

잔류염소-비색법

2024

(Residual Chlorine-Colorimetric Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 인산염완충용액을 사용하여 시료의 pH를 약산성으로 조절한 후 발색하여 잔류염소 표준비색표와 비교하여 총 잔류염소를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 0.05 mg/L이다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리 잔류염소는 질소 (nitrogen, N), 트라이클로라이드 (trichloride, Cl_3), 트라이클로라민 (trichloramine, NCl_3), 클로린디옥사이드 (chlorine dioxide, ClO_2)의 존재하에서는 정확한 측정이 불가능하다.

1.3.2 구리에 의한 간섭은 구리 파이프 혹은 황산구리염 처리된 저장고에서 채취된 시료의 측정에서 발생할 수 있다. 이 경우, EDTA를 사용하여 제거할 수 있다.

1.3.3 2 mg/L 이상의 크롬산은 종말점에서 간섭으로 작용하는데, 이때 염화바륨을 가하여 침전시켜 제거한다.

1.3.4 직사광선 또는 강렬한 빛에 노출되거나 흔들면 염소가 감소되기 때문에 과도한

빛에 노출하거나 교반하지 않는다.

2.0 용어정의

2.1 총 잔류염소

유리 잔류염소와 결합 잔류염소의 합을 의미한다.

2.2 유리 잔류염소

염소 (Cl_2)가 물에 용해되어 생성하는 차아염소산 (hypochlorous acid, HOCl)과 차아염소산이온 (hypochlorite ion, OCl^-)을 의미하며 pH와 온도에 따라 비율이 달라진다.

2.3 결합 잔류염소

염소, 차아염소산 또는 차아염소산이온이 암모니아와 반응하여 생성한 모노클로라민 (monochloramine, NH_2Cl), 디클로라민 (dichloramine, NHCl_2), 트리클로라민 (trichloramine, NCl_3)을 의미한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 비색관

마개 있는 밑이 평평한 무색시험관으로 일정 부피의 높이에 표시선이 그려진 것을 사용한다.

3.2 건조기

100 °C ~ 105 °C까지 가열할 수 있고 온도조절이 가능한 건조장치를 사용한다.

3.3 건조용기(데시케이터)

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

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 수산화소듐용액(0.2 M)

수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량: 40.00) 8.4 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.2 1,2-사이클로헥산다이아민4아세트산 [CyDTA(1,2-cyclohexanediamine tetraacetic acid, $C_6H_{10}[N(CH_2COOH)_2]_2$, 분자량: 346.34]

4.1.3 염산용액(1 + 3)

정제수 75 mL에 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량: 36.46, 비중: 1.18, 함량: 36.5 % ~ 38 %) 25 mL를 천천히 넣어 식힌다.

4.1.4 인산이수소포타슘용액(0.2 M)

인산이수소포타슘 (potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 , 분자량: 136.09) 27.22 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.5 인산염완충용액(pH 6.5)

인산이수소포타슘용액(0.2 M) 100 mL와 수산화소듐용액(0.2 M) 35.4 mL를 혼합하고, 이에 CyDTA (1,2-사이클로헥산다이아민4아세트산)(1,2-cyclohexanediamine tetraacetic acid, $C_6H_{10}[N(CH_2COOH)_2]_2$, 분자량: 346.34) 0.13 g을 넣어 녹인 다음 정제수를 넣어 1 L로 한다.

4.1.6 총 잔류염소 표준비색원액(50 mg/L)

105 °C ~ 110 °C에서 3시간 ~ 4시간 건조하여 데시케이터 중에서 식힌 표준시약 에시드레드 265 (acid red 265, N-토루일설풀H산, $C_{24}H_{19}O_9N_3S_3Na_2$, 분자량: 635.60) 0.329 g을 정제수에 녹여 1 L로 하여 표준원액으로 한다.

4.1.7 총 잔류염소 표준비색용액(5.0 mg/L)

표준원액(50 mg/L) 10 mL를 정제수에 녹여 100 mL로 한다.

4.1.8 총 잔류염소 표준비색표

잔류염소 표준비색용액과 정제수를 부록의 표 3에 따라서 50 mL 마개 있는 비색관에 취하고 잘 섞어 만든다.

4.1.9 티오황산소듐용액(0.1 M)

티오황산소듐용액 (sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3$, 분자량 : 158.1) 15.81 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.1.10 DPD 시약

잘 분쇄된 N,N-다이에틸-P-페닐렌다이아민황산염 (N,N-diethyl-P-phenylenediamine sulfate, $(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2H_2SO_4$, 분자량: 262.45) 1.0 g과 무수황산소듐 (sodium sulfate, Na_2SO_4 , 분자량: 142.04) 24 g을 혼합하여 백색 병에 넣은 다음 습기가 없고 어두운 곳에 보관한다. 담적색으로 착색된 것은 사용하면 안 된다.

4.2 표준용액

4.2.1 유리 잔류염소 표준용액

하이포염소산소듐 (sodium hypochlorite, NaOCl, 분자량: 74.44) 용액 10 mL를 취해

정제수에 넣고 100 mL로 한다. 이 용액을 유리 잔류염소 표준액으로 사용한다. 유리 잔류염소 농도는 표정을 통해 측정한다. 냉장보관하여 7일간 보관 가능하다. 희석 시에는 2시간까지 유효하다.

4.2.1.1 표정

유리 잔류염소 표준용액 10 mL를 취하여 정제수 60 mL가 담겨진 250 mL 삼각플라스크에 넣는다. 염산용액(1 + 3) 5 mL, 요오드화포타슘 3 g을 넣고 밀봉하여 흔들어 섞은 다음 어두운 곳에 약 5분간 방치한다. 티오황산소듐용액(0.1 M)으로 적정하여 시료가 연한 노란색이 되면 요오드화아연 전분지시약 용액을 넣고 계속 티오황산소듐용액(0.1 M)으로 푸른색이 없어질 때까지 적정한다.

[주 1] 티오황산소듐(0.1 M) 1 mL = 유리염소 3.55 mg

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/정도관리에 따른다.

[주 2] 총 잔류염소 바탕시료는 실험실 바탕시료와 현장바탕시료를 각각 7.2 분석방법과 같이 측정한다.

[주 3] 표준물질(1 mg/L)을 4개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 유리 잔류염소

7.1.1 50 mL의 마개 있는 비색관에 인산염완충용액 2.5 mL를 취하고 DPD시약 0.5 g을 넣는다.

7.1.2 시료(잔류염소 농도가 2 mg/L 이하인 것)를 7.1.1의 용액에 넣고 전량 50 mL로 하여 섞은 다음 즉시 표 2의 잔류염소 표준비색표와 옆면에서 비교하여 유리 잔류염소 농도 (mg/L)를 구한다.

7.2 총 잔류염소

7.1.2의 용액에 요오드포타슘 약 0.5 g을 넣어 약 2분간 둔 후의 정색을 잔류염소 표준비색표와 옆면에서 비교하여 시료의 총 잔류염소 농도 (mg/L)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 유리 잔류염소

7.1.2에서 비교하여 측정한 농도를 유리 잔류염소 농도 (mg/L)로 한다.

8.2 총 잔류염소

7.2에서 측정한 농도를 총 잔류염소 농도 (mg/L)로 한다.

8.3 결합 잔류염소

8.2에서 측정한 총 잔류염소 농도와 8.1의 유리 잔류염소 농도와의 차이로부터 결합 잔류염소 농도 (mg/L)를 구한다.

9.0 참고자료

9.1 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed, Part 4500-Cl, "CHLORINE (RESIDUAL)", APHA, AWWA, WEF, (2017)

9.2 US EPA Method 330.1, “Chlorine, Total Residual (Titrimetric, Amperometric)”,
US EPA, (1978)

9.3 ASTM D1253-14, “Standard Test Method for Residual Chlorine in Water”,
American Society for Testing and Materials, (2021)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.05 mg/L
정밀도	30 % 이내
정확도	75 % ~ 125 %

표 2. DPD법 잔류염소표준비색표

잔류염소 (mg/L)	잔류염소 표준비색용액 (mL)	물 (mL)	잔류염소 (mg/L)	잔류염소 표준비색용액 (mL)	물 (mL)
0.05	0.5	49.5	0.8	8.0	42.0
0.1	1.0	49.0	0.9	9.0	41.0
0.2	2.0	48.0	1.0	10.0	40.0
0.3	3.0	47.0	1.2	12.0	38.0
0.4	4.0	46.0	1.4	14.0	36.0
0.5	5.0	45.0	1.6	16.0	34.0
0.6	6.0	44.0	1.8	18.0	32.0
0.7	7.0	43.0	2.0	20.0	30.0