

= 단 신 =

주게원자로 산소와 질소를 포함하는 거대고리 리간드로 변성된 탄소반죽전극에 의한 Ag(I) 이온의 전압-전류법적 정량

이 인 중
한림대학교 화학과
(2001. 10. 31 접수)

Voltammetric Determination of Ag(I) ion with Carbon Paste Electrode Modified with Macrocyclic Ligand Containing Oxygen and Nitrogen as Ligating Atoms

Ihn Chong Lee

Department of Chemistry, Hallym University, Chunchon 200-702, Korea

(Received Oct. 31, 2001)

Abstract : Carbon paste electrodes, modified with 5,6,14,15-dibenzo-1,4-dioxo-8,12-diazacyclopentadeca-5,14-diene containing different ligating atoms of oxygen and nitrogen, have been employed for the voltammetric determination of Ag(I) ion from aqueous solution. The voltammetric response was characterized with respect to paste composition, preconcentration method, kind of anion, variation of pH, Ag(I) ion concentration, and possible interferences. Linear calibration curves were obtained for Ag(I) ion concentration ranging from 3.0×10^{-6} M to 8.0×10^{-5} M, and detection limit was 8.5×10^{-7} M.

Key words : silver(I) ion determination, cyclic voltammetry, carbon paste electrode, 5,6,14,15-dibenzo-1,4-dioxo-8,12-diazacyclopentadeca-5,14-diene

1 서 론

전극표면의 변성에는 전극표면을 고분자막으로 싸우거나¹, 전극에 단분자막을 만들어주거나², 선택적인 전기화학 반응을 얻기 위한 물질을 첨가한 탄소반죽을³ 만들어 이것을 전극으로 사용하는 방법 등이 있다. 작업전극을 탄소반죽전극으로 하는 것은 흔히 사용되는 방법으로 이 전극은 비교적 넓은 전위범위에서 낮은 바탕전류를 보여 주며 전극표면의 재현성이 뛰어나다는 장점 이외에 제조방법이 용이하다는 실용적인 강점을 가지고 있다. 이러한 이유로 변성된 탄소반죽전극을 이용한 미량 물질의 분석 방법이 꾸준히 연구되

어 왔다.

벋김 전압-전류법으로 물질을 분석하려면 분석하려는 물질의 산화-환원에 대한 전기적인 신호가 뛰어나야 한다. Ag는 이러한 특성을 가지고 있다. 따라서 Ag(I) 이온의 전기화학적 분석에 관한 많은 연구가 수행되어 왔으며 탄소반죽전극에 의한 Ag(I)이온의 분석도 그러한 연구 중의 하나이다. 탄소반죽전극을 이용한 분석에 있어서 선택성이나 분석의 감도를 결정해주는 요인 중의 하나는 전극의 변성에 이용되는 리간드의 성질이다. 따라서 Ag(I)이온과 착물을 형성하는 경향성이 큰 리간드인 triethanolamine⁴, thiacycrown ether⁵, podand⁶ 등이 변성에 이용되었다.

대체로 질소를 포함하는 리간드는 전위금속이온과 착물을 형성하는 경향성이 크다. 특히 4 - 5개의 질소를 주게 원자로 하는 거대고리 리간드인 경우 착물의

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)33-240-1424 Fax : +82+(0)33-256-3421

E-mail : hclee@hallym.ac.kr

안정도 상수 값은 대단히 큰 장점을 가지고 있으나 대다수의 전이금속이온과 안정한 착물을 형성하는 성질을 가지고 있어서 전이금속이온을 선택적으로 분리할 수 있는 선택성은 떨어지는 단점을 가지고 있다. 또한 이 리간드로 변성시킨 전극을 작업전극으로 이용하는 경우 큰 바탕전류 값을 보여줄 뿐 만 아니라 착물의 안정도 상수 값이 너무 커서 금속이온의 환원을 위한 전위 값은 크게 음으로 이전된다. 이러한 큰 음전위는 분석에 방해요인으로 작용할 수 있는 다른 전극반응을 일으키므로 실제로 이러한 리간드를 전극의 변성에 이용하기에는 여러 가지 제약이 따르게 된다. 따라서 이러한 단점을 보완 할 수 있는 방법으로 질소와 함께 다른 원자를 주게 원자로 하는 거대고리화합물을 변성제로 하여 탄소반죽전극을 만들고 이 전극을 이용한 전이금속인 Ag(I)이온의 분석을 생각해 볼 수 있겠다.

본 연구에서는 5,6,14,15-dibenzo-1,4-dioxo-8,12-diazacyclopentadeca-5,14-diene를 리간드를 변성제로 사용하였는데 이것은 주게원자가 질소와 산소인 거대고리화합물이다. 이 리간드로 변성시킨 탄소반죽전극을 이용하여 Ag(I)이온을 분석함에 있어서 적절한 흡착조건과 pH, 음이온 효과 및 방해이온에 대해서 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약과 장비

5,6,14,15-dibenzo-1,4-dioxo-8,12-diazacyclopentadeca-5,14-diene(Ligand I)은 Fluka Co. 제품을 그대로 사용하였으며, 그 밖의 시약은 Aldrich Co. 제품을 사용하였다. 모든 용액은 이차증류수를 사용하여 만들었다.

순환 전압-전류 그림은 Bioanalytical Systems Model CV-27 voltammograph와 Uchida Model TR-41T X-Y recorder를 이용하여 얻었으며, 용액을 저어 주기 위해 사용된 자석젓개는 DMS Co.의 Model DS-201이었다. 기준전극으로 사용된 Ag-AgCl 전극은 BAS Model MF-2020이었다.

탄소반죽은 Ligand I 0.1g과 탄소분말 0.2g에 파라인 오일 약 0.15g을 첨가하여 균일하게 갈아서 만들었으며 이것으로 탄소반죽전극을 만들었다.⁶

2.2. 실험절차

매 실험마다 새로운 전극표면을 만들어 사용했으며

전극표면은 평평한 유리면을 사용하여 가능한 한 평평하게 만들었다. 이 전극을 주어진 농도의 Ag(I)이온을 포함하는 30 mL의 0.1 M NaClO₄ 전해질 용액에 넣어 2분 동안 흡착 시켰다. 이 때 용액은 자석젓개를 이용하여 500 rpm의 속도로 저어 주었으며 작업전극에 + 0.5 V의 전위를 걸어 주었다. 용액과 접하고 있는 기준전극 Ag-AgCl 끝으로부터 Cl⁻이 용출되어 Ag(I)이온의 분석에 영향을 미칠 가능성을 배제할 수 없었다. 따라서 약 2 시간동안 0.1 M NaClO₄ 용액에 담겨 놓은 다공성 Vycor tip을 polyethylene 관을 이용하여 기준전극의 끝에 연결시켜 Cl⁻의 용액 속으로의 용출을 최대한 억제 시켰다. 이러한 과정을 거친 전극의 표면을 증류수로 씻은 후 이온세기 0.1인 pH 6의 acetate 완충용액에서 20초 동안 Ag(I)이온을 환원 시켰는데, 이 때 작업전극에 걸어준 전위는 - 0.3 V였다. 이 전극을 주사속도 100 mV/s로 하여 전위범위 - 0.3 ~ + 0.7 V에서 순환 전압-전류 그림을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1(A)는 질소와 산소를 주게원자로 하는 Ligand I로 변성된 탄소반죽전극을 pH 6의 acetate 완충용액에서 전위범위를 - 0.3 ~ + 0.7 V로 하여 얻은 순환 전압-전류 그림이다. 이 그림은 Ligand I로 변성된 전극이 - 0.3 ~ + 0.7 V 전위범위에서 안정하며 바탕전류가 비교적 낮음을 보여주고 있다.

Ligand I로 변성시키지 않은 탄소반죽전극으로 Ag(I)이온을 환원 시켰을 때 환원전위는 + 0.04 V였으나 Ligand I로 변성시킨 탄소반죽전극으로 Ag(I)이온을 흡착 시켜 환원 할 때의 환원 전위는 - 0.25 V였다. 이러한 사실은 전극표면에서의 Ag(I)이온의 흡착이 단순한 물리적인 흡착이 아니라 Ligand I와 Ag(I)이온 사이에 이온-이중극자 힘에 의한 착물 형성으로 이루어진 화학적인 흡착이라는 사실을 말해준다.

0.1 M NaClO₄ 전해질 수용액에서 Ag(I)이온을 전극표면에 흡착시킬 때가 증류수만을 이용해 Ag(I)이온을 흡착시킬 때보다 흡착효율이 높았는데 그러한 이유는 Ag(I)이온이 전극표면에서 리간드와 착물을 형성할 때 음이온인 ClO₄⁻와 이온쌍을 형성하기 때문으로 생각된다. 또한 이유는 분명히 알 수 없지만 흡착시키는 과정에서 작업전극의 전위를 + 0.2 ~ + 0.6 V로 유지하는 것이 흡착효율을 높이는 것으로 밝혀졌다. 따라

서 Ag(I)이온의 흡착은 0.1 M NaClO₄ 전해질 수용액에서 작업전극에 + 0.6 V를 걸어준 상태에서 수행되었다.

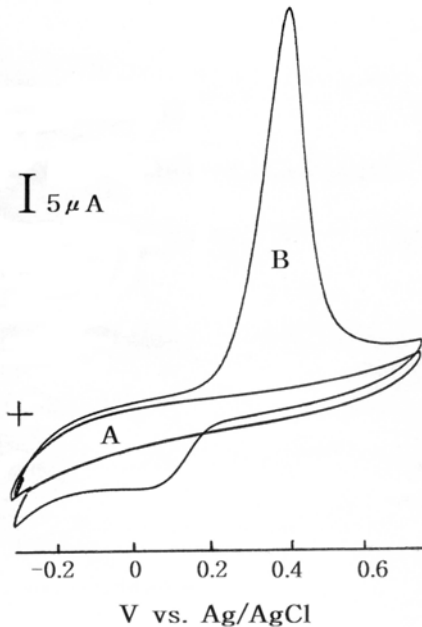
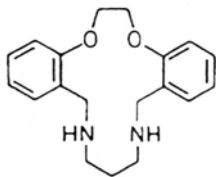


Fig. 1. Cyclic voltammograms with a carbon paste electrode modified with Ligand I: (A) - in pH 6 acetate buffer solution; (B) - in pH 6 acetate buffer solution after deposition in the presence of applied potential + 0.6 V for 2 min. from 1.0 x10⁻⁵ M Ag⁺ in 0.1 M NaClO₄ solution.



Ligand I

Fig. 1(B)은 대표적인 순환 전압-전류 그림이다. 이 그림에서 볼 수 있는 + 0.4 V에서 관찰되는 산화 봉우리의 전위를 Ag의 분석에 이용했다. 이 Ag의 산화 봉우리의 높이는 다른 연구⁷에서와 마찬가지로 탄소반죽전극을 만들 때 일정한 범위 내에서 리간드의 농도를 증가시키면 증가하고 전극표면에 Ag(I)이온을 흡착시

키는 시간을 증가시키면 증가하는 현상이 발견되었다.

Ag(I)이온을 전극표면에 흡착시킬 때 사용된 음이온의 종류와 산화 봉우리의 높이에 대한 상대적인 크기를 Table 1에서 볼 수 있다. 이때 사용된 음이온의 종류는 oxalate, nitrate, phosphate, perchlorate, hexafluorophosphate, acetate였으며 흡착전해질 용액의 이온 세기는 0.1이 되도록 하였다. 주어진 실험 조건에서 산화 봉우리 높이는 oxalate, phosphate, acetate < nitrate < perchlorate < hexafluorophosphate 순으로 증가했는데 이러한 순서는 음이온의 수화엔탈피가 감소하는 순서⁸와 일치함을 알 수 있었다. 이러한 사실 또한 전극표면에 Ag(I)이온이 흡착될 때 이 이온이 음이온과 함께 이온쌍을 형성한다는 것을 의미한다.

Ligand I로 변성된 전극표면에 Ag(I)이온을 흡착시킨 후 - 0.3 V에서 Ag(I)을 환원시키는 과정에서 사용된 전해질의 종류는 잇따라 얻은 순환 전압-전류 그림에서 산화 봉우리의 높이에 영향을 주는 사실이 발견되었다. pH 6의 acetate완충용액이나 phosphate 완충용액을 전해질로 하여 전극표면에 흡착된 Ag(I)이온을 환원시키는 경우와 같은 이온세기를 갖는 ClO₄⁻나 PF₆⁻을 음이온으로 하는 전해질을 사용하여 Ag(I)이온을 환원시키는 경우를 비교했을 때 전자가 후자보다 훨씬 큰 산화 봉우리를 보여 주었다. 또한 후자의 경우 전극에서 Ag(I)이온의 환원 반응이 일어나기 전까지 전극이 전해질용액에 머무르는 시간이 증가하면 증가할수록, 전해질의 농도가 증가하면 증가할수록 Ag(I)이온의 산화 봉우리의 높이는 감소하였다. 이러한 사실은 Ag(I)이온과 ligand I 사이에 형성된 착물의 안정도 상수가 크지 않아(acetonitrile 용액에서 안정도상수: logK_s = 3.17)⁹ 일단 전극표면에 흡착된 Ag(I)이온이라 하더라도 용액 속에 ClO₄⁻나 PF₆⁻의 농도가 증가하면 이들과 이온쌍을 형성하며 전극표면으로부터 용액 속으로 확산되어 나가기 때문이라고 생각된다.

pH는 금속이온과 리간드의 착물 형성에 영향을 미친다. 산의 농도가 증가하여 pH가 감소하면 금속착물의 안정도 상수는 감소한다. 따라서 Ag의 산화 봉우리의 높이는 감소하게 된다. Ligand I로 변성된 탄소반죽전극을 이용한 실험에서의 pH에 따른 Ag 산화 봉우리에 대한 상대적인 크기가 Table 2에 있다. Table 2로부터 pH의 감소에 따른 Ag의 산화봉우리의 크기 감소가 현저함을 알 수 있어서 실 예로 pH 3에서의 Ag 산화봉우리의 크기는 pH 6의 그것의 약 5%에 불

Table 1. Anion effects on magnitudes of peak current

anions	hexafluorophosphate	perchlorate	nitrate	acetate	oxalate	phosphate
relative peak current*	105	100	10	6	7	7

* Relative to peak current(taken as 100) of silver deposited in 0.1 M NaClO₄ solution at pH 6.

Table 2. pH effects on magnitudes of peak current

pH	6	5	4	3	2	1
relative peak current*	100	100	63	5	-	-

* Relative to peak current(taken as 100) of silver deposited in 0.1 M NaClO₄ solution at pH 6.

Table 3. Interference of other metal ions

metal ions	Zn ²⁺		Cd ²⁺		Ni ²⁺		Cu ²⁺		Pb ²⁺		Co ²⁺		Hg ²⁺	
[metal ion]/[Ag ⁺]	1	100	1	100	1	20	1	15	1	20	1	15	1	10
relative peak current**	100	99	100	99	100	90	100	89	100	94	100	87	91	1

* [Ag⁺]: 1.0 x 10⁻⁵ M, ** Relative to peak current (taken as 100) of Ag(I) ion without other metal ions in 0.1 M NaClO₄ solution of pH 6.

과하다. 이 값은 지난번에 발표한 황을 주계 원자로 하는 podand로 변성된 탄소반죽전극으로부터 얻은 실험 결과⁶에 비해 매우 작은 값을 알 수 있는데 이것은 Ligand I에서는 산소보다 양성자 첨가상수가 큰 질소가 주계 원자로서의 역할을 하고 있다는 사실을 의미한다.

흔히 분석시료에서 마주칠 수 있는 여러 전이금속 이온의 방해효과를 관찰해보았다. 실험대상 전이금속 이온은 Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Co²⁺였으며 그 실험 결과는 Table 3에 있다. Table 3으로부터 Zn²⁺와 Cd²⁺의 경우 이온의 농도를 Ag(I)이온의 농도보다 100배 증가 시켜도 Ag의 산화봉우리의 높이에 영향을 미치지 못하나, Cu²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺의 경우 이 이온의 농도가 Ag(I)이온의 농도보다 15배 이상이 될 때 이 이온은 Ag의 산화봉우리의 크기에 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나 Hg²⁺의 경우 이 이온의 농도가 Ag(I)이온의 농도보다 10배만 되어도 Ag의 산화봉우리의 높이는 이 이온이 없을 때의 값의 1%로 감소한 결과를 보여 주었다. 이러한 사실들은 질소와 산소를 주계 원자로 하는 리간드로 변성된 탄소반죽전극의 선택성이 황을 주계원자로한 리간드인 podand로 변성된 탄소반죽전극⁶ 보다 떨어짐을 보여 주고 있다.

Ag(I)이온을 흡착시키는 용액을 0.1 M NaClO₄로 하

고 흡착시키는 동안 자석 젓개를 이용하여 500 rpm으로 저어주면서 작업전극에 + 0.5 V의 전위를 걸어준 상태에서 2분간 Ag(I)이온을 흡착시키고, pH 6 acetate 완충용액에서 작업전극에 - 0.3 V의 전위를 걸어 20초 동안 Ag(I)이온을 환원시킨 후, - 0.3 ~ + 0.7 V 범위를 100 mV/s의 주사속도로 순환 전압-전류 그림을 얻는 실험조건 아래서 각 시료에 대해 Ag(I)이온의 농도를 3회씩 정량 하였다. 이러한 실험 조건 아래서 Ag(I)이온 농도 3.0 x 10⁻⁶ M부터 8.0 x 10⁻⁵ M까지 직선을 유지하는 검정선을 얻을 수 있었으며 이때의 상관계수는 0.974였다. 또한 바탕실험에서 얻은 신호의 3배를 유효신호로 했을 때 Ag(I)이온의 검출한계는 8.5 x 10⁻⁷ M이었다.

4. 결 론

질소와 산소를 주계원자로 하는 리간드, 5,6,14,15-dibenzo-1,4-dioxo-8,12-diazacyclopentadeca-5,14-diene로 변성된 탄소반죽전극을 이용하여 Ag(I)을 순환 전압-전류법으로 정량하였다. 이 전극은 황을 주계원자로하는 리간드로 변성시킨 탄소반죽전극에 비해 pH에 민감하였고, 분석과정에서 흔히 마주치는 전이금속의 방해효과 비교적 큰 편이었다. Ag(I)의 분석을 위한 최

적 실험 조건 아래서 Ag(I)이온 농도 3.0×10^{-6} M부터 8.0×10^{-5} M까지 직선을 유지하는 검정선을 얻을 수 있었으며 이때의 상관계수는 0.974였다. 또한 바탕 실험에서 얻은 신호의 3배를 유효신호로 했을 때 Ag(I)이온의 검출한계는 8.5×10^{-7} M이었다.

감사의 글

본 연구는 한림대학교 1999년 연구비 지원에 의해서 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Dong and Y. Wang, *Anal. Chim. Acta*, **212**, 341(1988).
2. J. J. Gau, E. H. Lan, B. Dunn, C. M. Ho, J. C. S. Woo, *Biosensor and Bioelectronics*, **16**, 745(2001).
3. T. S. Kim, Q. Ye, L. Sun, K. C. Chan and R. M. Crooks, *Langmuir*, **12**, 6065(1996).
4. Z. Gao, G. Wang, P. Li and Z. Zhao, *Anal. Chem.*, **63**, 953(1991).
5. G. T. Cheek and R. F. Nelson, *Anal. Lett.*, **11**, 393(1978).
6. S. Tanaka and H. Yoshida, *Talanta*, **36**, 1044(1989).
7. I. C. Lee and M. H. Cho, *J. Korean Chem. Soc.*, **41**(10), 557(1997).
8. J. Wang and M. Bonakdar, *Talanta*, **35**, 277(1988).
9. Y. Marcus, "Introduction to liquid state chemistry", p. 250, A Wiley-Interscience Pub., 1977.
10. D. Baldwin, J. F. Lindoy, D. P. Graddon, *Aust. J. Chem.* **41**, 1347(1988).