



[화학] 안정화 이산화염소의 성분분석

[Chemistry] Analysis of the Contents in Stabilized Chlorine Dioxide

저자 (Authors)	신호상, 오윤숙 Ho-Sang Shin, Yun-Suk Oh-Shin
출처 (Source)	분석과학 12(5) , 1999.10, 403–407 (5 pages) Analytical Science & Technology 12(5) , 1999.10, 403–407 (5 pages)
발행처 (Publisher)	한국분석과학회 The Korean Society of Analytical Sciences
URL	http://www.dbpia.co.kr/Article/NODE00642538
APA Style	신호상, 오윤숙 (1999). [화학] 안정화 이산화염소의 성분분석. <i>분석과학</i> , 12(5), 403–407.
이용정보 (Accessed)	퓨어오투 1.233.21.*** 2019/02/28 15:46 (KST)

저작권 안내

DBpia에서 제공되는 모든 저작물의 저작권은 원저작자에게 있으며, 누리미디어는 각 저작물의 내용을 보증하거나 책임을 지지 않습니다. 그리고 DBpia에서 제공되는 저작물은 DBpia와 구독계약을 체결한 기관소속 이용자 혹은 해당 저작물의 개별 구매자가 비영리적으로만 이용할 수 있습니다. 그러므로 이에 위반하여 DBpia에서 제공되는 저작물을 복제, 전송 등의 방법으로 무단 이용하는 경우 관련 법령에 따라 민, 형사상의 책임을 질 수 있습니다.

Copyright Information

Copyright of all literary works provided by DBpia belongs to the copyright holder(s) and Nurimedia does not guarantee contents of the literary work or assume responsibility for the same. In addition, the literary works provided by DBpia may only be used by the users affiliated to the institutions which executed a subscription agreement with DBpia or the individual purchasers of the literary work(s) for non-commercial purposes. Therefore, any person who illegally uses the literary works provided by DBpia by means of reproduction or transmission shall assume civil and criminal responsibility according to applicable laws and regulations.

안정화 이산화염소의 성분분석

신호상 · 오윤숙*

공주대학교 환경교육과

*한국환경수도연구소

(1999. 5. 10. 접수)

Analysis of the Contents in Stabilized Chlorine Dioxide

Ho-Sang Shin and Yun-Suk Oh-Shin*

Department of Environmental Education, Kongju National University, Kongju, Cheungnam 314-701, Korea

**KEWVI, Yangpyeong-Dong, Youngdungpo-Gu, Seoul 150-100 Korea*

(Received May 10, 1999)

요 약: 먹는 물 중에 이산화염소의 새로운 정량법으로 기존 요드 적정법을 변화시켜 개발하였다. 이 방법은 먼저 염소 등의 산화성 방해물질을 질소로 purging시킴으로서 제거하는 것으로 되어 있다. ClO_2 와 ClO_4^- 의 음이온 분석은 ion chromatography-열전도도 검출기를 이용하였으며 매우 좋은 분리능을 보였다. 위의 방법으로 국내에서 사용 중에 있는 안정화 이산화 염소를 분석하였을 때 이산화 염소의 함량이 0.01-0.09%로 매우 적은 양 함유되어 있었고 대부분이 ClO_4^- 로 구성되어 있었다.

Abstract: A method for detecting chlorine dioxide in drinking water was developed by the modified iodometric titration. This method requires prior removal of interfering chemicals such as chlorine and/or other oxidants; the interferents are removed by N_2 purging. Chlorite and chlorate were successfully quantified by the ion chromatography-conductivity detection. Stabilized chlorine dioxide that is commercially available contained only traces of chlorine dioxide (0.01-0.09%). In reality, its main component is chlorite.

Key words: chlorine dioxide, chlorite, chlorate, stabilized chlorine dioxide, quantitation.

1. 서 론

이산화염소는(ClO_2)는 현재 표백제나 살균소독제로서 사용되고 있는 수용성 산화제이다.¹ 이것은 1811년 Humphrey Davey²에 의해 염산과 수용성 KClO_2 와 반응을 시키고 발생되는 기체를 포집함으로서 처음으로 만들었다. 1834년 Watt³와 Burgess⁴는 처음으로 이 화합물의 표백성을 알아냈고⁵ 20세기로 전환기에 높은 초산 용액 중에 이산화염소를 사용하여 종이 펄프를 표백시킬 수 있었다. 1930년대에 이로부터 이산화염소의 안전하고 경제적 방법의 대량생산법이 개발되었고 이때부터 공장규모로 폭넓게 사용되게 되었다. 이산화 염소의 먹는 물 소독제로서의 사용은 1944년도에 나이가리폭포에 있는 뉴욕 정수처리시설에서 최초로 있었다. 현재 미국내에서만도 대략 400-500개의 시설에서 유럽에서는

500개 이상의 시설에서 이 목적으로 사용되고 있다.

이산화염소가 수처리제로서 대단히 가치 있는 점들이 많다. 우선 이산화염소는 수중에 존재하는 대부분의 바테리아, 바이러스 및 다른 미생물들을 빠르게 죽인다.⁶⁻¹¹ 또한 이산화염소는 염소와 반응하여 불쾌한 맛이나 냄새를 유발하는 배늘이나 다른 화합물을과 반응하지 않으며 이산화 염소는 물 중에서 철, 망간이온들을 빨리 산화시킬 수 있는 성질이 있다.¹²⁻¹³ 이산화 염소의 가장 중요한 특징은 염소 치환된 유기물을 생성시키지 않는 소독제이라는 것이다. 즉 이산화염소는 물 중에서 소독 과정 중에 트리Halوم에탄과 같은 염소소독부산물이 직접 생성되지 않는다.¹³⁻¹⁶ 위와 같은 많은 장점으로 인해 이산화염소가 대체 소독제로서 많은 관심을 끌고 있다. 그러나 이산화염소는 그동안 그것의 부산물이 인체에 유해하나는 보고와 국내에서 비효율적으로 사용하고 있다는

보고가 되어 있어 이에 대한 시급한 대책이 필요하다. 국내에서 사용되고 있는 이산화염소는 안정화제를 첨가하여 운반이나 보관 중에 안전하도록 제조하고 있으나 이 안정화 이산화염소에는 이산화염소가 없고 대부분이 chlorite 성분이라는 주장이 대두되어 왔다. 이 연구를 위해서는 안정화 이산화염소안에 성분물질들의 분석법 확립이 필수적이다. 지금까지 ClO_2 를 검출하는 방법으로 amperometric method,^{17,18} flow injection analysis^{19,20} 또는 titration법²¹ 등이 주로 이용되어 왔다. Amperometric method나 flow injection analysis를 사용한 방법은 이를 위한 측정장비가 준비되어야 한다는 점이 다르다. 또한 기존의 titration법은 공존하는 방해물질들을 고려하지 않아 참값에서 양의 오차를 보여왔다.

본 연구에서는 먼저 이산화염소(ClO_2), 아염소산이온(ClO_2^-) 및 염소산이온(ClO_3^-)을 정량하는 방법을 확립한 후 이를 사용하여 국내에서 사용 중에 있는 안정화이산화염소 중에 이들 성분들을 조사하여 한다.

2. 실험방법

2.1. 이산화염소 분석법²¹

미리 물 100 mL의 인산염 원층액 20 mL를 넣은 요오드플라스틱에 이 품목을 이산화염소로서 30~50 mg에 대응하는 양을 정확히 취하여 신속히 넣고 질소로 약 20분간 purging하고 요오드화칼륨 2 g을 잘 흔들어 섞은 다음 마개를 하여 어두운 곳에서 10분간 방치한 다음 0.1 N 치오황산나트륨용액으로 적정한다. 액의 색이 짙은 황색이 되었을 때 전분시약 2 mL를 넣고 무색이 될 때까지 계속 적정한다. 위의 팔호 안의 부분이 생략된 실험결과 (A)와 포함한 실험결과 (B)의 차로부터 다음과 식과 같이 계산한다.

$$\text{이산화염소 (\%)} = \frac{(A - B) \times 0.006745 \times F}{\text{시료채취량 (mL)}} \times 100$$

F = 0.1N 치오황산나트륨용액의 역가

인산염 원층액(pH 7.0)은 인산이수소칼륨 25.4 g 및 인산일수소나트륨 34.1 g을 물에 녹여 800 mL로 하고 pH를 7.0으로 조정한 다음 물을 넣어 1 L로 하여 만든다.

2.2. Cl^- , ClO_2^- 와 ClO_3^- 의 정량법^{22,23}

본 연구에서는 Cl^- , ClO_2^- 와 ClO_3^- 의 정량법으로 이온크로마토그래피법을 사용했으며 Table 1에 사용한 IC

Table 1. IC conditions for the quantification of Cl^- , ClO_2^- and ClO_3^-

Parameter	Condition
Model	Sykam Chromatography System
Detector	Conductivity Detector S 1121
Pump	HPLC Pump S1121
Suppressor	S4260 A Suppressor Module
Column	Ion Pac AS9-SC 250 × 4 mm
Eluent	0.5 mM NaHCO ₃ + 0.6 mM Na ₂ CO ₃
Flow rate	1.5 ml /min

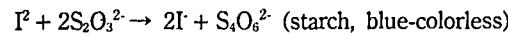
조건들을 요약하여 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이산화염소의 측정

ClO_2 를 분석하는 방법에 관한 연구는 그 동안 많이 발표되어 있으나 이들 분석법의 기본 이론은 거의 같다. 지금까지 사용되어온 방법들은 ClO_2 가 일정 pH 조건에서 I와 반응하여 I_2 를 생성한다는 것을 이용하였고 이때 생성된 iodine을 검출하는 방법으로 amperometric method,^{7,18} flow injection analysis^{19,20} 또는 titration법²¹ 등으로 다양하다. 그러나 이들 검사방법들의 문제점은 같은 pH 조건에서 ClO_2 와 함께 $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ 의 반응의 산화력을 갖는 것들은 ClO_2^- 와 함께 정량이 되기 때문에 정확한 정량이 될 수 없다는 것이다. 아래 Table 2에는 iodide를 iodine으로 반응시킬 수 있는 산화제들의 pH 조건과 반응식을 요약하였다.

국내 수처리제의 공정시험방법²¹ 중 이산화염소의 검사방법은 1종과 2종의 두 가지 종류로 나누어 수행되고 있으며 1종은 이산화염소함량이 0.05~1.7%일 때와 2종은 함량이 8%로 구분되고 있고 검사방법의 기본원리는 위의 산화환원 반응에 준하고 있다. 검출법으로 요드적정법을 사용하고 있으며 이것은 생성된 요드를 0.1N 치오황산나트륨 용액으로 짙은 황색이 될 때까지 적정하여 정량하며 그 기본식은 아래와 같다.



그러나 1종과 2종의 검사방법의 차이점은 1종은 인산염 원층액을 이용하여 pH를 7.0으로 조절하며 2종은 초산용액으로 pH를 약 3으로 조절하는 점이다. 위의 공정시험법 2종 검사방법으로는 수용액 중에 존재하는 염소(Cl_2), 이산화염소(ClO_2), 아염소산이온(ClO_2^-) 등이 함께 정량이 되기 때문에 순수한 ClO_2 를 정량하는 방법

Table 2. Reaction equations and pH conditions of oxidants with iodide

번호	산화제	반응식	pH	이동전자
①	ClO_2	$2\text{ClO}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{ClO}_2^-$	7	1
②	ClO_2	$2\text{ClO}_2 + 10\text{I}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{I}_2 + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	2, <0.1	5
③	Cl_2	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$	7, 2	2
④	ClO_2^-	$\text{ClO}_2^- + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{I}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	<0.1	4
⑤	ClO_3^-	$\text{ClO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	2, <0.1 <0.1	6

으로는 적합치가 않다. Table 3에는 순수한 NaClO_2 를 넣고 2종 검사방법에 의해 정량한 값이며 여기에는 순수한 ClO_2 가 존재하지 않으므로 이산화 염소가 정량되어서는 안된다. 그러나 적정값은 첨가한 ClO_2 가 모두 정량되어지는 것을 알 수 있으며 이는 초산용액을 첨가한 pH 조건에서 ClO_2 가 $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ 의 반응을 진행시키기 때문이다. 한편 공정시험법 1종 검사방법은 원충용액을 이용하여 pH를 중성으로 조절하는 방법이고 이 조건에서 $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ 으로 산화시킬 수 있는 산화제들은 Table 2를 참고하면 알 수 있듯이 염소와 ClO_2 이다. 따라서 함께 존재하는 염소도 정량되기 때문에 이 값이 보정 또는 염소가 제거되어야 순수한 이산화염소의 함량이 계산될 수 있다. 이를 보정하는 방법은 질소가스로 용액을 purge하여 휘발성이 강한 ClO_2 를 제거하고 hypochlorite 상태의 염소를 정량 후 이를 보정하는 방법과 sodium oxalate 또는 oxalic acid로 chlorine을 masking하여 순수한 ClO_2 를 측정하는 방법이 있다. 현재 검사하려는 시료인 국내 안정화 이산화염소의 제조 과정 중에 염소를 첨가할 수 있기 때문에 이 값의 보정이 절대적으로 필요하다. 그 외에도 간섭을 일으키는 미량의 다른 물질들의 존재가 가능하다. Table 3에는 순수한 ClO_2 조제수가 1종 검사방법에서도 약간의 ClO_2 의 농도로서 정량되는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 질소가스로 용액을 purge하여 휘발성이 강한 ClO_2 를 제거하므로 보정하였다.

3.2. Cl^- , ClO_2 와 ClO_3^- 의 정량분석

Table 3. ClO_2 contents in NaClO_2 solution by method 1 and 2

첨가한 ClO_2 농도	1 종 검사방법	2 종 검사방법
5%	0.003%	5.10%
1%	0.009%	1.06%
0.1%	0.002%	0.10%

Cl^- , ClO_2 와 ClO_3^- 의 분석법도 위의 이산화염소와 같이 특정 pH에서 iodide를 산화시켜 생성된 iodine을 적정 또는 potentiometry법, spectrophotometry를 이용하여 정량하는 방법이 잘 알려져 있다. 그러나 복잡한 보정식에 의해 계산되어야 하며 이때 각각의 실험오차의 누적으로 인해 오차가 커질 수 있다. 보다 더 정확하게 정량하는 방법으로 ion chromatography(IC)가 있다. 본 연구에서는 ClO_2 와 ClO_3^- 의 정량법으로 USEPA 방법 300.0b의 원충용액을 다소 변형시켜 사용했으며 Table 1에 사용한 IC 조건들을 요약하여 놓았다. 이때 Cl^- , ClO_2 와 ClO_3^- 의 분리도는 매우 만족스러웠으며 정량시 다른 이온들로부터 방해를 받지 않았다. 시료는 직접 주입하므로 전처리과정이 필요하지 않으며 세 이온 모두 위의 조건하에서 검출한계가 0.01 ppm으로서 본 연구를 수행하는데 충분한 감도를 보였다. Fig. 1은 Cl^- , ClO_2 와 ClO_3^- 의 IC 크로마토그램이다.

3.3. 제조회사별 안정화 이산화염소의 용액상 함유성분 분석

국내에서 사용되고 있는 몇 개 회사의 안정화 이산화염소 용액 중에 순수한 ClO_2 의 함량을 조사하였으며 그 결과 매우 낮은 함량을 보였다(Table 4). 순수한 ClO_2

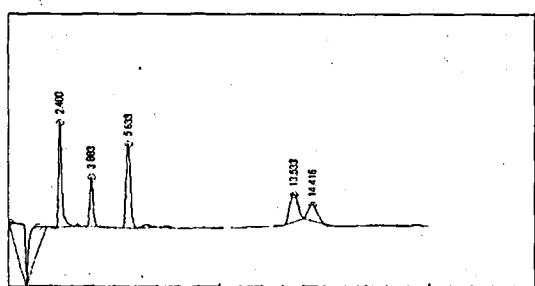
Fig. 1. IC Chromatogram of Cl^- (2.4 min), ClO_2^- (5.9 min) and ClO_3^- (13.5 min) in water.

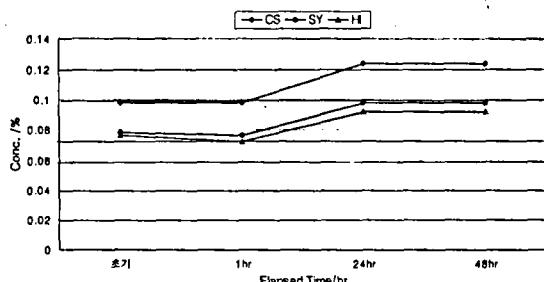
Table 4. ClO_2 contents in various products (N=5, mean)

회사명	YY	CS	KD	ID	SY	YS	HI
이산화염소 함량(%)	0.02	0.06	0.03	0.06	0.09	0.01	0.08

Table 5. ClO_2 contents in various products before and after N_2 purging

(unit=%, N=5)

회사명	purging 전의 측정값	N ₂ gas purging 후의 측정값 (ClO_2 농도)*			
		초기	1hr 방치	24hr 방치	48hr 방치
CS	0.154 (0.056)	0.098 (0.000)	0.098 (0.000)	0.124 (0.026)	0.124 (0.026)
SY	0.172 (0.094)	0.078 (0.000)	0.076 (0.000)	0.098 (0.020)	0.098 (0.020)
HI	0.156 (0.080)	0.076 (0.000)	0.072 (0.000)	0.092 (0.016)	0.092 (0.016)
L-DK	0.220 (0.005)	0.215 (0.000)	0.240 (0.025)	0.220 (0.005)	0.240 (0.025)

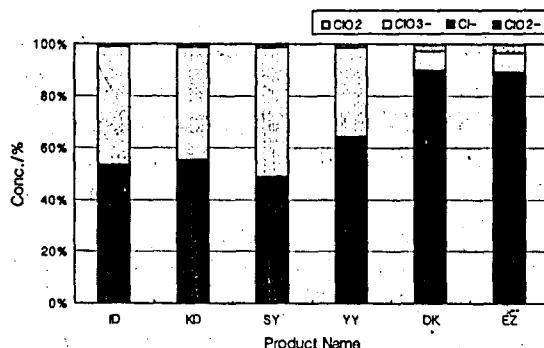
Fig. 2. Titration result in a product before and after 20 min N_2 purging.

함량은 purging하기 전의 측정값에서 purging 직후의 측정값을 빼준 값들이다. 이들 값들은 0.01-0.09%의 농도 분포를 보이고 있다. Table 5와 Fig. 2에는 질소로서 purging 후의 순수 ClO_2 함량이 시간 경과에 따른 변화를 나타냈다. 팔호 안에는 초기 측정 후 시간경과에 따라 다시 생성된 것으로 추정하는 이산화염소의 변화를 나타내고 있다. 위의 측정은 5회 측정값의 평균 값들이며 오차범위는 8% 이내를 보이고 있다. 이 측정 값으로 알 수 있는 것은 ClO_2 를 제거한 후 ClO_2 의 농도가 미량으로 지속적인 증가의 경향을 보이고 있다는 것이다. 이는 안정화이산화염소 용액 내에서 ClO_2 와 다른 이온들간의 화학평형에 의한 것으로 보인다.

국내에서 사용되고 있는 몇개 회사의 안정화 이산화염소 중에 Cl^- , ClO_2 , ClO_3^- 의 함량을 조사하였으며 그 결과는 Table 6에 정리하였다. Fig. 3에는 각 회사별 이들 함량을 종합하여 도시하였다. 각 회사별 ClO_2 의 함량분포는 5.4-10%의 범위를 보이고 있고 ClO_3^- 의 분포범위는 0.7-6.7%의 함량분포를 보이고 있다.

Table 6. Cl^- , ClO_2 , ClO_3^- contents in various products (N=5; unit=%)

업체명	ClO_2	Cl^-	ClO_3^-
ID	5.866 ± 0.112	1.324 ± 0.078	6.192 ± 0.297
KD	6.508 ± 0.078	1.254 ± 0.058	6.082 ± 0.242
SY	5.426 ± 0.073	1.204 ± 0.050	6.718 ± 0.216
YY	6.758 ± 0.109	0.830 ± 0.035	4.056 ± 0.127
DK	8.126 ± 0.398	0.802 ± 0.011	0.746 ± 0.054
EZ	9.958 ± 0.068	0.470 ± 0.007	0.858 ± 0.016

Fig. 3. Cl^- , ClO_2 , ClO_3^- contents in various stabilized chlorine dioxide solutions.

4. 결론

국내에서 정수장에서 사용하고 있는 소독제 또는 산화제의 종류도 점차 다양화되고 있으며 이를 통한 효율적 사용법이 시급히 확립되어야 한다. 이산화염소는 근간 그것의 부산물이 인체에 유해하다는 보고와 국내에

서 비효율적으로 사용하고 있다는 보고가 되어 있어 이에 대한 시급한 대책이 필요하다. 이에 본 연구에서는 국내에서 사용하고 있는 안정화이산화염소 용액 중에 함유하고 있는 성분분석을 수행하였다. 먹는 물 이산화염소의 검사방법으로는 공정시험법 2종은 적합치 않으며 공정시험법 1종 방법은 공존하는 염소 그리고 중성에서 I을 I₂로 산화시킬 수 있는 모든 화합물들의 방해를 고려하지 않아 이 방법을 그대로 사용되면 순수한 이산화염소의 정량이 될 수 없다. 본 연구에서는 공존하는 염소의 방해를 보정하기 위해 질소로 purging하여 이산화염소를 휘발시킨 후 적정하여 보정하였으며 이때 좋은 결과를 얻을 수 있었다. ClO₂와 ClO₃의 정량법으로 USEPA 방법 300.0b를 다소 변형시켜 사용한 IC 분석법이 적합하였다. 위의 방법으로 국내에서 사용 중에 있는 안정화 이산화 염소를 분석하였을 때 이산화염소의 함량이 0.01-0.09%로 매우 적은 양 함유되어 있고 대부분이 ClO₂와 ClO₃로 구성되어 있었다. 비록 국내에서 생산되는 안정화이산화염소 중에 이산화염소의 함량이 적을지라도 평형관계로부터 극미량이 생성되고 이는 특히 염소와 함께 사용할 때에는 이산화염소가 많이 생성될 수 있기 때문에 이의 활용에 관한 구체적인 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 환경부에서 시행한 '97 선도기술개발사업(제목 : 살균기법 및 부산물 제거기술)의 연구지원으로 수행한 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. M. Aieta and J. D. Berg, *J. AWWA*, **78**(6), 62-72 (1986).
2. T. S. Bedulivich, M. N. Svetlakova and N. N. Trakhtman, *Gigiena y Sanit.*, **10**, 15 (1953).
3. M. Harakeh and M. Butter, Inactivation of Viruses in Municipal Effluent by Chlorine Dioxide: Viruses

- and Wastewater Treatment. Pergamon Press, New York, 1981.
4. G. M. Ridenour and E. H. Armbruster, *J. AWWA*, **41**, 537 (1949).
5. W. C. Ringer and R. S. Ingols, *Amer. J. Public Health.*, **36**, 639 (1948).
6. J. E. Smith and J. L. Mevey, *Proc. ACS Ann Mtg.*, **13**(2), 177 (1973).
7. G. R. Taylor and M. Butler, *J. Hygiene*, **89**, 321 (1982).
8. N. N. Trakhtman, *Gigiena y Sanit.*, **11**, 10 (1948).
9. M. A. Bernarde, *Appl. Microbiol.*, **13**(5), 776 (1965).
10. H. Berndt and H. J. Linnew, *Arch. Hyp. Bacteriol.*, **153**, 41 (1989).
11. Y. S. R. Chen, O. J. Sprout and A. Rubin, *Water Res.*, **19**, 783 (1985).
12. J. E. Wajon, D. H. Rosenblatt and E. P. Burrows, *Environ. Sci. & Technol.*, **16**, 396 (1982).
13. W. J. Masschelein, Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. 1979
14. C. Rav-Acha, *Water Res.*, **18**(11), 1329 (1984).
15. D. H. Rosenblatt, Chlorine Dioxide: Chemical and Physical Properties, In Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials. Edited by R.G. Rice and J.A. Cotruvo, Cleveland, Ohio, Ozone Press, 1978.
16. K. S. Werdehoff and P. C. Singer, *J. AWWA*, **79**(9), 107 (1987).
17. E. M. Aieta, P. V. Roberts and M. Hernandez, *J. AWWA*, **76**(1), 64 (1984).
18. J. N. Jensen and J. D. Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, **24**(7), 981 (1990).
19. A. Sjodin and U. Sundqvist, *American laboratory*, **21**(1), 63 (1989).
20. G. Gordon, K. Yoshino, D. G. Themelis, D. Wood and G. E. Pace, *Anal. Chim. Acta.*, **224**, 383 (1989).
21. 환경부, 수처리의 기준과 규격 및 표준기준, 환경부 고시 제1998-124호.
22. J. D. Pfaff, C. A. Brockhoff and W. O. Dell, Method 300.0 Cincinnati, Ohio, USEPA.
23. E. M. Aieta, P. V. Roberts and M. Hernandez, *J. AWWA*, **76**(1), 64 (1984).