

Nafion-EDTA-Glycerol이 수식된 유리탄소전극에서 납(II) 이온의 펄스차이전압전류법

박상희 · 박찬주 · 박은희 · 고영춘* · 정근호†
전남대학교 화학과 · 화학교육과, *대불대학교 화학환경공학과

Differential Pulse Voltammetry of Lead(II) Ion at Nafion-EDTA-Glycerol Modified Glassy Carbon Electrodes

Sang Hee Park · Chan Ju Park · Eun Heui Park · Young Chun Ko* · Keun Ho Chung†

Department of Chemistry Education, Chonnam National University
*Department of Chemical/Environmental Engineering, Daebul University
(Received September 22, 2002; Accepted November 18, 2002)

ABSTRACT

A method for the determination of lead(II) ion using a nafion-EDTA(ethylene diamine tetraacetic acid)-glycerol modified glassy carbon electrode was proposed. Lead(II) ion is accumulated at the electrode by complexation and electrostatic attraction with nafion-EDTA-glycerol and detected at $-0.560 \pm 0.015V$ (vs. Ag/AgCl) by differential pulse voltammetry. For the determination of lead(II) ion, a standard calibration curve is obtained from 10^{-9} M lead(II) ion to 10^{-7} M, and the detection limit(3s) is as low as 5.0×10^{-10} M.

Keywords : Lead(II), Nafion, EDTA, Glycerol

I. 서 론

1960년대 이후 경제 개발 우선 정책으로 인하여 대기와 물의 오염은 날로 심각해지고 있다. 펄프, 농약, 비닐제품, 전지, TV 등을 생산하는 중화학공장, 도로 및 도금공장, 제련소 등에서 배출되는 각종폐수와 폐기물 및 매연 중에는 다량의 중금속이 함유되어 있고, 특히 자동차의 배기 가스에는 많은 양의 납이 배출되고 있다. 과량의 납은 인체 중독을 일으키는데, 그 중독부위는 비소, 카드뮴 및 수은이 일으키는 것보다 더 광범위하다. 납중독은 지력저하, 기억력쇠퇴, 위장점막의 출혈, 괴사, 장의 경련, 격심한 복통 등을 일으키고, 심혈관계에 작용하여 동맥경화, 혈압상승을 일으킨다. 심하면 심근손상, 괴사를 일으키기도 한다. 뇌 부위의 급성 납중독은 빈혈, 정신장애, 신경 경련, 혼미, 실명, 말

초신경 장애를 가져오고 근육마비 등을 가져온다. 또한 납은 헤모글로빈의 대사를 방해하고 적혈구를 파괴시켜 용혈성 빈혈을 일으킨다.¹⁾

일반적으로 납의 세계평균함량은 해수에서 $0.03 \mu\text{g/l}$, 하천수에서 $1 \mu\text{g/l}$, 천연수에서는 $0.01\sim 5 \mu\text{g/l}$ 이다. 5 mg/l Pb 이상이 포함된 물을 관개용수로 사용하면 농작물에 큰 해를 끼치게 됨으로써 미국은 1988년부터 납을 독성원소로 취급하기 시작했다. 납에 대한 음용수의 허용농도를 일본과 러시아는 0.1 mg/l 로, 캐나다, 미국 및 중국은 0.05 mg/l 로, 우리 나라는 0.2 mg/l 로, 세계 보건기구는 0.05 mg/l 이하로 규정했다.²⁾

납중독에 의한 오염의 정도를 알고 오염을 방지하기 위해서는 빠르고 간편한 분석방법이 필요하다. 그래서 본 연구에서는 기존의 원자흡광도법, 원자형광도법 및 유도결합 플라즈마 발광도법^{3,4)} 등의 비싼 기기를 이용하는 대신 분석방법이 간단하고 실험비용이 저렴한 펄스 차이 전압전류법을 이용함으로써 수질오염의 중요한 요인이 되는 Pb(II) 이온을 화학수식전극으로 정량하였다. 화학수식전극은 이미 사용되어 온 고체전극

†Corresponding author : Department of Chemistry Education, Chonnam National University
Tel: 062-530-2490, Fax: 062-530-2499
E-mail : khchung@chonnam.ac.kr

표면에 특정 작용기의 성질을 지닐 수 있도록 화학적으로 변형시킨 전극을 말한다. 이러한 화학수식전극의 사용은 전기화학적 감도 및 선택성을 향상시킬 수 있고, 유기·생물유기 물질의 분석측정에 있어서 선택성을 증가시키고 전극이 오염되지 않도록 해주기 때문에 많은 연구가 진행되어오고 있다.^{5,8)} 따라서, 본 연구에서는 작업전극으로 유리탄소 전극을 선택하였고, 수식재료는 전극에 코팅이 용이하고, 양이온 교환수지인 nafion^{9,13)}과 선택성의 증가를 위해 여섯 자리 리간드인 EDTA, 감도를 증가시키기 위해 glycerol을 사용하여 실험하였다.

II. 연구방법

1. 실험재료 및 기기

본 실험에 사용한 질산납, EDTA, 글리세롤 및 nafion은 정제없이 사용하였고(Aldrich, USA), 에탄올(Merck, USA), 시안화칼륨(Junsei, USA)도 정제없이 사용하였다. 모든 용액조제에는 이차 증류수(Sambo Scientific Co., Korea)를 사용하였다. 지지전해질로 사용한 완충용액은 CRC Handbook(Chemistry and Physics, 75th, USA)에 제시된 방법에 따라 조제하였다. 전기화학실험은 전기화학분석기(BAS Model 100B/W electrochemical analyzer : bioanalytical system, USA)를 사용하였고 3전극계의 방식을 사용하였다. 이때 기준전극으로는 BAS Re-1 Ag/AgCl 전극(USA), 보조전극으로는 Pt wire, 작업전극으로는 nafion(1%)-EDTA(5.0×10^{-4} M)-glycerol(6.8×10^{-2} M)의 용액 2 ml가 화학수식된 유리탄소전극(0.07069 cm^2)을 사용하였다. 작업전극은 수식 전에 매번 Al_2O_3 ($0.05 \mu\text{m}$ γ)의 현탁용액으로 연마하였고, 증류수로 여러 번 씻은 후 전극표면의 흡착고체를 제거하기 위해 초음파세척기로 약 3분 동안 조사하였다. 그 후 드라이어로 건조하였다. 전기화학측정을 하려는 시료용액에 있는 산소를 제거하기 위해 매 실험을 수행하기 전 질소를 약 15분 동안 포기하였다. 펄스차이전압전류법의 실험에 50 mV의 펄스진폭을 사용했고, 20 mV/sec의 주사속도를 주었다.

2. 작업전극의 제조

Nafion-EDTA-glycerol의 용액이 화학수식된 전극을 제조하기 위해 마이크로주사기($10 \mu\text{l}$ Hamilton, Nevada, USA)를 사용하여 유리탄소전극의 표면에 $2 \mu\text{l}$ 를 떨어뜨린 후 실내(실온: 24~26°C, 습도: 60~65%)에서 10분간 건조하였고 그 용매인 에탄올이 증발되도록 하였다. 에탄올이 증발된 후 형성된 nafion-EDTA-glycerol

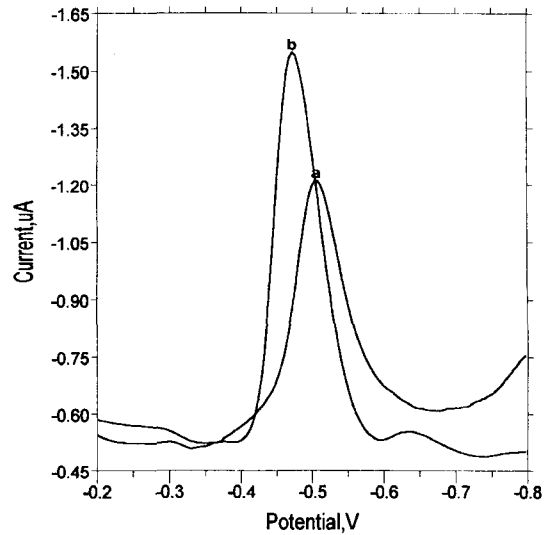


Fig. 1. (a) Differential pulse voltammogram of nafion-EDTA-glycerol-modified glassy carbon electrodes in only pH 3.0 buffer solution. (b) Differential pulse voltammogram of nafion-EDTA-glycerol-modified glassy carbon electrode in pH 3.0 buffer solution containing 1.0×10^{-6} M Pb(II) ion.

film의 구조적 안정성을 높이기 위해 드라이어로 약 50초 동안($62\sim 65^\circ\text{C}$) 건조시켰다. 이 화학수식전극을 본 실험에 사용하였다.

3. 실험방법

실험과정은 용액 내 용존산소의 제거, 납(II) 이온의 사전농축, 붕우리 전압전류의 측정 및 전극표면의 재생 즉 4단계로 구성되었다. 사전농축은 Pb(II) 이온이 포함된 10 ml 완충용액(pH 3.0)을 셀에 취한 후, nafion-EDTA-glycerol이 수식된 전극을 7분 동안 담귀 사전농축하였다(open circuit). 사전농축이 끝난 후, 두 가지 방법으로 실험하였다. 하나는 전형적인 화학수식전극을 사용하는 방법으로서, 사전농축이 끝난 수식전극을 꺼내 완충용액(pH 3.0)으로 깨끗이 씻은 후 완충용액(pH 3.0)에 그 수식전극을 넣어 실험하였다(Fig. 1(a)). 다른 하나는 사전농축이 끝난 화학수식전극을 사전농축에 사용했던 납(II) 이온이 포함된 용액에서 그대로 두고 실험하는 것이다(Fig. 1(b)). 이 두 방법 모두 -0.8 V 에서 100초 동안 quiet time을 준 후, -0.8 V 에서 -0.2 V 까지 전위를 주사하면서 산화붕우리전류를 측정하였다. 후자의 방법이 Pb(II) 이온을 측정하는데 더 감도가 좋을 수 있다. 따라서 이 후 모든 실험을 두 번째 방법으로 하였다.

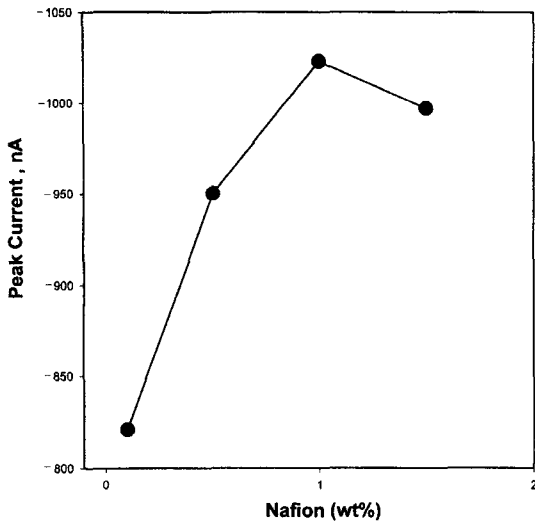


Fig. 2. Dependence of differential pulse peak current for various nafion concentrations in pH 3.0 buffer solution containing 1.0×10^{-6} M Pb(II) ion. Each EDTA and glycerol concentration for the modified electrode are 5.0×10^{-4} M and 6.8×10^{-2} M.

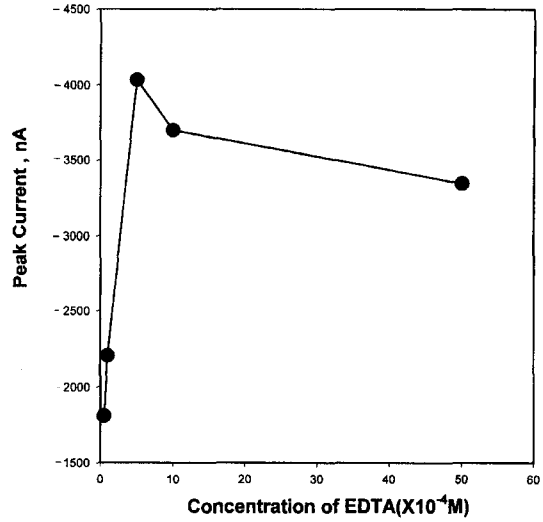


Fig. 3. Dependence of differential pulse peak current for various EDTA concentrations in pH 3.0 buffer solution containing 1.0×10^{-6} M Pb(II) ion. Each nafion and glycerol concentration for the modified electrode are 1% and 6.8×10^{-2} M.

III. 결과 및 고찰

1. 수식자들의 최적 농도조건과 필름두께

1) Nafion

5.0×10^{-4} M EDTA + 6.82×10^{-2} M glycerol(농도고정) 대 nafion의 농도변화에 따라 조제된 용액을 유리탄소전극에 떨어뜨려 수식전극을 만들었고, 이 수식전극에 1.0×10^{-6} M Pb(II) 이온을 7분 동안 사전농축시킨 후 펄스차이 전압전류곡선의 봉우리전류를 측정했다. Nafion 농도가 1%에 일 때 최고점을 나타냈다(Fig. 2). 이 결과로 전극에 1% nafion을 수식했을 때 봉우리전류가 가장 큼을 알 수 있었다.

2) EDTA

1% nafion + 6.82×10^{-2} M glycerol(농도고정) 대 EDTA의 농도변화에 따라 조제된 용액을 유리탄소전극에 떨어뜨려 수식전극을 만들었고, 이 수식전극에 1.0×10^{-6} M Pb(II) 이온을 7분 동안 사전농축시킨 후 펄스 차이 전압전류곡선의 봉우리전류를 측정했다. 5.0×10^{-4} M EDTA일 때 최고점을 나타냈다(Fig. 3). 따라서 5.0×10^{-4} M EDTA를 전극에 수식했을 때 봉우리전류가 가장 큼을 알 수 있었다.

3) Glycerol

1% nafion + 5.0×10^{-4} M EDTA(농도고정) 대 glycerol의 농도변화에 따라 조제된 용액을 유리탄소전극에 떨어

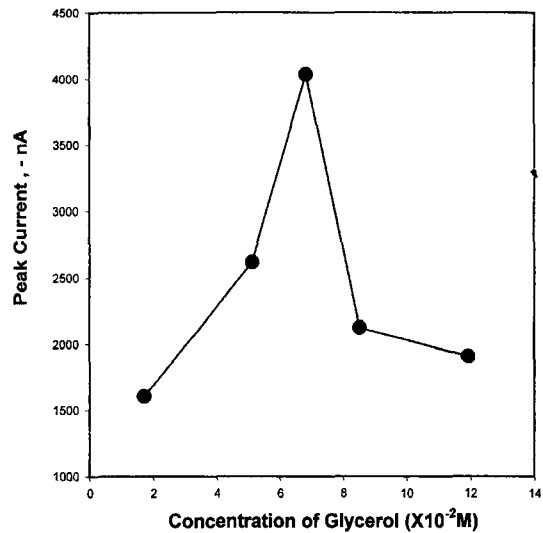


Fig. 4. Dependence of differential pulse peak current for various glycerol concentrations in pH 3.0 buffer solution containing 1.0×10^{-6} M Pb(II) ion. Each nafion and EDTA concentration for the modified electrode are 1% and 5.0×10^{-4} M.

어뜨려 수식전극을 만들었고, 이 수식전극에 1.0×10^{-6} M Pb(II) 이온을 7분 동안 사전농축시킨 후 펄스 차이 전압전류곡선의 봉우리전류를 측정했다. glycerol 농도

가 6.82×10^{-2} M일 때 최고점을 나타냈다(Fig. 4). 1% nafion + 5.0×10^{-4} M EDTA + 6.82×10^{-2} M glycerol을 전극에 수식했을 때 봉우리전류가 가장 큼을 알 수 있었고, 따라서 이 조건을 실험 최적농도로 결정했다.

4) 필름두께

화학수식전극은 수식된 필름두께에 따라 민감하게 반응한다. 수식전극에 폴리머를 수식시킬 경우 nafion 층이 monomer로 전극표면에 도포되는 것이 반응감도에 좋다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 그러므로, monomer의 형성을 위한 수식자의 양을 결정하기 위해 마이크로 주사기로 1% nafion + 5.0×10^{-4} M EDTA + 6.82×10^{-2} M glycerol의 양을 변화시켜 본 결과, 1 μ l의 수식자를 떨어뜨렸을 때 가장 큰 봉우리전류 값을 얻을 수 있었다(1.0×10^{-6} M Pb(II) 이온에서 7분 동안 사전농축). 수식자의 양이 1 μ l일 때 감도는 좋으나 안정성이 감소하므로 안정성이 좋은 2 μ l로 결정했다.

2. 실험용액의 최적조건

1) pH영향

Nafion-EDTA-glycerol 화학수식전극을 사용하여 Pb(II) 이온을 정량할 때 지지 전해질로 사용되는 완충용액의 pH를 결정하기 위하여 1.0×10^{-5} M의 Pb(II) 이온이 포함된 완충용액의 pH를 1.0에서 5.0까지 변화시켰

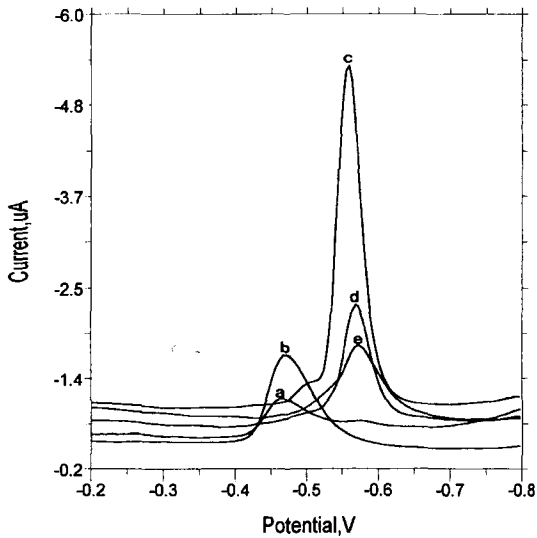


Fig. 5. Differential pulse voltammograms for various pH solutions containing 1.0×10^{-5} M Pb(II) ion at nafion (1%)-EDTA(5.0×10^{-4} M)-glycerol (6.8×10^{-2} M) modified electrodes. (a) pH 1 ; (b) pH 2 ; (c) pH 3 ; (d) pH 4 ; (e) pH 5.

다. 각각의 완충용액에서 Pb(II) 이온을 7분 동안 사전 농축시킨 후 -0.8 V에서 -0.2 V까지 양의 방향으로 전위를 가하면서 Pb(II)착물의 산화반응에 대한 감응전류를 조사하였다. pH의 변화에 따른 펄스 차이 전압전류 곡선의 봉우리전류를 Fig. 5에서 보였고, 그 전류 값을 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 5, Fig. 6 및 Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 pH가 3.0일 때 봉우리전류는 가장 큰 값을 보였고, 그 외 값에서는 봉우리전류 값이 감소하였다. pH의 증가에 따라 봉우리전위가 음의 값으로 이동했는데, 이는 pH가 증가할수록 납착물의 안정성이 증가한다는 것을 나타낸다(Table 1).

2) 사전농축시간의 영향

Nafion-EDTA-glycerol로 수식된 전극을 사용하여

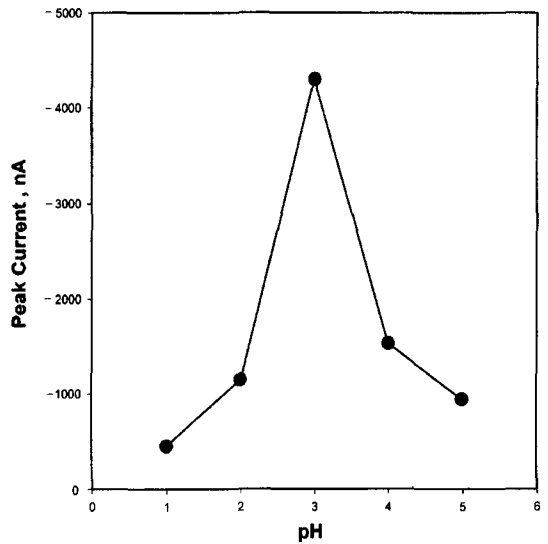


Fig. 6. Dependence of differential pulse current for various pH solutions containing 1.0×10^{-5} M Pb(II) ion at nafion (1%)-EDTA(5.0×10^{-4} M)-glycerol (6.8×10^{-2} M) modified electrodes.

Table 1. Differential pulse peak potential and current for the different pH buffer solutions containing 1.0×10^{-5} M Pb(II) ion

pH	Peak potential(Ep) (mV)	Peak current(Ip) (nA)
1	-464	-448
2	-472	-1150
3	-560	-4304
4	-568	-1532
5	-572	-942

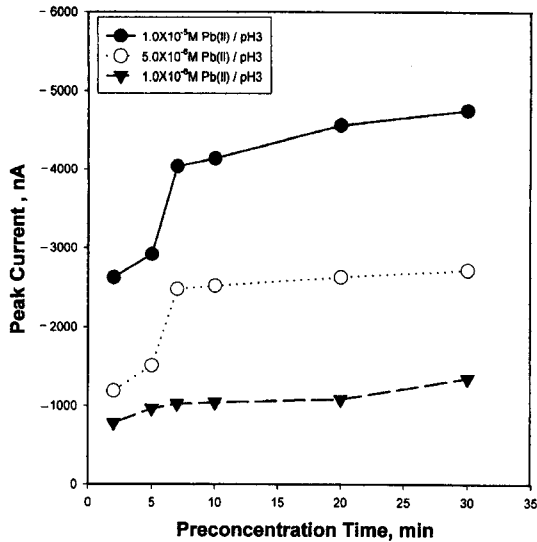


Fig. 7. Dependence of differential pulse voltammetric response for the preconcentration time in pH 3.0 buffer solution containing each 1.0×10^{-6} M, 1.0×10^{-5} M, and 5.0×10^{-6} M Pb(II) ion.

Pb(II) 이온을 정량할 때 전극표면에 Pb(II) 이온을 사전농축시키는 최적시간을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. Pb(II) 이온의 농도가 다른 세 시료용액에 대하여 사전농축시간을 변화시키면서 펄스 차이전압전류법을 수행하였다. 시료용액 10 ml에 nafion-EDTA-glycerol 수식전극의 수식시간을 2분에서 30분까지 증가시키면서 Pb(II) 이온을 사전농축하였다. 전위를 -0.8 V에서 -0.2 V까지 주사하면서 측정된 결과가 Fig. 7이다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 납이온의 농도가 다른 세 용액에서 사전농축시간이 길어짐에 따라 산화붕우리전류의 크기가 증가하지만, 7분 이후부터는 붕우리전류의 크기가 거의 일정함을 알 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 시료가 사전농축되기 위한 최적시간을 7분으로 하였다.

3. 펄스차이 전압전류법에 의한 여러 수식전극들의 비교

1.0×10^{-5} M Pb(II) 이온이 들어있는 pH 3.0인 완충용액에서 7분 동안 전극에 사전농축을 한 후, 유리탄소전극(bare)과 각각 nafion, nafion-EDTA 및 nafion-EDTA-glycerol로 수식된 전극으로 펄스차이 전압전류법(주사속도: 20 mV/sec ; 진폭: 50 mV)의 실험을 한 결과 Fig. 8에서 처럼 산화붕우리전류가 $-0.560(\pm 0.015)$ V(vs. Ag/AgCl)에서 나타났다. 이들의 결과를 보면 bare < nafion < nafion-EDTA < nafion-EDTA-glycerol 전

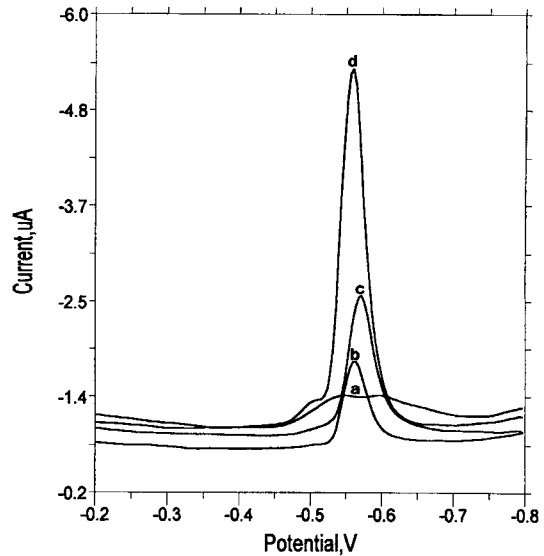


Fig. 8. Differential pulse voltammograms at various modified electrodes : (a) non-modified, (b) 1% nafion-, (c) 1% nafion + 5.0×10^{-4} M EDTA-, (d) 1% nafion + 5.0×10^{-4} M EDTA + 6.8×10^{-2} M glycerol-, in pH 3.0 buffer solution containing 1.0×10^{-5} M Pb(II) ion.

Table 2. Differential pulse peak potential and current for different concentrations of Pb(II) ion in pH 3.0 buffer solution

Concentration of Pb(II)ion ($\times 10^{-9}$ M)	Peak potential(Ep) (mV)	Peak current(Ip) (nA)
1	-544	-219
10	-536	-233
50	-524	-292
100	-520	-378

극의 차례대로, Pb(II) 이온 착물의 산화붕우리전류가 증가되었다.

4. 펄스차이 전압전류법에 의한 Pb(II) 이온의 정량

앞에서 조사한 최적실험조건을 바탕으로 nafion-EDTA-glycerol이 수식된 전극을 사용하여 1.0×10^{-9} M~ 1.0×10^{-7} M Pb(II) 이온의 농도범위에서 펄스 차이전압전류법의 붕우리전류 값을 측정하고 그 결과를 Table 2와 Fig. 9(○)에 나타냈다. 이 때 직선의 기울기는 1.59923이고 상관계수는 0.9985이었다. Pb(II) 이온의 검출한계는 5.0×10^{-10} M이었다. 그리고 위와 같은 방법으로 한국표준과학연구원에서 인증한 납 표준용액(105-02-PB2)의 실험

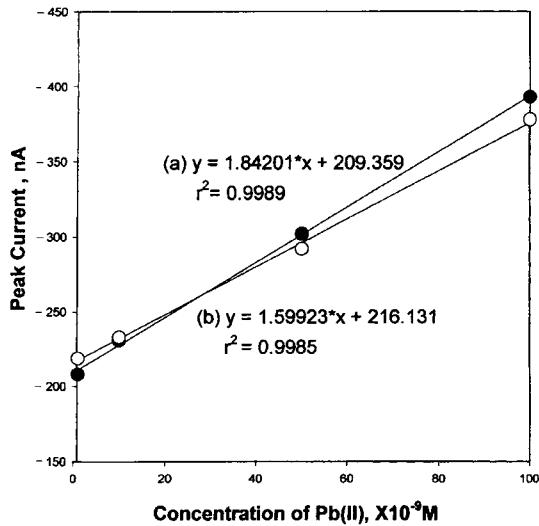


Fig. 9. Standard calibration curve for determination of Pb(II) ion at nafion-EDTA-glycerol modified electrodes by differential pulse voltammogram in pH 3.0 buffer solution : (a) experimental solution(\circ), (b) standard reference solution (\bullet) of Korea Research Institute of Standard and Science.

한 결과를 비교하여 Fig. 9(\bullet)에 나타냈다.

IV. 결 론

본 실험에서는 nafion-EDTA-glycerol로 화학수식된 전극을 만들었고, 이 수식전극을 사용함으로써 펄스 차이 전압전류법으로 Pb(II) 이온을 정량 할 수 있었다.

1. 1.0×10^{-9} M~ 1.0×10^{-7} M Pb(II) 이온에서, 붕우리 전류 대 농도의 도시가 직선성을 나타냈고, 검출한계 (3s)는 5.0×10^{-10} M이었다.

2. Bare < nafion < nafion-EDTA < nafion-EDTA-glycerol 수식전극의 차례대로, Pb(II) 이온 착물의 산화붕우리 전류가 증가되었다.

참고문헌

- Boeckx, R. L. : Lead poisoning in children. *Anal. Chem.*, **58**, 274-287, 1986.
- 임연풍 : 의학환경지구화학, 176, 1996.
- Harris, D. C. : Quantitative chemical analysis, 5th Ed. 1999, W. H. Freeman and Company.
- 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.
- Liu, A-C., Chen, D-C., Lin, C-C., Chou, H-H. and Chen, C-H. : Application of cystein monolayer for electrochemical determination of sub-ppb copper(II). *Anal. Chem.*, **71**, 1549-1552, 1999.
- Gao, Z., Wang, G., Li, P. and Zhao, Z. : Differential pulse voltammetric determination of cobalt with a perfluorinated sulfonated polymer-2,2-bipyridyl defied carbon paste electrode. *Anal. Chem.*, **63**, 953-957, 1991.
- Abruna, H. D. and Guadalupe, A. R. : Electroanalysis with chemically modified electrodes. *Anal. Chem.*, **57**, 142-149, 1985.
- Dong, S. and Wang, Y. : *Electroanalysis*, **1**, 99, 1989.
- Shi, M. and Anson, F. C. : Some consequences of the significantly different mobilities of hydrophilic and hydrophobic metal complexes in perfluorosulfonated nomer coatings on electrodes. *Anal. Chem.*, **69**, 2653-2660, 1997.
- Zook, L. A. and Leddy, Johna : Density and solubility of nafion : Recast, annealed, and commercial films. *Anal. Chem.*, **68**, 3793-3796, 1996.
- Moore, R. B. and Martin, C. R. : Procedure for preparing solution-cast perfluono-sulfonate ionomer films and membranes. *Anal. Chem.*, **58**, 2569-2570, 1986.
- Martin, C. R. and Freiser, H. : Ion-selective electrodes based on an ionic polymer, *Anal. Chem.*, **53**, 902-904, 1981.
- Martin, C. R., Rubinstein, I. and Bard A. J. : Polymer films on electrodes. 9. electron and mass transfer in nafion films containing $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4817-4824, 1982.
- Chuan-Jian Zhong and Marc D. Porter : *Anal. Chem.*, **63**, 709A, 1995.