

## 화학발광법을 이용한 Fe(II) 이온과 Fe(III) 이온의 정량

李相學\* · 南明植

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(2002. 8. 6 접수)

### Determination of Fe(II) ion and Fe(III) ion by Chemiluminescence Method

Sang Hak Lee\* and Myeong Sik Nam

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received August 6, 2002)

**요 약.** 중지흐름분석법을 이용하여 화학발광법으로 수용액 중의 Fe(II)와 Fe(III)을 분리 정량하는 방법에 대하여 연구하였다. 이 방법은 lucigenin과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 혼합용액에 Fe(III) 이온을 첨가하였을 때 화학발광의 세기가 증가하는 것을 기초로 하였다. KOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 Fe(II)의 가리움제로 이용한 citric acid의 농도와 시료의 주입속도가 화학발광의 세기에 미치는 영향을 조사하였다. 전체 철의 정량을 위하여 구한 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [KOH] 및 흐름속도의 최적조건은 각각 4.0 M, 2.0 M 및 3.5 mL/min 이었고, 이러한 최적조건 하에서 얻은 검정곡선에서 직선성이 성립하는 범위는 1.0 · 10<sup>-6</sup> M에서 1.0 · 10<sup>-1</sup> M 이었고, 상관계수는 0.996, 검출한계는 1.0 · 10<sup>-7</sup> M이었다. Fe(III) 이온의 정량을 위하여 구한 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [KOH], [citric acid] 및 흐름속도의 최적조건은 각각 4.0 M, 2.0 M, 0.01 M 및 3.5 mL/min 이었고, 이러한 최적조건 하에서 얻은 검정곡선에서 직선성이 성립하는 범위는 1.0 · 10<sup>-6</sup> M에서 1.0 · 10<sup>-1</sup> M 이었고, 상관계수는 0.997, 검출한계는 5.0 · 10<sup>-7</sup> M이었다.

**주제어:** 화학발광법, Fe(II) 정량, Fe(III) 정량

**ABSTRACT.** A method to determine Fe(II) and Fe(III) ion in aqueous solution by chemiluminescence method using a stopped flow system has been studied. The method is based on the increased chemiluminescence intensity with the addition of Fe(III) ion to a solution of lucigenin and hydrogen peroxide. The effects of KOH concentration, flow rate of reagents, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and citric acid concentration used for the masking of Fe(II) ion on the chemiluminescence intensity have been investigated. The calibration curve for total Fe was linear over the range from 1.0 · 10<sup>-6</sup> M to 1.0 · 10<sup>-1</sup> M, coefficient of correlation was 0.996 and the detection limit was 1.0 · 10<sup>-7</sup> M under the optimal experimental conditions of 4.0 M, 2.0 M, 3.5 mL/min for the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KOH and flow rate of reagents, respectively. The calibration curve for Fe(III) was linear over the range from 1.0 · 10<sup>-6</sup> M to 1.0 · 10<sup>-1</sup> M, the coefficient of correlation was 0.997 and the detection limit was 5.0 · 10<sup>-7</sup> M under the optimal experimental conditions.

**Keywords:** Chemiluminescence, Determination of Fe(II), Determination of Fe(III)

## 서 론

철은 생체 내에서 산소운반 및 전자전달 과정에 관여하는 단백질들에 들어 있으며, 이러한 단백질들은 주로

hem 구조를 이루고 있다.<sup>1</sup> 예를 들면 산소가 포함되어 있지 않은 deoxyhemoglobin에는 low-spin Fe(II) 상태로 존재하며, 산소가 포함되어 있는 hemoglobin에는 high-spin Fe(II) 상태로 존재한다. 이러한 hem 구조는

인간의 생체내의 myoglobin과 glucose의 산화 대사의 중간체인 cytochrom에도 포함되어 있다.<sup>2</sup> Hcm 구조 속 이외에 생체 내에서는 non-hem iron protein(NHIP) 형태로도 존재한다. NHIP의 예로는 iron-sulphur 단백질이 전자전달에 관여하는 것을 들 수 있다. 성장기의 어린이들이 빈혈현상이 많은데 이러한 빈혈은 위장장애, 신진대사의 산성화로 인하여 쇼크 상태에 빠지기도 하고, 간에 염증이 생기기도 한다. 이러한 과정에 이르면 간의 손상, 혈액응고 장애 및 신장 장애 등이 나타나게 된다.<sup>3,5</sup>

철의 정량분석에 많이 사용된 방법에는 분광광도법(spectrophotometry),<sup>6,7</sup> 원자흡수 분광법(atomic absorption spectrometry, AAS),<sup>8</sup> 유도결합 플라즈마 원자방출 분광법(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES),<sup>9-12</sup> 중성자 방사화 분석법(neutron activation analysis, NAA),<sup>13-15</sup> 유도결합 플라즈마 질량분석법(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)<sup>16-19</sup> 및 화학발광법<sup>20-22</sup> 등이 있다. 분광광도법은 감도가 낮아서 검출한계가 높다는 단점 때문에 미량 철의 분리 정량에 부적합하다. 원자분광법인 AAS, ICP-AES, NAA 및 ICP-MS는 검출한계가 낮다는 장점을 가진다. 하지만 Fe(II)와 Fe(III)를 선택적으로 분리하여 정량하기 위해서는 복잡한 전처리 과정을 거쳐야만 하기 때문에 분석시간이 많이 길고, 분석비용이 많이 드는 단점이 있다. 화학발광법은 화학발광을 일으키는 화학종의 수가 적기 때문에 비교적 제한된 화학종에만 이용되고 있지만,<sup>23</sup> 이 방법은 여러 가지 장점을 가지고 있다. 분석과정이 단순하며, 특히 광원을 이용하지 않고 들뜨는 데 필요한 에너지를 화학반응을 통해 얻으므로 신호 대 잡음비(S/N ratio)가 작아서 검출한계가 낮다.<sup>24,25</sup> 화학발광법을 이용하면 산화수가 다른 금속이온이 화학발광 반응에서 촉매로 작용하는 정도가 다르기 때문에 이들 이온을 선택적으로 정량할 수 있다.<sup>26</sup>

본 연구에서는 자동흐름분석법을 이용하여 lucigenin과 과산화수소에 의한 화학발광을 이용하여 Fe(II) 이온과 Fe(III) 이온을 분리 정량하는 방법에 대하여 조사하였다. Fe(II) 이온 용액에 0.01 M의 과산화수소를 첨가하여 Fe(II) 이온을 Fe(III) 이온으로 산화시킨 후에 생성된 Fe(III) 이온의 농도에 따른 화학발광의 세기가 증가하는 정도를 측정하여 전체 철을 정량하였고, Fe(III) 이온의 정량은 수용액 중에 같이 들어있는 Fe(II) 이온을 citric acid로 가린 후에 Fe(III) 이온의 농도에 따른

화학발광 세기의 증가하는 정도를 측정하여 Fe(III) 이온을 정량하였다. 시료용액에 주입되는 KOH의 농도, 과산화수소의 농도 및 자동흐름 주입장치에서 주입되는 시약들의 흐름속도가 화학발광에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 분석 최적조건에서 화학발광법으로 Fe(II) 이온과 Fe(III) 이온을 정량 할 때의 검정곡선을 얻었으며 검출한계를 구하였다.

## 실 험

시약, 화학발광 시약으로는  $1.0 \times 10^{-4}$  M Bis-N-methylacridium nitrate(lucigenin, guaranteed reagent, Aldrich, USA) 저장용액을 제조한 후에 불려서 사용하였다. 화학발광 반응이 일어날 때 pH를 조절하기 위하여 KOH(Duksan Pure Chemical Co. Ltd) 수용액을 사용하였다. 가리움제로는 citric acid(first grade, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.)를, 산화제로는  $H_2O_2$ (guaranteed reagent, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)를 사용하였고, Fe(II) 저장용액은  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$ (first grade, Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan)을 사용하여 제조하였으며, Fe(III) 저장용액은  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 24H_2O$ (special grade, Wako Pure Chemical Industries Ltd., Japan)을 사용하여 제조하였다. 본 실험에서 사용한 다른 시약들은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 모든 용액의 제조는 Millipore사(Bedford, MA, USA)의 Milli-Q water system으로 얻은 탈이온수를 사용하였으며, 표준용액은 실험 직전에 적당한 농도로 묽혀서 사용하였다.

기기, 본 실험에서 사용한 화학발광 장치와 자동흐름 분석장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에서 사용한 두 개의 연동펌프 중 주입용 연

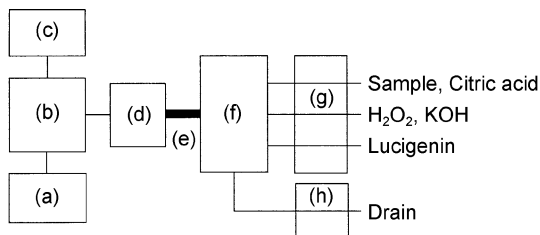


Fig. 1. Schematic diagram of the flow system for chemiluminescence: (a) personal computer, (b) PMT, (c) power supply, (d) monochromator, (e) fiber optic bundle, (f) cell compartment, (g) and (h) peristaltic pump.

동펌프(Ismatec, Model 404, Switzerland)는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KOH 및 lucigenin 및 시료용 흐름셀에 자동으로 운반하는 데에 이용하였고, 배출용 연동펌프(MS-4 Reglo/6-100, Switzerland)는 흐름셀에서 측정이 마친 용액과 세척용액의 배출에 이용하였다. 주입용 연동펌프를 이용하여 4개의 주입관에 시료와 화학발광을 위한 3가지 시약을 각각 0.9 mL 씩 취한 후에 이들을 흐름속도로 3.5 mL/min(22 rpm)의 흐름속도로 1분 40 초 동안 연동펌프의 작동하여 흐름셀에 주입하였다. 흐름셀의 용량이 4 mL 이고, 이러한 방법으로 주입하였을 때 주입되는 용액의 전체 부피는 3.6 mL 이었다. 주입이 완료되면, 일정시간동안 주입용 연동펌프와 배출용 연동펌프를 정지한 상태에서 방출되는 화학발광을 광선유다발(Orion, Model 77800, USA)을 통하여 단색화장치를 거치도록 하였으며, 화학발광 세기의 측정하기 위하여 photomultiplier tube(PMT, Hamamatsu, Model R928, USA)를 사용하였다. PMT의 전압은 800 V로 고정하였다. 측정이 끝나면 시료의 측정을 위한 방법과 같은 방법으로 4 개의 주입관에 달기한 탈이온수를 취하여 주입하여 세척하였다.

**실험방법.** 본 실험에서 사용한 용액은 다음과 같이 제조하였다. Fe(II) 이온 용액은 만능 측지 Fe(III) 이온과 혼합하여 혼합용액을 제조하였고, 전체 철을 정량할 경우에는 혼합용액을 제조한 즉시 Fe(II) 이온을 Fe(III) 이온으로 산화시켰다. Fe(III) 이온을 정량하는 경우에는 혼합용액을 제조할 때에 citric acid를 첨가하였다. 6.0 M의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액과 KOH 용액은 실험 직전에 탈이온수로 제조하였고, 이 용액을 적당량 취하여 실험 직전에 KOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 혼합용액을 탈이온수로 적절히 묽힌 후에 혼합하여 사용하였다. 흐름셀에 연동펌프를 이용하여 22 rpm 속도로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-KOH 혼합용액 및 1.0×10<sup>-5</sup> M lucigenin 용액을 도입하고, 시료용액을 일정 시간 간격으로 각 3회씩 주입하였다. 흐름셀에서 발생하는 화학발광은 473 nm로 고정된 단색화장치를 통과시킨 후 측정하였다. 검출한계를 구할 때의 신호 대 잡음비는 3으로 하였다.

**결과 및 고찰**

**화학발광 스펙트럼.** 측정과정을 변화시키면서 1.0×10<sup>-5</sup> M lucigenin과 4.0 M 과산화수소에 의한 화학발광의 세기를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

화학발광스펙트럼의 수명이 짧기 때문에 과산화수소

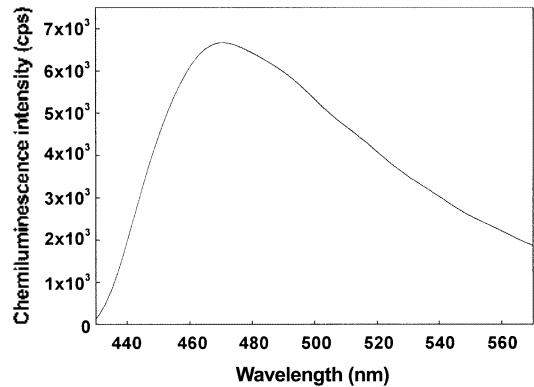


Fig. 2. Chemiluminescence spectrum of lucigenin solution containing hydrogen peroxide in aqueous solution: [Lucigenin]: 1.0×10<sup>-5</sup> M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 4.0 M, flow rate: 3.5 mL/min.

와 lucigenin을 계속적으로 주입하면서 측정하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 lucigenin의 방출세기는 473 nm에서 가장 크게 나타났다. 이 파장은 Montano 등이 보고한 475 nm와 거의 일치한다. 따라서 이 이후의 실험에서는 방출파장을 473 nm로 고정시켜 실험하였다.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 영향.** Fe(III)이온의 정량에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 주입되는 농도에 따른 화학발광 세기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 흐름셀에 주입되는 흐름속도를 3.5 mL/min로 하고, 1.0×10<sup>-5</sup> M lucigenin, 1.0×10<sup>-5</sup> M의 Fe(III) 이온 표준용액 및 KOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 혼합용액에서 KOH의 농도는 2.0 M로 고정하고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 변화시키면서 화학발광의 세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 산화제의 농도가 증가할수

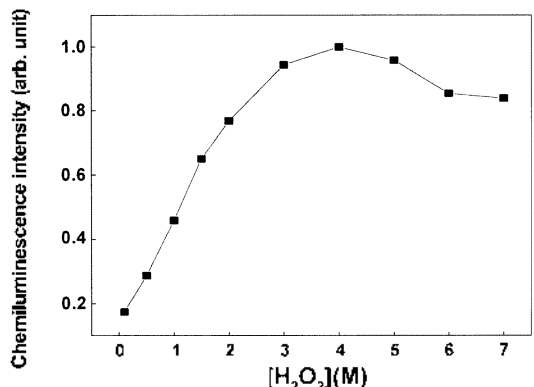


Fig. 3. Effects of [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] on chemiluminescence intensity: [Fe(III)]: 1.0×10<sup>-5</sup> M, [Lucigenin]: 1.0×10<sup>-5</sup> M, [KOH]: 2.0 M, flow rate: 3.5 mL/min.

록 화학발광 세기는 증가하다가 4.0 M에서 최대의 화학발광 세기를 보이고, 그 이상의 농도에선 화학발광 세기가 감소함을 알 수 있다. 4.0 M까지 화학발광 세기가 계속 증가하는 이유는 lucigenin의 산화되는 양이 증가하기 때문이고, 그 이후의 부피에서는 산화제의 양이 과량으로 존재하게 되어 화학발광 시약의 농도가 묽어지기 때문에 화학발광 세기가 감소하였다고 생각된다. 따라서,  $1.0 \times 10^{-5}$  M lucigenin에 주입되는  $H_2O_2$ 의 최적의 농도는 4.0 M로 하여 모든 실험을 행하였다.

**KOH 농도의 영향.** Fe(III)의 정량에서 주입되는 KOH의 농도가 화학발광 세기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 흐름셀에 주입되는 시약의 흐름속도를 3.5 mL/min로 고정하고  $1.0 \times 10^{-5}$  M lucigenin,  $1 \times 10^{-5}$  M Fe(III) 이온 표준용액 및 KOH- $H_2O_2$  혼합용액에서  $H_2O_2$ 의 농도는 4.0 M로 고정하고, KOH의 농도를 변화시키면서 화학발광의 세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 KOH의 농도가 증가함에 따라 화학발광세기가 증가하다가 2.0 M에서 가장 큰 세기를 나타내었고, 그 이후에는 세기가 감소하였다. 따라서 이후의 실험에서 KOH 농도를 2.0 M로 고정하여 실험하였다.

**Citric acid 농도의 영향.** Fe(III) 이온과 Fe(II)이온이 혼합되어 있는 시료 중에서 Fe(III) 이온을 선택적으로 정량하기 위하여 흐름셀에 주입되는 시약의 흐름속도를 3.5 mL/min로 고정하고  $1.0 \times 10^{-5}$  M lucigenin,

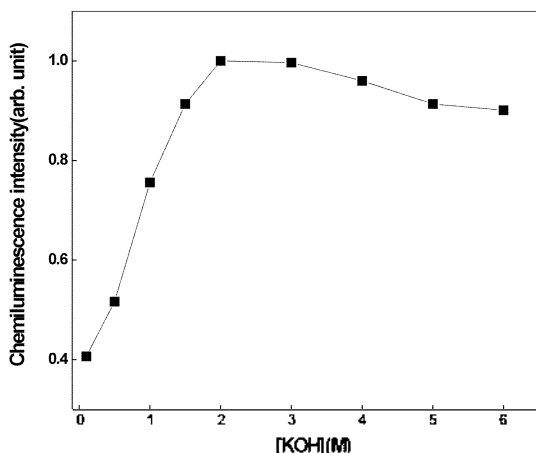


Fig. 4. Effects of KOH concentration on chemiluminescence intensity: [Fe(III)]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [Lucigenin]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [ $H_2O_2$ ]: 4.0 M, flow rate: 3.5 mL/min.

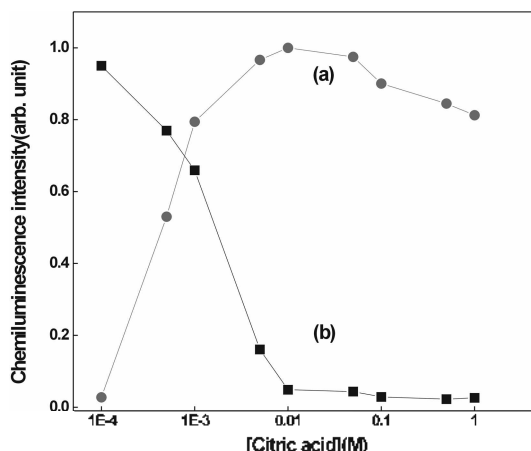


Fig. 5. Effects of citric acid concentration on chemiluminescence intensity: (a) [Fe(III)]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [Lucigenin]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [ $H_2O_2$ ]: 4.0 M, [KOH]: 2.0 M, flow rate: 3.5 mL/min. (b) [Fe(II)]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [Lucigenin]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [ $H_2O_2$ ]: 4.0 M, [KOH]: 2.0 M, flow rate: 3.5 mL/min.

KOH- $H_2O_2$  혼합용액 및 Fe(III) 이온과 citric acid 혼합용액에서는 Fe(III) 이온의 농도를  $1.0 \times 10^{-5}$  M로 고정하고, citric acid의 농도를 변화시키면서 화학발광의 세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 또한 흐름셀에 주입되는 시약의 흐름속도를 3.5 mL/min로 고정하고  $1.0 \times 10^{-5}$  M lucigenin, KOH- $H_2O_2$  혼합용액 및 Fe(II) 이온과 citric acid 혼합용액에서는 Fe(II) 이온의 농도를  $1.0 \times 10^{-5}$  M로 고정하고, citric acid의 농도를 변화시키면서 화학발광의 세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었다.

Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 citric acid의 농도가 증가할수록 화학발광의 세기가 증가하였고, 0.01 M 일 때 최대의 화학발광세기를 보였다. 따라서 citric acid는 Fe(III)의 촉매작용에 의한 화학발광에서 증감제 역할을 한다는 것을 알았다. Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이 citric acid의 농도가 증가하면 Fe(II) 이온이 포함되어 있는 용액에 의한 화학발광의 세기는 급격히 감소하고, citric acid의 농도가 0.01 M 일 때 화학발광세기는 바탕용액의 화학발광의 세기와 같았다. 따라서, Fe(III) 이온과 Fe(II) 이온이 혼합용액에서의 Fe(III) 이온의 선택적 정량에 citric acid의 농도를 0.01 M로 고정하였다.

**흐름속도의 영향.** 화학발광 시약의 주입 속도가 화학발광에 미치는 영향을 조사하기 위하여 lucigenin의 농도를  $1.0 \times 10^{-5}$  M, KOH의 농도를 2.0 M,  $H_2O_2$ 의 농

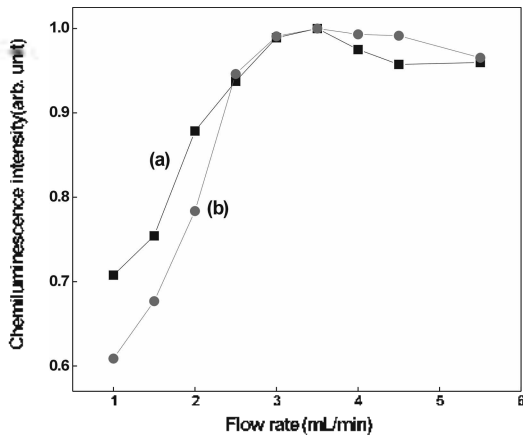


Fig. 6. Effects of flow rate on chemiluminescence intensity: (a) [Fe(III)]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [Lucigenin]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 4.0 M, [KOH]: 2.0 M, (b) [Fe(III)]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M; [Fe(II)]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [citric acid]: 0.01 M, [Lucigenin]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 4.0 M, [KOH]: 2.0 M.

도물 4.0 M 및 Fe(III) 이온의 농도를  $1.0 \times 10^{-5}$  M 연동 펌프로 흐름속도를 1.0 mL/min~5.5 mL/min로 변화시키면서 화학발광의 세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었고, lucigenin의 농도를  $1.0 \times 10^{-5}$  M, KOH의 농도를 2.0 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 4.0 M, Fe(III) 이온과 Fe(II) 이온 및 citric acid의 농도가 각각  $1.0 \times 10^{-5}$  M,  $1.0 \times 10^{-5}$  M, 0.01 M의 혼합용액을 연동펌프로 흐름속도를 1.0 mL/min~5.5 mL/min로 변화시키면서 주입하여 화학발광의 세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 6(b)에 나타내었다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 3.5 mL/min까지는 흐름속도가 증가할수록 화학발광 세기는 증가함을 알 수 있다. 따라서 이후 실험에서 lucigenin과 과산화수소의 흐름속도를 3.5 mL/min로 고정하여 실험하였다.

**재현성.** 화학발광 세기의 재현성을 조사하기 위하여 KOH농도를 2.0 M로 조절하고, lucigenin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 Fe(III)의 농도를 각각  $1.0 \times 10^{-5}$  M, 4.0 M,  $1.0 \times 10^{-5}$  M로 고정시키고, 방출파장 473 nm에서의 화학발광 세기를 측정하여, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 화학발광의 세기가 상대적으로 완만하게 줄어드는 부분은 반응이 진행되면서 화학발광을 내는 화학종의 농도가 감소하기 때문이고, 상대적으로 급격하게 줄어드는 부분은 셀의 세척을 위한 용매의 도입 때문이다. 10회 측정된 화학발광세기의 상대표준편차는 1.5% 이었다.

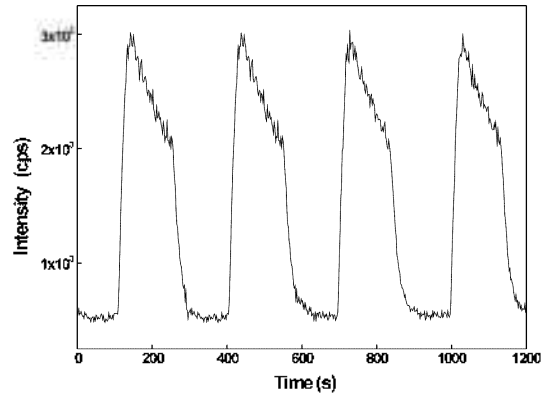


Fig. 7. Reproducibility of chemiluminescence signals obtained using a stopped flow system: [Lucigenin]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [Fe(III)]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 4.0 M, [KOH]: 2.0 M, flow rate: 3.5 mL/min.

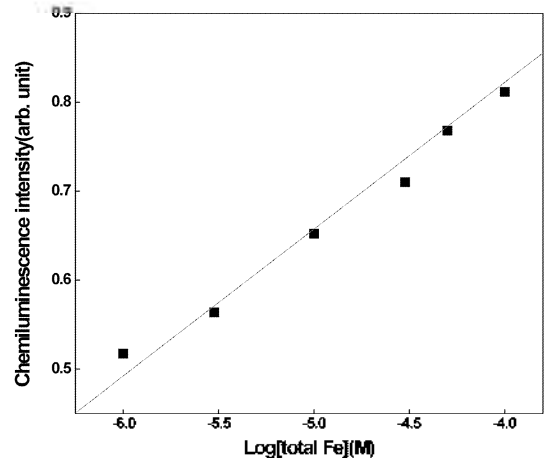


Fig. 8. Calibration curve for total Fe obtained by chemiluminescence method using a stopped flow system; [Lucigenin]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 4.0 M, [KOH]: 2.0 M, flow rate: 3.5 mL/min.

**전체 철과 Fe(III)의 검정곡선.** 전체 철의 정량을 위하여 흐름셀에 주입되는 시약의 흐름속도를 3.5 mL/min로 하고, lucigenin의 농도를  $1.0 \times 10^{-5}$  M, KOH의 농도를 2.0 M, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 4.0 M, Fe(II)이온의 농도를  $1.0 \times 10^{-5}$  M로 고정하고, Fe(III) 이온의 농도가 변화하는 혼합용액들을 주입하여 검정곡선을 얻었고, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

검정곡선의 직선성이 성립하는 범위는  $1.0 \times 10^{-6}$  M에서  $1.0 \times 10^{-4}$  M 이었다. 이 농도범위에서의 상관계수는 0.996이었고, 검출한계는  $1.0 \times 10^{-7}$  M이었다.

Fe(III)이온의 선택적 정량을 위하여 흐름셀에 주입되는 시약의 흐름속도를 3.5 mL/min로 하고  $1.0 \times 10^{-5}$  M

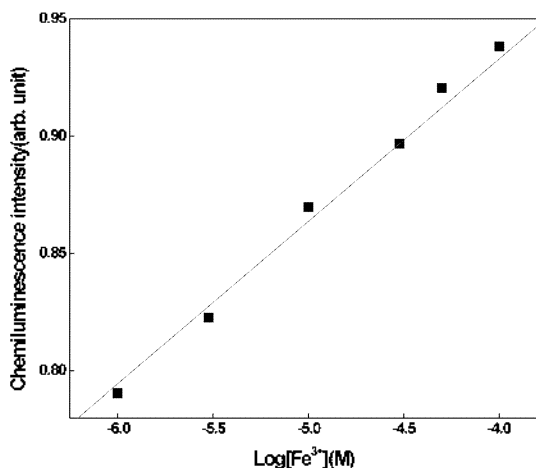


Fig. 9. Calibration curve for Fe(III) ion obtained by chemiluminescence method using a stopped flow system; [Lucigenin]:  $1.0 \times 10^{-5}$  M,  $[H_2O_2]$ : 4.0 M,  $[KOH]$ : 2.0 M, [citric acid]: 0.01 M,  $[Fe(II)]$ :  $1.0 \times 10^{-5}$  M, flow rate: 3.5 mL/min.

lucigenin을 2.0 M KOH와 4.0 M  $H_2O_2$  및 citric acid의 농도를 0.01 M로 고정하고, Fe(III) 이온과 Fe(II)이온 혼합용액에서 Fe(II) 이온의 농도를  $1.0 \times 10^{-5}$  M로 고정하고, Fe(III)의 이온의 농도를 변화시키면서 검정곡선을 얻었고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

검정곡선의 직선성이 성립하는 범위는  $1.0 \times 10^{-6}$  M에서  $1.0 \times 10^{-4}$  M이었다. 이 농도범위에서의 상관계수는 0.997이었고, 검출한계는  $5.0 \times 10^{-7}$  M이었다.

## 결 론

자동·흐름분석법으로 lucigenin과 과산화수소에 의한 화학발광을 이용하여 수용액 중의 Fe(II)와 Fe(III)을 분리 정량하는 방법에 대하여 연구하였다. Fe(III) 이온과 Fe(II)이온의 정량에 최적  $H_2O_2$ 의 농도, KOH의 농도 및 흐름속도는 각각 4.0 M, 2.0 M, 3.5 mL/min이었다. Fe(III) 이온의 선택적 정량을 위하여 Fe(II) 이온을 가리기 위하여 사용한 citric acid의 최적 농도는 0.01 M이었다. 이러한 최적 조건 하에서 얻은 전체 철의 검정곡선에서 직선성이 성립하는 범위는  $1.0 \times 10^{-6}$  M에서  $1.0 \times 10^{-4}$  M이었다. 이 농도범위에서의 상관계수는 0.996이었고, 검출한계는  $1.0 \times 10^{-7}$  M이었다. Fe(III) 이온의 검정곡선은 직선성이 성립하는 범위는  $1.0 \times 10^{-6}$  M에서  $1.0 \times 10^{-4}$  M이었다. 이 농도범위에서의 상관계수는 0.997이었고, 검출한계는  $5.0 \times 10^{-7}$  M이었다.

## 인 용 문 헌

1. In *Encyclopedia of Analytical Science*: Townshend, A., Ed.; Academic Press: New York, U. S. A., 1995, 4, 2369.
2. Patruta, S. I.; Fdinger, R.; Sunder-Plassmann, G.; Horl, W. H. *J. Am. Soc. Nephrol.* 1998, 9, 655.
3. Uchida, T. *Int. J. Hematol.* 1995, 62, 193.
4. Mulero, V.; Brock, J. H. *Blood* 1999, 94, 2383.
5. Shears, G. E.; Neale, R. J.; Ledward, D. A. *Br. J. Nutr.* 1989, 61, 573.
6. Kochana, J.; Parczewski, A. *Chem. Anal.* 1997, 42, 411.
7. Kosse, J. S.; Yeung, A. C.; Gil, A. I.; Miller, D. D. *Food Chem.* 2001, 75, 371.
8. Dankroger, G. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997, 357, 817.
9. Fernandez, P. L.; Pablos, F.; Martin, M. J.; Gonzalez, A. G. *Food Chem.* 2002, 76, 483.
10. Budic, B. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000, 368, 371.
11. Budic, B.; Klemenc, S. *Spectrochim. Acta* 2000, 55B, 11.
12. Watanabe, M.; Narukawa, A. *Analyst* 2000, 125, 1189.
13. Ueoka, S.; Furukawa, J.; Nakanishi, T. M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001, 249, 475.
14. Favaro, D. I. T.; Maehara, V. A.; Matra, D.; Souza, S. A.; Vasconcelos, M. B. A.; Cordeiro, M. B. C.; Cozzolino, S. M. F. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000, 244, 241.
15. Dutta, R. K.; Acharya, R. N.; Chakravorty, V.; Nair, A. G. C.; Reddy, A. V. R.; Chintalapudi, S. N.; Manohar, S. B. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998, 237, 91.
16. Duan, T.; Chen, H.; Zeng, X. *J. Anal. At. Spectrom.* 2002, 17, 410.
17. Chen, H. H.; Beauchemin, D. *J. Anal. At. Spectrom.* 2001, 16, 1356.
18. Harrington, C. F.; Elahi, S.; Merson, S. A.; Ponnampalavanar, P. *Anal. Chem.* 2001, 73, 4422.
19. Martino, F. A. R.; Sanchez, M. L. F.; Sanz-Medel, A. *Anal. Chim. Acta* 2001, 442, 191.
20. Rose, A. I.; Waite, T. D. *Anal. Chem.* 2001, 73, 5909.
21. Alapont, A. G.; Zamora, L. I.; Calatayud, J. M. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1999, 21, 311.
22. Bowic, A. R.; Achterberg, F. P.; Mantoura, R. F. C.; Worsfold, P. J. *Anal. Chim. Acta* 1998, 361, 189.
23. In *Encyclopedia of Analytical Science*: Townshend, A., Ed.; Academic Press: New York, U. S. A., 1995, 1, 608.
24. Weber, A. J.; Grayeski, M. L. *Anal. Chem.* 1987, 59, 1452.
25. Robarrds, K.; Worsfold, P. J. *Anal. Chim. Acta* 1992, 266, 173.
26. Luminescence Biotechnology: Instrumentation and Applications: Dyke, K. V.; Dyke, C. V.; Woodfork, K., Ed.; CRC Press: New York, U. S. A., 2002.