

## XAD-16-Chromotropic Acid 킬레이트 수지를 이용한 몇 가지 금속이온의 흡착거동에 관한 연구

이 원\* · 김미경 · 김인환\* · 김용준 · 김정숙

경희대학교 기초과학연구소, 이과대학 화학과

\*대구대학교 사범대학 화학교육과

(2004. 7. 16 접수, 2004. 11. 2 승인)

### Studies on the Sorption Behavior of Some Metal Ions using XAD-16-Chromotropic Acid Chelating Resin

Won Lee\*, Mi-Kyoung Kim, In-Whan Kim\*, Jun-Yong Kim and Jung-Sook Kim

Research Institute for Basic Sciences and Department of Chemistry,

Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea

\*Department of Chemistry Education, Daegu University, Kyongsan, 713-714, Korea

(Received Jul. 16, 2004, Accepted Nov. 2, 2004)

**요 약 :** XAD-16-Chromotropic acid (CTA)형 킬레이트 수지에 대한 몇 가지 금속이온의 흡착특성을 배치법과 용리법으로 조사하였다. pH 변화에 따른 금속 이온의 흡착율을 조사한 결과 pH 3.0 ~ 6.0에서 Hf(IV), Zr(IV), Th(IV) 이온이 다른 금속 이온들에 비해 높은 선택성을 보였으며, Zr(IV)의 최대흡착용량은 0.81 mmol/g이었다. 가리움제로서 CDTA, EDTA, NTA 및 NH<sub>4</sub>F 등을 사용하여 흡착에 미치는 영향을 조사한 결과 혼합 금속 용액으로부터 몇 가지 희토류 금속 이온들의 분리가 가능함을 알 수 있었다. 킬레이트 수지에 대한 몇 가지 금속 이온들의 흡착거동을 용리법으로 조사 검토한 결과 pH 4에서 돌파점 용량과 총괄 용량으로부터 얻은 금속 이온의 용리 순서는 Zr(IV) > Th(IV) > Hf(IV) > U(VI) > Cu(II) > In(III) > Pb(II) 이었다. 한편 HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> 등의 탈착제에 의한 탈착 특성을 조사한 결과 2 M HCl에서 높은 탈착효율을 나타내었다. XAD-16-CTA 킬레이트 수지는 혼합 금속이온 중에 함유된 Th(IV) 이온의 선택적 분리 및 회수에 유용함을 알 수 있었다.

**Abstract :** The sorption behavior of some metal ions on XAD-16-CTA chelating resin was investigated by batch method. The sorption of chelating resin was highly selective for Hf(IV), Zr(IV) and Th(IV) at pH 3.0 ~ 6.0 and the maximum sorption capacity of Zr(IV) ion was 0.81 mmol/g. It was successfully applied to the separation of several rare metal ions from mixed metal solutions by using CDTA, EDTA, NTA and NH<sub>4</sub>F as masking agent. The elution order of metal ions obtained from breakthrough capacity and the overall capacity at pH 4.0 was Zr(IV) > Th(IV) > Hf(IV) > U(VI) > Cu(II) > In(III) > Pb(II).

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-961-0007 Fax : (0)2-965-8001

E-mail : wonlee@khu.ac.kr

Desorption characteristics for metal ions was investigated with desorption agents such as HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>. 2 M HCl showed high desorption efficiency. Th(IV) ion can be successfully separated from mixed metal ions by using XAD-16-CTA cheating resin.

**Key words** : XAD-16-CTA chelating resin, breakthrough capacity, overall capacity, desorption

## 1. 서 론

최근 유해하거나 유용한 미량금속의 회수 및 분석을 위하여 미량금속의 분리 농축에 관한 많은 연구<sup>1,2</sup>가 이루어져 있으나, 최근에는 킬레이트수지를 사용하여 특정 금속이온을 선택적으로 분리하고 농축시키는 효율적인 방법이 널리 이용되고 있다.<sup>3-6</sup>

킬레이트 수지에 금속이온이 흡착될 때 영향을 미치는 요인으로 지지체의 역할을 하는 수지 매트릭스의 물리적 특성과 금속이온과 리간드인 킬레이트제의 기능기 사이에서 형성되는 착물의 형성 속도와 안정도를 들 수 있다. 수지의 물리적 특성으로 동공과 표면적의 크기, 다리결합 및 팽윤률 등을 고려해야 한다.<sup>7,8</sup>

금속이온의 흡착에 영향을 미치는 또 다른 주요한 요인은 수지에 결합된 킬레이트 작용기로서 분석하려는 금속이온과 안정한 착물을 형성할 수 있는 적합한 킬레이트 시약이다.

본 연구에서는 새로운 킬레이트수지를 이용하여 특정금속을 선택적이며 정량적으로 분리 농축할 수 있는 방법을 개발하기 위해 킬레이트수지의 지지체로서 동공과 표면적의 크기가 비교적 크고 또한 금속이온의 확산 속도가 빠를 뿐만 아니라 수축율의 변화가 적은 amberlite XAD-16 polystyrene-divinylbenzene 다공성 수지를 선정하고 킬레이트 시약은 -OH 작용기를 포함하고 있으며 Zr(IV), U(VI) 등과 선택적이며 안정한 착물을 형성한다고 알려져 있는<sup>9-12</sup> CTA (4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid, chromotropic acid)를 선정하여 XAD-16-CTA 킬레이트 수지를 합성하였다. 그리고 합성한 킬레이트 수지에 대한 몇 가지 금속이온의 흡착거동을 알아보기 위해 배치법을 이용해 pH, 흡착평형시간 등에 따르는 흡착율의 변화로부터 금속이온의 흡착 특성 및 메커니즘을 조사 검토하고 각 금속이온의 흡착 용량을 측정하여 흡착선택성을 비교하였다. 아울러 특정 금속이온의 분리 및 탈착을 위해 금속이온에 대한 가리움제의 영향 등을 조사하였고 여러 가지 혼합시료로부터 특

정 금속이온의 분리 농축 및 회수에 이용할 수 있는 기초자료 및 그 가능성을 조사하였다.

또한 용리법에 의한 금속이온들의 흡착특성을 알아보기 위하여 각 금속이온의 돌파점 곡선(breakthrough curve)을 작성하고, 이것으로부터 돌파점 용량(breakthrough capacity)과 총괄 용량(overall capacity)을 구하여 흡착선택성을 비교하였다. 그리고 수지에 흡착된 금속이온의 정량적인 회수를 위하여 탈착제의 종류와 농도에 따른 최적 탈착 조건을 조사 검토한 다음 혼합 금속이온 중 몇 가지 금속이온의 분리를 시도하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 측정기기 및 실험기구

본 연구에서 금속이온의 정량에 사용된 기기는 Thermo-Jarrel Ash 사의 IRIS/AP inductively coupled plasma spectrometer와 UV/Vis spectrometer이다.

배치법에 의한 흡착실험은 Jeio Tech 사의 SK-760B Shaker를 사용하였으며, 용리법에 의한 금속이온의 분리를 위하여 Waston Marlow 사의 101F 연동펌프와 Gilson 사의 FC 203B fraction collector를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 컬럼은 장금장치가 부착되고 바닥에 거름종이가 깔린 유리 컬럼(100 mm × 4 mm)이다. 각 용액의 pH는 Orion사의 920A pH meter를 이용하여 조절하였으며 모든 실험에서 사용한 증류수는 Milli-Q/RO reagent purification system을 통과시켜 정제하였다. 실험에 사용한 모든 용기는 Nalgene 사의 폴리에틸렌 재질의 용기로, 묽은 HNO<sub>3</sub> 용액에 수일간 담근 후 증류수로 씻어 건조시킨 후 사용하였다.

### 2.2. 수지 및 시약

XAD-16-CTA형 킬레이트 수지는 본 연구의 제1보에서 합성하고 그 구조를 확인한 것을 사용하였다.<sup>13</sup> 킬레이트 시약은 Sigma 사의 4.5-dihydroxynaphthalene-2.7-disulfonic acid (Chromotropic acid)이며, 금속 표준용액은

Accu standard 사의 ICP standard solution 100 µg/mL을 묽혀서 사용하였다. 가리움제인 cyclohexanediaminetetraacetic acid (CDTA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), nitrilotriacetic acid (NTA), NH<sub>4</sub>F는 Aldrich 사 및 ACROS 사의 특급시약을 사용하였으며, 그 밖의 합성에 사용된 모든 시약은 특급 및 일급시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 모든 실험에는 1차 증류수를 Millipore 사의 Milli-Q/RO reagent water purification system을 통과시킨 3차 증류수를 사용하였다.

### 2.3. 뱃치법에 의한 금속이온의 흡착 특성 조사

킬레이트수지에 금속이온의 흡착 시 pH의 영향을 검토하기 위하여 합성한 킬레이트 수지를 15 mg씩 칭량하여 폴리에틸렌 용기에 각각 넣었다. 여기에 각 금속이온을 10 µg/mL 씩 혼합시킨 용액의 pH를 묽은 질산 및 암모니아수로 2.0 ~ 6.0 범위로 조절하여 각각 15 mL 씩 가한 후 300 rpm의 속도로 24 시간 동안 진탕시켰다. 수지를 거른 후 용액 속에 남아 있는 금속이온의 농도를 ICP-AES 법으로 측정하여 킬레이트수지에 흡착된 금속이온의 흡착량 변화를 조사하였다.

다음, 금속이온이 킬레이트수지와 흡착 평형에 도달하는 시간 즉, 진탕 시간의 영향을 조사하기 위하여 XAD-16-CTA 킬레이트수지가 각각 15 mg씩 담겨 있는 폴리에틸렌 용기에 pH 4.0의 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 완충용액으로 만들어진 10 µg/mL의 Zr(IV) 용액 15 mL을 넣고 진탕시간을 0 ~ 24 시간으로 변화시켜 가면서 진탕시켰다. 다음 킬레이트수지를 거르고 용액 속에 남아 있는 Zr(IV) 이온의 양을 ICP-AES법으로 측정하여 진탕 시간에 따른 Zr(IV) 이온의 흡착량을 조사하였다.

또한 킬레이트수지에 대한 금속이온의 최대 흡착량을 구하기 위하여 최적 흡착 pH인 pH 4.0에서 Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), U(VI) 및 Cu(II)의 농도를 각각 10 ~ 600 µg/mL으로 단계적으로 농도를 증가시킨 혼합금속 용액 15 mL를 수지 15 mg에 가하고 흡착된 금속이온을 측정하여 수지에 더 이상 흡착되지 않는 최대 흡착 용량을 조사하였다.

한편 금속이온의 흡착에 미치는 착화제의 영향을 조사하기 위하여 수지 15 mg씩이 들어 있는 용기에 각 금속이온을 10 µg/mL씩 혼합시킨 용액의 pH를 4.0로 조절하여 각각 15 mL씩 가한 다음 EDTA, CETA, NTA, NH<sub>4</sub>F의 농도를 0~10 mM로 변화시키면서 가하고 24 시간 동안 진탕시켰다. 수지를 거른 후 용액 속

에 남아 있는 금속이온의 농도를 ICP-AES로 측정하여 각 금속이온의 흡착량을 조사하였다.

### 2.4. 용리법에 의한 금속이온의 돌파점 용량 및 총괄 용량의 측정

XAD-16-CTA 킬레이트수지 100 mg을 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 완충용액 mL에 넣고 잘 섞은 후 5 ~ 6시간 동안 방치한 다음 진공상태에서 수지내부의 공기를 제거하였다. 이를 내경 4 mm, 길이 50 mm인 아크릴제 칼럼에 충전하고, 증류수와 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 완충용액 30 mL를 차례로 용리시키면서 흐름속도를 조절하였다. 다음 pH 4.0의 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 완충용액으로 만든 10 µg/mL의 혼합 금속이온 용액을 최적흐름속도인 0.2 mL/min로 용리시키면서 5.0 mL 씩 받아 금속이온의 농도를 ICP-AES 법으로 측정하였다. 이와 같은 방법으로 얻은 돌파점 곡선으로부터 돌파점 용량과 총괄 용량을 구하였다.

### 2.5. 용리법에 의한 금속이온의 탈착 특성 조사

금속이온의 탈착 조건을 조사하기 위하여 pH 4로 조절된 혼합금속용액 20 mL를 킬레이트 수지 100 mg이 충전된 칼럼에 용리시켜 흡착시킨 후 금속이온들의 흡착량을 측정한 후 전처리액인 pH 4.0로 조절한 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 완충용액 10 mL 및 증류수 10 mL로 컬럼을 씻어주었다. 그 다음 탈착제인 HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>의 농도를 0.1 ~ 2 M로 변화시키면서 0.1 mL/min의 속도로 금속이온이 흡착된 컬럼에 용리시켜 얻은 용출액을 3 mL씩 받아 금속이온들의 농도를 ICP-AES 법으로 측정하여 회수율을 조사하였다.

### 2.6. 혼합금속 중의 Th(IV)의 분리 및 회수

Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), U(VI), Cu(II), Pb(II), In(III) 등이 각각 10 µg/mL 씩 함유되도록 30 mL의 pH를 4로 조절하여 100 mg의 XAD-16-CTA 킬레이트수지가 충전된 컬럼에 흡착시켰다. 그 후 pH 4로 조절된 1 mM EDTA, 10 mM NH<sub>4</sub>F 및 2 M HCl 용액을 단계적으로 용리시켜 각 금속이온들을 탈착시켰다. 이 때 용리된 용출액을 3 mL 씩 분취하고 용출액 중에 함유된 금속이온의 농도를 ICP-AES로 측정하여 회수율을 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 뱃치법에 의한 금속이온의 흡착특성

##### 3.1.1. 금속이온의 흡착에 미치는 pH의 영향

일반적으로 수용액에서 일어나는 킬레이트화 반응은 전자주개로 작용하는 리간드에 대하여 금속이온과  $H^+$  이온이 서로 경쟁 관계에 있다. 즉, 킬레이트 수지의 -OH 작용기로부터  $H^+$  이온이 먼저 해리되어야만 금속 이온이 수지의 작용기와 킬레이트화 반응을 일으키게 된다. 따라서 용액의 염기성이 증가할수록 수소이온의 해리를 촉진시키므로 금속이온의 흡착속도를 빠르게 하는 동시에 흡착능을 증가시킬 것이다. 그러므로 금속이온 용액의 수소이온 농도 즉, pH는 금속이온의 흡착능에 영향을 미치는 중요한 인자가 된다. 따라서 pH의 변화에 따른 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 대한 금속이온의 흡착능을 조사 비교하기 위하여 용액의 pH를 2.0 ~ 6.0으로 변화시키면서 각 금속이온 용액을 각각 24 시간 동안 진탕시키고 거른 다음 수지에 흡착된 금속이온의 양을 ICP-AES법으로 측정하여 얻은 결과를 Fig. 1 및 2에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 Hf(IV), Zr(IV), Th(IV)의 경우, pH 3 ~ 6까지 100%의 흡착을 보였으며 그리고 U(VI)과 In(III)의 경우는 pH 4에서 최대흡착을 보였다. 그러나 Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II)의 경우 최대 흡착 정도가 pH 6에서 25% 정도로 낮은 흡착율을 보여 상대적으로 대단히 낮음을 알 수 있었다.

이상과 같은 결과로부터 pH에 따라 금속이온들의 흡착율에 차이가 있음을 알 수 있다. 킬레이트 수지에 대한 흡착 순서를 보면  $Zr(IV) \approx Hf(IV) \approx Th(IV) > Cu(II) > U(VI) > In(III) > Pb(II) > Zn(II) \approx Mn(II) \approx Ni(II) \approx Co(II)$  순으로 나타났다. 또 대부분의 금속이온에 대한 최대 흡착 pH는 4.0일 때 가장 적합한 것으로 알 수 있었다. 아울러 이와 같은 흡착능의 차이를 이용하면 혼합 금속이온용액의 pH를 적당히 조절하면 금속이온들의 구분리가 가능할 것으로 생각된다.

##### 3.1.2. 금속이온의 흡착평형 및 흡착속도

킬레이트 수지에 금속이온이 흡착될 때 평형에 도달하는 시간을 조사하기 위하여 킬레이트 수지를 15 mg씩 폴리에틸렌 병에 각각 넣고 수지에 대해 거의 100%의 흡착율을 보인 10  $\mu\text{g/mL}$ 을 함유한 Zr(IV) 이온 용액

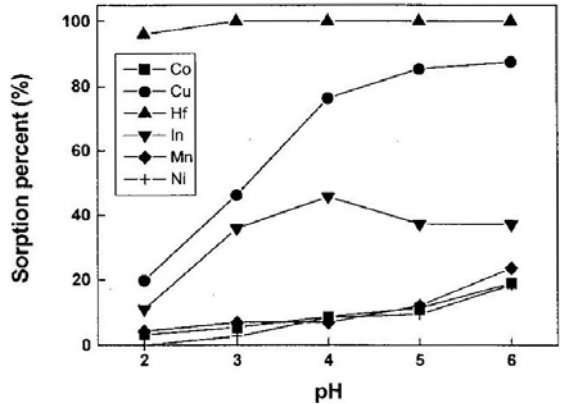


Fig. 1. Effect of pH on sorption of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin. Resin weight: 15 mg, Conc. of metal ions: each 10  $\mu\text{g/mL}$ /15 mL, Shaking time: 24 hrs.

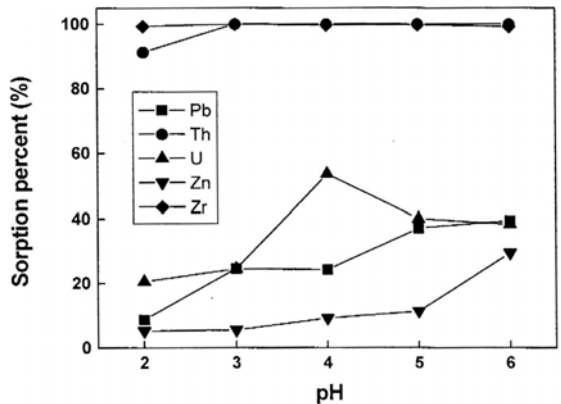


Fig. 2. Effect of pH on sorption of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin. Resin weight: 15 mg, Conc. of metal ion: each 10  $\mu\text{g/mL}$ /15 mL, Shaking time: 24 hrs.

15 mL를 가한 후 진탕 시간별로 금속이온의 흡착량을 ICP-AES 법으로 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 금속이온이 킬레이트 수지에 흡착될 때 평형에 도달하는 시간은 약 1 시간에 60%, 5 시간 이후에는 약 90%의 흡착율을 나타내었으며 12 시간 이후에 흡착율이 100%로 완전한 흡착평형을 이루었다. 따라서 본 연구에서는 용액 내의 금속이온들이 충분히 흡착평형에 도달할 수 있도록 진탕시간을 24 시간으로 정하였다.

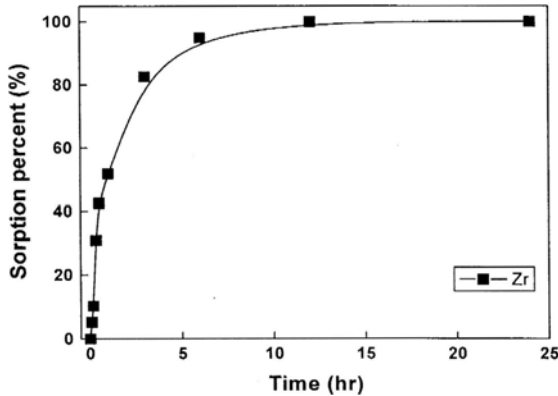


Fig. 3. Sorption equilibrium of XAD-16-CTA chelating resin according to shaking time. Resin weight: 15 mg, Conc. of metal ion: Zr(IV) 10  $\mu\text{g/mL}$ /15 mL, Shaking time: 24 hrs.

### 3.1.3. 금속이온의 농도에 따른 흡착 특성과 최대 흡착용량

앞에서 조사한 결과를 토대로 킬레이트 수지에 대해 비교적 높은 흡착율을 나타내는 몇 가지 금속이온들에 대한 킬레이트수지의 최대 흡착용량을 조사하였다. 이를 위해 Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), U(VI), Cu(II) 등 5개의 금속 이온의 농도를 10 ~ 600  $\mu\text{g/mL}$ 로 변화시키면서 흡착량을 구하여 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이, 킬레이트 수지에서 모두 금속이온의 농도가 증가할수록 흡착량도 증가하였다. 이것은 금속이온의 농도가 증가함에 따라 수지 내부로 금속이온의 확산이 빨라지는데 기인하는 결과라고 생각된다. 그러나 400  $\mu\text{g/mL}$  이상에서는 금속이온의 농도가 증가하더라도 더 이상 흡착되지 않고 평형에 도달하면서 일정한 흡착량을 나타내었다. 이것으로부터 킬레이트 수지에 대한 각 금속이온들이 갖는 최대 흡착용량을 구하고 그 결과를 Table 1에 수록하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 Zr(IV)의 최대 흡착용량이 0.81 mmol/g 으로 가장 컸다. 이 값은 이미 앞에서 조사한 바와 같이 킬레이트 수지에 대한 CTA의 결합을 즉, 0.90 mmol/g에 근접하였다.<sup>13</sup> 이와 같은 결과는 Zr(IV)이 킬레이트 수지의 기능기와 1:1 몰 비의 착물을 형성하며, 입체적인 장애를 받지 않는 데에서 기인하는 것이라고 생각된다. 따라서 XAD-16-CTA 킬레이트 수지는 Zr(IV) 이온에 대하여 예민하고 높은 흡착 선택성을 나타내는 결과를 얻었다.

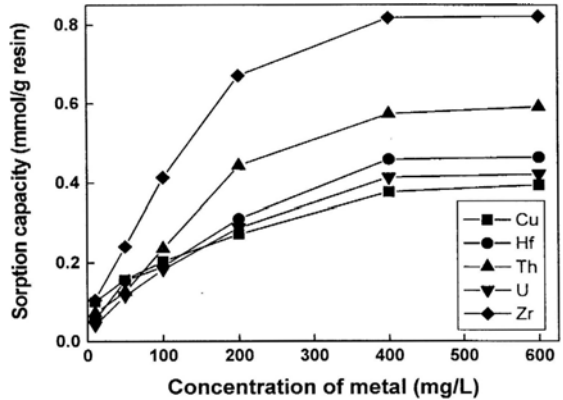


Fig. 4. Effect of concentration on sorption of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin. Resin weight: 15 mg, Volume of metal solution: 15 mL, Matrix: pH 4, 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution, Shaking time : 24 hrs.

Table 1. Sorption capacity of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin

Metal ion	Sorption capacity (mmol/g)
Zr(IV)	0.81
Th(IV)	0.58
Hf(IV)	0.43
U(VI)	0.40
Cu(II)	0.39

### 3.1.4. 금속이온의 흡착에 미치는 가리움제의 영향

킬레이트 수지를 이용하여 분리 분석할 수 있는 폐수 및 해수, 그리고 암석 등 지질 관련 시료들은 대부분 여러 가지 금속이온 및 음이온들이 공존하는 복잡한 매트릭스로 이루어져 있다. 그러므로 이들 매트릭스의 여러 가지 화학종으로부터 특정 금속이온만을 선택적으로 분리하기 위해서는 대상 금속이온들을 제외한 다른 금속 이온들과 착물을 잘 형성하는 가리움제를 가하여 이들이 수지에 흡착되는 것을 가리우는 것이 효과적이다. 따라서 본 연구에서는 대부분의 금속이온들과 안정한 킬레이트를 형성하는 CDTA, EDTA, NTA 그리고 NH<sub>4</sub>F를 가리움제로 선택하고, 이들의 농도를 0 ~ 10 mM로 변화시켜가면서 킬레이트 수지에 대한 각 금속이온들의 흡착량을 조사하여 Fig. 5 ~ 8에 나타내었다.

먼저, Fig. 5에서 보는 바와 같이 CDTA의 농도를 변화시켜 본 결과 대부분의 금속이온들이 5 mM 이상

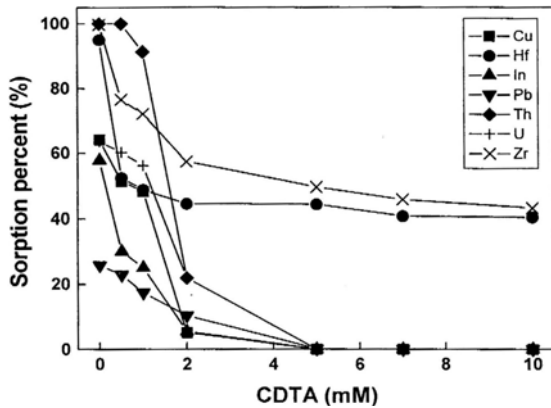


Fig. 5. Effect of CDTA on sorption of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin. Resin weight: 15 mg, Conc. of metal ion: each 10  $\mu\text{g/mL}$ /15 mL, Matrix: pH 4, 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution, Shaking time: 24 hrs.

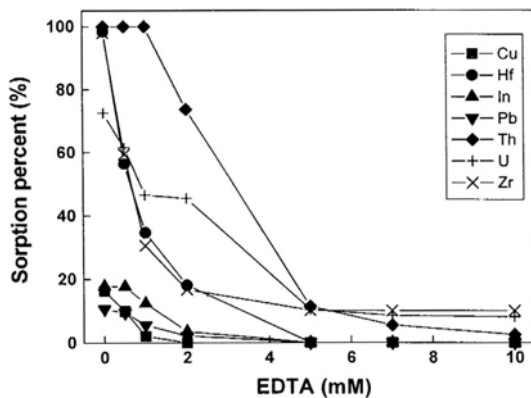


Fig. 6. Effect of EDTA on sorption of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin. Resin weight: 15 mg, Conc. of metal ion: each 10  $\mu\text{g/mL}$ /15 mL, Matrix: pH 4, 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution, Shaking time: 24 hrs.

에서는 전혀 흡착이 되지 않음을 알 수 있었고, 반면에 Zr(IV)과 Hf(IV)은 2 mM 이상에서 50% 이상의 비교적 높은 흡착율을 나타내었다. 이러한 경향을 이용하면 여러 혼합 금속이온들로부터 Zr(IV)과 Hf(IV)의 두가지 금속이온들을 균분리 할 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있었다.

EDTA 농도에 따른 금속이온들의 흡착경향을 보면 Fig. 6에 나타난 바와 같이 In(III), Pb(II), Cu(II) 이온들

은 2 mM 이상에서 전혀 흡착이 되지 않는다. 그리고 U(VI), Hf(IV), Zr(IV)의 경우에도 5 mM 이상에서는 흡착율이 20% 이하로 매우 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. Zr(IV)의 경우에는 1 mM 까지는 흡착율이 100% 이었다가 EDTA의 농도가 증가할수록 흡착율이 급격히 감소하여 10 mM 에서는 10% 정도의 흡착율을 나타내었다.

NTA의 농도에 따른 금속이온들의 흡착율의 변화를 보면 Fig. 7에 나타난 바와 같이 거의 모든 금속이온이 5 mM 이상의 NTA에서 20% 미만의 흡착율을 보였다. 즉, 이들 금속이온들은 NTA 농도에 영향을 크게 받기 때문에 가리움 효과가 다른 가리움제보다 크다는 것을 알 수 있었다.

마지막으로 NH<sub>4</sub>F의 경우 Fig. 8에서 나타난 바와 같이 Zr(IV), Hf(IV), U(VI)이 2 mM 이상에서 흡착율이 급격히 낮아지면서 7 mM 이상에서는 전혀 흡착이 이루어지지 않았다. In(III), Pb(II), Cu(II)의 경우 NH<sub>4</sub>F의 농도가 증가할수록 흡착율이 낮아지다가 10 mM 에서는 40% 정도의 흡착율을 나타내었다. 반면, Th(IV) 경우 0 ~ 10 mM 까지 거의 100%의 흡착율을 나타내어 다른 혼합 금속이온들로부터 Th(IV)만을 선택적으로 분리할 수 있을 것으로 생각된다.

이상과 같은 결과를 종합해 볼 때 킬레이트수지에 있어서 금속이온들에 대해 NTA의 가리움의 효과가 가장 컸으며, CDTA와 EDTA의 가리움 효과는 미미하게 나타났지만 5 mM 이상의 농도에서는 EDTA의 가리움 효과가 다소 크게 나타났다. 이와 같이 Zr(IV), Hf(IV)과 Th(IV) 등 대상 금속이온들에 대하여 서로 다른 가리움 효과가 나타나는 이유는 흡착의 경우와 마찬가지로 각 금속 이온들간의 가리움제와 형성하는 킬레이트의 안정도상수와 관련이 있다고 예상할 수 있다. 예를 들면 Cu(II)의 경우 각 가리움제들의 안정도 상수값을 비교해 보면 EDTA ( $\log K_{f1}=21.3$ ) > CDTA ( $\log K_{f1}=18.8$ ) > NTA ( $\log K_{f1}=12.7$ )의 순서로 증가하며 가리움 효과도 안정도 상수값의 크기에 비례적으로 EDTA > CDTA > NTA의 순서로 증가함을 확인할 수 있었다.

한편 Zr(VI)의 경우 NTA ( $\log K_{f1}=20.8$ ) > CDTA ( $\log K_{f1}=19.8$ ) > EDTA ( $\log K_{f1}=19.4$ )의 순서로 증가하나, 실제로 조사한 가리움 효과는 NTA > EDTA > CDTA의 순서로 안정도 상수값의 크기와는 경향이 다르게 나타났다. 이와 같은 결과는 금속이온과 안정한 킬레이트를 형성할 수 있는 각 가리움제들의 이온 중에 가지는 주어진 pH 조건에 따른 생성분율과 관련이 있을 것으로 생각된다.

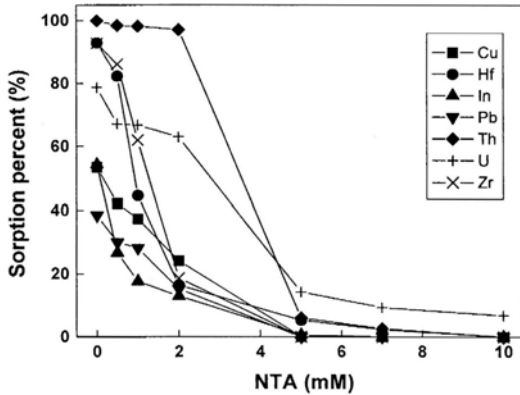


Fig. 7. Effect of NTA on sorption of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin. Resin weight : 15 mg, Conc. of metal ion : each 10  $\mu\text{g/mL}$ /15 mL, Matrix : pH 4, 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution, Shaking time : 24 hrs.

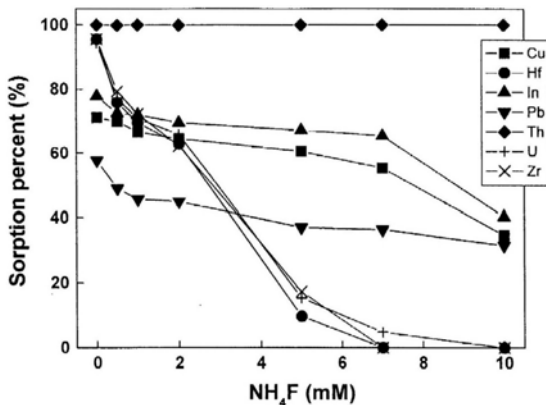


Fig. 8. Effect of NH<sub>4</sub>F on sorption of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin. Resin weight : 15 mg, Conc. of metal ion : each 10  $\mu\text{g/mL}$ /15 mL, Matrix : pH 4, 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution, Shaking time : 24 hrs.

### 3.2. 용리법에 의한 금속이온의 돌파점 용량 및 총괄 용량

합성한 킬레이트수지를 특정 금속이온의 분리에 실제로 응용하려면 용리법으로 적합한 흡착조건을 조사해야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 킬레이트수지에 금속이온을 흡착시킬 때의 최적 흐름 속도를 결정하고, 배치법으로 조사한 결과에서 비교적 높은 흡착율을 보였던 몇 가지 금속이온들의 돌파점 곡선을 얻음으로써

각 금속 이온들의 흡착 용량과 분리능을 비교하였다.

돌파점 곡선은 용출액의 부피 분율 대 용출액의 모액 중에 함유된 금속이온의 농도비 즉,  $C/C_0$ 를 도시한 것으로서 흡착과 탈착 과정에 영향을 주는 인자들인 킬레이트수지의 입자 크기나 흐름속도, 정량적인 탈착에 필요한 탈착제의 최소량 등을 결정하는 자료로 이용될 수 있다. 또, Svoboda와 Jandera<sup>38</sup> 등이 설명한 바와 같이 각 금속 이온들의 돌파점 곡선이 금속이온의 초기농도의 절반 즉,  $C_0/2$ 에 해당하는 부피를 기준으로 대칭을 이루는 경우에 본 연구에서 합성한 두 킬레이트수지를 대상 금속이온의 정량적인 분리와 회수에 매우 효과적으로 사용할 수 있을 것이다.

배치법으로 조사한 결과를 토대로 비교적 높은 흡착율을 보였던 7 가지 금속이온들을 혼합한 용액을 용리시켜 얻은 돌파점 곡선을 Fig. 9에 나타내고, 이것으로부터 구한 돌파점 용량 및 총괄 용량은 Table 2에 수록하였다. 이때, 혼합 금속이온 용액이 킬레이트수지가 충전되어 있는 컬럼에서 용리되는 동안 pH 4의 0.01 M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 완충용액으로 용리액의 pH를 일정하게 조절하였다. 먼저, Fig. 9에 나타난 각 금속이온들의 돌파점 곡선을 보면 금속이온의 초기 농도의 절반 즉,  $C_0/2$ 에 해당하는 부피를 기준으로 좋은 대칭성을 나타내고 있다. 이것은 이미 앞에서 언급한 바와 같이 본 연구에서 합성한 킬레이트수지를 이용하여 금속 이온의 선택적인 분리가 가능하다는 사실을 정성적으로 입증해 주고 있다.

다음 XAD-16-CTA 킬레이트수지에 대한 각 금속이온의 총괄용량은 Table 2에서 보는 바와 같이 Zr(IV) > Th(IV) > Hf(IV) > U(VI) > Cu(II) > In(III) > Pb(II)의 순서로 나타났는데, 배치법에서의 결과와 마찬가지로 Zr(IV)의 돌파점 및 총괄 용량은 0.41 mmol/g와 0.54 mmol/g으로 가장 컸다. Th(IV) 역시 0.12 mmol/g와 0.17 mmol/g으로 큰 값을 나타내므로 다른 금속이온에 비해 매우 선택적으로 흡착됨을 확인할 수 있었다.

와 같은 총괄 용량의 크기 순서는 각 금속 착물의 안정도 상수값 뿐만 아니라 pH 등과 같은 여러 가지 흡착 조건에 의해서 영향을 받기 때문에 어느 한 가지 인자로서 설명하기는 곤란하다. 총괄 용량의 크기는 금속 착물의 안정도 상수값의 크기와 상관관계가 있을 것으로 예상할 수 있다. 실제로 몇 가지 금속 CTA 착물의 안정도 상수값 ( $\log\beta_2$ )<sup>38</sup>의 크기를 보면 U(VI) ( $\log\beta_2=16.62$ ) > Cu(II) ( $\log\beta_2=13.92$ ) 순으로서 본 연구에서 구한

XAD-16-Chromotropic Acid 킬레이트 수지를 이용한 몇 가지 금속이온의 흡착거동에 관한 연구

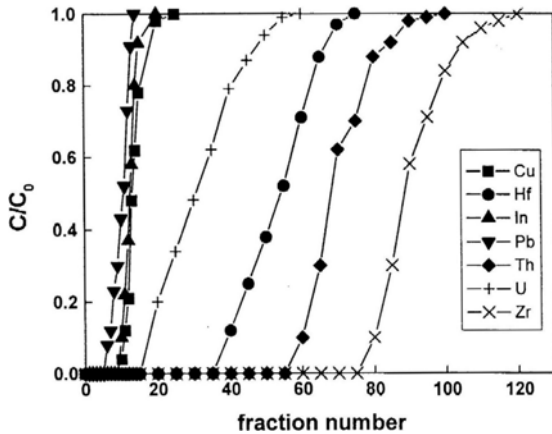


Fig. 9. Breakthrough curve of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin. Resin weight : 100 mg, Conc. of metal ion : each 10  $\mu\text{g/mL}$ , Matrix : pH 4, 0.01 M HAC-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution, Flow rate : 0.2 mL/min, 1 fraction : 5 mL.

Table 2. Breakthrough capacity and overall capacity of metal ions with XAD-16-CTA chelating resin

Metal ion	Breakthrough capacity	Overall capacity
	mmol/g resin	
Zr(IV)	0.41	0.54
Th(IV)	0.12	0.17
Hf(IV)	0.11	0.16
U(VI)	0.08	0.13
Cu(II)	0.04	0.12
In(III)	0.04	0.06
Pb(II)	0.01	0.01

Resin weight : 100 mg, Conc. of metal ions : each 10  $\mu\text{g/mL}$ , Matrix : pH 4, 0.01 M HAC-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution, Flow rate : 0.2 mL/min, 1 fraction : 5 mL.

총괄 용량의 크기 순서와 대체적으로 일치하는 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. Table 2에 나타난 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 대한 각 금속이온의 돌파점 용량을 보면, Zr(IV)은 0.41 mmol/g 으로 가장 큰 값을 나타내었고, Pb(II)이 0.01 mmol/g로 상대적으로 매우 큰 값의 차이를 보여 주고 있다. 이와 같이 돌파점 용량이 감소할수록 상대적으로 수지에 흡착되는 금속이온의 양이 작아진다는 것을 예상할 수 있다. 각 금속이온에 대한 총괄 용량의 크기를 비교하여 보면, Zr(IV)과 Th(IV), Hf(IV)이 다른 금속들에 비해 큰 값을 나타내므

로 이들의 분리 농축에 XAD-16-CTA 킬레이트 수지가 매우 효과적으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. 용리법에 의한 금속이온의 탈착특성

일반적으로 킬레이트 수지에 흡착된 금속이온을 탈착과 농축을 하기 위해서는 산성용액이나 금속이온과 안정한 착물을 형성하는 음이온을 함유하는 용액을 탈착제로 사용하면 특정이온만이 탈착됨으로서 선택적으로 분리 농축시킬 수 있다.

따라서 탈착제의 종류 및 농도에 따르는 탈착율을 조사 비교하기 위하여 탈착제로서 0.1 ~ 2 M의 HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> 용액을 사용하여 수지에 흡착시킨 금속이온들을 탈착시켜 얻은 회수율을 Table 3에 수록하였다. 결과에서 보는 바와 같이 0.1 M HCl 용액에서는 Th(IV), U(VI), Cu(II), In(III) 및 Pb(II)등은 90 ~ 98%로서 비교적 높은 탈착율을 나타내었으나 Zr(IV)과 Hf(IV)은 23% 정도로 낮은 탈착특성을 보여주고 있다. 뿐만 아니라 0.1 M HNO<sub>3</sub> 및 0.1 M HClO<sub>4</sub> 용액에서도 비슷한 탈착경향을 나타내고 있다. 그러나 2 M HCl 산 용액에서는 7가지 특성 금속이온들 모두 완전히 탈착되었다. 그리고 2 M HNO<sub>3</sub> 및 HClO<sub>4</sub> 용액에서도 Th(IV), Cu(II), In(III) 및 Pb(II)은 완전 탈착되었다. 따라서 본 연구에서는 상대적으로 탈착 효율이 높은 2 M HCl을 탈착제로 선택하였다.

### 3.4. 혼합금속이온 중의 Th(IV)의 선택적인 분리

혼합 금속 이온으로부터 특정 금속 이온을 분리하기 위해 금속 이온들을 킬레이트 수지에 흡착시킨 다음 흡착된 혼합금속 이온들을 적당한 킬레이트제로 용리시키거나 또는 가리움제를 이용하여 탈착시키면 이들 금속이온들의 상호 분리가 가능할 것이다.

본 연구에서는 앞에서 조사한 배치법과 용리법으로 얻은 결과를 토대로 하여 XAD-16-CTA 킬레이트 수지를 이용하여 혼합된 금속 이온들로부터 Th(IV)의 분리를 시도하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 아울러 각 금속 이온의 회수율은 Table 4에 수록하였다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 혼합 금속 용액을 흡착시킨 후 1 mM EDTA와 10 mM의 NH<sub>4</sub>F을 용리시킨 결과 탈착액의 부피가 18 mL에서 Cu(II), 33 mL에서는 Zr(IV), Hf(IV), U(VI)가 완전히 용출되었으며, 수지에 남아있는 Th(IV)이온은 2 M HCl을 사용하여 탈착시키면 다른 금속이온들로부터 선택적으로



Table 3. Desorption characteristics of metal ions on various acid solution

Metal ion	Recovery (%)								
	HCl			HNO <sub>3</sub>			HClO <sub>4</sub>		
	0.1 M	1 M	2 M	0.1 M	1 M	2 M	0.1 M	1 M	2 M
Zr(IV)	23	85	100	11	34	80	11	34	85
Th(IV)	90	100	100	42	90	100	100	100	100
Hf(IV)	23	86	100	10	70	86	22	86	91
U(VI)	98	100	100	14	66	85	31	93	97
Cu(II)	97	100	100	90	96	100	80	100	100
In(III)	97	99	100	95	97	100	100	100	100
Pb(II)	98	100	100	90	100	100	100	100	100

Resin weight : 100 mg, Conc. of metal ion : each 10 µg/mL, Sorption flow rate : 0.2 mL/min., Desorption flow rate : 0.1 mL/min, Desorption agent volume : each 15 mL.

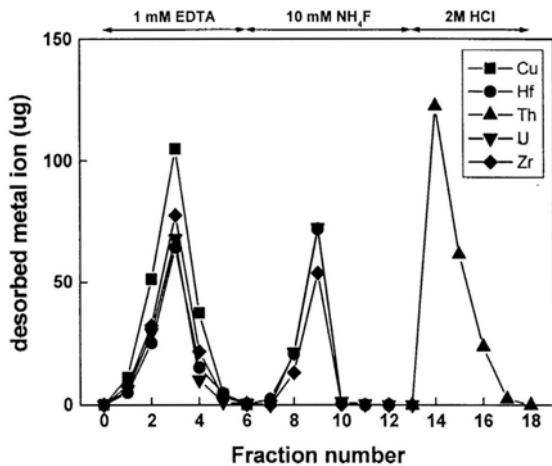


Fig. 10. Separation of Th(IV) from mixed metal ions with XAD-16-CTA chelating resin. Resin weight : 100 mg, Conc. of metal ion : each 10 µg/mL, Sorption flow rate : 0.2 mL/min, Desorption flow rate : 0.1 mL/min.

분리할 수 있었다. 또한 금속 이온들의 흡착량을 변화시켜 Th(IV)의 회수율을 측정한 결과 Table 4와 같이 90 ~ 100%의 높은 회수율을 나타내었다.

따라서 본 연구에서 합성한 XAD-16-CTA 킬레이트 수지를 이용하면 상호분리가 어려운 혼합 금속이온으로부터 Th(IV) 이온을 선택적으로 분리 회수할 수 있는 결과를 얻음으로서, Th(IV)이온이 함유된 각종 시료의 분리 농축에 킬레이트 수지를 충분히 응용할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

Table 4. Recovery of Th(IV) from mixed metal ions with XAD-16-CTA chelating resin

Added (µg)	Found (µg)	Recovery (%)
30	27	90
120	120	100
210	210	100

#### 4. 결 론

본 연구에서는 미량 금속이온을 선택적으로 분리, 농축 및 회수하기 위하여 amberite XAD-16 다공성 수지에 4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid (chromotropic acid)를 화학적으로 결합시켜 XAD-16-CTA형 킬레이트 수지를 합성하고, 합성한 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 대한 금속이온의 흡착속도, pH에 따른 흡착율 및 최대 흡착용량, 흡착특성을 배치법으로 조사하였으며, 용리법으로 XAD-16-CTA 킬레이트 수지를 이용하여 탈착 특성을 조사하였다. 그리고 합성한 수지를 이용하여 혼합 금속용액으로부터 Th(IV)이온의 분리를 시도한 결과는 다음과 같다.

- 배치법으로 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 대한 금속이온의 몇 가지 최적 흡착조건과 흡착특성을 조사한 결과 금속이온이 킬레이트 수지에 흡착될 때 평형에 도달하는 시간은 약 1 시간에 45%, 6 시간에 90%의 흡착율을 보였으며, 12 시간에 완전한 흡착평형을 이루었다. 또한 pH 변화에 따른 금속이온들의 흡착율을 조사한 결과 pH 3 ~ 6에서 Hf(IV), Zr(IV)와 Th(IV)

의 흡착율이 다른 금속이온들에 비해 높은 선택성을 보였으며, 최대 흡착용량을 구해 본 결과 Zr(IV)은 0.81 mmol/g으로 가장 높았으며, Th(IV)은 0.58 mmol/g, Hf(IV)은 0.43 mmol/g, U(VI)은 0.40 mmol/g, Cu(II)은 0.39 mmol/g의 순으로 나타났다.

한편 선택적으로 특정의 금속이온을 분리하기 위하여 가리움제로 CDTA, EDTA, NTA, NH<sub>4</sub>F 등이 금속이온의 흡착에 미치는 영향을 조사한 결과, 5 mM 이상의 CDTA에서는 Zr(IV)과 Hf(IV)의 균 분리가 가능하고 10 mM NH<sub>4</sub>F로 Th(IV)의 분리가 가능함을 보였다.

- 용리법에 의한 금속이온의 흡착 특성을 조사한 결과 XAD-16-CTA형 킬레이트 수지에서 각 금속이온의 총괄 용량은 Zr(IV)이온이 0.54 mmol/g 으로 가장 컸고 Th(IV), Hf(IV), U(VI) 등은 0.17 mmol/g 에서 0.13 mmol/g의 범위였으며, 용리 순서는 Zr(IV) > Th(IV) > Hf(IV) > U(VI) > Cu(II) > In(III) > Pb(II)으로 나타났다.

또한 HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> 등의 탈착제에 의한 금속이온의 탈착특성을 조사한 결과 2 M HCl 용액에서의 금속이온이 완전히 탈착되었다.

한편 1 mM EDTA와 10 mM NH<sub>4</sub>F를 가리움제로 사용할 경우 XAD-16-CTA 킬레이트 수지에 의해 함유한 혼합금속이온으로부터 Th(IV)이온의 선택적인 분리 및 회수가 가능하다는 것을 확인하였다.

## 참고 문헌

- V. G. Escobar, F. V. Tone, J. C. Lozano and A. M. Sanchez, *Appl. Radiat. Isot.*, **49**, 875(1998).
- T. Yokoyama, A. Makishima and E. Nakamura, *Anal. Chem.*, **71**, 135(1999).
- J. P. Ghosh and H. R. Das, *Talanta.*, **8**, 274(1981).
- M. Hiraide, S. D. Tillekeratine, K. Otsuk and A. Mizuike, *Anal Chim Acta*, **172**, 215(1985).
- R. F. Hamon, A. S. Khan and A. Chow, *Talanta*, **29**, 313(1982).
- J. Tohn and R. N. Ram, *Polymer International*, **34**, 369(1994).
- C. Sarzamini, V. Porta and E. Mentasti, *New J. Chem.*, **13**, 463(1989).
- J. R. Parrish, *Anal. Chem.*, **49**, 1189(1997).
- M. Chanda and G. L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2190(1997).
- B. B. Prasad and S. Sundd, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 559(1995).
- S. Imal, M. Murol, A. Hamagucho and M. Koyama, *Anal. Chem.*, **55**, 1215(1983).
- K. Brajter and E. D. Zlotorzynska, *Talanta*, **33**, 149(1986).
- W. Lee, C. Y. Lee, M. K. Kim and I. W. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **17(3)**, 199(2004).
- Ladislav S. Pavel. J. and Jaroslav C., *Collet. Czech. Chem. Commun.*, **56**, 327(1991).
- V. T. Athavale, N. Mahadevan, P. K. Mathur and R. K. Sathe, *J. inorg. nucl. Chem.*, **29**, 1947-1951(1967).