

산화피막전극을 이용한 디이소부틸니트로소아민의 전극반응*

黄 金 小

부산수산대학 식품공학과

Reactivities of Di-iso-butylNitrosoamine by Anodic Film Formed on Metals

Kum-Sho HWANG

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Busan,
Namgu, Busan, 601-01 Korea

To investigate the characteristics of anodic film formed on metals and the reactivities of organic inhibitor Di-iso-butylNitrosoamine (DBNA) in sea water, the cathodic reactions of anodic film formed on metals were carried out by using the potential drop method and galvanostatic method at 25°C.

The investigated results are as follows:

The anodic films formed on aluminum and zinc in 60mM DBNA+9‰ sea water did not show changes of potential drop. However, those formed on lead and copper were reasonable electrodes.

It was concluded that cathodic reactivities of proton through the anodic film in aqueous solution were constant without regard to the kinds of metals used with anodic film electrode at operated current density ranges, because the values of transition time obtained in 0.5M sodium chloride solution and 9‰ sea water nearly coincided.

The values of transition time of the first step by the galvanostatic method were obtained from 0.22 to 1.40 sec ranges far less than one minute. Therefore, it suggested that cathodic reactions of proton through the anodic film were mainly controlled by diffusion/adsorption process.

The differences of between $\tau_1/4$ in 9‰ sea water and $\tau_1/4$ in 60mM DBNA +9‰ sea water, and between $E_1/4$ in sea water and $E_1/4$ in 60mM DBNA+9‰ sea water at the constant current density with $1.9 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ amp/cm² were 0.06 sec and 0.53 v. respectively and cathodic reactions of DBNA on the anodic film electrodes were chiefly controlled by adsorption/diffusion process.

The reason that adsorption quantities of proton on anodic film formed on aluminum and zinc in aqueous solutions were much more than those on lead and copper, seems to be due mostly to the number of porosity produced on anodic film used.

서 론

amine (DBNA)을 전극반응 시키면 대단히 불안정하다. 그래서 Borghesani et al.(1971)은 pH 2.06~9.62범위의 20% 에틸알콜의 Britton-Robinson buffer 수용액에서 발암성 원인물질인 Di-iso-butylNitroso-

* 본연구는 1980년도 문교부 학술연구조성비의 지원으로 이루어 졌음.

산화피막 전극을 이용한 디이소부틸니트로소아민의 전극반응

수용액에서 DBNA의 polarographic 반응성을 조사한 바 있다. 최근에 Hwang(1979)은 0.1M NaClO₄의 dimethylformamide(DMF)비수용액에서 Pb-Pb(II)기준전극을 사용하여 DBNA의 전극반응 특성과 정량조건을 크로노포텐시오방법으로 조사한 바 있다. 그런데 발암성 원인물질인 nitrosoamine화합물들의 화학적 반응이 주로 수용액에서 일어나는 반응이므로 지금까지 이들의 화학적 성질이 순수 수용액에서 연구된 바는 없다. 본실험은 금속 산화피막 전극을 일차적으로 제작하고, 제작된 금속 산화피막 전극들이 해수중에서 어떤 특성을 갖는지 조사하기 위하여 0.5M NaCl 수용액(Itoi et al., 1980)과 9% 해수 수용액에서 potential drop방법과 galvanostatic 방법(Hwang, 1978) 등이 이용되었고, 전극반응시 산화피막의 조직변화 및 흡착량을 정성적으로 관찰하기 위하여 금속현미경을 사용하였다. 아울러 수용액의 성질, 금속별 산화피막, 전류밀도 등의 변화에 따라 9%해수 수용액에서 조사하였던 바, 해수에서 금속 산화피막 전극에 의한 DBNA의 전기화학적 반응성 조사가 가능하였다(Hwang, 1981).

실험 방법

1. 재 료

실험에 사용된 시약은 시중 특급 및 1급품으로써 경제하지 않고 사용되었으며, 표준해수는 I. A. P. O. standard sea water service에서 만들어진 염소량 19.376%(Denmark 제)를 사용하였고, 9%해수는 2차 전도수로서 19.376%를 뭉쳐서 사용하였다. 그리고 Al, Zn, Cu, 및 Pb 금속의 박판(두께, 약 2mm)들을 0.8cm×0.6cm로 잘라 시편으로 사용하였으며, 박판의 순도는 99.99% 이상이었다.

2. 산화피막 전극 제조(Park et al., 1979; Itoi et al., 1980)

시편은 60°C의 5% NaOH 용액에서 60 sec간 탈지 처리를 하고, 10% HNO₃ 용액에서 20 sec간 중화시킨 후 H₃PO₄ 78% + HNO₃ 11% + H₂SO₄ 11% + FeSO₄ · 7H₂O 0.8g/l의 혼합용액(95°C)에서 90sec간 광택 처리 하였다. 광택처리한 시편은 증류수로 충분히 세척한 후 관 d. c. 60v, 90sec 동안 2% H₂SO₄ 전해액을 사용하여 산화피막 처리를 하였다. 산화처리가 끝난 시편은 증류수로 세척한 후 CH₃OH에 잠시 담구었다가 뜨거운 공기로 건조 하였다. 건조가 끝난 산

화 피막의 뒷면과 측면은 epoxy 접착제로 덮어쉬워 한쪽만 전극면이 되게 하였다. 이와같이 만들어진 산화피막 전극들의 표면을 금속현미경(Nikon biophot & metallurgical microscope)으로 조사한 후 선별하여 사용하였다(Fig. 1과 Fig. 2참조).

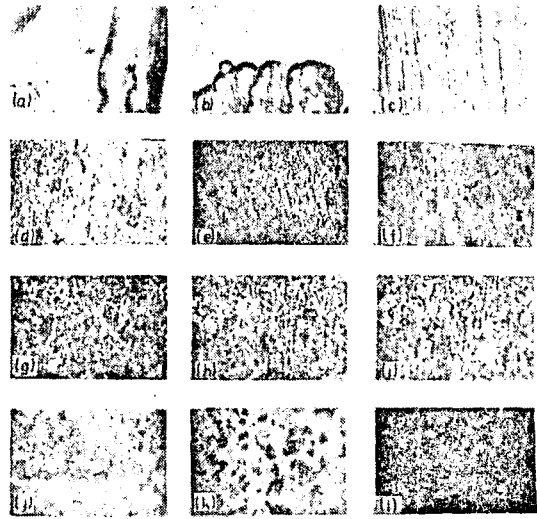


Fig. 1. Various metal anodic sulfate film electrodes formed in sulfuric acid used by cathodic polarization and galvanostatic methods in aqueous solutions at 25°C.

aluminum anodic film electrodes: (a) 0.5 M NaCl, (b) 9% sea water, (c) 60mM DBNA+9% sea water, copper anodic film electrodes: (d) 0.5M NaCl, (e) 9% sea water, (f) 60mM DBNA+9% sea water, zinc anodic film electrodes: (g) 0.5M NaCl, (h) 9% sea water, (i) 60mM DBNA+9% sea water, lead anodic film electrodes: (j) 0.5M NaCl, (k) 9% sea water, (l) 60mM DBNA+9% sea water.

결과 및 고찰

금속 산화피막의 활성, 부동태화, 및 기공의 생성을 알기 위하여 potential drop법을 이용한 실험 결과는 Table 1~4, 및 Fig. 3~6과 같다.

납 산화피막 전극을 사용하여 9% 해수에서 음극반응성을 조사 하였더니, 음극반응이 시작되고 1분까지는 전압강하 ΔE값이 양의 값이었다가 1분 이후부터 계속 음의 값을 가짐은 대단히 중요한 의미를 갖는다. 즉, 1분 이후부터 용액 태반에서 양성자가 피막층을 뚫고 들어와 피막에 기공이 생기게 되며(Hoor, et al., 1963; Park et al., 1979), 금속과 산

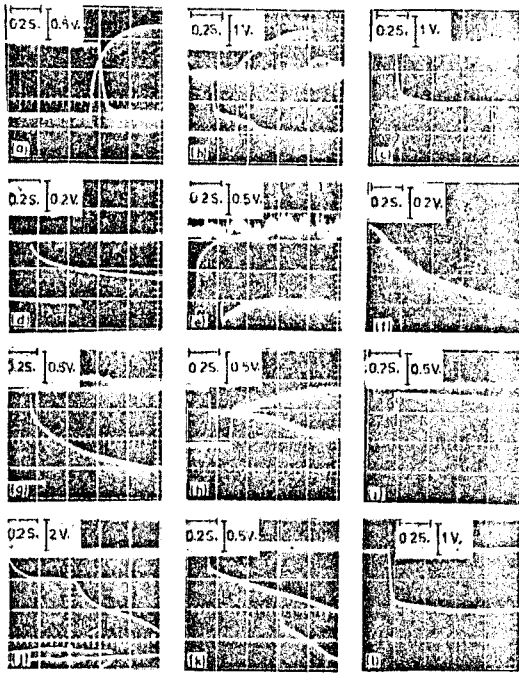


Fig.2. Galvanostatic curves obtained with metal anodic film electrodes formed in sulfuric acid at 25°C. aluminum anodic film electrodes; (a) 0.5 M NaCl: $2.78 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$, (b) 9% sea water: $1.9 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$, (c) 60mM DBNA + 9% sea water; $1.9 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$, copper anodic film electrodes; (d) 0.5M NaCl: $5.71 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$, (e) 9% sea water: $2.22 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$, (f) 60mM DBNA + 9% sea water: $3.33 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$, zinc anodic film electrodes; (g) 0.5M NaCl: $5.71 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$ (h) 9% sea water: $5.71 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$, (i) 60mM DBNA + 9% sea water: $5.71 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$, lead anodic film electrodes; (j) 0.5M NaCl: $5.71 \times 10^{-5} \text{ amp/cm}^2$, (k) 9% sea water; $5.0 \times 10^{-6} \text{ amp/cm}^2$, (l) 60mM DBNA + 9% sea water; $6.67 \times 10^{-6} \text{ amp/cm}^2$.

화피막 간의 계면 사이에 양성자가 존재하므로써 제2종의 전극(Koryta et al., 1970)이 형성되고, 시간이 경과 할 수록 금속 산화피막내의 기공이 커져 자연히 저항은 감소한다. 결과적으로 ΔE 가 음의 값을 갖게 된다. 이와같이 금속과 산화 피막간에 제2종의 전극형성을 갖는 알루미늄 산화피막 전극과 아연 산화피막전극을 사용하였을 때, 0.5M NaCl 수용액과 9% 해수에서 ΔE 의 감소현상이 나타났다(Fig.5과 Fig.6 참조). 그러나 9%해수에 음극반응 억제제 DBNA를 첨가 하여도 산화 피막전극에 아무런 효과가 나타나

Table 1. Potential drop/time relations obtained with lead anodic film electrode formed in sulfuric acid 25°C

0.5M NaCl		9% Sea water		0mM DBNA + 9% Sea water	
Time (sec, *:min)	ΔE (v.)	Time (sec, *:min)	ΔE (v.)	Time (sec, *:min)	ΔE (v.)
10	—	10	—	10	—
20	—	20	0.0373	20	0.3570
27	0.2624	28	0.0390	30	0.3671
40	0.2624	40	0.0286	40	0.2635
50	0.2698	50	0.0296	50	0.2641
60	0.2803	60	0.0330	60	0.2740
2*	0.2694	2*	-0.0220	2*	0.2774
3*	0.2648	3*	-0.0286	3*	0.2617
4*	0.2706	4*	-0.6000	4*	0.2722
5*	0.2831	5*	-0.5315	5*	0.2715
6*	0.2881	6*	-0.5280	6*	0.2758
		7*	-0.3838	7*	0.2743
				10*	0.2690

Table 2. Potential drop/time relations obtained with copper anodic film electrode formed in sulfuric acid at 25°C

0.5M NaCl		9% Sea water		60mM DBNA + 9% Sea water	
Time (sec, *:min)	ΔE (v.)	Time (sec, *:min)	ΔE (v.)	Time (sec, *:min)	ΔE (v.)
14	0.5810	10	—	10	—
20	0.1979	20	-0.0161	20	-0.2853
30	0.5633	30	-0.0090	30	0.2988
40	0.5310	40	-0.0070	40	0.2789
50	0.5424	50	0.0085	50	0.2733
60	0.5644	60	0.0148	60	0.2535
1*, 14	0.5232	2*	0.0204	2*	0.2500
2*	0.5144	3*	0.0227	3*	0.2381
3*	0.2311	4*	0.0358	4*	0.2721
4*	0.5369	5*	0.0480	5*	0.2682
5*	0.5451	6*	0.0369	6*	0.2525
6*	0.5363	7*	0.0383	7*	0.2660

지 않았다. 즉 알루미늄 산화피막전극과 아연 산화 피막전극들은 산화 피막전극으로서 비교적 안정되어 기공의 생성이 생기더라도 미세하고 균일한 다공층의 산화 피막구조를 가지며, 피막전극으로서 기능을 잘 갖추었다고 볼 수 있다(Table 1~4 및 Fig.3과

Table 3. Potential drop/time relations obtained with aluminum anodic film electrode formed in sulfuric acid at 25°C

0.5M NaCl		9% Sea water		60mM DBNA+9% Sea water	
Time (sec, *:min)	ΔE (v.)	Time (sec, *:min)	ΔE (v.)	Time (sec, *:min)	ΔE (v.)
10	0.0677	10	—	10	—
20	—	20	-0.4313	20	-0.5335
30	-0.3002	30	—	30	-0.5237
34	-0.2887	40	-0.2356	40	-0.5627
50	-0.2703	50	-0.1626	50	-0.5288
71	-0.2414	60	-0.2984	60	-0.5231
2*	-0.2481	2*, 26	-0.2840	2*	-0.5424
3*	-0.2032	3*	-0.305	3*	-0.5000
4*, 51	-0.2801	4*	-0.2922	4*	-0.4653
5*	-0.2988	5*	-0.2635	5*	-0.4722
6*, 15	-0.3118	6*	-0.2857	6*	-0.4547
7*, 15	-0.0684	7*	-0.2450	7*	-0.3593

Table 4. Potential drop/time relations obtained with zinc anodic film electrode formed in sulfuric acid at 25°C

0.5M NaCl		9% Sea water		60mM DBNA+9% Sea water	
Time (sec, *:min)	ΔE (v.)	Time (sec, *:min)	ΔE (v.)	Time (sec, *:min)	ΔE (v.)
16	0.0399	10	—	10	—
25	-0.0194	28	-0.1936	20	-0.3070
28	-0.0194	36	-0.1915	30	-0.3138
30	-0.2757	40	-0.0560	40	-0.3186
38	-0.0242	1*, 6	-0.2312	50	-0.3170
50	-0.1091	1*, 30	-0.2356	60	-0.3244
60	0.1020	2*	-0.2356	2*	-0.3365
2*	-0.0284	3*	-0.1000	3*	-0.3431
3*	-0.0467	4*	-0.8990	4*	-0.3447
4*, 56	-0.2551	5*	-0.8990	5*	-0.3550
5*	0.3907	6*	-0.0991	6*	-0.3458
				7*	-0.3219

Fig. 4 참조 산화 피막이 음극반응에서 전극으로써 기능을 다 발휘하도록 하기 위해 DBNA를 또한 억제제 사용하였다(Evas, 1976), 그래서 발암성 물질인 DBNA가 경우에 따라 음극반응 억제제로써, 또는 음극반응 물질이 되므로 DBNA의 음극반응성을 조사하기 위하여 galvanostatic 방법을 사용한 결과

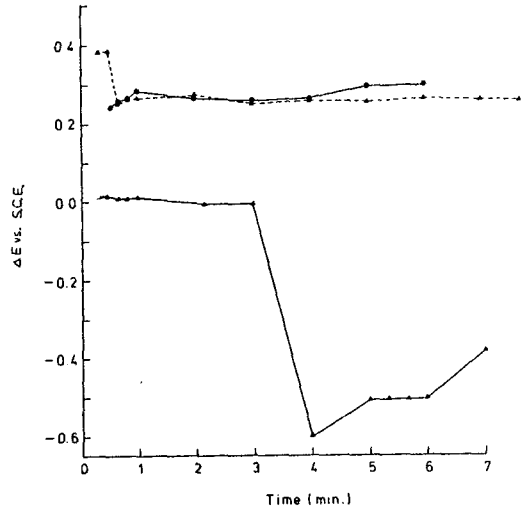


Fig. 3. Potential drop/time relations obtained with lead anodic film electrodes formed in sulfuric acid at 25°C.

●—●: 0.5M NaCl, ▲—▲: 9% sea water, ▲...▲: 60mM DBNA+9% sea water.

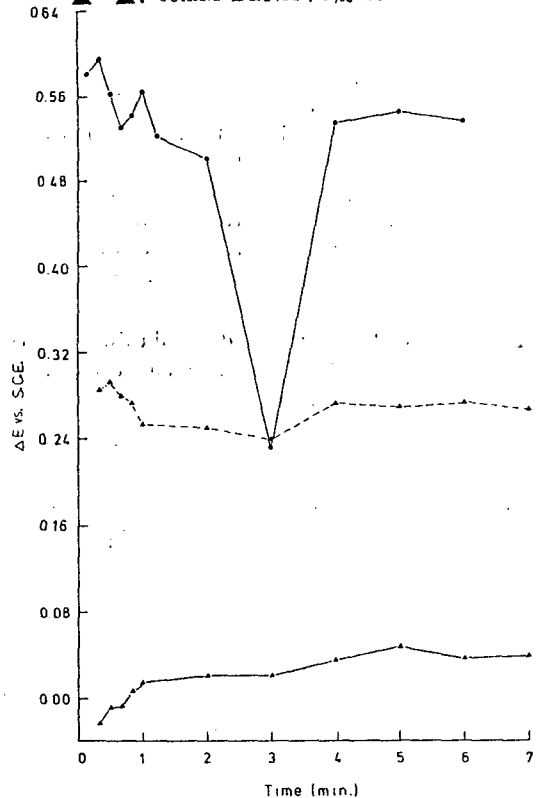


Fig. 4. Potential drop/time relations obtained with copper anodic film electrodes formed in sulfuric acid at 25°C.

●—●: 0.5M NaCl, ▲—▲: 9% sea water, ▲...▲: 60mM DBNA+9% sea water.

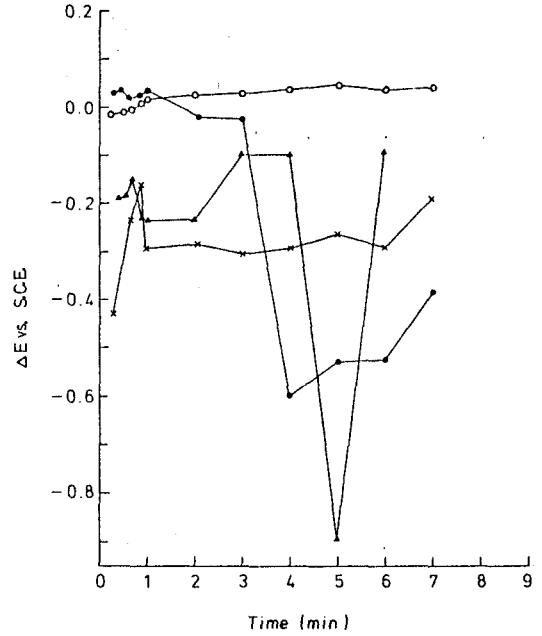
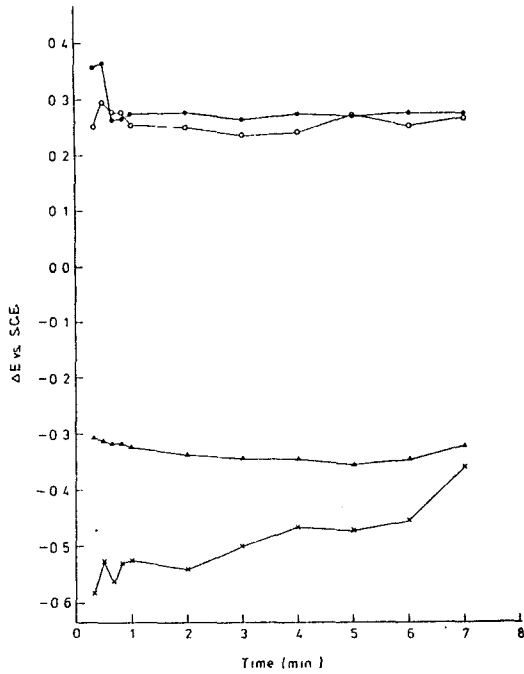


Fig. 5. Potential drop/time relations obtained with various metal anodic film electrodes formed in sulfuric acid in 60mM DBNA+ 9% sea water at 25°C.

○—○: copper anodic film electrode,
 ●—●: lead anodic film electrode,
 ▲—▲: zinc anodic film electrode,
 ×—×: aluminum anodic film electrode.

Fig. 6. Potential drop/time relations obtained with various metal anodic film electrodes in sulfuric acid in 9% sea water at 25°C.

○—○: copper anodic film electrode,
 ●—●: lead anodic film electrode,
 ▲—▲: zinc anodic film electrode,
 ×—×: aluminum anodic film electrode.

Table 5. Galvanostatic data obtained with lead anodic film electrode formed in sulfuric acid at 25°C

0.5M NaCl		9% Sea water		60mM DBNA+ 9% Sea water	
Time (sec, *:min)	E (v.)	Time (sec, *:min)	E (v.)	Time (sec, *:min)	E (v.)
10	-0.0334	13	-0.9406	10	—
23	-0.0027	20	—	—	—
30	-0.4434	24	-0.8710	20	-0.7188
37	-0.4000	30	—	30	-0.8831
45	-0.6623	46	-1.0580	40	-0.9890
50	-0.7010	50	-1.7094	50	-1.0103
60	-0.6935	60	-1.7083	60	-1.7083
2*	-0.6488	2*	-1.7247	2*	-1.2310
3*	-0.6610	3*	-1.7266	3*	-1.6922
4*	-0.6469	4*	-1.7705	4*	-1.8302
5*	-0.6602	5*	-1.7660	5*	-1.9080
6*, 37	-0.6514	6*, 30	-1.7748	6*	-1.9361
		7*	-1.8943	7*	-2.0263

Table 6. Galvanostatic data obtained with copper anodic film electrode formed in sulfuric acid at 25°C

0.5M NaCl		9% Sea water		60mM DBNA+ 9% Sea water	
Time (sec, *:min)	E (v.)	Time (sec, *:min)	E (v.)	Time (sec, *:min)	E (v.)
17	-0.8038	10	—	10	—
23	-0.8471	20	-1.8731	20	-0.4291
30	-0.8692	30	-1.8487	30	-0.5987
40	-0.9012	40	-1.8940	40	-0.5830
50	-0.9260	50	-1.8569	50	-0.7930
60	-0.9434	60	-1.8489	60	-0.8949
2*	-0.9510	2*	-1.8143	2*	-0.9260
3*	-0.9400	3*	-1.8283	3*	-0.9272
4*	-0.9707	4*	-2.0052	4*	-0.9328
5*	-1.0026	5*	-1.9242	5*	-0.9380
6*	-1.0331	6*	-1.9200	6*	-0.9680
7*, 15	-1.2080	7*	-1.9204	7*	-1.9804

산화피막 전극을 이용한 디이소부틸니트로소아민의 전극반응

Table 7. Galvanostatic data obtained with aluminum anodic film electrode formed in sulfuric acid at 25°C

0.5M NaCl		9‰ Sea water		60mM DBNA + 9‰ Sea water	
Time (sec, *:min)	E (v.)	Time (sec, *:min)	E (v.)	Time (sec, *:min)	E (v.)
14	-2.1163	20	-2.6090	29	-1.9818
23	-2.1144	30	-2.5471	30	—
27	-2.4570	40	-2.5990	40	-1.9000
30	-2.4464	50	-2.5611	50	-2.0205
40	-2.4948	60	-2.5471	60	-2.0916
50	-2.4594	2*	-2.5715	2*	-1.9961
60	-2.4399	3*	-2.2531	3*	-1.9681
2*	-2.3985	4*	-2.3750	4*	-1.9499
3*	-2.3030	5*	-2.2377	5*	-1.9060
4*	-1.2188	6*	-2.1371	6*	-1.9012
5*, 15	-2.0373	7*	-2.7093	7*	-1.9156
6*, 39	-1.8828				

Table 8. Galvanostatic data obtained with zinc anodic film electrode formed in sulfuric acid at 25°C

0.5M NaCl		9‰ Sea water		60mM DBNA + 9‰ Sea water	
Time (sec, *:min)	E (v.)	Time (sec, *:min)	E (v.)	Time (sec, *:min)	E (v.)
11	-0.5370	10	—	10	—
25	-0.3570	20	-1.3487	20	-1.3680
30	-1.5530	30	-1.4000	30	-1.4200
40	-1.5530	42	-1.4310	40	-1.4029
50	—	50	-1.4620	50	-1.4513
1*, 14	-1.7175	60	-1.4754	60	-1.4619
1*, 18	-1.6451	2*	-1.4913	2*	-1.4665
2*	-1.8963	3*	-1.5026	3*	-1.4698
3*, 9	-1.4119	4*	-1.5060	4*	-1.4918
4*	-1.3744	5*	-1.5134	5*	-1.5040
5*	-1.2705	6*	-1.5024	6*	-1.5078
6*	-1.7829	7*	-1.5206	7*	-1.5233

는 Table 5~8, Fig. 2, 및 Fig. 7~10과 같다. Fig. 9 과 Fig. 10에서 알 수 있듯이 남 산화피막 전극을 사용했을 때 0.5M NaCl 수용액은 9‰ 해수에서와 같이 시간이 변함에 따라 E의 값이 점진적인 변화를 보여 주었으나, 구리 산화피막은 9‰해수에서 음극 반응동안 피막모범에 양전지에 의한 기공생성으로 불연속적인 E값의 변화를 보여 주었다. 9‰해수에

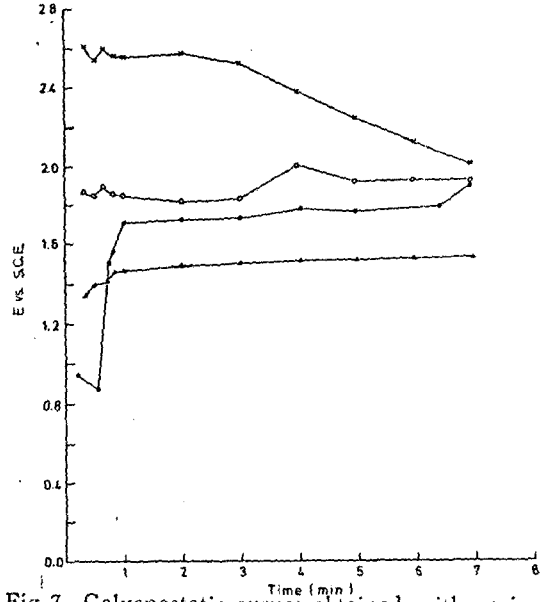


Fig. 7. Galvanostatic curves obtained with various metal anodic film electrodes formed in sulfuric acid in 9‰ sea water at 25°C. ○—○: copper anodic film electrode, ●—●: lead anodic film electrode, ▲—▲: zinc anodic film electrode, ×—×: aluminum anodic film electrode.

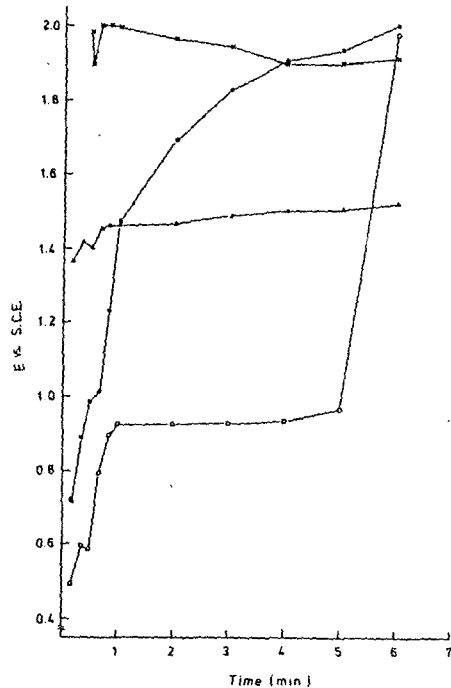


Fig. 8. Galvanostatic curves obtained with various metal anodic film electrodes formed in sulfuric acid in 60mM DBNA + 9‰ sea water at 25°C. ○—○: copper anodic film electrode, ●—●: lead anodic film electrode, ▲—▲: zinc anodic film electrode, ×—×: aluminum anodic film electrode.

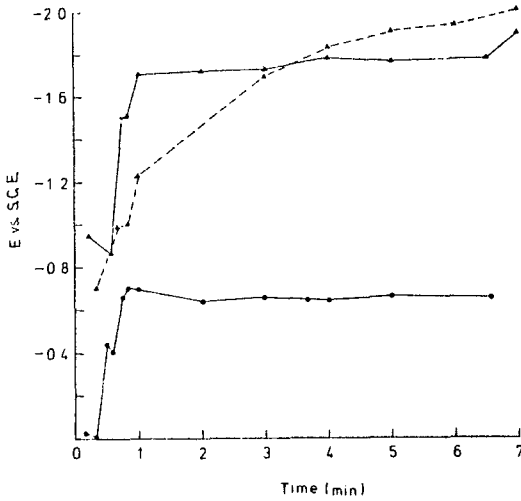


Fig.9. Galvanostatic curves obtained with lead anodic film electrodes formed in sulfuric acid at 25°C.
 ●—●: 0.5M NaCl, ▲—▲: 9% sea water, ▲···▲: 60mM DBNA+9% sea water.

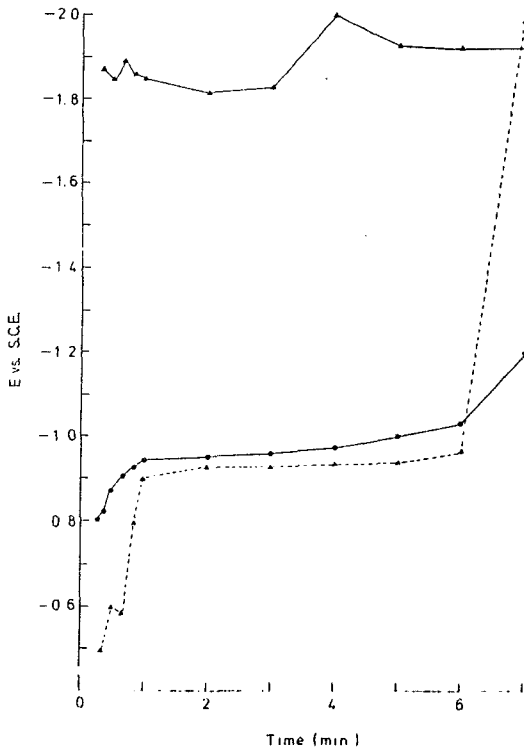


Fig.10. Galvanostatic curves obtained with copper anodic film electrodes formed in sulfuric acid at 25°C.
 ●—●: 0.5M NaCl, ▲—▲: 9% sea water, ▲···▲: 60mM DBNA+9% sea water.

DBNA를 첨가 했을때 두 금속 산화피막 전극들은 다른 경향을 보여 주었다. 즉, E의 값이 계속 상승함은 DBNA가 억제제 구실을 하기 보다는 오히려 두 피막 전극표면에 흡착 되면서 환원반응에 참여 한 것으로 추측된다. 특히, 알루미늄 산화 피막전극은 시간 변화에 따라 E의 값이 전반적으로 양의 값이었다. 0.5M NaCl 수용액과 9%해수에서 E의 값이 점점 감소 현상을 보여 주나 9% 해수에 DBNA를 첨가한 경우, 제2단계에서 거의 일정하였다. 즉, DBNA가 억제제로서 전극표면에 상당량 흡착하여 기공내를 통과하는 양성자의 출입을 봉쇄하였기 때문이다. 아연 산화피막전극을 사용했을 때 0.5M NaCl 수용액에서 기공의 생성이 고르지 못 하였다. 그러나 9%해수와 9%해수에 DBNA가 첨가되었을 때를 서로 비교하면, 1분이후 부터 DBNA가 9%해수에서 억제제 구실을 못 했다. galvanostatic 방법으로 얻어진 제1단계의 transition time 값이 0.22~1.40 sec 범위의 1분이내 값이므로 산화피막을 통과한 양성자가 주로 확산에 의해 음극반응 했다고 볼 수 있다. (Table 9와 Fig.2 참조) 산화피막 전극들의 특성을 조사하기 위해 제1단계 환원반응의 $\tau_1/4$ 값과 $E_1/4$ 값을 구해 보았다(Table 10 참조). 0.5M NaCl수용액과 9%해수에서 얻어진 값들이 대체로 일치했다. 이 사실은 금속의 종류에 관계없이 산화피막층을 통과한 양성자의 확산속도가 일정전류밀도 범위에서 거의 일정함을 뜻한다. 그러나 9%해수에서와 9%해수에 억제제 DBNA를 첨가했을 경우, $1.9 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ amp/cm² 전류밀도 범위에서 해수에서의 $\tau_1/4$ 값들과 $E_1/4$ 값들이 해수에 DBNA를 첨가하여 얻은 $\tau_1/4$ 값들과 $E_1/4$ 값들 간에 차가 각각 0.06 sec와 0.53v 였으므로, DBNA가 금속 산화피막에 흡착되어 음극반응한 것으로 추측된다. 그래서 제1단계 음극반응은 확산→흡착과정에 의하여 DBNA와의 경쟁반응에서 지배적으로 일어난 양성자의 반응이었다면, 제2단계는 흡착→확산과정에 의해 DBNA가 양성자보다 더 우세한 반응을 했다고 볼 수 있다.

Laitinen et al.(1964)의 실험식으로 구해진 DBNA의 흡착량은 Table 4와 같으며, DBNA의 흡착량 계산에 필요한 확산계수값은 Hwang(1979)이 구한 값을 사용하였다. Table 9에서 알루미늄 산화피막 전극과 아연 산화피막 전극의 제2단계 흡착량들이 다른 전극들에 비하여 큰것은 양성자의 확산→흡착과정이 DBNA의 흡착→확산과정과 동시에 영향을 미쳤기 때문이다.

Table 9. Transition times and adsorption quantities obtained with metal anodic film electrodes formed in sulfuric acid at 25°C

Electrode	9% Sea water		60mM DBNA+9% Ser. water			
	τ_1 (sec)	τ_2 (min)	τ_1 (sec)	$\tau(\text{d-ad})$ (mole/cm ²)	τ_2 (min)	$\tau(\text{ad-d})_2$ (mole/cm ²)
a	0.22	4.84	0.48	6.67×10^{-11}	4.33	3.84×10^{-10}
b	1.20	6.17	0.88	6.49×10^{-11}	4.03	2.25×10^{-11}
c	0.64	6.17	1.24	5.86×10^{-11}	5.33	1.58×10^{-9}
d	1.40	5.46	1.56	6.69×10^{-11}	4.17	5.78×10^{-10}

a: aluminum anodic film electrode, b: copper anodic film electrode,
c: zinc anodic film electrode, d: lead anodic film electrode.

Table 10. $\tau_1/4$ and $E_{1/4}$ values obtained with metal anodic film electrodes formed in sulfuric acid at 25°C

Electrode	0.5M NaCl			9% Sea water			60mM DBNA+9% Sea water		
	i (amp/cm ²)	$\tau_1/4$ (sec)	$E_{1/4}$ (v.)	i_1 (amp/cm ²)	$\tau_1/4$ (sec)	$E_{1/4}$ (v.)	i (amp/cm ²)	$\tau_1/4$ (sec)	$E_{1/4}$ (v.)
a	2.78×10^{-4}	—	—	1.90×10^{-4}	0.06	-1.40	1.90×10^{-4}	0.12	-1.96
b	5.71×10^{-4}	0.38	-0.22	2.22×10^{-4}	0.30	-1.00	3.33×10^{-4}	0.22	-0.48
c	5.71×10^{-4}	0.17	-0.70	5.71×10^{-4}	0.16	-0.40	5.71×10^{-4}	0.31	-0.20
d	5.71×10^{-4}	0.16	-2.00	5.00×10^{-6}	0.35	-0.75	6.67×10^{-6}	0.39	-0.60

a: aluminum anodic film electrode, b: copper anodic film electrode,
c: zinc anodic film electrode, d: lead anodic film electrode.

요 약

해수에서 전기 전도성이 있는 산화 피막전극을 사용하여 금속 산화피막 전극들의 특성과 발암성 원인물질인 DBNA의 전극 반응성을 규명하는데 필요한 기초 자료를 potential drop방법과 galvanostatic방법으로 얻어서 다음과 같은 결론을 내렸다.

1) 9%해수에 음극반응 억제제 DBNA를 첨가한 경우 알루미늄 산화피막 전극과 아연 산화피막 전극은 potential drop현상을 나타내지 못했으나 납 산화피막 전극과 구리 산화피막 전극은 피막전극으로서 적합한 기능을 가졌음을 알았다.

2) 제 1단계 음극반응의 transition time이 0.22~1.40sec범위의 1분 이내 값이므로 산화피막을 통과한 양성자는 확산→흡착과정의 음극반응을 했다.

3) 0.5M NaCl수용액과 9%해수에서 얻어진 transition time 값들이 대체로 일치한 것은 금속의 종류에 관계없이 산화피막을 통과한 양성자의 확산속도가 일정전류밀도 범위에서 일정하였기 때문이다.

4) $1.9 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ amp/cm²의 전류밀도 범

위에서 해수와 해수에 억제제 DBNA를 첨가했을 때 얻어진 $\tau_1/4$ 값들과 $E_{1/4}$ 값들의 차가 각각 0.06sec와 0.53v였으므로, 억제제 DBNA의 음극반응은 주로 흡착→확산과정 이었다.

5) 알루미늄 산화피막과 아연 산화피막의 표면에 흡착된 전해질의 흡착량이 납 산화피막과 구리 산화피막보다 많은 것은 피막표면에 생성된 불규칙한 기공 생성 수가 증가 하였기 때문이다.

사 사

본 연구에 필요한 기기를 장기간 빌려 주신 본교 통신공학과 장지원 박사님, 박용기계공학과 의 오세규 교수님과 문헌을 보내주신 서울대학교 금속공학과 의 강 탁 박사님께 지면을 통하여 감사드립니다.

문 헌

Borghesani, G., F.Pulidori, R. Pedriali and C. Bighi. 1971. Reduction mechanism of nitrogen compounds at the DME. I. Pol-

- arographic reduction of aliphatic N-nitrosoamines. *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 32, 303-308.
- Evans, U.R. 1976. The corrosion and oxidation of metals. Second supplementary volume. p.91-115, Arnold, London.
- Hoor, T.P. and J. Yahalom. 1963. The initiation of pores in anodic oxide films formed on aluminum in acid solutions. *J. Electrochem. Soc.* 110, 614-621.
- Hwang, K.S., J.J. Chung and J.U.Hwang. 1976. Electrode reaction mechanism of cupferron(II). *Bull. Nat. Fish. Univ. Busan* 16(1), 1-6.
- Hwang, K.S. 1978. Electrode reaction of iodine monochloride aqueous solution. *Bull. Nat. Fish. Univ. Busan* 18(1,2), 57-67.
- Hwang, K.S. 1979. Cathodic reaction of Di-isobutyl nitrosoamine in dimethyl formamide containing 0.1M NaClO₄. *Bull. Nat. Fish. Univ. Busan* 19(1), 9-16.
- Hwang, K.S. 1981. Characteristics of lead anodic films formed in aqueous solutions and reactivities of Di-isobutyl nitrosoamine in sea water. *Bull. Korean Fish. Soc.* 14(2), 103-115.
- Itoi, Y., A. Hasumi, E. Sato and K. Tachihara. 1980. Corrosion resistance of aluminum oxide film and electrolytically coloured film in sodium chloride solution. *Electrochim. Acta* 25(10), 1297-1302.
- Koryta, I., J. Dvorák and V. Boháčková. 1970. *Electrochemistry*. p.294-306. Methuen & Co. London.
- Laitinen, H.A. and L. M. Chambers. 1964. A chronopotentiometric study of adsorption. *Anal. Chem.* 36, 5-11.
- Park, S. and T.Kang. 1979. The mechanism of the formation of an anodic oxide layer on the aluminum. *J. Met. Finish. Soc. Kor.* 12(3), 167-173.