

## Nafion-ethylenediamine이 수식된 유리탄소전극에 의한 시차펄스전압전류법으로 철(II) 이온의 정량

김경원 · 김희철 · 김성현<sup>1</sup> · 박병호<sup>2</sup> · 김연희<sup>3</sup> · 김경남 · 고영춘\*

대불대학교 화학환경공학과

<sup>1</sup>광주전남지방 중소기업청

<sup>1</sup>금호 R&D센터

<sup>3</sup>광주보건환경연구원

(2002. 9. 23 접수)

## Differential Pulse Voltammetric Determination of Iron(II) ion with a Nafion-Ethylenediamine Modified Glassy Carbon Electrode

Kyong Wone Kim, Hee Cheol Kim, Sung-Hyun Kim<sup>1</sup>, Byung Ho Park<sup>1</sup>,  
Yeon Hee Kim<sup>2</sup>, Kyong Nam Kim, and Young Chun Ko\*

Department of Chemical/Environmental Engineering, Daebul University,

Saehori Samhonyeum Youngam-kulmi Chonnam 526-702, Korea

<sup>1</sup>Regional Office of Gwangju-Chonnam Small and Medium Business Administration, Gwangju 502-723, Korea

<sup>2</sup>Kilnho R & D center, Gwangju 506-040, Korea

<sup>3</sup>Health and Environment Institute of Gwangju 520-837, Korea

(Received September 23, 2002)

**요 약.** Perfluorinated sulfonated polymer(Nafion)-ethylenediamine(en)이 화학수식된 유리탄소전극으로 Fe(II) 이온의 정량에 대해 연구하였다. Fe(II) 이온의 착화제인 en을 nafion에 고정시켜 유리탄소전극 표면에 수식하면 이 수식전극의 en은 Fe(II) 이온과  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ 의 착물을 형성한다. Nafion-en이 화학수식된 유리탄소전극에서 시차펄스전압전류법에 의한 Fe(II) 이온의 산화봉우리전위는:  $0.340 \pm 0.015$  V(vs. Ag/AgCl), 측정범위는:  $5 \cdot 10^{-6} \sim 0.2 \cdot 10^{-3}$  M(0.28 ~ 11.17 mg/L), 검출한계(3s)는:  $1.89 \cdot 10^{-5}$  M(1.056 mg/L)이었다.

**주제어:** Fe(II) 이온, 시차펄스전압전류법

**ABSTRACT.** Determination of iron(II) ion with a perfluorinated sulfonated polymer(nafion)-ethylenediamine(en) modified glassy carbon electrode was studied. It was based on the chemical reactivity of an immobilized layer(nafion-en) to yield complex  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ . The oxidation peak potential by differential pulse voltammetry(DPV) was observed at 0.340-0.015 V(vs. Ag/AgCl). The linear calibration curve was obtained in iron(II) ion concentration range  $5 \cdot 10^{-6}$ - $0.2 \cdot 10^{-3}$  M(0.28-11.17 mg/L), and the detection limit(3s) was  $1.89 \cdot 10^{-5}$  M(1.056 mg/L).

**Keywords:** Iron(II) ion, Differential Pulse Voltammetry(DPV)

## 서 론

산업사회 발달로 인해 발생된 폐비닐제품, 잔류농약 및 폐수 등의 처리는 인류가 어떤 문제보다 우선적으로

해결해야 할 과제이다. 인류는 땅으로부터 식량과 자원을 얻고 대기로부터 신선 공기를 얻으며 물로부터 목마름을 해소하는 등 자연이 주는 혜택에서 살아갈 수 있다. 지구 표면적의 70% 이상을 차지하는 물의 오염은

심각한 수준에 있으며, 수질오염 원인의 하나인 중금속 이온 중 철의 영향도 상당하다.<sup>1</sup> 철은 어린이들에게 급성중독을 유발하거나 다른 미량원소의 흡수를 방해하며 물을 적색으로 착색시킴으로써 물을 불결해 보이게 하고 나쁜 맛의 원인이 된다.<sup>2,3</sup> 철은 식기, 위생도기 및 세탁물을 붉은 색으로 오염시키며 박테리아의 번식을 촉진하여 음식물을 쉽게 변질시키며 관내에 부착되어 배관의 통수능력을 저하시키기도 한다.<sup>4</sup> 철이 다량 함유된 물을 공업용수로 사용할 때에는 제지, 펄프, 섬유 염색, 사진용 필름, 식품제조, 음료, 냉각수 및 보일러 수용으로는 적당하지 않으며 전처리를 통해서 일장농도 이하로 낮추어 주어야 한다.<sup>5</sup> 이러한 철이 각 산업 부문에 미치는 영향과 특성을 잘 알기 위해서는 정확하고 신속한 정량이 필요하다.<sup>6~8</sup>

본 연구에서는 수질오염의 요인이 되는 Fe(II) 이온을, nafion-에틸렌디아민(ethylenediamine: en)이 수식된 유리탄소전극을 이용하여, 시차펄스전압전류법으로 정량하고자 한다.

## 실 험

**시약.** 완충용액(pH 3.0)에 염화철(II)( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; Aldrich, USA)을 녹여 0.10 M Fe(II) 이온의 용액을 만든 후, 이 용액을 pH 3.0인 완충용액으로 묽혀서 여러 농도의 표준용액을 제조하여 사용하였다. en과 nafion은 Aldrich를 사용하였다. 완충용액 제조를 위해 사용한 시약과 그 외의 다른 시약들도 Aldrich를 사용하였다. 완충용액은 pH 1.0, pH 2.0, pH 2.5, pH 3.0, pH 4.0 및 pH 5.0인 용액을 CRC handbook에 제시된 방법에 따라 조제하였으며, 모든 용액의 조제에 증류수 제조기(Serial no.: F6KM12658T, Millipore co., France)로부터 만든 증류수를 사용하였다.

**전기화학측정과 사용기기.** 순환전압전류곡선과 시차펄스전압전류곡선을 얻기 위한 전기화학실험은 CHI model 610A 전기화학분석기(CH Instruments Inc., USA)를 사용하였고, 그 결과는 프린터로 출력하였다. 모든 측정은 3전극 셀(three-electrode cell)방식을 사용하였으며, 용액저항에 의한 iR 강하를 자동으로 보정하였다. 이때 셀의 구성은 다음과 같다. 기준전극으로 CHI 111의 Ag/AgCl 전극, 보조전극으로 Pt wire, 작업전극으로 CHI 104의 유리탄소전극( $7.07 \text{ mm}^2$ )을 사용하였다. 측정하려는 시료용액에 존재하는 용존산소는 매 실험을

수행하기 전에 5분 동안 질소기체를 사용하여 제거하였다. pH는 pH ISE meter(Orion model 710A, USA)로 측정되었고, 항온조는 Mono Tech사의 제품(MCH-011D, 광주광역시 남구, Korea)이 사용되었다.

**작업전극의 제조.** 5% nafion 용액을 에탄올로 불허 2% nafion 용액으로 만든 후, 이 용액을 수지체로 사용하였다. 일정농도의 en이 포함되도록 nafion-en 수식전극을 제조하기 위해 위의 조제된 용액들을 깨끗한 유리탄소전극의 표면 위에  $1 \mu\text{L}$  떨어뜨린 후 용매인 에탄올이 공기 중에서 증발되도록 하였다. 에탄올이 증발된 후 전극표면에 도포된 층은 60 s 동안 드라이어로 건조시켰다. 작업전극을 수식하기 전에 매번  $0.05 \mu\text{m}$  감마-알루미늄 분말을 헤파시킨 용액으로 연마하여 이차증류수로 씻은 후, 전극표면의 고체입자들을 제거하기 위해 초음파세척기로 약 1분 동안 세척하였다. 그 후 이차증류수로 씻고, 에탄올로 씻어서 공기 중에서 건조하여 사용하였다.

**실험방법과 nafion-en 수식전극의 안정성.** 사전농축은 Fe(II) 이온이 들어있는 pH 3.0인 완충용액에 화학수식된 전극을 담그고 10분 동안 1.0 V의 일정전위를 가하며 실행하였다. 10분 동안 사전농축을 한 후 전압전류의 측정을 위해  $-0.4 \text{ V}$ 의 전위에서 1.0 V까지 양의 방향으로 주사하며 봉우리전류를 측정하였다. 전기화학 측정 후 전극을 0.1 M HCl 용액에 담가 15분 동안 자석교반기로 교반 한 다음, 이차증류수로 씻은 후 다시 완충용액으로 씻어내서 전극표면을 재생하였다. 전극표면으로부터 Fe(II) 이온이 제거된 것은 이 재생된 전극을 사용하여 시차펄스전압전류 곡선을 그려봄으로써 확인할 수 있었다. 즉 주사범위에서 아무런 피크도 나타나지 않았다. 위와 같이 재생된 전극이 연속적으로 사용 가능한지의 여부 및 전극의 안정성을 알아

Table 1. Effect of differential pulse peak current and potential with a change of the number of renewed electrode successively in pH 3.0 buffer solution containing  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  Fe(II) ion. Preconcentration potential 1.0 V. Preconcentration time 10 min

Number of renewed electrode	Peak current ( $\mu\text{A}$ )	Peak potential (V) vs. Ag/AgCl
0	4.249	0.340
1	4.128	0.340
2	3.967	0.339
3	3.750	0.338
4	3.501	0.336

보기 위해 pH 3.0인 완충용액에서  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  Fe(II) 이온을 정량 해보았다(Table 1). 전극재생 횟수의 증가에 따라 봉우리전위는 음 전위 방향으로 이동되었고, 전류는 감소되었다. 이로써 nafion-en의 수식전극이 전극재생 횟수의 증가에 따라 불안정하게 되어 감을 알 수 있다. 제작기 새 표준용액 ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  Fe(II))에서 1회 전극재생에는 2.9%, 2회에는 6.6%, 3회에는 11.7%, 4회에는 17.6%의 봉우리전류 감소를 보였다. 이 전극 표면의 재생방법은 1회의 경우에만 5% 내의 상대오차 범위에서 Fe(II) 이온이 정량 될 수 있음을 보였다.

## 결과 및 고찰

### 화학 수식전극의 최적 조식

**pH의 영향.** Nafion-en 수식전극을 사용하여 Fe(II) 이온을 정량할 때 지지 전해질로 사용된 완충용액의 최적 pH를 결정하기 위하여  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  Fe(II) 이온이 포함된 각각 완충용액의 pH를 2.0에서 5.0까지 변화시켰다. 각각의 완충용액에 1.0 V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 가하여 Fe(II)이온을 10분 동안 사전농축시킨 후, -1.0 V에서 1.0 V까지 양의 방향으로 전위를 가하면서 Fe(II) 이온의 착분인  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ 의 산화반응에 대한 감응전류를 조사하였다. 각각의 완충용액에서  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ 의 산화봉우리전류( $i_p$ )를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1과 Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 pH가 3.0 일 때 봉우리전류는 가장 큰 값을 보였고, 그 외의 pH에서는 산화봉우리전류

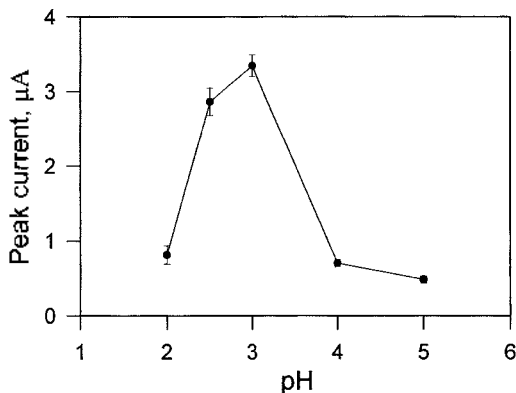


Fig. 1. Dependence of differential pulse peak current for pH variation containing  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  Fe(II) ion at a nafion-en modified electrode. Preconcentration time 10 min; Preconcentration potential 1.0 V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

Table 2. Differential pulse peak current and potential for the different pH buffer solutions containing  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  Fe(II) ion

pH	Peak current( $i_p$ ) ( $\mu\text{A}$ )	Peak potential( $E_p$ )(V) vs. Ag/AgCl
2.0	2.096	0.440
2.5	4.006	0.348
3.0	4.249	0.340
4.0	1.553	0.216
5.0	1.194	0.159

값이 감소하였다. 그러므로 본 실험에서는 Fe(II) 이온을 정량하기 위한 완충용액의 조건을 pH 3.0으로 고정하여 실험하였다. 한편, 용액의 pH 변화에 따라 산화봉우리전위도 변화되었는데  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ 의 산화봉우리전위는 용액의 pH가 증가할수록 점차 음전위 방향으로 이동하였다. 즉, 용액의 pH가 증가할수록 Fe(II)-en 착분의 안정성이 감소하였다. pH 5.0 이상의 완충용액에서는 Fe(II) 이온의 산화봉우리전류를 관측할 수 없었다.

**en 농도의 영향.** Fe(II) 이온에 대한 산화반응의 감응전류를 측정하고 비교함으로써 nafion에 고정시키는데 적합한 en의 농도를 구하기 위한 최적조건을 조사하였다. 수식하기 위한 en의 알맞은 농도를 결정하기 위해 en의 농도를 변화시키면서  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  Fe(II) 이온에 대한 산화반응의 감응전류를 시차펄스전압전류법으로 조사하였다. 2% nafion에서, en농도를  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 에서 1.0 M까지 변화시키면서 전극을 제작하였다. 이 제작된 전극을 사용하여  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  Fe(II) 이온의 용액에서 10분 동안 Fe(II) 이온을 사전농축시킨 후 0.340-0.015 V(vs. Ag/AgCl)에서 봉우리전류를 측정하였고, 이 측정된 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 보인 것처럼 en의 농도비가 증가함에 따라 봉우리전류는 증가한다. 그러나 en의 농도가  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  en이상에서 봉우리전류는 더 이상 증가하지 않는다. 본 실험에서는 전극조성 최적조건을  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  en이 포함된 2% nafion 용액으로 하였다.

**사전농축전위의 영향.** Nafion-en으로 수식된 전극을 사용함으로써 사전농축전위 내 농축된 Fe(II) 이온의 산화봉우리전류를 조사하기 위해 0.5 V에서 1.1 V(vs. Ag/AgCl)까지 전위를 가하였다. 사전농축전위를 각각 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 및 1.1 V로 가하면서 10분 동안 사전농축을 한 후,  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ 의 산화봉우리전류를 측정하기 위해 -1.0 V에서 1.0 V까지 양의 방향으로 전위를 가하면서 시차펄스전압전류법을 수행하였다. Fe(II) 이

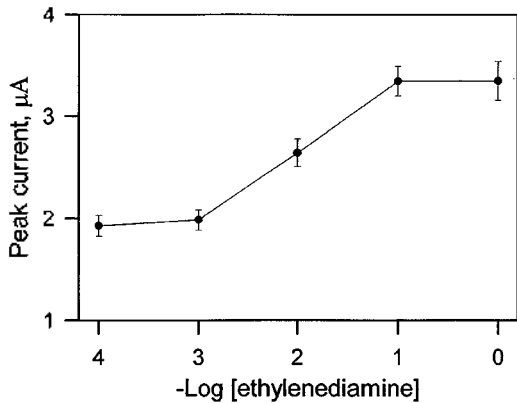


Fig. 2. Dependence of differential pulse peak current for a change of en concentration in pH 3.0 buffer solution containing  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M Fe(II) ion. Preconcentration time 10 min; Preconcentration potential 1.0 V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

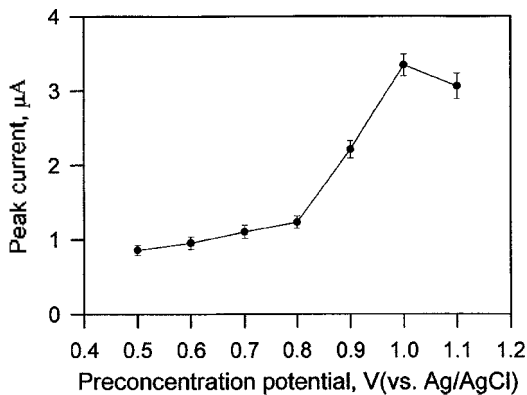


Fig. 3. Dependence of differential pulse voltammetric response for the preconcentration potential in pH 3.0 buffer solution containing  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M Fe(II) ion. Preconcentration time 10 min; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

은을 전극표면에 사전농축시키는 전위에 대한 시차펄스전압전류곡선의 산화붕우리전류 값을 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 사전농축전위가 1.0 V로 가해졌을 때 가장 큰 전류를 나타냈다. 이것은 사전농축전위가 0.5 V에서 1.0 V로 될수록, 용액 속에서 Fe(III) 보다 Fe(II)의 환원상태인 Fe(II) 이온이 많아지고, Fe(II) 이온 몫이 수식전극 표면의 en층에 더 안정하게 흡착되거나, 착물을 형성하기 때문으로 생각된다. 1.0 V를 넘어서면 전류가 감소되는데 이것은 용액의 전기분해가 경쟁적으로 일어나면서, Fe(II) 이온의 산화에 대한 효율을 감소시키기 때문이다. 그러므로 본

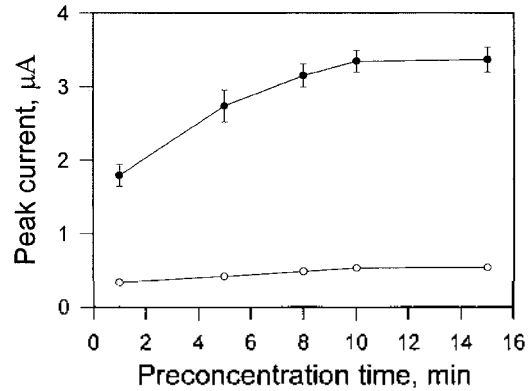


Fig. 4. Dependence of differential pulse voltammetric response for the preconcentration time in pH 3.0 buffer solution containing each  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M,  $1.0 \cdot 10^{-5}$  M Fe(II) ion. Preconcentration time 10 min; Preconcentration potential 1.0 V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

실험에서는 사전농축전위를 1.0 V로 고정시켜 실험을 수행하였다.

**사전농축시간의 영향.** Nafion-en으로 수식된 전극을 사용하여 Fe(II) 이온을 정량할 때, 전극표면에 Fe(II) 이온을 사전농축 시키는 최적시간을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. Fe(II) 이온의 농도가 다른 각각 시료를 포함한 용액에 대하여 사전농축시간을 변화시키면서 시차펄스전압전류법을 수행하였다. 시료용액 10 ml에 nafion-en 수식전극의 수식시간을 60초에서 15분까지 증가시키고 전위를 1.0 V로 일정하게 가하면서 Fe(II) 이온을 사전농축시킨 후, 전위를 -0.4 V에서 1.0 V까지 주사하였다. 이렇게 사전농축된 물질의 산화붕우리전류 값들을 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이  $1.0 \cdot 10^{-4}$  M Fe(II) 이온의 경우, 사전농축시간을 늘려감에 따라 산화붕우리전류의 크기가 증가하지만 10분 이후부터는 붕우리 전류의 크기가 거의 파과점에 도달하였다. 그러므로 본 실험에서 위의 두 농도의 결과에서 보여진 것처럼 모든 실험조건을 동일하게 하기 위하여 시료가 사전 농축되기 위한 최적시간을 10분으로 하였다.

#### 순환전압전류법과 시차펄스전압전류법의 측정

$1.0 \cdot 10^{-4}$  M Fe(II) 이온이 들어있는 pH 3.0인 완충용액에서 nafion-en의 수식이 안된 유리탄소전극으로 순환전압전류법(주사속도: 20 mV/sec)의 실험을 한 결과, Fe(II) 이온의 산화는 일어나지 않았으며(Fig. 5(a)) Fe(II) 이온이 들어있는 pH 3.0인 완충용액에서 10분 동안

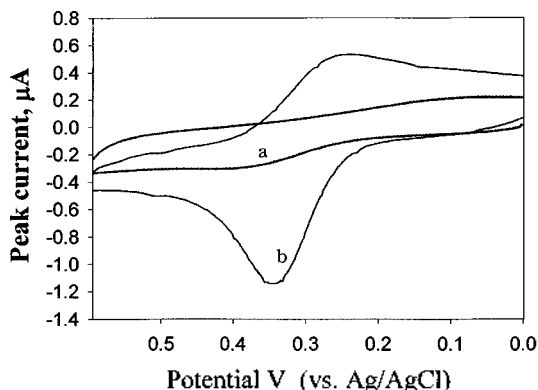
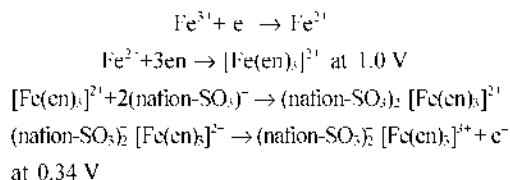


Fig. 5. Cyclic voltammograms for  $1.0 \times 10^{-4}$  M Fe(II) ion at glassy carbon electrode without (a) and (b) with modifying nafion-en. pH 3.0 buffer solution; Scan rate 20 mV/sec; Pre-concentration potential 1.0 V; Pre-concentration time 10 min.

nafion-en이 수식된 전극에 사전농축을 한 후 측정(사전 농축시간 10분, 주사속도: 20 mV/sec)한 결과에서는 이 수식된 전극에서 Fe(II) 이온의 산화극:  $0.340 \pm 0.015$  V (vs. Ag/AgCl) 에서 일어났다(봉우리전류:  $0.974 \mu\text{A}$ , Fig. 5(b)). 이들의 결과를 보면, 수식되었을 경우에만 Fe(II) 이온이 사전농축 된 수식전극의 산화봉우리전류가 나타남을 알 수 있다.

순환전압전류법으로 측정한 같은 용액 ( $1.0 \times 10^{-4}$  M Fe(II) 이온)을 더욱 감도가 좋은 시차펄스전압전류법으로 측정한 결과, nafion-en이 수식된 전극에서 Fe(II) 이온의 산화 (주사속도: 20 mV/sec)는:  $0.340 \pm 0.015$  V (vs. Ag/AgCl)에서 일어났고 그 봉우리 전류는  $3.346 \mu\text{A}$ 였다. 이는 수용액중의 Fe(II) 이온과 전극표면의 en이  $[\text{Fe(en)}_3]^{2+}$ 의 착물을 형성함으로써 이 착물의 철(II) 이온이 산화되어 봉우리전류가 증가되기 때문이다.

따라서, 사전농축 된 nafion-en의 수식전극표면에서 Fe(II)의 전극반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다.



시차펄스전압전류법에 의한 Fe(II) 이온의 정량

앞서 실험한 최적조건을 이용하여  $5.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \times 10^{-3}$  M (0.28 ~ 11.17 mg/L) Fe(II) 이온에서 nafion-en으

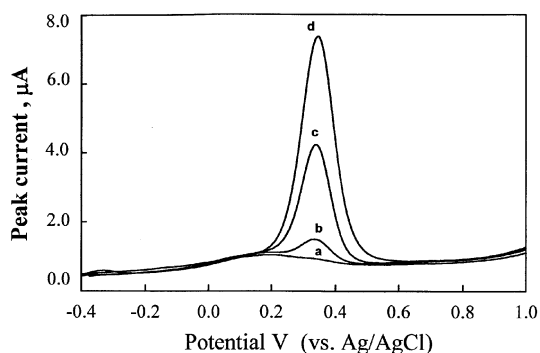


Fig. 6. Differential pulse voltammograms for different concentration of Fe(II) ion in pH 3.0 buffer solution. (a) 0 (nafion-en modified), (b)  $1.0 \times 10^{-5}$  (c)  $1.0 \times 10^{-4}$ , and (d)  $2.0 \times 10^{-4}$  M Fe(II) ion. Pre-concentration potential 1.0 V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

Table 3. Differential pulse peak current and potential for different concentration of Fe(II) ion in pH 3.0 buffer solution. Pre-concentration potential 1.0 V; Pre-concentration time 10 min; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV

Concentration of Fe(II) ion ( $\times 10^{-5}$ M)	Peak current( $i_p$ ) ( $\mu\text{A}$ )	Peak potential( $E_p$ ) (V) vs. Ag/AgCl
0.5	0.191	0.324
0.75	0.410	0.332
1.0	0.529	0.336
2.0	0.848	0.344
4.0	1.379	0.344
6.0	1.915	0.344
8.0	2.641	0.341
10.0	3.346	0.340
20.0	6.433	0.325

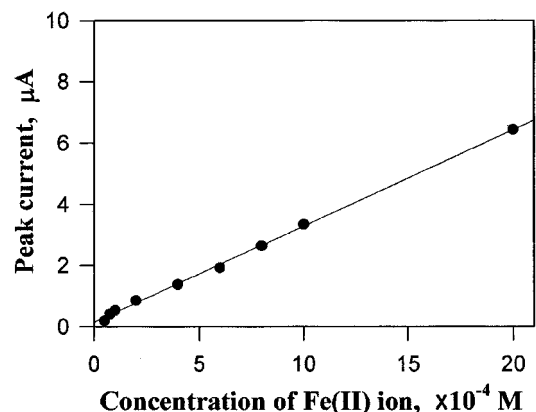


Fig. 7. Standard calibration curve for determination of Fe(II) ion at a nafion-en modified electrode by differential pulse voltammogram in pH 3.0 buffer solution. Pre-concentration potential 1.0 V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

Table 4. Detectable concentration and wavelength(or voltage) for iron analysis<sup>a)</sup>

Method	Detectable concentration (mg/L)	Wavelength (or Voltage)
Atomic absorption spectrometer	0.3- 6	248.3 nm
UV-vis. spectrometer	0.02- 0.5	510 nm
Inductively coupled plasma emission spectrometer	0.007- 100	259.94 nm
Differential pulse voltammetry	1.06- 11.17(only, Fe(II) ion)	0.340 V (vs. Ag/AgCl)

로 수식된 전극을 사용한 시차펄스전압전류측선과 산화붕우리전류값들을 각각 Fig. 6과 Table 3에 나타냈고, 그 산화붕우리전류값을 농도에 대해 도시하여 표준전압선을 얻었다(Fig. 7). 이 때 직선의 기울기 $\gamma$ 는 0.13916 이고 상관계수( $\gamma$ )는 0.9986이었다. 검출한계는 표준검량선으로부터 이론적인 붕우리전류값과 실제 붕우리전류값들 사이에서 생기는 오차의 표준편차(sd)에 3배를 하여 구한다. 이 검량선의 식은  $y=0.13916-0.31456x$ 이며  $y$ 절편(-0.13916)은 Fe(II) 이온의 농도( $x$ )가 0일 때 값(바탕농도)으로서,  $y_0$ 라 한다. 이 때 검출한계는 이  $y_0$ 에 3sd( $3 \times 0.019860$ )를 더하여 준 값( $y_b$  3sd)에 대한  $x$ 값에 해당한다. 즉, 이  $y_b$  3sd값을 검량선 식의  $y$ 에 대입함으로써 계산한  $x$ 값이  $1.89 \times 10^{-5}$ M이 되었다(검출한계). 현재 사용중인 철의 분석법(Table 4)과 비교해 보면 원자흡광광도법, 자외선-가시광선분광법 및 유도결합플라즈마발광광도법은 철의 총용존량을 측정할 수 있었으나, nafion-en이 수식된 유리탄소전극으로는 Fe(II) 이온만을 선택적으로 정량할 수 있었다. 그러나 이 수식전극으로 Fe(III) 이온을 동시에 정량할 수는 없었다.

#### 방해이온의 영향

위의 실험에 의해 Fe(II) 이온을 정량할 때 방해이온의 영향을 알기 위해 시차펄스전압전류법으로 산화붕우리전류값을 측정했고, 그 상대오차를 구했다.  $1.0 \times 10^{-4}$ M Fe(II) 이온이 들어있는 pH 3.0인 완충용액에 각각  $1.0 \times 10^{-4}$ M  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  및  $Zn^{2+}$ 가 되도록 첨가했더니 Fe(II) 이온의 붕우리전류가 11.7, 11.8 및 13.2%씩 크게 감소되었다. 그러나 제각기  $1.0 \times 10^{-4}$ M  $Cd^{2+}$ 와  $Cu^{2+}$ 가 첨가됨으로써 그 붕우리전류가 불변화 및 4.26% 감소의 작은 변화를 보였다(5%이내의 상대오차). 이 결과로써  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  및  $Zn^{2+}$ 은 Fe(II) 이온 측정에 큰 방해가 됨을 알 수 있고, 제각기  $Cd^{2+}$  및  $Cu^{2+}$ 은 방해 효과가 없거나 작음을 알 수 있다. 큰 방해효과가 나타난 것은 nafion-en의 화학수식전극에서 각각  $Ni^{2+}$ ,

$Mg^{2+}$  및  $Zn^{2+}$  이온이 en과도 착물을 형성하기 때문으로 사료된다.

## 결론

본 연구에서는 nafion-en이 수식된 유리탄소전극으로 Fe(II) 이온을 시차펄스전압전류법으로 정량한 결과는 다음과 같다.

(1) Fe(II) 이온 정량의 최적조건은 pH 3.0인 완충용액에서 사전농축시간을 10분, 사전농축전위를 1.0 V로 하였고, 전위를 -0.4V에서 1.0 V까지 양의 방향으로 주사시켰으며 이때 Fe(II) 이온의 붕우리전류는 0.340-0.015 V(vs. Ag/AgCl)에서 측정하였다.

(2) 본 실험은  $5.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \times 10^{-3}$ M(0.28~11.17 mg/L)의 농도범위에서 직선성이 성립하였고, 기울기 $\gamma$ 는 -0.31456 상관계수는 0.99869였다. 그리고 검출한계는 3sd법으로  $1.89 \times 10^{-5}$ M(1.056 mg/L)이었다.

## 인용문헌

1. 김화관; 수질오염개론; 동화기술; 2000.
2. Banner, W.; Jr.; Tong, T. G. *Pediatr. Clin.* **1986**, *33*, 393.
3. Edwards, C. Q.; Griffen, J. M.; Goldger, D.; Drummond, C.; Skolnick, M. H.; Kushner, J. P. *N. Engl. J. Med.* **1988**, *318*, 1355.
4. Appenzeller, B. M. R.; Duval, Y. B.; Thomas, F.; Block, J. C. *Environ. Sci. & Tech.*, **2002**, *36*, 646.
5. 김덕찬; 유명진 환경화학; 동화기술; 1998.
6. Cox J. A.; Majda, M. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 861.
7. Kim, D. H.; Takeda, K.; Sakugawa, H.; Lee, J. S. *Anal. Sci. & Tech.*, **2001**, *14*, 510.
8. Ko, Y. C.; Jeong, B. G.; Kim, K. N. *J. of Korean Soc. En. Anal.* **2001**, *4*, 57.
9. 환경부고시, 제2001-53호(2001. 4. 20).