

Nafion-DTPA-Glycerol이 수식된 유리탄소전극을 사용한 미분펄스 전압전류법에 의한 구리(II) 이온의 측정

박찬주 · 박은희 · 정근호*
전남대학교 화학과, *화학교육과

Differential Pulse Voltammetric Determination of Copper(II) Using Glassy Carbon Electrodes Modified with Nafion-DTPA-Glycerol

Chan Ju Park · Eun Heui Park · Keun Ho Chung*[†]

Department of Chemistry and *Department of Chemistry Education, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received April 12, 2004; Accepted June 15, 2004)

ABSTRACT

A glassy carbon electrode(GCE) modified with nafion-DTPA (diethylene triamine-pentaacetic acid)-glycerol is used for the highly selective and sensitive determination of a trace amount of Cu(II). Various experimental parameters, which influenced the response of nafion-DTPA-glycerol modified electrode to Cu(II), are optimized. The Copper(II) is accumulated on the electrode surface by the formation of the complex in an open circuit, and the resulting surface is characterized by medium exchange, electrochemical reduction, and differential pulse voltammetry(DPV). The electrochemical response is evaluated with respect to concentration of modifier, pH and preconcentration time, quiet time, copper(II) concentration, and other variables. A linear range is obtained in the concentration range 1.0×10^{-8} M- 1.0×10^{-6} M Cu(II) with 7 min preconcentration time. The detection limit(3s) is as low as 2.36×10^{-8} M (1.50 ppb).

Keywords: copper(II), nafion, DTPA, glycerol

I. 서 론

인체의 구리는 조혈 기능의 정상적인 활동을 용이하게 하고, 헤모글로빈의 형성 과정에 반드시 구리가 필요하므로 결핍 시에는 조혈 기능 장애와 빈혈을 일으킨다. 또한 콜레스테롤을 증가시켜 주 동맥 혈관의 탄성이 저하될 수 있으며, 백발의 원인이 되기도 한다. 또한 심근 세포의 산화 대사가 평형이 깨져 병변을 일으키고 혈관 벽의 탄성에 결손이 오기도 한다. 반면, 구리의 과잉은 헤모글로빈의 성질을 변하게 하며, 세포막을 손상시키는 등 유기체의 정상적인 신진대사에 중요한 영향을 미친다. 구리가 결핍된 환경에서의 위암

발생률이 비교적 높고, 식수, 음식물, 사료에 동물의 함량이 너무 높을 때에는 혈청의 동 함량도 역시 높아지고 심혈관병 사망률도 높아진다.¹⁾

위와 같이 구리의 환경과 생화학적 중요성 때문에 Cu(II)의 측정과 검출에 대한 화학적 개발은 오늘날 활발히 연구되고 있다.²⁾

유기화합물이나 중금속 등을 정량하기 위해서 일반적으로 분광학적인 방법이 많이 사용되었으나, 최근에는 고체 전극에 특이성질을 갖는 수식자(modifier)를 고정시켜서 새로운 화학적 특성을 가지는 화학수식전극(Chemically Modified Electrode, CME)을 제조하여 사용한다.³⁻⁶⁾ 이러한 화학수식전극의 사용은 뛰어난 선택성, 우수한 감도, 그리고 비용의 경제성 등 여러 가지 장점을 지닌 분석법으로써 미량 금속을 사전 농축시켜 정량하고, 측정된 후에는 간단한 조작으로 재생이 가능하다.

[†]Corresponding author : Department of Chemistry Education, Chonnam National University
Tel: 82-62-530-2490, Fax: 82-62-681-1033
E-mail : khchung@chonnam.ac.kr

벗김 분석(stripping analysis)이 낮은 검출 한계, 조작의 용이함, 낮은 실험 비용 및 다원소(multielement)분석 능력의 장점이 있지만 계면활성제 같은 물질을 포함한 비교적 복잡한 용액에서는 간섭(interference)을 받는 단점도 있다.⁷⁾ 그러나 이러한 계면활성제의 흡착을 극복하고, 더 선택적인(selective)방법으로 미량 분석을 수행할 수 있는 수식 전극이 비교적 짧은 시간에 간단하게 만들어 가장 좋은 감도(sensitivity)를 얻을 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾

이미 본 실험실에서는 Pb(II) 이온을 nafion-EDTA-glycerol 및 nafion-Tetren-glycerol이 각각 수식된 유리탄소전극으로 정량한 바 있다.^{11,12)} 본 연구에서는 nafion-DTPA-glycerol이 수식된 유리탄소전극을 이용하여 Cu(II) 이온을 정량하고자 한다. 수식자로 사용된 DTPA는 Cu(II) 이온과의 착화합물형성상수¹³⁾의 로그 값(logK_f)이 21.0으로 매우 커서 여러 이온들 사이에서 선택적으로 Cu(II) 이온과 착화합물을 형성하므로 효과적으로 정량할 수 있다.

II. 연구방법

1. 실험재료 및 기기

모든 시약은 Aldrich 및 Wako, Junsei 제품을 사용하였으며, 2차 증류수로 모든 용액을 만들어 사용하였다. 1.00×10^{-2} M CuSO₄ 저장용액은 CuSO₄ · 5H₂O을 2차 증류수로 희석하여 만들었으며, 1.00×10^{-4} M 이하의 표준용액은 저장용액으로부터 매 실험을 하기 전 2차 증류수로 묽혀서 필요한 농도로 제조하여 사용하였다. 모든 유리기구는 50 vol % 질산용액에 24시간 정도 담궈서 세척한 후, 오븐에서 건조하여 사용하였다. 지지전해질로 사용한 완충용액은 CRC Handbook (Chemistry and Physics, 75th, USA)에 제시된 방법에 따라 조제하였다. 지지전해질이나 표준용액에 미량의 불순물로 존재할 수 있는 Cd²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Co²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ 등은 KCN용액을 첨가함으로써 은폐(masking)시켰다.¹⁴⁾ 이 때 첨가한 KCN의 농도는 Cu(II) 이온 농도의 1/10배로 하였다.

본 연구에서 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram, CV)과 미분펄스 전압전류곡선을 얻기 위한 전기화학 측정기기는 BAS Model 100B/W Electrochemical Analyzer(bioanalytic system)을 사용하였으며, 결과는 laser printer(Hewlett packard laser jet 4L)로 출력하였다.

실험은 3전극 셀(three-electrode cell)을 사용하여 측정하였으며, 용액저항에 의한 IR 강하는 자동 보상되었

다. 기준전극으로는 BAS RE-1 Ag/AgCl 전극을 사용하였고, 보조전극으로는 Pt wire, 작업전극은 유리탄소전극(0.0788 cm²)을 사용하였다. 전계 방출 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope)은 Hitachi사 S-4700을 사용하였다.

2. 작업전극의 제조

전극의 수식을 위하여 먼저 유리탄소전극을 0.05 μm γ-Al₂O₃를 현탁용액으로 잘 연마하여 증류수로 3번 씻은 후, 전극 표면의 흡착 고체를 제거하기 위하여 초음파 세척기로 약 5분 정도 세척하고, 2차 증류수로 씻고 에탄올로 전극 표면을 씻어서 공기 중에서 건조시켜 표면을 깨끗하게 만들었다.

깨끗한 유리탄소전극의 표면에 일정 비율(nafion(1.0 wt %)-DTPA(5.0×10^{-4} M)-glycerol(0.14 M))로 조성된 수식 용액을 마이크로주사기(Germany)로 2.0 μl를 떨어뜨린 후, 공기 중(실온 24~26°C, 습도 60~65%)에서 10분간 건조하여 에탄올을 증발시켰다. 건조된 전극 표면의 필름은 nafion의 구조적 변화에 의한 안정성을 높이기 위하여 dryer로 약 50초 동안 62~65°C로 건조시켜 수식하였다.

3. 실험방법

실험과정은 사전농축(preconcentration)단계, 전압전류 측정(voltammetric determination)단계, 전극표면의 재생 단계(regenerational step)등 모두 세 단계로 이루어진다. 사전농축 단계에서는 수식된 전극을 Cu(II) 이온이 포함된 시료용액 10 ml에 담고 전극표면 1.0 cm 아래에 magnetic stirrer(1 cm)를 두고, 7분간 저으면서(500 rpm) 개회로에서 수행하였다. 사전농축이 끝난 전극은 2차 증류수로 씻고 건조시킨 후, 미분펄스 전압전류 측정을 위해 완충용액(pH 4.0)이 담긴 전기화학 셀로 옮겨졌다. 전기화학 측정 단계에서는 Cu(II) 이온이 축적된 수식전극을 완충용액(pH 4.0) 10 ml가 들어 있는 전기화학 셀에 담고, 금속 착화합물을 환원시키기 위하여 -1.0 V에서 100초 동안 quiet time이 주어진 후, 초기 전위 -0.4 V에서 +0.3 V까지(vs. Ag/AgCl) 양의 방향으로 20 mV/sec로 주사(scan)하였으며 펄스 진폭은 50 mV이었다. 순환전압전류법은 전위 -0.5 V에서 +0.5 V 범위에서 양의 방향으로 20 mV/sec로 주사하면서 측정하였다. 이때 사전농축 단계(Cu(II) 이온이 포함된 완충용액)와 전기화학 측정 단계(Cu(II) 이온이 포함되지 않은 완충용액)에 사용된 용액을 달리함으로써(매질의 교환) 시료 용액에 미량 존재할 수도 있는 다른 원소들의 흡착을 피함으로써 원치 않는 peak가

나타나지 않도록 하였다. 전극의 재생을 위해 측정이 끝난 전극은 증류수로 깨끗이 씻고 30% 에탄올 용액

에 담근 후, 전극표면에 붙은 물질들을 제거하기 위하여 완충용액(pH 4.0)에 담그고 0~600 mV 사이에서 전위를 걸어 주어 peak가 확실하게 나타나지 않을 때까지(3회 이상) 20 mV/sec로 주사함으로써 재생시켰다.

4. SEM(Scanning Electron Microscope)에 의한 수식전극의 특성

화학수식전극의 표면을 SEM을 통하여 확인하기 위하여 nafion-DTPA-glycerol이 수식된 전극(Fig. 1(a))과 Cu(II) 이온을 포함한 시료 용액에서 7분간 사전농축시킨 전극(Fig. 1(b)), 그리고 전기화학 측정을 끝낸 후(Fig. 1(c))의 전극의 표면을 각각 촬영하였다. 배율은 7만 배로 하였다. Fig. 1(a)에서 보는 것처럼 수식자가 전극에 고르게 잘 부착되어 있음을 알 수 있다. 사전농축한 전극에서는 파편모양의 작은 조각들이 관찰되는데 이는 수식자와 Cu(II) 이온이 수식전극 표면에 흡착되어 착화합물을 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 전기화학 측정이 끝난 전극의 표면에서는 입자들이 서로 엉켜 보다 큰 덩어리 모양이 형성되는 것으로 보아 양의 방향의 전위 주사로 Cu(II) 이온이 Cu(0)으로 환원되기 때문이라고 생각된다.

III. 결과 및 고찰

1. Nafion-DTPA-glycerol이 수식된 유리탄소전극의 전기화학적 특성

5.0×10^{-6} M Cu(II) 이온을 함유한 완충용액(pH 4.0)에서 각각 수식되지 않은 전극(Fig. 2(a)), nafion(Fig. 2(b)), nafion-DTPA(Fig. 2(c)), nafion-DTPA-glycerol로 수식된 전극(Fig. 2(d))을 사용하여 7분간 사전농축 한 후, pH 4.0 완충용액에서 -0.5 V~ $+0.5$ V의 전위 범위에서 순환전압전류곡선을 얻었다.

산화 봉우리 전위는 -0.076 ± 0.015 V(vs. Ag/AgCl) 부근에서 나타났고, nafion-DTPA-glycerol 수식전극에서 산화 봉우리 전류는 수식되지 않은 전극(bare GC)에 비해 약 2배 정도 증가되었으며, 특히, 글리세롤이 첨가되었을 때의 전류의 증가는 글리세롤의 양이온 수용부위(수소수용부위) 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 환원 봉우리는 비교적 broad하여 잘 나타나지 않으나 산화 봉우리는 -0.076 V에서 뚜렷하게 나타나는데, 이것은 nafion-DTPA-glycerol 수식자와 착화합물을 형성한 Cu(II) 이온의 산화와 명백하게 대응한다고 보여 진다. 전극반응의 메카니즘은 다음과 같은 단계로 이루어진다고 생각된다.¹⁵⁾

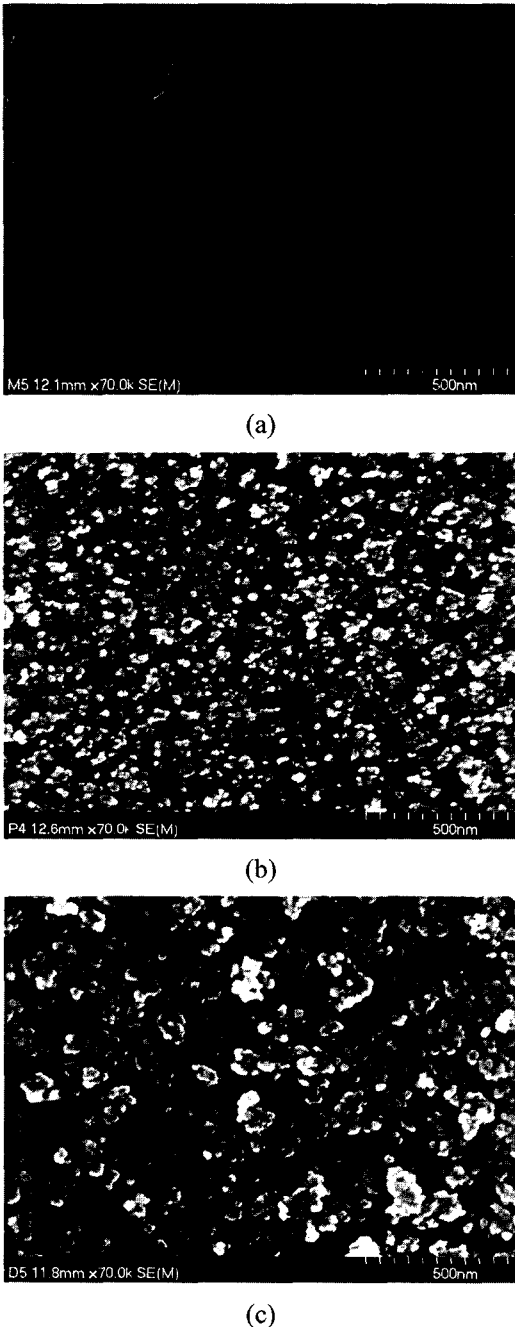


Fig. 1. SEM images of the glassy carbon electrode surface (a) after modifying with nafion-DTPA-glycerol, (b) after preconcentration, (c) after electrochemical detection.

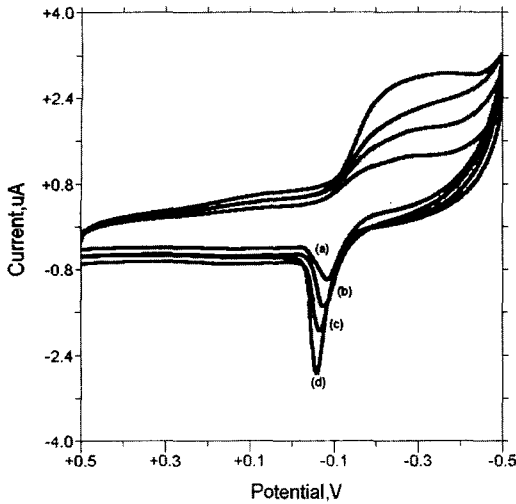


Fig. 2. Comparison of cyclic voltammograms with various modified electrodes: (a) non-, (b) nafion(1%)-, (c) nafion(1%)-DTPA (5.0×10^{-4} M)-, (d) nafion(1%)-DTPA (5.0×10^{-4} M)-glycerol(0.14 M)-modified in pH 4.0 buffer solution containing 5.0×10^{-6} M Cu(II). Pre-concentration time: 7 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

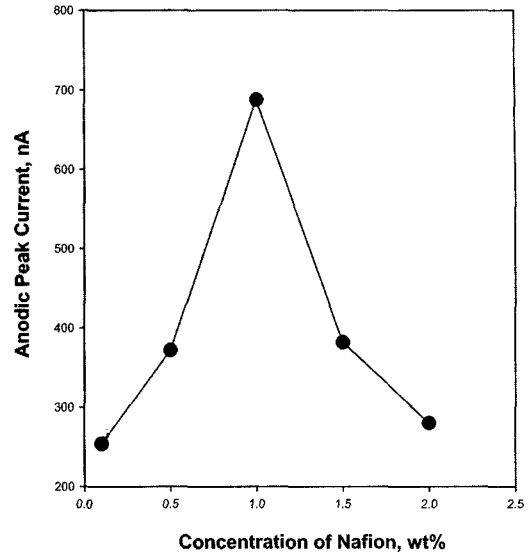
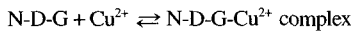
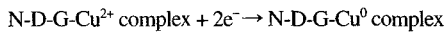


Fig. 3. Dependence of differential pulse peak current for various nafion concentrations in pH 4.0 buffer solution containing 1.0×10^{-6} M Cu(II). Each DTPA and glycerol concentrations for the modified electrode are 5.0×10^{-4} M and 0.14 M. Preconcentration time: 7 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

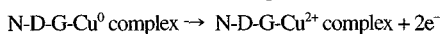
Step 1 : Preconcentration step(open circuit cell)



Step 2 : Reduction step(closed circuit cell)



Step 3 : Voltammetric determination step (closed circuit cell)



여기서, N은 nafion, D는 DTPA, G는 glycerol이다.

2. 화학수식자의 최적 조건 결정

1) Nafion의 최적 농도

측정 금속인 Cu(II) 이온과 반응하게 될 최적의 nafion 농도를 결정하기 위해 DTPA 및 글리세롤의 농도를 각각 5.0×10^{-4} M, 0.14 M로 고정시키고 nafion 농도를 0.1%~2.0%까지 변화시켜 제조된 수식 용액을 깨끗한 유리탄소전극에 코팅하여 1.0×10^{-6} M Cu(II) 이온을 포함한 용액에서 7분간 사전농축시킨 후, 미분 펄스 전압전류곡선의 봉우리 전류를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

nafion 농도가 증가함에 따라 산화 봉우리 전류가 증가하다가 1%일 때 최고점에 도달하였고, 그 이상의 농도에서는 감소하였다. 따라서 본 실험에서 수식을 위한 최적 nafion 농도를 감도(sensitivity)가 가장 좋은 1%

로 하여 모든 실험을 수행하였다.

2) DTPA의 최적 농도

Cu(II) 이온과 DTPA의 착화합물형성반응을 보면, 1 mole의 Cu(II) 이온은 1 mole의 DTPA와 반응하여 강한 1:1 착화합물을 형성한다.⁶⁾ DTPA의 최적 농도를 결정하기 위해서 nafion(1%), 글리세롤(0.14 M)의 농도를 고정시키고, 이에 대한 DTPA 농도를 5.0×10^{-5} M ~ 5.0×10^{-3} M로 변화시켜 제조된 수식 용액을 깨끗한 유리탄소전극에 코팅하였다. 수식된 전극은 1.0×10^{-6} M Cu(II)이온을 포함한 용액에서 7분간 사전농축시킨 후, 미분펄스 전압전류곡선의 봉우리 전류를 측정하여 Fig. 4에 결과를 나타내었다.

DTPA의 농도가 증가함에 따라 산화 봉우리 전류가 증가하다가 DTPA 농도가 5.0×10^{-4} M일 때 최고점에 도달하였고, 그 이상의 농도에서는 약간 감소하는 경향을 보였다. 따라서 본 실험에서는 Cu(II) 이온을 정량하기 위해 수식에 필요한 DTPA 최적 농도를 5.0×10^{-4} M가 되도록 제조하여 전극표면의 수식에 사용하였다.

3) 글리세롤의 최적 농도

Nafion과 DTPA의 농도를 각각 1%, 5.0×10^{-4} M로 고정하고 글리세롤의 농도비를 변화시키면서 제조한 전극용액을 깨끗한 유리탄소전극에 코팅한 수식전극을 사용하여 1.0×10^{-6} M Cu(II) 용액에서 7분간 사전농축

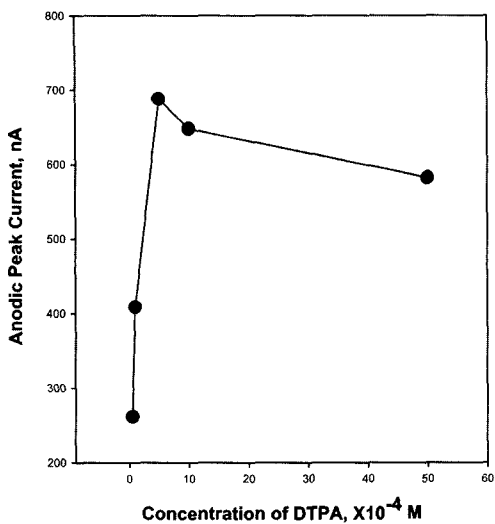


Fig. 4. Dependence of differential pulse peak current for various DTPA concentrations in pH 4.0 buffer solution containing 1.0×10^{-6} M Cu(II). Each nafion and glycerol concentrations for the modified electrode are 1% and 0.14 M. Preconcentration time: 7 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

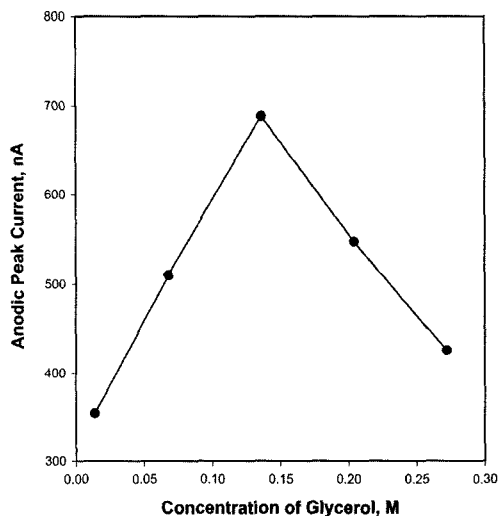


Fig. 5. Dependence of differential pulse peak current for various glycerol concentrations in pH 4.0 buffer solution containing 1.0×10^{-6} M Cu(II). Each nafion and DTPA concentrations for the modified electrode are 1% and 5.0×10^{-4} M. Preconcentration time: 7 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

시킨 후, 미분펄스 전압전류법으로 산화 붕우리 전류를 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 글리세롤의 농도

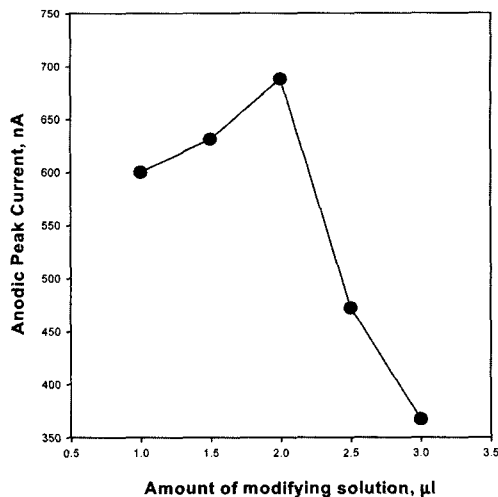


Fig. 6. Dependence of differential pulse peak current for various amounts of modifying solution in pH 4.0 buffer solution containing 1.0×10^{-6} M Cu(II) at nafion-DTPA-glycerol modified electrodes. Preconcentration time: 7 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

가 0.14 M일 때 최고점에 달하였고, 그 이상의 농도에서는 감소한다. 이는 글리세롤이 소수성부분과 수소기여부위(수소에 결합한 산소원자), 그리고 수소수용부위(산소원자)의 세 가지 특성¹⁵⁾을 지녀, nafion-DTPA 만 수식되었을 때 보다 nafion-DTPA-glycerol이 수식되었을 때 감도를 향상시키는 것으로 생각된다.

4) 필름두께

화학수식전극은 코팅된 필름의 두께에 매우 민감하게 반응한다. 일반적으로 수식전극에 polymer를 수식시킬 경우보다 monomer로 전극을 구성하는 것이 반응 감도가 좋다. 그러므로, 보다 높은 감도를 얻기 위한 전극의 수식량을 결정하기 위하여 수식 용액의 양을 1.0 μl에서 3.0 μl까지 변화시키면서 유리탄소전극에 코팅한 수식전극을 1.0×10^{-6} M Cu(II) 수용액에서 7분간 사전 농축시킨 후, 미분펄스 전압전류법으로 산화 붕우리 전류를 측정하였다(Fig. 6). 수식 용액의 양이 증가함에 따라 붕우리 전류가 증가하다가 2.0 μl일 때 최고점에 달하였고, 그 이상에서는 급격히 감소한다.

특히, 전극을 수식시킬 때 수식용액을 전극에 고르게 분포시키는 일은 매우 중요하고 전극의 안정성을 확보할 수 있다. 만약 2.0 μl의 수식용액이 유리전극표면 (geometric area: 0.07089 cm^2)에 고르게 고정된다면, 전극 두께는 $2.829 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 가 될 것이나 용매인 에탄올의 증발로 전극의 두께는 이 보다 더 작을 것으로 생각된다. 본 실험에서는 수식용액의 양을 2.0 μl 코팅

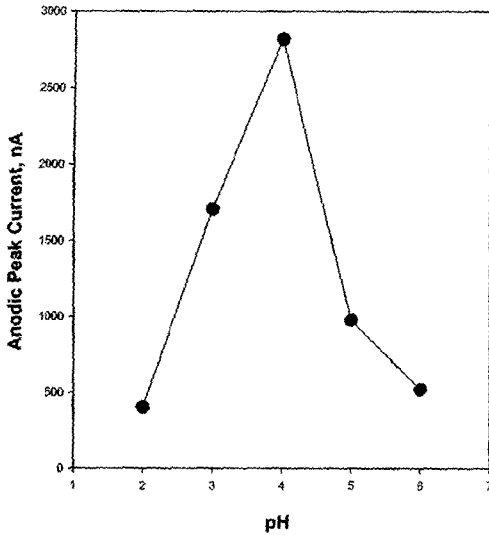


Fig. 7. Dependence of differential pulse peak current for pH changes of solution containing 5.0×10^{-6} M Cu(II) at nafion-DTPA-glycerol modified electrodes. Preconcentration time: 7 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

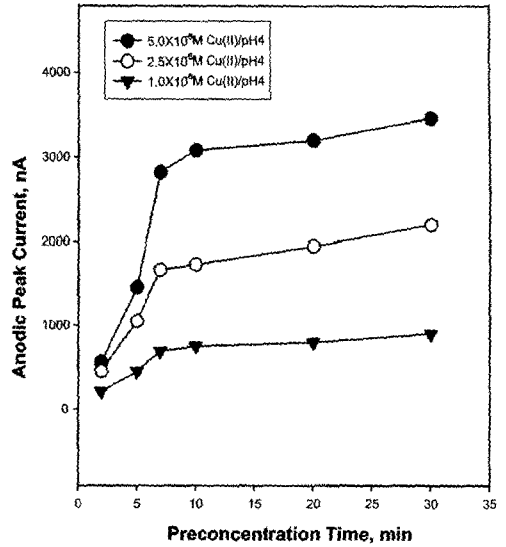


Fig. 8. Dependence of differential pulse voltammetric response to the electrode modified with nafion-DTPA-glycerol on the preconcentration time. Scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

시킨 수식전극을 제조하여 사용하였다.

3. 실험용액의 최적조건

1) 지지전해질의 pH 영향

수식자와 Cu(II) 이온의 착화합물형성 반응은 지지전해질의 pH에 의존한다. nafion-DTPA-glycerol 화학수식 전극을 사용하여 Cu(II) 이온을 정량할 때 지지전해질로 사용되는 완충용액의 최적 pH를 결정하기 위하여 5.0×10^{-6} M의 Cu(II) 이온이 포함된 용액의 pH를 pH 1.0~pH 7.0 범위에서 변화시키면서 7분 동안 사전농축시킨 후, 전위를 -0.4 V에서 $+0.3$ V까지 양의 방향으로 20 mV/sec 속도로 주사시키면서 전류를 측정하여 용액의 pH 변화에 따른 산화 봉우리 전류(Ipa)를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

pH 1.0과 pH7.0에서는 봉우리 전류가 나타나지 않았고, pH가 증가함에 따라 봉우리 전류는 급속하게 증가하여 pH 4.0에서 최고점에 도달하였으며, pH가 더욱 증가하게 되면 봉우리 전류는 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 Cu(II) 이온이 pH 4.0에서 nafion-DTPA-glycerol과의 착화합물을 잘 형성하고 착화합물의 안정성이 증가함을 의미한다고 볼 수 있다. 그러므로 지지전해질의 pH를 4.0으로 고정하여 실험하였다.

2) 사전농축시간의 영향

Cu(II) 이온의 농도가 다른 세 가지 시료(1.0×10^{-6}

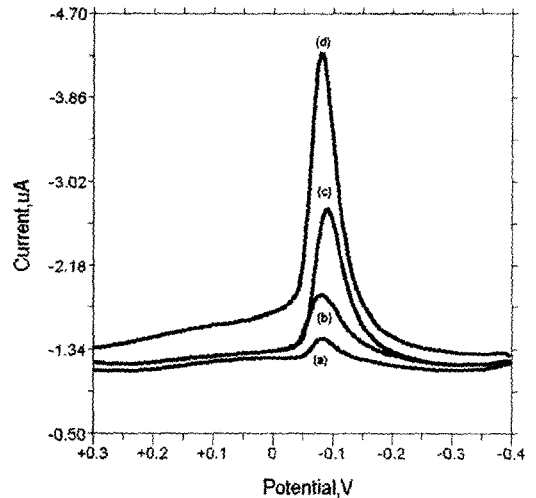


Fig. 9. Differential pulse voltammograms at various modified electrodes: (a) bare GC (b) nafion(1%)-, (c) nafion(1%)-DTPA(5.0×10^{-4} M)-, (d) nafion(1%)-DTPA(5.0×10^{-4} M)-glycerol(0.14 M)-modified in pH 4.0 buffer solution containing 1.0×10^{-5} M Cu(II). Preconcentration time: 7 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

M, 2.5×10^{-6} M, 5.0×10^{-6} M)를 포함한 용액에 대하여 시료용액의 다른 여러 가지 조건들(지지전해질의 pH: 4.0, 수식용액의 조성: nafion(1%)-DTPA(5.0×10^{-4} M)-glycerol(0.14 M))을 일정하게 유지하고, 사전농축시

간을 2분에서 30분까지 증가시키면서 미분펄스 전압전류법을 수행하였다(Fig. 8).

사전농축시간을 늘려감에 따라 농도가 다른 세 가지 경우 모두 봉우리 전류의 크기가 7분까지는 급속하게 증가하지만, 그 이후부터는 거의 완만한 증가를 보였다. 그러므로 최적의 사전농축시간을 7분으로 하여 실험을 수행하였다.

4. 미분펄스 전압전류법에 의한 여러 수식전극들의 비교
수식되지 않은 유리탄소 전극(bare GC)을 1.0×10^{-5} M Cu(II) 용액에서 7분 동안 사전 농축한 후, pH 4.0 완충용액에서 -0.4 V에서 +0.3 V까지 전위를 주사하면서 미분펄스 전압전류법을 수행하였다(Fig. 9(a)). 같은 방법으로 각각 nafion(Fig. 9(b)), nafion-DTPA(Fig. 9(c)), nafion-DTPA-glycerol 화학수식전극(Fig. 9(d))에서도 실험하였다. 산화 봉우리 전위는 -0.076 ± 0.015 V(vs. Ag/AgCl) 부근에서 나타났다.

Fig. 9(a)에서는 전체 범위에 걸쳐 아무런 봉우리도 나타나지 않은 평탄한 직선에 가까웠으며, 이것은 전기 화학적으로 활성을 띠는 다른 불순물의 유입이 없음을 나타내는 증거이다. Fig. 9(b)에서는 약간의 산화 봉우리가 측정되고, 특히 nafion-DTPA-glycerol로 수식된 전극에 의한 산화봉우리 전류가 크게 증가한다.

여러 가지 화학수식전극에 의한 감도는 bare GC →

nafion 수식전극 → nafion-DTPA 수식전극 → nafion-DTPA-glycerol 수식전극의 순서로 증가함을 알 수 있다.

5. 미분펄스 전압전류법에 의한 Cu(II) 이온의 정량

앞에서 조사한 최적 실험 조건 하에서 nafion-DTPA-glycerol이 수식된 화학수식전극을 만들어 1.0×10^{-8} M에서 1.0×10^{-6} M Cu(II) 이온 농도의 2 order 범위에서 미분펄스 전압전류법에 의한 봉우리 전류의 검량선을 작성해 본 결과 좋은 직선 관계가 나타났다(Fig. 10). 이 검량선의 기울기는 4.38이고, 상관계수(r)는 0.9994이었으며 검출한계(3s)는 2.36×10^{-8} M(1.50 ppb)이었다. 표준편차(standard deviation)는 3.54이다.

IV. 결 론

본 연구에서 제안된 nafion-DTPA-glycerol 이 수식된 유리탄소전극을 사용하여 미량의 Cu(II) 이온을 측정할 방법은 선택성(selectivity), 감도(sensitivity), 수식전극 제조의 용이성, 경제성 등 많은 장점을 가지고 있어 기대되는 방법이다.

1) Cu(II) 이온 착물에 의한 산화 봉우리 전류는 bare GC → nafion 수식전극 → nafion-DTPA 수식전극 → nafion-DTPA-glycerol 수식전극의 차례로 증가되었다.

2) 1.0×10^{-8} M에서 1.0×10^{-6} M Cu(II) 이온 농도의 범위에서 미분펄스 전압전류법에 의한 좋은 직선성의 검량선을 얻었고(상관계수: 0.9994, 검출한계(3s)는 2.36×10^{-8} M(1.50 ppb)이었다.

참고문헌

1. Abruna, H. D., Denisevich, P., Umana, M., Meyer, T. J. and Murray, R. W. J. : Rectifying interfaces using two-layer films of electrochemically polymerized vinylpyridine and vinylbipyridine complexes of ruthenium and iron on electrodes. *Am. Chem. Soc.*, **103**, 1, 1981.
2. Nakabayashi, Y. and Imai, H. : Determination of copper(II) Ion by differential pulse voltammetry used a glassy carbon electrode with a nafion film. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 113-118, 1994.
3. Hassan, S. S. M. and Mahmoud, W. H. : PVC matrix membrane electrodes based on cobalt and nickel phenanthroline complexes for selective determination of cobalt(II) and nickel(II) ions. *Mikrochim. Acta*, **117**, 121, 1995.
4. Jen, J. M., Chi, N. Y., Hsu, F. S. and Chung, M. J. : Square-wave voltammetric determination of copper (II) with a nafion-dimethylglyoxime mercury-film electrode. The analyst: An international journal of

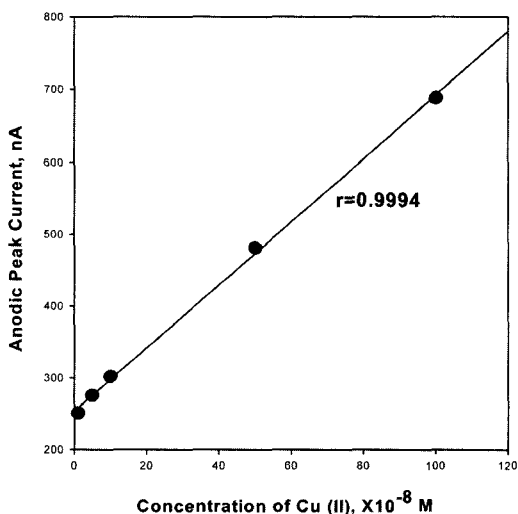


Fig. 10. Calibration curve for determination of Cu(II) at the electrode modified with nafion-DTPA-glycerol by differential pulse voltammogram. Preconcentration time: 7 min; scan rate: 20 mV/sec; pulse amplitude: 50 mV.

- analytical and bioanalytical science, **120**, 511, 1995.
5. Soares, H. M. V. M. and Vasconcelos, M. T. S. D. : Potentiometric stripping analysis vs. differential pulse anodic stripping voltammetry for copper(II) analysis at relatively positive deposition potential *analytica chimica acta*. *Anal. Chim. Acta*, **303**, 255, 1995.
 6. Yamauchi, Y., Maeda, H. and Ohmori, H. : *Chem & Pharm. Bull.*, **44**, 1021, 1996.
 7. Wang, J. : Stripping analysis, principles, instrumentation and applications, VCH; Deerfield Beach, FL.: 1985.
 8. Liu, A-C., Chen, D-C., Lin, C-C., Chou, H-H. and Chen, C-H. : Application of cystein monolayer for electrochemical determination of sub-ppb copper(II). *Anal. Chem.*, **71**, 1549-1552, 1999.
 9. Gao, Z., Wang, G., Li, P. and Zhao, Z. : Differential pulse voltammetric determination of cobalt with a perfluorinated sulfonated polymer-2,2-bipyridyl modified carbon paste electrode. *Anal. Chem.*, **63**, 953-957, 1991.
 10. Abruna, H. D. and Guadalupe, A. R. : Electroanalysis with chemically modified electrodes. *Anal. Chem.*, **57**, 142-149, 1985.
 11. 박상희, 박찬주, 박은희, 고영춘, 정근호 : Nafion-EDTA-Glycerol이 수식된 유리탄소전극에서 납(II) 이온의 펄스차이 전압전류법. *한국환경위생학회지*, **28**, 53-58, 2002.
 12. 반옥기, 박은희, 정근호 : Nafion-Tetren-Glycerol이 수식된 유리탄소전극에서 납(II) 이온의 정량. *한국환경위생학회지*, **29**, 62-68, 2003.
 13. Reilley, C. N., Schmid, R. W. and Sadek, F. S. : Chelon approach to analysis(I) survey of theory and application. *J. Chem. Edu.*, **36**, 555-564, 1959.
 14. Harris, D. C. : Quantitative chemical analysis, 5th Ed. 1999, W. H. Freeman and Company, p308.
 15. Chen, C., Pourabedi, Z. and Hibbert, D. C. : Stripping voltammetry of Pb(II), Cu(II), and Hg(II) at a nafion-coated glassy carbon electrode modified by neutral ionophores. *Electroanalysis*, **11**, 965-968, 1999.
 16. Greef, R. *et al.* : Instrumental Methodes in Chemistry, Jhon Willy, New York, 1985.