에 溶解한 溶液을 가하여 잘 적셔 준 뒤 熱板上에서 蒸發乾固시킨 다음 muffle furnace에 넣고 常溫으로 부터 서서히 95° 까지 昇溫시켜 1時間 加熱한 후 常溫으로 冷却하여 잘 粉碎하였다. CuO는 Coleman製의 Cuprox로 白金 觸媒를 含有하였고 MgClO₄는 Mako製, 10~20mesh로 CO₂가 飽和

되어 있었다. 기타 試藥은 市版 特級 또는 一級 試藥을 使用하였다.

實驗 操作—檢水 및 蒸溜水 50ml을 取하여 진한 鹽酸으로 pH가 약 2 程度되도록 調節한 후 超音波 粉碎器에 15分間 放置하여 string法에서는 0.2 μ l, 燃燒管法의 경우는 1 μ l을 注入하였다. 이때의 條件은 string의 경우 evaporator 溫度 130° oxidiser 溫度 600° reactor 溫度 390° FID 溫度 160° 이었으며, string의 速度는 5.0cm/sec이었고 2×10^{-11} a. f. s. 의 感度에서 peak의 높이로써 定量하였다. 燃燒管法에서는 高溫燃燒管의 溫度를 900°로 하였고, 助燃劑 및 carrier gas인 air의 流速을 100ml/min으로 하여 1.6×10^{-10} a. f. s. 의 感度에서 peak의 面積으로 定量하였다.

結果 및 考察

檢水を 鹽酸 酸性으로 하여 炭酸鹽 및 炭酸水素鹽을 分解·除去한 후 超音波粉碎器를 使用하여 檢水中의 懸濁物質이나 不溶性 液體를 잘 混合·細分化하여 均一한 溶液으로 하고 또 檢水中에 存在하는 CO₂ gas를 驅逐시켰다. 이 溶液을 CO₂를 除去한 空氣 存在下에서 可熱酸化하여 CO₂ gas로 만든 후 特殊處理된 nickel 觸媒下에서 H₂ gas로 還元하여 CH₄ gas로 만든 다음 FID로 檢出하여 增幅 記錄하였다. string法의 경우는 檢水を string에 均一하게 묻히면 evaporator에서 물 및 HCl이 蒸發되고 oxidiser에서 酸化되었으며, 燃燒管法은 檢水を 高溫燃燒管內에 注入하여 CuO와 cobalt asbestos 酸化劑 存在下에서 酸化시킨 다음 c-H₂SO₄와 MgClO₄下에서 물을 除하였다.

Evaporator 溫度 및 Oxidiser 溫度—string法에 있어서 oxidiser 溫度를 600°로 하고 evaporator 溫度를 變化시켜 가며 檢討한 結果 Fig. 3에 나타난 바와 같이 110°에서는 blank自體의 peak가 나타났으며, 170° 이상에서는 感度が 줄어들었다. 따라서 本 實驗에서는 H₂O 및 HCl은 蒸發되며 有機化合物은 될 수 있는 한 分解되지 않도록 하기 위하여 evaporator溫度를 130°로 하였다.

또한 oxidiser 溫度를 400°, 500°, 600°, 800°로 變化시켜 가며 檢討한 結果, 400°에서는 感도가 낮았으며, 800°에서는 再現성이 적었다. 그러므로 本 實驗에서는 有機化合物이 완전히 酸化되며, 再現성이 良好한 600°를 oxidiser 溫度로서 選擇하였다.

string 速度—string法에 있어서 string의 速度를 變化시켜 가며 檢討한 結果를 Fig. 4에 圖示하였다.

string의 速度를 2.5 cm/sec로 하였을 때는 peak의 모양이 緩慢하였으며, string의 速度가 빠를 경우 sample을 均一하게 注入하기 힘들어 再現성이 적었으므로, 感도가 다소 增加하기는 하지만 本 實驗에서는 5.0 cm/sec를 택하였다.

高溫 燃燒官의 酸化觸媒—燃燒管法에 있어서 燃燒管의 酸化觸媒로 CuO만, CuO와 白金 asbes-

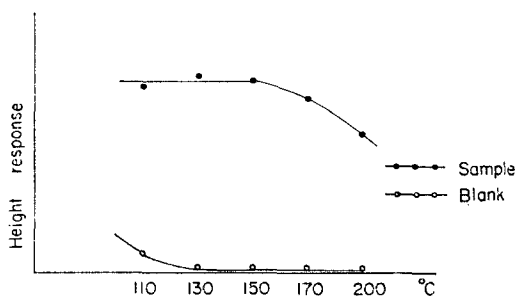


Fig. 3—Effect of evaporator temperature
concentration : 100 ppm oxidiser : 600°C
string speed : 5.0 cm/sec

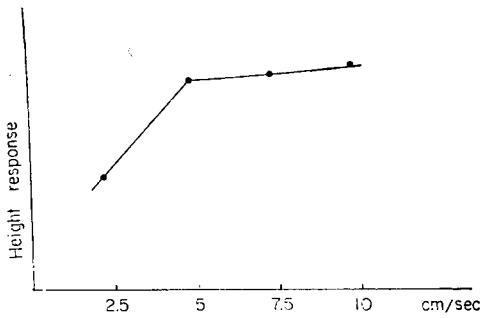


Fig. 4—Effect of string speed
concentration : 100 ppm, evaporator : 130°,
oxidiser : 600°

tos, CuO와 cobalt asbestos를 充填하여 檢討해 본 結果, CuO만을 充填한 경우 有機物이 덜 酸化되었으며, CuO와 Pt asbestos를 充填한 경우와 CuO와 cobalt asbestos를 充填한 경우는 同一하였으므로 本 實驗에서는 價格이 低廉한 CuO와 cobalt asbestos를 酸化觸媒로 選擇하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 高溫燃燒管에 CuO를 10cm 程度, cobalt asbestos를 7cm 程度 充填하였고, 試料注入部에는 silicon septum을 使用하였다.

有機標準物質에 대한 檢討—有機標準物質 및 種類를 選擇하여 燃燒管法에 의하여 實驗한 結

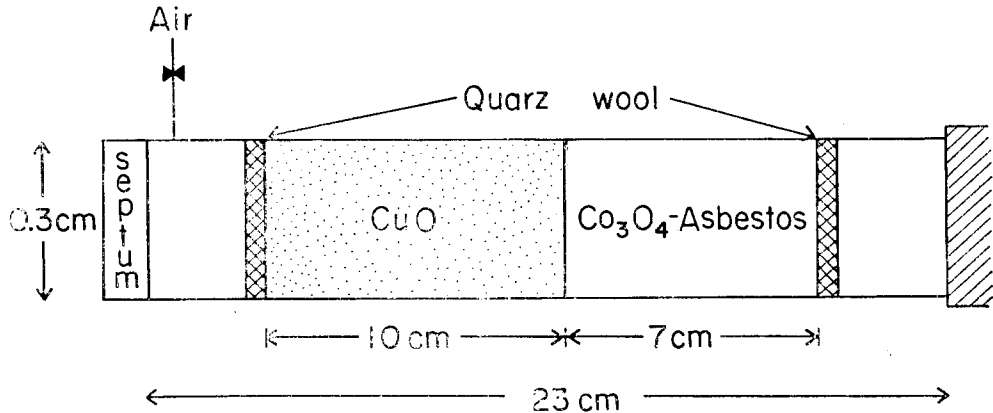


Fig. 5—Combustion tube and injection port.

Table I—Recovery of standard material

material	formula	recovery (%)
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	100.0
Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	98.7
Methanol	CH ₃ OH	99.5
Acetic acid	CH ₃ COOH	100.8
Phenyl glycine	C ₆ H ₅ CH(NH ₂)COOH	97.9
Urea	(NH ₂) ₂ CO	101.4

果를 glucose를 基準으로 하여 이에 대한 百分率로 換算하여 Table I에 表示하였다.

Table I에서와 같이 有機化合物의 種類에 關係없이 一定함을 알았다.

檢量線—TOC 標準溶液을 希釋하여 20, 40, 60, 80, 100ppm으로 만든 후 實驗操作에 따라 實驗한 結果를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

string法의 경우 濃度와 peak의 높이간에 Beer의 法則이 成立하였으며, 燃燒管法의 경우도 濃度와 peak의 面積사이에 良好한 直線性을 나타내었으며 最少自乘法에 의하여 回歸方程式을 구해 본 結果 y=6.51+0.0877x이었다.

再現性—50ppm의 標準溶液을 사용하여 string法과 燃燒管法의 再現性을 檢討한 結果 Table II

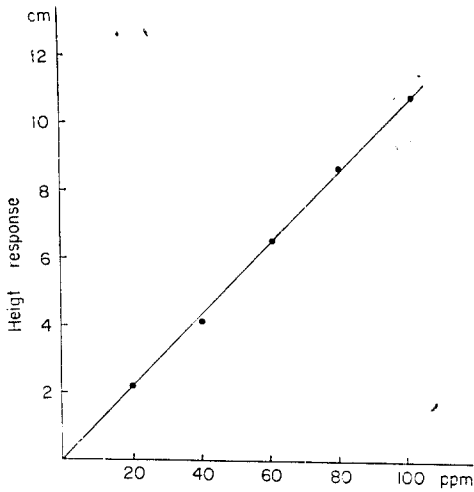


Fig. 6—Calibration curve of string method.

Table II—Reproducibility

Taken (ppm)	Found (ppm)	
	String	Comb. tube
50.0	49.3	51.2
	50.1	49.6
	51.6	50.6
	48.7	49.1
	50.9	49.4
Mean value	50.1	50.0
C. V. (%)	2.3	1.8

Table III—Determination of TOC in water of Han River

Site	TOC (ppm)
A	2.9
B	4.0
C	4.5
D	11.4
E	11.7
F	15.3
G	18.6

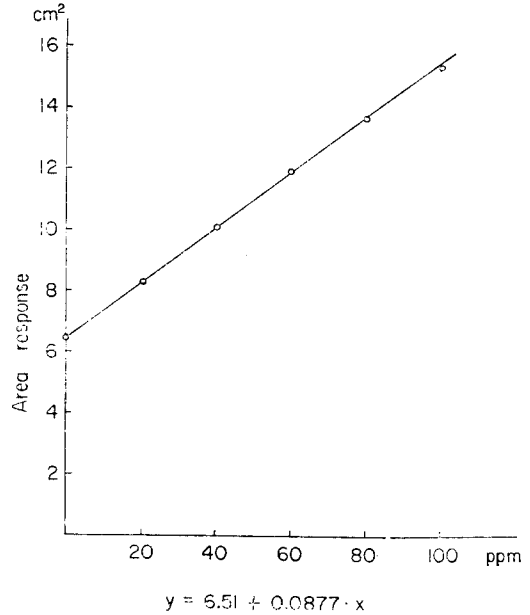


Fig. 7—Calibration curve of combustion tube method.

에서 나타난 바와 같이 string法の의 變異係數는 2.3%, 燃燒官法은 1.8%로 두 가지 방법이 모두 再現性이 良好하였으나, 특히 燃燒官法이 string法보다 再現性이 더 良好하였다.

應用—漢江을 上流로 부터 7部分으로 나누어 檢水를 採取하여 實驗操作에 따라 分析한 結果를 Table III에 나타내었다.

結 論

環境汚染 水質檢査의 指標인 TOC를 string法이나 燃燒官法에 의하여 완전히 酸化하여 CO₂ gas로 만든 다음, 다시 還元하여 CH₄ gas로 만들어 FID로 檢出하였다.

本 方法은 1~200 ppm에서 定量 可能하며 10⁻¹¹mol까지 檢出할 수 있으므로 他 方法보다

感도가 銳敏하며, 迅速·正確하게 定量할 수 있다. string法은 blank自體의 peak는 나타나지 않으나 檢液을 $0.5\mu\text{l}$ 以下로 해야 하므로 燃燒管法에 比해 再現性이 적었으며, 燃燒管法은 再現性은 良好하였으나 blank自體의 peak가 나타났다.

그리고 string法은 河川水, 廢水 等の 連續的인 自動 測定이 가능하며, string의 면을 거칠게 하는 편이 더욱 効果的이라고 사려된다.

文 獻

1. C. E. Van Hall, J. Safranko and V. Stenger, *Anal. Chem.*, **35**, 315(1963).
2. V. Stenger and C. E. Van Hall, *ibid.*, **39**, 206(1969).
3. K. H. Nelson, I. Lysyi and J. Nagano, *Water Sewage Works*, **117**, 14(1970).
4. 武田敏夫, 海野信, *分析化學*, **26**, 357(1977).
5. F. T. Eggertsen and F. H. Stross, *Anal. Chem.*, **44**, 709(1972).