

## 미량 중금속의 농축 및 정량을 위한 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아나이드에 토대한 킬레이트 수지의 합성에 관한 연구(Ⅱ): 루빈산이 결합된 카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아 수지

鄭龍淳<sup>†</sup> · 李康禹 · 黃濂淵 · 林光洙\*

충북대학교 화학과

\*한국인삼연구초연구소

(1993. 7. 2. 접수)

## Studies on the Polyethylenimine - Polymethylenepolyphenylene Isocyanate Backbone Chelating Resin Synthesis for the Trace Heavy Metals Enrichment and Analysis(Ⅱ) : Rubenic Acid Loaded Carboxymethylated Polyamine-Polyurea Resin

Yong Soon Chung<sup>†</sup>, Kang Woo Lee, Jongyoun Hwang, and Kwang Soo Lim\*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

\*Department of Chemistry, Korea Ginseng and Tobacco Research Institute, Taejeon 305-345, Korea

(Received Jul. 2, 1993)

**요약**: 루빈산이 결합된 카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아(RCCPPI) 수지가 클로로카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아(CCPPI) 수지와 루빈산으로부터 1단계 반응에 의하여 합성되었다. 이 수지의 구조는 적외선 분광광도법, 원소분석 및 시차열분석법으로 확인되었다. 이 수지에 대한 중금속 흡착특성은 용액의 pH를 변화시키면서 배치법에 의하여 분포계수( $K_d$ )를 측정하고, 프론탈크로마토그래피법으로 관류점을 측정하여 조사하였다. 중금속 이온용액을 이 수지로 충전된 관에 통과시킴에 의하여 고농도의 나트륨, 칼슘 및 아세트산염 용액 중에 존재하는 미량 중금속 이온을 최적 pH에서 농축 및 회수·정량할 수 있었다. 농축 인자는 25 이상이었으며 흡착된 중금속들은 0.025M EDTA 용액(pH 9.0)으로 회수·정량하였다.

**Abstract**: Carboxymethylated polyamine-polyurea resin loaded with rubenic acid (RCCPPI resin) was obtained by 1 step chemical reaction between chlorocarboxymethylated polyamine-polyurea(CCPPI) resin as matrix polymer and rubenic acid. This resin was confirmed with infrared spectrometry, elemental analysis, and thermal analysis(DSC). The adsorption characteristics of the heavy metals on the resin were studied by measuring distribution coefficient( $K_d$ ) with changing pH of the solutions and frontal chromatography. The enrichment, recovery, and analysis of trace heavy metals, such as cadmium, cerium, copper, nickel, lead, and zinc, in the presence of high concentrations of sodium, calcium, and acetate salts was possible quantitatively by a column packed with the resin at each optimum pH. Preconcentration factors were more than 25. To elute the adsorbed heavy metals on the

resin, 0.025M EDTA solution(pH 9.0) was used.

**Key words:** : Rubenic acid, Polyamine-polyurea resin, Capacity, Enrichment, Selectivity, Frontal chromatography

## 1. 서론

황을 포함한 킬레이트제가 고분자 매트릭스에 결합한 수지는 고농도의 염용액 중에 존재하는 중금속을 농축·분리하기 위한 유용한 흡착제로 사용되고 있다.<sup>1,12</sup> 황을 포함한 리간드는 황원자의 큰 전자운 때문에 전이금속들과 안전한 착화합물을 형성한다.<sup>2</sup> 이 형태의 전형적인 수지는 poly(dithiocarbamate) 수지로서 폴리아민-폴리우레아 매트릭스에 CS<sub>2</sub>가 결합된 수지이다. 이 수지는 고농도 염용액 중의 미량 중금속 이온들의 농축에 널리 사용되고 있다.<sup>1,3-5</sup> 그런데 이 수지와 전이금속 이온의 착물 형성은 대단히 안정하므로 흡착된 금속을 회수하기 위해서는 200℃에서 소량의 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 가하고 삭임(digestion)<sup>3</sup>시켜야 하는 과정이 필요하므로 시간이 많이 소요되고, 분석자의 숙달 정도에 따라 분석의 결과가 의존되는 단점이 있다.

Chelex-100<sup>14,15</sup> 및 카르복시메틸화된 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아나이드(CPPI)수지<sup>13</sup>와 같이 질소 및 산소만으로 킬레이트를 형성하는 수지들은 흡착된 중금속 이온들을 강산으로 용리시켜 회수할 수 있는 잇점이 있다. 그러나 Chelex-100 수지는 사용되는 용리액 중에 존재하는 염의 농도가 달라질 때 또는 용리액의 종류가 바뀔 때 수지의 부피가 변화하고, CPPI 수지는 선택성이 적다는 단점이 있다.<sup>16</sup>

본 연구에서는 구리, 코발트 및 니켈과 킬레이트 화합물을 형성하는 것으로 알려진 루빈산(M. W : 120.2, dithiooxamide, NH<sub>2</sub>CSCSNH<sub>2</sub>)<sup>19,20</sup>과 클로로카르복시메틸화된 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리메닐렌 이소시아나이드(CCPPI) 고분자<sup>16</sup>의 반응으로부터 루빈산이 결합된 폴리아민-폴리우레아(RCCPPI) 수지를 합성하고, 이 수지를 여러 가지 기기에 의하여 매트릭스 고분자에 루빈산이 결합되었는지를 확인하였으며, 이 수지에 대한 중금속이온의 흡착특성을 조사하였다. 결과적으로 RCCPPI 수지는 1단계 반응에 의해 합성되었고, 여러 가지 양·음이온의 고농도의 매질 중에서 몇 종류의 중금속 이온들의 분리 및 농축이 가능하였

다. 이 수지가 poly(dithiocarbamate) 수지와 같이 황원자를 포함하고 있으면서도 흡착된 금속들을 0.025M EDTA 용액(pH 9.0)으로 거의 완전히 회수할 수 있는 선택성이 있음을 발견하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 시약

합성된 킬레이트 수지의 확인을 위하여 분석에 사용한 적외선 흡수 분광기는 일본 Nicolet사 모델 5DX FT-IR이었고, 원소 분석기는 영국의 Carlo Erba사 모델 E. A. 1108이었으며, 시차열량 분석기는 미국의 Stanton Redcraft사 모델 1500이었다. 시료 용액 중 중금속의 정량은 Jobin Yvon사 모델 JY 38 plus 유도쌍 플라즈마-원자 방출 분광기(ICP-AES)를 사용하였다. 분포계수(K<sub>d</sub>) 측정을 위하여 시료 용기의 진탕에 사용한 진탕기는 한국의 동우의학상사 모델 0747이었고, 프론탈 크로마토그래피 또는 농축 및 회수 실험 시 용리액을 용리시키기 위하여 사용한 페리스탈틱 펌프는 한국의 맨하탄상사 모델 1303P2이었다.

매트릭스 고분자인 폴리에틸렌이민-폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아나이드(PPI) 수지 합성에 사용한 평균 분자량 1,800의 폴리에틸렌이민(PEI-18)과 평균 분자량 13,500의 폴리메틸렌폴리페닐렌 이소시아나이드(PAPI-135)는 미국의 Upjohn Chemical Co.로부터 구입하였고, 루빈산(H<sub>2</sub>NCSCSNH<sub>2</sub>, dithiooxamide)과 아세트산 암모늄을 비롯한 염들은 Aldrich사 또는 Tokyo Kasai사에서 구입한 1급 또는 특급 시약을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 유도쌍 플라즈마-원자방출분광기(ICP-AES)에 의한 금속을 분석하기 위하여 사용한 표준 금속용액(1,000ppm)은 Tokyo Kasai사에서 구입하였고, 증류수는 Buchi Fontavapor사 모델 210 증류수기로 1차 증류한 것을 Waters사 초순수 제조 장치를 통과시켜 사용하였다.

### 2.2. 수지의 합성과 분석

PPI 고분자는 Hacket와 Siggia의 방법<sup>17</sup>에 따라 합성하였고, PPI 수지로부터 클로로카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아(CCPPI) 고분자는 본 연구자들의 앞 보고서<sup>16</sup>에 보고된 방법으로 합성하여 사용하였다. CCPPI 수지에 루빈산을 결합시킨 고분자(이후 RCCPPI로 표기)는 다음과 같이 합성하였다. 루빈산(rubanic acid, dithiooxamide)을 0.01M 되게 80% (v/v) 디옥산 수용액 100mL에 녹인 다음, CCPPI 수지(60~100 메쉬) 5g을 가하고, 6M 수산화나트륨 용액 소량을 가하여 pH를 8.0으로 조절한 후 자석젓개가 장치된 실리콘 오일 수조 안에 반응액이 들은 코니칼 비이커를 담그고 수조 중의 실리콘 오일의 온도를 80~90℃가 되도록 조절하면서 자석젓개로 저어 주었다. 반응이 진행됨에 따라 두 물질의 축합반응으로 염화수소가 발생되어 pH가 내려가면 탄산나트륨을 가하여 중성 또는 약 염기성으로 반응액의 pH를 조절하였다. 반응액의 액성은 pH 시험지(Tokyo Kasai사 제품)를 사용하여 검사하였고, pH가 산성으로 돌아가지 않을 때까지 반응시켰다. 킬레이트 수지를 아스피레이터 장치에서 여과하고, 메탄올과 증류수 각각 1L씩을 가하면서 감압 여과하여 세척하고, 공기 중에서 건조시켰다.

수지의 분석은 합성된 수지의 색변화, 적외선 분광광도분석, 원소분석 및 시차열분석으로 하였다.

### 2. 3. 중금속 이온 흡착특성 및 흡착용량

RCCPPI 수지에 대한 중금속이온 흡착특성을 조사하기 위하여 용액의 pH를 변화시키면서 분포계수(distribution coefficient,  $K_d$ )를 측정하였다.  $K_d$ 값의 측정은 여러 논문에서 설명된 방법<sup>3,16,18</sup>으로 측정하였다. 단지, 본 실험에서는 한 시료당 사용한 킬레이트 수지가 100mg이었고, 아세트산 암모늄 완충용액으로 시료 용액의 pH를 조절하여 사용하였다. 중금속 이온용액 중 중금속 이온의 농도는 10ppm, 취한 용액의 부피는 20mL이었다. 위의 수지와 중금속 이온용액을 30mL 정도의 작은 병에 넣고 밀봉한 다음, 진탕기에서 2시간 정도 충분히 진탕시킨 후, 수지를 Wattman No. 2 여과지로 여과하고, 여액 중의 중금속 이온의 농도를 유도쌍 플라즈마-원자방출 분광광도기(ICP-AES)에 의하여 표준용액의 농도와 대조하여 정량하였다. 원래의 농도(10ppm)로부터 여액 중의 중금속 농도를 감하고  $K_d$ 식<sup>18</sup>에 대입하여  $K_d$ 값을 구하였다. Table 1에 ICP-

Table 1. Wavelength and detection limit of the heavy metals for ICP-AES

Element	Wavelength nm	Detection limit, <sup>a</sup> ng/mL
Ca	393.3	0.2
Cd	226.5	2
Ce	394.3	6
Co	238.9	10
Cr	267.7	25
Cu	324.7	6
Fe	238.2	20
La	379.5	14
Mn	257.6	4
Ni	221.6	15
Pb	220.3	100
Pd	340.5	44
Zn	213.8	10

<sup>a</sup>The values were calculated from signal-to-noise ratio of 3.

AES에 의한 중금속 이온들의 분석조건을 나타내었다.

수지에 대한 중금속 이온들의 흡착능은 위에서 발견한 최적의 pH에서 본 연구자들의 전보<sup>16</sup>와 같은 방법으로 측정하였다. 프론탈크로마토그래피법에서 사용한 수지관은 지경 0.6cm, 길이 7.0cm인 파이렉스유리관에 수지를 2.0cm 되게 채운 것을 사용하였다. 이 수지관의 위에 테프론관을 연결하고 케리스탈티폼프로 중금속 이온용액을 밀어 주면서 수지관을 통하여 용출되는 용리액을 메스 플라스크에 순서대로 받고, 각각의 용액 중 중금속 이온농도를 ICP-AES로 정량하여 크로마토그램을 작성하였다.

한편, 수지에 대한 중금속 이온들의 농축 및 회수·정량은 프론탈크로마토그래피법과 같은 장치로 하였고, 농축된 중금속 이온들을 0.025M EDTA(pH 9.0) 용액으로 용출시켜 10mL의 메스 플라스크에 받아서 ICP-AES로 정량하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. RCCPPI 수지의 분석

클로로카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아(CCPPI) 수지와 루빈산이 80℃의 80%(v/v) 디옥산 수용액에서 반응할 때에는 수용액의 pH가 산성으로 되

는 것으로 보아서  $H_2NCSCSNH_2$ 의 수소와 CCPPI 고분자<sup>16</sup>의 염소가 반응하여 염화수소를 생성시키는 것으로 생각된다. 또한, CCPPI 수지가 황록색인데 반하여 RCCPPI 수지는 루빈산의 원래 색인 적갈색과 비슷한 색깔을 나타내므로 정성적으로 RCCPPI 수지에는 루빈산이 결합되었음을 알 수 있었다. Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 RCCPPI의 적외선 스펙트럼에서는 그 피이크 크기는 작으나  $-N=C=S$  피이크로 해석할 수 있는  $2,050cm^{-1}$ 에서의 흡수가 있는데 PPI와 CCPPI 수지에서는 이 흡수 피이크를 발견할 수 없다.  $1,390cm^{-1}$ 의 흡수는 EDTA의 i. r.에서 나타나는 것과 같은 쯔비터 이온(zwitterion) 피이크로 해석할 수 있고, 이것은 카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아 수지의 특징이다.<sup>13,16</sup> 즉, 쯔비터 이온 중의 카르복시 이온의 대칭 신축 진동수는  $1610-1550cm^{-1}$ 에서 나타나고, 그것의 대칭쌍이  $110-1390cm^{-1}$ 에서 나타난다는 설명<sup>21</sup>과 잘 일치한다.  $950cm^{-1}$ 의 흡수는 C-N 결합에 의한 것이라 생각되는데 그 흡수의 크기가 PPI-CCPPI-RCCPPI 순으로 증가함을 볼 수 있다.

RCCPPI 수지와 비교하기 위하여 PPI, CCPPI 및 RCCPPI 수지의 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 수지 중의 질소의 함량(%)도 다를 뿐만 아니라 RCCPPI 수지에는 PPI와 CCPPI 수지와는 다르게 황이 3.22%(1.01mmol/g) 함유되었음을 알 수 있다. 미발표된 본 연구실에서의 실험결과는 PPI 수지에 결

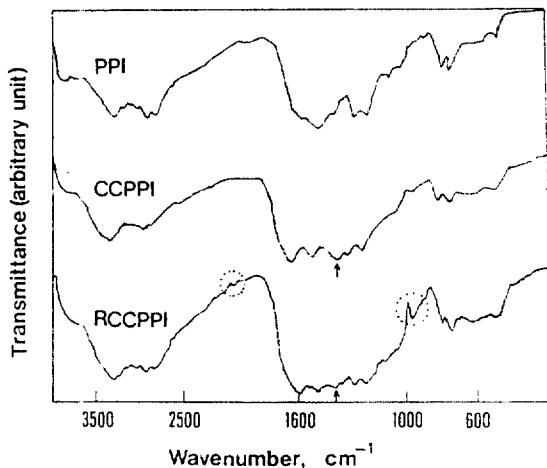


Fig 1. IR spectra of the resins.

Table 2. Elemental analysis data of PPI resin backbone chelating resins<sup>a)</sup>

Chelating resin	Element, %			
	C	H	N	S
PPI	52.27	7.73	17.75	—
CCPPI	49.69	6.09	15.00	—
RCCPPI	50.27	5.75	15.86	3.22

<sup>a)</sup>Triplicate determinations. R.S.D.: 0.01~0.80%

Table 3. Enthalpy changes ( $\Delta H$ , cal/g) on each endothermic transition point ( $^{\circ}C$ ) of the chelating resins measured by DSC<sup>a)</sup>

Transition point	Chelating resin					
	PPI		CCPPI		RCCPPI	
	$^{\circ}C$	$-\Delta H$	$^{\circ}C$	$-\Delta H$	$^{\circ}C$	$-\Delta H$
1	83.4	231.5	87.6	223.3	78.9	161.4
2	318	59.31	205	32.20	—	—
3	427	17.29	431	7.82	404	-35.0

<sup>a)</sup>Triplicate determinations: Sample taken: 5.0mg; Nitrogen gas flow rate: 10mL/min.; Temperature increasing rate(50 $^{\circ}C$  to 500 $^{\circ}C$ ): 20 $^{\circ}C$ /min.

합된 카르복시메틸기는 1.0~1.4 mmol/g이므로 카르복시메틸기와 루빈산의 결합된 몰비는 약 2:1임을 알 수 있었다.

온도를 50 $^{\circ}C$ 로부터 500 $^{\circ}C$ 까지 변화시키면서 시차열량 분석한 결과로부터 열 흡수가 나타난 온도와 엔탈피 변화량( $\Delta H$ , cal/g)을 Table 3에 나타내었다. 흡열 전이온도와 엔탈피 변화량이 RCCPPI 수지와 이 수지를 합성하는 데 사용한 두 고분자에서 다름을 알 수 있다.

이상의 결과로 보아서 RCCPPI 수지는 목적한 대로 합성되었음을 알 수 있다.

### 3. 2 중금속 흡착특성

Fig. 2에 시료 용액의 pH를 변화하면서 10개의 중금속 이온들의 RCCPPI 수지에 대한  $\log K_d$ 값의 변화현상을 나타내었다. 팔라듐, 크롬 및 백금 이온을 제외하고는 염기성으로 갈수록  $\log K_d$ 값은 증가하였다. 이러한 현상은 황을 포함한 poly(dithiocarbamate) 수지<sup>13-5,17</sup>와 이미노 및 아미노 카르복시기를 가지고 있는 카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아 수지<sup>13</sup>의 특성을

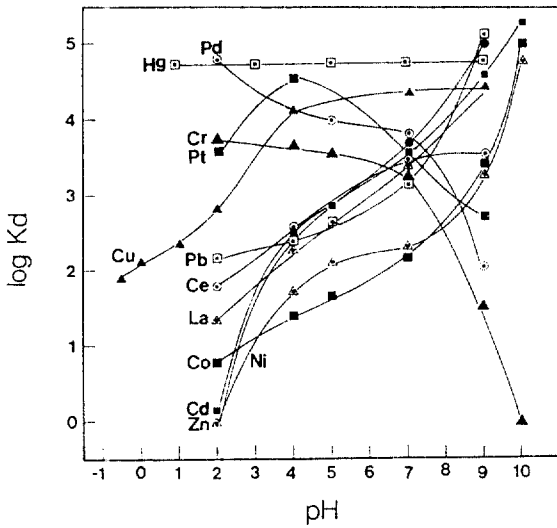


Fig. 2. Effect of pH on the log  $K_d$  value of heavy metal by RCCPPI resin.<sup>a)</sup> <sup>a)</sup> Metal solution: 10ppm, 20mL; Resin taken: 100mg.

둘 다 가진 이 수지의 특성이라 생각되었다. 왜냐하면, 팔라듐 등이 산성 용액에서 log  $K_d$ 값이 큰 것은 poly (dithiocarbamate) 수지와 같은 현상이고, 대부분의 중금속 이온들이 염기성에서 log  $K_d$ 값이 큰 것은 카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아 수지의 특성이기 때문이다.<sup>16)</sup> RCCPPI 수지의 중금속 이온 흡착능을 pH 5.0과 9.0에서 측정하여 Table 4에 나타내었다. 비교적 양호한 흡착능을 보여 주었으며, 두 pH에서의 흡착능의 크기 순서도 log  $K_d$ 값의 크기 순서와 일치하였다.

한편, RCCPPI 수지 중 수지 매트릭스에 결합된 루빈산의 양을 수지 1g당 mmol 수로 환산하고, 각각의 중금속 이온의 흡착능도 수지 1g당 mmol 수로 환산하여 루빈산과 중금속 이온의 몰비로 환산한 결과를 Table 5에 나타내었다. 루빈산과 중금속 이온의 몰비가 1:1에 근사한 것은 Cd(II), Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II)이고, Pb(II) 이온의 경우는 약 1:0.4인 것을 알 수 있으나 금속에 배워되는 리간드의 배워자리는 루빈산 뿐만 아니라 수지 매트릭스의 질소원자와 수지 매트릭스에 결합되어 있는 카르복시기에 의하여 배워될 것이므로 금속이온에 따라 배워되는 위치는 다를 것이다. 루빈산과 중금속 이온의 몰비를 고려한 것이므로

Table 4. Heavy metal capacity(mg/g) of the RCCPPI resins at pH 5.0 and 9.0<sup>a)</sup>

Metals	pH	
	5.0	9.0
Cd(II)	8.96	54.67
Ce(IV)	13.75	9.00
Co(II)	4.64	14.17
Cu(II)	33.96	48.07
Fe(III)	9.88	13.52
La(III)	5.97	10.37
Mn(II)	0.82	10.40
Ni(II)	7.29	27.37
Pb(II)	14.52	40.57
Zn(II)	5.66	35.50

<sup>a)</sup> Resin taken: 30mg; Metal ion solution: 20mL of 2,000ppm.

Table 5. Mole ratio between rubeanic acid in RCCPPI resin and metal at pH 9.0<sup>a)</sup>

Metals	Metal capacity (mmol/g)	Mole ratio (rubeanic acid: metal)
Cd(II)	0.486	1: 0.966
Cu(II)	0.757	1: 1.505
Ni(II)	0.466	1: 0.926
Pb(II)	0.196	1: 0.390
Zn(II)	0.543	1: 1.080

<sup>a)</sup> Rubeanic acid in RCCPPI resin(0.503 mmol/g) was calculated from elemental analysis data(3.22%)

어느 배워자가 금속이온에 배워되는지를 안다는 의미에서 이 계산치는 의미가 있을 것으로 생각한다.

### 3. 3. 중금속 이온들의 농축 및 회수

Fig. 3에는 pH 8.0에서 지경 0.6cm, 길이 2.0cm의 작은 RCCPPI 수지관을 통하여 중금속 이온들을 용리시키고, 결과되는 프론탈크로마토그램을 나타내었다. 작은 수지관이나 Cu(II) 이온은 관류점(break through point)이 1,300mL이고, 가장 작은 Pb(II) 이온일지라도 125mL가 넘는다. 중금속 이온들의 관류점 크기 순서는 다음과 같다. Cr(VI)(10mL) < Pd(II)(125mL) < Co(II)(250mL) < Cd(II)(300mL) < Zn(II)(350

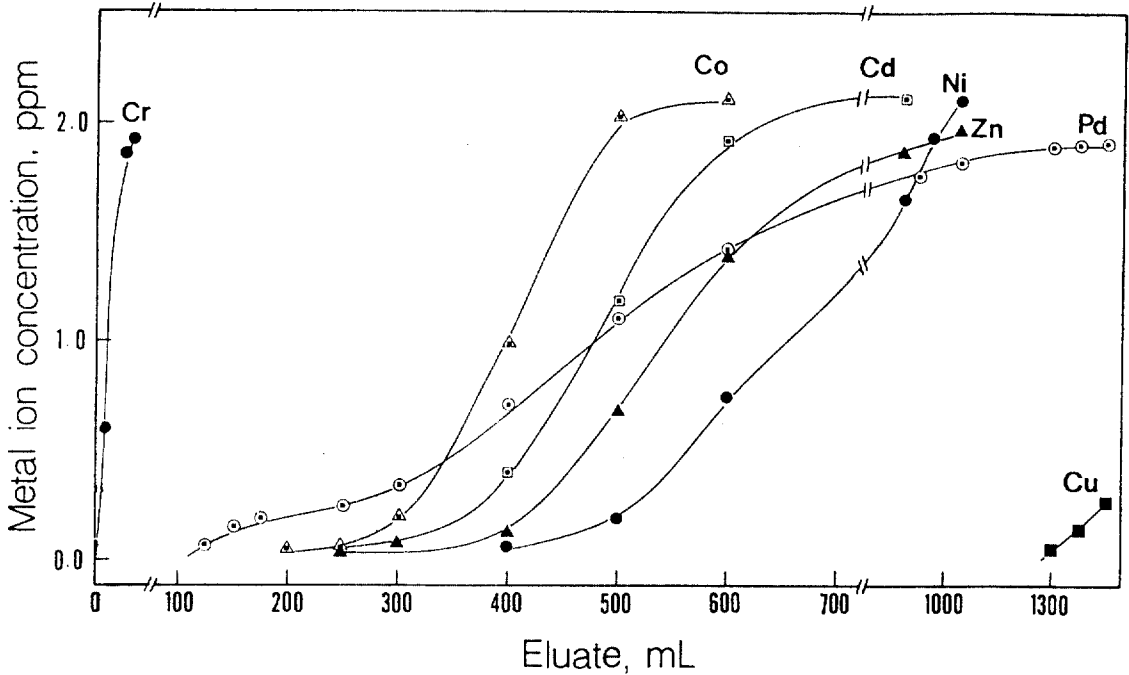


Fig. 3. Frontal chromatogram of the heavy metals by RCCPPI resin column(0.6cm(i.d.) × 2.0cm(L.)) at pH 0( $\mu=0.10$ )<sup>a)</sup>. <sup>a)</sup>The concentration of the mixed metal solution: 2.0ppm each.

mL) < Ni(II)(400mL) < Cu(II)(1,300mL). 이 순서는  $K_d$ 값의 크기 순서(Fig. 2)와 일치한다. 용액의 pH가 관류점에 미치는 효과를 pH 3.5로부터 pH 8.0까지 조사하여 Fig. 4에 나타내었는데,  $\log K_d$ 에 미치는 영향(Fig. 2)과 유사한 관계가 있음을 알 수 있다.

Table 6에는 고농도의 염용액 중에 존재하는 미량 중금속 이온들을 농축 및 회수한 결과이다. 각 실험값은 3회 실험한 값을 평균낸 것이며, 각 실험치의 상대표준 편차는 0.9~4.0% 범위였다. 실험한 매트릭스 염들은 비록 고농도일지라도 중금속 이온들의 농축과 회수를 방해하지 않았고, 단지 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)이 매트릭스로 시료용액 중에 존재할 때에는 경쟁반응에 의하여 방해하였다. 철(III) 매트릭스에 존재하는 미량 중금속의 농축·회수도 가능하였다.

농축인자와 흡착된 중금속 이온의 회수율(%)에 대한 실험값을 Table 7에 나타내었다. 결과적으로 농축인자는 각 중금속 이온에 대하여 25배 이상을 얻을 수 있으며, RCCPPI 수지에 흡착된 중금속 이온들은 2M  $HNO_3$ 에 의한 회수에서 Cu(II)와 Pb(II) 이온의 회

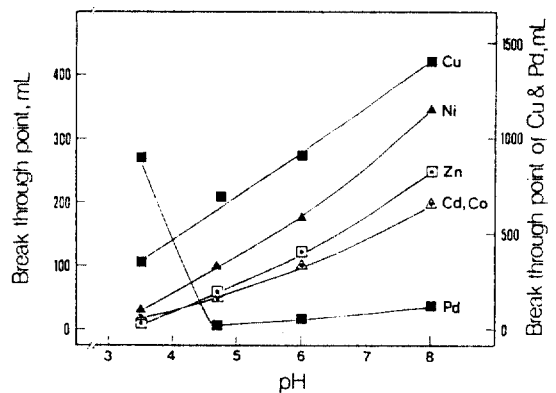


Fig 4. Plots of pH vs. break through point.

수가 70.4%와 75.8%로 좋지 않은 편이었으나 0.025M EDTA 용액(pH9.0)에 의하여는 98% 이상의 회수율을 보여주었다.

Table 6. Recovery percentages(%) of heavy metals from different matrices by a column( 0.6cm(i.d) × 2.0cm(L)) packed with RCCPPI resin<sup>a)</sup>

Sample	Metals					
	Cd( II )	Ce( IV )	Cu( II )	Fe( III )	Ni( II )	Pb( II )
1	96,100	97,99	98,99	100,98,101	96,98	99,97
2	97	102	98	97	100,96	99
3	97,92,96	96,95,99	99	98,96	101,97,95	97
4	102,97	101,96	98	97,99	99	98
5	94	96	97	45	97	99
6	1.1	0.5	—	7.7	1.2	—
7	2.2	7.6	—	24.1	7.9	—
8	99.8	—	98.3	—	101	—
Mean(1~5)	97.6	97.9	98.2	98.3 <sup>b)</sup>	99.1	98.2
No. of data	10	9	6	8	10	6
R.S.D.(%)	3.0	2.3	0.7	1.6	3.9	0.9

<sup>a)</sup>Triplicate determinations at pH 9.0( 0.1F ammonium acetate buffer), sample solution: 1ppm, 100mL, Elution for recovery: 10mL of 0.025 M EDTA(pH 9.0), Flow rate: 0.5mL/min., Sample identification: 1: 0.1F ammonium acetate, 2: 5,000ppm Ca( II ), 3:3.0% NaCl, 4: 0.05F KF, 5: 0.1F citrate, 6:  $2.5 \times 10^{-4}$ F EDTA, 7:  $1.0 \times 10^{-5}$ F EDTA, 8: 500ppm Fe( III ). <sup>b)</sup>Mean(1~4)

Table 7. Recovery percentages(%) of metals by 2M nitric acid or 0.025M EDTA(pH 9.0) after preconcentration using packed with RCCPPI resin at pH 9.0 and preconcentration factors<sup>a)</sup>

Metals	Preconcentration factors	Recovery	
		2M nitric acid	0.025M EDTA
Cd( II )	100	80.2	99.2
Ce( IV )	50	92.7	100.5
Co( II )	50	87.5	98.9
Cu( II )	100	70.4	99.7
Fe( III )	50	99.9	99.8
Mn( II )	50	85.7	99.2
Ni( II )	100	91.4	98.9
Pb( II )	50	75.8	99.5

<sup>a)</sup>Triplicate determinations, Column : 0.6cm(i.d.) × 2.0cm(L.), Volume of recovery : 10mL, Adsorbed heavy metals on the RCCPPI resin column : 10μL each.

#### 4. 결론

루빈산을 80~90℃의 80%(v/v) 디옥산 수용액에서 클로로카르복시메틸화된 폴리아민-폴리우레아 수지에 결합시킨 수지는 갈색을 띠는 고분자로서 적외선

분광법, 원소분석법 및 시차열분석법으로 분석하여 합성반응이 잘 진행된 것을 확인하였다. 이 킬레이트 수지에 중금속 이온들이 흡착할 때에는 Cr( VI ), Pb( II ) 및 Pt( IV ) 이온의 경우는 산성 용액에서 큰 K<sub>a</sub>값을 나타내었고, Cd( II ), Cu( II ), Ni( II ) 및 Pb( II ) 이온 등은 염기성 용액에서 큰 K<sub>a</sub>값을 나타냈다. pH 9.0에서 Cd( II ), Cu( II ), Pb( II ) 및 Ni( II ) 이온들은 25배 이상의 농축인자를 얻을 수 있었으며, 농축된 중금속 이온의 회수는 2M HNO<sub>3</sub> 용액보다는 0.025M EDTA 용액(pH 9.0)으로 100±2% 이내의 좋은 회수율을 얻을 수 있었다. RCCPPI 수지관에 의하여 철( III ) 매트릭스에 존재하는 몇 가지 중금속의 농축·회수 및 정량이 가능하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 1991년도 한국과학재단 일반 기초연구비(과제번호: 911-0304-041-2)의 지원을 받아 수행한 것으로 연구자들은 한국과학재단에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

1. R. M. Barnes and J. S. Jenna, *Anal. Chem.*, **51**, 1065(1979).
2. K. S. Lee, "Organic Chelating Reagent", pp, 210~248, Dong-Myung Publishing Co. (Korea), 1973.
3. Y. S. Chung and R. M. Barnes, *J. Anal. Atomic Spectrometr.*, **3**, 1079(1988).
4. Zs. Horvath and R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, **58**, 725(1986).
5. A. Miyazaki and R. Barnes, *Anal. Chem.*, **53**, 299 (1981).
6. Y. Sakai and N. Mori, *Talanta*, **33**, 161(1986).
7. W. H. Chan, A. W. M. Lee, W. K. Choi, J. C. S. Wong, and K. K. Fung, *Anal. Letters*, **23**, 659 (1990).
8. J. Chwastowska and E. Kostarska, *Talanta*, **35**, 439(1988).
9. A. Shah and S. Devit, *Analyst*, **112**, 325(1987).
10. A. G. Howard and R. Danilona-Mirzaians, *Anal. Letters*, **22**, 257(1989).
11. R. Mendez and V. N. S. Pillai, *Talanta*, **37**, 591 (1990).
12. R. Mendez and V. N. S. Pillai, *Analyst*, **115**, 213 (1990).
13. Zs. Horvath and R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, **58**, 1352(1986).
14. B. K. Puri, M. Satake, J. Miura, and S. Usami, *Anal. Letters*, **22**, 2835(1989).
15. M. Volkan, O. Y. Ataman, and A. G. Howard, *Analyst*, **112**, 1409(1987).
16. Y. S. Chung, S. H. Oh, K. W. Lee, and T. H. Lee, *Anal. Sci.*, **7**(Supplement), 1525(1991).
17. D. S. Hacket and S. Siggia, *In Environmental Analytistis*, G. W. Ewing Ed., p. 253, Academic press, New York, 1977.
18. Y. S. Chung, K. W. Lee, Y. S. Yoon, S. H. Kwon, and K. S. Lim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**(2), 212 (1992).
19. S. N. Limaye and M. C. Saxena, *Proc. Natl. Acad. Sci. India, Sect. A*, **54**, 109(1984).
20. A. K. Majumdar and B. Datta, *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 1204(1976).
21. Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, G. Svehia Ed., p.6 Elsevier, Amsterdam, 1976.