

뒤집힌 촉매수소 전류 봉우리를 이용한 로듐의 정량

권영순* · 임경희

가톨릭대학교 화학과

(2003. 2. 25. 접수, 2003. 5. 27 승인)

Determination of Rhodium by Inverted Catalytic Hydrogen peak as Analytical peak

Young-Soon Kwon*, Kyong-Hee Lim

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

(Received Feb. 25, 2003, Accepted May. 27, 2003)

요 약 : 새로운 종류의 벗김전압전류법, 즉 전도된 촉매 벗김전압전류법 (IC₁SV)을 소개한다. 염산 용액에서 로듐-포름알데히드 착물은 역주사 동안에 환원전류 봉우리 즉 전도된 촉매수소 봉우리가 생긴다. 이 전도된 봉우리의 특징을 조사하고 이 봉우리를 분석 봉우리로 이용하여 결정된 검출한계는 1.2×10^{-10} M (촉적시간 50초)이었다. 최적 실험 조건은 0.015% (W/V) HCHO-0.42 M HCl, 농축전위 -1.1 V, 주사속도 100 mV/s이다.

Abstract : A new type of stripping voltammetry, inverted catalytic stripping voltammetry IC₁SV, is introduced. The rhodium-formaldehyde complex in hydrochloric acid gives an inverted catalytic hydrogen peak (reduction current peak during positive-going scan). The characteristics of the inverted peak were studied. By using the peak as analytical peak the detection limit of 1.2×10^{-10} M Rh (50s preconcentration) can be reached at the optimal conditions: 0.015% (W/V) HCHO-0.42 M HCl; accumulation potential, -1.1 V; scan rate, 100 mV/s.

Key words : Inverted Catalytic Hydrogen peak rhodium.

1. 서 론

백금족 원소(PGMs; platinum group metals; Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)들은 희귀 원소로서 공업 분야와 자동차 배기가스 변환기에 촉매와 의약품 약제로 많이 사용되는 귀금속이어서 이들 금속의 미량 정량은 중요한 연

구과제가 되고 있다. 특히 로듐은 이 중에서 가장 고가인 전략금속으로 지난 30여년 동안 주로 사회주의 권에서 많은 연구가 이루어졌다.¹⁻³

촉매전압전류법은 사전 농축기법과 더불어 감도 향상 즉 검출한계를 낮추는데 큰 몫을 담당하는 매우 요긴한 전기분석법이다.^{4,5}

전압-전류법이 현재까지 알려진 가장 훌륭한 분석 기법(감도, 정확성, 비용, 용이성 등에서)으로 인정받는 것도 실은 이 촉매 (bioanalyte인 경우에는 효소⁶)작용의 역할에 힘입은 바 크다. 지금까지 백금족 금속의

* Corresponding author

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

E-mail : kwonys@catholic.ac.kr

극미량 정량 대부분은 촉매 수소 전류법으로 이루어졌다. 이 촉매 수소전류 (catalytic hydrogen current)법도 촉매제로 작용하는 표적 분석물인 금속 M과 리간드 L과의 착물 (M^0L)에서 활성자리의 위치에 따라 전기 촉매과정과 Bridicka Current형⁷(BC)으로 구분된다. 백금,^{8,15} 로듐,^{9,10} 루테튬,^{11,12,13} 오스뮴¹⁴ 중에서 Ru과 Os의 검출한계가 높은 것은 BC과정의 경로로 촉매 전류가 주어지기 때문이다. 백금과 로듐은 전기촉매경로를 통해 촉매전류를 주는 대표적 금속으로 지금까지 금속으로는 최저의 검출한계로 정량 가능한 대표적 표적 분석물이다.¹⁶

로듐 금속과 이의 미량정량의 중요성은 특히 최근에 이르러 강조되고 있다.^{17,18}

로듐 정량의 감도는 90년대 이전까지는 별로 좋지 못하였다. 여러 방법에서의 검출한계를 보면 다음과 같다: NaCl-HCl계¹⁹에서 2×10^{-7} M 까지, KCl-HCl계²⁰에서 1×10^{-8} M 까지 그리고 cycteine이 포함된 ammonia 완충용액²¹에서 2×10^{-9} M에 머물렀다. 근래에 이르러 백금 공존하에서 3.2×10^{-11} M 까지 낮출 수가 있었다.¹⁰ 또한 0.42M HCl-0.008% HCHO 용액에서 흡착 벗김법을 이용하여 2×10^{-12} M 까지로 낮출 수 있었다.⁹

Leon¹⁶은 0 V 와 -0.8 V에서 두 번 측정시키고 실험 조건 (0.6 M H₂SO₄, 0.2 M HCl, 1.2 mM NH₂NH₂, 0.6 mM HCHO)을 조절하여 Pt를 1.1×10^{-13} M 까지 로듐을 5.4×10^{-14} M 까지 분석이 가능함을 보고하였다.

Rh-HCl-formaldehyde 계는 선택성이 뛰어나고 매우 큰 촉매전류를 줄 뿐 아니라 순환 전압전류 곡선(CV)에서 반전 봉우리를 준다. 역주사에서 정상적인 산화전류 대신 환원전류(반전봉우리)가 나타난다. 이러한 CV에서의 반전 봉우리 현상은 유기화합물의 전기화학적 환원(예를 들어 수은 전극에서 1-iododecane²²과 2,3,5-trilpdobenzoic acid²³의 환원)에서 보고된 바 있다. 또한 이 반전 봉우리는 주로 귀금속 전극²⁴(Au, Pd, Pt, Rh)에서 포름산 이온의 산화반응 같은데서 관찰된다. 반전 봉우리가 생기는 원인은 반응 중간체 즉, 라디칼 중간체의 흡착과 관련된 것으로 설명된다.

수은 전극에서 Pt-formazone착물¹⁹의 CV에서도 작은 반전 봉우리가 관찰된 바 있다. 그러나 이에 대한 메카니즘적 설명이나 연구는 아직까지 별로 알려지지 않았다. 본 논문의 목적은 Rh-formaldehyde착물의 반전 봉우리의 전기화학적 행동을 조사하고 반전 봉우리를 분석 봉우리로 잡아 감도 좋은 분석 방법을 개발하려 한다.

2. 실험

2.1. 기기 및 장치

전 실험과정을 통해 EG & Princeton Applied Research의 Model 362 Scanning Potentiostat를 주로 사용하였다.

EG & G PAR Model 303A Static Mercury Drop Electrode의 Hanging Mercury Drop Electrode(HMDE)를 작업전극으로 사용하였고, 쪼개는 EG & G PAR Model 305를, 기록계는 Model RE0089 X-Y Recorder를 사용하였다. HMDE는 중간크기이고 1방울의 표면적은 0.017 cm^2 이다.

시료를 일정량 취하기 위해서는 10~50 μl , 25~30 μl digital micro transfer pipette를 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

로듐은 1000 ppm stock solution (atomic absorption standard, Junsei Co.)을 묽혀서 사용하였고, 다른 백금족 원소의 표준용액은 Aldrich계의 표준용액 (5 wt% in HCl)을 묽혀서 사용하였다. 포름알데히드와 염산은 따로 만들어 사용하기 직전에 혼합하였다. 모든 실험과정에서는 Milli-Q water system을 통과한 증류수(비저항 18 M Ω cm)를 사용하였다. 시료를 셀에 첨가한 후 산소를 제거하기 위해 질소 가스(한국 산업가스의 질소)를 사용하였다. 본 실험에 사용한 모든 셀과 자석 쪼개는 6 M 질산에 24시간 이상 담겨 있던 것을 증류수로 깨끗이 씻어서 사용하였다.

2.3. 실험과정

일정한 농도의 염산(0.4 M 근방)과 포름알데히드(0.01~0.02%)를 함유한 전해질 용액 10.0 mL를 셀 용기에 넣고 질소가스를 4분간 통과시켜 산소를 제거한다. 새로운 수은 방울을 매달고 일정한 주사속도로 초기전위(-0.7 V, 또는 -1.1 V)에서 시작하여 끝점전위(-1.3 V, 또는 -0.7 V)까지 주사하여 바탕 전압전류 곡선을 얻었다. 여기에 로듐 표준용액 일정량씩을 마이크로 피펫으로 가한 다음 다시 질소가스를 30초 동안 통제한 후 같은 방법으로 전압전류 곡선을 얻는다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반전봉우리 특성

3.1.1. 용액조건

반전 봉우리가 크게 나타나는 용액 조건을 찾기 위해 전해질 용액의 조성을 변화시키면서 순환 전압 전류 곡선 (CV)를 그렸다. (Fig. 1.(a)는 반전 CV의 대표적 모양이다.) 정 방향 (negative-going)으로 주사할 때 -1.18 V 근방에서 비교적 큰 환원 봉우리 (main peak)를 볼 수 있다. 여기에서 관찰되는 특이한 점은 역주사 (positive-going)동안 정상적인 CV에서 나타나는 산화전류 대신에 반전된 환원 전류 봉우리가 -1.03 V 근방에 나타나는 현상이다. 조건만 맞으면 반전 봉우리가 주 봉우리보다 더 커짐을 알 수 있다. 결론적으로 반전 봉우리가 커지는 최적조건은 염산 0.42 M과 포름알데히드 0.015% 임을 알았다. 이제부터의 모든 실험은 이 용액조건에서 행하였다. 염산농도 0.42 M은 주 봉우리를 이용하는 흡착 벗김 전압 전류법⁹에서의 농도와 일치한다. 반면, 포름알데히드는 두 배나 더 진한 농도가 요구되었다.

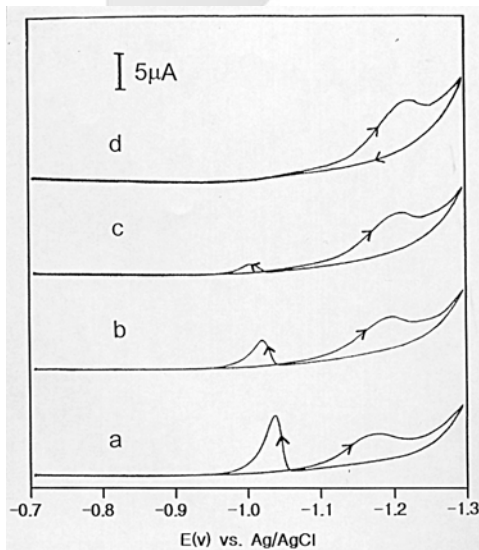


Fig. 1. The effect of scan rate: (a) 20 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 100 mV/s, (d) 200 mV/s on the cyclic voltammograms of a solution containing 60 nM Rh in 0.42 M HCl and 0.015% HCHO. Accumulation time, 0 s.

3.1.2. 주사속도의 영향

반전 봉우리의 주사속도에 따른 CV의 변화 모양을 Fig. 1에 실었다. 주 봉우리는 주사속도가 증가함에 따라 보다 음전위쪽으로 이동하며 그 봉우리 전류의 크기는 증가한다. 반전 봉우리는 주사속도가 커짐에 따라 양전위쪽으로 이동하며 그 봉우리의 전류값은 점점 감소하다가 200 mV/s에서는 완전히 사라진다. 이들 봉우리 전류들의 주사속도 의존성을 보면 (Fig. 2) 이 봉우리 전류는 확산 전류가 아님을 말해준다. 뿐만 아니라 낮은 주사속도에서는 반전 봉우리 전류가 주 봉우리보다 훨씬 크다. 이처럼 주 봉우리보다 큰 환원전류를 주는 반전 봉우리 현상은 로듐-포름알데히드-염산계에서만 찾아볼 수 있는 지금까지 알려진 유일한 현상이다. 이로써 알맞은 조건에서 이 반전 봉우리를 분석용 봉우리로 이용하여 보다 감도 좋고 선택성 좋은 분석방법이 될 것으로 기대 할 수 있다.

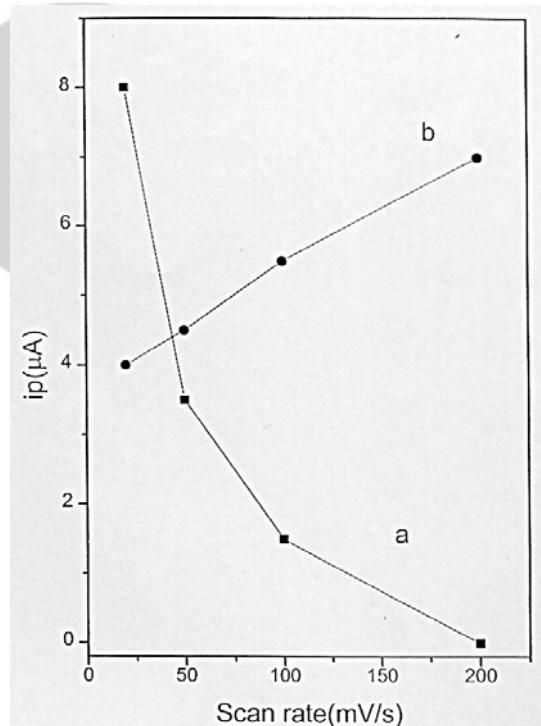


Fig. 2. Dependence of the peak current on the scan rate. (a) inverted peak (b) main peak. Other conditions are as in Fig. 1.

반복 순환전압전류 곡선 (repetitive CV²⁵, not shown here)에서도 반복횟수가 증가할수록 봉우리 전류값이 커지는 현상을 볼 수 있어서 반전 봉우리는 수소 이온 환원의 중간체인 수소 원자 (H)의 표면 흡착농도 (H-H⁰-L)에 의존함을 알 수 있다. 중간체의 흡착 농도를 증가시키는 효과는 주사속도를 느리게 하는 것, CV의 반복 외에 반전 봉우리가 시작되기 전의 전위에서 오랫동안 머물러 이 중간체를 모으는 것이다.

3.1.3. 반전봉우리 키우기

이 예측을 시행하기 위해 전위 (홀드전위), 홀드시간을 변화시키면서 반전 봉우리의 크기를 측정하였다. 그 중 세 결과를 Fig. 3에서 볼 수 있다. 홀드전위의 영향은 Fig. 4에서 쉽게 알아볼 수가 있다.

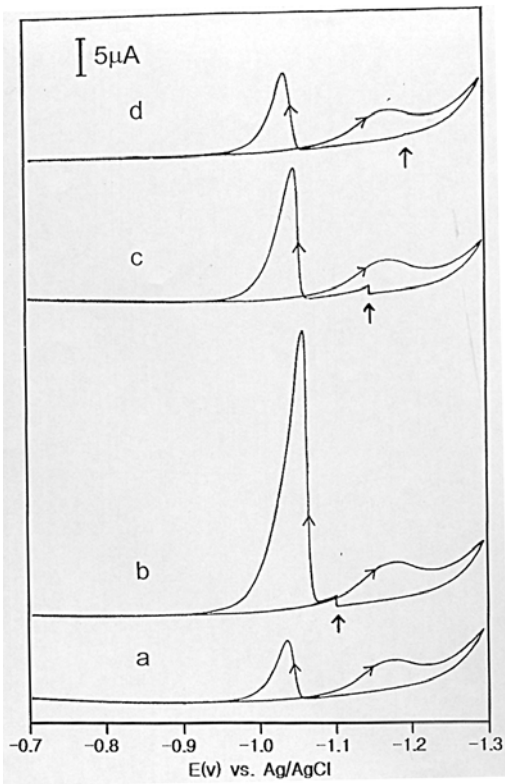


Fig. 3. Cyclic voltammograms for 60 nM rhodium in 0.42 M HCl solution containing 0.015% HCHO, showing the effects of hold potential and hold time on inverted peak. Hold time: (a) 0 s, (b) ~ (d) 15 s, hold potential: at (b) -1.1 V, (c) -1.15 V, (d) -1.2 V; scan rate 20 mV/s.

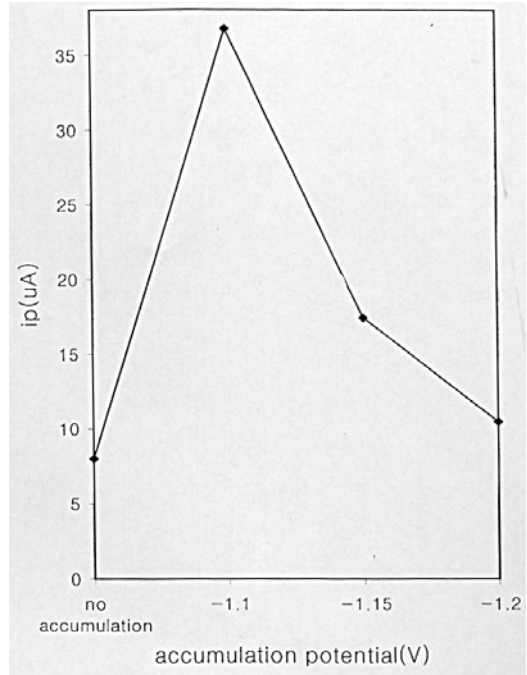


Fig. 4. The effect of hold potential on the inverted peak current. Data from Fig. 3.

-1.1 V가 가장 좋은 홀드전위이다. 더 자세히 알아보기 위해 홀드전위를 주 봉우리 전위의 좌우 두 전위로 잡아 주사속도의 변화 영향을 알아보았다. Fig. 5는 최적 홀드전위인 -1.1 V에서 주사속도를 변화시키면서 얻은 순환 전압전류 곡선이다. 큰 변화는 없지만 주사속도가 100 mV/s일 때가 약간 전류가 크므로 이 점을 최적값으로 선택하였다.

3.1.4. 반전봉우리 키우기

반전 봉우리를 분석 봉우리로 이용하기 위해서는 매우 묽은 용액 범위에서 농도에 비례하며, 재현성 있는 신호전류를 주는 조건을 찾아내야 한다. 우선 예비 실험으로, 지금까지 얻은 최적조건, 역주사시 홀드전위 -1.1 V, 주사속도 100 mV/s에서 Rh의 농도를 1/10로 묽혀본 결과 (Fig. 6) 반전 봉우리 전류값은 거의 1/45로 감소하였다. 이와 달리 역순환 전압전류법을 시도해 보는 것이었다. 즉 Fig. 7에서처럼 -1.1 V를 초기 전위로, 이전위에서 15초씩 축적시킨 후 -0.7 V의 양전위쪽으로 주사했다가 다시 돌아오는 역전위법 (RCV: reverse cyclic voltammetry)을 시도하였다. 그

결과는 Fig. 8에서 보여주는 것처럼 정 방향 CV의 경우(Fig. 6)에 비해 훨씬 큰 전류 (2배이상)를 주었다.

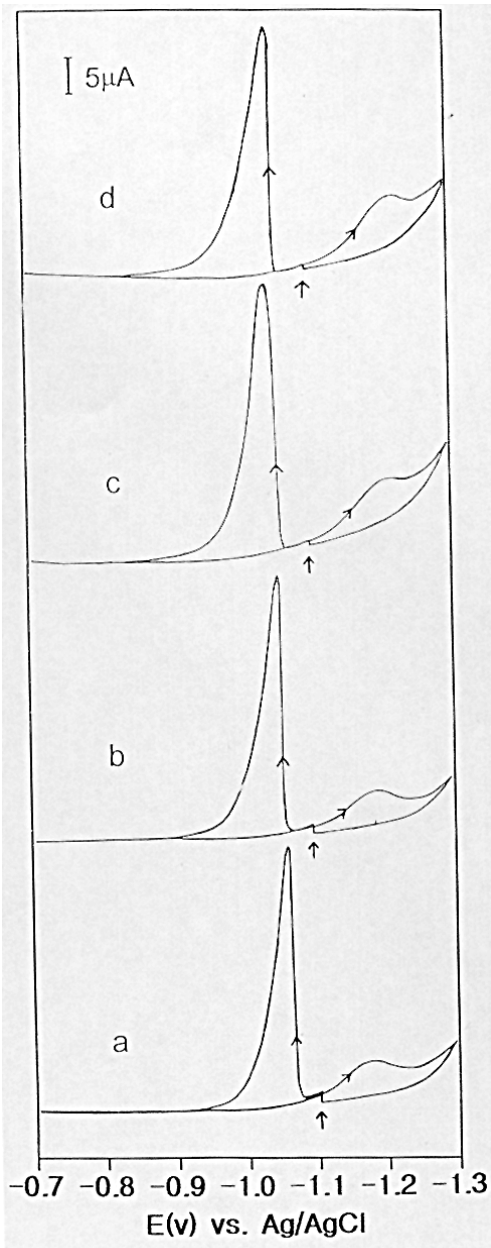


Fig. 5. The effect of scan rate: (a) 20 mV/s, (b) 50 mV/s, (c) 100 mV/s, (d) 200 mV/s, on the inverted peak current. Other conditions are as in Fig. 3.b.

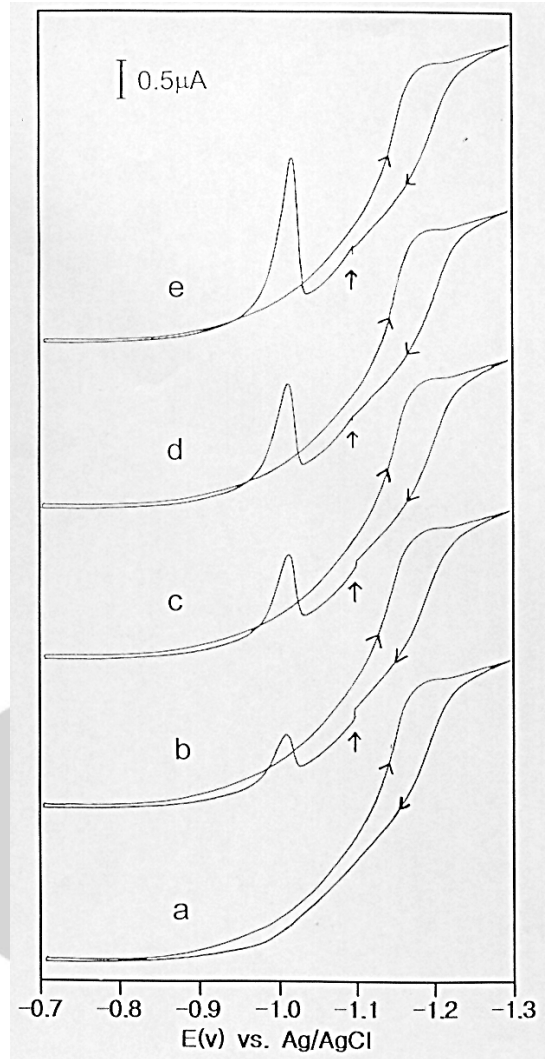


Fig. 6. The effect of hold time: (a) 0 s, (b) 10 s, (c) 15 s, (d) 20 s, (e) 30 s on the peak current for 6 nM rhodium. Hold potential: -1.1 V. scan rate, 100 mV/s.

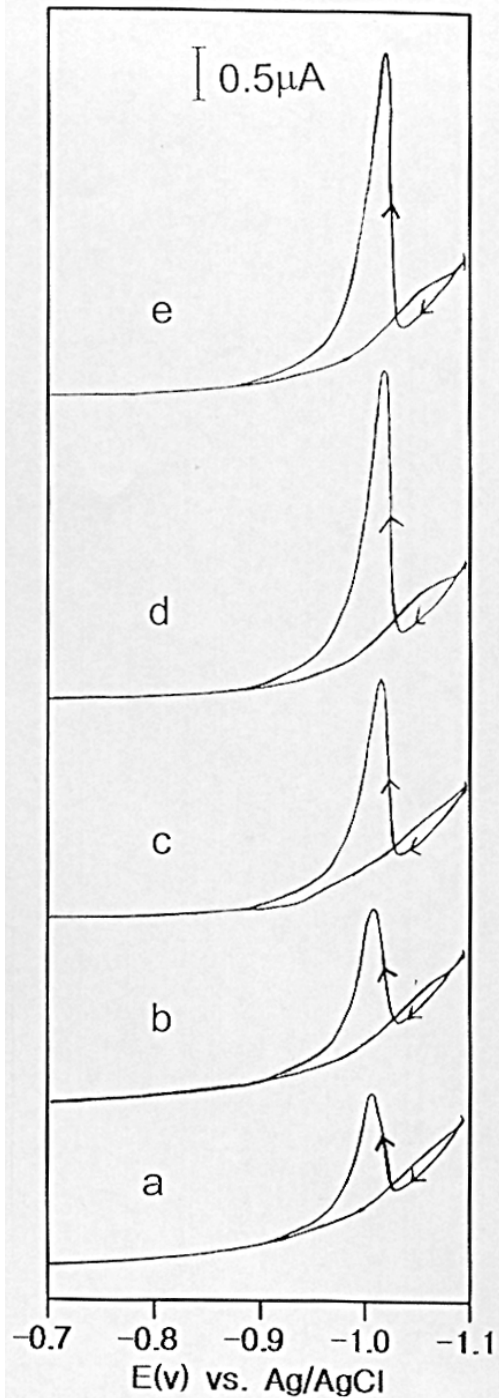


Fig. 7. The effect of accumulation time: (a) 0 s, (b) 10 s, (c) 15 s, (d) 20 s, (e) 30s on the peak current for 6 nM rhodium. Accumulation potential, -1.1 V. Other conditions are as in Fig. 6.

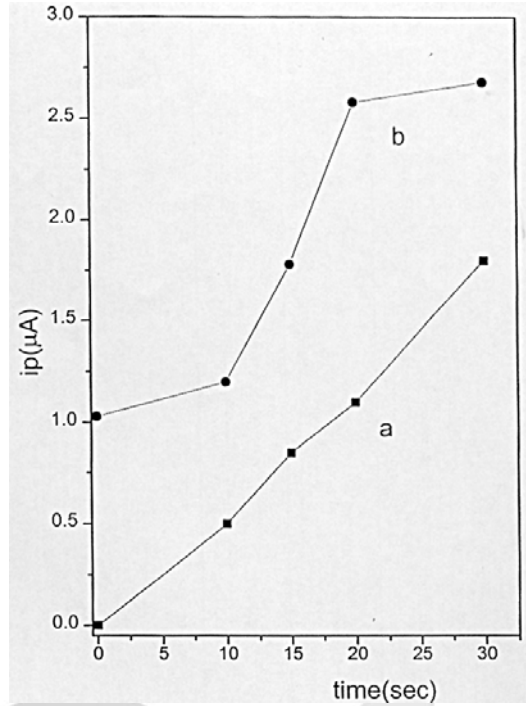


Fig. 8. The effect of hold time and accumulation time on the peak current for (a) Fig. 6. (b) Fig. 7.

3.1.5. 반전 벗김 분석법

Fig. 9는 -1.1 V를 시작전위로 여기에서 축적하여 양전위쪽으로 주사한 선형 전압전류 곡선의 주사속도에 따른 영향을 보여준다. 이 결과가 보여주는 것은 주사속도가 빠르면 전류가 커지며 봉우리 전류는 주사속도 $v^{1/2}$ 에 선형적으로 증가 (Fig. 10)하는 것으로 보아 전류가 확산 지배적임을 말해준다. Fig. 11은 이 최적조건에서 얻은 검량선이다. 4.0×10^{-10} M Rh으로 6회 반복 실험해서 얻은 전류값은 $0.05 (\pm 0.01) \mu A$ 로 큰 표준차를 보였다.

반전 벗김 전압전류법의 최적조건은 0.42 M HCl-0.015% HCHO에서 주사속도는 100 mV/s이다. 검출한계 (3σ)는 1.2×10^{-10} M Rh (축적시간 50 s), Linear dynamic range는 3.6×10^{-10} M ~ 2.0×10^{-8} M이었다. 이 검출한계는 HCl-HCHO계에서 Rh을 DPP법으로 실험한 값 (7.0×10^{-12} M)²⁶과 SV법 (2.0×10^{-12} M)으로 한 값보다는 높은 값이지만 HCl-HCHO계에서 생기 Rh의 반전 봉우리를 이용하여 정량을 시도하였다는데 큰 의미가 있다.

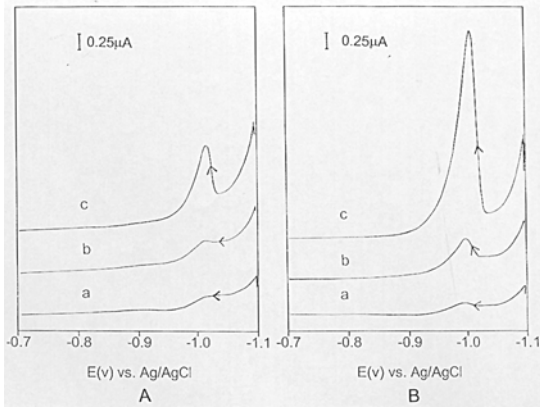


Fig. 9. Inverted stripping voltammograms obtained with the scan rates of (A) 20 mV/s (B) 100 mV/s for (a) 6×10^{-10} M Rh, (b) 2×10^{-9} M Rh, (c) 6×10^{-9} M Rh. Accumulation potential and time. -1.1 V for 30 s

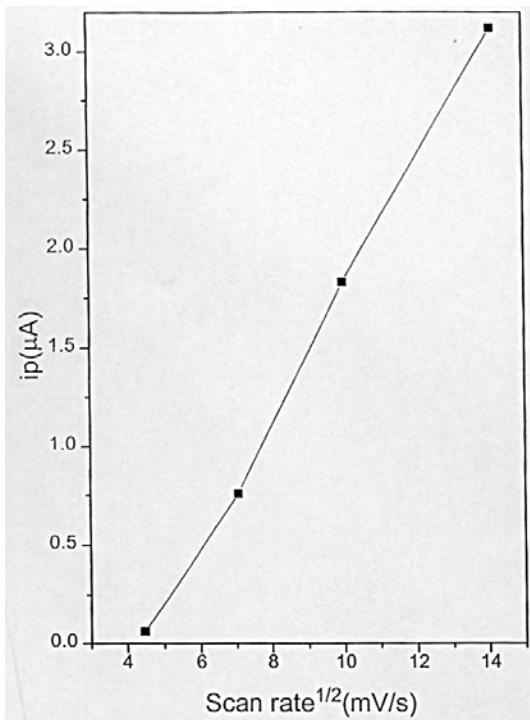


Fig. 10. Dependence of peak current on the scan rate. Data from Fig. 9.B.

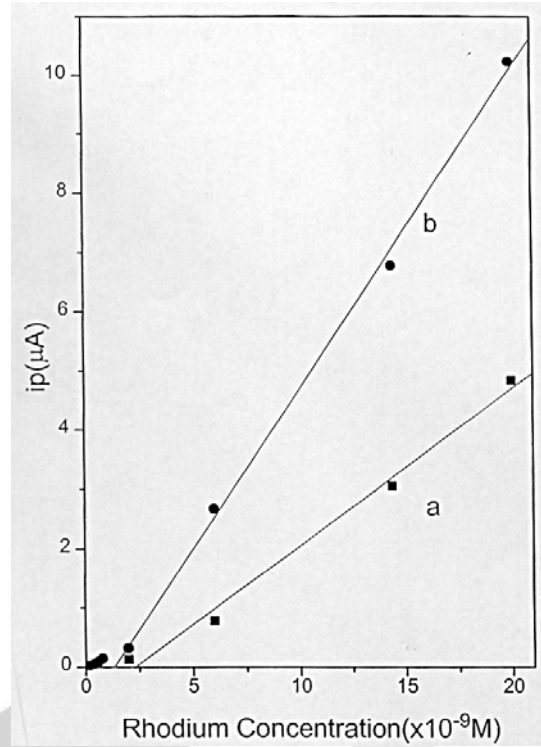


Fig. 11. Calibration plot for rhodium. Other conditions are as in Fig. 9.B.

4. 감사의 글

본 연구는 2003년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌습니다.

참고 문헌

1. 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.
2. X.X. Gao, S.R. Yao, Polarographic Catalytic Waves of Platinum Group Elements; Science publishing: Beijing, 1977(Chinese).
3. K.B. Yatsimirskii and L.P. Tikhonova, *Talanta*, 34(1), 69 (1987).
4. J. Jhiliang and Q. Chen-zhen, *Electroanalysis*, 5, 535 (1993).

5. Mz. Czae, J. Wang, *Talanta*, **50**, 921 (1999)
6. O. Bagel, B. Limoges, B. Schollhorn, C. Degrand, *Anal. Chem.*, **69**, 4668 (1997)
7. (a) I. M. Kolthoff, P. Madar, *Anal. Chem.*, **42**, 176 (1970). (b) S. G. Mairanovskii, *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 69 (1963).
8. H. Freiser and Z. Zhao, *Anal. Chem.*, **58**, 1498 (1986).
9. T.K. Hong, M.Z. Czae, C. Lee, Y.S. Kwon and M.J Hong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 1035 (1995)
10. M.Z. Czae, C. Lee, T.K. Hong, Y.S. Kwon and M.J Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **39**, 35 (1995)
11. M. El Guebely, *Anal. Chim. Acta.*, **15**, 580 (1956).
12. 김소진, 권영순, 가톨릭대학교 논문집, **2**, 249 (1995).
13. M.Z. Czae, Y.S. Kwon and S.J. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **41**, 246 (1997).
14. Y.S. Kwon, S.J. Kim and M.Z. Czae, *Anal. Sci. and Tech.*, **10**, 114 (1997).
15. J. Wang, Mz. Czae, J. Lu, m. Vuki, *Microchem. J.*, **62**, 121 (1999).
16. C. Leon, H. Emos, P. Ostapczuk and K. Hoppstock, *Anal. Chimica Acta*, **99**, 356 (1999).
17. C. Barbante etc., *Anal. Chem.*, **71**, 4125 (1999).
18. P. Lucena, J.M Vadillo and J.J. Laserna, *Anal. Chem.*, **17**, 4385 (1999).
19. R. Neeb and W. Horstmann, *Z. Analyst. Chem.*, **219**, 76 (1966).
20. J. Wang and Z. Taha, *Talanta*, **38**, 489 (1991).
21. P.W. Alexander and G. L. Orth, *J. Electroanal. Chem.*, **3**, App.3 (1971).
22. La Perriere, D. M., Carrol, W.F., Jr., Willett, B. C., Trop, E. C. and Peters, D. G., *J. Am. Chem Soc.*, **101**, 7561 (1979).
23. Y.S. Kwon, Thesis of song-sim Women's University, **18**, 325 (1986).
24. B. Beden, C. Lamy and J.M. Leger, *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 127 (1979).
25. M.Z. Czae, Y.S. Kwon and K.H. Im, Annual Meeting of the Korean Electrochemical Soc. P10, Oct. 9, 1998, Seoul, South Korea.
26. Y.S. Kwon, M.J. Hong and M.Z. Czae, *Anal. Sci. and Tech.*, **13**, 1 (2000)