

## ASV에 의한 중금속 측정시 유기물 방해물 효과적으로 처리 가능한 전처리장치 개발 및 적용

방재현 · 박선구 · 박성호 · 홍금용<sup>†</sup>

비엘프로세스(주)

### Development and Application of an Effective Pre-treatment Module to Eliminate Organic Interference in Heavy Metal Analysis by Anodic Stripping Voltammetry

Jae-Hyun Bang, Sun-Ku Park, Sung-Ho Park, and Guem-Yong Hong<sup>†</sup>

BL Process co. LTD, 1312 Ace Pyeongchon Tower, Anyang 431-804, Korea

Received October 30, 2014/Revised November 10, 2014/Accepted November 19, 2014

As a simple and sensitive analysis for heavy metals in water systems, the anodic stripping voltammetry has a lot of advantages, compared with other heavy metal analyses. This analysis method, however, is interfered by organic compounds in the matrix. To measure heavy metals with this method more accurately, it is necessary to perform a proper pre-treatment to break off the bond between organic compounds and heavy metals. In this study, interference effects of organic matters on heavy metal measurements were determined, and then an instrument combining a UV lamp and electrolysis was developed and applied as a pre-treatment to remove the interferences effects. As a result, interference effects by phenol were not observed, whereas humic acid, a complex compound, had interference effects on heavy metals measurements. In the matrix of 15 mg/L humic acid, the recovery rates of Cd, Pb and Cu were 40%, 50% and 10%, respectively, at pH 2, whereas the rates were each 80%, 50% and 20% at pH 11. The pre-treatment using this instrument resulted in a decomposition rate of around 50% for each organic compound. A proper time for pre-treatment turned out to be approximately 10 minutes. This cost-effective pre-treatment module developed in this study might be applicable to various water quality analysis systems.

**Key words:** ASV, Heavy metal, Treatment, UV, Voltammetry

### 1. 서 론

산업발전과 과학문명의 발달에 따라 발생하는 산업 부산물이 하천, 호소 등으로 유입됨으로 수질환경오염은 지속적으로 증가되어 이들을 지속적으로 모니터링하여 적절하게 감시와 규제가 이루어지고 있다. 특히, 생물에 대한 독성은 유기물보다는 중금속에 강하거나 장기간 축적되어 이들 오염물질에 대한 모니터링을 해야 할 필요성과 중요도가 부각되고 있는 실정이며, 수은, 비소 등의 중금속은 극미량으로 존재하더라도 생물

에게 치명적인 위해를 가하기 때문에 정확하게 지속적으로 연속측정할 필요가 있다.

수질 중 중금속 측정은 주로 유도결합플라즈마 발광분광법(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, ICP), 원자 흡광 광도법(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)을 사용하였지만, 비용이 고가이며, 고도의 숙련이 필요하며 현장에서 실시간 측정이 어렵다. 반면, 전압전류법(Anode Stripping Voltametry, ASV)은 적은 양의 시약이 소모될 뿐만 아니라, 분석에 소요되는 비용이 절감되며, 매질 특성에 따라 의존도가

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

적기 때문에 수질 내 중금속 오염정도를 실시간 모니터링하고 감시하는데 적합한 측정방법으로 알려져 있다. 또한 수질오염 사고시 신속하고 정확하게 원인규명과 처리방안을 강구할 수 있다.<sup>1,2)</sup>

ASV를 이용한 수질 중 중금속 측정은 Fig. 1 도식화하였다. 전극에 음의 전압을 인가하여 양이온 상태의 중금속을 전극 표면에 환원(Reduction, preconcentration)시킨 후, 양의 방향으로 전압을 천천히 인가할 때 재산화(Reoxidation, ionization)에 의해 이루어진다. 해당항목의 존재 형태 또는 매질에 따라 재산화되는 전압을 바탕으로 정성적인 분석이 가능하며, 해당 범위 내 전류값은 정량적인 분석을 가능하게 한다.<sup>3)</sup> 하지만 인가된 전압에 의한 중금속 이온의 전기화학적 산화와 환원은 매질 내 존재하는 여러 형태의 유기물과의 반응 또는 결합으로 방해를 받을 수 있기 때문에, 이온형태의 흡착을 통해 정량되는 농도는 시료 내 중금속 총량으로 볼 수 없으며, 이에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다.

ASV에 의해 측정되는 중금속의 농도는 불안정한 형태(Labile fraction)이므로, 유기물과 약한 결합을 이루거나 이온성 중금속을 중금속의 총 농도로 간주한다.<sup>4)</sup> Labile fraction의 중금속은 중금속 총 농도 중 독성을 갖는 생물이용가능성(bioavailability)과 일치한다는 보고가 있으며, 이에 따라 수질 중 분포하는 중금속의 형태를 세분화하는데 이용되기도 한다. 그러나, 수질 중 중금속의 정량적 총 농도는 유기물에 의한 측정 방해요소를 제거한 다음에 가능하기 때문에, 산의 첨가, Micro wave, 산화제, 또는 UV 조사에 의한 산화 등

전처리한 후에 측정이 요구된다.<sup>5,6)</sup>

일반적으로 수질 중에 분포하는 유기물의 종류와 농도, 그리고 분포도가 다양하며, 다양한 기작을 통해 중금속 이온의 이동을 방해할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 1) 단일화합물인 Phenol과 복합화합물인 Humic acid에 의한 중금속 측정 방해정도를 파악하고, 2) 해당 시료에 대한 전처리를 통한 유기물 방해 요소 제거한 다음, 중금속의 총 농도를 정량하고자 한다. 또한, 3) 실제 시료를 이용하여 전처리 시스템의 효율에 대한 검증을 토대로, 향후에 적용 및 상용 가능한 전처리 시스템의 실질적 개발을 위한 기초 자료로 활용하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료의 제조 및 준비

휴믹 물질은 토양 및 수질 내 분포하는 자연 유기탄소로 구성된 거대분자이며, 휴믹 물질 내 이온화 가능한 작용기(주로 carboxylic 과 phenolic)로 인해 중금속 이온과 안정한 착화물(complex)을 형성할 수 있다.<sup>7)</sup> 또한, 입자성물질을 포함한 응집으로 인해 흡착 및 화합물 형성 가능성은 더욱 강화될 수 있다.<sup>8)</sup> 따라서 본 연구에서 중금속의 측정에 방해효과를 줄 수 있는 유기복합화합물로 휴믹산을 선택하였으며, 단일 유기화합물로는 Phenol을 사용하였다.

증류수에 0.1N NaOH를 희석하여 휴믹산(Aldrich사) 용액을 제조한 다음, 제조된 용액을 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg/L의 농도를 Cd, Pb, Cu (Accustandard 사)의 농도가 100 µg/L가 되어있는 시료에 스파이킹 하여 실험대상 시료로 제조하였다. 동일한 방법으로 NaOH를 첨가하지 않은 Phenol (Aldrich사) 기반의 중금속 각각 50 µg/L 농도로 시료를 제조하였다.

실제 시료는 부유물질을 포함하는 제지회사 방류수를 채수하여 중금속과 유기화합물을 추가적으로 스파이킹하였다. 유기화합물은 환경부 지정 관리 물질인 Phthalate, Cabaryl, Fenitrothion, Diazinon, Bisphenol A, Phentoate, EPN (Accustandard 사)을 선택하였다.

### 2.2. 중금속 측정

ASV를 이용한 중금속 측정은 Modern Water 사의 PDV6000 plus를 사용하였다. 작업전극으로 수은필름전극, 보조전극은 백금, 그리고 기준전극은 Ag/AgCl 전극을 이용하여 Chloroacetate buffer 중에서 Cd, Pb, Cu

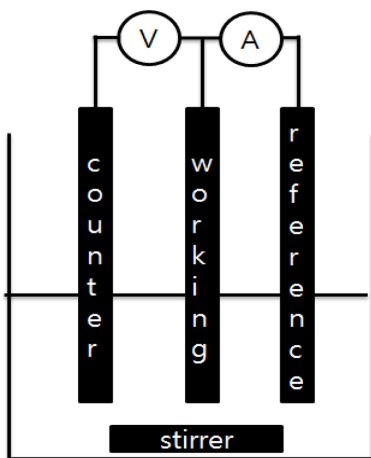


Fig. 1. Scheme of Anodic Stripping Voltammetry system.

**Table 1.** Analysis condition of ICP-MS

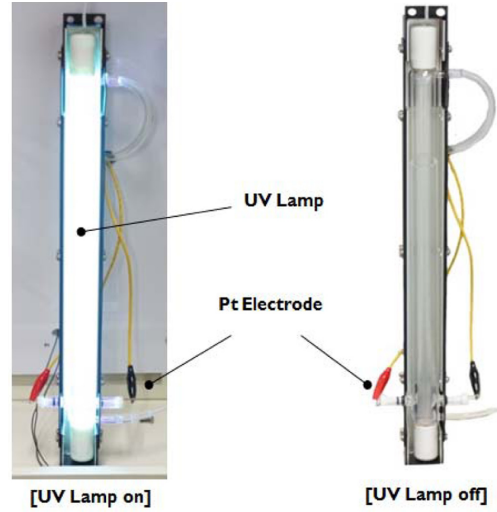
Condition	Value
RF Power	1100W
Ar flow rate	Plasma 15.0 L/min
	Auxiliary 0.27 L/min
	Carrier 0.85 L/min
Vaccum	interface: 4 torr
	quadrupole: <math>3^{-6}</math> torr
Lens Voltage	7.25 V
Sample uptake rate	0.20 mL/min

를 동시에 분석하였다. 측정 조건은 Deposition -1.5 V; 210초, Holding -1.4 V; 5초, Sweeping -1.0~+0.1 V, 100 mV/s이었다. Potential에 의한 해당 항목의 peak는 Cd, Pb, Cu 각각 -0.75 V, -0.4 V, -0.1 V에서 확인되었으며, 정량에는 peak height로 계산하였다. ASV를 통한 중금속 측정값의 신뢰도는 동일 시료에 대해 ICP-MS 통하여 검증하였으며, 조건은 Table 1에 표기하였다.

### 2.3. 시료의 전처리

ASV를 이용한 수질 중 정확한 중금속 측정을 위하여 측정 전에 방해 작용을 나타내는 유기물을 분해시키기 위해 여러 과정을 통해 면밀히 검토하고 확인하여 시료처리 모듈을 개발하였으며, 개발된 전처리 장치를 본 연구에 사용하였다. 여러 문헌 및 자료와 경험을 통하여 얻어진 노하우를 바탕으로 기본 구성 및 구조도를 설계하였고, 형태 등을 직접 제작하였으며, Fig. 2과 같이 시료와 직접 접촉하는 전처리 장치를 고안하여 사용하였다. 램프의 길이는 40 cm, 두께 2 cm의 이중 구조로, 1회에 34 ml의 시료를 처리할 수 있으며, 내부 램프는 32 W, 0.8 A이며, UV 출력 12 W, 주파장은 185 nm로 이루어졌으며 반응기 및 램프의 재질은 합성석영 99.9999%를 사용하여 투과율 증가 및 내부 오염을 방지하였다. 전처리 장치의 하단부에는 전기분해를 수행하는 Pt 전극이 삽입되어 있으며, 전극의 재질은 반응구 사용이 가능한 백금을 테플론 스틱에 삽입하여 전처리 장치와 결합하였다. 전기분해 시, 인가 전압은 12 V이며, 전류는 시료의 상태에 따라 약 1~2 A로 측정되었다. UV 램프는 오존 램프로 알려진 184.9 nm와 253.7 nm를 사용하는 램프이며 각 파장의 에너지 세기 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$E = N \cdot h \cdot C / \lambda \text{ (Kcal/mol)}$$

**Fig. 2.** Pretreatment module.

N: 아보가드로 정수 (6.023\*10<sup>23</sup>/mol)

h: 플랑크 정수 (6.626\*10<sup>27</sup>erg.sec)

C: 광속 (2.998\*10<sup>8</sup>m/sec)

$\lambda$ : 파장 (nm)

위 식에 따라 184.9 nm와 253.7 nm에 해당하는 에너지는 각각 154.7 kcal/mol, 112.3 kcal/mol이다. 유기물의 결합이 끊어지는데 필요한 에너지는 그 결합에너지를 초과하는 에너지를 가해주어야 한다. 184.9 nm 파장대역에서 갖는 에너지 154.7 kcal/mol은 대부분의 유기물이 갖는 결합에너지 (C=C, 140.5 kcal/mol; C-H, 97.6 kcal/mol)를 초과하며, 삼중 결합의 형태를 갖는 유기물의 경우 오존 또는 OH 라디칼의 보조역할을 통해 해당 유기물을 해리시킬 수 있다.

준비된 시료는 피펫으로 30 ml 주입하여 10분간 UV 조사를 하였으며, 전처리 직후 중금속의 측정이 이루어졌다. 동일 처리 장치 사용에 의한 오염 방지를 위해 0.1% 질산을 사용하여 매회 측정 후 세척을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 유기물에 의한 측정 방해 효과

시료 내 존재하는 유기물에 의한 ASV 측정 방해 효과를 파악하기 위해 단일화합물인 페놀과 복합화합물인 휴믹산을 중금속 시료에 스파이킹하여 그 방해 정도를 확인하였다. 방해물질의 선택 기준은 페놀의 경우, 산업

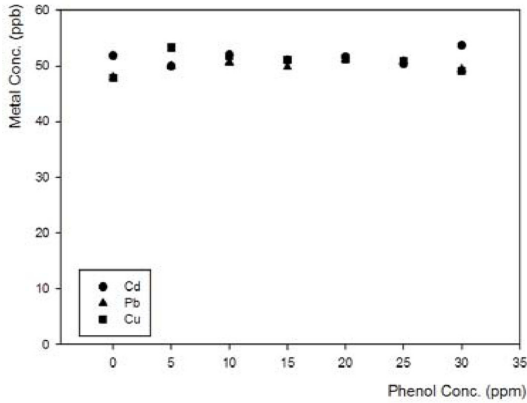


Fig. 3. Interference effects by phenol on heavy metal measurement.

체 등에서 많이 사용되며, 1990년대 낙동강 수질오염사건으로 커다란 이슈가 되었고, 일반적으로 산화 및 분해 실험에 사용되는 유기물이며, 휴믹산의 경우, 하천

이나 호소 등에서 존재하는 대표적인 유기물이다. 단일 화합물인 페놀과 복합 화합물 휴믹산의 농도 범위는 5~30 mg/L를 사용하였다. 방해효과에 대한 평가는 동일 농도의 중금속 표준물질 시료에 일정 농도의 유기물을 스파이킹한 후, 회수율을 통하여 이루어졌다.

### 3.1.1. 전처리 전 Phenol이 중금속 측정에 미치는 영향

각각의 다른 농도로 페놀이 포함된 시료 중에 ASV를 통한 중금속 Cd, Pb, Cu 측정결과 모두 거의 100%에 근접한 회수율을 보였다. 농도 증가에 따른 회수율 감소 경향은 보이지 않은 것으로 보아, 중금속 항목별 페놀에 의한 영향을 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 상기의 결과에서와 같이 단일 화합물인 페놀은 본 연구에서 개발된 전처리 장비를 적용하여 시험시 페놀은 중금속 측정시 거의 방해 효과는 없는 것으로 보였다 (Fig. 3).

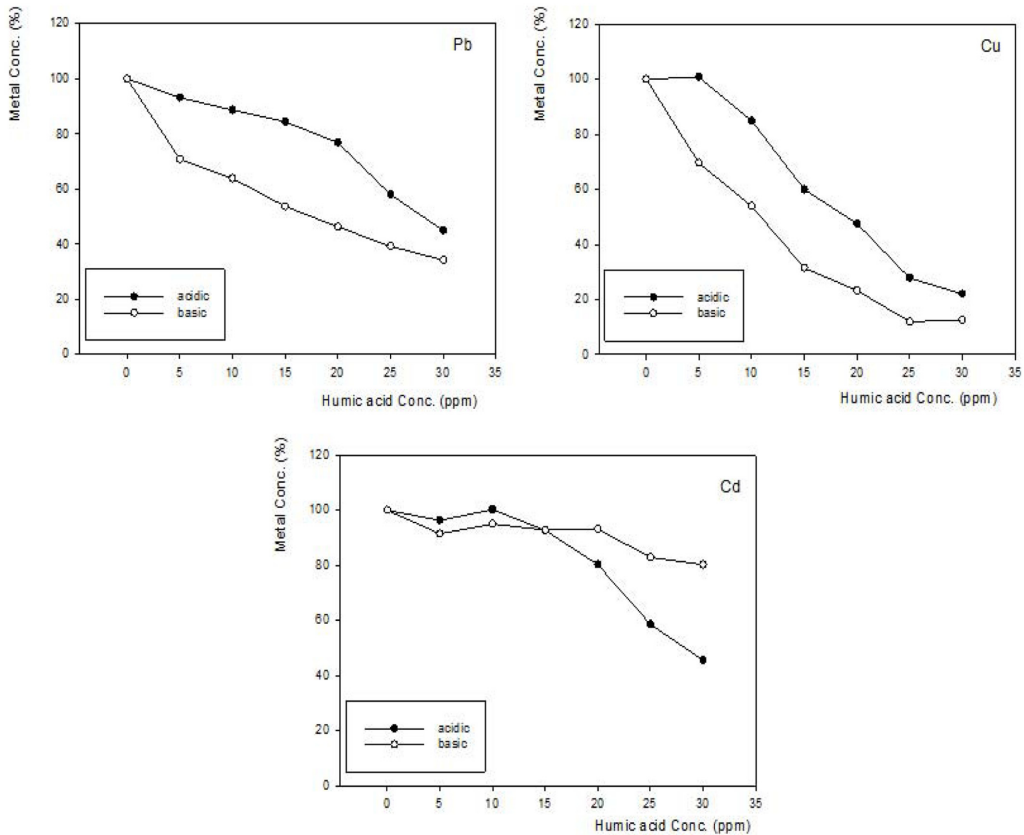


Fig. 4. Interference effects by humic acid concentration on heavy metal measurement.

### 3.1.2. 전처리 전 Humic acid가 중금속 측정에 미치는 영향

Cd은 휴믹산의 농도 20 mg/L까지는 90~105% 회수율을 보였으나, 휴믹산 25 mg/L 이상의 농도부터 방해를 받는 것으로 확인되었다. Pb와 Cu의 경우, 휴믹산 5 mg/L부터 측정에 영향을 미쳐 약 70%의 회수율을 보였으며 특히, 휴믹산 30 mg/L에서는 약 40% 미만의 회수율을 보였다.

pH에 따른 회수율은 항목별, 유기물의 농도별로 다른 양상을 보였다(Fig. 4). Cd은 염기성 조건인 pH 11에서 휴믹산 20 mg/L까지 90% 이상의 회수율을 나타냈으며, 20 mg/L 이상의 농도에서도 80% 이상의 회수율을 보였다. 반면, 산 조건인 pH 2에서는 휴믹산 20 mg/L부터 회수율이 80% 이하로 낮아지는 경향을 보였다. Pb와 Cu는 유사한 경향을 보였으며, 산조건에서 Pb 80%, Cu 50%, 염기조건에서 Pb 60%, Cu 30%의 회수율의 결과를 보여 산조건에서 상대적으로 높은 회수율을 나타냈다.

이전 연구결과에<sup>7)</sup> 따르면, Pb는 Cd에 비해 상대적으로 더 강한 화합물을 형성하는 화학적 특성이 있으며, 착화물 형성 능력(complexing capacity) 역시 더 큰 것으로 조사된 바 있다. 본 연구결과에서도 중금속과 휴믹산의 결합에 대한 직접적인 연구결과는 없으나, ASV에 의한 Pb와 Cu 측정이 Cd 측정에 비해 낮은 회수율을 나타내는 결과를 볼 때, 휴믹산과 상대적으로 강한 결합을 갖는 간접적 지표라는 것이 증명된 것이라 판단된다. 이전 연구결과에<sup>10)</sup> 따르면 펄빅산(fulvic acid)과 중금속간 결합에 대해, Cu, Pb, Cd의 순서로 pH 5의 환경에서도 펄빅산과 결합력이 높은 결과를 발표하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 이전 연구결과와 유

사한 경향을 보였으며, 휴믹산과 중금속 간 결합에 의해 ASV를 통한 농도 측정이 저평가되었던 것으로 사료된다.

이상의 결과, 자연계의 산성도는 중성이거나 염기성에 가까움으로 휴믹산이 중금속 측정에 영향을 미치는 것으로 나타나, 보다 효율적인 전처리가 필요할 것으로 판단된다.

### 3.1.3. 휴믹산의 전처리 후 중금속 농도 측정

앞서 확인된 휴믹산의 방해 작용을 제거하여 ASV를 이용한 수질 내 중금속의 총 농도를 정량하기 위해 본 연구에서 개발된 전처리장치로 전처리한 후 측정된 결과를 Fig. 6에 나타냈다. pH 11인 염기성 조건에서는 전처리 효과가 거의 나타나지 않았다. 반면, 산조건에서는 다양한 형태로 전처리 효과를 확인할 수 있었다. Cd은 휴믹산 20 mg/L까지 높은 전처리 효율을 보였으나, 25 mg/L부터 그 효율이 현저히 감소하였다. Pb은 Cd과 유사한 경향을 보였으며 휴믹산 15 mg/L까지 높은 전처리 효율을 보였다. 이는 휴믹산의 농도에 따라 고농도 휴믹산이 포함된 시료에서 Pb, Cd의 흡착에 의해 전기적 인력보다 큰 결합이 발생한 것으로 사료된다.

Cu는 Humic acid의 농도에 관계없이 전처리한 후 회수율이 95%를 상회하는 결과를 보였다. Pb은 Humic acid 15 mg/L 이상부터 처리 효율이 감소하여 약 80%의 회수율을 보였으며, Cd은 25 mg/L부터 회수율이 감소하는 현상을 보였다. 반면 휴믹산에 의한 측정 방해 영향이 가장 큰 Cu의 경우 휴믹산의 농도에 관계없이 전처리하였을 때, 100% 회수율을 보였다. I. Kostic et al.(2011)에 따르면 Cu는 Pb에 비해 휴믹산

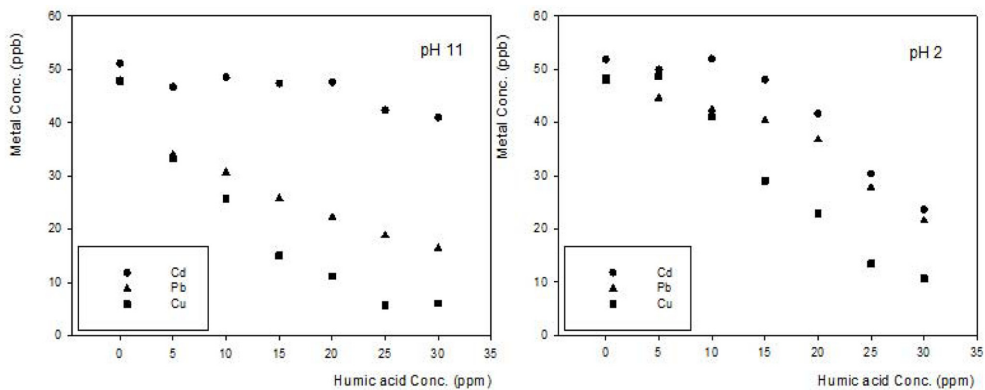


Fig. 5. Interference effects by humic acid concentration on heavy metal measurement in different pH conditions.

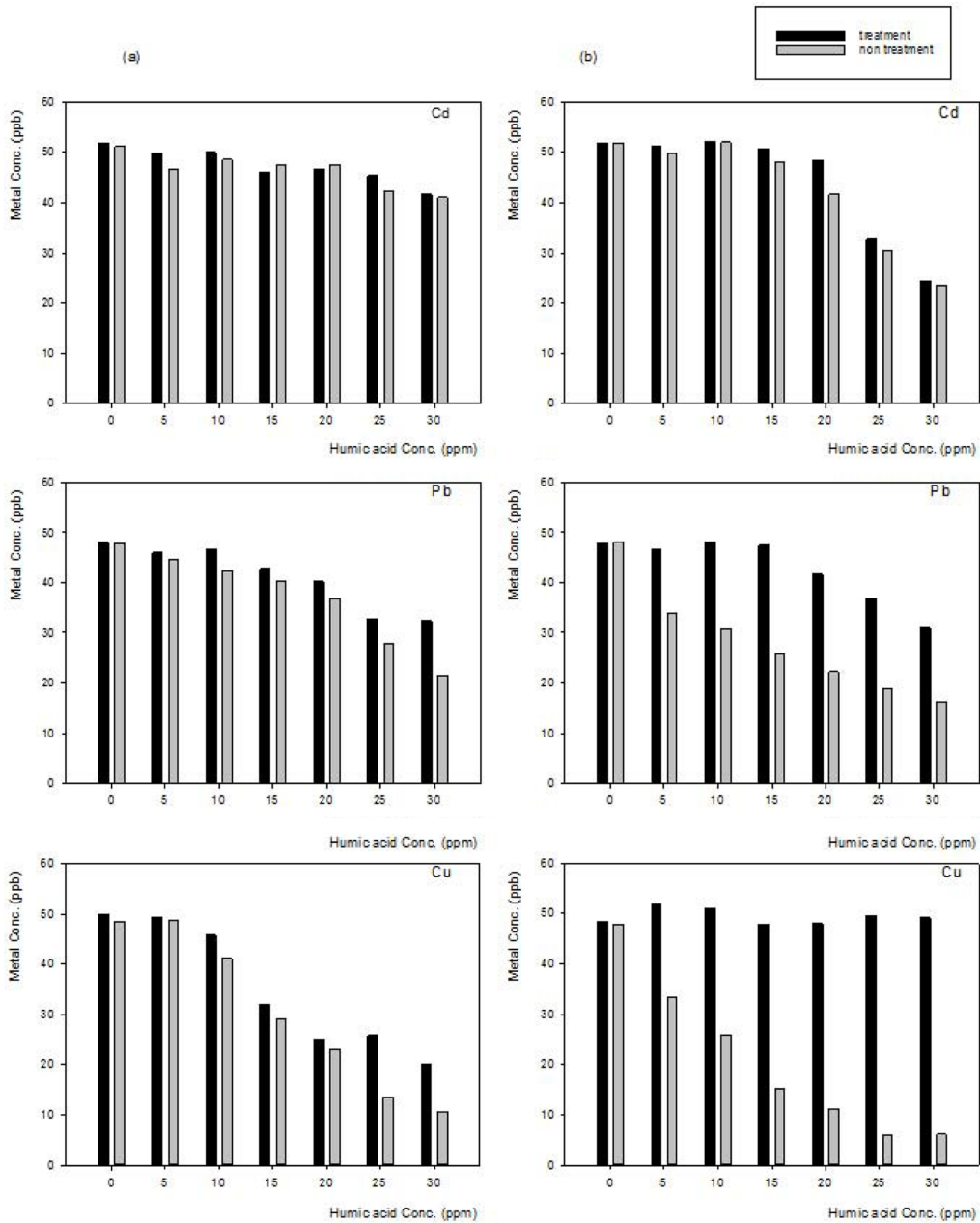


Fig. 6. Comparison of recovery for heavy metals before and after pre-treatment. (a) pH 11, (b) pH 2.

과 약한 결합을 갖는다고 보고하였으며, 그에 따라 휴믹산이 30 mg/L 고농도로 분포하는 시료에서 전처리 후 높은 회수율을 보이는 것으로 사료된다. Pb는 Humic acid 15 mg/L 이상부터 처리 효율이 감소하여 약 80%의 회수율을 보였으며, Cd은 25 mg/L부터 회수율이 감소하는 현상을 보였다. 반면 휴믹산에 의한 측정 방해

영향이 가장 큰 Cu의 경우 휴믹산의 농도에 관계없이 전처리하였을 때, 100% 회수율을 보였다. pH 조건에 따른 중금속 회수율에 대한 전처리 효율은 이전 연구 결과에<sup>9)</sup> 의해 보고된 바와 같이 낮은 pH에서 높은 효과를 보인다는 연구와 일치하는 결과를 나타냈다.

이상의 결과에서처럼, pH 조건에 따라 휴믹산의 분

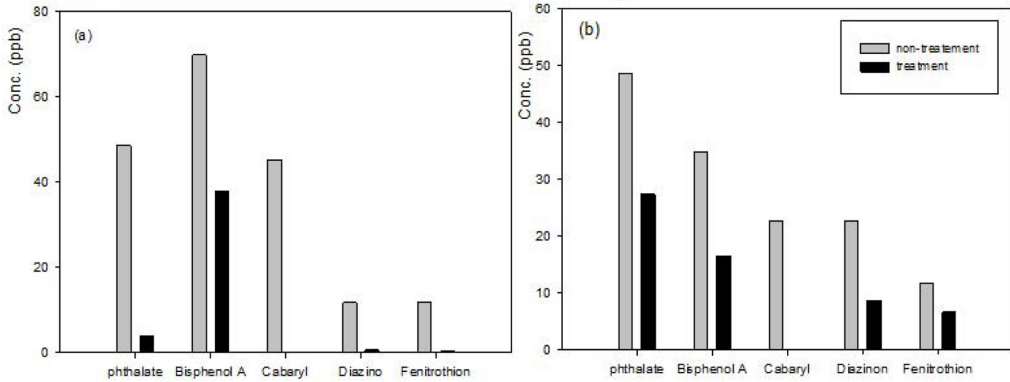


Fig. 7. The organic decomposition rate after pre-treatment. (a) *in-situ* sample, (b) distilled water.

해효율이 다르게 나타남을 알 수 있었다. pH에 따른 휴믹산의 용해도의 차이에 의해 pH 2에서 용해되지 않은 입자상 휴믹산에 결합된 중금속을 해리시키는데는 효과적이거나, pH 11에서 용존상태로 존재하는 휴믹산의 방해효과는 해결되지 않아, 추가적인 연구가 필요한 것으로 나타났다. ASV에 의한 하천, 호소 중 중금속 측정에 매우 중요한 연구결과임을 확인하고 증명한 결과라 판단된다.

### 3.2. 유기화합물의 전처리 전·후 분해 및 산화율 결과

개발된 전처리 장치의 효율을 검증하기 위해 각 개별 화합물에 대한 분해율을 확인한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 본 실험에 사용된 화합물은 현재 환경부에서 지정 및 관리되고 있는 난분해성 유기화합물이며, 약 50% 이상의 분해 및 산화율을 나타내었으며, 각 화합물의 종류에 관계없이 일정한 결과를 보였다. 반면, matrix의 성상에 따른 처리 효율은 증류수 내 화합물이 실제 시료에 비해 더 높은 산화효율을 보였는데, 이는 시료에 존재하는 부유물질 또는 다양한 유기물에 의한 UV 흡수 작용에 의해 나타난 결과로 사료된다.

### 3.3. 중금속 측정결과의 신뢰도 검증

ASV를 이용한 중금속 측정결과에 대한 신뢰도를 검증하기 위해 동일 시료로 ICP-MS에 의해 측정을 수행하였다. Cd, Pb, Cu항목에 대해 각각의 3개 시료를 측정하였다(Fig. 7). ASV를 이용한 측정값이 ICP-MS 측정값에 비해 오차 범위는 Cd 7.5%, Pb 9.2%, Cu 5.8%로 다소 높게 나타났으나, 세 항목에 대해 유의한

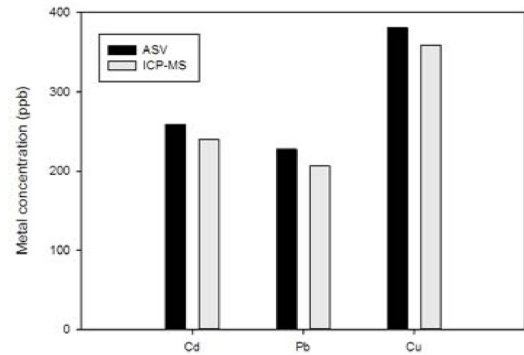


Fig. 8. Comparison of heavy metal concentrations measured by ASV and ICP-MS.

오차범위로 나타났음을 확인할 수 있었다. ASV 분석은 PDV 6000+ (Cogent 사)를 사용하였으며, 정량한계는 Cd, Pb, Cu에 대한 정량한계는  $5 \mu\text{g/L}$ 이며, ICP-MS (Bruker 사)에서 정량한계는 Cd, Pb, Cu 각각 0.45, 0.37,  $0.36 \mu\text{g/L}$ 이다.

## 4. 결 론

ASV를 이용한 중금속의 측정은 ICP나 AAS를 이용한 측정보다 신속하고 간단한 조작으로 낮은 정량한계까지 확보할 수 있으나, 전처리과정을 동반하지 않으면 유기물 등 방해물질로 인하여 감도가 낮아져 정확한 중금속 측정이 어렵다. 시료중에 단일 화합물이 존재시그 측정에 영향을 거의 미치지 않지만, 휴믹산과 같은 고분자·복합 화합물은 매질 내 중금속과의 결합 등에

의한 측정에 방해가 있는 것으로 확인되었다. 휴믹화합물은 하천수, 호소수, 폐수 등에 다양한 농도로 분포해 있으며, 휴믹산 외 fulvic, lignin 형태로도 존재할 수 있어 ASV에 의한 중금속 측정시, 시료의 대표성을 확보하기 위해서는 반드시 적절한 전처리 과정을 동반해야 하는 것으로 나타났다.

본 연구에서 개발된 전처리 장치를 이용한 결과, Humic acid 30 mg/L 이하, pH 2 환경에서 약 10분 이상 자외선을 조사시킬 경우 중금속의 정량 측정분석에 적합한 것으로 확인되었다. 또한 현재 환경부에서 지정 및 관리되고 있는 난분해성 유기화합물에 대한 개별 산화효율을 확인한 결과, 대부분 50% 이상의 산화 및 분해율을 나타내었으며 이는 이와 유사하거나 대부분의 유기물 전처리에 본 연구에서 개발된 전처리장치 이용 시 효과가 있을 것으로 판단된다. 50 µg/L 수준의 농도를 함유하고 있는 시료의 중금속을 ASV를 이용하여 정량할 경우, 단일 화합물에 의한 측정방해 효과는 없으며, 휴믹산은 5 ppm 이상일 경우 약 10분의 자외선 조사가 필요한 것으로 나타났다. 또한 휴믹산이 20 ppm 이상일 경우 처리 시간을 10분 이상으로 해야 하는 것으로 확인되었다.

본 연구에 사용된 전처리 장치는 기존에 적용되는 전처리 장치와는 달리 시료와의 직접 접촉을 통해 전처리 시간을 단축시켰으며, 그 효율도 증가될 수 있도록 하였다. 따라서 본 연구에서 개발된 전처리장치는 ASV에 의한 측정시 유기물 방해 효과를 확인하고 제거하는 전처리 효율성을 확인하고 평가한 결과를 토대로, 향후 중금속의 수질오염사고시 신속하게 원인규명을 하는 등 수질환경정책에 크게 기여할 수 있는 지표로 활용될 것이라 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 차세대 에코이노베이션 사업(글로벌탑)의 U-녹색환경 통합관리를 위한 그린패트롤 기술개발의 일환으로 환경부 및 한국환경산업기술원의 지원으로 수행되었습니다(GT-11-F-02-001-1).

## 참고문헌

1. J. Wang, "Stripping analysis: Principles, instrumentation and application", **1985**, 1st edition, 2, VCH publishing, USA
2. A. Manivannan, R. Kawasaki, D. A. Tryk, and A. Fujishima, "Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes", *Electrochimica acta*, **2004**, 49, 3313-3318
3. T. M. Florence, "Anodic stripping voltammetry with medium exchange in trace element speciation", *Journal of Electroanal. Chemistry*, **1987**, 200, 305-312.
4. T. A. O'Shea and K. H. Mancy, "Characterization of trace metal-organic interactions by anodic stripping voltammetry", *Analytical Chemistry*, **1976**, 48, 1603-1607.
5. T. M. Florence, "The speciation of trace elements in waters", *Talanta*, **1982**, 29, 345-364
6. H. W. Nurnburg, "Voltammetric trace analysis in ecological chemistry of toxic metals", *Pure Application Chemistry*, **1982**, 54, 853-878
7. Gilberto A. and Jorge C. M., "Complexation of Cd and Pb with humic acids studied by anodic stripping voltammetry using differential equilibrium functions and discrete site models", *Organic Geochemistry*, **2002**, 33, 1171-1182.
8. N. Belzile, H. A. Joly, and H. Li, "Characterization of humic substances extracted from Canadian lake sediments", *Canadian Journal of Chemistr*, **1997**, 75, 14-27.
9. G. Woldemichael, T. Tulu, and G. Flechsig, "Solar UV photooxidation as pretreatment for stripping voltammetric trace metal analysis in river water", *International Journal of Electrochemistry*, **2011**, 481370, 7.
10. P. Chakraborty, I. I. Fasfous, J. Murimboh, and C. L. Chakrabarti, "Simultaneous determination of speciation parameters of Cu, Pb, Cd and Zn in model solutions of Suwannee River fulvic acid by pseudopolarography", *Analytical Bioanalytical Chemistry*. **2007**, 388, 463-474.
11. T. Elkovic, R. Nikolic, A. Bojic, M. Purenovic, S. Blagojevic, and D. Elkovic., "Copper(II) and lead(II) complexation by humic acid and humic-like ligands", *Journal of the Serbian Chemistry Society*. **2011**, 76, 1325-1336.
12. P. Meng, J. Wang, B. Han, and T. Hung "An algorithm for eliminating the interference derived from organic ligands in heavy metal analysis by anodic stripping voltammetry", *Acta Oceanographic Taiwan*, **2003**, 41, 33-46.