

전극표면 연마 유닛을 이용한 전기화학적 COD 측정용 센서의 개발

윤석민 · 최창호 · 박병선** · 진길주** · 정봉근 · 현문식** · 박종만* · 이승선 · 이동희 · 김형주[†]

건국대학교 미생물공학과 · *건국대학교 화학과 · **한국 바이오시스템(주)

(2006년 2월 17일 접수, 2006년 4월 5일 채택)

Development of a COD(Chemical Oxygen Demand) Sensor Using an Electrode-surface Grinding Unit

Seok-Min Yoon · Chang-Ho Choi · Byung-Sun Park** · Gil-Joo Jin** · Bong-Geun Jeong
Moon-Sik Hyun** · Jong-Man Park* · Seung-Sun Lee · Dong-Heui Yi · Hyung-Joo Kim[†]

Department of Microbial Engineering, Konkuk University · *Department of Chemistry, Konkuk University · **Korea BioSystems Co.

ABSTRACT : An electrochemical COD(Chemical Oxygen Demand) sensor using an electrode-surface grinding unit has been constructed. The electrolyzing(oxidizing) action of copper on the organic species was used as the basis of the COD measuring sensor. Using a simple three electrode cell, organic species which has been activated by the catalytic action of copper is oxidized at a working electrode, poised at a positive potential. A novel modification of the above method allowed for extended use of the electrode, in which the action of the electrode is regenerated by an electrode-surface grinding unit. When samples obtained from a wastewater treatment factory were measured, a linear correlation($r^2 = 0.93$) between the measured value(EOD) and COD_{Mn} of the samples was observed. Overall results indicated that the electrochemical sensor with grinding unit could be applied for continuous measurements of COD in practical fields.

Key Words : Electrochemical COD Measurement System, COD, Surface-Grinding Unit, EOD(Electrochemical Oxygen Demand)

요약 : 수질의 빠르고 정확한 COD(Chemical Oxygen Demand)의 측정을 위하여 전극표면 연마장치가 부착된 전기화학적 측정 센서 시스템을 연구하였다. 수질 내 유기물에 대한 Cu의 산화작용이 COD 측정의 기본원리로 이용되었으며, 3전극계를 적용한 전기화학 셀을 COD 측정시스템에 적용하였다. 장시간의 COD 측정에 대비하여, Cu전극의 내구성과 안정성을 유지시키기 위해 회전되는 연마석을 이용한 자동연마장치를 부착하였다. 유기물을 함유한 인공시료 및 실제 현장시료를 이용하여 COD 변화에 대한 측정가능성을 실험하였고, COD_{Mn} 수치와 COD 측정용 센서를 이용하여 측정한 Coulombic yield와의 사이에 높은 상관관계($r^2 = 0.93$)를 가지며 이 측정값을 EOD(electrochemical oxygen demand)로 표현할 수 있다는 것을 확인하였다. 이러한 측정 결과를 토대로 이 시스템이 폐수처리장 및 하수에 연속 COD 측정 장치로 적용할 수 있는 가능성이 있을 것으로 확인하였다.

주제어 : 전기화학적 COD 측정, 자동 연마, COD, EOD(Electrochemical Oxygen Demand)

1. 서론

상수원 및 하천의 오염은 인간생활 및 생태계의 정상적인 순환에 큰 문제를 발생시키기 때문에, 이들 오염의 빠르고 정확한 측정은 대단히 중요하다. 특히 수질의 화학적 산소 요구량(Chemical Oxygen Demand, COD)의 빠르고 정확한 측정에 대한 중요성이 더욱 크게 부각되고 있으며, COD는 수질오염 여부를 판단하는 다른 지표들에 비해 그 측정가능 범위와 적용가능 범위가 넓고 폐수처리와 환경 정화 분야에 깊게 연관되어 있어 환경정책을 결정하는 중요한 지표로서 이용되고 있다.¹⁾

이러한 COD를 측정하는 데에는 주로 측정자가 실험실에

서 적정법을 이용하고 있으나,^{2,3)} 다량의 시료를 분석해야 하는 경우에는 시간이 오래 걸리고 많은 인력을 필요로 하게 될 뿐 아니라 재현성이 떨어지며 빠르고 지속적인 측정이 불가능하기 때문에 실시간 관측에 어려움이 있었다. 또한 적정 시에 사용되는 크롬 및 망간, 그리고 그 외 적정시약들이 또 다른 오염의 원인이 될 수 있다는 위험성도 존재한다. 이와같은 이유로 기존의 방법보다 정확하고 빠르게 COD를 측정할 수 있는 방법에 대한 연구가 진행되어 왔으며 그 결과 연속적이고 정확한 자동화 COD 측정기 개발을 위한 노력이 국내·외에서 이루어지고 있다.

그러나, 기존의 자동화 COD 측정기의 경우 COD 적정법을 자동화한 방식이었으며, 이러한 자동화 측정기는 실제 하수에 적용 시 운전에 필요한 각종 시약의 지속적인 소모가 요구되는 비효율적인 측면과 시약들에 의해 수질원이 오염되는 문제점이 발생하기도 하였다. 또한 대부분의 측정시스템에 의

[†] Corresponding author

E-mail: hyungkim@konkuk.ac.kr

Tel: 02-2249-6111

Fax: 02-3437-4055

국의 완제품 및 일부 부품을 수입하여 사용하고 있기 때문에 지속적인 관리에 어려움이 있으며, 기기 고장 및 운영시스템 오류에 대한 즉각적인 대처가 불가능한 현실이었다.

최근 들어, 전기화학적 방법을 응용한 자동화 COD 측정기의 개발이 활발히 이루어지고 있다.⁴⁻⁶⁾ 전기화학적 방법은 적용이 간편하고 신호의 전달이 빨라 실시간 관측에 용이하며 분석에 많은 종류의 시약을 필요로 하지 않는 장점이 있다. 전기화학적 COD 측정법은 금속으로 구성된 작업 전극에 전압이 인가되면 전압인가 시 발생하는 금속산화물이 수질 내 존재하는 유기물을 산화시키고, 이때의 전극에 흐르는 전류를 기록하여 측정하는 원리를 이용한다.⁶⁻¹¹⁾ 일반적으로 구리, 니켈, 납 등의 금속이 단독으로 사용되거나 다른 전도체와 혼합 또는 별도의 합금을 형성시켜 사용되기도 한다.^{5,6,8-15)} 가장 일반적으로 Cu로 구성된 작업전극이 측정에 주로 사용되었으며, Cu 전극은 다른 금속 전극들에 비해 유기물 종류에 대한 감수성이 낮아 수질 내의 특정 유기물에 반응하는 것이 아닌 전체 유기물에 대한 COD 측정이 가능한 것이 알려져 있다.^{6,10-13,15)} 이와 같은 전기화학적 방법을 이용하여 측정된 전기화학적 결과를 시료의 수 분석 결과인 COD_{Mn}이나 COD_{Cr}과 correlation curve를 사용, 비교하여 얻은 결과는 통상적으로 EOD(Electrochemical Oxygen Demand)로 표현할 수 있다.¹⁶⁾ 그러나 전기화학적 COD 측정용 Cu 전극의 장기간 사용 시 전극의 표면에 유기물이 부착되거나 금속의 불활성 산화물이 증가하여 센서의 안정도가 떨어지거나 재현성이 감소되는 문제점이 나타나기도 하였다. 따라서 이들 문제를 극복하기 위한 방법으로 별도의 복잡한 전기화학적 재생과정(re-generation step)을 운용 기기에 설치하거나 Cu 전극 전체를 교환하는 등의 방법이 사용되고 있다.^{5,6,10,11)} 그러나 이들 방법은 비경제적일 뿐만 아니라, 그 조작성이 어렵고, 고장의 원인이 될 수 있기 때문에 자동화 COD 측정기의 운용에 큰 문제점으로 지적되어 왔다.

이와 같은 단점을 해결할 수 있는 방법으로서 전극표면 연마장치를 생각할 수 있다. 적절한 연마석 등을 이용하여 전극의 표면을 일정한 시간 간격으로 물리적으로 질삭한다면 전극의 표면에 부착된 측정에 영향을 주는 각종 불활성 산화물의 제거가 가능하기 때문에 장기적이며 안정적인 전기화학적 COD의 측정이 가능할 것으로 생각되었다. 본 연구에서는 Cu 전극이 장착된 전기화학적 COD 측정기를 제작하고, 그 측정기의 작업전극에 표면 연마 유닛을 설치하여, 전극의 표면 연마 시 최적조건과 이 경우의 센서의 측정 성능을 조사하였다. 특히, 전극의 표면을 연마하여 재생함으로써, 다른 전기화학적 COD 측정기와는 달리 별도의 복잡한 전극 재생과정이 필요 없이 실제 폐수의 오염도를 안정적으로 측정할 수 있는지 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료

본 실험에서는 COD 측정용 센서 시스템의 최적조건을 확

인하기 위하여 인공시료로서 glucose를 사용하였으며,⁸⁻¹⁰⁾ 증류수를 이용하여 1~1000 mg/L로 희석, 조절하여 사용하였다. 실제 현장폐수 시료는 서울 광진구의 특정 폐수처리장에서 09시, 14시, 20시에(2006년 1월 24일경) 각각 시료를 채취하여 COD_{Mn}의 변화 및 EOD(Electrochemical Oxygen Demand)의 변화를 확인하였다. 시간대의 변동에 따른 COD_{Mn} 및 EOD의 측정을 위한 실험에서는 역시 서울 광진구의 특정 폐수처리장에서 24시간 동안 2시간의 간격으로 채취한 시료를 사용하였다. 채취한 시료의 보관, 운반 및 COD_{Mn}의 측정은 환경부에서 표준한 수질오염공정시험방법에 따라서 실시하였다.^{2,3)}

2.2. COD측정용 three-electrode electrochemical cell

COD측정용 three-electrode electrochemical cell의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 작업전극으로는 직경 5 mm의 Cu 전극을⁹⁻¹¹⁾ 사용하였으며, 상대전극은 2 mm 두께의 스테인리스 스틸(8×15 mm, stainless steel 316 L)을 사용하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극(Model No. 2731401-35-S8, Phoenix, USA)을 사용하였다. Electrochemical cell은 반투명의 아크릴 수지를 이용하여 제작하였으며(60×70×75 mm), 내부 용량은 10 mL를 유지할 수 있게 하였다. 셀 내부에는 작업전극과 상대전극 사이로 시료가 통과할 수 있게 유로를 설계하였으며(6×40 mm), 유로의 상단부에는 기준전극 장착부와 시료 배출구를 설치하였다. Cu 전극의 표면연마는 좌우로 회전이 가능한 전극부를 제작하고, 여기에 소형 서보모터(HS-85MG, Hitec RCD Korea)를 장착하여 실시하였다. 서보를 작동 시키면 전극부가 electrochemical cell에 부착된 연마석에 접촉한 상태에서 회전축을 중심으로 좌우 30°씩 회전하여, 연마석에 의하여 전극부가 연마될 수 있게 하였다(Fig. 1(a)). 연마석은 압축 다이아몬드(3×3×20 mm, DIA grinding stone, Dawoori, Korea)를 사용하였으며, 연마석과 전극의 장력을 유지하기 위하여 소형 스프링을 장착하였다.

2.3. 전기화학적 COD 측정장치의 구성

제작된 COD 측정용 electrochemical cell을 시료 운송장치 등과 연계하여 Fig. 1(b)와 같이 연속측정 시스템을 구성하였다. 바탕전류와 시료에서 발생하는 전류 사이의 구분을 명확히 하기 위하여, peristaltic 펌프(ISM597A, Ismatec, Switzerland)와 제어회로에 의해 각각 설정된 유입속도 및 유입시간에 따라 COD 측정을 원하는 시료와 증류수를 교대로 전해질과 혼합될 수 있도록 장치하였다. 혼합된 시료는 펌프에 의하여 전기화학 셀로 유입되었으며, 최적 시료유입속도의 확인은 peristaltic 펌프를 이용하여 1~4 mL/min의 범위에서 실험을 실시하였다. 최적 시료유입시간은 제어회로에서 시료 유입튜브의 개방시간을 50~600 sec로 변화시켜 주며 확인하였다.

전해질로는 0.1 M의 NaOH를 사용하였고, 전기화학 셀로의 유입 이전에 일정량의 전해질이 증류수 혹은 시료와 같은 비율로 혼합되게 하기 위하여, 교반장치(용량 2 mL)와 교반기를 설치하여 주었다.

Cu 전극의 감도가 표면연마에 의한 영향을 받는지 확인하기 위하여, 연마석이 장착된 서보모터에 설치된 타이머에 의해 연마의 주기 및 연마진행시간을 설정하여 실험하였다.

유기물 및 실제 폐수의 EOD 측정은 DC amperometry 법을^{5,9,11,17} 이용하였으며, potentiostat(WMPG 1000 X10328, IBM PC(compatible) controlled, Wonatech Co., Korea)를 사용하여 작업전극과 기준 전극 사이에 일정전압을 인가하여 주었다. 이때 작업전극과 상대 전극 사이에서 측정되는 전류는 WMPG 전용 software(ver. 3.11, Wonatech Co., Korea)를 사용하여 기록, 분석하였다. 필요에 따라, 기록된 전류 신호의 Coulombic yield($i(\text{current}) \times t(\text{time})$)와 COD_{Mn} 과의 상관관계를 분석한 후 발생전류의 Coulombic yield와 비교하여 EOD를 산출하였다.

2.4. Cyclic voltammetry

전기화학적 방법을 이용하여, Cu 전극과 유기물 농도의 변화에 대한 산화-환원 반응성을 확인하기 위해서 cyclic voltammetry 법을^{5,9} 이용하였으며 potentiostat(CHI 600B, CH Instruments, Inc. USA)를 사용하였다(scan rate: 50 mV/sec). 상대전극은 Pt electrode(MW-4130, BAS, USA)를 이용하였으며, 기준전극은 Ag/AgCl electrode(2731401-35-S8, Phoenix, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기화학적 COD 센서의 최적화 확인

3.1.1. Cyclic voltammetry

Fig. 1에 나타낸 electrochemical cell을 이용하여 측정된 glucose의 CV(cyclic voltammograms)는 Fig. 2에 나타내었다. 대조구로 사용된 NaOH의 측정결과와 비교 시 +0.48 V에서의 산화 전류가 첨가된 glucose의 농도증가에 비례하여 증가하는 것을 볼 수 있었다. 또한 환원전류의 경우도 +0.15 V 부근에서 첨가된 glucose의 농도에 비례하여 증가하는 것이 확인 되었다. 이 결과는 구리전극을 사용한 glucose를 비롯한 각종 유기물의 농도측정이 가능하다는 보고와 일치하는 것으로서,^{6,10-13,15} 본 전기화학 셀과 Cu 전극이 유기물 농도 변화에 대하여 정량적으로 반응함을 확인하였다.

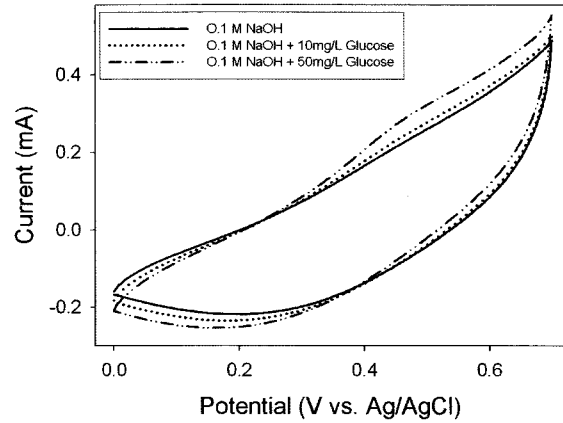


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the Cu electrode in 0.1 M NaOH containing various concentrations of glucose(scan rate 50 mV/sec).

3.1.2. 시료의 유입시간에 의한 영향

시료의 최적 유입시간을 확인하기 위하여 기준전극에 600 mV의 전압을 인가하고, glucose(10 mg/L)와 증류수 및 전해질의 유입속도는 1 mL/min으로 하여 시료와 증류수를 교대로 유입하여 주었다. 시료와 증류수가 1회씩 유입되는 시간을 600, 500, 400, 300, 200, 150, 100, 50 sec로 변화시켜 주고, 유입시간 증가에 따른 발생전류의 증가범위를 측정하였다. 시료 및 증류수의 유입시간이 50~400 sec사이의 실험에서는 유입시간이 증가함에 따라 발생전류의 증가감소범위 역시 비례하여 증가되는 것이 확인되었다. 반면에 500 sec에서부터는, 시료와 증류수의 유입량 증가에 따른 전류범위가 비례하여 증가하지 않는 것으로 나타났다. 최적의 시료유입시간은 발생전류의 증감이 가장 크면서도 유입시간에 따른 전류가 일정하게 증가한 400초의 범위로 정하였다.

3.1.3. 시료의 유입속도에 의한 영향

전기화학적 시스템 내 시료의 유입속도에 따른 전류신호의 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 시료농도는 glucose 10 mg/L, 시료와 증류수의 유입시간은 15 min으로 설정하여 30 min에 한번씩 측정이 이루어지도록 하였으며, 시료, 증류수, 전해질의 유입속도는 1 mL/min에서 4 mL/min까지 증가시키면서

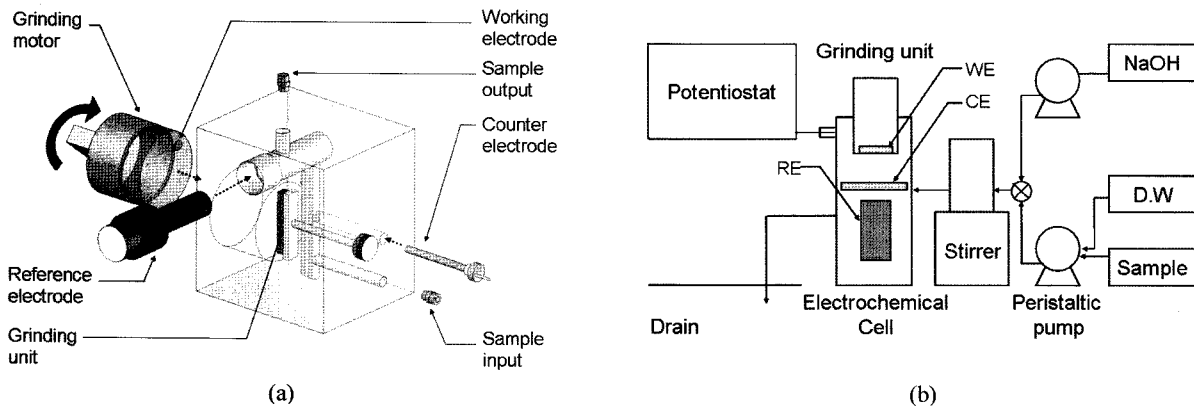


Fig. 1. Schematic representations of the grinding unit installed electrochemical cell (a) and the EOD measurement system (b).

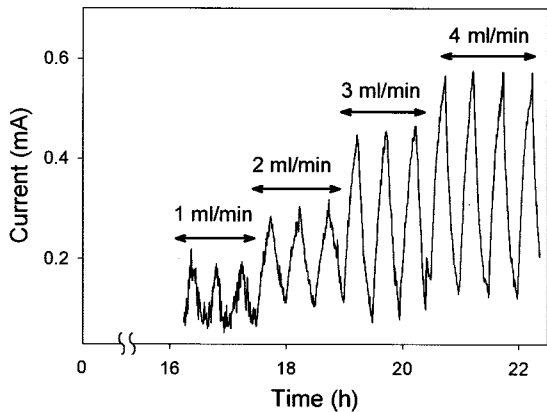


Fig. 3. Effect of sample flow rates on amperometric current (applied potential 600 mV, glucose 10 mg/L, sample injection time 400 sec).

전류신호의 변화를 측정하였다. 그 결과 시료의 유입속도가 1, 2, 3, 4 mL/min일 때, 최대 전류신호는 203 ± 5.63 , 272 ± 8.15 , 351 ± 4.19 , 396 ± 0.75 μA 로 측정되어 유입속도가 증가하면서 전류도 동시에 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 기기의 실제 운영 시 소모되는 전해질의 양을 최소화하기 위하여 시료 유입속도는 1 mL/min로 결정하였다.

3.1.4. 전극의 연마주기 및 연마시간에 의한 영향

최적 연마 주기를 확인하기 위하여 작업전극의 사용시간에 따른 전극의 측정 감도의 변화를 조사하였다. 유입되는 glucose의 양은 10 mg/L, 시료와 증류수의 유입속도는 1 mL/min, 유입시간은 400 sec로 유지하면서 시간에 따른 전류신호의 변화 양상을 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 나타났듯이 glucose 10 mg/L에 의한 전류의 변화량은 초기 측정값에서 205 ± 4.72 μA , 4 hrs가 경과된 후 전류는 196 ± 4.22 μA 로 측정되었고, 8 hrs에서 199 ± 2.71 μA , 12hrs에서 180 ± 3.66 μA , 15hrs 경과

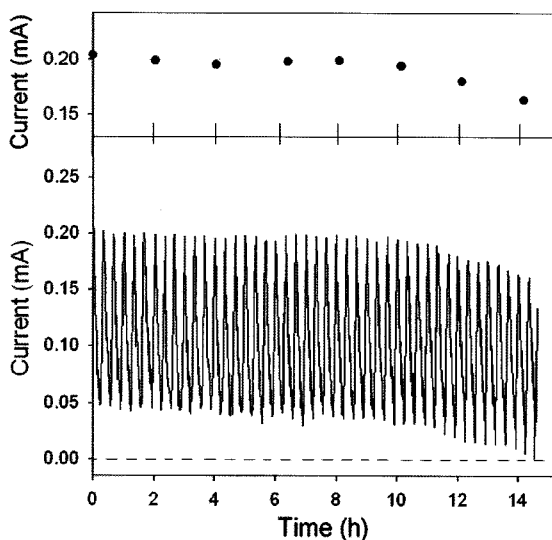


Fig. 4. Stability of the Cu electrode(applied potential 600 mV, glucose 10 mg/L, sample injection time 400 sec, flow rates 1 mL/min).

후 161 ± 8.21 μA 로 측정되었다. 동일한 농도의 glucose에 대한 초기의 전류에 비해 측정 12 hrs 경과 시 12% 감소된 전류 측정치를 나타냈으며, 이것은 Cu 전극의 감도가 감소한 것에 기인한 것으로 추측된다. 이 결과를 통해, 전극의 감도는 12 hrs가 경과된 후 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며 전극의 연마 후 안정화되는 시간을 고려하였을 때, 이 시스템의 경우 전극의 연마시간은 8 hrs에 한번씩 해주는 것을 최적의 조건으로 결정하였다.

전극표면의 연마에 따른 전극의 COD 측정에 대한 안정성 및 최적 연마 정도를 확인하기 위하여 전극을 연마석에 대하여 일정 횟수로 연마하며 전류를 측정하였다(Fig. 5). 연마시간을 10 min(300회 연마)으로 설정하였을 경우, 연마직후에 바탕전류의 증가 현상이 발생되었으며, 연마 이전의 안정된 상태로 돌아가기 위해선 바탕전류가 안정하게 유지될 때까지 많은 시간 동안 기다려야 하는 것이 확인되었다. 반면에 35 초(17회) 동안의 전극연마 후에는, 전극의 연마 후 발생하는 바탕전류가 연마시간 10 min의 결과에서 나타난 것에 비해 낮았으며, 안정화되는 시간이 짧고, 연마 후 측정되는 발생전류가 연마전의 측정값과 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과들을 바탕으로, 이 실험 조건에서의 전극연마는 매 8 hrs마다, 35 sec 동안 하는 것으로 설정하였다.

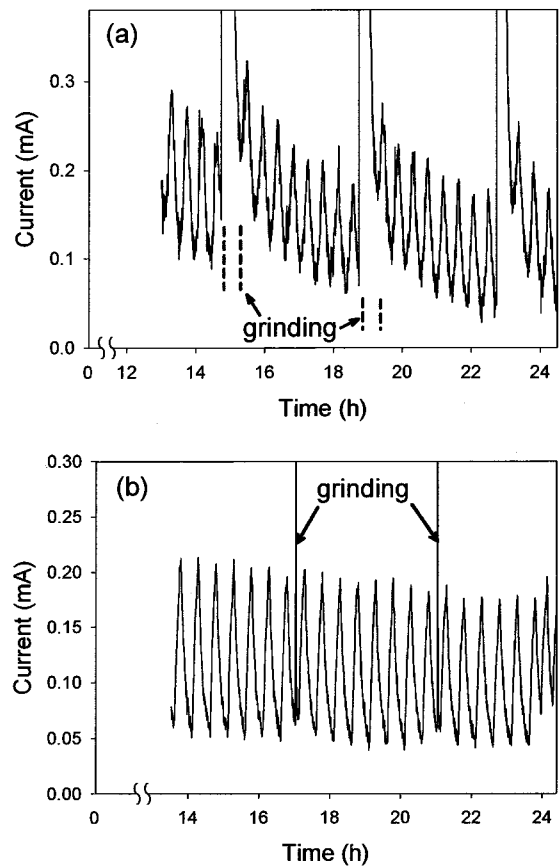


Fig. 5. Effect of grinding duration time on amperometric current; (a) 10 min, (b) 35 sec.(applied potential 600 mV, glucose 10 mg/L, sample injection time 400 sec, flow rates 1 mL/min).

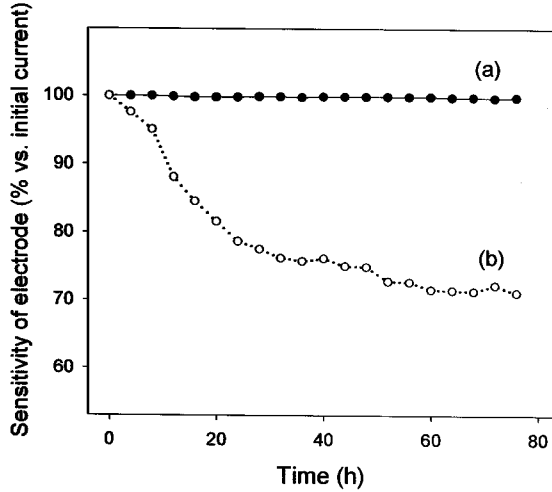


Fig. 6. Stability of the electrode with grinding unit (a) and without grinding unit (b) (applied potential 600 mV, glucose 10 mg/L, sample injection time 400 sec, flow rates 1 mL/min).

최적의 연마조건이 확인된 후, 연마장치의 작동에 의한 Cu 전극의 감도 유지경향을 측정하기 위하여, 동일한 COD농도의 시료에 대해 72시간 동안의 전류신호를 확인하였다. Fig. 6에 나타난 것처럼, 연마장치를 작동시켜 주며 측정된 glucose의 전류신호는 72시간 경과 후, 초기의 발생전류와 비교 시 낮은 변화 폭(0.03±0.0003%)을 나타내었다. 반면 연마 장치를 작동하지 않았을 경우, 연속 측정 시, 12시간 만에 전류신호의 감소(12±3.92%)가 확인 되었다. 따라서 전극의 연마를 통하여 장시간의 COD 측정이 가능함을 확인 할 수 있었다.

3.2 시료의 전기화학적 COD 측정

앞서의 실험결과에서 확인한 COD 측정용 센서의 최적조건을 적용시켜 COD 측정용 센서의 glucose 및 실제시료에 대한 반응성 및 측정시스템으로서의 가능성을 실험하였다.

인공시료로 이용된 glucose의 농도는 200~1000mg/L까지 변화시켜가며 발생 전류의 변화를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 glucose의 농도가 200 mg/L에서 1000 mg/L로 증가함에 따라 측정되는 전류도 증가함을 확인하였고, 실험 범위 내의 glucose 농도에 따른 전류신호의 Coulombic yield는 0.002-0.007 C으로 나타났다. 시료의 glucose 농도와 Coulombic yield 사이에서의 상관관계를 분석하여 높은 상관계수($r^2 = 0.99$)를 갖는 것을 확인하였다.

COD 측정용 센서의 현장 적용 가능성을 확인하기 위하여, 서울 광진구의 특정 하수처리장에서 시간대의 변화에 따라 채취된 실제폐수시료의 COD 및 EOD를 측정하여 비교해 보았다. 시료 및 증류수의 유입시간은 각각 400 sec로 유지하였으며 실제폐수의 COD는 COD_{Mn}법으로 측정하였고,^{2,3)} 유입되는 시료의 COD_{Mn}의 변화에 따른 전류신호의 발생은 Fig. 8에 나타내었다. 측정된 전류신호를 이용하여 Coulombic yield

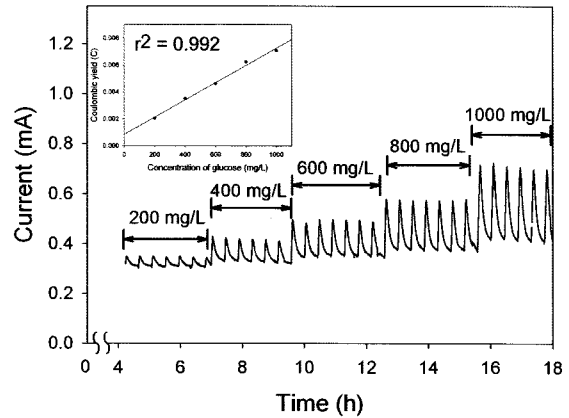


Fig. 7. Current generation with different concentration of glucose. A calibration curve(glucose conc. vs. Coulombic yield) is depicted in the inside of the current generation graph.

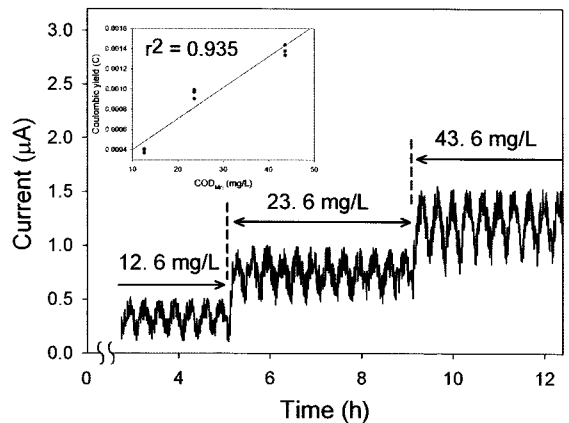


Fig. 8. Current generation with different COD concentration of practical wastewater and calibration curve(COD_{Mn} vs. Coulombic yield). A calibration curve(COD_{Mn} vs. Coulombic yield) is depicted in the inside of the current generation graph.

를 구했으며 실제폐수시료의 COD가 변화함에 따라(12.6-43.6 mg/L) Coulombic yield는 0.0004-0.0014 C을 나타냄을 확인하였다. 실제폐수시료의 COD와 Coulombic yield를 토대로 calibration curve(COD vs. Coulombic yield)를 작성하여 EOD를 산출한 결과($y = 3.06 \times 10^4 x - 1.32$, y: EOD, x: Coulombic yield) 높은 상관관계를 갖는 것을 확인하였다($r^2 = 0.93$).

COD 측정용 센서를 이용하여 광진구 특정 하수처리장의 하루 동안의 COD 변화를 측정하였다. 24 hrs 동안 2 hrs마다 한번씩 채취한 실제폐수 시료의 전류신호 및 Coulombic yield를 측정 후 Fig. 8의 calibration curve를 이용하여 대응하는 EOD를 산출하였으며, COD_{Mn}과 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. 결과에서 나타난 것처럼, 시간대의 변동에 따른 COD_{Mn}의 변화와 유사한 형태를 가지는 것이 확인되었다. EOD와 COD_{Mn}과의 오차는 6.80±5.27 mg/L로 나타났으며 최대 오차범위는 8.5%로 확인되었다.

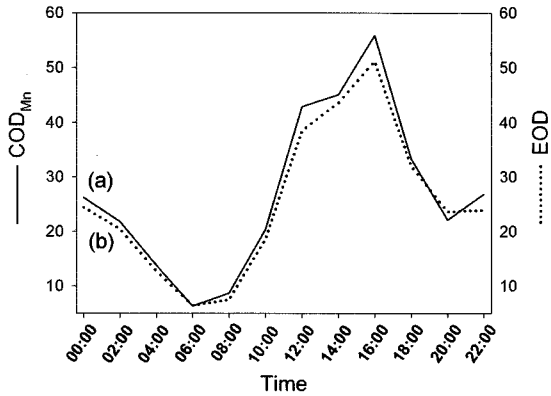


Fig. 9. Measurement and comparison of EOD and COD_{Mn} of the practical wastewater using the electrochemical COD measurement system.

4. 결론

본 실험에서는 전기화학적 방법을 적용한 COD 측정용 센서의 작업전극 표면에 내구성과 안정성을 증가시킬 수 있는 표면연마장치를 장착하여, 실제 현장폐수에 적용할 수 있는 가능성을 확인하고자 하였다. Cu 전극(작업전극), 스테인리스 스틸(상대전극), Ag/AgCl 전극(기준전극)을 이용하여 센서를 구성하였으며, 유기물의 농도변화에 대한 전류신호의 변화를 확인하였다.

이 시스템에서 전기화학적 방법으로 COD를 측정하기 위한 최적의 조건은 시료의 최적유입속도가 1 mL/min, 최적유입시간은 400 sec, Cu 전극의 연마주기 및 연마시간은 8시간마다 35초 동안으로 나타났다. 사용된 Cu 전극은 연마장치가 작동되었을 경우, 72시간이 경과 후 0.03% 이하의 전극감도 감소 현상이 발생하였다. 본 실험에서 최적화된 조건으로 현장 시료를 측정된 결과 COD_{Mn}과 EOD와의 상관계수는 0.93이었다. 이 결과들을 토대로 표면연마장치를 부착한 COD 측정용 센서를 현장에 적용하여 실제 COD_{Mn}에 가까운 EOD를 측정할 수 있음을 확인하였고, 현장에 설치하여 수질의 지속적인 모니터링에 활용할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 환경부의 “차세대 핵심환경 기술사업(Echo-technopia 21 project)”으로 지원받은 과제입니다.

참고문헌

1. 환경부, 환경정책기본법 및 수질환경보전법(1991).
2. APHA, AWWA, WPCF., “Standard Methods for the examination of Water and Wastewater,” 20th Ed. Washington, D.C.(1998).
3. 환경부, 수질오염공정시험방법(1995).
4. Anders, L. J., “Trends in monitoring of waste water systems,” *Talanta*, **50**, 707~716(1999).

5. Lee, K. H., Ishikawa, T., McNiven, S., Nomura, Y., Sasaki, S., Arikawa, Y., and Karube, I., “Chemical oxygen demand sensor employing a thin layer electrochemical cell,” *Anal Chim Acta*, **386**, 211~220(1999).
6. Erik, T., Svetlana, S., Jakob, C., Charlotte, C., Margrethe, W. N., Eva, D., Renata, S., Petr, S., Lars, N., Tautgirdas, R., and Jenny E., “Chemometric exploration of an amperometric biosensor array for fast determination of wastewater quality,” *Biosens Bioelectron*, **21**(4), 608~617(2005).
7. Comminellis, C., “Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment,” *Electrochimica Acta*, **39**(11), 1857~1862(1994).
8. Hughes, S. and Johnson, D. C., “Amperometric detection of simple carbohydrates at platinum electrodes in alkaline solutions by application of a triple-pulse potential waveform,” *Anal Chim Acta*, **132**(1), 11~22(1981).
9. Larew, L. A. and Johnson, D. C., “Concentration dependence of the mechanism of glucose oxidation at gold electrodes in alkaline media,” *J. Electroanal Chem*, **262** (1-2), 167~182(1989).
10. Luo, M. Z., Baldwin, R. P., “Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes,” *J. Electroanal Chem*, **387**, 87~94(1995).
11. Xie, Y. and Huber, C. O., “Electrocatalysis and amperometric detection using an electrode made of copper oxide and carbon paste,” *Anal Chem*, **63**, 1714~1719(1991).
12. Sunil, V. P. and Richard, P. B., “Constant potential amperometric detection of carbohydrates at a copper-based chemically modified electrode,” *Anal Chem*, **61**, 852~856(1989).
13. Luo, P., Zhang, F., and Baldwin, R. P., “Comparison of metallic electrodes for constant-potential amperometric detection of carbohydrates, amino acids and related compounds in flow systems,” *Anal Chim Acta*, **244**, 169~178(1991).
14. Saverio, M., Margherita, R., and Simona, R., “Amperometric detection of sugars in food at a nafion-copper modified electrode,” *Electroanalysis*, **3**, 711~714(1991).
15. Juan, M. M. and Theodore, K., “Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes,” *Electrochimica Acta*, **37**, 1187~1197(1992).
16. Reinald, R. F. and Fritz, S., “A solid composite electrode for the determination of the electrochemical oxygen demand of aqueous samples,” *Fresenius J Anal Chem*, **356**, 197~201(1996).
17. Saracco, G., Solarino, L., Aigotti, R., Specchia, V., and Maja, M., “Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations,” *Electrochimica Acta*, **46**, 373~380(2000).