

## Nafion-DTPA-Glycerol로 변성된 유리질 탄소전극에 의한 납 (II) 이온의 측정

박은희<sup>†</sup> · 정근호<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>전남대학교 화학과

전남대학교 사범대학 화학교육과

(2005. 4. 20 접수)

## Determination of Lead (II) at Glassy Carbon Electrodes Modified with Nafion-DTPA-Glycerol

Eun Heui Park<sup>†</sup> and Keun Ho Chung<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

Department of Chemistry Education, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received April 20, 2005)

**요 약.** 미량의 납 (II) 이온을 정량하기 위한 높은 선택성 (selectivity)과 감도 (sensitivity)가 좋은 화학변성 전극을 제안한다. 이 화학변성전극은 nafion-diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA)-glycerol의 혼합용액을 유리질 탄소전극에 코팅함으로써 제조된다. 납 (II) 이온은 개회로에서 리간드와 착화합물을 형성함으로써 전극 표면에 축적되고, 매질의 교환 (medium exchange), 환원 등에 의해 전극 표면이 특성화되고, 펄스차이 전압-전류법으로 측정하였다. 전기화학적 파라미터와 변형제의 조성, 지지 전해질의 pH, 사전농축시간 등의 실험조건을 최적화하였다. 다른 금속 이온들의 방해막기 위해 시료용액에 가리움제인 시안화칼륨과 티오요소를 첨가하였다. nafion-DTPA-glycerol이 화학 변성된 유리질 탄소전극(nafion-DTPA-glycerol modified glassy carbon electrode, NDG MGCE)을 사용하여 pH 4.0 완충용액에서 0.21 ppb ( $1.0 \times 10^{-9}$  M)~20.72 ppb ( $1.0 \times 10^{-7}$  M) 납 (II) 이온의 농도범위에서 좋은 선형의 검정곡선을 얻었으며, 검출한계(3s)는 0.32 ppb ( $1.54 \times 10^{-9}$  M)이다. 본 논문에서 제안한 실험방법을 표준물질, 강물 및 해수에서의 납 (II) 이온의 측정에 적용하였다. 표준물질에서 납 (II) 이온의 측정값은 만족스런 정확성을 얻었다. 또한, 담수와 해수에서 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP/MS)으로 납 (II) 이온을 측정 한 결과도 본 실험방법과 일치하였다.

**주제어:** 납 (II), Nafion-DTPA-glycerol 변성 유리질 탄소전극 (NDG MGCE)

**ABSTRACT.** Chemically modified electrodes (CMEs) for determining trace amounts of lead (II) with high selectivity and sensitivity is proposed. The electrodes were fabricated by coating nafion-diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA)-glycerol mixture solution onto glassy carbon electrode surface. Lead (II) ions were accumulated on the electrode surface by the formation of the complex with the ligand at open circuit, and then the resulting surface was characterized by medium exchange, potential reduction, and differential pulse voltammetry. Electrochemical parameters and experimental conditions such as the modifier composition, the amount of modifying solution, the pH of supporting electrolyte, and preconcentration time were optimized. The interferences of other metal ions were masked by adding KCN and thiourea into the sample solutions. A good linear calibration plot in the range 0.21 ppb ( $1.0 \times 10^{-9}$  M)~20.72 ppb ( $1.0 \times 10^{-7}$  M) was obtained with a detection limit (3s) of 0.32 ppb ( $1.54 \times 10^{-9}$  M) in pH 4.0 buffer solution. The procedure proposed was applied to the determination of lead (II) in a certified reference material, river water, and seawater. Satisfactory accu-

racy was obtained for lead (II) in a certified reference material. For river water and seawater, also the results agree satisfactorily with the values analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS).

**Keywords:** Lead (II), Nafion-DTPA-Glycerol Modified Glassy Carbon Electrode (NDG MGCE)

## 서 론

1960년대 이후 경제 개발 우선 정책으로 인하여 대기와 물의 오염은 날로 심각해지고 있다. 펄프, 농약, 비닐제품, 전지, TV 등을 생산하는 중화학공장, 도료 및 도금공장, 제련소 등에서 배출되는 각종폐수와 폐기물 및 매연 중에는 다량의 중금속이 함유되어 있어 중금속에 대한 환경적, 의학적인 관심이 높아지고 있다.<sup>1,2</sup> 특히 과량의 납은 인체 중독을 일으켜 지력저하, 기억력쇠퇴, 위장점막의 출혈, 피사, 장의 경련, 격심한 복통 등을 일으키고, 뇌 부위의 급성 납중독은 빈혈, 정신장애, 신경 경련, 혼미, 실명, 말초신경 장애를 가져오고 근육마비 등을 가져온다.<sup>3</sup>

그러므로, 실제 시료에서의 중금속의 오염의 정도를 측정하는 것은 매우 중요하며 이에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>4,5</sup> 전기화학적 분석방법 중 벗김 전압-전류법(stripping voltammetry)은 미량의 금속이온을 정량하는데 감도가 좋고 상대적인 방해작용이 적은 것으로 알려져 있다. 그러나 실제 이 방법을 이용하여 분석할 경우 전해석출과정에서 봉우리전류가 비슷한 다른 금속이 전극표면에 석출되고, 계면활성제 같은 물질을 포함한 비교적 복잡한 용액에서는 매트릭스(matrix)에 의한 방해효과를 받고 있다.<sup>6</sup> 이러한 이유 때문에 전극표면에서 특정이온과 선택적으로 감응하여 다른 이온들의 방해는 막고, 분석물질은 선택적으로 석출시키고자 전극 표면을 화학적으로 변성한 전극(chemically modified electrode, CME)의 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>7-14</sup>

본 연구에서는 아직까지 시도된 바 없는 DTPA와 Pb(II) 이온과의 착화합물 형성에 가소제(plasticizer)인 글리세롤(이온의 이동도 증가)<sup>15</sup>을 첨가하여 화학변성 전극인 NDG MGCE를 제조하여 미량의 Pb(II) 이온을 측정하였다.

## 실 험

시약 및 기기. 실험에 사용한 질산납, DTPA, 글리

세롤 및 nafion(5wt.%)은 특급 및 일급시약을 정제없이 사용하였고(Aldrich, USA), 에탄올(Merk), 시안화칼륨, 아세트산, 아세트산나트륨 및 티오요소도 일급시약으로 정제없이 사용하였다(Junsei, Japan). 모든 용액조제에는 이차 증류수를 사용하였다(Sambo Scientific Co., Korea). 지지전해질로 사용한 완충용액은 0.1 M 아세트산 완충용액을 제조하여 사용하였다. 지지전해질이나 표준용액에 미량의 불순물로 존재할 수 있는 Cd(II), Zn(II), Hg(II), Co(II), Cu(I), Ag(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Fe(II), Fe(III) 등은 시안화칼륨(KCN)의 첨가로 은폐(masking)시켰고, Cu(II) 이온은 티오요소( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ )를 첨가함으로써 방해막았다.<sup>16</sup> 첨가한 시안화칼륨과 티오요소의 농도는 Pb(II) 이온 농도의 100배로 하였다. Pb(II) 표준용액(105-02-PB2, 0.998 g/kg)은 한국표준과학연구원서 구입하였다.

전기화학실험은 전기화학분석기(BAS Model 100B/W electrochemical analyzer, bioanalytical system, USA)를 사용하였다. 기준전극은 BAS Model RE-1 Ag/AgCl 전극, 보조전극은 Pt wire, 작업전극은 1.0% nafion- $5.0 \times 10^{-4}$  M DTPA-0.14 M glycerol 혼합용액 2.0  $\mu\text{L}$ 가 화학 변성된 유리질 탄소전극(NDG MGCE)을 사용하였다. 3전극 셀을 사용하여 측정하였으며, 용액저항에 의한 IR강하는 자동 보상되었다. 유도결합 플라즈마 질량분석기는 VG Elemental사(England)의 PQ3를 사용하였다.

**작업전극의 제조.** 깨끗한 유리질 탄소전극의 표면에 일정 비율(1.0% nafion- $5.0 \times 10^{-4}$  M DTPA-0.14 M glycerol)로 조성된 변형제 혼합용액을 마이크로주사기(10  $\mu\text{L}$ , Hamilton Co., Nevada, USA)로 2.0  $\mu\text{L}$ 를 떨어뜨린 후, 공기 중(실온 24~26 °C, 습도 60~65%)에서 10분간 건조하였다. 건조된 전극 표면의 필름은 nafion의 구조적 변화에 의한 안정성을 높이기 위하여 드라이어로 약 50초 동안 62~65 °C로 건조시켜 작업전극을 제조하였다.

**실험방법.** 실험과정은 사전농축(preconcentration)단계, 전압전류 측정(voltammetric determination)단계, 전극표면의 재생단계(regenerational step)등 모두 세 단

계로 이루어진다. 사전농축 단계에서는 변성된 전극을 Pb(II) 이온이 포함된 시료용액(pH 4.0) 10 mL에 담그고 자석젓개(1 cm)로 5분간 저으면서 개회로에서 수행하였다. 사전농축이 끝난 전극은 2차 증류수로 씻은 후, 펄스차이 전압-전류 측정을 위해 완충용액(pH 4.0)이 10 mL 담긴 전기화학 셀로 옮겼다. 보통 용존 산소의 제거를 위해 질소 기체를 통과시키는데, 본 실험에서는 질소를 통과한 경우와 하지 않은 경우 봉우리 전류의 크기에 영향이 없음을 확인하였다. 따라서 본 실험에서는 질소를 통과하지 않고 실험을 수행하였다.<sup>14</sup> 전기화학적 측정 단계에서는 셀에 완충용액 10 mL을 채우고, 기준전극(Ag/AgCl), 보조전극(Pt wire) 및 화학변성전극을 꽂은 후, 50초 동안 quiet time을 준다. 초기전위를 -1.0 V로 하여 -0.4 V로 양의 방향으로 주사(positive scan)하면서 전류를 측정하였다. 주사속도는 20 mV/sec, 펄스진폭은 50 mV이었다. 전극의 재생을 위해 측정이 끝난 전극은 증류수로 깨끗이 씻고 30% 에탄올 용액에 담근 후, 0.05  $\mu\text{m}$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  현탁용액으로 잘 연마하여 증류수로 3번 씻고 전극 표면의 흡착 고체를 제거하기 위하여 초음파 세척기로 약 5분 정도 세척하고, 2차 증류수로 씻어 공기 중에서 건조시켜 표면을 깨끗하게 재생하였다.

## 결과 및 고찰

**NDG MGCE에서 Pb(II) 이온의 전기화학적 특성.** NDG MGCE와 Pb(II) 이온과의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 순환 전압-전류법을 수행하였다. Fig. 1a는 변성되지 않은 유리질 탄소전극을 사용하여 pH 4.0 완충용액에서 얻은 순환 전압-전류곡선이다. Fig. 1b는 변성되지 않은 유리질 탄소전극을 사용하여  $1.0 \times 10^{-6}$  M Pb(II) 이온을 함유한 완충용액(pH 4.0)에서 5분간 사전농축 한 후, pH 4.0 완충용액에서 -1.0V ~ -0.4 V의 전위 범위에서 얻은 순환 전압-전류곡선이고, 각각 nafion(Fig. 1c), nafion-DTPA(Fig. 1d), nafion-DTPA-glycerol로 변성된 전극(Fig. 1e)을 사용하여 순환 전압-전류곡선을 얻었다. 산화 봉우리 전류는 Fig. 1b 보다는 Fig. 1c가, Fig. 1c에 비해 Fig. 1d에서 크며 특히, nafion-DTPA-glycerol로 화학 변성된 전극에서 훨씬 크고 비가역적인 산화 봉우리가 나타났다. 산화 봉우리 전위(E<sub>pa</sub>)는 -0.580 V( $\pm 0.015$  V vs. Ag/AgCl)에서 관측되었다. 화학변성전극이 변성

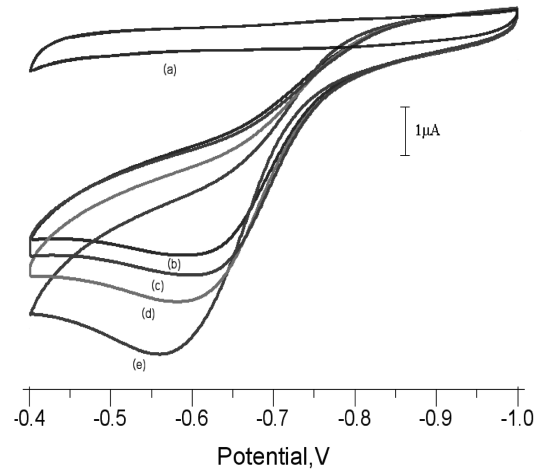


Fig. 1. Comparison of cyclic voltammograms with various modified electrodes: a. bare GCE without preconcentration, b. non-modified-, c. nafion (1.0%)-, d. nafion (1.0%)-DTPA ( $5.0 \times 10^{-4}$  M)-, e. nafion (1.0%)-DTPA ( $5.0 \times 10^{-4}$  M)-glycerol (0.14 M)-, in pH 4.0 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-6}$  M Pb (II). Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

되지 않은 전극에 비해 감도가 증가하며 특히, 전극을 nafion-DTPA-glycerol로 변성했을 경우 우리가 시도한 실험에서는 가장 감도가 좋을 수 있다. 글리세롤이 nafion/DTPA 혼합용액에 적당량 포함됨으로써 화학변성전극의 표면에 유연성을 주어 리간드와 Pb (II) 이온과의 착화합물 형성을 도와 감도를 증가시킨 것으로 생각된다.

**지지전해질의 pH의 영향.** NDG MGCE를 사용하여 Pb(II) 이온을 정량할 때 가장 감도가 큰 완충용액의 pH를 결정하기 위하여 완충용액의 pH를 3.7에서 5.0 까지 변화시키면서 전위를 -0.9 V에서 -0.3 V까지 양의 방향으로 주사하여 펄스차이 전압-전류를 측정하였다(Fig. 2). 지지전해질로 사용된 완충용액의 pH가 4.0에서 가장 큰 전류 값이 측정되었고 이후에는 전류 값이 감소하였다. 그러므로 지지전해질의 pH를 4.0으로 하여 모든 실험을 수행하였다.

**사전농축시간의 영향.** 전압전류 측정에 앞서 수행되는 사전농축은 Pb(II) 이온이 전극 표면의 변형제와 충분히 결합할 수 있도록 하는 매우 중요한 과정이다. 사전농축시간에 따라 측정되는 전류 값은 달라진다. 그러므로 전극 표면에 시료물질을 사전농축 시키기 위한 최적 시간을 결정하기 위해 Pb(II) 이온의 농도

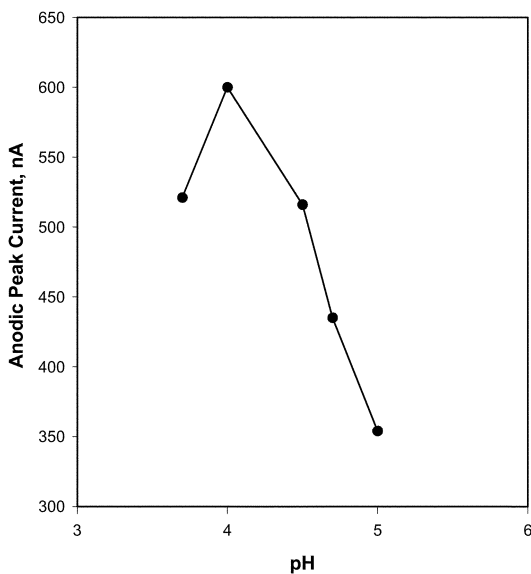


Fig. 2. Dependence of differential pulse peak current on pH variation containing  $1.0 \times 10^{-7}$  M Pb(II) at NDG MGCEs. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

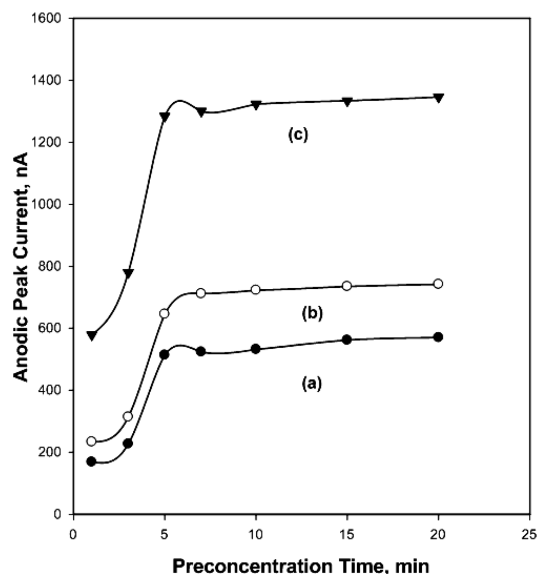


Fig. 3. Dependence of differential pulse voltammetric response to the electrode modified with nafion-DTPA-glycerol on the preconcentration time. Concentration of Pb(II): a.  $1.0 \times 10^{-7}$  M, b.  $1.0 \times 10^{-6}$  M, c.  $1.0 \times 10^{-5}$  M. Scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

가 각각  $1.0 \times 10^{-5}$  M,  $1.0 \times 10^{-6}$  M 및  $1.0 \times 10^{-7}$  M인 시료 용액에 대하여 사전농축시간을 1분에서 20분까지 변화시키면서 펄스차이 전압-전류법을 수행하였다. 전위를 -0.9 V에서 -0.3 V까지 주사하면서 측정된 결과가 Fig. 3이다. 납 이온의 농도가 다른 세 용액에서 모두 사전농축시간이 길어짐에 따라 산화 봉우리 전류의 크기가 증가하지만, 특히 5분에서 가장 급격히 증가하고 5분 이후부터는 봉우리 전류의 크기가 거의 일정함을 알 수 있다. 물론, 사전농축시간을 20분 이상 증가시킬수록 전류의 크기는 증가하나 5분에서의 전류에 비해 그리 크지 않으므로 본 실험에서는 실험의 효율을 위해 사전농축시간을 5분으로 하였다.

**Nafion의 최적 농도.** DTPA의 농도( $5.0 \times 10^{-4}$  M)와 글리세롤의 농도(0.14 M)는 일정하게 유지하고, nafion의 농도비를 0.1% 부터 2.0%까지 변화시킨 변형제 용액을 깨끗한 유리질 탄소전극에 코팅하여 제조된 NDG MGCE를  $1.0 \times 10^{-7}$  M Pb(II) 용액에서 5분 동안 사전농축시킨 후, 펄스차이 전압-전류곡선의 봉우리 전류를 -0.9 V ~ -0.3 V의 범위에서 측정하였다(Fig. 4). nafion의 농도가 증가할수록 산화 봉우리 전류도 증가하다가 1.0%일 때 최대 값이 측정되고, 이후의 농도에서는 전류 값이 감소하므로 nafion의 최적 농도

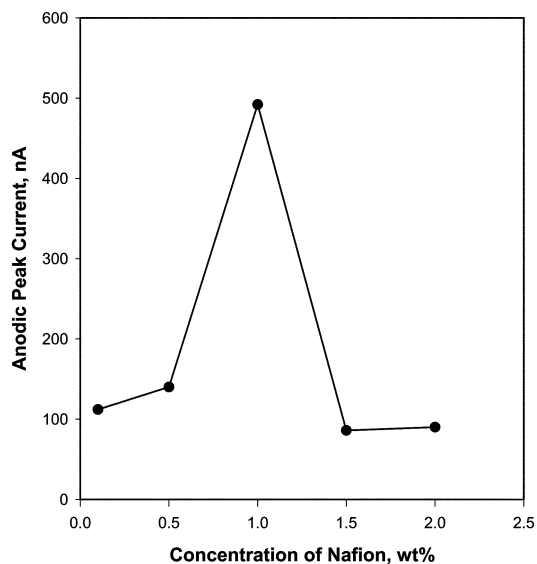


Fig. 4. Dependence of differential pulse peak current on various nafion concentrations in pH 4.0 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-7}$  M Pb(II) at NDG MGCEs. Each DTPA and glycerol concentration for the modified electrode are  $5.0 \times 10^{-4}$  M and 0.14 M. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

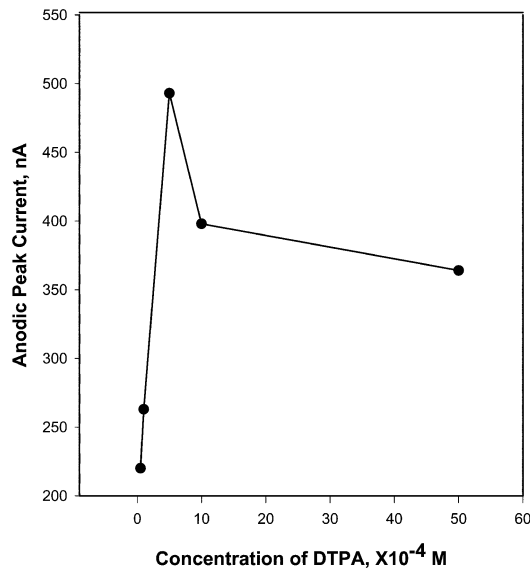


Fig. 5. Dependence of differential pulse peak current on various DTPA concentrations in pH 4.0 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-7}$  M Pb (II) at NDG MGCEs. Each nafion and glycerol concentration for the modified electrode are 1.0% and 0.14 M. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

를 1.0%로 결정하였다.

**DTPA의 최적 농도.** Nafion(1.0%)과 글리세롤(0.14 M)의 농도를 고정하고 DTPA의 농도를 변화시켜 제조된 변성제 용액을 깨끗한 유리질 탄소전극에 코팅하여 제조된 NDG MGCE를  $1.0 \times 10^{-7}$  M Pb(II) 용액에서 5분 동안 사전 농축시킨 후, pH 4.0 완충용액 10 mL가 들어 있는 전기화학 측정 셀로 옮겨 펄스차이 전압-전류곡선의 봉우리 전류를 측정하였다(Fig. 5). DTPA의 농도가 증가함에 따라 산화 봉우리 전류가 증가하다가  $5.0 \times 10^{-4}$  M 일 때 최대의 전류 값이 측정되었다. 따라서 DTPA의 농도를  $5.0 \times 10^{-4}$  M로 하여 실험하였다.

**글리세롤의 최적 농도.** Nafion(1.0%)과 DTPA의 농도( $5.0 \times 10^{-4}$  M)를 고정시키고 글리세롤의 농도비를 변화시켜 제조한 변성제 용액을 깨끗한 유리질 탄소전극에 코팅한 NDG MGCE를  $1.0 \times 10^{-7}$  M Pb(II) 용액에서 5분 동안 사전 농축시킨 후, 펄스차이 전압-전류곡선의 산화 봉우리 전류를 측정하였다(Fig. 6). 초기전위는 -0.9 V이고, 양의 방향으로 -0.3 V까지 펄스진폭 50 mV, 주사속도 20 mV/sec로 주사하였다. 글리세롤의 농도가 0.14 M일 때 최고점을 나타내고, 그 이상

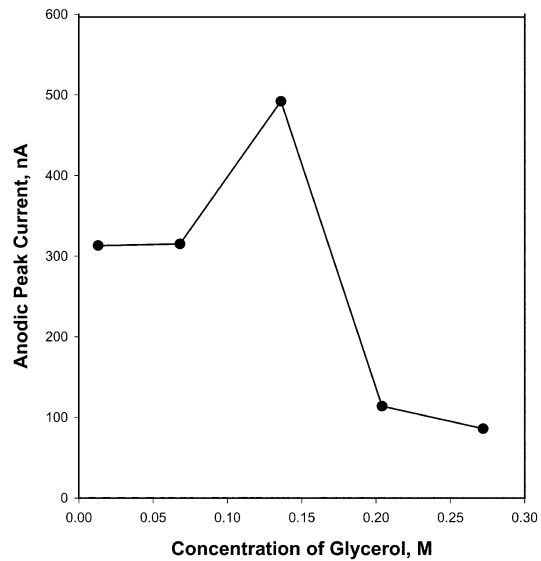


Fig. 6. Dependence of differential pulse peak current on various glycerol concentrations in pH 4.0 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-7}$  M Pb(II) at NDG MGCEs. Each nafion and DTPA concentration for the modified electrode are 1.0% and  $5.0 \times 10^{-4}$  M. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

의 농도에서는 산화 봉우리 전류 값이 감소한다. 글리세롤의 농도를 0.14 M로 조성했을 때 수식용액으로서 가장 큰 효과가 나타남을 확인할 수 있었다. 전기화학적 측정을 마친 후 전극 표면을 주사전자 현미경(SEM)으로 촬영하여 확인한 결과,<sup>17</sup> 알갱이들이 서로 엉겨 큰 덩어리를 이루고 있는 것을 볼 수 있는데 글리세롤이 약간 녹아 나오는 것으로 생각된다. 본 실험에서 제조한 화학변성전극은 전기화학적 측정을 3회 주사(scan)하여 얻은 전류 값의 재현성이 있었으나, 그 이상 주사를 반복할 경우 감도가 떨어지는데 이러한 원인 때문인 것으로 생각된다.

**필름두께.** 화학변성전극에 고분자(polymer)를 변성시킬 경우 단분자층(monolayer)으로 전극에 필름을 코팅하는 것이 반응감도가 좋다.<sup>4</sup> 그러므로, 단분자층의 형성을 위한 변성제의 양을 결정하는 것은 중요하다. 유리질 탄소전극에 코팅할 최적의 변성제의 양을 결정하기 위하여 앞에서 결정한 변성제의 최적 조성(1.0% nafion/ $5.0 \times 10^{-4}$  M DTPA/0.14 M glycerol)으로 제조된 변성제를 0.5  $\mu$ L에서 2.5  $\mu$ L까지 변화시키면서 -0.9 V ~ -0.3 V 범위에서 펄스차이 전압-전류법에 의한 산화 봉우리 전류를 측정하였다(Fig. 7). 그 결

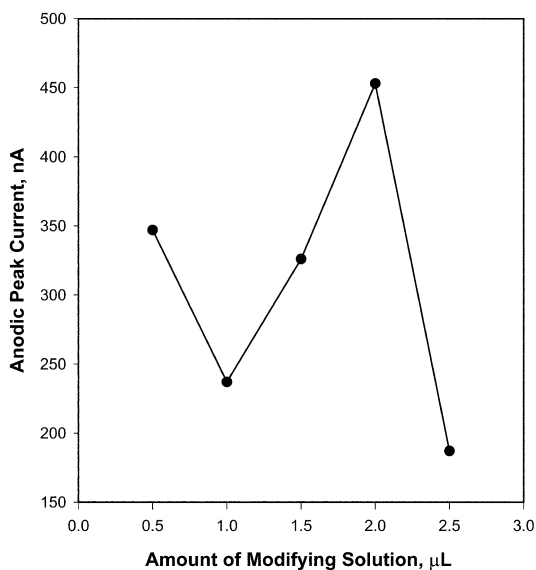


Fig. 7. Dependence of differential pulse peak current on various amounts of modifying solution in pH 4.0 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-7}$  M Pb (II) at NDG MGCEs. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

과 유리질 탄소전극(geometric area:  $0.07069 \text{ cm}^2$ )에 변형제를 2.0  $\mu\text{L}$  떨어뜨렸을 때 가장 큰 봉우리 전류를 얻었다. 따라서, 본 연구에서는 감도 및 재현성을 좋게 하기 위해서 변형제의 양을 2.0  $\mu\text{L}$ 로 고정하여 실험하였다.

**펄스차이 전압-전류법에 의한 변성전극들의 비교.**  $1.0 \times 10^{-6}$  M Pb(II) 이온이 들어있는 완충용액(pH 4.0)에서 5분 동안 사전농축한 후, 각각 유리질 탄소전극(bare GCE), nafion, nafion-DTPA 및 nafion-DTPA-glycerol로 변성된 전극으로 -0.9 V ~ -0.3 V 범위에서 펄스차이 전압-전류법에 의한 산화 봉우리 전류를 측정하였다(Fig. 8). 산화 봉우리 전위는  $-0.580 \text{ V} (\pm 0.015 \text{ V vs. Ag/AgCl})$ 에서 나타났다. 이들의 결과를 보면  $\text{bare} < \text{nafion} < \text{nafion-DTPA} < \text{nafion-DTPA-glycerol}$  전극의 차례대로, Pb(II) 이온 착화합물의 산화 봉우리 전류가 증가되었다. 특히, Fig. 8d는 NDG MGCE에서 얻은 곡선으로, 다른 세 곡선보다 훨씬 크고 sharp한 산화 봉우리 전류를 얻었다. 변성되지 않은 유리질 탄소전극에 의한 산화 봉우리 전류 보다 20배 정도 증가된 전류가 측정되었다.

**펄스차이 전압-전류법에 의한 Pb(II) 이온의 정량.** 앞에서 결정한 최적의 조건하에서 NDG MGCE를 사

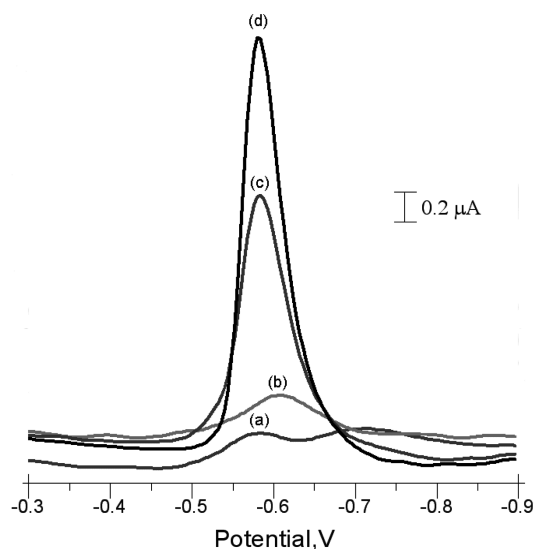


Fig. 8. Differential pulse voltammograms at various modified electrodes: a. non-modified-, b. nafion (1.0%)-, c. nafion (1.0%)-DTPA ( $5.0 \times 10^{-4}$  M)-, d. nafion (1.0%)-DTPA ( $5.0 \times 10^{-4}$  M)-glycerol (0.14 M)-, in pH 4.0 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-6}$  M Pb(II). Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

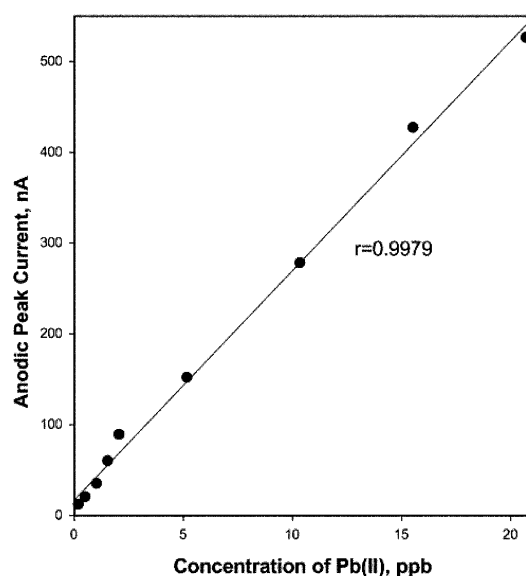


Fig. 9. Calibration curve for determination of Pb (II) at the electrode modified with nafion-DTPA-glycerol by differential pulse voltammogram. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

용하여 Pb(II) 이온의 정량을 위한 펄스차이 전압-전류법에 의한 봉우리 전류의 검정곡선을 0.21 ppb

Table 1. Measurement of Pb(II) on a certified reference material, river water, and seawater

Sample	This method* (ppb)	ICP/MS (ppb)	Certified value (ppb)	Coefficient of variation (%)
Certified reference material	10.13±0.49		9.99	4.83
River water	3.26±0.21	3.28		6.44
Seawater	4.32±0.27	4.22		6.25

\*Number of measurements, 5.

( $1.0 \times 10^{-9}$  M)에서 20.72 ppb ( $1.0 \times 10^{-7}$  M) Pb(II) 이온의 농도 범위에서 작성하였다(Fig. 9). 상관계수(r)는 0.9979이고, 검출한계(3s)<sup>4,18</sup>는 0.32 ppb( $1.54 \times 10^{-9}$  M)이었다. 검정곡선의 기울기는 25.2759, 바탕선의 표준편차는 2.66이다. 본 실험 방법의 검증에 위하여 한국 표준과학연구원에서 구입한 Pb(II) 표준물질(105-02-PB2, 0.998 g/kg)을 검정곡선 범위 내의 농도인 9.99 ppb( $4.82 \times 10^{-8}$  M)로 희석하여 실험하였다. 표준물질, 담수 및 해수의 측정은 표준물 첨가법(standard addition method)을<sup>5,11</sup> 사용하였으며, 결과는 Table 1에 나타났다. 모든 실험은 5회 실시하여 통계 처리하였다. 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)가 4.83%로 본 실험 방법으로 측정된 값과 한국표준과학연구원에서 인증한 값이 일치하였다.

**담수와 해수의 적용.** 실제 우리 주변의 담수와 해수에 들어 있는 미량의 납(II) 이온을 정량하기 위해 본 실험 방법과 유도결합 플라즈마 질량분석기를 사용하였다. 담수(영산강물)와 해수(여수 바닷물)를 채취하여 각각 전 처리를 한 후 실험하였다. 담수와 해수는 거름종이(pore size: 5  $\mu$ m, Toyo Rashi Kaisha, Japan) 2장을 겹쳐 깔고 감압여과를 2 회 반복한 후, 0.22  $\mu$ m membrane filter(Millipore, USA)로 다시 감압하여 전 처리를 함으로써 강물과 해수에 들어 있는 부유물과 불순물을 제거하였다.<sup>4,5</sup> 유도결합 플라즈마 질량분석법과 본 펄스차이 전압-전류법에 의한 측정을 비교하였고, 모든 실험은 5회 반복 실험하여 통계 처리하였으며 Table 1에 나타내었다. 담수와 해수의 상대표준편차는 각각 6.44%, 6.25%로 유도결합 플라즈마 질량분석법과 본 실험 방법인 펄스차이 전압-전류법에 의한 결과가 일치함을 알 수 있었다.

## 결 론

Nafion-DTPA-glycerol 로 화학 변성된 전극(NDG MGCE)을 사용하여 펄스차이 전압-전류법으로 미량

의 Pb(II) 이온을 정량하고, 실제 시료에 적용하였다. 미량의 Pb(II) 이온을 정량하기 위한 좋은 직선성의 검정곡선을 얻었고, 상관계수는 0.9979, 검출한계(3s)는 0.32 ppb( $1.54 \times 10^{-9}$  M)이었다. 납 표준용액을 본 실험 방법으로 검증한 결과, 상대표준편차(RSD)는 4.83%로 일치하였다. 실제 시료인 담수와 해수에 본 실험 방법을 적용한 결과, 유도결합 플라즈마 질량분석기에 의한 측정값과 상대표준편차가 각각 6.44%, 6.25%로 일치하였다. 본 논문에서 제안한 화학변성전극은 비영구적인 단점이 있으나 미량분석에 선택성과 감도가 좋으면서 저렴한 가격으로 쉽게 실험실에서 만들어 사용할 수 있는 장점이 있다.

## 인 용 문 헌

1. Brousseau, P.; Pellerin, J.; Morin, Y.; Cyr, D.; Blakley, B.; Boermans, H.; Fournier, M. *Toxicology* **2000**, *142*, 145.
2. Fant, M. L.; Nyman, M.; Helle, E.; Rudback, E. *Environmental Pollution* **2001**, *111*, 493.
3. Boeckx, R. L. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 274-287.
4. Liu, A.-C.; Chen, D.-C.; Lin, C.-C.; Chou, H.-H.; Chen, C.-H. *Anal. chem.* **1999**, *71*, 1549-1552.
5. Obata, H.; van der Berg, C. M. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2522-2528.
6. Wang, J. *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications*, VCH; Deerfield Beach, FL.: **1985**.
7. Hassan, S. S. M.; Mahmoud, W. H. *Mikrochimica Acta* **1995**, *117*, 121-126.
8. Jen, J. M.; Chi, N. Y.; Hsu, F. S.; Chung, M. J. *The Analyst : An International Journal of Analytical and Bioanalytical Science* **1995**, *120*, 511-518.
9. Wang, Z. H.; Liang, Q. L.; Wang, Y. M.; Luo, G. A. J. *Electroanal. Chem.* **2003**, *540*, 129.
10. Yamauchi, Y.; Maeda, H.; Ohmori, H. *Chem & Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 1021-1025.
11. Gao, Z.; Wang, G.; Li, P.; Zhao, Z. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 953-957.
12. Abruna, H. D.; Guadalupe, A. R. *Anal. Chem.* **1985**,

- 57, 142-149.
13. Dong, S.; Wang, Y. *Electroanalysis* **1989**, *1*, 99.
14. Watson, C. M.; Dwyer, D. J.; Andle, J. C.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. *Anal. chem.* **1999**, *71*, 3181-3186.
15. Martin, C. R.; Freiser, H. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 902-904.
16. Harris, D. C. *Quantitative chemical analysis*, 5th Ed.; W. H. Freeman and Company: New York, USA, **1999**; p. 327.
17. Park, C. J.; Park, E. H.; Chung, K. H. *Kor. J. Env. Hlth.* **2004**, *30*, 115-122.
18. Long, G. L.; Winefordner, J. D. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 712A-724A.
-