

네모파 전압전류법에 의한 텔루륨(IV) 정량

孫世哲* · 徐武烈 · 嚴泰允 · 崔仁圭

한국원자력연구소

(1993. 12. 27 접수)

Determination of Tellurium(IV) by Square-Wave Voltammetry

Se Chul Sohn*, Moo Yul Suh, Tae Yoon Eom, and In Kyu Choi

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon, 305-606, Korea

(Received December 27, 1993)

요 약. Tellurium(IV)에 대한 네모파 전압전류법적 연구를 HMDE를 사용하여 염산 용액에서 수행하였다. 염산 용액중에서 Tellurium(IV)의 환원반응은 산에 의한 촉매반응의 특징을 나타내는 비가역적인 과정으로 진행함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 또한 네모파 전압전류법에 의한 Tellurium(IV)의 분석 조건 및 방해이온들에 대하여 검토하였다. 이 방법에 의한 Tellurium(IV)의 검출한계는 4.2 ppb($3.3 \times 10^{-8} M$)이었으며, 전극표면에서의 Tellurium(IV)의 양은 $\Gamma = (7.2 \pm 1.4) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ 이었다.

ABSTRACT. Square-wave voltammetric behavior for tellurium(IV) was studied in hydrochloric acid medium using a hanging mercury drop electrode. The reduction of tellurium(IV) was found to be irreversible and catalyzed by acid. Analytical conditions for the determination of tellurium(IV) and effects of diverse ions were also investigated. The detection limit of tellurium(IV) was 4.2 ppb ($3.3 \times 10^{-8} M$). The amount of tellurium(IV) on the electrode surface was $\Gamma = (7.2 \pm 1.4) \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$.

서 론

미량 또는 낮은 농도의 텔루륨(Tellurium, Te) 정량은 주로 분광학적 방법이나 원자흡수분광법을 이용하여 수행되어 왔으나¹⁻³, 최근에는 이들 방법 뿐만 아니라 전기화학적 방법⁴⁻⁹도 텔루륨의 미량 분석이나 전기화학적 특성 연구에 이용되고 있다. 전기화학적 방법을 이용한 분석에서는 고체전극을 사용하는 경우가 대부분이었으나^{4,5}, 최근에는 수은 전극을 사용한 분석법 연구도 많이 보고되고 있다⁶⁻⁸. 고체전극을 사용한 텔루륨의 전기화학적 특성 연구는 다른 금속 이온들과 2성분 또는 3성분의 얇은 반도체 막형성 및 그 성질에 관한 연구가 대부분이라 할 수 있다^{4,10-12}. 한편 수은전극 표면에서 일어나는 Te(IV)의 전극과정은 복잡하여 해당 폴라로그래피 비정상적인 형태를 나타내는 경우가 많으므로 분석에 적용하는 경우가 흔치 않았으며, 그대신 여러 지지전해질하에서 교류 또는 직류 폴라로그래피법을

이용한 Te(IV)의 전기화학적 특성 연구가 주로 수행되어 왔다. Te(IV) 분석에 관한 최근의 연구로는 유기리간드를 사용하여 Te(IV)의 착물을 형성하고 이를 이용하여 미량의 Te(IV)을 분석하는 방법이 보고되고 있으며, 이 때 전극으로는 유리상 탄소전극이나 금전극같은 고체전극 뿐만 아니라 HMDE 같은 수은전극도 사용되고 있다^{5,13}. Te(IV)의 분석에 사용된 리간드로는 methylene blue⁵, pyrrolidin-2-one¹³ 등이 있으며, methylene blue를 사용한 Te(IV) 분석시 검출한계를 0.4 nM까지 낮출 수 있었다.

네모파 전압전류법(square-wave voltammetry)¹⁴⁻¹⁶은 비교적 최근들어 미량 분석에 이용되고 있는 분석 방법으로, 이 방법은 특히 가역반응의 경우에 분석 감도가 높고, 분석속도가 비교적 빠르며, 용액내에 존재하는 용존산소에 의해 방해받지 않고, 직류 전압전류법과 비교하여 바탕전류를 효과적으로 억제할 수 있다는 장점이 있다¹⁵⁻¹⁷. 이 방법을 이용한

미량분석의 예로는 최근에 selenium(IV)의 분석결과¹⁸가 보고된 바 있으며, 그 외에 lead(II)¹⁹, nickel(II)¹⁹, gold(III)²⁰ 등에 관한 분석 결과도 또한 보고된 바 있다.

텔루륨은 원전연료의 사용 후 폐용액중에 경우에 따라 수백 ppm 정도 포함되어 있는 것으로 알려져 있다²¹. 또한 텔루륨은 산화상태가 다양하여 6가, 4가, -2가 및 금속 형태로 존재할 수 있으며, 자연수중에서는 존재하는 텔루륨의 산화상태에 따라 자연수의 산화환원전위에 영향을 줄 수 있으므로 미량의 텔루륨 분석은 중요성이 있다.

본 연구에서는 미량의 Te(IV)에 대한 정량을 네모파 전압전류법을 이용하여 염산 지지전해질 용액 중에서 수행하였으며, 이 방법에 의한 미량의 Te(IV) 분석에서의 분석 조건, 적용 범위 및 산화환원반응의 메카니즘 등에 대하여 논의하였다.

실 험

기 기. 네모파 전압전류곡선(square-wave voltammogram)은 BAS 1000B/W electrochemical analyzer(Bioanalytical Systems, USA)에 EG & G 303A (PARC, USA) static mercury drop electrode (SMDE)와 EG & G 306 stirrer를 연결한 실험장치를 이용하여 측정하였다. 모든 실험은 BAS 100B/W에 연결된 컴퓨터에 의해 자동으로 제어되고 수행되었으며, 네모파 전압전류곡선은 LaserJet(Hewlett Packard, USA) recorder 또는 FPG 310(Fujitsu, Japan) color plotter를 이용하여 얻었다. 실험에서 사용한 작업전극은 hanging mercury drop electrode (HMDE)였으며, 수은 방울의 면적은 0.0128 cm²이었다. 또한 보조전극으로는 Pt-wire를 사용하였으며 기준전극으로는 saturated KCl Ag/AgCl을 사용하였다. 용액의 pH는 MINISIS 6000(Solea Tacussel, France)을 이용하여 측정하였으며, 실험용액의 온도는 Tacussel RPT-POL를 이용하여 25.0±0.1°C로 조절하였다.

시 약. 모든 실험에서 물은 Milli-Q(Millipore, USA) 장치를 통과한 탈이온수를 사용하였다. 염산, 황산 및 과염소산은 Suprapur급(Merck)을 사용하였으며, 염화칼륨, 황산나트륨, 황산암모늄, 질산칼륨

및 탄산나트륨은 A. C. S급(Aldrich) 시약을 사용하였다. Te(IV) 표준용액은 ICP용 표준용액(SPEX, USA)을 사용하였으며, 그 외의 금속 표준용액은 원자흡수분광광도용 표준용액(Junsei 또는 Fisher)을 필요에 따라 희석하여 사용하였다.

실험방법. 10 ml의 지지전해질을 취하여 전해조에 넣고 일정량의 Te(IV) 표준용액을 가한 다음 아르곤 기체를 8 min 동안 통과시켜 용액내의 용존산소를 제거하였다. 용액을 5 sec 동안 정지상태로 유지한 후 -0.5 V vs. Ag/AgCl에서 시작하여 음의 방향으로 주사하여 Te(IV)에 대한 네모파 전압전류곡선을 얻었다.

결과 및 고찰

Fig. 1에는 Te(IV)이 $6 \times 10^{-7} M$ 의 농도로 포함된 0.5 M 염산 용액에서 얻은 순환 전압전류곡선을 나타냈다. 이 때 주사속도는 100 mV/sec였으며 주사전위의 범위는 -0.1~-1.0 V vs. Ag/AgCl이었다. 순환 전압전류곡선을 보면, 음의 방향으로 전위주사한 경우에 -0.790 V에서 큰 피크가 나타났으며, 양의 방향으로의 전위주사에서도 같은 위치에서 양의 전류를 나타내는 피크가 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 형태의 순환 전압전류곡선은 Te(IV)의 환원반응이 촉매반응의 특징²²을 나타내는 반응과정을 거쳐 진행됨을 의미한다. 한편 Darkowski 등¹²은 플라로

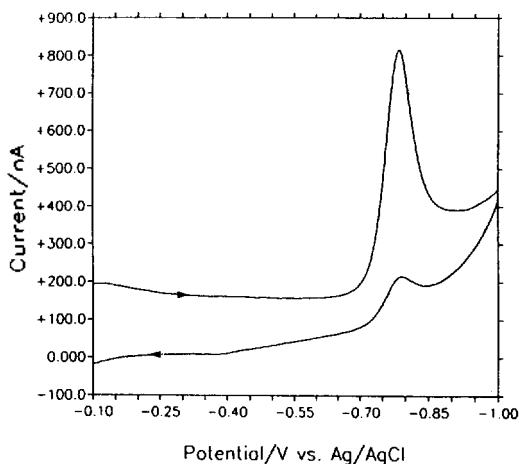


Fig. 1. Cyclic voltammogram of tellurium(IV) in 0.5 M HCl solution. [Te(IV)]= $6 \times 10^{-7} M$; scan rate=100 mV/sec.

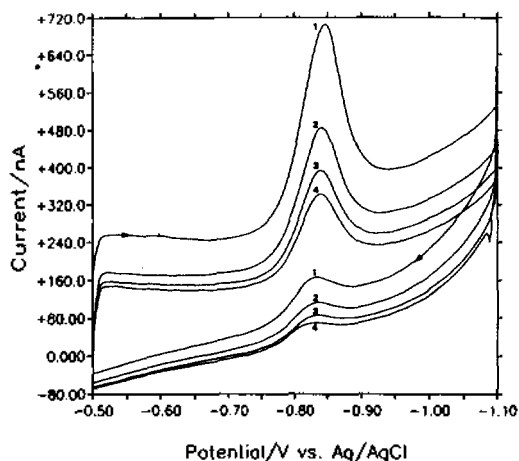
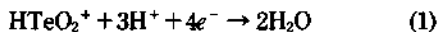


Fig. 2. Repetitive cyclic voltammograms for tellurium (IV) in 0.3 M HCl solution. $[Te(IV)] = 5 \times 10^{-7} M$; scan rate = 200 mV/sec.

그래피법에 의한 Te(IV)와 Cd(II)의 동시 정량을 수행하면서 $-8.000 V$ vs. Ag/AgCl에서의 확산전류 물 Te(IV) 정량에 사용한 바 있으며, Ferri 등⁹은 0.5 M 염산 용액하에서 Te(IV)의 환원은 $-0.770 V$ vs. SEC에서 일어난다고 보고한 바 있다. 한편, 산성 매질하에서 전기적으로 활성인 특징을 나타내는 텔루륨의 화학종은 $HTeO_2^+[Te(IV)]$ 이며 $HTeO_2^+$ 환원의 첫단계는 일반적으로 다음의 (1)식과 같이 4 전자 환원과정을 거쳐 Te(0)으로 되는 반응이라고 알려져 있다^{4,11,23}.



이와 같은 결과들을 본 실험에서 얻은 Fig. 1의 순환 전압전류곡선의 결과와 비교했을 때 $-0.790 V$ 에서 나타난 피크는 Te(IV)이 Te(0)으로 환원되는 피크에 해당하는 것임을 말해준다. 또한 Fig. 2에는 연속주사한 Te(IV)에 대한 순환 전압전류곡선을 나타냈으며, 연속으로 주사했을 경우에 Te(IV)의 환원전류가 점차 감소하는 결과를 나타내는 것은 환원된 Te(0)이 수은전극 표면에서 아말감을 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3에는 0.1 M 염산 용액에 200 ppb($1.57 \times 10^{-6} M$)의 농도로 포함된 Te(IV)에 대한 네모파 전압전류곡선을 나타냈다. 이 때 네모파 전압전류곡선의 진동수는 15 Hz, 진폭은 30 mV, scan increment(ΔE)

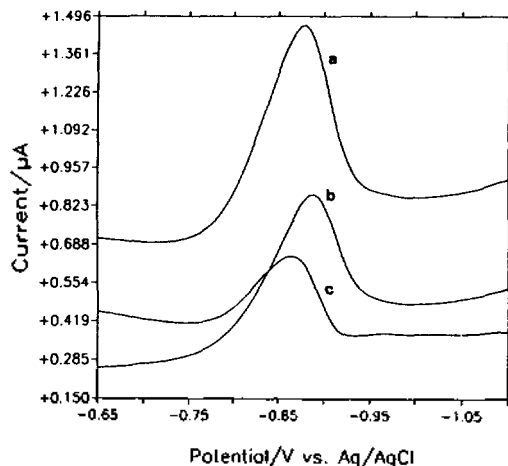


Fig. 3. Forward (a), reverse (b) and net (c) current square-wave voltammogram for reduction of tellurium(IV) in 0.1 M HCl solution. $[Te(IV)] = 200$ ppb ($1.57 \times 10^{-6} M$); $f = 15$ Hz; $a = 30$ mV; scan increment = 5 mV.

는 5 mV였다. Te(IV)의 네모파 전압전류곡선은 forward 전류 (a), reverse 전류 (b) 및 net 전류 (c)로 구분하여 나타냈으며, 여기서 net 전류는 forward 전류와 reverse 전류 사이의 차이($i_p = i_{p,f} - i_{p,r}$)이다. Fig. 3에서 reverse 전류가 양의 값을 나타내는 것은 반응 생성물의 재산화반응이 일어나지 않는다는 것을 말하며, 또한 본 반응이 비가역적인 과정으로 진행된다는 것을 말해주고 있다²⁴.

Table 1에는 0.1 M의 여러 지지전해질 용액중에서 네모파 전압전류곡선의 피크전류와 Te(IV)의 농도 사이의 직선관계에 대한 기울기 및 직선성을 요약하였다. 이 때 Te(IV)의 농도는 0.02~1.0 ppm 범위 내에서 변화시켰다. 직선관계식의 기울기는 염을 사용한 지지전해질에서보다도 수소 이온이 존재하는 산성 지지전해질에서 크다는 것을 알 수 있으며, 산성 지지전해질중에서도 염산을 사용한 경우가 가장 큰 기울기를 나타내고 있다. 0.1 M 염화칼륨과 0.1 M 황산암모늄의 경우는 Te(IV)의 농도가 0.6 ppm인 점을 중심으로 직선의 기울기가 달라지는 것을 알 수 있으며, 그 외의 지지전해질에서는 Te(IV)의 실험농도 범위내에서 농도와 피크전류 사이에 좋은 직선관계가 있음을 알 수 있다. Table 1의 결과는 염산을 지지전해질로 사용하는 것이 같은 농도의 Te

Table 1. Results of linear regressions between peak current and concentration of tellurium(IV) in various supporting electrolytes

0.1 M SE ^a	[Te] range ppm	Data point	Slope $\mu\text{A}/\text{ppm}$	r
HCl	0.02~1.0	10	1.19	0.9998
H ₂ SO ₄	0.02~1.0	10	1.09	0.9997
HClO ₄	0.04~1.0	9	0.91	0.9995
KCl	0.1~0.6	6	0.23	0.9928
	0.6~1.0	4	0.44	0.9982
(NH ₄) ₂ SO ₄ (pH 5.2)	0.1~0.6	6	0.18	0.9976
	0.6~1.0	3	0.28	0.9997
Na ₂ SO ₄ (pH 7.0)	0.2~1.0	5	0.22	0.9994
KNO ₃ (pH 7.2)	0.1~1.0	8	0.44	0.9994
Na ₂ CO ₃ (pH 10.9)	0.1~1.0	7	0.19	0.9994

^aSE=Supporting electrolyte.

(IV)에 대하여 가장 큰 피크전류를 얻을 수 있다는 것을 말해주며, 또한 염산은 여러 이온들이 포함된 용액으로부터 Te(IV)를 추출하여 분리하는데 사용할 수 있는^{6,9} 장점이 있는 지지 전해질이다.

Fig. 4에는 염산의 농도 변화에 따른 네모파 전압 전류곡선의 피크전류와 피크전위의 의존성을 나타냈다. 이 때 염산의 농도는 0.1~1.0 M 범위에서 변화시켰다. Te(IV) 분석시 사용되는 염산 지지 전해질의 최적 농도는 0.1~0.2 M이 적당하다고 보고된 바 있으나²⁵, 본 연구에서는 Fig. 4의 A에 나타낸 바와 같이 염산의 농도가 0.3~0.5 M인 경우에 가장 큰 피크전류를 나타냈으며, 염산의 농도가 0.3 M보다 감소하거나 0.5 M보다 증가하면 피크전류는 감소함을 나타냈다. 또한 Fig. 4의 B에서 볼 수 있듯이 피크전위는 염산의 농도가 진행될수록 점차 양의 방향으로 이동하는 결과를 나타냈다. 이와 같은 결과는 식 (1)에 나타난 반응이 용액내의 염산 농도가 진행될수록 수소이온에 의한 촉매작용의 증가로 인해 쉽게 일어날 것이고, 따라서 Te(IV)의 환원 전위는 용액내의 염산 농도가 진행될수록 점차 양의 전위 방향으로 이동하는 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 네모파 전압전류곡선의 진폭(a) 변화에 따른 Te(IV)의 환원에 대한 피크전류 의존성을 나타냈다. 이 때 Te(IV)의 농도는 200 ppb(1.57×10^{-6} M), 지지 전해질인 염산의 농도는 0.3 M이었으며, 진동수는 15 Hz였다. 네모파 전압전류곡선의 진폭이

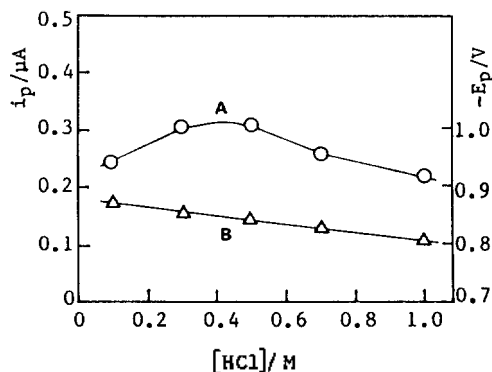


Fig. 4. Dependence of square-wave current (A) and potential (B) on HCl concentration. [Te(IV)]=200 ppb (1.57×10^{-6} M); $f=15$ Hz; $a=30$ mV; scan increment = 5 mV.

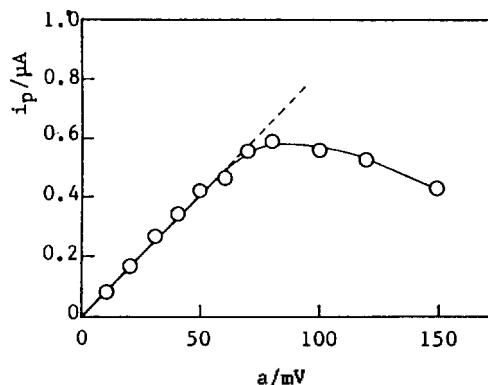


Fig. 5. Dependence of square-wave peak current on square-wave amplitude in 0.3 M HCl solution. [Te(IV)]=200 ppb (1.57×10^{-6} M); $f=15$ Hz; scan increment = 5 mV.

50 mV 이하에서는 진폭과 피크전류 사이에 직선적인 관계($r=0.9989$)가 있음을 보여주었으나, 그 이상의 진폭에서는 점차 음의 편차를 나타내어 진폭이 80 mV일 때 최대의 피크전류를 나타내고 다시 진폭이 증가하여도 피크전류는 감소하는 결과를 나타냈다. 네모파 전압전류곡선의 반피크 넓이(half-peak width, $\Delta E_{p/2}$)는 다음의 (2)식과 같이 전자의 수와 이동 계수(transfer coefficient)에만 의존한다²⁶.

$$\Delta E_{p/2} = (63.5 \pm 0.5)/an \quad (2)$$

이 식을 이용하면 한 반응에서의 an 을 계산할 수 있다. Te(IV)의 환원에 대한 본 반응에서의 반피크

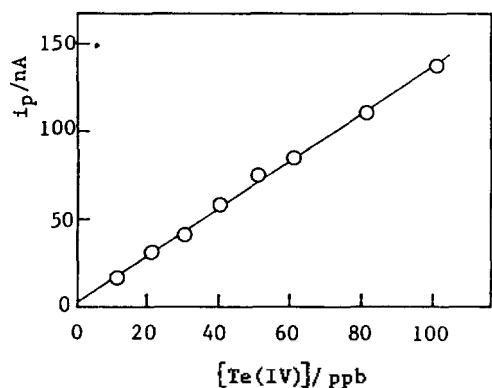


Fig. 6. Dependence of square-wave peak current on tellurium(IV) concentrations in 0.3 M HCl solution. $f=15$ Hz; $a=30$ mV; scan increment=5 mV.

넓이는 네모파의 진폭 변화에 무관하게 $\Delta E_{p/2}=85\pm 2$ mV를 나타냈으며 이를 윗 식에 대입하여 $\alpha n=0.75$ 를 계산하였다. Te(IV)의 환원반응이 4전자가 관여하는 반응이라고 하면 따라서 α 는 0.19에 해당하며, 이 값은 Traore 등⁴과 Sella 등²⁷의 결과와 유사한 값을 알 수 있다.

한편, 다음과 같은 관계식을 이용하면 수은전극 표면에서의 반응물의 양을 계산할 수 있다²⁶.

$$i_p = (5 \pm 1) \times 10^2 q \alpha n^2 F a f \Delta E \Gamma \quad (3)$$

여기서, q 는 표면적, f 와 a 는 각각 네모파 전압전류 곡선의 진동수와 진폭을 말하며, ΔE 는 scan increment, F 는 Faraday 상수, Γ 는 전극 표면에서의 반응물의 양을 나타낸다. Fig. 5에서 진폭이 30 mV인 경우의 i_p 와 이 때의 $\alpha n=0.75$, $f=15$ Hz, $\Delta E=5$ mV, $q=0.0128$ cm²를 (3)식에 대입하면 Te(IV)이 200 ppb 농도로 포함된 용액중에서 Te(IV)이 환원될 때 전극표면에서의 반응물의 양을 계산할 수 있으며, 그 값은 $\Gamma=(7.2 \pm 1.4) \times 10^{-11}$ mol cm⁻²이었다.

Fig. 6에는 Te(IV)의 농도 변화에 따른 네모파 전압전류곡선의 피크전류 의존성을 나타냈다. 이 때 Te(IV)의 농도는 $10 \sim 100$ ppb ($7.8 \times 10^{-8} \sim 7.8 \times 10^{-7}$) 범위에서 변화시켰으며, 네모파의 진폭은 30 mV, 진동수는 15 Hz였다. 실험 결과 Te(IV)의 농도 범위내에서 피크전류의 농도 사이에는 기울기 1.32 ± 0.07 nA/ppb, 절편 4.20 ± 4.13 nA, 직선성(r) 0.9993의 좋은 직선관계를 나타냈다. 이 직선관계식으로부터

구한 Te(IV)의 검출한계는 $S_{y/x}$ 의 3배로 계산한 결과 4.2 ppb (3.3×10^{-8} M)이었다.

본 실험에서는 또한 Te(IV)의 분석시 용액내에 다른 금속이온들이 공존하였을 때 Te(IV)의 피크전류에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 0.3 M 염산 지지 전해질중에 Te(IV)이 40 ppb의 농도로 포함된 경우, 1 ppm의 Bi(III), Zn(II), Cu(II), Sn(II), Sb(III), Pb(II) 및 Cd(II)이 각각 포함된 경우에는 Te(IV)의 피크전류 크기에 영향을 주지 않았거나 또는 $\pm 5\%$ 내의 영향만을 주었다. 그러나 1 ppm의 Mn(II) 및 Ag(I)가 각각 포함된 경우에는 Te(IV)의 피크전류를 각각 25% 및 20% 증가시켰으며, 1 ppm의 As(III) 및 Se(IV)이 각각 포함된 경우에는 Te(IV)의 피크전류를 각각 20% 및 50% 감소시키는 결과를 나타냈다. Se(IV)가 공존하였을 때 Te(IV)의 피크가 크게 감소하는 결과를 나타낸 것은 Te(IV)보다도 낮은 전위에서 환원되는 Se(IV)이 수은 전극표면에 HgSe 형태로 흡착되어 Te(IV)의 환원을 방해하였기 때문인 것으로 생각된다.

인 용 문 헌

- Sanchez-Pedreno, C.; Albero, M. I.; Garcia, M. S.; Saez, A. *Analyst* **1990**, *115*, 1257.
- Andreas, M. O. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2064.
- Kamata, T.; Sugita, T.; Yamamoto, Y. *Talanta* **1978**, *26*, 337.
- Traore, M.; Modolo, R.; Vittori, O. *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 991.
- Lu, G.; Cai, K. *Fenxi Huaxue* **1984**, *15*, 451.
- Stara, V.; Kopanica, M. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 171.
- Deshpande, S. S.; Diwan, N. C.; Joshi, A. P. *J. Electrochem. Soc. India* **1988**, *37*, 167.
- Trivedi, B. V.; Thakkar, N. V. *Talanta* **1989**, *36*, 786.
- Ferri, T.; Morabito, R.; Petronio, B. M.; E. Pitti, E. *Talanta* **1989**, *36*, 1259.
- Mori, E.; Baker, C. K.; Reynolds, J. R.; Rajeshwar, K. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *252*, 441.
- Dennison, S.; Webster, S. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *314*, 207.
- Darkowski, A.; Cocivera, M. *Talanta* **1986**, *33*, 187.
- Kumar, A.; Joshi, A.; Sao, S. D.; Puri, B. K. *Chim. Acta Turc.* **1987**, *15*, 215.

14. O'Dea, J. J.; Osteryoung, J.; Osteryoung, R. A. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 695.
15. Osteryoung, J.; O'Dea, J. J. *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, U. S. A., 1987; Vol. 14.
16. Lovkric, M.; Komorsky-Lovric, S. J. *Electroanal. Chem.* **1988**, *248*, 39.
17. Ostapczuk, P.; Valenta, P.; Nurnberg, H. W. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *214*, 51.
18. Zelic, M.; Branica, M. *Electroanalysis (N. Y.)* **1990**, *2*, 455.
19. Zachowski, E.; Wojciechowski, M.; Osteryoung, J. *Anal. Chim. Acta* **1986**, *183*, 47.
20. Turyan, I.; Mandler, D. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2089.
21. Cavalli, P.; Rossi, G.; Omenetto, N. *Analyst* **1983**, *108*, 297.
22. Setiadji, R.; Wang, J.; Santana-Rios, G. *Talanta* **1993**, *40*, 845.
23. Lingane, J. J.; Niedrach, L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 196.
24. O'Dea, J. J.; Rebes, A.; Osteryoung, J. G. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *345*, 287.
25. Kopanica, M.; Stara, V. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *98*, 213.
26. Lovric, M.; Komorsky-Lovric, S.; Murry, R. W. *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 739.
27. Sella, C.; Boncorps, P.; Vedel, J. J. *Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2043.