

1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecane 수식전극을 사용한 Ag(I)의 전기화학적 정량

하광수 · 장미경 · 서무룡[†]
경상대학교 자연과학대학 화학과
(1997. 1. 20. 접수)

Electrochemical Determination of Ag(I) Ion at Chemically Modified Carbon-Paste Electrode Containing 1,5,9,13-Tetrathiacyclohexadecane

Kwang Soo Ha, Mi-Kyeong Jang, and Moo Lyong Seo[†]

Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju, 660-701, Korea.

(Received Jan. 20, 1997)

요약 : [16]-ane-S₄/탄소분말 함량비를 50%로 하여 nujol oil과 혼합하여 수식전극을 제조하였다. 5.0×10^{-4} M Ag⁺를 포함하는 pH 4.5인 아세트 완충용액에 수식전극을 담가 Ag⁺를 전극 표면에 흡착시켰다. 이 때 흡착시간을 15분으로 하고 전해환원시키는 시간은 -0.3V vs S.C.E에서 2분으로 하였다. 또한 0.1M HNO₃ 용액으로 전극을 활성화시켰으며 한번 활성화한 전극은 10회까지 사용이 가능하였다. 최적 분석조건에서 미분펄스 전압전류법으로 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ M 사이의 농도 범위에서 정량해 보았을 때 직선성이 잘 성립하였으며, 검출한계는 2.0×10^{-7} M이었다. 대부분의 금속들은 방해물 주지 않았으나, Cu(II)은 방해물 나타내었다.

Abstract : Chemically modified electrodes (CMEs) for Ag(I) were constructed by incorporating 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane ([16]-ane-S₄) with a conventional carbon-paste mixture composed of graphite powder and nujol oil. Ag(I) ion was chemically deposited onto the surface of the modified electrode with [16]-ane-S₄ by immersion of the electrode in the acetate buffer solution (pH=4.5) containing 5.0×10^{-4} M Ag(I) ion. And then the electrode deposited with Ag(I) was reduced at -0.3V vs. S.C.E. Well-defined stripping voltammetric peaks could be obtained by scanning the potential to the positive direction. The CME surface was regenerated with exposure to 0.1M HNO₃ solution and was reused for the determination of Ag(I) ion. When deposition/measurement/regeneration cycles were 10 times, the response could be reproduced with relative standard deviation of 6.08%. In case of differential pulse stripping voltammetry, the calibration curve for Ag(I) was linear over the range of 5.0×10^{-7} M ~ 1.5×10^{-6} M. And the detection limit was 2.0×10^{-7} M. Various ions such as Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Mg(II), EDTA, and oxalate(II) did not influence the determination of Ag(I) ion, except Cu(II) ion.

Key words : Determination of Ag(I) at CMEs.

1. 서론

최근까지 보고된 연구에 의하면 벅김전압전류법은 전기화학적 방법 중 미량 금속이온을 정량하는 데 가장 감도가 좋고, 상대적으로 방해작용이 적은 것으로 알려져 있다. 이 방법은 미량의 금속이온과 무기물의 정량에 이용되며 분석하고자 하는 양이온이나 음이온을 고체 전극을 사용해서 일정한 전압에서 사전 농축(preconcentration)시킨 다음, 역전위를 가해서 목적 성분을 검출한다. 그러나 종래의 벅김법은 목적 성분을 사전 농축시킬 때 봉우리전류가 비슷한 시료 속의 matrix에 의한 방해효과를 심각하게 받을 우려가 있다.

그래서 전극 표면에 특정 이온과 선택적으로 감응하여 다른 금속이온에 의한 방해줄이고, 분석물질을 선택적으로 석출시키고자 전극면을 화학적으로 처리한 전극(chemically modified electrode, CME)의 연구가 여러 연구자들에 의해 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구의 일환으로 특히 carbon paste와 modifying reagent로 이루어진 chemically modified carbon-paste electrode는 전극 제작이 간단하고 안정한 전극감응을 가지므로 폭넓게 사용되어져 왔다. 예를 들면 Baldwin 등은 dimethylglyoxime으로 처리한 전극으로 Ni(II)을 정량하였으며, Prabhu 등은 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline으로 처리한 전극으로 Cu(II) 이온의 정량을 보고하였다. Abruna 등은 Mordant Violet 5로 처리한 전극으로서 Ni(II) 이온을 정량하였고, Wang 등은 algae로 처리된 전극으로 Cu(II) 이온을 정량하였으며, Cheek과 Nelson 등은 aminosilane으로 Ag(I) 이온의 정량을 보고하였다. 또한 O'Riodan과 Wallace는 poly(pyrrole-N-carbodithioate)로 처리된 전극으로 Cu(II) 이온의 정량을 보고하였다. 한편, 국내에서도 Shim 등이 L-sparteine으로 처리한 전극으로 Hg(II) 이온을 정량하였으며, 2-iminocyclopentane dithiocarboxylic acid으로 처리한 전극으로 Ag(I)의 정량을 보고하였다.

이와 같이 국내외적으로 특정 이온에 대한 선택성이 뛰어난 착화제를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있고, 이러한 착화제를 포함하는 chemically modified carbon paste electrode를 이용하여 전기화학적인 분석에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이러한 CME의 경우 종래의 벅김법에 비해 넓고 적절한 사전농축 범위를 가지며, 선택성이 높고, 실험조건이 최적화되면 방해작용의 최소화가 가능하다는 장점을 들 수 있다. 또한 사전 농축시에 흡착을 위해 전위를 가해줄 필요가 없으며 전극 제작이 간단하고 전극 표면이 쉽게 재생된다는 데 있다.

본 실험에서는 황을 포함하는 거대고리 폴리에테르 화합물의 일종인 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane(이하, [16]-ane-S₄로 줄임)을 이용하여 carbon paste 전극을 제작한 후, 착화제인 [16]-ane-S₄와 Ag(I)가 전극 표면에서 안정한 착물을 형성한다는 사실을 이용하여 수용액 중의 Ag(I) 이온을 벅김전압전류법으로 정량하였다.

정량하기 위한 최적 실험조건을 조사하기 위해 [16]-ane-S₄ 수식전극의 Ag(I) 이온에 대한 전기화학적 거동, pH에 대한 영향, 전극 조성의 영향, 전해시간, 전극면에 착물을 흡착시키는 시간에 대한 영향, 주사속도, 전극 표면의 재현성 효과, 그리고 착물 형성시 방해를 일으킬 것으로 예상되는 여러 가지 방해물질의 영향을 조사하였다. 그리고 전기화학적 방법 중 CV(cyclic voltammetry) 및 ASV(anode stripping voltammetry)법으로 최적실험조건을 조사한 후 DPV(differential pulse voltammetry)법으로 검량선을 작성하고 검출한계를 조사하였다.

2. 실험

시약 : 본 실험에 사용한 수식제 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane([16]-ane-S₄)은 Aldrich 제품의 특급 시약을 사용했고, 지지 전해질로는 0.1M KNO₃를 썼으며 pH 조절은 2M CH₃COONa와 2M CH₃COOH의 혼합용액을 사용하였다. 또한 표준용액으로서 쓴 Ag(I) 용액은 10⁻²M AgNO₃를 저장용액으로 조제하여 실험 직전에 적당한 농도로 묽혀서 사용하였다. 모든 실험은 탈이온화된 증류수를 사용하였으며 실험에 사용한 그밖의 시약은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

측정기기 : 본 실험에서 순환 전압전류곡선과 미분 펄스 전압전류곡선을 얻기 위한 실험은 EG & G Co.의 PAR Model 384 B polarographic analyzer를 사용하여 전류를 측정하였으며 실험 결과는 RE 0093 digi-

tal plotter로서 기록하였다. 모든 측정은 3전극을 이용하여 실험하였으며 기준전극은 saturated calomel electrode(SCE)를 사용하였다. 작업전극은 아래에서와 같이 제조한 carbon paste 전극을 사용하였고 보조전극으로서 백금선을 썼다. pH는 TOZ HM, 10P Model을 사용하여 측정하였다.

전극의 제작 : Aldrich제 특급 시약용 탄소 분말 10g을 99.8% 에탄올 80mL에 넣어 잘 저어 주면서 에탄올을 휘발시키는 과정을 3~4회 반복하여 정제된 탄소분말을 진공하에 90~100°C에서 24시간 동안 완전히 건조시켜 데시케이터 속에 보관하였다. 또한 탄소분말에 대한 [16]-ane-S₄의 무게비율 0~60%로 변화시켜 가면서 여러 종류의 조성비를 갖는 혼합분말을 만든 다음 이 혼합분말 5g에 Sigma제 특급 nujol oil 3mL를 첨가하여 막자사발에서 잘 섞어서 carbon paste를 만들었다.

전극의 몸체는 1회용 1mL polyethylene 주사기(i. d=5mm)의 끝을 칼로서 편평하게 자른 후 몸체 지지물 위해 피스톤을 그대로 사용하였다. 여기에 몸체의 밑부분으로부터 2cm 떨어진 곳까지 제조한 carbon paste를 채워 넣었다. 이렇게 제조한 전극의 전극면과 기기 사이의 연결을 위하여 구리선을 피스톤의 측면을 통하여 설치하였다. 제작된 전극의 표면을 처리하기 위해 피스톤을 이용하여 약간의 paste를 밀어낸 후 깨끗한 종이에 눌러 paste를 약간 제거한 후 황산지에 문질러 표면을 매끄럽게 하였다. 그리고 매 실험 직전 새로운 전극 표면을 활성화시키기 위하여 0.1M HNO₃ 용액에 5초 동안 담근 다음 증류수로 씻는 과정을 3~4회 반복하여 이 전극을 1.0×10⁻³M Ag(I) 용액에서 3분간 흡착시키고, 증류수로 씻어 0.1M KNO₃ 용액에서 양극 벗김전압전류(Anode Stripping Voltammetry : ASV)를 주사시켜 전극면을 활성화시켰다.

분석과정 : 시료용액은 1.0×10⁻²M의 저장용액을 측정직전에 필요한 농도로 묽혀서 사용하였고 시료 용액을 [16]-ane-S₄ 수식전극에 흡착하는 실험에는 자석젓개(약 600rpm)를 사용하였다. 이 때 시료 용액의 부피는 50mL로 고정하였고, 온도는 25±0.1°C로 항온을 유지하였다. 그리고 각 실험은 5번을 실시하여 그 평균값을 취하였다. 벗김전압전류법으로 Ag(I) 이온을 정량하기 위해서는 [16]-ane-S₄ 수식전극을 Ag(I) 이온이 포함된 acetate 완충용액(pH 4.5) 속에 10분 동안 담

가 목적 이온을 전극 표면에 흡착시킨 후 전극을 꺼내어 탈이온수로 깨끗이 씻고 0.1M KNO₃ 지지 전해질에 든 전해용기로 옮겨서 측정하였다. 이 때 벗김법의 가전압 범위는 -0.4~+0.4V vs. SCE로 하였다.

전해액 중의 용존산소를 제거하기 위해 고순도의 시판질소를 ammonium metavanadate와 zinc amalgam의 염산용액으로 된 환원기, pyrogallol 염기성 용액, 진한 황산용액 및 silicagel 순서로 통과시켜 질소를 정제시킨 후, 매 실험 직전 5분 동안 전해액을 통기(bubbling)시켰다. 그리고 실험 중에도 전해질 용액이 공기와의 접촉을 막기 위해 질소를 불어 넣어면서 실험하였다.

SEM photograph : [16]-ane-S₄의 함량을 50%와 0%로 하여 제조한 수식전극을 사용하여 pH가 4.5인 50mL의 5.0×10⁻⁴M Ag⁺ 용액에 15분 동안 담가 흡착시킨 후, 0.1M KNO₃ 지지전해질에서 2분 동안 전해환원시켰다. 이 때 각 전극의 표면을 Hitachi S-4100 주사형 전자현미경(scanning electron microscope : SEM)을 이용하여 흡착시킨 전극의 SEM photograph를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 리간드인 [16]-ane-S₄를 50% 첨가한 수식전극인 경우에 훨씬 많은 양의 Ag가 흡착되었으며, 이러한 전극을 이용하면 정량감도를 많이 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. [16]-ane-S₄ 수식전극의 순환전압전류곡선

Fig. 2는 Ag(I)을 정량하고자 할 때 [16]-ane-S₄를 수식하기 전후의 carbon paste 전극과 이들 전극에 Ag(I) 이온을 흡착시킨 전극들의 전압전류곡선이다.

Fig. 2의 곡선 (a)와 (b)는 [16]-ane-S₄를 수식하지 않은 carbon paste 전극을 사용한 것이며, 곡선 (c)와 (d)는 [16]-ane-S₄와 탄소분말의 비가 50% 되게 수식한 전극을 사용하여 실험한 순환전압전류곡선이다. 그리고 (a)와 (c)는 Ag(I) 이온이 들어 있지 않은 acetate buffer 용액(pH 4.5) 50mL에 전극을 5분간 담근 후 탈이온수로 씻고 측정 용액인 0.1M KNO₃ 용액에 옮겨서 측정된 순환전압전류곡선을 얻어서 나타낸 것이다.

그리고 (b)와 (d)는 5.0×10⁻⁴M Ag(I) 이온이 포함



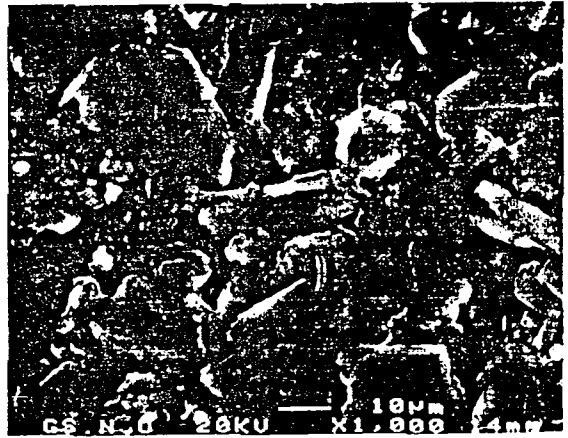
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 1. Scanning electron micrographs of the surface. (a) unmodified carbon paste electrodes, before immersing, (b) unmodified carbon paste electrodes, before immersing for 5 min. in $5.0 \times 10^{-4} \text{M Ag(I)}$ solution, (c) modified carbon paste electrodes, before immersing, (d) unmodified carbon paste electrodes, after immersing, for 5 min. in $5.0 \times 10^{-4} \text{M Ag(I)}$ solution.

된 완충용액 50mL에 전극을 5분 동안 담근 후 꺼내어 탈이온수로 전극을 씻고 측정 용액인 0.1M KNO_3 용액에 옮겨서 측정할 순환전압전류곡선을 얻은 것이다.

(a)는 [16]-ane- S_4 를 섞지 않은 carbon paste electrode(CPE)로 바탕용액에서 얻은 순환 전압전류곡선으로 $-0.4 \sim +0.4\text{V}$ 범위에서는 산화-환원파가 없으므로 작업전극으로서 사용 가능함을 보이며 또한 (b)도 [16]-ane- S_4 이 없는 CPE로 Ag(I) 이온이 포함된 완충용액에서 사전 농축시킨 후 얻은 CV 곡선으로 약간의

감응은 하였으나 농도를 더 묽힌 용액에서는 감응하지 않았으므로 작업전극으로 사용할 수 있다.

(c)의 경우는 [16]-ane- S_4 를 50% 섞은 전극으로 바탕용액에서 측정된 것으로 역시 산화-환원파가 나오지 않으므로 $-0.4\text{V} \sim +0.4\text{V}$ 범위에서 작업전극으로 사용 가능함을 알 수 있었다. (d)의 경우는 $5.0 \times 10^{-4} \text{M Ag(I)}$ 용액에 리간드를 50% 섞은 전극을 5분 동안 담근 후 실험하였다. 이 때 -0.12V vs. SCE 에서의 환원파와 $+0.10\text{V vs. SCE}$ 에서 산화파를 볼 수 있었다. 여,

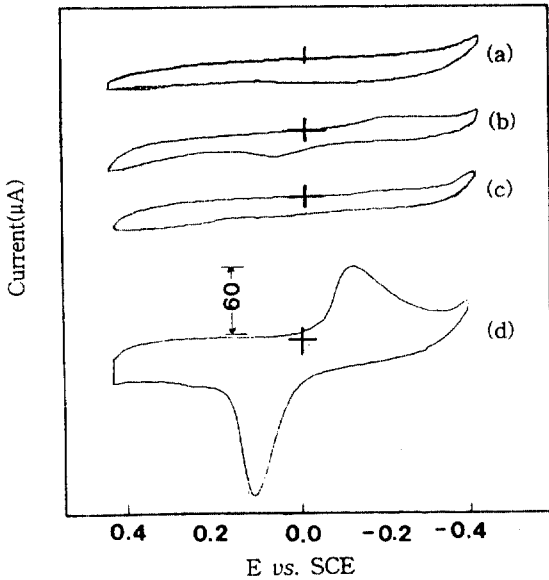


Fig. 2. Cyclic voltammograms of carbon paste electrodes.

(a) unmodified carbon paste electrode blank solution, (b) unmodified carbon paste electrode, $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ Ag(I) solution, (c) modified carbon paste electrode, blank solutions, (d) modified carbon paste electrode, $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ Ag(I) solutions, deposition time : 5min, scan rate : 50 mV/sec .

기서 이들의 피크가 Ag(I) 이온에 의한 피크인지를 알아 보기 위해 Ag(I) 이온의 농도를 높여 가는 방법과 흡착시키는 시간을 늘려 가는 실험을 한 결과 그들의 전류가 증가하였으므로 이들의 피크가 Ag(I) 이온에 의한 파임을 알 수 있었다.

3.2. 전극의 조성

[16]-ane-S₄ 수식전극으로 수용액 중의 Ag(I) 이온을 정량하고자 할 때의 [16]-ane-S₄의 최적 전극조성에 관한 실험을 하여 Fig. 3에 나타내었다.

일정량의 탄소 분말에 대한 [16]-ane-S₄ 무게비를 10, 20, 30, 40, 50, 60%로 하여 제작된 전극을 사용하여 각각 $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ Ag(I) 용액에서 10분 동안 흡착시킨 후 탈이온수로 전극을 깨끗이 씻은 다음 0.1M KNO₃ 지지 전해질 용액 속에서 얻은 ASV 곡선의 봉우리 전류를 측정하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 [16]-ane-S₄의 양이 증가

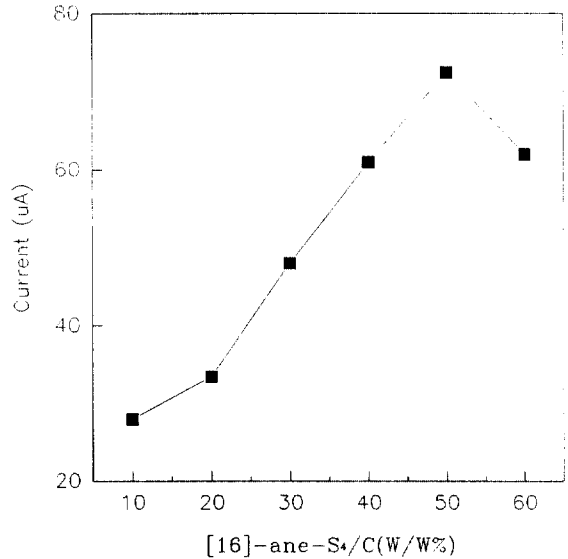


Fig. 3. Effect of electrode composition [16]-ane-S₄ to carbon powder on peak height in $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ Ag(I) acetate buffer solution (pH 4.5): deposition time : 15min, scan rate : 50 mV/sec .

함에 따라 파의 높이가 증가한다. 그러나 50% 이상의 조건으로 제작된 전극으로 실험하였을 때는 파의 높이가 감소하였다. 이러한 현상은 전극내에 포함되어 있는 [16]-ane-S₄량의 증가에 따른 전극 자체의 전기적인 저항 때문인 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Baldwin¹ 결과와 유사하다. 따라서 본 실험에서는 전극조성의 최적 조건인 50%(w/w) [16]-ane-S₄ 전극을 사용하였다.

3.3. pH의 영향

50% [16]-ane-S₄ 수식전극을 사용하여 Ag(I) 이온을 정량할 때 용액의 최적 pH를 결정하기 위하여 Ag(I) 이온이 든 용액의 pH를 3.5~6.0까지 변화시키면서 $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 50mL 용액에 [16]-ane-S₄ 수식전극을 담가 Ag(I) 이온을 10분 동안 흡착시킨 후 ASV로 얻은 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 pH 증가에 따라 피크의 높이는 증가하다가 pH 4.0~5.0까지의 범위에서 정량적으로 착물이 형성되었다. 그래서 본 실험에서는 흡착시키는 모든 용액의 pH 조건을 4.5로 고정하여 실험하였다.

그리고 착물형성에 미치는 matrix 효과를 알아보기

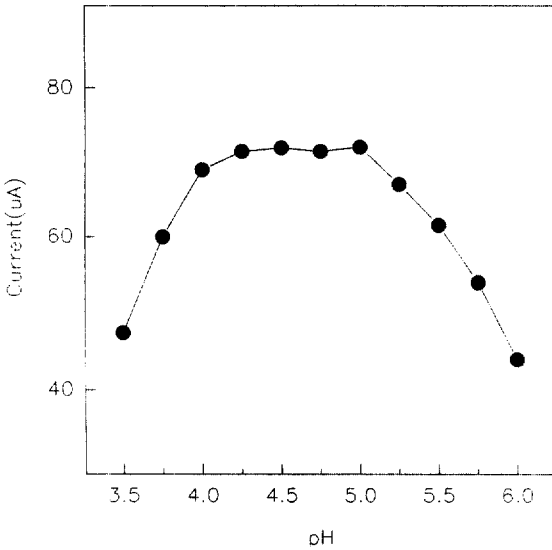


Fig. 4. Effect of pH on complex formation at 50% [16]-ane-S₄/C CME in 5.0×10⁻⁴M Ag(I) solution; deposition time : 10min. & scan rate : 50mV/sec.

Table 1. Comparison of CME response with separate medium(a) and acetate buffer solution(b) at 50% [16]-ane-S₄/C CME in pH 4.5)

Ag(I) (mole/L)	peak current(µA)	
	separate medium	buffer solution
1.0×10 ⁻³	152.3	122.8
5.0×10 ⁻⁴	72.4	63.5
1.0×10 ⁻⁴	52.6	49.8
5.0×10 ⁻⁵	38.1	32.6
1.0×10 ⁻⁵	25.0	23.1

deposition time : 10min. & scan rate : 50mV/sec.

위해 다음과 같은 실험을 하였다. Ag(I)를 포함하는 pH 4.5인 acetate 완충용액에서 [16]-ane-S₄ 수식전극으로 착물을 흡착시킨 다음 0.1M KNO₃ 용액 속에서 측정해 본 결과와 흡착실험과 측정실험을 완충용액에서 측정해 본 결과를 서로 비교하여 Table 1에 나타내었다. 이 Table 1에 나타낸 바와 같이 Ag(I) 이온의 농도를 변화시키면서 봉우리 전류를 측정해 본 결과, 착

물 형성과 측정을 분리한 조건에서 실험한 산화파가 더 큼을 알 수 있다. 따라서 흡착과 벗김과정을 같은 완충 용액에서 행하는 것보다는 착물 형성과 벗김과정을 분리해서 실험한 방법이 더 효율적인 방법임을 알 수 있었다. 그 이유는 착물을 형성시킬 때 벗김법을 실시하여 분석하는 데 방해가 될 수 있는 완충용액의 매트릭스 효과를 제거시킴으로써 방해효과를 줄여 주기 때문인 것으로 생각된다.

3.4. 전해시간의 영향

[16]-ane-S₄ 수식전극을 사용하여 Ag(I) 이온을 정량할 때 전극 표면에 Ag(I) 이온을 흡착시킨 후 전해액으로 옮겨 -0.3V vs. SCE에서 일정 시간 동안 전해환원시킨 후 얻은 산화파로부터 봉우리 전류에 미치는 전해환원시키는 시간의 영향을 조사하기 위해서 다음과 같은 실험을 하였다.

50% [16]-ane-S₄ 수식전극을 5.0×10⁻⁴M Ag(I)가 포함된 완충용액(pH 4.5) 50mL에 10분 동안 흡착시켜 탈이온수로 씻고 전해용기로 옮겨 -0.3V vs. SCE에서 일정 시간 동안 환원시킨 후 양극벗김 전압을 주사하여 얻은 전류값을 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 전해 시간이 2분 이상이

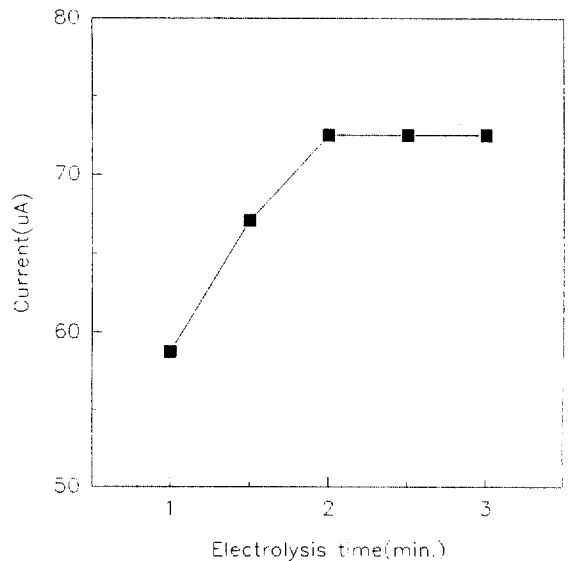


Fig. 5. Effect of electrolysis time on peak height at 50% [16]-ane-S₄/C CME in 5.0×10⁻⁴M Ag(I). deposition time : 15min. & scan rate : 50mV/sec.

면 Ag(I)가 거의 환원됨을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 전해시간을 2분으로 하여 실험하였다

3.5. 흡착시간에 따른 전류의 영향

[16]-ane-S₄ 수식전극으로 Ag(I) 이온을 정량할 때 전극에 시료물질을 흡착시키는 시간을 구하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.

시료용액 50mL에 50% [16]-ane-S₄ 수식전극을 담그는 시간을 3분에서 30분까지 늘려 가면서 Ag(I) 이온을 흡착시킨 후 -0.3V vs. SCE에서 2분 동안 전해 환원시킨다. 이렇게 흡착시킨 물질의 ASV 곡선을 그려 그 봉우리전류를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 흡착시간을 늘려 감에 따라 산화피크의 크기도 증가하지만 15분 이후부터는 피크의 크기가 거의 일정하였다. 따라서 본 실험에서는 시료를 흡착시키는 최적시간을 15분으로 하였다.

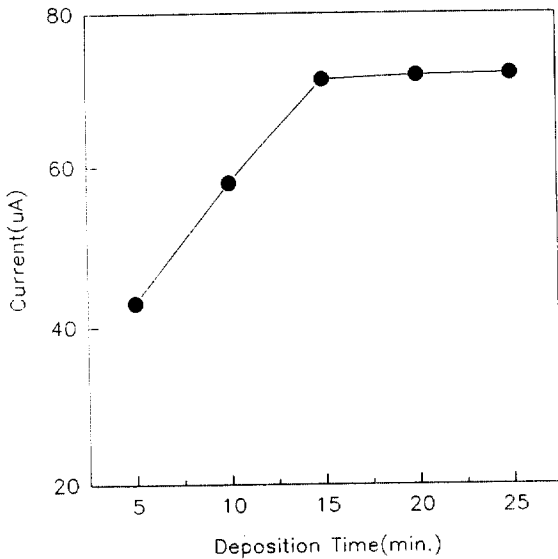


Fig. 6. Effect of deposition time on peak height at 50% [16]-ane-S₄/C CME in 5.0×10⁻⁴M Ag(I) solution. scan rate : 50mV/sec, & electrolysis time : 2min.

3.6. 전위주사속도에 따른 전류의 영향

전압전류법을 정량에 이용하기 위해서는 이용하는 전류의 유형을 조사하여야 한다. 전극반응이 가역적이든 비가역적이든 전압전류곡선에서의 봉우리전류는 반응물질의 농도와 전위주사속도의 평방근에 비례한

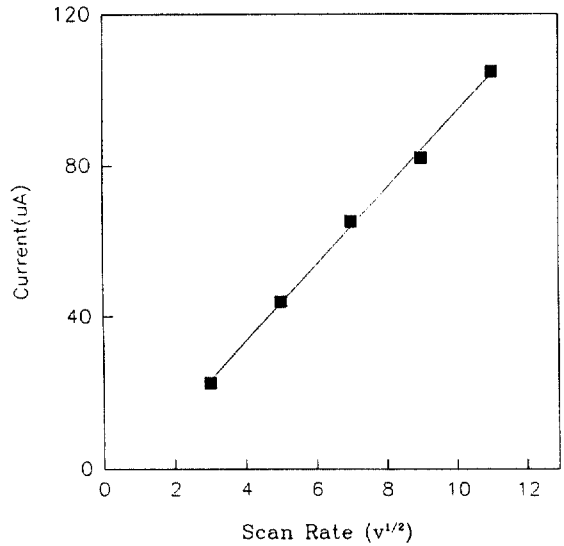


Fig. 7. Effect of scan rate on peak height at 50% [16]-ane-S₄/C CME in 5.0×10⁻⁴M Ag(I) solution; deposition time : 15min. & electrolysis time : 2min.

다. 따라서 이 비례 관계가 성립하면 이 때 전류의 유형은 확산지배적인 전류라고 할 수 있다. 본 실험에서 이용하는 산화전류의 유형을 알아보기 위하여 50% [16]-ane-S₄ 수식전극으로 Ag(I) 이온을 15분 동안 흡착시켜 ASV곡선을 얻을 때 전위주사 속도에 따른 봉우리 전류의 변화를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 주사속도가 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하였는데, 이 때 주사속도의 평방근과 전류값 사이에 좋은 직선성을 볼 수 있었다. 따라서 본 실험에서 이용하고자 하는 산화전류가 확산 지배적인 전류임을 알 수 있었다.

3.7. 미분펄스 전압전류법에 의한 Ag(I) 이온의 정량

앞에서 조사한 최적실험 조건하에서 linear sweep voltammetry법에 의해 검량선을 작성해 본 결과 5.0×10⁻⁵M까지의 농도 범위에서는 직선성이 성립하였다. 그러나 미분펄스 전압전류법으로 정량했을 때 더욱 좋은 실험결과를 얻었다. Fig. 8은 1.0×10⁻⁶M에 대한 미분펄스 전압전류곡선을 나타내었고 미분펄스 전압전류법으로 1.5×10⁻⁶M~5.0×10⁻⁷M 사이의 농도 범위에서 검량선을 Fig. 9에 나타내었으며, 검출한계는 2.0×10⁻⁷M이었다. 이 때 직선성의 상관계수(r)는 0.9887이었고, 검출한계는 신호전류의 크기가 바탕전

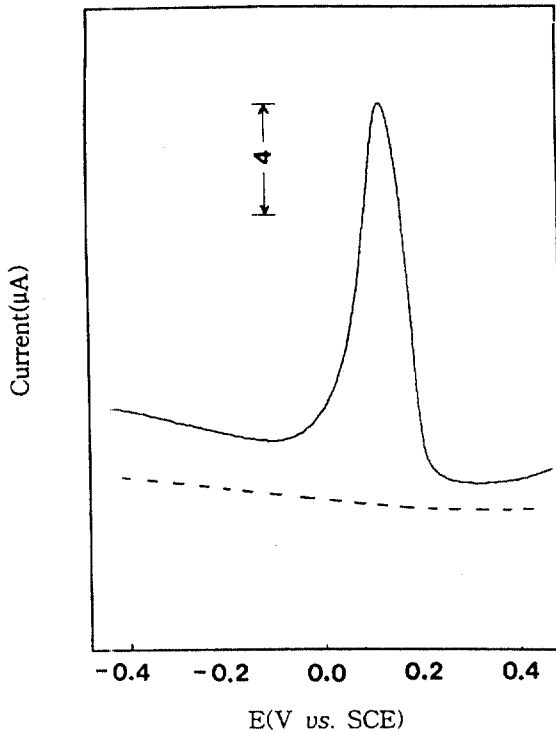


Fig. 8. Differential pulse voltammogram of $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ Ag(I) solution at 50% [16]-ane- S_4 /C CME. pulse amplitude : 20mV, pulse interval : 0.5sec, and scan rate : 10mV/sec,

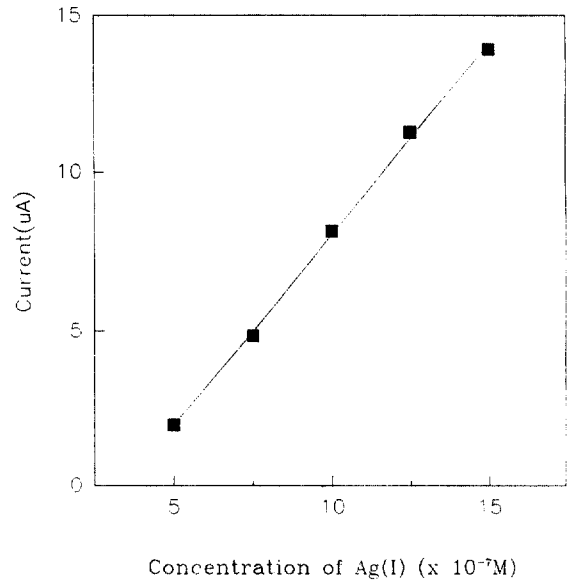


Fig. 9. Calibration curve for determination of Ag(I) at 50% [16]-ane- S_4 /C CME by differential pulse voltammogram. scan rate : 10mV/sec, pulse amplitude:20mV, pulse interval:0.5sec, deposition time: 15min, electrolysis time:2min.

Table 3. Effect of interference ion for the determination of Ag(I) ion by 50% [16]-ane- S_4 /C CME

Concentration ions	$5.0 \times 10^{-5} \text{M}$		$5.0 \times 10^{-4} \text{M}$	
	$i(\mu\text{A})$	error(%)	$i(\mu\text{A})$	error(%)
Ag^+	35.82	—	—	—
Cu^{2+}	32.1	-10.34	31.0	-13.41
Cd^{2+}	35.6	-0.56	35.6	-0.56
Pb^{2+}	35.8	0.00	35.8	0.00
Zn^{2+}	35.4	-1.12	35.0	-1.68
Mg^{2+}	35.4	-1.12	35.1	-1.96
EDTA	34.0	-5.03	33.0	-7.82
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	34.2	-4.47	33.2	-7.26

류의 2배가 되는 값을 취하였다.

3.9. 방해이온의 영향

이상의 실험방법을 실제 실험에 적용하고자 할 때 Ag(I) 이온의 정량에 방해물 일으킬 수 있는 방해이온의 영향을 다음 8가지 이온에 대해서 조사하였다. 즉 일정량의 표준용액과 방해이온의 농도가 5배 이상일 때의 경우를 앞에서 조사한 최적 실험 조건하에서 미분펄스 전압전류법으로 구한 피크 전류값으로부터 상대오차를 구하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타난 바와 같이 대부분의 금속들은 Ag(I) 이온 정량에 방해물 주지 않으나 Cu(II)는 방해물 하는 것으로 나타났다. 이것은 [16]-ane-S₄ 수식전극에 Ag(I) 이온을 흡착시킬 때 Cu(II) 이온도 같이 흡착을 하여 정량에 방해물 일으키는 것으로 생각된다. 그리고 oxalate 음이온과 EDTA는 시료를 흡착시킬 때 용액 중에서 [16]-ane-S₄ 수식전극과의 경쟁반응에 의해 방해물 나타내었으나 정량에 큰 영향을 주지 않았다.

지금까지의 실험결과로부터 Ag(I) 이온의 미량분석을 위한 ASV의 분석조건을 요약하면 다음과 같다. 수식전극의 제조는 [16]-ane-S₄/탄소분말 함량비를 50%로 하여 nujol oil과 혼합시켰다. 수식전극의 사전 농축과정은 pH 4.5인 아세트산 완충용액에서 하였고, 흡착시간은 15분이었다. 흡착된 [16]-ane-S₄ 수식전극은 0.1M KNO₃ 지지 전해질 용액 속에서 -0.4~+0.4V의 전압주사범위에서 50mV/sec의 벗김주사속도로

전압전류곡선을 측정하였다. 최적 분석조건에서 $1.5 \times 10^{-6} \text{M} \sim 5.0 \times 10^{-7} \text{M}$ 사이의 농도범위에서 직선성이 성립하였으며, 상관계수(γ)는 0.9887이었다. 그리고 검출한계는 $2.0 \times 10^{-7} \text{M}$ 이었다.

참고문헌

1. R. P. Baldwin, J. K. Christensen and L. Kryger, *Anal. Chem.*, **58**, 1790(1986).
2. S. V. Prabhu, R. P. Baldwin and L. Kryger, *ibid.*, **59**, 1074(1987).
3. L. L. McCracken, L. M. Wier and H. D. Abruna, *Anal. Lett.*, **20**, 521(1987).
4. J. Wang, B. Greene and C. Morgan, *Anal., Chim., Acta*, **158**, 15(1984).
5. G. T. Cheek and R. P. Nelson, *Anal. Lett.*, **11**, 393(1978).
6. D. M. T. O'Riordan and G. G. Wallace, *Anal., Chem.*, **58**, 128(1986).
7. E. D. Jeong, M. S. Won and Y. B. Shim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 545(1991).
8. J. S. Yeom, M. S. Won, S. N. Choi and Y. B. Shim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **11**, 200(1990).
9. B. G. Tummeler, G. Maass, F. Vogtle, H. Sieger, U. Heimann and E. Weber., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 258(1979).
10. W. Saenger and H. Brand, *Acta Cryst.*, **B35**, 838(1979).
11. M. K. Kwak, D. S. Park, E. D. Jeong, M. S. Won and Y. B. Shim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **40**(5), 341(1996).