

PC8) 상수원 염소 소독제의 전기화학적 특성 연구를 통한 휴대용 잔류염소 측정기의 개발

강태영*, 황지현, 이용석, 이재선, 남학현, 차근식
광운대학교 자연과학대학 화학과

1. 서 론

수질 내 염소 소독제 잔류량 측정은 세균학적 안정성 확보와 과도한 주입 억제를 위해 매우 중요하다. 염소 소독은 정수장 관리뿐만 아니라 소단위 음용수 처리장, 공공장소의 용수, 실내외 수영장의 욕수, 지하수 등에 대한 수질관리를 위해 사용되고 있으나 비숙련된 관리 자들에 의해 정량적인 소독제 투입과 이에 따른 검사가 이루어지지 않는다. 이러한 현장에 주로 사용되는 잔류염소 측정기는 대부분 SNORT법 (stabilized neutral orthotolidine method), DPD법(N,N-diethyl-p-phenylenediamine colorimetric method) 등과 같은 발색법을 이용하는 것으로 시료 전처리가 필요하여 사용자의 숙련도에 따라 측정값의 오차가 발생한다. 비숙련자들이 손쉽게 빠르게, 그리고 정확한 잔류염소량을 측정할 수 있는 측정방법으로 전기화학방법이 소개되었다. 전류법 전극을 사용하는 전기화학방법은 강한 산화력을 가지는 HClO의 환원전극반응을 직접 검출함으로써 시료 전처리 없이 측정이 가능하여 측정에 의한 2차 오염을 발생되지 않으며, 매우 간편히 잔류염소량을 측정할 수 있다는 장점을 가진다.

본 연구에서는 수질내 염소성분의 전기화학적 특성을 조사하였다. Sputtering 기술과 스크린 프린팅 기술을 이용하여 금과 백금 전극 그리고 탄소반죽 전극을 제작하여 각 전극에 대한 유리염소의 전기화학적 감응성 연구를 토대로 최적화된 스트립 전극을 제작할 수 있었다. 또한 전극에 완충물질 도핑과 흐름계 구성을 도입을 통하여 상용화할 수 있는 일회용 스트립 센서와 휴대용 측정장치를 개발하였다.

2. 기기 및 실험방법

2.1. 전극 제작

염소성분의 전기화학적 특성을 조사를 위한 전극으로는 3가지(Strip I, Strip II, Strip III) 모델을 제작하였다(Fig. 1). 이렇게 제작된 전극은 2전극계 구성으로 전극물질에 따라 6가지의 전극 타입(Pt-Pt, Pt-Ag/AgCl, Au-Au, Au-Ag/AgCl, C-C, C-Ag/AgCl)을 조사할 수 있다. 전극 제작은 전극 지지체인 polyester film 위에 백금(Pt)과 금(Au) 또는 탄소(C) 전극을 형성한 후, 은(Ag) 전극을 각각에 추가로 형성하였다. 백금과 금 전극은 동일한 방법으로 제작되며 제작과정을 금 전극 제작을 예를 들어 설명하면, 플라즈마 sputter 안의 고정 틀 밑에 polyester film을 놓은 후 진공상태에서 아르곤 가스(순도99.999%)를 주입 하고 금 입자를 방출시켜 금 박막을 증착시킨다. 탄소 전극은 polyester film 위에 탄소반죽을 스

크린 프린터를 사용하여 프린팅 하였다. 제작된 백금 전극(Strip I), 금 전극(Strip II), 그리고 탄소반죽 전극(Strip III)에는 각각 은 전극을 형성하기 위하여 다시 은 반죽을 프린팅 한 후 140°C에서 10분간 반죽들(탄소 반죽, 은 반죽)을 경화시켰다. 절연막은 절연잉크를 프린팅한 후 140°C에서 10분간 경화시켰다. 감응부(sensing site) 은 전극은 30% FeCl₃ 용액에 30분 정도 담가 표면을 염화은(AgCl) 처리 하였다. 일회용 스트립 센서의 제작을 위해서는 polyester film에 음극(cathode)을 탄소반죽(지름 1.5 mm)으로, 양극(anode)를 은/염화은으로 하는 전극을 위에서 설명한 것과 같이 제작하고 상부에 polyester film을 두고 양면테이프 전극과 접착하여 소량(약 30 µL)의 시료가 모세관 현상으로 빠르게 도입될 수 있는 흐름계를 구성하였다(Fig. 2). 또한 스트립 전극 감응부에는 0.1 M KCl을 포함하는 0.05 M phosphate, pH 6.8 완충용액을 30 µL 떨어뜨리고 100°C 오븐에서 1-2 분간 건조시켜 phosphate 완충 층(buffered layer)이 형성되도록 하였다.

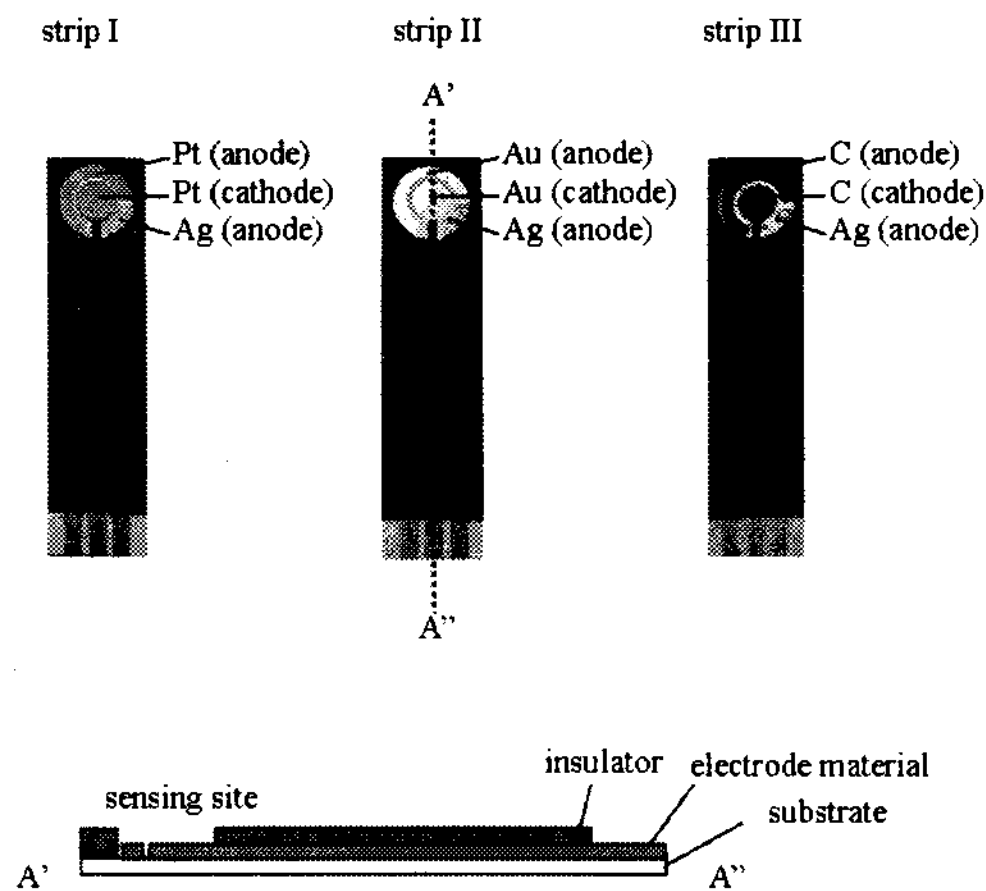


Fig. 1. Schematic diagram of strip electrodes.

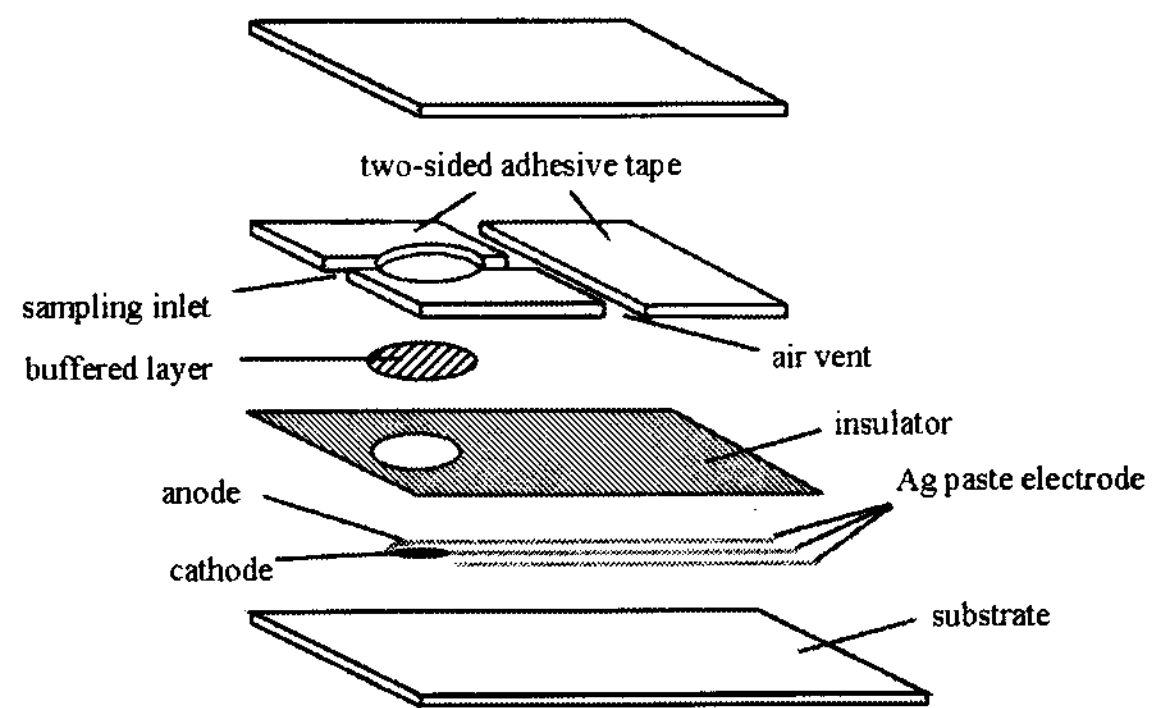


Fig. 2. Fabrication process of disposable strip sensor.

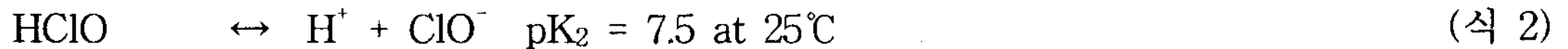
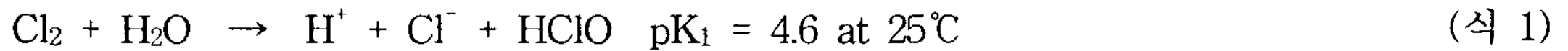
2.2. 전기화학적 특성 조사 및 잔류염소 측정

6가지 타입 전극은 전압전류법(Voltammetry)과 전류법(Amperometry) 측정으로 전기화학적 특성을 조사하였다. 바탕용액(background solution)은 0.1 M KCl을 포함하는 0.05 M phosphate, pH 6.8 완충용액을 사용하였다. 유리염소(HClO) 측정은 100 mg Cl₂/L 유리염소 stock 용액을 주입하였고, 결합염소(NH₂Cl) 측정은 5.0 mg Cl₂/L 유리염소(0.070 mM Cl₂)가 포함된 바탕용액에서 NH₄Cl 용액을 첨가(2.8 mM NH₄Cl) 하여 NH₂Cl을 생성시켰다(NH₄⁺ + HClO → NH₂Cl + H₂O + H⁺). 용존산소 제거(purge)는 질소기체를 바탕용액에 불어넣어 수행하였다.

또한 본 연구에서는 휴대용 잔류염소 측정 장치를 개발하여 2.1절에서 설명한 일회용 스트립 센서를 이용, 실제 수돗물 시료의 잔류염소량을 측정하고 상용화된 DPD 측정기기(Hach pocket colorimeter)의 값과 비교테스트 하였다.

3. 결과 및 고찰

물속의 염소(Cl_2)는 물의 pH에 따라 차아염소산(HClO)이나 차아염소산 이온(ClO^-)로 존재한다. 낮은 pH에서는 HClO 의 생성이 많고 높은 pH에서는 ClO^- 의 생성이 많으며, pH 5 이하에서 Cl_2 로 존재한다. 이들 염소성분을 유리염소(free chlorine)라고 한다. 일반적인 pH의 수질에서 HClO 과 ClO^- 의 형태의 유리염소가 존재한다.



또한 이 화합물들 중 HClO 은 활성염소(active chlorine)라 하며, 가장 강한 산화력과 소독력을 가진다. 이러한 염소는 반응력이 강하여 물속의 암모니아나 유기성 질소 화합물과 반응하여 결합염소(combined chlorine)가 생성된다.



따라서 수질에 잔류하는 염소성분은 유리염소와 결합염소를 모두 말하며 일반적인 먹는 물 pH(6.5~8.0)에서 HClO , ClO^- , NH_2Cl , 그리고 NHCl_2 형태의 잔류염소가 존재한다.

6가지 타입 전극에 대하여 전압전류법과 전류법 측정을 통해 염소에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다. 전압전류곡선은 높은 전압에서 낮은 전압으로 전압주사에 따라 0 V 이상에서 유리염소, 결합염소, 그리고 산소의 환원피크가 나타난다(Fig. 3). 전압전류곡선에 나타나는 유리염소 환원피크는 HClO 에 의한 것이며($\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$), ClO^- 에 의한 환원은 일어나지 않는다. 결합염소는 유리염소(HClO 와 ClO^-)가 포함된 시료에 NH_4Cl 을 첨가하여 생성($\text{NH}_4^+ + \text{HClO} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$)된다. NH_4^+ 와 HClO (또는 ClO^-)의 반응은 정량적으로 1대1로 일어나며 100% NH_2Cl 이 생성한다. 본 연구에서는 유리염소, 특히 HClO 만을 검출할 수 있는 센서구성과 측정조건을 찾는 것을 목적으로 하며, 얻어진 결과는 음극을 탄소로, 양극을 은/염화은 전극으로 제작한 센서에 측정전위를 -300 mV로 인가하는 것이 최적이었다. Fig. 4는 최적화된 스트립전극에 -300 mV 측정전위를 걸어 HClO 의 농도 증가와 NH_2Cl 의 생성에 따른 전류법 감응곡선을 보여준다.

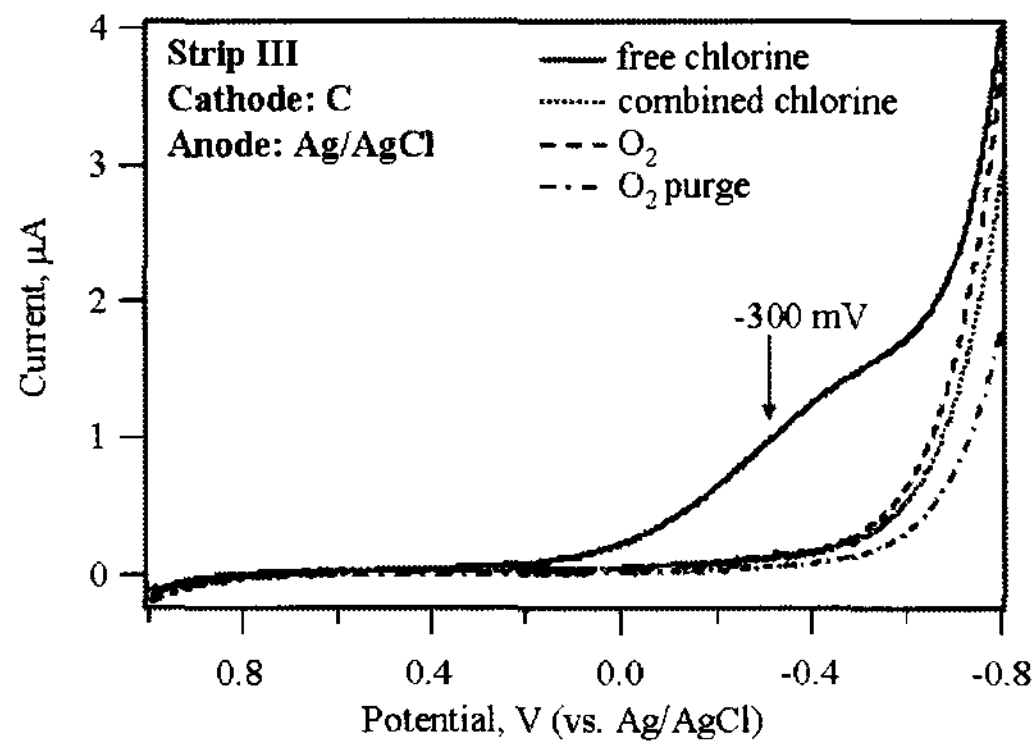


Fig. 3. Voltammetric response curves of strip electrode (C-Ag/AgCl).

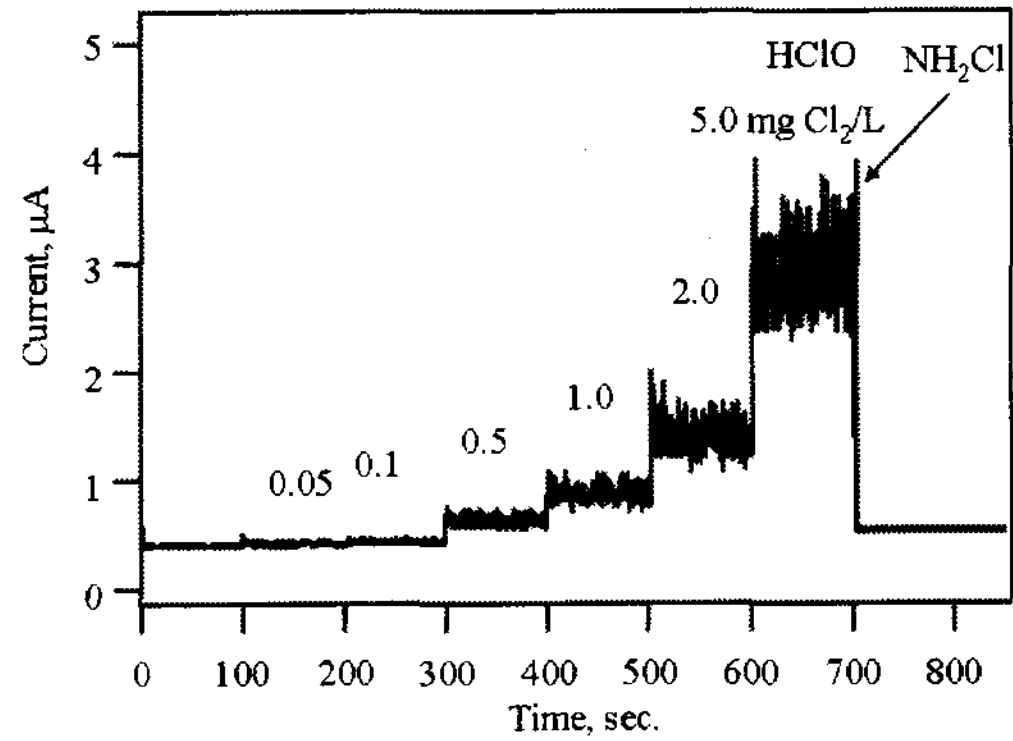


Fig. 4. Amperometric response curve of the optimized strip electrode.

최적화된 센서구성과 측정조건을 이용하여 일회용 스트립 센서를 제작하였으며, 이를 휴대용 잔류염소 측정 장치에 적용하여 실제 수도물 시료의 잔류염소량을 측정하고 상용화된 DPD 측정기기(Hach pocket colorimeter)의 값과 비교하였다. Fig. 5은 본 연구를 통해 개발된 소형 휴대용 잔류염소 측정기를 보여주며, Fig. 6는 이를 이용하여 측정한 측정값과 DPD colorimeter의 측정값을 비교한 상관관계 그래프를 보여준다.



Fig. 5. Potable residual chlorine analyzer.

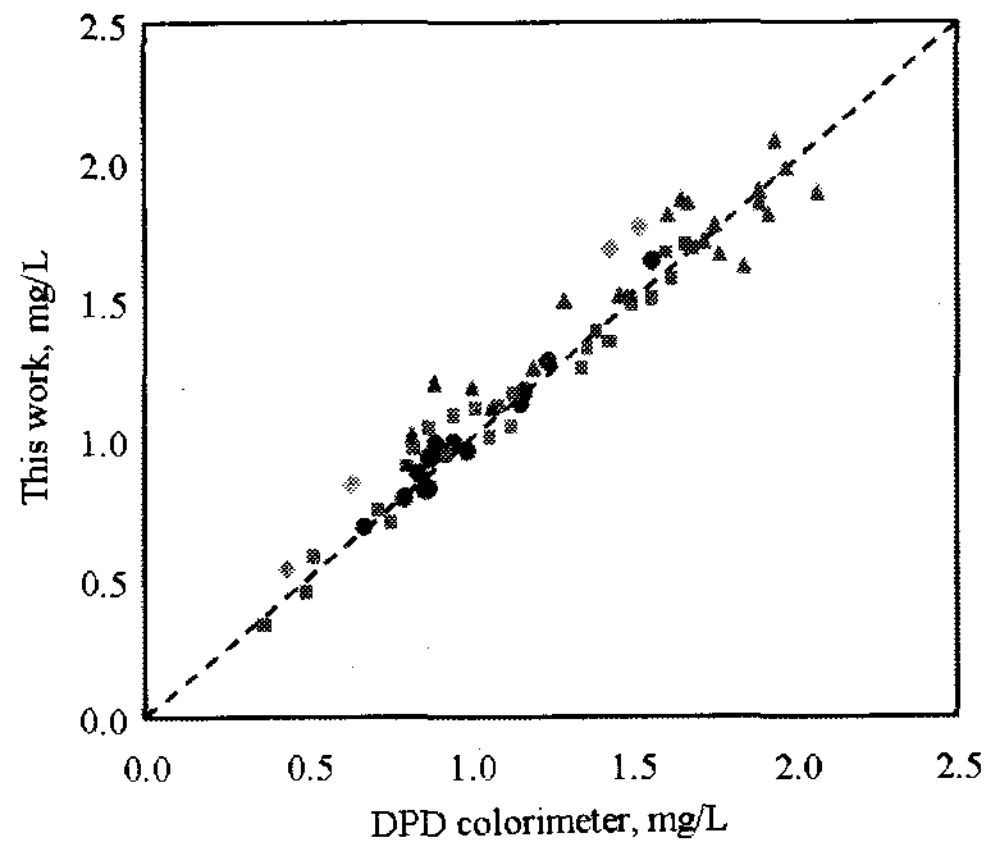


Fig. 6. Correlation curve of free chlorine values between this work and DPD colorimeter.

4. 결 론

Sputtering 기술 그리고 스크린 프린팅 기술을 이용하여 금과 백금 전극 그리고 탄소반죽 전극을 제작하여 유리염소에 대한 전기화학적 감응성질을 조사하였다. 그 결과 음극으로 탄소반죽 전극과 양극으로 은/염화은 전극을 사용한 스트립 전극이 결합염소에 대한 영향을 가장 최소로 받았으며, 유리염소에 대한 감응성도 뛰어났다. 인가전위는 -300 mV 로 최적화하였다. 이러한 결과를 토대로 미세 흐름계가 부착된 일회용 스트립 센서를 제작하였으며,

비속련자들이 손쉽게 빠르게 잔류염소량을 측정할 수 있는 휴대용 측정기를 개발하였다.

참 고 문 헌

- Geo, C.W., 1999. "The handbook of chlorination and alternative disinfectants", 4th ed., John Wiley & Sons, New York.
- Robert, L.J. et al., 1990. "Water Chlorination: chemistry, environmental impact and health effects", Vol. 6, Lewis, Chelsea.
- Jafvert, C.J. and Valentine, R.L., 1992. Reaction scheme for chlorination of ammoniacal water, Environ. Sci. Technol., 26, 577-585.
- 강태영, 심재훈, 조주영, 황지현, 남학현, 차근식, 이수남, 한희영, 2005. 한국환경과학회 가을 학술발표회지 4(2) 346-348.
- Johnson, J.D., Edwards, J.W. and Keeslar, F., 1978. Chlorine residual measurement cell: The HOCl membrane electrode, J. AWWA, 70, 6, 341-348.
- Berg, A., Grisel, A., Verney-Norberg, E., Schoot, B.H., Koudelka-Hep, M. and Rooij, N.F., 1993. On-wafer fabricated free-chlorine sensor with ppb detection limit for drinking-water monitoring, Sensors and Actuators B, 13-14, 396-399.