

해양오염 감지를 위한 활성화탄 코팅 센서에 관한 연구

최 광 재* · 김 영 한**

A Study on an Activated Carbon Coated Sensor for the Detection of Marine Pollution

K. J. Choi · Y. H. Kim

Key Words : 활성화탄 코팅센서(Activated Carbon Coated Sensor), 해양오염(Marine Pollution), 수정진동자(Quartz Crystal Oscillator), 공진주파수(Resonant Frequency), 아세톤(Acetone)

Abstract

Oil spill in sea water is the most frequent and significant problem of marine pollution. As an early detection sensor of the pollution, an activated carbon coated quartz crystal is prepared and examined for its performance of detection sensitivity and stability. Powdered activated carbon and phenol resin is coated on the surface of the sensor and the sensor is baked for an hour.

Adsorption of acetone dissolved in water and salt water is measured using frequency shift of quartz crystal at different concentrations of solute material. The outcome indicates that the sensor preparation is adequate and the measurement of solute concentration is stable and sensitive enough to be implemented in the monitoring of organic pollution of sea water.

* 동아대학교 공과대학 화학공학과

** 정회원, 동아대학교 공과대학 화학공학과 교수

1. 서 론

해양오염의 주요한 원인이며 그 피해가 가장 심각한 것이 유류의 유출에 의한 오염이다. 이러한 오염의 피해를 줄이기 위하여는 무엇보다 예방이 중요하겠지만 일단 오염이 발생하면 초기에 발견하여 적절한 조치를 취하는 것이 최선의 대책이라고 할 수 있다. 이러한 이유로 유류오염의 조기 발견을 위한 여러 가지 방법이 제안되거나 또 실용화되고 있다. 이들 중 가장 효과적인 방법으로 많은 연구가 되고 있는 것이 위성을 이용한 조기 발견이나 이는 대규모의 유출이 있을 때만 유효하게 발견될 수 있고 또 여러 가지 복잡한 측정 및 교신장비가 필요한 단점이 있다. 이러한 문제를 보완할 수 있으며 효과적으로 국소적 해양오염을 측정하기 위한 해수용 유기물 측정센서를 개발하여 그 성능을 시험하고자 한다.

유류오염의 모니터링 시스템에 사용하는 적외선 추출 분광광도법이나 탁도의 측정에 의한 산란광 측정법 및 X-선 회절법 등이 연구되고 있으나 시스템의 소형화와 무인화를 시도하는 데는 많은 어려움이 따르고 있다.

물 또는 액체에 포함된 미량의 유기물을 측정하기 위한 연구가 최근까지도 여러 연구 팀에 의해 진행되어 왔다[1]-[4]. 이들은 주로 수정진동자의

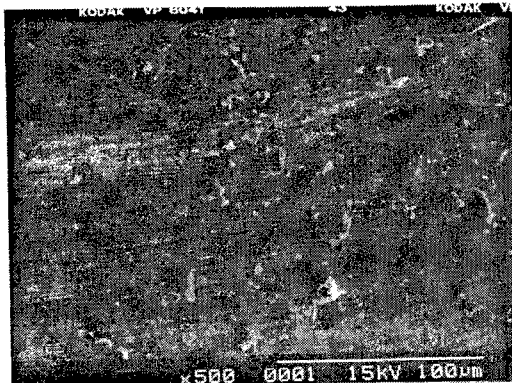


Fig. 1 Photograph of activated carbon coated sensor surface

표면에 특수 물질을 도포하여 물에 포함된 유기물이 쉽게 흡착이 되도록하는 방법을 사용하였다.

활성탄이 유기물을 흡착하는 성질이 우수함은 그 동안 활성탄흡착의 많은 연구들이 이를 증명하고 있으나 활성탄을 수정진동자의 표면에 부착하는 방법에 많은 애로를 갖고 있었다. 수정진동자의 표면에 탄소를 증착시키고 이를 활성화하여 기상에서의 에타놀 농도를 측정한 실험은 발표된 바[5] 있으나 활성탄을 직접 부착시켜 액상흡착에 이용한 연구는 아직 발표된 바 없다. 그 밖에 흑연을 전극 자체로 사용하거나[6] 다이아몬드형 탄소를 전극으로 사용하여[7] 수정진동자 센서로 활용한 연구가 발표된 바 있으나 본 연구와는 다른 목적의 실험에서 활용하였다.

해양에서의 오염측정 영역은 매우 넓으며 또 지속적인 오염 감시를 위해서는 소형의 센서를 이용한 저가의 무인측정시스템의 도입이 필수적이다. 이러한 용도에 적합한 센서로서 수정진동자를 이용한 전기화학적 측정시스템은 소형화와 무인화가 가능하며 또 측정시스템을 엽가로 제작할 수 있는 이점이 있다.

본 연구에서는 활성탄에 페놀수지를 혼합하고 이를 미세하게 분쇄하여 수정진동자 표면에 얇게

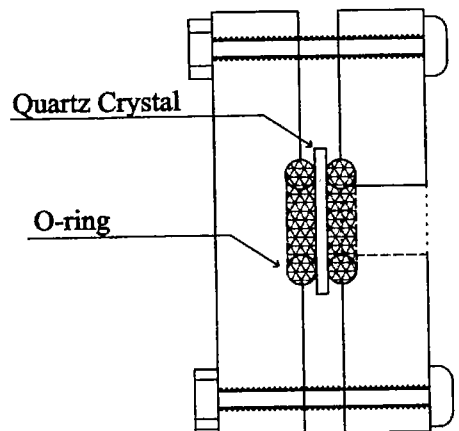


Fig. 2 Diagram of measuring cell

뿌린 후 고정화하여 물과 소금용액에서 아세톤의 농도를 측정 함으로써 해수에서의 유기물 농도를 측정할 수 있는 지 가능성을 검토하여 이를 유류오염에 응용할 수 있는 지를 조사하였다.

2. 실험

2.1 활성탄 코팅 센서의 제작

수정진동자 센서에서 전극 표면에 부착된 질량과 공진주파수의 관계는 Sauerbrey[8]에 의해 다음과 같이 발표되었다.

$$\Delta F = \frac{-\Delta m}{(\mu \rho_Q)^{1/2}} \frac{F^2}{A} \quad (1)$$

여기서 F는 공진주파수, m은 질량, μ 는 점도, ρ_Q 는 수정의 밀도이고 A는 전극의 면적이다. 보통 많이 사용하는 9 MHz 수정진동자는 표면질량이 1 ng 증가할 때 공진주파수가 1 Hz 감소하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 해수 중의 유기물을 수정진동자 표면에 부착된 활성탄이 흡착을 할때 표면질량이 증가하고 그 증가된 질량은 공진주파수의 감소로부터 알아낼 수 있다.

실험에 사용한 수정진동자는 9 MHz의 금전극 진동자이고 활성탄은 야자탄을 원료로한 비표면적 1100 m²/g 의 325 mesh 입상활성탄 (Sin Kwang Chem. Ind. Co., Ltd) 으로 수분함량 10%이하의 것이고 페놀 수지는 Novolac resin (Dong Kwang Chem. Co.) 으로 평균 분자량 400, 순도 99% 이상, 입도 200 mesh에 경화제 (hexamethylene tetramine)가 13% 함유된 것을 사용하였다.

활성탄과 페놀수지를 무게 기준 동일량 혼합하고 이를 마노절구(agate mortar)에서 미세하게 분쇄하였다. 분쇄는 손가락으로 비벼 입자가 느껴지지 않을 때까지 하였으며 입도는 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 약 5 미크론의 입자가 대부분을 차지하였다. 이렇게 얻은 분말을 그림 붓에 묻혀 수정진동자의 위에서 가볍게 털면 진동자의 표면에 약간씩 가벼운 입자가 모이는데 적당량이 될 때까지 계속한다. 그러나 그양이 너무 적어 화학천칭으로는 양을 측정할 수 없어 수정진동자의 진동수 변화로 부터 간접적으로 양을 측정하였다. 공진주파수가 약 5000 Hz 감소하므로 표면에 도포된 활성탄의 무게는 약 5 μ g 에 해당한다.

이렇게 도포된 활성탄을 고정하기 위하여 수정진동자를 160도의 건조기에서 약 1시간 가열하여 페놀수지가 완전히 고착되면서 활성탄이 수정진동자의 표면에 부착되도록 하였다. Fig. 1에 활성탄 입자가 부착된 수정진동자 표면의 사진이 나타나 있다. 고정된 활성탄은 페놀수지에 의해 단단히 부착되어 있기 때문에 진동에 의한 박리의 우려는 없으나 유기물의 흡착 후 탈착에 많은 시간을 요하는 문제가 있으며 이에 대해서는 뒤에 다시 언급하였다.

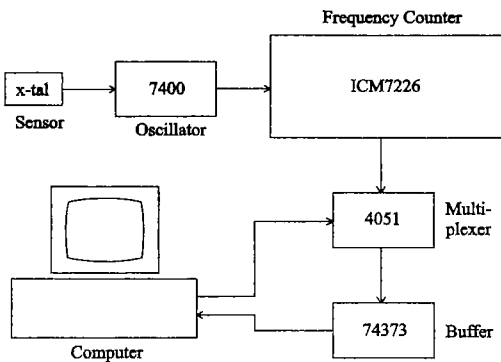


Fig. 3 Schematic of frequency measuring device

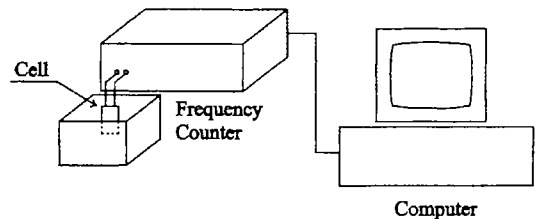


Fig. 4 Experimental setup

2.2 주파수 측정

액체 내에서의 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 측정셀을 제작하고 이 셀에 수정진동자를 설치한 다음 소형 용기에 담야 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정하였다. 공진주파수의 연속적인 측정을 위하여 Fig. 3의 공진주파수 측정장치를 만들고 이를 Fig. 4에서와 같이 PC에 연결하여 연속적으로 실험자료료를 수집하도록 하였다.

2.3 실험방법

측정셀(Fig. 2)에 수정진동자를 설치하고 액량 50 ml의 용기에 그림의 셀을 담근 후 공진주파수를 연속적으로 측정하면서 1000 ppm 농도의 아세톤을 0.2 ml 씩 가하여 교반하였다. 이때의 연속적인 공진주파수 변화를 Fig. 5 와 같이 나타내었다.

실험에 사용한 아세톤은 1급시약이고 물은 역삼투방식으로 처리한 것을 사용하였다. 실험에서 온도의 영향을 고려하여 장치와 실험용액을 충분히 방치하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 액상에서 수정진동자 센서의 감도를 측정하기 위하여 물에 아세톤이 함유되었을 때 각 농도 별로 공진주파수의 변화를 측정하여 Fig. 5 에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 아세톤의 농도가 증가할수록 공진주파수가 감소함을 알 수 있고 또 공진주파수가 일정시간 후에는 안정한 상태를 유지하는 것으로 볼 때 센서의 안정성이 충분한 것을 알 수 있다. 아세톤 농도에 따라 공진주파수가 감소하는 것은 수정진동자 표면에 부착된 활성탄이 아세톤을 흡착하여 그 무게가 증가하는 것을 알 수 있고 그 흡착량이 용액의 아세톤 농도에 비례함을 실험에서 알 수 있다.

본 실험에서 수정진동자의 표면에 활성탄을 코

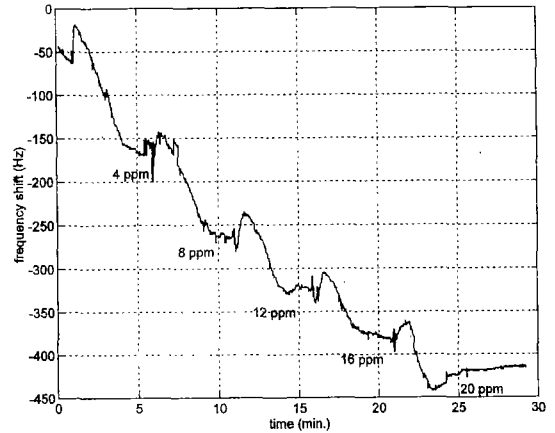


Fig. 5 Frequency variation in acetone containing water

팅한 이유는 활성탄이 대부분의 유기물을 잘 흡착한다는 사실이 이미 잘 알려져 있기 때문에 이를 활용한 것이고 아세톤은 이러한 유기물 중의 대표적인 성분으로 용액 중의 아세톤 농도가 높을수록 흡착되는 아세톤의 양은 평형흡착농도의 증가에 따라 증가하며 이러한 증가를 실험결과로 나타내고자 한다.

아세톤의 농도와 공진주파수의 감소량 사이의 관계를 알아 보기 위하여 Fig. 5의 결과를 Fig. 6과 같이 나타 내었다. 아세톤의 농도가 증가함에 따라 공진주파수의 감소폭이 증가하나 농도가 커질수록 감소폭이 줄어드는 것을 알 수 있다.

본 실험의 활성탄 코팅 수정진동자 센서로 해수에서의 유기물 함유량을 측정할 수 있는지의 가능성을 알아보기 위하여 해수와 유사한 소금농도의 0.5 M NaCl 용액에 대표적인 유기물로서 아세톤을 소량 첨가하여 물에서와 같은 방식으로 실험하였다. 측정된 공진주파수의 변화를 Fig. 7 에 나타내었다. 아세톤의 농도가 증가함에 따라 공진주파수의 감소 폭이 증가함을 알 수 있다. 또 공진주파수의 감소는 아세톤이 수정진동자 표면에 코팅된 활성탄에 흡착됨을 알 수 있다.

실제의 해수 대신 소금용액을 사용한 것은 해수

에 포함된 유기물 및 기타 성분이 센서의 감도 측정에 방해인으로 작용할 수 있기 때문에 실험의 용이함을 위하여 해수와 유사한 소금 용액을 사용하였고 본 실험의 전기화학적 측정에 소금이 큰 영향을 주기 때문에 해수에서 사용하기 위한 센서로 개발하려면 소금이 포함된 용액에서도 사용이 가능하여야 한다.

아세톤의 농도와 공진주파수의 감소량과의 관계를 알아보기 위하여 그변화량을 Fig. 8 에 나타내었다. 아세톤의 농도와 공진주파수 감소량 사이에 직선적인 관계가 있음을 알 수 있다.

이러한 결과를 고려 할 때 수정진동자에 활성탄을 코팅함으로써 유기물의 흡착량을 측정할 수 있고 특히 소금용액 즉 해수에서도 활용할 수 있는 가능성을 보이고 있다.

활성탄의 액상에서의 유기물 흡착은 쉽게 이루어지나 탈착은 많은 시간을 필요로 하기 때문에 활성탄 코팅의 수정진동자 센서를 농도변화가 매우 빠른 용액에서 사용하는 데는 제약이 있다. 이 경우 탈착속도를 증가시키기 위하여 가온을 하거나 탈착을 위한 시약을 사용하는 방법이 있으나 해양오염의 무인 측정시스템용 센서 시스템에서 이러한 추가적인 기능을 첨가하는 것은 현실성이 없다.

그러나 해양의 유류오염을 위한 센서로 사용할 경우는 초기의 오염감지 만으로도 그 기능을 충분히 활용할 수 있으며 수 시간 정도의 시간 경과에 따라 유기물 탈착이 이루어 지므로 이러한 정도의 시간 동안 대기가 가능하다면 센서를 재사용할 수 있을 것이다.

본 연구에서 아세톤에 대해서만 실험하였으나 활성탄의 유기물 흡착성능에 대해서는 이미 많은

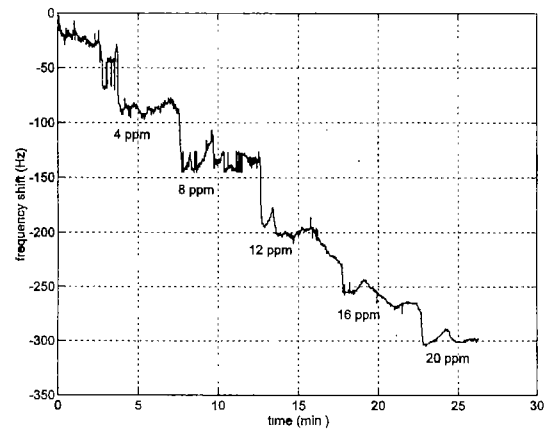


Fig. 7 Frequency variation in acetone containing salt water

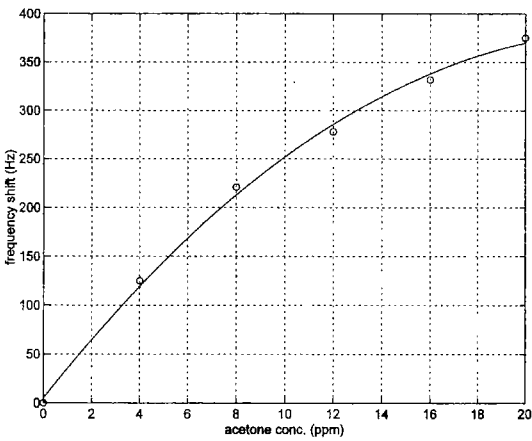


Fig. 6 Relation curve of acetone concentration and frequency shift in water

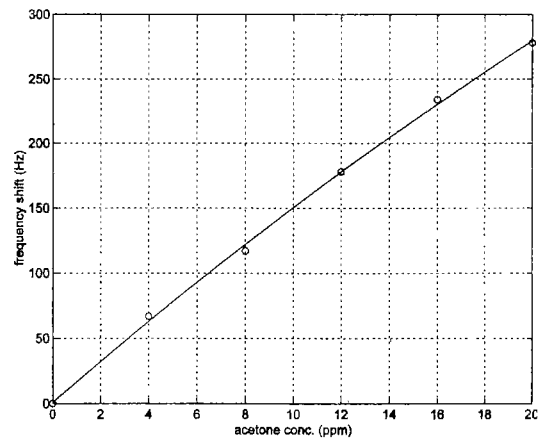


Fig. 8 Relation curve of acetone concentration and frequency shift in salt water

연구에서 입증한 바 있으므로 아세톤 이외의 다른 유기물에 대해서도 비슷한 경향의 결과가 얻어질 수 있다.

4. 결 론

해양오염의 가장 큰 부분을 차지하는 유류오염 등 유기물에 의한 해양오염의 간단한 측정을 위하여 활성탄이 코팅된 수정진동자를 사용하는 실험을 실시하였다.

물과 0.5 M 소금용액에 아세톤을 소량 첨가하여 활성탄 코팅 수정진동자 센서의 공진주파수 감소량을 측정하고 아세톤 농도와 공진주파수 감소량 사이에 비례관계가 있음을 알아내었다. 실험의 결과를 해석할 때 활성탄 코팅 수정진동자 센서를 이용하여 해수에 포함된 유기물의 양을 측정할 수 있음을 알았다.

감 사

본 연구는 한국과학재단지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

- 1) Zhou, R., Haimbodi, M., Everhart, D. and Josse, F., Sensors and Actuators, B:Chemical, B35(1-3), 176-182, 1996.
- 2) Zhou, X. C., Ng, S. C., Chan, H. S. O. and Li, S. F. Y., Sensors and Actuators, B:Chemical, B42(2), 137-144, 1997.
- 3) Menon, A., Zhou, R. and Josse, F., IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 45(5), 1416-1426, 1998.
- 4) Roesler, S., Lucklum, R., Borngraerber, R., Hartmann, J. and Hauptmann, P., Sensors and Actuators, B:Chemical, B48(1-3), 415-424, 1998.
- 5) Kim, J.-M., Chang, S.-M., Suda, Y. and Muramatsu, H., Sensors and Actuators, A:Physical, 72(2), 140-147, 1999.
- 6) Wang, Y., Zhang, J., Zhu, G. and Wang, E., J. Electroanal. Chem., 419(1), 1-6, 1996.
- 7) Moon, J.-M., Park, S., Lee, Y.-K., Bang, G. S., Hong, Y. K., Park, C. and Jeon, I. C., J. Electroanal. Chem., 464(2), 230-237, 1999.
- 8) Sauerbrey, G. Z., Z. Phys., 155, 206-222, 1959.