선박 평형수 내 총 잔류 산화물(Total Residual Oxidant) 분석을 위한 Potassium Iodide (KI) Sensor 적용가능성 평가

Feasibility Study on Potassium Iodide (KI) Sensor for Measuring Total Residual Oxidant in Ballast Water

권재형 · 임헌진 · 이광호 · 이해돈 · 김대원[†]Jae Hyeong Kwon · Heon Jin Lim · Gwan Ho Lee · Hai Don Lee · Dae Won Kim[†]

(주)테크로스 중앙연구소

Techcross, Central Research Center

(Received July 26, 2016; Revised October 24, 2016; Accepted November 4, 2016)

Abstract : Potassium iodide (KI) TRO sensor for measuring total residual oxidant which is an index for disinfection and neutralization in ballast water has been constructed. The results of UV absorption wavelength and absorbance test in various TRO concentrations show high linear correlation ($r^2 = 0.9825$) at 350 nm wavelengths and it can be possible to visualize numerical value of TRO concentration (0.1~7.0 mg/L). The result of comparison test according to TRO concentration between the KI based TRO sensor system and the DPD based TRO sensor system showed identical trend. Overall results indicated that the KI TRO sensing system could be applied for continuous TRO concentration measurement in ballast water treatment system.

Key Words : Iodide Titration, KI TRO Sensor, Ballast Water Treatment System

요약 : Potassium iodide (KI) TRO sensor에 의한 선박평형수의 살균 및 중화배출 기준이 되는 총 잔류 산화물(TRO)의 농도 분석 적용 가능성을 검토하였다. UV 흡수파장 도출시험 및 흡광도 분석결과 350 nm 단일파장에서 TRO 농도에 대한 흡광도 값은 높은 상관관계($r^2 = 0.9825$)를 가지며 흡광도 값의 TRO 농도(0.1~7.0 mg/L) 수치화가 가능하였다. 상기 시험결과를 토대로 KI 기반의 센서 시스템 구축을 통해 기존의 센서(DPD 기반 시스템)와의 TRO 농도측정 비교결과 동일한 경향의 측정값이 도출되었으며, KI TRO 센서 시스템이 선박평형수 내 연속 TRO 측정장치로 적용할 수 있는 가능성이 있다고 판단하였다.

주제어 : 요오드 적정법, KI TRO 센서, 선박평형수 시스템

1. 서론

전 세계적으로 해상운송은 지속적으로 친환경적으로 진화하고 있으며 이러한 움직임은 선박에서 배출되는 새로운 오염물질을 주목하게 만들었다. 선박에서 배출되는 오염물질 중 가장 대표적인 물질은 선박 평형수이며 이는 선박에 실린 짐의 무게에 따라 선박의 무게균형을 맞추기 위해 의도적으로 주입하거나 배출하는 물이다. 선박평형수의 가장 큰 문제점은 전 세계 해양생태계를 교란 시킨다는 것인데 처리되지 않은 평형수가 그대로 자연에 배출될 경우, 살아있는 생명체나 병원균이 전 세계적으로 퍼져 나갈 수 있다. 이는 지역 환경으로의 비토중 생명체 및 외래 유입종 유입 문제를 유발하며 더 나아가 해양 생태계의 파괴에 이르는 결과를 초래할 수 있다. 이를 막기 위해 전 세계적으로 선박평형수에 대한 국제적 규제를 통한 강도 높은 살균 및 정화기준을 요구하는 실정이다.¹⁾ 선박평형수 살균 및 중화배출의 기준이 되는 총 잔류 산화물(이하 TRO)의 정확한 농도분석을 위해 다양한 TRO sensor가 이용되는데 측정원리에 따라 DPD colorimetric 방식을 이용한 TRO sensing system, ULR-DPD colorimetric, DPD titration, Iodometric method, Amperometric method, electrode method 등이 있

다.²⁾ 각각의 sensing system에 따라 측정범위 및 측정물질 등이 상이하며 Table 1에서 각각의 TRO 센서 시스템 기술에 대한 적용범위를 설명하였다.

Table 1. Comparison of common analytical methods for free and total chlorine in water³⁾

Method	Analysis range (mg/L)	DL ^{a)} (mg/L)	Estimated precision (% RSD ^{b)})	Application
DPD colorimetric	0~5	0.005	1~2%	Free & Total
ULR-DPD colorimetric	0~0.500	0.002	5~6%	Total
DPD titration	0~3	0.018	2~7%	Free & Total
Iodometric	up to 4%	1	NR ^{c)}	Total oxidants
Amperometric titration				
Forward	up to 10	0.0012	1~2%	Free & Total
Back	0.006~1.00	0.0051	2~4%	Total
Electrode	0~1	0.05	10%	Total oxidants

^{a)} Minimum or Estimated detection level

^{b)} Relative standard deviation

^{c)} NR = not reported

현재 선박평형수 처리장치에서 가장 많이 사용되고 있는 TRO 분석방법은 DPD 흡광분석 방식으로 이는 N,N-Diethyl-p-phenylene diamine 시약이 수중에 녹아있는 oxidant와 반응하여 산화물(würster dye)을 형성하면서 자홍색으로 발색이 된다. 이때 산화물의 발색인자가 특정 UV파장(530 nm)으로 이는 가시광선(380~800 nm) 파장범위로 일정한 TRO 농도에 따라 흡광도값이 도출되며, 이러한 원리를 통해 산화제 농도를 수치화 시켜 센서 시스템을 구현한다.^{4,5)} DPD 흡광도 TRO 분석법의 장점은 시약을 이용하여 간단하게 수중 oxidant를 측정할 수 있으며, 측정시간이 매우 짧다는 것이며, 단점으로는 필수시약인 N,N-Diethyl-p-phenylene diamine의 가격이 고가라는 점과 약품 자체에 독성이 있어 해양배출 시 해양 생태계에 악영향을 미칠 수 있다는 점, 약품이 고온(30℃ 이상)에 보관 시 그 유통기간이 현저하게 떨어져 항상 고온을 유지하는 선상에서 사용 시 그 사용주기가 짧아질 수 있다는 점이다. 이에 DPD 흡광분석 측정방식의 장점을 유지하면서 단점을 보완할 수 있는 방법을 연구하던 중 요오드 방식과 흡광방식의 융합을 통해 새로운 TRO 센서개발이 가능하다는 것을 발견하였다.

본 연구에서는 요오드 분석법을 기본으로 TRO 센서개발을 진행하였으며, 요오드 분석에서 필수약품인 potassium iodide(이하 KI)를 이용하여 다양한 농도조건에서의 TRO 분석이 가능한 센서개발 가능성을 검토하였다. 개발방향으로는 KI 약품과 수중 산화제와 반응 시 발색여부 및 UV 흡수파장 도출, 산화제의 농도와 단일 UV 파장에서의 흡광도 값의 개연성, KI의 독성여부 및 내구성 평가를 진행하였으며 최종적으로는 KI TRO 센서 시스템 구축 시 현재 BWMS system에서 가장 널리 이용되고 있는 DPD 센서(C LX_HF science corp.)와의 TRO 농도측정 비교 테스트를 진행하여 KI TRO 센서 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험원리 및 방법

2.1. Iodide titration (요오드 적정법)의 원리

요오드가 관여된 산화-환원 적정법을 요오드 적정법이라고 부른다. 요오드가 산화제로 작용을 하는 직접 요오드 적정법(Iodimetry)에서는 강한 환원제들이 시료가 되고, 시료가 강한 산화제일 경우에는 요오드 이온이 산화되어 유리된 요오드의 양을 간접 요오드 적정법(Iodometry)을 통해 시료의 양을 정하는 두가지 방법으로 구분한다.

본 연구에 적용된 방식은 시료가 강한 산화제 형태로 수중에 존재하는 양을 요오드를 통해 적정하여 시료의 양을 정하는 간접 요오드 적정방식으로 산화제와 요오드의 반응식은 다음과 같다.

위의 식 (1)을 보면 수중에 녹아있는 산화제와 KI가 반응하면서 요오드 이온을 형성하며 노란색으로 발색된다. 이때 일반적인 요오드 적정법은 식 (2)와 같이 요오드 발색 이후 수중에 녹아있는 요오드 이온을 녹말용액과 중화제(sodium thiosulfate)를 통해 중화적정으로 수중 녹아있는 산화제의 양을 산출하지만 본 연구에서는 식 (1)에서 발색된 요오드 이온이 180~780 nm 파장범위에서 발색단(chromophore)기가 되어 광전자를 흡수하는 역할을 하는 분광광도 분석방식을 적용하여 특정파장에 대한 흡수능력 및 산화제 농도에 대한 흡광도 값 및 상관관계를 도출하여 TRO 센서 시스템 구축 가능성을 검증하였다.

2.2. 실험방법 및 장치

2.2.1. 실험방법

KI 시약을 이용한 TRO 센서 적용 가능성을 평가하기 위해서 다양한 시험항목을 검토하였다. 기본적으로 흡광도 측정 방식으로 접근하기 위해 첫 번째로 UV 흡수파장 도출시험 및 TRO 농도별 UV 흡광도 분석을 진행하였고, TRO 농도별 UV 흡광도 분석결과를 토대로 단일파장에서 KI TRO 센서 시스템을 구축하였다. 구축방법은 UV-vis spectrophotometer를 통해 TRO 농도별 흡광도 데이터를 도출하여 검량선 작성 후 이를 프로그램화 하여 흡광도 값을 TRO 농도수치로의 변환하는 방식으로 진행하였다. 실험에 사용되는 시험수는 발라스트 처리수 내 잔류 산화물과 동일한 조건의 실험을 위해 고농도의 sodium hypochlorite (12%, JUNSEI corp.)을 이용하여 생성된 residual chlorine을 통해 실험에 필요한 TRO 시험수를 농도별로 제조하였다.

두 번째로 KI TRO 센서 시스템을 현재 선박평형수 시스템에서 가장 많이 사용되어지고 있는 DPD 흡광도 분석방식의 센서를 대체하기 위한 자체개발 KI TRO 센서를 제작하였다. 제작 간 수중의 산화제와 KI의 반응 시 불완전한 혼합영향의 최소화과 flow cell size의 compact화를 고려하여 제품을 설계하였다.

세 번째로 흡광도 분석결과를 토대로 KI TRO 센서 test-bed를 구축하여 기존의 TRO 센서(DPD type)와 동시에 TRO 농도측정을 통해 수치를 비교하였다. TRO 농도를 연속적으로 측정하는 방식으로 하였으며 TRO 농도조건은 통상적으로 발라스트 시스템에 적용되는 TRO 농도범위를 적용하여 디발라스트(de-ballast)에서의 배출 안전농도인 0.1 mg/L를 저농도로 발라스트 시스템에서 생물살균이 가능하며 소독부산물로 독성물질 생성에 대해 안전한 농도인 7.0 mg/L를 고농도로 하여 점차적으로 농도를 증가시켰고 각 측정농도구간은 1.0 mg/L의 간격으로 하여 측정값을 비교하였다.

마지막으로 KI 시약적용 시 DPD의 단점을 보완할 수 있는지를 판단하기 위해 KI 시약의 내구성 테스트를 진행하였다. 앞서 언급한바와 같이 현재 선박평형수에서 가장 많이 사용되고 있는 DPD TRO 센서의 경우 지시약 역할의 N,N-Diethyl-p-phenylene diamine의 가격이 고가이면서 약품 자체에 독성이 있다는 점, 약품이 고온(30℃ 이상)에 보

Table 2. Application possibility of TRO sensing system using KI reagent

Item	Details	TRO detecting range
UV scanning	Detect of UV scanning range (KI reagent + oxydant solution)	Low range: 0.1~0.9 mg/L High range: 1.0~7.0 mg/L
Calibration	Detect of correlation between UV absorption for solution (KI reagent + oxydant solution) and TRO concentration	
Programming the KI TRO sensing system	Set up the KI TRO sensing system and comparison TRO concentration measurement between KI TRO sensing system and DPD TRO sensor (HACH)	
Comparison of TRO concentration measurement	Comparison TRO concentration measurement (continous condition) between KI TRO sensor and DPD TRO sensor (CLX)	
Durability of KI reagent test	Find out the distribution period of KI reagent on worst temperature condition (50℃)	TRO detecting range : 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 mg/L

* Potassium iodide (99%, Daejung corp.)

* Sodium hypochlorite (12%, JUNSEI corp.)

관 시 그 유통기간이 현저하게 떨어져 그 사용주기가 짧아질 수 있다는 단점(권장 사용기간: 1개월)이 있다. 이러한 단점보완이 가능한지 파악하기 위해 KI 시약을 제조하여 상온과 고온(50℃)환경에 보관 시 TRO 측정이 가능한 사용기간을 평가하였고, 자체특성조사도 함께 진행하였다.

위의 Table 2에 KI TRO sensing 적용가능성 평가항목에 대한 세부사항을 정리하였다.

2.2.2. 실험장치

UV 흡수파장 도출시험 및 TRO 농도별 UV 흡광도 분석을 위해 DR 5000 (UV-vis spectrophotometer, HACH Inc.)를 이용하였으며, KI 센서 시스템 구축 시 TRO 농도측정에 대

Table 3. Specification of UV LED & sensor

Item	Details	Value	Unit
UV LED	DC forward current	1,000	mA
	Forward voltage	3.5 ~ 4.5	V
	Peak wavelength	365	nm
	Max flux output	1,600	mW
UV Sensor	Wavelength of maximum sensitivity	365	nm
	Output setup time	1	ms
	Output voltage (10 mW/cm ² at λ _p)	2.2	V
	Max intensity	15	mW/cm ²

한 비교 데이터 도출을 위해 HACH colorimeter (pocket DPD colorimeter, HACH Inc.)를 사용하였다.

KI 센서 시스템 구축을 통해 도출된 데이터를 토대로 자체적으로 TRO sensor를 제작하였다. TRO 센서를 구성하는 가장 중요한 요소로는 UV LED와 센서이다. UV LED (Model: LZ1-00UV00, LED engin, corp.)는 전류의 제어를 통해 UV 광선을 석영관으로 투과시키는 역할을 하며, UV 센서(Model: ML8511, LAPIS. corp.)는 석영관을 투과하여 산란된 UV 빛에너지를 측정하는 역할로 KI의 발색에 의한 투과도를 측정하여 TRO농도를 수치로 환산하는 역할을 한다. 아래 Table 3에 UV LED와 센서의 사양을 정리하였고 Fig. 1에 UV LED 구동회로를 나타내었다.

KI TRO 센서구동 시 전자제어에 의한 장비제어 순서도에 입각하여 장비가 구동이 되어야 한다. Fig. 2(a)은 KI TRO 센서에 관한 전자제어 구동에 관한 순서도이며 제어 순서도에 입각하여 센서 검증 테스트 장비를 구축하였다. Fig. 2(b)의 구조로 검증 테스트 장비를 제작하였으며 이때 함께 연동한 DPD sensor는 현재 선박 평형수 처리시스템에서 가장 널리 사용되고 있는 CLX (DPD sensor, HF science Inc.)를 사용하였다. 검증 테스트와 동시에 KI 시약의 내구성 평가를 위해 Electric furnace (Model: JSMF-45T, JSR Inc.)를 사용하였다.

Fig. 1. Actuation circuit of UV LED.

Fig. 2. KI TRO sensor operation test, (a) Electric control flowchart of KI TRO sensor, (b) Schematic diagram of KI TRO sensor test-bed.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV 흡수파장 도출시험

산화제가 첨가된 시험수에 KI를 주입하였을 때 노란색으로 발색이 되었으며 발색된 시료를 UV-vis spectrophotometer (DR 5000)를 이용하여 UV 흡수파장을 측정하였다. Fig. 3을 보면 290 nm와 350 nm 구간에서 peak가 형성 되었는데 이는 발색된 시료가 두 개의 파장구간에서 UV파장을 흡수한다는 것을 의미한다.^{6,7)}

상기결과를 토대로 TRO 농도별로 UV 흡수파장에 대한 경향성을 확인하기 위해 저농도에서 고농도의 TRO 시료에 KI를 주입하여 발색된 시료에 대해 UV 흡수파장을 분석하였다. 저농도의 경우 TRO 시료를 0.2 mg/L ~ 0.9 mg/L 범위에서 0.1 mg/L 간격으로 제조하여 분석하였으며, 고농도의 경우 1.0 ~

Fig. 3. Results of UV scanning of TRO solution with KI.

Fig. 4. Results of UV scanning of TRO solution with KI, (a) Low range of TRO, (b) High range of TRO.

7.0 mg/L 범위로 제조하여 UV 흡수파장을 분석하였다. 분석결과 Fig. 4(a)에서 TRO 저농도에 대한 UV 흡수파

장을 볼 수 있는데 290, 350 nm 모두 TRO 농도가 증가할수록 흡광도값이 증가함을 알 수 있으며, 290에 비해 350 nm에서 증가폭이 일정함을 알 수 있었다.

Fig. 4(b)에서는 TRO 고농도에 대한 UV 흡수파장 결과를 보여주며, 이 역시 290, 350 nm에서 모두 TRO 농도가 증가할수록 흡광도값이 일정하게 증가함을 알 수 있었다.

3.2. TRO 농도 별 흡광도 검량선 작성

UV 흡수파장 도출시험을 토대로 KI에 의해 발색된 TRO solution이 290, 350 nm 파장에서 흡수가 되며 특히 350 nm에서는 저농도 TRO 농도에서도 일정한 간격으로 파장이 흡수되는 경향을 확인할 수 있었다. 이에 UV 흡광도 분석을 실시하여 저농도에서 고농도에서의 TRO에 의한 KI 발색시료와 UV 흡광도의 정확한 상관관계를 알아보기 위해 검량선을 도출한 결과 아래의 Fig. 5와 같이 350 nm 파장 구간에서 상관관계수(R^2) 값이 0.9825로써 TRO 농도에 대한 흡광도 값이 상호간에 높은 경향성을 보였다. 이는 KI를 이용한 colorimetric 방식을 통해 TRO sensing system 구축이 가능함을 의미한다.⁸⁾

Fig. 5. Absorption versus of TRO concentration (350 nm).

Fig. 6. Comparison of TRO concentration measurement between KI TRO sensor and DPD TRO sensor.

3.3. KI TRO 센서 시스템 구축

KI TRO 센서 시스템 구축을 위해 DR 5000을 이용하여 Programming 및 기존의 TRO portable sensor (DPD 방식)를 이용하여 TRO 농도에 대한 비교분석 결과 두 개의 센서 시스템 모두 target TRO 농도에서 오차범위($\pm 10\%$) 내로 동일한 결과를 보였다. 위의 Fig. 6은 KI TRO 센서와 DPD TRO 센서의 TRO 농도수치에 대한 결과이다.

3.4. 검증 테스트 통한 TRO sensor 농도비교

KI TRO 센서 시스템을 기초로 하여 현재 선박평형수 시스템에서 가장 많이 사용되어지고 있는 DPD 흡광분석 방식의 센서를 대체하기 위한 자체개발 KI TRO 센서를 제작하여 연속 TRO 농도측정 검증 테스트를 통해 기존 DPD 센서와의 TRO 농도측정 비교 분석을 진행하였다. 실험조건은 인공적으로 테스트 수를 실제 해수와 동일한 조건(salinity: 30 psu)으로 하여 실험을 진행하였다.

아래 Fig. 7(a)에서 자체개발 KI TRO 센서의 3D 형상구현

Fig. 7. KI TRO Sensor test bed. (a) 3D image (b) test-bed.

Fig. 8. Comparison of continuous TRO concentration measurement between KI TRO sensor and DPD TRO sensor.

을 통해 각 부분에 대한 기능에 대해 설명하였고 Fig. 7(b) 검증시험 장치를 보여주고 있다.

Fig. 8에서 보듯이 테스트 결과 전반적인 TRO 농도구간에서 각 센서의 측정값이 비슷한 경향을 보였다. CLX의 측정값은 오차범위 ± 0.1 mg/L을 보이며 안정성을 유지하였고 KI TRO sensor 역시 CLX에 비슷한 경향인 오차범위: ± 0.2 mg/L로 안정된 데이터가 도출됨을 알 수 있었다. 이를 통해 요오드 분석법을 기본으로 TRO 분석센서가 적용이 가능하다는 것을 알 수 있었으며, 더 나아가 현재 선박 평형수에 널리 적용되고 있는 DPD TRO 센서를 충분히 대체할 수 있다고 판단하였다.

3.5. KI 약품 내구성 시험

Table 4를 보면 약 4개월 동안 상온 및 고온 보관상태의

Table 4. Durability of KI & DPD reagent

Duration (month)	Reagent	KI Reagent		DPD reagent	
	Condition Target TRO conc.,	Room temp. (20~25℃)	High temp. (50℃)	Room temp. (20~25℃)	High temp. (50℃)
1	0.1 mg/L	0.09	0.09	0.12	0.08
	0.5 mg/L	0.48	0.47	0.48	0.45
	1.0 mg/L	0.97	0.99	1.02	0.94
	5.0 mg/L	4.9	4.9	5.0	4.8
2	0.1 mg/L	0.11	0.10	0.10	0.05
	0.5 mg/L	0.50	0.48	0.49	0.25
	1.0 mg/L	0.98	1.02	0.98	0.54
	5.0 mg/L	4.8	4.9	4.9	4.2
3	0.1 mg/L	0.10	0.09	0.08	0.05
	0.5 mg/L	0.47	0.48	0.45	0.37
	1.0 mg/L	1.01	0.97	0.90	0.57
	5.0 mg/L	4.8	4.9	4.4	3.7
4	0.1 mg/L	0.09	0.11	0.08	0.03
	0.5 mg/L	0.51	0.50	0.44	0.21
	1.0 mg/L	0.98	0.97	0.87	0.57
	5.0 mg/L	4.9	5.1	4.2	3.2

KI 시약 모두 TRO 분석에 전혀 지장이 없음을 알 수 있었으며, 이는 DPD와 비교 시 동일한 환경조건에서 사용주기가 4배 연장사용이 가능함을 의미한다. 내구성 평가와 함께 KI 시약의 자체특성조사를 통해 DPD와의 차별성을 평가한 결과, 화학물질 관리체계에서 KI의 경우 기존(일반)화학물질로 분류되어 독성이 없어 선박평형수에 적용 후 배출되어도 해양 생태계 파괴문제에 대한 우려가 전혀 없다고 판단된다.^{9,10)}

4. 결론

본 실험에서는 선박 평형수의 살균 및 중화 시 수중 산화제의 농도를 측정하기 위한 TRO sensor를 개발함에 있어, 요오드 적정법을 이용한 센서 시스템 구축 가능성 평가를 수행하였으며 아래와 같은 결론이 도출되었다.

1) KI를 이용하여 TRO 발색시료에 대한 UV 흡수파장 도출시험 및 흡광도 분석결과 350 nm범위에서 저농도에서 고농도(0.1~7.0 mg/L) TRO에 걸쳐 높은 상관관계($R^2 = 0.9825$)가 도출되었으며, 이를 통해 요오드 적정법을 이용한 TRO 센서 시스템 구축이 가능함을 확인하였다.

2) TRO 센서 시스템 구축 및 기존 DPD 흡광분석 방식의 센서와의 TRO 농도분석 비교결과 전반적인 농도범위에 걸쳐서 동일한 양상의 농도측정 결과를 보였으며 측정수치 또한 안정적으로 도출됨을 확인할 수 있었다.

3) KI 시약의 내구성 평가 및 자체특성조사 결과 고온(50℃)보관 조건에서도 4개월 이상 성능을 유지함을 확인하여 DPD 시약 보다 4배 이상 연장사용이 가능하며, 약품특성(일반화학물질, 무독성)에서도 DPD의 단점을 보완할 수 있다고 판단하였다.

4) 향후 KI 시약 개발에 있어서 pH 완충요소, 약품 산화방지, 용존산소 방해억제, 경도제거 등 외부 유입수에 대한 영향을 최소화 할 수 있는 추가적인 약품선정 및 검증 테스트를 통해 TRO 센서로의 KI 시약 인증이 확보되고 실제 선상시험을 통해 실 평형수 조건에서 발라스트 조건(oxidant 생성을 통한 생물사멸 조건) 및 디 발라스트 조건(환원제 주입을 통한 TRO 중화조건)에서의 TRO 농도검증이 완료되면 DPD 방식의 TRO 센서 시스템을 대체 가능할 것으로 예상된다.

Acknowledgement

본 논문은 2016년도 해양수산부의 「USCG Phase II 기준 부합 선박평형수 설비개발 및 시험, 평가, 인증 시스템 구축 (No. 20130015)」과제의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

1. Zhang, N., Hu, K. and Shan, B., "Ballast water treatment using UV/TiO₂ advanced oxidation processes an approach to invasive species prevention," *Chem. Eng. J.*, **243**, 7~13 (2014).
2. Xua, J., Feng, K. and Weck, M., "Free chlorine sensing using an interferometric sensor," *Sensors and Actuators B.*, **156**, 812~819(2011).
3. Harp, D. L., "Current Technology of Chlorine analysis for water and wastewater," Technical information series, Booklet No. 17.
4. Carlsson, K., Moberg, L. and Karlberg, B., "The miniaturisation of the standard method based on the N,N-Diethyl-p-phenylene diamine (DPD) reagent for the determination of free or combined chlorine," *Water Res.*, **33**(2), 375~380(1999).
5. Moberg, L. and Karlberg, B., "An improved N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection," *Anal. Chim. Acta.*, **407**, 127~133(2000).
6. Chen, L., Lu, W., Wang, X. and Chen, L., "A highly selective and sensitive colorimetric sensor for iodide detection based on anti-aggregation of gold nanoparticles," *Sensors and Actuators B.*, **182**, 482~488(2013).
7. Pastor, J., García-Oliver, J., López, J. and Micó, C., "Application of UV-Visible Light Absorption and Scattering technique to low absorption fuels under diesel-like conditions," *Fuel*, **179**, 258~266(2016).
8. Nabavi, S. and Alizadeh, N., "A highly sensitive and selective turn-on fluorescence sensor for iodide detection based on newly synthesized oligopyrrole derivative and application to real samples," *Sensors and Actuators B.*, **200**, 76~82(2014).
9. A manual of Korea chemicals control act(2015).