

# 산소 요구량 (Oxygen Demand)



文承洙

(고려환경기술(株)상무이사, 환경관리(수질)기술사)

## Ⅰ)

### 1. 서론

수질오염의 지표로 사용되고 있는 COD 또는 BOD는 천연상태 또는 오염되지 않는 순수한 물속에 녹아있어야 할 용존산소가 대개 20°C에서 9mg/l 정도를 유지하는데 이 COD 또는 BOD로 표시되는 수치는 이 용존산소를 0으로 함은 물론, 나타내는 수치만큼 정확화하는데 필요한 산소량을 나타내는 것으로서 대략 유기물의 양과 모자라는 산소량이 등식을 나타낸다고 상정하여도 크게 잘못되지 않는다고 말할 수 있다. 통상은 COD와 BOD로서 모든 것이 대표되는 것처럼 인식되는 것이 현실이지만 좀더 세분하면 상당히 여러 종류로 구분됨을 알 수 있다. COD와 BOD부터 언급하면 산소요구량 중에서 비슷하게 하나는 화학적 산소요구량이고 또 하나는 생물학적 산소 요구량으로서 후자는 생물에 의해서 작용한다는 것을 알 수 있다. COD는 물속에 존재하는 유기물 또는 환원성 무기물질이 화학적 산화제인 중크롬산칼륨 또는 과망간산 칼륨의 산소에의하

여 산화되어 화학적으로 안정한 탄산가스와 물로 변환되는데 필요한 산화제의 양으로 나타낼 수 있고 따라서 이를 Chemical Oxygen Demand(화학적 산소 요구량 COD)이라 한다. 후자는 자연계에서 분해자인 박테리아와 같은 미생물에 의하여 분해될때 박테리아가 소비하는 용존산소의 양으로서 통상 시료를 산소로 포화시켜서 20°C에서 5일간 또는 20일간 Incubation 시킨 후에 감소되는 용존산소량으로 나타낸다. 이를 Biochemical Oxygen Demand(생물화학적 산소 요구량 BOD)라고 한다. 이 BOD는 질소가 질산화될때 BOD가 탄소에 의한 산소요구량에 추가하여 질산화에 소비되는 용존산소가 합쳐진 수치로서 높게 나타난다. 환원성 무기물질은 BOD로 나타나지 않지만 질산화 BOD는 특히 BOD<sub>20</sub>의 경우에는 충분한 고려가 필요하다. COD의 종류는 측정방법에 따라서 네가지로 구분할 수 있다. 그러나 우리나라에서 사용하고 있는 COD는 한국과 일본만이 사용하고 있는 방법으로서 산화제로 KMnO<sub>4</sub>를 사용하는

1965년 이전의 Standard Method에 따르고 있는데 세계적으로 Standard method에 의한 COD만이 다루지고 있으므로 우리는 이 소위 크롬 COD에 관하여 명확히 파악해야 될 시점에 와 있는 것 같다.

또한 기기분석에 의한 COD 측정방법과 신속한 방법 등 네가지 COD에 대하여 논급하고 총산소 요구량(TOD)에 관하여, 그리고 BOD도 설명해보고자 한다.

### Ⅱ. 산소요구량의 종류와 측정방법

산소요구량에 따라서 절대치와의 비교를 R. S. Ramalho를 인용하여 나타낸 것이 표-1이다. 또한 이 방법의 분석(측정)에 요하는 기본 시간을 부기하였다.

산소요구량의 종류를 들면 다음과 같다.

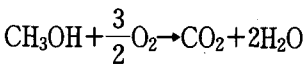
#### 1. ThOD(이론적 산소요구량 Theoretical Oxygen Demand)

화학적 산화반응에 의해서 완전히 유기물을 탄산가스와 물로 산화하는데 필요한 산소 당량으로서

표-1 이론적 산소요구량과 비교한 산소요구량 지수(분석시간)

ThOD	100	(-)
TOD	92	(3분)
COD (Standard Method)	83	(2시간)
COD (Rapid Method)	70	(15분)
BOD <sub>20</sub>		
질산화포함	65	(20일)
질산화억제	55	
BOD <sub>5</sub>		
질산화포함	58	(5일)
질산화억제	52	

예를 들어 메타놀의 경우에 아래와 같이 나타낼 수 있다.



분자량  $\text{CH}_3\text{OH}(32)$ ,  $\text{O}_2(\frac{3}{2} \times 32)$

따라서 Methanol 1kg당 ThOD는  $32 \times \frac{3}{2} / 32 = 1.5$ 로서 1.5kg의 산소가 이론적으로 필요함을 나타낸다. ThOD는 기준으로 하는 물질의 단위에 따라서 단위를 부칠 수 있으나 통상은 무차원의 비교수치로 나타낸다. 이는 이론적인 분자량으로 구할 수 있으며 다른 방법으로 구할 수 없는 절대적인 기준으로 삼고 있다.

## 2. COD(Chemical Oxygen Demand 화학적 산소요구량)

측정하는 방법에 따라 다음과 같이 네가지로 나눌 수 있다.

가. Standard Dichromate Oxidation Method

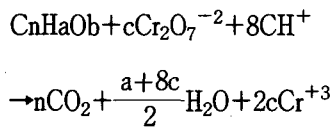
미국의 American Public Health Associatin(APHA)와 American Water Works Association(AWW-

A) 그리고 Water Pollution Control Federation(WPCF)의 세 기관에서 편집 정리한 공정시험법으로서 전세계가 이 방법에 의한 분석을 수행하고 있으며 일본을 제외한 외국문헌에서 나타나는 COD는 전부 이 방법에 의한 것이다.

매 5년 간격으로 수정보완되어 1989년 17판이 가장 최근의 것으로서 불원 18판이 출간될 것이다.

여기서 나타난 대로 15판과 16, 17판과는 보완내용이 상당히 있어서 현재 이용되고 있는 17판을 전문번역하여 게재한다.

기본적인 유기물 산화에 관련되는 화학식은 아래와 같다.



여기서  $C = \frac{2}{3}n + \frac{a}{b} - \frac{b}{3}$ 로 나타낸다.

n : 탄소수. a : 수소수 b : 산소수  
C : 중크롬산칼륨의 량

### ● Standard Method 17판의 COD 분석방법

#### A. Introduction

화학적 산소 요구량(COD)은 강력한 화학 산화제에 의해 산화될 수 있는 시료의 유기 물질에 상당하는 산소량을 측정하는 방법이다. 특정한 시료에서의 COD값은 경험적으로 BOD, 유기탄소 등에 연관지을 수 있다. 이 시험법은 상호연관이 완료된 후에 Monitoring과 Control이 용이하다.

Dichromate Reflux Method는 탁월한 산화 능력과 보다 광범위한

시료에의 적용성, 간편한 조작 때문에 산화제를 사용하는 다른 방법들보다 애용되고 있다. 대부분의 유기물은 95~100%가 분해되지만 피리딘과 관련된 화합물은 산화되지 않는다. 휘발성 유기 화합물은 산화제와의 접촉이 있는 동안에만 산화된다. 폐수속이나 질소성분을 함유하고 있는 유기물로부터 유리된 암모니아는 유효한 자유염소이온 농도가 존재할때만 산화한다.

#### 1. Selection of Method

Open Reflux Method가 폐수의 넓은 범위에 걸쳐 사용된다. Closed Reflux Method는 금속염 시약을 사용할 때 경제적이지만 계속해서 사용할 수 있는 결과를 얻으려면 부유물질을 함유하고 있는 시료의 균질화가 필요하다.

미리 시약을 정량하여 Ampule과 Culture Tube에 담은 것들도 사용 가능하나 제조업자의 지시를 따라야 한다. COD값이 50mg/l 이상인 시료를 분석할 때는 B.4.a와 C.4, D.4를 사용하고 5-50mg/l의 COD를 분석할 때는 정확도가 떨어지지만 B.4.b를 사용한다.

#### 2. Interference and Limitations

휘발성 직쇄 지방성 화합물은 거의 산화되지 않는다. 이 결과는 휘발성 유기 화합물이 증기상에 존재하고 산화 수용액과 접촉하지 못하기 때문이다. 그러나 직쇄 지방성 화합물은 Silver Sulfane( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )가 촉매로서 첨가될 때 효과적으로 산화된다. 그러나 Silver Sulfane( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )가 Chloride, Bromide, Iodide와 접촉하면 침전물이 형성되면서 일부분만 산화하게 된다. 할로겐화합물로 인하여

**유기물질의 대부분은 중크롬산과 황산의 끓는 혼합물 속에서 산화된다. 시료는 중크롬산이 존재하는 강한 산성속에서 환류하는데 반응후 환원되지 않고 남아 있는 중크롬산칼륨을 황산 제일철 암모늄(FAS)으로 적정하여 소비된 중크롬산칼륨의 양을 결정하게 된다.**

야기되는 문제점들은 Refluxing (환류) 절차를 거치기전에 Mercuric Sulfate( $HgSO_4$ )를 첨가함으로써 완벽하지는 못하지만 거의 처리할 수 있다. 1g의  $HgSO_4$ 는 50ml의 시료에 사용하는데 Chloride의 농도가 2000mg / l 이하이면  $HgSO_4 : Cl^-$ 의 비가 10:1의 비율로 유지하는한 더 적은 양을 사용할 수 있다. 2000mg / l 이상의  $Cl^-$ 를 함유한 시료에서는 이 방법을 사용하지 않는다.

아질산염(Nitrite,  $NO_2^-$ )는 1.  $1mgO_2/mg NO_2^-N$ 의 COD를 유발한다. 그러나 수중의  $NO_2^-$ 가 거의 1-2mg  $NO_2^-N$ 이하이므로 간섭 영향은 거의 무시된다.

$NO_2^-$ 로 인한 뚜렷한 간섭현상을 제거하기 위해서는 환류플라스크에 존재하는  $NO_2^-N$  1mg당 10mg의 Sulfamic Acid를 첨가한다. 이 경우에는 Blank에도 동일한 양의 Sulfamic Acid를 첨가하여야 한다. Ferrous Iron, Sulfide, Manganous Manganese와 같은 환원된 무기물은 시험에서 정량적으로

산화된다. 이들 무기물을 유효한 정도로 함유하고 있는 시료에서 양론적인 산화는 간섭 물질의 알고 있는 초기 농도나 취해진 COD 값으로부터 얻을 수 있는 보정치로부터 구할 수 있다.

### 3. Sampling and Storage

시료는 유리병에 채수하여야 하며 분해되기 쉬운 시료는 즉시 시험해야 한다. 만약 분석 이전에 보류가 불가피하다면 농황산을 이용하여 pH 2이하로 낮추어 보관하여야 한다. 침전가능한 고형물을 함유하고 있는 시료에서 대표적인 시료를 채수하여 실험하기 위해서는 내용물을 교반하여 완전히 균질화시켜야 한다. 높은 COD치를 함유하고 있는 폐수에서는 소량의 시료를 채수함으로써 발생할 수 있는 Error를 방지하기 위해 미리 희석을 해야 한다.

## B. Open Reflux Method

### 1. Principle

유기물질의 대부분은 중크롬산과 황산의 끓는 혼합물 속에서 산화된다. 시료는 중크롬산이 존재하는 강한 산성속에서 환류하는데 반응후 환원되지 않고 남아 있는 중크롬산칼륨을 황산 제일철 암모늄(FAS)으로 적정하여 소비된 중크롬산칼륨의 양을 결정하게 된다. 산화가능한 유기물질의 양은 동량의 산소로서 계산된다. 시료를 20ml와 달리 사용할 경우에는 시약의 무게, 부피, 강도상수(Strength Constant)의 비에 따라 사용해야 한다. 표준 2시간의 환류시간도 더 짧은 환류 시간에서 동일한 값을 나타내었을때 그 시간을 단

축할 수 있다.

### 2. Apparatus

- Reflux Apparatus(환류기구)
  - 밀바다이 편평한 24/40목부를 가진 250ml 또는 500ml의 Erlenmeyer Flask

- 하부가 24/40연결부를 가진 300mm Jacket Liebig, West, 또는 같은 용량의 냉각기

- 최소한 1.4W/cm<sup>2</sup>의 열을 발생시킬 수 있는 Hot Plate

### 3. Reagents

- a. Standard Potassium Dichromate Solution 0.0417M

- 12. 259g  $K_2Cr_2O_7$ (1등급)을 103°C에서 2시간 동안 건조한 후 증류수로 1000ml로 만든다.

- b. Sulfuric Acid Reagent

- 5.5g  $Ag_2SO_4$  / kg  $H_2SO_4$ 의 비율로  $Ag_2SO_4$ (입자, 분말)를 농황산에 첨가하며  $Ag_2SO_4$ 를 녹이기 위해서는 1-2일이 소요된다.

- c. Ferriin Indicator Solution

- 1. 485g 1,10-Phenanthroline Monohydrate와 695mg의  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 증류수에 녹여 100ml로 만든다.

- d. Standard Ferrous Ammonium Sulfate(FAS) Titrant 약 0.25M
  - 98g의  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 를 증류수에 녹이고 20ml의 농황산을 첨가한 후 방랭시켜 증류수를 더 첨가하여 100ml로 만든다. 이 용액은 매일 다음에 따라 표준 중크롬산 칼륨으로 표정한다.

(표정)

- 중크롬산칼륨 10ml를 증류수로 100ml로 희석한다. 30ml의 농황산을 첨가한 후 식힌다. 0.10-0.15ml(2-3방울)의 Ferriin지시약을 떨어뜨린 후 FAS로 적정한다.

## FAS의 몰 농도

$$= \frac{\text{적정된 } 0.0417\text{몰 중크롬산칼륨의 } \text{ml수}}{\text{적정에 사용된 FAS의 } \text{ml수}} \times 0.25$$

e. Mercuric Sulfate,  $\text{HgSO}_4$  입자 또는 분말

### f. Sulfamic Acid

아질산염의 간섭을 제거할 필요가 있을 때만 필요하다.

g. Potassium Hydrogen Phthalate(KHP) Standard

Potassium Hydrogen Phthalate ( $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ )를 약간 분쇄한 후 항량을 유지하기 위하여  $120^\circ\text{C}$ 에서 건조시킨다. 증류수에  $425\text{mg}$ 을 녹인후 증류수로  $1000\text{ml}$ 로 만든다. KHP는  $1.176\text{mg O}_2/\text{mg}$  ( $500\text{ }\mu\text{g O}_2/\text{ml}$ )의 이론적인 COD값을 가진다. 이 용액은 가시적인 생물의 성장이 없는 한 3개월까지는 냉장보관이 가능하다.

### 4. Procedure

a. COD  $50\text{mgO}_2/\ell$  이상인 시료일 때.

○ 시료  $50\text{ml}$ 를  $500\text{ml}$ 의 환류 플라스크에 넣는다. (COD가  $900\text{mg}/\ell$  이상일 때는 희석하여  $50\text{ml}$ 를 취한다.)

○ 비등성 첨가,  $1\text{g}$ 의  $\text{HgSO}_4$ 를 첨가하고  $\text{HgSO}_4$ 를 녹이기 위하여 매우 천천히  $5\text{ml}$ 의 Sulfuric Acid Reagent를 혼합하면서 가하여 준다.

○ 휘발성물질의 가능한 손실을 막기 위하여 혼합하는 동안 식혀준다.

○  $25\text{ml}$ 의  $0.0417\text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 가하고 혼합

○ 환류 냉각기에 취부

○ 교환시키면서 Sulfuric Acid Reagent  $70\text{ml}$ 를 냉각기 끝부분을 통해 첨가

외부 이 물질이 플라스크 내부로 침입하는 것을 막기 위해서 냉각기 끝부분을 조그마한 비이커로 막는다.

### \*\* 주의 \*\*

플라스크바닥의 부분적인 가열과 내용물의 돌비현상을 막기 위해 열을 가하기 전에 내용물을 철저히 혼합한다.

○ 2시간 동안 끓인 후 식히고 증류수로 냉각기를 씻어내려 플라스크로 내려가게 한다.

○ 환류 냉각기 제거후 증류수로 현 용량의 2배 정도까지 희석

○ 실은까지 식힌다.

○ Ferroin 지시약 2-3방울 넣고 FAS로 여분의 중크롬산칼륨을 적정(청록색→적갈색) Ferroin 지시약의 양이 엄밀하게 정해져 있는 것은 아니지만 모든 적정에 있어서 동일한 양을 넣어주어야 한다. 종말점은 청록색에서 적갈색으로 바뀌는 지점으로 하는데 청록색이 다시 나타날수도 있다. 같은 방식으로 Blank에도 시료와 같은 양을 넣고 모든 시약을 동일하게 첨가한 후 환류 절차를 거친다.

b. COD  $50\text{mgO}_2/\text{L}$  이하인 시료일때

다음 두가지를 제외하고는 4. a를 따른다.

○  $0.00417\text{M}$ 의 중크롬산칼륨을 사용

○  $0.025\text{M}$  FAS로 적정

이 실험에는 세심한 주의가 필요하다. 이것은 유리기구나 공기 중에서 티끌만한 유기물이라도 커

다란 오차를 유발할 수 있기 때문이다.

보다 정확한 실험이 요구될때는 시료를 보다 많이 사용하여 본 실험에 들어가기 전에 다음 절차에 따라 농축한다. 먼저  $50\text{ml}$ 이상 취한 시료에 모든 시약을 첨가한 후 냉각기를 취부시키지 않고 환류 플라스크 마개부분을 대기에 노출시키고 전체 부피가  $150\text{ml}$ 가 되도록 끓여서 감소 시킨다.

농축전에  $\text{HgSO}_4 : \text{Cl} = 10 : 1$ 의 비율에 근거하여 첨가할 황산제이 수은의 양을 결정하는데 여기서 Cl의 양은 원시료에 들어 있는 양을 사용한다. Blank에도 동일한 절차를 거친다. 이 기법은 쉽게 온침되는 휘발성물질의 눈에 필만한 손실 없이 시료를 농축시킬 수 있는 장점이 있다. 휘발성 산과 같은 온침이 어려운 휘발성 물질들은 손실된다. 그러나 이러한 문제는 보통 증기상의 농축에 의해서 손실분을 얻을 수 있다.

c. Determination of Standard Solution

표준중크롬산칼륨용액의 실험을 함으로서 실험방법과 시약의 양을 결정할 수 있다.

### 5. Calculation

COD as  $\text{mgO}_2/\text{L}$

$$= \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mlSample}}$$

A : Blank에 사용된 FAS의 ml 수

B : 시료에 사용된 FAS의 ml 수

M : FAS의 몰농도

### 6. Precision and Bias

KHP와 NaCl을 함유하는 일련

의 합성 시료를 74군데의 실험실에서 실험을 수행한 결과 염소가 없는 상태에서 200mg COD / ℓ에서 표준편차는 ±13mg / ℓ (변이계수 6.5%)이다. 100mgCl<sup>-</sup> / L와 160mgO<sub>2</sub> / L의 COD에서 표준편차는 ±14mg / ℓ (변이계수 10.8%)이다.

### C. Closed Reflux, Titrimetric Method

#### 1. General Discussion

a. Principle : B.1.a 참조

b. Interferences and Limitations : A.2 참조

휘발성 유기 화합물은 산화제와의 보다 긴 접촉 시간으로 인하여 Closed System에서는 더욱 완벽하게 산화를 한다. 실험에 들어가기 전에 TFE Liner에서 Culture Tube의 깨진 틈이 있는지를 살펴보아야 한다. 실험에서 요구되는 정도를 파악하여 Culture tube의 Size를 결정한다. 낮은 COD치를 함유하고 있는 시료에서는 많은 시료가 소요되기 때문에 25mm×150mm의 TUBE를 사용한다.

#### 2. Apparatus

a. Digestion Vessels : Borosilicate Culture Tube(16mm×100mm, 20mm×150mm, 25mm×150mm : TFE Lined Screw Caps)를 사용한다. 대안으로 10ml용량의 19-20mm diam의 Borosilicate Ampules을 사용하기도 한다.

b. Heating Block : Culture Tube나 Ampule에 맞는 구멍을 가진 45-50mm의 두께로서 Cast Aluminum

c. Block Heater 또는 Oven : 150±2°C로 조작할 수 있는 것

환경관리인. 1994. 3

### \*\* 주의 \*\*

Oven의 온침(Digestion)으로부터 폐쇄된 대부분 Culture tube의 심각한 손상은 외부 오염물질의 유입과 누수를 야기시킬 수 있다. Culture Tube를 이용한 온침은 150°C에서 2시간 동안 조작을 할때 CAP에 아무런 손상이 없다고 확인이 될 경우에만 사용한다.

d. Ampule Sealer : 강하고 일관성 있는 기밀을 유지하기 위해 서만 기계적인 마개를 한다.

#### 3. Reagents

a. Standard Potassium Dichromate Digestion Solution, 0.0167M  
미리 103°C에서 2시간 동안 건조시킨 일등급 중크롬산칼륨과 167ml 농황산, 33g의 황산제이수 용액에 500ml의 증류수를 더한다. 용해된 후 방냉시켜 1000ml로 희석시킨다.

b. Sulfuric Acid Reagent B.3.b와 동일

c. Ferriin Indicator Solution B.3.c와 동일

d. Standard Ferrous Ammonium Sulfate Titrant(FAS) 약 0.1M  
39.2g의 Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)·6H<sub>2</sub>O를 증류수에 녹이고 20ml의 농황산을 첨가한후 방랭시켜 증류수를 더 첨가하여 1000ml로 만든다. 이 용액은 매일 다음에 따라 표준 중크롬산 칼륨으로 농도 결정하여야 한다.

(농도결정)

시료 대신 취한 정확한 양의 증류수가 담긴 Culture Tube에 도표 2에 따라 시약들을 첨가한다. Tube를 방냉 시키고 0.05-0.10ml(1-2방울)의 페로인 지시약을 첨가하고 FAS적정액으로 적정한다.

### FAS의 몰 농도

$$= \frac{\text{적정된 } 0.0167 \text{ 몰 중크롬산칼륨의 } \mu\text{수}}{\text{적정에 사용된 FAS의 } \mu\text{수}}$$

×0.10

e. Sulfamic Acid B.3.f와 동일

f. Potassium Hydrogen Phthalate Standard B.3.g와 동일

#### 4. Procedure

⊙ 오염을 방지 하기 위해 사용 전에 20% 황산으로 Culture Tubes와 Caps을 씻는다.

⊙ 도표 1에 따라 적절한 시료와 시약의 채취량을 결정한다.

⊙ 시료를 Culture Tube나 Ampule에 넣은 후 Digestion Solution을 더한다.

⊙ Sulfuric Acid Reagent를 용기 내벽을 타고 조심스럽게 주입하여 산층(Acid Layer)이 Sample-digestion Solution Layer 아래에 형성되도록 한다.

⊙ 조심스럽게 Tube나 Ampule을 밀봉한 후 여러번 혼합한다.

### \*\* 주의 \*\*

용기내에 든 용액을 혼합할때 발생하는 열로부터 보호하기 위하여 손과 얼굴 부분을 감싸야한다. 그리고 폭발 반응의 가능성과 용기 바닥의 부분적인 가열을 방지하기 위하여 열을 가하기 전에 철저히 흔들어 섞어야 한다.

⊙ 미리 150°C로 가열된 Block Digester나 Oven에 Tube 또는 Ampule을 넣고 2시간동안 환류시킨다.

⊙ 방냉한 후 Test Tube Rack에 용기를 놓는다.

⊙ Cap을 제거한 후 Tfe로 피복된 마그네틱바를 넣는다. 만약

Ampule을 사용하였다면 적정하기에 편리한 보다 큰 용기에 옮긴다.

⊗ 0.05-0.10ml의 페로인 지시약을 넣고 0.10M의 FAS용액으로 적정하는 동안 마그네틱바로 빠르게 교반시켜 준다. 종말점은 청록색에서 적갈색으로 바뀌는 지점으로 한다.

5. Calculation

$$\text{COD as mg O}_2/\text{L} =$$

$$\frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{ml Sample}}$$

A : Blank에 사용된 FAS의 ml 수

B : 시료에 사용된 FAS의 ml 수

M : FAS의 몰농도

6. Precision and Bias

중크롬산칼륨과 NaCl을 함유하고 있는 60개의 합성 시료를 6개 실험실에서 실험하였다. 염소가 없을 때 평균 COD는 195mg/l 이고 표준편차는 ±11mg/l (변이계수 5.6%)이다. 100mgCl<sup>-</sup>/L와 208mg O<sub>2</sub>/L의 COD에서 표준편차는 ±10mg/l (변이계수 4.8%)이다.

D. Closed Reflux, Colorimetric Method

1. General Discussion

a. Principle : B.1. a 참조

Colorimetric Reaction Vessel은

밀봉되는 Glass Ampule이나 마개 있는 Culture Tube이다. 소비되는 산소량은 분자흡광광도계의 600nm에서 측정된다.

b. Interferences and Limitations : C.1.b 참조

2. Apparatus

a. C.2 참조

b. Spectrophotometer : Ampule이나 16mm, 20mm, 25mm Tube 사용, 600nm에서 사용

3. Reagent

a. Digestion Solution

중류수 500ml에 미리 103°C에서 2시간 동안 건조 시킨 일등급 중크롬산칼륨 10.216g과 167ml의 농황산, 33.3g의 HgSO<sub>4</sub>를 더한다. 이들을 녹인 후 방냉시킨 후 1000ml로 희석시킨다.

b. Sulfuric Acid Reagent : B.3.b를 참조

c. Sulfamic Acid : B.3.f 참조

d. Potassium Hydrogen Phthalate Standard : B.3.g 참조

4. Procedure

a. 시료의 선택

도표 1에 따라 시료와 시약의 적절한 양을 선택한다. C.4에 지시한 대로 시료와 여러개의 표준용액들을 준비하여 온침시키고 식힌다.

b. 중크롬양의 감소 측정

⊙ 방냉된 시료, blank, 표준용액에 대하여 여러번 흔들어서 섞는다.

다.

⊙ 흡광도를 측정하기 전에 고형물은 침전되도록 한다.

⊙ 조용히 용기를 두드리 용기 벽에 붙어 있는 고형물을 침전시킨다.

⊙ 600nm로 맞추어 놓은 분광광도계에 Tube 또는 Ampule을 넣는다.

⊙ 흡광도를 읽은 후 검량선과 비교한다.

c. 검량선 작성

20-900 μg O<sub>2</sub>/L에 상당하는 값을 가지도록 Potassium Hydrogen Phthalate Solution을 취해 최소한 5개의 표준 용액을 만든다. 시료에 대해서 취한 것과 같은 시약의 양, Tube, Ampule size, Digestion Procedure를 취하고 최종액량까지 중류수로 채우고 각각의 Tube나 Ampule에 대해 검량선을 작성한다.

5. Calculation

$$\text{COD as mg O}_2/\text{L}$$

$$= \frac{\text{mg O}_2 \text{ in final volume} \times 1000}{\text{ml Sample}}$$

6. Precision and Bias

중크롬산칼륨과 NaCl을 함유하고 있는 48개의 합성 시료를 5개 실험실에서 실험하였다. 염소가 없을 때 평균 COD는 193mg/l 이고 표준편차는 ±17mg/l (변이계수 8.7%)이다. 100mgCl<sup>-</sup>/L와 212mg O<sub>2</sub>/L의 COD에서 표준편차는 ±20mg/l (변이계수 9.6%)이다.

(다음호에 계속)

표-2 여러가지 Digestion Vessel에 따른 시료와 시약의 양

Digestion Vessel	Sample ml	Digestion Solution(ml)	Sulfuric Acid Reagent(ml)	적정전의 최종액 용량(ml)
Culture Tubes				
16×100mm	2.5	1.5	3.5	7.5
20×150mm	5.0	3.0	7.0	15.0
25×150mm	10.0	6.0	14.0	30.0
Standard 10ml Ampules	2.5	1.5	3.5	7.5