

## 로다민B를 리용한 환경수에서 아질산이온의 간접분광광도정량

강현희, 조광원

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《…토지보호와 산림조성, 도로와 강하천건설을 과학화, 현대화하며 대기와 물의 오염을 막기 위한 과학연구사업에 힘을 넣어야 합니다.》

아질산이온을 비롯한 질소산화물들은 환경을 오염시키는 물질이다. 아질산이온함량이 높은 물이나 식료품을 오랜 기간 사용하면 그것이 단백질분해산물인 2급아민과 결합하여 발암성물질인 니트로소아민(일명 아질산아민)을 생성하며 이것은 소화기계통에 작용하여 암을 일으킬수 있고 기형아도 생기게 한다. 그러므로 자연계에 널리 분포되어있고 식료품들에 방부제와 착색제로 첨가되고있는 아질산이온의 량을 정상적으로 감시하고 대책하는 것은 사람들의 건강과 생태환경을 보호하는데서 현실적인 문제로 제기되고있다.

세계적으로 아질산이온의 특성반응을 리용하는 여러가지 분광광도분석방법들이 개발되어 생태환경감시에 리용되고있다.[2-5] 그중에서도 제일 보편적인 방법은 그리스법[2]인데 리용하는 시약의 독성이 강하므로 2차오염을 일으킬수 있다.

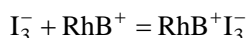
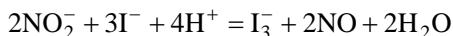
우리는 선행연구실태[1]를 조사한데 기초하여 아질산이온에 의한 환경수의 오염정도를 간편하고 감도높게 그리고 정확히 분석할수 있는 간접분광광도법을 제기하였다.

### 실험 방법

장치로는 자외-가시선분광광도계(《UV-2201》, 석영큐베트 1cm), 가시선분광광도계(《JH-721》, 석영큐베트 1cm), 전자천평(《EB-3301-A》)을, 시약으로는 1mg/mL  $\text{NO}_2^-$  표준용액(105~110℃에서 4h동안 건조시킨 아질산나트륨 0.150 0g을 순수한 물로 100.00mL 되게 희석하여 만들고 이 저장용액으로부터 실험할 때 10 $\mu\text{g}$ /mL용액으로 만들어썼다.), 10 $^{-4}$ mol/L 로다민B(RhB)용액, 5% KI용액, 0.45mol/L 초산용액을 리용하였다. 리용한 시약들은 모두 분석순급이다.

분석방법의 원리는 다음과 같다.

아질산이온은 0.05~0.09mol/L의 초산성매질에서 요드이온을 산화시킨다. 이때 생기는  $\text{I}_3^-$ 에 로다민B양이온을 작용시킬 때 형성되는  $\text{RhB}^+\text{I}_3^-$ 이온회합착화합물의 빛흡수( $\lambda=359\text{nm}$ )를 측정하는데 기초한다. 반응물립새는 다음과 같다.



형성된 이온회합착화합물은 80min간 안정하다. 이 시간동안에 공백용액을 비교로 하여 359nm에서 흡광도를 측정하면  $\text{NO}_2^-$ 을 정량할수 있다.

정량분석조작은 다음과 같다.

아질산이온을 함유한 시료가 들어있는 25mL 눈금플라스크에 0.45mol/L 초산용액 3.5mL, 5% KI용액 2mL를 넣고 흔든 다음 어두운 곳에 25min간 방치한다. 여기에  $10^{-4}$ mol/L 로다민B용액 2mL를 넣고 순수한 물로 눈금까지 희석한다. 다음 공백용액을 비교로 하여 359nm에서 흡광도를 측정하고 검량선으로부터 아질산의 농도를 결정한다.

## 실험결과 및 해석

반응계에서 생기는 화합물들의 빛흡수스펙트르해석과 측정파장선택 정량분석조작대로 실험 하였을 때 반응계에서 생기는 화합물들의 빛흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

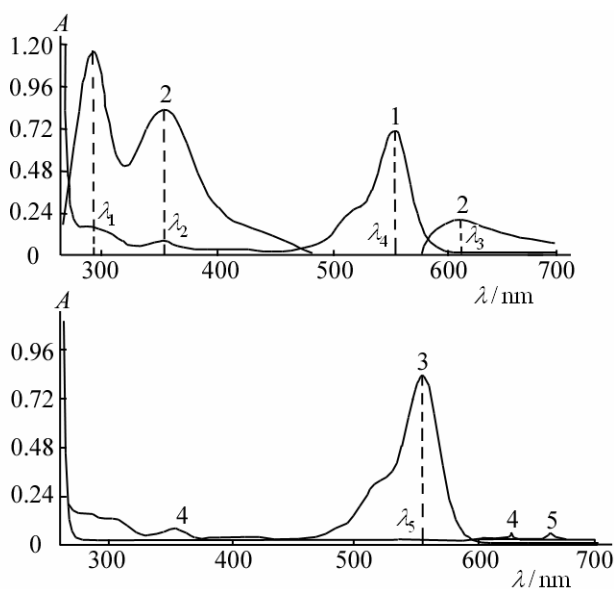


그림 1. 반응계에서 생기는 화합물들의 빛흡수스펙트르

1- 물을 비교로 한 공백용액 1( $\text{H}^+ + \text{I}^- + \text{RhB}^+$ )의 빛흡수스펙트르, 2-공백용액 1을 비교로 한 시료용액 1 ( $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ + \text{I}^- + \text{RhB}^+$ )의 빛흡수스펙트르, 3- 물을 비교로 한 공백용액 2( $\text{H}^+ + \text{RhB}^+$ )의 빛흡수스펙트르, 4-공백용액 2를 비교로 한 공백용액 1( $\text{H}^+ + \text{I}^- + \text{RhB}^+$ )의 빛흡수스펙트르, 5-공백용액 2를 비교로 한 시료용액 2( $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ + \text{RhB}^+$ )의 빛흡수스펙트르,

$\lambda_1=288.7\text{nm}$ ,  $\lambda_2=359.0\text{nm}$ ,  $\lambda_3=614.7\text{nm}$ ,  $\lambda_4=557.0\text{nm}$ ,  $\lambda_5=556.2\text{nm}$

그림 1에서 보는바와 같이 반응계에서 생기는 빛흡수화합물은  $\text{RhB}^+ \text{I}_3^-$  이온회합착화합물이다. 이때  $\text{RhB}^+ \text{NO}_2^-$  과 같은 빛흡수화합물은 생기지 않는다.  $\text{I}^-$ 이 과잉인 조건에서  $\text{RhB}^+ \text{I}_3^-$  과 같은 이온회합착화합물이 생기는 하나 주어진 반응조건에서는 적게 생기며 그것의 빛흡수능력은 매우 약하다. 그러나 공백용액 1( $\text{H}^+ + \text{I}^- + \text{RhB}^+$ )을 비교용액으로 할 때  $\text{I}_3^-$ 의 존재로 생기는  $\text{RhB}^+ \text{I}_3^-$  이온회합착화합물은 260~700nm사이에서 3개의 빛흡수봉우리를 준다. 제일 큰 빛흡수봉우리는 288.7nm에서, 두번째로 큰 빛흡수봉우리는 359.0nm에서, 세번째 빛흡수봉우리는 614.7nm에서 나타난다. 288.7nm에서 나타나는 빛흡수세기가 제일 큰 봉우리는 공존성분들의 영향에 예민하며 614.7nm의 가시선구역에서 나타나는 빛흡수봉우리는 세기가 약하므로 정량분석의 견지에서 보면 적합하지 않다. 그러므로 두번째 극대흡수파장 359.0nm를 측정파장으로 선택하였다.

$\text{RhB}^+\text{I}_3^-$  이온회합착화합물의 생성에 미치는 산의 종류와 농도의 영향 과잉의 요드이온의 존재하에서  $\text{NO}_2^-$ 의 산화작용에 의하여  $\text{I}^-$ 으로부터  $\text{I}_3^-$ 이 생기는 반응은 산의 종류와 농도의 영향을 세게 받는다. 질산은 산화제적성질이 있고 염산은  $\text{NO}_2^-$ 을 부분적으로 분해시킬수 있으며 [6] 류산매질에서는 적당한 조건에서도  $\text{NO}_2^-$ 에 의한 유리요드의 생성속도가 너무 빠르고 흡광도변화가 있으므로 류산이나 염산, 질산은 쓸수 없다. 그러므로 약산인 초산을 선택하고 그것의 영향을 검토하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 초산성매질에서  $\text{NO}_2^-$ 에 의한  $\text{I}^-$ 의 산화반응은 일정한 농도( $0.05 \sim 0.09 \text{mol/L}$ )에서 정량적으로 진행된다. 실험에서는 초산성매질의 농도를  $0.07 \text{mol/L}$ 로 정하였다.

5% KI첨가량의 영향 그림 3에서 보는바와 같이 주어진 초산성매질에서  $\text{NO}_2^-$ 과  $\text{I}^-$ 의 산화환원반응은 5% KI용액을 2mL이상 첨가할 때 정량적으로 진행된다.

실험에서는 취할 시료량을 고려하여 5% KI용액 2.5mL를 첨가량으로 정하였다.

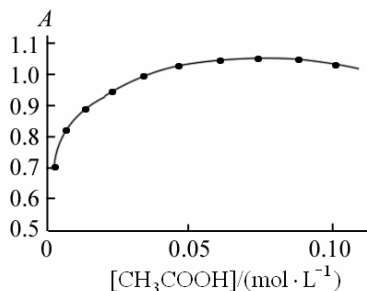


그림 2. 초산농도의 영향

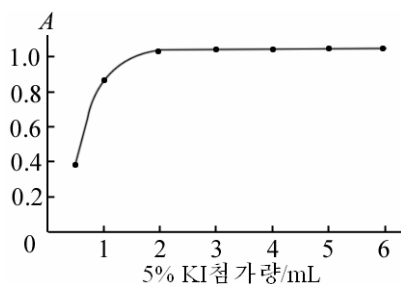


그림 3. 5% KI첨가량의 영향

방치시간의 영향  $0.07 \text{mol/L}$  초산성매질에서  $\text{NO}_2^-$ 이  $\text{I}^-$ 과 정량적으로 반응하는 시간은 어두운 곳에서 15min이상 걸린다.(그림 4) 실험에서는 방치시간을 20min으로 정하였다.

$10^{-4} \text{mol/L}$  로다민B용액첨가량의 영향 로다민B는  $\text{NO}_2^-$ 의 산화작용에 의하여 정량적으로 유리되는  $\text{I}_3^-$ 과 이온회합착화합물을 형성하여 빛흡수봉우리를 주는 양이온염료이다. 그림 5에서 보는바와 같이 농도가  $10^{-4} \text{mol/L}$ 인 로다민B용액을 1.5mL이상 첨가하여야  $\text{I}_3^-$ 과 정량적으로 반응한다.

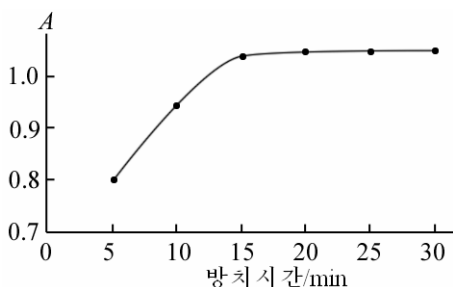


그림 4. 방치시간의 영향

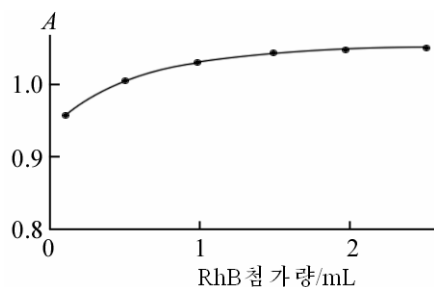


그림 5.  $10^{-4} \text{mol/L}$  로다민B용액첨가량의 영향

실험에서는 그 첨가량을 2mL로 정하였다.

빛흡수착화합물의 안정성 생성된 이온회합착화합물은 방온도에서 80min동안 안정하다.

검량선작성  $\text{NO}_2^-$  표준용액( $10\mu\text{g/mL}$ )으로 분석하여 작성한 검량선의 회귀방정식은  $A = 4.0188 \cdot C_{\text{NO}_2^-} - 0.214$  이고  $R^2=0.9997$ 이며 빛 흡수법칙은  $0.002 \sim 0.24\mu\text{g/mL}$ 범위에서 성립하며 검출한계( $3\sigma/m$ ,  $\sigma$ 는 공백의 표준편차,  $m$ 은 질량흡수계수)는  $0.001\mu\text{g/mL}$ 이다.

정확성검토 이 방법의 정확성은 아질산이온표준용액을 가지고 첨가법으로 검토하였다.(표 1)

표 1. 인공시료분석결과

No.	첨가한 $\text{NO}_2^-$ 의 량/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	찾은 $\text{NO}_2^-$ 의 량/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	상대오차/%	회수률/%
1	2.00	1.98	3.33	103.5
	2.00	2.10		
	2.00	2.13		
2	3.00	2.98	2.25	102.3
	3.00	3.08		
	3.00	3.15		
3	5.00	5.05	1.01	99.1
	5.00	4.93		
	5.00	4.88		

표 1에서 보는바와 같이 회수률은 99.1~103.5%이다.

다른 이온들의 영향검토  $0.20\mu\text{g/mL}$ 의  $\text{NO}_2^-$ 이 들어있는 시료용액에 다른 이온들을 첨가하는 방법으로 그것들이 흡광도에 미치는 영향을 5%의 유의수준에서 검토한데 의하면  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 은 1 000배;  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 은 500배;  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ 은 100배정도 있어도 방해하지 않는다. 그리고  $0.05\text{mol/L}$  EDTA용액 1mL를 첨가했을 때  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ 은 100배까지 방해하지 않는다.

대상물분석 채취한 물시료 500.00mL를 물욕에서 증발시켜 100.00mL로 만들었다. 여기서 5.00mL를 분취하여 25mL 눈금플라스크에 넣고  $0.45\text{mol/L}$  초산용액 5mL, 5% KI용액 2mL를 넣은 다음 흔들고 어두운 곳에서 25min간 방치한다. 여기에  $10^{-4}\text{mol/L}$  로다민B용액 2mL를 넣고 눈금까지 순수한 물을 채우고 흔든다. 다음 1cm석영큐벳에서 공백용액을 비교로 하여 359nm에서 흡광도를 측정한다. 그리고 이미 작성한 검량선을 리용하여  $\text{NO}_2^-$ 의 농도를 결정한다.(표 2)

표 2. 물에서  $\text{NO}_2^-$ 의 정량분석결과( $\mu\text{g/mL}$ )

No.	제기한 방법	그리스법
1	0.059	0.047 3
2	0.058	0.047 6
3	0.058	0.048 4
4	0.059	0.047 3
5	0.059	0.048 1
평균값	0.059	0.048
표준편차	0.000 527	0.000 493
변동계수/%	0.90	1.03

표 2에서 보는바와 같이 두 방법을 대비한 결과  $F_{(4, 4, 0.05)} = 6.39 > F_0 = 1.14$ ,  $t_{(8, 0.05)} = 2.31 > t_0 = 1.51$ 로서 95%의 믿음성을 가지고 정밀도와 정확도에서 차이가 없었다.

## 맺는 말

과잉의  $\Gamma^-$ 이 존재하는 약한 초산성매질에서  $\text{NO}_2^-$ 의 산화작용에 의하여 정량적으로 유리되는  $\text{I}_3^-$ 에 로다민B를 작용시킬 때 생기는  $\text{RhB}^+\text{I}_3^-$  이온회합착화합물의 흡광도를 측정하여  $\text{NO}_2^-$ 을 정량하는 간접분광광도분석법을 새로 확립하였다.

## 참고 문헌

- [1] 조광원 등; 분석, 2, 30, 주체106(2017).
- [2] 서광원; 수질분석 및 물질화실험법, 고등교육도서출판사, 43~46, 1976.
- [3] V. V. Kmar et al.; Anal. Chim. Acta, 842, 57, 2014.
- [4] B. Rodjana et al.; Talanta, 64, 1259, 2004.
- [5] M. N. Abbas et al.; Anal. Chim. Acta, 410, 185, 2000.
- [6] 寮亞岐 等; 化学试剂, 11, 2, 73, 1989.

주체107(2018)년 7월 5일 원고접수

## Indirect Spectrophotometric Determination of Nitrite Ion in Environmental Water by Using Rhodamine B

*Kang Hyon Hui, Jo Kwang Won*

A nitrite ion oxidizes iodine ion to iodine in 0.05~0.09mol/L acetic acid medium. Iodine reacts with rhodamine B(RhB) to form the ion association complex( $\text{RhB}^+\text{I}_3^-$ ). A nitrite ion can be indirectly determined by measuring absorbance of the  $\text{RhB}^+\text{I}_3^-$  at 359nm. In this method the detection limit is 0.001 $\mu\text{g/mL}$  and the recovery percent is 99.1~103.5%.

Key words: nitrite ion, rhodamine B, indirect spectrophotometry