

잔류염소-DPD 분광법

2025

(Residual Chlorine-DPD Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 N,N-다이에틸-*p*-페닐렌다이아민 (DPD, N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine)으로 발색하여 색소의 흡광도를 515 nm 또는 기기에서 정해진 파장으로 총 잔류염소를 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

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

1.2.2 이 시험기준에 의해 유리잔류염소와 결합잔류염소의 양을 측정할 수 있다.

1.3 간섭물질

1.3.1 유리 잔류염소는 질소 (nitrogen, N), 트라이클로라이드 (trichloride, Cl₃), 트라이클로라민 (trichloramine, NCl₃), 클로린디옥사이드 (chlorine dioxide, ClO₂)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 가

하여 침전시켜 제거한다.

1.3.4 직사광선 또는 강렬한 빛에 노출되거나 흔들면 염소가 감소되기 때문에 과도한 빛에 노출하거나 교반하지 않는다.

2.0 용어 정의

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 분광기 (spectrophotometer)

515 nm 파장 및 기기에서 정해진 파장을 측정할 수 있는 것을 사용한다.

3.2 건조기

100 °C ~ 110 °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 N,N-다이에틸-*p*-페닐렌다이아민황산염 (DPD) 시약

잘 분쇄된 N,N - 디에틸 -*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.

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

4.1.3 수산화소듐용액(0.2 M)

수산화소듐 (sodium hydroxide, NaOH, 분자량: 40.00) 8.0 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

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-사이크로헥산다이아민4아세트산)(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 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.

4.1.7 티오황산소듐용액(0.1 M)

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

4.1.8 에시드레드 (acid red) 265

에시드레드 265 (acid red 265, N-토르일설퍼닐H산, $C_{24}H_{19}O_9N_3S_3Na_2$, 분자량 : 635.60)을 105 °C ~ 110 °C에서 3 시간 ~ 4 시간 건조하여 사용한다.

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.

[주 1] 시판용 표준용액을 사용할 수 있다.

4.2.1.1 표정

유리 잔류염소 표준용액 10 mL를 취하여 정제수 60 mL가 담겨진 250 mL 삼각플라스틱에 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 전분지시약 용액을 넣고 계속 티오황산소듐용액(0.1 M)으로 푸른색이 없어질 때까지 적정한다.

[주 2] 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.c 정도보증/정도관리에 따른다.

6.2 정도관리 목표 값은 표 1을 따른다.

7.0 분석절차

7.1 유리 잔류염소

7.1.1 20 mL의 마개 있는 유리 바이알에 10 mL의 시료를 넣는다.

7.1.2 위의 용액에 인산염완충용액 0.5 mL를 첨가한다.

[주 3] 제조사별 DPD 시약에 인산염이 포함되어 있으면 위의 과정을 생략한다.

7.1.3 위의 용액에 0.5 g DPD 시약을 넣는다.

7.1.4 기포가 발생하지 않도록 조심스레 잘 섞어 시약을 녹인 다음 즉시 분석한다.

7.1.5 515 nm 또는 기기에서 정해진 파장에서 흡광도를 측정하여 결과 값을 도출한다.

7.1.6 본 시험기준의 원리를 이용한 기기의 보정 및 측정은 제조사별 지침에 따라 수행한다.

7.2 총 잔류염소

7.1.3의 용액에 요오드화포타슘 0.1 g을 넣어 약 2분간 안정화 시킨 후의 정색의 흡광도를 측정하여 총 잔류염소 농도 (mg/L)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 유리 잔류염소

7.1에서 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 EPA Method 330.5, "Chlorine, Total Residual (Spectrophotometric, DPD)", US EPA, (1978)

9.3 먹는물수질공정시험기준, ES 05310.3a 잔류염소-DPD 분광법, (2021)

9.4 EPA 832-F-99-062, “Wastewater Technology Fact Sheet Chlorine Disinfection”,
US EPA, (1999)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

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