

Nafion-EDTA가 수식된 유리탄소전극을 이용한 수은(II)의 측정

정근호[†] · 박찬주* · 박윤희 · 이지영
전남대학교 화학교육과, *화학과

Determination of Mercury(II) Using Nafion-EDTA-Modified Glassy Carbon Electrodes

Keun Ho Chung[†], Chan Ju Park*, Youl Hee Park and Ji Young Lee

Department of Chemistry Education

*Department of Chemistry, Chonnam National University

(Received 12 November 2000 ; Accepted 14 December 2000)

ABSTRACT

Determination of mercury(II) using Nafion-EDTA-modified glassy carbon electrodes is proposed. It is based on the chemical reactivity of an immobilized modifier, Nafion-EDTA. Differential pulse voltammetry is employed, and the oxidation of complexes, at +0.43V vs. Ag/AgCl, is observed. For a 5-min preconcentration period, a linear calibration curve is obtained for mercury(II) concentrations ranging from 1.0×10^{-8} to 1.0×10^{-6} M. Further, when an approximate amount of copper(II) is added to the test solution, we demonstrate that at a preconcentration time of 5 min the Nafion-EDTA-modified glassy carbon electrode has a dynamic range of 2 orders of magnitude (from 10^{-10} to 10^{-8} M) and the detection limit is as low as 0.5×10^{-10} M (0.01 ppb). This method is applied to the determination of mercury(II) in sea water (4.0×10^{-10} M, 0.08 ppb). The result agrees satisfactorily with the value (below 0.1 ppb) measured by using ICP/MS.

Keywords : Mercury(II), determination, Nafion-EDTA

I. 서 론

작업전극(working electrode)으로서 유리탄소(glassy carbon)의 선택은 그의 화학적인 불활성(chemical inertness), 쉽게 전극표면을 깨끗하게 할 수 있는 점, 수소에 대한 큰 과전 및 높은 전기전도도 때문에 전극 물질로 유리탄소가 흥미가 있으며 수은 측정에 대하여 유리탄소가 특히 유용한 전극물질이다.¹⁾ 통상적으로 벗김분석(stripping analysis)이 낮은 검출한계, 조작의 용이함, 낮은 실험비용 및 다원소(multielement) 분석 능력의 장점이 있지만 계면활성제 같은 물질을 포함한 비교적 복잡한 용액에서는 간섭(interference)을 받는다. 그러나 이런 계면활성제의 흡착을 극복하고 더 선택적인(selective) 방법으로 미량분석을 수행할 수 있는 수식전극이 비교적 짧은 시간에 간단하게 만들어 가장 좋은

감도를 얻을 수 있다.²⁻⁴⁾

이런 점을 고려하여 본 연구에서는 화학물질에 내성이 있으며 전극에 coating이 용이하고, 양이온 교환수지인 Nafion⁵⁻⁹⁾(Perfluorinated ion exchange resin, perfluorinated sulfonated polymer, perfluorinated sulfonic acid ionomer, perfluorinated cation exchange membrane)과 선택성(selectivity)을 증가시키기 위하여 여러자리 리간드(ligand)²⁾의 일종인 ethylene diamine tetraacetic acid(EDTA)로 수식전극을 만들어 atomic absorption spectrometry(AAS), atomic fluorescence spectrometry(AFS), ion coupled plasma mass spectrometry(ICP/MS) 및 microwave induced plasma atomic emission spectroscopy(MIP/AES)^{10,11)}의 비싼 기기를 이용하여 분석실험을 하는 대신 분석방법이 특이한(specific), 그리고 가격이 저렴하게 소요되는 미분 [시차]펄스전압전류법(differential pulse voltammetry)을 이용하여 사람에 의해서 자연환경으로 연간 약 1000톤이 배출¹⁰⁾되고 있는 수질오염의 중요한 금속중 하나인 수은¹²⁾의 측정 방법을 소개하고 이 측정방법을 이용하여 바닷물 중의 수은을 측정하고자 한다.

[†]Corresponding author : Department of Chemistry Education Chonnam National University 300 Yongbong-dong, Kwongju 500-757, Korea
Tel: 062-530-2492, Fax: 062-530-2499
E-mail: khchung@chonnam.chonnam.ac.kr

II. 실험재료 및 방법

1. 시약 및 재료

모든 시약은 Aldrich 및 Wako 제품을 사용하였으며 2차 증류수(석영증류기)로 모든 용액을 만들어 사용하였다. 0.1M HgCl_2 저장용액(stock solution)은 HgCl_2 (Aldrich 99.95%)을 2% HNO_3 에 녹여서 만들었으며 1.0×10^{-4} M 이하의 HgCl_2 용액은 저장용액으로부터 매일 새로이 표준용액을 만들어 실험하였다.¹³⁾

바닷물은 pore size 0.45 μm (Lida Manufacturing Co., Kenosha, WI)의 syringe filter로 여과하여 실험하였다.²⁾

모든 유리기구는 물로 몇 번 씻은 후 사용하기 바로 전까지 적어도 24시간 동안 50% HNO_3 용액에 담근 후, 물로 다시 씻어졌다.¹³⁾

전기화학 측정기는 BAS(Model 100B Electrochemical Analyzer)에서 실행했으며 삼전극계(three-electrode system)는 Nafion-EDTA-modified glassy carbon electrode 작업전극(geometric area 0.0788 cm^2), Ag/AgCl 기준전극, Pt선의 보조전극으로 구성되었다. 작업전극은 유리 탄소전극(0.0788 cm^2 , bioanalytical systems west lafayette, USA)을 pelt 표면에서 0.05 μm Al_2O_3 slurry로 polishing¹⁴⁾ 한 후 씻어 dryer로 건조하고 syringe로 5.0×10^{-4} M EDTA를 포함한 1% Nafion용액 2 μl 를 이용하여 coating하여 약 60°C로 50초간 건조시켰다.

2. 실험방법

Preconcentration/medium exchange/voltammetric determination/renewal scheme이 모든 실험에 사용^{3,9)}되었다. Preconcentration 단계에서는 수식전극이 magnetic stirrer(길이 0.8 cm)에 의해서 저어진 Hg(II) 이온이 함유된 10 ml 원충용액(pH=2)에 잠기고 개회로(open circuit)에서 5분간 실행하였다. 5분 후 전극을 끄집어내 물로 씻고 원충용액(pH=2)이 들어있는 다른 cell(10 ml)에 옮기고 처음전위(0.1V)에서 50초간 quiet time을 준 후, 0.1V부터 0.7V까지 positive scan시키며 differential pulse voltammogram(DPV)의 peak current(I_p)가 측정된다. 측정 후 renewal scheme은 전극을 methanol 용액에 3시간 정도 담근 후 끄집어 내어 앞에서 언급한 바와 같이 처리한 후 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. optimization

Fig. 1은 1.0×10^{-6} M Hg(II) 을 함유한 buffer solution (pH=2)에 Nafion-EDTA 수식전극을 넣고 5분 동안

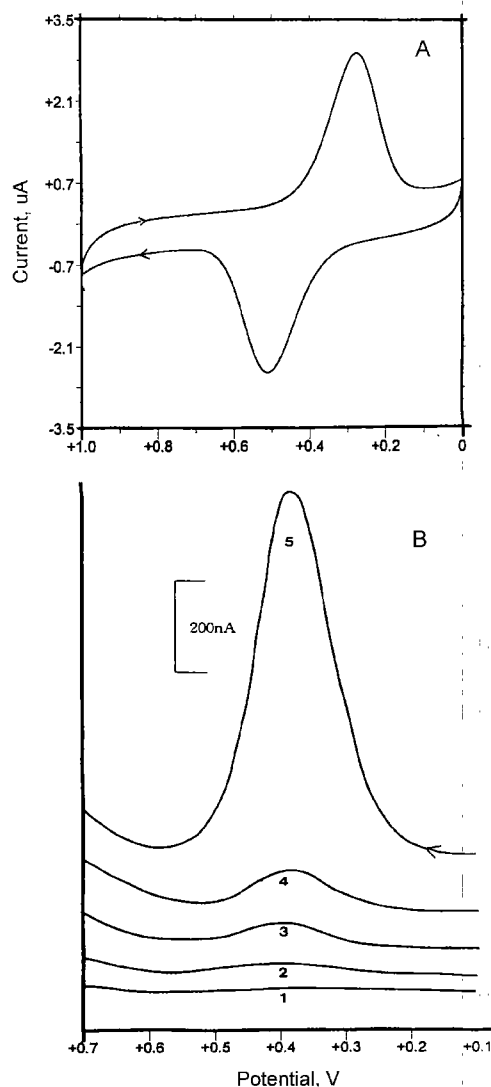


Fig. 1. Voltammograms (A) Cyclic voltammogram for 1.0×10^{-6} M mercury(II) containing buffer solution (pH=2) using Nafion-EDTA-modified glassy carbon electrode. (B) Differential pulse voltammogram for mercury(II) on different electrodes. (1) Nafion-EDTA-modified glassy carbon electrode: following 5 min of stirring in buffer solution (pH=2) and electrolyzed 50s at 0.1V (vs Ag/AgCl) in buffer solution (pH=2). (2) Bare glassy carbon electrode: other conditions were the same as in (1). (3) Bare glassy carbon electrode: following 5 min of stirring in 1.0×10^{-6} M mercury(II) containing buffer solution (pH=2); other conditions were the same as in (1). (4) Nafion-modified glassy carbon electrode: other conditions were the same as in (3). (5) Nafion-EDTA-modified glassy carbon electrode: other conditions were the same as in (3).

preconcentration 시킨 후, 끄집어내어 증류수와 pH 2 완충용액으로 각각 씻은 후 pH 2 완충용액에서 얻어진 순환전압전류도(cyclic voltammogram, A)이며, 이 voltammogram은 유사가역반응(quasi reversible reaction)으로서 반파전위(halfwave potential, $E_{1/2}$)가 약 0.37V (vs. Ag/AgCl)을 나타낸다. Nafion-EDTA 수식전극(B-1), 수식되지 않은 유리탄소전극(B-2)의 완충용액(pH=2)에서 differential pulse voltammogram(DPV), 수식되지 않은 유리탄소전극(B-3), Nafion이 수식된 유리탄소전극(B-4), Nafion-EDTA가 수식된 유리탄소전극(B-5)이 1.0×10^{-6} M Hg(II)을 함유한 buffer solution (pH=2)에서 얻어진 DPV를 각각 나타낸다. 상기 결과에서 보여 주는 바와 같이 Nafion-EDTA가 수식된 유리탄소전극이 우리가 시도한 실험조건 중 가장 좋은 감도를 보인다.

전극의 최적조건은 preconcentration 용액의 pH, Hg(II) 용액에서 preconcentration time, 수식전극 film의 Nafion과 EDTA의 조성 및 두께, 전극막 제조 시 건조 조건, differential pulse voltammetry의 parameters이다.^{2,15} Fig. 2는 Nafion-EDTA가 수식된 유리탄소 전극의 DPV의 pH 변화에 의한 peak current(I_p)며 pH 2에서 가장 큰 I_p 값을 보인다. 이 값은 Hg-EDTA complex의 conditional formation constant(조건부 형성상수가 10^8 (99.9% complexation)일 때의 효과적인 적정에 대한 최소 pH값¹¹)과 같으며 또한 HCl이 수산화합물의 산화에 이용되는 강산¹⁶이므로 완충용액을 0.1M HCl과 0.1M KCl로 제조하였으며 표준용액도 Hg(NO₃)₂을 사용하지 않고 HgCl₂을 사용하여 표준용액을 제조하였다. 이 실험결과에 의해서 모든 다른 실험은

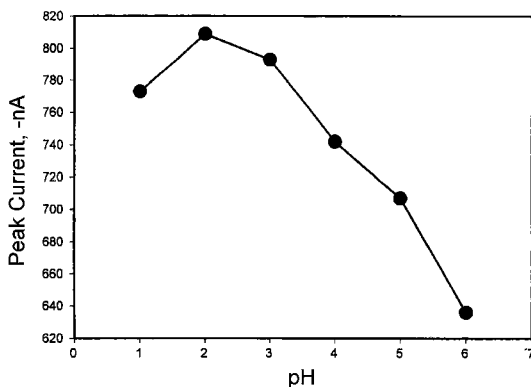


Fig. 2. Effect of pH on the differential pulse voltammetric peak current of buffer solutions containing 1.0×10^{-6} M mercury(II) by using the Nafion-EDTA-modified glassy carbon electrode.

이 조건에서 실행하였다. Fig. 3은 Nafion-EDTA가 수식된 유리탄소 전극을 이용한 1.0×10^{-6} M mercury(II)을 포함한 완충용액(pH=2)에서 DPV의 I_p 에 대한 preconcentration time의 effect를 나타낸다. preconcentration time이 20분 이내에서는 time이 증가하면 I_p 값이 증가함을 볼 수 있다. 그 중 특히 5분에서 농도가 확산전류에 가장 잘 비례하였다. 수식전극을 제조하기 위하여 여러 조건 하에서의 면밀한 실험결과 5.0×10^{-4} M EDTA을 함유한 1% Nafion 용액이 가장 적합함을 알았으며 이 용액을 사용하여 수식전극을 기이 언급한 바와 같이 제조하여 사용하였다. 같은 조건에서 수식전극의 film 두께가 얇으면 sensitivity는 증가하나 전극을 여러 번 사용할 수가 없으며 또한 전극을 renew하는 데 더 적은 시간이 요한다. 한편 수식전극의 두께를 두껍게 하면 sensitivity가 감소하며 전극을 renew하는 데 더 많은 시간이 요한다. 수식전극 film의 건조시간이 증가하면 감도는 증가하나 전극을 renew하는 데 많은 시간이 소요된다. 한 번 실험을 실행하고 전극을 다시 renew하여 실험하는 데는 약 4시간이 소요되며 전극 하나를 가지고 3번 측정할 수 있다. differential pulse voltammetry의 parameters는 frequency, pulse height, potential range가 각각 60 Hz, 50 mV, 0.1~0.7V이다. mercury(II)의 preconcentration 후, DPV는 0.43V vs. Ag/AgCl의 peak potential을 가지는 anodic wave를 얻었다.

2. Calibration and Interference studies

수식전극을 만들어 측정 한 1.0×10^{-7} M Hg(II)의 DPV에서 I_p 의 response 상대표준편차(relative standard

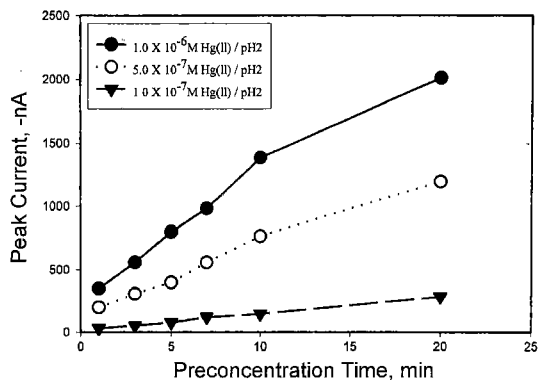


Fig. 3. Effect of preconcentration time on the differential pulse voltammetric peak current of buffer solutions(pH=2) containing 1.0×10^{-6} M mercury(II) by using the Nafion-EDTA-modified glassy carbon electrodes.

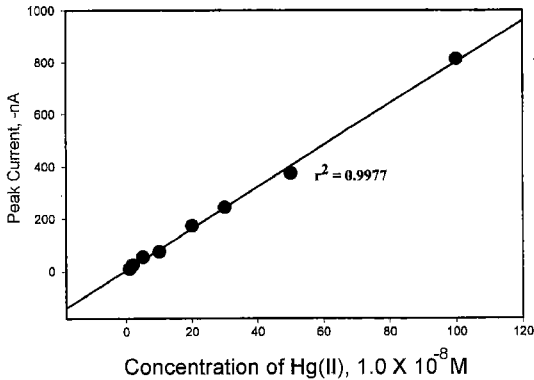


Fig. 4. Dependence of the differential pulse voltammetric peak current on buffer solutions containing various mercury (II) concentrations.

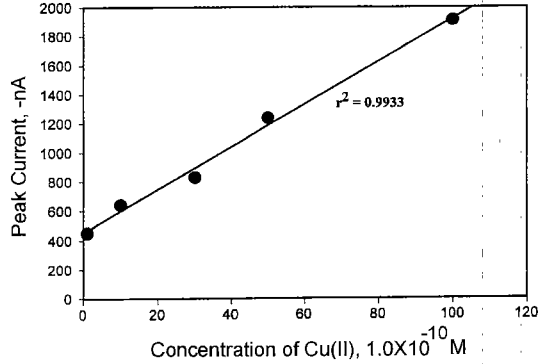


Fig. 6. Dependence of the differential pulse voltammetric peak current on buffer solutions containing various mercury (II) concentrations under 1.0×10^{-6} M copper(II) conditions.

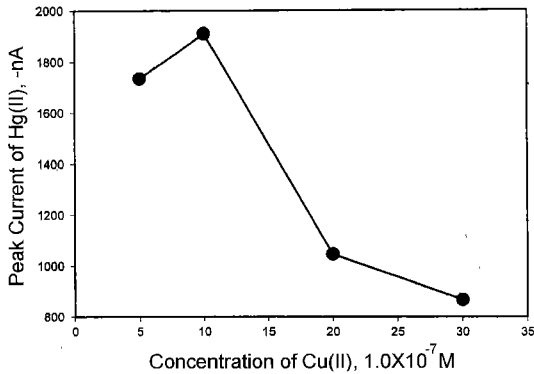


Fig. 5. Dependence of the differential pulse voltammetric peak current on 1.0×10^{-6} M mercury(II)-buffer solutions (pH=2) containing various copper(II) concentrations.

deviation)는 3.5%(n=5)며 Fig. 4는 Hg(II) 농도 변화에 의한 DPV의 I_p 의 의존도이며 농도변화에 의하여 확산전류가 2 orders의 직선관계(상관계수, 0.9977)를 나타낸다.

Fig. 5는 여러 가지 Cu(II)농도를 함유한 1.0×10^{-6} M Hg(II)완충용액(pH=2)에 대한 DPV의 I_p 의 의존도를 나타낸다. 그림에서 보이는 바와 같이 1.0×10^{-6} M (=64 ppb) Cu(II)농도에서 I_p 값이 가장 크다. 이런 effect를 support effect¹⁾라고 하며 이 effect를 이용하여 pH 2에서 1.0×10^{-10} M Hg(II)의 DPV에서 I_p 의 response 상대표준편차는 4.2%(n=5)며 Fig. 6은 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ M까지 전류가 농도에 비례하는 직선의 검량선(상관계수, 0.9933)을 나타낸다. 상기 효과는 preconcentration time을 오래하는 것(50분)보다 더 감도가 좋고 실험을 더 빨리 할 수 있었다.

실험 최적조건 중 pH 2 근처의 pH 1~3 범위와 착화합물 형성상수(log K_f)를 고려하여 자연수 중에 간섭의 영향을 미칠 것으로 생각되는 Cd(II)(log K_f , 16.46), Pb(II)(log K_f , 18.04), Zn(II)(log K_f , 16.50)을 연구한 결과 1.0×10^{-10} M Hg(II)의 측정에 1.0×10^{-6} M(0.11 ppm) Cd(II), 1.0×10^{-6} M(0.21 ppm) Pb(II) 및 1.0×10^{-6} M(0.07 ppm) Zn(II)의 존재 하에서는 영향을 미치지 않았다. 이런 결과는 Hg(II)의 착화합물 형성상수(complex formation constant K_f , log K_f 21.7)로서 이해된다. 2% NaCl 존재 하에서는 DPV의 peak potential이 anodic shift가 일어나며 I_p 는 약 58% 감소된 값을 얻었다. 또한 음이온 계면활성제(sodium dodecyl sulfate, SDS:CMC, 8.1×10^{-3} M), 양이온계면활성제(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB:CMC, 9.2×10^{-4} M) 및 비이온성 계면활성제(triton X-100:CMC, 3.0×10^{-4} M)의 critical micelle concentration(임계미셀농도, CMC)에서는 의미있는 영향을 미치지 않았다. 통상 임계미셀농도 근처에서 전기화학적 특이한 효과(전류증가, 전류감소, luminescence 증가 혹은 감소 등)가 기대되기 때문에 실험을 시도하였으나 예상되는 결과^{14,17)}를 얻지 못했지만 시료에 질소를 15분간 통과시킨 것과 시키지 않은 것에 I_p 차이가 없어 계면활성제가 들어있는 복잡한 시료에서는 빗감분석보다 수식전극 사용이 더 좋다는 것을 확인할 수 있었다.

3. Analytical application

본지에 기이 발표된 “전통 함평 해수염에 관한 화학적인 조사연구”¹⁸⁾의 ICP/MS 방법으로 측정된 Hg(II)값과 비교하기 위하여 같은 지점에서 sampling(2000. 9. 22)한 후 여과지를 사용하여 Buechner 깔대기로 1차

여과한 후 0.45 μm의 syringe filter로 여과하여 10배 희석한 후 채취 당일 표준첨가법(standard addition method)으로 실험한 결과는 ≈ 0.08 ppb(상대표준편차, 4.8%) 값을 얻었다. 이 값은 함평 해수 중 평균 2.23 ppb Cu(II)¹⁸⁾와 support effect로 넣은 1.0×10⁻⁶M (63.55 ppb) Cu(II)을 고려한 Cu(II)의 오차(3.5%)을 생각하여도 이 값은 ICP/MS로 측정된 기이 보고된 값 0.1 ppb이하¹⁸⁾ 값과 거의 같은 값이라고 생각되며 자연 수(지하수, 바닷물)중에는 0.1 ppb이하가 들어있다는 보고¹⁹⁾와 비교할 때 우리가 시도한 방법은 specific하고 저렴하며 쉽게 실험할 수 있는 좋은 방법이라고 생각된다.

IV. 결 론

1. Nafion-EDTA가 수식된 유리탄소 전극을 이용한 Hg(II)의 DPV는 specific method며 저렴하고 쉬운 방법으로 미량분석(검출한계, 3σ²⁰⁾:0.5×10⁻¹⁰M)을 할 수 있다.
2. Nafion-EDTA가 수식된 유리탄소 전극을 만드는 방법에 의하여 감도를 더 증가시킬 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 전남대학교 연구년 교수연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Kiekens, P., Mertens, M., Bogaert, M. and Temmerman, E.: Determination of voltammetry using a glassy carbon rotating disc electrode. *Analyst*, **109**, 909-911, 1984.
- 2) Liu, A-C., Chen, D-C., Lin, C-C., Chou, H-H. and Chen, C-h.: Application of cystein monolayers for electrochemical determination of sub-ppb copper(II). *Anal. Chem.*, **71**, 1549-1552, 1999.
- 3) Gao, Z., Wang, G., Li, P. and Zhao, Z.: Differential pulse voltammetric determination of cobalt with a perfluorinated sulfonated polymer-2,2-bipyridyl modified carbon paste electrode. *Anal. Chem.*, **63**, 953-957, 1991.
- 4) Abruna, H. D. and Guadalupe, A. R.: Electroanalysis with chemically modified electrodes. *Anal. Chem.*, **57**, 142-149, 1985.
- 5) Shi, M. and Anson, F. C.: Some consequences of the significantly different mobilities of hydrophilic and hydrophobic metal complexes in perfluorosulfonated ionomer coatings on electrodes. *Anal. Chem.*, **69**, 2653-2660, 1997.
- 6) Zook, L. A. and Leddy, John A.: Density and solubility of nafion: Recast, annealed, and commercial films. *Anal. Chem.*, **68**, 3793-3796, 1996.
- 7) Moore, R. B. and Martin, C. R.: Procedure for preparing solution-cast perfluonosulfonate ionomer films and membranes. *Anal. Chem.*, **58**, 2569-2570, 1986.
- 8) Martin, C. R. and Freiser, H.: Ion-selective electrodes based on an ionic polymer. *Anal. Chem.*, **53**, 902-904, 1981.
- 9) Martin, C. R., Rubinstein, I. and Bard A. J.: Polymer films on electrodes. 9. electron and mass transfer in nafion films containing Ru(bpy)₃²⁺. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4817-4824, 1982.
- 10) Dietz, C., Madrid, Y., Camara, C. and Quevauviller, P.: The capillary cold trap as a suitable instrument for mercury speciation by volatilization, cryogenic trapping, and gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry. : *Anal. Chem.*, **72**, 4178-4184, 2000.
- 11) Harris, D. C.: Quantitative chemical analysis, 5th Ed. 1999, W. H. Freeman and Company.
- 12) 임연풍(역자 : 최석원 ; 김억수) : 의학환경지구과학. 도서출판 춘광. 1996.
- 13) Watson, C. M., Dwyer, D. J., Andle, J. C., Bruce, A. E. and Bruce, M. R.: Stripping analyses of mercury using gold electrode : Irreversible adsorption of mercury. *Anal. Chem.*, **71**, 3181-3186, 1999.
- 14) Ko, Y. C., Rec, J. B. and Chung, K. H.: Electrochemical behavior of iron (II) chelates-sodium dotesylsulfate in H₂SO₄ aqueous solution. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 113-116, 1997.
- 15) Bagel, O., Degrand, C. and Limoges, B.: Ion-exchange voltammetry as a solid-phase microextraction analytical method: Factors influencing the mass transfer to perfluorosulfonates ionomer films-coated electrodes and some of their consequences on the current responses. *Anal. Chem.*, **71**, 3192-3199, 1999.
- 16) Capelo, J. L., Lavilla, I. and Bendicho, C.: Room temperature sonolysis-based advanced oxidation of process for degradation of organomercurials : application to determination of inorganic and total mercury in waters by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **72**, 4979-4984, 2000.
- 17) Luther, G. W., Swartz, C. B. and Ullman, W. J.: Direct determination of iodide in seawater by cathodic stripping square wave voltammetry. *Anal. Chem.* **60**, 1721-1724, 1988.
- 18) 정근호, 윤석태, 고영구, 조부중, 정순미 : 전통 함평 해수염에 관한 화학적인 조사연구. 한국환경위생학회지 **25**, 137-142, 1999.
- 19) Zen, J-M. and Chung, M-J.: Square-wave voltammetric stripping analysis of mercury(II) at a poly(4-vinylpyridine)/gold film electrode. *Anal. Chem.*, **67**, 3571-3577, 1995.
- 20) Zen, J-M. and Chen, P-J.: A selective voltammetric method for uric acid and dopamine detection using clay-modified electrodes. *Anal. Chem.*, **69**, 5087-5093, 1997.