

Alga 변성전극을 이용한 Cadmium(II)의 양극벗김 전압-전류법적 정량

裴俊雄* · 崔頓恩 · 張惠榮

경북대학교 자연과학대학 화학과
(1997. 8. 23 접수)

Anodic Stripping Voltammetric Determination of Cadmium(II) Using Alga-Modified Carbon Paste Electrodes

Zun-Ung Bae*, Jung-Eun Choi, and Hye-Young Chang

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received August 23, 1997)

요 약. Alga와 같은 미생물은 중금속을 흡수한다. Alga(*Anabaena*)로 변성시킨 탄소반죽전극으로 Cd(II) 이온을 사전농축시켜서 Cd(II)을 양극벗김 펄스차이 전압-전류법으로 정량하였다. Cd(II)의 산화봉우리는 -0.75 V vs. SCE에서 나타났으며, 이 봉우리를 이용하여 Cd(II)정량의 최적조건을 조사하였다. 변성전극의 제작에 미치는 alga 양의 영향과 Cd(II)의 사전농축에 미치는 pH와 이온세기, 온도 및 사전농축시간에 대한 영향을 조사하였으며, 전극표면에 사전농축시킨 Cd(II)이온을 전해환원시키는 시간과 전위의 영향도 조사하였다. Cd(II)을 정량하기 위한 검정선은 1.0×10^{-8} ~ 8.0×10^{-6} M 범위에서 직선성(상관계수는 0.9978)이 성립하였고, 검출한계는 5.0×10^{-7} M이었다. 7.0×10^{-6} M Cd(II)용액에서 얻은 상대표준편차는 3.1%(n=6)이었다. Alga 변성전극의 사용횟수는 0.1 M HCl 용액으로 전극표면을 재생시킬 때에 10회까지 연속측정이 가능하였다.

ABSTRACT. Microorganisms such as alga are able to uptake toxic and heavy metal ions. After Cd(II) was preconcentrated on the carbon paste electrode constructed by incorporating alga (*Anabaena*), it was determined with differential pulse anodic stripping voltammetry. A well-defined oxidation peak of Cd(II) was obtained at -0.75 V vs. SCE. We investigated the optimum conditions using the peak, which are the effect of the amount of alga, pH, ionic strength, temperature, and preconcentration time on the preconcentration of Cd(II) and that of the reduction time and potential on the reduction of Cd(II) preconcentrated. Calibration curve for the determination of Cd(II) was linear over the range of 1.0×10^{-8} M to 8.0×10^{-6} M ($R=0.9978$) and the detection limit was 5.0×10^{-7} M. The relative standard deviation was 3.1% (n=6) for 7.0×10^{-6} M Cd(II). In regeneration of the electrode surface with 0.1 M HCl, the response was reproducible continuously by 10 times.

서 론

적절한 변성제로 처리한 전극은 변성시키지 않은 전극과는 다른 독특한 성질을 가진다. 전극촉매작용을 할 수 있고, 원하지 않는 반응 때문에 일어나는 전극오염을 막을 수 있으며, 전극표면에 분석물질을 사전농축시킬 수도 있다.

변성제를 고정화시키는 방법으로는 비가역적으로 흡착 및 공유결합시키는 방법,^{1,2} 고분자로 막을 입히는 방법,³ 전기화학적으로 입힌 고분자막으로 변

성제를 고정화시키는 방법,⁴ 또는 변성제를 탄소반죽에 직접 섞어 넣는 방법⁵ 등이 있다.

화학적으로 변성시킨 탄소반죽전극은 제작하는 방법이 쉽고 변성제의 양을 조절하는 방법이 간단하며, 전극표면을 짧은 시간 안에 재생시킬 수 있으므로 금속이온⁶과 음이온⁷뿐만 아니라 유기화합물⁸의 정량에도 널리 이용되고 있다. 탄소반죽전극을 이용한 분석에서 가장 중요한 인자는 변성제라 할 수 있다. 금속의 정량에 가장 많이 사용되는 변성제는 킬레이트제

로, 이것으로 변성시킨 탄소반죽전극은 Ag(I)⁹과 Cu(II)¹⁰, Ni(II)¹¹, Co(II)¹² 등의 정량에 이용되었다. 변성제로 이온교환제와 미생물도 이용되었는데, 이온교환제를 이용한 변성전극으로 Cu(II)¹³과 Cd(II)¹⁴을 정량하였으며, alga와 moss로 변성시킨 전극으로 Cu(II)¹⁵, Pb(II)¹⁶을 정량하였다.

Alga, fungi, bacteria와 같은 미생물들은 금속을 bioaccumulation한다고 알려져 왔다.¹⁷⁻²¹ 특히 alga는 오염된 환경시료 중의 중금속 정량 및 제거에 탁월한 효과를 나타내었다.²² Alga는 분석물질과의 화학적 상호작용을 이용하므로 고전적인 방법으로 분석할 수 없었던 금속들을 석출과정에서 전위를 가하지 않고도 분석할 수 있었다. 또한 수용액 중의 중금속을 효과적으로 제거시킬 수 있고, 중금속을 accumulation한 alga는 묶은 산으로 처리하여 중금속을 쉽게 제거시켜서 다시 사용할 수 있으므로²³ 재생방법이 간단하다는 장점도 있다.

따라서 본 연구에서는 배양이 쉽고 성장속도가 빠른 alga(*Anabaena*)를 변성제로 사용하여 탄소반죽전극을 제작하였다. *Anabaena*는 Cd(II)의 accumulation에 효과적이므로²⁴ alga로 변성시킨 전극표면에 Cd(II)을 사전농축시킨 후, 양극법 펄스차이 전압-전류법을 이용하여 Cd(II)을 정량하였다. Cd(II)을 정량하기 위한 분석의 최적조건과 방해이온효과를 조사하고, 점정선 및 검출한계, 전극의 연속사용횟수를 조사하였다.

실 험

시약 및 기기. 변성제인 alga(*Anabaena*)는 균주를 구입하여 실험실에서 직접 배양하여 상온에서 하루 동안 건조시킨 후에 전극을 제조하는데 사용하였다. Cd(II) 저장용액은 Wako사(일본)의 카드뮴금속(99.999%)을 진한 염산으로 녹여서 10^{-2} M로 만든 것을 실험 직전에 적절한 농도로 묽혀서 사용하였다. 환원분말은 Nacalai tesque사(일본) 특급을, nujol oil은 Sigma사(미국)의 제품을 사용하였고, 완충용액은 Merck사(독일)의 인산염을 썼으며, alga를 배양하기 위한 배지는 Allen and Arnon medium을 사용하였다. 용액제조에는 Millipore Milli-Q Water System으로 얻은 탈이온수를 사용하였고, 실험에 사용한 다른 모든 시약은 분석용 시약을 정제하지 않고 그

대로 사용하였다. 실험에 사용한 전극은 작업전극으로 alga로 변성시킨 전극, 기준전극으로 포화칼로멜 전극(SCE), 보조전극으로 백금선을 썼으며, 실린더형 전해용기와 BAS 100B Electrochemical Analyzer와 C2 Cell Stand를 컴퓨터에 연결하여 사용하였다. 배양된 alga의 분리에는 Beckman J2-21M/E Centrifuge를 사용하였고, 전극표면의 관찰에는 Jeol사(프랑스)의 Jeol 5400 Scanning Electron Microscope를 사용하였다.

Alga 배양 및 처리. Agar plate에서 성장하고 있는 alga 균주를 Allen and Arnon 배지가 들어있는 배양기에 접종한 후, 5000~6000 Lux의 빛을 쬐어주고 기포발생기로 이산화탄소를 공급해 주면서 25 ± 1 °C에서 배양하였다.

배양된 alga를 대형 원심분리기에서 6000 rpm의 회전속도로 15분 동안 원심분리시키고, alga에 남아 있는 염류를 제거하기 위하여 여러 번 탈이온수로 씻어내었다. 이렇게 얻은 alga를 실온에서 하루 동안 건조시킨 후, 막자사발에서 분쇄시켜서 변성전극의 제작에 사용하였다.

전극의 제작. 실험에 사용한 전극은 alga로 변성시킨 탄소반죽전극과 변성시키지 않은 탄소반죽전극을 실험실에서 다음과 같이 제작하였다. Alga로 변성시킨 전극은 정제된 탄소분말 0.3 g에 균일하게 분쇄한 alga를 일정량만큼 첨가한 후, 에탄올을 넣어 초음파로 2시간 동안 균일하게 섞는다. 에탄올을 휘발시킨 후에 탄소와 alga의 혼합물에 nujol oil을 일정한 비율로 잘 섞어서 내경이 3 mm인 폴리에틸렌 주사기에 채워 넣은 후, 구리선을 주사기 내부로 넣어 전기적으로 연결하였다. Alga로 변성시키지 않은 전극은 alga의 첨가단계를 제외하면 alga로 변성시킨 전극의 제작과정과 같다.

분석과정. Alga로 변성시킨 전극을 광택이 날 때까지 다듬은 후, Cd(II)이온이 들어 있는 50 mL의 pH 6.0 인산염완충용액에 담가 20 ± 0.1 °C에서 자석 짓개로 저어주면서 일정한 시간 동안 전극표면에 Cd(II)이온을 사전농축시킨다. 이 전극을 탈이온수로 씻고 고순도의 질소로 산소를 제거한 0.03 M KCl 용액이 담긴 전해용기로 옮긴다. 일정 전위를 가하여 Cd(II)이온을 전해환원시킨 후, 양극법 펄스차이 전압-전류법으로 Cd(II)이온의 산화봉우리를 얻어서 시료를 분석하였다.

결과 및 고찰

최적조건의 선정

Alga변성전극을 사용하여 양극벚김 펄스차이 전압-전류법으로 Cd(II)을 정량하기 위하여 최적실험 조건을 조사하였다.

Alga변성전극의 전압-전류그림. Alga변성전극에 사전농축된 Cd(II)을 확인하기 위하여, 주사형 전자현미경사진을 찍어 비교하였다. Cd(II)이온을 사전농축시키기 전과 후의 전극표면의 상태를 Fig. 1에 나타내었다. 사전농축시킨 후(Fig. 1b)에는 전극표면에 부분적으로 노출된 alga표면의 상태가 전(Fig. 1a)과 다르게 alga표면에 석출된 물질이 있다는 것을 그림으로부터 분명하게 확인할 수 있으므로 alga에 의하여 Cd(II)이온이 사전농축됨을 알 수 있다. 이 봉우리가 Cd(II)에 의한 것임을 확인하기 위하여 사전농축된 Cd(II)이온을 전해환원시킨 후, 양극벚김 펄스차이 전압-전류법으로 Cd(II)의 산화봉우리를 얻었다.

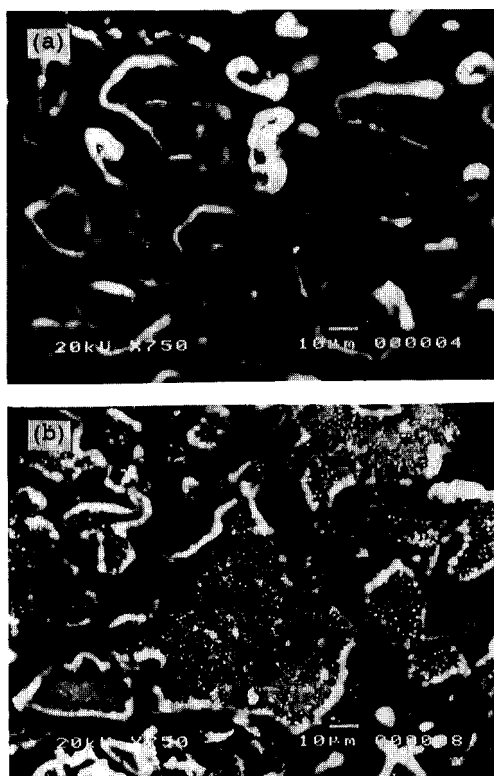


Fig. 1. Scanning electron micrographs of alga-modified carbon paste electrodes: (a) before (750x) and (b) after (750x) pre-concentration of 6.0×10^{-4} M Cd(II).

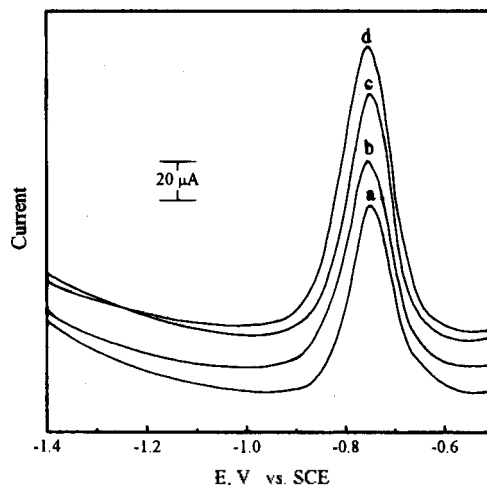


Fig. 2. Differential pulse voltammograms obtained at an alga-modified carbon paste electrode with different pre-concentration time: (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5 min; amount of alga, 35% (w/w); 6.0×10^{-4} M Cd(II); pH 6.0 phosphate buffer; scan rate, 10 mV/s; pulse amplitude, 100 mV; electrolytic reduction time, 60 s at -1.4 V; temperature, 20°C .

Cd(II)의 사전농축시간을 증가시키면서 전압-전류그림을 얻어서 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림으로부터 사전농축시간이 길어짐에 따라서 봉우리높이가 증가하므로 산화봉우리는 사전농축된 Cd(II)에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

Alga의 양. Alga변성전극의 적절한 조성비를 구하기 위하여 일정량의 탄소분말에 대한 alga의 무게비를 다르게 하여 전극을 제작하였다. 각각의 전극을 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 6.0×10^{-4} M Cd(II)용액에 담가 5분 동안 사전농축시킨 후, 양극벚김 펄스차이전압-전류그림을 얻어서 봉우리전류를 구하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림은 35%(w/w)까지는 alga의 양이 증가함에 따라서 전류값도 증가하지만, 35% 이상에서는 전류값이 급격하게 감소함을 보여준다. 그 이유는 alga의 조성비가 높아짐에 따라 전극표면의 alga의 양도 많아지므로 전극표면에 사전농축되는 Cd(II)이온의 농도가 증가하기 때문으로 생각된다. 그러나 35% 이상에서는 전극의 저항이 커지므로 전류값이 감소한 것으로 보인다. 따라서 Cd(II)정량의 감도를 높이기 위하여 alga의 조성비는 35%(w/w)가 적절함을 알 수 있다.

Alga의 조성비는 alga의 건조과정에 크게 영향을

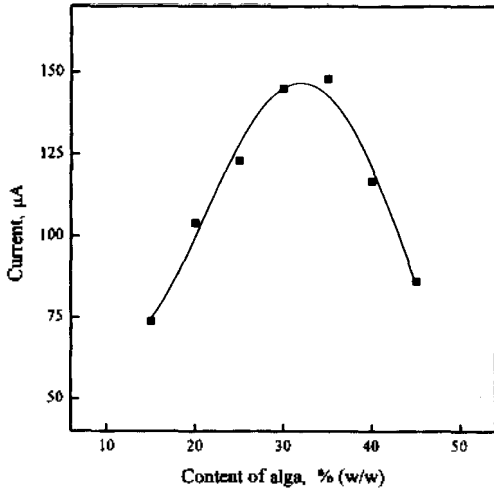


Fig. 3. Effect of amount of alga on the peak height for the determination of 6.1×10^{-4} M Cd(II); pH 6.0; ionic strength of buffer, 0.09; preconcentration time, 5 min at 20°C ; scan rate, 10 mV/s; pulse amplitude, 100 mV; electrolytic reduction time, 60 s at -1.4 V.

받는다. 진공에서 가열하여 건조시킨 alga로 제작한 전극은 alga의 조성비가 높아질수록 측정과정에 일어나는 전극표면의 팽윤현상 때문에 alga의 조성비를 11%(w/w)이상으로 높일 수 없었다.¹⁵ 이러한 점을 개선하기 위하여 전도성고분자인 Nafion막을 전극표면에 입혔더니 팽윤현상은 줄어들었으나 전도성고분자막을 입히지 않은 전극보다 감도가 낮아졌다. 고분자막을 입히지 않고 전극의 감도를 높이기 위하여 alga의 건조방법을 변화시켰다. 곧, alga를 실온(25°C)에서 하루 동안 건조시켰을 때에는 alga의 조성비가 45%일 때까지 팽윤현상이 나타나지 않았다. 따라서 고분자 막을 입히지 않고서도 alga의 조성비가 높은 전극을 제작할 수 있었으므로 전극의 감도를 크게 높일 수 있었다.

pH와 이온세기의 영향. 35%(w/w) alga로 변성시킨 전극표면에 Cd(II)이온을 사전농축시킬 때, Cd(II)이 들어있는 완충용액의 최적 pH와 이온세기를 결정하기 위하여 pH와 이온세기를 변화시키면서 얻은 봉우리전류를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4a는 pH 6.0까지 봉우리 높이가 증가하다가 더 높은 pH에서는 감소하는 경향을 보여준다. 이러한 경향은 Cd(II)이온과 결합하는 alga의 세포벽에 있는 리간드(카복시이온)의 농도가 pH에 의존하기 때문으로 생각된다. pH 6.0 이상에서는 Cd(II)이

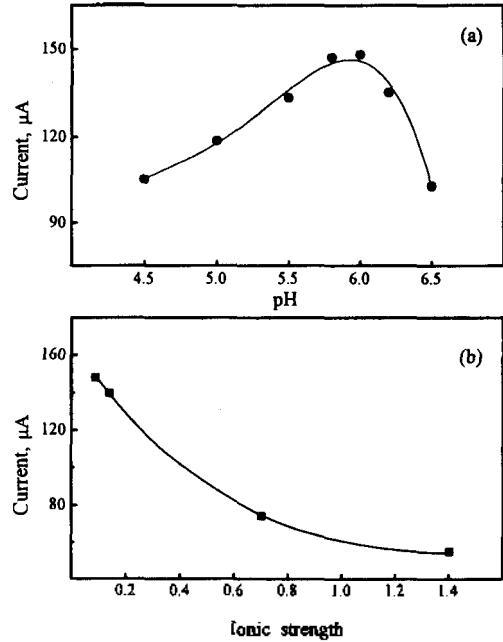


Fig. 4. Effect of pH (a) and ionic strength of buffer (b) on the peak height: 6.0×10^{-4} M Cd(II); amount of alga, 35% (w/w); preconcentration time, 5 min at 20°C ; scan rate, 10 mV/s; pulse amplitude, 100 mV; electrolytic reduction time, 60 s at -1.4 V.

온이 용액 중의 수산기와 결합하여 전극표면으로 사전농축되는 농도가 줄어들었기 때문으로 생각된다. Fig. 4b에서 알 수 있듯이 완충용액의 이온세기가 작을수록 전류의 값이 증가하므로 Cd(II)이온의 흡수는 염의 농도에 따라 변화함을 알 수 있다. 이러한 현상은 완충용액의 농도증가에 따른 이온세기의 증가로 Cd(II)이온의 활동도가 감소하므로 사전농축되는 Cd(II)이온의 양이 감소되었기 때문으로 생각된다. 따라서 Cd(II)이온을 alga변성전극의 표면으로 사전농축시킬 때, Cd(II)용액의 이온세기와 pH는 감도를 고려하여 0.09(0.025 M)와 pH 6.0으로 고정하였다.

온도의 영향. Alga변성전극으로 Cd(II)이온을 사전농축시킬 때, 농축에 미치는 Cd(II)용액의 온도영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에 나타낸 바와 같이 $17.5\sim 25^\circ\text{C}$ 사이에서 봉우리전류가 일정해지며, 25°C 이상에서 감소하였다. 25°C 이상에서는 전극표면이 팽윤되어 전극의 상태가 불안정해져서 전류가 감소하는 것으로 생각된다. 그 결과로 사용가능한 횟수도 감소하므로 측정온도

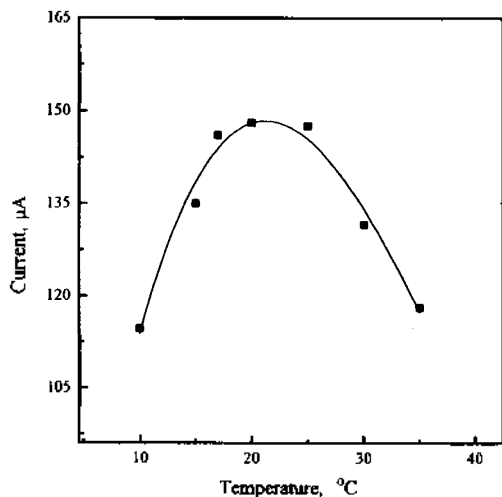


Fig. 5. Effect of the preconcentration temperature on the peak height; 6.0×10^{-4} M Cd(II); amount of alga, 35% (w/w); pH 6.0; ionic strength of buffer, 0.09; preconcentration time, 5 min at 20°C; scan rate, 10 mV/s; pulse amplitude, 100 mV; electrolytic reduction time, 60 s at -1.4 V.

를 20 ± 0.1 °C로 고정하였다.

사전농축시간. Alga변성전극으로 Cd(II)이온을 정량함에 있어서 전극표면으로 Cd(II)이온을 사전농축시키는 적합한 시간을 구하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 35%(w/w)의 alga변성전극을 두 가지 농도의 시료용액(6.0×10^{-4} M과 8.0×10^{-5} M Cd(II), pH 6.0의 0.03 M 인산염완충용액) 50 mL에 담가두는 시간을 1분에서 15분까지 증가시키면서 Cd(II)이온을 전극에 사전농축시킨다. -1.4 V에서 60초 동안 전해환원시킨 후, 양극벚김 펄스차이전압-전류그램을 얻어서 봉우리전류를 구한다. 전극을 담가두는 시간에 따라 봉우리전류를 도식하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 두 가지의 농도 모두에서 사전농축시간을 증가시키기에 따라서 산화파의 크기도 증가하지만, 6.0×10^{-4} M에서는 5분 이후부터 거의 일정하고, 8.0×10^{-5} M에서는 15분 이후부터 거의 일정함을 알 수 있다. 따라서 검정곡선을 얻을 때의 사전농축시간은 15분으로 하였다.

전해환원시키는 전위와 시간. Alga변성전극을 사용하여 Cd(II)이온을 정량함에 있어서, 전극표면에 사전농축시킨 Cd(II)이온을 전해액으로 옮겨 일정한 전위에서 환원시켰을 때 봉우리의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 환원시키는 전위와 시

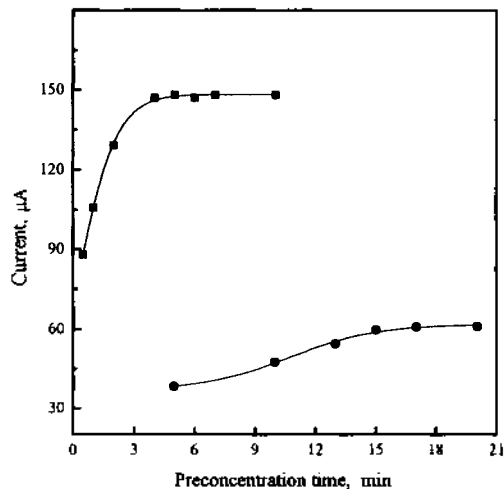


Fig. 6. Effect of preconcentration time on the concentration of cadmium(II); 6.0×10^{-4} M (■) and 8.0×10^{-5} M (●) Cd(II); amount of alga, 35% (w/w); pH 6.0; ionic strength of buffer, 0.09; preconcentration time, 5 min at 20°C; scan rate, 10 mV/s; pulse amplitude, 100 mV; electrolytic reduction time, 60 s at -1.4 V.

간이 봉우리전류에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 6.0×10^{-4} M Cd(II)용액 (0.025 M 인산염완충용액, pH 6.0) 50 mL에 담가 Cd(II)이온을 사전농축시킨 alga변성전극을 일정전위에서 일정한 시간 동안 전해환원시킨 후, 전위를 양전위 쪽으로 10 mV/sec의 속도로 주사하면서 전압-전류그램을 얻었다. 일정한 시간 동안 환원시키는 전위와 일정전위에서 환원시키는 시간에 따른 봉우리전류를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에 의하면 전위가 -1.2 V vs. SCE보다 음전위이면 Cd(II)이 충분히 환원됨을 알 수 있으며, -1.4 V vs. SCE에서 60초 동안 전해환원시켰을 때의 전류값이 가장 큰 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 전극표면에 사전농축시킨 Cd(II)이온을 -1.4 V vs. SCE에서 60초 동안 전해환원시켰다.

펄스차이 전압-전류법에 의한 Cadmium(II)의 정량

최적실험조건에서 alga로 변성시킨 전극에 Cd(II)이온을 사전농축시켜서 양극벚김 펄스차이 전압-전류법으로 Cd(II)을 정량하기 위한 검정곡선을 얻어서 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림으로부터 Cd(II)정량의 직선범위는 $1.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-6}$ M ($R=0.9978$) 사이에서 성립하였으며, 검출한계는 7.5×10^{-7} M이

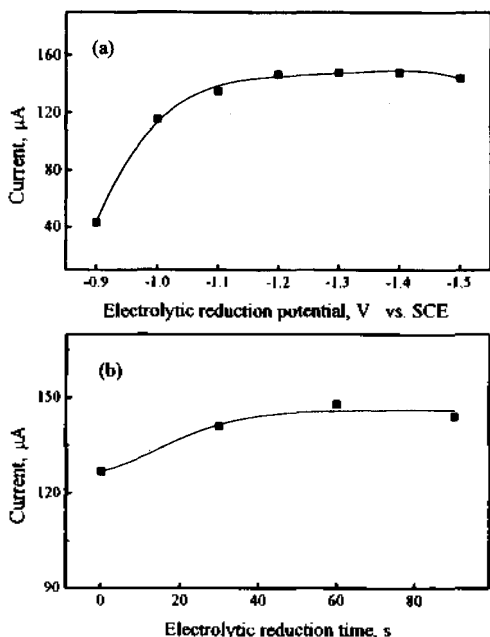


Fig. 7. Effect of electrolytic reduction potential (a) and time (b) on the peak height: 6.0×10^{-4} M Cd(II); pH 6.0; amount of alga, 35% (w/w); ionic strength of buffer, 0.09; preconcentration time, 5 min at 20 °C; scan rate, 10 mV/s; pulse amplitude, 100 mV; electrolytic reduction time, 60 s at -1.4 V.

었다. 7.0×10^{-6} M 농도에서 6회 연속하여 측정 한 전류값의 표준편차는 3.1%였다.

방해이온효과

Cd(II)의 정량에 미치는 방해효과는 Cd(II)이온과 같은 금속양이온과 alga와 같이 리간드로 작용하는 음이온으로 나누어서 조사하였다. 농도효과는 Cd(II)이온용액과 공존이온의 농도가 같을 때와 공존이온의 농도가 Cd(II)이온보다 10배만큼 진할 때로 나누어서 조사하였다. 최적조건에서 얻은 Cd(II)의 산화봉우리 전류값으로부터 회수율을 구하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 의하면 alga에 의하여 흡착되는 금속이온 중에서 Cd(II)이온과 같은 족으로 분류되는²⁵ Cu(II)와 Co(II), Ni(II) 같은 금속들은 Cd(II)이온의 정량에 크게 방해하였는데, 농도가 진할수록 그 효과가 더 컸다. 이것은 alga의 세포막에 있는 결합자리에 공존하는 금속이온들과 Cd(II)이온이 경쟁반응을 하기 때문이라고 생각된다. 이러한 결과는 alga의 Cd(II)이온에 대

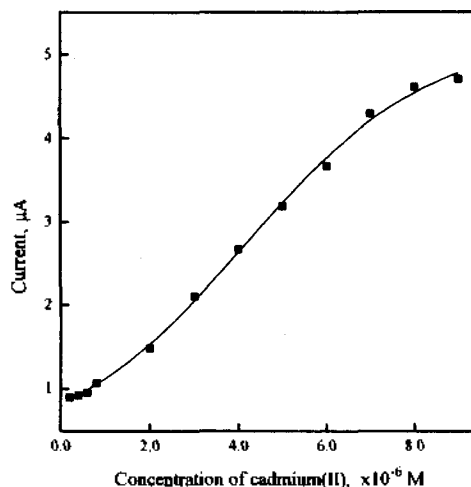


Fig. 8. Calibration curve for the determination of cadmium (II) obtained with alga-modified carbon paste electrodes: pH 6.0; amount of alga, 35% (w/w); ionic strength of buffer, 0.09; preconcentration time, 5 min at 20 °C; scan rate, 10 mV/s; pulse amplitude, 100 mV; electrolytic reduction time, 60 s at -1.4 V.

한 선택성이 좋지 않음을 보여주므로 선택적인 금속의 정량보다 여러 가지 금속이온의 제거에 더 효과적임을 제시하고 있다. 한편, alga와 Cd(II)이온과의 결합에 리간드로 작용하는 공존이온들의 영향을 조사한 결과, EDTA가 가장 큰 방해를 하는 것으로 나타났다. 이것은 용액 중의 Cd(II)이온이 EDTA와 안정한 착물을 형성하여 전극표면으로 사전농축되는 Cd(II)이온의 농도가 감소하였기 때문으로 생각된다.

Table 1. Interferences of some ions on the peak current of Cd(II) using alga-modified carbon paste electrodes

Added Ions	Recovery (%)	
	6.0×10^{-4} M	6.0×10^{-3} M
Cd(II)	100.0*	100.0
Cu(II)	51.8	3.3
Co(II)	55.1	8.4
Ni(II)	54.9	5.4
Mg(II)	92.2	25.7
Ca(II)	90.3	72.6
Cr(III)	88.7	14.9
EDTA	37.4	2.0
Oxalate ²⁻	89.1	51.1
CN ⁻	96.5	38.3

* RSD of the peak current of 6.0×10^{-4} M Cd(II) was 3.2% for continuous six measurements.

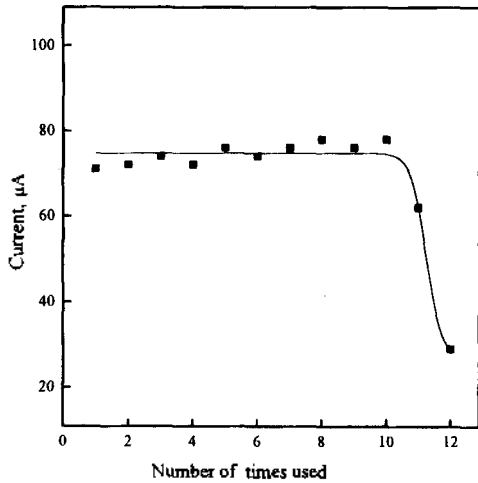


Fig. 9. Response to the continuous use of alga-modified carbon paste electrodes: other conditions are the same as in Fig. 8.

Alga 변성전극의 사용횟수와 재현성

Alga 변성전극으로 Cd(II)이온을 연속하여 정량할 때, 감도와 재현성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 한 번 측정된 전극의 표면을 재생시켜서 반복하여 사용할 수 있는 횟수와 재현성을 조사하였다. 전압-전류그림을 한 번 얻은 전극을 20°C의 0.1 M HCl 용액에 2분 동안 담가둔 후, 꺼내어 탈이온수로 충분히 씻어 전극표면을 재생시켜서 다시 분석에 사용하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 한 번 활성화시킨 전극은 10회까지 연속사용이 가능하였다. 6.0×10^{-4} M Cd(II)용액에서 6회 연속하여 측정하였을 때의 상대표준편차는 3.8%였다.

결 론

Alga로 변성시킨 탄소반죽전극을 제작하여 수용액 중의 Cd(II)을 양극벚김 펄스차이 전압-전류법으로 정량하기 위하여 정량의 최적조건과 검정곡선, 공존이온의 방해효과 및 전극의 연속사용 횟수를 조사하였다.

탄소분말과 alga, nujol oil을 적절한 비율로 섞어서 탄소반죽전극을 제작한 후, Cd(II)이 들어 있는 인산염완충용액에 담가 전위를 가하지 않고 전극표면에 Cd(II)이온을 사전농축시켰다. 이 전극을 0.03 M KCl 전해액으로 옮겨서 전해환원시킨 후, 양극벚김

전압-전류법으로 Cd(II)을 정량 할 때의 최적분석조건은 다음과 같다. 곧, alga 변성전극의 조성은 35% (w/w), Cd(II)이온을 사전농축시킬 때의 pH는 6.0, 이온세기 0.09(0.025 M)였다. Alga로 변성시킨 전극을 8.0×10^{-5} M Cd(II)용액에 담가 Cd(II)이온을 사전농축시키는 시간은 20 ± 0.1 °C에서 15분 동안이었을 때에 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 재현성이 있는 산화붕우리를 이용하기 위하여 전해환원시키는 전위와 시간은 -1.4 V vs. SCE에서 60초 동안이면 충분하였다. 최적조건에서 펄스차이 전압-전류법으로 얻은 Cd(II)정량의 검정곡선은 1.0×10^{-6} ~ 8.0×10^{-6} M의 범위에서 직선성이 성립하였으며, 상관계수는 0.9978, 검출한계는 5.0×10^{-7} M(56 ppb)였다. 7.0×10^{-6} M Cd(II)에서 6회 연속하여 측정된 값의 상대 표준편차는 3.1%로 비교적 재현성이 좋았다. Cu(II)와 Co(II), Ni(II)은 Cd(II)정량에 방해가 컸으며, alga 변성전극은 10회까지 연속측정이 가능하였다.

본 연구를 수행하는데 지원해준 경북대학교 당국에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Albert, W. J.; Eddowes, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3904.
2. Stutts, K. J.; Wightmann, R. M. *Anal. Chem.* **1983**, *54*, 1576.
3. Nagy, G.; Gerhardt, G. A.; Oke, A. K.; Rice, M. E.; Adams, R. N. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *85*, 188.
4. Bull, R. A.; Fan, F. R.; Bard, A. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 687.
5. Baldwin, R. P.; Christensen, J. K.; Kryger, L. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1790.
6. Gao, Z.; Li, P.; Dong, S.; Zhao, Z. *Anal. Chim. Acta.* **1990**, *232*, 367.
7. Kalcher, K.; Fresenius, Z. *Anal. Chem.* **1985**, *321*, 666.
8. Liu, K. E.; Abruña, H. D. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 2599.
9. Cheek, G. T.; Nelson, R. P. *Anal. Lett.* **1978**, *11*, 393.
10. O'Riordan, D. M. T.; Wallace, G. G. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 128.
11. McCracken, L. L.; Wier, L. M.; Abruña, H. D. *Anal. Lett.* **1987**, *20*, 521.
12. Bae, Z. U.; Park, Y. C.; Lee, S. H.; Jeon, W. S.;

- Chang, H. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 995.
13. Wang, J.; Greene, B.; Morgan, C. *Anal. Chim. Acta.* **1984**, *158*, 15.
14. Hernández, L.; Melguizo, J. M.; Blanco, M. H.; Hernández, P. *Analyst.* **1989**, *114*, 397.
15. Gardea-Torresdey, J.; Darnall, D.; Wang, J. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 72.
16. Ramos, J. A.; Bermejo E.; Zapardiel, A.; Perez, J. A.; Hernandez, L. *Anal. Chim. Acta.* **1993**, *273*, 219.
17. Khummongkol, D.; Canterford, C. S.; Fryer, C. *Biotechnol. Bioeng.* **1984**, *24*, 2643.
18. Gardea-Torresdey, J.; Darnall, D.; Wang, J. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *252*, 197.
19. Drake, L. R.; Rayson, G. D. *Anal. Chem.* **1996**, *1*, 22A.
20. Tsezos, M.; Volesky, B. *Biotechnol. Bioeng.* **1982**, *24*, 955.
21. Nagendra, C. R.; Lyengar, L.; Benkobachar, C. *J. Environ. Eng.* **1993**, *119*, 369.
22. Jennett, J. C.; Hassett, J. M.; Smith, J. E. *Minerals Environ.* **1980**, *2*, 26.
23. Harris, P. O.; Ramelow, G. J. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 220.
24. Fehrmann, C.; Pohl, P. *J. Appl. Phycol.* **1993**, *5*, 555.
25. Darnall, D. W.; Green, B.; Hosea, M.; McPherson, R. A.; Henzl, M.; Alexander, M. D. In *Trace Metal Removal from Aqueous Solution*; Thompson, R., Ed.; Burlington House: London, U.K., 1986; p 1.