

pH 4와 10에서의 3가 비소와 Two-Line Ferrihydrite의 표면반응에 대한 X선 흡수 분광 연구

X-ray Absorption Spectroscopy Study on Surface Interaction of Arsenite onto Two-Line Ferrihydrite at pHs 4 and 10

이 우 춘(Woo Chun Lee)¹ · 최 선 희(Sun Hee Choi)² · 조 현 구(Hyen Goo Cho)¹ ·
김 순 오(Soon-Oh Kim)^{1,*}

¹경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

²포항가속기 연구소
(Pohang Accelerator Laboratory (PAL), Pohang 790-784, Korea)

요약 : 본 연구에서는 자연에서 산출빈도가 높은 3가 비소(아비산염)와 two-line ferrihydrite와의 표면흡착 반응의 기작을 살펴보기 위하여 3가 비소를 흡착시킨 two-line ferrihydrite에 대한 X선 흡수분광 분석을 수행하였다. 연구에 사용된 two-line ferrihydrite는 실험실에서 합성하여 사용하였으며, 산성과 염기성 환경에서의 표면반응 기작을 비교하기 위하여 pH 4와 10에서 연구를 수행하였다. 또한 각 pH 조건별 3가 비소의 흡착농도에 따른 표면반응의 차이를 비교 평가하였다. X선 흡수분광 분석결과에서 얻은 EXAFS 영역에서의 비소 3가에 대한 구조 변수들을 살펴보면 As-O 배위수는 3.1~3.3개, 거리는 1.74~1.79 Å으로 two-line ferrihydrite 표면에 흡착된 As(III) complex의 구조 단위가 AsO₃임이 확인되었다. As(III)-Fe쌍은 주로 안정된 형태의 bidentate binuclear corner-sharing (²C)의 결합구조를 갖는 것으로 나타났으며, bidentate mononuclear edge-sharing (²E)와 ²C가 혼합된 결합구조도 공존하는 것으로 조사되었다. pH 4에서는 흡착 농도에 따라 다른 표면구조를 가지는 반면, pH 10에서는 흡착 농도에 상관없이 동일한 표면구조를 보이는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 3가 비소와 two-line ferrihydrite의 표면반응은 pH와 농도에 의해서 영향을 받는다는 거시적인(macroscopic) 흡착실험 연구결과가 미시적인(microscopic) X선 흡수분광 결과에 의해서 해석될 수 있음을 의미한다.

주요어 : 3가 비소(아비산염), two-line ferrihydrite, 표면흡착반응, X선 흡수분광

ABSTRACT: X-ray absorption spectroscopy (XAS) study was conducted using arsenite-sorbed two-line ferrihydrite to investigate the mechanism of surface interactions between two-line ferrihydrite and As(III) (arsenite) which are ubiquitous in nature. The two-line ferrihydrite used was synthesized in the laboratory and the study was undertaken at pHs 4 and 10 to compare the difference in mechanisms of surface interaction between acidic and alkaline environments. The effect of arsenite-adsorbed concentrations on surface complexation was investigated at each pH condition as well. From the results of XAS analyses, the structural parameters of arsenite in the EXAFS revealed that the coordination number and

*교신저자: sokim@gnu.ac.kr

distance of As-O were 3.1~3.3 and 1.74~1.79 Å, respectively, which indicate that the unit structure of arsenite complex formed on the surface of two-line ferrihydrite is AsO₃. The dominant structures of As(III)-Fe complex were examined to be bidentate binuclear corner-sharing (²C) and the mixture of bidentate mononuclear edge sharing (²E) and ²C appeared as well. At pH 4, arsenite complex showed different structures on the surface of two-line ferrihydrite, depending on the adsorbed concentrations. At pH 10, on the contrary, the surface structures of arsenite complexes were interpreted to be almost identical, irrespective of the adsorbed concentrations of arsenite. Consequently, this microscopic XAS results support the results of macroscopic adsorption experiments in which the surface interaction between arsenite and two-line ferrihydrite is significantly influenced by pH conditions as well as arsenite concentrations.

Key words : As(III) (arsenite), two-line ferrihydrite, surface complexation, X-ray absorption spectroscopy (XAS)

서 론

비소는 고대로부터 치명적인 독극물로 인지되어 왔으며, 최근 들어 비소오염 사례가 빈번히 보고되면서 그에 대한 다양한 해법들이 연구되어오고 있다. 그 중에서도 흡착을 통한 비소 제거 방법이 높은 제거효율과 작업의 간편성 등과 같은 많은 장점으로 가장 주목받는 비소 처리방법으로 활발하게 연구되어지고 있다. 특히 영가철(zero-valent iron)과 철 (산)수산화물(iron (oxy)hydroxides)을 이용한 비소흡착 방법이 비소제거 효과가 가장 뛰어난 것으로 알려져 이에 대한 연구 개발이 집중되어 오고 있다(Fuller *et al.*, 1993; Wilkie and Hering, 1996; Raven *et al.*, 1998; Dixit and Hering, 2003; Masue *et al.*, 2007). 영가철과 철 (산)수산화물은 비소에 대해서 매우 강한 흡착력을 가지고 있어서 국내에서도 최근 이들을 이용한 비소 제거 방법들이 활발하게 연구되어져 왔다(고일원 외, 2004, 2005; 고경석 외, 2006; 정영일 외, 2006, 2007, 2008; 김순오 외, 2007, 2009; 정현수 외, 2008; 이우준 외, 2009; Jung *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007).

지금까지 많은 연구들이 다양한 철 (산)수산화물들을 대상으로 비소 제거제로서의 효능을 비교 평가해 오고 있다. 그러한 연구 결과, two-line ferrihydrite (TLF)가 비정질의 특성, 큰 비표면적, 비교적 높은 표면 영전하점(point of zero charge, PZC) 등으로 인해 다른 철 (산)수산화물들에 비해 상대적으로 비소 제거에 대한 효과가 탁월하다고 밝혀졌다. 정영일 외(2008)는 TLF에 대한 비소 화학종별(3가 및 5가) 흡착 특성을 흡착 평형, pH 영향, 그리고 흡착 반응속도 등의 관점에서 실험적으로 연구하였다. 그 결과, 3가 비소가 5가 비소에 비해 모

든 pH 조건에서 월등히 흡착이 잘 되지만, pH 변화에 따른 흡착의 경향은 화학종별로 다르게 나타남을 확인하였다. 이러한 거시적인(macroscopic) 실험결과를 보다 더 정확하게 해석하기 위해서는 원자 또는 분자 단위의 미시적인(microscopic) 분석결과가 뒷받침되어야 한다.

철 (산)수산화물에 대한 비소의 표면반응 등을 살펴보기 위한 대표적인 미시적 분석방법으로는 X선 흡수분광(X-ray absorption spectroscopy, XAS)을 들 수 있다. XAS는 각 원자들에 의해 그 원자들의 핵-준위 결합 에너지(core-level binding energy)와 유사한 에너지를 갖는 X선이 흡수되는 양상을 이용한 분석법이다. 다시 말하면, 원자들의 화학적 물리적 상태에 의해서 X선 흡수 양상이 변하는데 이러한 원리를 이용하여 흡수된 X선으로부터 원자들의 특성들을 파악할 수 있다. XAS 스펙트럼은 특히 원자의 산화가 상태, 배위화학, 대상 원자에 인접하여 존재하는 주변 원자들의 종류, 거리, 배위수 등에 매우 민감하게 영향을 받는다. 따라서 앞에서 설명한 바와 같이 화학종(산화가 상태)에 의해서 지구화학적 거동 특성이 크게 영향을 받는 비소 등과 같은 원소를 연구하기 위해서는 최적의 분석법이다. 뿐만 아니라, 보다 더 중요한 점은 XAS는 시료의 결정도(crystallinity)와 무관하게 이용할 수 있어 용액을 포함한 비정질 또는 매우 불균질한 시료의 분석도 가능하기 때문에 본 연구와 같이 비정질 영가철 및 철 (수)산화물과 비소의 표면반응을 분석하는데 적합한 분석법이다. XAS 스펙트럼은 XANES (X-ray absorption near-edge structure) 스펙트럼과 EXAFS (extended X-ray absorption fine-structure) 스펙트럼 등의 두 영역으로 분류되어질 수 있는데, 이러한 분류는 해석상의 편의를 위한

것이고, 두 영역의 물리화학적 기원은 모두 동일하다. XANES 스펙트럼은 X선을 흡수하는 원자의 배위화학특성(사면체 또는 팔면체 배위)과 산화 상태에 매우 민감하게 반응하기 때문에 비소의 화학종에 따른 비소-철 결합 특성을 규명하는데 이용될 수 있다. EXAFS 스펙트럼은 X선을 흡수하는 원자의 주변 원자들의 종류와 거리, 배위수 등을 결정하는데 적합하기 때문에 본 연구에서는 비소-철 결합의 기작과 원리를 규명하는데 이용될 수 있다.

이에 본 연구에서는 앞서 제시된 실험적인 결과(정영일 외, 2008)를 바탕으로 3가 비소와 TLF의 표면흡착 반응의 기작(메커니즘)을 규명하기 위하여 X선 흡수분광(XAS) 연구를 수행하였다. pH와 3가 비소의 흡착농도에 따른 표면반응의 기작을 비교평가하기 위하여 pH 4와 10에서 XAS 분석을 실시하였으며, 각 pH 조건에서는 앞의 실험결과를 바탕으로 저농도, 중농도, 고농도 등의 세 가지 3가 비소 흡착농도에 따른 표면반응 기작을 고찰하였다.

실험방법

Two-Line Ferrihydrite의 제조 및 특성 분석

본 연구에서 흡착제로 사용된 two-line ferrihydrite (TLF) ($5\text{FeOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)는 Schwertmann과 Cornell (2000)이 제안한 방법을 이용하여 실험실에서 제조하였다. 먼저 500 mL의 증류수에 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 40 g을 용해시킨 후 pH를 7~8로 조절하기 위하여 1 M KOH 330 mL를 첨가하였다. 그리고 1 M KOH 20 mL를 pH가 일정하게 되도록 소량씩 첨가하였다. 이렇게 만들어진 용액을 교반하여 완전히 혼합시킨 후 상등액을 제거하고 원심분리기를 이용하여 고형물만 취하였다. 고형물은 경상대학교 공동실험실습관에 비치된 대용량 냉동 건조기(PVTFD 50A 모델, 일신, 한국)를 이용하여 건조시킨 후 흡착실험 전까지 항온항습기에 보관하였다(정영일 외, 2008). 그 외 TLF의 기본 특성을 조사하기 위한 분석 방법은 정영일 외(2008)와 동일하였다.

X선 흡수분광 분석 시료 준비를 위한 흡착실험

우선 실험실에서 합성된 TLF 시료를 200번체로 전처리하였으며, 3가 비소를 함유한 용액은 0.01 M NaCl의 배경용액을 이용하여 제조하였다. 그리고 3가 비소의 흡착실험은 NaAsO_2 를 이용하여 제조한

용액을 이용하였다. 비소 용액의 pH 조절은 0.01, 0.1, 1 M의 질산(HNO_3) 또는 수산화나트륨(NaOH) 용액을 이용하여 이루어졌다. 실험의 정확도를 높이기 위하여 모든 시약은 Sigma사의 분석용 등급을 이용하였으며, 3차 초순수(18 M Ω)를 이용하여 모든 용액을 제조하였다. 그리고 모든 실험에서 비소의 농도는 경상대학교 공동실험실습관의 유도결합플라스마 분광기(ICP, OPTIMA 5300DV 모델, Perkin Elmer사, 미국)와 흑연로를 장착한 원자흡광광도계(AAS-GF, AA-6800 모델, Shimadzu사, 일본)를 이용하여 분석하였다.

XAS 분석시료는 정영일 외(2008)의 평형실험에 사용된 3가 비소의 농도들(0.133, 0.400, 0.667, 1.068, 1.335, 4.004, 6.674, 13.35, 40.04, 66.74, 133.47, 266.95, 400.4, 533.90, 667.4 mM) 중 평형실험 결과를 바탕으로 세 개의 농도, 즉 13.35, 66.74, 133.47 mM을 각각 낮은, 중간, 높은 흡착농도로 이용하였다. 본 연구에서 고려한 비소의 농도는 다소 높다. 하지만 국내 광산 지역 일부 갭내수에서는 1,000 mg/L가 넘는 비소 농도가 보고된 바 있으며 세계적으로 비소 오염이 문제가 되는 지역들에서 보고된 비소 농도도 서벵갈, 인도 일부 지역의 지하수에서 35~37 mg/L 정도이다. 따라서 이러한 비소 농도를 감안할 때 본 연구에서의 비소 농도가 실제적으로 비소 오염지역을 정확화하는데 있어서 고려 가능한 범위라고 하겠다. 산성과 염기성 환경에서의 표면반응 기작을 비교하기 위하여 앞서 언급한 질산과 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH를 4.0과 10.0으로 조절한 후 수행하였다. 50 mL의 튜브에 TLF 0.5 g과 3가 비소를 함유한 용액 20 mL를 혼합하여 24 h 동안 200 rpm으로 교반 후 7000 rpm의 고속 원심분리기를 이용하여 1차 고액 분리 후 기기분석용 시료를 제조하기 위하여 0.45 μm 필터를 이용하여 다시 여과하여 용액 내 비소의 농도를 분석하여 흡착된 양을 산정하였다. 그리고 분리 여과되어 잔여물로 남은 고형물(흡착된 3가 비소를 함유한 TLF) 시료를 XAS분석에 이용하였다. 이때 잔여 고형물의 비소 함량이 최소 1% 이상인 시료를 XAS 분석에 이용하였으며, 분리된 시료는 산소에 의한 산화를 방지하기 위하여 40°C에서 질소 가스(N_2)로 포화하여 건조한 후 500번 체(ϕ 26 μm)로 전처리하여 사용하였다.

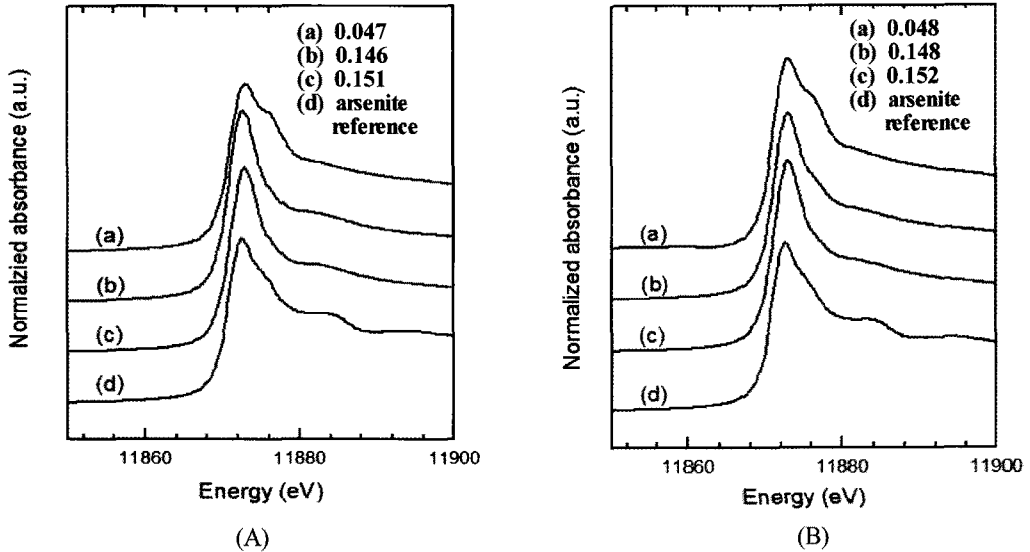


Fig. 1. As K-edge XANES of arsenite complex adsorbed on two-line ferrihydrite at pHs 4 (A) and 10 (B). Three values (a, b, and c) represent adsorption density ($\text{mol}_{\text{As}}/\text{mol}_{\text{Fe}}$) and arsenite reference (d) is NaAsO_2 .

X선 흡수분광 분석 및 자료 해석

X선 흡수분광실험은 포항가속기연구소(2.5 GeV, stored current of 140~190 mA) 5A 위글러 빔라인에서 수행하였다. As K-edge 스펙트럼은 상온에서 형광 모드로 측정하였으며, 입사 빔은 Si(111) 이중 크리스탈 분광기를 사용하여 단색화하였고, 입사 빔의 세기는 헬륨 가스가 채워진 IC SPEC 이온 챔버로 측정하였다. 시료로부터 나오는 형광시그널은 PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) detector와 Lytle detector로 측정하였다. 스펙트럼은 5구간으로 나누어서 11,667~11,817 eV에서는 5eV-step, 11,817~11,857 구간에서는 2 eV-step, 11,857~11,897 eV 구간에서는 0.2 eV-step, 11,897~12,407 eV 구간에서는 0.03 k-step, 12,407~12,867 eV 구간에서는 0.04 eV-step으로 하여 하나의 스캔으로 XANES와 EXAFS를 동시에 측정하였다. 측정된 데이터는 IFEFFIT program package (Ravel and Newville, 2005)와 *ab-initio* FEFF 8.2 code (Ankudinov *et al.*, 1998)를 사용하여 해석하였다.

결과 및 토의

X선 흡수분광 분석결과를 XANES 스펙트럼과 EXAFS 스펙트럼을 나누어서 해석하였다. 그림 1

은 pH 4와 10에서 TLF에 흡착된 As(III) complex의 As K-edge XANES 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 1에서 (a), (b), (c)는 3가 비소의 흡착밀도(adsorption density, $\text{mol}_{\text{As}}/\text{mol}_{\text{Fe}}$)를 (d)는 3가 비소의 reference (NaAsO_2)를 각각 나타낸다. 3가 비소는 흡착농도에 관계없이 reference와 비슷한 위치에서 absorption edge가 나타난다. 13.35 mM의 저농도에서는 11,877 eV 부근에서 미세한 shoulder가 나타나는데, 이는 측정 시 X-선에 의하여 발생하는 광산화(photooxidation)에 의한 부분적이 산화라고 생각되어 같은 시료를 반복해서 측정한 결과 시료가 beam에 노출된 시간이 많을수록 5가 비소의 피크가 증가하였으나 흡착농도가 커질수록 이러한 부분적인 산화현상은 나타나지 않았다. 그림 2는 As K-edge EXAFS function을 푸리에 변환한 스펙트라를 나타낸 것이다. 그림 2에서는 크게 두 개의 피크를 관찰할 수 있는데 첫 번째로 관찰되는 주 피크는 As-O의 원자간 거리, 두 번째로 나타나는 약한 피크들은 As-Fe의 원자간 거리를 나타낸다. 두 번째 피크가 약하게 나타나는 것은 TLF 표면 위에서 비소가 공침되지 않고 흡착이 우세하게 일어났음을 시사한다. 그림 2에서 관찰된 0.8~1.8 Å과 2.2~3.4 Å에 걸쳐 존재하는 피크들은 각각 산소 원자와 철 원자에 의한 back-scattering이다. 3가 비소의 농도와 pH에 상관없이 As(III)-O의 피크 한

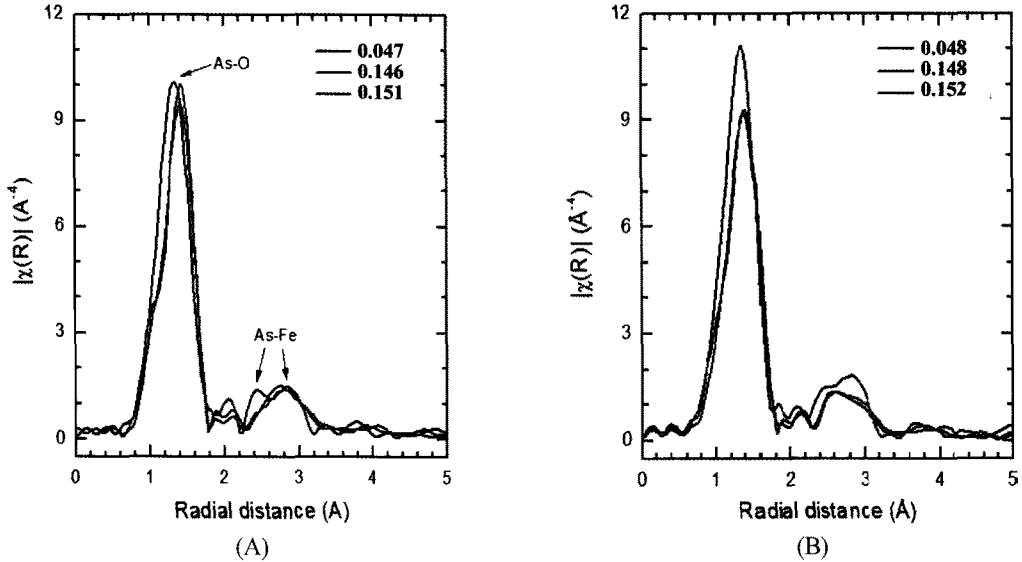


Fig. 2. Fourier-transforms of the $k^3\chi(k)$ of arsenite complex adsorbed on two-line ferrihydrite at pHs 4 (A) and 10 (B). Three values represent adsorption density (mol_{As}/mol_{Fe}).

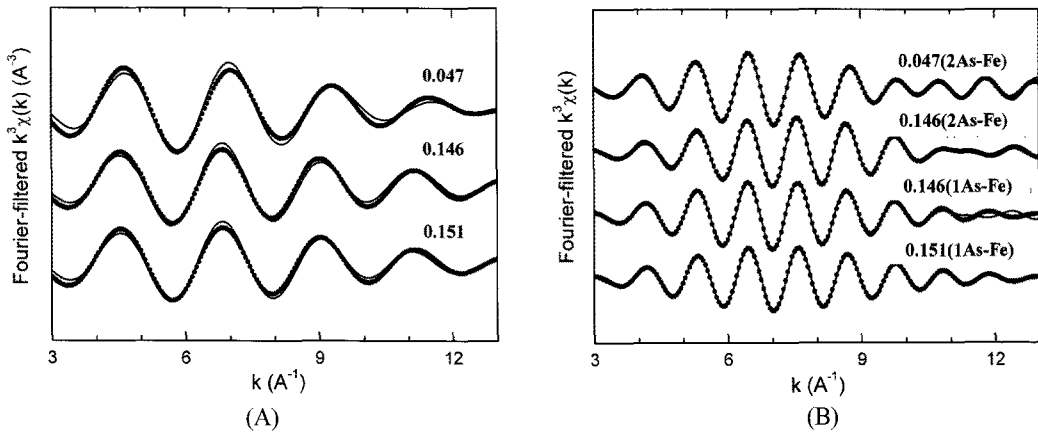


Fig. 3. Fourier-filtered $k^3\chi(k)$ EXAFS function of (A) first shell and (B) second shell for arsenite complex adsorbed on two-line ferrihydrite at pH 4. Experimental and calculated spectra are displayed as solid line and dots, respectively. Three values represent adsorption density (mol_{As}/mol_{Fe}).

개가 관찰되는 반면, As(III)-Fe의 경우 3가 비소의 농도와 pH에 따라 피크의 양상이 다르며 이는 As(III)-Fe complex의 구조가 농도와 pH에 영향을 받는다는 것을 의미한다. 그림 3과 4에 제시된 3가 비소의 EXAFS fitting으로부터 구하여진 구조 변수들이 표 1에 제시되어 있다. 표 1에서 As(III)-O 배위수는 3.1~3.3개, 거리는 1.74~1.79 $Å$ 을 보여주는데 이는 기존 연구들에 의한 AsO₃ pyramid

molecule의 구조 정보와 일치한다(Manning *et al.*, 2002; Ona-Nguema *et al.*, 2005). 따라서 TLF 표면에 흡착된 3가 비소의 구조 단위체가 AsO₃임을 알 수 있다(그림 5A와 B). As(III)-Fe complex의 구조변수를 살펴보면, 먼저 pH 4에서 13.35 mM (0.047 mol_{As}/mol_{Fe})에서는 3.08, 3.23 $Å$ 의 거리에서 각각 As(III)-Fe complex를, 66.74 mM (0.146 mol_{As}/mol_{Fe})에서는 3.19, 3.32, 3.26 $Å$ 의 거리에서 각각

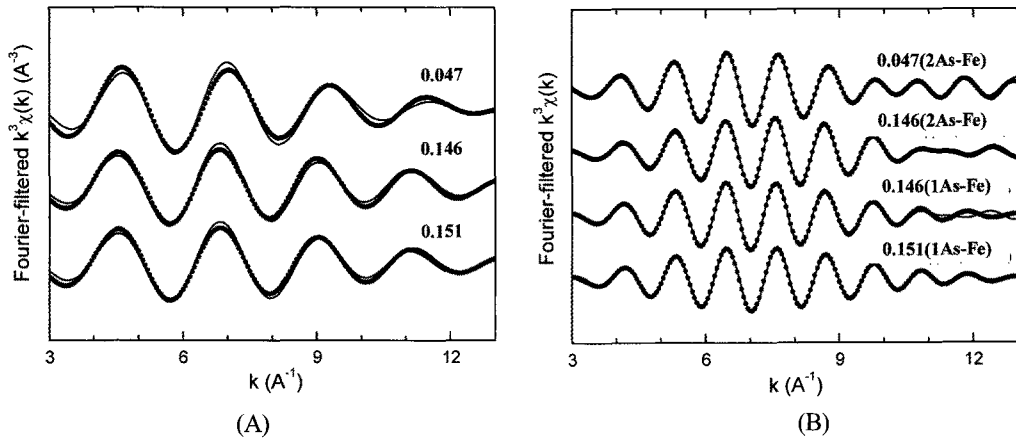


Fig. 4. Fourier-filtered k^3 -weighted $\chi(k)$ EXAFS function of (A) first shell and (B) second shell for arsenite complex adsorbed on two-line ferrihydrite at pH 10. Experimental and calculated spectra are displayed as solid line and dots, respectively. Three values represent adsorption density ($\text{mol}_{\text{As}}/\text{mol}_{\text{Fe}}$).

Table 1. EXAFS fit parameters of arsenite complexes sorbed on two-line ferrihydrite at pHs 4 and 10

pH	Initial solution concn. ^a	Sorption density ^b	Surface coverage ^c	Shell	N ^d (± 0.5)	R(\AA) ^e (± 0.01)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$ ^f (± 0.002)	$E_0(\text{eV})$ ^g (± 1)	R-factor ^h	
4	13.35	0.047	0.51	O	3.3	1.74	0.0052	4.5	0.031	
				Fe	1.1	3.08	0.0045	-19.4	0.003	
				Fe	1.6	3.23	—	—	0.003	
	66.74	0.146	1.60	O	3.1	1.79	0.0031	7.2	0.031	
				Fe	0.8	3.19	0.0021	-10.0	0.003	
				Fe	0.9	3.32	—	—	0.003	
				O	3.1	1.79	0.0031	7.2	0.031	
	133.47	0.151	1.65	Fe	3.0	3.26	0.0132	-9.8	0.016	
				O	3.2	1.79	0.0037	7.1	0.016	
10	13.35	0.048	0.53	Fe	2.5	3.26	0.0119	11.7	0.005	
				O	3.2	1.74	0.0026	4.6	0.030	
				Fe	1.0	3.06	0.0033	-19.6	0.007	
	66.74	0.148	1.62	Fe	1.6	3.21	—	—	0.007	
				O	3.3	1.77	0.0043	6.5	0.017	
				Fe	1.0	3.14	0.0039	-14.2	0.001	
	133.47	0.152	1.67	Fe	1.0	3.28	—	—	0.001	
				O	3.2	1.78	0.0037	6.4	0.019	
				Fe	0.9	3.14	0.0045	-13.5	0.003	
					Fe	1.1	3.27	—	—	0.003

Site density (site nm^{-2}) (Dixit and Hering, 2003; Ona-Nguema *et al.*, 2005) was assumed to be 2.31 and experimentally determined surface area of $247 (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$ was used for calculation of surface coverage; ^{a,b,c}expressed in mM, $\text{mol}_{\text{As}} \text{mol}_{\text{Fe}}^{-1}$, $\text{mol}_{\text{As}} \text{mol}_{\text{surface site}}^{-1}$, respectively; ^dcoordination number, ^einteratomic distance, ^fDebye-Waller factor, ^genergy-shift, ^hgoodness of fit which gives a sum-of-squares measure of the fractional misfit. During the fits, all parameter values indicated by (—) were linked to the parameter value placed above in the Table.

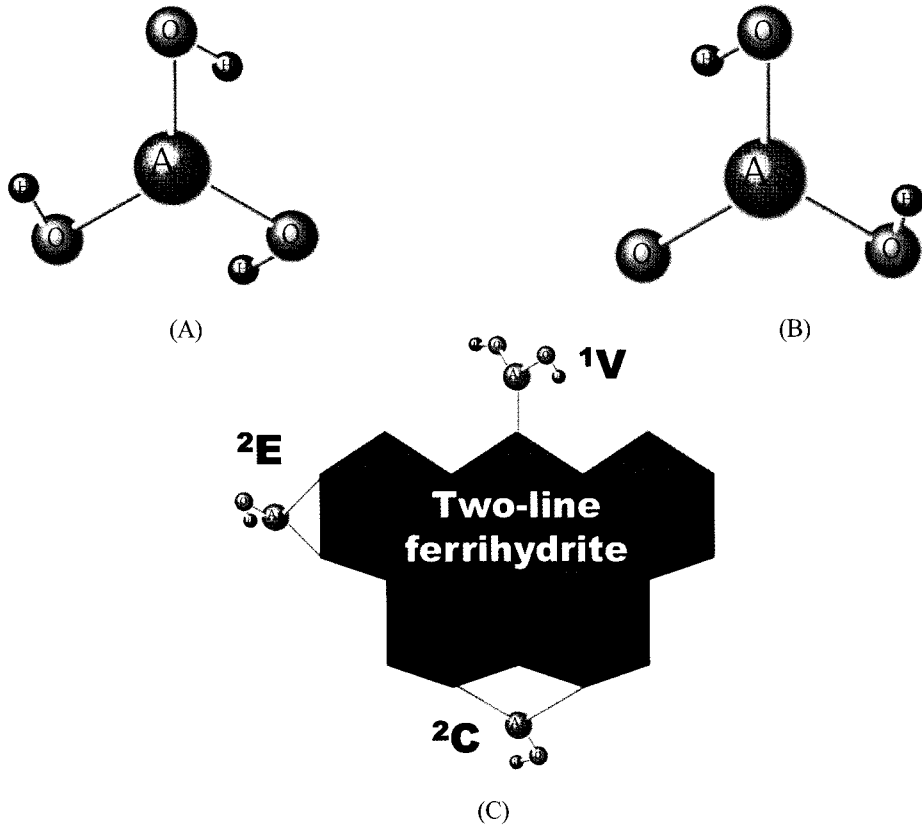


Fig. 5. Arsenite unit molecules at pHs 4 (A) and 10 (B) and (C) possible structural models for the arsenite complexes on the surface of two-line ferrihydrite. The distances of As-Fe pairs for bidentate binuclear corner-sharing (${}^2\text{C}$), bidentate mononuclear edge-sharing (${}^2\text{E}$), and monodentate mononuclear corner-sharing (${}^1\text{V}$) are 3.24~3.28, 2.80~2.85, and 3.50~3.60 Å, respectively.

As(III)-Fe complex를, 그리고 133.47 mM (0.151 mol_{As}/mol_{Fe})에서는 3.26 Å에서 As(III)-Fe complex가 나타난다. 그리고 pH 10의 13.35 mM에서는 3.06, 3.21 Å의 거리에서 각각 As(III)-Fe complex를, 66.74 mM에서는 3.14, 3.28 Å의 거리에서 각각 As(III)-Fe complex를, 그리고 133.47 mM에서는 3.14, 3.27 Å에서 As(III)-Fe complex가 나타남을 확인하였다. As(III)-Fe의 거리는 TLF 표면에 형성된 arsenite complex 구조를 설명하는 핵심적인 정보로서, 3.24-3.28 Å의 거리를 가진 As(III)-Fe 쌍은 bidentate binuclear corner-sharing (${}^2\text{C}$), 2.80~2.85 Å의 거리를 가진 As-Fe 쌍은 bidentate mononuclear edge-sharing (${}^2\text{E}$), 3.50~3.60 Å의 거리를 가진 As-Fe 쌍은 monodentate mononuclear corner-sharing (${}^1\text{V}$)을 의미한다(그림 5C) (Waychunas *et al.*, 1993; Manceau, 1995; Farquhar *et al.*, 2002;

Sherman and Randall, 2003; Ona-Nguema *et al.*, 2005; Morin *et al.*, 2008). 본 연구에서 나타난 As(III)-Fe complex의 거리는 크게 3.10 ± 0.04 Å과 3.27 ± 0.05 Å으로 나눌 수 있다. 3.10 ± 0.04 Å의 거리는 2.80~2.85 Å의 ${}^2\text{E}$ 보다는 다소 더 길고 3.24~3.28 Å 거리의 ${}^2\text{C}$ 보다는 다소 짧다. 따라서 본 연구에서는 3.10 ± 0.04 Å에 대한 As(III)-Fe complex를 ${}^2\text{E}$ 와 ${}^2\text{C}$ 가 혼합된 형태로 해석하였다. Morin *et al.* (2008)는 EXAFS를 이용하여 maghemite 표면에 흡착된 3가 비소의 결합구조를 살펴볼 때 3.45 Å의 As(III)-Fe complex를 ${}^2\text{C}$ (3.24~3.28 Å)와 ${}^1\text{V}$ (3.50~3.60 Å)이 혼합된 구조로 해석한 바 있다. 나머지 다른 하나의 거리인 3.27 ± 0.05 Å는 지금까지 이루어진 많은 연구들에서 제시되어온 ${}^2\text{C}$ 결합과 일치하는 것을 알 수 있다. 이를 바탕으로 각 pH와 3가 비소 흡착농도에 따른 As(III)-Fe complex

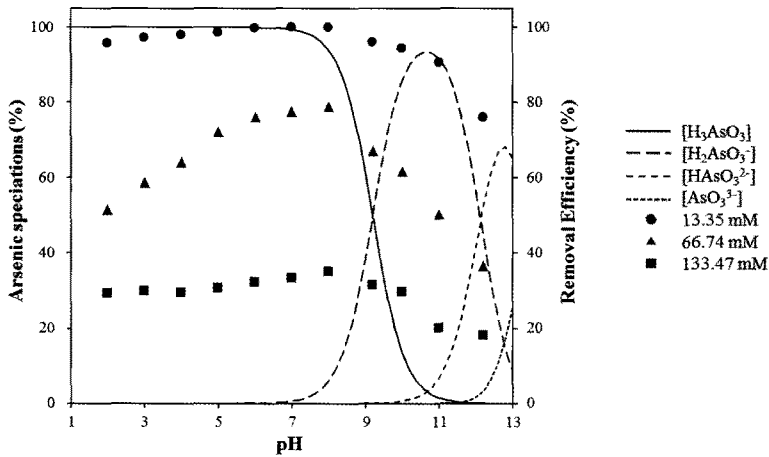


Fig. 6. Adsorption envelopes of arsenite onto two-line ferrihydrite at their initial aqueous concentrations of 13.35, 66.74, and 133.47 mM together with chemical speciation of each species depending on pH (Jung *et al.*, 2008).

의 구조를 살펴보면, 먼저 pH 4에서는 낮은 농도 (13.35 mM)에서 ²E와 ²C가 혼합된 형태 또는 ²C로 존재하다가 흡착농도가 증가할수록 전반적으로 ²C가 우세해지는 것으로 나타났다. pH 10에서는 모든 농도에서 ²E와 ²C가 혼합된 형태 또는 ²C 형태로 존재함을 알 수 있었다. Sherman and Randall (2003)이 density function theory calculation (DFTC)를 이용하여 철(III) (수)산화물 표면의 비소에 대한 결합구조별 안정도를 측정하여 ²C가 가장 안정된 결합형태이고 ²E와 ¹V는 불안정한 형태임을 보고 하였다. 본 연구결과에서도 pH와 3가 비소의 농도에 상관없이 ²C가 가장 우세하게 나타났으며 다음으로 ²E와 ²C가 혼합된 형태가 나타났다. 하지만 pH ¹V 결합형태는 안정도가 가장 낮은 구조로 본 연구 결과 ¹V 구조의 As(III)-Fe complex는 확인되지 않았다. 본 연구에서 얻은 pH와 비소의 농도에 따라서 결합형태가 상이하게 나타나는 결과는 기존의 연구들에서 보고되지 않은 결과이다. 이러한 As(III)-Fe 결합구조의 해석결과는 3가 비소는 TLF 표면에 매우 안정적인 결합을 하고 있다는 것을 뒷받침해 주고 있으며 이는 다시 TLF는 3가 비소에 매우 효과적인 흡착제임을 지시한다. 지금까지의 미시적인(microscopic) 표면구조에 대한 결과를 이용하여 거시적인(macroscopic) 흡착실험 결과를 해석할 수 있다. 그림 6은 정영일 외(2008)의 TLF와 3가 비소의 pH에 따른 흡착경향을 나타내는 그림 6에 본 연구에서 추가된 중간농도(66.47 mM)의 결과를 추가하여 나타낸 것이다. 그림 6에서 보는 바

와 같이 대체적으로 pH 10보다 pH 4에서 흡착이 잘 이루어짐을 알 수 있다. 이는 pH 10보다 pH 4에서 3가 비소와 TLF의 표면반응이 더 잘 이루어짐을 지시한다. 그리고 이러한 결과는 pH 4에서 pH 10에서보다 As(III)-Fe complex가 보다 더 안정된 결합형태인 ²C의 구조가 더 우세하다는 EXAFS의 결과에 의해서 뒷받침될 수 있다. 따라서 XAS 분석은 거시적인 흡착특성을 해석하는데 이용될 뿐만 아니라 실용적인 측면에서 볼 때 효과적인 비소 흡착제를 결정할 때 사용될 수 있다.

결 론

본 연구에서는 앞서 발표한 3가 비소와 two-line ferrihydrite의 흡착실험 결과에서 얻어진 자료를 바탕으로 3가 비소가 two-line ferrihydrite의 표면에서 어떠한 결합구조를 갖는지를 알아보기 위하여 X선 흡수분광 분석을 수행하였다. 연구 결과, 전반적으로 3가 비소는 two-line ferrihydrite의 표면에서 안정된 결합구조를 갖는 ²C As(III)-Fe complex로 주로 존재함을 알 수 있었다. 특히 pH 4에서 pH 10보다 ²C 결합이 우세해지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 pH 4에서 10보다 3가 비소가 훨씬 더 흡착이 잘 되는 이유를 설명해 준다. 또한 pH와 3가 비소의 농도에 따라 다소 상이한 결합특성을 보여 주긴 했지만, 대부분 안정된 형태의 표면결합 구조를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 미시적인 X선 흡수분광 분석결과는 two-line ferrihydrite가 3가 비소

의 흡착제로서 뛰어난 성능을 갖는다는 거시적인 흡착실험 결과를 잘 뒷받침해준다.

사 사

본 논문은 2007년 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-313-C00755)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 고경석, 오인숙, 김재곤, 안주성, 김형수, 석희준 (2006) 황산염처리 산화철피복모래의 비소 흡착능 평가 연구. 2006년 자원환경지질학회 춘계 학술발표회(초록), 제주도 4월 19일, 445-448.
- 고일원, 이상우, 김주용, 김경웅, 이철효 (2004) 나노 크기 적철석 입자 피복 모래를 이용한 비소 3가와 비소 5가의 제거. 지하수토양환경, 9, 63-69.
- 고일원 김주용, 김경웅, 안주성 (2005) 비소의 적철석 표면 흡착에 토양 유기물이 미치는 영향: 화학종 모델링과 흡착 기작. 자원환경지질, 38, 23-31.
- 김순오, 정영일, 조현구, 최선희, 이현휘 (2007) 비소와 영가철 및 철(수)산화물과의 표면반응에 대한 X선 흡수분광 예비연구. 2007년 한국광물학회·한국암석학회 공동학술발표회(초록), 안동대학교 5월 31일, 131-134.
- 김순오, 이우춘, 정현수, 조현구 (2009) 침철석(goethite)과 비소의 흡착반응. 한국광물학회지, 22, 177-189.
- 이우춘, 정현수, 김주용, 김순오 (2009) 레피도크로사이트(lepidocrocite) 표면의 비소 흡착 특성 규명. 자원환경지질, 42, 95-105.
- 정영일, 김인선, 김순오 (2006) 영가철을 이용한 광미 용출액으로부터 비소 제거에 관한 연구. 2006년 대한지질학회 추계학술회(초록), 한국지질자원연구원 10월 26일, 149
- 정영일, 김순오, 김인선, 조현구 (2007) Long-term evaluation of the feasibility of zerovalent iron for the removal of arsenic and heavy metals from tailing-leachate. 2007년 춘계 지질과학기술 공동학술대회(초록), 경주 4월 25일, 382-384.
- 정영일, 이우춘, 조현구, 윤성택, 김순오 (2008) 비소의 two-line ferrihydrite에 대한 흡착반응. 한국광물학회지, 21, 227-237.
- 정현수, 이우춘, 조현구, 김순오 (2008) 자철석의 비소에 대한 흡착특성 연구. 한국광물학회지, 21, 425-434.
- Ankudinov, A.L., Ravel, B., Rehr, J.J., and Conradson, S.D. (1998) Real space multiple scattering calculation and interpretation of X-ray absorption near edge structure. Phys. Rev. B., 58, 7565-7576.
- Dixit, S. and Hering, J.G. (2003) Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. Environ. Sci. Technol., 37, 4182-4189.
- Farquhar, M.L., Charnock, J.M., Livens, F.R., and Vaughan, D.J. (2002) Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. Environ. Sci. Technol. 36, 1757-1762.
- Fuller, C.C., Davis, J.A., and Waychunas, G.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 2271-2282.
- Jung, Y.I., Cho, H.G., Kim, I.S., and Kim, S.O. (2007) Application of zerovalent iron for the removal of arsenic from leachate of tailing. The 60th anniversary of geological society of Korea (Abstracts for the international symposium on global environmental change), Seoul April 12-13, 52p.
- Jung, Y.I., Lee, W.C., Cho, H.G., Yun, S.T., and Kim, S.O. (2008) Adsorption of arsenic onto two-line ferrihydrite. J. Miner. Soc. Korea, 21, 227-237.
- Kim, S.O., Jung, Y.I., Cho, H.G. Park, W.J., and Kim, I.S. (2007) Removal of arsenic from leachate of tailing using laboratory-synthesized zerovalent iron. J. Applied and Biological Chemistry, 50, 6-12.
- Manceau, A. (1995) The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedral on free Fe(O, OH)₆ edges. Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 3647-3653.
- Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C., and Yarmoff, J.A. (2002) Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. Environ. Sci. Technol., 36, 5455-5461.
- Masue, Y., Loeppert, R.H., and Kramer, T.A. (2007) Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum:iron hydroxides. Environ. Sci. Technol., 41, 837-842.
- Morin, G., Ona-Nguema, G., Wang, Y., Menguy, N., Juillot, F., Proux, O., Guyot, F., Calas, G., and Brown Jr., G.E. (2008) Extended x-ray absorption fine structure analysis of arsenite and arsenate adsorption on maghemite. Environ. Sci. Technol., 42, 2361-2366.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Juillot, F., Calas, G., and Brown Jr., G.E. (2005) EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite, and lepidocrocite. Environ. Sci. Technol., 39, 9147-9155.
- Ravel, B. and Newville, M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorp-

- tion spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* 12, 537-541.
- Raven, K.P., Jain, A., and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 344-349.
- Schwertmann U. and Cornell R.M. (2000) *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization.* Wiley-VCH Publishers, New York, USA. 103-112.
- Sherman, D.M. and Randall, S.R. (2003) Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 4223-4230.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., and Davis, J.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2251-2269.
- Wilkie, J.A. and Hering, J.G. (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloid Surface A*, 107, 97-110.
-
- 접수일(2011년 5월 20일), 수정일(1차 : 2011년 6월 21일),
게재확정일(2011년 6월 27일)