

## 펄스차이 벋김전압전류법에 의한 텅스텐 중 아연, 카드뮴, 납 및 구리의 미량성분 동시분석

裴俊雄\* · 李聖鎬†

경북대학교 자연과학대학 화학과

†대한중석(주) 중앙연구소

(1993. 9. 24 접수)

## Simultaneous Determination of Zinc, Cadmium, Lead and Copper in Tungsten Matrix by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry

Zun Ung Bae\* and Sung Ho Lee†

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

†Central Research Institute, Korea Tungsten Co. Dalsung, Kyungpook 711-860, Korea

(Received September 24, 1993)

**요 약.** 1.000%(w/v) 텅스텐 매트릭스 중에 미량불순물로 존재하는 아연, 카드뮴, 납 및 구리의 동시정량을 펄스차이 벋김전압전류법으로 검토하였다. 지지전해질로는 타르타르산(pH=5.00)을 사용하였다. 사전 농축은 -1.2(vs. Ag/AgCl)에서 3분간이면 충분하였다. 1.000%(w/v) 텅스텐 매트릭스 중에서 아연, 카드뮴, 납 및 구리 각 원소의 동시 정량이 가능한 직선 범위는 10~50 ppb였으며, 3 $\sigma$  검출한계는 각각 1.25, 1.02, 1.69, 1.02 ppb로 나타났다. 이 결과는 텅스텐 매트릭스에서 ICP-AES의 검출한계인 8.0, 5.0, 120, 5 ppb 결과와 비교하여 볼 때, 본 방법이 보다 우수한 미량분석방법임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** The simultaneous determination of Zn, Cd, Pb and Cu in 1.000%(w/v) tungsten matrix by differential pulse anodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode has been studied. Tartaric acid(pH=5.00) was used as a supporting electrolyte. Optimum analytical conditions were found that the deposition potential was -1.2 volt(vs. Ag/AgCl), the deposition time was 3 minutes. The linear concentration range of all trace metal ions in 1.000%(w/v) tungsten matrix were 10 to 50 ppb. And the detection limit(3 $\sigma$ ) of zinc, cadmium, lead and copper were 1.25, 1.02, 1.69, and 1.02 ppb respectively. This method was superior to the ICP-AES method which detection limits(3 $\sigma$ ) in 1.000%(w/v) tungsten matrix were 8.0, 5.0, 120 and 5 ppb respectively.

### 서 론

텅스텐은 융점이 3,380°C, 밀도가 19.3으로 매우 높으며 고온강도와 전기전도성이 양호한 특징을 가지고 있는 희귀금속이다. 불순물로 존재하는 미량 불순물들은 제품들의 기계적, 물리적 성질에 영향을 줌으로 미량성분 분석이 요구되고 있다. 미량불순물 성분분석은 시료의 분해 및 시료용액의 불안정성 등으로 쉽지 않다. 미량불순물 분석방법으로 원자발광분석법을 이용할 경우, 텅스텐의 복잡한 방출스펙

트럼으로 인해 미량 불순물의 분석선과 중복되는 어려움이 있다. 이를 극복하기 위해서는 고분해능의 분광기를 이용하거나 전천리 과정을 통한 텅스텐의 분리가 요구되어진다. 예로서 cinchonine<sup>2</sup>이나 cupferron(*N*-nitrosophenylhydroxylamine)<sup>3</sup>을 이용하여 강한 산성하에서 텅스텐-cinchonine 및 텅스텐-큐페라이드 침전으로 텅스텐을 분리시키는 실험이 시도되었으나, 불행히도 많은 원소들이 공침되어 좋은 결과를 얻을 수 없었다.

텅스텐을  $WCl_6$ ,  $WF_6$ 의 기체 상태로 분리하는 방법<sup>4</sup> 및 수산화나트륨 또는 암모니아 용액하에서 성분원소를 침전시켜 분리하는 방법<sup>2</sup>도 있으나 화학적 분리 농축과정에서 많은 시간이 소요되며, 실험오차 및 오염이 문제가 되었다. 텅스텐 분말시료 중 미량 불순물을 분석하는 방법으로 탄소전극을 이용한 직류-아크 방출분광분석법을 이용한 연구보고도 있으나<sup>5</sup>, 이 방법은 시료의 전처리가 간단한 장점은 있으나 시료 조성에 따른 복잡한 열역학적 성질로 인한 휘발간섭현상으로 인한 오차가 극심하였다. 비슷한 현상이 단일원소 전기로 휘발 원자흡수분광법(ETV-AAS)<sup>6</sup>에서도 관찰되었다. 벅김전압전류법은 반응물질을 미리 전극표면에 농축시키므로 감도가 아주 증대되어  $10^{-11} M$  정도의 미량 물질도 정량이 가능하며<sup>7</sup>, 또한 전해농축 과정을 특정한 전위에서 수행하므로 분석의 선택성을 증대시킬 수 있다. 이러한 특징으로 매트릭스 효과가 큰 극미량분석에 많이 이용되고 있다<sup>8-10</sup>. 따라서 본 연구에서는 감도와 선택성이 뛰어난 펄스차이 벅김전압전류법<sup>11</sup>을 이용하여 텅스텐 매트릭스의 분리없이 10 ppb 이하의 미량불순물 동시분석하는 새로운 방법을 개발하고자 하였다.

## 실 험

**기기 및 장치.** 펄스차이 벅김전압전류곡선은 EG & G Model 174A 폴라로그래프 장치와 기록제는 EG & G Model RE0089 X-Y Record를 이용하여 얻었다. 사용한 HMDE는 EG & G Model 303A이었으며, 백금전극, Ag/AgCl(sat'd KCl) 전극 및 HMDE(drop size: large)를 장치한 EG & G Model G0060의 실린더형 폴라로그래프 반응장치를 이용하여 실험하였다. 퍼지용 질소는 고순도의 시판 질소를 ammonium metavanadate와 zine amalgam의 염산용액으로 된 환원용기, pyrogallol 염기성용액 등의 순서로 통과시켜 질소 중에 잔류하는 산소를 제거한 다음 시료용액으로 유입시켰다. 용액의 pH는 Orion EA 940 pH/Ion Analyzer로 측정하였다. 자석교반기는 Fisher Model 120MR, 또 시료 용융용 버너는 Fisher Model 03-902를 썼다.

**시 약.** 텅스텐 표준물질로는 99.999% 이상

Grade-1 Johnson Matthey 제품의 텅스텐 금속 분말 및 삼산화텅스텐을 사용했다. 용제인  $Na_2CO_3$ 는 99.995% 이상 순도의 Aldrich 제품을, 타르타르산은 Yakuri제 특급을 사용하였다. 금속표준용액은 SPEX 제 프라즈마용 1000 ppm 표준용액을 적절하게 희석하여 사용하였다. 사용한 산은 특급 시약이며 증류수는 일차 증류수를 Mill-Q를 통과시켜 얻은 탈염수( $18 M\Omega cm$ )를 사용하였다. 테프론 비커, polypolypropylene, polymethylpenten 용량 플라스크 등 실험기구는 50% 질산용액에 24시간 이상 담궈두었다가 증류수로 여러 번 세척하여 사용하였다.

**실험방법.** 각 시료용액은 다음과 같은 방법으로 만들었다. 텅스텐 금속분말 및 텅스텐 카바이드 시료는 세라믹 도가니에 담고서  $700 \pm 2^\circ C$  온도의 머물 전기로에서 두 시간 이상 산화시켜 삼산화 텅스텐으로 만든 다음 용융하였다. 용융방법은 용제인 탄산나트륨과 시료를 백금도가니에 담고 가스버너에서 용융한 후 증류수로 녹여내고 산으로 pH를 조절하여 시료용액을 만들었다. 한편 텅스텐산암모늄은 증류수에서 약하게 가온하면서 녹여 용액으로 만들었다. 텅스텐 매트릭스 표준시료는 고순도 삼산화텅스텐 1.000 g에 표준용액인 아연, 카드뮴, 납, 구리를 각각 1~10  $\mu g$ 을 가한 후 오븐에서  $105^\circ C$ 로 건조한 후, 위의 방법으로 용융하였다. 실험방법은 다음과 같다. 시료용액 5~10 ml를 전해용기에 넣고 4분간 질소를 통과시켜 용존산소를 제거한다. 이 용액을 300 rpm의 속도로 저어주면서  $-1.20$  volt(vs. Ag/AgCl)의 분해전위에서 미량성분을 3분 동안 수은방울에 농축시킨다. 30초 후에 양의 전위방향으로 주사속도 5 mV/sec, drop time 0.5 sec, pulse height 25 mV로 주사하면서 펄스차이 벅김전압전류곡선을 그려 봉우리 전류를 측정함으로써 각 미량성분들을 정량하였다.

## 결과 및 고찰

**텅스텐산암모늄과 삼산화텅스텐의 펄스차이 산화 벅김 폴라로그래프 및 산의 영향.** 텅스텐산암모늄을 증류수에 녹인 1.000%(w/v) 시료용액의 펄스차이 산화벅김 폴라로그래프를  $-1.2 \sim 0$  volt(vs. Ag/AgCl) 전위 영역에서 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1

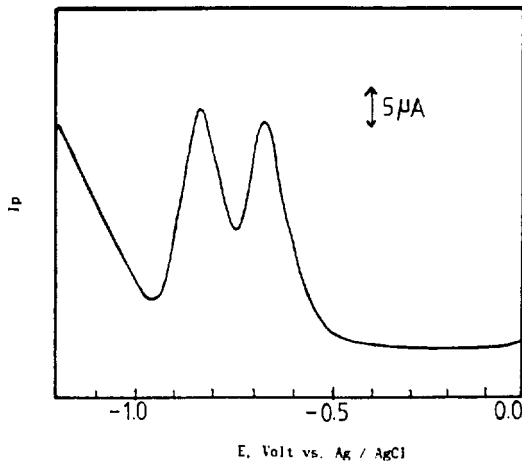


Fig. 1. Differential pulse anodic stripping polarogram of 1.000%(w/v) ammonium paratungstate in deionized water.

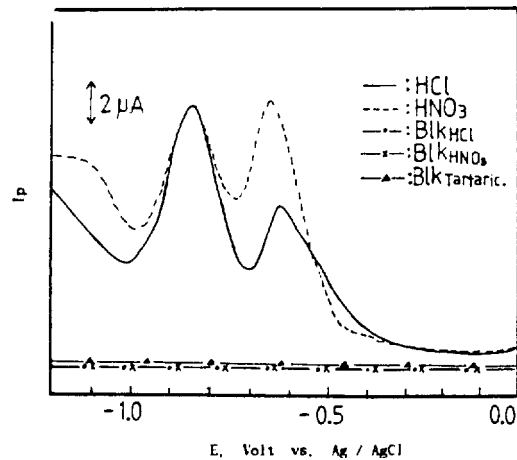


Fig. 2. Differential pulse anodic stripping polarogram of 1.000%(w/v)  $WO_3$  in various acidic solution (pH=5.00).  $Blk_{HCl}$ ,  $HNO_3$ =blank test polarogram without tungsten.  $Blk_{Tartaric}$ =polarogram with and without tungsten.

에서 알 수 있는 바와 같이 피이크 전위가  $-0.84$ ,  $-0.67$  volt(vs. Ag/AgCl)인 두 개의 산화피이크가 존재한다. 그리고 고순도 삼산화텅스텐 표준물질용 용제인 탄산나트륨으로 용융하여 염산 및 질산으로 pH(5.00)를 조절한 시료용액의 펄스차이 산화벗김 폴라로그래를  $-1.2 \sim 0$  volt(vs. Ag/AgCl) 전위영역에서 그려 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서  $Blk_{HCl}$ ,  $Blk_{HNO_3}$  및  $Blk_{Tartaric}$ 은 텅스텐이 없는 경우 HCl,  $HNO_3$

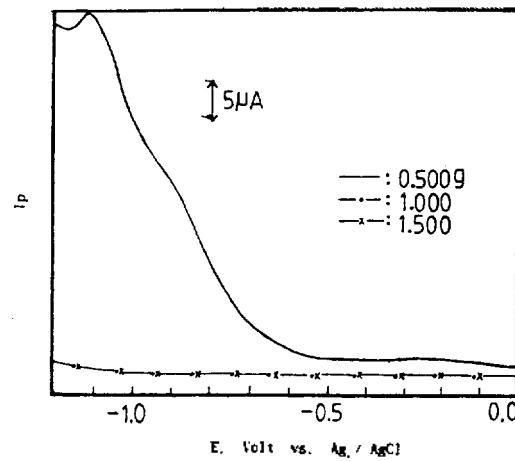


Fig. 3. Effect of flux amount on differential pulse anodic stripping polarogram of 1.000%(w/v)  $WO_3$  in tartaric acid (pH=5.00).  $E_{dep} = -1.20$  V(vs. Ag/AgCl);  $t_{dep} = 3$  min; voltage scan rate=5 mV/sec;  $[WO_3] = 1.000\%$ (w/v).

및 Tartaric acid만이 포함된 용액의 폴라로그래이다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 염산과 질산을 사용하여 pH(5.00)를 조절한 경우 삼산화텅스텐 용액에서도 피이크 전위  $-0.84$ ,  $-0.63$  volt(vs. Ag/AgCl)에서 두 개의 산화피이크를 볼 수 있었다. 그러나 1.00 M 타르타르산을 이용하여 pH(5.00)를 조절한 텅스텐산암모늄 및 삼산화텅스텐 용액에서는 타르타르산만이 있을 때와 같이 텅스텐 매트릭스에서도 산화피이크가 나타나지 않았다. 이것은 텅스텐의 가리움제<sup>12,13</sup>로 잘 알려진 타르타르산이 텅스텐과 안정한 착물을 생성하여 텅스텐의 환원이 어려워짐 때문으로 생각된다. 따라서 텅스텐 매트릭스 중에서 미량금속을 정량하기 위한 본 실험에서 타르타르산을 지지전해질로 사용하였다.

**용제함의 영향.** 삼산화텅스텐 시료를 용융하기 위해 용제로 사용한 탄산나트륨의 적합한 양을 결정하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 곧 삼산화텅스텐 1.000 g을 백금도가니에 취하고 여기에 용제로 탄산나트륨 일정량을 첨가하여 용융 분해하였다. 이 용융물을 증류수로 녹인 다음 1.00 M 타르타르산을 넣어 용액의 pH를 5.00가 되게 한다. 이러한 방법으로 용제의 양을 달라하여 조제한 바탕용액의 펄스차이 산화벗김 폴라로그래를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 0.500 g의 탄산나트

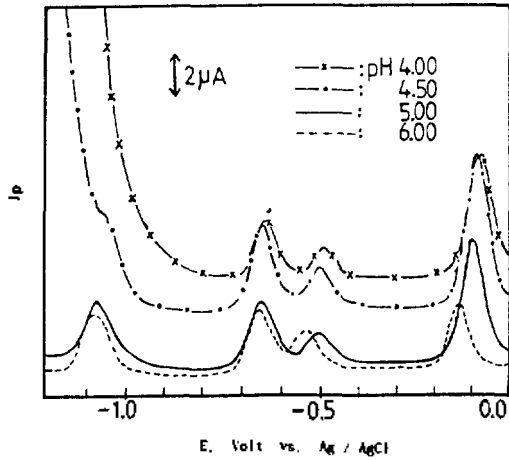


Fig. 4. Effect of pH on differential pulse anodic stripping polarogram of mixed metal ions ( $M^{2+}$ ) in  $WO_3$  matrix. [ $M^{2+}$ ]=100 ppb, other conditions as in Fig. 3.

Table 1. Peak potentials<sup>a</sup> at various pH. [unit: volt(vs. Ag/AgCl)]

	Zn	Cd	Pb	Cu
3.00		Failed		
4.00	Overlapped	-0.640	-0.490	-0.088
4.50	-1.075	-0.655	-0.500	-0.100
5.00	-1.070	-0.658	-0.510	-0.108
6.00	-1.075	-0.658	-0.538	-0.145

<sup>a</sup>Peak potential of differential pulse anodic stripping polarogram in tartaric acid supporting electrolyte.  $E_{dep} = -1.20$  V(vs. Ag/AgCl);  $t_{dep} = 3$  min; voltage scan rate = 5 mV/sec. [ $WO_3$ ] = 1.000%(w/v), pH = 5.00.

를 사용한 경우에도 용융물을 증류수에 녹일 때 침전물은 육안으로 관찰되지 않았으나, 펄스차이 산화벗김 폴로그래프에서  $-1.2 \sim -0.55$  volt(vs. Ag/AgCl)의 넓은 전위영역에서 점차 감소하는 산화 봉우리가 있어 아연, 카드뮴, 납을 분석하는데 많은 방해가 되었다. 그러나 탄산나트륨의 양이 1.000 g 이상이면  $-1.2 \sim 0.0$  volt(vs. Ag/AgCl)의 전위영역에서 아무런 산화전류가 나타나지 않았다. 따라서 이후의 실험에서 용제인 탄산나트륨의 양을 1.000 g으로 하였다.

**수소이온 농도의 영향.** 펄스차이 산화벗김 폴로그래프에 미치는 pH 영향을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 고순도 삼산화텅스텐 1.000 g에

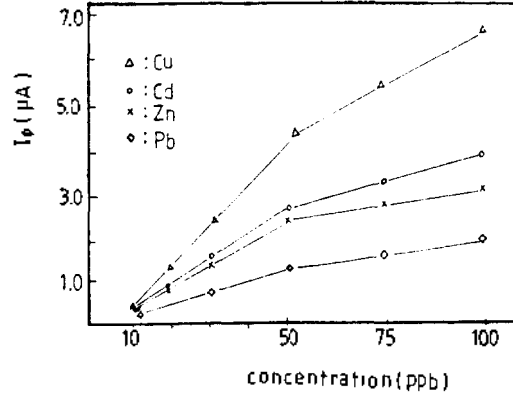


Fig. 5. Calibration curve for the simultaneous determination of zinc, cadmium, lead and copper in tungsten matrix with differential pulse anodic stripping polarographic method, other conditions as in Fig. 3.

표준용액인 아연, 카드뮴, 납, 구리를 각각 10  $\mu$ g을 가한 후 105 $^{\circ}$ C로 건조한 후 용제로 탄산나트륨 1.000 g을 넣어 용융시킨다. 용융된 시료를 증류수로 녹인 후, 1.00 M 타르타르산을 넣어 일정 pH의 1.000% (w/v) 시료용액이 되게 한다. 이렇게 조제한 시료용액의 pH를 3.0~6.0 범위에서 변화시키며 측정된 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. pH 3.00에서는 초기전압  $-1.200$  volt(vs. Ag/AgCl)에서 수은전극에 많은 양의 수소발생이 육안으로 관찰되었으며, 농축 시간 중에 전극의 단락이 생겼다. 그리고 이 그림에서 알 수 있듯이 pH가 낮아짐에 따라 수소의 환원도가 점차 커지며 pH 4.50에서도 아연의 정량에 상당한 방해가 되었다. 한편 pH 6.00 이상에서는 카드뮴, 납 피이크의 접근으로 분리능이 좋지 못하며 전반적인 피이크 전류의 감소를 보였다. 따라서 텅스텐 매트릭스 중에서 아연, 카드뮴, 납 및 구리의 동시분석을 위해서 pH 5.00가 가장 적당함을 알 수 있었다. pH 변화에 따른 각 원소별 피이크전위의 변화는 pH가 감소함에 따라 Table 1에서와 같이 점차 양전위로 이동되었다. 이는 낮은 pH 즉 타르타르산의 양이 많은 상태에서 착물의 안정성이 크다는 것을 의미한다.

**각 원소별 검정곡선.** 1.000%(w/v) 텅스텐 매트릭스 용액 중에서 10~100 ppb 농도범위에서 각 원소별 농도 대 피크 높이의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 10~50 ppb의 농도

범위에서 상관계수 0.99 이상의 좋은 직선성이 성립하였다. 직선성을 나타내는 10~50 ppb 구간에서의 감도인 직선성은 아연, 카드뮴, 납, 구리가 각각  $5.59 \times 10^{-2}$ ,  $6.10 \times 10^{-2}$ ,  $5.55 \times 10^{-2}$ ,  $10.81 \times 10^{-2}$  ( $\mu\text{A/ppb}$ )이었다. 재현성은 20 ppb 농도의 표준용액을 10회 측정하였을 때 상대표준편차가 아연, 카드뮴, 납, 구리가 각각 2.32, 2.07, 3.13, 3.69%로 좋았다.  $3\sigma$  검출한계는 1.000%(w/v) 텅스텐 매트릭스 중에서 각각 1.25, 1.02, 1.69, 1.02 ppb로 나타났다. 이와 같은 결과는 ICP-방출분광법(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)<sup>14,15</sup>으로 구한 검출한계 8.0, 5.0, 120, 5 ppb 결과보다 좋음을 알 수 있었다.

## 결 론

텅스텐 시료 중에 미량불순물로 존재하는 아연, 카드뮴, 납 및 구리의 동시정량을 펄스차이 벡팅전 압전류법으로 검토하였다. 적합한 지지 전해질은 타르타르산(pH=5.00)이었으며, 삼산화텅스텐 1.000 g을 용융하기 위한 용제인 탄산나트륨의 양은 1.000 g이면 적당하였다. 1.000%(w/v) 텅스텐 용액 중 각 원소의 동시정량이 가능한 직선 범위는 10~50 ppb였으며, 직선성을 나타내는 구간에서의 감도는 아연, 카드뮴, 납, 구리가 각각  $5.59 \times 10^{-2}$ ,  $6.10 \times 10^{-2}$ ,  $5.55 \times 10^{-2}$ ,  $10.81 \times 10^{-2}$  ( $\mu\text{A/ppb}$ )이었다. 재현성은 20 ppb 농도의 표준용액을 10회 측정하였을 때 상대표준편차가 아연, 카드뮴, 납, 구리가 각각 2.32, 2.07, 3.13, 3.69%로 좋았다.  $3\sigma$  검출한계는 텅스텐 1.000%(w/v) 매트릭스 중에서 각각 1.25, 1.02, 1.69, 1.02 ppb로 나타났다. 이 결과는 텅스텐 매트릭스하에서의 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)로 구한  $3\sigma$  검출한계가 각각 8.0, 5.0, 120, 5 ppb 결과와 비교하여 볼 때, 본 방법이 보다 우수한 미량분석 방법임을 알 수

있었다.

## 인 용 문 헌

1. Bever, M. B. *Encyclopedia of Materials and Engineering*; MIT Press: U. S. A., 1986; p 4159.
2. Hillebrand, W. F.; Lundell, G. E. F.; Bright, H. A.; Hoffman, J. I. *Applied Inorganic Analysis*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1953, p 683~693.
3. Marling, J. B. Jarrell-Ash. *Personal Communication*; 1987.
4. MacInnis, M. *Wolfram Compounds*; In Standen, A. Ed.; *In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1970; Vol. 20, p 334~358.
5. Dyck, R.; Veleker, T. J. *Methods for Emission Spectrochemical Analysis*; E-2SM 8-22, 140, ASTM, Philadelphia, U. S. A., 1977.
6. Slavin, W.; Manning, D. C. *Prog. Anal. At. Spectrosc.* 1982, 5, 243.
7. Bard, A. J. *Electrochemical Methods Fundamentals and Application*; Wiley: New York, 1980, p 413.
8. Copeland, T. R.; Skogerboe, R. K. *Anal. Chem.* 1974, 46, 1257A.
9. Figura, P.; McDuffie, B. *Anal. Chem.* 1980, 52, 1433.
10. Fernando, A. R.; Plambeck, J. A. *Analyst.* 1992, 117, 39.
11. Bond, A. M. *Modern Polarographic Method in Analytical Chemistry*; Marcel Dekker: New York, 1980; p 463.
12. Cheng, K. L. *Anal. Chem.* 1961, 33, 785.
13. Perrin, D. D. *Masking and Deemasking of Chemical Reagents*; Wiley-Interscience: New York, 1970.
14. Brenner, I. B.; Erlich, S.; Gilbert, V.; McCormack, J.; Grosdailon, P.; Asher, A. E.; *J. Anal. At. Spectro.* 1987, 2, 637.
15. Lee, S. H. *Technical Report*, 2nd Ed.; Korea Tungsten Co. R & D Center: 1991; p 161.