한국환경과학회지 제7권(제2호), 203~208, 1998
J. of the Korean Environmental Sciences Society

화학적 산소 요구량 측정을 위한 On-Line 측정 시스템에 관한 연구

정 형 근 · 차 기 철
연세대학교 환경학과
(1997년 3월 15일 접수)

On-Line Measurement System for the Determination of Chemical Oxygen Demand

Hyung-Keun Chung and Gi-Cheol Cha
Dept. of Environmental Science & Technology Yonsei University, Wonju, Kangwondo 220-710.
(Manuscript received 15 March 1997)

A simple on-line measurement system consisting of a conventional peristaltic pump, a HPLC-type heater, and a flow-through spectrophotometer is introduced for the determination of chemical oxygen demand(COD). The system was configured such that the reaction mixture in the highly concentrated sulfuric acid medium flowing through the PTFE reaction tubing was heated at 150°C and the absorbance of dichromate was continuously monitored at 445 nm. The same oxidation principle as in the standard procedure was employed except the use of $CoSO_4$ as a new effective catalyst. To test the system, potassium hydrogen phthalate was selected as a COD standard material. With suitably optimized reaction condition, the applicable concentration range depends on the initial concentration of potassium dichromate in the oxidizing reagent. With 2.0×10^{-3} M and 5.0×10^{-4} M dichromate, the linear dynamic range was observed up to 400 ppm and 100 ppm, respectively. The standards in the linear ranges were shown to be completely oxidized, which was confirmed with sodium oxalate or Mohr's salt. In all cases, the typical reproducibility for between-runs was 2% or less. The proposed measurement system provides the valuable information for the further development of automated analysis system based on the present standard procedure.

Key words : on-line measurement, chemical oxygen demand, cobalt sulfate, potassium hydrogen phthalate, linear dynamic range.

1. 서 론

화학적 산소 요구량(Chemical oxygen demand; COD)은 분석 대상 시료가 모두 산화되는 데 필요한 화학 산화제의 양을 산소의 양으로 나타낸 것으로서, 수질의 오염 정도를 평가하거나 폐수 처리 시스템의 관리에 중요한 인자이다. 정량적인 COD 값을 얻기 위해서는 대상 분석 물질을 효율적으로 산화시킬 수 있는 산화제를 선택하는 것이 요구되며, 측정 결과의 재현성을 높일 수 있도록 신뢰할 수 있는 측정 기법을 사용하여야 한다. 현재, 구미에서 COD 측정을 위한 공정 시험 방법으로 널리 사용되고 있는 중크롬산칼륨법(Standard method, 1992)은 대부분의 유기물을 완전히 산화시킬 수 있는 것으로 보고되고 있어, 정량적인 COD 분석에 필요한 화학적인 원리가 충족되지만 습식 분석에 의해 수행되고 있으므로 진한 황산과 중크롬산칼륨 등의 유독한 시약을 취급해야 하고, 실험 과정과 측정에 많은 시간이 소비되어, 측정 결과의 신뢰도는 전적으로 실험자의 숙련도에 의존한다. 이에 비해 on-line 분석은 최소한의 용액 취급으로 장시간 연속 분석이 가능하며, 높은 재현성을 얻을 수 있는 장점이 있으므로, COD 표준법의 신뢰도를 높이는 데 바람직한 기법이라 할 수 있다.

Korenaga(1980)는 1975년이후 연속 분석의 가장 중요한 영역으로 인식되고 있는 흐름 주입 분석법(flow injection analysis)의 원리(Ruzicka and Hansen, 1986)를 적용하여 COD on-line 분석의 가능성을 보여주었다(Korenaga, 1980). 그는 산화 효율을 높이기 위해 50 m의 긴 반응 코일을 사용하였다(Korenaga, 1982). Appleton과 Tyson(1986)은 시료의 산화 시간을 줄이고자 반응 코일의 길이를 3 m로 장치하고, 산화 효율을 높이기 위해 90% 이상의 황산 매질과 1.6×10^{-2} M의 비교적 진한 중크롬산칼륨 용액을 사용함으로써 on-line COD 분석의 가능성을 제시하였다. 그러나 연속 분석 가능 시간이 3-4시간 이내로 제한되어 있고, 바

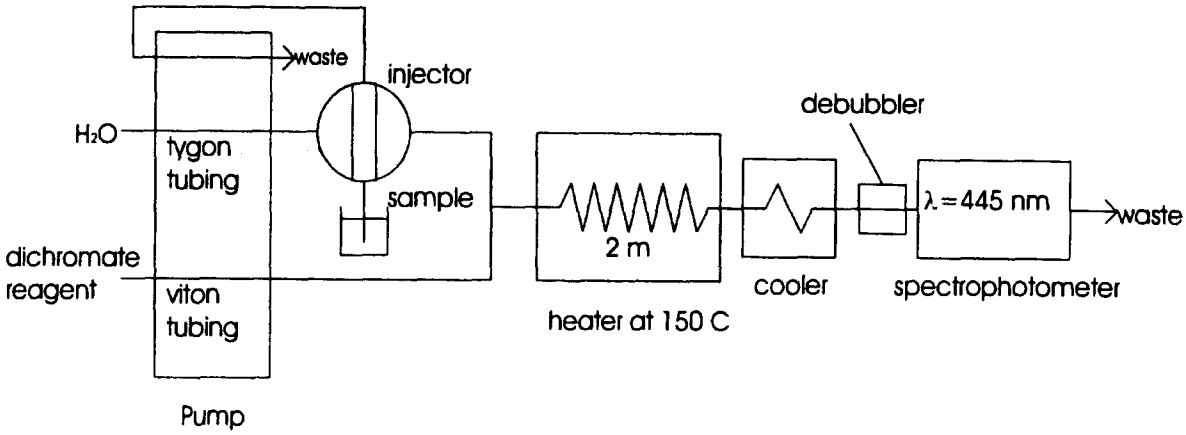

Fig. 1. Schematic diagram of the on-line analysis system for the measurement of chemical oxygen demand.

탕선의 불안정이 단점으로 지적될 수 있다. 산화 효율을 높이기 위해 microwave 에너지에 의한 가열을 시도한 바 있으나(Balconi *et al.*, 1992), 가열에 따른 많은 기포의 생성으로 인해 바탕선의 심한 잡음과 분석 피크의 낮은 재현성이 문제되었다. 중크롬산칼륨 이외에 과망간산칼륨 또는 황산세륨을 사용하여 on-line 분석에 적용한 경우는(Tian and Wu, 1992; Korenaga *et al.*, 1993) 시약 자체의 안정성을 고려하여 중크롬산칼륨법보다 약한 산성 매질과 상대적으로 낮은 온도(예, 90-100°C)를 적용하여야 하므로, 낮은 산화 효율로 인해 실제보다 낮은 COD값을 얻는 단점이 있다.

위에서 서술한 바와 같이 성공적인 COD의 on-line 분석법 개발에는 on-line 분석에 부적합한 반응 조건(예, 가열 또는 반응 매질)의 적용에 따른 본질적인 문제를 해결하여야 한다. 효과적이고 신뢰할 수 있는 on-line COD의 분석이 환경 분야에 널리 사용되기 위해서는 표준법과 같은 산화 효율을 얻어야 하고, 간단한 시스템이 바람직하며, 장시간 연속 분석에 가능하여야 한다. 또한, 서로 다른 설치 장비에 따른 측정 오차가 없고, 시스템의 검증(예, 산화 효율)이 용이하게 이루어질 수 있어야 한다. 본 연구에서는 이러한 점을 감안하여 흐름 주입 분석 시스템에서 흔히 사용하는 장치와 2 m의 polytetrafluoroethylene(PTFE) 반응 코일로 시스템을 구성하고, 표준 물질로 널리 사용되는 프탈산수소칼륨[KHP, $C_6H_4(COOK)(COOH)$]을 대상 시료로 신뢰할 수 있는 on-line COD 분석 기법을 기술하였다.

2. 실 험

2.1 시약

실험에 사용한 모든 시약은 특급 시약으로 정제하지 않고 사용하였으며, 용액을 제조하거나 묽히는 데 사용한 물은 Barnstead 시스템의 이온 교환 수지를 통과하여 얻은 18 MΩ 이상의 순수한 물을 사용하였다. 산화 시약은 $1x10^{-2}$ M $K_2Cr_2O_7$과 $1x10^{-2}$ M $CoSO_4$ 용액 100 mL씩을 미리 조제한 다음, 100 mL의 메스플라스크에 미리 계산된 이들 용액의 부피와 황산 농도를 조절하기 위한 순수한 물의 부피를 정량적으로 취하고 진한 황산으로 표선까지 채웠다. 대부분의 실험에 사용한 COD 표준 용액은 0.8509 g 프탈산수소칼륨을 1 L의 순수한 물에 녹여 1000 ppm의 표준 원액을 조제한 다음, 실험하기 전에 이를 적절히 희석하여 표준 용액을 조제하였다.

2.2 기기 및 방법

습식 분석에 사용한 가열 장치는 Cole Parmer사의 digital/programmable block heater(Model 36200)였고, 반응에서 소모되지 않은 $K_2Cr_2O_7$의 흡광도를 측정하는 데 사용한 검출기는 Hach사의 분광 광도계(Model DR/4000)였다. On-line 흐름 주입 분석 시스템은 연동식 펌프(Rabbit-plus 4-channel, Moldel 01901, Rainin), 시료 주입기(six-port rotary valve, Model 5701), HPLC 칼럼 Heater(Model CH-30, eppendorf), 파장 가변 가시 분광 검출기 (Model UV-1, Dynamax), 기록계(Model 1201, Linear scientific)로 구성하였으며, 반응 코일은 PTFE 튜빙을 사용하여 제조하였다. Fig. 1에 분석 시스템의 대략도를 나타내었다. 이 시스템은 증류수와 $K_2Cr_2O_7$ 용액을 각기 다른 채널을 통해 연속적으로 펌프하여 혼합 T에서 혼합된 용액이 가열 장치와 검출기를 통과하도록 설계되어 있다. 바탕선의 흡광도는 $K_2Cr_2O_7$의 농도 및 증류수와의 혼합율에 의존하는데, 검출기로 사용한 흡광 광도계의 온나비 눈금(full scale)은 이 바탕선의 흡광도에 따라 조절하여야 한다. 시료는 다른 채널을 통해 흡입 방식으로 시료 주입기를 통과하도록 하고, 시료 주입기는 시료 채취와 시료 주입을 일정 주기를 두고 반복하도록 시료 주입기에 연결한 타이머를 프로그램하였다. 표준 시료를 주입하여 얻은 피크는 $K_2Cr_2O_7$의 감소량에 해당하는 음의 피크로 나타내는데, 이 연구에서는 피크의 절대값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정량적인 산화 반응을 위한 반응 시간

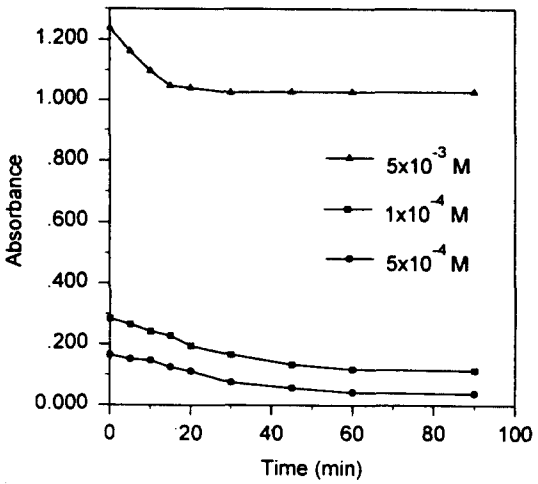

Fig. 2. Reaction curves as a function of elapsed reaction time with various concentrations of $K_2Cr_2O_7$. Each reaction mixture contained 5 mL of 40 ppm COD standard and 5 ml dichromate reagent and the heating temperature was 150℃.

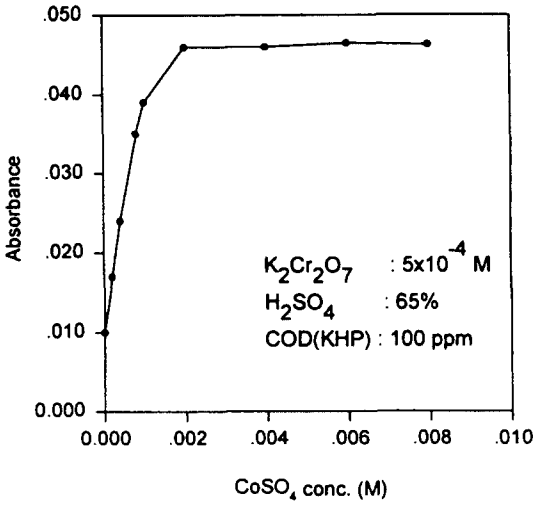

Fig. 3. Dependence of the absorbance on the concentration of $CoSO_4$. The heating temperature was 150℃.

중크롬산법에 의한 대상 분석 시료의 산화율은 $K_2Cr_2O_7$의 농도, 황산의 농도, 반응 온도 및 반응 시간에 의존한다. $K_2Cr_2O_7$의 농도에 따른 반응 정도를 살펴보기 위해 1x10^{-4}-5x10^{-3} M의 $K_2Cr_2O_7$(80% 황산 매질)을 제조한 다음, 40 ppm의 COD(KHP로 조제)와 1:1로 혼합하여 150℃로 예열된 가열 장치에서 반응을 유도하고 시간별로 $K_2Cr_2O_7$의 흡광도를 측정하였다. 황산의 농도는 on-line 분석 시스템을 고려하여 결정하였다. Fig. 2는 그 결과로서, $K_2Cr_2O_7$의 농도가 대상 시료의 농도에 비해 과량일 경우 반응 완료 시간이 단축될 수 있음을 보여 준다. 5x10^{-4} M과 1x10^{-4} M의 경우 반응이 완료되는 데 약 1시간 이상이 필요하였으나, 5x10^{-3} M의 경우 30분 이내에 반응이 완료되었다. 이러한 결과는 가열 시간이 제한된 on-line 분석 시스템을 적용할 경우, 더욱 효과적인 가열이 필요함을 제시하고 있다.

3.2 On-line COD 측정을 위해 고려하여야 할 사항

중크롬산칼륨법을 효과적으로 적용하기 위해서는 매우 강한 산성 매질과 높은 온도에서 가열해야 하므로, on-line 측정을 올바로 수행하기 위해서는 위의 두 조건에 만족할 수 있는 장치를 선택하는 것이 필수적이다. 특히, 고농도의 황산 용액에 포함된 $K_2Cr_2O_7$을 흘려주기 위한 펌프는 가장 중요한 기본 장치라고 할 수 있다. 일반적으로, 연동식 펌프(peristaltic pump)는 바람직하지 않은 것으로 보고되고 있으나(Korenaga and Ikatsu, 1982), 본 연구에서는 고농도의 황산 용액을 장시간 펌프할 수 있는 viton 튜빙을 연동식 펌프에 장치하여 장시간 동안 재현성있는 유속을 얻을 수 있었다. 연동식 펌프에 흔히 사용하는 tygon 튜빙은 진한 황산 용액에서 분해되므로 사용할 수 없음을 주목해야 한다. 또한, 산화 반응이 완료될 수 있도록 가열 시간을 늘리는 것이 요구되는데, on-line 분석에서 이 조건을 만족하기 위해서는 시약/시료 혼합액의 흐름을 정지하여 가열 시간을 늘이거나, 반응 코일의 길이를 길게 하는 방법이 있다. 그러나 시약/시료 혼합액과 바탕액의 불균일한 가열로 인한 바탕선의 기복 또는 신호 응답 시간의 지연으로 인해 바람직하지 못하다. 본 연구에서는 효과적인 촉매를 첨가하여 약 8분의 가열 시간을 통해 효율적인 산화 반응이 진행됨을 확인할 수 있었다.

가열 과정에서 생성되는 기포의 생성은 측정 자체를 제한하므로, 흡광 광도계의 유통셀(flow-through cell)에 유입되지 않도록 제거해야 한다. 이 연구에서 구성된 시스템에서는 70% 이하의 황산 매질을 사용하였을 때 가열에 따른 기포가 발생하였는데, 유통셀 전에 기포 제거 장치를 설치하여 기포의 유입을 막을 수 있었다. 황산의 농도가 80%인 경우는 기포가 발생하지 않았으므로, 대부분의 연구는 이 매질에서 수행하였다.

3.3 $CoSO_4$에 의한 촉매 효과

중크롬산칼륨 공정 시험법을 습식 분석에 의해 수행할 경우, 시료/시약 혼합액을 충분히 가열하여 완전한 산화 반응을 유도한다면 반응을 촉진하기 위한 촉매의 사용은 필수적이 아닐 수 있다. 그러나 가열 시간이 제한된 on-line 분석에서는 산화 반응을 완료하기 위해서 반응의 촉진을 위한 촉매의 사용이 바람직하다. 이 실험에서는 새로운 촉매인 $CoSO_4$를 선택하여 그 효율성을 시험하였다. Fig. 3은 촉매의 농도에 따른 반응 정도를 나타내는 것으로, 2x10^{-3}M $CoSO_4$까지는 급격한 흡광도의 상승을 보였으며, 그 이상에서는 같은 흡광도 값을 나타냈다. 2x10^{-3} M $CoSO_4$ 이상에서 이와 같이 최대 흡광도를 나타낸 것은 시료의 완전한 산화를 암시하는데, 이것은 같은 COD 농도에 해당하는 $Na_2C_2O_4$(약한 환원제이므로 혼합 후 단시간 내에 반응이 완료됨)를 시료로

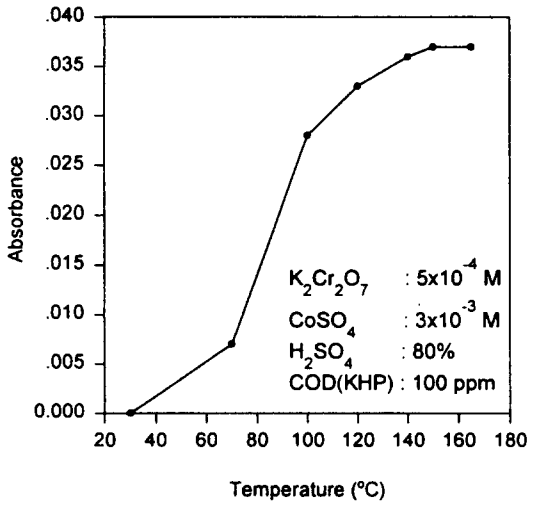

Fig. 4. Dependence of the absorbance on the reaction temperature.

사용하였을 때의 흡광도 값과 5%의 오차 범위 내에서 일치한 것으로 확인할 수 있었다. 또한, 표준법에서 추천하는 촉매인 $AgSO_4$를 사용하였을 때도 유사한 결과를 나타내었다. 따라서, $CoSO_4$는 중크롬산칼륨법에 의한 산화 반응에 효과적인 촉매 역할을 한다는 것을 확인하였다.

3.4 가열 온도 효과

가열 온도에 대한 산화 효율을 살펴보기 위해 상온에서 160°C (이 연구에서 사용한 가열기의 최대 온도)까지 온도를 조절하면서 분석을 수행하였다. Fig. 4는 가열 온도가 증가할수록 흡광도 값이 증가하여 산화 반응이 촉진됨을 알 수 있다. 가열 온도가 약 60°C까지는 5%이내의 반응만이 진행되었고, 그 후 100°C 까지는 급격한 상승 효과를 보였으며, 100°C 이상에서는 완만한 상승 효과를 보였다. 150°C 이상에서는 더 이상의 상승 효과가 없었는데, 이것은 시료가 모두 산화되었기 때문이다. 따라서, 검정 곡선에 대한 연구는 150°C를 선택하여 수행하였다.

3.5 검정 곡선의 특성

본 연구에서 구성한 on-line 분석 시스템에서 얻을 수 있는 출력 데이터의 모습과 재현성을 살펴보기 위해, 5x10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 용액을 사용하여 10-200 ppm의 COD 표준 시료를 분석 시스템에 주입하였다. Fig. 5는 전형적인 결과로서 매우 재현성이 높은 데이터(1.5% 이내)를 얻을 수 있다는 것을 암시한다.

$K_2Cr_2O_7$에 의한 KHP의 산화 반응은 $K_2Cr_2O_7$ 의 농도가 낮을수록 느리다는 것을 앞에서 고찰한 습식 분석의 결과에서 보였다. 이것은 $K_2Cr_2O_7$/KHP 농도비가 클수록 정량적인 반응에 유리하다는 것을 의미한다. 만일 본 연구에서 구성된 분석 시스템과 같이 가열 시간이 8분 이하로 제한되어 있는 경우, $K_2Cr_2O_7$의 농도가 충분히

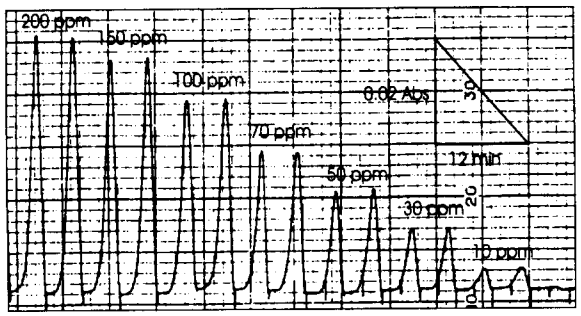

Fig. 5. Typical recorder tracing. $K_2Cr_2O_7$, 5x10^{-4} M; $CoSO_4$ conc. 3x10^{-3} M, H_2SO_4 conc., 80%, heating temp, 150°C. AUFS, 0.2.

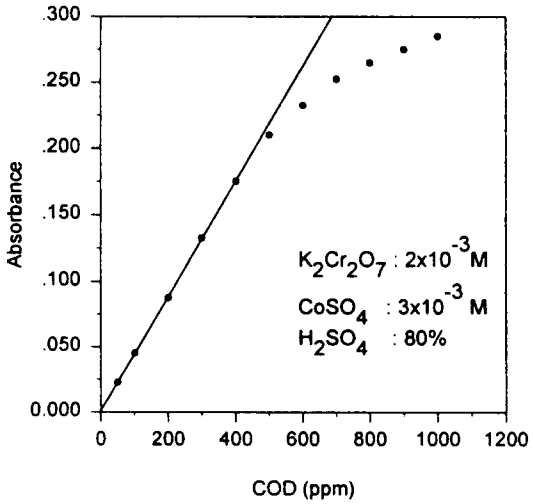

Fig. 6. Calibration plot with 2x10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$.

크지 않다면 시료의 불완전한 산화 반응이 예상될 수 있다. 이러한 사실은 임의로 선택한 $K_2Cr_2O_7$의 농도 조건에서 검량선을 작성할 경우 고농도에서 음의 오차를 나타내는 검정 곡선을 얻을 것이다. 또한, 임의로 선택한 $K_2Cr_2O_7$의 농도는 바탕선(baseline)의 절대 흡광도를 결정하는데, 이 값에 따라 분광 흡광 광도계의 온나비 눈금(full scale)을 적절하게 선택하여야 한다. 즉, COD의 측정 가능한 농도 범위는 선택한 $K_2Cr_2O_7$/표준 시료의 농도비뿐만 아니라 분광 흡광 광도계의 출력 인자에도 의존한다. $K_2Cr_2O_7$의 농도에 의존하는 위의 두 인자가 갖는 특성을 살펴보기 위하여, 2.0 x10^{-3} M과 5x10^{-4} M의 $K_2Cr_2O_7$을 선택하였다. 각각에 대해 분광 흡광 광도계의 온나비 눈금을 0.2와 0.5 AUFS (absorbance unit full scale)로 설정하고, 설정된 범위에서 분석이 가능하도록 $K_2Cr_2O_7$ 용액과 H_2O 운반 용액의 유속을 조절하여 바탕선의 흡광도 값을 각각 0.158과 0.523을 얻었다. 따라서, 표준 시료의 모든 농도 범위에서 $K_2Cr_2O_7$가 정량적으로 소모된다면, 원리적으로 가능한 최대 측정 농도는 바탕선의 흡광도와 $K_2Cr_2O_7$가 완전히 소모된 반응 시약의 흡광도 차이에 해당하는 COD의 농도가 된다. 이것은 모어염(Mohr's salt)

Table 1. Calibration data with various organic compounds[a]

substance	calibration slope (AU/ppm-COD)	intercept (AU)	r^2
KHP	4.36×10^{-4}	5.44×10^{-4}	0.9992
glucose	4.42×10^{-4}	2.08×10^{-4}	0.9999
sucrose	4.55×10^{-4}	5.96×10^{-4}	0.9988
sodium oxalate	4.54×10^{-4}	1.50×10^{-4}	0.9999
sodium salicylate	4.52×10^{-4}	3.00×10^{-4}	0.9999
Mean	4.48×10^{-4}	3.60×10^{-4}	0.9995
(Std. Dev.)	(8.38×10^{-6})	(2.00×10^{-4})	(0.0005)

COD concentrations were in the range of 0 to 300 ppm.
The reagent carrier included 2×10^{-3} M $K_2Cr_2O_7$ and 1×10^{-3} M $CoSO_4$ in 80% H_2SO_4.

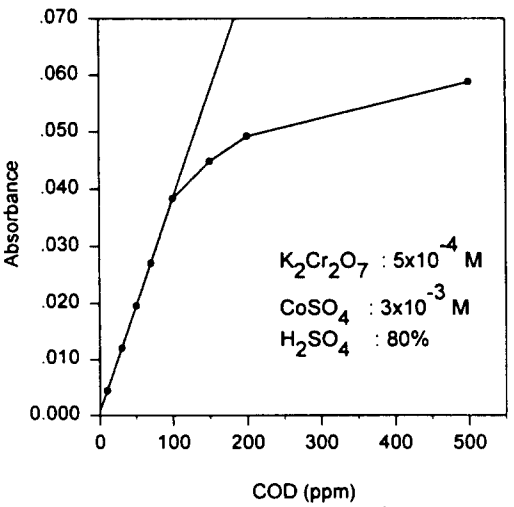

Fig. 7. Calibration plot with 5×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$.

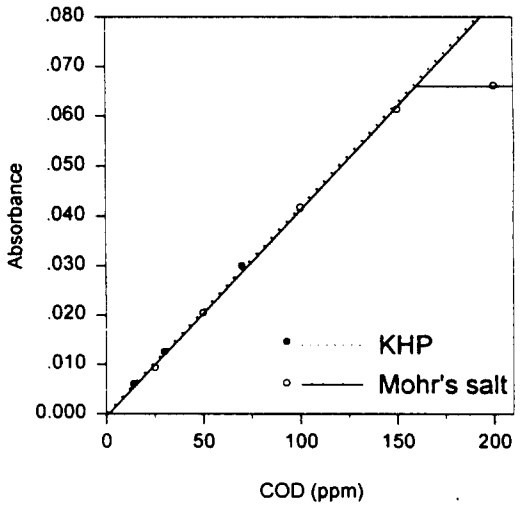

Fig. 8. Comparison of calibration curves with KHP standards to Mohr's salt. The data points for KHP standards are the same as in Figure 7.

을 시료로 주입하여 확인할 수 있으며, 위의 $K_2Cr_2O_7$ 농도 조건에서 각각 875 ppm과 160 ppm이었다.

Fig. 6과 Fig. 7은 KHP를 표준 시료로 하여 얻은 검정 곡선을 나타낸 것으로, 각각 400 ppm과 100 ppm까지는 직선 구간이 형성되었으나, 그 이상의 농도에서는 심각한 음의 오차를 보여주고 있다. 이 결과는 $K_2Cr_2O_7$의 농도가 일정 수준 이하로 떨어지면 산화 효율이 급격히 저하됨을 암시한다. 그러나 Fig.8에 보인 것과 같이, 직선을 형성하는 저농도 구간에서는 산화 반응이 완료되어 정량적인 반응이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 여기서, 모어염은 주어진 실험 조건에서 $K_2Cr_2O_7$과 혼합될 경우 산화 환원 반응이 즉시 완료됨을 주목해야 한다. Table 1은 여러 유기물 시료을 대상으로 검정 곡선의 특징을 정리한 것인데, 검정 곡선의 기울기의 재현성은 2%이하였다. 이것은 이 실험에서 선택한 유기물 모두가 효율적으로 산화되었음을 보여 준다. 따라서, 이 연구에서 제시한 분석 장치와 시약 조건을 토대로 할 때, 일단 선택한 $K_2Cr_2O_7$의 농도에서 완전 산화가 가능한 농도 범위, 즉 검정 곡선의 직선 구간을 설정하고 그 농도 범위 내에 있는 대상 시료를 분석한다면, 정확하면서도 정밀한 분석이 가능하였음을 보여 준다.

4. 결 론

분석 실험실에서 쉽게 구할 수 있는 연동식 펌프, HPLC용 가열기, 흡수 분광 광도계를 사용하여 정확하고 정밀한 on-line COD 측정 시스템을 구성할 수 있음을 보였다. 이 시스템은 습식 분석에 의한 표준법의 산화 원리를 적용하여 COD를 분석할 수 있고, 이에 따라 습식 분석의 실험 과정에서 수반되는 실험 오차를 줄일 수 있으며, 유독한 용액의 취급을 최소화할 수 있었다. 또한, 장시간 재현성 높은 데이터를 얻을 수 있다. 반응 시간을 단축시키기 위해 $CoSO_4$를 새로운 촉매로 제시하였다. $CoSO_4$는 본 연구에서 구성된 시스템의 반응 시간(가열 시간)인 8분 이내에 KHP를 효과적으로 분해하는 촉매 역할을 하였다. 최적 농도의 촉매가 첨가된 COD 분석에서 KHP의 산화율은 $K_2Cr_2O_7$의 농도, 황산의 농도, 가열 시간의 세 인자에 의존하는데, $K_2Cr_2O_7$의 농도는 측정 가능한 농도 범위 및 검량선의 직선 구간을 결정하는 가장 중요한 인자였다. 2.0×10^{-3} M과 5.0×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$을 사용하였을 때, KHP가 완전히 산화되는 구간, 즉 검정 곡선의 직선 구간은 각각 400 ppm과 100 ppm COD까지였으며, 그 이상의 농도에서는 불완전한 산화로 인해 음의 오차를 나타냈다. 분석 가능한

구간내에서는 여러 종류의 유기 물질이 매우 효율적으로 산화됨을 확인하였다. 따라서, 본 연구에서 제시한 on-line 시스템은 습식 표준법의 자동화에 필요한 중요한 정보를 제공하고 있다.

감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단(연구과제:04-D-0178)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

음용수 관리 관련 규정, 1996, 보건사회부 음용수관리과.

Appleton, J.M.H. and J.F. Tyson, 1986, The rapid determination of chemical oxygen demand in waste waters and effluents by flow injection analysis, Anal. Chim. Acta, 179, 269~278.

Balconi, M.L., M. Borgarello, R. Ferraroli and F. Realini, 1992, Chemical oxygen demand determination in well and river waters by flow-injection analysis using a microwave oven during the oxidation step, 261, 295~299.

Korenag, T, 1980, Apparatus for measuring chemical oxygen demand based on flow injection analysis (in Japanese), Bunseki Kagaku, 29, 222~226.

Korenaga, T. and H. Ikatsu, 1982, The determination of chemical oxygen demand in wastewaters with dichromate by flow injection analysis, 141, 301~309.

Korenaga, T., X. Zhou, K. Okada and T. Moriwake, 1993, Determination of chemical oxygen demand by a flow-injection method using cerium(IV) sulphate as oxidizing agent, 272, 237~244.

Ruzicka, J. and E.H. Hansen, 1986, The first decade of flow injection analysis: From serial assay to diagnostic tool, Anal. Chim. Acta, 179, 1~58.

Standard methods for the examination of water and wastewater, 1992, 18th ed., APHA, AWWA, WEF.

Tian, L.C. and S.M. Wu, 1992, Determination of chemical oxygen demand in aqueous environmental samples by segmented flow-injection analysis, Anal. Chim. Acta, 261, 310~305.