

화학적 산소요구량-적정법-알칼리성

2017

과망간산칼륨법

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

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 화학적 산소요구량을 측정하기 위하여 시료를 알칼리성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 60분간 수욕상에서 가열반응 시키고 요오드화칼륨 및 황산을 넣어 남아있는 과망간산칼륨에 의하여 유리된 요오드의 양으로부터 산소의 양을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 하수, 폐수 등에 적용할 수 있다.

[주 1] 반응시료(100 mL)의 염소이온 농도가 2,000 mg/L 이상으로 산성 과망간산칼륨법으로 분석할 수 없는 경우에 적용한다.

1.3 간섭물질

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

1.3.2 시료 중에 환원성 무기물질들의 간섭이나 알코올류, 당류, 단백질 등의 알칼리 가용성 화합물의 방해를 받지 않는다.

1.3.3 가열과정에서 오차를 발생할 수 있으므로 물중탕기의 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 물중탕기 (water bath)

4.0 시약 및 표준용액

4.1 과망간산칼륨용액(0.005 M)

과망간산칼륨 (potassium permanganate, KMnO_4 , 분자량 : 158.03) 0.7902 g을 정제수로 녹여 1 L로 한다.

4.2 아자이드화나트륨용액(4 %)

아자이드화나트륨(sodium azide, NaN_3 , 분자량 : 65.01) 4 g을 정제수에 녹여서 100 mL로 한다.

4.3 요오드화칼륨용액(10 %)

요오드화칼륨 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 10 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다. 사용할 때 조제한다.

4.4 전분용액

수용성 전분 (starch) 1 g을 정제수 10 mL를 넣어 혼화하고 열수 100 mL중에 넣고 1 분간 끓이고 냉각하여 정치하여 상층액을 사용한다. 사용할 때 조제한다.

4.5 티오황산나트륨용액(0.1 M)

티오황산나트륨·5수화물 26 g 및 탄산나트륨 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , 분자량 : 105.99) 0.2 g에 새로 끓여 식힌 정제수를 넣어 녹여 1 L로 하고 아이소아밀 알코올 (isoamyl alcohol, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, 분자량 : 88.15) 약 10 mL를 넣고 2일간 방치한 후 표정한다.

4.5.1 표정

요오드산칼륨(표준시약)(potassium iodate, KIO_3 , 분자량 : 214.00)을 120 °C ~ 140 °C에서 약 2시간 건조한 다음 건조용기(실리카겔)에서 식혀 약 100 mg을 요오드병에 정밀히 달아 정제수 25 mL를 넣어 녹이고 요오드화칼륨 2 g 및 염산용액(10 %) 10 mL를 넣어 마개를 닫고 암소에 약 10분간 방치한 다음 정제수 100 mL를 넣어 유리된 요오드를 조제된 티오황산나트륨 용액으로 적정하여 농도계수(f)를 계산한다. 다만, 적정의 종말점은 액의 종말점 부근에서 옅은 황색으로 되었을 때 전분용액 3 mL를 넣어 생긴 청색이 탈색될 때로 한다. 같은 방법으로 바탕시험을 하여 보정한다.

[주 2] 티오황산나트륨용액(0.1 M) 1 mL = 3.5667 mg KIO_3 . 오랫동안 보관된 것은 표정하여 보정한다.

4.6 티오황산나트륨용액(0.025 M)

티오황산나트륨용액(0.1 M) 250 mL를 정확히 취하여 새로 끓여 식힌 물을 넣어 정확히 1,000 mL로 한다.

4.7 황산(2 + 1)

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

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 분석방법

7.1.1 300 mL 둥근바닥플라스크에 시료 적당량을 취하여 정제수를 넣어 50 mL로 하고 수산화나트륨용액(10 %) 1 mL를 넣어 알칼리성으로 한다.

7.1.2 여기에 과망간산칼륨용액(0.005 M) 10 mL를 정확히 넣은 다음 둥근바닥플라스크에 냉각관을 붙이고 물중탕기의 수면이 시료의 수면보다 높게 하여 끓는 물 중탕기에서 60분간 가열한다.

7.1.3 냉각관의 끝을 통하여 정제수 소량을 사용하여 씻어준 다음 냉각관을 떼어내고 요오드화칼륨용액(10 %) 1 mL를 넣어 방치하여 냉각한다.

7.1.4 아자이드화나트륨(4 %) 한 방울을 가하고 황산(2 + 1) 5 mL를 넣어 유리된 요오드를 지시약으로 전분용액 2 mL를 넣고 티오황산나트륨용액(0.025 M)으로 무색이 될 때까지 적정한다.

7.1.5 따로 시료량과 같은 양의 정제수를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

7.1.6 시료의 양은 가열반응하고 남은 과망간산칼륨용액(0.005 M)이 처음 첨가한 양의 50 % ~ 70 %가 남도록 채취한다. 보다 정확한 COD값이 요구될 경우에는 과망간산칼륨용액(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 티오황산나트륨용액으로부터 구한다.

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

- 여기서, a : 바탕시험 적정에 소비된 티오황산나트륨용액(0.025 M)의 양 (mL)
- b : 시료의 적정에 소비된 티오황산나트륨용액(0.025 M)의 양 (mL)
- f : 티오황산나트륨용액(0.025 M)의 농도계수 (factor)
- V : 시료의 양 (mL)

8.2 결과표시

측정분석는 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