

실험실에서 COD 측정방법을 이용한 정도관리차트에 관한 연구

박선구 · 류재근

국립환경연구원 수질연구부

A Study on the Quality Control Chart by COD Experimental Methods in Laboratory

Sun Ku Park and Jae Keun Ryu

Water Quality Research Division, National Institute of Environmental Research
Eunpyung-gu Bulkwang-dong 280-17, Seoul 122-040, Korea

Measurement methods of COD with potassium dichromate were compared, assessed and evaluated by means of Japan Industrial Standard(JIS), Standard Method(closed reflux, open reflux) and Environmental Protection Agency(EPA). In case of high concentration 85 mg KHP/L and low concentration 0.85 mg KHP/L, standard deviation and error ratio of the proposed method, 1.47, 0.13 and 2.3, 20% respectively, was shown to be better than other ones. Especially, it has been thought that closed reflux method could not be used to determine COD concentration, because of poor reproducibility and accuracy. High and low concentration KHP was successively measured 10 times according to quality control chart to evaluate the confidence quality control of analyzed data resulted from the proposed method in laboratory, therefore it has been shown good result reasonably. Determination of COD for the lake water was performed 4 times successively by potassium permanganate and potassium dichromate method. Reproducibility of potassium permanganate method were better than potassium dichromate one, and proposed method is superior to others except manganese one.

Key words : quality control chart, potassium dichromate, reproducibility, accuracy

1. 서론

우리나라의 OECD 가입 및 WTO 체제 등으로 환경을 무역과 연계시키려는 국제적 움직임과 산업의 고도화에 따른 다양한 형태의 각종 환경오염이 발생하여 이들 환경오염물질을 적절히 관리하고 규제하기 위한 필요성이 부각되고 있다. 따라서 환경선진국과 같은 수질기준 및 시험방법이 필요하며 최근에는 쓰레기 매립지 침출수와 관련하여 우리나라의 COD 시험방법 전환과 이에 따른 새로운 수질환경기준 설정등의 검토가 절실히 요구되고 있다¹⁻⁵.

화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD)⁶⁻⁷은 생화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand, BOD)과 함께 수중의 유기물 농도를 간접적으로 측정할 수 있을 뿐만 아니라 총량 유기

탄소(TOC)와 같은 오염항목과의 실험적 관련성이 있는 일반적인 오염 지표항목이다⁸⁻⁹. 또한 시료의 성상, 산화제의 종류 및 농도, 가열시간 및 온도에 의해 그 측정값도 다르다¹⁰⁻¹².

COD 측정방법으로는 크게 과망간산칼륨(Mn법)과 중크롬산칼륨(Cr법)에 의한 두 방법이 있으며 Mn법에 의한 COD 측정은 1849년 Forchamer¹³에 의해 처음으로 사용되었고 1946년 미국 Standard Methods(SM)에 제안되었다. 그 후 1965년 미국 Standard Method에 중크롬산칼륨에 의한 COD 측정방법이 새롭게 도입되었고 이 방법은 최신판¹⁴ SM의 5220 B로 이어져 내려오고 있다. 우리나라는 1970년대 후반에 Cr법에 의한 COD 측정이 사용되었으나, 1980년대 초 우리나라 환경관련법을 제정할 때 일본의 측정방법(Japan Industrial Standard: JIS)을 인용하여 공정시험방법¹⁵에 채택하였

다. 그러나 시료중의 유기물농도를 보다 정확히 측정하기 위해서는 Mn법보다는 Cr법에 의한 COD 측정방법이 요구된다.

수질오염공정시험방법은 사회적·법적 구속력을 내포하고 있기 때문에 새로운 수질항목을 공정시험방법에 채택하기 위해서는 그 방법 및 세부절차 등이 적합한지 확인하여야 하며, 실험적 검증을 통해 과학적 근거가 뒷받침되어야 하는¹⁶⁻¹⁷ 정도관리가 절대적으로 요구된다.

최근에는 측정분석기관들 혹은 분석자들 사이에 분석결과가 상이하게 제시되어 분석기관들의 측정 분석능력에 문제점이 제기되어왔다. 이와 같은 이유로 측정분석 데이터에 대한 신뢰성이 실추되어 환경오염현황의 정확한 비교·평가를 하는데 많은 문제점이 제기되었고, 환경정책 의사 결정에 있어서 장애요인으로 작용하게 되어 많은 사회적 혼란을 야기시키게 되었다¹⁸.

본 연구에서는 세계화에 따른 학술적 교류 및 국제적 적용에 맞추기 위해서 환경선진국과 같은 시험방법 및 기준의 필요성에 따라 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법들을 비교·분석하여 검증하였다. 이를 근거로 장점만을 고려하여 현행 수질오염공정시험방법에 새롭게 추가하기 위한 COD 시험방법(안)을 마련하였고, 이들 각 시험방법들의 재현성등을 KHP(Potassium Hydrogen Phthalate) 표준물질, 한강수계의 호소수, 실험폐액 및 생활오수 등을 처리한 폐수처리장 방류수를 이용하여 비교·분석하였다. 또한 각 시험방법들의 측정분석 데이터의 신뢰성등을 비교하기 위해서 정도관리차트에 대한 연구를 동시에 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 기구

실험에 사용된 모든 시약은 특급시약을 사용하였고, 증류수는 1차적으로 증류된 것을 다시 탈이온화시킨 17.8 M Ω -cm 이상의 3차 초순수 증류수를 사용하였으며 모든 초자 및 기구는 3차 증류수로 씻어준 후 건조하여 사용하였다.

2.1.1. CODMn법

시료를 강산성으로 만들기 위해 사용된 37% H₂SO₄(1+2 v/v)는 일본 Matsuo사의 시약이었고 시료의 COD 정량에 방해효과를 일으키는 염소이온을 제거하기 위해 일본 Showa사의 silver sulfate (Ag₂SO₄)를 사용하였다. 시료중의 유기물산화에 사용된 potassium permanganate(KMnO₄)저장용액은 일본 Wako사의 시약을 구입하여 3.16 g을 탈염수에 녹인 후 1 L로 맞추었다. 이렇게 준비된 저장용액을 표정하고 갈색병에 넣어 암소에 보관하였으며 필요한 농도로 묽혀 사용하였고, 적정에 필요한 sodium oxalate 용액은 일본 Junsei사 시약 1.675 g을 1 L의 탈염수에 녹여 0.025N 용액을 제조하였다. 시료를 분해 및 산화시키기 위해 250 mL 등근 플라스크, 300 mm의 환류냉각기, 6개가 연결된 수욕조, 용량 피펫, Gilson pipetman P100의 마이크로 피펫이 사용되었다¹⁵.

2.1.2. CODCr법-열린환류법

COD 표준용액은 일본 Junsei사의 potassium hydrogen phthalate(KHP)를 120 °C에서 2시간 동안 일정량 건조한 후 0.425 g을 1 L의 탈염수에 녹여 저장용액으로 사용하였고 필요한 농도로 묽혀 제조하였으며 본 용액의 이론적 COD값은 500 μ gO₂/mL이다. 염소이온 제거에 사용된 mercuric sulfate는 영국 BDH의 시약을 사용하였다. 시료의 산화에 이용된 potassium dichromate은 미국 Aldrich사의 시약을 구입하여 12.26 g을 녹여 1 L로 맞추어 0.25 N의 저장용액으로 준비하였다. Ferrous ammonium sulfate 용액은 COD 적정에 이용되었으며 일본 Showa 제품을 구입하였다. O-phenanthroline ferrous sulfate 지시약은 1,10-ortho-phenanthroline 1.48 g과 ferrous ammonium sulfate(FeSO₄·7H₂O) 0.7 g을 100 mL 탈염수에 녹여 준비하였다. 기구는 6개를 연결시켜 특수 고안하여 제작된 로타맨틀(맨틀과 교반기를 합한 형태)을 제외하고는 망간법과 동일하다.

2.1.3. CODCr법-닫힌환류법

기구로서 16×100 mm, 20×150 mm, 25×150 mm의 Borosilicate 분해관과 테프론 마개, 자동 피

뿔은 스위스제품인 pipet boy를 사용하였고, Witeg Titrex 2000의 마이크로 뷰렛, 일본 Sanyo사의 고압증기멸균기를 150±2℃에서 사용하는 것을 제외하고 모든 시약과 초자 및 기구는 열린환류법과 동일하였다.

2.2. 실험방법

문헌 및 자료조사를 통해 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법들을 조사·비교하였고, 시료는 현장조사로부터 채취된 우리나라 한강수계의 호소수, 2개의 농도(고농도 85 mg KHP/L, 저농도 0.85 mg KHP/L)로 조제한 KHP 표준물질을 사용하였다. 이들 시료에 대한 과망간산칼륨 및 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법 및 측정분석 데이터의 신뢰도를 조사하기 위해 먼저 현행 수질오염공정시험방법¹⁴의 과망간산칼륨법으로 COD를 측정하였다. 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법인 일본 JIS법¹⁹, 미국의 열린 및 닫힌환류법¹⁴은 보고된 문헌에 따라 수행하였으며 신규 제안된 방법은 다음과 같다.

2.2.1. 중크롬산칼륨에 의한 신규제안 COD 측정방법²⁰

250 mL 플라스크에 시료 적당량을 넣고 여기에 황산제이수는 0.4 g을 넣은 다음 물을 넣어 20 mL 하여 잘 흔들어 섞고 몇 개의 비등석을 넣은 다음 천천히 흔들어 주면서 황산은 용액 2 mL를 천천히 넣고, 0.025 N 중크롬산칼륨용액 10 mL를 정확히 넣은 다음 플라스크에 냉각 관을 연결시키고 냉각수를 흘린다. 열린 냉각관 끝으로 황산은 용액 28 mL를 천천히 흔들면서 넣은 다음 냉각관 끝을 작은 비커로 덮고 열 판에서 2시간 동안 가열한다. 방냉시키고 물 약 10 mL로 냉각관을 씻은 다음 냉각관을 떼어내고 전체 액량이 약 140 mL가 되도록 물을 넣고 O-페난트로린제일철용액 2-3방울 넣은 다음 0.025 N 황산제일철암모늄 용액을 사용하여 액의 색이 청록색에서 적갈색으로 변할 때까지 적정한다. 따로 물 20 mL를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다. 고농도 시료의 경우 0.25 N의 중크롬산칼륨용액 및 황산제일철암모늄

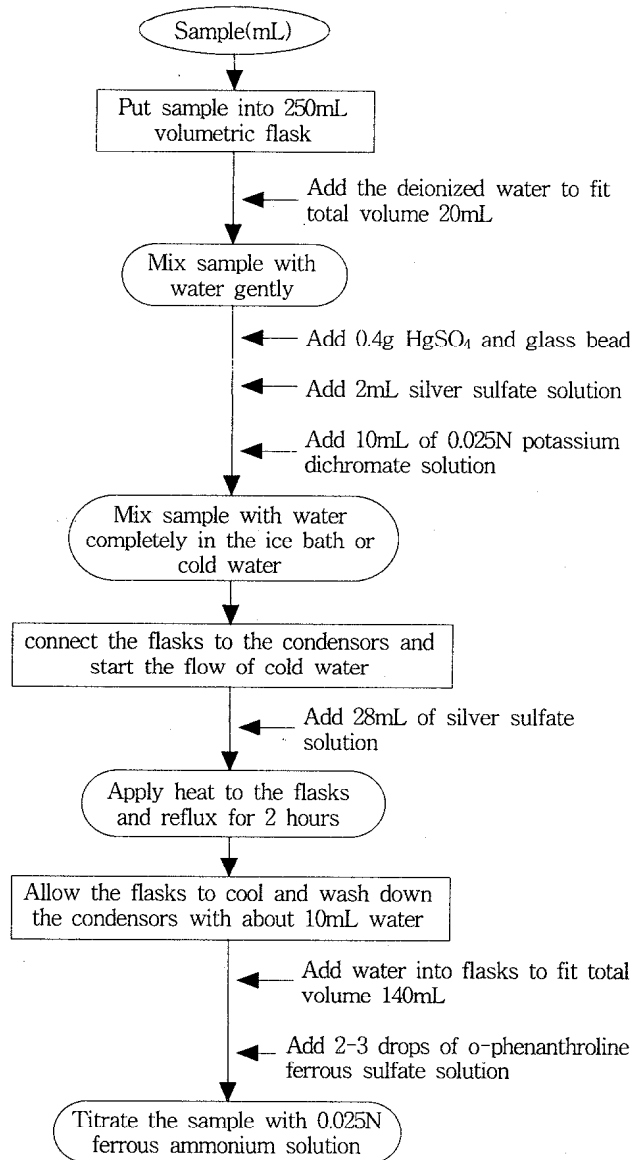


Fig. 1. The flow chart of COD measurement with potassium dichromate.

용액을 사용하는 것을 제외하고는 위와 동일하며 Fig. 1에 흐름도를 나타내었다. 이들 각각의 COD 농도는 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{COD}(\text{mg O}_2/\text{L}) = (b - a) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2$$

a : 적정에 소비된 0.025 N 황산제일철암모늄 용액(mL)

- b : 바탕시험에 소비된 0.025 N 황산제일철암
모늄 용액(mL)
f : 0.025 N 황산제일철암모늄 용액의 역가
(factor)
v : 시료의 양(mL)

3. 결과 및 고찰

3.1. 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법들의 비교 · 분석

3.1.1. 일본 JIS법과 미국 열린환류법의 비교

미국의 열린환류법은 시료량과 황산수은, 중크롬산칼륨 용액, 황산시약 등 첨가되는 시약량이 일본의 JIS법¹⁹ 보다 2.5배 많아 실험 후 많은 량의 폐액이 발생하여 이를 처리할 수 있는 별도의 시설을 추가해야하는 문제점이 있었다. 그러나 황산수은을 넣은 시료에 황산시약을 냉각수욕조에서 천천히 첨가하는 단계, 그리고 황산수은, 황산시약 및 중크롬산칼륨용액이 함께 들어있는 시료에 냉각수가 흐르는 냉각관 끝을 통해 황산시약을 천천히 부가하는 단계는 휘발성 유기물질 손실을 줄일 수 있어 유기물의 보다 정확한 농도를 측정할 수 있다는 장점이 있었다.

3.1.2. 일본 JIS법, 미국 열린환류법과 닫힌환류법의 비교

미국의 닫힌환류법은 일본 JIS법 및 열린환류법과는 달리 3가지 다른 시료 용기인 분해관을 고압 증기멸균기에 넣어 분해한 후 측정하는 방법으로 시료 및 첨가되는 시약량이 적어 실험 후 발생하는 폐액량이 적었고, 실험과정이 다소 간편하였으며, 한꺼번에 많은 량의 시료를 분석할 수 있다는 장점은 있었으나 측정결과에 대한 오차율은 상대적으로 크게 나타났다(Table 3).

3.1.3. 현행 수질오염공정시험방법에 신규 추가 제정(안)

시료와 부가되는 시약량은 일본 JIS법을 따라 실험 후 폐액 발생량이 적도록 하였고, 황산시약은

냉각수욕조 및 냉각관 끝을 통해 첨가하여 휘발성 유기물질 손실을 방지하여 유기물의 보다 정확한 농도를 측정할 수 있는 단계가 있는 미국 열린환류법의 장점만을 근거로 신규제정(안)을 작성하였다²⁰. 이상의 각 시험방법들에 대해 비교한 내용들을 Table 1에 구체적으로 나타내었다.

3.1.4. 신규제정(안)과 미국 열린환류법의 비교

두 방법에 의한 측정값 차이가 있었으나 시료와 시약량을 줄여 측정분석시 소요되는 경비를 줄이고 고도 재현성 있는 결과를 얻었다. 이것은 우리나라의 크롬법에 의한 측정분석 시료가 수 십만 건 이상임을 감안할 때 환경경제 정책에 크게 기여할 수 있으리라 기대되었으며, 특히 수질오염공정시험방법에 새로운 시험방법을 제정함에 충분한 조사연구 수행의 중요성을 인식해야 할 것으로 판단되었다.

3.1.5. 과망간산칼륨과 중크롬산칼륨에 의한 COD 실험방법의 비교

1993년 일본의 吉永鐵大郎²¹은 과망간산칼륨과 중크롬산칼륨에 의한 COD 측정방법을 비교하여 보고하였으며, 본 연구에서는 두 방법에 의한 측정결과를 토대로 첨가되는 시약 및 산화력 등 실험과정상의 장단점을 비교하여 Table 2에 구체적으로 나타내었다.

3.2. 중크롬산칼륨에 의한 COD 실험방법의 정도관리

3.2.1. 환경오염물질의 측정분석에 대한 정도관리(Quality Control)

산업의 고도화에 따라 환경오염현상이 매우 복잡해지고 다양하여 이들에 대한 새로운 측정분석 방법 도입과 고도의 측정분석 기술이 점차적으로 요구되어지고 있다. 측정분석방법은 환경오염 매체별로 각 항목에 대하여 시료채취, 측정분석과정, 데이터 처리방법 등이 많은 관련기관, 분석자들에게 일반적으로 널리 이용되어야 하며, 우리나라에서는 환경부 법에서 환경오염물질에 대한 시험방법을 환경오염공정시험방법으로 고시화하여 분

Table 1. The comparison of determination method on the COD.

Method	Proposed method		JIS	Standard method					EPA method				
	High ^a	Low ^b	Low ^b	Open reflux		Closed reflux			method 410.1	method 410.2	method 410.3	method 410.4	
				High ^a	Low ^b	16×100 mm(15)	20×150 mm(36)	25×150 mm(55)				Automatic	Manual
Volume of sample(mL)	20	20	20	50.0	50.0	2.5	5.0	10.0	50.0	50.0	50.0	2.5	10
Ag ₂ SO ₄ (g)	0.4	0.4	0.4	1	1	0.0499	0.0999	0.1998	1.0	1.0	HgSO ₄ 10 mg/Cl 1mg	-	-
Concentrated H ₂ SO ₄ (mL)	-	-	-	-	-	0.25	0.50	1.00	5.0	5.0	5	-	-
Concentration of K ₂ Cr ₂ O ₇	0.25N	0.025N	0.025N	0.250N	0.0250N	0.100N	0.100N	0.100N	0.250N	0.025N	0.25N	0.208N	0.208N
Volume of K ₂ Cr ₂ O ₇ (mL)	10	10	10	25.0	25.0	1.5	3.0	6.0	25.0	25.0	25.0	1.5	6
AgSO ₄ g/H ₂ SO ₄ (kg)	11/1L	11/1L	11/1L	5.5/1	5.5/1	5.5/1	5.5/1	5.5/1	23.5/4.09	23.5/4.09	23.5/4.09	22/4.09	22/4.09
Volume of H ₂ SO ₄ reagent(mL)	30	30	30	75	75	3.5	7.0	14.0	70	70	70	3.5	14
Reflux time(h)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Total volume(mL)	100	100	140	300	300	7.5	15.0	30.0	300	300	350	7.5	30
Indicator(drops)	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	1~2	1~2	1~2	8~10	8~10	10	-	-
Concentration of Fe(NH ₄)(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	0.25N	0.025N	0.025M	0.25M	0.025M	0.10M	0.10M	0.10M	0.25N	0.025N	0.250N	-	-
Applicability	COD ≥ 50 mg/L COD ≤ 50 mg/L		COD ≥ 50 mg/L COD ≤ 50 mg/L		COD: 5~50 mg/L of waste water	COD ≥ 50 mg/L	COD ≥ 50 mg/L	COD ≥ 50 mg/L	Organic carbon ≥ 50mg/L of sewage/waste water	COD: 5~50 mg/L	Organic carbon ≥ 50 mg/L Cl ≥ 2000 mg/L	COD: 3~900 mg/L	COD: 20~900 mg/L
												Surface water, domestic and industrial wastewaters	

a: High indicates that the concentration of COD is higher than 50 mg/L

b: Low indicates that the concentration of COD is lower than 50 mg/L

Table 2. The characteristic comparison of COD measurement by Mn and Cr method.

Division	Mn Method	Cr Method
Oxidizing power	low	high
Oxidant	KMnO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇
The time required	1h	4h
Mercuric sulfate	no	yes
Reagents used	less	more
Complexity on the experimental process	less	more
Hazardous substance in the wastewater	no	Cr, Hg
The expenditure required	less	more

석자들에게 사용되어져 왔으며 필요시에는 그 측정분석기법을 더욱 세밀하게 검토 보완하여 이용되어져 왔다. 그럼에도 불구하고 측정분석기관 또는 분석자들에 따라 측정결과가 상이하게 제시되어 분석기관들 간에 측정분석능력에 문제점이 제기되었고 측정분석결과에 대한 신뢰성이 실추되어 국민들에게 불신감을 조성하여 사회적인 문제로 야기되곤 하였다. 또한 측정분석결과의 상이함은 환경오염현황 및 상태를 비교·해석하여 평가하는데 커다란 혼란을 주게되어 환경정책의 의사결정에 주요한 장애요인으로 작용하게 되었다.

측정분석자료의 결과에 대해 일정 이상의 정밀도와 정확도를 갖기 위해서는 측정분석에 대한 정도관리(Quality Control)를 통한 정도보증(Quality Assurance)²²⁻²³ 도입이 요구되며 이러한 정도관리에는 측정에 들어가기 전에 측정분석 방법의 계획, 분석과정의 관리, 측정분석 데이터의 처리방법, 측정분석 완료후의 해석 및 평가 등에 관한 요소를 포함하고 있어야 할 것으로 판단되었다. 이에 본 연구에서는 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법들을 이용하여 얻어진 측정분석 자료의 신뢰도에 대한 정도관리 수행방법을 조사·연구하게 되었다.

3.3. 측정분석 자료의 정도관리 차트 (Quality Control Chart)²⁴

정도 관리 차트(Quality Control Chart)²⁵란 동일한 시료에 대해 한 항목을 반복하여 측정한 결과(Y축)가 시간 또는 경우(X축)에 따라 변하는 것을 도식화한 것으로써 통계적으로 규정된 한계선도 함께 표시하며, 측정값들이 이 한계값 범위 안에 분포되면 해당 측정과정이 통계적으로 관리된 상태를 입증하는 것을 말한다.

3.3.1 정도관리차트 수행절차

첫째로 동일한 시료에 대해 연속적으로 반복 측정한 경우의 평균(X_{mean})과 표준편차(S_d)를 계산하며²⁶, 이때의 측정회수는 항목마다 측정여건에 따라 달라질 수 있다. 둘째로 측정분석 결과로부터 허용상한(UCL), 허용하한(LCL), 경고상한(UWL), 경고하한(LWL) 한계를 계산한다. 셋째로 UCL, UWL,

X_{mean} , LWL, LCL 값을 갖는 선을 X축과 평행하게 그은 측정결과가 나올 때(X축)마다 측정치(Y축)를 표시한다. 측정이 끝나면 바로 관리 차트에 그려본 다음에 분석자의 개입(analyst intervention)이나 자료 해석에 들어가야 한다.

이때 분석자의 개입 과정을 살펴보면 측정치가 허용상한과 허용하한 사이에 들어가면 해당 측정과정이 통계적으로 관리되었다고 볼 수 있지만 관리 차트를 좀 더 세밀하게 분석하여 다음 원칙에 따라 분석자가 개입하면 관리 차트로부터 유용한 정보를 더 많이 얻을 수 있을 뿐만 아니라 정도관리차트의 효율적인 운영을 얻을 수 있다.

3.3.2. 허용한계 초과

측정치가 허용한계를 넘어가면 재측정을 한다. 재측정한 결과가 또 다시 허용한계를 넘어가면 더 이상의 측정을 하지 말고 시정조치를 취한다. 문제된 요소와 실행된 시정조치를 모두 기록화한다.

3.3.3. 경고한계 초과

3회 연속 측정값 중 2 회가 경고한계를 넘어가면 재측정에 들어간다. 재측정한 결과가 경고한계 내에 들어오면 정상으로 보고 측정 진도를 계속 진행하며, 경고한계를 넘어가면 더 이상의 측정을 하지 말고 시정조치를 취한 다음, 문제된 요소와 실행된 시정조치를 모두 기록화한다. 이 외에도 표준편차 배수구간을 초과하는 경우와 중심선(X_{mean})에서 편기(bias)로 정도관리차트를 수행하는 경우도 있다. 정도 관리 시료에 대한 관리 차트에는 기준물질 측정치에 대한 정확도 차트와 2회 반복으로 측정한 결과들에 대한 정밀도 차트가 있는데, 여기에 대한 내용은 아래와 같이 나타내었다.

3.3.4. 정확도 관리 차트

측정치들의 산술평균과 표준편차를 계산하여 다음과 같이 아래 식에 따라 허용한계와 경고한계를 규정하였다.

$$\text{산술평균} : X_{mean} = \frac{\sum X_i}{N}$$

$$\text{표준편차} : S_d = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_{mean})^2}{N-1}}$$

$$\text{허용한계} : CL = X_{mean} \pm 3S_d$$

$$\text{경고한계} : WL = X_{mean} \pm 2S_d$$

3.3.5. 정밀도 관리 차트

표준시료로 2번 반복실험을 수십회 이상의 정도로 실시한 다음 2번 반복 측정값간의 편차를 계산하고 그 차이값들로부터 평균과 표준편차를 계산한다. 같은 조 내(within run)에서의 차이와 다른 조건(between run)차이의 허용한계를 다음 식에 따라 규정하였다.

$$\text{평균편차} : \bar{d} = \frac{\sum d_i}{N}$$

$$\text{표준편차} : S_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{N-1}}$$

같은 조에 속한 값(within run duplicates)사이의 차이에 의한

$$\text{허용한계} : CL = \bar{d} \pm 3S_d$$

$$\text{경고한계} : WL = \bar{d} \pm 2S_d$$

다른 조에 속한 값(between run duplicates)사이의 차이에 의한

$$\text{허용한계} : CL = \bar{d} \pm \sqrt{2} \times 3S_d$$

$$\text{경고한계} : WL = \bar{d} \pm \sqrt{2} \times 3S_d$$

3.4. KHP 표준물질로 COD 실험방법 정도관리 비교·분석

각 시험방법에 따른 측정분석 데이터의 신뢰도

와 정확도가 수질기준과 연계하여 사회적으로 혹은 환경정책을 운영하는데 매우 중요하게 인식되어지고 있어 본 연구에서는 KHP 표준물질을 이용하여 COD 시험방법들로부터 얻어진 측정분석 자료를 이상에서 고찰된 통계적인 정도관리 차트 운영을 토대로 다음과 같이 조사연구하였다. 중크롬 산칼륨에 의한 COD 실험방법들에 대한 정도관리 는 실험실 내부관리 표준물질(in-house control standard)인 고농도 85 mg KHP/L[이론적인 COD (100 mg O₂/L)], 저농도 0.85 mg KHP/L[이론적인 COD(1 mg O₂/L)]를 이용하여 이들 각각에 대해 6 회 연속 반복·측정분석한 데이터의 산술평균, 표준편차, 허용상한치, 경고하한치를 정도관리차트 방법에 따라 구하여 Table 3에 나타내었다. 고농도 표준물질 85 mg KHP/L를 이용한 각각의 시험방법들을 비교해볼 때 신규제정(안), 미국 열린환류법, 일본 JIS법, 미국 닫힌환류법(16×100 mm, 25×100 mm)의 표준편차는 각각 1.47, 1.77, 1.87, 2.24, 2.78로 나타나 재현성 면에서 신규제정(안)이 다른 시험방법들보다 우수함을 알 수 있었으며, 또한 오차율도 신규제정(안)이 다른 시험방법들 보다 2.3 %로 더 적게 나타나 우수함을 보여주고 있었다. 특히 닫힌환류법의 경우 오차율이 다른 시험방법들보다 현저하게 크게 나타나 이 방법을 이용한 COD 측정분석 데이터의 신뢰성과 정확성이 떨어져 정도관리 운영에 상당한 어려움이 있을 것으로 판단되었다. 저농도 0.85 mg KHP/L를 이용하여 신규 제정(안), 미국 열린환류법, 일본 JIS법, 미국 닫힌환류법(16×100 mm, 25×100 mm)에 대해 비교한 결과 신규제정(안)이 고농도 85 mg KHP/L에서와 같이 다른 시험방법들 보다 재현성이 우수하였다. 그리고 평균값에 의한 오차율은 미국 열린 환류법이 다른 시험방법들보다 다소 우수함을 보여주었으나 신규제안법과는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 고농도 85 mg KHP/L에서 처럼 저농도 에서도 미국 닫힌환류법이 다른 시험방법들보다 측정분석 데이터의 신뢰도 및 정확도가 크게 떨어지고 있음을 알 수 있었다(Table 3와 Fig. 2 참조).

신규제정(안) 실험방법에 대한 측정분석 데이터의 신뢰성과 정확성에 대한 정도관리를 평가하고

Table 3. The comparison of COD results for the KHP standard by Cr method.

(Unit: mg/L)

Classification	Proposed	JIS	Open reflux	Closed reflux	
				16×100mm	25×100mm
High concentration 85 mg KHP/L Theoretical COD (100 mg O ₂ /L)	100.4	91.7	109.9	134.0	157.7
	101.1	88.7	110.1	134.0	157.7
	104.3	89.7	106.1	139.8	157.7
	103.5	86.7	110.3	131.0	163.8
	102.4	87.7	108.1	136.0	162.8
	101.8	90.7	107.1	138.0	160.7
Standard deviation	1.47	1.87	1.77	2.24	2.78
Average (error)	102.3 (2.3%)	89.2 (10.8%)	108.6 (8.6%)	135.5 (35.5%)	160.1 (60.1%)
Upper warning limits	105.2	92.9	112.1	140.0	165.7
Low warning limits	99.4	85.5	105.1	131.0	154.5
Upper control limits	106.7	94.8	113.9	142.2	168.4
Low control limits	97.9	83.6	103.3	128.8	151.8
Low concentration 0.85 mg KHP/L Theoretical COD (1 mg O ₂ /L)	0.9	1.0	1.0	14.6	34.2
	1.0	1.6	0.8	20.1	39.9
	0.8	1.6	1.6	23.7	40.2
	0.9	1.1	0.4	28.2	42.7
	0.7	1.4	0.8	16.6	36.9
	0.9	1.6	1.0	22.1	41.4
Standard deviation	0.13	0.27	0.39	4.93	3.13
Average (error)	0.8 (20%)	1.4 (40%)	0.9 (10%)	20.9 (209%)	39.2 (392%)
Upper warning limits	1.1	1.9	1.7	30.8	45.5
Low warning limits	0.5	0.9	0.1	11.0	32.9
Upper control limits	1.2	2.2	2.1	35.7	48.6
Low control limits	0.4	0.6	-0.3	6.1	29.8

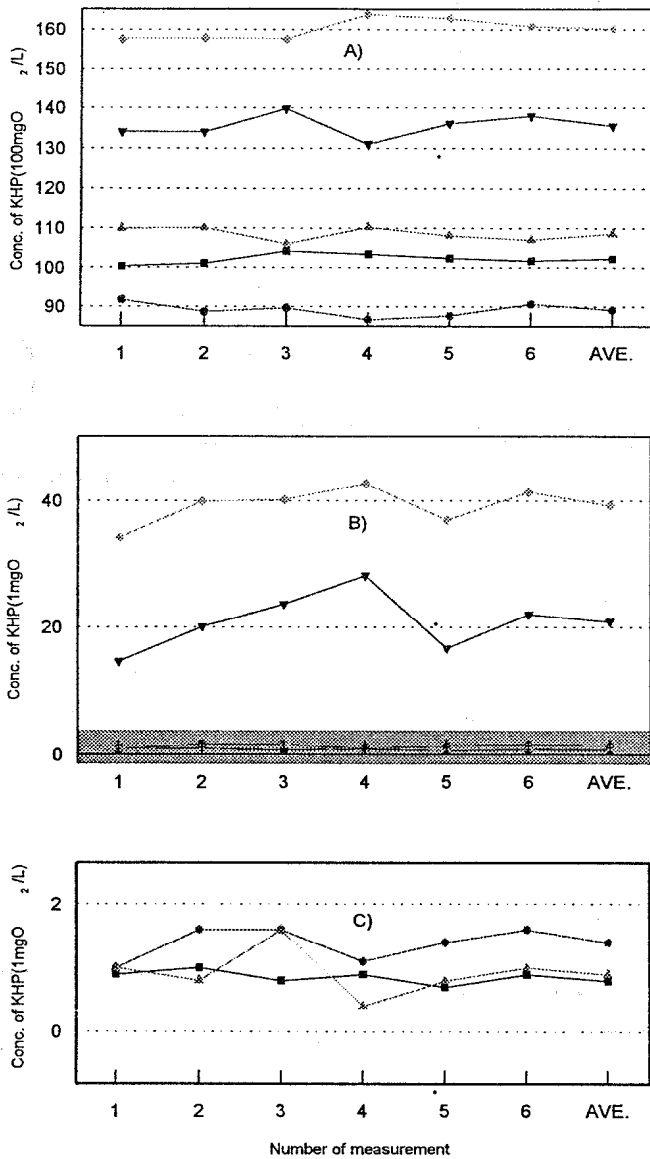


Fig. 2. The concentration of COD for standard KHP 100 mg/L A) and 1 mg/L B) with potassium dichromate. C) indicates the gray part of B) by magnification.
 (—■— : Proposed method,
○..... : JIS method,
△..... : Standard method-open reflux,
▽..... : standard method-closed reflux-small size,
◇..... : standard method-closed reflux-large size)

검증하기 위해 앞의 실험방법에 의해 6 회 연속 측정된 데이터로부터 산술평균, 표준편차, 경고상하한치, 허용상하한치를 구하여 Table 4와 Fig. 3에 나타내었다. 고농도 85 mg KHP/L과 저농도 0.85 mg KHP/L로 각각 10 회 연속반복 측정된 결과, 7 회 측정값이 각각 107.1 mg/L, 1.3 mg/L로 허용상하한치 범위를 벗어나 정도관리차트 수행방법에 따라 8 회, 9 회 각각 재 측정하였다. 그 결과 측정값이 각각 허용상한값 범위 내에 들어오게 되어 계속해서 이 방법을 이용하여 측정을 진행해도 측정분석 데이터의 신뢰도를 보증할 수 있으리라 판단되었다. 그 외의 측정값은 허용상하한치 범위 내에 있어 이들에 대해서는 재측정하지 않아도 됨을 알 수 있었다.

고농도 85 mg KHP/L 경우 8회째 측정된 값이 99.5 mg/L로서 경고하한치 값 99.4 mg/L를 초과하여 9, 10 회 연속 재측정하였더니 각각 103.9, 105.1

Table 4. The comparison of quality control for the COD analysis data with KHP standard.

Classification	(Unit: mg/L)			
	New proposed method			Standard deviation
	Number	Concentration	Average	
High concentration 85 mg KHP/L Theoretical COD (100 mg O ₂ /L)	1	100.2		
	2	101.3		
	3	103.3		
	4	104.5		
	5	101.7		
	6	102.5	102.9	2.25
	7	107.1		
	8	99.5		
	9	103.9		
	10	105.1		
Low concentration 0.85 mg KHP/L Theoretical COD (1 mg O ₂ /L)	1	1.1		
	2	0.8		
	3	0.9		
	4	0.9		
	5	0.7		
	6	0.9	0.9	0.18
	7	1.3		
	8	1.1		
	9	1.0		
	10	0.8		

mg/L를 나타내 경고상하한치 범위 내에 포함되는 값을 얻게되어 이 측정방법을 정상으로 보고 측정 진도를 계속해서 진행해도 무방함을 알 수 있었으며, 이 실험방법 및 측정분석 데이터의 정도관리가 비교적 잘 이루어졌음을 알 수 있었다. 저농도 0.85 mg KHP/L의 경우 1 회와 8 회째 측정치가 각각 1.1 mg/L로 경고상한치 1.1 mg/L와 같은 값을 갖

게되어 이 측정값에 대한 신뢰도를 재 검토하기 위해 2 회, 3 회, 9 회, 10 회 연속하여 재측정하였다. 그 결과 측정값이 경고상하한치 범위내의 값 0.8, 0.9, 1.0, 0.8 mg/L을 얻게 되어 고농도에서처럼 저농도에서도 이 실험방법을 이용하여 계속해서 측정분석을 수행해도 정도관리가 우수하게 진행되었음을 알 수 있었다.

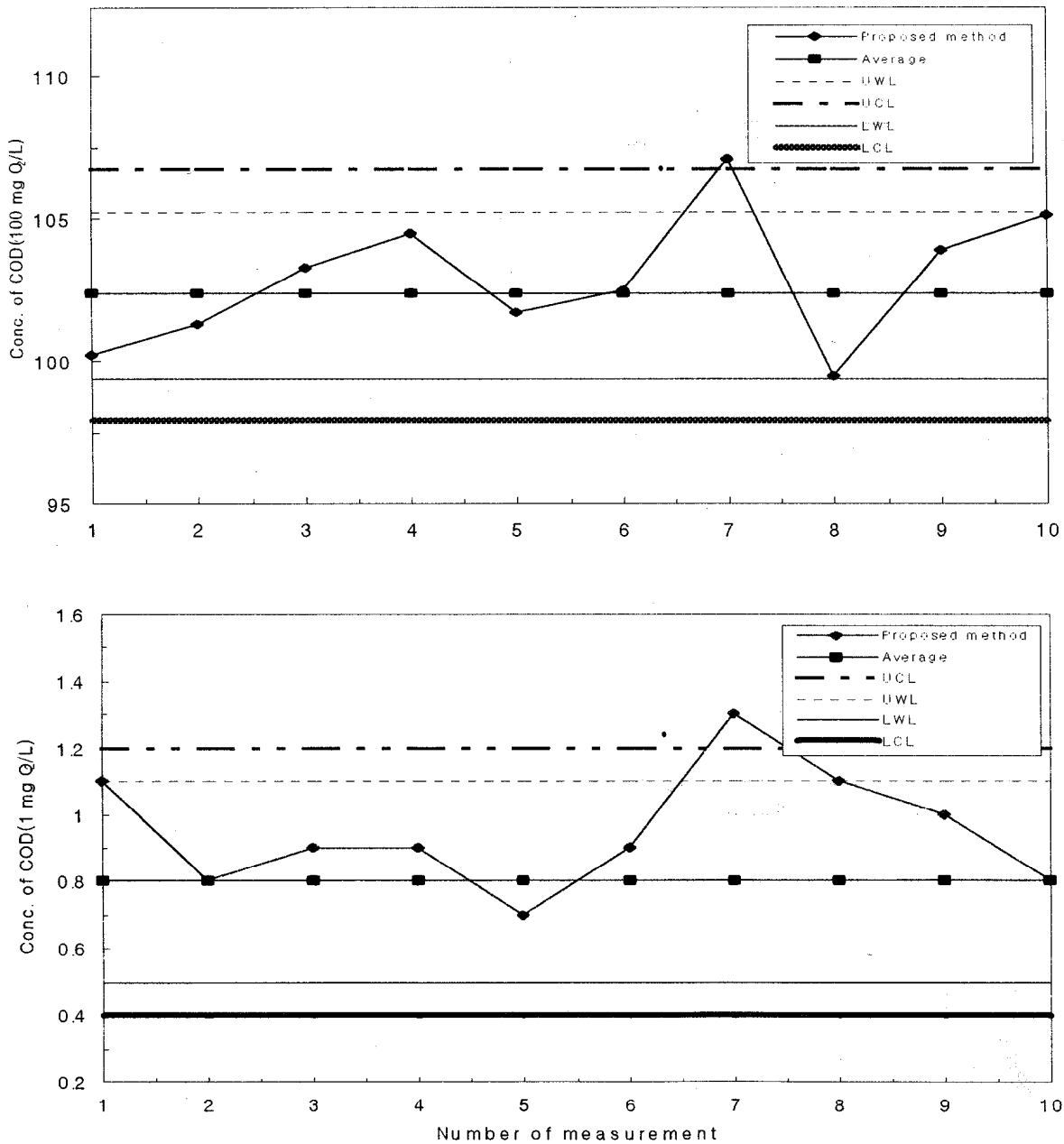


Fig. 3. Quality control chart of COD for the A) KHP 100mg/L and B) KHP 1mg/L.

3.5. 망간법 및 크롬법에 의한 실제시료의 COD 측정결과 비교·분석

과망간산칼륨 및 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법인 일본 JIS법, 미국 열린환류법 및 닫힌환류법, 신규제안법을 이용하여 한강수계 호소수로부터 얻어진 측정분석 데이터의 신뢰도 및 재현성 등을 비교·분석하였다.

한강 수계 호소수를 이용하여 4회 연속 반복 측정한 결과 망간법에 의한 COD 값이 크롬법에 의한 COD 값보다 재현성이 훨씬 우수하게 나타났다. 이것은 호소수처럼 유기물의 양이 저농도로 함유된 것에 비해 상대적으로 중크롬산칼륨이 과망간산칼륨보다 산화력이 커 그만큼 측정결과에 대한 오차율이 상대적으로 크게 나타나는 원인으로 예측되었다. 특히 실험과정상에서 가열 분해된 시료를 최종적으로 황산제일철암모늄 용액으로 적정할 때 매우 적은 적정량이 COD 값에 커다란 영향을 줄 수 있는 요인으로 판단되었으므로 매우 주의

깊고 숙련된 적정이 요구되었다. 또한 망간법과 크롬법의 두 측정치 비율은 2배 이내임을 나타냈으며 여기에 대한 구체적인 내용은 Fig. 4에 나타내었다. 중크롬산칼륨에 의한 일본 JIS법, 미국 열린 및 닫힌환류법과 신규제정(안)방법에 대한 COD를 4회 연속 반복 측정한 결과를 비교해 볼 때 신규제정(안)이 다른 시험방법들보다 재현성이 우수하게 나타났으며, 특히 미국의 닫힌환류법은 다른 시험방법들보다 재현성이 크게 떨어져 측정분석 데이터의 신뢰도가 결여될 것으로 판단되었다. 이때 크롬법에 의한 COD 측정치는 4~8 ppm를 나타냈다.

4. 결론

우리나라 COD 수질환경기준은 1977년 환경보전법 제정당시 일본의 공해관련법을 근거로 망간법에 의해 지금까지 규제되어져 왔으나 최근에 우

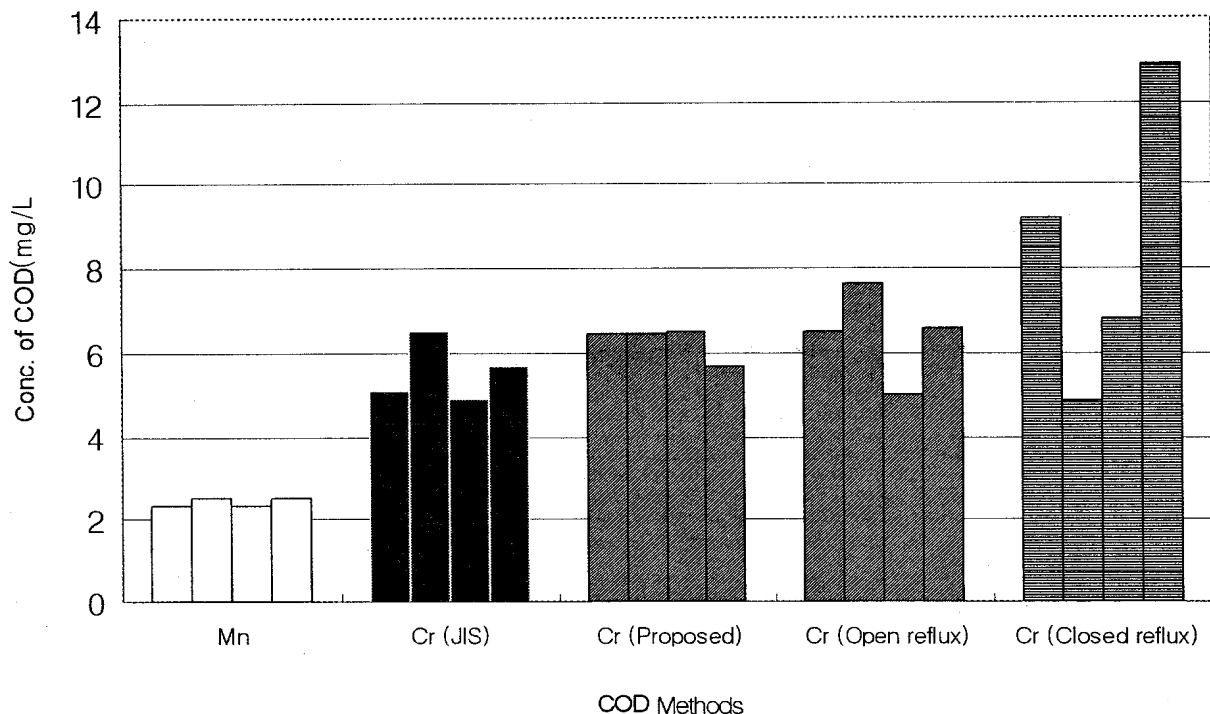


Fig. 4. The comparison of COD results for the lakes(Han river) water by Mn and Cr method.

리나라 OECD 가입등에 따라 국제적 학술교류 및 적용에 맞추기 위해 환경선진국과 같은 시험방법 및 기준이 요구되고 있어 현행 우리나라 COD 측정방법을 망간법에서 크롬법으로 전환하고 그에 따른 기준도 전환할 필요성이 절실히 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 먼저 각국의 COD 수질 기준을 조사한 결과 우리나라, 일본 및 중국은 망간법에 의해 COD 수질기준을 정하고 있었지만, 미국, 독일 등 유럽국가에서는 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법으로 기준을 정하여 규제하고 있었다. 일본 JIS법, 미국의 표준방법(열린환류법, 닫힌환류법), 미국 EPA법의 중크롬산칼륨에 의한 COD 측정방법을 검토하고 비교·분석한 결과를 근거로 장점만을 고려한 신규 제정(안)을 작성하여 현행 수질오염공정시험방법에 제시하였다. KHP 표준물질, 호소수, 폐수처리장 방류수를 이용하여 각 시험방법들의 측정분석 데이터에 대한 신뢰도를 비교·분석하여 각 방법들의 우수성을 검증할 수 있는 정도관리 차트를 수행한 결과 고농도 85 mg KHP/L의 경우 6 회 연속반복 측정된 데이터로부터 산술평균, 표준편차, 오차율을 구하여 각 시험방법을 비교해 볼 때 신규제정(안)이 다른 시험방법들보다 재현성이 다소 우수함을 알 수 있었으며, 또한 오차율도 신규제정(안)이 다른 시험방법들 보다 더 적게 나타나 다소 우수함을 보여주고 있었다. 특히 닫힌환류법의 오차율은 다른 시험방법들보다 크게 나타나 이 방법을 이용한 COD 측정분석 데이터의 신뢰성과 정확성이 떨어져 정도관리 운영 및 관리에 상당한 어려움이 있을 것으로 판단되었다. 저농도 0.85 mg KHP/L의 경우 고농도 KHP처럼 신규제정(안)이 다른 시험방법들보다 재현성이 우수하였으며, 평균값에 의한 오차율은 미국 열린환류법이 다른 시험방법들보다 우수함을 보여주었으나 신규제안방법과는 다소 약간의 차이만을 나타내었다. 고농도 85 mg KHP/L에서처럼 저농도에서도 미국 닫힌환류법이 다른 시험방법들보다 측정분석 데이터의 신뢰성 및 정확도가 크게 떨어지고 있음을 나타내었다.

신규제정(안) 시험방법에 대한 측정분석 데이터의 신뢰성과 정확성의 정도관리를 평가하고 검증하기 위해 정도관리 차트 수행방법에 따라 고농도

85 mg KHP/L과 저농도 0.85 mg KHP/L로 각각 10 회 연속반복 측정하였다. 그 결과 7회째 측정값만이 각각 107.1 mg/L, 1.3 mg/L로 허용상하한치 범위를 벗어나 분석자의 개입에 따라 8, 9 회 각각 재측정하였더니 그 값이 각각 허용상하한치 범위 내에 들어오게 되어 계속적으로 이 방법을 이용하여 측정을 진행해도 측정분석 데이터의 신뢰도를 보증할 수 있으리라 판단되었다. 또한 고농도 85 mg KHP/L의 8 회와 저농도 0.85 mg KHP/L의 1, 8 회 측정된 값이 경고상하한치를 벗어나 분석자개입에 따라 연속 재측정하였더니 각각의 측정값이 경고상하한치 범위 내에 포함되는 값을 얻게되어 이 측정방법을 정상으로 보고 측정 진도를 계속해서 진행해도 무방함을 알 수 있었으며, 이 실험방법 및 측정분석 데이터의 정도관리가 비교적 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

한강 수계 호소수를 이용하여 4 회 연속 반복 측정된 결과 망간법이 크롬법보다 재현성이 우수하게 나타났으며, 또한 중크롬산칼륨에 의한 COD 신규제정(안)방법이 다른 시험방법들보다 재현성이 다소 우수하게 나타났다. 특히 미국의 닫힌환류법은 다른 시험방법들보다 재현성이 크게 떨어져 측정분석 데이터의 신뢰도가 결여될 것으로 판단되었다. 호소수의 경우 망간법과 크롬법에 의한 두 측정치 비율은 2~3배를 나타냈으며, 이때 크롬법 COD 측정치는 4~8 ppm를 나타냈다. 폐수처리장 방류수의 경우 망간법과 크롬법의 두 측정치 비율은 3~4배를 나타냈고, 이때 크롬법에 의한 COD 측정치는 40~60 ppm을 나타냈다.

이상의 각 시험방법들을 이용하여 얻어진 측정분석 데이터의 재현성등 신뢰도를 비교·분석하고 검증하는 정도관리차트의 수행으로 수계환경에 대한 오염정도를 정량적으로 정확히 표현할 수 있으므로 수질오염에 따른 효율적인 관리와 미래의 수질 오염정도를 예측할 수 있고, 이에 대한 대응조치 및 정책수립 의사결정에 중요한 정보자료로 활용될 수 있는 조사연구로 판단되었으며, 또한 망간법에서 크롬법으로 전환에 따른 우리나라의 새로운 COD_{Cr} 수질기준 설정에 중요한 정책자료로 활용되어질 것으로 사료된다.

참고문헌

1. S. K. Park, C. K. Shin and J. K. Ryu, A Study on the Comparison and analysis of COD Results and Experimental Methods, *J. Korean Sanitation*, **1997**, 12, 19.
2. 박선구, "수질환경관리기준 강화에 관한 연구", **1997**, pp 1-2, 국립환경연구원.
3. 박선구, 류재근, 각종 수질시료의 COD 비교 평가에 관한 연구, **1998**, 인쇄중, 수질보전학회
4. 쓰레기 매립지 침출수 적정관리대책에 관한 공청회, **1996**, pp 5, 환경부.
5. 쓰레기 매립지 침출수 처리 대책에 관한 연구, **1997**, pp 3, 국립환경연구원.
6. W. A. Moore, F. J. Ludzack and C. C. Ruchhoft, *Anal. Chem.*, **1951**, 23, 1297.
7. V. A. Stenger and C. E. Van Hall, *Anal. Chem.*, **1967**, 39, 206.
8. W. J. Cooper, J. C. Young, R. A. Minear and W. H. Keith, "Water Analysis", **1984**, Vol. 3, p 41, Academic Press, New York, U.S.A.
9. J. Eckenfelder, "Industrial water Pollution Control", 2nd Ed., **1989**, pp 13, Mcgraw-Hill, New York, U.S.A.
10. W. S. Cooper, and J. C. Young, "Water Analysis", **1984**, Vol. 3, pp 59, R. A. Minear, C. H. Keith, Ed., Academic Press, Orlando, U.S.A.
11. H. O. House, "Modern Synthetic Reactions", 2nd Ed., **1972**, pp 257, Benzamin, Inc., Philippines, .
12. K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals", **1977**, pp 556, Van Nostrand Reinhold Company, New York, U.S.A.
13. J. M. Foulds and J. V. Lunsford, *Water & Sewage Works*, **1968**, 115, 112.
14. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th Ed., A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, Ed., **1995**, pp 5-13, American Public Health Association, Wasington, DC, U.S.A.
15. 수질오염공정시험방법, **1997**, pp 136, 환경부.
16. ACS Subcommittee on Environmental Analytical Chemistry, *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 2242.
17. J. K. Taylor, *Anal. Chem.*, **1983**, 55, 600A.
18. 박선구 등의 5명, "환경오염물질 측정분석 정도관리 종합지침", **1997**, p 3, 국립환경연구원.
19. Japanese Standards Association, "Japanes Industrial Standard 環境測定 K0102", **1993**, pp 906, Japan.
20. 수질오염공정시험방법, **1997**, pp 138, 환경부.
21. 吉永鐵大郎, 中村年秀, *The Chemical Society of Japan*, **1993**, 3, 278.
22. R. A. Storer, J. L. Cornillot, "Annual Book of ASTM Standards, water(I)", C. F. Fazio, L. G. Elizabeth, L. K. Sharon, G. K. Joanne, M. L. Christine, A. M. Vernice, A. M. Patricia, Ed., **1993**, Vol. 11.01, p 21, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA U.S.A.
23. J. K. Tayler, *Quality Assurance of Chemical Measurements*, **1987**, pp 1, Lewis Publishers, Inc., U.S.A.
24. Canada Centre for Inland Waters, "Manual of Analytical Methods, Major ions and Nutrients", **1994**, Vol. 1, pp 1, Ontario, Canada.
25. R. A. Storer and J. L. Cornillot, "Annual Book of ASTM Standards, water(I)", C. F. Fazio, L. G. Elizabeth, L. K. Sharon, G. K. Joanne, M. L. Christine, A. M. Vernice, A. M. Patricia, Ed., **1993**, Vol. 11.01, pp 14, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA U.S.A.
26. J. K. Tayler, "Quality Assurance of Chemical Measurements", **1987**, pp 15, Lewis Publishers, Inc., U.S.A.