

전이금속산화물에 대한 다염소치환페놀류의 흡착과 산화(제1보). δ - $MnO_2(s)$ 의 흡착특성과 환원성 용해

尹鍾勳[†] · 林鍾完 · 李興洛* · 吳相午* · 李善行**

경북대학교 환경과학연구소

*경북대학교 자연과학대학 화학과

**경북대학교 사범대학 화학교육과

(1990. 11. 20 접수)

Adsorption and Oxidation of Polychlorinated Phenols onto Transition Metal Oxides(I). Adsorption Characteristics and Reductive Dissolution of δ - $MnO_2(s)$

Jong Hoon Yun[†], Jong Wan Lim, Heung Lark Lee*

Sang Oh Oh*, and Sun Haing Lee**

Environmental Science Institute, Kyungpook National University, Taegu 702-701

**Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea*

***Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*

(Received November 20, 1990)

요 약. 수용액에서 δ - $MnO_2(s)$ 에 대한 다염소치환페놀류의 흡착과 산화를 조사하였다. 제안된 메카니즘 중에서 δ - $MnO_2(s)$ 에 대한 염소치환페놀류의 흡착반응은 용액의 pH와 염소치환페놀의 농도에 의존하였다. 흡착등온선은 Langmuir등온선의 형태이었다. 흡착분배계수의 pH의존성과 염소치환페놀의 옥타놀-물 분배계수와와의 직선적인 관계로부터 흡착은 염소치환페놀류의 hydrophobicity에 지배되는 것으로 보였다. δ - $MnO_2(s)$ 의 환원성 용해속도로부터 구한 전자전이 반응속도는 염소치환페놀류의 농도와 매질의 pH에 거의 직선적으로 의존하였다. Meta위치 염소치환페놀류의 실험적인 속도상수(k_o)는 염소치환페놀류 라디칼의 공명효과 때문에 ortho 및 para위치의 치환체보다 크게 작았다. 이것은 흡착반응 중 이 라디칼이 생성되며, 전자전이반응이 곧 속도결정단계임을 나타내는 것이다.

ABSTRACT. Adsorption and oxidation of polychlorinated phenols by suspended δ - MnO_2 in aqueous solution have been studied. Of the proposed mechanism, adsorption reaction of chlorophenols onto δ - $MnO_2(s)$ depended upon the pH of the solution and the concentration of chlorophenol. Adsorption isotherms showed a reasonably good fit to the Langmuir isotherm. From the pH dependence of adsorption partition coefficient and the linear relationship between octanol-water partition coefficient and adsorption partition coefficient of chlorophenol, it is estimated that adsorption is dominated by its hydrophobicity. The rate of electron transfer reaction evaluated from the rate of reductive dissolution of δ - $MnO_2(s)$ depended linearly upon the concentration of chlorophenol and the pH of medium. Observed rate constants (k_o) of the meta-substituted chlorophenol were lower than that of the ortho-or para-chlorophenol because of resonance effect of chlorophenoxy radical. It is indicated that this radical is produced in the adsorption process and the electron transfer reaction is rate determining.

서 론

염소치환페놀류는 살충제, 제초제 및 살균제 등으로 쓰이며, 염료합성의 중간체 및 여러 가지의 중요한 산업공정의 원료로 이용되고 있다¹². 그러나 최근에는 이들에 의한 오염이 날로 증대되어 중요한 환경오염물질의 하나로 대두되고 있다. 특히 이들은 휘발성이 크지 않으면서 1 ppb 이상만 포함되어도 심한 냄새를 띠게 되며, 독성이 크므로 상수원에 포함될 경우에는 수질에 심각한 영향을 미치게 된다³.

금속산화물 표면에서 유기물질의 흡착과 산화는 하천저질 및 토양 중에서 일어나는 중요한 물리·화학적 현상일 뿐만 아니라 수처리공정에서도 매우 중요한 처리인자로 작용하게 된다. 수화된 금속산화물에 대한 무기이온의 흡착특성에 관한 연구는 비교적 많이 수행되어 왔다⁴⁻⁷. 그러나 이들의 연구는 주로 금속이온과 일부 양이온의 흡착 및 이온교환반응을 주로 다루었다. 최근에는 금속산화물 표면에 대한 유기물질의 흡착이나 전자전반응을 연구한 예도 보고되고 있지만⁸⁻¹², 전이금속계열의 산화물 전체에 대한 유기물질의 흡착특성을 체계적으로 보고한 예는 없는 실정이다. 따라서 전이금속산화물에 대한 염소치환페놀류의 흡착특성과 산화환원과정을 체계적으로 연구 조사함으로써 실제의 수계 또는 토양계에서 일어나는 유기물질의 머무름(retention) 및 이탈(releasing)에 대한 기초적이고 체계적인 자료를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 유기물질에 대한 흡착특성이 비교적 우수한 것으로 알려져 있으며, 자연에 비교적 많이 존재하는 δ -MnO₂(s)를 흡착제로 써서 여러 가지 염소치환페놀류의 흡착특성과 염소치환페놀류의 산화에 의한 δ -MnO₂(s)의 환원성 용해과정에 대한 메카니즘을 구명하였다.

실 험

장치 및 시약. 염소치환페놀류를 정량하고자 Shimadzu사의 UV-VIS 분광광도계(Model UV265)를 썼으며, Mn²⁺을 양극범김분석법으로 정량하기 위하여 Chemtronics사의 Digital Voltammeter(Model PDV 2000)을 썼다. pH를 측정할 때에는 Orion사의 pH/Ion meter(Model 701A)를 사용하

였다. 염소치환페놀류는 Aldrich제의 특급시약을 정제하지 않고 그대로 썼으며, 4-aminoantipyrine은 Fluka사의 특급시약을 사용하였다. 모든 용액의 제조에는 증류 탈염한 물(Milli Q water, >18 M Ω)을 사용하였다.

δ -MnO₂(s)의 제조. Murray¹³의 방법에 따라 δ -MnO₂(s)를 제조하였다. 곧 40 ml의 0.1 M NaMnO₄와 80 ml의 0.1 M NaOH를 혼합하여 충분히 섞은 다음 60 ml의 0.1 M MnCl₂를 첨가하면 suspension 상태의 δ -MnO₂(s)가 생성된다(이것을 간단히 δ -MnO₂(s)로 줄인다.). 이 δ -MnO₂(s)를 membrane filter(pore size 0.2 μ m)로써 거르고, 이 침전을 증류수로 5회 세척하여 잔류하는 과량의 이온종을 완전히 제거한다. 일정한 pH의 아세트산 완충용액(NaCl 14.61 g + NaAc 1.1 g + 0.6 ml HAc/500 ml)으로 세척한 침전을 1/로 묽히면 약 0.01 M δ -MnO₂ suspension 용액이 된다. 이 용액 중의 망간을 확인하기 위하여 δ -MnO₂(s)를 질산에 녹인 후, Na₂C₂O₄와 KMnO₄로 역적정한 결과 망간농도는 8.25×10^{-3} M이었다. Murray의 결과¹³에 의하면 이 방법에 의해 제조된 δ -MnO₂(s)의 표면적은 263 ± 5 m²/g이었으며, zero point of charge를 나타내는 pH 곧 pH_{zpc}는 2.4이었다.

흡착실험. 30 \pm 0.2 $^{\circ}$ C로 항온된 물중탕내에서 125 ml 들이의 플라스틱용기에 8.25×10^{-3} M δ -MnO₂(s) 용액 10 ml를 넣고, 80 ml의 아세트산 완충용액을 가하여 질소기체를 약 10분간 통과한 다음, 일정한 농도의 염소치환페놀을 10 ml 첨가한다. 이 용액을 질소기류하에서 일정한 시간 동안 교반기로 저으면서 흡착반응이 일어나도록 한 뒤, membrane filter를 써서 1분내에 filtration을 완료한다. 염소치환페놀을 첨가하고 난 다음부터 filtration이 끝날 때까지의 시간을 흡착시간으로 하였다. 거른용액을 2등분하여 각각 chlorophenol 및 Mn²⁺의 정량에 이용하였다. 여과에 의한 chlorophenol의 유실 또는 δ -MnO₂(s)의 intrinsic dissolution을 확인하기 위하여 각각 blank test하여 background를 보상하였다.

Chlorophenol의 정량. 4-aminoantipyrine 발색반응에 의한 chloroform 추출법¹⁴으로 chlorophenol류를 정량하였다. Table 1에는 각 chlorophenol의 최대 흡수파장과 정량범위를 각각 나타내었다.

Table 1. Maximum absorption wavelength and linear dynamic range for the visible spectrophotometric analysis of chlorophenols

| Chlorophenols (*) | Maximum absorption wavelength (nm) | Linear dynamic range (M) |
|----------------------------------|------------------------------------|--|
| 2-Chlorophenol(2-MCP) | 470.4 | $2 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ |
| 3-Chlorophenol(3-MCP) | 462.2 | $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ |
| 4-Chlorophenol(4-MCP) | 454.4 | $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ |
| 2,4-Dichlorophenol(2,4-DCP) | 467.6 | $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ |
| 3,4-Dichlorophenol(3,4-DCP) | 457.8 | $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ |
| 3,5-Dichlorophenol(3,5-DCP) | 421.4 | $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-5}$ |
| 2,4,6-Trichlorophenol(2,4,6-TCP) | 479.8 | $6 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ |

*Each compound is abbreviated as indicated in the bracket.

Table 2. Analytical parameter for the determination of Mn^{2+} by anodic stripping voltammetry

| Parameter | Experimental condition |
|------------------------|--|
| Working electrode | Mercury film glassy carbon (area 0.3 cm^2)* |
| Reference electrode | Ag/AgCl electrode |
| Supporting electrolyte | Acetate buffer(pH 4.7) |
| Deposition potential | -1.75 V(vs. Ag/AgCl electrode)for 180 seconds |
| Scan rate | 100 mV/sec |
| Rest potential | -0.4 V(vs. Ag/AgCl electrode) for 2 seconds |

*Electrode is coated with Nafion at higher concentration of chlorophenol.

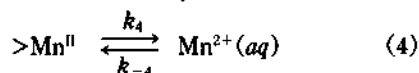
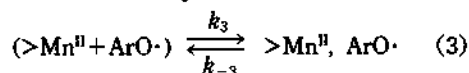
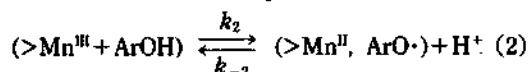
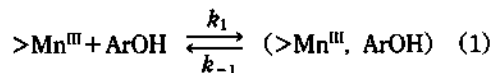
Mn^{2+} 의 정량. Chlorophenol에 의하여 $\delta\text{-MnO}_2$ (s)이 환원되어 생긴 용해 Mn^{2+} 을 정량하기 위하여 Batley 등¹⁵의 실험조건에서 양극벗김전압전류법을 썼다. Table 2에는 이 방법에 의한 분석파라미터를 나타내었다.

한편, 작업전극인 mercury film glassy carbon electrode에서는 그 농도가 $5.0 \times 10^{-6} M$ 이하에서는 Mn^{2+} 의 peak current가 chlorophenol의 농도가 무관하였지만, 그 이상의 농도에서는 chlorophenol의 농도가 증가할 수록 오히려 peak current는 크게 감소하였다. 이와 같은 현상은 전극표면에 특이 흡착이 일어나기 때문인 것으로 설명할 수 있으며, 3,5-DCP와 2,4,6-TCP의 경우에는 흡착으로 인한 방해가 컸고, 나머지의 chlorophenol의 경우는 낮은 농도로 실험조건을 유지하므로서 이러한 방해를 피할수 있었다. 따라서 Florence 등¹⁶이 고안한 Nafion-coated

전극을 사용하여 고농도에서 chlorophenol이 흡착하여 방해하는 것을 피할 수 있었다.

결과 및 고찰

$\delta\text{-MnO}_2$ (s)에 대한 염소치환페놀류의 흡착과 산화메카니즘을 구명하기 위하여 Ulrich 등¹⁷ 및 Stone 등¹⁸이 제안한 수화된 금속산화물 표면에서 유기물질의 흡착과 전자전이반응 메카니즘을 인용하면 다음과 같다. $\delta\text{-MnO}_2$ (s)에 대한 Murray 등¹³의 X-ray photoelectron spectroscopy 결과에 의하면 망간의 평균 산화수는 3.6~3.8의 값을 가지며 suspension 표면에서는 +3의 상태가, 내부에서는 +4의 상태가 우세하다고 보고하였다. 따라서 망간의 산화상태는 +3으로 표시하였다.



여기서 반응(1)은 흡착반응이며, (2)는 전자전이반응, (3)은 chlorophenoxy 라디칼의 생성반응이며, (4)는 Mn^{2+} 의 releasing과정을 나타낸다. ArOH는 염소치환페놀을 나타내고, $>Mn^{III}$ 는 $\delta\text{-MnO}_2$ (s)의

표면에 있는 망간의 산화수가 3인 것을 나타내고, $Mn^{2+}(aq)$ 는 $\delta-MnO_2(s)$ 로부터 수용액으로 떨어져 나온 이온을 뜻한다. 또 ()속에 나타낸 것은 흡착된 화학종을 뜻한다. 한편, chlorophenoxy radical은 반응(5)를 거쳐서 quinone 또는 dimer로 바뀐다. 위의 반응과정 (1)~(5)의 결과로 생성된 Mn^{2+} 과 chlorophenol의 농도는 chlorophenol류의 화학적 성질(산성도, hydrophobicity)과 흡착특성에 관계될 것이다.

따라서 본 연구에서는 $\delta-MnO_2(s)$ 표면에 chlorophenol류가 흡착되는 특성을 조사하기 위하여 pH에 따른 흡착분배계수, chlorophenol류의 종류에 따른 흡착분배계수, 흡착등온선 등을 구하였다. 또, Mn^{2+} 의 생성속도를 측정하고 이들 반응속도가 $\delta-MnO_2(s)$ 의 농도, 매질의 pH 및 chlorophenol류의 종류 등에 미치는 영향을 고려하여 흡착과 산화메카즘을 연구하였다.

흡착분배계수의 pH 영향. 일정한 농도의 $\delta-MnO_2(s)$ 를 포함하는 아세트산 매질의 pH를 3.0~5.3의 범위로 변화시키면서 여러 가지 chlorophenol의 흡착분배계수를 측정하여 pH에 따른 흡착분배계수의 대수값을 계산하여 Fig. 1에 도시하였다. 단, 여기에서 Q_{ads} 는 흡착분배계수를 나타내며 흡착반응 후 용액태반에서의 페놀류의 농도에 대한 금속산화물에 흡착된 페놀류의 농도의 비로 결정되는 값이다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 $\delta-MnO_2(s)$ 에 대한 chlorophenol의 흡착은 특정한 pH에서 최대로 일어난다. 곧 4-MCP는 pH 4.8에서, 3-MCP는 pH 4.5에서, 2-MCP는 pH 4.4에서 또 2,4,6-TCP의 경우에는 pH 4.0에서 최대 흡착을 나타내며, 최대 흡착 pH가 이 순서대로 차츰 낮아진다.

이와 같이 특정한 pH에서 최대 흡착을 나타내는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 곧, 금속산화물의 표면에 유기물질이 흡착되는 거동은 주로 흡착제와 흡착질 사이의 정전기적 인력과 hydrophobicity 등에 의존한다¹⁹⁻²¹. 낮은 pH에서는 monochlorophenol이 중성분자로 존재하므로 정전기적 인력을 거의 무시할 수 있고, chlorophenol류의 흡착은 주로 그들의 hydrophobicity에 의존할 것으로 예측된다. Schellenberg 등²², Leo 등²³ 및 Xie 등²⁴은 chlorophenol의 물-옥타놀 분배계수(K_{ow})가 크면 hydro-

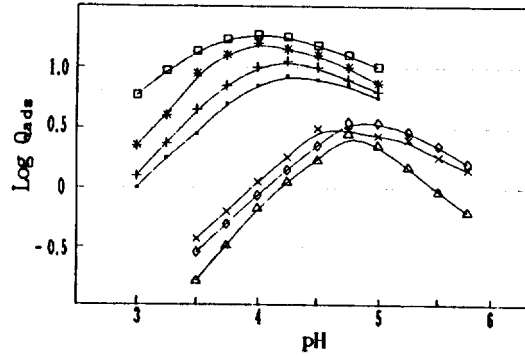


Fig. 1. Effect of pH on Q_{ads} for the adsorption of chlorophenol onto $\delta-MnO_2(s)$. 2-MCP(Δ), 3-MCP(\times), 4-MCP(\diamond), 2,4-DCP(\blacksquare), 3,4-DCP($+$), 3,5-DCP($*$), 2,4,6-TCP(\square). Reaction Conditions: $\delta-MnO_2(s)$ $8.25 \times 10^{-4} M$, chlorophenol $2.4 \times 10^{-6} M$, acetate buffer(pH 3.0~5.8), adsorption time 5 min, temp. $30 \pm 0.2^\circ C$.

phobicity도 크다고 하였다. 따라서 이들이 보고한 2-MCP, 4-MCP, 3-MCP의 $\log K_{ow}$ 값이 각각 2.17, 2.41, 2.48이고, Fig. 1로부터 구한 $\log Q_{ads}$ 값도 특정 pH까지는 모두 증가하는 경향으로 K_{ow} 의 크기순서와 Q_{ads} 의 순서가 일치하므로 $\delta-MnO_2(s)$ 의 흡착은 chlorophenol의 hydrophobicity에 의존함을 알 수 있다.

그러나 pH가 약 4.7 이상에서는 pH가 증가함에 따라 흡착량은 오히려 감소하고, 흡착량도 2-MCP < 3-MCP < 4-MCP 순서로 바뀔 수 있다. 이러한 현상은 pH가 증가함에 따라 흡착제와 흡착질 사이의 정전기적 인력이 흡착에 큰 영향을 미치고 있음을 나타내는 것이다. 곧 monochlorophenol의 acidity ($\log K_a$)가 4-MCP(-9.43) < 3-MCP(-9.13) < 2-MCP(-8.53)의 순서로 증가할 수록 $\delta-MnO_2(s)$ 의 반발력이 커져서 흡착은 감소하게 된다. 특히, 2-MCP의 경우에 pH가 증가함에 따른 흡착량이 더욱 감소하게 되는데 이것은 ortho 위치가 meta 또는 para 위치보다도 더 큰 입체장애를 받기 때문인 것으로 생각된다²⁵. 한편, polychlorophenol은 모두 monochlorophenol보다 흡착량이 크므로 chlorophenol의 acidity에 의한 영향보다는 hydrophobicity에 의한 영향이 더욱 크다고 설명할 수 있다.

흡착등온선. $\delta-MnO_2(s)$ 의 농도가 일정할 때 chlorophenol의 0.4~1.2 mg/l 농도범위에서 흡착된

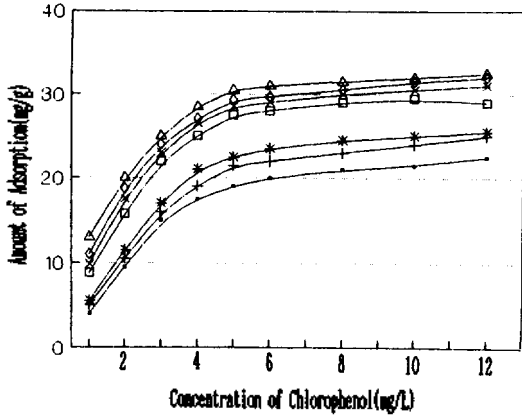


Fig. 2. Adsorption isotherms for the adsorption of chlorophenol onto $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$. 2-MCP(■), 3-MCP(+), 4-MCP(*), 2,4-DCP(□), 3,4-DCP(×), 3,5-DCP(◇), 2,4,6-TCP(△). Reaction Conditions: $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ 8.25×10^{-4} M, acetate buffer(pH 4.0~4.8), temp. $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

chlorophenol의 양으로부터 흡착등온선을 구하여 Fig. 2에 나타내었다.

이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ 에 대한 chlorophenol의 흡착은 Langmuir 흡착등온선의 형태를 나타내고 있다. 따라서 흡착량(α)과 chlorophenol의 농도(c)사이의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다¹⁹.

$$\alpha = \frac{nKc}{1 + Kc} \quad (6)$$

여기서 n 은 포화흡착 상태에서의 흡착량이며, K 는 chlorophenol의 흡착친화성을 나타내는 상수이다. (6)식은 다음과 같이 바꾸어 적을 수 있다.

$$\alpha/c = nK - \alpha K \quad (7)$$

식(7)에서 α/c 를 α 에 대하여 도시하면 직선관계가 성립하므로 직선의 기울기로부터 K 를, 절편으로부터 n 을 각각 구할 수 있다. Fig. 2에 나타낸 5 mg/l이하의 data를 써서 식(7)로부터 $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ 에 대한 chlorophenol의 Langmuir 흡착파라미터를 구하여 Table 3에 나타내었다. 표로부터 알 수 있는 바와 같이 치환체의 수가 증가할 수록 K 값과 n 값은 증가하였다.

이러한 결과는 $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ 에 대한 chlorophenol의 흡착이 hydrophobicity에 주로 의존한다는 앞의 결

Table 3. Langmuir adsorption parameters for the adsorption of chlorophenols onto $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$

| Chlorophenols | pH | n | $\log K$ | Correl. Coeff. |
|---------------|-----|-------|----------|----------------|
| 2-MCP | 4.8 | 29.84 | -0.344 | 0.9609 |
| 3-MCP | 4.6 | 30.56 | -0.288 | 0.9791 |
| 4-MCP | 4.8 | 31.78 | -0.277 | 0.9660 |
| 2,4-DCP | 4.3 | 31.41 | 0.124 | 0.9356 |
| 3,4-DCP | 4.2 | 32.24 | 0.148 | 0.9209 |
| 3,5-DCP | 4.0 | 33.10 | 0.141 | 0.9018 |
| 2,4,6-TCP | 4.0 | 34.03 | 0.200 | 0.9531 |

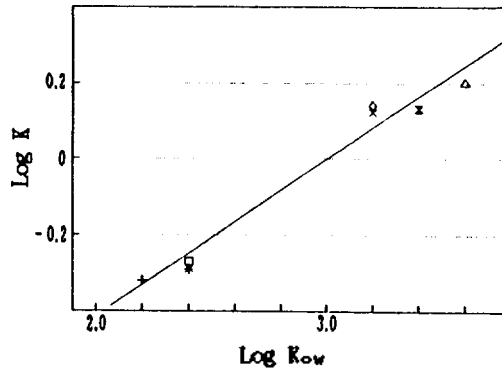


Fig. 3. Relationship between the Langmuir adsorption parameter(K) and octanol-water partition coefficient(K_{ow}) of chlorophenol.* 2-MCP(+), 3-MCP(*), 4-MCP(□), 2,4-DCP(×), 3,4-DCP(◇), 3,5-DCP(×), 2,4,6-TCP(△). *Log K values are from Table 3 and log K_{ow} values are from ref. 12.

과를 뒷받침해 주는 것이다.

따라서 chlorophenol의 hydrophobicity의 척도인 log K_{ow} 값에 대하여 Table 3에서 구한 흡착친화성 상수의 대수, log K 값을 도시하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 log K 와 log K_{ow} 사이에는 좋은 상관관계가 성립하므로, $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ 에 대한 chlorophenol의 흡착은 주로 이들의 hydrophobicity에 의존한다.

Mn²⁺의 환원성 용해. 이미 보고되어 있는 메카니즘에 따르면 곧 Mn²⁺의 생성속도(rate)는 다음과 같이 chlorophenol의 농도 및 [H⁺]의 함수로 표현할 수 있다²¹.

$$\text{rate} = d[\text{Mn}^{2+}]/dt = k_{\text{obs}} [\text{ArOH}]^m [\text{H}^+]^n \quad (8)$$

여기서 k_{obs} 는 측정된 반응속도상수이고, m 과 n 은

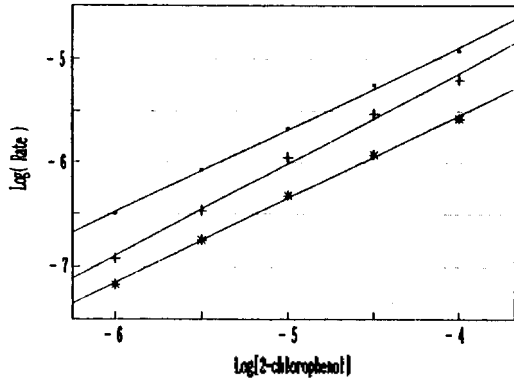


Fig. 4. Effect of the concentration of chlorophenol on the formation rate of manganese(II) ion from $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ at pH 4.4(■), pH 4.8(+), pH 5.2(*). Reaction Conditions: $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ $8.25 \times 10^{-4} M$, acetate buffer (pH 4.4~5.2), temp. $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$, adsorption time 30 min.

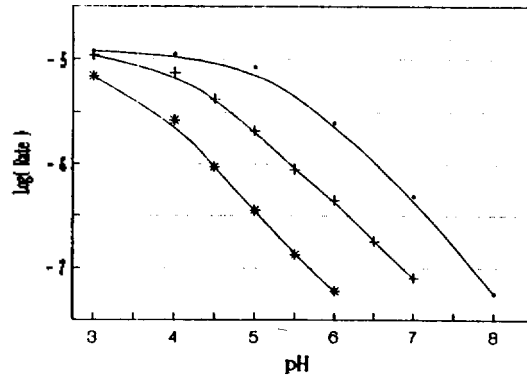


Fig. 5. Effect of pH on the formation rate of manganese(II) ion from $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$. 2-MCP(*), 2,4-DCP(+), 2,4,6-TCP(■). Reaction Conditions: $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ $8.25 \times 10^{-4} M$, acetate buffer (pH 3.0~6.0), $10^{-2} M$ phosphate buffer(pH 6.0~8.0), temp. $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$, adsorption time 30 min.

상수이다. 식(8)을 변형하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log(\text{rate}) = \log k_{\text{obs}} + m \log[\text{ArOH}] + n \log[\text{H}^+] \quad (9)$$

특정한 pH의 매질에서 2-MCP의 농도를 변화시키면서 rate를 측정하여 $\log[\text{ArOH}]$ 에 대한 $\log(\text{rate})$ 의 변화를 구하여 Fig. 4에 도시하였다.

이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 특정한 pH에서는 2-MCP의 농도에 따른 $\log(\text{rate})$ 값이 선형관계에 있으므로 최소자승법을 이용하여 구한 직선의 기울기는 0.80~0.88의 범위이고, 다른 chlorophenol의 경우에는 직선의 기울기가 0.80(2-MCP)~1.04(3,5-DCP)의 범위에 있었다. 따라서 Mn^{2+} 의 생성속도는 chlorophenol에 대하여 거의 1차임을 알 수 있었다.

한편, 일정한 농도의 chlorophenol에 포함되어 있는 매질의 pH에 따른 $\log(\text{rate})$ 의 변화를 도시하여 Fig. 5에 나타내었다.

이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 낮은 pH 영역에서는 pH 증가에 따라 $\log(\text{rate})$ 가 차차 감소하다가 일정한 pH 이상에서는 직선적으로 감소하였다. 이와 같이 metal oxide의 환원성 용해의 반응속도 곧 Mn^{2+} 의 생성속도에 미치는 pH의 영향은 다음과 같이 설명할 수 있다. 곧 $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ 의 흡착 site에 대하여 H^+ 와 OH^- 의 경쟁반응을 나타내는 pH에서는 chlorophenol의 친화력의 차이 때

Table 4. Observed rate constants for the reductive dissolution of $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ by chlorophenol

| Chlorophenols | Concentration(M) | pH | $k_{\text{obs}} \times 10^3$ |
|---------------|----------------------|-----|------------------------------|
| 2-MCP | 2.4×10^{-6} | 4.8 | 13.1 |
| 3-MCP | 2.4×10^{-6} | 4.8 | 2.4 |
| 4-MCP | 2.4×10^{-6} | 5.2 | 16.8 |
| 2,4-DCP | 5.0×10^{-6} | 6.0 | 26.2 |
| 3,4-DCP | 8.0×10^{-6} | 6.2 | 4.5 |
| 3,5-DCP | 1.0×10^{-5} | 6.4 | 0.4 |
| 2,4,6-TCP | 2.0×10^{-5} | 6.8 | 94.2 |

문에 반응(1)의 inner sphere complex 생성반응이 속도결정단계인 반응(2)의 전자전이반응에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. Fig. 5의 직선의 기울기로부터 구한 n값은 0.73(2,4-DCP)~0.92(2,4,6-TCP)이므로 $n=1$ 이라고 추정할 수 있다. 따라서 식(8)의 Mn^{2+} 의 생성속도는 $[\text{H}^+]$ 에 직선적으로 의존함을 알 수 있었다. m과 n이 1에 가장 가까운 값을 나타내는 chlorophenol의 농도와 특정한 pH의 매질에서 $\delta\text{-MnO}_2(\text{s})$ 의 환원성 용해에 의한 Mn^{2+} 의 생성속도를 측정하여 식(8)로부터 k_{obs} 를 계산하여 Table 4에 나타내었다.

이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 측정된 속도 상수 k_{obs} 는 chlorophenol의 치환체 위치와 수에 매우 의존하고 있다. 곧 monochlorophenol의 경우에는 3-MCP가 2-MCP 및 4-MCP에 비하여 각각 1/5.5배

및 1/7.0배로, dichlorophenol의 경우에는 3,5-DCP가 2,4-DCP 및 3,4-DCP에 비하여 각각 1/11.3배 및 1/65.6배 k_{obs} 가 작음을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 전자전반응을 제안된 메카니즘 중의 chlorophenol의 치환체 효과로서 설명할 수 있다. 곧 반응(2)에 따라 생성된 chlorophenoxy 라디칼은 chlorophenol의 치환체의 위치에 따라 그 안정도가 다르며, chlorophenoxy 라디칼의 안정도가 반응(3)의 속도에 큰 영향을 미치기 때문이다²⁵. 일반적으로 염소치환체는 σ 전자받개이므로 aromatic ring의 전자밀도가 낮아지므로 chlorophenoxy 라디칼의 안정도는 작게 된다. 그러나 ortho와 para 염소치환체는 π 전자주개 역할도 하기 때문에 공명이 가능하므로 chlorophenoxy 라디칼의 안정도가 높아지게 된다. 이러한 공명효과에 의한 chlorophenoxy 라디칼의 안정도가 증가하는 것은 염소치환체의 σ 전자주개 성질에 의하여 안정도가 감소하는 것보다 더욱 우세한 것으로 생각된다²⁶. 한편 meta의 염소치환체는 구조적으로 공명이 불가능하므로 chlorophenoxy 라디칼의 반응성이 σ 전자주개의 성질에만 의존하는 것으로 생각된다. 따라서 meta 치환체의 반응속도는 ortho 및 para 치환체에 비하여 수배 내지 수십배 느리게 되었다. 이러한 결과로부터 반응(2)에서 chlorophenoxy 라디칼이 생성된다고 할 수 있으며, 이 반응이 속도결정단계라고 결론지을 수 있었다.

이 연구는 1989년 문교부 학술연구조성비에 의해서 수행된 바 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. E. R. Freiter, "Chlorophenols. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley-Interscience, New York, Vol. 5. 1979.
2. R. C. C. Wegman and A. W. M. Hofstee, *Water Res.*, **13**, 651 (1979).
3. W. M. Lewis, "Developments in Water Treatment I", Applied Science Publishers LTD, London, 1980, pp. 28-29.
4. H. S. Posselt, F. J. Anderson, and W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 1087 (1968).
5. S. U. Khan, *ibid.*, **8**, 236 (1974).
6. Y. S. R. Chen, J. N. Butler, and W. Stumm, *ibid.*, **7**, 327 (1974).
7. F. J. Hingston, "In Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces", Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, Chap. 2. 1982.
8. S. Goldberg, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, 851 (1985).
9. S. Goldberg and S. Traina, *ibid.*, **51**, 929 (1987).
10. A. T. Stone and J. J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 450 (1984).
11. A. T. Stone and J. J. Morgan, "In Aquatic Surface Chemistry", Wiley-Science, New York, Chap. 9. 1987.
12. A. T. Stone, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 979 (1987).
13. J. W. Murray, *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 357 (1974).
14. APHA AWWA WPCF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17th ed., pp.5-48 (1989).
15. G. Batley, CSIRO Report (Private Communication), 1989.
16. T. M. Florence, G. E. Batley, and B. Hoyer, "Investigation Report EC/IRO28 for the Development of New Applications of the Chemtronics Portable Digital Voltammeter", May, 1987.
17. H. J. Ulich, W. Stumm and B. Cosovic, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 137 (1988).
18. A. T. Stone, *ibid.*, **21**, 979 (1987).
19. E. Tipping, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 191 (1981).
20. J. A. Davis, *ibid.*, **46**, 2381 (1982).
21. A. T. Stone and J. J. Morgan, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 450 (1984).
22. K. Schellenberg, C. Lenenberger, and R. P. Schwarzenbach, *ibid.*, **18**, 652 (1984).
23. A. Leo, C. Hanssh, and D. Elkins, *Chem. Rev.*, **71**, 525 (1971).
24. T. M. Xie and D. Dyrssen, *Anal. Chim. Acta*, **160**, 21 (1984).
25. S. I. Bailey, I. M. Ritchie, and F. R. Hewgill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 645 (1983).
26. M. Kimura and Y. Kaneto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 341 (1984).
27. A. Nilsson, A. Ronlan and V. D. Parker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2337 (1973).
28. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed., McGraw-Hill New York, Chap. 5. 1985.