

## 금속이온 흡착 및 분리를 위한 퀼레이트 시약-침윤수지에 관한 연구 (제1보). 8-Hydroxyquinoline-침윤수지

이대운<sup>†</sup> · 이택혁 · 박광하\*

연세대학교 이과대학 화학과

\*경희대학교 화학과

(1983. 4. 21 접수)

### Studies on the Chelating Agent-Impregnated Resins for the Adsorption and Separation of Metal Ions (I).

#### 8-Hydroxyquinoline-Impregnated Resins

Dai Woon Lee<sup>†</sup>, Tack Hyuck Lee and Kwang Ha Park\*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul, 120, Korea

\*Department of Chemistry, Kyunghee University, Seoul 131, Korea

(Received April 21, 1983)

**요 약.** 8-Hydroxyquinoline의 Amberlite XAD-4 및 XAD-7 수지에 대한 최적 흡착조건의 매질 용액은 pH 6.0~9.0의 30% MeOH 수용액이다. 이 매질용액에서 XAD-4 및 XAD-7 수지에 대한 8HQ의 침윤량은 각각  $3.81 \times 10^{-2}$  mmol 8HQ/g, XAD-4 resin 와  $2.60 \times 10^{-2}$  mmol 8HQ/g, XAD-7 resin 이었다. 8HQ-XAD-4 및 8HQ-XAD-7 침윤수지는 pH 6.0~10.0 영역에서 안정하였으며, 특히 8HQ-XAD-4 수지의 경우에는 흡착된 금속이온의 회수에 사용되는 용리액인 HCl의 농도가 증가할 수록 안정도가 증가하였다. 8HQ-XAD 침윤수지에 대한 Cu(II), Cd(II), Ni(II), 및 Fe(III) 금속이온의 흡착은 pH 6.0~10.0 영역에서 최대 흡착을 보였으며, 금속이온의 흡착몰비 (금속이온: 8HQ)는 Cu (II), Cd(II), Ni(II)의 경우에는 1:2이었으며, Fe(III)의 경우는 1:3으로 나타났다. 8HQ-XAD 침윤수지에 흡착된 금속이온은 5M HCl로 용리하였을 때 정량적으로 회수되었으며, 8HQ-XAD-4 침윤수지는 5M HCl을 용리액을 사용하였을 때 침윤양의 감소없이 5회 이상 재사용이 가능하였다.

**ABSTRACTS.** The adsorption behavior of 8-hydroxyquinoline (8HQ) on Amberlite XAD-4 and -7 resins was investigated by measuring its distribution coefficients under various experimental conditions, such as shaking time, pH and concentration of methanol in the medium. The application of 8HQ-impregnated-XAD resins for the absorption and separation of metal ions was studied. The maximum adsorption of 8HQ on XAD resins was observed in the 30% methanol solution having pH range from 6.0 to 9.0. The impregnation capacities of XAD resins for 8HQ were  $3.81 \times 10^{-2}$  mmol, 8HQ/g, XAD-4 resin and  $2.60 \times 10^{-2}$  mmol, 8HQ/g, XAD-7 resin, respectively. The 8HQ-impregnated-XAD resins were stable in pH range from 6.0 to 10.0 and the amount of 8HQ leached from XAD-4 resin by eluting with hydrochloric acid (above 5 M) was negligible. The optimum pH range for the adsorption of metal ions on 8HQ-impregnated XAD resin was also 6.0 to 10.0, and the adsorption mole ratio of metal ion to 8HQ were 1:2 for

Cu(II), Cd(II) and Ni(II), and 1 : 3 for Fe(III) at the above pH range. It was found that the absorbed metal ions on 8HQ-impregnated-XAD resins were recovered quantitatively with 5M HCl and 8HQ-impregnated-XAD-4 resin could be reusable over 5 times without decrease in its impregnation capacity.

## 서 론

본 연구는 고분자 흡착제인 Amberlite XAD-4 및 XAD-7수지에 대한 8-Hydroxy quinoline (8 HQ)의 흡착성을 분포계수를 측정하여 조사한 후, 최대 흡착조건에서 8HQ-XAD-4 및 8HQ-XAD-7 침윤수지를 제조하고 이 침윤수지들에 대한 Cu(II), Cd(II), Ni(II) 및 Fe(III) 금속이온의 흡착과 회수 및 침윤수지의 재흡착성을 연구하는데 목적을 두었다.

본 연구와 관련된 XAD-4 수지 및 XAD-7 수지를 사용한 퀼레이트수지의 제조 및 흡착성에 관한 연구를 간단히 조사해보면 다음과 같다. Moyers 등은 XAD-4 수지에 hexylthioglycolate (HTG) 기를 붙인 HTG-4 퀼레이트 수지를 합성하고 산성 용액에서 HTG-4 수지에 대한 Ag(I), Hg(II), Bi(III) 및 Au(III)의 흡착 및 회수에 관한 연구<sup>1</sup>를 하였으며, propylene diamine tetraacetic acid(PDTA) 기를 갖는 PDTA- 퀼레이트수지를 합성하여 U(VI), Th(IV) 및 Zr(IV)의 흡착성에 관하여 연구<sup>2</sup>를 하였으며, amide 기를 포함하는 퀼레이트수지에 대한 Au(III)의 흡착성<sup>3</sup> 및 thioglycolate 기를 갖는 수지의 흡착성과 금속이온의 분리 및 회수에 대하여 연구하였다.<sup>4</sup>

Egawa 등은 hydrazide 기를 포함하는 퀼레이트 수지에 대한 흡착성<sup>5</sup>을, Kida 등은 dithiocarbamate(DTC) 기를 포함하는 DTC 수지의 흡착성을 연구하였다.<sup>6</sup> Vernon 등은 hydroxamic acid 기를 갖는 퀼레이트수지를 합성하고 이 수지에 대한 몇 가지 금속이온들의 흡착성을 연구<sup>7,8</sup>하였으며 amidoxime 기를 갖는 Duolite CS-346 퀼레이트수지의 흡착성에 대해서도 연구하였다.<sup>9</sup> Parrish 는 퀼레이트 시약인 Kelex-100을 XAD 계열의 수지들에 침윤시키고 Cu(II)를 Ni(II)로부터, Fe(III)을 Al(III)으로부터 분리시키는 연

구<sup>10</sup>를 하였으며, Jezorek 등은 8HQ를 silica 인 porasil에 침윤시켜 Mn(II), Cd(II), Pb(II) 및 Zn(II) 등의 분리연구를 시도했다.<sup>11</sup> 이상의 연구에서 보는 바와 같이 퀼레이트 수지에 대한 근본적인 흡착원리는 비슷하더라도 여러 가지 수지나 흡착제에 대하여 또한 여러 종류의 퀼레이트 시약의 응용에 대하여 연구되는 것은 각종 수용액 중의 중금속이온들을 흡착시키고 분리 회수하는 실험에 좋은 자료가 된다는 점에서 바람직한 일이다. 따라서 전형적인 이온교환수지, 퀼레이트 수지 및 퀼레이트 시약으로 처리한 수지 등의 연구가 계속되고 있다.<sup>12~19</sup>

본 연구에서 선택한 XAD-4 수지는 polystyrene-divinylbenzene 계의 비극성 수지로 유기 퀼레이트 시약에 대한 흡착성이 좋으며 30% MeOH 용액으로 팽윤시키면 수용액 중에서도 안정하다. 한편 XAD-7수지는 acrylic ester 계의 수지로 XAD 계통의 수지중에서 중간정도의 극성을 갖고 있으므로 수용액 중에서도 비교적 잘 팽윤되기 때문에 XAD-4 및 XAD-7 수지를 선택하였다. 그리고 수지에 침윤시킨 퀼레이트 시약인 8HQ는 대부분의 금속이온과 약산성, 중성 및 알칼리성에서 불용성인 퀼레이트를 형성하므로 여러 가지 금속이온들의 흡착 및 회수실험에 적당하다고 생각하여 선택하였다.

## 2. 실험

### 2.1 측정기기 및 기구

본 실험에서 선택한 퀼레이트 시약인 8HQ의 분석에는 Shimadzu UV-200 분광광도계를 사용하였으며, 금속이온은 Varian AA-375 원자흡광광도계를 사용하여 분석하였다. 메디움용액의 pH는 Chemtrix 60A 형 digital pH meter를 사용하여 측정하였다.

벳취법에 의한 실험을 위하여 사용된 진탕기

는 국제이화학사 제품인 SH-WA 형진탕기를 사용하였으며, 진탕용기는 25ml 시약병을 사용하였다.

용리법에 의한 금속이온의 흡착 및 회수실험을 위하여서는 다공성유리 filter 를 부착한 0.8×20cm Pyrex 컬럼을 사용하였고 용리펌프는 스위스제 Schuco elution pump 를 사용하였다.

## 2.2 수지 및 시약

본실험에서 선택한 수지는 Rohm & Haas 제품인 Amberlite XAD-4 및 XAD-7으로 그 입자의 크기가 45-140mesh 인 수지를 사용하였다.

XAD-4 및 XAD-7 수지의 정제는 1M HCl-acetone 용액에 일정량의 수지를 넣고 충분히 진탕시켜 수지내의 불순물을 제거한 후, Cl<sup>-</sup>이온이 검출되지 않을 때까지 중류수로 씻어낸 다음, 60°C 항온오븐에서 건조시키고 진공오븐에서 50°C로 보관하여 사용하였다.

8HQ는 동경화성제품의 특급시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 그 밖에 사용한 시약 및 용매는 특급내지 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 실험에 사용된 물은 이온교환 수지를 통과한 탈이온수를 2차 중류한 것을 사용하였다. 실험온도는 실온이었다.

## 2.3 실험법

### 2.3.1 Batch법에 의한 8HQ의 흡착

정제된 XAD-4 및 XAD-7 수지 일정량을 취하여 각각 25ml 시약병에 넣고 일정농도의 8HQ를 포함하는 메디움 용액 10-20ml를 가한후, parafilm 으로 밀봉하여 진탕기로 충분히 진탕하였다. 이때 용액중에 흡착하지 않고 남아있는 8HQ의 농도를 자외선가시광선분광광도계로 파장 310nm에서 정량하여 XAD-4 및 XAD-7 수지에 대한 8HQ의 분포계수를 결정하였다.

### 2.3.2 8HQ-XAD-4 및 8HQ-XAD-7 침윤수지의 제조

정제된 XAD-4 및 XAD-7수지를 각각 100g 씩 취하여 pH 7.0의 30% MeOH 용액에 8HQ를 포함시킨 8HQ 포화용액 500ml에 넣고 충분히 침윤되도록 2시간 이상 진탕하였다. 8HQ가 침윤된 XAD-4 및 XAD-7 수지는 중류수로 충분히 세척한 후, 60°C 항온오븐에서 건조시키고

50°C 진공오븐에 보관 사용하였다.

XAD-4 및 XAD-7 수지에 침윤된 8HQ의 농도는 8HQ-XAD-4 및 8HQ-XAD-7 침윤수지 일정량을 평량하여 1M HCl-MeOH 용액으로 추출하여 추출액을 자외선 가시광선 분광광도계로 파장 310nm에서 정량하여 결정하였다.

### 3.3.3 용리법에 의한 금속이온의 흡착

8HQ-XAD-4 및 8HQ-XAD-7 침윤수지를 일정량 취하여 30% MeOH 용액에서 충분히 팽윤시켜 컬럼에 충진시키고 중류수로 충분히 세척하여 MeOH 을 제거한 다음 pH를 조절한 금속이온 용액을 3ml/min 정도의 유속으로 흘려서 흡착시켰다. 흡착된 금속이온의 농도는 용출액중의 금속이온농도를 원자흡광광도계로 아세틸렌 공기 불꽃조건에서 측정하여 결정하였다. 각 금속이온의 분석 파장은 다음과 같다.

Cu(II) : 324.8nm, Cd(II) : 228.8nm, Fe(III) : 248.3nm, Ni(II) : 232.0nm.

### 2.3.4 금속이온 회수 및 침윤수지의 재흡착 실험

8HQ-XAD-4 및 8HQ-XAD-7 침윤수지에 흡착된 각 금속이온은 5M HCl 용액으로 용리하여 용출액중의 금속이온의 농도를 원자흡광광도계로 정량하였다. 8HQ-XAD-4 침윤수지의 재흡착 실험은 1차흡착된 금속이온을 5M HCl로 용리시켜 회수하고, 중류수로 충분히 세척한 후 1차흡착시와 같은 방법으로 금속이온을 흡착시켜서 재흡착량을 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 XAD 수지에 대한 8HQ의 흡착성

XAD 수지에 대한 8HQ의 흡착에 미치는 영향은 흡착 평형에 도달하는 시간, 메디움의 조성 등으로 생각할 수 있는데 칠레이트 시약의 흡착경향은 일반적으로 수지의 종류보다는 칠레이트시약의 구조와 관련된 극성, 용해도등에 관계된다고 생각되므로 본 실험에서는 XAD-4 수지에 대한 8HQ의 흡착에 영향을 미치는 인자들을 조사하였고 또한 그 결과를 XAD-7 수지에도 적용하였다.

Table 1. Effect of MeOH concentration on the log  $K_d$  of 8HQ by XAD-4 resin\*.

Conc. of MeOH(%)	log $K_d$	Conc. of MeOH(%)	log $K_d$
10	3.43	60	2.60
20	3.37	70	1.70
30	3.06	80	1.37
40	2.7 <sup>b</sup>	90	1.06
50	2.36		

\*Amount of resin taken: 500mg, XAD-4; Amount of 8HQ taken:  $2.0 \times 10^{-2}$  mmol 8HQ; Medium: 20ml of MeOH solution; Shaking time: 24 hrs; Temperature: room temp.

### 3.1.1 매질용액의 MeOH 농도의 영향

XAD-4 수지는 비극성인 polystyrene-divinylbenzene 공중합체이므로 수지의 팽윤을 위해서는 매질용액에 유기용매의 첨가가 불가피하다. 따라서 실험상의 용이성 등을 고려하여 MeOH를 용매로 선택하고 MeOH 농도의 변화에 따른 8HQ의 분포계수( $\log K_d$ )를 결정하였다. 그 결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 보는 바와 같이 MeOH 농도가 증가할수록 흡착은 감소하고 있으며 MeOH의 농도가 적어지면 흡착이 증대된다. 이것은 MeOH의 농도가 증가되면 XAD-4 수지에 대한 MeOH의 용매화가 증대되고, 한편 수지 밖에서의 8HQ의 용해도가 증가되어 XAD-4 수지에 대한 8HQ의 흡착은 감소한다고 생각된다.

이 실험의 결과로 보면 MeOH의 농도가 30% 이하일 때가 최적 조건인 것으로 나타났다. 그러나 본 연구에서는 8HQ의 용해도를 고려하여 30% MeOH을 최적 조건으로 결정하였다.

### 3.1.2 진탕시간의 영향

8HQ가 XAD-4 수지에 흡착평형을 이루는 시간을 알기 위하여 진탕시간을 15분에서부터 24시간까지 변화시키면서 8HQ의 분포계수( $\log K_d$ )를 조사하였는데 그 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 보듯이 30분이면 평형에 도달하였으나 이후의 실험에서는 충분히 평형에 도달하도록 하기 위하여 2시간 이상 진탕을 하였다.

### 3.1.3 매질용액의 pH의 영향

매질용액의 pH 변화에 따른 8HQ의 분포계수

Table 2. Effect of shaking time on the log  $K_d$  of 8HQ by XAD-4 resin\*.

Time (hr)	log $K_d$
0.25	3.02
0.50	3.06
0.75	3.06
1.00	3.06
2.00	3.06
24.0	3.06

\*Amount of resin: 500mg, XAD-4; Amount of 8HQ:  $2.0 \times 10^{-2}$  mmol 8HQ; Medium: 20ml of 30% MeOH solution.

Table 3. Effect of pH on the log  $K_d$  of 8HQ by XAD-4 resin\*.

pH	log $K_d$	pH	log $K_d$
2.0	0	8.0	3.12
3.0	0	9.0	3.11
4.0	2.57	10.0	3.09
5.0	2.76	11.0	2.84
6.0	3.15	12.0	2.27
7.0	3.14		

\*Amount of resin: 500mg, XAD-4; Amount of 8HQ:  $2.0 \times 10^{-2}$  mmol 8HQ; Medium: 12ml of buffer solution; Shaking time: 24 hrs.

의 측정값은 Table 3과 같다. Table 3에서 보는 바와 같이 pH 6.0~10.0 영역이 최적 흡착 조건인 것으로 나타났다. 8HQ는 양쪽성 물질이므로 pH 5.1이하의 산성에서는 (+)로 하전된 양이온으로 되고 pH 9.7 이상의 염기성에서는 (-)로 하전된 음이온이 되며, 등전점인 pH 7.36<sup>20</sup>에서는 중성의 분자상태로 존재하게 된다. 따라서 pH 7.0부근에서 최대의  $\log K_d$ 를 보여준 사실은 8HQ의 XAD-4에 대한 흡착은 중성의 분자일 때 흡착이 최대가 된다는 것을 의미하므로 8HQ의 흡착은 주로 분자흡착이라고 설명할 수 있다. 그러므로 본 실험에서 8HQ의 XAD-4 수지에 대한 최적 흡착 및 침윤 조건은 pH가 6.0~9.0인 범위라고 할 수 있다.

### 3.2 XAD 수지에 대한 8HQ의 침윤량

XAD-4 및 XAD-7 수지에 8HQ를 침윤시키는 최적 조건은 Table 1, 2, 3에서 얻은 결과와 같이

30% MeOH, 2시간 이상의 진탕시간 및 pH 7.0 매질용액이다. 그러므로 이 조건의 8HQ 포화용액에 XAD-4 및 XAD-7수지를 넣어 8HQ를 침윤시켰을 때, 각각의 수지에 대한 침윤량은 각각  $3.81 \times 10^{-2}$ mmol 8HQ/g, 8HQ-XAD-4 resin과  $2.60 \times 10^{-2}$ mmol 8HQ/g, 8HQ-XAD-7 resin이었다. 두 수지에 대한 침윤양의 차이는 수지에 대한 8HQ의 흡착메카니즘은 주로 분자흡착으로 비극성이 큰 XAD-4수지가 비교적 극성인 XAD-7수지보다 더 많은 양의 8HQ를 침윤시킬 것이라는 예상과 잘 일치하였다.

### 3.3 8HQ-XAD 침윤수지의 안정성

금속이온 흡착 및 회수에 8HQ 침윤수지의 활용을 위해서 매질용액의 pH 변화와 회수 용리액으로 사용될 HCl 농도에 따른 8HQ-XAD 침윤수지의 안정성을 검토하였다. 여기서 안정성이란 침윤된 8HQ가 얼마나 외부조건에 대해서 안정하게 XAD 수지들에 침윤되어 있는가를 의미한다.

#### 3.3.1 pH의 변화

매질용액의 pH가 2.0~12.0인 영역에서 8HQ-XAD-4 및 8HQ-XAD-7 침윤수지의 안정성을 조사한 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서 보면 8HQ-XAD-4 침윤수지는 pH 6.0~10.0 영역에서 안정한 것으로 나타났으며 이것은 Table 3의 결과와 일치한다. 한편 8HQ-XAD-7 침윤수지는 pH 6.0~9.0 영역에서 80%정도의 8HQ가 수지내에 남게됨을 알 수 있다. pH 변화에 따른 침윤수지의 안정성의 경향은 두 침윤수지가 거의 비슷하나, XAD-7 수지에서의 8HQ의 안정성의 감소는 역시 8HQ가 XAD-4 보다는 XAD-7 수지에 더 약하게 흡착되기 때문이라고 설명 할 수 있다. 또한 이같은 차이는 두 수지의 구성의 차이에 따른 8HQ의 흡착력의 차이와 물리적 성질에 따르는 것이다. XAD-4 및 XAD-7 수지에 대한 평균 pore size와 유효표면적은 각각 50Å 및 90Å, 780m<sup>2</sup>/g 및 450m<sup>2</sup>/g이다<sup>21</sup>. 따라서 XAD-7 수지의 망상구조가 XAD-4 수지에 비해 엉성한 구조를 이루고 있다고 볼수있으므로 XAD-7수지상의 8HQ가 더 쉽게 유지되어 질 것이다.

Table 4. Stability of 8HQ-XAD resins in the pH of medium\*

pH	8HQ-XAD-4 resin		8HQ-XAD-7 resin	
	8HQ remained (%)	Medium	8HQ remained (%)	Medium
2.0	0	30% MeOH buffer solution	0	Aqueous buffer solution
3.0	24	"	0	"
4.0	73	"	0	"
5.0	96	"	59	"
6.0	99	"	80	"
7.0	99	"	83	"
8.0	99	"	83	"
9.0	99	"	82	"
10.0	98	"	69	"
11.0	94	"	0	"
12.0	71	"	0	"

\*Amount of resin: 500mg, 8HQ-XAD-4( $3.81 \times 10^{-2}$  mmol 8HQ/g, resin), 200mg, 8HQ-XAD-7 ( $2.60 \times 10^{-2}$ mmol 8HQ/g, resin); Medium: 20ml of buffer solutions; Shaking time: 2 hrs.

#### 3.3.2 HCl 농도의 영향

침윤수지에 흡착된 금속이온을 회수할 때 용리액으로 사용될 HCl 용액의 농도를 0.5~7.0 M로 변화시키면서 침윤수지의 안정성을 조사한 결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서 보면 8HQ-XAD-4 침윤수지의 경우는 HCl의 농도가 5.0 M 이상 증가되면 8HQ가 수지내에 거의 정량적으로 남아있게 되

Table 5. Effect of HCl concentration on the stability of 8HQ-XAD resins\*

Conc. of HCl (M)	8HQ-XAD-4 resin		8HQ-XAD-7 resin	
	8HQ remained (%)	8HQ remained (%)	8HQ remained (%)	8HQ remained (%)
0.5	53	—	—	—
1.0	63	0	—	—
3.0	92	0	—	—
5.0	96	0	—	—
7.0	96	—	—	—

\*Amount of resin: 500mg, 8HQ-XAD-4 ( $3.81 \times 10^{-2}$  mmol 8HQ/g, resin), 200mg, 8HQ-XAD-7 ( $2.60 \times 10^{-2}$ mmol 8HQ/g, resin); Medium: 20ml of HCl; Shaking time: 2hrs.

Table 6. Distribution coefficients ( $\log K_d$ ) of metal ions on 8HQ-XAD resins\*.

Metal Ion	8HQ-XAD-4						8HQ-XAD-7				
	pH						pH				
	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
Cu(II)	3.20	3.50	3.68	3.68	3.68	3.68	2.46	2.87	3.09	3.19	3.19
Cd(II)	1.20	1.23	2.03	2.03	3.16	3.28	0.98	2.28	3.26	3.30	3.18
Fe(III)	1.29	1.32	1.43	1.43	1.43	1.43	2.60	2.60	2.60	2.60	2.74
Ni(II)	0.77	2.84	3.76	3.76	3.76	3.76	2.34	2.65	2.65	2.65	2.65

\*Amount of resin: 500mg, 8HQ-XAD-4 ( $3.81 \times 10^{-2}$ mmol 8HQ/g, resin), 200mg, 8HQ-XAD-7 ( $2.60 \times 10^{-2}$ mmol 8HQ/g, resin); Amount of metal ion:  $4.0 \times 10^{-3}$ mmol for 8HQ-XAD-4,  $5.0 \times 10^{-4}$ mmol for 8HQ-XAD-7; Medium: 12ml of buffer solution for 8HQ-XAD-7; Medium: 12ml of buffer solution for 8HQ-XAD-4, 15ml of buffer solution for 8HQ-XAD-7; Shaking time: 2 hrs.

이 높은 안정성을 보이는 반면 8HQ-XAD-7 침윤수지의 경우는 안정성이 거의 없다. 이같은 결과는 다음과 같이 생각된다. 1.0M 이하의 농도에서는 Table 5의 결과에서 알 수 있듯이 8HQ가 HCl에 의하여  $\text{N}^+ \text{H}^-$ 가 되어 XAD 수지에 흡착이 어려워 수지로부터 유리되어진다고 볼 수 있다. 그러나 염산의 농도가 증가하게 되면 8HQ의 분자구조가  $\text{N}^+ \text{HCl}^-$ 와 같은 이온 쌍이 되어 중성의 분자형태로 존재하기 때문에 XAD-4수지에 흡착이 가능하여 8HQ의 유리가 억제되는 것이라고 생각한다.

한편, 8HQ-XAD-7 침윤수지의 경우에는 비교적 극성인 XAD-7수지와 8HQ 사이의 흡착력이 약하기 때문에 HCl 용액에서 쉽게 유리되는 것으로 생각된다.

### 3.4 8HQ-XAD 침윤수지에 의한 금속이온의 흡착

금속이온의 흡착은 XAD 수지에 침윤된 8HQ와 수용액중에 존재하는 금속이온의 최적 pH 조건에서 금속 칠레이트를 형성하여 XAD 수지에 흡착되는데 그 원리를 두고 있다. 따라서 본 연구에서는 8HQ-XAD-4 및 8HQ-XAD-7 침윤수지에 대한 금속이온 흡착의 최적 pH 조건을 batch 법으로 결정하고 최적 pH에서 금속이온의 흡착 및 회수에 대한 실험을 하였다. 그 결과는 Table 6 및 7과 같다. Table 6에서 보듯이 Cu(II), Cd(II), Fe(III) 및 Ni(II)의 경우는 8HQ

가 XAD 수지에 가장 안정하게 침윤되는 pH 영역인 pH 7.0~9.0에서 최대흡착이 되고 있다. 따라서 이 pH 영역에서 용리법에 의한 금속이온의 흡착 및 회수의 결과는 Table 7에서 보는 바와 같이 8HQ-XAD-4 침윤수지의 경우 금속 8HQ 과의 흡착률비 (M:8HQ)가 Cu(II), Cd(II) 및 Ni(II)의 경우 1:2.0~2.4로 나타났으며, Fe(III)의 경우에는 pH 7.0에서 1:3의 몰비를 보이고 있다.

8HQ-XAD-7 침윤수지의 경우에는 금속이온과 8HQ의 흡착률비 (M:8HQ)가 pH 7.0~9.0에서 Cu(II), Cd(II) 및 Ni(II)의 경우 1:1.4~2.3이며 Fe(III)은 pH 7.0에서 1:3.3의 흡착률비를 보였다. 이상의 결과는 Fox 가 보고한 바와 같이 대부분의 2가 금속이온은 8HQ 와 몰비가 1:2 인 칠레이트를 형성한다<sup>22</sup>는 내용과 비교적 잘 일치한다고 본다. 그러나 본 실험에서 금속과 8HQ의 몰비가 정확히 1:2 또는 1:3이 되지 못하는 이유는 XAD 수지에 흡착된 8HQ가 용액에서 일어나는 반응과는 달리 완전히 자유로운 분자로서 금속이온과 반응하지 못하는 불균일계의 특성이라고 해석할 수 있다. 또한 Fe(III)이 pH의 증가에 따라 흡착이 감소하는 것은 Fe(III)의 친수는 pH 3.0~7.0의 산성영역에서 형성되기 때문이라고 생각된다.

### 3.5 8HQ-XAD 침윤수지에 흡착된 금속이온의 회수 및 침윤수지의 재흡착성

금속이온의 정량적인 회수와 1차 사용된 침

Table 7. Adsorption and recovery of metal ions on 8HQ-XAD resins\*.

Metal ion	8HQ-XAD-4 resin				8HQ-XAD-7 resin			
	pH	Ads. (mmol/g, resin)	Recov. (%)	Adsorption Mole Ratio (M: 8HQ)	pH	Ads. (mmol/g, resin)	Recov. (%)	Adsorption Mole Ratio (M: 8HQ)
Cu(II)	5.0	$7.20 \times 10^{-3}$	92	—	—	$1.84 \times 10^{-2}$	100	1 : 1.4
	7.0	$1.86 \times 10^{-2}$	100	1 : 2.1	9.0	$1.80 \times 10^{-2}$	100	1 : 1.5
	9.0	$1.90 \times 10^{-2}$	97	1 : 2.0	—	—	—	—
Cd(II)	5.0	0	—	—	—	$4.88 \times 10^{-3}$	100	—
	7.0	$1.16 \times 10^{-2}$	100	—	9.0	$1.52 \times 10^{-2}$	100	1 : 1.7
	9.0	$1.90 \times 10^{-2}$	96	1 : 2.0	—	—	—	—
Fe(III)	5.0	$1.70 \times 10^{-2}$	100	1 : 2.3	—	$8.53 \times 10^{-3}$	100	1 : 3.3
	7.0	$1.30 \times 10^{-2}$	100	1 : 3.0	9.0	0	—	—
	9.0	$2.40 \times 10^{-3}$	100	—	—	—	—	—
Ni(II)	5.0	$3.40 \times 10^{-3}$	94	—	—	$8.45 \times 10^{-3}$	100	—
	7.0	$1.60 \times 10^{-2}$	100	1 : 2.4	9.0	$1.11 \times 10^{-2}$	100	1 : 2.3
	9.0	$1.86 \times 10^{-2}$	99	1 : 2.0	—	—	—	—

\*Amount of resin: 500mg, 8HQ-XAD-4 ( $3.81 \times 10^{-2}$  mmol/g, resin), 500mg, 8HQ-XAD-7 ( $2.60 \times 10^{-2}$  mmol/g, resin); Amount of metal ion added:  $1.0 \times 10^{-2}$  mmol for each resin; Recovery eluent: 50ml of 5M HCl; Flow Rate: 3ml/min.

Table 8. Recycling of Adsorption of Metal Ion with 8HQ-XAD-4 Resin\*.

No. Recycle	Adsorption(mmol/g, resin)	Recovery (%)
1	$1.86 \times 10^{-2}$	100
2	$1.86 \times 10^{-2}$	100
3	$1.86 \times 10^{-2}$	100
4	$1.86 \times 10^{-2}$	100
5	$1.86 \times 10^{-2}$	100

\*Amount of resin: 500mg, 8HQ-XAD-4 ( $3.81 \times 10^{-2}$  mmol/g, resin); Amount of metal ion added:  $1.0 \times 10^{-2}$  mmol Cu(II), in 50 ml of solution(pH 7.0); Recovery: 50ml of 5M HCl; Flow rate: 3 ml/min.

윤수지 컬럼의 재사용을 위해서 Table 5의 실험 결과에 따라 5M HCl 용액으로 흡착된 금속이온을 용리시켜 금속이온을 회수하고, 침윤수지의 재사용을 조사한 결과는 Table 7에 나타내었다. 결과에서 보듯이 흡착된 금속이온은 정량적으로 회수가 되었다.

또한 사용된 컬럼의 재사용은 Table 5에서 보듯이 8HQ-XAD-7 침윤수지의 경우에는 용리액으로 사용되는 HCl 용액 등의 산성용액에서 쉽게

8HQ 가 유리되기 때문에 8HQ-XAD 수지의 안정성과 관련해서 8HQ-XAD-4 침윤 수지만이 가능하므로 이 침윤수지 컬럼에 대한 Cu(II) 이온의 재흡착을 조사한 결과는 Table 8과 같다. Table 8에서 보듯이 5회의 재흡착 실험에서도 정량적인 재흡착이 가능하였으며, Cu(II) 이온의 회수도 정량적이었다. 따라서 8HQ-XAD-4 수지는 계속적인 재사용이 가능함을 예측케 한다.

본 연구는 1982년도 과학재단연구의 일부로서 재단에 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

- E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **48**, 1117 (1976).
- E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **49**, 418 (1977).
- G. M. Orf and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **50**, 1328 (1978).
- R. J. Phillips and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **50**, 1504 (1978).
- H. Egawa, T. Nonaka and Y. Fujiyama, *Nippon*

- Kagaku Kaishi*, (5) 762 (1976).
6. S. Kida, S. Hirano, F. Ando and Y. Nonaka, *Nippon Kagaku kaishi*, (6) 915 (1977).
  7. F. Vernon and H. Eccles, *Anal. Chim. Acta*, 82, 369 (1976).
  8. F. Vernon and H. Eccles, *Anal. Chim. Acta*, 83, 178 (1976).
  9. F. Vernon and T. W. Kyffin, *Anal. Chim. Acta*, 94, 317 (1977).
  10. J. R. Parrish, *Anal. Chem.*, 49, 1189 (1977).
  11. J. R. Jezorek and H. Freiser, *Anal. Chem.*, 51, 366 (1979).
  12. P. Kenneth and N. Charles, *U.S. Environ. Prot. Agency off. res. Der.*, (Rep) EPA, 1979, EPA 1600/8-79/014.
  13. B. A. Reynoles, J. C. Metsa and M. E. Mullins, *Energy Res. Abster.*, 5(16), Abstr. No. 26189 (1980).
  14. C. N. Turcann and D. Radu, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 43 (4), 245 (1980).
  15. T. Masacyu and N. Noki, *Tottori Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku*, 10(1), 73 (1979).
  16. S. Hiroshi and F. Masahiko, *Niigata Rikagaku*, 6, 35 (1980).
  17. F. El-Sweify and S. A. Ali, *J. Radioanal. Chem.*, 60(2), 353 (1980).
  18. B. R. Green and R. D. Hancock, *Sep. Sci. Technol.*, 15(5), 1229 (1980).
  19. K. S. Lee, W. Lee and D. W. Lee, *Anal. Chem.*, 50, 255 (1978).
  20. J. A. Dean(Ed.), "Lange's Handbook of Chemistry", 11th Ed., McGraw Hill, New York, N.Y., 1973.
  21. D. J. Pietrzyk and C. H. Chu, *Anal. Chem.*, 49, 758 (1977).
  22. Fox. *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, I, 1119 (1910).