

비스무스 나노분말 표지 전극의 카드뮴/납 검출특성에 관한 연구

이경자 · 김현진 · 이희민 · 이상훈 · 이민구 · 이창규*
한국원자력연구원 원자력재료연구부

A Study on Detection Characteristics of Cadmium and Lead for Bi Nanopowder-Labeled Electrode

Gyoung-Ja Lee, Hyoun Jin Kim, Hi Min Lee, Sang Hoon Lee,
Min-Ku Lee and Chang-Kyu Rhee*

Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI),
150-1 Deukjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-303, Republic of Korea

(Received September 3, 2008; Accepted October 10, 2008)

Abstract Trace analysis of Cd and Pb at surface modified thick film graphite electrode with Bi nanopowder has been carried out using square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV) technique. Bi nanopowder synthesized by gas condensation (GC) method showed the size of 50~100 nm with BET surface area, $A_{\text{BET}} = 6.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. For a strong adhesion of the Bi nanopowder onto the screen printed carbon paste electrode, nafion solution was added into Bi-containing suspension. From the SWASV, it was found that the Bi nanopowder electrode exhibited a well-defined responses relating to the oxidations of Cd and Pb. The current peak intensity increased with increasing concentration of Cd and Pb. From the linear relationship between Cd/Pb concentrations and peak current, the sensitivity of the Bi nanopowder electrode was quantitatively estimated. The detection limit of the electrode was estimated to be $0.15 \mu\text{g/l}$ and $0.07 \mu\text{g/l}$ for Cd and Pb, respectively, on the basis of the signal-to-noise characteristics ($S/N=3$) of the response for the $1.0 \mu\text{g/l}$ solution under a 10 min accumulation.

Keywords : Bi nanopowder electrode, Gas condensation method, Cadmium, Lead, Square wave anodic stripping voltammetry

1. 서 론

수질 내 녹아있는 중금속 물질은 화학적 독성을 가지고 있어 미량이라도 장기간 체내에 섭취하게 되면 인체에 치명적인 영향을 주기 때문에 오염물질의 정확한 측정 및 간편하고 신속한 검출은 환경 안전성 및 국민건강에서 매우 중요한 이슈이다. 미량의 중금속을 위한 측정 방법으로는 형광분석법, 자외선 흡광광도법, ICP 발광분광법, ICP 질량분석법 등이 있다[1-5]. 이러한 방법들은 현재 용액 내 중금속 농도를 가장 정밀하게 검출할 수 있는 방법이나 장비가 워낙 고가(수억 이상)이고, 규모가 크며 모두 시

료채취를 통하여 분석이 이루어지므로 샘플을 분석하기 위해서 실험실로 보내는 경우 그 시간 동안 오염의 확산문제를 피할 수 없어 현장분석법으로는 적합하지 못하다.

볼타메트리법을 이용한 중금속 검출용 센서는 선택적 이온의 산화/환원 반응 신호로부터 용액 내 이온의 농도를 검출하는 전기화학센서로서 시스템이 간단하고, 가격이 저렴하며, 측정시간이 수분 이내로 짧으면서 수질 내 여러 이온들의 동시 분석 및 선택적 분석이 가능한 장점이 있다. 수질 내 중금속 검출을 위한 전기화학 센서로 지금까지는 주로 수은전극이 사용되어 왔으나, 수은 전극은 공기 중에 노출되면

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

쉽게 변화하는 특성을 갖고 있어 분석 재현성이 좋지 못하고, 유독성의 수은처리 문제가 까다로워 최근 수은을 대체하기 위한 물질로서 중금속과의 반응성, 액체 내에서의 화학적 안정성이 높은 무독성의 비스무스(Bi) 물질이 친환경 전극 소재로서 주목을 받기 시작하였다[6-11].

한편, 비스무스 필름전극은 비스무스 이온을 포함하는 용액 속에 전압을 가하여 비스무스 필름을 입히기 때문에 측정시마다 전극의 표면세척 및 처리공정이 불가피하여 현장 휴대장비로의 적용에 제약이 있고, 중금속 검출한계가 약 1 ppb로써 기존 수은전극의 검출한계(약 0.1 ppb) 보다 좋지 못한 단점이 있다. 이러한 비스무스 필름전극의 검출한계 및 감도를 향상시키기 위해서 나노크기의 비스무스 입자를 전극물질로 사용할 경우 전기화학적 활성화 면적을 극대화시킴으로써 산화/환원 반응에 관련된 신호를 증폭시켜 이온의 검출한계를 낮추고 감도를 크게 향상시킬 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 가스응축법을 이용하여 최적의 입자특성을 갖는 고성능 비스무스 나노분말을 합성하고 제조된 나노분말이 카본 전극과 화학적으로 잘 결합하도록 나피온을 바인더 물질로 이용하여 표지하였다. 나노 비스무스 표지 센서전극의 중금속 검출성능을 평가하기 위하여 양극벗김전압-전류곡선으로부터 센서전극의 민감도 및 검출한계 값을 정량적으로 결정하였다.

2. 실험방법

2.1. 비스무스 나노분말이 표지된 센서 전극 제조

본 연구에서는 고주파유도가열을 통하여 용융·기화된 금속증기를 냉각·응축 시킴으로써 비스무스 나노분말을 제조하였다[12-15]. 비스무스 seed를 석영관 용기에 담아 유도 코일 내부에 장착하고 고주파 전류를 흘려주면 유도 가열이 점차 진행됨에 따라 금속 seed가 용융되고 표면으로부터 기화가 일어나게 되어 금속 증기가 발생된다. 고온의 비스무스 금속 증기를 냉각·응축시키기 위하여 Ar 가스를 사용하였으며, 반응관 내부에 1.5 l/min의 속도로 Ar 가스를 공급하면서 압력을 80 Torr로 일정하게 유지시켜 주었다. 또한, 연속적인 나노 분말 제조를 위해 seed에 마이크로 크기의 비스무스 분말을 지속적으로 공

급하는 시스템을 사용하였다. TEM 분석 결과 약 50-100 nm의 입자사이즈를 갖는 구형의 비스무스 나노분말이 제조되었음이 확인되었으며 질소가스 흡착법으로 나노입자 표면적을 측정된 결과 $A_{\text{BET}}=6.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 결정되었다.

센서전극을 제조하기 위해 먼저 스크린프린팅법을 이용하여 폴리에스테르(polyester) 필름에 카본잉크를 입힌 후 활성화 면적(active area)을 제외한 부분에 절연층을 입혔다. 이렇게 만들어진 전극의 활성화면 위에 비스무스 나노 분말 분산용액을 일정량 떨어뜨려 건조함으로써 비스무스 나노분말을 표지하였다. 이 때, 비스무스 나노분말 분산용액 제조를 위해 초음파 교반으로 입자의 응집을 풀어주고, 나노분말이 카본층과 화학적으로 잘 결합하도록 바인더 물질로 나피온 용액을 사용하였다.

2.2. 양극벗김전압전류법(anodic stripping voltametric technique)을 이용한 나노 비스무스 표지 센서전극의 중금속 검출 성능 평가

나노 비스무스 표지 센서전극의 중금속 검출 성능 평가를 위하여 삼전극 전기화학 셀(작업전극: 비스무스 표지전극, 보조전극: Pt plate, 기준전극: SCE)을 구축하였다. 양극벗김전압전류법은 환원포텐셜을 가하여 용액 내 중금속 이온들을 비스무스 전극에 부착(아말감 형성)하게 한 뒤, 전위를 증가시켜 아말감을 형성했던 중금속이 자신의 이온화 전위에서 산화되게 하여 산화반응에 관련된 전류치를 측정함으로써 전류수치에 비례한 중금속의 농도를 측정하는 원리이다. 이 때, 더 오랜 시간동안 아말감을 형성시켜 줄 경우 전극의 표면에 더 많은 아말감이 형성되어 높은 분석감도를 얻을 수 있다.

본 실험에서는 환원포텐셜, 환원시간에 따른 피크전류 값의 변화를 살펴 최적의 센서 특성을 나타내는 실험조건을 확립하였고, 납과 카드뮴 이온 농도에 따른 피크전류값을 구하여 센서의 민감도(sensitivity)와 검출한계(detection limit)를 정량적으로 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 나노 비스무스 표지센서를 이용한 납(Pb) 검출 시험

100 ppb의 납 표준용액에서 비스무스 나노분말을

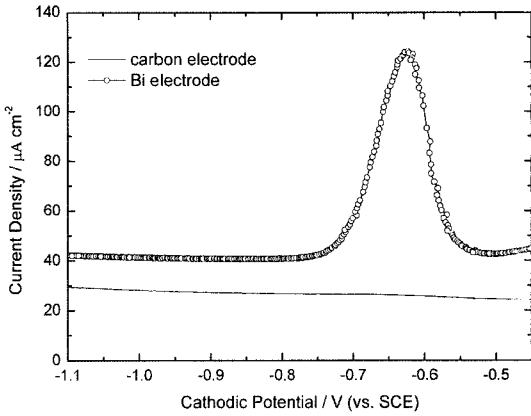
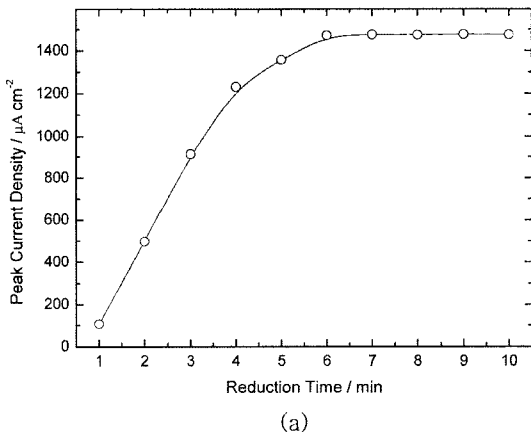
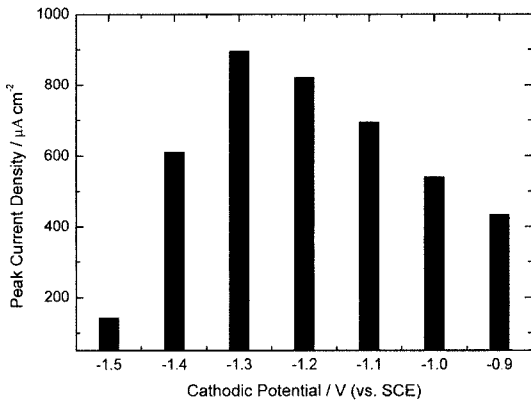


Fig. 1. Square wave anodic stripping voltammograms (SWASV) experimentally measured on the Bismuth nanopowder electrode (---) and carbon electrode (\square) for 100 ppb of Pb solution.



(a)



(b)

Fig. 2. Plots of peak current density against (a) deposition time ($E_{\text{dep}} = -1.3 \text{ V}$) and (b) deposition potential ($t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$), respectively, obtained from the Bi nanopowder electrode for 100 ppb of Pb solution.

표지하지 않은 카본전극과 표지한 전극으로 납 검출 성능을 비교한 결과, 그림 1과 같이 카본전극에서는 납의 산화반응과 관련된 피크가 전혀 관찰되지 않은 반면, 비스무스 표지 전극에서는 약 -0.63 V (vs. SCE)에서 피크를 얻을 수 있었다. 이는 비스무스 나노분말 표면 위에서 납의 아말감이 형성된 뒤 산화되는 반응이 일어났음을 보여주는 결과로써 중금속 검출을 위한 센서물질로 비스무스의 사용 가능성을 보여준다.

환원시간을 변화시켜가면서 납의 산화피크 전류밀도 값의 변화를 살펴본 결과 그림 2(a)에서 보듯이 환원시간이 증가할수록 산화피크 전류밀도 값이 증가하다가 약 6분 이상에서 일정한 값을 보임을 알 수 있었다. 그림 2(b)는 환원포텐셜에 따른 납의 산화피크 전류밀도 값의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 -1.3 V 에서 피크 전류밀도 값이 최대치를 보임을 알 수 있었다. 더 낮은 환원포텐셜에서 전류밀도 값이 감소한 이유는 수소발생 반응이 일어나 비스무스 표면 위에서 납의 아말감 형성이 방해받았기 때문이다. 따라서, 환원 포텐셜 -1.3 V 와 환원 시간 3분에서 납의 농도별 실험을 진행하였고, 납의 검출한계 결정을 위한 실험에서는 환원시간을 10분으로 하였다.

Pb 농도를 1 ppb~30 ppb 사이에서 증가시키면서 피크전류밀도 값을 측정된 결과, 그림 3과 같이 농도에 대한 전류밀도 값이 직선을 나타냄이 확인되었다. 직선의 기울기로부터 비스무스 나노표지 전극의 납에 대한 민감도가 $8.01 \pm 0.20 \mu\text{A/ppb}\cdot\text{cm}^2$ 로 결정되

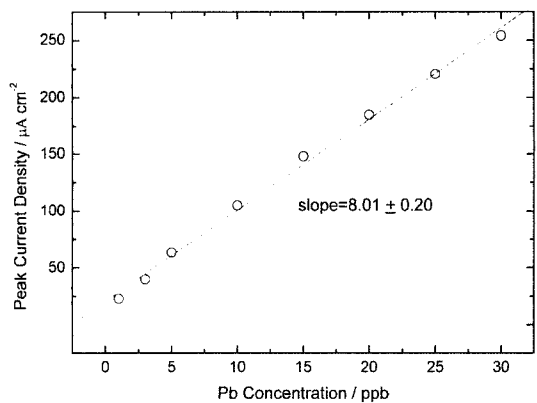


Fig. 3. Dependency of the stripping peak current density on the concentration of Pb ($E_{\text{dep}} = -1.3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$).

었고, 1 ppb의 납 용액으로 10분간 환원시켜 얻은 산화피크로부터 납의 검출한계가 0.06 ppb로 결정되었다(signal to noise ratio(S/N)=3 기준).

3.2. 나노 비스무스 표지센서를 이용한 카드뮴(Cd) 검출 시험

환원 시간과 환원포텐셜을 변화시켜가면서 얻은 카드뮴 이온의 산화피크 전류밀도 값을 측정 한 결과, 그림 4에서 보듯이 환원 포텐셜 -1.3V에서 최대 전류밀도 값을 나타냈으며 환원 시간 9분 이상에서 전류밀도 값이 일정해짐을 확인하였다. 따라서, 납과 마찬가지로 환원 포텐셜 -1.3V와 환원 시간 3분에서 카드뮴 농도별 검출실험을 진행하였고, 카드뮴의 검출한계 결정을 위한 실험에서는 환원시간을 10분으

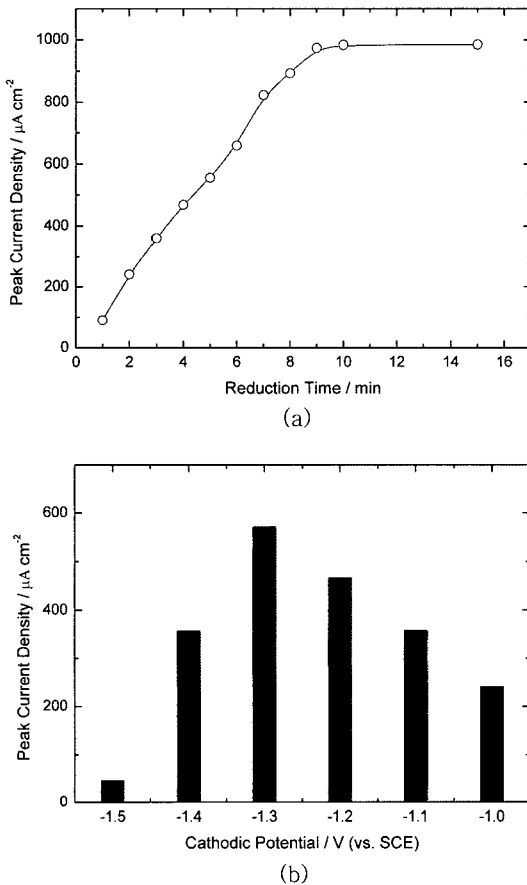


Fig. 4. Plots of peak current density against (a) deposition time ($E_{\text{dep}} = -1.3 \text{ V}$) and (b) deposition potential ($t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$), respectively, obtained from the Bi nanopowder electrode for 100 ppb of Cd solution.

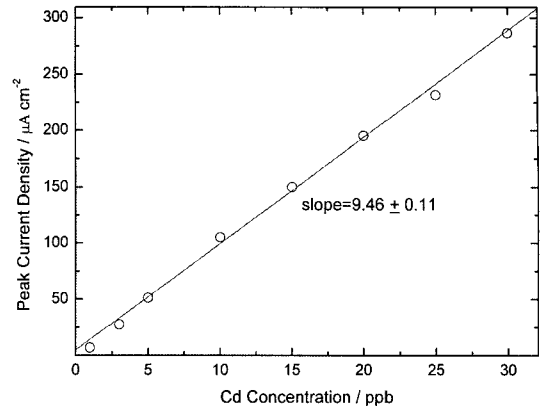


Fig. 5. Dependency of the stripping peak current density on the concentration of Cd ($E_{\text{dep}} = -1.3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$).

로 하였다. 보통 환원시간을 증가시키면 더 많은 금속 아말감이 비스무스 표면에 형성되어 산화반응과 관계된 전류값이 증가함으로써 전극의 민감도가 커지게 되나, 3분 정도의 환원시간도 시그널을 얻기에 충분하므로 본 연구에서는 센서의 민감도 및 검출의 신속성을 동시에 만족시키기 위해 환원시간을 3분으로 결정하였다.

그림 5는 카드뮴 농도를 1 ppb~30 ppb 사이에서 증가시키면서 얻은 산화피크 전류밀도 값을 플롯한 그림이다. 그림 5의 직선영역의 기울기로부터 비스무스 표지센서 전극의 카드뮴에 대한 민감도가 $9.46 \pm 0.11 \mu\text{A/ppb}\cdot\text{cm}^2$ 로 결정되었고, 1 ppb의 카드뮴 용액으로 10분간 환원시켜 얻은 산화피크로부터 카드뮴에 대한 검출한계가 0.12 ppb로 결정되었다(S/N=3 기준).

3.3. 나노 비스무스 표지센서를 이용한 카드뮴 및 납 동시 검출시험

납과 카드뮴을 모두 포함한 표준용액의 농도를 1 ppb~30 ppb사이에서 변화시키면서 측정 한 양극벡킹 전압전류곡선을 그림 6에 나타내었다. -0.87V, -0.63V에서 각각 카드뮴과 납의 산화반응과 관계된 피크가 관찰되었고 농도가 증가함에 따라 전류밀도 값이 증가하였다. 농도에 따른 전류밀도 값을 플롯한 결과 그림 7과 같이 직선을 나타내었으며 직선의 기울기로부터 카드뮴과 납에 대한 센서의 민감도가 $9.01 \pm 0.12 \mu\text{A/ppb}\cdot\text{cm}^2$, $7.15 \pm 0.07 \mu\text{A/ppb}\cdot\text{cm}^2$ 로 각각 결정되었다. 이 값은 카드뮴, 납 단독 검출실험에

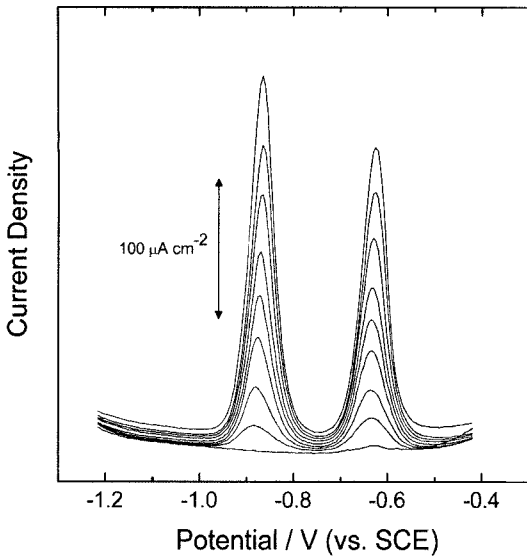


Fig. 6. Square wave anodic stripping voltammograms (SWASV) experimentally measured on the Bismuth nanopowder electrode with the change of Cd and Pb concentrations.

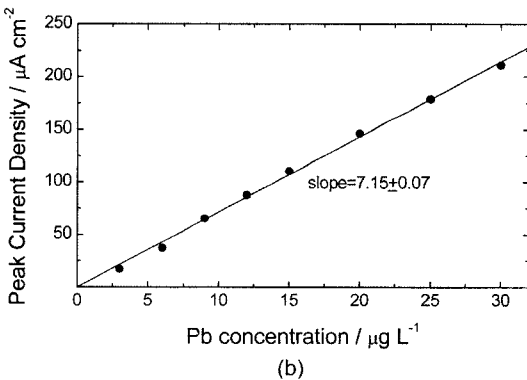
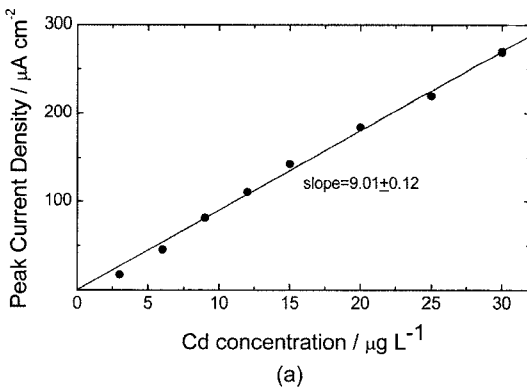


Fig. 7. Dependency of the stripping peak current density on the concentrations of (a) Cd and (b) Pb.

서 결정된 민감도보다 약간 낮은 수치로써 아말감 형성 시 단독 이온으로 용액 내 존재할 경우에 비해 카드뮴, 납 이온이 동시에 존재할 경우 서로 경쟁적으로 비스무스 표면 위에 아말감을 형성했기 때문인 것으로 사료된다.

한편, 1 ppb 용액으로 10분간 환원시켜 얻은 산화 피크로부터 카드뮴 및 납의 검출한계를 결정한 결과 각각 0.15 ppb, 0.07 ppb로 결정되었다. 이는 기존의 비스무스 필름 전극의 검출한계(9, 10, 16)인 0.2~1.2 mg/l(카드뮴), 0.8~0.9 $\mu\text{g/l}$ (납)보다 더 낮은 수치로써, 비스무스 나노분말을 이용하여 활성화면적을 극대화 시킴으로써 비스무스 필름전극에 비해 감도가 훨씬 증가되었기 때문이라 결론 내릴 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스응축법을 이용하여 제조된 비스무스 나노분말을 나피온을 이용하여 도전층 위에 표지함으로써 중금속 검출을 위한 고감도·고신뢰도 센서전극을 제조하였다. 양극벡김전압전류법을 이용하여 카드뮴 및 납 검출특성을 평가한 결과 0.15 ppb, 0.07 ppb로 각각 검출한계가 결정되었다. 이 값은 기존에 보고되고 있는 비스무스 필름전극의 검출한계보다 더 낮은 값으로써 비스무스 나노분말을 이용하여 산화/환원반응과 관련된 활성화면적을 증가시켰기 때문이다. 친환경의 비스무스 나노분말은 중금속 검출을 위한 휴대용 시스템 뿐만 아니라 자동화 온라인 시스템을 위한 전극으로 응용이 가능할 것이다.

감사의 글

본 논문은 원자력 기관고유사업 및 협동연구사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J. P. Riley and S. A. Siddiqui: Anal. Chim. Acta, **181** (1986) 117.
- [2] G. Jialong, G. Gang, L. Xilin and C. Tongyueic: Talanta, **32** (1985) 1072.
- [3] C. M. Elson and C. A. R. Albuquerque: Anal. Chim. Acta, **134** (1982) 393.

- [4] M. A. Floyd, V. A. Fassel, R. K. Winge, J. M. Katzenberger and A. P. D. Silva: *Anal. Chem.*, **52** (1980) 431.
- [5] P. Schramel and I. Wendler: *J. Angerer, Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **69** (1997) 219.
- [6] G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos and M. Sofoniou: *Talanta*, **61** (2003) 603.
- [7] L. Lin, N. S. Lawrence, S. Thongngamdee, J. Wang and Y. Lin: *Talanta*, **65** (2005) 144.
- [8] L. Lin, S. Thongngamdee, J. Wang, Y. Lin, O. A. Sadik and S. Y. Ly: *Anal. Chim. Acta*, **535** (2005) 9.
- [9] S. B. Hocevar, I. Svancara, K. Vytras and B. Ogorevc, *Electrochim. Acta*, **51** (2005) 706.
- [10] I. Svancara, L. Baldrianova, E. Tesarova, S. B. Hocevar, S. A. A. Elsuccary, A. Economou, S. Sotiropoulos, B. Ogorevc and K. vytras, *Electroanalysis*, **18** (2006) 177.
- [10] J. Wang, D. Lu, S. Thongngamdee, Y. Lin and O. A. Sadik: *Talanta*, **69** (2006) 914.
- [11] A. Y. Yermakov, M. A. Uimin, A. A. Mysik, A. Y. Korobeinikov, A. V. Korolyov, N. V. Mushnikov, T. Goto, V. S. Gaviko and N. N. Schegoleva: *Mater. Sci. Forum*, **386-388** (2002) 455.
- [12] Y. R. Uhm, W. W. Kim and C. K. Rhee: *Phys. Stat. Sol. A*, **201** (2004) 1934.
- [13] B. S. Han, C. K. Rhee, M. K. Lee and Y. R. Uhm: *IEEE Transactions on magnetics*, **42** (2006) 3779.
- [14] Y. R. Uhm, B. S. Han, M. K. Lee, S. J. Hong and C. K. Rhee: *Mater. Sci. and Eng. A*, **449-451** (2007) 813.
- [15] S. B. Hocevar, J. Wang, R. P. Deo and B. Ogorevc: *Electroanalysis*, **14** (2002) 112.