

중금속의 분리 및 검출을 위한 분석화학적 연구 (제 2 보)
킬레이트제-Amberlite XAD-7 침윤수지에 의한
Cu(II) 이온의 흡착 및 회수에 관한 연구

李大云 · 陸徽憲 · 金泰成 · 申斗濤* · 鄭求珣**

연세대학교 이과대학 화학과

*고려대학교 이과대학 화학과

**서강대학교 이공대학 화학과

(1986. 7. 31 접수)

New Analytical Methods for Separation and
Identification of Heavy Metals (II).
A Study on the Adsorption and Recovery of Cu(II) Ion by
Amberlite XAD-7 Resins Impregnated with Chelating Agents

Dai Woon Lee, Chul Hun Eum, Tae Sung Kim,
Doo-Soon Shin*, and Koo Soon Chung**

Department of Chemistry, Yonsei University Seoul 120, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

**Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

(Received July 31, 1986)

요 약. 중금속 이온의 흡착, 분리 및 회수에 적합한 킬레이트제 침윤수지의 조건을 조사하기 위하여 cupferron (CP), diphenylcarbazone (DPC), salicylaldoxime (SAO), thiosalicylic acid(TSA) 및 dimethylglyoxime(DMG) 등의 킬레이트제를 선택하여 Amberlite XAD-7 수지에 대한 흡착성을 조사하였다. 킬레이트제-XAD-7 침윤수지들을 만들고, 각 침윤수지들에 대한 Cu(II) 이온의 흡착, 분리 및 회수능을 비교하였다. Cu(II) 이온에 대해서 적절한 침윤수지로는 비교적 넓은 pH 영역에서 킬레이트제의 흡착이 안정하고 Cu(II)와 넓은 pH 범위에서 정량적인 흡착을 보이는 SAO-XAD-7 과 DMG-XAD-7 침윤수지임을 알았다. SAO-XAD-7 수지를 사용하여 Cu(II) 이온을 공존하는 Ni(II) 이온으로부터 분리하였다. Cu(II) 이온의 최적흡착량은 SAO-XAD-7 침윤수지의 경우는 수지 1g에 대해서 7×10^{-3} mmol이며, DMG-XAD-7의 경우는 2×10^{-3} mmol이다. 또한 흡착된 Cu(II) 이온, 1N HCl로 용출시켜 정량적으로 회수하였다. 한편 혼합 침윤수지에서의 Cu(II)와 Ni(II) 이온의 선택적 흡착성을 조사하였다.

ABSTRACT. The adsorption behavior of some chelating agents on the Amberlite XAD-7 resin was studied to obtain the optimum conditions for the preparation of chelating agent-XAD-7 resins. The chosen chelating agents are cupferron(CP), diphenylcarbazone (DPC), salicylaldoxime (SAO), thiosalicylic acid (TSA), and dimethylglyoxime (DMG), which have been well known chelating agents to Cu(II) and Ni(II) ions. Among the chelating agent-XAD-7 resins, SAO-XAD-7 and DMG-XAD-7 resins were evaluated as appropriate impregnated resins by investigating their stabili-

ties in the wide pH range and high abilities to adsorb Cu(II) and Ni(II) ions. The selective adsorption of Cu(II) from Ni(II) was possible by changing pH condition by SAO-XAD-7 resin. The adsorption capacities of SAO-XAD-7 and DMG-XAD-7 for Cu(II) were 7×10^{-3} mmol Cu(II) per gram of resin and 2×10^{-3} mmol Cu(II) per gram of resin, respectively. The quantitative recovery of Cu(II) adsorbed by the resin was demonstrated. The adsorption behavior of Cu(II) and Ni(II) by the single and mixed bed of chelating agent-XAD-7 resin was discussed.

서 론

본 연구는 여러가지 방법으로 수용액 중에 있는 미량의 중금속 이온을 분리하고 회수하고자 하는 일련의 연구중의 하나이다. 따라서 본 연구 (제 2보)는 Cu(II)의 흡착, 분리 및 회수를 위하여 킬레이트제-침윤수지의 활용성을 조사하는 것이다. 본 연구실에서 이미 시도한 고분자 흡착제로서는 Opp-포움(open pore polyurethane-foam)과 Amberlite XAD 수지들이며, 선택한 킬레이트 시약은 oxime 과 oxine 류 들이다¹⁻⁶.

Amberlite XAD 수지에 대한 유기용매의 흡착성으로 부터 지지체로서의 XAD의 활용성을 연구한 Pietrzyk⁷의 보고 이후 Fritz⁸⁻¹⁰들은 금속 이온의 흡착-분리를 위한 XAD의 활용 연구를 보고하였다. 또한 Parrish¹¹는 XAD-4 수지에 액체 이온 교환제 Kelex-100을 침윤시켜 Cu(II)를 Ni(II)로 부터, Fe(II)를 Al(III)로 부터 각각 분리하였고, Warshawsky¹²들은 Ag(I)를 선택적으로 흡착시키기 위하여 XAD-2 수지에 dibutyl-carbital을 침윤시켰다. Pohlandt와 Hegetschweiler¹³는 *n*-octylaniline을 XAD-7에 침윤시켜 Pt 이온의 선택적인 분리를 시도했다. Warshawsky와 Patchornik¹⁴는 di-2-ethylhexylphosphoric acid를 XAD-2에 침윤시켜 Zn 이온을 Co 이온으로 부터 분리시켰으며, tri-butyl-phosphate를 XAD-4에 침윤시켜 U를 추출하였다.

이상의 연구들을 보면 특정 금속이온을 추출하거나 분리하기 위하여 이에 적합한 킬레이트제를 선택하였거나, 특정 킬레이트제를 선택한 뒤 이에 적합한 금속이온을 선택하여 실험을 하였다. 본 연구에서는 고분자 흡착제-킬레이트제-금속이온의 삼자관계를 고려하여 Cu(II) 이온에 대하여 흡착제로는 Amberlite XAD-7 수지를, 킬레이트제로는 cupferron(CP), diphenyl carba-

zone(DPC), salicylaldehyde(SAO), thiosalicylic acid(TSA) 및 dimethylglyoxime (DMG)들을 택하였다. 킬레이트제-XAD-7 침윤수지를 만들어 각 침윤수지에 대한 Cu(II) 이온의 흡착 및 회수능을 비교하여 가장 적합한 침윤수지를 조사하였다. 한편 DMG-XAD-7과 SAO-XAD-7 침윤수지를 섞은 혼합 침윤수지에 대한 Cu(II)의 선택적 흡착성을 조사하였다.

실 험

본 연구에서 사용한 측정기와 기구 그리고 흡착제인 Amberlite XAD-7(20~60 메쉬)의 정제법은 이미 발표한 논문에서 기술한 것과 동일하다⁴⁻⁶.

분포계수(K_d)의 측정

Amberlite XAD-7 일정량을 취해서 약 30 ml의 진탕용 병에 넣고 $1 \times 10^{-4} M$ 농도의 킬레이트제를 포함하는 5% 메탄올 용액 20 ml을 넣은 후 밀봉하고 3시간 동안 진탕한다. 거름액에 남은 킬레이트제의 농도를 자외선 분광광도계로 결정한 후 분포계수를 계산하였다.

각 시료의 분석과장과 측정시의 pH는 각각 다음과 같다.

CP: 310nm(pH 1), 285nm(pH 5), 275nm(pH 9); DPC: 285 nm(pH 1-10); SAO: 259 nm(pH 1-10); TSA: 350 nm(pH 1), 300 nm(pH 5), 285 nm(pH 9); DMG: 230 nm(pH 1-10).

킬레이트제-XAD-7 침윤수지의 제조

각 침윤수지는 킬레이트제에 따라 최적 pH 조건에서 제조되었다. 즉 정제된 XAD-7 수지 일정량을 취해서 일정한 농도의 킬레이트제를 포함하고 pH를 맞춘 물-메탄올 용액에 넣고 3시간 동안 진탕한다. 진탕후 걸르고 거름종이 위에서 침윤수지에 묻은 과량의 킬레이트제를 세척한 뒤 50°C 항온 오븐에서 건조시켜 진공 데

시계이터에 보관하여 사용하였다.

침윤수지에 의한 Cu(II) 이온의 흡착 및 회수
pH 변화에 따른 킬레이트제-XAD-7 침윤수지에 대한 Cu(II)이온의 흡착은 배치법으로 수행하였다. 즉, 킬레이트제-XAD-7 침윤수지 일정량을 취해서 약 30 ml의 병에 넣고 pH와 농도를 조절한 Cu(II) 이온 용액을 20 ml 채운 후 밀봉하고 약 3시간 동안 충분히 진탕시킨다. 흡착된 Cu(II)의 농도는 흡착되지 않고 용액에 남은 Cu(II) 이온의 농도를 원자 흡광 광도계를 사용하여 정량한 후 계산으로 결정하였다. 또한 용리법으로 흡착 실험을 수행하였다. 즉, 킬레이트제-XAD-7 침윤수지를 각각 일정량 취해서 증류수로 완전히 평윤시킨 뒤 각 컬럼에 충전시키고, pH를 조절한 금속이온 용액을 용리시켜 일정량의 용출액을 받아 원자 흡착 광도계로 측정하여 침윤수지에 흡착된 금속 이온의 양을 구하였다. 한편 킬레이트제-XAD-7 침윤수지 컬럼에 흡착된 Cu(II) 이온을 회수하기 위하여 용리법을 사용하였다. 1N HCl 용액을 1 ml/min의 유속으로 흘려준 후 용출된 Cu(II) 이온을 원자 흡광 광도계로 정량하여 회수율을 결정하였다.

결과 및 고찰

XAD-7 수지에 대한 킬레이트제의 흡착성

Amberlite XAD 계열의 수지에 대한 유기화합물의 흡착 메커니즘은 주로 분자흡착으로 알려져 있으며, 특히 acrylic ester 작용기가 있는 XAD-7 수지의 경우는 분자 흡착 중에도 쌍극자-유발 쌍극자 인력이 고려되는 것으로 보고된 바 있다^{6, 15~18}. 따라서, XAD-7 수지에 대한 5가지 킬레이트제들의 흡착성을 조사하여 침윤수지 제조조건과 금속이온 흡착시의 최적조건을 알고자 pH 변화에 따른 분포계수 값의 변화를 배치법으로 조사하였다. 즉, Fig. 1에서 보는 바와 같이 모든 킬레이트제들은 pH가 증가함에 따라 분포계수 값이 감소하였다. 즉 킬레이트제 분자가 일정한 pH를 지나 해리되어 이온으로 존재하는 양이 많아지면 분포계수의 값은 감소하게 된다. 따라서, XAD-7 수지와 킬레이트제의 흡착 메커니즘도 분자 흡착이라고 설명할 수 있

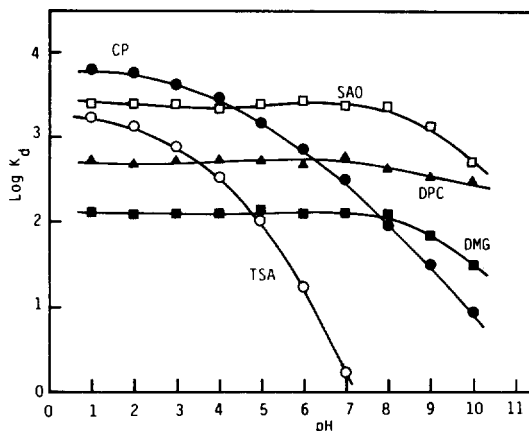


Fig. 1. Effect of pH on the distribution coefficients of various chelating agents by XAD-7 resin. Resin taken: 200mg; Medium: 20ml of $1 \times 10^{-4}M$ (5% MeOH); Shaking time: 3hrs.

다. 특히 TSA와 CP는 나머지 3가지 킬레이트제들보다 pH의존도가 더 컸다. 그러므로 TSA와 CP는 침윤수지에 적당하지 않은 킬레이트제이다. 그러나 DPC, SAO 및 DMG 같은 킬레이트제들은 넓은 영역의 pH에서 일정한 분포계수 값을 가지므로 수용액의 pH 변화에 대해 비교적 안정한 침윤수지가 될 수 있음을 암시한다. 즉, SAO-XAD-7 침윤수지는 pH 7 이하의 산성용액에서는 매우 안정하므로 이 영역에서의 금속이온 추출을 정량적으로 수행할 수 있을 것이다. 반대로 CP 및 TSA와 같이 pH 증가에 대해 분포계수 값이 급격히 감소하는 킬레이트제들은 수용액의 pH 증가에 대한 주의를 요한다고 볼 수 있다.

킬레이트제-XAD-7 침윤수지에 대한 Cu(II) 이온의 흡착 및 분리

킬레이트제-XAD-7 침윤수지에 의한 Cu(II)이온의 최적 흡착 pH 범위를 배치법으로 결정하고, 최적 pH에서 다른 금속 이온이 공존할 때와 Cu(II) 이온의 선택적인 흡착을 용리법으로 조사하여 비교하였다.

(1) pH의 영향. 각 킬레이트제-XAD-7 침윤수지에 의한 Cu(II) 이온의 흡착에 있어서 pH의 영향은 Fig. 2에서 보는바와 같이 CP-XAD-7과 SAO-XAD-7 수지는 pH 4 이상에서, DMG-

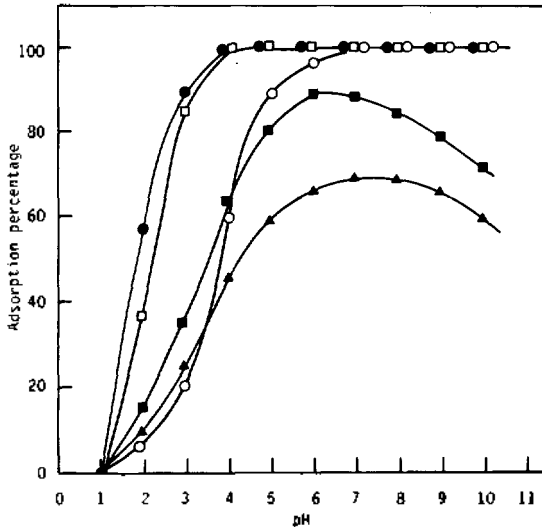


Fig. 2. Effect of pH on the adsorption of Cu(II) ion by chelating agent-XAD-7 resins. (●) CP-XAD-7. (○) DMG-XAD-7. (■) DPC-XAD-7. (□) SAO-XAD-7. (▲) TSA-XAD-7.

XAD-7 수지는 pH 7 이상에서 정량적인 흡착을 보였다. DPC-XAD-7 수지는 pH 6에서, TSA-XAD-7 수지는 pH 7에서 최대의 흡착을 보였다. 이는 문헌에 보고된 금속 킬레이트 형성 조건인 Cp-Cu(pH 1 이상)¹⁹, SAO-Cu(pH 3 이상)^{20, 21}, DPC-Cu(pH 5)^{22, 23}, DMG-Cu(pH 5 이상)²⁴와 비슷하였다. 약간의 pH 조건의 차이는 금속 킬레이트 형성이 균일한 수용액에서가 아니고 수지 속에서의 반응이기 때문이라고 생각한다. Cu(II)와 킬레이트제의 몰비는 1:2인 것을 고려하여 Cu(II) 이온의 농도는 침윤된 킬레이트제의 농도보다 적게 넣어주므로 전부 침윤수지에 Cu(II)가 모두 흡착될 수 있도록 하였으나, DPC-XAD-7과 TSA-XAD-7 수지는 각각 83%와 63% 정도의 흡착을 나타내었다. Cu(II)의 흡착량이 DPC-XAD-7 수지에서 감소된 것은 DPC와 Cu(II) 이온간의 킬레이트는 pH가 5 이상이 될에 따라 Cu(HL)₂, Cu(HL)⁺와 Cu(HL)₂HL⁻ 등과 같이 전하를 띤 공존착물을 형성하기 때문에²⁵ 수지에서 탈착된다고 설명할 수 있다. TSA-XAD-7 수지의 경우는 Fig. 1에서 예측할 수 있듯이 Cu(II)와 TSA가 정량적으로 반응하는 pH 7에서는 XAD-7 수지에 대한 TSA의 흡착이 어렵기 때문

Table 1. Effect of Ni(II) on adsorption of Cu(II) by chelating agent-XAD-7 resin*

Chelating agent impregnated	Metal ion added	pH	mmol of Metal/g. Resin	
			1.6×10^{-3} (a) Adsorption, %	2×10^{-2} (b) Adsorption ($\times 10^{-3}$ mmol)
Cupferron (CP)	Cu(II)	5	95.2	3.8
	Ni(II)		19.6	0.43
Diphenylcarbazone (DPC)	Cu(II)	6	81.7	1.3
	Ni(II)		7.30	0.09
Salicylaldoxime (SAO)	Cu(II)	3	—	2.2
	Ni(II)		—	0.0
	Cu(II)	4	100	3.9
	Ni(II)		26.0	0.0
	Cu(II)	5	—	3.4
	Ni(II)		—	0.46
Thiosalicylic acid (TSA)	Cu(II)	7	68.3	0.35
	Ni(II)		3.42	0.00
Dimethylglyoxime (DMG)	Cu(II)	7	93.5	0.73
	Ni(II)		78.9	0.58

*Resin taken: 500mg of chelating agent-XAD-7. Metal ion added: 8×10^{-4} mmol each (a), 1×10^{-2} mmol each (b). Volume of eluate: 100 ml, Flow rate: 1ml/min.

에 침윤된 TSA가 pH 부근에서 탈착되기 때문이라고 Cu(II) 이온의 낮은 흡착성을 설명할 수 있겠다.

(2) Cu(II) 이온의 선택적인 흡착 및 분리. 수지에 침윤된 킬레이트제와 반응하는 Ni(II)을 방해이온으로 선택하여 과량의 침윤수지가 존재할 때와 과량의 금속 이온이 존재할 때 Cu(II) 이온의 선택적 분리의 영향을 조사하였다 (Table 1).

Table 1에서 (a)는 금속의 양에 비해 침윤수지가 과량으로 존재하는 경우이다. 즉 가해준 Cu(II)와 Ni(II)이 반응하고도 남은 만큼의 킬레이트제가 침윤된 경우인데, 침윤수지 모두에서 공존 이온으로 택한 Ni(II) 이온의 흡착이 어느 정도 일어나 Cu(II) 이온만의 정량적이고 선택적인 흡착이 불가능하다. 특히 SAO와 DMG의 경우 Ni(II) 이온의 큰 흡착은 예상한 대로 Cu(II)

의 선택적 흡착에 영향을 크게 주고 있다. 따라서 이 조건에서는 Cu(II) 이온의 선택적인 분리가 불가능하므로 (b)에서와 같이 침윤된 킬레이트제의 양에 비해 과량의 금속이온을 흘려 주었다. 그 결과 Ni(II) 이온의 방해정도가 크게 줄어들었다. 특히 SAO 및 TSA 침윤수지에서는 Ni(II) 이온의 방해없이 Cu(II) 이온만이 선택적으로 흡착되었다. 이것은 Ni(II) 이온과 Cu(II) 이온의 킬레이트제에 대한 경쟁반응에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

(3) pH 조절에 의한 Cu(II) 이온의 분리. SAO-XAD-7 침윤수지로 pH를 3.0, 4.0, 5.0으로 변화시키면서 Cu(II) 이온을 Ni(II)로 부터 분리시켜 본 결과 Table 1의 (b)의 조건에서와 같이 pH 3.0과 4.0에서 Cu(II) 이온만이 선택적으로 분리되었다. 한편 DPC나 TSA의 침윤수지라도 pH를 조절하고 금속이온의 농도를 조절하면 선택적인 분리가 가능하나 흡착능이 SAO에 비하여 적기 때문에 활용이 어렵다. 따라서 pH 조절로 Cu(II)을 선택적으로 분리하는 데는 SAO-XAD-7 침윤수지가 가장 적합하다.

한편 SAO-XAD-7과 DMG-XAD-7 침윤수지로 Cu(II)을 흡착시킬 수 있는 최적의 흡착능은 각각 7×10^{-3} mmol Cu(II)/g. 침윤수지 및 2×10^{-3} mmol Cu(II)/g. 침윤수지이다.

흡착된 Cu(II) 이온의 회수

각 침윤수지에 흡착된 Cu(II) 이온의 회수는 Cu(II) 이온과 각 킬레이트제들이 킬레이트를 형성하지 않는 pH 조건의 1N HCl를 용리시키면 회수가 가능하였다. Table 2에서 보듯이 모든 킬레이트제-XAD-7 침윤수지들에서 흡착된 Cu(II)는 정량적으로 회수가 가능하였다.

혼합 침윤수지에서의 Cu(II) 및 Ni(II) 이온의 흡착성

본 실험에서 조사한 침윤수지들 중에서 킬레이트제의 흡착이 넓은 영역의 pH에서 비교적 안정하며 (Fig. 1), Cu(II) 이온과의 정량적인 흡착의 pH 범위도 넓은 침윤수지는 SAO-XAD-7과 DMG-XAD-7 수지임을 알았다(Fig. 2). 전자는 Cu(II)에 대해서 비교적 선택적이나 후자는 그렇지 못하다(Table 1). 둘 혹은 세 가지 침윤

Table 2. Recovery of adsorbed Cu(II) ion by HCl*

Resin	Adsorbed ($\times 10^{-2}$ mmol)	Recovered ($\times 10^{-2}$ mmol)	Recovery percentage
CP-XAD-7	1.57	1.57	100.
DPC-XAD-7	1.28	1.29	100.8
SAO-XAD-7	1.57	1.56	99.4
TSA-XAD-7	0.93	0.92	98.9
DMG-XAD-7	0.42	0.42	100.

*Eluent: 1N HCl 50ml, Resin taken: 500mg, Flow rate: 1ml/min.

수지를 혼합한 혼합침윤수지에서 Cu(II) 및 Ni(II)의 흡착성을 비교하고, 두 이온이 혼합되었을 때의 경쟁적인 흡착성으로 인한 선택성을 조사하였다(Table 3). 한편 혼합침윤수지에서의 Cu(II)와 Ni(II) 이온의 흡착을 단독 침윤수지에서의 흡착과 비교하였다.

Table 3에서 모든 흡착실험은 용리법으로 하였으며 두 이온이 모두 흡착되는 조건인 pH 8에서 수행하였다. 혼합 침윤수지에서 각 침윤수지의 양은 250 mg 씩으로 1:1 혹은 1:1:1로 섞어 분리관에 충전시켰다. 우선 DMG-XAD-7 (DMG-XAD로 약함)의 단일 침윤수지에서 두 이온이 단독으로 흡착될 때와 혼합이온으로 흡착될 때의 흡착량을 비교하면 후자의 경우가 적었다. 이는 두 이온이 침윤수지와 동시에 작용할 수 있기 때문에 경쟁반응이 일어나서 상호방해효과를 보였기 때문이라고 생각할 수 있다. 한편 SAO-XAD-7 단일 침윤수지에서도 단독과 혼합이온에서의 흡착성의 경향은 비슷한데 Table 1에서 예상한대로 Ni(II) 보다는 Cu(II)의 흡착이 컸다.

한편 혼합 침윤수지에서 Cu(II)와 Ni(II) 이온의 단독 흡착의 경우를 보면 Table 3의 (C)-(F)에서 보듯이 일반적으로 단일 침윤수지 (A, B) 때 보다 흡착이 증가되었는데, Cu(II)와 Ni(II)의 증가 차이는 각 킬레이트의 특성과 관계가 있다고 생각한다. 두 침윤수지 (A)와 (B)를 1:1로 섞은 혼합 침윤수지 (C)에서 보면 Cu(II)의 경우 단독 침윤수지에서 기대되는 흡착량 (A와 B의 합) 보다 약 1.8% 증가했고, Ni(II)의 경우는 6.3% 증가했다. 이같은 증가는 비교적 적

Table 3. Adsorption behavior of Cu(II) and Ni(II) by the single and mixed chelating agent-XAD-7 resins*

Metal ion	Adsorbed amount ($\times 10^{-2}$ mmol)					
	single bed		Mixed bed			
	DMG-XAD (A)	SAO-XAD (B)	DMG-XAD SAO-XAD (C)	DMG-XAD Py-XAD (D)	SAO-XAD Py-XAD (E)	DMG-/Py-/SAO-XAD (F)
Cu(II) only	0.45	1.74	2.23	0.62	1.80	2.54
Ni(II) only	0.47	0.49	1.02	0.49	0.46	1.10
Cu(II) } Ni(II) } Mix.	0.23	1.44	1.60	0.37	1.48	1.82
	0.29	0.25	0.64	0.21	0.23*	0.70

*Resin bed taken: A(250mg), B(250mg), C-F(250mg each). Amount of chelating agent impregnated, mmol/g, resin: DMG(7.6×10^{-3}), SAO(1.8×10^{-2}), Pyridine(2.0×10^{-3}). Metal ion added: 1.0×10^{-2} mmol each, pH: 8, Flow rate: 1.0 ml/min.

으나, 측정값의 오차를 고려할 때 확실히 의미 있는 증가임에는 틀림없다. 한편 중성 리간드인 피리딘을 침윤시킨 Py-XAD-7를 제조하고 이 수지 단독으로는 Cu(II)나 Ni(II) 이온에 대해서 흡착성이 전혀 없음을 실험으로 확인한 후 (A)와 1:1로 섞은 (C)와 (B)와 1:1로 섞은 (E)의 혼합 침윤수지를 만들었다. (D)와 (E)에서 보면 (A)와 (B)에서 예상되는 흡착량과 비교할 때 Cu(II)에서는 흡착의 증가가 확실한데 반하여 Ni(II)에서는 별로 차이를 볼 수 없었다. 이 같은 두 이온에서의 차이는 두 이온의 착체 구조상의 안정성과 관련시켜 볼 때 중성 리간드인 피리딘의 영향을 Cu(II)의 착체에서 더 받기 때문이라고 해석할 수 있다^{26,27}. 즉 Cu(II)는 DMG와 평면구조의 착체를 형성하지 않으나 Ni(II)은 평면구조의 안정한 착체를 이룬다. Cu(II)-DMG 착체의 경우는 중성 리간드인 피리딘을 가해주면 adduct를 이루는데 반하여 Ni(II)-DMG의 경우는 그렇지 못하다. 따라서 Cu(II)의 경우는 피리딘의 영향을 받아 Ni(II)과 차이를 보인다.

따라서 피리딘의 영향도 고려하여 3가지 침윤수지를 1:1:1로 섞은 혼합침윤수지 (F)의 경우 두 이온의 단독 혹은 혼합이온으로서의 흡착성을 조사하였다. Table 3의 (F)란에서 볼 수 있듯이 Cu(II) 이온이 단독으로 있을 경우 (C)에서 보다 더 큰 흡착량의 증가(16%)를 보였으며 Ni(II) 이온의 경우도 약 15%의 증가를 보

였다. 이와같이 혼합수지에서의 흡착의 증가 현상은 마치 용매 추출에서 흔히 있는 협동효과 현상과 관련시켜 설명할 수도 있으나 실험내용상 협동효과의 조건이 아니므로 무리한 해석은 할 수 없다. 그러므로 Cu(II)와 Ni(II) 혹은 다른 금속이온들의 선택적 흡착 및 분리를 위하여서는 단독 침윤수지 보다는 여러가지 킬레이트제들을 침윤시킨 혼합수지가 더 유효하다는 것을 알았다. 혼합 수지를 이용한 금속이온의 선택적 분리를 위한 연구의 필요성을 제시한 점은 본 연구의 또다른 의미라고 생각한다.

본 연구는 1985년도 문교부 기초과학 육성연구비의 지원에 의한 것입니다.

인 용 문 헌

1. D. W. Lee and M. Halmann, *Anal. Chem.*, **48**, 2214 (1976).
2. D. W. Lee and M. Halmann, *Anal. Chim. Acta*, **113**, 383 (1980).
3. D. W. Lee, W. Lee, S. H. Lee and C. H. Eum, *J. Nat. Sci. Res. Inst. (Yonsei Univ.)*, **9**, 137 (1982).
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. W. Lee, C. H. Eum, Y. H. Kim and E. K. Yu, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 397 (1985).
7. D. J. Pietrzyk, *Talanta*, **16**, 169 (1969).
8. A. K. Burnham, G. V. Calder and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **44**, 139 (1972).
9. J. S. Fritz and R. B. Willis, *J. Chromatogr.*, **79**, 107 (1973).
10. E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **48**, 1117 (1976).
11. J. R. Parrish, *Anal. Chem.*, **49**, 1189 (1977).
12. A. Warshawsky, *Talanta*, **21**, 962 (1974).
13. C. Pohlandt and H. Hegetschweiler, *Nat. Int. Metal.*, rep. no. 1940, Johannesbug (1978).
14. A. Warshawsky and A. Patchornik, *Israel J. Chem.*, **17**, 307 (1978).
15. A. D. Wilks and D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **44**, 676 (1972).
16. C. H. Chu and D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **46**, 330 (1974).
17. D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **49**, 860 (1977).
18. R. Sydor and S. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **50**, 1843 (1978).
19. J. S. Fritz, M. J. Richard and A. S. Bystroff, *Anal. Chem.*, **29**, 578 (1957).
20. I. Dahl, *Anal. Chem.*, **41**, 9 (1968).
21. M. Bobtelsky and E. Jungreis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 38 (1956).
22. L. N. Lapin and N. V. Reois, *Zh. Anal. Khim.*, **13**, 426 (1958).
23. R. E. Stoner and W. Dasler, *Anal. Chem.*, **32**, 1207 (1960).
24. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan and S. Bruckenstein, "Quantitative Chemical Analysis", 4th ed., McMillan, New York, N. Y., 1969, p. 277.
25. H. R. Geering and J. F. Hodgson, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 537 (1966).
26. E. B. Sandell and H. Onishi, "Photometric Determination of Traces of Metals", Wiley, New York, 1978, pp. 372-376.
27. D. Dyrssen, *Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany*, Akademiai Kiado, Budapest, 1965, p. 231.