

XAD-16-Chromotropic Acid 킬레이트 수지에 의한 몇 가지 금속이온의 선택적 분리 및 농축에 관한 연구

이 원* · 이창열 · 김미경 · 김인환*

경희대학교 기초과학연구소, 이과대학 화학과

*대구대학교 사범대학 화학교육과

(2004. 1. 15 접수, 2004. 3. 11 승인)

Studies on the Selective Separation and Preconcentration of Cr(VI) Ion by XAD-16-Chromotropic Acid Chelating Resin

Won Lee*, Chang-Youl Lee, Mi-Kyoung Kim and In-Whan Kim*

Research Institute for Basic Sciences and Department of Chemistry, Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea

*Department of Chemistry Education, Daegu University, Kyungsan, 712-714, Korea

(Received Jan. 15, 2004, Accepted Mar. 11, 2004)

요 약 : Amberite XAD-16 다공성 수지에 4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid (chromotropic acid, CTA)를 화학적으로 결합시켜 XAD-16-CTA형 새로운 킬레이트 수지를 합성하고, 적외선분광법과 원소분석법으로 확인하였다. 이 킬레이트 수지에 대한 금속마감 산업과 관련 있는 9개 금속이온을 포함하는 Cr(III) 및 Cr(VI) 이온들의 흡착 및 탈착 특성을 배치법과 용리법으로 조사하였다. XAD-16-CTA 킬레이트수지는 1~5 M의 HCl, HNO₃ 및 NaOH 등의 산과 염기 용액에서 매우 안정하였다. pH 2에서 Cr(VI) 이온과 Cr(III) 이온이 공존하는 혼합용액으로부터 Cr(VI) 이온만을 선택적으로 분리할 수 있음을 확인하였으며, Cr(VI)의 최대 흡착용량은 1.2 mmol/g 이었다. 또한 Cr(VI) 이온의 흡착에 미치는 공존 음이온의 영향을 검토한 결과 음이온인 F⁻, SO₄²⁻, CN⁻, CH₃COO⁻, NO₃⁻ 이온은 흡착율을 감소시켰으며, PO₄³⁻와 Cl⁻는 흡착에 큰 영향을 미치지 않았다. pH 2에서 킬레이트 수지에 의한 돌파점용량과 총괄용량으로부터 얻은 금속이온의 용리순서는 Cr(VI) > Sn(II) > Fe(III) > Cu(II) > Cd(II) ≈ Pb(II) ≈ Cr(III) ≈ Mn(II) ≈ Ni(II) ≈ Al(III)이었다. 한편 HNO₃, HCl 및 H₂SO₄ 등의 탈착제에 의한 Cr(VI) 이온의 탈착특성을 조사한 결과 3 M HCl에서 높은 탈착효율을 나타내었다. 결과적으로, XAD-16-CTA 킬레이트 수지는 여러 가지 금속이온이 혼합된 금속마감산업 인공폐액 중 Cr(VI) 이온의 선택적 분리, 농축 및 회수에 매우 유용함을 알 수 있었다.

Abstract : A new polystyrene-divinylbenzene chelating resin containing 4,5-dihydroxy-naphthalene-2,7-disulfonic acid (chromotropic acid : CTA) as functional group has been synthesized and characterized. The sorption and desorption properties of this chelating resin for Cr(III) ion and Cr(VI) ion including nine metal

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-961-0242 Fax : (0)2-968-6584

E-mail : wonlee@khu.ac.kr

bloodstain. As a results, FOB test kit could be effectively applied to identification of human blood at chelating resin was stable in acidic and alkaline solution. The Cr(VI) ion is selectively separated from Cr(III) ion at pH 2 and the maximum sorption capacity of Cr(VI) ion is 1.2 mmol/g. In the presence of anions such as F⁻, SO₄²⁻, CN⁻, CH₃COO⁻ and NO₃⁻, the sorption of Cr(VI) ion was reduced but anions such as PO₄³⁻ and Cl⁻ revealed no interference effect. The elution order of metal ions obtained from breakthrough capacity and overall capacity at pH 2 was Cr(VI) > Sn(II) > Fe(III) > Cu(II) > Cd(II) ≈ Pb(II) ≈ Cr(III) ≈ Mn(II) ≈ Ni(II) ≈ Al(III). Desorption characteristics for Cr(VI) ion was investigated with desorption agents such as HNO₃, HCl, and H₂SO₄. It was found that the ion showed high desorption efficiency with 3 M HCl. As the result, the chelating resin, XAD-16-CTA was successfully applied to separation and preconcentration of Cr(VI) ion from several metal ions in metal finishing works.

Key words : Polystyrene-divinylbenzene, Chelating resin, Chromotropic acid, Sorption, Desorption

1. 서 론

오늘날 급격한 과학기술과 산업발전으로 수반되는 여러 가지 화학약품의 사용으로 인하여 다량으로 발생하는 산업폐기물 및 공장폐수는 대기, 토양뿐만 아니라 수자원을 크게 오염시키고 있다.

일반적으로 크롬은 금속소재 및 강관의 표면처리를 위한 금속마감산업, 자동차 관련산업, 섬유산업, 가죽가공 산업, 목재산업, 안료산업 등 각종 산업체에서 광범위하게 사용되고 있으며 각종 산업 및 공업현장에서 다양한 농도로 배출되고 있다. 이들 폐수 내에 존재하는 크롬의 화학종들은 HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻로 존재하는 Cr(VI)와 Cr(III)이며, 특히 Cr(VI)의 경우는 화학적으로 활성이 크고 황산이온과 같은 경로에 따라 세포막을 통과한다. 세포 속으로 들어온 Cr(VI)는 Cr(III)로 환원이 되고 생화학적 반응을 통하여 식물, 동물에 강한 위해성을 나타내므로 자연생태계에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또한 크롬안료 작업장에서 크롬분진에 폭로된 사람들의 폐암 발생률이 현저하게 많은 사례도 보고 되었다.¹⁻³⁾ Cr(VI) 이온^{4,6)}은 높은 활성으로 인하여 생체 내에서 아주 빠르게 작용하여 발암성이 있는 동시에 유전학적으로 인체에 치명적인 해를 입히는 것으로 보고 되고 있다. 이와 같은 치명적인 위해성^{1-3,7)} 때문에 이를 평가하기 위한 자료를 얻기 위하여 신속하고 정확한 Cr(VI)의 분석방법⁸⁻¹³⁾과 여러 종류의 흡착제를 이용하여 Cr(VI) 및 Cr(III) 이온의 분리를 시도한 연구가 보고 되고 있다.^{14,21)} 현재까지의 크롬의 분석에 대한 연구는 대부분 Cr(VI)의 위해성 때문에 Cr(VI)만을

선택적으로 측정하고자 하는 연구가 진행되고 있다고 할 수 있다. 그리고 이들 연구는 대부분 검출한계를 낮추려는 시도, Cr(VI) 추출 시 용매 및 실험환경으로 인한 크롬의 화학종들 사이의 산화환원의 방지에 대한 연구, 그리고 Cr(III)와 Cr(VI)를 동시에 검출하기 위한 연구 등이다. 그러나 이러한 연구들은 전처리 과정이 복잡할 뿐만 아니라 시료의 채취, 저장 및 여러 가지 방해요인 등으로 인하여 많은 어려움이 따르므로 크롬이 존재하는 대부분의 환경시료 및 산업폐액에 있어서 Cr(VI)를 측정하기 위한 만족할만한 방법은 제시되지 않고 있는 실정이다.

현재 Cr(VI)의 분석에 주로 사용되는 분석법은 산화환원 적정법, 자외/가시광선 분광광도법, 원자흡수분광법 및 이온 크로마토그래피법이 있다.²²⁻²⁵⁾ 그러나 이러한 분석방법들은 시료 중에 여러 가지 다른 크롬이온종이 공존할 경우 특정 산화상태의 크롬을 개별적으로 정량하기 위한 분리 및 산화, 환원과정이 필요하다. 아울러 여러 금속이온이 공존하고 넓은 범위의 농도로 존재하는 환경시료에 있어서는 한층 더 복잡한 전처리 과정을 거쳐야 한다. 특히 Cr(VI) 및 Cr(III)가 혼합된 용액 중에 이들을 분리 및 정량하는 것은 많은 어려움이 따르고 있다. 그러므로 여러 가지 금속이온과 공존하고 있는 환경시료 중에서 Cr(VI)를 시료 매트릭스로부터 선택적이며 정량적으로 분리 회수하고 동시에 Cr(VI) 및 Cr(III)가 혼합된 시료 중에서 이들을 분리하고 동시에 정량할 수 있는 방법의 개발이 요구된다.

수용액상에서 존재하는 Cr(VI)의 비색법 분석에 이용하고 있는 안정한 킬레이트 시약으로 알려져 있는

chromotropic acid를²⁶⁾ 다공성 폴리머인 polystyrene-divinylbenzene의 매트릭스에 화학적으로 결합시킨 킬레이트 수지를 이용하면 환경적으로 매우 위험한 물질인 Cr(VI) 이온과 같은 특정 금속이온을 흡착시켜 선택적으로 분리 농축시킬 수 있을 것으로 생각된다. 한편 크롬은 독특한 산화 환원적 성질로 인하여 조건에 따라 다양한 종류로 존재하는 전이금속으로서 수용액에서는 그 조건에 따라 Cr(III) 및 Cr(VI)의 두 가지 화학종으로 존재한다.

이를 위하여 본 연구에서는 먼저 polystyrene-divinylbenzene 다공성 수지에 chromotropic acid를 디아조 짝지움 반응으로 결합시킨 XAD-16-CTA형 수지를 합성하고 그 구조와 수율을 조사하였다. 다음 배치법으로 XAD-16-CTA 킬레이트 수지의 안정성 및 흡착될 때의 흡착시간, pH 및 수지의 양과 같은 최적흡착조건과 아울러 Cr(VI) 이온의 흡착에 미치는 공존하는 금속이온 및 음이온의 영향 등을 조사하여 금속이온들에 대한 선택적 흡착특성을 검토하였다.

다음 용리법으로 각 금속이온의 돌파점 (breakthrough) 곡선을 작성하고 그 결과로부터 돌파점 부피, 돌파점 용량 및 총괄 용량을 각각 구하였다. 그리고 흡착된 금속이온의 탈착특성을 조사하기 위해 탈착제의 종류와 농도의 영향 등을 고찰하였다. 그 결과 본 연구에서 합성한 킬레이트수지는 Cr(VI) 이온에 대하여 특성적인 흡착거동을 나타내므로 금속마감산업 및 공업현장에서 배출될 수 있는 Cr(VI) 이온을 여러 금속이온이 함유된 폐액으로부터 분리 및 회수 할 수 있었을 뿐만 아니라 Cr(III)가 혼합된 시료에서 Cr(VI) 및 Cr(III)를 동시분리 분석 할 수 있는 가능성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 측정기기 및 실험기구

본 연구에서 합성된 XAD-16-CTA 킬레이트수지 및 합성 중간체의 작용기 확인은 Bruker사의 IFS 28, FT-IR spectrometer를 사용하였으며, EST사의 Eager 100 Elemental analyzer로 원소 분석을 하였다. 금속의 정량에 사용한 기기는 Thermo-Jerral Ash사의 inductively coupled plasma spectrometer와 UV/Visible spectrometer이었다. 배치법에 의한 흡착실험은 IKS사의 model HS 501, shaker를 사용하였으며, 용리법에 의한 금속이온의 분리를 위하여 WATSON MARLOW사제 101F 연동 펌

프로 GILSON사제 FC 203B fraction collector를 이용하였고, 모든 용액의 pH 측정은 ORION사 Model 920A pH meter로 하였다. 본 연구에 사용한 컬럼은 잠금장치가 부착되고 바닥에 거름종이가 깔린 유리컬럼 (100 mm × 5 mm)이다. 모든 실험에서 사용한 물은 Millipore사의 Milli-Q/RO reagent water purification system을 통과시켜 정제하였다. 실험에 사용한 모든 용기는 Nalgene사의 폴리에틸렌 재질의 용기를 묽은 HNO₃ 용액에 수일간 담근 후 증류수로 씻어서 건조시킨 후 사용하였다.

2.2. 수지 및 시약

킬레이트 수지의 합성에 사용한 Aldrich사의 amberlite XAD-16 수지 (wet density: 1.02 g/mL, surface area : 800 m²/g, ava. pore diameter 100 Å)는 막자사발을 이용하여 분쇄한 후 거름망을 이용하여 100~200 메쉬 크기로 분별 채취하였다. 이것을 일주일간 H₂O/ MeOH(70/30 v/v), 2 M NaOH/MeOH(50/50 v/v), H₂O/MeOH(50/50 v/v), 2 M HCl/MeOH (50/50 v/v), H₂O/MeOH(50/50 v/v), THF/MeOH(50/50 v/v), Acetone, EtOH 및 MeOH의 순서로 씻어 수지 내에 남아있는 유기물 및 불순물을 제거한 후 60 °C에서 진공 건조하여 사용하였다.

킬레이트 시약은 Sigma사의 4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid(chromotropic acid)이며, Cr(VI)이온의 표준용액은 K₂CrO₄을 질산용액에 녹여 제조하였다. 그 밖의 모든 시약은 특급 및 일급시약을 사용하였다. 모든 실험에는 1차 증류수를 Millipore사의 Milli-Q/RO reagent water purification system을 통과시킨 3차 증류수를 사용하였다.

2.3. XAD-16-CTA 킬레이트 수지의 합성

XAD-16-CTA 킬레이트 수지는 Davis²⁴⁾, Griesbach²⁵⁾, Lee 등²⁷⁾의 방법을 이용하여 단계적으로 합성하였으며, 각 단계에서 얻어진 중간체 및 최종생성물인 킬레이트 수지를 적외선 분광법과 원소분석방법으로 확인하였다. 그리고 XAD-16-NH₂ 중간체에 결합된 -NH₂ 작용기의 함량은 Ficken과 lane의 방법에 따라 정량하였다.²¹⁾

2.4. XAD-16-CTA 킬레이트수지의 화학적 안정성 조사

XAD-16-CTA 킬레이트수지의 화학적 안정도를 조사하기 위하여 0.1~5.0 M 농도범위의 HCl, HNO₃와

NaOH 각각 5개의 용액 100 mL에 XAD-16-CTA 킬레이트수지를 100 mg씩 넣고 가끔씩 흔들어 주면서 14일간 방치한 후 거른 다음, 증류수로 중성이 될 때까지 씻어 주었다. 이를 60 °C에서 충분히 진공 건조시킨 후, 킬레이트수지 50 mg씩을 정확히 달아 0.01 M HAc-NH₄Ac 완충용액 (pH 5)에 10 ppm Cu(II) 이온을 함유한 용액 50 mL가 들어 있는 폴리에틸렌 용기에 넣고 진탕시킨 다음, 용액 중에 남아 있는 Cu(II) 이온의 농도를 ICP-AES법으로 측정하여 흡착능 변화를 비교하였다.

2.5. 금속이온의 정량

본 연구에서는 Cr(VI)와 Cr(III)를 포함하는 10종의 금속이온의 정량에 있어서 ICP-AES법과 자외/가시선흡수분광법을 사용하였으며 ICP-AES법으로 총 크롬 이온의 양을, 그리고 자외/가시선흡수분광법을 이용하여 Cr(VI)를 정량하였다. 이때 가시선 분석파장은 Cr(VI)의 경우 350.4 nm, Cr(III)는 438 nm 이었으며 두 크롬 이온종이 같이 존재하는 수용액에서 Cr(VI)의 농도를 결정할 때 Cr(III) 이온의 흡광도에 대한 영향을 조사한 결과 10 ~ 50 ppm의 동일한 농도의 조건에서 흡광도의 차이는 500 ~ 1500배 정도로 Cr(VI)가 크게 나타났으며 이러한 결과 Cr(VI)의 농도를 결정하는데 있어 Cr(III)이온의 영향은 무시할 수 있는 정도이었다. 크롬을 포함한 실험된 금속이온에 대한 ISP-AES법에서의 측정조건은 Table 1과 같다.

2.6. 뱃치법에 의한 금속이온의 흡착특성

먼저, 킬레이트수지에 Cr(VI) 및 Cr(III) 이온 흡착 시 pH의 영향을 검토하기 위하여 pH 0.5~6.0의 범위로 조절된 50 ppm의 Cr(VI) 및 Cr(III) 이온 용액을 각각 50 mL씩 가하고 24시간 동안 진탕시켜 용액 속에 남아 있는 금속이온의 농도를 ICP-AES법과 자외/가시선흡수분광법으로 각각 측정하여 킬레이트수지에 흡착된 금속이온의 흡착능을 조사하였다.

금속이온의 킬레이트수지와 흡착평형에 도달하는 시간을 조사하기 위하여 진탕시간을 0~24시간으로 변화시켜가며 진탕시간에 따른 Cr(VI)이온의 흡착량을 조사하였다.

또한 Cr(III) 및 Cr(VI) 이온의 최대흡착량을 구하기 위하여 최적 흡착능을 나타낸 pH 5.0과 2.0에서 5~1000 ppm으로 단계적으로 농도를 증가시켜가며 최대 흡착용량을 조사하였다.

Table 1. Analytical conditions of ICP-AES and wavelengths for the determination of metal ions

Description	Condition
RF power (W)	1150
Flow rate of argon gas	
Coolant gas (L/min)	14
Auxiliary gas (L/min)	0.5
Carrier gas (L/min)	0.5
Pump rate (rpm)	130
Purge time (sec)	90
Wavelength (nm)	
Chromium	205.552
Copper	224.700
Zinc	206.200
Lead	220.353
Manganese	259.373
Nickel	221.647
Iron	239.562
Aluminium	308.215
Tin	189.989

음이온이 공존해 있는 용액에서 이들 이온들의 Cr(VI)의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해서 PO₄³⁻, F⁻, CN⁻, CH₃COOH, NO₃⁻, 및 Cl⁻ 등의 음이온을 각각 일정량씩 가하고 앞서와 같은 방법으로 Cr(VI)이온의 흡착에 미치는 공존 이온의 영향을 검토하였다.

그리고 수지에 대한 금속이온의 흡착 특성에 미치는 또 다른 중요한 요인인 용액의 이온 감소에 대한 영향을 조사하기 위하여 KCl-HCl 용액의 농도를 0.01~100 mM 까지 변화시키면서 Cr(VI) 이온에 대한 흡착율의 변화를 조사하였다.

2.7. 용리법에 의한 금속이온의 흡착특성

XAD-16-CTA 킬레이트수지 100 mg을 0.03 M KCl-HCl 용액에 넣고 잘 섞은 후 5~6시간 동안 방치한 다음 진공상태에서 수지내부의 공기를 제거하였다. 이를 컬럼에 넣고 같은 0.03 M KCl-HCl 용액 30 mL를 흘려 주면서 흐름속도를 조절하였다. 다음 0.03 M KCl-HCl 용액에 혼합된 금속이온 용액을 0.28 mL/min의 흐름 속도로 용리시키면서 5.0 mL씩 받아 금속이온의 농도를 ICP-AES법 및 자외/가시선 흡수분광법으로 측정하여 금속이온이 최초로 용출되기 시작하는 돌파점 (breakthrough capacity, BC) 및 총괄용량 (overall capacity, OC)을 구하였다.

2.8. XAD-16-CTA 킬레이트수지에 대한 금속 이온의 탈착특성

금속이온의 탈착조건을 조사하기 위하여 Cr(VI) 이온을 포함한 10종의 금속이온을 컬럼에 용리시켜 흡착시킨 후 금속이온별 흡착량을 구하였다. 전처리액인 0.03 M KCl-HCl 용액 (pH 2.0) 10 mL 및 증류수 10 mL로 컬럼을 씻어준 다음, HNO₃ 등 몇 가지 탈착용액의 농도를 변화시키면서 0.28 mL/min의 속도로 용리하고 용출액을 5 mL씩 받아 금속이온들의 농도를 ICP-AES법 및 자외/가시선흡수분광법으로 측정하여 탈착곡선을 측정하였다.

2.9. 금속마감산업 합성폐수 중 Cr(VI) 이온의 농축 및 회수

XAD-16-CTA 킬레이트수지를 0.03 M KCl-HCl 용액 (pH 2.0)에 넣고 잘 섞은 후 5 ~ 6시간 방치한 다음, 진공상태에서 수지 내부의 공기를 제거하였다. 이를 컬럼에 충전시킨 후 역시 같은 pH의 0.03 M KCl-HCl 용액 30 mL를 흘려주면서 흐름속도를 조절한 다음, 미리 조절한 pH 2.0의 인공 금속마감산업 관련 금속 이온용액 1000 mL를 연동펌프로 용리시켰다. 다음 전처리액인 0.03 M KCl-HCl 용액 5 mL와 증류수 5 mL로 컬럼을 씻어준 후, 3 M HNO₃로 탈착을 하여 Cr(VI) 이온의 농축계수 및 회수율을 조사하였다. 한편 본 연구에서 사용한 금속마감산업 폐수시료는 미환경보호국에서 조사한 물질 목록을 참고로 하여 Cr(VI), Sn(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), 및 Al

(III)을 일정량씩 혼합시켜 각각 10 ppm이 되도록 조제하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XAD-16-CTA 킬레이트수지의 구조 및 작용기의 함량분석

본 연구에서 합성한 중간체와 XAD-16-CTA 킬레이트수지의 구조는 적외선 분광법으로 조사하였으며 XAD-16 수지매트릭스와 CTA의 특성스펙트럼과 함께 Table 2에 수록하였다. 먼저 XAD-16-NO₂의 적외선 특성 스펙트럼을 보면 1526 cm⁻¹와 1350 cm⁻¹에서 -NO₂의 비대칭 신축진동 및 대칭 신축진동 흡수띠를 확인할 수 있었다. 그리고 XAD-16-NH₂의 적외선 스펙트럼으로부터는 -NO₂에 의한 흡수띠의 세기가 크게 감소한 반면 1623 cm⁻¹에서 -NH₂의 굽힘 진동에 의한 강한 흡수띠가 나타나는 결과로 미루어 보아 -NO₂기가 NH₂로 환원되었음을 확인할 수 있었다. 또한 최종 생성물인 XAD-16-CTA 킬레이트 수지의 적외선 스펙트럼을 보면 -NH₂에 의한 흡수띠의 세기가 감소하였을 뿐 아니라, 킬레이트 시약인 CTA의 특성 스펙트럼인 S=O와 S-O의 흡수띠가 1043 cm⁻¹와 643 cm⁻¹에서 각각 나타나고 XAD-16 수지매트릭스와 그 밖의 CTA의 특성 흡수띠가 함께 얻어졌다. 그 결과 XAD-16 수지에 킬레이트체인 CTA가 결합되었음을 확인할 수 있었다. 합성된 XAD-16-CTA 킬레이트 수지의 구조는 Fig. 1과 같다.

Table 2. Infrared absorption peaks of XAD-16 resin, intermediates, XAD-16-CTA chelating resin and CTA reagent

	Functional group (cm ⁻¹)					
	=C-H aromatic	C-H Aliphatic	N-H	N=O	S=O	S-O
XAD-16 resin	3000 - 3100 (br)	2850 - 2950 (m)	-	-	-	-
XAD-16-NO ₂	3000 - 3100 (br)	2850 - 2950 (m)	-	1526 (s) 1350 (s)	-	-
XAD-16-NH ₂	3000 - 3100 (br)	2850 - 2950 (m)	1623 (s)	-	-	-
XAD-16-CTA	3000 - 3100 (r)	2850 - 2950 (m)	-	-	1043 (s)	643 (br)
CTA reagent	3000 - 3100 (br)	2850 - 2950 (m)	-	-	1059 (s)	653 (br)

br: broad, m: midium, s: strong

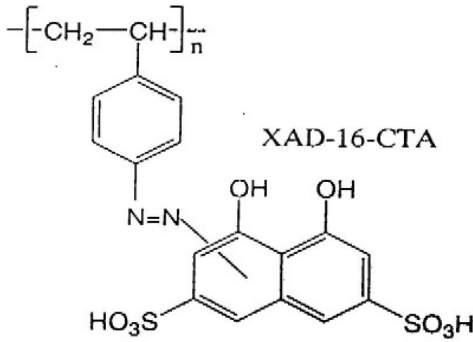


Fig. 1 Structure of XAD-16-CTA chelating resin.

한편 XAD-16-NH₂ 중간체와 XAD-16-CTA 수지에 결합되어 있는 -NO₂기와 CTA의 함량은 CHONS 원소분석법으로 정량하였으며, XAD-16-NH₂ 중간체에 결합된 -NH₂기의 함량은 Ficken과 lane의 nonaqueous titration method²¹⁾에 따라 0.1 M HClO₄ 표준용액으로 적정하여 구하였고 그 결과를 Table 3에 수록하였다.

Table 3. The contents of functional group on intermediates and chelating resin

Intermediates & Chelating resin	mmol of functional group/ g of resin	
	NH ₂ ^a	CTA ^b
XAD-16-NH ₂	3.25	-
XAD-15-CTA	-	0.875

a: 0.1M HClO₄ non-aqueous titration method

b: CHONS analysis

3.2. XAD-16-CTA 킬레이트 수지의 화학적 안정성

먼저 시료용액의 액성이 합성한 수지의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 XAD-16-CTA 킬레이트 수지 일정량을 1 ~ 5 M의 HCl 및 HNO₃ 용액과 NaOH 용액에 넣고 가끔씩 흔들어 주면서 2주일간 방치한 다음 이것을 거른 후, 킬레이트수지를 증류수로 중성이 될 때까지 씻어서 60 °C에서 건조하였다. 다음 배치법으로 Cu(II) 이온의 흡착량을 구하고 산, 염기가 수지의 안정성에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 NaOH, HCl과 HNO₃의 농도 1 ~ 5 M의 범위에서 흡착량의 변화를 일으키지

않고 거의 일정하게 유지되는 것으로 미루어 보아 합성된 XAD-16-CTA 킬레이트 수지는 산과 염기 용액에서 매우 안정함을 뿐만 아니라, 연속적으로 재사용할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

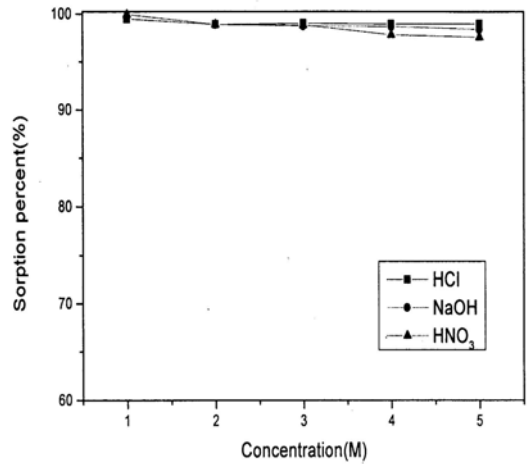


Fig. 2. Chemical stability of XAD-16-CTA chelating resin in acidic and basic solutions.

Conc of Cu(II) ion: 10 ppm/50 mL

XAD-16-CTA resin: 50 mg (100 ~ 200 mesh)

Matrix : pH 4.0, 0.01 M HAc-NH₄Ac buffer solution.

3.3. 배치법에 의한 금속이온의 흡착특성

3.3.1. pH 변화에 따른 흡착 특성

pH의 변화에 따른 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 대한 금속이온의 흡착능을 조사 비교하기 위하여 용액의 pH를 0.5 ~ 6.0으로 변화시키면서 각 금속이온 용액을 각각 24시간 동안 진탕시키고 거른 다음 수지에 흡착된 금속이온의 양을 ICP-AES법과 자외/가시선 흡수분광법으로 측정하여 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 Cr(III)의 경우, pH 5에서 최대 흡착을 보였으며 pH가 낮아질수록 급격하게 흡착량이 감소함을 알 수 있다. 그리고 Cr(VI)의 경우는 pH 2에서 최대흡착을 보였는데, 이 조건에서 Cr(III) 이온은 거의 흡착이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이 같은 결과로부터 Cr(VI)와 Cr(III) 이온이 공존하는 용액을 pH를 적당히 조절하면 Cr(VI)와 Cr(III)가 혼합된 용액으로부터 Cr(VI) 이온만을 선택적으로 분리할 수 있을 것으로 예상된다.

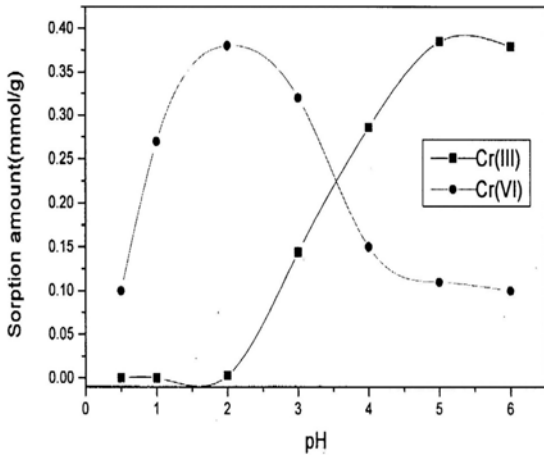


Fig. 3. Effect of pH on sorption of Cr(III) and Cr(VI) ion.
 Conc. of each metal ion : 50 ppm/50 mL
 XAD-16-CTA resin : 50 mg (100 ~ 200 mesh)
 Matrix : pH 2.0, 0.03 M KCl-HCl solution
 Shaking time : 24 hrs.

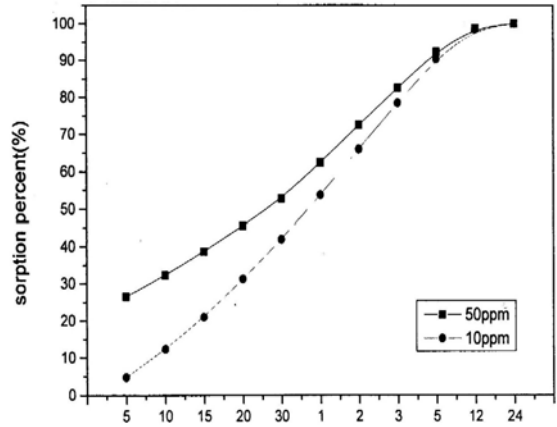


Fig. 4. Sorption equilibrium of XAD-16-CTA chelating resin for Cr(VI) ion.
 Conc. of Cr(VI) ion : 10 ppm, 50 ppm/mL
 XAD-16-CTA resin : 50 mg (100 ~ 200 mesh)
 Matrix : pH 2.0, 0.03 M KCl-HCl buffer solution.

3.3.2. Cr(VI) 이온의 흡착 평형 및 흡착속도

킬레이트 수지에 Cr(VI) 이온이 흡착될 때 평형에 도달하는 시간을 조사하기 위하여 킬레이트 수지를 50 mg씩 폴리에틸렌 병에 각각 넣고 10 ppm 및 50 ppm을 함유한 Cr(VI) 이온 용액 50 mL를 가한 후 진탕 시간별로 Cr(VI) 이온의 흡착량을 ICP-AES법으로 측정하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 금속이온이 킬레이트 수지에 흡착될 때 평형에 도달하는 시간은 약 1시간에 60%, 5시간 이후에는 약 90%의 흡착율을 나타내었으며 12시간 이후에 흡착율이 100%로 완전한 흡착평형을 이루었다. 그리고 금속이온의 농도가 높을 경우에는 초기에는 금속이온이 흡착되는 속도가 빠르지만 흡착평형을 이루어감에 따라 용액 중에 존재하는 금속이온의 감소로 인하여 흡착평형을 이루는데 소요되는 시간은 큰 차이가 없었다.

3.3.3. 흡착용량

합성된 킬레이트 수지의 최대흡착량을 알아보기 위하여, Cr(III) 및 Cr(VI) 이온의 농도를 10 ppm에서 1000 ppm까지 단계적으로 변화시키면서 흡착량을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 Cr(III) 및 Cr(VI) 이온은 농도가 증가할수록 흡착량이 증가하나 Cr(III)의 경우 200 ppm, Cr(VI)는 500 ppm 이

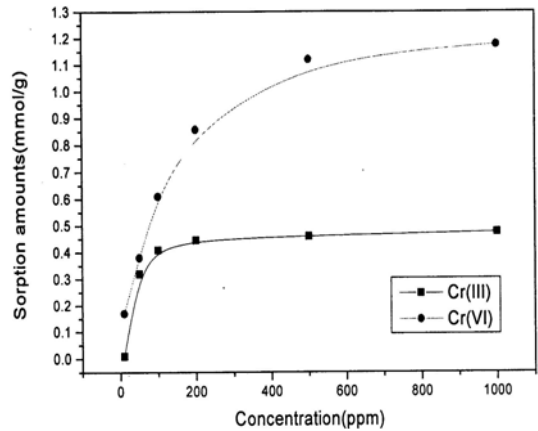


Fig. 5. Sorption capacity of Cr(III) and Cr(VI) ion for XAD-16-CTA chelating resin.
 XAD-16-CTA resin : 50 mg (100 ~ 200 mesh)
 Shaking time : 24 hrs
 Matrix : pH 2.0, 0.03 M KCl-HCl buffer solution : Cr(VI),
 Matrix : pH 5.0, 0.03 M KCl-HCl solution : Cr(VI).

상에서부터는 농도가 증가하더라도 더 이상 흡착되지 않는 결과를 나타내었다. XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 대한 Cr(III) 이온의 최대 흡착량은 0.38 mmol/g이며, Cr(VI) 이온의 경우는 1.20 mmol/g으로, 수용액 중에서

CTA와 비교적 안정한 킬레이트를 형성하는 Cr(VI) 이온이 Cr(III) 이온보다 약 3배 이상 흡착됨을 알 수 있었다.

3.3.4. 흡착에 미치는 음이온의 영향

본 연구의 대상 시료인 금속마감산업관련 폐수 중에는 PO₄³⁻, F, CN⁻, CH₃COO⁻, NO₃⁻, 및 Cl⁻ 등과 같은 여러 가지 음이온이 공존하고 있다. 따라서 이러한 음이온들이 공존할 경우 킬레이트 수지와 Cr(VI)와의 착물 형성에 미치는 영향을 조사할 필요가 있다.

각각의 음이온들의 농도를 1 ~ 100 mM의 범위로 증가시키면서 킬레이트 수지에 대한 Cr(VI) 이온의 흡착률 변화를 조사하여 Fig. 6 및 7에 나타내었다.

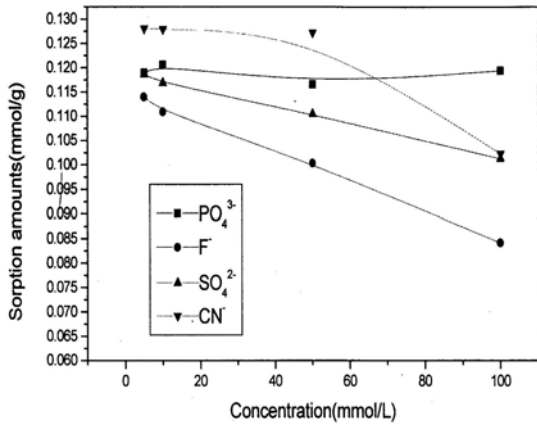


Fig. 6. Effect of anion on sorption of Cr(VI) ion.
 Conc. of Cr(VI) ion : 10 ppm/50 mL
 XAD-16-CTA resin : 50 mg (100 ~ 200 mesh)
 Shaking time : 24 hrs.

그 결과 Cl⁻과 PO₄³⁻ 이온은 각각 60 mM과 100 mM 까지 농도를 증가시켜도 흡착에 거의 영향을 미치지 않았다. 그러나 나머지 F⁻, SO₄²⁻, CN⁻, CH₃COO⁻, NO₃⁻에 대해서는 50 mM 이상에서는 대부분 흡착능을 감소시키는 것을 알 수 있었다. 특히 F⁻ 및 NO₃⁻에 대해서는 100 mM에서 초기 흡착량의 50% 정도만이 흡착되는 것으로 나타났다.

3.4. 용리법에 의한 금속이온의 흡착특성

본 연구에서는 Cr(III)와 Cr(VI)의 선택적 분리경향을 보기 위하여 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 pH 2.0으로

조절한 10 ppm의 Cr(III) 및 Cr(VI)이온을 각각 함유하는 혼합용액 및 Cr(VI)이온과 다른 9종의 금속이온을 포함하는 용액을 각각 주입시켜 작성한 돌파점 곡선을 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다.

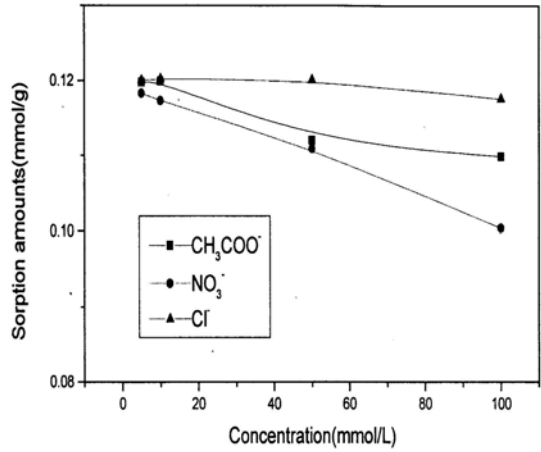


Fig. 7. Effect of anion on sorption of Cr(VI) ion.
 Conc. of Cr(VI) ion : 10 ppm/50 mL
 XAD-16-CTA resin : 50 mg (100 ~ 200 mesh)
 Shaking time : 24 hrs.

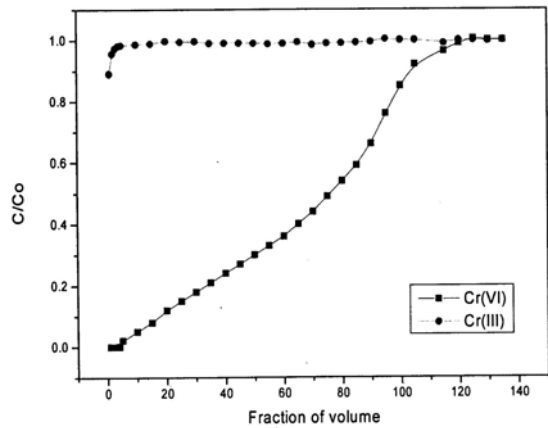


Fig. 8. Breakthrough curves of Cr(III) and Cr(VI) metal ions.
 Conc. of each metal ion : 5 ppm
 XAD-16-CTA resin : 100 mg (100 ~ 200 mesh)
 Fraction volume : 5 mL/fraction
 Matrix : pH 2.0, 0.03 M KCl-HCl solution
 Flow rate : 0.28 mL/min.

그리고 이 결과로부터 금속이온의 돌파점 용량과 최대 흡착 용량인 총괄 용량을 구하여 그 값을 Table 4에 수록하였다. 여기서 금속이온이 최초로 용출되는 점, 즉 돌파점은 용출액과 시료용액 중의 금속이온 농도의 비 (C/C₀)가 0.01이 되는 점으로 정하였다.

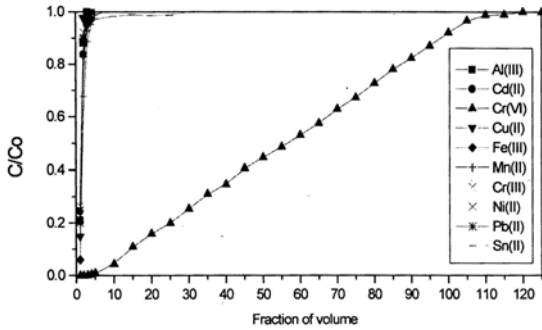


Fig. 9. Breakthrough curves of various metal ions.
 Conc. of each metal ion : 5 ppm
 XAD-16-CTA resin : 100 mg (100 ~ 200 mesh)
 Fraction volume : 5 mL/fraction
 Matrix : pH 2.0, 0.03 M KCl-HCl solution
 Flow rate : 0.28 mL/min

Table 4. Breakthrough capacity and overall capacity of metal ions on XAD-16-CTA chelating resin

Metal ions	Breakthrough capacity (mmol/g resin)	Overall capacity (mmol/g resin)
Cr(VI)	0.048	0.384
Sn(IV)	1.25×10^{-4}	0.007
Fe(III)	0.36×10^{-4}	0.0023
Cu(II)	$< 0.1 \times 10^{-4}$	< 0.001
Cd(II), Pb(II), Cr(III)	$< 0.1 \times 10^{-5}$	< 0.0001
Mn(II), Ni(II), Al(III)		

그 결과 Cr(VI)를 제외한 나머지 금속이온들의 돌파점 용량은 상대적으로 매우 작은 결과를 보였다. 그 중 Sn(II)의 경우 1.25×10^{-4} mmol/g, Fe(III)와 Cu(II)는 각각 1.3×10^{-5} mmol/g과 0.87×10^{-6} mmol/g이었다. 나머지 이온들은 거의 흡착을 일으키지 않아 측정할 수가 없었다. 총괄용량은 Cr(VI)이온은 0.384 mmol/g, Sn(II)는

0.007 mmol/g이었으며 나머지 금속이온들은 거의 흡착을 일으키지 않았다. 따라서 이들은 아주 낮은 총괄용량 값을 나타냄으로써 이들은 수지에 잘 흡착되지 않고 Cr(VI)보다 상대적으로 빨리 용출되는 결과를 얻었다. 이상과 같이 XAD-16-CTA 형 킬레이트 수지에 대한 각 금속이온의 총괄용량의 크기 순서는 다음과 같이 나타났다.

Cr(VI) ≫ Sn(II) ≫ Fe(III) ≫ Cu(II) ≫ Cd(II) ≈ Pb(II) ≈ Cr(III) ≈ Mn(II) ≈ Ni(II) ≈ Al(III).

이와 같은 총괄용량의 크기 순서는 각 금속 착물의 안정도 상수 값뿐만 아니라 pH 등과 같은 여러 가지 흡착조건에 의해서 영향을 받기 때문에 어느 한 가지 인자로서 설명하기는 곤란하다. 그러나 비록 안정도 상수 값을 측정할 조건과 본 연구에서의 흡착 조건이 서로 다르다고 하더라도 총괄용량의 크기는 금속 착물의 안정도 상수 값의 크기와 상관관계가 있을 것으로 예상할 수 있다. 실제로 몇 가지 금속 CTA 착물의 안정도 상수값(log β₂)^{28,29}의 크기를 보면 Cu(II) (log β₂=13.92) > Cr(VI) (log β₂=8.21) > Fe(II) (log β₂=3.31) 순으로서 약간의 예외를 보이고 있는데 이는 pH에 의한 영향을 받기 때문으로 생각된다. 그러나 본 연구에서 구한 총괄용량의 크기 순서와는 대체적으로 일치하는 경향을 보여주고 있다. Table 4에 나타난 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 대한 Cr(III)와 Cr(VI)의 돌파점 용량을 보면, Cr(VI)은 0.048 mmol/g이고, Cr(III)는 0.0001 mmol/g 이하로 상대적으로 매우 큰 값의 차이를 보여 주고 있으며, 이는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH 2에서 Cr(III) 및 Cr(VI)의 선택적 분리가 가능함을 확인시켜주고 있다. 이와 같이 돌파점 용량이 감소할수록 상대적으로 수지에 흡착되는 금속이온의 양이 작아진다는 것을 예상할 수 있다. 실제로 각 금속이온에 대한 총괄용량의 크기를 비교하여 보면 Cr(VI)은 0.384 mmol/g이었고, Cr(III) 이온은 거의 흡착을 일으키지 않았다. 따라서 이는 아주 낮은 총괄 용량 값을 나타냄으로써 수지에 잘 흡착되지 않고 Cr(VI) 보다 상대적으로 빨리 용출되는 결과를 얻었다.

3.5. 용리법에 의한 금속이온의 탈착특성

일반적으로 킬레이트 수지에 흡착된 금속이온을 탈착과 농축을 하기 위해서는 산성용액이나 금속이온과 안정한 착물을 형성하는 음이온을 함유하는 용액을 탈착제로 사용하면 특정이온 만이 탈착됨으로서 선택적으로 분리 농축시킬 수 있다. 따라서 탈착제의 종류 및

농도에 따르는 탈착율을 조사 비교하기 위하여 탈착제로서 1 ~ 3 M의 HNO₃, HCl, H₂SO₄ 용액을 사용하여 수지에 흡착시킨 Cr(III) 및 Cr(VI)이온을 탈착시켜 얻은 회수율을 Table 5에 수록하였다. 결과에서 보는 바와 같이 Cr(III)이온은 산의 종류에 무관하며 2 M 이상의 산성용액에서 완전히 탈착되었다. 그러나 Cr(VI)이온의 경우는 HNO₃, H₂SO₄ 용액에서 비슷한 탈착 경향을 나타내고 농도가 3 M로 증가하였을 때 95 ~ 100%의 탈착율을 보였다. 따라서, 본 연구에서는 상대적으로 탈착 효율이 높은 3 M HCl을 탈착제로 선택하였다.

3.6. 금속마감산업 인공폐액 중 Cr(VI)의 선택적 분리 및 회수

앞에서 조사한 배치법과 용리법으로 얻은 결과를 토대로 Cr(VI)를 비롯한 10종의 금속이온을 포함하고 있는 금속마감 산업에서 배출되고 있는 폐수와 비슷한 조성으로 만든 인공 폐액으로부터 Cr(VI) 이온의 선택적 분리 및 회수에 적용할 수 있는 가능성을 검토하기 위해서 킬레이트 수지에 인공폐액 중에 함유된 금속이온들을 흡착시킨 다음 분리를 시도하였다. 즉, Cr(VI)를 포함하는 금속이온 10종을 각각 10 ppm이 함유되도록 만든 인공시료 1000 mL를 용리법을 통하여 수지에 흡착시킨 후 3 M HCl 20 mL로 흘려주며 탈착시킨 결과, Fig. 10에서 보는 바와 같이 2 fraction부터 4 fraction까지 순수한 Cr(VI)만을 선택적으로 분리 농축할 수 있음

을 알았다. 뿐만 아니라 흡착된 금속이온을 20 mL의 탈착용액으로 탈착시켰기 때문에 원래 시료용액 (1000 mL) 중에 있는 Cr(VI) 이온의 농도를 50배 정도 농축시킬 수 있는 효과를 얻었다. 따라서 본 연구에서 합성한 킬레이트 수지를 이용하면 실제 폐액 속에 함유된 미량의 Cr(VI) 이온을 효과적으로 분리 회수할 수 있을 뿐만 아니라 농축에도 유용함을 알 수 있었다.

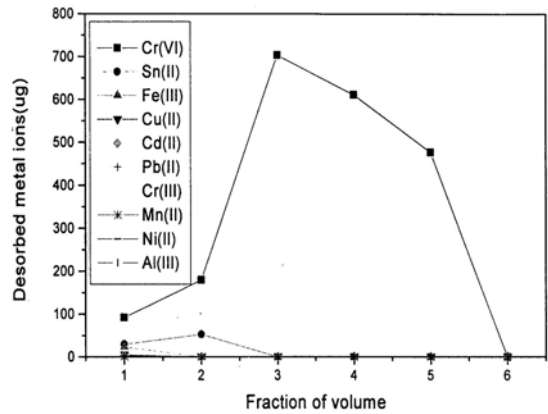


Fig. 10. Recovery of metal ions from artificial waste water solutions.
 XAD-16-CTA: 100 mg (100 ~ 200 mesh)
 Flow rate: 0.28 mL/min
 Fration volume : 4 mL/fraction.

Table 5. Desorption characteristics of Cr(VI) ion on various acid solution

Metal ion	Recovery (%)								
	HNO ₃			H ₂ SO ₄			HCl		
	1 M	2 M	3 M	1 M	2 M	3 M	1 M	2 M	3 M
Cr(VI)	70	85	96	65	80	95	73	86	100
Sn(II)	68	89	100	75	87	100	85	90	100
Fe(III)	92	100	100	90	100	100	75	95	100
Cu(II)	79	98	100	75	95	100	68	90	100
Cd(II)	96	100	100	92	100	100	90	100	100
Pb(II)	82	95	100	80	100	100	80	90	100
Cr(III)	91	100	100	86	100	100	90	100	100

*Conc. of metal ion: each 5 ppm
 *Sorption flow rate: 0.28 mL/min.
 *Desorption agent volume: each 10 mL
 *Desorption flow rate: 0.28 mL/min.
 *Resin weight: 100 mg

4. 결 론

본 연구에서는 미량 금속이온을 선택적으로 분리, 농축 및 회수하기 위하여 amberlite XAD-16 다공성 수지에 4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid(chromotropic acid)를 화학적으로 결합시켜 XAD-16-CTA형 킬레이트 수지를 합성하였다. 합성한 XAD-16-CTA 킬레이트 수지를 안정성 및 금속이온의 흡착속도, pH에 따른 흡착율 및 최대 흡착용량 및 음이온에 대한 영향 등의 흡착특성을 배치법으로 조사하였으며, 용리법으로 XAD-16-CTA 킬레이트 수지를 이용하여 탈착 특성을 조사하였다. 금속 마감산업 시설에서 발생될 수 있는 인공폐액으로부터 Cr(VI) 이온의 선택적 분리, 농축 및 회수를 시도해 본 결과는 다음과 같다.

1. Polystyrene-divinylbenzene(amberlite XAD-16) 다공성 수지 매트릭스와 킬레이트 시약인 4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid(chromotropic acid)의 아조 짝지움 반응으로 XAD-16-CTA 킬레이트 수지를 합성하고, 적외선분광법과 원소 분석법으로 합성여부를 확인하였다. 킬레이트 수지에서 킬레이트 작용기의 합성율은 0.875 mmol/g이었다.
2. XAD-16-CTA형 킬레이트 수지는 1 ~ 5 M의 HNO₃, HCl 및 NaOH 등의 산과 염기 용액에서 비교적 안정하였으며 Cu(II) 이온을 10회 이상 반복적으로 흡착 및 탈착시켜 흡착량을 비교해본 결과 연속적으로 재사용이 가능한 안정한 내구성을 가진다는 것을 확인하였다.
3. 배치법으로 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 대한 금속이온의 몇 가지 최적흡착 조건과 흡착특성을 조사한 결과, 금속이온이 킬레이트 수지에 흡착될 때 평형에 도달하는 시간은 약 1시간에 60%, 5시간에 90%의 흡착율을 12시간에 완전한 흡착평형을 이루었다. 또한 pH 변화에 따른 금속이온들의 흡착율을 조사한 결과 최대 흡착이 Cr(VI) 이온은 pH 2.0에서 1.2 mmol/g, Cr(III)는 pH 5.0에서 0.5 mmol/g의 최대 흡착량을 나타내었다. 그리고 Cr(VI)이온의 흡착에 미치는 공존이온의 영향을 검토한 결과 음이온인 F⁻, SO₄²⁻, CN⁻, CH₃COO⁻ 및 NO₃⁻ 이온은 흡착율을 감소시켰으며, PO₄³⁻와 Cl⁻는 흡착에 큰 영향을 미치지 않았다. 특히 F⁻와 NO₃⁻ 이온의 경우는 Cr(VI) 이온과의 강한 결합으로 인하여 Cr(VI) 이온의 흡착능을 크게 감소시켰다.

4. 용리법에 의한 금속이온의 흡착 특성을 조사한 결과는 다음과 같다. 먼저 XAD-16-CTA형 킬레이트 수지에서 각 금속이온의 총괄용량은 Cr(VI) 이온이 0.384 mmol/g으로 가장 컸고 Sn(II), Fe(III), Cu(II) 등은 0.007~0.001×10⁻⁴ mmol/g의 범위였으며, 용리 순서는 Cr(VI)≫Sn(II)≫Fe(III)≫Cu(II)≫Cd(II)≈Pb(II)≈Cr(III)≈Mn(II)≈Ni(II)≈Al(III) 이었다. 또한 pH 2.0에서 Cr(VI) 이온과 Cr(III) 이온이 혼합된 용액의 용리 거동을 조사한 결과, Cr(VI) 이온만이 완전히 흡착되고 Cr(III)는 거의 흡착을 일으키지 않았다. 따라서 이와 같은 특성을 이용하면 Cr(VI) 이온과 Cr(III) 이온이 공존하는 혼합용액으로부터 Cr(VI) 이온만을 선택적으로 분리할 수 있음을 확인하였다.

한편 pH 2.0에서 Cr(VI) 이온을 비롯한 10가지 금속이온의 혼합용액을 용리시킨 결과 Cr(VI) 이온을 제외한 나머지 금속이온은 거의 흡착을 일으키지 않았다.

5. HNO₃, HCl, H₂SO₄ 등의 탈착제에 의한 Cr(VI) 이온의 탈착특성을 조사한 결과 3 M HCl과 3 M HNO₃, H₂SO₄에서 95~100%의 탈착효율을 보였으며, 특히 3 M HCl에서 100%의 회수율을 확인할 수 있었다.
6. 킬레이트 수지를 이용하여 여러 가지 금속이온이 혼합된 금속마감산업 인공폐액 중 Cr(VI) 이온의 선택적 분리 및 농축을 시도한 결과 Cr(VI) 이온만을 선택적으로 회수할 수 있었으며 농축효과는 약 50배 정도 가능하다는 결과를 얻었다.

감사의 글

이 연구는 경희대학교 2003년도 교내 자유응모과제 연구비의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. Cieslak, *Polyhedron*, **15**(21), 3667-3689(1995).
2. Z. Lianbo and A. L. Peter, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12624-12637(1996).
3. S. Csilla and G. Attila, *Microchem. J.*, **58**, 251-255(1998).

4. F. Brito and J. Ascanio, *Polyhydron*, **16**(21), 3835-3846(1997).
5. Christian S. and C. Elpida., *Environ. Sci. Tech.*, **29**(1), 2(1995).
6. D. D Kerger and GE Corbett, *Toxicol. A. Pharmacol.*, **141**, 145(1996).
7. C. Michaela, *Carcinogenesis*, **16**(5), 1135-1139 (1995).
8. W. Jin, A. Kevin and M. David, *Anal. chem.*, **71**, 1027-1032(1999).
9. S. B. Savvin, O. P. Shvorva and V. P. Dedkova, *Anal. Chem.*, **51**(3), 286-290(1996).
10. H. Sadayuki., N. Yoichi and Kenichisano, *Anal. Sci.*, **14**, 105(1998).
11. Z. Zhiqiang, G. Roumei and L. Jingtian, *Microchem. J.*, **58**, 1-5(1998).
12. J. Posta and R. Toth, *Microchem. J.*, **54**, 195-203(1996).
13. S. Pechenyuk and L. Kuzmich, *Colloids Surf.*, **144**, 43-48(1998).
14. L. Voropanova, S. Rubanovskaya and E. Getoeva, *Russian J. App. Chem.*, **71**(9), 1531-1536 (1988).
15. A. Hirohumi and W. Norimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1133-137(1996).
16. R. J. Burci and G. P. John, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2377-2381(1995).
17. A. A. Morozova, *Russian J. of App. Chem.*, **168**(5), 279(1995).
18. D. C. Sharma and C. F. Forster, *Process Biochem.*, **31**(3), 645-660(1998).
19. K. Fytianos, Voudrias and A Tsechpenakis, *J. Environ. Sci. Health*, **32**, 2419-2427(1997).
20. K. David and P. Patricia., *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2699-2698(1988).
21. G. E. Ficken and E. S. Lane, *Anal. Chem. Acta.*, **16**, 756(1957).
22. S. Ladislav, J. Pavel and C. Jaroslav, *Collet. Czech. Chem. Commun.*, **56**, 327(1991).
23. G. Nickless, F. H. Pollard, *Anal. Chim. Acta.*, **39**, 37(1967).
24. S. Mustafa and Latifelci, *Anal. Lett.*, **30**(3), 623-631(1997).
25. S. J. Bror., *Acta Chem. Scand.*, **14**(176), 927-932(1998).
26. W. B. James and D. Kirk, *J. Chem, Eng. Data*, **43**, 895-918(1998).
27. W. Lee, S. E. Lee, M. K. Kim, C. H. Lee and Y. S. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**(8), 1067-1072 (2002).
28. C. R. Al., *Roumaine de Chimie*, **25**(8), 1021-1211(1980).
29. P. Beena and C. Uma., *Colloids Surf.*, **132**, 145-151(1998).