

## 초음파결합-용출볼탐메터법에 의한 물시료에서 비소정량

라윤경, 홍철

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

최근 용출볼탐메터법에서는 정량성분의 예비농축방법을 새롭게 개발하고 전극계의 물질이동과 반응속도를 크게 하는 기술수법들을 결합시켜 정량감도를 개선하기 위한 연구[1-5]가 심화되고있다.

우리는 초음파교반을 용출볼탐메터법에 적용하여 물속에 포함되어있는 미량의 비소정량감도를 높이기 위한 연구를 하였다.

### 실험 방법

실험기구로는 폴라로그래프(《JP-303E》), 전해수소기체발생기(《GH-300A》), 초음파반응기, 금원판전극(직경 3mm), Pt선전극(길이 2mm, 직경 1mm), 포화감홍전극(《R232》)을, 기초용액으로는 1mg/mL As(Ⅲ)표준용액과 농도가 각각 1mol/L인 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH를 리용하였다.

초음파결합-용출볼탐메터법의 측정계는 다음과 같이 구성하였다. 용출볼탐메터분석계는 작업전극으로 금전극을, 보조전극으로 Pt선전극을, 비교전극으로 포화감홍전극(SCE)을 리용하는 3전극계로 구성한다. 전극들을 각각 전해조뚜껑에 있는 전극고정구멍에 설치하고 언제나 일정한 높이를 유지하도록 지지대에 고정한다. 다음 용출볼탐메터에 각각 연결한다. 불활성기체(전해발생수소)주입관과 배기관을 연결한다.

한편 전해조밑에 초음파진동편이 직접 놓이도록 초음파반응기를 설치한다. 초음파마당을 걸어주는 조건에서 전극과 진동편사이의 거리는 전극고정대를 조절하여 변화시킨다. 용출볼탐메터에 농축포텐셜, 농축시간, 안정화시간, 수소기체류속, 포텐셜주사속도, 주사구간, 기록속도 등 측정조건을 설정한다.

비소정량원리와 방법은 다음과 같다. 시료에서 비소는 As(Ⅲ)상태 즉 AsO<sub>3</sub><sup>3+</sup> 상태로 존재하고 주어진 전극의 일정한 농축포텐셜에서 As(0)상태로 환원석출되며 용출단계에서 As(Ⅲ)상태로 산화용출된다.

우선 10mL 눈금플라스크에 기초용액과 시료용액을 각각 일정한 량씩 넣고 눈금까지 증류수를 채운 다음 잘 섞어 측정용액을 준비한다. 측정용액을 전해조에 옮기고 전해발생된 수소기체를 통과시키면서 용액으로부터 산소를 제거하는 한편 용액을 교반한다. 작업전극에 적당한 농축포텐셜을 설정하고 일정한 시간동안 비소를 전해농축한다. 교반을 중지하고 전해조뚜껑들을 울리어 전극과 측정용액을 분리하고 일정한 시간동안 방치한다.

전극을 용출매질용액에 잠그고 일정한 속도로 양극주사하여 비소성분을 용출시킨다. 현시된 용출볼탐메터곡선으로부터 극대포텐셜과 극대전류값을 재여 비소를 정량한다.

## 실험결과 및 고찰

초음파결합-용출볼탐메터법에 의한 비소의 정량에 영향을 주는 분석조건을 검토하여 최적화하였다.

As(Ⅲ)의 환원농축과 산화용출거동은 기초용액의 조성에 따라 크게 달라진다. 농도가 각각 0.1mol/L인 HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액들에서 얻은 As(Ⅲ)의 용출볼탐메터곡선에서는 다같이 안정한 기초선을 주며 대칭적인 As(Ⅲ)의 봉우리가 나타난다. 그러나 주어진 실험조건에서 파의 높이는 기초용액으로 HCl을 리용할 때 HNO<sub>3</sub>을 리용할 때보다 1.1배, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 리용할 때보다 3.2배 더 큰 As(Ⅲ)의 용출볼탐메터곡선이 얻어진다. 따라서 비소분석에서는 기초용액으로 HCl을 쓰는것이 좋다는것을 알수 있다.

As(Ⅲ)농도 0.2μg/mL, 농축포텐셜 -0.4V, 농축시간 100s, 안정화시간 30s, 수소기체류속 20mL/min, 포텐셜주사속도 200mV/s(선형주사), 주사구간 -2~1V, 기록속도 100mm/min의 측정조건에서 기초용액 HCl의 농도에 따르는 극대전류( $i_{\text{cp}}$ )의 변화는 그림 1과 같다.

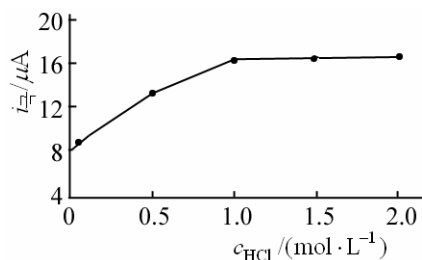


그림 1. 기초용액 HCl의 농도에 따르는 극대전류의 변화

그림 1에서 보는바와 같이 As(Ⅲ)의 극대전류는 HCl의 농도 1mol/L까지는 급격히 증가하고 1mol/L이상에서는 거의 변화가 없다. 따라서 HCl의 농도를 1mol/L로 정하였다.

농축포텐셜에 따르는 극대전류변화를 고찰해보면 -0.4V이상의 포텐셜구간에서는 극대전류의 증가가 완만하다. 작업전극포텐셜이 -0.6V에 이르면 금전극의 원판결면에 수소기포가 형성되는것이 관찰되면서 전극과정이 불안정하고 재현성이 떨어진다. 따라서 농축포텐셜을

-0.4V로 정하였다.

기초용액 1mol/L HCl, As(Ⅲ)농도 0.2μg/mL, 농축포텐셜 -0.4V, 안정화시간 30s, 수소기체류속 20mL/min, 포텐셜주사속도 200mV/s(선형주사), 주사구간 -2~1V, 기록속도 100mm/min의 측정조건에서 농축시간에 따르는 As(Ⅲ)의 극대전류변화를 보면 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 농축시간 10min 이상에서는 극대전류가 서서히 증가하고 15min 이상에서는 극대전류증가가 나타나지 않는다. 따라서 농축시간을 100s로 정하였다.

기초용액 1mol/L HCl, As(Ⅲ)농도 0.2μg/mL, 농축포텐셜 -0.4V, 농축시간 100s, 안정화시간 30s, 수소기체류속 20mL/min, 주사구간 -2~1V, 기록속도 100mm/min의 측정조건에서 포텐셜주사속도에 따르는 극대전류의 변화는 그림 3과 같다.

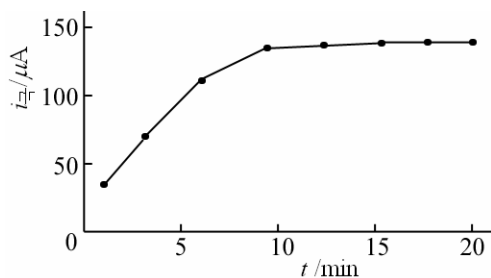


그림 2. 농축시간에 따르는 극대전류의 변화

그림 3에서 보는바와 같이 200mV/s까지는 포텐셜주사속도를 크게 할수록 극대전류가 증가하였으나 200mV/s이상에서는 극대전류의 증가가 나타나지 않으며 용출봉우리의 폭이 넓어지고 꼬리끌기현상도 관찰된다. 따라서 포텐셜주사속도를 200mV/s로 정하였다.

전해발생된 수소의 류속에 따르는 극대전류의 변화를 측정한 결과를 보면 수소기체의 류속에 따라 극대전류가 완만히 증가하며 수소의 류속이 35~40mL/min 이상에서는 변화가 없다. 전해조를 통과하는 수소량이 지나치게 많으면 용액결면에 거품이 생기고 측정계가 불안정해지는 이상현상이 나타난다. 그러므로 측정계의 안정성이 보장되는 구간에서 수소기체의 류속을 20mL/min으로 정하였다.

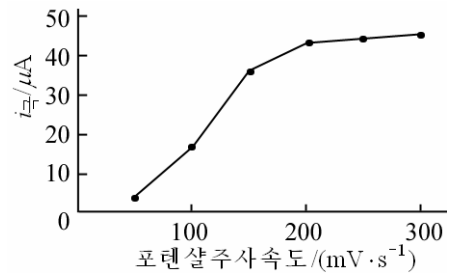


그림 3. 포텐셜주사속도에 따르는 극대전류의 변화

비소정량에 영향을 주는 초음파마당의 주파수조건을 검토한 결과 40kHz가 가장 합리적이었다.

표 1. As(Ⅲ)표준용액의 농도에 따르는 감도증가비

농도/( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	감도증가비
1.00	27.6
5.00	28.8
10.0	28.1
20.0	29.2
30.00	28.6

초음파결합-용출볼탐터법에 의한 비소분석은 다음과 같이 진행하였다.

우와 같은 측정조건에서 초음파반응기의 주파수를 40kHz로 설정하고 초음파마당을 걸어주지 않았을 때와 걸어주었을 때 As(Ⅲ)표준용액의 농도에 따르는 감도증가비는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 초음파마당을 걸어주면 비소의 정량감도가 28배정도 더 증가한다는것을 알수 있다.

As(Ⅲ)의 검량선은 회귀방정식  $y = 133.23c_{As} + 18.703$ 에 따르며 검량선의 상관결수는 0.9976으로서 0.01~5 $\mu g/L$ 범위에서 선형성이 잘 보장된다는것을 알수 있다.

다음으로 As(Ⅲ)정량에 미치는 공존성분들의 영향을 검토한 결과  $Cu^{2+}$ 이 As(Ⅲ)에 비하여 5배이상으로 들어있으면 방해한다는것을 확증하였다.

방법의 정확도를 평가하기 위하여 표준첨가법으로 As(Ⅲ)의 회수률을 결정한 결과 97.12~99.24%였다.

우와 같은 방법으로 물시료에서 As(Ⅲ)를 분석한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 물시료에서 As(Ⅲ)의 분석결과

시료	측정값/( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	상대표준편차/%
음료 1	7.82	3.87
음료 2	6.39	4.95
샘물	9.18	4.39

## 맺는 말

용출볼탐터에 초음파마당을 결합시키면 비소분석의 감도를 28배 높일수 있다.

물시료에서 비소의 회수률은 97.12~99.24%이며 상대표준편차는 4.39%이다.

## 참 고 문 헌

- [1] C. E. Bankc et al.; Chem. Anal., **48**, 159, 2003.
- [2] E. A. Zakharova et al.; Electroanalysis, **27**, 890, 2015.
- [3] A. O. Simm et al.; Anal. Chem., **76**, 5051, 2004.
- [4] R. Feeney et al.; Anal. Chem., **72**, 2222, 2000.
- [5] J. P. Mafa et al.; Electroanalysis, **28**, 1462, 2016.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

### **Determination of Arsenic in Water Sample by Ultrasonic Coupling-Stripping Voltammetry**

*Ra Yun Gyong, Hong Chol*

By coupling ultrasonic field with stripping voltammetry, we enhanced the analysis sensitivity of As(III) 28 times higher than before.

The recovery of As(III) in water samples is 97.12~99.24%.

Key words: stripping voltammetry, As(III), ultrasonic field