

총 유기탄소 분석기 (TOC Analyzer)

金宅濟

(경기대교수·화학/본지 운영자문위원)

물 중의 유기화합물의 총량을 측정하는 분석이 총 유기탄소분석(Total Organic Carbon Analysis)이다.

초순수를 필요로 하는 공정이나 산업기술에 있어서 물 중의 유기화합물이 낮은 농도로 존재하더라도 제품 품질에 큰 영향을 미친다. 실례로써 낮은 ppb의 유기화합물도 반도체 공정에서의 생산성을 낮출 수 있으며, 발전소에서도 유기화합물과 그 분해 산물은 보일러나 터빈 블레이드에 부식을 가져온다.

제약분야의 경우 주사제 등으로 사용되는 물의 엔도톡신(endotoxin)을 비롯한 낮은 농도의 유기화합물이 문제가 되어 TOC의 측정이 제약에 사용되는 물중에서 산화성 물질 검사를 대신하게 될 것이다.

또한 미국 환경보호청은 음용수의 TOC 규제치를 낮추려는 움직임을 보이고 있는 추세이다. 이러한 응용 분야에서는 감도 높고 정확하게 물 중의 유기화합물을 정량하는 시스템이 요구되고 있다.

또한 TOC의 측정은 온라인 모니터링과 실험실에서의 측정이 모두 중요한데, 이러한 응용을 모두 충족시킬 수 있는 시스템이 개발되어 주목을 끌고 있다.

TOC 분석기의 원리

물 중의 유기화합물은 이산화탄소로 산화되어 측정되는데, 산화를 위해 화학적 산화제와 자외선 또는 높은 온도가 사용된다. 전도도 측정 또는 비분산형 적외선(NDIR) 흡광으로 이때 생성된 이산화탄소의 양이 측정된다. 대부분의 물 시료가 CO_3^{2-} 와 HCO^- 이온을 가지고 있기 때문에 이러한 무기탄소의 농도를 같이 측정하거나, 총유기탄소량만을 측정할 수 있다.

④산화 기법

현재 실용화되어 공급되고 있는 TOC 분석기들은 아래와 같이 서로 장단점을 갖고 있으므로, 사용자의 입장에서는 산화효율과 사용상의 편리성 등을 기준으로 기기의 선택

이 이루어지고 있다.

연소 산화 방식은 기체상에서 높은 온도로 태워 CO_2 를 만드는 방식으로, 산화효율이 높고 태우는데 필요한 기체 외에 반응시약이 필요없으며, 큰 크기의 시료입자도 산화시킬 수 있다는 장점이 있는 반면, 태우기 전에 화합물들이 기기내부의 벽에 붙어버리거나 염들이 축적되므로, 연소관과 촉매를 교체해 주어야 한다.

가열된 Peroxidisulfate 산화 방식은 산화효율이 높고, 기기 유지보수가 필요 없으며, 바탕값이 일정하고 낮다. 반면 NaCl 등이 많은 경우, peroxydisulfate에 의한 OH 라디칼이 없어지고 입자의 크기가 큰 경우 겉부터 산화가 시작되는 단점이 있으며, 산화시약을 사용하고 램프를 6개월마다 교체해야 한다.

UV/Peroxydisulfate 산화법을 비롯한 시약을 이용한 산화방식은, 분자량이 큰 분자의 경우 표면부터 산화가 일어나기 때문에, 산화효율

이 떨어질 염려가 있으나 고농도의 peroxydisulfate를 적절한 유량으로 첨가한 경우에는 높은 산화효율을 얻을 수 있다.

UV/TiO₂ 산화 방식은 시약을 사용하지 않으며, 촉매도 반영구적으로 사용할 수 있다는 장점이 있는 반면, 램프를 교체해 주어야 하고, 입자나 산화하기 어려운 화합물의 경우, 완전한 산화가 어렵다는 단점이 있다

검출 기법

직접 전도도 측정 검출법은 시료가 산화됨에 따라 증가하는 전도도를 측정하는 방법으로 시스템이 간단하고 NDIR에 비교해 불매 퍼지가스나 건조가스가 필요없고 높은 감도와 안정한 보정상태를 갖는 장점이 있는 반면, TOC 농도 1ppb 이하의 Ultra Pure Water에만 적용 가능하다.

왜냐하면 모든 이온을 다 측정하므로 선택성이 없고 이온이 제거된 물에만 적용되며, 전극이 망가질 염려가 없다.

예를 들면 CHCl₃의 경우,

$CHCl_3 + 4OH^- \rightarrow CO_2 + 3Cl^- + H^+ + 2H_2O$ 의 반응을 일으켜 이때 전도도는 CO₂만의 전도도의 2배가 되고 농도는 4배로 감지된다. 또한 분석 시간도 길다.

막을 이용한 전도도 측정법은 CO₂만을 선택적으로 통과시키는 homogeneous teflon membrane을 이용하여 CO₂만을 선택적으로 감지하여

다른 이온에 의한 방해 효과가 없고, NDIR에 필요한 퍼지가스나 건조기체가 필요 없으며, 전극에 무리가 가지 않으며, 감도가 높고 보정상태가 안정하다.

기기 구성

가장 최근에 UV/Peroxydisulfate 산화법과 막을 이용한 전도도 측정법을 이용하여 감도를 높이고, 기기의 소형화와 편리화로 주목받고 있는 미국 Sievers사의 모델 800을 예로 기기 구성을 살펴보기로 한다.

기기는 다음의 여섯가지 부분으로 이루어진다.

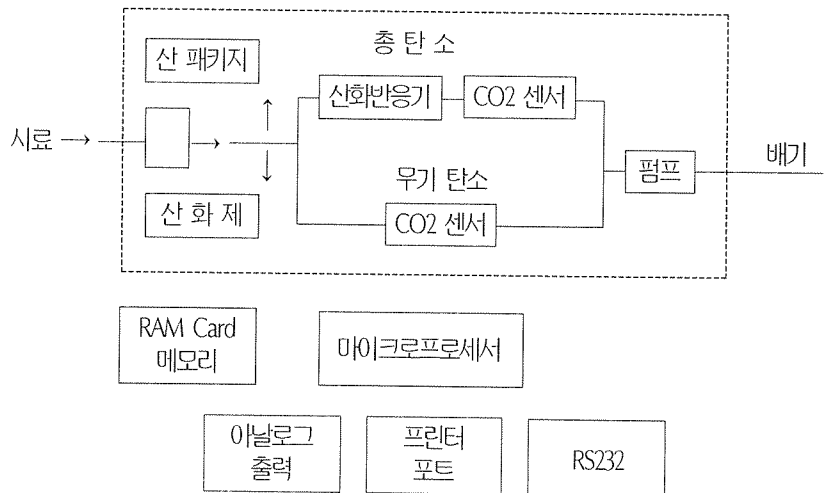
- 시료주입 시스템과 peristaltic 펌프
- 주사기 펌프와 시약용기
- 총무기탄소(TIC)와 총탄소(TC) 농도를 따로 측정하기 위한 흐름 분리기
- 산화반응기
- 이산화탄소 검출기

- 데이터 획득과 기기 제어, 데이터 처리를 위한 마이크로프로세서와 전자장치

시료는 sampling 펌프에 의해서 연속적으로 분석기로 흘러들어가며, 산에 의해서 pH(2로 조정)한 다음 산화제에 의해 산화된다. TIC의 측정을 위해서 시료는 산화반응기와 같은 부피의 delay coil로 들어간다.

각 측정 사이클마다 솔레노이드 밸브가 열려 막 장치로 탈염수를 보낸 후 닫혀 탈염수의 흐름을 차단한다. 산화된 시료 흐름이 막 장치를 통과하면서 이산화탄소가 막 반대편으로 확산하여 탈염수 쪽으로 가서 이온화된다.

이러한 확산, 이온화 과정이 5분 동안 계속되며, 이 시간 동안 탈염수 내의 이산화탄소의 양은 시료의 이산화탄소 농도의 약 70~80%에 도달하게 된다. 그러면 솔레노이드 밸브가 열려 막 장치에 있는 탈염수를 온도·전도도 감지기로 보내게



〈표1〉 반도체 공정의 원수 중 TOC 분석

DATE	TOC (ppm)		DATE	TOC (ppm)	
	DC-80	Sievers 800		DC-80	Sievers 800
2/4/93	1.7	1.8	3/2/93	1.7	1.5
2/8/93	1.6	1.8	3/3/93	1.6	1.5
2/9/93	1.7	1.7	3/4/93	1.8	1.6
2/10/93	1.7	1.9	3/5/93	1.8	1.7
2/16/93	1.7	1.8	3/8/93		1.6
2/17/93	1.7	1.5	3/9/93	1.5	1.5
2/18/93	1.6	1.6	3/10/93	1.7	1.6
2/19/93	1.6	1.7	3/11/93	1.6	1.4
2/22/93	1.6	1.6	3/12/93	1.6	1.5
2/23/93	1.7	1.6	3/15/93		1.5
2/24/93	1.6	1.7	3/16/93		1.6
3/1/93	1.7	1.5	3/17/93	1.7	1.5

된다. 최대전도도가 탈염수 내의 이산화탄소의 농도를 계산하는 데 사용되며, 보정 인자를 사용하여 시료 내의 이산화탄소의 농도를 계산할 수 있다. 다시 솔레노이드 밸브가 닫히고 다음 분석 사이클이 시작된다.

TC 측정에서는 TIC를 측정할 때와 같으며 다만 막 장치로 가기 전에 산화반응기를 거치는 것이 다르다.

응용

⊕반도체 공정의 원수 분석

TOC 측정의 중요한 응용분야의 하나는 정수시스템의 원수중 TOC를 측정한다.

대부분의 경우 지방 상수도 관리 사무소는 이러한 정수시스템의 원

수를 관리하도록 되어 있다. 원수에 TOC가 고농도로 존재하면, 정수 시스템의 이온교환수지나 역삼투막을 손상시킨다. 그러므로 TOC 농도를 측정함으로써 이러한 문제를 방지할 수 있다.

〈표1〉은 반도체제조공장의 정수시스템으로 들어가는 원수를 Sievers사의 새로운 TOC 분석기와 Rosemont-Dohrman사의 모델 DC-80 시스템으로 측정된 결과이다.

두 분석기 모두 UV/ peroxydisulfate 산화 방식이며(DC-80은 적외선 검출방식), 분석결과가 합치됨을 알 수 있다.

⊕ 제약산업에서의 세척수 분석
 제약산업에서는 장치의 세척수중

에서 TOC의 측정이 필요하다. 발효통이나 기타 반응기들은 오염을 방지하기 위해서 재사용전에 반드시 세척해야 한다. 이 때 사용되는 세척수를 관리하기 위해 TOC를 측정하며 또한 분자량이 큰 물질들이 들어있는 시료도 분석해야 한다. 이러한 경우를 시험하기 위해 헤모글로빈 유도체 표준 용액을 사용하여 TOC-800을 시험하였다.

헤모글로빈은 탄소의 무게비가 54%인 분자량 64,500 dalton의 단백질로 황, 질소, 철 등을 함유한다. 〈표2〉는 TOC-800으로 분석한 헤모글로빈 데이터이다.

이 실험에서 peroxydisulfate의 유량은 4.5ul/min로, UV/ peroxydisulfate 산화법으로 고분자량 물질도 완전히 산화시킬 수 있음이 증명되었다. 정수시스템에서는 어디든지 이러한 고분자량 물질이 존

〈표2〉 헤모글로빈 표준용액의 TOC 분석

농도 (ppm)	예상치 (ppm)	측정치 (ppm)
50	27	26.8
5	2.70	2.73

재하므로, 이러한 물질을 완전히 산화시킬 수 있다는 것은 매우 큰 이점이다.

새로운 방식의 TOC Analyzer는 영인과학(전화 02-547-7771)에서 취급하고 있으며 가격은 미화 3만달러대이다. 