

흡광도 측정에 의한 화학적 산소 요구량

蔡命俊* · 李壽永 · 金美蘭

한양대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 5. 13 접수)

Chemical Oxygen Demand based on Spectrophotometric Measurement of Permanganate

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

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

(Received May 13, 1994)

요 약. 알칼리성 100 °C 과망간산칼륨에 의한 화학적 산소 요구량 절차에서 과망간산의 진한 분홍색의 탈색 정도가 COD의 양에 의존하는 사실에 착안하여 간단하게 COD를 정량할 수 있는 간접 분광광도법의 기초 조건들을 조사하였다. 여러 농도의 COD(0~5 ppm) 표준 시료(시료량 5 ml)와 과량의 과망간산을 함유한 용액 10 ml를 일정 시간 동안 환류한 후 535 nm에서 측정된 흡광도-농도 곡선이 가장 좋은 직선성을 갖는 조건을 찾았다. 과망간산칼륨 농도 0.15 mM, NaOH 0.2%, 가열 온도 100 °C, 그리고 가열 시간 10분일 때가 가장 좋았다. 총 소요 시간은 15분이며, *t*-검정 결과 공정시험법과 큰 차이가 없었다.

ABSTRACT. An indirect spectrophotometric method, presumably heretofore unmentioned, for the rapid determination of COD in the presence of chloride of high concentration is described. The alkaline sample is refluxed to react with a definite amount of permanganate, present in excess. A photometric measurement at 535 nm for the extent of the fading of the permanganate color after refluxing completes the procedure. The optimum conditions which give the absorbance-concentration plot the maximum linearity and slope in the range of 0~5 ppm COD are as follows: reflux at 100 °C for 10 min in the presence of 0.15 mM permanganate and 0.2% NaOH with a sample size of 5 ml. An overall running time was less than 15 min. The *t*-test reveals that the proposed method is not significantly different from the official method.

서 론

화학적 산소 요구량(COD)은 시료중 유기물 총량을 헤아리는 종합적(nonspecific) 시험법중에서 가장 일반적 시험 항목이다. 시간과 비용면에서의 경제성 때문만이 아니라 생물학적 산소 요구량(BOD)이나 총량 유기탄소(TOC)같은 중요한 여타 오염 지표와의 실험적 관련성이 있기 때문이다¹⁻³. 우리 나라에서 채택하고 있는 공정 COD시험법⁴(COD_{Mn}; 구미에서는 PV-permanganate value-test로 알려짐⁵)에서는 중크롬산을 산화제로 쓰는 미국의 표준법⁶(COD_{Cr})에 비해 절차가 매우 제한적이다. 환류과정에서는 열린 환류(open-reflux) 한 가지 뿐이며 남은 산화

제의 양을 정량하는 단계에서도 적정법에 한정된다. COD_{Cr}법에서는 이들^{2,6} 외에 closed-reflux^{2,6}와 비색법에 의한 점량선법^{2,6} 등을 결합하여 여러가지 절차들을 제시하고 있다.

이와 같은 절차의 다양성은 분명한 잇점을 갖고 있다. 시료 조건(시료량, 함유량 및 방해물의 양 따위)의 변동에 따라 가장 알맞는 절차를 택할 수 있어 측정의 질을 높일 수가 있다. 두번째 잇점으로 확장성이 있어 자동화를 가능케 한다. 실제로 Jirka와 Carter는 600 nm에서 Cr(III)의 흡광도를 측정하여 자동화의 길을 열었다⁶. 잇점 또 하나는 공정법에 지정된 절차의 단점이나 미비점을 보완하려는 연구

의욕을 북돋우는 일이다. 범규상의 규제와 별도로 유사 또는 대치 절차의 개발을 통해 수질 정보의 긴급성에 부응할 수 있게 된다. COD_{Cr} 표준 절차에서 요구하는 긴 가열 시간을 단축하기 위한 연구 결과, 이른 바 rapid COD test^{7,8}(165 °C에서 5분 반응시킨 후 적정), ODI(oxygen demand index)법⁹(끓는 물 증탕에서 15분 동안 반응시킨 후 비색법) 등이 등장한 바 있다.

과망간산칼륨에 의한 화학적 산소 요구량 검사법에서 그 절차에 따라 과량의 MnO₄⁻를 COD 시료와 함께 환류시키면 과망간산 이온이 환원되어 탈색된다. 이 탈색된 정도를 광도법으로 측정하면 바로 간접 분광광도법에 해당한다¹⁰. COD_{Mn}법에서 산화제로 쓰는 과망간산 자체가 흡광도 계수가 매우 크며 535 nm¹¹에서 흡수 봉우리를 가져 비색법으로 정량하기에 알맞다. 그럼에도 불구하고 과망간산-광도 측정에 의한 COD법에 관련된 본격적 연구는 아직 없는 것으로 안다. 본 논문은 알칼리성 용액에서 환류시킨 후 반응한 과망간산의 양을 적정법이 아닌 광도법으로 정량함에 의한 새로운 시험법의 기초적 연구 결과에 관한 것이다. 모든 COD법에서 공통되는 문제점중 하나는 염소 이온의 산화에 의한 방해 작용이다. 염소 이온의 유무, 양의 다소 등에 구애받지 않고 일반적인 모든 시료(바닷물까지 포함)에 적용할 수 있는 절차를 찾기 위해 인공 해수를 universal matrix로 삼았다. 여러 농도의 COD 표준물(글루코즈)을 과량의 과망간산칼륨과 반응시킨 후 남은 과망간산의 흡광도를 측정하여 흡광도-COD농도 관계가 직선으로 주어지는 실험조건을 찾는데 주력하였다.

실 험

시약 및 기기. 모든 시약은 특급을 그대로 사용하였다. 모든 용액 시약의 제조와 농도 결정은 환경 오염 공정시험법 수질편 제4장에 준하였다. KMnO₄ 용액은 0.02 M 보존 용액을 만들어 알맞은 농도로 묽혀 사용하였다. COD 표준용액은 glucose(Shinyo)를 사용하여 COD 1000 ppm 보존 용액을 만들어 냉동 보관하며 사용하였다. 몰리브덴산 암모늄은 헵타몰리브덴산 암모늄 4수화물((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O,

Kanto제)을 사용하였으며 인공 해수는 Kester 등¹²에 따라 제조하였다. 반응용기로는 30 ml 배양관을 사용하였다. 흡광도는 Spectronic 20(Bausch & Lomb)으로 측정하였다. 가열 수단으로 100 °C는 끓는 물 증탕을, 그 이상의 온도는 배양관을 쪼을 수 있도록 특수 제작된 asbestos bath(정도 ±1 °C)를 사용하였다. 이 석면 bath의 온도는 PID 조절기로 제어하였으며 온도 분포 정밀도는 ±2 °C였다.

실험 절차. 인공 해수에 표준용액을 가하여 COD(공시료), 1, 3, 5 mg/l가 함유되도록 네 가지 표준물 시료를 만든다. 이 시료를 각각 5.00 ml씩 정확히 취하여 10 ml들이 베스플라스크(또는 미리 10.0 ml 표선을 그어 놓은 30 ml들이 반응용기)에 옮겨 담는다. 여기에 적당량의 NaOH와 KMnO₄ 용액을 가한 다음 증류수로 표선까지 묽힌다. 반응용기로 옮긴 후 여러 온도에서 일정 시간 동안 가열 환류(열린)하고 나서 흐르는 물에 담그어 식힌다. 침전물이 가라앉은 다음 상층액을 기울여 큐벳트에 덜어 옮긴다(흔탁성 방해물인 침전을 가라앉히는 시간을 단축하기 위해서는 표선까지 묽히기 전에 침전 생성 방지제로 헵타몰리브덴산 암모늄을 가한다¹³). 증류수를 대조액으로 하여 파장 535 nm에서 흡광도를 측정한다.

결과 및 고찰

NaOH 농도의 영향. 공정시험법⁴ "알칼리성 100 °C 과망간산칼륨에 의한 화학적 산소 요구량"에서 NaOH의 최종농도(가열환류 직전)는 0.2% 근방이므로 본 실험에서는 0.1~0.5%(0.025~0.13 M NaOH) 사이의 영향을 관찰하였다(Fig. 1). NaOH 농도가 전해짐에 따라 곡선 전체(공시료를 포함)가 흡광도가 감소하는 방향으로 이동한다. 이는 MnO₄⁻ 산화력의 변동에 기인하는 것이 아니라¹⁴ 수용액에서의 불안정성 때문이라고 생각된다. 매우 느린 물을 산화시키는 반응(MnO₄⁻ + 2H₂O → 4MnO₂(s) + 3O₂ + 4OH⁻)이 MnO₂와 OH⁻에 의해 촉진되어 진한 분홍색이 퇴색되기 때문일 것이다¹⁵. 선형성은 0.2%일 때가 가장 좋았다.

KMnO₄ 농도의 영향. 색원시약(chromogenic reagent)인 과망간산의 농도는 시료의 양과 함께 흡광도의 크기를 결정하는 중요한 변수로 광도측정

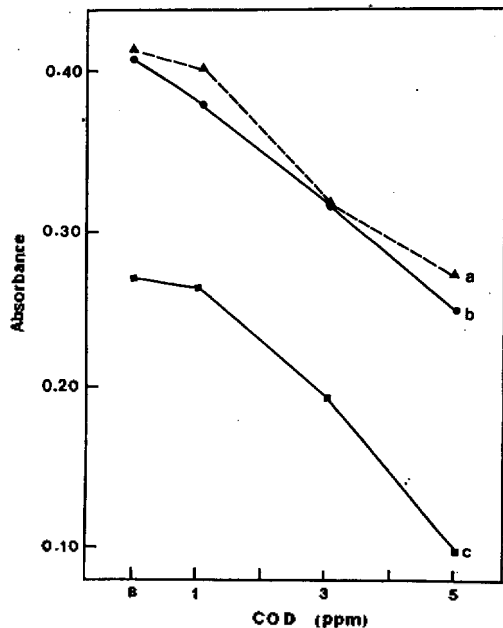


Fig. 1. Variation of "plot of absorbance of unreacted KMnO_4 versus COD concentration" with NaOH concentration: (a) 0.1, (b) 0.2, and (c) 0.5%. Absorbances were measured (referred to water) after digestion at 130°C for 10 min in the presence of 0.2 mM KMnO_4 and allowing solids to settle.

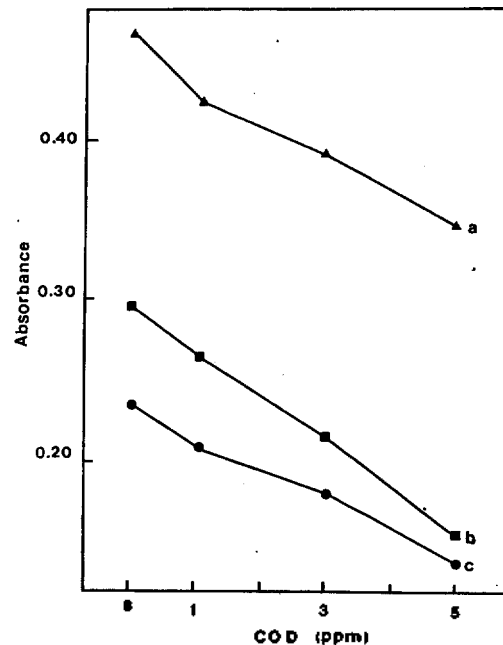


Fig. 2. Change in absorbance-COD plot with the variation of Permanganate concentration, (a) 0.2 mM , (b) 0.15 mM , and (c) 0.1 mM . Reflux time, 10 min; temperature, 130°C ; and 0.2% NaOH.

의 오차(photometric error)에 큰 영향을 미친다. 과망간산 이온만 있는 공시료에 COD양을 증가시키면서 흡광도를 재는 경우의 흡광도-농도 곡선은 L자 모양의 광도 적정곡선에 해당되기 때문이다. 이 때 광도 오차는 높은 흡광도(0 ppm)와 매우 묽은 흡광도 즉 L자의 모서리에 해당하는 곳에서 가장 크다. 때문에 이 두 극단의 가운데에 오도록 과망간산 농도와 시료량을 선택해야 한다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 0.15 mM 일 때가 가장 좋은 직선성을 보였다. 농도가 0.2 mM 만 되어도 COD와 간접관계의 경향성은 있으나 직선성이 나쁘며 기울기도 둔하게 나타났다.

가열 조건의 영향. 온도에 따른 흡광도-COD 농도 관계는(Fig. 3) 예상대로 고온일수록 MnO_4^- 가 많이 반응한다. 그러나 직선성은 100°C 가 가장 좋았다. 100°C (끓는 물) 이상의 특별한 가열 수단의 어려움을 감안하여 100°C 를 최적 조건으로 취하였다. 가열 시간의 영향은 5, 10, 15, 20분, 네 점에서 실험하였다. 이 경우 흡광도-COD 농도 곡선들은

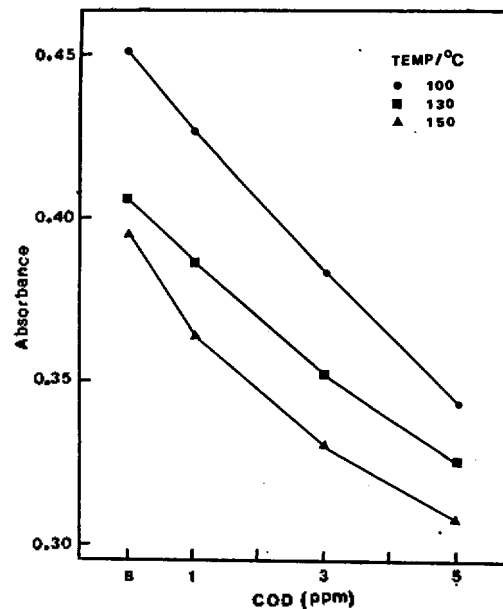


Fig. 3. Variation of the plot with reflux temperature. Experimental conditions were the same as in previous Figures.

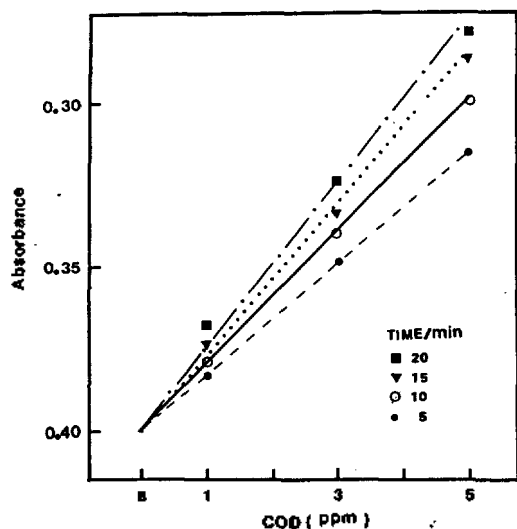


Fig. 4. The plots with various reflux time. Precision photometric techniques were applied by setting 0.4A (40% T) with the blank solution (most dark). The basic precipitates was dissolved by ammonium heptamolybdate. Experimental conditions: 10 min, 100 °C, 0.15 mM KMnO₄, and 0.2% NaOH.

좁은 범위에 몰려 있어 낮은 농도의 COD(높은 A)에서는 거의 뭉쳐버려 최적 조건의 식별이 어려웠다. 이 어려움은 정밀 광도 측정법¹⁶으로 해결하였다. 증류수를 대조액으로 하여 100% T 즉 zero A에 맞추는 대신 색이 제일 진한 공시료를 0.4A에 setting하였다. Fig. 4는 헵타몰리브덴산 암모늄으로 처리한 후 정밀 광도측정에 의한 결과이다. 가열 시간 10분일 때가 가장 적절함을 알 수 있다.

검량선 작성과 시료 분석. 방해물인 염소 이온이 가장 많은(19 g Cl⁻/l) 해수중의 COD를 정량하기 위해 COD양을 정확히 아는 바닷물을 표준액으로 하여 검량선을 작성하였다. 공정시험법에 따라 여러 번(n>5) 시험하여 COD양을 아는 바닷물을 인공 해수로 연속적으로 분석 사용하였다. 염기성 침전물의 방해물 헵타몰리브덴산 암모늄으로 처리한 후 정밀 광도측정법에 따라 흡광도를 측정하여 얻은 검량선은 Fig. 5와 같다. 최소자승법으로 구한 이 곡선의 기울기는 0.0123 A/ppm(σ=0.0003)이었다. 따라서 흡광도가 A_x인 미지시료의 COD양은

$$\text{COD (mg/l)} = \frac{0.40 - A_x}{0.0123}$$

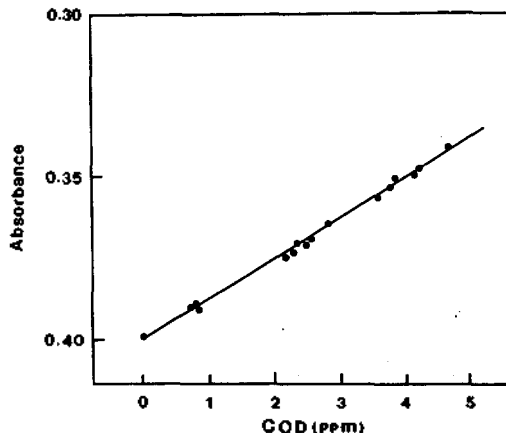


Fig. 5. Calibration plot prepared by successive dilution a known solution of seawater by artificial seawater. Experimental conditions were the same as in Fig. 4.

Table I. Comparison of the photometric and official titrimetric methods

Seawater sample	COD (mg/l)				
	Official method ^a		New method ^b		Error(%)
	Mean	CV(%)	Mean	CV(%)	
1	5.18	8.7	5.12	1.18	1.16
2	4.65	8.6	4.72	2.35	-1.51
3	3.54	7.8	3.50	0.28	1.13
4	3.36	9.8	3.33	2.69	0.89
5	2.62	9.6	2.60	5.02	0.76

^aNumber of determinations, n=5, ^bn=10.

로 주어진다. 이 방법의 타당성을 검증하기 위하여 행한 실제 해수 시료의 비교 측정 결과는 Table 1과 같다. 여기서 두 방법의 t-검정에 의한 의미 검정 결과 t=0.716[표의 t(50% 신뢰도)=0.741]로 두 방법은 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이 방법으로 안산 연안에서 채취한 해수 시료 20건을 분석한 결과 3.1~5.9 ppm의 범위에 있었다.

인 용 문 헌

1. Cooper, W. J.; Young, J. C. Water Analysis; Minnear, R. A.; Keith, W. H., Ed.; Academic Press: New York, U. S. A., 1984; Vol. 3, p 41.
2. American Public Health Association Standard Me-

- thod for the Examination of Water and Wastewater*; 16th Ed.; APHA: Washington, DC, U. S. A., 1985.
a) Section 508 A. b) 508 B. c) 508 C, p 532.
- Eckenfelder, Jr., W. W. *Industrial Water Pollution Control*, 2nd Ed.; McGraw-Hill: New York, U. S. A., 1989; p 13.
 - Notification No. 86-18 of the *Office of Environment Official Methods for the Examination of Environment*, Office of Environment (Korea), Practice for Seawater Analysis, Subsection 3 of Chapter 3, 1986.
 - Foulds, J. M.; Lunsford, J. V. *Water Sewage Works* 1968, 115, 112~115.
 - Jirka, A. M.; Carter, M. J. *Anal. Chem.* 1975, 47, 1397.
 - Jeris, J. S. *Water Sewage Works* 1969, 116, 89~91.
 - McLean, D. A.; Spicher, R. G. *Proc. Ind. Waste Conf.* 1973, 28, 1017~1024.
 - Reynolds, J. F.; Goellner, K. A. *Water Sewage Works* 1975, 121, 31~34.
 - Reilley, C. N.; Hildebrand, G. P. *Anal. Chem.* 1959, 31, 1763~66.
 - Czae, M.-Z.; Hong, T.-K.; Kim, M.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1989, 10(4), 406.
 - Kester, D. R.; Duedall, I. W.; Conner, D. N.; Pytkowicz, R. M. *Limnol. Oceanogr.* 1967, 12, 176.
 - Czae, M.-Z.; Ly, S. Y.; Kim, D.-S. *Bull. Environ. Sci. (Hanyang Univ.)* 1993, 14, 55~58.
 - Liang, C. C. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Element*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, U. S. A., 1973; Vol. 1, p 360.
 - Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*; Freeman: New York, U. S. A., 1991; p 408.
 - Meites Louis; *Handbook of Anal. Chem.*; McGraw-Hill: New York, U. S. A., 1982; pp 6~14.