

수은 전극에서 루비안산의 전압-전류 거동 및 정량

권영순 · 구희진
가톨릭대학교 화학과
(1997. 2. 28. 접수)

Voltammetric Behavior and Determination of Rubenic acid at Mercury Electrode

Young-Soon Kwon and Hee-Jin Koo
Department of Chemistry, Catholic University
(Received Feb. 28, 1997)

요약: 순환 전압-전류 그림에서 루비안산의 전기화학적 행동을 조사해 보면, 루비안산은 두 개의 환원 봉우리가 나타나는데, 첫번째 봉우리는 S^{2-} 봉우리와 일치하므로 HgS 생성에 의한 환원 봉우리이며, 두번째 봉우리는 매우 약하며 확인되지 않았다. 시차 펄스 음극 벗김 전압-전류법으로 미량의 루비안산을 정량하는 방법을 고찰하였다. 루비안산의 정량을 위하여 pH 10.0, 붕산염 완충용액을 사용하였고, 최적 조건은 붕산염 완충용액의 농도 0.05M, 축적전위 $-0.30V$, 축적시간 120초, 그리고 주사속도 $10mV/sec$ 이다. 이 때 루비안산의 검출 한계는 $2.7 \times 10^{-8}M$ 이다.

Abstract: In the study of cyclic voltammogram of rubenic acid, rubenic acid has two reduction peaks: first peak is similar with that of S^{2-} and thiourea, which is conceded to by HgS, second peak is very weak and unidentified. The study also describes the differential pulse cathodic stripping voltammetric method for the determination of rubenic acid. The followings were optimal conditions of rubenic acid for the study : 0.05M borate buffer solution (pH 10.0) ; an accumulation potential of $-0.30V$ (vs. Ag/AgCl); accumulation time of 120sec. ; scan rate of $10mV/sec$. The detection limit of trace analysis shows $2.7 \times 10^{-8}M$ of rubenic and at optimal conditions.

Key words: Rubenic acid, voltammetric behavior acid determination.

1. 서론

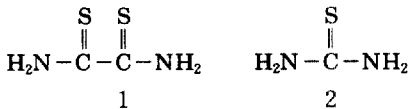
유기 황화합물, 특히 티올(메르캅탄: RSH)과 티온
 $\begin{array}{c} S \\ || \\ (RCR') \end{array}$ 들은 많은 생체반응 과정에 관여하고 각종의
약품에 함유되어 약리작용에 효과적인 성분으로 작용

하므로 계속 관심의 대상이 되어 왔다.¹²

이들의 정량법에는 이온 선택성 전극을 사용하는 전
위차법³⁻⁸ 요오드법⁹, 고성능 액체크로마토그래피법¹⁰,
분광광도법^{11,12}, 전기량법¹³⁻¹⁷ 등이 있으나 조작의 복잡
성에 비해 그 검출 한계가 높은 편이다. 대조적으로 전
기화학 방법, 특히 전압-전류법은 선택성에서나 감도

면에서 현저한 장점을 갖고 있다. 이들에 대한 산화 환원, 즉 여러 전기화학적 성질과 거동, 그리고 정량법에 대한 연구는 방대하다.¹⁸ 특히 티올에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데, HgSR이나 CuSR을 전극에 흡착시켜 벗겨 내는 방법으로 $1 \times 10^{-9} \text{M}$ ¹⁹ 미량을 정량하고 있다. 한편, 티온은 티올과는 다른 전기화학적 거동을 한다고 알려져 있다. Davidson^{20,21} 등의 논문에서 따르면 1차와 2차 티오아מיד류의 경우 HgS와 니트릴이 형성되었지만 3차 티오아מיד류의 경우는 HgS가 형성되지 않았다고 보고하고 있다. 그러나 티온의 경우 HgS 이외에도 여러 가지 산화 생성물이 수은 전극에서 생긴다고 Nyman 외 여러 연구자들은 보고하고 있다.²²⁻²⁶

티온류의 정량은 약품 속에 포함된 티오아미드의 양을 정량한 예와²⁰ 본 연구자가 티오우레아²⁴(2)를 음극 벗김 전압-전류법으로 $3.9 \times 10^{-9} \text{M}$ 까지 정량한 경우가 있다. C=S기가 두 개 들어 있는 루비안산(1)의 경우는 Hojman²⁷ 등이 Ru(III) 존재하에서 환원 메커니즘을 연구한 것 이외에 별다른 연구가 이루어지지 않고 있다. 그리하여 본 논문은 수은 전극하에서 루비안산에 대한 전기화학적 거동과 미량 정량의 조건을 확립하고자 한다.



2. 실험

2.1. 기기 및 장치

순환 전압-전류법(Cyclic Voltammetry)에 사용된 기기는 EG & G Princeton Applied Research에서 제작된 Model 362 Scanning Potentiostat이다. EG & G PAR Model 303A Static Mercury Drop Electrode의 Hanging Mercury Drop Electrode(HMDE)를 작업전극으로 사용하였고, 기준전극은 Ag/AgCl 전극, 지시전극은 Pt선을 사용하였고, 젓개는 EG & G PAR Model 305를, 기록계는 Model RE0089 X-Y Recorder를 사용하였다.

벗김 전압-전류법(Stripping Voltammetry)에 사용된 기기는 EG & G PAR Model 264 Polarographic

Analyzer/ Stripping Voltmeter이다. 전극과 기록계는 순환 전압-전류법에 사용한 기기와 같은 모델을 사용하였다. HMDE는 중간 크기이고 1방울의 표면적은 0.017cm^2 이다. pH 측정에는 Orion의 Benchtop pH/ISE Meter Model 520A와 Combination pH 전극을 사용하였다. 시료를 일정량 취하기 위해 피펫은 독일산 $10 \sim 50 \mu\text{L}$, $25 \sim 250 \mu\text{L}$ transferpette를 사용하였다.

시료를 정확히 취하기 위한 저울은 Ohaus corporation의 Analytical Standard Electronic Balances (readability 0.0001g)를 사용하였다. 순수한 물을 얻기 위한 장치로는 Millipore Corporation의 Milli-Q water system을 사용하였다.

2.2. 시약

Rubeanic acid(Dithiooxamide)는 Aldrich의 특급 시약을 실험 시작 전에 0.1M 수산화나트륨(NaOH : Duksan pharmaceutical Co. 1급 시약)에 용해시켜 사용하였다.

붕산염 완충용액은 Aldrich 제품인 붕산(H_3BO_3)과 수산화나트륨을 사용하였다.

모든 실험 과정에서는 Milli-Q water system을 통과한 증류수(비저항 $18.2 \text{M}\Omega\text{cm}$)를 사용하였고, 시료를 셀에 첨가한 후 산소를 제거하기 위해 반도체용 초고순도 질소 기체를 사용하였다.

2.3. 실험과정

2.3.1. 순환 전압-전류법

사용한 모든 셀과 자석 젓개는 6M 질산에 24시간 이상 담가 두었다가 사용 전에 Milli-Q를 통과한 증류수로 깨끗이 씻어 사용하였다.

셀 용기에 완충용액 10.0mL를 넣고 고순도 질소 가스를 4분간 통과시켜 산소를 제거시킨 후 HMDE에서 새로운 수은방울을 사용하여 일정한 주사속도로 시작 전위에서 음극 방향으로 주사시키고 -1.15V 에서 양극 방향으로 주사하여 곡선을 얻었다. 시료를 마이크로 피펫으로 일정량 가하고 다시 질소 가스를 통하여 산소를 제거시킨 후 같은 방법으로 순환 전압-전류 그림을 얻는다.

2.3.2. 벗김 전압-전류법

셀 용기에 완충용액 10.0mL를 넣고 질소 가스를 4분간 통해 준 뒤 HMDE에서 새로운 수은방울을 매달고

일정한 축적전위에서 교반기를 켜고(Auto slow) 2분 간 예비 농축시킨다. 예비 농축이 끝난 후 30초간 평형을 유지한 후 일정한 주사속도로 벗길 전압-전류 그림을 얻는다. 실험조건은 DP(Differential Pulse) mode에서 실험하였고, 펄스 크기(Pulse Amplitude)는 25mV이고, 방울 수명은 0.5sec이다.

3. 결과

3.1. 루비안산의 순환 전압-전류 그림

루비안산의 전기화학적 현상을 알아보기 위하여 붕산염 완충용액(pH 10.0)에 루비안산을 $2.1 \times 10^{-6} M$ 되게 첨가한 후 순환 전압-전류 그림을 그렸다(Fig. 1, b). Fig. 1, d는 농도를 증가시켜 $1.1 \times 10^{-5} M$ 되게 첨

가한 후 그린 순환 전압-전류 그림이다. 루비안산의 순환 전압-전류 그림에서는 $-0.67V(E_{pc1})$ 와 $-0.83V(E_{pc2})$ 에서 두 개의 환원 봉우리를 관찰할 수 있으며 농도가 진해지면(d) 두 봉우리 모두 전류가 증가하며, 첫번째 봉우리에 해당하는 작은 산화파가 나타났다.

pH 변화에 의한 봉우리들의 변화를 보기 위하여 여러 종류의 완충용액에서 순환 전압-전류 그림을 그려 보았다. 아세트산염(pH 4.0), 인산염(pH 6.5), 붕산염(pH 9.0) 완충용액에서 두 봉우리가 나타났고, NaOH/NaCl 용액(pH 12.0)에서는 두 봉우리가 합쳐진 것 같은 등근 모양의 순환 전압-전류 그림을 얻었다. Fig. 2, a, b에서 보는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 두 환원 봉우리 모두 음전위쪽으로 이동한다. Fig. 3의 pH에 따른 환원 봉우리 전류(i_{pc})의 변화를 보면 두

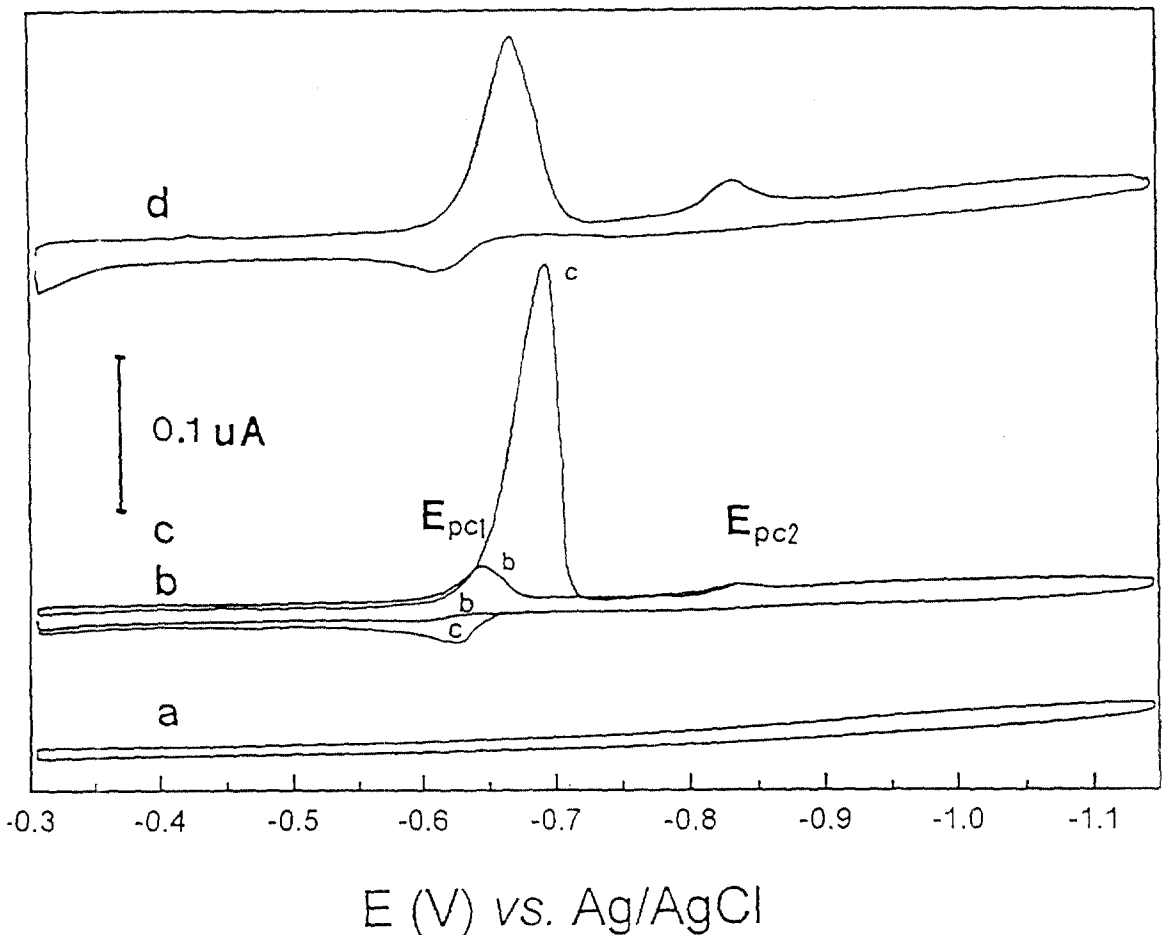


Fig. 1. Cyclic voltammograms for : (a) 0.05M borate buffer, pH 10.0 ; (b) (a)+ $2.1 \times 10^{-6} M$ rubanic acid ; (c) (b) for 2 min. accumulation ; (d) (a)+ $1.1 \times 10^{-5} M$ rubanic acid ; scan rate 100mV/sec.

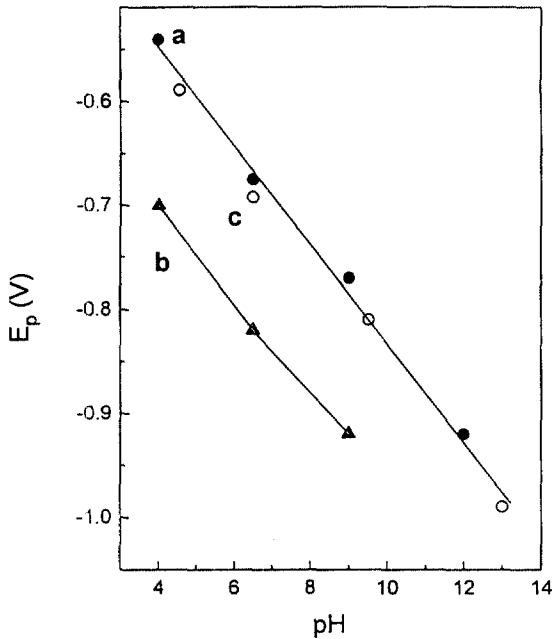


Fig. 2. Dependence of the cyclic voltammogram peak potential on the pH : (a) E_{pc1} (●); (b) E_{pc2} (▲); (c) $1.1 \times 10^{-5} M Na_2S$ peak potential (○); initial potential $-0.30V$, $1.0 \times 10^{-5} M$ rubeanic acid in $0.05M$ borate buffer, scan rate $50mV/sec$.

번째 봉우리 전류(i_{pc2})는 pH가 6 이상이 되면 감소하고(b), 반대로 앞 봉우리 전류(i_{pc1})는 급격히 증가하게 된다(a). Hojman²⁷ 등은 아세트산염 완충용액 (pH 3.6~5.7)에서 두 개의 봉우리를 관찰하고, 루비안산의 환원은 4개의 전자가 움직이는 반응과 2개의 전자가 움직이는 2단계 반응으로 다음과 같은 메카니즘을 제시하였다.

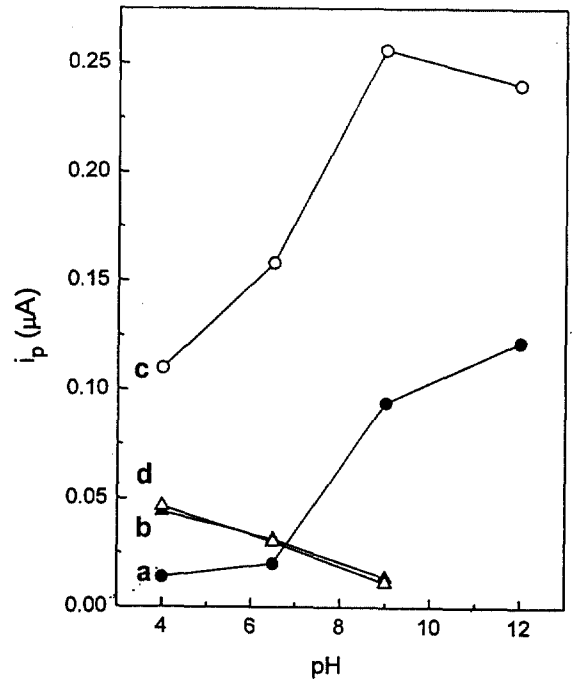
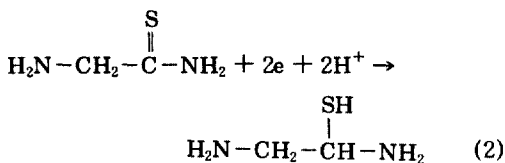
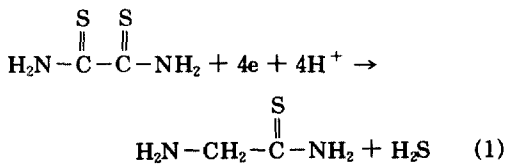


Fig. 3. Dependence of the cyclic voltammogram peak current on the pH : (a) i_{pc2} ; (b) i_{pc2} ; (c) i_{pc1} for 2 min. accumulation; (d) i_{pc2} for 2 min. accumulation; $1.0 \times 10^{-5} M$ rubeanic acid in $0.05M$ borate buffer, accumulation potential $-0.30V$, scan rate $50mV/sec$.

이 반응 메카니즘에 의하면 pH가 증가함에 따라 수소이온이 감소하여 환원되기가 더 어려움을 알 수 있다. 그러나 본 연구 결과에 의하면 Hojman이 실험한 pH 3.6~5.7 사이보다 pH가 더 큰 6 이상일 때 환원 봉우리 전류(i_{pc})가 증가하며(Fig. 3, a), pH가 9 이상에서 큰 전류를 얻을 수 있었다. 그러나 pH가 증가함에 따라 환원 봉우리 전위(E_{pc})가 음전위쪽으로 이동하므로, 수소이온이 부족하면 환원되기가 어려워짐을 나타낸다.

$1.3 \times 10^{-5} M$ 루비안산을 붕산염 완충용액에 첨가하고, 시작 전위를 변화시키면서 관찰한 환원 봉우리 전류(i_{pc})의 변화인 Fig. 4를 보면, 첫번째 봉우리 전류(a)는 $-0.05V$ 에서 $-0.25V$ 까지는 큰 변화를 보이지 않다가 $-0.30V$ 근처에서 갑자기 큰 전류가 흐름을 반복실험에서 관찰할 수 있었다. $-0.30V$ 보다 음전위부터 시작했을 때는 환원 봉우리 전류(i_{pc1})가 급격히 감소함을 알 수 있고, 반대로 두번째 봉우리는 시작 전위에 의하여 영향을 받지 않음을 알 수 있다(b). 이 현상

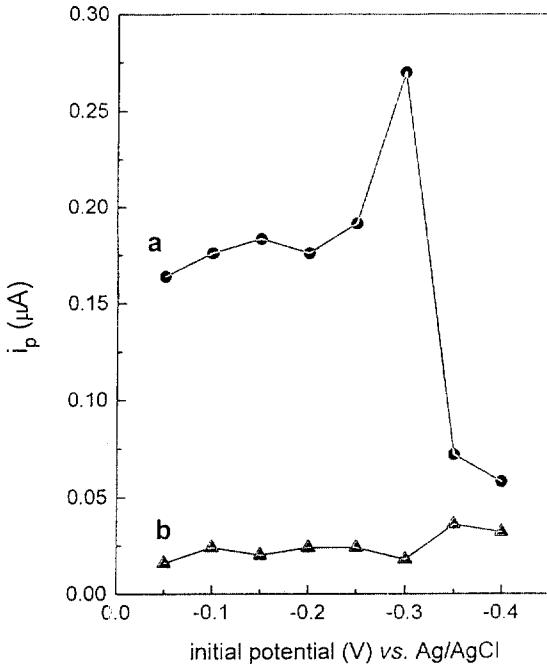


Fig. 4. Dependence of the cyclic voltammogram peak current on the initial potential : (a) i_{p1} ($E_{pc1} = -0.67V$) ; (b) i_{p2} ($E_{pc2} = -0.83V$) ; $1.3 \times 10^{-5}M$ rubenic acid in 0.05M borate buffer, pH 10.0 scan rate 100 mV/sec.

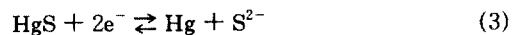
은 티올의 경우 수은전극에서 산화된 Hg^{2+} 와 반응하여 전극 표면에 흡착할 때, 일정 전위보다 양인 경우 수은이 산화가 잘 되므로 전류에 큰 변화가 없고, 일정 전위보다 더 음이 되면 수은이 산화되기 힘들어 급격히 감소하는 것이 일반적이다. 그러나 루비안산인 경우 $-0.30V$ 에서 갑자기 전류가 증가하는 것은 환원하여 생성된 물질이 Hg^{2+} 와 반응하므로 나타나는 현상인 것으로 생각된다.

$-SH$ 기가 있는 Thioglycolic acid¹⁹나 meso-2,3-dimercaptosuccinic acid(DMSA)²⁸의 경우에 매달린 수은방울 전극에 일정 시간 동안 예비 농축시킨 후 순환 전압-전류 그림에서 얻은 환원 봉우리 전류(i_{pc}) 값은 2배 정도 증가함을 보였다. 그리하여 디티온의 경우도 시작 전위에서 농축 효과를 보기 위해 $2.1 \times 10^{-6}M$ 루비안산을 첨가한 후 $-0.30V$ 에서 2분간 예비 농축시킨 후 그린 순환 전압-전류 그림을 Fig. 1, c에 나타내었다. 두번째 봉우리는 증가하지 않았으며, 첫번째 봉우리는 전류가 9.4배 정도 증가하였다. 그러므로

첫번째 봉우리는 $-0.30V$ 에서 생성된 물질이 전극 표면내에 흡착 농축되었다가 환원되는 것으로 생각되며, 두번째 봉우리는 첫번째 반응에서 생성된 환원 생성물이 다시 환원되는 것으로 생각할 수 있다.

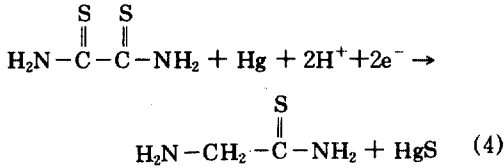
여러 pH의 완충용액에서 루비안산을 $-0.30V$ 에서 2분간 매달린 수은방울 전극에 예비 농축시켰을 때 얻은 전류값을 Fig. 3의 c, d에 나타내었다. 이 때 아세트산염(pH 4.0), 인산염(pH 6.5), 붕산염(pH 9.0) 완충용액에서 나타나는 두 환원 봉우리는 $-0.30V$ 에서 2분간 예비농축시켰을 때, 첫번째 봉우리 전류(i_{pc1} , c)가 크게 증가하고 두번째 봉우리 전류(i_{pc2} , d)는 흡착이 되지 않음을 알 수 있다. 특히 붕산염 완충용액에서 첫번째의 환원 봉우리 전류(i_{pc})가 크고 또한 농축이 잘 되어(c) 큰 전류가 흐름을 알 수 있다.

순환 전압-전류 그림에서의 루비안산의 거동을 종합적으로 보면 $-0.67V$ 와 $-0.83V$ 에서 두 개의 봉우리가 생기는데, 두 봉우리 모두 pH가 증가하면 봉우리 전위가 음으로 이동하며 첫번째 봉우리는 pH 9 이상에서 큰 봉우리 전류를 얻으며 두번째 봉우리는 pH가 증가하면 오히려 약간 감소하여 pH 10 이상에서는 두번째 봉우리는 나타나지 않는다. 시작 전위에 대해서도 두 봉우리는 차이를 나타내며, 두번째 봉우리는 봉우리가 작으며 거의 변화가 없는 반면 첫번째 봉우리는 시작 전위가 $-0.30V$ 에서 가장 큰 전류를 나타내고 그보다 더 음이면 급격히 감소한다. 또한 첫번째 봉우리는 흡착 농축이 되는 반면 두번째 봉우리는 농축이 되지 않는다. 그러므로 두 환원 봉우리의 메커니즘을 규명하기 위하여 Na_2S 의 전기화학적 거동과 비교하였다. S^{2-} 는 수은 전극에서 수은 산화에 의하여 생성된 Hg^{2+} 와 HgS 를 형성하여 전극 표면에 흡착하였다가 음전위로 주사하면 다음 반응에 의하여 환원된다고 알려져 있다.²⁹



그러므로 Na_2S 용액의 순환 전압-전류 그림을 pH에 따라 환원 봉우리 전위(E_{pc})를 도시하여 Fig. 2의 c를 얻었다. c는 루비안산의 환원 봉우리 전위(E_{pc1})의 변화와 거의 일치함을 볼 수 있다. 또한 HgS 는 흡착농축이 잘 되며, 시작 전위가 너무 음($-0.3V$ 보다)이어서 수은이 Hg^{2+} 로 산화되지 못하면 HgS 가 생성되지 못하므로 전류가 급격히 감소한다. 그러므로 루비안산의

첫번째 봉우리는 HgS의 환원 봉우리임을 알 수 있다. 그러므로 첫번째 봉우리에 대한 반응은 S²⁻와 티오우레아²⁴와 비슷한 메카니즘에 의하여 진행된다고 볼 수 있다. 즉, Hg의 산화반응과 식 (1)의 환원반응이 합쳐지면 다음과 같다.



즉, -0.30V 근처에서 위의 반응이 일어나고, 시작 전위가 양으로 이동하면 환원 봉우리 전류(*i_{pc}*)가 약간 감소하는 것은, 이 반응이 수은의 산화와 동시에 디티온의 환원반응이 같이 일어나기 때문이라 보여진다. 음전위로 주사하면 HgS의 환원이 일어나고 더 음의 전위(-0.83V)쪽에서 첫번째 반응에서 생성된

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 의 환원이 약하게 일어나는 것으로 생각된다. 그러나 이 물질의 환원은 Hojman의 식 (2)에 의하여 일어나는지 확인할 수는 없었다. 위의 반응 메카니즘(식 (4))을 뒷받침해 주는 실험으로 Sampled D. C.를 이용하여 -0.30V 근처와 -0.67V 근처에서 나타나는 전자의 개수를 실험한 결과 각각 2개의 전자가 이동함을 알 수 있었다. 그러므로 -0.30V 근처에서 식 (4)에 의해 HgS를 형성하고 이것이 -0.67V 근처에서 (3)식에 의하여 환원됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 루비안산의 농도에 따른 환원 봉우리 전류(*i_{pc}*) 변화를 나타낸 것이다. -0.67V에서 나타나는 환원 봉우리 전류(*i_{pc1}*)와 -0.83V에서 나타나는 환원 봉우리 전류(*i_{pc2}*)의 변화를 비교해 보면, 양전위쪽의 환원 봉우리 전류의 단위 농도당 변화가 0.019(±0.005) μA/1×10⁻⁶M인데 반해 음전위쪽의 환원 봉우리 전류의 단위 농도당 변화는 0.0019(±0.0008) μA/1×10⁻⁶M이며, 결과적으로 -0.67V에서 나타나는 환원 봉우리 전류가 -0.83V에서 나타나는 환원 봉우리 전류보다 예민도가 10배는 좋을 수 있다. 그러므로 루비안산의 미량 정량에 이용되는 환원 봉우리는 -0.67V에서 나타나는 봉우리를 이용하였다. Fig. 5에서 루비안산의 농도가 1.1×10⁻⁵M 이상에서 농도 변화를 시켰을 때 전류값은 여러 번 반복 실험을 하여도 급격히 증가

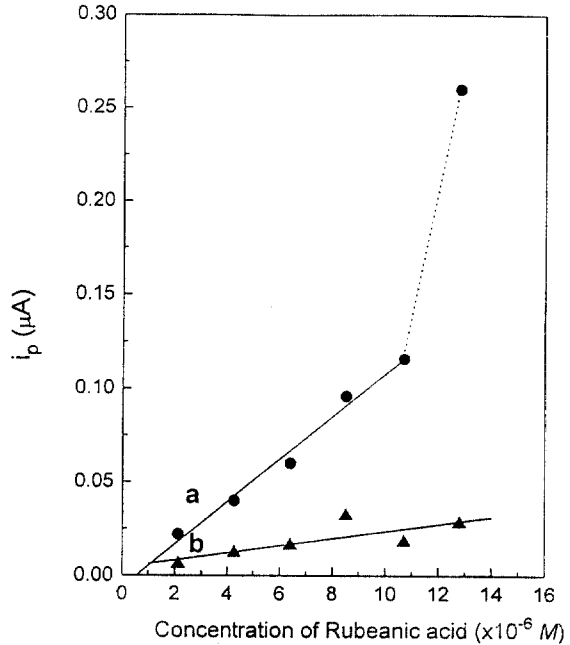


Fig. 5. Dependence of the cyclic voltammogram peak current on the concentration of rubenic acid : (a) *i_{pc1}* (*E_{pc1}* = -0.67V) ; (b) *i_{pc2}* (*E_{pc2}* = -0.83V) ; 0.05M borate buffer, pH 10.0, initial potential -0.30V, scan rate 100mV/sec., correlation constant of (a) is 0.9924, and (b) is 0.7859.

한다. 이것은 루비안산의 농도가 1.1×10⁻⁵M 이상에서는 촉매효과²¹에 의한 환원 봉우리 전류임을 알 수 있다. Fig. 5에서 루비안산 농도가 1.0×10⁻⁵M 이하에서는 두 봉우리가 농도에 비례하며, Fig. 6에서 보는 바와 같이 두 봉우리의 전류가 주사속도의 제곱근에 비례한다. 그러므로 루비안산의 환원 봉우리는 확산에 의한 봉우리^{30,31}임을 알 수 있다.

그러므로 순환 전압-전류 그림의 결과를 보면 루비안산을 정량할 때는 붕산염 완충용액을 사용하고 -0.30V에서 일정 시간 농축시켜, 적당한 주사속도로 주사하면 미량 정량이 가능하다.

3.2. 루비안산의 벗김 전압-전류 그림

순환 전압-전류법에서 실험한 바와 같이 적당한 실험 조건에서 벗김 전압-전류법을 이용하면 미량의 루비안산을 정량할 수 있을 것이다. 시차 펄스 음극 벗김 전압-전류법으로 pH 변화, 완충용액 농도, 축적전위, 축적시간, 주사속도의 효과를 조사하였다. 농도가 다른,

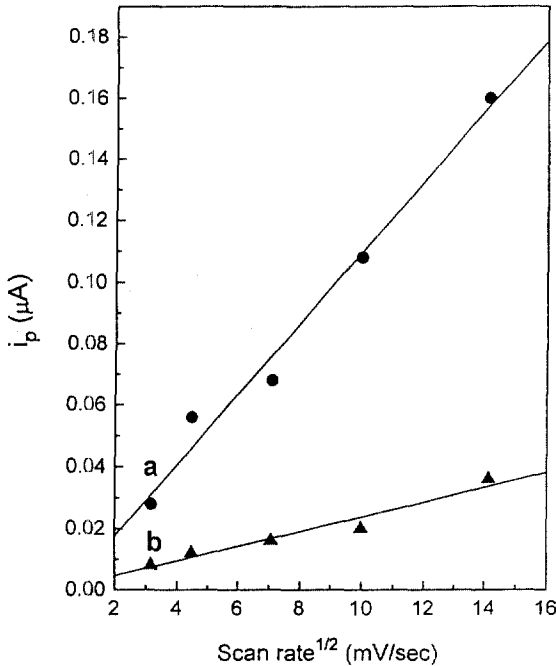


Fig. 6. Dependence of the cyclic voltammogram peak current on the scan rate^{1/2}: (a) i_{pc1} (b) i_{pc2} 1.3×10^{-5} M rubenic acid in 0.05 M borate buffer, pH 10.0 initial potential -0.30 V, correlation constant of (a) is 0.9914, and (b) is 0.9754.

붕산염 완충용액 (pH 10.0)을 제조하여 1.0×10^{-7} M의 루비안산을 -0.30 V에서 2분 동안 예비농축시켜 벗김 전압-전류 그림을 그렸을 때 전류값의 변화는 처음에 농도가 0.050 M까지 변화함에 따라 전류값도 증가하다가 0.050 M보다 농도가 진해지면 전류값이 감소하였다 (Fig. 7).

붕산염 완충용액을 pH 8.0부터 pH 10.5까지 0.5씩 변화시키면서 벗김 전압-전류 그림을 그려보면, pH 10.0에서 가장 큰 전류값을 나타내었다.

pH 10.0의 붕산염 완충용액에서 예비농축 축적전위를 변화시켜 각 전위에서의 전류값 변화를 본 결과 순환 전압-전류 그림에서의 시작 전위를 변화시킨 것 (Fig. 4)과 비슷하였고, -0.30 V에서 가장 큰 전류를 얻었다.

예비농축되는 물질이 전극 표면에 포화되기 전까지 축적시간이 길어질수록 전류는 증가한다.³² pH 10.0의 붕산염 완충용액에서 루비안산이 5.0×10^{-8} M이 첨가되었을 때 예비농축 시간에 따른 전류의 변화는 300초

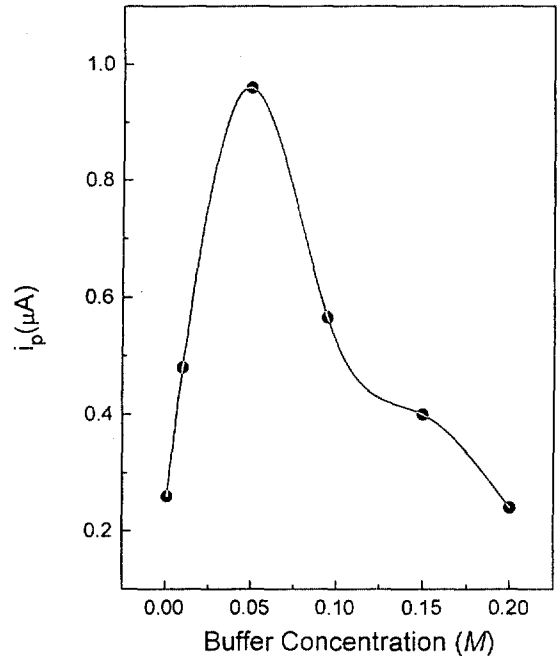


Fig. 7. Dependence of the peak current on the concentration of borate buffer, pH 10.0: 1.0×10^{-7} M rubenic acid, accumulation potential -0.30 V, accumulation time 2 min., scan rate 10 mV/sec.

까지 선형적으로 증가하다가, 예비농축 축적시간이 300초 이상일 때 축적시간이 길어져도 전류는 더 이상 증가하지 않는다. 루비안산의 농도를 달리하여 3.0×10^{-7} M을 첨가시켰을 때 예비농축 시간에 따른 전류의 변화는 200초까지 선형적으로 증가하고, 200초 이상이면 예비농축 축적시간이 길어져도 전류는 더 이상 증가하지 않는다 (Fig. 8). 이 결과는 예비 농축되는 물질이 전극 표면에 포화되기 전까지는 축적시간이 길어질수록 전류는 증가하며, 예비농축되는 물질이 전극 표면에 완전히 포화되면 더 이상 전극 표면에 농축될 수 없어 전류는 증가하지 않는 현상이라 볼 수 있다.³³

붕산염 완충용액 (pH 10.0)에서 주사속도를 변화시키면서 1.0×10^{-7} M의 루비안산의 벗김 전압-전류 그림을 그려보면 10 mV/sec에서 가장 큰 전류를 나타내어 이 주사속도를 선택하여 실험하였다. 주사속도가 빠른 경우 (50 mV/sec)는 봉우리 모양이 선명하지 않았다.

앞의 실험 결과에서 얻은 최적 조건으로 여러 농도 범위에서의 벗김 전압-전류 그림을 Fig. 9의 inset에 나타내었다. 예비농축 축적전위는 -0.30 V, 축적시간

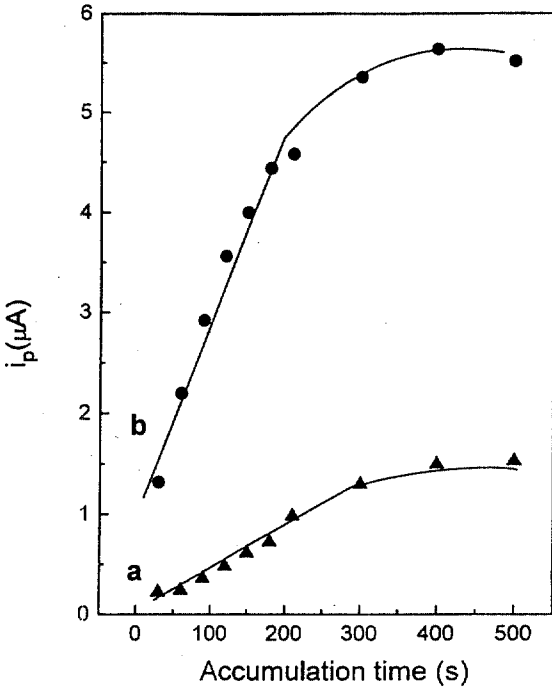


Fig. 8. Dependence of the peak current on the accumulation time : (a) $5.0 \times 10^{-8} M$ rubenic acid, (b) $3.0 \times 10^{-7} M$ rubenic acid in 0.05M borate buffer, pH 10.0, accumulation potential $-0.30V$, scan rate $10mV/sec$.

은 2분, 주사속도는 $10mV/sec$ 이고 루비안산의 농도가 $3.1 \times 10^{-8} M$ 일 때 $0.308 (\pm 0.099) \mu A$ 이고, $3.2 \times 10^{-7} M$ 일 때 $5.22 (\pm 0.21) \mu A$ 이다.

이것으로 벗김 전압-전류법에 의한 루비안산 정량의 재현성이 좋음을 알 수 있다. 위의 실험조건에 따라 실험한 결과 루비안산의 Linear dynamic range는 농축 측정시간이 2분일 때 $3.0 \times 10^{-8} M$ 에서부터 $3.0 \times 10^{-6} M$ 이다.

Fig. 9는 $10^{-8} M$ 의 루비안산농도 범위에서 검정곡선을 그린 것으로, 상관계수는 0.9958이다. 3 σ 법³⁴으로 계산한 검출 한계는 $2.7 \times 10^{-8} M$ 이다.

4. 결론

루비안산은 $-0.30V$ 에서 다음 반응에 의하여 HgS 가 생긴다.

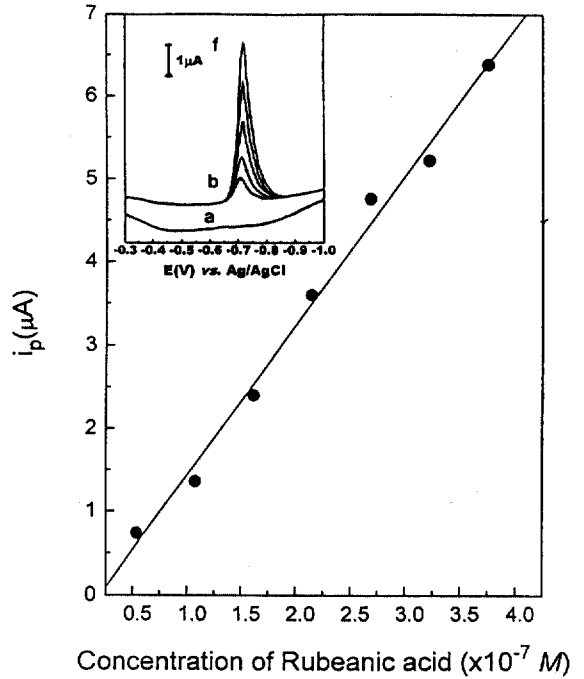
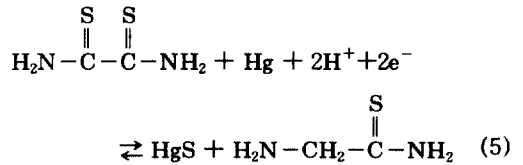
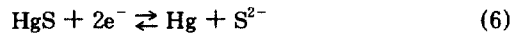


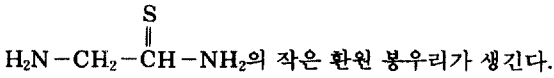
Fig. 9. Calibration curve of rubenic acid : $Y (\pm 0.21) = 1.80 (\pm 0.07) \times -0.36 (\pm 0.18)$
 Inset : Cathodic stripping voltammogram for : (a) 0.05M borate buffer, pH 10.0 : (b) (a) + $5.4 \times 10^{-8} M$ rubenic acid : (c) (a) + $1.1 \times 10^{-7} M$ rubenic acid : (d) (a) + $1.6 \times 10^{-7} M$ rubenic acid : (e) (a) + $2.1 \times 10^{-7} M$ rubenic acid : (f) (a) + $2.7 \times 10^{-7} M$ rubenic acid ; accumulation time 2 min., scan rate $10mV/sec$.



이 반응에서 생성된 HgS 는 다음 반응에 의하여 환원된다.



그러므로 루비안산은 S^{2-} 와 같은 전위에서 환원되었다. 루비안산인 경우 농도가 진할 때는 생성된



루비안산을 -0.30V에서 일정 시간 동안 매달린 수은방울 전극에 예비농축시키면 그 예민도가 증가하여 미량 정량이 가능함을 알 수 있었다.

루비안산을 매달린 수은방울 전극에서 시차 펄스 음극 벗김 전압-전류법으로 미량 정량을 하는 최적 조건은 다음과 같다. 완충용액의 최적 조건은 농도가 0.05M 붕산염 완충용액을 사용하였으며 pH는 10.0이다. 기기적인 최적 조건으로 축적전위는 -0.30V이고 축적시간은 2분, 그리고 주사속도는 10mV/sec이다. Linear dynamic range는 수집 시간이 2분일 때 $3.0 \times 10^{-8}\text{M}$ 에서부터 $3.0 \times 10^{-6}\text{M}$ 이다.

위와 같은 조건에서 루비안산을 정량할 때의 검출한계는 $2.7 \times 10^{-8}\text{M}$ 이다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 가톨릭대학교 교비 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. O'Shea, T. J.; Lunte, S. M., *Anal. Chem.*, **65**, 247 (1993).
2. Jorgensen, F. M., *American Family Physician*, **48**, 1496(1993).
3. Owades, J. L.; Block, R.; Owades, S. H., *Am. Soc. Brewers Chem. Proc.*, **1967**, 75(1967).
4. Mascini, M., *Analyst.*, **98**, 325(1973).
5. Swartz, J. L.; Light, T. S., *Tuppi.*, **53**, 90(1970).
6. Mellon, E. F.; Gruveker, H. A., *J. Am. Leather Chem. Assn.*, **65**, 154(1970).
7. Jones, B. C.; Heveran, J. E.; Senkowski, B. Z., *J. Pharm. Sci.*, **58**, 607(1973).
8. Selig, W., *Mikrochim. Acta.*, **1967**, 453(1973).
9. Rooselaar, J.; Liem, D. H. *Int. J. Cosmet. Sci.*, **3**, 37 (1981).
10. Cavrini, V.; Andrisano, V.; Gatti, R.; Scapini, G.,

- Int. J. Cosmet. Sci.*, **12**, 141(1990).
11. Phull, M.; Nigam, P. C., *Talanta*, **30**, 401(1983).
12. Sastry, C. S.; Satynarayana, P.; Tummura, M. K., *Analyst.*, **10**, 189(1985).
13. Miller, B.; Hume, D. N., *Anal. Chem.*, **32**, 524(1960).
14. Will, F.; Yoe, J. H., *Anal. Chem.*, **25**, 1363(1953).
15. Mclean, M.; Wagenen, S. V.; Wiedemann, D.; Fernando, Q., *Anal. Chem.*, **58**, 965(1986).
16. Santhanam, K. S. V.; Krishnan, V. R., *Z. Anal. Chem.*, **234**, 256(1967).
17. Jovanovic, V. M.; Jovanovic, M. S., *Electroanalysis*, **3**, 227(1991).
18. Chambers, J. Q., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Bard, A. J.; Lund, H. Ed.; Dekker, N. Y. U.S.A. 1978; Vol **XI**, p.329.
19. 홍미정; 권영순, *분석과학*, **8**, 25(1995).
20. Davidson, L. E.; Smyth, W. F., *Anal. Chem.*, **49**, 1195(1977).
21. Davidson, L. E.; Smyth, W. F., *Anal. Chim. Acta*, **147**, 53(1983).
22. Fedoroňko, M.; Manou ek, O.; Zuman, P., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **21**, 672(1956).
23. Nyman, C. J.; Pasry, E. P., *Anal. Chem.*, **30**, 1255; (1958).
24. 권영순; 구회진, *가톨릭대학교 자연과학논문집*, **17**, 1 (1996).
25. King, D. M.; Kolby, N. I.; Price, J. W., *J. Electroanal. Chem.*, **40**, 295(1972).
26. Usatenko, Y. I.; Sukhoruchkina, A. S.; *J. Anal. Chem. USSR.*, **18**, 1123(1963).
27. Hojman, J.; Stefanovic, A.; Stankovic, B.; Zuman, P., *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 469(1971).
28. 구회진; 권영순, *대한화학회*, **41**, 26(1994).
29. Florinel, G. B.; Josino, C. M.; Arnold, G. F., *Analyst*, **119**, 309(1994).
30. 이주성, *화학교육*, **6**, 39(1979).
31. Bond, A. M. in *Modern Polarographic Method in Analytical Chemistry*; Bard, A. J. Ed.; Marcel Dekker, Inc.; New York, U.S.A.: 1980; p.10, 92
32. Florinel, G. B.; Josino, C. M.; Arnold, G. F., *Analyst*, **119**, 309(1994).
33. Banica, F. G., *et al Analyst*, **119**, 309(1994).
34. Kaiser, H., *Anal. Chem.*, **42**, 53A(1987).