

## Osteryoung 네모파 흡착 벗김 전압전류법에 의한 초미량 로듐의 정량

홍 태 기

한서대학교 화학과

### Determination of Ultratraces of Rhodium by Osteryoung Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry

Tae Kee Hong

Department of Chemistry, Hanseo University

Seosan, Chungnam 352-820, Korea

A Osteryoung square wave stripping voltammetric scheme for the selective determination of rhodium is described. By the use of combined adsorptive and catalytic effects in formaldehyde-HCl medium, the detection limit can be obtained. The experimental optimal conditions were found to be 0.45 M HCl solution containing 0.008% formaldehyde, -0.60 V vs. Ag/AgCl and accumulation time of 30 sec. The stripping mode was Osteryoung square wave. In these conditions, the detection limit lies at  $2.1 \times 10^{-12}$  M. The relative standard deviation in the linear dynamic range was 6.1% (n=6). There were no serious interferences from other platinum group metal ions being the tolerable amounts more than 500 times that of rhodium.

**Key words :** Rhodium, Osteryoung square wave stripping voltammetry.

#### 1. 서 론

최근 로듐은 백금, 팔라듐, 이리듐 등과 함께 백금족 원소들로 환경오염을 유발하는 자동차 배기 가스 및 석유화학공업 등의 촉매와 부품 및 최첨단 반도체의 도금 등 많은 분야에서 사용되고 있다. 이들 백금족 원소들의 회수는 또한 대단히 중요한 일이며 이들의 회수를 위해 선행되어야 할 일은 미량의 백금족 금속의 정량이 필요하다.<sup>1)</sup>

백금족 원소들의 분석은 원자 흡광 광도법 (AAS)이나 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법 (ICP-AES)이 많이 사용되고 있다. 이들의 전기화학적 정량법은 백금족 원소들의 전기화학적 특성 (예를 들면, 외부 전압을 걸어주지 않아도 많은 착화합물들은 수은에 의해 환원되며, 역으로 강한 결합에 의한 착화합물들은 수은전극에 이용될 수 있는 전위 영역에서 환원되지 않는다. 더구나 촉매 수소파가 많은 백금족 원소들의 환원전위를 가리게 된다) 때문에 이들의 정량에는 폴라로그래피법

이 거의 사용되지 못하였다.<sup>2)</sup> 그러나 수은에 의해 분해되지 않으며 바탕 환원전위보다 더 +전위에서 환원파가 생길 수 있는 착화합물을 선택하거나 백금족 존재하에서 촉매 수소파를 얻을 수 있는 매질을 선택함으로써 전기화학적 방법에 의해 정량할 수 있다. 이를 근거로 하여 미량으로 존재하는 이들 원소들의 정량을 위한 전기 화학적 분석법들이 개발되고 있다.<sup>3~9)</sup> 특히 백금족 원소들의 전기 화학적 분석법으로 매우 예민한 촉매 수소 폴라로그래피법이 사용되고 있다. 로듐의 촉매 수소파를 이용하는 분석법으로 sodium chloride-hydrochloric acid 매질에서는<sup>10,11)</sup>  $2 \times 10^{-7} \sim 10^{-5}$  M, cysteine-ammonia buffer 매질에서는<sup>12)</sup>  $2 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-8}$  M, 그리고 백금의 촉매 수소파를 이용한 분석법으로 formazone-sulfuric acid 매질에서<sup>13)</sup>  $10^{-7} \sim 10^{-10}$  M, 또한 백금과 로듐의 동시 정량을 위한 formazone-HCl 매질이 이용되고 있다.<sup>14)</sup>

최근 네모파 전압전류법이 개발된 후, 이 방법은 예민할 뿐 아니라 분석시간이 다른 전압전류법에

비하여 대단히 빠르기 때문에 널리 이용되고 있다. 우리 연구실에서 이미 개발된 로듐의 초미량 정량을 위한 전압전류법을 네모파 전압전류법에 적용시켜 분석시간이 빠르고 검출한계도 향상시켰다.

## 2. 실험

Sampled DC와 미분 펄스 폴라로그래프는 EG & G PAR Model 264 Polarographic Analyzer/Stripping Voltammeter와 EG & G PAR Model 303A SMDE를 사용하여 얻었다. 또한 Osteryoung Square Wave Stripping Voltammogram들은 Bio-analysis Model 100W electrochemical analyzer를 사용하였다. 전지는 3 전극계를 사용하였으며, 작업전극으로는 수은전극(수은 방울의 표면적은  $0.017\text{cm}^2$ ), 기준전극은 Ag/AgCl 전극 및 상대전극으로는 백금선을 사용하였다. 용액 중에 존재하는 용존산소를 제거하기 위해서는 질소기체를 바나듐을 함유한 용액을 통과시켜 사용하였다.

모든 시약들은 특급시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 수은은 본 실험실에서 3번 증류하여 사용하였다. 용액을 만들거나 끓이기 위해 사용된 증류수는 Milli-Q water purification system을 통과한 증류수를 사용하였다.

1000 ppm rhodium 저장 용액(AA standard, Junsei Co.)이 사용되었다. formaldehyde, HCl 및  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 은 매일 새롭게 만들어 사용하였다. 다른 백금족 원소들의 표준용액은 Aldrich로부터 구입하여 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.008% formaldehyde와 0.42 M HCl를 포함하는 매질 중에서  $2.43 \times 10^{-8}$  M Rh(III)의 Sampled DC와 시차 펄스 폴라로그래프를 보여주고 있다. 이들 폴라로그래프들은 Pt-formazone 계<sup>15)</sup>에 대한 붕우리와 유사한 특성을 갖는 잘 정의된 붕우리가 각각  $-1.13$  V와  $-1.12$  V(vs. Ag/AgCl)에서

나타난다. Pt-formazone 계에서와 같이 로듐의 농도가 약  $5 \times 10^{-7}$  M 이상에서는 수은 전극 표면에서 수소기체 방출이 발생된다. 이러한 현상은  $-1.13$  V와  $-1.12$  V(vs. Ag/AgCl)에서 생기는 붕우리가 촉매 수소파라는 것을 말해주며 formaldehyde-HCl 매질에서의 촉매 수소파는 수은 전극 표면에서 전기화학적 활성을 갖는 Rh(III)-formaldehyde 착화합물에 기인한다.<sup>16)</sup> 네모파 전압전류법에서도 같은 전압전류곡선이 얻어지는데 붕우리 전압은 대략  $1.29$  V(vs. Ag/AgCl)이다.

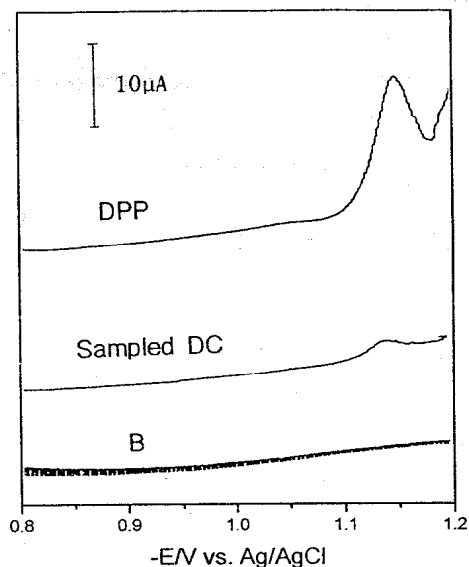


Fig. 1. Sampled DC and DP Polarograms of rhodium(III) in 0.008%(w/v) formaldehyde and 0.42M HCl( $2.43 \times 10^{-8}$  M Rh(III) : initial potential,  $-0.7\text{V}$ ; scan rate,  $5\text{mV/sec}$ ; drop time,  $0.5\text{sec}$ ; B, blank of sampled DC.

HCl과 황산의 농도와 formaldehyde의 농도 변화에 따른 변화에 따른 네모파 전압전류법에 의한 붕우리 전류의 변화는 Fig. 2와 Fig. 3에서와 같다. 전해질로서 황산 이외의 다른 산을 사용할 때의 화학적 문제점은 Pt-formazone 계에서 논의되었다.<sup>15)</sup> 그러나 Rh-formaldehyde 계에서는 Pt-formazone계에서와는 다소 다르게 황산보다 염산 매질에서 훨씬 더 큰 붕우리 전류값이 얻어졌으며 염산매질에서 최적조건으로는  $0.45$  M HCl이었다. 그러므로 모든 실험에서 전해질로  $0.45$  M HCl을 사용하였다. 착화제

로서 formaldehyde는 0%로부터 0.01%까지의 농도 범위에서 조사되었다. 0.08%까지는 급격히 증가하다가 이후에서는 다시 급격히 감소하는 경향을 보였다. 최적조건으로 0.008% HCHO가 선택되었다.

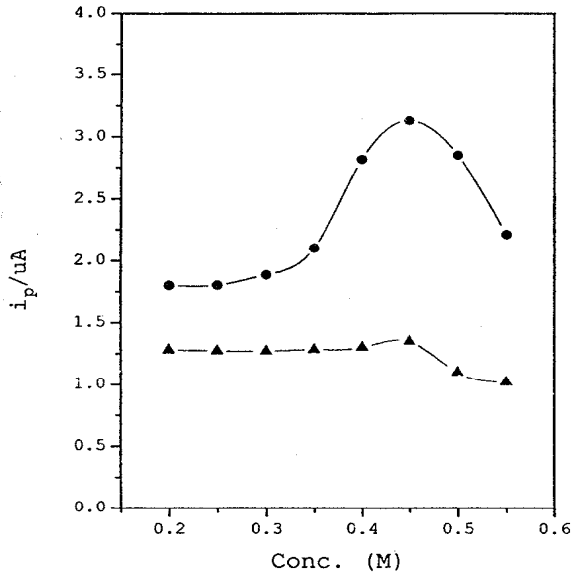


Fig. 2. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl and their concentrations on the stripping peak current : Rhodium concentration,  $1 \times 10^{-10}$  M Rh(III); formaldehyde concentration, 0.008%; deposition time, 15sec.

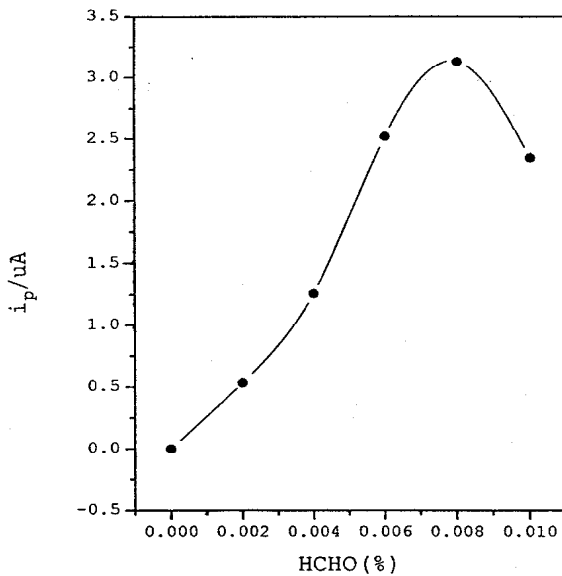


Fig. 3. Effect of formaldehyde concentrations on the stripping peak current : Rhodium concentration,  $1 \times 10^{-10}$  M Rh(III); 0.45M HCl; deposition time, 15sec.

Fig. 4는  $1 \times 10^{-10}$  M Rh(III)에 대하여 석출시간 15초, 석출전위  $-0.6$  V(vs. Ag/AgCl)의 조건 하에서 주파수에 대한 봉우리 전류값을 나타내고 있다. 일반적으로 네모파 전압전류법에서의 확산전류는 주파수의 제곱근에 비례한다.<sup>17)</sup> 그러나 Fig. 2에서 얻어진 봉우리 전류는 15 Hz 이상의 주파수에서는 다시 감소함을 보이고 있다. 이것은 봉우리 전류가 전적으로 확산지배적인 전류만이 아니라는 것을 보여주고 있으며 앞에서 언급했던 촉매반응이 포함되어 있음을 간접적으로 확신시켜주는 것이 된다. 그러므로 봉우리 전류가 가장 큰 15 Hz를 선택하였다.

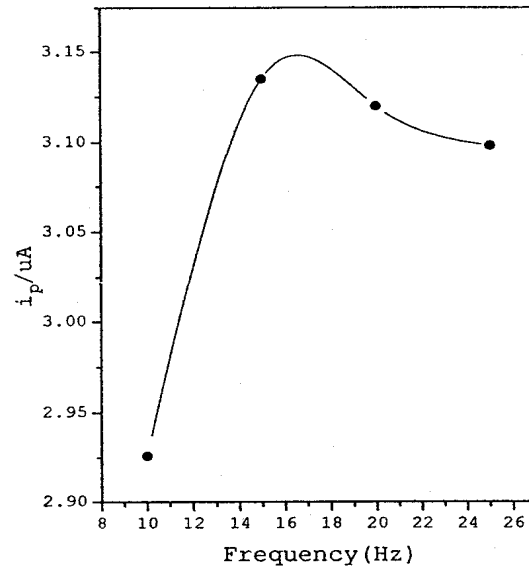


Fig. 4. Effect of frequencies on the stripping peak current : Rhodium concentration,  $1 \times 10^{-10}$  M Rh(III); 0.45M HCl; formaldehyde concentration, 0.008%; deposition time, 15sec.

Fig. 5는  $1 \times 10^{-10}$  M Rh(III)에서 석출시간을 15초로 하고 석출전위를  $-0.1$  V~ $-1.1$  V(vs. Ag/AgCl)까지 변화시킬 때 봉우리 전류값을 보여주고 있다. 석출전위는  $-0.1$  V에서  $-0.6$  V까지는 증가하지만  $-0.6$  V 이상에서는 다시 감소함을 보이고 있다. 그러므로 석출전위의 최적 조건으로  $-0.6$  V를 선택하였다.

Fig. 6은  $1 \times 10^{-10}$  M Rh(III)에서 석출시간에 따

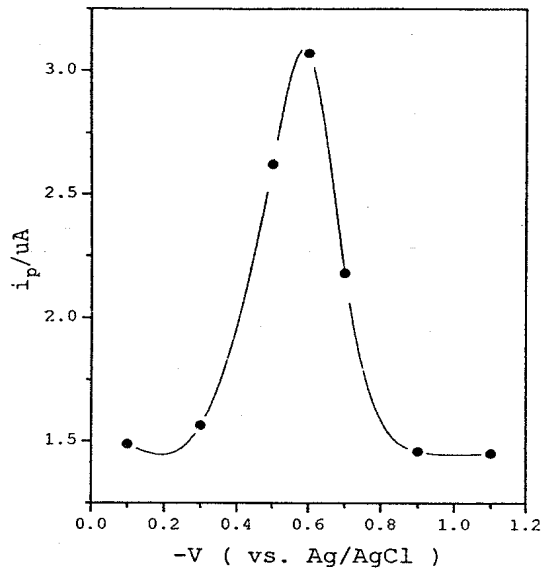


Fig. 5. Effect of deposition potentials on the stripping peak current : Rhodium concentration,  $1 \times 10^{-10} \text{M}$  Rh(III); 0.45M HCl; formaldehyde concentration, 0.008%; deposition time, 15sec.

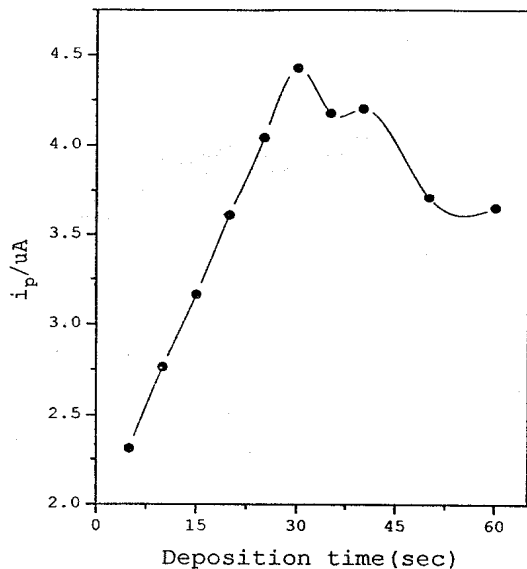


Fig. 6. Effect of deposition times on the stripping peak current : Rhodium concentration,  $1 \times 10^{-10} \text{M}$  Rh(III); 0.45M HCl; formaldehyde concentration, 0.008%.

른 촉매 수소파의 전류값을 나타내고 있다. 이 농도에서 30초까지는 직선적으로 증가함을 보인다. 그러나 30초 이상에서는 다소 불규칙적으로 감소

하고 있다. 일반적으로 수은 전극표면에서 Rh(III)-formaldehyde가 다른 어떤 반응이 일어나지 않는다고 하고 정상적으로 농축된다면 시간에 비례하여 연속적으로 증가하고 일정 시간이 지나면 더 이상 증가되지 않을 것이다. 그러나 실험결과는 30초 이상에서 불규칙적으로 감소함을 보여주고 있다. 이것은 다른 어떤 현상들이 이 전극반응에 참여하고 있음을 예측하게 한다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 두 개의 봉우리로 분리되고 있음을 보게 된다. 이것은 위의 비정상적인 현상에 대한 증거가 되고 있다. 현재까지 이 현상에 대하여 보고된 적은 없어 확실하게 규명할 수는 없지만 “로덤이 이합체(dimer)를 형성한다든가,<sup>18)</sup> 하는 등의 어떤 현상이 이 전극반응에 참여하고 있음이 분명하다고 하겠다. 그러므로 너무 긴 석출시간을 사용하면 오히려 부가적인 다른 반응이 일어날 수 있으므로 석출시간은 30초 이상에서 사용하는 것은 좋지 않음을 알았다.

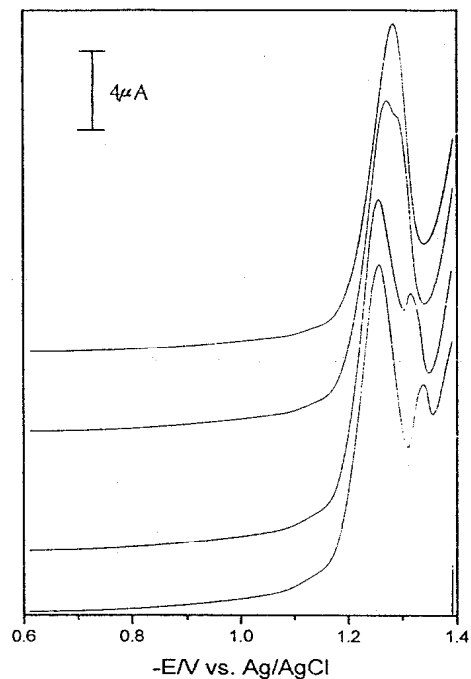


Fig. 7. Osteryoung square wave adsorptive stripping voltammograms for  $1 \times 10^{-10} \text{M}$  Rh(III) in the optimum condition after different deposition time : A, 30sec; B, 40sec; C, 50sec; D, 60sec.

최적조건에서 측정 가능한 농도범위는  $1 \times 10^{-11} \text{M}$

$\sim 1 \times 10^{-9}$  M이었고 검정곡선은 Fig. 8에서와 같으며, 기울기는  $2.82 \mu\text{A/nM}$ 이고 기울기에 대한 상관계수는 0.998이었다. 측정 가능한 농도범위에서의 상대표준편차( $n=6$ )는 6.1%이었다.  $3\sigma$ 로부터 계산된 검출한계는  $2.1 \times 10^{-12}$  M이었다.

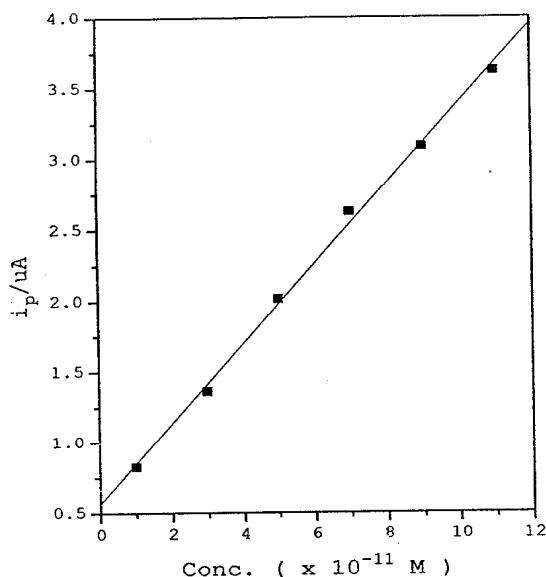


Fig. 8. Calibration curve for the determination of Rhodium by Osteryoung square wave adsorptive stripping voltammetry in the optimum conditions.

다른 백금족 원소들과 수은 전극 표면에서 활성을 갖는 물질에 대한 방해영향을 조사하였다. Triton X-100 ( $3 \times 10^{-5}\%$ )가 존재할 때 봉우리 전류값은 약 60%까지 감소함을 보였다. 그러나 로듐이나 formaldehyde와 반응하거나 유사한 전위에서 촉매 봉우리가 생기는 다른 금속들은 방해할 것으로 기대할 수 있다. 그러나 대부분의 금속과 전이금속들은 거의 방해하지 않았으며 다른 백금족 원소들도 로듐 농도의 500배까지 전혀 방해하지 않았다. 이 조건에서 실제 시료를 분석하기 위해 몇 곳의 물을 채취하여 측정하려 하였으나 검출되지 않았다.

#### 4. 결 론

Osteryoung 네모파 흡착 벗김 전압전류법에 의해

초미량 로듐을 정량할 수 있는 방법을 확립하였다. HCl 전해질 중에서 수은전극 표면에서 Rhodium-formaldehyde가 흡착됨을 확인하였으며, 이 때 얻어진 봉우리 전류는 촉매 수소에 의해서 생긴다는 것을 알았다. 그러나 석출시간이 지나치게 길어지면 전극표면에서 또 다른 현상이 일어남을 알았다 (아직까지 그 현상에 대하여 보고된 적이 없으며 우리도 확실하게 그 현상을 밝히지 못하였다). 최적의 용액조건은 0.008% formaldehyde를 포함하는 0.45 M HCl 용액임을 알았다.  $1 \times 10^{-10}$  M Rh(III)를 포함하는 용액에서 석출전위는  $-0.6$  V(vs. Ag/AgCl) 이었고, 석출시간은 30초가 최적의 조건이라 할 수 있었다. 이 조건에서 측정 가능한 농도범위는  $1 \times 10^{-11}$  M  $\sim 1 \times 10^{-9}$  M이었고 검정곡선의 기울기는  $2.82 \mu\text{A/nM}$ 이고 기울기에 대한 상관계수는 0.998이었다. 측정 가능한 농도범위에서의 상대표준편차( $n=6$ )는 6.1%이었다.  $3\sigma$ 로부터 계산된 검출한계는  $2.1 \times 10^{-12}$  M이었다. 그리고 Triton X-100 ( $3 \times 10^{-5}\%$ )가 존재할 때 봉우리 전류값은 약 60%까지 감소함을 보였다. 점도가 있는 유기고분자가 존재하면 심하게 방해한다는 것을 알았다. 대부분의 금속과 전이금속들은 거의 방해하지 않았으며 다른 백금족 원소들도 로듐 농도의 500배까지 전혀 방해하지 않았다.

#### 참 고 문 헌

- 1) S. I. Ginzberg, N. A. Ezerskaya, I. V. Prokofeva, N. V. Fedorenko, V. I. Shlenskaya and N. K. Bel'skii, in *Analytical Chemistry of Platinum Metals*, John Wiley Press, New York, U.S.A., 1975, p 515.
- 2) S. I. Ginzberg, N. A. Ezerskaya, I. V. Prokofeva, N. V. Fedorenko, V. I. Shlenskaya and N. K. Bel'skii, in *Analytical Chemistry of Platinum Metals*, John Wiley Press, New York, U.S.A., 1975, p 370.
- 3) J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 547.
- 4) N. A. Ezerskaya and V. N. Filimonova, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 1962, 17, 972.

- 5) N. A. Ezerskaya, N. N. Chalisova, S. I. Ginzburg and I. N. Kiseleva, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, **1969**, 24, 1554.
- 6) S. A. Repin, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, **1965**, 20, 46.
- 7) D. Cozzi and F. Pantani, *J. Electroanal. Chem.*, **1961**, 2, 230.
- 8) F. Pantani, *J. Electroanal. Chem.*, **1963**, 5, 40.
- 9) F. Pantani and P. Desideri, *Talanta*, **1960**, 5, 69.
- 10) P. Beran and J. Dolezal, *Colln. Czech. Chem. Commun. Engl. Edn.*, **1959**, 24, 1341.
- 11) R. Neeb and W. Horstmann, *Z. analyt. Chem.*, **1966**, 219, 76.
- 12) P. W. Alexander and G. L. Orth, *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, 3, App. 3-6.
- 13) J. Wang, J. Zadeii and M. S. Lin, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 237, 281.
- 14) M-Z Czae, C. Chul, T. K. Hong, Y. S. Kwon and M. J. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **1995**, 39(1), 35.
- 15) H. Freiser and Z. Zhao, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 1498.
- 16) T. K. Hong, M. Z. Czae, C. Lee, Y. S. Kwon and M. J. Hong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1994**, 15(12), 1035~1037.
- 17) A. J. Bard, *Electroanalytical Chemistry; Square Wave Voltammetry*, Marcell Dekker, New York, **1986**, vol. 14, p. 259~267.
- 18) C. Elschenbroich and A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publisher, Weinheim, F. R. Gemany, **1989**, p. 432.