

이온선택성 미소전극을 이용한 암모니아성 질소 및 질산성 질소의 연속 농도 측정

임미지 · 선지윤 · 박정진 · 변임규 · 박태주 · 이태호[†]

부산대학교 사회환경시스템공학부

Continuous Measurement of Ammonium-nitrogen and Nitrate-nitrogen using a Ion-Selective Microelectrode

Mi-Ji Lim · Ji-Yun Seon · Jeung-Jin Park · Im-Gyu Byun · Tae-Joo Park · Tae-Ho Lee[†]

Department of Civil & Environmental Engineering, Pusan National University
(Received 29 June 2008, Revised 24 September 2008, Accepted 14 October 2008)

Abstract

The ion selective microelectrode (ISME) has been used for measuring the ion profile of DO, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N and NO₃⁻-N in biofilm. In this study we evaluated the detection limit and validity of ISME and applied ISME for the continuous measurement of NH₄⁺-N and NO₃⁻-N concentration in the modified Ludzack-Ettinger (MLE) process. Average detection limits of NH₄⁺-N and NO₃⁻-N ISME were 10^{-4.44} M and 10^{-4.62} M, respectively. Since the ISME with 5~10 μm of tip diameter showed a faster response time than that of 1~5 μm, the ISME with a tip diameter of 5~10 μm was fabricated and used to make real-time ion detections. Direct monitoring of NH₄⁺-N and NO₃⁻-N concentrations in the aerobic (2) tank causes the instability of the electromotive force (EMF) for the initial 5~8 hours and also causes remarkable error values of NH₄⁺-N and NO₃⁻-N concentration. This phenomenon is caused by aeration and mixing in the reactor. Thus, the measuring chamber was newly designed for the aerobic (2) tank and then the EMF of the ISME were stabilized in less than 1 hour. Errors of NH₄⁺-N and NO₃⁻-N concentration were decreased after stabilization of the EMF. The ISME analysis were well corresponded to the results of auto analyzer and ion chromatography. Consequently, the concentration of NH₄⁺-N and NO₃⁻-N could be continuously measured for 178 hours by the ISME.

keywords : Ammonium-nitrogen, Continuous measurement, Ion selective microelectrode, Nitrate-nitrogen, Response characteristics

1. 서론

각종 산업의 발달에 따라 하·폐수의 발생량이 크게 증가되고 있으며, 하·폐수 내 질소 등의 영양염은 적조현상과 부영양화를 유발한다. 총질소에 대한 법적 규제가 강화됨에 따라 안정적인 질소의 방류수 수질을 유지하기 위해서는 NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N 등의 질소 성분의 연속 모니터링이 우선적으로 요구된다.

일반적으로 하·폐수처리장의 NH₄⁺-N 및 NO₃⁻-N의 농도 측정 방법은 흡광도법, 이온 크로마토그래피법, 이온전극법 등이 사용되고 있다. 흡광도법과 이온 크로마토그래피법은 시료 채취 후 분석하기 전, 부유물질을 제거해야 하는 등의 시료 전처리가 요구되므로 현장에서 바로 측정하기 어려운 단점이 있다. 또한, 시료의 반응 및 분석 시간이 10분 이상 소요되어 급격한 수질 변동에 대한 오염정도를 실시간으로 판단할 수 없으므로 효과적인 수질 관리에 어려움이 있다. 최근에는 이러한 문제점을 보완하기 위한 방

법으로 특정 이온에 선택성이 있는 이온선택성 전극을 이용하여 대상 이온의 농도를 검출하는 연구가 활발히 수행되고 있다(Capelo et al., 2007; Cortina et al., 2006; Le Goff et al., 2002, 2003; Müller et al., 2003).

이온선택성 미소전극(Ion Selective Microelectrode, ISME)은 특정 이온에만 선택적으로 응답하는 전극으로써, 3~5 μm의 tip 크기를 가지며 1분 이내의 짧은 응답시간과 실시간 측정이 가능한 특징이 있다(전효용 등, 2006; De Beer et al., 1997; Li and Bishop, 2002, 2004). 이전의 연구에서 ISME는 H⁺, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N 등과 같은 이온 성분에 대해 생물막의 깊이에 따른 생물막 내 각 이온의 농도 구배를 관찰하고, 미생물의 활성을 연구하기 위해 사용되었다(강신현 등, 2004; 김영오 등, 2004; 장압 등, 2000; De Beer et al., 1991, 1993; Jang et al., 2002; Okabe et al., 1999). 현재까지 하수고도처리공정에서 생물막내 NH₄⁺-N 및 NO₃⁻-N의 농도를 측정하기 위해서 사용되고 있는 상용화된 ISME는 대부분 일회성 제품으로 연속 측정에는 그 사용이 제한적이다. 따라서 생물학적 영양염류 제거공정에서 NH₄⁺-N 및 NO₃⁻-N와 같은 질소이온의 농도를 연속 측정하기 위해서는 신뢰성이 있는 ISME

[†] To whom correspondence should be addressed.
leeth55@pusan.ac.kr

의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 이온의 농도를 측정할 수 있는 ISME 연속 농도 측정기를 실험실 규모의 modified Ludzack-Ettinger (MLE) 공정에 적용하여 그 적용 가능성과 신뢰도를 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. ISME의 제작

본 연구에 사용된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME는 De Beer 등(1993)의 제작과정을 참고하여 제조하였다. Glass capillary tube(borosilicate-std. wall Cat. No.64-0769, Warner Instruments Inc.)를 pipette puller(pipette puller PIP5, HEKA)를 이용하여 tip의 직경을 1 μm 이하가 되도록 제작하였다. Beveller(BV-10, Sutter Instrument Co.)를 이용하여 tip의 크기를 5~10 μm 로 다듬어 전극의 감지되는 부분의 접촉 면적을 넓히고, 이온교환이 용이하도록 하였다. Tip formation 후 glass capillary tube 내에 잔존 수분을 제거하기 위해 오븐에서 150°C로 3시간동안 가열한 후 건조시켰다. Tip 내 소수성 막을 형성하기 위해, 건조된 glass capillary tube의 tip 부분을 silanizing agent (N,N-dimethyltrimethyl silyamine)에 약 10초간 담근 후 모세관 현상을 이용하여 agent를 tip에 채운 후 오븐에서 200°C로 12시간 동안 가열하였다. 이는 친수성의 유리에 소수성 코팅을 함으로서 소수성인 액체 이온 교환막의 부착을 용이하게 하기 위한 과정이다. 이온선택성 막과 Ag/AgCl wire 사이에 전기적 반응이 일어나게 하기 위하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ISME는 0.05 M KCl이고, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME는 0.05 M KCl과 0.05 M KNO_3 를 혼합한 용액을 선충전하였다. 목적이온에 대한 선택성을 가지는 액체 이온 교환막을 형성하기 위해 센서 카테일($\text{NH}_4^+\text{-N}$: Ammonium Ionophore I cocktail A, $\text{NO}_3^-\text{-N}$: Nitrate Ionophore I cocktail A)을 tip의 후충전하였다. 제작된 ISME의 tip은 5~10 μm 의 크기로 매우 미세하여 부러지기 쉬우므로 tip의 강도를 강화시키기 위해 tip 부위를 단백질막으로 코팅하였다. 먼저 10% cellulose acetate in acetate에 tip을 담그고 난 뒤, 1 mL of 10%(wt/vol) bovine serum albumin in 50 mM sodium phosphate와 10 μL of 20% glutaraldehyde을 혼합한 용액에 담근 후, 데시게이터에서 2시간동안 건조시켰다.

2.2. 제작된 ISME의 성능 평가 실험

제작된 ISME는 목적이온의 농도와 응답신호의 관계를 파악하기 위해 각각 10배씩 희석된 10^{-6} ~ 10^{-1} M 범위의 표준용액에서 보정하였고, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 표준용액은 NH_4Cl 와 NaNO_3 을 사용하였다. 응답신호는 전위차(electromotive force, EMF)를 의미하며, 본 연구에서는 ISME와 기준전극의 전위차를 의미한다. ISME의 보정결과를 토대로, 보정곡선의 기울기 및 검출한계를 파악하고 ISME의 tip 직경에 따른 응답신호 특성을 평가하였다.

2.3. ISME 시스템의 구성

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도를 연속 측정하기 위해 ISME 시스템을 구성하였다. ISME 시스템은 센서와 측정기로 나뉘며, 센서는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도를 분석하기 위한 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME와 기준전극(Ag/AgCl electrode)으로 구성된다. 측정기는 measuring chamber, amplifier, A/D converter 및 computer로 구성된다. Measuring chamber는 noise의 영향을 최소화하기 위해 설치하였으며, measuring chamber의 유효용적은 반응조 크기의 1/120인 50 mL로 제작하였다. 유량펌프를 이용하여 measuring chamber 내로 100 mL/min을 유입시켜, ISME를 이용하여 농도를 분석하였다. Amplifier는 ISME에서 발생하는 미소 전위를 증폭시키기 위한 것이고, 증폭 후 noise를 제거하여 원하는 신호만을 통과시키기 위해 noise filter가 부착된 것을 사용하였다. 사용된 amplifier는 저항으로써 신호 증폭비를 조절할 수 있고, 정밀 센서 측정에 이용되는 INA2126(Burr Brown, USA)를 이용하였다. 출력된 신호(전위)를 computer로 data의 전송이 가능하도록 하기 위해 A/D converter에서 아날로그 신호를 디지털 신호로 변환하였다.

2.4. ISME 시스템의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 연속 측정

본 연구에서는 제작된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME의 연속 측정을 위해 반응기를 운전하였다. 사용된 반응기의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 사용된 공정은 MLE 공정으로, 유기물 제거 및 탈질을 위한 무산소조와 유기물 제거와 질산화를 위한 2개의 호기조로 구성되어있다. 각 반응조의 유효용적은 6 L이고, 아크릴 재질로 제작되었다. 호기(2)조 및 침전조에서 무산소조로의 질산성 질소의 반송 및 슬러지의 반송을 각각 1Q로 하였다. 반응기의 식중슬러지는 부산시의 S하수처리장 1차침전조 반송슬러지를 사용하였고, 반응기의 수리학적 체류시간은 6시간으로 운전하였다. 유입수의 주요 성상은 C/N비가 5인 조건으로, COD 200 mg/L, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 40 mg/L인 합성폐수를 제조하여 사용하였다. 호기(2)조 내 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME를 설치하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도를 연속 측정하였다. 10회/일 이상 샘플링을 실시하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 는 자동분석기(Auto Analyzer, Bran+Luebbe, Germany), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 는 ion chromatography(ICS-1000, Dionex, USA)의 측정값을 서로 비교하여 ISME 측정값의 정확도를 평가하였다. 또, noise의 영향을 최소화하기 위해 measuring chamber 내에 ISME를 설치하여 연속 측정을 실시하였고, ISME 측정값의 정확도를 평가하였다.

2.5. ISME의 유효측정기간 향상

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 연속 농도 측정 시 ISME를 1회/일 각각의 표준용액에 보정하였다. ISME의 보정곡선의 기울기를 분석하여 전극의 성능저하 및 유효측정기간을 평가하였다. ISME의 sealing 소재에 따른 유효측정기간을 평가하기 위해 폴리비닐알콜 수지, 폴리아마이드 수지, 에틸 시아노아크릴 수지를 각각 사용하였다.

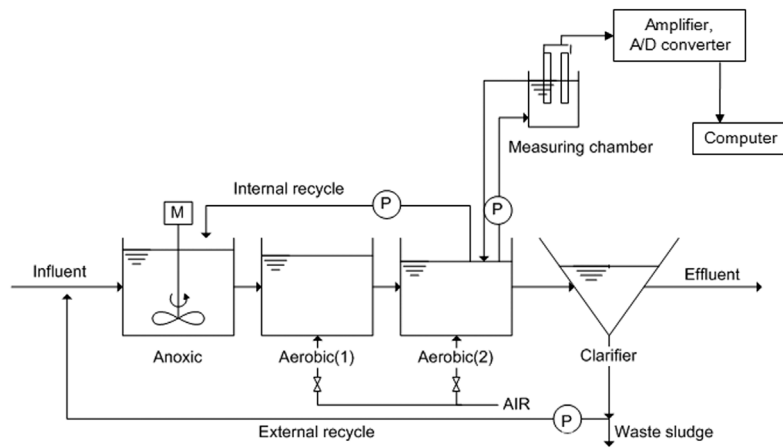


Fig. 1. The schematic diagram of the MLE process.

2.6. 수질분석방법

각 반응조의 DO, 온도 및 pH는 5회/일 주기로 측정하였다. Alkalinity, TSS, VSS, MLSS는 수질오염공정시험방법(환경부, 2004)과 standard method(APHA, 1995)에 준하여 측정하였으며, SCOD_{Cr}, NH₄⁺-N의 농도는 자동분석기 NO₂⁻-N와 NO₃⁻-N의 농도는 ion chromatography를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제작된 ISME의 보정 곡선 및 검출한계

목적이온의 농도와 응답신호의 관계를 파악하기 위하여, 제작된 ISME를 표준용액을 사용하여 보정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Table 1에서는 4회 실험한 결과를 나타냈으며, 제작된 ISME의 보정곡선에서 선형 부분에서의 보정곡선식과 직선의 상관도(R²)와 검출한계를 나타내었다. 각각 4회의 NH₄⁺-N 및 NO₃⁻-N-ISME의 보정곡선에서 ISME의 전위가 거의 유사하게 나타났으며, ISME 제작의 재현성이 매우 높은 것을 알 수 있었다.

각 표준용액에서의 ISME 보정곡선을 토대로 ISME의 목

적이온에 대해 측정 가능한 농도 한계인 검출한계를 계산하였다. 일반적으로 ISME의 보정곡선은 응답신호가 목적이온에 대해 선형 관계를 나타내는 부분과 미소 농도 차이를 식별하지 못하는 비선형 부분으로 나누어진다. 여기서 선형적인 부분과 비선형적인 부분의 연장선의 교점이 검출한계가 된다.

본 연구에서 제작된 ISME의 기울기는 이론적인 값인 59 mV/M decade와는 다소 차이가 있었으나 상관도(R²)는 0.99 이상으로 나타나 목적이온 농도와 전극의 응답신호는 밀접한 비례관계를 나타내는 것으로 확인되었다. 제작된 ISME의 보정곡선 및 검출한계가 동일하지 않은 것은 ISME를 제작하는 과정에서 tip의 모양, 충전된 이온선택성막의 두께 등에 의한 것으로 판단된다. 또한 검출한계는 NH₄⁺-N ISME에서는 10^{-4.44} M (0.51 mg/L), NO₃⁻-N ISME에서는 10^{-4.62} M (0.34 mg/L)로 기존문헌과 유사하게 나타났다(이상구 등, 2003; 장압 등, 2000). 본 연구에서 제작된 NH₄⁺-N 및 NO₃⁻-N ISME의 경우, 두 전극이 각각 0.51 mg/L와 0.34 mg/L 이하의 검출한계를 가지므로, 하수 중의 암모니아성 질소 및 질산성 질소의 이온 농도 측정 시 낮은 농도의 검출이 가능할 것으로 판단된다.

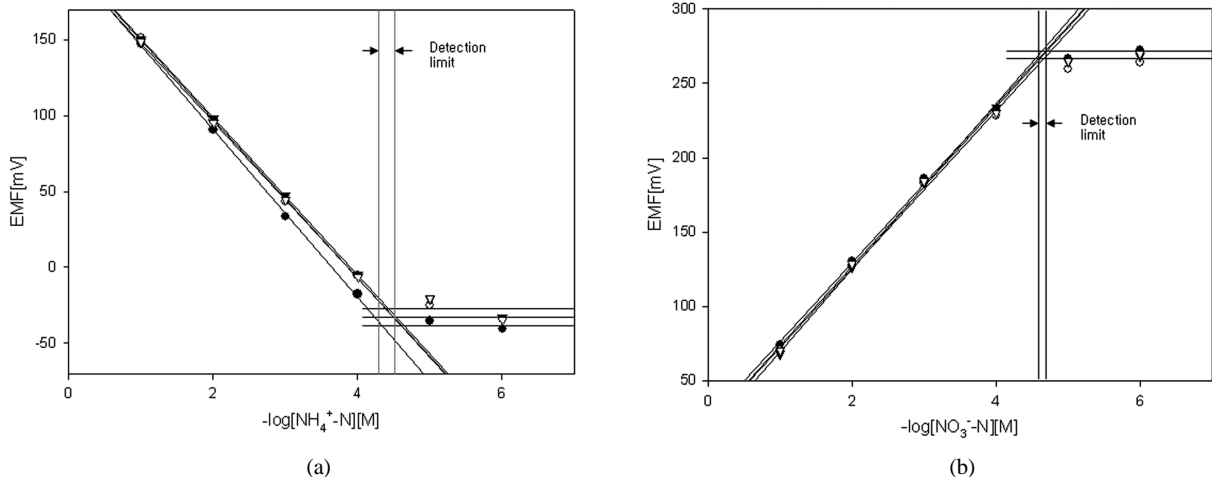


Fig. 2. The calibration curves of ISME. (a) NH₄⁺-N, (b) NO₃⁻-N.

Table 1. The calibration equation, detection limits and determination coefficients

ISME	Times	Calibration equation	Detection limits (M)	Determination coefficients (R^2)
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ ISME	1	$y = -55.2x + 201.6$	$10^{-4.37}$	0.9994
	2	$y = -52.3x + 202.5$	$10^{-4.48}$	0.9995
	3	$y = -51.8x + 202.3$	$10^{-4.47}$	1.0000
	4	$y = -51.6x + 199.6$	$10^{-4.43}$	0.9999
$\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME	1	$y = 52.0x + 23.0$	$10^{-4.65}$	0.9982
	2	$y = 53.0x + 19.5$	$10^{-4.63}$	0.9972
	3	$y = 55.5x + 14.1$	$10^{-4.55}$	0.9989
	4	$y = 53.5x + 19.7$	$10^{-4.64}$	0.9972

3.2. Tip 직경에 따른 ISME의 응답신호 특성 평가

ISME는 3~5 μm 의 크기를 tip을 이용하여 생물막의 깊이 에 따른 기질의 농도 변화를 측정하기 위해 주로 사용된다. 여기서 tip의 직경은 응답신호, 응답시간 등에 영향을 미친다(장암 등, 2000; Li and Bishop, 2004). ISME에서 응답시간은 목적이온의 농도값의 95%에 도달할 때까지의 시간을 의미하는 것으로(Buck and Lindner, 1994), 이온 농도의 변화를 측정할 때 중요하며 이온선택성 막의 조성, 저항, tip의 형상에 따라 달라진다. 일반적으로 미소전극의 tip 크기가 작아질수록 더 낮은 검출한계를 보이는 반면 응답시간은 더 길어지는 것으로 알려져 있다(Miller, 1995).

본 연구에서는 tip 직경 1~5 μm 와 5~10 μm 에 대한 응답특성에 대한 실험을 실시하였다. tip 직경이 각각 1~5 μm 와 5~10 μm 인 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ISME에 대한 응답특성을 Fig. 3에 나타내었다. Table 2는 tip 직경 1~5 μm 및 5~10 μm 에 대한 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME의 응답시간을 보여주며, 1, 2, 3, 4는 실험횟수를 나타내고 있다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ISME의 경우, tip 직경 1~5 μm 및 5~10 μm 에 대한 평균 응답시간은 각각 37초, 23초로 나타났고, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME는 각각 37초, 23초로 나타났다. Tip 직경 1~5 μm 의 응답시간은 2~5 μm 크기의 tip을 가지는 미소전극을 목적이온에 대한 미소전극의 응답시간은 30~60초로 나타난 이쌍구 등(2003)의 결과와 유사하게 나타났다.

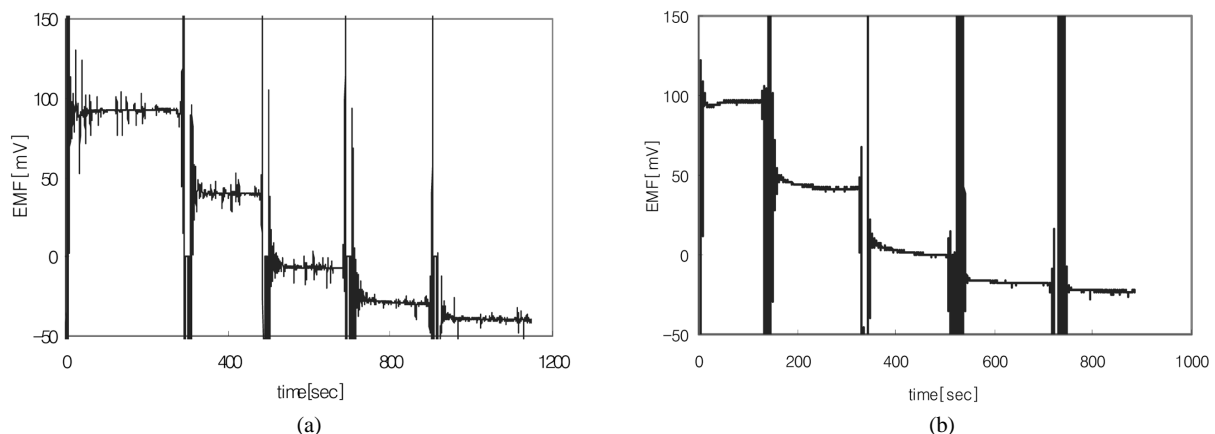
따라서 ISME를 이용한 연속측정에 있어서, ISME의 응답시간을 단축하기 위해서는 tip 직경이 1~5 μm 인 경우보다는 5~10 μm 인 경우가 더 적합한 것으로 판단된다.

Table 2. The response times according to the diameter of ISME

Times	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ ISME		$\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME	
	1~5 μm	5~10 μm	1~5 μm	5~10 μm
1	39.1	22.3	38.3	24.1
2	38.2	24.5	37.2	24.4
3	35.6	22.4	36.6	23.6
4	36.3	23.7	36.2	22.9
5	37.2	23.5	37.4	23.5
Average (sec)	37.3	23.2	37.1	23.7

3.3. ISME를 이용한 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도 연속 측정

폴리비닐알콜 수지를 이용하여 제작된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME를 lab-scale 반응기의 호기(2)조에 설치하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도를 연속 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응조 운전결과, 질산화효율은 26%로 질산화가 제대로 일어나지 않았으며, 이는 침전조의 이상으로 인해 MLSS가 유지되지 못하여 유기물 제거뿐만 아니라 질산화효율에도 영향을 미친 것으로 판단된다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 경우 자동분석기의 측정값과 평균 ± 1.63 mg/L의 차이를 보였고 초기 지체시간 또한 19.6 시간으로 나타났다. $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 경우에는 ion chromatography와의 측정오차가 ± 1.58 mg/L이었고 초기 지체시간 또한 8.4시간으로 나타났다. 여기서 지체시간은 안정적인 농도 측정값을 나타내기까지 걸리는 시간을 의미하며, 초기 지체시간 및 측정값의 오차는 호기(2)조 내의 강한 포기와 교반으로 인한 noise 발생 때문인 것으로 추측된다. 그러므로 초기 지체시간을 단축시키기 위해서는 noise의 영향을 최소화

**Fig. 3.** The calibration curve of ISME with tip diameter. (a) 1~5 μm , (b) 5~10 μm .

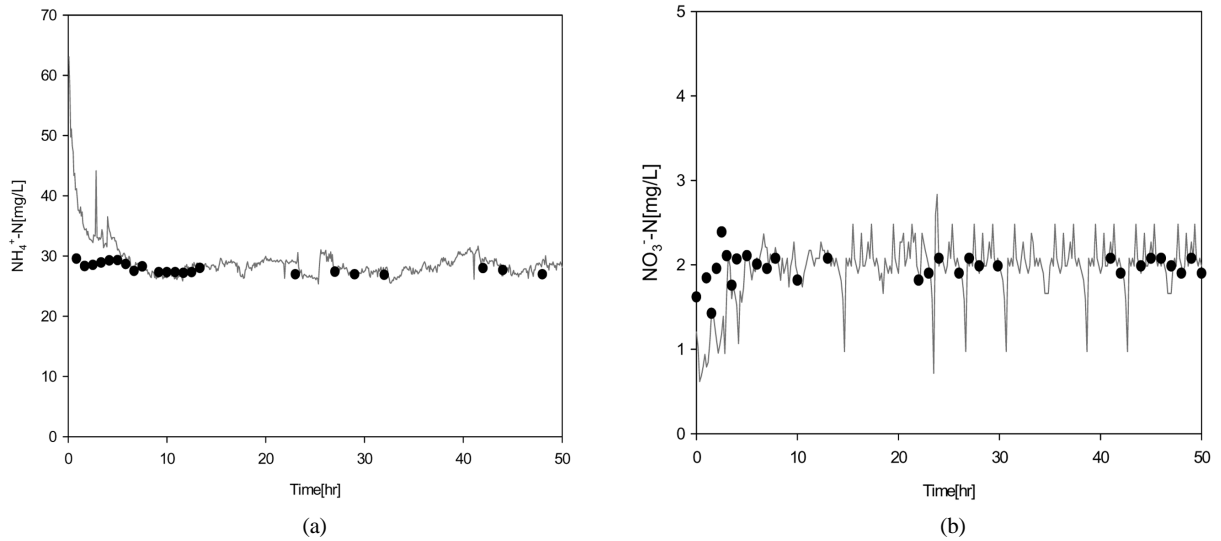


Fig. 4. Continuous monitoring of concentration of (a) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and (b) $\text{NO}_3^-\text{-N}$ by using ISME in the aerobic (2) tank; - and • were measured by using ISME and auto analyzer (or ion chromatography), respectively.

시킬 수 있는 방안이 필요한 것으로 판단된다.

포기 및 교반의 영향을 최소화시키기 위해 measuring chamber내 ISME를 설치하고 호기(2)조에서 100 mL/min의 속도로 유량펌프를 이용하여 measuring chamber내로 일정한 유량을 유입시켜 호기(2)조의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도를 연속 측정하였다. 이 때 measuring chamber 내 체류시간은 tip의 응답시간을 고려하여 30초로 하였다. 일정한 시간 간격으로 샘플링을 하여 ISME의 측정값과 자동분석기 및 ion chromatography의 측정값과 비교하였다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도를 연속 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Measuring chamber 내 ISME를 설치함으로써, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME의 초기 지체시간은 두 전극 모두 1시간 이내로 단축되었다. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 평균 오차는 ± 0.36 mg/L이고, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 경우에는 ± 0.40 mg/L이었다. Measuring chamber내 ISME를

설치함으로써 반응기에서 전위 안정화에 영향을 주는 포기 및 교반의 영향이 최소화된 것으로 나타났다. 이온선택성 미소전극은 주변의 조그마한 움직임에도 민감한 반응을 보여, 주변의 진동에 의한 noise의 발생으로 인해 데이터가 중간에 튀는 현상이 발생하는 것으로 판단된다. 따라서 ISME를 이용한 반응조 내 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도를 측정하는 경우 noise의 영향을 최소화하기 위해 measuring chamber 내 ISME를 설치하는 것이 적합한 것으로 사료된다.

3.4. ISME 유효측정기간의 향상

ISME를 연속 측정하는 동안 1회/일 표준용액에 각각 보정하여 유효측정기간을 관찰한 결과, 3일까지 전극의 성능 저하는 관찰되지 않았다. 3일 동안 보정곡선의 기울기는 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ISME의 경우 약 2.0 mV/M decade, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME

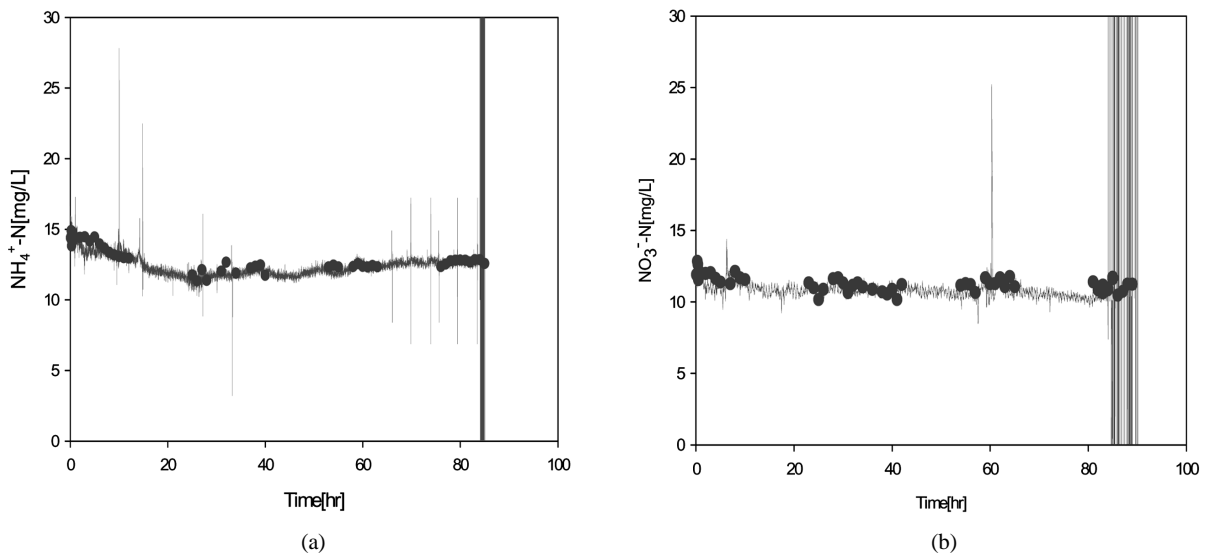


Fig. 5. Continuous monitoring of concentration of (a) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and (b) $\text{NO}_3^-\text{-N}$ by using ISME in the measuring chamber; - and • were measured by ISME and auto analyzer (or ion chromatography), respectively.

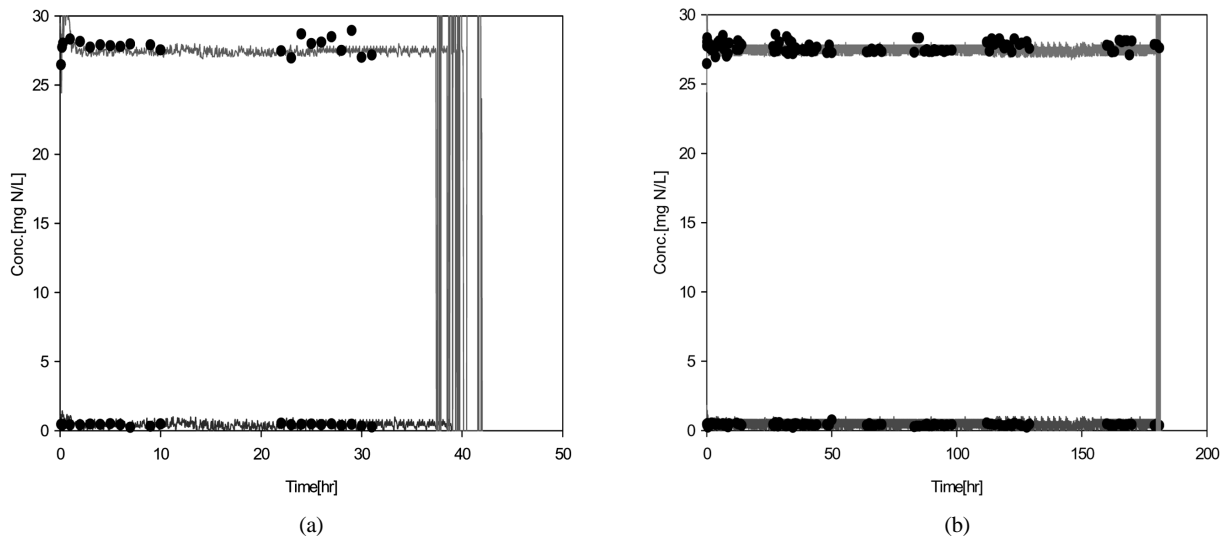


Fig. 6. The continuous monitoring of concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ by using ISME affected by various resins. (a) polyamide resin, (b) cyanoacrylate resin; - and • were measured by ISME and auto analyzer (or ion chromatography), respectively.

는 0.6 mV/M decade가 감소하였고 상관도 또한 모두 0.99 이상을 유지하는 것으로 나타났다.

ISME의 sealing은 de Beer 등(1993)에서 silicon kit을 사용한 것을 참고하여, 본 연구에서는 폴리비닐알콜 수지를 이용하여 Ag/AgCl wire를 고정시켰다. 이 때, ISME sealing 부는 센서의 응답 및 응답속도, 초기 지체시간에 영향을 주는 것이 아니라 Ag/AgCl wire를 고정시키는 역할을 수행한다. 폴리비닐알콜 수지로 고정시킨 ISME로 평균 80시간 이상 사용할 경우 tip의 파손, sealing 부분의 접착력 저하 등으로 인해 ISME의 유효측정기간이 단축되는 것으로 판단된다.

먼저 measuring chamber 내 ISME를 설치함으로써 tip의 파손은 거의 관찰되지 않았으나 sealing 부분의 와이어 이탈이 계속적으로 발생하였다. 이는 ISME의 sealing 부분이 수분, 공기와의 접촉 등으로 인해 시간 경과에 따라 접착력이 저하되어 전극 외부로 와이어가 이탈되어 성능이 저하된 것으로 판단된다.

ISME의 sealing 소재에 따른 유효측정기간을 평가하기 위해 폴리비닐알콜 수지, 폴리아마이드 수지, 시아노아크릴 수지를 각각 사용하였다. 폴리아마이드 수지와 시아노아크릴 수지를 각각 사용하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도를 연속 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 수분에 강한 내성을 지닌 폴리아마이드 수지를 사용한 결과, 평균 36시간동안 측정이 가능하였으며, 와이어의 이탈 현상도 계속적으로 나타났다. 시아노아크릴 수지를 사용한 결과, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 는 ISME 평균 177.7, 178.2 시간동안 연속 측정이 가능한 것으로 나타났다. 이때의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 평균 오차는 각각 ± 0.76 mg/L, ± 0.72 mg/L로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 특정 이온에 대해 선택적으로 응답하는

전극인 ISME의 특성을 평가하였으며 제작된 ISME를 lab-scale의 MLE 공정에 적용하여 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 연속 모니터링의 가능성에 대해 살펴보았다.

- 1) 제작된 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME의 응답신호는 목적이 온 농도 변화에 대해 상관도가 0.99 이상으로 밀접한 비례관계를 가졌으며, 검출한계는 10^{-4} M 이하로 나타났다. 따라서, ISME를 이용하여 하수 중의 이온 농도 측정이 가능한 것으로 판단된다.
- 2) Tip의 직경 1~5 μm 와 5~10 μm 인 ISME에 대한 응답특성을 비교한 결과, tip의 직경 5~10 μm 가 1~5 μm 보다 농도 변화시 응답시간이 짧게 나타나고, 초기 지체시간이 단축되는 것으로 나타났다. 따라서 연속 측정을 위한 ISME의 tip 직경을 5~10 μm 로 제작하는 것이 적합한 것으로 판단된다.
- 3) 초기 지체시간을 줄이기 위해 measuring chamber 내 ISME를 설치하여 84시간 동안 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 과 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도를 연속 측정된 결과, 1시간 이내에 전위가 안정화되는 것으로 나타났다. Measuring chamber 내 ISME를 설치함으로써 포기 및 교반의 영향이 최소화되는 것으로 사료된다.
- 4) ISME의 유효측정기간을 향상시키기 위해 sealing 소재를 시아노아크릴 수지로 변경한 결과, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ISME는 각각 평균 177.7, 178.2 시간 동안 연속 측정이 가능한 것으로 나타났다.

사 사

본 과제는 교육인적자원부·산업자원부·노동부의 출연금으로 수행한 산학협력중심대학육성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

- 강신현, 이현주, 남해욱, 정진영, 박태주(2004). BNR 공정의 호기성 생물막 반응기에서 HRT의 변화에 따른 미생물 활성도 및 EPS 조성의 특성 변화. *대한환경공학회지*, **26**(2), pp. 244-253.
- 김영오, 박태주, 이태호(2004). In-situ 측정기법을 이용한 호기성 고정생물막의 형상 변화와 미생물 활성 및 분포 해석. *대한환경공학회지*, **26**(5), pp. 566-572.
- 이쌍구, 장암, 윤영한, 김인수(2003). 이온선택성 미소전극의 특성 평가. *대한환경공학회지*, **25**(2), pp. 234-239.
- 장암, 이쌍구, 김성민, 김인수(2000). 미소전극 센서를 이용한 탈질 생물막내의 이온 농도측정. *대한환경공학회지*, **22**(10), pp. 1833-1841.
- 전효용, 신경숙, 박정진, 변임규, 박태주(2006). 이온 선택성 미소전극과 신호 계측시스템의 특성 평가. *대한환경공학회지*, **28**(11), pp. 1148-1153.
- 환경부(2004). 수질오염공정시험법.
- American Public Health Association (APHA) (1995). Standard Methods for the examination of water and wastewater. 19th Edition.
- Buck, R. P. and Lindner, E. (1994). Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, **66**(12), pp. 2527-2536.
- Capelo, S., Mira, F., and De Bettencourt, A. M. (2007). In situ continuous monitoring of chloride, nitrate and ammonium in a temporary stream Comparison with standard methods. *Talanta*, **71**, pp. 1166-1171.
- Cortina, M., Esplandiú, M. J., Alegret, S., and del Valle, M. (2006). Urea impedimetric biosensor based on polymer degradation onto interdigitated electrodes. *Sensors and Actuators*, **118**, pp. 84-89.
- De Beer, D., Schramm, A., Santegoeds, C. M., and Kühl, M. (1997). A nitrite microsensor for profiling environmental biofilms. *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 973-977.
- De Beer, D., Sweerts, J. P., and Van den Heuvel, J. C. (1991). Microelectrode measurement of ammonium profiles in freshwater sediments. *FEMS Microbiology Ecology*, **86**, pp. 1-6.
- De Beer, D., Van den Heuvel, J. C., and Ottengraf, S. P. P. (1993). Microelectrode measurements of the activity distribution in nitrifying bacterial Aggregates. *Applied and Environmental Microbiology*, **59**(2), pp. 573-579.
- Jang, A., Bishop, P. L., Okabe, S., Lee, S. G., and Kim, I. S. (2002). Effect of dissolved oxygen concentration on the biofilm and in situ analysis by fluorescence in situ hybridization (FISH) and microelectrodes. *Water Science and Technology*, **47**(1), pp. 49-57.
- Le Goff, T., Braven, J., Ebdonand, L., Chilcott, N. P., Scholefield, D., and Wood, J. W. (2002). An accurate and stable nitrate-selective electrode for the in situ determination of nitrate in agricultural drainage waters. *Analyst*, **127**, pp. 507-511.
- Le Goff, T., Braven, J., Ebdonand, L., and Scholefield, D. (2003). Automatic continuous river monitoring of nitrate using a novel ion-selective electrode. *J. Environmental Monitoring*, **5**, pp. 353-358.
- Li, B. and Bishop, P. L. (2004). Micro-profiles of activated sludge floc determined using microelectrodes. *Water Research*, **38**(5), pp. 1248-1258.
- Li, J. and Bishop, P. L. (2002). In situ identification of azo dye inhibition effects on nitrifying biofilms using microelectrodes. *Water Science and Technology*, **46**(1), pp. 207-214.
- Miller, A. J. (1995). Ion-Selective Microelectrodes for Measurement of Intracellular Ion Concentrations. *Methods in cell biology*, **49**, pp. 275-291.
- Müller, B., Reinhardt, M., and Gächter, R. (2003). High temporal resolution monitoring of inorganic nitrogen load in drainage waters. *J. Environmental Monitoring*, **5**, pp. 808-812.
- Okabe, S., Satoh, H., and Watanabe, Y. (1999). In situ analysis of nitrifying biofilms as determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes. *Applied and Environmental Microbiology*, **65**(7), pp. 3182-3191.