

흡착 벗김 전압전류법에 의한 구리이온(Ⅱ) 존재하에서 티오글리콜산의 정량

홍미정 · 권영순[†]

성심여자대학교 화학과
(1994. 12. 5. 접수)

Determination of Thioglycolic acid in the presence of Copper(Ⅱ) by Adsorptive Stripping Voltammetry

Hong Mi-Jeong and Kwon Young-Sun[†]

Department of Chemistry, Songsim University, Puchon, Kyonggi-do 422-743, Korea

(Received Dec. 5, 1994)

요약 : 구리이온(Ⅱ)과 티오글리콜산의 착물인 CuRS를 HMDE(Hanging Mercury Drop Electrode)에 흡착시켜 음극으로 주사하는 흡착벗김 전압전류법으로 미량의 티오글리콜산을 정량하는 방법을 고찰하였다. 지지 전해질로는 pH 6.5 인산염 완충용액과 pH 9.5 봉산염 완충용액을 사용하였고, 최적 조건은 구리이온(Ⅱ) 농도 1×10^{-4} M, 흡착 축적 전위 -0.2V, 흡착 축적 시간 60초, 그리고 주사 속도 20mV/sec이다. 이때 티오글리콜산의 검출 한계는 1×10^{-9} M이다. 이 조건하에서 콜드 파마액과 제모제 속에 포함된 티오글리콜산의 함량을 구하였다.

Abstract : Determination method of trace thioglycolate has been studied by adsorptive stripping voltammetry. Copper(Ⅱ)-thioglycolate complex is adsorbed at the hanging mercury drop electrode and stripped during cathodic scan. Electrolyte was used pH 6.5 phosphate and pH 9.5 borate buffer solutions. Optimal conditions were a copper(Ⅱ) concentration 1×10^{-4} M, an adsorption accumulation potential -0.2V, an adsorption accumulation time 60 sec and a scan rate 20mv/sec. A detection limit of 1×10^{-9} M thioglycolate was obtained. The method was applied to the determination of thioglycolate in cold wave fluids and depilating creams.

Key words : Thioglycolic acid, Adsorptive Stripping Voltammetry.

I. 서 론

황을 포함한 물질 중 -SH기를 갖는 티올 화합물은 생화학 과정에서 중요한 역할을 하는 물질이다. 예를 들면 tripeptide glutathione은 독물학과 약품 신진대사에서 중요한 역할을 하고 cysteine은 단백질에 포함

된 중요한 아미노산 중 하나이며, penicillamine, mercaptopurine 및 captopril 같은 약품은 류마티스성 관절염, 고혈압, 암 등의 병을 치료하는 데 효과적인 것으로 알려져 있다.¹

티올 화합물 중 티오글리콜산(HSCH_2COOH , R= CH_2COOH)은 콜드 파마액과 제모제의 주성분이며

중금속(As, Sb, Pb) 중독 치료제로도 사용된다고 알려져 있다.

지금까지 티오글리콜산은 요오드법², 고성능 액체크로마토그래피법^{3, 4}, 분광광도법^{4, 5}, 전기량법^{6~10} 등에 의해 정량되었으나 이들 분석법으로 정량하는 경우에는 검출 한계가 높아 미량의 티오글리콜산의 분석에는 적당하지 못하다. 티오글리콜산의 전기 화학적 분석법은 Wang 등에 의하여 연구되었는데, 이 연구는 주로 전극반응에 관한 것으로, 반응에 참여한 수소 이온수를 조사하였다.¹¹

Laibinis 등의 논문에 의하면 티올 화합물이 금, 구리, 은 같은 전이 금속에 흡착하여 자기축적에 의해 단분자층(Self-assembled Monolayer)을 형성한다고 알려져 있으며, 그 중에서 특히 티오글리콜산이 가장 좋은 흡착력을 갖고 있다고 보고하고 있다.¹² Turyan 등은 수은 전극에 티오글리콜산 단분자층을 만들어서 카드뮴(II)을 4×10^{-12} M까지 정량하여 다른 전압전류법보다 더 미량까지 검출하고 있다.¹³ 또한 Sant 등은 티오글리콜산을 구리이온(II)으로 적정하여 이 과정에서 구리이온(II)이 구리이온(I)으로 환원되면서 구리-티오글리콜산 착물을(CuRS)이 형성되고 동시에 티오글리콜산은 디티오글리콜산으로 산화된다고 보고하고 있다.¹⁴

따라서 구리이온(II) 존재하에서 구리-티오글리콜산 착물을 만들어 수은 전극에 흡착시켜 다시 벗김으로써 정량이 가능할 것으로 생각하였다.

본 연구에서는 여러 가지 티올 화합물 중 표면 흡착력이 가장 좋은 티오글리콜산을 선택하여 HMDE 전극하에서 음극 벗김 전압전류법에 의해 티오글리콜산만을 정량했을 때와 최적 농도의 구리이온(II)을 첨가하여 CuRS 착물을 만들어 예비 농축 후 흡착 벗김 전압전류법에 의해 정량하였을 때의 전기 화학적 현상을 비교 조사하여 일반적인 티올 화합물을 흡착 벗김 전압전류법으로 정량하는 자료를 얻고자 한다.

이 방법을 이용하여 티오글리콜산을 함유하는 콜드파마액과 제모제에 최적 농도의 구리이온(II)을 가한 후 표준물 첨가법을 이용하여 흡착 벗김 전압전류법으로 분석하여 그 속에 포함된 티오글리콜산의 함량을 측정하고자 한다.

II. 실험

1. 기기 및 장치

흡착 벗김 전압전류법(Adsorptive Stripping Voltammetry)에 사용한 기기는 EG & G PAR Model 264 Polarographic Analyzer / Stripping Voltammeter, EG & G PAR Model 303A Static Mercury Drop Electrode (working electrode : HMDE, reference electrode : Ag/AgCl, counter electrode : Pt), EG & G PAR Model 305 Stirrer, EG & G PAR Model RE0089 X-Y Recorder이다.

순환 전압전류법(Cyclic Voltammetry)에 사용한 기기는 EG & G PAR Model 362 Scanning Potentiostat이고 전극과 Recorder는 흡착 벗김 전압전류법에 사용한 기기와 같은 Model을 사용하였다. HMDE는 중간 크기이고 1방울의 표면적은 0.017cm^2 이다. pH 측정은 Orion Research의 Digital pH/millivolt meter 611과 Combination pH 전극을 사용하였다. 시료를 일정량 취하기 위해 피펫은 독일산 $100\mu\text{l}$ transferette를 사용했고 셀(cell)은 6M 질산에 담가 두었다가 탈염수로 깨끗이 씻은 후 사용하였다.

2. 시약

Sodium thioglycolate(HSCH₂COONa)는 Aldrich의 특급 시약을 사용하였고 구리이온(II)은 Junsei Chemical Co.의 원자 흡광 분석용 1000ppm 표준용액을 사용하였다. 초산염, 인산염, 봉산염 완충용액은 Shinyo Pure Chemical CO.의 특급 시약을 사용하여 만들었다. 티오글리콜산(TGA)과 구리이온(II)은 매 실험마다 질소 기체를 10분 이상 통과시킨 탈염수로 만들어서 사용하였다. 실제 시료인 콜드 파마액은 명미 화장품의 바타렐을 사용하였고 제모제는 일동제약의 니트 코립을 사용하였다. 모든 실험과정에서는 탈염수를 사용하였고 시료를 셀에 첨가한 후 산소를 제거하기 위해 반도체용 초고순도 질소 기체를 사용하였다.

3. 실험방법

(1) 순환 전압전류법

완충용액 10ml를 셀에 넣고 질소 기체를 4분간 통과시켰다. 적당한 농도의 구리이온(II)과 원하는 농도의 TGA를 넣은 다음 질소 기체를 4분간 통과시킨 후 200mV/sec의 주사 속도로 -0.2V에서 음극 방향으로 주사시키고 -0.9V에서 양극 방향으로 주사하여 순환

전압전류 곡선을 얻었다.

(2) 흡착 벗김 전압전류법

원충용액 10mL를 셀에 넣고 질소 기체를 4분간 통과시킨 후 적당한 농도의 구리이온(II)과 원하는 농도의 TGA를 넣고 다음 질소 기체를 4분간 통과시켰다. HMDE에서 수은 3방울을 떨어뜨린 다음 교반기를 Auto slow로 놓고 60초 동안 예비 농축하였다. 예비 농축이 끝난 후 30초간 평형을 유지하고 음극 방향으로 주사시켜 흡착 벗김 전압전류 곡선을 얻었다. 실험 조건은 흡착 측적 전위가 -0.2V, 주사속도는 20mV/sec, 흡착 측적 시간은 60초이다. 실제 시료인 콜드 파마액과 제모제의 분석은 표준물 첨가법에 의해 10mL 원충 용액에 적당한 농도의 구리이온(II)과 일정량의 실제 시료를 넣고 흡착 벗김 전압전류 곡선을 얻은 후 일정량의 TGA를 첨가하면서 각 TGA 농도에서 흡착 벗김 전압전류 곡선을 얻었다. pH 4.5와 5.5는 초산염 원충용액에 적당한 농도의 구리이온(II)과 일정량의 TGA를 첨가하면서 각 TGA 농도에서 흡착 벗김 전압전류 곡선을 얻었다. pH 6.5와 7.5는 인산염 원충용액을 사용하였고 pH 8.5, 9.5, 10.5는 붕산염 원충용액을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 티오글리콜산의 순환 전압전류 곡선

수은 전극하에서 티오글리콜산(TGA)의 전기 화학적 현상을 알아보기 위하여 pH 6.5 인산염 원충용액과 pH 9.5 붕산염 원충용액에서 순환 전압전류 곡선을 그려보았다.

Fig. 1의 (a)는 pH 6.5에서 TGA의 순환 전압전류 곡선이고 (b)는 구리이온(II) 1×10^{-4} M 존재하에서

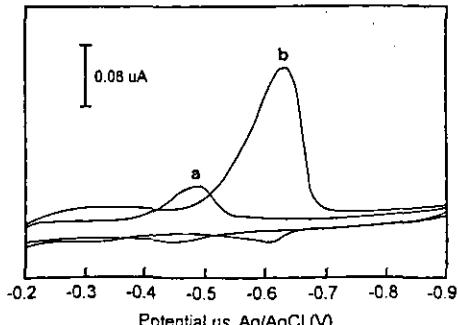


Fig. 1. Cyclic voltammograms of : (a) 5×10^{-5} M TGA; (b) 1×10^{-4} M Cu(II) added to (a) in pH 6.5 phosphate buffer. Scan rate : 200mV/sec.

TGA의 순환 전압전류 곡선이다. 두 경우는 모두 약간의 산화파가 나타나는데, 이 산화파는 환원되지 않고 남아 있는 Hg(RS)₂ 또는 CuRS가 다시 산화되는 peak로 수위는 전위를 -1.7V로 연장했을 때 산화파가 -0.9V에서 전환했을 때보다 감소하며 -2.0V까지 주사했을 때 이 산화파가 없어진다. 그러므로 충분히 음전위까지 주사하면 Hg(RS)₂ 또는 CuRS가 완전히 환원됨을 알 수 있다.

Fig. 1에서 (a)의 E_{pc}는 -0.49V이고 (b)의 E_{pc}는 -0.63V로 구리이온(II)을 첨가했을 때 0.14V 정도 음전위쪽으로 이동했으며, 전류는 약 4배 정도 증가했음을 알 수 있다. pH 9.5에서도 pH 6.5와 마찬가지로 구리이온(II) 첨가시 E_{pc}가 0.10V 정도 음전위로 이동하고 전류도 증가한다. 그러므로 두 가지 원충용액에서 TGA가 수은 전극과 반응하여 Hg(RS)₂가 형성되어 환원되는 것보다 CuRS가 수은 전극에 흡착되어 환원되는 전위가 더 음전위쪽으로 이동했음을 알 수 있고 구리이온(II) 존재하에서 흡착 전압전류법으로 실험한 것이 전류가 더 커짐을 알 수 있다.

TGA와 구리이온(II)과의 반응에서 생성된 CuRS

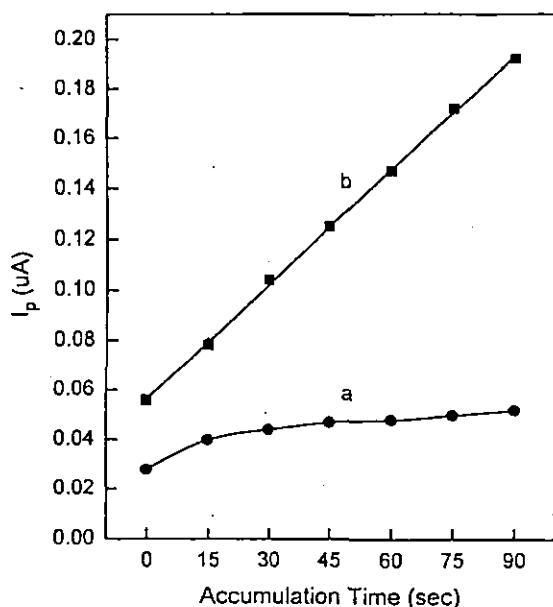


Fig. 2. Dependence of the cyclic voltammogram peak current on the accumulation time for : (a) 1×10^{-5} M TGA ; (b) 1×10^{-4} M Cu(II) added to (a) in pH 6.5 phosphate buffer. Accumulation at -2.0V.

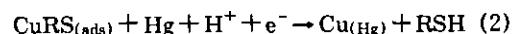
착물의 HMDE에 흡착 정도를 알아보기 위해 pH 6.5 인산염 완충용액을 사용하여 -0.2V에서 0초부터 90 초까지 15초 간격으로 정지시켰다가 순환 전압전류 곡선을 그려 보았다. Fig. 2의 (a)를 보면 TGA 자체는 시간이 지남에 따라 전류가 조금씩 증가하였고, (b)와 같이 구리이온(II) 1×10^{-4} M 존재시에는 시간에 따라 전류가 크게 증가하였다. 이것으로 CuRS 착물이 TGA보다 훨씬 수은 전극에 잘 흡착되며, 구리이온(II) 존재하에서 흡착 벗김 방법으로 미량의 TGA 정량이 가능하다는 것을 알 수 있다.

흡착의 증거로 많이 이용되는 Triton X-100의 효과¹⁵에 대해서 알아보았다. Triton X-100을 첨가할수록 전류값이 감소하는데, 그 이유는 강한 흡착제인 Triton X-100이 HMDE에 먼저 흡착되어 CuRS 착물의 전극에서의 흡착 자리가 감소되기 때문이다. 0.0005% 정도의 Triton X-100이 첨가되었을 때 전류값이 거의 0이 되었다.

2. 티오글리콜산의 흡착 벗김 전압전류 곡선

pH 6.5 인산염 완충용액에서 7×10^{-7} M의 TGA를

-0.2V에서 60초 동안 예비 농축시켜 그린 벗김 전압전류 곡선과 구리이온(II) 1×10^{-4} M을 첨가하였을 때의 벗김 전압전류 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 순환 전압전류 곡선과 마찬가지로 구리이온(II)을 첨가하였을 경우 E_{pa} 가 더 음전위로 이동했으며 전류도 훨씬 커졌음을 알 수 있다. 그러므로 $Hg(RS)_2$ 를 전극 표면에 형성시켜 벗겨내는 방법보다 다음 반응과 같이 CuRS 착물을 형성하여 전극 표면에 흡착시킨 다음 환원시키는 것이 훨씬 감도가 좋음을 알 수 있다.



그리하여 구리이온(II) 존재하에서 TGA를 정량하기 위한 최적의 조건을 찾기 위해 다음과 같이 실험하였다.

(1) 구리이온(II) 농도

pH 6.5 인산염 완충용액에서 5×10^{-7} M TGA 존재하에 구리이온(II)의 농도를 변화시켜 가면서 -0.2V에서 60초 동안 예비 농축시켜 벗김 전압전류 곡선을 그렸을 때 전류값의 변화를 Fig. 4에 나타내었으며, 여

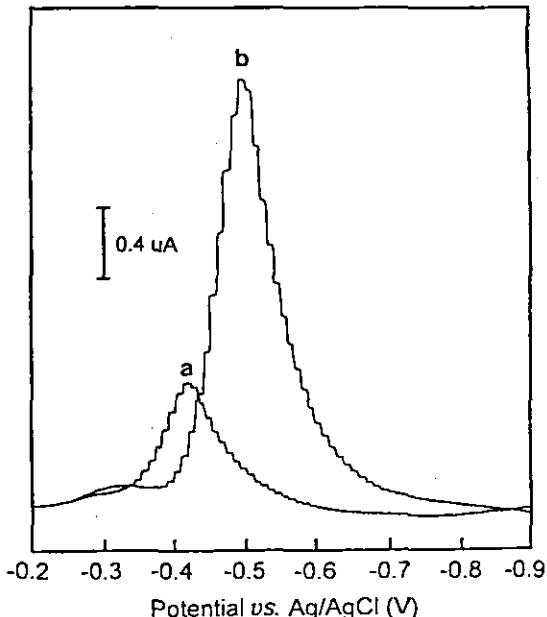


Fig. 3. Adsorptive stripping voltammograms of : (a) 7×10^{-7} M TGA : (b) 1×10^{-4} M Cu(II) added to(a) in pH 6.5 phosphate buffer. Accumulation for 60sec at -0.2V. Scan rate : 20mV/sec.

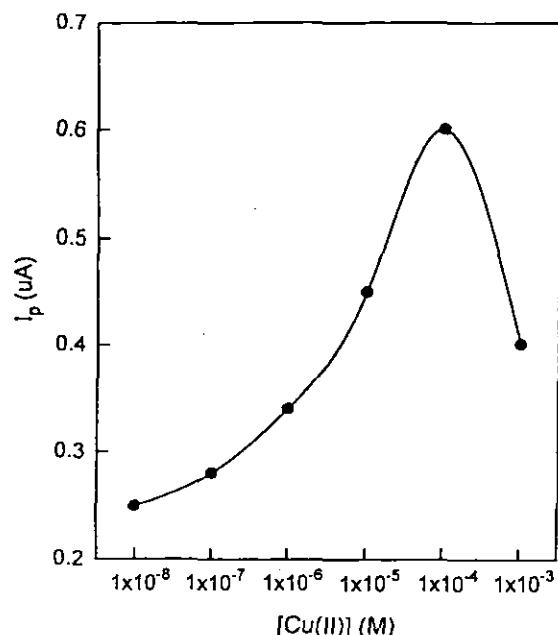


Fig. 4. Dependence of the peak current on the concentration of Cu(II) for 1×10^{-7} M TGA in pH 6.5 phosphate buffer.

기서 구리이온(II) 농도가 1×10^{-4} M일 때 전류가 최대가 됨을 알 수 있다. 그러므로 CuRS는 1:1 착물을 형성한다고 보고되어 있지만¹³ TGA보다 충분한 양의 구리이온(II)이 존재해야만 큰 전류를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

pH 9.5 봉산염 완충용액에서도 구리이온(II) 농도가 1×10^{-4} M일 때 가장 큰 전류를 나타낸다.

(2) 완충용액의 pH 변화

완충용액을 pH 4.5부터 10.5까지 변화시켜서 벗김 전압전류 곡선을 그렸을 때 각 pH에서 Hg(RS)₂와 CuRS 착물의 E_{pc} 를 보면 pH가 증가할수록 환원 전위가 음전위쪽으로 이동함을 알 수 있다. 즉, H⁺가 부족 할수록 식 (2)의 벗김 반응이 상대적으로 어려우며 CuRS가 Hg(RS)₂보다 환원이 잘 안 되는 것을 알 수 있다.

구리이온(II)이 존재할 때와 존재하지 않을 때의 pH 변화에 따른 TGA의 벗김 전압전류 곡선의 전류값을 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과에서 구리이온(II)이 없을 때 pH 6.5의 전류가 가장 크고 pH 9.5의 전류가 가장 작다. 그러므로 Hg(RS)₂의 형성이 pH 6.5에서 가장 많고 pH 9.5에서 가장 적음을 알 수 있다. 그러나

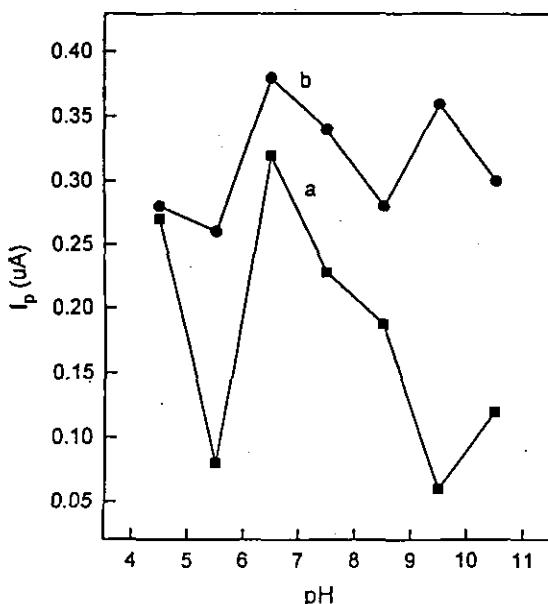


Fig. 5. Dependence of the peak current on the pH for : (a) 5×10^{-8} M TGA : (b) 1×10^{-4} M Cu(II) added to (a).

구리이온(II)이 1×10^{-4} M 존재할 때에는 pH 6.5와 pH 9.5에서의 전류가 비슷하게 크고, 특히 pH 9.5에서는 Hg(RS)₂와 CuRS의 흡착력의 차이가 크게 나타남을 알 수 있다. 따라서 구리이온(II) 1×10^{-4} M 존재 하에서 pH 6.5와 9.5에서 CuRS 착물의 흡착 벗김 전압전류 곡선을 비교하였다.

(3) 흡착 측적 전위

pH 6.5에서 흡착 측적 전위를 변화시켜 각 전위에서의 전류를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 의하면 흡착 측적 전위를 -0.1V에서 -0.4V까지 0.05V 간격으로 측정했을 때 -0.2V에서 흡착이 가장 많이 일어나며 -0.3V보다 더 음전위에서 흡착시키면 전류가 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 즉, E_{pc} 에 가까워질수록 흡착되는 양이 감소됨을 알 수 있다.¹⁶

pH 9.5에서도 같은 경향성을 나타내어 흡착 측적 전위를 -0.2V로 결정하였다.

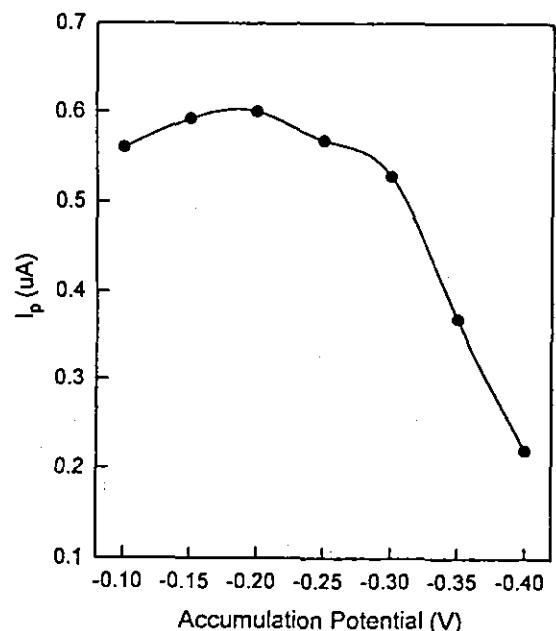


Fig. 6. Dependence of the peak current on the accumulation potential for 5×10^{-8} M TGA in the presence of 1×10^{-4} M Cu(II).

(4) 흡착 측적 시간

흡착되는 물질이 전극 표면에 포화되기 전까지 측적 시간이 길수록 전류는 증가한다.¹⁷ pH 6.5에서 구리이온(II)이 1×10^{-4} M TGA가 1×10^{-7} M 있을 때 흡착

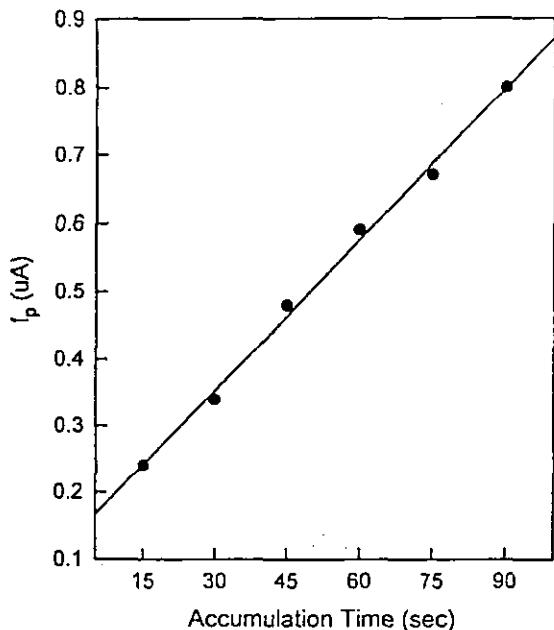


Fig. 7. Dependence of the peak current on the accumulation time for 1×10^{-7} M TGA in the presence of 1×10^{-4} M Cu(II).

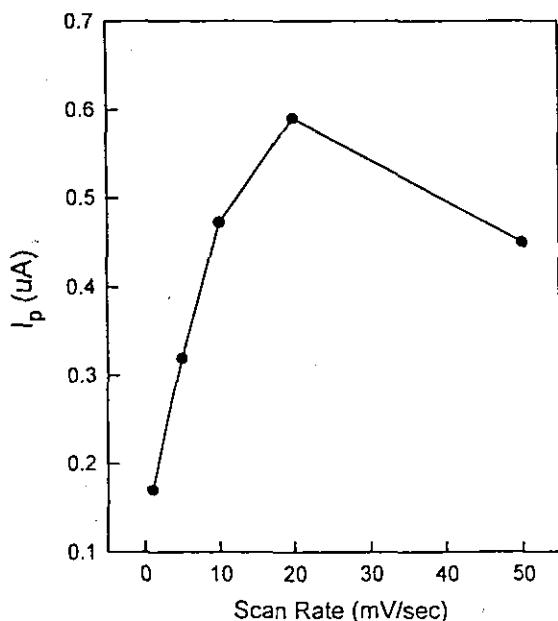


Fig. 8. Dependence of the peak current on the scan rate for 1×10^{-7} M TGA in the presence of 1×10^{-4} M Cu(II).

시간에 따른 전류의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 보면 100초까지 선형적으로 전류가 증가하는데, 이 실험에서는 흡착 축적 시간을 60초로 하여 여러 농도 범위에서의 흡착 전압전류 곡선을 얻었다.

(5) 주사 속도 변화

Fig. 8은 pH 6.5에서 구리이온(II)이 1×10^{-4} M 존재할 때 주사 속도를 변화시켜 1×10^{-7} M TGA의 흡착 벗김 전압전류 곡선을 나타낸 것이다. 이 결과를 보면 20mV/sec에서 가장 큰 전류를 나타내어 이 주사 속도를 선택하여 실험하였다.

3. 검정 곡선

앞의 실험 결과에서 얻은 최적 조건으로 여러 농도 범위에서의 흡착 벗김 전압전류 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 구리이온(II) 농도가 1×10^{-4} M이고 흡착 축적 전위 -0.2 V, 흡착 축적 시간 60sec, 주사속도

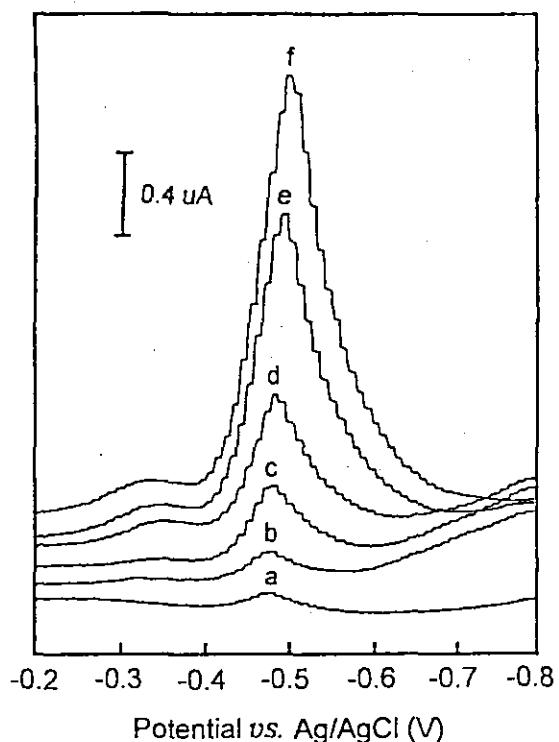


Fig. 9. Adsorptive stripping voltammograms of : (a) 1×10^{-9} M ; (b) 1×10^{-8} M ; (c) 5×10^{-8} M ; (d) 1×10^{-7} M ; (e) 3×10^{-7} M ; (f) 5×10^{-7} M TGA, all with 1×10^{-4} M Cu(II) added in pH 6.5 phosphate buffer.

20mV/sec일 때 티오글리콜산의 검출 한계는 $1 \times 10^{-9} M$ 이다.

$1 \times 10^{-4} M$ 구리이온(II) 존재하에서 여러 농도 범위의 TGA를 10회 반복 실험하여 얻은 전류값은 TGA가 $1 \times 10^{-9} M$ 일 때 0.07($\pm 0.07\%$) μA , $1 \times 10^{-8} M$ 일 때 0.12($\pm 0.11\%$) μA , $1 \times 10^{-7} M$ 일 때 0.63($\pm 0.24\%$) μA 이었다(()은 상대 표준 편차를 나타낸다). 이것으로 흡착 벗김 전압전류법에 의한 TGA 정량의 재현성이 좋음을 알 수 있다.

Fig. 10은 pH 9.5에서 검정 곡선을 작성한 것이며, 상관계수는 (a) 0.998, (b) 0.997, (c) 0.995이다. pH 6.5에서 Fig. 10과 같은 조건으로 검정 곡선을 그렸을 때의 상관계수는 (a) 0.998, (b) 0.995, (c) 0.995이다.

구리이온(II)이 $1 \times 10^{-4} M$ 존재할 때 pH 9.5와 pH 6.5에서 전류의 크기는 비슷하다. 그러나 pH 9.5에서 Hg(RS)₂와 CuRS 착물의 전류가 pH 6.5에서보다 차

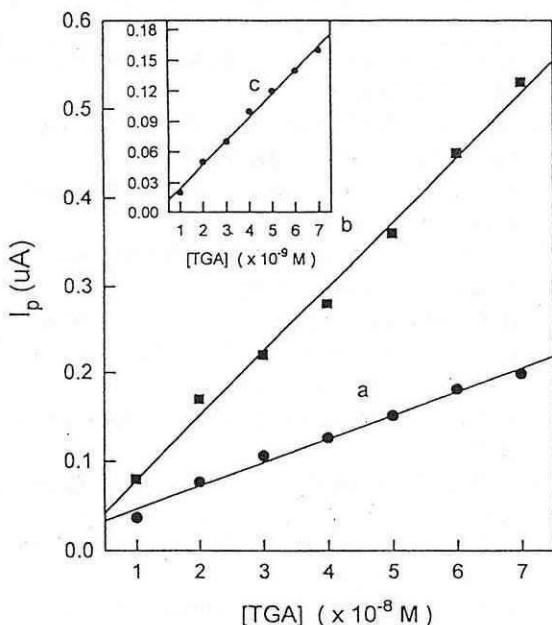


Fig. 10. Calibration curve of : (a) TGA ; (b, c) $1 \times 10^{-4} M$ Cu(II) added to(a) in pH 9.5 phosphate buffer.

$$(a) y(\pm 0.0066) = 0.0265(\pm 0.0012)x + 0.0230(\pm 0.0055)$$

$$(b) y(\pm 0.0141) = 0.0732(\pm 0.0027)x + 0.0057(\pm 0.0119)$$

$$(c) y(\pm 0.0041) = 0.0232(\pm 0.0008)x + 0.0014(\pm 0.0034)$$

이가 큰 것으로 보아 pH 9.5에서 구리이온(II)을 첨가한 효과가 pH 6.5에서보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 그리고 최적의 구리이온(II) 농도, 흡착 축적 전위, 흡착 축적 시간, 주사 속도는 pH 6.5와 9.5에서 같은 경향성을 나타내었다.

4. 티오글리콜산 정량의 방해물질

여러 가지 양이온과 음이온을 선택하여 TGA 정량의 방해 여부를 회수율(%)로 알아보았다. TGA는 양이온과 착물을 형성하여 양이온 첨가시 방해를 많이 받을 것으로 예측하였으나 Pb²⁺, Fe²⁺, Ag²⁺, Ni²⁺를 TGA 농도의 10배까지 첨가하여 실험하였을 때 회수율은 95~102%로 큰 방해를 받지 않았다. 그리고 S²⁻, SCN⁻, Cl⁻와 같은 음이온은 수은과 반응하여 난용성 염을 형성하므로 큰 방해를 할 것으로 예상하였으나 TGA와 같은 양이온 존재할 때는 크게 방해하지 않았다. 그러나 S²⁻와 SCN⁻의 경우에는 TGA 농도의 10배를 첨가했을 때 peak가 갈라지고 전류값이 감소하였다. 예상한 것과는 달리 양이온과 음이온이 TGA 정량에 크게 방해하지 않는 이유는 TGA가 수은 전극과 직접 반응하는 것이 아니라 과량의 구리이온(II)과 CuRS의 안정한 착물을 형성하여 수은 전극에 흡착 축적되기 때문이다.

그러나 TGA와 같은 티올 화합물인 cysteine의 경우에는 TGA 농도의 2배를 첨가하였을 때 전류값이 크게 증가하였다. 이것은 TGA와 마찬가지로 cysteine도 구리이온(II)과 CuRS의 안정한 착물을 만들기 때문이다. Cysteine을 TGA의 1배 2배, 첨가했을 때의 회수율은 각각 122%, 183%로 큰 방해를 하기 때문에 cysteine과 같은 티올 화합물 존재하에서 TGA의 미량 정량이 불가능하다.

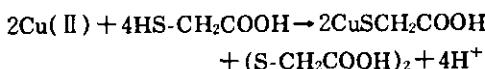
5. 실제 시료의 정량

콜드 파마액이나 제모제 속에 포함된 TGA를 미량 정량할 필요는 없지만 흡착 벗김 전압전류법으로 티올 화합물을 포함하는 실제 시료 정량의 가능성을 알아보기 위하여 지금까지 실험한 결과에서 얻은 최적 조건으로 TGA를 주성분으로 하는 콜드 파마액과 제모제를 정량하였다. 흡착 벗김 전압전류법으로 표준 첨가법을 이용하여 콜드 파마액과 제모제에 포함된 TGA의 % 함량을 구하였다. 콜드 파마액에 포함된 TGA는 pH 6.5와 pH 9.5에서 7.7($\pm 0.6\%$)와 7.3($\pm 0.6\%$)

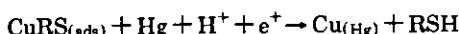
이고 제모제에 포함된 TGA는 같은 pH에서 3.4($\pm 0.4\%$)와 3.0($\pm 0.1\%$)이다. 요오드 적정법으로 실험한 결과는 콜드 파마액 속에 5.9($\pm 0.2\%$)의 TGA가 포함되어 있고, 제모제 속에는 3.5($\pm 0.2\%$)%가 포함되어 있는 것으로 나타나 흡착 벗김 전압전류법에 의한 결과는 차이가 난다. 이러한 차이는 미량 정량을 위한 회식 단계에서의 오차와 TGA의 공기 중 산화에 의한 것으로 생각된다.

IV. 결론

구리이온(II) 존재하에서 티오글리콜산을 흡착 벗김 전압전류법으로 정량하는 최적 조건은 pH 6.5 인산 염 완충용액과 pH 9.5 봉산염 완충용액에서 흡착 축적 전위는 $-0.2V$, 흡착 축적 시간은 60초, 주사 속도는 20mV/sec이다. 그리고 티오글리콜산에 비해 과량으로 첨가되는 구리이온(II)의 최적농도는 $1 \times 10^{-4}M\text{ol}$ 이다. 과량의 구리이온(II)과 티오글리콜산은 다음 반응에 의해 CuRS착물을 형성한다.



CuRS착물은 수은 전극에 흡착 축적되었다가 음전위 방향으로 주사하면 전극 환원 반응에 의해 RSH로 떨어져 나오는데, 이 때 전류의 크기는 RSH의 농도에 비례한다.



이 흡착 벗김 전압전류법에 의해 최적 조건에서 티오글리콜산을 정량할 수 있는 검출한계는 $1 \times 10^{-9}M\text{ol}$ 이다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 성심여자대학교 특별 연구비 지원으로 연구되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. T. J. O'Shea and S. M. Lunte, *Anal. Chem.*, **65**, 247(1993).
2. J. Rooselaar and D. H. Liem, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **3**, 37(1981).
3. V. Cavrini, V. Andrisano, R. Gatti and G. Scapini, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **12**, 141(1990).
4. M. Phull and P. C. Nigam, *Talanta* **30**, 401(1983).
5. C. S. Sastry, P. Satynarayana and M. K. Tummuru, *Analyst.*, **110**, 189(1985).
6. F. Will and J. H. Yoe, *Anal. Chem.*, **25**, 1363 (1953).
7. B. Miller and D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **32**, 524 (1960).
8. K. S. V. Santhanam and V. R. Krishnan, *Z. Anal. Chem.*, **234**, 256(1967)
9. M. Mclean, S. V. Wagener, D. Wiedemann and Q. Fernando, *Anal. Chem.*, **58**, 965(1986).
10. V. M. Jovanovic and M. S. Jovanovic, *Electroanalysis*, **3**, 227(1991).
11. C. Sun, J. Wang and Y. Wang, *Zhejiang Gongyuan Xuebao.*, **3**, 67(1990).
12. P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. Tao, A. N. Parikh and R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7152(1991).
13. I. Turyan and D. Mandler, *Anal. Chem.*, **66**, 58 (1994).
14. S. B. Sant and B. R. Sant, *Anal. Chem.*, **31**, 1879 (1959).
15. A. Economou and P. R. Fielden, *Analyst*, **118**, 1399(1993).
16. U. Forsman, *Anal. Chim. Acta.*, **146**, 71(1983).
17. G. B. Floriel, C. M. Josino and G. F. Arnold, *Analyst*, **119**, 309(1994).