

## 제 2 부

Thiourea 흐름 주입 분석을 위한

적분 펄스 전기화학 검출법

Integrated Pulsed Electrochemical

Detections for Flow Injection

Analysis of Thiourea

# I. 서론

## 1. 전류법(amperometry)

다양한 전기화학적 검출 방법중 전류법은 많이 사용되는 대표적인 검출 방법이다. 전류법은 작업전극에 원하는 전위를 가한 후 발생한 전류를 측정하여 물질을 분석하는 방법으로 다양하게 응용할 수 있고, 높은 감도를 가지며, 제작 및 유지 보수비가 작은 장점이 있다.[1] 전류법 검출 방법은 현재 액체 크로마토그래피[2], 흐름주입분석[3], 모세관 전기이동법[4] 등 많은 분석기기에서 검출기로 사용되고 있으며, 다양한 물질에 대한 분석과 응용에 많은 연구가 진행되고 있다.

지방족 화합물들은 특별히 강한 분광학적인 특성을 나타내지 않는다. 따라서 분광광도계를 이용한 검출기로는 따로 유도체를 도입하는 등의 전처리를 분석물질에 하지 않으면 검출하기가 매우 곤란하다. 그러나 전기화학적인 검출법 특히 전류법을 사용하면 이러한 지방족 화합물을 쉽게 검출 할 수 있다. 현재 전기화학적인 검출 방법은 알콜, carbohydrate, 아미노산, 유기-황화합물 검출에 이용되고 있다[5~7].

다양한 전극 형태에 대해 확산전류값과 농도와의 관계를 표 1 에 나타 내었다[8]. 각 전극 형태에 따라 항목과 계수가 다르지만 모두 전류값과 농도는 비례하는 결과를 나타내는 것을 볼 수 있다. 따라서 농도와 전류의 검정곡선으로부터 미지시료의 농도를 추정해 낼 수 있다.

전류법은 일정한 전위를 작업전극에 가한 상태에서 전류값의 변화를 측정해 내는 직류전류법(DC amperometry)과 다양한 형태의 펄스를 가해서 전류 또는 전기량값을 측정하는 펄스 전기화학 검출법(Pulsed Electrochemical Detection: PED)로 나눌 수 있다.

표 1. 다양한 전극 형태에서 한계전류 감응 관계

Electrode Geometry	Limiting Current Equation
(A) Tubular	$i = 1.61nFC \left( \frac{DA}{r} \right)^{2/3} U^{1/3}$
(B) Planar (parallel flow)	$i = 0.68nFCD^{2/3} \nu^{-1/6} \left( \frac{A}{b} \right)^{1/2} U^{1/2}$
(C) Thin layer cell	$i = 1.47nFC \left( \frac{DA}{b} \right)^{2/3} U^{1/3}$
(D) Planar (perpendicular)	$i = 0.903nFCD^{2/3} \nu^{-1/6} A^{3/4} u^{1/2}$
(E) Wall jet detector	$i = 0.898nFCD^{2/3} \nu^{-5/12} a^{-1/2} A^{3/8} U^{3/4}$

$a$ =diameter of inlet;  $A$ =electrode area;  $b$ =channel height;  $C$ =concentration (mM);  $F$ =Faraday constant;  $D$ =diffusion coefficient;  $\nu$ =kinematic viscosity;  $r$ =radius of tubular electrode;  $U$ =average volume flow rate;  $u$ =velocity(cm sec<sup>-1</sup>);  $n$ =number of electrons

## 2. 펄스 전기화학 검출법

(pulsed electrochemical detection: PED)

### (가) 직류전류법(DC amperometry)

Thiourea에 대해 금전극을 사용하여 직류 전류법으로 검출한 결과를 그림 1에 나타 내었다. 이 결과를 보면 시료를 주입한 회수가 증가함에 따라 봉우리 전류값의 크기가 감소하는 것을 볼수 있다. 직류 전류법에서는 이처럼 작업전극을 오래 사용할 수록 전극 표면에 불순물이나 전극 표면의 산화물이 형성되어 그 감도가 감소하는 단점이 있다. 따라서 실험 도중 감도가 떨어지면 전기화학검출기를 분해하여 전극표면을 연마하는 등의 세척 작업을 한 후 다시 실험을 진행하여야 하는 단점이 있다 [9,10].

### (나) 펄스 전류법(Pulsed Amperometric Detection: PAD)

직류 전류법의 단점을 해소하기 위해 처음 개발된 펄스의 형태가 펄스 전류법(Pulsed Amperometric Detection: PAD)이다[11, 12]. PAD는 직류 전류법이 일정한 전위값을 전극에 주어주는 것과는 달리 3단계의 펄스 형태가 작업전극에 지속적으로 가해지게 된다. 이 펄스는 검출전위, 산화전위 환원전위로 이루어져 있다. 검출전위는 실제 전류값을 측정하는 전위로서 PAD에서는 충전전류가 가장적인 검출전위의 마지막에서 전류값을 측정하게 된다. 산화전위는 수용액의 경우 전극표면에서 산소가 발생할 정도의 높은 전위로, 전극 표면에서 산화성 탈착이 일어나 전극 표면이 새롭게 된다. 환원전위는 검출전위보다 낮은 전위로서 전극 표면에 생성된 산화물을 환원시켜 전극 표면을 깨끗이 하거나, 분석물질은 전극 표면에 흡착시킴으로서 감응도를 높이는 역할을 하게 된다. 그림 2에 PAD로 실험한 결과를 나타내었다. 직류 전류법과는 달

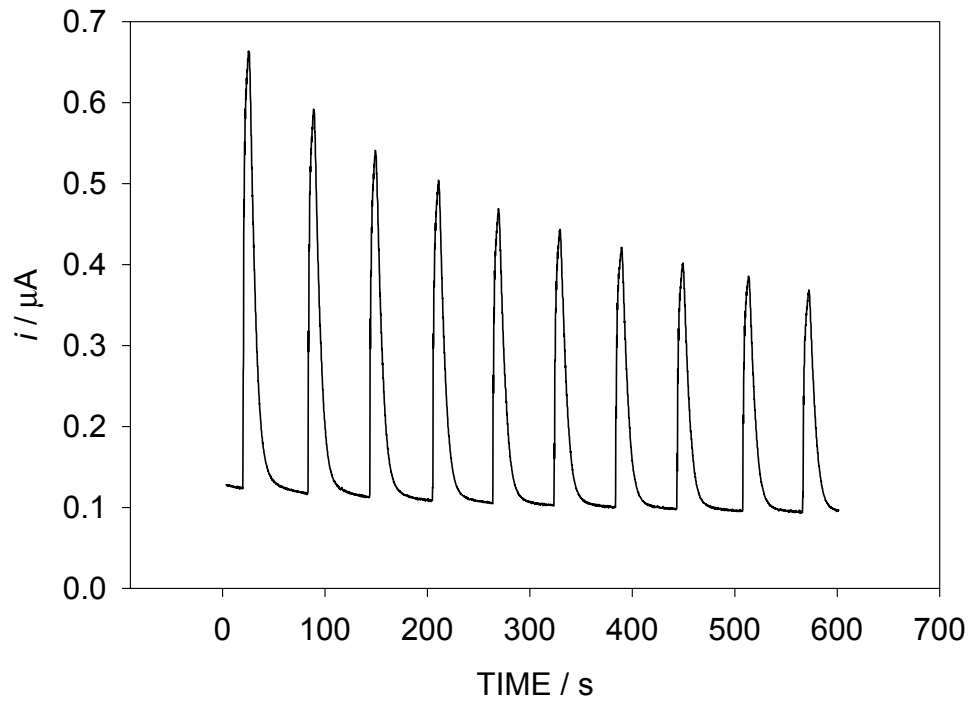


그림 1. Thiourea에 대한 FI-직류 전류법 실험 결과

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl, E = 620 mV

Flow rate : 1.4 mL/m, Sample loop : 0.1 mL,

Sample : 0.1 mM Thiourea, Carrier : 0.1 M NaOH

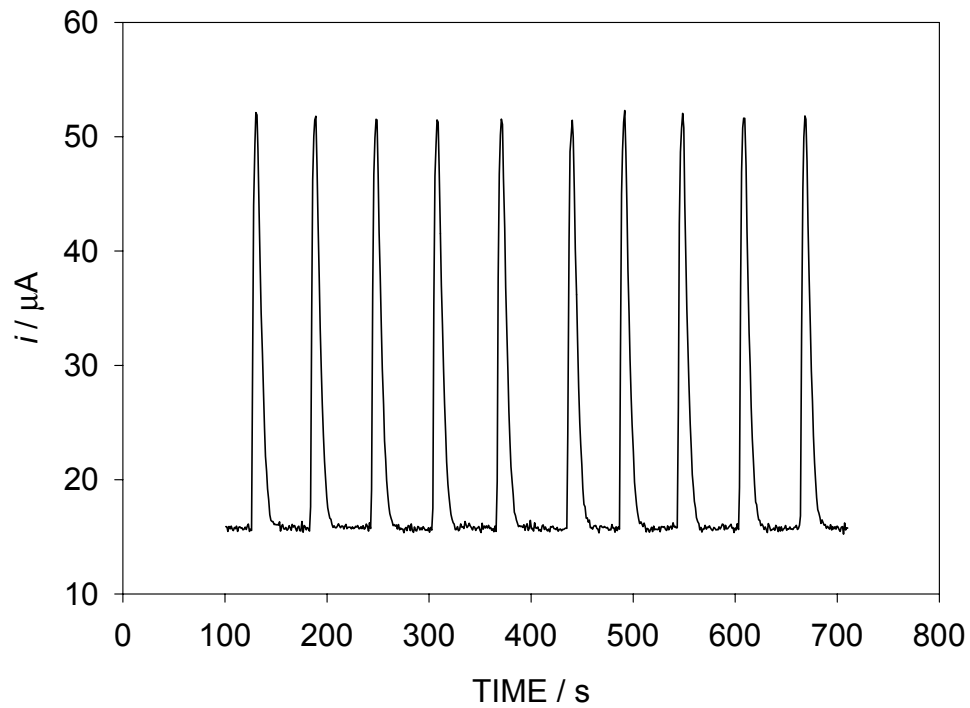


그림 2. Thiourea의 FI-PAD 실험 결과

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,  $E_{\text{det}}(t_{\text{det}}) = 620 \text{ mV}$  (400 ms),  
 $E_{\text{ox}}(t_{\text{ox}}) = 1000 \text{ mV}$  (50 msec),  $E_{\text{red}}(t_{\text{red}}) = -300 \text{ mV}$  (600 ms), Flow  
rate : 1.4 mL/m, Sample loop : 0.1 mL, Sample : 0.1 mM Thiourea,  
Carrier : 0.1 M NaOH

리 시간이 지나도 봉우리 전류값의 형태가 큰 변동없이 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다.

#### (다) 펄스 전기화학 검출법

직류 전류법에 비해 펄스형태를 가하는 전기화학검출법의 경우 그 기기 구성과 운용이 매우 복잡해 진다. 직류 전류법을 개선한 PAD의 경우 검출전위에서 전류값만 측정하는 방법이 개발 된 이후 다양한 펄스 형태를 응용하여 검출한계를 높이거나 더 많은 분석물에 대한 정보를 얻는 방법이 시도되었다[11, 13~20].

PAD를 응용하여 Polta와 Johnson은 역펄스전류법(Reverse Pulsed Amperometric Detection: RPAD)를 개발하였다[30]. 검출전위 전에 흡착된 분석물질을 활성화 시키는 전위를 둔 활성화 펄스 전류법(Activated Pulsed Amperometric Detection: APAD)도 개발되어 낮은 기준선을 가지고 더 많은 물질에 대해 응용이 가능한 방법으로 개발되었다[13]. 적분 펄스 전기화학 검출법(Integrated Pulsed Electrochemical Detection; IPED)은 PAD와 동일한 펄스 파형을 사용한다[18, 20]. 그러나 검출전위에서 충전전류가 많은 검출전위 유지시간 앞부분을 제외한 전류값을 시간에 대해 적분하여 잡음을 감소시키고, 감응성을 향상 시킬 수 있다[21]. 적분 전압전류법(Integrated Voltammetric Detection: IVD)의 경우 검출전위에 일정한 전압을 가해주는 것이 아니라 빠른 속도로 전위를 훑어 주며 측정된 전류값을 적분한 전기량 값을 측정하는 방법이다[7, 17, 20]. IVD는 전극표면에서 산화물이 형성되는 반응이 적분을 함으로서 제거되어 기준선이 낮아지는 장점이 있다. PED는 다양한 화합물 검출에 응용되고 있으며, 다양한 펄스형태가 현재 사용되고 있다[22]. PED의 여러 가지 펄스형태를 그림 3에 나타내었다.

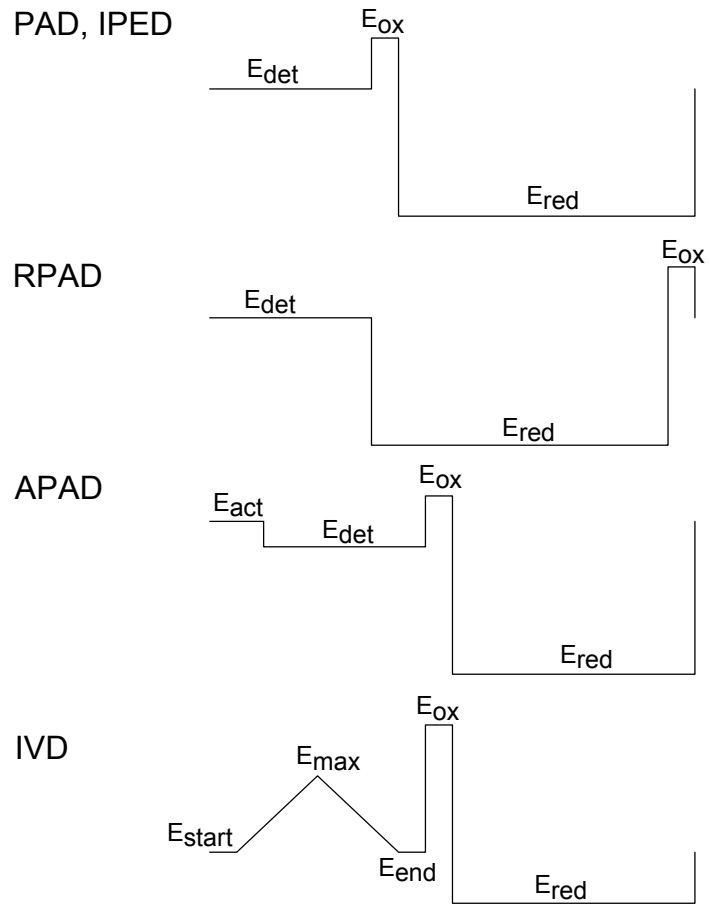


그림 3 PED에 사용되는 다양한 펄스 형태



### 3. 흐름계에서 펄스 전기화학 검출기 사용법

#### (가) 흐름주입분석 또는 HPLC에서 전기화학 검출기 사용

흐름계에서 전기화학검출기는 흐름주입 분석법(Flow Injection Analysis)와 HPLC에서 많이 사용된다. 이러한 방법은 그림 4에서 보는 바와 같이 일반적으로 분광학적 검출방법을 사용하는 시스템에 검출기 부분만 전기화학적 검출기로 바뀌며 이 전기화학적 검출기에 전기 신호를 제어하기 위한 정전압기가 연결되는 구조이며 다른 부분은 모두 동일한 환경을 사용할 수 있다.

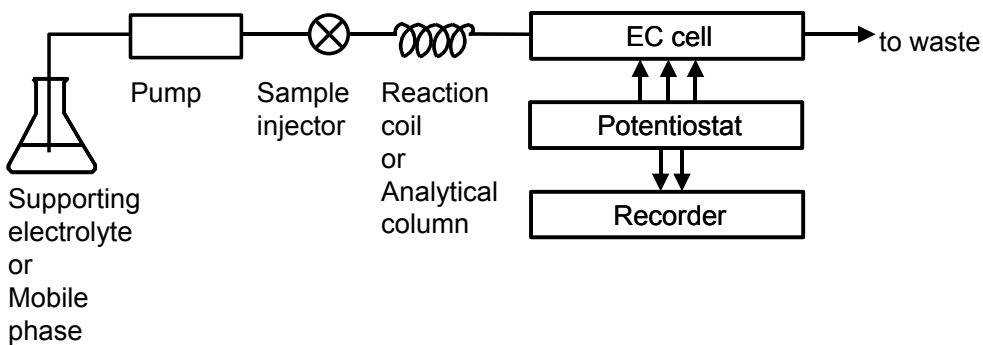


그림 4. 흐름주입분석 또는 HPLC에서의 전기화학검출기 (LCEC, FIAEC)

#### (나) 펄스 전기화학 검출방법의 응용

자연계에는 유기-황을 포함한 많은 화합물들이 있으며, 이 화합물들은 농업, 의약 산업분야에 사용된다[23, 24]. 농업 분야에서는 살충제와 농약에 주로 사용되며, 의학분야에서는 항생제로 페니실린등에 사용되고 있으며, 생화학물질에는 일부 아미노산들과 조효소가 유기-황을

포함하고 있다. 산업분야에서는 금속의 분리 정제 및 인쇄용 토너등에 유기-황 화합물이 사용되고 있다. 이 유기-황 화합물은 역상 크로마토 그래피등으로 분리 할 수 있으나, 분광학적 감응 특성이 매우 낮다. 특히 자외선-가시선 영역의 흡광성이 낮아 유도체로 전처리를 한 후에 분광광도계로 검출 할 수 있었다. 그러나, 전기화학 검출 방법으로는 유도체를 만들 필요 없이 높은 감도로 유기-황 화합물들을 검출 할 수 있다. Thiourea를 검출하는 방법은 라만[25], 벅김 전압전류법[26], 전위차법[27], 분광광도법[28], 그리고 적정법[29] 등 많은 방법이 개발되어 있다. 특히 금이나 백금등의 금속 전극에서 전압전류곡선에서 thiourea의 감응은 Polta와 Johnson에 의해 많은 연구가 진행되었다 [30, 31].

PED에 대해 1981년부터 1996년까지 발표된 논문수를 표 2에 나타내었다. 이 표 2에서 보는 바와 같이 다양한 화합물 특히 기존 분광학적인 검출 방법으로 검출하기 어려운 화합물에 대해 연구가 많은 연구가 진행되고 있다.

#### (다) 흐름주입분석 장치 개요

본 실험에서 사용한 흐름주입분석장치는 크게 3부분으로 나누어 진다. 시료와 운반유체를 일정하게 흐르도록 유지시켜 주는 추진부분, 시료를 운반유체 사이에 일정량을 주입할 수 있는 주입부분, 그리고 검출기 부분으로 이루어 진다. 이에 대한 개념도는 그림 5에 나타내었다. 이에 대한 상세한 설명은 실험방법에 기술해 놓았다[22].

표 2. PED 연구 분야 및 논문비중(1981년~1986년) [22]

연구분야	논문비중
Carbohydrate and Alditols	165편, 65%
Instrumental and Reviews	19편, 8%
Inorganic, Electroinactive, and Miscellaneous	20편, 8%
Sulfur-containing compound	16편, 6%
Amines, Amino acids, Peptides, and Proteins	17편, 4%
Aminoalcohols, Aminosugars, and Aminoglycosides	11편, 4%
Alcohols	5편, 2%

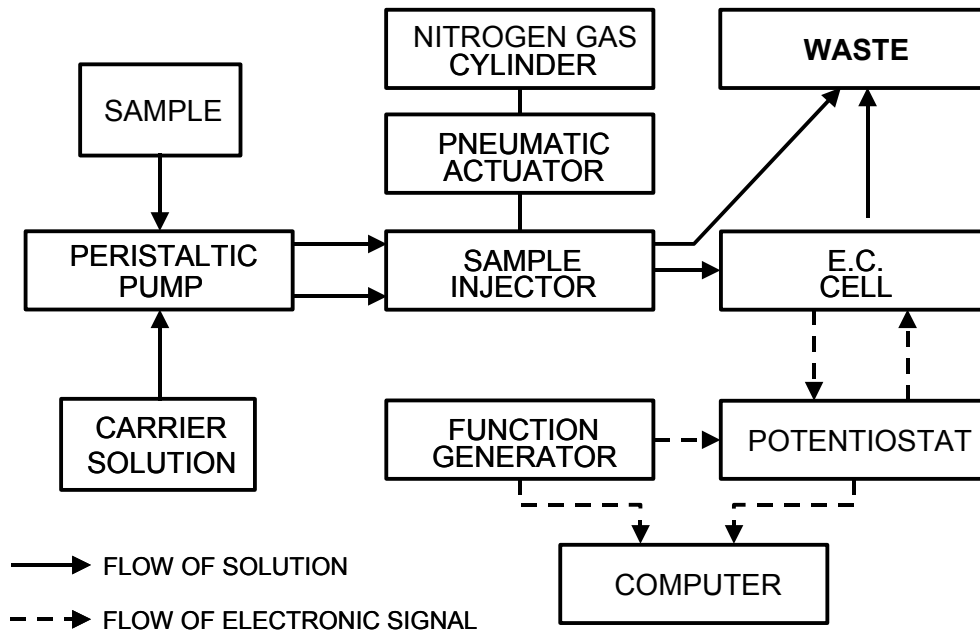


그림 5. 흐름주입분석장치 개요

## II. 실험

### 1. 시약

본 실험에 사용한 시약은 시약급 이상을 사용하였으며, 특별한 정제 없이 사용하였다. 지지 전해질로 0.1M NaOH(덕산)를 사용하였고 분석 물질로는 thiourea(Shinyo Pure Chemical Co., 95%)를 사용하였다. 모든 용액은 Milli-Q 초순수 제조장치에서 생산된 물을 사용하여 만들었다.

### 2. 기기

#### (가) 기기구성도

실험에 사용된 기기의 구성도는 그림 6과 같다. 시료와 운반유체는 연동(peristaltic) 펌프(Gilson, Miniplus 2)에 의해 일정한 속도로 흐르고 있다. 이 펌프는 4가지의 서로다른 액체를 동일한 속도로 흐르게 할 수 있으며, 속도 제어기가 붙어 있어 원하는 속도로 조절 할 수 있다. 속도의 조절은 펌프의 회전 속도와 펌프관의 내경에 따라 결정된다. 본 연구에서는 2개의 펌프관을 사용하였다. 사용된 펌프관의 내경은 1.52 mm이며 강산과 강염기에 저항성이 강한 실리콘 재질로 된 것을 사용하였다. 용액의 흐름 속도는 속도 제어기가 나타내는 숫자와 용액이 흐르는 양을 측정한 후 보정하여 사용하였다.

시료주입전에는 운반유체만 6-port 형태인 Reodyne사 모델 5020 주입기를 통과하여 검출기 쪽으로 흐르고 시료는 바로 폐수함으로 나가게 되어있다. 시료를 주입하는 방법은 고압 질소가스와 연결된 공기 압축 작동기(pneumatic actuator, Reodyne 모델 5710)에 의해 시료주입

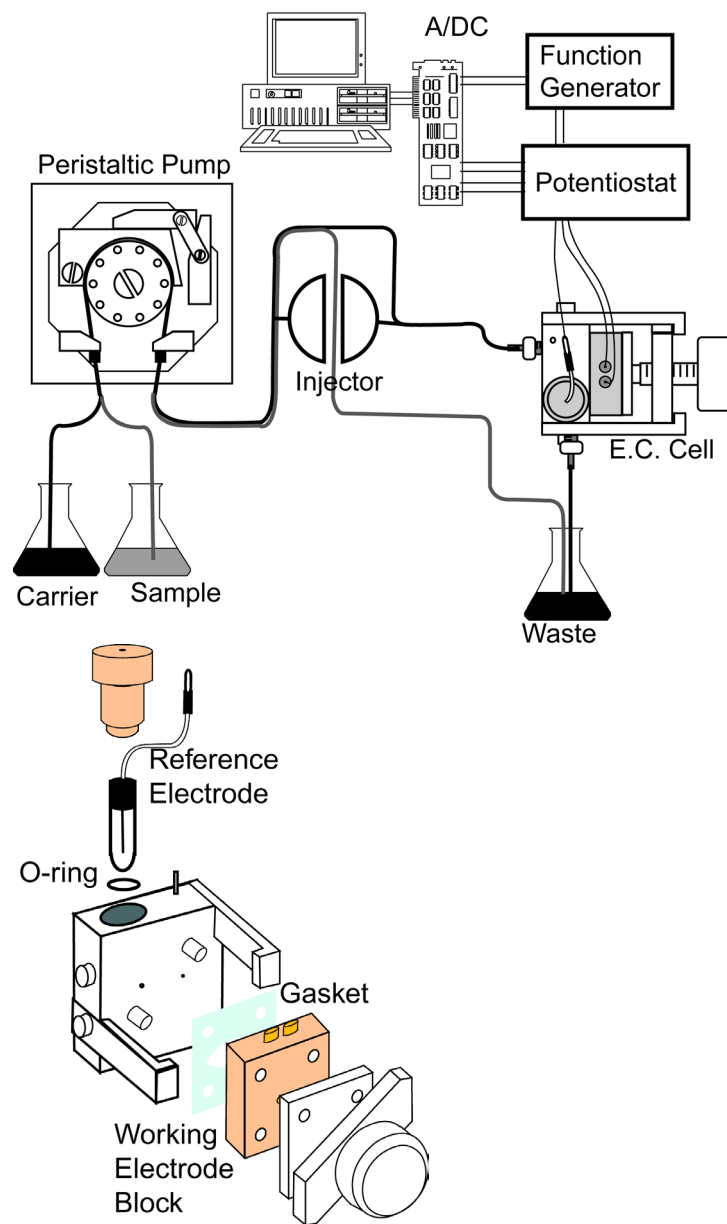


그림 6 실험장치 및 Bas사 LCEC용 전기화학검출기 구성

관이 통과하는 port 위치가 순간적으로 바뀌어 되어 시료관(Sample loop)에 있는 시료쪽으로 운반유체 이동 일정한 양의 시료를 검출기 쪽으로 이동시킨다. 이 공기 압축 작동기를 움직이기 위해서는 50psi 이상의 압력이 필요하다. 시료 적재와 주입과 자동으로 이루어져 연속적인 검출이 가능한 장점이 있다.

박막 전기화학 셀은 BAS사 모델 MF1002를 사용하였다. 이 전기화학 셀은 그림5와 같이 조립된다. 스테인레스 스틸로 만들어진 블록에 용액이 나들 수 있는 홈을 만들고 용액이 나가는 방향에 기준전극을 꼽는다. 스테인레스 스틸 블록과 금전극블록 사이에 gasket을 넣어 용액이 흐를 수 있는 공간을 만들어 주었다. 금전극 블록과 gasket에 따라 용액의 흐름과 전극의 위치를 다양하게 바꿀 수 있다. 본 실험에서는 그림 7 (B)와 같이 두 전극을 용액의 흐름과 나란히 두고 용액이 먼저 닿는 한 전극을 작업전극 그 다음 전극을 보조전극으로 사용하였다. 용액이 흐르는 순서를 작업전극, 보조전극으로 한 이유는 보조전극에서 일어나는 반응생성물이 작업전극에 영향을 미치지 않게 하기 위함이다. 스테인레스 스틸 블록을 보조전극으로 사용 할 수 있으나 보조전극에서 일어난 반응이 작업전극에 영향을 미쳐 본 실험에서는 금전극을 보조전극으로 사용하였다. 박막 전기화학검출기의 경우 gasket과 전극블록을 바꿈에 따라 검출기 내에서 다양한 형태의 흐름과 전극배열을 할 수 있으며, 하나의 전위에서만 아니라 여러개의 작업전극을 사용하여 다양한 전위에 대해 실시간 측정을 할 수 있다. 본실험에서는 곱 Au전극(BAS, MW-5052형)전극을 사용하였고, 사용전 0.05  $\mu\text{m}$   $\gamma$ -알루미나로 연마한 후 증류수로 세척하였다. 기준전극은 염화은 전극(BAS, 모델 MW2021)을 사용하였다.

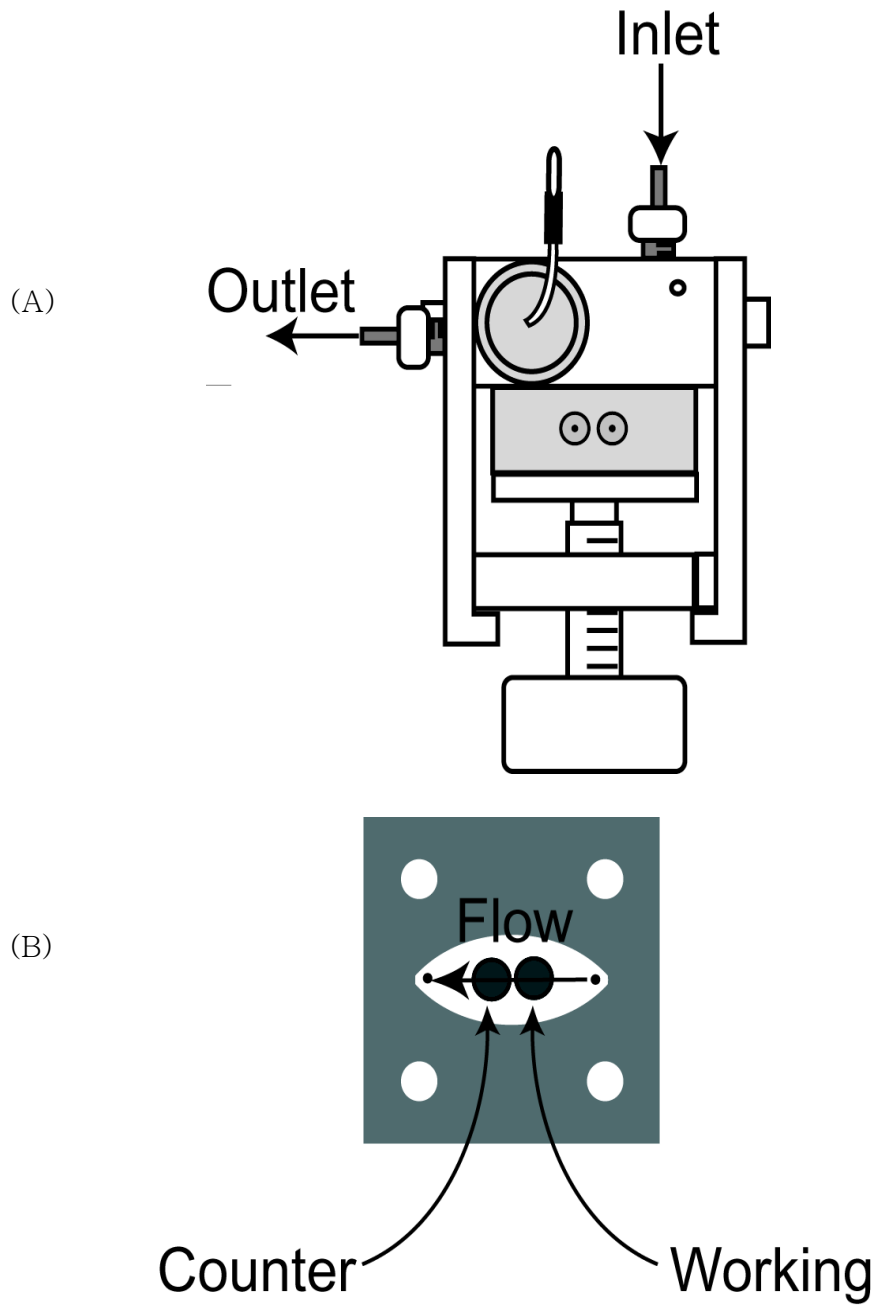


그림 7 BAS사 LCEC용 전기화학검출기 전극과 용액 흐름 방향  
 (A) 검출기가 조립된 모습, (B) 검출기 내 용액 흐름 방향

정전압기는 Amel사의 모델 553을 사용하였으며, 다양한 펄스를 만들기 위한 과형발생기는 Amel사의 모델 568을 사용하였다. 실험 자료는 IBM호환 컴퓨터에서 Advantech 사의 PCL-812 모델 인터페이스카드를 통해 받아들였다. 인터페이스 카드 제어 프로그램은 Turbo-C 2.0으로 본인이 직접 제작하였다[37].

### 3. 실험 방법

#### (가) 검출전위결정

검출 전위는 운반 유체만 흘려주었을 때와 시료를 포함한 운반유체를 흘려주었을 때 각각 그린 순환 전압전류곡선에서 전류값의 차가 가장 큰 전위로 결정하였다. 이때 전류법으로 시료를 검출 할 때 사용할 검출 전위를 결정할 때와 동일하게 용존 산소를 제거하지 않고 실험한 운반 유체와 시료의 순환 전압 전류 곡선을 얻었다.

#### (나) 검출전위 유지시간 결정

검출전위 유지 시간은 전류만 측정할 때와 전기량을 측정할 때 두 경우 모두 운반유체만 흘려주었을 때 전류-시간 곡선 또는 전기량-시간 곡선과 시료를 흘려주었을 때 전류-시간곡선 또는 전기량-시간곡선을 구한 후 두 값에서 가장 전류값 또는 전기량 차가 큰 시간을 검출 전위 유지 시간으로 하였다.

#### (다) 다른 변수 최적화

산화전위, 산화전위유지시간, 환원전위, 환원전위유지시간 등을 최적화



하였다. 이때 한 조건의 최적화를 위해 다른 모든 조건을 일정하게하고 최적화를 위한 값을 조금씩 변화시켜 가며 측정된 값 즉 봉우리 전류값이나 전기량 값이 가장 큰 조건을 찾았다.

(라) Thiourea 농도에 대한 전류값측정

최적화된 펄스형태로 thiourea를 1  $\mu$ M에서 1 mM까지 서로다른 농도를 주입하여 그 봉우리 전류값 또는 전하량을 측정하여 검정곡선을 그린 후 검출한계를 구하였다. 검출한계를 계산할 때 신호대 잡음비가 3으로 하여 계산하였다.

### III. 결과 및 토의

#### 1. 검출전위와 검출전위 유지시간 결정

##### (가) 검출전위

검출 전위는 운반 유체인 0.1M NaOH용액만 흘려 주었을 때와 시료인 thiourea를 운반유체에 주입 하였을 때 그린 순환 전압전류곡선에서 전류값의 차가 가장 큰 전위로 결정하였다. 전류법으로 시료를 검출 할 때 사용할 검출 전위를 결정하기 위해 용존 산소를 제거하지 않고 실험한 운반 유체와 시료의 순환 전압 전류 곡선을 얻었으며 그림 8에 나타내었다. 검출 전위는 운반유체와 시료의 전류값 차가 가장 큰 620 mV로 결정하였다.

Thiourea가 없을 때 금전극 만의 순환 전압전류곡선은 그림 8의 점선과 같다. 전극의 전위를 양의 방향으로 훑을 때  $E >$  약 200 mV에서부터 광범위한 전위범위에 걸쳐 금전극 표면 산화에따른 전류가 흐르는 것을 볼 수 있다. 전극 전위가  $E >$  700 mV에서부터는 산소 발생에 따른 전류로 해석할 수 있다. 전극의 전위를 음의 방향으로 훑을 때 -100 mV~100 mV 사이에서 전극 표면 산화물이 다시 환원되는 봉우리 전류를 관찰할 수 있다. 전위가  $E <$  -200 mV에서 부터는 용존 산소가 환원되는 것으로 생각할 수 있다.

Thiourea가 포함된 용액에서 얻는 순환 전압전류곡선은 그림 8의 실선과 같다. 전극 전위를 양의 방향으로 훑을 때 약 100 mV부근에서 thiourea에 포함된 황 원자가 한 개의 전자를 잃는 산화반응이 일어나 2 분자체인 formamidine disulfide가 만들어 지는 것으로 알려져 있다.

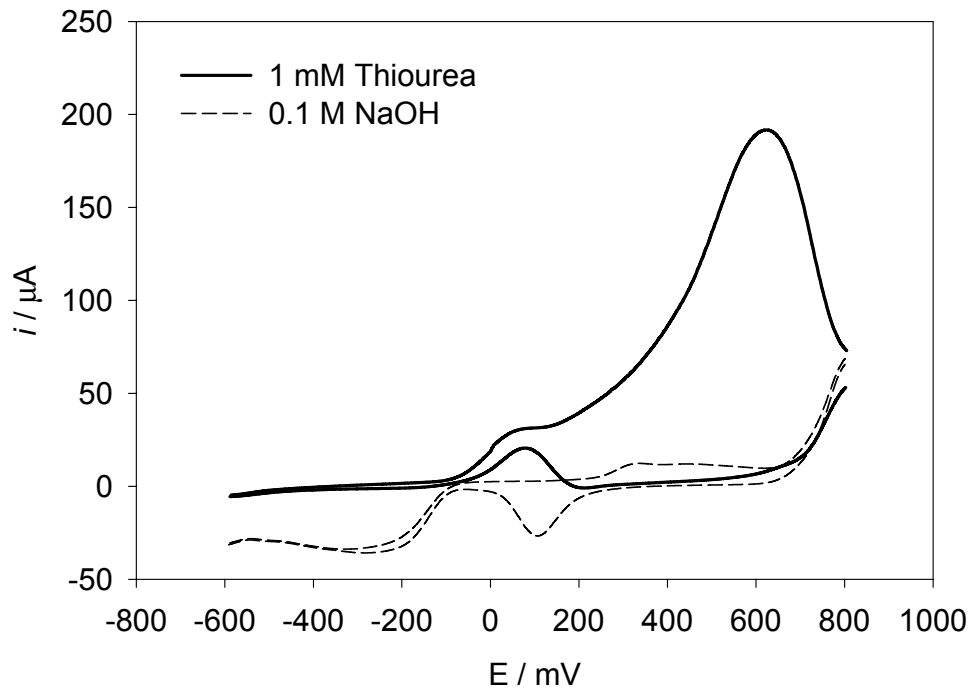
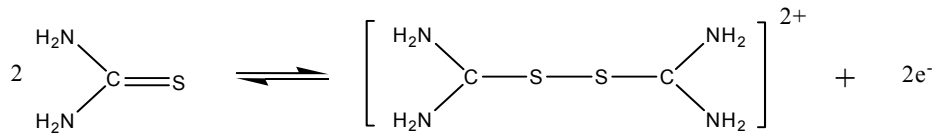
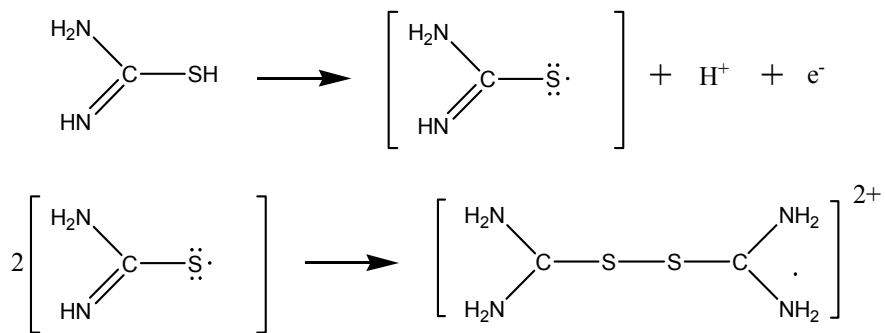


그림 8. 0.1 M NaOH에서 thiourea의 순환전압전류곡선

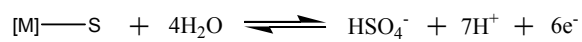
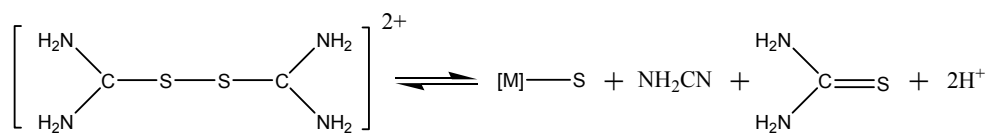
WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl, -600 mV ~ 800 mV,  
 scan rate : 50 mV/s, Flow rate : 1.4 mL/m



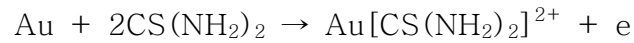
이 Thiourea가 E = 100 mV 부근에서 산화되는 메카니즘은 다음과 같이 두 단계로 이루어 지는 것이 알려져 있다.[33] 이 반응에서 자유 라디칼을 형성하는 첫 번째 반응이 속도 결정 단계로 알려져 있다.[32]



그리고 600 mV 부근에서 나타나는 또다른 봉우리는 용액중에 있는 thiourea가 산화되는 것으로 다음과 같이 알려져 있다.



금 전극을 사용하였을 때 백금 전극을 사용 하였을 때보다 전류값이 크게 나오는데 이것은 금전극에서 tiourea가 수용액에서 다음과 같은 반응으로 금과 착물을 잘 형성하기 때문이다.[33~36]



(나) 검출전위 유지시간결정

운반유체인 0.1 M NaOH만 흘려 주었을 때 전류-시간 곡선을 구하고 시료인 1 mM thiourea를 흘려 주었을때 전류-시간 곡선을 구한 후 전류값차를 구해본 결과[그림 9] 400 ms에서 가장 큰 전류값 차를 나타 내었다. 400 ms 전에는 시료가 전극표면이 산화되는 반응과 경쟁하여 충분한 산화 반응이 일어나지 않고, 400ms 후에는 전극 표면의 활성이 떨어져 전류값 차가 줄어드는 것으로 생각할 수 있다.

이 전류값을 적분하여 전기량값으로 나타낸 것을 그림 10에 나타 내었다. 운반유체만 있는 경우 전기량 값은 큰 변화가 없이 일정하게 유지되나 시료가 들어갔을 경우 그 값이 시간에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 전기량을 측정할 경우 검출 전위 유지 시간을 길게 할 수록 그 측정값이 증가하는 것을 알 수 있으나, 시료 띠가 검출기를 통과하는 동안 몇차례 측정이 이루어져야 함으로 무한정 길게 할 수 없다. 또한 그림 9의 전류-시간 곡선에서 보는 바와 같이 400 ms이후에는 전극의 활성이 떨어져 시료와 운반유체의 전류값 차가 줄어들게 됨으로 본 실험에서는 800 ms 이내에서 검출전위 유지시간을 정하였다.

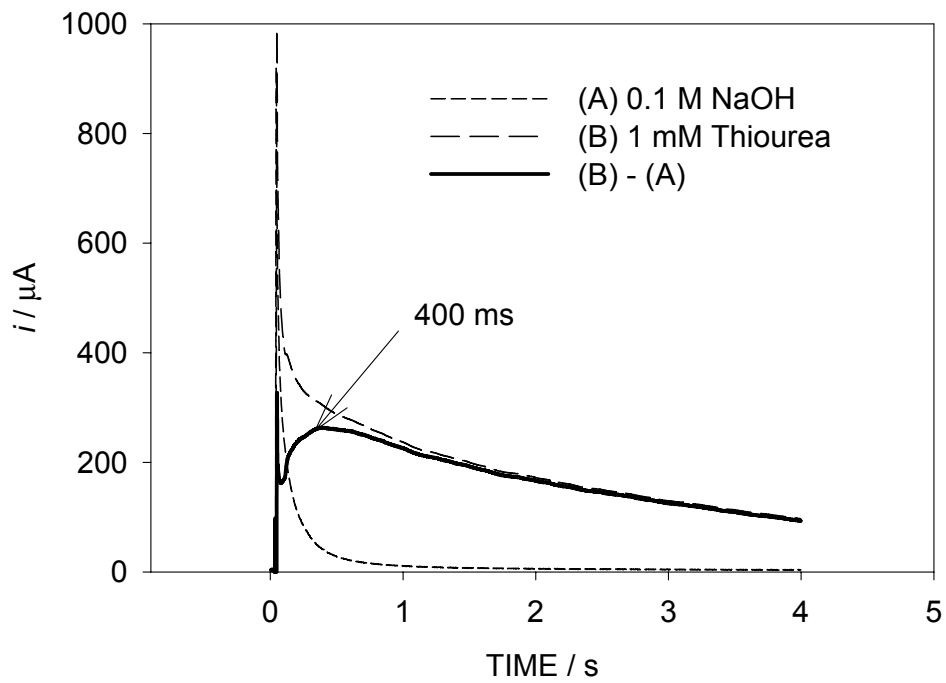


그림 9. 0.1 M NaOH에서 thiourea의 전류-시간 곡선

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl, E = 620 mV,  
Flow rate : 1.4 mL/m

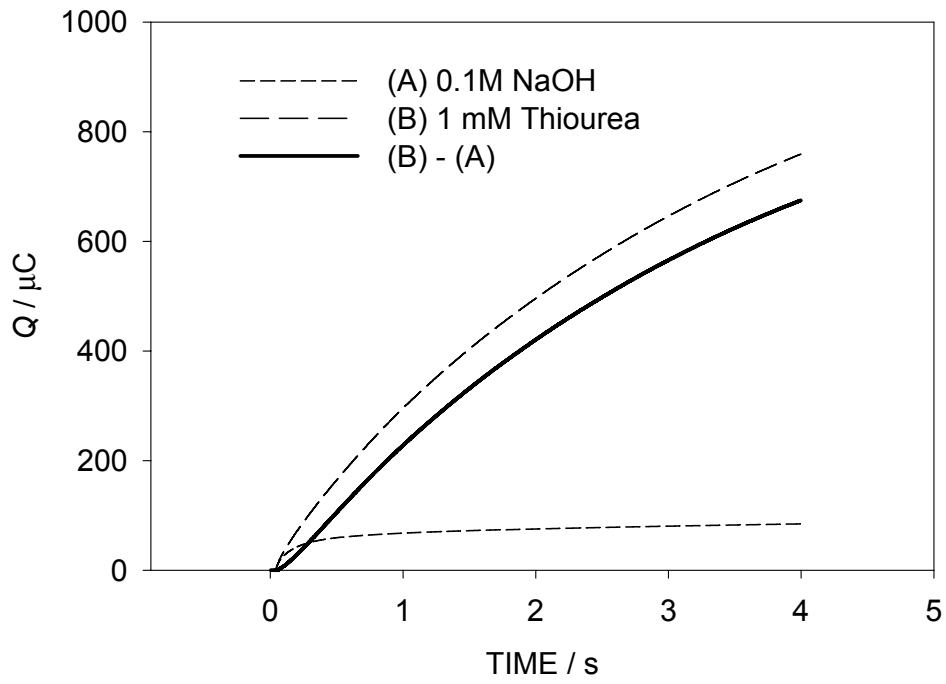


그림 10. 0.1 M NaOH에서 thiourea의 전기량-시간 곡선  
 WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl, E = 620 mV,  
 Flow rate : 1.4 mL/m

## 2. 펄스전류법(Pulsed Amperometric Detection: PAD) - 적분 펄스 전기화학검출법(Integrated Pulsed Electrochemical Detection: IPED)

### (가) 펄스의 형태

PAD와 IPED는 동일한 전위 파형을 사용하고, 3단계로 이루어진 산화전위, 환원전위, 그리고 검출전위로 이루어져 있다. 그림 11에 전극에 가해지는 전위 파형과 그에 따른 전류값 변화를 나타내었다. PAD와 IPED의 경우 주어진 트리거 신호동안 검출전위에서 측정값을 읽게 되는데 PAD는 충전 전류가 가장 작은 검출전위 마지막 부근에서 전류값을 측정하고, IPED는 전위가 바뀐 직후 충전 전류값이 가장 크게 나온 부분을 제외하고 트리거 신호가 주어지는 동안 전류값을 적분하여 전기량을 측정하게 된다.

### (나) 산화 전위의 영향

PAD 와 IPED에서 산화전위에 따른 봉우리 전류값 또는 전기량 값의 영향을 알아보기 위해 검출전위, 검출전위 유지시간, 산화전위 유지시간, 환원전위, 환원전위 유지시간을 고정하고 산화전위 값만을 변화시켜 봉우리 전기량 값을 측정 하였다. 산화전위의 변화에 따른 봉우리 전기량 변화는 그림 12에서와 같이 산화 전위 값이 증가 할 수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 산화전위가 증가 할 수록 전극 표면에 산화물 형성이 많이 되어 환원전위에서 thiourea가 금전극에 흡착되는 데 방해하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 산화전위값이 낮을 경우 금속 표면에 붙어 있는 흡착물 등을 충분히 산화하지 못해 전극의 활성이 떨어



지는 결과를 얻었다. 따라서 산화전위는 전극 표면에 붙어 있는 불순물을 충분히 산화시킬 수 있고, 전극 산화물이 환원전위에서 충분히 다시 환원 될 수 있는 전위를 선택하였다. 본 연구에서는 1000 mV가 가장 좋은 산화전위값으로 선택되었다.

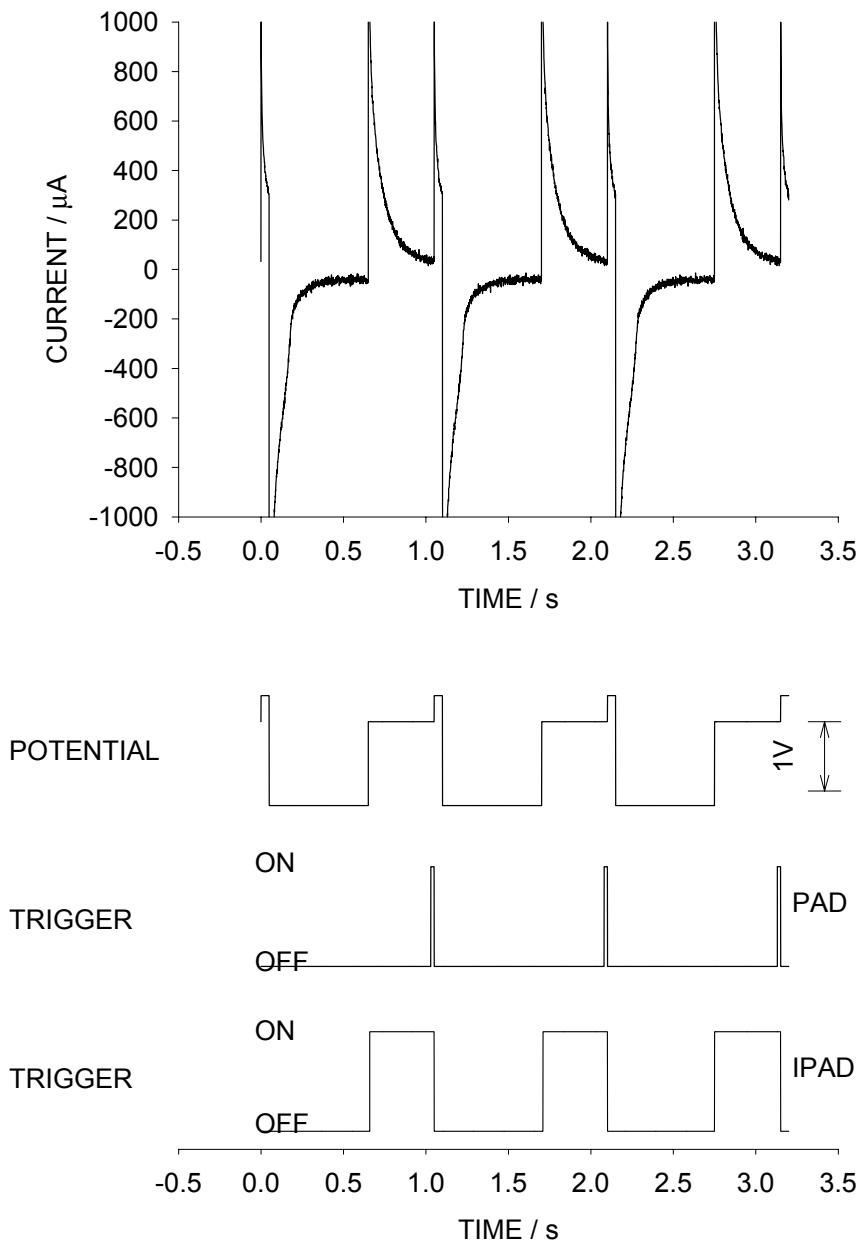


그림 11. PAD 와 IPED의 펄스 파형

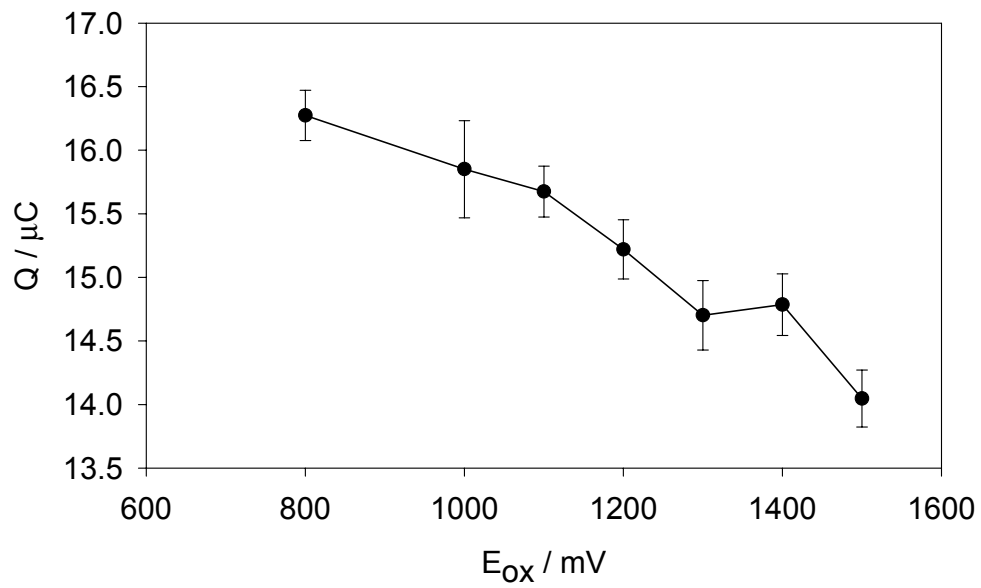


그림 12. IPED에서 산화전위에 대한 봉우리 전기량값 영향

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,  $E_{det}(t_{det}) = 620 \text{ mV} (400 \text{ ms})$ ,  
 $t_{ox} = 200 \text{ ms}$ ,  $E_{red}(t_{red}) = -600 \text{ mV} (600 \text{ ms})$ ,  
 Flow rate : 1.4 mL/m, Sample Loop : 0.1 mL,  
 Sample : 0.1 mM Thiourea, Carrier Solution : 0.1 M NaOH

위의 실험에서 결정된 산화전위 1000 mV에서 산화전위 유지 시간을 변화시키면서 봉우리 전기량 값의 변화를 살펴본 결과 산화전위 유지 시간이 길어질수록 봉우리 전기량 값이 감소하는 것을 볼 수 있다[그림 13]. 이것은 산화전위 값이 증가할 수 록 봉우리 전기량 값이 감소하는 것과 마찬가지로 전극 표면에 산화물 형성이 증가하여 환원 전위에서 충분히 다시 환원되지 못하여 thiourea가 전극표면에 흡착되지 못하기 때문이다. 그러나 산화전위 유지시간을 전혀 주지 않은 경우, 즉 산화전위를 전혀 걸어 주지 않고 검출전위와 환원전위만으로 실험을 한 경우 산화전위를 1 ms만 걸어준 경우보다 봉우리 전기량 값이 약간 감소한 결과를 얻었고, 봉우리 전기량 값이 직류-전류법과 같이 감소하는 결과를 얻었다. 그러나 단 1 ms만이라도 산화전위를 걸어준 경우는 전혀 산화전위를 걸어주지 않았을 때보다 전기량 값의 변화가 늦게 나타났다. 이 결과에서 산화전위에서 전극 표면이 다시 깨끗하게 만들어 진다는 것을 알 수 있다. 산화전위 유지시간에서 100 ms이상을 걸어주었을 경우 봉우리 전기량 값에 별 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 전극 표면에 충분한 양의 산화물이 형성된 후 더 이상 산화가 일어나지 않는 것으로 생각 할 수 있다. 최적의 산화전위 유지시간은 50 ms로 결정하였는데 이것은 산화전위와 마찬가지로 전극 표면을 충분히 깨끗하게 유지시킬 수 있고, 봉우리 전기량 값도 큰 산화전위 유지시간으로 결정하였다.

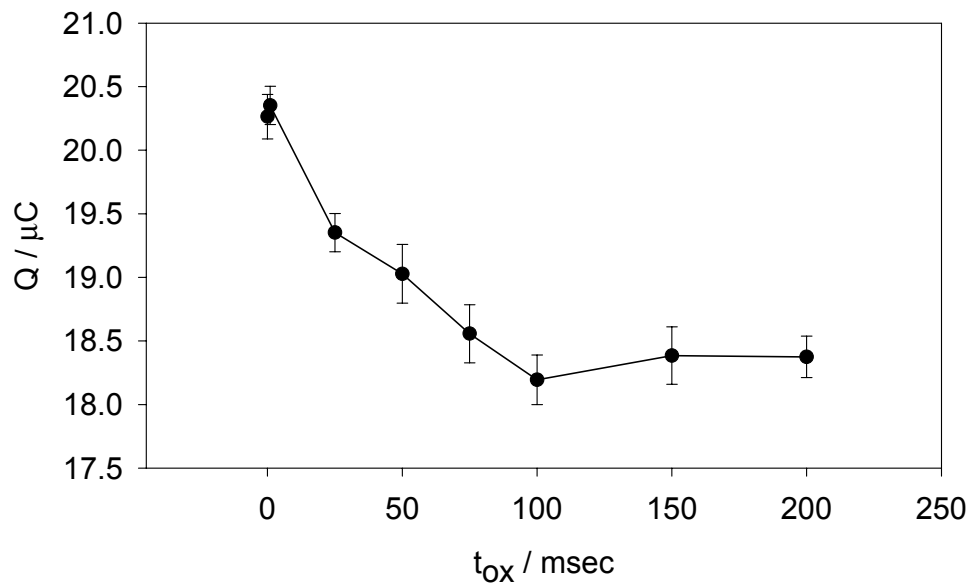


그림 13. IPED에서 산화전위 유지시간에 대한 붕우리 전기량값 영향

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,  $E_{det}(t_{det}) = 620 \text{ mV}$  (400 ms),  
 $E_{ox} = 1000 \text{ mV}$ ,  $E_{red}(t_{red}) = -300 \text{ mV}$  (600 ms),  
 Flow rate : 1.4 mL/m, Sample Loop : 0.1 mL,  
 Sample : 0.1 mM Thiourea, Carrier Solution : 0.1 M NaOH

(다) 환원 전위의 영향

환원전위에 대한 봉우리 전기량 값의 영향은 앞에서 최적화된 검출전위와 유지시간, 산화전위와 유지시간에 대해 환원전위 값만을 변화시켜 가면 봉우리 전기량 값을 측정하였다[그림 14]. 환원전위에서는 앞 산화전위에서 형성된 전극 표면의 산화물도 환원되지만 특히 thiourea의 경우 금 전극 표면에 흡착이 일어나게 된다. 따라서 흡착이 가장 잘 일어나는 전위를 찾게 되면 봉우리 전기량 값이 가장 크게 나타난다. 본 실험에서는  $-300$  mV에서 봉우리 전기량 값이 가장 크게 나타났다. 이 전위 보다 높은 전위에서는 급격히 봉우리 전기량 값이 감소하였는데 이것은 충분한 양의 thiourea가 금 전극표면에 흡착되지 못하기 때문이다. 또한  $-300$  mV 보다 낮은 전위로는 서서히 봉우리 전위값이 감소하는 것을 볼 수 있는데 앞의 thiourea의 순환전압전류 곡선에서 보면 약  $-300$  mV 이후 전위에서 용액 속에 녹아 있는 산소가 환원되는 반응을 관찰 할 수 있다. 본 실험에서 용존산소를 제거하지 않아 thiourea와 용존산소가 서로 경쟁반응을 일으켜 thiourea의 전극 표면 흡착에 용존산소가 방해로 일으켜 봉우리 전기량 값이 감소하는 것으로 생각된다. 이 결과로부터 환원전위 최적값은  $-300$  mV로 결정하였다.

앞에서 결정된 환원전위에 대해 환원전위 유지시간을 바꿔가며 실험한 결과를 그림 15에 나타내었다. 이 결과에서 보면 환원전위 유지시간이 증가 할수록 봉우리 전기량 값이 증가 하는 것을 알 수 있다. 이 결과도 역시 thiourea의 금전극 표면 흡착으로 해석 할 수 있다. 환원전위 유지시간이 길수록 전극 표면에 흡착되는 thiourea의 양이 증가해서 검출전위에서 많은 양의 thiourea가 산화되기 때문이다. 환원전위 유지시간을 길게 하면 봉우리 전기량값이 커져 검출한계를 낮출 수 있으나 시료 띠가 검출기를 통과하는 동안 펄스가 수회 가해져야 하므로 600 msec를 환원전위 유지시간으로 결정하였다.

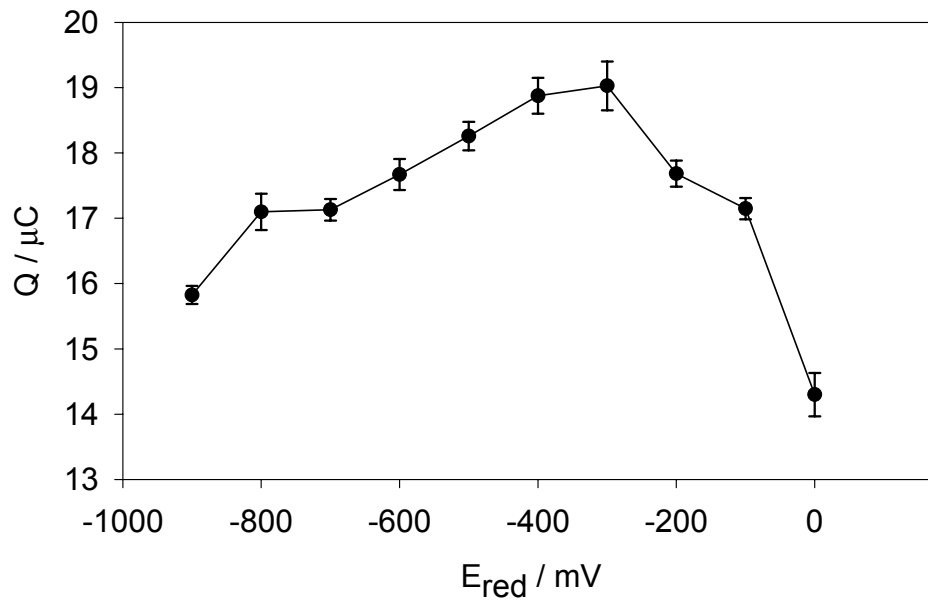


그림 14. IPED에서 환원전위에 대한 붕우리 전기량값 영향

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,  $E_{det}(t_{det})=620 \text{ mV}$  (400 ms),  
 $E_{ox}(t_{ox})=1000 \text{ mV}$  (50 ms),  $t_{red}=600 \text{ ms}$ , Flow rate : 1.4 mL/m,  
 Sample Loop : 0.1 mL, Sample : 0.1 mM Thiourea,  
 Carrier Solution : 0.1 M NaOH

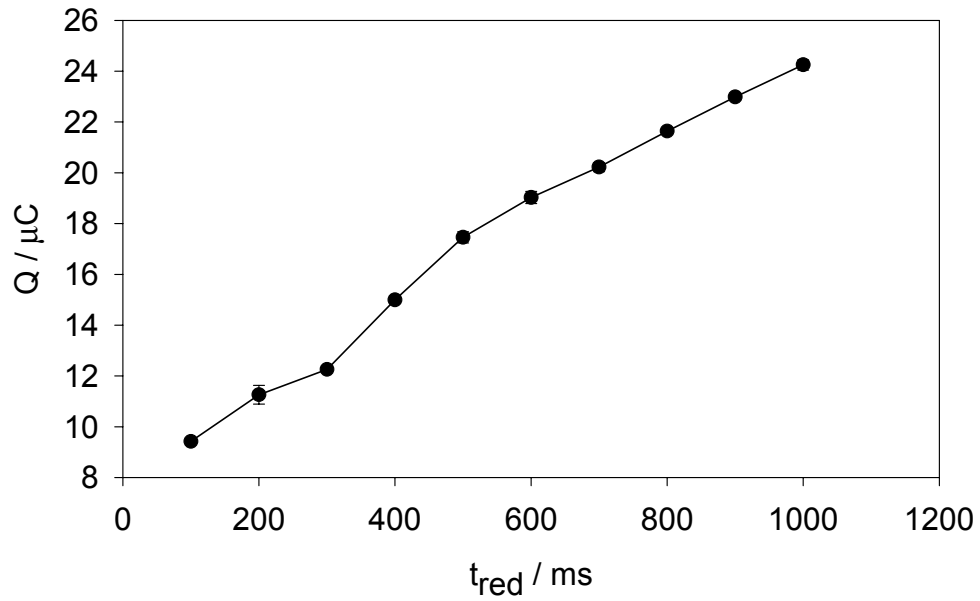


그림 15. IPED에서 환원전위 유지시간에 대한 봉우리 전기량값 영향

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,  $E_{det}(t_{det})=620 \text{ mV}$  (400 ms),  
 $E_{ox}(t_{ox})=1000 \text{ mV}$  (50 ms),  $E_{red}=-300 \text{ mV}$ , Flow rate : 1.4 mL/m,  
 Sample Loop : 0.1 mL, Sample : 0.1 mM Thiourea,  
 Carrier Solution : 0.1 M NaOH



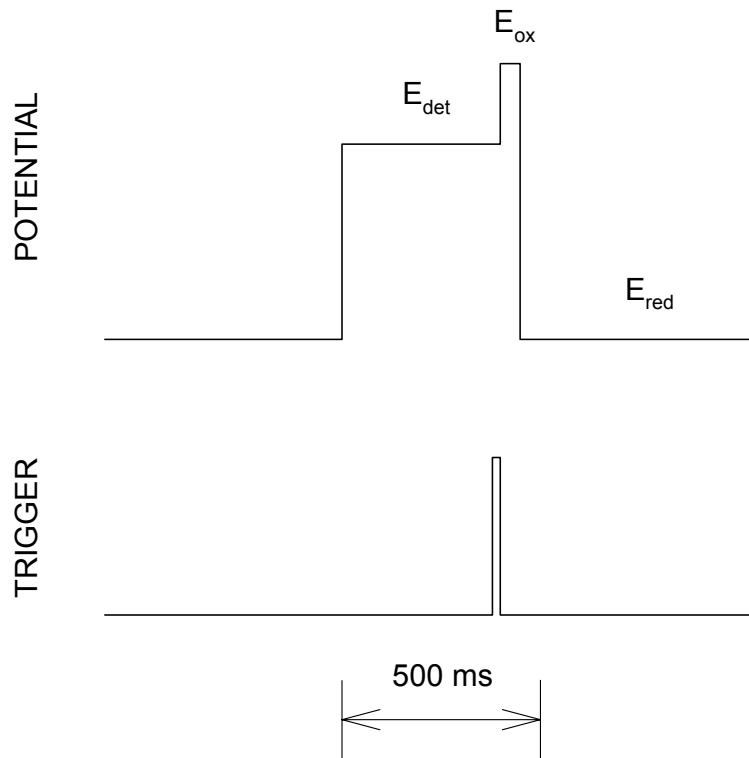
(라) 최적화된 PAD의 펄스 형태

펄스를 최적화한 실험에서 최적화된 PAD의 펄스 형태는 IPED와 동일한 결과를 얻었다. 다만 전류값을 측정하는 트리거 신호를 검출전위 유지시간 마지막 20 ms에 주어 전류값을 측정하는 것만 다를 뿐이다. 전류값은 이 20 ms동안 측정된 값을 평균하여 측정되도록 프로그램하였다. 최적화된 펄스 전위의 형태와 그 값을 그림 16에 나타 내었다.

(마) PAD법에 의한 thiourea 검출 결과

최적화된 펄스 형태로 여러 농도의 thiourea를 주입하여 실험한 결과를 그림 17에 나타내었다. 3  $\mu$ M의 thiourea까지 봉우리가 뚜렷이 보이는 것을 관찰 할 수 있다[그림 17 (A)].

이 결과를 가지고 검정곡선을 그려본 결과를 그림 18에 나타내었다. 검정곡선은 낮은 농도와 높은 농도구간 두 구간으로 나눌 수 있었다. 낮은 농도구간의 검정곡선은 그림안 작은 상자에 별도로 나타내었다. PAD에서 검출한계는  $1.1 \times 10^{-6}$  M이었다.



	E / mV	Time / ms
det.	620	400
ox.	1000	50
red.	-300	600

그림 16. 최적화된 PAD의 펄스 파형

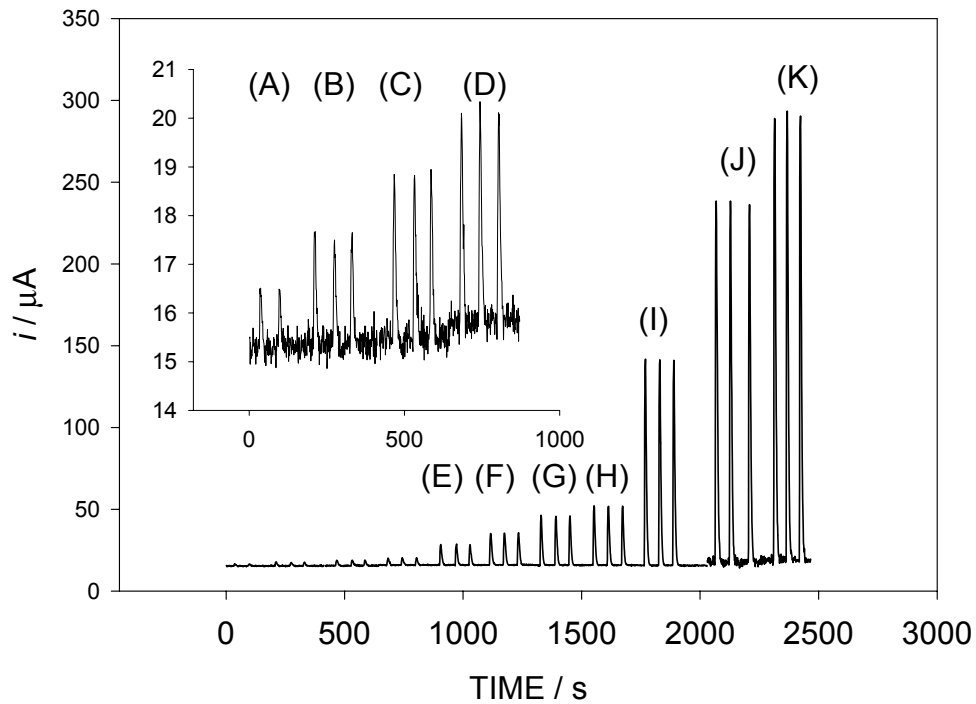


그림 17. Thiourea에 대한 대표적인 FI-PAD 결과

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,  $E_{det}(t_{det}) = 620 \text{ mV} (400 \text{ ms})$ ,

$E_{ox}(t_{ox}) = 1000 \text{ mV} (50 \text{ ms})$ ,  $E_{red}(t_{red}) = -300 \text{ mV} (600 \text{ ms})$ ,

Flow rate : 1.4 mL/m, Sample Loop : 0.1 mL,

Carrier Solution : 0.1 M NaOH

Sample : (A)  $3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , (B)  $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , (C)  $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,

(D)  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , (E)  $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , (F)  $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,

(G)  $8.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , (H)  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , (I)  $4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,

(J)  $8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , (K)  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  Thiourea

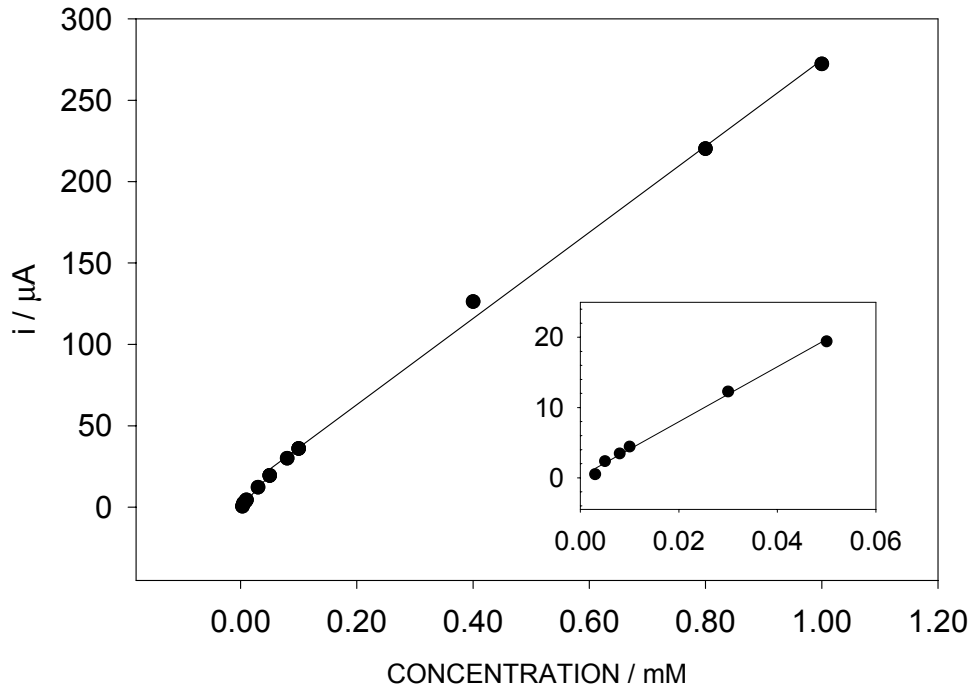


그림 18. PAD에서 thiourea의 검정곡선

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,  $E_{det}(t_{det})=620$  mV (400 ms),  
 $E_{ox}(t_{ox})=1000$  mV (50 ms),  $E_{red}(t_{red})=-300$  mV (600 ms),  
 Flow rate : 1.4 mL/m, Sample Loop : 0.1 mL,  
 Sample : Thiourea, Carrier Solution : 0.1 M NaOH  
 Linear Range :  $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$  M,  
 Const. = 0.153 mA, Slope =  $3.91 \times 10^5$  mA/M,  $r^2 = 0.996$ ,  
 Linear Range :  $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$  M,  
 Const. = 10.1 mA, Slope =  $2.64 \times 10^5$  mA/M,  $r^2 = 0.998$ ,  
 Limit of Detection :  $1.07 \times 10^{-6}$  M

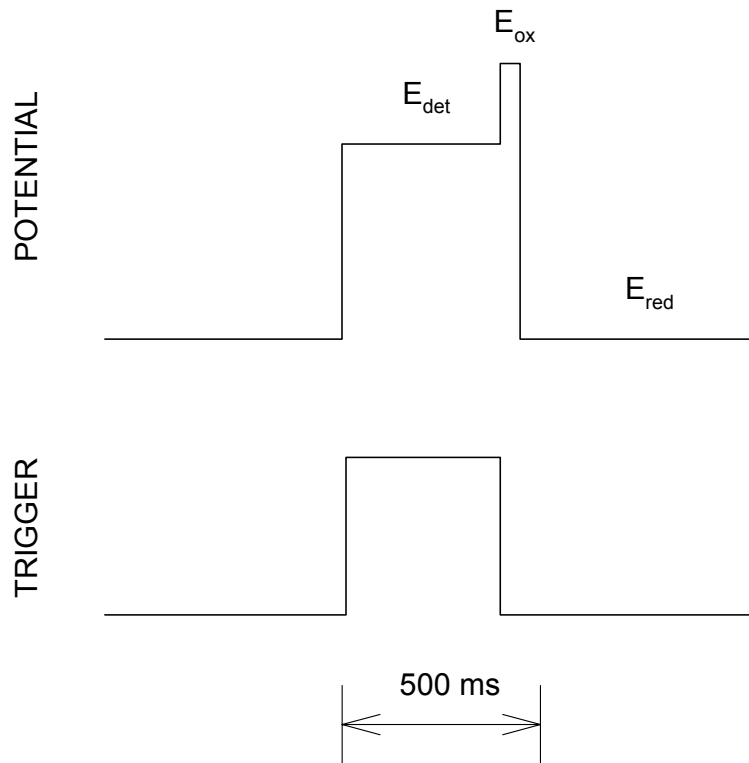
(바) 최적화된 IPED의 펄스 형태

최적화된 IPED 펄스 형태를 그림 19에 나타내었다. IPED는 PAD와 검출전위에서 긴 시간동안 측정된 전류값 변화를 시간에 대해 적분한 전기량으로 측정값으로 선택하는가와 짧은 시간 동안 측정한 전류값을 측정값으로 선택하는가의 차이가 있을 뿐이다. 따라서 최적화된 펄스의 형태도 전류값을 읽어 들이도록 컴퓨터에 명령을 내리는 트리거 신호를 제외하고는 모두 일치 한다. 본 실험에서는 검출전위에서 충전전류값이 큰 초기 50 ms를 제외하고 나머지 부분의 전류값을 시간에 대해 적분해 측정한 전기량 값을 측정하였다. 특히 신호를 적분할 경우 잡음은 많이 상쇄되어 깨끗한 신호를 얻게되어 신호대 잡음비를 높혀 검출한계를 낮출 수 있다.

(사) IPED법에 의한 thiourea 검출 결과

여러 농도에 대한 thiourea에 대한 실험 결과를 그림 20에 나타내었다. 전류값을 측정한 PAD와 동일한 봉우리 형태를 나타내는 것을 볼 수 있다. IPED에서 1  $\mu$ M의 thiourea 봉우리 형태도 뚜렷히 보이는 것을 관찰 할 수 있다[그림 20(A)].

이 결과를 가지고 검정곡선을 그려본 결과 역시 낮은 농도와 높은 농도 범위 2개의 검정 곡선을 그릴 수 있었다[그림 21]. PAD 보다 높은 농도와 낮은 농도에서 검정곡선의 기울기가 많이 다르게 나타났다. IPED의 경우 적분할 때 충전전류 값도 일부 함께 적분을 하게되어있다. 따라서 낮은 농도범위에서 충전전류의 영향이 높은 농도범위에서보다 높게 나타나게 된다. 이 영향이 검정곡선의 기울기가 다르게 나타나는 것으로 해석 할 수 있다. IPED에서 검출한계는  $1.9 \times 10^{-7}$  M이었다.



	E / mV	Time / ms
det.	620	400
ox.	1000	50
red.	-300	600

그림 19. 최적화된 IPED의 펄스 파형

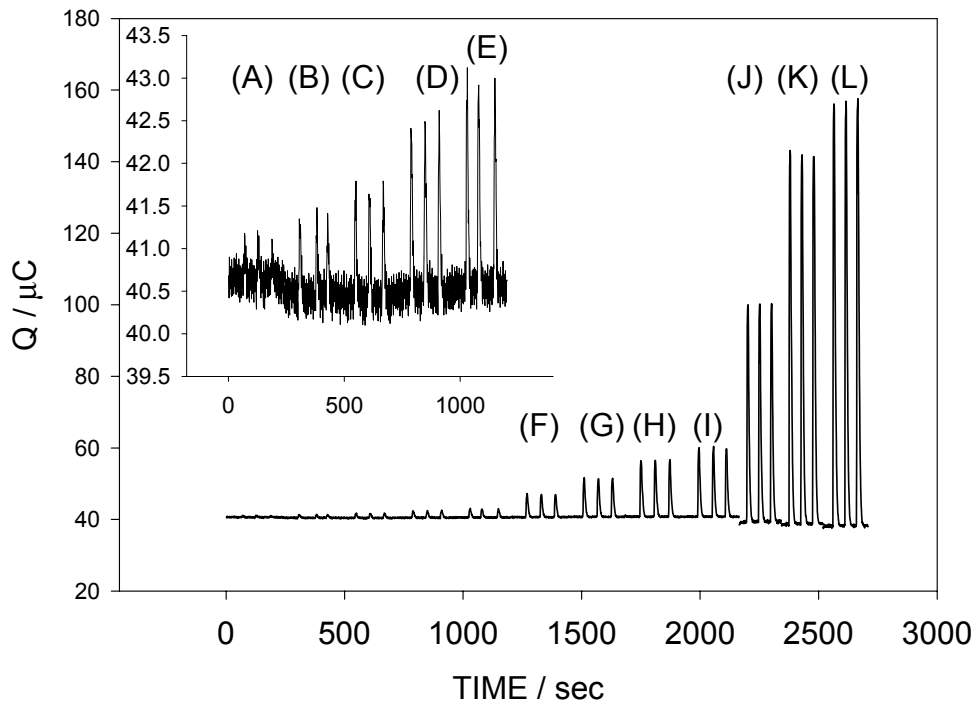


그림 20. 대표적인 thiourea의 FI-IPED 결과

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,  $E_{det}(t_{det}) = 620 \text{ mV (400 ms)}$ ,

$E_{ox}(t_{ox}) = 1000 \text{ mV (50 ms)}$ ,  $E_{red}(t_{red}) = -300 \text{ mV (600 ms)}$ ,

Flow rate : 1.4 mL/m, Sample Loop : 0.1 mL,

Carrier Solution : 0.1 M NaOH

Sample : (A)  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , (B)  $3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , (C)  $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,

(D)  $8.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ , (E)  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , (F)  $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,

(G)  $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , (H)  $8.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ , (I)  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,

(J)  $4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , (K)  $8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ , (L)  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Thiourea}$

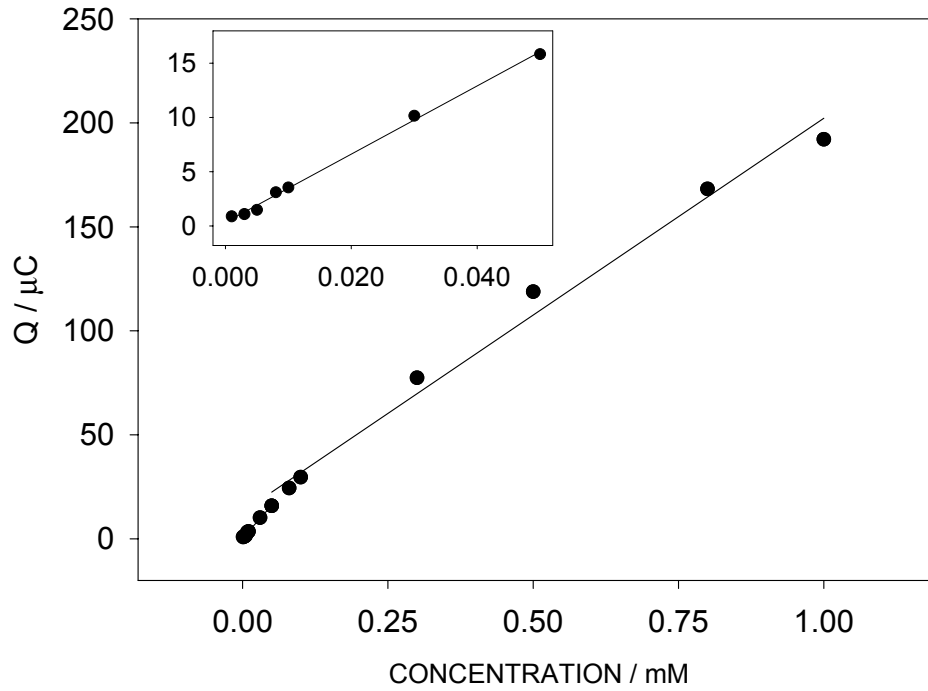


그림 21. IPED에서 thiourea의 검정곡선

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,  $E_{det}(t_{det}) = 620 \text{ mV (400 ms)}$ ,  
 $E_{ox}(t_{ox}) = 1000 \text{ mV (50 ms)}$ ,  $E_{red}(t_{red}) = -300 \text{ mV (600 ms)}$ ,  
 Flow rate : 1.4 mL/m, Sample Loop : 0.1 mL,  
 Sample : Thiourea, Carrier Solution : 0.1 M NaOH  
 Linear Range :  $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  
 Constant = 0.339 mC, Slope =  $3.14 \times 10^5 \text{ mC/M}$ ,  $r^2 = 0.997$ ,  
 Linear Range :  $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  
 Constant = 13.0 mC, Slope =  $1.89 \times 10^5 \text{ mC/M}$ ,  $r^2 = 0.988$ ,  
 Limit of Detection :  $1.9 \times 10^{-7} \text{ M}$



### 3. 적분 전압전류법 (Integrated Voltammetric Detection: IVD)

#### (가) IVD 펄스의 형태

IVD는 검출전위를 일정하게 유지시키는 것이 아니라 순압전압전류법 실험할 때와 같이 전위를 삼각파 형태로 작업전극에 가하고 측정된 전류값을 시간에 대해 적분하게 된다. IVD펄스 파형을 그림 22에 나타내었다. 여기에서 검출전위 파형은 앞의 순환전압전류 결과에서 전극 및 시료인 thiourea가 충분히 산화와 환원반응을 일으킬 수 있는 전위 범위인  $-600$  mV에서  $1000$  mV로 결정하였으며 훑음 속도는  $4$  V/s의 빠른 속도로 하여 검출전위 유지시간이 길어지지 않도록 하였다. 이 경우 검출전위 유지시간은  $800$  ms였다. 전극 표면을 산화 할 수 있는 산화전위와 전극 표면에 thiourea가 흡착할 수 있도록 환원 전위를 두었으며, 산화전위와 그 유지시간, 환원전위와 그 유지시간을 달리하여 전기량값을 측정 최적의 펄스 형태를 구하였다.

#### (나) IVD에서 산화 전위의 영향

IVD에서 산화전위도 PAD나 IPED에서와 마찬가지로 산화전위값이 증가 할수록 봉우리 전기량값이 감소하는 것을 볼 수 있다[그림 23]. 그러나  $1400$  mV 이상에서는 봉우리 전기량 값이 더 이상 감소하지 않고 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있는데 이것은 지금 실험한 조건에서 산화물의 형성이 정류상태에 이르렀다는 것을 나타내고 있는 것이다. PAD나 IPED와 마찬가지로 산화전위값이 낮으면 전극 표면에서 불순물이나 흡착된 물질의 산화성 탈착이 충분히 이루어 지지 않아 전극의 활

성도가 빨리 감소하고, 산화전위값이 증가할 경우 산화물 형성으로 환원 전위에서 thiourea의 흡착에 방해가 이루어지므로 1000 mV를 산화전위 값으로 결정하였다.

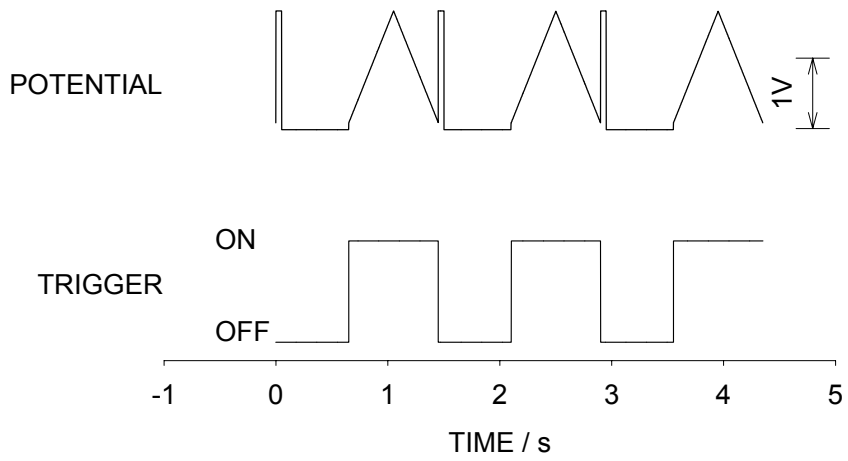
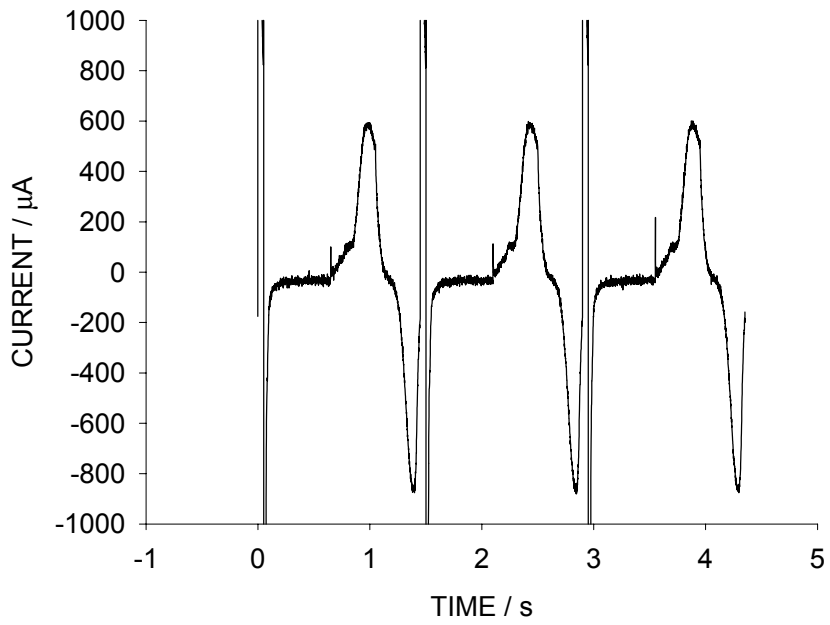


그림 22. IVD 펄스 파형

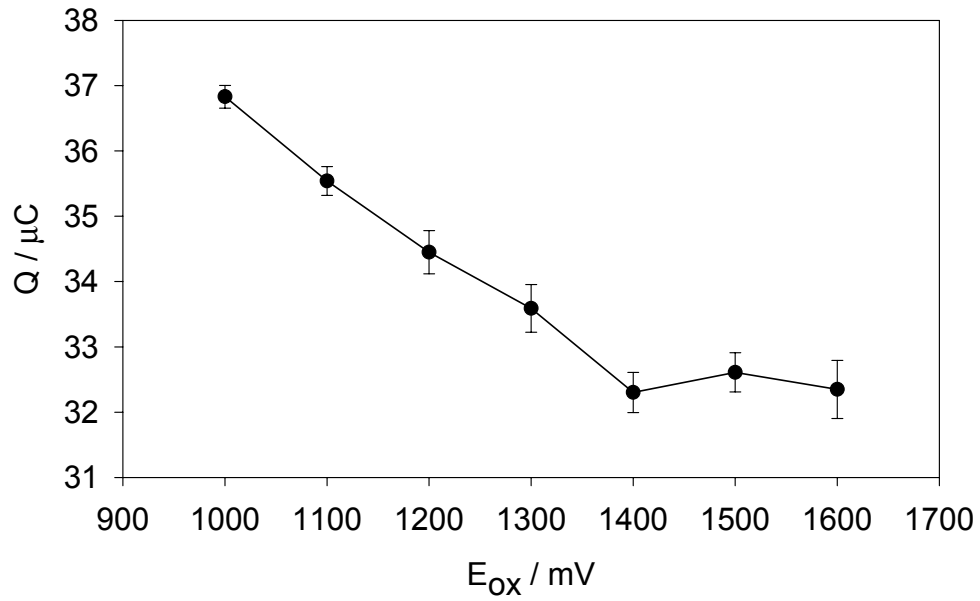


그림 23. IVD에서 산화전위에 대한 붕우리 전기량값 영향

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,

$E_{det}(t_{det}) = -600 \sim 1000 \text{ mV}$  (4 V/s, 800 ms),

$t_{ox} = 50 \text{ ms}$ ,  $E_{red}(t_{red}) = -700 \text{ mV}$  (600 ms), Flow rate : 1.4 mL/m,

Sample Loop : 0.1 mL,

Sample : 0.1 mM Thiourea, Carrier Solution : 0.1 M NaOH

산화전위 유지시간을 달리한 실험결과도 앞의 PAD와 IPED결과와 동일한 결과가 나타나는 것을 볼 수 있다[그림 24]. 따라서 IVD에서의 산화전위 유지시간도 50 ms로 결정하였다.

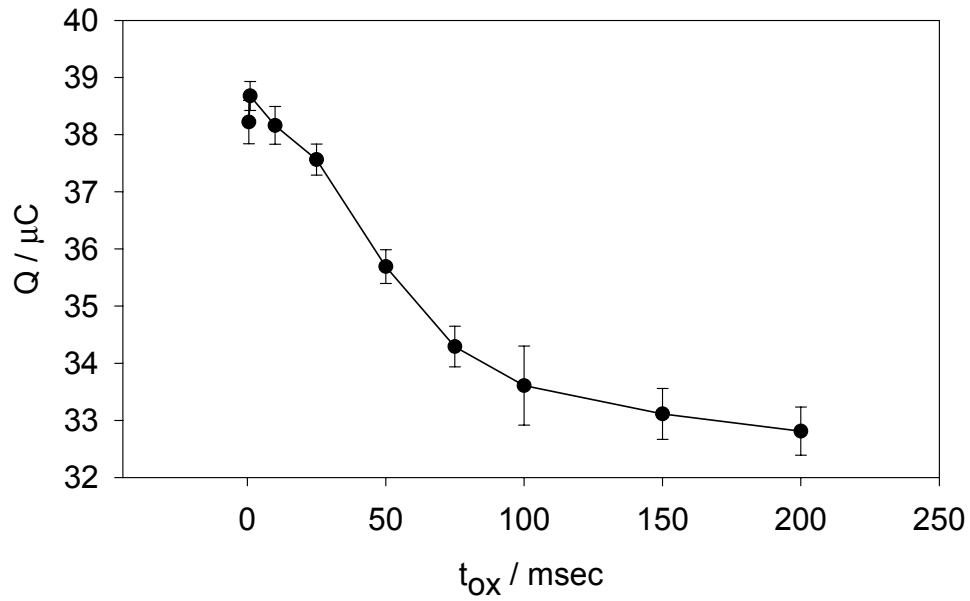


그림 24. IVD에서 산화전위 유지시간에 대한 봉우리 전기량값 영향

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,

$E_{\text{det}}(t_{\text{det}}) = -600 \sim 1000 \text{ mV}$  (4 V/sec, 400 ms),

$E_{\text{ox}} = 1000 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{red}}(t_{\text{red}}) = -700 \text{ mV}$  (600 ms),

Flow rate : 1.4 mL/m, Sample Loop : 0.1 mL,

Sample : 0.1 mM Thiourea, Carrier Solution : 0.1 M NaOH

(다) IVD에서 환원 전위의 영향

IVD에서 환원전위의 영향은 PAD나 IPED와 경향성은 비슷하나 최적값이 좀더 낮은 전위값으로 이동하였다[그림 25]. 환원전위가  $-700$  mV보다 클 경우 봉우리 전기량값이 조금씩 감소하고  $-1000$  mV이하에서는 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는  $-300$  mV에서 최적의 환원전위값을 나타낸 PAD나 IPED에 비해 최적의 환원전위값이 더 낮아진 것을 알 수 있다. 이것은 IVD의 경우 용존산소의 영향이 우리가 검출전위과정에서 적분을 함으로서 제거된 것으로 생각할 수 있다. 환원전위가  $-1000$  mV이하의 경우 용매가 반응하여 수소기체가 발생하는 영역이므로 thiourea가 전극표면에 흡착되는데 방해가 되어 급격한 봉우리 전류값의 감소를 가져오나,  $-1000$  mV 이상의 전위영역에서는 용존산소의 반응은 전위가 순환되며 측정된 전류값을 적분함으로서 제거되고 순수한 thiourea의 흡착 영향만이 봉우리 전기량값에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다. 최적의 환원전위값은 봉우리 전기량 값이 가장 크게 나타난  $-700$  mV로 결정하였다.

환원전위유지시간을 달리한 결과는 그림 26에 나타 내었다. 환원전위 유지시간을 길게 유지할수록 봉우리 전기량값이 커지는 것은 PAD와 IPED의 결과와 동일하게 생각할 수 있다. 이경우도 무한정 시간을 길게 할 수 없으므로 600 ms로 환원전위 유지시간으로 선택하였다.

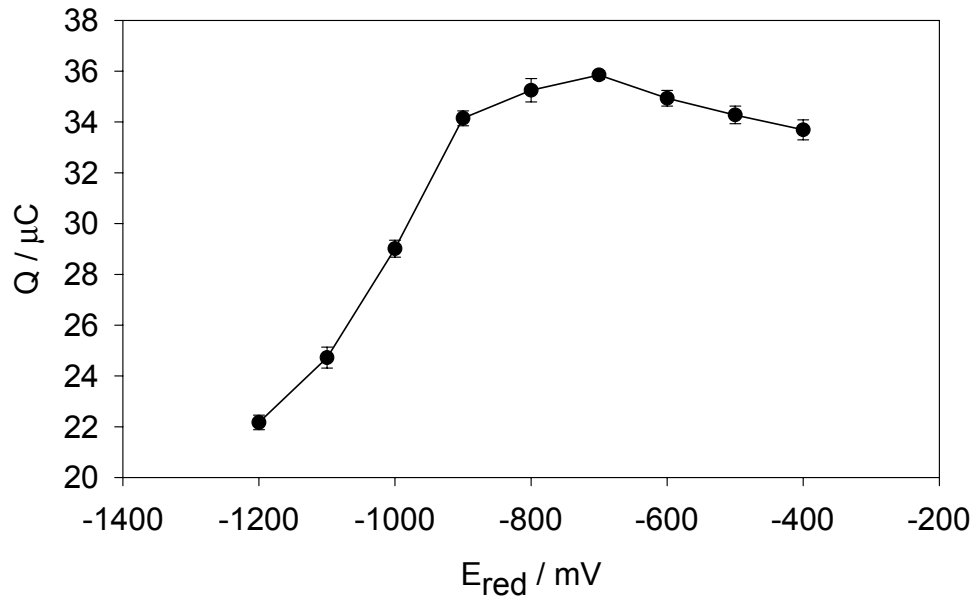


그림 25. IVD에서 환원전위에 대한 붕우리 전기량값 영향

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,

$E_{det}(t_{det}) = -600 \sim 1000 \text{ mV}$  (4 V/s, 800 ms),

$E_{ox}(t_{ox}) = 1000 \text{ mV}$  (50 ms),  $t_{red} = 600 \text{ ms}$ ,

Flow rate : 1.4 mL/m, Sample Loop : 0.1 mL,

Sample : 0.1 mM Thiourea, Carrier Solution : 0.1 M NaOH

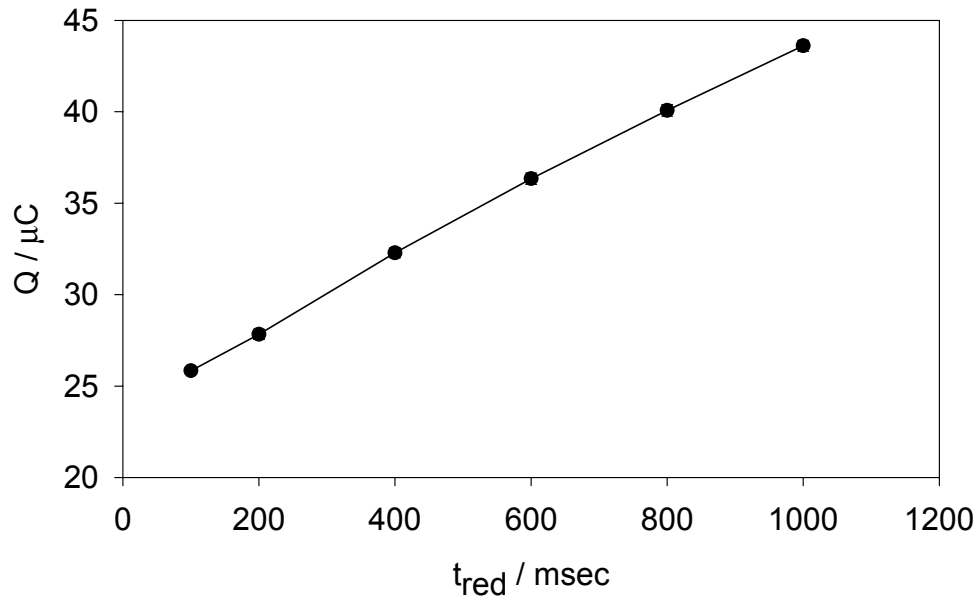


그림 26. IVD에서 환원전위 유지시간에 대한 봉우리 전기량값 영향

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,

$E_{det}(t_{det}) = -600 \sim 1000 \text{ mV}$  (4 V/sec, 800 ms),

$E_{ox}(t_{ox}) = 1000 \text{ mV}$  (50 ms),  $E_{red} = -600 \text{ mV}$ , Flow rate : 1.4 mL/m,

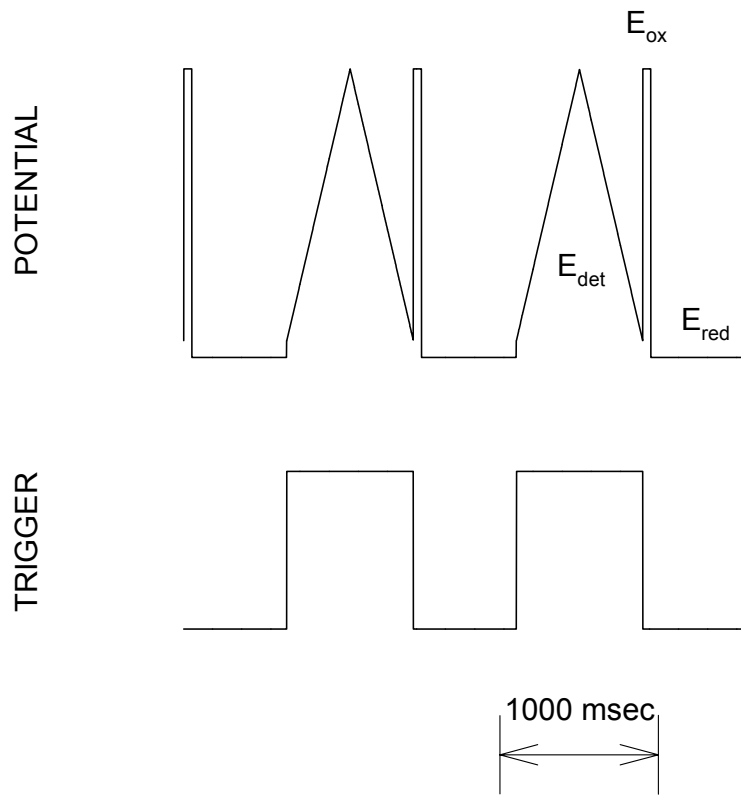
Sample Loop : 0.1 mL, Sample : 0.1 mM Thiourea,

Carrier Solution : 0.1 M NaOH



(라) 최적화된 IVD의 펄스 형태와 thiourea 검출 결과

최적화된 펄스 형태와 값을 그림 27에 나타내었다. 그리고 이 펄스를 이용하여 thiourea를 검출하여 검정곡선을 그린 결과를 그림 28에 나타내었다. IVD에서도 낮은 농도 범위와 높은 농도 범위 두 범위로 나누어 검정 곡선을 그릴 수 있다. IVD에서도 IPED와 마찬가지로 두 검정곡선의 기울기 차가 크게 나타나는 것을 볼 수 있는데 적분을 할 경우 두 잡음은 제거 할 수 있으나 시료 검출에 영향을 미치는 다른 요소의 경우 더 누적되어 나타나기 때문이다. IVD에서 thiourea의 검출한계는  $4.9 \times 10^{-7}$  M 이었다.



	E / mV	Time / msec
det.	-600 ~ 1000	800
ox.	1000	50
red.	-700	600

그림 27. 최적화된 IVD의 펄스파형

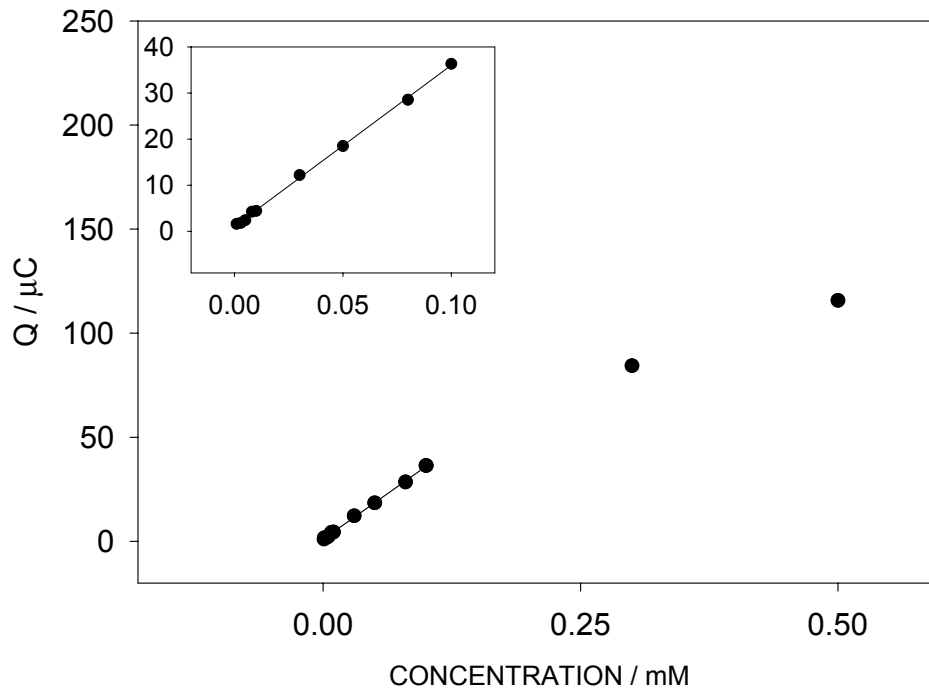


그림 28. IVD에서 thiourea의 검정곡선

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,

$E_{\text{det}}(t_{\text{det}}) = -600 \sim 1000$  (4 V/sec, 800 msec),

$E_{\text{ox}}(t_{\text{ox}}) = 1000$  mV (50 msec),  $E_{\text{red}}(t_{\text{red}}) = -700$  mV (600 msec),

Flow rate : 1.4 mL/min, Sample Loop : 0.1 mL,

Sample : Thiourea, Carrier Solution : 0.1 M NaOH

Linear Range :  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  M,

Constant = 1.07 mC, Slope =  $3.50 \times 10^5$  mC/M,  $r^2 = 0.999$ ,

Limit of Detection :  $4.9 \times 10^{-7}$  M

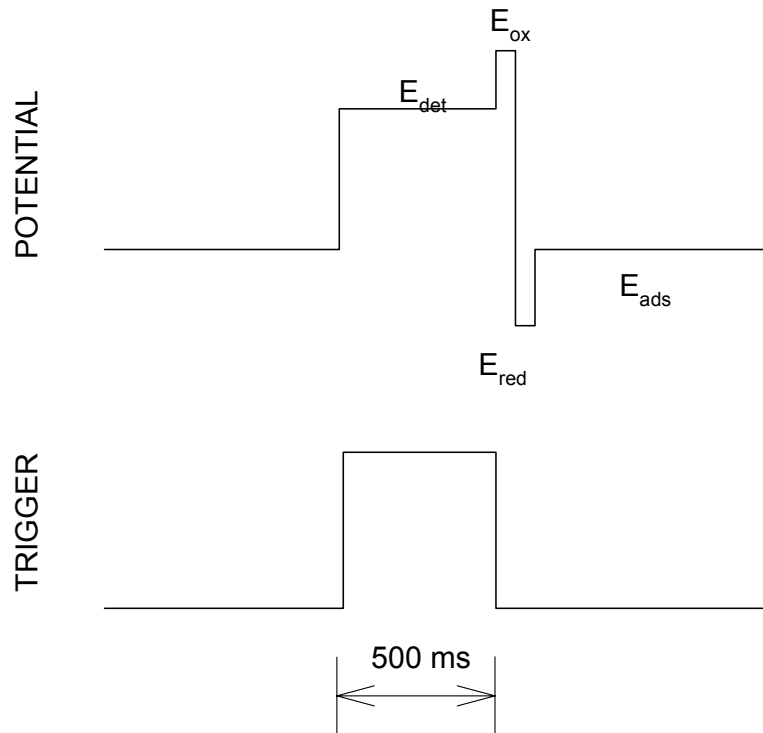
#### 4. 4단계 적분 펄스 전기화학검출법(4-step Integrated Pulsed Electrochemical Detection: 4-step IPED)

##### (가) 4-step IPED 펄스 형태

PAD나 IPED에서 산화전위의 유지시간이 길게되면 환원전위에서 전극표면의 산화물제거와 thiourea의 흡착이 경쟁적으로 일어나 봉우리 전류값 또는 전기량값에 영향을 미치는 것을 앞에서 관찰하였다. 4-step IPED의 경우 IPED에 더 낮은 전위값을 주는 펄스를 하나더 첨가하여, 산화전위에서 일어나는 산화성 탈착과 동시에 전극 표면에 형성된 산화물이 환원되어 실제 thiourea의 흡착이 일어나는 전위영역에서 두 반응이 경쟁을 일으키지 않고 thiourea가 흡착이 잘 일어나도록 하였다. 4-step IPED의 펄스 형태에서 기존의 환원전위를 더 낮은 전위를 걸어주는 환원전위와 thiourea가 흡착이 일어나는 흡착전위 두가지로 분리를 한 것이다. 이 경우 검출한계가 더 낮아질 수 있을 것이라는 기대를 가지고 실험을 하였으며, 실험에 사용한 펄스 형태는 그림 29에 나타내었다.

##### (나) 4-step IPED법에 의한 thiourea 검출 결과

Thiourea에 대해 4-step IPED법으로 실험한 결과를 그림 30에 나타내었다. 이 방법도 검정곡선이 낮은 농도와 높은 농도구간 두 범위로 나누어지나 그 기울기 차이는 줄어든 것을 볼 수 있다. 또한 검출한계도  $9.5 \times 10^{-8}$  M로 가장 낮은 농도까지 검출 할 수 있는 결과를 얻었다.



	E / mV	Time / ms
det.	620	800
ox.	1000	50
red.	-800	50
ads.	-600	600

그림 29. 4-step IPED 펄스파형

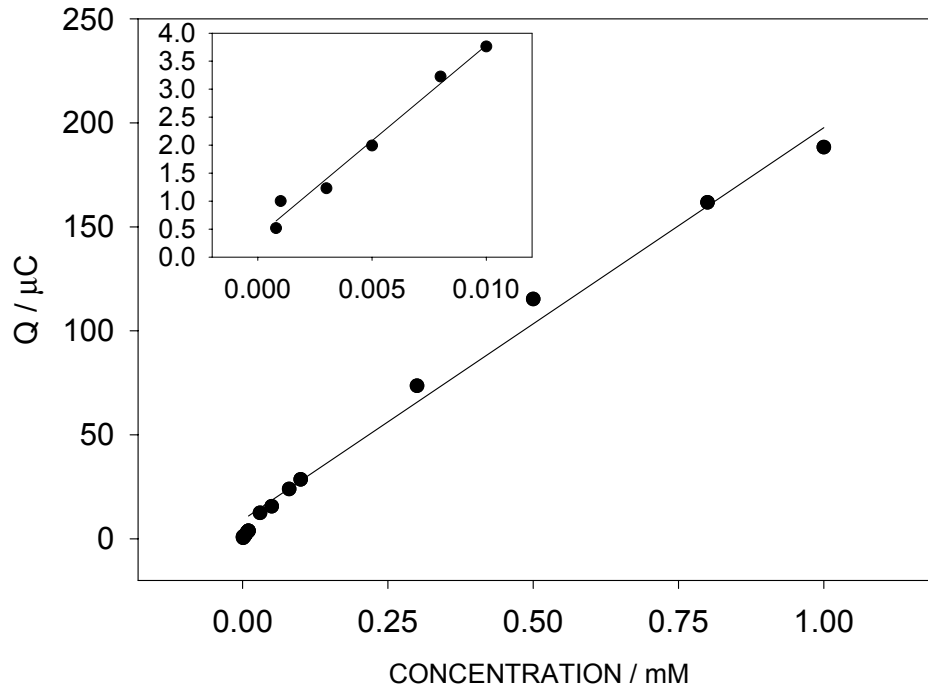


그림 30. 4-step IPED에서 thiourea 검정곡선

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl,

$E_{det}(t_{det}) = 620 \text{ mV (800 ms)}$ ,  $E_{ox}(t_{ox}) = 1000 \text{ mV (50 ms)}$ ,

$E_{red}(t_{red}) = -800 \text{ mV (50 ms)}$ ,  $E_{ads}(t_{ads}) = -300 \text{ mV (600 ms)}$ ,

Flow rate : 1.4 mL/m, Sample Loop : 0.1 mL,

Sample : Thiourea, Carrier Solution : 0.1 M NaOH

Linear Range :  $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,

Constant = 0.373 mC, Slope =  $3.41 \times 10^5 \text{ mC/M}$ ,  $r^2 = 0.982$ ,

Linear Range :  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,

Constant = 9.09 mC, Slope =  $1.89 \times 10^5 \text{ mC/M}$ ,  $r^2 = 0.991$ ,

Limit of Detection :  $9.5 \times 10^{-8} \text{ M}$

## 5. 다양한 전기화학검출 방법별 결과

### (가) Thiourea에 대한 전기화학검출법

여러 가지 PED방법별로 thiourea를 주입하여 실험했을 때 봉우리 모양을 그림 31에 나타내었다. 직류 전류법의 경우 잡음도 적고 기계구성도 간단히 할 수 있으나, 시간이 경과함에 따라 봉우리 전류값이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 또한 봉우리 전류값의 크기가 매우 작은 것을 볼 수 있다. 다른 펄스 형태의 PED의 경우 실험 장치의 구성과 조정은 어려워 지나 측정되는 봉우리 전류값이나 전기량값의 절대값이 직류 전류법보다 크며, 바탕선의 잡음도 증가한 것을 볼 수 있다. 그러나 시간이 경과해도 일정한 봉우리 값을 나타내고 있다.

### (나) 검출한계

각 검출방법별 검출한계와 농도와 측정값이 선형으로 비례하는 구간을 표 3에 나타내었다. 직류 전류법의 경우 시간에 따라 그 측정값이 달라져 검출한계나 검정곡선을 그릴 수 없어 제외하였다. 펄스 형태만을 조절함으로써 검출한계를  $1.1 \times 10^{-6}$  M(PAD법)에서 약 10배 증가한  $9.5 \times 10^{-8}$  M(4-step IPED)로 증가시킬 수 있었다. 농도와 측정값은  $10 \mu\text{M}$ 을 경계로  $10 \mu\text{M}$ 이하의 낮은 농도 범위와  $10 \mu\text{M} \sim 1\text{mM}$ 의 범위의 높은 농도 범위에서 선형으로 비례하는 것을 알 수 있었다.

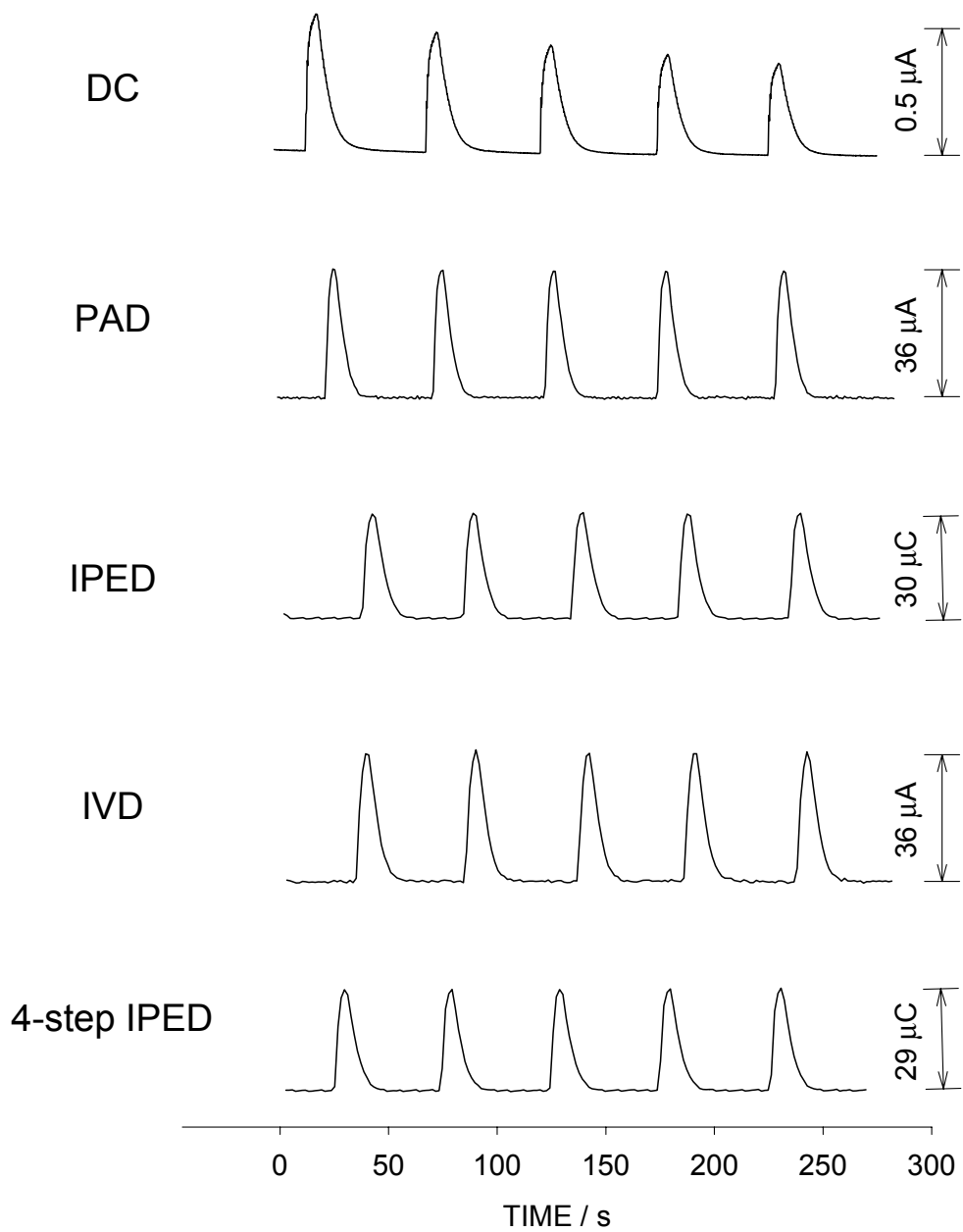


그림 31. Thiourea에 대한 FI-DC 전류법 / PED

WE : Au, CE : Au, RE : Ag/AgCl, Flow rate : 1.4 mL/m,

Sample loop : 0.1 mL,

Sample : 0.1 mM Thiourea, Carrier : 0.1 M NaOH



## IV . 결 론

흐름주입분석에 펄스 전기화학법을 도입하여 thiourea를 분석한 결과 DC 전류법을 사용하였을 때보다 재현성있는 결과를 얻을 수 있었다. 펄스의 형태는 3단계 또는 4단계를 사용하였는데 검출전위, 산화전위, 환원전위와 흡착전위로 이루어진 펄스 파형을 조절하여 검출 한계를 낮출 수 있었다. 특히 다양한 펄스 형태와 측정되는 전류값을 시간에 대해 적분하여 신호대 잡음비를 높일 수 있었다.

4단계 적분 펄스 전기화학 검출법은 산화전위에서 제조된 전극 산화물을 환원 시키는 전위와 thiourea를 흡착시키는 전위를 분리하여 가장 낮은 검출한계인  $9.5 \times 10^{-8}$  M의 검출한계를 나타내었다. 3단계 펄스의 경우 환원전위에서 thiourea의 흡착과 전극표면 산화물의 환원반응이 경쟁하게 되는 것을 4단계 펄스의 경우 산화전위에서 형성된 산화물은 환원전위에서 환원되어 산화물이 제거된 깨끗한 전극표면이 만들어지게 되고 이 위에 thiourea가 흡착되어 더 낮은 검출한계를 나타내게 되었다. 작업전극 표면에 다른 전극물질을 도포하거나 검출물질에 다른 유도체를 붙이지 않고 전위 파형만을 조절하여 더 좋은 감도를 얻을 수 있었다. 각 펄스 형태별 검출한계는 표 3에 나타내었다.

표 3. Thiourea에 대한 여러 가지 전기화학검출방법의 검출한계 및 농도와 측정값의 선형범위

	검출한계 (LOD)	선형범위	
		낮은 농도	높은 농도
PAD	$1.1 \times 10^{-6}$ M	$3 \times 10^{-6}$ ~ $5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$ ~ $1 \times 10^{-3}$
IPED	$1.9 \times 10^{-7}$ M	$1 \times 10^{-6}$ ~ $5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$ ~ $1 \times 10^{-3}$
IVD	$4.9 \times 10^{-7}$ M	$1 \times 10^{-6}$ ~ $1 \times 10^{-4}$	
4-step IPED	$9.5 \times 10^{-8}$ M	$8 \times 10^{-7}$ ~ $1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$ ~ $1 \times 10^{-3}$

## V .참 고 문 헌

1. Vandenberg, P. J.; Kowagoe, J. L.; Johnson, D. C. *Anal. Chim. Acta*, **1992**, *260*, 1.
2. Hughes, S.; Meschi, P. L.; Johnson, D. C. *Anal. Chim. Acta* **1981**, *132*, 1.
3. Lown, J. A.; Johnson, D. C. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *116*, 1.
4. O'Shea, T.J.; Lunte, S. M.; LaCourse, W. R. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 948.
5. Thomas, M. V.; Sturrock, P. E. *J. Chromatogr.*, **1991**, *357*, 318.
6. Ngoviwatchai, A.; Johnson, D. C. *Anal. Chim. Acta*, **1988**, *215*, 1.
7. Vandenberg, P. J.; Johnson, D. C. *Anal. Chim. Acta*, **1994**, *290*, 317.
8. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 2nd; John Wiley & Sons Inc.: New York, **2000**.
9. Fleet, B.; Little, C. J. *J. Chromatogr. Sci.*, **1974**, *12*, 747.
10. Tenygl, J. in *Electrochemical Detectors*, Ryan, T. H. Ed.; Plenum Press: New York, **1984**; pp 89.
11. Johnson, D. C.; LaCourse, W. R. *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 589A.
12. LaCourse, W. R.; Johnson, D. C. *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 50.
13. Williams, D. G.; Johnson, D. C. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1785.
14. Dobberpuhl, D. A.; Johnson, D. C. *J. Chromatogr. A*, **1995**, *694*, 391.
15. Dasenbrock, C. O.; LaCourse, W. R. *Chemtech.*, **1998**, *28*, 26.
16. Doscotch, M. A.; Jones, J. A.; Welch, L. E. *Anal. Chim. Acta.*, **1997**, *344*, 55.

17. Dobberpuhl, D. A.; Hoekstra, J. C.; Johnson, D. C. *Anal. Chim. Acta.*, **1996**, *322*, 55.
18. LaCourse, W. R.; Owens, G. S. *Anal. Chim. Acta.*, **1995**, *307*, 301.
19. Yun, E. K.; Prince, A. J.; McMillin, J. E.; Welch, L. E. *J. Chromatography B*, **1998**, *712*, 145.
20. Hoekstra, J. C.; Johnson, D. C. *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 83.
21. Neuburger, G. G.; Johnson, D. C. *Anal. Chim. Acta*, **1987**, *192*, 205.
22. LaCourse, W. R. *Pulsed Electrochemical Detection in High Performance Liquid Chromatography*; John Wiley & Sons Inc.: New York, **1997**.
23. Groenwald, T. *Hydrometallurgy*, **1976**, *1*, 277.
24. Hiskey, J. B. *Miner. Metall. Process.* **1984**, *11*, 173.
25. Bowley, H. J.; Crathorne, E. A.; Gerrard, D. L. *Analyst*, **1986**, *111*, 539.
26. Stara V.; Kopanica, M. *Anal. Chim. Acta*, **1984**, *159*, 105.
27. Sharma, P.; Singh, M. *J. Electrochem. Soc. India*, **1985**, *34*, 6.
28. Nishikawa, Y.; Fujiwara, K.; Shima, T. *Applied Spectroscopy*, **1990**, *44*, 691.
29. Amin, D. *Analyst*, **1985**, *110*, 215.
30. Polta, T. Z.; Johnson, D. C. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *209*, 171.
31. Polta, T. Z.; Johnson, D. C. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *209*, 159.
32. Reddy, S.; Krishnan, V. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1970**, *27*, 473.
33. Vandeberg, P. J.; Kowagoe, J. L.; Johnson, D. C. *Anal. Chim.*,

- Acta*, **1992**, *260*, 1.
34. Johnson, D. C.; Polta, J. A.; Polta, T. Z.; Neuburger, G. G.; Johnson, J.; Tang, A. P-C.; Yeo, I-H.; Baur, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 108.
35. Kirchnerova, J.; Purdy, W. C. *Anal. Chim. Acta*, **1981**, *123*, 83.
36. Grigorova, B.; Wright, S. A. *J. Chromatogr.* **1986**, *368*, 444.
37. Lee, J.-W.; Mho, S. I.; Pyun, C. H.; Yeo, I.-H. *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **1994**, *15*, 1038.
38. Lee, J.-W.; Yeo, I.-H. *Microchem. J.*, **2001**, *70*, 173.
39. Lee, J.-W.; Yeo, I.-H. *Anal. Sci.*, **2001**, *17s*, a21.

# 부 록

## 1. 약어 목록

DC	Direct Current	
	직류	
PED	Pulsed Electrochemical Detection	
	펄스 전기화학 검출법	
PAD	Pulsed Amperometric Detection	
	펄스 전류법	
FI	Flow Injection	
	흐름 주입	
RPAD	Reverse Pulsed Amperometric Detection	
	역 펄스 전류법	
APAD	Activated Pulsed Amperometric Detection	
	활성 펄스 전류법	
IPED	Integrated Pulsed Electrochemical Detection	
	적분 펄스 전기화학 검출법	
IVD	Integrated Voltammetric Detection	
	적분 전압 전류법	
Det.	Detection	검출
Ox.	Oxidation	산화
Red.	Reduction	환원
Ads.	Adsorption	흡착
$E_{det}$	검출 전위	
$t_{det}$	검출 전위 유지시간	
$E_{ox}$	산화 전위	

$t_{ox}$	산화 전위 유지시간
$E_{red}$	환원 전위
$t_{red}$	환원전위 유지 시간
$E_{ads}$	흡착전위
$t_{ads}$	흡착전위 유지시간

## 2. 논문 발표 목록

- (가) "Flow injective determination of thiourea by amperometry"  
Lee, J.-W.; Mho, S. I.; Pyun, C. H.; Yeo, I.-H. Bulletin of  
Korean Chemical Society, **1994**, *15*, 1038-1042.
- (나) "Pulsed amperometric detection of metal ions complexing  
with EDTA in a flow injection system"  
Lee, J.-W.; Pyun, C. H.; Yeo, I.-H. Bulletin of Korean  
Chemical Society, **1997**, *18*, 316-318.
- (다) "Analytical applications of modified lead dioxide  
electrodes"  
Lee, J.-W.; Lee, Y. S.; Yeo, I.-H. Analytical Science, **1997**,  
*13*, 273-278.
- (라) "Spectroelectrochemical and electrochemical behavior of  
epinephrine at a gold electrode"  
Kim, S. H.; Lee, J.-W.; Yeo, I.-H. Electrochimica Acta,  
**2000**, *45*, 2889-2895.
- (마) "Integrated pulsed amperometry for the analysis of  
organic compounds"  
Lee, J.-W.; Yeo, I.-H. Microchemical Journal, **2001**, *70*,  
173-177.



(甲) "Integrated pulsed electrochemical detection of thiourea at a gold electrode in a flow injection analysis"

Lee, J.-W.; Yeo, I.-H. *Analytical Science*, **2001**, *17*, a21-a24.

(사) "Characterization of lead dioxide electrodes prepared by thermal decomposition method on a stainless steel substrate and its electrochemical behavior"

Lee, J.-W.; Choi, B.-J.; Yeo, I.-H., *Analytical Science*, *Analytical Science*, **2001**, *17*, a387-a390.

# 감 사 의 글

제가 여인형 교수님을 처음 뵈던 것이 1989년 이었습니다. 그 후 14년의 세월동안 교수님께 받은 가르침으로 이만큼 성장하게 되었습니다. 교수님께 칭찬보다는 야단을 많이 받았지만 그 모든 것 하나하나가 제가 학문을 하면서 익혀야 할 소중한 가르침으로 남았습니다. 다시 한 번 머리 숙여 감사드립니다.

처음 연구실에 들어갔을 때 실험장비도 별로 없이 썰렁했던 그곳이 이제는 너무 좁게만 느껴집니다. 제가 설계하고 만들고 했던 전기화학연구실, 군 복무기간 4년을 제외하고 10여년이라는 시간을 같이한 연구실과 아직도 DOS에서 돌아가는 제가 짠 실험제어 프로그램은 아마도 제 일생에서 잊혀지지 않을 것입니다. 앞으로도 많은 후배들이 들어와서 연구실을 발전시켜 주기를 기원합니다.

바쁘신 가운데서도 심사를 맡아주셔서 꼼꼼히 점검해 주신 김하석, 모선일, 이종목, 이원용 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 특히 모선일 교수님 덕분에 SEM과 EDX를 맘껏 이용할 수 있었습니다. 그 점에 다시 한 번 감사드립니다.

박사과정동안 전기화학연구실에서 저를 도와준 김석한, 남병두, 안병천, 박성균, 추서수, 고대호에게 감사의 말을 전합니다. 같이 박사과정을 하며 제게 많은 도움을 주신 최배진 선생님께 다시 한 번 감사를 드립니다. 처음 학부생으로 연구실에 들어왔을 때 이것 저것 여러가지 가르쳐준 정무철, 이윤선 선배, 동아리 후배이며 저와 같이 석사과정 생활을 한 임지연, 제가 군대에 가 있을 때 대학원에 들어와 저와 연구실 생활을 같이 하지 않은 유일한 졸업생 정선미에게도 고마움을 글로 남깁니다. 그리고 동국대학교 화학과에서 그동안 저를 가르쳐 주셨던 여러 교수님들과 저와 같이 대학원 생활을 하며 많은 도움을 준 선·후배 대학원

생들에게도 감사드립니다.

오랜 기간 동안 공부만 하는 아들을 돌봐 주신 어머니 아버지께 감사드리며, 가끔 저의 까다로운 질문에 좋은 답변을 준 동생 승우에게도 고맙다는 말을 남깁니다. 동생도 곧 좋은 논문을 써서 학위를 받으리라 믿습니다. 아직 학위도 하지 못했던 저에게 2002년 11월 소중한 막내 딸을 선뜻 내 주신 장인, 장모님에게도 감사드립니다.

마지막으로 결혼 전 후 학위과정 내내 옆에서 많이 챙겨주며 도움을 준 사랑하는 영선이에게 하늘에 떠있는 별의 수만큼 고맙다는 말을 하고 싶습니다.

2004년 1월 1일 새해 아침에

모든 이들에게 감사하며

이 준 우