

Tin(II)-Cupferron 착물에 대한 음극벗김전압전류법적 연구

孫世哲* · 徐武烈 · 池光龍 · 崔仁圭

한국원자력연구소

(1994. 3. 28 접수)

Cathodic Stripping Voltammetric Study of Tin(II)-Cupferron Complex

Se Chul Sohn*, Moo Yul Suh, Kwang Yong Jee, and In Kyu Choi

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

(Received March 28, 1994)

요 약. Sn(II)-cupferron 착물에 대한 펄스차이 음극벗김 전압전류법적 연구를 pH 4.20의 0.1 M 아세트산 완충용액에서 수행하였다. 수은전극 표면에 흡착된 Sn(II)-cupferron 착물의 환원피크전류 크기에 미치는 용액의 pH, 착화제의 농도, 축적전위 및 축적시간의 영향을 검토하였다. 또한 Sn(II)-cupferron 착물의 환원피크전류에 영향을 주는 다른 금속 양이온들의 방해효과도 검토하였다. 이 방법에 의한 Sn(II)의 검출한계는 축적시간을 60 sec로 하였을 때 3.1×10^{-9} M (0.37 ppb)이었으며, 5×10^{-8} M의 Sn(II) 분석에 대한 상대표준편차 ($n=8$)는 3.0%이었다.

ABSTRACT. Differential-pulse cathodic stripping voltammetry was applied to the Sn(II)-cupferron complex in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.20). Effects of solution pH, ligand concentration, accumulation potential, and accumulation time on the reduction peak current for the adsorptive complex of Sn(II)-cupferron were investigated. Interferences by other metal cations that affected on reduction peak current were also discussed. The detection limit was 3.1×10^{-9} M (0.37 ppb) of Sn(II) with 60 seconds accumulation time. The relative standard deviation ($n=8$) for 5×10^{-8} M Sn(II) was 3.0%.

서 론

환경 시료나 해수, 또는 자연수중에 포함된 Sn (Tin)의 농도는 다양하며, 이들의 정량을 위해서 원자흡수분광법^{1,2}이나 전기화학적 분석법^{3,4}이 많이 이용되어 왔다. 이들 방법중 전기화학적 분석법이 원자흡수분광법에 비하여 기기의 사용이 간편하고 분석의 감도도 좋다는 장점이 있어 비교적 많이 이용되어 왔다. 그러나, 전기화학적 분석법중에서도 벗김 전압전류법이나 플라로그래피법을 이용하는 경우에는 Sn의 환원피크가 납이나 카드뮴 등의 환원피크와 겹치는 현상⁵⁻⁷이 있어 분석에 방해로 주는 단점이 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 Sn을 사전 분리하여 정량하거나, 또는 계면활성제를 첨가하는 방법^{8,9} 등이 사용되어 왔다. Sn에 대해 선택적이고도 분석감도를 높일 수 있는 또다른 방법으로는 착

화제를 사용하는 방법이 있으며, pyrogallol¹⁰이나 tropolone¹¹⁻¹³ 등을 착화제로 사용하여 플라로그래피법^{10,11}과 흡착벗김 전압전류법¹²⁻¹⁴으로 Sn을 정량한 연구가 그 예이다.

한편, Sn은 원전 부산물 용액중에도 우라늄을 비롯한 크롬, 철, 코발트 등의 금속이온들과 함께 미량이 포함되어 있는 것으로 알려져 있으며¹⁵, 따라서 Sn에 대한 간단하면서도 신속하고 비용도 적게 드는 정확한 정량법의 연구는 중요성이 있다.

Van den Berg 등¹⁶은 pH 2.1의 염산 용액하에서 흡착벗김 전압전류법으로 미량의 Sn(II)를 정량한 연구를 통해 착화제로 cupferron(Cup)를 사용한 경우에는 Sn(II)의 환원피크전류를 크게 증가시킬 수 없다고 하였으나, 0.1 M 아세트산 완충용액을 지지 전해질로 선택한 본 실험의 경우에는 상당히 큰

Sn(II)-Cup 착물의 환원피크를 얻을 수 있었다.

따라서, 본 연구에서는 여러 금속이온들과 착물을 잘 형성하여 전기화학적 방법을 이용한 미량분석에 사용된 바 있는^{16,17} Cup를 착화제로 하여 Sn(II)-Cup 착물에 대한 펄스차이 음극법전압전류법적 연구를 0.1 M의 아세트산 완충용액에서 수행하였으며, Sn(II)-Cup 착물의 환원피크전류 크기에 미치는 지지 전해질의 pH, 착화제의 농도, 착물의 축적전위 및 축적시간의 영향에 대하여 검토하였다. 또한, 본 실험방법에 의한 Sn(II)의 검출한계와 용액내에 납과 카드뮴을 비롯한 다른 금속이온들이 공존할 경우에 Sn(II)-Cup 착물의 환원피크전류 크기에 미치는 영향을 검토하였으며, 그 결과 용액내에 납과 카드뮴이 20배와 5배 정도 포함되어도 Sn(II)의 피크전류에는 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

실 험

기 기. 펄스차이 음극법 전압전류곡선(differential-pulse cathodic stripping voltammogram, DPCSV)과 순환 전압전류곡선은 BAS 100B/W electrochemical analyzer(Bioanalytical System, USA)에 EG & G 303A(PARC, USA) static mercury drop electrode(SMDE), EG & G 305 stirrer 및 LaserJet (Hewlett Packard, USA) printer를 연결한 측정장치를 이용하여 얻었다. 실험에 사용한 작업전극은 hanging mercury drop electrode(HMDE)였으며, 보조전극으로는 Pt-wire를 사용하였다. 그리고 기준전극으로는 saturated KCl Ag/AgCl을 사용하였다. 실험용액의 pH는 Tacussel MINISIS 6000(Solea Tacussel, France)으로 측정하였다.

시 약. 실험에 사용한 지지전해질이나 표준용액은 Milli-Q 장치(Millipore, USA)를 통과한 탈이온수로 만들었다. Sn(II) 표준용액은 ICPAES용 1000 ppm 표준용액(SPEX)을 사용하였으며, 그 외의 금속 표준용액은 ICPAES 또는 AAS용 1000 ppm 표준용액을 사용하였다. 0.001 M cupferron 저장용액은 매일 일정량의 cupferron(MC & B, A.C.S.)을 탈이온수에 녹여 만들었으며, 필요에 따라 희석하여 사용하였다. 실험에 사용한 0.1 M 아세트산 완충용액은 0.1 M 아세트산(Merck, GR)과 0.1 M 아세트산나트륨

(Merck, pro analysis)으로 만들었으며, 두 용액의 양을 조절하여 완충용액의 pH를 맞추었다.

실험방법. 지지전해질인 0.1 M 아세트산 완충용액(pH 4.20) 10 mL를 반응용기에 넣고 일정량의 0.001 M Cup과 원하는 농도의 Sn(II) 표준용액을 가한 다음 아르곤 기체를 8 min 동안 통과시켜 용액내의 용존산소를 제거하였다. 용액을 400 rpm의 속도로 저어주면서 $-0.300 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 에서 일정시간 동안 착물을 수은 표면에 흡착시킨 후, 저어주는 동작을 멈춘다. 10 sec 후에 음의 전위 방향으로 주사하여 Sn(II)-Cup 착물에 대한 DPCSV를 얻었다. 본 실험에서 DPCSV의 조건은 scan rate = 10 mV/sec, pulse amplitude = 50 mV, pulse width = 50 msec, pulse period = 1000 msec였으며, 실험온도는 $25.0 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 이었다.

결과 및 고찰

지지전해질인 pH 4.20의 0.1 M 아세트산 완충용액에서 얻은 Sn(II) 및 Sn(II)-Cup 착물에 대한 펄스차이 음극법 전압전류곡선(DPCSV)을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1의 1은 지지전해질 용액에 대한 DPCSV이며, 2는 Sn(II)이 $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 농도로 포함된 지지전해질 용액에 대한 DPCSV이다. 1의 경

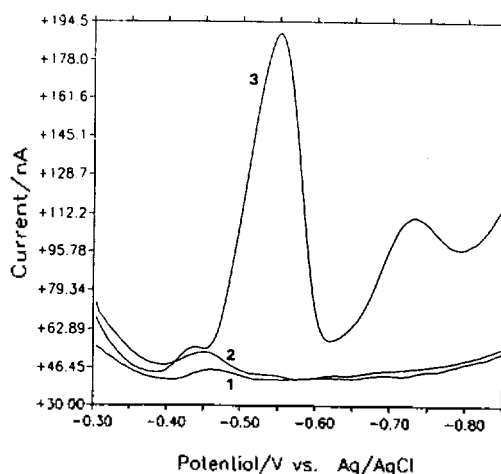


Fig. 1. DPCSV of Sn(II)-Cup complex in 0.1 M acetate solution at pH 4.20. [Sn(II)] = 0 (1), $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (2, 3); [Cup] = 0 (1, 2), $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (3); $E_{\text{acc}} = -0.300 \text{ V}$; $t_{\text{acc}} = 60 \text{ sec}$.

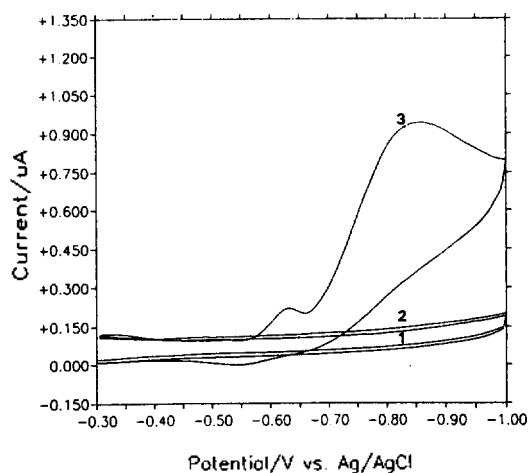


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Sn(II)-Cup complex in 0.1 M acetate solution at pH 4.20. [Sn(II)]=0 (1), 8.4×10^{-6} M (2, 3); [Cup]=0 (1, 2), 5×10^{-5} M (3); $E_{acc} = -0.300$ V; $t_{acc} = 60$ sec; scan rate = 100 mV/sec.

우에 나타난 -0.460 V에서의 작은 피크는 지지 전해질에 포함된 극미량의 미지물질에 의한 피크로 생각되며, 2의 경우에는 나타난 -0.450 V에서의 피크는 Sn(II)의 환원에 해당하는 피크와 극미량의 미지물질의 피크가 합쳐진 피크로 생각된다. Fig. 1의 3은 5×10^{-8} M의 Sn(II)와 5×10^{-6} M의 Cup이 포함된 지지전해질 용액에 대한 DPCSV이다. 3의 경우에는 Sn(II)-Cup 착물의 환원에 해당하는 큰 피크가 -0.550 V에서 나타났으며, -0.740 V 부근에서의 피크는 Fig. 2에서의 Sn(II)-Cup 착물에 대한 순환 전압전류곡선에서도 나타난 바와 같이 착화제로 사용한 Cup의 환원피크로 생각된다.

Fig. 2에는 Sn(II)-Cup 착물에 대한 순환 전압전류곡선을 나타냈다. Fig. 2의 1은 지지전해질 용액에 대한 순환 전압전류곡선이며, 2는 Sn(II)만이 8.4×10^{-6} M (1 ppm) 농도로 포함된 용액에 대한 순환 전압전류곡선으로 두 경우 모두 전위주사 범위내에서 어떤 특성 피크도 관찰되지 않았다. 3은 Sn(II)와 Cup이 각각 8.4×10^{-6} M과 5×10^{-5} M 농도로 포함된 용액에 대한 순환 전압전류곡선이다. 3의 경우에서 음의 방향으로 전위주사시에는 -0.630 V에서 Sn(II)-Cup 착물의 환원에 해당하는 피크가 나타났으나, 양의 방향으로의 전위주사에서는 Sn(II) 착물의 산화에 해당하는 피크가 나타나지 않았으며,

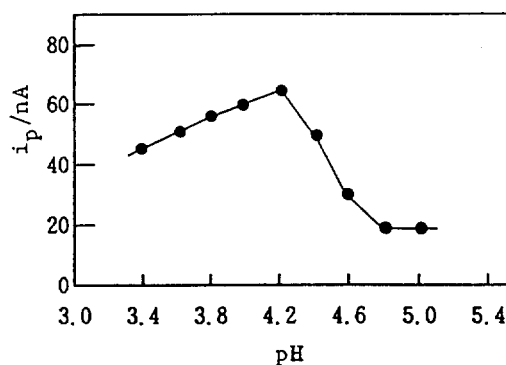


Fig. 3. Dependence of peak current on pH of 0.1 M acetate solution. [Sn(II)]= 5×10^{-8} M; [Cup]= 5×10^{-6} M; $E_{acc} = -0.300$ V; $t_{acc} = 60$ sec.

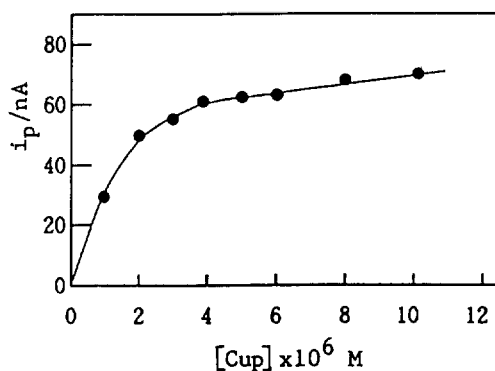


Fig. 4. Dependence of peak current on Cup concentration in 0.1 M acetate solution at pH 4.20. [Sn(II)]= 5×10^{-8} M; $E_{acc} = -0.300$ V; $t_{acc} = 60$ sec.

-0.830 V에서 나타난 피크는 Cup의 환원피크로 생각된다. 산성용액에서의 Sn(II) 또는 아세트산 용액에서 Sn(II)-tropolone 착물의 산화환원반응은 가역적인 과정으로 진행된다고 알려져 있으나^{12,13}, 0.1 M 아세트산 용액에서 Sn(II)-Cup 착물의 산화환원반응은 비가역적인 과정으로 진행된다는 것을 Fig. 2에서 알 수 있다.

Fig. 3에는 Sn(II)-Cup 착물에 대한 DPCSV의 피크전류 크기에 미치는 지지전해질 용액의 pH 의존성을 나타냈다. Sn(II)-Cup 착물의 피크전류 크기는 용액의 pH가 증가함에 따라 점차 증가하여 pH가 4.2일 때 가장 큰 피크전류를 나타냈으며, 그 이상의 pH에서는 용액의 pH가 증가하여도 피크전류는 오히려 감소하는 결과를 나타냈다.

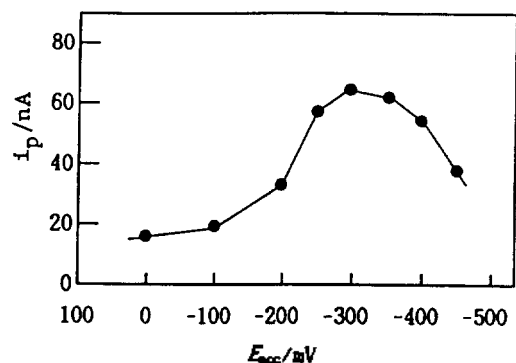


Fig. 5. Dependence of peak current on accumulation potential in 0.1 M acetate solution at pH 4.20. [Sn(II)] = 5×10^{-8} M; [Cup] = 5×10^{-6} M; t_{acc} = 60 sec.

Fig. 4에는 Sn(II)-Cup 착물의 피크전류 크기에 미치는 착화제의 농도 의존성을 나타냈다. Sn(II)-Cup 착물의 피크전류는 Cup의 농도가 4×10^{-6} M 이 될 때까지는 Cup의 농도가 증가함에 따라 피크전류도 크게 증가함을 보여주었으나, 4×10^{-6} M 이상에서는 착화제의 농도 증가에 따른 피크전류의 증가 정도가 상당히 완만해짐을 보여주고 있다. 이 결과는 착화제의 농도를 4×10^{-6} M 이상으로 증가시켜도 일정한 축적시간 동안에 수은전극 표면에 흡착되는 Sn(II)-Cup 착물의 양에는 큰 변화가 없다는 것을 의미한다. 한편, 착물의 환원전위는 Cup의 농도가 1×10^{-6} M로 증가할수록 음의 방향으로 40 mV 정도 이동하였으며, 이 결과는 Sn(II)-Cup 착물이 형성됨을 의미한다. 착화제의 농도변화에 따른 피크전류의 변화를 Gao 등¹⁸이 제시한 다음과 같은 관계식에 적용하면, 전극표면에 흡착된 착물의 조성 과 조건부 안정도상수(β)를 계산할 수 있다.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{max}} + \frac{1}{i_{max} \beta_n [X]^n}$$

여기서 [X]는 착물의 농도이며 $1/[X]^n$ ($n=1, 2, 3, \dots$)에 대한 $1/i$ 의 도식에서 가장 좋은 직선관계를 나타내는 경우의 n 이 금속이온과 결합한 착화제의 분자수에 해당하며, 그 때의 기울기에서 착물의 조건부 안정도상수를 구할 수 있다. Fig. 4의 결과를 윗 식에 적용한 결과 n 이 1일 때 가장 좋은 직선관계 ($r=0.990$)를 나타냈다. 따라서 Sn(II)과 Cup 사이에 형성된 착물의 조성은 1:1인 것으로 예상되며, 이때

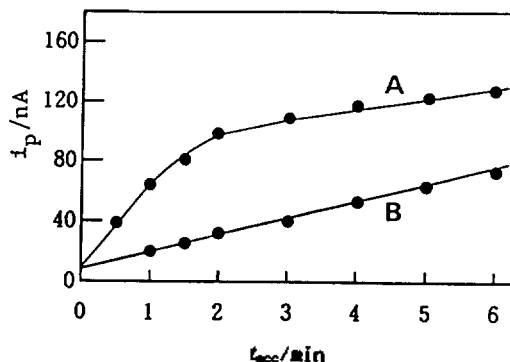


Fig. 6. Dependence of peak current on accumulation time in 0.1 M acetate solution at pH 4.20. [Sn(II)] = 5×10^{-8} M (A), 1×10^{-8} M (B); [Cup] = 5×10^{-6} M; E_{acc} = -0.300 V.

계산한 조건부 안정도상수 β_1 은 4.5×10^3 이었다.

Sn(II)-Cup 착물의 피크전류 크기에 미치는 축적전위(accumulation potential, E_{acc})의 의존성을 Fig. 5에 나타냈다. 피크전류는 축적전위가 0V인 경우로부터 음으로 갈수록 점차 증가하여 -0.300V에서 가장 큰 피크전류를 나타냈으며, 그 이상의 음의 축적전위에서는 피크전류가 점차 감소함을 보여주었다. 한편, Sn(II)-Cup 착물의 피크전류 크기에 미치는 축적시간(accumulation time, t_{acc})의 의존성은 Fig. 6에 나타냈다. 이때 Sn(II)의 농도는 1×10^{-8} M과 5×10^{-8} M의 두 경우에 대하여 검토하였다. Sn(II)의 농도가 1×10^{-8} M인 경우에는 축적시간이 6 min이 되어도 피크전류는 축적시간에 직선적으로 비례하여 증가하는 결과를 나타냈으나, Sn(II)의 농도가 5×10^{-8} M인 경우에는 축적시간이 2 min이 될 때까지는 축적시간에 따라 피크전류도 직선적으로 증가하지만 그 이상의 축적시간에서는 축적시간이 길어도 피크전류의 증가 폭은 점점 감소하여 점차 일정한 전류에 도달하는 결과를 보여주었다.

Fig. 7에는 Sn(II)-Cup 착물의 피크전류 크기에 미치는 Sn(II)의 농도 의존성을 나타냈다. Sn(II)-Cup 착물의 피크전류는 Sn(II)의 농도가 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}$ M인 범위에서 축적시간이 30 sec인 경우에 대하여 측정하였다. 축적시간이 30 sec인 경우에는 Sn(II)의 실험농도 범위내에서 Sn(II)의 농도와 피크전류 사이에 좋은 직선관계를 나타냈다. 그러나, 축적시간이, 60 sec인 경우에는 Sn(II)의 농도가 5×10^{-8}

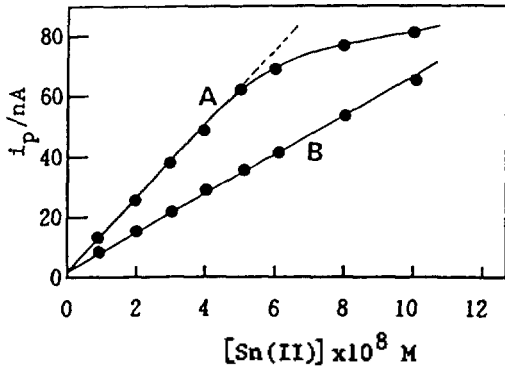


Fig. 7. Dependence of peak current on Sn(II) concentration in 0.1 M acetate solution at pH 4.20. [Cup]= 5×10^{-6} M; $E_{acc} = -0.300$ V; $t_{acc} = 60$ sec (A), 30 sec (B).

M이 될 때까지는 Sn(II)의 농도와 피크전류 사이에 좋은 직선관계를 보여주지만, 그 이상의 농도가 되면 점차 큰 음의 편차를 나타내어 점차 일정한 피크전류에 도달하게 됨을 보여주고 있다. Sn(II)의 농도와 피크전류 사이에 직선관계를 나타내는 범위내에서, 흡착시간이 30 sec인 경우에는 기울기가 0.61 ± 0.03 nA/nM, 절편이 4.51 ± 1.53 nA, 직선성이 0.9990이었으며, 축적시간이 60 sec인 경우에는 기울기가 1.19 ± 0.12 nA/nM, 절편이 3.32 ± 4.13 nA, 직선성이 0.9984이었다. 이 직선관계식으로부터 구한 Sn(II)의 검출한계¹⁰는 $S_{1/2}$ 의 3배로 계산한 결과, 축적시간이 30 sec인 경우에는 4.4 nM이었으며, 축적시간이 60 sec인 경우에는 3.1 nM이었다. 본 실험의 상대표준 편차($n=8$)는 Sn(II)의 농도가 5×10^{-8} M인 경우에 축적시간을 60 sec로 하여 측정된 결과 3.0%이었다.

Table 1에 Sn(II)-Cup 착물의 피크전류 크기에 미치는 용액내에 공존하는 다른 금속 이온들의 영향을 요약하여 나타냈다. 실험에 사용한 금속이온들은 자연수 또는 원전 폐용액중에 포함되어 있는 것으로 알려진 이온들 중에서 선택하였다. 실험은 5×10^{-8} M(5.9 ppb)의 Sn(II)이 포함된 용액에 다른 금속이온을 일정량 가한 다음 Sn(II)-Cup 착물의 피크전류 크기에 나타난 변화를 측정하였다. Table 1에서 알 수 있듯이 1 ppm의 Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), As(III), Mg(II) 및 Ca(II), 25 ppb의 Cd(II)과 W(VI), 100 ppb의 Pb(II)와 Cr(III)은 Sn(II)-Cup 착물의 피크전류 크기에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나 용액내에 100 ppb 이상의

Table 1. Influence of other metal cations on the peak current (i_p) of Sn(II)-cupferron complex^a

Cations	Concen.	i_p	Cations	Concen	i_p
Cu(II)	1 ppm	100%	Pb(II)	100 ppb	100%
Co(II)	1 ppm	100%		1 ppm	40%
Ni(II)	1 ppm	100%	U(VI)	25 ppb	60%
Mn(II)	1 ppm	100%		100 ppb	35%
Zn(II)	1 ppm	100%	Cr(III)	100 ppb	100%
As(III)	1 ppm	100%		1 ppm	300%
Mg(II)	1 ppm	100%	Mo(VI)	10 ppb	50%
Ca(II)	1 ppm	100%		25 ppb	30%
Fe(III)	1 ppm	75%	W(VI)	25 ppb	100%
Cd(II)	25 ppb	100%		100 ppb	120%
	100 ppb	120%	Ti(IV)	10 ppb	120%
	1 ppm	300%		25 ppb	300%
Se(IV)	10 ppb	85%	Th(IV)	25 ppb	90%
	25 ppb	0%		100 ppm	30%
				1 ppm	5%

^a[Sn(II)]= 5×10^{-8} M (5.9 ppb).

Cd(II), Cr(III), W(VI)과 10 ppb 이상의 Ti(IV)이 공존하는 경우에는 Sn(II)-Cup 착물의 피크전류를 증가시키는 결과를 나타냈으며, 이 결과는 이들 이온 또는 이들 이온의 Cup 착물에 대한 환원전위가 Sn(II)-Cup 착물의 환원전위와 겹치기 때문인 것으로 생각된다. 한편 U(VI), Mo(VI), Th(IV)이 공존하는 경우에는 Sn(II)-Cup 착물의 피크전류가 감소하는 경향을 나타냈으며, 이 결과는 Cup가 이들 이온과 착물을 잘 형성하기 때문으로 생각된다. 또한, Se(IV)이나 Pb(II)가 공존하는 경우에도 역시 Sn(II)-Cup 착물의 피크전류를 감소시키는 결과를 나타냈으며, 이는 이들 이온들이 Cup과 착물을 형성하기보다는 Se(IV)과 Pb(II)가 수은과 아말감을 잘 형성하기 때문에, Sn(II)-Cup 착물이 전극표면에 흡착되는 것을 방해하기 때문으로 생각된다. 특히 Se(IV)이 25 ppb 농도로 포함된 경우에는 -0.550 V에서의 Sn(II)-Cup 착물의 환원피크는 소멸되고 그 대신 -0.470 V에서 Se(IV)의 환원에 해당하는 큰 피크가 나타나는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 나타난 다른 이온들의 방해효과는 착화제로 tropolone을 사용한 경우에서와 유사했으며, 방해를 주는 이온들의 공존하는 경우에는 이들 이온들을 사전에 분리한 후 분석하는 것이 필요하다는 것을 말해준다.

인용문헌

1. Sturgeon, R. E.; Willie, S. N.; Berman, S. S. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2441.
2. Alvarez, G. H.; Caper, S. G. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 530.
3. Phillips, S. L.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 262.
4. Georges, J.; Mermet, M. *Anal. Chim. Acta* **1986**, *186*, 363.
5. Rooney, R. C. *Analyst* **1963**, *88*, 959.
6. Glodovoski, S.; Kublik, Z. *Anal. Chim. Acta* **1979**, *104*, 55.
7. Desimoni, E. J.; Palmisana, F.; Sabbatini, L. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1889.
8. Florencje, T. H.; Farrar, Y. J. *J. Electroanal. Chem.* **1974**, *51*, 191.
9. Mendez, J. H.; Martinez, R. C.; Lopez, M. E. G. *Anal. Chim. Acta* **1982**, *138*, 47.
10. Bard, A. J. *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 266.
11. Weber, G. *Anal. Chim. Acta* **1986**, *186*, 49.
12. Wang, J.; Zadeji, J. *Talanta* **1987**, *34*, 909.
13. van den Berg, C. M. G.; Khan, S. H.; Riley, J. P. *Anal. Chim. Acta* **1989**, *222*, 43.
14. Adeloju, S. B. *Anal. Sci.* **1991**, *7*, Supplement, 1099.
15. Cavalli, P.; Rossi, G.; Ormenetto, N. *Analyst* **1983**, *108*, 297.
16. Setiadji, R.; Wang, J.; Santana-Rois, G. *Talanta* **1993**, *40*, 845.
17. Jiao, K.; Jin, W.; Metzner, H. *Anal. Chim. Acta* **1992**, *260*, 35.
18. Gao, X. In *Handbook on the Physical and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier: Amsterdam, 1986, p 163.
19. Miller, J. C.; Miller, J. N. *Statistic for Analytical Chemistry*, 2nd Ed.; Ellis Horwood: Chichester, 1988, p 115.