

잔류염소-전류 적정법  
(Chlorine-Amperometric titration)

2024

## 1.0 개요

### 1.1 목적

이 시험기준은 전류 적정법으로 총 잔류염소를 측정하는 방법이다.

### 1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 지표수, 지하수, 하·폐수 등에 적용할 수 있으며, 정량한계는 2 mg/L이다.

1.2.2 이 시험기준은 물속의 총 잔류염소를 측정하기 위해 적용한다.

### 1.3 간섭물질

1.3.1 유리 잔류염소는 질소 (nitrogen, N), 트라이클로라이드 (trichloride,  $\text{Cl}_3$ ), 트라이클로라민 (trichloramine,  $\text{NCl}_3$ ), 클로린디옥사이드 (chlorine dioxide,  $\text{ClO}_2$ )의 존재하에 서는 측정이 불가능하다.

1.3.2 구리에 의한 간섭은 구리 파이프 혹은 황산구리염 처리된 저장조에서 채취된 샘플들이다. 전극 바깥 부분을 구리 도금한 것도 전극에 영향을 준다.

1.3.3 시료를 강하게 교반하면 염소를 휘발시키기 때문에 측정값이 낮아질 수 있다.

1.3.4 직사광선 또는 강렬한 빛에 의해 분해된다.

## 2.0 용어정의

### 2.1 총 잔류염소

유리 잔류염소와 결합 잔류염소의 합을 의미한다.

### 2.2 유리 잔류염소

염소 ( $\text{Cl}_2$ )가 물에 용해되어 생성하는 차아염소산 (hypochlorous acid,  $\text{HOCl}$ )과 차아염소산이온 (hypochlorite ion,  $\text{OCl}^-$ )을 의미하며 pH와 온도에 따라 비율이 달라진다.

### 2.3 결합 잔류염소

염소, 차아염소산 또는 차아염소산이온이 암모니아와 반응하여 생성한 모노클로라민 (monochloramine,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), 디클로라민 (dichloramine,  $\text{NHCl}_2$ ), 트리클로라민 (trichloramine,  $\text{NCl}_3$ )을 의미한다.

## 3.0 분석기기 및 기구

### 3.1 전류측정계 (microammeter)

총 잔류염소와 유리 잔류염소를 측정할 수 있는 측정계를 사용한다.

### 3.2 자석 교반기

폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, polytetrafluoroethylene) 코팅이 된 자석교반기로 회전속도의 조절 및 유지가 가능해야 한다.

### 3.3 건조기

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

### 3.4 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(0.3 M)

정제수에 수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량: 40.00) 12 g을 녹인 다음 1 L로 한다.

#### 4.1.2 아세테이트완충용액(pH 4.0)

정제수 400 mL에 아세트산소듐·3수화물 (sodium acetate trihydrate,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 분자량 : 130.03) 243 g을 녹인 다음 아세트산 (acetic acid,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , 분자량: 60.05) 480 g을 첨가한다. 이 용액에 정제수를 넣어 1 L로 한다.

[주 1] 아세트산소듐·3수화물 대신 아세트산소듐 무수물 (sodium acetate,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , 분자량: 82.03) 146 g을 사용할 수 있다.

#### 4.1.3 아이오딘수소포타슘용액(0.1 N)

아이오딘수소포타슘을 103 °C에서 2시간 건조하여 데시케이터에서 방랭한 후 3.249 g을 달아 정제수에 녹여 1 L로 한다.

#### 4.1.4 아이오딘수소포타슘용액(0.005 N)

아이오딘수소포타슘(0.1 N) 용액 50 mL를 취해 1 L로 한다.

#### 4.1.5 염산용액(1 + 1)

진한 염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46, 비중 : 1.18, 함량 : 36.5 % ~ 38 %)과 정제수를 1 : 1 비율로 희석한다.

#### 4.1.6 요오드화포타슘용액

새로 끓이고 식힌 정제수에 요오드화포타슘 (potassium iodide, KI, 분자량 : 166.00) 50 g 을 녹이고 1 L 로 한다. 갈색 병에 넣어 냉장고에 보관하고 색이 얼어지면 폐기한다.

#### 4.1.7 황산(1 + 4)

정제수 800 mL에 황산 (sulfuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 분자량: 98.08) 200 mL를 서서히 첨가한다.

#### 4.1.8 전분 지시약

용해성 전분 (starch) 2 g, 살리실산 (salicylic acid, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, 분자량: 138.12) 0.2 g을 정제수 10 mL에 녹여 혼화하고, 이를 90 °C 이상의 정제수 100 mL에 넣고 1분간 끓인 다음 냉각하면서 정치한다. 상층액을 사용한다.

#### 4.1.9 산화페닐아신용액(0.00564 N)

수산화소듐용액(0.3 M) 150 mL에 산화페닐아신 (phenylarsine oxide)을 0.8 g을 녹인 다음, 110 mL를 취해 정제수 800 mL에 넣어 혼합한다. 염산 용액(1 + 1)을 넣어 pH 6 ~ pH 7로 조절한 후 정제수를 넣어 950 mL로 한다.

[주 2] 강한 독성 발현과 발암 물질로 의심되므로 시험 시 주의한다.

##### 4.1.9.1 표정

500 mL 삼각플라스크에 정제수 약 100 mL를 넣고 요오드포타슘 (KI) 2 g을 녹인 후 아이오딘수소포타슘(0.005 N) 20 mL, 황산(1 + 4) 10 mL를 각각 넣은 다음 암소에서 5분간 방치한다. 정제수를 넣어 300 mL로 한다. 산화페닐아신(0.00564 N)로 연한 황색이 될 때까지 적정한 다음 전분 지시약을 넣어 청색으로 탈색시킨 후 계속 산화페닐아신(0.00564 N)으로 무색이 될 때까지 적정한다. 반복 표정 시 차이가 0.05 mL 이하

여야 한다.

$$\text{산화페닐아민 } N \text{ 농도} = \frac{20 \times 0.005}{0.00564N \text{ 산화페닐아민 소비량 (mL)}} \quad (\text{식 1})$$

## 4.2 표준용액

### 4.2.1 총 잔류염소 표준용액

하이포염소산소듐 (sodium hypochlorite, NaOCl, 분자량: 74.44) 용액을 10 mL를 취해 정제수에 넣고 100 mL로 한다. 이 용액을 총 잔류염소 표준액으로 사용한다. 총 잔류염소는 표정을 통해 측정한다. 냉장 보관하여 7일간 보관 가능하다. 희석 시에는 2시간까지 유효하다.

#### 4.2.1.1 표정

(총 잔류염소 농도 표정) 총 잔류염소 표준용액 10 mL를 취하여 정제수 60 mL가 담긴 250 mL 삼각플라스크에 넣는다. 염산용액(25 %) 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 전분용액을 넣고 계속 티오황산소듐용액(0.1 M)으로 푸른색이 없어질 때까지 적정한다.

[주 3] 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 정확도 및 정밀도의 측정과 내부정도관리 주기는 ES 04001.b 정도보증/정도관리 에 따른다.

[주 4] 총 잔류염소 바탕시료는 실험실 바탕시료와 현장바탕시료를 각각 7.2 분석방법

과 같이 측정한다.

[주 5] 표준물질(2 mg/L)을 4개 이상 첨가한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 평균 값과 상대표준편차 (RSD)를 구하여 산출한다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

## 7.0 분석절차

### 7.1 전처리

시료 적당량(잔류염소로서 0.4 mg 이하 함유)을 취하여 200 mL로 하여 삼각플라스크에 담는다. 시료가 200 mL 인 경우 산화페닐아신(0.00564 N)의 적정량 (mL)과 잔류염소의 농도 (mg/L)가 같기 때문이다.

### 7.2 분석방법

7.2.1 전류 측정계와 교반기를 준비하고 200 mL 시료를 적당한 크기의 비커에 담아 교반기 위에 올린다.

7.2.2 요오드화포타슘 용액 1 mL와 아세테이트완충용액 1 mL를 넣고 산화페닐아신 용액(0.00564 N)으로 적정한다.

7.2.3 적정을 진행하면 전류값이 감소하며, 전류값이 더 이상 내려가지 않으면 종말점으로 한다. 적정에 소모된 산화페닐아신의 양으로부터 잔류염소를 산출한다.

## 8.0 결과보고

$$\text{총 잔류염소 (mg/L)} = \frac{A \times 200}{V} \quad (\text{식 2})$$

여기에, A: 적정에 사용된 산화페닐아신 총량 (mL)

V: 시료의 양 (mL)

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    | 2 mg/L          |
| 정밀도     | 15 % 이내         |
| 정확도     | 75 % ~ 125 % 이내 |