

카드뮴과 납 전기화학적 검출을 위한 전극선택에 관한 연구

김학진 김기영 모창연 조한근

Study on Electrode Selection for Electrochemical Detection of Cadmium and Lead

H. J. Kim K. Y. Kim C. Y. Moh H. K. Cho

Abstract

Excessive presence of heavy metals in environment affects plants and fruits grown in the contaminated area. Rapid on-site monitoring of heavy metals can provide useful information for efficiently characterizing heavy metal-contaminated sites and for minimizing the exposure of the contaminated food crops to humans. This study reports on the evaluation of gold and glassy carbon (GC) electrodes with mercury or bismuth as a coating material for simultaneous determination of cadmium (Cd) and lead (Pb) in 0.1 M HNO₃ solution by anodic stripping voltammetry (ASV). The use of a square-wave voltammetric potential between a working electrode and a reference electrode caused Cd and Pb ions deposited on the electrode surface to be oxidized, thereby generating electric currents at different potentials. The mercury-coated gold electrode was not sensitive enough to detect the usable range of Cd concentrations (1 to 100 ppb). The GC electrodes with mercury or bismuth displayed well-defined, sharp and separate current peaks for Cd and Pb ions when the square-wave voltammetric potentials were applied. The peak currents measured with both mercury- and bismuth- coated GC electrodes were linearly proportional to Cd and Pb concentrations in the range of 1 to 200 ppb in 0.1 M HNO₃ with strong linear relationships between concentration and peak current ($R^2 > 0.95$), indicating that both of Cd and Pb ions could be quantitatively measured.

Keywords : Cadmium, Lead, Anodic Stripping Voltammetry (ASV), Bismuth, Glassy carbon electrode

1. 서론

중금속은 유기물과 달리 생분해성이 없으며 조직에 축적되면서 다양한 질병과 문제를 야기 시킨다(Wan Nghah and Hanafiah, 2008). 광산물의 부주위한 처리와 관리로 폐광산 지역과 인근 유역에서는 토양, 농산물, 취출수 등에 카드뮴, 구리, 아연, 납 등의 과다 유해물질 함유로 인간에게 잠재적인 위험성이 있다고 보고하고 있다(Jung, 2001). 또한, 금속 도금, 광산 발굴, 그리고 페인트 생산 등 급속한 산업화에 의한 중금속 오염문제가 추가적인 문제로 되고 있다. 따라서,

환경과 식품 샘플에 함유된 유해 중금속을 현지에서 신속하게 모니터링 할 수 있다면 오염지역을 효율적으로 구명하고 오염된 작물, 원예작물, 물 등이 인간에게 노출되는 것을 최소화할 수 있을 것이다.

농업환경과 농산물의 중금속을 측정하는 관행적인 기술은 크게 두 가지 과정을 거친다. 즉, 현지에서 부분적으로 샘플링 하는 과정과 시료를 운반하여 실험실에서 분석하는 과정으로 이루어지기 때문에 비용과 시간이 많이 소요되는 문제가 존재한다. 이로 인하여 현장에서 측정할 시료의 수가 제한이 되고 결국 측정하고자 하는 지역의 중금속 오염정도를 정

This research was supported by 2008 Research Grants of Pusan National University and National Institute of Agricultural Engineering. The article was submitted for publication on 2008-08-29, reviewed on 2008-10-07, and approved for publication by editorial board of KSAM on 2008-10-21. The authors are Hak Jin Kim, Assistant Professor, KSAM member, School of Biosystems Engineering, Pusan National University, Gi Young Kim, Senior Researcher, KSAM member, Chang Yeon Moh, Junior Researcher, KSAM member, National Academy of Agricultural Science, and Han Keun Cho, Professor, KSAM member, Department of Biosystems Engineering, Chungbuk National University. Corresponding author: H. J. Kim, Assistant Professor, School of Biosystems Engineering, Pusan National University, Miryang, 627-706, Korea; Fax: +82-55-350-5429; E-mail: <kimhj69@pusan.ac.kr>.

확하게 모니터링 하는데 어려움이 있다.

이러한 관점에서 많은 시료를 현장에서 실시간으로 빠르게 측정이 가능한 센서 기술이 요구되고 있으며(Hanrahan et al., 2004) 한 가지 방법으로 전기화학 센서기술이 추천되고 있다(Kim et al., 2007). 전기화학 센서기술은 최근의 전자공학 기술의 급격한 발전으로 의학진단, 식품분석, 환경모니터링 등 다양한 분야에 그 적용이 증가하고 있다(Cooper et al., 2007).

양극벗김전위(Anodic Stripping Voltammetry, ASV) 기술은 뛰어난 감도, 빠른 반응성, 휴대편리성 때문에 용액의 미량 중금속원소를 검출하는데 유용한 방법으로 인식되고 있으며 일반적으로 수은막과 수은방울 전극이 사용되고 있다(Wang et al., 2000). 그러나 감지물질로서의 수은(mercury, Hg)은 독소성질 때문에 많은 나라에서 그 사용이 제한되고 있어 수은을 사용하지 않는 전극에 대한 요구가 높은 실정이다(Banks et al., 2004; McGaw and Swain, 2006). 이러한 문제를 해결하기 위하여 몇몇 연구자들은 매우 낮은 독소성질을 가지면서 안료, 화장품 분 등에 사용되는 광석 물질인 비스무스(bismuth, Bi)가 양극벗김전위 기술을 사용할 때 수은을 대신할 수 있다고 보고하고 있다(Kachoosangi et al., 2007).

본 연구의 최종 목적은 토양, 식물, 폐수 등 농업환경 및 농산물에 존재하는 카드뮴과 납의 농도를 신속하게 동시에 검출할 수 있는 휴대형 센서를 개발하는 것이었다. 이를 위하여 양극벗김전위 원리를 적용하는 전기화학방식을 센싱기술로 채택하였으며 본 논문에서는 표준용액을 이용하여 서로 다른 농도의 카드뮴과 납 이온을 정량적으로 동시에 측정할 수 있는 적정 전극과 감지물질을 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 장비와 용액

양극벗김전위 원리의 이용으로 중금속을 측정하기 위하여 아래 그림 1과 같이 지름 3 mm의 유리탄소 또는 금이 장착



Fig. 1 RDE cell stand consisting of three electrodes (left, CE: counter electrode, WE: working electrode, RE: reference electrode) and voltammetric analyzer system (right).

된 작동전극(working electrode, MF-2066/2068, Bioanalytical Systems(BAS), USA), 은/염화은 기준전극(Ag/AgCl reference electrode, MF-2052, BAS), 코일형 플라티늄 와이어보조전극(coiled platinum wire auxiliary electrode, MF-2014, BAS)의 전극조합을 회전전극형 시료처리기(rotating Disk Electrode, RDE cell stand, BAS)에 장착하여 그림 2와 같이 전압전류측정 분석기(Epsilon voltammetric analyzer, BAS)를 이용 전압을 인가시키고 발생 전류량을 측정하였다. 금 또는 유리탄소 전극표면에 중금속을 감지하는 물질, 즉, 수은 또는 비스무스의 도포상태를 관찰하기 위하여 SEM 주사전자현미경(JSM-5500 LV, JEOL, JAPAN)이 사용되었다. 모든 용액은 초순수물인 증류 및 탈이온수를 사용하여 제조되었으며 1,000 ppm 카드뮴과 납 표준용액을 이용하여 1~200 ppb범위의 7가지 다른 농도의 카드뮴과 납 복합용액을 제조하였다. 전해질 용액으로는 농산물분해에 사용되는 질산용액(0.1 M)을 사용하였다.

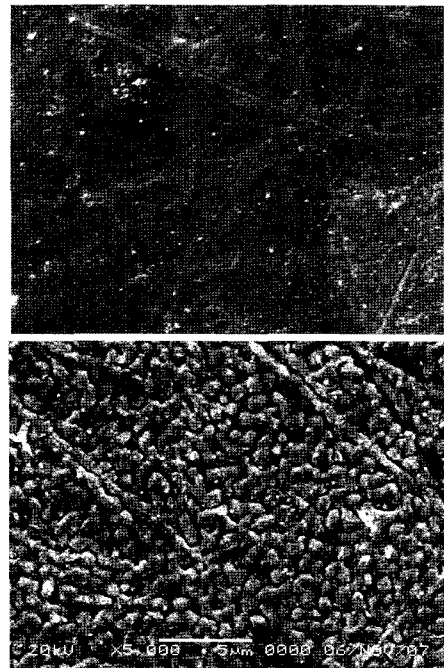


Fig. 2 SEM images of gold surface before (left) and after (right) mercury deposition. Deposition time, 2 min at -1.2 V, in a 0.1 M HNO₃ solution containing 100 mg/L Hg.

나. 전극준비와 실험방법

전극의 전처리와 감지물질 코팅은 선행 연구방법(Wang et al., 2000)에 근거하여 수행하였다. 즉, 금 표면은 1 μm 다이몬드 슬러리와 메탄올을 이용하여 연마하여 초기화하였으며 유리탄소전극의 경우 전극표면을 0.05 μm 알루미늄 가루를 이용하여 연마하고 초음파세척기를 이용 1분간 세척하여 표

면을 깨끗이 유지하였다. 수은을 전극표면에 코팅하는 방법은 전극에 따라 다르게 하였다. 금전극의 경우는 100 ppm의 수은용액에 2,000 rpm의 회전하는 전극에 3분간 -1.2 V 전압을 인가시키면서 코팅시켰으며(ex-situ) 유리탄소전극의 경우는 10 ppm의 수은(비스무스의 경우 400 ppb)을 0.1 M 질산 전해질 용액에 첨가하여 시험 용액에 감지물질이 용해된 상태에서 매 측정 시 감지물질을 고정화하고 떨어뜨리는 in-situ 방법을 적용하였다.

실험은 음(-)전압을 인가시켜 용액내의 이온이 환원반응에 의해 전극표면에 있는 검출물질, 즉, 수은 또는 비스무스에 농축 부착되도록 하고 일정 시간 후 양(+)방향으로 전압을 인가하여 산화반응에 의해 이온이 떨어지면서 발생하는 이온 흐름에 의한 전류량 변화를 측정하는 양극벡전위(ASV) 원리에 의하여 카드뮴과 납의 측정이 이루어졌다. 이를 위해 1,000 rpm으로 회전하는 작동전극과 고정 기준전극사이에 -1.2 V의 부차전위를 인가시켜서 측정 카드뮴과 납을 전극표면에 2분간 농축 전극표면에 도포시켰다. 작동전극의 회전을 10초간 멈춘 후 진폭 25 mV와 주파수 20 Hz를 가지면서 5 mV 전위증가값의 구형파(square wave) 전위파형을 -1.2 V에서 0 V로 양극방향으로 진행하면서 인가하였다. 이러한 과정을 통해서 작동전극과 기준전극사이에 가해지는 전위의 변화에 의한 전류량을 측정하였다. 피크전류 반응이 발생하는 대역별 피크전류 값을 사용된 용액의 이온농도 값과 관계시켜 회귀식을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 수은도포 금전극의 반응특성

그림 2는 금전극의 표면을 연마한 상태의 SEM 이미지(fig.

2, left)와 연마후 ex-situ로 금전극에 수은이 도포된 상태(fig. 2, right)를 나타내고 있다. 수은의 도포상태는 거의 일정 지름의 방울형태를 가지면서 표면에 고르게 도포되는 것을 알 수 있다. 도포(deposition) 작업 후 -0.8 V에서 -0.3 V로 구형파(square wave)의 전위가 전극에 가해졌을 때 카드뮴과 납 중금속 농도별 수은도포 금전극의 반응은 그림 3에 나타난 바와 같이 카드뮴-납 복합용액의 경우 -0.4 V 부근에서 전류 피크값이 측정되고(fig. 3, left) 그 피크전류값은 농도와 선형 관계를 나타내었다(fig. 3, right). 그러나 수은도포 금전극은 카드뮴과 납을 구별하여 측정할 수 없는 것으로 확인되었다. 이것은 1~100 ppb 농도의 카드뮴 용액과 납 단독용액에서의 전극반응(fig. 4)에서도 확인되었다. 두 이온의 반응대역은 모두 -0.5~-0.4 V로 중첩되었으며, 카드뮴에 대한 수은도포 금전극의 반응은 납의 반응에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다. 따라서, 그림 3의 특성곡선은 카드뮴과 납 복합효과에 의한 것이며 대부분 납에 의한 반응에 의해 발생하는 것으로 판단되었다.

나. 유리탄소전극의 반응특성

그림 5는 카드뮴 및 납 복합용액에서의 수은코팅 유리탄소 전극의 전류 반응특성을 보여준다. 수은전극은 카드뮴과 납 이온에 대해서 각각 약 -0.6 V와 -0.45 V 서로 다른 대역에서 반응하고 반응곡선도 대칭적인 산모양을 나타내었으며 피크 전류값은 1~200 ppb 범위의 카드뮴과 납 농도에 비례하는 경향을 나타내었다. 또한, 카드뮴과 납의 농도와 피크 전류값은 결정계수(R^2)가 0.95이상으로 높은 선형관계를 나타내어 카드뮴과 납은 정량적으로 측정이 가능할 것으로 판단되었다.

그림 6은 다른 농도를 갖는 카드뮴 및 납 복합용액에 비스무스코팅 유리탄소 전극을 이용 다른 인가전압을 가했을 때

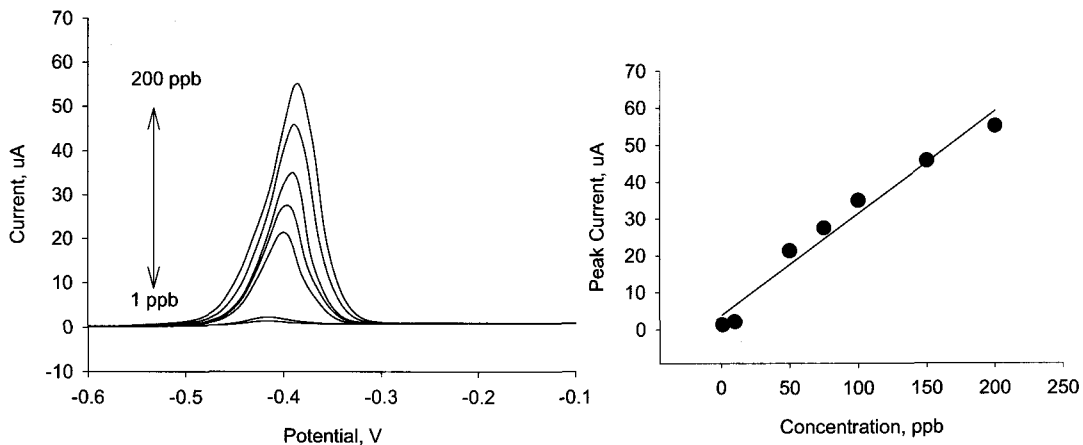


Fig. 3 Responses of a mercury-coated gold electrode to mixtures of Cd and Pb ions with different concentrations (left) and relationships between ion concentrations and peak currents measured with the electrode (right).

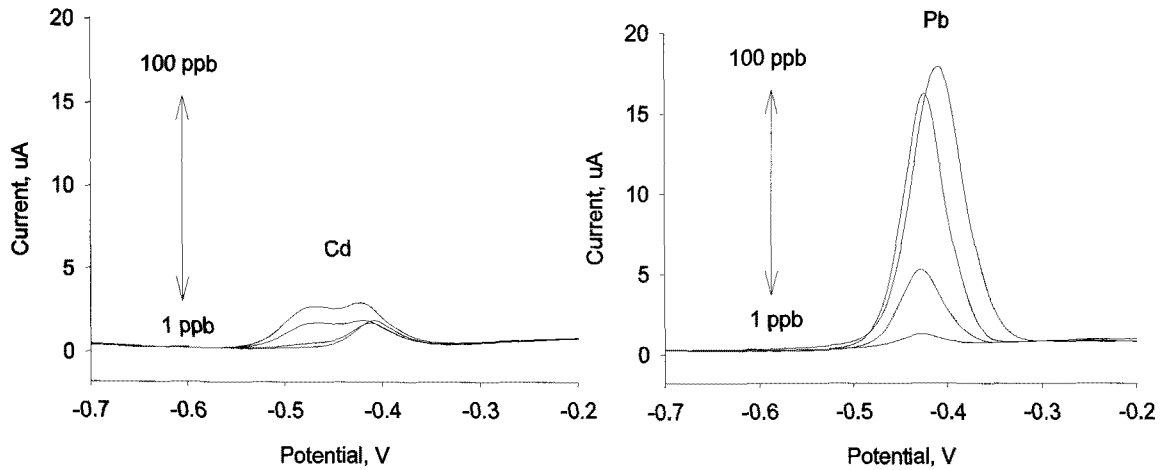


Fig. 4 Responses of a mercury-coated gold electrode to single Cd (left) and Pb (right) solutions with different concentrations ranging from 1 to 100 ppb in 0.1 M HNO₃ solution.

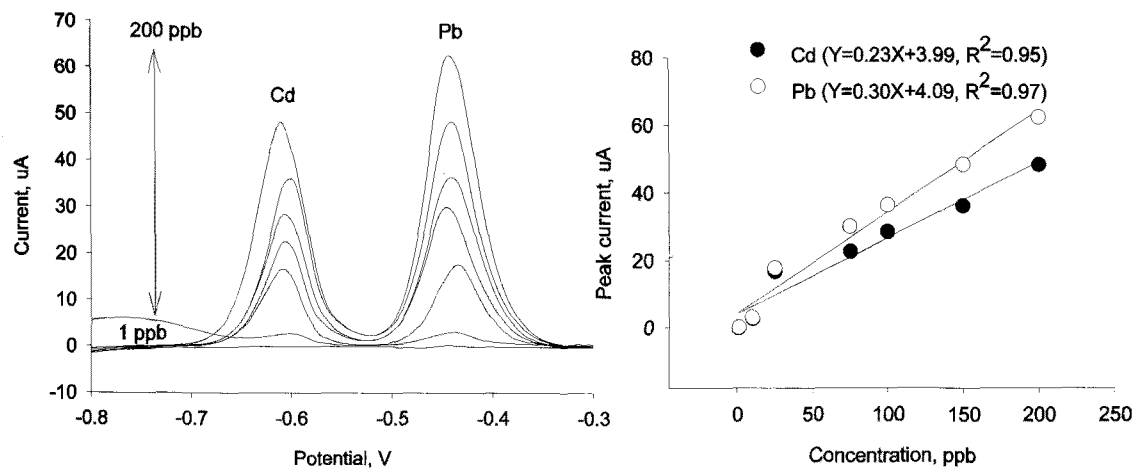


Fig. 5 Square-wave stripping voltammograms at a mercury-film glassy carbon electrode for concentration levels of Cd and Pb ranging from 1 to 200 ppb in 0.1 M HNO₃ solution (left) and relationships between concentrations of Cd and Pb and peak currents measured with the mercury electrode (right).

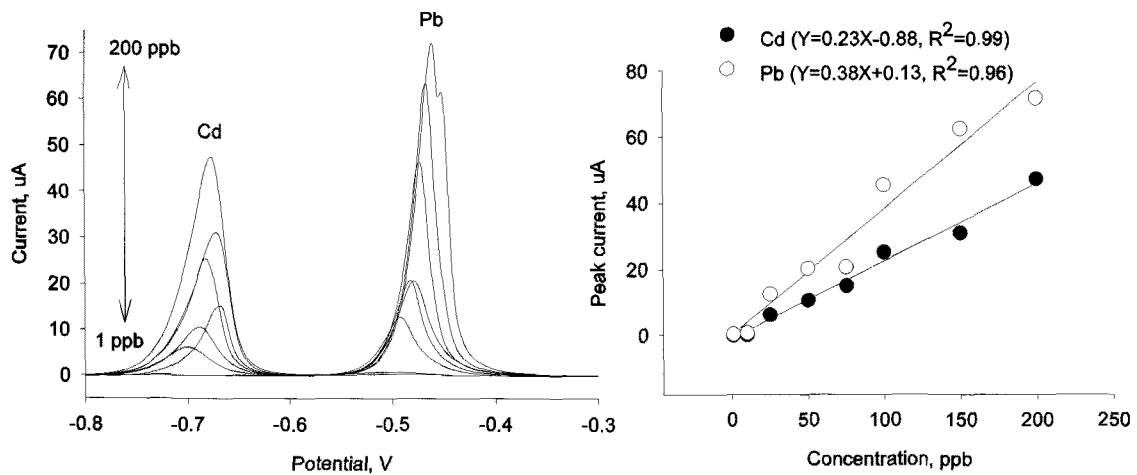


Fig. 6 Square-wave stripping voltammograms at a bismuth-coated electrode for concentration levels of Cd and Pb ranging from 1 to 200 ppb in 0.1 M HNO₃ solution (left) and relationships between concentrations of Cd and Pb and peak currents measured with the bismuth electrode (right).

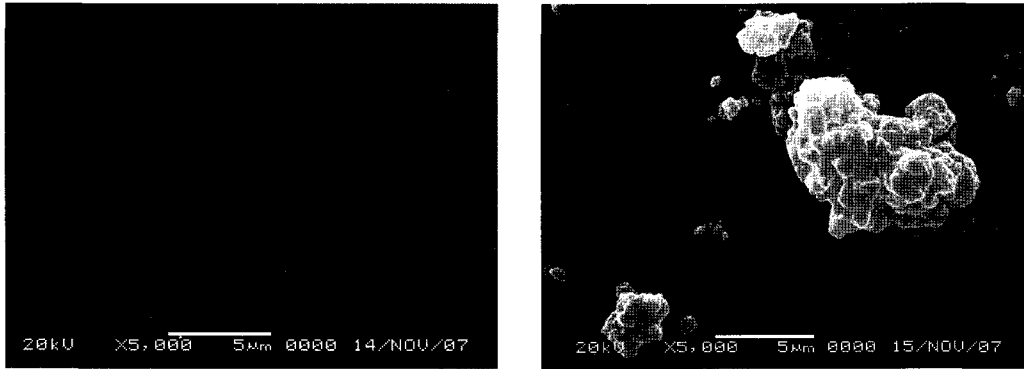


Fig. 7 SEM images of glassy carbon electrode before (left) and after (right) the bismuth deposition. (Deposition, 2 min at -1.2 V, from a 0.1 M HNO₃ solution containing 400 µg/L bismuth)

반응한 전류특성을 보여준다. 수은코팅 유리탄소전극의 반응특성과 같이 카드뮴과 납에 서로 다른 피크반응 대역과 농도에 피크전류값이 직선적으로 비례하는 특성을 나타내었다. 따라서 비스무스 물질은 카드뮴과 납을 동시에 정량적으로 측정할 수 있는 감지물질로 활용이 가능한 것으로 판단되었다. 그러나 그림 6 왼쪽에 나타난 바와 같이 수은에 비해 상대적으로 전류반응곡선은 비대칭이고 피크전류발생 전위대역도 일정치 않았다. 이러한 문제는 SEM 이미지 관찰(Fig. 7) 결과에 나타난 바와 같이 전극표면에 도포된 비스무스 입자의 크기가 일정치 않고 도포상태가 균일하지 않은 문제와 관련이 있을 것으로 판단되었다.

4. 요약 및 결론

농산물에 함유된 유해 중금속을 현장에서 신속하게 측정할 수 있다면 중금속으로 오염된 농산물의 유통을 사전에 차단할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 유해 중금속인 카드뮴과 납을 동시에 측정할 수 있는 센서기술을 개발하기 위하여 양극법 감전위(ASV) 원리를 기반으로 한 전기화학(Electrochemical) 센싱 기술을 채용하였으며 이를 위해 적절한 전극과 감지물질을 선발코자 하였다. 시험 전극으로 금전극과 유리탄소전극을 사용하였으며 수은과 비스무스를 시험 감지물질로 하여 카드뮴, 납 농도별 전극의 반응특성을 구명하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 수은도포 금전극은 카드뮴과 납에 중첩된 반응전압대역을 나타내어 두가지 이온을 정량적으로 동시에 측정할 수 없었다. 특히, 카드뮴에 대해 금전극의 반응성은 매우 낮아 측정이 불가능한 것으로 나타났다.
- (2) 수은도포 유리탄소전극은 카드뮴과 납 이온에 대해서 각각 약 -0.6 V와 -0.45 V 서로 다른 대역에서 반응하

고 반응곡선도 대칭적인 산모양을 나타내었으며 피크 전류값도 1~200 ppb 범위의 농도에 직선적으로 비례하는 특성을 나타내어 카드뮴과 납을 동시에 정량적으로 측정할 수 있는 것으로 나타났다.

- (3) 비스무스 물질은 수은과 같이 카드뮴과 납에 서로 다른 피크반응 대역과 농도에 피크전류값이 직선적으로 비례하는 특성을 나타내어 유해물질인 수은대신 카드뮴과 납을 동시에 정량적으로 측정할 수 있는 감지물질로 적용이 가능한 것으로 판단되었다. 하지만, 수은에 비해 상대적으로 전류반응곡선이 비대칭이고 피크전류발생 전위대역도 일정치 않아 실용성측면에서 개선이 필요한 것으로 나타났다.

사 사

저자는 한양대학교 엄애선교수, 농업과학기술원 박상원박사, (주)원아테크의 이준석차장의 조언과 도움에 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Banks, C. E., M. E. Hyde, P. Tomčík, R. Jacobs and R. G. Compton. 2004. Cadmium detection via boron-doped diamond electrodes: surfactant inhibited stripping voltammetry. *Talanta* 62:279-286.
2. Cooper, J., J. A. Bolbot, S. Saini and S. J. Setford. 2007. Electrochemical method for the rapid on site screening of cadmium and lead in soil and water samples. *Water Air Pollut.* 179:183-195.
3. Hanrahan, G., D. G. Patil and J. Wang. 2004. Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications. *J. Environ. Monit.* 6(8):657-664.

4. Jung, M. C. 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Appl. Geochem.* 16(11-12):1369-1375.
5. Kachoosangi, R. T., C. E. Banks, X. Ji and R. G. Compton. 2007. Electroanalytical determination of cadmium (II) and lead (II) using an in-situ bismuth film modified edge plane pyrolytic graphite electrode. *Anal. Sci.* 23:283-289.
6. Kim, H. J., J. W. Hummel, K. A. Sudduth, and P. P. Motavalli. 2007. Simultaneous analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71(6):1867-1877.
7. McGaw, E. A. and G. M. Swain. 2006. A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of heavy metals in aqueous media. *Anal. Chim. Acta* 575:180-189.
8. Wan Ngah, W. S. and M. A. K. M. Hanafiah. 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technol.* 99(10):3935-3948.
9. Wang, J., J. Lu, S. B. Hocevar and P. A. M. Farias. 2000. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.* 72:3218-3222.