

루테늄-쿠페론의 전기화학적 행동 및 응용

권영순* · 박소영

가톨릭대학교 화학과

(2004. 7. 27. 접수, 2004. 10. 8 승인)

Electrochemical behavior and Application of Ruthenium-Cupferron Complex

Young-Soon Kwon* and So-young Park

Department of Chemistry, Catholic University, Kyonggi-Do, Korea

(Received Jul. 27, 2004, Accepted Oct. 8, 2004)

요 약 : 순환 전압전류법을 이용하여, 1 mM 인산염 완충용액에서 루테늄-쿠페론 착물의 전기화학적 행동을 살펴보았다. 루테늄 정량의 최적 조건은 1 mM 인산염 완충용액 (pH 6.0), 0.1 mM 쿠페론의 용액에서 주사속도는 100 mV/s 이었다. 이 조건에서 농도 변화에 따른 선형 주사 전압곡선의 환원 봉우리 전류변화를 이용하여 얻은 루테늄의 검출 한계 (3σ)는 1.2×10^{-7} M 이다.

Abstract : Cyclic voltammetry was used for elucidating the electrochemical behavior of Ru-cupferron complex in 1 mM phosphate buffer. The optimal conditions of ruthenium were found to be 1 mM phosphate buffer solution (pH 6.0) containing 0.1 mM cupferron, scan rate of 100 mV/s. By using the plot on the reduction peak currents of linear scan voltammograms vs. ruthenium concentration, the detection limit (3σ) was 1.2×10^{-7} M.

Key words : Electrochemical behavior, Ru-Cupferron complex

1. 서 론

백금족 금속 (PGMs; platinum group metals: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)들은 희귀성과 산업적 중요성으로 인하여 이들 금속의 미량정량은 중요한 연구과제이다. 백금족 원소의 미량 정량방법은 모두 이 원소들의 두드러진 특성인 매우 큰 촉매 활성도를 이용하는 것이다. 촉매 반응 속도법 (catalytic kinetic methods, catalymetry), 촉매

전압전류법 (catalytic voltammetry)이 그것이다. 지시반응 (indicator reaction)이 전극반응 (electrode reaction)이거나 또는 전극반응을 포함하는 경우에는 반응속도가 바로 전류이므로 반응속도를 매우 쉽고 정밀하게 측정할 수가 있다. 촉매의 양 (즉 백금족의 양)에 따라 변하는 반응속도를 측정해야 하는 촉매 반응 속도법은 경우에 따라서는 매우 예민한 정량수단이 되기도 하지만 실험조작 수행상의 까다로움과 어려움으로 인하여 실용성의 한계를 나타낸다.^{1,2}

지금까지 백금^{3,4,11}, 로듐^{5,6}, 루테늄^{7,8,9}, 오스뮴¹⁰ 등의 백금족 금속의 극미량 분석 대부분은 수소 촉매 전압전류법으로 수행되었다. 백금과 로듐은 촉매 전류를

* Corresponding author

Phone : +82+(0)32-340-3335 Fax : +82+(0)32-340-3335

E-mail : kwonys@catholic.ac.kr

주는 대표적 금속으로 금속으로는 최저의 검출한계로 정량 가능한 금속이다.¹² 루테늄은 오스뮴과 마찬가지로 여러 산화상태를 가지기 때문에 많은 착물을 만들어 낸다. 따라서 정량분석이 매우 복잡하고 만족스러운 방법을 찾기가 어렵다. 이런 이유로, 전기화학적 방법을 이용하여 루테늄을 미량까지 정량한 보고는 많지 않다.

백금족 내에서 촉매 활성도가 가장 큰 루테늄의 경우 촉매반응속도가 가장 예민한 것(검출한계 3×10^{-12} M)^{13,14} 으로 알려졌으나 촉매전압전류법으로는 높은 감도를 얻지 못하였다. 균일 촉매전류(EC)법에서 산화제로 히드록실아민¹⁵, 루비안산¹⁶을 썼을 때 검출한계는 각각 5×10^{-7} M과 1×10^{-6} M에 불과하였다. 촉매 수소 전류를 측정하는 방법에서도 용액 조성(무기산 염과 무기산의 농도)에 따라 다르기는 하나 평균 10^{-8} M 정도이었다.^{17,18} 최근에 이르러 가장 예민한 전기화학 분석법으로 알려진 흡착 벗김 분석법에 의한 검출한계도 5.0×10^{-8} M이었다.¹⁹

최근 쿠페론이 금속의 흡착 벗김 분석법에서 매우 유용하게 사용되고 있다. 이때 분석되는 금속은 바나듐²⁰, 알루미늄²¹, 크롬²², 우라늄^{23,24}, 철²⁴, 비스무스²⁵, 티타늄²⁶, 몰리브덴²⁷등이다. 정량한계는 10^{-9} M부터 10^{-12} M 까지로, 쿠페론이 금속과 착물을 형성하여 수은 전극에 흡착되는 원리를 적용한 것이다. 그러므로 리간드의 역할을 수행하는 쿠페론을 이용하여 금속의 미량 분석을 시도하였으나 아직까지 백금족 원소 중에서는 오스뮴 이외에는²⁸ 연구되어진 바가 없다. 본 연구에서는 적당한 조건에서의 루테늄-쿠페론 착물의 순환 전압전류 곡선을 통해 전기화학적 특성을 알아보고 이를 정량에 이용할 수 있는지 연구하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

전 실험과정을 EG&G Princeton Applied Research의 Model 264B Polarographic Analyzer/Stripping Voltmeter를 사용하였다. EG&G PAR Model 303A Static Mercury Drop Electrode의 Hanging Mercury Drop Electrode(HMDE)를 작업전극으로 사용하였고, 컵에는 EG &G PAR Model 305를, 기록기는 Model RE0150를 사용하였다. HMDE는 중간크기이고 1방울의 표면적은 0.017 cm^2 이다.

2.2. 시 약

루테늄(III)은 염산을 포함하는 표준 용액(Fluka)을 묽혀서 사용하였다. 지지 전해질은 1 mM 인산염 완충용액(pH 6)을 사용하였고, 0.1 mM 쿠페론(Aldrich)은 실험직전에 만들어 사용하였다. 모든 실험과정에는 Milli-Q water purification system을 통과한 증류수(비저항 $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)를 사용하였다. 시료를 셀에 첨가한 후 산소를 제거하기 위해 질소 가스(한국 산업 가스, ultra-pure carrier grade)를 사용하였다. 본 실험에 사용한 모든 셀과 자석 컵은 6 M 질산에 24시간 이상 담겨 있던 것을 증류수로 깨끗이 씻어서 사용하였다.

2.3. 실험과정

지지 전해질인 완충용액 10.0 mL를 셀 용기에 넣고 질소 가스를 8분간 통과시켜 산소를 제거했다. 새로운 수은 방울을 매달고 일정한 주사속도로 초기전위에서 시작하여 끝점 전위까지 주사하여 바탕 순환 전압전류 그림을 얻었다. 0.1 mM의 쿠페론을 셀에 넣고 다시 8분간 질소를 통과시켰다. 그리고 같은 방법으로 순환 전압전류 곡선을 얻었다. 여기에 루테늄 표준용액을 일정량씩 가한 다음 다시 질소 가스를 8분간 통해준 후 같은 방법으로 순환 전압전류 곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

루테늄-쿠페론 착물의 전기화학적 거동을 살펴보기 전에 쿠페론이 존재하지 않는 인산염 완충용액(1 mM, pH 6)에서 순환 전압전류 곡선(CV)을 통하여 루테늄의 산화 환원 거동을 살펴보았다. Fig. 1b에서 보면 루테늄 농도가 6×10^{-6} M 일때 -1.0 V와 -1.2 V 근처에서 복잡한 환원 봉우리가 나타남을 볼 수 있다.

Fig. 1c는 Fig. 1b와 같은 조건에서 1×10^{-4} M의 쿠페론을 포함하는 6×10^{-6} M 루테늄의 순환 전압전류 곡선으로 두개의 환원 전류 봉우리($E_{p1} = -0.78 \text{ V}$, $E_{p2} = -1.0 \text{ V}$)가 커짐을 볼 수 있다. 농도가 1×10^{-6} M 이하로 되면 E_{p1} 만 선명하게 볼 수 있어 이 봉우리를 정량에 이용할 수 있다. 이 봉우리는 농도가 묽어질수록 음의 방향으로 이동한다. (ex. 6×10^{-6} M Ru 경우 -0.78 V 정도이나 4×10^{-6} M Ru 경우 0.09 V 정도 음의 방향으로 이동한다.)

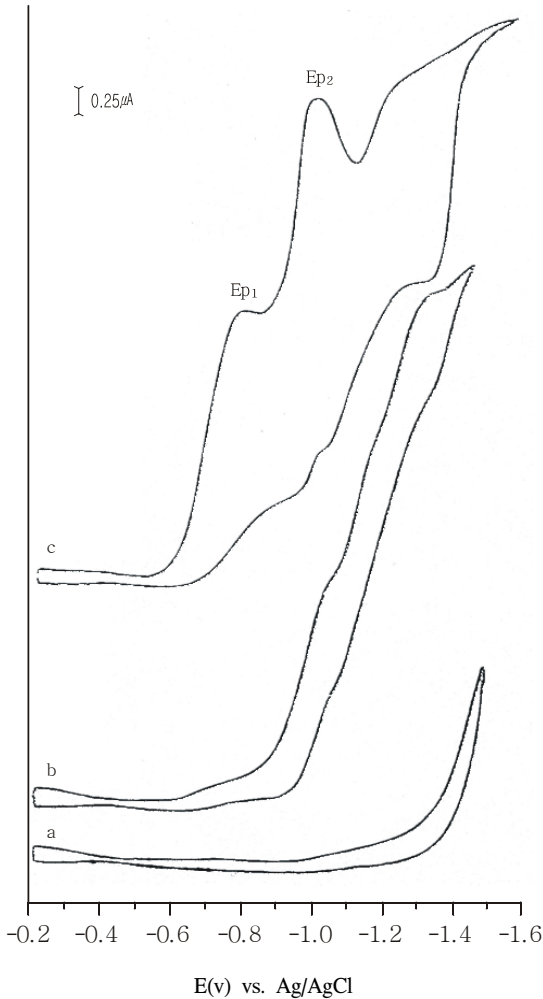


Fig. 1. Cyclic voltammograms of ruthenium in 1 mM phosphate buffer (pH 6).
 a) 1 mM phosphate buffer (pH 6).
 b) 6×10^{-6} M Ruthenium, Scan rate 100 mV/s.
 c) (b)+ 1×10^{-4} M Cupferron, Scan rate 100 mV/s.

Fig. 2는 쿠페론 농도의 변화에 따른 봉우리 전류와 전압의 변화를 보여주고 있다. 쿠페론이 농도가 1×10^{-4} M 일 때 가장 전류 값이 크고 환원 봉우리 전위 (E_p)는 쿠페론 농도가 증가할수록 음의 방향으로 이동함을 알 수 있다.

Fig. 3은 쿠페론 농도가 1×10^{-4} M 인 1 mM 인산 완충용액 (pH 6)에서 루테늄의 농도를 8×10^{-7} M로 고정하고 측정된 반복 순환 전압전류 곡선이다. 반복 횟수가 증가할수록 (3~5 거의 일정) 환원 봉우리 전류가

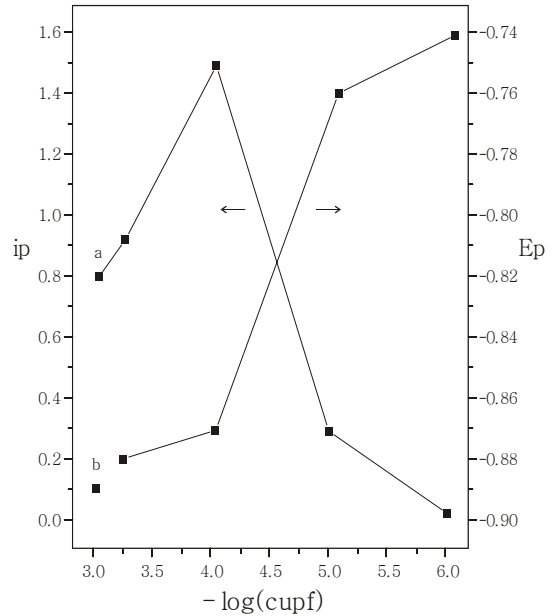


Fig. 2. Effect of cupferron concentration on the first peak current (a) and potential (b) in 4×10^{-6} M Ruthenium in 1 mM phosphate buffer (pH 6), Scan rate 100 mV/s.

감소하므로 전기화학 반응의 환원 생성물은 바로 탈착됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 1×10^{-4} M의 쿠페론과 4×10^{-6} M의 루테늄을 포함하는 용액의 pH를 3에서 9까지 변화시켰을 때의 순환 전압전류 곡선의 변화와 전류변화를 도시하였다. pH가 증가하면 첫 번째 봉우리 전류가 (i_{p1}) 점차적으로 증가하여 pH 6이 되면 $1.8 \mu\text{A}$ 의 값을 갖게 되나 그 이상이 되면 전류는 오히려 감소하는 현상을 보인다. 그러나 i_{p2} 는 pH가 증가할 수록 계속 감소한다. Kolthoff²⁹의 실험값에 의하면 쿠페론의 촉매전류는 pH 6에서 최대 값을 갖는 것을 알 수 있는데 그 결과는 오스뎀-쿠페론 착물과²⁸ 본 실험에서 i_{p1} 이 pH 6에서 가장 큰 전류 값을 갖는 것과 일치한다.

주어진 조건에서 루테늄 농도를 8×10^{-7} M로 고정시키고 주사 속도를 변화시켰을 때 순환 전압전류 곡선의 변화를 측정해 본 결과, 첫 번째 환원 봉우리 전류는 주사 속도가 증가함에 따라 증가하며 (Fig. 5) 봉우리 전류가 주사 속도 $v^{1/2}$ 에 선형적으로 증가하는 것으로 보아 전류가 확산 지배적임을 알 수 있다. 두 번째 봉우리 전류는 주사속도가 증가하면 감소한다.

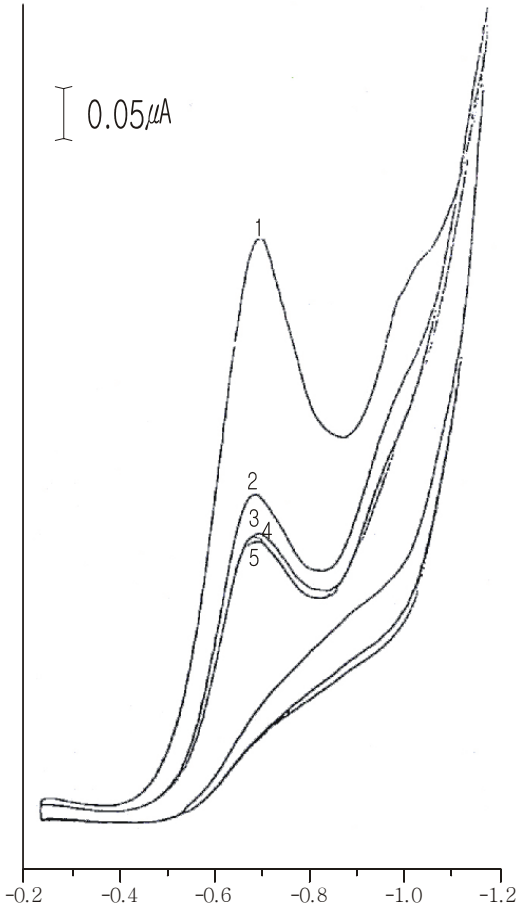


Fig. 3. Repeitive cyclic voltammograms obtained for 8×10^{-7} M ruthenium in 1 mM phosphate buffer (pH 6) containing 1×10^{-4} M cupferron, Scan rate 100 mV/s.

최적조건인 1×10^{-4} M 쿠페론을 포함하고, 1 mM 인산염 완충용액 (pH 6)에서 루테늄 농도를 8×10^{-7} M로 고정시키고 축적시간을 변화시키면서 선형 주사 전압 전류 곡선을 그려본 결과 주사속도 20 mV/s(A)와 100 mV/s(B)의 두 경우 모두 축적시키지 않는 경우가 선명한 두개의 봉우리를 볼 수 있다. 그리하여 축적시키지 않고 선형주사(100 mV/s)로 농도를 변화시켜 그린 검정곡선이 Fig. 6이다. 검출 한계는 검량선으로부터 이론적인 y (전류)값과 실제 y (전류)값들 사이에서 생기는 오차의 표준편차에 대해 3배를 하여 구한다. 이 검량선의 식은 $y=0.05373x + 0.08955$ 이며 y 절편(=0.08955)은 루테늄의 농도(x)가 0일 때의 값 (blank 농도)으로서, y_B 라 한다.

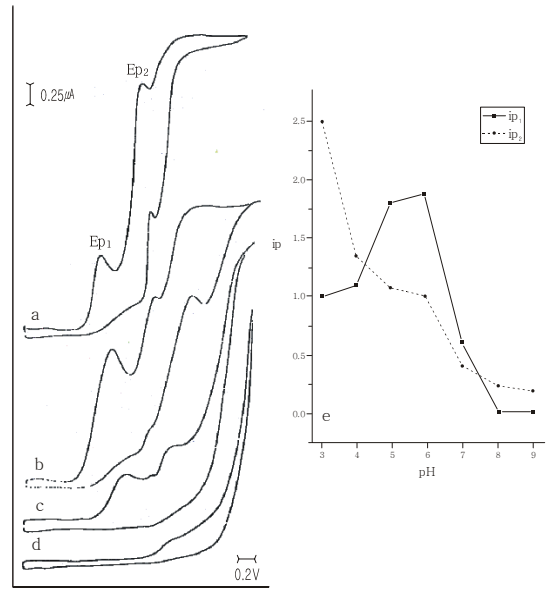


Fig. 4. Cyclic voltammograms obtained for 4×10^{-6} M ruthenium at different pH, 3(a), 5(b), 7(c) and 9(d). scan rate 100 mV/s, initial potential -0.2 V, electrolyte: 1 mM phosphate buffer containing 1×10^{-4} M cupferron. (e): effect of pH on the peak current.

이 때 검출 하계는 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 0.02106 이다.

y ($=y_B+3s_B=0.15273$)의 값을 검량선의 식에 대입하여 나오는 x 값은 $3s_B/b$ ($b=기울기$)와 일치한다. 이 방법으로 얻을 수 있는 루테늄 정량의 검출 한계는 1.2×10^{-7} M 이다. 이 검출한계는 다른 방법^{4,30}에 비하여 예민도가 그리 좋은 것은 아니나 이 연구의 의미는 다른 금속이온(V, Al, Cr, Fe, Bi, Ti, Mo)의 정량에 리간드와 촉매로 사용되는 쿠페론을 백금족 원소인 루테늄에 처음으로 사용하여 전기화학적 행동을 살펴보고 정량을 시도한 점이다.

4. 결론

리간드와 촉매 역할을 동시에 한다고 알려진 쿠페론을 백금족 원소인 루테늄에 적용한 결과는 다음과 같다.

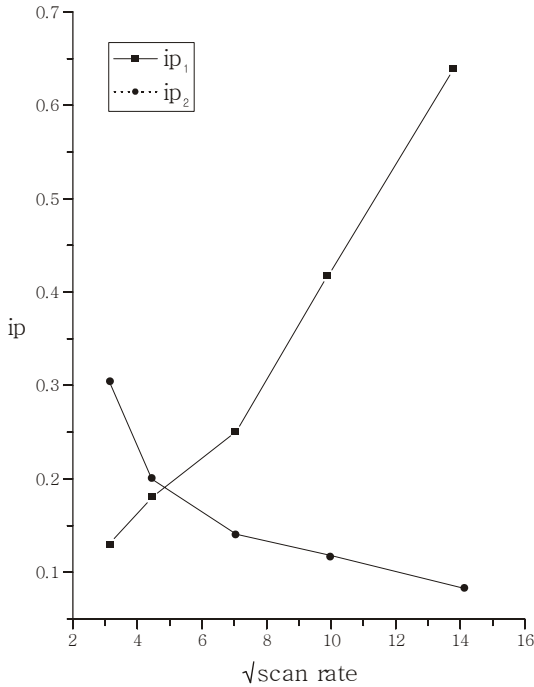


Fig. 5. Effect of scan rate(\sqrt{v}) on the peak current. Date from the cyclic voltammograms obtained for 8×10^{-7} M ruthenium at different scan rate in 1 mM phosphate buffer (pH 6) containing 1×10^{-4} M cupferron.

- 1 mM phosphate buffer (pH 6.0)에 Ru(III)농도가 6×10^{-6} M이 되게 가하면 -0.7 V 와 -1.0 V 근처에 파가 생기고, 이 용액에 쿠페론을 1×10^{-4} M이 되게 가하면 두 개의 봉우리 ($E_{p1} = -0.78$ V, $E_{p2} = -1.0$ V) 전류가 커진다 (ip_1 의 경우 6배정도). Ru 농도가 묽어지면 (10^{-6} M 이하) E_{p1} 만 선명하게 볼 수 있어 이 봉우리를 정량에 이용한다. 백금족 원소 중 오스뮴(Os)이 존재하면 루테늄과 봉우리 위치가 비슷하여 서로 분리 정량 할 수가 없다. 그리하여 실제 시료를 다룰 경우 미리 분리하여 실험해야 한다.
- pH가 증가하면 두 봉우리가 음전위쪽으로 이동한다. ip_1 은 pH가 증가할수록 커지다가 pH 6에서 가장 크며 다시 감소하고 ip_2 는 pH가 증가할수록 감소하여 pH 9 정도에서는 나타나지 않는다.
- ip_1 은 $v^{1/2}$ 에 비례하는 확산전류이고 ip_2 는 주사속도가 커지면 전류가 감소하는 촉매전류이다.
- 첫 번째 봉우리 전류는 농축효과가 적고, 두 번째

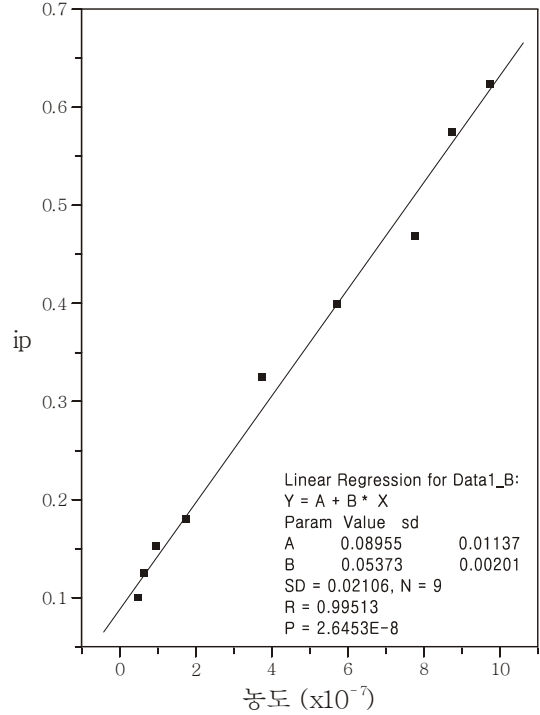


Fig. 6. Calibration plot of ruthenium in 1 mM phosphate buffer (pH 6) containing 1×10^{-4} M cupferron. Tacc=0, scan rate 100 mV/s.

봉우리 전류는 20 sec 하면 3배 정도 증가하나 다음 봉우리에 묻혀버린다. 그러므로 흡착 측정하지 않고 LSV로 실험한 결과 검출한계 (3 σ)가 1.2×10^{-7} M이다.

5. 다른 정량 방법¹⁰에 비해 예민도가 증가하지는 않았지만 백금족 원소들 중 하나인 루테늄에 쿠페론을 리간드로 사용하여 전기화학적 행동을 조사하고 정량을 시도하였다.

참고 문헌

1. K.B. Yatsimirskii and L.P. Tikhonova, *Talanta*, **34(1)**, 69(1987).
2. J. Jhiliang and Q. Chen-zhen, *Electroanal.*, **5**, 535(1993).
3. (a) I.M. Kolthoff, P. Madar, *Anal. Chem.*, **42**, 1762(1970).

- (b) S.G. Mairanovskii, *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 69(1963).
4. H. Freiser and Z. Zhao, *Anal. Chem.*, **58**, 1498 (1986).
5. T.K. Hong, M.Z. Czae, C. Lee, Y.S. Kwon and M.J Hong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 1035(1994).
6. M.Z. Czae, C. Lee, T.K. Hong, Y.S. Kwon and M.J Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **39**, 35(1995).
7. M. El Guebely, *Anal. Chim. Acta.*, **15**, 580 (1956).
8. 김소진, 권영순, *가톨릭대학교 논문집*, **2**, 249 (1995).
9. M.Z. Czae, Y.S. Kwon and S.J. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **41**, 246(1997).
10. Y.S. Kwon, S.J. Kim and M.Z. Czae, *Anal. Sci. and Tech.*, **10**, 114(1997).
11. J. Wang, M.Z. Czae, J. Lu and M. Vuki, *Microchem. J.*, **62**, 121(1999).
12. C. Leon, H. Emos, P. Ostapczuk and K. Hoppstock, *Anal. Chim. Acta.*, **99**, 356(1999).
13. K. B. Yatsimirskii and L. P. Tikhonova, *Talanta*, **34**(1), 69-75(1987).
14. J. Jhiliang and Q. Chen-zhen, *Electroanalysis*, **5**, 535-537(1993).
15. E. Wang and W.Sung, *Acta Chimica.Sinica.*, **31**(5), 384(1965).
16. J. Hojman, A. Stefabivic and B. Stankovic, *J. Electronal. Chem.*, **30**, 469-480(1971).
17. J. P. Buckley, *Anal. Chim. Acta*, **52**, 379-381 (1970).
18. E. Wang and W.Sung, *Scientia Sinica*, **15**(5), 645-655(1996).
19. R. Palaniappan and T.A. Kumar, *Analyst*, **118**, 293-296(1993).
20. K. Jiao, W. Jin and H. Metzner, *Anal. Chim. Acta.*, **260**, 35(1992).
21. J. Wang, J. Lu and R. Setiadju, *Talanta*, **40**, 351(1993).
22. J. Wang, J. Lu and K. Olsen, *Analyst*, **117**, 1913(1992).
23. J. Wang and Setiadju, *Anal. Chim. Acta.*, **264**, 205(1992).
24. J. Wang, J. Lu, D. Luo, Jianyan Wang and B. Tian, *Electroanal.*, **9**, 1247(1997).
25. J. Wang, J. Lu and R. Setiadju, *Electroanal.*, **5**, 319(1993).
26. Y. Baoxian and Y. Shuxun, *Talanta*, **41**, 537 (1994).
27. K. Jiao, W. Jim and H. Metzner, *Anal. Chim. Acta.*, **260**, 35(1992).
28. Y.S. Kwon, M.Y. Chong, *Anal. Sci. and Tech.*, **16**(3), 198(2003).
29. I.M. Kolthoff and A. Liberti, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1885(1948).
30. S.I. Ginzburg, N.A. Ezerskaya, I.V. Prokof'va, N.V. Fedorenko, V.I. Shlenskaya, N.K. Bel'skii, *Analytical Chemistry of Platinum metals*; Wiley, New York, 1975.