

## Nafion-Tetren-Glycerol이 수식된 유리탄소전극에서 납(II) 이온의 정량

반옥기\* · 박은희\* · 정근호†

\*전남대학교 화학과, 화학교육과

## Determination of Lead(II) at Nafion-Coated Glassy Carbon Electrodes Modified by Tetren-Glycerol

Ok Gie Ban\* · Eun Heui Park\* · Keun Ho Chung†

\*Department of Chemistry and †Department of Chemistry Education, Chonnam National University

(Received March 21, 2003; Accepted May 19, 2003)

### ABSTRACT

Differential pulse voltammetry (DPV) using nafion-coated glassy carbon electrodes modified with Tetren(tetraethylene pentamine)-glycerol showed sensitivity for determining lead (II) at low concentration. The Lead (II) was accumulated on the electrode surface by the formation of the complex in an open circuit, and the resulting surface was characterized by medium exchange, electrochemical reduction, and differential pulse voltammetry. Various experimental parameters, such as the composition of modifier, preconcentration time, pH of electrolyte (0.1 M acetate buffer), and parameters of differential pulse voltammetry, were optimized. The initial potential was applied for 50 s, the electrode was scanned from  $-0.9$  to  $-0.3$  V, and the anodic peak current was measured at  $-0.604 \text{ V} \pm 0.015 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl). The calibration plot was obtained in the range  $1.0 \times 10^{-8} \text{ M} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$  with pH 4.5 buffer solution. The detection limit ( $3\sigma$ ) is as low as  $5.0 \times 10^{-9} \text{ M}$ . This method is applied to the determination of lead(II) in a certified reference material and the result agrees satisfactorily with the certified value.

**Keywords:** Lead(II), Nafion, Tetren, Glycerol

### I. 서 론

중화학공장, 도로 및 도금공장, 제련소 등에서 배출되는 각종폐수와 폐기물 및 매연 중에는 다량의 중금속이 함유되어 있다. 특히, 과량의 납은 인체 중독을 일으키는데, 그 중독부위는 비소, 카드뮴 및 수은이 일으키는 것보다 더 광범위하다. 항노킹제의 사용에 따른 포도주에서의 유기납의 영향이 보고된 바 있다.<sup>1)</sup> 납중독은 지력저하, 기억력쇠퇴, 위장점막의 출혈, 괴사, 장의 경련, 격심한 복통 등을 일으키고, 심혈관계에 작용하여 동맥경화, 혈압상승을 일으킨다. 뇌 부위의 급성 납중독은 빈혈, 정신장애, 신경 경련, 혼미, 실명, 말초신경 장애를 가져오고 근육마비 등을 가져온다. 또한

납은 헤모글로빈의 대사를 방해하고 적혈구를 파괴시켜 용혈성 빈혈을 일으킨다.<sup>2)</sup>

그러므로, 납에 의한 오염의 정도를 측정하는 것은 매우 중요하다. 전기화학적 분석방법 중 벗김전압전류법(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 석출되는 등 시료속의 매트릭스(matrix)에 의한 방해효과를 받고 있다. 이러한 이유 때문에 전극표면에서 특정이온과 선택적으로 감응하여 다른 이온들의 방해는 막고, 분석물질은 선택적으로 석출시키고자 전극 표면을 화학적으로 처리한 전극(Chemically Modified Electrode, CME)의 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>3,4)</sup> 화학수식전극(CME)이란 이미 사용되어 온 고체전극 표면에 특정 작용기가 갖는 성질을 지닐 수 있도록 화학적으로 변형시킨 전극을 말한다. 화학수식전

†Corresponding author :Department of Chemistry Education, Chonnam National University  
Tel: 82-62-530-2490, Fax: 82-62-530-2499  
E-mail : khchung@chonnam.ac.kr

극의 일반적인 실험은 수식자를 전극표면에 고정시키고, 고정된 수식자와 전기적 친화성을 가지는 분석물질(analyte)을 사전농축(preconcentration)시킨 후, 전기화학적 측정이 진행된다. 이러한 분석물질의 전기화학적 산화 또는 환원에 의해 얻어진 분석신호는 시료용액 중에 포함된 분석물질의 농도에 의존한다. 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.<sup>5,7)</sup>

본 연구에서는 기존의 원자흡광광도법, 원자형광광도법 및 유도결합플라즈마발광광도법<sup>8,9)</sup> 등의 비싼 기기를 이용하는 대신 분석방법이 간단하고 실험비용이 저렴한 펄스차이 전압전류법을 이용함으로써 수질과 대기오염의 중요한 요인이 되는 미량의 Pb(II) 이온을 화학수식전극으로 정량하였다. 본 연구에서는 작업전극(working electrode)으로 유리탄소 전극(glassy carbon electrode)을 사용하였는데 이는 화학적으로 불활성이며 표면을 쉽게 재생할 수 있고 수소에 대한 큰 과전압 및 높은 전기전도도 등의 장점<sup>10)</sup>이 있기 때문이다. 수식자로는 전극에 코팅이 용이하고, 양이온 교환수지인 nafion<sup>11-15)</sup>과 Pb(II) 이온과 착물을 형성할 리간드로 다섯자리 리간드인 Tetren을 사용하였고, 감도를 증가시키기 위해 glycerol을 사용하여 실험하였다.

## II. 연구방법

### 1. 실험재료 및 기기

실험에 사용한 질산납(99.99+%), Tetren, 글리세롤(99.5%) 및 nafion(5 wt.%)은 정제없이 사용하였고(Aldrich, USA), 에탄올(99.9%, Merk, USA), 시안화칼륨(95%, Junsei, Japan), 아세트산(99.7%, Junsei, Japan), 아세트산나트륨(98%, Junsei, Japan) 및 티오요소(95%, Junsei, Japan)도 정제없이 사용하였다. 모든 용액조제에는 이차 증류수를 사용하였다.<sup>16)</sup> 지지전해질로 사용한 완충용액은 0.1M 아세트산 완충용액을 제조하여 사용하였다. 전기화학실험은 전기화학분석기(BAS Model 100B/W electrochemical analyzer : bioanalytical system, USA)를 사용하였고 3전극계 방식으로 실험하였다. 기준전극은 BAS RE-1 Ag/AgCl 전극(USA), 보조전극은 Pt wire, 작업전극은 nafion(1%)-Tetren( $5.0 \times 10^{-4}$  M)-glycerol(0.14 M)의 용액 2  $\mu$ l가 화학수식된 유리탄소전극(0.07069 cm<sup>2</sup>)을 사용하였다. 작업전극은 수식 전에 매번 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.05  $\mu$ m  $\gamma$ )의 현탁용액으로 연마하였고, 증류수로 여러 번 씻은 후 전극표면의 흡착

고체를 제거하기 위해 초음파세척기로 약 3분 동안 조사하였다. 그 후 드라이어(dryer)로 건조하였다.

### 2. 작업전극의 제조

Nafion-Tetren-glycerol의 용액이 화학수식된 전극을 제조하기 위해 microsyringe(10  $\mu$ l Hamilton, Nevada, USA)를 사용하여 유리탄소전극의 표면에 2  $\mu$ l를 떨어뜨린 후 실내(실온: 24~26°C, 습도: 60~65%)에서 10분간 건조하여 용매인 에탄올이 증발되도록 하였다. 에탄올이 증발된 후, 형성된 nafion-Tetren-glycerol 필름의 구조적 안정성을 높이기 위해 드라이어로 약 50초 동안(62~65°C) 건조하여 사용하였다.

### 3. 실험방법

실험과정은 모두 세 단계로 이루어진다. 사전농축(preconcentration)단계, 전압전류 측정(voltammetric determination)단계, 전극표면의 재생단계(regeneration step)등이다. 사전농축 단계에서는 Pb(II) 이온이 포함된 완충용액 10 ml를 전기화학 측정용 셀(cell)에 취한 후, 화학수식전극(nafion-Tetren-glycerol Modified Glassy Carbon Electrode, nafion-Tetren-glycerol MGCE)을 담고 그 5분 동안 전극표면 아래에서 1.0 cm 크기의 magnetic stirrer을 이용하여 개회로(open circuit)에서 사전농축을 수행하였다. 미량분석에서는 축적반응 동안에 분석물질이 전극표면에 사전농축되므로 사전농축 단계가 없을 때 보다 더 낮은 농도의 측정이 가능하다. 사전농축은 또한 샘플 매트릭스로부터 관심의 분석종을 제거하는 분리단계이다. 전압전류 측정단계에서는 사전농축이 끝난 화학수식전극을 꺼내어 금속이온이 포함되지 않은 완충용액으로 깨끗이 씻는다. 셀에 완충용액 10 ml을 취하고, 기준전극(Ag/AgCl), 보조전극(Pt wire) 및 화학수식전극을 씻은 후, 50초 동안 quiet time을 준다. 초기전위를 -0.9 V로 하고 -0.3 V로 양의 방향(positive)으로 주사하면서 전류를 측정하였다. 펄스차이 전압전류법 실험에 사용된 펄스진폭(pulse amplitude)은 50 mV이었고, 주사속도(scan rate)는 20 mV/sec이었다. 마지막으로, 전극표면 재생단계로 전류 측정이 끝난 작업전극은 수식하기 전에 매번 0.05  $\mu$ m  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 현탁용액으로 연마하여 증류수로 여러 번 씻은 후, 전극 표면의 흡착고체를 제거하기 위해 초음파 세척기로 약 3분 정도 세척한 후, 전기 드라이어로 건조시키면 전극이 재생된다. 재생된 전극의 확인은 측정하려고 하는 금속이온(Pb(II))을 제거한 후 지지전해질만을 셀에 넣고 전류를 측정해 봄으로써 확인할 수 있다. 이때 특이할 만한 아무런 봉우리가 나타나지 않는다.

으로써 전극의 재생을 확인할 수 있었다. 이러한 재생 단계는 반복하여 사용될 수 있고, 화학수식전극의 표면을 매우 쉽고 간단하게 재생할 수 있다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 순환전압전류법에 의한 여러 수식전극들의 비교

Nafion-Tetren-glycerol이 수식된 유리탄소전극을 사용하여  $1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II) 용액에서  $-0.2$  V~ $-0.8$  V 범위에서 얻은 순환전압전류곡선이다(Fig. 1). Fig. 1(a)의 곡선은 아무것도 수식되지 않은 전극의 순환전압전류곡선으로 아무런 봉우리가 잡히지 않음을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)는 nafion만으로 수식된 전극의 순환전압전류곡선으로 작은 산화봉우리가 나타난다. Fig. 1(c)는 nafion-Tetren이 수식된 전극에서 순환전압전류법을 수행한 것으로 봉우리 크기가 증가하였다. Fig. 1(d)는 nafion-Tetren-glycerol이 수식된 전극에서 얻어진 순환전압전류곡선으로 다른 전극에 비해 훨씬 큰 산화 봉우리가 얻어짐을 확인할 수 있다. 따라서, 화학수식되지 않은 전극에 비해 수식된 전극의 감도가 증가하며

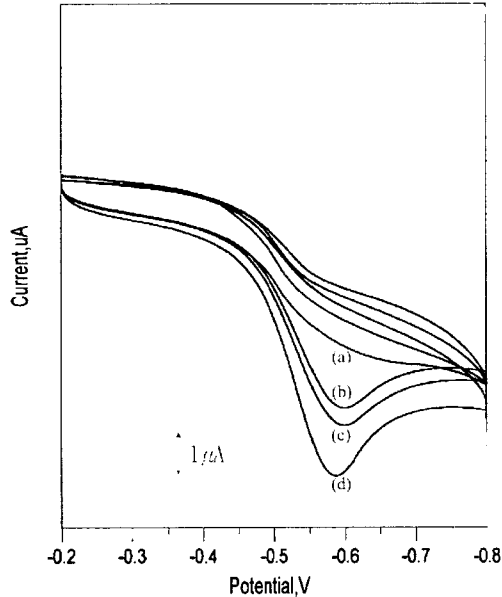


Fig. 1. Comparison of cyclic voltammograms with various modified electrodes: (a) non-modified, (b) 1% nafion-, (c) 1% nafion+ $5.0 \times 10^{-4}$  M Tetren-, (d) 1% nafion+ $5.0 \times 10^{-4}$  M Tetren+0.14 M glycerol-, in pH 4.5 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II). Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

특히, 전극에 nafion-Tetren-glycerol을 수식시켰을 경우 봉우리가 가장 크게 측정됨을 알 수 있다.

#### 2. 수식자들의 최적 농도조건과 필름두께

##### 1) Nafion의 최적 농도

$5.0 \times 10^{-4}$  M Tetren+0.14 M glycerol(농도고정) 대 nafion의 농도변화에 따라 조제된 용액을 유리탄소전극에 떨어뜨려 수식전극을 만들었고, 이 수식전극에  $1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II) 이온을 5분 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) Tetren의 최적 농도

1% nafion+0.14 M glycerol(농도고정) 대 Tetren의 농도변화에 따라 조제된 용액을 유리탄소전극에 떨어뜨려 수식전극을 만들고, 이 수식전극에  $1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II) 이온을 5분 동안 사전농축시킨 후 펄스차이 전압전류곡선의 봉우리전류를 측정했다.  $5.0 \times 10^{-4}$  M Tetren일 때 봉우리전류가 가장 큼을 알 수 있었다(Fig. 3).

##### 3) Glycerol의 최적 농도

1% nafion+ $5.0 \times 10^{-4}$  M Tetren(농도고정) 대 glycerol

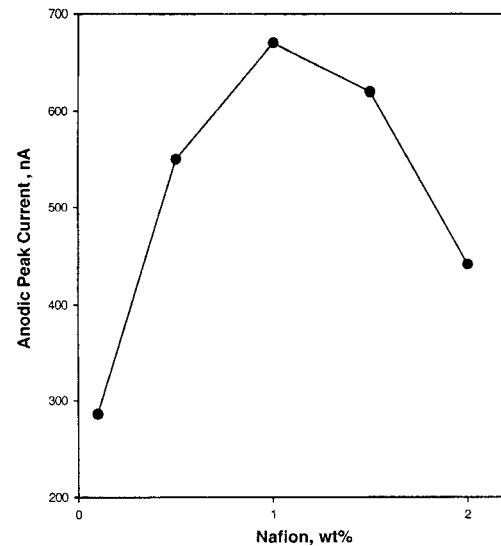


Fig. 2. Dependence of differential pulse peak currents on various nafion concentrations at nafion-Tetren( $5.0 \times 10^{-4}$  M)-glycerol(0.14 M)-modified glassy carbon electrodes in pH 4.5 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II) ion. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

의 농도변화에 따라 조제된 용액을 유리탄소전극에 떨어뜨려 수식전극을 만들어, 이 수식전극에  $1.0 \times 10^{-5}$  M

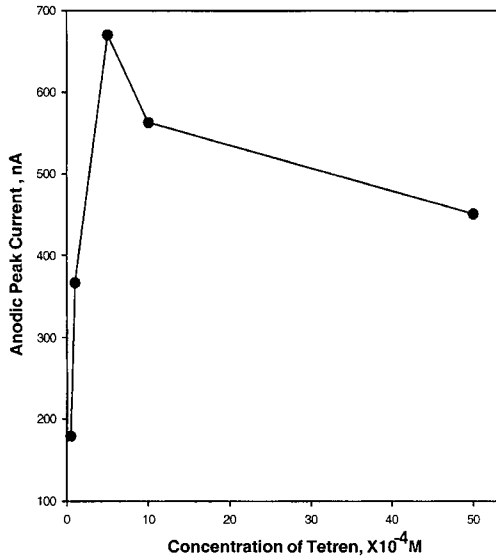


Fig. 3. Dependence of differential pulse peak currents on various Tetren concentrations at nafion(1%)-Tetren-glycerol(0.14 M)-modified glassy carbon electrodes in pH 4.5 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II) ion. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

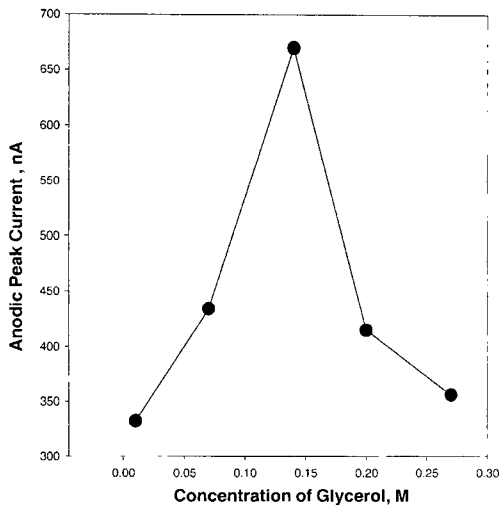


Fig. 4. Dependence of differential pulse peak current on various glycerol concentrations at nafion(1%)-Tetren( $5.0 \times 10^{-4}$  M)-glycerol-modified glassy carbon electrodes in pH 4.5 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II) ion. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

Pb(II) 이온을 5분 동안 사전농축시킨 후 펄스차이 전압전류곡선의 봉우리전류를 측정했다. glycerol 농도가 0.14 M일 때 최고점을 나타냈다(Fig. 4). 1% nafion +  $5.0 \times 10^{-4}$  M Tetren + 0.14 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.<sup>17)</sup> 그러므로, monomer의 형성을 위한 수식자의 양을 결정하기 위해 마이크로주사기로 1% nafion +  $5.0 \times 10^{-4}$  M Tetren + 0.14 M glycerol의 양을 변화시켜 본 결과, 2  $\mu$ l의 수식자를 떨어뜨렸을 때 가장 큰 봉우리전류를 얻을 수 있었다.

2. 실험용액의 최적조건

1) pH의 영향

Nafion-Tetren-glycerol 화학수식전극을 사용하여 Pb(II) 이온을 정량할 때 지지 전해질로 사용되는 완충용액의 pH를 결정하기 위하여  $1.0 \times 10^{-5}$  M의 Pb(II) 이온이 포함된 완충용액의 pH를 3.7에서 5.0까지 변화시켰다. 각각의 완충용액에서 Pb(II) 이온을 5분 동안 사전

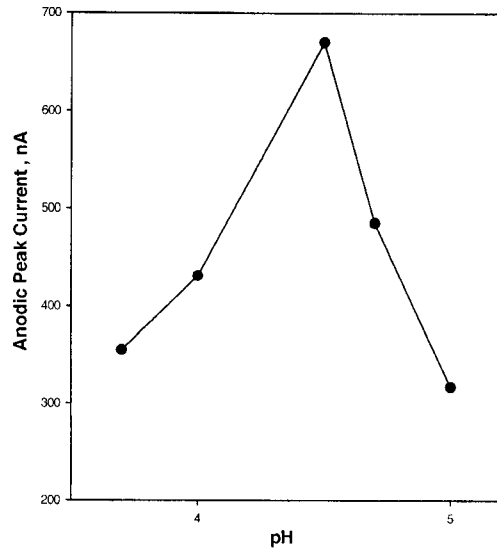


Fig. 5. Dependence of differential pulse peak current on pH variation containing  $1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II) ion at nafion-Tetren-glycerol modified electrodes. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

농축시킨 후  $-0.9$  V에서  $-0.3$  V까지 양의 방향으로 전위를 가하면서 Pb(II) 착물의 산화반응에 대한 감응 전류를 조사하였다. pH의 변화에 따른 펄스차이 전압 전류곡선의 봉우리전류를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 pH가 4.5일 때 봉우리전류는 가장 큰 값을 보였고, 그 외 pH에서는 봉우리전류가 감소하였다.

#### 2) 사전농축시간의 영향

Nafion-Tetren-glycerol로 수식된 전극을 사용하여 Pb(II) 이온을 정량할 때 전극표면에 Pb(II) 이온을 사전농축의 최적시간을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. Pb(II) 이온의 농도가 각각  $1.0 \times 10^{-5}$  M,  $1.0 \times 10^{-6}$  M 및  $1.0 \times 10^{-7}$  M인 시료용액에 대하여 사전농축시간을 변화시키면서 펄스차이 전압전류법을 수행하였다. 시료용액 10 ml에 nafion-Tetren-glycerol 수식전극의 수식시간을 1분에서 20분까지 증가시키면서 Pb(II) 이온을 사전농축하였다. 전위를  $-0.9$  V에서  $-0.3$  V까지 주사하면서 측정된 결과가 Fig. 6이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 납이온의 농도가 다른 세 용액에서 사전농축시간이 길어짐에 따라 산화봉우리전류의 크기가 증가하지만, 5분 이후부터는 봉우리전류의 크기가 거의 일정함을 알 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 시료가 사전농축되기 위한 최적시간을 5분으로 하였다.

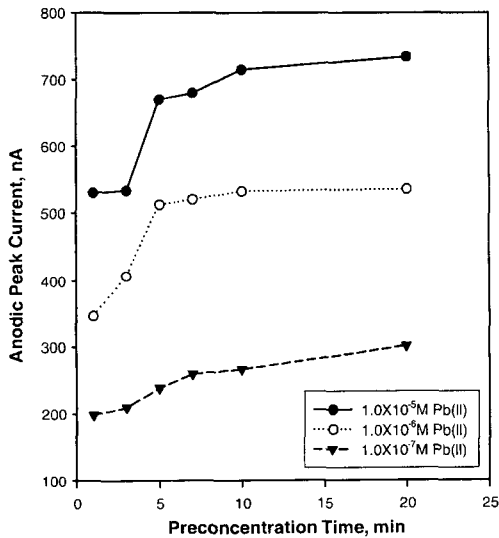


Fig. 6. Dependence of differential pulse voltammetric response on the preconcentration time in pH 4.5 buffer solution containing each  $1.0 \times 10^{-5}$  M,  $1.0 \times 10^{-6}$  M, and  $1.0 \times 10^{-7}$  M Pb(II) ion. Scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

#### 3. 펄스차이 전압전류법에 의한 여러 수식전극들의 비교

$1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II) 이온이 들어있는 완충용액(pH 4.5)에서 5분 동안 사전농축한 후, 유리탄소전극(bare)과 각각 nafion, nafion-Tetren 및 nafion-Tetren-glycerol로 수식된 전극으로 펄스차이 전압전류법의 실험을 한 결과 Fig. 7에서 처럼 산화봉우리전류가  $-0.604$  V  $\pm$  0.015 V(vs. Ag/AgCl)에서 나타났다. 이들의 결과를 보면 bare < nafion < nafion-Tetren < nafion-Tetren-glycerol 전극의 차례대로, Pb(II) 이온 착물의 산화봉우리전류가 증가되었다.

#### 4. 펄스차이 전압전류법에 의한 Pb(II) 이온의 정량

앞에서 조사한 최적실험조건을 바탕으로 nafion-Tetren-glycerol이 수식된 전극을 사용하여  $1.0 \times 10^{-8}$  M ~  $1.0 \times 10^{-6}$  M Pb(II) 이온의 농도범위에서 펄스차이 전압전류법의 봉우리전류를 측정 한 결과, 좋은 직선성의 검량선을 얻었다(Table 1, Fig. 8). 상관계수는 0.9979 이고 Pb(II) 이온의 검출한계는  $5.0 \times 10^{-9}$  M이었다. 한국표준과학연구원에서 인증한 납 표준용액(105-02-PB2)으로 본 실험을 검증한 결과를 Table 2에 나타내었다. 모든 실험은 5회 실시하여 통계처리하였다. 상대표준편차(RSD, relative standard deviation, variation of

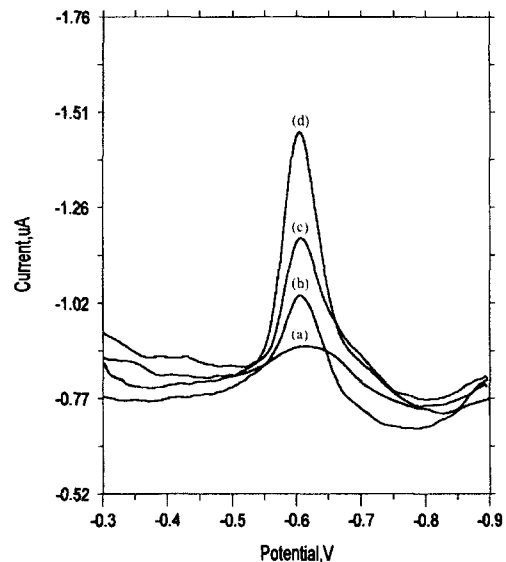
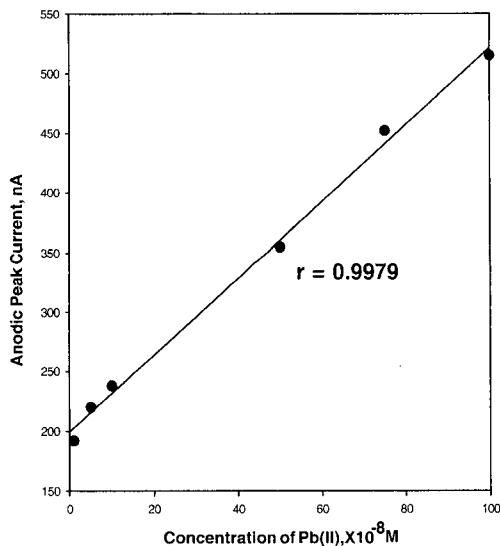


Fig. 7. Differential pulse voltammograms at various modified electrodes: (a) non-modified, (b) 1% nafion-, (c) 1% nafion+ $5.0 \times 10^{-4}$  M Tetren-, (d) 1% nafion+ $5.0 \times 10^{-4}$  M Tetren+0.14 M glycerol-, in pH 4.5 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-5}$  M Pb(II). Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

**Table 1.** Differential Pulse Peak Currents and Potentials for Determination of Pb(II) at the Nafion-Tetren-Glycerol Modified Glassy Carbon Electrodes in pH 4.5 Buffer Solution

Concentration of Pb(II) ( $\times 10^{-8}$ M)	Peak potential( $E_p$ )(mV)	Anodic peak current( $I_{pa}$ )(nA)
1	-568	-192
5	-572	-220
10	-588	-238
50	-608	-355
75	-564	-452
100	-592	-515

**Fig. 8.** Calibration curve for determination of Pb(II) at the electrode modified with nafion-Tetren-glycerol by differential pulse voltammogram. Preconcentration time: 5 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.**Table 2.** Measurements of Pb(II) on Certified Reference Sample(n=5)

Measured concentration ( $\times 10^{-8}$ M)	Coefficient of variation (%)	Certified value ( $\times 10^{-8}$ M)
$4.71 \pm 0.18$	3.89	4.82

coefficient)는 3.89%이었다. t-test 결과 95% 신뢰수준에서  $t_{table}$  값<sup>18)</sup>은 2.776이고,  $t_{calculated}$  값이 1.367이므로  $t_{calculated} < t_{table}$ 이다. 따라서, 우리가 측정 한 값과 한국표준과학연구원에서 인증한 값이 매우 일치함을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

1. Bare < nafion < nafion-Tetren < nafion-Tetren-glycerol 수식전극의 차례대로, Pb(II) 이온 착물의 산화봉우리전류가 증가되었다.

2. 한국표준과학연구원에서 인증한 납 표준용액(105-02-PB2)으로 실험한 결과, 상대표준편차(RSD)는 3.89%이었다.

#### 참고문헌

- Lobinski, R., Witte, C., Adams, F. C., Teissedre, P. L., Cabanis, J. C. and Boutron, C. F. : Organolead in wine, *Nature*, **370**, 24, 1994.
- Boeckx, R. L. : Lead poisoning in children. *Anal. Chem.*, **58**, 274-287, 1986.
- Dong, S. and Wang, Y. : *Electroanalysis*, **1**, 99, 1989.
- Wang, J. : Stripping Analysis, Principles, Instrumentation and Applications, VCH: Deerfield Beach, FL.: 1985.
- 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 dified 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.
- Harris, D. C. : Quantitative chemical analysis, 5th Ed., W. H. Freeman and Company, 1999.
- 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.
- Kiekens, P., Mertens, M., Bogaert, M. and Temmerman, E. : Determination of Mercury by Anodic-stripping Voltammetry Using a Glassy Carbon Rotating Disc Electrode. *Analyst*, **109**, 909-911, 1984.
- 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 elec-

- trodes based on an ionic polymer, *Anal. Chem.*, **53**, 902-904, 1981.
15. 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.
16. 박상희, 박찬주, 박은희, 고영춘, 정근호 : Nafion-EDTA-Glycerol이 수식된 유리탄소전극에서 납(II) 이온의 펄스차이 전압전류법, *한국환경위생학회지*, **28**, 53-58, 2002.
17. Zhong, C.-J. and Porter, M. D. : *Anal. Chem.*, **63**, 709A, 1995.
18. Harris, D. C. : *Quantitative chemical analysis*, 5th Ed., W. H. Freeman and Company, 74, 1999.