

알칼리성 100°C에서 화학적 산소요구량 신속정량법

蔡命俊† · 李壽永* · 金美卿

한양대학교 자연과학대학 화학과

*서울산업대학교 정밀화학과

(1995. 3. 14. 접수)

A Rapid COD Test Procedure for Alkaline Permanganate Value Determination

Myung-Zoon Czae †, Suw-Young Ly*, and Mi-Kyung Kim

Dept. of Chemistry, Coll. of Natural Sciences, Hanyang University, Seoul 133-791

*Department of Fine Chemistry, Seoul National Polytechnic University, Seoul 139-743

(Received Mar. 14, 1995)

요약 : 염소이온의 유무 및 양에 상관없이 적용할 수 있는 알칼리성 과망간산 산화제에 의한 화학적 산소요구량을 신속하게 정량하는 실험절차를 개발하였다. 끓는 물에서 닫힌 환류 90초 동안이면 충분하였다. 시료량 5mL, 최종 부피 10mL일 때 NaOH는 1%, $KMnO_4$ 농도는 0.6mM이 최적 용액 조건이었다. 한 차례의 실험(시료 5~6개)에 걸리는 시간은 5분 이내였다.

Abstract : A simple and rapid permanganate value test procedure for the estimation of COD, based on the photometric measurement of the remained permanganate after the color bleaching by oxygen demand organics during digestion, has been described. Optimized conditions were 1% NaOH, 0.6mM $KMnO_4$, with a closed reflux in the boiling water bath for 90 sec using sample size of 5mL.

Key words : Permanganate value, rapid COD test, closed reflux, seawater.

1. 서론

최근에 이르러 환경적 관심은 온통 수질오염에 쏠리고 있다. 수질을 가능하는 데에는 수중에 들어 있는 산소 소비물질(유기질)의 양이 가장 적절하여 많이 측정된다. 그 중에서도 오염정보와 관련하여 유익한 지표의 하나인 화학적 산소요구량(COD)을 제일 흔하게 해야된다. 폭발적으로 증가하는 시료건수(workload) 및 자동화 내지 자동측정망 구축 등의 현안적 요구 때문에 공정 COD 시험법¹의 지적된 단점과 문제점들을

보완 개량하기 위한 연구가 절실하게 요구된다. 본 연구팀에서는^{2,3} 과망간산칼륨 산화제에 의한 COD 측정 시 남아 있는 permanganate량을 적정법 대신에 비색법으로 정량하여 시간과 경비를 대폭 줄인 바 있다. 시료량이 5mL로 줄고 가열 환류 시간이 10분으로 단축되었다. 본 논문에서는 닫힌 환류를 시행함으로써 가열시간을 90초로 단축할 수 있었음을 보고한다.

2. 실험

2. 1. 시약 및 기기

모든 시약용액의 제조와 농도결정은 특급 시약을 그대로 사용하여 오염공정시험법⁴에 준하였으며, 앞서 발표한 논문³에 자세하게 언급된 바 있다.^{3,5}

2. 3. 실험방법

인공해수에 Glucose(COD로 0[공시료], 1, 3 및 5ppm[표준물])가 함유된 표준용액 시료 또는 함량을 정확히 알고 있는 실제 시료 5.00mL를 10mL 들이 메스플라스크에 취한다. 적당량의 NaOH와 KMnO₄ 용액을 가한 다음 증류수로 표선까지 묽힌다. 반응 용기로 옮기고 teflon 마개로 밀봉한 후 일정 시간 동안 끓는 물중탕에 넣어 가열 반응시킨다. 물중탕에서 꺼내어 흐르는 물에 담가 식힌다. 이 때 혼탁한 침전물이 있으면 헵타몰리브덴산 암모늄으로 처리한다.⁵ 큐벳에 딸아 옮겨 535nm에서 정밀 광도 측정법으로 흡광도(A)를 측정한다. 미터 영점(흡광도 무한대) 대신에 색깔이 제일 진한 공시료를 cell holder에 넣고 amplifier control로 A 0.50에 맞춘다. 표준물 대조액(5ppm)으로 바꾸어 넣고 light control로 A 0.00에 맞춘 후 다시 공시료를 넣어 A가 0.50에 오는가를 확인한다. 아니면 amp. control로 맞춘다. 정확하게 공시료 A 0.50, 표준물 대조액 A 0.00이 될 때까지 두 점에 맞추는 조작을 반복한 다음 처리시료의 흡광도를 읽는다.

용액 조건에 따라 이 두 절편점(0.1A/ppm)으로 확장이 불가능한 경우가 대부분이다. 따라서 확장이 가능한 조건과 1 및 3ppm짜리 표준시료 용액의 흡광도가 이 두 절편점을 잇는 직선상에 오는(선형성이 좋은) 용액 조건을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 보는 바와 같이 NaOH 농도 1%(약 0.25M)에서 선형성이 가장 좋았다. 이 농도는 이전의 열린 환류-흡광도법³에서의 0.2%보다 5배나 진한 농도로서 환류가열 시간 단축을 가능하게 하는 요인이다. 이는 진한 알칼리성에서 과망간산의 산화력이 증가하기 때문이다.⁶ 이보다 묽은 0.5%에서는 두 절편점으로 별려 맞추기가 불가능하였다.

가장 알맞는 KMnO₄ 농도는 0.6mM(Fig. 2)로, 역시 열린 환류 때의 0.15mM보다 4배나 진한 경우였다. 이처럼 진한 농도 조건에서 가열환류 시간 90초 동안

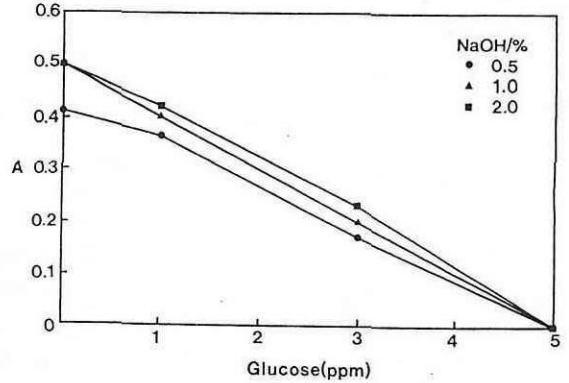


Fig. 1. Deviation from linearity of the A-COD plot by varying NaOH concentration. Experimental conditions: 0.6mM KMnO₄, 90sec closed refluxing in boiling water.

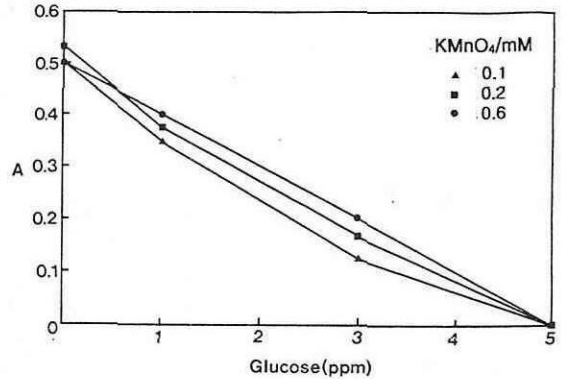


Fig. 2. Effect of KMnO₄ concentration on the calibration plot. NaOH was 1%. Other conditions were the same as in Fig. 1.

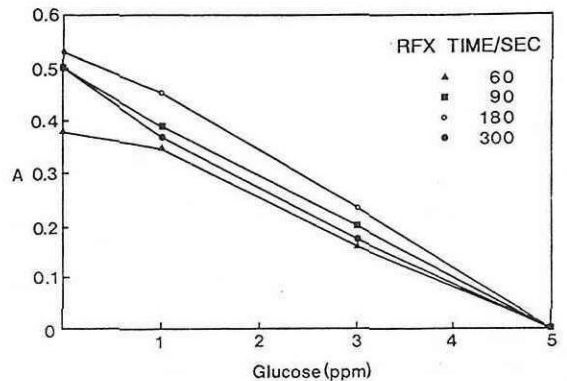


Fig. 3. The plots with various reflux time. Conditions: 1% NaOH, 0.6mM KMnO₄, and 100°C.

이 가장 좋은 결과를 주었다(Fig. 3).

이상과 같은 최적 조건에서 glucose를 표준물로 삼아 회귀해석법으로 그린 검량선은 Fig. 4와 같다. Table 1에는 이 curve fitting의 표준편차와 모델식의 매개변수에 관련값들을 실었다. 동해 연안에서 채취한 실제 바닷물 시료를 사용하여 본 방법을 검정해 본 결과는 Table 1, 2에서 보는 바와 같이 공인된 표준방법과 잘 일치함을 알 수 있다.

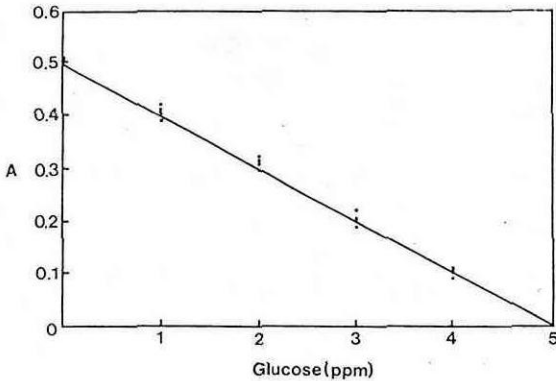


Fig. 4. Calibration plot prepared in seawater matrix with a line of best fit calculated by standard linear regression($r=0.999$).

Table 2. Determination of COD in Real Samples of Seawater

Sample from	COD / mg L ⁻¹	
	Test method	Official method ¹
Geojin-Eup	1.28	1.24
Sokcho	1.52	1.49
Namae-Ree	1.23	1.26
Ahnin-Ree	1.22	1.24

결론적으로, 소량의 시료(5mL)를 사용하여 비교적 진한 용액조건(1% NaOH, 0.6mM KMnO₄)에서 가열 환류시키면 90초로 충분하였다. 한 벌의 실험을(시료 5개 이상) 끝마치는 시간은 5분 이내이다. 별도로 검량선을 미리 작성할 필요가 없는 것도 또 하나의 큰 장점이다.

Table 1. Evaluation for the Calibration Curve Fitting

COD (ppm)	A	A _b	s	CV(%)
0.00	0.505			
	0.505			
	0.500	0.501 ₄	0.0035 ₁	0.70 ₀
	0.500			
	0.497			
1.00	0.415			
	0.405			
	0.401	0.397 ₅	0.0093 ₀	2.03 ₄
	0.400			
	0.384			
2.00	0.318			
	0.310			
	0.305	0.305 ₄	0.0094 ₀	3.1 ₀
	0.301			
	0.293			
3.00	0.220			
	0.203			
	0.202	0.202 ₂	0.012 ₁	6.0 ₀
	0.200			
	0.186			
4.00	0.109			
	0.104			
	0.102	0.100 ₆	0.008 ₀	7.8 ₀
	0.100			
	0.088			
5.00	0.002			
	0.001			
	0.000	0.0006 ₀	0.0009 ₀	-
	0.000			
	0.000			

$$A = mC + A_b$$

$$A_b = 0.501_1$$

$$m = -0.0999_4$$

$$r = -0.9999_1$$

감사의 글

이 연구는 1993년도 한양대학교 환경과학연구소에

서 지급하는 연구비(교내 연구비)의 도움으로 이루어졌으며 이에 감사를 드리는 바입니다.

인용문헌

1. 환경처 고시 제91-85호(1991. 12. 5) 수질오염공정시험방법 제4장 제6항, 1991.
2. Czae, M-Z., Tae-Kee Hong, and M. -H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 406(1989).
3. 채명준, 이수영, 김미경, *대한화학회지*, **38**, 880 (1994).
4. 환경처 고시 제91-85호(1991. 12. 5) 수질오염공정시험방법 제5장 제1항 및 제5항, 1991.
5. 채명준, 이수영, 김도수, *Bull. Environ. Sci. (Hanyang University)*, **14**, 55(1993).
6. C. C. Liang, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol. 1, p. 358, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, U. S. A., 1973.