

Glassy Carbon 전극에서의 벗김 전압-전류법을 이용한 2-Amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate의 분석과 전극 반응 메카니즘의 연구

沈允輔[†] · 朴德洙 · 崔星洛 · 元美淑

부산대학교 자연과학대학 화학과

(1987. 7. 20 접수)

Analysis and Mechanistic Investigation of Redox Process of 2-Amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate by Adsorptive Stripping Voltammetry on Glassy Carbon Electrode

Yoon-Bo Shim[†], Duk-Soo Park, Sung-Nak Choi, and Mi-Sook Won

Department of Chemistry, College of Natural Science, Pusan National

University, Pusan 607, Korea.

(Received July 20, 1987)

요 약 많은 금속이온들에 대한 킬레이트시약으로 알려진 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate (acdc) 음이온의 전기화학적 거동을 직류 플라로 그래피, 순환 전압전류법 및 양극 벗김 전압 전류법을 사용하여 수용액 및 아세톤 용액에서 각각 조사하였다. 수용액에서 glassy carbon 전극을 사용하였을 때 +0.25V vs. SCE에서 1전자 산화반응을 거쳐 acdc의 이합체가 생성됨을 확인하였으며 이 이합체는 glassy carbon 전극 표면에 석출되어 흡착이 일어남을 알 수 있었다. 이 흡착된 이합체가 +0.80V에서 2전자 산화반응을 거쳐 S가 환원자 유리된 고리를 형성하는 반응이 일어남을 알았다. 이러한 이합체 생성반응을 이용하여 이 화합물의 흡착성 양극 벗김 전압전류법에 의한 분석법을 조사하였다. 직류플라로그래피를 사용한 벗김 전압-전류법에 의해 검량선을 얻은 결과 $3 \times 10^{-5} \text{M} \sim 1 \times 10^{-6} \text{M}$ 사이에서 좋은 직선성을 얻을 수 있었으며 확산전류법 사용한 분석법에 비해 약 100배 가량 분석감도가 증진됨을 알 수 있었다. 이때 검출한계는 $2.5 \times 10^{-7} \text{M}$ 이었으며 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 에서의 상대 표준편차는 $\pm 4.1\%$ 이었다.

ABSTRACT. The electrochemical behavior of 2-Amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate (acdc) was investigated by the use of polarography, cyclic voltammetry and cathodic stripping voltammetry at glassy carbon electrode. In this study, it was found that the dimer of the acdc was deposited on the glassy carbon electrode via one-electron oxidation process at +0.25V vs. SCE. The ring formation between two dithio group occurs along with the elimination of one sulfur atom. The elimination of sulfur atom occurs via two electron oxidation process at +0.8V vs. SCE. The most sensitive cathodic stripping peak due to the formation of the dimer was observed at -0.85V vs. SCE. The peak relationship between current and concentration was fairly linear in the range of $3 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{M}$. The preconcentration procedure enhanced the sensitivity about 100 times for the analysis of acdc using diffusion current. Detection limit was found to be $2.5 \times 10^{-7} \text{M}$ and relative standard deviation was $\pm 4.1\%$ at $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$ DC polarography.

서 론

유기화합물들의 고체전극표면에서의 흡착현상은 이들 전기화학적 성질을 조사하기 위한 측정을 방해하고 측정자료의 해석을 어렵게 하기 때문에 일반적으로 바람직하지 못한 현상으로 알려져 왔다¹. 그러나, 최근 전극표면에서의 유기물 흡착 현상은 전기적 촉매를 위한 전극표면처리의 수단으로 사용될 뿐만 아니라 흡착현상을 이용하여 극미량 분석이 가능하게 되었다. Brown 등은 9, 10-phenanthrene, quinone 유사물들의 경우 분석종을 전극에 흡착시켜 사전 농축시켰을 때 전기화학적 감응도가 흡착시키지 않았을 경우에 비해 훨씬 증가한다는 사실을 이용하여 이들의 극미량 분석을 실시한 바 있다². 이와 같은 분석종의 전극표면 흡착에 의한 농축 분석법을 흡착성 벗김 전압 전류법(adsorptive stripping voltammetry, ASV.)이라 하여 최근 많은 연구가 행해지고 있다. 예를 들면 rivoflavin³과 thiourea⁴의 경우 이 방법을 통해 $2 \times 10^{-11} M$ 의 검출한계까지 분석이 가능하였으며, 그 밖에 생체 활성 물질인 morphin 등의 화합물 역시 이 방법으로 분석이 가능한 것으로 보고 되어 있다⁵. 이러한 유기물 및 생체활성물질 외에도 금속이온의 경우 이들과 착물을 형성하는 배위자들과 반응시켜 전극표면에 흡착이 가능한 전극표면 활성물질들을 형성시킨 후 이 착물을 전극표면에 흡착시켜 정량한 예도 있다⁶⁻⁹.

일반적으로 dithio 기를 가진 화합물들은 비활성 금속 전극에서 산화에 의해 이합체 형태로 안정하게 존재한다고 보고된 바 있다¹⁰. 그러나 탄소 전극을 사용할 경우 이합체화 반응자체 뿐만 아니라 형성된 이합체가 전극면에 흡착이 일어나는 경우가 많아 전기화학적 거동이 매우 복잡하여 실험자료의 해석이 어렵다¹¹. 이들 dithio 화합물중 킬레이트 시약으로 널리 사용되고 있는 $-NH_2$ 기와 $-C \begin{matrix} S \\ \diagup \\ S \end{matrix}$ 기를 갖는 acdc 염 및 그의 수소형인 2-Imino-cyclopentane-dithiocarboxylic acid (icdc)에 대한 전기화학적 거동 및 전극 흡착메카니즘을 조사하였으며, 또한 이

흡착 현상을 이용하여 디치오기를 가진 acdc의 정량법을 개발하였다. glassy carbon 전극을 사용한 선형주사 전압전류법(linear sweep voltammetry; LSV) 및 환원 벗김 전압전류법(cathodic stripping voltammetry; CSV)을 통해 흡착유무를 확인하였으며 이 흡착 메카니즘을 조사하기 위해 DC 폴라로그래피, LSV, 순환 전압전류법(cyclic voltammetry; CV) 및 일정 전위 전기량법(controlled potential coulometry) 등을 아세트 및 수용액중에서 행하였다. 또한, 분석의 최적 조건 즉, CSV에서 피크 높이에 대한 pH, 분석질 용액의 농도, 사전 농축시간, 전극의 회전 속도 및 전압 주사 속도등의 변수의 영향에 대해 검토하였으며, 전극표면의 흡착에 영향을 미칠 것으로 예상되는 제면 활성제, $-NH_2$ 와 $-S$ 기를 갖는 몇가지 화합물 및 착물형성을 하는 Cu^{2+} 이온등에 대해 방해작용을 검토하였다. 또한 분석최적 조건하에서 DC 폴라로그래프 장치를 사용하여 검량선을 작성하고 검출한계를 조사하였다.

실 험

(1) 시 약

실험에 사용한 유기리간드 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate (acdc)의 암모늄염과 2-Iminocyclopentane-dithiocarboxylic acid (icdc) 및 이합체인 di (2-imino-cyclopentylidene mercapto methyl) disulfide (dicd)는 이미 보고되어 있는 방법¹²에 따라 합성하여 감압 건조시켜 사용하였다. 이들 화합물들의 순도는 IR, NMR¹³, 녹는점 측정 및 원소분석(이합체의 경우)을 통해 확인하였다. 이합체의 원소 분석 결과는 다음과 같다. $C_6H_{14}S_4N_2 \cdot H_2O$; Calc; C=43.35%, N=8.43% H=4.84%, Found: C=43.35%, N=8.62%, H=4.92%

본 실험에 사용된 시약으로는 cyclopentene은 Aldrich 제품급시약을, D-penicillamine(D-pen)과 Pyrrolidine-dithiocarbonate(pdc)는 Fluka 제품급시약을, 기타 다른 시약 역시 시판용 제품급시약을 정제없이 사용하였다. 본 실험에 사용한 증류수는 1차 증류수를 이온교환수지를 사용하

여 탈염시킨 후 경질 유리기구를 사용하여 재 증류하여 사용하였다.

(2) 기기

(I) 플라로그래피법, 선형주사 전압전류법, 환원 벅길 전압전류법은 Yanaco *p*-8 형의 직류 플라로그래피를 사용하였으며, 순환전압전류법 및 전기량법은 EG & G PAR 사의 Model 273 potentiostat/Galvanostat 를 사용하였다.

모든 측정은 삼전극법으로 실험하였으며, 이때 사용된 기준전극은 Cl⁻의 방해 작용을 막기 위해 포화 칼로멜 전극에 0.1M NaClO₄ 염다리를 연결하였다. 작업 전극은 일본 Tokai 제품의 glassy carbon 전극 (GC-20: 면적 7.2mm² 길이 15cm)을 사용하였으며, 대전극으로는 백금선을 이용하였다. 전해병은 향온이 가능한 pyrex 제품을 제작 사용하였으며 측정 용액은 25±0.1°C로 향온시켰다. 매 측정 후 전극 표면은 600 mesh의 Al₂O₃로 연마한 후 증류수로 세척하여 사용하였으며, 사용하기 전에 산치리를 하였다. 아세톤 용액에서는 기준전극으로 0.1M LiCl를 아세톤용액에 녹여 만든 Ag/AgCl 전극을 사용하였다.

(II) 회전 전극의 제작: glassy carbon 전극 (GCE)을 회전시키기 위해 24V, 4,400rpm의 특성을 가진 모터를 이용하였으며, 모터 축은 테프론으로 절연시켜 황동을 연결한 후 GCE를 연결시켰다. GCE와 전압 전류 측정 장치와의 연결은 탄소 막대를 황동 축에 밀착시켜 사용하였다.

(3) 분석실험 방법

1×10⁻³M의 acdc를 측정 직전에 제조하여 필요한 농도로 희석시켜 사용하였으며, 매 측정시 희석용액은 0.1M NaClO₄를 포함하도록 제조하였다. 측정 용액중의 산소를 제거하기 위해 질소를 10분간 통기시킨 후 사용하였다. GCE는 측정 직전에 전압 전류 측정 장치에 연결하였으며 석출동안에도 계속 질소를 통기시켰다. 전압 주사범위는 +0.8V vs. SCE에서 -1.4V까지이며, 벅길 주사속도는 20mV/sec로 하였으며, 유리 탄소 전극의 회전은 석출 시간, 회전 속도를 설정한 후 질소 통기하에서 시켰으며, 전극

의 회전을 멈춘 후 30초간 정지시킨 뒤 전압-전류 곡선을 얻었다.

결과 및 고찰

(I) 수용액 및 아세톤에서의 acdc의 흡착 및 전기화학적 거동

Glassy carbon 전극을 사용하여 acdc의 선형 주사 전압 전류 곡선을 0.1M-NaClO₄ 용액에서 얻었다 (Fig. 1). 전압 주사 속도를 20mV/sec로 하고 전압을 +1.0V vs. SCE (이하 V로 표시)에서 -1.80V로 주사시켰을 때 +0.70V 및 +0.25V의 산화파와 -0.85V, -1.06V 및 -1.64V에서 환원파를 얻을 수 있었다. 그러나, 전위를 +0.00V에서 -1.8V까지 주사시켰을 경우에는 -1.06V 및 -1.60V의 환원파 얻을 수 있었으며 -0.85V의 파는 관찰되지 않았다. 따라서 -0.85V의 파를 확인키 위해 +0.8V에서 수분간 전기분해시킨 후 전압 전류 곡선을 얻었다. 그 결과 Fig. 2. 에서와 같이 농도의 변화에 따라 -0.85V에서 나타나는 파의 높이가 크게 증가함을 알 수 있었다. 이 때 농도 및 시간의 증가에 따라 커지는 피이크가 흡착 또는 기타 촉매 반응 등에 의한 것인지의 여부를 확

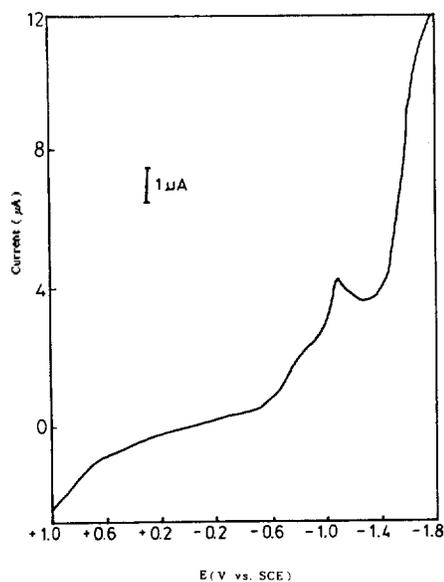


Fig. 1. Linear sweep voltammogram of acdc at 0.1M NaClO₄.

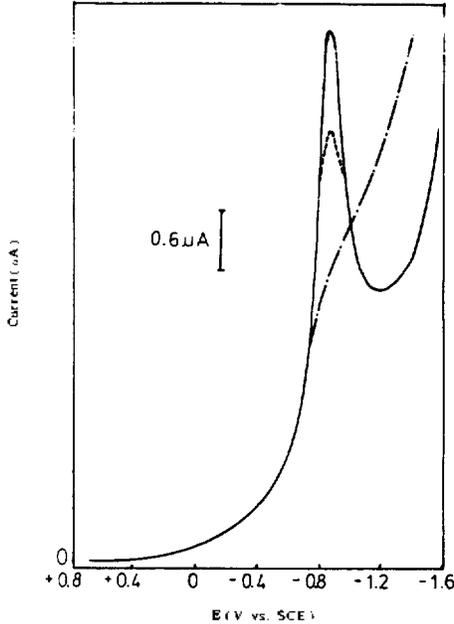


Fig. 2. Effect of acdc concentrations on cathodic stripping peak height at 0.1M NaClO₄.
 — : $3 \times 10^{-6}M$ --- : $2 \times 10^{-6}M$ ··· : $1 \times 10^{-6}M$
 scan rate = 20mV/sec, rotating rate = 660rpm, deposition time = 8min.

인키 위해 다음의 몇가지 실험을 하였으며, 그 결과 이 파가 흡착에 의한 것임을 알 수 있었다.

첫째, +0.8V에서 전기분해시킨 후 셀에서 GCE를 끄집어 내어 세척하고, 0.1M NaClO₄ 지지 전해질만이 있는 용액내로 옮겨서 CSV를 한 결과 -0.85V에서 피크가 검출되었다. 둘째, +0.8V에서 석출시킨 후 전극면을 살펴보면 전극면이 원래의 상태와는 달리 물질의 흡착을 육안으로 확인할 수 있었다. 이 흡착의 메커니즘을 조사하기 위해 수용액중에서 플라로 그래피, LSV, CV 및 전기량법을 사용하여 acdc의 전기 화학적 거동을 조사하였다. Fig. 3의 (c)는 pH 2.65의 Na₂HPO₄-시트릭 산 완충 용액에서 얻은 플라로그래프로 -0.32V와 -0.98V에서 2개의 파를 관찰할 수 있었다. Fig. 3의 (b)와 (a)는 pH=6.0 및 중성의 NaClO₄ 용액에서의 플라로그래프로 pH=6.0에서는 -0.52V와 -1.15V로 위의 두 파의 전위가 “-” 방향으로 이동하였으며, 0.1M NaClO₄의 중성 용액에서는 -0.52

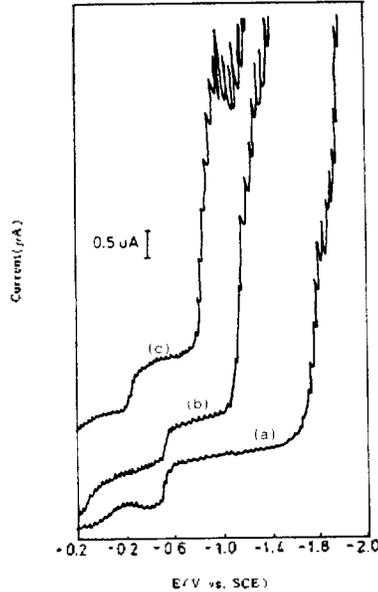


Fig. 3. Effect of pH on acdc polarogram ($5 \times 10^{-4}M$ acdc). (a) 0.1M NaClO₄. (b) pH=6.0; 0.1M citric acid-Na₂HPO₄. (c) pH=2.65; 0.1M citric acid-Na₂HPO₄.

V의 파는 전위가 변하지 않았으나 두번째 파는 -1.78V로 이동됨을 관찰할 수 있었다. 이 전위영역에서는 일반적으로 -NH₂기는 환원되지 않으므로 두개의 환원파는 디티오기의 환원에 의한 것으로 판단된다. 즉 pH가 높아짐에 따라 환원파의 위치가 “-” 전위 방향으로 이동이 일어나는 것은 S²⁻기를 갖는 cystine 등의 경우에서 이미 보고된¹⁴바와 같이 수용액중에서 수소이온의 영향에 의한 것임을 알 수 있었다. GCE를 작업 전극으로하여 $5 \times 10^{-4}M$ acdc 용액을 +1.0V에서 -1.4V까지 전압주사 속도를 20 mV/sec로 하여 음극 주사하였을 때 pH=2.65에서는 +0.7V 부근에서 하나의 산화파 및 -1.06V와 -1.40V에서 2개의 환원파가 나타났으며 pH=6.0에서는 pH=2.50에서의 피크 위치와 같았다. 그리고 0.1M의 NaClO₄ 용액을 지지 전해질로 사용한 중성용액에서는 Fig. 1에서와 같이 +0.7V 및 +0.3V 부근에서의 2개의 산화파와 -1.06V 및 -1.50V에서 환원파를 얻을 수가 있었으며 -0.85V에서 새로운 피크가

나타났다.

순환 전압 전류 곡선을 GCE를 사용하여 얻은 결과를 Fig. 4에 나타내었다. $1 \times 10^{-3} \text{M}$ acdc를 0.1M NaClO_4 를 지지전해질로 하여, 주사속도 70mV/sec 의 조건으로 0.0V 에서 시작하여 “-” 전위 방향으로 -1.4V 까지 처음 주사시켰을 때는 -1.05V 에서 1개의 환원 피크가 나타났으나 $+0.9 \text{V}$ 에서부터 주사를 시작하였을 경우 -1.05V 부근의 피크는 줄어들고 -0.85V 에서 새로운 피크가 나타났다. 이것은 암모늄 이온 대신 수소 이온이 결합된 icdc의 경우에도 나타나는 현상으로 특히 icdc의 경우 더욱 명확히 알 수 있었다. 이상에서 본 바와 같이 -0.85V 에서 새로이 나타나는 피크는 Fig. 4에서와 같이 $+0.25 \text{V}$ 및 $+0.65 \text{V}$ 에서의 두단계 산화반응을 거쳐 생성된 새로운 물질이 환원되는 것임을 알 수 있었다. 그리고 -0.85V 에서 새로이 나타나는 이 피크는 흡착 확인 실험에서 나타난 피크의 전위와도 일치한다. 지지전해질을 앞의 실험에 사용한 NaClO_4 대신에 0.1M HCl 을 사용하여 acdc의 농도를 $1 \times 10^{-3} \text{M}$, 주사속도가 70mV/sec 조건하에서 acdc의 순환 전압전류곡선을 얻었다. 이 경우 0.0V 부터 +전위 방향으로 $+1.0 \text{V}$ 까지 진행했을 때 $+0.46 \text{V}$, $+0.64 \text{V}$ 에서 2개의 산화피크를 가지며, $+1.0 \text{V}$ 에서 “-” 전위 방향으로 전압을 가했을 때 -0.67V , -0.9V , -1.04V 에서 3개의 음극 피크를 가진다. 그러나 이러한 강산성 조건하에서는 0.1M NaClO_4 지지전해질에서와는 달리 $+1.0 \text{V}$ 에서 산화시켰다가 “-” 전위 방향으로 진행했을 경우에도 커지는 피크가 없으므로 3개의 환원피크는 산화 생성물의 흡착에 의한 피크가 아님을 알 수 있었다.

이 경우 3개의 “-” 전위에서 나타나는 피크는 acdc 자체의 $-\text{SH}$ 기의 환원과 및 강 산성에서 미량 용해된 산화생성물의 피크로 생각된다. dithio기를 갖는 몇 가지 화합물의 경우 산화반응을 통해 이합체가 생성될 수 있음이 보고되어져 있다¹⁰. 따라서 본 실험 경우 수용액에서 전극 석출물 및 오오드 산화법에 의해 합성된 이합체등이 용해될 수 있는 아세톤 용액에서

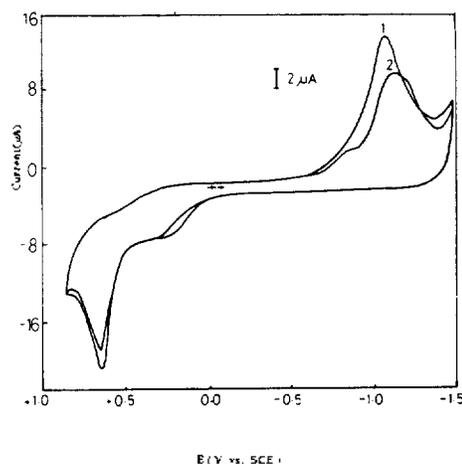
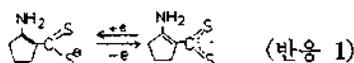


Fig. 4. Cyclic voltammogram of acdc ($1 \times 10^{-3} \text{M}$ acdc, 0.1M NaClO_4 , scan rate= 70mV/sec). (1) first scan. (2) second scan.

이들 acdc 단량체, 이합체 및 기타 전극석출 물질의 산화-환원 반응 메커니즘을 0.1M - NaClO_4 을 지지전해질로 하여 조사하였다. 이 때 사용한 작업전극으로는 glassy carbon 전극이었으며, 기준전극으로는 은/염화은 전극 (0.1M - LiCl /아세톤 용액) 그리고 대전극으로 백금선을 사용하여 acdc의 전기적 거동을 순환 전압-전류 곡선법으로 조사하였다. 위의 실험에서 $+0.17 \text{V}$, $+0.55 \text{V}$, $+0.74 \text{V}$ 및 $+0.98 \text{V}$ 의 산화 피크를 얻었으며 -0.4V , -0.64V 및 -0.95V 에서 환원 피크를 얻었다. 여기서 $+0.17 \text{V}$ 의 산화 피크는 일정 전압 전기량 측정법으로 1전자 반응임을 확인했으며, 주사속도를 20mV/sec 로 했을 때, 이 반응에 대응하는 환원 피크가 얻어졌다 (Fig. 5).

위의 자료로부터 1전자 산화반응이 진행되어 다음과 같은 라디칼 음이온이 반응 (1)과 같이 생성됨을 알 수 있었다.

여기서 dithio기에 라디칼이 생기는 증거로 acdc와 같이 dithio기를 갖는 pdc 염의 경우 역시 아



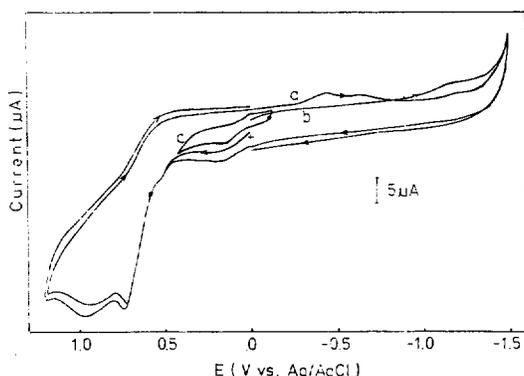


Fig. 5. Cyclic voltammograms of $1 \times 10^{-3} \text{M}$ acdc (0.1 M $\text{NaClO}_4/\text{acetone}$) with glassy carbon electrode. a) initial anodic scan at +0.00V vs. Ag/AgCl; scan rate, 100mV/sec. b) initial cathodic scan at +0.00V vs. Ag/AgCl; scan rate, 100mV/sec. c) formation of radical anion; scan rate, 20mV/sec.

세톤 용액중에서 +0.25V에서 1전자 산화반응에 의한 피크를 얻을 수 있었으나, 염의 형태가 아닌 수소형인 icdc의 경우에는 +0.25V 부근의 산화파를 관찰할 수 없었다. 또한 dithiocarbamate 화합물이 아세토니트릴 용액에서 라디칼 반응이 일어난다는 사실은 이미 보고된 바 있다¹⁵. 한편, 수용액에서 요오드 산화법에 의한 acdc의 이합체형성반응에 의한 침전생성반응이 1전자 반응으로 진행된다는 사실로부터 +0.25V에서 생성된 라디칼 종이 빠르게 이합체를 형

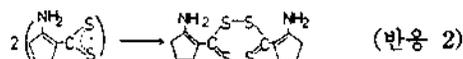
성할 것인가를 확인하기 위하여 다음 실험을 행하였다. acdc의 수용액에서 +0.45V 값으로 전위를 고정시킨 후 전기분해를 행한 결과 전극표면에 고체가 석출되어 흡착이 됨을 확인하였다. 이 전극 석출물질을 아세톤에 용해시켜 전기적 거동을 조사한 바 요오드 산화법에 의해 합성된 이합체¹²의 전기화학적 거동과 완전히 일치함을 알 수 있었다 (Table 1). 이합체의 환원피이크 (-1.03V)와 전극 석출물의 환원피이크 (-1.05V, -1.07V)의 사이에 생기는 0.04V 정도의 전위차는 이합체가 전극에서 석출될 때 발생하는 H^+ 이온의 영향에 의한 측정 오차로 생각 다.

아세톤 용액 중에서 acdc의 경우 라디칼 생성 반응의 피이크가 +0.17V에서 관찰되었으나 합성된 acdc 이합체 (died)와 수용액중에서 +0.45V에서 얻은 전극 석출물질의 경우에는 +0.17V 부근에서 아무런 피이크가 관찰되지 않았다. 그러나 +0.45V에서 얻은 물질과 이합체의 경우 "+"방향으로 계속 전위를 주사하면 +0.74V 및 +1.05V에서의 산화 피이크는 여전히 관찰되었다. 이것은 라디칼 생성반응이 일어날 수 있는 -S-자리가 이합체 형성에 의해 없어진 것을 보여준다. 그리고 이들 화합물의 경우 전압을 0.00V에서 +1.2V 전위까지 주사 후 -1.0V을 지나 다시 한번 "+"전위 방향으로 순환 주사시켰을 때 +0.10V에서 새로운 파가 얻어졌다. 이것은 -1.0V 이상의 전압을 가했을 경우에만 나

Table 1. The redox potential of acdc, dimer, and deposition product at +0.45V, +0.8V (vs. Ag/AgCl in acetone) on the glassy carbon electrode

reaction	a c d c		dimer ¹²		deposition product			
	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	at +0.45V		at +0.8V	
					E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}
$\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{CS}_2 \xrightleftharpoons[+e]{-e} \text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{CS}_2^-$	+0.17V							
$2 \text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{CS}_2 \rightarrow (\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{CS}_2)_2$								
$(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{CS}_2)_2 \xrightarrow{-2e} (\text{NHC}_5\text{H}_6)_2\text{C}_2\text{S}_3 + \text{S}$	+0.74V		+0.75V		+0.77V			
$(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_6)_2\text{C}_2\text{S}_3 \xrightarrow{-2e} (\text{NHC}_5\text{H}_6)_2\text{C}_2\text{S}_3 + 2\text{H}^+$	+0.98V		+1.03V		+1.05V		+1.07V	
The reduction of eliminated S atom.		-0.4V -0.6V		-0.35V -0.55V		-0.42V -0.63V		

타나는 피이크로 $-1.0V$ 에서의 환원에 대응하는 산화파 임을 알 수 있었다. 이러한 사실들로부터 $+0.17V$ 에서 1전자 산화반응을 거쳐 라디칼종을 생성하고(반응1), 이 라디칼 종은 아래 반응 2와 같이 이합체를 형성함을 알 수 있었다.



이러한 이합체 생성 반응으로 인해 $+0.17V$ 에서의 라디칼 생성 반응이 완전히 가역적이지 못한 것으로 믿어진다(Fig.5.c). Fig.5에서 보이는 $+0.55V$ 의 약한 산화파는 생성된 이합체의 흡착파로써 acdc가 일정 농도범위를 벗어나면 이 피이크는 관찰되지 않았다. 즉, 농도가 매우 진한 경우($5 \times 10^{-3}M$ 이상) 또는 매우 묽은 경우($1 \times 10^{-5}M$ 이하)에서는 이 피이크가 관찰되지 않았으며, 이 농도범위 내에서 농도에 따른 피이크 높이의 변화가 없었다. $+0.74V$ 의 acdc의 산화 피이크는 일정 전압전기방법에 의해 2전자 반응임을 알 수 있었다. 이 경우 “+” 전위 방향으로 전압주사 범위를 넓혀서 관찰할 경우 Fig.6.d 같이 $+0.74V$ 이상의 산화전위까지 전위를 주사할 경우에만 $-0.4V$ 및 $-0.67V$ 의 환원파가 나타남을 관찰할 수 있었다. 그러나 Fig.5.b 및 Fig.6에서 보는 바와 같이 $+0.74V$ 의 전위를 가하지 않고 바로 $+0.74V$ 이하의 “+” 전위에서 “-” 전위 방향으로 전위를 가하면 앞에서 나타났던 $+0.74V$ 에 대응하는 $-0.4V$ 및 $-0.67V$ 의 피이크는 관찰되어지지 않았다. 이것은 $+0.17V$ 에서 생성된 이합체가 $+0.74V$ 에서 2전자 산화반응을 거쳐 생긴 종이 환원됨으로 인해 생기는 것으로 믿어진다. 이로부터 $+0.74V$ 에서 산화되는 종의 구조는 이합체에 있는 이중결합의 두 황(S)원자가 고리를 형성하여 여섯 원자 고리화합물을 이루는 경우(반응 3a)와 한 개의 황(S)원자가 떨어져서 고리를 형성하는 다섯원자 고리 화합물(반응 2b)을 이루는 2가지 경우를 생각할 수 있다.

본 실험에서는 한 개의 황(S) 원자가 떨어져서 고리를 만드는 2전자 산화반응임을 acdc 용

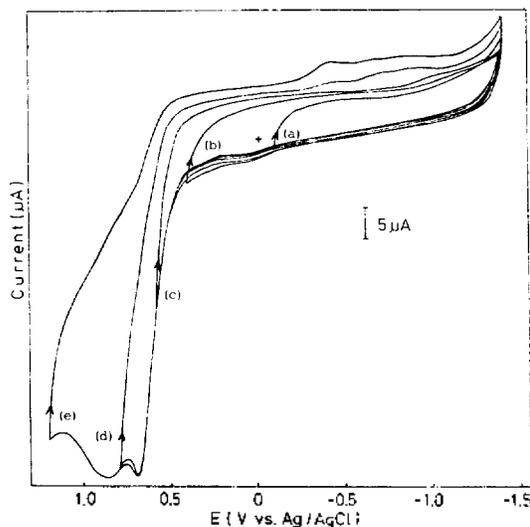
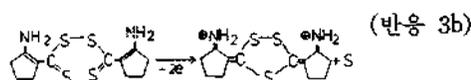
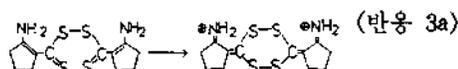


Fig. 6. The cyclic voltammograms of $1 \times 10^{-3}M$ acdc (0.1M NaClO₄/acetone) according to the change of initial scanning voltage. ((a) $-0.1V$ (b) $+0.45V$ (c) $+0.6V$ (d) $+0.8V$ (e) $+1.2V$); scan rate is 100mV/sec.



액에 유리 황의 첨가를 통해 확인하였으며, 이와 유사한 유기 반응들이 이미 많이 보고된 바 있다¹⁶. 즉, 위의 $-0.4V$ 및 $-0.67V$ 의 환원파는 아세톤 용액 중에서 acdc의 전극 반응 중 황(S) 원자를 첨가하여 주면 황원자의 첨가량에 따라 점차 증가됨을 확인하였다(Table 2). 그리고 수용액의 경우 $+0.85V$ 부근의 전위에서 전기분해를 시키면 전극표면에 많은 양의 고체가 흡착됨을 확인할 수 있었다. 이 $+0.85V$ 에서 전기분해 시켜 얻은 물질을 아세톤에 녹여 전기적 기동을 조사한 결과 수용액중에서 $+0.45V$ 에서 석출시킨 물질과는 달리 $+0.17V$, $+0.55V$ 및 $+0.74V$ 의 피이크는 없어지고 단지 $+1.05V$ 에서의 산화피이크만을 관찰할 수 있었다

Table 2. The peak current of $5 \times 10^{-4}M$ acdc at $-0.4V$ and $-0.67V$ vs. Ag/AgCl in the presence of $1 \times 10^{-5}M$ sulfur atoms

compounds	peaks			
	first peak $E_{pc}(V)$	$i_{pc}(uA)$	second peak $E_{pc}(V)$	$i_{pc}(uA)$
acdc only	-0.4	2.0	-0.67	3.5
+sulfur 5ml	-0.4	3.1	-0.67	5.0
+sulfur 10ml	-0.4	3.8	-0.67	6.4
+sulfur 20ml	-0.4	6.0	-0.67	12.0

(Table 1). 이는 지금까지의 설명을 더욱 명확히 해준다. 그리고 $+0.98V$ 의 산화파는 다음 실험을 통해 확인하였다. 즉 acdc와 유사한 구조로 아민기가 없는 pdc의 아세톤 용액에서의 산화 피이크가 $+1.0V$ 부근에는 없었으며 반면 dithio 기가 없고 아민기만을 갖는 아닐린의 아세톤 용액에서의 산화 피이크가 $+1.1V$ 부근에서 나오며 이미 보고된 수용액 중의 아닐린의 산화반응의 전위위치와 유사한 것 등으로 미루어 $+0.98V$ 의 산화피이크는 잠정적으로 산화파로 확인하였다. 또 acdc 전체의 환원 반응에 의한 $-0.95V$ 의 피이크는 acdc, $+0.45V$ 및 $+0.8V$ 에서의 전극석출물, 그리고 합성한 이합체 모두에서 공통적으로 나타났으며 acdc를 산화시키지 않았을 경우에도 나타났다. 이상의 조사를 종합하여 Table 1에 나타내었다. 또한 이와 같은 acdc의 수용액에서 탄소 전극에의 흡착을 이용하여 acdc의 벗김 전압전류법에 의한 분석법의 최적조건을 검토하였다.

(2) 분석 조건 검토

acdc의 벗김 전압-전류법에 의한 최적 조건을 검토하기 위해 몇가지 실험을 행하였다. 즉, $2.5 \times 10^{-5}M$ acdc를 석출 시간을 4, 8, 12, 16분으로 변화시켜 피이크 높이의 변화를 알아본 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 석출 전위를 $+0.8V$, scan 속도 $20mV/sec$ 로 하여 측정하였을 때 12분까지는 시간에 따라 피이크가 직선적으로 증가하다가 14분 이상에서는 더 이상 증가하지 않고 오히려 감소하였다. 이는 전극 회전속도가 880rpm 일 때 $2.5 \times 10^{-5}M$ 에서는 12분이 지나면 전극면에 더 이상 흡착될 자리가 없기 때문이다.

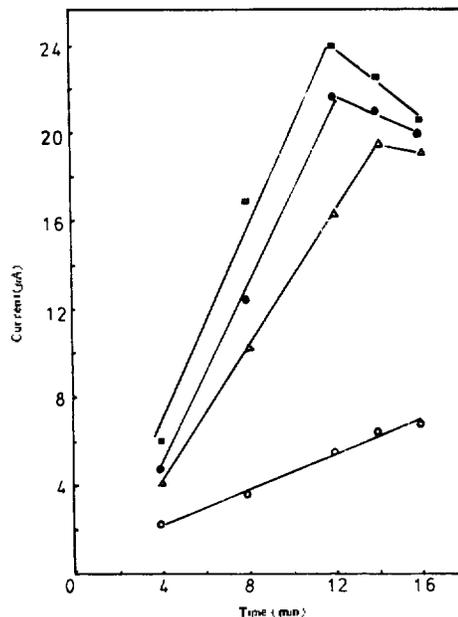


Fig. 7. Effect of peak height vs. rotating rate and deposition time (acdc $2.5 \times 10^{-5}M$, $0.1M$ NaClO, scan rate $20mV/sec$). (□) 880rpm. (○) 660rpm. (△) 440rpm. (●) N_2 purge.

같은 조건에서 전극의 회전속도를 N_2 만을 통기시켰을 때와 440rpm, 660rpm, 880rpm으로 변화시키면서 피이크 크기를 조사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. N_2 만을 통기시켜 석출시켰을 때보다 전극을 회전시키면서 석출시켰을 때 피이크높이가 급격히 증가됨을 알 수 있다. 전극의 회전속도를 증가시키면 피이크의 크기가 증가하다가 880rpm 이상의 회전속도에서 더 이상 증가하지 않았다. 따라서 이 실험조건에서는 석출 시간 14분, 전극의 회전 속도는 880rpm이 최적 조건이 된다.

최적 pH 범위를 결정하기 위해 pH를 변화시켜 가면서 석출시켜 음극 주사를 실시한 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 pH 2.65에서는 $-0.85V$ 의 흡착 피이크가 나타나지 않았다. 즉 이 pH에서는 $-0.5V$, $-1.05V$, $-1.26V$ 의 세 위치에서 피이크 형태가 아닌 단순한 파의 형태로 얻어졌다. 이것은 낮은 pH 영역에서는 acdc의 이합체 형성이 어려워지기 때문이다. 그러나 pH가 6.0으로 높아지

게 되면 다른 피어크는 없어지고 $-0.85V$ 에서 예민한 피어크가 생기게 되어 정량이 가능하게 된다. 이때의 피어크 높이는 $0.1M NaClO_4$ 를 지지 전해질로 했을 경우와 같다. pH가 9 이상이 되면 $-1.12V$ 에서 피어크가 나타나기 시작하였으나 탄소 전극의 측정 가능 전압 범위를 벗어 나므로 측정이 어려웠다. 따라서 본 실험에서 조사한 acdc의 CSV 실험의 최적 pH 범위는 pH 6.0~8.0이었다.

$2 \times 10^{-5}M$ acdc를 주사속도를 40, 80, 120, 160, 200(mV/sec)로 변화시켰을 경우 피어크 높이의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 석출 전위를 $+0.8V$, 석출시간을 8분, 전극의 회전속도를 660rpm으로 하여 측정하였을 때 주사속도가 160mV/sec까지는 주사 속도에 따라 직선적으로 피어크의 높이가 증가하다가 160mV/sec 이상에서는 더 이상 증가되지 않았다.

측정의 감도를 알아 보기 위해 앞에서 조사한 최적조건에서 농도를 변화시키면서 피어크 높이의 변화를 조사하고 아울러 검출 한계를 살펴 보았다. 실험 결과로부터 측정의 최적 조건은 $0.1M$ 지지 전해질을 사용했을 경우 석출 전위는 $+0.8V$, 석출 시간 14분, 전극의 회전속도는 880rpm이었다. 측정 농도 범위를 결정하기 위해 농도에 따른 피어크 높이의 크기를 조사한 결과 $3 \times 10^{-5}M \sim 1.5 \times 10^{-5}M$ 범위와 $1 \times 10^{-6}M \sim 1 \times 10^{-6}M$ 범위에서 각각 다른 검량선 감도를 나타내었다. $3 \times 10^{-5}M \sim 1.5 \times 10^{-5}M$ 범위에서는 검량선 감도가 16.8 ± 0.12 이며, $1 \times 10^{-6}M \sim 1 \times 10^{-6}M$ 범위에서는 0.26 ± 0.023 으로 상당히 양호한 검량선을 얻었다. Fig. 10에 $1 \times 10^{-5}M \sim 1 \times 10^{-6}M$ 범위의 검량선을 나타내었으며, $5 \times 10^{-6}M$ 에서 상대표준편차는 $\pm 4.1\%$ 였다.

acdc의 농도가 $3 \times 10^{-5}M$ 이상이 되면 최적조건에서 오히려 피어크의 크기가 감소하였는데 이것은 고농도에서는 전극면에 붙어 있는 종들이 다시 떨어지기 때문으로 생각된다. 그리고 측정 한계는 최적조건에서 $2.5 \times 10^{-7}M$ 이었다. 시차 펄스 방법등을 사용하면 측정 한계는 훨씬 더 저농도까지 가능하게 될 것으로 믿어진다.

acdc의 흡착에 방해가 될 것으로 예상되며 흡

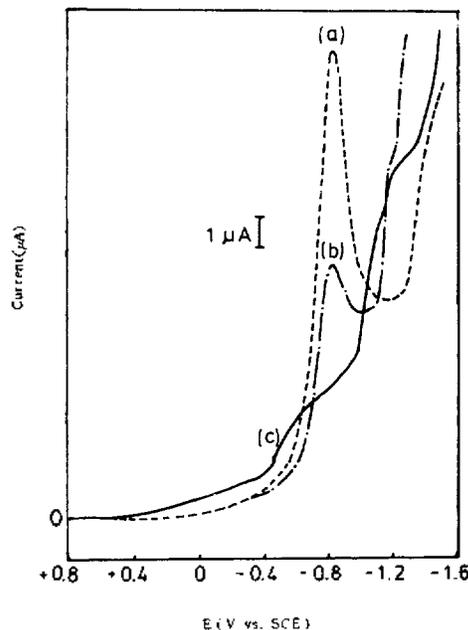


Fig. 8. Effect of pH on acdc cathodic stripping peak height ($1 \times 10^{-5}M$ acdc). (a) pH=6.0; $0.1M$ citric acid Na_2HPO_4 . (b) pH=4.5; $0.1M$ citric acid/ Na_2HPO_4 . (c) pH=2.65; $0.1M$ citric acid Na_2HPO_4 .

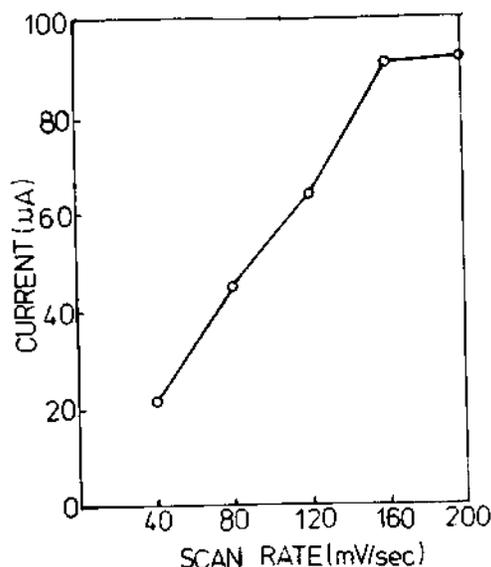


Fig. 9. Effect of scan rate on acdc cathodic stripping peak height at $0.1M NaClO_4$ ($2 \times 10^{-5}M$ acdc, rotating rate=660rpm, deposition time=8 min).

착될 경우 벗길 피어크가 검출 것으로 생각되는 계면활성제인 gelatin과 acdc와 유사한 작용기

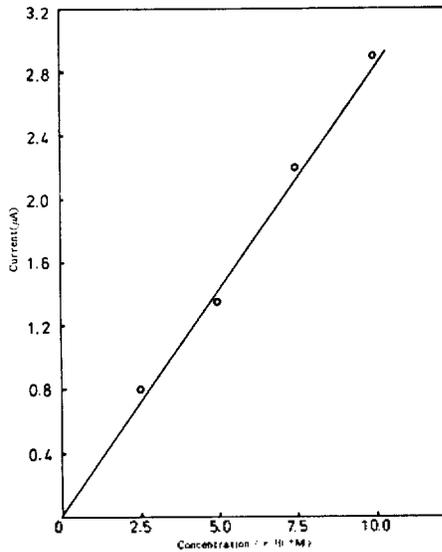


Fig. 10. Calibration curve of acdc cathodic stripping voltammogram (at 0.1M NaClO₄). scan rate=20mV/sec, deposition time=14min. rotating ime=880rpm.

Table 3. Effect of interfering materials

Compounds	i_p (μ A)	E_p (vs. sce)	ratio of interference
acdc only	21.8	-0.85	
dpa : acdc			
0.5 : 1	20.2	-0.85	0.07
1 : 1	18.6	-0.85	0.15
2 : 1	16.4	-0.85	0.25
3 : 1	14.8	-0.85	0.32
acdc only	22.1	-0.85	
+gelatin 0.5ml	21.1	-0.85	0.05
+gelatin 2ml	19.2	-0.85	0.13
acdc only	21.7	-0.85	
+cy8tine	21.8	-0.85	—
acdc only	21.5	-0.85	
+copper	2.8	-0.85	0.87
acdc only	22.0	-0.85	
+spdc	21.8	-0.85	—

를 가진 dpa, icdc와 Cu(II)를 acdc 용액에 가하여 피이크 높이의 변화를 조사하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 0. M NaClO₄를 지지

전해질로 사용하여 석출 시간을 30초, 석출 전위를 +0.8V, 주사속도를 20mV/sec, 회전 속도를 770rpm으로 두고 5×10⁻⁴M acdc에 대해 방해 성분의 효과를 알아본 결과 pdc는 acdc에 대한 피이크전류의 감소 효과가 나타나지 않았다. 이것은 pdc가 이합체를 형성한다 할지라도 전극에 흡착이 일어나지 않기 때문이다. 0.005% gelatin을 0.5ml 가했을 때 acdc만 존재할 때의 피이크보다 5.6%, 2ml를 가했을 때 12.4%의 피이크 높이가 감소되었다. 이것은 gelatin이 계면 활성제로서 acdc의 흡착을 억제시키기 때문이라고 생각된다. dpa의 경우 2.5×10⁻⁴M 첨가했을 때는 7.3%, 5×10⁻⁴M을 가했을 때는 14.7%, 1×10⁻³M을 가했을 때는 24.8%의 피이크 높이의 감소가 일어났다. 그리고 Cu(II)를 acdc와 0.5 : 1, 1 : 1, 2 : 1로 첨가하였을 때는 피이크의 높이가 당량비 만큼 감소하였다.

앞의 메커니즘 검토에서 살펴본 바와 같이 흡착과 이합체화 반응은 밀접한 관계가 있으므로 흡착 또는 이합체화반응을 방해하는 물질이 존재하면 피이크 높이에 영향을 미치는 것을 알았다.

감 사

본 논문은 1986년도 한국과학재단의 연구비 지원에 의한 것이며, 일부 문교부 기초과학연구소의 지원에 의해 이루어 졌음.

인 용 문 헌

1. A. J. Bard and Faulkner., "Electrochemical Method; Fundamentals and Application", Wiley, New York (1980).
2. Brown, A. P. and Anson, F. C. J., *Electroanalytical Chem.*, **92**, 133 (1978).
3. J. Wang, D. B. Lon, A. N. Farias and J. S. Mahmond, *Anal Chem.*, **57**, 158 (1985).
4. V. Stara and M. Kopanica, *Anal. Chem. Acta.*, **159**, 105 (1985).
5. C.F. Kolpin and Swofford, H. S., *Anal. Chem.*, **50**, 916 (1978).
6. N. K. Lam, R. Kulvoda, and M. Kopanica. *Anal. Chem. Acta.*, **154**, 59 (1983).
7. A. Braun and M. Z. Metzger, *Anal. Chem.*,

318. 321 (1984).
8. Van Der Berg, G. H. G. and Huang, Z. Q. *Anal. Chem.*, **56**, 238 (1984).
9. J. Wang and B. A. Feiha, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **12**, 225 (1984).
10. C. Scrimager and L. J. Dehayes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **14**, 125 (1978).
11. H. Monien and R. Bovenkerk, *Z. Anal. Chem.*, **52**, 33 (1980).
12. T. Takeshima, M. Yokyama, T. Iamamoto, M. Akano, and H. Asaba, *J. Org. Chem.*, **34**, 730 (1969).
13. Sung-Nak Choi and John R. Wasson, *Inorg. Chem.*, **14**, 1964 (1975).
14. Kolthoff and Lingane, "Polarography", Vol. II. 2nd Ed., Interscience publisher, Inc., 788 (1952).
15. T. L. Riechel, L. J. De Hayes, and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **15**, 1900 (1976).
16. A. M. Bond, and R. L. Martin, *Coord. Chem. Rev.* **54**, 23~98 (1984).
17. Sary A. Mabboff, *J. Chem. Edu.* **60**, 701 (1983).