

## 광촉매 반응을 이용한 총유기탄소 분석 칩

김승덕 · 정동건 · 권순열 · 최영찬 · 이재용 · 구성모 · 공성호<sup>+</sup>

### Total Organic Carbon Analysis Chip Based on Photocatalytic Reaction

Seung Deok Kim, Dong Geon Jung, Soon Yeol Kwon, Young Chan Choi,  
Jae Yong Lee, Seong Mo Koo, and Seong Ho Kong<sup>+</sup>

#### Abstract

Total organic carbon (TOC) analysis equipment, which was previously used to prevent eutrophication in advance, is heavy, bulky, and expensive; therefore, so it is difficult to be carried and has been used as an experimental unit. In this study, a through-carbon analysis chip that integrates pretreatment through photocatalytic oxidation and carbon dioxide measurement using a pH indicator was investigated. Both the total carbon - inorganic carbon method and the nonpurgeable organic carbon (NPOC) measurement method require an acidification part for injecting an acid solution for inorganic carbon measurement and removal, an oxidation part for total carbon or NPOC oxidation and a measurement part for Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) measurement. Among them, the measurement of oxidation and CO<sub>2</sub> requires physical technology. The proposed TOC analysis chip decomposed into CO<sub>2</sub> as a result of the oxidizing of organic carbon using a photocatalyst, and the pH indicator that was changed by the generated CO<sub>2</sub> was optically measured. Although the area of the sample of the oxidation part and the pH indicator of the measurement part were distinguished in an enclosed space, CO<sub>2</sub> was quantified by producing an oxidation part and a measurement part that shared the same air in one chip. The proposed TOC analysis chip is less expensive and smaller, cost and size are disadvantages of existing organic carbon analysis equipment, because it does not require a separate carrier gas to transport the CO<sub>2</sub> gas in the oxidation part to the measurement part.

**Keywords:** Total Organic Carbon, Photocatalyst, Photocatalytic-reaction, Eutrophication

#### 1. 서 론

산업이 발전하면서 현대 생활에는 음식물뿐만 아니라 섬유, 플라스틱 등 다양한 유기 화합물이 이용되고 있는 실정이다. 이렇게 다양하게 생성된 유기 화합물들이 생활 폐수, 공장 폐수로 인해 강, 호수, 해수 등으로 유입된다. 이렇게 유입된 유기 화합물들은 기존의 수중 생태계를 교란시키고 파괴함으로써 문제가 되었다. 그러므로 물속의 유기 화합물을 간접적으로 측정할 수 있는 몇 가지 항목을 수질 오염 지표로 정하여 지속적으로 관리되어 왔다. 유기물의 종류는 매우 많아서 일일이 개별적으로

다루기 어렵기 때문에 생화학산소요구량(Biochemical Oxygen Demand, BOD), 화학적산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD) 그리고 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)와 같은 대체 매개 변수를 사용하여 유기물 함량을 간접적으로 나타내고 있다. BOD는 호기성 미생물에 의하여 유기물들이 탄산가스, 물, 암모니아 등으로 분해되는데 이때 미생물들에 의해 소비되는 용존 산소량을 계산하여 유기물을 정량화 한다. COD는 강산화제를 이용하여 시료내 유기물을 화학적으로 산화한 후 산소 잔류량을 측정하여 소모된 산소 요구량을 산정한다. 모든 TOC 측정법은 실제로 총탄소를 측정하는 방법으로서 사전에 무기물을 분석하거나 제거하여 총유기탄소를 정량화 한다. 그러므로 무기탄소를 고려해야 하기 때문에 유기탄소만 분석하는 것은 어려운 일이다. 즉, TOC는 그림 1과 같이 시료속에 녹아 있는 총탄소와 무기탄소를 측정하여 유기탄소를 계산하거나 그림 2에 보여지는 것처럼 총탄소에서 무기탄소를 제거하여 잔류 탄소를 측정하여 총유기탄소를 계산한다. 기존의 유기물 분석은 BOD를 기본적으로 측정하고 연속 모니터링이 필요한 경우 COD 측정에 의존해왔다. 그러나 산업이 발달함에 따라 복잡하고 과거에 비해 다양한 화학 물질이 사용되었고 BOD와 COD는 분

경북대학교 전자공학부(School of Electronics Engineering, Kyungpook National University)  
Kyungpook National University, Daehakro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea  
<sup>+</sup>Corresponding author: shkong@knu.ac.kr  
(Received: Mar. 22, 2020, Revised : Mar. 30, 2020, Accepted: Mar. 30, 2020)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

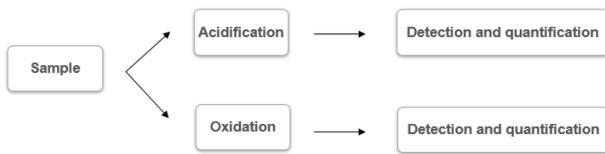


Fig. 1. Flow chart of TC - IC

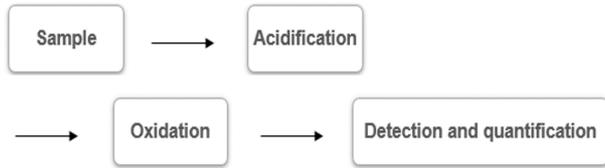


Fig. 2. Flow chart of NPOC measurement

해하기 힘든 난분해성 물질의 증가로 한계가 드러났다. 이러한 유기 화합물 분석을 정확하게 하여 발생할 수 있는 오차를 줄이기 위해 새로운 오염지표로 TOC가 제시되었다[1]. 일반적인 TOC 장비는 고온연소 또는 고온촉매연소로 유기화합물을 이산화탄소 (Carbon dioxide, CO<sub>2</sub>), 수증기 등으로 분해한 후 질소나 아르곤 가스와 같은 운반용기체로 CO<sub>2</sub> 측정 챔버로 운반한다. 4.26 μm의 적외선에 대하여 가장 높은 흡수율을 가지고 있는 CO<sub>2</sub>는 비분산적외선 (Non-dispersive infrared absorption, NDIR) 센서로 측정을 한다. NDIR 센서를 통하여 탄소 농도와 직접 비례하는 CO<sub>2</sub> 농도를 분석하여 유기 화합물의 농도로 환산한다. TOC의 가장 큰 장점은 기기를 활용한 정밀 분석으로 인해 저농도의 유기화합물 분석의 높은 재현성을 가지며 BOD, COD 두 방법에서 분석하기 힘든 난분해성 유기물 분석이 가능하다는 점이다. 그럼에도 불구하고 TOC 기기는 운반용 가스가 필요하고 휴대가 불가능한 크기와 무게를 가지고 있으며, 고가의 장비임으로 각 수역에 설치하기 어려운 점을 가지고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해, 본 논문에서는 광촉매 (Photocatalyst)를 활용한 새로운 TOC 측정법을 제안하여 유기물을 측정했다. 제안된 TOC 분석 칩은 유기물을 CO<sub>2</sub>로 분해하는 산화부와 CO<sub>2</sub>를 측정하는 측정부로 구성되었으며, 하나의 칩에 통합하여 소형화를 통해 크기와 무게를 개선하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 TOC 분석 칩 설계

위에서 언급했듯이 다양한 유기물을 선택적으로 측정하기 어렵기 때문에 유기물을 측정하기 위해 유기분자를 분해하여 정량적으로 측정될 수 있는 단일 분자 형태로 전환해야 한다.

그러나 유기물만 단일 분자 형태로 전환시키기 어렵기 때문에 총무기탄소를 CO<sub>2</sub>로 전환하는 산성화와 총탄소를 CO<sub>2</sub>로 전

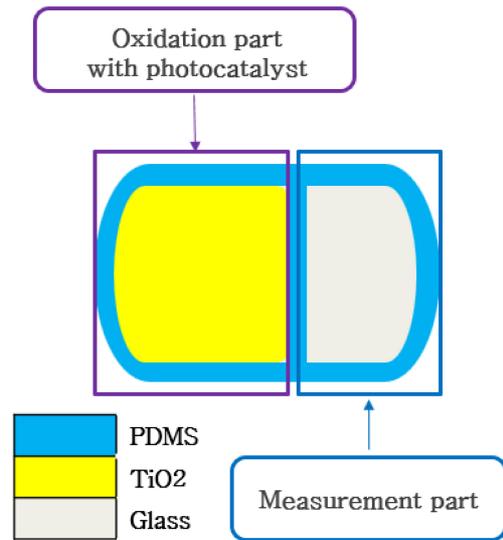


Fig. 3. Top view of the proposed TOC analysis chip based on photocatalytic reaction.

환하는 산화의 두 단계와 추가로 CO<sub>2</sub>를 측정하는 단계를 이용하여 가감법 (Total Carbon-Inorganic Carbon, TC - IC)과 비정화성유기탄소 (Nonpurgeable Organic Carbon, NPOC) 측정법으로 총유기탄소를 측정한다. 산성액을 주입하여 시료를 산성화하는 단계와 달리 산화와 CO<sub>2</sub> 측정은 각각 물리적인 기술이 필요한 부분이다. 또한 산성화나 산화에 의해 발생된 CO<sub>2</sub>는 유기탄소량에 비례하기 때문에 정확하고 선택적인 감지가 중요하다.

TOC분석 칩은 그림 3과 같이 산화부와 측정부로 구성되었으며 아래 유리기판에 이산화티타늄 (titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>)을 산화부에만 증착한 후 아래 기판과 윗 유리기판 사이에 TOC 분석 칩 내부 챔버의 용량을 결정짓는 Polydimethylsiloxane(PDMS)를 부착하였다. PDMS의 두께는 칩의 높이를 결정하므로 3 mm의 두께로 제작하였으며 산화부와 측정부 사이에는 PDMS를 2 mm로 형성하였다. 산화부와 측정부 사이의 얇은 PDMS는 소수성으로서 산화부에 주입된 시료와 측정부에 주입된 pH가 섞이지 않도록 하며 산화부와 측정부의 대기 농도를 공유하도록 설계하였다.

### 2.2 TOC 분석 실험 설계

프탈산 수소 칼륨 (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>K)을 사용하여 제조된 시료는 산화부에 PDMS에 주사기로 주입하고 pH 지시약을 측정부 PDMS에 주사기로 주입 후 입구를 밀봉하였다[2]. TOC 분석 칩 산화부에 증착된 TiO<sub>2</sub>에 365 nm 파장의 UV (ultra-violet) 광을 조사하여 광촉매 반응을 일으키고 광촉매 반응에 의해 프탈산 수소 칼륨이 CO<sub>2</sub> 가스로 분해 된다. 분해된 CO<sub>2</sub>는 측정부 용액에 영향을 주어 용액의 산성도가 낮아지게되며, 산성도에 변화에 의해 pH 지시약의 색이 변화되며 이를 광학적으로 검출한다.

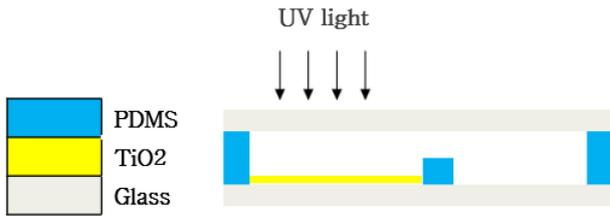


Fig. 4. Schematic diagram of the pretreatment process

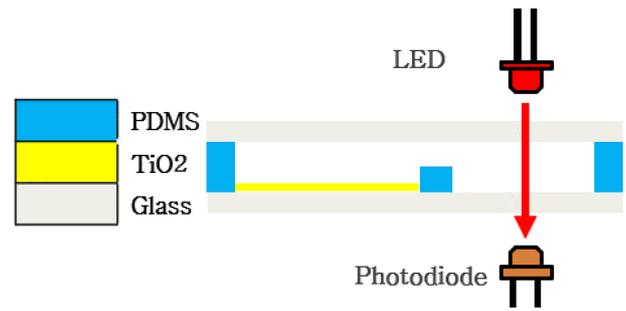


Fig. 5. Schematic of absorbance measurement part.

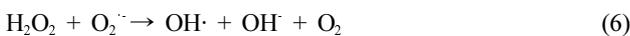
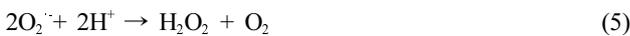
### 2.3 산화부 설계

산화부는 그림 4와 같이 광촉매 반응을 일으키는 TiO<sub>2</sub>를 증착하여 구성하였다. 광촉매는 이름에도 나타나듯이 빛을 이용하여 다른 반응 속도에 영향을 주는 촉매이다. 일반적인 촉매는 스스로 반응에 참가하지 않으면서 반응속도를 빠르게 하거나 느리게 하기 때문에 지속적인 이용이 가능하다. 광촉매의 특성 중 하나는 빛이 촉매역할을 하는 것이 아니라 특정한 물질들이 빛을 받아 광촉매 반응을 일으킨다는 점이다. 광촉매는 기존의 촉매와 달리 반응 원리 및 메커니즘이 다르다. 광촉매로 사용되는 물질에 따라 다양한 광촉매 반응 메커니즘이 존재하지만, 이들 반응들 중에서도 공통적으로 나타나는 반응원리가 존재한다. 그 예로 광촉매로 주로 사용되는 TiO<sub>2</sub> 같은 물질에 빛을 쬐이게 되면 표면에서 전자(e<sup>-</sup>), 정공(h<sup>+</sup>) 이 생성되고 그것들은 각각 아래 식과 같이 환원 반응을 일으킨다.

Reaction by hole



Reaction by electron



이때 생성된 수산화기는 탄소화합물을 CO<sub>2</sub>로 산화시키는 강력한 산화제이다.

TiO<sub>2</sub>는 광촉매 물질로서 염소나 오존보다 산화력이 높기 때문에 뛰어난 살균력을 갖고 있어 벤젠, 페놀 및 TCE와 같은 독성 물질이나 난분해성 유기화합물을 분해가 가능하다. 또한 빛에 의해 자기 자신은 변하지 않고 내구성과 내마모성이 뛰어나기 때문에 반영구적으로 사용이 가능하며 무독성으로 생물체와 환경에 영향을 주지 않는 장점이 있다.

### 2.4 측정부 설계

용해된 CO<sub>2</sub>는 약산을 가짐으로 pH 지시약을 사용하여 측정이 가능하다. 일반적으로 용해된 CO<sub>2</sub>는 아래와 같이 반응한다.



위 반응식에 따라 CO<sub>2</sub>가 물에 계속 용해되면 수소이온의 증가로 pH는 낮아지게 되어 산성을 나타내게 된다. pH 지시약은 hydrogen ions (H<sup>+</sup>)에 대한 화학 검출기로서 용액의 pH를 시각적으로 결정할 수 있다.

측정부는 그림 5와 같이TiO<sub>2</sub>가 증착되지 않은 투명한 유리 기판 사이에 pH 지시약을 주입하여 생성되는 CO<sub>2</sub>에 따라 변화하는 pH지시약의 산성도 값을 광원과 광센서로 검출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Bromothymol blue (BTB) 용액의 특성

Bromothymol blue(BTB)는 일반적으로 사용되는 pH 지시약으로서 bromothymol sulfone phthalein이라고도 불려진다. 일반적으로 액체에서 탄산의 존재를 측정하기 위해 사용되며 CO<sub>2</sub>를 측정하여 식물의 광합성이나 호흡을 관찰하는 지표로도 활용된다[3,4]. BTB는 중성용액에서 녹색이며 산성에서 427 nm의 파장을 흡수하여 노란색을 띄며 알칼리에서는 602 nm 파장의 빛을 흡수하여 파란색으로 나타나는 것으로 알려졌다[5,6].

민감한 센서를 설계하기 위해서는 CO<sub>2</sub>에 의한 BTB 용액의 427 nm 또는 602 nm의 흡광도 변화가 커야한다. 그러므로 가시광선 대역에서 높은 흡광도 가지는 고농도의 BTB 용액이 유리하나 BTB 용액 자체가 약산성을 가져서 그대로 사용할 수는 없기 때문에 희석된 BTB 용액을 사용하였다. 그래서 물에 희석된 저농도의 BTB용액부터 BTB 자체의 산성도가 영향을 미치지 않는 농도까지 희석하여 흡광도를 측정하였다. 실험은 그림 6에서 보이는 것처럼 BTB 용액을 100 ml D.I 물에 희석하여 0.5%, 1.0%, 1.5% 농도의 BTB 용액을 제조하였다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 1.0% 농도의 희석된 BTB 용액은 0.5% 보다 짙은 색이 나타나지만 1.5% 농도의 BTB 용액과는 큰 차이가 없다. UV-Vis을 이용하여 0.5%, 1.0%, 1.5%의 BTB 용액을 흡광도를 측정하였다. 그림 7은 D.I 물과 혼합된 BTB 용액의

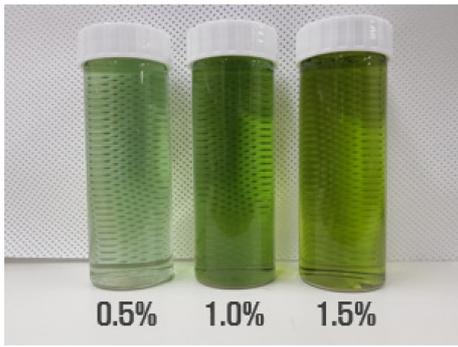


Fig. 6. Image of color change according to BTB concentration

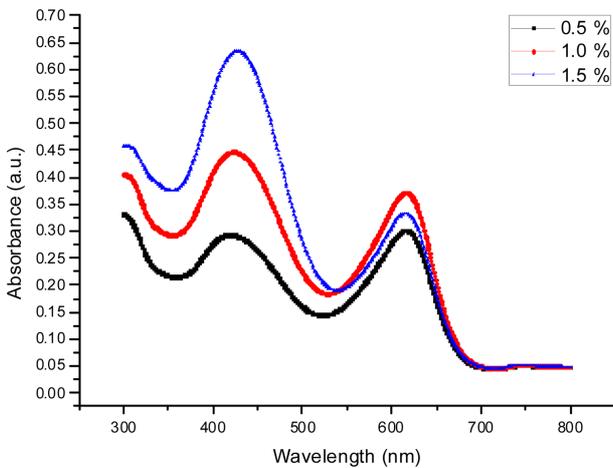


Fig. 7. Measured absorbance with changing BTB concentrations.

비율에 따른 흡광도를 나타내며 430 nm 와 615 nm의 파장에서 최대 흡광도가 관측되었다. 1.0% BTB 용액은 0.5% BTB 용액보다 430 nm와 615 nm의 흡광도가 증가하였으나 1.5%의 농도에서는 615 nm의 파장에서 흡광도가 감소하였다. 또한 BTB 용액의 농도에 따라 430 nm의 파장에서는 큰 폭으로 변하지만 615 nm 파장에서는 조금 변화하였다. 이는 두 가지의 요인이 있다. 먼저, BTB용액의 농도가 증가할수록 전체적인 흡광도가 증가하는 것이다. 두번째는 약산성을 가지는 BTB 용액의 농도가 높아짐에 따라 물의 산성도에 영향을 줌으로서 약산성화가 진행되어 430 nm에서는 증가하고 615 nm에서는 감소한다. 이 논문에서는 BTB 용액의 pH 영향을 적게 받은 615 nm 파장에서 가장 높은 흡광도를 보인 1.0% 농도의 희석된 BTB 용액을 사용하여 CO<sub>2</sub>를 측정하였다.

### 3.2 시간에 따른 흡광도 변화 측정

프탈산 수소 칼륨 용액 (C = 1000 mg / L)을 10 mg / L로 희석하여, 제안된 TOC 분석 칩에 6 mL의 프탈산 수소 칼륨 용액을 주입하여 광촉매 반응으로 CO<sub>2</sub> 기체로 분해하여 pH 지시약을 변화시켰다. UV-Vis을 이용하여 pH 지시약의 615 nm 파

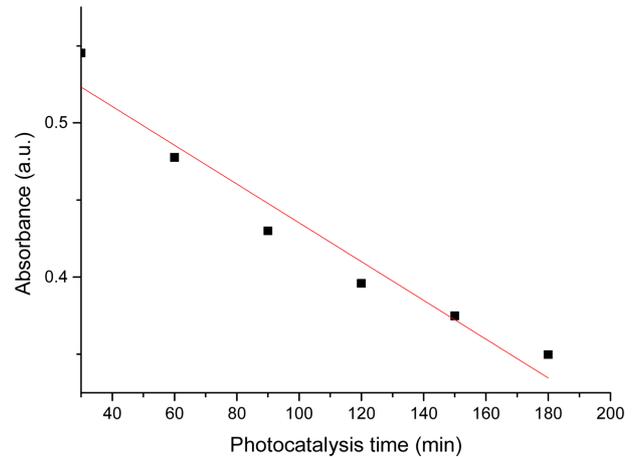


Fig. 8. Absorbance measured with time of 10 mg/L potassium hydrogen phthalate.

장의 흡광도 변화를 30 분마다 측정하였다. 그림 8에 도시된 바와 같이, 산화 시간에 따라 615 nm의 흡광도가 점차 감소하였으며, 180 분 이상의 시간에서는 변화가 없기 때문에 모든 유기탄소가 180 분 동안 분해되었음을 알 수 있다. 이후 실험에서는 유기탄소가 충분히 분해될 수 있도록 10 mg/L 이하의 농도에서 180분동안 광촉매 반응을 일으키도록 하였다.

### 3.3 농도에 따른 흡광도 변화 측정

TOC 분석 칩 상에서 산화부에 2 mg/L , 4 mg/L , 6 mg/L , 8 mg/L 및 10 mg/L 농도의 프탈산 수소 칼륨 용액을 각각 3시간씩 광촉매 반응으로 CO<sub>2</sub>로 분해하여 측정부에 pH 지시약의 변화를 UV-Vis로 측정하였다. 그림 9와 같이 프탈산 수소 칼륨의 농도가 높아질수록 pH 지시약이 615 nm에서 흡광도가 낮아졌다. 이것은 탄소원자를 포함하고 있는 프탈산 수소 칼륨의 농도가 높아질수록 많은 양의 CO<sub>2</sub>를 발생시키기 때문이다.

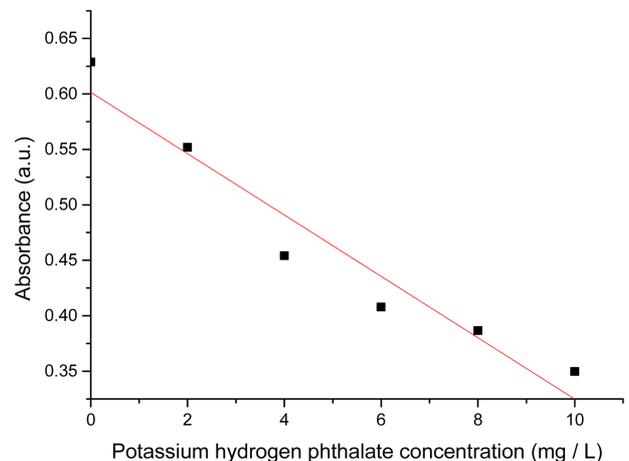
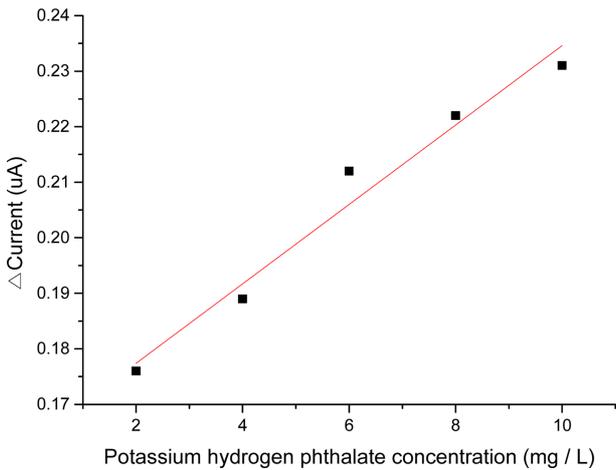


Fig. 9. Absorbance measured at different potassium hydrogen phthalate concentrations over 3 hours.



**Fig. 10.** Change in photocurrent according to potassium hydrogen phthalate concentration.

TOC 분석 칩 측정부에 상층과 하부에 615 nm 광원과 포토다이오드를 설치하여 광촉매 반응 전 pH 지시약과 광촉매 반응 후 pH 지시약을 광학식으로 측정하여 전류 변화량을 확인하였다. 그림 10에 보여지는 것처럼 프탈산 수소 칼륨의 농도가 증가할수록 포토다이오드의 전류 변화량이 증가하였다. 프탈산 수소 칼륨의 농도가 증가함에 따라 pH지시약의 615 nm 파장의 흡광도가 낮아졌고 더 많은 빛이 포토다이오드에 들어옴으로써 전류량이 증가하였다. 희석된 BTB 용액은 긴 시간동안 가시광선에 노출 시 영향을 받기 때문에 실험은 항상 어두운 암실에서 진행되었으며, 농도 변화에 따른 실험마다 새롭게 희석된 BTB 용액을 사용하였다. 그로 인해 물과 BTB의 혼합 시 오차가 발생하였으며 또한 10 mL 주사기를 이용하여 프탈산 수소 칼륨 용액을 주입 시 주입량에 따라 CO<sub>2</sub> 발생량의 오차가 생길 수 있다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 광촉매 반응을 이용하여 휴대용 TOC 분석 칩을 제작하였다. 제안된 TOC 분석 칩은 강산을 첨가하는 산성

화 단계를 제외한 산화 및 측정할 수 있는 기능을 포함한다. 산화부에는 유지 보수가 편하고 강한 산화반응을 일으킬 수 있는 광촉매 반응을 적용시켜 용존 유기탄소를 손쉽게 분해할 수 있으며, 측정부는 CO<sub>2</sub>에 의해 변하는 시료의 pH변화 값을 pH지시약을 사용하여 광학식으로 측정하였다. 제안된 TOC 분석 칩은 BOD보다 짧은 시간 내에 수중 유기물을 측정을 수행할 수 있으며 COD보다 간단한 실험 과정으로 저렴하고 간단히 유기물을 분석할 수 있는 장점이 있다.

#### 감사의 글

This research was supported by the Bio & Medical Technology Development Program of the National Research Foundation (NRF) funded by the Ministry of Science & ICT (2017M3A9G8083382) and the BK21 Plus project funded by the Ministry of Education, Korea (21A20131600011).

#### REFERENCES

- [1] M. J. Barcelona, "TOC determinations in ground water", *Groundwater*, Vol. 22, No. 1, pp. 18-24, 1984.
- [2] British Standards Institution, *Water Analysis: Guidelines for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC)*, British Standards Institution, 2000.
- [3] R. W. Sabnis, *Handbook of acid-base indicators*, CRC Press, 2007.
- [4] R. W. Sabnis, *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*, John Wiley & Sons, 2010.
- [5] T. D. Meyer, K. Hemelsoet, V. V. Speybroeck, and K. D. Clearck, "Substituent effects on absorption spectra of pH indicators: An experimental and computational study of sulfonphthaleine dyes", *Dyes Pigm.*, Vol. 102, pp. 241-250, 2014.
- [6] I. M. El Nahhal, S. M. Zourab, F. S. Kodeh, and A. I. Qudaih, "Thin film optical BTB pH sensors using sol-gel method in presence of surfactants", *Int. Nano Lett.*, Vol. 2, No. 1, pp. 16(1)-16(9), 2012.