

## 킬레이트 수지에서 Phenol Sulfonic Acid에 의한 구리(II)와 철(II) 이온의 용리현상

車基元\* · 洪長郁 · 崔培斗

인하대학교 화학과  
(1998. 3. 7 접수)

### Elution Behavior of Copper(II) and Iron(II) Ions by Phenol Sulfonic Acid on Chelating Resin

Ki-Won Cha\*, Jang-Wook Hong, and Bae-Du Choi

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received March 7, 1998)

**요 약.** Amberlite IRC-718 킬레이트수지에서 Cu(II)와 Fe(II) 이온의 PSA(phenol sulfonic acid) 리간드에 의한 용리현상을 연구하였다. 여러 가지 농도의 PSA에 녹인 Cu(II)와 Fe(II) 용액 일정량을 수지에 흡착시키고 여러 가지 농도의 PSA로 용리하면 Cu(II)와 Fe(II) 이온이 각각 두 개의 봉우리로 용리되고, 이 두 개의 봉우리 면적은 PSA의 농도에 따라 변한다. 이를 이용하여 두 이온과 PSA간의 착물의 안정도상수를 계산하였다. 그 값은 Cu(II)는 7.0이고 Fe(II)은  $4.5 \times 10^4$ 이었다.

**ABSTRACT.** The elution behavior of copper(II) and iron(II) ions by phenol sulfonic acid(PSA) as an eluent on chelating resin, Amberlite IRC-718 have been investigated. When copper(II) and iron(II) solutions were adsorbed on the resin and eluted with various concentration of PSA, two peaks of each ion were appeared in the elution curve. These two peak areas were changed according to the PSA concentration. Using these phenomena, the stability constants of complex formation between the two ions and PSA were calculated. The values are 7.0 for copper(II) and  $4.5 \times 10^4$  for iron(II), respectively.

## 서 론

철판에 주석을 도금하는 도금용액에는 주석의 산화를 방지하고 도금성을 높이기 위해 여러 가지 유기시약을 넣는데, 그 중에서도 PSA(phenol sulfonic acid)가 널리 이용되고 있다.<sup>1-5</sup> 주석 도금액에 공존하는  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  및  $\text{Cr}^{6+}$ 같은 불순물들을 이온교환수지로 분리하는 연구를 한 바 있다.<sup>6</sup> 이때  $\text{Sn}^{2+}$ 이 두 개의 봉우리로 용리되는 현상을 발견하고,  $\text{Sn}^{2+}$ 의 PSA에 의한 용리현상으로부터  $\text{Sn}^{2+}$ 와 PSA간의 착물의 안정도 상수를 계산하였다.<sup>7</sup>

본 연구에서는 주석도금 용액에 불순물로 존재하는 Cu(II)와 Fe(II)의 PSA농도에 따른 용리현상을 연구하여 두 이온과 PSA간의 착물의 안정도상수를 측정하여 주석도금 용액에서 불순물 분리에 이용하고

자 한다. 지금까지 Cu(II)와 Fe(II)이온과 PSA간의 착물에 관한 보물은 보고된 것이 없다.

## 실험

### 시약 및 기기

본 연구에서 사용한 시약들은 분석급이었으며, 물은 탈이온수를 사용하였다. AAS(atomic absorption spectroscopy)용 표준용액은 Junsei제 원자흡수 분광용 표준시약을 필요시 희석하여 사용하였다. Cu(II)와 Fe(II) 이온 용액은  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 여러 가지 농도의 PSA 용액에 녹여 저장용액을 준비하였다. PSA용액은 para위치에 황산기가 있는 PSA를 증류수에 녹여 준비하였다. 원자흡수분광기는 Shimadzu AA-670를 사용하였다. 각 용리액

에 포함되어 있는 Cu(II)와 Fe(II)이온은 AAS로 분석하였다.

Cu(II)의 분석파장은 324.8 nm이고, Fe(II)은 248.2 nm를 사용하였다. 불꽃은 공기-아세틸렌 불꽃을 사용하였다. 용리액은 Spectra/chrom CF-1 분액수집기로 받았다. 킬레이트수지인 Amberlite IRC-718은 폴리스티렌 중합체에 -N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>기가 결합된 수지였다.

**실험 방법**

**수지층 준비.** Amberlite IRC-718 킬레이트 수지(50~100 mesh)를 일정량 비이커에 넣고, 탈염수를 가하여 저은 후, 물위에 뜨는 미세입자를 기울여 따라 제거하고, 직경이 2 cm이고 높이가 15 cm인 유리 거르개와 멈춤장치가 달린 유리관에 물과 함께 넣어서 잠금손잡이를 열어 물을 배제하여 수지의 높이가 일정하게 조절한다. 이때 수위가 수지 밑으로 내려가지 않도록 주의한다. 이렇게 준비한 수지관을 용리하고자 하는 농도의 PSA용액으로 200-300 mL 통과시켜 평형에 도달하게 한다.

**용리과정.** 각 농도의 PSA용액으로 준비한 Cu(II)와 Fe(II)용액 일정 부피를 취하여 수지판 상단에 가하고 멈춤손잡이를 열어 수지에 흡착시킨 후 일정량의 물로 용리한 후, 시료용액을 준비할 때, 사용한 PSA 용액으로 용리한다. 이때 용출액은 시료를 가할 때부터 분액수집기로 받고, 각 분액에 포함되어 있는 Cu(II)와 Fe(II)를 정량한다.

**결과 및 고찰**

**PSA농도 변화에 따른 Fe<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup>의 용리곡선**

여러 가지 농도의 PSA용액에 녹인 0.050 M Fe<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup>용액 1 mL를 수지 상단에 흡착시키고, 일정량의 물로 용리한 후, 단계적으로 각 농도의 PSA로 용리하여 분액수집기로 10 mL씩 받아 각 분액에 있는 이온을 정량하여 얻은 용리곡선은 Fig. 1, 2와 같다. Fig. 1의 결과를 보면 두 개의 봉우리가 나타난다. 0.0050 M PSA에 녹인 0.050 M Fe<sup>2+</sup>용액 1 mL를 흡착시키고, 100 mL의 증류수로 용리한 후, 계속해서 0.0050 M PSA 200 mL와 1 M PSA 200 mL로 용리하여 얻은 Fig. 1의 용리곡선을 보면, 처음부터 250 mL까지 한 봉우리가 나타났고, 250-450 mL 사

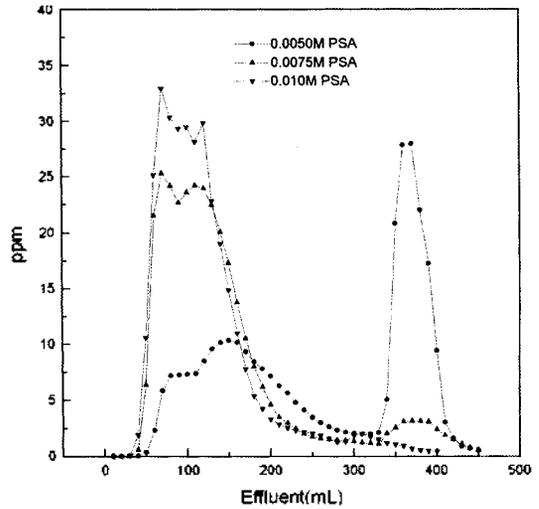


Fig. 1. Elution curves of Fe<sup>2+</sup> ion according to PSA concentration. Resin: Amberlite IRC-718, Column: 3.14 cm<sup>2</sup> × 11 cm, Flow rate: 1.5 mL/min, Eluent: 100 mL H<sub>2</sub>O, 200 mL each conc. of PSA and 1 M PSA

이에서도 한 봉우리가 나타났다. 0.0075 M PSA와 0.010 M PSA에 녹인 Fe<sup>2+</sup>용액 1 mL을 흡착시키고, 100 mL의 증류수와 0.0075 M 또는 0.010 M PSA로 200 mL 용리하고, 1 M PSA로 200 mL 용리한 경우도 마찬가지이며, Fe<sup>2+</sup>를 녹인 PSA의 용액에 따라 첫 번째 봉우리와 두 번째 봉우리에서 용리된 Fe<sup>2+</sup>의 양이 다르다. Fe<sup>2+</sup>를 녹인 PSA농도에 따른 첫 번째 봉우리와 두 번째 봉우리에서 용리된 Fe<sup>2+</sup>의 양을 Table 1에 나타냈다.

Fig. 2의 결과에서도 두 개의 봉우리가 나타난다. 즉 0.250 M PSA에 녹인 0.050 M Cu<sup>2+</sup>용액 1 mL를 흡착시키고, 50 mL의 증류수로 용리한 후 계속해서 0.250 M PSA로 250 mL 용리하고, 1 M PSA로 용리하면 처음부터 100 mL까지 한 봉우리가 나타났고, 100-450 mL 사이에서 한 봉우리가 나타났다. 또한 0.50 M PSA과 1 M PSA에 녹인 Cu<sup>2+</sup>용액 1 mL을 흡착시키고, 50 mL의 증류수와 0.5 M 또는 1.0 M PSA로 200 mL 용리한 경우는 처음부터 100 mL에서, 그리고 100-250 mL에서 각각 두 봉우리가 나타났다. Cu<sup>2+</sup>를 녹인 PSA농도에 따른 두 봉우리에서 용리된 Cu<sup>2+</sup>의 양도 Table 1에 나타냈다.

이와 같이 Fe<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup>이 각각 PSA의 농도에 따라 두 개의 봉우리로 나타나고, PSA의 농도에 따라 그 상대적 양이 변하는 용리현상은 두 이온과 PSA

Table 1. Recoveries at the first and the second peak

	PSA (M)	Amount taken (mmol)	Recovery (mmol)		Eq. consts.
			1st peak	2nd peak	
Fe <sup>2+</sup>	0.0050	0.050	0.025	0.023	4.3 × 10 <sup>4</sup>
	0.0075	0.050	0.045	4.1 × 10 <sup>-3</sup>	2.0 × 10 <sup>5</sup> (reject)
	0.0100	0.050	0.048	1.9 × 10 <sup>-3</sup>	2.5 × 10 <sup>5</sup> (reject)
Cu <sup>2+</sup>	0.25	0.05	4.8 × 10 <sup>-3</sup>	0.045	1.7 (reject)
	0.50	0.05	0.033	0.019	6.9
	1.00	0.05	0.040	0.010	4.9 (reject)

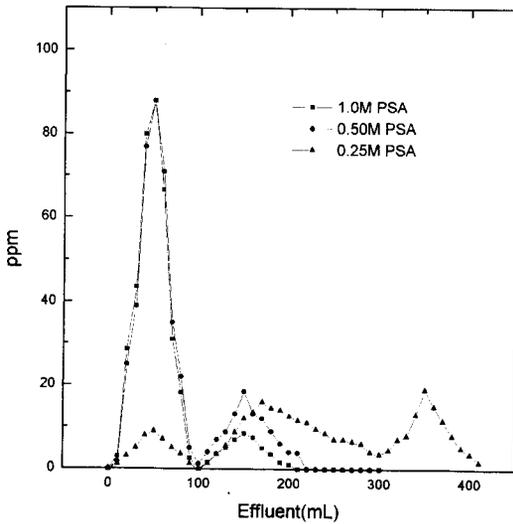
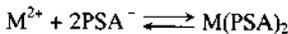


Fig. 2. Elution curves of Cu<sup>2+</sup> ion according to PSA concentration. Resin: Amberlite IRC-718, Column: 3.14 cm<sup>2</sup> × 11 cm, Flow rate: 1.5 mL/min, Eluent: 50 mL H<sub>2</sub>O, 250 mL each conc. of PSA

간의 착물이 형성되는 평형이 이루어지기 때문으로 해석된다. 즉 첫 번째 봉우리는 킬레이트 수지에 대한 친화력이 적은 화학종이고, 두 번째 봉우리는 수지와 친화력이 매우 큰 화학종으로 생각할 수 있다. 따라서 다음과 같은 평형이 존재하는 것으로 예상할 수 있다.



여기서 M<sup>2+</sup>는 Fe<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup> 이온을 나타내며, PSA<sup>-</sup>는 PSA에서 H<sup>+</sup>이 해리된 이온을 나타낸다. 이때 M(PSA)<sub>2</sub> 착물은 킬레이트 수지에 친화력이 약하여 H<sub>2</sub>O와 낮은 농도의 PSA 용액으로 용리할 때 쉽게 용출될 것이다. 그러나 M<sup>2+</sup> 이온 상태로 존재하는 화학종은 수지에 대한 친화력이 M(PSA)<sub>2</sub> 화학종 보

다 강하고, H<sub>2</sub>O나 낮은 농도의 PSA 용액으로 용리할 때는 수지에 흡착되어 용리되지 않고 있다가 진한 농도의 PSA로 용리할 때에 용출된 것이다. Fig. 1과 2에서 첫 번째 봉우리는 수지에 대한 친화력이 약한 Fe(PSA)<sub>2</sub>와 Cu(PSA)<sub>2</sub> 화학종에 해당하고, 두 번째 봉우리는 수지에 대한 친화력이 큰 Fe<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup> 화학종에 해당한다. Fig. 1-2와 Table 1에서 보면 금속이온을 녹인 PSA의 농도가 증가할수록 M(PSA)<sub>2</sub> 화학종에 해당하는 첫 번째 봉우리의 크기가 증가하고, 동시에 M<sup>2+</sup>에 해당하는 두 번째 봉우리의 크기는 감소하였다. Fig. 2의 경우, Cu(II)이온을 0.25 M PSA에 녹여 흡착시키고, 50 mL의 H<sub>2</sub>O와 250 mL의 0.25 M PSA로 용리하면 Cu(PSA)<sub>2</sub>에 해당하는 화학종은 100 mL 이내에서 용리되고, Cu<sup>2+</sup> 화학종은 150 mL 용출액에서 가장 많이 용리되고, 점점 감소하다가 1 M PSA 용액으로 용리하면 450 mL 내에서 용리된다. 0.25 M PSA 용액을 택한 것은 Cu<sup>2+</sup>을 0.25 M PSA에 녹였기 때문이며, 300 mL 용출액부터 1 M PSA 용액을 사용한 것은 수지에 흡착된 Cu(II)이온을 빨리 용리시키기 위해서였다.

두 화학종의 농도비가 PSA 농도에 따라 변하는 Table 1의 실험값을 이용하여 착물의 안정도 상수  $K = \frac{[Fe(PSA)_2]}{[Fe^{2+}][PSA^-]^2}$ 와  $K = \frac{[Cu(PSA)_2]}{[Cu^{2+}][PSA^-]^2}$ 를 20°C에서 계산하였다.

각 PSA 농도에 따라 K값의 차이는 있지만 거의 일치한다. 그러나 PSA의 농도가 너무 진하거나 낮을 때는 평형상수 값이 많이 벗어나게 되는데, 이는 PSA 농도가 너무 크거나 작을 때는 평형이 한쪽으로 치우쳐 평형에 존재하는 화학종의 농도를 정확하게 측정하기 어려움에서 오는 것 같다. 따라서 착물이 50% 정도 생기는 PSA 농도에서 안정도 상수를 계

산하는 것이 좋을 것이다. 이 안정도상수는 각 화학종의 활동도 계수를 1로 보고 흡착시, 위와 같은 평형이 성립되어 두 봉우리가 생기고, 흡착된 화학종은 용리도중에는 평형반응속도가 이온교환 반응속도에 비하여 대단히 느리기 때문에 단지 이온교환 반응에 의해 용출된다고 가정하여 계산한 것이다. 이와 비슷한 방법으로 몰리브덴과 텅스텐의 pH변화에 따른 평형관계를 이온교환수지법으로 밝힌 바 있으며,<sup>8</sup> Sn<sup>2+</sup>이온과 PSA간의 안정도상수를 이와 같은 방법으로 측정한 값은 0.2이었다.<sup>7</sup>

**흡착시킨 금속이온 농도의 영향**

흡착시킨 금속이온의 농도에 따라 용리현상이 어떻게 변하는가를 보기 위해 0.0050 M PSA에 Fe<sup>2+</sup>를 0.05, 0.10 그리고 0.15 M으로 만들어 1 mL를 흡착시키고, 100 mL의 H<sub>2</sub>O와 200 mL의 0.0050 M의 PSA, 그리고 1 M PSA로 용리시켜 얻은 용리곡선은 Fig. 3이고, 0.50 M PSA에 Cu<sup>2+</sup>를 0.05, 그리고 0.1 M으로 만들어 흡착시키고, 50 mL의 H<sub>2</sub>O와 0.50 M의 PSA로 200 mL 용리한 용리곡선은 Fig. 4이다. 두 그림에서 첫 번째와 두 번째 봉우리의 면적 비를 이용하여 계산한 안정도상수 값은 Table 2와 같다. 흡착시킨 금속의 농도에는 무관하게 안정도상수는 일정하였다.

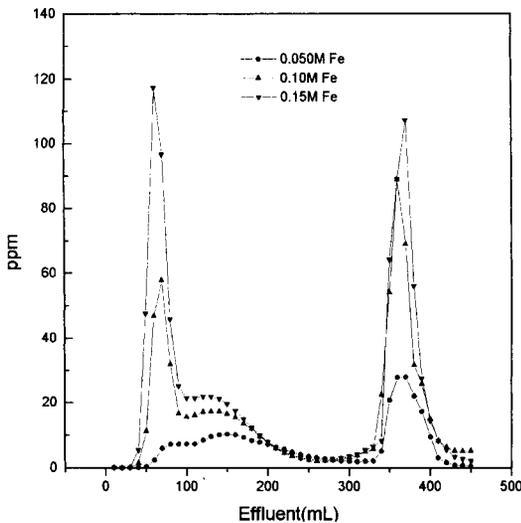


Fig. 3. Elution curves of Fe<sup>2+</sup> ion in the various Fe<sup>2+</sup> concentration. Resin: Amberlite IRC-718, Column: 3.14 cm<sup>2</sup> × 11 cm, Flow rate: 1.5 mL/min, Eluent: 100 mL H<sub>2</sub>O, 200 mL 0.005 M PSA and 1 M PSA

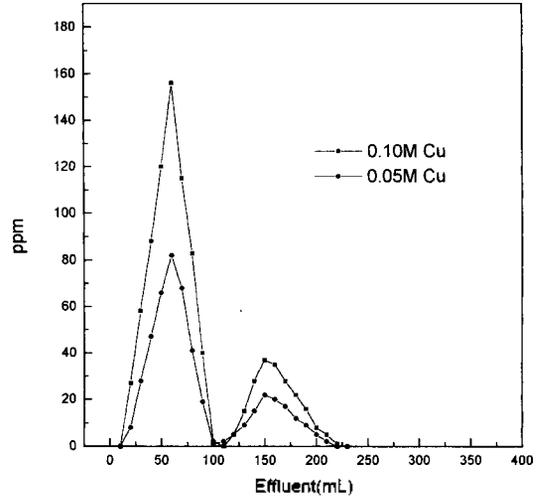


Fig. 4. Elution curves of Cu<sup>2+</sup> ion in the various Cu<sup>2+</sup> concentration. Resin: Amberlite IRC-718, Column: 3.14 cm<sup>2</sup> × 11 cm, Flow rate: 1.5 mL/min, Eluent: 50 mL H<sub>2</sub>O, 0.50 M PSA

Table 2. Recoveries at the first and the second peak

Concentration (mmol)	Recovery (mmol)		Eq. consts.
	1st peak	2nd peak	
Fe <sup>2+</sup>	0.05	0.025	4.3 × 10 <sup>4</sup>
	0.10	0.050	3.8 × 10 <sup>4</sup>
	0.15	0.086	5.4 × 10 <sup>4</sup>
			mean 4.5 × 10 <sup>4</sup>
Cu <sup>2+</sup>	0.05	0.033	6.9
	0.10	0.064	7.1
			mean 7.0

**용리액으로 사용한 H<sub>2</sub>O의 영향**

지금까지는 일정량의 Fe<sup>2+</sup>와 Cu<sup>2+</sup> 용액을 흡착시키고, 일정량의 증류수로 용리시킨 후, 단계적으로 각종 농도의 PSA용리액으로 용리하여 용리현상을 보았다. 사용한 증류수의 양에 따라 용리현상이 어떻게 변하는가를 보기 위해 0, 50, 100 mL의 증류수를 사용하여 용리시키고, 계속하여 Fig. 3, 4에서와 같이 용리하여 얻은 결과는 Fig. 5, 6과 같다. Fig. 5의 결과를 보면, Fe<sup>2+</sup>을 흡착시키고, 0, 50, 100 mL의 증류수로 용리시킨 후, 단계적으로 0.0050 M으로 용리하면 2개의 봉우리로 분리되고, 증류수의 사용량이 증가할수록 두 봉우리간의 간격이 더 커짐을 알 수 있다. 이런 용리현상은 Fe<sup>2+</sup>이온이 PSA와 착물을 이루어 Fe<sup>2+</sup>와 Fe(PSA)<sub>2</sub>의 두 화학종간에 평형

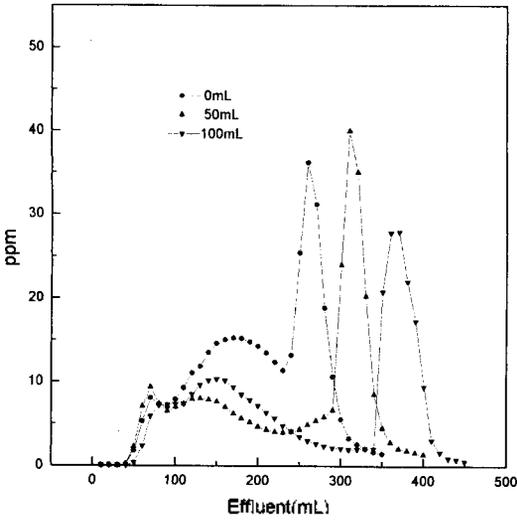


Fig. 5. Elution curves of  $Fe^{2+}$  ion in the various  $H_2O$  volume. Resin: Amberlite IRC-718, Column:  $3.14\text{ cm}^2 \times 11\text{ cm}$ , Sample:  $1\text{ mL}(0.050\text{ M } Fe^{2+})$  dissolved in  $0.005\text{ M PSA}$ , Flow rate:  $1.5\text{ mL/min}$ , Eluent:  $0, 50, 100\text{ mL}$  of  $H_2O$ ,  $0.005\text{ M PSA } 200\text{ mL}$  and  $1\text{ M PSA } 150\text{ mL}$ .

이 생기며,  $Fe(PSA)_2$  화학종은  $H_2O$ 로 용리할 때는 용리하지 않고  $0.005\text{ M PSA}$ 로 용리할 때에 용리되며, 수지와 친화력이 큰  $Fe^{2+}$ 는  $1.00\text{ M PSA}$ 에서 용리되기 때문에 설명할 수 있다.

Fig. 6의 결과를 보면  $Cu^{2+}$  이온을 흡착시키고, 처

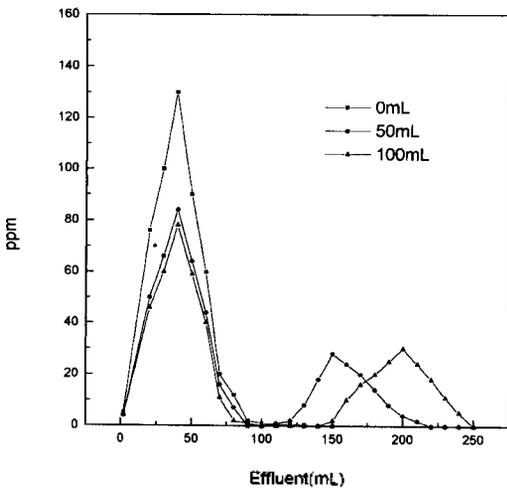


Fig. 6. Elution curves of  $Cu^{2+}$  ion in the various  $H_2O$  volume. Resin: Amberlite IRC-718, Column:  $3.14\text{ cm}^2 \times 11\text{ cm}$ , Sample:  $1\text{ mL}(0.050\text{ M } Cu^{2+})$  dissolved in  $0.005\text{ M PSA}$ , Flow rate:  $1.5\text{ mL/min}$ , Eluent:  $0, 50, 100\text{ mL}$  of  $H_2O$ ,  $200\text{ mL } 0.005\text{ M PSA}$  and  $150\text{ mL } 1.00\text{ M PSA}$ .

음부터  $0.5\text{ M PSA}$ 로 용리 시키면  $50\text{ mL}$ 에서 하나의 봉우리만 생기고,  $50\text{ mL}$ 와  $100\text{ mL}$ 의 증류수로 용리시킨 후에  $0.5\text{ M PSA}$ 로 용리시키면 두 개의 봉우리로 분리되고, 증류수의 사용량에 따라 두 번째 봉우리가 더 높게 용리되었다. 이와 같은 사실은  $Cu^{2+}$  이온이 PSA와 착물을 이루어 유리화화학종 상태와  $Cu(PSA)_2$  착물화학종 상태로 존재하며,  $Cu(PSA)_2$ 는  $H_2O$ 나  $0.5\text{ M PSA}$ 로 용리할 때에 용리되지만,  $Cu^{2+}$ 는  $H_2O$ 로 용리할 때는 용리되지 않고,  $0.5\text{ M PSA}$ 로 용리할 때에 용리되기 때문에 해석된다.

### 결 론

Amberlite IRC-718 킬레이트수지에서  $Cu(II)$ 와  $Fe(II)$  이온을 PSA 리간드에 녹여 흡착시키고, 증류수와 PSA로 용리하면 두 개의 봉우리로 용리된다. 이 두 개의 봉우리의 상대적인 면적은 시료를 녹인 PSA의 농도에 따라 변했다. 이들의 현상을 두 이온과 PSA간의 착물형성 현상으로 보고 두 이온과 PSA간의 착물의 안정도상수를 계산하였다.  $Fe(II)$ 과 PSA간의 안정도 상수는  $4.5 \times 10^4$ 이었으며  $Cu(II)$ 와 PSA간의 안정도상수는  $7.0$ 이었다. 두 이온과 PSA간의 착물형성관계를 흡수분광법과 플라로그래피법으로 규명하고자 시도해 보았으나 리간드에 두 이온을 가해도 흡수스펙트럼과 플라로그래프에 변화가 보이지 않아 이들 방법으로는 규명하지 못하였다.

이 연구는 인하대학교 97년도 연구비 지원에 의해 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. McCarthy, J. A, *Plating*. **1960**, *47*, 805.
2. Bard, A. J. *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 266.
3. Brubaker, C. H. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4269.
4. Tobias, R. S.; Hugus, Z. Z. Jr. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 2165.
5. Stepano, D. V.; Marshak, F. *Zhur, Obsch. Khim., USSR*, **1935**, *5*, 289.
6. Cha, K. W.; Lim, Y. S.; Ha, S. K.; Cha, S. S. *Bull. Inst. Basic Inha Univ.* **1994**, *14*, 83.
7. Cha, K. W.; Choi, H. C. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39(5)*, 379~383.
8. Cha, K. W.; Park, K. C. *Bull. of Kor. Chem. Soc.* **1981**, *2*, 37.