Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers Vol.21 No.5 2012. 10. pp. 720~725
http://dx.doi.org/10.7735/ksmte.2012.21.5.720 ISSN 2233-6036

잔류염소 측정용 전기화학센서의 유효성

김홍원*, 정남용+

(Manuscript received: Aug, 27, 2012 / Revised: Sep, 18, 2012 / Accepted: Sep, 19, 2012)

Effectiveness of the Electrochemical Sensor for the Free Chlorine Measurement

Hong-Won Kim*, Nam-Yong Chung+

Abstract

Sodium hypochlorite is used worldwide as a water disinfectant and in bleaching agent. Sodium hypochlorite applied to water initially undergoes hydrolysis to form free chlorine consisting of hypochlorous acid(HOCl) and hypochlorite ion(OCl^-). For free chlorine determination, an electrochemical method is simple due to the electroactivity of free chlorine; it measures current and is free of most reagents. Amperometric free chlorine sensor has been developed with gold (Au)-based electrode. The 3-electrode free chlorine sensor whose working and counter electrodes were Pt exhibited excellent response to HClO at +400mV vs. Ag/AgCl/sat. KCl. In addition, the use of a pH error correction algorithm provided a reliable measurement of residual free chlorine in water sample without any pretreatment in the normal pH range(pH 6~8) of municipal water supply. The free chlorine sensor installed in on-line monitoring system could be used to continually monitor the level of residual free chlorine in real samples.

Key Words : Free residual chlorine(유리잔류염소), Electroanalytical method(전기분석화학 방법), Tree electrode system(3 전극계), Amperometry(전류법), Gold disk electrode(금 전극)

1. 서 론

염소는 국내 대부분의 정수장에서 원수에 포함되어 있을지도 모르는 병원성 미생물 및 무기물 제어에 사용되고 있으나 색도 및 냄새제거에도 효과가 있다. 그러나 필요이상의 염소의 주입은 트리할로메탄(trihalomethane; THM) 과 같은 염소계 소독 부산물을 불필요하게 많이 생성시킬 뿐만 아니라 경제적이지 못하고 필요양보다 적게 주입되었을 경우 시민의 수인성전염병에 대한 위험성을 증가시킬 수 있다. 수질의 염소소독은 먹는물의 세균학적인 안전을 확보하기 위한 살균과정으로 국민 보건과 직결 되어있다. 염소는 소독 처리 후에도 잔류염소로서 수중에 남아 있어 송·배수 중에 세균의 재 오염을 방지하여 안전하게 급수할 수 있다[1]. 그러나 과다한 염소 주입은 발암성 물질인 트리할로메탄의 증가와도 관련 있어 염소 소독제 농도 관리에 매우 신중을 기해야 한다[2~4]. 따라서 잔류염소량의 측정은 먹는물 관리에 있어 중요한 기준이 된다. 현재 국내의 염소 소독제에 관한 농도 기준은 먹는물 수질기준에 따라 유리잔류염소 농도는 4mg/L 이하로, 정수처리에 관한 기준에 따라 잔류염소 농도는 0.2mg/L 이상으로 규정하여 과다한 주입에 의한 발암성물질인 트리할로메탄의 생성 막고 최소 유지 농도

* 숭실대학교 대학원 기계공학과
+ 교신저자, 숭실대학교 공과대학 기계공학과 (nychung@ssu.ac.kr)
주소: 156-743 서울특별시 동작구 상도로 369

를 두어 먹는물의 세균학적 안정성을 확보하기 위하여 엄격히 관리하고 있다.

수질 내 염소 소독제 잔류량 측정은 세균학적 안정성 확보와 과다한 주입 억제를 위해 매우 중요하다[5,6]. 물속의 염소(Cl_2)는 물의 pH에 따라 차아염소산(HClO)이나 차아염소산이온(ClO^-)로 존재한다. 낮은 pH에서는 HClO의 생성이 많고 높은 pH에서는 ClO^-의 생성이 많으며, pH 5 이하에서 Cl_2로 존재한다. 이들 염소성분을 유리 염소(free chlorine)라고 한다. 또한 이 화합물들 중 HClO은 활성염소(active chlorine)라 하며, 가장 강한 산화력과 소독력을 가진다. 이러한 염소의 일반적인 측정에는 SNORT법(stabilized neutral orthotolidine method), DPD법(N,N-diethyl-*p*-phenylenediaimecolorimetric method) 등과 같은 비색법[7,8] 이 있으며, 이러한 측정법들은 시료의 전처리 및 분석 소요시간이 길어 보다 간편하고 신속한 측정이 가능한 방법이 요구되어왔다. 특히 실시간 모니터링이 가능한 측정장비의 필요성이 대두되면서 전기화학방식의 전류법(amperometry)이 연구되어 왔다[9~11]. 전류법 센서는 강한 산화력 을 가지는 HClO의 환원반응을 직접 검출함으로 전처리 없이 유리염소를 실시간 연속 모니터링이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 전류법 유리염소(특히 HClO) 센서의 전극구성과 전극재질에 따른 특성을 조사하여 최적화된 잔류염소 센서의 유효성에 관한 실험적 연구를 수행하고자 한다.

2. 실 험

2.1 측정원리

모든 화합물들은 고유의 산화/환원 전위를 가지고 있다. 이것은 물리적인 특성 중 하나로서, 산화전위 이상의 혹은 환원전위 이하의 전위가 가해지면 그 물질은 산화 또는 환원되면서 전자를 내거나 혹은 받아들이는 화학반응이 일어난다.

화학종들은 일정한 전위(potential)가 가해진 전극 표면에서 산화 또는 환원되는 고유의 전위를 가지고 있다. 따라서 그 고유한 전위를 전극에 인가해주면 선택적으로 산화 혹은 환원되면서 농도에 비례하는 전류를 발생시킨다. 따라서 교반을 통해 화학종이 표면으로 확산되는 속도를 일정하게 유지시키고 전극에서 발생되는 한계전류(평형전류)를 측정함으로써 잔류염소의 정량분석 이 가능하다.

중성 pH 영역에서 존재하는 유리 잔류염소는 HOCl과 OCl^- 이온이 pH 함수에 따라 평형으로 존재하는데 이 화학종들은 산화제로 사용되는 환원이 쉽게 이루어지는 물질이므로 낮은 환원력 을 가지는 인가전위에서도 환원시킬 수 있으므로 시료 내에 존재하는 다른 화학종들에 의한 방해 작용을 거의 받지 않고 선택적으로 정량이 가능하다.

따라서 HOCl과 OCl^- 두 가지 물질을 전극에서 환원시키고 발생하는 전류값을 측정함으로써 농도를 측정할 수 있다. 아래와 같은 Cottrell의 전류관계식에 의해 잔류염소 농도와 전류는 비례하기 때문이다.

$$i = nFAD^{1/2}C_p^{-1/2}t^{-1/2} \quad (1)$$

n : 반응 전자수　　F : Faraday 상수
A : 작동 전극 면적　　D : 확산 계수
C : 분석물의 동도　　t : 시간

3-전극계의 전류법 잔류염소의 측정원리는 다음과 같다.

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HClO \quad pK_1=4.6 \text{ at } 25^oC \quad (2)$$

$$HClO \rightarrow H^+ + ClO^- \quad pK_2=7.5 \text{ at } 25^oC \quad (3)$$

염소는 수질에서 유리염소와 결합염소로 존재하면 수질의 pH에 따라서 유리염소는 Cl_2, HOCl, ClO^-로 존재한다. 또한 이 화합물들 중 HClO은 활성염소(active chlorine)라 하며, 가장 강한 산화력과 소독력을 가진다. 이러한 염소는 반응력이 강하여 물속의 암모니아나 유기성 질소 화합물과 반응하여 결합염소(combined chlorine)가 다음과 같이 생성된다.

$$NH_3 + HClO \rightarrow NH_2Cl + H_2O \quad (4)$$

$$NH_2Cl + HClO \rightarrow NHCl_2 + H_2O \quad (5)$$

$$NHCl_2 + HClO \rightarrow NCl_3 + H_2O \quad (6)$$

그리고 결합염소는 NH_2Cl, NH_2Cl, NCl_3로 존재하게 된다.

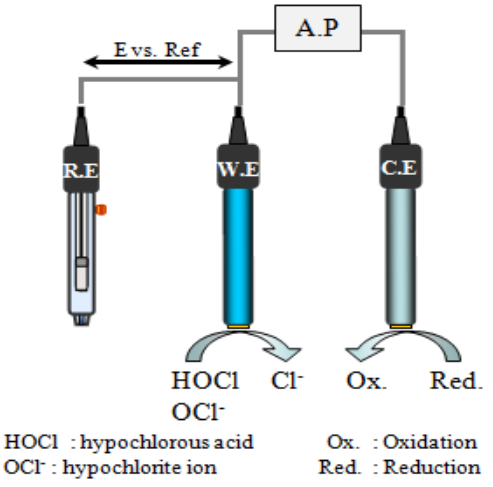

Fig. 1 Principle of 3-electrode systems for studying amperometric sensor

이들 모두 소독력을 가지고 있으며, 이중 HOCl은 활성 염소라 하여 가장 소독력이 높고 일반적으로 자연수가 나타내는 중성 pH(pH 7 부근)에서 그 존재비율이 가장 높다.

전류법을 이용한 전기화학적 방식에 의한 잔류염소측정은 Fig. 1과 같이 보조전극(C.E: Counter Electrode)과 기준전극(R.E: Reference Electrode)을 통하여 작동전극(W.E: Working Electrode)에 HOCl이 환원반응을 일으킬 수 있는 인가전위(Applied Potential)를 가하게 되고, 따라서 하이포아염소산(HOCl)이 환원되면서 발생되는 전류량을 측정하게된다. 수질에 존재 하는 HOCl의 양은 전극에 흐르는 전류량과 비례 하므로 전극의 전류신호 측정을 통해 HOCl 농도로 환산 가능한 것이다.

또한, 일정 수질 pH에서의 HOCl 농도를 알게 되면 총 유리잔류염소량으로 환산이 가능하다. 수질 pH에 따른 Cl_2, HOCl ClO^-는 일정의 존재비율을 가지며 따라서 HOCl의 존재비율을 통해 총 유리 잔류염소(Cl_2, HOCl ClO^-)전체의 양으로 환산하게 된다.

pH에 따른 유리염소의 존재 비율를 Fig. 2에 나타내었다. 염소의 가수분해(hydrolysis)에서 각각의 pK 값을 기준으로 그 존재의 비율이 pH 에 따라 변하는 것을 볼 수 있다. pH 6에서 HOCl의 존재농도가 최고점에 나타나고, pH 4.6 이하로 낮아지면 Cl_2의 존재비율이 pH 7.5 이상으로 높아지면 ClO^-의 존재비율이 50% 이상으로 증가되는 것을 알 수 있다.

2.2 시약 및 재료

작동전극으로 사용하는 금은 지름 10mm, 두께 1.0mm의 원형전극(순도 99.9%)을 사용하고, 보조전극으로는 지름 15mm, 두께 1.0mm의 원형전극(순도 99.9%)을 일체형 회전전극으로 제작·사용하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극(Model No. Z113107)을 사용하였으며, 유리염소 표준용액 조제를 위한 $Ca(OCl)_2$시약은 Aldrich사(St. Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였다. 유리염소 표준용액은 NaOCl 또는 $Ca(OCl)_2$을 탈이온수에 녹여 100mgCl_2/L 표준용액으로 조제하였고, 이 용액은 하루 이상 보관하지 않고 매 실험마다 새롭게 조제하여 사용하였다. 완충용액(buffer solution) 조제에 사용한 $NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 그리고 Na_3PO_4는 Yakuri 사(Kyoto, Japan)의 제품을 사용하였다. 이외에 실험 에 사용된 시약 등은 특급 또는 분석등급에 준 하는 것을 사용하였으며, 모든 용액의 제조에는 탈이온수(저항 18 MΩ·cm; Yamato Millipore WQ 500)를 사용하였다.

본 실험에서는 잔류염소 측정용 센서 시스템의 최적 조건을 확인하기 위한 시료로서 차아염소산나트륨(NaOCl)과 차아염소산칼슘($Ca(OCl)_2$)을 사용하고, 실제 현장시료의 측정은 수도수를 사용하였으며, 측정 사항은 환경부에서 고시한 수질오염공정시험기준에 따라 실시하였다[12].

2.3 실험 장치 및 방법

3-전극계 구성의 유리염소 흐름계 측정셀은 작동전극과 보조전극은 챔버내에서 회전하는 형태의 작동전극/보조전극 일체형 회전전극 형태로 제작하였고, 기준전극은 셀 윗부분에 장착하였다. 측정 용액은 유입부(inlet)를 통하여 셀 내부를 채우고 유출부(outlet)를 통해 배출된다.

흐름계 셀 은 Fig. 3과 같아 작동전극과 보조 전극의 일체형 회전전극을 세라믹 비드 챔버(ceramic bead chamber)를 두어 회전모터에 의해 연속적으로 회전함으로써 전극표면의 물리적·화학적 흡착을 억제하고, 또한 회전전극 표면의 오염을 방지 및 자동세정을 하도록 설계·제작하였다. 유리염소 흐름계 측정셀은 Potentiostat/Galvanostat을 통해 작동전극과 보조 전극 사이에 0.4V의 인가전압(applied potential)를 주사(scan)하여 HClO 농도변화에 따른 전류량 변화를 측정하였다.

전기화학적 방법을 이용하여 잔류염소 대한 산화-환원반응성을 확인해 보기 위해서는 순환 전압전류법와 일정전류전위

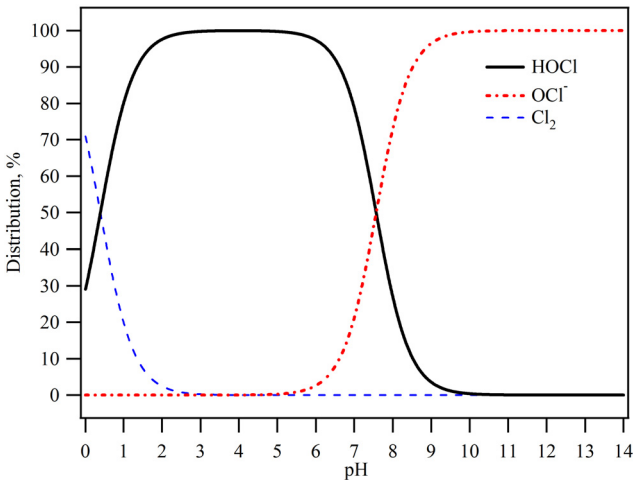

Fig. 2 Distribution of hypochlorous acid(HOCl), hypochlorite ion (OCl^-) and chlorine(Cl_2) in water at different pH values

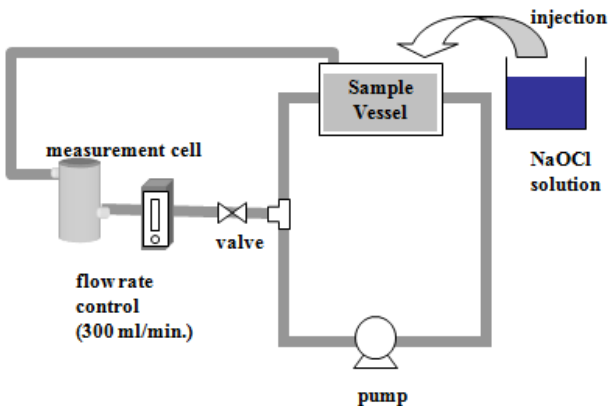

Fig. 3 Structure of the flow measurement cell for free chlorine

차법을 이용하였으며, 일전전위조절기(potentiostat; CHI 660A, CH Instrument, Inc. USA)를 사용하였다. 보조전극은 자체 제작한 Au 전극을 이용하고, 기준전극은 Ag/AgCl 전극(Model No. Z113107, Aldrich, USA)을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

자체 제작한 잔류염소센서를 통해 HOCl에 대한 기초적인 전기 화학적 성질을 조사해 보았다. 초기 기본적인 실험을 통한 최적의 HOCl 환원반응이 일어나는 인가전위를 알아보기 위해 8-channel potentiostat를 이용하여 은/염화은 기준 전극에 대해 백금 작동전극에 인가하는 인가 전위를 0~1V로 변화시키고 이에 백금 보조전극 을 통해 작동전극에서 흐르는 전류(uA)를 측정 하였다. 바탕전해질은 1 M KCl 용액을 사용하였다. 넓은 영역에서 HOCl의 환원반응이 일어남을 Fig. 4를 통하여 알 수 있었으며, 250mV이하에서는 결합염소인 NH_2Cl과 산소의 환원반응 나타나는 것을 확인할 수 있다. 따라서 250mV이하에서 NH_2Cl과 산소의 방해를 받아 HOCl 측정이 불가한 영역이다. 약 250mV ~ 500mV 사이의 인가전위에서 안정한 HOC의 환원 반응에 의한 전류를 얻을 수 있다.

본 실험을 통하여 잔류염소 센서에 적용되는 최적의 인가전위를 400mV로 정하였으며, 8-channel potentiostat 장비를 통해 작동전극에 걸어주는 인가전위를 기준전극에 대해 400mV로 고정하여 작동전극 표면에서 HOCl의 농도에 따라 흐르는 전류의 변화를 측정하였다.

본 실험에서는 유리염소의 환원반응에 대한 최적의 인가전압을 알아보고자 시료를 교반시키지 않고 전극의 인가전압을 순차적으로 변화시키면서 전류를 측정하여 측정 시료의 산화 혹은 환원에 의한 peak current를 나타나게 함으로써 전류법의 인가전압을 결정하기 위해 사용되는 전기화학 측정법인 순환-전압전류법(cyclicvoltammetry)을 사용하여 유리염소의 인가전압에 대한 감응곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 시료 내 HOCl의 농도는 pH에 따라 그 존재 비율을 달리하므로 시료의 pH를 고정하기 위해 완충용액(buffer solution)을 사용하여 실험했으며, phosphate 완충용액 pH 5.8, pH 7.6과 pH 8.0인 용액을 제조하여 각각 HOCl의 농도 증가에 따른 전류의 변화량를 조사해보았다. 0.3~0.4V 근처에서 보이는 peak가 HOCl 의 환원에 의해서 발행한 전류 peak임을 알 수 있다. 인가전압이 0.4V 일 경우 HOCl 만 측정 되고 OCl^-이온은 측정되지 않으며 pH 변화에 의한 측정값의 변화는 커지게 됨을 알 수 있다.

유리염소 센서의 HOCl 농도에 따른 pH 변화에 대한 전기화학적 감응성을 Fig. 6에 나타내었다. 고정된 pH에서 HOCl 농도 증가에 따라 전류 신호가 비례적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 pH 6과 pH 8인 시료 사이의 감응성을 각각 비교해 보았을 때 그 차이가 현저히 나는 것은 pH 변화에 따라 HOCl의 존재율이 다르기 때문이며, pH가 높아지면 그 존재비율이 낮아짐 을 알 수 있다.

실제 잔류염소를 측정하는 정수장과 배수지의 수질 pH 범위

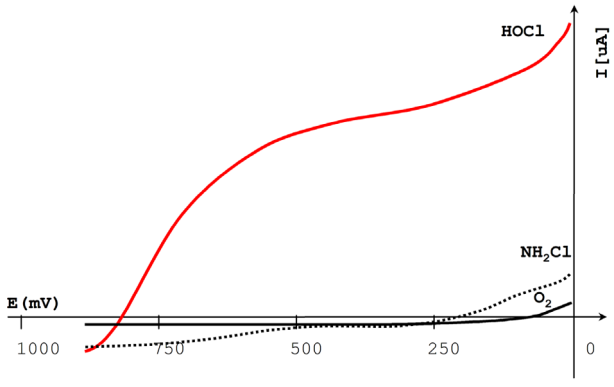

Fig. 4 HOCl reduction current for various applied potential

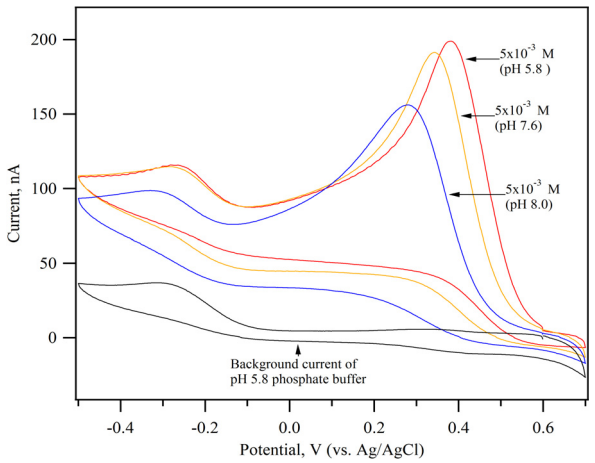

Fig. 5 Cyclicvoltammograms of the free chlorine at various pHs

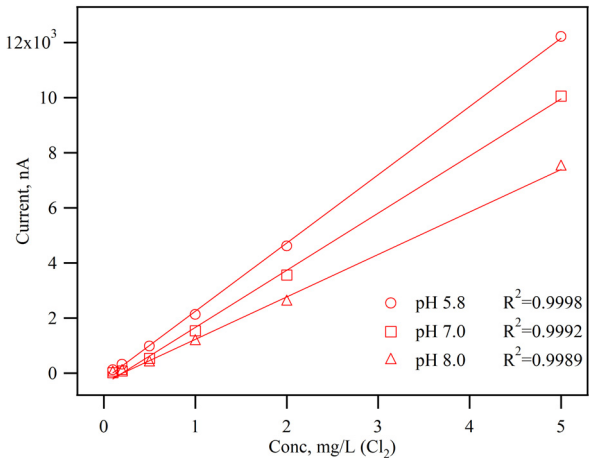

Fig. 6 Calibration curves of the free chlorine in a flow measurement cell at various pHs

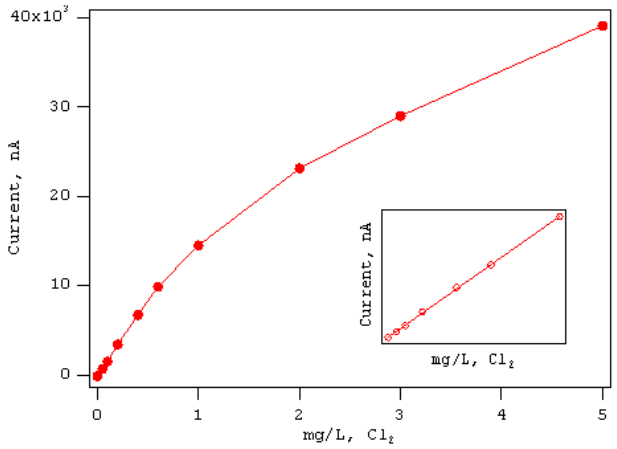

Fig. 7 Dynamic response and calibration curves for flow measurement cell to free chlorine

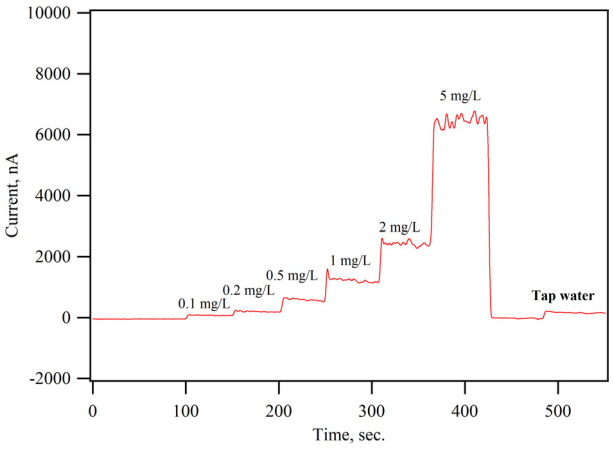

Fig. 8 Dynamic response curve for flow measurement cell to tap water

가 HOCl이 대부분 존재하는 pH 6~8인 것을 감안할 때, HOCl에 의해 나타나는 전류신호를 시료 pH 보상(존재비율 환산)을 통해 총 유리 잔류염소를 측정이 가능할 것으로 예상된다. 따라서 실제 수돗물과 증류수를 혼합한 시료에 칼슘 하이퍼클로라이트를 주입하여 HOCl 농도 변화에 따른 전류신호의 변화를 측정한 그래프를 Fig. 7에 도시하였다.

0~1mg/L m까지 0.9998의 매우 우수한 직선성을 보이고 있으나, 1mg/L 이상에서는 직선성을 상실하여 감응신호가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 ClO^-를 주입함으로서 시료자체의 pH가 증가하기 때문에 나타나는 결과로 예상되었으며, 시료의 pH 변화를 모니터링 하여 이를 계산한 보정값(correction value)를 통해 검정곡선(calibration curve)을 통한 결과 0~5mg/L 까지 우수한 직선성(R^2=0.9978)을 나타낸 결과를 얻을 수 있었으며, 본 실험 데이터를 통해 HOCl 측정과 pH 보정을 통해 총 유리 잔류염소의 농도를 정확하게 측정 할 수 있으며, 또한 무시약방식의 전기화학적 3-전극계 잔류염소 센서의 감응성이 우수함을 알 수 있다.

실제 수도수의 유리염소를 측정하기 위해 유리 염소농도를 다양하게 변화시켜 측정한 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 수도수의 pH는 7.17(71.5% HOCl)이며, 이때 수도수의 HOCl의 농도는 0.17mg/L로 계산되어졌으며, DPD 발색법을 사용하여 측정한 결과는 0.16mg/L로 나타났다.

아래의 Fig. 10은 본 연구를 통하여 개발한 유리 염소센서를 사용하여 수돗물의 유리염소 농도를 다양하게 변화시켜 측정한 결과를 DPD 발색법과 비교한 상관관계 그래프다.

측정 데이터에 관한 상관관계의 기울기는 0.9908로 서로의 측정값이 매우 일치함을 알 수 있으며, 이는 무시약 방식으로 폐수의 방출없이 연속측정이 안정하게 이루어질 수 있는 장점을 가졌으며, 먹는물의 잔류염소측정을 위한 실시간 모니터링 시스템 적용에 매우 적합한 것으로 평가할 수 있다.

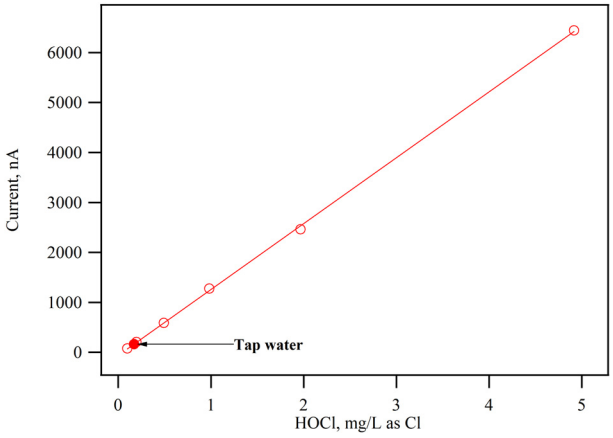

Fig. 9 Dynamic calibration curve for flow measurement cell to tap water

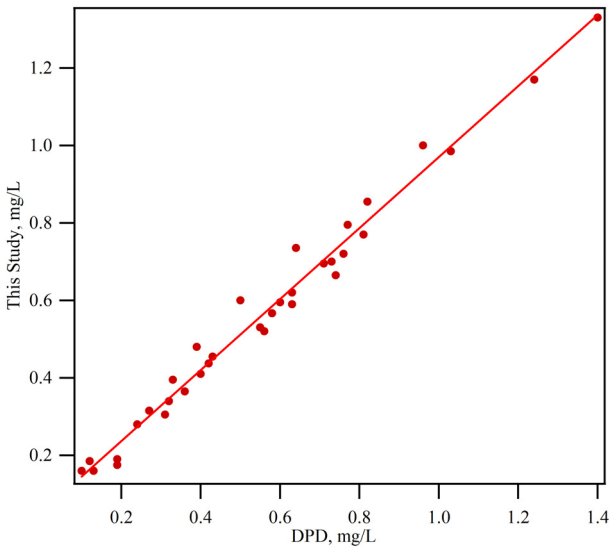

Fig. 10 Comparison of free chlorine values estimated from electrochemical measurement(this study) and from DPD colorimeter

4. 결 론

본 연구를 통해 제작된 전기화학방식의 유리잔류염소의 측정에 관한 유효성의 실험적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 무시약 방식으로 폐액의 방출이 없으며, 특별한 유지관리 없이 장기간 실시간으로 모니터링이 가능하다는 장점을 가진다.
(2) 일체형전극의 작동전극과 보조전극으로 금을 사용하고, 기준전극으로 junction 타입의 은/염화은(Ag/AgCl/sat. KCl) 전극을 사용한 3-전극 구성은 유리염소 측정을 위한 무시약식 실시간 모니터링용 센서로 가장 적합하였다.
(3) 전극 시스템은 +0.4 V(vs. Ag/AgCl) 인가전위에서 HClO에 대해 매우 우수한 감응특성을 나타냈으며, 또한 pH 보상 알고리즘을 적용하면 유리염소 농도를 일반적인 수질 pH(6~8)에서 전처리 없이 연속 측정할 수 있음을 확인하였다.
(4) 유리염소 센서를 실시간 모니터링 시스템에 적용하여 현장 시료의 측정을 통하여 DPD법과의 0.9908의 우수한 상관관계를 보인다.
(5) 수질의 잔류염소 농도변화 추이를 실시간으로 안정하게 측정하는데 적합한 센서이며, 먹는물의 잔류염소 측정을 위한 실시간 모니터링 시스템 적용에 활용 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 숭실대학교 교내 연구비 지원으로 이루어졌음.

References

(1) Snoeyink, V. L., and Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, pp. 388~392.
(2) Clark, R. M., and Adams, J. Q., 1993, *Control of Disinfection by Products: Economic and Technological Considerations, Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical and Microbial Risks, G.E. Crauned*, IL SI Press, Washington, DC, pp. 345~348.
(3) William, W. B., Lew, C. S., and Loh, J. Y., 1998, "Predictions of Potential Human Health and Ecological Risks from Power Plant Discharges of Total Residual Chlorine and Chloroform into Rivers," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, No. 14, pp. 2162~2171.
(4) Clark, R. M., and Silvaganesan, M., 2002, "Predicting Chlorine Residuals in Drinking Water: A Second Order Model," *J. Water Resour. Plan Manag*., Vol. 128, No. 2, pp. 152~161.
(5) Agus, E.., Voutchkov, N., and Sedlak, L. D., 1998, "Disinfection By-products and Their Potential Impact on the Quality of Water Produced by Desalination Systems: A Literature Review," *Desalination*, Vol. 237, No. 1-3, pp. 214~237.
(6) Villanueva, C. M., Gagniere, B., Monfort, C., Nieuwenhuijsen, M, J., and Cordier, S., 2007, "Sources of Variability in Levels and Exposure to Trihalomethanes," *Environ, Res.*, Vol. 103, No. 2, pp. 211~220.
(7) March, J. G., Gual, M., and Simonet, B. M., 2002, "Determination of Residual Chlorine in Greywater using O-tolidine," *Talanta*, Vol. 58, No. pp. 995~1001.
(8) Xu, J., Feng, K., and Weck, M., 2011, "Free Chlorine Sensing using an Interferometric Sensor," *Sensors and Actuators B*, Vol. 156, No. 2, pp. 812~819.
(9) Kim, H. W., and Chung, N. Y., 2012, "Effectiveness of the Sensor using Lead Dioxide Electrodes for the Electrochemical Oxygen Demand," *KSMTE*, Vol. 21, No. 4, pp. 575~581.
(10) Telegina, E. V., Mozzhukhin, A. V., and Moskvin, A. L., 2010, "Flow-injection Potentiometric Determination of Trace Concentrations of Chloride Ions in Low-mineralized Natural Waters," *J. Anal, Chem*., Vol. 65, No. 10, pp. 1041~1044.
(11) Javier, D. L., ordeig, O., and Javier, M. F., 2005, "Improved Free Chlorine Amperometric Sensor Chip for Drinking Water Applications," *Anal. Chim. Acta*, Vol. 554, No. 1-2, pp. 98~104.
(12) Korea Law and Data, 2010, *Management of Drinking Water Act*, Ministry of Environment, Environmental Laws, Water Quality & Water Ecosystem.