

킬레이트 시약으로 처리한 음이온 교환수지에 의한 금속이온의 선택적 흡착에 관한 연구

李大云 · 李 垣* · 俞義卿**

연세대학교 이과대학 화학과
* 경희대학교 문리과대학 화학과
** 세종대학 화학과

(1979. 2. 19 접수)

A Study of Selective Absorption of Metal Ions by Chelating Agent-Loaded Anion Exchange Resins

Dai Woon Lee, Won Lee* and Euy Kyung Yu**

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul, Korea

*Department of Chemistry, Kyunghee University, Seoul, Korea

**Department of Chemistry, Sejong University, Seoul, Korea

(Received Feb. 19, 1979)

요 약. 전형적인 음이온 교환수지인 Dowex 1-X8 (50~100 메쉬)에 술폰기를 갖는 킬레이트 시약인 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (HQS)와 7-nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (NHQS)를 흡착시킨 킬레이트 수지를 사용하여 수용액에 용해되어 있는 Fe(III), Cu(II), Pb(II) 및 Zn(II)을 흡착시켜 다른 이온들로부터 분리시키는 연구를 시도한다. 킬레이트 수지의 안정성은 수용액에 공존하는 음이온의 종류, 그 농도 및 액성에 따라 영향을 받으므로 수지사용의 최적조건을 결정하였으며, 수지에 대한 두 킬레이트 시약의 흡착성도 정성적으로 해석하였다.

금속이온의 흡착은 킬레이트 수지에 있는 HQS 및 NHQS와 각 금속이온과의 킬레이트 형성에 의한 것으로 그 흡착력은 각 킬레이트의 안정도상수값과 비례한다. 액성이 pH 3~4 범위에서 HQS-수지의 금속이온의 흡착능은 Fe(III): 0.63, Cu(II): 0.82 및 Pb(II): 0.79 mmol/g 이며, NHQS-수지의 경우는 Cu(II): 1.07 및 Pb(II): 0.96 mmol/g 이다. 몇가지 금속이온의 혼합액을 시료로 하여 분리를 시도했다.

ABSTRACT. The selective absorption of metal ions by chelating agent-loaded resins was studied in aqueous media. The resins were prepared by loading the conventional anion exchange resin, Dowex 1-X8 (50 to 100 mesh) with chelating agents containing sulfonic group, such as 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (HQS) and 7-nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (NHQS).

The stability of the resin was markedly influenced by the following factors; (1) the affinity and concentration of anions in the external solution, (2) the pH of the media.

The optimum conditions for the absorption of metal ions were determined with respect to the

pH, shaking time, and the effect of anion concentration in the medium. Under the optimum condition the order of the absorption of metal ions such as Fe(III), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) was in accord with that of the stability constants of the chelates. The total capacities of the resins were found in the range of 0.6~1.6 mmole metal per gram.

1. 서 론

수용액중에 용해되어 있는 금속이온을 흡착시키거나 어떤 특정 금속이온을 다른 이온으로부터 분리시키는 방법은 일반 실험에서는 물론 특히 중금속으로 인한 오염수를 처리하는데 매우 필요한 연구의 대상이다. 이같은 연구는 많은 흡착제를 개발하므로 그동안 큰 성과를 얻었다. 그중에서 역시 금속이온의 분리 및 흡착은 이온교환수지를 이용한 것이 대부분이다.

금속이온의 선택적인 분리 및 흡착에 사용된 방법은 주로 음이온 교환수지를 택하여 수용액에서 금속이온이 음이온을 형성케 하여 양이온으로 남아 있는 금속이온으로부터 분리시키는 방법이다. 또한 같은 음이온성 착이온들 사이에서는 그 착이온의 안정도상수값과 차이로 서로 분리가 가능하다. 이같은 방법의 한 예로서 Berg와 Trumpes¹는 HCl-H₂O 및 HCl-MeOH 용액에서 Zn, Cd 및 Hg가 MCl₄²⁻형의 음이온성 착이온을 형성케 한후 Dowex 1-X8, Cl⁻ 수지에 흡착시켰으며, 그 용리 순서는 착이온의 안정도 상수값에서 예상 되는 Hg(II) > Cd(II) > Zn(II)이었다. HCl 외에도 HF,² HNO₃와 H₂SO₄³와 같은 용액에서 분리한 연구도 있다. 또한 산이 아닌 염용액에서 같은 원리에 입각한 분리도 연구되었다⁴.

최근에는 특정한 금속의 선택적 흡착을 목적으로한 여러가지 형의 수지가 합성되어 연구되는데 그중 무기 이온교환수지는 다원자가 금속과 다염기산의 염과의 반응에서 생성된 비수용성염으로 크롬의 수산화물, 알센염, 안티몬염, 몰리브덴염 및 텅스텐염 등이 있다. 예를 들면 Qureshi등⁵은 크롬-몰리브덴염의 수지관을 통해 Pb(II)이온을 다른 이온들로부터 분리시켰으며, Gill과 Tandon⁶은 세륨-안티몬염을 합성하여 Hg(II)을 Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)로부터 분리시켰다.

한편 유기 이온교환수지인 킬레이트형수지는 불용성 포화탄화수소나 스티렌-디비닐벤젠 공중합체에 특정한 킬레이트를 형성하는 작용기를 결합시킨 것이다. 예를 들면 옥신-레졸시놀-포름알데히드계 수지⁷, 폴리스티렌-아조-옥신형 수지⁸ 및 아조-옥신형 수지⁹등이 있으며, 이들을 Ni(II), Zn(II), Al(III), Cu(II) 등의 금속이온에 대해 그 흡착능을 조사하였다. 또한 Raback¹⁰와 Vernon¹¹은 폴리스티렌-아조-살리실산형 수지를 합성하여 Fe(III), Al(III), Cu(II), Ni(II) 및 Co(II) 등의 흡착제로 연구한 바 있다. 최근에는 Dowex A-1 같은 상용화한 수지가 시판되고 있다. 그러나 이같은 킬레이트형수지는 합성상의 많은 문제점이 있으며 사용상의 제한점이 적지 않아 아직까지는 큰 효과를 거두지 못하는 실태이다.

본 연구에서는 이상의 특수한 수지를 사용하지 않고 간단한 방법으로 금속이온의 선택적 분리를 목적으로 흔히 쓰이는 음이온교환수지 Dowex 1-X8에 SO₃H기를 갖는 킬레이트 시약을 강한 이온교환 및 분자흡착으로 흡착시킨후 여분의 킬레이트 시약을 제거한 다음 수용액에 용해된 특정 금속이온과 반응케 하여 금속이온을 다른 이온들로부터 분리시키는 방법을 강구하여 그 응용 여부를 조사하였다. 이같은 목적에 대상으로 선택한 킬레이트 시약은 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid와 7-nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid이다. 본 연구에서 이같이 처리한 수지를 우리말로 적당히 이름 붙이기가 어려워 "킬레이트수지"라고 했으므로 앞에서 언급한 킬레이트형 수지와 구별되기 바란다.

2. 실험

기기 및 시약. 본 연구에서 유기물의 분석은

Cary 14 UV-VIS Spectrophotometer 와 Beckman Infrared Spectrophotometer Model IR-12 를 사용했으며, 금속이온의 분석은 Perkin-Elmer Model 303 및 Varian Techtron 1200 (Carbon Rod Atomizer) Atomic Absorption Spectrophotometer 를 사용했다. 그의 사용한 기기는 Metrohm 336 Potentiometer 등이다.

금속이온의 용리실험에서 사용한 수지관은 1.0×50 cm 인 파이렉스관으로써 관의 아래쪽은 테프론 필터를 끼우고, 윗 부분은 안지름이 1mm 인 타이콘 유도관과 연결되도록 초자세공하였다. 용리펌프로는 서독제품인 Serva Elutionpumpe를 사용했으며 배취(batch)실험에는 국제이화학 SH-SV 형 진탕기를 사용했다.

킬레이트수지를 조제하기 위하여 선택한 음이온 교환수지는 Cl^- 형의 Dowex 1-X8 (50~100 메쉬)이였으며, 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid(HQS)와 7-nitroso-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid(NHQS)는 특급시약으로 더이상 정제치않고 그대로 사용했다. 한편 HQS와 NHQS의 나트륨염용액은 전위차적정법으로 HQS 및 NHQS의 일차해리만을 고려하여 0.01 N NaOH 용액으로 제 1당량점까지 적정하여 조제했다. 모든 수용액은 이온교환수지통을 통과한 물을 재증류하여 사용했다.

킬레이트 수지의 조제. Dowex 1-X8, Cl^- (50~100메쉬)을 일반법으로 정제한후 약 50g 을 취하여 증류수로 불키고 파이렉스관(3.0×50cm)에 옮긴다음 0.05 M HQS 및 NHQS의 나트륨 용액을 용리시킨다. 용출액에서 염화이온이 검출되지 않을때 용리를 중단하고 증류수로 충분히 수지를 씻은후 꺼내서 약 70°C에서 24시간 정도 건조시키고 진공 데시케이터에 보관했다.

분배계수 (K_d)의 측정. 킬레이트 시약의 Dowex 1-X8, Cl^- 에 대한 흡착성은 분배계수의 측정으로 조사하였다. 즉 수지를 정확히 0.50g 씩 달아 진탕용 50ml 플라스크에 옮긴다음 매질 용액 4.0 ml 를 가하여 수지를 불키고 (膨潤) 1.025M 킬레이트 시약 1.0 ml 과 20.0ml 의 매질 용액을 넣고 마개를 한다. 이 용액을 진탕거로 00분간 흔들어주고 난다음 수지에 흡착되지 않

고 남은 킬레이트 시약의 농도를 자외선-가시선 분광광도법으로 측정한 다음 다음식에 의하여 K_d 값을 구하였다.

$$K_d = \frac{\text{수지에 흡착된 킬레이트시약의 양}/0.5\text{g수지}}{\text{용액중에 남은 킬레이트시약의 양}/25\text{ml용액}}$$

킬레이트시약의 흡착량 및 교환량의 측정.

수지에 흡착된 킬레이트 시약의 양은 건조된 HQS- 및 NHQS-수지 1.0g 을 정확히 취하여 증류수로 불킨다음 1 N HCl액으로 흘러 킬레이트시약을 완전히 용출시킨후 그 농도를 분광광도법으로 측정하여 수지 1g 당 흡착량으로 (mmol/g) 계산하였다.

한편 킬레이트 수지의 음이온에 대한 안정성을 조사하기 위하여 여러 매질에서의 킬레이트시약의 교환량을 측정하였다. 즉 건조된 HQS 및 NHQS 형 수지 0.5g 을 칭량하여 50 ml 메스플라스크에 넣고 0.001~0.1 M 농도 범위의 음이온 용액을 25ml 씩 가한다음 마개를 하고 약 90 분간 진탕시킨후 수지와 용액을 여과했다. 여액을 적당한 농도로 묽힌다음 용액에 남아 있는 킬레이트시약의 농도를 측정하고 그 교환된 양을 계산하였다.

금속이온의 흡착실험. 배취법의 경우는 HQS 및 NHQS 형 킬레이트수지를 각각 0.5~1.0g 을 칭량하여 진탕용 50 ml 플라스크에 옮기고 미리 pH와 농도를 조절한 금속이온 용액을 25ml 씩 가한다음 약 120분간 진탕시켰다. 그 후 여과하고 여액에서 흡수되지않고 남은 금속이온의 농도를 원자흡수 분광법으로 측정하여 수지에 흡착된 금속이온의 농도를 계산하였다.

한편 용리법에 의한 실험은 일정량의 HQS 및 NHQS 형 수지를 컬럼에 옮겨 충전시킨후 미리 pH를 조절한 금속이온 용액을 주입시킨 다음 용리액을 용리펌프로 용리시키며 용출액을 5ml 씩 받아 금속이온의 농도를 측정하고 그 흡착량을 계산하였다. 용리액은 pH를 조절한 수용액으로 유속은 1.0 ± 0.1 ml/min 였다.

킬레이트수지의 금속흡착능 측정. 건조시킨 킬레이트수지 1.0g 을 정확하게 칭량하여 증류수로 불킨다음 컬럼에 충전시킨후 미리 pH를 조절한 금속이온 용액을 0.5 ± 0.1 ml/min 의 유속으로

로 용리시키면서 용출액을 5~10 ml씩 받아 금속 이온의 농도를 측정한 다음 킬레이트수지 1.0 g에 대한 금속이온의 흡착량을 mmol/g의 단위로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

킬레이트 수지의 특성. HQS 및 NHQS형 킬레이트 수지에 교환되어 있는 HQS 및 NHQS가 어떤 상태로 교환되는가를 조사하여 수지의 특성을 알아 보기 위하여 배척법으로 수용액과 30% 메탄올용액에서 HQS 및 NHQS의 수지에 대한 분배계수(K_d)를 측정한 결과는 Table 1과 같다. HQS 및 NHQS를 다른 관련 화합물과 비교하기 위하여 벤조산, 옥신(8-Hydroxyquinoline), 페놀, 아세트산, 5-솔포살리실산 및 5-니트로살리실산의 분배계수도 함께 측정하였다.

분배계수의 측정은 원래 충분한 시간동안 진탕시켜 평형상태에 이르게 하여 측정하여야 한다. 그러나 Table 1에 보여주는 분배계수값은 정확하게 10분 동안만 진탕시킨후 곧 여과하여 농도를 측정한후 계산한 값이다. 왜냐하면 충분한 시간 진탕시킬 경우 대부분 시료의 분배계수값이 커서 그 차이를 비교할 수 없다. 따라서 여기서 측정된 K_d 값은 단지 HQS 및 NHQS 등의 킬레이트 시약의 분자구조나 pK_a 값의 차이에 따른 K_d 값의 차이를 얻어 이들의 흡착성을 비교

하기 위한 값이다.

Table 1의 K_d 값 및 흡착퍼센트를 시료별로 비교해 보면 우선 해리된 시료의 음이온과 Dowex 1-X8, Cl^- 수지의 음이온과의 이온교환 메카니즘에 의한 시료의 흡착을 생각할 수 있다. 즉 pK_a 값이 작고 해리가 잘 되는 NHQS 등 산들의 K_d 값은 매우 크며, 특히 메탄올용액에서도 큰 K_d 값을 보여 주었다.

그러나 HQS 및 NHQS의 수지에 대한 흡착은 이온교환만으로 생각할 수는 없고 제 2의 흡착 메카니즘인 분자흡착을 생각할 수 있다. Table 1에서 pK_a 값이 커서 해리를 고려할 수 없는 옥신과 페놀의 흡착을 보아 알 수 있다. 또한 벤조산과 아세트산의 30% MeOH에서의 K_d 값을 비교해 보면 pK_1 값은 거의 비슷하나 K_d 값의 차이는 매우 컸다. 이같은 K_d 값의 차이는 시료의 구조와 관련하여 생각할 수 있는데 벤젠핵을 갖는 방향족화합물은 폴리스티렌-디비닐벤젠의 공중합체의 매트릭스를 갖는 수지와 분자간 인력이 작용하여 큰 K_d 값을 갖는다고 설명할 수 있다.

한편 수용액에서 보다 30% MeOH에서의 K_d 값이 전 시료에 대해서 모두 감소되는 현상은 첫째 시료의 해리가 감소되는 동시에 둘째로 메탄올에 의한 용매화 현상이 시료분자와 수지의 매트릭스간의 분자간 인력을 약화시키기 때문으로

Table 1. Distribution coefficients (K_d) of chelating agents and organic compounds in aqueous and methanol-water media. Resin: Dowex 1-X8, Cl^- form 0.5g, Volume taken: 25 ml, Shaking time: 10 min.

Compound	$pK_1(pK_2)$	Aqueous		30% MeOH	
		K_d	Absorption (%)	K_d	Absorption (%)
HQS	3.84(8.35)	1563	96.9	1140	95.8
NHQS	2.62(5.72)	1736	97.2	1266	96.2
Oxine	9.85	102	67.0	66.3	57.0
Phenol	9.89	88.9	64.0	56.4	53.0
Benzoic acid	4.19	—	—	179	78.2
Acetic acid	4.75	4.6	8.4	4.2	7.8
NSA	2.32(10.34)	1379	96.5	1200	96.0
SSA	—(2.67)	—	100	—	100
HQS·Na salt	—	—	99.6	—	99.4
NHQS·Na salt	—	—	99.8	—	99.4

NSA: 5-Nitrosalicylic acid, SSA: 5-sulfosalicylic acid.

Table 2. Infrared spectra of chelating agents and resins (KBr wafer).

Resin and compound	C-N	O-H	C-H	C=C	N=O	C-O & S=O (SO ₃ H)
Dowex 1-X8, Cl ⁻	3440(m)		2930(m)	1615(s) 1585(m)	-	-
HQS	-	3200~3500(br)	-	1620(s) 1580(m)	-	1120-1180(s)
NHQS	-	3400~3560(m)	-	1630(s) 1580(m)	1530(m)	1160-1190(s)
R-HQS	3400	3500(br)	2900(m)	1600(s) 1580(m)	-	1180-1200(s)
R-NHQS	3400	3500(br)	2910(s)	1630(s) 1575(m)	1530(m)	1190(vs)
R-NHQS-Cu(II)	3400	3500(br)	2930(m)	1630(s) 1580(m)	1520(s)	1150(s)

해석할 수 있다.

한편 HQS와 NHQS의 나트륨염의 흡착은 수용액과 배탄올용액에서 거의 정량적이였다. 이 경우의 흡착은 거의 이온교환에 기인한 것으로 보아도 좋을 것 같다. 실제 본 실험에서 킬레이트수지의 조제는 나트륨염으로 했다.

염화이온형의 수지에 HQS 및 NHQS가 흡착되어 있는 상태를 정성적으로 확인하기 위하여 Dowex 1-X8, Cl⁻수지, NHQS 및 HQS 시약, 두 킬레이트수지 및 Cu(II)가 흡착된 킬레이트수지의 IR 스펙트럼을 얻어 그 특성 흡수띠를 Table 2에 정리하였다. 두 킬레이트수지의 R-HQS 및 R-NHQS의 흡수띠를 수지 자체와 HQS 및 NHQS 시약의 흡수띠와 비교하여 보면 킬레이트수지의 흡수띠는 거의 수지 자체와 킬레이트시약의 흡수띠를 모두 비슷하게 갖고 있어 HQS와 NHQS가 이온교환으로 흡착되어 있음을 추측케 한다. 한편 Cu(II)이온이 흡착된 R-NHQS-Cu(II)수지의 흡수띠를 조사해 보면 대부분의 흡수띠는 R-NHQS와 거의 비슷하나 N=O의 진동이 약 10 cm⁻¹만큼 감소했다. 이것은 NHQS와 Cu(II)이온간의 킬레이트 형성에 기인한 것으로 생각된다. 그러나 IR 스펙트럼의 비교가 정량적이 못되어 정확한 설명이 되지는 않았다. IR 스펙트럼의 설명 이외에도 킬레이트수지에 금속이온이 흡착되면 수용액에서 볼 수 있는 금속킬레이트 색깔을 띠고 있어 정성적으로 확인할 수 있다. 결론적으로 킬레이트 수지내의

HQS와 NHQS는 SO₃⁻이온으로 수지와 결합되어 있고 금속과 킬레이트를 형성하는 작용기는 매우 약한 분자흡착에 기여하고 있다. 수용액에 포함된 금속이온과 킬레이트를 형성하여 수지에 흡착시킨다고 설명할 수 있다.

킬레이트 수지의 안정성. 킬레이트 수지의 흡착된 HQS와 NHQS는 주로 이온교환에 의해 흡착되어 있으므로 수용액에 금속이온과 공존하는 음이온들에 의하여 다시 교환되어 용액으로 유리된다면 그 정도에 따라 금속이온의 흡착량이 감소될 것이다. 따라서 이와 같은 음이온의 영향을 조사할 필요가 있다.

우선 HQS 및 NHQS형 킬레이트수지의 HQS 및 NHQS의 함유량을 측정된 결과를 보면 Table 3에서 보는 바와 같이 총 함유량이 두 수지에서 약 1.7 mmole/g 정도이다.

Table 4에서 보는 바와 같이 몇가지 산 및 그 염의 배질용액에서 음이온들에 의하여 킬레이트수지로부터 교환되는 HQS와 NHQS의 양을 측정하였다. 교환되는 양을 음이온의 종류와 관련시켜 비교하면 그 교환량은 ClO₄⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ ≈ SO₄²⁻ > OAc⁻의 순서로 감소하고 있다. 이같은 결과는 Peterson 등¹²이 조사한 결과인 Dowex 1 수지에 대한 음이온들의 친화도 서열과 거의 일치하고 있다. 즉 친화도가 큰 음이온이 용액에 포함되면 HQS 및 NHQS의 교환량이 다른 음이온에 의한 교환량 보다 크게된다는 것이다.

이상의 결과를 다시 확인하기 위하여 음이온

들의 매질용액에서 Dowex 1-X8에 대한 HQS 및 NHQS의 흡착성을 조사하였다. Table 5의 결과와 같이 HQS 및 NHQS의 흡착성은 $\text{OAc}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ 의 음이온의 순서로

감소하고 있다. 이 결과는 Dowex 1-X 수지에 대한 친화도가 큰 ClO_4^- 이온이 포함된 매질에서는 HQS 및 NHQS의 흡착성이 다른 음이온의 매질용액에서 보다 적어 짐을 의미하는 것으로 킬레이트 수지의 음이온의 영향은 매질용액의 음이온의 종류와 관계가 있음을 확인케 한다.

Table 3. Total loaded amount of chelating agent on Dowex 1-X8, Cl^- Form, 50 to 100 mesh.

Chelating agent	Total loaded amount, mmol/g, resin	
	Elution method ^a	Batch method ^b
HQS	1.69	1.70
NHQS	1.71	1.74

^aResin: Chelating agent-loaded resin, 1.0 g (dry); flow rate: 0.5 ± 0.1 ml/min.

^bResin: Dowex 1-X8, Cl^- form, 0.5 g (dry); solution volume: 25 ml, Shaking time: 150 min.

Table 4. Exchanged amount of chelating agents from the chelating resins by the various anions in medium. (Solution volume: 25 ml, Shaking time: 90 min.)

Salt and acid	Anion concentration (M)	Chelating agent exchanged, mmol/g	
		HQS	NHQS
NaClO_4	10^{-3}	0.02	0.02
	10^{-2}	0.14	0.11
	10^{-1}	0.30	0.27
NaNO_3	10^{-3}	0.01	0.01
	10^{-2}	0.13	0.10
	10^{-1}	0.26	0.24
Na_2SO_4	10^{-3}	0.01	0.01
	10^{-2}	0.09	0.08
	10^{-1}	0.17	0.17
NaCl	10^{-3}	0.01	0.01
	10^{-2}	0.08	0.07
	10^{-1}	0.16	0.15
NaOAc	10^{-3}	0.01	0.01
	10^{-2}	0.03	0.03
	10^{-1}	0.08	0.08
HClO_4	10^{-3}	0.04	0.04
	10^{-2}	0.17	0.14
	10^{-1}	0.38	0.31
HNO_3	10^{-3}	0.04	0.04
	10^{-2}	0.16	0.13
	10^{-1}	0.34	0.28
H_2SO_4	10^{-3}	0.04	0.03
	10^{-2}	0.12	0.10
	10^{-1}	0.31	0.28
HCl	10^{-3}	0.04	0.03
	10^{-2}	0.11	0.10
	10^{-1}	0.29	0.27
HOAc	10^{-3}	0.00	0.00
	10^{-2}	0.03	0.03
	10^{-1}	—	—

한편 킬레이트 수지의 안정성을 음이온의 농도와 관련시켜 보면 Table 4에서 보는 바와 같이 음이온의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 매질용액중에 음이온의 농도가 0.05 M 이하인 범위에서는 HQS 및 NHQS의 교환량이 총 흡착량의 약 10% 정도 이하였다. 따라서 킬레이트 수지의 사용상의 제한점은 매질용액중 음이온의 농도는 약 0.05 M 이하여야 했다.

또한 킬레이트 수지의 안정성을 매질용액의 액성과 관련시켜 보면 Table 4에서 보듯이 같은 음이온이며 농도도 같으나 산과 염의 매질용액을 비교해 보면 HQS 및 NHQS의 교환량은 염보다 산 용액에서 더 컸다. 이것은 교환되어 나오는 이온이 매질용액에서 산 또는 염으로 되는냐의 차이에 기인한다고 생각해 보면 HQS 및 NHQS의 pK_1 값이 약 2.5~3.9 정도이므로 산성 용액에서는 분자상태로 더 많이 존재하므로 다

Table 5. Distribution coefficients (K_d) and absorption percentages (%) of chelating agents in various medium. (Resin: Dowex 1-X8, Cl^- form 0.5 g (dry); anion concentration: 0.1 M, solution volume: 25 ml, shaking time: 10 min)

Medium	Chelating agent			
	HQS		NHQS	
	K_d	%	K_d	%
NaClO_4	279	84.8	675	93.1
NaNO_3	450	90.0	783	94.0
Na_2SO_4	708	93.4	1736	97.2
NaCl	1140	95.8	2033	97.6
NaOAc	—	99.1	—	99.2
HClO_4	171	77.4	242	82.9
HNO_3	184	78.6	277	84.7
H_2SO_4	277	84.7	476	90.5
HCl	450	90.0	531	91.4

Table 6. The effect of shaking time upon absorption percentage (%) of metal ions. (Resin: 1 g (dry), solution volume: 25 ml, concentration of each metal ion added: 100 ppm)

Resin form (pH range)	Metal ion	Shaking time (min)				
		10	30	60	100	150
HQS (3.5~4.1)	Fe(III)	89.2	100	100	100	—
	Cu(II)	84.0	99.1	100	100	—
	Pb(II)	17.0	68.4	100	100	—
	Zn(II)	19.2	64.3	99.6	100	100
	Cd(II)	0.9	9.4	12.9	17.1	17.3
	Mn(II)	<0.1	4.8	7.9	13.8	14.3
	Mg(II)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Ca(II)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
NHQS (3.0~4.5)	Fe(II)	19.8	27.3	46.1	53.9	54.3
	Co(II)	26.4	28.9	43.7	54.6	54.9
	Cu(II)	34.3	81.9	83.7	83.7	84.1
	Pb(II)	40.8	80.1	98.3	100	100
	Zn(II)	9.4	10.3	19.4	36.0	37.2
	Mn(II)	4.2	7.3	12.8	18.6	19.9
	Mg(II)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Ca(II)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

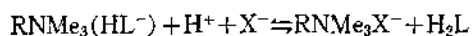
*100% absorption means no detection of metal ion by atomic absorption spectrophotometry.

Table 7. Stability constants of metal chelates.

Chelating agent	log K (logβ ₁ and logβ ₂)								Reference*
	Cd(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(II)	Mn(II)	Pb(II)	Zn(II)	Fe(III)	
HQS	6.9	—	11.92	7.6	5.67	7.7	7.54	11.6	(1), (2)
	13.4	—	21.87	14.3	10.72	15.3	14.32	22.8	
NHRS	—	5.80	5.72	5.50	4.02	—	4.9	—	(3)
	—	11.24	11.11	11.25	7.52	—	9.03	—	(3)

- * (1) A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry", P. 306~326, Interscience, New York, 1963.
- (2) C. F. Richard, R. L. Gustafson, and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1033 (1959).
- (3) Q. W. Choi, K. H. Lee, J. S. Oh and K. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **12**(3), 81 (1968).

음이온교환 평형에서 생각할 수 있듯이 교환량이 증가될 것이다.



한편 이같은 현상은 HQS 및 NHQS의 Dowex 1-X8에 대한 흡착량이 염 용액보다 산용액에서 크게 감소한 사실로도 설명이 뒷받침 되었다 (Table 5).

금속이온의 흡착성. HQS 및 NHQS형 킬레이트수지에 의한 금속이온의 흡착상태와 조건

을 조사하기 위하여 우선 배치법에서 진탕시간의 영향을 검토하였다. 음이온의 영향을 고려하여 매질용액의 음이온 농도가 0.01 M 정도 되게 조절하고 pH는 3~5 범위로 고정시킨후 진탕시간의 변화에 따른 금속이온의 흡착량(%)을 측정하였다. Table 6에서 보듯이 HQS형 수지의 경우 Mg(II)과 Ca(II)이온은 150분 이상 진탕시켜도 전혀 흡착되지 않았으며, Mn(II)과 Cd(II)이온은 같은 시간에 각각 14.3% 및 17.3% 정도만 흡착된다. 그러나 Cu(II)와 Fe(III)이온

들의 경우는 30분 정도의 진탕으로 거의 정량적으로 흡착했으며, Pb(II)는 60분 그리고 Zn(II)는 100분 정도에서 완전히 흡착됐다. NHQS 형수지에서도 각 금속이온의 흡착은 진탕시간에 따라 각기 다른 흡착 피어센트를 보여주었다. 이와 같은 흡착량의 차이는 HQS 및 NHQS와 금속이온간의 금속 킬레이트 안정도의 차이에 있다고 생각된다. 참고적으로 문헌에 보고된 킬레이트의 안정도상수값을 Table 7에 수록했다. Cu(II)과 Fe(III)이온들과 같이 비교적 큰 안정도상수를 갖는 이온들은 짧은 시간에 정량적인 흡착을 보여주는 반면 안정도상수값이 적은 금속이온들은 흡착량도 적고 진탕시간도 많이 소요된다. 그러나 금속이온의 흡착량의 차이를 단순히 킬레이트의 안정도상수값의 차이로만 설명할 수는 없다. 왜냐하면 이온교환수지내에서의 킬레이트 형성반응이 수용액에서의 반응과 일치하지 않기 때문이다.

킬레이트 수지에 의한 금속이온의 흡착은 킬레이트 형성반응에 기인한 것이므로 매질용액의 액성에 많은 영향을 받는다. 따라서 pH 변화에 따른 금속이온의 흡착량을 조사하였다. Fig. 1에서 보듯이 HQS 형의 킬레이트수지의 경우 흡

착이 거의 없는 Mg(II)과 Ca(II)은 예상대로 pH의 영향을 받지 않고 있으나, Cu(II) 및 Fe(III)이온들은 pH의 영향을 크게 받았다. 각 이온의 최대흡착을 보이는 pH영역은 거의 수용액에서의 킬레이트 형성반응의 pH범위와 비슷했다. pH 5 이상의 실험은 금속이온의 가수분해 현상 때문에 피하였다. 물론 가수분해를 방지하는 완충제를 사용할 수 있으나 본 실험의 목적이 천연수등의 수용액중 금속이온의 흡착이었으므로 특수한 조건에서의 실험은 피하였다. NHQS 형수지의 경우도 HQS 형수지의 경우와 비슷했다 (Fig. 2). 따라서 본 실험에서 pH 범위는 2~5였다.

일반적으로 이온교환수지의 교환능은 수지내의 교환이온의 양으로 정의하고 단위는 meq/g 혹은 meq/ml로 표시하지만 본 연구에서의 킬레이트 수지의 경우는 실제 금속이온을 얼마나 흡착시킬 수 있는지를 의미하는 것이 더욱 유용하므로 수지 1g당 흡착되는 금속이온의 mmole로 표시했다. 용리법에 의한 수지의 금속이온 흡착능의 결과는 Table 8과 같다. 킬레이트수지의 안정성을 고려하고 최대흡착을 보이는 pH범위에서 정량적으로 흡착이 되는 금속이

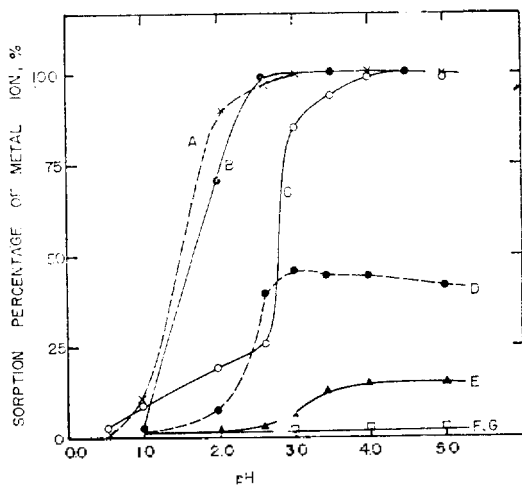


Fig. 1. Effect of pH on the sorption of metal ions by HQS form resin.

Resin: 1.0 g (dry), Solution volume: 25 ml, Shaking time: 150 min, A: Fe(III), B: Pb(II), C: Cu(II), D: Mn(II), F: Mg(II), G: Ca(II).

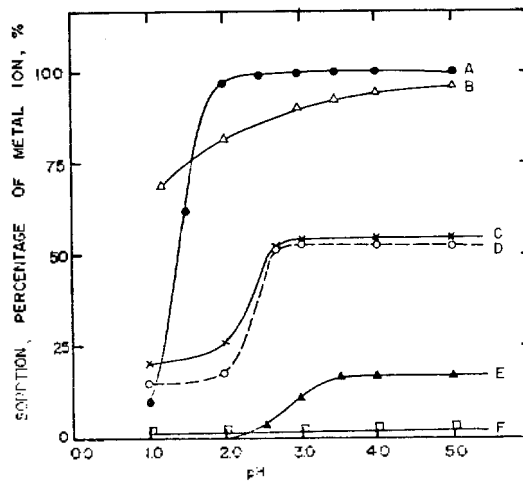


Fig. 2. Effect of pH on the sorption of metal ions by NHQS form resin.

Resin: 1.0 g (dry), Solution volume: 25 ml, Shaking time: 150 min, A: Pb(II), B: Cu(II), C: Co(II), D: Fe(II), E: Mn(II) F: Ca(II).

은인 Fe(III), Cu(II) 및 Pb(II)의 경우 흡착능은 Table 8에서 보듯이 수지의 형과 금속이온의 종류에 따라 서로 다른 값을 보여준다. 이것은

Table 8. Absorption capacities of the chelating agent-loaded resins.

Resin form	Absorption capacity (mmole · g ⁻¹)			pH
	Fe(III)	Cu(II)	Pb(II)	
HQS	0.63	0.82	0.79	3.0~3.5
NHQS	—	1.07	0.96	3.0~4.0

Resin taken: 1.0 g, Flow rate: 0.5 ± 0.1 ml/min.

금속이온이 수지에 흡착될 때 수지내의 킬레이트 시약과 형성하는 킬레이트 물비에 의하여 영향을 받기 때문이라고 생각한다. 약산성 또는 중성용액에서 HQS는 대부분의 금속이온과 2 : 1 ~ 3 : 1의 몰비를 이루며¹³, NHQS는 Pb(II) 및 Cu(II)이온과 1 : 1 몰비의 킬레이트를 형성한다¹⁴. 한편 흡착능의 값은 수지에 흡착된 킬레이트 시약의 총 흡착량(Table 3)으로 부터 예상할 수 있는 값보다 적은 값을 보여 주고있다. 이와 같은 차이는 금속이온과 킬레이트 시약과의 반응이 수용액내에서가 아니라 불균일한 평형계에서 일어나며 흡착된 HQS 및 NHQS가 수지내에서 입체적으로 장애를 받는 등 여러가지 요인으로 흡착된 전량이 금속이온과 반응하지 못하기 때문으로 해석할 수 있다.

금속이온의 분리. 최적실험 조건에서 임의의 금속이온들을 혼합한 용액으로 부터 특정 금속이온을 흡착시켜 분리를 시도해 보았다. 용리법에 의한 분리결과를 보면 Table 9와 같다. HQS형 수지의 경우 Pb(II), Cu(II) 및 Fe(III)이온을 각각 다른 금속이온들로부터 정량적으로 분리시킬 수가 있었다. 시료번호 IV의 경우 용액의 pH가 3.5일 때 Cu(II) 및 Fe(III)은 정량적으로 흡착되지만 Pb(II)이온은 74.1% 정도 밖에 흡착되지 않았다. 이것은 Pb(II)-HQS 킬레이트의 안정도상수값이 Cu(II)와 Fe(III)의 킬레이트의 경우보다 작기 때문인 것 같다. 그러나 용액의 pH를 2.3으로 낮춘 시료번호 III의 경우에는 Cu(II)이온이 공존하였어도 Pb(II)

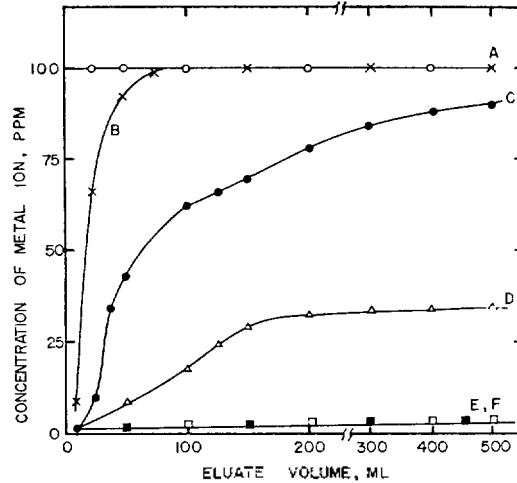


Fig. 3. Frontal chromatogram of the mixture solution of Mg(II) · Cd(II) · Zn(II) · Pb(II) · Cu(II) · Fe(III) by HQS form resin.

Resin bed: 0.5 cm² × 23.7 cm, Flow rate: 0.5 ± 0.1 ml/min, Concentration of each metal ion: 100 μg/ml, pH: 3.5. A: Mg(II), B: Cd(II), C: Zn(II), D: Pb(II), E: Cu(II), F: Fe(III).

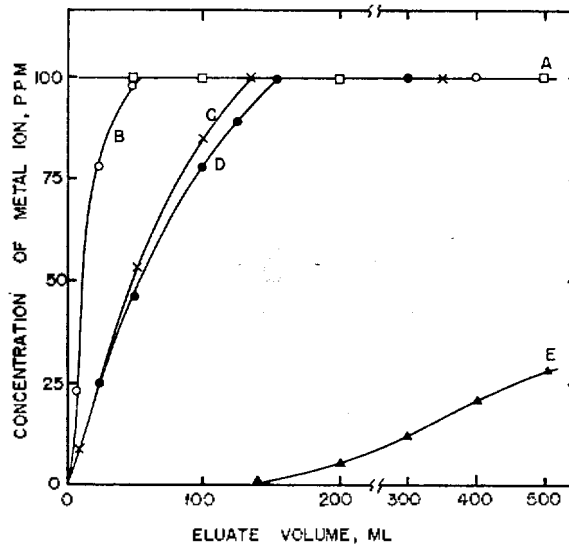


Fig. 4. Frontal chromatogram of the mixture solution of Ca(II) · Mn(II) · Fe(II) · Co(II) · Cu(II) by NHQS form resin.

Resin bed: 0.5 cm² × 20.6 cm, Flow rate: 0.5 ± 0.1 ml/min, Concentration of each metal ion: 100 μg/ml, pH: 4.0. A: Ca(II), B: Mn(II), C: Fe(II), D: Co(II), E: Cu(II).

Table 9. Separation of metal ions in the synthetic mixture by elution and frontal analysis method. (Flow rate: 0.5 ± 0.1 ml/min, eluent: aqueous solution (pH 2.3~3.5 adjusted by HCl))

Resin form	Sample No.	Metal ion	Amount* added (μ g)	pH	Absorption ^b (%)	Resin Bed (cm ² × cm)
HQS	I	Cd(II)	250	3.5	0.5	0.5 × 12.1
		Ca(II)	250		<0.1	
		Pb(II)	250		100	
	II	Mn(II)	1000	3.5	0.3	0.5 × 11.8
		Zn(II)	1000		3.1	
		Cu(II)	1000		100	
	III	Cd(II)	1000	2.3	<0.1	0.5 × 11.8
		Pb(II)	1000		100	
		Cu(II)	1000		5.4	
		Zn(II)	1000		<0.1	
	IV	Mg(II)	50000	3.5	<0.1	0.5 × 23.7
		Cd(II)	50000		2.9	
Zn(II)		50000	28.3			
Pb(II)		50000	74.1			
Cu(II)		50000	100			
Fe(III)		50000	100			
NHQS	V	Ca(II)	500	3.3	<0.1	0.5 × 10.8
		Mn(II)	500		<0.1	
		Cu(II)	500		100	
		Cd(II)	500		<0.1	
	VI	Pb(II)	25000	3.3	100	0.5 × 20.6
		Zn(II)	25000		2.3	
		Co(II)	25000		4.8	
	VII	Ca(II)	50000	3.3	<0.1	0.5 × 21.0
Mn(II)		50000	2.9			
Fe(II)		50000	8.9			
Co(II)		50000	9.4			
		Cu(II)	50000		96.8	

*100% absorption means no detection of metal ion in the effluent by atomic absorption spectrophotometry

^bSample solutions loaded: Elution (I, II, III, V); 2.5~10 ml. Frontal (IV, VI and VII); 250~500 ml.

이온이 정량적으로 흡착되었다. 이것은 Fig. 1에서 예측할 수 있듯이 pH 2.3 범위에서는 Cu(II)의 최적흡착조건이 아니기 때문에 가능했다.

NHQS형 수지의 경우도 용액의 pH를 3.3으로 고정시키고 Cu(II) 및 Pb(II)이온을 각각 다른 이온들로 부터 분리시켰다. Table 9에서 10 이하의 흡착퍼센트를 보이는 금속이온은 그 함량을 약간 줄이면 거의 검출이 되지 않아 목적하는 금속이온만을 흡착시켜 분리시킬 수 있다.

이상의 용리법의 분리실험을 기초로 하여 프론탈분석법으로 가상적인 오염수를 만들어 금속이온의 흡착경향을 시도하였다. 그 결과는 Fig. 3 및 4에서 볼 수 있다.

따라서 본 연구는 킬레이트 수지의 안정성을 고려하고 최적실험조건을 유지하면 중금속중 Cu(II), Pb(II) 및 Fe(III)이온들이 포함된 하천수

지하수 및 공업용수를 처리하는데 이용할 수 있는 기초연구가 될 것으로 사료된다.

인용 문헌

1. E. W. Berg and J. T. Trumpe, *Anal. Chem.*, **30**, 1827 (1958).
2. J. S. Fritz, B. B. Garrdlda and S. K. Karraker, *Anal. Chem.*, **33**, 882 (1961).
3. F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, **37**, 106 (1965).
4. K. S. Lee, D. W. Lee and S. W. Kang, *Anal. Chem.*, **43**, 876 (1971).
5. M. Qureshi, R. Kumar and H. S. Rathore, *Talanta*, **19**, 1377 (1972).
6. J. S. Gil and S. N. Tandon, *Talanta*, **19**, 1355 (1972).
7. R. C. De Geis, L. G. Dnarma and E. A.

- Tomic, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 411 (1965).
 8. R. V. Davies, J. Kennedy, E. S. Lane and J. L. Williams, *J. Appl. Chem.*, 368 (1959).
 9. J. R. Parrish, *Chem. Ind.*, 386 (1955).
 10. T. I. Raback, J. Londemann, and B. Brekiese, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, **9**, 555 (1961).
 11. F. Vernon and M. Eccles, *Anal. Chim. Acta*, **72**, 331 (1974).
 12. S. Peterson and N. Y. Ann, *Acad. Sci.*, **57**, 144 (1954).
 13. C. F. Richard, R. L. Gustafson, and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1033 (1959).
 14. D. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **9**, 101 (1965).