

## 수식된 $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ 고분자 피막전극을 이용한 U(VI)의 정량

車 星 極

경남대학교 정밀화학공학부

(1999. 8. 4 접수)

### Quantitative Determination of $\text{UO}_2^{2+}$ with Modified $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ Polymer Film Electrode

Seong-Keuck Cha

Division of Chemistry & Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received August 8, 1999)

요 약. 전기화학적으로 중합한  $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ 의 다가 양이온성 고분자 피막전극을  $\text{PF}_6^-/\text{ClO}_4^-$  대이온의 비가 1:1 정도 되게 한 후에 우라늄과의 착물의 안정도상수가 각각 38.6과 17.5인 xylenol orange와 diethyldithiocarbamate로 변성한 전극을 제작하였다. 이를 이용하여 용액중의 U(VI)을 정량할 수 있는 여러 회 사용이 가능한 전극을 제작하였다. 이 때에 분석용 신호를 얻기 위한 전극은 Pt/p- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , ligand, U(VI)이며 염화는 기준전극을 사용하였다. 벗김전압전류 과정에서는 전자전달이 지배적인 과정이었으며, 검정선은  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-1}$  M 범위에서 0.99의 좋은 상관관계와 5~8%의 상대 표준편차를 나타냈다.

**ABSTRACT.** Electrodes of the polycationic film with electropolymerized  $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$  having about 1:1 ratio of  $\text{PF}_6^-/\text{ClO}_4^-$  as the doped counter ions, were modified with xylenol orange and diethyldithiocarbamate by ion exchange which had stability constant as 38.6 and 17.5 respectively. These electrodes were employed in the quantitative multiple determination of U(VI) in solution. The working electrode of electrochemical cell for the analytical signal was Pt/p- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , ligand, U(VI) with Ag/AgCl reference electrode. In the stripping voltammetry, electrode process was electron transfer controlled one and calibration curves at the ranges of  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-1}$  M had excellent relationship as 0.99 and relative standard deviation as 5~8%.

## 서 론

우라늄이 강력한 방사능을 발생하므로 인하여 취급 상의 위험성이 크다. 따라서 항상 엄격하게 안전장치가 갖추어진 상태에서 취급하여야 하며 일정한 안전거리를 유지 해야하므로 분광학적 방법보다는 전기화학적 실험 방법으로 우라늄을 분석하는 기술이 30년대부터 70년대까지 연구 개발되어 왔다.<sup>1,4</sup> 특히 폴라로그래프법이 나 순환전압전류법 또는 전위차나 전류법등이 많이 이용되었다. 1979년부터 일반 토양이나 담수 또는 해수 속에 존재하는 극 미량의 우라늄을 분석하는데 플라로 그래프법이 사용되어 왔다.<sup>5</sup> 일반 해수속에는 1~4  $\mu\text{g/L}$ 의 우라늄이 존재한다.<sup>6</sup> 미분펄스나 펄스법을 쓰면

이 범위에 있는 우라늄을 정량 할 수 있다.<sup>7</sup> Whitnack는 특별한 화학적 전처리 없이 해수중에 우라늄을 single sweep 폴라로그래프법으로 U(VI)를 정량하였는데  $E_{p(1)} = -0.58$ 과  $E_{p(2)} = -0.72$  V vs. 수은전극의 두 개의 파를 관찰하였다.<sup>8</sup>

Uranyl이온 선택성전극은 Dietrich<sup>9</sup>에 의한 것이 시초이며, 그후 Manning<sup>10</sup>이 PVC막에 di(2-ethylhexyl) phosphoric acid를 교환시켜 uranyl이온 정량에 사용하였으며  $10^{-1} \sim 10^{-4}$  M의 농도범위에서 20~26 mV/decade change의 응답을 갖는 전극을 만들었다. 그러나 이 전극은  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{ClO}_4^-$  이온에 크게 간섭을 받는 단점을 보였다. Senkyr 등은<sup>11</sup> uranyl이온 선택성 액체막 전극으로  $10^{-5}$  M 범위에 emf/log activity가

59 mV인 결과를 얻었다. 이들은 이 전극이  $UO_2(OH)^+$ 에 선택성이 있다고 보았다. 그 이후 많은 연구결과들이<sup>12-15</sup> 있었으나 전극의 수명이 짧고 측정 가능한 농도 범위가  $10^{-5}$  M보다 낮아지지는 않았다.

본 연구에서는 분석하려는 금속이온들을 고분자 피막 내에 전기적 활성자리에 사전농축 시키는데, 이때 고분자 피막내의 활성자리에 회합된 리간드와 피분석체인 용액내의 금속이온간에 착물이 형성된다.<sup>16,17</sup> 이 착물의 양을 전기화학적 방법, 즉 분석하려는 금속 이온종의 농도와 관계되는 분석신호로서 정량 할 수가 있다. 여기서 사용되는 고분자 피막의 재료는  $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$ 을 전기화학적으로 백금위에 중합한 것으로 회합된 대이온의 종류에 따라서 그 피막의 형태(morphology)가 크게 영향을 받으며, 이에 따라 리간드의 교환이나 정량할려는 이온종과의 회합 및 전기화학적인 분석신호에도 크게 영향을 미치게 된다. 따라서 장시간 사용이 가능하고 안정하며 흡착된 금속이온이 쉽게 제거될 수 있는 고분자피막의 개발이 선행되어야 한다. 이 전극 재료로  $UO_2^+$ 이온에 높은 감도와 정량 특성 및 선택성을 갖는 여러 회 사용이 가능한 화학적 수식전극을 개발하여 이를 정량 하 고자 한다. 이 경우 고분자피막으로 된<sup>18,19</sup> 전극자체의 수식 방법과 적용범위가 넓으며 미세 전극을 개발하고 이를 이용하여 극소량의 시료로도 분석이 가능하며, *in situ*로 직접 계에 적용이 가능한 전극을 개발할 수 있게 하는데 그 목적이 있다.

## 실 험

**기기 및 시약.** 전기화학적 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250소프트웨어를 설치하여 행하였다. 선형쓸기전압전류법(linear sweep voltammetry: LSV)은  $100 \text{ mVs}^{-1}$ 의 주사속도로 염화은 기준전극(Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>)전위에 대하여 0.00 V에서 1.40 V까지의 전압범위에서 측정하였다. 순환전압전류 실험도 같은 조건에서 행하였다. 백금 전극은 직경이 0.1 mm인 백금선을 산소/프로판 불꽃으로 가열하여 끝 부분에 직경이 0.2-0.3 mm의 작은 구슬알갱이를 만든 후 이를 연질 유리관에 삽입한 후 다시 불꽃으로 가열하여 봉입한다. 이를 사포와 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1  $\mu\text{m}$ )으로 연마하여 표면이 거울면과 같도록 한 후 1.0 M황산 수용액에서 전기화학적 세척을 행하면 깨끗한

백금전극이 된다. 이를 고분자 피막전극의 제작에 사용하였다. 전기화학 임피던스의 측정을 위하여 EG & G OP amp(model 5210)와 M398소프트웨어를 장착하여 사용하였다. x-y기록계는 Philips(model 8043)제품을 사용하였다. 방사선 피폭 량의 측정을 위하여 도시메타(Artisan Electronic Co. model 862, 200 mR)를 착용하였다.

증류수는 1차 증류한 것을 Millipore Milli Q시스템으로 정제한 고 순도 증류수를 사용하였다. 아세트니트릴(BDH, Hiper solv., England)은 4A 분자체로 수분만 제거한 후 더 이상의 정제 없이 사용하였으며, tetra-n-butyl ammonium perchlorate(TBAP;Fluka)은 에틸아세테이트로 3회 정제한 후 75°C에서 48시간 동안 감압 건조시켰으며, KPF<sub>6</sub>는 물에탄올로 3회 재결정한 후 75°C에서 48시간 동안 감압 건조시킨 후에 사용하였다. v-bpy (4-vinyl-4'-methyl-2,2'-bipyridyl)과  $[Ru(v-bpy)_3](PF_6)_3$ 는 참고문헌<sup>20</sup>에 따라 합성 및 재결정을 하였다. Xylenol orange(Fluka)와 sodium dithio diethyl carbamate(carbar; Merck)는 에탄올/물로 정제한 후 사용하였으며,  $UO_2(NO_3)_2$ (Merck)는 정제 없이 그대로  $10^{-3}$  M 저장용 수용액을 만들어 사용하였다. 그리고 U(VI)를 U(V)로 환원시킬 때 hydroxy amine hydrochloride (Hayasi Co.)를 사용하였다. 모든 측정은 25°C에서 행하였다.

**고분자 피막전극의 제작과 측정.**  $[Ru(v-bpy)_3](PF_6)_3$ 의 전기화학적 중합은 Pt를 작업전극으로하고  $[Ru(v-bpy)_3](PF_6)_3$ 을 1.0 mM농도로 한 0.1 M TBAP/CH<sub>3</sub>CN 용액계에서 0 ~ -1.60 V의 전압범위로 2~3회 순환전압전류법(CV)으로 Pt표면에 중합시킨다. 이를 공기 중에서 건조시킨 다음 아세트론으로 세척한다. 이 전극을 0.2 M KPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN의 용액계에서 0~1.50 V의 전압범위와 0.1 Vs<sup>-1</sup>의 주사속도로 20회 정도 연속적인 CV를 행하여 일정한 파형을 나타낼 때까지 행하면, 고분자 피막 내에 전기화학적 활성자리들 중에 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>와 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>이온들이 비슷한 비율로 회합된 고분자 피막을 만든다. 이 전극을 리간드인 sodium dithiodiethyl carbamate와 xylenol orange의 나트륨염을 염기성용액(pH=8.5 NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)에서 10분 정도 1.0 mM용액의 표면에 접촉시켜 두면 고분자 피막내의 활성자리에 회합된 대 이온들과 교환이 일어난다. 이 수식된 전극을  $UO_2^+$ 이온 용액에(pH=3.55; 아세트산 완충용액에 0.6 M되게 NH<sub>3</sub>OH.HCl을 가함) 10분간 담구어 두면

용액내 이온과 피막내에 전기화학적 활성자리 간에 평형에 도달하게 된다. 그러면  $\text{Pt}/\text{poly}-[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , ligand,  $\text{UO}_2^{2+}$ 형의 전극이 만들어진다. 이를  $\text{Pt}/\text{poly}-[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , ligand,  $\text{UO}_2^{2+}$ 형의 전극으로 선형스weep stripping voltammetry (linear sweep stripping voltammetry; LSV)을 적용하여 분석 신호를 얻어낸다. 이를 각 리간드에 대하여 농도를  $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-7}$  M 범위에서 측정하여 측정된 피크 면적으로부터 계산된 전기량을 고분자 피복율( $\Gamma$ )로 규격화하여 검정곡선을 제작하였다. 전기화학적 임피던스의 측정을 위하여 작업전극으로  $\text{Pt}/\text{poly}-[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ 형,  $\text{Pt}/\text{poly}-[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , X.O형 및  $\text{Pt}/\text{poly}-[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , X.O.,  $\text{UO}_2^{2+}$ 형의 전극이 각각 사용되었다. 전기화학임피던스(EIS)실험은 EG & G사의 273A potentiostat와 5210 lock-in amplifier 및 276 interface를 이용하였다. 평형전위에 대하여 교류진폭을 3.0 mV로 하고, 100 kHz의 초기주파수에서 0.01 Hz의 최종주파수까지 주파수를 변화시키면서 정전위 교류임피던스분광실험을 수행하여 EIS곡선을 제작하였다.

**경쟁이온의 영향.** 주된 방해이온으로 작용하는 종들은 양이온으로  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  및  $\text{Ce}^{4+}$  이온등이 있고 음이온으로는  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  및  $\text{SO}_4^{2-}$ 이온이 있다.<sup>10</sup> 각각의 농도를  $\text{U}(\text{VI})$ 의 20배로 하여 우리들만 일 때의 측정조건과 동일한 용액 조건에서 경쟁이온의 간섭효과를 조사하였다.

## 결과 및 고찰

**$[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$  고분자 피막.** 중합된 고분자 피막에 대한 주사현미경 사진을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1a는  $\text{PF}_6^-$ 이온만이 회합된 경우로 다공도(porosity)가 커서 리간드와  $\text{UO}_2^{2+}$ 이온들의 회합이 용이한 장점을 갖고 있으나 피막자체가 잘 부서지므로 인하여 Pt표면에서 고분자 피막의 일부가 떨어지는 단점을 갖고 있다. 이는 Fig. 1a의 좌측에 검은 부분이 다공성 피막이 입혀진 흰 부분과 대조되고 있다. 그러나 Fig. 1b의 경우 다공도는 Fig. 1a에 미치지 못하지만 피막 자체는 사용 전이나 후에 다같이 안정하다. Fig. 1c는  $\text{Pt}/\text{poly}-[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , X.O.,  $\text{UO}_2^{2+}$ 형 전극표면을 나타낸 것이다. 표면의 요철이 크게 감소하였음을 알 수 있다. 이 전극을 LSV를 행하면 Fig. 1b와 같아진다. 그리고 한번 제작된 전극은 사용횟수도 20여회 이상 여러 시

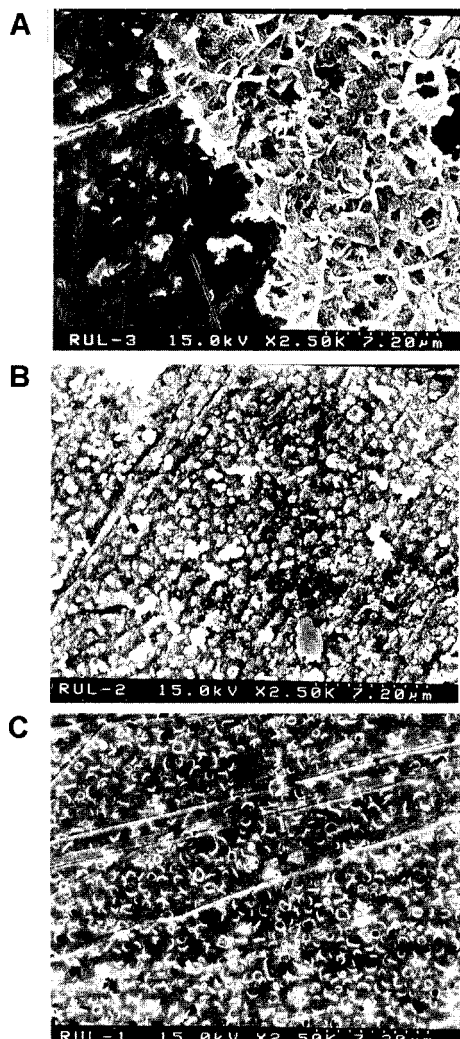


Fig. 1. The SEM micrographs of the poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$  incorporated with (a)  $\text{PF}_6^-$  ions, (b)  $\text{PF}_6^-/\text{ClO}_4^-$  ions as ca 1:1 ratio and (c) xylenol orange/ $\text{UO}_2^{2+}$ .

료를 동일한 전극으로 측정이 가능하다. 그러나 낮은 다공도로 인하여 피막의 두께를 2~3층 정도로 섬세히 조절해야만 한다. 이 이상의 두께가 되면 피막내부 즉,  $\text{Pt}/\text{poly}-[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ 의 계면까지 용액내의 이온농도와 평형에 도달하는데 시간이 30분 이상으로 많이 소요되며 피막자체의 저항으로 인하여 CV특성이 저하되는 단점을 나타내게 된다. 이는 중합된 고분자 피막내에  $1.0 \times 10^{-16}$  mol.cm<sup>-3</sup>만큼의 활성화 자리를 갖고 있는  $\text{UO}_2^{2+}$ 이들 중 대부분은 피막의 내부에 위치하므로 리간드와의 회합이 어려우며 피막이 두꺼울 수록 이 현

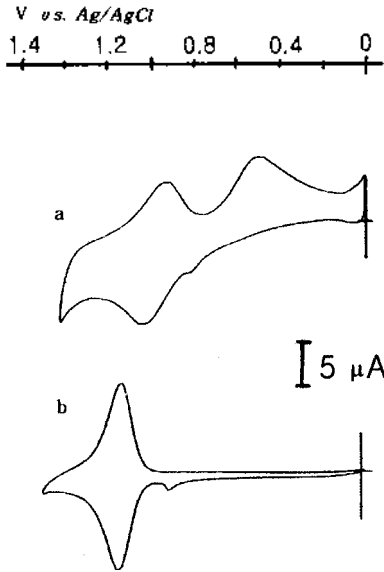


Fig. 2. Cyclic voltammograms of poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> film electrodes. (a) in 1.0 M HClO<sub>4(aq)</sub>, and (b) in 0.1 M TBAP/CH<sub>3</sub>CN.

상은 더 크게 된다. 본 실험에서는 피막의 두께를 Fig. 2b에서 계산된 피막은 2.52층이다.

**CV특성.** Fig. 2는 고분자 피막전극인 Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>의 CV특성으로 0.1 M TBAP에서 행한 것이 Fig. 2b이다. 1.18 V에서의 산화와 환원파는 각각 Ru<sup>2+/3+</sup>에 해당하며 0.80 V의 비가역적인 산화파는 갇힌전하에 의한 것이다.<sup>17</sup> 그리고 Fig. 2a는 1.0 M HClO<sub>4</sub> 수용액에서의 것으로 1.0 V에서 Ru<sup>2+/3+</sup>에 해당하는 파가 그리고 0.70 V에서 사전파가 관찰 된다. 이는 charge trapping과 배워된 리간드에 의한 것인데 이는 U(VI)의 정량에는 영향을 미치지 않는다. 그리고 0.4 V의 큰 환원파는 용매분자인 산소파이다. 전극과정이 유기용매를 사용하지 않는 장점을 갖는데 반하여 수용액에서 진행되므로 물의 분해반응에 의한 산소의 발생이 따르게 되고 이것이 고분자 피막의 수명을 단축시키는 요인으로 작용할 수가 있다. Fig. 3은 Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>·X.O., UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>형의 전극에 대한 CV로 회합된 X.O.와 U(VI)가 단지 5회의 CV만으로 완전히 제거되고, 다른 시료용액의 농도 정량에 사용이 가능하게 됨을 보여 주고 있다. Ru<sup>2+/3+</sup>에 해당하는 파의 위치가 0.2 M KPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN에서 1.0 M HClO<sub>4(aq)</sub>로 바뀐 바로 다음 CV에서 Ep와 Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>·X.O., UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>전극으로 10여회 사용후의 Ep는 각각

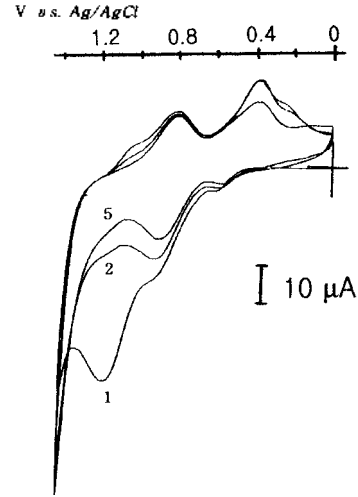


Fig. 3. Cyclic voltammograms of Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/xylene orange/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> film electrode; 1st, 2nd and 5th scan (scan rate=0.1 Vs<sup>-1</sup>, electrode area = 3.37×10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>).

1.00 V와 0.86 V로 0.14 V만큼 낮은 전위값을 나타내고 있다. 이는 고분자 피막내의 전기화학적 활성자리에 회합된 리간드 이온들이 여러회의 LSV과정에서 기공이 넓어지고 이온들의 회합/해리가 쉬워져서 나타나는 현상으로 본다. Fig. 4는 이 전극으로 U(VI)의 정량을 위하여 각농도에 대하여 LSV를 행한 결과들 중에서 몇가지 대표적인 농도에 대해서만 나타난 것이다. 위에서부터 blank, 1.0×10<sup>-7</sup>, 10<sup>-6</sup>, 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-4</sup> 및 10<sup>-3</sup> M 농도에 해당하는 결과들을 나타낸 것이다. 여기서 blank는 Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>·xylene orange형의 전극 자체이다. 적용전압범위는 0 ~ 1.40 V, 주사속도는 0.1 V/s 그리고 전류밀도는 5.94×10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>이다.

**경쟁이온의 영향.** Fig. 5는 Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>·X.O., UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>형의 전극에서 시료 용액내의 U(VI)이온 농도가 1.0×10<sup>-4</sup> M일 때 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>이온에 가장 경쟁적인 Fe<sup>3+</sup>이온농도가 2.0×10<sup>-3</sup> M로 U(VI)보다 20배 진한 조건에서 측정된 것만의 LSV(b)결과를 나타낸 것이다. 여기서 a는 간섭이온이 존재하지 않을 때의 것이다. i<sub>area</sub>는 각각 1.074와 1.171 C cm<sup>-2</sup>로 Fe<sup>3+</sup>에 대해서 1.20%와 Cr<sup>3+</sup>에서 1.08%의 오차를 보였다. 그러나 Cu<sup>2+</sup>와 Ce<sup>4+</sup>이온과 음이온에 대해서는 간섭을 일으키지 않았다. 이 경쟁하는 양이온들의 경우 산화파의 E<sup>0</sup>는 0.30~0.55 V범위에 있어서<sup>17,21,22</sup>정량에 영향을 미치지 않는다. Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>·carbar, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>형의 전극에서도 오차범위 내에서 동일한 경향을 보였다.

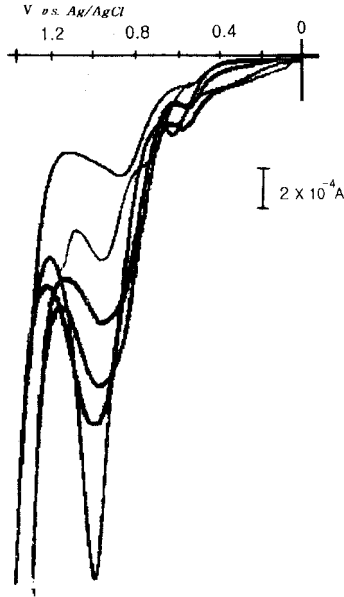


Fig. 4. Linear sweep voltammograms for electrodes of a thin poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$  film modified with xylenol orange, after exposure to  $\text{U}(\text{VI})$  solution of remarked concentration. From top, blank: Pt/poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , xylenol orange,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  and  $10^{-3}$  M (scan rate= $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , electrode area =  $3.37 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ).

**전기화학적 임피던스.** Fig. 6의 a, b 및 c는 각각 Pt/poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , Pt/poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , X.O., 및 Pt/poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , X.O.,  $\text{UO}_2^{2+}$ 형의 전극들을 직류 전압을 걸지 않은 상태에서 측정된 결과를 Nyquist 도 시한 것이다. 각각에 대한 저항 값들은 Table 1과 같다. 용액의 저항이 각 전극에 따라서 크게 감소하는 것은 고분자 피막내의 기공내부로 하전을 띤 이온종들이 채워지므로 인하여 전기화학적 활성자리의 수가 크게 증가하고 이에 따라 피막의 표면적이 커진데서 온 결과로 볼 수 있다. 표 1에서 두 번째 열에 나타난 전하전달 저항은 X.O로 수식하였을 때 크게 감소하였다가  $\text{UO}_2^{2+}$ 가 회합되면서 다시 증가하는 양상을 보이고 있다. 이것은 피막 내에 전기화학적 활성자리인  $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ -----X.O. $^{4-}$ ----- $\text{UO}_2^{2+}$ 형의 이온간 상호작용에서 리간드 자체의 입체적 장애와 낮은 전도성으로

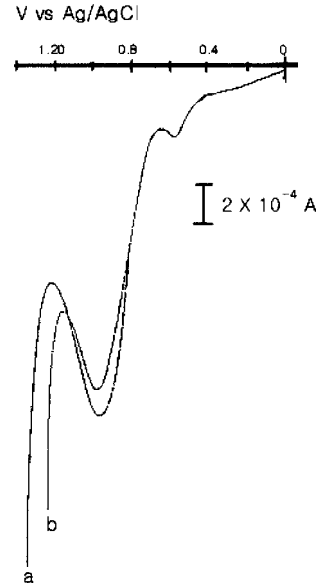


Fig. 5. Linear sweep voltammograms for electrodes of a thin poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$  film modified with xylenol orange, after exposure to  $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\text{U}(\text{VI})$  solution without interfering ion (a) and with interfering  $2.0 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}^{3+}$  ion (b) (scan rate= $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , electrode area =  $3.37 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ).

인하여 전하전달이 불리해지기 때문에 나타나는 현상으로 간주된다. 또한 Nyquist도시의 형태로 봐서 전하전달 과정이 확산에 영향을 받지 않고 전자전달과정에 지배적임을 알 수 있다. Fig. 6에서 a  $\rightarrow$  c  $\rightarrow$  b로 전극표면이 변화함에 따라서 반원모양이 작아지면서 뚜렷해지고 있다. 이는 전자전도성의 증가에 기인한다. 그리고  $Z_{\omega}$ 축에 대하여 기울어진 반원 거동은 전극표면의 거친 정도나 흡착 중간체가 관여하고 있을 때에 나타나는 현상으로 볼 수 있다.<sup>23</sup> 전극표면의 거칠기는 전혀 수식되지 않은 Fig. 1b에 해당하는 Fig. 6a가 가장 크고 Fig. 1c에 해당하는 Fig. 6c가 가장 작는데 이는 거대한 X.O./ $\text{UO}_2^{2+}$ 분자들이 피막의 내부까지 흡착하지 못하고 표면에 밀집되어 있기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 이와 같은 결과들로부터 주 파수( $\omega$ )에 의존하는 임피던스 성분인  $a/\omega$ 항, 흡착에 의한 유사전기용량  $C_{ad}$ 항, 용액의 저항 R항 및 반응저

Table 1. The impedance parameters of poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$  film electrodes.

Electrode	$R_s$ (k $\Omega$ )	$R_{ct}$ (k $\Omega$ )	$C_{dl}$ ( $\times 10^{-3} \text{ Fcm}^{-2}$ )
Pt/poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$	0.210	145.4	2.61
Pt/poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , xylenol orange	0.187	27.6	21.53
Pt/poly- $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ , xylenol orange, $\text{UO}_2^{2+}$	0.024	68.3	10.55

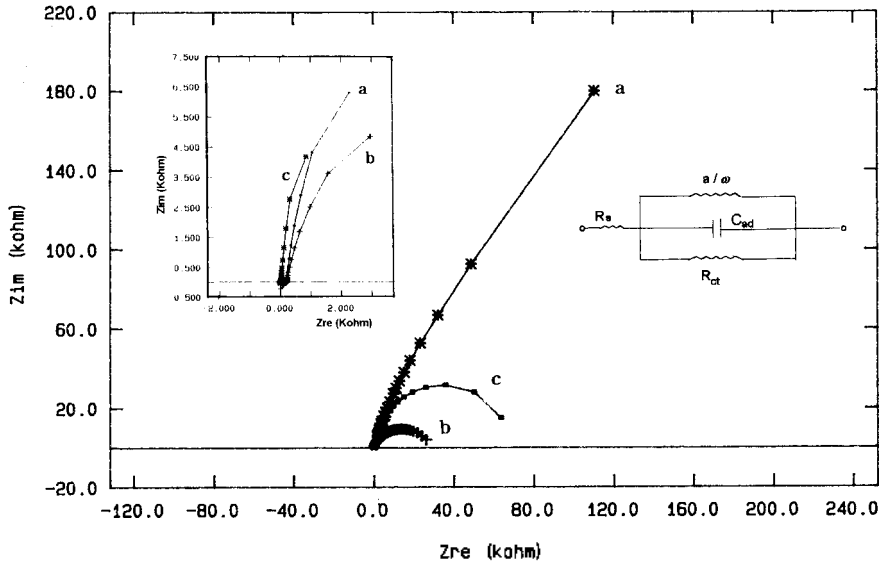


Fig. 6. Impedance spectra in Nyquist presentation obtained from the modified polymeric film electrodes: (a): Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (b): Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/xylenol orange, and (c): Pt/poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/xylenol orange/UO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, and shows magnification of high frequency range and equivalent circuit of the electrode in the box.

항  $R_c$  항들로 꾸민 등가회로를 Fig. 5안의 상단에 나타내었다.<sup>23,24</sup> 최대 주파수( $\omega_{max}$ ),  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$ , 및  $R$  간에는 다음과 같은 관계가 있다.<sup>24,27</sup>

$$\omega_{max} = (R_{ct} C_{dl})^{-1} (1 + R_c/R_c)^{1/2} \quad (1)$$

$$C_{dl} = (\omega_{max} R_{ct})^{-1} \quad (2)$$

(2)식으로부터 계산된 마지막 열에 나타난 전기 이중층의 용량 값들이  $C_{dl} = C_{dl}$ 라 보고 계산한 결과도 동일한 경향을 보이고 있다. 고분자 피막이 잘 정돈된 것이 아니고 무질서하게 엉켜어 있는 상태이므로 리간드 분자들이 회합하면서 표면적의 증가가 일어나고 이로 인하여 이중층의 용량이 커지게 되었다. 그러나  $UO_2$ 가 회합되면서 표면전하의 감소로 용량의 감소가 나타났다고 본다.

**검정선.** Fig. 4와 같이 나타난 각 농도에 대한 파들의 면적으로부터 계산된 전기량을 증합된 피막의 피복율( $\Gamma$ )로 규격화하였다.<sup>17</sup> 이는 xylenol orange로 수식된 전극을 사용하여  $10^{-1}$ ~ $10^{-7}$  M의 다양한 농도범위에서 사전농축 시킨 후 LSV법으로 나타난 전기화학적 응답이다. 이들 중에서 몇 가지 대표적인 농도만 나타내었다. 이때 전극자체에 의한 오차를 최소화하기 위하여 동일한 전극을 사용하였다. [Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>의 파가 0.88 V에 있어서 1.00 V부근에 나타나는  $U^{5+/6+}$ 의

파와 일부 중첩되지만 정량에는 영향을 미치지 않고 있다. 묽은 농도에서 진한 농도로 갈수록 파의 위치가 0.92 V에서 1.01 V로 증가하고 있다. 이는 다가 양이온성 고분자 피막내의 전기화학적 활성장리에 회합된 리간드와 U(VI) 이온들간에 상호작용력이 묽을 때보다 더 크므로 산화과정이 어려워진대서 온 결과로 본다. 검정선은  $\log i/\Gamma$ 에 대하여  $\log(U(VI))$ 를 도시하여 검정선을 만들었다.  $1.0 \times 10^{-7}$  M보다 묽은 농도에서는 검정선상에서 포화되는 현상이 관측되고 있다. 이는 이 전극의 정량한계가  $1.0 \times 10^{-7}$  M임을 의미한다. 이는 조밀한 고분자 피막 내에 회합되어 있던 리간드/U(VI)가 가역적인 회합/해리 과정이 어려워지기 때문에 나타나는 현상이다.<sup>21</sup> 이 결과들을 Fig. 7에 나타내었다. a는 diethyldithiocarbamate 이온이 리간드이고 b는 xylenol orange가 리간드이다. 각각에 대한 표준상대편차는 6.5%와 8.0%이며, 검정선의 상관계수는 0.998로 우수하고 검정선의 감도는 a의 경우가 1.5배 정도로 좋은 결과를 보였다.

## 결 론

poly-[Ru(v-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>고분자 피막의 증합 시 지지전해질을 0.1 M TBAP로 하고 이를 0.2 M KPF<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>CN

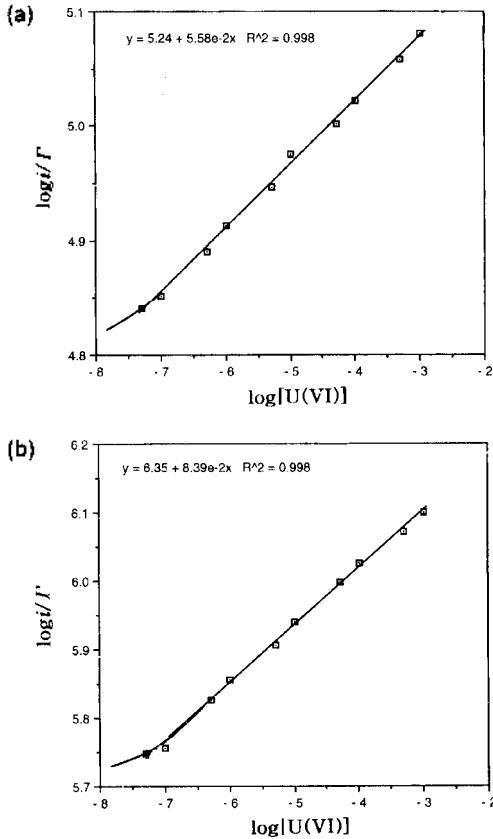


Fig. 7. Calibration curves for U(VI) determination with electrodes modified with xylenol orange (a) and diethyldithiocarbamate (b).

용액계에서 20여회 0.0 V~1.50 V범위에서 CV를 행하여 고분자 피막내의 전기화학적 활성자리에 회합된 대이온인  $PF_6^-$ ,  $ClO_4^-$  비가 거의 1:1이 되게 하면 전극의 수명도 길어지고 여러회 사용 가능한 전극이 된다. 리간드/U(VI)로 된 이온쌍이 피막의 내부까지 들어가지 않고 주로 표면에 흡착하므로 벅김전압전류 과정에서 쉽게 떨어져 나옴으로 재사용이 가능하게 되었다. 산화환원과정은 전자전달에 지배적인 과정이었다. 검정선의 상관관계는 0.998로 아주 좋으며, 리간드가 diethyldithiocarbamate와 xylenol orange일 때에 표준상대오차는 각각 6.5%와 8.0%였다. 이 전극들의 검량관계는 모두  $1.0 \times 10^{-7}$  M로 나타났다.  $Fe^{3+}$ 와  $Cr^{3+}$ 이온에 의하여 간섭을 받는데 각각의 오차율은 1.20과 1.08이었다. 1.0 M  $HClO_4(aq)$ 에서 벅김전압전류실험을 행하였기 때문에 물이 전기분해 하는 반응이 동시에 진행되는데, 이 과정이 정량에는 영향을 미치지 않으나 산소에 의

한 피막의 손상이 우려된다. 그러나 한번 제작한 전극으로 20여회의 사용은 가능하다.

## 인 용 문 헌

1. *Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry*, System Number 55, Springer, Berlin.
2. Rodden, C. J., Wolf, I. C. *Analytical Chemistry of Manhattan Project*, McGraw-Hill, N. Y., 1950.
3. Palei, P. N. *Analytical Chemistry of Uranium*; Ann Arbor-Humphrey Sci. Pub., Michigan, 1970.
4. Sorantin, H. *Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels*; Verag Chemie, Weinheim, Germany, 1975.
5. Szefer, P. *Mikrochim. Acta* **1979**, 1, 463.
6. Mueller, T. R.; Petet, M. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; part B, Merceel Dekker, 1986; vol. 6, p623.
7. Milner, G. W. C.; Wilson, J. D.; Barnett, G. A. and Smales, A. A. *J. Electroanal. Chem.* **1961**, 2, 25.
8. Whitnack, G. C. *Anal. Chem.* **1975**, 47, 618.
9. Dietrich, W. C., Tech. Prog. Rep. No. Y1174, Y-12 Development Division, August-October, 1971.
10. Manning, D. L.; Stokely, J. R. and Magouy, D. W. *Anal. Chem.* **1974**, 46, 1116.
11. Senkyr, J.; Amman, D.; Meier, P. C.; Morf, W. C.; Pretsch, E. and Simon, W. *Anal. Chem.* **1979**, 51, 786.
12. Osipov, V. V.; Mikhailov, V. A.; Pushkaeva, I. A., *Zh. Anal. Chem.* **1981**, 36, 2339.
13. Goldberg, I.; Meyerstein, D. *Anal. Chem.* **1980**, 52, 2105.
14. Bertrand, P.; Choppin, G.; Rao, L. F.; Bunzli, J. C. G. *Anal. Chem.* **1983**, 55, 364.
15. Luo, C-S.; Chang, Fu-Ch.; Yeh, Yu-Ch. *Anal. Chem.* **1982**, 54, 2333.
16. Hullel, H. C.; Abruna, H. D. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 254.
17. Cha, S. K.; Abruna, H. D. *Anal. Chem.* **1990**, 62, 274.
18. Murray, R. W. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, 14, 45.
19. Faulkner, L. R. *Chem. Eng. News* **1982**, 28.
20. Abruna, H. D.; Denisevich, P.; Umama, M.; Meyer, T. I.; Murray, R. W. *J. Am. Chem.*
21. Cha, S. K. *J. Kor. Chem. Soc.* **1996**, 40-8, 542.
22. Cha, S. K.; Abruna, H. D. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 6155.
23. Osaka, T.; Oyama, N.; Ohsaka, T. *Denki Kagaku* **1982**, 50, 205.
24. MacDonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons; 1987; chp.3.
25. Park, S. M. *Chemworld* **1993**, 33-12, 893.