Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers Vol.21 No.4 2012. 8. pp. 575~581
http://dx.doi.org/10.7735/ksmte.2012.21.4.575 ISSN 2233-6036

전기화학적 산소요구량 측정용 이산화납 전극 센서의 유효성

김홍원*, 정남용+

(Manuscript received: Apr, 30, 2012 / Revised: Jul, 17, 2012 / Accepted: Jul, 21, 2012)

Effectiveness of the Sensor using Lead Dioxide Electrodes for the Electrochemical Oxygen Demand

Hong-Won Kim*, Nam-Yong Chung+

Abstract

The electrochemical oxygen demand (ECOD) is an additional sum parameter, which has not yet found the attention it deserves. It is defined as the oxygen equivalent of the charge consumed during an electrochemical oxidation of the solution. Only one company has yet developed an instrument to determine the ECOD. This instrument uses PbO_2-electrodes for the oxidation and has been successfully implemented in an automatic on-line monitor. A general problem of the ECOD determination is the high overpotential of electrochemical oxidations of most organic compounds at conventional electrodes. Here we present a new approach for the ECOD determination, which is based on the use of a solid composite electrodes with highly efficient electro-catalysts for the oxidation of a broad spectrum of different organic compounds.

Lead dioxide as an anode material has found commercial application in processes such as the manufacture of sodium per chlorate and chromium regeneration where adsorbed hydroxyl radicals from the electro-oxidation of water are believed to serve as the oxidizing agent. The ECOD sensors based on the Au/PbO_2 electrode were operated at an optimized applied potential, +1.6 V vs. Ag/AgCl/sat. KCl, in 0.01 M Na_2SO_4 solution, and reduced the effect of interference (Cl^- and Fe^{2-}) and an expended lifetime (more than 6 months). The ECOD sensors were installed in on-line auto-analyzers, and used to analyze real samples.

Key Words : Chemical Oxygen Demand(화학적 산소요구량), Electrochemical COD Sensor(전기화학적 산소요구량 센서), Tree Electrode System(3 전극계), Lead Dioxide Sensor(이산화납 센서), Response Curve(감응 곡선)

1. 서 론

환경수질의 보존과 유지를 위해 가장 기본적으로 필요한 것은 수질 변화와 오염 정도를 파악하는 것이다[1]. 산업의 발전과 인구의 증가로 수질 오염 문제가 심각해지면서 인간은 수자원의 이용과 관리에 더욱 주안점을 두지 않을 수 없게 되었다[2]. 상수원 및 하천의 오염은 인간생활과 생태계의 정상적인 순환에 큰 문제를 발생시키기 때문에 이들 오염의 정도를 신속하고, 정확하게 측정하는 것은 매우 중요하다. 특히 수질의 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand; COD)의 빠르고 정확

* 숭실대학교 대학원 기계공학과
+ 교신저자, 숭실대학교 공과대학 기계공학과 (nychung@ssu.ac.kr)
주소: 156-743 서울특별시 동작구 상도로 369

한 측정의 중요성은 더욱 크게 부각되고 있으며, COD는 수질 오염 여부를 판단하는 다른 지표들에 비해 그 측정가능 범위와 적용범위가 넓고, 하·폐수처리와 환경정화 분야에 깊이 관여되어 환경정책을 결정하는 매우 중요한 지표로써 이용되고 있다[3].

생화학적 산소요구량(biochemical oxygen demand; BOD)과 더불어 화학적 산소요구량은 환경수질 시료의 오염도 파악에 매우 중요한 인자 중 하나다[4]. COD는 수질 시료 중에 포함된 유기화합물과 일부 무기화합물을 화학적으로 분해시킬 때 필요로 하는 산소 요구량으로서 호수, 하천 , 하수 및 산업 폐수 등의 오염 척도로 사용된다[5]. 국가적으로도 호수나 하천 등의 수자원 관리 및 배출수나 방류수 등의 감시에 있어 엄격한 COD 농도 규제를 적용하고 있으며, 수질관리 감시체계에서는 오염원에서의 COD 모니터링을 하는 것은 필수적인 관리 및 감독 사항이다[6].

이러한 COD를 측정하기 위해서는 주로 측정자가 실험실에서 적정법을 이용하고 있지만[7~8], 다량의 시료를 분석해야 하는 경우에는 시간이 오래 걸리고 많은 인력을 필요로 하게 될 뿐 아니라 재현성이 떨어지며, 빠르고 지속적인 측정이 불가능하기 때문에 실시간 관측이 어려운 실정이다. 또한, 적정할 때 산화제로 사용되는 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$) 및 과망간산칼륨($KMnO_4$), 그리고 그 외 적정 시약들은 또 다른 2차 오염의 원인이 될 수 있다는 위험성을 내포하고 있다.

COD를 측정하는 방법으로는 망간법(COD_{Mn})과 크롬법(COD_{Cr}) 등이 사용된다[8]. 이러한 분석방법은 MnO_4^-와 $Cr_2O_7^{2-}$와 같은 산화제를 사용하여 시료의 유기물을 약 30분, 또는 2시간 산화분해시킨 후 잔류하는 산화제량을 산화-환원 적정법 또는 비색법을 통해 유기물 산화분해에 소비된 산소량을 계산한다. 망간법과 크롬법은 실험실에서 수행하는 습식 분석방법이며, 이러한 COD 습식 분석법은 수질 관리 무인화 자동측정 장치에 적용되기도 하였으나, 유독한 산화제의 사용과 측정시간이 오래 걸리는 것이 문제점으로 항상 지적되었다. 이에 비해 전기화학적으로 다양한 유기물을 산화 분해하는 방법, 즉 물의 전기분해를 통해 생성된 산소를 산화제로 사용하는 방법이 제안되었다[9]. 그러나 이 방법도 전기분해로 생성된 산소 산화제가 이론적으로는 강한 산화력을 가지고 있지만, 유기물 산화에 동역학적 반응속도가 매우 느리기 때문에 다양한 유기물들을 산화시켜야 하는 COD의 측정에는 많은 어려움이 있다.

최근의 연구에서 다양한 금속산화물 전극이 전기화학적 촉매로서 산소전이 반응을 빠르고, 안정하게 유도하여 다양한 유기화합물을 효과적으로 산화시키는 것을 알 수 있었고, 몇몇 논문에서는 금속산화물 전극을 사용하여 전기화학적 산소요구량(electrochemical oxygen demand; ECOD)이라는 개념을 도입하여 COD와의 상관관계를 보고하였다. 특히 이산화납(PbO_2) 전극은 전기화학적으로 이용 가능한 전이범위가 넓지만, 다양한 유기화합물에 대해 매우 안정적인 산소전이 반응을 유도하려면 고려하여야할 많은 문제점이 보고되었다[10~11].

전기화학방식을 이용한 COD 측정기의 작동전극 물질로 사용되는 물질 중 가장 뛰어난 산화력을 나타내는 물질은 이산화납(lead dioxide, PbO_2)이다. 이산화납은 COD 측정용 센서뿐만 아니라 폐수처리를 할 때 전기화학법을 이용한 유기물의 산화 제거에도 활발한 연구가 진행 및 보고되고 있는 전극물질이다. 귀금속 전극 표면에 이산화납을 코팅하는 방법은 탄소 페이스트(Carbon Paste)에 이산화납 분말을 섞어 코팅하는 방법, 졸-겔(Sol-Gel) 법, 그리고 전기화학적 방법을 이용한 전착법(electrochemical deposition) 등이 있다[12~14]. 기존의 전기화학식 측정기는 탄소 페이스트나 졸-겔을 이용하여 귀금속 표면에 이산화납 층을 도입한 전극을 사용하였다. 이러한 제품들은 이산화납 층이 벗겨지면 전극 전체를 새로 구입하여 사용해야 하므로 전극 유지관리 비용이 많이 소요되며, 교체 전극을 구입하기까지의 측정 공백이 발생하게 된다. 이산화납 전극을 이용한 COD 측정용 전극은 특별한 세정장치 없이 전압을 조절하여 전극 표면에 묻어 있는 각종 유기물이나 오염원을 제거하고, 또한 사용 현장에서 담당자가 수명이 다한 전극을 복잡한 재생과정이 없이 쉽게 직접 재생하여 즉시 사용할 수 있는 이점이 있다.

이상과 같은 문제점을 해결하는 동시에 기초자료의 축적으로 이산화납 전극을 이용한 센서의 개발을 목적으로 본 연구에서는 전기화학적 전착법으로 제조한 이산화납 전극을 이용한 COD 센서의 유효성에 관한 실험적 연구를 수행하고자 한다.

2. 실 험

2.1 측정원리

본 연구를 통하여 개발된 전기화학방식의 화학적 산소요구량 측정 센서는 전류법(amperometry)의 일종인 전압-전류법(volta-mmmetry)에 의한 3-전극계로 Fig. 1과 같이 구성한다. 작동전극(working electrode), 보조전극(counter electrode), 그리고 기준전극(reference electrode)을 통하여 일정한 산화전위를 인가하면 작동전극 표면에 OH 라디칼(OH·)이 발생하며, 이때 일정한 전위의 인가를 위하여 작동전극 전위를 기준전극에 대해 일정하게 유지시키며, 작동전극으로 흐르는 전류는 보조전극을 통하여 흐르게 된다. 기준전극으로는 전류가 흐르지 않는다. 일정전위의 제어에 의한 작동전극에 흐르는 전류는 OH 라디칼이 시료 내 유기물을 산화한 후 소모된 양과 비례하며 이를 통해 COD 농도로 환산을 한다[15~21].

3-전극계 전기화학 센서에 있어 작동전극은 분석에 사용하기 위하여 전극반응이 일어나는 전극으로 일정전위를 제어하여 전류를 측정한다. 일반적으로 고체전극 재료를 아크릴, 유리등

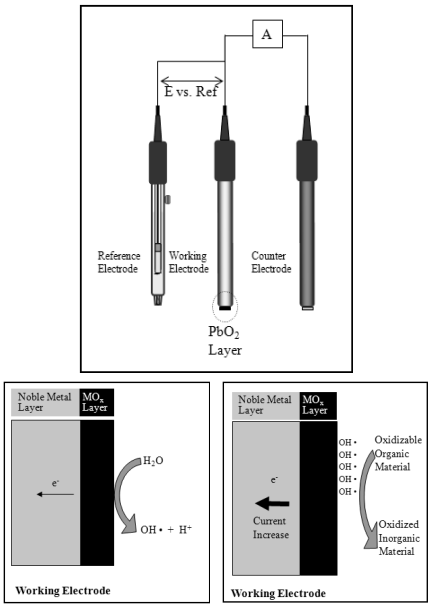

Fig. 1 Measurement system and response principle of electro -chemical COD sensor

의 절연체 끝에 봉입한 것으로서 평판형, 원통, 선형 또는 구상 등과 같은 모양의 전극이 잘 사용된다. 전극재료로는 구리(Cu), 백금(Pt), 금(Au), 카본페이스트 등이 잘 사용된다. 경우에 따라 전극반응의 화학적 기능성을 주기 위하여 산화금속전극을 사용하기도 한다. 보조전극은 작동전극에 흐르는 전류를 흐르게(전류가 기준전극으로 흐름을 피한다) 하기 위한 보조적인 전극으로서 금, 백금, 탄소, 등 전기분해에 의해서 용해 변질하지 않는 재료를 사용한다.

2.2 시약 및 재료

작동전극으로 사용하는 금은 지름 16mm, 두께 1.0mm의 원형전극(순도 99.9%)을 사용하고, 보조전극으로는 지름 20mm, 두께 1.0mm의 원형전극(순도 99.9%)을 사용하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극(Model No. Z113107)을 사용하였으며, 이산화납 분말(PbO_2 powder), D-(+)-glucose(포도당)는 Aldrich 사(St. Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였다.

이외에 실험에 사용된 시약 등은 특급 또는 분석등급에 준하는 것을 사용하였으며, 모든 용액의 제조에는 탈이온수(저항 18MΩ·cm; Yamato Millipore WQ 500)를 사용하였다.

본 실험에서는 COD 측정용 센서 시스템의 최적 조건을 확인하기 위한 인공시료로써 포도당(glucose)을 사용하고, 실제 현장시료의 측정은 대산 삼성석유화학의 최종 방류시료와 서귀포하수처리장의 최종 방류수를 5회에 걸쳐 채취하고, 이를 희석하여 20가지의 다양한 COD 농도를 포함하는 시료로 조제하여 측정한 후 그 실험결과를 COD_{Cr}법으로 얻어진 COD 값과 비교·검토하였다. 또한, 채취한 시료의 보관, 운반 및 COD_{Cr}의 측정 사항은 환경부에서 고시한 수질오염기준에 따라 실시하였다[8].

2.3 실험 장치 및 방법

실험에서 사용하기 위한 전극의 제작 및 최적 조건을 파악하기 위해 순환전압전류법(cyclic voltammetry)과 일정 전류전위차법(chronoamperometry)을 사용하였다. 반응기의 용액은 100ml로 하고, 전극 전착용액으로는 0.1M의 질산용액에 이산화납 3.312g을 녹여 사용하며, 전극활성화를 위한 후처리용액으로는 0.1 M의 황산용액을 제조하여 사용하였다. 또한, 유기물질로는 포도당을 사용하였다.

전극제작은 일정 전류전위차법을 이용하여 인가된 전압조건은 1600mV, 주사속도(scan rate)는 50mV/sec, 반응시간은 2000초로 조절하고, 순환전압전류법을 이용한 전극활성화를 위한 후처리는 인가전압조건은 0～1700mV, 주사속도는 50mV/sec, 반응시간은 1200초로 하였다. 유기물 농도에 따른 전류값의 변화를 확인하기 위해서는 직류전류법(DC amperometry)을 사용하고, 반응기의 용액은 100 ml로 하며, 전해질로는 0.1 Na_2SO_4를 사용하였으며, 유기물질로는 포도당, 에타놀(ethanol), 에타놀 글리콜(ethylene glycol) 등을 사용하였다. 각 유기물질은 마이크로 피펫(micropipet; Pipetman M1000, Glison, USA)을 사용하여 1ml씩 주입하여 농도별 전류값의 변화를 측정하였다. 인가전압은 1200～1700mV로 조절하고, 용액을 혼합시켜 주기 위해 교반장치(MS 300, MTOPS, Korea)를 사용하였으며, 교반속도는 1000rpm까지 가능하도록 하였다.

전기화학적 방법을 이용하여 이산화납 전극과 유기물 농도의 변화에 대한 산화-환원반응성을 확인해 보기위해서는 순환 전압전류법와 일정전류전위차법을 이용하였으며, 일전전위기(potent -iostat; CHI 660A, CH Instrument, Inc. USA)를 사용하였다. 보조전극은 자체 제작한 Au 전극을 이용하고, 기준전극은 Ag/AgCl 전극(Model No. Z113107, Aldrich, USA)을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

이산화납 전극물질 전착(Electrochemical Deposition)은 납(Pb^{2+}) 이온이 함유된 전착 용액을 측정셀에 유입하고 작동전극 표면을 연마(polishing) 및 초음파처리(sonicating)를 간단히 한 후 측정셀에 장착한다. 전착은 전기화학 기술 중 일정전류전위차법을 이용하며, 전극 반응에 필요한 적절한 인가전위가 전극 시스템에 가해지면 Fig. 2와 같이 오른쪽 작동전극의 표면은 왼쪽의 전극과 같은 이산화납 층이 형성된다. 이산화납 층의 전착이 진행되는 동안 상대전극에서는 환원반응이 일어난다. 전착 용액에 납 이온만이 존재할 경우 상대전극에서는 납 이온이 납 금속으로 석출한다. 이러한 경우 전착 용액 내에

서는 이산화납의 생성에 사용되어야 할 납 이온의 농도가 감소하는 속도가 증가하게 된다. 이러한 현상을 방지하기 위해서는 더욱 쉽게 환원이 이루어지는 구리 이온을 첨가함으로써 작동전극에는 이산화납 층이 전착되고 상대전극에서는 구리 금속이 석출되는 것이 가능하다.

Fig. 3은 전극 활성화 후처리(post-deposition treatment) 과정으로서 전기화학적 기술 중에서 순환전압전류법(cyclic volta-mmetry)을 이용하여 묽은 황산 용액에서 시행된다. 전극 활성화 후처리는 이산화납 층의 전착 과정 후에 코팅된 전극 표면을 안정화시키고, 산화 촉매력(catalytic oxidation activity)을 극대화시키기 위해 시행하는 것이다.

순환전압전류법은 일정한 속도로 전극 전위를 반복하여 변환시키면서 전극 반응에서 일어나는 전류를 측정하는 기술로, 전극표면에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 가장 직접적으로 파악할 수 있는 방법의 하나이다. 그러므로 순환전압전류법은 전기화학적으로 활성인 산화/환원 화학 중에서 전극반응의 초기진단법으로 유용하다. 활성화 후처리 조건에서 스캔 범위는 0.6～1.9V, 스캔 속도(scan rate)는 50mV/sec이고, 반복회수(cycle number)는 10사이클이다.

Fig. 4는 순환전류전압법에 의한 전기화학적 측정셀(electro-chemical cell)을 이용하여 측정한 포도당의 순환전압전류(cyclic voltammograms)에 의한 감응곡선(response curve)을 나타낸 것이다. 물의 전기분해로서 1.5V 이상에서는 산소발생 반응이 피크가 되고, 1.0～1.5V 사이에서는 OH 라디칼의 생성이 피크로 되는 것을 알 수 있다. 그러나 바탕용액인 0.1M의 Na_2SO_4 용액과 여기에 포도당 0.01M을 첨가한 용액에서는 1.2V 이상일 때 포도당에 대한 산화 반응이 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 생성된 OH 라디칼이 포도당을 산화시키는 산소전이반응으로 설명할 수 있다. 이산화납과 같은 금속산화물 전극표면에서의 OH 라디칼 생성과 산소전이반응은 다음과 같이 표시된다.

$$H_2O \rightarrow OH_{ads} + H^+ + e^-$$
$$Pb^{2+} + OH_{ads} \rightarrow Pb(OH)^{2+}$$
$$Pb(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow PbO_2 + 3H^+ + e^-$$

Fig. 5는 인가전위에 따른 포도당의 감응성 변화를 검토하기 위하여 앞에서 기술한 순환전압전류법(cyclic voltammetry)에 의한 실험에 따라 1400～1550mV 범위에서 인가 전위를 변화시켜 가면서 측정한 포도당에 대한 정량적 감응곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 전극의 산화력을 높이기 위해 인가전위는 높을수록 좋지만 1600mV 이상에서는 용매의 분해로 인하여 감응이 급격히 저하하고 있으므로 감응이 일어나지 않을 수도 있다.

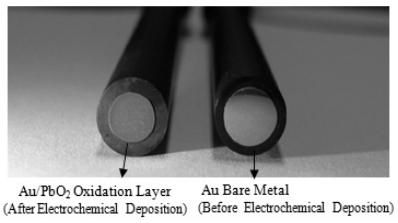

Fig. 2 Electrochemical deposition of Au surface

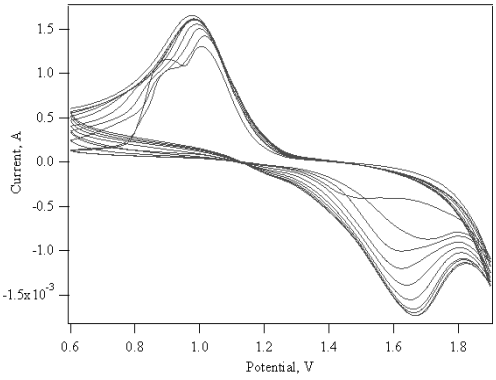

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Au/PbO_2 electrode post-deposition treatment

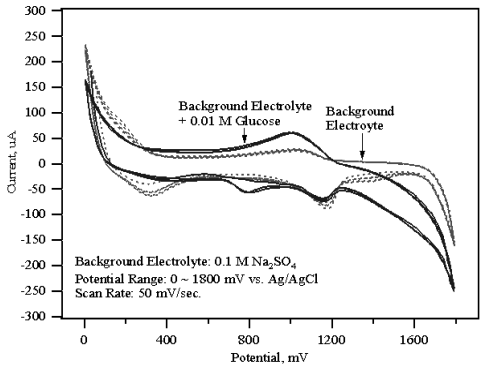

Fig. 4 Glucose response curves of Au/PbO_2 electrode

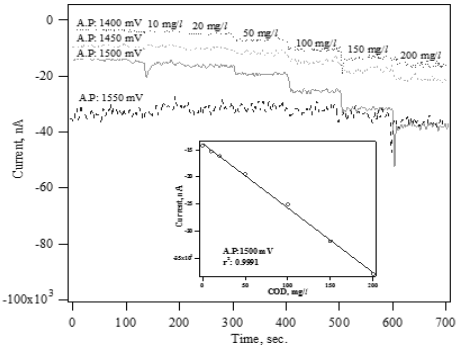

Fig. 5 Effect of various applied voltages with difference glucose concentrations

또한, Fig. 4에서 순환전압전류법에 의한 실험에 따르면 1600mV 까지는 인가전위 증가에 따라 감응성이 커져야 하지만, 1500mV에서 감응이 가장 크고 1550mV에서 거의 감응이 나타나지 않는 것을 보여준다. 이에 대한 원인은 이산화납 층의 벗겨짐 때문인지, 혹은 직접 산화가 간접산화에 의해 감응이 차단되기 때문인지에 대한 명확한 규명은 더욱 많은 보완 실험이 요망된다.

그러나 인가전위 1500mV에서는 이론적 COD 농도 0～200mg/l 구간에서 정량적으로 우수한 감응성을 나타내며, 이들 사이에는 선형 관계(r^2=0.9991)가 성립하는 것을 알 수 있다.

방해이온에 대한 이산화납 전극을 이용한 COD 센서는 시료 내 염화 이온(Cl^-)과 제일철 이온(Fe^{2+})에 대한 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 이산화납 전극의 염화 이온과 제일철 이온에 대한 감응성을 조사하여 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

일반적으로 수질에 포함되어 있는 염화 이온 농도(<350mg/l)와 철 이온 농도(<0.3mg/l)에서는 이들의 방해 영향을 심하게 받지 않는다. COD 측정을 위한 전기화학방식의 전극에서 염화 이온과 제일철 이온의 영향을 최소화하기 위하여 산화전위를 낮추거나 중성의 전해질을 사용한다. 높은 산화전위 인가와 산성, 또는 염기성의 전해질 용액의 사용은 더욱 다양한 유기화합물과 일부 무기화합물을 산화 분해할 수 있다는 장점을 가지고 있으나 그만큼 방해물질의 영향도 크다. 이산화납 전극에서 +1.25V 이상의 산화전위 인가는 염화 이온과 제일철 이온의 방해를 받으며, 또한 강한 산성 또는 염기성 전해질 용액 사용은 전극의 변성을 야기하여 전극수명을 단축시키는 결과로 되었다.

따라서 본 실험을 통하여 COD 측정을 위한 이산화납 전극의 측정 조건은 1500mV 산화전위 인가에 0.1M의 Na_2SO_4전해질 용액을 사용하는 것으로 최적화하였다.

전기화학적 COD(ECOD)는 산화전극을 표준 유기물의 대표적인 포도당으로 검정하여 측정한 값으로 나타낸다. 포도당에 대한 감응성을 파악하기 위해 저농도(0～20mg/l)와 고농도(0～200mg/l)에 대한 감응곡선을 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 도시한다. 0～20mg/l의 저농도 포도당 농도에서 우수한 선형성(r^2=0.999)과 감응기울기(1mg/l 당 0.94218uA)를 보여주고, 0～200mg/l의 고농도 포도당 농도에서도 우수한 선형성(r^2=0.999)과 감응기울기(1mg/l 당 0.96331uA)를 나타낸다.

이산화납 전극을 포도당 표준용액으로 검정하여 다양한 유기물에 대한 ECOD 값을 측정하고 이를 COD_{Cr}법과 비교한 것이다. 측정농도는 10가지의 다양한 유기물질에 대한 이론적 COD 농도를 계산하여 0～100mg/l 농도 구간에서 측정하고, 물에 대한 용해도가 낮은 물질은 포화시킨 용액을 주입하여 측정하였으며, 구조와 분자량이 일정하지 않거나 알려지지 않은 부식산(humic acid)과 리그닌(lignin)은 0.5g/100ml 농도로 제조하

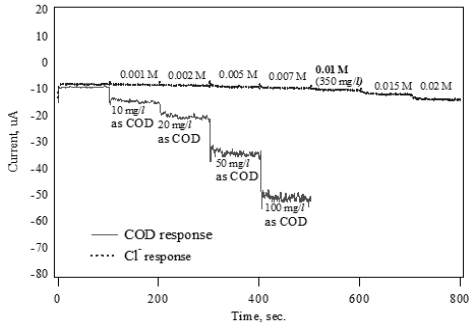

Fig. 6 Response of Au/PbO_2 electrode to glucose and chloride ion interferent

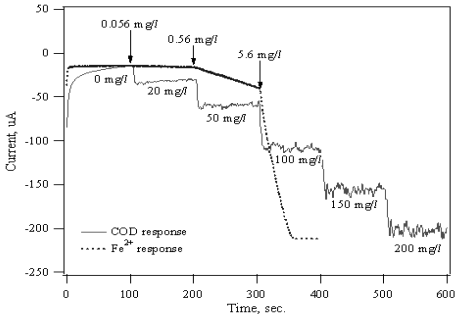

Fig. 7 Response of Au/PbO_2 electrode to glucose and ferrous ion interferent

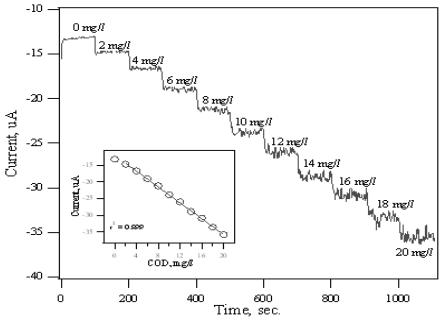

Fig. 8 Response of Au/PbO_2 electrode to glucose at low range

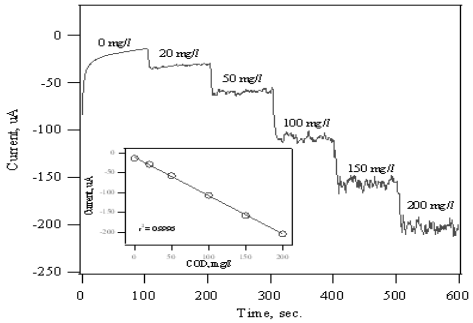

Fig. 9 Response of Au/PbO_2 electrode to glucose at high range

여 일정량을 주입하여 측정하였다.

COD_{Cr}법에 의한 측정값은 100mg/l 포도당의 농도 90.6mg/l 이고, ECOD는 포도당의 ECOD 값을 COD_{Cr}값으로 보정한 값이다(ECOD=k×EOD, k=0.906).

또한, Fig. 10은 COD_{Cr}과 ECOD 측정값을 비교한 것으로서 ECOD 측정값이 COD_{Cr} 보다 산화효율이 다소 낮은 것으로 나타난 것을 알 수 있다. COD 측정을 위한 서로 다른 측정방법의 비교는, 즉 COD_{Cr}(E_o=1.51V)과 ECOD(E_o=1.229V)의 산화력의 차이를 가지므로, 일치하는 결과를 기대할 순 없다. 그러나 Fig. 10을 통하여 이산화납 전극이 전기화학적으로 다양한 유기물을 산화시킬 수 있으며, 수질의 COD 부하량 급변화를 모니터링 할 수 있는 센서로 사용 가능함을 확인할 수 있었다.

현장시료 측정은 대산 삼성석유화학의 최종 방류수를 5회에 걸쳐 채취하고 이를 희석하여 20여가지의 다양한 COD 농도를 포함하는 시료로 조제하여 측정한 결과를 COD_{Cr}법으로 얻어진 COD값과 비교하여 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 대산 삼성석유화학의 최종 방류시료를 측정한 값과 COD_{Cr}법으로 얻은 측정값은 잘 일치하는 선형관계를 보여준다.

상호관계의 그래프에 대한 기울기는 0.976으로서 현장에서 채취한 시료의 다양한 농도 측정을 통한 상관관계의 기울기는 좋은 정밀도를 갖는 유효성을 확보할 수 있는 신뢰성 있는 ECOD 값의 환산인자(k)로 적용할 수 있다. 따라서 현장에서 실제 채취한 시료의 COD 모니터링을 위한 ECOD 측정값 보정인자(k)는 0.976으로 적용할 수 있는 것으로 판단된다.

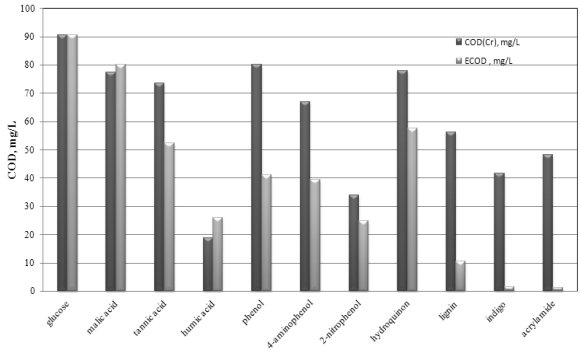

Fig. 10 Comparison between COD_{Cr} and ECOD values for various organic compounds

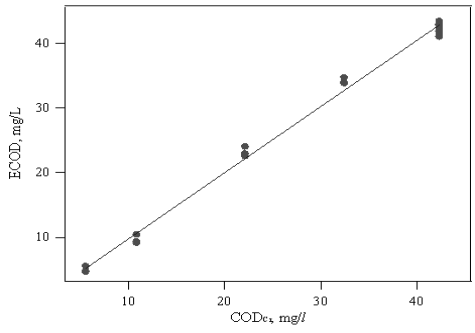

Fig. 11 Comparison between COD_{Cr} and ECOD values in real sample

따라서 이산화납 전극은 다양한 유기화합물에 대해 우수한 감응특성을 보이며, 실제 현장 시료의 측정을 통해 COD_{Cr}법과 ECOD는 0.976으로 잘 일치하는 상관계수를 보이므로 이산화납 전극을 이용한 COD 측정용 센서로서 유효성이 검증되고, 이를 이용한 센서 개발의 필요성이 요구된다.

또한, 수질의 COD 부하량에 대한 변화를 신속하게 모니터링 하기에 매우 적합한 센서이며, 수질의 지속적인 모니터링 장치에도 활용이 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

이산화납 전극을 이용한 센서의 개발을 목적으로 전기화학적 전착법으로 제조한 이산화납 전극에 의한 센서를 사용하여 ECOD 측정에 관한 유효성의 실험적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 0.01M Na_2SO_4 전해질 용액의 사용과 1500mV의 산화전이 인가를 통해 이산화납 전극의 변성을 최소화 할 수 있고, 염화이온과 제일철 이온에 대한 방해를 수질에 포함된 농도 이하로 감소할 수 있다.

(2) 이산화납 전극은 다양한 유기화합물에 대하여 우수한 감응특성을 보이며, 현장의 시료 채취에 의한 측정을 통하여 COD_{Cr}법과 ECOD는 0.976으로 잘 일치하는 선형성을 보인다.

(3) 이산화납 전극을 이용한 COD 측정용 센서로서의 적용에 대한 유효성을 검증하고, 이를 이용한 센서 개발의 효용성이 요구된다.

(4) 수질의 COD 부하량 변화를 신속하게 모니터링 하기에 매우 적합한 센서이며, 수질의 지속적인 모니터링 장치에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 숭실대학교 교내 연구비 지원으로 이루어졌음.

References

(1) Reeve, R. N., 2002, I*ntroduction to Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, New York.

(2) Biswas, A. K., 1997, *Water Resources: Environmental Planning, Management and Development*, Mc Graw-Hill Professional Publishing, New York.

(3) Korea, Environmental Laws, Ministry of Environment, 2006, *Water Quality and Ecosystem Conservation Act*.
(4) Pasco, N., Baronian, K., Jeffries, C., and Hay, J., 2000, "Biochemical Mediator Demand-a Novel Rapid Alternative for Measuring Biochemical Oxygen Demand," *Appl. Microbiol. Biot*., Vol. 53, No. 5, pp. 613~618.
(5) Charef, A., Ghauch, A., Baussand, P., and Martin-Bouyer, M., 2000, "Water Quality Monitoring using a Smart Sensing System," *Measurement*, Vol. 28, No. 3, pp. 219~224.
(6) Korea, Environmental Laws, Ministry of Environment, 2006, *Enforcement Decree of the Water Quality and Ecosystem Conservation Act, Article 38. Section 2 to section 5*.
(7) APHA, AWWA, WPCF, 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed. Washington, D. C.
(8) Korea, Environmental Laws, Ministry of Environment, 2005, *Standard Methods for the Examination of Water Pollution, Article 8*.
(9) Scriber, L. L., and Taylor, S. R., 1990, *The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests*, ASTM Publication STP, Philadelphia.
(10) Jiaqing, L., Luoping, L., Lei, Z., Yuezhong, X., Shiyun, A., and Litong J., 2005, "Amperometric Determination of Chemical Oxygen Demand(COD) with Flow Injection Analysis using F-PbO_2 Modified Electrode," *Analytica Chimica Acta*, Vol. 548, No. 1-2, pp. 199~204.
(11) Yeo, I. H., and Dennis, C. J., 2001, "Electrochemical Response of Small Organic Molecules at Nickel-Copper Alloy Electrodes," *J. Electroanal. Chem*., Vol. 495, No. 2, pp. 110~119.
(12) Grimm, J., Bessarabov, D., Maier, W., Storck, S., and Sanderson, R. D., 1998, "Sol-gel Film-preparation of Novel Electrodes for the Electrocatalytic Oxidation of Organic Pollutants in Water," *Desalination*, Vol. 115, No. 3, pp. 295~302.
(13) Livia, N., Geza, N., and Peter, H., 2001, "Copper Electrode based Amperometric Detector Cell for Sugar and Organic," *Sensors and Actuators B*, Vol. 76, No. 1-3, pp. 494~499.
(14) Feng, Y. J., and Li, X. Y., 2003, "Electro-catalytic Oxidation of Phenol on Several Metal-oxide Electrodes in Aqueous Solution," *Water Research*, Vol. 37, No. 10, pp. 2399~2407.
(15) Balconi, M. L., Borgarello, M., Ferraroli, R., and Realini, F., 1992, "Chemical Oxygen Demand Determination in Well and River Waters by Flow-injection Analysis using a Microwave oven during the Oxidation Step," *Anal. Chim. Acta*, Vol. 261, No. 1, pp. 295~299.
(16) Thompson, K. C., Mendham, D., Best, D., and Casseres, K. E., 1986, "Communication Simple Method for Minimising the Effect of Chloride on the Chemical Oxygen Demand Test without the use of Mercury Salts," *Analyst*, Vol. 111, pp. 483~485.
(17) Ballinger, D., Lloyd, A., and Marrish, A., 1982, "Determination of Chemical Oxygen Demand of Wastewaters Without the use of Mercury Salts," *Analyst*, Vol. 107, pp. 1047~1053.
(18) Belkin, S., Brenner, A., and Abeliovich, A., 1992, "Effect of Inorganic Constituents on Chemical Oxygen Demand-II. Organic Carbon to Halogen Ratios Determine Halogen Interference," *Water Res*., Vol. 26, No. 12, pp. 1583~1588.
(19) Lloyd, A., 1982, "Simplified Procedure for the Determination of Chemical Oxygen Demand using Silver Nitrate to Suppress Chloride Interference," *Analyst*, Vol. 107, pp. 1316~1319.
(20) Eduards, S. J., and Allen, M., 1984, "Rapid and Precise Method for the Determination of the Chemical Oxygen Demand of Factory Effluent Samples," *Analyst*, Vol. 109, pp. 671~672.
(21) Hejzlar, J., and Kopacek, J., 1990, "Determination of Low Chemical Oxygen Demand Values in Water by the Dichromate Semi-micro method," *Analyst*, Vol. 115, pp. 1463~1467.