

SOP 7

해수의 용존유기탄소와 총용존질소 측정

1. 대상 및 적용 분야

이 절차는 해수에서 용존유기탄소(DOC)와 총용존질소(TDN)를 측정하는 방법에 관한 설명이며, 해수 리터당 micromole 탄소(질소)로 나타낸다. 이 분석법은 해양에 존재하는 용존유기탄소($<400 \mu\text{mol L}^{-1}$)와 총용존질소 ($< 50 \mu\text{mol L}^{-1}$)의 농도 수준에 적합하다. 언급된 기기와 설명되는 절차는 마이애미 대학의 Hansell Laboratory가 사용하는 기기에 적합화된 것들이다. 다른 제조사들이 제작한 기기들에도 적절한지는 반드시 평가되어야 한다.

2. 정의

해수의 용존유기탄소함량은 다음과 같이 정의된다.

모든 입자성 탄소가 걸러내지고 모든 무기 탄소가 산 첨가와 공기 불어냄 (sparging)으로 제거된 후 해수시료에 남아있는 탄소 농도

해수의 총용존질소함량은 다음과 같이 정의된다.

모든 입자성 질소를 걸러낸 뒤에 해수 시료에 남아있는 질소 농도

3. 원리

걸러지고 산이 첨가된 시료는 무기탄소를 제거하기 위해 산소로 불어내진다. 시료는 680°C의 백금을 덧입힌 알루미늄 구슬로 채워진 연소관에 주입된다. 불려나가지 않은 유기탄소 성분은 연소되어 CO₂로 전환되어 비분산적외선측정기 (NDIR)에서 감지된다. 불려나가지 않은 용존질소 성분은 연소되어 NO로 되고 오존과 혼합하면 화학발광을 해서 광증폭기로 검출된다.

4. 기구

- ASI-V 자동시료채취기와 TNM-1 총질소 측정기 (또는 이와 동급 기기)를 장착한 Shimadzu TOC-V_{CSH}.

5. 시약

5.1 압축 가스

초고순도(UHP 99.995%) 산소가 Shimadzu TOC-V_{CSH}의 운반기체로 쓰인다. 고순도 운반기체는 측정기의 낮은 배경농도를 확보하는데 필요하다. 산소는 모든 유기물질의 완전 연소를 위해 사용된다.

5.2 연소관 촉매

운반기체는 680 °C의 2 mm 백금을 덧입힌 알루미늄 구슬 (Shimadzu P/N 017-42801-01) 로 채워진 관을 통과한다.

5.3 백금 망

순백금 선 망 (0.1 mm 직경 선으로 짜여진 망목 52짜리 천)으로 대충 입방체(한쪽 면이 ≈ 0.5 cm) 모양을 만들어서 몇 개 (3-5)를 연소관 구슬 위에 포개놓는다. 백금 망은 분석 재현성을 높이고 주입된 염을 붙들어둔다.

5.4 시료의 산성화(acidification)

미량 불순물이 분석된 진한 염산을 사용하여 시료를 분석하기 전에 산성화 시킨다. 부피로 약 0.1%의 진한 염산을 시료의 pH를 2 이하로 낮추기 위해 분석 전에 각 시료에 첨가된다. 이 pH에서 불어내면 모든 무기탄소 종들이 CO₂로 전환되고 시료로부터 제거된다. 시간에 따라 이 산 용액을 사용하면 바탕값이 커지므로 TOC-V_{CSH}에 의한 자동 산성화는 실행하지 않았다. 봉해진 병에서 막 취해진 산으로 시료를 산성화하면 바탕값은 늘어나지 않는다.

6. 시료 채취

적절한 시료 채취 기술과 취급은 좋은 품질의 자료를 얻는데 필수적이다. 시료의 오염을 최소화하는데 주의해야 한다. 로젯에서 시료 채취는 깨끗한 실리콘 튜빙을 써서 해야 한다. 시료채취 동안에 장갑도 껴야 한다. 시료를 받기 전에 로젯에서 시료(즉, 기체시료)를 채취하는 다른 사람도 역시 장갑을 끼는 것을 추천한다. 만일 그것이 가능하지 않다면 채수기 꼭지(nipple)를 만지지 않도록 최대한 노력해야 한다(Niskin 에서 시료병까지 물이 흐르는 통로는 매우 깨끗하게 유지되어야 한다). 그리스(grease)는 배에서 쓰는 것이든 기체 시료채취에서처럼 밀봉용으로 쓰이는 것이든 시료 내리는 꼭지와 절대 접촉하지 말아야 한다.

6.1 시료 준비

시료 채취 전에 60 ml짜리 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)병을 먼저 증류수로 헹구고 이어 10% 염산에 4시간 담그어 둔 후 증류수로 충분히 헹구고 깨끗한 면에 거꾸로 세워서 공기 중에서 건조되도록 둔다.

모든 튜빙과 polycarbonate제 inline filter holder는 사용 전에 산으로 씻고 증류수로 충분히 헹구어야 한다. 튜빙은 반드시 실리콘이어야 하며 Tygon® 튜빙은 오염원이므로 어떤 상황에서도 쓰면 안 된다.

GF/F여과지는 사용 전에 450 °C에서 적어도 4시간 태워야 하며 봉해진 유리 용기에 봉해서 보관되어야 한다.

6.2 시료 채취

분석 전에 시료를 여과할지 여부는 분석 목적에 달려있다. 만일 용존유기탄소(질소)가 관심의 대상이라면 모든 시료는 여과되어야 한다. 그러나 여과하는 동안 필요한 시료의 조작은 오염을 유발할 수 있으며 따라서 어떤 경우에는 여과를 생략할 수도 있다. 예를 들어 입자성 유기 탄소 농도가 총 유기탄소의 아주 적은 부분을 차지하는 빈영양 해수에서는 여과가 꼭 필요하지 않다. 입자는 일반적으로 시료에 작고 균일하게 분포되어 있기 때문에 여과하지 않은 물 분석은 총유기탄소(TOC)에 대해 좋은 측정결과를 보인다. 마찬가지로 수심 250 m 보다 깊은 곳에서 채집된 시료는 일반적으로 입자성 유기탄소 함량이 낮으므로($< 1 \mu\text{mol L}^{-1}$) 여과하지 않고 두어도 된다.

생산성이 높은 해역에서는 총탄소의 상당 부분이 입자형태로 존재하며 이들 입자는 대체로 크기 때문에 DOC분석기에서 측정될 때 균질 하거나 대표성을 가지지 못한다. 이런 상황에서는 표층과 250 m 사이에서 채집된 시료는 미리 연소시켜 두었던 GF/F 필터로 여과한다. 연구의 한 부분으로 빈영양과 부영양 환경 둘 다에서 시료를 채취하였을 때에는 일관성을 위해 모든 상층수에 대해 사전여과를 하는 것을 권장한다.

GF/F 여과지는 Niskin 병의 시료 꼭지에 연결시킨 실리콘 튜빙에 단 polycarbonate inline filter holder 에 장착되며 미리 씻은 60 ml HDPE 병으로 여과된 물을 채집한다. HDPE 시료병에는 현장조사명, 채수 회차 그리고 Niskin 병 번호와 같은 시료-특성 정보를 적어두어야 한다. 여과지가 장착된 filter holder는 병에 시료를 받기 전에 시료로 잘 씻어야 한다. 시료병은 채우기 전에 시료로 세 차례 헹궈내야 한다. 시료는 병 부피의 75 와 90% 사이 또는 60 ml 병에 45에서 55 ml까지 채워져야 한다. 이 부피는 냉동 시 물 팽창에 대비한 여유를 제공한다. 그리고 나서 시료병은 단단히 마개를 잠그고 세워서 냉동시킨다.

7. 분석 절차

물 시료는 로젯에서 내려받는다. 표층에서 250 m 사이에서 얻은 물은 Niskin 병에서 받아낼 때 사전에 태운(450 °C) GF/F inline 여과지로 거른다. 수심이 250 m 이 넘는 곳의 시료는 여과하지 않고 받는다. 채집 후, 시료는 60 ml 산-세척 HDPE 병에 담아 세워서 냉동되고 분석될 때까지 차게 유지한다. 분석 전에 시료는 실온에 꺼내두고 진한 염산으로 pH 2 이하로 산성화한다. 분석은 TNM-1 Total Nitrogen 측정기를 장착한 Shimadzu TOC-V_{CSH} Total Organic Carbon Analyzer 로 수행한다.

기기 운용 조건은 다음과 같다:

| | |
|------------|-------------------------------|
| 연소 온도 | 680°C |
| 운반 기체 | 초고순도 산소 UHP Oxygen |
| 운반 기체 유속 | 150 ml min ⁻¹ |
| 오존 발생 기체 | Whatman TOC 가스발생기로부터 만든 제로 공기 |
| 오존 유속 | 500 ml min ⁻¹ |
| 시료 불어내기 시간 | 2.0 분 |
| 최소 주입 횟수 | 3 |
| 최대 주입 횟수 | 5 |
| 세척 횟수 | 2 |

| | |
|----------|-------------|
| 최대 표준 편차 | 0.1 |
| 최대 변동계수 | 2 % |
| 주입 부피 | 100 μ l |

각 검출기는 위에 주어진 허용 값에 대해 독립적으로 작동한다. 만일 DOC 가 요구되는 사양을 충족하지만 TDN 은 그렇지 않다면, 기기는 합격점을 통과하거나 최대주입횟수에 도달할 때까지 계속 주입할 것이다. TDN 이 합격하고 DOC 가 못하는 상황에서도 똑같다.

DOC 시스템은 potassium hydrogen phthalate 로 검정하고 TDN 은 potassium nitrate 를 사용하는데 모두 Milli-Q[®] 탈이온수를 사용한다. 시스템 성능은 Consensus Reference Water (www.rsmas.miami.edu/groups/biogeochem/CRM.html)로 매일 검정된다. 이 기준 물은 Sargasso 해 심해수(DSR)로서 이것은 산성화시켜 10 ml 주사병에 넣어 봉해졌다. 이것들의 DOC 와 TDN 의 농도는 여섯 이상의 전문가와 독립된 실험실에서 합치를 보아 결정된 것이다. DSR 과 같은 산성화, 밀봉 과정 그리고 합의된 검증을 거친 1-2 μ mol C L⁻¹ 의 탄소농도를 가진 Low Carbon Water (LCW) 또한 기기 바탕값 측정에 분석되고 이용된다. TOC/TN 기기의 작동이 적절한지를 확인한 다음에 시료는 분석을 위해 자동시료기에 놓여진다. 실행은 QW 바탕 (Q water blank)과 기준 해수(reference seawater) 분석으로 시작한다. 그 뒤 여섯 시료들이 분석되고 다시 QW 바탕과 기준 해수 분석이 뒤를 따른다. 이 과정은 이번 차의 모든 시료들이 분석될 때까지 반복된다. 실행은 QW 바탕, 기준 해수 그리고 산성화하지 않은 QW 바탕으로 끝난다. 이 마지막 바탕값은 시료를 산성화하는데 사용된 염산이 오염되지 않은 것을 확인한다. QW 바탕 과 기준 해수 시료는 운용 중에 시스템의 성능을 평가하는데 이용된다. 만일 바탕이나 기준 해수에서 문제가 발견되면 시료를 다시 분석한다.

8. 결과의 계산과 제시

Shimadzu TOC-V_{CSH} 는 탄소에 대해 Milli-Q[®] 에 녹인 potassium hydrogen phthalate 의 4 또는 5-점 분석으로 검정된다. 기기는 시료의 농도를 ppm 과 μ M (micromolar 또는 micromoles per liter)로 측정하는데 기기 바탕값에 대해 보정된 농도는 아래 식으로 계산한다.

$$[(\text{Sample (ppm)} - \text{LCW (ppm)}) \times 83.33] + \text{LCW value } (\mu\text{M})$$

Sample과 LCW는 Shimadzu TOC-V_{CSH} 가 측정한 농도이며, 83.33은 ppm에서 μM 로 환산하는 계수이고 LCW는 Low Carbon Water CRM의 탄소농도이다. 시료에서 LCW(ppm)를 빼는 것은 기기 바탕값과 LCW의 탄소 함량 둘 다를 제거한다. LCW의 탄소 함량(식에서 마지막 항)은 보정시료 농도 계산에 다시 더해준다.

총용존질소에 대해 기기는 총탄소 검정에 사용된 방법과 매우 유사한 방법으로 검정된다. 표준물질은 Milli-Q[®]에다 만든 potassium nitrate 이다. 이번에도 기기는 ppm 으로 검정되고 다음 식으로 계산한다.

$$\text{Sample (ppm)} \times 71.43$$

여기서 Sample은 Shimadzu TOC-V_{CSH} 가 측정한 농도이고 71.43 은 ppm에서 μM 로 바꾸는 환산계수이다. 기기 바탕값은 질소 시스템에 대해서는 측정되지 않았다. 용존유기질소(DON)는 TOC-V_{CSH}로 측정한 총 용존질소에서 무기질소(NO_2 , NO_3 , etc.)를 뺀으로서 계산된다.

9. 정도 보증

매일 인증된기준물질(CRM) 을 시스템 성능을 확인하기 위해 분석한다. 만일 CRM 값이 예상 범위 내에 들어가지 않으면 예상되는 성능에 도달할 때까지 시료를 분석하지 않는다.

시료와 함께 분석된 QW 바탕값과 기준 해수 시료는 정도 평가와 관리 (QA/QC)에 이용된다. 이들 기준 물질의 성능을 평가함으로써 기기의 표류(drift)와 성능이 평가될 수 있다. 만일 drift나 성능에서 문제가 발생되면 시료를 다시 분석한다.