

펄스차이 흡착벗김전압전류법에 의한 갈륨 정량

孫世哲* · 嚴泰允
한국원자력연구소
(1992. 6. 8 접수)

Determination of Gallium by Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry

Se Chul Sohn* and Tea Yoon Eom

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

(Received June 8, 1992)

요 약. Ga-Morin 착물에 대한 흡착벗김전압전류법적 연구를 HMDE를 사용하여 0.1M 아세트이트 완충용액에서 연구하였다. HMDE의 수은 표면에 흡착된 착물의 환원피크 전류에 미치는 여러 분석조건들의 영향을 논의하였으며, 여러 양이온 및 계면활성제의 방해효과에 대하여 검토하였다. 본 연구에서의 검출한계는 흡착시간이 60초일 때 1.7 nM 이었으며, 4 µg/l의 Ga를 7회 분석하였을 때 상대표준편차는 2.8% 이었다.

ABSTRACT. A very sensitive adsorptive stripping voltammetric method is studied on the gallium-morin complex at a hanging mercury drop electrode (HMDE) in 0.1M acetate buffer solution. The effects of various analytical conditions are discussed on the reduction peak current of the adsorbed complex on the surface of HMDE. Interferences by other trace metals and surfactant are also discussed. Detection limit is 1.7 nM of gallium with 60 seconds deposition time, and the relative standard deviation ($n=7$) at 4 µg/l gallium is 2.8%.

서 론

미량의 갈륨(Ga)을 전기화학적으로 분석하는 방법에는 펄스차이 폴라로그래피법¹과 양극벗김전압전류법² 등이 있으며 이들 방법의 검출한계는 10^{-8} M 정도이다. 전기화학적인 방법 이외의 분석법으로는 중성자방사화분석법³, 원자흡수분광광도법⁴ 및 형광분석법⁵ 등이 있으며, 최근에 보고된 이들 방법에 의한 분석의 검출한계는 형광분석법에 의한 분석시 4×10^{-9} M이며, 원자흡수분광광도법에 의한 분석시 7×10^{-9} M로 기존의 전기화학적 분석방법 등과 비교해서 좋은 결과를 주지만 실험과정이 복잡하거나 비용이 많이 드는 단점이 있다.

폴라로그래피법이나 벗김전압전류법보다 검출한계가 낮은 전기화학적 미량분석법으로는 최근에 많이 이용되는 흡착벗김전압전류법(Adsorptive Stripping Voltammetry)을 들 수 있다⁶. 이 방법은 양이온, 음이온 또는 유기물의 극미량 분석에 응용되며, 이

방법에 의한 양이온들의 검출한계는 분석조건 등에 따라 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ M 정도를 나타낸다. 흡착벗김전압전류법으로 미량의 Ga를 분석한 예는 Wang 등이 Solochrome Violet RS를 착화제로 사용하여 분석한 결과가 있으며, 이때의 검출한계는 1.2×10^{-9} M 이었다.

Morin(2',3,4',5,7-Pentahydroxyflavone)은 금속 이온들의 형광분석에 사용되는 지시약으로 In, Th 및 Al 등의 분석에 사용되어 왔으며⁸, 본 연구에 앞서 Morin을 사용하여 펄스차이 흡착벗김전압전류법으로 미량의 In을 분석한 결과를 보고한 바 있다⁹.

본 연구에서는 Morin을 착화제로 사용한 펄스차이 흡착벗김전압전류법(Differential-pulse Adsorptive Stripping Voltammetry)으로 미량의 Ga를 정량하는 방법 및 분석상의 최적조건 등에 관하여 실험하였으며, Ga-Morin 착물의 산화환원 현상에 관하여 검토하였다.

실 험

기기 및 장치. 펄스차이 흡착 stripping 전류 곡선은 Tacussel PRG 5(Solea Tacussel co., Lyon, France) 플라로그래피 장치와 Tacussel EPL-1B 기록기를 이용하여 얻었다. HMDE(Hanging Mercury Drop Electrode)는 Metrohm EA-290(Metrohm co., Herisau, Switzerland)을 사용하였으며, 백금전극, 포화 카로멜전극 및 HMDE로 구성된 Tacussel CPR-3B 플라로그래피 반응장치를 이용하여 실험하였다. 순환전압전류곡선은 Tacussel PRG 5에 연결된 Tacussel GSTP 3 파형발생장치와 Hewlett Packard 7015 B X-Y 기록기를 이용하여 얻었으며, 용액의 pH는 Tacussel MINISIS 6000으로 측정하였다.

시 약. Ga의 저장용액은 Ga 금속(Johnson Matthey, 99.9999%)을 최소량의 진한 질산(Merck suprapure)에 녹인 후 증류수로 희석하여 150 mg/l의 농도로 만들었으며, 필요에 따라 희석하여 사용하였다. 지지 전해질로 사용한 아세트이트 완충용액은 0.1M의 초산과 초산나트륨(Merck GR) 용액으로 만들었다. $1 \times 10^{-4} M$ Morin 용액은 일정량의 Morin(Merck, pro analysi)을 에탄올(Merck GR)에 녹여 실험 당일마다 만들어 사용하였다. 그 외의 금속 표준용액은 원자흡수분광광도용 1000 ppm 표준용액(Fisher)을 사용하였다.

실험방법. 0.1M 아세트이트 완충용액 10 ml를 반응용기에 취한 후 $1 \times 10^{-4} M$ Morin 용액 20 μ l를 가한 다음([Morin] = $2 \times 10^{-7} M$) 아르곤 기체를 10 분간 통과시켜 용존산소를 제거한다. -0.750 volt의 농축전위에서 일정시간 수은 방울에 흡착시킨 Morin에 대한 펄스차이 흡착 stripping 전류 곡선(Differential-pulse Adsorptive Stripping Voltammogram, DPAdSV)을 얻은 다음, 같은 방법으로 새로운 수은방울에 흡착시킨 Ga 또는 Ga-Morin 착물에 대한 DPAdSV를 얻는다. 본 실험에서 DPAdSV의 pulse height는 50 mV, 주사속도는 10 mV/sec, 수은방울의 면적은 1.39 mm², 실험온도는 $25 \pm 0.1^\circ C$ 이었다.

결과 및 고찰

pH 4.80의 0.1M 아세트이트 완충용액에서 얻은 Ga-Morin 착물의 순환전압전류곡선(Cyclic Voltam-

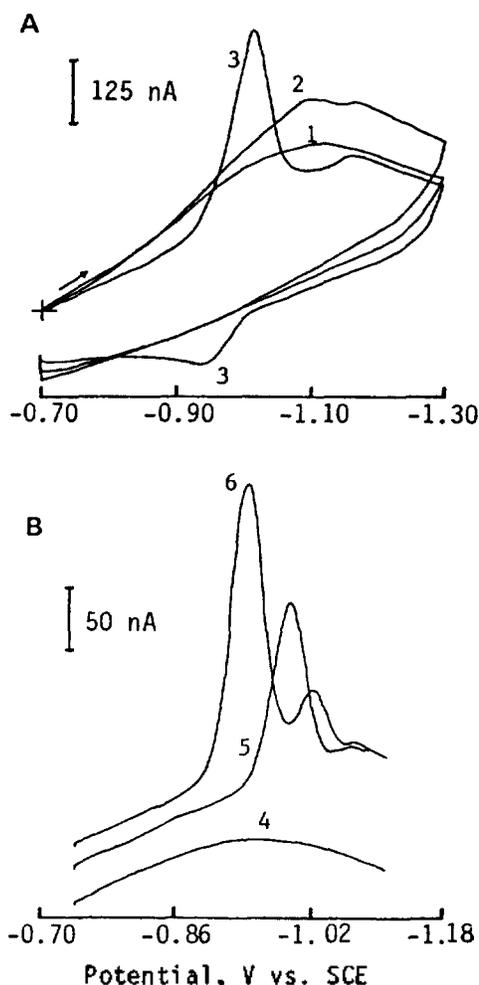


Fig. 1. Cyclic voltammograms (A) and differential-pulse adsorptive stripping voltammograms (B) of Ga-Morin complexes in 0.1M acetate buffer solution. [Morin] = $6 \times 10^{-7} M$ (2, 3), $2 \times 10^{-7} M$ (5, 6), 0 (1, 4); [Ga] = 40 μ g/l (1, 3), 3 μ g/l (4, 6), 0 (2, 5); t_{dep} = 90 sec (A), 120 sec (B); E_{dep} = -0.700 V (A), -0.750 V (B); scan rate = 50 mV/sec (A), 10 mV/sec (B).

mogram, CV)과 펄스차이 흡착 stripping 전류 곡선 (DPAdSV)을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 CV와 DPAdSV의 흡착시간은 각각 90 sec와 120 sec 이었다. Fig. 1의 1은 지지 전해질 용액에 40 μ g/l의 Ga만이 포함된 용액의 CV로 -0.700 ~ -1.300 volt 범위에서 Ga의 산화 또는 환원을 나타내는 특정 피크가 나타나지 않음을 알 수 있다. 2는 지지 전해질 용액에 Morin만이 $6 \times 10^{-7} M$ 농도로 포함된 용

액의 CV로 -1.08과 -1.16 volt 부근에서 Morin의 환원 피크에 해당하는 작은 피크가 나타남을 보여 주고 있다. 3은 지지전해질 용액에 Ga과 Morin이 각각 40 $\mu\text{g/l}$ 와 $6 \times 10^{-7} M$ 농도로 포함된 용액의 CV로 -1.02 volt에서 Ga-Morin 착물의 환원 피크에 해당하는 큰 피크가 나타남을 보여 주며, -0.96 volt에서 착물의 산화피크가 나타남을 보여 주고 있다. 4는 지지전해질 용액에 Ga만 3 $\mu\text{g/l}$ 포함된 용액의 DPAdSV로, 적용전압 범위내에서 Ga의 환원 피크 특징이 나타나지 않았으며 지지전해질만의 DPAdSV와 동일한 모양을 나타내었다.

5는 지지전해질에 Morin이 $2 \times 10^{-7} M$ 포함된 용액의 DPAdSV로 -1.02 volt 부근에서 Morin의 환원피크가 나타남을 알 수 있다. 6은 Ga과 Morin이 각각 3 $\mu\text{g/l}$ 와 $2 \times 10^{-7} M$ 포함된 용액의 DPAdSV로, -1.02 volt에서 나타나는 Morin의 환원피크는 -1.05 volt로 이동함과 동시에 작아지며, -0.96 volt에서 새로운 Ga-Morin 착물의 환원피크가 크게 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 Ga, Morin 및 Ga-Morin 착물에 대한 CV와 DPAdSV의 비교 결과는 미량의 Ga 분석 연구의 기본 개념으로 이용할 수 있다.

Fig. 2에는 Ga-Morin 착물의 환원피크 전류의 크기에 미치는 순환전압전류곡선의 주사속도 영향을 나타내었다. Fig. 2에서 Ga의 농도는 40 $\mu\text{g/l}$, Morin의 농도는 $6 \times 10^{-7} M$, 흡착시간은 90 sec 이었다.

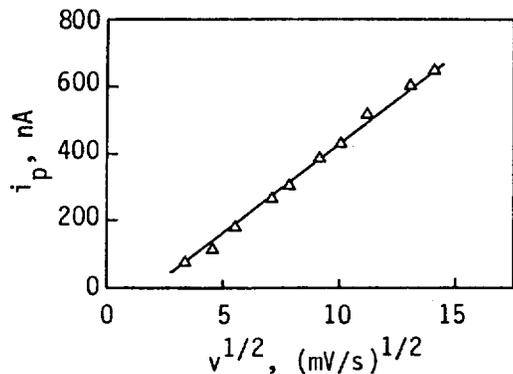


Fig. 2. Effect of square root scan rate ($v^{1/2}$) on the peak current of cyclic voltammograms for Ga-Morin complex. [Morin] = $6 \times 10^{-7} M$; [Ga] = 40 $\mu\text{g/l}$; E_{dep} = -0.750 V; t_{dep} = 90 sec.

주사속도가 10~200 mV/sec인 범위에서 피크전류 (i_p)와 주사속도의 제곱근($v^{1/2}$) 사이에는 직선관계를 보여주며, 이는 Ga-Morin 착물의 환원이 확산 지배적인 특징을 나타낸다는 것을 의미한다¹⁰.

착화제의 농도 영향은 Morin의 농도를 $5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7} M$ 범위에서 변화시키며 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 Ga의 농도는 10 $\mu\text{g/l}$, 흡착시간은 90 sec 이었다. Ga-Morin 착물의 환원피크 전류는 Morin의 농도가 $3 \times 10^{-7} M$ 이 될 때까지는 Morin의 농도에 직선적으로 비례해 크게 증가함을 보이나, Morin의 농도가 $3 \times 10^{-7} M$ 이상에서는 착화제의 농도 증가에 따른 환원피크 전류의 증가가 완만해짐을 나타냈으며, 특히 Morin의 농도가 $5 \times 10^{-7} M$ 이상이 되면 파크전류는 일정한 수준에 도달하리라는 것을 Fig. 3에서 예측할 수 있다. 한편 용액내의 Morin의 농도가 증가함에 따라 환원피크 전위는 점차 음의 방향으로 이동함을 보이며, 이와같은 결과는 용액내에서 Ga-Morin 착물이 형성됨을 의미한다.

Ga-Morin 착물의 환원피크 전류에 미치는 pH 영향은 지지전해질인 0.1M 아세트이트 완충용액의 pH를 3.5~5.5 범위에서 변화시키며 검토하였으며, 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 Ga의 농도는 10 $\mu\text{g/l}$, 흡착전위는 -0.700 volt 이었으며, 지지전해질의 pH는 0.1M 초산과 0.1M 초산나트륨의 양을 조절하여 원하는 pH를 맞추었다. Fig. 4에 나타낸 Ga-Morin 착물의 환원피크 전류는 pH가 4.8~5.0 부근에서 가장 크며, 이보다 낮거나 높은 pH로 갈수록 감소함을 보여주고 있다. 또한 환원피크 전

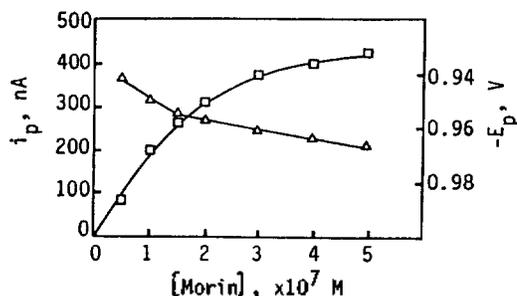


Fig. 3. Effect of Morin concentration on the peak current (□) and peak potential (△) of DPAdSV. [Ga] = 10 $\mu\text{g/l}$; E_{dep} = -0.750 V; t_{dep} = 90 sec.

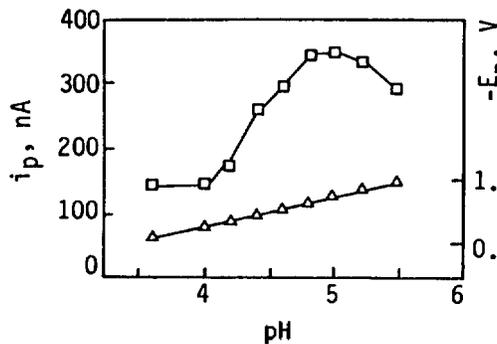


Fig. 4. Effect of pH on the peak current (□) and peak potential (△) of Ga-Morin complex. [Morin] = $2 \times 10^{-7} M$; [Ga] = $10 \mu g/l$; $E_{dep} = -0.700 V$; $t_{dep} = 90$ sec.

위는 pH가 증가할수록 점차 음의 방향으로 이동함을 나타냈으며, 이는 낮은 pH에서보다 높은 pH에서 착물의 안정도가 상대적으로 증가한다는 것을 의미한다.

환원피크 전류에 미치는 흡착전위의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 환원피크 전류는 흡착전위가 -0.500 volt에서 점차 음의 전위로 갈수록 증가하여 -0.750 volt일 때 가장 크게 나타났으며 그 이상의 흡착전위에서는 다시 감소함을 보이고 있다. 한편 환원피크 전류에 미치는 흡착시간의 영향은 Fig. 6에 나타내었으며, 이때 Ga의 농도는 $2 \mu g/l$ 와 $6 \mu g/l$ 의 두 경우에 대하여 검토하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 흡착시간이 증가하면 환원피크 전류도 증가함을 보이나 흡착시간이 4 min 이상이면 환원피크 전류의 증가폭은 감소하며, 특히 Ga의 농도가 $6 \mu g/l$ 인 경우는 흡착시간이 6 min 이상이 되면 환원피크 전류는 일정한 값에 도달한다는 것을 Fig. 6에서 예측할 수 있다. 즉, 흡착시간이 6 min 이상이 되면 수은방울 표면에 흡착된 착물의 양이 거의 일정한 포화된 상태가 된다는 것을 의미한다.

Ga-Morin 착물의 환원피크 전류에 미치는 Triton X-100의 영향을 검토하였으며, 실험조건은 Morin의 농도는 $2 \times 10^{-7} M$, Ga의 농도는 $4 \mu g/l$, 흡착시간은 120 sec 이었다. 실험 결과는 Triton X-100의 농도가 $5 \times 10^{-6} \%$ 이하인 경우는 환원피크 전류의 크기에 거의 변화가 없으나, Triton X-100이 $1.6 \times 10^{-5} \%$ 포함되면 환원피크 전류는 50% 감소함을 나타냈으

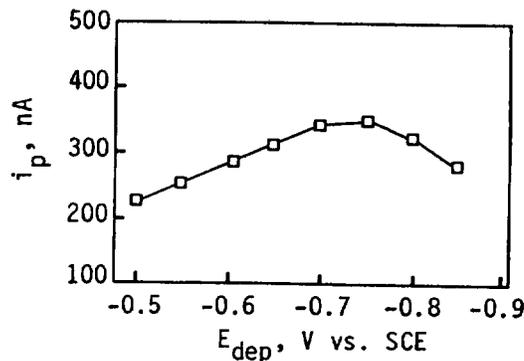


Fig. 5. Effect of deposition potential (E_{dep}) on the Ga-Morin reduction peak current. [Morin] = $2 \times 10^{-7} M$; [Ga] = $10 \mu g/l$; $t_{dep} = 90$ sec.

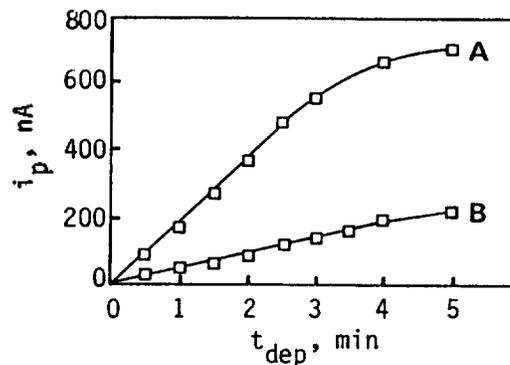


Fig. 6. Effect of deposition time (t_{dep}) on the Ga-Morin reduction peak current. [Ga] = 2(B) and 6(A) $\mu g/l$; [Morin] = $2 \times 10^{-7} M$; $E_{dep} = -0.750 V$.

며, Triton X-100이 $4 \times 10^{-5} \%$ 포함되면 Ga-Morin 착물의 환원피크 전류는 거의 모두 감소함을 나타냈다.

한편, 다른 양이온들이 공존 이온으로 있을 경우에 Ga의 환원피크 전류에 미치는 영향을 검토하였으며, 이때 Morin의 농도는 $2 \times 10^{-7} M$, 흡착시간은 90 sec 이었다. $4 \mu g/l$ 의 Ga 분석시 $40 \mu g/l$ 의 Al(III), As(III), Ba(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), Fe(III), In(III), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Sn(II), Tl(I), V(IV)은 Ga 착물의 환원피크 전류 크기에 영향을 주지 않았다. $40 \mu g/l$ 의 Si(II)와 Mn(II)는 $4 \mu g/l$ 의 Ga 환원피크를 20% 증가시켰으며, $40 \mu g/l$ 의 Cu(II)와 Mg(II)는 30% 증가시켰다. $40 \mu g/l$ 의 Ca(II)와 Sr(II)는 $4 \mu g/l$ 의 Ga 환원피크를 각각 40%와 50% 씩 증가시키는

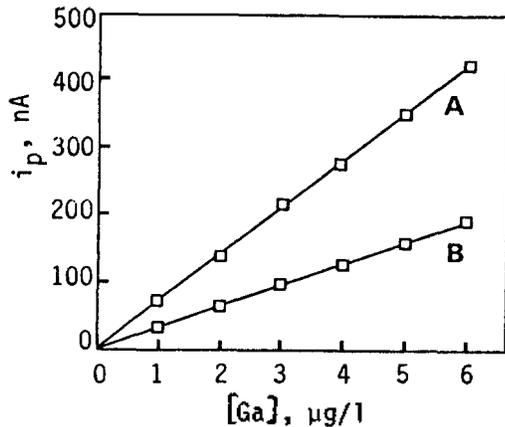


Fig. 7. DPAdSV peak current as a function of Gallium concentration in 0.1 M acetate buffer solution. [Morin] = 2×10^{-7} M; t_{dep} = 60 sec (B), 120 sec (A); E_{dep} = -0.750 V.

결과를 나타냈다. 한편, 40 µg/l의 U(VI), Th(VI), Se (IV)는 각각 4 µg/l의 Ga 환원피크를 40% 씩 감소시켰다. 40 µg/l의 Ti(IV)과 Zn(II)는 각각 4 µg/l의 Ga 환원피크를 30%와 20% 씩 감소시키는 결과를 나타내었다.

Fig. 7에는 Ga의 농도가 1~6 µg/l인 범위내에서 흡착시간이 각각 60 sec와 120 sec인 경우의 Ga 농도에 대한 환원피크 전류의 관계를 나타내었다. 실험농도 범위내에서 Ga 농도 대 환원전류 사이에는 좋은 직선 관계가 있음을 보여주고 있다. 농축시간이 60 sec인 경우 직선의 기울기는 $31.37 \pm 1.16 \text{ nA} \cdot \text{l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$, 절편은 $3.20 \pm 2.37 \text{ nA}$ 이었으며 직선의 직선성은 $r=1.000$ 이었다. 농축시간이 120 sec인 경우

직선의 기울기는 $68.97 \pm 1.23 \text{ nA} \cdot \text{l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$, 절편은 $3.6 \pm 4.79 \text{ nA}$, 직선성은 $r=0.999$ 이었다. 검출한계는 앞서의 직선 관계식으로부터 $S/N=3$ 으로 하였을 때 흡착시간이 60 sec인 경우에는 $0.10 \mu\text{g/l}$ (1.7 nM), 120 sec인 경우는 $0.07 \mu\text{g/l}$ (1.1 nM) 이었다. 본 실험 방법의 상대표준편차는 흡착시간을 60 sec로 하여 4 µg/l의 Ga를 7회 정량하였을 때 2.8% 이었다.

인용문헌

1. E. D. Moorhead and P. H. Davis, *Anal. Chem.*, **47**, 622 (1975).
2. E. D. Moorhead and G. A. Forsberg, *Anal. Chem.*, **47**, 2313 (1975).
3. J. C. Yu and C. M. Wei, *Anal. Chem.*, **56**, 1689 (1984).
4. J. Ueda and C. Mizui, *Anal. Sci.*, **4**, 417 (1988).
5. F. Capitan, E. Manzano, J. L. Vilchez, and L. F. Capitan-Valle, *Talanta*, **37**, 193 (1990).
6. J. Wang, "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard, Ed., Vol. 16, Marcel Dekker, New York, 1989.
7. J. Wang and J. M. Zadeii, *Anal. Chim. Acta*, **185**, 229 (1986).
8. G. Charlot, *ibid.*, **1**, 233 (1947).
9. S. C. Sohn, T. Y. Eom, Y. K. Ha, and K.-S. Jung, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 506 (1991).
10. (a) M. H. Hulbert and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964); (b) K. Ogura and Y. Enaka, *J. Electroanal. Chem.*, **95**, 169 (1979); (c) R. J. Nowak, F. A. Schultz, M. Umana, and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **52**, 315 (1980).