

## 초음파마당에 의한 Cd의 용출볼탐메터분석에서 감도제고특성에 대한 연구

한광혁, 홍철, 김광호

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새로운 과학분야를 개척하며 최신과학기술의 성과를 인민경제에 널리 받아들이기 위한 연구사업을 전망성있게 하여야 합니다.》(《김일성전집》 제72권 292페이지)

용출볼탐메터법은 전처리공정이 크게 없는 비교적 간단한 방법으로서 원자흡광분석법과 같은 높은 감도를 가지고 식료품의 위생안전성검사를 비롯한 여러가지 미량성분분석에 적용할수 있다.[1-3] 그러나 지금까지 용출볼탐메터법에 초음파마당을 도입하여 식료품에서 미량의 카드미움을 정량한 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 용출볼탐메터법에 초음파마당을 도입하여 분석감도를 높이고 식료품속의 미량의 카드미움을 정량하기 위한 분석방법을 확립하였다.

### 실험 방법

기구로는 폴라로그래프(《JP-303E》), 수소기체발생기(《GH-300A》), 시간조종초음파반응기(자체제작), 유리질탄소원판전극( $d=3\text{mm}$ ), Pt선전극( $l=2\text{mm}$ ,  $d=1\text{mm}$ ), 포화감홍전극(SCE)을, 시약으로는 분석순의  $2\text{mol/L}$  HCl용액,  $2\text{mol/L}$  KCl용액,  $1\text{mg/mL}$   $\text{Hg}^{2+}$ 표준용액,  $1\mu\text{g/mL}$   $\text{Cd}^{2+}$ 표준용액을 리용하였다.

용출볼탐메터는 작업전극으로 유리질탄소원판전극을, 비교전극으로 포화감홍전극을, 보조전극으로 백금선전극을 리용하는 3전극체제로 구성하였다.

10mL들이 눈금플라스크에 기초용액과  $\text{Hg}^{2+}$ 용액, 시료용액을 일정한 량 넣은 다음 눈금까지 증류수를 채우고 잘 섞는다. 용액을 전해조에 넣고 수소기체를 통과시켜 용액속의 산소를 제거하고 전극을 전해세척한다. 초음파마당을 걸어주고 일정한 전압으로 일정한 시간 동안 농축시킨다. 이때 전극은 유리질탄소원판전극표면에 수은이 석출되어 수은막전극으로 되며 여기에 분석성분이 환원되어 아말감을 형성한다. 수소기체주입을 중단하고 용액을 안정화시킨 다음 일정한 포텐살주사속도로 양극주사하여 용출볼탐도그람을 얻고 용출봉우리의 극대포텐살과 극대전류값을 결정하여 Cd를 정성정량한다.

### 실험결과 및 해석

기초매질로는 여러가지 무기산과 알칼리, 염용액들이 리용되고있는데 선행연구결과[1]에 기초하여 카드미움의 농축과 용출특성이 가장 좋은 HCl+KCl혼합용액을 선택하였다.

산소제거를 위한 수소기체통과시간은 5min, 전극세척은 전극포텐살 0V(SCE기준)에서 120s, 안정화시간은 30s로 하였다.

기초용액으로는 2mol/L HCl용액 0.5mL, 2mol/L KCl용액 0.5mL, 1mg/mL  $\text{Hg}^{2+}$ 용액 2mL를 눈금플라스크에서 10mL 되게 만든것을 리용하였다.

농축포텐셜 -1V(SCE기준), 농축시간 100s, 포텐셜주사속도 100mV/s의 조건에서  $\text{Cd}^{2+}$ 을 용출불탐메터로 분석한 결과 초음파마당을 걸어준 경우와 걸어주지 않은 경우에 다같이 극대포텐셜이 -699mV인 봉우리가 얻어지며 포텐셜이동은 없다. 그러나 초음파마당을 걸어주었을 때에는 걸어주지 않았을 때보다  $\text{Cd}^{2+}$ 농도가 10배 더 작아도 극대전류는 1.6배정도 더 크게 얻어진다. 즉 초음파마당을 걸어주면 용출불탐메터분석의 검출한계를 훨씬 낮출수 있다.

농축포텐셜에 따르는 극대전류변화는 그림 1과 같다.

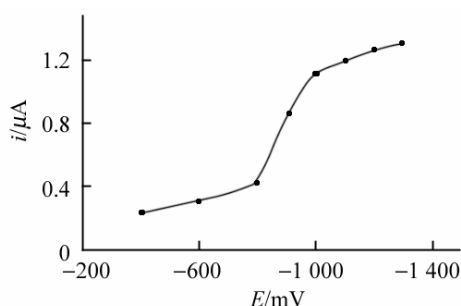


그림 1. 농축포텐셜에 따르는 극대전류변화

대전류변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 포텐셜주사속도가 빨라짐에 따라 극대전류값이 증가하다가 200mV/s이상에서는 크게 변하지 않는다. 포텐셜주사속도가 250mV/s이상일 때에는 용출봉우리의 폭이 넓어지고 대칭성이 크게 떨어지는것으로 하여 정량에 불리하다. 따라서 포텐셜주사속도를 200mV/s로 하였다.

분석성분을 미소전극결면에 전해농축할 때 농축시간에 따라서도 감도가 달라지게 된다. 농축시간에 따르는 극대전류변화는 그림 3과 같다.

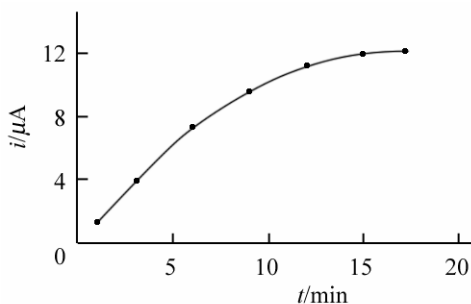


그림 3. 농축시간에 따르는 극대전류변화

수소류량에 따르는 극대전류변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 수소류량이 증가하는데 따라 극대전류가 커진다. 그러나 수소류량이 20mL/min이상이면 용액결면에서 거품이 생기고 전극계가 불안정하여 재현성이 떨어진

그림 1에서 보는바와 같이 농축포텐셜을 크게 할 때 극대전류는 급격히 증가하다가 -1V이상에서는 서서히 증가한다. 이것은 농축포텐셜이 커짐에 따라  $\text{Cd}^{2+}$ 의 음극환원속도가 급격히 빨라지다가 -1V이상에서 이온의 이동속도가 포화되기때문이다. -1V이상에서는 전극결면에서 수소가 발생하므로 농축포텐셜을 -1V로 설정하였다.

일반적으로 용출과정에 포텐셜주사속도를 크게 할수록 감도는 커진다. 포텐셜주사속도에 따르는 극

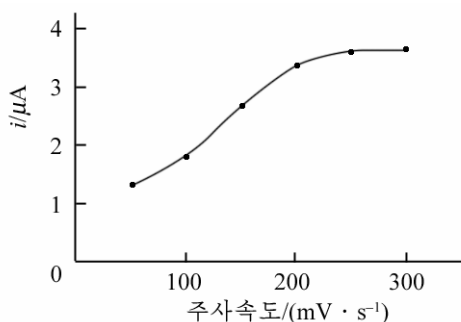


그림 2. 포텐셜주사속도에 따르는 극대전류변화

그림 3에서 보는바와 같이 농축시간이 길어짐에 따라 극대전류는 선형적으로 증가하다가 15min 후에는 거의 일정해진다.

농축시간에 따라 극대전류가 선형적으로 변하는 구간 즉 농축상수가 0.1보다 작은 구간에서 분석하여야 하므로 농축시간을 100s로 설정하였다.

용출불탐메터법에서는 수소를 전해조에 통과시켜 농축과정에 발생하는 산소를 제거하면서도 용액을 교반시키는데 이 효과는 수소류량에 관계된다.

다. 따라서 수소류량을 20mL/min으로 설정하였다.

공존이온의 영향  $\text{Cu}^{2+}$ 을 비롯한 공존이온들은  $\text{Cd}^{2+}$ 의 용출에 거의 영향을 미치지 않았다. 또한  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ 들의 방해한계는 10배정도이다.

대상물분석 가루내여 105°C에서 30min동안 건조시킨 김 5.000g을 석영비커에 넣고 20%  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  용액 5.0mL를 넣어 골고루 적신 다음 가열기에서 조심히 가열하면서 수분을 제거한다. 연기가 나지 않을 때까지 계속 가열한 다음 마플로에 넣고 450°C에서 3h동안 회화한다. 여기에 질은 염산 5mL를 넣고 가열분해시킨 다음 묽은 염산 2.5mL를 넣어 25mL들이 눈금플라스크에서 눈금까지 증류수로 맞춘다. 시료 10.00mL를 분취하여 전해조에 옮긴 다음 용출볼탐메터로 분석한다.

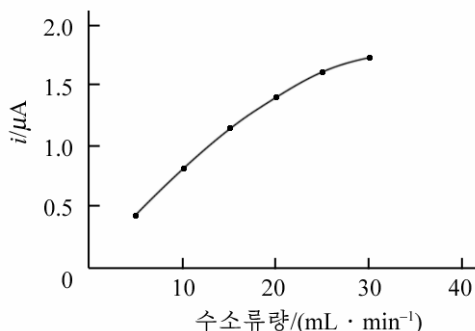


그림 4. 수소류량에 따르는 극대전류변화

표. 몇가지 김제품의 카드미움분석결과

| 시료   | 카드미움함량<br>$(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | 상대표준편차<br>/% |
|------|--|--------------|
| 기계김  | 0.395 2  | 4.72         |
| 손김   | 0.327 4  | 5.25         |
| 오가리김 | 0.384 0  | 3.58         |

표준첨가법으로 분석한 결과 회수율은 97.4%이상이며 상대표준편차는 4.72%로서 정확성과 정밀성이 보장되었다.

몇가지 김제품의 카드미움분석결과는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 김제품속의 카드미움함량은 모두  $0.4\mu\text{g/mL}$ 이하였다.

## 맺 는 말

용출볼탐메터분석의 농축과정에 초음파마당을 걸어주면 걸어주지 않을 때보다  $\text{Cd}^{2+}$ 의 정량감도를 16배이상 높일수 있으며 이 방법의 상대표준편차( $n=3$ )는 5.3%이하이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 송정구 등; 분석, 3, 19, 주체102(2013).
- [2] K. Wang et al.; Anal. Chim. Acta, 695, 84, 2011.
- [3] T. Noyhouzer et al.; Anal. Chim. Acta, 684, 1, 2011.

주체106(2017)년 8월 5일 원고접수

## On the Characteristics of Sensitivity Enhancement in Stripping Voltammetry of Cd with the Application of Ultrasonic Field

Han Kwang Hyok, Hong Chol and Kim Kwang Ho

During concentration in stripping voltammetry, the quantitative sensitivity of  $\text{Cd}^{2+}$  when using ultrasonic field can be up to 16 times as high as not using, and the relative standard deviation ( $n=3$ ) of this method is lower than 5.3%

Key words: voltammetry, ultrasonic field