

알칼리성 화학적 산소 요구량 시험법에서 산화제 농도와 가열 시간의 영향

蔡命俊[†] · 金美卿

한양대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 8. 2. 접수)

Effect of Oxidant Concentration and Reflux Time on COD Value by Alkaline Permanganate Method

Myung-zoon Czae[†] and Mi-Kyung Kim

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received Aug. 2, 1995)

요약 : 개정된 공정 시험법의 세부 절차상의 변경이 시험 결과에 미치는 영향을 조사하였다. 가열 시간이 1/3로(60분→20분), 과망간산칼륨의 농도가 1/2.5(0.025N→0.010N)로 줄어든 결과로, 글루코스의 경우 COD로서의 회수율이 평균적으로 약 30% 감소하였다. 즉, 개정된 절차에 따른 시험 결과는 개정 전의 절차에 의한 결과의 70%밖에 안 된다. 이 때 정밀성은 다소 향상되었다(CV가 4.6%→3.3%). 이러한 KMnO₄의 산화능 감소는 주로 농도의 묽어짐 때문이었다. 나머지 감소 효과의 1/3이 가열 시간 감소의 영향으로 드러났다. 이처럼 알칼리성 COD법에서는 산화제의 농도 변화가 가열 시간의 경우보다 결과에 미치는 영향이 훨씬 큼을 나타내었다. 실제 바닷물 시료에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract : The effect of permanganate concentration and refluxing time on the test COD results were investigated, as a validation test of the revised procedure. The amended protocol involves the use of a more dilute(1/2.5) permanganate solution(0.010N) and a shorter(1/3) refluxing period(20 min). This revision resulted only 70% of the COD value determined by the old procedure with a somewhat improved precision(CV 4.6%→3.3%). The dominant factor that influences the decrease in the COD result is the oxidant concentration, being two thirds of the overall effect. The same results were obtained in the comparison test using seawater samples.

Key words : Alkaline permanganate COD, Oxidant concentration, Reflux time.

1. 서론

법적 구속력을 갖는 공정 시험법에는 그 적합성이 확인된 방법, 절차 및 세부 절차들이 채용되어야 한다.¹ 따라서 공정 시험법의 여러 방법들 중 어느 하나라도 바꾸거나 개정할 때에는 충분한 적합성 확인 작업, 즉 성문화된 낱말의 명료성에 대한 전문적 실험적 검증이

뒷받침되어야 한다.² 화학 분석 방법은 그 자체로서의 타당성과 아울러 어떤 특정한 시료군의 경우에는 방법 채용의 적절성이 문제되기도 한다. 우리 나라 공정 시험방법에서 화학적 산소 요구량(COD)은 시료의 염소 이온량에 따라 산성법과 알칼리법 중 하나를 채용한다.^{3,4} 알칼리법 세부절차만이 1991년 말⁴ 개정되었다. 산화제 과망간산칼륨의 농도가 묽어졌고(0.025N에서

0.010N로) 가열 시간이 보다 짧아졌다(60분에서 20분으로).

본 연구에서는 '알칼리성 100℃에서 과망간산칼륨에 의한 화학적 산소 요구량' 시험법에서 가열 시간과 산화제의 농도가 측정 결과에 미치는 영향을 검토함으로써 개정된 시험법의 적절성을 검증하였다. 개정 전후의 차이를 COD 표준물로 glucose와 KHP량에 대한 측정값으로 비교하고 실제로 바닷물 시료에 적용하였을 때의 차이도 알아보았다.

2. 실험

모든 시약 용액의 제조와 농도 결정은 특급 시약을 그대로 사용하여 공정 시험법⁵에 따랐다.⁶ COD 표준용액(1000mg/L)은 glucose(Samchun) 0.9384g, KHP (potassium acid phthalate, Junsei) 0.8803g을 각각 1L로 녹여 만들었다. 실제 시료인 해수는 안산 연안의 표층수이며 표준 방법에 따라 채취하고 처리 보관하였다.

3. 결과 및 고찰

개정 전후의 두 절차에서 산화제 과망간산칼륨의 산화능의 차이를 알아보기 위하여 피산화물, 즉 산소 요구물의 표준물로 glucose와 KHP⁷를 사용하여 회수율을 조사하였다. 이 회수율이 두 절차에서 COD의 함량과 염소이온의 양에 따라 받는 영향을 Table 1~2의 결과에서 알아볼 수 있다. 바닷물을 포함한 일반 지표수의 COD 함량을 고려하여 10mg/L 이하의 네 값(1, 3, 5, 10)을 선택하였다. 염소이온의 양은 바닷물(19g Cl⁻/L)의 경우와 담수, 그리고 그 중간값을 생각하여 세 값(0, 10, 20)을 잡아 실험하였다. Table에서 COD 값 다음 괄호 속의 숫자는 7번 이상 반복해서 얻은 표준편차의 상대적 백분율값이다.

모든 경우에 COD 함량이 증가함에 따라 회수율은 감소하고 염소이온량에 따라서는 증가함을 볼 수 있다. 이들 효과는 KHP에서 보다 심하게 나타난다. 구체적인 한 예로 COD 함량에 따른 회수율 변화를 보면, Table 1에서, glucose는 74에서 67%로 감소한데 비해 KHP에서는 23으로부터 9%까지 떨어진 것을 볼 수 있다. KHP는 glucose에 비해 회수율이 훨씬 떨어진다(평균값으로 71대 14%, Table 1). 일반적으로 KHP 같은 사슬형 유기산은 산화 속도가 매우 느려 2

Table 1. COD Values Using Old Procedure with Chloride Variation(COD in mg/L)

Std. Material	Theoretical	Cl ⁻ (g/L) / (CV %)*			Average Recovery(%)
		0.0	10.0	20.0	
Glucose	1.00	0.60(5.5)	0.80(6.3)	0.82(4.0)	74(5.3)
	3.00	1.81(6.4)	2.19(6.4)	2.24(3.0)	69(5.3)
	5.00	3.65(7.5)	3.55(1.9)	3.67(5.6)	72(5.0)
	10.00	5.96(5.7)	6.90(0.87)	7.19(1.6)	67(2.7)
Average Recovery(%)		63(6.3)	73(3.9)	76(3.6)	71(4.6)
KHP	1.00	0.16(7.2)	0.25(9.2)	0.27(8.5)	23(8.3)
	3.00	0.28(5.5)	0.44(9.1)	0.48(6.8)	13(7.1)
	5.00	0.40(3.1)	0.64(3.9)	0.66(2.3)	11(3.1)
	10.00	0.87(2.8)	0.93(3.9)	1.04(3.2)	9(3.3)
Average Recovery(%)		10(4.7)	15(6.5)	17(5.2)	14(5.5)

*Values in the parenthesis are the coefficient of variation for n ≥ 7.

Table 2. Test Results Using Revised Procedure(COD in mg/L)

Std. Material	Theoretical	Cl ⁻ (g/L) / (CV %)			Average Recovery(%)
		0.0	10.0	20.0	
Glucose	1.00	0.46(5.5)	0.55(4.7)	0.60(4.8)	54(4.9)
	3.00	1.31(3.6)	1.56(3.6)	1.70(2.5)	51(3.2)
	5.00	2.08(6.1)	2.09(2.0)	2.26(1.8)	43(3.3)
	10.00	3.85(2.7)	4.23(0.80)	4.34(1.2)	41(1.6)
Average Recovery(%)		43(4.4)	48(2.8)	51(2.6)	47(3.3)
Ratio(Rev./Old)%		68	66	67	66
KHP	1.00	0.14(10.0)	0.15(7.7)	0.21(8.7)	17(8.8)
	3.00	0.18(3.0)	0.26(7.7)	0.31(5.9)	8(5.5)
	5.00	0.22(2.0)	0.30(7.1)	0.42(3.7)	6(4.3)
	10.00	0.26(2.0)	0.43(5.1)	0.55(2.4)	4(3.2)
Average Recovery(%)		7(4.3)	9(6.9)	11(5.2)	9(5.5)
Ratio(Rev./Old)%		70	60	65	64

Table 3. Effect of Permanganate Concentration and Refluxing Time on Glucose Recovery when 20g/L Chloride Presents(in %)

Ref. Time (min)	KMnO ₄ /N	Glucose(COD ppm)				Average Recovery(%)
		1	3	5	10	
60	0.010	66	60	58	47	58(A)
	0.025	82	75	73	72	76(B)
20	0.010	60	57	45	43	51(C)
	0.025	75	63	62	59	65(D)
Ratio(%)		A/B 76	C/D 78	C/A 88	D/B 86	

시간 동안에도 완전히 산화되지 않는다.⁹ 더구나 MnO₄⁻에 의한 COD 값은 chromate의 그것에 비해 현저히 낮은 것으로 알려져 있다.¹⁰

개정 후의 절차에 따라 얻은 결과인 Table 2에서 보면 회수율이 상당히 감소한 사실을 알 수 있다. 글루코스는 71에서 47%로, KHP는 14%에서 9%로 약 30%

이상(34~36, Table 2의 Ratio란)씩이나 감소하였음을 알 수 있다. 이것은 가열 시간을 1/3로(60분에서 20분으로) 줄이고 permanganate의 농도를 1/2.5로(0.025N에서 0.010N로) 낮춘 효과가 복합된 결과라고 볼 수 있다. 이 두 factor 따르따로의 영향을 보기 위한 실험 결과를 Table 3에 정리하였다. 과망간산 농도가 물

Table 4. Comparison of Results Using Revised and Old procedures for Seawater Samples(COD in mg/L)

Sample	Old Procedure(CV %)	Revised Procedure(CV %)	Ratio(%) Rev./Old
I	10.23(2.5)	6.01(1.6)	59
II	4.82(1.9)	3.80(2.8)	79
III	6.93(2.3)	4.70(1.2)	68
IV	5.87(1.6)	4.23(7.3)	72
V	4.64(2.3)	3.38(2.3)	73
Average			70

어진 결과 약 20%(22~24) 감소(Table 3의 맨 밑줄 Ratio A/B, C/D)를 가져왔다. 반면 가열 시간 변경의 효과는 약 10% 정도(0.025N일 때 14%(D/B), 0.010N일 때 12%(C/A)) 감소하였음을 알 수 있다. 이처럼 알칼리성 시험법에서는 가열 시간의 단축은 permanganate의 농도 변화보다 그 영향력이 미미하여 90초 가열의 신속 시험법¹¹을 가능케 한 근거가 된다. 이와 같이 개정된 절차에서는 산화능이 약화되어 개정 전의 절차에 의한 값의 70%밖에 얻을 수 없다. 반면에 정밀도는 일반적으로 증가하였음을 볼 수 있다(glucose의 경우 CV가 평균적으로 4.6%에서 3.3%로 향상됨). Table 4는 실제 시료인 바닷물을 두 절차로 시험한 결과의 비교이다. 평균 회수율의 비가 0.7로 개정 후의 절차에서는 산화능이 떨어져 개정 전의 결과의 70%만을 주게 된다. 이는 synthetic mixture의 ratio 66%와 잘 일치한다.

결론적으로 알칼리성 100℃ 과망간산칼륨법에서 (1) KHP는 과망간산칼륨에 의해 극히 일부(약 10%)만이 산화된다. (2) COD로서의 회수율은 시료 중의 염소이온 함량이 많을수록 증가하며 산소 소모 유기물의 양이 많을수록 감소한다. 이 감소 정도는 KHP에서 훨씬 심하다. (3) 과망간산칼륨의 농도를 1/2.5로 줄인 결과 약 20%(21~24)의 산화력(회수율) 감소를 초래하였다. (4) 가열 시간 단축(1/3)의 효과는 약 10%(11~14)의 회수율을 감소시켰다. (5) 조합해서 개정 후의 절차는 전의 것에 비하여 약 32% 감소한 COD 값을 주었다. (6) 반면 정밀도는 향상되었다.

인용문헌

1. ACS Subcommittee on Environmental Analytical Chemistry, *Anal. Chem.* **52**, 2242(1980).
2. J. K. Taylor, *Anal. Chem.*, **55**, 600A(1983).
3. Notification No. 86-18 of the Office of Environment (Korea), "Official Methods for Testing of Environmental Pollution", Practice for Waters, Subsection 5 of Chapter 3, 1986(12.22).
4. Notification No. 91-85 of the Office of Environment (Korea), "Official Methods for Testing of Environmental Pollution", Practice for Waters, Subsection 6 of Chapter 4, 1991(12.5).
5. Notification No. 91-85 of the Office of Environment (Korea), "Official Methods for Testing of Environmental Pollution", Practice for Waters, Subsection 1, 5 of Chapter 5, 1991(12.5).
6. Myung-zoon Czae, Suw-Young Ly and Mi-Kyung Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **38**, 880(1994).
7. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, "STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater", 18th Ed., p. 5-6, American Public Health Association, Washington, DC, U. S. A., 1992.
8. Myung-zoon Czae, Tae-Kee Hong and Mi-Kyung Kim, unpublished result.
9. W. J. Cooper and J. C. Young, "Water Analysis", Vol. 3, p. 59, R. A. Minear and L. H. Keith, Eds., Academic Press, Inc., Orlando, U. S. A., 1984.
10. J. M. Foulds and J. V. Lunsford, *Water & Sewage Works*, **115**(March), 112(1968).
11. Myung-zoon Czae, Suw-Young Ly and Mi-Kyung Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **8**, 167(1995).