

수은막 GCRRDE를 이용한 해수 중 중금속의 동시 종분리 정량

원미숙 · 최만식* · 윤장희

충남대학교 지구환경과학부, *한국기초과학지원연구원 부산분소

Speciation of Heavy Metal Ions in Sea Water with a Hg-film Glassy Carbon Rotating Ring Disk Electrode

Mi-Sook Won, Man-Sik Choi*, and Jang-Hee Yoon

Busan Branch, Korea Basic Science Institute, Geunjeong-gu Jangjeon-dong San 30, Busan 609-735, Korea
*Division of Earth and Environmental Science, ChungNam National University, Yuseong-gu Gung-dong 220, Daejeon 305-764, Korea

Anodic stripping voltammetry using the in-situ Hg-film glassy carbon rotating ring disk electrode (Hg-GCR-RDE) was carried out for the speciation of Cu, Cd, Pb, and Zn metals in the seawater. The experimental parameters including the deposition potentials, deposition time, and the speed of rotation on Hg-GCRRDE were optimized. The precision of the method, expressed as a relative standard deviation, was lower than 3% in all cases, while the detection limit (3σ) for each element was 0.02 ppb for Cu^{2+} , 0.05 ppb for Cd^{2+} , 0.05 ppb for Pb^{2+} , and 0.04 ppb for Zn^{2+} . The method is simple, efficient and accurate, and has been used for the simultaneous determination of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in a seawater without a supporting electrolyte. The contents of the free metal ions were compared with the total dissolved metals, which were determined using the HR-ICP/MS with an isotope dilution method.

Key words: anodic stripping voltammetry, Hg-GCRRDE, speciation, Cu, Cd, Pb, Zn

1. 서 론

해수 중에 존재하는 중금속들은 그들의 종 형태(species)에 따라 생체 이용률이나 잠재적인 독성을 달리 나타내므로 해수 중 중금속 오염도를 예측하기 위하여 해수 중 중금속을 종 형태에 따라 분리 정량하는 것은 중요하다. 또한 해수 중에는 다량의 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 등의 이온이 포함되어 있어 분광학적 분석법으로 미량원소를 분석하는 경우 matrix의 영향으로 정확한 분석이 어렵다.¹⁾ 시료의 전처리를 최소화할 수 있고 감도가 뛰어난 전기화학적 분석법은 환경 시료 중 극미량 중금속의 정량에 사용되었으며²⁻³⁾ 해수에 다량 존재하는 이러한 원소들을 전해질로 사용할 수 있으므로 matrix 영향을 줄이면서 미량 성분원소들의 이온 종을 분리 정량하는데 사용되어 왔다.⁴⁻⁷⁾ Hanging mercury drop 전극(HMDE)이나 Hg 박막을 이용한 양극벗김전

압전류법(anodic stripping voltammetry, ASV)이 자연 시료 중 극미량의 중금속을 정량하는데 사용되고 있으나⁸⁾ 일상적인 분석에는 사용하기가 쉽지 않다. HMDE를 사용하는 경우 상대적으로 낮은 감도와 낮은 재현성, 그리고 이웃한 파(neighbouring wave)들에 대한 분해능이 낮은 단점이 있다. 백금이나 니켈과 같은 불활성 기질에 수은막을 증착한 수은박막(Thin film mercury)전극은 HMDE보다 감도와 좋은 분해능을 가지나 균일하고 일정한 두께의 수은막을 입히는 것이 쉽지 않고 오랜 기간동안 활성화된 상태로 전극을 보관하는 것이 용이치 않으므로 HMDE보다 재현성이 떨어진다.⁹⁻¹¹⁾ 또한 수은막은 공기 중에 노출되는 경우 상당히 불안정해진다.¹²⁾ 극미량 원소분석에 있어서 검출한계를 증가시키고 HMDE의 단점을 보완하기 위하여 수은막전극(mercury film electrode, MFE)을 사용함으로써 벗김법의 감도를 100배 이상 증가시킬 수 있다. 수

[†]To whom correspondence should be addressed.

은막전극 벗김법에서 수은막 제조에 사용되는 물질들은 아래와 같은 여러 가지 문제점을 갖고 있으며 백금과 니켈은 안정한 산화막을 형성하며 낮은 수소과전압과 수은에 한정된 용해도를 가진다. 탄소반죽(carbon paste)과 왁스를 주입한 회화탄소 전극은 기계적인 특성으로 인하여 일상적인 분석에 사용이 쉽지 않다. 유리탄소전극(glassy carbon electrode, GCE)은 강도, 전도도, 높은 과전압 및 화학적 안정성을 가지며 낮은 background와 넓은 전위범위(wide accessible potential range)를 가지므로 막전극 제작 시 좋은 기질로 사용될 수 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 또한 유리탄소 전극은 수은의 증착(deposition)이 용이하며 종이만으로도 쉽게 닦여지므로 재생이 쉬운 장점이 있다.

본 연구에서는 연안역의 중금속 오염 감시법을 개발하기 위하여 극미량 중금속들의 종에 따른 분리 정량을 위한 양극벗김법(anodic stripping voltammetry, ASV)을 행하였다. 정량의 감도를 높이기 위하여 유리탄소 회전고리판전극(rotating ring disk electrode, RRDE)에 수은막을 형성시킨 후 양극벗김법을 병행하였다. 수은막 전극 형성의 재현성 결여와 공기 노출에 의한 산화 등의 단점을 보완하기 위하여 해수 시료에 질산 수은을 첨가하여 유리탄소 RRDE에 in situ로 수은막 전극을 형성하였으며 양극벗김법에 의하여 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , 및 Zn^{2+} 등의 극미량 중금속들의 동시 정량에 대한 방법을 확보하였다. 이 방법을 사용하여 중금속 오염도가 달리 예상되는 연안역 지역의 해수를 수집하여 해수 중에 존재하는 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , 및 Zn^{2+} 등의 자유금속의 양을 결정하였으며 ICP/MS로 결정한 총 용존 금속량을 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시 료

본 연구에 필요한 해수 시료를 Fig. 1에서처럼 울산 남쪽 간절곶(정점 1)에서 울산만 내부까지 16개 지점에서 2003년 7월에 채취하였다. 해수 시료는 미리 산으로 세척한 HDPE 병(1L)을 2m PVC 파이프 끝에 연결하여 해안에 서서 채취하였으며 이를 냉장 보관하고 실험실로 옮긴 후 0.45 μm 공극의 멤브레인 여과지와 진공 여과 장치를 이용하여 여과하고 용존 총 금속을 위한 시료는 pH가 1.5 이하가 되게끔 정제된 질산을 첨가하여 보관하고 자유 금속을 분석하기 위한 시료는 전처리 없이 채취 후 1일 이내에 분석을 행하였

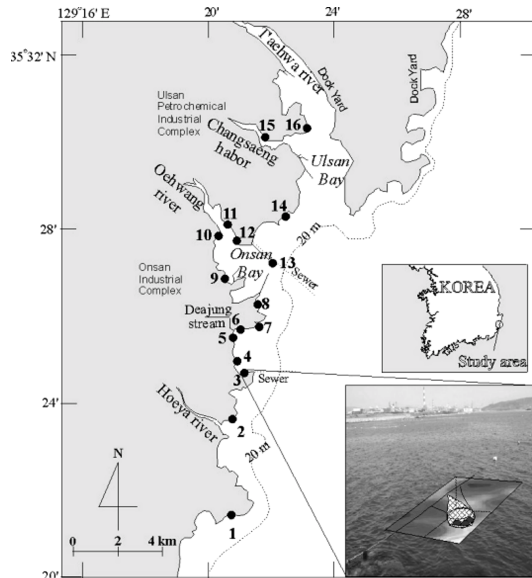


Fig. 1. Sampling stations located on Ulsan and Onsan Bay.

다. 시료 채취, 여과 과정 및 시료 보관에 필요한 모든 용기들은 10% 염산 용액에 4시간 이상 끓여 소독하였으며 시료 여과 과정은 청결 벤취 속에서 행하였다.

2.2. 시약 및 용액

검량선 작성에 사용한 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , 및 Zn^{2+} 용액은 미국 Spex사의 ICP/MS용 100 ppm 농도의 표준용액을 측정 직전 이차탈염수를 사용하여 적당한 농도로 묽혀 사용하였다. 실험에 사용한 해수 시료는 자유금속 상태로 존재하는 각 원소들을 총 중금속량과 비교, 정량하기 위한 목적으로 용액의 pH는 조절하지 않았다. 수은막전극 형성을 위하여 사용한 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 는 미국 알드리치사의 99.99 %+급 시약을 구입하여 정제 없이 4.0×10^{-3} M 수용액으로 제조하여 사용하였다.

2.3. 장치

전기화학적 실험은 국내 Kosentech사의 KST-P1 Potentiostat/Galvanostat로 행하였으며 작업 전극은 미국의 EG&G Instrument사의 Model 363 Rotating Ring Disk Electrode(RRDE)에 직경 6 mm인 유리탄소 전극을 장착하여 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgCl sat'd KCl 전극을, 참조전극으로는 Pt coil을 사용한 삼전극법으로 30 mL 항온전해조 내에서 ASV를 행하였다. 총 금속 함유량의 측정은 고 분해능 유도 결합 플

라즈마 질량분석기(High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; HR ICP/MS, AXIOM MC, Thermo Elemental Ltd. UK)로 행하였다.

연안역에서 채취한 해수 시료는 당일 날 0.45 μm membrane filter로 여과한 직 후 전기화학적 분석을 행하였다. 여과된 시료 20 mL에 4.0×10^{-3} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 용액 0.2 mL을 첨가하고 N_2 로 10분간 통기하여 시료 중의 O_2 를 제거하였다. RRDE를 용액 내에 장착하고 potentiostat와 연결하여 -1200 mV의 일정전위를 일정 시간별로 걸어서 중금속들을 전착시켰다. 측정의 감도를 높이고 전극면의 기포 생성을 방지하기 위하여 전착 시 작업전극의 회전속도는 1500 rpm으로 유지하였다. 전착이 끝난 후 평형을 위하여 전착전위에서 10초간 정지 한 후 100 mV/s의 주사 속도로 양극벚김전압전류곡선을 얻었다. 해수 시료에 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온의 표준용액을 첨가한 표준물첨가법에 의하여 각 중금속들의 농도에 따른 전류값을 도시하여 검량선을 작성하고 검량선을 기준으로 하여 각 중금속들의 양을 결정하였다. RRDE 표면은 화학후지(chemical tissue)로도 쉽게 닦여지나, 결과의 정확도를 얻기 위하여 전극의 표면을 alumina로 깨끗이 갈아서 증류수로 헹군 후 표면 상태를 확인한 후 재사용하였다.

2.4. 총 용존 금속 분석 방법

해수 중 총 용존 금속의 양은 Mg 공침과 고 분해능 유도 결합 플라즈마 질량분석기를 사용하여 분석하였다[16]. 먼저 여과하고 산을 첨가한 해수에 농축 ^{65}Cu , ^{68}Zn , ^{206}Pb 동위원소를 첨가하고 암모니아로 pH를 9-10사이로 하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 침전시켰다. 침전물을 1% 질산 용액에 용해하여 질량분석기로 $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비율을 측정한 다음 동위원소 희석법에 의해 각 금속의 농도를 계산하였다. Cd의 양은, 여과하고 산을 첨가한 시료를 초순수로 20배 희석하여 외부 검정법에 의해 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

연안역 해수의 중금속모니터링을 위한 종 분리 정량을 위하여 해수 중 함유된 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온들의 농도를 Hg-coated glassy carbon rotating ring disk 전극(Hg-GCRRDE)를 사용한 양극

벚김법으로 측정하였다. 양극벚김법에서의 환원전위, 전기화학적 증착 시간, rotating ring disk 전극의 회전 속도 등의 분석조건을 최적화하였으며, 최적화된 조건에서 실제 시료들에 대하여 자유금속들의 양을 측정하고, Mg 공침법에 의해 각 금속들을 분리한 후 HRICP/MS로 총용존금속의 양을 측정하여 서로의 농도를 비교함으로써 해수 중 중금속의 자유금속종 농도의 비율을 확인하였다.

3.1. 해수 중 중금속 이온의 환원 전위 및 전착 전위

해수 시료 20 mL에 4.0×10^{-3} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 용액 0.2 mL을 첨가하고 이 시료에 N_2 를 통기시켜 O_2 를 제거한 후 GCRRDE를 장착하여 양극벚김법을 실시하였다. 각 금속의 종 분리 정량에 목적이 있으므로 이온종들만의 정량을 위하여 해수 시료는 산 처리를 하지 않았으며 용기에 의한 흡착 등에 의한 시료의 손실을 없애기 위하여 채취 후 빠른 시간 내에 실험이 이루어지도록 하였다. 전극의 회전 속도는 감도를 고려하여 1500 rpm으로 유지하였으며 -1200 mV에서 -800 mV까지의 전착전위를 100 mV 간격으로 각각 10분간 걸어서 in-situ 상태에서 HG-GCRRDE 전극표면을 만들고 이 전극표면에 각 금속들을 전착하였다. 평형상태를 얻기 위하여 10초간 전착전위에 머무른 후 100 mV/s의 주사속도로 1.20 V까지 주사하여 ASV를 얻었다. -1.20 V에서 -0.80 V의 전착 전위범위에서 얻어진 ASV에서 각 금속의 전류치는 일정하게 나타났으므로 전극의 안정성과 바탕값을 고려하여 이 후 모든 실험에서는 -0.80 V의 전착전위에서 각 금속들을 전착하였다. Fig. 2에 청정해수(Seawater 1)와 오염된 해수에서 얻은 ASV(Seawater 2)를 비교하여 나타내었다. 각 금속 이온에 대한 환원 피크는 시료 자체의 전처리 없이 잘 분리되어 얻어진 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에서 나타난 각 피크에 해당하는 금속 종을 확인하기 위하여 청정해수 바탕용액에 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온 용액을 각각 10 ppb 씩 되도록 해수에 첨가하고 벚김전압전류법을 행하여 각 금속 이온들의 환원전위를 확인하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Cu^{2+} 이온의 환원전위는 +0.38 V, Pb^{2+} 는 +0.08 V, Cd^{2+} 는 -0.14 V, 그리고 Zn^{2+} 이온의 환원전위는 -0.46 V vs. Ag/AgCl에서 서로 잘 분리되어 나타남으로서 해수 중 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온을 본 실험법에 의하여 동시 분리 정량할 수 있음을 확인하였다.

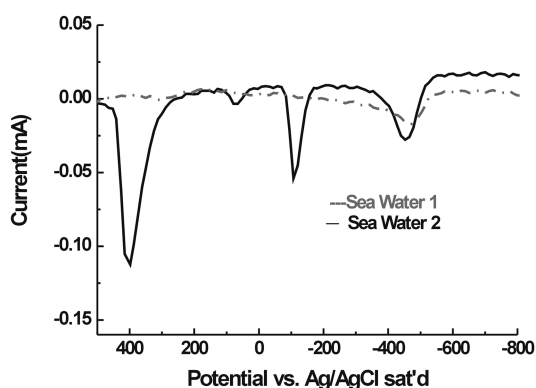


Fig. 2. Anodic stripping voltammograms obtained with Hg-GCRRDE in sea water; 1500 rpm of speed of rotation in the electrode; deposition potential -0.80 V vs. Ag/AgCl/Sat'd KCl; deposition time 10 min; scan rate 50 mV/s.

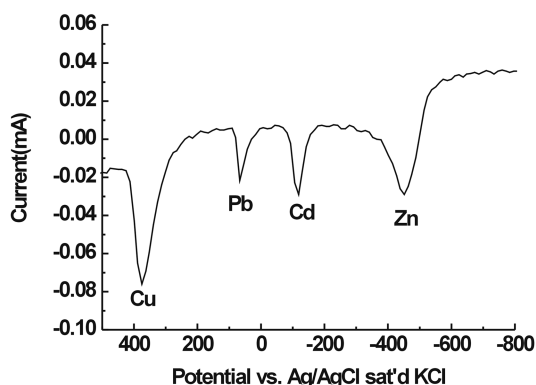


Fig. 3. Anodic stripping voltammogram obtained with Hg-GCRRDE in sea water spiked with 10 ppb of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions; 1500 rpm of speed of rotation in the electrode; deposition potential -0.80 V vs. Ag/AgCl/Sat'd KCl; deposition time 10 min; scan rate 50 mV/s.

3.2. 전착 시간에 따른 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온의 감응도

해수 시료 중 중금속을 Hg-GCRRDE로 정량할 경우 전착 시간에 따른 감응도를 조사하기 위하여 해수 시료 20 mL에 Cu, Pb, Cd, 및 Zn 표준 용액을 각각의 농도가 15 ppb 되도록 첨가하였다. 이 용액에 수은막 전극의 생성을 위하여 4.0×10^{-3} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 용액 0.2 mL를 첨가하고(최종 Hg^{2+} 농도 4.0×10^{-5} M) 이 시료에 N_2 를 통기시켜 O_2 를 제거한 후 GCRRDE를 장착하여 양극변위법을 실시하였다. 전극의 회전 속도를 1500 rpm으로 유지하고 각 금속들의 전착을 위하여 1분, 4분, 7분, 10분, 15분 및 20분간 -0.8 V에

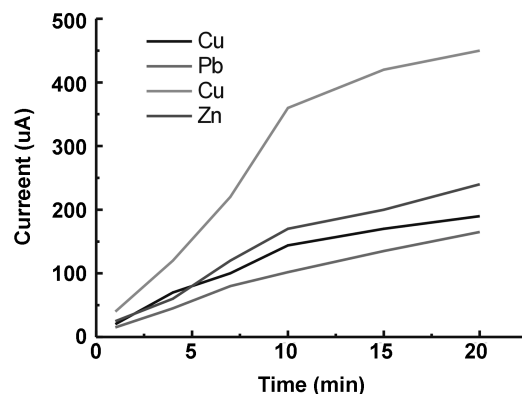


Fig. 4. Responses of Hg-GCRRDE for seawater spiked with 15 ppb of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} ion with respect to the deposition time; deposition potential -0.80 V vs. Ag/AgCl/Sat'd KCl; speed of rotation in the electrode 1500 rpm.

서 머무른 후 100 mV/s의 주사속도로 ASV를 실시하였다. ASV에서 얻어진 각 금속들의 전류치를 도시하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 전착 시간 10분까지는 각 금속의 전류치가 직선적으로 증가하나 10분 이상 전착시킨 경우 전류의 기울기가 완만해 짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 Hg-GCRRDE 사용 시 전착 시간이 길어지는 경우 전극면에 전착되는 각 금속들의 양이 많아져 시간에 따른 전착 효율이 감소되는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 해수 중 중금속의 정량 시 전착 시간은 10분으로 고정하였다.

3.3. RRDE의 회전속도에 따른 중금속의 감응도

해수 중에 존재하는 중금속인 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온의 동시정량을 위하여 Hg-GCRRDE를 사용하는 경우 전극의 회전 속도에 따른 전극의 감응도를 조사하였다. 청정해수 바탕용액에 Cu, Pb, Cd, 및 Zn의 표준용액을 각각 15 ppb 농도가 되도록 첨가하고 4.0×10^{-3} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 용액 0.2 mL를 넣은 후 10분간 -800 mV의 전위를 걸어주면서 전극의 회전 속도를 500, 1000, 1500, 및 2000 rpm으로 변화시켜 각 금속들의 전착을 행하였다. 전착 후 전극을 고정시키고 -0.80 V에서 10초 동안 머무른 후 -0.80 V에서 0.50 V까지 ASV를 행하여 전류전압곡선으로 전극회전속도 변화에 따른 각 금속에 대한 전류치를 도시하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 전극의 회전속도가 증가하는 경우 각 금속들의 전류치가 증가하는 경향을 보이나 실험상의 효율을 고려하여 전극의 회전 속도를 1500 rpm으로 고정하여 정량을 행하였다.

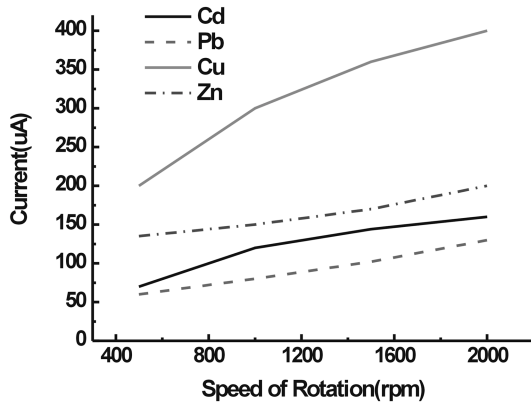


Fig. 5. Responses of Hg-GCRRDE for seawater containing Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} ion vs. speed of rotation in the electrode; deposition potential -0.80 V vs. Ag/AgCl/Sat'd KCl; deposition time 10 min; concentration of metals 15 ppb.

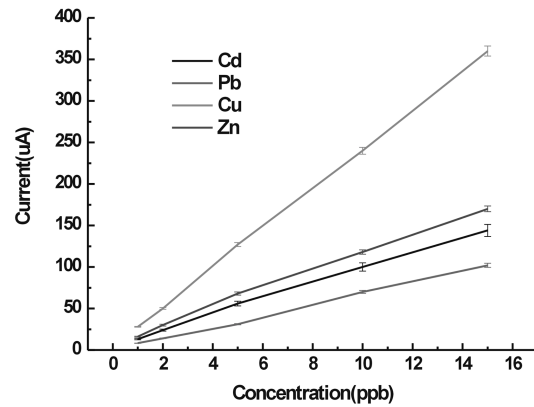


Fig. 6. Calibration curves of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions.

3.4. 검량선 작성

해수 중 각 중금속들의 정량을 위하여 청정해수 바탕용액 20 mL에 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온의 농도가 각각 1, 2, 5, 10, 및 15 ppb씩 되도록 첨가하고 4.0×10^{-3} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 용액 0.2 mL을 가하였다. 이용액에 -0.80 V의 전위를 10분간 가하고 -0.80 V에서 10초 동안 정취한 후 각 농도의 용액에 대한 -0.80 V에서 500 mV vs. Ag/AgCl 범위의 ASV를 행하였다.

전압전류곡선에서 얻어진 각 이온들의 피크 높이로부터 검량선을 작성하여 Fig. 6에 나타내었다. 해수 시료에 함유된 중금속 이온들의 양은 검량선을 기준으로 결정하였으며, Table 1에 그 결과를 나타내었다.

3.5. 해수 중 자유금속 이온 및 총 용존 금속 정량

해수 중 자유금속이온들의 양을 측정하기 위하여 해수 시료 20 mL에 4.0×10^{-5} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 용액 0.2 mL을 첨가한 후 이 시료에 N_2 를 통기시켜 O_2 를 제거한 후 Glassy carbon rotating ring disk 전극을 장착

Table 1. Free ion and dissolved total metal concentration measured by ASV and HRICP/MS in Ulsan coastal seawaters, respectively ($\mu\text{g/l}$)

Station	Salinity (%)	Cu		Pb		Cd		Zn	
		ASV	Total	ASV	Total	ASV	Total	ASV	Total
st.1	31.8	0.25	0.45	0.24	0.34	0.19	0.02	2.0	1.1
st.2	29.4	0.21	1.19	0.41	0.18	0.14	0.11	1.1	1.7
st.3	31.9	0.95	1.96	0.35	1.03	0.83	0.82	13.4	10.4
st.4	32.1	0.65	0.99	0.35	0.94	0.69	1.51	12.2	8.4
st.5	30.6	3.11	2.55	1.52	3.56	2.76	2.75	83.6	52.2
st.6	32.3	2.77	3.22	1.78	6.90	0.92	1.10	24.8	16.4
st.7	32.4	1.02	1.26	0.91	1.10	0.15	0.22	1.2	4.6
st.8	32.5	1.67	0.52	5.18*	0.28	0.13	0.03	0.9	2.1
st.9	29.0	0.69	1.74	0.13	0.36	0.16	0.26	7.3	8.5
st.10	19.8	0.08	1.68	0.30	0.55	0.13	0.13	2.1	10.0
st.11	31.0	0.49	0.95	0.44	0.16	0.19	0.19	2.4	3.5
st.12	28.0	0.25	0.90	0.44	0.28	0.10	0.10	3.5	5.1
st.13	32.1	1.16	0.62	0.29	0.75	0.05	0.05	2.0	4.6
st.14	30.6	21.62*	0.64	11.79*	0.16	0.10	0.06	0.2	2.5
st.15	29.1	1.66	2.79	0.30	0.53	0.34	0.26	28.6	16.0
st.16	29.1	0.34	1.03	0.15	0.30	0.21	0.71	2.7	3.2

* : regarded as contaminated

하여 양극벚김법을 실시하였다. 전극의 회전 속도는 감도를 고려하여 1500 rpm으로 유지하였으며 -0.80 V의 전위를 10분간 걸어서 각 금속들을 전착하고 평형상태를 얻기 위하여 10초간 전착전위에 머무른 후 100 mV/s의 주사속도로 0.50 V까지 주사하여 벚김전압전류곡선을 얻었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 해수 시료의 벚김전압전류곡선에서의 각 원소에 해당하는 피크는 비교적 잘 분리된 상태로 얻을 수 있었다. 표준물질 가법으로 각 자유금속이온의 농도를 3회씩 측정하여 검량선을 작성하였으며 벚김전압전류곡선에서 얻어진 각 원소의 피크 크기와 농도를 도시하여 Fig. 6에 나타내었다. 검량선에서 각 금속의 전류크기(y , mA)는 각 자유금속의 농도에 대하여 $y=1.547[\text{Cd}]+0.0064(\text{R}=0.997)$, $y=3.542[\text{Pb}]+0.0098(\text{R}=0.998)$, $y=3.969[\text{Zn}]+0.0238(\text{R}=0.999)$, 그리고 $y=5.613[\text{Cu}]+0.0114(\text{R}=0.998)$ 의 식으로 표시되었다. 검출한계(3σ)는 Cu^{2+} 는 0.02 ppb, Cd^{2+} 은 0.05 ppb, Pb^{2+} 는 0.10 ppb, 그리고 Zn^{2+} 이온은 0.04 ppb였다. 이미 작성된 검량선(Fig. 6)에서의 피크 크기를 이용하여 각 자유금속이온들의 농도를 결정하였으며 동위원소 희석법에 의하여 ICP/MS로 측정된 총 용존 금속의 양을 측정하여 다음의 Table 1에 나타내었다.

측정된 자유금속 이온의 농도는 Cu의 경우 0.08-3.11 $\mu\text{g/l}$ (평균 1.02 $\mu\text{g/l}$)이고 Pb는 0.13-1.78 $\mu\text{g/l}$ (평균 0.54 $\mu\text{g/l}$), Cd는 0.07-4.14 $\mu\text{g/l}$ (평균 0.66 $\mu\text{g/l}$) 범위 그리고 Zn는 0.22-83.6 $\mu\text{g/l}$ (평균 11.76 $\mu\text{g/l}$) 범위였다. 지점별로는 모든 금속에서 정점 3-6까지의 온산만 내 지점에서는 높은 농도를 보이고 Cd, Zn의 경우 정점 15에서도 높은 농도를 보였다. 대체적인 농도 경향성은 총 용존 금속 농도 분포와 유사한 경향을 보였다. 측정된 총 용존 금속에서 금속 이온 농도가 차지하는 비중은 Cu의 경우 17.7-86.1%(평균 51.5%), Pb는 25.8-83%(평균 48.1%), Cd는 29.1-101.2%(77.3%) 그리고 Zn는 20.7-86.2%(평균 55.7%) 범위였다. 금속 이온 농도가 총 용존 금속 농도보다 큰 경우는 계산에서 제외하였다. 각 금속 이온이 차지하는 비율이 지역적으로 매우 다른 것은 연안 해역에서의 금속 유기화합물이 다양하게 분포함을 의미한다.

4. 결 론

해수 시료에 함유된 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} 들의 동시 중분리정량을 위하여 in-situ로 형성된 Hg박

막-GCRRDE를 사용한 양극벚김순환전압전류곡선법에 대한 조건을 최적화하였다. 최적화된 전착전위는 -800 mV, 전착시간은 10분, 전극의 회전 속도는 1500 rpm이었으며 Cu^{2+} 이온의 환원전위는 +0.38 mV, Pb^{2+} 는 +0.08 V, Cd^{2+} 는 -0.14 V, 그리고 Zn^{2+} 이온의 환원전위는 -0.46 V vs. Ag/AgCl에서 서로 잘 분리되어 나타남으로서 해수 중 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온을 본 실험법에 의하여 동시 분리 정량할 수 있음을 확인하였다. 상대표준편차로 나타난 본 정량법의 정확도는 3.0% 이하로 나타났으며 검출한계는 Cu^{2+} 는 0.02 ppb, Cd^{2+} 은 0.05 ppb, Pb^{2+} 는 0.10 ppb, 그리고 Zn^{2+} 이온은 0.04 ppb였다. 측정된 자유금속 이온의 농도와 HR ICP/MS에 의하여 측정된 총 용존 금속의 양으로부터 각 금속 이온이 차지하는 비율이 지역적으로 매우 다른 것은 연안 해역에서의 금속 유기화합물이 다양하게 분포함을 알 수 있었다. 이 방법은 간편하고 정확하게 해수 중 자유이온종의 동시분리정량을 효과적으로 행할 수 있는 방법으로 사용할 수 있을 것이다.

사 사

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2001-00084) 및 환경부 차세대핵심환경기술개발사업(No. 03-1-10-2-01)의 지원에 의해 수행되었음.

References

1. O. Abollino, M. Aceto, G. Sacchero, C. Sarzanini, *Anal. Chimica Acta*, **1995**, 305, 200-206.
2. Mi-Sook, Jeong-Sik Yeom, Jang-Hee Yoon, Euh-Duck Jeong and Yoon-Bo Shim, *Bull. Kor. Chem., Soc.*, **2003**, 24, 948-952.
3. Young-Tae Kong, Gyeong-Hee Choi, Mi-Sook Won, and Yoon-Bo Shim, *Chemistry Lett.*, **2002**, 54-61.
4. C. Locatelli, G. Torsi, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 509, 80-89.
5. G. E. Batley, *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 124, 121-129.
6. C. Colombo, C.M.G. van den Berg, *Analytica Chimica Acta*, **1997**, 337, 29-40.
7. C. Brihaye, G. Gillain and G. Duyckaerts, *Anal. Chim. Acta*, **1983**, 148, 51-57.
8. E. Barendrecht, *Electroanal. Chem.*, **1967**, 2, 53.
9. D.K. Roe and J.E.A. Toni, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 1503.

10. K.W. Gardiner and L.B. Rogers, *Anal. Chem.*, **1953**, 25, 1393.
11. T.Yoshimori and F.J. Miller, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 20,
12. S.P. Perone and K.K. Davenport, *J. Electroanal. Chem.*, **1966**, 12, 269.
13. H.E. Zittle and F.J. Miller, *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 200
14. T. Yoshimori, M. Arakawa and T. Takeuchi, *Talanta*, **1965**, 12, 147.
15. T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **1970**, 27, 273-281.
16. 최만식, 이창복, 신형선, 특정기초연구 보고서, **2003**, R01-2001-00084.