

생물화학적 산소요구량-연속자동측정방법 (BOD-Continuous Monitoring Method)

2024

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 연속자동측정기를 이용하여 생물화학적 산소요구량을 측정하는 것을 목적으로 사용된다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 「물환경보전법」 시행령 제28조 및 제35조에 따라 오염물질의 배출농도를 연속 측정하는 경우에 적용하며, 하·폐수 및 하천수, 호소수 등의 생물화학적 산소요구량을 연속적으로 측정하는 방법에 대하여 규정한다. 일반적으로 정량범위는 0 mg/L ~ 200 mg/L이다.

1.3 간섭물질

시료에 산, 알칼리, 잔류염소 등의 산화성 물질, 과포화 용존 산소, 소독물질, 농약 등과 같은 유독물질, 중금속 등의 오염물질 함유 시료, 고온의 시료 등은 생물화학적 산소요구량 측정에 영향을 끼칠 수 있으므로 시험 수행 전에 이를 파악하여 가할 경우 전처리를 하여야 한다. 기타 간섭물질은 측정기의 원리 및 특성을 고려하여 제거할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 교정오차

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

2.2 기기 검출한계

편차의 2배에 해당하는 출력농도를 말한다.

2.3 내전압

측정기에 전압을 가해서, 그 전압을 서서히 높여 갈 때 측정기가 그 전압을 견디지 못하고 파괴가 되거나 소손이 되기 시작하는 시점의 전압을 말한다.

2.4 스펀 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 50 %와 90 %에 해당하는 농도를 말한다. 90 % 교정용액을 스펀 교정용액이라 한다.

2.5 스펀드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건에서 스펀 교정용액을 이용하여 일정 시간 또는 일정 횟수 이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

2.6 시험가동시간

측정기를 정상적인 조건에 따라 운전할 때 예기치 않는 수리, 조정 및 부품교환 없이 연속 가동할 수 있는 최소시간을 말한다.

2.7 영점 교정용액

측정기 최대눈금값의 약 5 % 이하에 해당하는 농도를 말한다.

2.8 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자 사이의 절연정도를 나타내는 척도로서 절연저항계를 이용하여 측정한다.

2.9 제로드리프트

측정기가 정상적으로 가동되는 조건에서 측정하고자 하는 성분을 포함하지 않는 교정용액(영점 교정용액)을 일정 시간 또는 일정 횟수 이상 반복 측정 후 발생한 편차를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

“내용 없음”

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 정제수

이 시험기준에서 사용하는 모든 정제수는 미국재료시험학회 (ASTM, American society for testing and materials) Type I 물 수준의 정제수(탈이온수)를 사용하고 하루 이상 경과된 정제수는 표준용액 제조에 사용하지 않는다.

4.2 표준용액

4.2.1 글루코스-글루탐산 표준용액

글루코스-글루탐산용액은 시판 시약을 구입하여 사용하거나 각 시약을 150 mg씩 취하여 정제수에 녹여 만들 수 있다. 글루코스 (glucose, $C_6H_{12}O_6$, 분자량 : 180.16) 와 글루탐산 (glutamic acid, $C_5H_9NO_4$, 분자량 : 147.3)을 건조기에서 103 °C로 1시

간 건조하고 건조용기에서 한 시간 방랭한다. 글루코스 150 mg, 글루탐산 150 mg 을 정제수에 녹이고 정제수를 채워 1 L로 한다.

[주 1] 이 용액은 빠르게 오염될 수 있기 때문에 즉시 사용해야 하고 사용하지 않을 때는 아래의 절차를 따른다.

제조한 글루코스-글루탐산 표준용액을 생물화학적 산소요구량 시험에 사용한 날 각각의 희석 병 또는 뚜껑 있는 시험 튜브에 적당량을 넣는다. 병을 밀봉하고 멸균한 후 글루코스-글루탐산 표준용액이 담긴 병 또는 시험 튜브를 냉각하고 4 °C에서 보관한다. 밀봉, 멸균상태로 보관한 글루코스-글루탐산 표준용액 6 mL를 각 생물화학적 산소요구량을 측정하고자 하는 병에 넣고 각 병에 희석수를 3/4 만큼 채운다. 2 %의 글루코스-글루탐산 표준용액(6 mL/300 mL)에 기초하여 용존산소 허용 한계는 (198 ± 30.5) mg/L이다. 글루코스-글루탐산 표준용액을 첨가한 생물화학적 산소요구량 병에 식종을 하고 희석수를 넣어 완전히 채운다. 뚜껑을 막고 밀봉하여 배양기에 5일간 보관하고 5일 후 시료 병을 꺼내어 같은 방법으로 생물화학적 산소요구량을 측정한다. 글루코스-글루탐산 표준용액은 유리 또는 고밀도 폴리에틸렌 (high density polyethylene), 폴리프로필렌 (polypropylene) 또는 불화에틸렌프로필렌 (fluorinated ethylene propylene) 용기에 보관한다.

4.2.1.1 상업적으로 시판하는 표준용액 구입 시 유효기간, 성적서, 소급성, 불확도를 확인한다.

4.2.1.2 유효기간이 지난 표준용액은 폐기한다.

4.2.1.3 마이크로 피펫을 사용하여 글루코스-글루탐산 표준용액을 희석하거나 첨가할 경우 저울을 이용하여 10회 이상 측정하여 마이크로 피펫의 반복성 및 정확성을 확인 후 사용한다.

5.0 시료채취 및 관리

“내용 없음”

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 예비운전

측정기는 전원을 켜 후 취급 설명서에 표시된 예비 시간까지 가동하여 각 부분의 기능과 지시 기록부를 안정시킨다.

6.2 교정방법

측정기의 정밀성을 유지하기 위하여 주기적으로 기기를 교정하여 오차를 감소시킨다. 교정은 측정기의 취급설명서의 교정방법에 따라서 영점교정(제로드리프트, 최대눈금값의 $\pm 5\%$ 이내) 및 스펜교정(스펜드리프트 최대눈금값의 $\pm 5\%$ 이내)을 한다.

6.2.1 반복성

6.2.1.1 제로 교정용액을 유입시켜 지시값이 안정한 것을 확인한 다음에 영점 값을 읽는다.

6.2.1.2 같은 조건에서 스펜 교정용액도 넣어 지시값이 안정한 것을 확인한 후 스펜 값을 읽는다.

6.2.1.3 이 조작을 동일한 조건에서 3회 이상 반복하여 영점값과 스펜값을 읽는다.

6.2.1.4 영점값 및 스펜값의 각각의 평균값을 산출하여 각 측정값과 평균값의 차를 구하고 이들로부터 최대눈금값에 대한 백분율 (%)을 산출한다. 허용범위는 최대눈금값의 $\pm 5\%$ 이내이다.

6.2.2 검출률

두 종류 이상의 검출시험용액(표준용액)을 사용하여 생물화학적 산소요구량 농도를 측정하여 얻은 측정값과 검출시험용액의 이론적 생물화학적 산소요구량 측정값에 대한 %로 구한다. 허용범위는 80 % 이상이다.

6.3 성능기준 및 성능시험 방법

6.3.1 성능기준

6.3.1.1 생물화학적 산소요구량 측정기는 환경기초시설, 사업장 등에서 배출되는 하·폐수 및 하천수, 호소수 등 공공용수역에서 물의 생물화학적 산소요구량 농도를 연속적으로 자동 측정할 수 있어야 한다.

6.3.1.2 측정기는 산소전극 또는 산소센서에 의한 측정방식 및 이와 동등 이상의 성능을 갖는 방법이어야 한다.

6.3.1.3 측정기의 전극, 센서 및 전극보호구는 시료의 성상에 따라 영향을 받지 않는 구조 및 재질이어야 한다.

6.3.1.4 반응조는 측정값의 정도 및 분해도를 향상시키기 위하여 하나 또는 다단계의 반응조로 구성할 수 있으며, 교반 및 세정이 쉽게 이루어져야 한다.

6.3.1.5 측정기의 지시기록부는 생물화학적 산소요구량 농도를 등분 눈금으로 지시·기록할 수 있는 것으로 디지털 표시방식은 측정단위가 표시되어 있어야 한다.

6.3.1.6 측정기는 구조적으로 교정이 용이해야 하며, 측정결과를 지시 및 기록할 수 있어야 하고, TMS 등으로 송출할 수 있어야 한다.

6.3.1.7 시료 및 증류수 보급을 위한 연동펌프(peristaltic pump)의 재질은 산염기에 의한 부식을 방지 할 수 있는 재질이어야 한다.

6.3.1.8 계량부는 측정에 필요한 시약 및 시료 등을 정확히 계량할 수 있어야 한다.

6.3.1.9 측정기는 정상신호, 교정중신호, 동작불량신호 등 측정기의 상태를 지시 및 출력할 수 있어야 한다.

6.3.1.10 측정기의 성능은 부록의 표 1의 검사항목에 대하여 그 기준을 만족하여야 한다.

6.3.2 성능시험 방법

6.3.2.1 반복성

정상조건하에서 제로용액과 스펠용액을 번갈아 주입하면서 각각 3회 이상 측정값을 얻는다. 반복성은 각각의 측정값에 대한 평균값을 구하고, 평균값과 측정값의 최대편차를 구하여 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{반복성 (\%)} = \frac{|\bar{d}| + C.I._{95}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 1})$$

여기서, $|\bar{d}|$: | 평균값 - 측정값 | 의 최대편차

$C.I._{95}$: 95 % 신뢰구간

$$C.I._{95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum di^2) - (\sum di)^2} \quad (\text{식 2})$$

여기서, di : 각 측정값의 오차(연속자동측정값-보정값)

n : 측정회수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95 % 이내에 존재할 확률에 대한 t 값

(부록의 표 2를 참조한다.)

6.3.2.2 제로드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 영점기준값으로 교정한 다음 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 각 측정값의 기준값에 대한 최대편차를 취하여 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{제로드리프트 (\%)} = \frac{|\bar{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

여기서, $|\bar{d}|$: | 기준값 - 측정값 | 의 최대편차

6.3.2.3 스펠드리프트

측정기 제조회사의 취급설명서에 따라서 측정기를 교정한 다음 스펠 용액으로 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하고, 제로 용액으로 30분 이상의 간격을 두고

3회 이상 측정과정을 둔다(단, 제로드리프트 시험방법에 따른 과정을 수행한 경우 제로드리프트 결과로 활용할 수 있다). 그 후 스펜 용액을 30분 이상의 간격을 두고 3회 이상 측정하여 초기의 3회 측정값의 평균값을 구하고, 최후의 3회 측정값의 평균값을 구하여, 최초 평균값과 최후의 평균값과의 편차를 구한 다음 제로드리프트 시험에서의 최대영점편차값을 빼고 최대눈금값에 대한 백분율을 구한다.

$$\text{스팬드리프트 (\%)} = \frac{|d| - \text{영점편차}}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, $|d|$: 최초 평균값 - 최후 평균값의 편차

6.3.2.4 전압변동에 대한 안정성

정상가동 조건하에서 스펜용액을 주입하고 지시값이 안정되면 그 값을 A로 한다. 다음 전원전압을 정격전압의 + 10 %의 전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정되면 그 값을 B라 한다. 다음에 전원전압을 정격전압의 - 10 %의 정격전압으로 서서히 변화시키고, 지시값이 안정된 때의 값을 C라 한다. 전압변동률은 $B - A$ 또는 $C - A$ 의 최대값을 최대눈금값에 대한 백분율로 다음 식에 따라 구한다.

$$\text{전압변동에대한안정성 (\%)} = \frac{|\bar{d}|}{\text{최대눈금값}} \times 100 \quad (\text{식 5})$$

여기서, $|\bar{d}|$: $(|B-A|)$ 의 값과 $(|C-A|)$ 의 값 중의 최대값

6.3.2.5 절연저항

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부단자와의 사이에 절연저항은 KS C 1301[절연저항계(발전기식)] 또는 KS C 1302[절연저항계(전지식)]에 규정한 500 V 절연저항계로 측정한다. 이 시험은 측정기의 동작정지 상태에서 한다.

6.3.2.6 내전압

측정기의 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외부상자와의 사이에 정격주파수의 교류전압 1 000 V, 100 mA를 1 분간 가하여 이상 유무를 조사한다. 단, 전지내장형인 경우에는 적용하지 않는다.

6.3.2.7 상대정확도 시험

6.3.2.7.1 주시험방법에 의한 방법

채수한 시료의 연속자동측정기기 측정값 (C_i) 1개와 동일한 시료를 주시험방법으로 2개 이상 구한 측정 평균값 ($\bar{A}_i$)과의 오차에 대한 절대값을 구한다. 상대정확도 시험 결과는 2개 이상의 채수한 시료에 대하여 다음 식에 따라 평균값으로 구한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\bar{A}_i - C_i|}{\bar{A}_i}}{n} \times 100 \quad (\text{식 6})$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\bar{A}_i$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

6.3.2.7.2 배출기준에 의한 방법

주시험방법에 의한 측정값이 배출허용기준 및 방류수 수질기준, 허가배출기준 (이하 “배출기준”이라 한다)의 50 % 미만일 경우에는 아래와 같이 배출기준에 의한 다음의 식으로 상대정확도를 구한다. 다만, 주시험방법에 의한 측정값이 최소배출기준한계(10 mg/L) 이하일 경우에는 배출기준을 최소배출기준한계값으로 적용한다.

$$\text{상대정확도 (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\bar{A}_i - C_i|}{\text{배출기준}}}{n} \times 100 \quad (\text{식 7})$$

여기서, C_i : i 번째 연속자동측정기기 측정값

$\bar{A}_i$: i 번째 주시험방법 (또는 기준측정기)에 의한 측정값의 평균

n : 현장별 시료의 수

[주 2] 배출기준을 적용받는 사업장에 설치된 측정기에 한함

6.3.2.8 시험가동시간 시험

측정기를 정상조건하에서 168시간(7일간) 이상 연속적으로 운영한다. 이 시험기간

중 부득이하게 측정기를 조정 또는 부품교환을 할 경우 성능시험을 다시 168시간 이상 수행한다.

7.0 분석절차

해당 기기의 매뉴얼에 따른다.

8.0 결과보고

8.1 결과분석 및 계산

8.1.1 시료의 분석결과를 계산하기 위해 분석항목 계산식을 작성하고 결과는 mg/L로 표시한다.

8.1.2 분석값이 10 mg/L 미만이면 세 자릿수로 농도를 표시하며, 10 mg/L 이상이면 두 자릿수로 농도를 표시한다.

8.1.3 시료를 전처리 또는 회석하였다면 회석계수를 곱하여 농도를 계산한다.

8.2 보고서 작성

8.2.1 측정된 자료는 시료번호와 시료채취일로 조합된 고유번호를 부여할 수 있다. 컴퓨터 하드디스크에 저장하는 경우, 폴더를 정한 후 연월일-항목이 포함된 파일번호로 보관할 수 있다.

예) 041230-100-BOD : 2004년 12월 30일 시료채취, 시료번호 100의 BOD 시험결과

8.2.2 종이에 인쇄하여 동일한 파일이름으로 서류철에 보관한다.

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 5210, "BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND", APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 한국산업표준 (KS), KS I 3001, “수질관련용어”, 산업표준심의회.

9.3 한국산업표준 (KS), KS I ISO 5815-1, “수질-n일 생화학적 산소요구량(BOD_n)측정방법-제1부: 알릴티오요소 첨가에 의한 회석과 식중 방법”, 산업표준심의회.

9.4 한국산업표준 (KS), KS I ISO 5815-2, “수질-n일 생화학적 산소요구량(BOD_n)측정방법-제2부: 무회석 시료를 위한 방법”, 산업표준심의회.

9.5 ASTM D 1193-06, “Standard Specification for Reagent Water”, American Society for Testing and Materials, (2018)

9.6 “Method Detection Limit Survey Results and Analysis”, PUBL-SS-930-98, Kerilynn M. Carden, Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program, (1998)

9.7 “Recommendations of the bod lod technical group”, State of Wisconsin Department of Natural Resources, (1999)

10.0 부록

표 1. 측정기 검사항목 기준

검 사 항 목	기 준
측정범위	0 mg/L ~ 200 mg/L, 최소눈금간격은 0.1 mg/L 이하
반복성	최대눈금값의 $\pm 5\%$ 이하
제로드리프트	최대눈금값의 $\pm 5\%$ 이하
스팬드리프트	최대눈금값의 $\pm 5\%$ 이하
전압변동에 대한 안정성	최대눈금값의 $\pm 5\%$ 이하
내전압	교류전압 1 000 V를 1분간 가해도 이상이 없을 것
절연저항	2 M Ω 이상
상대정확도	주시험방법에 의한 방법의 30 % 이하. 단, 측정값이 해당 배출기준 ¹ 의 50 % 미만인 경우에는 배출기준에 의한 방법의 15 % 이하
시험가동시간	168시간 이상

¹ 배출기준 : 배출허용기준 및 방류수 수질기준, 허가배출기준

표 2. t_{.975} 값

n	t _{.975}	n	t _{.975}	n	t _{.975}
2	12.706	7	2.447	12	2.201
3	4.303	8	2.365	13	2.179
4	3.182	9	2.306	14	2.160
5	2.776	10	2.262	15	2.145
6	2.571	11	2.228	16	2.131