먹는물수질공정시험기준 ES 05310.3b

잔류염소-DPD 분광법

2025

(Residual Chlorine-DPD Spectrophotometry)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 먹는물 중에 잔류염소를 측정하는 방법으로서 N,N-디에틸-*p*-페니렌디아민황산염(DPD, N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine sulfate)으로 발색하여 색소의 흡광도를 515 nm 또는 기기에서 정해진 파장에서 측정하는 방법이다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험기준은 먹는물 중에 잔류염소의 분석에 적용한다.

1.2.2 이 시험기준에 의해 유리잔류염소와 결합잔류염소의 양을 측정할 수 있다.

1.2.3 이 시험기준은 먹는물 중에 잔류염소 0.05 mg/L ~ 2.0 mg/L의 농도범위에서 적절하며 0.05 mg/L의 정량한계를 갖는다.

1.3 간섭물질

1.3.1 시료가 색이나 탁도를 띠면 처리 전의 시료를 사용하여 색을 보정한다.

1.3.2 구리는 잔류염소의 측정을 간섭하는데 10 mg/L 이하로 존재하는 구리는 EDTA를 사용하여 제거할 수 있다.

1.3.3 2 mg/L 이상의 크롬산은 종말점에서 간섭을 하는데 이때 염화바륨을 가하여 침전시켜 제거한다.

2.0 용어 정의

2.1 유리잔류염소

유리잔류염소란 염소(Cl_2)가 물에 용해되어 생성하는 차아염소산(hypochlorous acid, HOCl)과 차아염소산이온(hypochlorite ion, OCl^-)을 의미하며 pH와 온도에 따라 그 비율이 달라진다.

2.2 결합잔류염소

결합잔류염소란 염소, 차아염소산 또는 차아염소산이온이 암모니아와 반응하여 생성한 모노클로라민, 디클로라민, 트리클로라민을 의미한다.

2.3 총 잔류염소

총 잔류염소란 유리잔류염소와 결합잔류염소의 합을 의미한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 분광기(Spectrophotometer)

515 nm 파장 및 기기에서 정해진 파장을 측정할 수 있는 것을 사용한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 N,N-디에틸-*p*-페니렌디아민황산염(DPD) 시약

N,N-디에틸-*p*-페니렌디아민황산염(N,N-diethyl-p-phenylenediamine sulfate, $(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2H_2SO_4$, 분자량 : 262.45) 1.0 g을 잘 분쇄하여 사용한다. 여기에 무수황산나트륨(anhydrous sodium sulfate, Na_2SO_4, 분자량 : 142.04) 24 g을 넣고 혼합하여

백색병에 넣은 다음 습기가 없고 어두운 곳에 보관한다. 담적색으로 착색한 것을 사용하면 안 된다.

4.1.2 인산염완충용액

0.2 M 인산이수소칼륨(potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4, 분자량 : 136.09)용액 100 mL와 0.2 M 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, 분자량 : 40.00) 용액 35.4 mL를 혼합하고, 이에 CyDTA(1,2-사이클로헥산디아민4아세트산, 1,2-cyclohexanediamine tetraacetic acid, $C_6H_6(NH_2)_2(CH_2COOH)_4$, 분자량 : 350.37) 0.13 g을 넣어 녹인 다음 정제수를 넣어 1 L로 한다. 이 용액의 pH는 6.5이다.

4.1.3 에시드레드(acid red) 265

에시드레드 265(N-토르일설포닐H산, acid red 265, $C_{24}H_{19}O_9N_3S_3Na_2$, 분자량 : 635.60)을 105 ℃ ~ 110 ℃에서 3 시간 ~ 4 시간 건조하여 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 잔류염소 표준원액(50 mg/L)

105 ℃ ~ 110 ℃에서 3 시간 ~ 4 시간 건조하여 황산데시케이터 중에서 식힌 표준시약 에시드레드(acid red) 265(N-토르일설포닐H산) 0.329 g을 정제수에 녹여 1 L로 하여 표준원액으로 한다.

4.2.2 잔류염소 표준용액(5.0 mg/L)

표준원액 10.0 mL를 정제수에 녹여 100 mL로 한다.
[주 1] 표준용액으로 에시드레드 대신 과망간산칼륨용액을 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

5.1 수용액 중에 염소는 안정하지 않아 빨리 감소한다. 따라서 잔류염소의 측정은 시료채취 즉시 현장에서 수행한다.

5.2 잔류염소의 측정을 위해 시료채취 후에는 직사광선을 피해야 하고 심하게 흔들지 말아야 한다.

6.0 정도보증/정도관리(QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 방법검출한계 (MDL, method detection limit) 및 정량한계 (LOQ, limit of quantitation)는 정량한계 부근의 농도가 되도록 분석물질을 첨가한 시료 7개를 준비하고 각 시료를 7.0항의 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

6.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료

ES 05001 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1 개의 방법바탕시료(method blank)를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 측정한다.

6.3 현장 이중시료의 측정

현장 이중시료(field duplicate sample)는 동일한 장소에서 동일한 조건으로 중복 채취한 시료로서 한 조사팀이 하루에 20 개 이하를 채취할 경우에는 1 개를 그리고 그 이상을 채취할 때에는 시료 20 개당 1 개를 추가로 취한다. 동일한 조건의 두 시료간의 측정값의 편차는 20 % 이하이어야 한다.

7.0 분석절차

7.1 유리잔류염소

7.1.1 20 mL의 마개 있는 유리 바이알에 10 mL의 시료를 넣는다.

7.1.2 위의 용액에 인산염완충용액 0.5 mL를 첨가한다.
[주 2] 제조사별 DPD 시약에 인산염이 포함되어 있으면 위의 과정을 생략한다.

7.1.3 위의 용액에 0.5 g DPD시약을 넣는다.

7.1.4 기포가 발생하지 않도록 조심스레 잘 섞어 시약을 녹인 다음 즉시 분석한다.

7.1.5 515 nm 또는 기기에서 정해진 파장에서 흡광도를 측정하여 결과 값을 도출한다.

7.1.6 본 시험기준의 원리를 이용한 기기의 보정 및 측정은 제조사별 지침에 따라 수행한다.

7.2 총 잔류염소

7.1.3의 용액에 요오드화칼륨 0.1 g을 넣어 약 2분간 안정화 시킨 후의 정색의 흡광도를 측정하여 총 잔류염소농도(mg/L)를 구한다.

8.0 결과보고

8.1 유리잔류염소

7.1에서 측정한 농도를 유리잔류염소농도(mg/L)로 한다.

8.2 총 잔류염소

7.2에서 측정한 농도를 총 잔류염소농도(mg/L)로 한다.

8.3 결합잔류염소

8.2에서 측정한 총 잔류염소농도와 8.1의 유리잔류염소농도와의 차이로부터 결합잔류염소농도(mg/L)를 구한다.

9.0 참고자료

9.1 US EPA Method 330.5, 1978, Chlorine, Total residual (Spectrophotometric, DPD)

10.0 부록

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.05 mg/L
현장이중시료	상대편차백분율 ± 20 % 이내