

화학적 산소요구량-적정법-다이크롬산포타슘법

2024

(COD_{Cr}, Chemical Oxygen Demand-Titrimetric Method-Dicromate)**1.0 개요****1.1 목적**

이 시험기준은 시료를 황산산성으로 하여 다이크롬산포타슘 일정과량을 넣고 2시간 가열 반응 시킨 다음 소비된 다이크롬산포타슘의 양을 구하기 위해 환원되지 않고 남아 있는 다이크롬산포타슘을 황산제일철암모늄용액으로 적정하여 시료에 의해 소비된 다이크롬산포타슘을 계산하고 이에 상당하는 산소의 양을 이용하여 화학적 산소요구량을 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, COD 5 mg/L ~ 50 mg/L의 낮은 농도범위를 갖는 시료에 적용할 수 있다. 따로 규정이 없는 한 해수를 제외한 모든 시료의 다이크롬산포타슘에 의한 화학적 산소요구량을 필요로 하는 경우에 이 방법에 따라 시험한다.

1.2.2 염소이온의 농도가 1 000 mg/L 이상의 농도일 때에는 COD 값이 최소한 250 mg/L 이상의 농도이어야 한다. 따라서 해수 중에서 COD 측정은 이 방법으로 부적절하다.

1.3 간섭물질

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

1.3.2 염소이온은 다이크롬산에 의해 정량적으로 산화되어 양의 오차를 유발하므로 황산수은(Ⅱ)을 첨가하여 염소이온과 착물을 형성하도록 하여 간섭을 제거할 수 있다. 염소이온의 양이 40 mg 이상 공존할 경우에는 $\text{HgSO}_4 : \text{Cl}^- = 10 : 1$ 의 비율로 황산수은(Ⅱ)의 첨가량을 늘린다.

1.3.3 아질산 이온 (NO_2^-) 1 mg으로 1.1 mg의 산소 (O_2)를 소비한다. 아질산 이온에 의한 방해물을 제거하기 위해 시료에 존재하는 아질산성 질소 ($\text{NO}_2\text{-N}$) mg당 설퍼민산 10 mg을 첨가한다.

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 가열판(1.4 w/cm^2) 또는 맨틀 히터 (mantle heater)

온도를 100 °C로 일정하게 유지할 수 있는 것을 사용한다.

3.4 건조기

105 °C ~ 110 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 건조장치를 사용한다.

3.5 건조용기(데시케이터)

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

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 다이크롬산포타슘용액(0.25 N)

다이크롬산포타슘 (potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$, 분자량 : 294.18)을 103 °C에서 2시간 동안 건조한 다음 데시케이터에서 식혀 12.26 g을 정밀히 담아 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.2 다이크롬산포타슘용액(0.025 N)

다이크롬산포타슘용액(0.25 N) 100 mL를 정확히 취하여 정제수에 넣어 정확히 1 L로 한다.

4.1.3 1,10-페난트로린제일철 용액

1,10-페난트로린 (1,10-phenanthroline, $C_{12}H_8N_2$, 분자량: 180.21) 1.48 g, 황산제일철 · 7 수화물 (ferrous sulfate heptahydrate, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 분자량: 278.05) 0.7 g을 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.4 황산수은(Ⅱ)

황산수은(Ⅱ) (mercuric sulfate, $HgSO_4$, 분자량 : 296.66)은 순도 98 % 이상의 분석용 시약을 사용한다.

4.1.5 황산은용액

황산은 (silver sulfate, Ag_2SO_4 , 분자량: 311.80) 11 g을 황산 1 000 mL에 녹인다.

4.1.6 황산제일철암모늄액(0.025 N)

황산제일철암모늄 · 6수화물 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ferrous ammonium sulfate hexahydrate, 분자량 : 392.14) 10 g을 정밀히 달아 정제수 약 500 mL에 녹이고 황산 20 mL를 넣은 다음 냉각시키고 정제수를 넣어 1 000 mL로 한다.

4.1.6.1 표정

다이크롬산포타슘용액(0.025 N) 20 mL를 정확히 취하여 삼각플라스크에 넣고 정제수를 넣어 약 100 mL로 한 다음 황산 30 mL를 넣는다. 냉각한 다음 1,10-페난트로린제일철 용액 2방울 ~ 3방울을 넣고 황산제일철암모늄용액(0.025 N)을 사용하여 액의 색이 청록색에서 적갈색으로 변할 때까지 적정한다.

$$\text{농도계수} = \frac{20}{x} \quad (\text{식 1})$$

여기서, x : 적정에 소비된 황산제일철암모늄용액(0.025 N)의 양 (mL)

4.2 표준물질

4.2.1 프탈산수소포타슘 표준용액(5 mg/L)

프탈산수소포타슘 (potassium hydrogen phthalate, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$, 분자량: 204.22) 425 mg에 정제수를 넣어 녹여 1 L로 하고, 이 용액 10 mL를 취하여 정제수를 넣어 1 L로 한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1f 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 정밀도 및 정확도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.b 정도보증/정도관리
에 따른다.

[주 1] 방법바탕시료의 측정값은 0.1 mg/L 이하이어야 한다.

[주 2] 정확도, 정밀도 시료는 화학적산소요구량 농도가 5.0 mg/L가 되도록 조제한다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 분석방법

7.1.1 250 mL 플라스크에 시료 적당량을 넣고 여기에 황산수은(II) 약 0.4 g을 넣은
다음, 정제수를 넣어 20 mL로 하여 잘 흔들어 섞고 몇 개의 끓임쪽을 넣은 다음 천천
히 흔들어 준다.

[주 3] 현탁물질을 포함하는 경우에는 잘 흔들어 섞어 균일하게 한 다음 신속하게 분
취한다.

[주 4] 2시간 동안 끓인 다음 최초에 넣은 다이크롬산포타슘용액(0.025 N)의 약 반이
남도록 취한다.

[주 5] 고농도 시료의 경우에는 시험방법의 다이크롬산포타슘용액과 황산제일철암모늄용
액 0.025 N 규정농도와 다른 0.25 N 농도를 사용하는 것을 제외하고는 “시험방법”과
동일하게 따른다.

[주 6] 이 방법에서는 수산화합물을 사용하므로 시험 후 폐액처리에 특히 주의하여야
한다.

7.1.2 황산은용액 2 mL를 천천히 넣고, 얼음 중탕 안에서 다이크롬산포타슘용액(0.025
N) 10 mL를 서서히 흔들어 주면서 정확히 넣은 다음 플라스크에 냉각관을 연결시키
고 냉각수를 흘린다.

7.1.3 열린 냉각관 끝에서 황산은 용액 28 mL를 천천히 흔들면서 넣은 다음 냉각관
끝을 작은 비커로 덮고 가열판에서 2시간 동안 가열한다.

7.1.4 방치하여 냉각시키고 정제수 약 10 mL로 냉각관을 씻은 다음 냉각관을 떼어내

고 전체 액량이 약 140 mL가 되도록 정제수를 넣고 1,10-페난트로린제일철 용액 2방울 ~ 3방울을 넣은 다음 황산제일철암모늄용액(0.025 N)을 사용하여 액의 색이 청록색에서 적갈색으로 변할 때까지 적정한다. 따로 정제수 20 mL를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

8.0 결과보고

8.1 농도계산

시료 중 COD는 아래의 식을 사용하여 mg/L의 단위로 계산한다.

$$\text{화학적산소요구량} = (b - a) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2 \quad (\text{식 2})$$

여기서, a: 적정에 소비된 황산제일철암모늄용액(0.025 N)의 양 (mL)

b: 바탕시료에 소비된 황산제일철암모늄용액(0.025 N)의 양 (mL)

f 황산제일철암모늄용액(0.025 N)의 농도계수 (factor)

V: 시료의 양 (mL)

8.2 결과표시

분석결과는 0.1 mg/L까지 표기한다.

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 5220, "CHEMICAL OXYGEN DEMAND", APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 US EPA Method 410.2, "Chemical Oxygen Demand, Titrimetric, Low Level", US EPA, (1983)

9.3 JIS K 0102: 2016 Testing methods for industrial wastewater, 20, "Oxygen demand by potassium dichromate(COD_{Cr})", Japanese Standards Association, (2016)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

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