

PC7) 하천 방류수의 COD 모니터링을 위한 전기화학적 측정방법에 관한 연구

강태영*, 조주영, 이용석, 하정한¹, 신정원¹, 차근식, 남학현
광운대학교 자연과학대학 화학과, ¹(주)아이센스 부설연구소

1. 서 론

화학적 산소요구량(chemical oxygen demand; COD)은 환경수질시료 오염도 파악에 매우 중요한 인자 중 하나이다. COD는 수질 시료 중에 포함됨 유기화합물과 일부 무기화합물을 화학적으로 분해시킬 때 필요로 하는 산소 요구량으로, 호조 및 하천 그리고 하수 및 산업 폐수 등의 오염 척도로 사용된다. 국가적으로도 호조나 하천 등의 수자원 관리 및 배출수나 방류수 등의 감시에 있어 엄격한 COD 농도 규제를 적용하고 있으며, 수질관리 감시체계에 서는 오염원에서의 COD 모니터링이 필수 관리·감독 사항이다.

COD 측정방법으로는 망간법(COD_{Mn})과 크롬법(COD_{Cr})이 사용된다. 이러한 분석방법은 MnO_4^- ($E_0 = 1.37$ V)와 $Cr_2O_7^{2-}$ ($E_0 = 1.51$ V)와 같은 산화제를 사용하여 시료의 유기물을 약 30분 또는 2시간 산화 분해시킨 후 잔류하는 산화제량을 산화-환원적정법 또는 비색법을 통해 유기물 산화분해에 소비된 산소량을 계산한다. 그러나 유독한 산화제의 사용과 긴 측정시간이 소요되는 것은 실험하는 사람의 숙련도에 따라 측정결과가 달라질 수 있으며 빠르게 변하는 COD 부하량에 적절히 대응할 수 없다는 단점을 가지고 있어 수질 감시를 위한 COD 모니터링에는 다소 어려움이 있다. 이에 전기화학적으로 다양한 유기물들을 산화 분해하는 방법, 즉 물의 전기분해를 통해 생성된 산소를 산화제($E_0 = 1.229$ V)로서 사용하는 방법이 제안되었다. 다양한 금속산화물 전극은 전기화학적 촉매로서 산소전이반응을 빠르고 안정하게 유도하여 다양한 유기화합물을 효과적으로 산화시키는 것으로 보고되고 있으며, 몇몇 논문에서는 금속산화물 전극을 사용하여 전기화학적 산소 요구량(electrochemical oxygen demand; EOD)이라는 개념을 도입하여 COD와의 상관관계를 보고한 바가 있다. 특히 이산화납(PbO_2) 전극은 전기화학적으로 이용 가능한 전위범위가 넓고 다양한 유기화합물들에 대해 매우 안정적으로 산소전이반응을 유도함으로써, 수질의 COD 측정에 있어 성공적으로 적용한 사례들이 있다.

본 연구에서는 이산화납 전극을 제작하여 포도당(glucose)과 그 외의 다양한 유기물질들에 대한 효과적인 산화조건을 연구하였으며, 국내 하천 방류수(서울 중랑천)의 전기화학적 산소 요구량을 측정하여 COD_{Cr}과의 상관관계를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 이산화납 전극 제작

백금 전극에 전기도금 방법으로 이산화납 전극을 제작하였다. 전기도금은 0.1 M

Pb(NO₃)₂를 포함하는 도금용액에서 순환전압법(cyclic voltametry; CV)를 사용하여 백금 전극 표면에 이산화납층을 형성하였다. 형성된 이산화납 전극은 순환전압곡선의 봉우리 전압 (peak potential)을 통해 확인하였다.

2.2. 전기화학을 이용한 산소 요구량 측정

본 연구에서는 제작한 이산화납 전극을 이용하여 전류법(amperometry) 측정으로 glucose, tannic acid, humic acid, lignin과 같은 유기물질에 대한 감응특성을 조사하였다. 또한 서울시 중랑천 하천시료를 5회 걸쳐 채취하고 이를 희석하여 다양한 COD 농도를 포함하는 시료를 조제하여 전기화학적 산소 요구량을 측정하였으며 COD_{Cr}로 얻어진 값과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

백금 전극과 이산화납 전극의 순환전압곡선을 비교하면 백금전극은 1.5 V 이상에서 한 개의 산화 봉우리만이 확인되는 반면, 이산화납 전극은 1.5 V 이상에서와 1.0~1.5 V 사이의 두 개의 산화 봉우리를 확인할 수 있다(Fig. 1). 1.5 V 이상에서의 봉우리는 물의 전기분해로 인한 산소발생반응에 의한 것이다. 또한 수질내 대표적인 유기물질인 glucose를 용액에 포함시키면 1.2~1.5 V 사이의 봉우리가 증가하는 것을 볼 수 있고 따라서 1.0~1.5 V 사이에서의 봉우리는 ·OH 라디칼 생성과 산소전이반응에 의한 산화 봉우리임을 확인할 수 있다. 이산화납과 같은 금속산화물 전극에서의 ·OH 라디칼 생성과 산소전이반응은 다음과 같은 메커니즘이 제안된다. 식 1과 2에서 PbO₂[]는 이산화납 표면을, PbO₂[·OH]는 이산화납 표면에 생성된 ·OH 라디칼을, R은 반응물(유기물질)을, 그리고 RO는 한 개의 산소전이반응에 의해 생성된 생성물(산화된 유기물질)을 나타낸다.

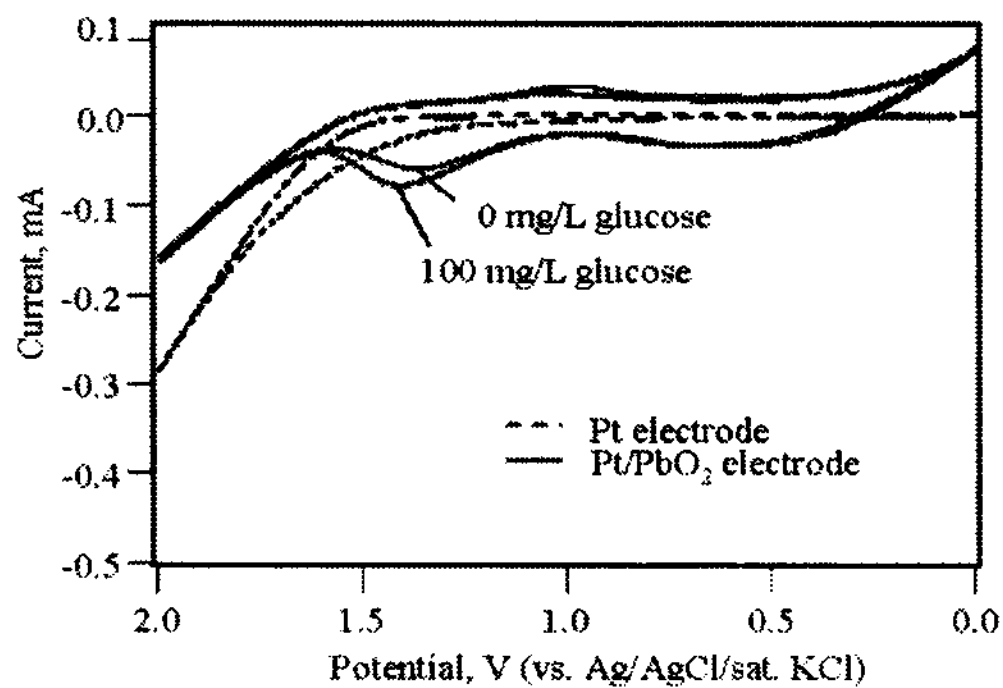
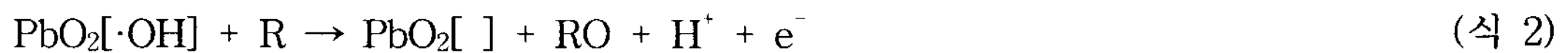


Fig. 1. Cyclic voltammograms of lead dioxide electrode

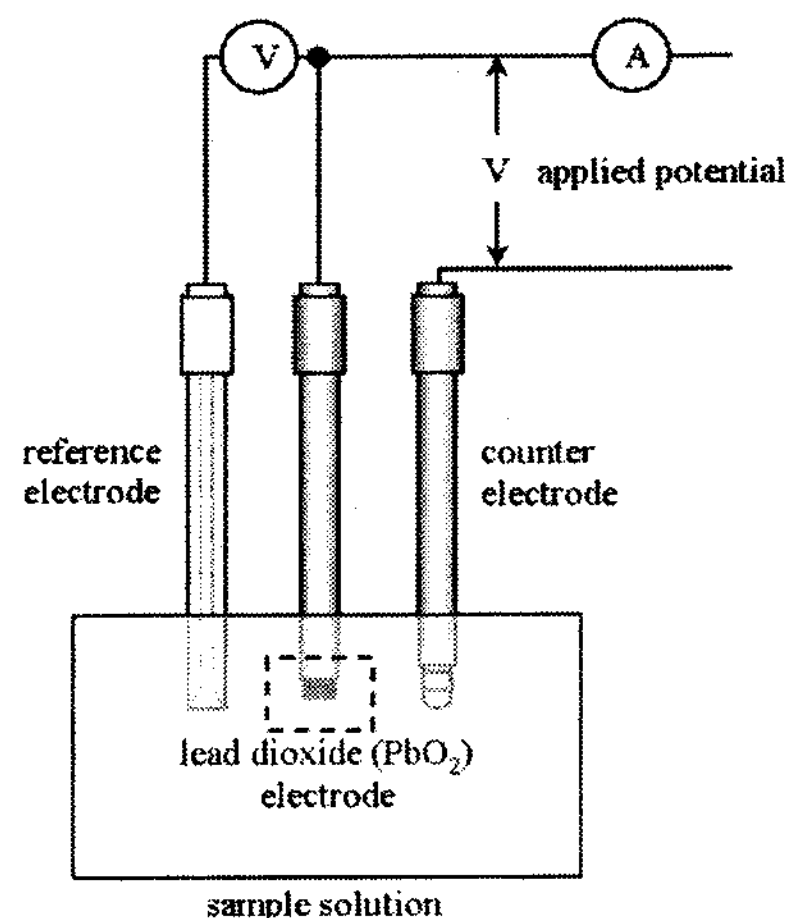


Fig. 2. Amperometric system for measurement EOD

이산화납 전극은 산소전이반응과 경쟁반응인 산소발생반응에 비해 반응속도론적으로 우수한 촉매작용을 하며, 따라서 넓은 전위범위에서 여러 방향족 화합물, 올레핀 화합물, 페놀, 아마이드 등의 산소전이반응을 보다 안정하게 유도한다.

Fig. 2는 산소전이반응에 의해 전기화학적 산소 요구량(EOD)을 측정하기 위한 전류법 측정 시스템을 보여준다. 본 연구에서는 이산화납 전극이 다양한 유기물을 산화하기 위한 인가전위(applied potential)를 +1.25 V로 최적화하였다. 따라서 전류법 측정을 통해 다양한 유기물질들에 대한 감응성을 확인하였으며, 유기물질들을 혼합한 인공시료(10 mg/L glucose + 10 mg/L tannic acid + 2 mg/L humic acid + 2 mg/L lignin)의 전기화학적 산소 요구량을 측정하였다. 그 결과 EOD는 20.49 mg/L로 측정되었고 COD_{Cr}은 23.4 mg/L로 측정되어 환산 인자, k (COD_{Cr}= k ×EOD)를 1.1423로 계산할 수 있었다. 환산인자는 측정법 간의 보정인자라 하겠다. 또한 실제 현장시료를 측정하기 위하여 중량천 하천시료를 5회에 걸쳐 채취하고 이들을 희석하여 20가지의 다양한 COD 농도를 포함하는 시료로 조제하고 EOD를 측정하였다. Fig. 3는 채취한 중량천의 현장시료와 이를 EOD로 측정한 값과 COD_{Cr} 법으로 얻은 측정값의 상관관계를 보여준다. 상관관계 그래프의 기울기가 1.0556으로, 이는 환산인자의 역수값(1/ k)이 된다. 현장의 시료의 다양한 농도 측정을 통해 보다 신뢰할 수 있는 EOD 값의 환산 인자를 얻을 수 있다.

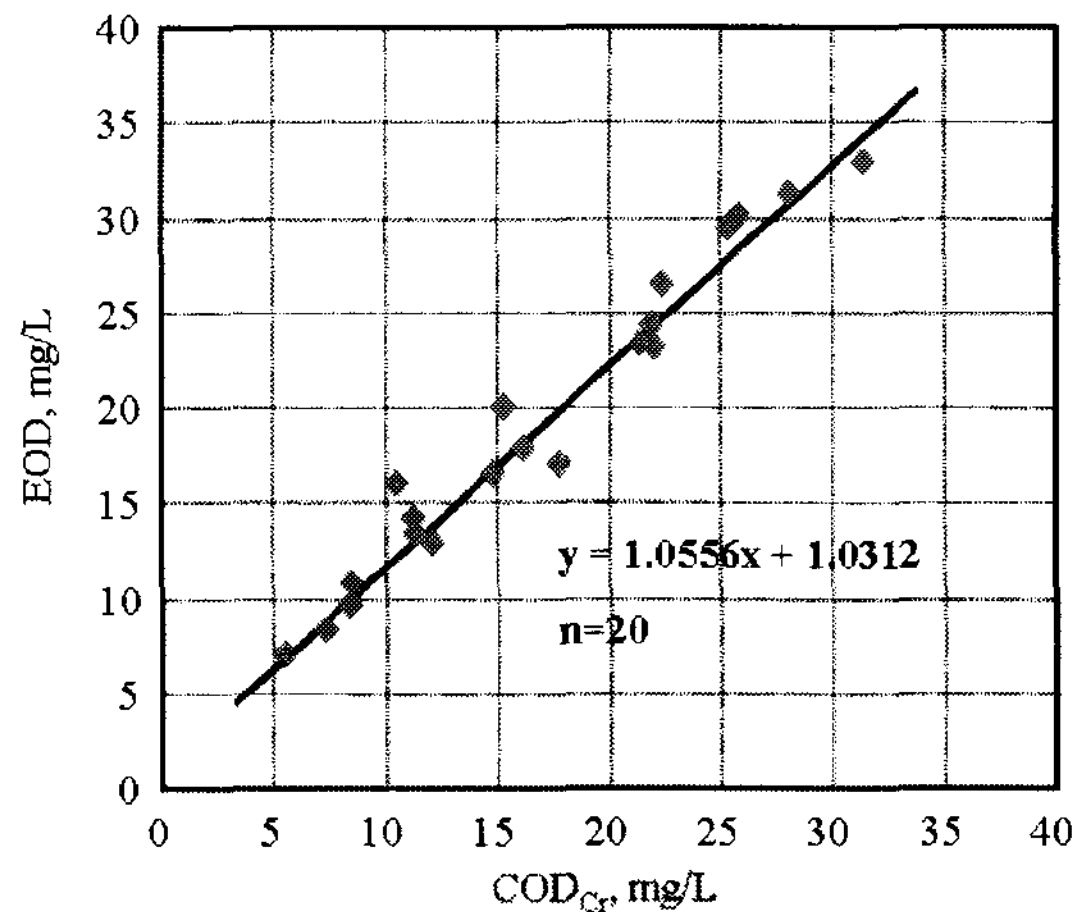


Fig. 3. Comparison between EOD and COD_{Cr} values in real samples.

4. 결 론

하천 방류수의 COD 모니터링을 위하여 전기화학적 산소 요구량 측정이 가능한 이산화납 반죽전극을 제작하였다. 제작된 이산화납 반죽 전극은 0.01 M Na₂SO₄ 전해질 용액에서 +1.25 V의 산화전위 인가를 통해 다양한 유기화합물을 산화 분해하였으며, 이를 COD 값으로 정량할 수 있었다. 또한 인공시료와 실제 수질시료를 분석을 통하여 기존 COD 분석법(COD_{Cr})과 상관관계를 산출함으로써 수질의 급변하는 COD 부화량을 빠르고 쉽게 검출할 수 있었다. 이는 수질 COD 모니터링에 매우 유용한 측정방법으로 평가된다.

참 고 문 헌

- Lee, K.H., Ishikawa, T., McNiven, S.J., Nomura, Y., Hiratsuka, A., Sasaki, S., Arikawa, Y. and Karube, I., 1999. Evaluation of chemical oxygen demand (COD) based on coulometric determination of electrochemical oxygen demand (EOD) using a surface oxidized copper electrode, *Analytica Chimica Acta*, 398, 161-171.
- European Patent: EPO 282 441 B1.
- Ai, S., Wang, Q., Li, H. and Jin, L., 2005. Study on production of free hydroxyl radical and its reaction with salicylic acid at lead dioxide electrode, *J. Electroanalytical Chemistry*, 578, 223-229.
- Popovic, N.D. and Johnson, D.C., 1998. A ring-disk study of the competition between anodic oxygen-transfer and dioxygen-evolution reactions, *Analytical Chemistry*, 70, 468-472.