

대기중 질소산화물의 이온 선택성 전극에 의한 처리

Treatment of Nitrogen Oxides in Ambient Air using a Ion-Selective Electrode

안형환* 우인성* 강안수* 이영순** 김윤선***

Hynug Hwan An, In Sung Woo, An Soo Kang, Young Soon Lee, Yoon Sun Kim

ABSTRACT

For the determination of pollutant NO_x in ambient air, nitrate ion-selective electrode(ISE) was made.

To comparison of NO_x in each method, the nitrate-ISE, NEDA, Orion electrode were used to determine NO_x in ambient air. In this work, the concentration of NO_x in ambient air was average 0.06ppm.

The results were good agreement with those obtained by each method within a relative error of 3%. Absorbing efficiency of nitrogen oxides in ambient air was good for Alkali solution. The determination of nitrogen oxides in ambient air using the Aliquat 336N-PVC membrane electrode was one of the useful method. The best characteristics of the Aliquat 336N-PVC membrane electrode were obtained with the ion-exchanger concentration level of 6.5-9.1 percent by weight. The optimal membrane composition, was 9.09wt.% of ion-exchanger, 30.95wt.% of PVC, 60.6wt.% of plasticizer (DBP), and 0.5mm of thickness. Under the above condition, the electrode approached the Nernstian slope most closely, and the linear response ranges produced the best results.

I. 서론

대기오염의 주 원인물질로서 황산화물과 질소산화물을 들 수 있으며 이들의 적절한 처리는 대기환경 안전관리 및 대기오염 방지의 중요한 과제라 할 수 있다.

그중 질소산화물은 생체에 유해하며 광화학스모

그(photochemical smog)현상에 중요한 요소중의 하나이다. 이들중 특히 중요시 되는 것은 NO와 NO₂ 이고 이것에 대하여 생체에 미치는 영향에 대하여 여러 논문이 보고되어 있다^{1,2)}. Splengler³⁾는 집내부에서 NO₂의 농도 변화에 대해 보고하였다.

대기중의 NO_x의 화학측정법은 황산 흡수액을 이용하여 phenolic type 화합물의 니트로화반응에 근거를 둔 phenolic disulfonic acid법⁴⁾ Saltzman reagent를 이용하여 흡수 발색되는 용액의 흡광도를 측정하는 Saltzman법⁵⁾ 및 sulfanilamide와 naphthylenthylene-diamine의 diazo coupling 반응에 의해

* 正會員 : 명지대학교

** 正會員 : 서울산업대학

*** 正會員 : 인천대학교

발색되는 발색정도를 측정하는 NEDA법⁶⁾ 등의 화학 분석법이 이용 되고 있다.

이온선택성 전극(ion-selective electrode)은 여러 방해이온 중에서 어느 특정 이온의 활동도(activity)를 전위차로 나타낼 수 있는 전극으로 질산이온 선택성 전극의 출현은 질산이온의 농도를 전위차로 나타냄으로 조작이 간단, 신속하고 연속 측정을 가능케 하며 ionchromatography와 전위차 측정 등 여러분야에 응용되고 있다⁷⁾.

일반적으로 이온선택성 전극은 특정이온의 선택적으로 반응하는 감응물질(active site)의 보존방법에 따라 고체결정막 전극, 유리막전극, 액체이온교환막 전극(liquid ion-exchanger membrane electrode), 중성감응 물질막 전극, 가스 감응막 전극, 효소막 전극 및 ISFET(ion-selective field effect transistor) 등으로 나눌 수 있다. 이 중에서 가장 용도가 많고 우수한 성질을 갖는 것은 액체이온교환막 전극으로 다시 양이온과 음이온선택성 전극으로 나눌 수 있다⁸⁾. 음이온선택성 전극에서 이온교환체(감응물질)는 4급암모늄염, 인산염 및 붕산염과 천이금속-phenanthroline의 복합체 및 염등 양이온으로 구성되어 있다^{9,10)}. 대부분의 음이온선택성 전극에서 4급암모늄염이 이온교환체로 중요한 역할을 하고 있으며¹¹⁾ 가장 잘 알려진 4급 암모늄염은 Aliquat336으로 tricaprylylmethylammonium chloride가 주성분이고 여기에 C₇-C₁₀의 알킬기가 혼합 되어 있다¹²⁾. 그외의 여러가지가 있지만 본 연구에 사용한 것은 TDDA, TOA, TDA등 으로서 YU⁹⁾는 onium특히 4급암모늄염을 이용한 이온선택성 전극의 역사적배경, 감응물질의 역할, 매질의 역할 및 한계측정 농도에 관하여 보고 하였고 Feng¹⁰⁾은 감응물질의 구조와 농도의 영향, 매질과 감응물질간의 상승효과(synergistic effect), 선택계수서열(selectivity sequence) 및 전극의 응용 등을 광범위하게 조사하였다. 특히 Wegmann¹¹⁾등은 액체 막 전극과 고분자막 전극을 사용하여 여러이온에 대한 선택서열을 변경하기는 어렵지만 극성 가소제나 음이온에 특별히 반응하는 중성물질을 사용하면, 선택서열도 변화시킬 수 있다고 하였다.

이 외에도, 4급 암모늄염을 이용하여 전극을 제

조한 다음 측정농도 범위, 선택도(selectivity), 또는 방해이온과 pH의 영향 등에 보고한 Hiiro¹³⁾과 Cragg¹⁴⁾ 및 Davies¹⁵⁾이 있다.

본 연구에서는 대기 오염의 주물질인 질소 산화물을 흡수처리하기 위하여 4급 암모늄염에 따른 구조적 영향과 한계측정농도, 선택도 pH의 영향, 선택계수 등을 조사하였고 질소산화물을 흡수액에 흡수 처리하고 제작된 전극의 이용 가능성에 관한 타당성을 조사하였다.

II. 실험재료와 장치 및 방법

2-1 실험재료

(1) 시약

음이온교환체로서 4급암모늄염인 Aliquat 336 (tricaprylylmethylammonium chloride, Aldrich Co, 75%), tetraoctylammonium bromide(TOA) (Fluka AG, 99%) 및 tetradodecylammonium perchlorate(TDDA)(Fluka AG, 99%)을 사용하였고 고분자막 지지체로서 PVC(polyvinylchloride n=1100, Junsei Chem. Co.) 및 가소제는 dioctyl phthalate(DOP)(Yakuri Co. 99.5%)와 dibutylphthalate (DBP)(Hayashi Co. 99.5%)를 사용하였다. PVC의 blending에 사용된 용매는 tetrahydrofuran(THE)(Tedia Co.)이었고 음이온교환체의 치환에 사용된 용매는 1-decanol(Yakuri Co.98%)이었다.

질산이온 표준용액은 증류수에 진공건조기에서 건조한 Na₂NO₃를 정확히 평량하여 0.1M NaNO₃를 조제한 후 10⁻⁷M까지 증류수로 희석하였고 완충용액에 의한 표준용액의 조제는 pH를 일정하게 유지하기 위하여 초산완충용액(pH=4.0)으로 0.1N NaNO₃수용액을 조제한 다음 완충용액으로 10⁻⁶M까지 희석하여 시료를 조제하였다. 완충용액은 초산완충용액(pH=3.6~5.6), 인산완충용액(pH=6.9~8.0)으로 조제하였고 이범위이상은 표준완충용액(Toyo Seisakusho Co.)을 이용하였다.

(2) 질산이온 치환체로의 치환

음이온교환체의 시제품이 염화물, 과염소산 및

브롬염으로 질산이온 선택성전극을 제조하기 위하여 치환하여야 한다. 조제하고 싶은 막의 조성의 따라 Aliquat336, 0.67-2.7g을 50ml의 1-decanol에 완전용해 시킨 후 1M AgNO₃용액을 30분간 뷰렛을 이용하여 정치시켜 상등액의 1-decanol(치환된 물질)층과 밑부분의 흰색 AgCl침전을 포함한 수층으로 층분리 한다음 침전층을 버린다. 이와같은 방법으로 흰색 침전이 생기지 않을 때까지 7-8회 반복하여 치환한다.

이온교환체에 AgCl 또는 염소이온이 남아 있는 것을 방지하기 위하여 초순수 증류수로 3-4회 씻어낸 다음 4500rpm에서 원심분리기로 물과 남아 있는 AgCl을 제거한다 위 조작을 7-8회 반복한 다음 잔존하는 수분을 제거하기 위하여 25°C의 진공건조기에서 24시간 건조하여 질산염을 얻었다.

이상과같은 방법으로 얻어진 질산이온체의 명명은 끝에 N자를 붙여 치환전의 물질과 구분하였다. 즉 Aliquat 336은 Aliquat 336N, TOA는 TOAN 및 TDDA는 TDDAN으로 명명한다.

이 외에 TOA, TDDA의 치환은 각각 1M AgNO₃, 1M KNO₃을 사용하여 같은 방법으로 치환 하였다.

(3) 질산이온 선택성 PVC막의 제조

막의 조성, 막의 두께에 따라 THF 7ml를 비이커에 넣고 서서히 교반하면서 PVC입자 0.3-0.5g을 조금씩 넣어 완전히 용해시킨후 가소제 0.7-1g과 음이온 교환체 0.01-0.27g을 차례로 넣어 30-40분간 교반하여 거의 투명한 색을 얻었다.

이 용액을 깨끗이 씻어 건조한 유리판위의 유리 ring(내경 30mm, 높이 30mm)에 막의 두께를 고려하여 부은 다음 여과지를 알맞은 크기로 잘라 5겹정도로 덮은 후 무거운 물건으로 눌러 놓는다. 이렇게 2-3일 실온에서 서서히 건조한막을 유리ring에서 조심스럽게 떼어낸 다음 캘리퍼를 이용 열십자 부분에서 막의 두께를 재어 평균 막두께를 측정한다.

(4) 질산이온 선택성 전극의 제조

완성된 PVC막을 적당한 크기로 자른 다음 Fig.1과 같은 Teflon관 또는 PVC관(길이 130mm, 내경 7mm 및 두께 3.5mm)의 끝부분의 접착체(15% PVC-THF

용액)로 고정시켜 어느정도 건조한 후 PVC막의 가장자리를 다시 Teflon관에 접착하여 용액이 새지않게 하였다. 이것을 1-2일 정도 실온에서 건조한 후 0.1N KNO₃용액에 2-3일 담그어 둔다.

내부 수용액(0.01N NaCl 및 0.01N NaNO₃혼합물) 2ml 정도를 위에 Teflon관에 채운 다음 Fig.1과 같이 본 실험에서 제조한 전극을 삽입하여 고정시켜 완성된 질산이온 선택성전극을 측정 전처리 공정으로 0.1N KNO₃수용액에 담그어 놓는다.

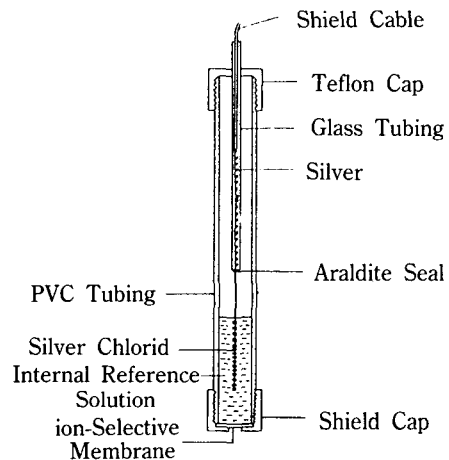


Fig. 1. Configuration of the PVC Matrix Membrane Ion-Selective Electrode.

(5) 대기중 질소산화물 흡수시약

질소산화물 흡수액은 pH 범위를 광범위하게 실험하기 위하여 NaOH(Nakarai. Che. LTD, 98%), H₂SO₄(Katayama Che., 98%) 및 NaH₂PO₄(Junsei Che. 98%)를 사용하였고 NO를 산화시키기 위하여 산화제로 KMnO₄(Hayashi Che, 99%), H₂O₂(Dukson Pham. CO. 98%)를 사용하였다. 흡수액의 분석시약은 Sulfanilamide(Janssen Chemica, 98%)와 N-1-Naphthyethylenediamin dihydrochloride (NEDA) (Sigma, ER)을 사용하였고 완충용액은 초산나트륨(Junsei, 98%)을 사용하였다. 질산이온 표준용액은 진공건조기에서 건조한 NaNO₃(Hayashi Che., ER)을 정확히 평량하여 사용하였다. 각

산화제와 분석용액은 다음과 같다.

산화질소산화액 : $KMnO_4$ 2.5g을 증류수에 녹이고 진한 H_2SO_4 2.5g을 가해서 전체용적이 100ml되게 했다.

과산화수소-황산흡수액(2% 과산화수소를 포함한 0.002N 황산용액) : 특급 황산을 1N 황산으로 제조한후, 그 1ml와 특급 과산화수소 33.3ml를 취하여 혼합후 500ml되게 묽힌다. 이 흡수액은 어둡고 찬곳(5°C)에서 보관하여 사용직전에 만들어 썼다.

Acetate 완충용액 : 특급 초산나트륨(3수염) 500g을 증류수에 녹여 100ml가 되도록 한 다음 염산(1:1)를 사용하여 pH가 6.6되도록 조절한다음 사용하였다.

Sulfanilamide 용액 : Sulfanilamide 표준시약 0.333g을 염산(1:1)를 100ml에 용해하여 사용하였다.

N-1-Naphthylethylenediamine dihydrochloride (NEDA) : 특급 NEDA 0.1g을 순수 100ml에 녹였다.

염산(1:1) : 특급 염산과 같은 부피의 순수를 가하여 조제하였다.

2-2 실험장치

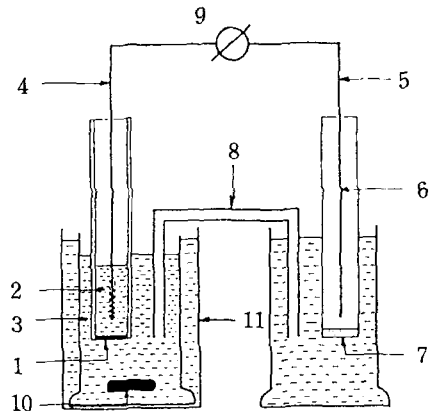
(1) 질산이온 선택성 전극 제조

시료용액의 활동도와 전위차의 관계를 측정하기 위한 장치는 Fig.2에 나타내었다. 비교 전극(reference electrode)은 수은과 감홍으로 된 single junction S.C.E(saturated calomel electrode)(Phoenix Co.)을 사용하였다. 그리고 시료 용액의 온도를 일정하게 하기 위하여 acryly수지로 만든 통에 항온조를 연결하여 $25 \pm 0.1^\circ C$ 를 유지시켰다. 전위차는 전위차계(Kikushi Co., DME 1400)을 이용 내부전극인 $Ag/AgCl$ 전극에 양극, calomel 전극에 음극을 연결하여 측정하였다.

(2) 대기 중 질소산화물 흡수장치

대기시료중 질소산화물 흡수제거 장치를 Fig.3에 나타내었다. 흡수관은 glass filter가 달린 150ml fritted흡수관을 사용하였고, 제1흡수관에는 질소산화

물의 산화용액을 제 2흡수관에는 흡수액을 채웠다. 유량계는 Dwyer사(0.5~5ℓ/min, NO.4)의 것을 보정용 표준유량계(Gilmont사, U.S.A)로 보정하여 사용하였고 압력은 흡수관과 유량계사이에 H_2O 마노메타를 설치하여 측정하였고 air pump는 Thomas사(model 2618CE447149, U.S.A)의 것을 사용하였다. 그리고 측정흡수액의 온도를 일정하게 하기위하여 항온조(Haake model T31)를 이용하여 $25 \pm 0.1^\circ C$ 로 일정하게 유지하였고 흡수액의 흡광도 측정은 Kontron사 UVICON 820 UV를 사용하여 검량선으로 부터 농도로 환산하여 측정하였고 비교전극은 2-2-1과 같은 방법으로 측정하였다.



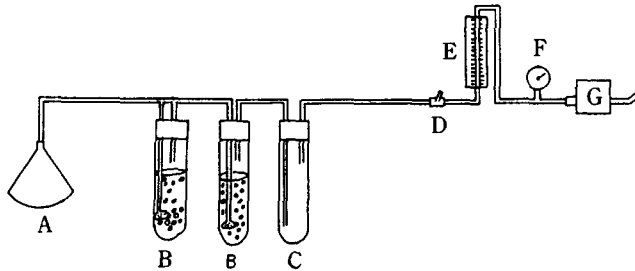
- 1) Ion-Selective Membrane 2) Internal Solution
- 3) Sample Solution 4) Inner Reference Half Cell
- 5) Reference Half Cell 6) Reference Electrolyte
- 7) Diaphragm 8) Salt Bridge 9) EMF
- 10) Magnetic Bar 11) Const. Temp. Water Bath

Fig.2 Schematic Diagram of a Membrane Electrode Measuring Circuit and Cell Assembly.

2-3 실험방법

(1) 전위측정

제작된 전극은 측정하기 전에 적어도 한시간동안 0.1N KNO_3 용액에 담그어 두었다가 측정하기직전에



A Inspirator B Bubbler(Absorber) C Trap D Adjusting valve E Flow meter F Vacuum gauge G Air pump

Fig.3 Sampling train for measuring nitrogen oxides in ambient air.

약 20분 정도 증류수에 담긴 다음 남은 용액을 황온조에서 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 일정한 온도로 유지된 각각의 질산이온 표준용액($10^{-1} - 10^{-7}\text{M KNO}_3$)에 포화 calomel전극을 비교전극으로 낮은 농도부터 교반하면서 전위차를 측정하였다. 전극전위를 측정시 측정표준용액 50ml에 액간전위(liquid junction potential)를 일정하게 하기 위하여 이온 강도조절제(ionic strength adjuster)로 $2\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 용액을 0.4-0.6 ml 첨가한 다음 전위차를 측정하였고 표준용액을 측정할 때에는 증류수로 3-4회 씻어낸 전극을 Kleenex종이로 닦아낸 다음 다시 용액을 넣어 측정하였다.

(2) 질소 산화물 처리²¹⁾

대기시료는 명지대학교 8층 창문을 통하여 Fig.3의 흡수장치를 이용하여 1990년 6월~8월 사이에 산화용액을 20ml 씩 넣고 시료기체를 $0.5 \sim 1\text{l}/\text{min}$ 의 속도로 1hr동안 흡수시켜 25°C 로 향온된 황온조에 정치후, NEDA법에서는 흡수액에 pH를 일정하게 하기 위하여 초산나트륨용액 15ml를 가하여 교반후 교반흡수액 20ml에 Sulfanilamide 용액 3ml와 NEDA용액 1ml를 각각 가하여 교반후 정치시켜 UV를 사용하여 파장 540mm에서 흡광도를 측정한다 다음 검량선으로 부터 농도를 구하였다. 이온전극법에서는 본 연구에서 제작한 전극을 이용하여 전위차를 측정후 질산이온 농도와 전위차의 검량선으로 부터 농도를 구하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

3-1. 이온 교환체의 함량 및 가소제의 영향

음이온교환체는 4급 암모늄염 또는 인산염, 유기 라디칼 이온염, 천이금속-phenanthroline복합체 및 염기성 염료 등 분자량이 큰 양이온(onium)으로, 이온 추출능력, 물에대한용해도가 중요한 역할을 한다.

이 중에서 선택도가 높고 성능이 우수한 교환체는 4급 암모늄염으로 본연구에서는 알킬기의 탄소수가 $\text{C}_7 - \text{C}_{12}$ 의 범위인 Aliquat 336N, TOAN, 및 TD-DAN등 질산이온 치환체를 액체음이온교환체로 사용하였다.

Fig.4은 음이온교환체의 함량을 1-13.33wt%로 변화시켰을 때 질산이온의 활동도와 전위의 관계를 나타내었다.

실험은 가소제(plasticizer)로 DBP와 DOP를 60-69.3wt%, PVC는 26-30.95wt%의 범위에 음이온교환체의 조성을 변화시켜 THF에 용해하여 PVC막을 제조하였다. PVC막 전극을 $10^{-1} - 10^{-7}\text{M NaNO}_3$ 표준용액에 넣어 25°C 에서 측정한 결과 이온교환체의 함량이 6.5-9.1wt%의 DBP인 경우 전위구배 및 표준 전위가 좋았다. 응답시간은 직선응답범위인 $10^{-1} - 10^{-7}\text{M}$ 인 경우 2-8초 이었다. Nernst의 이론식에 의한 기울기 s는 $59.16\text{mV}/\text{pNO}_3$ 이나 본 실험의 최적막 조성의 경우 질산이온선택성 PVC막 전극은 $57.83\text{mV}/\text{pNO}_3$ 로 약간 적은 값이나

다른연구자(15,19)의 결과와 비슷하거나 좋았다.

Fig.4 에서 알 수 있는 바와 같이 표준전위, 기울기 및 한계측정 농도는 커졌으나 표준전위와 기울기 등을 고려하면 9.09wt%인 경우 가장 우수한 전극 특성을 나타내었다.

음이온교환체의 함량(농도)이 PVC막 전극의 성능에 미치는 영향에 대한 연구는 이온교환체의 농도가 적어질수록 현재측정 농도를 낮출 수 있다고 Kamo와 Kobatake²⁰⁾가 보고 하였고 Nielsen과 Hansen¹⁹⁾은 4급 암모늄 이온교환체를 이용하여 반대의 경향을 보고하였다.

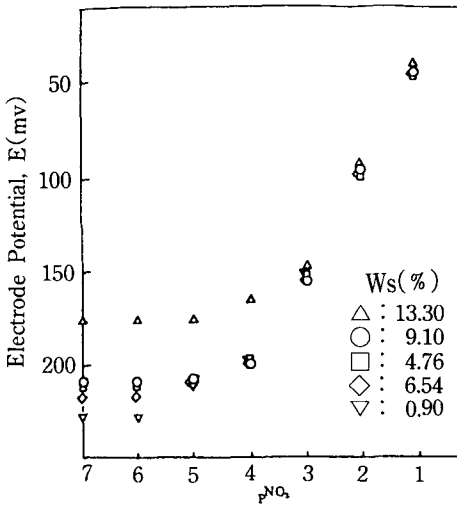


Fig.4 Effect of Electro-Active Material Contents of TOAN on Nitrate Ion-Selective Electrode Potential at pH5.6 and 25°C(Ion-Exchanger ; Aliquat 336N)

이상의 두연구를 종합하여 Feng등¹⁰⁾은 어느농도범위 내에서는 이온교환체의 농도가 낮을수록 한계측정농도(detection limit)를 낮출 수 있으나 이 이하의 농도에서는 한계측정농도가 거의 일정하거나 전극반응이 늦어지고 저항이 급격히 증가하는 등 전극의 특성이 나빠진다고 결론을 지었다. 결과적으로 최저 음이온교환체의 농도, 즉 최적막조성은 실험에 의하여 결정되어야 한다. 일반적으로 PVC막

전극에서 이온교환체의 최적함량이 6-7wt%로 보고 되었으나^{11,19)}염소이온 선택성전극에서는 27wt%의 tridodecylmethylammonium염을 이용하였다¹⁰⁾. 그러므로 본 연구에서 음이온교환체인 Aliquat 336 N의 함량이 6.5-9.1wt%일 때 가장 우수한 전극 특성을 나타내는 것은 적절하다고 생각할 수 있다.

DBP와 DOP를 가소제로 이용한 전극에서 기울기는 DOP가 좋았으나 표준전위(U°)나 한계측정 농도는 DBP가 우수하였다. 결과적으로 분자량이 작은 DBP가 가소제로서 우수한 성능을 나타내었다.

3-2. 이온교환체의 구조(종류)의 영향

Fig.5는 음이온 교환체의 구조(종류)에 따른 전극의 특성을 나타낸 것으로 THF에 용해하여 막을 제조하였다. 대부분 비슷한 조성이나 TOAN의 경우 PVC가 경질화되어 가소제를 7.4wt% 더 첨가 하였다. 여기서 한계측정 농도는 Aliquat 336N, TOAN 및 TDDAN로 각각 pNO₃ 4.03, 4.804 및 5.03이었다.

최저 한계측정 농도는 음이온교환체인 4급 암모늄(R₄N⁺)염의 알킬기의 탄소고리가 길면 길수록 즉, 친유성(lipophilic)이 클수록 커져서 Aliquat 336N, TOAN, TDDAN의 순서로 증가하였다. 이것은 이온교환체의 탄소고리가 길어질수록 용해도인자(solubility parameter)가 감소하게 되어 막을 구성하는 PVC와 가소제의 용해도인자와 비슷해지기 때문이다. 실제로 알킬기의 탄소고리수가 7이상 12까지 용해도인자는 9.5(cal/cm³)이 되고 그 이상으로 탄소수가 증가되어도 용해도인자에는 영향을 미치지 않으나 분자량의 증가에 따른 부피울의 변화로 전극의 성능은 좋아진다고 Nielsen과 Hansen¹⁹⁾은 보고하였다. PVC막 두께에 따른 실험은 이온교환체로 TDDAN을 9.1%, PVC 30.96% 및 DBP 60.6%인 PVC막의 두께를 0.5-1.68 mm로 변화시켜 막 두께에 따른 전극구배에 영향을 조사하였다.

피복막전극(coated wire electrode)인 경우에 막 두께는 전위차에 큰 영향을 미치게되나 본 연구와 같은 고분자막 전극에서의 직선응답범위에서는 거의 영향이 없다. 그러나 표준용액의 농도가 10⁻⁴M이하에서 전극전위의 막 두께가 커질수록 막저항이

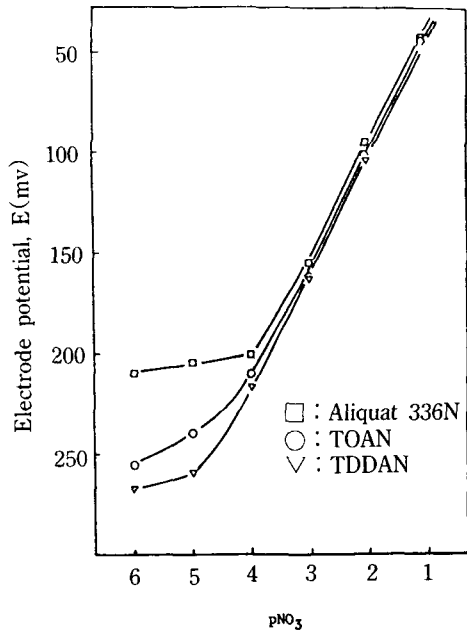


Fig. 5 Effect of the Structure of Quaternary Ammonium Salts Incorporating Aliquat 336N, TOAN, and TDDAN on Electrode Potential.

증가되어 전위가 감소하게 되고 막 두께가 0.5mm일 때 가장 좋은 전위구배와 넓은 직선응답 범위를 나타내었다.

3-3. 응답범위와 재현성

이상 검토한 최적조건으로 제작한 PVC-질산선택성 전극은 Fig.4와 Fig.5에서와 같은 좋은 Nernst의 응답에 따르며 직선응답 범위 10^{-4} M로서 응답의 재현성도 우수하였다. 질산이온 표준용액(10^{-1} - 10^{-6} M)의 농도별 응답속도는 2-3초로서 피복막전극의 20-60초 보다 빠르고 전위값이 +0.2 mV이내의 값을 나타낼 때 안정한 값으로 전극응답의 재현성은 48주 까지는 동일한 전극응답을 나타내었다. 이 때 다른 농도의 표준용액의 전극 전위를 측정할 때 전극 이력을 없애기 위하여 측정전에 증류수에 20분 동안 담구었다가 측정하였다.

3-4. pH의 영향

질산이온 표준용액(10^{-1} - 10^{-5} M)의 pH를 변화시켜 전극전위를 나타낸 것이 Fig.6이다. 용액의 pH 조절은 초산완충용액(pH3.6-5.6)과 인산완충용액(pH3.6-5.6)과 인산완충용액(pH6.9-8.0) 및 pH8.0 이상은 NaOH를 첨가하여 pH를 조절하였고 pH3.6 이하는 표준완충용액을 이용하였다. 본 연구의 PVC-질산이온선택성 전극에서 pH가 전극전위에 큰 영향을 미치지 않으나 안전한 유효 pH범위는 pH4-10의 범위였다. 그러나 질산이온의 농도가 0.1 M인 경우 유효 pH2-11로 넓은 반면 시료의 농도가 희석될수록 유효 pH범위가 좁아져서 시료가 10^{-4} M인 경우 pH4-10의 범위였다. 그러나 한계측정 농도 이하에서는 유효 pH범위를 알 수 없었다. pH가 전극전위에 미치는 영향은 결국 수소이온이나 수산이온이 방해이온으로 작용하기 때문이다.

시판되고 있는 액체막 질산이온선택성 전극의 조작범위는 10^{-2} M 표준용액에서 질산이온의 농도가 0.1M인 경우 Corning사와 Orion사의 PVC-질산이온 선택성 전극의 안전한 조작범위는 pH2.5-8의 범위로 본연구의 PVC막 전극이 더우수함을 알 수 있었다.

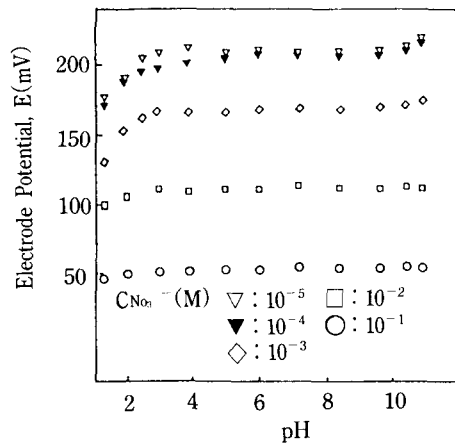


Fig.6 Effect of pH on the Electrode Potential of the PVC-Nitrate Ion-Selective Electrode. (Ion-Exchanger : Aliquat 336N)

더우기 시판의 질산이온 선택성 전극은 pH8이상에서 응답시간이 길어지는데 본 연구의 전극은 유효 pH범위와 마찬가지로 2-3초이었고 대기중 질소산화물의 측정시 본연구의 전극과 시판용 Orion사의 PVC-질산이온 선택성 전극 및 Carbon paste nitrate-CWE를 비교한 결과 Carbon paste nitrate-CWE는 유효 pH범위 5-8.5로 본 연구의 전극에서 비해 pH의 영향을 훨씬 많이 받고 있는 것을 알 수 있고 본 연구에서 흡수액의 pH(2~10) 범위 인점을 고려할때 본 연구의 전극은 대기중 질소산화물을 측정시 pH의 영향을 거의 받지않는 우수한 전극임을 알 수 있었다.

3-5. 질소 산화물 흡수제거 및 이온선택성전극의 이용

대기중 질소 산화물을 완전히 흡수할 수 있는 흡수액을 선택하여 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table.1. Measurements of nitrogen oxides in ambient air on various absorbing solution.

Absorbing solution	0.01N NaOH	0.001N NaOH	H ₂ O	0.001N NaH ₂ PO ₄	0.001N H ₂ SO ₄	0.01N H ₂ SO ₄
NO ₂ (ppm)	0.09	0.05 * 0.04	0.01	0.02	0.03 * 0.02	0.04

* Rainyday

실험은 pH의 영향을 알아보기 위하여 흡수액을 H₂SO₄, NaH₂PO₄, H₂O 및 NaOH로 농도를 0.001N로 균일하게 유지하며 실험을 하였다. 여기서 실험결과는 날씨와 시간에 영향을 많이 받으므로 맑은 날과 비오는날을 구분하여 오후 1~6시 사이에 3회이상 실험하여 평균한 값이다. Table.1에서 알 수 있는바와 같이 흡수액은 알칼리성용액이 산성용액에 비하여 흡수효율이 훨씬 높은 것을 알 수 있고 날씨는 맑은날이 비오는 날에 비하여 높은 것을 알 수 있다. 또한 각 흡수액의 농도에 영향을 알아보기 위하여 Fig.7에 나타내었다. 실험방법은 Table.1과 같은 방법으로 농도만 변화시켰다. 여기서 흡수액의 농도가

증가할수록 흡수효율이 증가하는 것을 알수있고 각용액의 농도 0.01N이상에서 실험을 하지 않은 것은 본 연구의 전극이 pH10이상에서는 측정이 불가능하기 때문이다.

대기의 질소산화물중 NO_x의 형태에 산화물은 NO₂의 형태로 산화시켜서 측정하여야 하므로 산화제의 종류에 따른 질소산화물의 흡수효율을 Table 2. 에 나타내었다.

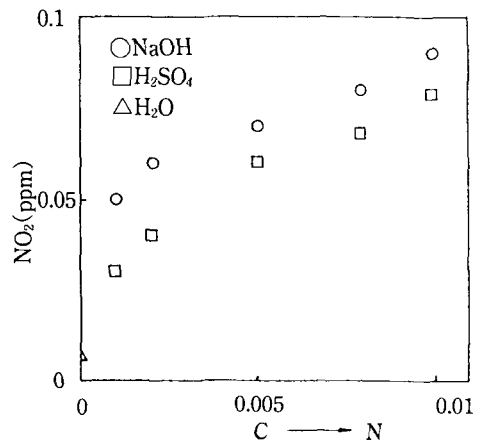


Fig.7 Concentration of nitrogen oxides in ambient air on various absorbing solution.

Table.2. Effect of oxidant on absorbing efficiency.

Absorbing Solution	H ₂ O ₂				KMnO ₄			
	0.001N NaOH	0.002N NaOH	0.001N H ₂ SO ₄	0.002N H ₂ SO ₄	0.001N NaOH	0.002N NaOH	0.001N H ₂ SO ₄	0.002N H ₂ SO ₄
NO ₂ (ppm)	0.09	0.12	0.08	0.09	0.07	0.08	0.06	0.08

실험은 산화제로 KMnO₄와 H₂O₂용액 20ml씩 Fig. 3 장치와 같이 설치하여 대기의 공기가 산화용액 흡수관을 거쳐서 흡수용액에 흡수되도록 하였다. 여기서 산화제는 H₂O₂가 KMnO₄보다 훨씬 높은것을 알 수 있고 NaOH 흡수액이 H₂SO₄의 흡수액보다 높은 것을 알 수 있다. 이것은 산화제를 사용하지 않는 경우와 같은 결과이고 대기중 질소산화물을 CWE전극으로 측정된 김경섭²²⁾의 실험결과와 일치하고 있다. Table3은 본 연구에서 제작한 질산이온

선택성전극, Orion전극, Carbon Paste Nitrate CWE 및 NEDA법에 의한 질산이온농도를 비교하여 측정할 것이다.

Table.3 Comparison of Analytical Results in Ambient Air.

Method	NO ₂ (ppm)	pH range
this work PVC, ISE	0.12	2.5~10
Orion E CWE	0.14 0.13	5~8.5 5~8.5
NEDA	0.12	6.1~6.8

실험한 산화제는 H₂O₂용액, 흡수용액은 0.002 NNaOH용액 유속은 1L/min로 일정하게 하여 실험하였다. 여기서 각 실험결과는 맑은날의 오후 2~3시에 5회 실험한결과의 평균값이다. 여기서 본 연구의 전극은 상대오차 3%내에서 일치하였고, 대기 중 질소산화물을 측정할 때 본 연구의 전극이 기타의 전극에 비하여 넓은 pH범위에서 사용할 수 있는 우수한 전극임을 알 수 있다.

IV. 결 론

대기오염물질중 질소산화물의 흡수처리 및 농도를 측정하기 위하여 질산이온 선택성 전극은 이온교환체로서 Aliquat 336N, tetraoctylammonium nitrate(TOAN) 및 tetradodecylammonium nitrate(TDDAN)를 PVC와 가소제에 첨가하여 제작하였고, 질소산화물 흡수액은 NaOH, NaH₂PO₄ 및 H₂SO₄을 산화제는 KMnO₄ 와 H₂O₂을 이용하여 대기 중 질소산화물의 흡수처리를 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 대기 중 질소산화물을 NO₃⁻ 산화물로 축진시키기 위하여 산화제는 과산화수소가 적합하였고 흡수액은 알카리성 용액이 산성용액보다 흡수효율이 훨씬 컸다. 그리고 대기중 NO_x의 농도는 상대오차 3%내에서 평균 0.06ppm이었다.

2. 대기중 질소산화물을 측정하기 위하여 본 연구에서 제조한 질산이온 선택성전극, Orion 전극, Carbon paste nitrate-CWE전극 및 NEDA법을 비교한 결과 상대오차 3%내에서 일치하였고 본연구의 전극은 pH(2-10)의 넓은 범위에서 사용할 수 있다.

3. Aliquat 336N-PVC막 전극에서 이온교환체의 조성이 6.5-9.1wt%인 경우 전극특성이 우수하였고, 최적막 조성은 무게 %로, 9.09% 이온교환체, 30.95% PVC 및 60.6% 가소제(DBP)인 경우로 Nernst 전위구배가 25°C에서 57.83mV/decade로 직선응답범위도 가장 좋았으며 흡수 용액중 질소산화물의 농도를 최적조건에서 측정할 수 있었다.

4. PVC막 두께는 전극전위 구배에 큰 영향을 미치지 않았으나 0.5mm인 경우 넓은 직선응답 범위를 나타내었고 한계측정농도는 질산 이온 농도로 10⁻⁴ M, 응답시간은 2-3초로서 액체막 전극과 비교하여 매우 우수하였고 유효 pH범위는 2-10 이었다.

참 고 문 헌

1. Lee, S.D. "Nitrogen Oxides and Their Effects on Health" Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1980, p 1.
2. Environmental Protection Agency, "Air Quality Criteria for Nitrogen Oxide" AP-84, USEPA, Washington D.C. 1971, P11.
3. Splengler, J.D.; Duffy, C.D.; Letz, R.; Tibbitts, T.W.; Ferris, B.G. Environ. Sci. Technol. 1983, 17, 164-168.
4. Apha Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis" American Public Health Association, Washington D.C. 1977, p 534.
5. Saltzman, B.E. Anal. Chem. 1954, 26, 1949-1955.
6. 공해공정시험법(대기분야), 환경청고시 제 81-2호, 1981, p240.
7. J.Koryta, and K. Stulik, "Ion-Selective Electrode," 2nd/ed., Cambridge Unis. Press, London

- (1983)
8. W.E.Morf, "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport," Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam(1982)
 9. Ru-Qin Yu, "Aspects of the Development of Liquid Membrane Anion Selective Electrodes," *Ion-Selective Electrode Rev.*, 8,153-172(1986)
 10. D. Feng, "Ion-Selective Electrodes Based on Ion Associates," *Ion-Selective Electrode Rev.*, 9, 95-121(1987)
 11. D.Wegmann, H.Weiss, D.Amman, W.E.Morf, E. Pretsch, K. Sugahara, and W. Simon, "Anion Selective Liquid Membrane Electrodes Based on Lipophilic Quaternary Ammonium Compounds," *Mikrochimica Acta*, III, 1-16(1984)
 12. G. L. Lee, R. W. Cattrall, H.Daud, and J.F. Smith, "The Analysis of Aliquat 336 by Gas Chromatography," *Anal. Chim. Acta*, 1, 123, 213-220(1981)
 13. K.Hiio, G.J.Mddy, and J.D.R. Thdmmas, "A Chlorate Ion-Selective Electrode Based on a Poly(vinylchloride)-Matrix Membrane," *Talanta*, 22, 918-919(1975)
 14. A.Craggs, L.Keil, G.J.Moody, and J.d.r.Thomas, "An Evaluation of solvent Mediators for Ion-Matrix Electrode Membrane Based on Calcium Bis(dialkylphosphate) Sensor Traped in Poly(vinylchloride) Matrices," *Talanta*, 27, 277-280(1980).
 15. J.E.W. Davies, G.J. Moody, and J.D.R. Thomas, "Nitrate Ion-Selective Electrodes Based on Poly(vinylchloride)-Matrix Membranes," *Analyst*, 97,87-94(1972).
 16. International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemisry Division, "Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes," *Pure Appli. Chem.*, 48, 127-132(1976).
 17. J.Eisenman, "Similarities and Differences between Liquid and Solid Ion Exchangers and Their Usefulness as Ion Specific Electrodes," *Anal. Chem.*, 40, 310-320(1968).
 18. W.J.Moore "Physical Chemistry," 4th/ed., Prentice-Hall, inc., Englewood Cliffs,(1972).
 19. H.J. Nielsen, and E.H.Hansen, "New Nitrate Ion-Selective Electrode Based on Quaternary Ammonium Compounds in Nonporous polymer Membrane," *Anal. Chim. Acta*, 85, 1-16(1976)
 20. N. Kamo, and Y. Kobatake, "Limits of Detection and Selectivity Coefficients of a PVC Based Anion-Selective Electrode," *Talanta*, 27, 205-208(1980).
 21. M.B.Jacobs, and S.Hochheiser, *Anal. Chem.*, 30, 426-428(1958).
 22. Kim kyung-seop, Yonsei Univ. Seoul(1986).