

친환경 비스무스 필름 전극을 이용한 중금속 분석 최적조건 도출 및 현장 적용성 평가

Evaluation of Field Application and Optimum Operational Condition for Heavy Metals Analysis Using Environment-Friendly Bismuth Film Electrode

김소연 · 양용운* · 전숙례[†]
So Youn Kim · Yong Woon Yang* · Sook Lye Jeon[†]

한국바이오시스템(주) KORBI환경연구소 · *계명문화대학 소방환경안전과
R&D Center, KORBI Co. Ltd. · *Department of Fire & Environmental Safety, Keimyung College University

(2011년 1월 12일 접수, 2011년 2월 28일 채택)

Abstract : This study was conducted to establish the optimal electrolyte and bismuth concentrations using bismuth film electrode in laboratory and to confirm the possibilities of using this operational condition for heavy metals monitoring in field. In lab test, heavy metal measurement was not accurate more than 600 ppb when heavy metal (Pb, Cd, Zn) range 100~1,000 ppb was measured with bismuth 2,000 ppb. So, bismuth and heavy metal was reacted about 1:1 with ASV method. In electrolyte test, 0.1 M acetate buffer (pH 4.5), 0.1 M chloroacetate buffer (pH 2.0), 0.1 M HCl (pH 2.0), 0.1 M HNO₃ (pH 2.0) was tested. As a results, 0.1 M acetate buffer was most suitable in ASV measurement with bismuth film electrode. In field application, Pb, Cd and Zn was measured respectively 36~45 ppb, 84~91 ppb, 90~98 ppb when heavy metal (Pb, Cd, Zn) 100 ppb was spiked in field sample. These results were identified of matrix effect in field sample, So relationship between heavy metal measurement and matrix effects will be studied.

Key Words : Heavy Metal, Electrolyte, Anodic Stripping Voltammetry, Bismuth Film Electrode

요약 : 본 연구는 실험실 조건에서 비스무스 필름 전극(Bismuth film Electrode)을 사용한 양극산화 stripping 분석법(Anodic Stripping Voltammetry)에서 비스무스의 첨가 농도와 적정 전해질을 선택하여 최적 조건을 산출하고 최적조건을 기반으로 현장에서 중금속 모니터링 가능 여부를 확인하고자 하였다. 비스무스(Bi)와 혼합중금속(Pb, Cd, Zn) 실험을 통해 정확한 중금속의 측정을 위해서는 측정하고자 하는 중금속보다 1:1 이상의 비스무스가 첨가되어야 하는 것으로 나타났다. 전해질 테스트에서는 0.1 M acetate buffer (pH 4.5), 0.1 M chloroacetate buffer (pH 2.0), 0.1 M HCl (pH 2.0), 0.1 M HNO₃ (pH 2.0) 중 0.1 M acetate buffer가 비스무스 필름전극을 이용한 중금속 분석에 적용 가능한 것으로 나타났다. 현장 적용시, 중금속 표준용액 100 ppb 첨가 테스트 결과 Pb는 36~45 ppb, Cd는 84~91 ppb, Zn는 90~98 ppb가 측정되었다. 첨가한 중금속보다 낮은 농도로 중금속이 측정되는 것은 현장수 매질 효과에 의한 것으로 파악되었으며, 추후 현장수 매질과 중금속 측정의 상관관계에 대한 연구가 진행될 예정이다.

주제어 : 중금속, 전해질, 양극산화 stripping 분석법, 비스무스 필름전극

1. 서론

산업이 발달함에 따라 빈번한 수질오염사고가 발생하고 있으며, 매년 수백 가지 이상의 인체에 유해한 물질이 등록되고 있다. 이중 중금속은 대표적인 오염물질로 그 자체 독성뿐만 아니라 생체 내에서 분해되지 않고 축적되어 최종 소비자에게 다양한 질병을 유발시키기 때문에 그 위험성은 매우 크다. 이에 국내에서는 수질기준항목에 중금속을 유해물질로 지정하여 관리하고 있다.¹⁾

유해한 중금속을 관리하기 위해서는 무엇보다 중금속의 정확한 측정이 중요하다. 중금속을 측정하는 방법으로는 크게 분광학적인 방법과 전기화학적인 방법이 있다. 분광학적인 방법으로는 유도결합플라즈마분광광도기(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer)와 원자흡광광도계(AAS, Atomic Absorption Spectroscopy)가 있다. 유도결합플라즈마 분광광도기는 고주파 유도

결합 플라즈마를 광원으로 측정하고자 하는 금속을 들뜬 상태로 만든 후 바닥상태로 에너지를 방출할 때 이를 측정하여 금속을 정량 및 정성하는 방법이며, 원자흡광광도계는 불꽃으로 시료를 태워 원자화된 시료의 고유파장을 측정하여 금속을 정량 및 정성하는 방법이다. 하지만 분광학적인 방법은 전처리 과정 및 분석 과정이 복잡하기 때문에 수계 내에서 중금속 오염을 연속적으로 모니터링 하기에는 한계가 있다.²⁾

전기화학적인 방법은 작업전극(working electrode), 기준전극(reference electrode), 보조전극(counter electrode) 3개 전극을 사용하여 측정하는 것으로, 작업 전극 표면에서 측정하고자 하는 중금속의 산화 환원 반응에 의해 발생하는 전류값을 측정해 중금속의 정량 및 정성 분석이 가능하다. 전기화학방식을 이용한 중금속 측정은 2000년 이후 연구가 활발하게 진행되었으며, ppt 수준까지 중금속 측정이 가능하다는 연구결과가 있다.^{1,3)} 또한 측정원리가 간단하며 복잡

[†] Corresponding author E-mail: jnostoc@nate.com Tel: 031-478-3588 Fax: 031-478-3589

한 전처리 과정 없이 매우 신속하게 측정이 가능하기 때문에 수계 내에서 중금속을 실시간으로 연속 모니터링이 가능하다.

전기화학 측정방식에서 가장 중요한 역할을 하는 것은 측정하고자 하는 중금속의 산화 환원 반응이 일어나는 작업 전극이다. 이는 작업 전극의 표면에서 모든 전기화학 반응이 일어나며 작업 전극의 측정 전압 영역(potential window)에 따라 측정하고자 하는 금속의 종류가 달라지기 때문이다.

광범위하게 사용하는 작업전극은 크게 HMDE (hanging mercury drop electrode)와 같은 수은 전극(mercury electrode)과 수은 필름 전극(mercury film electrode)이다.³⁾ 이 방법을 측정 금속간의 아말감 형성에 의해서 전기화학적으로 금속을 측정한다. 그러나 수은은 액상으로 다루기 어려우며, 독성이 매우 강해 취급이 쉽지 않다.

그러므로 최근에는 수은을 대체할 수 있는 gold, carbon 등과 같은 소재를 작업전극으로 이용한다.³⁾ 특히 비스무스 필름전극(Bismuth film electrode)은 독성이 있는 수은 전극 대신 미량의 중금속을 정밀하게 측정하는 친환경 전극으로 이용되고 있다.^{4,5)}

따라서 본 연구에서는 비스무스 필름전극을 이용한 양극산화벗김분석법(ASV, Anodic Stripping Voltammetry)으로 미량의 중금속을 측정하기 위한 최적 조건을 확립하고 이를 바탕으로 중금속 자동측정시스템을 구성하여 현장에 적용함으로써 수계 내 연속적인 중금속 모니터링 가능 여부를 확인하기 위해 수행되었다.

2. 원리 및 측정 조건

2.1. 측정 원리 및 중금속자동측정 시스템 구성

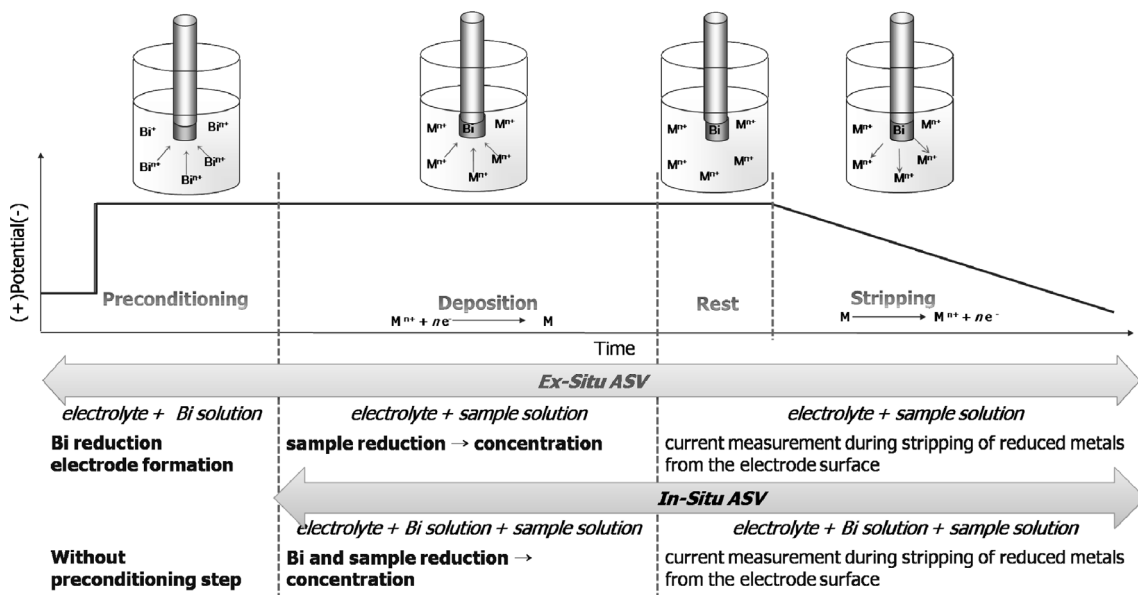


Fig. 1. Principle of ASV (Anodic Stripping Voltammetry).

본 연구에 적용한 양극산화벗김분석법의 원리는 Fig. 1에 나타난 것처럼 4단계로 이루어진다. 첫 번째는 Precondition 단계로 ex-situ 방법에서는 작업 전극 표면에 금속필름을 형성하는 단계로 이용되며, In-situ 방법에서는 전기화학적 세정 단계로 이용된다.⁵⁾ 두 번째는 deposition 단계로 측정하고자 하는 중금속에 최대 음의 전압을 주사하여 작업 전극 표면에 환원된 중금속을 농축시키며 농축 시간에 따라서 측정 신호값은 달라진다. 즉, 미량의 중금속을 측정할 경우 농축 시간을 길게 하여야 하며, 고농도의 중금속을 측정할 때에는 농축 시간을 짧게 하여도 고감도로 측정 가능하다. 세 번째는 quiet 단계로 deposition 단계에서 측정하고자 하는 중금속이 농축된 작업전극의 표면을 안정화 시키는 단계이다. 마지막으로 stripping 단계는 작업 전극 표면에 농축된 중금속을 음의 전압에서 양의 전압으로 주사함으로써 중금속이 산화되어 벗겨져 나오는 단계이다. 이때 작업 전극 표면에서 중금속이 벗겨져 나올 때 발생하는 전류값에 비례하여 측정 중금속의 농도를 정량 분석하며, 벗겨져 나올 때 측정되는 전압의 위치에 따라서 측정 중금속을 정성 분석한다.^{1,3,4,6,7)}

전압을 주사하는 방법에 따라 선형주사 벗김분석법(Linear Sweep Stripping Voltammetry, LSSV), 정상펄스 벗김분석법(Normal Pulse Stripping Voltammetry, NPSV), 사각파 벗김분석법(Differential Pulse Stripping Voltammetry), 사각파 벗김 분석법(Square Wave Stripping Voltammetry)으로 구분되며 본 연구에서는 사각파 벗김 분석법을 사용하였다.^{1,3,4,6,7)}

또한 전기화학측정 방식은 전극 형성 과정에 따라 Ex-situ와 In-situ로 구분된다. Ex-situ 방법은 전해질 내에 전극으로 사용되는 금속만 주입하여 필름을 형성한 후 측정하고자 하는 중금속을 주입하여 측정하는 방법이며, In-situ 방법은 필름전극으로 사용되는 금속과 측정하고자 하는 중금속을 동시에 주입하여 측정하는 방법이다. 본 연구에서는

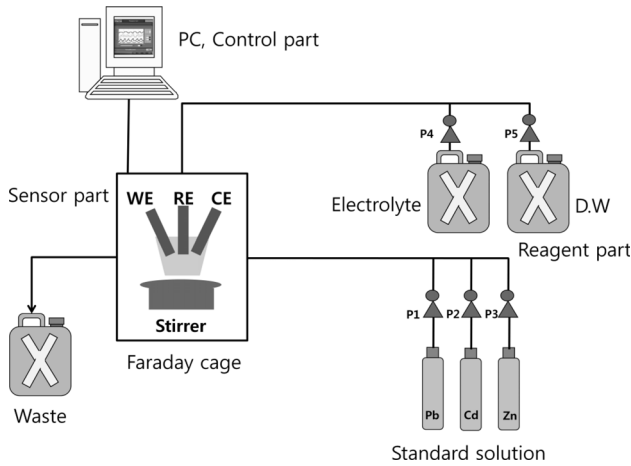


Fig. 2. Schematic diagram of heavy metal auto-analyzing system.

는 In-situ 방법을 사용하였다.⁸⁾

상기의 측정 원리를 기반으로 중금속 자동측정시스템을 구성하였으며 Fig. 2에 나타내었다. 중금속 자동측정시스템은 크게 센서부, 시약부, 제어부로 구성된다. 센서부는 외부 신호 간섭을 방지하기 위해 패러데이케이지 내에 작업전극(5 mm, BAS, UK), 기준전극(Ag/AgCl, Metrohm, Switzerland), 보조전극(3 mm by 4 mm, Pt plate)으로 구성하였다. 시약부는 중금속 표준용액(Pb, Zn, Cd), 전해질, 증류수로 구성되며 펌프를 이용해 자동으로 공급할 수 있도록 하였다. 제어부는 Labview (NI, Ireland) 프로그램을 사용하여 하드웨어의 제어 및 데이터의 수집이 가능하도록 구성하였다.

2.2. 장치 및 시약

실험실 분석시, Electrochemical workstation은 CHI (USA)사의 660A 모델을 이용하였다. 기준전극은 Metrohm사의 Ag/AgCl (3 M KCl)을 사용하였으며, 보조전극은 pt plate (3*4 mm)를 사용하였다. 작업전극은 BAS사의 glassy carbon (5 mm) 전극에 비스무스 필름을 형성하여 이용하였다. 중금속 표준용액(Pb, Cd, Zn) 및 비스무스 표준용액은 KANTO (Japan)사의 AAS 분석용 1,000 ppm을 적정 농도로 희석하여 사용하였다. 지지전해질로는 0.1 M acetate buffer (pH 4.5), 0.1 M chloroacetate buffer (pH 2.0), 0.1 M HCl (pH 2.0), 0.1 M HNO₃ (pH 2.0)를 사용하였으며, 증류수는 3차 증류수를 사용하였다. Electrochemical cell은 아크릴 소재를 사용하였으며, 총 용량은 50 mL이며 측정 용량은 40 mL이다. 현장 시료 분석은 국가수질자동측정망 조건에 맞추어 현장수를 10 um 필터(Wool fiber, Ø60*265, Korea)로 여과한 후 사용하였다.

2.3. 분석방법

본 연구에서 양극벗김분석법 측정시 전압 주사 방법은 다수의 문헌 자료를 바탕으로 사각파벗김분석(Square wave stripping voltammetry)를 사용하였다. 또한 필름 형성방법은 자동측정시스템에 적용 가능하도록 용액의 교체 없이

Table 1. Parameters of ASV (Anodic Stripping Voltammetry) with bismuth film electrode

parameters	Condition
precondition potential (V)	0.3
precondition sec (Sec)	30
deposition potential (V)	-1.4
deposition sec (sec)	360
quiet potential (V)	-1.4
quiet sec (sec)	10
Initial potential (V)	-1.4
Final potential (V)	0.2
Increment (V)	0.005
Amplitude (V)	0.025
scan rate (Hz)	30.1
sensitivity (A/V)	1* ^e -5

전극 필름을 형성하여 시료의 중금속 측정이 가능한 In-situ 방법으로 진행하였다. 본 연구에서 사용한 사각파 벗김분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 측정 조건은 실험실 조건의 연구결과를 바탕으로 현장 테스트에도 적용하여 진행하였다.

Precondition단계는 비스무스가 측정되는 전압(0.2 V)보다 높은 전압을 주사하여 전극표면에 붙은 이물질을 산화시키는 전기화학 세정단계로 설정하였으며, 0.3 V에서 30초 동안 진행하였다. Deposition 단계는 작업전극 표면에 측정하고자 하는 중금속과 비스무스를 최대 농축시키기 위해서 진행되는 단계로 -1.4 V에서 360초로 하였다. Stripping 단계의 potential은 -1.4 V에서 0.2 V까지 30.1 Hz 속도로 주사하였다. 진폭(Amplitude)는 0.025 V, 주기(Increment)는 0.005 V로 설정하였다.

2.4. 비스무스 주입 농도 산정

본 연구에서는 비스무스의 최적 주입농도를 산정하기 위해서 비스무스 2,000 ppb농도에서, 혼합중금속(Pb, Cd, Zn) 각각 100~1,000 ppb 범위의 농도를 측정하였다. 주입된 비스무스 농도와 측정하고자 하는 중금속 농도 비율을 통해 최적의 비스무스 주입 농도를 산정하였다.

2.5. 최적의 지지전해질 산정

본 연구에서는 비스무스 이용한 중금속 분석시 최적 전해질을 산정하기 위해 전기화학적 측정방법에서 주로 사용되는 전해질인 0.1 M acetate buffer (pH 4.5), 0.1 M chloroacetate buffer (pH 2.0), 0.1 M HCl (pH 2.0), 0.1 M HNO₃ (pH 2.0)를 사용하였다.⁹⁾

Pb, Cd, Zn 중금속 표준용액(Pb 20 ppb, Cd, 20 ppb, Zn 40 ppb)을 혼합 테스트하여 전해질에 대한 중금속의 반응을 확인하였으며, Zn는 반응감도가 낮아 다른 중금속보다 두 배의 농도로 테스트를 진행하였다.

2.6. 현장적용 테스트

현장 적용 테스트는 중금속 자동측정시스템의 현장적용 가능성을 확인하는 동시에 현장에서 발생하는 문제 파악 및 현장수에 포함된 중금속 이외의 간섭물질에 의한 매트릭스 효과(matrix effect)를 확인하기 위해 진행하였다. 현장 테스트는 한강 수계 내 측정소에서 진행하였다. 현장수는 국가 수질자동측정망 조건에 맞추어 10 um 필터로 여과하여 사용하였으며 선행 연구결과 상수원 측정망의 중금속이 검출되지 않음을 고려하여, 중금속 표준용액인 Pb, Cd, Zn을 각각 100 ppb를 첨가하여 진행하였다. 연구조건은 비스무스 주입량 산정 및 전해질 산정 실험을 통해서 얻어진 최적 측정조건을 적용하였으며 측정 주기는 1시간으로 하였다.

또한 현장수에 중금속 표준용액을 첨가하여 테스트 시 매트릭스에 의한 영향을 파악하기 위해 중금속이 포함된 시료를 콜라스(KOLAS) 인증기관에 의뢰하여 분광학적 방법과 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비스무스 주입 농도 산정

비스무스 필름전극 사용시 주입하는 비스무스 농도는 측정하고자 하는 중금속의 측정값에 영향을 준다.⁵⁾ Ex-situ방법에서는 측정하고자 하는 중금속 농도의 10배 이상 비스무스를 주입하여 하며,^{3,5)} In-situ방법에서는 비스무스의 주입 농도를 측정하고자 하는 중금속 농도의 두 배 이상을 주입해야 한다.^{5,8)}

본 연구에서 비스무스 2,000 ppb일 때, 혼합금속(Pb, Zn, Cd)을 100~1,000 ppb 농도범위로 측정한 결과 Fig. 3에 나타난 것처럼, 측정농도 600 ppb보다 높은 농도에서 3개 중금속 모두 더 이상 측정 신호값이 증가하지 않아 측정값에 오차를 나타내었다. 주입한 비스무스 농도와 측정 중금속의 농도 비율을 단일 항목별로 산정해 볼 때, 비스무스 주입 농도가 측정 중금속의 최소 3배 이상에서 정확한 측정값을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 작업전극 표면에 형성된 비스무스 필름의 표면적의 한계로 측정하고자 하는 중금속의 농도가 600 ppb보다 높은 농도에서는 전극 표면에 농축된 중금속이 더 이상 농축되지 못하여 측정 신호값이 증가하지 못한 것으로 파악된다. 따라서, 비스무스 주입 농도 2,000 ppb에서 측정금속 농도가 600 ppb 이상에서 오차값이 측정됨으로 단일 항목별로 산정해 보면 약 3:1이며, 혼

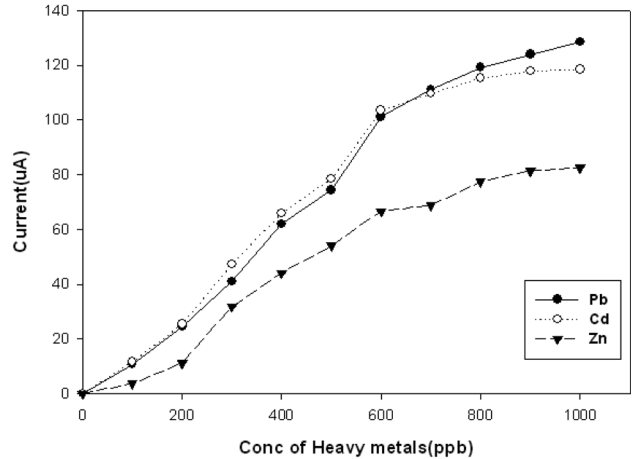


Fig. 3. Saturation curve of heavy metals at bismuth concentration of 2,000 ppb.

합 금속의 농도를 고려해 볼 때, 3개 항목의 총 농도는 1,800 ppb이므로 주입된 비스무스 농도와는 비율은 약 1:1이다. 따라서 본 연구에서 미량의 Pb, Cd, Zn 동시 측정시, 비스무스의 최적 주입량은, 혼합금속 측정비율을 고려하여 측정하고자 하는 중금속 각각의 농도를 합산한 총 농도와 1:1 비율로 주입하였다.

3.2. 최적의 지지전해질 산정

지지전해질은 전기화학에서 저항을 최소화 시켜 안정적인 확산전류의 측정을 위하여 사용하며⁴⁾ 측정전압의 영역에도 영향을 준다. 또한 분석화학에서는 전기화학 분석시 미량의 중금속을 해리된 이온 상태로 유지해주고 측정 감도를 높이는 역할을 한다. 따라서 최적 지지전해질의 선택은 미량 중금속 측정시 매우 중요한 인자 중 하나이다.

본 연구에서는 비스무스 필름 전극을 이용하여 Pb, Cd, Zn 분석시 최적의 지지전해질을 산정하기 위해 0.1 M acetate buffer (pH 4.5), 0.1 M chloroacetate buffer (pH 2.0), 0.1 M HCl (pH 2.0), 0.1 M HNO₃ (pH 2.0)를 테스트하였다.

테스트 결과 Table 2에 나타난 것처럼 0.1 M chloroacetate buffer (pH 2.0) 전해질은 측정 전압이 Pb -540 mV, Cd -730 mV, Zn -975 mV였으며, 검출 전류는 Pb 6.67 uA, Cd 6.71 uA, Zn 4.26 uA였다. 0.1 M acetate buffer (pH 4.5) 전해질은 측정 전압이 Pb -555 mV, Cd -795 mV, Zn -1,130 mV였으며, 검출 전류는 Pb 21.71 uA, Cd 35.36 uA, Zn 35.09 uA였다. 0.1 M HCl (pH 2.0) 전해질은 측정 전압이 Pb -530 mV, Cd -780 mV였으며, 검출 전류는 Pb 13.80 uA, Cd 5.54

Table 2. Comparison of measurement of Pb, Cd and Zn with kinds of electrolyte

Electrolyte	Potential(mV)			Current(uA)		
	Pb (20 ppb)	Cd (20 ppb)	Zn (40 ppb)	Pb (20 ppb)	Cd (20 ppb)	Zn (40 ppb)
0,1 M chloroacetate buffer	-540	-730	-975	6,668	6,713	4,257
0,1 M acetate buffer	-555	-795	-1130	21,71	35,36	35,09
0,1 M HCl	-530	-780	-	13,8	5,537	-
0,1 M HNO ₃	-510	-725	-	6,493	12,14	-

uA였고, Zn은 검출되지 않았다. 0.1 M HNO₃ (pH 2.0) 전해질은 측정 전압이 Pb -510 mV, Cd -725 mV였으며, 검출 전류는 Pb 6.49 uA, Cd 12.14 uA였고, Zn은 검출되지 않았다.

0.1 M chloroacetate buffer (pH 2.0), 0.1 M HCl (pH 2.0), 0.1 M HNO₃ (pH 2.0) 전해질에서는 Zn이 낮게 측정되거나 측정되지 않았으며 측정 중금속 전압의 위치가 양의 전압으로 이동되어 측정되었다. 이는 높은 수소이온농도에 의해서 산화환원 전위값이 양의 전압으로 이동된 것이다. 특히 Zn (-1.1 V)은 수소과전압 부근에서 측정되어 수소이온 농도가 높은 전해질은 Zn의 측정감도에 큰 영향을 끼치는 것으로 판단된다. 또한 작업 전극 표면에 물의 전기분해에 의한 수소기체 발생으로 바탕전류의 노이즈 형성 및 측정감도에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

이에 반해 0.1 M acetate buffer (pH 4.5) 전해질은 Pb, Cd, Zn 3개 금속 모두 측정 가능하며, 특히 Zn의 경우, 신호값이 수소과전압과 명확히 구분되어 측정되었다. 또한 작업 전극 표면에 수소기체가 발생되지 않았다.

따라서 비스무스 필름 전극을 이용한 중금속 측정시에는 0.1 M acetate buffer (pH 4.5) 전해질이 가장 적합한 것으로 판단하였다. 또한 수소이온농도의 영향을 Pb, Cd보다 Zn 시 크게 받는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 현장 적용 테스트 결과

측정 시료는 국가수질자동측정망 조건을 고려하여 10 um 필터로 여과한 현장수에 중금속 표준용액인 Pb, Cd, Zn을 각각 100 ppb씩 첨가하여 사용하였으며, 비스무스 주입 농도는 실험실 조건을 기반으로 측정하고자 하는 최종 중금속 농도와 동일한 농도인 300 ppb를 주입하였으며, 지지전해질은 0.1 M acetate buffer (pH 4.5)를 적용하였다.

현장 테스트 결과, Fig. 4에 나타난 것처럼, Pb은 36~45 ppb, Cd는 84~91 ppb, Zn은 90~98 ppb 측정되었다. 먹는물 수질공정시험법(ES 05402.4a 납-양극법전압전류법)에 제시된 정확도 ±25% 기준을 고려해 볼 때, Cd, Zn은 오차율 ±10% 내외로 기준에 포함되지만 Pb은 오차율 ±50% 이상의 오차를 나타내었다. 이는 현장수에 포함된 유기물 및 간섭 요인에 의한 매질효과가 원인인 것으로 판단된다.

또한 전기화학 분석법과 분광학적 분석법과의 비교 분석을 위해서 동일 시료를 ICP (Optima 5300DV, Perkin Elmer, USA) 분석한 결과, Pb은 46 ppb, Cd는 93 ppb, Zn은 108 ppb로 측정되었다. ICP 분석결과는 전기화학 분석법과 동일하게 Cd와 Zn은 오차범위 ±10% 범위 내에서 측정이 되었지만, Pb은 50% 이상의 오차를 나타내었다.

Table 3. Addition and ICP analysis values of standard heavy metals using field sample

	Pb (ppb)	Cd (ppb)	Zn (ppb)
Addition value	100	100	100
ICP analysis value	46	93	108

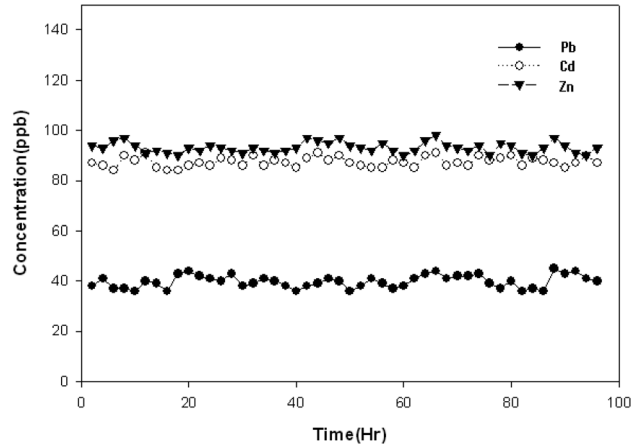


Fig. 4. Monitoring data of standard heavy metals in Han-River stream.

두 가지 분석방법에서 동일한 분석경향을 나타낸 결과를 토대로, 전기화학 분석방법을 통한 수계 내 미량 중금속 모니터링 가능성을 확인하였다.

또한 현장수 매질에 의한 영향은 측정 금속에 따라 그 영향이 다르게 나타남을 확인 하였다. 현장수 내 Pb, Cd, Zn 측정시 Cd와 Zn는 현장수 매질 효과에 따른 간섭효과가 낮은 반면, Pb은 매질에 의한 간섭으로 높은 오차를 나타내었다. 이는 분광학적 방법에서도 동일한 결과를 나타낸 것으로 볼 때, 수계 내 존재하는 중금속 측정 시 매질효과에 의해 측정 불가능한 중금속이 존재함을 의미하며, 이는 수계 내에서 중금속의 정량 분석을 위해 시사하는 바가 크다고 판단된다.

따라서 추후 연구에서는 중금속과 현장수 매질과의 상관관계 및 전처리에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결론

따라서 본 연구에서는 실험실 조건에서 친환경 비스무스 필름전극을 사용한 양극산화법분석법을 이용해 미량의 중금속 측정시 비스무스의 최적 주입 농도 및 최적 지지 전해질 조건을 산출하고 최적조건을 기반으로 수계 내에 존재하는 중금속 모니터링 가능 여부를 확인하는데 목적을 두었으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 비스무스 2,000 ppb 농도 하에 혼합중금속(Pb, Cd, Zn)을 100~1,000 ppb 범위로 측정하였을 때, Pb, Cd, Zn의 농도 600 ppb 이후에서부터 측정값의 오차가 커지는 것으로 보아 비스무스 최적 주입 농도는 측정 중금속 농도와의 비율로 고려해 볼 때, 측정하고자 하는 금속(Pb, Cd, Zn)의 최소 1배 이상 주입해야 한다.

2) 0.1 M HNO₃ (pH 2.0)와 0.1 M HCl (pH 2.0) 전해질 사용 시 Zn은 측정이 되지 않았으며, Pb의 검출 전류는 각

각 6.49 uA와 13.80 uA였으며, Cd의 검출전류는 각각 12.4 uA와 5.54 uA였다. 0.1 M chloroacetate buffer (pH 2.0) 전해질의 검출전류는 Pb 6.67 uA, Cd 6.71 uA, Zn 4.26 uA였으며, 0.1 M acetate 전해질의 검출전류는 Pb 21.71 uA, Cd 35.36 uA, Zn 35.09 uA였다. 수소 농도가 높은 0.1 M HNO₃ (pH 2.0), 0.1 M HCl (pH 2.0) 그리고 0.1 M chloroacetate buffer (pH 2.0) 전해질에서는 수소기체에 의한 작업 전극 표면의 기체발생으로 인해 측정 신호값의 노이즈 및 감도에 영향을 주며, 특히 아연의 경우, 수소이온농도에 큰 영향을 받는다. 그러므로 비스무스 필름 전극을 이용하여 Pb, Cd, Zn 측정 시 최적의 지지 전해질은 0.1 M acetate buffer (pH 4.5)이다.

3) 현장 테스트 시 중금속 표준용액 100 ppb 첨가 테스트 결과 Pb는 36~45 ppb, Cd는 84~91 ppb, Zn은 90~98 ppb가 측정되었으며 분광학적 방법과 비교 분석 결과 Pb은 46 ppb, Cd는 93 ppb, Zn은 108 ppb로 동일한 경향을 나타내었다. 이를 통해 전기화학방식을 이용한 수계 내 중금속 모니터링 가능성을 확인하였다.

4) 측정하고자 하는 중금속마다 매질에 의해 중금속 측정에 영향을 받는 정도가 다르게 나타나며, Pb이 Cd과 Zn에 비해 매질에 의한 영향을 크게 받는다.

5) 수계 내에 존재하는 중금속은 매질에 의한 영향으로, 과소평가 되어 측정되는 부분이 존재함으로 그 총량 분석에 대한 정확한 연구를 위해서 중금속과 현장수 매질과의 상관관계 및 전처리에 대한 연구가 추후 진행될 예정이다.

KSEE

참고문헌

1. 이보영, “벗김 전압 전류법을 이용한 음용수 중의 미량구리와 아연의 정량,” 서울산업대학교 석사논문(2002).
2. Joseph Wang, “Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A review,” *Electroanalysis*, **17**(15-16), 1341~1346(2005).
3. 황길호, “Anodic stripping voltammetry법을 이용한 미량의 중금속 분석용 비스무스 전극에 관한 연구”, 한양대학교 박사학위 논문(2009).
4. 이수영, “전압전류법을 이용한 미량원소 정량 및 전극 연구,” 서울산업대학교(2006).
5. Vlastimol, R., Ivan, H., Marian, V. and Fedor, M., “Bismuth film electrodes for heavy metals determination,” *Microsyst. Technol.*, **14**, 491~498(2008).
6. Chatzitheodorou, E., Economou, A. and Voulgaropoulos, A., “Trace determination of chromium by square wave adsorptive stripping voltammetry on Bismuth film electrodes,” *Electroanalysis*, **16**(21), 1745~1754(2004).
7. Samo, B. H., Joseph Wang, Randhir, P. D. and Bozidar, O., “Potentiometric stripping analysis at Bismuth-Film Electrode,” *Electroanalysis*, **14**(02), 112~115(2002).
8. Brezonik, P. L., “Trace metal analysis by anodic stripping voltammetry: effect of sorption by natural and model organic compounds,” *Water Res.*, **10**, 605~612(1975).
9. EPA Standard method 21s, 3130 metals by anodic stripping voltammetry.
10. Economou, A., “Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis,” *Trends in Analytical Chemistry*, **24**(4), 334~340(2005).
11. Joanna, P., Jerzy, G., Magdalena, K. and Analityczna, C., “Simultaneous voltammetric determination of Thallium and cadmium in wastewater samples containing Cd, Tl, and Pb using a Bismuth Film electrode,” *Chem. Anal.*, **54**(109), 109~113(2009).
12. Sanmo, B. H., Bozidar, O., Joseph, W. and Boris, P., “A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode (BiFE) in Anodic Stripping Voltammetry (ASV),” *Electroanalysis*, **14**(24), 1707~1712(2002).
13. Ly, S. Y., Gwon, T. J. and Kang, S. L., “Trace metal analysis of Square Wave Stripping Voltammetry at a Modified Carbon Electrodes,” *Seoul National University of Technology collected paper*, **51**, pp. 273~276(2000).
14. Leandro M. C., Paulo C. N. and Christiane J., “Simultaneous determination of Cadmium, Lead, Copper, and Thallium in Highly Saline Sample by anodic stripping voltammetry using Mercury-film and Bismuth-film electrodes,” *Electroanalysis*, **19**(16), 1719~1726(2004).
15. Rasa, P. and Christopher, M. A. B., “Characterization and application of Bismuth-Film Modified Carbon Film Electrodes,” *Electroanalysis*, **17**(15-16), 1354~1359(2005).