

크롬-쿠페론 착물의 흡착 촉매파

권영순* · 서소진 · 이상미

가톨릭대학교 화학과
(2002. 1. 24 접수)

Adsorptive Catalytic Wave of Chromium-Cupferron Complex

Young-Soon Kwon*, Soh-Jin Seo, Sang-Mi Lee

Department of Chemistry, Catholic University, Puchon, Kyonggi-Do, Korea
(Received Jan. 24, 2002)

요 약 : 크롬-쿠페론착물의 표면 축적과 촉매 특성을 순환 전압전류법으로 조사하였다. 정 방향으로 주사할 때에 -1.45 V에서 환원 봉우리가 생기고 역 주사할 때에 -1.39 V에서 반전된 봉우리가 생기는데 이는 촉매과정을 나타낸다. 이 반전 봉우리의 최적 실험 조건은 1×10^{-4} M 쿠페론이 포함된 붕산염 완충용액(pH 9.48), 축적전위 -1.8 V, 주사속도 20 mV/s이었다. 이 조건에서 주 봉우리를 이용하여(축적시간 1분) 얻은 크롬의 검출한계는 3.2×10^{-10} M이다.

Abstract : The interfacial accumulation of the chromium-cupferron complex and the catalytic wave of its redox process is characterized by cyclic voltammetry. One cathodic peak is observed in the forward scan at -1.45 V. Scanning in the reverse direction produces a inverted peak at -1.39 V, which is indicative of a catalytic process. The optimal conditions of inverted peak were found to be 1 mM borate buffer solution(pH 9.48) containing 1×10^{-4} M cupferron, holding potential of -1.8 V and scan rate of 20 mV/s. Using main peak, a preconcentration time of 1 min results in a detection limit of 3.2×10^{-10} M.

Key words : Catalytic wave, Chromium-Cupferron Complex

1. 서 론

자연 상태에서 크롬은 크롬(III)와 크롬(VI)의 두 가지 산화 상태로 존재한다.¹ 크롬은 냉각 탑, 전기 도금, 항공 우주 산업, 전자 공학과 산화된 염료 폐기물, 재목을 취급하는 곳에서 유출되는 폐수에 들어있다. 크롬(III)은 중성 pH 근처에서 다양한 기질에 쉽게 흡착되는 반면, 크롬(VI)은 자연 상태에서 유독하다.² 크롬(III)은 포도당, 지질과 단백질 신진 대사의 유지를

위해 포유 동물에서 필수적인 금속인 반면³, 크롬(VI)은 점액질의 막에 손상을 입히고 신장에 해를 가져오며 발암 물질로 알려져 있다.⁴ 크롬(VI)은 크롬(III)보다 10 ~ 100배 정도로 더 독성이 있으며⁵, 이 독성은 단순한 금속 이온 종에 기인하는 것이 아니라, 여러 가지 화합물 형태로서 그 독성의 정도도 매우 광범위하며 다양하다.¹ 또한 모든 크롬(VI) 화합물은 수용액에서 산소를 포함한 화합물이고, 산성 매질에서 매우 강한 산화제이다. 이처럼 크롬은 유해 중금속으로 우리의 생활 환경에 크게 영향을 미치는 중요한 금속이다. 다양한 환경 시료에서 크롬의 농도는 매우 낮기 때문에(sub-ppm ~ sub-ppb) 그것의 정량에는 매우 예민한

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)32-340-3335, Fax : +82+(0)32-340-3111
E-mail : kwonys@cuk.ac.kr

방법이 필요하다.⁶ 크롬의 정량에 가장 일반적인 방법은 분광광도법⁷, 원자 흡수 분광법³, HPLC⁸, X-선 형광 분광법⁹와 RIMS¹⁰가 있다. 그리고 전기 분석적 방법이 ppm과 sub-ppb 단위의 검출 한계를 가지고 크롬을 분석하는 데 사용되어 왔다.

흡착 벚김 전압전류법으로 크롬을 정량하는 데, ligand로 EDTA를 사용하여 보고된 바 있다.¹² NaNO₃와 인산 완충 용액(pH 7)에서는 1×10^9 M¹³, 초산 완충 용액(pH 5)에서 pyrocatechol violet과 함께 3×10^9 M¹⁴의 검출 한계를 가졌다. 자연수에서는 KNO₃와 DTPA, PIPES와 쿠페론을 가지고 정량한 결과 각각 4.68×10^{-10} M, 2.6×10^{-9} M까지 낮출 수 있었고, 포도주에서 KNO₃와 TTHA를 통한 크롬의 정량은 1.3×10^{-9} M의 검출 한계를 가졌다.¹⁵

최근에 흡착-촉매 전압전류법(Adsorptive-Catalytic Voltammetry, AdCtSV, 균일 촉매 반응에 의해 수은 전극에서 금속 화합물의 흡착에 기반한 방법)이 미량 분석의 도구로 빠르게 확산되고 있다. 예를 들어 미량의 티타늄 정량에서 촉매 반응과 함께 흡착 촉매의 짝지음 반응은 더 낮은 단계의 검출 한계를 가져올 수 있게 한다.^(10⁻¹² M) 이 경우에 축적된 착물의 반응은 산화제 물질의 존재 하에서 촉매 과정을 거쳐 매우 증폭된다.¹¹

근래에 쿠페론은, 크롬, 철과 같은 금속의 흡착 벚김법에 대해 매우 유용하여 많은 금속의 미량 분석에 대해서 사용되고 있다.¹⁶⁻²¹ Wang은 흡착 벚김법을 통해 금속이온을 정량할 때 쿠페론이 리간드 역할과 동시에 환원된 금속을 다시 산화시키는 촉매역할을 한다고 예측하였지만 자세한 실험 결과는 제시하지 못하였다.

본 논문에서는 크롬-쿠페론계를 이용한 흡착 촉매 전압전류법으로 크롬을 정량할 수 있는 정량조건을 찾아내고, 그 촉매적 특성을 자세히 조사해 보고자 한다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

전 실험과정을 통해 EG & G Princeton Applied Research의 Model 362 Scanning Potentiostat와 MODEL 264 Polarographic Analyzer/Stripping Voltammeter를 사용하였다.

EG & G PAR Model 303A Static Mercury Drop Electrode의 Hanging Mercury Drop Electrode(HMDE)를

작업전극으로 사용하였고, 젓개는 EG & G PAR Model 305를, 기록기는 Model RE0089 X-Y Recorder와 Model RE0150를 사용하였다. HMDE는 중간크기이고 1방울의 표면적은 0.017 cm²이다.

시료를 일정량 취하기 위해서는 10~50 μL, 25~250 μL digital micro transferpipette을 사용하였다. 시료를 정확히 취하기 위한 저울은 Ohaus Corporation의 Analytical Standard Electronic Balances(readability 0.0001 g), 순수한 물을 얻기 위한 장치로는 Millipore Corporation의 Milli-Q water system을 사용하였다.

2.2. 시약

크롬(Cr³⁺)은 995 μg/mL stock solution(atomic absorption standard solution, Aldrich)을 묽혀서 사용하였다. 지지 전해질인 pH 9.4의 1 mM borax buffer (Sodium tetraborate, Aldrich)와 0.1 mM 쿠페론(Aldrich)은 실험 직전에 만들어 사용하였다. 모든 실험과정에는 Milli-Q water system을 통과한 증류수(비저항 18 MΩ cm)를 사용하였다. 시료를 셀에 첨가한 후 산소를 제거하기 위해 질소 가스(한국 산업가스, ultra-pure carrier grade)를 사용하였다. 본 실험에 사용한 모든 셀과 자석 젓개는 6 M 질산에 24시간 이상 담겨 있던 것을 증류수로 깨끗이 씻어서 사용하였다.

2.3. 실험과정

지지 전해질인 1 mM의 borax 용액 10.0 mL를 셀 용기에 넣고 질소 가스를 8분간 통과시켜 산소를 제거했다. 새로운 수은 방울을 매달고 일정한 주사속도로 초기 전위(-1.0 V)에서 시작하여 끝점 전위(-1.8 V)까지 주사하여 바탕 순환 전압전류 그림을 얻었다. 0.1 mM의 쿠페론을 pipette으로 취하여 셀에 넣고 다시 4분간 질소를 통과시켰다. 그리고 같은 방법으로 순환 전압전류 곡선을 얻었다. 여기에 크롬 표준용액을 일정량씩 micro pipette으로 가한 다음 다시 질소가스를 4분간 통해준 후 같은 방법으로 순환 전압전류 곡선을 얻었다. 그리고 같은 방법으로 DPCSV(Differential pulse cathodic stripping voltammogram) 곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

봉우리 특성 크롬-쿠페론 착물의 자발적인 축적과 그것의 산화환원 과정에서의 촉매적 특성은 5×10^{-7} M 크롬

의 순환 전압전류 곡선(Cyclic Voltammogram)을 그렸을 때 나타났다.(Fig. 1) Fig. 1에서 a의 CV는 축적 시간을 주지 않고 -1.0 V ~ -1.8 V까지 주사하여 그린 것이다.

정 방향(negative-going)으로 주사할 때 -1.45 V에서 비교적 큰 환원 전류 봉우리(main peak)를 볼 수 있다. 이 환원 전류 봉우리는 크롬-쿠퍼론 착물에서 중심 금속의 환원에 따른 것이다. 여기에서 관찰되는 특이한 점은 역주사(positive-going)동안 정상적인 CV에서 나타나는 산화 전류 대신에 반전된 환원 전류 봉우리가 -1.39 V에서 나타나는 현상이다. 이 봉우리는 명백하게 이 과정이 촉매 과정을 보여주는 것이다.

60초의 축적 시간을 준 후 CV를 그렸을 때,(Fig. 1의 b) 마찬가지로 역주사 동안의 반전된 환원 전류 봉우리를 관찰할 수 있었다. 정 방향으로 주사할 때 -1.48 V에서, 역 방향으로 주사할 때 -1.38 V에서 각각 환원 전류 봉우리가 나타났다. 60초의 축적 시간을 준 후의 봉우리는 축적 시간을 주지 않았을 때보다 정 방향 주사시 환원 전류 봉우리가 2배 정도 더 컸다. 그러나 반전된 환원 전류 봉우리는 크기의 차이를 보이지 않았다.

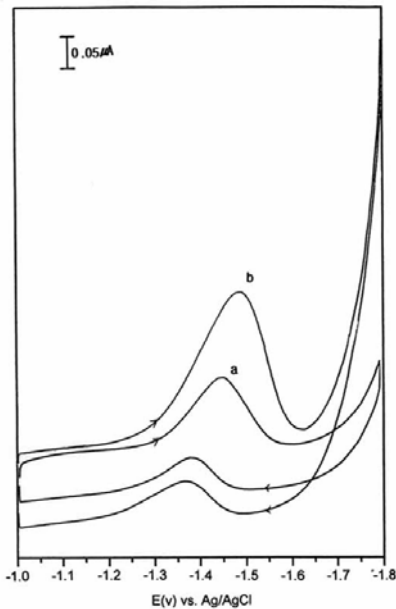


Fig. 1. Cyclic voltammograms following 0 and 60s accumulation time (a and b, respectively) containing 5×10^{-7} M Cr in 1 mM borax (pH 9.48) and 0.1 mM cupferron. Scan rate 100

mV/s, $P_{acc} = -1.0$ V.

최적 조건 pH 9.48의 1 mM borax 용액에서 0.1 mM의 쿠퍼론을 사용하면 가장 큰 봉우리를 얻을 수 있었다. 5×10^{-7} M 크롬을 가지고 위의 분석 조건에서 시작 전위를 달리하여 -1.8 V 까지 주사하여 CV를 그리면, -1.0 V에서 시작하였을 때 주 봉우리나 반전 봉우리 모두 크다는 것을 알 수 있었다.

주사 속도의 영향 봉우리의 주사 속도에 따른 CV의 모양을 Fig. 2에 실었다.

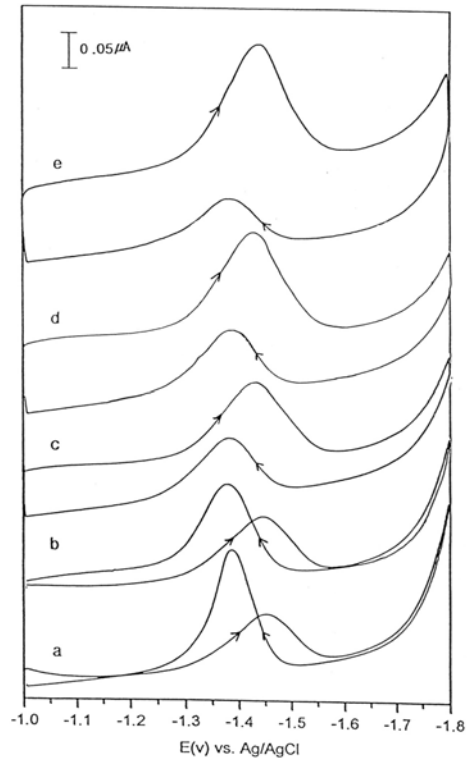


Fig. 2. The effect of scan rate : (a) 10 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 50 mV/s, (d) 100 mV/s, (e) 200 mV/s. Other conditions are as in Fig. 1.

주 봉우리는 주사 속도가 증가함에 따라 보다 양전위쪽으로 이동하며 그 봉우리 전류의 크기는 증가한다. 반전 봉우리는 주사 속도가 커짐에 따라 음전위쪽으로 이동하며 그 봉우리의 전류값은 점점 감소한다. 이들 봉우리 전류들의 주사 속도 의존성을 보면(Fig. 3) 이 봉우리 전류는 확산 전류가 아님을 말해준다. 뿐만 아니라 낮은 주사 속도에서는 반전 봉우리 전류

가 주 봉우리보다 훨씬 크다. 이로써 알맞은 조건에서 이 반전 봉우리를 이용하여 이 크롬-쿠페론 착물의 촉매적 성질을 알 수 있고, 그 메커니즘을 알 수 있을 것이라고 기대할 수 있다.

반복 순환 전압전류 곡선(repetitive CV, Fig. 4)에서도 첫 번째의 주사를 제외한 후, 반복 횟수가 증가할

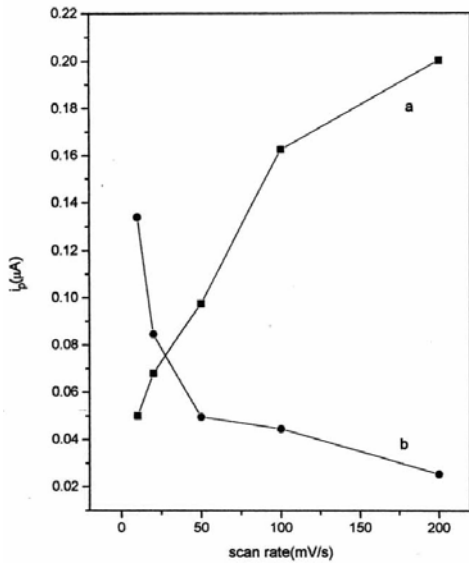


Fig. 3. Dependence of the peak current on the scan rate. (a) main peak, (b) inverted peak. Data from Fig. 2.

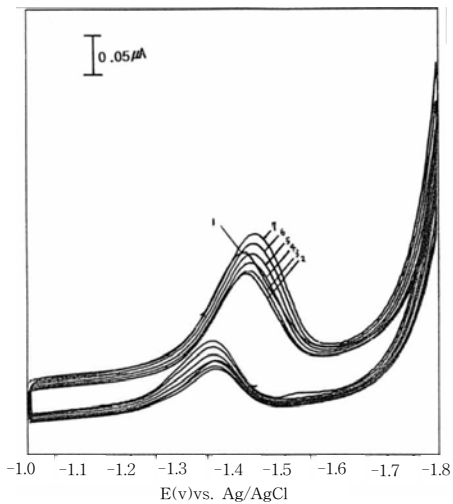


Fig. 4. Repetitive cyclic voltammograms for 5×10^{-7} M Cr. Other conditions are same as in Fig. 1.

수록 주 봉우리 전류값이 커지는 현상을 볼 수 있다. 주 봉우리는 크롬-쿠페론 착물이 수은 방울에 흡착되었다가 탈착되는 과정에서 나오는 환원 봉우리이다. 따라서 이 주 봉우리가 반복되는 주사를 통해 증가한다는 것은 시간이 지남에 따라 탈착이 계속된다는 것을 의미한다. 그 중간체의 흡착 농도를 증가시키는 효과는 주사속도를 느리게 하는 것, CV의 반복 외에 반전 봉우리가 시작되기 전의 전위에서 오랫동안 머물러 이 중간체를 모으는 것이다.

봉우리 키우기 축적 전위를 변화시키면서 반전 봉우리의 크기를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 5에서 볼 수 있다.

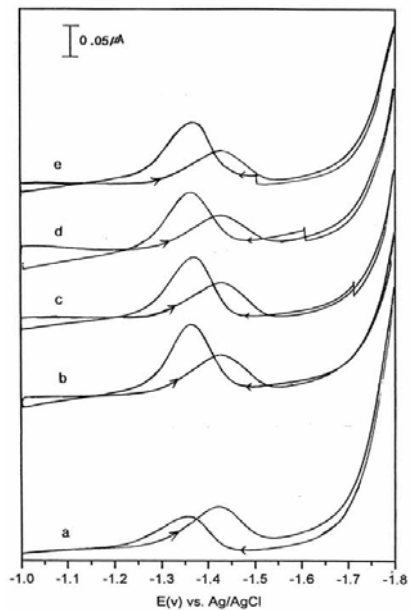


Fig. 5. The effect of hold potential : (a) no hold, (b) -1.8 V, (c) -1.7 V, (d) -1.6 V, (e) -1.5 V. Other conditions are same as in Fig. 1. Scan rate 20 mV/s, $T_{acc}=0$ sec(a), 30 sec(b~e)

축적 전위의 영향은 Fig. 6에서 쉽게 알아볼 수 있다. 축적시켰을 때 반전 봉우리의 크기는 1.5배 이상 증가하며, 최적의 축적 전위는 -1.8 V 이다. 이 반전 봉우리 외에 축적 전위에서 머무는 동안에, 주 봉우리 아래에서 일어나는 전류의 표류(drift) 방향을 눈여겨볼 필요가 있다. Fig. 5의 경우에서 축적 전위의 위치는 모두 주 봉우리보다 ⊖(“오른쪽”) 쪽이다. 이 때, 주 봉우리 전위보다 ⊖인(“오른쪽”) 전위에서는 축적시 주로 전류가 위쪽으로 표류한다. Fig. 5에서 -1.8 V에

서 축적 할 때를 제외하고는 분명한 상향 표류를 관찰할 수 있다. 이 현상은 -1.8 V에서 축적 할 때에는 나타나지 않고 전류가 약간 아래쪽으로 표류한다. 이러한 현상은 반전 봉우리의 생성경로와 메커니즘을 이해하는 데 큰 역할을 할 수도 있다.

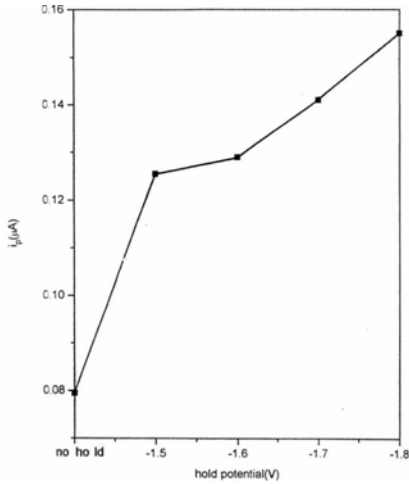


Fig. 6. Dependence of the inverted peak current with varying hold potential. Data from Fig. 5.

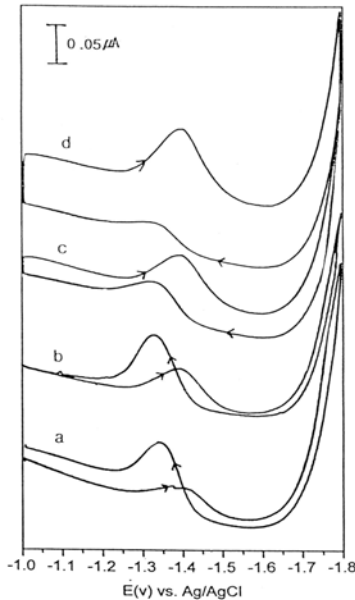
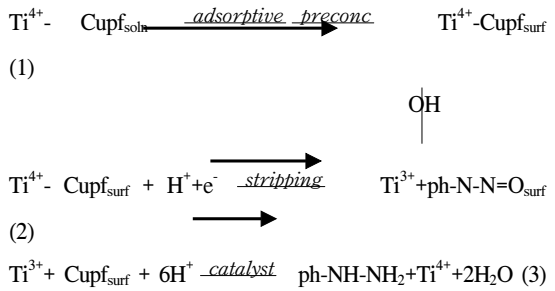


Fig. 7. The effect of scan rate : (a) 10 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 50 mV/s, (d) 100 mV/s on the inverted peak current at hold potential -1.8 V.(30sec) Other conditions are same as Fig. 5.

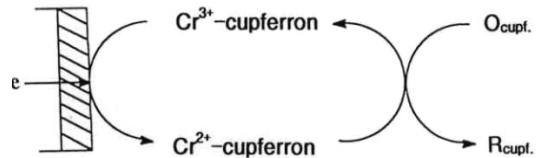
Fig.7은 -1.8 V를 시작 전위로 30초 동안 축적하여 주사 속도를 변화시키면서 얻은 순환 전압전류 곡선으로, 주사 속도가 빨라질수록 반전 봉우리의 전류값은 감소한다.

생성 메커니즘 흡착과 촉매과정의 이중효과에 의하여 미량의 티타늄을 정량한 Baoxian²⁵등은 다음과 같은 메커니즘을 제안하였다.



즉 (2), (3)의 순환 촉매 반응 (EC' 메커니즘^{22~24})이 예민도를 증가시킨다고 보고하였다. 그러나 이 반응에 대해 확실한 증거를 제시하지 못하였다.

느린 주사속도에서 생성되는 반전 봉우리의 특성과 Czac²²의 EC' 메커니즘의 그림에 Cr-Cupferron계를 적용시켜 다음과 같은 생성경로를 구성해 보았다.



위의 생성 경로를 통해 보는 바와 같이, 먼저 축적 시간동안 Cr³⁺는 쿠페론과 함께 즉시 Cr³⁺-cupferron의 착물을 만들어 흡착되며, 이것은 전극으로부터 전자를 받아 Cr²⁺-cupferron으로 환원된다. 이것이 시작 전위로부터 음전위로 주사했을 때 나타나는 주 봉우리이다. 그리고 이 Cr²⁺는 쿠페론에 의해 다시 산화되면서 전극으로부터 받은 전자를 내어놓게 되며, 이 전자를 받아 쿠페론은 환원하게 된다. 즉, 크롬은 쿠페론의 환원반응을 일으키도록 전극으로부터 전자를 전달하는 촉매로 작용하는 것이다. pH 9.48을 갖는 1 mM borax 용액에서의 쿠페론의 환원형은 그 음이온형으로, C₆H₅-N(NH₂)O⁻이다. 반응은 순환하여 이루어지게 되며,

이 연쇄반응에 의해 주 봉우리의 전류가 커지게 된다. 반전 봉우리는 촉매 작용의 결과로 나타나는 것으로서 이에 대한 메커니즘은 더 연구해 볼 가치가 있다.

크롬의 정량 Fig. 8은 DPCSV를 이용하여 이 최적 조건에서 1분 축적하여 얻은 크롬의 농도에 따른 전류 증가 결과이다. 1×10^{-10} M의 크롬에서부터 측정 가능한 봉우리가 나오게 되며, 이는 농도에 따라 비례하여 커지게 된다. 그리고 Fig. 9에서처럼 검량선을 작성할 수 있다. 이를 통해 크롬을 정량할 때의 검출 한계를 구할 수 있다. 검출 한계는 검량선으로부터 이론적인 y (전류)값과 실제 y (전류)값들 사이에서 생기는 오차의 표준편차에 대해 3배를 하여 구한다. 이 검량선의 식은 $y=0.08736x+0.00588$ 이며, y 절편($=0.00588$)은 크롬의 농도(x)가 0일 때의 값(blank 농도)으로서, y_B 라 한다. 이 때 검출 한계는 이 y_B 에 $3S_B$ 를 더하여 준 $y(=y_B+3S_B)$ 값에 대한 x 값에 일치한다. 여기서 S_B 는 검량선의 y 값과 실제 y 값과의 표준편차를 말하며, 크롬의 정량에서는 0.000936 이 나왔다.

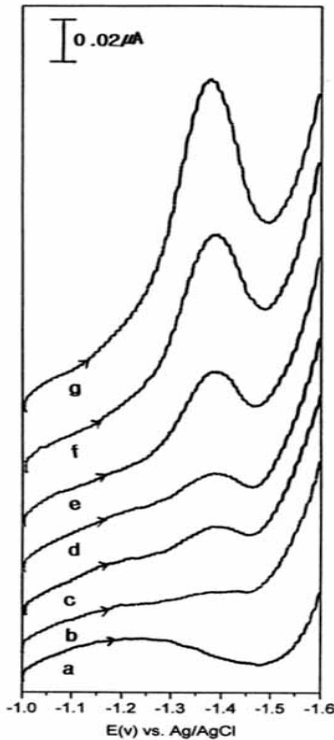


Fig. 8. Voltammograms for solutions of increasing Cr concentration. (a) 1 mM borax, (b) 0.1 mM cupferron, (c) 1×10^{-10} M Cr, (d) 5×10^{-10} M

Cr, (e) 1.1×10^{-9} M Cr, (f) 5×10^{-9} M Cr, (g) 1×10^{-8} M Cr. Scan rate 20 mV/s.

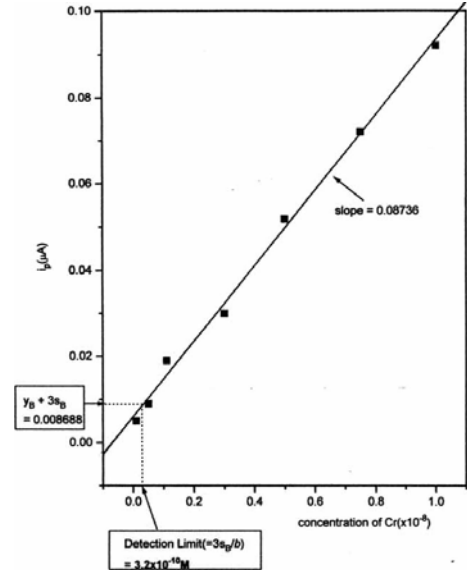


Fig. 9. Determination of detection limit from a linear calibration plot. Data from Fig. 8.

$y(=y_B+3S_B=0.008688)$ 의 값을 검량선의 식에 대입하여 나오는 x 의 값은 $3S_B/b$ (b =기울기)와 일치한다. 이 방법으로 계산한 크롬의 검출 한계는 3.2×10^{-10} M이다.

4. 결론

순환 전압전류법으로 크롬-쿠페론 착물의 전기화학적 행동을 조사하였다. 낮은 주사속도의 순환 전압전류 곡선에서 역주사시 반전된 환원 봉우리(inverted peak)가 생기는데 이는 기질 쿠페론에 대한 크롬-쿠페론의 촉매 작용에 의한 EC'과정으로 설명할 수 있다. 이 반전 봉우리의 행동을 여러 파라미터를 변화시키면서 조사하였다.

최적 조건은 1 mM borax, 0.1 mM 쿠페론의 용액에서 축적 전위 -1.8 V, 주사 속도 20 mV/s였다. 이 조건에서 주 봉우리를 이용하여(DPCSV) 얻은 크롬의 검출 한계는 3.2×10^{-10} M이다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Y. Wang and K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, **425**, 183(1997)
2. K. Rajeshwar and J. G. Ibranz, *Environ. Electrochemistry*, Academic press, 27(1997)
3. M. Speling, S. Xu and B. Welz, *Anal. Chem.*, **64**, 3101(1992)
4. A. M. Dobney and G. M. Greenway, *Analyst*, **119**, 293(1994)
5. S. A. Katz and H. Salem, *J. Appl. Toxicol.*, **13**, 217(1993)
6. Z. Gao and K. S. Siow, *Electroanal.*, **8**, 602(1996)
7. W. G. Bryson, M. C. Goodall, *Anal. Chim. Acta.*, **124**, 391(1981)
8. H. Hoshino and T. Yotsuyanagi, *Anal. Chem.*, **57**, 625(1985)
9. T. G. Dzubay and R. K. Stevens, *Environ. Sci. Tech.*, **9**, 663(1975)
10. N. S. Nogar and R. C. Estler, *Anal. Chem.*, **64**, 465(1992)
11. K. Yokoi, C. M. G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **245**, 167(1991)
12. N. Tanaka and T. Ho, *Bull. Che. Soc. Jpn.*, **38**, 1043(1996)
13. M. A. Ghandour, S. A. El-Shatoury, A. M. M. Aly and S. M. Ahmed, *Anal. Lett.*, **29**, 1431 (1996)
14. V. V. Deagic, W. V. Gary, N. Kanji and E. Z. Dick, *Microchem.*, **57**, 86(1997)
15. D. Olga, S. Silvia and A. M. Julia, *Electroanal.*, **11**, 1273(1999)
16. J. Wang, B. Tian and J. Lu, *Talanta*, **39**, 1273(1992)
17. J. Wang, J. Lu and R. Setiadju, *Talanta*, **40**, 351(1993)
18. Joseph Wang, J. Lu, D. Luo, Jianyan Wang and B. Tian, *Electroanal.*, **9**, 1247(1997)
19. J. Wang and R. Setiadju, *Anal. Chim. Acta.*, **264**, 205(1992)
20. J. Wang, J. Lu and R. Setiadju, *Electroanal.*, **5**, 319(1993)
21. J. Wang, J. Lu and K. Olsen, *Analyst*, **117**, 1913(1992)
22. M. Z. Czae and J. Wang, *Talanta*, **50**, 921~928(1999)
23. (a) I. M. Kolthoff, P. Madar, *Anal. Chem.*, **42**, 1762(1970)
(b) S. G. Mairanovskii, *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 69(1963)
24. M. Boussemart, C. M. G. van den Berg and M. Ghaddaf, *Anal. Chim. Acta.*, **262**, 103(1992)
25. Y. Baoxian and Y. Shuxun, *Talanta*, **41**, 537(1994)