Journal of the Korean Chemical Society
1996, *Vol. 40, No. 1*
Printed in the Republic of Korea

흡산의 침적에 미치는 금속이온의 영향

朴榮哉* · 朴慶均 · 全寬植
한국원자력연구소 부설원자력환경관리센터
(1995. 9. 30 접수)

Effect of Metal Ions on the Sedimentation of Humic Acid

Yeong-Jae Park*, Kyoung-Kyun Park, and Kwan-Sik Chun
Korea Atomic Energy Research Institute, Nuclear Environment Management Center, Taejon 305-606, Korea
(Received September 30, 1995)

요 약. 일정한 pH에서 Co(II), Ni(II), Sr(II), Cu(II), Fe(III) 및 U(VI) 등의 금속이온농도가 증가할 수록 흡산의 침적율이 증가하였으며, Sr<Ni<Co<Cu<Fe<U 순으로 증가하였다. 또한, 일정한 금속이온농도에서 pH를 변화시키면서 흡산의 침적율을 측정한 결과, Cu(II), Ni(II) 및 Co(II) 이온의 경우에는 pH가 증가할 수록 흡산의 침적율이 증가한 반면에, Fe(III)와 U(VI) 이온의 경우에는 오히려 감소하였으며, Sr(II) 이온은 pH가 변하더라도 흡산침적율이 거의 일정하였다. 침적된 흡산의 적외선분광스펙트럼으로부터 금속이온과 흡산간의 착물형성을 확인하였으며, 이러한 착물형성이 흡산의 침적이 일어나기 위한 주요한 메카니즘임을 알 수 있었다.

ABSTRACT. In the presence of metal ions(Co(II), Ni(II), Sr(II), Cu(II), Fe(III), U(VI)), the sedimentation of humic acid was increased at constant pH with increasing metal concentration and the strength was increased in the following order: Sr<Ni<Co<Cu<Fe<U. At constant metal concentration, Cu(II), Ni(II), and Co(II) ions caused an increase in sedimentation of humic acid as the solution pH increased, whereas Fe(III) and U(VI) ions caused a decrease. Sr(II) ions did not affect the sedimentation even with the variation of pH. The analysis of FT-IR spectra for the sediments prepared from the reaction between humic acid and metal ions showed that metal ions were bound to humic acid to form complexes, suggesting that the metal complexation plays an important role in the sedimentation of humic acid.

서 론

자연수 중에는 유기물탄소(Dissolved Organic Carbon, 직경<0.45 μm)가 보통 1 mg/L 정도 녹아 있고, 이중 50~75%가 흡물질로 가장 큰 부분을 차지하고 있다. 흡물질 중 특히 흡산은 분자량이 크고 음전하를 띠는 다가전해질로서 자연수에서 직경이 2~50 nm 크기의 친수성 콜로이드로 존재하며, 진흙 또는 알루미늄이나 철 등의 금속산화물에 잘 달라 붙는다.[1] 또한 흡산은 분자내 함유하고 있는 카르복실기를 통하여 금속이온과 안정한 착물을 형성한다.[2] 흡산이 금속이온과 결합하면 흡산분자내 음전하의 중화가 일어나 소수성이 증가하게 되고, 그 결과 흡산의 친수성과 분자간의 정전기적 반발력이 감소하게 되어 분자회합, 나아가서는 침적이 일어나게 된다. 침적에 의한 흡산의 지하수로부터의 석출은 지하수에 존재하는 흡산콜로이드의 농도를 감소시킬 뿐만 아니라, 분자회합에 참여한 금속이온을 자연수로부터 제거하는 효과를 가져오며, 특히 금속이온이 유해한 것일 경우에 이들의 자연환경으로의 이동을 저연시키는 역할을 한다.

본 연구에서는 몇 가지 금속이온(Co(II), Ni(II),Sr(II), Cu(II), Fe(III), U(VI))들을 사용하여 이들 금

속이온이 흡산의 침적에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 일정한 pH에서 이들 금속이온의 농도에 따른 흡산침적율의 변화를 관찰하였으며, 또한 일정한 금속이온농도에서 pH를 변화시키면서 흡산의 침적율을 측정하였다. 그리고, 침적된 흡산의 적외선분광스펙트럼을 관찰하여 금속이온과 흡산내 카르복실기간의 화학결합를 확인하고자 하였다.

실 험

시 약. 흡산은 시약용제품(Aldrich Co., Na^+ form)을 알칼리/산 용액에서의 용해/침전 과정을 반복하여 정제한 후 H^+ 형태로 변환한 다음 건조시켜 사용하였다. H^- 형태 흡산의 총 H^+ 자리수는 과량의 $Ba(OH)_2$ 표준용액을 가한 후 남은 당량의 염기를 0.1 M 염산표준용액으로 적정하여 구했는데,[3] 그 값은 7.2 meq H^+/g이였다. $Ba(OH)_2$ 표준용액은 공기중의 이산화탄소와 매우 빠르게 반응하여 $BaCO_3$ 침전물을 만들어 실험오차를 유발시킬 수 있으므로 흡산의 총 H^+ 용량을 결정하는 실험은 질소분위기하의 글로브박스내에서 수행하였다. 위와 같이 준비한 흡산 1 g을 증류수 1.5 L에 넣고 NaOH 용액을 가하여 녹이고, 여기에 다시 증류수로 2 L까지 희석하여 pH가 8.5인 500 mg/L의 흡산모용액을 준비하였다. 우라늄 이온의 모용액은 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Aldrich사)를 증류수에 녹인 후, 이를 $HClO_4$ 용액에서 uranyl peroxide 침전으로 정제하고, 이를 다시 $HClO_4$ 용액에 녹인 후 가열하여 과산화수소를 제거하여 준비한 것을 사용하였다. $NaClO_4$는 시약급 제품을 진한 $HClO_4$용액에서 재결정하여 정제한 것을 사용하였다. Fe(III) 용액은 Fe 금속(Aldrich사)을 $HClO_4$에 녹여서 준비한 것을 사용하였다. 기타 금속이온의 모용액은 분석용 등급의 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$(Aldrich사), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Junsei사), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Junsei사) 및 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$(Merck)를 정제과정 없이 증류수에 녹여서 준비하였다.

흡산의 침적율 측정. 일정한 pH에서 금속이온의 농도에 따른 흡산의 침적율 변화를 측정하였다. 흡산의 농도는 40 mg/L(=2.9×10^{-4} H^+ 당량/L), 이온강도는 $NaClO_4$를 사용하여 0.1 M이 되도록 일정하게 두고, 금속이온의 초기농도는 금속이온마다 적절한 농도 범위를 갖도록 각 금속이온의 모용액을 사용하여 흡산/금속 혼합용액을 준비하였다. Co(II), Ni(II), Sr(II), Cu(II) 이온들의 실험을 위해서는 혼합용액의 pH가 8.5± 0.1, 그리고 Fe(III), U(VI)의 실험을 위해서는 혼합용액의 pH가 5.0± 0.1이 되도록 최소량의 NaOH 또는 $HClO_4$를 사용하여 맞추었다. 이와 같이 준비한 금속/흡산 혼합용액들을 마개가 있는 시험관에 각각 옮기고 가끔 흔들어 주면서 25 ℃로 맞춘 항온조에서 2주일간 방치하여 평형을 이루도록 하였다. 평형을 이룬 용액들을 원심분리한 후(3000 rpm, 30 min), 상등액을 취하여 용액중에 남아 있는 흡산의 농도를 UV/VIS spectrophotometer(Perkin-Elmer Lambda 4B)로 측정하였다. 초기 흡산의 농도와 측정된 농도의 차이로부터 침적된 흡산농도를 구하고 이를 초기농도로 나누어 주어 흡산침적율을 계산하였다.

일정한 금속이온농도에서 pH에 따른 흡산의 침적율 변화를 측정하였다. 흡산의 농도는 40 mg/L, 이온강도는 0.1 M $NaClO_4$, 그리고 금속이온의 초기농도는 Sr(II)는 8×10^{-3} M, Co(II)는 2.0×10^{-3} M, Ni(II)는 1.4×10^{-3} M, Cu(II)는 4.0×10^{-4} M, Fe(III)는 1.3×10^{-4} M, U(VI)은 1.8×10^{-4} M을 사용하였다. 이 금속/흡산혼합용액을 최소량의 NaOH 또는 $HClO_4$ 용액으로 pH를 변화시켰다. 여러가지 pH를 가진 혼합용액을 가끔 흔들어 주면서 25 ℃에서 2주일 이상 방치하여 평형을 이루게 하여 앞선 실험에서와 같은 방법으로 각 pH에서의 흡산침적율을 구하였다.

본 연구에 사용되는 UV/VIS spectrophotometer로 측정할 수 있는 최소의 흡산농도를 알기 위하여 예비실험을 한 결과, 300 내지 400 nm에서 1 mg/L의 농도까지 측정이 가능하였다. 그리고 흡광도와 흡산의 농도는 40 mg/L 이상까지 선형관계를 유지하였으므로 이 농도범위내에서의 흡산농도를 거의 오차없이 측정할 수 있었다. 또한, 금속이온이 공존하고 있으면 금속이온 자체가 광을 흡수하거나 또는 흡산과 착물을 형성하여 흡산자체의 흡광도변화를 일으킬 수 있으므로, 이를 고려하여 금속이온에 따라서 흡산의 흡광도측정을 위한 파장을 달리 선택하였는데 Sr(II) 및 Ni(II)의 경우에는 300~350 nm, Co(II)의 경우에는 335~350 nm, Cu(II)의 경우는 330~

360 nm, Fe(III)는 350 nm 그리고 U(VI)의 경우에는 370 nm를 사용하였다. 일반적으로 금속이온이 공존하는 상태에서 pH를 높이면 흡산의 회합이 나타나고 흡광도의 차이도 커지므로 흡산의 농도분석시 측정오차를 최소로 하기 위하여 pH를 실험범위내에서 가장 낮은 값까지 낮추어서 흡산농도를 측정하였다. 그러나 U(VI)과 Fe(III)의 경우에는 오히려 낮은 pH에서 흡산의 회합이 일어나므로 pH 5에서 측정하였다.

흡산침적물의 적외선 분광분석. Cu(II), Fe(III) 및 U(VI) 이온들을 대상으로 하여 여러가지 실험조건에서 생성된 흡산침적물을 준비하였다. 흡산용액의 농도는 40 mg/L로 일정하게 두고, 두 가지 pH를 선택하여 각 pH당 두 가지 금속이온농도를 사용하여 흡산침적물을 준비하였다. 이때 사용한 pH나 금속이온농도는 흡산의 침적이 충분히 일어나는 조건을 선택하였다.

Cu(II) 이온의 경우는 pH 5.5와 8.5에서 각각 4.0×10^{-4} M과 2.0×10^{-3} M의 농도를, Fe(III) 이온은 pH 3.0과 5.0에서 각각 6.3×10^{-5} M과 1.3×10^{-4} M의 농도를, 그리고 U(VI) 이온은 pH 3.0과 5.0에서 각각 9.0×10^{-4} M과 4.5×10^{-3} M의 농도를 사용하였다. 흡산침적물의 준비는 흡산/금속혼합용액을 때때로 흔들어 주면서 25℃에서 2주일 이상 방치하여 더 이상 침적이 일어나지 않을 때 종료하였다. 침적물이 들어있는 혼합용액을 원심분리하고 상등액을 제거한 다음, 비슷한 pH를 가진 흡산용액(40 mg/L) 1 mL로 침적물을 2회 세척하였다. 세척한 흡산침적물을 냉동건조하고 진공상태에서 보관하였다. 각 침적물시료를 KBr과 혼합하여 측정시료를 준비하고 Nicolet 800 FT-IR Spectrometer를 이용하여 적외선분광스펙트럼을 얻었다.

결과 및 고찰

흡산침적에 대한 금속이온의 영향. 수용액의 pH가 일정한 조건에서 Sr(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III) 및 U(VI) 이온의 농도에 따른 흡산의 침적율 변화를 조사하여 그 실험결과를 나중에 언급하게 될 모델링 결과와 함께 *Fig.* 1과 2에 나타내었다. 금속이온의 종류에 따라 침적이 일어나는 금속이온농도는 각기 다르지만, 모든 금속이온에 대하여 그 농도가 증가하면 흡산의 침적율도 증가함을 보이고 있다. Co(II)와 Ni(II) 이온의 경우(*Fig.* 1), 약 2.0×10^{-3} M의 금속이온농도에서 흡산의 침적율이 급격히 증가

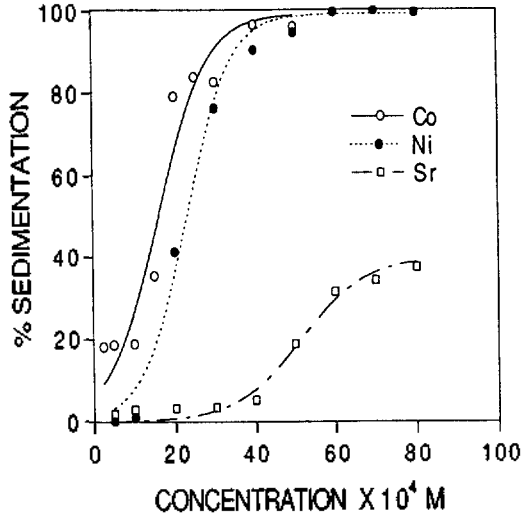

Fig. 1. Effect of metal concentration on the sedimentation of humic acid at pH 8.5 for Co(II), Ni(II), and Sr(II) ions. I=0.1 M $NaClO_4$, $[HA]_{tot}$=40 mg/L. The lines are the curves obtained from best fit.

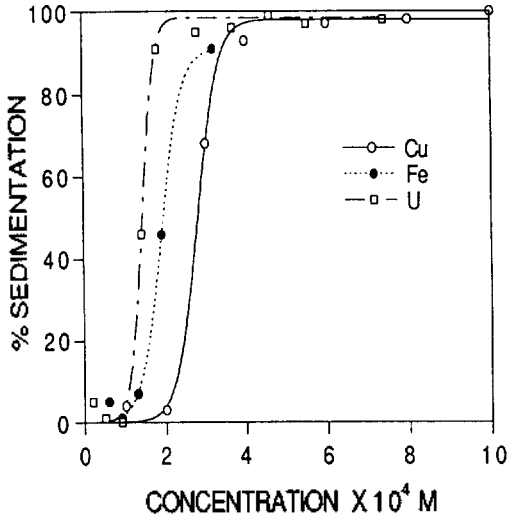

Fig. 2. Effect of metal concentration on the sedimentation of humic acid at pH 8.5 for Cu(II), and at pH 5.0 for Fe(III) and U(VI) ions. I=0.1 M $NaClO_4$, $[HA]_{tot}$=40 mg/L. The lines are the curves obtained from best fit.

하여 6.0×10^{-3} M 정도가 되면 흡산의 침적이 완결되었다. 흡산의 반응자리(H^+자리)의 농도가 2.9×10^{-4} M인 점을 고려해 볼 때, 이 두 금속이온이 흡산의 관능기(주로 카르복실기)와 1 : 1로 결합을 한다면 금속이온의 농도가 흡산의 약 20배 정도가 될 때 흡산이 완전히 침적됨을 보여준다. 반면에, Sr(II)의 경우, 8.0×10^{-3} M의 비교적 높은 농도에서도 흡산을 전부 침적시키지 못하는 것으로 보아 흡산과의 착물형성에 있어 다른 금속이온에 비해 착물의 안정도상수값이 매우 작음을 예상할 수 있다.[4] Cu(II)의 경우(*Fig.* 2), 3.0×10^{-4} M의 농도에서 흡산침적이 급격히 증가하여 9.0×10^{-4} M에서는 완결되었다. 또, +2 이상의 유효 양전하량을 가지는 Fe(III) 및 U(VI) 이온은 낮은 pH(=5.0)에서도 Co(II), Ni(II) 및 Sr(II) 등의 +2가 이온들보다도 10배 정도의 낮은 농도에서 흡산을 석출시키고 있음을 보여주고 있는데(*Fig.* 2), 이것은 이 금속이온들이 +2가 이온들보다 훨씬 안정한 흡산착물을 형성함을 나타낸다. Fe(III) 이온과 U(VI) 이온의 경우, U(VI) 이온이 Fe(III) 이온보다 약간 낮은 농도에서 흡산을 침적시키기는 했지만 서로 큰 차이를 보이지는 않았다. 그 이유로 생각할 수 있는 것으로서, U(VI) 및 Fe(III) 이온들이 실험조건인 pH 5.0에서 각각 가수분해반응을 일으켜서 흡산과 반응할 수 있는 자유금속이온의 농도가 보다 낮아지기 때문으로 보인다. *Fig.* 1과 2로부터 얻을 수 있는 결과로서, 같은 금속이온농도를 사용하였을 때 흡산의 침적율은 Sr(II)<Ni(II)≤Co(II)≪Cu(II)<Fe(III)<U(VI) 순으로 증가하였으며, 이러한 순서는 금속이온이 흡산과 보다 안정한 착물을 형성하는 Irving-Williams의 안정도 순서[5]와 거의 일치하고 있음을 보여주고 있다.

일정한 금속이온농도에서 pH에 따른 흡산의 침적율변화를 모델링 결과와 함께 *Fig.* 3과 4에 나타내었는데 금속이온의 종류에 따라 흡산의 침적거동이 세 가지 형태로 관찰되었다. 첫째, Sr(II) 이온의 경우에는 pH가 변하더라도 흡산의 침적율은 거의 일정한 값을 보여주었다. 일반적으로 Sr^{2+}는 카르복실기와 정전기적 상호작용을 통하여 흡산과 외부권착물(outer-sphere complex)을 형성하므로 당량비 이상으로는 결합을 하지 않는다. 따라서, pH가 증가하여 해리된 카르복실기가 보다 많이 생성되더라도 Sr^{2+}의 농도가 일정하다면 흡산의 침적은 pH가

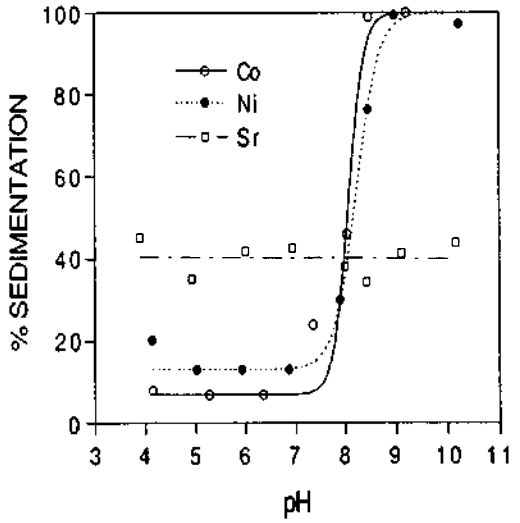

Fig. 3. Effect of solution pH on the sedimentation of humic acid at constant metal concentrations. [Co(II)]$_{tot}$ = 2.0×10^{-3} M, [Ni(II)]$_{tot}$ = 1.4×10^{-3} M, [Sr(II)]$_{tot}$ = 8.0×10^{-3} M; I = 0.1 M $NaClO_4$, [HA]$_{tot}$ = 40 mg/L. The lines are the curves obtained from best fit.

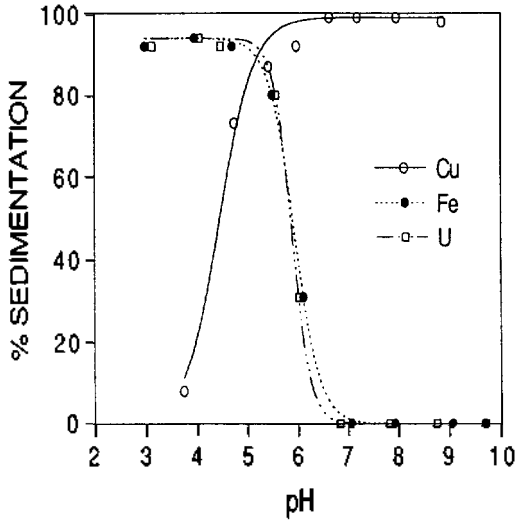

Fig. 4. Effect of solution pH on the sedimentation of humic acid at constant metal concentrations. [Cu(II)]$_{tot}$ = 4.0×10^{-4} M, [Fe(III)]$_{tot}$ = 1.3×10^{-4} M, [U(VI)]$_{tot}$ = 1.8×10^{-4} M; I = 0.1 M $NaClO_4$, [HA]$_{tot}$ = 40 mg/L. The lines are the curves obtained from best fit.

변하더라도 큰 차이를 보이지 않을 것이다. 둘째로, Co(II), Ni(II) 및 Cu(II) 이온의 경우에는 pH가 증가할 수록 흡산의 침적율이 증가하였다. Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)와 같은 전이금속이온들은 카르복실기를 통하여 흡산과 내부권착물(inner-sphere complex)을 형성할 수 있다. 그런데, 흡산과 금속이온간에는 적어도 두 가지 형태의 착물(1 : 1, 1 : 2 착물)이 존재한다고 알려져 있다.[2,6,7] 다시 말해서, 한개의 카르복실기가 금속이온에 결합된 흡산착물이 생성되다가 점차 pH가 증가하면 두개의 카르복실기가 금속이온에 결합된 착물이 생성된다는 것이다. 두개의 카르복실기가 착물형성에 참여하는 경우에 있어서, 하나의 흡산분자에서 두개의 카르복실기를 모두 제공받을 수도 있고, 아니면 두개의 흡산분자에서 각각 하나의 카르복실기를 제공받을 수도 있는데 이를 명확히 구분하기는 매우 어렵다. 다만 두개의 흡산분자에서 하나씩 공급하는 것이 확률적으로는 높을 것이다. 이를 토대로, 상기 세 가지 전이금속이온에 대한 흡산침적의 실험결과를 만족하게 설명할 수 있다. 즉, 비교적 낮은 pH에서는 한개의 카르복실기가 이들 금속이온과 결합을 하고 있다가 점차 pH가 증가하게 되면 해리된 카르복실기가 많이 생성되어 금속이온 한개당 카르복실기 두개가 결합을 하여 흡산전하의 중성화를 가속시키는 동시에, 흡산-금속착물간의 분자회합을 촉진시켜 흡산의 침적을 증가시킨다고 해석할 수 있다. 실험한 전체 pH 영역에서 Cu(II)가 Ni(II)나 Co(II)보다도 흡산의 침적율이 높은 이유는 Cu(II)가 Co(II)나 Ni(II)에 비해 흡산과 보다 안정한 착물을 형성하기 때문이다.[8] 또한, Co(II)와 Ni(II)의 경우에는 pH 8.1 근처에서, 그리고 Cu(II)의 경우에는 pH 4.4 근처에서 흡산의 침적율이 급격히 증가하기 시작하여 약 2 pH unit 범위내에서 완결되었다. 이러한 실험결과로 보아, Co(II)와 Ni(II)의 경우에는 pH 8.1 근처에서, 그리고 Cu(II)의 경우에는 pH 4.4 근처에서 카르복실기 두개가 결합된 착물이 생성된 것으로 보인다. 세째로, Fe(III) 및 U(VI) 이온의 경우에는 pH가 증가할 수록 오히려 흡산의 침적율이 감소하였으며 특히 pH 6 부근에서 급격히 감소하기 시작하여 2 pH unit 범위내에서 흡산의 침적이 나타나지 않았다. 이 실험결과는 pH가 증가함에 따라 흡산내 카르복실기의 해리가 증진되어 흡산의 용해도를 증가시키는 반면에, 흡산과 착물을 형성하여 흡산을 침적시킬 수 있는 Fe(III) 및 U(VI)의 자유이온농도가 가수분해반응으로 점차 감소됨을 보여 주고 있다. 우라닐 이온은 pH 3부터 가수분해반응이 일어나기 시작하여 pH가 증가함에 따라 UO_2OH^+, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$, 그리고 고체상의 $UO_2(OH)_2$ 등의 가수분해물이 생성된다.[9,10] Fe(III) 이온은 pH 2부터 가수분해반응이 일어나기 시작하여 pH가 증가함에 따라 $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$, 그리고 고체상의 $Fe(OH)_3$ 등의 가수분해물이 생성된다.[11] 이 두 금속이온에 대하여 pH 7 이하의 영역에서 pH가 증가하면 흡산의 침적율이 감소하는 것으로 보아 자유금속이온이 흡산과 착물을 형성하는 것 보다는 가수분해를 일으키는 것이 더 유리하다는 것을 알 수 있으며, 전하를 가진 Fe(III)나 U(VI)의 가수분해물들은 그들의 자유이온처럼 카르복실기와 강한 결합을 하지 않으리라는 것이다. 이러한 해석은 아래와 같은 반응으로 설명이 가능하다.

$$R\text{-}COOH + M = R\text{-}COO\text{-}M + H \quad (1)$$

$$M + H_2O = M\text{-}OH + H \quad (2)$$

$$R\text{-}COO\text{-}M + H_2O = R\text{-}COOH + M\text{-}OH \quad (3)$$

$$R\text{-}COOH + H_2O = R\text{-}COO + H_3O \quad (4)$$

$$R\text{-}COO + M = R\text{-}COO\text{-}M \quad (5)$$

상기반응식에서 편의상 각 화학종의 전하는 표시하지 않았으며, R-COOH는 카르복실기가 결합에 참여하는 흡산, 그리고 M은 금속이온을 나타낸다. Fe(III)나 U(VI)의 경우에는 비교적 낮은 pH에서 침적이 일어나므로 상기 반응식에서는 1 : 1 착물만 취급하였다. 식 (1)은 금속이온과 흡산간의 착물형성반응, 식 (2)는 금속이온의 가수분해반응, 식 (3)은 흡산에 결합되어 있는 금속이온이 pH가 증가함에 따라 그 결합이 끊어지면서 가수분해물을 생성하는 반응, 식 (4)는 흡산의 해리반응, 그리고 식 (5)는 해리된 카르복실기와 금속이온간에 이온결합이나 공유결합을 통하여 착물을 형성하는 반응으로서 식 (1)과 (4)를 하나의 반응으로 나타낸 것이다. 초기 pH 3 내지 4에서는 어느 정도 많은 양의 카르복실기가 해리되므로 식 (1)과 (5)의 반응이 일어나서 R-COO-M 형태의 착물이 형성되고 궁극적으로 흡산

전하의 중성화와 분자회합 등으로 침적이 일어난다. 그러나 pH가 점차 증가하면 식 (3)과 (4)의 반응이 주로 일어나게 되어 금속이온은 가수분해물로 존재하게 되고 흡산은 해리된 카르복실기를 많이 함유하게 되어 친수성이 점점 증가하게 되어 흡산의 침적율은 감소하게 된다.

흡산침적 모델링. 각 금속이온에 대하여 실험에서 얻은 흡산침적율 데이타를 아래와 같은 식을 사용하여 모델링한 결과를 *Fig.* 1에서 4에 나타내었다.

$$Y(X)=Y_{min}+Y_{max}/[1+\exp\{-(a+b*X)\}] \quad (6)$$

여기서 $Y(X)$는 X(=금속이온농도 또는 pH)에서의 흡산침적율, Y_{min}과 Y_{max}는 실험범위내에서의 흡산침적율의 최소값과 최대값을 각각 나타내고, a와 b는 best fit 결과 얻어지는 파라미터들로서, b는 침적율 곡선의 기울기 정도를 나타낸다. 그리고, 식 (6)에 대하여 변곡점($X_{1/2}$, $Y(X_{1/2})$)을 구하여 보면 아래와 같다.

$$X_{1/2}=-(a/b) \quad (7)$$

$$Y(X_{1/2})=(1/2)[Y_{min}+Y_{max}] \quad (8)$$

침적율 곡선에서 변곡점 $X_{1/2}$은 실험에 사용된 여러 가지 금속이온의 흡산침적에 미치는 영향을 어느 정도 정량화하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, $X_{1/2}$은 금속이온농도변화 실험에서는 초기 흡산농도의 거의 절반을 침적시키는 금속이온의 농도를 가리키므로 이 값이 낮은 금속이온일 수록 흡산의 침적에 큰 영향을 준다고 볼 수 있다. 일정한 pH에서 금속이온의 농도에 따른 흡산침적율 실험에 대한 모델링 결과를 *Table* 1에 나타내었다. 흡산침적율변화의 기울기를 나타내는 b값을 비교해 보면, Sr(II)<Co(II) ≈ Ni(II)<Cu(II)<Fe(III)<U(VI) 순으로 증가하고, $X_{1/2}$값은 위의 순서와 반대로 증가함을 알 수 있다. Co(II)와 Ni(II)는 화학적으로 거의 비슷한 특성을 가지고 있어 흡산침적율의 기울기(b)가 서로 비슷하지만, $X_{1/2}$값은 Co(II)가 Ni(II)보다도 작음을 알 수 있다. 이러한 결과는 일반적으로 Co(II)가 Ni(II)보다도 카르복실산과 약간 더 안정한 착물을 형성한다는 사실과도 일치한다.

일정한 금속이온농도에서 pH를 변화시키면서 측정한 흡산침적율 데이타를 모델링한 결과를 *Table* 2에 나타내었다. 우선, 기울기 b값의 부호가 금속이

Table 1. The values of parameters used for fitting the sedimentation curves obtained with the variation of metal concentration

Metal	Y_{max}	Y_{min}	a(error)	b(error)	R^a	$X_{1/2}$
Co(II)	99.0	0.0	−2.8(± 0.6)	0.2(± 0.0)	0.974	15.6
Ni(II)	99.0	0.0	−4.3(± 0.5)	0.2(± 0.0)	0.996	22.6
Sr(II)	40.0	0.0	−6.3(± 0.9)	0.1(± 0.0)	0.991	52.1
Cu(II)	98.0	0.0	−11.0(± 2.1)	3.9(± 0.7)	0.998	2.8
Fe(III)	91.0	0.0	−7.7(± 1.2)	4.1(± 0.6)	0.998	1.9
U(VI)	99.0	0.0	−10.0(± 1.4)	7.1(± 1.0)	0.998	1.4

[a]R denotes a correlation coefficient for the curve fitting.

Table 2. The values of parameters used for fitting the sedimentation curves obtained with the variation of solution pH

Metal	Y_{max}	Y_{min}	a(error)	b(error)	R^a	$X_{1/2}$
Co(II)	100	7.0	−53.9(± 50.2)	6.7(± 6.2)	0.986	8.1
Ni(II)	100	13.0	−37.3(± 6.2)	4.5(± 0.8)	0.997	8.2
Sr(II)	40	40.0	−	−	−	−
Cu(II)	99	0.0	−13.1(± 2.0)	3.0(± 0.4)	0.992	4.4
Fe(III)	94	0.0	23.4(± 1.0)	−4.0(± 0.2)	1.000	5.9
U(VI)	94	0.0	32.0(± 1.7)	−5.5(± 0.3)	1.000	5.9

[a]R denotes a correlation coefficient for the curve fitting.

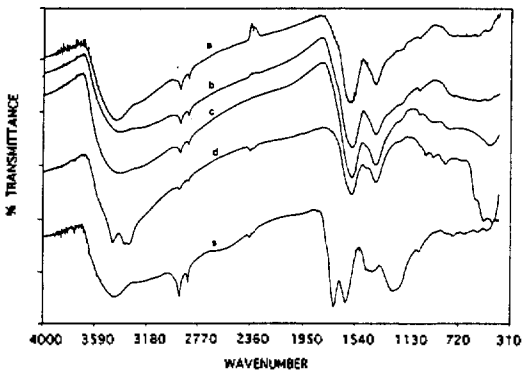

Fig. 5. FT-IR spectra of Cu(II)-humate sedimented at various pH's and metal concentrations. $[HA]_{tot}$= 40 mg/L, $[Cu(II)]_{tot}$: (a) 4.0×10^{-4} M (pH 5.5), (b) 2.0×10^{-3} M (pH 5.7), (c) 4.0×10^{-4} M (pH 8.5), (d) 2.0×10^{-3} M (pH 8.5); (s) pure humic acid (H^+ form)

온에 따라 다름을 알 수 있다. 즉, Co(II), Ni(II) 및 Cu(II)의 경우에는 양의 값을 가지므로 pH가 증가함에 따라서 흡산의 침적율이 증가함을 알 수 있으며, Fe(III)와 U(VI)의 경우에는 음의 b값을 가지므로 그 반대 현상이 일어남을 알 수 있다. Sr(II)의 경우 기울기가 거의 0에 가까운 값을 가지므로 pH에 무관한 침적율을 보인다. 양의 b값을 갖는 금속이온에 대하여 침적율의 변곡점($X_{1/2}$)을 비교해 보면, Cu(II) <Co(II)<Ni(II) 순으로 증가하고 있음을 알 수 있는데, 이것은 흡산내 카르복실기가 적게 해리되어 있는 낮은 pH에서도 Cu(II)가 흡산을 많이 침적시키는 것으로 보아 Co(II)나 Ni(II)보다도 Cu(II)가 훨씬 안정한 흡산착물을 형성한다는 것을 보여준다. 음의 b값을 갖는 Fe(III)와 U(VI)는 서로 비슷한 pH (약 5.9)에서 변곡점을 갖는다. 이 pH에서는 흡산과 착물을 이루고 있던 Fe(III)나 U(VI) 이온이 가수분해를 일으키고, 또한 기울기(b)가 비교적 큰 것으로 보아, 변곡점 근처의 pH 영역에서는 가수분해반응이 착물반응보다도 상당히 유리하다는 것을 알 수 있다.

흡산-금속이온 침적물의 적외선 분광분석. 금속이온과 흡산이 공존하고 있을 경우에 먼저 이들간의 착물형성이 흡산의 침적에 선구자(precursor) 역할을 한다고 볼 수 있다. 이를 규명하기 위하여 Cu(II), Fe(III) 및 U(VI)를 사용하여 얻은 흡산침적물의 적외선스펙트럼을 관찰하였다. *Fig.* 5는 Cu(II)-흡산 침적물과 H^+ 형태의 흡산에 대한 적외선분광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 우선, *Fig.* 5s에서 흡산의 부분적인 화학구조를 알 수 있다.[12] 즉, 3430 cm^{-1}는 O-H stretching을 나타내며, 함유된 수분 때문에 띠가 넓고 강하게 나타난다. 2930 및 2860 cm^{-1}는 메틸 또는 메틸렌 원자단에 존재하는 지방성 C-H의 대칭 및 비대칭 stretching이 O-H stretching의 어깨로서 나타난다. 1720 cm^{-1} 부근에서 카르복실기의 C=O stretching이 나타나며 이것이 흡산의 대표적인 띠의 하나이다. 카르복실기가 해리하면 이 띠가 약해지거나 나타나지 않게 된다. 1600 cm^{-1}에서는 카르복실기의 비대칭 stretching이 나타나며, 1650 cm^{-1}에서는 C=O 또는 COO^- 관능기와 붙어있는 방향성 C=C의 stretching이 나타나는데, 물의 변형된 vibration이 1640 cm^{-1}에서 나타나서 서로 겹칠 수 있다. 1400 cm^{-1}에서는 페놀 또는 카르복실기의 O-H vibration이 나타나며 1450 cm^{-1}에서는 지방성 C-H의 bending이 나타난다. 1220 cm^{-1}에서는 카르복실기의 C-O stretching과 O-H vibration이 나타나지만 염형태의 흡산에서는 나타나지 않는다.

Fig. 5a~d는 흡산의 농도를 일정하게 두고 두 가지 구리이온농도(4.0×10^{-4} M과 2.0×10^{-3} M)와 두 가지 pH(5.6 및 8.5)에서 각각 준비한 흡산침적물의 적외선분광 스펙트럼을 나타낸 것인데, 모든 경우에서 1720 cm^{-1} 부근의 피크가 관찰되지 않았다. 이것은 카르복실기가 모두 해리된 상태로 존재하고 있음을 나타낸다. 그리고 470 cm^{-1} 에서 관찰된 흡광피크는 pH가 높을 수록, 가해준 Cu(II)의 농도가 높을 수록 그 세기가 증가되는 것으로 보아 Cu(II) 이온이 결합하고 있음을 나타낸다. 따라서, 이 두 가지 관찰결과로부터 Cu(II) 이온과 흡산내 카르복실기의 산소원자간에 결합이 형성되었음을 확인할 수 있다. 반면에 Fe(III) 이온에 의해 침적된 흡산의 경우(그림 생략), 낮은 pH(=3)에서 가해준 Fe(III) 이온의 농도가 낮을수록 1720 cm^{-1}에서의 흡광 흔적이 두드러지게 남아 있음이 관찰되었다. 또한, 가해준 Fe(III) 이온의 농도가 동일하더라도 pH가 낮으면 역시 1720 cm^{-1}에서의 흡광 흔적이 나타났다. 이것은 흡산의 침적이 일어날 정도로 비교적 높은 금속이온농도에서 조차도 금속이온과 결합을 하지 않고 남아있는 카르복실기가 해리되지 않은 상태로 존재하고 있음을 보여준다. 즉, pH가 3 정도로 낮다

하더라도 Fe(III) 이온은 가수분해가 일부 일어나서 흡산과의 착물반응을 방해하고 있음을 보여준다. U (VI) 이온에 의해 침적된 흡산의 경우(그림 생략), Fe(III)에서와 마찬가지로 1720 cm^{-1}에서의 흡광 흔적이 두드러지게 남아 있음이 관찰되었으며 가수분해반응이 착물반응과 서로 경쟁하고 있음을 나타내준다. 그리고 930 cm^{-1} 부근에서 뚜렷한 흡광피크가 관찰되었다. UO_2^{2+}를 포함한 악티닐이온은 940 내지 850 cm^{-1}에서 한개의 흡수띠를 나타낸다고 보고되어 있다.[13] 또한 우라닐 이온의 가수분해물 중$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$의 경우에 938.8 cm^{-1}, 그리고 $(UO_2)_3(OH)_5^+$의 경우에는 916.1 cm^{-1}에서 U=O stretching에 해당하는 흡광피크가 관찰된다고 보고되어 있다.[14] 따라서 930 cm^{-1} 부근에서 관찰된 흡광은 우라닐 이온의 가수분해물이 침적된 흡산에 혼합된 것을 나타내 준다. 그 밖에, 금속이온과 흡산간의 착물형성에 관한 유용한 정보를 얻을 수 있는 피크로서 1220 cm^{-1}와 1400 cm^{-1}가 있다. *Fig.* 5에서 볼 수 있듯이, H^+형 흡산에서는 뚜렷이 관찰되는 1220 cm^{-1} 피크가 금속이온의 종류에 관계없이 흡산침적물에서는 거의 이 피크가 관찰되지 않았다. 이것은 흡산의 카르복실기가 금속이온과 결합하여 염형태로 존재하고 있음을 나타낸다. 또 카르복실기 또는 페놀기의 O-H vibration을 나타내는 1400 cm^{-1} 부근에서의 흡광을 관찰한 결과, H^+형 흡산과 비교해 보았을 때 약간 위치가 이동(1380 cm^{-1})했을 뿐 큰 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 이 피크는 페놀성 O-H vibration에 해당하며, 금속이온 농도나 pH에 관계없이 일정한 위치에서 유사한 흡광을 보이는 것으로 보아 페놀성 O-H는 흡산의 침적이 일어날 정도로 높은 금속이온농도에서도 금속이온과는 상호작용을 하지 않는다는 것을 알 수 있었다.

결 론

Co(II), Ni(II), Sr(II), Cu(II), Fe(III) 및 U(VI) 등의 금속이온이 흡산의 침적에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 흡산의 침적율은 일정한 pH에서 금속이온의 농도가 높을 수록 증가하였으며, 금속이온과 흡산간에 형성되는 착물이 안정할 수록 증가하였다. 본 실험에서의 흡산침적율은 $Sr^{2+}<Ni^{2+}<Co^{2+}<Cu^{2+}<Fe^{3+}<UO_2^{2+}$ 순으로 증가하였다.

2. Sr^{2+} 이온은 주로 흡산의 카르복실기와 정전기적 상호작용을 통하여 외부권 착물을 형성하며, Sr^{2+}의 농도가 일정할 경우 pH가 변하더라도 흡산의 침적율은 거의 일정하였다.

3. 일정한 금속이온농도에서 Cu^{2+}, Co^{2+} 및 Ni^{2+} 이온들은 pH가 증가할 수록 흡산의 침적율을 증가시켰다. 이들 전이금속이온들은 흡산내 카르복실기와 결합하여 내부권착물을 형성하며, 비교적 높은 pH에서는 금속이온 한개당 두개의 카르복실기가 결합하여 흡산의 침적율을 급격히 증가시켰다.

4. 일정한 금속이온농도에서 Fe^{3+}와 UO_2^{2+} 이온들은 pH가 증가할 수록 가수분해 반응이 흡산과의 착물반응보다는 유리하게 일어나서 흡산의 침적율을 오히려 감소시켰다.

5. 금속이온이 공존할 때 흡산침적물에 대한 적외선 분광스펙트럼을 관찰한 결과, 흡산의 카르복실기에 금속이온이 결합되어 있음을 확인할 수 있었다.

결론적으로, 흡산의 침적은 금속이온과 흡산간의 착물형성이 주된 메카니즘이라고 볼 수 있으며, 이 착물이 안정할 수록 흡산의 침적율이 증가하는 것으로 보아, 금속이온 자체가 갖는 특성에 따라서 흡산의 침적에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Vik, E. A.; Eikebrokk, B. In *Coagulation Process for Removal of Humic Substances from Drinking Water; in Aquatic Humic Substances*; Suffet, I. H.; MacCarthy, P., Eds.; American Chemical Society: Washington, U. S. A., 1989; p 385.
2. Stevenson, F. J. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1976**, *40*, 665.
3. Stevenson, F. J. *Humus Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1982; p 223.
4. Ibarra, J. V.; Osacar, J.; Gavilan, J. M. A. *Ann. Quim.* **1981**, *77*, 224.
5. Stevenson, F. J. *Humus Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1982; p 359.
6. Schnitzer, M. *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.* **1969**, *1*, 635.
7. Yoon, T. H.; Moon, H.; Park, Y. J.; Park, K. K. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 2139.
8. Rainville, D. P.; Weber, J. H. *Can. J. Chem.* *1982*,

60, 1.
9. Choppin, G. R.; Mathur, J. N. *Radiochim. Acta* **1991**, *52/53*, 25.
10. Baes, C. F.; Mesmer, R. E. *The Hydrolysis of Cations*; Wiley: 1976; p 176.
11. Baes, C. F.; Mesmer, R. E. *The Hydrolysis of Cations*; Wiley: 1976; p 229.
12. Stevenson, F. J.; Goh, K. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1971**, *35*, 417.
13. Jones, L. H.; Penneman, R. A. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 542. **1981**, *35*, 105.
14. Kim, W. H.; Choi, K. K.; Park, K. K.; Eom, T. Y. *Radiochimica Acta* **1994**, *66/67*, 45.