다양한 염소 종이 함유된 수용액에서 자외선 흡수 파장 분해법을 이용한 이산화염소 선별 정량 분석

Deconvolution of UV Spectrum for Selective Measurement of ClO_2 Concentration Quantitatively in Solution Containing Various Chlorine Species

변영철 · 김재훈 · 장유미 · 이기만 · 이재명 · 신동남[†]

Youngchul Byun · Jaehoon Kim · Yumi Jang · Kiman Lee · Jae Myeong Lee · Dong Nam Shin[†]

포항산업과학연구원 환경연구실

Environment Research Department, Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST)

(2012년 4월 15일 접수, 2012년 11월 20일 채택)

Abstract : An ultraviolet (UV) absorption method has a difficulty to analyze $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ in solutions containing various chlorine species because UV spectrum of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ overlaps with other chlorine-containing species. This study has proposed the deconvolution method of UV spectrum to analyze $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ concentration quantitatively in solution containing various chlorine species. We compared results obtained from UV deconvolution method with titration method. Good agreement of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ concentration between them has been shown in about 10%. This result informs us that the deconvolution method of UV spectrum could be a feasible for the analysis of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ in solution containing various chlorine species.

Key Words : Chlorine Dioxide, Chlorine, UV Absorption, Titration, Deconvolution

요약 : $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 분석 방법 중 하나인 UV 흡수법은 여러 염소종이 함유된 용액에서는 흡수 파장 겹침 현상으로 분석에 어려움이 있다. 이러한 문제를 극복하고자 UV 파장 분해법을 이용한 다양한 염소종이 함유된 용액의 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도 정량법을 제안하였다. UV 파장 분해법을 이용한 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도 값은 적정법을 이용한 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도 값과 10%내에서 일치하였다. 따라서 다양한 염소 종들이 포함된 시료에서도 제안된 UV 파장 분해법을 적용한다면 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 의 선택적 분석이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 이산화염소, 염소, 자외선 흡수, 적정, 파장 분해

1. 서론

국내 정수장에서는 원수 중에 함유되어 있는 유·무기물 질 산화나 정수공정 구조물과 배·급수 관망에서의 미생물 성장을 억제하기 위해 소독 공정을 채택하고 있다.¹⁾ 염소 ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$) 소독은 간편성과 잔류성으로 널리 사용되어 지고 있지만, 인체에 유해한 부산물을 생성한다는 단점이 있다.^{2,3)} $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ 에 의해 생성되는 부산물은 물속에 존재하는 humic 또는 fulvic acid 등의 유기산과 반응하여 생성되는 trihalo-methane (THM), 염소 치환된 nitrile류 또는 acids류 등이 있다. 이러한 부산물은 유해성이 높아 선진 외국에서는 $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ 를 대체하는 소독제 사용이 증가하고 있는 추세이며 가장 대표적인 대체 소독제로 이산화염소($\text{ClO}_{2(\text{aq})}$)가 있다.⁴⁻⁹⁾

$\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 또한 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$, $\text{ClO}_3^-(\text{aq})$ 등의 부산물을 생성하지만 $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ 와 같이 THM 등을 생성하지 않기에 최근 그 관심이 증가되고 있다.¹⁰⁾ ClO_2 는 1944년 최초로 정수장에 도입되었으며, 현재 미국에서만 400~500개, 유럽에서는 500개 이상의 정수장에서 사용되고 있다.^{7,8)} 반면 국내 정수장의 경우 ClO_2 이용에 대한 시각은 긍정적이지만 았다. 이는 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 사용의 소모특성, 부산물 생성관계, 분석 방법에 대한 체계

적인 연구가 미흡한 것이 제약으로 작용하기 때문이다.

$\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 는 옅은 노란색을 나타내며, -40°C 보다 높은 온도와 150 mM 이상 농도에서는 자체 반응으로 쉽게 분해된다. 따라서 보관이 어려워 사용하는 현장에서 즉시 제조해야 하는 단점이 있다. ClO_2 는 기체 상태($\text{ClO}_{2(\text{g})}$)로도 상온과 상압에서 존재하는데, 이 또한 불안정하여 10 vol% 이상에서는 폭발 위험성을 가지고 있다.¹¹⁾ 이러한 특성에도 불구하고 $\text{ClO}_{2(\text{g})}$ 는 라디칼로서 반응성이 뛰어나 많은 곳에서 사용되고 있다. 대표적인 예가 야채 및 과일류의 유통기한을 늘리기 위한 기상 처리와 배가스에서 발생되는 Hg와 NO를 산화시키기 위한 산화제로의 사용 등이다.¹²⁻¹⁶⁾

$\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 생성과 더불어 농도를 정량하는 방법에 대한 연구도 진행되어져 왔다. 대표적인 방법들로는 적정법(titration method), ion chromatography (IC) 방법, ultraviolet (UV) 흡수법 등이 있다. 적정법은 다양한 염소종이 함유된 용액일 지라도 pH를 조절하여 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 선택적 분석이 가능하지만 분석 준비가 복잡하고 분석하는 사람에 따라 그 값이 달라질 소지가 있다.^{18,19)} IC를 이용하는 방법은 낮은 농도 ($< 10 \mu\text{g/L}$)의 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 분석이 가능하고 적정법과 같이 다양한 염소종이 포함되어 있더라도 선택적 측정이 가능하지만 장비

[†] Corresponding author E-mail: jydnsin@rist.re.kr Tel: 054-279-6540 Fax: 054-279-6279

가 고가라는 단점이 있다.^{20,21)} 적정법과 IC를 이용하는 방법과는 달리 UV 흡수법은 분석 방법이 간단하며 IC에 비해 장비 가격도 저렴하지만 다양한 염소종이 포함된 용액에서는 흡수 파장 겹침 현상으로 선택적 분석을 할 수 없다는 단점이 있다.²²⁾ 따라서 UV 흡수법을 이용하여 다양한 염소종이 함유되어 있더라도 선택적으로 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 를 분석할 수 있다면 유용하게 적용될 수 있을 것이다.

이번 연구에서는 다양한 염소종이 함유된 용액에서 UV 흡수법을 이용하여 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 를 선택적으로 정량할 수 있는 방법을 제안하였다. 이미 알고 있는 개별적인 염소종의 UV 흡수 파장을 확보하고 다양한 염소종이 함유된 용액에서 UV 파장 분해법을 이용하여 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 만을 선택적으로 분석하는 것으로, 빠르고 간단하게 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 만을 분석하는데 그 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시약 준비

본 실험에서는 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{HClO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}_2^-_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}_3^-_{(\text{aq})}$ 제조를 위해 $\text{NaClO}_{(\text{aq})}$ 용액을 사용하여 pH를 바꾸어 제조되어졌으며, $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 를 위해선 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 를 물에 용해시켜 제조되었다. 또한 $\text{ClO}_{3(\text{aq})}$ 를 위해선 $\text{NaClO}_{3(\text{s})}$ 를 용해시켜 제조하였고, $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 를 위해선 발생장치를 이용하여 표준방법에 따라 제조하였다. 모든 pH 변화는 1 M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 을 사용하여 조절되었으며 실험에 사용된 시약은 Table 1에서 확인할 수 있다.

Table 1. Reagents used in this study

Chemicals	Maker	Purity
H_2SO_4	Matsunden Chemical Co.	97.0%
HCl	Matsunden Chemical Co.	35.0%
KI	Shinyo Pure Chemical Co.	99.5%
KBr	Samchun Chemical Co.	99.0%
NaClO	Samchun Chemical Co.	5%
NaClO_2	Dae Jung Chemical Co.	> 76.0%
NaClO_3	Acros Organics	> 99%
Starch	Shinyo Pure Chemical Co.	-
KH_2PO_4	Dae Jung Chemical Co.	> 95%
Na_2HPO_4	Samchun Chemical Co.	> 99%
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Dae Jung Chemical Co.	> 99%
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Dae Jung Chemical Co.	0.1 N

용액 제조를 위해 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 를 사용하기 위해선 정확한 순도를 알아야 한다. $\text{NaClO}_{(\text{aq})}$ 용액의 경우에는 5%라는 명확한 농도가 표시되지만 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 는 > 76% 이상의 순도만을 보증하고 있다. 따라서 정확한 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 를 만들기 위해서 $\text{NaClO}_{2(\text{aq})}$ 를 적정법을 통하여 농도를 명확히 하는 것이 선행되어졌다. Table 2는 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 를 순도 100%로 가정된 농도와 적정법으로 구한 농도를 비교한 것이다. $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 1.5 g을 물에 녹였으며 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 순도를 100%라고 가정했을 시 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 용액 농도를 2번째 열에 표시하였다. 또한 적정법으로 구한 결과를 이용하여 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 농도를 역 추적한 결과는 3번째 열에 표시하였다. 분석 결과, $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 순도는 80.5%임을 알 수 있었다. 따라서 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 를 사용하는 모든 실험은 순도 80.5%를 기준으로 진행 되어졌다.

$\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 제조는 Fig. 1의 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 발생장치를 이용하여 표준방법에 따라 제조하였다. 삼각 플라스크(a)에 물 250 mL, 유리병(b)에 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 10 g을 물 750 mL에 녹인다. 유리병(c)에 포화된 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 200 mL, 유리병(d)에 물 200 mL를 넣고 각각 유리관으로 연결하여 통기하였다. 황산을 5분 간격으로 5 mL씩 4회 separatory funnel로부터 유리병에 주입하였다. 4회마다 주입 후 1시간 경과하여 통기를 멈추고 연결관을 제거하였다. 유리병에 얻어진 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 용액을 밀봉하여 냉암소에 보존하는 절차로 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 을 제조하였다.

2.2. UV 흡수법

UV 흡수법에 의한 염소 종 분석은 특정 파장에서 각각의 종들이 고유 흡광도를 가지는 것을 이용하는 것이다. 이번 실험에서는 UV 흡광기(rectangular quartz cell 폭 = 1 cm,

Fig. 1 Schematic diagram of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ generator.

Table 2. Obtained $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ purity from the titration method

Added $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ (Purity: > 76%)	$\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ concentration from assumption of $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ purity to 100%	$\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ concentration from titration method	Obtained $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ purity
1.5 g in 1 L	16.6 mM	13.7 mM	82.8%
1.5 g in 1 L	22.1 mM	17.8 mM	80.4%
1.5 g in 1 L	27.3 mM	22 mM	79.6%
1.5 g in 1 L	33.1 mM	26.3 mM	79.3%
Average = 80.5%			

Varian 50 Conc.)를 이용하여 제조된 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{HClO}_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$, $\text{ClO}_{2}^-_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}_{3}^-_{(\text{aq})}$ 농도에 따른 흡광도를 측정하여 검량선을 작성하였고, 이를 이용하여 각각의 종들이 가지는 흡광계수를 구하였다. 이를 다른 문헌과 비교하여 실험의 정확성을 확인하였다.

흡광도와 농도 사이에는 아래 식 (1)과 같은 관계식이 성립하게 되므로 x축은 농도, y축을 흡광도로 하면 검량선 기울기가 흡광계수가 된다. 이와 같은 방법으로 획득한 흡광계수를 이용하면 특정 염소종 농도를 얻을 수 있다.

$$A = \varepsilon \times b \times C \quad (1)$$

여기서 ε 는 몰흡광계수($\text{L/mol}\cdot\text{cm}$), b 는 흡광 quartz cell 폭 (cm), C 는 농도(mol/L , M)를 나타낸다.

2.3. 적정법

적정법에 의한 염소 함유종들의 분석원리는 pH조건에 따라 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$, $\text{ClO}_{2}^-_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}_{3}^-_{(\text{aq})}$ 가 요오드화 이온을 산화시켜 요오드를 생성시키는 방법이다. 실험방법은 표준 방법인 요오드 적정법에 따라 실시하였다. pH에 따른 각 이산화염소와 환원제들의 산화반응식은 다음과 같다.²³⁻²⁵⁾

상기 식들에 따라 각각 pH에서 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$, $\text{ClO}_{2}^-_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}_{3}^-_{(\text{aq})}$ 농도를 정량 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV법을 이용한 $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ 와 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 분석

수처리에 이용되는 염소는 $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ 나 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 이다. $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ 를 물속에 폭기시키면 $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ 가수분해가 아래와 같이 일어나게 된다.⁸⁾

$\text{HOCl}_{(\text{aq})}$ 는 약산이기 때문에 물속에서 식 (7)과 같이 더 해리되기도 한다.

Fig. 2. UV spectra of $\text{NaClO}_{(\text{aq})}$ measured experimentally as a function of pH and absorption wavelength.

따라서 물속에 용해된 $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ 는 pH에 따라서 $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, $\text{Cl}_3^-_{(\text{aq})}$, $\text{HOCl}_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 로 존재하는 것이다.¹³⁾ 일반적으로 수처리에 사용되는 염소 용액 pH는 6~9이므로 $\text{HOCl}_{(\text{aq})}$ 과 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 형태로 존재하게 된다. 이렇게 pH에 따라 형태를 달리하며 나타나는 $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, $\text{Cl}_3^-_{(\text{aq})}$, $\text{HOCl}_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 들은 각각 고유한 UV 흡수 파장이 존재한다. 우선 $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, $\text{Cl}_3^-_{(\text{aq})}$, $\text{HOCl}_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 흡수 파장을 살펴보았다.

$\text{NaClO}_{(\text{aq})}$ 를 5.3 mM를 준비하였다. pH 1.4에서부터 7까지는 pH를 0.2씩 증가시켰고, pH 7에서 10까지는 pH를 1씩 증가시키며 용액을 준비하고 각각 용액을 UV 흡수법을 이용하여 파장에 따른 흡광도를 확인하였다. 이와 같은 절차에 따라 구한 흡광도를 x축은 파장, y축은 pH, z축은 흡광도로 하는 3차원 그래프를 얻게 되었다(Fig. 2). pH 6 이상에서는 292 nm 부근에서 가장 큰 흡수를 나타내는 것을 알 수 있었고, pH 6이하에서는 235 nm 부근에서 가장 큰 흡광도를 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 pH 2 이하에서는 325 nm 부근에서 흡광도를 나타내는 것을 알 수 있었다. pH 6 이상에서 나타나는 292 nm의 파장대는 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 이고 pH 6 이하에서 나타나는 235 nm 주위의 파장대는 $\text{HOCl}_{(\text{aq})}$ 이다. 또한 pH 2 이하에서 나타나는 325 nm 파장대는 $\text{Cl}_3^-_{(\text{aq})}$ 임을 알 수 있었다.

$\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 검량선 작성을 위해서 $\text{NaClO}_{(\text{aq})}$ 용액을 희석하여 pH 10.5의 0.5, 1.1, 2.1, 2.7, 5.3 mM 표준 용액을 준비한 후 UV 흡광기에서 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 최적 흡수 파장을 찾았다. 292 nm에서 흡광도를 측정하여 검량선 그래프를 얻을 수 있으며, 이 그래프의 기울기를 이용하여 구한 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 몰 흡광 계수는 370 $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ 를 나타내는 것을 알 수 있었다(Fig. 3). pH 4의 $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ 에서도 반복하여 흡광계수를 구하였고 98 $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ 를 나타내는 것을 확인하였다. 이들을 다른 문헌 결과 값들과 비교하였으며 결과가 일치하는 것을 확인할 수 있었다(Reference: $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} = 350 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$, $\text{HClO}_{(\text{aq})} = 100 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$).^{26,27)}

Fig. 3. UV spectra and absorption coefficient of $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$. (a) UV spectra of $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ measured experimentally at different $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ concentrations. (b) absorbance obtained from Fig. 3(a) as a function of $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ concentration. Slope of Fig. 3(b) means the absorption coefficient of $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ ($\epsilon = 370 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$).

Fig. 4. Deconvolution of UV spectrum mixed $\text{HClO}(\text{aq})$ and $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ together. (a) experimentally measured UV spectra of $\text{HClO}(\text{aq})$, $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$, and solution mixed $\text{HClO}(\text{aq})$ and $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$. (b) concentrations of $\text{HClO}(\text{aq})$ and $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ as a function of pH obtained from the deconvolution method of UV spectrum.

pH 6~9에서는 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 와 $\text{HClO}(\text{aq})$ 가 공존하게 된다. 이때에는 흡광계수만을 이용하여 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 와 $\text{HClO}(\text{aq})$ 농도를 얻기에는 무리가 있다. Fig. 4(a)는 pH 7의 UV 흡수 파장들을 보여 준다(black line in Fig. 4(a)). 이는 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 와 $\text{HClO}(\text{aq})$ 흡수 파장이 겹쳐서 나타나는 파장이다. UV 파장 분해법을 이용하여 각각 pH에서 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 와 $\text{HClO}(\text{aq})$ 농도를 정량하였다(Fig. 4(b)). 5.2 mM의 $\text{NaClO}_2(\text{aq})$ 를 준비하여 pH 4에서 $\text{HClO}(\text{aq})$ 단독 UV 흡수 파장(blue line in Fig. 3(a))과 pH 10에서 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 단독 UV 흡수 파장(red line in Fig. 4(a))을 준비하였다. 이때 흡수 파장대를 $[\text{HClO}]_{5.2}$ 와 $[\text{ClO}_2^-]_{5.2}$ 로 표현하고 pH 6~9에서 얻어진 흡수 파장을 $[\text{Y}_{\text{data}}]$ 라고 표현하면 pH 6과 9 사이의 $[\text{Y}_{\text{data}}]$ 는 아래의 식과 같이 표현되어 진다.

$$[\text{Y}_{\text{data}}] = a \times [\text{HClO}]_{5.2} + b \times [\text{ClO}_2^-]_{5.2} \quad (8)$$

계수 a와 b는 전체에서 $\text{HClO}(\text{aq})$ 와 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 가 차지하는 비율을 나타내며 $a + b$ 는 1이 된다. $a + b$ 의 값이 1이 되는 이

유는 같은 농도(5.2 mM) 시약으로 pH를 달리하며 얻어진 결과이기 때문이다. $[\text{Y}_{\text{data}}]$ 를 최소자승법을 통한 커브 피팅 과정을 거치며 결정계수 R^2 값이 가장 높은 a와 b를 구할 수 있게 된다. 결국 a와 b는 pH 5, 6, 7, 8, 9에서 $\text{HClO}(\text{aq})$ 와 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 의 함량을 나타낸다. 위와 같은 과정을 거쳐 각각 pH에서 $\text{HClO}(\text{aq})$ 와 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 농도를 표시하게 되면 Fig. 4(b)와 같은 그래프를 얻을 수 있다. pH 4 이하에서는 위와 같은 방법을 사용하여 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 와 $\text{HClO}(\text{aq})$ 농도를 구분하는 것에 어려움이 있다. pH가 낮아짐에 따라 생성되는 Cl_2 가 공기 중으로 가스의 형태로 빠져 나오기도 하며 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 가 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 와 함께 식 (6)과 같이 $\text{Cl}_3^-(\text{aq})$ 의 형태로도 물속에 존재하게 된다. 따라서 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 와 $\text{Cl}_3^-(\text{aq})$ 단독 흡수 파장을 얻는데 무리가 있다.

3.2. UV법과 적정법을 이용한 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 와 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ 분석

UV 흡광기를 이용하여 $\text{ClO}_2^-(\text{aq})$ UV 파장을 확인하였다. pH 1.4에서부터 pH 7까지는 0.2씩 증가시키고 pH 7에서

Fig. 5. UV spectra of $\text{NaClO}_{2(\text{aq})}$ measured experimentally as a function of pH and absorption wavelength.

pH 10까지는 1씩 증가시키며 용액을 준비하고 각각의 용액을 UV 흡광기를 이용하여 파장에 따른 흡광도를 확인하였다. 이와 같은 절차에 따라 구한 모든 흡광도를 x축은 파장, y축은 각각 pH, z축은 흡광도로 하는 3차원 그래프를 얻었다(Fig. 5). 그 결과 pH 2 이하에서 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}^-$ 는 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 로 급격하게 변하는 것을 확인할 수 있었다.

다음으로 검량선을 작성하여 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}^-$ 의 흡광계수를 구하는 실험을 진행하였다. 적정법을 이용하여 얻어진 순도를 사용하여 흡광계수를 구하였다. pH 8에서 1, 1.7, 2.5, 2.6 mM $\text{ClO}_{2(\text{aq})}^-$ 표준용액을 준비하여 UV 흡수 파장을 확인하고 검량선을 이용하여 구한 흡광계수는 155 $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ 로 다른 문헌과 일치하는 것을 알 수 있었다(reference 155 $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$).²⁷⁾ $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 에 대한 흡광계수를 구하고자 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 를 pH 2 이하로 떨어뜨려 UV 흡광계수를 구하는 실험을 진행하였지만 결과는 문헌(1,255 $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$)에 비해 20% 정도 작게 나오는 것을 확인할 수 있었다. 1 M HCl 용액으로 pH

를 조절하는 과정에 stir bar를 사용하여 용액을 저어주며 실험을 진행하였다. 따라서 pH 2 이하에서 생성된 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 가 기체상 형태로 용액 속을 빠져나오게 되는 것이다. 이러한 문제로 인하여 흡광계수가 기존 문헌과 20% 정도 차이를 야기하는 것으로 판단하고 있다.²⁸⁾ 따라서 정확한 농도의 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ UV 흡광도를 구하기 위하여 이를 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 적정법을 이용하여 농도를 정량한 후 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도를 변화시켜 가며 검량선을 그어 흡광계수를 구하였다(Fig. 6). 측정된 흡광계수가 1242 $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ 로 다른 문헌과 일치하는 것을 알 수 있었다(reference: 1250 $\text{L/mol}\cdot\text{cm}$).²⁹⁾

3.3. UV법과 적정법을 이용한 $\text{ClO}_{3(\text{aq})}^-$ 분석

$\text{ClO}_{3(\text{aq})}^-$ 에 대한 UV 흡광도를 확인하고 적정법으로 농도를 정량하였다. $\text{ClO}_{3(\text{aq})}^-$ 용액은 $\text{NaClO}_{3(\text{s})}$ 를 사용하여 제조하였다. 0.3~12.0 mM 농도 영역의 $\text{ClO}_{3(\text{aq})}^-$ 를 UV 파장을 통하여 확인하였다(Fig. 7). 그 결과 흡광도 기준을 잡을 수 있는 특정 파장이 없는 것을 알 수 있었다. $\text{NaClO}_{3(\text{s})}$ 순도는

Fig. 7. UV spectra of $\text{ClO}_{3(\text{aq})}^-$ measured experimentally at different concentrations.

Fig. 6. UV spectra and absorption coefficient of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$. (a) UV spectra of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ measured experimentally at different $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ concentrations. (b) absorbance obtained from Fig. 6(a) as a function of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ concentration. Slope of Fig. 6(b) means the absorption coefficient of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ ($\epsilon = 1242 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$).

99% 이상이기에는 순도를 이용하여 바로 ClO_3^- (aq) 12 mM 용액을 제조하였고 이를 적정법을 통하여 농도를 분석해 본 결과 11.5 mM로 계산 값과 일치하는 것을 알 수 있었다.²³⁾

3.4. UV 파장 분해법을 이용한 이산화염소 분석

$\text{NaClO}_{2(\text{aq})}$ 과 $\text{NaClO}_{2(\text{aq})}$ 를 혼합하면 아래의 반응식과 같이 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 가 생성된다.

하지만 용액의 pH 변화에 따라 ClO^- (aq), $\text{HClO}_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, Cl_3^- (aq), ClO_2^- (aq), $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 의 다양한 염소 종들이 함께 포함되어 335 nm를 이용한 UV 흡수법으로는 농도 측정에 어려움이 있다. 따라서 UV 파장 분해법을 이용하여 농도를 정량하면 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도만을 선별적으로 구할 수 있다. 우선 예상 가능한 모든 염소 종의 UV 흡수 파장을 확보하고 UV 파장 분해법으로 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도를 정량하는 것이다. Fig. 8은 각각 농도에서 염소 종 단독으로 얻어진 UV 파장을 보여 준다(thin lines in Fig. 8). 또한 pH 7에서 ClO^- (aq) 80 mM와 ClO_2^- (aq) 150 mM을 혼합했을 때 얻어진 UV 파장을 보여 준다(bold line in Fig. 8). 위에서 얻어진 각각 염소 종들의 파장(thin lines)을 이용하여 아래의 최소 자승법을 통한 결정계수 R^2 가 최대가 되는 각각의 a-g를 구하였다.

$$[Y_{\text{data}}] = a \times [\text{Cl}_3^-]_{\text{N.D.}} + b \times [\text{HClO}]_{5.2} + c \times [\text{ClO}^-]_{5.3} + d \times [\text{ClO}_2^-]_{1.3} + e \times [\text{HClO}_2]_{\text{N.D.}} + f \times [\text{ClO}_2^-]_{1.9} + g \times [\text{ClO}_3^-]_{\text{N.D.}} \quad (9)$$

하지만 이 부분에서 주의해야 할 점은 이러한 방법으로 얻어진 계수 a-g를 이용하여 Cl_3^- (aq), $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, $\text{HClO}_{2(\text{aq})}$ 등의 농도를 정량하기에 무리가 있다는 것이다. 이는 Cl_3^- (aq), $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ 와 HClO_2^- (aq)의 단독 파장을 구하지 못하기 때문이다. 이러한 절차를 거치며 UV 파장 분해법을 이용하여 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도를 pH에 따라서 정량하였다(Fig. 9). 또한 이 방법으로 구

Fig. 8. UV spectra measured experimentally. Thin lines were obtained from the chlorine containing species measured individually. Bold line was obtained from the solution mixed 1.6 mM $\text{NaClO}_{(\text{aq})}$ and 1.5 mM $\text{NaClO}_{2(\text{aq})}$ at pH 6. The deconvolution of UV spectrum (bold line) on solution containing various chlorine species has been conducted by using the UV spectra of chlorine species measured individually (thin lines).

Fig. 9. Concentrations of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ measured by using the deconvolution of UV spectrum.

Table 3. Comparison of $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ concentrations obtained from UV deconvolution and titration methods

pH	ClO^- (aq) 0.4 mM		ClO^- (aq) 0.8 mM		ClO^- (aq) 1.2 mM		ClO^- (aq) 1.6 mM		ClO^- (aq) 1.9 mM	
	UV (mM)	titration (mM, %) ^{a)}	UV (mM)	titration (mM, %) ^{a)}	UV (mM)	titration (mM, %) ^{a)}	UV (mM)	titration (mM, %) ^{a)}	UV (mM)	titration (mM, %) ^{a)}
10	24.4	0.0, -	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0, 0
9	0.0	0.0, 0	1.9	1.7, 11.8	11.2	10.2, 9.8	17.6	15.2, 15.8	32.3	29.9, 8.0
8	4.8	4.2, 12.5	28.9	26.3, 9.9	41.9	38.2, 9.7	79.7	72.2, 10.4	82.4	76.2, 8.1
7	19.9	18.7, 6.4	102.9	109.2, 6.1	237.2	242.2, 2.1	299.2	271.2, 10.3	344.4	310.1, 11.0
6	38.3	30.5, 25.6	197.9	210.2, 6.2	397.6	380.5, 4.5	626.3	599.6, 4.5	667.6	610.5, 9.4
5	140.7	148.8, 5.8	530.1	572.0, 7.9	964	1011, 4.5	1086.7	1001.6, 8.5	1066.9	900.4, 18.5
4	228.0	240.0, 5.3	975.9	910.6, 7.2	1111.3	998, 11.4	1152.5	1008.8, 14.2	1061.5	900.7, 17.9
3	55.2	57.3, 3.8	1109.5	1050.5, 5.6	1166.3	1161.1, 0.4	1175.1	1050.6, 11.8	1025.6	950.6, 7.9
2	953.9	890.2, 7.2	1114.0	1198, 7.5	1071.3	1001.1, 7.0	1102.9	1090.8, 11.1	1119.7	1050.4, 6.6

^{a)} the percentage (%) is a difference in $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ between the results of UV deconvolution and titration methods.

한 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도 값과 적정법을 통하여 구한 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도 값을 비교하였다(Table 3).²⁸⁾ 그 결과 10% 내에서 UV 파장 분해법으로 구한 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 와 적정법으로 구한 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도가 일치하는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과는 UV 파장 분해법을 이용하여 다양한 염소종이 포함된 시에도 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 선택적 농도를 결정할 수 있음을 보여주고 있다.

UV 파장 분해법에 의하여 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도를 정량화하였지만 추후 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 만 선택적이 아닌 모든 염소 종들이 한번에 분석될 수 있는 연구 또한 진행되어야 하며 이들을 적정법 또는 IC를 사용하여 분석 결과와 비교되어야 한다. 염소종 외에 UV 흡수 물질이 포함되어 있는 용액에서 UV 파장 분해법을 이용하여 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 만 선택적으로 정량할 수 있는 연구가 진행되어야 한다.

4. 결론

$\text{NaClO}_{(\text{aq})}$, $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$, $\text{NaClO}_{3(\text{s})}$ 를 이용하여 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}_2^-_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}_3^-_{(\text{aq})}$ 용액을 제조하였다. 또한 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 와 $\text{ClO}_2^-_{(\text{aq})}$ 를 혼합하여 용액의 pH를 변화시켰다. 이들을 UV 흡수법, 적정법, UV 파장 분해법을 적용하여 용액 속에 포함된 염소 종들의 농도를 정량하였다. $\text{NaClO}_{(\text{aq})}$ 는 pH에 따라 용액 속에서 $\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{Cl}_3^-_{(\text{aq})}$, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ 로 그 형태를 달리하였으며 UV 흡수법으로 구한 $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 와 $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ 흡광계수가 타 문헌과 일치하는 것을 알 수 있었다. 불명확한 $\text{NaClO}_{2(\text{s})}$ 순도를 적정법으로 정량하였으며 이렇게 구한 순도를 적용한 $\text{ClO}_2^-_{(\text{aq})}$ 의 흡광계수 또한 다른 문헌과 일치하는 것을 알 수 있었다. 또한 표준방법으로 제조된 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ UV 흡광계수도 다른 문헌과 일치하는 것을 알 수 있었다.

$\text{NaClO}_{3(\text{s})}$ 로부터 제조된 $\text{ClO}_3^-_{(\text{aq})}$ 농도를 정량할 수 있는 특정 UV 파장은 없었으며, 적정법을 이용하여 $\text{ClO}_3^-_{(\text{aq})}$ 농도를 정량해 본 결과 예상했던 값과 99% 일치하는 것을 확인할 수 있었다. $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ 와 $\text{ClO}_2^-_{(\text{aq})}$ 를 혼합하여 pH를 변화시키면서 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도를 UV 파장 분해법으로 정량하였고 그 결과 pH가 낮아짐에 따라 생성되는 $\text{ClO}_{2(\text{aq})}$ 농도는 증가하는 것을 알 수 있었으며, 각각에서 구한 농도를 적정법의 결과와 비교해보면 10% 내에서 일치하는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제임(2009-1020100080).

KSEE

참고문헌

1. Snoeyink, V. L. and Jenkins, D., Water chemistry, John Wiley

- & Sons, Inc., (1980).
- 최새나, 박선영, 표희수, 김정화, 문명희, “기체크로마토그래프/질량분석기에 의한 물시료 중 염소소독부산물 및 할로아세트산의 분석 및 위해성 평가,” 대한환경공학회지, **29**(6), 630~639(2007).
 - 손희중, 황영도, 노재순, 빈재훈, “합성유기질소 성분에서의 염소 소독부산물 생성 특성,” 대한환경공학회지, **32**(5), 523~530(2010).
 - Bergmann, H. and Koparal, S., “The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection,” *Electrochim. Acta*, **50**, 5218~5225(2005).
 - 이승희, 이병두, 김진근, 석관수, 이정택, “기존 정수장 이산화염소 시범도입 사례연구,” 대한환경공학회지, **27**(1), 115~119(2005).
 - 정승우, 오현제, 박훈수, 강준원, 최승일, “이산화염소 반응 특성과 이온크로마토그래피를 이용한 이산화염소체 분석법,” 대한환경공학회지, **17**(6), 543~552(1995).
 - Gates, D., The chlorine dioxide handbook, Denver, American Water Works Association, (1997).
 - Hoehn, R. C., Chapter 14 Chlorine dioxide in White's handbook of chlorination and alternative disinfectants, John Wiley & Sons, Inc. (2010).
 - Huber, M. M., Korhonen, S., Ternes, T. A. and Gunten, U., “Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide,” *Water Res.*, **39**, 3607~3617(2005).
 - 이운진, 이환, 남상호, “정수처리에 있어서 이산화염소 사용시 Chlorite 및 Chlorate의 생성인자에 관한 고찰,” 대한환경공학회지, **23**(1), 153~161(2001).
 - Jin, R., Hu, S., Zhang, Y. and Bo, T., “Concentration-dependence of the explosion characteristics of chlorine dioxide gas,” *J. Hazard. Mater.*, **166**, 842~847(2009).
 - Du, J., Fu, M., Li, M., Xia, W., “Effects of chlorine dioxide gas on postharvest physiology and storage quality of green bell pepper (*Capsicum frutescens* L. var. Longrum),” *Agr. Sci. China*, **6**, 214~219(2007).
 - Deborde, M. and Gunten, U., “Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review,” *Water Res.*, **42**, 13~51(2008).
 - Byun, Y., Ko, K. B., Cho, M., Namkung, W., Lee, K., Shin, D. N. and Koh, D. J., “Reaction pathways of NO oxidation by sodium chlorite powder,” *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5054~5059(2009).
 - Byun, Y., Cho, M., Namkung, W., Lee, K., Koh, D. J. and Shin, D. N., “Insight into the unique oxidation chemistry of elemental mercury by chlorine-containing species: Experiment and simulation,” *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1624~1629(2010).
 - Du, J., Fu, M., Li, M. and Wei, X., “Effects of chlorine dioxide gas on postharvest physiology and storage quality of green bell pepper,” *Agr. Sci. China*, **6**, 214~219(2007).
 - Deshwal, B. R. and Lee, H. -K., “Kinetics and mechanism of chloride based chlorine dioxide generation process from acidic sodium chlorate,” *J. Hazard. Mater.*, **B108**, 173~182(2004).
 - Standard Methods Committee, 4500-Cl (Residual), 4.36~4.48(1993).

19. 윤제용, Jensen, J. N., “전류적정법에 의한 총 잔류염소 측정시 부(負)의 방해 작용에 관한 연구,” 대한환경공학회지, **18**(11), 1293~1302(1996).
20. USEPA, Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography, Method 300.1 (1999).
21. Dietrich, A. M., Ledder, T. D., Gallagher, D. L., Grabeel, M. N. and Hoehn, R. C., “Determination of chlorite and chlorate in chlorinated and chloraminated drinking water by flow injection analysis and ion chromatography,” *Anal. Chem.*, **64**, 496~502(1992).
22. Hong, C. C. and Rapson, W. H., “Analyses of chlorine dioxide, chlorous acid, chlorite, chlorate, and chloride in composite mixtures,” *Can. J. Chem.*, **46**, 2061~2064(1968).
23. Ikeda Y., Tang, T. and Gordon, G., “Iodometric method for determination of trace chlorate ion,” *Anal. Chem.*, **56**, 71~73 (1984).
24. Willson, V. A., “Determination of available chlorine in hypochlorite solutions by direct titration with sodium thiosulfate,” *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **7**, 44~45(1935).
25. Adam, L. C. and Gordon, G., “Direct and sequential potentiometric determination of hypochlorite, chlorite, and chlorate ions when hypochlorite ion is present in large excess,” *Anal. Chem.*, **67**, 535~540(1995).
26. Paviet-Hartmann, P., Dziewinski, J., Hartmann, T., Marczak, S., Lu, N., Walthall, M., Rafalski, A. and Zagorski, Z. P., “Spectroscopic investigation of the formation of radiolysis by products by 13/9 MeV linear accelerator of electrons in salt solutions,” WM’02 conference, Tucson, Arizona, 1~10(2002).
27. Philippi, M., Santos, H. S., Martins, A. O., Azevedo, C. M. N. and Pires, M., “Alternative spectrophotometric method for standardization of chlorite aqueous solutions,” *Anal. Chim. Acta*, **585**, 361~365(2007).
28. Post, M. A. and Moore, W. A., “The determination of chlorine dioxide in treated surface waters,” *Anal. Chem.*, **31**, 1872~1874(1959).
29. Chen, T., “Spectrophotometric determination of microquantities of chlorate, chlorite, hypochlorite, and chloride in perchlorate,” *Anal. Chem.*, **39**, 804~813(1967).