

## 초감도 시차펄스 플라로그래피에 의한 백금정량

蔡命俊\* · 李相沅 · 鄭求琦† · 李大云‡

한양대학교 자연과학대학 화학과

† 서강대학교 이과대학 화학과

‡ 연세대학교 이과대학 화학과

(1992. 3. 14 접수)

## Ultrasensitive Differential Pulse Polarographic Measurement of Platinum

Myung-Zoon Cze\*<sup>\*</sup>, Sang-Won Lee, Koo-Soon Chung<sup>†</sup>, and Dai-Woon Lee<sup>‡</sup>

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

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received March 14, 1992)

백금족 귀금속의 극미량(ultratrace) 정량방법의 연구는 산업경제적인 전지에서(한 예로 제련과정 중의 처리용액에서 분리·회수)뿐만 아니라 전기분석법의 감도의 한계(method detection limit  $\sim 10^{-12} M$ )에 도전하는 유일한(아마도) 수단이 된다는 점에서도 매우 중요하다. 이는 백금족 금속 특히 백금-유기 리간드 착물이 분석감도 향상의 주된 두 방도, 즉 촉매 플라로그래피와 흡착벚길 전압전류법을 적용하기에 알맞은 다음과 같은 특성을 모두 갖춘 때문이다. 이 착물은 (1) 표면-촉매 역할을 통하여 매우 큰 수소 촉매파(전류)를 주며, (2) 수은 전극상에 흡착, 사전농축(preconcentration)이 가능하다.

지금까지 보고된 최저 검출한계는 (1)의 촉매파만을 이용할 경우  $1 \times 10^{-10} M$  Pt(Formaldehyde-Hydrazine 매질에서)<sup>2</sup>, (1)과 (2)의 특성을 결합하여 흡착벚길 전압전류법으로 도달한  $1.2 \times 10^{-12} M$ (위와 같은 매질에서 30분간 사전농축)이며 15분간 사전농축할 경우  $0.7 \times 10^{-11} M$ 이었다. 전자의 촉매 플라로그래피법은 후자의 벚길분석법에 비하여 시간 단축 이외에도 여러가지(조작상, 방해요인 등) 잇점이 있다. Freiser 등<sup>2</sup>은 촉매 시차펄스 플라로그래피방법으로 도달한  $1 \times 10^{-10} M$  Pt가 방법 검출한

계로는 아마도 가장 예민한 방법일 것으로 여기고 있다.

그러나 우리들은 펄스 플라로그래피에서는 그 유례를 찾아볼 수 없는 검출한계  $2 \times 10^{-11} M$ (S/N=3)까지 도달할 수 있는 극도로 예민한 방법을 발견할 수 있어 본 속보로 보고하는 바이다. 이는 앞선 연구자들<sup>1,2</sup>이 사용한 매질 대신에 Formaldehyde-Hydroxylamine-Borate 매질에서 가능하였다. 이 검출한계는 플라로그래피법의 방법상 검출한계로는 아마도 최저일 것으로 예상된다.

모든 실험에는 EG&G PAR Model 174A Polarographic Analyzer와 이에 딸린 Model REO89 X-Y 기록기, Model 303 SMDE 전극봉치를 그대로 사용하였다. 단 상대전극으로는 백금전극 대신에 glassy 탄소전극을 썼으며 이 공간을 확보하기 위하여 100 ml beaker를 알맞게(약 2/5) 잘라 셀 용기(시료 용액 부피 25 ml)로 사용하였다.

백금  $0.98 \times 10^{-2} M$ (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 저장용액은 K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(Hayashi)로 부터 만들어 후에 적당히 묽혀 사용하였다. 이 이차 묽힌 용액은 3일 이상 보관하지 않았다. Formaldehyde(Formaline solution, E.P., 35% 이상, Junsei)를 제외한 모든 시약은 특급을 사용하

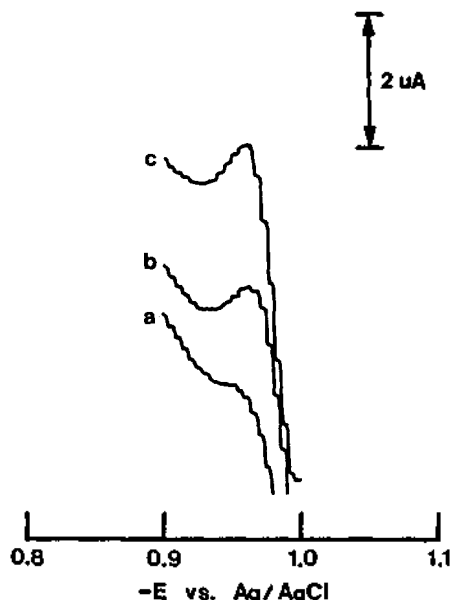


Fig. 1. Differential pulse polarograms showing the detection limit of the method, with Pt concentration: (a)  $0.98 \times 10^{-11}$  M, (b)  $1.96 \times 10^{-11}$  M, (c)  $3.92 \times 10^{-11}$  M. Electrolyte, 0.75 M- $H_2SO_4$  containing 0.03% formaldehyde, 0.0004% hydroxylamine and 0.01 M borate. See the text for other experimental parameters.

었다. Hydroxylamine은 황산염( $NH_2OH$ ) $_2 \cdot H_2SO_4$ , Yakuri)을 썼다.

시료용액(25 ml) 중의 각종 지지 전해질 농도가 포름알데히드 0.03%(w/v), 히드로옥실아민 0.0004%(w/v), 붕산염 0.01 M, 황산 0.75 M이 되도록 다음과 같은 순서(중요)로 섞는다. HCHO와  $NH_2OH$ 을 섞은 후 borax 용액을 가해 염기성(pH=9.4)으로 한 다음 3분간 방치하여 formaldoxime( $CH_2=N-OH$ )을 형성시킨 다음에 황산을 가한다. 이 지지 전해질 용액 25 ml를 취하여 셀에 옮긴 후 4분간 질소를 통해 주어 산소를 제거한 다음 백금용액을 spike(보통 10  $\mu$  이하)한다.

시차 펄스 모드(Diff. Pulse)에서 파라미터들을 다음과 같이 놓고 -0.7 V에서 -1.3 V까지 주사하여 플라로그래프를 기록한다: scan rate, 5 mV/s; drop time, 1s; modulation amplitude, 50 mV.

이와 같은 조건에서 얻은 검출한계 근방농도에서

의 백금-포름알데옥심 촉매 수소과의 모양은 Fig. 1과 같다. 이 그림은 최소 세번이상 반복실험하여 얻은 결과이다. 여기서는 백금농도에 비례하는 촉매파만(붕우리전위 -0.98 V) 보였고 앞에서 나오는 넘적한 히드로옥실아민 붕우리(약 -0.85 V)와 뒤에서(-1.13 V) 나오는 HCHO붕우리는 생략하였다. 바탕파의 경우도 (a)와 동일하였고 (b)를 검출한제라고 볼 때  $1.96 \times 10^{-11}$  M에 해당한다. 이때의 붕우리 전류값은 0.28  $\mu$ A이어서 감도는  $73 \mu A \mu g^{-1}$ 나 되었다. 이 붕우리 전류값은 위에서 언급한 실험조건에서  $1 \times 10^{-8}$  M까지 아주 좋은 직선관계의(상관계수 0.999) 점량선을 얻을 수 있었다. 본 점량선을 사용하여 본 실험의 용액조건에서 백금전극의 용출농도를 측정해 보았다. 용액에 백금선(303 SMDE counter electrode용, 지름 0.50 mm) 1.3 cm를 담고 고(회로 단락) 4분동안 질소만을 통해줄 때 용출 백금농도는  $2.8 \times 10^{-11}$  M 이었다. 이 양을 통상 백금전극을 counter전극으로 사용하는 부피 10 ml용 셀용기로 환산하면  $7.0 \times 10^{-11}$  M 즉  $1.4 \times 10^{-10}$  g에 해당한다. 시간에 대한 변화는 4분마다 137 pg씩 용출됨을 알 수 있었다.

결론적으로 황산 0.75 M, 포름알데히드 0.03%, 히드로옥실아민 0.0004%, 붕산염 0.01 M 매질에서 백금의 플라로그래피 검출한계는  $2 \times 10^{-11}$  M까지 도달 가능하였다. 이 값은 아마도 현재까지 알려진 방법 검출한계중 가장 최저일 것이다. 본 방법은 상대전극으로 늘상 흔히 쓰는 백금전극으로부터 용출되는 백금의 양을 측정하는데 성공적으로 응용하였다. 그 양은 4분동안에  $1.4 \times 10^{-10}$  g 이었다.

본 연구는 교육부 학술 연구 조성비(91년도 사회주의권 대학 협력 연구 과제)의 지원에 의해 수행된 연구결과와 일부임을 밝히며 감사를 표합니다.

#### 인 용 문 헌

1. J. Wang, J. Zadeii, and M. S. Lin, *J. Electroanal. Chem.*, **237**, 281 (1987).
2. Z. Zhao and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **58**, 1498 (1986).



이 학회지는 한국과학기술단체총연합회의 일부 지정지원(한국과학재단 출연금)에 의하여  
발간되었습니다.

## 대한화학회지

JKCSEZ 36(5) 619~788(1992)

ISSN 1017-2548

제 36 권, 제 5 호

1992년 9월 20일

### 이론 및 물리화학

수용액 중에서 비이온성 계면활성제와 요오드간의 상호작용에 미치는  $Ca^{2+}$ 의 영향 權五潤·白萬鉉 621  
수소결합을 가진 결정내의 진동의 고압효과:  $NH_4I$  全勝駿 627

### 무기 및 분석화학

물-아세틸아세톤 용매계에서 나트륨이온과 구리이온의 표준이동 자유에너지 李興洛·朴鍾澤 632  
용해기체 분석용 기체 감응막 이온선택성 전극(제 4보). 관형 PVC막 pH전극을 이용한 황화이온의  
연속·자동화 정량 李興洛·裴俊雄·吳相協 638  
기체상에서의 오존( $O_3$ )과 삼산화황( $SO_3$ )의 반응연구 權永植 644  
폴리아민류를 작용기로 하는 킬레이트수지의 합성 및 분석적 응용 金善惠·朴正殷·朴冕用 652  
금속-니트로실 착물(제 1보). 디니트로실몰리브덴(O) 착물의 합성과 특성 吳相午·牟成鍾 661  
N,N-디메틸포름아미드 용액에서의 알칼리금속이온과 피리디노-아자크라운에테르와의 착물화 반응  
金東洵·辛永國·金昌錫·吳濟直·全永信·金泰承 669

### 이중층 전기용량 연속 측정 장치

Carbonyl, Adenine 및 Uracil 염기를 갖는 필라듐(IV) 착물의 합성과 그 성질 蔡命俊·禹承秀·崔圭源 674  
몇가지  $d^8$  전이금속-디포스핀 착물( $MCl_2PP$ )의 합성과 촉매적 응용( $M=Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}$ ;  
PP=diphosphines) 吳相午·鄭德泳·金希宣 679  
朴裕哲·金慶采·趙靈濟 685

### 원자 발광광도법에 의한 란타넘 원소의 정밀 분석에 관한 연구(I). 회트류-EDTA 용리액에 의한

회트류 원소의 분리 회수 車基元·吳眞姬·河英龜·金夏爽 692

### 역상 액체 크로마토그래피에 의한 Ni(II)-Isonitrosoethylacetoacetate Imine 유도체 킬레이트의

용리 메커니즘에 관한 연구 金仁煥·崔苴烈·李萬浩·姜昌禧·李垣 697

### 비수용매에서 이핵성 네자리 Schiff Base Cobalt(II), Nickel(II) 및 Copper(II) 착물들의

전기화학적 성질(제 5보) 趙奇衡·崔容國·李松周·金燦泳·林采坪 709

### Target Transformation Factor Analysis에 의한 겹침 X-선 형광 스펙트라의 정량적 해석

金昇源·李激·崔相元·姜炳台 720

### 제주도 용천수의 수질 화학적 특성과 연대 측정에 관한 연구

金鍾勳·安鍾成 727

### 유기 및 생화학

새로운 1,2,4-Triazole 유도체의 합성에 관한 연구 金浩植·朴胎靈·都理香·李萬信·倉澤嘉久 738

고분자 결합 Metalloporphyrin을 이용한 유기물질의 산화촉매에 대한 연구 李承珠·彭奇植·黃圭子 744

무궁화꽃을 이용한 L-Arginine Sensor 開發에 관한 研究 金宜洛·南基再·崔誠文 753

새로운 의약품의 합성에 관한 연구: 6-Thiocyanopenicillanic Acid 유도체의 합성 李英行·李榮浩·崔元植 760

Strigol 유사체의 합성 金寅圭·洪泳澤·金聖洙 764

철 알킨일카르벤 착물 유도체의 합성과 열린 사슬 1,3-디엔에 대한 반응성 연구 朴載旭·姜仙花·黃同穆·金基文 770

### 단 신

산-염기 적정곡선의 디지털 시뮬레이션 방법 蔡命俊·李壽永·洪泰基·金明薰 780

$\alpha$ -Diazoindanone 유도체의 광반응 및 촉매반응 張寶鉉·金鴻洛·李學沂 784

발행  
大韓化學會

서울특별시 성북구 안암동 5가 35번지

# Journal of the Korean Chemical Society

JKCSEZ 36(5) 619~788(1992)

ISSN 1017-2548

Vol. 36, No. 5

September 20, 1992

## THEORETICAL AND PHYSICAL CHEMISTRY

- The Effects of  $\text{Ca}^{2+}$  on the Interaction of Nonionic Surfactant with Iodine in Aqueous Solution  
Oh-Yun Kwon and U-Hyon Paek 621
- High Pressure Effect of Vibration in a Hydrogen Bonding Crystal:  $\text{NH}_4\text{I}$   
Seung-Joon Jeon 627

## INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Standard Transfer Free Energy of Sodium and Cupric Ions in Water-Acetylacetone Solvent System  
Heung Lark Lee and Jong-Taek Park 632
- Gas-Sensing Membrane Electrodes for the Determination of Dissolved Gases (IV).  
Continuous-Automated Determination of Sulfide Ion Using Tubular PVC Membrane Type pH Electrode  
Heung Lark Lee, Zun Ung Bae, and Sang-Hyub Oh 638
- The Kientic Study of Ozone( $\text{O}_3$ ) with Sulfur Trioxide( $\text{SO}_3$ ) in the Gas Phase  
Young Sik Kwon 644
- Synthesis and Analytical Application of Chelating Resins Containing Polyamines  
Sun Deuk Kim, Jung Eun Park, and Myon Yong Park 652
- Metal-Nitrosyl Complexes (I). Synthesis and Characterization of Dinitrosylmolybdenum (O) Complexes  
Sang-Oh Oh and Seong-Jong Mo 661
- Complexation of Pyridino-Azacrown Ethers with Alkali Metal Ions in N,N-Dimethylformamide  
Dong Won Kim, Young-Kook Shin, Chang Suk Kim, Je Jik Oh, Young Shin Jeon, and Tae Seung Kim 669
- An Instrument for Continuous Measurement of Double Layer Capacitance  
Myung-Zoon Czae, Seung-Soo Woo, and Q. Won Choi 674
- Synthesis and Characterization of Palladium (IV) Complexes with Guanine, Adenine, and Uracil Base  
Sang Oh Oh, Duck Young Chung, and Hee Seon Kim 679
- Synthesis and Catalytic Application of Several  $d^2$  Transition Metal Diphosphine Complexes,  $\text{MCl}_2\text{PP}$   
( $\text{M}=\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$ ;  $\text{PP}=\text{diphosphines}$ ) Yu-Chul Park, Kyung-Chae Kim, and Young-Jae Cho 685
- Study on the Precision Analysis of Lanthanides by Atomic Emission Spectroscopy (I). Separation of  
Rare Earth Elements Using Ln-EDTA Eluent  
Ki-Won Cha, Jin-Hee Oh, Young-Gu Ha, and Ha-Suck Kim 692
- A Study on the Elution Mechanism of Ni(II)-Isonitrosoethylacetoacetate Imine Chelates by  
Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography  
In-Whan Kim, Gang-Yeol Choi, Man-Ho Lee, Chang-Hee Kang, and Won Lee 697
- Electrochemical Properties of Binuclear Tetradentate Schiff Base Cobalt(II), Nickel(II) and  
Copper(II) Complexes in Nonaqueous Solvents. (V)  
Ki-Hyung Chjo, Yong-Kook Choi, Song-Ju Lee, Chan-Young Kim, and Chae-Pyeong Rim 709
- A Quantitative Interpretation of the Overlapped X-Ray Fluorescence Spectra by Target  
Transformation Factor Analysis Seungwon Kim, Chul Lee, Sang Won Choi, and Hyung Tae Kang 720
- Water Chemistry and Age Dating of Springwater in Cheju Island  
Jong-Hun Kim and Jong-Sung Ahn 727

## ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

- Synthesis of Novel 1,2,4-Triazole Derivative  
Ho Sik Kim, Tae Joo Park, Yi Hyang Dob, Man Kil Lee, and Yoshihisa Kurasawa 738
- Studies on the Catalytic Effects of Organic Compounds by Polymer-bonded Metalloporphyrins  
Sung-Ju Lee, Ki-Jung Paeng, and Kyu-Ja Whang 744
- The Development of Arginine-Selective Membrane Electrode Using Tissue Slices of the Rose of Sharon  
Ui-Rak Kim, Ki-Jae Nam, and Sung-Moon Choi 753
- A Study on the Synthesis of New Medicinal Agents: Synthesis of 6-Thiocyanopenicillanic Acid Derivatives  
Young-Haeng Lee, Chai-Ho Lee, and Won-Sik Choi 760
- Synthesis of Strigol Analogues  
In Kyu Kim, Young Tech Hong, Sung Soo Kim 764
- Synthesis of Iron Alkynylcarbene Complexes and Their Reactivities Toward Open-Chain 1,3-Dienes  
Jaiwook Park, Sunhwa Kang, Dongmok Whang, and Kimoon Kim 770

## NOTE

- A Method of Digital Simulation for Acid-Base Titration Curves  
Myung-Zoon Czae, Suw Yong Ly, Taekee Hong, and Myung-Hoon Kim 780
- Photolysis and Catalysis of  $\alpha$ -Diazoindanone Derivatives  
Bo-Hyun Chang, Hong-Rak Kim, and Hak-Ki Lee 784

Published by

THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY

35, 5-Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-075, Korea