

Oxime 화합물을 침윤시킨 Amberlite XAD 수지에 의한 금속이온의 흡착 및 회수에 관한 연구

李大云[†] · 陰徽憲 · 金英姬* · 俞義卿**

연세대학교 이과대학 화학과

*한국과학기술대학 화학과

**세종대학 화학과

(1985. 2. 26 접수)

A Study on the Adsorption and Recovery of Metal Ions by Amberlite XAD Resins Impregnated with Oxime Compounds

Dai Woon Lee[†], Chul Hun Eum, Young Hee Kim*, and Euy Kyung Yu**

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Department of Chemistry, Korea Institute of Technology, Daejeon 300, Korea

**Department of Chemistry, Sejong University, Seoul 133, Korea

(Received February 26, 1985)

요 약. 금속킬레이트제로써 잘 알려진 몇가지 oxime 화합물들의 Amberlite XAD 수지들에 대한 흡착성을 분포계수값을 측정함으로써 상호 비교해 본 결과 킬레이트제로서는 분포계수값이 비교적 큰 salicylaldoxime(SAO)과 α -benzoinoxime(α -BzO) 그리고 수지로서는 XAD-4 수지가 적합함을 알았다. SAO와 α -BzO를 XAD-4 수지에 각각 침윤시킨 SAO-XAD-4 및 α -BzO-XAD-4 침윤수지의 그 특성을 조사하였다. SAO와 α -BzO의 XAD-4 수지에 대한 최적 흡착조건은 30% 메탄올, pH 1~8(SAO) 및 pH 1~9(α -BzO)였다. SAO 및 α -BzO의 XAD-4 수지에 대한 흡착은 온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 그 흡착에카니즘은 흡착엔탈피($-\Delta H$)를 구해본 결과 4.99~6.66(kcal/mol)인 것으로 보아 쌍극자-쌍극자 인력에 상응하는 분자 흡착임을 알 수 있었다. 한편 금속이온을 흡착시키는 매질용액과 흡착된 금속이온을 회수하는 염산수용액에서 침윤수지의 안정성을 조사한 결과, 전자는 pH 5~10에서, 후자는 0.1~5M 염산수용액에서 비교적 큰 안정성을 보였다. 두 침윤수지에 의한 Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) 등의 금속이온의 흡착물비는 대략 1:2 (금속이온:킬레이트제)이었으며 흡착된 금속이온은 3M-HCl 수용액 또는 3M HCl/50%-MeOH 용리액으로 정량적으로 회수가 가능하였다.

ABSTRACTS. The adsorption behaviors of some oxime compounds well known as metal chelating agents on the Amberlite XAD resins were compared by measuring their distribution coefficients(log Kd) in various media, respectively. Among the oxime compounds, salicylaldoxime (SAO) and α -benzoinoxime(α -BzO) which showed large log Kd values were chosen. The characteristics of XAD-4 resins impregnated with SAO and α -BzO have been studied to apply them for the adsorption and recovery of minute quantities of metal ions in aqueous solution. The optimum conditions for adsorption of SAO and α -BzO on the resin were 30% methanol media having pH range of 1~8(for SAO) and 1~9 (for α -BzO), respectively. The distribution coefficients of two oxime compounds

were decreased as temperature increased. From the adsorption enthalpy data of SAO and α -BzO, ranging from 4.96 to 6.66 Kcal/mol, it is suggested that their adsorption mechanism on XAD-4 resin is likely due to molecular adsorption equivalent to dipole-dipole interaction. The impregnated resins were considerably stable in the aqueous solutions of pH 5.0~10.0 and in 0.1~5M hydrochloric acid solutions. The former is the medium for adsorption of metal ions, while the latter is for recovery of the adsorbed metal ions. The adsorption mole ratio of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ions on SAO-XAD-4 and α -BzO-XAD-4 resins were about 1 : 2 at the optimum conditions, respectively. The adsorbed metal ions were recovered completely by eluting with 3M HCl-50% methanol solution

1. 서 론

본 연구는 액체 크로마토그래피에서 고정상으로 쓰이며, 고분자 흡착제인 Amberlite XAD 수지에 oxime 화합물들을 침윤시킨 킬레이트제 XAD 침윤수지를 제조하여 금속이온들의 흡착 및 회수를 연구의 목적으로 하였다. 본 연구와 직접 관련되고 본 저자들이 속한 연구실에서 수행한 연구를 보면 폴리우레탄 및 XAD 수지에 8-hydroxyquinoline (8HQ)를 침윤시킨 금속이온들의 흡착 및 회수를 시도한 연구¹가 있고 본 연구에서 택한 수지중 XAD-2, XAD-4 및 XAD-7 수지등에 8HQ 또는 그 유도체들을 침윤시킨 침윤수지의 응용성에 대한 연구²⁻⁵를 발표한 바 있다.

이외에 본 연구와 관련하여 이미 보고된 연구 결과를 간단히 조사해 보면 다음과 같다. Pietrzyk 는 XAD-1 과 XAD-2 에 대한 유기용매의 흡착성을 조사하여 유기용매를 침윤시키는 지지체로서의 가능성을 처음으로 제시하였으며⁶, Fritz 등은 추출제로 dioctylsulfoxide(DOSO), 5,8-dimethyl-7-hydroxydodecane-6-oxime(DHDO) 및 몇가지 oxime 을 XAD-2 에 침윤시켜 금속이온을 분리시켰다.⁷⁻⁹ Schilt 등은 XAD-2 에 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine (PDT) 를 침윤시킨 여러가지 전이금속에 대한 분포계수 및 흡착등을 결정하였으며 Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) 등의 이온들로부터 방해 없이 Mg(II)와 Ca(II)를 정량하였으며 해수분석에의 응용성도 다루었다.¹⁰ Guilbault 등은 XAD-4 수지에 구리착물을 입힌 중합체를 이용하여 공

기중의 유기인산을 정량하였으며¹¹ Curtis 등은 XAD-8 수지에 의한 방향족산의 머무름에 대한 pH, 분자크기, 이온세기의 효과에 관한 연구를 하였다.¹² Warshawsky 등은 금이온을 선택적으로 분리하고자 XAD 에 dibutylcarbital 을 침윤시켰으며¹³ 또한 di-2-ethylhexyl-phosphoric acid 를 침윤시켜 Zn(II)를 Co(II)로부터 분리하였다.¹⁴ Barnes 등은 poly(acylamidoxime) 수지로서 해수로 부터 금속이온들을 동시에 농축하였다.¹⁵

본 연구에서는 Amberlite XAD 수지중 비교적 표면적과 극성에서 차이가 나는 XAD-2, XAD-4, XAD-7 및 XAD-8 수지를 선택하였고, 여기에 분자내=NOH기를 가지고 있으며 여러 종류의 금속이온과 불용성 킬레이트를 이루는 α -benzoinoxime, salicylaloxime, dimethylglyoxime, α -furildioxime, nioxime 등의 oxime 화합물들의 흡착성을 분포계수값을 측정하여 각각 비교하였고, 아울러 적당한 킬레이트와 수지를 택하여 이들간의 최적 흡착조건 및 흡착에 대한 온도 의존성을 조사하였다. 또한 침윤수지의 매질용액에 따른 안정성을 검토하였으며 몇가지 금속이온 Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)을 선택하여 흡착 및 회수를 시도하여 침윤수지의 응용성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 측정기기 및 기구

Oxime 화합물의 정량은 Shimadzu UV-200 분광광도계를 사용하였고, 금속이온의 분석은 Varian AA 375 원자 흡광광도계를 사용하여 정량하였고, 시료용액의 pH는 Orion Research Di-

gital Ionalyzer/501 pH meter 를 사용하여 측정하였다. 벅치법에 의한 흡착을 조사하기 위해 국제이화학상사 제품인 SH-WA 형 진탕기를 사용하였고, 온도변화에 따른 유기화합물의 흡착성 실험에는 Fisher사의 Shaking Water Bath Shaker Model 129 를 사용하였다. 용리실험에는 Sintered glass filter 가 달린 안지름 0.8cm, 길이 20cm 의 Pyrex 분리관과 SERVA Elutions 펌프를 사용하였다.

2.2 수지 및 시약

본 실험에서 사용한 수지는 Rohm and Haas사 제품인 Amberlite XAD-2, XAD-4, XAD-7 및 XAD-8 수지 (20~60mesh)이며, 수지의 정제 및 정제된 수지의 보관은 이미 본 연구실에서 발표된 논문에서 기술한 방법^{2~5}으로 수행하였다. 본 실험에서 선택한 α -benzoinoxime, dimethylglyoxime, α -furildioxime, nioxime, salicylaloxime 의 유기 킬레이트제와 유기용매, 산, 금속 등도 모두 특급 내지 일급시약으로써 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 시료용액을 조제하는데 사용한 물은 이온교환수지를 통과시킨 탈이온수를 재증류하여 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 완충액조제. 완충액은 넓은 pH 영역에서 Britton-Robinson 을 선택하였다. 즉 1L 메스플라스크에 붓산 2.47g, 99% 초산 2.27ml, 85% 인산 2.71ml 를 넣고 눈금까지 채운 다음, 이 용액에 0.2M NaOH 를 넣으면서 원하는 pH 로 맞추어 완충액을 조제하였다.

2.3.2 Oxime 화합물의 정량분석. Oxime 화합물들은 자외선-가시선 분광광도계를 사용하여 얻은 스펙트럼에서 분석파장을 결정하고 흡광도를 측정하여 정량하였다. 결정파장은 측정할 때마다 작성하였다. 각 시료의 분석파장은 다음과 같다. α -benzoinoxime: 254nm, dimethylglyoxime: 230nm, α -furildioxime: 276nm, nioxime: 243nm, salicylaloxime: 259nm.

2.3.3 분포계수(Kd)의 측정법. Amberlite XAD 수지에 대한 oxime 화합물들의 흡착 현상을 비교하기 위해 벅치법으로 분포계수를 측정하였다. 수지 일정량을 무게달아 30ml 정도의

병에 넣고, XAD-2와 XAD-4인 경우는 약 10방울의 메탄올을 가하여 풀킨 다음, pH가 조절된 일정농도의 유기시료용액 20ml 를 넣는다. 다음에 Parafim 으로 밀봉하여 2시간 이상 진탕시킨 뒤 걸르고 거른액에 남은 oxime 화합물의 농도를 측정하였다. 분포계수는 다음 식에 의해 계산하였다.

$K_d =$

$$\frac{\text{수지에 흡착된 시료의 양, mol/g, 수지}}{\text{거른액에 남아있는 시료의 양, mol/ml, 용액}}$$

2.3.4 킬레이트제 XAD-4 침윤수지의 제조. 정제된 일정량의 XAD-4 수지에 30% 메탄올과 50% 메탄올 용액에 각각 SAO 와 α -BzO 를 포화시킨 포화용액 일정량을 넣고 충분히 침윤되도록 약 12시간동안 진탕시킨 후 여과하여 여액을 버리고 거름종이 위에서 메탄올 및 과량의 킬레이트제를 제거하고 60°C에서 건조시켜 테시케이터에 보관하여 사용하였다.

2.3.5 벅치법에 의한 금속이온의 흡착. 킬레이트제-XAD-4 침윤수지 일정량을 정량하여 30ml 정도의 병에 넣고 XAD-4 수지의 팽윤을 위해 30% 메탄올을 포함하는 완충액과 금속이온 일정량을 가한 후 Parafilm 으로 밀봉하여 3시간 동안 진탕한 다음 용액을 거르고 거른액에 남아있는 금속이온의 농도를 원자 흡광광도계로 측정하여 금속이온의 흡착량을 결정하였다. 각 금속이온의 분석파장은 다음과 같다. Mn(II): 279.5nm, Co(II): 240.7nm, Ni(II): 232nm, Cu(II): 324.7nm, Zn(II): 213.9nm.

2.3.6 용리법에 의한 금속이온의 흡착. 킬레이트제-XAD-4 침윤수지 일정량을 무게달아 30% 메탄올로 충분히 팽윤시킨 후, 걸림에 충전시키고 메탄올을 제거하기 위해 증류수로 씻어준 다음 pH를 조절한 금속이온 용액을 용리시켜 용출액을 받아 흡착되지 않고 용리된 금속이온 농도를 원자 흡광광도계로 측정하여 흡착된 금속이온의 흡착량을 결정하였다.

2.3.7 금속이온의 회수실험. 침윤된 킬레이트제의 손실을 줄이고 금속이온만을 회수하기 위해 3M-HCl 과 완전회수를 위해 3M-HCl/50% MeOH 용액을 용리시켜 이때 유출된 금속이온

을 정량하여 회수율을 결정하였다.

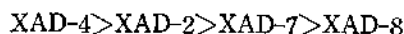
3. 결과 및 고찰

3.1 XAD 수지에 대한 Oxime 화합물의 흡착성

XAD 수지에 대한 oxime 화합물들의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 본 실험에서는 XAD 수지중에서 XAD-2, XAD-4, XAD-7 및 XAD-8을 택하였고 oxime 화합물로서는 α -benzoinoxime, dimethylglyoxime, α -furildioxime, nioxime 과 salicylaldoxime 같은 이염기산들을 택하여 배치법으로 분포계수값을 조사하여 이 분포계수에 영향을 주는 매질용액 pH, 유기화합물의 물에 대한 용해도, 분자량, 매질용액중 유기용매의 농도 및 흡착온도 등의 실험인자들의 영

향을 알아보았다.

3.1.1 매질용액의 pH의 영향. Oxime 화합물들이 XAD 수지에 흡착될때, 매질용액의 pH에 따른 분포계수를 측정함으로써 수지들간의 특성 및 시료의 구조적 차이에 따른 분포계수들의 차이를 비교 검토하였다. 그 결과 Table 1 에서는 보와같이 pH가 7 혹은 8까지는 모든 oxime 화합물들의 분포계수가 일정한 값을 지나다가 그 이상의 pH에서는 급격히 감소하였다. pH전 영역에서 시료의 분포계수의 크기 순서를 수지 종류별로 살펴보면 다음과 같다.



이와같은 경향은 수지의 극성이나 표면적에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 즉 수지의 극성은 다음의 순서로 감소한다.

Table 1. Distribution coefficients (log K) for several oxime compounds on XAD-2, XAD-4, XAD-7 and XAD-8 resins as a function of pH

Compound	Resin	pH									
		1.0	3.0	5.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	1N-NaOH
α -Benzoinoxime	XAD-2	3.68	3.67	3.68	3.69	3.68	3.67	3.69	3.60	3.20	0
	XAD-4	4.20	4.20	4.18	4.20	4.22	4.21	4.19	4.04	3.28	0
	XAD-7	3.52	3.53	3.53	3.52	3.46	3.20	2.88	2.46	1.80	0
	XAD-8	3.30	3.28	3.29	3.30	3.30	3.20	2.92	2.48	1.80	0
Salicylaldoxime	XAD-2	3.32	3.33	3.34	3.32	3.20	2.96	2.60	2.00	1.06	0
	XAD-4	3.72	3.72	3.73	3.72	3.64	3.44	3.02	2.32	1.24	0
	XAD-7	3.12	3.13	3.14	3.12	3.00	2.80	2.32	1.62	0.88	0
	XAD-8	3.08	3.09	3.08	3.08	3.00	2.78	2.32	1.60	0.40	0
α -Furildioxime	XAD-2	3.06	3.05	3.06	3.06	3.05	3.06	2.80	2.12	1.21	0
	XAD-4	3.60	3.60	3.60	3.61	3.59	3.60	3.40	2.60	1.44	0
	XAD-7	2.98	2.99	3.00	2.98	2.97	2.98	2.72	1.96	1.16	0
	XAD-8	2.92	2.93	2.92	2.94	2.92	2.92	2.68	1.83	0.68	0
Ni oxime	XAD-2	1.98	1.98	1.99	1.98	2.00	1.98	1.98	1.64	1.00	0
	XAD-4	2.58	2.57	2.58	2.58	2.59	2.48	2.10	1.60	0.84	0
	XAD-7	1.62	1.63	1.63	1.62	1.61	1.52	1.22	0.56	0	0
	XAD-8	1.52	1.53	1.52	1.52	1.52	1.40	1.10	0.64	0	0
Dimethylglyoxime	XAD-2	1.40	1.41	1.40	1.40	1.41	1.41	1.39	1.14	0.64	0
	XAD-4	1.86	1.86	1.85	1.86	1.86	1.86	1.84	1.46	0.80	0
	XAD-7	1.76	1.77	1.75	1.76	1.76	1.68	1.44	0.96	0	0
	XAD-8	1.72	1.72	1.73	1.74	1.71	1.64	1.44	1.00	0.20	0

Content of MeOH in buffer solution: 10%; XAD resin taken: 50mg; Temperature: 28.5°C; Sample concn.: $1 \times 10^{-4}M$.

XAD-8>XAD-7>XAD-2 및 XAD-4
한편 수지의 표면적 크기 순서는 다음과 같다.

XAD-4>XAD-7>XAD-2>XAD-8

이와같은 결과로 볼때 비극성 수지들의 경우는 표면적 차이에 의해 분포계수가 영향을 많이 받는 반면, 극성수지들의 경우는 적게 받는다고 할 수 있다. 따라서 oxime 화합물의 XAD 수지에 대한 흡착은 흡착제인 수지의 표면적이 중요한 인자가 된다는 사실을 알 수 있다. 즉 극성인 XAD-7과 XAD-8 수지는 비극성 수지보다 흡착력이 약화되고 표면적에 대한 분포계수의 의존도가 줄어든다고 하겠다. 한편 XAD 수지들에 대한 유기화합물의 흡착성은 시료의 분자량이 증가되고 비극성이며 물에 대한 용해도의 차이 등에 의해 설명할 수 있다. 또한 Table 1에서 보는 바와 같이 XAD-2, XAD-4 수지에 대한 oxime 화합물들의 분포계수는 α -benzoinoxime> α -furildioxime>salicylaldoxime>nioxime>dimethylglyoxime 순으로 감소하였다. XAD-7, XAD-8 수지에 대해서는 α -benzoinoxime>salicylaldoxime> α -furildioxime>dimethylglyoxime>nioxime 과 같이 나타났다. 이와같은 순서는 주로 분자량 및 화합물의 극성으로 설명할 수 있다. 즉 분자량의 순서로 볼때에 다음과 같은데 α -benzoinoxime> α -furildioxime>salicylaldoxime>nioxime>dimethylglyoxime, 이는 XAD-2, XAD-4, XAD-7 및 XAD-8에 의한 흡착 순서에서 볼때 α -furildioxime 과 salicylaldoxime 만이 바뀐 순서이다. 이와같은 순서는 편극화된 furan 기를 갖고 있는 α -furildioxime 보다 salicylaldoxime 에 존재하는 비편극화된 benzene 기에 의한 흡착이 상당히 큰 것으로 생각할 수 있다. 한편 XAD-7 및 XAD-8 수지에서 분자량의 순서와는 반대로 dimethylglyoxime 이 nioxime 보다 분포계수가 컸다. 이는 치환체의 영향보다는 물에 대한 용해도가 nioxime 이 상당히 크기 때문이라 할 수 있다. 이와같은 결과로 볼때 적당한 킬레이트제와 수지로서 분포계수 값이 비교적 큰 α -benzoinoxime, salicylaldoxime 및 XAD-4 수지를 선택하였다.

3.1.2 메탄올 농도 영향. SAO 및 α -BzO 는

물에 대한 용해도가 아주 작아서 유기용매에 녹여야하며 비극성인 XAD-4 수지 또한 수용액에서 평윤이 불가능하나 유기용매를 가하면 가능하다. 따라서 메탄올을 유기용매로 택하여 그 농도를 변화시켜 가면서 분포계수를 측정해 본 결과 Table 2에서 볼 수 있듯이 메탄올 농도가 증가할수록 흡착은 감소하였다. 이것은 메탄올의 농도가 증가되면 XAD-4 수지에 대한 메탄올의 용매화가 증대되고 킬레이트제의 용해도가 증가되기 때문에 수지와 킬레이트제간의 인력이 약화되므로 흡착력이 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 한편, SAO 에 비해 α -BzO 의 분포계수값이 큰 이유는 메탄올 농도 증가에 따른 α -BzO 의 용해도 증가가 SAO 에 비해 별로 크지 않은 반면 분자량이 더 크기 때문이라고 설명할 수 있다. 이상의 결과로 볼때 XAD-4 수지의 평윤 및 물에 대한 킬레이트제의 용해도를 고려하여 최적조건을 30% MeOH 로 결정하였다.

3.1.3 흡착온도의 영향. XAD-4 수지에 대한 킬레이트제들의 흡착은 분자흡착이므로 흡착온도의 영향을 받을 것으로 생각되어 15°C 에서 55°C 까지 온도를 변화시켜 가면서 킬레이트제들의 분포계수를 측정해본 결과 Table 3 과 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 킬레이트제들의 분포계수값은 감소하는 경향을 보인다.

Table 2. Distribution coefficients (log Kd) of SAO and α -BzO on XAD-4 resin as a function of MeOH concentration.

MeOH, (v/v) %	log Kd	
	SAO	α -BzO
10	3.42	3.51
20	3.15	3.38
30	2.78	3.24
40	2.19	2.82
50	2.03	2.59
70	0.00	1.20
90	0.00	0.00

Amount of resin taken: XAD-4 100mg; Amount of chelating agent: 2×10^{-3} mmole; Medium: 20ml of MeOH solution; Shaking time: 24 hrs.; Temperature: room temp.

Table 3. Effect of temperature on the distribution coefficients(log Kd) of chelating agents on XAD-4 resin

Chelating agent	Temperature, °C						Adsorption enthalpy -ΔH, kcal/mol	Slope
	15	16	25	35	45	55		
SAO	—	2.89	2.70	2.55	2.49	2.32	5.34	-1166.67
α-BzO	3.29		3.23	3.04	2.97	2.89	4.99	-1090.91
DBHQ	2.61		2.56	2.43	2.26	2.18	4.99	-1090.91
DPC	1.99		1.86	1.80	1.66	1.30	6.66	-1454.55

Amount of resin taken: XAD-4 100mg; Amount of chelating agent: 2×10^{-3} mmol of SAO, α-BzO soln., each, 4×10^{-4} mmol of DBHQ soln.; Medium: 20ml of 30% MeOH soln. for SAO, α-BzO, DPC, 20ml of 50% MeOH soln. for DBHQ; Shaking time: 3hrs. Shaking speed: 10 cycles/min.

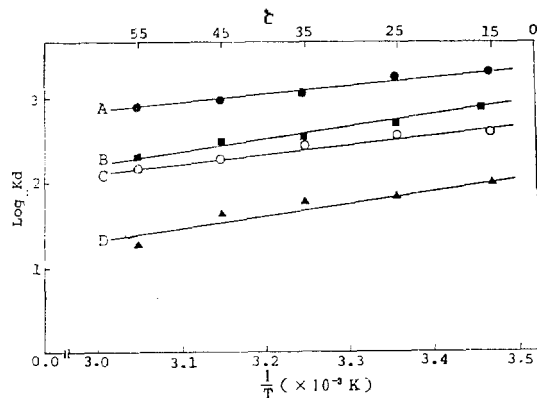


Fig. 1. Effect of temperature on the distribution coefficients (log Kd) of chelating agents on XAD-4 resin. A: α-BzO, B: SAO, C: DBHQ, D: DPC.

다. 이것은 온도가 증가되면 흡착력은 감소되며 킬레이트제의 용해도는 증가되기 때문이라고 생각된다. 한편 XAD-4 수지에 유기물이 활성자리에 일분자층으로 흡착된다는 가정하에 Langmuir 식¹⁶을 이용하였고 Gibbs-Helmholtz 식과 $\Delta G = -RT \ln K_p$ 로부터 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\log \frac{K'_2}{K'_1} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

침윤수지와 유기화합물간의 반응은 가역적이며 일정한 압력하에서 일어나는 반응이므로 평형상수 K' 대신 분포계수값(K_d)을 대입하여 최소 자승법으로 Fig. 1의 직선의 기울기로 부터 각 킬레이트제들의 흡착엔탈피 ($-\Delta H$)를 구해본 결과 Table 3에서 나타낸 바와같이 그 범위는 4.99~6.66(Kcal/mol)이었다. 일반적으로 이 범

위의 값은 수소결합이나 쌍극자-쌍극자 인력에 의한 흡착엔탈피 값과 비슷한데,^{16,17} XAD-4에는 수소결합을 기대할 수 없으므로 XAD-4에 대한 킬레이트제의 흡착은 쌍극자-쌍극자 인력에 상응하는 분자흡착임을 알 수 있었다.

3.2 킬레이트제-XAD-4 침윤수지의 안정성

용액의 pH가 달라질때 킬레이트제가 XAD-4 수지에 얼마나 남아있는지를 조사하고 금속이온 회수 용리액인 염산의 농도에 따른 킬레이트제의 잔존량을 조사하였다.

3.2.1 pH의 영향. 금속이온의 흡착 pH 조건이 되는 pH 5에서 12까지의 수용액과 30% 메탄올 용액에서 pH를 변화시켜 가면서 킬레이트제-XAD-4 침윤수지의 안정성을 조사한 결과는 Table 4와 같다. 즉 SAO 및 α-BzO는 각각 pH 5~9, pH 5~10에서 매우 안정한 것으로 나타났다. 이러한 사실은 분포계수를 조사한 Table 1의 결과와 일치한다고 볼 수 있다. 그러나 pH 8 또는 9이상에서 SAO와 α-BzO의 안정성이 각각 약간 떨어지긴 하나 침윤될때와는 달리 메탄올용액의 pH 영향을 덜 받는다.

3.2.2 염산농도의 영향. Table 1에서 XAD-4에 대한 SAO 및 α-BzO의 분포계수 값이 산성 쪽에서 크게 나타난 사실로 볼때, 침윤수지는 금속이온의 회수용리액인 염산에 대해 안정할 것으로 예상된다. 따라서 염산의 농도를 0.1M에서 5M까지 변화시켜 가면서 침윤수지의 안정성을 조사한 결과 Table 5에서 볼 수 있듯이 약 0.1~5M 염산용액에서 안정하였다. 이는 Lee⁴ 등이 발표한 8-hydroxyquinoline의 XAD-4에 대한

Table 4. Effect of pH on the stability of chelating agent-XAD-4 resin

pH	SAO remained on XAD-4, %		α -BzO remained on XAD-4, %	
	Aq. soln.	30% MeOH	Aq. soln.	30% MeOH
5	97.9	95.0	99.9	99.9
6	98.5	95.5	99.7	99.9
7	98.5	95.5	99.7	99.9
8	98.2	95.0	99.7	99.9
9	96.8	91.7	99.5	96.8
10	94.2	90.3	99.4	95.4
11	88.2	88.0	99.4	93.3
12	74.6	74.1	99.1	92.1

Amount of resin taken: 100mg SAO-XAD-4 (7.27×10^{-2} mmol SAO/g, resin), 100mg α -BzO-XAD-4 (6.29×10^{-2} mmol α -BzO/g, resin); Medium: 20ml of wide range buff. soln.; Shaking time: 3 hrs.

Table 5. Effect of HCl concentration on the stability of chelating agent-XAD-4 resin

Concn. of HCl, M	SAO remained on XAD-4, %	α -BzO remained on XAD-4, %
0.1	99.8	97.7
0.3	99.8	97.7
0.5	99.8	97.7
1.0	97.2	96.8
2.0	97.2	96.8
3.0	97.2	96.8
4.0	88.4	96.8
5.0	81.3	96.8

Amount of resin taken: SAO-XAD-4 100mg (7.27×10^{-2} mmol SAO/g, resin), α -BzO-XAD-4 100mg (6.29×10^{-2} mmol α -BzO/g, resin); Medium: 20ml of HCl solution of each concentration; Shaking time: 3 hrs.

흡착결과와도 일치한다.

3.3 킬레이트제-XAD-4 침윤수지에 의한 금속이온의 흡착

SAO는 많은 금속이온과 약산성 내지 알칼리성에서 난용성 킬레이트를 형성한다는 사실을 Flagg 등¹⁹이 최초로 발표했으며, Bobtelsky 등²⁰은 SAO와 Cu(II), Ni(II)의 침전 조성비를, Simonson 등²¹과 Flagg 등²²은 Zn(II)와의 침전 조성비를 각각 연구하여 1:2 몰비(금속이온:

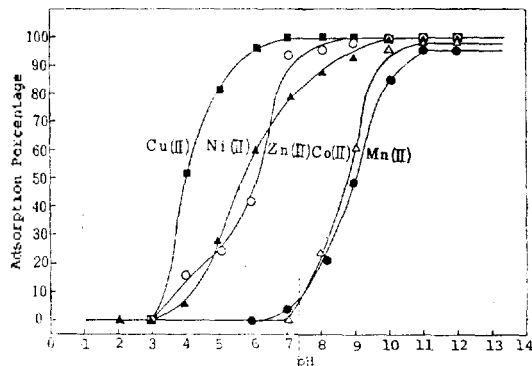


Fig. 2. Effect of pH on the adsorption percentage of metal ions on SAO-XAD-4 resin. Amount of resin taken: SAO-XAD-4 100mg (7.27×10^{-2} mmol SAO/g, resin); Amount of metal ion added: 3.05×10^{-3} mmol each; Medium: 20 ml of wide range buff. soln.; Shaking time: 3hrs.

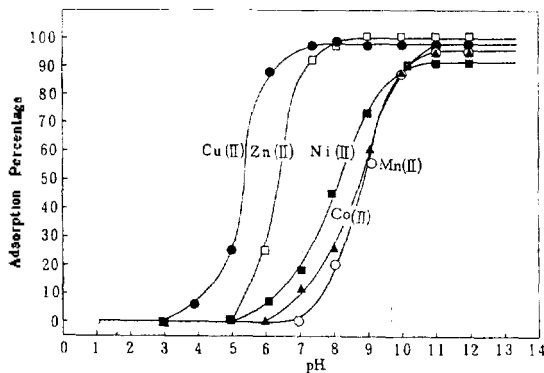


Fig. 3. Effect of pH on the adsorption percentage of metal ions on α -BzO-XAD-4 resin. Amount of resin taken: α -BzO-XAD-4 100mg (6.29×10^{-2} mmol α -BzO/g, resin); Amount of metal ion added: 2.5×10^{-3} mmol each; Medium: 20ml of wide range buff. soln.; Shaking time: 3hrs.

SAO)의 6-membered ring의 킬레이트를 형성함을 알았다. 또한 Fiegl 등은 α -BzO와 금속이온의 킬레이트 생성반응을 보고하였다.²³ 본 연구에서는 킬레이트제-XAD-4 침윤수지에 의한 금속이온의 최적흡착 pH 범위를 벡터법으로 결정하고, 최적 pH에서 용티법으로 금속이온의 흡착능을 조사하였다.

3.3.1 금속이온의 흡착에 대한 pH의 영향.

Table 6. Adsorption of metal ions on SAO-XAD-4 and α -BzO-XAD-4 resins

Metal ion	pH	SAO-XAD-4		α -BzO-XAD-4	
		Amt. of adsorbed ($\times 10^{-3}$ mmol)	Mole ratio(M:SAO)	Amt. of adsorbed ($\times 10^{-3}$ mmol)	Mole ratio(M: α -BzO)
Mn(II)	10	8.05	1 : 2.26	7.20	1 : 2.31
	11	8.56	1 : 2.15	7.27	1 : 2.17
Co(II)	10	8.38	1 : 2.12	6.99	1 : 2.42
	11	8.70	1 : 2.09	7.27	1 : 2.17
Ni(II)	9	8.90	1 : 2.04	—	—
	10	9.00	1 : 2.02	7.16	1 : 2.22
	11	9.00	1 : 2.02	7.16	1 : 2.22
Zn(II)	9	8.65	1 : 2.10	—	—
	10	8.78	1 : 2.07	7.42	1 : 2.12
	11	8.78	1 : 2.07	7.38	1 : 2.13

Amount of resin taken: SAO-XAD-4 250mg (7.27×10^{-2} mmol SAO/g, resin), α -BzO-XAD-4 250mg (6.29×10^{-2} mmol α -BzO/g, resin); Amount of metal ion added: 9.20×10^{-3} mmol for SAO-XAD-4, 7.90×10^{-3} mmol for α -BzO-XAD-4; Flow rate: 2.2 ml/min.

Table 7. Recovery of adsorbed metal ionson SAO-XAD-4 and α -BzO-XAD-4 resins

Metal ion	pH	SAO-XAD-4	Recovery, %	α -BzO-XAD-4	Recovery, %
		Amt. of adsorbed ($\times 10^{-3}$ mmol)		Amt. of adsorbed ($\times 10^{-3}$ mmol)	
Mn(II)	10	8.05	86.6(100)	7.20	(100)
	11	8.56	86.6(100)	7.27	(100)
Co(II)	10	8.38	81.8(100)	6.99	(100)
	11	8.70	81.8(100)	7.27	(100)
Ni(II)	9	8.90	100	—	—
	10	9.00	100	7.16	100
	11	9.00	100	7.16	100
Zn(II)	9	8.65	100	—	—
	10	8.78	100	7.42	100
	11	8.78	100	7.38	100

Flow rate: 2.2ml/min; Recovery: 100ml of 3M HCl; () : recovered with 100ml of 3M HCl/50% MeOH.

SAO-XAD-4 및 α -BzO-XAD-4 침윤수지에 의한 금속이온의 정량적인 흡착 pH 범위를 결정하기 위해 pH 변화에 따른 각 금속이온의 흡착 퍼센트를 조사하여 Fig. 1 과 2에 나타내었다. 그 결과 SAO-XAD-4 및 α -BzO-XAD-4 침윤수지에 의한 각 금속이온의 최적흡착 pH 범위는 다음과 같다. SAO-XAD-4 침윤수지인 경우 Cu(II)는 pH 6~12, Zn(II)는 pH 7~12, Ni(II)는

pH 9~12, Co(II)는 pH 10~12, Mn(II)는 pH 11~12이었으며 α -BzO-XAD-4 침윤수지인 경우에는 Cu(II)는 pH 7~12, Zn(II)는 pH 8~12, Ni(II)는 pH 10~12, Co(II) 및 Mn(II)는 pH 11~12이었다. 이와같은 pH 범위는 SAO의 경우 Dahl²³과 Flagg 등¹⁸이 SAO에 의한 금속이온의 용매추출에서 조사한 pH범위와 거의 비슷하였다. 각 금속이온마다 최적 pH 범위가 다르므로

(Fig. 1, 2) pH를 조절함으로써 각 금속이온들의 분리 흡착도 예상할 수 있다.

3.3.2 킬레이트제-XAD-4 침윤수지에 의한 금속이온의 흡착능. 최적흡착 pH 조건에서 SAO와 금속이온과의 금속킬레이트 착물의 흡착물비(M: SAO)를 조사한 결과(Table 6), Ni(II)는 1:2.02, Zn(II)는 1:2.07, Co(II)는 1:2.11, Mn(II)는 1:2.15로써 대략 1:2였다. 한편 α -BzO-XAD-4 침윤수지인 경우 금속이온들은 1:2.12~1:2.22의 흡착물비를 나타내고 있다.(Table 6). 이들 금속킬레이트 착물이 정확히 1:2의 물비를 나타내지 않는 이유는 SAO와 α -BzO가 XAD-4 수지상에 팽윤되어 있으므로 균일한 용액에서 일어나는 반응과는 달리, 완전히 자유로운 분자로서 금속이온과 반응하지 못하는 불균일체의 특성이라고 해석할 수 있다.

3.4 침윤수지에 흡착된 금속이온의 회수

침윤수지에 흡착된 금속이온의 회수는 금속-킬레이트착물을 이루지 않는 조건의 용리액인 3M HCl로 회수한 결과 Table 7에서 볼 수 있듯이 Ni(II)와 Zn(II)는 두 침윤수지로 부터 정량적인 회수가 가능하였고, Co(II)와 Mn(II)의 경우는 50% 메탄올을 포함한 3M HCl 용액을 사용하여야만 정량적 회수가 가능하였다.

사사: 본 연구는 한국과학재단의 연구비로 수행한것인바 재단에 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. S.W. Kang, D.Sc. Thesis, Yonsei University (Korea), 1978.
2. D.W. Lee, W. Lee, S.H. Lee and C.H. Eum, *J. Nat. Sci. Res. Inst. (Yonsei Univ.)*, **9**, 137 (1982).
3. D.W. Lee, Y.S. Chung and E.K. Yu, *Yonsei Non-Chong*, **20**, 233 (1983).
4. D.W. Lee, T.H. Lee and K.H. Park, *J. Korean. Chem. Soc.*, **27**, 353 (1983).
5. D.W. Lee, C.H. Eum, Y.S. Chung and K.C. Park, *J. Korean. Chem. Soc.*, **28**, 403 (1984).
6. D.J. Pietryzk, *Talanta*, **16**, 169 (1969).
7. J.S. Fritz and D.C. Kennedy, *Talanta*, **17**, 837 (1970).
8. J.S. Fritz, D.R. Beuerman and J.J. Richard, *Talanta*, **18**, 1095 (1971).
9. J.S. Fritz and D.R. Beuerman, *Anal. Chem.*, **44**, 692 (1972).
10. A.A. Schilt and J.L. Lundgren, *Anal. Chem.*, **49**, 974 (1977).
11. G.G. Guilbault, J. Affolter, Y. Tomita and E. S. Kolesar Jr., *Anal. Chem.*, **53**, 2057 (1981).
12. M.A. Curtis and L.B. Rogers, *Anal. Chem.*, **53**, 2347(1981).
13. A. Warshawsky, *Talanta*, **21**, 962 (1974).
14. A. Warshawsky and A. Patchornik, *Isr. J. Chem.*, **17**, 307 (1978).
15. R.M. Barnes, M.B. Colla and S. Siggia, *Anal. Chem.*, **52**, 2347 (1980).
16. R.I. Gustafson, R.L. Albright, J. Heisier, J. A. Lirio and O.T. Reld Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **7**, 107 (1968).
17. G.C. Demitras, C.R. Russ, J.F. Salmon, J.H. Weber and G.S. Weiss, "Inorganic Chemistry", Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs. N.J., p. 422, 1972.
18. J.F. Flagg and N.H. Furman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 529(1940).
19. M. Bobtelsky and E. Jungresis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 38 (1956).
20. S.H. Simonsen and P. Christopher, *Anal. Chem.*, **26**, 681 (1954).
21. J.F. Flagg and N.H. Furman, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 663 (1940).
22. F. Fiegl, "Spot Test in Inorganic Analysis", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972.
23. I. Dahl, *Anal. Chem.*, **41**, 9 (1968).