

붕산염 매질에서 납과 주석 벗김 봉우리의 분리

蔡命俊* · 李 濂 · 李相沅

한양대학교 화학과

(1991. 8. 5 접수)

Resolution of Lead and Tin Stripping Peaks in a Borate Medium

Myung-Zoon Czae*, Chul Lee, and Sang Won Lee

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 5, 1991)

전기화학적 분석법 특히 벗김분석법은 뛰어난 감도와 저렴한 분석 비용외에 다원소 일사 분석 기능으로 주목을 끄는 미량 금속 이온 정량법이다. 이러한 장점을 제한하는 방해요인 중 하나는 봉우리 겹침이다. 주석-납의 경우는 겹치는 벗김 봉우리(overlapped stripping peaks) 방해의 대표적인 보기 중의 하나이다^{1a}. 주석(IV)은 가수분해성 및 중합성이 강함² 이온이므로 센 산성매질에서 취급되어야 한다. 산성(<pH 4.5) 지지 전해질에서 주석과 납은 거의 똑같은 벗김 봉우리 전위를 갖는다^{3a}. 일반적으로는 봉우리 겹침 문제 해결을 위한 방도 세 가지 중(화학적, 수학적, 기기적) 화학적 방안이 많이 쓰인다^{1b}.

Desimoni *et al.*⁵은 1.2 M HCl 매질에서 석출시킨 후 매질을 바꾸어 (medium exchange) 시트르 완충액(pH 3.9) 매질에서 벗김과정을 수행함으로써 주석 및 납 모두가 ppb 정도의 미량을 겹침방해 없이 동시 정량할 수 있었다. 이들은 봉우리 분리 ΔE_p (봉우리 전위차)가 최적 조건에서 100 mV 이하이므로 MFE (mercury film electrode)를 사용해야 했고 이 때의 반봉우리 나비(half-peak width) $b_{1/2}$ 은 대략 50 mV 정도(목측값)였다.

본 단신에서는 전기화학적 분석방법으로 동전의 주성분 원소를 일관 분석키 위한 연구를 수행하던 중⁶ 붕산염(붕사) 매질에서는(pH 8 이상의 염기성) 주석(IV)과 납(II)의 봉우리가 200 mV 정도 분리를 관찰해 보고하는 바이다. 번잡한 조작을 요하는 MFE 철차없이도 또 가장 흔하고 간편한 HMDE

(hanging mercury drop electrode)를 사용하여 주석을 납으로부터 분리 가능한 매질을 소개한다.

실험에 사용한 기기는 EG & G PAR Model 174A Polarographic Analyzer와 이에 딸린 기기들이며 조작, 절차는 일반적 관례에 따랐다⁶. 주석(IV) 및 납(II) 표준원액(1.000 g/l)은 각 해당 특급 금속을 적당한 산으로 녹인 후 시약수로 묽혔다⁷. 모든 시약은 특급을 그대로, 물은 증류-탈이온수(type I)를 사용하였다.

봉우리 분리(ΔE_p)에 미치는 pH의 영향. 봉우리 분리(peak resolution)에 미치는 가장 큰 인자는 pH였다. Fig. 1의 voltammogram들이 보여주는 바는 pH가 증가할수록 주석 봉우리는 앞쪽(더 negative)으로 이동하며 납도 같은 경향을 보이거나 그 정도가 미약하다는 것이다. 또한 $b_{1/2}$ 에도 변화가 있어 pH 9.15에서는 완벽하게 분리가 이루어짐을 볼 수 있다. Fig. 2에서 pH의 영향을 보면 pH 9.15에서 분리도가 가장 좋은 것 같으나 주석의 감도(봉우리 전류값)가 적은 단점이 있다. pH 4.5에 이르면 두 봉우리는 육안으로는 하나로 보일만큼 완전히 겹쳐졌다.

붕산염 농도의 영향. Fig. 3에서 붕산염의 농도가 ΔE_p 와 $b_{1/2}$ 에 미치는 영향을 볼 수 있다. ΔE_p 값은 농도의 양극단에서 크며 묽은데(0.01 M)에서 가장 크게($\Delta E_p=231$ mV) 분리됨을 알 수 있다. 그러나 0.01 M에서는 납봉우리의 나비($b_{1/2}=213$ mV)가 넓어 분리도 $R(=2\Delta E_p/b_{Sn}+b_{Pb})$ 값은 2.5로 0.05 M 때의 2.8에 비해 오히려 떨어진다. 즉 분리도는 진한 붕산염 매질에서 보다 좋음을 알 수 있다. 그러나

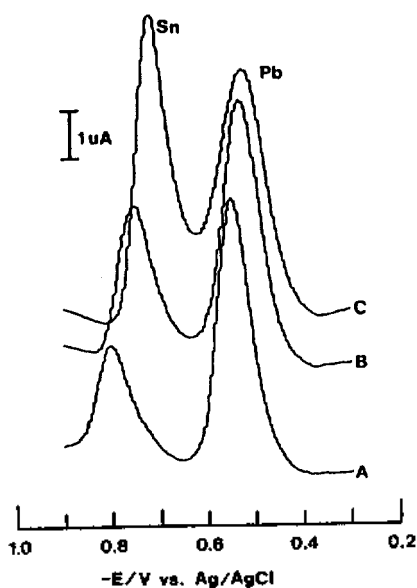


Fig. 1. Differential pulse anodic stripping voltammograms for $5.05 \times 10^{-7} M$ tin and $1.45 \times 10^{-7} M$ lead in $0.03 M$ sodium borate and pH (a) 9.15, (b) 8.47, (c) 7.85. Three minute deposition at $-1.70 V$; scan rate, $5 mVs^{-1}$; drop time, $1 s^{-1}$; modulation amplitude, $50 mV$.

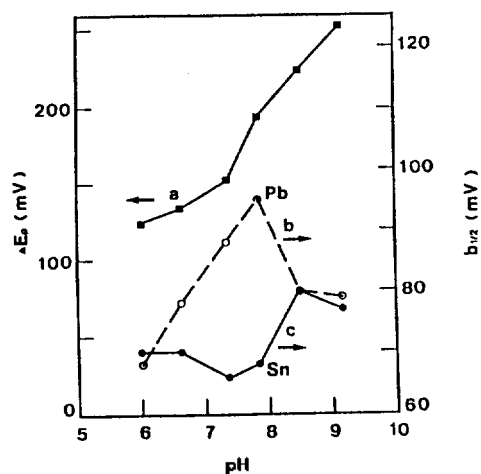


Fig. 2. Dependence of the stripping peaks potential difference(a); half-peak width for lead(b) and tin(c) on the borate buffer pH. Other conditions are given in Fig. 1.

진한 ($0.05 M$) 농도에서는 높은 pH에서처럼 주석 봉우리의 감도가 나빠 묽은 매질에서 실험하는 것이 좋을 것이다.

더 이상의 자료와 실제 시료 분석에의 최적 조

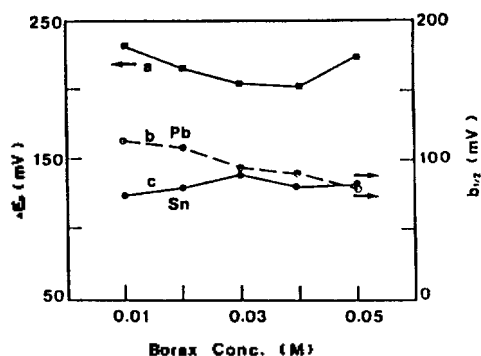


Fig. 3. Stripping peaks potential difference(a) and half-peak width for lead(b), tin(c) as a function of the borate concentration at pH 8.5. Other experimental conditions are the same as in Fig. 1.

건을 찾아내는 연구와 붕산염 매질내에서 보여주는 주석-납의 거동에 대한 해석을 위한 연구는 본 연구실에서 계속 중이다.

결론적으로 붕산염 용액 $0.01 \sim 0.03 M$, pH=8.5 이상이면 HMDE에서 주석-납의 벗김 봉우리는 봉우리 전위차이 ΔE_p 200 mV 이상, $b_{1/2}$ 80 mV 정도의 분리가 가능하였다. 실제 미량 분석에의 응용을 위해서는 시료 중의 Sn/Pb 존재비에 따라 감도까지 고려하여 실험조건을 선정해 주어야 할 것이다.

본 연구는 교육부 학술연구조성비(BSRI-90-339)의 지원에 의해 수행된 연구의 일부임을 밝히며 깊은 고마움을 표하는 바이다.

인 용 문 헌

- (a) J. Wang, "Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications", p.98, VCH, Weinheim, 1985; (b) *ibid.*, p.100.
- A. M. Bond, *Anal. Chem.*, **42**, 1165 (1970).
- S. L. Philips and I. Shain, *Anal. Chem.*, **34**, 262 (1962).
- T. M. Florence and Y. J. Farrar, *J. Electroanal. Chem.*, **51**, 1889 (1980).
- E. Desimoni, F. Palmisano, and L. Sabbatini, *Anal. Chem.*, **52**, 1889 (1980).
- M. Z. Caze, S. Y. Ly, and Chul Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, 483 (1990).
- ASTM Designation: E54-80, and E62-76, in "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 03.05, p. 234, 1986.