

## *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene) phenylendiamine를 이용한 Fe(II) 및 Fe(III) 이온의 분광학적 분석

김선덕\* · 설종민

대구대학교 자연과학대학 화학·응용화학과  
(접수 2011. 1. 31; 수정 2011. 3. 14; 게재확정 2011. 4. 14)

### Spectrophotometric Quantification of Fe(II) and Fe(III) Ions Using *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene) phenylendiamine

Sun Deuk Kim\* and Jong Min Seol

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Daegu University, Kyongsan 712-714, Korea  
(Received January 31, 2011; Revised March 14, 2011; Accepted April 14, 2011)

**요 약.** N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 시프염기 리간드인 *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene) phenylendiamine(4-CH<sub>3</sub>O-salphen)을 합성하였다. 분광광도법으로 4-CH<sub>3</sub>O-salphen을 이용하여 수용액 중의 Fe(II)와 Fe(III)이온의 분리 정량실험을 위하여, 리간드 농도는 4.0×10<sup>-4</sup> M, DMF 용매와 물의 비율은 70/30(v/v), pH는 3.4~3.8 범위, 온도는 55 °C에서 1 시간 정도를 물 증탕하여 결과를 얻었다. 시료의 예비 산화 및 환원 전처리는 5.0×10<sup>-4</sup> M 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NH<sub>2</sub>OH·HCl을 사용하여 단일 원자가 상태의 시료를 만들어 사용하였다. 이때 Fe(II)와 Fe(III) 이온의 정량은 434 nm와 456 nm에서 흡광도를 측정하였다. 이상의 최적화된 실험조건을 이용하여 약수, 온천수, 바닷물 및 하수 처리장의 처리수를 채취하여 Fe(II)와 Fe(III) 이온을 각각 정량 분석한 결과는 측정 평균값이 표준 값에 대하여 2.00~6.90% 범위에서 잘 일치 하였고, 정량검출한계는 Fe(II)의 경우 27.9 ng/mL이었고, Fe(III)은 55.8 ng/mL이었다.

**주제어:** 4-CH<sub>3</sub>O-salphen, Fe(II)와 Fe(III)이온 정량 실험, 정량검출한계

**ABSTRACT.** A novel N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schiff base ligand, *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene)phenylendiamine(4-CH<sub>3</sub>O-Salphen), has been synthesized. It has been revealed that the compound is very useful for the spectrophotometric quantification of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solutions, such as mineral water, hot spring water, sea water, and waste water. The optimum conditions for the quantitative analysis are the followings; [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=4.0×10<sup>-4</sup> M, DMF/H<sub>2</sub>O=70/30(v/v), pH=3.4~3.8, T= at 55 °C, and prereaction time=1.0 hr. The sample of single valence state was prepared by the preliminary oxidation or reduction using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5.0×10<sup>-4</sup> M) and NH<sub>2</sub>OH·HCl (5.0×10<sup>-4</sup> M). The quantitative analyses of Fe(II) and Fe(III) ion were performed by measuring the absorbance at 434 nm and 456 nm, respectively. The estimated mean values agreed well with the standard values within the range of 2.00~6.90%. The limit of detection was 27.9 ng/mL for Fe(II) and 55.8 ng/mL for Fe(III).

**Keywords:** 4-CH<sub>3</sub>O-salphen, quantitative analysis of Fe(II) and Fe(III), limit of determination

## 서 론

자연계에서 네 번째로 가장 풍부한 원소인 철은 인체 내에서 산소운반 단백질인 헤모글로빈의 프로토포피린에 결합되어 헴(heme)을 구성하는 중요한 원소로 지하수 및 바닷물 같은 자연수 이외에 하수 및 폐수 등의 수용액에 다양한 농도로 존재하고 있다.<sup>1,2</sup> 철은 자연수 또는 폐수 같은 수용액 중에서 Fe(II) 또는 Fe(III)이온의 두 가지 원자가 형태로 혼합되어 같이 존재하고 있다. 따라서 수용액 중의 Fe(II) 또는 Fe(III)이온을 분석할 경우, 산화제 또는 환원제를 사용하여 예비 산화-환원 전처리 과정

을 거쳐 수용액 중 철 이온을 하나의 단일 원자가 상태로 만들어 분석시료로 사용한다. 따라서 지금까지 철 이온을 측정하는 정량분석에 대한 연구는 Fe(II) 또는 Fe(III)이온에만 각각 선택적으로 반응하는 다양한 형태의 착화제들이 개발되어 자연수 또는 폐수 중에서 철 분석에 이용하는 많은 연구들이 보고되어왔다.<sup>3-5</sup>

철 분석방법 중 분광광도 법에서 용매추출법은 예비 산화-환원 전처리 과정을 통해 단일 원자가 상태의 철 이온과 선택적으로 반응하는 착화제를 반응시켜 수용액 중에서 생성된 철 착화합물을 물과 섞이지 않는 각종 유기용매로 추출하여 흡광도를 측정하는 방법이다.<sup>6-10</sup> 또한 직

접 측정법은 착화제를 물 또는 물/유기용매의 혼합 용매에 녹여 단일 원자가 상태의 철 이온과 반응시켜 추출과정 없이 철 착화합물의 흡광도를 측정하여 농도를 정량하는 방법이 이용되고 있다.<sup>11-13</sup>

최근에는 분광광도 법으로 Fe(II) 및 Fe(III) 이온을 분석할 때 착화제로 사용할 수 있는 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 시프염기 리간드인 Salphen(*N,N'*-bis-salicylidene phenylenediamine)은 분자 내에 이민기와 페놀성 수산기를 두 개씩 가지고 있어 이온결합과 배위결합을 통하여 Fe(II) 및 Fe(III)이온 뿐만 아니라 여러 전이금속(II, III) 이온들과 착화합물을 잘 생성할 수 있어 다양한 연구들이 진행되어 왔다. 그 예로 Salphen-Fe(III) 및 Salphen-Fe(II) 착물의 화학적 구조 연구가 보고<sup>14,15</sup>되었고, 특히 Salphen-Fe(II) 착화합물은 화학반응 촉매로 이용한 예들도 있다.<sup>16</sup> 또한 철(II, III)이온 이외에 전이금속(II, III) 이온들과의 Salphen 착화합물 연구의 예로 Salphen은 Al(III) 이온의 선택적 전기화학적 센서로 이용되었고,<sup>17</sup> Co(II) 및 Ni(II) 착물의 평형에 대한 분광학적 연구에도 이용되었다.<sup>18</sup> 특히 최근에 Salphen을 이용하여 용매추출법으로 수용액중의 미량 Fe(II)와 Fe(III) 이온을 정량 분석연구는 보고<sup>19</sup>되었으나, Fe(II)와 Fe(III) 착화합물 농도를 직접 측정하는 방법은 보고되지 않았다.

본 연구에서는 Salphen의 페놀의 4위치에 메톡시기를 가진 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 시프염기 리간드인 *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene) phenylenediamine(4-CH<sub>3</sub>O-Salphen)을 합성하였다. 합성된 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen은 DMF/물 혼합용매에서 Fe(II) 및 Fe(III)이온과 각각 반응하여 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)와 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III) 착화합물을 생성한다. 이때 생성된 착화합물들은 철 이온의 원자가 상태에 따라 가시선 영역에서 각각 다른 파장 대에서 극대흡수를 나타내므로 흡수분광법을 이용하여 Fe(II) 및 Fe(III)이온을 각각 다른 실험방법으로 정량할 수 있는 근거를 제공하였다. 따라서 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen을 사용하여 Fe(II) 및 Fe(III)이온의 정량분석을 위한 새로운 실험연구는 먼저 전처리 과정으로 수용액중의 Fe(II) 및 Fe(III)이온을 산화제와 환원제를 사용하여 단일 산화 상태의 시료를 만들어 사용하고, 리간드 농도, DMF 용매와 물의 비율, 산도, 온도 및 방해이온 실험을 통하여 정량분석을 수행할 때 최적 실험조건을 찾는 데 본 실험의 목적을 두었다. 위의 실험결과 합성된 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen은 자연수 및 폐수 시료 중에 미량으로 존재하는 Fe(II) 또는 Fe(III) 이온을 각각 다른 방법으로 정량분석을 할 때 사용할 수 있는 킬레이트 시약으로 응용할 수 있는 있음을 알았다. Fig. 1에는 Salphen 과 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 화학구조를 나타내었다.

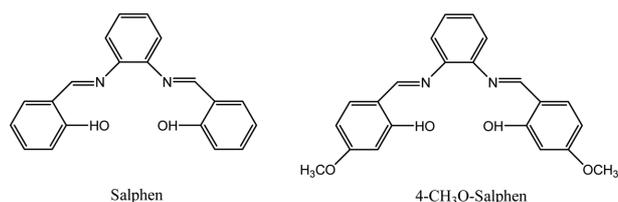


Fig. 1. The chemical structures of Salphen and 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen.

## 실 험

### 시약 및 기기

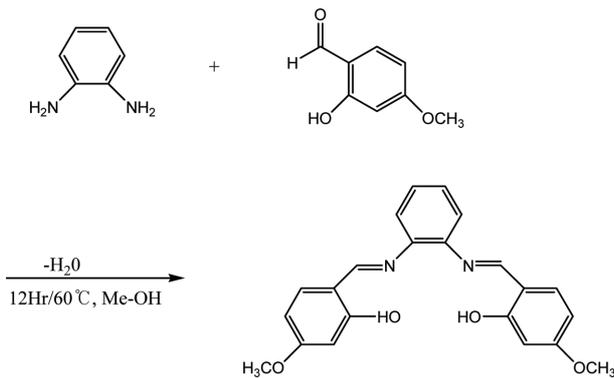
실험에 사용한 *o*-phenylenediamine은 Fluka(Buchs, Switzerland, purum grade) 제품을 사용하였고, 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde은 Acros Organic(Japan, purum grade)제 시약을 사용하였으며, 철 표준물은 Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O와 FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O를 사용하였고, 산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 환원제 NH<sub>2</sub>OH·HCl 이외에 각종 염류, 산과 염기, glycine, 유기용매 등은 Fluka(Buchs, Switzerland, purum grade) 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 화학적 특성 시험에 사용한 기기들로 적외선 흡수 스펙트럼은 Shimadzu IR 440 분광광도계(Shmaduz, Japan)를 사용하였고, 형광 스펙트럼은 Jasco FT-6300 분광광도계(Jasco, Japan)를 사용하였고, <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼은 Varian Mercury 300(Varian, USA)을 사용하였다. C.H.N 원소분석은 Elementar사의 Valio EL(Elementar, Germany)를 사용하였고, 기체크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)는 GCMSD-QP5050(Shimadzu, Japan)을 사용하였다. pH측정은 Metrohm 692 pH미터(Metrohm, Swiss)를 사용하였고, 초 순수증류수는 Millipore사의 Milli-Q plus(Millipore, USA)를 사용하여 제조하여 사용하였다.

### *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene) phenylenediamine(4-CH<sub>3</sub>O-Salphen)의 합성

리간드인 4-OCH<sub>3</sub>-Salphen의 합성은 메탄올 50 mL에 *o*-phenylenediamine(0.49 g, 90.00 mmol)녹여 플라스크에 넣고 환류냉각장치가 있는 반응기를 60 °C로 유지하면서 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde(1.37 g, 180.00 mmol)를 서서히 가했다. 이 용액은 반응하는 동안 서서히 노란색을 띠게 된다. 계속 6시간 이상을 반응시킨 후 반응용액을 냉각고에 하루 동안 방치하면 노란색의 결정이 생성된다. 생성된 노란색 결정은 메탄올 용매에서 재결정하여 진공테시케이터 속에서 건조하여 사용하였다. 합성과정은 Fig. 2와 같다.

Yield: 32%, Anal. Calc. for C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C 70.20, H 5.36, N 7.44, O 17.00(%)

Found: C 69.98, H 5.58, N 7.51(%)



**Fig. 2.** Synthesis of 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen compound.

**시료의 예비 산화 및 환원 전처리**

자연수 시료 중의 철 이온을 Fe(II)의 상태로 만드는 전처리과정은 시료 50 mL에 환원제 NH<sub>2</sub>OH·HCl 5.0×10<sup>-4</sup> M 5 mL를 가하여, 10분 이상 가열하여 끓이고, 실온에서 식힌 후 증류수를 첨가하여 50 mL로 만들어 사용하였다. 또한 Fe(III)의 산화상태로 만들기 위한 전처리과정은 시료 50 mL에 산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5.0×10<sup>-4</sup> M 5 mL를 넣어 Fe(II)의 상태로 만드는 전처리과정과 같은 방법으로 전 처리하였다. 이때 시료의 예비 산화 및 환원 전처리는 모두 pH 5.5 이하의 산성조건에서 실험하였다.

**실험방법**

합성된 리간드 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen은 1.0×10<sup>-2</sup> M로 만들어 필요에 따라 묽혀 사용하였고, Fe(II) 및 Fe(III) 표준용액은 Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O와 FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O의 농도가 1.0×10<sup>-2</sup> M인 것을 필요에 따라 묽혀 사용하였다. 시료 중 Fe(II) 및 Fe(III) 농도 정량실험은 모든 시료용액을 55 °C에서 물 중탕 60분 후에 20분 동안 방치 후 사용하였다. pH완충용액은 0.2 M glycine-HCl 용액을 사용하였고, 이온세기(μ)는 1.0 M KCl 용액으로 조절하였다. 방해이온 실험은 Fe(II) 및 Fe(III) 농도 1.0(μg/mL) 일 때, 정량에 방해이온으로 금속 양이온 및 음이온 용액을 여러 농도단위(μg/mL)로 변화시켜 흡광도 변화 ±4%를 방해로 판단하여 실행하였다.

검정곡선은 20 mL 용량 플라스크에 4.0×10<sup>-4</sup> M 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 2 mL에 1.0×10<sup>-6</sup>~2.0×10<sup>-5</sup> M 범위의 각 Fe(II) 및 Fe(III) 금속용액 2 mL을 각각 넣고, pH 3.2~3.8의 완충용

액 2 mL을 넣어 DMF/물(70/30, v/v)용액으로 표선까지 채운 다음 마개로 막은 후 이 용량 플라스크를 55 °C에서 물 중탕 1시간 후에 20분 동안 방치 후 흡광도 측정에 사용하였다. 이때 Fe(II)로 단일상태인 경우는 433.9 nm에서 흡광도를 측정하였고, 산화상태가 Fe(III) 경우는 456.3 nm에서 각각 흡광도 값을 측정하여 정량하였다. 이때 시료용액의 이온세기(μ)는 1.0 M KCl로 0.1이 되도록 조절하여 사용하였다. 대조실험으로 시료중의 철 농도분석은 유도쌍플라즈마 발광분광법(ICP-AES)으로 분석하였다.

자연수인 약수, 온천수 및 바닷물 시료는 채취 후에 시료보존법에 따라 HNO<sub>3</sub>(2 mL/L) 첨가하여 보관하고 필요에 따라 사용하였다.<sup>20</sup> 하수처리장에서 채취한 시료는 채취하여 곧 여과하고, 여액에 소량의 HNO<sub>3</sub> 가하여 자연수 시료와 같은 방법으로 보관하면서 사용하였다.

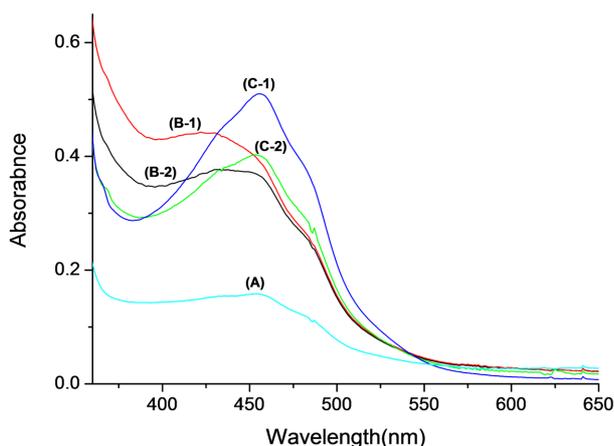
**결과 및 고찰**

**리간드 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 합성**

본 실험에 사용된 시프염기 리간드 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen는 메탄올 용매에서 o-phenylenediamine과 2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde를 60 °C에서 반응시켜 합성하였다. 합성된 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 C, H, N 원소분석 결과는 실험치 C 69.98, H5.58, N7.51(%)와 계산치 C 70.20, H 5.36, N 7.44(%)가 잘 일치하였다. 또한 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 리간드의 자외선-가시선 및 적외선 흡수스펙트럼, <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR, 질량스펙트럼의 결과는 Table 1에 수록하였다. Table 1의 결과에서 적외선 흡수스펙트럼에서는 1659 cm<sup>-1</sup>에서 시프염기 특징인 이민(C=N)기의 흡수봉우리가 나타났고, 벤젠의 C=C는 1461, 1630 cm<sup>-1</sup>에서와 -OH는 3200 cm<sup>-1</sup>의 넓은 범위에서 나타났다. <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에서는 이민기 탄소의 수소가 8.55 ppm에서 나타났고, <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼에서 이민기의 탄소는 162.15 ppm에서 확인 할 수 있었다. GC-MS 스펙트럼에서 질량 대 전하 비(m/z) 값이 분자이온(M<sup>+</sup>) 봉우리는 376에서 나타났고, 240의 기준봉우리는 5-methoxy-2-(o-tolylimino)methylphenol(C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>의 질량 값이고, 226의 분절봉우리는 기준봉우리에서 메틸기마저 제거된 5-methoxy-2-(phenylimino)methylphenol(C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>의 질량 값이 나타났다. 위의 결과로 시프염기 리간드 4-

**Table 1.** UV-visible, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, GC/Mass and IR spectral data of 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen compound.

Compound	UV-visible λ <sub>max</sub> nm(ε) (DMF/H <sub>2</sub> O)	<sup>1</sup> H NMR δ <sub>TMS</sub> ppm (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C NMR δ <sub>TMS</sub> ppm (CDCl <sub>3</sub> )	GC/Mass m/z	IR ν <sub>max</sub> cm <sup>-1</sup> (KBr)
4-CH <sub>3</sub> O -Salphen	456nm (432.5)	3.83(s, 6H; OCH <sub>3</sub> ), 6.48(m, 2H), 6.56(s, 2H), 7.23(m, 6H), 8.55(s, 2H; C=N), 13.62(s, 2H; O-H).	55.43, 101.19, 107.27, 113.21, 119.44, 127.12, 133.53, 142.25, 162.15(C=N), 164.10(O-H), 164.28(C-O).	376(M <sup>+</sup> ), 240(base).	1461, 1630 (ν, C=C), 1611 (ν, C=N), 3200(ν, O-H).



**Fig. 3.** UV-Visible Spectra of 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen and its Fe(II) and Fe(III) complexes. [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]= $4.0 \times 10^{-4}$  M, [Fe(II)<sub>std</sub>]=[Fe(III)<sub>std</sub>]= $1.0 \times 10^{-5}$  M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=[NH<sub>2</sub>OH·HCl]= $5.0 \times 10^{-4}$  M, [DMF]=70%, pH=3.6, T=55 °C: (A)=4-CH<sub>3</sub>O-Salphen; (B-1)= 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>std</sub>; (B-2)=4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>red</sub>; (C-1)=4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III)<sub>std</sub>; (C-2)=4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III)<sub>oxi</sub>.

CH<sub>3</sub>O-Salphen의 합성을 확인하였다.

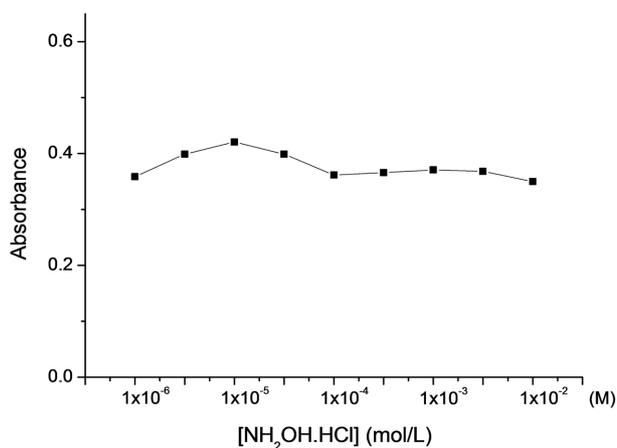
Fig. 3은 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen과 Fe(II)와 Fe(III)이온의 착화합물의 가시선 스펙트럼이다. Fig. 3의 결과에서 (A)곡선은 착화제 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen이고, (B-1)은 Fe(II)표준물인 Fe(II)<sub>std</sub>와 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 착화합물인 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>std</sub>의 곡선으로 극대흡수파장( $\lambda_{max}$ )를 425 nm에서 나타냈고, 흡광도(A)는 0.442( $\epsilon=40,200$ )값을 나타냈다. (C-1)은 Fe(III)표준물 Fe(III)<sub>std</sub>와 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 착화합물인 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III)<sub>std</sub>의 곡선으로 극대흡수파장( $\lambda_{max}$ )를 456 nm에서 나타냈고, 흡광도(A)는 0.509( $\epsilon=50,900$ )값을 나타냈다. 또한 (B-2)은 Fe(III)표준용액을 환원제를 사용하여 Fe(II)로 환원시켜 만든 착화합물 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>red</sub>의 곡선으로 극대흡수파장( $\lambda_{max}$ )이 425 nm에서 434 nm로 이동되어 나타났고, 이때 434 nm에서 흡광도 A는 0.377( $\epsilon=37,700$ )로 14.91%의 낮은 흡광도 값을 나타내었다. (C-2)는 Fe(II)표준용액을 산화제로 Fe(III)로 산화시켜 만든 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III)<sub>oxi</sub>의 곡선으로 극대흡수파장( $\lambda_{max}$ )의 이동이 없이 456 nm에서 나타났다. 그러나 흡광도(A)는 0.402( $\epsilon=40,200$ )로 21.2%의 낮은 흡광도 값을 나타내었다. 결과에서와 같이 흡광도 값은 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 리간드보다 Fe(II)와 Fe(III)이온 착화합물들의 흡광도 값과 큰 차이를 나타내어 Fe(II)와 Fe(III)이온의 정량분석의 파라미터를 제공한다. 이때 Fe(II)<sub>std</sub>와 Fe(III)<sub>std</sub>표준물 시료와 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen착물의 흡광도 값이 산화 및 환원 전처리 과정을 거친 시료의 표준물의 흡광도 값보다 약 14.91 및 21.2%의 낮은 값을 나타내는 이유는 산화 및 환원 전처리 과정을 통하여 여러 가지 요소들이 매트릭스 효과에 영

향을 주기 때문이다. 또한 결과의 특징으로 Fe(II)<sub>red</sub>와 Fe(III)<sub>oxi</sub>이온의 착화합물의 극대흡수( $\lambda_{max}$ )는 434과 456 nm로 인접한 파장 대에서 나타나고, 흡광도 세기도 비슷한 값을 나타내고 있어 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen은 Fe(II)와 Fe(III)이온 중에서 어느 하나의 이온에 선택적으로 반응하지 않고, 두 이온 모두와 반응함을 알 수 있다.

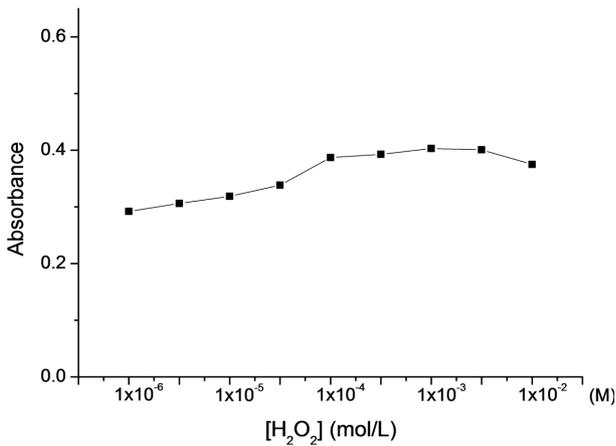
#### 시료의 예비 산화 및 환원 전처리

자연수 시료 중에서 철 이온들은 Fe(II) 또는 Fe(III)의 두 가지의 혼합물 상태로 존재한다. 따라서 수용액 중의 철 이온을 분석할 때는 시료중의 Fe(II) 또는 Fe(III)이온 뿐만 아니라, Fe(II)<sub>std</sub>와 Fe(III)<sub>std</sub>표준물을 단일 원자가 상태로 만드는 시료 전처리과정 실험도 반드시 필요하다. 그 이유는 검량선을 작성할 때 철 표준물들도 산화제 및 환원제를 사용하여 단일 원자가로 전처리 과정을 실행하여야 흡광도 값에 미치는 매트릭스 효과를 줄일 수 있기 때문이다.

Fig. 4는 Fe(III)표준물 FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O 용액의 농도를  $1.0 \times 10^{-5}$  M로 일정하게 하고, 환원제 NH<sub>2</sub>OH·HCl 농도를  $5.0 \times 10^{-7}$ ~ $1.0 \times 10^{-2}$  M 범위로 각각 변화시켜 Fe(III)를 Fe(II)로 환원시킨 후 흡광도 변화를 측정된 결과이다. Fig. 4의 결과를 보면 NH<sub>2</sub>OH·HCl 농도가  $5.0 \times 10^{-7}$ ~ $5.0 \times 10^{-5}$  M 범위로 Fe(III)농도와 같거나 낮은 농도일 때에 낮은 흡광도를 나타내었고, NH<sub>2</sub>OH·HCl 농도가  $1.0 \times 10^{-4}$ ~ $5.0 \times 10^{-3}$  M 범위일 때 흡광도 변화가 거의 일정하게 나타났다. 시료의 예비 산화 및 환원 전처리 실험에서 시료에 환원제를 가하여, 10분 이상 가열하여 끓인 이유는 환원제를 넣고 열을 가하는 과정을 하지 않으면 첫째, 흡광도 값이 재현성이 없게 나타났고, 둘째, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>std</sub> 경우에



**Fig. 4.** Absorbances of Fe(III)<sub>std</sub> solutions containing various concentrations of NH<sub>2</sub>OH·HCl at 434 nm; [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]= $4.0 \times 10^{-4}$  M, [Fe(III)]= $1.0 \times 10^{-5}$  M, [DMF]=70%, pH=3.6; Each spectrum was measured at 55 °C after boiling the mixture 10 min.



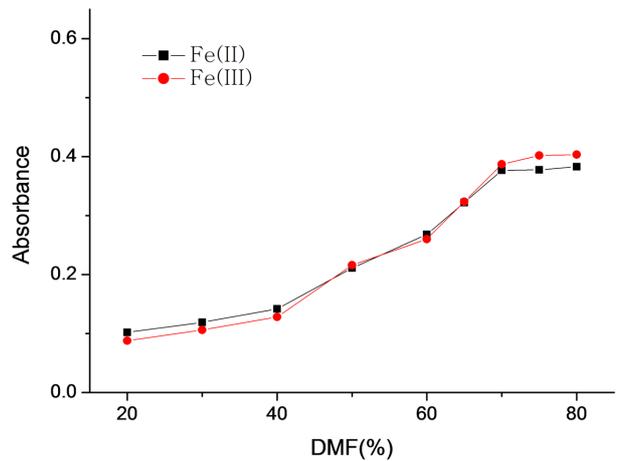
**Fig. 5.** Absorbance of Fe(II)<sub>std</sub> solutions containing various concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 456 nm; [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=4.0×10<sup>-4</sup> M, [Fe(II)]=1.0×10<sup>-5</sup> M, [DMF]=70%, pH=3.6; Each spectrum was measured at 55 °C after boiling the mixture 10 min.

Fe(II) 농도가 1.0×10<sup>-6</sup>~5.0×10<sup>-7</sup> M 정도로 묽어지면 극대 흡수파장은 434 nm에서 장파장 쪽으로 이동하는 경향을 나타냈다. 셋째, Fe(III)<sub>std</sub>를 NH<sub>2</sub>OH·HCl로 환원시킨 후 반응시킨 경우에는 극대 흡수파장은 456 nm에서 일정하게 재현성을 나타내기 때문이다.

Fig. 5는 Fe(II) 표준물 Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 용액의 농도를 1.0×10<sup>-5</sup> M로 일정하게 하고, 산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 범위가 1.0×10<sup>-6</sup>~1.0×10<sup>-2</sup> M 일 때 Fe(II)를 Fe(III)로 산화시킨 후 흡광도 변화를 측정 한 결과이다. Fig. 5의 결과를 보면 산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 Fe(II)의 농도 1.0×10<sup>-5</sup> M와 같거나 5배정도 진하거나 묽을 때 높은 흡광도 값을 나타내었으나 측정된 흡광도 값들은 일정한 값을 나타내지 않았다. 그러나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 1.0×10<sup>-4</sup>~5.0×10<sup>-3</sup> M 범위일 때 흡광도 값의 변화는 거의 일정하게 나타났다. Fig. 4와 Fig. 5의 결과에서와 같이 시료의 예비 산화 및 환원 전처리 과정에서 산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 환원제 NH<sub>2</sub>OH·HCl의 최적농도는 시료 중의 철의 농도보다 10~500배인 1.0×10<sup>-4</sup>~5.0×10<sup>-3</sup> M 범위에서 흡광도 변화가 거의 일정하게 나타났다. 따라서 자연수 및 폐수 분석시료의 산화 및 환원 전처리에 사용한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NH<sub>2</sub>OH·HCl 농도는 모두 5.0×10<sup>-4</sup> M이 되도록 조절하여 시료중의 철 이온을 단일 원자가 상태로 만들어 분석에 사용하였다.

**DMF 농도의 영향**

이 실험은 착화제 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen과 Fe(II)및 Fe(III)이온의 착화합물을 생성할 때 유기용매 DMF/물의 최적 비율을 얻기 위한 것으로 Fe(II)및 Fe(III)이온의 농도가 각각 1.0×10<sup>-5</sup>M, 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 농도가 4.0×10<sup>-4</sup> M에서 DMF/H<sub>2</sub>O의 비율에 따른 흡광도 변화를 측정하였다. 이

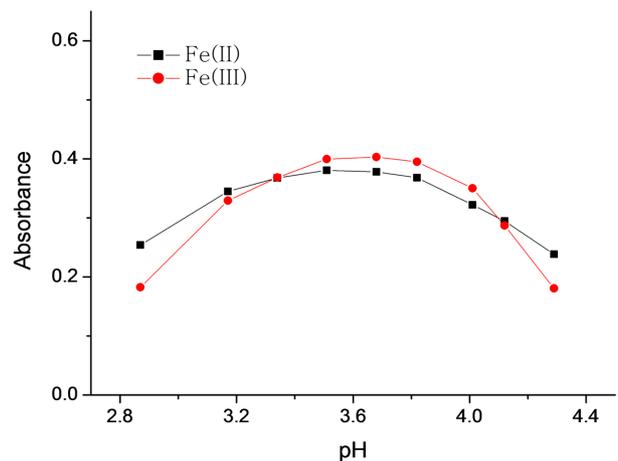


**Fig. 6.** Absorbances of 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>red</sub>( ■ ) at the 434 nm and 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III)<sub>oxi</sub>( ● ) at the 456 nm in DMF solution; [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=4.0×10<sup>-4</sup> M, [Fe(II)]=[Fe(III)]=1.0×10<sup>-5</sup> M, pH=3.6, T=55 °C.

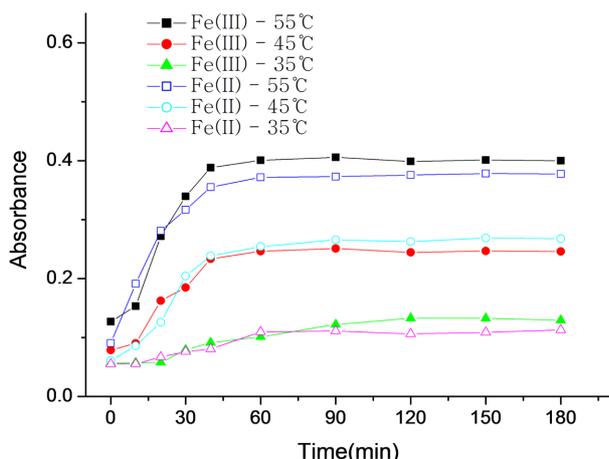
결과는 Fig. 6에 나타났다. Fig. 6의 결과를 보면 착화제 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen와 DMF/H<sub>2</sub>O(v/v) 비율곡선은 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen와 같이 70/30 ~ 80/20%에서 거의 일정한 흡광도 값을 보여줌을 알 수 있다. 따라서 시료 중에 Fe(II)와 Fe(III) 이온의 분석실험에 사용된 DMF-물의 비율은 DMF/물(70/30, v/v)을 사용하였다.

**pH 영향**

4-CH<sub>3</sub>O-Salphen와 Fe(II)와 Fe(III)이온 표준용액을 산화제 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 환원제 NH<sub>2</sub>OH·HCl로 단일 원자가 상태로 만들어 pH 변화에 따라 흡광도 변화를 조사한 결과이다. Fig. 7에서 [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=4.0×10<sup>-4</sup> M, [Fe(II)]와 [Fe(III)]=1.0×10<sup>-5</sup> M, 착화합물의 흡광도 세기는 pH=3.4~3.8 일 때



**Fig. 7.** Absorbances of 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>red</sub> (434 nm) and 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III)<sub>oxi</sub> (456 nm) in different acidic conditions: [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=4.0×10<sup>-4</sup> M, [Fe(II)]=[Fe(III)]=1.0×10<sup>-5</sup> M, [DMF]=70%, T=55 °C.



**Fig. 8.** Absorbance of 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>red</sub> (434 nm) and 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III)<sub>oxi</sub> complexes (456 nm) at various temperatures; [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=4.0×10<sup>-4</sup> M, [Fe(II)]=[Fe(III)]=1.0×10<sup>-5</sup> M, [DMF]=70%, pH=3.6.

는 일정한 세기를 나타내었고, pH가 3.4~3.8 범위를 벗어나는 경우에는 흡광도 세기가 감소하였다. 따라서 모든 시료중의 Fe(II)와 Fe(III)이온 정량분석 실험에서 용액의 pH는 3.4~3.8 범위에서 수행하였다. 이 때 실험용액의 pH 조절은 0.2 M glycine-HCl 완충용액을 사용하였다.

#### 온도의 영향

온도의 영향은 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 농도를 4.0×10<sup>-4</sup> M로 하고, Fe(II)와 Fe(III)이온의 농도는 1.0×10<sup>-5</sup> M로 같은 농도를 사용하여 35~55 °C 온도변화에 따른 착화합물의 흡광도 변화를 측정하였다. Fig. 8의 결과에서는 35~55 °C 실온에서 측정한 시료는 모든 온도에서 처음에 낮은 흡광도 세기를 나타내다가 40~120분 정도의 시간이 경과함에 따라 모든 온도에서 흡광도 세기가 일정한 값으로 나

타내었다.

결과에서 35~55 °C에서 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>red</sub>와 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III)<sub>oxi</sub> 착화합물의 흡광도 특징을 보면 35 °C < 45 °C < 55 °C의 순서로 흡광세기가 증가하여 나타났다. 55 °C에서 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)<sub>red</sub>와 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III)<sub>oxi</sub> 착화합물의 흡광도 세기는 가장 높게 나타났으며, 40분 후 부터 흡광도 세기가 일정한 값을 나타내었다. 따라서 수용액 중의 Fe(II)와 Fe(III)이온을 정량할 때 시료의 최적온도는 55 °C에서 60분 동안 물증탕을 하고, 20분 동안 방치 후 분석하였다. 실험 결과에서 용액의 온도가 높아짐에 따라 흡광세기는 증가하였다. 그 이유는 반응 온도가 높아짐에 따라 분자운동이 활발해져 착화합물 생성이 증가되기 때문이다.

#### 방해이온의 영향

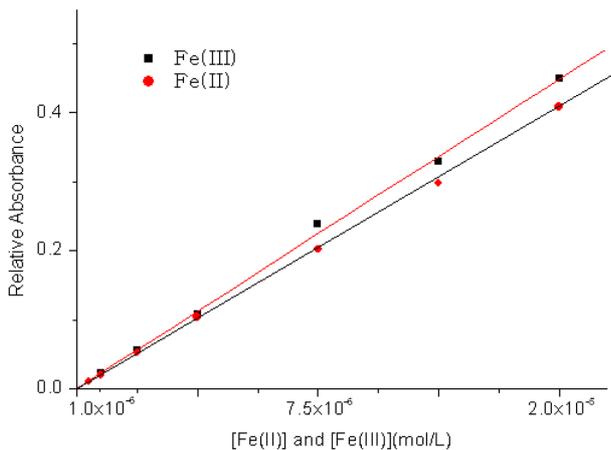
Fe(II)와 Fe(III)이온을 정량할 때 방해이온 화학종의 영향을 조사하기 위한 실험은 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen용액 1.0×10<sup>-4</sup> M에 1.0 µg/mL농도의 Fe(II)와 Fe(III)이온을 함유하는 용액에 농도(µg/mL)가 알려진 여러 양이온과 음이온들을 가하고 각 착화합물의 흡광도 세기 값으로 방해정도를 측정하였다. 이때 각 방해이온의 방해한계는 Fe(II)와 Fe(III)이온 농도가 1.0 µg/mL일 때 방해이온으로 인한 흡광도 변화를 나타낸 결과 Table 2과 같다.

Table 1의 결과와 같이 Fe(II)와 Fe(III)이온을 정량할 때 방해 양이온으로 Cu(II)이온은 공통으로 한 배정도의 농도에서, Ni(II)과 Co(II)이온도 5~10배 농도에서 방해이온으로 작용하였다. 특히 Al(III)은 Fe(III)이온을 정량할 때, Cd(II)이온은 Fe(II)이온을 정량할 때 다섯 배 정도의 농도에서 방해 하였다. 또한 음이온으로 Fe(II)와 Fe(III)정량실험에서 각종 염류 시약에 포함되어 있는 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>이온은 방해를 일으키지 않았다.

**Table 2.** Interfering levels of foreign ions on the determination of 1.0(mg/L) Fe(II) and Fe(III) ions<sup>a</sup>

Fe(III)		Fe(II)	
Foreign ion specie	Interfering level (mg/L)	Foreign ion specie	Interfering level (mg/L)
Cu <sup>2+</sup>	0.8	Cu <sup>2+</sup>	1
Co <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	5	Cd <sup>2+</sup>	5
Ni <sup>2+</sup>	10	Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	10
Zn <sup>2+</sup>	20	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500
Cd <sup>2+</sup>	50	Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	750
Pb <sup>2+</sup>	100	Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	1000
Mn <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	500	Ba <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	2500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup>	1000	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5000
Mg <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	2500		
Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5000		

<sup>a</sup>The interfering ion experiments were performed by adding various concentrations of metal ions to 4.0 × 10<sup>-4</sup> M 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen.



**Fig. 9.** Calibration graphs for absorption spectrophotometric determination of 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II) (434 nm) and 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III) (456 nm); [4-CH<sub>3</sub>O-Salphen]=4.0×10<sup>-4</sup> M, [DMF]=70%, pH=3.6, T=55 °C.

**검정곡선 작성**

Fig. 9의 검정곡선은 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 농도를 4.0×10<sup>-4</sup> M로하고, 시료용액 중의 Fe(II)와 Fe(III)이온을 정량하기 위해 환원제와 산화제를 사용하여 앞서 논의된 조건하에서 실험하여 작성하였다. 작성된 검정곡선은 Fe(II)이온 농도가 5.0×10<sup>-7</sup>~2.0×10<sup>-5</sup> M 범위에서, Fe(III)이온 농도가 1.0×10<sup>-6</sup>~2.0×10<sup>-5</sup> M 범위에서 직선을 나타내었다. 검정곡선의 상관계수(R<sup>2</sup>) 값은 각각 0.9917 이상으로 모두 만족할 만한 직선을 보여 주었다. 그러나 Fe(II)와 Fe(III)이온 농도가 2.0×10<sup>-5</sup> M 이상으로 높았을 때는 직선을 벗어나 음의 편차를 나타내었고, Fe(II)이온 농도는 5.0×10<sup>-7</sup> M 이하에서, Fe(III)이온 농도는 1.0×10<sup>-6</sup> M 이하의 낮은 농도에서 검정곡선은 감도가 낮아 재현성과 신뢰성이 떨어지는 결과를 나타내므로 시료중의 Fe(II)와 Fe(III)이온 농도는 0.72~8.74 mg/L 농도범위의 검체를 대상으로 사용하였다. 작성된 검정곡선으로부터 얻은 정량검출한계는 Fe(II)의 경우 27.9 ng/mL이었고, Fe(III)이온은 55.8 ng/mL

이었다. 수용액 중의 Fe(II)와 Fe(III)이온을 0.03~0.06 mg/L 범위의 미량 농도까지 정량 분석할 수 있는 검정곡선으로 지금까지 보고된 많은 연구문헌들과 비슷한 결과를 나타내었다.<sup>3-5,21</sup> 이때 정량검출한계는 Fe(II)의 경우 27.9 ng/mL이었고, Fe(III)이온은 55.8 ng/mL이었다.

4-CH<sub>3</sub>O-Salphen과 Fe(II)와 Fe(III)이온 착화합물의 화학양론적 결합 비는 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen과 Fe(II)와 Fe(III)이온의 농도를 모두 5.0×10<sup>-5</sup> M 용액을 사용하여 몰비법과 연속변화법을 이용하여 구하였다. 이들 착화합물의 방법 결합 비를 구한 결과는 모두 1:1의 결합 비를 나타내어 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(II)와 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen-Fe(III) 착화합물을 생성함을 알 수 있었다.

Table 3에서는 합성된 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen을 이용하여 Fe(II) 및 Fe(III)이온을 정량할 때 검출한계 및 정량한계를 결정하기 위하여 철 표준물을 이용하여 Fe(II)는 3.0×10<sup>-7</sup> M 및 Fe(III)는 5.0×10<sup>-7</sup> M를 각각 포함하는 조제시료 용액에 Fe(II) 및 Fe(III) 표준용액을 10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup> M 범위의 미량 농도를 첨가하여 회수율을 구하였다.

Table 3의 결과에서 Fe(III) 회수율은 1.0×10<sup>-6</sup> M 이상에서 2% 이내 값을 나타내었고, 8.0×10<sup>-7</sup> M 이하에서는 5% 이상의 값을 나타내었다. Fe(II) 경우는 5.0×10<sup>-7</sup> M에서 2% 이내, 3.9×10<sup>-7</sup> M 이하에서는 5% 이상의 적은 회수율을 나타내었다. 따라서 Fe(III) 및 Fe(II)를 정량할 때 검출한계는 약 8.0×10<sup>-7</sup> M 및 3.9×10<sup>-7</sup> M로 결정하였다. 또한 정량한계는 Fe(III) 및 Fe(II)의 농도가 1.0×10<sup>-6</sup> M과 5.0×10<sup>-7</sup> M 이상부터 회수율이 2% 이내의 좋은 재현성을 나타내므로 이 농도로 결정하고 검량선도 이 농도범위 부터 작성하였다.

**자연수 시료 분석**

개발된 Fe(II)와 Fe(III)이온 정량 분광광도 법은 자연수 시료 중의 Fe(II)와 Fe(III)이온 분석에 적용하여 만족한 결과를 얻었다. 자연수 시료로 약수샘물, 온천수 및 바닷

**Table 3.** Determination of Fe(II) and Fe(III) ions in the synthetic mixtures in laboratory

Sample M(mol/L)	Fe(III)			Sample M(mol/L)	Fe(II)		
	Added M(mol/L)	Found M(mol/L)	Recovered (%)*		Added M(mol/L)	Found M(mol/L)	Recovered (%)*
Synthetic Mixture 5.00×10 <sup>-7</sup>	0	5.00×10 <sup>-7</sup>	100.0	Synthetic Mixture 3.00×10 <sup>-7</sup>	0	3.00×10 <sup>-7</sup>	100.0
	7.00×10 <sup>-7</sup>	1.18×10 <sup>-6</sup>	98.3		4.00×10 <sup>-7</sup>	6.92×10 <sup>-7</sup>	98.8
	6.00×10 <sup>-7</sup>	1.12×10 <sup>-6</sup>	101.8		3.00×10 <sup>-7</sup>	5.89×10 <sup>-7</sup>	98.1
	5.00×10 <sup>-7</sup>	9.87×10 <sup>-7</sup>	98.7		2.00×10 <sup>-7</sup>	4.91×10 <sup>-7</sup>	98.2
	4.00×10 <sup>-7</sup>	8.76×10 <sup>-7</sup>	97.3		1.00×10 <sup>-7</sup>	3.85×10 <sup>-7</sup>	96.2
	3.00×10 <sup>-7</sup>	7.69×10 <sup>-7</sup>	96.1		9.00×10 <sup>-8</sup>	3.74×10 <sup>-7</sup>	95.8
	2.00×10 <sup>-7</sup>	6.81×10 <sup>-7</sup>	97.2		8.00×10 <sup>-8</sup>	3.55×10 <sup>-7</sup>	93.4
	1.00×10 <sup>-7</sup>	5.63×10 <sup>-7</sup>	93.8		7.00×10 <sup>-8</sup>	3.32×10 <sup>-7</sup>	89.3

\*Average of five determination.

**Table 4.** Determination of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solutions.

Sample	Amount found*: mg/L				ICP-AES***
	Spectrometric method				
	Direct calibration method (SD:SE)**		Standard addition method (SD:SE)**		
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	
Sea water(1) (The East Sea Gyeongbuk Pohang Songdo)	8.68 (0.032:0.018)	8.66 (0.030:0.017)	8.70 (0.025:0.015)	8.68 (0.022:0.013)	8.747
Sea water(2) (The East Sea Gyeongbuk Pohang Bukbu)	1.96 (0.015:0.009)	1.96 (0.014:0.009)	1.98 (0.023:0.013)	1.96 (0.020:0.012)	1.99
Waste water(3) (Gyeongsan waste water treatment area)	0.69 (0.024:0.014)	0.74 (0.022:0.016)	0.72 (0.014:0.008)	0.70 (0.016:0.010)	0.72
Mineral water(4) (Gyeongbuk Cheongsong-sang)	14.43 (0.025:0.015)	14.42 (0.033:0.019)	14.44 (0.027:0.016)	14.41 (0.035:0.020)	14.46
Mineral water(5) (Gyeongbuk Cheongsong-ha)	4.77 (0.017:0.011)	4.75 (0.024:0.014)	4.78 (0.018:0.010)	4.76 (0.028:0.016)	4.79

\*Average of five determination. \*\*SE: standard error, SD: standard deviation. \*\*\*Data were obtained from research center for instrumental analysis at Daegu University.

물 이외에 폐수 처리장에서 처리수를 채취하여 철 함량 정량분석은 표준물 첨가법 및 검량선법으로 분석하여 결과를 Table 4에 수록하였다. Table 4의 결과를 보면 자연수 시료 중 Fe(II)와 Fe(III)이온 ICP-AES법으로 정량 분석 값을 표준으로 하여 검정곡선법이나 표준물 첨가법으로 분석한 결과를 비교하였다. 시료 중 Fe(II)와 Fe(III)이온 정량분석 값의 측정오차는 측정 평균값이 표준 값에 대하여 2.0~6.90% 범위에서 나타났고, 표준편차(SD)와 표준오차(SE)를 함께 표시하였다. 결과와 같이 표준편차는 0.014~0.035 값으로 적은 오차 값을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 합성한 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen는 자연수 시료 중 Fe(II)와 Fe(III)이온 정량분석에 이용할 수 있는 적당한 착화제이다.

일반적으로 철 정량에서 직접 흡광광도 법은 물 또는 물/유기용매의 혼합 용매에서 Fe(II) 또는 Fe(III)이온에 착화제가 각각 선택적으로 반응하면 생성된 착화합물을 추출과정 없이 직접 흡광도를 측정하여 정량하는 방법이다. 그 예로 Fe(II) 및 Fe(III)이온을 분광광도법으로 비색 정량 할 때 사용된 착화제들로 Fe(II)이온 정량방법에는 1,10-Phenanthroline, 2,2'-bipyridine, Thioglycolate(Mercaptoacetate), o-Nitrosophenol 및 Bathophenanthroline등이 이용되었고, Fe(III)이온의 정량방법에는 Thiocyanate Method, Disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate, Salicylic acid 및 Sul-fosalicylic acid등의 착화제들이 오래 전부터 이용되어왔다.<sup>3-5</sup> 특히 1,10-Phenanthroline을 이용하여 Fe(II)을 정량하는 방법은 여러 철 정량분석 방법 중에서 가장 많이 이용되고 있어 철 정량의 표준방법으로 거의 사용되고 있다.<sup>22</sup> 그러나 착화제가 Fe(II)와 Fe(III)이온 중 하나와 선택적으로 반응하지 않고, 두 이온 모두와 반응하더라도

Fe(II)와 Fe(III)이온을 각각 분리 정량분석이 가능하다. 그 예로 Fe(II)와 Fe(III)이온을 각각 분리 정량분석방법은 착화제와 Fe(II)와 Fe(III)이온 착화합물의 극대 흡수가 각각 서로 다른 파장 대에서 흡수를 나타내거나, 비슷한 파장 대에서 서로 겹쳐서 나타나는 경우에 해당한다. 이때 Fe(II)와 Fe(III) 착화합물의 몰흡광계수( $\epsilon$ ) 값이 큰 차이가 있는 경우 또는 거의 비슷한 몰흡광계수( $\epsilon$ ) 값을 나타내는 경우에도 시료를 산화제나 환원제를 사용하여 Fe(II) 또는 Fe(III)의 단일 산화상태로 만들어 유리한 한 가지 분석방법을 선택하면 수용액 중의 Fe(II)와 Fe(III)이온의 정량분석을 가능하게 한다.<sup>11-13</sup>

## 결 론

N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>계 시프염기 리간드인 *N,N'*-bis(4-methoxysalicylidene)phenylendiamine(4-CH<sub>3</sub>O-Salphen)을 합성하였다. 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen의 화학구조는 C. H. N 원소분석법, <sup>1</sup>H NMR 및 <sup>13</sup>C NMR 분광법, 적외선 분광법 및 질량분석법을 이용하여 확인하였다. 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen을 이용하여 분광광도법으로 수용액 중의 Fe(II)와 Fe(III)이온을 정량 실험을 하였다. 이때 정량분석실험의 최적조건으로 4-CH<sub>3</sub>O-Salphen 농도는 4.0×10<sup>-4</sup> M, DMF 용매와 물의 비율은 70-30(v/v), pH는 3.4~3.8 범위, 온도는 55 °C에서 한 시간정도를 물 증탕하여 정량분석을 수행결과 좋은 결과를 얻었다. 이때 시료 중 Fe(II)와 Fe(III)이온의 분리 정량분석 파장은 Fe(II)의 경우 434 nm에서, Fe(III)은 456 nm을 이용하여 흡광도를 측정하였다. 시료의 예비 산화 및 환원 전처리는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NH<sub>2</sub>OH·HCl를 사용하여 단일 산화 상태의 시료를 만들어 분석하였다. 검정곡선은 Fe(II)이온 농도는 5.0×10<sup>-7</sup>~

$2.0 \times 10^{-5}$  M 범위에서, Fe(III)이온 농도는  $1.0 \times 10^{-6}$ ~ $2.0 \times 10^{-5}$  M 범위에서 상관계수는 각각 0.9997 정도의 직선을 나타내었다. 이 때 정량검출한계는 Fe(II)의 경우 27.9 ng/mL이었고, Fe(III)이온은 55.8 ng/mL이었다. 이상의 최적화된 실험조건과 검량곡선을 이용하여 약수, 온천수, 바닷물 및 하수 처리장의 처리수를 채취하여 Fe(II)와 Fe(III)이온을 각각 정량 분석한 결과는 측정 평균값이 표준 값에 대하여 2.0~6.90% 범위에서 잘 일치 하였다.

### 감사의 글

본 논문은 2010년도 대구대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

- Gehm, H. W.; Bregman, J. I. *Handbook of Water Resources and Pollution Control*. Van Nostrand Reinhold Company: New York, U.S.A., 1976; p116.
- King, R. B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, U.S.A., 1994; Vol. 4, p 635.
- Townshend, A.; *Encyclopedia of Analytical Science*; Academic Press, New York, U.S.A., 1995; Vol. 4, p 2369.
- Rogers, L. B. *Treatise on Analytical Chemistry, part I, Theory and Practice*; Interscience Publishers: New York, U.S.A., 1961; Vol. 2, p 833.
- Rogers, L. B. *Treatise on Analytical Chemistry, part I, Theory and Practice*; Interscience Publishers: New York, U.S.A., 1961; Interscience Publishers, Inc., New York, U.S.A., 1961, Chapter 21, Vol. 2, p 285.
- Abe, S.; Mochizuki, J.; Sone, T. *Analytica Chimica Acta*, **1996**, 319, 387.
- Aki, M. A. *Microchemical Journal* **2003**, 75, 199.
- Khandwe, R. M.; Khopkar, S. M. *Talanta* **1998**, 46, 521.
- Jayachandran, J.; Dhadka, P. M. *Talanta* **1984**, 31, 525.
- Hoshino, H.; Yotsuyanagi, T. *Talanta* **1998**, 46, 521.
- Viollier, E.; Inglett, P. W.; Hunter, K.; Roychoudhury, A. N.; Cappellen, A. V. *Applied Geochemistry* **2000**, 15, 785.
- Marganta, B.-P.; Maria, T. R.-S.; Mario, A. R.-R.; Enrique, G.-V.; Alberto, R.-H. *Spectrochimica Acta Part A* **2004**, 60, 1105.
- Oszwaldowski, S.; Pikus, A. *Talanta* **2002**, 58, 773.
- (a) Kabak, M.; Elmali, A. *J. of Physics* **1998**, 22, 797. (b) Oyaizu, K.; Tsuchida, E. *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 355, 414.
- Nabei, A.; Kuroda-Sowa, T.; Okubo, T.; Maekawa, M.; Munakata, M. *Inorganica Chimica Acta*, **2008**, 361, 3489.
- Mingxing, Q.; Mei, W.; Ren, H. *J. Molecular Catalysis Chemical*, **2000**, 160, 243.
- Gholiveand, M. B.; Ahmadi, F.; Rafiee, E. *Electroanalysis* **2006**, 16, 1620.
- Giacomelli, A.; Rotunno, T.; Senatore, L. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1303.
- Kim, E.-J.; Kim, Y.-S.; Choi, J.-M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29(1), 99.
- Standard methods for the examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> Ed.; APHA: Washington, DC, 1995; pp 1-22~1-24.
- Hwang, H.; Kim, J.-H. *J. Korean Chem. Soc.* **2002**, 46, 419.
- Standard methods for the examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> Ed.; APHA: Washington, DC, 1995; pp 3-68~3-70.