

# Application News

No. SSK-UV-2001

## UV/VIS Spectrophotometer

Ultraviolet and Visible Ray Spectrophotometer

자외선/가시선 분광광도계를 이용한 폐수의 색도 측정

(Determination of Wastewater's Color(ADMI) using UV/VIS Spectrophotometer and Adams-Nickerson's Formula)



〈그림 1〉 Shimadzu UV-1900i, UV-2600i model

### ■ 배경

색도(Chromaticity 또는 Degree of color)는 사전적 의미로 명도를 제외한 색상과 채도를 함께 표현한 것으로 산업분야에 따라 그 의미와 기준 및 측정방식이 다양하다. 통상적으로 색의 표현은 국제조명위원회(CIE) 표준표색계에 따라 3차극치에 따른 색도좌표를 구하는 방식이 사용되지만, 특수한 목적에 부합하도록 이를 하나의 수치로 표현하여 사용하기도 한다. 예를 들어, 맥주의 색을 표현하는 방법으로 로비본드(Lovibond scale)를 비롯해 SRM(Standard Research Method), EBC(European Brewing Convention scale)의 3가지 방식이 사용되고 있으며, 이는 3원색에 의한 색차 표 값보다는 맥아 또는 맥주 색상의 진한 정도를 하나의 수치로 표현하여 제품의 정보를 쉽게 인지할 수 있도록 하고 있다.

환경 분야에서는 하천수나 폐수 같은 물의 오염도를 평가하기 위한 지표 중 하나로서 색도가 이용되는데, 이는 유기물의 부패에서 오는 휴믹산과 폴빅산, 혐기성 분해로 인한 철 및 망간 화합물, 펄프, 제지, 염색, 염료, 섬유공업 등에서 배출되는 고색도의 폐수 등에 의해 오염된 물일수록 빛의 투과율이 떨어지는 것을 근거로 한다.<sup>1)</sup> 국내에서는 일부 폐수배출시설에 대해 〈표 1〉과 같이 색도의 배출허용기준을 설정하고 있는데<sup>2)</sup>, 여기서 말하는 색도(Color)는 백금(Pt) 약 1 mg, 코발트(Co) 약 0.5 mg이 물 1 L에 녹아 있는 용액의 색도를 1 도(CU: Color Unit)로 규정하여 시료의 색상과 관계없이 단순 색도차 또는 단일 색도차를 계산하여 나타낸 것을 의미한다. 국립환경과학원에서 고시한 먹는물수질공정시험기준에서는 색도표준액과 시료를 육안으로 비교 평가하는 비색법과 색도계(Colorimeter)를 이용하는 방법을, 수질오염공정시험기준에서는 자외선/가시선 분광광도계(이하 UV/VIS Spectrophotometer)를 이용하는 방법을 각각 채택하고 있는데, 이는 모두 “백금-코발트법에 의한 색도”를 평가하는 방법이다.<sup>3,4)</sup>

이 중 수질오염공정시험기준은 UV/VIS Spectrophotometer에서 측정된 투과율 수치를 이용해 아담스-니컬슨(Adams-Nickerson)의 색도공식을 근거로 색도값(ADMI: American dye manufacturers institute)을 산출하는 방식으로 미국환경보호청(USEPA)의 시험법과 유사하지만, 계산 과정에 다소 차이가 있다.<sup>3)</sup>

이에 본 뉴스레터에서는 국내 수질오염공정시험기준의 색도 측정 및 산출 방법에 대해 설명하고, 신속한 결과 산출을 위한 엑셀(이하 Excel) 매크로의 활용법을 설명하고자 한다.

〈표 1〉 수질오염물질의 배출허용기준 (물환경보전법 시행규칙 [별표13])<sup>2)</sup>

지역 구분	청정 지역	가 지역	나 지역	특례지역
색도 기준 (도)	200 이하	300 이하	400 이하	400 이하

\* 수질 보전 목적에 따라 환경부장관이 정하여 고시

\* 색도항목의 배출허용기준은 물환경보전법 시행규칙 [별표 4] 제2호18)의 섬유염색 및 가공시설, 같은 호 19)의 기타 섬유제품 제조시설 및 같은 호 23)의 펄프·종이 및 종이제품(색소첨가 제품만 해당한다) 제조시설에만 적용한다.

### ■ 시험 방법 (수질오염공정시험기준)<sup>3)</sup>

#### 1. 시험 용액 준비

Potassium chloroplatinate( $K_2PtCl_6$ ) 1.246 g, Cobaltous chloride( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) 1 g을 염산 100 mL에 녹인 후 정제수를 채워 1 L로 조제한 색도표준원액(500 CU)을 희석하여 〈그림 2〉와 같이 (50 ~ 250) CU 범위로 표준용액을 준비하고, 대상 시료는 여과하였다.



〈그림 2〉 백금-코발트 색도 표준용액

#### 2. 측정

표준용액과 시료를 흡수셀에 담아 아래 〈표 2〉 10분할법 선정 파장표의 각 파장(nm)에서 투과율(%)을 측정한다. 흡수셀은 투과길이 10 mm 또는 50 mm(250도 이하)인 것을 이용하며, 〈그림 3〉과 같이 50 mm 흡수셀을 이용하는 경우에는 사이즈에 맞는 홀더를 이용하도록 한다. 본 시험에서는 〈표 3〉의 조건에 따라 표준용액과 미지시료(폐수)를 측정하였다.



〈그림 3〉 시료의 투과율 측정 (Long-path rectangular cell holder 이용)

〈표 2〉 10분할법 선정 파장표(nm)

	X	Y	Z
1	435.5	489.5	422.2
2	461.2	515.2	432.0
3	544.3	529.8	438.6
4	564.1	541.4	444.4
5	577.4	551.8	450.1
6	588.7	561.9	455.9
7	599.6	572.5	462.0
8	610.9	584.8	468.7
9	624.2	600.8	477.7
10	645.9	627.3	495.2

〈표 3〉 시료 분석 조건

Instrument	UV-1900
Attachment	Long-path rectangular cell holder
Measurement range	(420 ~ 650) nm
Measurement method	Spectrum mode / Transmittance(%)
Slit width	1.0 nm
Sampling interval	0.1 nm

### 3. 색도 산출 방법

1) 10분할법 각 파장에서의 X, Y, Z의 투과율(%)를 구하고, 아래 식과 같이 보정계수를 사용하여 X, Y, Z 값을 구한다.

$$X = 0.09806 \sum X_i, \quad Y = 0.10000 \sum Y_i, \quad Z = 0.11814 \sum Z_i$$

2) 각각 계산된 X, Y, Z에 대하여 〈표 4〉 색도계산표로부터  $V_x, V_y, V_z$ 를 구한다.

〈표 4〉 색도 계산표

XYZ	V <sub>x</sub>	V <sub>y</sub>	V <sub>z</sub>
0.00	0.000	0.000	0.000
0.01	0.008	0.008	0.007
0.02	0.017	0.016	0.014
- 중 략 -			
12.47	4.107	4.071	3.771
12.48	4.109	4.072	3.773
12.49	4.110	4.074	3.774
12.50	4.112	4.075	3.775
12.60	4.127	4.090	3.789
12.70	4.142	4.105	3.803
- 중 략 -			
120.90	-	-	9.993
121.00	-	-	9.996
121.10	-	-	9.999

3) 각 표준액의 색차값(ΔE)과 보정계수(F<sub>n</sub>)을 아래 식으로부터 구하고, 평균보정계수 F 값을 얻는다

$$DE = \sqrt{[(0.23 \times \Delta V_Y]^2 + [\Delta(V_X - V_Y)]^2 + [0.4 \times \Delta(V_Y - V_Z)]^2}$$

$$F_n = \frac{(CU_n \times b_{STD})}{DE_n}$$

$$F = \frac{F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_n}{n}$$

CU<sub>n</sub> : 표준액의 색도  
 DE<sub>n</sub> : 표준액의 색차값  
 b<sub>STD</sub> : 흡수셀의 층장(cm)  
 F : 표준액의 평균보정계수

4) 표준액으로부터 계산된 평균보정계수(F)와 시료의 색차값(ΔE)으로부터 시료의 색도(CU)를 산출한다.

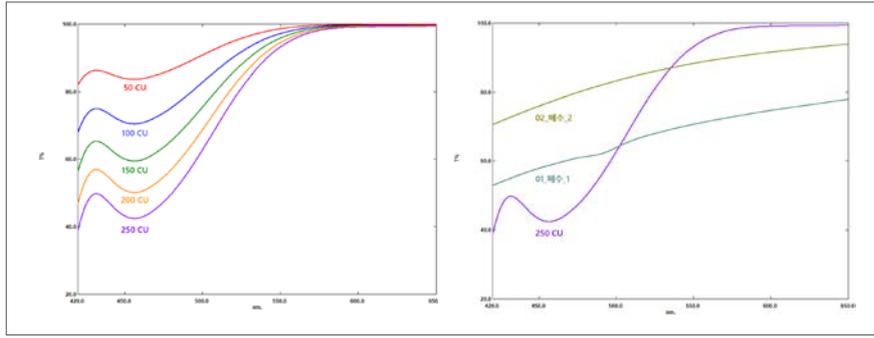
$$CU_{sample} = \frac{F_1 \times DE_{sample}}{b_{sample}}$$

DE<sub>sample</sub> : 시료의 색차값  
 b<sub>sample</sub> : 흡수셀의 층장(cm)

## ■ Excel 매크로를 이용한 색도 산출

### 1. 투과율 측정 (UV Probe)

UV Probe 프로그램을 이용하여 〈표 3〉의 분석 조건에 따라 색도 표준용액과 폐수시료를 측정하여 〈그림 4〉와 같은 스펙트럼을 얻었다. 이후 Excel 매크로 프로그램을 활용하기 위해 측정된 스펙트럼 파일(\*.spc)은 텍스트 파일(\*.txt) 형태로 저장하였다.

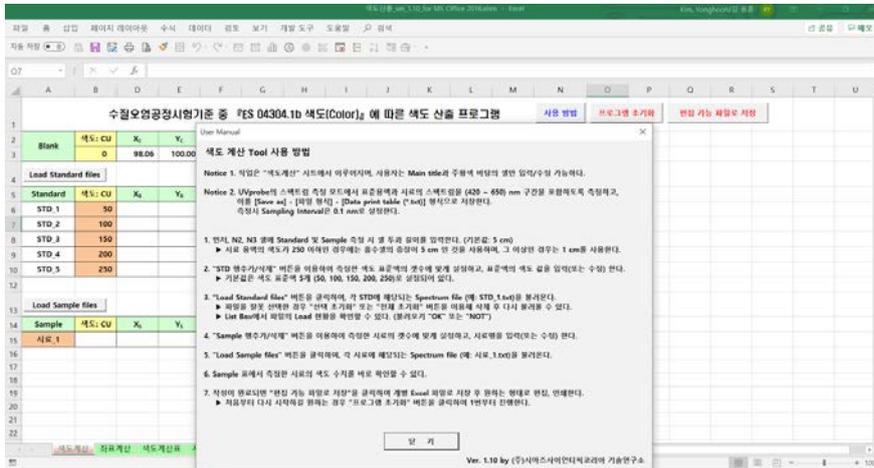


(그림 4) 색도 표준용액과 폐수 시료의 투과율 스펙트럼

2. Excel 매크로 프로그램을 이용한 색도 산출 과정 및 결과

매크로 프로그램을 이용해 폐수 시료 2종에 대한 색도를 다음과 같은 절차에 따라 산출하였다.

1) 매크로 프로그램을 실행한다.



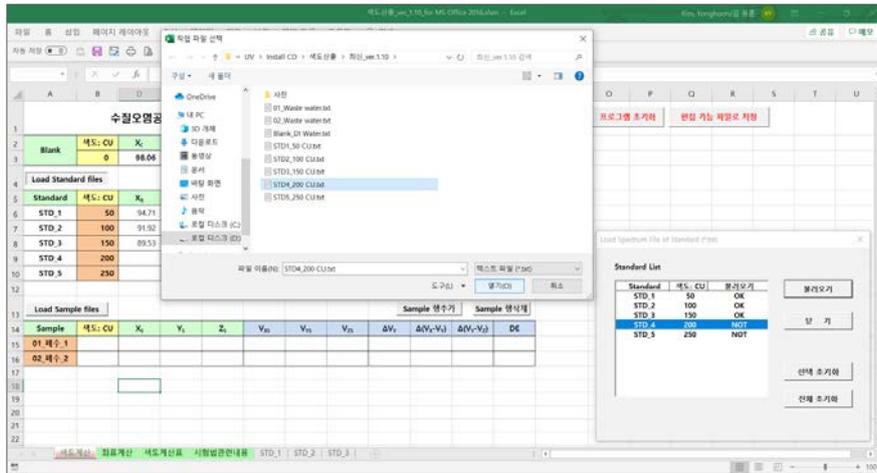
(그림 5) 색도 산출 매크로 프로그램 실행화면

2) 색도 표준용액의 개수와 농도, 시료 개수와 시료명, 흡수셀 투과길이 등 세부 정보를 입력한다.



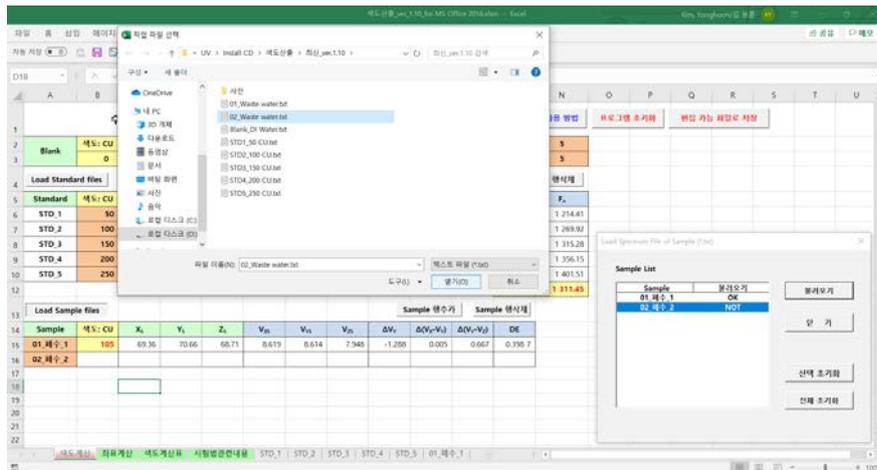
(그림 6) 초기 화면 입력란 (주황색 바탕 셀)

3) 측정한 색도 표준용액의 투과율 스펙트럼 파일 (\*.txt)을 불러온다.



〈그림 7〉 색도 표준용액 스펙트럼 파일 불러오기

4) 측정한 시험 시료의 투과율 스펙트럼 파일 (\*.txt)을 불러온다.



〈그림 8〉 시험 시료의 스펙트럼 파일 불러오기

5) 색도는 자동으로 산출되며, 이를 편집 가능한 형태의 파일 (\*.xlsx)로 저장한 후, 원하는 형태의 보고서로 출력한다.

**수질오염공정시험기준 중 『ES 04304.1b 색도(Color)』에 따른 색도 측정 결과**

Blank	색도: CU	Xc	Yc	Zc	V <sub>IR</sub>	V <sub>VR</sub>	V <sub>VR</sub>	V <sub>VR</sub>	ΔV <sub>r</sub>	Δ(V <sub>c</sub> -V <sub>r</sub> )	Δ(V <sub>r</sub> -V <sub>2</sub> )	DE	F <sub>n</sub>	
Blank	0	98.06	100.00	118.14	9.902	9.902	9.903							
Standard	색도: CU	X <sub>s</sub>	Y <sub>s</sub>	Z <sub>s</sub>	V <sub>IR</sub>	V <sub>VR</sub>	V <sub>VR</sub>	V <sub>VR</sub>	ΔV <sub>r</sub>	Δ(V <sub>c</sub> -V <sub>r</sub> )	Δ(V <sub>r</sub> -V <sub>2</sub> )	DE <td>F<sub>n</sub></td>	F <sub>n</sub>	
STD_1	50	94.71	97.35	100.59	9.769	9.798	9.293	-0.104	-0.029	0.506	0.205 9	1 214.41		
STD_2	100	91.92	94.97	86.32	9.655	9.704	8.735	-0.198	-0.049	0.970	0.393 7	1 269.92		
STD_3	150	89.53	92.77	74.23	9.555	9.615	8.208	-0.287	-0.060	1.408	0.570 2	1 315.28		
STD_4	200	87.45	90.73	63.84	9.466	9.530	7.707	-0.372	-0.064	1.824	0.737 4	1 356.15		
STD_5	250	85.65	88.84	55.12	9.388	9.451	7.243	-0.451	-0.063	2.209	0.891 9	1 401.51		
													<b>F</b>	<b>1 311.45</b>
Sample	색도: CU	X <sub>s</sub>	Y <sub>s</sub>	Z <sub>s</sub>	V <sub>IR</sub>	V <sub>VR</sub>	V <sub>VR</sub>	V <sub>VR</sub>	ΔV <sub>r</sub>	Δ(V <sub>c</sub> -V <sub>r</sub> )	Δ(V <sub>r</sub> -V <sub>2</sub> )	DE <td>F<sub>n</sub></td>	F <sub>n</sub>	
01_색수_1	105	69.36	70.66	68.71	8.619	8.614	7.948	-1.288	0.005	0.667	0.398 7			
02_색수_2	63	86.23	88.35	90.38	9.413	9.430	8.900	-0.472	-0.017	0.531	0.239 1			

〈그림 9〉 색도 산출 결과

### 3. 색도 산출 매크로 프로그램의 소개

상기 시험법은 각 시료마다 총 30개 파장의 투과율 측정값을 이용하지만, <표 4> 색도 계산표로부터 참조된 값이 계산에 활용되기 때문에 UV Probe, LabSolutions UV와 같은 기본 Software의 수식 작성 기능을 활용하는 데에 한계가 있다. 본 매크로 프로그램은 아래와 같은 특성을 통해 수질오염공정시험기준에서 요구하는 색도 측정을 빠르고 간편하게 수행할 수 있도록 도와준다.

- 1) <표 2>의 30개 파장에 대해 UV/VIS Spectrophotometer의 운용 프로그램의 복잡한 Method 설정 없이 (420 ~ 650) nm 범위의 스펙트럼 스캔 데이터를 활용할 수 있다.
- 2) 텍스트 파일(\*.txt)로 저장된 스펙트럼 데이터를 불러오는 것 외에 추가 작업이 요구되지 않는다.
- 3) 표준용액의 개수와 농도, 시료 개수와 시료명, 측정 셀 길이의 수정이 가능하다.
- 4) 편집 가능한 형태로 저장하여 원하는 리포트 형식으로 변경 가능하다.
- 5) <표 4> 색도 계산표 참조 시 XYZ 값이 항목의 중간 값에 위치하는 경우  $V_x$ ,  $V_y$ ,  $V_z$ 의 값을 선형 근사추정 방식으로 참조하여, 반올림 방식에 따른 오차를 방지한다.

### ■ 결론

본 뉴스레터는 UV/VIS Spectrophotometer를 이용하여 폐수의 투과율 스펙트럼을 측정된 후, 색도 산출 엑셀 매크로 프로그램을 활용하여 보다 간편하게 국내 수질오염공정시험기준에 적합한 색도 산출이 가능함을 확인하였다.

### ■ 참고 문헌

1. 먹는물 수질기준 해설서, 환경부·국립환경과학원, 2017.06, 100
2. 물환경보전법 시행규칙 [환경부령 제829호] [별표 13] 수질오염물질의 배출허용기준(제34조 관련), 환경부, 2019.10.17
3. 수질오염공정시험기준, 국립환경과학원고시 제2019-63호, 2019.12.24
4. 먹는물수질공정시험기준, 국립환경과학원고시 제2018-66호, 2018.12.21