ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 10, No. 4, 1997
Printed in the Republic of Korea

XAD-16-[4-(2-thiazolylazo)]orcinol 킬레이트 수지에 의한 금속이온의 분리 및 농축에 관한 연구

이 원 · 설경미 · 안혜숙 · 이창헌* · 임재희
경희대학교 기초과학연구소, 문리과대학 화학과
*한국원자력연구소 화학분석부

(1997. 4. 1. 접수)

Studies on the Separation and Preconcentration of Metal Ions by XAD-16-[4-(2-thiazolylazo)]orcinol Chelating Resin

Won Lee, Kyung-Mi Seol, Hye-Sook An, *Chang-Heon Lee, Jae-Hee Lim
Research Instituted for Basic Sciences and Department of Chemistry, Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea
**Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-121, Korea*

(Received Apr. 1, 1997)

요약 : XAD-16-[4-(2-thiazolylazo)]orcinol (TAO)형 킬레이트 수지에 대한 U(Ⅵ), Th(Ⅳ), Zr(Ⅳ), Cu(Ⅱ), Pb(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zd(Ⅱ), Cd(Ⅱ) 및 Mn(Ⅱ) 이온의 흡착 및 탈착 특성을 용리법으로 조사하였다. 각 금속이온의 총괄용량과 pH 변화에 따르는 혼합 금속이온의 분리능 및 금속이온의 최적 흡착 조건을 조사하기 위하여 금속이온의 흡착에 미치는 흐름속도, 완충용액의 농도에 대한 영향을 검토하였다. 킬레이트 수지에 의한 금속이온의 총괄 흡착 용량은 각각 0.35mmol U(Ⅵ)/g resin, 0.49mmol Th(Ⅵ)/g resin, 0.41mmol Cu(Ⅱ)/g resin 및 0.31mmol Zr(Ⅳ)/g resin이었다. 그리고 pH 5.0에서 돌파점 용량과 총괄 용량으로부터 얻은 금속이온의 용리순서는 Th(Ⅳ)>Cu(Ⅱ)>U(Ⅵ)>Zr(Ⅳ)>Pb(Ⅱ)>Ni(Ⅱ)>Zn(Ⅱ)>Mn(Ⅱ)>Cd(Ⅱ)이었다. 흐름속도 0.28mL/min 및 pH 2~5 범위에서 혼합 금속이온을 분리한 결과 pH가 증가함에 따라 이들 이온의 군분리가 가능하였다. 한편, HNO_3, HCl, $HClO_4$, H_2SO_4 및 Na_2CO_3 등의 탈착제에 의한 탈착특성을 조사한 결과 2M HNO_3는 Zr(Ⅳ)을 제외한 대부분의 금속이온들은에 대하여 높은 탈착효율을 나타냈으며, 1M H_2SO_4 용액을 사용하면 Zr(Ⅳ)의 탈착 및 회수가 가능하였다. 또한 킬레이트 수지를 이용하여 미량의 U(Ⅵ) 이온이 함유된 인공 해수 시료를 용리시키고 회수한 결과 94% 이상의 높은 회수율을 나타내었다. 아울러 XAD-16-TAO 킬레이트 수지는 희토류 금속의 혼합시료를 2M HNO_3 용액으로 용리시키면 U(Ⅵ)의 선택적인 분리, 농축 및 회수에 유용함을 알 수 있었다.

Abstract : The sorption and desorption properties of U(VI), Th(Ⅳ), Zr(Ⅳ), Cu(II), Pb(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ) and Mn(Ⅱ) ions on XAD-16-[4-(2-thiazolylazo)orcinol](TAO) chelating resin were studied by elution method. The effect was examined with respect to overall capacity of each metal ion, separation of mixed metal ions, flow rate and concentration of buffer solution for optimum condition of sorption. The overall capacities of some metal ions on this chelating resin were 0.35mmol U(Ⅵ)/g resin, 0.49mmol Th(Ⅳ)/g resin, 0.41mmol Cu(Ⅱ)/g resin, and 0.31mmol Zr(Ⅳ)/g resin, respectively. The elution order of metal ions obtained from breakthrough capacity and overall capacity at pH 5.0 was Th(Ⅳ)>Cu(Ⅱ)>U

(Ⅵ)>Zr(Ⅳ)>Pb(Ⅱ)>Ni(Ⅱ)>Zn(Ⅱ)>Mn(Ⅱ)>Cd(Ⅱ). The group separation of mixed metal ions was possible by increasing pH in pH range 2~5 at a flow rate of 0.28mL/min. Characteristics of desorption were investigated with desorption agents such as HNO_3, HCl, HClO4, H_2SO_4, and Na_2CO_3. It was found that 2M HNO_3 showed high desorption efficiency to most of metal ions except Zr(Ⅳ) ion. Also, desorption and recovery of Zr(Ⅳ) ion were successfully performed with 1M H_2SO_4. Recovery of trace amount of U(Ⅵ) ion from artificial sea water was over 94%. The chelating resin, XAD-16-TAO was successfully applied to group separation of rare earth metal ions from U(Ⅵ) by using 2M HNO_3 as an eluent.

Key words: chelating resin, polystyrene-divinylbenzene, 4-(2-thiazolylazo)orcinol(TAO), separation

1. 서 론

킬레이트 수지는 다른 방법에 비해 비교적 낮은 농도 범위의 금속이온을 선택적으로 분리·농축할 수 있을 뿐만 아니라, 물리·화학적으로 매우 안정하여 재사용할 수 있는 장점이 있기 때문에 폐수처리 및 유용한 금속의 분리, 회수에 널리 이용되어 왔다.[1~10]

뿐만 아니라 미량의 U(Ⅵ)을 비롯한 몇가지 금속 이온들은 대부분 복잡한 매트릭스로 이루어진 시료 중에 함유되어 있기 때문에 아무리 감도가 예민하고 검출한계가 낮은 우수한 방법으로 분석한다 하더라도 시료 매트릭스의 분광학적 간섭 등 각종 방해 영향으로 인하여 시료의 전처리 과정을 거치지 않고 직접 분석하기는 곤란하다. 따라서 미량의 특정 금속 이온을 분석하기에 앞서 무엇보다도 다양한 시료 매트릭스로부터 분석 대상 원소를 선택적이고 정량적으로 분리, 농축시켜야 할 필요가 있다.[11~15]

최근 Lee 등은 U(Ⅵ) 등 몇 가지 금속이온들을 회수하기 위하여 이들과 선택적이고 비교적 안정한 킬레이트를 형성하는 XAD-[2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol](TAC)과 XAD-[4-(2-Thiazolylazo)orcinol](TAO)형 킬레이트 수지를 합성하고 금속이온의 흡착특성을 뱃치법으로 조사하여 그 결과를 이미 보고한 바 있다.[16,17] 또한, 뱃치법으로 조사한 결과를 토대로 XAD-[2-(2-Thiazolylazo)-*p*-cresol](TAC)형 수지 중 흡착률이 가장 큰 XAD-16-TAC형 킬레이트 수지를 선택하여 용리법으로 U(Ⅵ)를 비롯한 몇 가지 금속이온의 흡착특성과 탈착특성을 조사 검토한 것을 보고하였다.[18]

본 연구에서는 XAD-[4-(2-Thiazolylazo)orcinol](TAO)형 수지 중 흡착률이 가장 큰 XAD-16-TAO형 킬레이트 수지를 이용하여 용리법에 의한 금속이온의 흡착특성을 검토하고 실제 해수 시료 중에 극미량 내지 미량으로 함유된 U(Ⅵ)의 농축 및 회수에 효율적으로 이용할 수 있는 가능성을 조사 검토하였다.

2. 실 험

2.1. 측정기기 및 실험기구

금속의 정량에 사용한 기기는 FISONS사제 ARS 3410 inductively coupled plasma spectrometer와 GBC사제 901 atomic absorption spectrometer였다. 용리법에 의한 금속이온의 분리를 위해 WATSON MARLOW사제 101F 연동 펌프와 GILSON사제 FC 203B fraction collector를 이용하였고, 용액의 pH 측정은 orion사 Model 920A pH meter로 하였다. 본 연구에 사용한 컬럼은 잠금장치가 부착되고 바닥에 디스크가 깔린 유리 컬럼(150mm×7mm)이었다. 한편, 모든 실험에서 사용한 물은 Millipore사의 Milli-Q/-RO reagent water purification system을 통과시켜 정제하였다. 실험에 사용한 모든 용기는 Nalgene사의 폴리에틸렌 재질의 용기를 묽은 HCl 용액에 수일간 담근 후 증류수로 씻어서 건조시킨 후 사용하였다.

2.2. 시 약

XAD-16-[4-(2-thiazolylazo)orcinol](TAO)형 킬레이트 수지는 본 연구의 제1보에서 합성하고 그 구조를 확인한 것을 사용하였다.[16] 그밖에 사용한 모든 시약은 특급 내지 1급 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.3. 용리법에 의한 각 금속 이온의 돌파점 용량 및 총괄 용량의 측정

XAD-16-TAO형 킬레이트 수지 100mg이 충전된 유리컬럼에 pH 5의 0.01M HAc-NH_4Ac 완충용액 중에 함유된 0.2mM의 각 금속이온 용액을 0.28mL/min.의 흐름속도로 용리시키면서 분획 분취기를 이용하여 용출액을 5.6mL씩 분취하였다. 분취한 용출액 중에 함유된 금속 이온들의 양을 ICP법과 AAS법으로 정량한 다음 돌파점 곡선을 작성하고 이 곡선으로부터 각 금속이온의 돌파점 용량과 총괄 용량을 구하였다. 이 때 돌파점 용량은 수지에 용리시킨 금속 이온이 최초로 검출되는 용출액의 부피에 해당하는 금속이온의 양으로 부터 계산하였고, 금속이온의 최대 흡착 용량인 총괄 용량은 금속이온의 초기 농도의 절반인 농도, 즉 $C=C_0/2$에 대응하는 용출액의 부피($V_{1/2}$)와 금속이온의 초기 농도를 곱하여 구하였다. 그리고 돌파점은 용출된 금속이온의 농도 C와 금속이온의 초기 농도 C_0의 비, 즉 C/C_0가 0.01이 되는 점으로 정하였다.

2.4. 금속이온의 흡착 조건 조사

먼저 pH의 영향을 조사하기 위해 pH 2, 3 및 5로 조절한 완충용액 중에 금속이온의 농도가 각각 0.02mM씩 함유되도록 만든 혼합 금속이온 용액을 킬레이트 수지가 100mg씩 충전된 컬럼에 0.28mL/min.의 흐름속도로 용리시켜 5.6mL씩 분액 분취하였다. 다음 용출된 금속이온의 농도를 ICP법과 AAS법으로 각각 측정하여 pH 변화에 따르는 금속이온들의 분리능을 조사하였다. 또한 금속 이온의 흡착에 미치는 용리액의 흐름속도와 완충용액 농도의 영향을 조사하기 위하여 pH 5로 조절된 0.2mM U(Ⅵ) 이온 용액의 흐름속도를 0.28~1.08mL/min. 으로, 그리고 완충용액의 농도를 0.001~0.1M으로 각각 변화시키면서 용리시켰다. 다음과 같은 방법으로 분취한 용출액 중에 함유된 U(Ⅵ) 이온의 농도를 측정하고 그 결과를 비교하였다.

2.5. 용리법에 의한 탈착 특성

pH 5의 0.01M HAc-NH_4Ac 완충용액 중에 U(Ⅵ) 등 9개의 금속이온들이 각각 5ppm씩 함유된 혼합 금속이온 용액 20mL를 XAD-16-TAO형 킬레이트 수지가 각각 100mg씩 충전되어 있는 컬럼에 0.28mL/min.의 흐름속도로 흡착시켰다. 다음, 여러 가지 탈착용액, 즉 2M HNO_3, 2M HCl, 2M $HClO_4$, 1M H_2SO_4 및 1M Na_2CO_3 등을 0.1mL/min.의 흐름속도로 흘려 주면서 10mL 부피 플라스크에 받았다. 다음 용출액 중에 함유된 금속이온들의 농도를 ICP법과 AAS법으로 각각 측정하여, 금속이온들의 탈착 회수율을 구하였다. 또한 같은 방법으로 0.1~2M HNO_3 용액의 농도 변화에 따른 회수율을 조사하였다.

2.6. 인공해수 중 U(Ⅵ) 이온의 분리

인공 해수 시료는 일정량의 금속염을 각각 달아 묽은 HNO_3 용액에 녹이고, 이 용액에 10ppm의 U(Ⅵ) 이온을 1mL, 5mL 및 10mL를 각각 가한 다음 0.01M HAc-NH_4Ac 완충용액으로 1L가 되도록 묽혀서 U(Ⅵ) 이온의 농도가 서로 다른 10㎍/L, 50㎍/L 및 100㎍/L의 세 종류의 시료 용액을 만들었다.[18] 이와 같이 만든 시료 용액을 킬레이트 수지가 각각 100mg씩 충전된 유리 컬럼에 프론트 용리법으로 0.28mL/min.의 흐름속도로 흘려 주면서 흡착시켰다. 그 다음 탈착용액 2M HNO_3을 사용하여 0.1mL/min.의 흐름속도로 용리시키면서 용출액을 10mL의 부피 플라스크에 각각 받은 후 용출액 중에 함유된 금속이온의 양은 ICP법으로 측정하여 U(Ⅵ) 이온의 회수율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속이온의 돌파점 용량 및 총괄 용량

용리법을 이용하여 금속이온을 흡착시킬 때 특정 금속이온의 흡착 용량은 용리액의 pH, 흐름속도 및 완충용액의 농도 등과 같은 여러 가지 실험조건에 따라 달라질 수 있다. 특히, Svoboda 등에 의하면 돌파점 용량(breakthrough capacity)은 흡착된 금속이온의 양에 비례한다고 하였다. 그리고 이것은 일정량의 수지가 충전된 컬럼에 임의 농도의 금속이온 용액을 프론트법으로 용리시켰을 때 용출액의 부피분율 대 용출액과 모액 중에 함유된 금속이온의 농도비를 도시한 돌파점 곡선(breakthrough curve)으로부터 구할 수 있다고 하였다.[19] 본 연구에서는 XAD-16-TAO 킬레이트 수지에 완충용액을 pH 5로 조절한 0.2mM의 금속이온을 각각 용리시켜 작성한 돌파점 곡선을 *Fig.* 1에 나타내었다. 그리고 이 결과로부터 구한 금속이온의 돌파점 용량과 최대 흡착 용량인 총괄 용량을 구한 결과는 *Table* 1에 수록하였다.

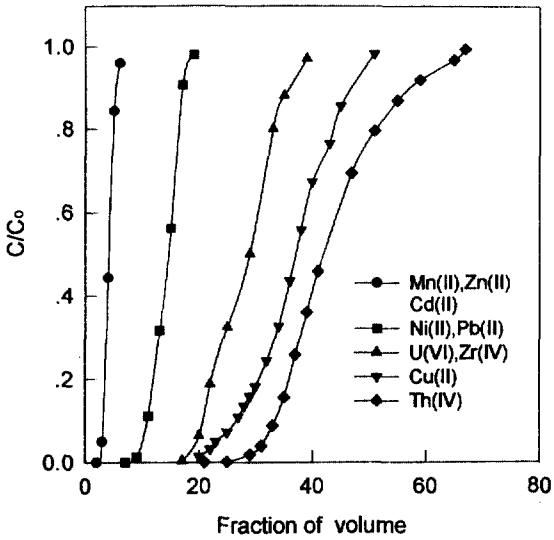

Fig. 1. Breakthrough curves of metal ions with XAD-16-TAO chelating resin. Resin weight : 100mg, conc. of each metal ion : 0.2mM, matrix : pH 5.0, 0.1M HAc-NH_4Ac buffer solution, flow rate : 0.28mL/min., fraction volume : 5.6mL

Table 1. Breakthrough capacity and overall capacity of metal ions on XAD-16-TAO chelating resin

Metal ion	Breakthrough capacity (mmol/g resin)	Overall capacity (mmol/g resin)
U(Ⅵ)	0.19	0.35
Th(IV)	0.30	0.49
Zr(IV)	0.09	0.31
Cu(Ⅱ)	0.22	0.41
Pb(Ⅱ)	0.10	0.17
Ni(Ⅱ)	0.09	0.15
Zn(Ⅱ)	0.07	0.13
Mn(Ⅱ)	0.03	0.05
Cd(Ⅱ)	0.01	0.01

*conc. of each metal ion : 0.2mM
*resin weight : XAD-16-TAO 100mg
*matrix : pH 5.0, 0.01M HAc-NH_4Ac buffer solution
*flow rate : 0.28mL/min.
*fraction volume : 5.6mL

Table 1에 나타낸 XAD-16-TAO 킬레이트 수지에 대한 각 금속이온의 돌파점 용량을 보면, Th(Ⅳ)은 0.30 mmol/g이고, Cu(Ⅱ)와 U(Ⅵ)는 각각 0.22mmol/g, 0.19mmol/g으로서 비교적 큰 값을 보여주고 있다. 그러나 Pb(Ⅱ) 및 Ni(Ⅱ)은 각각 0.10mmol/g과 0.09mmol/g이고, Zn(Ⅱ)는 0.07mmol/g, Mn(Ⅱ)과 Cd(Ⅱ)1과 0.03mmol/g, 0.01mmol/g으로서 비교적 낮은 돌파점 용량을 나타내고 있다. 이와 같이 돌파점 용량이 감소할수록 상대적으로 수지에 흡착되는 금속이온의 양이 작아진다는 것을 예상할 수 있다. 실제로 각 금속이온에 대한 총괄 용량의 크기를 비교하여 보면, Th(Ⅳ)은 0.49mmol/g이었고, Cu(Ⅱ)는 0.41mmol/g, U(Ⅵ)는 0.35mmol/g, Zr(Ⅳ)의 경우는 0.31 mmol/g으로서 비교적 큰 값을 나타내고 있다. 그러나 Mn(Ⅱ) 및 Cd(Ⅱ)은 각각 0.05mmol/g과 0.01mmol/g의 낮은 총괄 용량값을 나타냄으로써 이들은 수지에 잘 흡착되지 않고 Th(Ⅳ) 등보다 상대적으로 빨리 용출되는 결과를 얻었다.

이상과 같이 TAO형 킬레이트 수지에 대한 각 금속이온의 총괄 용량의 크기 순서는 각각 Th(Ⅳ)<Cu(Ⅱ)<U(Ⅵ)<Zr(Ⅳ)<Pb(Ⅱ)<Ni(Ⅱ)<Zn(Ⅱ)<Mn(Ⅱ) 및 Cd(Ⅱ)으로 나타났다. 일반적으로 이와 같은 총괄 용량의 크기 순서는 각 금속 착물의 안정도상수값 뿐만 아니라 pH 등과 같은 여러 가지 흡착 조건에 의해서 영향을 받기 때문에 어느 한 가지 인자로서 설명하기는 곤란하다. 그러나 비록 안정도상수값을 측정한 조건과 본 연구에서의 흡착 조건이 서로 다르다고 하더라도 총괄 용량의 크기는 금속 착물의 안정도상수값의 크기와 상관관계가 있을 것으로 예상할 수 있다. XAD-16TAO형 킬레이트 수지의 경우 각 금속의 안정도상수값에 대한 자료를 얻지는 못하였지만, TAO도 TAC의 경우와 마찬가지로 같은 계열의 thiazolylazo phenol 유도체이기 때문에 본 연구에서 구한 TAO의 총괄 용량의 크기 순서는 이미 보고된 TAC형 수지의 흡착 선택성과 비슷한 경향을 나타낸 것으로 생각된다.[17]

3.2. pH 변화에 따른 혼합 금속이온의 분리능

용리법으로 혼합 금속이온들을 분리시킬 때 금속이온들의 돌파점 곡선이 서로 겹치지 않는 pH 범위에서 용출된다면 혼합 금속이온들을 선택적으로 개별분리 또는 군분리할 수 있게 될 것이다.

따라서 금속이온의 용리에 미치는 pH의 영향을 조사하기 위해 U(Ⅵ)을 비롯한 9개 금속이온들의 혼합 용액을 pH 2~5 사이로 조절하고 킬레이트 수지가 충

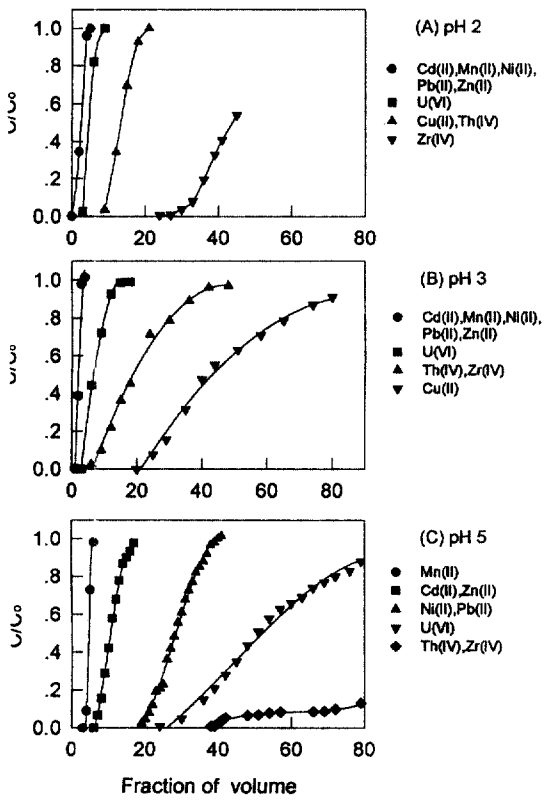

Fig. 2. Breakthrough curves of metal ions in a mixed metal solution at pH 2, 3 and 5 with XAD-16-TAO chelating resin. Resin weight : 100mg, conc. of each metal ion : 0.2mM, matrix : pH 5.0, 0.01M HAc-NH_4Ac buffer solution, flow rate 0.28mL/min., fraction volume : 5.6mL

전된 컬럼에 용리시켜 얻은 돌파점 곡선을 *Fig.* 2에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 XAD-16-TAO 킬레이트 수지의 경우, pH 2에서는 9가지 혼합 금속이온 중 Zr(Ⅳ)을 제외한 나머지 금속이온들이 수지에 거의 흡착이 되지 않고 빠르게 용출됨을 알 수 있었다. 그러나 pH 3에서는 Pb(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ), Mn(Ⅱ)>U(Ⅵ)>Zr(Ⅳ), Th(Ⅳ)>Cu(Ⅱ)의 순으로 용출되었다. 한편, pH 5에서는 Cu(Ⅱ) 이온을 제외한 나머지 금속이온들이 서로 다른 돌파점 부피에서 용출되었으며, pH 2 및 3의 경우보다 늦게 용출되었다. 그러나 TAC의 경우와는 달리 Cu(Ⅱ) 이온은 450mL까지 용리시켰으나 전혀 용출되지 않았다. 그리고 Th(Ⅳ) 및 Zr(Ⅳ)은 가장 큰 돌파점 부피값을 보이며 늦게 용출되었지만, 반면 꼬리끌기 현상을 보여 주고 있다. 이상의 결과로 미루어 보면 혼합 금속 이온 용액의 pH를 5로 조절하면 pH 2 및 3인 경우보다 각 금속 이온들의 돌파점 부피의 차이가 증가하면서 각각의 금속이온들을 군별로 분리할 수 있는 가능성이 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 혼합 금속이온들은 먼저 군별로 분리시킨 다음 같은 군에 속한 금속이온들의 세부적인 용리조건을 바꾸어 주면서 용리시킨다면 이들을 각각 개별분리할 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. 용리액의 흐름속도와 완충용액의 농도에 따른 금속이온의 흡착능

킬레이트 수지에 대한 금속이온의 흡착은 용리액의 흐름속도에 따라서 그 머무름 시간이 달라지게 되어 흡착능에 영향을 미치게 될 것으로 예상된다. 또한 완충용액의 농도에 따라서 금속이온의 킬레이트 수지에 대한 흡착능이 달라질 것으로 생각된다. 먼저, 본 연구에서는 흡착능에 영향을 미치는 용리액의 흐름속도를 조사하기 위하여 흐름속도를 0.28~1.08mL/min.으로 변화시키면서 대표적으로 U(Ⅵ) 이온에 대한 흡착능을 구한 결과를 *Table* 2에 나타내었다.

Table 2. Effect of flow rate on sorption of U(Ⅵ) ion

Flow rate (mL/min.)	Breakthrough capacity (mmol/g resin)	Overall capacity (mmol/g resin)
0.28	0.19	0.35
0.50	0.13	0.28
1.08	0.11	0.26

*matrix : pH 5.0, 0.01M HAc-NH_4Ac buffer solution
*resin weight : XAD-16-TAO 100mg
*conc. of metal ion : 0.2mM U(Ⅵ)
*fraction volume : 5.6mL

먼저, 0.2mM의 U(Ⅵ)을 0.28mL/min.으로 용리시킨 결과 돌파점 용량은 0.19mmol/g이었고, 최대 흡착 용량은 0.35mmol/g이었다. 그러나 흐름속도를 증가시키면 돌파점 용량 뿐만 아니라 최대 흡착 용량이 점차적으로 감소하였는데, 흐름속도가 1.08mL/min.일 경우 최대 흡착 용량은 0.26mmol/g으로 상대적으로 낮은 값을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 흡착 용량이 가장 큰 0.28mL/min.을 최적 흐름속도로 정하

였다.

한편, 수지에 대한 금속이온의 흡착 특성에 미치는 또 다른 중요한 요인으로 완충용액의 농도를 생각할 수 있다.[20,21] 왜냐하면 시료 용액 중에는 완충용액의 음이온인 CH_3COO^-이온이 과량으로 존재하기 때문에 이들 음이온과 금속이온 사이에 비록 적은 양이지만 금속 착물을 형성할 가능성이 있다. 그러므로 이것이 수지에 대한 금속이온의 흡착능에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 실제로 뱃치법으로 음이온의 영향을 조사한 결과 U(Ⅵ)의 흡착량이 CH_3COO^-이온에 의해서 약간 감소된다는 사실을 확인한 바 있다.[16]

따라서 본 연구에서는 완충용액으로 pH 5의 HAc-NH_4Ac로 만든 완충용액을 사용하였다. 이 때 완충용액의 농도가 금속이온의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 완충용액의 농도를 0.001M~0.1M로 변화시키면서 U(Ⅵ) 이온에 대한 돌파점 용량과 총괄 용량을 구한 결과를 *Table* 3에 수록하였다. 먼저, 완충 용액의 농도가 0.1M일 때 돌파점 용량은 0.01mmol/g 총괄 용량은 0.03mmol/g이었고, 0.01M에서는 돌파점 용량과 총괄 용량이 각각 0.16mmol/g, 0.33mmol/g이었다. 그리고 0.001M에서는 각각 0.18mmol/g, 0.36mmol/g으로서 완충용액의 농도를 0.1M에서 0.001M로 감소시키면 총괄 용량 뿐만 아니라 돌파점 용량이 증가함을 알 수 있었다. 이와 같이 완충 용액의 농도가 0.001M~0.1M로 증가하면 CH_3COO^-이온으로 인하여 U(Ⅵ)의 흡착에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며, 이것은 이미 보고된 XAD-16-TAC 킬레이트 수지와 같은 경향을 나타내었다.[17] 따라서 본 연구에서는 U(Ⅵ) 이온의 흡착에 영향을 주지 않으면서 완충 용액의 작용에도 적합하다고 생각되는 0.01M HAc-NH_4Ac 용액을 선택하여 사용하였다.

Table 3. Effect of buffer concentration on sorption of metal ion

Buffer conc. (M)	Breakthrough capacity (mmol/g resin)	Overall capacity (mmol/g resin)
0.1	0.01	0.03
0.01	0.16	0.33
0.001	0.18	0.36

*matrix : pH 5.0, 0.01M HAc-NH_4Ac buffer solution
*resin weight : XAD-16-TAO 100mg
*conc. of metal ion : 0.2mM U(Ⅵ)
*flow rate : 0.28mL/min.
*fraction volume : 5.6mL

3.4. 용리법에 의한 금속이온의 탈착특성

XAD-16-TAC 킬레이트 수지에 흡착된 U(Ⅵ)을 비롯한 여러 가지 금속이온들을 회수하기 위해서는 용액이나 또는 금속이온과 착물을 잘 형성하는 음이온을 함유하는 용액으로 용리시키므로써 수지에 흡착된 금속이온을 탈착시켜 회수할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 탈착제의 종류와 농도에 따른 탈착특성을 조사 검토하여 효율적인 탈착 용액과 그 농도를 선정하려고 하였다.

먼저, 탈착제로서 2M HNO_3, 2M HCl, 2M $HClO_4$, 1M H_2SO_4 및 2M Na_2CO_3 용액을 사용하여 수지에 흡착된 금속이온을 탈착시킨 다음 얻은 회수율을 *Table* 4에 수록하였다.

결과에서 보는 바와 같이 HNO_3 용액을 사용하였을 때 U(Ⅵ), Th(Ⅳ), Cu(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ), Mn(Ⅱ) 및 Pb(Ⅱ) 등 8개의 금속이온들이 91~100%의 높은 탈착률을, 그리고 HCl 용액에서는 Th(Ⅳ), U(Ⅵ), Cu(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ) 및 Pb(Ⅱ) 이온들이 90~100%의 탈착률을 보여 주고 있다. 뿐만 아니라 H_2SO_4 용액에서도 Zr(Ⅳ), Mn(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Th(Ⅳ) 및 Pb(Ⅱ) 이온 등이 90~100%로 회수되었다. 특히 H_2SO_4 용액을 탈착제로 사용하면 Zr(Ⅳ) 이온이 100%의 탈착률을 보여 주고 있으므로, H_2SO_4 용액은 이 이온에 대한 선택적인 탈착제라고 생각된다. 다음, $HClO_4$ 용액에서는 Cu(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Pb(Ⅱ) 이온들이 100% 회수되었고, U(Ⅵ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ) 등도 약 90~99%의 매우 높은 탈착률을 나타내고 있다. 그러나 Na_2CO_3 용액의 경우는 85%의 탈착률을 보인 U(Ⅵ)을 제외하고 나머지 금속이온들은 6~58% 범위의 낮은 회수율을 나타내고 있다.

이미 보고된 XAD-16-TAC 킬레이트 수지에서와 같이[17], XAD-16-TAO 수지에서도 금속이온의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 Na_2CO_3 등과 같은 음이온에 의한 영향보다 HNO_3 등과 같은 산 용액에서 상대적으로 높은 탈착 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

한편, 산의 농도에 따른 탈착효과를 알아보기 위해서 상대적으로 탈착률이 높은 HNO_3을 선택하고 그 농도를 0.1~2M로 변화시키면서 탈착률을 비교하여 *Table* 5에 수록하였다. 그 결과 대부분의 금속이온들은 산의 농도가 높은 2M HNO_3를 사용하였을 때 가장 높은 탈

Table 4. Desorption characteristics of metal ions on various desorption agents

Metal ions	Recovery(%)				
	2M HNO_3	2M HCl	2M $HClO_4$	1M H_2SO_4	1M Na_2CO_3
U(Ⅵ)	98	96	90	87	85
Th(IV)	91	90	86	100	58
Zr(IV)	11	10	53	100	25
Cu(Ⅱ)	100	100	100	66	9
Pb(Ⅱ)	100	100	100	100	18
Ni(Ⅱ)	100	98	100	84	14
Zn(Ⅱ)	100	100	99	97	6
Cd(Ⅱ)	105	100	99	93	10
Mn(Ⅱ)	93	83	77	90	19

*conc. of metal ion : each 5ppm/20mL
*sorption flow rate : 0.28mL/min.
*desorption agent volume : each 10mL
*desorption flow rate : 0.1mL/min.
*resin weight : 100mg

착률을 나타내므로, 2M HNO_3를 탈착제로 선택하였다. 그러나 Zr(Ⅳ)이 혼합된 금속이온 용액은 H_2SO_4를 탈착용액으로 사용하면 혼합 금속이온으로부터 Zr(Ⅳ)의 선택적인 분리가 가능할 것으로 생각된다.

3.5. 인공해수 중 U(Ⅵ)의 분리

앞에서 조사한 U(Ⅵ) 이온의 최적흡착 및 탈착조건에서 인공 해수 중에 함유된 U(Ⅵ)의 농축 및 회수율을 조사함으로써 실제 시료의 분리 및 회수에 적용할 수 있는 가능성을 검토하였다. XAD-16-TAO 킬레이트 수지에 인공 해수 중에 함유된 미량의 U(Ⅵ) 이온을 흡착시킨 다음 탈착하여 얻은 회수율을 *Table* 6에

Table 5. Desorption characteristics of metal ions on various concentration of HNO_3

Metal ions	Recovery(%)		
	0.1M HNO_3	1M HNO_3	2M HNO_3
U(Ⅵ)	67	97	98
Th(IV)	65	85	91
Zr(IV)	1.7	9.3	11
Cu(Ⅱ)	62	98	100
Pb(Ⅱ)	100	100	100
Ni(Ⅱ)	98	99	100
Zn(Ⅱ)	100	100	100
Cd(Ⅱ)	100	100	100
Mn(Ⅱ)	80	100	93

*conc. of metal ion : each 5ppm/20mL
*sorption flow rate : 0.28mL/min.
*desorption agent volume : each 10mL
*desorption flow rate : 0.1mL/min.
*resin weight : 100mg

Table 6. Recovery of U(Ⅵ) ion from artificial sea water

Added uranium (μg)	Founded uranium (μg)	Recovery (%)
10	10	100
50	47	94
100	98	98

*sample volume : artificial sea water 1L
*sorption flow rate : 0.28mL/min.
*desorption agent : 2M HNO_3 10mL
*desorption flow rate : 0.1mL/min.
*resin weight : 100mg

수록하였다. 결과에서 보는 바와 같이 U(Ⅵ)을 10~100μg이 함유되도록 만든 인공 해수 시료 1000mL를 수지에 흡착시킨 후 2M HNO_3 10mL로 탈착시킨 결과, 94~100%의 높은 회수율을 나타내었다. 뿐만 아니라 흡착된 금속이온을 10mL의 HNO_3 용액으로 탈착시켰기 때문에 원래 시료용액(1000mL) 중에 있는 U(Ⅵ) 이온의 농도를 100배 정도 농축시킬 수 있는 효과를 얻었다. 따라서 본 연구에서 합성한 킬레이트 수지를 이용하면 실제 해수 중에 함유된 미량의 U(Ⅵ) 이온을 효과적으로 분리 회수할 수 있을 뿐만 아니라 농축에도 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 XAD-16 다공성 수지에 4-(2-thiazolylazo)orcinol(TAO)을 화학적으로 결합시켜 합성한 킬레이트 수지를 이용하여 미량 금속이온을 선택적으로 분리, 농축 및 회수하기 위해 용리법으로 몇 가지 금속이온들의 흡착 및 탈착 특성을 조사 비교하였다. 그리고 합성한 킬레이트 수지를 이용하여 인공 해수 등 혼합 시료 용액으로부터 특정 금속 이온의 분리, 농축 및 회수에 적용해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. XAD-16-TAO형 수지에서 돌파점 곡선으로부터 구한 몇 가지 금속이온의 총괄 용량은 각각 0.35mmol U(Ⅵ)/g resin, 0.49mmol Th(Ⅳ) resin, 0.41mmol Cu(Ⅱ)/g resin 및 0.31mmol Zr(Ⅳ)/g resin이었다. 그리고 돌파점 용량과 총괄 용량으로부터 얻은 용리 순서는 Th(Ⅳ)>Cu(Ⅱ)>U(Ⅵ)>Zr(Ⅳ)>Pb(Ⅱ)>Zi(Ⅱ)>Zn(Ⅱ)>Cd(Ⅱ)>Mn(Ⅱ)의 순으로 나타났다.
2. pH 2~5 범위의 pH 변화에 따른 금속이온의 용리 거동을 조사한 결과 pH가 증가함에 따라 금속이온들의 흡착량이 증가하고 분리능이 향상되었다. pH 5에서는 혼합 금속이온들의 개별적 분리와 군분리의 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.
3. 혼합 금속이온 용액을 0.28~1.08mL/min.의 흐름속도로 수지에 용리시킬 때 흐름속도가 0.28mL/min.으로 느릴수록 수지에 대한 금속이온의 흡착능이 증가함을 알 수 있었다. 0.001M~0.1M 범위 농도의 완충용액으로 만들어진 금속이온 용액을 수지에 용리 흡착시킬 때 완충용액의 농도가 증가할수록 U(Ⅵ) 이온의 흡착률이 감소되었다. 0.001M일 때 금속이온의 흡착률이 가장 컸지만 완충작용이 감소하게 될 가능성이 있었다. 따라서 금속이온의 흡착에 영향을 주지 않으면서 완충용액의 작용에도 적합하다고 생각되는 0.01M HAc~NH_4Ac를 완충용액으로 사용하였다.
4. HNO_3, HCl, $HClO_4$, H_2SO_4 및 Na_2CO_3 등의 탈착제에 의한 탈착특성을 조사한 결과 Zr(Ⅳ)을 제외한 대부분의 금속이온들에 대하여 탈착효율이 높은 2M HNO_3를 탈착제로 선택하였다. 그러나 1M H_2SO_4 용액을 사용하면 Zr(Ⅳ)의 선택적인 탈착 및 회수가 가능하였다.
5. 킬레이트 수지를 이용하여 미량의 U(Ⅵ) 이온이 함유된 인공 해수 시료를 용리시켜 농축, 회수 및 정량한 결과 94% 이상의 높은 회수율을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-96-3439) 및 한국과학재단 '95 핵심전문 연구비(No. 951-0304-061-2)의 일부 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Nakayama, M. Chikuma, and H. Tanaka, *Talanta*, **29**, 503(1982).

2. E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **48**, 1117 (1976).
3. ZS. Horvth, A. L Sztity, Szakcs, and G. Bozsai, *Anal. Chim. Acta.*, **173**, 273(1985).
4. R. F. Hamon, A. S. Khan, and A. Chow, *Talanta*, **29**, 313(1982).
5. J. John and R. N. Ram, *Polymer International*, **34**, 369(1994).
6. C. H. Lee, J. S. Kim, M. Y. Suh, and W. Lee, *Analytica Chimica Acta*, **339**, 303(1997).
7. J. M. Suh, M. K. Kim, J. H. Lim, C. H. Lee, and W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **8**, 397(1995).
8. R. Saxena and A. K. Singh, *Analyst*, **120**, 403(1995).
9. S. Blain and P. Appriou, *Analyst*, **116**, 815(1991).
10. M. Sperling, X. Yint, and B. Welz, *Analyst*, **117**, 629(1992).
11. R. Saxena and A. K. Singh, *Analyst*, **120**, 403(1995).
12. S. Blain and P. Tréguer, *Anal. Chim. Acta.*, **308**, 425 (1995).
13. S. Blain, P. Appriou, and H. Handel, *Anal. Chim. Acta.*, **272**, 91(1993).
14. A. Sugii and N. Ogawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 1349(1976).
15. J. P. Ghosh and H. R. Das, *Talanta*, **8**, 274(1981).
16. J. H. Lim, M. K. Kim, C. H. Lee, and W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**(3), 279(1996).
17. C. H. Lee, M. K. Kim, C. H. Lee, and W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**(3), 279(1996).
18. J. H. Lim, K. M. Kim, H. S. An, K. C. Chung, C. H. Lee, and W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**(4), 364(1996).
19. J. Vacha and L. Sommer, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **58**, 1813(1993).
20. L. Svoboda, P. Jandera and J. Churacek, *Collet. Czech. Chem. Commun.*, **56**, 317(1991).
21. H. R. Hovind, *Analyst*, **100**, 769(1975).
22. M. Hniliokova and L. Sommer, *Talanta*, **16**, 83 (1969).