

폐수처리 공정중 유해음이온을 측정하기 위한 PVC 막 전극

The PVC Membrane Electrode for Measuring Hazardous Anion in Waste Water Process

우인성*·안형환**
In-Sung Woo·Hyung-Hwan An

ABSTRACT

The perchlorate, thiocyanate, and nitrate ion-selective PVC membrane electrode for measuring hazardous anion in waste water were developed by incorporating the quaternary ammonium salts as active material.

Ion-selective characteristics in waste water were studied by the useful pH range, the selective coefficients to various interfering anions, and the stability of electrode potential.

DBP was best as a plasticizer. The effect of the membrane thickness on the electrode characteristics was improved with decreasing the membrane thickness, but below the optimum membrane thickness the electrode exhibited an inverse trend.

The electrode potential of perchlorate, thiocyanate, and nitrate electrode with TDDA, as a active material, was stable within the pH range 4-11, 3-12, and 4-10 respectively. And the long-term potential stability of these electrodes were 3.0, 3.5, and 3.5 months respectively.

The order of the selectivity coefficients was as shown below;



1. 서 론

공장에서 배출되는 폐수는 공장의 목적에 따라

폐수의 원소성분이 다양화 되어 여러 이온들이 함유되어 있다¹⁾. 따라서 여러 공존이온이 함유되어 있을때 특정이온을 선택 검출하여 처리하는 기술

* 시립인천대학교 산업안전공학과

** 국립충주산업대학교 산업안전공학과

은 쉬운 것이 아니고 연속폐수처리 공정에 사용되는 이온센서의 개발은 폐수처리 공정 자동화에 필수 불가결한 기술이다.

이온 선택성 전극은 공존하는 여러 이온들 중에서 분석하고자 하는 특정 이온에만 선택적으로 반응할 수 있고, 시료를 오염 또는 파괴시키지 않기 때문에 전극을 직접 측정시료에 접촉시켜 이온의 활동도를 전위차로 나타낼 수 있어 방해이온의 존재 하에서 특정이온의 농도를 연속적으로 측정할 수 있으며 또한 감응시간이 짧은점 등의 장점이 있다²⁾. 과염소산 이온 선택성 전극에 관한 연구는 Ross³⁾에 의해 처음 시도되었으며 Coetzee와 Freiser⁴⁾는 methyltricaprylyl ammonium염을 감응물질로 이용하여 액체 이온 선택성 전극을 제조하여 여러 무기 이온의 선행응답 범위를 보고하였으나 과염소산 이온의 선행응답범위는 $1 \times 10^{-1} - 10^{-3} M$ 로 좁았다.

티오시안산이온 선택성전극에 관한 연구는 Xu 등⁵⁾, Grekovich 등⁶⁾의 많은 연구가 있었으나 티오시안산이온과 선택계수의 비교에 대해서만 연구하였을뿐 감응물질의 구조와 함량 및 두께의 영향을 종합적으로 연구한 결과는 없었다.

질산이온 선택성 전극에 관한 연구는 Hara 등⁷⁾이 감응물질로 methyltrioctyl ammonium nitrate를 사용하여 용매를 고체와 액체로 하고 고체 용매를 고온에서 용해하여 분말로 만든 다음 그 분말을 은판위에서 압착하여 제조한 고체막과 액막을 비교하였을 때 고체막의 특성이 우수하였다고 발표하였고 Davies 등⁸⁾은 tridodeylhexadecylammonium nitrate(Corning 477316) 및 Orion 92-07-02를 이용하여 Corning과 Orion 전극의 전극특성(한계측정농도, 선행응답 범위, 선택계수, 사용가능한 pH 범위 등)을 비교 분석하였다.

이상과 같은 여러 연구자들의 연구 결과를 비교하여 볼 때 과염소산 이온, 티오시안산 이온, 질산이온 모두 한계측정농도, 선행응답 범위 및 선택계수 등을 조사하였을 뿐 전극의 막저항과 밀접한 관계가 있는 막 두께가 전극 특성에 미치는 영향을 고려한 연구 결과는 지금까지 없었다.

본 연구에서는 여러 유해이온들을 함유하고 있는 폐수중 강산화제로 발화나 폭발성이 있는 과염소산염, 제초제, 금속부식방지제로 사용되는 티오시안 산염 및 질산이온을 측정하기 위하여 이들 이

온선택성 전극을 제작하여 pH 변화, 방해이온에 따른 이온선택성 및 전극의 안전성 등을 측정하여 폐수처리 공정에의 이용을 위한 기본 자료를 제시코자 하였다.

2. 실험재료, 장치 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 시 약

감응물질(active material)로 음이온 교환체인 4급 암모늄염 tricaprylylmethylammonium chloride (Aliquat 336) (Aldrich Co., 75%), tetrahexylammonium chloride(THA)(Sigma Co., 99%), tetraoctylammonium bromide(TOA)(Fluka AG., 99%), tetradecylammonium bromide(TDA)(Fluka., 99%), tetradecyldimethyl benzylammonium chloride(TDDMBA)(Tokyo Kasei Kogyo Co., 99%), tetradecylammonium perchlorate or bromide(TDDA)(Fluka AG., 99%)를 사용하였고, 지지체로서의 고분자는 PVC(polyvinyl chloride, n=1100, Junsei Chem. Co.) 및 가소제는 dioctylphthalate(DOP)(Showa ether Co., 93%)와 dibutylphthalate(DBP)(Showa ether Co., 99%) 및 diethylphthalate(DEP)(Junsei Co., 99%)을 사용하였다. PVC의 blending에 사용된 용매는 tetrahydrofuran(THF)(Junsei Co., 99%)이었고, 음이온 교환체에 사용된 용매는 1-decanol(Junsei Co., 99%), chloroform(Junsei Chem. Co., 99%), nitrobenzene(Junsei Chem. Co., 99%)이었다. 이상의 시약은 모두 특급 시제품을 정제하여 사용하였고 표준시약으로 $NaClO_4$, KSCN, $NaNO_3$ 의 표준용액 시약은 99.9%를 사용하였다.

증류수는 불순이온과 pH가 실험변수에 미치는 영향을 고려하여 일반증류수를 초순수여과기 Milli-Q(Millipore Co.)로 다시 여과하여 사용하였다. 과염소산 이온 표준용액은 초순수로 $NaClO_4$ 를 용해시켜 0.1 M $NaClO_4$ 수용액을 제조한 후 $10^{-5} M$ 까지 초순수로 희석하였고, 완충용액에 의한 표준용액의 조제는 pH를 일정하게 유지하기 위하여 초산 완충용액(pH=4.0)으로 0.1 N $NaClO_4$ 수용액을 조제한 다음 완충용액으로 $10^{-5} M$ 까지 희석하여 시료를 조제하였다. 완충용액은 pH의 범위에 따라 초산완충용액(pH=3.6-5.6)과 인산완충용

액(pH=6.9-8.0)으로 조제하여 사용하였고, pH =8 이상은 표준완충용액(Yakuri Chem. Co.)을 사용하였다. 또한 티오시안산 이온의 표준용액은 0.1 M KSCN으로 위와 동일한 방법으로 제조하였고, 질산이온의 표준용액은 0.1 M NaNO₃을 사용하였다.

2.1.2 제4급 암모늄염에 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온의 치환

음이온 교환체의 시제품이 염화물, 브롬염 및 질산염으로서 과염소산 이온, 티오시안산 이온 및 질산이온 선택성막 전극을 제조하기 위하여 과염소산 이온, 티오시안산 이온 및 질산이온으로 치환되어야 한다. Aliquat 336의 경우 조제하고 싶은 막의 조성에 따라 Aliquat 336 0.30g을 50ml의 1-decanol에 용해 시킨 후 0.1 M AgClO₄, 0.1 M KSCN 및 0.1 M AgNO₃용액, 50ml를 250ml 비이커에 넣고 1시간정도 자석교반기로 교반한다. 이 용액을 30분간 뷰렛을 이용하여 정치시켜 유기상의 1-decanol용액(치환된 물질)과 밑부분의 수용액상으로 층분리를 한 다음 수용액상을 버린다. 그러나 용매를 chloroform과 nitrobenzene을 사용할 경우 물보다 비중이 크므로 치환과정 중 침전물에 치환체의 존재를 막기위하여 매회마다 필터를 이용하여 침전물을 제거하고 다시 치환용액을 동량 넣고 자석교반기로 교반한다. 이와 같은 방법으로 7, 8회 반복하여 과염소산 이온, 티오시안산 이온 및 질산 이온을 1차 치환시킨다.

이온교환체에 염소이온이 남아있는 것을 방지하기 위하여 초순수로 3, 4회 씻어낸 다음 4500rpm에서 원심분리기로 물과 남아 있는 침전물 및 염소이온을 제거한다. 위의 조작을 7, 8회 반복한 다음 남아 있는 수분을 제거하기 위하여 25℃의 진공건조기에서 24시간 건조하여 과염소산 이온, 티오시안산 이온 및 질산 이온 치환체를 얻었다. 이외에 THA, TOA, TDA, TDDMBA 및 TDDA의 치환은 0.1 M AgClO₄, 0.1 M KSCN 및 0.1 M AgNO₃를 사용하여 같은 방법으로 치환하였다.

이상과 같은 방법으로 얻어진 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온 치환체의 명명은 끝에 P, T, N 자를 붙여 치환 전의 물질과 구분하였다. 즉, Aliquat 336은 Aliquat 336(P, T, N), THA는 THA(P, T, N), TOA는 TOA(P, T, N), TDA는 TDA(P, T, N) 및 TDDMA는 TDDMA(P, T,

N)으로 그리고 TDDA는 TDDA(P, T, N)로 명명하였다.

2.1.3 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온 선택성 PVC막의 제조

막의 조성, 막의 두께에 따라 THF 50ml를 비이커에 넣고 서서히 교반하면서 PVC입자 2g을 조금씩 넣어 완전히 용해시킨 후 가소제의 양에 따라서 과염소산 이온 치환체, 티오시안산 이온 치환체 및 질산 이온 치환체 0.01-1g을 차례로 넣어 30-40분간 교반하여 거의 투명한 색을 띠는 용액을 얻는다. 이 용액을 깨끗이 씻어 건조한 유리판 위의 유리링(내경 30mm, 높이 30mm)에 막의 두께를 고려하여 부은 다음 여과지를 알맞은 크기로 잘라 5겹 정도 덮은 후 유리판으로 눌러 놓는다²⁾. 이렇게 2, 3일 서서히 실온에서 건조한 막을 유리링에 조심스럽게 떼어낸 다음 캘리퍼를 이용해 열십자 방향으로 막의 두께를 측정하여 평균 막두께를 얻었다.

2.1.4 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온 선택성 전극의 제조

전극통은 완성된 PVC막을 적당한 크기로 잘라 Fig. 1과 같은 PVC관(길이 130mm, 내경 7mm 및

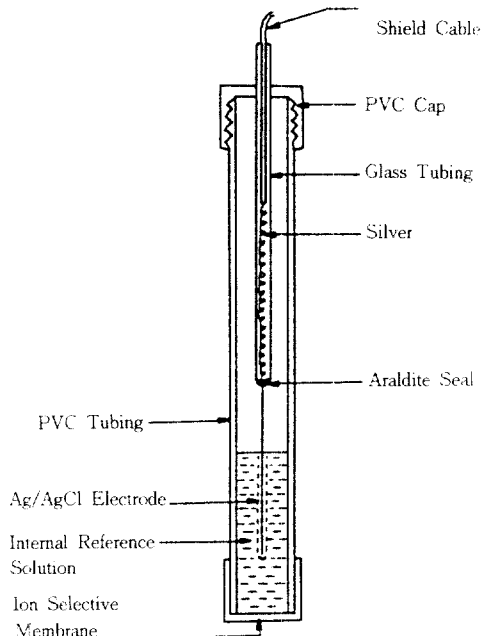


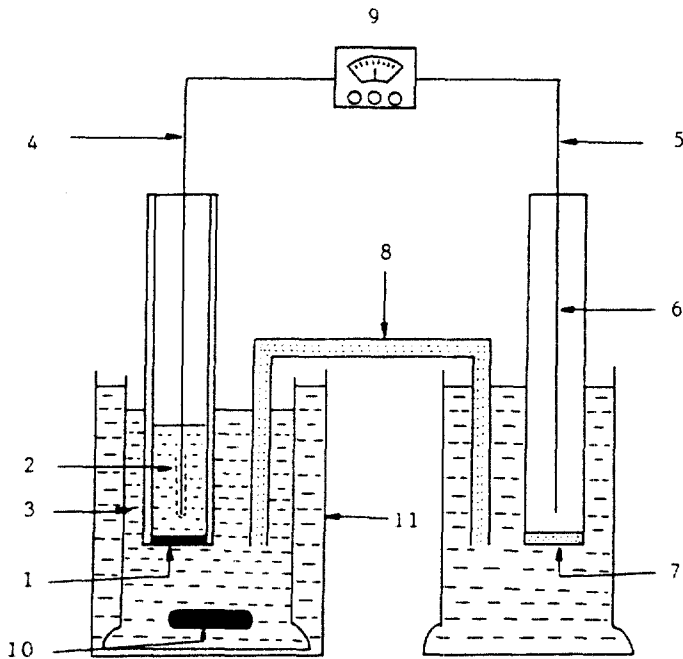
Fig. 1 Configuration of the PVC matrix membrane ion-selective electrode

두께 3.5mm)의 끝부분에 접착제(15% PVC-THF 용액)로 고정시켜 2시간정도 건조시킨 PVC막의 가장자리를 다시 접착제로 용액이 새지 않도록 완전 접착시켜 24시간동안 상온에서 방치하였다. 그 후 은전극을 삽입할 때 압력에 의한 막파괴의 위험성을 방지하고 내부수용액의 양을 일정하게 하기 위하여 전극통 하부로 부터 50mm지점에 작은 구멍을 뚫는다. 이것을 1, 2일 정도 실온에서 건조한 후 내부에는 시료용액이 들어 가지 않도록 하고 전극통 하부로부터 40mm 정도에만 용액이 접촉할 수 있게 하여 각각 염의 수용액 0.1M에 2~3일 담구어 둔다. 내부 수용액으로 위의 PVC 전극통에 과염소산, 티오시안산 및 질산이온 각각 0.01 M

NaCl의 혼합수용액을 채운 다음 Fig. 1과 같이 본 실험에서 제조한 온-염화은 전극을 삽입 고정시켜 완성된 각각의 이온선택성 전극을 측정 1시간전 전처리 공정으로 각각 0.1 M의 염수용액에 담구어 둔다.

2.2 실험장치

시료용액의 활동도와 전위차의 관계를 측정하기 위한 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 비교전극(reference electrode)은 수은과 감홍으로 된 single junction Saturated Calomel Electrode(S.C.E)(Phoenix Co.)를 사용하였다.



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

Fig. 2 Schematic diagram of a membrane electrode measuring circuit and cell assembly

그리고 시료용액의 온도를 일정하게 하기 위하여 아크릴수지로 만든 통에 항온조를 연결하여 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 전위차는 전위차계(Kikushi Co., DME 1400)를 이용 내부전극인 Ag/AgCl 전극에 양극, calomel 전극에 음극을 연결하였고 신뢰도를 높이기 위해 recorder(Mettler Co., GA 14)를 설치하여 측정하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 전극전위의 측정

제작한 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온선택성 막전극을 측정하기전 한시간 정도 0.1 M 염 수용액에 담그어 두었다가 측정 직전에 약 20분 정도 초순수에 담근 다음 남아있는 용액을 닦아낸 후 항온조에서 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 일정한 온도로 유지된 각각의 과염소산이온 표준용액(10^{-1} – 10^{-8} M NaClO₄ 수용액), 티오시안산이온 표준용액 및 질산이온 표준용액(10^{-1} – 10^{-7} M 수용액)에 포화 calomel 전극을 비교전극으로 낮은 농도부터 교반하면서 전위차를 측정하였다. 전극전위 측정시 표준용액 50ml에 액간전위(liquid junction potential)를 일정하게 유지하기 위하여 시료용액의 농도에 따라 이온강도 조절제(ionic strength adjustor)로 2M(NH₄)₂SO₄용액을 0.4~0.6ml 첨가한 다음 전위차를 측정하였고, 표준용액을 바꾸어 측정할 때에는 초순수로 3, 4회 씻어낸 전극을 tissue 종이로 닦아낸 다음 다시 용액에 담그어 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 막두께의 영향

Fig. 3은 과염소산 이온 선택성 PVC막 전극에서 본 실험의 최적 막조성인 TDDA가 9.09wt%인 경우 막두께에 대한 전극전위 변화를 나타낸 것으로서 막두께가 0.45mm인 경우 가장 좋은 결과를 얻었다. 일반적으로 막두께가 얇아질수록 막저항이 감소되어 전극전위가 증가되기 때문에 선행응답 범위 등 전극특성이 좋아진다. 그러나 막두께가 0.2mm와 0.35mm로 최적 막두께 이하인 경우 선택계수가 작아져서 다른 방해 이온이 작용하기 쉽기 때문에 반대의 경향을 나타내었다. PVC를 이용한 고분자막의 막두께에 대한 영향을 내부 수

용액상이 없는 피복막 전극(coated wire electrode)과 비교하면 피복막 전극의 경우 막두께는 전극전위에 큰 영향을 미치게 되어 민감하게 전극반응이 일어나지만 본 실험과 같은 PVC막 전극에서는 막두께에 민감하지 않았다.

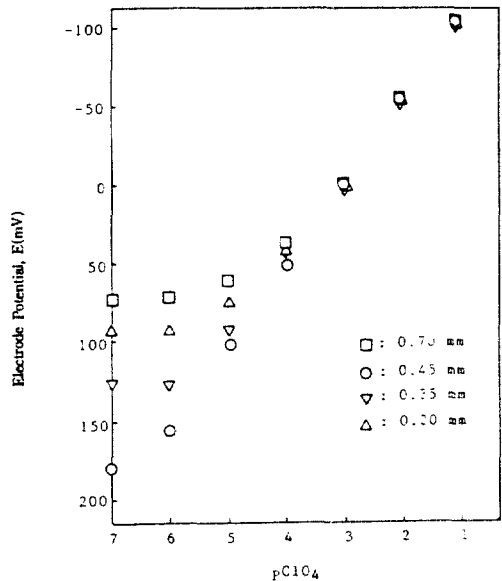


Fig. 3 Effect of the membrane thickness of TDDAP-PVC electrode on perchlorate ion-selective electrode potential : w_s=9.09wt%

Fig. 4와 Fig. 5는 티오시안산 이온 선택성 PVC막 전극에서 감응물질로 TDDAT와 Aliquat 336T를 이용시 최적 막조성이 3.0wt%인 경우 막두께 변화에 따른 전극특성 변화를 나타낸 것이다. 티오시안산 이온선택성 PVC막 전극도 과염소산 이온 선택성 PVC막 전극과 같이 막두께가 얇아질수록 전극특성이 좋아졌고 표준 용액의 농도가 1×10^{-4} M(4.005pSCN) 이하에서 전극전위는 막두께가 얇을수록 전극전위가 증가하여 0.3, 0.4, 0.5mm의 경우에는 큰 차이가 없었으나 0.6과 0.7mm인 경우에는 전극전위차가 큰 것으로 보아 막저항의 영향이 크게 미치는 것을 알 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5를 종합하여 보면 막두께가 0.3mm인 경우가 가장 좋은 한계측정 농도와 선행응답 범위를 나타내었다. 그러나 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서의 최적 막두께 0.3mm이하

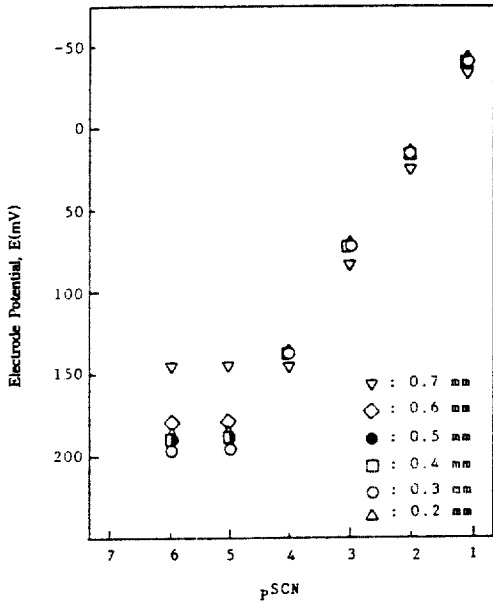


Fig. 4 Effect of the membrane thickness of TDDAT-PVC electrode on thiocyanate ion-selective electrode potential : $w_s=3.0wt\%$

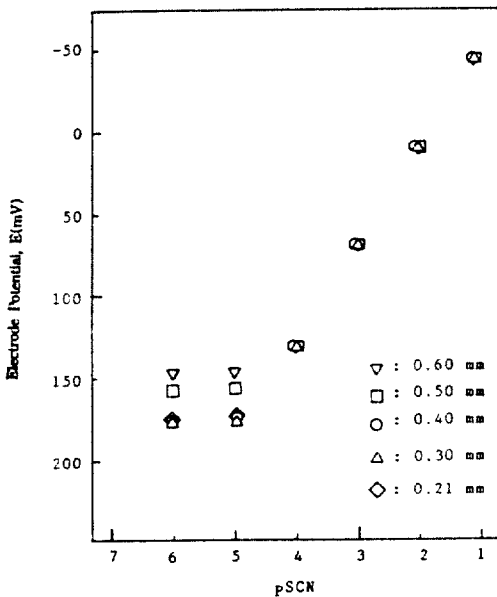


Fig. 5 Effect of the membrane thickness of Aliquat 336T-PVC electrode on thiocyanate ion-selective electrode potential : $w_s=3.0wt\%$

인 경우에는 한계측정 농도와 선형응답 범위가 0.5mm와 0.6mm의 중간값으로 반대의 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 질산 이온 선택성 PVC막 전극에서 감응물질로 TDDAN을 사용했을 때 막두께에 따른 전극전위의 변화를 나타낸 것으로 과염소산 이온 선택성 PVC막 전극과 티오시아산 PVC막 전극과 같은 경향을 나타내었다. 질산 이온선택성 전극에서도 막두께가 얇아질수록 전극 특성이 좋아졌고 막두께가 0.5mm인 경우 가장 좋은 선형응답, 한계측정 농도 및 Nernst기울기를 얻었다.

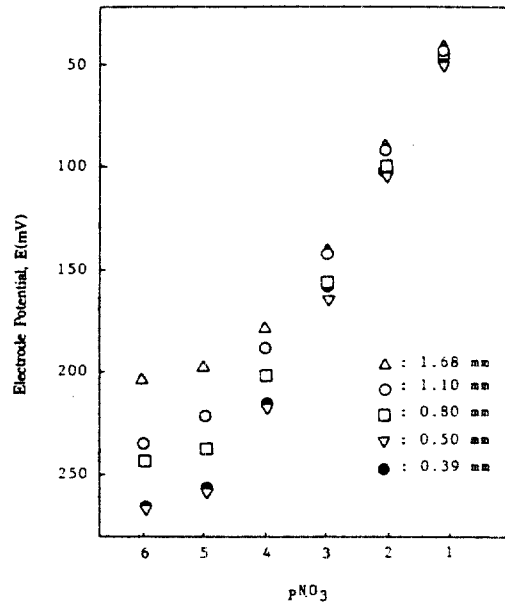


Fig. 6 Effect of the membrane thickness of TDDAN-PVC electrode nitrate ion-selective electrode potential : $w_s=9.09wt\%$

이상의 결과를 종합할 때 일반적으로 본 실험 범위에서의 최적 막두께 이상에서는 막두께가 얇아질수록 전극특성(한계측정 농도, 선형응답 범위)이 좋아졌으나 막두께 이하에서는 오히려 반대의 경향을 나타내었다.

3.2 pH의 영향

Fig. 7은 과염소산 이온 선택성 PVC막 전극에서 감응물질로 TDDAP를 사용한 경우 표준용액

농도 $1 \times 10^{-1} - 10^{-5}$ M에서 pH의 변화에 대한 전극전위를 나타낸 것으로 사용범위 pH 4~11로 Gao 등⁹⁾의 pH 4~12와 Elmosalamy 등¹⁰⁾의 pH 1.5~12.5보다는 좋지 않았으나 옷칠막 전극¹¹⁾의 pH 5~7보다는 좋은 결과를 나타내었다. Fig. 8은 과염소산 이온선택성 PVC막 전극에서 감응물질을 Aliquat 336P를 사용하였을 때 pH의 변화에 대한 전극전위를 나타낸 것이다.

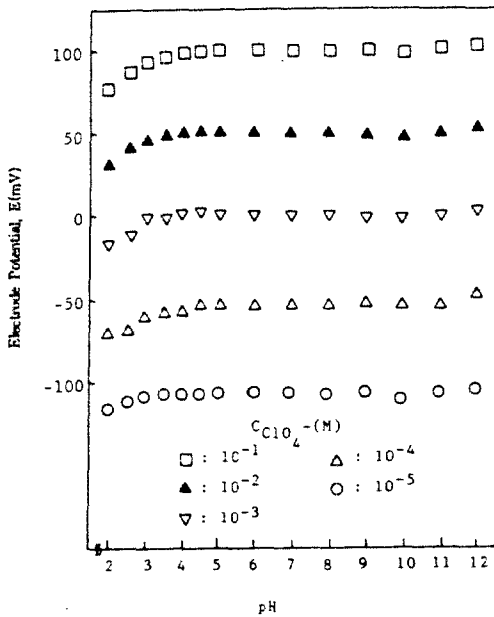


Fig. 7 Effect of pH on the electrode potential of TDDAP-PVC perchlorate ion-selective electrode : $d=0.45\text{mm}$, and $w_s=9.09\text{wt}\%$

Aliquat 336P의 경우 측정가능한 pH범위는 4.15~10으로 TDDAP 전극보다는 좁은 범위였다. 이와 같이 pH가 전극전위 응답특성에 미치는 영향은 OH^- 이온이나 H^+ 이온이 방해이온으로 작용하기 때문이고, TDDAP를 이용한 전극이 Aliquat 336P를 이용한 전극보다 OH^- 나 H^+ 이온에 대한 선택성이 우수한 것을 보였다. Fig. 9는 티오시안산 이온선택성 PVC막 전극에서 감응물질로 TDDAT를 사용한 경우 표준용액의 농도가 $1 \times 10^{-1} - 10^{-1}$ M에서의 경우 pH의 변화에 대한 전극전위를 나타낸 것으로 사용범위는 pH 3~12이었다. 시료의 농도가 1×10^{-1} M인 경우 사용범위는 pH 2~12로 넓은 반면 시료의 농도가 희석될 수록 유효 범위는 좁아

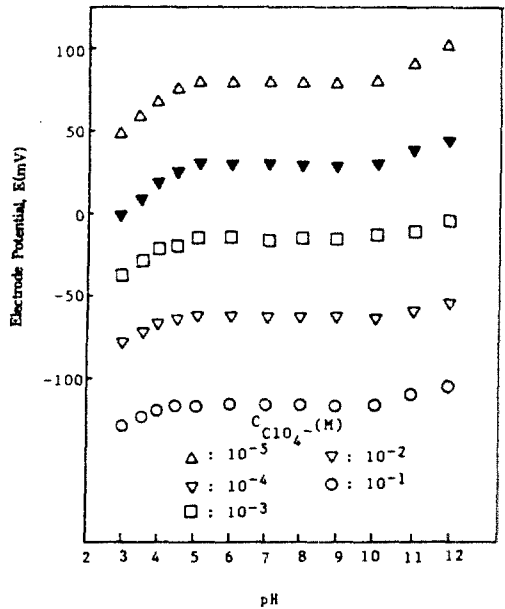


Fig. 8 Effect of pH on the electrode potential of Aliquat 336P-PVC perchlorate ion-selective electrode : $d=0.45\text{mm}$, and $w_s=3.23$

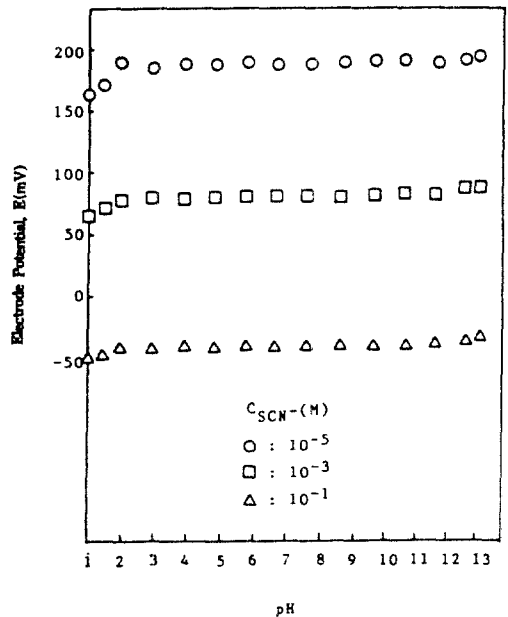


Fig. 9 Effect of pH on the electrode potential of TDDAT-PVC thiocyanate ion-selective electrode : $d=0.3\text{mm}$, and $w_s=3\text{wt}\%$

져서 시료가 1×10^{-5} M인 경우 pH 3~12의 범위였다.

Fig. 10과 Fig. 11은 질산 이온선택성 PVC막 전극에서 감응물질로 TDDAN과 Aliquat 336N을 이용하였을 경우 표준용액농도 $1 \times 10^{-1} - 10^{-5}$ M에서 pH의 변화에 대한 전극전위를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 측정 가능한 pH범위는 4~11이었다. 시료의 농도 $1 \times 10^{-1} - 10^{-5}$ M에서 Aliquat 336 N을 이용한 전극에서는 표준용액농도가 뚝을 수록 한계측정농도가 적어지고 TDDAN을 이용한 전극에 비하여 측정 가능 pH범위가 서서히 줄어드는 경향을 보였다.

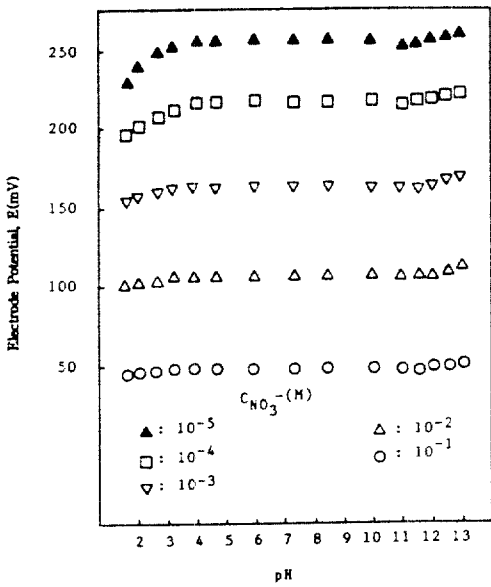


Fig. 10 Effect of pH on the electrode potential of TDDAN-PVC nitrate ion-selective electrode : $d=0.5\text{mm}$, and $w_s=9.09\text{wt}\%$

3.3 방해이온의 영향

공업폐수 중에는 여러 이온이 공존하고 있으므로 여러 이온 중 특성이온을 선택적으로 측정할 수 있는 것은 중요한 변수이다. 선택계수 측정은 혼합 용액법과 분리용액법으로 나눌 수 있고 혼합용액법과 분리용액법을 비교할 때 측정하기에는 분리용액법이 간편하나 이온상호간의 작용을 고려한 혼합용액법이 많이 이용되고 있으며 정확한 방법이라 할 수 있다¹²⁾. Fig. 12는 과염소산 이온과 각

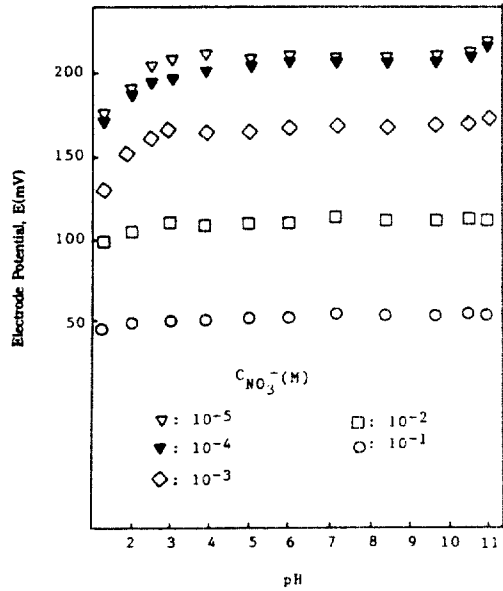


Fig. 11 Effect of pH on the electrode potential of Aliquat 336N-PVC nitrate ion-selective electrode : $d=0.5\text{mm}$, and $w_s=9.09\text{wt}\%$

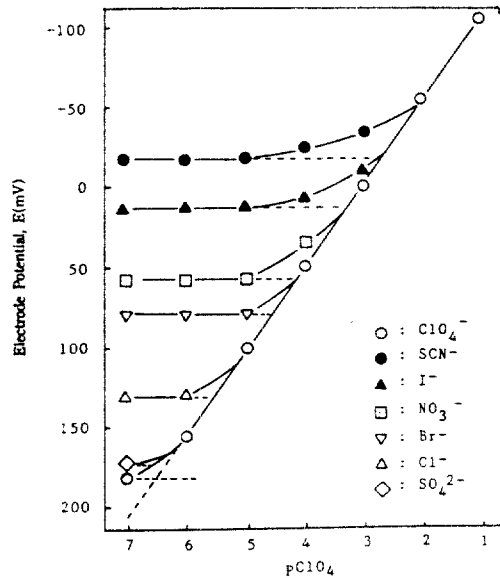


Fig. 12 Potential response of TDDAP-PVC electrode in the mixed perchlorate-interference ion solution : $d=0.45\text{mm}$, and $w_s=9.09\text{wt}\%$

각의 방해이온(SCN^- , I^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- , SO_4^{2-})의 존재하에서 전극특성을 조사하기 위하여 방해이온의 농도를 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 로 일정하게 유지하면서 표준용액의 농도를 $1 \times 10^{-1} - 10^{-7} \text{M}$ 로 변화시켜 전극전위를 나타낸 것이다. 본 연구의 선택계수 서열 값은 Gao 등⁹⁾의 PVC막 전극에 의한 값과 SO_4^{2-} 이온을 제외하고는 비슷하였으나 Hiirio 등¹¹⁾의 연구보다는 좋은 결과를 나타내었다. 본 실험의 TDDAP-PVC 막전극을 이용하여 측정할 수 있는 능력(서열은 $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_3^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$)이었으며 이것은 앞에서 언급한 여러 연구자들의 종합적인 선택서열과 일치하였다. Fig. 13은 티오시안산 이온선택성 PVC막전극의 특성을 알아보기 위하여 여러 방해이온을 일정한 농도 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 로 고정시키고 티오시안산 이온 표준용액의 농도를 $1 \times 10^{-1} - 10^{-7} \text{M}$ 로 변화시킨 혼합용액 방법에 의하여 측정된 전극특성을 나타낸 것이다. 본 실험의 TDDAT-PVC막 전극을 이용하여 측정된 선택계수의 서열은 $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{OAc}^-$, SO_4^{2-} 였으며 이 선택계수 서열은 감응물질로 TOA와 지지체로 울칠 막을 이용하여 티오시안산 이온선택성 전극의 특성을 연구한 Hiirio 등¹³⁾의 연구와 거의 일치하였다. 티오시안산이온은 제3족 음이온으로 분석시 공존하는 Cl^- , Br^- , I^- 의 선택계수가 티오시안산이온에 비하여 작음으로 본 실험에서 제작된 TDDAT-PVC막 전극은 제3족 음이온의 분석에 충분히 사용 가능하다. 양이온의 경우 본 실험의 감응물질이 음이온 교환체로 양이온과 반응하지 않기 때문에 방해이온으로 작용하지 않으므로 고려하지 않았다.

Fig. 14와 Fig. 15는 질산 이온선택성 PVC막 전극에서 감응물질로 TDDAN과 Aliquat336N을 사용하였을 때 여러 방해이온의 존재하에서 전극전위를 나타낸 것이다. Kamo 등¹⁴⁾과의 선택계수를 비교 검토하면 ClO_4^- , SCN^- 및 Br^- 의 경우 본 실험값의 선택계수가 컸으나 I^- , Cl^- 이온의 경우에는 본 실험의 선택계수가 Davies 등¹⁵⁾과 Hiirio 등¹¹⁾의 선택계수와 비슷하거나 다소 작아서 좋은 결과를 나타내었다. Fig. 16은 질산 이온선택성 PVC막 전극에서 감응물질로 TDDAN을 사용했을 때 여러 음이온의 수화에너지와 선택계수를 나타

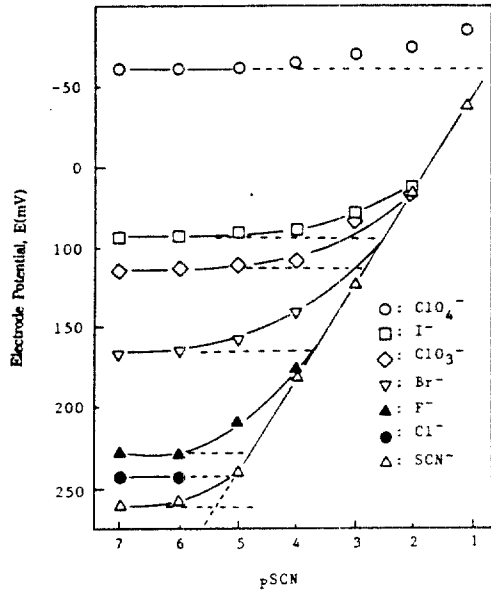


Fig. 13 Potential response of TDDAT-PVC electrode in the mixed thiocyanate-interference ion solution : $d=0.3\text{mm}$, and $w_s=3.0\text{wt}\%$

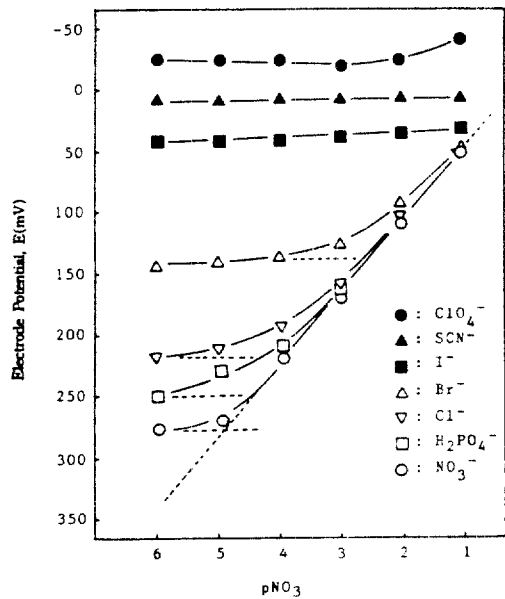


Fig. 14 Potential response of TDDAN-PVC electrode in the mixed nitrate-interference ion solution : $d=0.5\text{mm}$, and $w_s=9.09\text{wt}\%$

낸 것으로 수화에너지가 작을수록 선택계수가 커

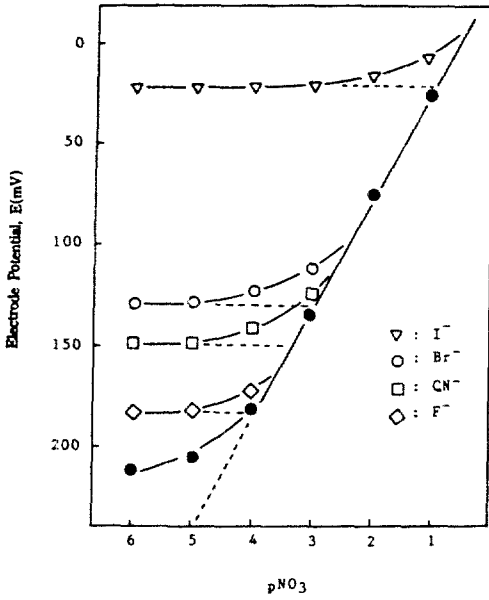


Fig. 15 Potential response of Aliquat 336N-PVC electrode in the mixed nitrate-interference ion solution : d=0.5mm, and w_s=9.09wt%

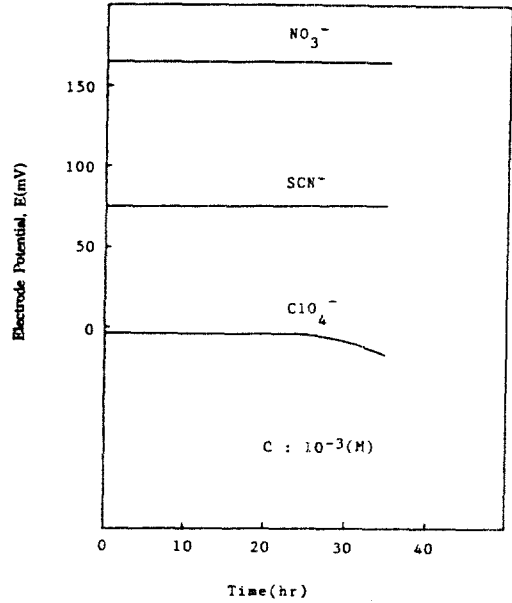


Fig. 17 Electrode potential variation with time for TDDAP-PVC perchloate ion-selective electrode : d=0.45mm, and w_s=9.09wt%

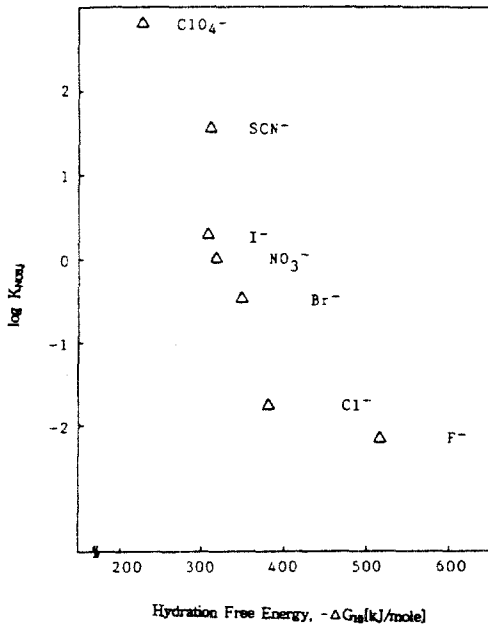


Fig. 16 Correlation between coefficients and corresponding hydration free energy of various anions based on nitrate ion

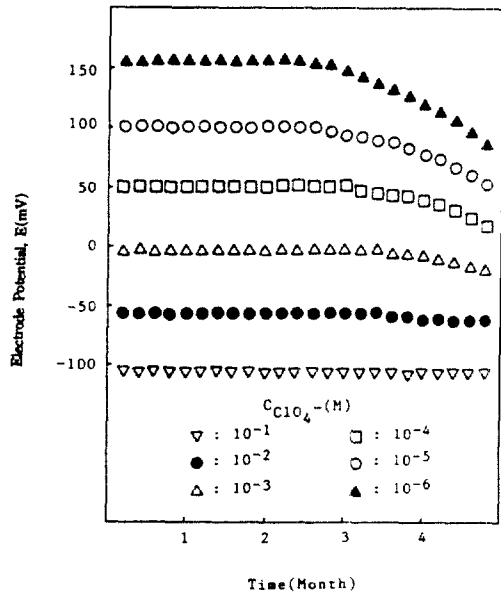


Fig. 18 Electrode potential variation with time for TDDAT-PVC thiocyanate ion-selective electrode : d=0.45mm, and w_s=9.09wt%

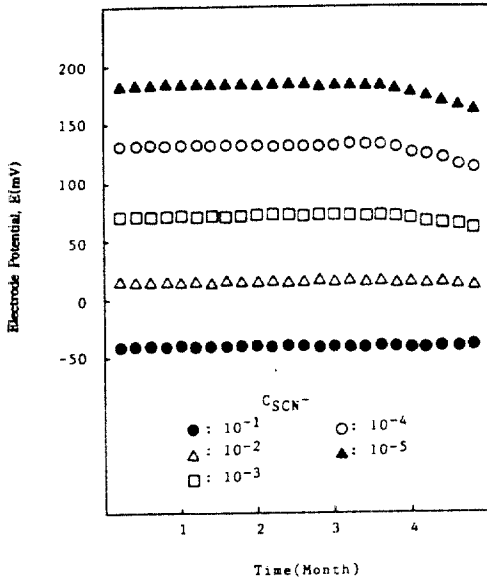


Fig. 19 Electrode potential variation with time for TDDAT-PVC nitrate ion-selective electrode : $d=0.3\text{mm}$, and $w_s=3.0\text{wt}\%$

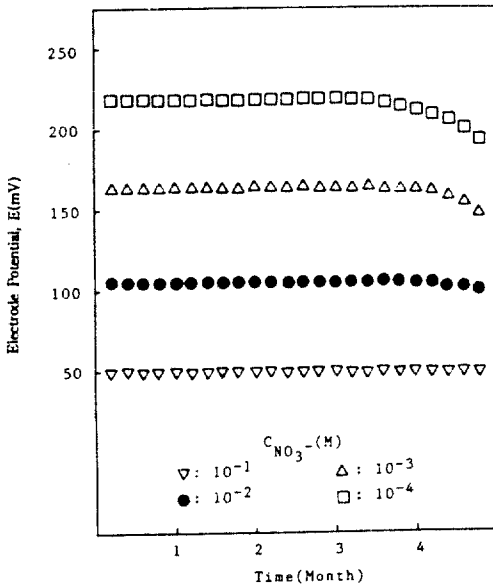


Fig. 20 Electrode potential variation with time for TDDAT-PVC nitrate ion-selective electrode : $d=0.5\text{mm}$, and $w_s=9.09\text{wt}\%$

지는 것을 알 수 있었다. 이것은 이온반경이 커지면 수화에너지가 작아지고 분배계수가 커지기 때문이다. 즉 Nielsen 등¹⁶⁾의 이론식과 일치하였다. 본 실험의 TDDAN-PVC막 전극을 이용하여 측정 한 선택계수는 $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{CN}^- > \text{Ac}^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 이었다. 결과적으로 TDDA를 감응물질로 이용한 본 연구의 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온선택성 전극에서 혼합용액법에 의한 선택계수 서열은 다음과 같다.

3.4 전극전위의 안전성

시간의 변화에 따른 전극전위의 안정성을 알아보기 위하여 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온선택성 PVC막 전극에서 각각의 시료표준액의 농도를 $1 \times 10^{-1} - 10^{-3}\text{M}$ 로 일정하게 유지하였을 때 전극전위의 변화를 나타낸 것이 Fig. 17이다. 본 실험의 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온선택성 PVC막 전극에서 초기 응답시간이 2~3초로 매우 빠르고 시간에 대하여 35시간이 지난후에도 전극전위는 변함없이 안정하였다. 그러나 과염소산 이온선택성 PVC막 전극에서는 25시간 이후의 전극전위가 조금 떨어지는 것을 알 수 있었다. Fig. 18은 과염소산 이온선택성 PVC막 전극에서 최적함량인 감응물질 TDDAP 9.09wt%, PVC 30.30wt% 및 가소제(DBP) 60.61wt%를 사용하였을 때 전극전위의 안전성을 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 과염소산이온의 표준용액 농도가 $1 \times 10^{-1} - 10^{-2}\text{M}$ 에서는 약 5개월까지 사용이 가능하였으나 그 이하의 낮은 농도범위에서는 농도가 떨어질수록 약 3개월 부터 전극전위가 떨어지기 시작하여 사용 불가능하게 되었다. Fig. 19는 티오시안산 이온 선택성 PVC막 전극에서 최적함량인 감응물질 3.0wt%, PVC 31.0wt% 및 가소제(DBP) 66.0wt%을 사용하고 막두께 0.3mm일 때 전극전위의 안전성을 나타낸 것이다. 티오시안산 이온표준농도 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 이상에서 약 3.5개월이 지난 후 서서히 전극전위가 떨어졌으며 4개월이 지나면 Nernst 기울기도 떨어져서 전극특성이 불확실하였다. Fig. 20은 질산 이온선택성 PVC막 전극에서 최적함량인 감응물질 9.09wt%, PVC 30.30wt%, 가소제(DBP) 60.61wt%이었고 막두께가 0.5mm일 경우 전극전위의 안전성에 관한 것으로 표준용액의 농도가 1×10^{-3} 과 1×10^{-4} 에서 3.5개월 이상

되면 전극전위가 떨어져 전극특성이 나빠져서 이온선택성 전극의 능력이 상실하였다. 이상의 결과를 종합하여 볼 때 과염소산 이온선택성 PVC막 전극의 경우 티오시안산 이온선택성 PVC막 전극과 질산 이온선택성 PVC막 전극에 비하여 전극전위가 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 과염소산이온과 제4급 암모늄염의 착체의 안정도가 티오시안산과 질산이온 착체에 비하여 작은 것으로 판단된다¹⁷⁾.

4. 결 론

여러 유해이온들이 함유되어 있는 폐수중 과염소산 이온, 질산 이온 및 티오시안산 이온을 측정하기 위하여 이들 이온 선택성 전극을 개발하여 폐수처리공정에 이용하기 위한 실험을 한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) PVC막 전극에서 본 실험범위의 최적 막두께 이상에서는 막 두께가 얇아질수록 전극특성이 좋아졌으나 최적 막 두께 이하에서는 반대의 경향을 나타내었다. TDDA를 감응물질로 사용한 경우 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온 선택성 전극에서 막 두께가 0.45, 0.3 및 0.5mm이었을 때 가장좋은 전극특성(한계측정 농도, 선형응답 범위)을 나타내었다.
- 2) 폐수중 이온 선택성에 대한 pH의 영향은 전극전위가 pH의 영향을 받지 않는 TDDA를 감응물질로 사용한 경우 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온선택성 전극에서 각각 pH 4~11, pH 3~12 및 pH 4~10범위 이었다.
- 3) 감응물질로 TDDA를 이용한 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온선택성 전극에서 혼합용액법에 의한 선택계수 서열은 다음과 같았다.
 ClO_4^- , SCN^- , I^- , NO_3^- , Br^- , CN^- , F^- , Cl^- , Ac^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-}
- 4) 감응물질로 TDDA를 이용한 과염소산, 티오시안산 및 질산 이온선택성 전극에서 안정된 전극전위는 각각 3.0, 3.5 및 3.5개월간 유지되었고 과염소산 이온선택성 전극은 선형응답범위 등 전극특성은 가장 좋았으나 안정성면에서는 성능이 떨어졌다. 이 중에서 과염소산 이온선택성 전극은 Nernst기울기와 안정성면 보완된다면 가장 우수한 전극으로서 실용화 될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- 1) E. B. Besseliere, The Treatment of Industrial Waters, McGraw-Hill, N. Y., 1969.
- 2) J. Koryta and K. Stulik, Ion-Selective Electrode, 2nd/ed., Cambridge Univ. Press, London, 1983.
- 3) J. W. Ross, in R. A. Durst Edition, Solid-State and Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes, Spec. Pub. 314, Nat'l. Bureau of Standards Washington DC, pp. 57~61, 1969.
- 4) C. J. Coetzee, and H. Freiser, Liquid-Liquid Membrane Electrodes Based on Ion Association Extraction System, Anal. Chem, Vol. 41, No. 8, pp. 1128~1130, 1969.
- 5) X. H. Xu, Construction of Poly(vinyl chloride) Membrane Thiocyanate-Selective Electrode, Chem. Abstr., Vol. 99, p. 115054g, 1983.
- 6) A. L. Grekovich, E. A. Materova, S. E. Didina, and S. N. Silin, Film Membrane Electrode Selective for the Thiocyanate Ion, Based on Various Ion Exchangers, Sov. Electrochem., Vol. 12, pp. 686~690, 1976.
- 7) H. Hara, S. Okazaki, and T. Fujimaga, Preparation and Analytical Evaluation of Liquid Membrane Electrodes Based on Solid-Solvents, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 5, No. 10, pp. 2904~2907, 1981.
- 8) J. E. W. Davies, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, Nitrate Ion Selective Electrodes Based on Poly(Vinyl Chloride) Matrix Membranes, Analyst, Vol. 97, pp. 87~94, 1972.
- 9) Z. Gao, Qun Yuan, J. Luo and H. Yu Shen, Study on the Perfomance of Quaternary Ammonium Perchlorate Ion-Pairs, Acta Chim. Sinica, Vol. 41, No. 2, pp. 139~142, 1983.
- 10) M. A. F., Elmosalamy, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, Poly(vinyl chloride) Matrix Membrane Electrods Responsive to

- Thiocyanate, Perchlorate and Periodate, *Anal. Lett.*, Vol. 20, No. 10, pp. 1541~1555, 1987.
- 11) K. Hiio, A. Kawahara, and T. Tanaka, Nitrate-Selective Electrodes by the Use of Urushi as the Membrane Matrix, *Chem. Soc. Jpn*, Vol. 53, pp. 1447~1452, 1980.
- 12) International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division, Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 48, pp. 127~132, 1976.
- 13) K. Hiio, A. Kawaha and T. Tanaka, thiocyanate-Selective Electrode by use of Urushi as the Membrane Matrix, *Buseki Kagaku*, Vol. 31, pp. E33~E39, 1982.
- 14) N. Kamo, and Y. Kobatake, Limits of Detection and Selectivity Coefficients of a PVC-Based Anion-Selective Electrode, *Talanta*, Vol. 27, pp. 205~208, 1980.
- 15) J. E. W. Davies, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, Nitrate Ion Selective Electrodes Based on Poly(Vinyl Chloride) Matrix Membranes, *Analyst*, Vol. 97, pp. 87~94, 1972.
- 16) H. J. Nielsen, and E. H. Hansen, New Nitrate Ion-Selective Electrodes Based on Quaternary Ammonium Compounds in Nonporous Polymer Membranes, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 85, pp. 1~16, 1976.
- 17) W. E. Morf, *The Principles of Ion-Selective Electrodes and Membrane Transfer*, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1981.
-