ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
(*Journal of the Korean Society of Analytical Sciences*)
Vol. 6, No. 3, 1993
Printed in the Republic of Korea

o-Cresolphthaleoxon을 이용한 스트론튬의 전기화학적 분석

최원형 · 이진식 · 김도훈 · 김재수
경성대학교 이과대학 화학과
(1993. 1. 25. 접수)

Determination of Trace Strontium with *o*-Cresolphthaleoxon by Electroanalytical method

Choi Won Hyung, Lee Jin Sik, Kim Do Hoon, Kim Jae Soo
Department of Chemistry, Science College, Kyungsung University
Daeyeon-Dong, Nam-Gu, Pusan 608-736, Korea
(Received Jan. 25, 1993)

요약 : 스트론튬을 비롯한 알칼리 토금속의 전기화학적 분석의 적용은 수용액상에서 DME (Drop Mercury Electrod)에 대한 환원이 어렵기 때문에 그 연구가 많지 않다. 본 연구에서는 지금까지 UV-VIS 흡광광도법에서 스트론튬의 분석에 이용되어 온 *o*-Cresolphthaleoxon을 가지고 이들 사이의 착물형성에 따른 전자이동을 이용하여 전기화학적 분석에 적용시켰다. 이 때 지지전해질의 선택, Accumulation Potential 등 전기화학적 분석에 영향을 미치는 실험조건 등을 조사하여 정량범위를 결정짓고, 분석시 공존 이온의 영향을 조사하였다.

UV-VIS 흡광광도법의 경우 100μg/L로 검출감도가 좋지 못하였으나, 전기화학적 방법을 이용할 경우 5~30μg/L 범위까지의 정량이 가능하였다.

Abstract : Strontium can not be determined by conventional dc polarography method since it is very difficult to be reduced at the drop mercury electrode(DME) in aqueous solution. However the analytical sensitivity was improved by adsorptive stripping voltammetry in which electro-reduction of ligand in a complex formed between strontium and *o*-cresolphthaleoxone was performed. Strontium could be determined in range of 5~30μg/L concentration. This method was affected by coexistent alkali earth metal ions. Consequently ion exchange separation is recommended to analyze strontium in samples.

Key word : Strontium, Adsorptive Stripping Voltammetry, Glassy Carbon Electrode.

1. 서 론

알칼리 토금속族에 속해 있는 스트론튬은 生體內에서는 칼슘의 代謝와 밀접한 관계를 유지한다. 스트론튬의 化學的, 生理的 機能은 칼슘과 유사하여 筋肉收縮, 血液凝固 및 骨格形成 등의 칼슘의 대사 활동에 대한 代置效果를 가진다는 보고가 있으나 生體吸收率이 매우 낮기 때문에 대부분의 吸收量은 便으로 排泄되고

일부 흡수된 스트론튬이 骨格係에 대하여 매우 강한 화학적 친화력을 가진다고 한다.[1] 또한 방사성 동위원소인 ^{90}Sr은 핵분열 때 대량으로 방출되어 이때 일부가 生體內에 흡수되며 그것이 放出하는 β선에 의해서 골수암이나 백혈병의 원인이 된다는 보고도 있다.[2] 지금까지의 스트론튬의 분석은 鑛物 속의 含量分析이 대부분이고, 최근에 환경문제에 대한 관심이 높아짐에 따라 바닷물과 穀類 등의 시료에서 스트론튬의 分離 · 分析을 하였다는 몇 가지 보고가 있으나 다른 알칼리 토금속에 비하여 分析例가 그다지 많지는 않다. 일반적으로 스트론튬의 분석법에는 eriochrome black T(EBT), 1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxy-3-naphtoic acid(NN), *o*-cresolphthaleoxon(OCP)와 thymolphthalein compleoxone(TPC) 등의 金屬指示藥을 사용하여 ethylene diamine tetra acetic acid(EDTA)를 이용한 킬레이트滴定法[3]이 있고, *o*-cresolphthaleoxon(OCP), murexide와 2,7-bis(2'-sulfonophenylazo)-1, 8-dihydroxy-3, 6-naphthalenedisulfonic acid(sulfon azo Ⅲ) 등을 이용한 UV-VIS 吸收分光法이 있었으나 檢出下限이 높아 미량의 스트론튬의 분석에는 적용시킬 수 없었다.[3,4]

또한 原子吸收分光法과 inductively coupled plasma emission spectroscopy(ICP)법을 이용한 분석이 이루어져 검출하한을 낮추는 효과를 얻을 수 있었으나, 共存하는 칼슘의 양에 따라 精密度가 좋지 않은 단점이 있다.[5] 分離 · 分析法으로는 H_2SO_4-EtOH 混合溶液을 이용하여 먼저 칼슘을 분리하고 CrO_4^-를 이용하여 바륨을 분리하는 共浸法[5]이 이용되고 있으나 복잡한 실험과정으로 실험 오차가 매우 크며, thin layer chromatography를 이용한 분리[6]와 HNO_3와 citric acid 혼합용액을 용리액으로 하는 컬럼 크로마토그래피법을 이용하는 분리법[7,8] 등도 있으며, 최근에는 ion chromatography가 많이 이용되고 있다.[9,10]

스트론튬을 비롯한 알칼리토금속족의 polarograph를 이용한 분석은 알칼리 토금속이 수용액상에서 DME에 還元反應이 어렵기 때문에 계속적인 연구의 대상이 되어져 왔다.[11] Polarograph를 이용한 지금까지의 분석은 중성이나 염기성 용액에서 스트론튬의 환원성을 이용한 분석, 섞이지 않는 두 전해질의 계면에서 알칼리토금속의 electrolysis에 기초를 둔 stripping voltammetry 등이 연구되었지만 만족할만한 결과를 얻지는 못하였다.[12~14]

최근 개량된 전기화학적 분석법인 adsorptive voltammetry는 電氣的 活性이 작은 금속이나 이온들을 電氣的 活性이 큰 染料나 金屬指示藥과 같은 유기화합물 등을 이용하면서 이들 사이의 화합물 형성에 의한 전자이동을 측정함으로써 분석 감도를 높일 수 있는 방법이다.[15~19]

본 실험에서는 지금까지 일반적인 DC polarograph를 이용한 정량분석이 불가능한 것으로 알려져 왔던 스트론튬을 개량된 전기화학적 방법인 adsorptive stripping voltammetry로 스트론튬의 정량을 시도하고자 한다.

2. 實驗方法

2. 1. 裝置

Adsorptive stripping voltammetry(A_dSV) 裝置로는 Model 384 Micro Processor controlled Polarographic Analyzer(E.G. & G.Princeton Applied Research Co.)를 사용하였으며, 이 장치는 PAR Model 303A Static Mercury Drop Electrode (SMDE), PAR Model 305 Magnetic stirrer와 PAR Model RE 0082 Digital plotter에 연결하여 사용하였다. 본 實驗에 사용한 基準電極은 Porous Vycor tip(Corning Glass Co. No GO10-0)을 分離膜으로 하여 Ag/AgCl 電極에 부착시켰으며, 作業電極으로는 glassy carbon electrode를 사용하였고, 補助電極으로는 白金線(지름 :0.5mm, 길이 :5.4cm)으로 하였으며, 電解質溶液의 抵抗에 의한 ohmic drop(iR)을 보상할 수 있도록 三電極方式을 채택하였다.

ASV의 電解容器로는 10ml 容器(PARG 0057)를 사용하였다. 이때 容器로부터의 吸着 등 汚染을 방지하기 위하여 危害金屬 測定用 질산과 황산을 같은 양의 부피 比率로 섞은 용액 속에 2시간 정도 끓여 불순물을 溶出시키고 脫이온시킨 증류수로 끓여 3회 세척하여 사용하였다.

2. 2. 試藥

전기화학적 실험법에 사용한 스트론튬 標準溶液은 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$(Junsei製)를 탈이온수에 용해시켜 그 농도를 1000mg/L 되게 하고 실험할 때마다 묽혀서 사용

하였다.

OCP 용액은 금속지시약(東京化成工業)을 탈이온수에 용해시킨 후 1M NaOH를 첨가하여 그 농도를 10^{-4}M로 한 것을 표준용액으로 사용하였다. 실험에 사용한 수은은 脂肪質, 먼지 등의 除去段階인 濾過過程, 鹽氣性金屬을 除去하기 위한 酸化過程, 그리고 25~30mmHg의 壓力으로 眞空蒸溜過程을 거쳐 사용하였다.

實驗에 사용한 물은 1차 蒸溜水를 필터, 활성탄, 이온 교환수지 및 0.45μm filter로 이루어져 있는 Millipore Milli-Q에 통과시킨 18Mohm/cm 이상의 탈이온수를 사용하였다. 그리고 본 실험에 사용한 기타 試藥들은 特級品을 精製하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 3. Adsorptive stripping voltammetry

作業電極으로는 glassy carbon electrode(GCE)를 사용하였다. 溶存酸素를 除去하기 위하여 고순도 질소(99.995%)는 ammonium metavanadate의 鹽酸溶液과 아연-수은 아말감이 채워진 세척병을 通過시킨 다음, 측정하는 支持電解質과 같은 용액을 넣은 세척병을 통과시켰다. 질소를 電解容器 속의 시료용액에 4분간 통과시켜 溶存酸素를 완전히 除去시켰다. 그리고 본 實驗條件은 다음과 같이 設定하였다. Accumulation potenial은 Ag/AgCl 基準電極에 대하여 −0.7V, scan rate는 0.5mV/sec, 각 펄스 사이의 시간은 1 sec, modulation amplitude는 50mV, equillibrium period는 교반하지 않은 상태에서 5 sec, accumulation time은 60 sec로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. UV-VIS 분광법을 이용한 스트론튬과 OCP의 錯物形成反應의 확인

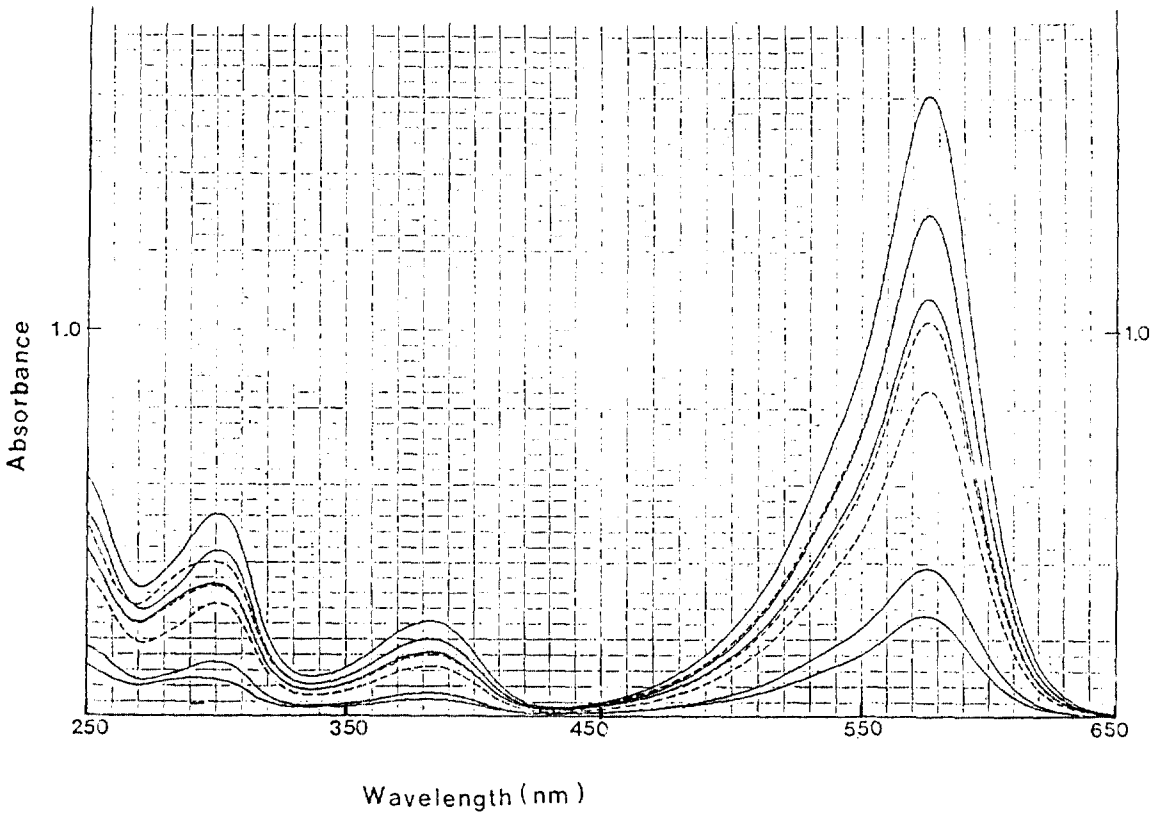

Fig. 1. UV-VIS Spectra of Sr(Ⅱ)-OCP complex
OCP: 10^{-3} Sr: 200μg/L~3mg/L.

지금까지 UV-VIS 分光法을 이용한 스트론튬의 分析에 이용된 것은 phenolphthalein의 誘導體인 o-cresolphthaleoxon(OCP)으로서 pH 9에서 12까지의 암모니아 緩衝溶液상에서 나타나는 Sr-OCP 錯物 스펙트럼은 pH 11 용액상에서 파장 575nm에서 최대흡광도를 나타내었다. 이를 *Fig.* 1에 나타내었다.

Fig. 1과 같이 Sr-OCP 錯物은 575nm, 385nm, 305nm에서 吸收帶를 나타내지만 575nm에서 스트론튬의 농도가 증가할수록 흡광도가 직선적으로 증가하였으나, 그 외의 파장에서는 직선적인 증가를 볼 수 없었다.

UV-VIS 분광법에서 일반적으로 ligand 자체의 흡수파장과 錯物의 흡수파장이 각각 나타나는데 비하여 OCP를 이용한 스트론튬의 분석의 경우 單一 파장에서 ligand 자체의 흡수파와 錯物의 흡수파가 함께 나타나는 특징이 있다.[4]

3. 2. pH 변화에 따른 피크 전류값의 변화

OCP를 이용한 스트론튬의 분석을 전기화학적 방법에 적용시키기 위하여 pH를 변화시켜 가면서 differential pulse polarography(DPP)를 이용하여 피크전류값을 측정하여 결과를 *Table* 1에 나타내었다.

Table 1. Dependence of the peak currents for 5mg/L strontium on pH of supporting electrolyte containing 10^{-3}M OCP by Differential Pulse Polarography.

pH	9.20	10.28	11.16	12.32	13.11
i_p(nA)	85.79	93.82	105.42	95.68	95.89

그 결과 0.1M NH_4OH와 NH_4Cl을 이용하여 pH 11 緩衝溶液을 支持電解質로 사용하였을 때 가장 좋은 전류값을 얻을 수 있었다.

3. 3. Accumulation potential의 변화에 따른 피크전류값의 변화

Adsorptive stripping voltammetry(A_dSV)를 이용한 전기화학적 분석에서 적당한 accumulation potential의 선택은 분석감도에 영향을 미치는 요인이다.[20] 따라서 accumulation potential의 변화에 따른 피크전류값의 변화를 알아보기 위하여 스트론튬의 농도를 50μg/L, OCP의 농도를 10^{-5}M로 일정하게 하고 전위를 −0.2V~0.7V로 변화시켜 가면서 그 값을 측정한 결과를 *Fig.* 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 나타나는 것과 같이 accumulation potential의 변화에 대한 전류값의 증감은 나타나지 않았다. −0.5V 부근에서 나타나는 OCP의 불안전한 피크를 제거하기 위하여 −0.7V를 유지시켜 실험하였다.

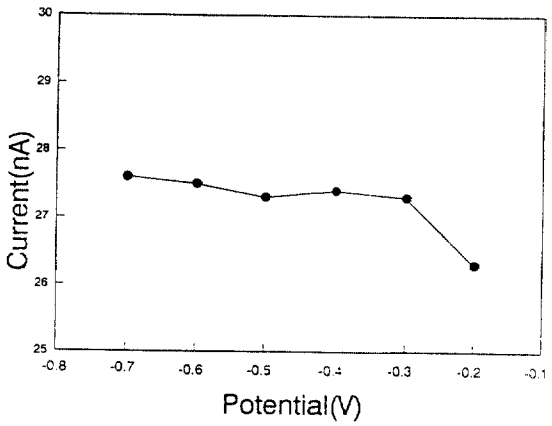

Fig. 2. Dependence of the adsorptive stripping peak current for 50μg/L strontium on the accumulation pontential.
OCP: 10^{-5}M, Scan rate: 1mV/sec, Accumulation time: −0.7V.

3. 4. Accumulation time의 변화에 따른 피크전류값의 변화

Accumulation time의 변화에 의해 일어나는 피크전류값의 변화를 알아보기 위하여 accumulation time을 30 sec, 60 sec, 그리고 90 sec로 변화시켰을 때 얻은 voltammogram들을 *Fig.* 3에 나타내었다. pH 11의 支持電解質에 10^{-5}M OCP와 50μg/L 스트론튬을 첨가한 후, accumulation time을 30~150sec까지 변화시켜 가면서 피크전류값을 측정한 결과를 *Fig.* 4에 나타내었다. *Fig.* 4에 나타난 결과 60sec에서 가장 높은 전류값을 얻을 수 있었다. 또한 accumulation time이 60sec 이상이 될 때에는 그 전류값이 오히려 감소하였다. 그 이유는 accumultion time 이 길어짐에 따라 電極界面에서 다른 화학종의 擴散速度가 빨라져 스트론튬과 다

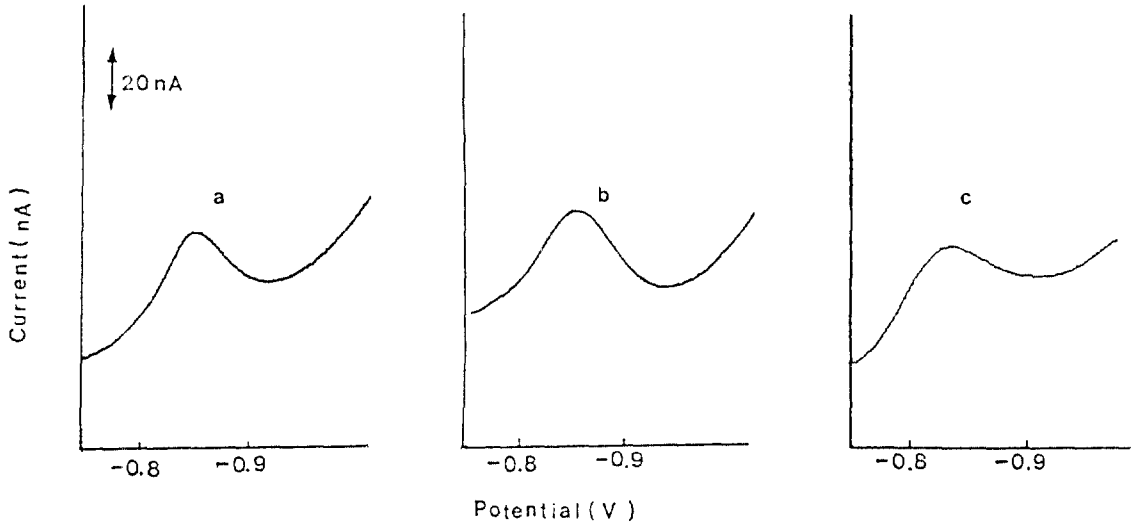

Fig. 3. Adsorptive stripping voltammograms for strontium following
a) 30, b) 60, c) 90 sec accumulation time.
Sr(Ⅱ):50μg/L, OCP:10^{-5}M, Scan Rate:1mV/sec, Accumulation potential: −0.7V.

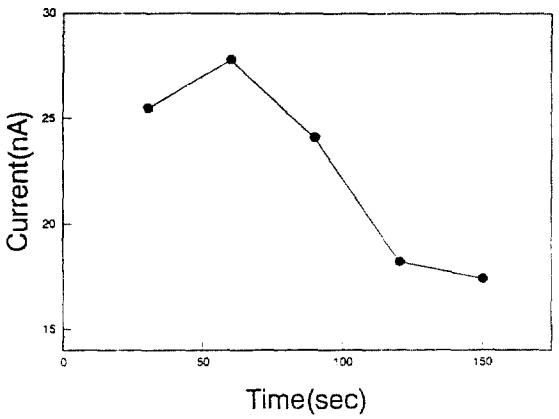

Fig. 4. Dependence of the adsorptive stripping peak current for 50μg/L strontium on the accumulation time.
OCP:10^{-5}M, Scan rate:1mV/sec, Accumulation potential: −0.7V.

른 화학종과의 置換反應이 일어나기 때문이다.[21]

3. 5. OCP 농도변화에 따른 피크전류값의 변화

수은 전극을 사용한 알칼리 토금속의 전기화학적 분석은 알칼리 토금속이 수은 전극에 대한 용해도가 낮아 수은 전극에 대한 환원이 어렵기 때문에 전극에 대한 電氣的 活性이 큰 유기화합물이나 금속과 유기화합물간에 錯物을 형성시켜 전기적 활성을 높이고 감도를 증가시킨 후 전기화학적 분석에 응용하는 예가 많다. 따라서 GCE를 作業電極으로 스트론튬을 분석하기 위하여 OCP와 스트론튬을 錯物 형성시킨 후 분석하였다. OCP 添加量에 따른 adsorptive stripping voltammogram들을 *Fig.* 5에 나타내었다.

그리고 첨가한 OCP의 농도 변화에 따른 피크전류값의 변화를 *Fig.* 6에 나타내었다. *Fig.* 5에서는 OCP의 농도를 10^{-5}~5×10^{-7}M까지 첨가하여 피크전류값을 측정한 결과 10^{-6}M OCP를 첨가하였을 때 가장 높은 전류값을 나타내며 OCP의 농도가 그 이상 증가할 경우 전류값은 감소함을 보여 준다. 이러한 전류값의 감소는 OCP와 스트론튬의 錯物이 電極界面에서의 탈착에 기인한다. 이는 스트론튬과 반응하고 남은 OCP 분자와 물분자와 錯物간의 교환에 의해서 일어나는 adsorptive blocking reaction 현상이다.[22] 따라서 본 실험에서는 OCP의 농도를 10^{-6}M로 유지시키면서 실험하였다.

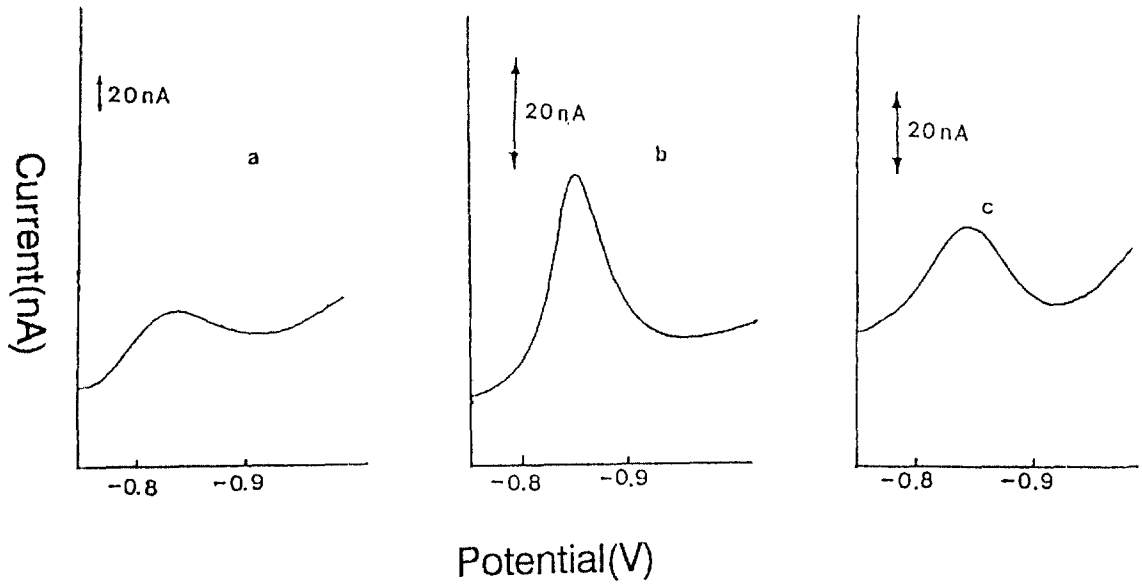

Fig. 5. Adsorptive stripping voltammograms for 50μg / L strontium following a) 5×10^{-7}M, b) 10^{-6}M, c) 10^{-5}M OCP Concenerotion.
Scan rate: 1mV / sec, Accumulation potential: −0.7V, Accumulation time: 60sec

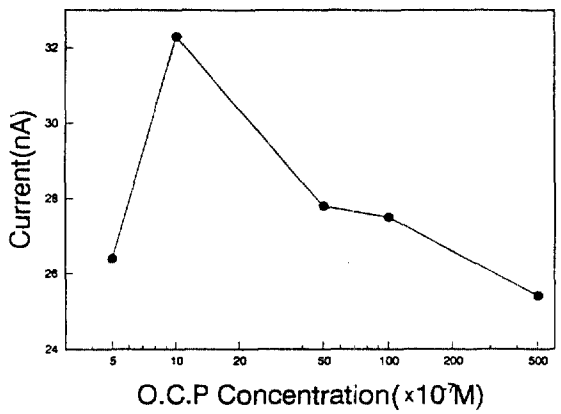

Fig. 6. Dependence of the adsorptive stripping peak current for 50μg / L strontium on the OCP concentration.
Scan rate : 1mV / sec, Accumulation potential : −0.7V, Accumulation time : 60sec.

3. 6. Scan rate가 피크전류에 미치는 영향

Scan rate가 피크전류에 미치는 영향을 조사하기 위하여 scan rate를 0.2~4mV / sec로 변화시켜 가면서 전류값을 측정하여 *Fig.* 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 나타나듯이 0.5mV / sec에서 分析感度와

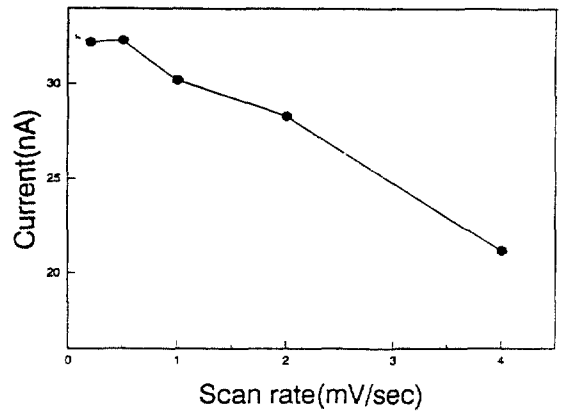

Fig. 7. Dependence of the adsorptive stripping peak current for 50μg / L strontium on the scan rate.
OCP: 10^{-6}M, Accumulation potential: −0.7V, Accumulation time : 60sec.

分解能이 가장 좋기 때문에 scan rate를 0.5mV/sec로 정하였다. Scan rate가 3mV/sec 이상일 경우는 OCP 피크의 폭이 넓어지면서 錯物의 피크가 OCP 피크와 겹쳐지는 현상을 볼 수 있었다.

각 펄스 사이의 시간이 벗김 피크 전류의 크기와 再現性에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각 펄스 사이의 시간을 0.5 sec, 1 sec, 2 sec로 변화시키면서 피크전류값을 측정하였다. 각 펄스간의 시간이 1 sec와 2 sec일 때에는 피크전류값의 재현성이 좋았으나 0.5 sec일 때에는 피크전류값의 재현성이 좋지 않았다.

3. 7. 온도에 따른 피크전류값의 변화

전해용기 속의 용액의 교반속도를 700rpm으로 일정하게 유지하면서 측정용액의 온도, 즉 전극반응에 적합한 온도로 변화시키면서 온도변화에 따른 영향을 조사하였다.

본 실험에서는 전해용액의 온도를 20~40℃까지 변화시키면서 그에 따른 피크전류값을 측정하여 그 결과를 *Fig.* 8에 나타내었다. *Fig.* 8과 같이 온도변화에 따른 전류값의 변화는 나타나지 않았지만 35℃ 이상의 온도에서는 지지전해질로 사용한 암모니아 완충용액이 불안정해짐에 따라 전류값이 크게 흔들려 재현성이 없었다.

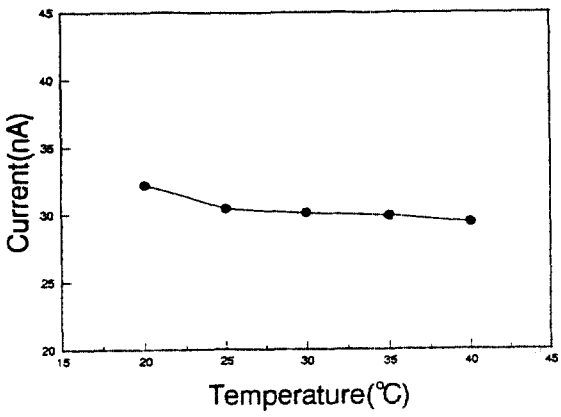

Fig. 8. Dependence of the adsorptive stripping peak current for 50μg/L strontium on temperature.
OCP:10^{-6}M, Accumulation potential: −0.7V, Accumulation time:60sec.

3. 8. 조사된 최적 조건에서의 검량선의 작성

Adsorptive stripping voltammetry를 이용하여 지금까지 조사한 最適의 分析條件에서 스트론튬을 정량하였다. 스트론튬 표준용액을 희석하여 그 농도를 5~60μg/L까지 변화시켜 가면서 전류값을 측정한 결과를 *Fig.* 9에 나타내었다. 스트론튬의 농도가 30μg/L 이상일 때 전류값의 변화를 측정할 수 없었다. 따라서 30μg/L 이상의 농도에서 측정된 전류값은 한계전류로 생각되어지며 이 현상은 bulk solution에 남아 있는 전기 활성종이 전극으로 확산하기 이전에 환원이 일어나기 때문이라 사료된다. 이때 직선의 상관계수는 0.985였다.

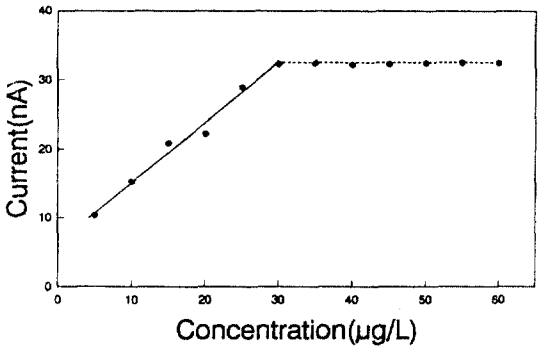

Fig. 9. The calibration curve for concentration of strontium.
OCP:10^{-6}M, Accumulation potential: −0.7V, Scan rate:0.5mV/sec, Accumulation time:60sec.

3. 9. 공존 이온의 영향

공존 이온의 영향을 조사하기 위하여 알칼리 토금속을 비롯하여 시료 중에 존재하리라 예상되는 원소 일정량을 스트론튬에 인위적으로 첨가시켜 스트론튬의 측정에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 결과를 *Table* 2에 나타내었다. Adsorptive stripping voltammetry를 이용한 스트론튬의 전기화학적 분석에서 주기율표상에서 같은 족에 위치한 알칼리 토금속의 피크와 분리가 이루어지지 않아 알칼리 토금속을 첨가시킬 경우에는 피크 전류값이 증가하는 현상을 볼 수 있었다. 따라서 알칼리 토금속이 공존할 경우 선행적으로 분리가

Table 2. The Effects of Coexisitent Ions on Strontium Concentration Determination.

Ion	Ca	Mg	Ba	Zn	Fe	Cu
i_p(nA)	40.56	29.19	37.5	38.6	*	*
Conc.(μg/L)	20	20	20	200	200	200

Sr(Ⅱ) : 20μg/L

* : No data

이루어져야만 스트론튬의 정확한 분석을 행할 수 있으리라 예상된다.

4. 결 론

지금까지 스트론튬의 분석에 전기화학적 방법을 적용시키기가 어려운 것으로 인식되어 왔으나, OCP를 이용한 改良된 전기화학 방법인 adsorptive stripping voltammetry법을 적용시킴으로써 스트론튬의 농도가 5~30μg/L 사이에서 양호한 직선성의 檢量線을 얻을 수 있었다. 그러나 공존이온, 특히 공존하는 다른 알칼리 토금속의 영향을 많이 받는 단점을 가지고 있다.

극미량의 스트론튬까지 정량분석이 가능한 adsorptive stripping voltammetry를 이용하여 실제 시료 중의 스트론튬의 함량을 조사하기 위해서는 공존이온, 특히 다른 알칼리 토금속과의 분리가 선행적으로 이루어진다면 좋은 결과를 얻을 수 있으리라고 생각한다.

참고문헌

1. 하종규, 비타민 광물질 영양학, p. 573, 향문사, 1985.
2. 승정자, 극미량원소의 영양, p. 349, 민음사, 1984.
3. 上野景平, キレート 適定法, 17th ed., p. 126, 南江堂, 1972.
4. 無機應用比色分析編集委員會, 無機應用比色分析, Vol. 5, p. 155, 公立出版, 1971.
5. 日本分析化學會, 分析化學便覽, 4th ed., p. 132, 丸善, 1992.
6. R.A. Chalmers, *Inorgamic Chromatographic Analysis*, p. 84, VNR. London, 1973.
7. L.P. Gregory, *Anal. Chem.*, **44**(12), 2113(1972).
8. Marven A. Wade and H. J. Seim, *Anal. Chem.*, **33**(6), 793(1961).
9. 박기채, 기기분석의 원리, 3rd ed., 탐구당, 1991.
10. 武籐義一, 及川紀久雄, イオンクロマトグラフィー, 4th ed., 講談社サイエンティフィク, 1983.
11. An Jingru, Zhou Jinkui and Wen Xiaodan, *Talanta*, **32**(6), 479(1985).
12. I.M Kolthoff and J.J. Lingane, *Polarography*, Vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1952.
13. I.Zlotowski, I. M Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1431(1944).
14. Vladinir Marecek and Zdenex Samec, *Anal. Chim. Acta.*, **151**, 265(1983).
15. J. Wang and J. Zadeii. *Talanta*, **34**, 247(1987).
16. Allen J. Bard, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 16, Macel Dekker, INK. New York and Basel, U.S.A., 1989.
17. J. Wang, P.A.M. Farias and J.S. Mahmound, *Anal. Chim. Acta.*, **171**, 215(1985).
18. S.B.Adeloju, A.M.Bond and H.W.Nurnberg, *Z. Anal. Chem.*, **307**(164), 181(1984).
19. G. Svehla, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, New York, U.S.A., 1992.
20. J. Wang, *EG & G Princeton Applied Research Application Note－Adsorptive Stripping Voltammetry*, EG & G Princeton Applied Research Corp., Princeton, N. J., U.S.A., 1992.
21. 최원형, 이진식, 이종무, 분석과학, **4**(1), 18(1991).
22. C. McCrory Joy and J.M. Rosamila, *Anal. Chim. Acta.*, **142**, 231(1982).