Journal of the Korean Chemical Society
1999, *Vol. 43, No. 4*
Printed in the Republic of Korea

폴리피롤 막으로 변성시킨 유리질 탄소 및 백금 전극에서 Cr(VI) 이온의 정량

兪光植* · 禹尙範 · 鄭芝英
울산대학교 자연과학대학 화학과
(1998. 12. 7 접수)

Determination of Cr(IV) by Glassy Carbon and Platinum Electrodes Modified With Polypyrrole Film

Kwang-Sik Yoo, Sang-Beom Woo, and Jy-Young Jyoung
Department of Chemistry, College of Natural Science, Ulsan university, Ulsan 680-749, Korea
(Received December 7, 1998)

요 약. 본 연구에서는 유리질 탄소전극과 백금 전극의 표면에 폴리피롤 막을 도포 시킨 PPy/GC 및 PPy/Pt 변성전극을 제조하고, 이들 변성 전극들을 작업전극으로 구성한 3-전극 장치를 이용하여 Cr(VI)의 정량분석을 시도하였다. 변성전극들은 +1.0V~−1.0V를 50 mV/sec로 전위를 걸어주어 순환 전압 전류법으로 쉽게 제조할 수 있었으며, 26회 반복 주사함으로써 연구에 필요한 막의 두께를 조절하였다. PPy/GC 변성전극에서 Cr(VI)의 환원 반응은 +0.6V~−0.5V(*vs.* Ag/AgCl)까지 넓은 범위에서 환원되는 경향을 보였으며, −0.25V(*vs.* Ag/AgCl)의 전위에서 최대 환원 봉우리를 가짐을 알 수 있었다. 이 전위에서 검량곡선을 조사한 결과, 0.1 ppm에서 60.0 ppm의 농도범위에서 기울기가 1.75 mA/ppm이고, 상관계수가 0.998인 좋은 직선관계를 가졌다. PPy/Pt 변성전극에서도 Cr(VI)의 환원 거동은 PPy/GC 변성전극과 유사하였으며, 검량곡선은 1.0 ppm~60.0 ppm의 농도범위에서 직선관계를 가졌다. 이때의 기울기와 상관계수는 각각 0.5 mA/ppm 및 0.923이었다. 그러나 선택성은 PPy/GC 변성전극이 약 3 배정도 우수하였다. PPy/GC 변성전극에서 Cu(Ⅱ), As(Ⅲ), Pb(Ⅱ) 및 Cd(Ⅱ)등은 환원 경향을 보이지 않았으므로, Cr(VI)의 정량분석에는 방해하지 않았다.

ABSTRACT. Studies have been carried out on the fabrication of PPy/GC and PPy/Pt electrode modified with polypyrrole film and determination of Cr(VI) by using 3-electrode system with modified electrodes. Modified electrodes were able to easily fabricated by cyclic voltammetry scanned from +1.0V to −1.0V(*vs.* Ag/AgCl) at 50 mV/sec. Film thickness could be controlled at same condition by the number of cycling up to 26 times. Reduction behaviour of Cr(VI) at PPy/GC electrode could be seen at wide potential ranges from +0.6V to −0.5V(*vs.* Ag/AgCl), and maximum reduction peak potential of the ion was observed at −0.25V(*vs.* Ag/AgCl). Calibration graph at its potential was linear from 0.1 ppm to 80.0 ppm. Slope factor and relative coefficient were 1.75 mA/ppm and 0.998, respectively. Reduction behaviour of Cr(VI) at PPy/Pt electrode was similar to PPy/GC electrode, Calibration graph was linear from 1.0 ppm to 60.0 ppm. Slope factor and relative coefficient were 0.5 mA/ppm and 0.923, respectively. But PPy/GC modified electrode had about 3 times higher sensitivity than PPy/Pt modified electrode. Reduction behaviour of Cu(II), As(III), Pb(II), and Cd(II) couldn't be seen at PPy/GC electrode, Its metals had not interfered with Cr(VI) determination.

서 론

폴리피롤(PPy) 막을 전극 표면에 도포하는 과정은 정전압법 또는 정전류법과 같은 전기화학적인 중합 반응으로 쉽게 도포 할 수 있다.[1] 전도성 고분자는 1973년 Walatka 등에 의해서 처음 발견된 이후 π-공액에 의한 유기 전도성 고분자가 많이 보고된 바 있다. 폴리피롤은 공액 이중 결합을 가지는 전도성 고분자로써, 일반적인 고분자와는 달리 π 전자의 비편재화에 의한 바닥 상태의 구조(PPy^0)와 산화상태의 구조(PPy^+)를 가지는 것으로 알려져 있으며, 이러한 구조의 변화는 걸어주는 전위를 바꿈에 따라서 산화와 환원을 연속적으로 수행할 수 있다. 최근 들어 π-공액 고분자의 가역적인 산화-환원 반응을 이용하여 적절한 음이온을 도핑한 후에 칼륨과 같은 양이온들의 선택성 전극으로의 응용에 대한 연구가 보고된 바 있다.[2] Rajeshwer[3]등은 폴리피롤 막을 도포한 변성전극을 사용하여 Cr(VI)의 전기화학적인 환원 경향에 대하여 보고하였다. 일반적으로 Cr(VI)는 Cr(III)보다 약 10~100배정도 더 유해한 중금속으로 알려져 있으며, 이들의 연구에서는 Cr(VI)를 Cr(III)의 형태로 환원시키기 위하여 폴리피롤을 전해 촉매로 사용하였으며, 약 90% 정도의 Cr(VI)가 환원되는 것으로 보고하였다. 또한 순환 전압전류법을 이용하여 수 ppm 수준의 초기 Cr(VI)의 농도에서 환원 전류값이 농도에 따라서 직선관계를 갖는다고 보고하였다. Cr(VI)의 전기화학적 환원반응은 유리질 탄소전극 상에서도 직접적인 전해 반응으로 가능하지만, 수 ppm 이하의 농도범위에서는 선택성과 속도론적인 측면에서 정량성은 다소 불량하다.

따라서, 본 연구에서는 Rajeshwer 등의 연구에서 사용한 PPy/GC 변성전극을 작업전극으로 구성한 3-전극장치를 이용하여 1 ppm 이하의 농도 범위까지 Cr(VI) 의 정량 분석을 순환 전압전류법으로 연구하고자 하였으며, 백금 전극 표면에 PPy 막을 도포한 PPy/Pt 변성전극에 대하여도 정량성을 비교하였다.

실 험

기기 및 장치. 본 연구에 사용한 3-전극 장치는 유리질 탄소전극(A: 0.3 cm^2)과 백금전극(A: 2.0 cm^2)을 바탕 전극 표면에 PPy 막으로 도포한 PPy/GC 변성전극과 PPy/Pt 변성전극을 각각의 작업전극으로 사용하였다. 보조전극은 포화 KCl 용액이 충진된 백금선(Φ 0.5 mm, L 10 cm)을 사용하였으며, EG&G PAR Co.에서 제조된 Lot. No. 1680-0100 이온막으로 지지전해질 용액과 분리하였다. 작업전극에 걸어주는 전위는 Ag/AgCl/KCl 기준전극을 사용하여 보정하였다.

변성 전극의 제조와 Cr(VI)의 정량성을 알아보기 위하여 EG&G PAR Co.(USA)의 model 273A Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 실험조건들을 조절한 다음에 동일회사에서 제공되는 GPIB 하드웨어와 model 270 Electrochemical analysis system 소프트웨어를 사용하여 얻은 순환 전압-전류곡선을 조사하였다.

실험의 모든 과정에서 사용한 물은 Millipore Co.(USA)의 Milli-Q plus II 초순수 제조장치를 사용하여 정제된 초순수를 사용함으로써, 분석 물질 이외의 성분들에 대한 방해를 최소화하였다.

시 약. 폴리피롤 막을 중합하기 위한 사용한 피롤은 Janssen Chimica Co.(Belgium)의 Lot. No. 58744를 사용하였으며, 사용하지 않을 때에는 질소가 충진된 용기에 넣어 4 °C에서 냉장 보관하였다. Cr(VI) 용액은 Merck Co.(Japan)에서 조제된 원자 흡수 분광광도용 1,000 ppm 표준용액을 단계적으로 묽혀서 필요한 농도로 조제한 후 사용하였다.

지지 전해질 용액의 조제에 사용한 0.1N HCl, 0.1N H_2SO_4 및 0.1N $HClO_4$는 모두 동우 반도체 Co.에서 제조된 전자급 시약을 사용하여 각각의 지지전해질 용액으로 조제하여 사용하였다.

실험 방법

변성전극의 제작. 바탕전극으로 사용한 유리질 탄소전극은 Cataldi 등[4]의 연구에서와 동일한 방법으로 표면을 연마하여 준비하였다. 백금 전극은 1 M 질산 용액을 사용하여 표면을 세척한 후에 사용하였다.

PPy/GC 변성 전극과 PPy/Pt 변성전극의 제조과정은 모두 100 mM 피롤이 녹아 있는 0.1 N HCl 용액에서 순환 전압전류법으로 +1.0V~−1.0V(*vs.* Ag/AgCl) 범위를 50 mV/sec의 주사속도로 전위를 걸어주면서 중합하였고, 순환 회수를 조절하여 연구에 필요한 막의 두께를 조절하였다. 지지전해질 용액은 중합을 하기 전에 질소를 통기함으로써, 용액에 녹아 있는 산소를 제거한 다음에 사용하였다.

Cr(VI)의 정량. 각각의 작업전극들은 Cr(VI)의 정량성을 검토하기 전에 0.1 M KCl/HCl 용액에서 인가

전위 영역을 5회 동안 전위를 반복 주사하여 안정화시킨 후에 사용하였다.

Cr(VI)의 전압 전류 곡선은 제조된 변성 전극을 작업 전극으로 사용하여 0.1 N HCl을 지지전해질로 사용하여 5 mV/sec의 주사속도로 전위를 걸어주면서 순환 전압전류법으로 조사하였다. 순환 전위 영역은 PPy/GC 변성전극을 작업전극으로 구성했을 때에는 +1.0V에서 −0.5V(*vs.* Ag/AgCl)까지 전위를 변화시켰으며, PPy/Pt 변성 전극에서는 +0.6V~−0.5 V로 조절하였다.

결과 및 고찰

변성 전극의 제조. PPy/GC 변성전극과 PPy/Pt 변성 전극의 제조 과정은 조절 전위 전기량 법[1]과 순환 전압전류법[7] 등의 방법으로 제조가 가능한 것으로 알려져 있으며, 전기량 법으로 중합할 경우가 보다 안정한 막을 형성하는 것으로 보고 된 바 있다.[8] 그러나 본 연구에서는 전극 표면에 중합된 폴리피롤 막의 두께를 쉽게 조절할 수 있는 순환 전압전류법을 이용하여 변성전극을 제조하였다.

폴리피롤 막을 유리질 탄소 전극 표면에 중합하는 과정은 *Fig.* 1에서 보는 바와 같이 −0.2V(*vs.* Ag/AgCl)의 전위에서 가장 큰 환원 전류값을 가졌으며, −1.0 V 이상의 음의 전위에서도 환원 전류값이 증가되는 경향을 보였다. 이러한 경향은 Cataldi 등[6]이 보고한 결과와 유사하였으므로 PPy/GC 변성전극이 쉽게 중합됨을 알았다. 동일한 조건에서 반복하여 전위를 순환시킨 결과, 각각의 환원 봉우리 전위에서 전류값이 연속적으로 증가되었으며, 15회 이상 반복할 경우에 환원 전류값의 증가율은 다소 감소되었다. 26회 정도에서는 전류값의 변화가 없는 것으로 보아 안정한 막이 형성된 것으로 사료된다. 따라서 +1.0V~−1.0V(*vs.* Ag/AgCl)의 전위를 26회 동안 전위를 주사함으로써 실험에 필요한 막의 두께를 조절할 수 있었으며, 순환 횟수와 인가 전위의 폭에 따라서 중합 정도를 조절할 수 있음을 알았다.

PPy/Pt 변성전극의 제조 과정 또한 PPy/GC 변성전극에서와 유사한 경향을 보였지만, 백금 전극 표면에 도포된 폴리피롤 막은 유리질 탄소전극보다 다소 불안정하였다.

지지 전해질의 영향. 세 종류의 지지전해질, 즉 0.1 N HCl, 0.1 N H_2SO_4 및 0.1 N $HClO_4$ 용액에 대하여 PPy/GC 변성 전극의 순환 전압 전류곡선을 조사한 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같았다. 0.1 N HCl 지지 전해질 용액에서는 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 다른 지지전해질과 비교해 볼 때, +1.3V~-1.3V(vs. Ag/AgCl)의 가장 넓은 인가 전위를 가졌으며, 20회 동안 반복주사 할 경우에서 막의 손상은 없었다. 그러나 0.1 N $HClO_4$ 지지전해질 용액(Fig. 2(c))에서는 +0.8 V 이상의 양의 전위에서 폴리피롤 막이 과산화되는 경향을 보였으며, -1.2 V보다 낮은 음의 전위에서는 막이 쉽게 손상되었으므로 본 연구에서 Cr(VI)의 환원 반응이 일어나는 전위 영역보다 좁은 인가전위를 가졌다. Rajeshwer[5]등의 연구에서 사용한 지지전해질과 동일한 전해질인 0.1 N H_2SO_4 용액의 경우에는 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 +0.8 V 보다 높은 양의 전위에서 막이 급격히 산화되었으며, -0.5 V보다 낮은 음의 전위에서는 20회

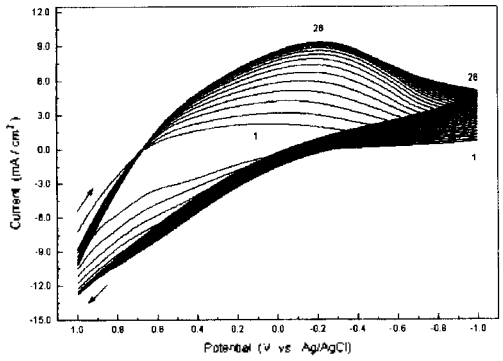

Fig. 1. Electrochemical polymerization of polypyrrole on the glassy carbon electrode by cyclic voltammetry up to 26 times.[Condition: electrolyte, 100 mM pyrrole-0.1 N HCl; potential range, +1.0V~−1.0V(*vs.* Ag/AgCl); scan rate, 50 mV/sec].

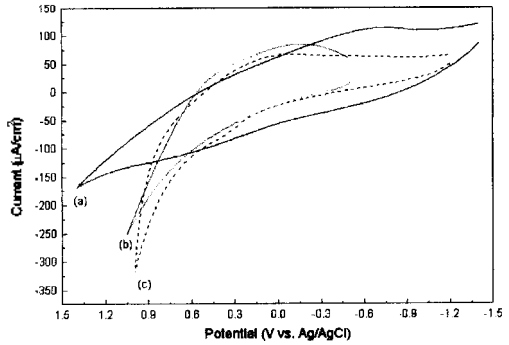

Fig. 2. Cyclic voltammograms of PPy/GC electrode at 5 mV/sec in (a) 0.1 N HCl, (b) 0.1 N H_2SO_4 and (c) 0.1 N $HClO_4$ electrolyte, respectively.

동안 반복 주사할 경우에 재현성이 다소 불량하였다. 그러므로 Cr (VI)의 환원 반응을 조사할 때에는 세 종류의 지지전해질 용액 중에서 0.1 N HCl 지지전해질 용액이 가장 적절하였다.

Cr(VI)의 정량. Cr(VI)는 유리질 탄소전극에서도 직접적인 전해방법으로 환원시킬 수 있으나, 전자전이 속도가 느리고, 선택성이 불량하기 때문에 정량 분석에는 이용할 수가 없다.[5] 유리질 탄소전극의 표면에 p-공액된 전도성 고분자인 폴리피롤 막을 도포한 변성전극의 경우에는 막의 전기 화학적인 촉매작용에 의해서 선택성을 증가시킬 수 있으며, 이미 수 ppm 수준까지의 농도에 대하여 정량 분석이 시도된 바 있다.[5]

본 연구에서는 0.1 N HCl 지지전해질 용액을 사용하여 1 ppm 이하의 농도에 대하여 정량성을 검토하였다. PPy/GC 변성전극을 작업 전극으로 사용했을 때, Cr(VI)의 순환전압전류 곡선은 *Fig.* 3에 나타내었다. Cr(VI)는 +0.6 V에서부터 −0.5 V(*vs.* Ag/AgCl)까지의 넓은 전위범위에서 환원되었으며, −0.25 V(*vs.* Ag/AgCl)에서 최대 환원 봉우리 전류값을 가졌다. 최대 환원 봉우리 전위는 Cr(VI)의 농도가 높아질수록 보다 음의 전위로 이동하였으며, 80 ppm 이상의 높은 농도에서는 음의 인가 전위 보다 더 음의 전위로 이동하였고, 농도에 따른 직선관계도 만족하지 않았다.

Cr(VI)의 농도에 대한 환원 봉우리 전류값의 관계는 *Table* 1과 *Fig.* 4(a)에 나타내었다. 본 연구에서도 이미 보고된 바와 같이 수 ppm에서 수십 ppm 수준의 농도 범위에서 직선관계가 성립하였을 뿐만 아니라, 1 ppm 이하의 농도범위에서도 직선관계를 만족하였다.

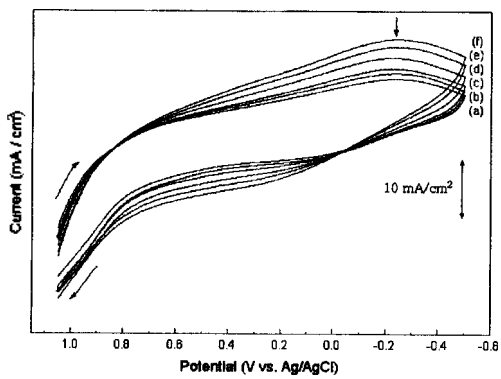

Fig. 3. Cyclic voltammograms of Cr(VI) by using PPy/GC electrode in 0.1 N HCl. (a) 0.0 ppm, (b) 0.5 ppm, (c) 1.0 ppm, (d) 2.0 ppm, (e) 3.0 ppm, and (f) 4.0 ppm

Table 1. Relation between [Cr(VI)] and reduction peak current

Concentration of Cr(VI)/ppm	Reduction peak current/mA/cm²	
	by PPy/GC electrode	by PPy/Pt electrode
0.0	16.9	3.52
0.1	17.0	–
0.5	17.8	–
1.0	18.6	4.12
2.0	20.4	4.68
3.0	–	5.38
3.5	–	5.58
4.0	24.3	–
5.0	–	6.43
6.0	27.7	–
8.0	30.8	–
10.0	–	9.38
15.0	43.1	–
30.0	67.4	–
50.0	–	28.4
60.0	119.8	–

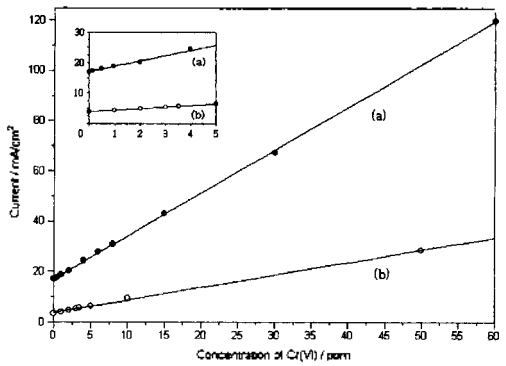

Fig. 4. Calibration graphs of Cr(VI) at (a) PPy/GC electrode and (b) PPy/Pt electrode.

0.1 ppm에서 60 ppm의 농도 범위에서 검량곡선의 기울기는 1.7 mA/ppm 이었으며, 상관계수는 0.998로써 좋은 직선관계를 보임을 알았다.

PPy/Pt 변성전극을 작업 전극으로 사용할 경우에, Cr(VI)의 환원은 PPy/GC 변성 전극에서와 마찬가지로 넓은 전위범위에서 환원 반응을 나타내었으며, 최대 환원봉우리 전위는 −0.3 V(*vs.* Ag/AgCl)이었다. 그러나 *Table* 1과 *Fig.* 4(b)에서 보는 바와 같이 1.0 ppm에서 50.0 ppm까지의 농도범위에서 기울기가 0.5 mA/cm²이며, 상관계수는 0.923으로써 PPy/GC 변성전극과 비교해 볼 때 Cr(VI)의 농도에 따른 정량성은 다소 불량하였다. 1 ppm 이하의 농도에서는 정량 분석에 응용할 수 없는 것으로 사료된다.

PPy/GC 변성전극을 작업전극으로 사용하여 Cr(VI)의 정량 분석 과정에서 Cr(VI)의 환원 전위 범위에서 환원 될 수 있는 Cu(II), As(III), Pb(II) 및 Cd(II)등의 방해 영향을 조사하였다. 각각의 금속이온의 농도를 5 ppm 수준으로 혼합한 Cr(VI)에 대하여 순환전압전류 곡선을 얻었으나, Cr(VI)의 환원 반응이 진행되는 +0.6 V~−0.5 V(*vs.* Ag/AgCl)의 전위 영역에서는 환원 반응이 관찰되지 않았으므로, 이들 성분들에 대한 방해는 없음을 알았다.

결 론

PPy/GC 변성 전극과 PPy/Pt 변성 전극은 100 mM pyrrole-0.1 N HCl 용액에서 +1.0V~−1.0 V(*vs.* Ag/AgCl)의 전위를 50 mV/sec의 주사속도로 전위를 걸어줌으로써, 순환 전압전류법으로 쉽게 제조 할 수 있었으며, 인가전위와 순환 주사 횟수를 조절함으로써 막의 두께를 조절할 수 있음을 알았다. 제조된 PPy/GC 변성 전극의 인가 전위는 0.1 N HCl 용액을 지지 전해질 용액으로 사용할 경우에 가장 넓은 +1.3V~−1.3 V(*vs.* Ag/AgCl)를 보였다.

PPy/GC 변성전극을 작업전극으로 사용하여 Cr(VI)의 환원거동을 조사한 결과, +0.6V~−0.5 V(*vs.* Ag/AgCl)까지 넓은 범위에서 환원되는 경향을 보였으며, −0.25 V(*vs.* Ag/AgCl)의 전위에서 최대 환원 봉우리를 가짐을 알았다. Cr(VI)은 0.1 ppm에서 60 ppm까지의 농도 범위에서 검량 곡선의 농도 기울기와 상관계수는 각각 1.7 mA/ppm 및 0.998으로 좋은 직선관계를 가짐을 알았다. PPy/Pt 변성전극에서는 검량곡선의 기울기가 0.5 mA/ppm이었으며, PPy/GC 전극보다 약 1/3배 정도 적은 감응성을 보였다. 상관계수 또한 0.923으로 재현성이 다소 불량하였다.

PPy/GC 변성전극에서 Cr(VI)의 환원 반응이 진행되는 전위 범위에서 Cu(II), As(III), Pb(II) 및 Cd(II)등은 환원 경향을 보이지 않았으므로, Cr(VI)의 정량분석에는 방해하지 않았다.

본 연구는 1998년도 울산대학교 대학 연구비의 도움으로 이루어졌음을 밝히고, 이에 대하여 심심한 사의를 표하는 바이다.

인 용 문 헌

1. Tanaka, K.; Shichiri, T.; Toriumi, M.; Yamabe, T. *Synth. Met.* **1989**, *30*, 271.
2. Walatka Jr., V. V.; Labes, M. M.; Peristein, J. H. *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *31*, 1139.
3. Skoteim, T. A.; *Handbook of conducting polymers Vol. 1*; Marcel Dekeer Press: New York, U.S.A., 1986; p 265.
4. Gyuresanyi, R. E.; Nyback, A. S.; Klara, T.; Nagy, G.; Ivaska, A. *Analyst* **1998**, *123*, 1339.
5. Senthurehelvan, R.; Wang, Y.; Basak, S.; Rajeshwer, K. *J. Electrochem. Soc.* **1996** *143*(1), 44.
6. Cataldi, T. R. I.; Centonze, D.; Guerrieri, A. *Anal. Chem.* **1995**, *67*(1), 101.
7. Chiu, H. T.; Lin, J. S. *J. Mat. Sci.* **1992**, *27*, 319.
8. Reasdale, P. R.; Wallace, G. G. *Analyst* **1993**, *118*, 329.