

형광증백제의 정량분석을 위한 측정법 표준화에 대한 연구

Study on Quantitative Determination of Fluorescent Whitening Agents in paper

이지영*·김철환·이희진·백경길·곽혜정·신재호·김성호·심성웅·강하륜
경상대학교 환경산림과학부 환경임산학전공

1. 서 론

경제와 문화수준이 향상됨에 따라 복사용지나 도공지와 같은 인쇄용지의 사용량이 지속적으로 증가하고 있다. 한국제지공업연합회의 통계자료에 따르면 우리나라의 국민 1인당 인쇄용지의 소비량이 2003년 1,987천톤, 2005년 2,111천톤, 2007년 2,271천톤으로 꾸준히 증가하였다. 특히 IT산업의 성장과 함께 프린터 등의 개인용 인쇄기기의 보급이 증가하면서 인쇄용지의 사용량은 지속적으로 증가할 것으로 전망된다.

최근 웰빙(well-being)에 대한 관심이 고조되고 있는 사회환경 속에서 종이에 존재하는 형광증백제의 안정성에 대한 유해성 논란이 확산되고 있다. 형광물질의 유해성에 대한 아직도 명확한 결론에 도달하지 못하고 있는 것이 사실이나 다수 언론의 지속적인 보도에 따라 대중의 우려도 증폭되고 있다. 더욱이 형광증백제 함량이 다른 지종에 비해 높은 고백색·고백감도 인쇄용지의 수요가 증가하고 있는 상황 속에서 일반시민들이 일상생활에서 쉽게 접하는 물질 중에 하나가 인쇄용지라는 것은 사회적 측면에서 고려해 볼 필요가 있다고 판단된다. 형광물질에 대한 유해성이 증가함에 따라 기술표준원에서는 공중위생법과 환경마크인증 기준에 의해 종이냅킨과 종이타월 등의 위생용지에 대한 형광증백제 품질기준을 제정할 계획이지만 형광증백제가 사용되는 모든 지종에 대한 기준을 제시하지 못하는 것은 바로 형광증백제를 정량적으로 분석할 수 있는 기법이 개발되지 못하고 있기 때문이다. 따라서 형광증백제가 사용되는 인쇄용지뿐만 아니라 타지종의 경우에도 형광증백제에 대한 기준을 마련하는 것이 절실하다고 판단되고 이를 위해 종이 내에 함유되어 있는 형광증백제의 정량적 분석기법 개발이 첫걸음이라고 할 수 있다.

형광증백제의 정량 분석과 관련하여 여러 연구자들이 추출법과 광학적 분석법을 제안된 바가 있다. 추출법은 종이에 잔류하는 형광증백제를 물과 여러 유기용매를 이용하

여 형광증백제를 추출하고 자외선 분광광도기로 분석하면 높은 정확도의 결과를 얻을 수 있다¹⁾고 보고하였으나 제지용 형광증백제의 종류에 관계없이 적용을 할 수 있는지에 대한 명확한 결론이 없다. 또한 유기용매를 사용하기 때문에 실험자의 안정성을 보장할 수 없는 것과 정량분석에 오랜 시간이 필요하다는 것이 추출법의 단점이라고 할 수 있다. 그러나 형광증백제의 형광현상을 이용하는 광학적 분석법은 추출법에 비해 분석이 쉽고 신속하게 결과를 얻을 수 있는 장점이 있어 실험실에서 진행되는 분석 뿐만 아니라 종이를 생산하는 현장에서도 유용하게 활용할 수 있는 분석법이라고 할 수 있다. 제지용 형광증백제의 분석을 위한 광학적 측정기로는 형광광도기, 분광광도기, 이미지 복원현미경 및 다광자 공초점레이저 주사현미경이 있다고 보고되었다²⁾. 본 연구에서는 Fig. 1에 나타낸 광학 분석법을 활용한 제지용 형광증백제의 정량분석법을 개발하기 위해 분석에 필요한 기본적인 측정항목(Fig. 2)에 대하여 조사를 실시하였다.

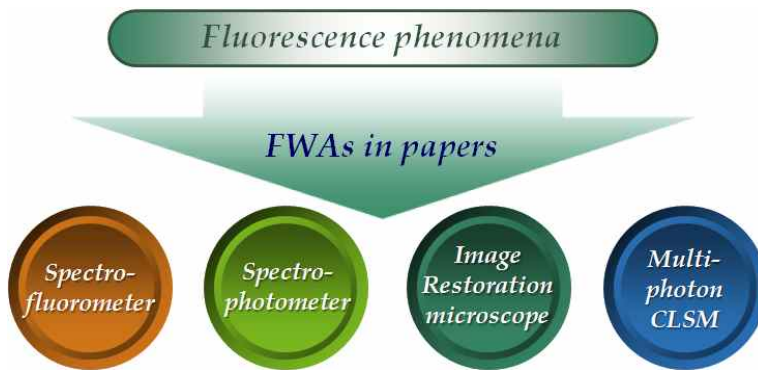


Fig. 1. Instruments for fluorescence analysis of FWAs.

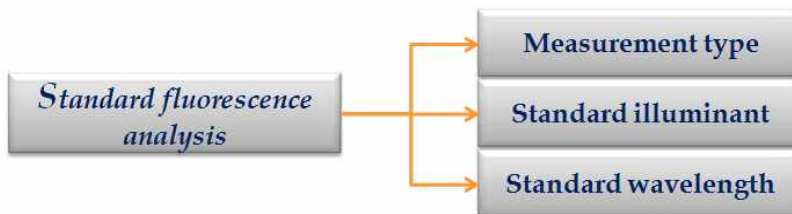


Fig. 2. Factors for fluorescence analysis of FWAs.

2. 측정방법 및 측정결과

2.1 실험재료

본 연구에서는 K사로부터 분양받은 제지용 형광증백제인 di-sulpho(D-FWA), tetra-sulpho(T-FWA), hexa-sulpho(H-FWA)를 사용하였다. 일정한 농도의 형광증백제 용액을 제조할 때는 증류수를 사용하였고 형광증백제를 함유하는 종이를 제조하기 위해서 침엽수 BKP와 활엽수 BKP를 혼합하여 사용하였다.

2.2 형광증백제 용액 제조 및 형광증백제를 함유한 모델 종이 제작

형광증백제의 자체 형광방사(fluorescence emission)를 측정하기 위하여 형광증백제 수용액을 여러 농도 조건으로 제조하였다. 형광증백제 수용액은 증류수에 형광증백제 파우더를 투입한 후 교반하여 제조하였다.

형광증백제를 함유한 종이를 제작하기 위하여 두 종류의 펄프를 각각 450 ± 10 mL CSF의 여수도를 갖도록 실험실용 밸리비터를 이용하여 고해하였다. 고해된 침엽수 BKP와 활엽수 BKP를 20:80의 비율로 혼합한 후 최종 농도가 0.5%가 되도록 희석하여 지료를 준비하였다. 희석된 지료에 일정량의 형광증백제 수용액을 투입한 후 600 rpm, 2분간 교반을 실시하였다. 일정반응시간 이후 실험실용 수조지기(sheet-former)를 이용하여 습지필을 제조하였다. 제조된 습지필은 3.5 kg/cm^2 에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 건조시켰다. TAPPI 표준법에 의거하여 제조된 종이를 조습 처리하였다.

2.3. 형광광도계(spectrofluorometer)를 이용한 형광증백제의 형광현상 측정 표준화

2.3.1 형광광도계의 측정원리 및 방법

빛의 흡수에 의해 들뜬 상태에 도달한 분자는 에너지를 잃고 다시 안정한 바닥상태로 되돌아온다. 이 에너지를 잃는 과정은, 분자의 충돌 등에 의해 열 또는 에너지를 방출하는 무방사 전이 또는 분자간 에너지 이동에 의한 것이 일반적이다. 그러나 어떤 일정한 구조를 갖는 분자에 있어서는 에너지를 다시 빛으로서 방출하는 방사과정을 갖는 경우가 있다. 이러한 전이가 같은 다중도 사이에서 일어날 경우, 이런 물질을 형광물질이라 하고 방출된 빛을 형광이라 한다. 이 방사광(emission)의 스펙트럼 형태에 의해 각물질의 정성분석을, 또한 강도에 의해 정량분석을 할 수 있다. 형광광도법은 흡광광도법에 비해 응용범위는 제한되지만, 그 감도는 흡광광도법보다 한자리에서 세자리는 높기 때문에 극저농도 물질의 분석에 이용된다.

형광광도계는 일반적으로 Arc Xenon 램프(UV-Vis)를 광원으로 하며 광원부, 들뜸광 모노크로메이터, 시료실, 형광모노크로메터, 광전자증배관을 이용한 검출부로 되어 있고 일반적으로 고체시료는 표면에서의 반사형광을 들뜸광과 45°혹은 90°의 방향에서 측정하고 용액의 형광측정은 들뜸광과 직각의 방향에서 측정하는 방식이 이용된다³⁾. 본 연구에서 Perkin elmer社의 Luminescence spectrometer를 이용하여 형광자체의 형광현상을 측정하기 위하여 형광증백제 수용액의 형광스펙트럼을 들뜸광과 직각의 방향에서 측정하였다. 측정시 형광증백제에 의한 형광세기가 측정 가능한 범위를 벗어나지 않도록 하기 위해 광원과 검출기의 슬릿 slit은 3 nm로 조절하였다. 그리고 형광광도계를 이용한 형광증백제의 분석에 있어 중요한 것이 바로 측정셀(cell)이다. 일반적으로 형광광도계용 측정셀은 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 직사면체의 형태에 폭이 넓다. 하지만 제지용 형광증백제의 형광스펙트럼을 얻기 위해서는 폭이 좁은 셀을 선택하여야 한다. 이는 자외선이 조사되었을 때 방출되는 방사광이 용액 내에서 다른 형광방사에 의해 간섭을 최대한 받지 않게 하기 위함이었다.

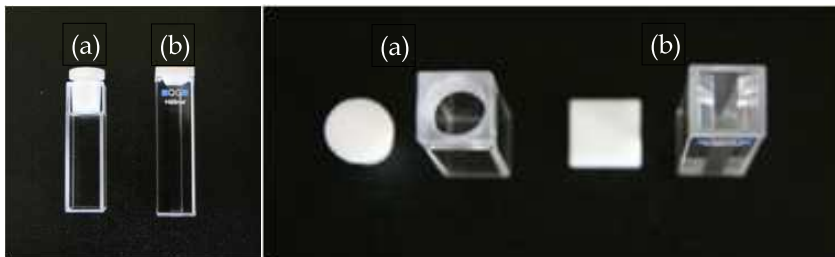


Fig. 3. Spectrofluorometer (Luminescence spectrometer) developed by Perkin elmer.
((a) : standard cell, (b) : cell for FWAs used in paper industry)

2.3.2 형광광도기의 표준 측정과장

제지용 형광증백제의 3종류의 형광증백제 수용액을 농도를 단계별로 변화시키면서 형광스펙트럼을 측정하였고 그 결과를 Fig. 4~6에 도시하였다. 형광증백제의 농도가 증가할수록 형광세기가 증가하고 있는 것을 볼 수 있고 동일한 농도에서 살펴보면 슬론기의 개수가 증가할수록 형광증백제의 형광세기가 높은 것을 볼 수 있었다. 그러나 형광증백제의 농도와 종류에 관계없이 형광스펙트럼의 최대값이 약 440 nm에서 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. Lambert-Beer의 법칙을 근거로 형광분광법에 따른 형광증백제의 정량분석을 위해서는 형광분광측정이 형광세기가 최대인 표준과장에서 진행되어야 하기 때문에⁴⁾ 형광방사광의 스펙트럼을 분석해서 표준과장을 선정해야

하고 측정결과로 볼 때 형광광도계를 이용한 형광증백제의 정량분석 표준파장은 약 440 nm가 적합할 것으로 판단된다.

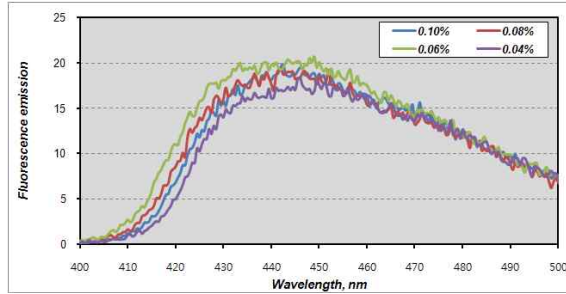


Fig. 4. Fluorescence emission spectrum of D-FWA as a function of concentration.

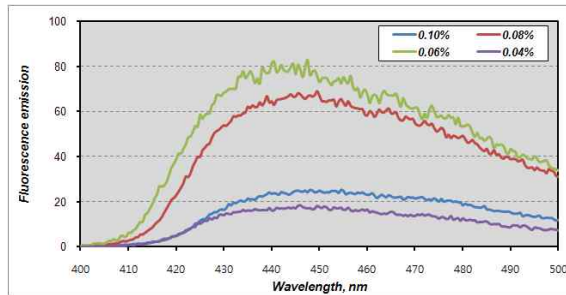


Fig. 5. Fluorescence emission spectrum of T-FWA as a function of concentration.

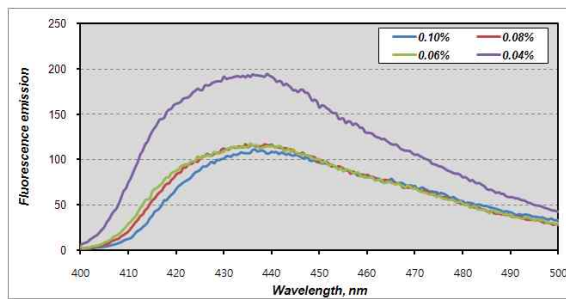


Fig. 6. Fluorescence emission spectrum of H-FWA as a function of concentration.

2.4. 분광광도기(spectrophotometer)를 이용한 형광증백제의 형광현상 측정 표준화

2.4.1 분광광도기(Elrepho)의 측정원리 및 방법

종이의 백색도, 색도, 불투명도 및 화이트니스 등의 광학적 특성을 측정하기 위하여 L&W사에서 분광광도기(Elrepho)를 개발하였다. 램프로는 크세논(xenon) 램프가 장착되어 있고 램프에서부터 발산된 빛은 D65 필터를 통하여 태양의 직사광선과 같은 빛이 자외선을 포함하는 빛으로 걸러지게 된다. 또한 395, 420, 460 cut-off 필터가 설치되어 있어 특정한 파장을 갖은 빛이 제거된 조건에서 종이의 광학적 특성을 평가할 수 있고 검출은 diffuse/0°방식으로 반사되는 빛을 감지하는 검출기가 샘플 표면에 대하여 수직으로 위치하고 있다. 광원으로는 D65, C, A가 있는데 이들은 자외선과 가시광선의 함유정도에 따라 나뉜다. 광원 D65가 세 광원 중에 가장 높은 자외선 에너지를 가지고 광원 C가 가시광선 중에 파장이 짧은 영역에서 가장 높은 에너지를 가지는 반면 광원 A는 파장이 증가함에 따라 에너지가 증가하는 경향을 나타낸다. 분광광도기에 의한 색의 측정 결과는 시편으로부터 반사된 빛의 특성에 의하여 좌우되며, 측정자 및 광원특성의 영향은 받지 않는다. 분광광도기는 근본적으로 단색광에 시편을 노출시켜 각 파장에서 반사된 모든 빛을 측정한다. 가시광선 내의 각 파장에서 시편에 의하여 반사된 모든 빛은 백색 표준판에 의하여 반사된 빛에 대한 백분율로 표시된다. 본 연구에서는 종이 내부에 존재하는 형광증백제에 의한 형광현상을 평가하기 위하여 360~500 nm 범위의 파장에서 반사율(reflectance)을 측정하였다.

2.4.2 분광광도기의 표준 측정파장

내첨 형광증백제(D-FWA, T-FWA)를 투입하여 제조된 종이의 반사율(reflectance) 스펙트럼을 측정하였다. 형광증백제의 기능은 자외선을 흡수하여 푸른색 계열의 가시광선을 방출하기 때문에 일정한 광원하에서 파장별 반사율 측정을 통해 형광증백제에 의한 형광현상을 분석할 수 있다고 판단된다. 광원 D65와 C조건에서 종이의 반사율스펙트럼을 Fig. 7~10에 도시하였다. 파장이 390 nm 이하에서는 반사율이 거의 나타나지 않았지만 이후 400 nm에서부터 반사율이 나타나다가 440 nm에서 가장 높은 빛의 반사율을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 농도에 따라 반사율을 비례적으로 증가하는 것을 볼 수 있었으나 형광증백제 종류와 농도에 관계없이 440 nm에서 가장 높은 반사율을 나타내었고 광원별로 살펴보면 광원 D65에서 더 높은 반사율을 나타내었다. 이는 형광광도계 측정에서 확인한 형광증백제 자체의 형광방사가 440 nm에서 가장 높았던 것과 동일한 결과를 나타내는 것이었다. 또한 광원 D65 조건에서 형

광증백제 농도의 변화에 따라 반사율이 민감하게 변화하는 것으로 볼 때 형광증백제의 형광현상 분석시 광원 D65가 다른 광원에 비해 더 효과적이라고 판단된다.

따라서 분광광도기를 이용하여 제지용 형광증백제의 형광현상을 분석할 때 D65 광원에서 440 nm의 반사율변화를 측정하는 것이 효율적이라고 판단된다.

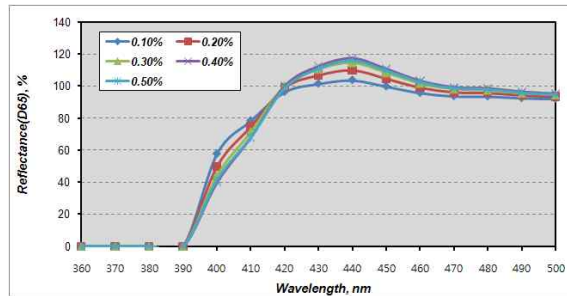


Fig. 7. Reflectance spectrum of paper dyed with D-FWA under D65/10.

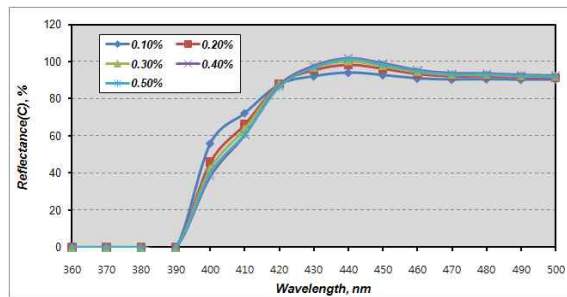


Fig. 8. Reflectance spectrum of paper dyed with D-FWA under C/2.

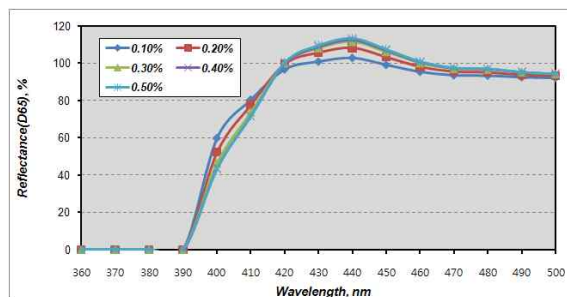


Fig. 9. Reflectance spectrum of paper dyed with T-FWA under D65/10.

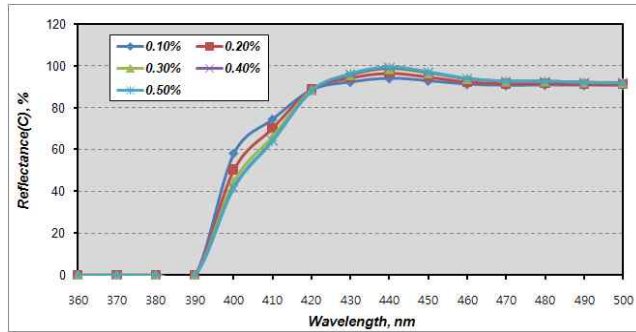


Fig. 10. Reflectance spectrum of paper dyed with T-FWA under D65/10.

3. 결 론

본 연구에서는 제지용 형광증백제의 정량분석법 표준화를 위해 광학 분석법에 대한 연구를 진행하였다. 광학 분석법을 이용한 형광현상의 분석을 위해서는 측정기기, 표준광원, 측정과장을 선정하여야 하는데 본 연구에서는 형광광도계와 분광광도기를 이용하여 표준광원 및 측정과장을 선정하고자 하였다. 우선 형광광도법을 이용하여 제지용 형광증백제 수용액의 형광스펙트럼을 측정된 결과로 볼 때 농도와 종류에 관계없이 약 440 nm에서 가장 높은 형광세기를 나타내었다. 또한 분광광도법(Elrepho)을 이용하여 측정된 내점 형광증백제가 포함되어 있는 종이의 반사율 스펙트럼에서도 440 nm에서 가장 높은 반사율을 나타내었다. 따라서 제지용 형광증백제의 형광현상을 분석하기 위한 형광 혹은 분광광도법의 표준 과장은 440 nm로 선정하여 분석을 진행하여야 할 것으로 판단된다.

4. 사 사

본 연구는 지식경제부의 표준기술력향상사업에 의해 수행되었음.

5. 인용문헌

1. Croce, A., Azzimonti, R. and Campolo, M.P., Quantitative determination of optical brighteners in papers, *Tintoria* 77(9): 296-300 (1980); *Ind. Carta*, 19(2): 77-80 (1981).
2. 이지영, 임형우, 윤혜정, 이학래, 형광염료의 정량분석법에 대한 연구, 2005 춘계학술 발표논문집, 한국펄프·종이공학회, pp. 233-239.
3. 신세건, 정의덕, 정영언, 기기분석화학, 형성출판사, pp. 17-46 (2000).
4. Harris, C.D., *Exploring Chemical Analysis*, 3rd Ed., W.H. Freeman & Co., New York, pp. (2005).