

## 흐름주입분석기법을 사용한 $\text{Fe}^{2+}$ 이온과 $\text{Fe}^{3+}$ 이온의 광학적 동시정량을 위한 분석기법의 개발

黃 蕪\* · 金振浩

강원대학교 자연과학대학 화학과  
(2002. 6. 11 접수)

### Development of an Analytical Method for the Spectrometric Simultaneous Determination of $\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}$ Ions Using a Technique of Flow Injection Analysis

Hoon Hwang\* and Jinho Kim

Department of Chemistry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea  
(Received June 11, 2002)

**요 약.** 산성조건에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의한  $\text{Fe}^{2+}$ 이온의 산화( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ )반응과  $\text{Fe}^{3+}$ 이온과  $\text{SCN}^-$ 이온이 결합하여 붉은색  $\text{Fe}(\text{SCN})_3^{3-}$ 이온을 형성하는 착화반응을 도입한 흐름주입분석기법을 사용하여  $\text{Fe}^{2+}$ 이온과  $\text{Fe}^{3+}$ 이온이 공존하는 시료 용액 중 각 이온들의 동시정량을 위한 분석법을 개발하였다. 이 분석법은 개별 이온들에 대한 정량단계에 앞서 혼합 시료의 전처리( $\text{Fe}^{2+}$ 이온의 예비산화 혹은  $\text{Fe}^{3+}$ 이온의 예비환원)단계를 거쳐야 하는 기존의 분석법들과는 달리 두 가지 단계들을 동시에 수행할 수 있다는 장점을 가진다. 이 분석법의 측정한계는  $[\text{Fe}^{3+}] = 6.00 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이었다.

**주제어:** 흐름주입분석, 철(II), 철(III)

**ABSTRACT.** An analytical method for the spectrometric simultaneous determination of the individual ions in the mixtures of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions utilizing a technique of flow injection analysis has been developed. The method was based on the oxidation reaction between  $\text{Fe}^{2+}$  ion and  $\text{H}_2\text{O}_2$  in an acidic medium and the subsequent formation of a red  $\text{Fe}(\text{SCN})_3^{3-}$  ion by the complexation reaction between  $\text{Fe}^{3+}$  ion and  $\text{SCN}^-$  ion. Unlike the conventional methods which require separate processes for the pre-treatment of the sample solution, the current method uses the same FIA system for the pre-treatment and the analysis of the sample. The detection limit for the determination of  $\text{Fe}^{3+}$  ion was found to be  $6.00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ .

**Keywords:** Flow Injection Analysis, Fe(II), Fe(III)

## 서 론

주어진 수용액에 존재하는  $\text{Fe}^{2+}$ 이온은 그 용액 속에 다른 리간드(ligand)들이 없다면  $\text{H}_2\text{O}$ 와 결합하여 엷은 초록색을 띠는  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 이온의 형태로 존재하는데, 주변공기에 노출되면  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 이온으로 쉽게 산화된다. 일반적으로 수용액에서 일어나는  $\text{Fe}^{2+}$ 이온의 산화는  $\text{Fe}^{2+}$ 이온과 결합한 리간드의 종류, 용액의 성질 그리고

pH에 따라 그 정도가 다르게 나타난다.  $\text{Fe}^{2+}$ 이온을 함유하는 수용액에서  $\text{Fe}^{2+}$ 이온의 산화에 의해  $\text{Fe}^{3+}$ 이온이 생성되면, 다음 단계로  $\text{Fe}^{3+}$ 이온의 가수분해반응( $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ )이 일어난다. 중성이나 염기성 용액에서는 이러한  $\text{Fe}^{3+}$ 이온의 가수분해반응이 촉진되어 생성물인  $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ 에 의해 용액은 적갈색으로 변하지만, 산성용액에서는 가수분해반응이 억제되어  $\text{Fe}^{2+}$ 이온의 산화 역시 억제될 수 있다. 또한, 질소가 주게 원자

(donor atom)인 리간드들은  $Fe^{2+}$ 이온과 비교적 안정한 착물을 형성하기 때문에  $Fe^{2+}$ 이온의 산화를 억제할 수 있다. 예로써, 1, 10-phenanthroline는  $Fe^{2+}$ 이온과 반응하여 붉은색의  $Fe(phen)_3^{2+}$  이온(ferroin: 산화-환원 지시약)을 형성하며, 이 착이온은 아주 강한 산화제에 의해 서민 엷은 푸른색의  $Fe(phen)_3^{3+}$  이온으로 산화될 수 있다.

$Fe^{2+}$ 이온을 함유하는 수용액에서 일어나는  $Fe^{2+}$ 이온의 산화와 그에 따른  $Fe^{2+}$ 이온의 농도변화는 다양한 시료 중에 함유된  $Fe^{2+}$ 이온에 대한 정량작업에 적지 않은 장애를 초래할 수 있다. 따라서  $Fe^{2+}$ 이온을 함유하는 용액에서 일어나는  $Fe^{2+}$ 이온의 산화를 억제하기 위해 용액을 pH=2~3 정도의 강한 산성으로 만들어주고, 질소를 통과시켜(bubbling) 용액 중에 녹아 있는 산소를 제거해 준 후, 4°C 이하의 온도에서 밀폐가 있는 유리병이나 폴리에틸렌 용기에 보관한다. 그러나 이러한 노력에도 불구하고 그 속도는 그리지만  $Fe^{2+}$ 이온의 산화는 여전히 진행될 수 있다. 따라서 주어진 농도의  $Fe^{2+}$ 이온 용액에 존재하는  $Fe^{2+}$ 이온과  $Fe^{3+}$ 이온의 농도를 알아내기 위한 분석법이 필요한 것이며, 현재 수용액 중  $Fe^{2+}$ 이온과  $Fe^{3+}$ 이온을 정량하기 위해 다양한 분석법들<sup>1-9</sup> (무계분석, 적정분석, 가시선 분광분석, 원자흡수 또는 원자방출 분광분석, X선 분석, 전기분석, 흐름주입분석 등)이 개발되어 사용되고 있다. 그러나 이들 기존의 분석법들의 경우  $Fe^{2+}$ 이온과  $Fe^{3+}$ 이온의 혼합시료 중 개별이온들에 대한 분리정량을 수행하기 위해서는 시료 용액 속의  $Fe^{2+}$ 이온을 모두  $Fe^{3+}$ 이온으로 바꾸는 예비산화단계나 시료용액 중  $Fe^{2+}$ 이온을 모두  $Fe^{3+}$ 이온으로 변환하는 예비환원단계가 선행되어야 한다는 번거로움을 내포하고 있다.

이 연구에서는  $Fe^{2+}$ 이온과  $Fe^{3+}$ 이온이 공존하는 시료 중 각 이온의 분리정량을 위해  $Fe^{2+}$ 이온과  $H_2O_2$  사이의 산화-환원반응과  $Fe^{2+}$ 이온과  $SCN^-$ 이온 사이의 착화반응을 도입한 흐름주입분석기법을 사용하여 시료의 예비처리단계와 실제분석단계를 동시에 수행할 수 있는 분석법을 개발하였다.

## 실 험

**FIA system.** 이 실험에서 사용한 FIA system의 제도가 Fig. 1에 실려있다. 이 system에서는 peristaltic pump(B, Ismatec MV Pump System)와 3개의 channel 들을 사용하며, 각 channel을 통한 용액의 운반을 위해

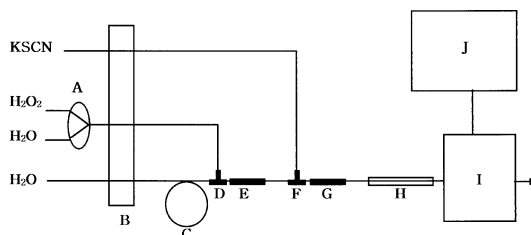


Fig. 1. Schematic Diagram of the FIA System. A: 3-way valve, B: peristaltic pump, C: sample injection valve, D: first mixing T, E: reaction coil, F: second mixing T, G: reaction coil, H: de-gassing line, I: detector, J: recorder.

서는 Tygon pump tubing(i.d.: 0.44 mm, Cole-Parmer Instrument Company)들을 사용하였다. 또한, pump이후의 system내의 모든 line들을 위해서는 내경이 0.38 mm 인 테플론관(PTFE tubing)을 사용하였다. Sample injection valve(C, Rheodyne 6-port valve, loop volume: 110  $\mu$ L)에 의해 주입된 시료용액( $Fe^{2+}$ 이온과  $Fe^{3+}$ 이온이 공존하는 산성용액)은 pump의 첫 번째 channel을 통한 물의 흐름을 따라 FIA system의 내부로 운반된다. 시료용액의 흐름은 첫 번째 mixing T(D)에서 pump의 두 번째 channel을 통한 용액의 흐름과 섞인 후 반응코일(reaction coil)(E)을 통과하게 된다. Pump의 두 번째 channel의 경우 pump이전에 설치한 3-way valve(A)에 의해 필요에 따라 물의 흐름과  $H_2O_2$ 용액의 흐름을 선택할 수 있도록 하였다. 3-way valve에서 물의 흐름이 선택되지는 경우에는 두 번째 channel을 통한 물의 흐름과 시료용액이 섞이는 첫 번째 mixing T에서는 아무런 화학반응이 일어나지 않으며, 시료용액 중에는  $Fe^{2+}$ 이온과  $Fe^{3+}$ 이온이 그대로 공존하게 된다. 그러나 3-way valve에서  $H_2O_2$ 용액의 흐름이 선택되지는 경우에는 첫 번째 mixing T에서  $H_2O_2$ 에 의한  $Fe^{2+}$ 이온의 산화가 일어나 시료용액에는  $Fe^{3+}$ 이온만이 존재하게 된다. 반응코일은 약 10 cm 정도의 PTFE tubing을 매듭의 형태로 꼬아 제작한 것으로 mixing tee에서 합쳐져 나오는 두 가지 용액들의 균일한 섞임과 산화반응의 완결을 유도한다. 첫 번째 mixing T와 반응코일을 지난 용액의 흐름은 두 번째 mixing T(F)에서 pump의 세 번째 channel과 만나는데, 두 용액들은 두 번째 반응코일을 통과하면서 시료용액 중  $Fe^{2+}$ 이온과 세 번째 channel을 흐르는  $SCN^-$ 이온이 만나 붉은색의  $Fe(SCN)_3$  이온이 생성되는 착화반응이 진행된다. 두 번째 반응코일을 지난 용액의 흐름은 기포제거라인(dc-gassing line)(H)을 통

과한 후, 검출기(1, UV-VIS detector, 10  $\mu$ L flow through cell 장착, 최대흡수파장: 480 nm, Spectra Physics)를 통과하면서 용액 중 Fe(SCN)<sub>x</sub><sup>3-x</sup> 이온에 의한 흡광도가 측정된다. 기포제거라인은 이 실험에서 제작된 FIA system에서 발생한 기포(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 분해 등에 의해 발생)들이 검출기에 유입되어 조제할 수 있는 검출신호의 불안정, 즉, 잡신호의 발생을 방지하고자 설치하였다. 기포제거라인은 30 cm정도의 미세 다공성 폴리프로필렌 막판(내경: 400  $\mu$ m, pore size: 0.2  $\mu$ m, 평균 공도: porosity: ~40%, 상업명: Celagard X-20, Hoechst-Celanese)의 양쪽 끝 내부로 25 gauge 주사바늘들을 삽입하여 제작하였다. 기포제거라인과 FIA system에서 사용한 PTFE관의 연결을 위해서 주사바늘의 양쪽 끝 부분을 적절히 크기의 PVC관의 내부로 삽입한 후 PVC관의 다른 쪽 끝 부분의 내부에는 PTFE관을 삽입하였다. 또한, 기포제거라인의 기포제거효율을 증대시키기 위해 필요한 back pressure를 조성하기 위해 FIA system의 끝 부분에 연결된 검출기의 drain부분에 좁은 내경의 긴 PTFE관을 연결한 후, 관의 끝 부분을 충분히 높은 곳에 위치시켰다.

**FIA system의 작동원리 및 방식.** 이 실험에서 사용한 FIA system에서는 동일한 시료용액을 두 번씩 주입하여 2:1로부터 두 개의 신호(peak)들을 얻게 된다. Pump 이전에 설치된 3-way valve를 조절하여 두 번째 channel을 통해 물의 흐름을 선택한 후, sample injection valve를 통해 Fe<sup>2+</sup>이온과 Fe<sup>3+</sup>이온이 공존하는 산성 시료용액의 첫 번째 주입이 이루어진다. 첫 번째 mixing T에서 불과 섞여진 시료용액은 두 번째 mixing T에서 KSCN 용액과 만나고, 이 지점에서 시료용액 중 Fe<sup>3+</sup>이온과 SCN<sup>-</sup>이온사이의 반응이 진행되어 붉은색 Fe(SCN)<sub>x</sub><sup>3-x</sup> 이온을 만든다. 생성된 Fe(SCN)<sub>x</sub><sup>3-x</sup> 이온의 흡광도가 검출기에서 측정되고, 검출기에 연결된 기록기에서 시료용액의 첫 번째 주입에 의해 얻어진 첫 번째 peak가 기록된다. 첫 번째 peak가 기록된 후 3-way valve를 조절하여 두 번째 channel을 통해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 흐름을 유도한다. 두 번째 channel을 통한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액이 FIA system을 완전히 통과하는 시점에 이르면 동일한 시료용액의 두 번째 주입이 이루어진다. 시료용액이 첫 번째 mixing T에서 두 번째 channel의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 흐름과 만나면 시료용액 속의 Fe<sup>2+</sup>이온이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 Fe<sup>3+</sup>이온으로 산화된다. 이후 Fe<sup>3+</sup>이온만을 함유한 시료용액이 두 번째 mixing T에서 KSCN용액을 만나 Fe<sup>3+</sup>이온과 SCN<sup>-</sup>이온

사이의 착화반응이 일어난다. 그 결과 기록기에는 두 번째 peak가 기록된다. 만일 시료용액에 Fe<sup>2+</sup>이온만이 존재하는 경우에는 기록기에는 첫 번째 peak는 나타나지 않고 두 번째 peak만이 기록되는데, 두 번째 신호의 크기(peak height)는 시료용액 중 Fe<sup>2+</sup>이온의 농도와 비례 관계를 나타나게 된다. 만일 시료용액에 Fe<sup>2+</sup>이온과 Fe<sup>3+</sup>이온이 공존하는 경우 두 개의 peak들이 모두 기록된다. 즉, 첫 번째 peak는 시료용액 중 Fe<sup>2+</sup>이온에 의한 것이고, 두 번째 peak는 시료용액 중 Fe<sup>2+</sup>이온과 Fe<sup>3+</sup>이온 모두에 의해 얻어진 것이다.

**시약.** FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O(extra pure, Junsei Chemical)와 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O(extra pure, Junsei Chemical)을 0.14 M HNO<sub>3</sub>용액에 녹여 stock solution들을 제조한 후, 각 stock solution들을 적절히 묽혀(0.14 M HNO<sub>3</sub>용액을 용매로 사용) 필요한 농도의 용액들을 제조하였다. HNO<sub>3</sub>용액을 사용한 이유는 Fe<sup>2+</sup>이온의 가수분해를 방지하기 위해서이다.<sup>1</sup> HNO<sub>3</sub>용액의 사용으로 Fe<sup>2+</sup>이온의 용액에서 Fe<sup>2+</sup>이온의 산화가 억제되며 이는 Fe<sup>3+</sup>이온의 가수분해를 억제하여 용액이 Fe(OH)<sub>3</sub>용액으로 변하는 것을 방지하기 때문이다. 그러나 Fe<sup>2+</sup>이온 표준용액들의 경우에는 모든 용액들을 사용직전에 제조하였다. 또한, KSCN(extra pure, Junsei Chemical)과 진한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액(순도: 30%)을 사용하여 필요한 농도의 KSCN과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액들을 제조하여 사용하였다. 이 실험에서는 필요한 경우 초순수(pure water, Milli Q, Academic, Millipore)를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

**KSCN용액의 최적농도.** 이 실험에서는 Fe<sup>3+</sup>이온과 SCN<sup>-</sup>이온사이의 착화반응을 활용한다[Fe<sup>3+</sup> + xSCN<sup>-</sup> → Fe(SCN)<sub>x</sub><sup>3-x</sup> (여기서 x=1, 2, 3, 4, 5, 6)]. 이 반응의 생성물은 SCN<sup>-</sup>이온의 농도에 따라 다양한 형태의 착이온들이 생성될 수 있으며, 이들 착이온들은 Fe(SCN)<sub>x</sub><sup>3-x</sup>으로 표현할 수 있다. 따라서 농도범위가 10<sup>-6</sup>M ~ 10<sup>-3</sup>M에 이르는 Fe<sup>3+</sup>이온과 반응하여 Berer의 법칙에 따르는 Fe(SCN)<sub>x</sub><sup>3-x</sup>이온들을 만들어낼 수 있는 SCN<sup>-</sup>이온의 최적농도를 알아낼 필요가 있다. 이를 위해 두 가지 농도(4.00 × 10<sup>-4</sup>M과 1.00 × 10<sup>-3</sup>M)의 Fe<sup>3+</sup>이온과 다양한 농도(0.010, 0.050, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0, 1.5, 2.0 M)의 SCN<sup>-</sup>이온을 차례로 반응시킨 후, 생성된 Fe(SCN)<sub>x</sub><sup>3-x</sup>이온에 의한 흡광도(최대흡수파장: 480 nm

Table 1. The comparison of the peak heights obtained from the reaction of  $\text{Fe}^{3+}$  ( $4.00 \times 10^{-5} \text{ M}$  and  $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) with  $\text{SCN}^-$  of various concentrations

KSCN, M	0.01	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
$[\text{Fe}^{3+}] = 4.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	14	625	694	816	922	965
$[\text{Fe}^{3+}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$	11	103	107	110	-	-

실험인구의 결과)들을 관찰하였다(Table 1: 편의상  $[\text{SCN}^-] = 0.010, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80, 1.0 \text{ M}$ 의 경우에 해당하는 data만 실었음). Table 1에 의하면  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 농도가 높은 경우( $4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ )  $\text{SCN}^-$ 의 농도가 0.10 M에 이르면서  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{3+}$  이온에 의한 흡광도가 현저히 증가함을 알 수 있다. 이는  $\text{Fe}^{3+}$  이온을 함유하는 용액의 농도가 매우 높은 경우  $\text{Fe}^{3+}$  이온과  $\text{SCN}^-$  이온 사이의 반응이 제대로 일어나기 위해서는 충분한 양의  $\text{SCN}^-$  이온 ( $[\text{SCN}^-] \geq 0.10 \text{ M}$ )을 공급해 주어야 함을 의미한다. 그러나  $\text{SCN}^-$ 의 농도가 0.10 M보다 더 진해지는 경우에는 흡광도의 증가폭이 그리 크지 않음도 볼 수 있다.  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 농도가 진한 ( $[\text{Fe}^{3+}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) 경우에도 비슷한 결과를 볼 수 있지만,  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 농도가 높은 경우와는 달리  $\text{SCN}^-$  이온의 농도가 0.10 M 이상인 영역에서  $\text{SCN}^-$  이온의 농도가 증가하여도 흡광도는 거의 변하지 않음을 볼 수 있다. 이는  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 농도가 진한 경우에는  $\text{SCN}^-$  이온의 농도가 0.10 M 정도에 이르면 거의 대부분의  $\text{Fe}^{3+}$  이온이  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{3+}$  이온으로 변하기 때문으로 생각할 수 있으며, 따라서 0.10 M보다 더 진한 농도의  $\text{SCN}^-$  이온의 사용이 불필요함을 보여주는 것이다. 그러나 높은 농도의  $\text{Fe}^{3+}$  이온에 의해 보다 더 높은 흡광도를 얻을 수 있다는 것은 분석법의 측정한계(limit of detection, LOD)는 더욱 더 낮아질 수 있다는 사실을 의미한다. 따라서 이 실험에서는 진한 농도( $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ )의  $\text{Fe}^{3+}$  이온을 사용하여 얻은 결과보다는 묽은 농도( $4.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ )의  $\text{Fe}^{3+}$  이온에 의해 얻어진 결과에 보다 더 큰 비중을 두게 되었다. 따라서  $\text{SCN}^-$  이온의 농도가 증가함에 따라 얻어지는 peak height의 변화모습을 알아보았으며, 그 결과는 다음과 같다. Table 1에 의하면  $[\text{Fe}^{3+}] = 4.00 \times 10^{-5} \text{ M}$  인 경우  $\text{SCN}^-$  이온의 농도가 0.20 M이 되면 0.10 M인 경우에 비해 peak height가 약 1.1배 증가하고, 0.40 M이 되면 0.20 M에 비해 peak height가 약 1.17배 증가, 0.80 M이 되면 0.40 M에 비해 peak height가 약 1.13배 증가하였다. 즉,  $\text{SCN}^-$  이온의 농도가 2배씩 증가되면서 측정된 peak height의 변화비율은

0.20 M에서 0.40 M로 증가하는 경우가 가장 크게 나타났다. 결국 비록 아주 진한 농도(예, 2.0 M)의  $\text{SCN}^-$  이온을 사용하는 경우 높은 농도의  $\text{Fe}^{3+}$  이온에 의한 흡광도로 다소 더 큰 값을 얻을 수는 있겠지만 분석의 경제성을 감안한다면  $\text{SCN}^-$  이온의 최적농도로써 0.40 M 정도의 값을 선택하는 것이 바람직하다 할 수 있겠다. 한편  $\text{Fe}^{3+}$  이온과  $\text{SCN}^-$  이온 사이의 반응에 대하여 언급한 문헌<sup>10)</sup>에서는 두 이온들 사이의 반응으로부터 생성되는  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{3+}$  이온에 의한 흡광도와  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 농도사이의 관계는 여러 가지 요인들에 의해 Beer의 법칙을 그리 잘 따르지 못할 수도 있지만, 충분히 진한 농도의  $\text{SCN}^-$  이온을 사용하는 경우 넓은 농도영역의  $\text{Fe}^{3+}$  이온에 대하여 Beer의 법칙이 성립될 수 있다는 사실을 알 수 있다. 또한, 농도가 0.5 M인  $\text{SCN}^-$  이온을 사용하는 경우 생성되는  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{3+}$  이온의 최대흡수파장이 480 nm임을 밝히고 있다. 따라서 앞에서와 같은 실험결과들과 문헌의 내용에 근거하여 이후의 실험에서는 KSCN 용액의 최적농도로 0.50 M을 사용하였다.

**$\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 최적농도.** 이 분석법에서는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 사용하여 산성 시료용액에 함유된  $\text{Fe}^{2+}$  이온을  $\text{Fe}^{3+}$  이온으로 산화( $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$ )시킨 후, 다음 단계로  $\text{Fe}^{3+}$  이온과  $\text{SCN}^-$  이온 사이의 착화반응을 유도하게 된다. 따라서 농도범위가  $10^{-6} \text{ M} \sim 10^{-3} \text{ M}$ 에 이르는  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 산화를 유도하게 될 현재의 FIA system에 사용할  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 최적농도를 알아보았다. 이를 위해 다양한 농도( $4.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $4.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $4.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ )의  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 산화를 위해 0.010 M, 0.10 M, 1.0 M인  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 사용한 후, 생성된  $\text{Fe}^{3+}$  이온으로부터 만들어진  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{3+}$  이온의 흡광도를 측정하여  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 농도가 흡광도에 미치는 영향을 조사하였다(Table 2). Table 2에 의하면  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.010 \text{ M}$ 인 경우에 가장 낮은 농도( $4.00 \times 10^{-6} \text{ M}$ )의  $\text{Fe}^{2+}$  이온으로부터 가장 큰 peak height를 얻을 수 있으므로 0.010 M의  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액의 사용으로 분석법의 측정한계가 가장 낮아질 수 있다는 추정이 가능하다. 그러나  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 농도가 보다 더 진해지면 peak height들이 점차 작아짐을 보인다. 즉,  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 농도가 100배 증가함에 따른 peak height의 증가비율은 85배 정도에 그치고 있으며, 이는  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 분석에서 감도(sensitivity)가 낮아질 수 있다는 사실을 의미한다. 1.0 M의  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액을 사용하였을 경우에는  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 농도변화에 따른 peak height의 변화비율이 10배 이상( $4.00 \times 10^{-6} \text{ M} \rightarrow 4.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ 인 경우 11.3배 증가, 4.00

Table 2. The comparison of the peak heights obtained from the reaction of Fe<sup>3+</sup>(4.00 × 10<sup>-6</sup> M, 4.00 × 10<sup>-5</sup> M, and 4.00 × 10<sup>-4</sup> M) with 0.50 M SCN<sup>-</sup> in the presence of various concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

[Fe <sup>3+</sup> ], M	Relative peak height					
	0.010 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Relative increase	0.10 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Relative increase	1.0 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Relative increase
4.00 × 10 <sup>-6</sup>	26.28	1(1)	23.00	1(1)	19.24	1(1)
4.00 × 10 <sup>-5</sup>	237.63	9.03(9.03)	243.49	10.59(10.59)	217.14	11.29(11.29)
4.00 × 10 <sup>-4</sup>	2240.85	9.43(85.15)	2347.29	9.64(102.09)	2341.31	10.78(121.71)

× 10<sup>-5</sup> M → 4.00 × 10<sup>-4</sup> M인 경우에는 10.8배 증가)으로 나타났으며, 따라서 다른 농도(0.01 M과 0.10 M)의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액들을 사용하는 경우에 비해 분석법의 감도는 더 커질 수 있음을 의미한다. 그러나 Fe<sup>2+</sup>이온의 농도가 가장 낮은(4.00 × 10<sup>-6</sup> M) 경우 가장 낮은 peak height를 나타내는데, 이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 농도가 0.010 M과 0.10 M인 경우에 비해 측정한계는 더 높아질 수 있음을 의미한다. 결국 이 실험에서는 Fe<sup>2+</sup>이온에 대한 분석이 보다 넓은 농도범위에 걸쳐 가능하고 동시에 가능한 한 낮은 측정한계를 추구하고 있으므로 1.0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 사용은 그리 바람직하지 못하다 할 수 있다. 이외는 달리 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 농도가 0.10 M인 경우에는 가장 낮은 농도의 Fe<sup>2+</sup>이온에 대한 흡광도의 경우 0.010 M에 비해 그리 작지 않으며, 동시에 Fe<sup>2+</sup>이온의 농도가 진한 경우에 얻어진 흡광도가 가장 큰 값들이므로 Fe<sup>2+</sup>이온에 대한 분석법의 측정한계와 감도의 두 가지 관점들 모두에 있어서 가장 바람직한 것으로 생각할 수 있다. 다만, 이 경우 Fe<sup>2+</sup>이온의 농도증가에 따른 peak height의 증가비율이 1.0 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 사용에 비해 다소 낮아짐을 볼 수 있다. 즉, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 농도가 1.0 M인 경우에는 Fe<sup>2+</sup>이온의 농도가 4.00 × 10<sup>-6</sup> M → 4.00 × 10<sup>-5</sup> M로 증가함에 따라 peak height는 11.3배 증가하고 다시 Fe<sup>2+</sup>이온의 농도가 4.00 × 10<sup>-5</sup> M → 4.00 × 10<sup>-4</sup> M로 증가한 경우에는 10.8배 증가하여 Fe<sup>2+</sup>이온의 농도증가에 대한 peak height의 증가비율이 약 4.4% 감소한 반면, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액의 농도가 0.10 M인 경우 각각 10.6배와 9.6배로 약 9.4% 감소를 보였다. 따라서 이와 같은 peak height의 변화비율감소현상을 보완하기 위해 이후의 실험에서는 0.20 M의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액을 사용하였다.

**FIA system의 최적유속.** Fe<sup>3+</sup>이온과 SCN<sup>-</sup>이온사이의 반응 생성물인 Fe(SCN)<sub>3</sub><sup>3-</sup>이온의 경우 그 색이 오랜 시간동안 유지되지 못한다. 그 이유는 SCN<sup>-</sup>이온에 의해 Fe<sup>3+</sup>이온이 환원될 수 있기 때문이며, 햇빛에 노출되는 경우 그 정도가 심해진다.<sup>5</sup> 따라서 Fe<sup>3+</sup>이온과

SCN<sup>-</sup>이온이 반응하여 생성된 Fe(SCN)<sub>3</sub><sup>3-</sup>이온의 흡광도는 가능한 빠른 시간 내에 측정되어야 한다. 그러나 다른 한편으로는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 Fe<sup>2+</sup>이온의 산화와 Fe<sup>3+</sup>이온과 SCN<sup>-</sup>이온사이의 착화반응을 위하여는 최소한의 시간이 주어져야 하므로 이 실험에서 사용한 FIA system에서 적용해야 할 최적유속을 찾아보았다. 이를 위해 0.20 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>과 0.50 M KSCN, 그리고 1.00 × 10<sup>-4</sup> M Fe<sup>2+</sup>이온 용액을 사용하여 FIA system의 유속과 흡광도사이의 관계를 비교하였다. 그 결과 이 실험에서 사용한 FIA system의 경우 pump의 속도변화에 따른 흡광도의 변화는 아주 작게 나타났으며, 따라서 분석법의 신속성과 경제성을 고려하여 현재의 FIA system이 0.742 mL min<sup>-1</sup>의 유속을 나타내도록 pump의 작동속도를 고정하였다.

**Fe(SCN)<sub>3</sub><sup>3-</sup>이온의 안정성에 미치는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향-검정선.** 이미 언급한 바와 같이 이 실험에서 사용하는 FIA system의 경우 동일한 시료용액을 두 번 주입하게 된다. 시료용액의 첫 번째 주입은 pump의 두 번째 channel을 통해 불이 흐르는 동안 이루어지며, 두 번째 주입은 두 번째 channel을 통해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액이 흐르는 동안 이루어진다. 따라서 만일 시료용액에 Fe<sup>3+</sup>이온만이 존재하는 경우에는 높이가 서로 같은 두 개의 peak들을 얻을 수 있어야 한다. 그러나 pump의 두 번째 channel을 통한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 흐름이 Fe(SCN)<sub>3</sub><sup>3-</sup>이온의 안정도(stability)에 영향을 미친다면, 동일한 시료용액(Fe<sup>3+</sup>이온만을 함유)의 주입으로 얻게되는 두 개의 peak들의 높이가 서로 달라질 수가 있다. 불행하게도 이 실험실에서 수행한 beaker scale experiment에 의하면, Fe(SCN)<sub>3</sub><sup>3-</sup>이온을 함유한 용액에 진한 농도(-3%)의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액을 가하는 경우 Fe(SCN)<sub>3</sub><sup>3-</sup>이온의 붉은색이 사라지는 현상을 관측하였다. 따라서 FIA system을 사용하는 실험에서도 주어진 농도의 Fe<sup>3+</sup>이온 표준용액으로부터 얻어지게 될 두 번째 peak의 높이가 첫 번째 peak의 높이에 비해 다소 낮을 것이라는 사실을 예측할 수 있다. 특히,

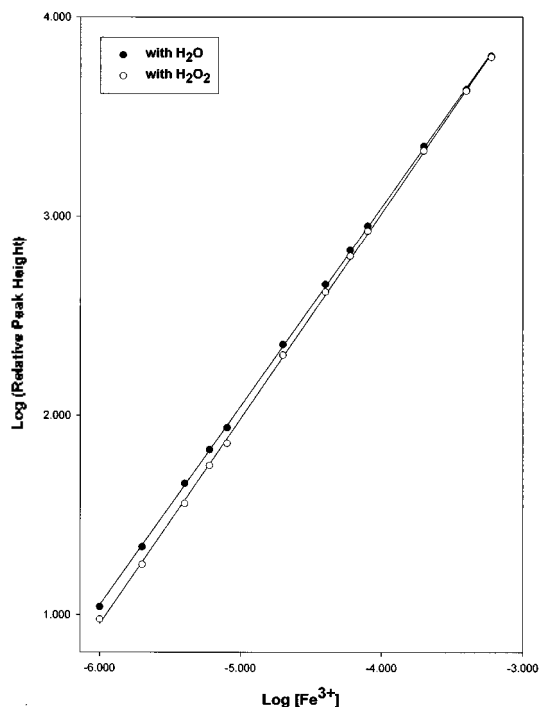


Fig. 2. The Calibration Curves - the magnitudes of the two signals obtained from the Fe<sup>3+</sup> standard solutions in the range of  $1.00 \cdot 10^{-6}$  M- $8.00 \cdot 10^{-4}$  M.

넓은 농도범위( $10^{-6}$  M- $10^{-3}$  M)의 Fe<sup>2+</sup> 이온의 분석에서 Fe<sup>2+</sup>이온의 완전한 산화들 위해 0.20 M의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액을 사용하는 현재의 FIA system에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 그러한 영향을 무시할 수 없게 된다. 즉, 시료용액마다 Fe<sup>2+</sup> 이온의 양이 서로 크게 다르다면 Fe<sup>2+</sup> 이온을 산화시키고 남은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양이 현저히 달라질 것이고, 결국 시료용액에 따라 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 영향이 다르게 나타날 것으로 예측할 수 있다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도변화가 Fe(SCN)<sub>3</sub><sup>3-</sup> 이온의 안정성에 미치는 영향을 정량적으로 규명해야 할 필요가 있으며, 이 실험에서는 농도범위가  $1.00 \times 10^{-6}$  M- $8.00 \times 10^{-4}$  M인 Fe<sup>3+</sup> 이온의 표준용액들에 미치는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(0.20 M)의 영향을 알아보았다. Fig. 2는 Fe<sup>3+</sup> 이온 표준용액들을 주입하여 얻은 첫 번째와 두 번째 peak height들을 [Fe<sup>3+</sup>]에 대하여 도시한 것이다. 여기서 사용된 peak height들은 모두 용매로 사용한 0.1 M TINO<sub>3</sub>에 함유된 미량의 Fe<sup>2+</sup> 이온과 Fe<sup>3+</sup>에 의한 peak height (blank value)를 빼어준 값들이다. 이 그림에 따르면, 앞에서 이미 예측한 바와 같이 Fe<sup>3+</sup> 이온의 농도에 따라 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 분해되어 사라지는 Fe(SCN)<sub>3</sub><sup>3-</sup> 이온의 양

이 다르며, Fe<sup>3+</sup> 이온의 농도가 감소하면서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 영향이 감소함을 볼 수 있다(그러나 Fe<sup>3+</sup> 이온의 농도가 진해실수록 분해되는 Fe(SCN)<sub>3</sub><sup>3-</sup> 이온의 절대적인 양이 더 많아진다). 결국 동일한 농도의 Fe<sup>3+</sup> 이온 표준용액을 사용하여 얻는 두 개의 peak들은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 영향 때문에 서로 다른 높이를 보이고, 이러한 peak height의 차이가 모든 농도에서 동일한 비율로도 나타나지 않음.므로 혼합시료 중 Fe<sup>2+</sup> 이온과 Fe<sup>3+</sup> 이온에 대한 정량은 그리 간단한 작업이 아닌 것이다. 그러나 다행한 것은 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 주어진 농도범위 내에서 각각의 peak height들은 Fe<sup>3+</sup> 이온의 농도변화에 대해 직선적으로 변화하는 모습을 보인다는 사실이다. 따라서 주어진 분석조건에서 Fig. 2와 같은 가정선을 인거나 적절한 Fe<sup>3+</sup> 이온 표준용액들을 사용하여 시료 중 Fe<sup>2+</sup> 이온과 Fe<sup>3+</sup> 이온에 대한 정량이 가능해질 수 있는 것이다.

시료용액 중 Fe<sup>2+</sup> 이온과 Fe<sup>3+</sup> 이온의 정량, 현재의 FIA system을 사용한 Fe<sup>2+</sup> 이온과 Fe<sup>3+</sup> 이온에 대한 정량과정을 설명하면 다음과 같다. Fe<sup>2+</sup> 이온과 Fe<sup>3+</sup> 이온이 공존하는 시료용액을 사용하여 두 개의 peak height들을 구한 후, 두 번째 peak height를 Fig. 2와 같은 가정선과 비교하면 시료용액에 함유된 Fe<sup>3+</sup> 이온의 전체농도(C전체-원래 시료 중에 존재하던 Fe<sup>3+</sup> 이온과 Fe<sup>2+</sup> 이온이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 산화되어 생겨난 Fe<sup>3+</sup> 이온-[Fe<sup>3+</sup>]<sub>1</sub>[Fe<sup>3+</sup>]<sub>2</sub>)를 구할 수 있다. 이제 시료용액의 첫 번째 peak height (h<sub>1st</sub>)와 두 번째 peak height(h<sub>2nd</sub>)를 사용한 식(「C전체 × (h<sub>1st</sub> / h<sub>2nd</sub>) - [Fe<sup>3+</sup>]<sub>1</sub>」)에 의해 원래부터 시료용액에 존재하던 Fe<sup>3+</sup> 이온의 농도([Fe<sup>3+</sup>]<sub>1</sub>)를 구한다. 마지막으로 「C<sub>전체</sub> - [Fe<sup>3+</sup>]<sub>1</sub> - [Fe<sup>2+</sup>]<sub>1</sub>」에 의해 시료용액 중 Fe<sup>2+</sup> 이온의 농도([Fe<sup>2+</sup>]<sub>1</sub>)를 계산한다. Table 3은  $1.00 \times 10^{-5}$  M과  $1.00 \times 10^{-4}$  M Fe<sup>3+</sup> 이온 표준용액들을 제조한 후, 1시간마다 각 시료용액(Fe<sup>2+</sup> 이온 표준용액) 속에 남아있는 Fe<sup>2+</sup> 이온과 생성된 Fe<sup>3+</sup> 이온의 농도를 측정된 결과를 보여준다. 이 실험에서는 이미 시료용액의 농도(C<sub>전체</sub> - [Fe<sup>3+</sup>]<sub>1</sub> + [Fe<sup>2+</sup>]<sub>1</sub> - Fe<sup>2+</sup> 이온 표준용액의 농도)들이 알려져 있으므로 Fe<sup>2+</sup> 이온과 Fe<sup>3+</sup> 이온의 정량에서 두 번째 peak height들은 사용할 필요가 없었으며, 앞에서 구한 가정선을 사용하지 않고 필요할 때마다 적절한 농도의 Fe<sup>3+</sup> 이온 표준용액들을 사용하였다. 즉, 주어진 농도의 시료용액을 주입하여 첫 번째 peak height(y: 시료용액 중에 생성되어 있는 Fe<sup>3+</sup> 이온에 의한 peak height)를 얻는다. 두 가지 농도(시료용액으로 사용한 Fe<sup>2+</sup> 이온 표준용액의 농도보다 조금 높은 농도와 조금 진한 농도)의 Fe<sup>2+</sup> 이

Table 3. The variations of [Fe<sup>2+</sup>] and [Fe<sup>3+</sup>] in the Fe<sup>2+</sup> standard solutions as a function of time

[Fe <sup>2+</sup> ] <sub>initial</sub> -M		1 hr	2 hrs	3 hrs	4 hrs	5 hrs	6 hrs	7 hrs
1.00 10 <sup>-5</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ]	9.23E-6	9.19E-6	9.02E-6	8.87E-6	8.56E-6	8.12E-6	8.39E-6
	[Fe <sup>3+</sup> ]	8.06E-7	9.81E-7	1.13E-6	1.55E-6	1.88E-6	2.58E-6	3.88E-6
1.07 10 <sup>-4</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ]	1.0607E-4	1.0468E-4	1.044E-4	1.0432E-4	1.037E-4	-	9.69E-5
	[Fe <sup>3+</sup> ]	9.30E-7	2.32E-6	2.60E-6	2.68E-6	3.30E-6	-	1.01E-5
[Fe <sup>2+</sup> ] <sub>initial</sub> -M		8 hrs	9 hrs	10 hrs	11 hrs	12 hrs	13 hrs	14 hrs
1.00 10 <sup>-5</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ]	6.12E-6	4.32E-6	2.27E-6	8.60E-7	1.70E-7	0	-
	[Fe <sup>3+</sup> ]	5.68E-6	7.73E-6	9.14E-6	9.83E-6	9.83E-6	1.00E-5	-
1.07 10 <sup>-4</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ]	9.15E-5	7.93E-5	6.24E-5	3.53E-5	6.00E-6	1.00E-6	-
	[Fe <sup>3+</sup> ]	1.55E-5	2.77E-5	4.46E-5	7.17E-5	1.01E-4	1.06E-4	-

은 표준용액들(농도: M<sub>1</sub>과 M<sub>2</sub>, M<sub>2</sub> > M<sub>1</sub>)을 사용하여 각 용액들에 의한 첫 번째 peak height들을 얻는다(x<sub>1</sub> for M<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> for M<sub>2</sub>). 이제 (M<sub>1</sub>, x<sub>1</sub>)과 (M<sub>2</sub>, x<sub>2</sub>)를 사용한 linear regression에 의해 다음과 같은 식을 마련한다.

$$x = \{(x_2 - x_1) \div (M_2 - M_1)\} M + \{(x_1 M_2 - x_2 M_1) \div (M_2 - M_1)\}$$

여기서 x는 시료용액 중에 존재하던 Fe<sup>2+</sup>이온이 모두 Fe<sup>3+</sup>이온으로 산화된 경우 나타내는 첫 번째 peak height 이고, M은 시료용액으로 사용한 Fe<sup>2+</sup>이온 표준용액의 농도(또는, C<sub>표준</sub>)이다. 이제 시료용액 중에서 생겨나 있는 Fe<sup>3+</sup>이온의 %존재비율은 「y ÷ x × 100」, Fe<sup>2+</sup>이온의 농도는 「Fe<sup>2+</sup>이온 표준용액의 농도(C<sub>표준</sub>) × y ÷ x」, 그리고 남아있는 Fe<sup>2+</sup>이온의 농도는 「Fe<sup>2+</sup>이온 표준용액의 농도(C<sub>표준</sub>) × [1 - y ÷ x]」에 의해 구한다. 다음은 실제 실험에서 수행된 한가지 실험과정들을 예로 들 것이다. 1.07 × 10<sup>-4</sup> M Fe<sup>2+</sup>이온 표준용액을 제조한 후, 1시간이 경과한 시점에서 얻은 첫 번째 peak height는 0.530이고, 7.84 × 10<sup>-5</sup> M과 1.96 × 10<sup>-4</sup> M Fe<sup>3+</sup>이온 표준용액들에 의해 얻어진 첫 번째 peak height들은 각각 44.43과 112.47이었다. 따라서 (x<sub>1</sub> = 44.43, M<sub>1</sub> = 7.84 × 10<sup>-5</sup> M)과 (x<sub>2</sub> = 112.47, M<sub>2</sub> = 1.96 × 10<sup>-4</sup> M)과 M = 1.07 × 10<sup>-4</sup> M을 위 식에 적용하던 시료용액 중의 모든 Fe<sup>2+</sup>이온이 Fe<sup>3+</sup>이온으로 산화되는 경우 얻게되는 시료용액에 의한 첫 번째 peak의 높이(x)는 60.98로 계산된다. 그런데 실제 시료용액에 의해 얻어진 첫 번째 peak height는 0.530이므로 시료용액 중 Fe<sup>3+</sup>이온의 함유비율은 0.869%이고, 이로부터 [Fe<sup>3+</sup>] = 9.30 × 10<sup>-7</sup> M, [Fe<sup>2+</sup>] = 9.907 × 10<sup>-5</sup> M와 같은 값들이 얻어진다. Table 3에 실린 농도들([Fe<sup>2+</sup>]과 [Fe<sup>3+</sup>])은 이러한 과정들을 통해 구한 값들이다. Fig. 3은 앞에서의 실험결과(Table 2)와 4.00 × 10<sup>-5</sup> M Fe<sup>2+</sup>

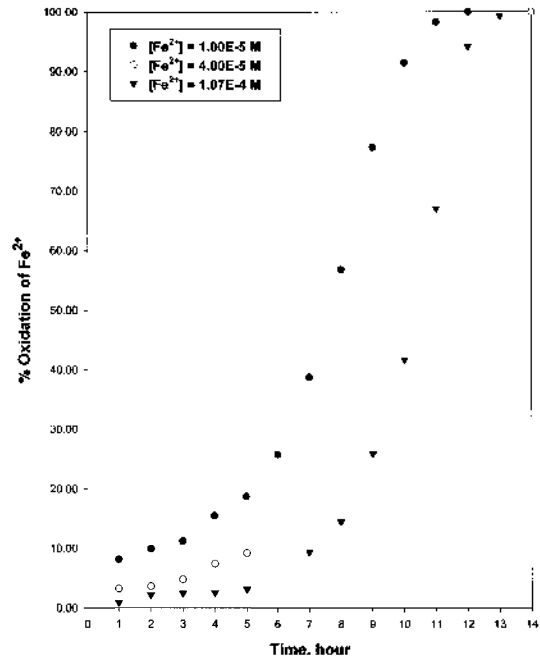


Fig. 3. The Oxidation of Fe<sup>2+</sup> as a Function of Time.

이온 표준용액을 사용한 실험결과를 근거로 시간이 경과함에 따라 다양한 농도의 Fe<sup>2+</sup>이온 표준용액에서 발생하는 Fe<sup>3+</sup>이온의 산화정도를 보여주고 있다. 단, 4.00 × 10<sup>-5</sup> M Fe<sup>2+</sup>이온 표준용액을 사용한 실험의 경우 다른 두 용액들을 사용한 실험결과들을 얻기 전 시간이 경과함에 따라 Fe<sup>2+</sup>이온이 산화되는 경향을 알아보기 위해 개략적으로 수행한 실험결과이며, 따라서 자세한 data를 나타낼 수 없었다. Fig. 3에 따르면 Fe<sup>2+</sup>이온을 함유하는 산성용액(≈0.14 M HNO<sub>3</sub>)을 용매로 사용했을 경우 농도가 붙어 질수록 시간이 경과되면서 Fe<sup>2+</sup>이온의 산화가 상대적으로

로 빨리 진행된다는 사실을 볼 수 있다. 또한,  $Fe^{2+}$ 이온의 산화방지를 위한 별도의 조치를 취하지 않는다면,  $Fe^{2+}$ 이온의 산성 표준용액들은 제조 후 12~14시간이 경과하면서 대부분의  $Fe^{2+}$ 이온이  $Fe^{3+}$ 이온으로 산화됨을 알 수 있다.

## 결 론

산성조건에서  $H_2O_2$ 에 의한  $Fe^{2+}$ 이온의 산화( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ )반응과  $Fe^{3+}$ 이온과  $SCN^-$ 이온이 결합하여 붉은색  $Fe(SCN)_x^{3-x}$ 이온을 형성하는 착화반응을 도입한 흐름주입분석기법을 사용하여  $Fe^{2+}$ 이온과  $Fe^{3+}$ 이온이 공존하는 시료용액 중 각 이온의 정량방법을 개발하였다. 이 분석법은 개별 이온들에 대한 정량단계에 앞서 혼합시료의 전처리( $Fe^{2+}$ 이온의 예비산화 혹은  $Fe^{3+}$ 이온의 예비환원)단계를 거쳐야 하는 기존의 분석법들과는 달리 두 가지 단계들을 동시에 수행할 수 있다는 장점을 가진다. 이 분석법의 측정한계는  $[Fe^{3+}] = 6.00 \times 10^{-7}$  M이었다.  $Fe^{2+}$ 이온을 함유하는 산성용액 ( $\sim 0.14$  M  $HNO_3$ )을 용매로 사용(들)의 안정성에 대한 조사결과  $Fe^{2+}$ 이온의 산화방지를 위한 별도의 조치를 취하지 않는다면, 농도가 줄어들수록 시간이 경과되면서  $Fe^{2+}$ 이온의 산화가 상대적으로 빨리 진행된다는 사실을 볼 수 있다. 또한,

용액의 제조 후 약 12~14시간이 경과하면 대부분의  $Fe^{2+}$ 이온이  $Fe^{3+}$ 이온으로 산화됨을 알 수 있었다.

## 인 용 문 헌

1. Banks, C. V.; Dale, J. M.; Melnick, I. M.; Musgrave, J. R.; Onishi, H.; Shell, H. R. *Treatise of Analytical Chemistry*, Academic Press, Part II, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1962, 247-310.
2. Townsends, A. *Encyclopedia of Analytical Science*, Academic Press, New York, 1995, pp. 2369-2388.
3. Winoto-Morbach, S.; Tehikov, V.; Muller-Ruchholtz, W. *Journal of Clinical Laboratory Analysis*, **1995**, 9(1).
4. Hayashi, H.; Hira, Y.; Tanaka, T.; Hiraide, M. *Bunseki Kagaku*, **2001**, 50(9), 631-634.
5. Moretto, U. P.; Rudello, L. M.; Birriel, D.; Chevalet, E. *J. Electroanalysis*, **2001**, 13(8-9), 661-668.
6. Zenki, M.; Tanaka, S.; Iwadou, Y. *Bunseki Kagaku*, **2001**, 50(5), 329-333.
7. Obata, H. *Analytical Chemistry*, **2001**, 73(11), 2522-2528.
8. Rose, A. L.; Waite, T. D. *Analytical Chemistry*, **2001**, 73(24), 5909-5920.
9. Liu, Z. D.; Hider, R. C. *Medicinal Research Reviews*, **2002**, 22(1), 26-64.
10. Kolthoff, I. M.; Sandell, E. B.; Meehan, E. J.; Bruckenstein, S. *Quantitative Chemical Analysis*, 4th. Ed., The MacMillan Company, New York, 1969.