

제지용 형광증백제의 정량분석에 대한 기초연구

이지영 · 김철환[†] · 이희진 · 곽혜정
(2011년 4월 4일 접수: 2011년 6월 12일 채택)

Fundamental Study on the Quantitative Analysis of Fluorescent Whitening Agent used for Papermaking

Ji-Young Lee, Chul-Hwan Kim[†], Hui-Jin Lee, Hye-Joeng Gwak

(Received April 4, 2011: Accepted June 12, 2011)

ABSTRACT

Fluorescent whitening agent (FWA) is a widely used chemical in paper industry, but a systematic and scientific method on FWA analysis has not been established. We performed the basic researches on the fluorescence analysis of FWA. The fluorescence of FWA was investigated using a spectrofluorometer and a spectrophotometer. When FWA solution was analyzed using the spectrofluorometer, we found that the peak wavelength of the fluorescence emission was about 440 nm and that of the fluorescence excitation was about 370 nm irrespective of FWA types. Papers dyed with an internal FWA were prepared in a laboratory and the reflectance and the fluorescence index were measured using the spectrophotometer. It was confirmed that the optimum peak wavelength of the reflectance was 440 nm and the fluorescence index calculated from the CIE whiteness with and without UV light under a light source D65 was the best indicator to measure the fluorescence of FWAs existing in papers.

Keywords : FWAs, spectrofluorometer, spectrophotometer, fluorescence emission, fluorescence excitation, reflectance, fluorescence index

1. 서론

경제와 문화수준이 향상됨에 따라 복사용지나 도공지와 같은 인쇄용지의 사용량이 지속적으로 증가하고 있다. 한국제지공업연합회의 통계자료에 따르면 우리

나라의 국민 1인당 인쇄용지의 소비량은 2003년 1,987천톤, 2005년 2,111천톤, 2007년 2,271천톤으로 꾸준히 증가하였다. 특히 IT산업의 성장과 함께 프린터 등의 개인용 인쇄기기 보급이 증가하면서 인쇄용지의 사용량은 지속적으로 증가할 것으로 전망된다.

• 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Products/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)
[†] 교신저자(Corresponding author) : E-mail : jameskim@gnu.ac.kr

최근 웰빙(well-being)에 대한 관심이 고조되고 있는 사회적 환경 속에서 종이에 존재하는 형광증백제의 안정성에 대한 논란이 확산되고 있다. 아직 형광물질의 유해성에 대한 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. 형광증백제에 대한 유해성 논란이 증가함에 따라 기술표준원에서는 공중위생법과 환경마크인증 기준에 의해 종이넵킨과 종이타월 등의 위생용지에 대한 형광증백제 품질기준을 제정할 계획이지만 형광증백제가 첨가되는 모든 지종에 대한 기준을 제시하지 못하는 것은 바로 형광증백제를 정량적으로 분석할 수 있는 기법이 개발되어 있지 않기 때문이다. 따라서 형광증백제를 사용하는 인쇄용지뿐만 아니라 타 지종의 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 제안한 바가 있다. 추출법과 관련하여 종이에 잔류하는 형광증백제를 물과 여러 유기용매를 이용하여 형광증백제를 추출하고^{1,2)} 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. 반면에 형광증백제의 형광현상을 이용하는 광학적 분석법은 추출법에 비해 분석이 쉽고 신속하게 결과를 얻을 수 있는 장점이 있어 실험실에서 진행되는 분석뿐만 아니라 종이를 생산하는 현장에서 더욱 유용하게 활용할 수 있는 분석법이라고 할 수 있다. 제지용 형광증백제의 분석을 위한 광학적 측정기로는 형광광도기, 분광광도기, 이미지 복원현미경 및 다광자 공초점레이저 주사현미경을 이용한 분석 사례가 보고된바 있다³⁾. 본 연구에서는 형광증백제 용액과 내침처리용 형광증백제를 각각 형광광도계와 분광광도기를 이용하여 형광현상을

평가하기 위한 측정항목과 표준과장 등에 대하여 조사를 진행하였다.

2. 재료 및 방법

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 벨리비터를 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. 일정 반응시간 이후 실험실용 수조지기(sheet-former)를 이용하여 습지필을 제조하였다. 제조된 습지필은 3.5 kg/cm²에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 건조시켰다. TAPPI 표준법에 의거하여 제조된 종이를 조습 처리하였다.

2.3 형광광도계(spectrofluorometer)의 측정 원리 및 실험방법

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 각 물질의 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, 형광 모노크로메터, 광전자 증배관을 이용한 검출부로 되어 있고 일반적으로 고체시료는 표면에서의 반사형광을 들뜸광과 45° 혹은 90°의 방향에서 측정하고 용액의 형광측정은 들뜸광과 직각의 방향에서 측정하는 방식이 이용된다⁴⁾. 본 연구에서는 Perkin elmer사의 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 slit)은 3 nm로 조절하였다. 그리고 형광광도계를 이용한 형광증백제의 분석에 있어 중요한 것이 바로 측정 셀(cell)이다. 일반적으로 형광광도계용 측정셀은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 직사면체의 형태에 폭이 넓다. 하지만 제지용 형광증백제의 형광스펙트럼을 얻기 위해서는 폭이 좁은 셀을 선택하여야 하는데 이는 자외선이 조사되었을 때 방출되는 방사광이 셀을 빨리 통과함으로써 용액 내에서 다른 형광방사에 의해 간섭을 최대한 받

지 않게 하기 위함이었다.

2.4 분광광도기(spectrophotometer)의 측정 원리 및 실험방법

종이의 백색도, 색도, 불투명도, 백감도 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 나타낸다⁵⁾. 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 광원 D65와 광원 C

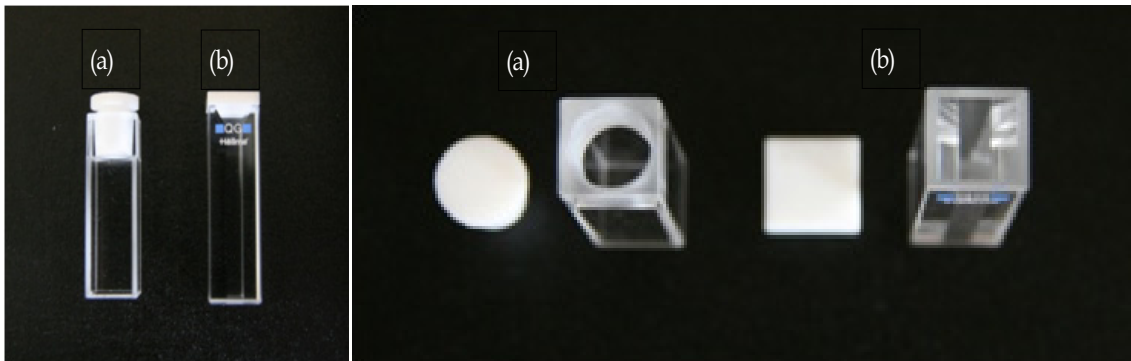


Fig. 1. Standard cell (a) and new cell (b) for FWA analysis of spectrophotometry.

조건에서 파장 360~500 nm의 반사율(reflectance)을 측정하였고 자외선이 존재할 때와 존재하지 않을 때 백감도와 백색도를 각각 측정하여 그 차이를 나타내는 형광지수(fluorescence index)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 형광광도계를 이용한 형광증백제 수용액의 형광현상 분석결과

제지용 형광증백제 3종류의 형광증백제 수용액을 농도를 단계별로 변화시키면서 형광스펙트럼을 측정하였고 그 결과를 Figs. 2~4에 도시하였다. 형광증백제의 농도가 증가할수록 형광세기가 증가하고 있는 것을 볼 수 있고 동일한 농도에서 살펴보면 숄폰기의 개수가 증가할수록 형광증백제의 형광세기가 높음을 알 수 있었다. 그러나 형광증백제의 농도와 종류에 관계없이 형광방사 스펙트럼의 최대값이 약 440 nm에서 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. Lambert-Beer의 법칙을 근거

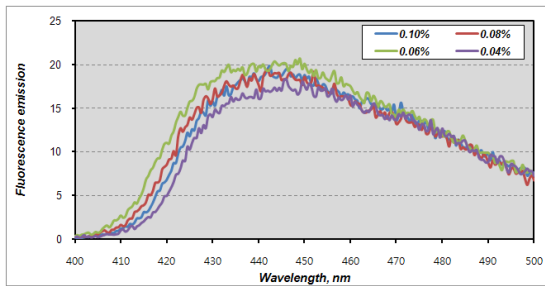


Fig. 2. Fluorescence emission spectrum of D-FWA solution as a function of concentration.

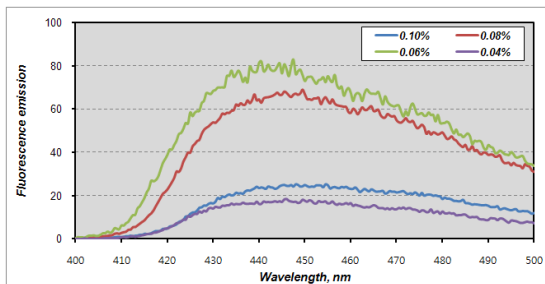


Fig. 3. Fluorescence emission spectrum of T-FWA solution as a function of concentration.

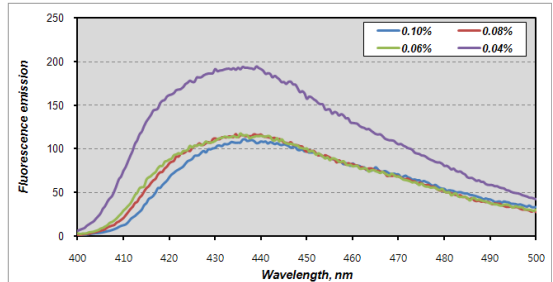


Fig. 4. Fluorescence emission spectrum of H-FWA solution as a function of concentration.

로 형광분광법에 따른 형광증백제의 정량분석을 위해서는 형광분광측정이 형광세기가 최대인 표준파장에서 진행되어야 하기 때문에⁶⁾ 형광방사광의 스펙트럼을 분석해서 표준파장을 선정해야 하고, 측정결과로 볼 때 형광광도계를 이용한 형광증백제의 정량분석 표준파장은 약 440 nm가 적합할 것으로 판단된다.

형광방사를 측정할 때는 형광여기의 파장을 설정해주는 것도 매우 중요하다. 형광여기(excitation)의 파장에 따라 에너지가 달라지기 때문에 형광증백제의 반응이 가장 높은 광원의 파장을 찾아야 한다. 이를 위해서 D-FWA와 H-FWA의 농도를 0.06%로 고정한 상태에서 형광여기의 파장을 변화시키면서 형광방사 스펙트럼을 측정하였고 그 결과를 Figs. 5~6에 나타내었다. 형광방사 스펙트럼을 살펴보면 D-FWA의 경우에는 형광방사 자체가 낮아 각 파장에 따른 형광스펙트럼의 경향을 판단하기는 어려우나 전체적으로 볼 때 형광여기의 파장이 370 nm에서 가장 높은 형광방사를 나타냈다. H-FWA의 경우에는 300 nm에서 370 nm로 광원의

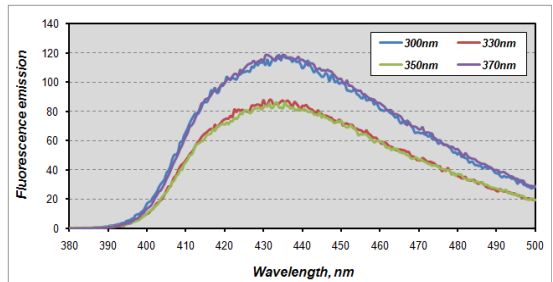


Fig. 5. Fluorescence emission spectrum of D-FWA solution as a function of fluorescence excitation wavelength.

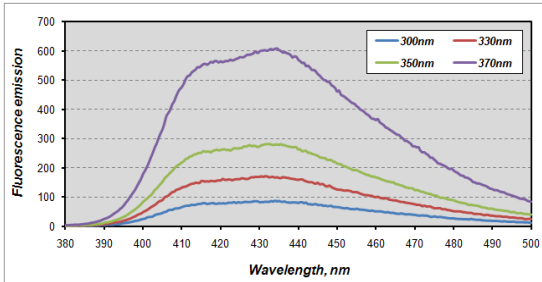


Fig. 6. Fluorescence emission spectrum of H-FWA solution as a function of fluorescence excitation wavelength.

파장이 증가함에 따라 형광방사가 증가하였고 D-FWA와 마찬가지로 370 nm의 형광여기에서 가장 높은 형광방사를 나타냈다.

따라서 형광광도계를 이용한 형광증백제 용액이나 형광증백제가 포함된 용액의 형광현상을 분석하기 위해서는 형광여기의 파장은 370 nm로 고정한 상태에서 440 nm에서 형광방사를 측정하는 것이 가장 바람직한 것으로 판단된다.

3.2 분광광도기를 이용하여 내첩 처리된 종이의 형광분석 결과

3.2.1 반사율 측정결과

제지용 형광증백제의 형광현상을 반영하는 측정 항목으로는 반사율(reflectance), 형광지수(fluorescence index)가 있다. 즉, 형광증백제의 함량에 따라 변화가 가장 민감한 항목이 바로 반사율과 형광지수이다.

내첩 형광증백제인 D-FWA를 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 Figs. 7~8에 도시하였다. 파장이 390 nm 이하에서는 반사율이 거의 나타나지 않았지만 이후 400 nm에서부터 반사율이 나타나다가 440 nm에서 가장 높은 빛의 반사율을 나타냈다. 농도에 따라 반사율을 비례적으로 증가하는 것을 볼 수 있었으나 형광증백제 종류와 농도에 관계없이 440 nm에서 가장 높은 반사율을 나타냈고 광원별로 살펴보면 광원 D65

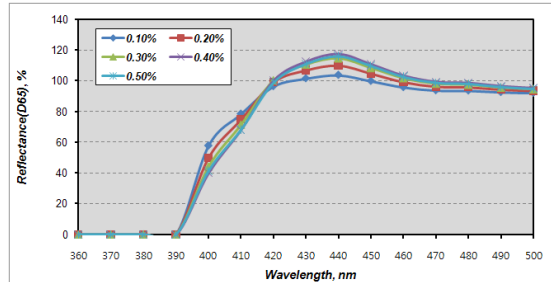


Fig. 7. Reflectance spectrum of handsheet dyed with D-FWA under D65.

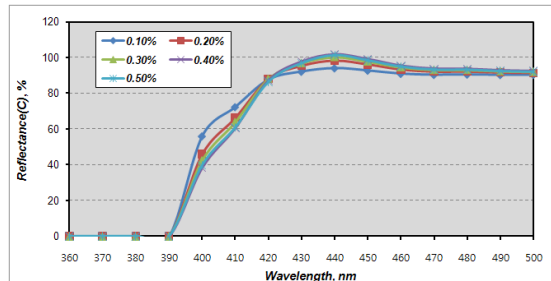


Fig. 8. Reflectance spectrum of handsheet dyed with D-FWA under C.

에서 더 높은 반사율을 나타냈다. 이는 형광광도계 측정에서 확인한 형광증백제 자체의 형광방사가 440 nm에서 가장 높았던 것과 동일한 결과를 나타냈다. 또한 광원 D65 조건에서 형광증백제 농도의 변화에 따라 반사율이 민감하게 변화하는 것으로 볼 때 형광증백제의 형광현상 분석시 광원 D65가 다른 광원에 비해 더 효과적이라고 판단된다.

반사율을 통해 형광증백제의 형광현상을 평가하기 위해서는 가능한 형광증백제의 투입량에 따라 반사율의 차이가 큰 것이 유리할 것으로 판단된다. 또한 파장대를 고려하면 가장 높은 반사율을 나타내는 파장을 선택하여 반사율을 평가하는 것이 가장 합리적이라 판단된다. 이러한 점을 고려하여 종합적으로 판단해 보면 반사율 측정시 광원으로는 D65, 측정 파장은 440 nm에서 반사율을 평가하는 것이 가장 합리적이라고 판단된다.

3.2.2 형광지수 측정결과

형광지수는 측정항목별, 광원별로 구성하면 Fig. 9

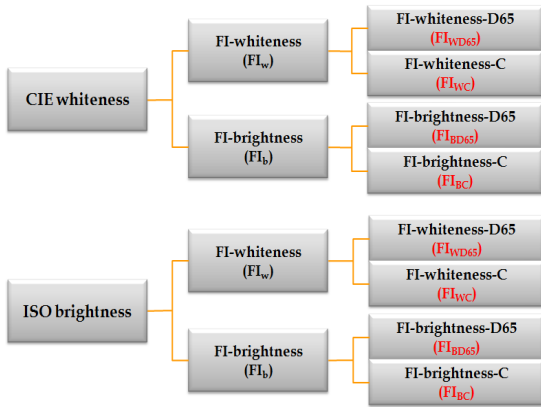


Fig. 9. Fluorescence indices measured by spectrophotometer.

과 같이 8개의 형광지수를 구할 수 있다. 형광지수는 자외선이 존재할 때 백감도나 백색도를 측정하고 420 nm-cut off 필터를 사용하여 자외선이 완전히 제거된 후 백감도나 백색도를 측정한 다음 두 값의 차이로 정의

한다. 즉, 자외선이 없을 때 종이 자체의 백감도나 백색도를 나타내고 자외선이 존재할 때는 형광증백제에 의해 백감도나 백색도를 나타내기 때문에 형광지수는 형광증백제에 의한 형광현상을 나타내는 지표인 것이다. 따라서 형광증백제 정량분석에 가장 중요한 측정값으로 판단되며, 이 8개의 형광지수 중에 과연 어떤 지수가 유용한지에 대한 분석이 필요하다.

Figs. 10~11에 광원의 종류, 백감도에 의해 측정된 D-FWA의 형광지수를 나타냈다. 투입량이 증가함에 따라 형광지수는 증가하는 경향을 나타냈고 광원 D65 조건에서 측정하였을 때 형광지수의 절대값이 더 크게 나타났다. Figs. 12~13에는 앞선 Figs. 10~11과 동일한 조건에서 백색도에 의해 측정된 D-FWA의 형광지수를 나타냈는데 투입량이 증가함에 따라 지속적으로 증가하나 백감도에 의해 측정된 형광지수에 비해서는 형광지수값이 낮음을 확인할 수 있었다. 형광증백제의 함량에 따른 형광현상의 지표로 사용되기 위해서는 절대값이 충분히 커서 형광증백제의 함량이 소량으로 변

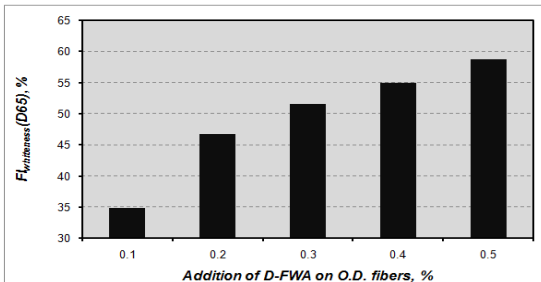


Fig. 10. Fluorescence index of handsheet dyed with D-FWA induced from CIE whiteness under D65.

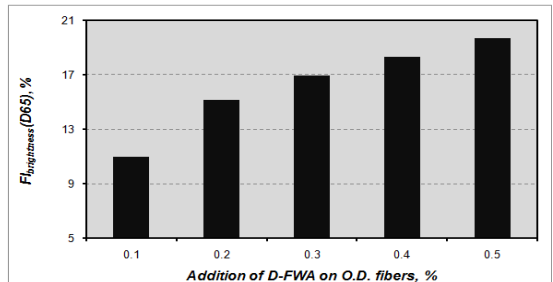


Fig. 12. Fluorescence index of handsheet dyed with D-FWA induced from ISO brightness under D65.

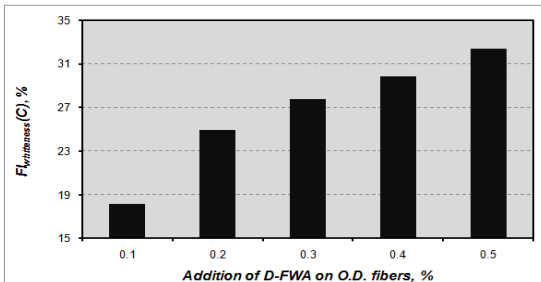


Fig. 11. Fluorescence index of handsheet dyed with D-FWA induced from CIE whiteness under C.

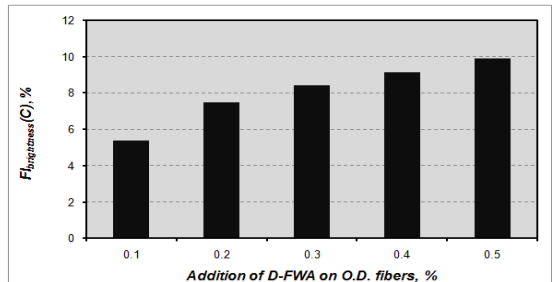


Fig. 13. Fluorescence index of handsheet dyed with D-FWA induced from ISO brightness under C.

화할 때 형광현상의 변화를 쉽게 감지할 수 있어야 하기 때문에 이러한 관점에서 보면 광원D65 조건에서 백감도에 의해 측정된 형광지수(FIWD65)가 형광증백제에 의한 형광현상을 가장 잘 반영한다고 할 수 있다.

3. 결론

본 연구에서는 제지용 형광증백제의 정량분석법 표준화를 위해 광학 분석법에 대한 연구를 진행하였다. 광학 분석법을 이용하여 형광현상을 분석하기 위해서는 측정기기, 표준광원, 측정파장, 측정항목 등을 선정하여야 하는데 본 연구에서는 형광광도계와 분광광도기를 이용하여 표준광원, 측정파장, 측정항목에 대하여 조사를 진행하였다. 우선 형광광도계를 이용하여 제지용 형광증백제 수용액의 형광방사스펙트럼을 측정한 결과로 볼 때 형광증백제의 농도와 종류에 관계없이 약 440 nm에서 가장 높은 형광세기를 나타내었고 형광 분석시 광원의 파장을 약 370 nm으로 선택하여야 할 것으로 판단되었다. 분광광도기를 이용하여 내침 형광증백제가 포함되어 있는 종이의 반사율 스펙트럼에서도 440 nm에서 가장 높은 반사율을 나타내었고 자외선의 존재유무에 따른 백감도와 백색도의 차이를 나타내는 형광지수를 측정한 결과 광원 D65조건에서 백감도에서 계산된 형광지수를 반사율 이외 형광현상 측정항목

으로 이용하는 것이 가장 합리적이라고 판단된다.

사 사

본 연구는 지식경제부의 표준기술력향상사업에 의해 수행되었음.

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. Ciba-Geigy, Fluorescent whitening in the furnish.
3. 이지영, 임형우, 윤혜정, 이학래, 형광염료의 정량분석법에 대한 연구, 2005 춘계학술발표논문집, 한국 펄프·종이공학회, pp. 233-239.
4. 신세건, 정의덕, 정영언, 기기분석화학, 형성출판사, pp. 17-46 (2000).
5. Levlin, J.E., *Pulp and Paper Testing*, Papermaking Science and Technology, Vol. 8, Ch. 17, TAPPI PRESS, p. 162- (1997).
6. Harris, C.D., *Exploring Chemical Analysis*, 3rd Ed., W.H. Freeman & Co., New York, pp. 374-395 (2005).