

Indium-Morin 착물에 관한 흡착벗김전압전류법적 연구

孫世哲[†] · 嚴泰允 · 河英慶 · 鄭奇碩

한국원자력연구소

(1991. 3. 6 접수)

Adsorptive Stripping Voltammetry of Indium-Morin Complex

Se Chul Sohn[†], Tae Yoon Eom, Yeong Kyeong Ha, and Ki-Suk Jung

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

(Received March 6, 1991)

요약. In-Morin 착물에 대한 흡착벗김전압전류법적 연구를 HMDE를 사용하여 pH 3.20의 0.1 M 아세테이트 완충용액에서 수행하였다. 흡착 현상들을 미분펄스전압전류법으로 관찰하였으며, HMDE의 표면에 흡착된 착물의 환원 전류에 미치는 여러 분석 조건들에 관하여 논의하였다. 또한 여러 다른 금속이온들과 계면활성제의 방해효과에 관해서도 검토하였다. 본 연구에서의 검출한계는 90초의 흡착시간을 적용하였을 때 2.6 nM이었으며, 4 µg/l의 In을 7회 분석하였을 때 상대표준편차는 2.0%이었다.

ABSTRACT. A sensitive adsorptive stripping voltammetric study was investigated on the complex of indium with morin at a hanging mercury drop electrode in 0.1 M acetate buffer (pH 3.20) solution. The adsorption phenomena were observed by differential-pulse voltammetry. The effects of various analytical conditions were discussed on the reduction peak current of the adsorbed complex on the surface of HMDE. Interferences by other trace metals and surfactant were also discussed. Detection limit was 2.6 nM of indium after 90 second deposition time, and the relative standard deviation ($n=7$) at 4 µg/l indium was 2.0%.

서 론

전기화학적 분석방법 중의 하나인 벗김전압전류법(Stripping Voltammetry, SV)은 분석 감도나 선택성 등이 비교적 좋기 때문에, 음이온이나 양이온 또는 유기물의 미량 분석에 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 Hanging Mercury Drop Electrode(HMDE)를 사용한 SV법에서는 수은과 아말감을 잘 형성하지 않는 양이온에 대해서는 분석이 용이하지 않다.

최근에 개발된 흡착벗김전압전류법(Adsorptive Stripping Voltammetry, AdSV) 역시 금속 이온이나 유기물의 극미량 분석에 이용되고 있으며^{2,3}, 이 방법은 HMDE의 수은 표면에 전기적으로 활성인 금속착물을 일정시간 흡착 농축시킨 후, 음의 전위로 주사하는 동안 나타나는 흡착된 착물의 환원 전류를 측정하여 원하는 물질울 정량하는 방법으로, SV로는 분석하기 어려운 이온에 대해서도 분석 감도나 선

택성이 상당히 좋은 분석방법이다. 이 방법은 아말감을 형성할 수 있는 금속착물에 대해서는 이론적으로는 제한이 없으며 Al³⁺, Fe³⁺, Pt⁶⁺, Tc⁷⁺ 및 Ti³⁺ 등의 분석에 적용되고 있다.

한편 미량의 In 정량에는 원자흡수분광광도법⁹ 및 형광분석법¹⁰ 등이 이용되고 있으나 분석 감도가 높지 않고 비용도 많이 드는 단점이 있다. AdSV법을 이용한 미량의 In 분석에는 착화제로 Xylenol Orange¹¹, Cupferron¹² 및 8-Hydroxyquinoline¹³ 등을 이용한 연구가 보고된 바 있다.

본 연구에서는 착화제로 Morin을 사용하여 미분펄스흡착전압전류법(Differential-pulse Adsorptive Stripping Voltammetry, DPAdSV)으로 미량의 In을 정량하는 방법에 관하여 실험을 수행하였으며, 최대의 감도를 나타내는 분석상의 최적조건 및 In-Morin 착물의 산화환원 현상에 관하여 검토하였다.

실 험

기기 및 시약. 실험에 사용한 기기와 장치는 전보¹³와 같으며, 기준전극과 보조전극은 포화카로멜 전극(SCE)과 백금전극을 각각 사용하였다. 모든 실험에 사용한 물은 Milli-Q 장치(Millipore Co., Bedford, USA)를 통과한 증류수(저항치=18 MΩcm)를 사용하였다. In의 저장용액은 In 금속(Junsei, >99.99%)을 최소량의 진한 질산(Merck GR)에 녹인 후 증류수로 희석하여 1 mg/ml의 농도로 만들었으며 필요에 따라 희석하여 사용하였다. 지지 전해질로 사용한 아세트이트 완충용액은 초산 나트륨과 초산(Merck GR 또는 A.C.S.)을 써서 0.1 M 농도로 하였다. 0.001 M Morin 용액은 일정량의 Morin(Merck, proanalysis)을 에탄올(Merck GR)에 녹여 실험 당일 만들어 사용하였다. 그 외의 금속 표준용액은 원자흡수분광광도용 1000 ppm 표준용액(Junsei 또는 Fisher)을 필요에 따라 희석하여 사용하였다.

실험방법. 지지전해질인 0.1 M 아세트이트 완충 용액(pH=3.20) 25 ml를 전해조에 넣고 0.001 M morin 용액 50 μl를 가한 다음([Morin]= 2×10^{-6} M) 아르곤을 10분간 통과시켜 용존산소를 제거한다. 용액을 800 rpm의 속도로 저어주면서 -0.500 volt의 농축전위를 걸어주어 90초 동안 수은방울 표면에 Morin을 흡착시킨 다음, 저어주는 동작을 멈춘다. 15초 후에 음의 전위 방향으로 주사하여 Morin만이 포함된 용액에 대한 미분펄스전압전류 곡선(Differential-pulse Voltammogram, DPV)을 얻었다. Morin만이 포함된 위의 용액에 In 표준용액을 일정량 가한 후 새로운 수은방울 표면에 In-Morin 착물을 흡착시킨 다음 앞서의 방법대로 DPV를 얻었다. 본 실험에서 DPV의 Pulse height는 50 mV, 주사속도는 10 mV/sec이었으며 수은방울의 면적은 $1.39 \pm 0.03 \text{ mm}^2$ 실험온도는 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 이었다.

결과 및 고찰

순환전압전류법. 지지전해질인 pH 3.20의 0.1 M 아세트이트 완충용액에서 얻은 In-Morin 착물의 순환전압전류곡선(Cyclic Voltammogram, CV)을

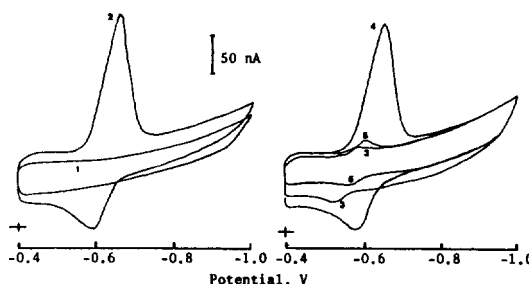


Fig. 1. Cyclic voltammograms of In-Morin complexes in 0.1 M acetate buffer (pH 3.20) solution. [Morin]= 2×10^{-6} M (1,2,4,5), 0 M (3); [In]=80 μg/l (2~5), 0(1); t_{dep} =90 sec(1~4), 0(5); scan rate=50 mV/sec; E_{dep} = -0.400 V.

Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 1은 지지전해질 용액에 2×10^{-6} M 농도의 Morin만이 포함된 경우로 -0.400~-1.000 volt 범위내에서 환원 및 산화피크가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이 용액에 In을 80 μg/l의 농도가 되게 가하면 2에서와 같이 -0.660 volt와 -0.590 volt에서 In-Morin 착물의 환원피크와 산화피크가 각각 나타나며 이와 같은 결과는 In-Morin 착물의 환원반응이 가역적으로 일어난다는 것을 의미한다. 3의 경우는 지지전해질에 80 μg/l의 In만을 가한 경우로 -0.580 volt와 -0.525 volt에서 각각 In의 환원 및 산화피크가 작게 나타남을 알 수 있다. 이 용액에 Morin을 가하면 2와 동일한 4의 CV를 얻을 수 있으며, 이와 같이 In만의 환원피크보다는 In-Morin 착물의 환원피크가 상당히 큰 것을 이용하여 미량의 In을 정량할 수 있다. 흡착시간이 90초인 경우에 비하여 흡착시간이 0인 경우는 5에서 알 수 있듯이 In-Morin 착물의 환원 피크 및 산화피크가 모두 양의 전위로 이동하며, 피크의 높이도 작아짐을 알 수 있다. 흡착된 In-Morin 착물의 환원피크 전류와 피크 전위에 미치는 주사속도의 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 환원피크 전류는 CV의 주사속도가 빨라질수록 커지는 경향을 보이나, 주사속도가 빠른 쪽에서의 환원피크 전류 증가폭은 둔화됨을 보이고 있다. 주사속도가 10~170 mV/sec인 범위에서 피크전류(i_p) 대 주사속도의 제곱근(\sqrt{v}) 사이에는 직선관계($r=0.998$)가 성립하였으며, 이 결과는 본 반응이 확산 지배적인 환원 반응임을 말해준다¹⁴. 산화피크 전위는 주사속도가

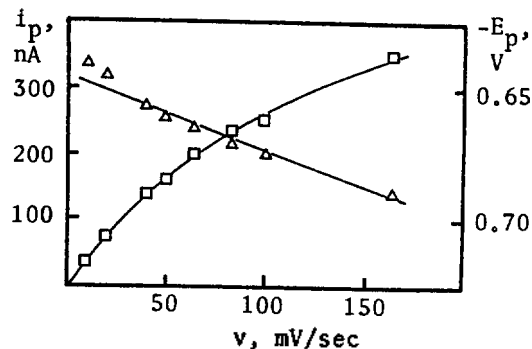


Fig. 2. Effect of the scan rate (V) on the peak height (i_p , □) and peak potential (E_p , △) of In-Morin complex. [Morin] = $2 \times 10^{-6} M$; [In] = $80 \mu\text{g/l}$; t_{dep} = 90 sec.

80 mV/sec 이하인 경우는 이동이 없었으나 80 mV/sec 이상이 되면 양의 전위로 이동하였으며, 환원 피크 전위는 주사속도가 빨라짐에 따라 점차 음의 전위로 이동함을 나타내었다. 이와 같은 피크전위의 이동은 In-Morin 착물의 환원산화과정이 주사속도가 빨라짐에 따라 점차 비가역성을 나타냄을 의미한다.

착화제 농도의 영향. 흡착벡전압전류곡선(Adsorptive Stripping Voltammogram)에서 착물의 환원전류 크기는 착물의 농축단계와 수은표면에서 일어나는 착물의 흡착 정도에 크게 의존한다. 착화제의 농도 영향은 Morin의 농도를 $2 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} M$ 범위에서 변화시키며 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. In-Morin 착물의 환원피크 전류는 Morin의 농도가 $1 \times 10^{-6} M$ 이 될 때까지는 Morin의 농도에 비례해 크게 증가함을 보이며, 이는 용액내의 Morin 농도의 증가에 기인된 In-Morin 착물의 증가 때문인 것으로 생각된다. Morin의 농도가 $2 \times 10^{-6} M$ 이상에서는 착화제의 농도 증가에 따른 환원피크 전류의 증가가 완만해지며, 이는 용액내에 존재하는 착물의 양에 비하여 자유 Morin의 양의 증가로 인하여 수은 표면에 흡착되는 착물의 농도가 상대적으로 작아지기 때문인 것으로 생각된다. 한편 용액내의 Morin의 농도가 $2 \times 10^{-6} M$ 될 때까지는 환원 피크 전위가 음의 방향으로 이동함을 보여주나 $2 \times 10^{-6} M$ 이상에서는 Morin 농도 변화에 따른 피크 전위의 변화가 작다. 이와 같은 결과는 용액내에서 In-Morin 착물이 형성됨을 의미하며 Morin의 농도

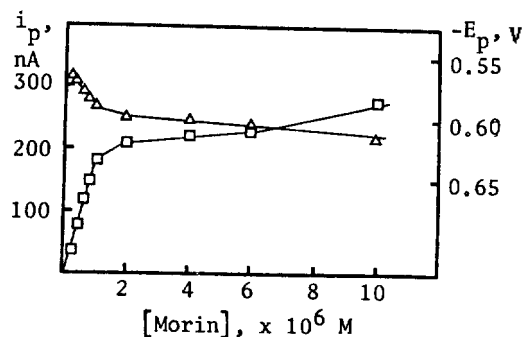


Fig. 3. Effect of Morin concentration of the peak height (□) and potential (△). [In] = $4 \mu\text{g/l}$; t_{dep} = 90 sec; E_{dep} = $-0.500 V$.

가 $2 \times 10^{-6} M$ 될 때까지는 착물형성에 따른 In의 안정화 효과가 크나 그 이상의 농도에서는 Morin의 농도가 증가해도 안정화 효과는 작아짐을 의미한다.

한편 Gao¹⁵가 제시한 다음과 같은 관계식을 이용하면 수은에 흡착된 착물의 조성을 구할 수 있다.

$$1/i = 1/i_{\max} + 1/i_{\max} \beta_n [X]^n$$

여기서 i 와 i_{\max} 는 각각 측정된 착물의 환원피크 전류와 금속이온이 모두 착물을 형성했을 때의 최대전류(maximum current)를 나타내며, β_n 은 착물의 조건부 안정도 상수, $[X]$ 는 착화제의 농도이다. In의 농도를 일정하게 하고 착화제의 농도를 변화시켰을 경우 $1/[\text{Morin}]^n$ 의 함수($n=1, 2, 3, 4 \dots$)에 대한 $1/i$ 의 도식에서 직선관계를 나타내는 n 값이 In 금속이온과 결합한 착화제 Morin의 분자수에 해당한다. 본 실험 조건하에서는 $n=1$ 일 때 가장 좋은 직선관계($r=0.991$)를 나타냈으며, 수은표면상에 흡착된 전기적으로 활성인 착물의 조성은 용액내에서와 마찬가지로 1:1임이 예상된다. 직선식의 절편으로부터 구한 $1/i_{\max}$ 를 이용하여 계산한 흡착된 착물의 β_1 값은 4.3×10^6 이었다.

pH의 영향. In-Morin 착물의 환원피크 전류에 미치는 지지 전해질의 pH 영향을 알아보기 위하여 용액의 pH를 3.0~4.2 범위에서 변화시키며 검토하였다. 지지 전해질의 pH는 0.1 M 초산과 0.1 M 초산나트륨의 양을 조절하여 원하는 pH를 맞추었다. Fig. 4에 나타낸 In-Morin 착물의 환원피크 전류는 pH 3.2 부근에서 가장 큰 값을 보여주고 있다. 또한

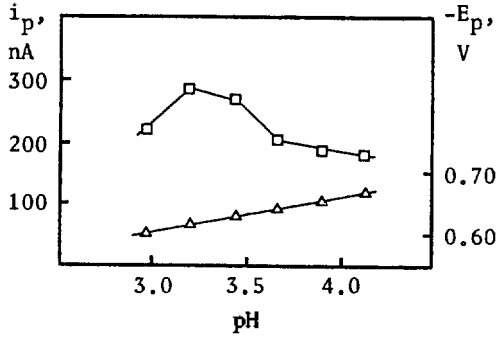


Fig. 4. Effect of pH on the peak height (□) and potential (△) of In-Morin complex. [Morin]= $1 \times 10^{-5} M$; [In]= $4 \mu g/l$; $E_{dep} = -0.500 V$; $t_{dep} = 90 \text{ sec}$.

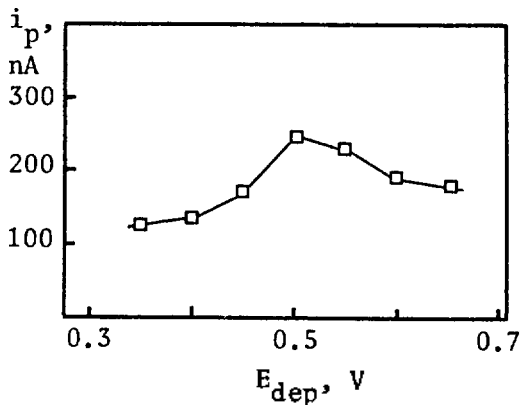


Fig. 5. Effect of deposition potential (E_{dep}) on the In-Morin reduction peak height. [Morin]= $2 \times 10^{-6} M$; [In]= $4 \mu g/l$; $t_{dep} = 90 \text{ sec}$.

pH 변화에 따른 피크전위의 변화는 pH가 증가할수록 점차 음의 방향으로 55 mV/pH 정도 이동함을 나타냈으며, 이와 같은 결과는 높은 pH에서는 낮은 pH에서 보다는 수소이온에 의한 착물과의 경쟁반응이 감소하여 착물의 안정도가 상대적으로 증가했기 때문인 것으로 생각된다.

흡착전위 및 시간의 영향. 전극-용액 사이의 경계면에서 일어나는 흡착과정은 흡착전위에 의존하며 흡착농도에 비례하는 환원피크 전류 역시 흡착전위에 의존한다. Fig. 5에 흡착전위 변화에 따른 환원피크 전류의 변화를 나타내었으며, 흡착전위를 -0.50 volt로 하였을 때 피크 전류가 가장 크게 나타남을 알 수 있다. 한편, 흡착시간의 영향은 Fig. 6에 나타내었으며 In의 농도는 2 $\mu g/l$ 와 4 $\mu g/l$ 의 두 경우에 대하여 검토하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 흡착

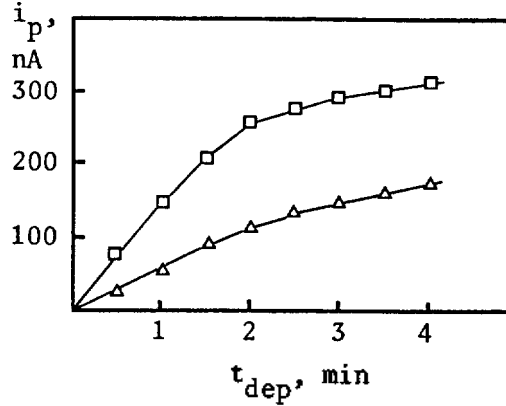


Fig. 6. Effect of deposition time (t_{dep}) on the In-Morin reduction peak height. [In]= $2 \mu g/l$ (△), $4 \mu g/l$ (□); [Morin]= $2 \times 10^{-6} M$; $E_{dep} = -0.500 V$.

시간이 증가할수록 환원피크 전류도 증가하나 흡착 시간이 2 min 이상일 경우는 증가폭이 작아짐을 보이며, 증가폭의 감소는 In의 농도가 4 $\mu g/l$ 인 경우가 큼을 알 수 있다.

방해 이온들의 영향. 계면활성제 또는 유기물들은 수질분석에 있어 가장 일반적인 오염물질이 된다. In 분석에 미치는 계면활성제의 영향을 알아보기 위해서 비이온성이며 억제효과가 상당히 큰 Triton X-100(polyethylene glycol ether of monoisocetyl phenol)을 사용하여 실험하였다. 용액에 Triton X-100을 4×10^{-5} , 8×10^{-5} , 1.2×10^{-4} %되게 가했을 때 착물의 환원피크는 각각 20, 70, 80%가 감소됨을 나타냈다. 따라서 수용액 중의 In분석은 유기물에 크게 영향을 받으며, 이들의 제거가 필수적임을 알 수 있다. 용액내에 공존하는 극미량의 다른 금속들도 역시 방해효과를 나타낼 수 있으며, 이를 알아보기 위하여 Ca(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II), Ba(II), Sn(II), Mn(II), Mg(II), Al(III), As(III), Sb(III), Fe(III), Se(IV), V(IV), Ti(IV), Mo(VI), U(VI), Cr(VI) 및 Th(VI) 등을 용액에 가하여 검토하였다. 그 결과 10 $\mu g/l$ 의 In을 정량함에 있어 100 $\mu g/l$ 의 Ni(II), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Sn(II), Mn(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Al(III), Sb(III) 및 Ti(IV), 50 $\mu g/l$ 의 Pb(II)와 As(III), 10 $\mu g/l$ 의 Fe(III), Mo(VI) 및 Th(VI)는 영향을 주지 않았다. 한편, 20 $\mu g/l$ 의 V(IV), Cr(VI), Fe(III) 및 Th(VI), 10 $\mu g/l$ 의 U(VI)는

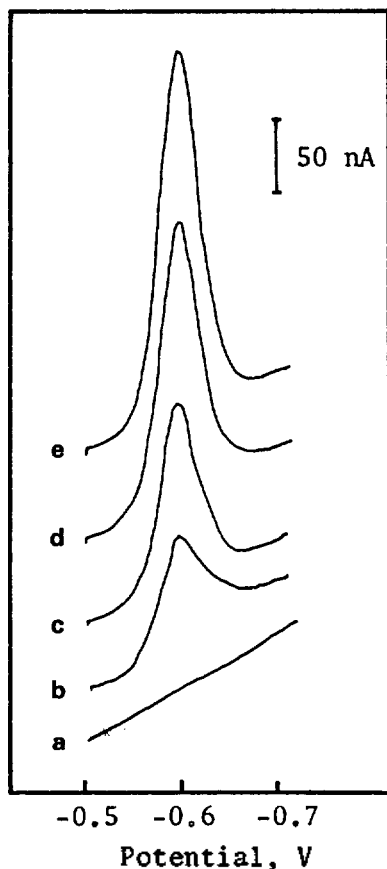


Fig. 7. DPAdSV for In-Morin complexes in 0.1M acetate buffer solution. [In], $\mu\text{g/l}$ = 0(a), 1(b), 2(c), 3(d), 4(e); [Morin] = $2 \times 10^{-6} \text{ M}$; $E_{dep} = -0.500 \text{ V}$; $t_{dep} = 90 \text{ sec}$.

In의 환원피크를 15% 정도 감소시키는 결과를 주었다. $10 \mu\text{g/l}$ 의 Se(IV), $50 \mu\text{g/l}$ 의 U(VI), Fe(III), Th(VI), $100 \mu\text{g/l}$ 의 Cr(VI)는 $10 \mu\text{g/l}$ 의 In 환원피크를 80%와 50%씩 감소시키는 결과를 나타냈으며, $20 \mu\text{g/l}$ 의 Mo(VI)는 20% 정도 증가시키는 결과를 나타냈다.

분석범위 및 검출한계. In의 농도가 $0 \sim 4 \mu\text{g/l}$ 인 범위에서 In 착물에 대한 DPAdSV를 Fig. 7에 보여 주었으며, Fig. 8에는 In의 농도가 $1 \sim 10 \mu\text{g/l}$ 인 범위내에서 흡착시간이 각각 60초와 90초인 경우의 In 농도 대 환원피크 전류의 관계를 도시하였다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 실험농도 범위내에서 각각 좋은 직선관계를 보여주고 있다. 농축시간이 60초인 경우 직선의 기울기는 $23.37 \pm 0.73 \text{ nA} \cdot \text{l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$, 절편

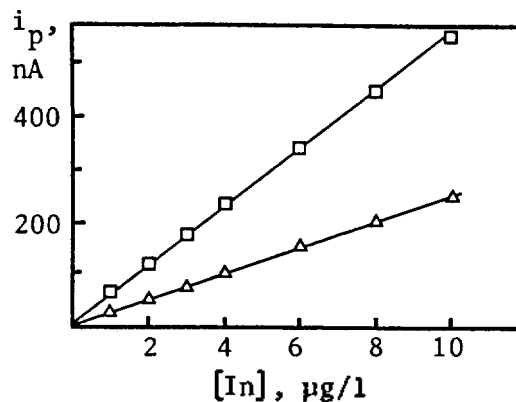


Fig. 8. DPAdSV peak height as a function of In concentration in 0.1M acetate buffer solution. $t_{dep} = 60 \text{ sec}$ (Δ), 90 sec (\square); [Morin] = $2 \times 10^{-6} \text{ M}$; $E_{dep} = -0.500 \text{ V}$.

은 $8.20 \pm 4.17 \text{ nA}$ 이었으며 직선의 직선성(Correlation coefficient) $r = 1.000$ 이었다. 농축시간이 90초인 경우는 직선의 기울기가 $59.20 \pm 2.26 \text{ nA} \cdot \text{l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$, 절편값은 3.08 ± 12.8 , 직선성은 $r = 0.999$ 이었다. 검출한계는 앞서의 직선관계식으로부터 $S/N = 3$ 으로 하였을 때 농축시간이 60초인 경우에는 $0.4 \mu\text{g/l}$ (3.5 nM), 90초인 경우는 $0.3 \mu\text{g/l}$ (2.6 nM)이었으며, 이 결과는 8-Hydroxyquinoline을 착화제로 사용한 경우의 2.9 nM ($t_{dep} = 60 \text{ 초}$) 및 1.8 nM ($t_{dep} = 90 \text{ 초}$)와 비슷한 값을 알 수 있다. 흡착시간을 90초로 하여 $4 \mu\text{g/l}$ 의 In을 정량하였을 때 분석치의 표준편차는 2.0% ($n = 7$)이었다.

인 용 문 헌

1. F. Vydra, K. Stulik, and E. Julakova, "Electrochemical Stripping Analysis", Ellis Horwood, Chichester, 1976.
2. R. Kalvoda, Anal. Chem. Acta, **138**, 11 (1982).
3. J. Wang, "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard, Ed., Vol.16, Marcel Dekker, New York, 1989.
4. C. M. G. van den Berg, K. Murphy, and J. P. Riley, Anal. Chim. Acta, **188**, 177 (1986).
5. J. Wang and J. Mahmoud, Z. Anal. Chem., **327**, 789 (1987).
6. J. Wang, J. Zadeii, and M. S. Lin, J. Electroanal. Chem., **237**, 281 (1987).
7. M. Friedrich and H. Ruf, *ibid.*, **198**, 261 (1986).

8. H. Li and C. M. G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **221**, 469 (1989).
9. J. Ueda and C. Mizui, *Anal. Soc.*, **4**, 417 (1988).
10. M. Deguchi, T. Kitabayashi, K. Morishige, and K. Yamaguchi, *Bunseki Kagaku*, **39**, 463 (1990).
11. Q. Li and S. Li, *Fenxi Ceshi Tangbao*, **8**, 45 (1989), (C. A. 245162p, 112, 1990).
12. C. Sun, J. Wang, J. Ding, and Y. Yang, *Zhejiang Gongxueyuan Xuebao*, **42**, 53 (1989), (C. A. 15694j, 112, 1990).
13. S. C. Sohn, T. Y. Eom, M. Y. Suh, and K. -S. Jung, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 151 (1991).
14. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
15. X. Gao, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Elsevier, Amsterdam, 1986.