

Nafion-Ethylenediamine이 수식된 유리탄소전극에 의한 Cd (II) 이온의 정량

김진아 · 고영춘** · 박찬주 · 박병호** · 정근호

전남대학교 사범대학 화학교육과, *대불대학교 생명응용과학부, **금호 R & D 센터
(2000. 9. 25 접수)

Determination of Cadmium (II) Ion Using the Nafion-Ethylenediamine-Modified Glassy Carbon Electrode

Jin Ah Kim, Young Chun Ko**, Chan Ju Park, Byung Ho Park** and Keun Ho Chung

Department of Chemistry Education, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*School of Life Science Engineering, Daebul University, Samhomyeun Youngam-kuhn

Chonnam 526-890, Korea, **Kumho R & D Center, Kwangju 506-040, Korea

(Received September 25, 2000)

요약: Perfluorinated sulfonated polymer-ethylenediamine (Nafion-en)이 화학수식된 유리탄소전극을 사용하여 Cd (II) 이온의 정량에 대해 연구하였다. Cd (II) 이온의 친화제인 ethylenediamine (en)을 nafion에 고정시켜 유리탄소전극 표면에 수식하면 이 수식전극의 en은 Cd (II) 이온과 $[Cd(en)_2]^{2+}$ 의 복합물을 형성한다. Nafion-en이 화학수식된 유리탄소전극에서 시차펄스전압법에 의한 Cd (II) 이온의 환원봉우리전위는 $-0.780 (\pm 0.005)V$ vs. Ag/AgCl, 측정범위는 5.0×10^{-7} - $2.0 \times 10^{-5} M$, 검출한계(3s)는 $2.20 \times 10^{-7} M$ 이었다. Nafion-en이 화학수식된 유리탄소전극의 검출한계가 수식되지 않은 유리탄소전극에 비해 약 14배 정도 향상되었다.

Abstract: Determination of cadmium (II) ion with a perfluorinated sulfonated polymer-ethylenediamine (nafion-en) modified glassy carbon electrode was studied. It was based on the chemical reactivity of an immobilized layer (nafion-en) to yield complex $[Cd(en)_2]^{2+}$. The reduction peak potential by differential pulse voltammetry (DPV) was observed at $-0.780 (\pm 0.005)V$ vs. Ag/AgCl. The linear calibration curve was obtained in cadmium (II) ion concentration range 5.0×10^{-7} - $2.0 \times 10^{-5} M$, and the detection limit (3s) was $2.20 \times 10^{-7} M$. The detection limit of nafion-en modified glassy carbon electrode has been shown about 14 higher sensitivity than a bare glassy carbon electrode.

Key words: nafion (perfluorinated sulfonated polymer)-ethylenediamine modified glassy carbon electrode, determination of cadmium (II) ion, differential pulse voltammetry

1. 서 론

전기화학적 분석방법은 뛰어난 선택성, 우수한 감도,

그리고 비용의 경제성 등 많은 장점을 지닌 분석법으로서 분석, 유기 및 무기 합성분야 등에 중요하게 이용되고 있다. 다양한 화학물질의 반응성 및 선택성의 개발로 인해, 특정작용기의 화학수식전극을 이용한 분석분야는 분석물질에 대한 감도와 선택성을 향상시킬 수 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. Wang 과 Li는 poly (3-methylthiophene)이 수식된 유리탄소

* Corresponding author
Phone : +82-(0)61-469-1306 Fax : +82-(0)61-469-1196
E-mail : ycko@mail.daebul.ac.kr

전극으로 폐놀류화합물을 정량하였다.² Guadalupe와 Abruña는 poly(vinylpyridine)/vinylferrocene 및 poly(vinylbipyridine)/vinylferrocene의 copolymer 막이 수식된 백금전극을 이용하여 용액에서의 전기분해를 용이하게 했다.³ Price와 Baldwin은 allylamine이 수식된 백금전극으로 알테이드류와 케톤류를 정량하였다.⁴ Coury 등은 poly(N-vinylpyrrolidone)이 수식된 흑연전극으로 폐놀류를 정량하였다.⁵ Thomsen과 Baldwin은 이온 크로마토그래피 및 flow injection계에서 cupric hexacyanoferrate가 수식된 유리탄소전극을 불활성양이온종의 감지기(sensor)로 이용했다.⁶ Gao 등은 perfluorinated sulfonated polymer-2, 2'-bipyridyl이 수식된 탄소반죽전극으로 Co(II) 이온을 정량하였다.⁷ Ko 등은 도데실황산나트륨이 수식된 유리탄소전극으로 Fe(III) 이온을 정량하였다.⁸

본 연구에서는 nafion과 en이 수식된 유리탄소전극을 이용하여 수질오염의 요인인 되는 Cd(II) 이온을 시차펄스전압전류법으로 정량하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

염화카드뮴(Aldrich제)으로 Cd(II) 이온의 저장용액(1.00×10^{-2} M)을 만든 후, 매 실험을 수행하기 전에 용액을 중류수로 묽혀서 여러 표준용액의 농도를 조제하여 사용하였다. Ethylenediamine과 nafion은 Aldrich제를 사용하였다. 완충용액들의 조제를 위해 사용한 시약 및 그 밖의 다른 시약들은 분석등급의 시약을 더 이상 정제 없이 사용하였다. 각각의 완충용액들은 CRC handbook에 제시된 방법에 의해 조제하였으며, 지지전해질로도 사용하였다. 완충용액(pH 1.0)은 0.2 M KCl 25 mL에 0.2 M HCl 67 mL를 첨가하여 전체 부피가 100 mL가 되도록 중류수를 첨가하여 조제하였다. 완충용액(pH 2.0)은 0.2 M KCl 25 mL에 0.2 M HCl 6.5 mL를 첨가하여 전체 부피가 100 mL가 되도록 중류수를 첨가하여 조제하였다. 완충용액(pH 3.0)은 0.1 M C₆H₄(COOK)(COOH) 50 mL에 0.1 M HCl 22.3 mL를 첨가하여 전체 부피가 100 mL가 되도록 중류수를 첨가하여 조제하였다. 완충용액(pH 4.0)은 0.1 M C₆H₄(COOK)(COOH) 50 mL에 0.1 M HCl 0.1 mL를 첨가하여 전체 부피가 100 mL가 되도록 중류수를 첨가하여 조제하였다. 완충용액(pH 5.0)은 0.1

M C₆H₄(COOK)(COOH) 50 mL에 0.1 M NaOH 22.6 mL를 첨가하여 전체 부피가 100 mL가 되도록 중류수를 첨가하여 조제하였다. 완충용액(pH 6.0)은 0.1 M Na₂HPO₄ 5.94 mL에 0.1 M Na₂HPO₄ 94.06 mL를 첨가하여 100 mL가 되도록 조제하였다. 완충용액(pH 7.0)은 0.1 M Na₂HPO₄ 38.7 mL에 0.1 M Na₂HPO₄ 61.3 mL를 첨가하여 100 mL가 되도록 조제하였다. 완충용액(pH 8.0)은 0.1 M Na₂HPO₄ 86.32 mL에 0.1 M Na₂HPO₄ 13.68 mL를 첨가하여 100 mL가 되도록 조제하였다. 모든 용액의 조제에 중류수제조기(Sambo Scientific Co., Korea)로부터 만든 이차증류수를 사용하였다.

2.2. 전기화학 측정기기

순환전압전류곡선과 시차펄스전압전류곡선을 얻기 위한 전기화학 측정실험은 BAS model 100 B/W electrochemical analyzer를 사용하였고, 그 결과는 laser printer로 출력하였다. 모든 측정은 3전극 셀(three-electrode cell) 방식을 사용하였으며, 용액저항에 의한 iR 강하를 자동보상 하였다. 이때 셀의 구성은 다음과 같다. 기준전극으로 BAS RE-I Ag/AgCl(3 M NaCl)전극, 보조전극으로 Pt wire, 작업전극으로 유리탄소전극(geometric area: 0.0788 cm²)을 사용하였다. 측정하려는 시료용액에 존재하는 용존산소는 매 실험을 수행하기 전에 5분 동안 질소기체를 사용하여 제거하였고, 사용된 순수한 질소기체는 아연-아말감과 V₂O₅-황산용액으로 구성된 환원관을 통과시켜 정제하였다. 수소이온농도는 digital pH/ion meter(DMS model DP-135 M)를 사용하여 측정하였고, 항온조는 Lauda(MGW MS/2, Germany)를 사용하였다.

2.3. 작업전극의 제조

5% nafion(Aldrich제) 용액을 에탄올로 묽혀 2% nafion 용액으로 만든 후, 이 용액을 수식체로 사용하였다. 일정농도의 en이 포함되도록 하기 위해 nafion 에틸알콜 수용액에 en을 첨가하여 nafion-en 용액을 조제하였다. Nafion 수식전극 및 nafion-en 수식전극을 제조하기 위해, 위의 조제된 용액들을 깨끗한 유리탄소전극의 표면 위에 1 μL 떨어뜨린 후 용매인 에탄올이 공기 중에서 증발되도록 하였다. 에탄올이 증발된 후 전극표면에 도포 된 총은 60s 동안 드라이어로 건조되었다. 이렇게 제조된 화학수식전극은 실험을 하기

전 지지전해질에 30분 동안 담근 후 사용되었다. 작업 전극을 수식하기 전에 매번 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 현탁시킨 용액으로 연마하여 이차증류수로 씻은 후 전극 표면의 고체입자들을 제거하기 위해 초음파세척기로 약 5분 동안 세척하였다. 그 후 이차증류수로 씻고, 에탄올로 씻어서 공기 중에서 건조하여 사용하였다.

2.4. 실험방법 및 nafion-en 수식전극의 안정성

실험과정은 사전농축/전압전류측정/전극표면재생의 3단계로 구성된다. 사전농축은 Cd(II) 이온이 들어있는 pH 2.0인 완충용액에 화학수식 된 전극을 담그고 10분 동안 -0.6 V의 일정전위가 가해지면서 실행되었다. 10분 동안 사전농축을 한 후, 전압전류 측정을 위해 -0.6 V의 전위에서 -1.0 V까지 주사하며 봉우리전류를 측정하였다. 전기화학 측정 후 전극을 0.1 M HCl 용액에 담궈 약 15-20분 동안 자석교반기로 교반한 다음 이차증류수로 씻은 후 다시 완충용액으로 씻어 내서 전극표면을 깨끗하게 재생하였다. 전극표면으로부터 Cd(II) 이온이 제거된 것은, pH 2.0인 완충용액에서 재생된 전극을 사용하여 시차펄스전압전류곡선을 그려봄으로써 확인할 수 있었다. 즉 주사범위에서 아무런 봉우리도 나타나지 않았다. 위와 같이 재생한 전극이 연속적으로 사용 가능한지의 여부 즉 안정성을 알아보기 위해 pH 2.0인 완충용액에서 $1.00 \times 10^{-5}\text{ M}$ Cd(II) 이온에 대한 시차펄스전압전류법의 실험을 한 결과, 환원봉우리전류가 2회 전극재생에 이르기까지는 변화가 없었으며 3회에는 1.4%, 5회에는 4.7%의 봉우리전류의 감소를 보였고 9회 전극재생에는 55% 감소를 보였다(Table 1). 그러므로, 위의 전극 표면의 연속적 재생방법은 5회 전극재생에 이르기까지는 5%의 상대오차범위 내에서 Cd(II) 이온에 대해 정량할 수 있음을 보였다. 그리고, 전극재생 횟수의 증가에 따라 봉우리전위가 양전위 방향으로 이동되었고 전류는 감소되었다. 이로써 nafion-en의 수식전극이 전극재생 횟수의 증가에 따라 불안정하게 되어 감을 알 수 있다. 시간에 따른 수식전극의 안정성을 알아보기 위해 1일, 5일, 10일 및 30일이 지난 후 각각의 수식전극을 두 번 연속적으로 재생하여 실험한 결과, 봉우리전류의 상대표준편차는 1.28%이었다. 시차펄스전압전류법 실험에 사용된 펄스진폭은 20 mV였고, 주사 속도는 10 mV/sec이었다.

Table 1. Effect of differential pulse peak current and potential with a change of the number of renewed electrode successively in pH 2.0 buffer solution containing $1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ Cd(II) ion. Preconcentration potential -0.6 V; Preconcentration time 10 min

Number of renewed electrode	Peak current (μA)	Peak potential (V) vs. Ag/AgCl
0	0.340	-0.780
1	0.340	-0.780
2	0.340	-0.780
3	0.335	-0.780
4	0.333	-0.780
5	0.324	-0.779
6	0.314	-0.779
7	0.299	-0.778
8	0.248	-0.777
9	0.153	-0.775

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학수식전극의 최적조성

Nafion-en 수식전극을 사용함에 따른 pH 2.0인 완충용액에서 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 침몰의 환원봉우리전위 및 전류를 측정하기 위해 -0.6 V (vs. Ag/AgCl)의 전위를 주면서 Cd(II) 이온을 전극표면에 10분 동안 사전농축 시켰다. 그 후, -0.6~-1.0 V의 범위에서 펄스진폭은 20 mV, 주사속도는 10 mV/sec를 주었고, 전위는 음의 방향으로 주사되면서 시차펄스전압전류법이 실행되었다. 또한 같은 조건에서 전위를 순환시키면서 순환전압전류법이 수행되었다.

3.1.1. 전극의 조성

Cd(II) 이온의 감응을 기준으로 nafion에 고정시키는 데 적합한 en의 농도를 구하기 위한 최적조건을 조사하였다. Nafion-en으로 수식된 유리탄소전극의 최적분석조건을 검토하고 최적조성을 구하기 위해 다음과 같은 실험을 하였다.

수식하기 위한 en의 알맞은 농도를 결정하기 위해, en의 농도를 변화시키면서 일정농도의 Cd(II) 이온 환원에 따른 감응을 시차펄스전압전류법으로 조사하였다. 2% nafion에서 en의 농도 비를 카드뮴 농도의 1, 2, 5, 10, 20, 40, 50, 100배로 변화시키면서 전극을 제작하였다. 이 제작된 전극을 사용하여 $1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$

Cd(II) 이온 용액에서 10분 동안 Cd(II) 이온을 사전 농축 시킨 후, 시차펄스전압전류 곡선의 봉우리전류와 전위를 측정하였고 이 측정한 결과를 Table 2에 나타냈다. 또한 en의 농도변화에 따른 봉우리전류를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서 보인 것처럼 en의 농도비가 증가함에 따라 봉우리전류는 증가한다. 그러나 Cd(II) 이온의 농도 50배인 5.0×10^{-3} M en 이상 농도에서의 봉우리전류는 더 이상 증가하지 않는다. 즉 en의 농도가 Cd(II) 이온 농도 보다 50배 정도 많게 충분히

Table 2. Differential pulse peak current and potential for the change of ethylenediamine concentration in pH 2.0 buffer solution containing 1.0×10^{-4} M Cd(II) ion

Concentration of ethylenediamine (mM)	Peak current (i_p) (μA)	Peak potential (E_p) (V)
0.05	1.56	-0.776
0.1	1.64	-0.776
0.2	1.65	-0.776
0.5	1.88	-0.776
1.0	2.79	-0.780
2.0	2.95	-0.780
4.0	3.15	-0.780
5.0	3.27	-0.780
7.0	3.27	-0.780
10.0	3.27	-0.780

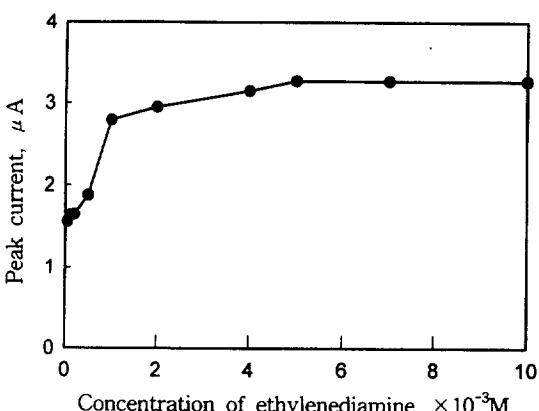


Fig. 1. Dependence of differential pulse peak current for a change of ethylenediamine concentration in pH 2.0 buffer solution containing 1.0×10^{-4} M Cd(II) ion. Preconcentration time 10 min; Preconcentration potential -0.6 V; Scan rate 10 mV/sec; Pulse amplitude 20 mV.

전극표면을 차지하고 있을 때 봉우리전류가 가장 큼을 알 수 있었다. 본 실험에서는 전극조성 최적조건을 5.0×10^{-3} M en (Cd(II) 이온 농도의 50배가 되는 농도)이 포함된 2% nafion 에탄올 수용액으로 하였다.

3.1.2. pH의 영향

Nafion-en 수식전극을 사용하여 Cd(II) 이온을 정량할 때 지지전해질로 사용된 완충용액의 최적 pH를 결정하기 위하여 1.0×10^{-4} M Cd(II) 이온이 각각 포함된 완충용액의 pH를 1.0에서 8.0까지 변화시켰다. 이 완충용액 각각에 -0.6 V (vs. Ag/AgCl)의 전위를 가하여 Cd(II) 이온을 10분 동안 사전농축 시킨 후, -0.6 V에서 -1.0 V까지 음의 방향으로 전위를 가하면서 Cd(II) 이온의 착물인 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 환원전류에 대한 감응을 조사하였다. 각각의 완충용액 pH에 대한 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 환원봉우리전류 (i_p)와 전위 (E_p)를 Table 3에 나타냈고 (pH 6.0, 7.0 및 8은 침전반응을 나타냄), 이에 따른 완충용액들에 대한 각각의 환원봉우리전류 (i_p)를 Fig. 2에 도시하였다. Table 3 및 Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 pH가 2.0일 때 봉우리전류는 가장 큰 값을 보였고, pH가 2.0 이상에서는 pH가 증가할수록 봉우리전류 값이 급격히 감소하였다. 그러므로 본 실험에서는 Cd(II) 이온을 정량하기 위한 완충용액의 조건을 pH 2.0으로 고정하여 실험하였다. 한편, 용액의 pH 변화에 따라 봉우리전위도 변화되었는데 (Table 3), $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 환원봉우리전위는 용액의 pH가 증가할 수록 점차 음전위 방향으로 이동하였다. 즉, 용액의 pH가 증가할수록 Cd(II)-en 착물의 안정성이 증가하였으나, pH 6.0, 7.0 및 8.0의 완충용액에서는 Cd(II) 이온이 완충용액과 침전을 형성하므로 정량실험을 수

Table 3. Differential pulse peak current and potential for the different pH buffer solutions containing 1.0×10^{-4} M Cd(II) ion

pH	Peak current (i_p) (μA)	Peak potential (E_p) (V)
1.0	2.21	-0.776
1.5	2.89	-0.778
2.0	3.27	-0.780
2.5	2.52	-0.783
3.0	1.88	-0.785
4.0	0.818	-0.790
5.0	0.648	-0.796

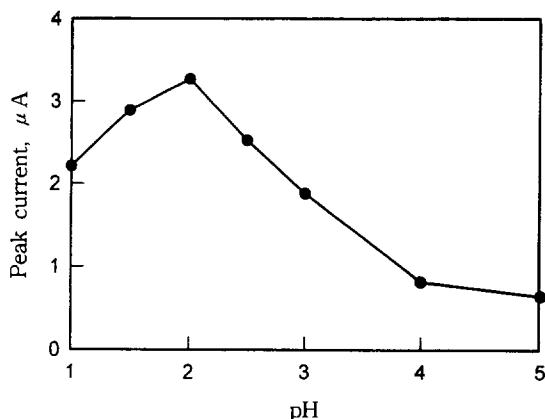


Fig. 2. Dependence of differential pulse peak current for pH variation containing 1.0×10^{-4} M Cd(II) ion at a nafion-en modified electrode. Preconcentration time 10 min; Preconcentration potential -0.6 V; Scan rate 10 mV/sec; Pulse amplitude 20 mV.

행하기에는 적절하지 않았다.

3.1.3. 사전농축 전위에 따른 전류의 영향

Nafion-en으로 수식된 전극을 사용함으로써 Cd(II) 이온을 전극표면에 사전농축 전위 대 능축된 이온의 환원전류를 조사하기 위해 -0.6 V (vs. Ag/AgCl)에서 -1.0 V까지 전위를 가하였다. 사전농축시키는 전위를 각각 -0.3 , -0.4 , -0.5 , -0.6 및 -0.7 V로 가하면서 10분 동안 사전농축을 한 후, $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 환원봉우리전류를 측정하기 위해 이들의 각각 전위에서 -1.0 V까지 음의 방향으로 전위를 가하면서 시차펄스전압 전류법을 수행하였다. Cd(II) 이온을 전극표면에 사전농축 시키는 전위에 대한 시차펄스전압전류곡선의 봉우리전류 값을 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 사전농축 시키는 전위를 -0.6 V 가했을 때 가장 큰 전류를 나타냈다. 그러므로 본 실험에서는 사전농축 시키는 전위를 -0.6 V로 고정시켜 실험을 수행하였다.

3.1.4. 사전농축시간에 따른 전류의 영향

Nafion-en으로 수식된 전극을 사용하여 Cd(II) 이온을 정량 할 때 전극표면에 시료물질을 사전농축 시키는 최적시간을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. Cd(II) 이온의 농도가 다른 두 가지 시료를 포함한 용액에 대하여 사전농축시간을 변화시켜가면서

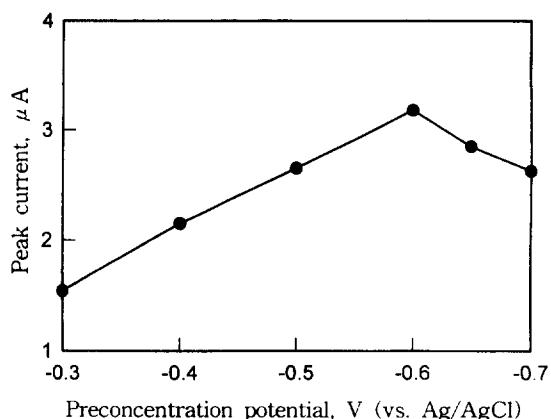


Fig. 3. Dependence of differential pulse voltammetric response for the preconcentration potential in pH 2.0 buffer solution containing 1.0×10^{-4} M Cd(II) ion. Preconcentration time 10 min; Scan rate 10 mV/sec; Pulse amplitude 20 mV.

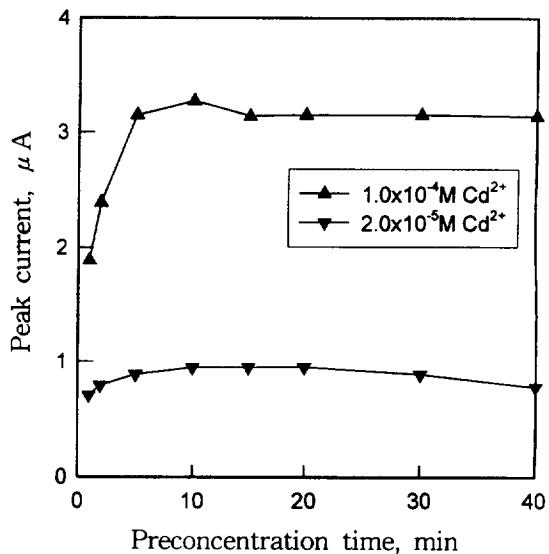


Fig. 4. Dependence of differential pulse voltammetric response for the preconcentration time in pH 2.0 buffer solution containing each 1.0×10^{-4} , 2.0×10^{-5} M Cd(II) ion. Preconcentration potential -0.6 V; Scan rate 10 mV/sec; Pulse amplitude 20 mV.

시차펄스전압전류법을 수행하였다. 시료용액 10 mL에 nafion-en 수식전극이 잠기는 시간을 30초에서 30분 까지 증가시키고 전위를 -0.6 V (vs. Ag/AgCl)로 일정

하게 가하면서 Cd(II) 이온을 사전농축 시킨 후, 전위를 -0.6V 에서 -1.0V 까지 주사하였다. 이렇게 사전농축 된 물질의 환원봉우리전류 값들을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 사전농축시간을 늘려감에 따라 $1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ 과 $2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ Cd(II)의 경우 모두 환원봉우리전류의 크기가 증가하지만, 10분 이후부터는 봉우리전류의 크기가 거의 파과점에 도달하였다. 그러므로 본 실험에서는 위 두 농도의 결과에서 보여진 것처럼 모든 실험조건을 동일하게 하기 위하여 시료가 사전농축 되기 위한 최적시간을 10분으로 하였다.

3.1.5. 전위주사속도에 따른 전류의 영향

Nafion-en 수식전극으로 $2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ Cd(II) 이온을 10분 동안 사전농축 시켜서 생긴 착물 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 순환전압전류곡선을 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5(a) 및 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 주사속도가 증가함에 따라 환원봉우리전류의 크기가 증가하는데, 이 때 주사속도의 제곱근과 봉우리전류 사이에 좋은 직선성이 성립함을 볼 수 있다. 따라서, 본 실험에서 이용하고자 하는 환원전류가 확산지배적임을 알 수 있다.

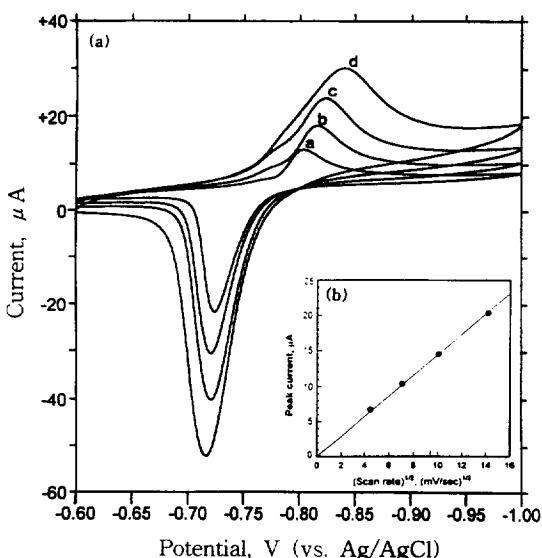


Fig. 5. (a) Cyclic voltammograms at variable scan rate, a) 20, b) 50, c) 100, and d) 200 mV/sec (b) Scan rate dependence of a cathodic peak current in pH 2.0 buffer solution containing $1.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ Cd(II) ion. Preconcentration time 10 min.

3.2. 순환전압전류법과 시차펄스전압전류법의 측정

pH 2.0인 완충용액에서 $1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ Cd(II) 이온의 용액을 만들어 순환전압전류법을 수행한 결과(사전농축시간 10분; 주사속도 100 mV/sec), 수식되지 않은 전극에서 Cd(II) 이온이 Cd(I) 이온으로의 환원은 -0.780 V (vs. Ag/AgCl)에서 일어났고 역주사 때는 Cd(I) 이온으로부터 Cd(II)로 -0.706 V 에서 다시 산화되었다(환원전류 $49.9\text{ }\mu\text{A}$; 산화전류 $158.5\text{ }\mu\text{A}$). ΔE_p 는 74 mV 이었다. 2% nafion으로 수식된 전극에서 Cd(II) 이온이 Cd(I) 이온으로 환원은 -0.795 V (vs. Ag/AgCl)에서 일어났고 역주사 때는 Cd(I) 이온으로부터 Cd(II)로 -0.705 V 에서 다시 산화되었다(환원전류 $102.1\text{ }\mu\text{A}$; 산화전류 $194.0\text{ }\mu\text{A}$). ΔE_p 는 90 mV 이었다. Nafion-en으로 수식된 전극에서 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 로부터 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{1+}$ 로 환원은 -0.800 V (vs. Ag/AgCl)에서 일어났고, 역주사 때는 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{1+}$ 로부터 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 로 -0.713 V 에서 다시 산화되었다(환원전류 $159.4\text{ }\mu\text{A}$; 산화전류 $218.4\text{ }\mu\text{A}$). ΔE_p 는 87 mV 이었다. 이 결과를 보면 수식되지 않은 전극에 비해 각각 2% nafion으로 수식된 전극 및 nafion-en으로 수식된 전극의 환원봉우리전류가 각각 약 2배, 3.2배 증가했다.

더 나아가서, 순환전압전류법으로 측정한 것을 더욱 감도가 좋은 시차펄스전압전류법으로 반복 실험하였다. 수식되지 않은 전극, 2% nafion으로 수식된 전극 및 2% nafion-en으로 수식된 전극에서 Cd(II) 이온이 Cd(I) 이온으로의 환원은 모두 -0.780 V ($\pm 0.005\text{ V}$) (vs. Ag/AgCl)에서 일어났다. 수식되지 않은 전극의 봉우리전류($0.6570\text{ }\mu\text{A}$)에 비해 각각 nafion으로 수식된 전극($1.9659\text{ }\mu\text{A}$) 및 nafion-en으로 수식된 전극의 전류($3.2301\text{ }\mu\text{A}$)가 각각 약 3배, 5배씩 증가했다.

카드뮴은 대부분 2가 상태로 존재하지 1가 상태로 존재하는 경우가 드물기 때문에, 본 실험에서는 카드뮴을 정량하기 위해 시차전압전류법의 환원반응을 이용하였다. Nafion이 수식된 경우 환원봉우리전류가 증가하는 이유는 음이온을 띠고 있는 중합체인 nafion과 양이온을 띤 Cd(II) 이온이 정전기적 상호작용을 하기 때문이다. 즉 음이온을 띤 nafion에 양이온을 띤 Cd(II) 이온이 제휴되고 흡착됨으로써 환원봉우리전류가 증가되었다. Nafion-en이 수식된 경우 봉우리전류가 더욱 증가하는데 이것은 에틸렌디아민과 Cd(II) 이온의 착물형성상수(2.5×10^{10})가 매우 큼으로 인해

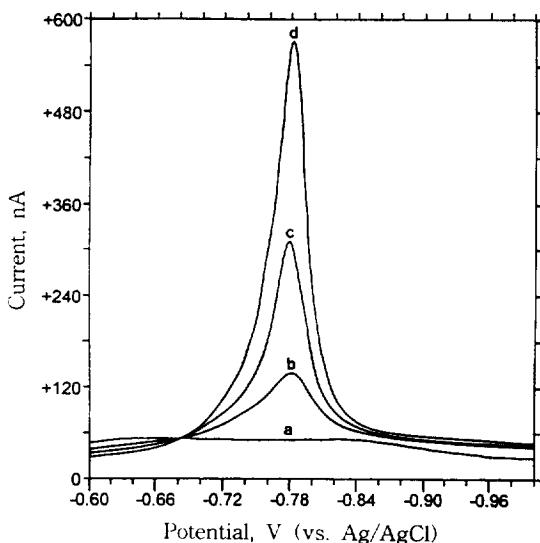
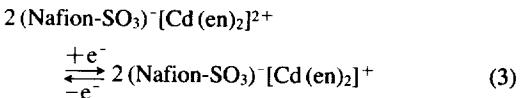
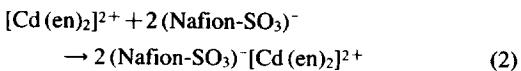
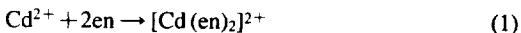


Fig. 6. Differential pulse voltammograms for different concentration of Cd(II) ion in pH 2.0 buffer solution. (a) 0 M Cd(II), (b) 3.0×10^{-6} M Cd(II), (c) 8.0×10^{-6} M Cd(II), and (d) 1.5×10^{-5} M. Preconcentration potential -0.6 V; Scan rate 10 mV/sec; Pulse amplitude 20 mV.

수용액 중의 Cd(II) 이온이 전극표면의 에틸렌디아민과 착물을 쉽게 형성함으로써 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 착물이 환원되어 봉우리전류가 증가되었다. 이 때 전극표면에서 반응과정은 다음 식으로 나타낼 수 있다.



3.3. 시차펄스전압전류법에 의한 Cd(II) 이온의 정량

앞서 실험한 최적조건을 이용하여 5.0×10^{-7} ~ 2.0×10^{-5} M Cd(II) 이온의 농도범위에서 nafion-en으로 수식된 전극을 사용한 시차펄스전압전류곡선 및 환원봉우리전류 값을 각각 Fig. 6 및 Table 4에 나타냈고, 그 환원봉우리전류 값을 Fig. 7에 도시하였다. 이 때 직선의 기울기는 0.338이고 상관계수(γ)는 0.9959였다. Cd(II) 이온의 검출한계를 3s로 계산하였다 (2.20×10^{-7} M). 수식되지 않은 전극(bare)에서 Cd(II) 이온의 검

Table 4. Differential pulse peak current and potential for different concentration of Cd(II) ion in pH 2.0 buffer solution.^a Preconcentration potential -0.6 V; Preconcentration time 10 min; Scan Rate 10 mV/sec; Pulse Amplitude 20 mV/sec

Concentration of Cd(II) ion ($\times 10^{-5}$ M)	Peak current (i_p) (μA)	Peak potential (E_p) (V)
0.05	0.0285 ^a	-0.776
0.08	0.0494	-0.776
0.10	0.0500	-0.776
0.30	0.0856	-0.776
0.50	0.149	-0.780
0.80	0.260	-0.780
1.00	0.340	-0.780
1.50	0.510	-0.780
2.00	0.690	-0.780

^a Peak potential: $-0.780 (\pm 0.005)$ V (vs. Ag/AgCl).

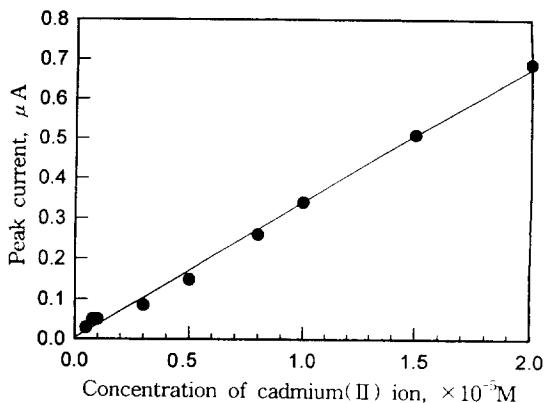


Fig. 7. Standard calibration curve for determination of Cd(II) ion at a nafion-en modified electrode by differential pulse voltammogram. Preconcentration potential -0.6 V; Scan rate 10 mV/sec; Pulse amplitude 20 mV.

출한계는 3.00×10^{-6} M이었다.

3.4. 방해이온의 영향

위의 실험방법으로 Cd(II) 이온을 정량할 때, 방해이온의 영향을 알기 위해 Mn(II), Zn(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) 및 Fe(III)의 이온에 대해 조사하였다. 앞에서 조사한 최적 실험조건에서 Cd(II) 이온의 농도에 비해 방해이온의 농도가 4배 진한 경우에 대해 시차

Table 5. Effect of interfering ions for the determination of 1.0×10^{-5} M Cd (II)^a ion in pH 2.0 buffer solution. Preconcentration potential -0.6 V; Preconcentration time 10 min; Scan Rate 10 mV/sec, Pulse amplitude 20 mV/sec

Metal ion	Peak current (i_p) (μA)	Peak current change (%)
Ni ²⁺	0.263	-22.6
Mn ²⁺	0.332	-2.35
Zn ²⁺	0.291	-14.4
Pb ²⁺	0.325	-4.41
Fe ²⁺	0.338	-0.59
Cu ²⁺	0.486	+42.9

^aCathodic peak current (i_p): 0.340 μA

펄스전압전류법으로 봉우리전류 값을 구했고, 상대오차를 구했다(Table 5). Table 5에 나타난 바와 같이 Mn (II), Pb (II) 및 Fe (III) 이온의 금속들은 Cd (II) 이온의 정량에 거의 방해를 주지 않으나, Zn (II)과 Ni (II) 이온들은 큰 방해효과를 주었다. 이것은 nafion-en의 화학수식전극에서 Cd (II) 이온과 함께 Ni (II) 및 Zn (II) 이온들이 에틸렌디아민과 착물을 형성함으로써 Cd (II) 이온의 정량에 방해를 일으키기 때문이다.

Mn (II), Pb (II) 및 Fe (III)의 이온들은 Ni (II)와 Zn (II) 이온들에 비해 에틸렌디아민과의 착물형성상수가 작기 때문에 Cd (II) 이온의 정량에 방해효과가 작은 것으로 간주된다. 그럼에도 불구하고, 여기서 흥미로운 점은 Cu (II) 이온이 Cd (II) 이온의 용액 중에 공존하는 경우에 Cd (II) 이온의 환원봉우리전류가 오히려 증가된다는 것이다. 이것은 이미 보고된 것처럼⁹ Cd (II) 이온이 전극표면에 고정될 때, Cd (II) 이온의 전기화학적 전환에 Cu (II) 이온이 촉매작용을 한 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 nafion과 에틸렌디아민이 수식된 유

리전극으로 수질오염의 요인인 되는 Cd (II) 이온을 시차펄스전압전류법에 의해 정량하였다.

1) pH 2.0 완충용액에서 사전농축시간을 10분, 펄스진폭을 20 mV, 주사속도를 10 mV/sec로 하여 전위를 -0.6V에서 -1.0 V까지 음의 방향으로 주사시켰고 $-0.780 (\pm 0.005)$ V (vs. Ag/AgCl)에서 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 의 환원봉우리전류로 Cd (II) 이온을 정량하였다.

2) 본 실험은 5.0×10^{-7} - 2.0×10^{-5} M 농도범위에서 직선성이 성립하였고, 기울기는 0.338, 상관계수는 0.9959였다. 그리고, 검출한계 (3s)는 2.20×10^{-7} M (0.025 mg/L)였다.

3) 쉽게 제작할 수 있고 재현성이 있는 nafion-en 수식전극을 사용하여 Cd (II) 이온을 정량하였고 수식되지 않은 유리탄소전극을 사용했을 경우에 비해 검출한계가 약 14배 정도 향상되었다. 그러나 EPA의 기본음용수 기준농도 (0.010 mg/L Cd)까지는 측정이 불가능하였다.

참고문헌

- S. V. Prabhu and R. P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **59**, 1074 (1987).
- J. Wang and R. Li, *Anal. Chem.*, **61**, 2809 (1989).
- A. R. Guadalupe and H. D. Abruña, *Anal. Chem.*, **57**, 142 (1985).
- J. F. Price and R. P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **52**, 1940 (1980).
- L. A. Coury, Jr., E. M. Birch and W. R. Heineman, *Anal. Chem.*, **60**, 553 (1988).
- K. N. Thomsen and R. P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **61**, 2594 (1989).
- Z. Gao, G. Wang, P. Li and Z. Zhao, *Anal. Chem.*, **63**, 953 (1991).
- Y. C. Ko, J. A. Kim and K. H. Chung, *Anal. Sci. & Tech.*, **10**, 427 (1997).
- W. Diewald, K. Kalcher, C. Neuhold, X. Cai and R. J. Magee, *Anal. Chim. Acta*, **273**, 237 (1993).