

DTPA 존재하에서 플라로그래피법에 의한 2가 철, 3가 철 및 전체 철의 정량

孫世哲* · 徐武烈 · 嚴奉允

한국원자력연구소

(1993. 9. 20 접수)

Polarographic Determination of Iron(II), Iron(III) and Total Iron in the Presence of DTPA

Se Chul Sohn*, Moo Yul Suh, and Tae Yoon Eom

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-606, Korea

(Received September 20, 1993)

요 약. 2가 철, 3가 철 및 전체 철의 정량을 pH 4.60의 0.1M 아세트산 완충용액에서 펄스차이 플라로그래피법과 Tast 플라로그래피법으로 수행하였다. DTPA 존재하에서 철 2가 및 3가의 DTPA 착물에 대한 반파전위는 -0.150 V vs. SCE 였으며, 철 2가와 3가의 산화환원과정은 가역적이었다. 철의 농도가 0.2~1.0 mM인 범위에서 환원전류 또는 산화전류와 농도사이에는 좋은 직선관계를 나타내었다. 본 실험에서 Tast 플라로그래피법의 자료를 이용하여 구한 검출한계는 Fe(II)와 Fe(III)에 대하여 각각 0.05 mM과 0.07 mM이었다.

ABSTRACT. The determination of iron(II), iron(III) and total iron was studied by differential-pulse and Tast polarography in 0.1M acetate buffer solution at pH 4.60. Half wave potentials of iron(II)-DTPA and iron(III)-DTPA complexes were -0.150 V vs. SCE reference electrode. In the presence of DTPA the redox process of iron(II) and iron(III) was reversible. Linear calibration plots were obtained for iron(II) and iron(III) concentration of 0.2~1.0 mM. The detection limits of iron(II) and iron(III) by Tast polarographic method were 0.05 mM and 0.07 mM, respectively.

서 론

자연수 중에 포함된 철의 화학적 산화상태 및 조성은 자연수의 특성에 크게 의존하며, Fe(II) 및 Fe(III)의 화학종을 동시에 정량할 때에는 그 농도에 변화를 주지 않는 분석조건을 선택해야 한다. 자연수 중에 포함된 미량의 철 정량은 자연수의 산화환원 특성을 예측할 수 있는 중요한 자료를 제공하며, 원자로 냉각계통 수중에 포함된 철의 정량은 냉각계통의 상태를 점검하는 자료를 제공하는 등 여러 면에서 미량의 철 정량은 중요성이 있다. 미량의 철 정량에는 전기화학적 방법¹⁻⁴, 분광학적 방법⁵⁻⁷, 크로마토그래피법⁸ 등 여러가지 방법이 이용되고 있으나, 전기화학적 방법이 간단하면서도 정확하게 2가 철이온(Fe(II)) 및 3가 철이온(Fe(III))을 구분하여

정량할 수 있어 많이 이용되고 있다. 전기화학적 분석법 중에 플라로그래피법을 이용하여 철을 정량할 경우, 수용액 중에서 Fe(III)의 표준환원전위는 수은의 표준환원전위보다도 양의 값을 나타내므로 Fe(III)의 정량이 어렵다. 또한 Fe(II)는 -1.3 volt 부근에서 금속으로 환원되나, 산성 용액하에서의 Fe(II) 환원되는 수소의 환원파에 의한 방해물 받으므로 정량이 용이하지 않다. 이러한 난점들을 해결하기 위해서는 착화제를 사용하는 등 매질의 상태에 변화를 주는 조건을 선택해야만 정량이 가능하다. 이때 사용되는 착화제로는 tartrate⁴, pyrophosphate¹ 등이 있으며, 이들이 포함된 약산성 용액 중에서 Fe(II) 및 Fe(III)를 정량한 연구들이 보고된 바 있다. 금속이온들의 미량 정량에 많이 이용되고 있는 벅김

전압전류법(Stripping Voltammetry)¹⁰ 역시 수은에 대한 철의 용해도가 낮기 때문에 이 방법에 의한 정량이 용이하지 않다. 이와 같은 벗김전압전류법에서의 문제점도 착화제를 사용하면 해결할 수 있으며, Torrance¹¹, Wang¹², Zhao¹³ 및 Moreira¹⁴ 등의 연구 결과가 그 예이다. 최근에 Visalakshi 등은 EDTA를 착화제로 사용한 직류 플라로그래피법으로 Fe(II) 및 Fe(III) 성분을 동시에 정량한 바 있으며, 용액내에 포함된 철의 농도가 0~1.0 mM인 범위에서 철의 농도와 착물의 환원 또는 산화전류 사이에 좋은 직선관계가 성립한다고 설명하였다. 또한 Bond 등¹⁵도 0.1M EDTA-0.1M citrate가 포함된 용액 중에서 플라로그래피법으로 Fe(II) 및 Fe(III)를 동시에 정량한 바 있으며, 30~100 mg/l 농도범위의 철 정량이 가능하다고 보고하였다.

본 실험에서는 pH 4.60의 0.1M KNO₃-0.1M 아세트산 완충용액에서 EDTA보다도 철 2가 및 3가 이온과 더욱 안정한 착물을 형성(안정도 상수: Fe(II)-EDTA=14.3, Fe(III)-EDTA=24.2 Fe(II)-DTPA=15.97, Fe(III)-DTPA=27.5)하는 것으로 알려진^{16,17} DTPA(diethylenetriaminepentaacetic acid)를 착화제로 사용하여 Tast 플라로그래피법과 펄스차이 플라로그래피법으로 Fe(II), Fe(III) 및 전체 철의 정량에 대한 연구를 수행하였으며, 방법의 적용범위 및 검출한계 등에 관하여 검토하였다.

실 험

시 약. 모든 실험에 사용한 물은 Milli-Q 장치(Millipore Co., Bedford, USA)를 통과한 탈이온수(저항치=18 MΩcm)를 사용하였다. 0.01M 표준 Fe(II) 저장용액은 일정량의 ammonium iron(II) sulfate(Fisher, A.C.S.)를 0.06M 황산용액에 녹여 만들었다. 0.01M 표준 Fe(III) 저장용액은 일정량의 ammonium iron(III) sulfate(Fisher, A.C.S.)를 0.10M 질산용액에 녹여 만들었다. 0.2M DTPA 저장용액은 일정량의 DTPA(Aldrich, 98%)를 수산화나트륨용액에 녹여 사용하였다. 지지 전해질로 사용한 질산칼륨 용액은 일정량의 질산칼륨(Merck, pro analysi)을 탈이온수에 녹여 1M 저장용액으로 만들어 사용하였다. 실험에 사용한 0.1M 아세트산 완충용액은 0.1

M 아세트산(Merck, GR)과 0.1M 아세트산나트륨(Merck, pro analysi)으로 만들었으며, 두 용액의 양을 조절하여 완충용액의 pH를 맞추었다.

기 기. Tast 플라로그래피와 펄스차이 플라로그래피는 Tacussel PRG 5 플라로그래피 장치(Solea Tacussel Co., Lyon, France)와 Tacussel EPL-1B 기록기를 이용하여 얻었다. 본 실험에 이용한 작업전극은 적하수은전극(DME)이었으며, 백금전극, 포화 카로멜전극(SCE), 적하수은전극을 장치한 Tacussel CPR-3B 플라로그래피 반응장치를 이용하여 실험하였다. 용액의 pH는 Tacussel MINISIS 6000을 이용하여 측정하였다.

실험방법. 반응용기에 1M 질산칼륨용액 2ml를 취한 후 0.2M DTPA 용액 1ml를 가하고 0.1M 아세트산 완충용액으로 20 ml되게 맞춘다. 용액내에 존재하는 산소에 의해 Fe(II)가 Fe(III)로 산화되는 것을 방지하기 위해 용액에 아르곤 기체를 12분 동안 통과시킨 후 일정량의 철 표준용액을 가하였다. 3분간 더 아르곤 기체를 통과시킨 다음 0 volt(vs. SCE)에서 시작하여 음의 전위 방향으로 주사하여 원하는 플라로그래피를 얻었다. 본 실험에 이용한 DME의 특성은 열린회로의 0.1M 질산칼륨용액에서 수은주의 높이가 65 cm일 때 $m=1.40$ mg/sec, $t=6.02$ sec이었다. 그외 본 실험에서의 측정 조건은 수은주 높이=65 cm, 주사속도=4 mV/s, drop time=2 sec, pulse height=20 mV이었으며 실험온도는 25°C이었다.

결과 및 고찰

용액의 pH 변화에 따른 Fe(III)-DTPA 착물의 환원에 대한 펄스차이 플라로그래피와 Tast 플라로그래피의 피크전위(E_p), 피크전류(i_p), 반과전위($E_{1/2}$) 및 확산전류(i_d)값을 Table 1에 요약하였다. 0.1M 아세트산 완충용액의 pH 범위내에서 Fe(III)-DTPA 착물의 환원과에 대한 피크전위와 반과전위는 용액의 pH가 4.8 이하인 경우에는 pH가 증가할수록 점차 음의 방향으로 이동하나 4.8 이상에서는 변화가 없음을 나타냈다. 환원전위가 음의 방향으로 이동하는 범위에서는 용액의 pH가 증가할수록 Fe(III)-DTPA 착물의 안정성이 증가한다는 것을 의미한다. 피크전

Table 1. Differential-pulse and Tast polarographic parameters of the Fe(III)-DTPA complex as the change of pH^a

pH	$-E_p$ (mV)	i_p (μ A)	$-E_{1/2}$ (mV)	i_d (μ A)
3.98	120	0.80	122	0.90
4.20	130	0.75	138	0.80
4.58	150	0.75	160	0.75
4.80	161	0.74	173	0.71
4.95	162	0.73	174	0.65
5.09	162	0.69	178	0.65

^a[DTPA]=10 mM, [Fe(III)]=0.2 mM.

류와 확산전류는 용액의 pH가 증가할수록 약간씩 감소함을 나타냈으며, 이는 용액의 pH가 증가할수록 Fe(III) 이온에 대한 가수분해 때문에 상대적으로 Fe(III)-DTPA 착물에 대한 환원전류는 그만큼 감소되는 것으로 생각된다. 한편 수은주 높이에 대한 펄스차이 플라로그래피의 피크전류 의존성은, 수은주 높이의 제곱근($h^{1/2}$)과 피크전류(i_p) 사이에는 기울기가 0.27 μ A/mM인 좋은 직선관계($r=0.9995$)를 나타냈으며, 이는 Fe(III)-DTPA 환원반응이 확산 지배적인 과정으로 진행됨을 의미한다.

Fig. 1의 A는 Fe(III)-DTPA 착물의 환원반응에서 Fe(III)의 농도가 0.4 mM인 경우의 펄스차이 플라로그래피(a)와 Tast 플라로그래피(b)를 나타낸 것이며, Table 2에는 Fe(III)의 농도를 변화시키면서 얻은 Fe(III)-DTPA 착물의 환원파에 대한 피크전위, 반파전위, 피크전류 및 확산전류값을 요약하였다. DTPA가 포함된 용액 중에서 Fe(III)의 펄스차이 플라로그래피와 Tast 플라로그래피가 나타내는 전류는 $\text{Fe(III)} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe(II)}$ 로 환원되는 환원전류에 해당함을 Fig. 1의 (b)에서 알 수 있다. 또한 Table 2에서는 Fe(III)의 농도가 증가할수록 환원전류의 크기도 증가하고 있음을 알 수 있으며, Fe(III)의 농도와 환원전류사이에는 좋은 직선관계를 보여주고 있다. 펄스차이 플라로그래피의 자료를 이용한 경우 직선관계식의 기울기는 4.02 μ A/mM, 절편은 -0.04 μ A, 그리고 직선성(r)은 0.9997이었으며, Tast 플라로그래피의 경우 기울기는 4.65 μ A/mM, 절편은 -0.21 μ A, 직선성(r)은 0.9997이었다. Fe(III)-DTPA 착물의 환원전위는 $-E_p=149 \pm 1$, 및 $-E_{1/2}=153 \pm 2$ 로 Fe(III)의 농도

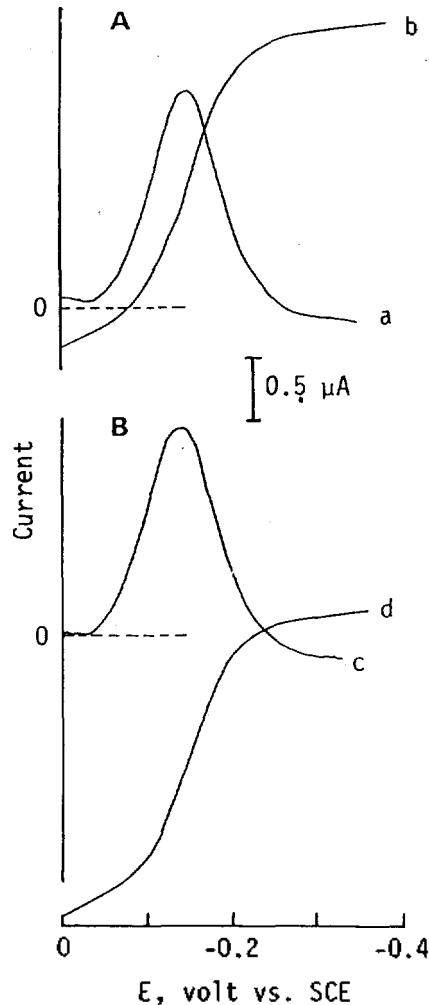


Fig. 1. Differential-pulse (a, c) and Tast (b, d) polarograms of Fe(III)-DTPA (A) and Fe(II)-DTPA(B) complexes in 0.1 M acetate buffer solution. [DTPA]=10 mM; [Fe(III)]=[Fe(II)]=0.4 mM; pH=4.60.

Table 2. Differential-pulse and Tast polarographic parameters of the Fe(III)-DTPA complex in 0.1 M acetate buffer solution^a

[Fe(III)] mM	$-E_p$ (mV)	i_p (μ A)	$-E_{1/2}$ (mV)	i_d (μ A)
0.2	150	0.74	156	0.69
0.4	150	1.58	154	1.68
0.6	148	2.40	152	2.60
0.8	148	3.20	152	3.45
1.0	148	3.95	152	4.45

^a[DTPA]=10 mM, pH=4.60.

Table 3. Differential-pulse and Tast polarographic parameters of the Fe(III)-DTPA complex in 0.1 M acetate buffer solution^a

[Fe(II)] mM	$-E_p$ (mV)	i_p (μ A)	$-E_{1/2}$ (mV)	i_d (μ A)
0.2	144	0.75	154	0.75
0.4	140	1.60	150	1.60
0.6	140	2.25	152	2.35
0.8	140	3.05	150	3.25
1.0	139	3.85	150	4.10

^a[DTPA] = 10 mM, pH = 4.60.

가 변하여도 착물의 환원전위는 거의 일정함을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 본 실험의 Fe(III) 농도 범위내에서는 형성된 착물의 형태가 Fe(III)의 농도에 무관하게 크게 변화되지 않음을 의미한다.

한편, Fe(II)-DTPA 착물에서 Fe(II) 농도가 0.4 mM인 경우의 펄스차이 플라로그래프(c)과 Tast 플라로그래프(d)을 Fig. 1의 B에 나타냈다. DTPA가 포함된 용액에서 Fe(II)의 Tast 플라로그래프와 펄스차이 플라로그래프의 전류는 $\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)} + e^-$ 에 해당하는 산화전류를 Fig. 1의 (d)에서 알 수 있다. Table 3에는 Fe(II)의 농도 변화에 따른 Fe(II)-DTPA 착물의 산화파에 대한 피크전위, 반파전위, 피크전류 및 확산전류 값들을 요약하였다. Fe(II)-DTPA 착물에 대한 산화파의 피크전위 및 반파전위는 각각 $-E_p = 141 \pm 1$ 과 $-E_{1/2} = 151 \pm 1$ 로 Fe(II)의 농도에 상관없이 일정함을 나타냈으며, 이 결과는 Fe(III)의 경우에서와 마찬가지로 본 실험의 Fe(II) 농도 범위에서는 Fe(II)의 농도가 증가하여도 Fe(II)-DTPA 착물의 형태에는 변화가 없음을 말해준다. Fe(II)-DTPA 착물의 산화전류도 Fe(II)의 농도가 증가할수록 비례적으로 증가하여 이들 사이에 좋은 직선관계를 나타냈다. 이들 직선관계식은 펄스차이 플라로그래프의 자료를 이용한 경우에 기울기는 $3.83 \mu\text{A}/\text{mM}$, 절편은 $0.05 \mu\text{A}$ 이었으며, 직선성(r)은 0.9993이었다. Tast 플라로그래프의 경우 직선관계식의 기울기는 $4.18 \mu\text{A}/\text{mM}$, 절편은 $-0.10 \mu\text{A}$, 그리고 직선성(r)은 0.9997이었다.

Table 2와 3에서 Fe(III)-DTPA 착물의 환원과 Fe(II)-DTPA 착물의 산화에 대한 반파전위가 서로 동일하다는 것은 본 반응의 산화환원과정의 가역적

Table 4. Differential-pulse peak potential and current of Fe(II)-DTPA and Fe(III)-DTPA complex as the change of DTPA concentration^a

[DTPA] mM	Fe(II)-DTPA		Fe(III)-DTPA	
	$-E_p$ (mV)	i_p (μ A)	$-E_p$ (mV)	i_p (μ A)
5	143	1.55	144	1.63
10	148	1.57	147	1.65
15	148	1.60	150	1.60
20	150	1.60	150	1.60

^a[Fe(III)] = [Fe(II)] = 0.4 mM, pH = 4.60.

이라는 의미이며^{2,15,18}, 이는 곧 펄스차이 플라로그래프에 의해서는 철의 두 산화상태를 구별할 수 없다는 것을 말해준다. 따라서 착화제로 DTPA를 사용한 펄스차이 플라로그래피법으로는 전체 철의 정량은 가능하지만, 전극반응이 가역적일 때에는 실험결과에 대한 산화적 특성과 환원적 특성의 구별이 불가능하므로 Fe(II)와 Fe(III)의 분리 정량에 이 방법을 사용할 수 없음을 말해준다. 그러나 Tast 플라로그래피법을 이용할 경우에는 Fe(II)와 Fe(III)의 산화 및 환원 전류를 구분할 수 있으므로 이들 이온에 대한 분리 정량이 가능하다는 것을 알 수 있다.

Table 4에는 DTPA의 농도 변화에 따른 Fe(III)-DTPA 및 Fe(II)-DTPA 착물의 펄스차이 플라로그래프에 대한 피크전위 및 피크전류값을 요약하였다. 본 실험의 DTPA 농도 범위에서는 DTPA의 농도에 관계없이 착물의 피크전위 및 피크전류의 크기가 거의 일정하였으며, 이는 본 실험조건에서 DTPA의 농도가 증가하여도 실제 착물의 형태에는 변화가 없음을 의미한다.

본 실험에서는 Fe(II) 및 Fe(III)가 혼합된 형태의 표준용액에 대한 플라로그래프에 대해서도 검토하였다. Fig. 2에는 Fe(II)Fe(III)-DTPA계에서 Fe(II)와 Fe(III)의 농도를 동시에 변화시켰을 때 얻은 펄스차이 플라로그래프와 Tast 플라로그래프를 나타냈으며, Table 5에는 Fig. 2에서 구한 피크전위, 반파전위, 피크전류 및 환원전류값들을 요약하였다. 이때 Fe(II)와 Fe(III)의 농도는 Fe(II) 농도를 0.4 mM로 고정하고 Fe(III) 농도를 변화시킨 경우와 Fe(III) 및 Fe(II) 농도를 같은 농도로 변화시킨 조건하에서 실험하였다. Tast 플라로그래프의 전류 크기는 Fe(II), Fe

(III) 및 total 철에 대한 전류값으로 나누어 나타냈다. Table 5는 전체 철의 농도 중에 Fe(II)와 Fe(III)가 차지하는 농도를 서로 변화시켜도 펄스차이 플라로그래프의 피크전위는 -140 mV로 변화가 없이 일정함을 보여주고 있으며, Tast 플라로그래프의 반파전

위는 전체 철의 농도가 증가할수록 약간 감소하는 경향은 있으나 ± 2 mV 범위내의 반파전위를 보여 주고 있다. 그러나 철의 농도에 대한 전류 크기의 의존성은 전체 철의 농도가 증가할수록 전류도 그에 비례하여 증가하는 경향을 보이고 있다. Fe(II)-Fe(III)-DTPA계의 피크전류 또는 확산전류 대 전체 철 또는 Fe(III) 농도사이의 관계로부터 구한 기울기, 절편 및 직선성의 값을 Table 6에 요약하였다. Fe(III)의 농도와 피크전류 및 확산전류 사이의 관계에서 직선의 기울기는 용액내에 Fe(II)가 공존하는 경우가 공존하지 않는 경우보다 작음을 Table 6에서 알 수 있으며, 전체 철 농도와 전류사이에서도 역시 좋은 직선관계가 있음을 보여주고 있다. Table 6의 전체 철에 대한 전류값이 타당한 결과인가를 알아보기 위해, Table 2와 3의 자료를 이용하여 전체 철에서 Fe(II)와 Fe(III)가 차지하는 농도에 해당하는 전류값을 각각 계산하여 합하고 이것을 Table 5의 자료와 비교 검토하였다. Table 2와 3에서 구한 전체 철에

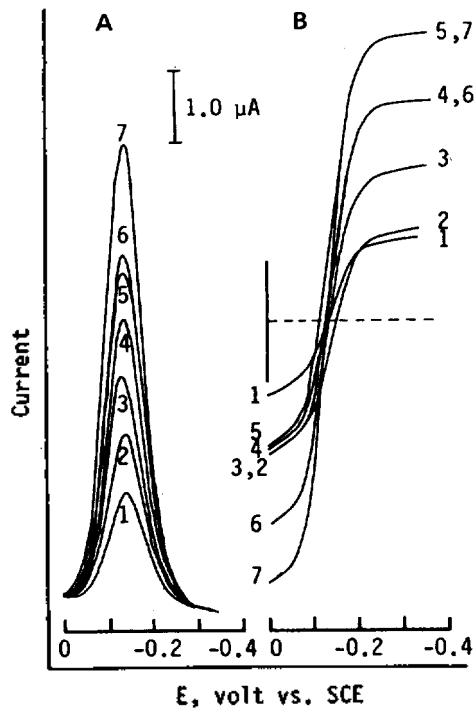


Fig. 2. Differential-pulse (A) and Tast (B) polarograms of Fe(II)-Fe(III)-DTPA systems in 0.1 M acetate buffer solution. [DTPA]=10 mM; [Fe(II)]=0.2 mM (1), 0.4 mM (2~5), 0.6 mM (6), 0.8 mM (7); [Fe(III)]=0.2 mM (1, 2), 0.4 mM (3), 0.6 mM (4, 6), 0.8 mM (5, 7); pH=4.60

Table 6. Results of linear regression between peak current and iron concentration

Parameter	Intercept (µA)	Slope (µA/mM)	Corre. coef. (r)
i_p vs. [Fe(III)] ^a	1.53	3.80	0.9999
i_d vs. [Fe(III)] ^a	1.63	4.24	0.9999
$i_{d, Fe(II)}$ vs. [Fe(III)] ^a	0.24	4.40	0.9988
i_p vs. [Fe(III)] ^b	-0.04	4.02	0.9997
i_d vs. [Fe(III)] ^b	-0.21	4.65	0.9997
i_p vs. [Fe(total)]	-0.06	3.96	0.9996
i_d vs. [Fe(total)]	-0.31	4.55	0.9993

^a[Fe(II)]=0.4 mM, ^b[Fe(II)]=0.

Table 5. Differential-pulse and Tast polarographic parameters of the Fe(II)-Fe(III)-DTPA system in 0.1 M acetate buffer solution^a

[Fe(II)] (mM)	[Fe(III)] (mM)	-E _p (mV)	i _p (µA)	-E _{1/2} (mV)	i _{d, Fe(II)} (µA)	i _{d, Fe(III)} (µA)	i _{d, total} (µA)
0.2	0.2	140	1.53	150	0.55	0.95	1.50
0.4	0.2	140	2.33	150	1.35	1.13	2.48
0.4	0.4	140	3.10	148	1.35	1.97	3.32
0.4	0.6	140	3.88	148	1.30	2.90	4.20
0.4	0.8	138	4.60	146	1.26	3.75	5.01
0.6	0.6	140	4.75	146	2.28	2.91	5.19
0.8	0.8	140	6.30	146	3.15	3.85	7.00

^a[DTPA]=10 mM, pH=4.60.

대한 피크전류와 확산전류의 계산치와 Table 5의 i_p 와 $i_{d, total}$ 사이에는 펄스차이 플라로그래프의 자료를 사용한 경우 기울기는 1.00, 절편은 0.04, 직선성은 0.9978인 직선관계를 나타냈으며, Tast 플라로그래프의 자료를 사용한 경우 기울기는 1.03, 절편은 -0.01, 직선성은 0.9977이었다. 이와 같이 기울기가 1.0에 해당한다는 결과는 본 실험의 전체 철 농도 범위내에서는 용액내에 존재하는 철의 조성이 어떠한 펄스차이 플라로그래피법이나 Tast 플라로그래피법이 전체 철의 정량시 타당한 결과를 줄 수 있음을 의미한다. Fe(II)-Fe(III)-DTPA계의 확산전류를 Fe(II)와 Fe(III)에 해당하는 확산전류로 나누어 나타낸 $i_{d, Fe(II)}$ 와 $i_{d, Fe(III)}$ 를 살펴보면, Table 5의 $i_{d, Fe(II)}$ 는 Table 3의 그 농도에 해당하는 i_d 보다 전체적으로 작게 나타났으며, $i_{d, Fe(III)}$ 는 Table 2의 i_d 보다 전체적으로 크게 나타났다. 이는 Fe(II)-DTPA의 확산전류를 계산할 때 생긴 감소분만큼이 Fe(III)-DTPA의 확산전류에 포함되어 나타난 것으로 생각된다.

한편 Fe(III)-DTPA 및 Fe(II)-DTPA계에 미치는 용액내의 아세트산 이온의 영향을 알아보기 위해, pH 4.60인 0.1M 아세트산 용액에 Fe(II)와 Fe(III)를 0.4 mM씩 가한 시료에 대한 펄스차이 플라로그래프를 검토하였다. 그 결과 0 ~ -400 mV 사이에서 이들에 대한 어떤 피크도 나타나지 않았으며, 이 용액에 DTPA를 가하면 -0.150 volt 부근에서 철의 DTPA 착물에 해당하는 피크가 나타났다. 따라서 용액내의 아세트산 이온은 -0.150 volt 부근에서 나타나는 Fe(III)-DTPA 및 Fe(II)-DTPA 착물의 산화 또는 환원피크에 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 또한 Fe(II)와 Fe(III)는 아세트산과는 안정도상수($Fe(II)$ -acetate = 1.82; $Fe(III)$ -acetate = 3.2(β_1), 6.5(β_2), 8.3(β_3))가 낮은 착물을 형성하며¹⁹ 따라서 이들은 이미 형성된 안정도가 큰 Fe(II) 또는 Fe(III)의 DTPA 착물에는 형성을 주지 않을 것으로 생각된다. Fig. 3에는 Table 2와 3에 나타낸 2가 철 및 3가 철의 농도에 따른 Tast 플라로그래프의 확산전류 의존성을 도시하였다. 직선의 관계식은 앞서 밝힌 바와 같이 Fe(II)-DTPA의 경우 기울기가 4.18 $\mu A/mM$, 절편은 -0.10 μA 이었으며, Fe(III)-DTPA의 경우는 기울기가 4.65 $\mu A/mM$, 절편은 -0.21 μA 이었다. Tast 플라로그래피법의 결과로부터 구한 Fe(II) 및 Fe(III)의

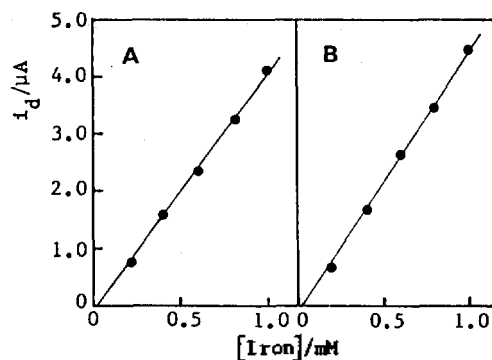


Fig. 3. Dependence of diffusion current of Fe(II)-DTPA (A) and Fe(III)-DTPA (B) complex on iron concentration. [DTPA] = 10 mM, pH = 4.60.

검출한계는 앞서의 직선관계식을 이용하여 $3S_{y/x}$ 로 계산하였을 경우²⁰ 각각 0.05 mM과 0.07 mM이었다.

인 용 문 헌

1. E. P. Parry and D. P. Anderson, *Anal. Chem.*, **45**, 458 (1973).
2. M. E. Beyer, A. M. Bond, and R. J. W. McLaughlin, *Anal. Chem.*, **47**, 479 (1973).
3. G. Visalakshi, S. V. Narasimhan, and K. S. Venkateswarlu, *Anal. Chim. Acta*, **212**, 335 (1988).
4. C. D. Kennedy, *Analyst*, **115**, 1067 (1990).
5. S. Abe, T. Saito, and M. Suda, *Anal. Chim. Acta*, **181**, 203 (1986).
6. G. F. Smith, W. M. McCurdy, and H. Diehl, *Analyst*, **77**, 418 (1952).
7. A. T. Senior and J. D. Glennon, *Anal. Chim. Acta*, **196**, 333 (1987).
8. M. Connor, T. O'sha, and M. R. Smyth, *Anal. Chim. Acta*, **224**, 65 (1989).
9. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography", Vol. 2, Interscience, New York, U.S.A., 1990.
10. F. Vydra, K. Stulik, and E. Julakova, "Electrochemical Stripping Analysis", p. 255, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1976.
11. K. Torrance and C. Gatford, *Analyst*, **111**, 369 (1986).
12. J. Wang and J. Mahmoud, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **327**, 789 (1987).
13. J. Zhao and W. Jin, *J. Electroanal. Chem.*, **267**, 271 (1989).

14. J. Moreira and A. G. Fogg, *Analyst*, **115**, 1565 (1990).
15. A. M. Bond, B. V. Pfund, and O. M. G. Newman, *Anal. Chem. Acta*, **277**, 145 (1993).
16. R. Pribil, "Analytical Application of EDTA and Related Compounds", Pergamon Press, Oxford, U.S.A., 1972.
17. G. Anderegg, P. Nägeli, F. Müller, and G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 827 (1959).
18. A. M. Bond, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, U.S.A., 1980.
19. L. G. Sillen and A. E. Martell, *Chem. Soc., Spec. Pub.*, **25** (1975)
20. J. C. Miller and J. N. Miller, "Statistics for Analytical Chemistry", Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1988.