Journal of the Korean Chemical Society
1999, *Vol. 43, No. 4*
Printed in the Republic of Korea

4,5-Dihydroxy-1,3-Benzenedisulfonic Acid를 이용한 Fe(III)의 분광형광법 정량

金惠善 · 崔熙善*
수원대학교 자연과학대학 화학과
(1999. 3. 9 접수)

Spectrofluorimetric Determination of Fe(III) with 4,5-Dihydroxy-1,3-Benzenedisulfonic Acid

Hye-Seon Kim and Hee-Seon Choi*
Department of Chemistry, The University of Suwon 445-743, Korea
(Received March 9, 1999)

요 약. 형광체로서 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid(Tiron)를 이용하여 수용액속의 Fe(III)를 정량할 수 있는 분광형광법에 대해 연구하였다. 물에 잘 용해되는 Tiron은 좋은 형광시약이지만, Fe(III)와 착물을 이루면 소광 효과로 인해 형광의 세기가 Fe(III)의 농도에 비례하여 감소하였다. pH 4.5에서 Fe(III)에 의해 소광 효과를 보여주는 Tiron의 들뜸 및 형광 파장은 각각 312 nm와 341 nm이었다. 감도는 Tiron의 농도가 1.0×10^{-2}M일 때 가장 좋았다. 소광효과를 증가시키기 위하여 Fe(III)-Tiron 착물 용액을 80 °C에서 90분 동안 가열하였다. Fe(III)의 경우 가장 방해하는 이온은 Cu(II) 이었는데, 이는 pH를 조절하거나 EDTA를 넣어주므로서 방해효과를 없앨 수 있었다. Fe(III)의 직선 농도범위는 5.0×10^{-7}M에서 6.0×10^{-5}M까지 이었다. 이 제시된 방법의 검출한계는 2.8×10^{-6}M이었고, 합성시료에서 Fe(III)의 회수는 거의 정량적으로 이루어졌다. 실험결과를 종합하여 보면, 이 제시된 방법을 이용하면 실제 시료에 들어있는 Fe(III)을 정량할 수 있을 것이다.

ABSTRACT. A spectrofluorimetric method for the determination of Fe(III) in aqueous solution with 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid(Tiron) as a fluorimetric reporter was developed. Tiron, which is very soluble in water, is a good fluorimetric reagent. However, when Tiron was complexed with Fe(III), the fluorescent intensity was decreased proportionally with the concentration of Fe(III) by a quenching effect. The excitation and fluorescence wavelength of Tiron showing the quenching effect by Fe(III) at pH 4.5 were 312 nm and 341 nm, respectively. The highest sensitivities were shown at Tiron concentration of 1.0×10^{-2}M. To enhance the quenching effect, the Fe(III)-Tiron complex solution was heated to 80 °C for 90 minutes. As for Fe(III), the most interfering ion was Cu(II). The interference effects could be mostly eliminated by pH adjustment or by adding EDTA. The concentration ranges showing the linear response to Fe(III) was from 5.0×10^{-7}M to 6.0×10^{-5}M. With this proposed method, the detection limits of Fe(III) was 2.8×10^{-6}M. Recovery of Fe(III) in a synthetic sample was almost quantitative. Based on experimental results, it is proposed that the above technique can be applied to the practical determination of Fe(III).

서 론

각종 분광광도법, 전기화학 분석법, 크로마토그래피법 그리고 방사화학 분석법 등을 이용하여 여러 시료에 들어 있는 금속들을 분석할 수 있는 방법들이 계속 연구 개발되고 있다. 이런 분석법들은 여러 가지 장점과 단점을 가지고 있지만 이 중에서도 분광형광법을 이용하여 금속을 정량할 수 있는 방법에 대해 연구하였다.

분광형광법은 금속이온들을 형광시약과 착물을 형성하게 하여 형광의 세기를 증가시켜 여러 금속들을 정량하는데 이용하였고,[1-6] 형광을 발하는 물질의 물리적 성질을 연구하는 데도 이용되었다.[7-10] 또 금속이온을 정량하기 위해 미셀 용액을 이용한 경우도 있고,[11-13] 삼성분 착물을 만들어 연구한 예도 있다.[14-15] 그리고 실제시료에 들어 있는 금속 및 여러 생화학 물질을 정량하는 방법에 대해서도 연구되어 왔다.[16-23]

본 연구는 수용액에 존재하는 금속 이온을 정량하는데 금속이온이 형광체와 착물을 형성하므로서 정적 소광(static quenching)현상이 일어나는 것을 이용하였다. 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid(Tiron)은 형광을 잘 발하는 형광체이지만, 금속이온들과 착물을 일단 형성하게 되면 광원의 복사선에 의해 들뜨더라도 형광을 발하지 않는 특성을 가지고 있다. 이렇게 되면 형광체의 형광세기는 금속이온의 농도가 증가함에 따라 더욱 더 감소하게 된다.

이런 형광 세기의 감소 효과를 이용하여 연구한 예를 살펴보면, 토양에 들어있는 mercury(II)를 rodamine B의 형광 감소 효과를 이용하여 정량하였고,[17] Tb^{3+}-Tiron 착물을 이용하여 DNA와 RNA를 정량하였고,[24] sodium dodecylsulfate 미셀에서 금속에 의한 pyrene의 형광 감소 효과를 실험하였고,[25,26] mercury (III) 착물에 의한 amphiphiles의 형광의 감소 효과를 이용하여 Hg(II)를 정량한 것[27]이 있다.

Tiron은 Fe(III)과 반응하여 물에 용해될 수 있는 킬레이트를 형성한다. 이때 발색되는 빛깔은 용액의 pH에 따라 달라지는데, pH 5 이하에서는 빨간색으로 된다. 이 킬레이트는 상당히 안정하여 Fe(III)이 F^-이나 타르타르산, 시트르산이 들어있더라도, 이 착물반응으로 철의 착이온이 형성되어 발색한다. Tiron은 여러 금속이온들과 반응하여 발색을 하는데 이중에서 Cu와는 녹황색의 착물을 형성하므로, Fe(III)와의 반응을 부분적으로 방해하기도 한다. Tiron과 Fe(III)-Tiron 착물의 구조를 *Fig.* 1에 나타내었다.

본 연구는 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid (Tiron)을 사용하여 Fe(III)을 정량하는 것이다. 보통 킬레이트제가 금속과 착물을 만들면 착물이 더 단단하게 되어 킬레이트제의 형광 양자 수율이 크게 증가하게 되는 경우도 있지만 본 연구에서는 위에서 설명한 정적 소광이 일어나 Tiron 자체의 형광 세기가 Fe (III) 이온으로 인해 감소하게 되는 현상을 이용하여

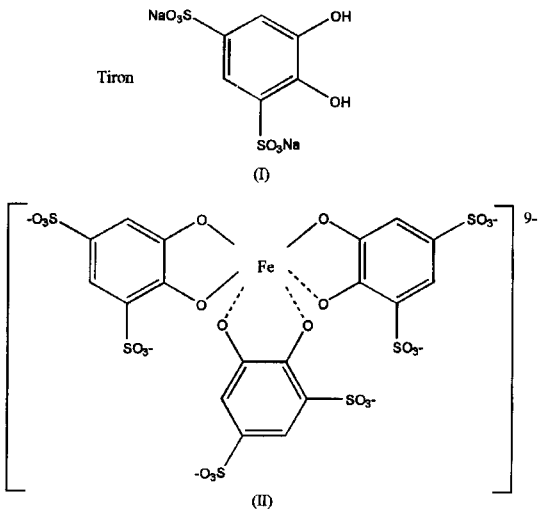

Fig. 1. Structure of 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid(Tiron) (I) and that of Fe (III)-Tiron complex (III) at pH 4.5.

Fe(III)을 정량하는 방법을 연구하였다.

실 험

시 약. 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic acid (Tiron)는 Aldrich사의 제품이며, 필요할 때마다 적절한 농도를 만들어 즉시 사용하였고, Fe(III) 저장용액은 Aldrich사의 iron(III) nitrate를 탈염수로 녹여 1.0×10^{-3}M로 만들어 사용하였다. pH 4.5의 완충 용액은 0.2M sodium acetate(Junsei Chemical Co.)와 0.2M acetic acid(Junsei Chemical Co.)를 사용하여 pH 측정기를 이용해서 만들었다. 실험에서 사용된 기타 시약들은 시판 분석용 시약을 사용하였으며, 시약 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 실험에서 사용한 증류수는 1차 증류한 후 Barnstead사의 2차 증류수 제조기를 사용하여 정제된 탈염수를 사용하였다.

기 기. 분광 형광계는 Perkin Elmer사의 LS-50을 사용하였으며, 들뜸 스펙트럼과 형광 스펙트럼의 슬릿 나비는 모두 2.5 nm로 하여 측정되었다. 모든 형광 측정은 실온에서 1.0 cm 석영 용기를 사용하였으며 시료 용액 속에 들어 있는 산소를 제거하였을 때와 제거하지 않았을 때의 형광 측정값에서 차이가 없었기 때문에 산소를 제거하기 위한 질소 기체를 주입하지 않고 측정하였다. 불꽃 원자 흡광광도계는 GBC사의 903을 사용하였으며 pH 측정기는 Bantex사의 digital pH

meter 300A를 사용하였고, 항상 사용하기 전에 완충용액으로 검정하였다.

합성시료. 분석화학종인 Fe(III)의 농도가 2.0×10^{-4}M이고, NH_4F, NaI, 및 $MgCl_2$의 농도는 1.0×10^{-2}M, $Cd(NO_3)_2$와 $Co(NO_3)_2$의 농도는 5.0×10^{-3}M, 그리고 $Zn(NO_3)_2$의 농도는 1.0×10^{-3}M이 되도록 하여 100 mL 용액을 만들었다.

실험방법. 여러 개의 10 mL 부피 플라스크 각각에 표준용액인 Fe(III)의 최종 농도가 5.0×10^{-7}M부터 6.0×10^{-5}M이 되도록 일정량을 넣은 후 pH 4.5인 완충용액 5.0 mL를 가하고 1.0×10^{-1}M Tiron 1.0 mL를 가한 다음 눈금까지 탈염수로 채워 표준용액을 만들었다. 그 다음 80 °C에서 90분 동안 가열하고 실온까지 식힌 후 들뜸파장으로 312 nm를, 형광파장으로 341 nm를 이용하여 형광의 세기를 측정하였다.

결과 및 고찰

Tiron의 들뜸과 형광 스펙트럼. pH 4.5에서 1.0×10^{-2}M Tiron 용액과 1.0×10^{-2}M Tiron 용액에 Fe(III)를 1.0×10^{-6}M~6.0×10^{-5}M 농도가 되게 넣은 용액의 들뜸 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 *Fig.* 2와 3에 각각 나타내었다. Fe(III)의 농도가 증가함에 따라 들뜸 스펙트럼(파장: 312 nm)과 형광 스펙트럼(파장: 341 nm)의 형광 세기가 각각 감소하게 됨을 알 수 있다. 이는 Tiron이 형광체로, Fe(III)가 소광체로 작용하여 Tiron이 형광을 발하던 것이 금속과 착물을 형성하면서 농도 범위에서 정적 소광이 정량적으로 일어나

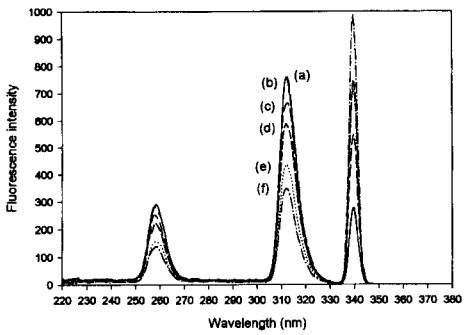

Fig. 2. Excitation spectra of Tiron as the concentrations of Fe(III). (a) Tiron 1.0×10^{-2}M, (b) Tiron 1.0×10^{-2}M+Fe(III) 1.0×10^{-6}M, (c) Tiron 1.0×10^{-2}M+Fe(III) 1.0×10^{-5}M, (d) Tiron 1.0×10^{-2}M +Fe(III) 2.0×10^{-5}M, (e) Tiron 1.0×10^{-2}M+Fe(III) 4.0×10^{-5}M, (f) Tiron 1.0×10^{-2}M+Fe(III) 6.0×10^{-5}M.

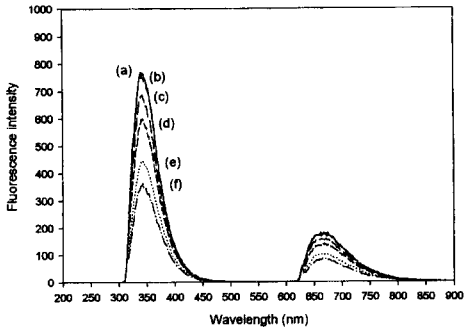

Fig. 3. Fluorescence spectra of Tiron as the concentrations of Fe(III). (a) Tiron 1.0×10^{-2}M, (b) Trion 1.0×10^{-2}M+Fe(III) 1.0×10^{-6}M, (c) Tiron 1.0×10^{-2}M+Fe(III) 1.0×10^{-5}M, (d) Tiron 1.0×10^{-2}M+Fe(III) 2.0×10^{-5}M, (e) Tiron 1.0×10^{-2}M+Fe(III) 4.0×10^{-5}M, (f) Tiron 1.0×10^{-2}M+Fe(III) 6.0×10^{-5}M.

기 때문이다.

실험 과정 중에서 Tiron의 형광 세기가 적은 정도이기는 하나, 변동하는 것을 관찰할 수 있었는데(RSD =0.02), 이런 변동은 정량분석에 큰 상대 오차를 가져올 수 있기 때문에 변동을 줄여야 한다. 그러나 Tiron 용액에 금속이온들이 존재하면 Tiron의 형광 세기가 약 10배정도 안정해짐을 관찰할 수 있었다(RSD= 0.002). 그리고 Tiron만 그리고 Tiron 용액에 Fe(III)가 들어 있을 때의 Tiron의 형광 세기가 시간이 지남에 따라 약간씩 감소함을 관찰할 수 있었으나 Tiron만 그리고 Fe(III)가 들어 있는 Tiron의 형광 세기의 차는 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 따라서 어느 시간에 형광을 측정하여도 형광세기의 감소 정도의 측정에는 관계가 별로 없다. 그러나 용액을 만들자마자 측정하면 형광의 변동이 생기는 현상이 나타나므로 적당한 시간을 기다린 후 측정할 필요가 있었다.

Tiron 농도의 영향. 일정한 Fe(III) 농도 범위(5.0×10^{-7}M~3.0×10^{-5}M) 내에서 Tiron 농도에 따라 형광 세기의 감소 효과가 어떻게 변하는지를 조사하여 *Fig.* 4에 나타내었다. 형광의 세기가 가장 급격히 감소하는 것이 감도가 가장 좋은 것이므로 Fe(III)의 농도가 증가함에 따라 형광의 세기가 가장 급하게 감소되는, 즉 음의 기울기가 가장 큰 직선을 나타내는 Tiron의 농도를 알아보았다. Tiron의 농도가 1.0×10^{-2}M일 때 음의 기울기가 가장 컸다. 이 때 Tiron의 농도가 낮을 때에는 Fe(III)의 측정농도 범위에서 정량적으로 착물을 형성하지 못하여 기울기가 작은 것으로 예상되며, 또 농도가 너무 클 때에는 Fe(III)에 의한 소광효과가 형광

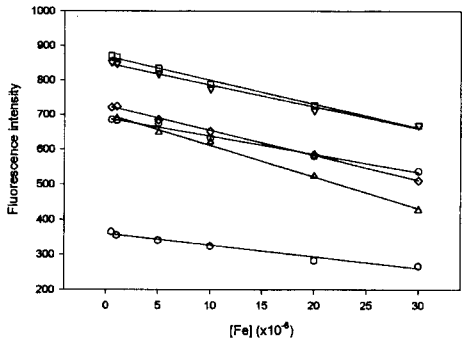

Fig. 4. Effect of the concentration of Tiron on the fluorescence quenching curves of Tiron in the presence of Fe(III) (5.0×10^{-7}M ~ 3.0×10^{-5}M). (Concentration of Tiron, ○ : 5.0×10^{-5}M, ▽ : 8.0×10^{-5}M, □ : 1.0×10^{-3}M, ◇ : 5.0×10^{-3} M, △ : 1.0×10^{-2} M, ⬡ : 5.0×10^{-2}M).

체의 자체소광에 가려져 큰 효과를 나타내지 못한다고 볼 수 있다.

pH 효과. pH에 따라 사용되는 다른 완충용액, 즉 전해질이 달라지기 때문에 들뜸 파장과 형광 파장이 변화되고 형광의 세기가 달라질 수도 있고, 무엇보다도 금속의 착물이 형성되는 정도가 다르기 때문에 형광의 세기에 큰 영향을 주리라고 예상되어 금속 이온이 들어 있을 때 pH에 따라 Tiron의 형광 세기의 감소 효과가 어떻게 변하는지에 대해 조사하였다. 일정한 Fe(III) 농도 범위(5.0×10^{-7}M~3.0×10^{-5}M) 내에서 pH 변화에 따라 Tiron의 형광 세기의 감소 효과를 *Fig.* 5에 나타내었다. pH에 따른 형광 세기의 감소 효과에 따라 기울기가 가장 큰 pH는 4.5일 때이었다. 이보다 pH가 작은 쪽으로 가면 Tiron의 배위자리에 있는 산소원자가 양성자와 더욱 잘 결합을 하게

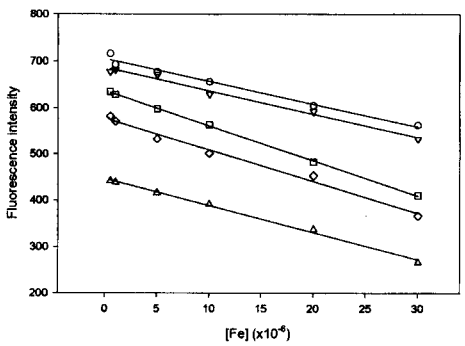

Fig. 5. Effect of pH on the fluorescence quenching curves of Tiron in the presence of Fe(III) (5.0×10^{-7}M~3.0×10^{-5}M). (○ : pH 3.5, ▽ : pH 4.0, □ : pH 4.5, ◇ : pH 5.0, △ : pH 5.5).

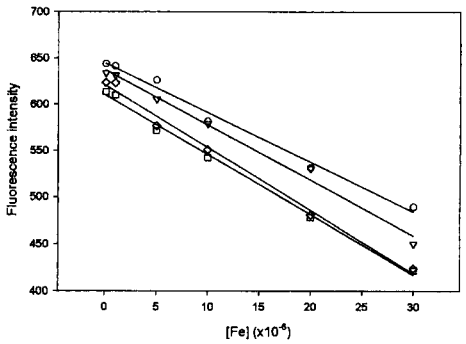

Fig. 6. Fluorescence quenching curves of Tiron in the Fe(III) solution (5.0×10^{-7}M ~ 3.0×10^{-5}M) at various temperatures. (○ : 20 °C, ▽ : 40°C, □ : 60°C, ◇ : 80°C).

되어 리간드로서의 역할을 잘 할 수 없게 하고, pH가 큰 쪽으로 가면 Fe(III)이 수산화물 침전을 잘 형성함으로 착물형성과정과 경쟁을 하기 때문에 기울기가 작아진다고 볼 수 있다.

온도 효과. Fe(III)-Tiron 착물을 안정하고 정량적으로 그리고 빠르게 형성시키기 위해서는 온도의 효과가 매우 중요하다. 따라서 여러 가지 온도에서 90분 동안 놓아두어 형광 세기의 감소 효과를 조사하여 보았다. 일정한 Fe(III) 농도 범위(5.0×10^{-7}M~3.0×10^{-2} M) 내에서 가열 온도의 변화에 따라 착물 형성에 따른 Tiron의 형광 세기의 감소 효과를 *Fig.* 6에 나타내었다. 온도 효과 실험에서 80 °C 즉 온도가 높을수록 착물을 빠르고 더 정량적으로 잘 형성할 수 있음을 알 수 있었고, 80 °C에서 음의 기울기가 가장 크게 나타났다.

가열 시간에 따른 효과. Tiron과 Fe(III) 이온과의 안정하고 정량적으로 착물을 형성시키기 위해 80 °C에서 일정 시간동안 가열하여야 한다. *Fig.* 7에서는 일정한 Fe(III) 농도 범위(5.0×10^{-7}M~3.0×10^{-5}M) 내에서 가열 시간에 따라 Tiron의 형광 세기가 감소되는 효과를 보여 주고 있다. 가열 온도 80 °C에서 Tiron과 금속 이온들이 정량적으로 착물을 형성할 수 있는 시간에 대해 알아보았는데 모두 거의 비슷한 기울기를 가지고 있지만 그 중에서도 90분일 때 가장 기울기가 크고 직선성도 가장 좋았다. 이보다 적은 시간동안 가열하게 되면 정량적으로 착물 형성이 잘 되지 않았고, 이보다 긴 시간동안 가열하면 잘 형성된 착물이 오히려 불안정해져 분해되는 경향성을 가지고 있기 때문일 것이다.

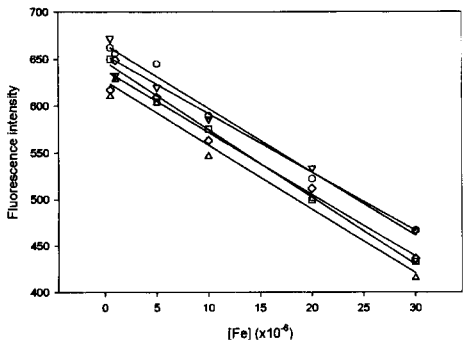

Fig. 7. Effect of heating time on the fluorescence quenching curves of Tiron in the presence of Fe(III) (5.0×10^{-7} M~3.0×10^{-7}M) at 80 °C. (○ : 30 min, ▽ : 60 min, □ : 90 min, ◇ : 120 min, △ : 150 min.)

계면 활성제 효과. 비록 계면 활성제가 들어 있는 미셀 용액 내에서는 점도의 증가로 외부 전환에 의한 Tiron의 소광 효과가 줄어드리라고 예상하지만 한편 미셀 용액내에서 더 안정한 착물을 형성하기 때문에 정적 소광 현상이 증가하리라고 예상할 수 있다. 좀 더 좋은 정적 소광 효과를 얻기 위해 여러 가지 계면 활성제를 넣어 실험해 보았다. 양이온성으로서 cetyltrimethylammonium bromide, 음이온성으로서 sodium dodecylsulfate, 그리고 비이온성으로서 Tween 80, Triton X-100의 미셀 매질에서 Tiron의 형광 세기가 감소되는 효과에 대해 알아보고, 계면 활성제를 넣지 않은 것과 비교해 보았다.

계면활성제를 넣어 Tiron의 형광 세기에서 큰 감소 효과를 보려 했지만 계면활성제를 넣지 않았을 때와 비교하여 보면 두 형광 세기의 감소 효과는 별로 차이가 없었으며 Tween 80을 넣었을 때 기울기가 증가하는 효과를 보였지만 Tiron의 형광 파장에서 Tween 80의 형광 파장과 겹치게 되므로 사용할 수 없었다. 따라서 계면활성제로 인한 Tiron 형광 세기의 더 큰 감소 효과는 없음을 알 수 있었다.

방해 이온 효과. Tiron과 착물을 잘 형성하는 금속 이온들 그리고 분석 금속이온인 Fe(III)과 착물을 이루는 음이온들, 그리고 실제 시료에 많이 존재하는 여러 가지 이온들에 의한 방해 효과를 조사하였다. Tiron과 착물을 이루는 Fe(III)와 경쟁하리라고 예상되는 금속은 Cu(II), Al(III), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)이며 Fe(III)와 반응하는 음이온은 I^-, CN^-, OH^- 등이 있다. Fe(III)는 산성에서 실험을 하므로 OH^-에 대한 방해는 무시하였다.

Table 1. Tolerance limits of various interfering ions for the determination of Fe(III)(1×10^{-6}M)

Mole ratio	Fe(III)
500	NH_4^+, NO_3^-, Mg^{2+}, Ca^{2+}, F^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, Cl^-, Na^+, K^+, I^-, CN^-
50	HPO_4^{2-}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}
30	Pb^{2+}
10	Al^{3+}, Zn^{2+}
5	Cu^{2+}

Fe(III)의 정량에 대한 방해 이온들의 효과를 알아보기 위하여 금속 농도 1.0×10^{-6}M을 함유하는 용액에 여러 이온들을 몰비로 1, 3, 5, 10, 30, 50, 100, 250, 500배로 넣어 Tiron의 형광 세기를 측정하였다. Tiron의 형광 세기에서 상대오차가 5%를 넘어서는 농도를 허용 한계로 설정해 두고 여러 이온들의 허용 한계를 조사하였다. Fe(III)에 대한 여러 이온들의 허용한계를 *Table* 1에 나타내었다. Fe(III)에 대해서는 Cu(II)가 조금 심하게 방해 효과를 나타내었다. Fe(III)와 반응하는 음이온들에 의한 방해 효과는 거의 없었다.

Cu(II)에 대한 방해효과를 없애기 위한 방법에 대해 연구해 보았다. pH 3.5에서 Tiron용액에 Cu(II)를 넣어주어도 Tiron의 형광 세기가 거의 감소되지 않았는데 이는 pH 3.5에서 Cu와 Tiron이 착물이 형성되지 않음을 의미한다. 따라서 pH를 3.5로 조정을 하면 Fe(III) 정량의 최적 pH는 아니지만 Cu(II)의 방해없이 Fe(III)를 정량할 수 있었다. 또 그리고 pH 4.5에서 Cu(II)에 대한 EDTA의 해방효과를 실험해 보았는데 일정량의 Cu(II)가 들어있는 Tiron 용액에 EDTA의 농도를 증가시키면서 가했을 때 형광의 세기가 증가하였는데 이는 Cu(II)가 Tiron보다 EDTA와 더 잘 결합되어 유리된 Tiron으로 인해 형광의 세기가 증가했기 때문이라고 예상된다. 이런 효과들로부터 Fe(III) 정량시 Cu(II)가 공존하면 pH를 변화시키거나 EDTA를 넣어 줌으로서 Cu(II)의 방해를 없앨 수 있을 것으로 예상된다.

합성 시료에의 응용. 최적 조건에서 검정 곡선을 그렸으며 그의 성능 계수를 *Table* 2에 적어 놓았다. 이때 직선 범위는 5.0×10^{-7}M 까지 가능하지만 바탕용액에 대한 표준편차가 크므로 해서 검출한계가 이보다 큼을 알 수 있다.

Fe(III) 농도를 알고 있는 합성시료를 가지고 Fe(III)

Table 2. Figures of merit for calibration curve of Fe (III)

Linear range (M)	$5.0 \times 10^{-7} \sim 6.0 \times 10^{-5}$
Regression equation	$641.68-5.02 \times 10^{6}x$
Correlation coefficient (R^2)	0.9987
Detection limits (M)	2.8×10^{-6}
Determination limits (M)	9.3×10^{-6}

Table 3. Recoveries of Fe(III) in synthetic sample

		Fe(III)	
Spiked (ppm)	0	0.5585	0.8377
Measured* (ppm)	0.9354	1.5238	1.7948
Recovery (%)		105.35	102.95

*These values were averaged from 3 synthetic samples.

의 회수율을 구하고, 표준물 첨가법을 이용하여 정량하였다. 합성시료에서의 Fe(III)의 회수율을 얻기 위해 2.0×10^{-4}M Fe(III) 합성시료 0.8 mL에 1.0×10^{-4}M Fe(III) 표준용액 1.0 mL와 1.5 mL를 각각 넣어 회수율를 얻었는데 이를 *Table* 3에 적어 놓았고 모두 100%에 가까운 회수율을 얻었다.

표준물 첨가법을 이용하여 합성 시료에 들어 있는 Fe(III)의 농도를 구해보기 위하여, 여러 부피 플라스크에 2.0×10^{-4}M Fe(III)인 합성시료 0.5 mL를 넣은 후 1.0×10^{-4}M Fe(III)를 0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL, 1.5 mL, 2.0 mL씩 각각 넣어주고, pH 4.5인 완충용액 5.0 mL를 가하고, 1.0×10^{-1}M Tiron 1.0 mL를 가한 후, 탈염수로 전체 부피를 10 mL로 만들었다. 이 용액들의 Tiron의 형광 세기를 측정하고 그것을 Tiron 1.0×10^{-2}M과 pH 4.5 완충 용액만 넣은 용액의 형광의 세기에서 빼주어 표준물 첨가법 곡선을 얻어 Fe(III)의 농도를 측정할 수 있었다.

검정 곡선법과 표준물 첨가법에 의해 측정된 합성시료의 Fe(III) 농도와 원자 흡수 분광법에서 얻어진 합성시료의 Fe(III) 농도를 *Table* 4에 나타내었다. *Table* 4의 상대오차는 원자 흡수 분광법에서 얻어진 금속 농도와 비교된 오차이다. 위의 결과로 측정오차를 감안하면 이 두 결과는 거의 같은 값을 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 여기서 제안된 분석방법은 방해 이온의 효과만 적절히 제거할 수 있다면 Fe(III) 이온을 정량할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 4. Comparison of the results obtained by calibration curve method and standard addition method of this proposed technique and AAS

	Fe(III)	Relative error
AAS. (ppm)	11.355	
Calibration curve method (ppm)	11.6925	2.97%
Standard Addition method (ppm)	11.4244	0.61%

인 용 문 헌

1. Bautista, R. D.; Jiménez, A. I.; Jiménez, F.; Arias, J. J. *Talanta* **1996**, *43*, 421.
2. Nalini, S.; Ramakrishna, T. V. *Talanta* **1996**, *43*, 1437.
3. Ayçiçek Akseli.; Yener Rakicioğlu, *Talanta* **1996**, *43*, 1983.
4. Blanco, M.; Coello, J.; González, F.; Iturriaga, H; Maspoch, S.; Puigdoménech, A. R. *Talanta* **1996**, *43*, 1489.
5. Hernandez Hernandez, F.; Medina Escriche, *J. Analyst* **1984**, *109*, 1585.
6. Ki-Min Bark.; Yong-Nam Kim, *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 585.
7. Young Gu Ha.; Taesam Kim, *J. Korean Chem. Soc.* **1989**, *33*, 82.
8. Hyuk Jeong.; Gee-Yeoun Lee.; Seong-Hee An.; Hai-dong Kim.; Won Lee.; Dae-HoShin, *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 40.
9. Seong Gwan Kang.; Chong Hoe Park.; Mim Joong Yoon, *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 857.
10. In Sook Lee.; Keon Kim, *J. Korean Chem. Soc.* **1990**, *34*, 548.
11. Tomitsugu Taketatsu, *Talanta* **1982**, *29*, 397.
12. Ki-won, Cha.; Chan-Il Park, *Talanta* **1996**, *43*, 1335.
13. Hernandez Hernandez, F.; Medina Escriche, J.; Gasco Andreu, M. T. *Talanta* **1986**, *33*, 537.
14. Haddad, P. R.; Alexander, P. W.; Smythe, L. E. *Talanta* **1976**, *23*, 275.
15. Pinelopi C. Ioannou,; Evriklia S. Lianidou,; Dimitrios G. Konstantianos, *Anal. Chim. Acta* **1995**, *300*, 237.
16. Martinez De La Barrera, M. R.; Laserna, J. J.; Garcia S ánchez, F. *Anal. Chim. Acta* **1983**, *147*, 303.
17. Vedrina-Dragojević, I.; Dragojević, D.; Čadež, S. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *355*, 151.
18. Cruces Blanco, C.; García Campaña, A. M.; Alés Barrero, F.; Román Ceba, M. *Talanta* **1995**, *42*, 1037.
19. Anjali Pal; Nikhil R. Jana; Tapan K. Sau; Manas Bandyopadhyay; Tarasankar Pal, *Anal. Comm.* **1996**, *33*, 315.
20. Ana M García Camñpa a.; Fermín Alés Barrero.; Manuel Román Ceba, *Anal. Chim. Acta* **1996**, *329*, 319.
21. Zhiliang, Jiang.; Xuhong, Liu.; Aihui, Liang. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *346*, 249.
22. Gala, B.; Gómez-Hens, A.; Pérez-Bendito, D. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *303*, 31.

23. Tadao, Sakai.; Noriko, Ohno.; Yong Soon Chung.; Harumitu Nishikawa, *Anal. Chim.Acta* **1995**, *308*, 329.
24. Yi-Bing, Zhao.; Dong-Yuan, Wang.; Xiang-Qun, Guo.; Jin-Gou Xu, *Anal. Chim. Acta* **1997**, *353*, 329.
25. Dederen, J. C.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1198.
26. Rengin. Konuk.; Cornelisse, J.; McGlynn, S. P. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7405.
27. Bernard Juskowiak, *Anal. Chim. Acta* **1996**, *320*, 115.