

교류 전압전류계의 제작과 요오드 정량에의 응용

김문순* · 정의한** · 정기호¹ · 심윤보

부산대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 3. 11 접수)

An AC Voltammetric Instrumentation and Its Application in Iodine Analysis

Moon-Soon Kim*, Eui-Han Jung**, Gi-Ho Jeong¹, Yoon-Bo Shim

Dept. of Chemistry, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

*Chemical Analysis & Material Testing Lab., Korea Institute of Footwear Technology

** Food Inspection Division, National Pusan Quarantine Station.

(Received March 11, 1992)

요 약. 실험실에서 간단하고 값싼 교류 전압전류계를 제작하였다. 이 장치는 직류함수 발전기, lock-in 증폭기로 구성되어 있다. 1M 황산용액에서 백금을 작업전극으로 하여 $1 \times 10^{-3} \text{M Fe(CN)}_6^{3-}$ 의 가역계서 CV 전압전류곡선과 교류 전압전류곡선을 구한 테이타로부터 이 장치가 잘 작동되는 것으로 증명되었다. 요오드에 대한 정량분석 결과도 구하였다.

ABSTRACT. A simple and cheap AC voltammeter was manufactured in our lab. This instrument consists of a DC function generator and a lock-in amplifier. We tested this instrument in some chemical systems. Our data, CV voltammogram and AC voltammogram, obtained from using a Pt working electrode in 1M H_2SO_4 and a reversible system of $1 \times 10^{-3} \text{M Fe(CN)}_6^{3-}$ proved our system works well. The quantitative result of iodine is also obtained.

Key Words: AC voltammeter, Iodine.

1. 서 론

1920년대에 직류 폴라로그래피(DC polarography)를 시작으로 분석기기에 있어서 전류전압법이 전류법적 정 기술을 배경으로 하여 매우 발전되었다. 여러 가지 종류의 파형, 강제대류, 여러 가지 전극형태, 그리고 새로운 시그널 처리방법 등으로 종래의 전압전류계에 비해 많은 부분들이 개선되었다.¹⁻⁴ 이런 방법들은 첫째 시그널을 증가시키거나 용량성(capacitive) 바탕전류를 감소시켜 검출한계를 증가시키는 방법과, 둘째 고체전극에서 잡음의 주요인으로 작용하는 용매반응이나 표면반응에 의해 생기는 패러데이 바탕전류를 감소시키는 방법과, 세째 유도법이나 차동법에 의한 분해능을

증가시키는 방법이다. 그리고 마이크로초 정도의 짧은 시간 동안에 일어나는 환원반응이나 반응메카니즘을 측정할 수 있는 방법들로 요약할 수 있다.

본 연구에서는 실험실에서 쉽게 이용할 수 있는 교류 전압전류계를 제작하고 응용 가능성을 조사하였다. 제작한 교류 전압전류계는 직류함수 발전기와 Lock-in amplifier(LIA)로 구분할 수 있다. 직류함수 발전기는 첫째 switching potential에서 자동으로 귀환되며, 이 전위는 가변저항으로 쉽게 조정될 수 있다. 직류 경사선의 오차는 1% 미만이며 주사속도의 조절이 용이하고, 벗김법 실험이 가능한 비교적 간단한 주사장치¹⁰를 참고하였다. 그리고 LIA는 교류 발전기, 위상선택기, 기

준 시그널, demodulator, band pass 필터로 구성된다. 각 부분을 분리해서 제작하면 기준 시그널과 교류파와의 주파수 조정이 까다롭고 비용도 많이 든다. 그래서 발전기에서 발생하는 $-\cosine$ 파, sine파 및 $-\sin$ 파를 가변저항에 연결하여 어떤 위상의 교류파도 발생시킬 수 있게 만들었다. 이 시그널을 펄스로 바꾸어 기준 시그널로 사용하는 LIA로서는 비교적 간단하지만 dual complementary pair plus inverter라고 명명된 집적회로를 demodulator로 사용하여 반전 시료 시그널과 비반전 시료 시그널이 기준 시그널에 의해 여단이작용으로 demodulation되는 LIA를 사용하였다.^{11,12} 이 장치의 장점은 제작이 용이하고 값이 싸며 시그널처리에도 비교적 우수한 장치라는 것이다. 이와 같은 장치에서 백금을 작업전극으로 사용하여 1M H₂SO₄ 지지 전해질에서 백금 표면상태를 측정할 순환 전압전류곡선과 백금 표면상태의 표준곡선과 비교하여 백금전극을 사용한 장치의 상태를 점검하고 전기화학적으로 가역적인 $1 \times 10^{-3}M Fe(CN)_6^{4-}$ 를 0.1M NaClO₄ 지지 전해질에서 순환 전압전류곡선과 교류 전압전류곡선을 얻어 가역성 여부를 조사하여 장치의 상태를 확인하였다.

전기화학적으로 양의 전위영역에서 산화환원반응을 일으키는 요오드는 인체에 과량 부여될 때 치명적인 해를 입힐 수 있는 유독성 물질로서 오래 전부터 적정법과 전기화학적 측정실험이 이루어지고 있다. 최근 들어 유해물질에 대한 관심이 높아져서 음식물에 극미량으로 존재하는 요오드에 대한 분석도 발표되고 있다.¹³ 그러나 전기화학적으로 요오드를 측정하는 데는 까다로운 점이 많다. I₂의 농도가 높을 때는 백금 전극에서 흡착된 I₂은 존재하지만 I⁻는 흡착되지 않는다. 그러나 매우 묽은 농도에서는 I₂와 I⁻ 둘 다 흡착된다. 흡착된 I₂는 전기화학적으로 활성인 것으로 알려져 있으며 전극 표면에 흡착된 농도에 대한 자료를 제공해 준다.^{14,15} 요오드는 수은전극에서보다는 백금전극에서 더 심하게 얇은 층으로 흡착이 일어난다.

수용액상의 다른 할로계화물은 Br⁻, Cl⁻ 및 F⁻들과 경쟁적으로 백금 전극에서 흡착이 일어나며 Cl⁻에 대한 흡착전위값도 보고되었다.¹⁶ 요오드를 전기화학적으로 측정할 때 백금전극에서 양성자와 경쟁적으로 흡착이 일어나며 순환 전압전류법으로는 tailing현상 때문에 분석 자료를 얻을 수 없다고 알려져 있다.¹³ 교류 전압전류법은 직류경사선에 교류파를 겹치게 하여 요

오드의 흡착을 줄이고 검출한계를 증가시킬 것으로 예상하여 요오드를 정량하였다.

2. 실험

교류 전압전류계를 제작하는 데 필요한 집적회로(IC), 저항, 다이오드(diode), 축전기 등은 전자상가에서 직접 구입하였으며 파형을 측정하는 데는 SS-5040 동기검정기(Synchroscope)를 사용하였다. 그리고, +15V와 -15V의 정전압원을 제작하여 집적회로의 전원으로 사용하였다. 교류 전압전류계의 전체 그림은 Figure 1에 나타내었다.

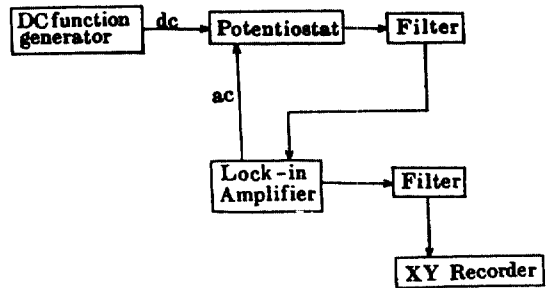


Figure 1. A block diagram of the AC voltammeter.

2.1. 직류 함수 발전기

Figure 2에 직류함수 발전기를 나타내었다. A로 표시된 적분기에 의해 전압경사선이 만들어지고 저항들로써 적분속도를 조절할 수 있다. B부분의 전압조정기는

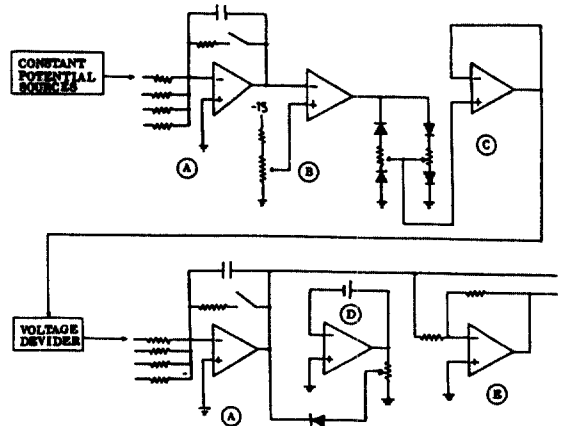


Figure 2. A circuit diagram of the DC function generator.

비반전단자에 걸리는 전위에 의해 반전단자에 들어가는 전위가 switching되므로 첫째 switching 전위가 제어되고 가변저항으로 쉽게 조절된다. C부분은 follower이고 비반전단자에 연결된 저항값에 따라 적분되는 전압의 기울기가 조정될 수 있게 되어 있다. D부분의 조절기는 둘째 switching 전위를 가변저항으로 조절하며, 마지막으로 E부분의 반전기는 초기의 주사방향을 조절한다. 적분전압 경사선의 오차는 1% 이하이다. 제작된 직류 적분함수 발전기의 집적회로는 741, 적분기의 축전기는 폴리에스테르 축전기, 그리고 다이오드는 제너(Zener) 다이오드를 사용하였다.

2.2 일정전위기(Potentiostat)

Figure 3에 나타난 일정전위기는 LIA에 쓰이는 장치를 사용했으며, 집적회로는 741을, 그리고 축전기는 세라믹 축전기를 사용했다. 전극장치는 삼상전극장치로서 전 실험에 걸쳐 상대전극은 백금선이고, 기준전극은 포화 칼로멜전극(SCE), 그리고 작업전극은 백금전극을 사용하였다. 회로도에도 나타난 A부분은 전류를 전압으로 변화시키는 변환기이고, B부분은 반전증폭기에서 180° 위상 이동이 일어나고, C부분에서 다시 180° 위상 이동이 일어나므로 전체적으로 위상이동은 없다. 피이드백 저항 R₁과 gain 저항 R₂는 전류값의 계산에 이용된다.

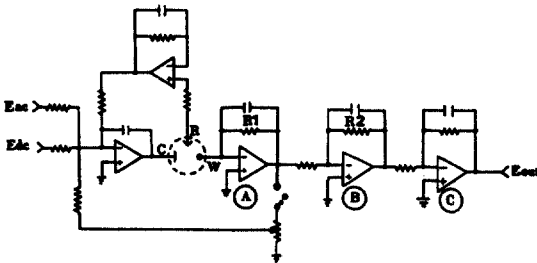


Figure 3. A circuit diagram of the potentiostat.

2.3 Lock-in Amplifier(LIA)

Figure 4에 나타난 LIA는 부분이 구적발전기(quadrate oscillator)와 교류출력부분이다. 다이오드에 걸리는 불균형 전압에 의해 펄스가 발생되고 축전기들과 세 개의 저항에 의해 주파수가 결정되므로 주파수 조정이 쉽고 90° 위상 이동부분과 반전기가 피이드백

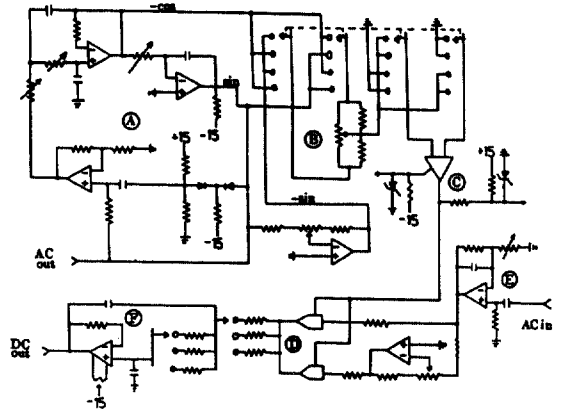


Figure 4. A circuit diagram of the lock-in amplifier.

되어 있다. 여기서 발생된 -cosine, sine 및 -sine과가 위상선택기인 B부분에 연결되어 0°에서 90°까지는 -cosine과 -sine과에 의해, 그리고 90°에서 180°까지는 -cosine과 sine과에 의해서, 180°에서 360°까지는 비교기인 C부분의 두 입력단을 바꾸어서 위상각을 조정한다. 여기서 나온 시그널이 비교기로 구성된 C부분에 입력되어 15V_{pp} 값의 펄스가 발생되고, 이 펄스가 LIA 장치의 중심부인 D부분(demodulator)에 기준 시그널로 공급된다. 한편, E부분은 교류입력단자로서 일정단위로부터 들어온 시료 시그널을 반전시킨 시그널과 반전시키지 않은 시그널이 동시에 demodulator에 입력된다. 이렇게 하여 시료 시그널이 demodulation되고 발생된 시그널이 F부분에서 필터되어 직류가 얻어진다. E부분의 가변저항은 LIA의 gain에 관계되며, 교류 전압전류계에서 기준선 설정이 가능한 이유는 E부분 중 교류입력단자에 붙어 있는 저항에 의해 직류성분이 접지로 빠져 버리기 때문이다. 교류 전압전류계의 작동 중 demodulator의 출력단자에서 시료 시그널과 기준 시그널의 위상이 맞을 때 동기검정기로 측정된 파형을 Figure 5에 나타내었다. 사용된 집적회로는 비교기에 LM 311, demodulator에 CD 4007, 나머지는 CA 3140을 사용하였다. Figure 6에 나타난 demodulator는 제작회사의 색인에서 발췌한 등가회로(equivalent circuit)로서 집적회로의 고유번호는 CD 4007이다.



Figure 5. The in-phase output model for demodulation.

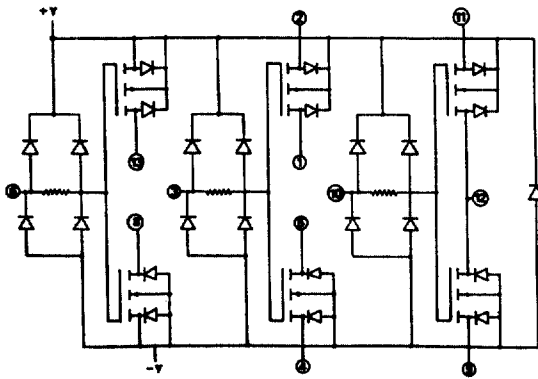


Figure 6. The equivalent circuit of 4007.

2.4 필터

일반적으로 사용되는 범용집적회로 TL082를 사용한 저주파 필터회로로서, 축전지와 저항만으로 구성되고 3개의 저항과 2개의 축전지에 의해서 cut-off 주파수가 결정되는 Tabby형 필터이다. 잡음의 주요인은 가정용 전원인 60Hz이다. 그래서 cut-off 주파수를 20Hz 근처로 전했다. 여기서 필터-1은 일정전위기와 LIA 사이의 필터이고 필터-2는 LIA와 기록기 사이의 필터이다.

Filter 1. $f_a = \frac{1}{2\pi \times 0.1\mu F \times 79k\Omega} = 19.89\text{Hz}$

Filter 2. $f_b = \frac{1}{2\pi \times 0.1\mu F \times 4.5M\Omega} = 0.35\text{Hz}$

2.5 시약

요오드는 특급 KI 4g과 물 25mL를 넣고 요오드를 완전히 녹인 후 1/10배 희석하여 0.01M의 요오드를 제조하였다. 더 낮은 농도의 요오드는 0.01M에서 다시 희석하여 제조하였다. NaClO₄는 특급 NaClO₄를 에탄올과 물의 혼합 용매내에서 2차 정제하였다.

3. 결과 및 고찰

전 실험에 걸쳐 얻은 자료는 주사속도가 50mV/s였으며, 교류의 주파수는 10Hz였다. 직류합수 발전기로 얻은 전압 경사선은 좋은 직선성을 나타내었다. 위상선택기의 위상이동은 120° 근처로 Figure 5처럼 위상이 일치될 때 동기검정기에 파형이 얻어졌다. 주사시킬 때 산화환원반응이 일어나는 전위에서 Figure 5의 파형이 커지는 것이 관찰되었다.

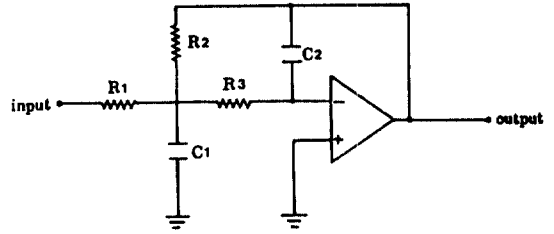


Figure 7. A circuit diagram of the low-pass filter.

먼저 백금을 작업전극으로 하여 1M H₂SO₄ 지지전해질 내에서 -0.32V에서 +1.27V까지 주사하여 순환전압전류 곡선을 Figure 8과 같이 얻었다. 백금전극 표면 상태에 대한 표준 그림과 거의 유사하고 기존의 순환전압전류계로 측정하여도 같은 그림을 얻었다. 이것은 백금 표면의 처리가 양호하며 제작한 순환전압 전류계가 정상적으로 작동한다는 것을 나타낸다.

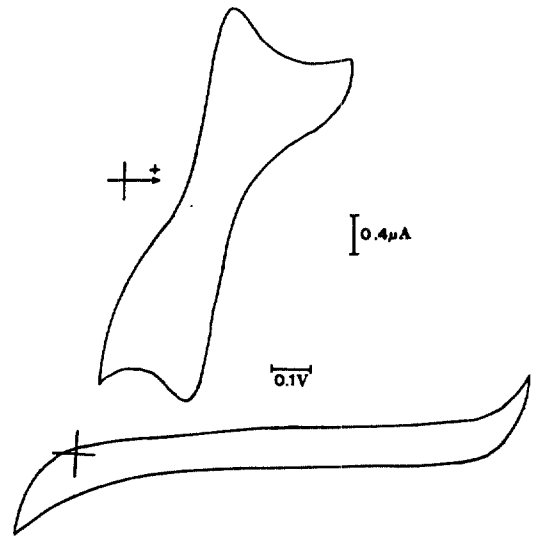


Figure 8. Cyclic voltammogram of $1 \times 10^{-3}\text{M Fe(CN)}_6^{3-}$

Figure 8에 $1 \times 10^{-3}\text{M Fe(CN)}_6^{3-}$ (0.1M NaClO₄ 용액)의 순환 전압전류곡선을 나타내었다. 이것은 완전히 가역반응으로 알려져 있는 것이다. E_{pa}(산화전위)와 E_{pc}(환원전위)의 차이가 60mV로 나타났다. 그리고 영점에서 I_{pc}(환원전류)와 I_{pa}(산화전류)의 비가 0.92로 나타났다. 이것은 제작한 순환 전압전류계장치로도 거의 가역반응이 일어난다는 것을 확인할 수 있음을 보여

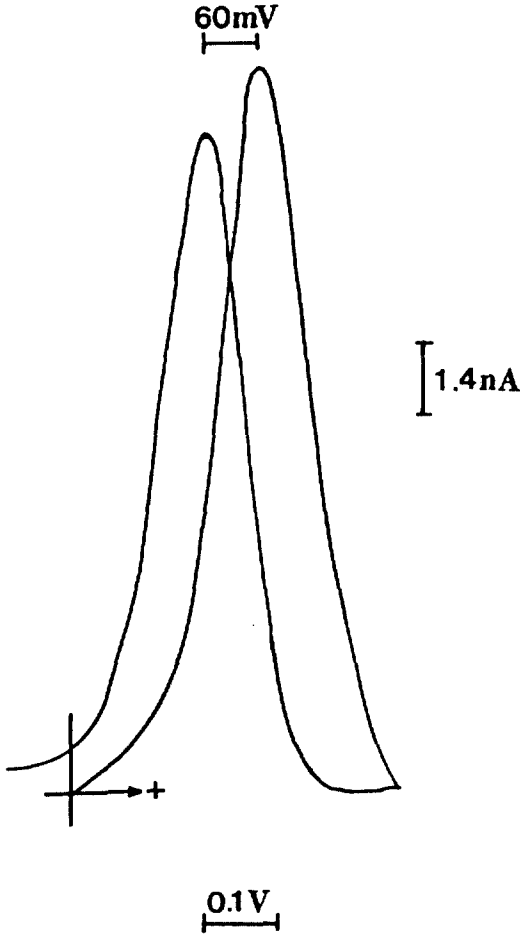


Figure 9. AC voltammogram of $1 \times 10^{-3} \text{ M Fe(CN)}_6^{3-}$

준다.

Figure 9에 $1 \times 10^{-3} \text{ M Fe(CN)}_6^{3-}$ (0.1M NaClO₄ 용액)를 순환 전압전류계와 같은 전위에서 구한 산화-환원 피이크를 나타내었다. 순환 전압전류곡선에 비해 피이크들 사이의 전위차와 기준선으로부터 피이크 높이나 피이크 면적을 더 쉽게 알 수 있고, E_{pa}와 E_{pc}의 차이가 60mV로 나타나 일전자반응에 의한 가역과정이 일어난다는 것을 제작한 교류 전압전류계로도 확인하였다.

Figure 10은 $1 \times 10^{-3} \text{ M I}_2$ (0.1 M NaClO₄ 용액)의 순환 전압전류곡선이다. 요오드는 이전자반응이 일어나며, Figure 10에서 보는 바와 같이 E_{pa}와 E_{pc}의 차이가 30mV로 가역과정에 해당되나, I_{pa}와 I_{pc}의 값이 약간 차이가 난다. 그러므로 흡착이 일어나며 거의 가역반응이 일어난다고 생각된다. 같은 시료의 교류 전압전류

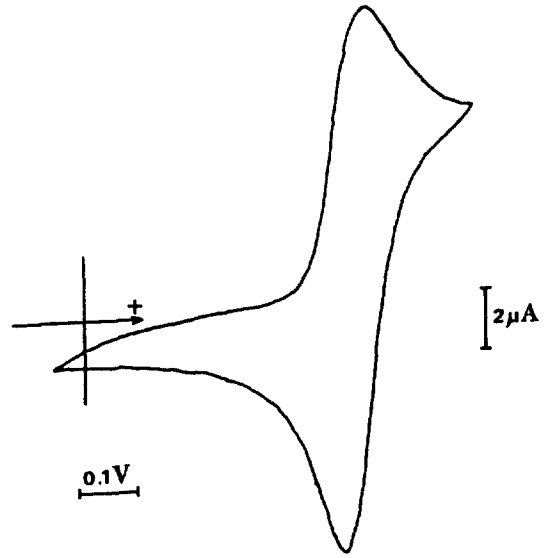


Figure 10. Cyclic voltammogram of $1 \times 10^{-3} \text{ M iodine}$.

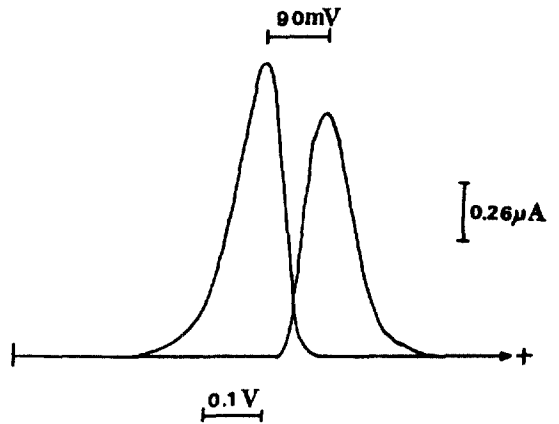


Figure 11. AC voltammogram of $1 \times 10^{-3} \text{ M iodine}$.

곡선은 순환 전압전류법에서 구한 그림과는 다르게 나타났다. 즉 Figure 11과 같이 E_{pa}와 E_{pc}의 차이가 90mV로, I_{pa}와 I_{pc}의 비가 0.84로 나타났다.

Table 1은 피이크 높이와 농도와의 관계를 나타낸 것이다. 농도에 따른 정량곡선은 Figure 12에 나타내었으며, 검출한계는 $3 \times 10^{-6} \text{ M}$ 이었다. 여기서 최소자승법에 의한 편차는 0.991이었다. 요오드를 정량하는 데는 E_{pa} 값이 0.45V(vs SCE)인 I_{pa} 값이 더 크므로 I_{pa} 값을 근거로 정량곡선을 얻었다.

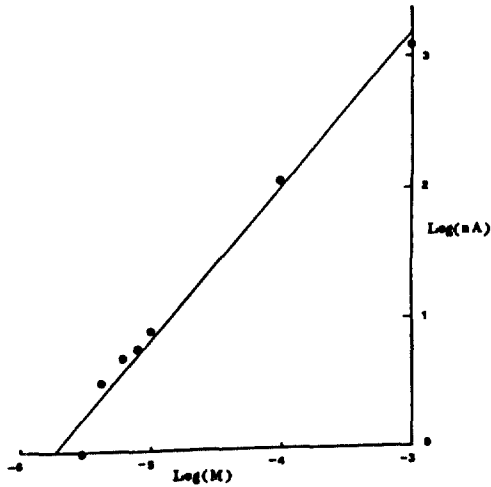


Figure 12. Relationship between peak height and concentration of I_2 in solution.

Table 1. Relationship between peak height and concentration of I_2 .

Log(M)	Log(nA)
-3	3.11(+4.0)
-4	2.08(+4.2)
-5	0.93(+3.9)
-5.09	0.79(+4.1)
-5.22	0.72(+4.2)
-5.39	0.52(+4.0)
-5.52	-0.04(+4.3)

4. 결론

지금까지 직류와 교류 전압전류계로 얻은 자료는 대체로 좋은 결과이다. 일반적으로 매우 정밀한 LIA를 제작하는 데는 수천 달러 이상의 비용이 든다. 그러나 이 장치는 그 10분의 1 이하의 비용으로 제작이 가능하

므로 경제적이다. 그리고 검출한계는 $3 \times 10^{-6}M$ 이었다. 이 장치는 직류 플라로그래피에 사용된 LIA를 사용한 교류 전압전류계인데, LIA의 F부분을 더 개선한다면 더 좋은 검출한계를 얻을 수 있을 것이다. 그리고 요오드에 대한 순환 전압전류곡선과 교류 전압전류곡선에서 E_{pa} 와 E_{pc} 값의 차와 I_{pa} , I_{pc} 값의 비가 약간 차이 나는데, 이것은 forward 주사와 reverse 주사시 위상이 약간 차이 나거나 흡착이 수반되는 것으로 추정된다.

5. 인용문헌

1. J. Wang, *Talanta*, **28**, 369 (1981).
2. S. A. Schuette and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **58**, 1978 (1986).
3. S. A. Schuette and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **59**, 2692 (1987).
4. R. G. Megargle, *Anal. Chem.*, **47**, 1586 (1975).
5. W. G. Ellis, *J. chem. Ed.*, **50**, A131 (1973).
6. T. R. Copeland and R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, **46**, 125A (1974).
7. G. Colovas, G. S. Wilson and J. L. Moyers, *Anal. Chem.*, **46**, 1051 (1974).
8. W. Holak, *Anal. Chem.*, **52**, 2189 (1980).
9. T. R. Copeland, J. H. Christie, R. A. Osteryoung and R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, **45**, 2171 (1973).
10. C. G. Pablo, *Chem. Biomed. Environ. Instrumentation*, **10**, 197 (1980).
11. A. P. Uthman, W. S. Woodward and C. N. Reilley, *Chem. Biomed. and Environ. Instrumentation*, **12**, 151 (1982).
12. W. S. Woodward, R. D. Rocklin and R. W. Murray, *Chem. Biomed. and Environ. Instrument.*, **9**, 95 (1979).
13. R. A. Osteryoung and F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **36**, 975 (1964).
14. A. T. Hubbard, R. A. Osteryoung and F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **38**, 692 (1966).
15. A. T. Hubbard and F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **38**, 58 (1966).
16. R. F. Lane and A. T. Hubbard, *Anal. Chem.*, **79**, 808 (1975).