

용존산소-적정법

2024

(Dissolved Oxygen-Titrimetric Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 시료에 황산망간과 알칼리성 요오드포타슘용액을 넣어 생기는 수산화제일망간이 시료 중의 용존산소에 의하여 산화되어 수산화제이망간으로 되고, 황산 산성에서 용존산소량에 대응하는 요오드를 유리한다. 유리된 요오드를 티오황산소듐으로 적정하여 용존산소를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.1 mg/L이다.

[주 1] 산소 포화농도의 2배까지 용해(20.0 mg/L)되어 있는 농도범위까지 측정 가능하며, 간섭 물질이 존재하지 않는 모든 종류의 물에 적용 할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료가 착색되거나 현탁된 경우 전처리를 수행한다.

1.3.2 시료에 미생물 플록 (floc)이 형성된 경우 전처리를 수행한다.

1.3.3 시료 중에 산·환원성 물질이 존재하면 전처리를 수행한다.

2.0 용어정의

2.1 과포화 시료

물속에 용존된 산소의 양이 표 2에서 나타난 것보다 높은 농도를 갖는 시료를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 BOD 병

300 mL BOD 병을 사용하는 것을 원칙으로 하나 부득이한 경우 60 mL 이상의 BOD 병을 사용할 수 있다.

3.2 건조기

100 °C ~ 105 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 건조장치를 사용한다.

3.3 건조용기(데시케이터)

수분함유에 따라 흡습제가 색변화를 나타내거나 수분함량을 표시할 수 있는 데시케이터를 사용한다.

3.4 가열판

온도를 90 °C 이상 일정하게 유지할 수 있는 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 설파민산 (sulfamic acid, $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$, 분자량: 97.09, 비중: 2.15, 함량: 99.2 % 이상)

4.1.2 수산화소듐용액(6 M)

수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량: 40.00) 12 g을 정제수에 녹여 50 mL로 한다.

4.1.3 아세트산 (acetic acid, CH_3COOH , 분자량: 60.05, 비중: 1.05, 함량: 99 % 이상)

4.1.4 암모니아용액

28 % 이상 암모니아용액 (ammonium hydroxide, NH_4OH , 분자량: 35.05)으로 한다.

4.1.5 알칼리성 요오드화포타슘 아자이드화소듐용액

수산화소듐 500 g과 요오드화소듐 (sodium iodide, NaI , 분자량: 149.90) 135 g, 아자이드화소듐 (sodium azide, NaN_3 , 분자량 : 65.01) 10 g을 정제수 약 800 mL에 녹이고 1 L로 하여 갈색병에 넣어 어두운 곳에서 보관한다. 이 용액은 산성에서 요오드를 유리한다.

[주 2] 이 시약을 산성화하면 유해한 산성 연무가 발생할 수 있다.

[주 3] 수산화소듐 대신 수산화포타슘 (potassium hydroxide, KOH , 분자량 : 56.11) 700 g을 사용하여 동일한 방법으로 조제할 수 있다.

[주 4] 요오드화소듐 대신 요오드화포타슘 (potassium iodide, KI , 분자량 : 160.01) 150 g을 사용하여 동일한 방법으로 조제할 수 있다.

4.1.6 전분용액

용해성 전분 (starch) 2 g, 살리실산 (salicylic acid, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, 분자량: 138.12) 0.2 g을 정제수 10 mL에 녹여 혼화하고, 이를 90 °C 이상의 정제수 100 mL중에 넣고 1분간 끓인 다음 냉각하면서 정치한다. 상층액을 사용한다.

4.1.7 포타슘명반용액

황산알루미늄포타슘 · 12수화물 (aluminum potassium sulfate, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 474.38) 10 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.8 플루오린화포타슘용액

플루오린화포타슘 (potassium fluoride, KF, 분자량: 58.10) 30 g을 정제수 100 mL에 녹인다.

4.1.9 티오황산소듐용액(0.025 M)

정제수 약 800 mL에 티오황산소듐·5수화물 (sodium thiosulfate pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 248.19) 6.205 g을 녹이고 수산화소듐용액(6 M) 1.5 mL를 넣어 녹인 다음 이를 1 L로 한다. 표준 요오드산수소포타슘 용액으로 표정하여 사용한다.

[주 5] 수산화소듐용액 대신 수산화소듐 0.4 g 사용하여 동일한 방법으로 조제할 수 있다.

4.1.9.1 표정

정제수 100 mL ~ 150 mL에 요오드화포타슘 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.01) 약 2 g을 녹인다. 황산용액(3 M) 1 mL(또는 황산 원액 몇 방울), 표준 요오드산수소포타슘용액(0.0021 M) 20 mL를 정제수에 넣은 후 정제수로 200 mL까지 채운다. 유리화된 요오드를 티오황산소듐으로 적정한다. 적정의 종말점은 액의 종말점 부근에서 옅은 황색으로 되었을 때 전분용액 3 mL를 넣어 생긴 청색이 탈색될 때로 한다.

[주 6] 티오황산소듐(0.025 M) 20 mL = 요오드산수소포타슘(0.0021 M) 20 mL

4.1.10 황산구리-설파민산용액

설파민산 32 g을 정제수에 녹이고 475 mL로 한다. 따로 황산구리 (copper(II) sulfate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 249.68) 50 g을 정제수에 녹이고 500 mL에 맞춘다. 두 용액을 혼합하고 아세트산 25 mL를 추가한다.

4.1.11 황산망간용액

황산망간·4수화물 (manganese(II) sulfate tetrahydrate, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 223.06) 480 g을 정제수에 녹이고 1 L로 한다. 황산망간 용액은 산성화된 요오드화포타슘용액을 주입하면 녹말과 반응하여 발색하지 않는다.

[주 7] 황산망간·4수화물 대신 황산망간·2수화물 (manganese(II) sulfate dihydrate, $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 187.04) 400 g, 또는 황산망간·1수화물 (manganese(II)

sulfate monohydrate, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 분자량: 169.02) 364 g을 사용하여 동일한 방법으로 조제할 수 있다.

4.1.12 황산

황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량: 98.08, 비중: 1.84, 함량: 95 % ~ 98 %)을 사용한다.

4.1.13 황산용액(3 M)

정제수 약 500 mL에 황산 168 mL를 천천히 가한 후 정제수를 첨가하여 식힌 뒤 1 L로 한다.

4.2 표준용액

4.2.1 표준 요오드산수소포타슘용액(0.0021 M)

요오드산수소포타슘 (potassium bi-iodate, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, 분자량: 389.91)을 100 °C ~ 105 °C에서 2시간 건조하여 데시케이터에서 방랭한 후 0.812 g을 정확히 달아 정제수에 녹여 1 L로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

“내용 없음”

7.0 분석절차

7.1 전처리

시료가 현저히 착색되어 있거나 현탁되어 있을 때는 용존산소를 정량하기 곤란하다. 또 시료에 미생물 플록 (floc)이 형성되었을 경우에도 정확한 정량이 이루어질 수 없다. 시료 중에 잔류염소와 같은 산화성 물질이 공존할 경우에도 용존산소의 정량을 방해한다. 이러한 경우에는 다음과 같이 시료를 전처리한다.

7.1.1 시료가 착색 또는 현탁된 경우

시료를 마개가 있는 1 L 유리병(마개는 접착부분이 45°로 절단되어 있는 것)에 기울여서 기포가 생기지 않도록 조심하면서 가득 채운다. 포타슘명반용액 10 mL와 암모니아용액 1 mL ~ 2 mL를 유리병의 위로부터 넣고, 공기(피펫의 공기)가 들어가지 않도록 주의하면서 마개를 닫는다. 마개를 닫은 유리병을 조용히 상하를 바꾸어 가면서 1분간 흔들어 섞고 10분간 정치하여 현탁물을 침강시킨다.

상층액을 고무관 또는 폴리에틸렌관을 이용하여 사이펀작용으로 300 mL BOD병에 가득 채운다. 이때 아래로부터 침강된 응집물이 들어가지 않도록 주의한다.

7.1.2 미생물 플록 (floc)이 형성된 경우

시료를 마개가 있는 1 L 유리병(마개는 접착 부분이 45°로 절단되어 있는 것)에 기울여서 기포가 생기지 않도록 조심하면서 가득 채운다. 황산구리-설파민산용액 10 mL를 유리병의 위로부터 넣고 공기가 들어가지 않도록 주의하면서 마개를 닫는다. 마개를 닫은 유리병을 조용히 상하를 바꾸어 가면서 1분간 흔들어 섞고 10분간 정치하여 현탁물을 침강시킨다. 깨끗한 상층액을 고무관 또는 폴리에틸렌관을 이용하여 사이펀작용으로 300 mL BOD 병에 가득 채운다. 이때 아래로부터 침강된 응집물이 들어가지 않도록 주의한다.

7.1.3 산화성 물질을 함유한 경우

시료 중에 잔류염소 등이 함유되어 있을 때는 별도의 바탕시험을 시행한다. 용존산소 측정병에 시료를 가득 채운 다음, 알칼리성 요오드화포타슘-아자이드화소듐 용액 1 mL와 황산 1 mL를 넣은 후 마개를 닫는다. 시료를 넣은 병을 상하를 바꾸어 가면서 약 1분간 흔들어 섞는다. 여기에 황산망간용액 1 mL를 넣고 다시 상하를 바꾸어 가면서 흔들어 섞은 다음, 이 용액 200 mL를 취하여 삼각플라스크에 옮긴다. 전분용액을 지시약으로 하여 티오황산소듐용액(0.025 M)으로 적정하고 그 측정값을 용존산소량

농도 산정 시 보정한다.

7.1.4 산화성 물질을 함유한 경우 (Fe(III))

Fe(III) 100 mg/L ~ 200 mg/L가 함유되어 있는 시료의 경우, 7.2.3의 황산을 첨가하기 전에 플루오린화포타슘용액 1 mL를 가한다.

7.2 분석방법

7.2.1 시료를 가득 채운 300 mL BOD 병에 황산망간용액 1 mL와 알칼리성 요오드화포타슘-아자이드화소듐용액 1 mL를 넣고 기포가 남지 않게 조심하여 마개를 닫고 병을 수회 회전하면서 섞는다.

7.2.2 2분 이상 정치시킨 후에 상층액에 미세한 침전이 남아 있으면 다시 회전시켜 혼화하면 갈색 침전물이 생긴다.

7.2.3 시료를 정치하여 100 mL 이상의 맑은 층이 생기면 마개를 열고 황산 2 mL를 병목으로 부터 넣는다.

7.2.4 마개를 다시 닫고 갈색 침전물이 완전히 용해할 때까지 병을 회전시킨다.

7.2.5 BOD 병의 용액 200 mL를 정확히 취하여 황색이 될 때까지 티오황산소듐용액(0.025 M)으로 적정한 다음, 전분용액 1 mL를 넣어 용액을 청색으로 만든다. 이후 다시 티오황산소듐용액(0.025 M)으로 용액이 청색에서 무색이 될 때까지 적정한다.

8.0 결과보고

8.1 용존산소 농도 산정방법

$$\text{용존산소 (mg/L)} = a \times f \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1000}{V_1 - R} \times 0.2 \quad (\text{식 1})$$

여기서, a: 적정에 소비된 티오황산소듐용액(0.025 M)의 양 (mL)

f: 티오황산소듐(0.025 M)의 인자 (factor)

V_1 : 전체 시료의 양 (mL)

V_2 : 적정에 사용한 시료의 양 (mL)

R: 황산망간용액과 알칼리성 요오드화포타슘-아자이드화소듐용액 첨가량 (mL)

8.2 용존산소 포화율 산정방법

용존산소량을 포화율로 나타낼 경우에는 표 2로부터 시료의 온도와 염소이온농도에 일치하는 값을 찾아서 다음 식에 의하여 계산한다.

[주 8] 단, 포화율을 산정하는 방법을 적용할 경우 시료의 염소이온 농도를 측정하도록 한다.

$$\text{용존산소포화율 (\%)} = \frac{DO}{DO_t \times B/760} \times 100 \quad (\text{식 2})$$

여기서, DO: 시료의 용존산소농도 (mg/L)

DO_t : 수중의 용존산소 포화농도 (mg/L)

B: 시료채취 시 대기압 (mmHg)

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 4500-O, "OXYGEN (DISSOLVED)", APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 JIS K 0102 : 2016 Testing methods for industrial wastewater 32, "Dissolved oxygen", Japanese Standards Association, (2016)

9.3 US EPA Method 360.2, "Oxygen, Dissolved. Modified Winkler, Full-bottle technique", US EPA, (1971)

9.4 ASTM D888-18, "Standard Test Method for Dissolved Oxygen in Water", American Society for Testing and Materials, (2018)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.1 mg/L

표 2. 수중의 용존산소 포화량

온도 (℃)	수중의 염소이온(Cl ⁻) 농도 (g/kg)					
	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
	수중의 용존산소 포화량 (mg O ₂ /L)					
0.0	14.621	13.728	12.888	12.097	11.355	10.657
1.0	14.216	13.356	12.545	11.783	11.066	10.392
2.0	13.829	13.000	12.218	11.483	10.790	10.139
3.0	13.460	12.660	11.906	11.195	10.526	9.897
4.0	13.107	12.335	11.607	10.920	10.273	9.664
5.0	12.770	12.024	11.320	10.656	10.031	9.441
6.0	12.447	11.727	11.046	10.404	9.799	9.228
7.0	12.139	11.442	11.783	10.162	9.576	9.023
8.0	11.843	11.169	10.531	9.930	9.362	8.826
9.0	11.559	10.907	10.290	9.707	9.156	8.636
10.0	11.288	10.656	10.058	9.493	8.959	8.454
11.0	11.027	10.415	9.835	9.287	8.769	8.279
12.0	10.777	10.183	9.621	9.089	8.586	8.111
13.0	10.537	9.961	9.416	8.899	8.411	7.949
14.0	10.306	9.747	9.218	8.716	8.242	7.792
15.0	10.084	9.541	9.027	8.540	8.079	7.642
16.0	9.870	9.344	8.844	8.370	7.922	7.496
17.0	9.665	9.153	8.667	8.207	7.770	7.356
18.0	9.467	8.969	8.497	8.049	7.624	7.221
19.0	9.276	8.792	8.333	7.896	7.483	7.090
20.0	9.092	8.621	8.174	7.749	7.346	6.934
21.0	8.915	8.456	8.021	7.607	7.214	6.842
22.0	8.743	8.297	7.873	7.470	7.087	6.723
23.0	8.578	8.143	7.730	7.337	6.963	6.609
24.0	8.418	7.994	7.591	7.208	6.844	6.498
25.0	8.263	7.850	7.457	7.083	6.728	6.390
26.0	8.113	7.711	7.327	6.962	6.615	6.285
27.0	7.968	7.575	7.201	6.845	6.506	6.184
28.0	7.827	7.444	7.079	6.731	6.400	6.085
29.0	7.691	7.317	6.961	6.621	6.297	5.990
30.0	7.559	7.194	6.845	6.513	6.197	5.896