

화학적 산소요구량-적정법-산성

2017

과망간산칼륨법

(COD_{Mn}, Chemical Oxygen Demand-Titrimetric Method-Acidic Permanganate)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 화학적 산소요구량을 측정하기 위하여 시료를 황산 산성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 30분간 수욕상에서 가열반응 시킨 다음 소비된 과망간산칼륨량으로부터 이에 상응하는 산소의 양을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 하수, 폐수 등에 적용한다.

[주 1] 반응시료(100 mL)의 염소이온 농도가 2,000 mg/L 미만인 경우에 적용한다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리기구류나 공기로부터 유기물의 오염이 되지 않게 주의하고 사용하는 정제수에 유기물이 없는지 확인해야 한다.

1.3.2 염소이온은 과망간산에 의해 정량적으로 산화되어 양의 오차를 유발하므로 황산은을 첨가하여 염소이온의 간섭을 제거한다.

1.3.3 아질산염은 아질산성 질소 1 mg 당 1.1 mg의 산소를 소모하여 COD 측정값

의 오차를 유발한다. 아질산염의 방해가 우려되면 아질산성 질소 1 mg 당 10 mg의 설퍼민산을 넣어 간섭을 제거한다.

1.3.4 제일철이온, 아황산염 등 실험 조건에서 산화되는 물질이 있을 때에 해당되는 COD 값을 정량적으로 빼주어야 한다.

1.3.5 가열과정에서 오차가 발생할 수 있으므로 물중탕의 온도와 가열시간을 잘 지켜야 한다.

2.0 용어정의

“내용 없음”

3.0 분석기기 및 기구

3.1 둥근바닥플라스크

300 mL의 둥근바닥플라스크 또는 이와 동등한 것을 사용한다.

3.2 리비히 냉각관

300 mm 리비히 냉각관 또는 이와 동등한 것으로서 플라스크와 연결부분이 맞는 것을 사용한다.

3.3 물 중탕기 (water bath)

4.0 시약 및 표준용액

4.1 과망간산칼륨용액 (0.02 M)

과망간산칼륨 (potassium permanganate, KMnO_4 , 분자량 : 158.03) 3.2 g을 약 1,100 mL의 정제수에 녹여 1시간 ~ 2시간 조용히 끓인 다음 하루 동안 암소에 방치하고 유리여과장치에 여과하여 깨끗한 갈색 병에 넣어 암소에 보관한다.

4.1.1 표정

150 °C ~ 200 °C에서 1 시간 건조하여 황산 건조용기에서 식힌 옥살산나트륨(표준시약) 약 0.3 g을 정밀히 달아 500 mL 삼각플라스크에 넣고 정제수 200 mL를 넣어 녹인 다음 황산(1 + 1) 10 mL를 넣고 가열판 상에서 60 °C ~ 80 °C로 액체의 온도를 유지하면서 조제한 과망간산칼륨용액으로 적정한다. 처음에 약 40 mL는 신속하게 넣어 반응시키고 다음에는 서서히 적정하여 과망간산칼륨의 엷은 홍색이 약 30 초간 지속되면 종말점으로 한다. 따로 정제수 200 mL를 취하여 같은 방법으로 바탕시험하여 보정한다.

[주 2] 과망간산칼륨용액(0.02 M) 1 mL = 6.700 mg $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

4.2 과망간산칼륨용액(0.005 M)

과망간산칼륨용액(0.02 M) 250 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 정확히 1000 mL로 한다.

4.3 옥살산나트륨 용액 (0.0125 M)

150 °C ~ 200 °C에서 약 1 시간 건조하고 황산 건조용기에서 식힌 옥살산나트륨(sodium oxalate, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 분자량 : 134.00) 1.675 g을 정제수에 녹여 1,000 mL로 한다.

4.4 질산은

질산은(silver nitrate, AgNO_3 , 분자량 : 169.87)은 98 % 이상의 분석용 특급시약을 사용한다.

4.5 황산(1 + 2)

정제수 20 mL에 황산(sulfuric acid, H_2SO_4 , 분자량 : 98.08) 10 mL를 교반하면서 천천히 넣어 식힌다.

4.6 황산은

황산은 (silver sulfate, Ag_2SO_4 , 분자량 : 311.80)은 98 % 이상의 고순도 시약을 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법바탕시료의 측정

ES 04001b에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리·분석하며 측정값은 0.1 mg/L 이하이어야 한다.

6.2 정확도 및 정밀도

6.2.1 정확도 및 정밀도는 ES 04001b에 따라 측정한다. 정제수에 3.0 mg/L (화학적산소요구량)가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.2.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내고 그 값이 75 % ~ 125 % 이내이어야 한다.

6.2.3 정밀도는 측정값의 상대표준편차 (RSD)로 산출하며 측정한 결과 25 % 이내이어야 한다.

6.3 내부정도관리 주기 및 목표

6.3.1 정밀도·정확도의 측정은 연 1회 이상 측정하는 것을 원칙으로 하며 분석자의 변경 및 분석 장비의 수리 및 이동 시 등의 주요 변동사항이 생긴 경우 실시하며, 방법바탕시료의 측정은 시료군 당 1회를 실시하도록 한다.

6.3.2 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

7.0 분석절차

7.1 300 mL 둥근바닥 플라스크에 시료 적당량을 취하여 정제수를 넣어 전량을 100 mL로 한다.

7.2 시료에 황산(1 + 2) 10 mL를 넣고 황산은 분말 약 1 g을 넣어 세계 흔들어 준 다음 수 분간 방치한다.

[주 3] 수 분간 방치 후 상층액이 투명해져야 한다.

[주 4] 황산은 분말 1 g 대신 질산은용액(20 %) 5 mL 또는 질산은 분말 1 g을 첨가해도 좋다. 다만, 시료중 염소이온이 존재할 경우에는 염소이온의 당량만큼 황산은 또는 질산은을 가해준 다음 규정된 양을 추가로 첨가한다. 염소이온 1 g에 대한 황산은의 당량은 4.4 g이며, 질산은의 당량은 4.8 g이다.

(예) 은염의 첨가량(g) = 시료중 염소이온의 양(g) × 염소이온 1 g에 대한 은염의 당량(g) + 1 g

7.3 과망간산칼륨용액(0.005 M) 10 mL를 정확히 넣고 둥근바닥플라스크에 냉각관을 붙이고 물중탕의 수면이 시료의 수면보다 높게 하여 끓는 물중탕기에서 30분간 가열한다.

7.4 냉각관의 끝을 통하여 정제수 소량을 사용하여 씻어준 다음 냉각관을 떼어 낸다.

7.5 옥살산나트륨용액(0.0125 M) 10 mL를 정확하게 넣고 60 ℃ ~ 80 ℃를 유지하면서 과망간산칼륨용액(0.005 M)을 사용하여 액의 색이 옅은 홍색을 나타낼 때까지 적정한다.

7.6 정제수 100 mL를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

7.7 시료의 양은 30분간 가열반응한 후에 과망간산칼륨용액(0.005 M)이 처음 첨가한 양의 50 % ~ 70 %가 남도록 채취한다. 다만 시료의 COD값이 10 mg/L 이하

일 경우에는 시료 100 mL를 취하여 그대로 시험하며, 보다 정확한 COD값이 요구될 경우에는 과망간산칼륨액(0.005 M)의 소모량이 처음 가한 양의 50 %에 접근하도록 시료량을 취한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

COD 계산은 아래의 식을 이용하여 사용한 시료의 량과 소비된 과망간산칼륨용액으로부터 구한다.

$$\text{화학적산소요구량 (mg/L)} = (b-a) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2 \quad (\text{식 1})$$

1)

여기서, a : 바탕시험 적정에 소비된 과망간산칼륨용액(0.005 M)의 양 (mL)

b : 시료의 적정에 소비된 과망간산칼륨용액(0.005 M)의 양 (mL)

f : 과망간산칼륨용액(0.005 M) 농도계수 (factor)

V : 시료의 양 (mL)

8.2 결과표시

분석결과는 0.1 mg/L까지 표기한다.

9.0 참고자료

“내용 없음”

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정밀도	상대표준편차가 ± 25 % 이내
정확도	75 % ~ 125 % 이내