

Laccaic acid A-XAD-2 킬레이트 수지의 선택성

정의한 · 정기호

부산대학교 화학과

Selectivity of Laccaic acid A-XAD-2 Chelate Resin

Eui Han Jung and Gi Ho Jeong

Department of Chemistry, Pusan National University
Kumjeong-gu Jangjeon-dong San-30, Pusan 609-735, Korea

The chelation property was investigated for Pb(II), Cu(II), Zn(II), As(III), Mg, K, and Cd(II) to Laccaic acid A-XAD-7 chelating resin. This resin revealed chelating property for Pb(II), Cu(II), Zn(II), and Cd(II), but, did not for As(III), Mg and K. The total adsorption capacity for each metal was ordered Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II). This resin has the soft chelating property for metals and shows the same acid dissociation constant(pKa) with phthalic acid.

Key words: selectivity, Laccaic acid A, soft metal

1. 서 론

현재 킬레이트 수지를 이용하여 중금속의 분리 및 농축에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이온교환 수지로 중금속을 분리하거나 농축하는 방법은 적당한 조건에서 특정 금속과 킬레이트 화합물을 형성할 수 있는 적당한 작용기를 이온교환 수지에 부착하거나 또는 용액에서 이온교환 수지와 적당한 착물을 형성하게 함으로써 특정 중금속에 대한 선택성을 높일 수 있다. Myasoedova¹⁾ 등은 일반 이온교환 수지에 비해 킬레이트형 수지가 금속이온과 더 센 결합을 형성하는 동시에 더 높은 선택성을 가지며, 수지의 선택성이 금속이온의 크기, 하전량 등 물리적 성질보다 리간드의 성질에 더 의존하고 있음을 발견하였다. 가장 많이 사용되고 있는 iminodiacetate 작용기를 가진 수지인 Chelex 100²⁾은 알칼리 또는 알칼리 토금속으로부터 전이금속 이온을 분리하거나 중금속과 이온쌍을 형성하여 분리시키는 방법으로 사용되고 있다. 두 번째로 많이 이용되고 있는 것은 poly(dithiocarbamate) 수지²⁾로서 알칼리 및 알칼리 토금속은 이 수지와 착물을 형성하지 않으며, Cr(IV)와 Fe(III)은 이 수지와 착물을 형성할 수 있지만 Cr(III)과 Fe(II)은 착물을 형성하지 않는 선택성

이 있다. Vernon 등³⁾은 수용액 중의 V(V), Fe(III) 및 Hg(II)를 선택적으로 흡착시키기 위하여 polyacrylonitrile로부터 hydroxamine기를 갖는 킬레이트 수지를 합성하였고 pH를 조절하여 Cu(II)로부터 Fe(III)을 분리·흡착시켰으며, amidoxime기를 갖는 Duolite Cs-346 킬레이트 수지⁴⁾를 이용하여 Fe(III)과 Cu(II)로부터 UO₂(II)를 각각 분리·흡착시켰다. Fritz 등⁵⁾은 다공성 고분자 수지인 XAD-4에 thioglycoloyloxymethyl기를 붙인 HTC-4 킬레이트 수지를 합성하여 산성 용액에서 Ag(I), Hg(II), Bi(III), 및 Au(III)을 흡착시키고 회수하였다. 또한 propylenediaminetetraacetic acid기를 갖는 PPTA-4 킬레이트 수지로는 U(IV), Th(IV) 및 Zr(IV)을 선택적으로 흡착시켰고, Mn(II)를 Mg(II)와 Zn(II)로부터 Cu(II)를 여러 가지 전이금속들로부터 분리하였다.⁶⁾ Au(III)만을 선택적으로 흡착하기 위하여 amide기를 포함하는 킬레이트 수지를 이용하였고⁷⁾ thioglycoloyloxymethyl기를 갖는 수지 또한 여러 가지 금속이온의 분리 및 회수에 이용하였다.

본 연구에서는 Lac A XAD-2 킬레이트 수지에 Pb(II), Cu(II), Zn(II), As(III), Fe(II), Bi(III), Mg, K, 및 Cd의 킬레이트 특성을 조사하고 그 선택성을 논하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 측정 및 실험기구

본 연구에서 중금속의 정량은 원자흡광광도계(AAS, Perkin-elmer 5100PC)를 사용하였다. As(III)는 FIAS 100을 원자흡광광도계에 부착하여 측정하였으며, Bi(III)의 측정은 유도 결합 플라즈마 원자방출분광계(ICP-AES, SPS1200A, Seiko, Japan)를 사용하였고 미량의 중금속 측정은 ICP-MS(HP4500, Hewlett-Packard Co. 미국)를 사용하였다.

2.2. 시약

킬레이트 특성을 조사하기 위해 사용한 각각의 금속 염은 $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, As_2O_3 , $FeSO_4 \cdot 5H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $MgCl_2$, KCl , 및 $CdCl_2$ 를 사용하였다. 또 각각의 표준물질은 AA용 표준용액을 사용하였고, 실험에서 사용한 기타 모든 시약은 특급 또는 일급을 정제하지 않고 사용하였다.

2.3. 금속이온의 킬레이트 특성

위의 금속염을 순수에 녹여 금속이온으로서 약 1000 ppm을 만들어 1 ml씩 삼각 플라스크에 넣고 Lac A XAD-2 킬레이트 수지를 0.1 g씩 넣은 후 0.01 M 초산염 완충용액 100 ml를 가하여 1시간 진탕한 후 여과하여 여액의 농도를 AA 및 ICP-AES로 측정하였다. As(III)의 경우에는 이 여액을 50배 희석하여 AA로 측정하였다. 또 여과지상의 킬레이트 수지를 0.01 M 염산 또는 0.01 M 질산으로 추출하여 AA 및 ICP-AES로 측정하여 위의 흡착량을 확인하였다.

2.4. Pb(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II)의 시간에 따른 흡착곡선

킬레이트 수지 약 0.1 g이 들어 있는 삼각 플라스크에 Pb(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II) 각각의 표준용액을 0.01 M 초산염 완충용액에 녹인 후 pH를 6.3으로 조정하여 100 ml(10 ppm)를 넣고 교반기로 교반하면서 분당 5 ml씩 취하여 빠르게 여과한 후 원자흡광광도계로 측정하여 시간에 따른 흡착곡선을 구하였다.

2.5. Pb(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II)의 최대 흡착량 측정

pH 6.3 이상에서 Pb(II), Cu(II), Zn(II) 및 Cd(II) 표준용액 50 ppm 100 ml에 킬레이트수지 0.5 g을 가하여

배치법으로 2시간 이상 진탕시킨 후 용액에 남아 있는 납의 농도를 원자흡광광도법으로 측정하였다.

2.6. 수돗물 중의 Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)의 회수율

Open column(2 cm×2 cm)에 킬레이트 수지 약 2 g을 넣고 여과지로 수지층을 덮고 수돗물을 0.01 M 초산으로 pH 6.5로 조정하여 100 ml를 open column에 흘린 후 0.01 M 염산질산 혼합액(0.02 M 염산: 0.02 M 질산=1:1) 100 ml로 용출시켜 ICP-MS로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착곡선

3.1.1. As(III), Mg 및 K

As(III), Mg 및 K의 pH에 따른 흡착특성을 Fig. 1에 나타내었다. pH 3~7의 범위에서 음이온계 비금속인 As(III)과 양이온인 K 및 Mg의 흡착량은 pH에 상관없이 일정하게 나타나 Lac A XAD-2 수지는 이 금속들에 대한 킬레이트 특성이 없음을 알 수 있다.

3.1.2. Pb(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II)

Fig. 2에 pH 3~7의 범위에서 킬레이트 수지에 Pb(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II)의 pH에 따른 흡착곡선을 나타내었다. 같은 조건에서 흡착량은 $Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II)$ 의 순서로 나타났으며, 기울기는 Pb(II)의 경우가 가장 크게 나타났으며, Cd와 Zn이 조금 완만하게 나타났다. Cd의 경우는 pH 6.5 이상에서 침전이 일어남을 알 수 있다. Fig. 3에 Pb(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II)의 시간에 따른 흡착곡선을 나타내었다. Pb(II)의 경우는 약 20분에 흡착평형에 도달하며,

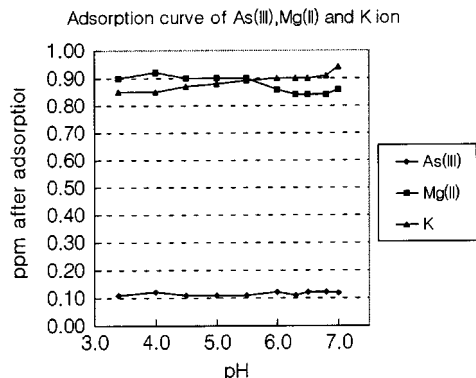


Fig. 1. Sorption curve of As(III), Mg, K on pH.

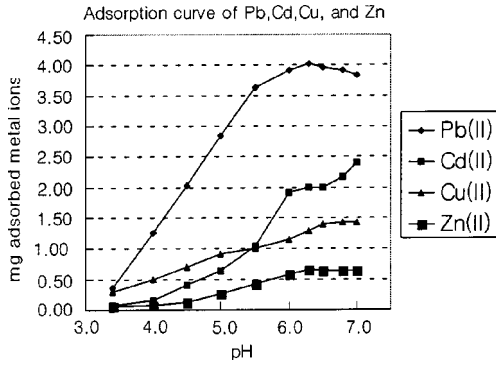


Fig. 2. Sorption curve of Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) on pH.

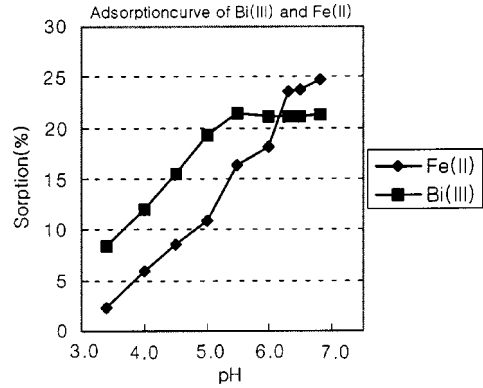


Fig. 4. Sorption curve of Fe(II), Bi(III) on pH.

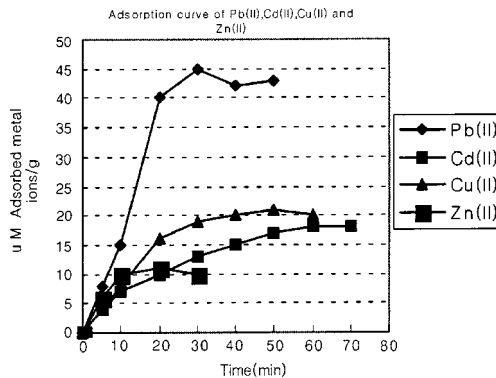


Fig. 3. Sorption curve of Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd on time.

Zn(II)는 10분 그리고 Cu 및 Cd는 약 40분에 흡착평형을 나타냄을 알 수 있다.

3.1.3. Fe(II) 및 Bi(III)

Fig. 4와 5에 Fe(II)와 Bi(III)의 pH 및 시간에 따른 흡착곡선을 나타내었다. pH에 따른 금속이온의 농도 변화가 나타나는 것 같으나 시간별 흡착곡선에서와 같이 흡착률이 계속 상승하여 두 금속이온은 pH 6.3 이상에서 침전이 일어남을 알 수 있다.

3.2. 최대 흡착량 및 수돗물 중의 회수율

pH 6.3 이상에서 Pb(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II)에

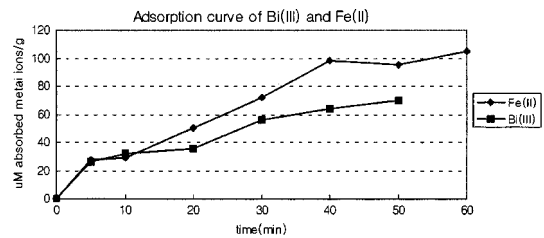


Fig. 5. Sorption curve of Fe(II), Bi(III) on time.

대한 최대 흡착량을 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. Pb(II)가 다른 금속보다 선택적으로 높게 나타났으며, Zn가 가장 낮게 나타났다. 아래의 측정결과는 상대적으로 킬레이트수지의 양이 적은 수욕액 중에서의 측정 결과이므로 수지를 걸름에 충전하면 극미량의 금속이온을 회수하는 데 더 효과적일 수 있다. open column에서 수돗물 중의 Pb(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II)의 회수율을 측정된 결과 91% 이상의 높은 회수율을 나타내어 극미량의 중금속의 회수에 응용가능성이 있다.

3.3. Lac A-XAD-2의 킬레이트 메커니즘

일반적으로 중금속과 킬레이트 수지 사이의 킬레이트 형성은 중금속과 양성자와의 경쟁반응으로 해석된

Table 1. Total adsorption capacity and Recovery of Pb(II), Cu(II), Zn(II), and Cd

metal	Total adsorption capacity		Initial Concentration(ppb)	Recovery Concentration(ppb)	RSD(%)
	(mmole/g)	(mg/g)			
Pb(II)	0.042	8.7	14.08	13.68	7.23
Cd(II)	0.018	2.0	18.0	17.08	8.23
Cu(II)	0.020	1.3	241.6	230.3	8.4
Zn(II)	0.010	0.65	121.6	113.3	9.35

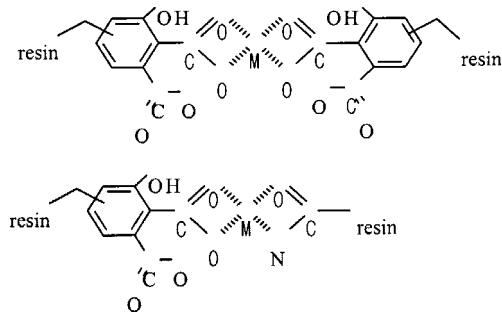


Fig. 6. The chelation product of Lac A with Pb(II).

다. Lac A-XAD-2 수지의 작용기인 Lac A는 약한 산이므로 센 산성용액에서는 양성자화 되어 다른 양이온을 흡착하기 어렵다. pH 6.3 이상의 약산성 매질에서 Lac A XAD-2 수지와 중금속의 킬레이트 형성은 Fig. 6과 같이 예상된다.

특이한 점은 이 Lac A XAD-2 수지가 pH 6.3 이상에서 거의 흡착평형을 이룬다는 것이다. 또 이 수지의 구조는 phthalic acid와 유사하며 phthalic acid의 $K_{a1}=1.3 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=3.9 \times 10^{-6}$ 이다. 그러므로 Lac A가 phthalic acid와 유사한 산해리상수를 가지게 되며 pH 6.3에서 $[A]/[HA]$ 비는 10으로서 대부분의 카르복실기는 $-COO^-$ 로 존재하여 중금속과의 킬레이트 형성이 가능함을 알 수 있다.

3.4. Soft and Hard Metal

Huyey⁸⁾는 여러 금속들의 soft 및 hard 특성을 조사하였다. 본 실험에서 사용한 킬레이트 수지는 K, Mg 등의 알칼리 및 알칼리 토금속과는 킬레이트를 형성하지 않아 hard metal에 대한 킬레이트 특성이 없고, Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) 등의 soft metal에 대한 킬레이트 특성을 나타내었다. 이는 Lac A 리간드가 벤젠 고리의 공명현상으로 인해 soft함을 예측할 수 있다.

4. 결 론

위의 7가지 금속에 대한 pH별 흡착곡선을 얻은 결과는 다음과 같다.

알칼리 및 알칼리 토금속에 대한 흡착은 일어나지 않아 금속염(Ca, Mg, Na, K 등)의 존재 하에서 Pb(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II)의 농축이 가능함을 알 수 있다. 음이온계 금속인 비소에 대한 흡착은 없어 Lac A

수지는 예상한 바와 같이 양이온의 킬레이트에 적합한 수지였다. 흡착량은 전이금속에 대해서는 0.02 mmole/g 정도로 나타났고 Pb에 대한 흡착이 가장 높은 것으로 나타났다. 킬레이트 수지에 대한 중금속의 흡착 메카니즘은 금속이온과 용액 내의 수소이온과의 경쟁 반응을 알 수 있었다. 즉 pH가 증가함에 따라 흡착량도 증가하였으며, pH 6.3 이상에서 일정한 흡착량을 나타내었다. 따라서 수용액의 염기도가 증가할수록 수지의 작용기인 $-COOH$ 기의 H^+ 가 해리되어 금속이온의 흡착을 용이하게 해준다는 것을 알 수 있었다. 또 대체로 흡착이 일어나는 금속인 Pb, Cu, Cd, Zn, Fe 등은 pH 6.3 근처에서 흡착평형을 나타내어 거의 중성인 상수원 및 식수 중의 미량의 금속이온의 농축에 이용할 수 있다. 시간별로는 pH 6.3에서 약 20분 정도에서 평형을 나타내어 리간드에 OH기가 많아 빠른 흡착평형을 나타냄을 알 수 있다. 금속에 대한 선택성은 $Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II)$ 순으로 나타났고, 최대 흡착량은 Pb(II) 0.042, Cu(II) 0.020, Cd(II) 0.018, 그리고 Zn(II) 0.010 mmole/g으로 나타났다.

결론적으로 Lac A의 구조에서 킬레이트 특성을 나타내는 자리는 phthalic acid와 유사한 구조를 가지고 있어 이와 유사한 pH 영역에서 중금속에 대한 흡착특성을 나타내며, soft metal에 대한 흡착 선택성을 나타낸다.

참고문헌

- 1) Myasoedova, G. V., O. P. Eliseeva and S. B. Savvin, *J. Anal. Chem.*, **1971**, 26, 1937.
- 2) Townshend, A. **1995**, *Encyclopedia of Anal. Sci.*, 4ed, pp 2298-2306.
- 3) Vernon, F. and H. Eccles, *Anal. Chim. Acta*, **1976**, 83, 178.
- 4) Vernon, F. and T. W. Kyffin, *Anal. Chim. Acta*, **1977**, 94, 317-322.
- 5) Moyers, E. M. and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **1976**, 48, 1117-1120.
- 6) Moyers, E. M. and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **1977**, 49, 418-423.
- 7) Orf, G. M. and J. L. Fritz, *Anal. Chem.*, **1978**, 50, 1328-1330.
- 8) Huheey, J. E. **1983**, *Inorganic Chemistry*, 3rd. Harper & Row Press. pp 312-316, U.S.A.