

## (Polystyrene-divinylbenzene)-thiazolyazo phenol형 킬레이트 수지에 의한 금속이온의 분리 및 농축에 관한 연구(II)

임재희 · 설경미 · 안혜숙 · 정구춘<sup>†</sup> · 이창현\* · 이 원

경희대학교 기초과학연구소, 문리과대학 화학과

<sup>†</sup> 건국대학교 이과대학 화학과

\* 한국원자력연구소 화학분석부

(1996. 9. 18. 접수)

## Studies on the Separation and Preconcentration of Metal Ions by Chelating Resin containing (Polystyrene-divinylbenzene)-thiazolyazo phenol Derivatives(II)

Jae-Hee Lim, Kyung-Mi Seol, Hye-Sook An, Koo-Chun Chung<sup>†</sup>, Chang-Heon Lee\*, Won Lee

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

<sup>†</sup> Department of Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul 143-701, Korea

\* Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-121, Korea

(Received Sept. 18, 1996)

**요약:** 해수 중 U(VI) 등과 같은 미량 금속이온의 선택적인 분리, 농축 및 회수를 위하여 XAD-16-[2-(2-thiazolyazo)-*p*-cresol](TAC)형 킬레이트 수지에 대한 몇 가지 금속이온의 흡착 및 탈착 특성을 용리법으로 조사하였다. 금속이온의 흡착에 미치는 흐름속도, pH 및 완충 용액의 농도에 대한 영향을 조사하여 흡착 최적 조건을 결정하였다. 킬레이트 수지에 대한 금속이온의 총괄 흡착 용량을 조사한 결과 각각 0.41mmol U(VI)/g resin, 0.55mmol Th(IV)/g resin, 0.43mmol Cu(II)/g resin 및 0.32mmol Zr(IV)/g resin이었다. pH 5.0에서 돌파점 용량과 총괄 용량으로부터 얻은 금속이온의 용리 순서는 Th(IV) > Cu(II) > U(VI) > Zr(IV) > Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cd(II) > Mn(II)이었다. HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등의 탈착제에 의한 탈착특성을 조사한 결과 Zr(IV)을 제외한 대부분의 금속이온들에 대하여 2M HNO<sub>3</sub>이 탈착효율이 높게 나타났으며, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 사용하면 Zr(IV)의 탈착 및 회수가 가능하였다. 또한 킬레이트 수지를 이용하여 미량의 U(VI) 이온이 함유된 인공 해수 시료를 용리시키고 회수한 결과 96% 이상의 높은 회수율을 나타내었다.

**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-[2-(2-thiazolyazo)-*p*-cresol](TAC) chelating resin were studied by elution method for selective separation, concentration and recovery of trace metal ions in sea water. The optimum conditions for the sorption of metal ions were examined with respect to flow rate, pH and concentration of buffer solution. The overall capacities of some metal ions on this chelating resin were 0.41mmol U(VI)/g resin, 0.55mmol Th(IV)/g resin, 0.43mmol Cu(II)/g resin, and 0.32mmol Zr(IV)/g resin, respect-

ively. The elution order of metal ions obtained from breakthrough capacity and overall capacity at pH 5.0 was found as  $\text{Th(IV)} > \text{Cu(II)} > \text{U(VI)} > \text{Zr(IV)} > \text{Pb(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Mn(II)}$ . Desorption characteristics for metal ions were investigated with desorption agents such as  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . It was found that most of metal ions except  $\text{Zr(IV)}$  showed high desorption efficiency with 2M  $\text{HNO}_3$ . But, desorption and recovery of  $\text{Zr(IV)}$  ion were successfully performed with 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

The resin was applied for separation and preconcentration of trace amount of  $\text{U(VI)}$  ion from artificial sea water and the recovery of  $\text{U(VI)}$  was over 96%

**Key words :** chelating resin, polystyrene-divinylbenzene, 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol, separation

## 1. 서론

미량의  $\text{U(VI)}$ 를 비롯한 몇 가지 금속 이온들은 대부분 복잡한 매트릭스로 이루어진 시료 중에 함유되어 있기 때문에 아무리 감도가 예민하고 검출 한계가 낮은 우수한 방법으로 분석한다고 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.<sup>1-3</sup>

현재까지 보고된 금속이온의 분리 회수 방법은 여러 가지가 있으나 그 중에서도 특히 수지 매트릭스에 킬레이트제를 화학적으로 결합시킨 킬레이트 수지의 경우는 합성의 어려움은 따르지만 물리·화학적으로 매우 안정하여 연속적으로 재생하여 사용할 수 있는 장점이 있다. 아울러 비교적 높은 흡착성과 선택성을 함께 가지고 있으므로 분석화학에서 뿐만 아니라, 폐수 처리 및 유용한 금속을 회수하는 경우에도 널리 이용되고 있다.<sup>4-12</sup> 최근 Lee 등은  $\text{U(VI)}$  등 몇 가지 금속 이온들을 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 흡착 특성을 배치법으로 조사하여 그 결과를 본 연구의 제1보로서 이미 보고한 바 있다.<sup>13</sup>

본 연구에서는 배치법으로 수지 매트릭스의 물리적 성질에 따른 금속이온의 흡착특성을 조사한 결과를 토대로 그 중에서 흡착률이 가장 큰 XAD-16-TAC형 킬

레이트 수지를 선택하여 용리법으로  $\text{U(VI)}$ 를 비롯한 몇 가지 금속이온의 흡착특성과 탈착특성을 조사 검토하였다. 아울러 인공 해수 시료로부터  $\text{U(VI)}$  등과 같은 특정 금속이온을 분리, 농축 및 회수를 시도함으로써 실제 해수 시료 중에 극미량 내지 미량으로 함유된  $\text{U(VI)}$ 의 농축 및 회수에 본 연구에서 합성한 킬레이트 수지를 이용할 수 있는 가능성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 측정기기 및 실험기구

본 연구에서 금속의 정량에 사용한 기기는 FISONS 사제 ARS 3410 inductively coupled plasma spectrometer와 GBC사제 901 atomic absorption spectrometer였다. 모든 용액의 pH 측정은 Orion사 Model 920A pH meter로 하였다. 용리법에 의한 금속 이온의 분리를 위하여 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 묶은 HCl 용액에 수일간 담근 후 증류수로 씻어서 건조시킨 후 사용하였다.

### 2.2. 요약

본 연구에서 사용한 XAD-16-[2-(2-thiazolylazo)

*p*-cresol](TAC)형 킬레이트 수지는 본 연구의 제1보에서 합성하고 그 구조를 확인한 것을 사용하였다.<sup>13</sup> 그 밖에 사용한 모든 시약은 특급 내지 1급 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2.3. 용리법에 의한 각 금속 이온의 돌파점 용량 및 총괄용량의 측정

XAD-16-TAC형 킬레이트 수지 100mg이 충전된 유리 컬럼에 pH 5의 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 완충용액 중에 함유된 0.2mM의 각 금속이온 용액을 0.28mL/min.의 흐름속도로 용리시키면서 분획 분취기를 이용하여 용출액을 5.6mL씩 분취하였다. 분획 분취한 용출액 중에 함유된 금속이온들의 양을 ICP법과 AAS법으로 정량한 다음 돌파점 곡선을 작성하고 이 곡선으로부터 각 금속이온의 돌파점 용량과 총괄 용량을 구하였다. 이때 돌파점 용량은 수지에 용리시킨 금속 이온이 최초로 검출되는 용출액의 부피에 해당하는 금속이온의 양으로부터 계산하였고, 아울러 금속이온의 최대 흡착용량인 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  $C$ 와 금속이온의 초기 농도  $C_0$ 의 비, 즉  $C/C_0$ 가 0.01이 되는 점으로 정하였다.

### 2.4. 금속이온의 흡착 조건 조사

먼저 pH의 영향을 조사하기 위하여, pH 2, 3 및 5로 조절된 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 분획 분취한 다음 용출된 금속이온의 농도를 ICP법과 AAS법으로 각각 측정하여 pH 변화에 따르는 금속이온들의 분리능을 조사하였다. 또한 금속이온의 흡착에 미치는 용리액의 흐름속도와 완충용액 농도의 영향을 조사하기 위해 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 위와 같은 방법으로 U(VI) 이온의 농도를 측정하고 그 결과를 비교하였다.

### 2.5. 용리법에 의한 탈착 특성

pH 5의 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 완충용액 중에 U(VI) 등 9개의 금속이온들이 각각 5ppm씩 함유된 혼합 금속 이온 용액 20mL를 XAD-16-TAC형 킬레이트 수지가 각각 100mg씩 충전되어 있는 컬럼에 0.28mL/min.의 흐름속도로 흡착시켰다. 다음, 여러 가지 탈착용액, 즉 2M HNO<sub>3</sub>, 2M HCl, 2M HClO<sub>4</sub>, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등을 0.1mL/min.의 흐름속도로 흘려주면서 10mL 부피 플라스크에 받은 다음 용출액 중에 함유된 금속이온들의 농도를 ICP법과 AAS법으로 각각 측정하여, 금속이온들의 탈착 회수율을 구하였다. 또한 같은 방법으로 0.1~2M HNO<sub>3</sub> 용액의 농도 변화에 따른 회수율을 조사하였다.

### 2.6. 인공해수 중 U(VI) 이온의 분리

또한 인공 해수와 비슷한 조성이 되도록 하기 위해 일정량의 금속염을 각각 달아 뭇은 HNO<sub>3</sub> 용액에 녹이고, 이 용액에 10ppm의 U(VI) 이온을 1mL, 5mL 및 10mL를 각각 가한 다음 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 완충용액으로 1L 되도록 묽혀서 U(VI) 이온의 농도가 서로 다른 세 종류의 시료 용액을 만들었다. 이 때 시료 용액 중에 함유된 각 이온들의 농도는 Na<sup>+</sup> 11850mg/L, K<sup>+</sup> 625mg/L, Mg<sup>2+</sup> 400mg/L, Ca<sup>2+</sup> 320mg/L, Al<sup>3+</sup> 0.01mg/L, Cl<sup>-</sup> 18520mg/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 770mg/L, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이고, U(II)은 각각 10 $\mu$ g/L, 50 $\mu$ g/L 및 100 $\mu$ g/L이다. 이와 같이 만든 시료 용액을 킬레이트 수지가 각각 100mg씩 충전된 유리 컬럼에 프론트 용리법으로 0.28mL/min.의 흐름속도로 흘려 주면서 흡착시켰다.<sup>14</sup> 그 다음 탈착용액 2M HNO<sub>3</sub>를 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

Svoboda와 Jandera 등<sup>15</sup>에 의하면 일반적으로 일정량의 수지가 충전된 컬럼에 임의 농도의 금속이온 용액을 프론트법으로 용리시켰을 때 용출액의 부피 분율

대 용출액과 모액 중에 함유된 금속이온의 농도비, 즉  $C/C_0$ 를 도시한 돌파점 곡선(breakthrough curve)으로부터 구한 돌파점 용량(breakthrough capacity)은 흡착된 금속이온의 양에 비례한다고 하였다. 또한 수지에 흡착된 금속이온의 총괄 용량(overall capacity)  $m_a$ 는 식 (1)과 같은 관계를 나타낸다.

$$m_a = C_0(V_{1/2} - V_m) \quad (1)$$

여기에서,  $C_0$ 는 모액 중에 함유된 금속이온의 초기 농도이고  $V_{1/2}$ 는 초기 농도의 절반에 해당하는 부피이며,  $V_m$ 은 킬럼의 불감 부피이다. 본 연구에서는 XAD-16-TAC 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 결과를 Table 1에 수록하였다.

먼저, Table 1에 나타낸 XAD-16-TAC 킬레이트 수지에 대한 각 금속이온의 돌파점 용량을 보면, Th(IV)은 0.30mmol/g이고, Cu(II)와 U(IV)는 0.25mmol/g으로서 비교적 큰 값을 보여 주고 있다. 그러나 Pb(II)

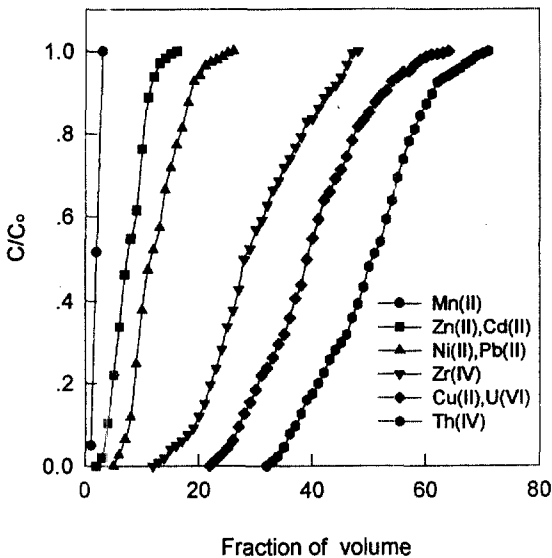


Fig. 1. Breakthrough curves of metal ions with XAD-16-TAC chelating resin. Resin weight : 100mg ; conc. of each metal ion : 0.2mM ; matrix : pH 5, 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution ; flow rate : 0.28mL/min. ; one fraction : 5.6mL

Table 1. Breakthrough capacity and overall capacity of metal ions on XAD-16-TAC chelation resin

Metal ions	Breakthrough capacity	Overall capacity
	(mmol/g resin)	
U(VI)	0.25	0.41
Th(IV)	0.30	0.55
Zr(IV)	0.15	0.32
Cu(II)	0.25	0.43
Pb(II)	0.10	0.19
Ni(II)	0.08	0.13
Zn(II)	0.02	0.09
Cd(II)	0.01	0.07
Mn(II)	0.01	0.02

\* conc. of each metal ion : 0.2mM

\* resin weight : 100mg

\* matrix : pH 5, 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution

\* flow rate : 0.28mL/min.

\* one fraction : 5.6mL

및 Ni(II)은 각각 0.10mmol/g과 0.08mmol/g이고, Zn(II)는 0.02mmol/g, Cd(II)과 Mn(II)은 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 0.55mmol/g이었고, Cu(II)는 0.43mmol/g, U(IV)는 0.41mmol/g, Zr(IV)의 경우는 0.32mmol/g으로서 비교적 큰 값을 나타내고 있다. 그러나 Cd(II) 및 Mn(II)은 각각 0.07mmol/g과 0.02mmol/g의 낮은 총괄 용량값을 나타냄으로써 이들은 수지에 잘 흡착되지 않고 Th(IV) 등보다 상대적으로 빨리 용출되는 결과를 얻었다.

이상과 같이 TAC형 킬레이트 수지에 대한 각 금속이온의 총괄 용량의 크기 순서는 각각 Th(IV) > Cu(II) > U(IV) > Zr(IV) > Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cd(II) 및 Mn(II)으로 나타났다. 일반적으로 이와 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. 그러나 비록 안정도 상수값을 측정할 조건과 본 연구에서의 흡착 조건이 서로 다르다고 하더라도 총괄 용량의 크기는 금속 착물의 안정

도 상수값의 크기와 상관관계가 있을 것으로 예상할 수 있다. 실제로 몇 가지 금속 TAC 착물의 안정도 상수값( $\log \beta_2$ )<sup>16,17</sup>의 크기를 보면 Cu(II)( $\log \beta_2=16.3$ )>Ni(II)( $\log \beta_2=16.2$ )>Pb(II)( $\log \beta_2=11.9$ )>Zn(II)( $\log \beta_2=11.5$ )>Mn(II)( $\log \beta_2=7.6$ ) 순으로 약간의 예외는 있지만 본 연구에서 구한 총괄 용량의 크기 순서와 대체적으로 일치하는 경향을 보여 주고 있음을 알 수 있다.

**3.2. pH 변화에 따른 혼합 금속이온의 분리능**

각 금속이온들의 흡착능에 미치는 pH의 영향을 뱃치법으로 조사한 결과 pH 5에서 대부분의 금속이온들이 최대로 흡착된다는 것을 이미 보고된 본 연구의 제1

보에서 언급한 바 있다.<sup>13</sup> 그러나 이 경우는 여러 가지 금속이온들이 혼합된 용액이 아니고 각 금속이온들이 독립적으로 존재하는 용액에 대해서 조사한 결과이다. 따라서 용리법으로 혼합 금속이온들을 분리시킬 때 pH 변화에 따르는 금속이온의 흡착 특성과 분리 정도를 비교 검토할 필요성이 있다. 만약 혼합 금속이온의 용액을 용리시켰을 때 금속이온들의 돌파점 곡선이 서로 겹치지 않는 pH 범위에서 용출된다면 혼합 금속이온들을 선택적으로 개별분리 또는 구분리할 수 있게 될 것이다.

따라서 금속이온의 용리에 미치는 pH의 영향을 조사하기 위하여 U(IV)을 비롯한 9개 금속이온들의 혼합 용액을 pH 2~5 사이로 조절하고 킬레이트 수지가 충전된 컬럼에 용리시켜 얻은 돌파점 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 TAC형 킬레이트 수지에서 모두 pH가 증가함에 따라 돌파점 부피와 금속이온의 흡착량이 증가하고 금속이온들간의 분리능이 향상됨을 알 수 있다. pH 2에서는 수지로부터 H<sup>+</sup> 이온의 해리가 용이하지 않으므로 대부분의 금속이온들은 킬레이트 수지에 흡착이 되지 않고 빨리 용출됨을 알 수 있다. pH 3에서는 금속이온의 종류에 따라 pH 2인 경우보다 돌파점 부피가 약간씩 증가하면서 Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II)>U(IV), Cu(II)>Zr(IV), Th(IV)의 순서로 용출되었다. 그러나 pH 5의 경우를 보면 Zn(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) 등은 낮은 pH의 경우와 마찬가지로 거의 흡착되지 않고 빨리 용출되었지만, U(IV) 및 Cu(II)는 돌파점 부피가 각각 95mL 및 134mL일 때부터 용출되기 시작하였으며 Th(IV)의 경우는 가장 큰 돌파점 부피(280mL)를 나타내었다. 이와 같이 pH가 변화함에 따라 돌파점 부피의 차이가 생기는 것은 여러 가지 금속이온이 혼합된 용액에서 Zn(II) 및 Cd(II) 등과 같이 돌파점 부피가 작은 금속 이온들로부터 돌파점 부피가 상대적으로 증가하는 몇 가지 특정 금속이온, 즉 U(IV) 및 Cu(II), 그리고 Th(IV) 등을 선택적으로 구분리할 수 있다는 가능성을 보여 주고 있다.

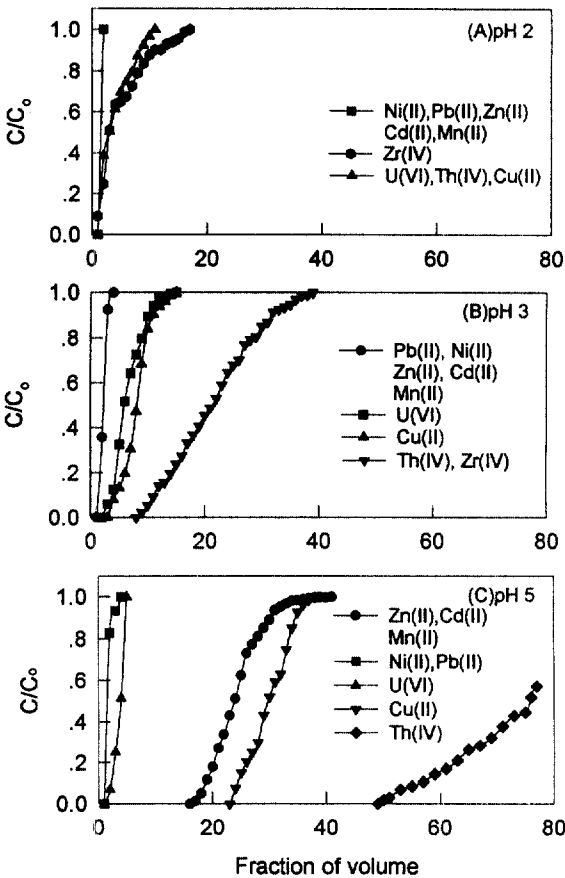


Fig. 2. Breakthrough curves of metal ions in a mixed solution at pH 2, 3 and 5. Resin weight : 100mg; conc. of each metal ion : 0.02mM ; pH 5, 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution ; flow rate 0.28mL/min. ; one fraction : 5.6mL

**3.3. 용리액의 흐름속도와 완충용액의 농도에 따른 금속이온의 흡착능**

용리법으로 금속이온을 용리시킬 때 용리액의 흐름속도에 따라서 금속이온의 킬레이트 수지에 대한 머무름 시간이 달라지게 되므로 금속이온의 흡착능에 영향

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

Flow rate (mL/min)	Breakthrough capacity Overall capacity	
	(mmol/g resin)	
0.28	0.24	0.41
0.50	0.21	0.37
1.08	0.19	0.35

\* matrix : pH 5, 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution

\* resin weight : 100mg

\* conc. of metal ion : 0.2mM U(VI)

\* one fraction : 5.6mL

을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 흡착능에 영향을 미치는 용리액의 흐름속도를 조사하기 위하여 흐름속도를 0.28~1.08mL/min.으로 변화시키면서 대표적으로 U(IV) 이온에 대한 흡착능을 구한 결과를 Table 2에 나타내었다.

결과에서 보는 바와 같이 0.2mM의 U(IV)을, 0.28mL/min.으로 용리시킨 결과 돌파점 용량은 0.24mmol/g이었고, 최대 흡착 용량은 0.41mmol/g이었다. 그러나 흐름속도를 증가시키면 돌파점 용량 뿐만 아니라 최대 흡착 용량이 점차적으로 감소하였는데, 흐름속도가 1.08mL/min.일 경우 최대 흡착 용량은 0.35mmol/g으로 상대적으로 낮은 값을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 흡착용량이 가장 큰 0.28mL/min.을 최적 흐름속도로 정하였다.

한편, 수지에 대한 금속이온의 흡착 특성에 미치는 또 다른 중요한 요인으로 완충용액의 농도를 생각할 수 있다.<sup>18,19</sup> 왜냐하면 시료 용액 중에는 완충용액의 음이온인 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 이온이 과량으로 존재하기 때문에 이들 음이온과 금속이온 사이에 비록 적은 양이지만 금속 착물을 형성할 가능성이 있다. 그 결과 수지에 대한 금속이온의 흡착능에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 실제로 배치법으로 음이온의 영향을 조사한 결과 U(IV)의 흡착량이 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 이온에 의해서 약간 감소된다는 사실을 확인한 바 있다.<sup>13</sup> 따라서 금속이온의 흡착에 방해영향이 가장 적고 완충용액의 역할을 충분히 할 수 있는 완충용액의 농도를 선정하는 것이 금속이온의 흡착능을 최대한 크게 할 수 있을 것으로 생각된다.

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

Buffer conc. (M)	Breakthrough capacity Overall capacity	
	(mmol/g resin)	
0.1	0.02	0.03
0.01	0.25	0.41
0.001	0.30	0.46

\* matrix : pH 5, 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac buffer solution

\* resin weight : 100mg

\* conc. of metal ion : 0.2mM U(VI)

\* one fraction : 5.6mL

본 연구에서는 용액의 pH를 일정하게 유지시키기 위해서 pH 5의 HAc-NH<sub>4</sub>Ac로 만든 완충용액을 사용하였다. 이 때 완충용액의 농도가 금속이온의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해서 완충용액의 농도를 0.01M~0.1M로 변화시키면서 U(IV) 이온에 대한 돌파점 용량과 총괄 용량을 구한 결과를 Table 3에 수록하였다.

결과에서 보는 바와 같이 완충 용액의 농도가 0.1M일 때 총괄 용량은 0.03mmol/g이었고, 0.01M에서는 0.41mmol/g, 그리고 0.001M에서는 0.46mmol/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 U(IV) 이온과 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 이온의 착물 안정도 상수가 log β<sub>3</sub>=6.3으로 비교적 작은 값이지만 과량의 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 이온으로 인하여 U(IV)의 흡착에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 또한 완충용액의 농도가 0.001M일 때 최대 금속이온이 흡착되었지만 너무 묽은 농도에서는 완충작용이 감소하게 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 U(IV) 이온의 흡착에 영향을 주지 않으면서 완충용액의 작용에도 적합하다고 생각되는 0.01M HAc-NH<sub>4</sub>Ac 용액을 선택하여 사용하였다.

### 3.4. 용리법에 의한 금속이온의 탈착특성

킬레이트 수지에 대한 금속이온의 흡착은 금속이온과 H<sup>+</sup> 이온과의 경쟁반응이라고 할 수 있다. 따라서 흡착된 금속이온은 산으로 용리시키거나 금속이온과

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

Metal ions	Recovery(%)				
	2M HNO <sub>3</sub>	2M HCl	2M HClO <sub>4</sub>	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
U(VI)	94	99	76	85	93
Th(IV)	96	91	59	95	57
Zr(IV)	14	20	3	100	15
Cu(II)	100	92	77	89	25
Ni(II)	88	84	76	100	30
Zn(II)	97	93	86	100	28
Cd(II)	90	90	78	87	21
Mn(II)	100	89	69	92	0
Pb(II)	100	100	74	93	50

\* conc. of each metal ion : each 5ppm

\* sorption flow rate : 0.28mL/min.

\* desorption agent volume : each 10mL

\* desorption flow rate : 0.1mL/min

\* resin weight : 100mg

착물을 잘 형성하는 음이온을 함유하는 용액으로 용리 시킴으로써 수지에 흡착된 금속이온을 탈착시켜 회수할 수 있을 것이다. 만약 적당한 탈착제를 사용하여 수지에 흡착된 금속이온을 정량적으로 탈착시킨다면 미량 금속이온의 분리 정량 뿐만 아니라 농축 회수에 유용한 방법으로 이용될 것이다. 아울러 수지의 재생이 용이해짐으로써 킬레이트 수지의 장점인 반복적 사용이 가능하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 탈착제의 종류와 농도에 따른 탈착특성을 조사 검토하여 효율적인 탈착 용액과 그 농도를 선정하려고 하였다.

먼저, 탈착제의 종류에 따르는 탈착률을 조사 비교하기 위하여 탈착제로서 2M HNO<sub>3</sub>, 2M HCl, 2M HClO<sub>4</sub>, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 사용하여 수지에 흡착된 금속이온을 탈착시켜 얻은 회수율을 Table 4에 수록하였다. 이 때 특히 산 용액이 아닌 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 탈착제로 선정한 것은 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온이 U(IV) 등과 같은 금속이온과 비교적 안정한 착물을 형성함으로써 탈착효율이 높을 것으로 예상하였기 때문이다. 이미 앞에서 배치법으로 U(IV)의 흡착능에 미치는 음이온의 영향을 조사한 결과 실제로 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>는 다른 음이온들에 비해서 U(IV)의 흡착량을 크게 감소시킨다는 사실을 확인한 바 있다.<sup>13</sup>

Table 4에서 보면, HNO<sub>3</sub> 용액을 사용하였을 때 U(IV), Th(IV) 및 Cd(II) 등은 90~96%의 탈착율을 나타내었고 Cu(II), Mn(II) 및 Pb(II)의 경우는 100% 탈착되어 회수된다는 사실을 확인하였다. 그러나 HCl 용액을 사용하였을 경우는 Zn(II), Cu(II), Cd(II), Th(IV) 및 U(IV) 이온이 90~99% 범위로, 그리고 Pb(II)는 100% 완전히 탈착되었다. 다음, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 경우 Mn(II), Pb(II) 및 Th(IV) 이온이 92~95% 범위이고 Ni(II), Zn(II) 및 Zr(IV) 이온들은 100% 탈착됨을 보여 주고 있다. 특히 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 경우는 HNO<sub>3</sub> 및 HCl 용액에서 14~20% 정도밖에 회수되지 않았던 Zr(IV) 이온이 완전히 탈착되는 특성을 나타내고 있다. 그러나 HClO<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액의 경우를 보면 HClO<sub>4</sub> 용액을 사용하였을 때 Zn(II)가 86%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액에서 U(VI)이 93%로 비교적 높은 탈착률을 보여 주고 있지만 대부분의 금속이온들의 탈착률은 비교적 낮았다.

이상과 같은 결과로 미루어 볼 때 이미 예상한 바와 같이 금속이온의 종류에 따라 약간의 차이가 있지만 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등과 같은 음이온에 의한 영향보다 HNO<sub>3</sub> 등과 같은 산 용액에서 상대적으로 높은 탈착특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 5. Desorption characteristics of metal ions on various concentration of HNO<sub>3</sub>

Metal ions	Recovery(%)		
	0.1M HNO <sub>3</sub>	1M HNO <sub>3</sub>	2M HNO <sub>3</sub>
U(VI)	25	93	94
Th(IV)	13	94	96
Zr(IV)	1	9	14
Cu(II)	23	100	100
Ni(II)	20	100	100
Zn(II)	44	94	97
Cd(II)	31	87	90
Mn(II)	0	100	100
Pb(II)	28	93	100

\* conc. of metal ion : each 5ppm

\* sorption flow rate : 0.28mL/min.

\* desorption agent volume : each 10mL

\* desorption flow rate : 0.1mL/min.

\* resin weight : 100mg

한편, 산의 농도에 따른 탈착효과를 알아보기 위해서 상대적으로 탈착률이 높은 HNO<sub>3</sub>을 선택하고 그 농도를 0.1~2M로 변화시키면서 탈착률을 비교하여 Table 5에 수록하였다. 결과에서 보는 바와 같이 대부분의 금속이온들은 산의 농도가 높은 2M HNO<sub>3</sub>을 사용하였을 때 0.1M 및 1M의 HNO<sub>3</sub>을 사용하였을 경우 보다 높은 탈착률을 나타내고 있다.

따라서, 본 연구에서는 상대적으로 탈착효율이 높은 2M HNO<sub>3</sub>을 탈착제로 선택하였다. 그러나 Zr(IV)이 혼합된 금속이온 용액의 경우는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 탈착 용액으로 선택하고 흡착된 금속이온을 단계적 용리법(stepwise elution method)으로 탈착시키면 금속이온들의 상호 분리 및 회수가 가능할 것으로 생각된다.

### 3.5. 인공해수중 U(VI)의 분리

킬레이트 수지를 사용하여 실제 시료의 분리 및 회수에 적용할 수 있는 가능성을 검토하기 위해서 인공 해수 중에 함유된 미량의 U(VI) 이온을 흡착시킨 다음 탈착하여 얻은 회수율을 Table 6에 수록하였다. 즉, U(VI)을 10~100 $\mu$ g이 함유되도록 만든 인공 해수 시료 1000mL를 수지에 흡착시킨 후 2M HNO<sub>3</sub> 10mL로 탈착시킨 결과, 96~100%의 높은 회수율을 나타내었다.

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

Added uranium ( $\mu$ g)	Founded uranium ( $\mu$ g)	Recovery (%)
10	10	100
50	48	96
100	99	99

\* sample volume : artificial sea water 1L

\* sorption flow rate : 0.28mL/min.

\* desorption agent : 2M HNO<sub>3</sub> 10mL

\* desorption flow rate : 0.1mL/min.

\* resin weight : 100mg

뿐만 아니라 흡착된 금속이온을 10mL의 HNO<sub>3</sub> 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 유용함을 알 수 있었다.

## 4. 결론

본 연구에서는 미량 금속이온을 선택적으로 분리, 농축 및 회수하기 위하여 물리적 특성이 서로 다른 XAD-16 다공성 수지에 2-(2-thiazolyazo)-*p*-cresol (TAC)을 화학적으로 결합시켜 킬레이트 수지를 이용하여 용리법으로 U(VI) 등 9개 금속이온들의 흡착 및 탈착 특성을 조사 비교하였다. 그리고 합성한 킬레이트 수지를 이용하여 인공 해수 및 몇 가지 금속이온들의 혼합 시료 용액으로부터 특정 금속 이온의 분리, 농축 및 회수에 적용해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. XAD-16-TAC형 수지에서 돌파점 곡선으로부터 구한 몇 가지 금속이온의 총괄 용량은 각각 0.41mmol U(VI)/g resin, 0.55mmol Th(IV)/g resin, 0.43mmol Cu(II)/g resin 및 0.32mmol Zr(IV)/g resin이었다. 그리고 돌파점 용량과 총괄 용량으로부터 얻은 용리 순서는 Th(IV) > Cu(II) > U(VI) > Zr(IV) > Pb(II)



>Ni(II)>Zn(II)>Cd(II)>Mn(II)의 순으로 나타났다. 이 결과는 금속 착물의 안정도 상수값의 크기 순서와 대체적으로 일치하고 있음을 확인하였다.

2. pH 2~5 범위의 변화에 따른 금속이온의 용리 거동을 조사한 결과 pH가 증가함에 따라 금속이온들의 흡착량이 증가하고 분리능이 향상되었다. pH 5에서는 혼합 금속이온들의 개별적 분리와 균분리의 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

3. 혼합 금속이온 용액을 0.28~1.08mL/min의 흐름 속도로 수지에 용리시킬 때 흐름속도가 0.28mL/min으로 느릴수록 수지에 금속이온의 흡착능이 증가함을 알 수 있다.

4. 0.001M~0.1M 범위 농도의 완충용액으로 만들어진 금속이온 용액을 수지에 용리 흡착시킬 때 완충용액의 농도가 증가할수록 U(VI) 이온의 흡착률을 감소시켰다. 0.001M일 때 금속이온의 흡착능이 가장 컸지만 완충작용이 감소하게 될 가능성이 있으므로 금속이온의 흡착률에 영향을 주지 않으면서 완충용액의 작용에도 적합하다고 생각되는 0.001M HAc~HN<sub>4</sub>Ac를 완충용액으로 선택하여 사용하였다.

5. HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등의 탈착제에 의한 탈착특성을 조사한 결과 Zr(IV)을 제외한 대부분의 금속이온들에 대하여 탈착효율이 높은 2M HNO<sub>3</sub>를 탈착제로 선택하였다. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 사용하면 Zr(IV)의 탈착 및 회수가 가능하였다.

6. 킬레이트 수지를 이용하여 미량의 U(VI) 이온이 함유된 인공 해수 시료를 용리시켜 농축, 회수 및 정량한 결과 96% 이상의 높은 회수율을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

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

### 참고문헌

1. R. Saxena and A. K. Singh, *Analyst*, **120**, 403 (1995).
2. S. Blain and P. Tréguer, *Anal. Chim. Acta.*, **308**, 425(1995).
3. S. Blain, P. Appriou and H. Handedl, *Anal. Chim. Acta.*, **272**, 91(1993).
4. A. Sugii and N. Ogawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 1349(1976).
5. J. P. Ghosh and H. R. Das, *Talanta*, **8**, 274(1981).
6. M. Nakayama, M. Chikuma and H. Tanaka, *Talanta*, **29**, 503(1982).
7. E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chim.*, **48**, 1117(1976).
8. ZS. Horváth, A. Lásztity, Szakács and G. Bozsai, *Anal. Chim. Acta.*, **173**, 273(1985).
9. R. F. Hamon, A. S. Khan and A. Chow, *Talanta*, **29**, 313(1982).
10. J. John and R. N. Ram, *Polymer International*, **34**, 369(1994).
11. L. Joseph and V. N. S. Pillai, *Analyst*, **114**, 439 (1989).
12. J. M. Suh, M. K. Kim, J. H. Lim, C. H. Lee, W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **8**, 397(1995).
13. J. M. Lim, M. K. Kim, C. H. Lee and W. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**, 279(1996).
14. J. Vacha and L. Sommer, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **58**, 1813(1993).
15. L. Svoboda, P. Jandera and J. Churacek, *Collet. Czech. Chem. Commun.*, **56**, 317(1991).
16. G. Nickless, F. H. Pollard and T. J. Samuelson, *Anal. Chim. Acta.*, **39**, 37(1967).
17. S. L. Ferreira and M. G. M. Andrade, *Anal. Letters*, **24**, 1675(1991).
18. H. R. Hovind, *Analyst*, **100**, 769(1975).
19. M. Hniliokova and L. Sommer, *Talanta*, **16**, 83 (1969).