

산성 화학적 산소 요구량 시험법에서 조건 변화의 영향

채명준 · 김미경*

한양대학교 자연과학대학 화학과

*경인여자전문대학 환경공학과

(1997. 10. 7 접수)

Effect of New Conditions on Acidic Permanganate COD

Myung-zoon Czae and Mi-Kyung Kim*

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Environmental Technology, Kyung-In Women's College, Incheon 407-050, Korea

(Received October 7, 1997)

1. 서 론

갈수록 환경오염이 심각해짐에 따라 개별적인 오염 물 발생원에 대한 규제는 더욱 엄격해지게 된다. 이는 곧 보다 예민한 감도를 요구하거나 또는 시료 매트릭스의 변화 따위를 수반하게 되기 때문에 오염시험 방법, 즉 분석 방법체계의 적절성 평가작업은 소홀이 할 수 없는 중요한 대목이다.^{1,2} 적절성 평가란 어떤 분석 방법체계가 유용한 분석자료를 제공함에 적절한가를 결정하는 과정이다. 즉 그 분석방법의 성과(performance) 파라미터들을 분석자료가 요구하는 사항과 비교하여 행하는 일종의 가치판단이다. 해당 시험방법은 소기의 목적에 적합함은 물론 분석현장에서 그 절차가 제대로 수행되어야 한다. 정해진 방법을 제대로 운용했으나하는 문제는 분석자 및 시험기관의 정밀도 관리체계(QA)에 달렸지만³ 분석방법의 적합성 여부는 관련학계의 계속적인 평가작업에 의존할 수밖에 없다. 제대로 된 훌륭한 분석방법은 일차적으로 환경인자의 있을 수 있는 변화에 대한 허용범위가 넓어야 한다.⁴

저자들은 오염공정 시험법의 개정에 수반된 문제점으로 개정 전후 조건변화가 심한 '알칼리성 100°C법'에서 이 조건변화가 시험결과에 미치는 영향을 검토한 바 있다.² 본 단신에서는 실제로 거의 대부분의 시료에 적용되는 100°C 산성법에서 있을 수 있는 새로운 조건변화에 얼마까지 견딜 수 있는지를 조사하였

다. 새로운 조건은 가열시간, 산화제의 농도, 용액의 황산농도를 공정 시험법에서 규정한 값을 중심으로 아래 위로 변화시켰다.

2. 실험

모든 시약의 제조와 농도 결정은 환경오염 공정시험법⁵에 따랐다. KMnO_4 용액 0.1 N 보존용액을 만들어 알맞은 농도로 묽혀 사용하였다. COD 표준용액으로는 glucose(Samchun) 0.9384 g을 정확히 달아 증류수로 1 L로 묽혀 1000 ppm 보존 용액을 만들어 냉장고에 보관하며 사용하되 일주일 이상을 넘기지 않았다. 가열수단으로는 물중탕(100°C)을 사용하였다. 적정은 10 mL짜리 자동 뷰렛을 사용하여 행하였다. 산소요구 물질의 양(OD)은 환경오염공정시험법⁶에 따라 측정하고 계산한 화학적 산소요구량이다. Table 1의 값은 동일한 시료에 대하여 다섯번 이상 반복하여 ($n=5$) 얻은 평균값이다.

3. 결과 및 고찰

모든 실험값의 평균 상대표준편차는 (CV) 5.5% (1.8~7.6%)였다. 글루코스 1 ppm일 때가 제일 컸고 (7.6%) 10 ppm일 때가 가장 적은 값(1.8%)이었다.

오염공정 시험법에서 지정된 산화제 과망간산칼륨 농도(0.025 N)보다 0.005 N 낮은 경우의 결과를

Table 1. COD and recovery data responding to the variation of the three variables for four levels of glucose (1, 3, 5, and 10 ppm)

KMnO ₄ /N	H ₂ SO ₄ /M	Reflux time/min	OD (ppm)/Recovery (%)				
			1	3	5	10	
0.020	0.6	30	0.84 (84)	2.10 (70)	3.25 (65)	6.01 (60)	
0.025 ^a	0.4	30	0.80 (80)	1.92 (64)	3.15 (63)	5.50 (55)	
		0.6 ^a	20	0.87 (87)	2.13 (71)	3.50 (70)	6.02 (60)
			30 ^a	0.89 (89)	2.16 (72)	3.50 (70)	6.10 (61)
			60	0.90 (90)	2.55 (85)	4.20 (84)	8.09 (81)
				30	0.85 (85)	2.43 (81)	4.00 (80)
0.030	0.6	30	0.88 (88)	2.25 (75)	3.75 (75)	6.33 (63)	

^aRecommended values in official methods.⁶

Table 1의 첫째 가로줄에서 찾아볼 수 있다. 넷째 가로 줄과 비교해서 그 차이를 보면 글루코즈 함량에 따라 다르기는 하나 평균해서 0.023푼(분률)만큼 감소한 사실을 알 수 있다. 한편 같은 정도의 농도를 증가시킨 결과는 맨 밑줄에 보인 바와 같이 평균 0.023푼 증가한 것을 볼 수 있다. 따라서 산화제 농도 ± 0.005 N 정도(20%) 변화는 우연 실험오차 범위를 벗어나지 않음을 알 수 있다.

환류시간의 변화에 대한 COD값의 변화는 세 번째 및 다섯 번째 줄(가로)에 나타나 있는데 10분 줄였을 때 0.01푼 감소하고, 30분 늘렸을 때 0.12푼이나 증가하였다.

황산농도 변화의 영향은 지정농도(0.6 M)보다 0.2 M(+33%) 진한 경우(여섯째 줄) 평균 0.07푼, 묽은 경우(둘째 줄) -0.08푼 변화한 것을 알 수 있다.

세 가지 인자의 변화에 대한 분석 값의 응답을 정량적으로 비교하기 위해 공정시험법에서 지정한 값의 일정한 변화분(1%)에 대한 응답변화 분율을 보면 산화제의 경우 1.1×10^{-3} , 환류시간의 경우 1.2×10^{-3} , 황산농도의 경우 2×10^{-3} 푼이다. 산성법에서는 알칼리성법에서와 달리 시험결과에 가장 큰 영향을 주는 인자는 황산의 농도이며 다음으로 가열시간, 산화제

농도의 순서로 감소함을 알 수 있다. 산화제 농도의 변화가 가열시간의 경우보다 그 영향이 덜함은 알칼리성 법에서와² 반대되는 경향성을 보였다.

결론적으로 산성법에서는 알칼리성법에서와 달리 황산의 농도>환류가열 시간>산화제 농도 순서로 그 영향력이 감소하였다. 그러나 실험한 범위 안에서는 지정농도의 $\pm 25\%$ 변화는 우연오차안에 드는 정도의 영향만을 미쳤다.

참 고 문 헌

1. John K. Taylor, *Anal. Chem.*, **55**, 600A (1983).
2. Mz. Czae, and M.-K. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **8**, 281 (1995)
3. John K. Taylor, *Anal. Chem.*, **53**, 1588A (1981).
4. S. N. Deming and S. L. Morgan, "Chemometrics: Theory and Application", ACS Symposium Series 52, p. 1, B. R. Kowalski, Ed., Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1977.
5. 환경부 고시 제 91-85호 "환경오염공정시험법", 수질 편 제 4장, 1991, 12, 5.
6. 환경부 고시 제 91-85호 "환경오염공정시험법", 수질 편 제 3장 제 5항, 1991, 12, 5.