

## L-Sparteine 수식전극을 사용한 Hg(II) 이온의 정량

鄭義德 · 元美淑 · 沈允輔<sup>†</sup>

부산대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 4. 30 접수)

### Determination of Hg(II) Ion at a Chemically Modified Carbon Paste Electrode Containing L-Sparteine

Euh Duck Jeong, Mi-Sook Won, and Yoon-Bo Shim<sup>†</sup>

Department of Chemistry, College of Natural Science, Pusan National University,  
Pusan 609-735, Korea

(Received April 30, 1991)

**요 약.** 수은 이온의 정량을 위해 l-sparteine으로 처리한 carbon paste 전극(CPE)을 제작하였다. 수용액 중의 수은 이온을 CPE에 수식 시킨 l-sparteine과 반응시켜 착화합물 상태로 전극표면에 석출시킨 후 이 착물을 벗길 전압-전류곡선법을 사용하여 정량하였다. 또한 수식된 CPE의 전극반응을 순환 전압 전류 곡선법을 사용하여 초산/초산염 완충용액에서 조사하였다. 한번 사용한 전극은 산 용액으로 처리하여 5회 이상 재사용할 수 있었다. 선형주사 전압전류법을 사용하였을 경우  $2.0 \times 10^{-6} M$  농도까지 정량이 가능하였다. 시차펄스 전압전류법으로 실험할 경우  $7.0 \times 10^{-7} M$  농도까지 직선적으로 감응함을 알 수 있었으며 그 때의 상대 표준편차는  $\pm 5.1\%$  이었다. 이 경우 검출 한계는  $5.0 \times 10^{-7} M$ 이었다. 리간드와 착물을 형성할 것으로 예상되는 여러 금속이온에 대한 방해 작용을 조사하였다. 그 결과 은(I) 이온이 방해를 하지만 염화칼륨으로 사전 처리하여 방해작용을 제거할 수 있었다.

**ABSTRACT.** A mercury ion-sensitive carbon-paste electrode (CPE) was constructed with l-sparteine. Mercury (II) ion was chemically deposited by the complexation with l-sparteine onto the CPE. The surface of CPEs was characterized by cyclic voltammetry and anodic stripping voltammetry in an acetate buffer solution, separately. Exposure of CPEs to acid solution could regenerate surface and reuse it for deposition. In 5 deposition/measurement/regeneration cycle, the response was reproducible and in linear up to  $2.0 \times 10^{-6} M$  with linear sweep voltammetry. In case of using the differential pulse technique, we have obtained the linear response up to  $7.0 \times 10^{-7} M$  with relative standard deviation of  $\pm 5.1\%$ . The detection limit was  $5.0 \times 10^{-7} M$  for 20 minutes of the deposition. We have investigated the interference effect of various metal ions, which are expected to form the complex with ligand. Silver (I) ion of these has interfered with the analysis of Hg (II) ions. However, pretreatment of the silver (I) ion with potassium chloride led to no interference on the analysis of mercury ions in aqueous solution.

#### 서 론

전기화학적 방법중 감도가 가장 좋고 상대적 인 방해 작용이 적은 것으로 벗길 전압전류곡선법을 들 수 있다<sup>1,2</sup>. 이 방법은 극미량의 유기물이나 무기물 분석에 사용되어지며, 분석하고자 하는 양이온 또는

음이온을 고체전극을 사용하여 일정 전위에서 사전 농축시킨 후 역전위를 가하여 목적하는 성분이온을 전극 표면으로부터 용출시켜서 성분을 검출하는 방법이다.

최근에 많은 연구자들은 미량 금속 분석을 위한

새로운 사전 농축방법을 보고하였다. 그들 중 한가지로 "화학적으로 처리된 전극(Chemically Modified Electrode·CME)"을 들 수 있다<sup>34</sup>. 이 중 몇가지는 다음과 같다.

Baldwine과 공동연구자들은 Dimethylglyoxim<sup>5</sup>과 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline<sup>6</sup>으로 처리된 전극(CME)으로 Ni(II) 이온과 Cu(II) 이온을 정량하였다. Cheek과 Nelson<sup>7</sup>은 Amino silane을 리간드로 Ag(I) ion의 정량을 보고하였고, Joseph Wang<sup>8</sup>과 공동연구자들은 Algae로 처리된 CME로 Cu(II) 이온의 정량을 보고하였다. Riordand와 Wallace<sup>9</sup>는 poly(pyrrole-N-carbodithioate)로 처리된 전극으로 Cu(II) ion 정량을 보고하였으며, Abruna와 공동연구자들은<sup>10</sup> Mordant violet 5로 처리된 전극으로 Ni(II) ion의 정량을 보고하였다. 최근에 본 실험실에서도 2-iminocyclopentane dithiocarboxylic acid로 처리된 전극으로 Ag(I) ion의 정량을 보고한 바 있다<sup>11</sup>. 이러한 CME의 경우 종래의 벗김법과 비교해 넓고 적절한 사전 농축범위를 갖으며 높은 선택성과 방해작용의 최소화가 가능하다. 또한 사전 농축 동안 흡착을 위한 전위를 가해줄 필요가 없고 전극은 간단하게 제작되고 표면이 쉽게 재생되는 장점들이 있다.

본 연구에서는 자연산 알칼로이드인 l-sparteine(sp)을 일정량의 탄소분말과 섞어 carbon paste(CPE) 전극을 제작한 후, 이 전극을 사용하여 Hg 이온에 대한 미량 분석법을 개발하기 위하여 몇 가지 실험을 하였다. 분석법을 검토하기 전에 먼저, Hg(sp)Cl<sub>2</sub> 착물 및 sp 리간드 자체의 전기화학적 거동을 DMF 용액내에서 백금 전극을 사용하여 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)으로 조사하였다. 전극계면에서 Hg(sp)X<sub>2</sub> 착물이 화학결합을 통하여 CME 전극을 형성한다는 사실을 이용하여 Hg 이온 정량을 위한 양극벗김 전압전류법(Anodic Stripping Voltammetry : ASV)을 개발하였다. 분석의 최적조건을 조사하기 위해 ASV에서 pH의 변화, 분석질 용액의 농도, 전극 물질의 조성, 전극면에서 착물형성 시간, 온도 및 주사 속도의 변화 등에 대한 변수의 영향에 관해 검토하였다. 수용액 상에서 전극 표면의 착물형성에 영향을 미칠 것으로 예상되는 Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Mg(II), Ag(I) 및

Fe(III) 이온 등에 대한 방해 작용을 검토하였다. 그리고 이러한 분석 최적조건 하에서 CV 및 시차 펄스 전압전류곡선법(Differential Pulse Voltammetry : DPV) 장치를 사용하여 검량선을 작성하고 검출 한계를 조사하였다.

## 실 험

**시 약.** 본 실험에 사용된 l-sparteine 리간드는 시판 sparteine sulfate, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(Sigma Chemical Co.) 5g 을 취하여 10% KOH 25 ml로 처리한 후, 이 용액을 ether로 추출하였다. 이 추출물을 MgSO<sub>4</sub>을 사용하여 탈수 시킨 후 건조시켜 사용하였다<sup>12</sup>. 방해 작용 검토에 사용된 금속이온들은 원자흡광분석용 표준물(Hanawa Co.)로 사용하는 시약을 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 기타 시약은 특급 이상을 사용하였고, 증류수는 2차 증류수를 사용하였다. Hg(sp)Cl<sub>2</sub> 착물은 무수 HgCl<sub>2</sub>와 당량의 l-sparteine을 메탄올/트리메틸오르소포르메이트 혼합용액에서 합성하여 감압건조시켜서 제조하였다.

**전 극.** 99.9% 에탄올(Fluka Co.)에 특급 시약용 탄소분말을 넣어 잘 저어 주면서 에탄올을 날리는 과정을 반복하여 정제한 후 90°C 진공 하에서 24시간 동안 건조시켰다. 화학적으로 처리되지 않은 carbon paste 전극(CPE)은 탄소분말 5g과 Nujol oil(Sigma Co.) 3ml를 막자 사발에서 잘 섞은 후 제작하였다. 화학적으로 처리된 CME도 동일한 방법으로 제작하여 사용하였다. 전극의 몸체는 1ml 폴리에틸렌 주사기(diameter=0.5 mm)의 끝부분을 칼로 잘라 사용하였으며 몸체 지지를 위해 피스톤을 그대로 사용하였고 몸체의 밑부분으로부터 2cm 정도까지 제조한 carbon paste를 충전시켰다. 이 carbon paste와 기기 사이의 도선을 연결하기 위해 구리선을 피스톤의 측면을 통해 설치하였다. 이 전극의 표면이 매끄럽게 될 때까지 깨끗한 종이를 사용하여 문지른 후, 매 실험 직전 새로운 전극 표면을 활성화 시키기 위해 0.1M-HNO<sub>3</sub> 용액에 5초간 담근 다음 2차 증류수로 씻는 과정을 3~4회 반복하였다. 그런 후 1.0×10<sup>-3</sup>M Hg(II) 용액에서 3분간 흡착시키고 그 용액에서 꺼집어 내어 2차 증류

수로 씻어 0.1 M-KNO<sub>3</sub> 용액에서 10분간 전위(+0.25 V vs. SCE)를 가하여 흡착된 Hg 이온을 벗겨내는 과정을 반복하여 새로운 전극면을 활성화시켰다.

**측정기기.** 모든 측정은 삼전극법으로 하였으며 CV, ASV 및 DPV는 EG & G PAR Model 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였고, 보조전극으로는 나선형의 백금선, 기준 전극은 SCE를 이용하였다. 또한 DMF 용액에서 리간드 및 그의 Hg(II) 착물의 전기화학적 성질을 조사하기 위해 작업 전극으로 백금 전극을 사용하였고 보조 전극은 백금선, 기준 전극은 실험실에서 만든 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 지지전해질로는 0.1 M-tetraethylammonium perchlorate (TEAP)를 이용하였다.

**분석 과정.** 모든 측정 용액은  $1.0 \times 10^{-2} M$  Hg(II) 이온 용액을 측정 직전에 필요한 농도로 희석시켜 사용하였고, 용존산소 제거를 위해 질소를 10분간 통기시킨 후 실험하였다. 모든 착물 생성에 의한 흡착 실험에는 자석젓개(600 rpm)를 사용하였으며 측정 용액은 50 ml로 고정하였고 온도는 25.0

$\pm 0.1^\circ C$  로 항온하였다. 착물 생성 반응을 통해 전극 표면에 목적 이온을 흡착시킨 수식전극을 사용하여 0.1 M-KNO<sub>3</sub> 지지전해질 용액에서 전압전류곡선을 얻어서 정량하였다. 이 때 벗김법의 전압범위는 -0.4 V에서 +0.4 V vs. SCE, 그리고 벗김 주사속도는 100 mV/sec이었다.

### 결과 및 고찰

**리간드의 전기화학적 거동.** 리간드인 sp의 산화-환원 메커니즘을 조사하기 위하여 0.1 M TEAP를 지지전해질로 하여 DMF 용액에서 순환 전압전류법으로 조사 하였다. Fig. 1에 전형적인 CV결과를 나타내었다. 이 때 +0.92 V와 +1.58 V 에서 각각 1전자에 해당하는 두 개의 산화 봉우리가 나타났으며 얻어진 산화파에 대응하는 환원파가 -1.38 V에서 나타났다. Fig. 2에서 전위 범위를 +방향으로 넓혀가면서 실험해 본 결과 첫번째 산화파가 얻어지는 전위를 지난 후 -1.38 V의 환원파가 나타남을 확인하였다. 이 결과로부터 sp로 처리된 수식전극의 가용 전위 범위가 중성의 수용액 중에서 탄소전극의 범위를 고려하여 대략 +0.8 V에서 -0.8 V가 됨을 알 수 있다.

**분석조건 검토.** sp가 +0.8 V에서 -1.3 V vs. Ag/AgCl의 범위에서 산화-환원이 되지 않는다는 사실로부터 sp를 탄소분말과 섞어 작업 전극을 만든 후

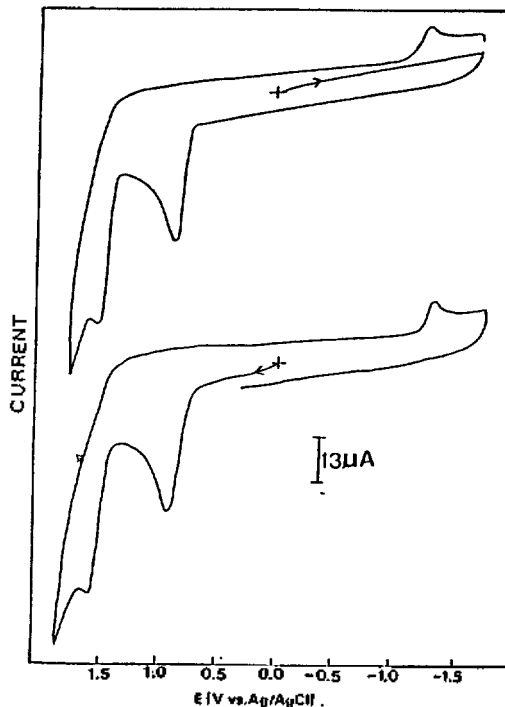


Fig. 1. Cyclic voltammogram of sparteine with pt electrode (solvent: DMF/0.1 M-TEAP, scan rate: 100 mV/sec,  $1.55 \times 10^{-3} M$  sp).

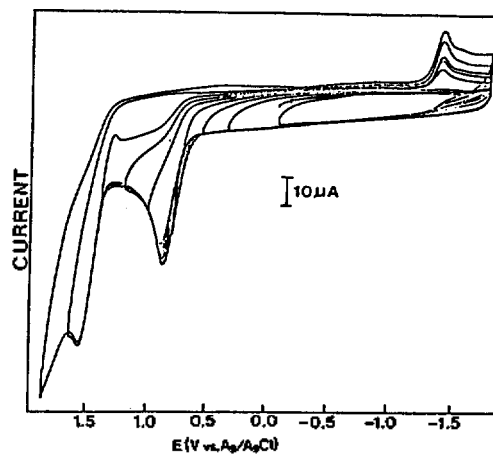


Fig. 2. Cyclic voltammogram of sparteine with pt electrode (solvent: DMF/0.1 M-TEAP, scan rate: 100 mV/sec,  $1.55 \times 10^{-3} M$  sp).

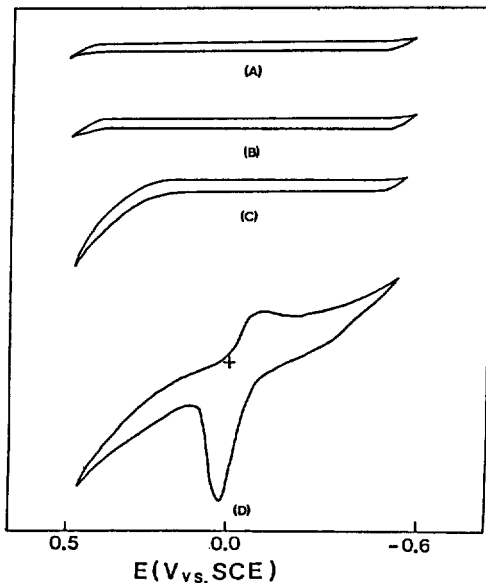


Fig. 3. Sensitivity of carbon paste electrode: (a,b): plain carbon electrode (c,d): CME electrodes exposed for 5 min to (a,c): blank and (b,d):  $1.0 \times 10^{-4} M$  Hg(II) solutions.

작업 전극으로서 사용가능 여부를 실험하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 (A), (B)는 sp를 섞지 않는 CPE 전극이며 (C), (D)는 sp와 탄소분말 무게비가 1:1이 되게 한 수식 전극이다. 그리고 (A), (C)는 Hg(II)가 들어 있지 않은 pH=5.0의 acetate 완충용액에 전극을 담근 후, 2차 증류수로 씻고 측정용액인 0.1M-KNO<sub>3</sub> 용액에 옮겨서 양극법 전압전류곡선(ASV 곡선)을 얻은 것이다. (B)와 (D)는  $1.0 \times 10^{-4} M$ 의 Hg(II)가 포함된 완충용액에 5분간 담근 후 다시 2차 증류수로 씻고 0.1M-KNO<sub>3</sub> 용액에 옮겨 같은 실험을 통해 얻은 ASV 곡선이다. 즉 (A)는 sp를 섞지 않은 CPE로 바탕 용액에서 얻은 CV로 -0.6V에서 +0.5V(vs. SCE) 범위에서는 산화-환원파가 없으므로 작업 전극으로서 사용 가능함을 보여주며 (B) 역시 sp가 없는 전극을 사용하여 Hg(II) 이온 용액에서 사전 농축시킨 후 바탕용액에서 얻은 CV로 탄소만으로 된 CPE에는 사전 농축이 되지 않음을 알 수 있다. 한편, 리간드를 50% 섞은 전극을 사용한 (C)의 경우 바탕용액에서 측정된 것으로 역시 산화-환원파가 나오지 않으므로 -0.6V에서 +0.5V vs.

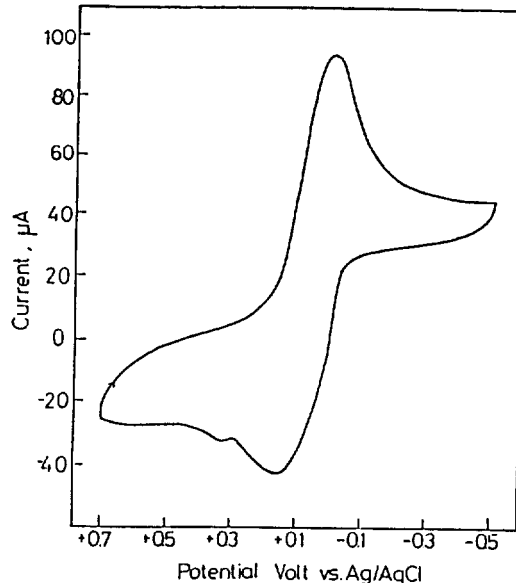


Fig. 4. Cyclic voltammogram of spHgCl<sub>2</sub> with glassy carbon electrode (solvent: DMF/0.1M TEAP, scan rate: 50 mV/sec).

SCE의 범위에서 작업 전극으로 사용이 가능함을 알 수 있었다.  $1.0 \times 10^{-4} M$  Hg(II) 용액에 전극을 5분간 담근 후 실험한 (D)에서는 -0.05V에서 산화파와 +0.04V에서 환원파를 얻을 수 있었다. 여기서 이들의 파가 Hg(II)에 의한 것인지를 확인하기 위해 Hg(II) 용액의 농도를 높여가는 방법과 Hg(II) 용액에 전극을 담그는 시간을 늘려가는 실험을 하였다. 이 결과 그들 파의 높이가 증가되었으므로 Hg(II) 이온에 의한 산화-환원파임을 확인할 수 있었다. 이들 중의 산화파는 전위 범위를 “-” 방향으로 넓혀가는 실험에 의하면 -0.05V 환원파를 지나야 생겨나는 산화파임을 확인하였고 이는 전극 표면의 sp와 용액내의 Hg(II)가 전극면에서 착물을 형성하여 흡착되고 이 전극 표면에 생성된 착물이 환원되어 떨어져 나온 수은 금속이 Hg(II) 이온 상태로 전극면에서 산화되어 벗겨져 나오면서 얻어지는 것을 아래 실험으로 확인하였다. 즉, Hg(sp) X<sub>2</sub> 착물의 전압전류곡선을 얻은 결과 +0.04V의 산화파는 환원된 Hg가 벗겨져 나오는 과정에 해당하는 산화파임을 알 수 있었다. 이 착물에 대해 얻은 CV 곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

CME의 사전 농축 재현성 실험은  $1.0 \times 10^{-5} M$

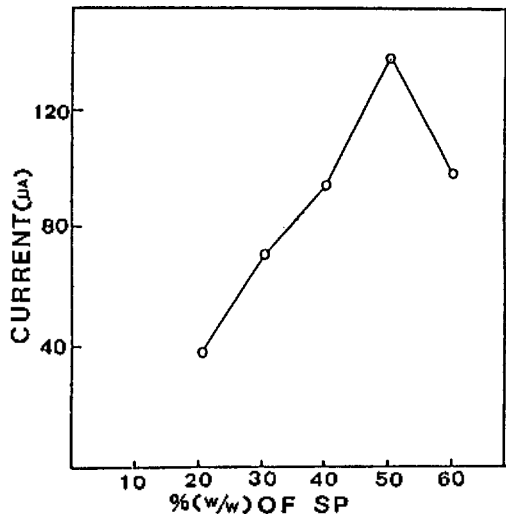


Fig. 5. Effect of peak height vs. electrode composition (sparteine/carbon%); (pH=5, deposition time=5 min,  $1.0 \times 10^{-4} M$  Hg(II) ion).

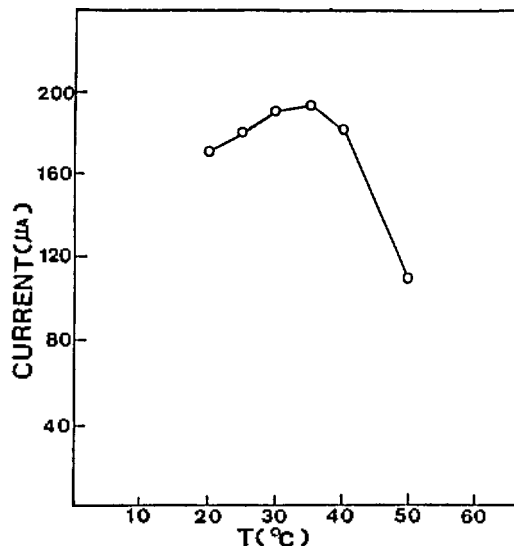


Fig. 6. Effect of peak height vs. deposition temperature for Hg(II). ( $1.0 \times 10^{-4} M$  Hg(II) ion).

Hg(II) 용액에서 지지전해질로 acetate 완충용액 (pH=6.0)을 사용하여 5분간 흡착시키는 실험조건으로 검토해 본 결과  $\pm 5.4\%$ 의 표준편차를 나타내었다. 한편, 한번 활성화된 전극은 극단적인 pH 조건변화, 극단적인 전위에 노출시키지 않는 한 상당히 안정하였다. 그리고 활성화된 전극은 수일간 사용할 수 있었고, 오래된 전극면은 끝부분을 잘라내고 앞에서 언급한 바와 같이  $1.0 \times 10^{-3} M$  Hg(II) 용액에서 5분간 흡착시키는 과정을 반복하여 활성화시켰다.

Hg(II)의 ASV에 의한 최적 분석조건을 검토하기 위해 다음과 같은 실험을 실시하였다. 탄소분말에 대한 sp 무게비를 20, 30, 40, 50% 그리고 60%로 제작된 전극을 사용해서 각각  $1.0 \times 10^{-4} M$  Hg(II) 용액 ( $25^\circ C \pm 0.1^\circ C$ )에서 5분간 흡착시킨 후 2차 증류수로 전극을 깨끗이 씻은 다음  $0.1 M$ -KNO<sub>3</sub> 지지 전해질 용액속에서 얻은 양극 벗김 전압전류곡선 (주사속도 60 mV/sec)의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 sp 50% 이하의 조건에서 제작된 전극을 사용하였을 경우 나타난 파의 감소현상은 초기 Hg(II)와 sp간에 형성된 착물의 양이 적기 때문에 나타나는 것으로 보이며, sp 50% 이상의 조건에서 제작된 전극에서는 Hg(II)와 sp간에 형성된 착물의 양은 증가하나 전극내에 포함되어 있는 sp 량의

증가로 인한 전극 자체 저항 증가로 파의 높이 감소가 나타난 것이다. 따라서, 본 실험에서는 전극 조성의 최적 조건인 50%(w/w) sp전극을 사용하였다. 한편, 착물형성 온도가 산화파에 미치는 영향을  $1.0 \times 10^{-4} M$  Hg(II) 용액 (pH=6.0), 착물형성 시간 5분 및 60 mV/sec의 주사속도로 ASV를 행한 결과 Fig. 6과 같았다. 50°C에서 급격하게 파의 크기가 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 이것은 50°C 이상에서는 전극면의 분해로 인하여 착물형성량이 적어지는데 기인되는 것 같다. 그러나 25°C에서부터 35°C까지는 점차적으로 파의 크기가 증가하였고, 40°C부터는 점차적으로 줄어들었다. 본 실험에서는 가장 재현성이 좋은 25°C로 착물형성 온도를 고정하여 실험하였다.

최적 분석조건을 만족시키는 pH값을 결정하기 위해 pH를 변화시키면서 실험하였다.(Fig. 7 참조) 이 때 산성 용액 조건은 0.2 M 초산/초산염 완충용액을 사용하였고 중성 및 염기성 조건은 0.2 M 붕사 완충용액을 사용하여 실험한 결과 pH=5.5와 pH=6.0 사이에서 파의 높이가 가장 크게 얻어졌다.

주사속도에 대한 파의 크기 변화를 Cottrell 식을 사용하여 조사해 본 결과 Fig. 8에서와 같이 주사속도가 증가함에 따라 파의 크기도 증가하였는데  $V^{1/2}$ 와 전류치 사이에 좋은 직선성을 볼 수 있었다.

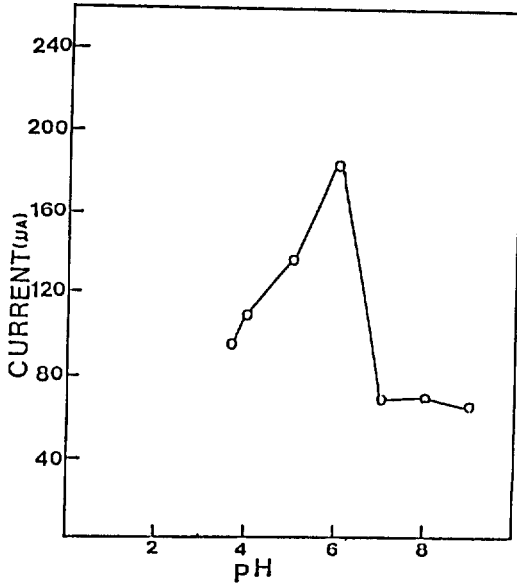


Fig. 7. Effect of peak height vs. pH for  $1.0 \times 10^{-4} M$  Hg(II) ion; deposition time=5 min, scan rate=60 mV/sec.

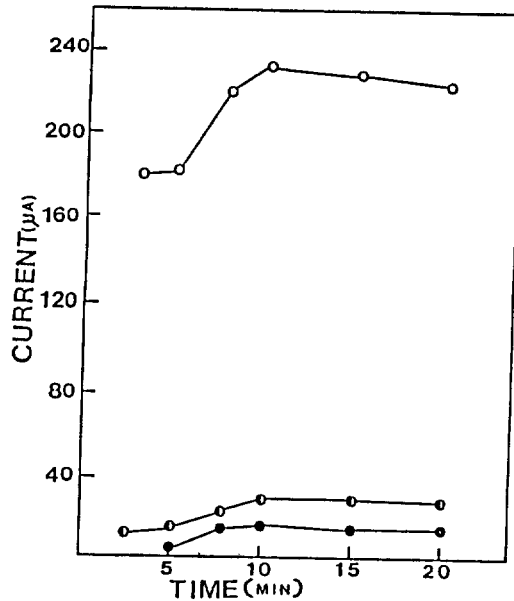


Fig. 9. Effect of peak height vs. deposition time for Hg(II) at different bulk concentrations;  $1.0 \times 10^{-4} M$  (○),  $1.0 \times 10^{-5} M$  (◐),  $5.0 \times 10^{-6} M$  (●).

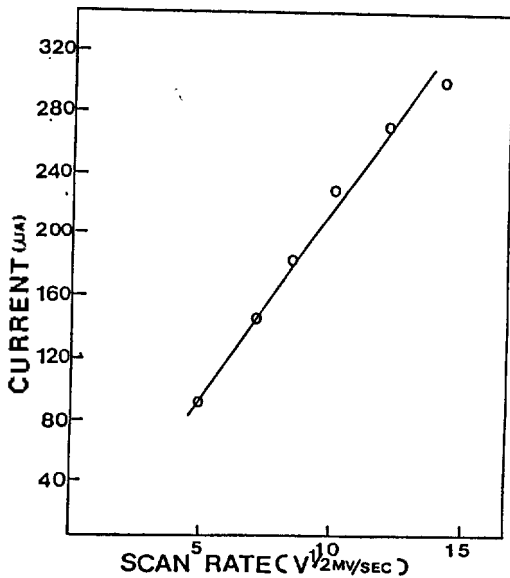


Fig. 8. Effect of peak height vs. according to the change of scan rate ( $1.0 \times 10^{-4} M$  Hg(II) ion).

또한 전극반응시 착물형성 시간이 산화파에 미치는 영향을 조사하기 위해  $1.0 \times 10^{-4} M$ ,  $1.0 \times 10^{-5} M$  및  $5.0 \times 10^{-6} M$  의 Hg(II) 용액을 만든 후 pH=6.0 완충용액 속에서 실험을 실시하였다. (Fig. 9 참조)

이들 용액에 전극을 담그는 시간을 3, 5, 8, 10, 15 그리고 20분으로 증가시켜가면서 착물형성 반응을 종료시킨 후 60 mV/sec 주사하여 ASV로 파크기의 변화를 조사하였다. 결과 각 농도 조건에 대해 착물형성 시간을 늘려감에 따라 산화파의 크기가 증가하지만 10분이 지난 후에는  $1.0 \times 10^{-4} M$ 에서는 산화파가 조금 감소하는 현상이 나타났고,  $5.0 \times 10^{-6} M$  이하에서는 거의 일정하였다. 이것은 고농도의 Hg(sp) 착물이 전극면에 형성되면 전극면의 활성 자리 이상으로 과포화된 착물이 용액속으로 떨어져 전극 표면의 착물량이 감소되므로 산화파가 적어지는 형태로 나타난 것으로 보인다.

Hg(II) 이온이 착물을 형성함에 있어 방해가 될 것으로 예상되며 또한 그 이온과 sp 사이에 착물이 형성될 경우 파가 접칠 것으로 예상되는 다른 금속이온들의 방해 작용을 pH별로 검토하여 Fig. 10에 나타내었다. 착물형성 시간은 5분, 주사속도 60 mV/sec로 하였으며 사용한 금속으로는  $1.0 \times 10^{-4} M$ 의 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II), Ag(I), Mn(II) 및 Fe(III)였다. 실험결과, 전 pH 범위에서 걸쳐 Ag(I)의 방해 작용이 나타났고 다른 금속과의 혼합 용액에서는 Co(II), Ni(II)의 착물형

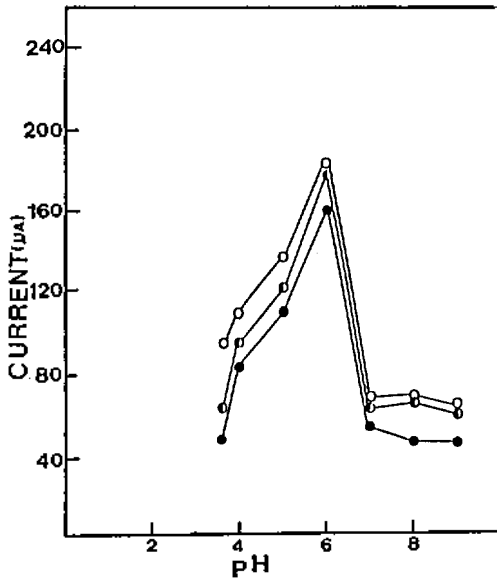


Fig. 10. Interference of all other metals. (○);  $1.0 \times 10^{-4}$  M Hg(II) ion. (●);  $1.0 \times 10^{-4}$  M Hg(II) ion +  $1.0 \times 10^{-4}$  M Ag(I) ion. (●);  $1.0 \times 10^{-4}$  M Hg(II) ion +  $1.0 \times 10^{-4}$  M other metals.

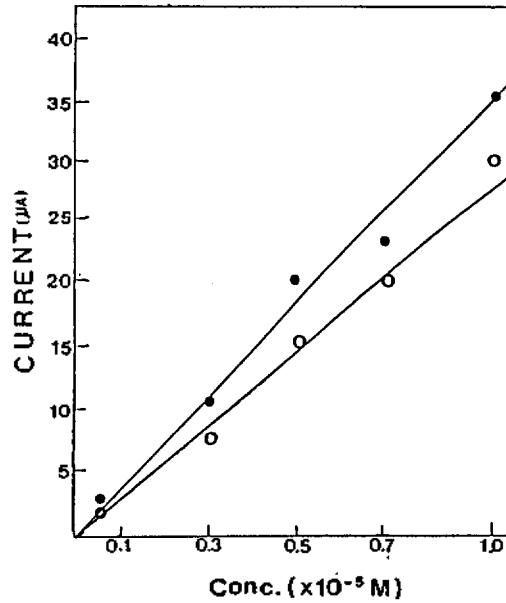


Fig. 12. Calibration curve for Hg(II); scan rate=100 mV/sec, deposition time=10 minutes, deposition temperature=25°C and pH=5.5. (●); Hg(II) only, (○); Hg(II)+other metal ions.

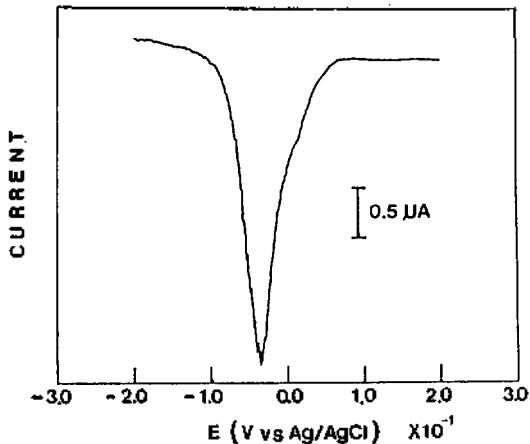


Fig. 11. Differential pulse voltammogram obtained with sparteine CME during preconcentration of  $1.0 \times 10^{-6}$  M Hg(II) ion for a 10 min.

성으로 인하여 Hg(II)의 산화파가 약간 감소하였다. 특히 용액 중의 Hg(II) 이온이 산화물 형태로 존재할 것으로 생각되는 염기성에서는 Hg(II) 산화파가 50% 이하로 적어지는 큰 방해 작용을 나타내었다. 그러나 Hg(II)에 대한 가장 좋은 감도를 나타내는 pH=6.0에서는 다른 금속의 방해 작용이 약

17% 정도로 가장 적었고 Ag(I)는 염화물 침전법으로 전처리 후 실험한 결과 Ag(I)에 대해 방해가 나타나지 않았다. 그러나  $2.0 \times 10^{-6}$  M 이하에서는 고전적인 ASV로는 검출이 어려워 DPV로 실험하였고 Fig. 11에  $1.0 \times 10^{-6}$  M Hg(II)에 대한 시차펄스 전압전류곡선을 나타내었다. 이 경우  $1.0 \times 10^{-5}$  M에서  $0.7 \times 10^{-6}$  M 사이에서 3회 반복 실험에 대한 상대 표준편차는  $\pm 5.1\%$ 였다. Fig. 12에 DPV로 실험한 검량선을 나타내었으며 검출 한계는  $5.0 \times 10^{-7}$  M이었다. 이 때 검출한계는 신호전류의 크기가 바탕전류 크기의 2배가 되는 값을 취하였다.

본 연구는 한국학술진흥재단의 1990년도 자유공모과제 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사를 표한다.

#### 인 용 문 헌

1. F. Vydra, K. Stulik, and E. Julacova, "Electrochemical Stripping Analysis", Ellis Horwood Publishing Co. USA. (1976).
2. J. Wang, "Stripping Analysis; Principles, Instru-

- mentation and Application", Verlag Chemie, Deerfield Beach. (1985).
3. H. D. Arbuna, *Coord. Chem. Rev.*, **86**, 135~189 (1988).
  4. R. W. Murray, in "Electroanalytical Chemistry", Vol.13, A. J. Bard, ed. Marcel Dekker, New York, 191~368 (1984).
  5. R. P. Baldwin, J. K. Christensen, and L. Kryger, *Anal. Chem.*, **58**, 1790 (1986).
  6. S. V. Prabhù and R. P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **59**, 1078 (1987).
  7. G. T. Cheek and R. P. Nelson, *Anal. Lett.*, **11**, 393 (1978).
  8. G. Wang, B. Greence, and C. Morgan, *Anal. Chem. Acta.*, **158**, 15 (1984).
  9. D. M. T. O'Riordan and G. G. Wallace, *Anal. Chem.*, **58**, 1766 (1986).
  10. L. L. McCracken, L. M. Wier, and H. D. Abruna, *Anal. Lett.*, **20**(10), 1521 (1986).
  11. J. S. Yeom, M. S. Won, S. N. Choi, and Y. B. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, No.3 (1990).
  12. G. Fraenkel, B. Appleman, and J. G. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5113 (1974).