한국환경분석학회지 제17권 (제4호) 252~261, 2014
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

기술자료

유해중금속 배출관리를 위한 다중 온라인 중금속 모니터링 시스템 개발

박성호† · 박지훈 · 이정원 · 방재현 · 홍금용 · 박선구 · 이동권
비엘프로세스(주)

Development of Multi On-line Heavy Metal Monitoring System for Waste Management of Hazardous Heavy Metal

Sung-Ho Park†, Ji-Hoon Park, Jeong-Won Lee, Jae-Hyun Bang, Geum-Yong Hong, Sun-Gu Park, and Dong-Kwon Lee

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

Received October 30, 2014/Revised December 5, 2014/Accepted December 12, 2014

In this paper, a real-time monitoring system is developed to monitor trace heavy metals, such as mercury, cadmium, lead, copper, zinc, arsenic, and chromium ions, in the water environment. It is based on Anodic stripping voltammetry (ASV) by using Boron-doped diamond (BDD) electrodes which is developed. The proposed system can measure multiple trace metals using ASV the one of the electrochemical analysis technique. For the exact analysis the system has own pre-tratment system, it works for removing interference of organic compounds and composes UV and electrolysis. This system adopts zone fluidic injection system which can minimize maintenance cost, configure system simply and also extend various system. The multiple trace metals system is remotely monitored and controlled and has self diagnosis function. Finally, the system is using real time monitoring at an work place and when the pollution accident is occurred, it makes possible to take an action quickly.

Key words: ASV, BDD, Heavy metal ions

1. 서 론

과학문명 및 고도 산업화에 따라 중금속 등과 형성된 무수하고 다양한 종류의 착화합물(Complex)이 사업장 등 수처리 시설에서 제대로 처리되지 않고 하천, 호소 등의 상수원수로 방류되어 수질오염은 날로 심각해지고 있다.

중금속은 다른 오염물질과 달리 생물체 등의 체내에 독성 및 축적정도가 크고 먹이사슬에 의해 인체 유입 시 간, 신장 등 장기나 뼈에 치명적인 손상을 일으킬 뿐만 아니라, 그 치료가 매우 어려워 국민 건강에 크게 위협하고 있으나, 그 중요성 및 관심도가 미흡한 실정이다.[1)]

지금까지는 사회정책적으로 독성 및 발암성, 그리고 인체 위해성이 큰 다이옥신, 농약류 등 유기성화학물질에 커다란 관심이 집중되어 왔다. 이에 일반적이며 포괄적인 유기물을 확인하고 평가하기 위한 BOD, COD, TN, TP 등에 대해서는 연속적으로 자동 모니터링을 할 수 있는 시스템이 구현되어 체계적이고 과학적으로 관리 및 감독을 시행하고 있다.

그러나 체내 독성 및 위해성이 유기성 유해화학물질에 비해 큰 중금속 측정분석 모니터링에 대한 관심이 미흡한 실정이다. 따라서 이들에 대한 적절하게 상시적으로 모니터링 할 수 있는 체계적인 제도적 뒷받침과 시스템 구현이 시급한 실정이다.

최근에, 국가 정부(환경부)에서는 수생태계의 보존을

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-31-345-8234, Fax: 82-31-345-8202, E-mail: sh.park@blprocess.co.kr

위해서 중금속의 독성 및 축적도가 크다는 것 등의 중요성을 인식하여 이들을 지속적으로 적절하게 관리하고 제어할 수 있도록 하기 위해 제도적 변화를 마련중에 있으며, 실제로 테스트 베드를 통하여 모니터링 기법을 가동 및 시험 중에 있다.

본 연구를 통하여 전기화학 방식의 유해 중금속측정은 전압전류법(Voltammetry)에 의한 3-전극계로, 즉 작업전극(working electrode), 대조전극(counter electrode), 그리고 기준전극(reference electrode)으로 구성되며, 작업전극과 대조전극 사이에 공급되는 전압에 따른 전류의 변화를 측정하여 분석 시료에 대한 정보를 얻어내는 전기화학적 분석 방법이다.

특히, 전압전류법 중에 양극벗김전압전류법(Anodic Stripping Voltammetry, ASV)은 0.1 mg/L 혹은 그 이하의 농도까지도 유독 중금속을 분석함으로써 극미량 분석에 효과적인 방법임이 증명되어 왔다.

이 방법은 X선 형광 분석법이나, 방출 분광 분석법보다 감도가 좋고, 분석 시간이 짧으며, 여러 금속 성분들의 동시분석이 가능하다. 또한 기존의 분광분석기(GF/AA, ICP), 크로마토그래프, 질량분석기 같은 대형 분석장비에 비해, 유지보수가 용이하고, 조작이 간편해 온라인 시스템으로 구축이 용이하며 시스템 구축비용 또한 줄일 수 있다.[2-5)]

양극벗김전압전류법의 측정단계는 크게 3단계로 농축단계(Deposit), 휴지단계(Resting), 벗김단계(Stripping)로 총3단계로 구성한다. 전극표면에 중금속이 환원되면서 흡착되는 농축단계, 전극표면에 흡착된 이온들이 균질화 및 확산될 수 있도록 일정시간 유지하는 휴지단계, 전압을 반대방향으로 걸어주어 전극표면에 흡착된 이온들이 특정전위에서 산화되면서 벗겨져 나오는 벗김단계가 있다. 벗김(Sweeping)방법으로는 normal pulse, differential pulse, linear or staircase, square wave 방식이 있다.[6-12)]

본 연구에서는 전기화학기법으로 다중 미량 중금속(Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, As, Hg) 및 CN 센싱이 가능한 BDD 박막을 사용한 전극을 개발하였고, 센서 검출부(potentiostat), 난분해성 유기물질을 분해할 수 있는 UV와 전기분해의 두 방식을 결합한 융합형 전처리장치, 시스템의 단순화 및 유지관리 비용의 최소화를 위해 Zone fluidic 방식의 분절주입방식 등 단위모듈장치의 구현 및 개발, controller 및 운용 그리고 데이터로거 기능을 갖춘 소프트웨어 개발을 통하여 원격 감시 및 자체검증이 가능한 다중 미량 온라인 중금속 측정 장치를 개발하고 구현하여 국내 수질환경정책을 마련하는데 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 전극 및 셀의 개발

Anodic stripping voltammetry를 통한 중금속의 분석을 위해 단일 셀을 구성하였다. 3개의 전극을 사용하며, 작업전극은 BDD (Boron Doped Diamond), 기준전극은 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, 대조전극은 백금선이 적용 되었다. 일반적인 ASV를 이용한 중금속 측정방법에 사용되는 작업전극은 비교적 감도가 높은 수은 방울전극 또는 수은 박막전극이 사용되지만, 수은 자체의 독성에 의한 환경오염과 수은을 매개로하는 특성에 의해 수계 내 분포하는 수은을 측정할 수 없는 단점을 가지고 있다. 대체 전극으로는 탄소 전극이나 수은 대체물질을 이용한 박막 전극 등이 있으나, 중금속에 대한 감도가 상대적으로 낮은 단점이 있다. 이에 따라, 본 연구에서는 측정에 의한 2차 오염을 최소화할 수 있으며, 지속적인 사용이 가능한 내구도 높은 전극에 대한 개발을 시도하였다. BDD는 중금속에 대한 뛰어난 감도를 가지며, 수은전극과 같이 지속적인 오염물질의 파생없이 반 영구적인 사용이 가능한 물질로 알려져 있다. 전도성 실리콘 가판 위에 플라즈마화학기상증착법(hot-filament chemical vapor deposition)을 이용하여 BDD 박막을 형성시켜 plate를 사용하였다. 제작된 plate는 열처리 후 epoxy 재질의 몰딩을 사용하여 제작된 전극또는 테플론(teflon)을 사용하여 펠렛(pellet)형태로 제작된 전극을 사용하였다(Fig. 1).

일정한 pH 범위에서 전해질의 종류에 따른 산화·환원을 분석하기 위한 각 전극별 재질에 대한 전위창

Fig. 1. BDD electrode and measuring cell.

Table 1. Potential window of working electrode

전극구분	Hg	Bi	Au	CF	BDD
전위(V)	-1.2 ~ 0.2	-1.2 ~ -0.2	-0.6 ~ 0.6	-1.0 ~ 1.0	-1.5 ~ 1.2

(Potential window)을 아래 표에 나타내었다(Table 1).

2.2. VAS장치의 구현

VAS (Voltammetry Analysis System)장치는 전기화학적으로 분석하기 위해서 반드시 거쳐야 하는 장비로, 개발 시 고려해야 할 중요한 기술은 첫째, 고정밀도의 전압을 만들고 아주 미세한 파형도 noise 없이 증폭시키는 아날로그적인 기술과 전극에 원하는 전압을 빠르고 정확하게 인가하기 위한 고속의 DAC (Digital to Analog Converter) 처리와 전극으로부터 발생되는 신호를 정밀하게 Digital로 변환하기 위한 고분해능의 ADC (Analog to Digital Converter) 처리가 핵심 기술이라고 할 수 있다.

VAS장치는 센서의 성능을 극대화하고 높은 해상도와 정밀도를 구현할 수 있도록 24 bit 분해능을 적용하며, 증폭도와 Offset을 자동으로 조정하여, 측정에 필요한 전압범위인 –2~2 V를 형성하고 1 nA 수준의 검출한계 및 Linear sweep, Differential pulse, Square wave 등의 waveform으로 Sweeping 방법을 구현한다.

이를 구현하기 위해 전극으로부터 발생되는 아날로그 신호를 받아들일 수 있는 입력부, 아날로그 신호를 Range 내에서 시그널이 유실되지 않도록 증폭도와 Offset를 조정하여 레벨을 조정하는 증폭부, 시그널 무결성에 대한 노이즈를 최소화시키는 필터링부, 마지막으로 정제된 아날로그 신호를 디지털로 변환하는 신호변환부와 시료내의 이온들이 활동을 돕기 위한 스터링(Stirring) 기능으로 설계 구현한다.

VAS모듈장치는 기준 전극에 대해 작업 전극에 일정한 전압을 인가하기 위하여 DAC를 거치며, 특정 전압에 반응하는 물질의 농도에 비례하여 흐르는 전류에 따라 변화하는 저항의 변화를 감지하기 위하여 ADC를 거친다(Fig. 2).

VAS의 정상유무를 진단하기 위해 Dummy 테스트 및 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)방식을 이용하여 테스트해 보았다.

Dummy테스트는 3개의 신호 라인이 전극대신 내부

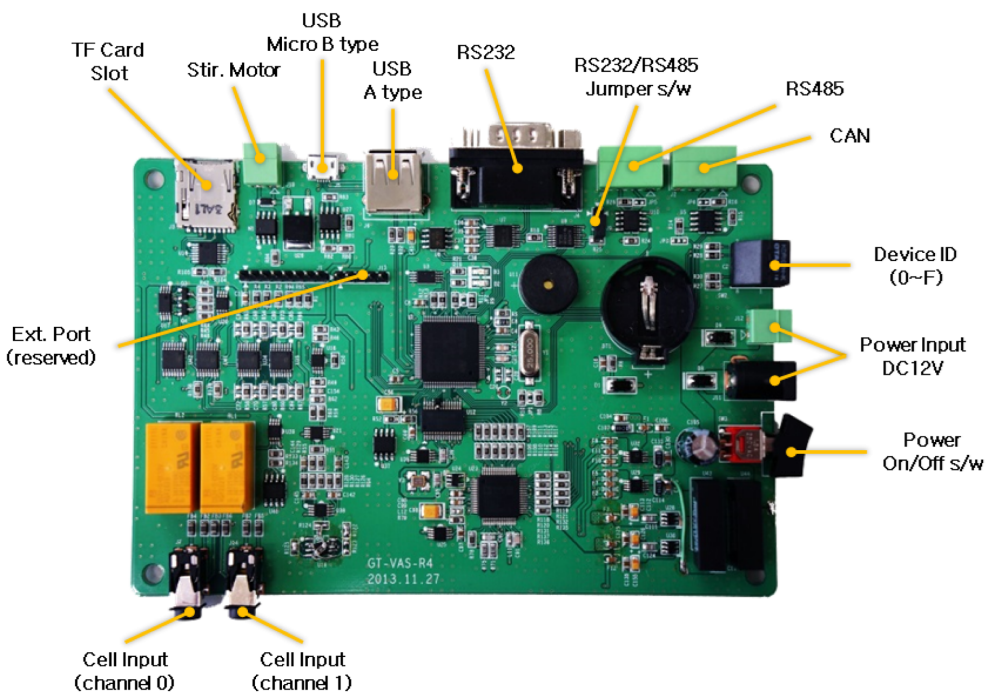


Fig. 2. VAS (Voltammetry Analysis System) module.

의 저항에 연결되고, Linear Voltammetry방식을 이용하여 측정해보면 Sweep범위 안에서 직선을 얻음으로써 상태를 확인할 수 있다.

순환전압전류곡선을 통한 전위창을 알아보고자 개발된 VAS모듈장치와 기존 실험실용 전기화학장비와의 비교 테스트를 통한 결과 본 개발장치와의 유사한 결과를 나타낸 것을 알 수 있다(Fig. 3).

2.3. 전처리장치

매질 내 존재하는 여러 형태의 유기물과 금속이온과의 반응 또는 결합으로 인해 방해 받는 경우가 있으며, 이온형태의 흡착을 바탕으로 정량되는 농도는 매질 내 중금속의 총량으로 볼 수 없다. 이에 대한 많은 연구가 수행되어 왔으며, ASV에 의해 측정되는 중금속의 농도는 labile fraction으로, 중금속의 총 농도 중 유기물과 결합이 약하거나 이온 상태의 중금속 형태에 대한 부분으로 간주되고 있다. 따라서 시료의 전처리를 통해 중금속과 결합된 유기물의 직접 제거 또는 중금속과 유기물의 결합을 끊어 매질 내 중금속의 총 농도를 정량할 수 있다.

자외선을 조사하면 UV가 직접 피 처리물을 분해하거나, 램프 주위의 산소가 184.9 nm의 자외선을 흡수하여 반응성이 높은 OH^- 라디칼을 생성하거나, 오존에 의한 해리, 그리고 직접 유기물의 분자 결합을 끊는다. 유기물 분해의 탁월한 성능을 갖는 UV Energy와 전기전도성이 우수하고 분해효율을 증가시킬 수 있는 Pt, Au 나노입자 수식전극을 이용하여 고효율 유기물 산화를 이룰 수 있도록 한다.

유기물은 C-H, -C=C-, -C-O, C-N, O-O, O-H 등의 화학 결합으로 이루어져 있으며, 이러한 유기물은 일정한 결합 에너지를 가지고 있는데 이 결합력보다 큰 에너지로 충격을 가해주면 원자 또는 분자간의 결합 고리가 끊어진다. 결합이 끊어진 원자는 주위에 있는 산소나, 수소와 반응하여 주위의 산소와 화학 반응하여 수분이나 탄산가스가 생기면서 대기 중으로 날아간다. 이와 같이 미세한 크기의 유기물이 화학적으로 분해되어 수분이나 탄산가스가 생성되어 대기 중으로 제거되거나 중금속과 결합되어 있는 유기분자의 해리가 일어남으로써, ASV를 이용한 측정이 용이해진다.

2.3.1. 전처리장치의 구현

본 연구에서는 반응기의 주요 역할인 유기물 산화와 더불어 중금속의 해리를 목적으로 하였으며, 높은 에너지, 몸체의 재질, UV에 대한 투과율을 고려하여 제작하였다(Fig. 4).

UV 램프의 선택 시 고려한 램프 몸체의 재질과 마찬가지로 UV에 대한 투과율이 높은 재질을 고려한 제작이 이루어졌다. 일반적으로 UV의 투과는 석영이 가

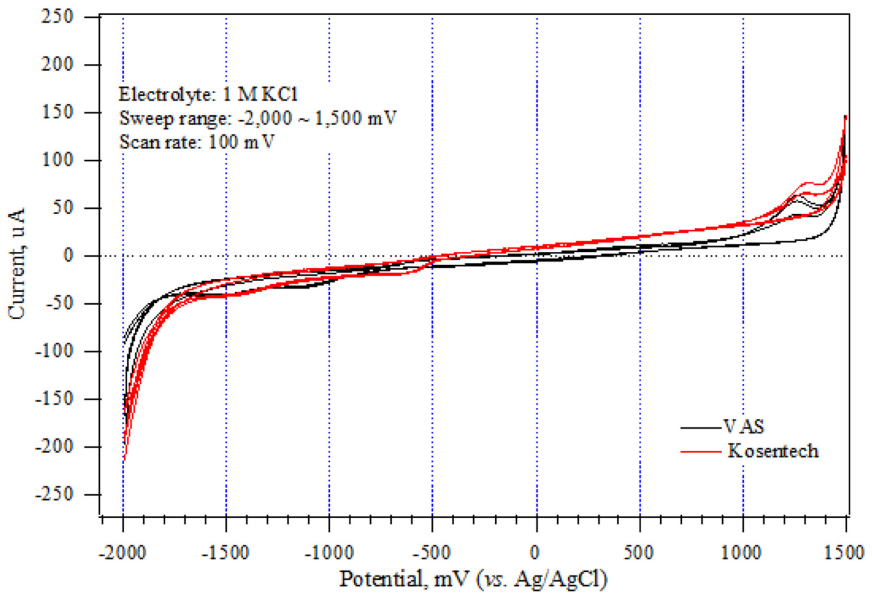


Fig. 3. Cyclic voltammogram of 1 M KCl.

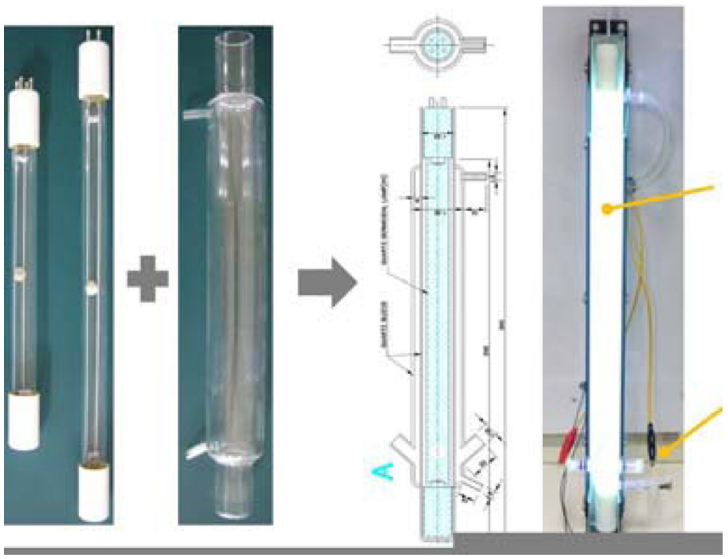


Fig. 4. UV and electrolysis convergence pretreatment module.

장 좋으며, 그 순도 및 종류에 따라 파장대역에 따른 투과율이 달라진다.

2.3.2. 전처리 효율 검증

다양한 시료의 성상에 따라 유기물 또는 중금속이 다양한 형태로 존재할 수 있으며, 그 성상에 따라 전처리의 효율이 달라질 수 있다. 따라서 산업단지에 분포하는 다양한 형태의 업종을 선택하여 유기물의 분해 및 중금속의 회수율을 확인하였다. 대표 업종으로는 세차장 폐수, 염료 및 착색업종, 그리고 조립금속 제조 업종의 방류수를 선택하였다.

Bisphenol A, phentoate, EPN을 약 400 μg/L spiking한 후, 전기분해 3분, 자외선 조사를 7분간 실시하였으며, 처리된 시료는 추출과정을 거쳐 GC-MS를 통해 측정하였다. 처리 후 유기물의 종류별 산화율 확인 결과, Bisphenol A는 99% 이상의 처리 효율을 보였으며, phentoate와 EPN은 약 95%의 산화 효율을 보였다. 앞서 확인된 유기물의 종류별 산화율과 크게 다르지 않은 결과를 보였으며, 업종에 따른 산화율 차이 역시 보이지 않았다. 이에 대한 연구 결과는 3개 업종 외 다양한 업종에 대한 선택을 통해 유기물의 성상에 따른 전처리 효율을 확인하여 본 전처리 장치 및 측정기를 다양한 시료에 대한 적용이 가능하도록 확인하는 연구를 수행되어야 할 것이다(Fig. 5).

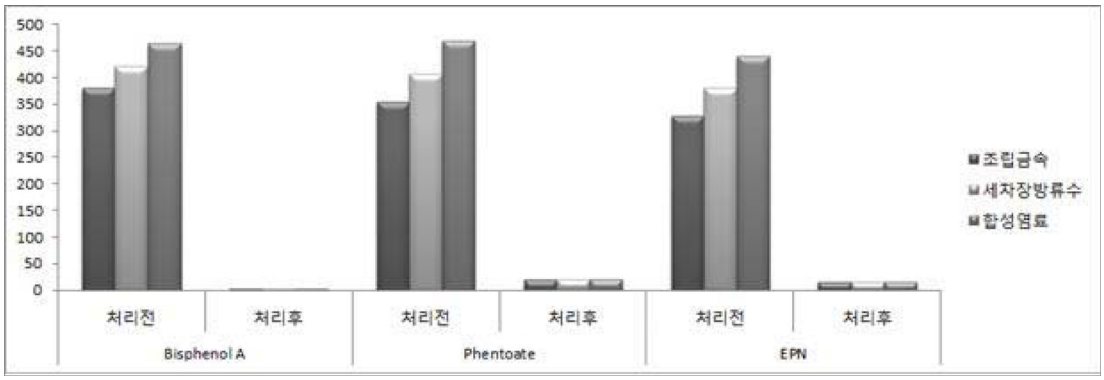


Fig. 5. Comparing oxidation rate among difference of matrix and organic compounds.

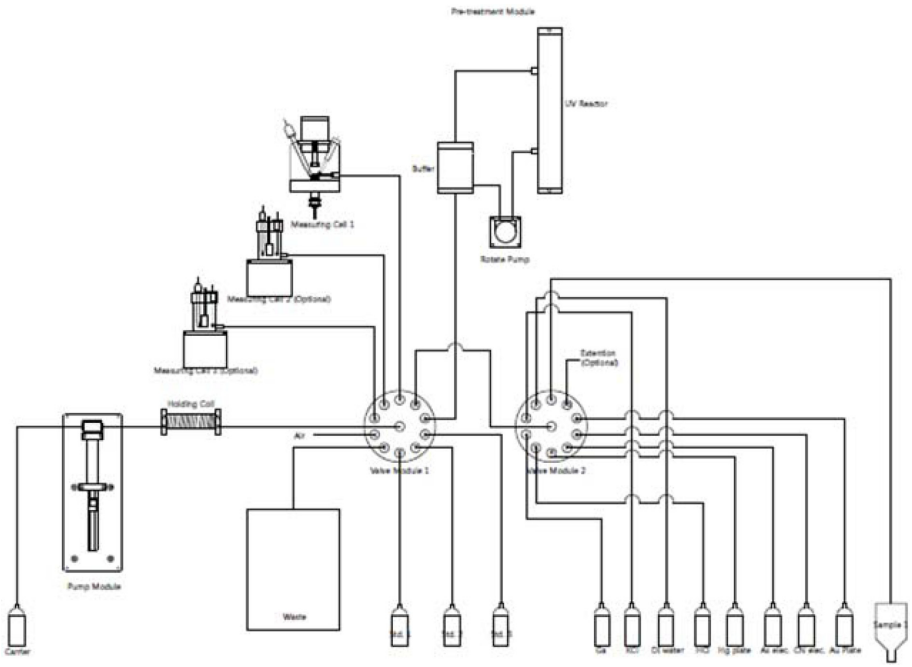


Fig. 6. Process Flow Diagram.

2.4. Fluidic 구성

종전의 페리스탈틱펌프와 개별 Valve의 조합으로 이루어진 시스템에서 벗어나 실린지펌프와 멀티포트밸브의 조합으로 구성된 Zone fluidic 방식은 정량성의 확보, 소모성자재의 미사용, 제반 소모성시약 사용의 최소화를 통해 선진적인 Fluidic system을 구현한다. 또한 폭넓은 유연성을 갖고 있어 다양한 chemistry를 소화해 낼 수 있다는 장점이 있다(Fig. 6).

자체기술력으로 만들어진 Syringe 펌프장치는 5상스텝모터와 2.5~10 ml까지 Syringe 용량의 다변화로 30000 스텝 내에서 이론상 0.1 ul 이하까지도 정밀제어가 가능하고, 멀티포트는 기본 10 Port 장착되어 있으며, 추가로 1개 더 장착하여 사용가능하도록 설계되어 있다.

2.5. 온라인 중금속 모니터링 시스템 구현

온라인 중금속 모니터링 시스템은 시료 이송을 담당하는 펌프장치에 의해 샘플과 측정에 필요한 전해질을 전처리장치를 통과하여 측정셀에 도달한 후 Deposit->Holding->Stripping단계를 거쳐 발생된 시그널을 분석하여 이온들의 고유산화전위에서 발생하는 Peak를 검출하여 해당 이온들의 농도를 산출하여 모니터링할 수 있도록 지원하는 시스템이다(Fig. 7).[13-18]

개발환경은 Windows Embedded Standard OS의 Net Framework 3.5 환경하에서 개발언어는 C#, 데이타베이스는 MySQL, 인터페이스는 RS/232, TCP/IP를 이용하여 개발되었다.

기본 UI 표준은 Windows8 Metro Style UI Interface를 적용하였으며 프로그램의 접근 권한 및 파라미터, 명령 등을 관리하는 System, 측정 및 교정동작 등을 수행하게 하는 Measure, 측정결과를 확인할 수 있는 Result, 장비 유지관리를 지원하는 Service, 각 파트의 동작 및 진단기능을 지원하는 Diagnosis 메뉴로 구성되어 있다.

측정명령들의 조합인 명령 순서(Sequence)는 Measure, Calibration, Cleaning, Drain, Primary 등 자주 사용하는 기능들의 사전에 정의해 놓았다.

정의되어 있는 Sequence를 선택하여 프로그램을 시작하면 RS-232를 통하여 I/O보드와 명령 Request와 Response를 주고받으며 측정을 시작한다. 측정 Sequence내 명령들이 동작될 때마나 상태정보가 실시간으로 화면에 표시되고 측정셀에서 측정이 끝나면 시그널이 정보가 I/O보드로부터 전송되어 화면에 챠트로 그려지고 Peak Detection알고리즘을 통해 농도가 산출되

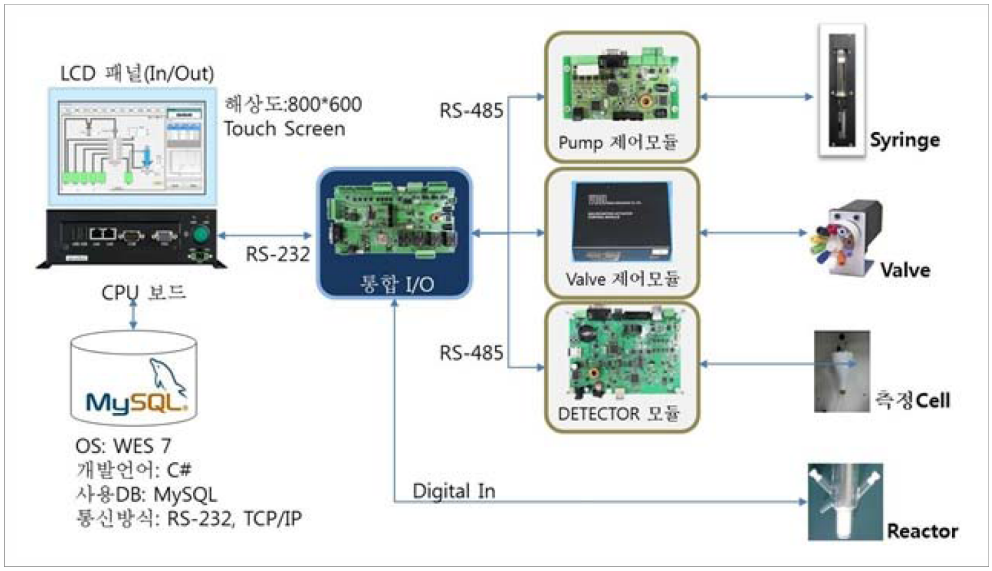


Fig. 7. System configuration diagram.

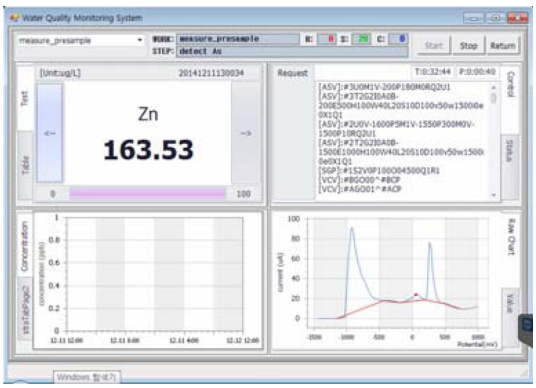


Fig. 8. Measurement UI.

어 표시된다(Fig. 8).

3. 결과 및 고찰

작업전극으로 BDD를, 대조전극으로 백금전극(Pt)을, 기준전극으로는 Ag/AgCl (sat. KCl)을 사용하여 기본적인 전기화학적 성질인 검정곡선을 통하여 카드늄 표준용액에 대한 직선성(R2), 정확도, 정밀도를 아래와 같은 방식으로 확인하였다(Fig. 9).

이때 실험조건은 다음과 같다. DPASV, 1 M Acetate buffer pH 6.0, Deposition potential: 1,550 mV, Deposition time: 300 sec

표준용액의 농도 0, 20, 50, 100, 200, 500 ug/L를 차례로 주입하여 직선성(R^2)을 구해 본 결과 0.9911의 우수한 직선성을 얻었다.

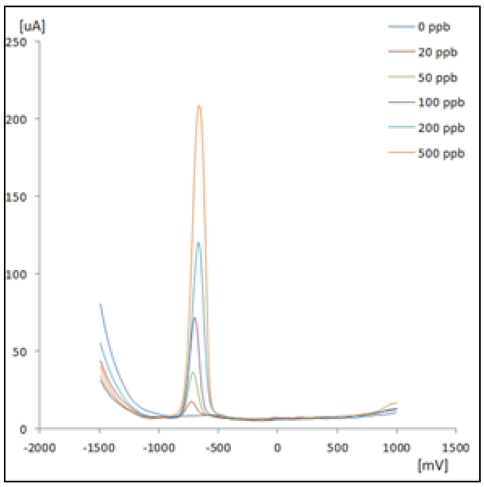
정확도는 측정기를 충분히 안정화시킨 후 교정을 실시한다. 각 중금속 측정항목에 대한 표준용액을 주입한 후 7회 이상의 측정값을 기록하며, 반복 측정하여 얻은 결과의 평균값과 참값과의 차이로 구한다. 즉, 분석한 결과의 평균값(CM)과 인증값(CC)과의 상대백분율로 구한다.

$$\text{정확도}(\%) = \frac{C_M}{C_C} \times 100$$

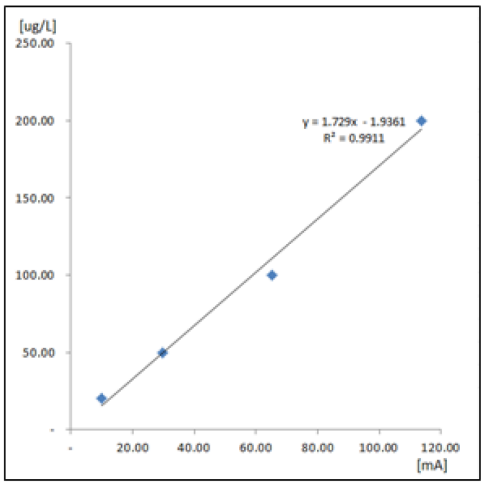
정밀도는 시험분석 결과의 반복성을 나타내는 것으로 7회이상 반복 측정하여 얻은 결과를 상대표준편차(RSD, relative standard deviation)로 나타내며. 연속적으로 7회 측정한 결과의 평균값($\bar{x}$)과 표준편차(s)로 구한다.

$$\text{정밀도}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

15 ug/L 농도의 카드늄 표준용액을 주입한 후 7회 이상 측정하여 정확도와 정밀도를 구해본 결과 ±5% 이내의 결과를 얻었다. 이때 실험조건은 다음과 같다. DPASV, 1 M Acetate buffer pH 6.0, Deposition po-



< voltammogram >



< R^2 >

측정횟수	측정값
1	16.13
2	15.92
3	16.13
4	15.71
5	16.10
6	15.34
7	14.32
평균	15.67
표준편차	0.66
정밀도(%)	4.21
정확도(%)	104.44

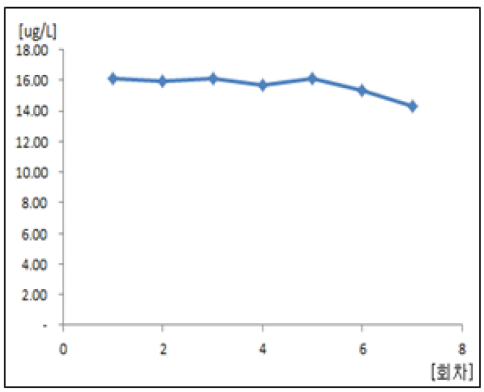


Fig. 9. Voltammogram, R^2, accuracy and precision of Cd.

Table 2. Preformance of the system

구분	Zn	Cd	Pb	Cu	Hg	As	Cr	CN
검출한계 (ug/L)	14.10	2.03	4.11	1.85	4.60	10.10	4.21	9.11
정밀도 (%)	2.75	4.21	3.20	4.68	3.46	4.28	3.80	4.34
정확도 (%)	102.71	104.44	101.78	103.66	104.70	101.60	101.85	96.61

tential: 1,550 mV, Deposition time: 300 sec

위의 실험절차를 적용하여 중금속종에 대한 실험결과를 Table 2와 같이 종합적으로 요약하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 중금속 측정 BDD 전극, 중금속 센서 검출부, 난분해성 유기물질을 분해할 수 있는 UV와 전기분해의 두 방식을 결합한 융합형 전처리장치, 구성 모듈들을 제어하기 위한 I/O보드, 시료 혼합을 돕는 교반기, 시료의 유입 배출을 담당하는 Syringe펌프, 전극의 효율을 극대화할 수 있는 구조의 측정셀을 자체 기술력으로 국산화하였고, 기존의 별도 데이터로거 시스템을 자체 통신모듈 개발을 통하여 소규모 데이터로거 기능을 할 수 있도록 개발하였다.

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. 시료 중에 단일 화합물이 존재시

그 측정에 영향을 거의 미치지 않지만, 휴믹산과 같은 고분자·복합 화합물은 매질 내 중금속과의 결합 등착화물로 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 효과적인 전처리 과정을 동반해야 하는 것으로 나타났다.

Zone fluidic 방식의 분절주입방식의 장치를 적용한 시스템으로 단순화하였고 튜브사용을 없애 소모성 자재를 줄이고 시약 소모량을 최소화하여 유지관리 비용을 줄일 수 있도록 시스템을 개발하고 구현하여 저전력·저비용 시스템을 구축하였다. 또한 기존 국가수질자동측정망 등과 연계 운용가능토록 구축하였을 뿐만 아니라, 웹서비스를 지원하는 관리서버 및 스마트폰 기반의 사용자 운용프로그램과 연계하여 사용자 중심의 시스템이 되도록 구현하였다.

본 연구를 통하여 개발한 유해중금속 배출관리를 위한 다중 온라인 중금속 모니터링 시스템은 현 수질 TMS의 측정단위인 사업장 및 방류구의 수질오염물질에 대해 해당 유역 배출오염원 DB를 구축과의 연계가 가능하도록 구현하였으며, 이들을 관리함으로써 수질오염물질 배출신고 대상 사업소에 대한 추적관리 및 계도, 행정처리의 의사결정지원에 유용하게 활용될 수 있으리라 기대한다.

또한, 본 과제를 통하여 얻은 성과물에 대한 실효성을 더욱 더 확고히 이루기 위해서는 향후에 약간의 보완을 할 수 있도록 연구과제 수행이 절대적으로 필요하다고 판단된다.

감사의 글

이 연구는 차세대 에코이노베이션 사업(글로벌탑)의 일환으로 환경부 및 한국환경산업기술원의 지원으로 수행되었습니다.(GT-11-F-02-001-1)

참고문헌

1. 박선구, 송기봉, 양영모, “수처리제인 폴리염화알루미늄의 중금속 회수율 시험 및 산화알루미늄 분석”, *한국환경분석학회지*, **2000**, 3, 189-193.
2. 원미숙, 윤장희, 임수진, 신민경, “유기폐수의 미량중금속 분석용 전기화학적 전처리/농축/측정 시스템 개발에 관한 연구”, **2008**, 24-28, *환경부*.
3. L. A. Hornak, M. S. Seehra, A. Manivannan, and D. Korakakis, M. A. Jerabek, “Trace detection of mercury using boron-doped electrodes”, *Master of Science in Electrical Engineering*, **2004**, 5-14.
4. I. Robles, L. A. Godínez, J. Manríquez, F. Rodríguez, A. Rodríguez, and E. Bustos, “Electrochemical detection of mercury removal from polluted bentonite and quartz using different removing agents”, *INTECH*, **2014**, 381-383.
5. Carol M. Babyak, “Electrochemical detection of mercury, cadmium, lead, and copper using boron-doped diamond electrodes”, *West Virginia University*, **2004**, 1-3.
6. R. Tian, T. N. Rao, Y Einaga, and J. Zhi, “Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes”, *Chemistry of Materials*, **2006**, 18, 939-945.
7. S. Daniele, M .A. Baldo, P. Ugo, and G. Mazzocchin, “Investigation of mercury-free potentiometric stripping analysis and the influence of mercury in the analysis of trace elements lead and zinc”, *Analytica Chimica Acta*, **1989**, 219, 19-26.
8. Jens E. T. Andersen and L. Andersen, “On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/ sequential-injection system”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **1997**, 359, 526-532.
9. S. B. Hocevar, J. Wang, R. P. Deo, and B. Ogorevc, “Bismuth film electrde for anodic stripping voltammetric determination of tin”, *Electroanalysis*, **2002**, 14, 112-115.
10. E. A. Hutton, S. B. Hocevar, L. Mauko, and B. Ogorevc, “”Differential pulse anodic stripping voltammetry detection of metallothionein at bismuth film electrodes”, *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 580, 2, 244-250.
11. M. Y ang, Z. Zhang, Z. Hu, and J. Li, “A study on the utility of bismuth-film electrdes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry”, *Talanta*, **2006**, 69, 5, 1162-1165.
12. A. Charalambous and A. Economou, “Adsorptive stripping volrammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode”, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 547, 1, 53-58.
13. 대한민국 법령, 수질원격감시체계관제센터의 설치운영, “수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙”, **2014**.
14. 대한민국 법, “수질오염공정시험기준”, 환경부 고시, **2011.**

15. 대한민국 법령, “폐수종말처리시설의방류수수질기준”, 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 및 시행규칙, **2014**.
16. 대한민국 법령, “배출허용기준”, 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙, **2014**.
17. 대한민국 법, “먹는물수질기준및검사등에관한규칙”, 먹는물관리법 제5조에 의한 환경부 훈령, 법률 7780호, **2014**.
18. 대한민국 법, “환경분야 시험・검사 등에 관한 법률”, 환경측정기기의 형식승인・정도검사 등에 관한 고시”, **2013**.