

## 흡착 벗김법에 의한 루테늄 정량

홍태기\* · 권영순\*\* · 채명준\*\*\*†

\*한서대학교 화학과

\*\*가톨릭대학교 화학과

\*\*\*†한양대학교 화학과

(1996. 10. 19. 접수)

## Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Ruthenium

Tae-Kee Hong\*, Young-Soon Kwon\*\*, and Myung-Zoon Czae\*\*\*†

\*Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

\*\*Department of Chemistry, Catholic University, Puchon 422-743, Korea

\*\*\*†Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received Oct. 19, 1996)

**요약**: 미량의 루테늄(III)을 간편하게 정량할 수 있는 벗김 전압-전류법을 제시한다. 흡착 누적에 의한 사전 농축과 루테늄의 전극 촉매작용을 효과적으로 이용하여 큰 촉매 전류를 얻기 위한 최적 조건은, 아세트산 완충 용액의 농도 0.01M, pH 2.0, 히드라진 농도 0.01M, 그리고 누적 전위  $-0.76V$  등이다. 적정 누적 시간은 농도에 따라 다르나 2~10분이면 무난하다. 이 조건에서 검출 한계는  $7 \times 10^{-9} M$  (2분) 또는  $2 \times 10^{-9} M$  (7분)이었다.

**Abstract**: A stripping voltammetric procedure for determining ruthenium was developed, based on the adsorptive accumulation of ruthenium in the presence of hydrazine in acidic acetate buffer. After preconcentration of ruthenium complex and reduction, the ruthenium-catalyzed hydrogen current at  $-0.84V$  was measured by differential pulse voltammetry. Optimal experimental conditions were found to be a stirred acetate buffer solution (pH 2.0) containing 0.01M acetate and 0.01M hydrazine, accumulation potential of  $-0.76V$ , and a scan rate of  $5mV/s$ . The detection limit was  $2 \times 10^{-9} M$  for a 7 min accumulation period. The possible interferences by other platinum group metals were also investigated.

**Key words**: Ruthenium, Adsorptive accumulation, Hydrogen catalytic system.

### 1. 서론

백금족 금속(PGM)은 그 산업적 중요성과 희귀성 때문에 미량정량법 개발의 대상에서 빼놓을 수 없는 분석 목적물 중 하나이다.<sup>1</sup> PGM의 예민한 정량방법은

모두 이 원소들의 두드러진 특성인 매우 큰 촉매 활성도를 이용하는 것들이다. (1) 촉매 반응속도법, (2) 단일 촉매전류, 그리고 (3) 촉매 수소전류 측정법 등이 그것이다. 촉매의 양(즉 PGM의 양)에 따라 변하는 반응속도를 측정해야 하는 (1)항의 방법은 경우에 따라

매우 예민한 정량수단이 되기도 하지만 실험조작 수행상의 까다로움과 어려움 때문에 한정된 쓸모에 그친다.<sup>1</sup> (2)와 (3)의 방법은 둘 다 매우 간편한 전압전류법으로 실제적으로 쓸모 있는 정량 scheme이나 궁극적인 도달 감도는 (3)의 방법이 훨씬 좋다. 이들의 검출한계는, 금속에 따라 큰 차이를 보이나, 대개  $10^{-7}$ M에서  $10^{-8}$ M 정도이다.

죽 내에서 촉매 활성도가 가장 큰 루테늄의 경우 (1)의 방법이 가장 예민한 것으로 알려졌으나(검출한계  $3 \times 10^{-12}$ M)<sup>12</sup> 촉매전류법으로는 높은 감도를 얻지 못하였다. 균일 촉매전류(EC')법에서 산화제로 히드록실아민<sup>3</sup>, 루비안산<sup>4</sup>을 썼을 때 검출한계는 각각  $5 \times 10^{-7}$ M과  $1 \times 10^{-6}$ M에 불과하였다. 촉매 수소 전류를 측정하는 방법에서도 용액 조성(무기산 염과 무기산의 농도)에 따라 다르기는 하나 평균  $10^{-4}$ M 정도이다.<sup>5,6</sup> 이 이하( $10^{-9}$ M)가<sup>6</sup> 가능하다고 주장하였으나 우리의 반복확인 실험에서는, 더구나 아세트산 완충용액에서는  $10^{-7}$ M 근방에 머물렀다. 최근에 이르러 가장 예민한 전기화학 분석법으로 알려진 흡착 벗김분석법에 의한 검출한계도  $5.0 \times 10^{-8}$ M에 불과하다.<sup>7</sup> 본 논문에서는 이 흡착 농축과 루테늄의 촉매작용에 의한 수소 환원과정을 결합하여 감도를 향상시킨 예민한 방법을 소개한다. 수은전극 표면 위에 루테늄-히드라진 착물의 흡착 수집 후 촉매 수소전류를 펄스차이법으로 측정할 결과 검출 한계를  $2 \times 10^{-9}$ M Ru까지 낮출 수가 있었다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기

모든 전기화학적 실험은 아래에 열거하는 EG&G PAR사제 장치들을 사용하여 행하였다. Model 264 Polarographic Analyzer/Stripping Voltammeter, Model 362 Scanning Potentiostat와 이들에 부수된 Model 303A SMDE, Model 305 stirrer, Model RE0089 X-Y Recorder 등이다.

### 2.2. 시약

루테늄(III)을 비롯한 모든 백금족 금속의 표준용액은 Aldrich제의 standard solution(5wt.% HCl을 포함)을 묽혀서 사용하였다. 히드라진은 황산염으로

Kokusanzai 특급 시약을 그대로 사용하였다. 아세트산 완충용액의 재료와 pH 조절용 황산과 NaOH 용액은 모두 Duksan 시약회사제 1급 시약을 그대로 사용하였다. 모든 실험 과정에는 Millo-Q system을 통해 얻은 Type I 시약수를 사용하였다. 산소 제거용 질소는 ultra-pure carrier grade(한국 산업가스)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 본 실험에 사용한 모든 유리 그릇과 자석 짓개는 6M 질산에 24시간 이상 담겨 있던 것을 시약수로 씻어 사용하였다.

### 2.3. 실험 절차

지지전해질 용액(알맞은 양의 히드라진이 들어 있고 pH가 정확하게 조절된 아세트산 완충액) 10.00mL를 셀 용기에 옮긴 다음 4분간 질소를 통해 산소를 몰아낸다. 자석짓개로 용액을 계속 저어 주면서(auto slow) 새로운 수은방울에 사전농축 전위(보통  $-0.76$ V)를 걸어 준다. 일정한 축적기간이 지나면 전기를 멈추고 30초 후에 바탕 전압전류곡선(순환 또는 펄스차이 벗김)을 기록한다. 그런 다음 루테늄 표준용액 일정량을 가하고 다시 2분간 질소를 통해 준 후 전압전류 곡선을 얻는다. 펄스차이 벗김 모드에서 실험조건은 다음과 같다: pulse amplitude 25mV; drop time 0.5s.

## 3. 결과 및 고찰

일차 감극제로 작용하는 루테늄/히드라진 착물의 제면행동과 산화환원 거동을 알아 보기 위해 순환 전압전류 그림(cv)을 그려 보았다. Fig. 1은 0.01M 히드라진이 존재하는 산성 아세트산 완충액에서  $4.8 \times 10^{-7}$ M Ru의 cv이다. 여기서 전해질 매질로 아세트산 완충액을 택한 이유는 여러 무기산 매질을 바꾸어 가며 예비 실험한 결과 Wang<sup>6</sup>의 결과와는 다르게 아세트산-염 짝이 가장 좋은 결과를 주었기 때문이다. 어느 경우에도 산화 전류 봉우리는 나타나지 않고  $-0.87$ V에서 환원 전류만 보인다. 뒤에 ( $-1.15$ V 근방) 수소파에 묻힌 또 하나의 파를 겨우 알아볼 수 있다(Fig. 2에서 확연하게 나타난다). 반복 cv의 경우 일정한 환원전류 봉우리(c의 2)가 나타나는 것으로 보아 전기화학반응의 환원 생성물은 바로 탈착됨을 알 수 있다. 루테늄의 농도가  $10^{-6}$ M 정도에 이르면 전극 표면에 수소 기체방울이 생기는 것이 관찰된다. 한편, 이 봉우리 전류

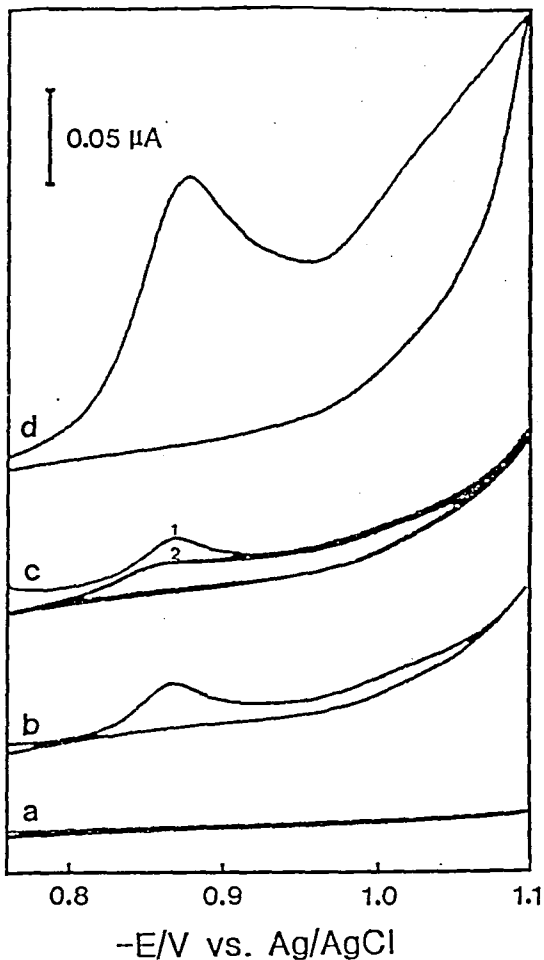


Fig. 1. Cyclic voltammograms. (a) 0.01M hydrazine and 0.01M acetate buffer (pH 2.0) only; (b) (a)+ $4.8 \times 10^{-7}$ M Ru; (c) same as (b) but repeated(2); (d) same as (b) but after accumulation for 2 min at -0.76V. Scan rate, 10mV/s. Initial potential, -0.76V.

의 크기는 2분 동안 사전 농축했을 때 (Fig. 1 d)는 누적하지 않은 경우 (b)보다 약 6배 정도 증가하였다.

산성 아세트산 완충용액 (0.01M, pH 2.0), 0.01M 히드라진 존재하에서  $6.8 \times 10^{-8}$ M 루테늄 용액에서 얻은 대표적 펄스차이 벗김전압전류 그림을 Fig. 2에 실었다. 두 개의 매우 좋은 봉우리 (-0.84 및 -1.03V에서)가 얻어지는데, 뒤의 것은 수소파에 묻혀 있다. 이것은 히드라진이 전혀 없거나 조금 있을 경우 (Fig. 3)와 비교해 보면 봉우리의 크기나 모양이 많이 좋아졌음을 알 수 있다. 더구나 두 개의 봉우리 (Fig. 3에서는 -0.

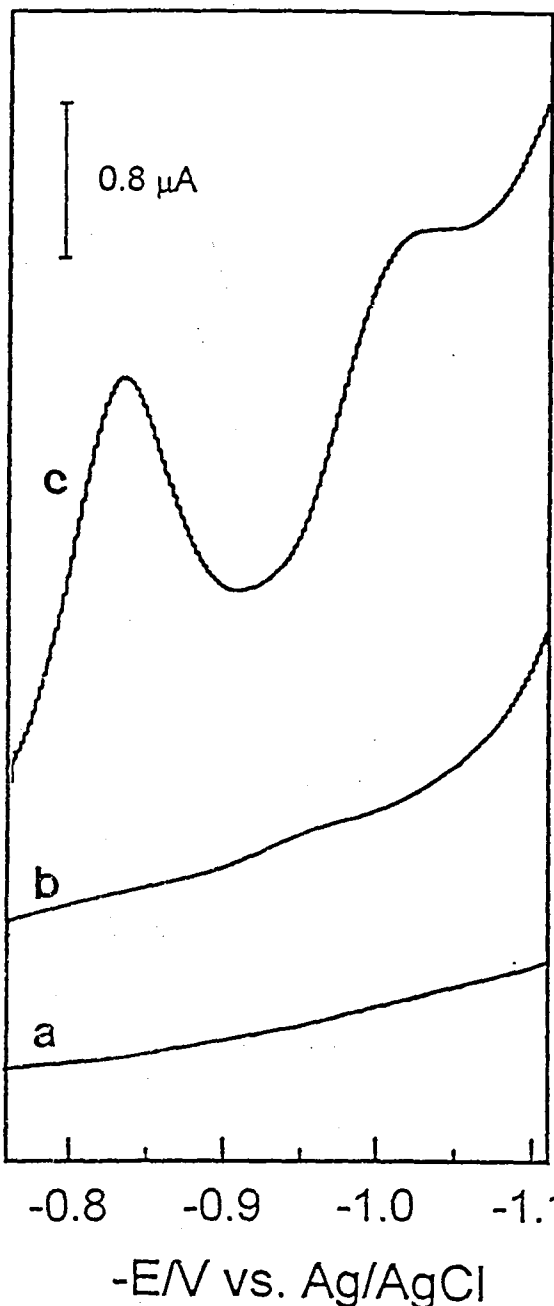


Fig. 2. Differential pulse stripping voltammograms obtained for solutions containing: (a) 0.01M acetate buffer (pH 2.0); (b) (a)+0.01M hydrazine (final pH 2.0); (c) (b)+ $6.8 \times 10^{-8}$ M ruthenium. Preconcentration for 2 min at -0.76V; scan rate 5mV/s; pulse amplitude 25mV; drop time 0.5s.

96과 -1.15V)가 모두 0.12V 정도 플러스쪽으로 이동.

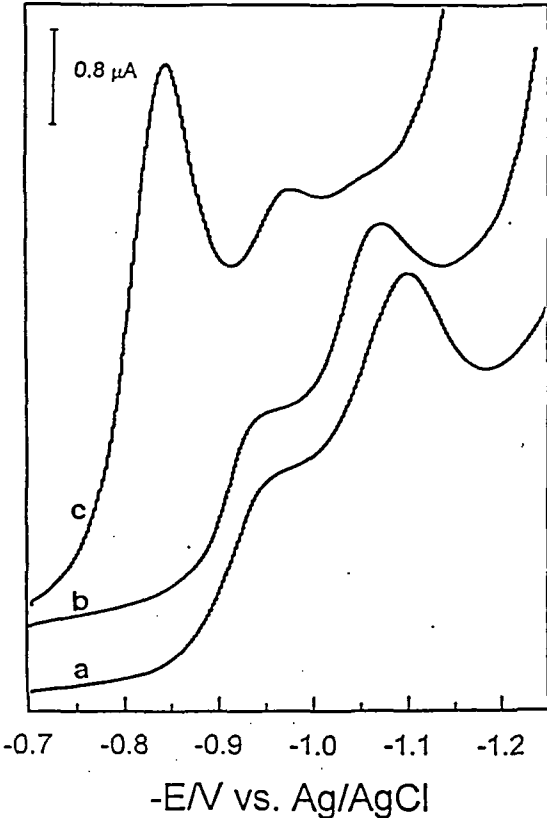


Fig. 3. Differential pulse stripping voltammograms for  $5.8 \times 10^{-8} \text{ M}$  ruthenium in (a) 0.01M acetate only; (b) (a) +  $10^{-4} \text{ M}$  hydrazine; (c) (a) +  $10^{-2} \text{ M}$  hydrazine. Accumulation potential and time,  $-0.70 \text{ V}$  and 3 min respectively. Other conditions, as in Fig. 2.

되었다. 이  $-0.84 \text{ V}$  (Fig. 2)에서 나타나는 파를 분석용 붕우리로 삼아 최적 조건을 잡기 위해 여러 용액조건의 변화에 대한 응답성을 알아보았다.

Fig. 4는 이 붕우리의 pH 의존성을 보여 준다. 붕우리 전류는 pH 2에서 최대값에 달했다가 급격하게 감소하여 pH 6 이상에서는 완전히 사라져 버린다. pH가 커짐(산성의 감소)에 따라 전류가 감소하는 현상은 촉매 수소전류의 일반적인 특성<sup>8</sup>에 부합된다. pH 2에서 극대를 보이는 것은 약염기인 ( $K_b = 8.5 \times 10^{-7}$ ) 히드라진 리간드<sup>9</sup>를 놓고 수소이온과 루테늄이 경쟁을 벌일 때 루테늄에 유리한 수소이온농도가 이 pH이기 때문일 것이다. Fig. 4 B에서 붕우리 전위의 pH 의존성도 촉매 수소 전류의 일반적 메카니즘<sup>10</sup>에 잘 부합된다.

이 전류의 용액 조성 의존성은 Fig. 5에서 보는 바와

같다. Brønsted 개념으로서의 산, 즉 수소이온 주체인 아세트산의 농도도 전류가 최대값을 갖는 농도(0.01M)가 존재한다. Lewis 개념으로서의 염기에 해당하기도 하는 리간드인 히드라진의 농도도 비슷한 경향성을 보이며 (Fig. 5 B), 0.01M에서 최대 전류값을 주었다.

흡착 관련 변수가 붕우리전류에 미치는 영향은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 일반적인 흡착 벗김 전압전류법의 특성<sup>11</sup>을 고루 갖추고 있다. 누적 전위에 따라 (Fig. 6 A) 천천히 증가하다 최대점 ( $-0.76 \text{ V}$ )에 이른 후 급격하게 감소한다. 누적전위  $-0.7 \text{ V}$ 까지는 붕우리를 이루지 못하고 매우 평평한 S자 모양으로 파였다가 이 점을 지나면서 붕우리 모양을 띠기 시작하여  $-0.75 \text{ V}$ 에 이르러 뾰족한 붕우리가 된다. 오랫동안 누적시킬 경우 농도가 진하면 (Fig. 6 B에서 곡선 2) Langmuir 흡착 등온선을 닮은 것을 볼 수 있다. 즉 6분 이상에서는 감극제인 루테늄 착물의 흡착이 포화상태에 이른다. 그러나  $10^{-8} \text{ M}$  이하에서는 15분까지도 선형성이 유지되었다. 검량선 작성에서 선형성이 유지되는 동적 농도 범위는 이 누적 시간에 따라 크게 달라질 것이다. 실제로 2분 동안 누적시켰을 때  $1.0 \times 10^{-8} \text{ M} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 의 범위에서 선형성이 유지되었다. 이 중 일부인 묽은 쪽의 끝자락을 Fig. 7에 보였다 (기울기  $0.041 \pm 0.001 \mu \text{ A/nM}$ ; 절편  $0.18 \pm 0.08 \mu \text{ A}$ ; 상관성 계수 0.996). 이때의 검출한계 ( $3\sigma$ )는  $7 \times 10^{-9} \text{ M}$ 이었으며, 7분 동안 축적했을 때는 2nM까지 내릴 수 있었다.

이상의 결과와 고찰들을 토대로 하여 다음과 같은 설명과 결론에 이를 수가 있다.

(1) 산성 아세트산 완충액, 염산 히드라진 존재하에서 미량 루테늄은 2개의 환원파를 주는데, 뒤의 파는 수소파에 묻혀 분별하기가 어렵다. 이 전류의 크기는 촉매제인 루테늄의 농도와 용액 조성에 크게 좌우되는 것으로 보아 촉매 수소파이다. 반응속도성인 이 전류, 즉 전 과정은 전극 표면에서 생성되는 촉매 자리의 생성 속도에 의해 지배된다. (2) 전극 표면에서 환원되어 촉매 자리를 형성하는 1차 감극제는 루테늄-클로로-히드라지늄 혼성 착물로 히드라지늄이 배위되지 않은 착물보다 120mv 정도 앞에서 환원되며(수소 과전압을 더 크게 낮춤) 표면 활성이 더 크다. 이 착물 또는 환원 생성물의 흡착 특성은  $\text{Rh}^8$ 이나  $\text{Pt}^{12}$ 의 경우와는 달리 비교적 느린 반면 촉매 재생의 전과단계<sup>13</sup>가 짧아 빠르

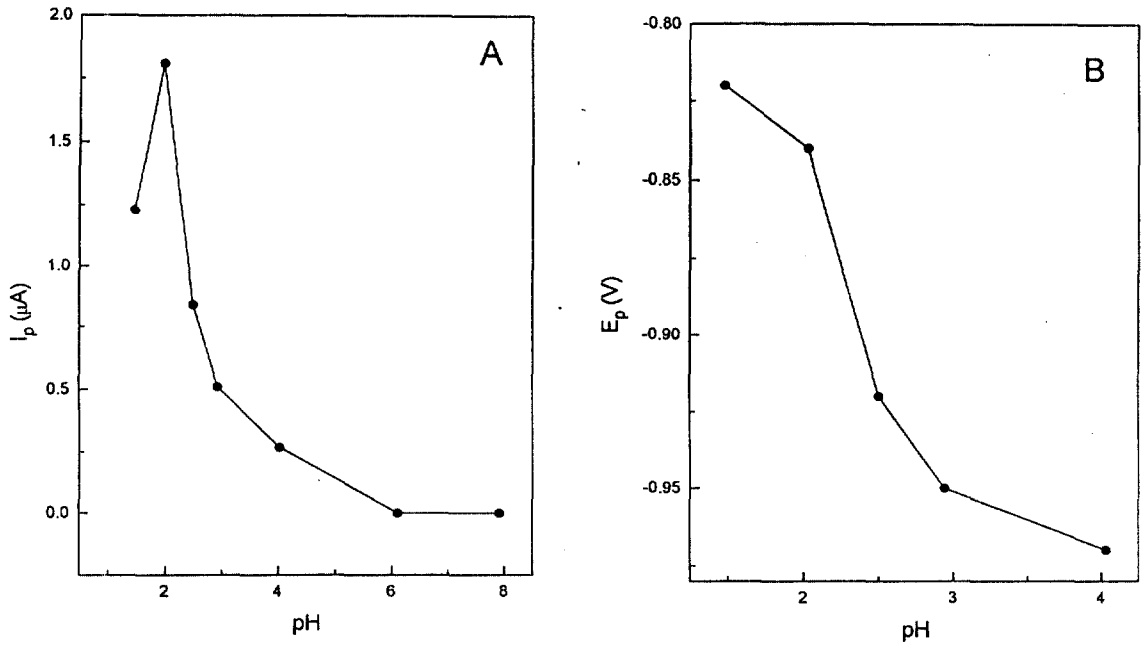


Fig. 4. Effect of solution pH on peak current(A) and peak potential(B) for  $4.8 \times 10^{-8} \text{ M}$  ruthenium. Other conditions, as in Fig. 2.

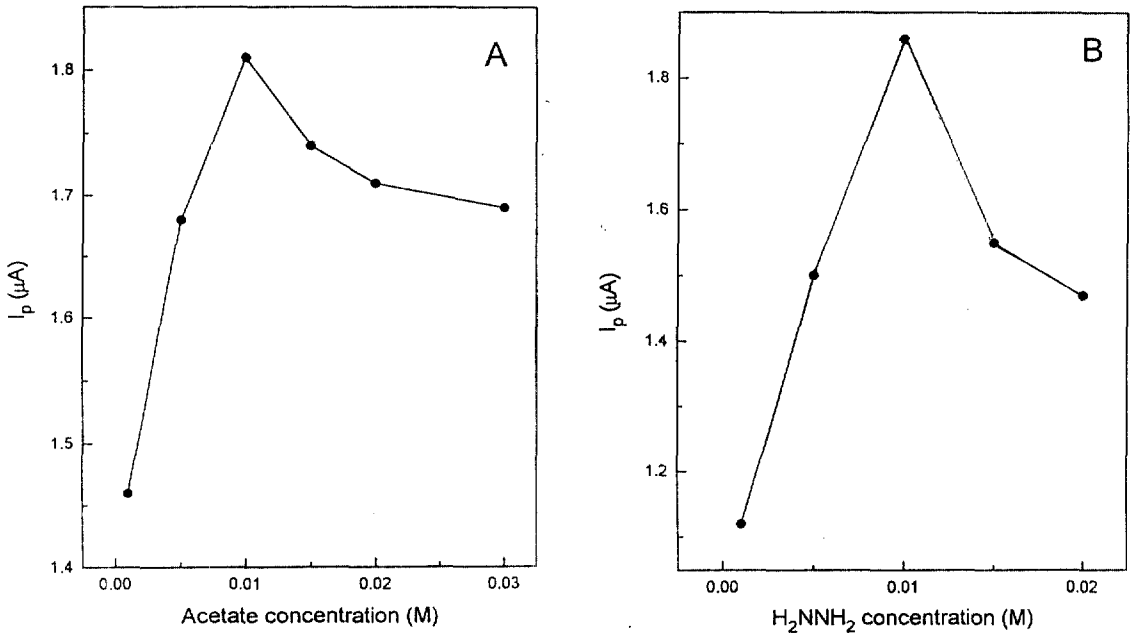


Fig. 5. Dependence of the stripping peak current on the acetate(A) and hydrazine(B) concentrations. Other conditions, as in Fig. 4.

게 탈착(불균등화반응에 의한 종결)된다. (3) 흡착을 이용한 계면 누적을 통한 효율적인 사전 농축과 루테

늄의 전극 촉매작용에 의한 수소이온의 촉매 환원 과정을 효과적으로 결합시키는 최적 조건은 다음과 같다

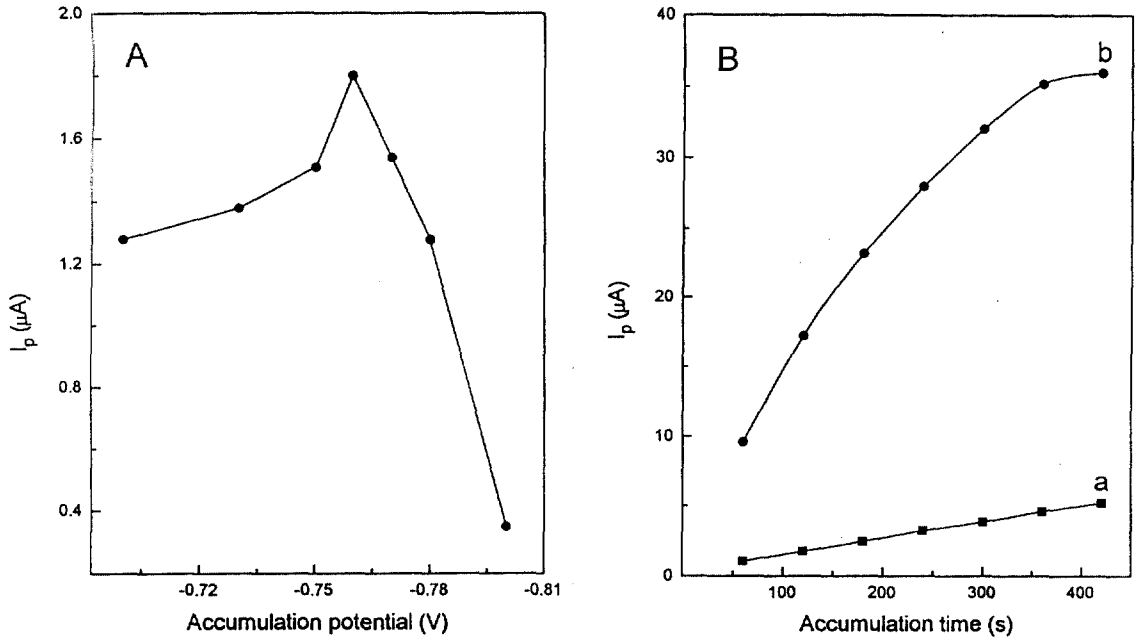


Fig. 6. Dependence of the stripping peak current on the accumulation potential(A) and accumulation time(B). (B) Curve a: the  $4.8 \times 10^{-8}$  molar ruthenium response; curve b:  $4.8 \times 10^{-7}$  molar ruthenium response. Other conditions, as in Fig. 4.

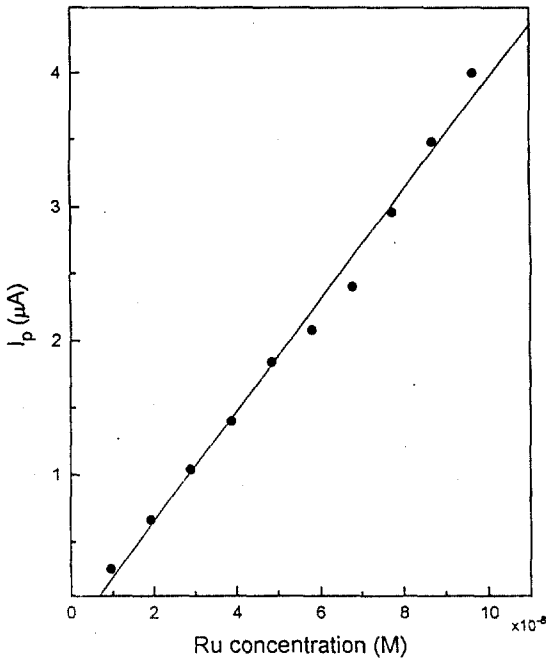


Fig. 7. Calibration plot over the 10~100nM range (slope,  $0.041 \pm 0.001 \mu\text{A}/\text{nM}$ ; intercept,  $0.18 \pm 0.08 \mu\text{A}$ ; correlation coefficient, 0.996), the low concentration portion of the entire dynamic range(10nM~5 $\mu\text{M}$ ). Preconcentration for 2 min. Other conditions, as in Fig. 4.

: 아세트산 완충 용액의 농도 0.01M, pH 2.0, 히드라진 농도 0.01M, 누적전위  $-0.76\text{V}$ , 펄스차이 모드 등이다. (4) 상기 조건에서 얻을 수 있는 검출한계는  $2 \times 10^{-9}\text{M}$  Ru(누적 시간 7분)이었다. 누적시간 2분에서 동적 농도범위는  $1 \pm 10^{-8}\text{M} \sim 5 \pm 10^{-6}\text{M}$ 이었다. 이 절차에서 방해물로는 촉매 수소과를 주는 백금족 원소 가운데서 Rh과 Os 뿐이었으며, 이들의 허용 농도는 루테늄 농도  $4.8 \pm 10^{-8}\text{M}$ 일 때 이의 2배, 즉  $1 \pm 10^{-7}\text{M}$ 이었다.

#### 참고문헌

1. K. B. Yatsimirskii and L. P. Tikhonova, *Talanta*, **34**(1), 69-75(1987).
2. J. Jhiliang and Q. Chen-zhen, *Electroanalysis*, **5**, 535-537(1993).
3. E. Wang and W. Sung, *Acta Chimica. Sinica.*, **31**(5), 384(1965).
4. J. Hojman, A. Stefabivic and B. Stankovic, *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 469-480(1971)
5. J. P. Buckley, *Anal. Chim. Acta*, **52**, 379-381(1970).
6. E. Wang and W. Sung, *Scientia Sinica*, **15**(5), 645-655(1966).

7. R. Palaniappan and T. A. Kumar, *Analyst*, **118**, 293-296(1993).
8. T.-K. Hong, Mz. Czae, C. Lee, Y.-S. Kwon and M.-J. Hong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**(12), 1035 (1994).
9. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 5th Ed., p. 316, John Wiley, New York, U. S. A., 1988.
10. S. G. Mairanovskii, *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 77-118 (1963).
11. J. Wang, "Electroanalytical Chemistry," Vol. 16, p. 4, A. J. Bard, Ed., Dekker, New York, U. S. A., 1989.
12. Mz. Czae, S. W. Lee, K. S. Chung and D. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 616(1992).
13. I. M. Kolthoff and P. Madar, *Anal. Chem.*, **42**, 1762 (1970).