

질산이온 선택성 피복선 전극의 제작 및 환경분석에의 응용

Preparation of Coated-Wire Nitrate Ion Selective Electrode and its Application for Environmental Analysis

李龍根 · 金昌圭 · 朴廷泰 · 金京嬭 · 黃圭子*

* 延世大學校 理科學 化學科
淑明女子大學校 藥學大學 製藥學科

Yong Keun Lee, Chang Kue Kim, Jung Tae Park, Kyung Seop Kim and Kyu Ja Whang*
Department of Chemistry, College of Science, Yonsei University
Seoul 120, Korea

*Department of Manufacturing Pharmacy, College of Pharmacy,
Sookmyung Women's University, Seoul 140, Korea

ABSTRACT

A coated wire ion selective electrode for nitrate (nitrate-CWE) was constructed using epoxy resin, ion exchanger and plasticizer as a polymer membrane. Its utility, the composition of a polymer membrane, the response characteristics, the selectivity were examined and applied to the environmental analysis. The nitrate-CWE was prepared using a copper wire, which was coated with epoxy resin being incorporated with the nitrate ion exchanger and plasticizer. The best composition of the polymer membrane for the nitrate-CWE was obtained by mixing epoxy resin, ion exchanger and plasticizer in the ratio of 2:1:0.4. The potential (56.3 ± 0.5 mV) of stick form nitrate-CWE in this composition was close to that (59.2 mV) of Nernstian response. The detection limit for nitrate ion were found to be about 6×10^{-5} M and the useful pH was 2.5~10.3. Furthermore, the selectivity of iodide and perchlorate for the nitrate-CWE was also much improved compared with that for a liquid membrane nitrate electrode. The nitrate-CWE was used to determine NO_x in stack gas. The results were in good agreement with those obtained either by electrode method or by the improved NEDA method within a relative error of 4.0%.

1. 서 론

배기가스중의 질소산화물(NO_x)의 분석법은 흡수액에 NO_x 를 흡수시켜 측정하는 Phenoldisulfonic acid (PDS)법, Saltzman법 및 Naphthylethylenediamine(NEDA)법 등¹⁾의 화학분석법이 일반적으로

로 많이 이용되고 있다. 이와 같이 흡수액중의 NO_x 를 측정하는 화학분석법들은 매우 감도가 좋으나 PDS 법은 NO_x 를 완전히 흡수시키려면 많은 시간을 요하고, Saltzman법은 반응액과 NO_x 의 반응율이 변화하며 NEDA법에서는 ozone을 산화제로 사용하기 때문에 배기가스중에 많이 존재하는 질소화합물인 NH_3 의 동시 산화영향 등의 여러 문제점이 있으므로 측정치의 신

뢰성이 모두 걸여될 뿐만 아니라 전처리 과정이 많아서 실험조작이 복잡한 결점도 있다. 한편, 질산이온전극은 취급이 간단하므로 배기가스중의 NO_x 의 정량에 매우 유효한 화학분석법으로 채택¹⁻²되어 이용³⁻⁵되고 있다. 그러나 종전의 액막형 전극은 감응액의 보충 등의 취급이 불편한 단점이 있으므로 액막활성 물질인 이온교환체를 polyvinylchloride(PVC) 등의 지지체에 혼합시켜 금속선에 피복시켜 만든 소위 이온선택성인 피복선전극(coated-wire electrode : CWE)이 최근에 새로운 전극으로 개발되었다. CWE는 종래의 부피가 큰 액막형 전극에 비하여 내부대조액을 포함하지 않으므로 소형화 할 수 있고 제작이 간편한 특징이 있다. Coetzee와 Freiser⁶⁾는 Tetraalkylammonium염과 PVC를 사용한 여러 음이온 선택성 CWE를 제작하였고, Suzuki⁷⁾들은 Aliquat 336s과 epoxy 수지로 질산이온 선택성 피복선 전극(nitrate-CWE)을 발표하였다. 한편, Kneebone과 Freiser⁸⁾는 polymethylmethacrylate (PMMA) 지지체에 질산이온으로 이온교환시킨 Aliquat 336s를 함유시켜 백금선에 피복시켜 만든 nitrate-CWE로 대기중의 NO_x 를 측정하였다. 이와 같은 nitrate-CWE들은 전극 감응막의 전기전도도 차이로 인하여 방해이온의 선택성, 유효 pH범위 및 직선응답성 등의 제한이 있다. 본 연구에서는 nitrate-CWE의 제반 특성을 개선할 목적으로 질산이온으로 교환시킨 Aliquat 336S에 가소제를 첨가하여 polymer 지지체로 epoxy 수지를 사용한 nitrate-CWE를 제작하여 종래의 nitrate-CWE보다 우수한 응답특성을 확인하고, 이를 환경시료중의 NO_x 측정에 응용하여 액막형 질산이온 선택성 전극으로 측정된 이온전극법¹⁻²⁾ 과 개량 NEDA 법³⁾으로 측정된 값과 비교하여 만족할만한 결과를 얻어 그 실용성을 입증 하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 장치

2.1.1 시약

이온교환체를 제조하기 위하여 동경화성특급 Aliquat 336s (Trioctylmethylammonium chloride) 과 n-decanol 을 사용하였으며, 지지체로 Shell 사의 Epikate 828, Bisphenol A형 액상 epoxy 수지를, 가소제(plasticizer)는 Junsei 제 Dioctyl-

phthalate(DOP)와 Dojindo 제 Dimethylphthalate (DMP), Diethylphthalate(DEP), Dibutylsebacate(DBS), Dioctyladipate(DOA)를 각각 사용하였다. 경화제로는 동경화성특급 Triethylenetetramine(TETA), 혼합용매는 Tetrahydrofuran(THF, 동경화성특급)을 썼다.

질산이온 표준용액은 105~110°C에서 2시간 건조시킨 Merck제 분석용 특급 질산칼륨 1.0110g을 정확하게 평량하여 100 ml 메스플라스크에 옮기고 눈금까지 증류수로 묽혀 0.1 M 용액을 만든 다음 이 용액을 사용할 때마다 필요한 농도로 묽혀서 만들었다. 이온강도 조절에는 Nitrate ionic strength adjustor (ISA) 용액(Orion 930709)를 사용하였다.

이외의 모든 시약은 분석용 특급시약을 썼으며 시약 조제에 사용한 증류수는 탈염한 다음 과망간산칼륨을 가하여 재증류한 순수를 사용하였다.

2.1.2 장치

전극전위는 Microprocessor ionanalyzer(Orion model 902)로 측정하되 이때 비교전극은 Double junction electrode(Orion model 90-02)를 썼다. 전극 막저항은 High resistance meter(Hewlett Packard model 4392A)로 측정하고, 환경시료는 Universal sampler(Andersen model 51068-D)를 이용하여 채취하였다. 이외에 진탕기(국제과학 SH-SV형), ozone 발생기(세원 제품) 및 진공건조기(Fisher model 280)을 각각 사용하였다.

흡광도측정은 UV-Visible Spectrophotometer(Shimadzu model UV-240)를 사용하였으며, Constant temperature circulator(Haake model T31)을 이용하여 측정용액의 온도를 일정하게 유지하였다. 시료기체채취에는 5ℓ Tedlar bag 과 KS¹⁾에서 지정한 콕크가 달린 200ml의 시료 기체 채취용 유리주사통을, 흡수액 및 산소주입을 위해서는 각각 50 ml, 100ml 유리주사통을 지정한 방법으로 연결하여 사용하였다.

2.2 전극제작 및 전위측정

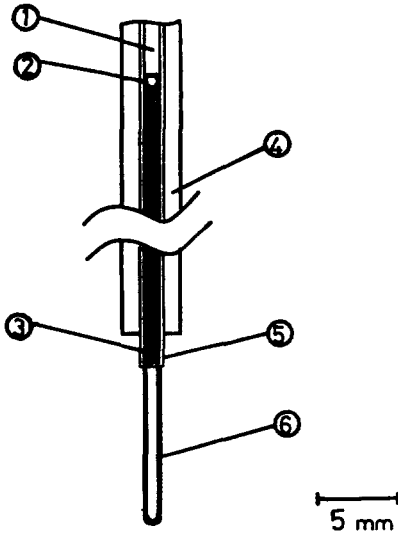
2.2.1 질산이온 교환체 제조

Aliquat 336s 0.4g을 n-decanol 0.6g에 녹이고 1M KNO_3 을 같은 부피로 시험관에 넣어서 혼합, 진탕, 원심분리하기를 8~9회 반복하여 Aliqu-

at 용액을 질산이온체로 이온교환하여 질산이온 교환체를 조제하였다. 여기에 질산용액을 가해서 수층에서 염화은의 백색 침전이 생기지 않는 것으로 이온교환의 확인을 판정하였다.

2.2.2 전극제작

Nitrate-CWE 제작은 질산이온으로 이온교환한 Aliquat 용액과 액상 epoxy 수지, 가소제 및 경화제 (TETA)에 THF 용매를 가하여 잘 혼합한 후, 진공건조기(40°C)속에서 2~3시간 경과 후 적당한 점도가 되었을 때 직경 0.5 mm 구리선에 균일하게 피복하고 다시 진공건조기 속에서 하루동안 경화시켰다. 전극의 모양은 막대(stick)형과 방울(drop)형의 두 종류를 검토하였으며, 그중 전위응답이 좋은 막대형 CWE의 구조를 <그림 1>에 나타내었다. 피복되지 않은 구리선부



<그림 1> Structure of coated-wire nitrate electrode (stick type)

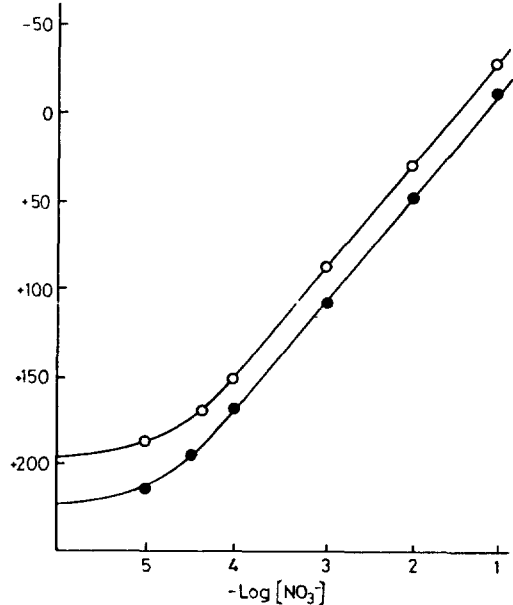
① Shield cable, ② Soft solder, ③ Cu wire, ④ Glass holder, ⑤ Teflon tube, ⑥ Polymer membrane incorporating ion exchanger.

분은 유리관으로 고정시키고 shield cable에 땀납함으로써 쉽게 다른 전극과 교환할 수 있게 하였다.

2.2.3 전위측정

제작된 전극은 측정하기 전에 적어도 한시간 동안 0.1 M KNO₃ 용액에 담가 두었다가 측정 직전에 약 20분 정도 증류수에 담근 후 각각의 질산이온 표준용액(10⁻¹~10⁻⁶ M KNO₃)에 대해 double junction 전극을 비교 전극으로 하여 ionanalyzer로 전극전위를 측정하였다. 전극 전위 측정시 측정용액 20 ml

를 50ml 비이커에 취하여 constant temperature circulator로서 측정용액을 25±0.5°C로 유지하고 자석 교반기로 균일한 속도로 교반하여 줌으로써 측정조건을 모두 일정하게 하였다. Nitrate-CWE와 액막형 질산이온 선택성 전극(Orion-I SE)으로 각각 작성한 검량선을 대비하여 <그림 2>에 나타내었다.



<그림 2> Calibration curve of nitrate-CWE and Orion-ISE ● Orion-ISE, ○ Nitrate-CWE

2.3 환경시료중의 NO_x 측정

2.3.1 시료 흡수액의 제조

과산화수소(30%) 1ml을 취하여 0.002N 황산으로 1ℓ 되게 묽힌다. 이 흡수액은 어둡고 찬곳(5°C)에서 보관하며 사용하기 직전에 만든다.

2.3.2 시료채취 및 시료용액의 조제

환경시료는 자동차 (대형 승용차) 배기기체를 idling 상태에서 universal sampler의 기체 유도관을 배기구로부터 약 20cm 떨어져서 채취하되 배기기체중의 먼지 등이 섞여 들어 가는 것을 방지하기 위하여 시료채취관 앞에 여과재(nuclepore filter, pore size 8.0μm)를 설치하고 2.31ℓ min⁻¹의 흡인 유속이 되도록 orifice로 조절하여 5ℓ tedlar bag에 채취하였다. 200ml 유리주사봉으로 tedlar bag으로부터 채취된 시료 기체 100ml을 취하고 50ml 유리

주사통으로 1% ozone을 포함하는 산소 30ml와 황산 산성 과산화수소 흡수액(0.03% H₂O₂ - 0.002 N H₂SO₄) 25ml를 정확하게 취하여 200ml 주사통에 연결하여 주입한 다음 연결된 50ml 주사통을 제거한 후 진탕기를 이용하여 10분 간격으로 1분씩 3회 진탕하여 시료기체중의 NO_x를 완전히 산화시켜 흡수액에 흡수시킨다.

2.3.3 시료기체중의 NO_x 측정

2.3.2에서 조제된 시료용액 20ml를 50ml 비이커에 정확하게 분취하여 질산이온 표준용액(NO₃⁻-N 2.5 ppm) 5ml를 첨가한 다음 0.4M NH₄OH 용액으로 pH 5~8.5로 조절하고 ISA용액 0.4ml를 가한 후 전체부피가 26ml 되게 증류수로 묽힌 다음 기지농도의 질산이온 표준용액으로 질소농도를 미리 입력시켜 둔 ionanalyzer를 이용하여 2.2.3에 따라 조작하되, nitrate-CWE를 측정 전에 10⁻⁵M 질산이온 표준용액에 약 10분간 담가 두었다가 증류수로 세척한 후 측정용액에 담구어 전위를 측정하고 바탕시험을 한 후 다음 식에 따라 배기기체중의 NO_x 농도를 산출하였다

$$\begin{aligned} \text{NO}_x (\text{V/V ppm}) &= (a - a_0) \times \frac{26}{20} \times 25 \times \frac{22.4}{14} \times \frac{1000}{V_s} \\ &= (a - a_0) \times 52 \times \frac{1000}{V_s} \end{aligned}$$

여기서, a는 시료기체중의 NO_x 농도(W/V ppm), a₀는 바탕시험에서 구한 NO_x 농도(W/V ppm), V_s는 배기기체 채취량(ml, 0°C, 760 mmHg)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질산이온 선택성 피복전극의 응답특성

3.1.1 전극형태의 영향

본 실험에서 제작된 두 종류의 전극중 막대(stick)형 nitrate-CWE는 금속선에 피복막을 균일하게 형성시킨 것이고(그림 1), 방울(drop)형 nitrate-CWE는 끝을 둥글게 한 금속선에 피복막을 방울모양으로 매달리게 한 것이다. 피복막의 조성을 각각 일정하게 하여 두 종류의 nitrate-CWE를 제작하고 그 응답특성을 조사하여 <표 1>에 나타내었다. 금속과 피복막의 접촉면이 보다 큰 막대형 nitrate-CWE가 접촉면이 적은 방울형 nitrate-CWE보다 전극 전위가 양호하였다.

3.1.2 피복막 조성의 영향

이온교환체의 함량이 전극전위에 미치는 영향을 조

<표 1> Response characteristics in CWE

shape of electrode	form		slope (mV/activity decade)
	composition of membrane (A) : (B) : (C)		
Drop form CWE	1 : 1		20.6 ± 1.7
	1 : 2		15.2 ± 1.8
	2 : 1		37.1 ± 1.6
	2 : 1 : 0.3		41.7 ± 0.8
	2 : 1 : 0.4		42.2 ± 0.8
	2 : 1 : 0.5		42.2 ± 1.2
	2 : 1 : 1		36.0 ± 0.4
Stick from CWE	1 : 1		23.2 ± 1.5
	1 : 2		20.4 ± 2.1
	2 : 1		53.6 ± 1.0
	2 : 1 : 0.3		56.0 ± 0.8
	2 : 1 : 0.4		56.3 ± 0.6
	2 : 1 : 0.5		55.8 ± 1.0
	2 : 1 : 1		54.5 ± 1.5

^a (A) Epoxy resin (B) Ion exchanger (C) Plasticizer

사하기 위하여 Aliquat 336s의 농도가 20~60% (W/W%)가 되도록 n-decanol를 가하여 2.2.1에 따라 질산이온 교환체로 조제한 Aliquat 용액으로 2.2.2의 조작에 따라 제작한 막대형 nitrate-CWE의 응답특성을 <표 2>에 나타내었다. CWE전극은 40% Aliquat 일 때가 Nernst의 이론 응답값(59.2mV/activity decade)에 가장 가까운 응답을 나타냈으며 Orion-ISE의 응답값과 근사하였다. 따라서 nitrate-CWE는 40% Aliquat 336s로 만든 막대형 CWE에 대하여 검토하였다.

가소제가 전극응답에 미치는 영향을 검토한 결과 aromatic ester계인 DOP, DEP 및 DMP와 aliphatic ester계인 DOA, DBS가 전극전위에 미치는 영향은 큰 차이가 없으나 그중에서도 분자량이 큰 DOP를 가소제로 첨가한 경우가 응답특성과 방해이온에 대한 선택성이 가장 우수하였다. 이와 같이 선택한 40% Aliquat 질산이온 교환체, DOP 가소제와 epoxy 수지를 여러 조성비로 변화시켜 만든 nitrate-

〈표 2〉 Response characteristics of stick form CWE in various aliquot solution

Aliquot solution (%)	composition of membrane ^a (A) : (B) : (C)	slope (mV/activity decade)
20	2 : 1 : 0.3	54.6 ± 0.7
	2 : 1 : 0.4	54.4 ± 0.5
	2 : 1 : 0.5	53.5 ± 1.0
	2 : 1 : 1	52.8 ± 0.9
30	2 : 1 : 0.3	55.5 ± 0.7
	2 : 1 : 0.4	55.9 ± 0.4
	2 : 1 : 0.5	55.0 ± 0.8
	2 : 1 : 1	54.3 ± 1.0
40	2 : 1 : 0.3	56.0 ± 0.8
	2 : 1 : 0.4	56.3 ± 0.6
	2 : 1 : 0.6	55.5 ± 1.0
	2 : 1 : 1	54.5 ± 1.5
50	2 : 1 : 0.3	55.5 ± 0.6
	2 : 1 : 0.4	55.3 ± 0.3
	2 : 1 : 0.6	54.5 ± 0.9
	2 : 1 : 1	54.3 ± 0.5
60	2 : 1 : 0.3	53.4 ± 0.4
	2 : 1 : 0.4	53.8 ± 0.4
	2 : 1 : 0.6	53.8 ± 0.5
	2 : 1 : 1	52.6 ± 1.2

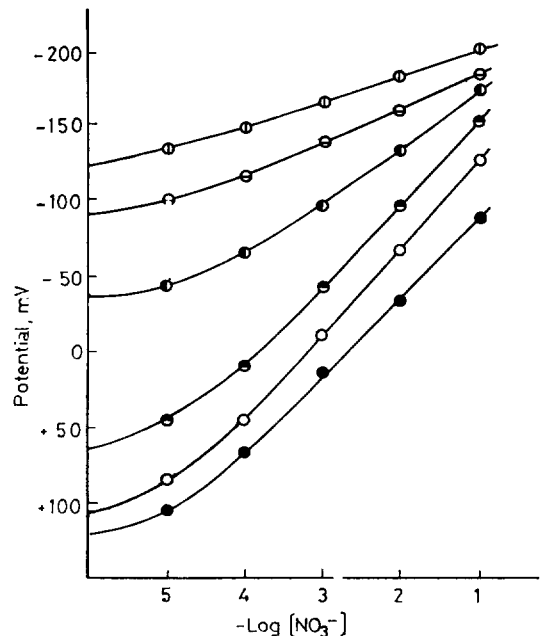
^a (A) Epoxy resin (B) Ion exchanger (C) Plasticizer

CWE의 피복막 조성비에 따른 각 전극의 전극응답, 응답범위 및 막저항을 각각 〈표 3〉에 나타내었다. epoxy 수지와 이온교환액의 혼합비가 1 : 1이나 1 : 2 일 때는 전극응답이 나쁘며, 특히 1 : 2 이상에서는 막이 물러질 뿐 아니라 응답이 현저하게 저하되었다. 한편, 2 : 1 일 때는 전극응답이 현저하게 향상되며 막은 딱딱하였으나, 여기에 가소제가 첨가되면 막은 유연성을 띠게되는 동시에 막저항도 감소되며 전극응답은 보다 향상되었다. 이는 polymer의 연성 및 탄력성을 증가시키는 동시에 유전상수 뿐만 아니라 이온전도도를 증가시키는 가소제의 특성에 기인된 결과라고 생각된다. 따라서 가소제의 첨가량이 증가할수록 막저항은

감소되었으나 전극 피복막이 점차 물러져서 내구성이 감소되어 피복막이 벗겨지기 쉬울 뿐 아니라 피복막중의 이온교환체가 용해되므로 오히려 전극응답이 점점 감소되는 경향이 관찰되었다. 따라서 전극 피복막의 최적조성비가 epoxy 수지에 대해 이온교환체와 가소제의 무게비로 2 : 1 : 0.4 일 때 가장 Nernst 이론값에 가까운 전극응답을 얻을 수 있었다.

3.1.3 피복막 두께의 영향

〈그림 3〉은 최적 피복막 조성으로 막 두께를 0.1 ~ 1.5 mm로 변화시켜 만든 막대형 nitrate-CWE의 전극전위에 미치는 막 두께의 영향을 나타낸 것이다. 막 두께가 커지면 막 저항이 증가되고 전극전위의 출력이 감소되므로 막의 두께는 전위구배에 크게 영향을 미치는 요인이 됨을 알 수 있었다. 막 두께가 0.2 mm일 때가 가장 좋은 전위구배와 넓은 직선응답범위를 나타내었다. 0.1 mm 이하가 되면 전위측정 도중에 피복막이 잘 벗겨지기 쉬우므로 내구성이 나빠졌다. 따라서 좋은 전위구배를 나타낼려면 0.5 mm 두께의 구리선에 막의 두께가 0.15 ~ 0.25 mm로 균일하게 피복되도록 전극을 제작하여야 한다.



〈그림 3〉 Effect of thickness of polymer membrane thickness (mm) : ● 0.1, ○ 0.2, ◐ 0.4, ◑ 0.6, ◒ 1.0, ◓ 1.5

〈표 3〉 Response characteristics in the coated-wire nitrate ion-selective electrode

composition of membrane ^a (A):(B):(C)	slop ^b (mV/log c)	region of linear response		
		low activity limit (M)	upper activity limit (M)	resistivity ^c (Ω cm)
1 : 1 : 0	23.2 \pm 1.5	1×10^{-4}	2×10^{-2}	-
1 : 2 : 0	20.4 \pm 2.1	5×10^{-3}	1×10^{-2}	5.3×10^9
2 : 1 : 0	53.6 \pm 1.0	5×10^{-5}	4×10^{-2}	7.7×10^8
2 : 1 : 0.3	56.0 \pm 0.8	6×10^{-5}	5×10^{-2}	6.0×10^8
2 : 1 : 0.4	56.3 \pm 0.6	6×10^{-5}	5×10^{-1}	5.0×10^8
2 : 1 : 0.5	55.8 \pm 1.0	6×10^{-5}	5×10^{-1}	-
2 : 1 : 1	54.5 \pm 1.5	6.5×10^{-5}	1×10^{-1}	-

^a (A) Epoxy resin, (B) Ion exchanger, (C) Plasticizer : ^b The means \pm standard deviation in slopes obtained for more than 10 electrodes, ^c The resistivities were measured at 20°C and 60% relative humidity. The resistivities of the polymer membrane without ion exchanger, plasticizer was $3.0 \times 10^{-14} \Omega$ cm. Those of the polymrane in which epoxy resin and ion exchanger was incorporated in the ratio of 5:1 and 10:1 were 1.8×10^{10} and $6.3 \times 10^{11} \Omega$ cm respectively.

3.1.4 응답범위 및 재현성

이상 검토한 최적조건으로 제작한 nitrate-CWE는 〈그림 2〉에서와 같이 좋은 Nernst 응답에 따르며 직선응답범위는 〈표 3〉에서와 같이 $5 \times 10^{-1} \sim 6 \times 10^{-5} M$ 로서 응답의 재현성도 우수하였다. 가소제를 첨가하지 않은 epoxy-CWE⁷⁾의 직선응답범위는 $2 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-2} M$ 인데 비하여 가소제를 첨가한 경우가 직선응답범위를 다소 향상시킬 수가 있었다. 질산이온 표준용액 ($10^{-1} \sim 10^{-5} M$)의 각 농도별 응답속도를 검토한 결과, 각 농도에서의 응답시간은 20초 ~ 60초 이내였으며 전위값이 $\pm 0.2 mV$ 이내의 값을 나타낼 때 안정된 값으로 간주하였고 같은 전극으로 전위차를 측정했을 때 6주까지는 동일한 전극응답을 나타내었다. 이때 농도가 상이한 용액의 전극전위를 측정할 때는 전극이력을 없애기 위하여 측정하기 전에 전극을 증류수에 1분 동안 담구었다가 측정하는 조작이 필요하였다.

3.1.5 pH의 영향

각 농도의 질산이온 표준용액 ($10^{-1} M \sim 10^{-5} M$)에 대하여 pH를 변화시키면서 nitrate-CWE의 전극전위에 미치는 pH의 영향을 조사한 결과를 〈그림 4〉에 나타내었다. $10^{-1} \sim 10^{-2} M$ 까지는 유효 pH범위가 2.5 ~ 10.3로서 비교적 넓으나 $10^{-3} M$ 이하가 되면 pH의 유효범위가 농도저하에 비례하여 감소하여 $10^{-5} M$ 때는 유효 pH범위가 5 ~ 8.5로 좁아지므로 대기 환

경 시료나 농도가 묽은 환경시료를 측정할 때는 특히 액성의 조정에 유의하여야 한다.

3.1.6 방해이온의 영향

방해되리라고 생각되는 여러 음이온을 공존시켜 nitrate-CWE의 전극응답에 미치는 영향을 조사한 선택계수를 다른 CWE 전극과 비교하여 〈표 4〉에 나타내었다. 선택계수는 다음의 Eisenman식¹⁰⁾에 따라 계산되었다.

$$\Delta E = (\text{slope}) \log \left[1 + K_i \frac{a_i^{1/z}}{a_{NO_3^-}} \right]$$

여기서, K_i 는 선택계수, z 는 방해음이온의 하전, a_i 는 방해음이온의 농도이고 slope는 nitrate-CWE의 전극전위구배이다.

시판의 액막형전극(Orion-ISE)와 epoxy 수지와 PVC를 지지체로 한 Suzuki들⁷⁾의 CWE와 PMMA를 지지체로 한 Kneebone들⁸⁾의 nitrate-CWE의 선택계수와 비교한 결과 본 실험에서 제작한 nitrate-CWE는 특히 액막형전극에서 크게 문제되어 왔던 I^- , ClO_4^- 등의 음이온에 대해서 우수한 선택성을 보였다.

3.2 대기환경시료 흡수액의 선택

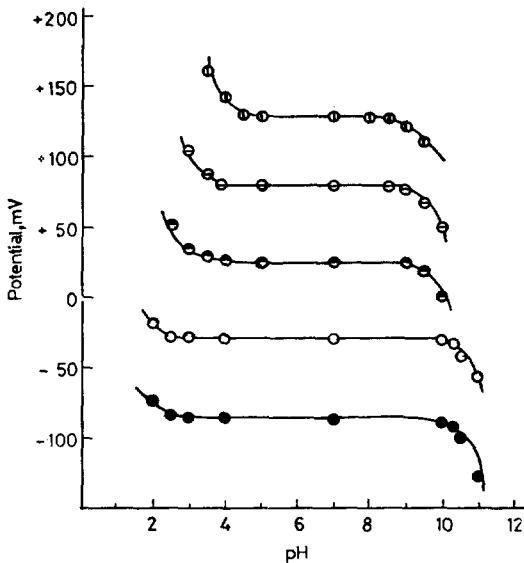
3.2.1 황산농도의 영향

저농도의 질산이온 농도에서는 nitrate-CWE의 유효 pH범위가 좁으므로 NEDA법에서 사용되는 알칼

〈표 4〉 Selectivity Coefficients K_i , for the Coated-Wire Nitrate Ion-Selective Electrode

interferants	CWE					
	Epoxy ^a	Epoxy ^b	PVC ^b	PMMA ^c	Orion-I SE ^b	Orion-I SE ^c
Cl ⁻	0.0900	0.097	0.063	0.0398	0.006	0.00631
I ⁻	2.8876	3.1	7.7	-	20	-
NO ₂ ⁻	0.2178	0.29	0.15	0.158	0.06	0.0631
SO ₄ ²⁻	0.00079	0.00075	0.012	0.00079	0.0006	0.00063
ClO ₃ ⁻	0.3936	-	-	1.82	-	2
ClO ₄ ⁻	1.9837	2.3	>10	-	1000	-
CH ₃ COO ⁻	0.0280	-	-	-	-	-
H ₂ PO ₄ ⁻	0.0300	-	-	-	-	-
useful pH range	2.5 - 10.3	2.7 - 10.0	2.5 - 10.7	3 - 8.5	2 - 12	2 - 12

a. Present work, b. Data from ref. 7, c. Data from ref. 8, Reference solution: $5 \times 10^{-3} M KNO_3$
Interfering solution: 0.09 M, Electrode responds in series of pure test solution - 56.3 mV / 10 fold in concentration.



〈그림 4〉 Effect of pH on electrode potential in various nitrate solution: ● $10^{-1} M$, ○ $10^{-2} M$, ◐ $10^{-3} M$, ◑ $10^{-4} M$, ◒ $10^{-5} M$, ◓ $10^{-6} M$

리 흡수액 (0.03 % H₂O₂ - 0.1 N NaOH)은 적당하지 않았다. 따라서 본 법에서는 방해영향이 가장 적은 황산용액을 흡수액으로 사용하기 위하여 황산농도에 따른 전극전위 변화를 검토하여 〈표 5〉에 나타내었다.

〈표 5〉 Influence of concentration of sulfuric acid on the determination of NO₃⁻ - N by the Nitrate-CWE

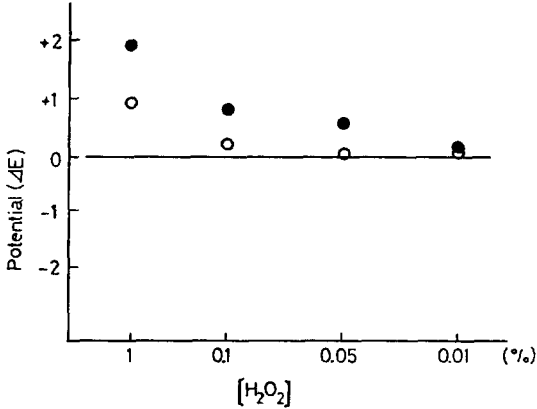
NO ₃ ⁻ - N concn. (ppm)	H ₂ SO ₄ concn.			
	0 N	0.002 N	0.005 N	0.008 N
0.2	246.6 mV	246.0 mV	241.9 mV	234.2 mV
0.5	230.6	230.6	230.6	220.9
1.0	212.7	212.7	212.8	209.6
5.0	174.9	174.9	174.7	168.5
10.0	158.2	158.1	158.1	145.4
25.0	134.2	134.2	134.2	134.2
50.0	115.2	115.9	115.9	115.8

NO₃⁻ - N 농도가 0.5 ppm 이상이면 0.002 ~ 0.005 N 황산농도에서는 전극전위는 1 mV 이내의 변동에 불과하였다. 따라서 환경대기 시료중의 이산화황이 공존되면 흡수액의 황산농도가 다소 변동되어도 전극전위 측정에 영향을 안미치도록 하기 위하여 흡수액의 황산농도는 되도록 알은 것이 바람직하다. 본 법에서도 시료용액 및 바탕시험 용액에 NO₃⁻ - N 농도 0.5 ppm 상 상당량의 표준용액을 첨가하는 것은 시료기체중의 NO_x 양이 적을 때는 전극전위 측정이 어렵기 때문만 아니라 이산화황의 영향을 되도록 적게 하기 위해서이다. 한편, 흡수액이 증류수일 때는 배기기체중의 NO_x의 완

전한 흡수가 불가능하였다.

3.2.2 과산화수소 농도의 영향

흡수액의 과산화수소를 공존시키면 NO_x 의 산화 흡수가 촉진된다. 따라서 0.01 ~ 1% 과산화수소를 포함한 0.002 N 황산흡수액을 사용하여 과산화수소 농도가 전극전위에 미치는 영향을 조사하여 <그림 5>와



<그림 5> Effect of hydrogen peroxide on electrode potential solution: 0.002N H_2SO_4 ; nitrate concentration: ○ 10^{-4}M , ● 10^{-5}M

같은 결과를 얻었다. 과산화수소 농도가 증가할수록 전위차는 +오차를 나타내었으나 0.1% 이하의 농도에서는 전위차에 큰 영향을 나타내지 않았다. 따라서 본 법에서는 nitrate-CWE의 전극응답에 영향을 미치지 않는 0.03% H_2O_2 - 0.002N 황산을 흡수액으로 선택하였다.

3.3 암모니아가 전극전위에 미치는 영향

본 법에서는 배기기체중의 NO_x 를 신속하게 산화 흡수시키기 위하여 시료용액 조제시에 ozone을 포함한 산소기체를 같이 사용하므로 시료기체중의 암모니아가 ozone으로 산화되어 NO_x 로 변화될 우려가 있다. 따라서 ozone에 의한 암모니아의 산화를 조사할 목적으로 암모니아를 공존시킨 질산이온 표준용액에 대하여 전극전위에 미치는 영향을 검토한 결과 1000 ppm 정도의 암모니아가 공존되어도 전위 변화는 없었다. 이는 암모니아가 먼저 황산 흡수액에 흡수되어 황산 암모늄으로 되므로 ozone과 직접 기체상에서 접촉할 기회가 없기 때문이라고 생각된다.

3.4 타분석법과의 비교

Idling 상태의 자동차 배기기체에 대하여 nitrate-CWE를 사용한 본 법과 시판 액막형 질산이온전극(Orion-1SE) 및 개량 NEDA법⁹⁾으로 측정된 결과를 <표 6>에 나타내었다. 본 법에 의한 전극전위는

<표 6> Comparison of analytical results on stack gas

running No.	concentration of NO_x (ppm)		
	electrode method (A)	NEDA method (B)	Present method (C)
1	104.5	98.6	104.8
2	99.2	96.5	98.8
3	95.3	93.2	97.0
4	98.9	97.8	102.5
5	100.9	99.6	99.8
Mean	99.8 (a)	97.1 (b)	100.6 (c)
S,D	± 3.34	± 2.48	± 3.09
C.V.(%)	3.3	2.6	3.1
relative error	0.8	3.6	
	(c-a/a x 100)	(c-b/b x 100)	

타분석법과 비교하여 각각 상대오차가 4% 이내로 잘 일치되는 결과를 나타내었다. 따라서 본 법은 전극조작이 용이하며 실험조작이 간편하고 측정값의 신뢰성이 있으므로 환경시료중의 NO_x 측정에 적용할 수 있는 충분히 실용적인 방법이라고 생각된다.

4. 결 론

Epoxy 수지를 지지체로 한 질산이온 선택형 피복 전극을 제작하여 환경시료에 대한 응용을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 전극의 피복막 조성을 epoxy 수지, Aliquat 336s (40% in -decanol)와 가스제(DOP)를 2:1:0.4의 무게비로 혼합하여 만든 nitrate-CWE가 가장 Nernst 전위구배에 가까운 전극전위를 나타냈다.
- (2) 피복막 두께는 0.15 ~ 0.25 mm인 막대형 전극이 방울형 전극보다 응답특성이 우수하였다.
- (3) Nitrate-CWE의 응답속도는 20 ~ 60 sec며 6주간까지 재현성이 좋은 응답특성을 나타내었다.
- (4) 직선응답범위는 6×10^{-6} ~ $5 \times 10^{-1}\text{M}$ KNO_3 이

며, 유효 pH범위는 2.5 ~ 10.3이다.

- (5) 공존이온중에서 특히 I^- 와 ClO_4^- 에 대한 선택성은 종전의 액막형 전극에 비하여 훨씬 우수하였다.
- (6) 배기시료기체중의 NO_x 를 1% ozone을 포함한 산소기체의 공존하에서 0.03% H_2O_2 - 0.002 N H_2SO_4 흡수액에 흡수시켜, nitrate-CWE로 측정하고 종전의 액막형 이온전극법 및 NEDA법과 각각 비교한 결과 상대오차 4% 범위내에서 잘 일치되었으므로 nitrate-CWE의 실용성을 확인할 수 있었다.

본 연구는 1984년도 한국학술진흥재단의 연구비 후원으로 이루어졌다.

참 고 문 헌

1. K S M 0022 (1980)
2. JIS K 0104 (1979).
3. J.N. Driscoll, A.W. Bergner, and J.H. Becker, J. Air. Pollut. Control Assoc., **22**, 119 (1972).
4. D. Kuroda, Japan Analyst, **22**, 1191 (1973).
5. Y. Katagiri, T. Shimada, S. Fukui and S. Kanno, J. Hyg. Chem., **20**, 322 (1974).
6. C.J. Coetzee and H. Freiser, Anal. Chem. **41**, 1128 (1969).
7. K. Suzuki, H. Ishiwada, T.T. Shirai and S. Yanagisawa, Japan Analyst, **29**, 816 (1980).
8. B.M. Kneebone and H. Freiser, Anal. Chem., **45**, 449 (1973).
9. Y.K. Lee, T.H. Suh, K.J. Paeng, M.G. Kim and K.J. Whang, J. Kor. Chem. Soc., **29**, 52(1985).
10. K. Srinivasan and G.A. Rechnitz, Anal. Chem., **41**, 1203 (1969).