

N-Benzoylphenylhydroxylamine을 이용한 바나듐의 흡착벗김전압전류법적 정량

최성용 · 최원형¹ · 이진식 · 이상훈* · 이영식**

경성대학교 이과대학 화학과

*부산시 상수도사업본부 수질검사소

**동아대학교 공과대학 화공과

(1994. 9. 22. 접수)

Determination of Vanadium with N-Benzoylphenylhydroxylamine by Adsorptive Stripping Voltammetry

Yung Sung Choi, Won Hyung Choi, Jin Sik Lee, Sang Hoon Lee* and Yeong Sig Lee**

Department of Chemistry, Kyungsung University, Pusan 608-736, KOREA

*Water Works HQ Water Quality Institute, Pusan 616-042, KOREA

**Department of Chemistry, Engineering, Dong-a University, Pusan 604-714, KOREA

(Received Sept. 22, 1994)

요약 : 매달린 수은전극에서 N-Benzoylphenylhydroxylamine을 리간드로 사용하여 흡착벗김 전압전류법으로 PIPES 완충용액에서 극미량의 바나듐을 정량하였다. 이 때 흡착전위 +0.15V, 흡착시간 10초에서 바나듐의 검정곡선은 10~70 $\mu\text{g/L}$ 범위에서 직선성을 나타내었다. 그리고 다른 금속 이온의 영향은 없었다.

Abstract : Trace vanadium was determined by Adsorptive stripping voltammetry with HMDE in PIPES buffer solution. N-Benzoylphenylhydroxylamine was used as a ligand. The calibration curve of vanadium was linear over the range of 10~70 $\mu\text{g/L}$ on accumulation potential of +0.15V and on accumulation time of 10 sec. The various metal ions did not interfere with the determination of vanadium(V) in this case.

Key words : Vanadium, N-Benzoylphenylhydroxylamine, Adsorptive Stripping Voltammetry.

I. 서론

다양한 산화상태를 가지는 바나듐은 그 산화가에 따라 갈색, 흑색, 청색, 적색 등으로 그 색을 달리한다. 바나듐은 동물체내에 필수적인 미량원소로, 인체에 평균 43mg을 함유하고 있으며, 몇 가지 생물대사작용을 하

는 것으로 보고¹⁻³ 되어 있다.

바나듐 분석법에는 적정법⁴⁻⁶, 흡광광도법^{7,8}, 원자흡광법⁹⁻¹¹ 등이 많이 사용되고 있으나, 이 분석법들은 용매추출과 공존이온의 방해 및 간섭을 줄이기 위해 표준물 첨가법, 가리움제의 사용 등 여러 가지의 전처리를 병행하여 왔다.^{12,13} 최근, ICP법에 의한 검출 하한값

은 $1\mu\text{g/L}$ 로 매우 뛰어나지만 Cr, Fe, Ti 등의 분광간섭을 받으며, MS 검출기가 연결된 방법은 더욱 더 검출한계를 낮출 수 있으나 ClN^+ , ClO^+ 등 분자이온의 방해를 받는 단점이 있다.

전기화학적 분석 방법에는 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)^{14, 15}, nitrilotriacetic acid(NTA)¹⁶⁻¹⁸, hydroxyethyl ethylenediaminetriacetic acid(HEDTA)^{19, 20}, 그리고 diethylenetriaminepentaacetic acid(DTPA)²¹ 등의 리간드를 사용하여 바나듐의 산화, 환원에 관한 메커니즘을 규명한 보고가 대부분이며, 흡착법으로 미량의 바나듐을 정량하는 데는 catechol²², bromopyridylazodiethylaminophenol²³, cupferron²⁴을 리간드로 사용한 연구가 보고되어 있다.

본 연구에서는 분광법의 단점을 보완하고 복잡한 산화상태로 인한 분석의 어려움으로 전기화학적 분석법을 이용한 정량분석에 많이 이용되지 않았던 바나듐을 전기적 활성이 좋은 N-benzoylphenylhydroxylamin(BPHA)을 리간드로 사용하여 흡착법으로 정량하는 방법에 대해서 실험하였으며, 분석상의 최적 조건을 검토하여 바나듐의 정량 범위를 넓혀 실제 시료 분석에 응용할 수 있는 체계적이고 신속한 분석방법을 정립하였다.

II. 실험방법

1. 장치

흡착법전압전류법(Adsorptive stripping voltammetry: AdSV) 측정 장치는 model 264A Polarographic analyzer/stripping voltammeter(E. G & G. Princeton Applied Reserch Co.)를 이용하였으며, 이 장치에 PAR model 303-A static mercury drop electrode(SMDE), PAR model-305 magnetic stirrer, X-Y Recorder 2308(Bruel & Kjaer Co.)을 연결하여 사용하였다.

본 실험의 기준전극은 porous vycor tip(Corning Glass Co. No G010-0)을 분리막으로 하여 Ag/AgCl 전극에 부착시켰으며, 작업전극으로는 매달린 수은방울 전극을 사용하였으며, 보조전극으로는 백금선(지름: 0.5mm, 길이: 5.4cm)을 설치하였으며, 전해질 용액의 저항에 의한 ohmic drop(iR)을 보상할 수 있도록

3전극방식을 채택하였다. Stripping polarograph용 전해 용기로는 10ml 용량의 용기(PAR G-0057)를 사용하였다.

2. 시약

지지전해질로 사용한 완충용액은 piperazine-N, N'-bis[2-ethanesulfonic acid], disodium salt(PIPES) 특급 시약(Sigma Co.)을 사용하였으며, 바나듐(V) 표준 용액은 ammonium metavanadate 특급 시약(Junsei Co.)을 바나듐의 농도가 1000mg/L 되도록 탈이온수로 만들어 이 용액을 실험할 때마다 묽혀서 사용하였다. N-benzoylphenylhydroxylamin(BPHA: Sigma Co.)은 methanol(Fluka Co.)에 녹여 그 농도가 $1 \times 10^{-2}\text{M}$ 이 되도록 조제하여 사용하였으며, 그의 실험에 사용한 시약은 특급품과 유해금속 측정용 시약(Junsei Co.)을 사용하였다. 실험에 사용한 증류수는 Mill-Q 장치(Millipore Co., Bedford, USA)를 통과시킨 탈이온수로서 고유저항이 $18\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$ 이상이 된 것을 실험에 사용하였다.

전해 용액 속의 용존 산소를 제거하기 위한 질소 가스는 고순도급(99.95%)을 ammonium metavanadate의 염산 용액과 이연-수는 아말감이 채워진 세척병을 통과시킨 다음, PIPES 완충용액을 넣은 세척병을 통과시킨 후 사용하였다. 위와 같이 정제시킨 질소 가스를 전해용기 속의 용액에 일정 시간 통과시켜 용존 산소를 제거하였다.

3. 실험방법

지지전해질 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ PIPES 완충용액 10ml를 전해용기에 넣고 $5 \times 10^{-2}\text{M}$ 의 BPHA 용액 100 μl 를 가한 다음 질소 가스를 2분간 통과시켜 용존산소를 제거한다. 전해용기 속의 전해질을 교반시켜 +0.15V에서 BPHA를 흡착시킨 다음, 15초 후 음의 방향으로 미분 펄스 흡착법전압전류곡선을 얻는다. 같은 방법으로 BPHA만이 포함된 용액에 바나듐(V) 표준용액을 일정량 가하여 V-BPHA 착물의 미분펄스 흡착법전압전류곡선을 얻는다.

본 실험은 다음과 같이 일차 조건을 설정하여 실험하였다. 흡착전위는 Ag/AgCl 기준전극(-0.222V)에 대하여 +0.15V, 흡착시간은 30초, 주사속도는 5mV/sec, modulation amplitude는 25mV, equilli-

brium period는 교반하지 않은 상태에서 15초로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 바나듐과 BPHA의 착물 형성반응의 확인

바나듐과 BPHA는 4N 염산 산성하에서 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있다.²⁵ 따라서 UV-VIS 분광법을 이용하여 바나듐과 BPHA의 착물 형성반응을 확인하기 위하여 4N 염산 산성하에서 0.2% BPHA의 클로로포름 용액 10ml를 첨가하고, 바나듐의 농도를 1~10mg/L까지 변화시키면서 바나듐과 BPHA의 착물을 추출하여 700~350nm 범위에서 흡수 스펙트럼을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보듯이 530nm 부근에서 최대 흡광도를 측정할 수 있고, 바나듐의 농도가 커짐에 따라서 흡광도가 증가하므로 V-BPHA의 착물이 형성됨을 알 수 있었다.

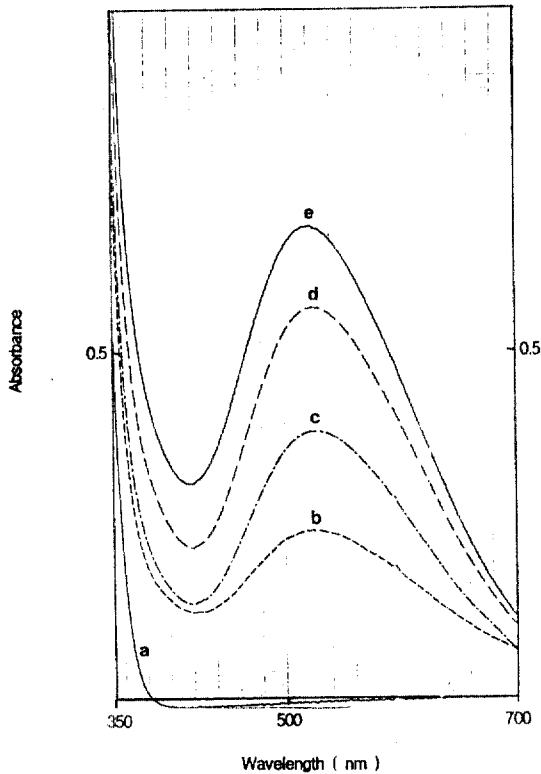


Fig. 1. UV-VIS spectra of V(V)-BPHA complex.

- a) N-BPHA(0.2%) b) a+2mg/L
- c) a+4mg/L d) a+6mg/L
- e) a+8mg/L

2. 지지전해질의 pH 변화와 전극의 반응성

전기화학적 분석에서는 전극반응이 일어나는 전위 범위에서 경쟁반응이나 부반응이 일어나지 않는 지지 전해질을 선택해야 한다.²⁶ 바나듐과 BPHA는 4N 염산 산성하에서 안정한 착물을 형성하는 것을 UV-VIS로 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험에서도 지지전해질을 선택하기 위해 착물형성의 조건을 염산, 과염소산, 식초산 완충용액 등 산성에서 측정하였으나, 전극반응은 확인할 수 없었다. 또한 중성의 인산 완충용액에서도 전기화학적인 전극반응은 일어나지 않았다. 그러나 PIPES 완충용액에서는 전극반응을 확인할 수 있었다. 그리고 지지전해질의 pH 변화에 따른 피크 전류의 변화를 알아보기 위해 5×10^{-5} M BPHA와 20μg/L 바나듐(V)의 용액에서 흡착전위를 +0.15V, 흡착시간을 30초로, 그리고 주사속도를 5mV/sec의 조건으로 5×10^{-3} M PIPES 완충용액의 pH를 6.24, 6.67, 6.91, 7.07까지 변화시키면서 전극반응을 조사한 voltammogram을 Fig. 2에 나타내었다. 그리고 PIPES의 pH와 피크 전류와의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2, 3에 나타난 바와 같이 pH가 6.67일 때 최대 피크 높이를 얻을 수 있었으며, pH가 낮아질수록 피크 전위는 음전위쪽으로 이동하는 현상이 나타난다. 따라서 본 실험에서는 pH가 6.67인 5×10^{-3} M의 PIPES 완충용액을 지지전해질로 설정하였다.

3. 순환 전압-전류법

지지전해질인 pH 6.67의 완충용액에서 얻은 V-BPHA 착물에 대한 순환 전압전류곡선(cyclic voltammogram)을 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 바나듐(V)의 농도를 250μg/L, 리간드의 농도를 1×10^{-4} M로 일정하게 두고 +0.15~-0.5V 범위내에서 측정된 결과, -0.11V에서 착물의 환원 피크, -0.09V에서 착물의 가역적인 산화반응 피크가 나타난다. 또한 주사속도가 빨라질수록 착물의 피크전류는 더 커짐을 볼 수 있었다. 주사속도가 50~200mV/sec 범위에서 피크전류와 주사속도의 제곱근 사이에는 직선관계를 보여 주며, 이는 V-BPHA 착물의 산화환원반응이 확산 지배적인 특징을 나타내는 것으로 생각된다.²⁷

4. 흡착 전위에 따른 전극 반응성

AdSV에서는 적당한 흡착 전위의 선택이 분석 감도에 중요한 영향을 미친다.²⁸ 따라서 흡착 전위의 변화에

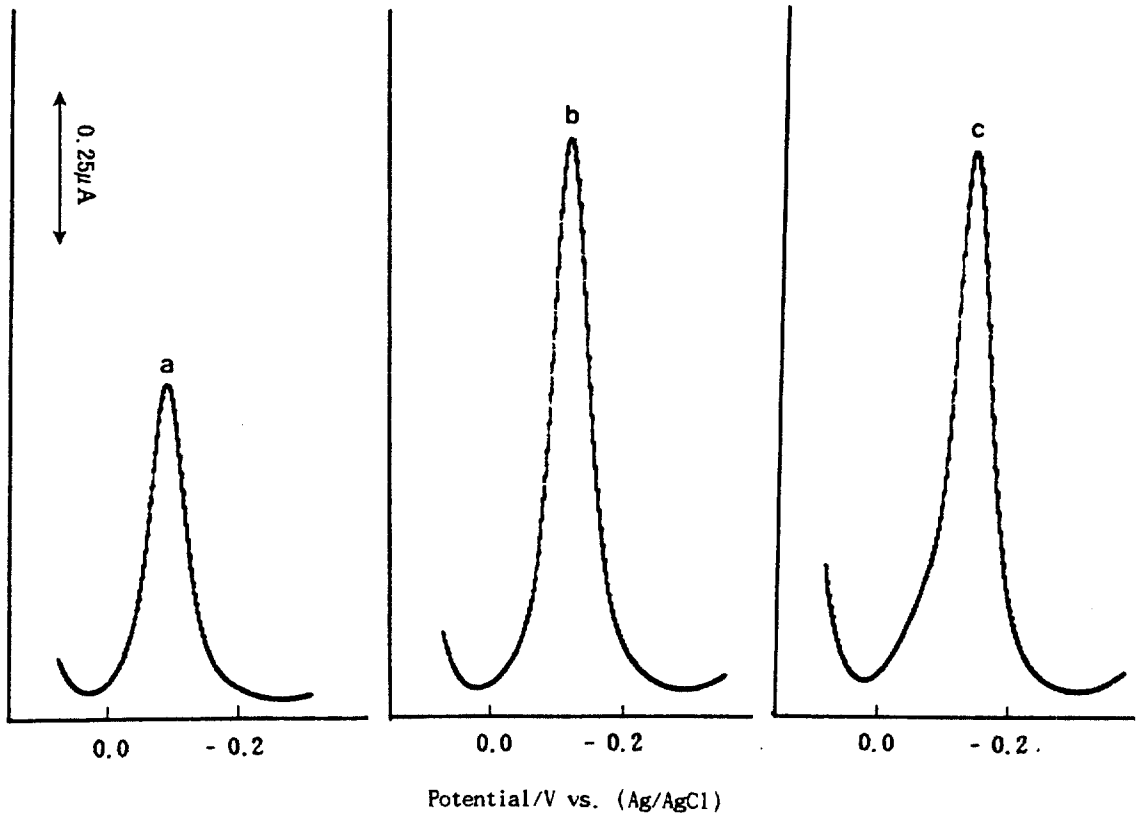
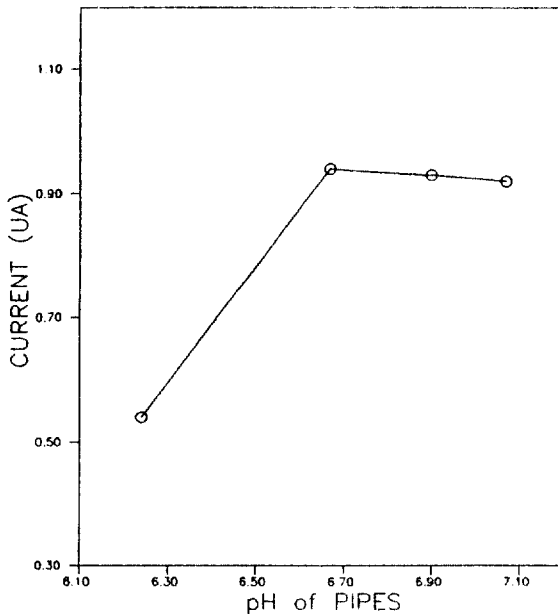


Fig. 2. Adsorptive stripping voltammograms for $20\mu\text{g/L}$ of vanadium. pH of PIPES : a) 6.24 b) 6.67 c) 7.07. PIPES : $5 \times 10^{-3}\text{M}$, N-BPHA : $5 \times 10^{-5}\text{M}$, scan rate : 5mV/sec , accumulation potential : $+0.15\text{V}$, accumulation time : 30sec.



다른 피크 전류값의 변화를 알아보기 위해 바나듐(V)의 농도를 $10\mu\text{g/L}$, 리간드의 농도를 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 로 일정하게 두고 흡착 전위를 $+0.17$, $+0.15$, $+0.13\text{V}$ 로 변화시켜 가면서 측정된 voltammogram을 Fig. 5에, 흡착 전위와 피크전류와의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 이 때 흡착시간 30sec, 주사속도는 5mV/sec 였다. Fig. 5, 6에 나타난 바와 같이 $+0.17$, $+0.15$, $+0.13\text{V}$ 범위에서 바나듐의 전극반응에 대한 흡착 전위는 큰 영향을 미치지 않으나, $+0.15\text{V}$ 에서 전류값이 최대값임을 알 수 있으며, 따라서 최적의 흡착 전위는 $+0.$

Fig. 3. The effect of pH of PIPES on the peak current for $20\mu\text{g/L}$ of vanadium. PIPES : $5 \times 10^{-3}\text{M}$, N-BPHA : $5 \times 10^{-5}\text{M}$, scan rate : 5mV/sec , accumulation potential : $+0.15\text{V}$, accumulation time : 30sec.

15V를 유지하면서 실험하였다.

5. 피크 전류에 미치는 리간드 농도의 영향

바나듐을 정량하기 위하여 리간드로 사용된 BPHA의 최적 농도를 조사하기 위하여, 앞 실험에서 확인된 지지 전해질에 바나듐(V)의 농도를 20 μ g/L로 일정하게 한 다음, 리간드 농도를 $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$ M 범위로 변화시켜 가면서 측정된 피크 전류값의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 나타난 것처럼 리간드의 농도가 증가함에 따라 전류값이 증가함을 보이다가 리간드의 농도가 1×10^{-4} M일 때 최대의 피크 전류값을 나타내었으며, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이것은 바나듐(V)과 착물을 형성하고 남은 과잉의 리간드가 전극반응에 방해를 주기 때문으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 BPHA의 최적 농도를 1×10^{-4} M로 결정하여 실험하였다.

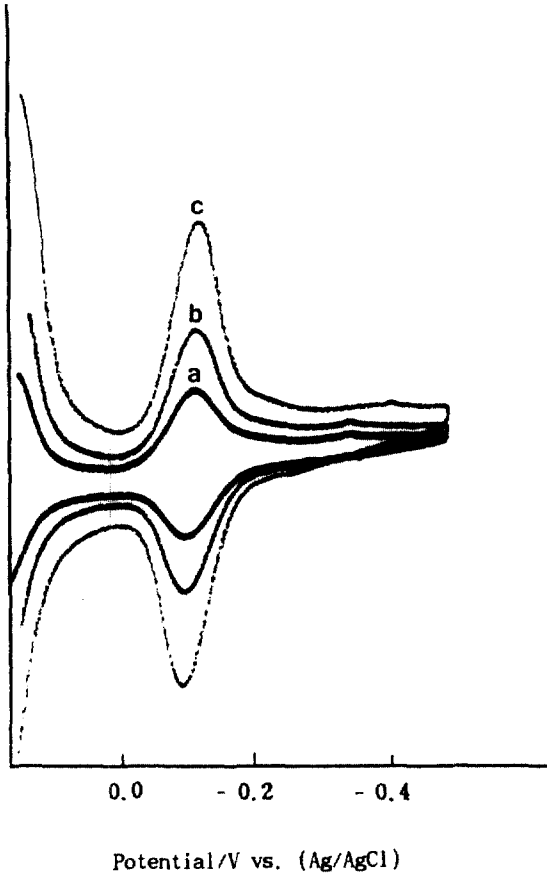


Fig. 4. Cyclic voltammograms of V(V)-BPHA complexes in 5×10^{-3} M PIPES buffer (pH 6.67) solution. scan rates : a) 50mV b) 100mV c) 200mV/sec. V(V) : 250 μ g/L, N-BPHA : 1×10^{-4} M, accumulation potential : +0.15V.

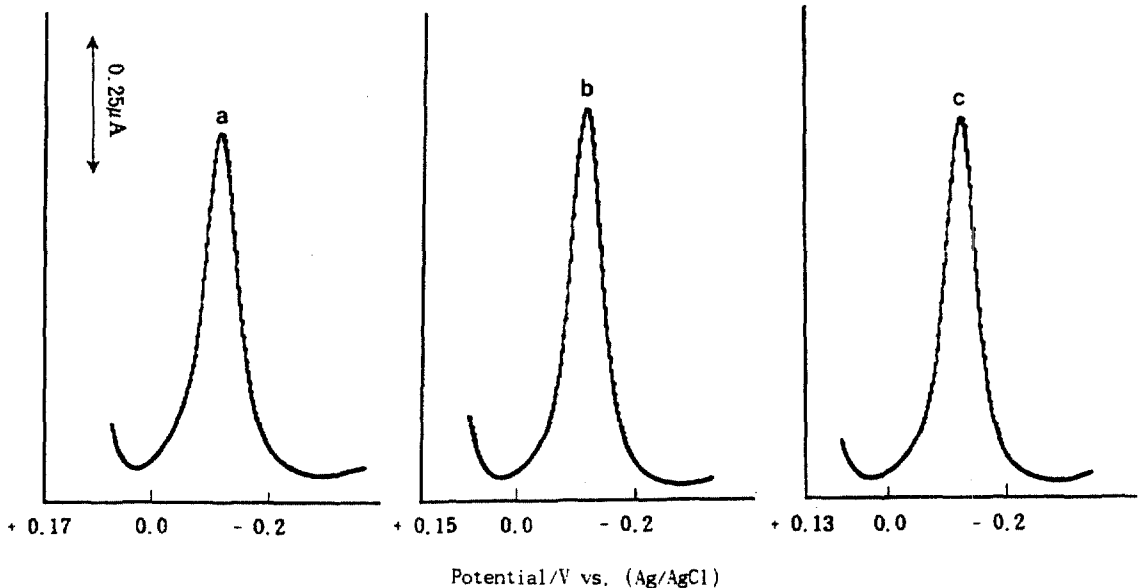


Fig. 5. Adsorptive stripping voltammograms for 10 μ g/L of vanadium. accumulation potentials : a) +0.17 b) +0.15 c) +0.13V. N-BPHA : 1×10^{-4} M, scan rate : 5mV/sec, accumulation time : 30sec.

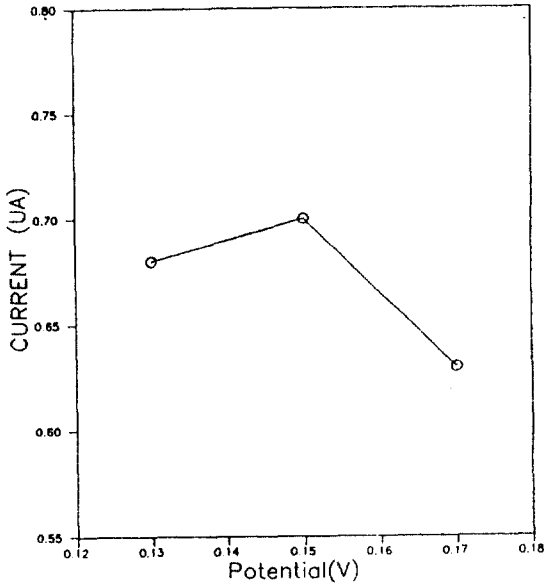


Fig. 6. The effect of accumulation potential on the adsorptive stripping peak current for $10\mu\text{g/L}$ of vanadium. N-BPHA : $1\times 10^{-4}\text{M}$, scan rate : 5mV/sec , accumulation time : 30sec .

6. 흡착 시간에 따른 전류 반응성

흡착 시간의 변화에 의해 일어나는 피크 전류값의 변화를 알아 보기 위해 흡착전위 $+0.15\text{V}$, 바나듐(V)의 농도를 $15\mu\text{g/L}$, 리간드 농도 $1\times 10^{-4}\text{M}$ 을 일정하게 두고 흡착시간을 $10\sim 100$ 초로 변화시켰을 때 얻은 피크 전류값을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서와 같이 흡착 시간이 길어질수록 피크전류값도 증가하나 흡착 시간이 50초 이상일 경우 전류값의 증가는 오히려 둔화되는데, 이는 흡착 시간이 길어짐에 따라 전극 표면에 흡착된 바나듐 착물의 양이 거의 일정하게 포화된 상태가 된다는 것을 의미한다.

7. 주사 속도의 변화에 따른 전류값의 영향

주사 속도가 피크 전류에 미치는 영향을 조사하기 위하여 흡착전위 $+0.15\text{V}$, 바나듐(V)의 농도는 $20\mu\text{g/L}$, 리간드 농도 $1\times 10^{-4}\text{M}$, 흡착 시간을 30초로 일정하게 두고 주사 속도를 2, 5, 10mV/sec 로 변화시키면서 전류값을 측정하여 voltammogram을 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과 주사속도가 2mV/sec 일 때 가장 높은 피크 전류값을 얻을 수 있었으나, 주사속도를

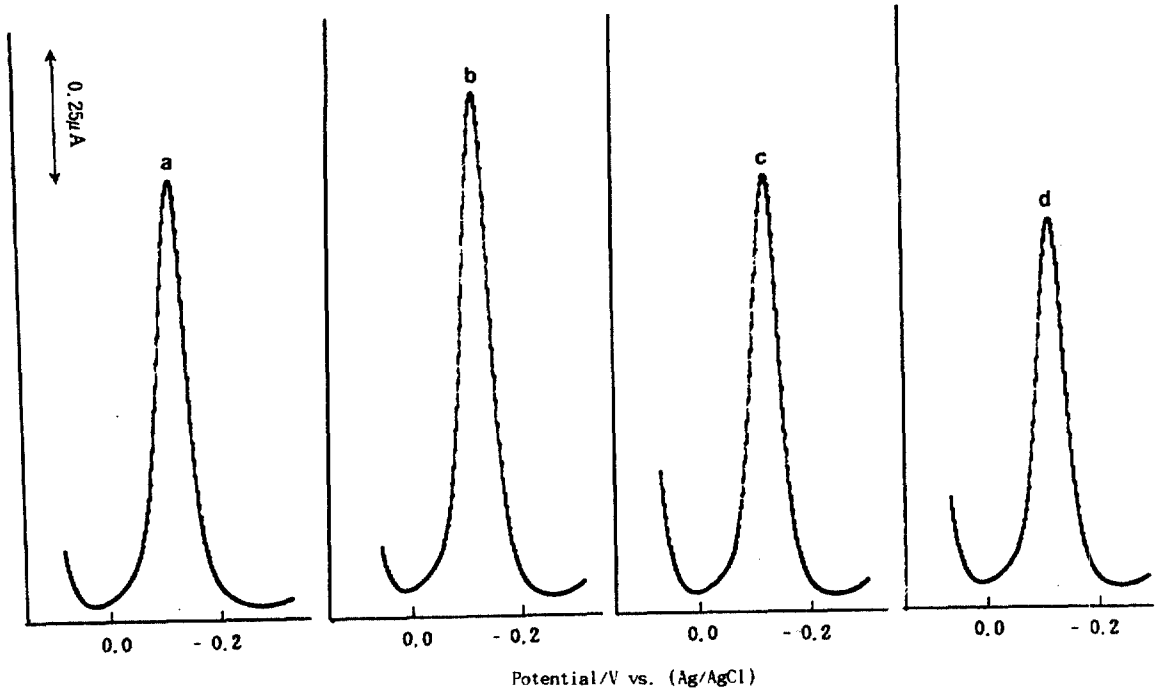


Fig. 7. Adsorptive stripping voltammograms for $20\mu\text{g/L}$ of vanadium. N-BPHA concentrations : a) 5×10^{-5} b) 1×10^{-4} c) 1.2×10^{-4} d) $1.5\times 10^{-4}\text{M}$. accumulation potential : $+0.15\text{V}$, accumulation time : 30sec , scan rate : 5mV/sec .

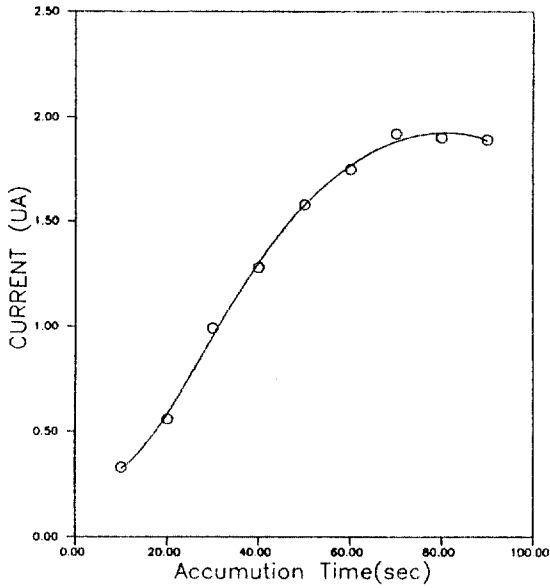


Fig. 8. The effect of accumulation time on the adsorptive stripping peak current for 15 µg/L of vanadium. N-BPHA : 1×10^{-4} M, accumulation potential : +0.15V, scan rate : 5mV/sec.

2mV/sec로 설정할 경우 바나듐(V) 농도의 변화에 따른 전류값의 변화는 5mV/sec보다 폭이 커지므로 검량 범위가 좁았다. 따라서 주사 속도를 5mV/sec로 유지하면서 실험하였다.

8. 조사된 최적 조건에서의 분석범위 확인

지금까지 조사한 최적의 분석조건에서 바나듐을 정량하였다. 바나듐의 농도를 1~100 µg/L 범위에서 흡착시간을 각각 10초와 40초로 변화시켜 가면서 측정된 바나듐(V) 농도와 피크 전류값의 관계를 Fig. 10에 도시하였다. 흡착시간이 10초인 경우 10~100 µg/L의 범위에서 직선성($r=0.998$)을 나타내었으며, 흡착시간이 40초인 경우에는 5~100 µg/L 범위에서 양호한 직선성($r=0.997$)을 나타내었다. 흡착시간이 10초일 경우 바나듐의 농도가 70 µg/L 이상일 때 전류값의 변화는 없었다. 따라서 70 µg/L 이상의 농도에서 측정된 전류값이 한계전류로 생각되어지며, 이 현상은 전극 표면에 바나듐 착물이 포화상태가 되어 더 이상 분석 목적물의 농도에 관계없이 일정한 전류값이 측정되는 것으로 생각된다.

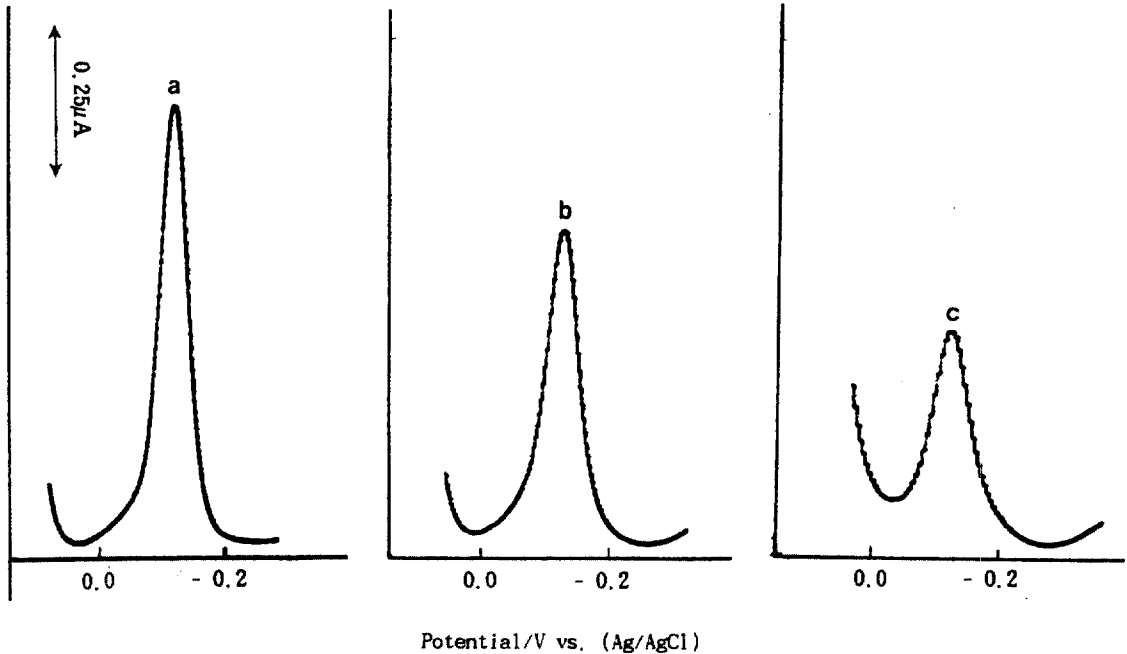


Fig. 9. Adsorptive stripping voltammograms for 15 µg/L of vanadium. scan rates : a) 2mV b) 5mV c) 10mV/sec. N-BPHA : 1×10^{-4} M, accumulation potential : +0.15V, accumulation time : 30sec.

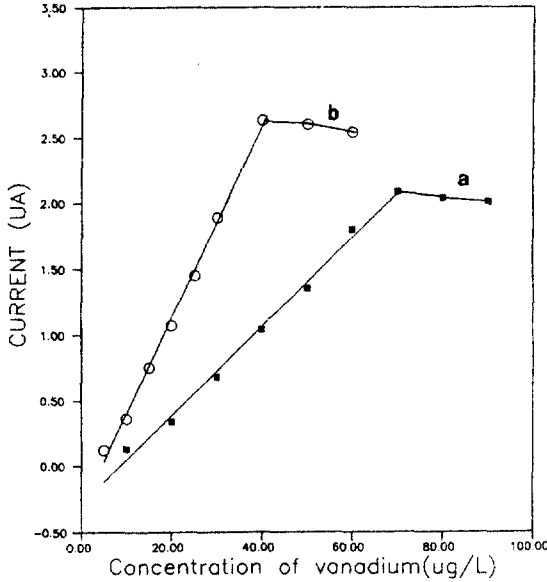


Fig. 10. Calibration curves for vanadium.

a) accumulation time : 10sec b) accumulation time : 40sec. N-BPHA : 1×10^{-4} M, scan rate : 5mV/sec, accumulation potential : +0.15V.

9. 공존 이온의 영향

바나듐을 분석할 때 미치는 공존 이온의 영향을 조사하기 위하여 Ca(II), Na(I), Mg(II), K(I), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Zr(IV), Fe(III), Al(III), 그리고 Ba(II)등을 용액에 가하여 검토하였다. 그 결과 이들의 원소를 각각 50, 100 μ g/L를 가해도 5, 10 μ g/L의 바나듐을 분석하는 데는 아무런 영향이 없었다.

IV. 결론

BPHA를 리간드로 바나듐과 착물을 형성시켜 흡착 벗김전압전류법을 이용하여 극미량의 바나듐을 분석하는 최적 조건을 조사하였다. 조사된 최적 조건에서 공존 이온의 영향 없이 흡착시간이 10초일 때 바나듐의 농도가 10~70 μ g/L 범위에서, 흡착시간이 40초일 때 바나듐의 농도가 5~40 μ g/L 범위에서 양호한 직선의 검정곡선을 얻을 수 있었다. 따라서 다른 공존이온의 방해 없이 실제 시료 중의 바나듐분석이 극미량까지 적용 가능해졌다.

참고문헌

1. F. H. Neilsen, *Adv. Nutr. res.*, **3**, 157(1980).
2. 하종규, "비타민 광물질 영양학", 향문사(1985).
3. 승정자, "극미량원소의 영양", 민음사(1994).
4. JIS G 1221, Japanese Industrial Standards(1981).
5. K. Sriraman, B. S. R. Sarma, B. S. Sundar and N. R. Sastry, *Talanta*, **28**, 287(1981).
6. 上野 景平 : "キレート通定法", 改正 17版, p. 402 (1979). (南江堂)
7. JIS M 8225, Japanese Industrial Standards (1971).
8. 山重 奉 : *分析化學*, **29**, 537(1980).
9. 不破 敬 : "最新原子吸光分析", II, p. 678(1980). (廣川書店)
10. 井出 邦和 : *分析化學*, **34**, T1(1985).
11. H. J. Crump-Wiener and H. R. Feltz, *Anal. Chim. Acta.*, **55**, 29(1971).
12. K. W. Tackson and T. S. West, *Anal. Chim.*, **45**, 249(1973).
13. 當永 衛 : *分析化學*, **25**, 731(1975).
14. Y. Israel and I. Meites, *Vanadium(VI-2) in Encyclopedia of Electrochemistry of the Element*(Eduted by A. Y. Bard) Marcel Dekker, New York. **7**, 312 (1976).
15. N. Kato, Y. Narusawa and K. Nakano, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 83(1983).
16. Roland Meier, Gerhard Werner and Matthias Otto, *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 143(1988).
17. D. W. Boyd and K. Kustin, *Adv. Inorg. Biochem.*, **6**, 311(1985).
18. A. A. Vlcek, *Progr. Inorg. Chem.*, **5**, 211(1963).
19. D. R. Crow, "Polarography of Metal Complexes, Academic, New York", 1969.
20. D. Faure, D. Lexa and J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 269(1982).
21. L. A. Bottomley and K. M. Kadish, *Anal. Chem.*, **139**, 367(1982).
22. C. M. C. van den Berg and Z. q. Huang, *Anal. Chem.*, **56**, 2383(1984).
23. J. Lu, W. Jin and S. Wang, *Anal. Chim. Acta.*, **238**, 375(1990).
24. J. Wang, B. Tian and J. Lu, *Talanta*, **39**, 1273 (1992).
25. D. E. Ryan, *Analyst*, **85**, 569(1960).
26. 최원형, 이종무, *분석과학회*, **34**, 17(1992).
27. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706(1964).

28. J. Wang, *EG & G Princeton Applied Research Application Note-Adsorptive Stripping Voltammetry*.

EG & G Princeton Applied Research Corp., Princeton, N. J., U. S. A., 1992.