

## 환경 물 시료 중 잔류 염소 측정 장치의 개발

한원식 · 이혜림<sup>1</sup> · 홍태기<sup>1†</sup>

한서대학교 문화재보존과학연구소, <sup>1</sup>한서대학교 화학과

### Development of an Instrument for Residual Chlorine in Environmental Water

Won-Sik Han, Hye-Rim Lee<sup>1</sup>, and Tae-Kee Hong<sup>1†</sup>

The Research Center of Conservation for Cultural Heritage, Hanseo University, Choong-nam 356-706, Korea

<sup>1</sup>Chemistry Dept. of Hanseo University, Seosan Choong-nam 356-706, Korea

Received October 3, 2010/Accepted December 20, 2010

In this study, a portable instrument for measuring residual chlorine in environmental water samples was fabricated. This instrument was composed with a CPU (central processing unit), a photodiode, a LED, a data storing EEPROM, a key controller based on keyboard, several ICs, an LCD, and a power supply. It was tried to simplify the circuit structure and improve the anti-interference of the device through the collection and processing of photoelectrical signal, and the circuit control by using a CPU with an AD/DC converter. The LED with 525 nm wavelength was selected as a light source, to which  $\pm 5$  V electric power was supplied. The calibration curve developed for the residual chlorine was found linear over the range of 0.2~2.0 mg/L. Their calibration sensitivities were 0.4146 and 0.4133 in  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOCl}$  standard solution, and their correlation coefficients were 0.9997 and 0.9994, respectively. Their relative error was only about 0.3%. When the instrument was applied to the water samples of 0.1 mg/L~1.8 mg/L range, it produced standard deviation of 0.003. The method detection limit was  $9.95 \times 10^{-3}$  mg/L, when  $\text{KMnO}_4$  standard solution was used.

**Key words:** residual chlorine, SEMI spectrometer, LED, Environmental water samples

## 1. 서 론

물은 인간의 생명을 유지하는데 필수적인 요소이며, 깨끗한 물은 인간의 건강한 삶의 질을 위한 기본적인 요소로 자리 잡고 있다. 하지만 최근 인구의 증가, 도시의 산업화, 생활양식의 변화로 인한 각종 오염 물질의 발생이 증가하고 있어, 우리가 매일 마시는 먹는 물 오염에 대한 문제가 매우 중요한 해결 과제로 대두되고 있다. 이런 상황에서 정수장에서의 염소 주입은 주로 살균이 목적이지만, 폐수 처리 시에는 살균 외에 냄새 제거, 부식 통제, BOD 제거 등의 목적으로도 사용된다<sup>1-4</sup>. 폐수의 살균은 정수와는 달리 100% 살균이 아니고 충분한 양의 염소를 주입해서 15분 후에 0.5

mg/L의 잔류 염소를 존재시키는 것으로, 1차 침전지 유출수를 위해서는 20~25 mg/L, 살수여상 유출수인 경우는 15 mg/L, 그리고 활성 슬러지 처리장 유출수를 위해서는 8 mg/L의 염소 주입이 요구 된다<sup>5</sup>. 잔류 염소는 물속에 용존하는 유리 잔류 염소 및 클로라민인 결합 잔류 염소를 말하며, 가수 분해되어  $\text{HOCl}$ 이 생성되지만 물의 소독에 사용하는 저농도에서는 대개 가수 분해되어  $\text{HCl}$ 과  $\text{HOCl}$ 을 생성하고 이중에서  $\text{HOCl}$ 은 다시  $\text{H}^+$  이온과  $\text{OCl}^-$  이온으로 해리되며 평형을 유지한다<sup>6</sup>. 이러한 평형 관계는 물의 pH와 수온에 의하여 결정되며 물속에서 염소는 분자 염소( $\text{Cl}_2$ ), 차아염소산( $\text{HOCl}$ ), 차아염소산이온( $\text{OCl}^-$ )의 세 가지 형태로 존재하고, 이를 유리 잔류 염소라 한다. 이중 차아염소산이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tkhong1@hanseo.ac.kr

가장 살균력이 강하여 활성 염소라 하고 유리 잔류 염소 중에 HOCl의 양이 많을수록 살균 능력이 강하게 나타난다. 이 차아염소산 (HOCl)은 차아염소산 이온 (OCl<sup>-</sup>) 보다 100배 이상의 살균 효과를 갖고 있다고 알려져 있으며<sup>7)</sup> 특히 낮은 pH에서 살균과 소독력이 있는 것으로 알려져 있다. 염소의 살균 능력은 세균의 생존에 중요한 효소를 파괴시킬 수 있는 염소의 능력에 기인하는데, 살균률은 물속에 잔류하는 염소의 농도와 형태, pH와 온도, 수중의 불순물 농도, 접촉 시간 등에 의하여 영향을 받게 된다. 이런 이유로 잔류염소의 측정 방법은 o-톨리딘법과 DPD 법과 플라로그래프 전극법, 갈바닉 전극법, DPD-Colorimetric method, amperometric method, iodometric method 등으로 다양하게 이용되고 있다<sup>8,9)</sup>. 이러한 잔류 염소의 측정 방법들 중에서 분석 data의 정확성과 재현성 그리고 분석 속도 및 분석의 편리성은 모든 현대 분석법에서 요구되는 사항으로 역시 매우 중요한 선택 기준이 되고 있다.

본 연구에서는 상수의 수질과 소독의 중요한 한 요소인 잔류 염소의 농도 제어를 위한 기기를 직접 제작하고 이를 이용하여 정확한 농도를 도출하기 위한 방법들을 연구하였다. Colorimetric 방법을 이용하여 제작된 기기를 소형화, 단순화하며 정확성과 재현성이 있고 매우 간편한 상태에서 분석의 속도를 증진시킬 수 있는 장치를 개발하는 것을 목표로 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 기기

표준 용액의 제조 시, 실험에 사용된 N,N-Diethyl-p-phenylenediamine sulfate(DPD)는 Fluka의 시약을 사용하였고, EDTA disodium salt dihydrate, sodium phosphate dibasic anhydrous는 삼전화학의 시약을 사용하였다. Potassium permanganate AJAX의 시약을 사용하였으며 Potassium dihydrogenphosphate와 Sodium hypochlorite solution는 junsei 사의 시약을 사용하였다. Mercuric Chloride는 D.S.P의 시약을 사용하였고 모든 실험에 사용된 시약은 분석급의 시약을 사용하였다.

### 2.2 표준 용액의 제조

실험에서 사용된 표준 용액은 Potassium permanganate 0.891 g을 증류수를 사용하여 Volumetric flask에

서 1 L가 되도록 제조하고, 이 용액을 ferrous ammonium sulfate(FAS) 표준용액을 사용하여 표준화하여 1000 mg/L Cl이 됨을 확인하였다. KMnO<sub>4</sub> 저장용액 (1000 mg/L Cl)으로 사용하고, 저장용액을 100배 희석하여 10 mg/L Cl이 되도록 검정곡선용 표준용액을 제조하였다. 이 10 mg/L Cl 검정곡선용 표준용액을 이용하여 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 mg/L 용액을 제조하였으며, 잔류염소를 포함하지 않은 정제수를 바탕용액으로 사용하였다.

### 2.3 DPD 용액의 제조

DPD 용액은 P-amino-N,N-diethylaniline sulfate 1.5 g을 증류수에 용해시키고, 1 + 3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 8 mL에 EDTA 800 mg을 용해시킨 것을 섞어 1 L가 되도록 제조하였다.

### 2.4 Phosphate buffer solution의 제조

Anhydrous disodium hydrogen phosphate 24 g과 anhydrous potassium dihydrogen phosphate 46 g을 증류수에 용해시키고, Na<sub>2</sub>EDTA 800 mg을 증류수 100 mL에 용해시켰다. 이 용액을 1 L가 되도록 희석하였다. 용액의 부패를 방지하기 위하여 방부제로 HgCl<sub>2</sub> 20 mg을 첨가하였다.

### 2.5 Sodium hypochlorite solution의 제조

8% Sodium hypochlorite solution을 25 μL을 분취하여 증류수를 이용하여 100 mL가 되도록 제조하였으며, 이 용액을 FAS 표준용액을 사용하여 표준화하여 200 mg/L Cl이 됨을 확인하였다. 이 용액을 이용하여 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 mg/L가 되도록 제조하였다.

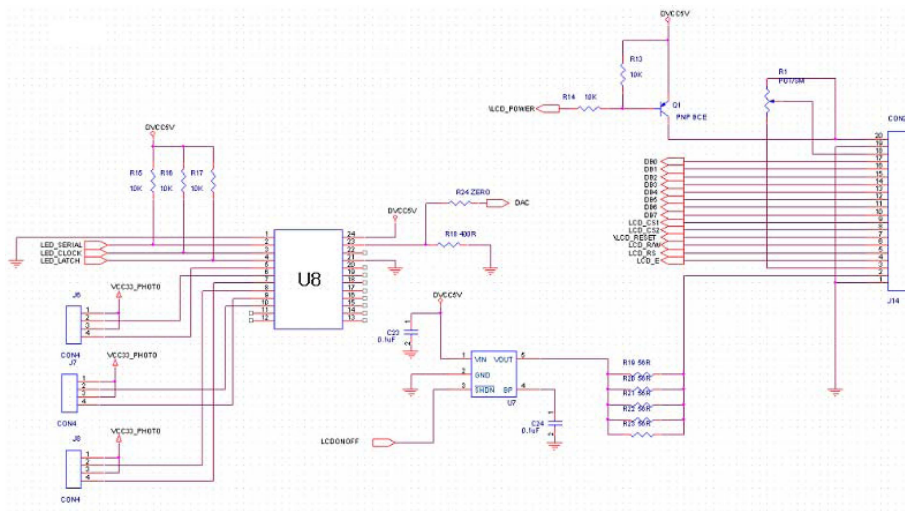
### 2.6 잔류 염소 측정 및 재현성 실험

잔류 염소 측정 장치에 제조한 표준 용액 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 mg/L 용액을 이용하여 각각의 용액 내의 잔류 염소를 측정하였다. 플라스크에 Phosphate buffer solution 5 mL와 DPD solution 5 mL에 각각의 표준 용액을 100 mL 첨가한 후 잔류 염소를 측정하였다. 이 때 잔류 염소 측정기에서 셀의 방향이 측정할 때 마다 동일한 방향이 되도록 하여 한 방향으로만 잔류 염소를 측정하였다. 재현성을 위해 한 용액마다 5 회 측정하였으며, 이들의 평균값으로부터 0.2 mg/L부터 2.0 mg/L까지 검정곡선을 구하



를 나타내는 LCD 및 IC들과 CPU 및 전원 공급 장치로 구성하였다. 기기의 정확도와 재현성(recurrence)에 직접적으로 영향을 받는 광원은 휴대성까지를 고려하여 낮은 전원( $\pm 5V$ )으로도 사용할 수 있는 525 nm 파장의 LED를 선택하여 사용하였다. 전원 공급 장치는 Fig. 1과 같이 설계하였으며 안정한  $\pm 5V$  전원을 충분히 공급할 수 있고 충전이 가능하도록 하였다. Fig. 2에 CPU 및 clock에 대한 회로를 나타내었다. CPU는 제어 장치와 산술 논리 장치로 구성하였다. 제

어 장치에서는 기억 장치(ROM)에 기억되어 있는 명령을 받아 작업 순서를 결정하고 입력 장치로부터 정보를 받고, 기억 장치로부터 명령과 data를 가져와서 산술 논리 장치, 출력 및 기억 장치에 보내도록 하였으며, oscillator는 clock을 만들고 이들을 사용하여 작업 순서를 조절하도록 하였다. LCD와 LED를 제어하는 회로도를 Fig. 3에서 나타내었다. 이 회로는 LED를 작동 시키고 동시에 광센서가 작동되도록 하였으며 Fig. 6과 같이 광센서(photo-sensor) 선택 회로를 연계하였고 전



LCD & LED Select Parts for Residual chlorine analyzer

Fig. 3. LCD and LED selector parts for Residual chlorine analyzer.

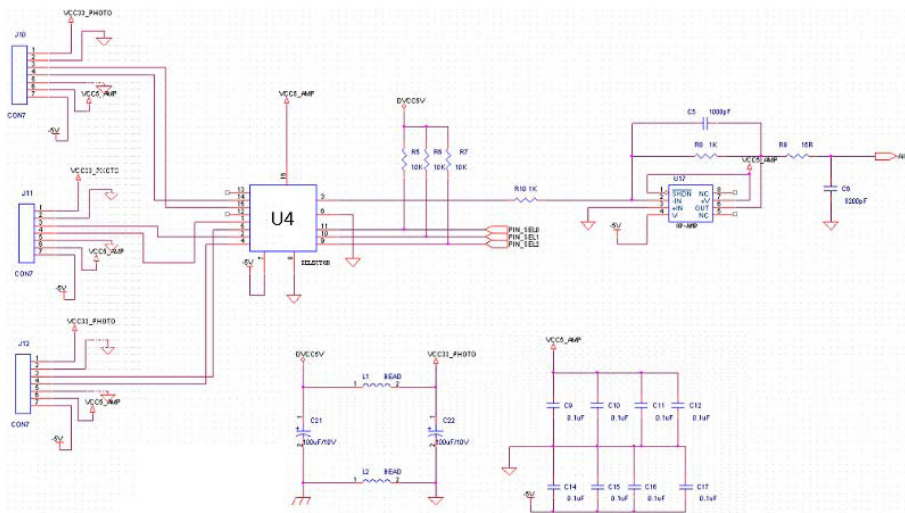


Photo-sensor Select Parts for Residual chlorine analyzer

Fig. 4. Photo-sensor selector parts for Residual chlorine analyzer.



Fig. 5. The sharps of measurement cell holder.

력 소모를 줄이기 위해서는 측정 시에만 LED를 작동 시키도록 하였다.

측정용 셀은 광원으로부터 90°의 각도에서 Turbidity도 측정할 수 있으며 180° 각도를 사용해서 흡광도나 투광도를 측정할 수 있도록 설계하였다. LED 8개를 사용하기 위하여 Cell 제작 시에 정 팔각기둥 모양으로 설계하였다. Cell의 면에 8개의 홈을 만들어 서로 다른 파장을 가진 8개의 LED 광원과 검출기 8개를 사용하여 8개의 파장을 사용할 수 있도록 하였으며 직경이 각각 22 mm와 10 mm Cell을 사용할 수 있도록 제작하여 SEMI Spectrophotometer를 설계하였다.

잔류 염소 분석용 프로그램은 metrical subprogram, key board subprogram, serial communication subprogram, metrical calibration range subprogram 및 main manu subprogram의 다섯 개로 구성하였다. 이 중에서 main program의 flow chart를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 7에  $\text{KMnO}_4$  1.0 ppm, DPD, Phosphate buffer solution 혼합 용액과  $\text{NaOCl}$  1.5 ppm, DPD, Phosphate buffer solution 혼합 용액이 나타내는 400 nm ~ 700 nm 파장에서의 흡광도를 나타내었다. 이들의 흡광도는 똑같은 경향성을 보였으며 두 용액 모두에서 유사한 흡광도를 갖는 최대 흡수 파장은 512 nm와 552 nm이었지만  $\text{KMnO}_4$ , DPD,  $\text{NaOCl}$ 이 단독으로 포함된 용액에서는 흡광도의 변화가 나타나지 않았다. 시판 LED의 파장 문제로 525 nm의 LED를 선택하여 사용하였으며 이의 사용 가능성을 확인하기 위하여  $\text{KMnO}_4$  표준 용액에 대한 세 파장 512 nm, 552 nm, 그리고 525 nm에서의 검정곡선을 작성하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 512 nm, 525 nm, 552 nm의 세 파장에서의 검정 감도는 각각 0.2914, 0.2420, 0.3076으로

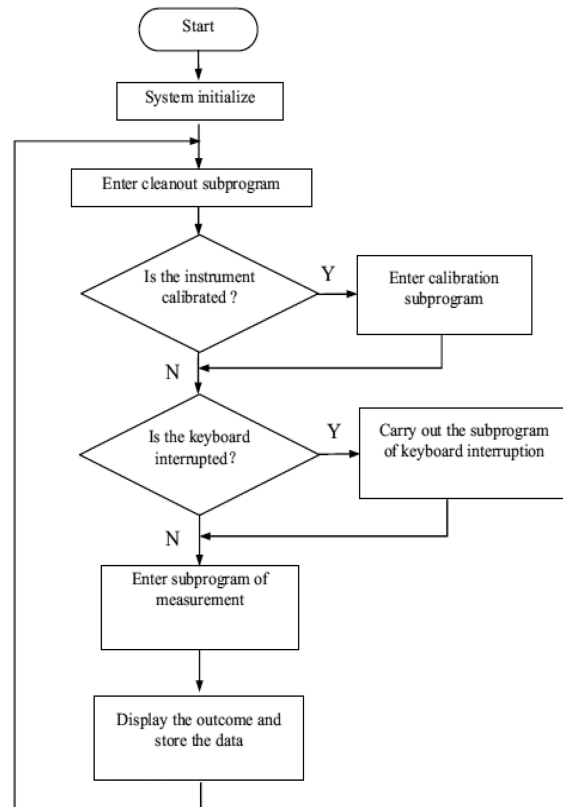


Fig. 6. Main program flow chart.

552 nm에서 검정감도가 가장 좋으며 다음으로 525 nm의 검정 감도가 좋은 것을 알 수 있었고 상관계수는 525 nm에서 0.9992로 가장 좋은 것으로 나타났다. 525 nm LED 광원으로 제작한 잔류염소 측정 장치를 사용하여 측정한 검정곡선은 Fig. 9에서와 같으며 검정감도는 0.4146, 상관계수는 0.9997으로 상당히 향상된 것을 볼 수 있다. 이를 이용하여 측정된  $\text{KMnO}_4$ 와  $\text{NaOCl}$

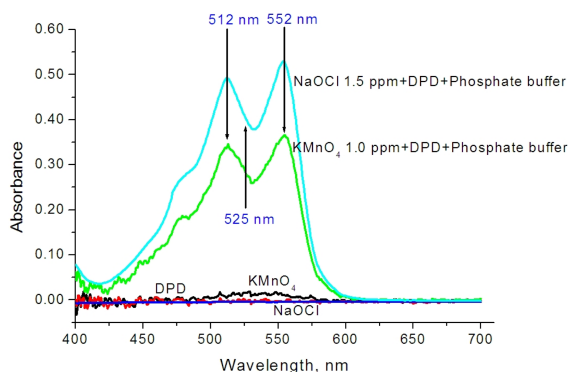


Fig. 7. Spectrum for NaOCl+DPD and KMnO<sub>4</sub>+DPD solution in phosphate buffer.

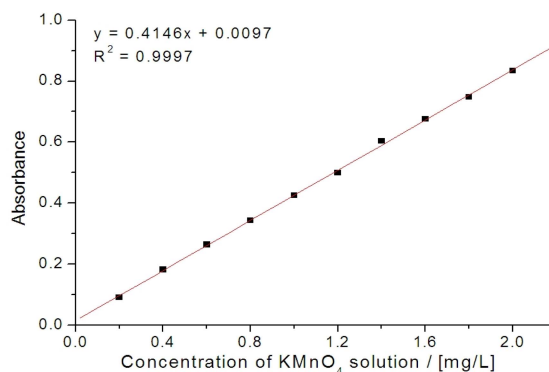


Fig. 10. Calibration curve of residual chlorine from KMnO<sub>4</sub> standard solution by using 525 nm LED light source.

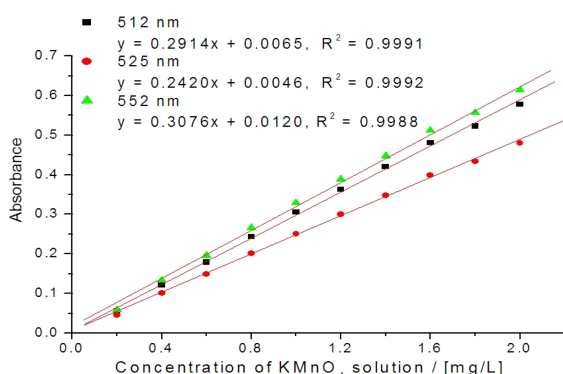


Fig. 8. Calibration curve of residual chlorine from KMnO<sub>4</sub> standard solution at 512 nm, 525 nm, and 552 nm wavelength.

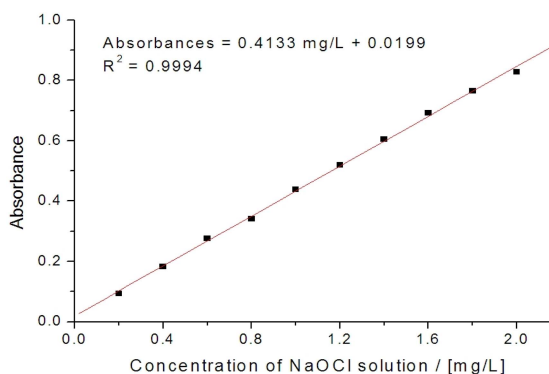


Fig. 11. Calibration curve of residual chlorine from NaOCl standard solution by using 525 nm LED light source.

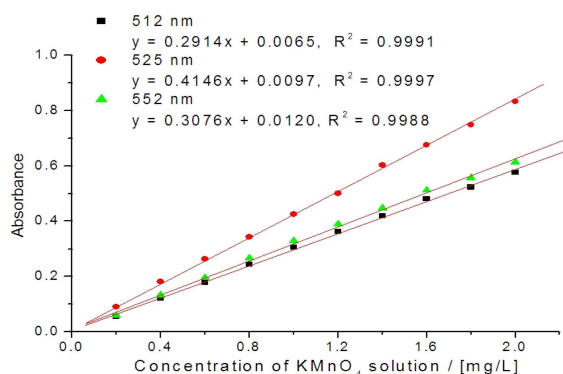


Fig. 9. Calibration curve of residual chlorine from KMnO<sub>4</sub> standard solution at 512 nm, and 552 nm wavelength, and 525 nm LED light source.

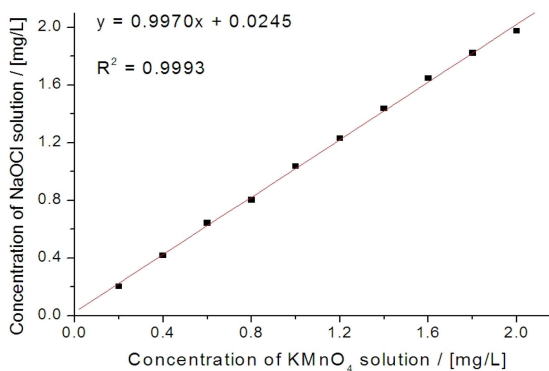


Fig. 12. Correlation relationship between KMnO<sub>4</sub> standard solution and NaOCl standard solution by using 525 nm LED light source.

표준 용액에서의 검정 곡선은 Fig. 10과 Fig. 11과 같으며 두 표준 용액에서의 검정 감도 각각 0.4146과 0.4133, 상관계수는 0.9997과 0.9994이었다. 이 두 검

정 곡선의 상관 관계는 Fig. 12와 같다. 두 표준 용액에서의 검정 감도의 비가 0.9970이었으며 상관계수는 0.9993이었다. 검정감도의 비로 볼 때 KMnO<sub>4</sub> 표준용

**Table 1.** Standard deviations, relative standard deviations, detection limit, and limit of quantification at 0.1 mg/L~1.8 mg/L concentrations of residual chlorine as  $\text{KMnO}_4$  concentrations

Concentration (ppm)	SD	RSD (%)	DL	LOQ
0.1	0.002	2.22	$6.28 \times 10^{-3}$	0.02
0.2	0.002	0.99	$6.28 \times 10^{-3}$	0.02
0.5	0.003	0.63	$9.42 \times 10^{-3}$	0.03
1.0	0.005	0.50	$1.57 \times 10^{-2}$	0.05
1.5	0.003	0.20	$9.42 \times 10^{-3}$	0.03
1.8	0.004	0.23	$1.26 \times 10^{-2}$	0.04
means	0.003	0.80	$9.95 \times 10^{-3}$	0.03

액에서 흡광도가 약간 높게 나타났으며 상대 오차는 약 0.3%임을 알 수 있었다. EPA Method 330.5(Approved for NPDES, Issured 1978)에서 흡광광도법에 의한 잔류염소의 허용 오차가 10%임을 감안할 때 매우 신뢰할 수 있는 결과로 볼 수 있었다.  $\text{KMnO}_4$ 를 이용한 잔류염소 농도 0.1 mg/L~1.8 mg/L 범위에서의 결과는 표준 편차 0.003, 상대 표준 편차 0.80, 검출 한계  $9.95 \times 10^{-3}$  및 정량 한계 0.03로 나타났으며 이를 Table 1에서 나타내었다.

#### 4. 결 론

잔류 염소 측정 장치를 AD/DC 변환기를 가진 CPU와 photodiode와 LED를 선택하고 Data를 저장하는 EEPROM, Keyboard를 통한 Key controller, Data를 나타내는 LCD 및 IC들과 CPU 및 전원 공급 장치를 포함하여 구성하였다. 이들은 이를 작동시키기 위한 전원 부분, CPU와 clock 부분, LCD와 LED selector 부분 및 photo-sensor 부분에 대하여 회로를 설계하여 제작하였다.

광원으로는  $\pm 5$  V에서 작동될 수 있는 525 nm 파장의 LED를 사용하였고, program은 5개의 부분(metrical subprogram, key board subprogram, serial communication subprogram, metrical calibration range subprogram 및 main manu subprogram, main program)으로 나누어 program하였다. 0.2~2.0 ppm의 영역에서의 slope를 결정하고 Flash에 저장하도록 program하여 직접 측정값을 읽을 수 있도록 하였다.

$\text{KMnO}_4$ +DPD 표준 용액(잔류염소로써 1.0 mg/L)을 이용한 경우와,  $\text{NaOCl}$ +DPD 표준용액(잔류염소로써 1.5 mg/L)을 이용한 경우에는 가시광선 영역(400 nm

~700 nm)에서 최대 흡광도는 파장 512 nm와 552 nm에서는 나타났다. 시판되는 525 nm LED 광원을 선택하여 제작한 잔류 염소 측정 장치를 이용한 경우,  $\text{KMnO}_4$ 와  $\text{NaOCl}$  표준용액에서의 검정곡선의 검정감도는 각각 0.4146과 0.4133이었으며, 상관계수( $R^2$ )는 0.9997과 0.9994이었다. 이 두 검정곡선의 상관관계로부터 알 수 있는 두 표준용액에서의 검정감도의 비는 0.9970이었으며 상관계수( $R^2$ )는 0.9993이었다. 검정감도의 비가 0.9970이라는 것은 상대적으로  $\text{KMnO}_4$  표준용액에서 흡광도가 약간 높게 나타나고 있음을 나타내고 상대적인 오차는 약 0.3%임을 나타내고 있다. EPA Method 330.5(Approved for NPDES, Issured 1978)에서 흡광광도법에 의한 잔류염소의 허용 오차는 10%임을 감안할 때 매우 신뢰성있는 결과로 볼 수 있었다.  $\text{KMnO}_4$ 를 이용하여 잔류염소 농도 0.1 mg/L~1.8 mg/L 범위에서 나타내는 결과는 표준 편차 0.003, 상대 표준 편차 0.80, 검출 한계  $9.95 \times 10^{-3}$ , 및 정량한계 0.03이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2009년도 한서대학교 대학원생 교내 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 환경부, 2001, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사, 한국과학기술원 제9차년도 최종보고서(BSG0581), 523pp.
2. McCreary, J.J.; Snoeyink, V.L. Environ. Sci. Technol. 1981, 15(2), 193-197.
3. Rook, J.J. Environ. Sci. Technol. 1977, 11(5), 478-482
4. Miller, J.W.; Uden, P.C. Environ. Sci. Technol., 1983, 17(3), 150-156.
5. Susag, R. H., "BOD Reduction by Chlorination" J. WPCF, Vol. 40, No. 11, p. R434 (1968).
6. Aieta, E.M.; Berg, J.D. J. Am. Water Works Assoc. 1986, 78, 62-72.
7. Morris, T.C., 1975, "Aspects of Quantitative Assessment of Germicidal Efficiency", in J. D. Johnson(Ed), Disinfection : Water and Wasterwater, Ann Arbor. MI, p. 1.
8. 박석기 등 3인 편저, 1996, 해설 먹는물의 수질기준, 동화기술, 191-194쪽.
9. APHA. 1998, Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater 20th Ed, 4500-Cl.