

인체유해 중금속이온의 이온교환 크로마토그래피

이 대 운 · 유 의 경*

연세대학교 화학과

*수도여자사범대학 식품화학과

Ion-Exchange Chromatography of Some Toxic Heavy Metal Ions

*Dai Woon Lee and Euy Kyung Yu**

Dept. of Chemistry, Yonsei University

*Dept. of Food Chemistry, Soodo Women's University

ABSTRACT

The ion exchange sorption and elution behavior of toxic heavy metal ions, such as Hg(II) and Zn(II), have been studied in aqueous and methanolic media of MCl (M: K, Na and NH₄). The ion exchange resins studied are Dowex 1-X8, Cl⁻ (50—100 or 200—400 mesh) and Dowex 50W-X8, M⁺ form (M: K, Na, NH₄ and H). The sorption and elution of metal ion on the resin is largely due to the formation of the anionic chlororocomplex of metal ion. The addition of methanol in the medium contributes markedly to the distribution data. In order to apply this work for the treatment of polluted sea water with toxic heavy metal ions, removal experiment of the metal ions from the synthetic sample solution was investigated.

I. 서 론

산업의 발전과 도시의 대형화는 오늘날 전세계의 두통거리인 오염의 주원인이 되고있다. 특히 중화학공업의 발전으로 인하여 야기되는 중금속의 오염은 날로 그 정도가 심하여 인체 및 생물체에 미치는 영향이 심각한 상태에 이르고있다.

중금속의 오염은 주로 금속제련 및 화학공장의 제조과정에서 생기는 공장폐수이다. 생물체에 유해한 금속으로는 수은, 납, 비소, 카드뮴,

크롬, 아연, 구리 및 니켈등인데 이들은 생물체에서 오래동안 존재하며 계속 축적되면 독성을 나타낸다.

이같은 중금속의 오염분포는 지하수, 하천수 및 해수등으로 인체에 직접 유입되는 상수도 및 청량음료수의 오염과 간접적인 오염원인 농작물 축산물 및 수산물의 오염을 생각할 수 있다.

특히 해수의 중금속오염은 많은 어패류양식에 있어서 치명적인것으로 그 대책이 시급하다. 따라서 해수의 오염원을 알아내고 그 오염도를 장기적이면서도 일관성 있게 조사하는 일과 아울러

러 근본적인 오염처리대책에 관한 기초연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 일차적으로 몇가지 중요한 중금속이온을 선정하여 이들의 흡착에 의한 제거방법을 학술적으로 연구하되, 이차적으로 실질적인 오염처리방법으로 응용할 목적으로 본 연구를 시도하였다.

선정한 금속이온은 Hg(II), Cd(II) 및 Zn(II) 등이며, 흡착 및 제거방법은 무기물의 흡착 및 제거에는 가장 좋은 이온교환 흡착 및 크로마토그래피법을 택했다.

Hg(II), Cd(II) 및 Zn(II)은 일반적으로 염화물이 녹은 용액에서 (-)의 하전을 띤 chloro complex ion 상태로 존재한다. 예를들면 바닷물에 존재하는 Hg(II)은 주로 $HgCl_4^{2-}$ 의 complex를 이루고 있으며, 그 함량은 지역에 따라 다르나 S가 35%인 해수에서 $HgCl_4^{2-}$ 의 양은 $5 \times 10^{-2} \mu g/l$ 정도이다(Riley과 Chester, 1971). 그러나 오염된 해수중의 Hg(II)의 함량은 상당히 많을 것이다.

따라서 Hg(II), Cd(II) 및 Zn(II)등의 이온들의 MCl_4^{2-} 착이온들은 음이온교환수지에 흡착되는데 이같은 착이온은 염소이온의 농도에 따라 영향을 받는다. 일반적으로 Hg(II)와 Cd(II)같은 이온은 상당히 안정한 음이온 착이온을 형성하므로 염소이온의 농도가 적은 수용액에서도 $HgCl_4^{2-}$ 와 $CdCl_4^{2-}$ 을 잘 형성하여 이온교환수지에 잘 흡착이 되는데 비해, Na(I), K(I) 및 Mg(II) 같은 많은 이온들은 음이온 착이온을 잘 형성치 않으며, 형성하는 금속이온들의 경우도 염소이온의 농도가 상당히 크지 않으면 음이온 착이온을 형성치 않아 이온교환수지에 흡착되지 않는다. 이같은 차이점은 금속이온의 선택적인 흡착 및 제거에 매우 유익하다고 생각된다.

지금까지의 금속이온의 음이온 클로로착이온의 이온교환수지에 의한 흡착연구는 거의 여러가지 농도변화에 따른 금속이온의 흡착성을 조사한 것인데 주로 사용한 것은 염산용액이다(Kraus Nelson, 1958, Inczedy, 1966, Strelow, 1960).

염산이외에도 HBr, HF, HNO₃ 및 H₂SO₄등의 산용액을 매디움으로 혹은 용리액으로 사용한 연

구(Herber 1954, Fritz 1962, Strelow 1965)도 있으나 염산보다 특별한 장점은 없다.

본 연구는 산용액이 아닌 NaCl, KCl 및 NH₄Cl 등의 염용액에서의 금속이온의 흡착을 연구한 것으로 특히 NaCl 및 KCl같은 염이 용해되어 있는 해수에서의 흡착을 염두에 두었다. NaCl용액의 경우는 해수이외에도 식품오염에 관련된 중금속의 흡착연구의 기초연구가 될 것으로 생각된다.

한편 본 연구자는 몇가지 금속이온의 분리를 위한 연구(Lee와 공동연구자, 1971)에서 KCl-Chelating Agent-MeOH용액을 용리액으로 이온교환수지로 금속이온을 분리한바 있다. 본 연구에서 선택한 중금속이온의 실제적인 흡착실험을 위하여 NaCl의 농도변화에 대한 흡착퍼센트를 측정할 예를 제시하여 본 연구의 활용면을 고려해보았다.

앞에서도 언급한바와 같이 본 연구는 염용액에서의 Hg(II), Cd(II) 및 Zn(II)등의 중금속이온들의 흡착력을 조사하여 첫째 흡착메카니즘을 규명하는데 목적을 두었고, 본 연구의 활용면을 특히 바닷물에 오염된 생물체에 유해한 중금속이온을 제거하는 데에 두고 본 연구를 시도하였다. 따라서 본 연구자는 본 연구의 활용면을 계속연구하고자 하는바이다.

II. 자료 및 실험방법

가. 측정기기 및 기구

중금속이온의 정량은 Cd(II) 및 Zn(II)의 경우는 EDTA적정으로 했으며, Hg(II)의 경우는 Perkin-Elmer Model 303, Atomic Absorption Spectrophotometer를 사용하여 정량했다. Batch법에 의한 분배계수측정을 위해 사용한 진탕기는 국제이화학상사의 Shaker Model SH형을 이용했다. 용리법에 사용한 column은 Pyrex tube를 유리세공하여 Elution Pump (Beckman Accuo-Flo pump)에 연결되도록 만들었다.

나. 이온교환수지 및 정제

본 연구에서 사용한 음이온교환 수지는 Dow Chemical 제품인 Dowex 1-X8, Cl⁻ (200~400 및 50~100 mesh)였으며, 양이온교환 수지는 역

시 Dow Chemical의 Dowex 50W-X8, H⁺(200~400mesh)이다. 수지를 적당량 취하여 비이커에 옮기고 재증류수로 여러번 경사법으로 씻고 50% 메탄올로 다시 2~3회 씻어 잔존된 유기물을 제거하고 흡인여과 한후 50°C항온 오븐에 일주간 건조시키고 데시케이타에 보관하여 사용하였다.

다. 시약조제

금속이온의 표준용액 및 KCl NaCl NH₄Cl, HCl등의 용액은 모두 특급 내지 일급시약을 사용했으며 methanol과 acetone은 일급시약을 그대로 정제치 않고 사용하였다. 시약조제에 사용한 물은 이온교환수지 column을 통해 염을 제거한 후 다시 증류시켜 얻은 증류수이다. 한편 금속이온의 표준용액은 1ml당 10mg이 포함되게 조제하였다. EDTA표준용액의 조제 및 표정은 일반분석법에 있는 방법대로 했으므로 여기서는 자세한 조제법을 생략한다(Flaschka, 1964).

라. 평형분배계수의 측정법

음이온교환 수지 1g을 정확히 평량한 후 50ml 삼각플라스크에 넣고 금속이온 표준용액 1ml을 pipet로 정확히 취하여 넣은후 적당한 메디움용액 49ml을 가하고 마개를 한후 shaker로 약 10시간 평형이 이뤄질때까지 흔들어 주었다. 다음에 여과한후 여액을 옮기고 일정량을 취하여 spectrophotometer나 EDTA적정법으로 정량하여 수지내에 흡착된 퍼센트와 용액에 남아 있는 퍼센트를 계산한후 다음의 관계식으로 부터 D값을 계산하였다.

$$D = \frac{\text{Metal \% in Resin}}{\text{Metal \% in Solution}} \times \frac{\text{Volume of Solution (ml)}}{\text{dry Resin (g)}}$$

마. 부피분배계수의 측정법

미리 필요한 이온형으로 바꾸어 건조시킨 수지 적당량을 증류수로 팽윤시키고 Pyrex column에 잘 넣어 충전시킨 다음 시료금속이온을 적당량 loading시킨후 증류수로 유리벽에 묻은 이온을 수지에 완전히 흡착시키고, 적당한 용리액을 선택하여 elution pump로 일정한 속도로 용리시킨다. 용출된 용액을 3~5ml씩 받아낸후 각 fraction용액중의 금속이온을 정량한다. 금속이온의 농도가 제일 많은 용출액의 부피를 구한다음

다음과 같은 식으로 부터 Dv값을 계산했다(Samuels, 1963).

$$Dv = \frac{V}{X'} - \epsilon$$

여기서 V는 peak elution volume이며, X'는 보정된 column volume이며, ε는 이미 0.39로 계산된 void fraction of column이다.

III. 결과 및 고찰

가. KCl 수용액에서의 흡착

KCl수용액에서의 금속이온들의 흡착력을 조사하고 그 흡착메카니즘을 규명하기 위하여 KCl의 농도를 0.01로 부터 3.0M까지 증가시키면서 Hg(II), Cd(II) 및 Zn(II)의 벡터법에 의한 평형분배계수를 측정하였는데 그 결과는 Table I과 같다.

Table I. Equilibrium Distribution Coefficients(D) of Metal Ions in Various Aqueous Potassium Chloride Media[Resin: Dowex 1-X8, Cl⁻(200-400mesh)]

Metal Ion	Concentration of Potassium Chloride, mole/l					
	0.01	0.10	0.50	1.0	2.0	3.0
Hg(II)	224	502	1170	2070	2220	2510
Cd(II)	—	15.9	51.4	162	283	417
Zn(II)	—	—	8.92	27.5	126	117

Table I에서 볼 수 있듯이 강염기 음이온교환 수지인 Dowex 1-X8. Cl⁻에 상당한 흡착이 일어났으며, 같은 +2가의 금속이온간의 흡착의 차이가 심하며 D값의 크기가 Hg(II) >> Cd(II) > Zn(II)의 순서로 감소함은 분명히 이들 금속이온은 용액내의 Cl⁻이온과 MCl⁺, MCl₂⁰, MCl₃⁻ 및 MCl₄²⁻의 이온종을 형성하되 D값의 크기로 볼때 MCl₃⁻와 MCl₄²⁻의 형성이 분명하다. 이와 같은 설명은 KCl의 농도가 증가할 수록 각 금속이온의 D값이 급증한 현상으로 알 수 있다. 즉 Cl⁻의 농도가 증가할 수록 MCl₃⁻나 MCl₄²⁻의 형성이 용이해 지기 때문이다. 또한 Hg(II)의 D값이 상당히 큰것은 Hg(II)이 HgCl₄²⁻의 강력한 음이온 착이온을 형성하기 때문인데, 세 이온의 D값의 크기순위는 HCl용액에서의 착이온

의 안정도상수값의 크기순위와 일치한다(Berecki-Biedermann, 1958). 한편 Hg(II)는 0.01M KCl에서도 상당한 흡착이 일어나는데 비해 Cd(II)의 흡착은 약하고 Zn(II)의 경우는 거의 차이온 흡착은 생각할 수 없는 사실로도 이들의 흡착메카니즘을 설명할 수 있다.

나. KCl-Methanol (KCl-MeOH) 매디움에서의 흡착

금속이온이 수용액외에 다른 유기용매를 포함하는 용액속에 있을 경우 이들의 이온교환 수지에 의한 흡착은 매우 복잡하나 여러가지면에서 볼 때 중요한 연구가 된다. 본 연구에서는 대표적인 유기용매인 메탄올을 선택하여 조사해 보았다. KCl의 농도를 1.0M로 고정시키고 메탄올의 농도는 10, 25 및 50%로 변화시키면서 Dowex 1-X8, Cl⁻수지에 대한 금속이온의 흡착력을 측정 한 결과는 Table II와 같다.

Table II. Effect of Methanol on the Sorption (D value) of Metal Ion [Medium:1.0M KCl-MeOH, Resin: Dowex 1-X8, Cl⁻(200-400 mesh)]

Metal Ion	Percentage of Methanol, %			
	0	10	25	50
Hg(II)	2070	2350	2540	3170
Cd(II)	162	224	352	1140
Zn(II)	27.5	30.3	40.0	152

Table II의 결과로 알수 있듯이 금속이온의 D값은 메탄올의 농도가 증가할 수록 함께 증가했다. 이것은 메탄올이 첨가되므로 흡착이 증대됨을 의미한다. 일반적으로 유기용매-물의 혼합 매디움에서는 유기용매의 농도가 증가할 수록 용액의 유전상수값이 감소되며, 특히 금속이온에 강하게 붙어 있는 물분자를 떼어낼 수 있을 정도로 수화현상을 약화시킨다. 따라서 이온간의 인력이 증대되어 이온쌍 혹은 차이온형성이 증대된다(Rieman III, 1970). 예를들면 CdCl₄²⁻의 수용액에서의 불안정도상수는 2.0×10^{-3} 인데 메탄올용액에서는 3.89×10^{-13} 이다 (Samuelson, 1963). 이 사실을 입증하는 실험결과는 양이온교환 수지에 대한 금속이온의 흡착실험들에서 볼 수 있다(Fritz, 1962, Strelow 외 1969)

또한 유기용매의 영향도 금속이온에 따라 다

른데 Table II에서 보듯이 차이온 형성이 원래 잘되는 Hg(II)의 메탄올 첨가에 의한 D값의 증가율은 별로 크지 않는데 비해 Cd(II)의 경우는 상당히 크며, 한편 차이온 형성이 약한 Zn(II)의 증가율은 차이온 형성이 증대되는 메탄올의 농도가 완연하다. 즉 25%에서 까지는 D값의 증가가 크지 않았으나 50%에서 급증하였다. 이같은 현상은 Cd(II)의 경우도 약간 비슷했다.

한편 같은 1.0MKCl-MeOH매디움이지만 이번에는 강산성 양이온교환수지인 Dowex 50W-X8, K⁺ (200~400메쉬)의 column법에 의한 금속이온의 부피분배계수(Dv)를 측정하여 용리메카니즘을 조사해 보았다. 그 결과는 Table III과 같다.

Table III. Volume Distribution Coefficients(Dv) of Metal Ions in Various KCl-MeOH Media [Column:0.35×60cm, Resin: Dowex 50W-X8, K⁺ (200-400 mesh), Flow rate: 1.0±0.1 ml/min]

Metal Ion	Eluent		
	1.0M KCl	1.0M KCl-10% MeOH	1.0M KCl-25% MeOH
Hg(II)	1.58	1.53	1.50
Cd(II)	2.95	2.50	1.60
Zn(II)	4.23	2.95	1.62

우선 Table III에서 볼 수 있듯이 1.0MKCl 수용액에서 세 금속이온의 Dv값은 음이온교환 수지의 경우 D값과는 반대로 Hg(II) < Cd(II) < Zn(II)의 순서로 증가된다. 곧 Hg(II)이 제일 먼저 용리된다. 왜냐하면 Hg(II)이 HgCl₄²⁻ 차이온을 제일 강하게 형성하므로 양이온교환 수지에는 제일 약하게 흡착되기 때문이다. 따라서 음이온의 MCl₄²⁻ 차이온 형성에 의한 용리차이가 곧 용리 메카니즘이 되며, 여기에 이온쌍 형성도 용리현상에 큰 역할을 한다.

한편 KCl-MeOH매디움에서의 Dv값을 보더라도 지금까지의 설명을 입증하는 결과이다. 즉 MeOH의 농도가 증가할 수록 Dv값은 감소하는데 역시 Hg(II)의 감소율은 작고 반대로 Zn(II)의 감소율은 비교적 컸다. 이것은 D값의 증가율이 Hg(II)의 경우 작고 Zn(II)의 경우 컸던 사실과 잘 일치한다. 특히 Zn(II)의 경우 Dv값의