

## 휘발성 할로젠 화합물(THM)의 양극 산화에 관한 연구

유광식 · 박상윤 · 양성봉 · 우상범  
울산대학교 자연과학대학 화학과  
(1997. 3. 3. 접수)

### Studies on the anodic oxidation of some volatile organic halogen compounds(THM)

Yoo, K. S., Park, S. Y., Yang, S. B., Woo, S. B.

*Department of Chemistry, the University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea*

(Received Mar. 3, 1997)

**요약:** 수용액 중의 trihalomethane을 제거하기 위하여 양극 산화반응을 시키고 solid phase microextraction(SPME) fiber로 추출한 다음 GC-ECD로 분석하였다. 반응 용기 내부로 염소이온 등이 오염되는 것을 방지하기 위해 음극과 양극은  $\text{KNO}_3$ -agar bridge로서 연결시켰다. 6종의 trihalomethane들은 성분에 따라 감도의 차이가 있었지만, 검량선은 수 ppb에서 수백 ppb 범위에서 좋은 직선관계를 보였다.

백금(Pt), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), Ti 금속상에 이리듐(Ir)을 도포시킨 고체 전극, 및 유리질 탄소 루테늄(Ru)을 도포한 양극들을 사용하여 THM 성분을 제거하려 하였다. 제거효율이 가장 우수한 것은 Ti-Ir 양극으로서, 9V의 전압을 걸었을 때 약 1.5시간 이후에는 모든 성분들이 제거되었음을 알 수 있었다. 다양한 산화상태(mv)의 루테늄으로 유리질 탄소전극을 도포시킨 전극은 초기에는 제거효율이 우수하였으나, 시간이 경과할수록 전극 표면의 훼손으로 인해 제거효율은 약 60% 정도로 감소하였다. 특히 클로로포름은 약간 증가되는 경향을 보임으로써, 이것은 전극반응에 의하여 오히려 재생되는 것으로 생각된다.

**Abstract:** Anodic oxidation reaction was applied to remove trihalomethanes in an aqueous solution. Each component was determined by using solid phase microextraction(SPME) fiber and GC-ECD. Anodic and cathodic compartments were separated in order to protect contaminants and connected by  $\text{KNO}_3$ -agar bridge. The calibration graphs of the 6 THM components were shown good linearity from a few ppb up to a few hundreds ppb concentration level. Anodes such as platinum(Pt), titanium(Ti), zirconium(Zr), titanium metal coated with iridium(Ti-Ir), and glassy carbon coated with mixed valence ruthenium(mv Ru) were tried to remove the THMs at different potentials. The best result was obtained on the Ti-Ir anode applied 9 volts DC. The electrode could effectively remove almost all the THM components from the stirring solution within about 1.5 hours. The glassy carbon electrode coated with mixed valence ruthenium showed excellent removing effect at the beginning, but the maximum removing level was remained at 60% probably due to the destruction of the electrode surface. The concentration of chloroform, however, tends to be increased due to the electrode reaction producing the component at the condition.

**Key words:** Anodic oxidation, volatile organic halogen compounds

## 1. 서론

수중에 존재하는 유기물질들은 인간과 동식물의 건강에 유해하기 때문에 공장이나, 생태학자 및 공공기관의 관심이 날로 증가되어 가고 있는 과제이다. 매우 많은 유기물질들(살충제, 세제 및 용매)이 강, 호수 및 바다로 일상적으로 방류되고 있으며, 이 중에는 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds)들이 오염물의 한 부류를 이루고 있다. 물 속으로 방류되고 있는 VOCs의 주요한 근원은 세척공업과 원유 운반과정에서 발생하는 우발적인 사고 때문이라고 볼 수 있다. 휘발성 유기화합물이란, WHO와 USEPA의 정의에 의하면 표준 온도와 압력(293K, 101kPa)에서 최소한 0.13kPa의 증기압을 가지는 탄소원자가 포함된 화합물<sup>12</sup>을 의미한다. VOCs는 휘발속도가 높지만 수중에서 검출되고 있다. 이것은 필경 많은 양이 생산되고 따라서 대기 중에 많은 양이 방출되기 때문이다. 이들 중의 한 가지인, 1,2-dichloroethane은 대기 중의 반감기가 10~190일인 반면에 토양 중에서는 수 개월인 것으로 알려져 있다. 물 속에서의 반감기는 증발로 인해 매우 단축될 수 있지만 지하수에서는 분해나 증발되지 않기 때문에 반감기가 매우 길어지게 된다.

휘발성 유기화합물은 전세계적으로 해수 시료 중에서도 발견되고 있다. Sauer<sup>22</sup>는 Mexico만과 Caribbean 해에서 휘발성 유기물질이 산출된다고 보고하였다. 그는 멕시코만의 해수 표면 중에 존재하는 VOCs의 농도는 약 60ng/L인 반면에, 심하게 오염된 Louisiana 연안 지역의 값은 약 500ng/L 정도에 이른다고 하였다. 카리브해의 표면 시료에서는 30ng/L 정도로 낮은 농도의 VOC가 검출되었으며, 방향성 VOC는 표면수에서 전체 VOC의 60~85%를 차지하는 반면에, cycloalkanes은 오염된 지역에서 60 내지 100ng/L로서 전체 VOC의 20% 정도라고 하였다. 또한 표면에서 50m 깊이에서 채취한 오염된 지역의 시료에서는 표면 농도보다 낮은 35~40ng/L 정도였으며, 준표면 시료 중의 농도는 30~50m의 깊이에서 약 30ng/L로서 칼리브해의 표면 농도와 대등한 수준이었다.

할로겐화 VOC 등도 또한 해양 환경에서 검출되었다(Gschwend et al.<sup>10</sup>, Biziuk et al.<sup>18</sup>). 확인된 것들 중에서 가장 많은 할로겐화 VOC는 trichloroethylene, perchloroethylene, tribromomethane 및 chloroform

이었다. Trichloroethylene은 최대 3.6ug/L, tetrachloroethylene은 2.6ug/L, chloroform은 1ug/L 등의 농도로서 Liverpool만에서 측정되었다. Gschwend 등<sup>10</sup>은 해수 중의 tetrachloroethylene의 평균 농도를 1.3ng/L로서 보고하였다.

강물은 일반적으로 VOC를 해양으로 운반하는 중요한 통로를 이루고 있다.

Cooper<sup>1</sup> 등은 trihalomethane 등을 음용수로부터 제거시키기 위해 고에너지(1.5MeV)의 전자 빔살(beam)<sup>3</sup> (<sup>60</sup>Co gamma source)을 조사(irradiation)시켜 성공적인 결과를 얻을 수 있었다. 브롬화된 THM은 제거가 용이하였지만, 클로로포름을 제거시키는 데 대부분의 에너지가 소요되었다. 결합되었던 할로겐들은 다른 유기 할로겐이나 산소-할로겐 반응의 부산물을 생성시키지 않고 할로겐 음이온으로 변환되었다고 보고하였다. 할로겐화 메탄, 에탄, 에텐 등과 같은 THM을 포함하는 폐수 처리시에 역시 고에너지의 전자빔살을 조사시켜 85% 내지 99% 이상의 제거효율<sup>31</sup>을 얻을 수 있는 실험실적 연구도 수행되었다. 용매추출 후에 GC-ECD 법<sup>45,6</sup>으로 음용수 중의 총 THM(클로로포름, dichlorobromomethane, dibromochloromethane 및 브로모포름)의 24시간 동안의 변동<sup>78</sup>을 조사한 연구도 이루어진 바 있다. Lepine 등<sup>9</sup>은 물 시료 중 ppt 수준의 THM을 분석하기 위하여 purge & trap과 ECD-GC 법으로 연구하였다. THM 선구물질(precursor)을 사전에 제거<sup>11,12</sup>시키기 위하여 저압 역삼투막의 특성<sup>13</sup>도 연구되어 있다. 기타 해수의 생물학적 오염 조절을 위한 관례상의 염소화반응 동안에 생성되는 총 THM의 생성에 관한 연구<sup>14~17</sup>, THM 선구물질을 감소시키기 위한 처리 기술 연구<sup>18</sup>, 수중에 THM을 포함한 브롬의 생성<sup>19</sup>, 음용수의 산화처리 동안에 유기물질과 할로겐의 반응에 의한 THM의 생성<sup>20</sup>, 음용수 중의 추출될 수 있는 할로겐 및 방향족 화합물의 GC 분석<sup>22</sup> 등도 보고되어 있다. 기타 THM의 신속 분석법<sup>23,24</sup>, 음용수 소독을 위한 양극산화<sup>25</sup>, 과립상 활성탄으로부터 THM의 초음파 용매추출<sup>26</sup>, 해수 냉각수의 염소화 공정 중에 용존유기화합물의 거동에 관한 연구<sup>27</sup>, 처리수 중의 총 THM에 대한 분광광도법 연구<sup>28</sup>, 칸사스 지하수 중의 유기물 및 THM 생성 가능성<sup>29</sup> 및 강계순환에 의한 THM의 감소법 등이 다양하게 연구되어 있다.

음용수와 폐수 중에 존재하는 할로겐화된 휘발성 화

합물들은 Glaze와 Henderson(1975)<sup>33</sup>, Smith(1975)<sup>35</sup> 및 기타의 연구자들에 의하여 보고된 바 있다. 음용수와 폐수를 염소화시키면 클로로포름과 다른 할로겐화된 화합물들이 생성된다. Bellar 등(1974)<sup>21</sup>은 폐수 처리장에서 염소화시킨 다음에 나오는 유출물(12.1ug/L)에서는 염소화시키기 전(7ug/L)보다 클로로포름의 농도가 더욱 증가되었음을 발견하였다. 이와 유사한 결과들은 tri- 및 tetrachloroethylene에 대해서도 보고되어 있다. Biziuk 등(1991)<sup>18</sup>은 최근에 몇 가지 물 시료, 즉 수도물, 강물 및 해수 중의 휘발성 유기 할로젠(volatile organic halogen, VOX) 물질의 함량을 측정하였다. mg Cl/L의 농도로 표시된 농도는 수도물 시료에서 가장 높은 농도를 보였으며, 그 값은 13mg/L에서 65mgCl/L의 범위에 있었다.

1984~1988 동안에, Commission of European Communities(CEC)는 수질 환경에 방류된 위험성 물질로 오염된 현상에 대한 사항들을 준비해 줄 것을 Scientific Advisory Committee에 요청한 바 있다. 이에 대해 1,2-dichloroethane, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, 사염화탄소, 클로로포름(CHCl<sub>3</sub>) 및 Dichloromethane 등에 대하여 참고할 수 있는 자료<sup>38</sup>가 준비되어 있다.

지하수의 오염은 위에서 언급된 공정과 다르거나, VOCs를 제거시키는데 효과적이지 못하기 때문에 주요한 관심사가 되고 있다. 지하수는 처리한 다음에 음용수로서 널리 이용되기 때문에 어떤 종류의 미량 오염물질들도 존재해서는 안 된다. 지하수와 수도물은 고가로 처리시킨 다음에도 염소화시키는 동안에 음용수의 질에 영향을 줄 수 있는 오염원이 개입될 수 있게 된다.

지난 10년간에 복잡한 분석방법들의 개발로 각종 물에 존재하는 매우 낮은 농도의 휘발성 유기물질들을 분석할 수 있게 되어 오염문제들을 파악하는 데 크게 기여하였다. 개별적인 화합물들의 분석은 오염된 물의 유해 정도를 더욱 정확하게 평가하는 데 필수적이라 하겠다.

본 연구에서는 양극 산화 방식에 의해 휘발성 유기 할로젠화물 중의 THM 거동을 살펴 보고 SPME(solid phase microextracton)를 이용하여 THM을 선택적으로 추출한 다음에 GC-ECD로 분석하여 이 물질의 제거 가능성을 조사해 보려 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 장치

본 연구는 양극과 음극이 분리된 용기에 sated. KNO<sub>3</sub>-agar bridge로 연결하고, Cu wire인 음극과 양극 전극으로 Pt, Ti, Zr, Ti-Ir 및 mv Ru를 각각 사용하여 양극 산화반응을 수행하였다.

각 전위에 대한 전해반응을 조사하기 위해 전위의 조절을 Baird & Titlock Ltd. (영국)의 Electrolytic analysis apparatus를 사용하였으며, 시료 용액은 동우메디컬 시스템의 DS-201HS stirring hot plate에서 1,300rpm의 속도로 교반하였다.

전해시간에 따라 THM의 제거율을 측정하기 위하여 Supelco co.(미국)의 SPME(solid phase microextraction)<sup>2</sup> red fiber를 holder에 연결하여 수용액상태의 VOC를 추출한 다음 Hewlett packard co. (미국)의 Ultra-2 capillary column과 동일 회사의 전자포획 검출기(ECD)로 구성된 HP5890 series II Gas chromatograph에서 탈착시켜 분리 정량하였다. 이 때 GC의 carrier gas는 산소를 제거시킨 고순도 질소를 40mL/min의 컬럼유속으로 흘려 주었으며, 봉우리의 면적을 계산하기 위하여 동일 회사의 HP3396 series II integrator를 GC에 부착하였다.

Glassy carbon 전극 표면에 mv Ru의 막을 도포시키고, 이것을 THM의 전해에 적용하기 위하여 EG & G co.(미국)의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat를 사용하였다.

### 2.2. 시약

#### 2.2.1. 표준용액의 조제

a. CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl, CHBr<sub>3</sub> 혼합 표준용액

Aldrich co. (미국)의 THM standard soln. (CHCl<sub>3</sub> 2mg/mL, CHBrCl<sub>2</sub> 1mg/mL, CHBr<sub>2</sub>Cl 4mg/mL, CHBr<sub>3</sub> 20mg/mL) 1mL를 250mL 용량플라스크에 옮기고, 증류수로 표선까지 희석하여 CHCl<sub>3</sub> 8ppm, CHBrCl<sub>2</sub> 4ppm, CHBr<sub>2</sub>Cl 16ppm, 및 CHBr<sub>3</sub> 80ppm 등이 포함되는 혼합 표준용액을 조제하였다.

b. C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 및 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 표준용액

C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 표준용액은 Aldrich co. (미국)의 5mg C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>/mL 단일성분 표준용액 1mL를 500mL 용량

플라스크에 정량적으로 옮기고, 증류수로 표선까지 희석하여 10ppm 표준용액을 조제하였다.

C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 표준용액도 동일 회사의 5mg C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>/mL 단일 성분 표준용액을 이용하여 같은 방법으로 10ppm 표준용액을 조제하였다.

**2.2.2. THM 혼합용액의 조제**

앞서 조제한 표준용액 중 CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl, CHBr<sub>3</sub> 혼합 표준용액 4mL와 10ppm C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 및 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 표준용액을 각각 20mL씩 분취하여 100mL 용량플라스크에 옮긴 다음 증류수로 표선까지 희석하여 CHCl<sub>3</sub> 0.32ppm, CHBrCl<sub>2</sub> 0.16ppm, CHBr<sub>2</sub>Cl 0.64ppm, CHBr<sub>3</sub> 3.2ppm, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 2ppm 및 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 2ppm 등을 함유한 THM 혼합 용액을 조제하였다.

측정에 사용한 THM 용액은 앞서 조제한 THM 혼합용액을 단계적으로 묽혀 CHCl<sub>3</sub> 16ppb, CHBrCl<sub>2</sub> 8ppb, CHBr<sub>2</sub>Cl 32ppb, CHBr<sub>3</sub> 160ppb, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 100ppb 및 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 100ppb가 포함된 용액을 조제한 후 사용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. Solid phase microextraction(SPME) fiber의 검정**

수용성 THM 중에서 THM을 정량적으로 추출하여 GC에 주입하는 방법으로 SPME fiber를 사용하였다. SPME red fiber에 대한 추출 정량성을 시료의 부피, 추출 중의 교반 유무, 추출시간 등에 대하여 검토하였다.

추출 부피에 따른 정량성 여부를 조사하기 위해 동일한 농도의 THM 용액을 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 및 20.0mL씩을 각각 분취하여 SPME red fiber로 10분간 교반하지 않은 상태에서 추출하여 GC-ECD로 분석한 결과, 추출에 사용되는 시료의 부피는 2.0mL 이상을 사용하였을 때에 최대에 가까운 값을 얻었으므로 이 정도의 부피로서 정량이 가능함을 알 수 있었다. 그리고, 추출

중 교반 유무에 따라 추출 정도를 알아보기 위하여 10mL와 20mL의 추출시료에 대하여 1,300rpm으로 교반한 후 동일하게 측정하여 교반하지 않은 상태의 결과와 비교한 결과, CHBr<sub>3</sub> 이외의 성분들은 교반하지 않은 경우가 더 높은 측정결과를 보였다.

추출시간에 대한 THM의 추출률을 조사하기 위해 농도가 동일한 시료를 각각 10mL에 대해 1분, 5분, 10분, 20분, 30분, 50분씩 추출하여 GC로 확인한 결과 10분 이상 추출하였을 경우에는 추출률이 일정하였으므로 정량적 추출이 가능함을 알 수 있었고, 10분 이내에서는 시간에 비례하여 추출률이 증가하였다.

따라서 본 연구에서는 SPME red fiber를 사용하여 수용성 THM의 함량을 분석 확인하기 위해 시료 용액 중 2mL를 분취하여 10분간 잔잔한 용액으로부터 추출하고, Split Injector에서 1분간 탈착한 후 ECD로 정량하였다.

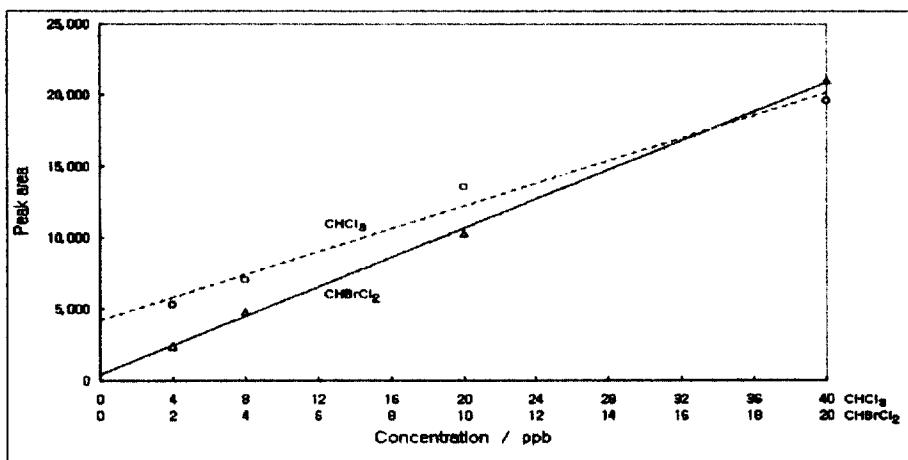
또한 양극 산화반응에서는 SPME의 추출시간, GC의 소요시간 등을 유지하기 위해 양극 산화시간을 매번 조절하였다.

**3.2. Gas Chromatograph에 의한 THM의 분석**

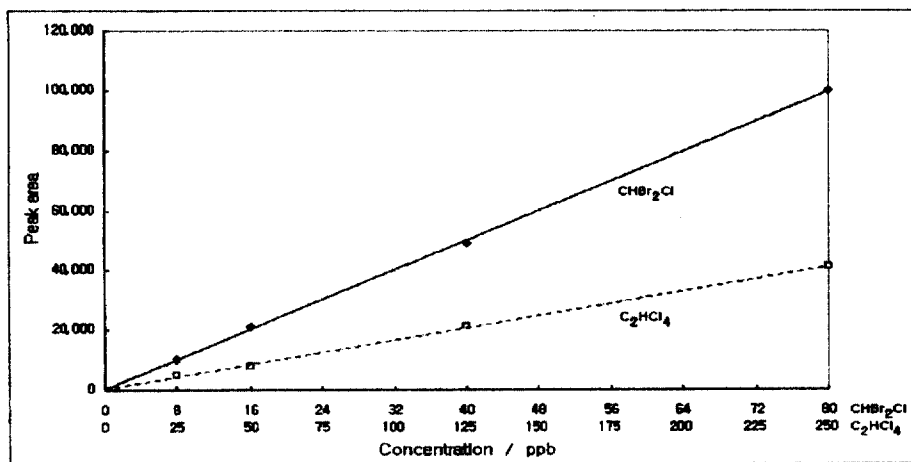
THM 6종 성분은 Table 1에서와 같은 조건하에서 비교적 좋은 분해능을 보이는 봉우리들을 얻을 수 있었다. 각각의 성분들은 N<sub>2</sub> flow를 컬럼 유속 1mL/min으로 조절하고, oven의 온도를 30℃(for 4min)에서 출발하여 2.0℃/min(for 7.5min)의 속도로서 45℃(2min)까지 온도 프로그래밍하였을 때에, CHCl<sub>3</sub>의 retention time은 2.2min에서 좋은 봉우리를 보였으며, 다음으로 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>가 3.6min, CHBrCl<sub>2</sub>는 3.8min, CHBr<sub>2</sub>Cl 7.1min, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 7.7min 및 CHBr<sub>3</sub>는 12.2min에서 분해능이 좋은 봉우리를 얻을 수 있었다. 그러나 다소 높은 농도에서는 CHBrCl<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>는 겹치는 현상을 보였다.

Table 1. Gas chromatographic condition for THM.

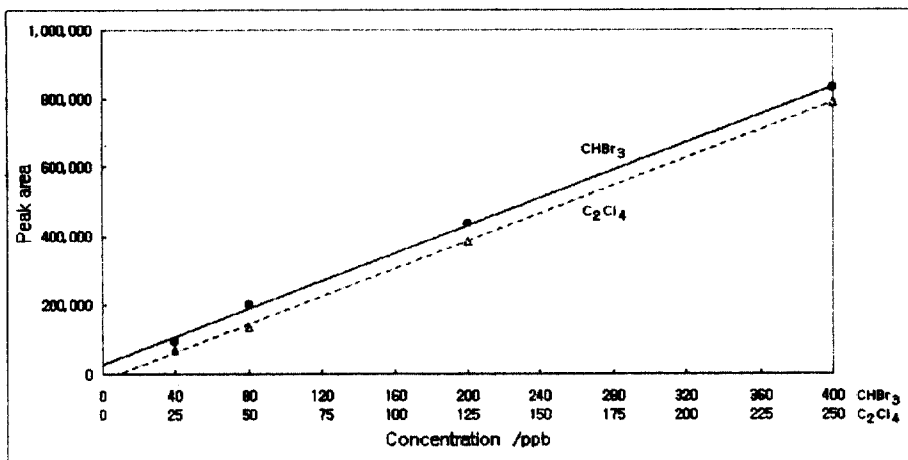
Injection Type	SPME red fiber(1min)	Oven Initial temp.	30℃(4min)
Injector temp.	200℃	Oven Heating rate	2℃/min
Detector	ECD	Oven Final temp.	45℃(2min)
Detector temp.	250℃		



(1) Calibration Graph of CHCl<sub>3</sub> and CHBrCl<sub>2</sub>



(2) Calibration Graph of C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> and CHBr<sub>2</sub>Cl



(3) Calibration Graph of C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> and CHBr<sub>3</sub>

Fig. 1: Calibration Graph of some THM by SPME Fiber and GC-ECD

### 3.3. THM에 대한 검량곡선 작성

6개 성분이 혼합된 수용성 혼합표준용액에 대하여 SPME red fiber로 추출하고, GC에서 1분간 탈착 분석하여 검량곡선을 작성한 결과는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 6개 성분들은 모두 정량적인 직선을 보였으며,  $\text{CHCl}_3$  4ppb,  $\text{CHBrCl}_2$  2ppb,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  8ppb,  $\text{CHBr}_3$  4ppb의 농도까지 검출하였고,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ 와  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  등은 이보다 다소 높은 25ppb까지 검출하였다. THM 중에서  $\text{CHBr}_3$ 가 가장 좋은 감도를 보였으며, 반면  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ 의 감도가 가장 낮았다.

### 3.4. THM의 양극 산화반응

양극 산화반응에서 THM 성분들은 산화반응 이외에 1,300rpm의 교반속도에서 자체 휘발성에 의해 제거되는 현상을 보였다. 밀폐된 용기에서 시료 50mL를 90분 동안 교반하지 않았을 경우에 대부분 성분들의 농도는 90분 동안 거의 변동이 없이 일정하게 유지되었으며,  $\text{CHBr}_3$ 는 40분 이전에는 시간에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 40분 이후부터 일정한 농도를 유지하는 경향을 보였다. 1,300rpm으로 교반을 할 경우에는 약 30% 정도가 제거되었으며, 이는 교반에 의하여 휘발이 가속화된 것으로 보여진다. 따라서 반응용기의 상부만을 밀폐시키고 다른 조건들은 동일한 상태에서 각 전극에 대한 양극산화 반응을 조사하여 보았다.

#### 3.4.1. Pt anode

백금(Pt) 전극을 양극으로 사용하여 열려 있는 반응용기에서 각각 DC 12V에서부터 1V간격으로 7V까지의 전압을 걸어 주고 1,300rpm으로 교반하면서 양극 산화를 시킨 결과 반응 시간이 경과함에 따라 THM의 농도가 감소됨을 알 수 있었다. 모든 전위에서 THM은 120분 이내에 대부분 제거되었으나 12V, 11V, 7V의 전위에서  $\text{CHCl}_3$ 는 다소 증가하는 경향을 보였고, 10V, 9V의 전위에서는 약 40분 이내의 반응시간에서 농도가 증가하는 경향을 보이지만, 계속적으로 산화반응 시키는 동안에 농도는 감소하였다.

각 전위에서 측정된 THM 등은 DC 9V의 양극 산화반응에서 가장 효율적으로 제거되었으며, 이 전위에서 대부분의 성분들은 60분 이내에 90% 이상 제거되었고,  $\text{CHBr}_3$ 는 약 75%가 제거되었다.

#### 3.4.2. Ti 및 Zr anode

티타늄(Ti)과 지르코늄(Zr)을 DC 10V에서 각각 양극 산화한 후 30분 간격으로 GC-ECD로 확인한 결

과  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  이외의 성분들은 반응 시작 30분 이내에 제거되었고,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ 은 60분 이내에 제거되었다.

Ti와 Zr을 각각 양극으로 한 산화반응에서 Zr 전극이 Ti 전극보다는 제거효율이 조금 더 좋은 것으로 판단된다.

#### 3.4.3. Ti-Ir anode

티타늄(Ti) 금속 표면에 이리듐(Ir)막을 입힌 Ti-Ir 전극을 양극으로 하여 DC 10V에서 5V까지의 전위에서 THM을 각각 양극산화시킨 결과, 각 전위에서  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ 는 40~60분 이내에 제거되었고,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ 은 90분 이내에 제거되었으며,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{CHBrCl}_2$  등은 더 짧은 시간내에 제거되었으나 농도기울기를 보면  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  등이 더 큰 기울기를 가짐을 알 수 있었다.  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ 는 DC 9V에서는 20분 이내에 제거되었으나 DC 8V 이하의 전위에서는 반응시간이 경과함에 따라 오히려 증가하는 경향을 보였다.

Ti-Ir 전극에 의한 THM의 양극산화반응은 DC 9V에서 가장 좋은 효율을 보였으며, 이 때의 각 성분 제거율은  $\text{CHCl}_3$ 가 40분 이내,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ 는 20분 이내,  $\text{CHBrCl}_2$ 는 60분 이내,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$ 는 90분 이내에 모두 제거되었다.

#### 3.4.4. mv Ru Glassy carbon electrode

mv(mixed valence) Ru막을 glassy carbon 전극의 표면에 입히기 위해 전극표면을 알루미늄으로 세척한 후 cyclic voltammetry에 의해 Table 2의 조건으로 0.3V에서 1.05V까지 전위를 변화시키면서 glassy carbon의 표면에 막을 형성시켰다. 동일한 과정을 30회까지 반복하여 막의 두께를 조절하였으며, 형성된 mv Ru막의 전압 전류 특성을 확인하기 위하여 -0.4V~1.2V의 전위 범위에서 cyclic voltammogram을 조사하였다.

막을 형성시키기 위한 용액으로는 1mM  $\text{RuCl}_3$ 와 1mM  $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ 를 혼합한 0.5M KCl 지지 전해질 용액을 사용하였다.

Potential cycling을 반복함에 따라서 산화-환원 전류가 증가되고 있는 사실은 본 실험 조건에서 Ru막이 잘 형성되고 있음을 의미한다.  $\text{Ru}(\text{III})\text{-Ru}(\text{CN})_6^{4-}$  용액에서 30회 동안의 순환 전압-전류관계를 조사한 결과는 Fig. 2와 같았으며, 이와 같이 처리한 glassy carbon 전극에 형성된 mv Ru막으로 도포된 전극을 본 실험에 사용하였다.

준비된 mv Ru glassy carbon 전극을 사용하여 1.0V

Table 2. Condition of cyclic voltammeter for mv Ru-glassy carbon electrode

Working electrode	mv Ru-glassy carbon	Initial potential	0.3V
Reference electrode	sated. calomel electrode	Vertex potential	1.02V
Counter electrode	Pt - wire	Final potential	0.3V
Purge time	240sec N <sub>2</sub>	Potential rate	50mV/sec
Low pass filter	5.3Hz	Current range	100 $\mu$ A

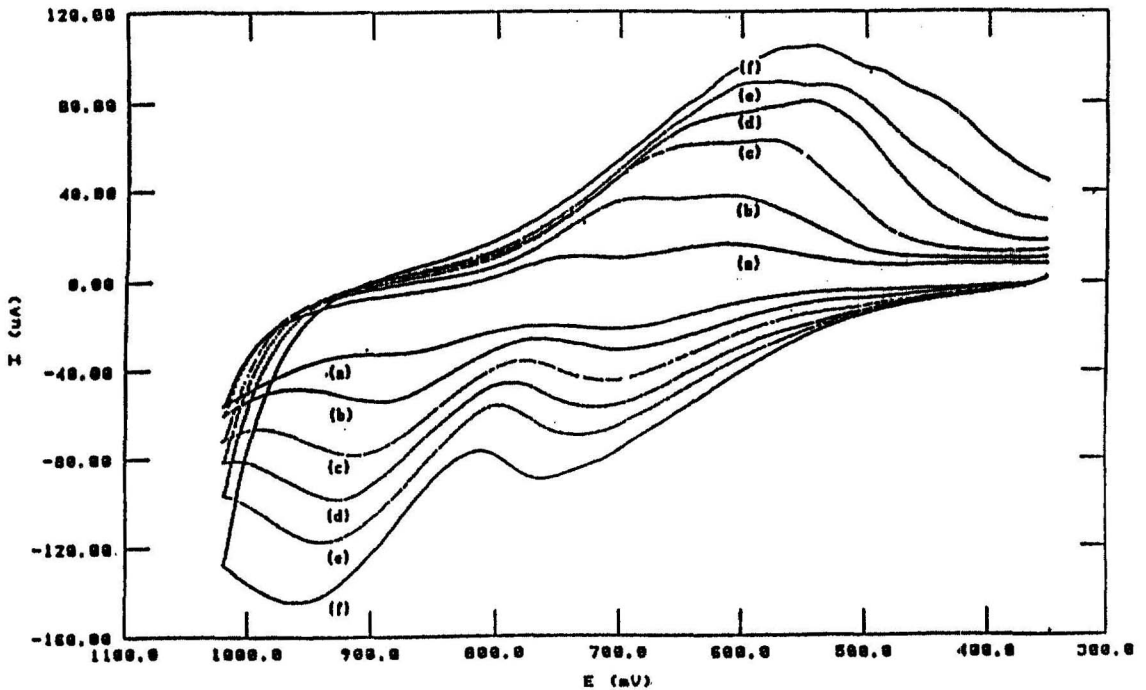


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the growing mv Ru film by repetitive potential cycling(0.35V to 1.05V) on the grassy carbon electrodes in 1mMRu(III)-Ru(CN)<sub>6</sub><sup>-4</sup> aqueous soln.(Electrolyte, 0.5M KCl at pH 2, Scan rate, 50mV/s, Electrode substrate area, 0.196cm<sup>2</sup>) [Cycling Nos. : (a) The first time, (b) 5 times, (c) 10 times, (d) 15 times, (e) 20 times, (f) 30 times]

에서 THM을 밀폐된 반응기에 넣고 양극 산화반응을 시킨 후 반응 경과시간에 따라 전극의 변동사항을 cyclic voltammeter(Fig. 3)로 조사하였다. THM의 농도 변화는 GC로 확인하였으며(Fig. 4, Fig. 5), 3회 반복 측정함으로써 평균을 산출하였다. 양극 산화반응 후 THM의 농도는 10분 이내에 급격하게 감소하는 경향을 보였으며, 이들 중 CHBr<sub>3</sub>의 농도 감소율이 44%로 가장 높았으나, CHCl<sub>3</sub>의 농도는 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이것은 Cl<sup>-</sup>의 산화로 생성된 Cl<sub>2</sub>가 다른

THM의 분해생성물과 재결합하여 CHCl<sub>3</sub>가 생성되는 것으로 판단된다.

Fig. 3의 cyclic voltammogram을 보면 0.7V 부근의 negative peak가 없어지는 현상을 볼 수 있으며, 이것은 Ru(CN)<sub>6</sub><sup>-4</sup>(III, II)의 산화상태<sup>34</sup>가 본 전극반응에 기여하고 있으며, 20분 이상이 경과된 후에는 Ru(IV)-oxo 화합종으로 바뀌어 THM의 산화에 큰 영향을 미치지 못하고 있는 것으로 생각된다.

+1.0V 이상에서는 Ru의 전압-전류 곡선상에 급격

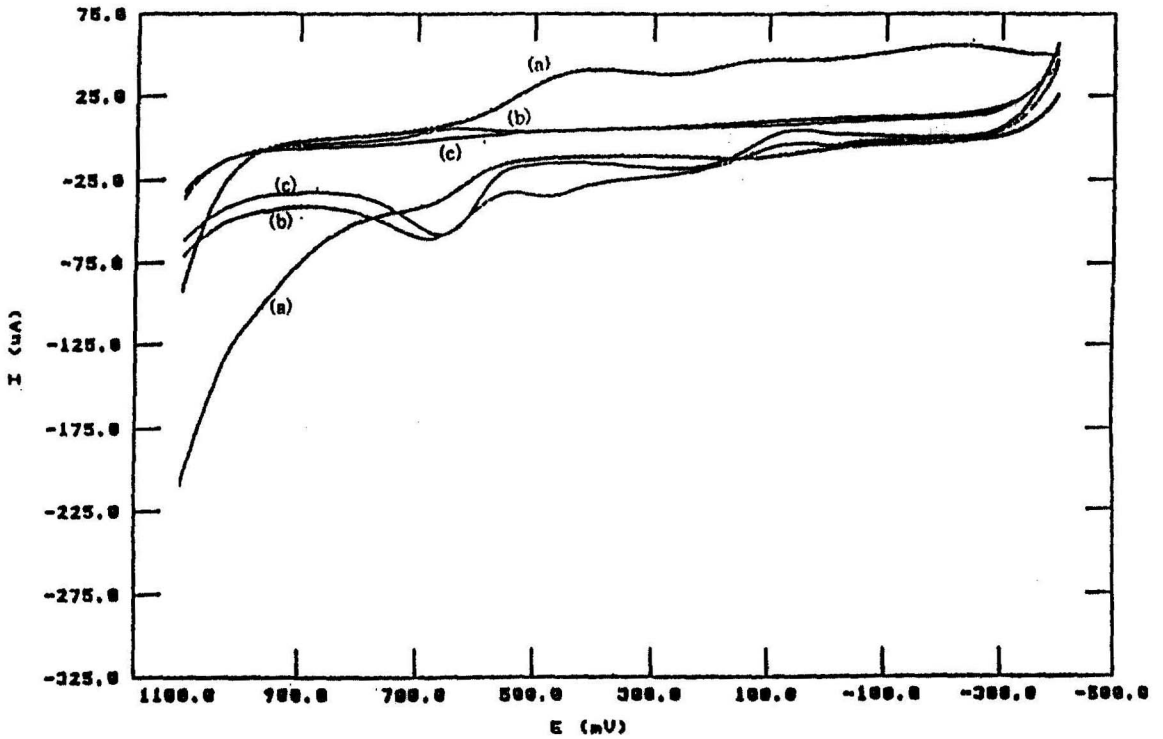


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the glassy carbon electrode with the mV Ru film in the solution containing THM. (Electrolyte, 0.5M KCl at pH 2, Scan rate, 50mV/s) [(a) Initial CV(0min), (b) After 10mins at 1.0V, (c) After 20mins at 1.0V]

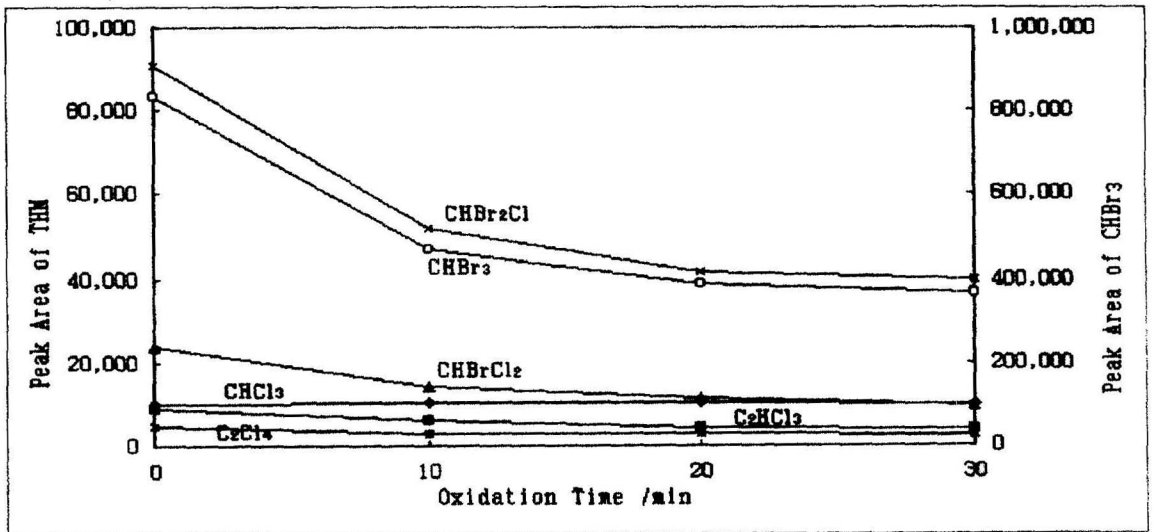


Fig. 4. Time dependence of the THM on the mV Ru anode at 1.0V



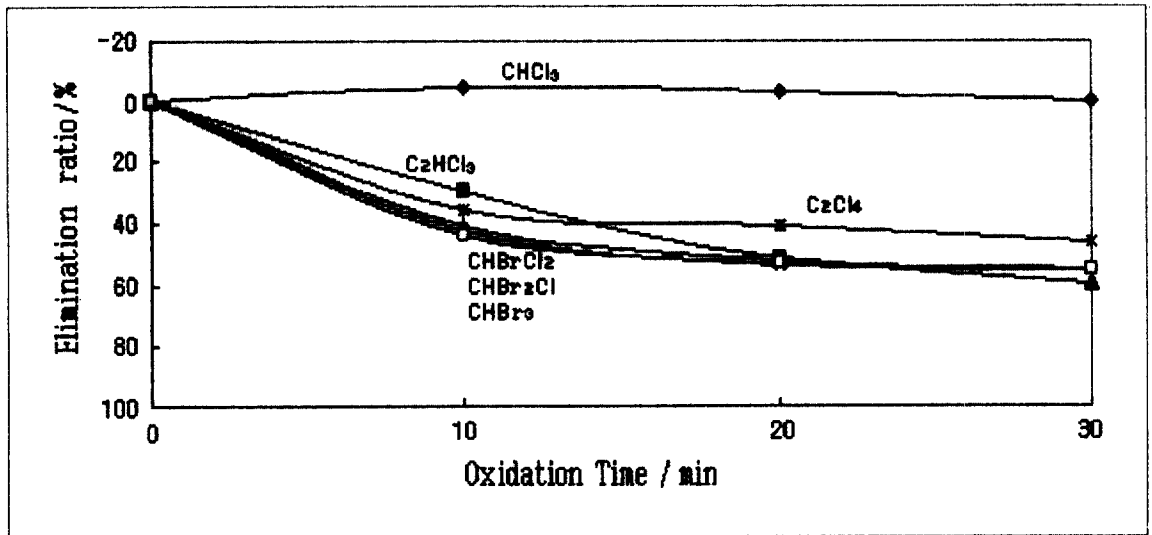


Fig. 5. Elimination rate of the THM on the mv Ru anode at 1.0V.

한 산화를 보이므로 Ru막을 보호하기 위하여 이보다 음성 전위에서 사용해야 하며, Ru의 산화상태가 다양한 (mv) Ru막이 입혀진 glassy carbon 전극은 이 전위보다 높은 경우(예, 2.0V)에는 막이 쉽게 제거되어 기능을 잃게 되었다.

#### 4. 결론

1. 휘발성 유기화합물(VOH) 중에서 6종의 trihalomethane(THM)을 두 개의 전극이 KNO<sub>3</sub>-bridge로 분리된 용기에 넣고 양극 산화반응을 조사해 보았다.
2. THM은 SPME fiber(red)를 이용하여 추출한 다음에 GC-ED로 분석하였으며, 이 때 사용된 시료부피는 2.0mL 이상을 취하여 10분간 추출하였을 때 가장 감도가 높고, 재현성 있는 결과를 얻었다.
3. 6종의 THM(CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 및 CHBr<sub>3</sub>)은 기술된 순서대로 잘 분리되는 봉우리를 13분 이내에 얻을 수 있었다.
4. 이들의 검량선은 수 ppb에서 수백 ppb 수준까지 직선 관계를 보였다.
5. 사용된 양극 중에서 Pt, Ti, Zr, Ti-Ir 전극에서는 대략 DC 9V의 전압에서 약 60분 이내에 90% 이상 제거되었지만, mv Ru-Glassy carbon 전극에서는 1.0V에서 CHCl<sub>3</sub> 이외의 THM이 20분 이내에 약

60% 정도 제거되었다.

6. mv Ru-Glassy carbon 전극은 +1.0V 이내의 전압을 걸었을 때에는 hexacyanoruthenates(III, II)의 전기화학반응으로 인하여 THM의 급속한 산화가 진행되지만, 20분 이상이 경과되면, Ru(IV)-oxo 화합물로 변하여 THM의 산화반응에는 큰 영향을 주지 못하는 것으로 생각된다.
7. THM의 제거효율은 9V에서 Ti-Ir 양극에서 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1996학년도 울산대학교 학술 연구 조성비에 의하여 연구되었음을 밝혀 두고, 아울러 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Cooper, W. J., Cadavid, EvaMarie, Nickelsen, M. G., Lin, K., Kurucz, C. N., Waite, T. D., *J. Am. Water Works Assoc.*, **85**(9), 106(1993).
2. L. Pan, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, **69**, 196-205(1997)
3. Cadavid, E., Cooper, W. J., Sosa, D., Nickelsen, M., Meacham, D., Kurucz, C. N., Waite, T. D., *198th ACS(American Chemical Society) National Meeting, Miami Beach, Florida, USA, Sep 10-15(1989)*.
4. Croll, B. T., Sumner, M. E., Leathard, D. A., *Ana-*

- lyst, 111(1), 73-76(1986).
5. Otson, R., Williams, D. T., P. D. Bothwell, P. D., *Environmental Science and Technology*, 13(8), 936-939(1979).
  6. Dept. Chem., Univ. Massachusetts, Amherst, Mass. 01003, *J. Chromatography*, 605(1), 81-86(1992).
  7. Cech, I., Smith, V. L., Brown, J. H., Bogdan, G. F., *E S & T*, 14(2), 190-196(1980).
  8. Smith, V. L., Cech, I., Brown, J. H., Bogdan, G. F., *Environmental Science and Technology*, 14(2), 190-196 (1980).
  9. Lepine, L., Archambault, J. F., *Anal. Chem.*, 64(7), 810-814(1992).
  10. Gschwend, P. M., Zafiriou, O. C. and Gagocian, R. B., *Environ. Sci. Technol.*, 16, 31-38(1982).
  11. Chang, S. D., Singer, P. C., *J. Am Water Works Assoc JAWWA*5, 83(3), 71-75(1991).
  12. Bloeman, H. J. Th., and Burn, J. Edited, "Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment", Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, Glasgow, UK, pp175-201(1995).
  13. Oya, H., Sato, A., Osawa, F., Hara, T., Hino, T., Negishi, Y., *J. of the Japanese Water Works Association*, 60(7), 2-6(1991).
  14. Chow, W., Mussalli, Y. G., Ram, N. M., *Research J. of the Water Pollution Control Federation, JWPF*A5, 62(6), 789-795(1990).
  15. Ram, N. M., Mussalli, Y. G., Chow, W., *J. Water Pollut. Control Fed. (USA)*, 62(6), 789-795(1990).
  16. Alawi, M. A., Khalill, F., I. Sahili, I., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 26(3), 381-386(1994).
  17. El Dib, M. A. and Ali, R. K., *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology BECTA*6, 49(3), 381-387(1992).
  18. Biziuk, M., Kozlowski, D., Blasiak, A., *J. Environ. Anal. Chem.*, 44, 147-151(1991).
  19. Grandet, M., Weil, L., Quentin, K. E., *Zeitschrift fur Wasser und Abwasser Forschung*, 16(2), 66-71(1983).
  20. Singer, P. C., Barry, J. J. III, Palen, G. M., Scrivner, A. E., *North Carolina Water Resources Research Institute, Raleigh, Report UNC-WRRI-82-179*, 127p (31Tab, 26 Fig, 48 Ref)(1982)
  21. Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J., *J. Am. Water Works Assoc.*, 66, 739-744(1974).
  22. Kingsley, B. A., C. Gin, D. M. Coulson, R. F. Thomas, *Water Chlorination*, (1983) : 00682748 WRA No : 8602176.
  23. Nicholson, B. C., Bursill, D. B., Couche, D. J., *J. of Chromatography*, 325(1), 221-230(1985)
  24. Hu, H. C., Weiner, P. H., *J. of Chromatographic Science*, 18(7), 333-342(1980).
  25. Pfeiffer, E. H., *Gas-Und Wasserfach : Wasser/Abwasser*, 122(5), 185-189(1981).
  26. Alben, K. T., J. H. Kaczmarczyk. J. H., *Anal. Chem.*, 58(8), 1817-1822(1986).
  27. Howard, A. G., Rizzie, R. A., Whitehouse, J. W., *Water Research*, 19(2), 241-248(1985).
  28. Huang, Jerry Y. C., Smith, Gary C., *Journal American Water Works Association*, 76(4), 168-171 (1984).
  29. Miller, R. E., Rantke, S. J., Hathaway, L. R., Denne, J. E., *J. Am. Water Works Association*, 82(3), 49-62 (1990).
  30. Patent Assignee:(SANS-) SANSHU KAKEN KOKYO KK, "Device for Removing Trihalomethane from Service Water has Insulator coated Electrode and Ground Electrode in Water Tank", Date: 950627.
  31. Smith, J. G., *J. Chem. Educ.*, 52(10), 656-657(1975).
  32. Sauer, Jr., T. C., *Limnol. Oceanogr.*, 25(2), 338-351 (1980).
  33. Glaz, W. H. and Henderson, J. E. IV., *J. Water Poll. Control FED.*, 47(10), 2511-2515 (1975).
  34. Kulesza, P. J., Bandoch, M., *J. Electroanal. Chem.*, 323, 131-147(1992).
  35. Smith, J. G., *J. Chem. Educ.*, 52(10), 656-657(1975).
  36. Kotzias, D., and Sparta, C., *Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment*, Bloemen, H. J. Th. and Burn, J., Ed., Blackie Academic & Professional, London, U.K., 189-192(1995).