

수질오염공정시험기준
(지하수)

ES 04736.1

용존산소-전극법

2022

(Dissolved Oxygen-Electrode Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험방법은 지하수 중에 용존산소를 현장에서 측정하는 방법으로서, 시료 중의 용존산소가 격막을 통과하여 전극의 표면에서 산화, 환원반응을 일으키고 이때 산소의 농도에 비례하여 전류가 흐르게 되는데 이 전류량으로부터 용존산소량을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험방법은 지하수의 용존산소를 현장에서 측정하기 위해 사용한다.

1.2.2 이 시험방법에 의한 지하수의 용존산소의 정량범위는 0 mg/L ~ 12 mg/L이고, 0.01 mg/L까지 측정할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료가 산성 또는 알칼리성을 나타내거나 잔류염소 등 산화성 물질을 함유하였거나 용존산소가 과포화된 경우에는 용존산소의 측정에 간섭을 받으므로 전처리를 행한다.

1.3.2 격막 필름은 가스를 선택적으로 통과시키지 못하므로 장시간 사용 시 황화수소 (H_2S) 가스의 유입으로 감도가 낮아질 수 있다. 따라서 주기적으로 격막 교체와 기기 보정이 필요하다.

2.0 용어정의

2.1 용존산소

용존산소 (DO, dissolved oxygen)는 물속에 녹아 있는 산소의 농도를 나타낸다. 일반적으로 지하수에서의 용존산소는 공기와의 접촉이 적고 화학적으로 그리고 미생물에 의한 산소소모량이 많아 낮은 값을 보인다. 산소는 용존산소가 높은 물로 재충전되거나 지하수면 위에 불포화 층을 통해 공기 이동으로 공급된다. 용존산소의 부족은 질산이온이 아질산이온으로, 황산이온이 아황산이온으로 그리고 2 가 철의 증가가 활성화된다.

2.2 교정오차

교정용액을 측정기에 주입하여 측정한 분석값이 보정 값과 얼마나 잘 일치하는가 하는 정도로서, 그 값이 작을수록 잘 일치하는 것이다.

2.3 기기 검출한계

편차의 2 배에 해당하는 출력농도를 말한다.

2.4 스펠 교정용액

측정기 최대 눈금 값의 약 50 %와 90 %에 해당하는 농도를 말한다. 90 % 교정용액을 스펠 교정용액이라 한다.

2.5 영점 교정용액

측정기 최대 눈금 값의 약 5 % 이하에 해당하는 농도를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 용존산소 측정기

용존산소 측정기는 지하수에 존재하는 산소가 수침용 프로브에 막을 통해 확산하여 전기적인 흐름으로 바꾸는 장치로 폴라로그래프 혹은 갈바닉 전극 및 이와 동등한 전극을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

시약용 정제수를 사용하거나, 정제수를 15 분 이상을 재증류하여 이산화탄소를 제거한 후에 산화칼슘 (생석회) 흡수관을 부착하여 식힌 다음 사용한다.

4.2 영점 교정용액

정제수 또는 교정용 시료 200 mL에 무수아황산나트륨 (sodium sulfite anhydrous, Na_2SO_3 , 분자량 : 126.04) 10 g을 녹여 용존산소를 제거하여 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 용존산소는 가능한 현장에서 측정하며 깊은 지하수의 경우 환원조건의 지하수 시료는 측정과정 중에 공기 (O_2)와의 접촉을 피하는 것이 중요하다.

5.2 지하수 시료의 채취 시 공기 접촉에 의한 산소 유입방지를 위하여 유동셀 시스템을 이용하여 지하수 시료를 채취한다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

안정적인 측정 결과를 얻기 위해서는 제조사에서 보증하는 방법을 통해 측정하여야 한다. 안정화된 전극의 격막이 시료에 충분히 잠겨서 접촉할 수 있도록 하여

측정결과가 안정되면 그 결괏값을 기록한다.

6.2 정확도

정확도는 수중의 용존산소를 윙클러 아자이드화나트륨변법으로 측정한 결과와 비교하여 산출한다. 4 회 이상 측정하여 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 95 % ~ 105 % 이내이어야 한다.

6.3 반복성

6.3.1 제로 교정용액을 유입시켜 지시 값이 안정한 것을 확인한 다음에 영점 값을 읽는다.

6.3.2 같은 조건에서 스펠 교정용액도 넣어 지시 값이 안정한 것을 확인한 후 스펠 값을 읽는다.

6.3.3 이 조작을 동일한 조건에서 3 회 이상 반복하여 영점 값과 스펠 값을 읽는다.

6.3.4 영점 값 및 스펠 값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균값의 차를 구하고, 이들로부터 최대 눈금 값에 대한 백분율 (%)을 산출한다. 허용범위는 최대눈금 값의 $\pm 5\%$ 이내이다.

6.4 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 용존산소 측정기의 교정

7.1.1 용존산소 측정 프로브는 현장 측정 전에 교정용액을 사용하여 검정한다. 또한 시료채취 중에도 10 개 당 1 회 또는 매일 주기적으로 검정을 실시한다.

7.1.2 용존산소 측정기의 전원을 켜 다음 15 분간 안정화 되도록 한 다음 제조사의 매뉴얼대로 검정을 실시한다.

7.2 시료측정 절차

7.2.1 프로브를 셀에 넣고 온도를 측정하도록 측정기를 설정한 다음 측정값이 안정화되면 값을 기록한다.

7.2.2 용존산소를 최소 5 분 ~ 10 분 간격으로 안정된 값이 나올 때까지 측정한다.

8.0 결과보고

시료의 분석결과는 현장에서 기록지에 mg/L 단위 또는 포화율 (percentage saturation)로 작성한다. 측정결과는 소수점 첫째자리까지 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 Geoscience Australia Groundwater Sampling and Analysis - A Field Guide, GeoCat # 68901, 2009/27

9.2 U.S. Environmental Protection Agency, 1986, RCRA Ground-Water Monitoring Technical Enforcement Guidance Document; OSWER-9950.1, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C

9.3 Stancioff, E. Clean Water: A Guide to Water Quality Monitoring for Volunteer Monitors of Coastal Waters. Maine/New Hampshire Sea Grant Marine Advisory Program and University of Maine Cooperative Extension. Orono, ME (1996)

9.4 USGS, Guidelines for collection and field analysis of ground-water samples for selected unstable constituents, (1981)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.3 mg/L
정확도	90 % ~ 110 % 이내