

벗김 전압전류법에 의한 오스뮴 정량

권영순 · 김소진 · 채명준[†]
가톨릭대학교 화학과
[†]한양대학교 자연과학대학 화학과
(1996. 10. 19. 접수)

Stripping Voltammetric Determination of Osmium

Young-Soon Kwon, So-Jin Kim, and Myung-Zoon Czae*[†]
Department of Chemistry, Catholic University, Puchon 422-743, Korea
**Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*
(Received Oct. 19, 1996)

요약 : 히드록실아민 존재하에서 오스뮴(IV)의 벗김 전압전류법적 정량법을 연구하였다. 가장 좋은 조건은 다음과 같다: 히드록실아민 0.05M, pH 1.8, 누적전위 $-0.65V$, 누적시간 60초, 주사속도 10mV/s. 이 조건에서 검출한계는 $6.3 \times 10^{-8}M$ 이었으며, 검량선의 직선성이 성립하는 오스뮴의 농도 범위는 $10^{-4} \sim 10^{-7}M$ 이었다. 유사한 매질에서 같은 족인 루테튬이 촉매 수소파를 주는데 비해 오스뮴은 촉매성이 전혀 없는 확산 지배성 전류를 주었다.

Abstract : A stripping voltammetric scheme for the determination of osmium, based on the adsorptive accumulation of osmium in the presence of hydroxylamine, was described. Cyclic voltammetry was used to characterize the redox and interfacial processes. Optimal experimental conditions were found to be a stirred 0.05M hydroxylamine hydrochloride solution (pH 1.8), accumulation at $-0.65V$ for 60s, and a differential pulse mode with a scan rate of 10mV/s. The detection limit was $6.3 \times 10^{-8}M$ (12ppb) with the optimal condition.

Key words : Adsorptive accumulation, Stripping voltammetry, Osmium.

1. 서론

백금족 금속들은 그 중요성 때문에 간편하면서도 매우 예민한 정량방법이 요구된다. 오스뮴의 미량분석 화학적 연구는 같은 8족의 일원인 루테튬의 그것에 비해 훨씬 미진한 상태이다.¹ 특히 전기화학적 분석방법에 있어서는 더욱 그러하다. 고전적 직류 폴라로그래피법으로는 $10^{-4} \sim 10^{-5}M$ 이었고²⁻⁵, 촉매 전류(H_2O_2 에 의한 EC⁺)를 측정할 때 $2 \times 10^{-7}M$ 의 검출 한계가⁶ 고

작이다. 사전 농축을 통한 감도 향상의 대표적 수단인 산화 전극 벗김분석법도 시도되었으나 $10^{-7}M$ 에 머물렀다.⁷ 일반적으로 백금족 금속들은 수소이온 환원의 전극 촉매제이므로 이 촉매작용과 계면 누적을 결합하여 매우 낮은 검출 한계에 도달할 수 있다. 백금⁸과 로듐⁹의 경우 $10^{-12}M$, 루테튬¹⁰은 $10^{-10}M$ 까지 낮출 수가 있었다. 이러한 방책에 유추적으로 오스뮴에 적용될 수 있는 여러 조건들을 찾아 오스뮴의 정량에서 실용성 있고 감도 좋은 방법을 찾으려는 것이 본 연구의 목

적이다. 그러나 오스뮴은 수소이온 환원에 촉매 역할을 하지 못하였다. 히드록실아민을 리간드로 포함하는 혼성 착물의 계면활성이 증가하여 누적-벗김 효과에 의해 감도를 향상시킬 수 있었음을(약 10배) 보고하는 바이다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

모든 전압-전류 그림은 EG&G PAR Model 264 Polarographic Analyzer, Model 362 Scanning Potentiostat와 이들에 부착된 Model 303A Static Mercury Drop Electrode와 Model 305 자석젓개를 사용하여 얻었으며, 이것들을 Model RE0089 X-Y Recorder로 기록하였다. 따라서 기준 전극은 Ag/AgCl 전극이다.

오스뮴 용액은 Os(IV) standard solution in HCl (Fluka)을 묽혀서 사용하였다. 히드록실아민은 엄산염(Aldrich)을, 기타 산과 염기는 Duksan제 특급 시약을 그대로 사용하였다. 산소 제거용 질소는 ultra pure carrier grade(한국 산업가스)를 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 시약 제조와 불침에 쓰이는 순수는 Milli-Q Plus를 통과한 Type 1 시약수였다.

셀 용기와 자석 젓개 따위는 언제나 6M 질산에 24시간 이상 담가 두었다가 사용 전에 시약수로 씻어 사용하였다.

2.2. 실험 절차

소요 지지 전해질 용액 10mL를 정확히 취하여 셀 용기에 옮기고 질소를 4분간 통해 산소를 몰아낸 다음 바탕 전압-전류 그림을 얻었다. 알맞게 묽힌 표준 오스뮴 용액 적당량을 마이크로 피펫으로 가하고 다시 2분간 질소를 통해 준 다음 누적 단계를 시작하였다. 자석 젓개를 켜(auto slow) 용액을 저어 주면서 일정 시간 동안 초기 또는 누적 전위를 걸어 주었다. 젓개를 끄고 30초가 지난 다음 음극 주사를 시작하여 순환 전압전류 그림을 얻거나 시차 펄스 모드에서 벗김 전압전류 그림을 얻거나 시차 펄스 모드에서 벗김 전압전류 그림을 얻었다. 후자의 경우 주사 속도 10mV/s, 펄스 진폭 25mV, 방울 수명 0.5s에 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

순환 전압-전류법 : 누적전위 -0.65V에서 1분간 오스뮴 착물을 모은 후의 전류의 증가를 요연하게 보여주는 대표적 순환 전압전류 그림을 Fig. 1에 실었다. 2개의 환원 봉우리(Fig. 1c에서 -0.94V 및 -1.08V)가 나타나며, 누적 시간이 길어질수록 앞봉우리는 줄고 뒷봉우리는 커짐을 볼 수 있다(Fig. 1d). 그러나 뒤의 것은 수소과에 휩싸여 루테튬 농도가 묽어지면($10^{-7}M$ 정도에 이르면) 완전히 묻혀 버려 나타나지 않으므로 앞봉우리를 분석용으로 잡았다. 루테튬 농도가 진행해도 봉우리 전압 근처에서 전극 표면에 수소 기체의 발생을 관찰할 수 없었다. 이 봉우리의 전류와 전위가 주사속도에 따라 변하는 모양을 Fig. 2에서 찾아볼 수 있다. 봉우리 전류(Fig. 2a)는 주사속도의 제곱근에 비례하여 증가하며 봉우리 전위(Fig. 2b)는 급격하게 감소하므로 전극반응이 확산에 의해 지배되며 비가역성임

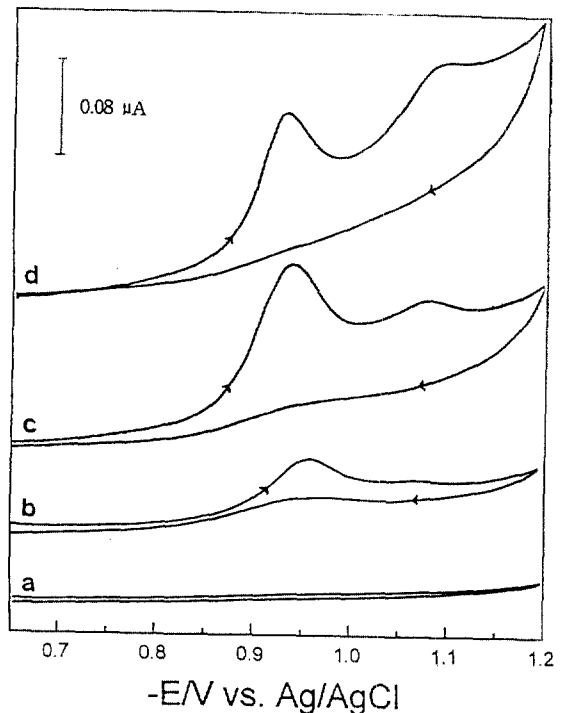


Fig. 1. Cyclic voltammograms for : (a) 0.05M hydroxylamine, pH 1.8; (b) (a)+ $1.9 \times 10^{-5}M$ Os(IV); (c) same as (b) but after accumulation for 1 min. at -0.65V; (d) same as (c) but after accumulation for 3 min. Scan rate, 20mV/s.

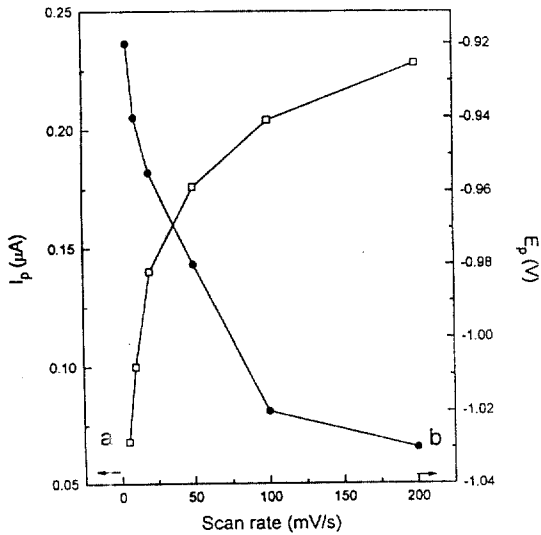


Fig. 2. Effect of scan rate on the peak current(a) and peak potential(b) of the cyclic voltammograms obtained for $2.9 \times 10^{-5} M$ Os. Accumulation for 1 min. Other conditions, as in Fig. 1.

을 보여 준다.

흡착 벗김 전압전류법 : 벗김 단계에서 선형 흡음보

다 예민한 결과를 준 펄스차이 파형을 사용하여 $2.9 \times 10^{-7} M$ 오스뮴 농도에서 얻은 벗김 전압전류 그림의 모양(Fig. 3A의 inset)과 봉우리 전류의 pH 및 히드록실아민 농도의 의존성은 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 이들이 외에 용액 조성에(아세트산이나 붕산염 등 완충액의 종류나 농도 등) 따른 큰 변화나 감도 향상에 도움이 될만한 실마리는 찾아볼 수가 없었다. 히드록실아민 농도가 증가할수록 0.05M에서 최고 전류를 주고 이후부터 급격하게 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이것은 적정 농도 이상에서는 히드록실아민이 산화제로 작용하여(NH_2OH^+ 의 표준 전위값 1.41V¹¹) 오스뮴을 산화시키기 때문일 것이다. Fig. 4는 누적 변수의 영향을 보여 준다. 누적 전위는(A) $-0.65V$ 에서, 누적 시간은 1분과 2분 사이에서 가장 큰 전류값을 주었다. 2분이 지나면 전류가 급격하게 감소하는 것으로 보아 2분 안에 전극 표면이 감극제로 다 덮여 버리나(덮임률=1) 이 피 흡착질은 흡착 상태에서 불안정함을 알 수 있다. 반면, 환원 생성물의 탈착은 매우 느리다. 이상과 같은 최적 조건에서 봉우리 전류는 오스뮴 농도 $10^{-7} \sim 10^{-4} M$ 사이에서 선형을 이루는 검량선을 주었다. 이 선의 일부를(뚫은 자락) Fig. 5에 실었다. 기울기는 $3.7 \pm 2.2 \mu$

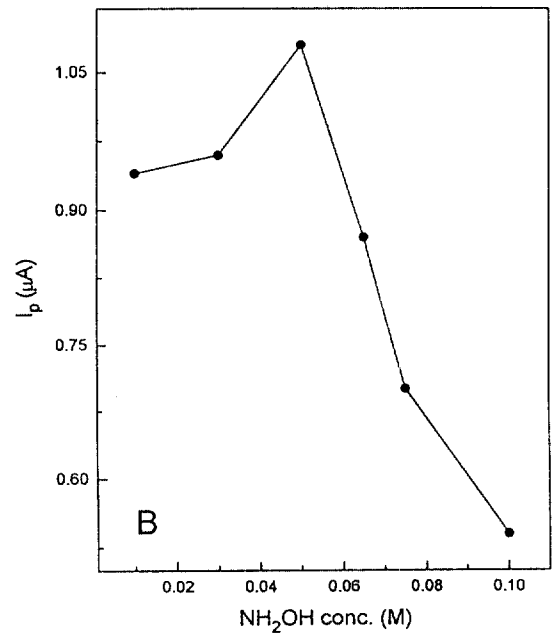
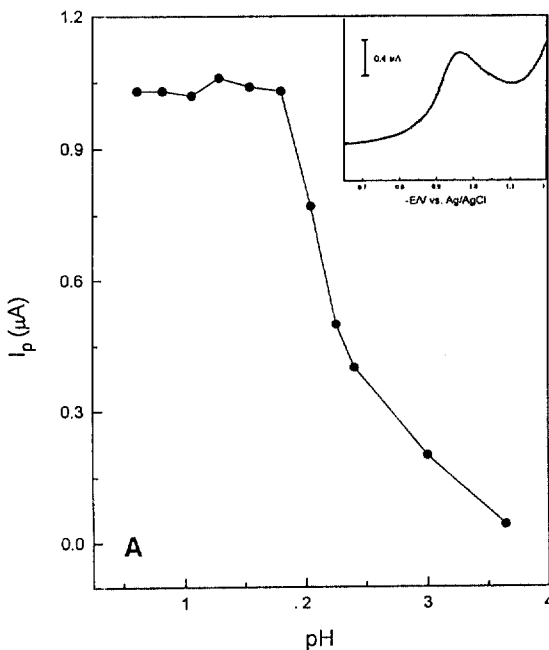


Fig. 3. Dependence of the stripping peak current(differential pulse) on the solution pH(A) and hydroxylamine concentration(B). Inset(in A) shows a typical differential pulse stripping voltammogram. Scan rate 10mV/s; pulse amplitude 25mV; drop time 0.5s. Other conditions, as in Fig. 2.

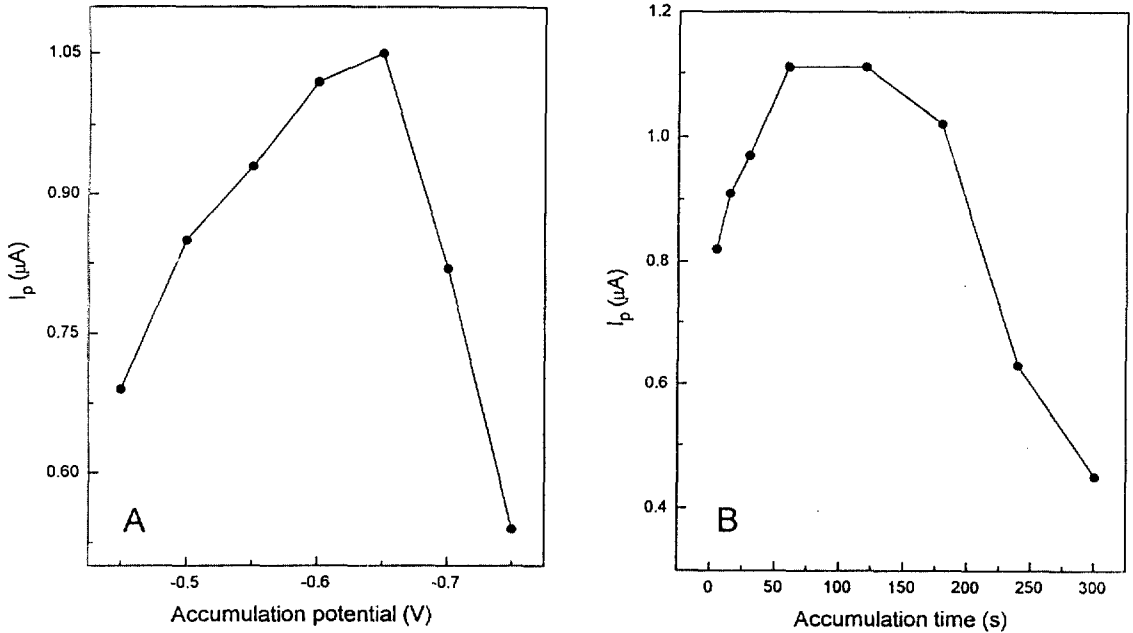


Fig. 4. Dependence of the stripping peak current on the accumulation potential(A) and preconcentration time(B). Other conditions, as in Fig. 3.

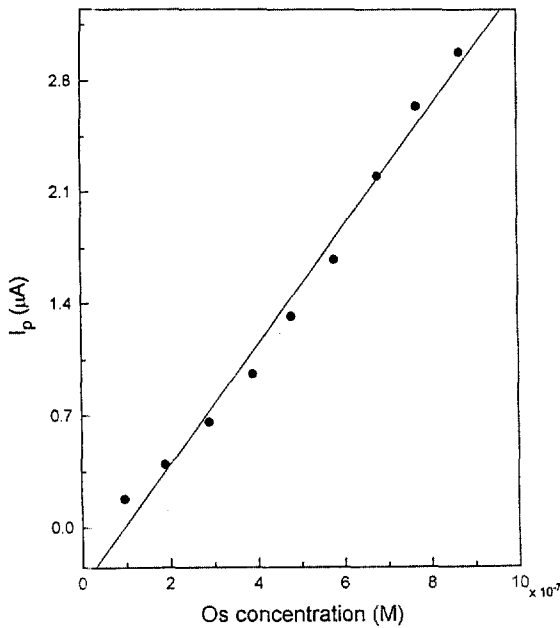


Fig. 5. Calibration plot(a low concentration part of the entire dynamic range, 0.1~100 μM Os). Slope 3.7 \pm 0.2 $\mu A / \mu M$, intercept -0.36 \pm 0.09 μA , correlation coefficient 0.995. Other conditions, as in Fig. 4.

A/ μM , 절편은 $-0.36 \pm 0.09 \mu A$, 상관성 계수는 0.995로, 감도는 루테늄-히드록실아민¹⁰의 1/40에도 못 미친다. 그러나 오스뮴 정량의 전기화학적 방법으로는 가장 예민한 방법에 해당한다. 그리고 검출한계 (3σ)는 $6.3 \times 10^{-8} M$ 이었다.

결론적으로 정리해 보면 : (1) 오스뮴-염산-히드록실아민계는 수소 환원에 전극 촉매작용을 하지 않는다. 이것은 아마도 Os(IV)-혼성 착물이 안정한 낮은 산화수의 환원물로 되고¹² 금속(Os(0))까지 환원되지 않아 수소 이온의 과전위를 낮춰 줄 오스뮴 금속의 촉매 자리가 생성되지 않기 때문일 것이다. 그러나 염산만 있을 경우보다 크고 모양새 좋은 봉우리를 주는 것으로 보아 수은 표면에 흡착성이 좋은 감극체가 생성된다. (2) 최적 조건은 염산히드록실아민 0.05M, pH 1.8, 누적 전위 -0.65V, 누적 시간 1분, 시차 펄스 모드에서 주사 속도 10mV/s였다. (3) 방해물 실험에서($2.9 \times 10^{-7} M$ Os) 루테늄 이외의 모든 백금족 금속들의 허용 한계는 ($\pm 5\%$) 오스뮴과 같은 양이었다. 루테늄은 심한 방해 효과를 보여 통상적인 방법에서처럼 오스뮴의 사전 분리가 필요하였다. 오스뮴의 선택성 좋은 전압-전류법에 대한 연구는 본 연구실에서 계속중

이다.

참고문헌

1. K. B. Yatsimirskii and L. P. Tikhonova, *Talanta*, **34**, 69-75(1987).
2. S. I. Ginsburg, N. A. Ezerskaya, I. V. Prokofeva, N. V. Fedorenko, V. I. Shlenskaya, and N. K. Bel'skii, "Analytical Chemistry of Platinum Metals," p. 375, P. Shehntz, Ed., John Wiley, New York, U. S. A., 1975.
3. M. Louis and R. E. Cover, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4706(1961)
4. S. Woodburn and R. Magee, *Microchem. Jour.*, **14**, 102(1969).
5. D. T. Sawyer and D. S. Tinti, *Inorg. Chem.*, **2**, 796 (1963).
6. I. M. Kolthoff and E. Parry, *Anal. Chem.*, **25**, 188 (1953).
7. Ref. 2, p. 379.
8. J. Wang, J. Zadeii, and M. S. Lin, *J. Electroanal. Chem.*, **237**, 281(1987).
9. T.-K. Hong, Mz. Czae, C. Lee, Y.-S. Kwon, and M. -J. Hong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 1035(1994).
10. Y.-S. Kwon, S.-J. Kim, and Mz. Czae, Unpublished Results..
11. W. J. Plieih, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements," Vol. VII, p. 323, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, U. S. A., 1978.
12. J. F. Llopis and F. Colom, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements," Vol. VI, p. 235, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, U. S. A., 1976.