

## Alizarin Red S가 결합된 Amberlite IRA 400에 의한 Co(II), Ni(II), Pb(II) 중 Fe(II)의 분리

車基元\* · 朴贊一 · 康志守  
인하대학교 이과대학 화학과  
(1997. 12. 1 접수)

### Separation of Fe(II) from Co(II), Ni(II), Pb(II) Using Amberlite IRA 400 Loaded with Alizarin Red S

Ki-Won Cha\*, Chan-Il Park, and Ji-Soo Kang  
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 401-751, Korea  
(Received December 1, 1997)

**요 약.** 배치법을 이용하여 음이온 교환수지( Amberlite IRA 400, Cl<sup>-</sup>형)에 Alizarin Red S(ARS)를 결합시킨 수지를 얻었다. 이 수지는 0.5 M 이하의 무기산에서 안정하였으며 Fe(II) 이온의 흡착력이 다른 이온에 비해 컸다. Fe(II) 이온을 예비 농축 할수 있었으며 다른 이온으로부터 분리하는데는 용리액으로 pH 4.5의 완충 용액과 0.1 M HNO<sub>3</sub> 용액이 사용되었다.

**ABSTRACT.** An anion exchange resin which has Alizarin Red S (ARS) as functional group was prepared by batch method. The resin is stable in acidic solutions below 0.5 M hydrochloric acid, nitric acid and sulfuric acid and adsorption capacity of Fe(II) ion on the resin was larger than other metal ions. The preconcentration and the separation of Fe(II) ion from the mixture solution were carried out with the pH 4.5 buffer solution and 0.1 M HNO<sub>3</sub> as eluents.

#### 서 론

여러가지 산업이 발달함에 따라 미량 또는 극미량의 금속원소를 정밀하고 정확하게 정량할 수 있는 분석법 개발의 필요성이 더욱 크게 요구 되고 있다. 극미량으로 존재하는 금속 원소를 예비 농축하는 방법 중에는 킬레이트 수지를 이용한 방법이 유용하게 사용되고 있다. 또한, 수지에 여러 가지 리간드를 결합시킨 수지를 이용하여 선택적으로 특정 금속 이온을 회수 및 농축 하기도 한다.<sup>1-2</sup> 리간드가 결합된 수지는 음이온 교환수지에 슬론산기 같은 기능기를 가진 방향족 화합물을 간단한 방법으로 결합시켜 사용하고 있다.<sup>3-7</sup>

본 실험에서는 일반적으로 사용되는 음이온 교환수지인 Amberlite IRA 400에 비색시약인 ARS를 결합시켜 몇 가지 금속 이온에 대한 흡착량을 조사하였으며, Fe(II) 이온을 다른 이온으로부터 선택적으

로 분리 회수하였다.

#### 실 험

##### 시약 및 장치

실험에서 리간드로 사용한 ARS(C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>SNa)는 Aldrich제 특급 시약이었고, 기타 시약은 분석용 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 음이온 교환수지는 Amberlite IRA 400(100-200 mesh)을 사용하였다. Pb(II), Co(II), Ni(II) 및 Fe(II) 용액은 Junsei제 원자흡수 분광용 표준 시약을 필요시 희석하여 사용하였고, 완충용액은 pH 1-2는 옥살산계, pH 3-6은 아세트산계 시약을 이용하여 조제하였다.

측정에 사용된 자외선/가시광선 흡수분광기는 Perkin-Elmer 552 S이었고 합성된 수지의 확인은 Shimadzu IR 435 적외선 분광계를 이용하였으며, 불꽃 원자흡수 분광분석기는 Shimadzu AA 670을 이

용하여 금속 이온을 정량하였다.

용출액은 Spectra CF-1 분액 분취기를 사용하여 받았다. pH 측정기는 NOVA-310 이었으며, 사용할 때마다 완충용액으로 보정하였다.

#### Alizarin Red S가 결합된 수지의 제조

킬레이트 수지를 얻기 위해 Aldrich사의 Amberlite IRA 400을 각각 100 mL의 2 M NaOH, H<sub>2</sub>O, 2 M HCl 및 H<sub>2</sub>O로 차례로 씻고 60°C에서 감압 건조하였다. 건조된 Amberlite IRA 400 음이온교환수지 20 g을 취하여 비커에 넣고,  $1 \times 10^{-3}$  M의 ARS 용액 100 mL를 가하고 24시간 동안 흔들어 준 후 거름종이로 걸렀다. 증류수로 충분히 씻어준 후, 60°C에서 감압건조하여 Alizarin Red S가 결합된 Amberlite IRA 400 수지를 얻었다.

#### 흡수 스펙트럼 측정

일정량의 금속 표준 용액을 50 mL의 용량플라스크에 넣고  $1 \times 10^{-3}$  M ARS 용액 5.0 mL, pH 4.5 아세트산 완충용액 5.0 mL를 가하고 눈금까지 증류수로 채우고 잘 흔들어 준 후 그 일부를 1 cm 흡수 cell에 넣고 발색 10분 후에 바탕용액을 대조액으로 300-800 nm에서 흡광도를 측정하여 가시선-자외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. ARS와 ARS가 결합된 Amberlite IRA 400 수지의 IR Spectra는 KBr법으로 측정하였다.

#### 분리

**수지관.** 위에서 준비한 수지 10 g을 탈염수에 24시간 담가둔 후 저어서 수면에 뜬 미세 입자를 제거한다. 물에 담긴 수지를 유리 거르개와, 흐름 속도를 조절할 수 있는 잠금 꼭지가 부착된 지름 2.0 cm 길이 15 cm되는 유리관에 기포가 생기지 않도록 부어준 후, 물을 배제하고 0.1 M HCl로 충분히 씻어준 후 다시 탈이온수로 여분의 HCl을 제거하여 수지관을 준비하였다.

**금속 이온의 흡착량 측정.** 건조한 수지 0.5 g을 달아 100 mL 삼각플라스크에 넣고 일정 농도의 금속 이온을 첨가한 후, pH 1-2은 옥살산계 완충용액을 pH 3-6까지는 아세트산계 완충용액을 가하여 pH를 조정하고 전체 부피가 50 mL 되게 증류수를 가한 다음 24시간 흔들어 준 다음 거르고 수지에 흡착되지 않은 금속 이온을 정량하여 흡착량을 계산하였다.

**용리 과정.** 금속 이온의 분리는 컬럼법을 이용하였다. 수지관 위에 pH가 조절된 금속 혼합 용액 10

mL를  $1.0 \pm 0.1$  mL/min 흐름 속도로 흘려 넣은 후, H<sub>2</sub>O와 0.1 M HNO<sub>3</sub> 용액을 단계적으로 사용하여 1.0 mL/min 흐름 속도로 용리시키면서 용출액을 50 mL 분액으로 받아 각 분액에 포함된 금속 이온을 원자흡수분광법으로 정량하여 용리곡선을 작성하였다.

## 결과 및 고찰

### 흡수 스펙트럼

pH 4.5에서 ARS에 Fe(II), Ni(II)과 Pb(II) 이온을 가한 용액의 흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 결과를 보면, 금속 이온과 ARS의 착물의 흡수 스펙트럼에서 Fe(II)-ARS 착물의 흡광도가 가장 크게 나타났으며 최대 흡수 파장은 564.8 nm 이었다. pH 4.5에서 Fe(II) 이온과 ARS의 결합비를 연속 변화법으로 측정된 결과 착물의 조성비는 1:2임을 확인하였다. ARS와 ARS가 결합된 Amberlite IRA 400 수지의 IR 스펙트럼을 보면(Fig. 2) Am-

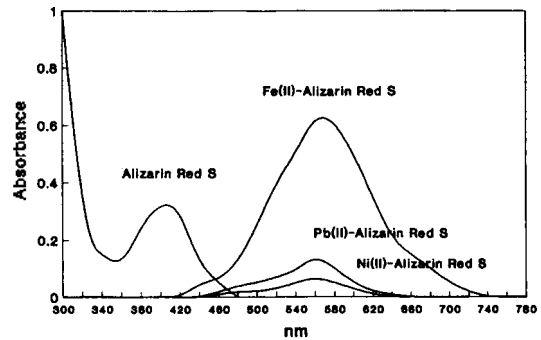


Fig. 1. Absorption spectra of metal ion(II)-Alizarin Red S solution. Metal ions:  $5.0 \times 10^{-4}$  M, Alizarin Red S:  $1 \times 10^{-3}$  M, pH 5.

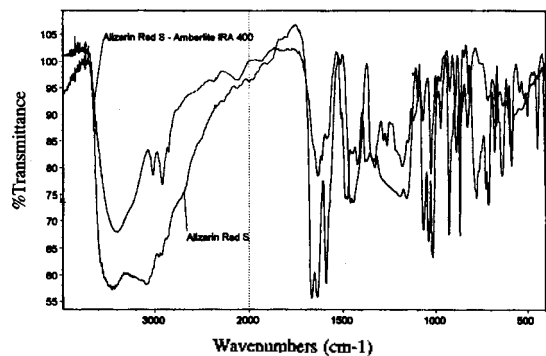


Fig. 2. IR spectra of Alizarin Red S and Alizarin Red S-Amberlite IRA 400 resin.

berlite IRA 400 수지에 ARS의 기능기의 봉우리가 나타나는 것으로 보아 ARS가 수지에 결합되어 있음을 알 수 있다. 아마도 리간드의 음이온이 음이온 교환수지의 양의 기능기에 붙어서 결합이 이루어진 것 같다.

### 금속 이온 흡착의 pH 영향

pH 변화에 따른 ARS가 결합된 Amberlite IRA 400 음이온 교환수지에 대한 Fe(II), Co(II), Ni(II)와 Pb(II)의 흡착량을 측정한 결과를 Fig. 3A에 나타내었다. 동시에 Amberlite IRA 400 음이온 교환수지에 대한 이 금속이온들의 흡착량도 Fig. 3B에 나타내었다. 두 실험 결과에서 보듯, ARS가 결합된 Amberlite IRA 400 음이온 교환수지와 Amberlite IRA 400 음이온 교환수지에서 각 금속이온들의 흡착량 변화가 다르다. 리간드를 결합시킨 수지의 경우(Fig. 3A), 다른 금속 이온에 비해 Fe(II) 이온의 흡착량은 pH 2 이상에서 크게 증가됨을 보여주고 있으며, 다른 이온의 흡착량은 pH 4 이상에서 미미하게 나타났다. Fe(II) 이온이 흡착된 후 수지의 색깔이 보라색에서 오렌지색으로 변하는 것을 관찰하였다. Amberlite IRA 400 수지에서는 Fe(II)과 Pb(II) 이온이 pH가

증가함에 따라 흡착량이 증가되었지만 Ni(II)과 Co(II)의 흡착량은 아주 적음을 알 수 있다. Amberlite IRA 400 음이온 교환수지에서 Fe(II)와 Pb(II) 이온이 흡착된 것은 이 두 이온이 완충용액으로 가한 약산의 음이온과 착물을 이루어 음이온 상태로 존재하여 음이온 교환수지에 흡착된 것 같다. ARS가 결합된 수지에서 Fe(II)가 pH 2 이상에서 흡착량이 크게 증가된 것은 Fe(II) 이온이 ARS와 착물 형성을 다른 이온에 비해 더 강하게 이루어 흡착된 것 같다. 이런 사실은 Fig. 1의 ARS와 Fe(II) 착물의 흡광도가 다른 이온에 비해 크게 나타난 것과 일치한다. Fig. 3A에서 알 수 있듯이 pH 변화만으로 다른 금속이온들로부터 Fe(II)의 분리가 가능함을 알 수 있다.

리간드가 결합된 수지의 안정성을 0.01 M-1.0 M의 HCl, HNO<sub>3</sub>과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 이용하여 측정하였다. 일정량의 리간드 결합 수지를 각 농도의 무기산에 넣고 24시간 흔들어 준 후 수지의 Fe(II) 흡착량을 측정하였다. 실험 결과, 0.5 M 이하의 무기산 용액에서는 ARS가 Amberlite IRA 400 음이온 교환수지에 안전하게 결합되어 있어 Fe(II) 이온의 흡착량이 감소하지 않았다.

또한, 수지가 얼마나 빨리 흡착 평형에 도달하는가를 알기 위해 일정량의 수지와 금속 이온을 이용하여 배치법으로 전방 시간에 따른 금속 이온의 흡착량 변화를 측정하였다. Fe(II) 이온의 경우 5분 후에 90% 이상이 흡착 평형에 도달함을 알 수 있었다.

### Fe(II)의 탈착

ARS-Amberlite IRA 400 음이온 교환수지에 흡착된 Fe(II) 이온을 회수하고자, 1 mg Fe(II) 이온을 흡착시킨 0.5 g의 수지를 여러 농도의 HCl, HNO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 50 mL에 넣고 24시간 저어준 후 탈착된 Fe(II)를 정량하여 Fe(II)이온의 탈착율을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 무기산 중 HNO<sub>3</sub>의 농도 변화에 따른 Fe(II) 이온의 탈착율의 변화가 다른 두 산에 비해 컸다. 이 결과 Fe(II) 이온의 분리를 위해 용리액으로 0.1 M HNO<sub>3</sub>이 적합함을 알았다.

ARS가 결합된 Amberlite IRA 400 음이온 교환수지를 이용하여 Fe(II) 이온의 농축 효과를 컬럼법으로 측정하였다. pH가 4-5인 1 ppm의 Fe(II) 이온을 함유한 용액 1000 mL를 1.0±0.2 mL/min 흐름 속도로 컬럼(3.14 cm<sup>2</sup>×7 cm)에 흘려 넣은 후 수지에 흡착된 Fe(II) 이온을 0.1 M HNO<sub>3</sub>로 용리하여 받은 후 원자

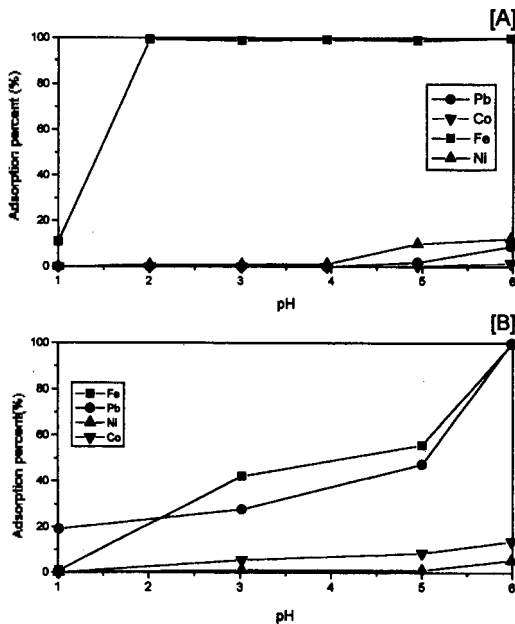


Fig. 3. Effect of pH on the adsorption of metal ions: [A] Alizarin Red S loaded Amberlite IRA 400 resin and [B] Amberlite IRA 400 resin. Resin weight: 500 mg; Conc. of each metal ion: 20 ppm/50 mL, Shaking time: 24 hr.

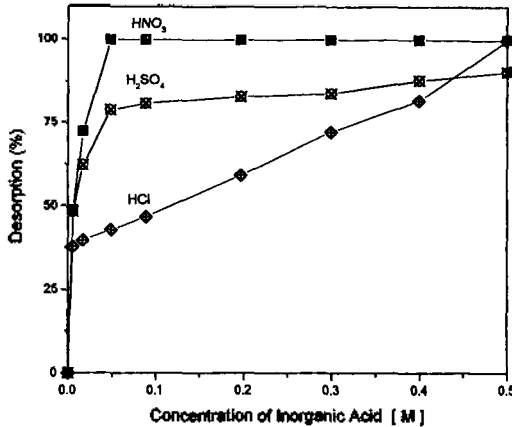


Fig. 4. Effect of inorganic acids concentration on desorption of Fe(II) in Alizarin Red S loaded Amberlite IRA 400 resin. Resin weight: 500 mg; Conc. of metal ion: 20 ppm/50 mL, Shaking time: 24 hr.

흡수 분광계로 Fe(II)의 농도를 정량하였다. 흡착된 Fe(II)를 완전히 용리하는데는 0.1 M HNO<sub>3</sub> 용액이 60 mL 필요하였다. 따라서, Fe(II)의 농축 효과는 17배 정도였으며 흡착 용량은 0.236 meq/g 이었다.

#### Fe(II)의 분리

각각 1 mg의 Co(II), Pb(II), Ni(II)과 Fe(II) 이온이 함유된 시료 10 mL를 컬럼(3.14 cm<sup>2</sup> × 7 cm)에 흡착시키고 pH 4.5 완충용액 150 mL로 용리한 후 단계적으로 0.1 M HNO<sub>3</sub>로 용리하여 얻은 용리곡선을

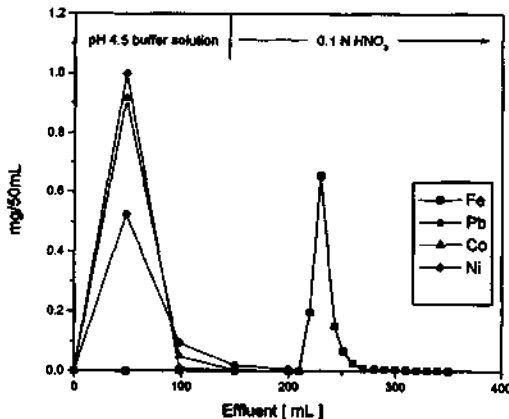


Fig. 5. Chromatograms of separation of metal ions by stepwise elution. Resin: Alizarin Red S loaded Amberlite IRA 400 resin, Column: 3.14 cm<sup>2</sup> × 7 cm, Loading: 1 mg of Ni(II), Co(II), Pb(II) and Fe(II) in 10 mL, Eluents: pH 4.5 buffer solution and 0.1 M HNO<sub>3</sub> solution.

Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 보듯, pH 4.5 완충용액에서는 Co(II), Pb(II)와 Ni(II)이 용리되었으며, Fe(II) 이온은 0.1 M HNO<sub>3</sub>로 용리할 때 용리되었다. Fe(II) 이온이 HNO<sub>3</sub>으로 용리할 때 Fe(III) 이온으로 산화되는지를 확인한 결과 산화되지 않음을 알았다. 이 수지에 대한 Fe(III) 이온의 흡착현상은 Fe(II) 이온과 비슷하였다. 따라서 Fe(II) 이온과 Fe(III) 이온의 분리는 불가능하였다.

## 결론

Amberlite IRA 400 음이온 교환수지에 ARS를 결합시킨 수지를 간단한 방법으로 만들고 그의 안정성과 금속 이온에 대한 흡착능을 조사하였다. 리간드가 결합된 수지는 0.5 M 이하의 무기산에서는 안정하였고 수용액에 존재하는 미량의 Fe(II) 이온을 선택적으로 예비 농축 할 수 있었으며, 다른 이온으로부터 Fe(II) 이온을 분리, 회수할 수 있었다.

## 인용문헌

- Kantipuly, C.; Katragadda, S.; Chow, A.; Gesser, H. D. *Talanta*. **1990**, *37*, 491.
- Saxena, R.; Sing, A. K. *Anal. Chim. Acta*. **1994**, *295*, 199.
- Moldovan, Z.; Vladescu, L. *Anal. Chim. Acta*. **1997**, *338*, 231.
- Moldovan, Z.; Vladescu, L. *Talanta*. **1996**, *43*, 1573.
- Torre, M.; Hrachovcova, H. *Anal. Chem.* **1994**, *24*, 327.
- Saxena, R.; Sing, A. K. *Anal. Chim. Acta*. **1997**, *340*, 285.
- Lee, C. H.; Kim, J. S.; Suh, M. Y.; Lee, W. *Anal. Chim. Acta*. **1997**, *339*, 303.
- Leden, D. E.; Wegscheider, W. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1059A.
- Akelah, K. H.; Sherrington, D. C. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 557.
- Kantipuly, C.; Katragadda, S.; Chow, A.; Gesser, H. D. *Talanta*. **1990**, *37*, 491.
- Schmuckler, G. *Talanta*. **1963**, *10*, 745.
- Myasoedova, G. V.; Antokol'skava, I. I.; Savvin, S. B. *Talanta*. **1985**, *32*, 1105.
- Pai, S. C. *Anal. Chem.* **1988**, *211*, 271.
- Pai, S. C. *Anal. Chem.* **1988**, *211*, 257.
- Strachan, D. M.; Tymochowicz, S.; Schubert, P.;

- Kingstone, H. M. *Anal. Chim. Acta.* **1989**, *220*, 243.
16. Philips, R. J.; Fritz, J. S. *Chim. Acta.* **1982**, *193*, 237.
17. Shah, A.; Devi, S. *Analyst* **1985**, *110*, 1501.
18. Mohammed, D. M. *Analyst* **1987**, *112*, 325.
19. Ueda, K.; Saro, Y.; Yoshomura, O.; Yamamoto, Y. *Analyst* **1988**, *113*, 773.
20. Isshiki, K.; Nakayama, E. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 291.