DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 28, No. 6, 1984
Printed in the Republic of Korea

금속이온 흡착 및 분리를 위한 킬레이트 시약-침윤수지에 관한 연구 (제 2 보). 5, 7-Dihalo-8-Hydroxyquinoline (DXHQ)-침윤수지

李大云† · 陰徹憲 · 鄭龍淳* · 朴奎昌**
연세대학교 이과대학 화학과
*충북대학교 자연대학 화학과
**경희대학교 문리대 화학과
(1984. 7. 30 접수)

Studies on the Chelating Agent-Impregnated Resins for the Adsorption and Separation of Metal Ions (II). 5, 7 Dihalo-8-Hydroxyquinoline(DXHQ)-Impregnated Resins

Dai Woon Lee†, Chul Hun Eum, Yong Soon Chung* and Kyu Chang Park**
Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea
**Department of Chemistry, Choong Buck University, Chung-Ju 310, Korea*
***Department of Chemistry, Kyunghee University, Seoul 133, Korea*
(Received July 30, 1984)

요 약. 중금속이온의 흡착, 분리 및 회수를 위하여 8-Hydroxyquinoline의 할로겐유도체인 DXHQ(5, 7-dihalo-8-hydroxyquinoline) 들을 Amberlite XAD-7 및 XAD-4에 침윤시킨 DXHQ-XAD 침윤수지들을 만들고, 침윤수지들의 특성을 비교하였다. XAD-7 수지에 대한 DXHQ (X: Cl, Br, I)의 침윤량은 DCHQ<DBHQ<DIHQ의 순위로 증가하였고, XAD-4에 대한 DIHQ의 최적 흡착 pH 범위는 3.0~7.0였다. DXHQ-XAD 침윤수지들은 모두 pH3.0~7.0 범위에서 안정하였고, 염산용액에서의 DIHQ-XAD의 안정성은 XAD-7의 경우보다 XAD-4가 컸다. 각 침윤수지에 의한 금속이온들의 최적 흡착 pH 범위, 흡착몰비 및 흡착능이 결정되었다. 침윤수지에서의 금속이온의 안정성은 M-DCHQ-XAD-7<M-DBHQ-XAD-7<M-DIHQ-XAD-7 순위로 증가하였으며, 흡착된 금속이온들은 0.5~3*M* HCl로 정량적 회수가 되었다. 침윤수지들의 반복 사용 실험은 5회 정도 가능하였으며, 이때 침윤된 DXHQ는 약 반이 남아 있음을 알았다.

ABSTRACT. Amberlite XAD-7 and XAD-4 resins impregnated with DXHQ (5, 7-dihalo-8-hydroxyquinoline) were prepared for the adsorption, separation and recovery of heavy metal ions from aqueous solutions. The characteristics of the impregnated resins, DXHQ (X: Cl, Br, I)-XAD were studied to find out the proper pairs of resin and DXHQ for the adsorption of metal ions. The increasing order of the impregnated amount of DXHQ onto XAD-7 resin was as follows: DCHQ<DBHQ<DIHQ. It was observed from the plot of log K_d *vs.* pH that the optimum pH range for the adsorption of DIHQ onto XAD-4 resin was from 3.0 to 7.0. The stabilities of the DXHQ-XAD resins were investigated by measuring the amount of DXHQ remained on the XAD resin after shaking the DXHQ-XAD resins in various solutions of pH ranging from 2 to 12 and

hydrochloric acid solutions. The impregnated resins were considerbly stable in both acidic and neutral solutions. The amount of DIHQ leached from DIHQ-XAD-4 resin by eluting with various HCl solutions (1~5*M*) was negligble, but in the case of XAD-7 resin it increases as the concentration of HCl solution increases. The optimum pH ranges, adsorption mole ratio (M: DXHQ) and adsorption capacities (mmol metal per gram of resin) for the adsorption of metal ions onto the DXHQ-XAD resins were determined respectively. The stability of metal ion adsorbed by the DXHQ-XAD-7 resins was observed as the following order: M-DCHQ-XAD-7<M-DBHQ-XAD-7<M-DIHQ-XAD-7. The adsorbed metal ions were quantitatively recovered by eluting with HCl (0.5~5*M*) and DXHQ-XAD resins could be reused over 5 times without re-impregnation of DXHQ.

1. 서 론

본 연구는 유기화합물에 대해 비교적 큰 흡착력을 갖는 Amberlite XAD-4 및 XAD-7 수지에 8HQ (8-hydroxyquinoline)의 할로겐 유도체인 5,7-dihalo-8-hydroxyquinoline (DXHQ) 들을 흡착시킨 DXHQ-XAD 침윤 수지를 만들고, 중금속 이온들의 흡착, 분리 및 회수의 활용성을 조사한 연구로서 8HQ-XAD 침윤수지에 대한 연구[1]에 이은 제 2 보 이다.

세가지 DXHQ 인 5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline (DCHQ), 5,7-dibrono-8-hydroxyquinoline (DBHQ) 및 5,7-diiodo-8-hydroxyquinoline (DIHQ) 들은 8HQ 와 비슷하게 금속이온과 착물을 형성하나 8HQ 보다 물에 대한 용해도가 작아 XAD 수지에 대한 침윤량이 큰 장점등이 예상된다. 따라서 본 연구는 제 1 보의 결과와 비교하며 금속이온의 흡착, 분리 및 회수에 가장 적합한 침윤수지의 요건과 특성을 찾아 내는데 그 목적을 두었다.

본 연구에 직접 관련된 연구로서 본 저자들의 연구실에서 수행한 연구를 보면 제 1 보 이외에도 폴리우레탄 및 XAD 수지에 8HQ 를 침윤시켜 금속이온들을 흡착시키고 회수를 시도한 연구가 있고[2], 본 연구에서 취급한 침윤수지들 중 DBHQ-XAD-7 침윤수지에 대하여는 Cu, Fe, Hg, Ni, Zn, Cd, 및 Pb 등의 금속이온 혼합액을 pH 를 조절함으로써 연속적 분리를 시도한 연구를 보고하였다[3]. 또한 8HQ, DXHQ 및 2-methyl-8-hydroxyquinoline 등의 XAD 수지들에 대한 분포계수를 비교한 연구등이 있다[4].

한편 본 연구와 관련된 다른 연구보문에[5~20]관한 기술은 제 1 보에서 소개한 바 있으므로 여기에서는 생략한다.

본 연구에서는 XAD-7 수지에 대한 DXHQ 들의 흡착성, 침윤조건 및 각 침윤수지의 안정성을 검토하였으며, 몇가지 중금속이온 {Cu(II), Fe(III), Hg(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)}을 선택하여 흡착, 분리 및 회수를 시도하였다. 한편 DXHQ 중 분자량이 크고, 물에 대한 용해도가 제일 작은 DIHQ 를 XAD-4 수지에 침윤시킨 DIHQ-XAD-4 침윤수지의 금속이온 흡착성을 DXHQ-XAD-7 침윤수지 (X=Cl, Br, I)와 비교하였다.

2. 실 험

(1) 측정기기 및 기구

DXHQ 들의 분석은 Shimadzu UV-200 분광광도계를 사용하였고, 금속이온은 Varian AA 375 원자흡광광도계를 사용하여 정량하였다. 또한 용액의 pH 는 Chemtrix 60A digital pH meter 를 사용하여 측정하였다.

뱃취법에 의한 흡착을 조사하기 위하여 사용된 진탕기는 국제이화학 상사 제품인 SH-WA 형 이고, 용리실험을 위하여 사용된 분리관은 sintered glass filter 가 달린 안지름 0.8cm, 길이 20cm 인 Pyrex 관을 사용하였고 용리에 사용된 펌프는 독일제 SERVA Elutions Pumpe 이다.

(2) 수지 및 시약

본 연구에서 택한 고분자 흡착제는 Rohm and Haas 제품인 Amberlite XAD-4 및 XAD-7 수

지로 그 입자의 크기 범위는 각각 45~150mesh, 20~60mesh 이다. XAD-4 및 XAD-7 수지의 정제는 앞의 논문에서 기술한 방법으로 수행하였다[1].

킬레이트 시약인 DCHQ, DBHQ, DIHQ, 유기용매, 금속염 들은 모두 특급 내지 1급 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 물은 이온교환수지를 통과시킨 탈이온수를 재증류하여 사용하였다.

(3) 실험방법

Batch 법에 의한 DXHQ의 흡착. 정제된 XAD-4 및 XAD-7 수지 일정량을 취하여 각각 약 30m*l*의 병에 놓고 일정 농도의 DXHQ를 포함하는 매질 용액 20m*l*를 넣은 후 밀봉하고 일정시간 진탕한 다음 용액을 걸르고 거른액중의 시료의 농도를 자외-가시선 분광광도계로 흡광도를 측정하여 정량하였다. 각 시료의 분석파장은 다음과 같다. DCHQ: 248.6nm, DBHQ: 252.7nm, DIHQ: 260.6nm.

DXHQ-XAD-7 및 DIHQ-XAD-4 침윤수지의 제조. 정제된 XAD-7 수지를 적당량 취하여 $3\times10^{-2}M$ DCHQ-아세톤용액, $5\times10^{-3}M$ DBHQ-아세톤용액, $4\times10^{-2}M$ DIHQ-아세톤용액에 각각 넣고 약 2시간 이상 진탕시켜 침윤시키고 침윤된 XAD 수지를 꺼내어 아세톤을 제거, 건조시킨후 50°C 항온 오븐에서 보관하여 사용하였다. 한편, XAD-4 수지는 같은 방법으로 $2\times10^{-2}M$ DIHQ-dioxane 용액으로 침윤시켰다. XAD 수지에 침윤된 DXHQ의 농도는 침윤수지 일정량을 취하여 메탄올로 추출한 후 자외-가시선 분광광도 계로 흡광도를 측정하여 정량하였다.

용리법에 의한 금속이온의 흡착. 일정량의 DXHQ-XAD-7는 증류수에, DIHQ-XAD-4 침윤수지는 30% MeOH에 충분히 팽윤시킨 후 컬럼에 각각 충진시키고 pH를 조절한 금속이온 용액을 1m*l*/min 정도의 유속으로 용리시켜 침윤수지에 금속이온을 흡착시킨다. 흡착된 금속이온의 농도는 용출액중의 금속이온 농도를 원자 흡광광도 계로 흡광도를 측정하여 정량하였다. 각 금속 이온의 분석파장은 다음과 같다. Cu(II): 324.8nm, Fe(III): 248.3nm, Hg(II): 253.7nm, Ni(II): 232.0nm, Zn(II): 213.9nm, Cd(II): 228.8nm Pb(II): 217.0nm

금속이온의 회수 및 침윤수지의 재흡착 실험. DXHQ-XAD-7 및 DIHQ-XAD-4 침윤수지에 흡착된 각 금속이온은 적당한 농도의 HCl로 용출시켜 그 농도를 원자 흡광광도계로 측정하여 회수율을 측정하였다. 또한 컬럼내의 HCl을 증류수로 충분히 세척하고 재흡착을 위하여 1차 흡착시와 같은 방법으로 금속이온 용액을 용리시켜 재흡착율을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) XAD 수지에 대한 DXHQ 들의 흡착 및 침윤성.

XAD 수지에 대한 DXHQ 들의 흡착에 미치는 인자들은 흡착 평형에 도달하는 진탕시간, DXHQ의 농도, XAD 수지의 양, 매질용액중 유기용매의 농도, 매질용액의 pH 및 흡착 온도 등이다. 본 실험에서는 XAD-7 수지에 대한 DXHQ 들의 침윤량을 상호 비교하였고 XAD-4 수지에 대한 DIHQ 흡착에 있어 매질용액의 pH의 영향을 알아보았다.

XAD 수지에 대한 DXHQ 들의 침윤양. XAD-7 수지에 대한 DXHQ 들의 흡착 메카니즘은 분자흡착이므로[2~4] 분자량의 차이가 침윤량에 영향을 미칠 것으로 생각되어 DCHQ, DBHQ, DIHQ의 아세톤용액에서 침윤량을 비교해 보았다. 즉 *Table* 1에서 보는바와 같이 농도를 변화시켜 가면서 비교해 본 결과 분자량이 큰 순서인 DCHQ<DBHQ<DIHQ의 순서로 약간씩 침윤량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

XAD-4 수지에 대한 DIHQ의 흡착에 미치는 pH의 영향. 매질용액의 pH변화에 따른 XAD-4 수지에 대한 DIHQ의 흡착성은 분포계수의 측정으로 조사하였다. *Table* 2에서 보는 바와 같이 pH3.0~7.0 영역이 최적 흡착 조건인 것으로 나타났다.

한편 8HQ의 최적 흡착조건이 pH 6.0~10.0 영역이며[1], 양쪽성 물질인 8HQ의 등전점이 pH 7.36 임을 고려할때[21], DIHQ의 경우에도 8HQ

Table 1. Comparison of impregnated amounts of DXHQ on XAD-7 resin*

	Concentration (M)	Impregnated (mmol/g, XAD-7)
DCHQ-Acetone	4×10^{-3}	1.56×10^{-2}
	2×10^{-3}	7.05×10^{-3}
	1×10^{-3}	3.37×10^{-3}
	5×10^{-4}	1.73×10^{-3}
DBHQ-Acetone	4×10^{-3}	2.16×10^{-2}
	2×10^{-3}	1.06×10^{-2}
	1×10^{-3}	6.39×10^{-3}
	5×10^{-4}	3.20×10^{-3}
DIHQ-Acetone	4×10^{-3}	2.35×10^{-2}
	2×10^{-3}	1.18×10^{-2}
	1×10^{-3}	7.00×10^{-3}
	5×10^{-4}	3.69×10^{-3}

*Amount of XAD-7 resin taken: 200mg, Volume of solution: 20m*l*, Shaking time: 4 hrs.

Table 2. Effect of pH on the log K_d of DIHQ by XAD-4 resin*

pH	log K_d	pH	log K_d
2.0	1.15	8.0	1.56
3.0	2.06	9.0	1.41
4.0	2.06	10.0	<0.1
5.0	2.06	11.0	<0.1
6.0	2.06	12.0	<0.1
7.0	2.06		

*Amount of XAD-4 taken: 500mg, DIHQ taken: 4.0×10^{-4}mmol, Medium: 20m*l* of buffer solution, Shaking time: 12hrs.

와 같이 분자 흡착이므로 *Table* 2의 실험결과는 8HQ의 5및 7위치에 I치환기의 영향으로 DIHQ의 등전점이 산성쪽으로 이동하여 8HQ보다는 산성영역에서 최적 흡착 범위를 갖게 된다고 설명할 수 있다.

(2) DXHQ-XAD 침윤수지의 안정성

DXHQ 침윤수지를 금속이온 흡착 및 회수에 활용을 위해서 먼저 DXHQ-XAD 침윤수지의 안정성을 조사하여야 한다. 즉 DXHQ-XAD 침윤수지에 침윤된 DXHQ가 얼마나 안정하게 XAD 수지에 침윤되어 있는 가를 조사하기 위하여 매질용액의 pH 변화와 회수 용리액 HCl

Table 3. Effect of pH on the Stability of DXHQ-XAD Resin*

pH	DXHQ remained on XAD-7(%)			DIHQ remained on XAD-4 (%)
	DCHQ	DBHQ	DIHQ	
2.0	92.0	98.2	98.6	97.0
3.0	98.8	99.1	99.3	97.0
4.0	99.5	99.0	99.3	97.0
5.0	99.8	98.6	99.0	97.0
6.0	99.8	98.6	99.3	97.0
7.0	99.8	98.4	99.2	97.0
8.0	99.6	98.1	98.3	94.0
9.0	98.3	96.7	98.0	94.0
10.0	93.3	95.5	96.0	88.0
11.0	89.8	91.8	96.0	88.0
12.0	89.4	79.2	93.8	83.0

*Amount of resin taken: 200mg DCHQ-XAD-7(9.06×10^{-2}mmol DCHQ/g, resin). DBHQ-XAD-7 (1.54×10^{-2} mmol DBHQ/g, resin). DIHQ-XAD-7(1.81×10^{-2} mmol DIHQ/g, resin). DIHQ-XAD-4(3.20×10^{-2} mmol DIHQ/g, resin) ; Medium: 20m*l* of buffer solution (H_3PO_4, HAc, H_3BO_3-NaOH)
Shaking time: 4 hrs.

의 농도에 따른 XAD 수지에 대한 DXHQ의 침윤량을 측정하였다.

매질용액의 pH의 영향. 매질용액의 pH를 2.0에서 12.0까지 변화시키면서 DXHQ-XAD 수지의 안정성을 비교 조사한 결과 *Table* 3과 같이 DBHQ-XAD-7 침윤수지는 pH3.0~7.0 영역에서 가장 안정하여 약 98.4%에서 99% 정도의 DBHQ가 XAD-7 수지에 남아있었다. DIHQ-XAD-7 침윤수지도 DBHQ-XAD-7 침윤수지와 마찬가지로 pH 3.0~7.0 영역에서 99%정도의 DIHQ가 수지내에 남아 있으며, DCHQ-XAD-7 침윤수지는 pH4.0~8.0 영역에서 안정하게 약 99.5~99.8%의 DCHQ가 수지내에 남아있게 됨을 알 수 있었다. 그리고 DIHQ-XAD-4 침윤수지인 경우에는 pH 2.0~7.0 영역에서 안정한 것으로 나타났는데 이것은 *Table* 2의 침윤조건과 일치한다.

한편 pH 변화에 따른 DIHQ-XAD-7과 DIHQ-XAD-4 침윤수지의 안정성의 경향은 비슷하나 수지에 남아 있는 DIHQ의 양을 비교하면 비극성인 XAD-4 수지보다는 극성인 XAD-7 수지

에 더 안정하게 DIHQ가 존재하기 때문에 DIHQ-XAD-7 침윤수지가 DIHQ-XAD-4 침윤수지 보다 수용액에서 약간 더 안정한 것으로 나타났다.

HCl 농도의 영향. 침윤수지에 흡착된 금속이온의 회수 용리액인 HCl 용액의 농도를 1.0~5.0M로 변화시키면서 침윤수지의 안정성을 조사 하였다 (*Table* 4). *Table* 4에서 보면 DIHQ-XAD-4 침윤수지의 경우는 HCl의 농도를 5.0M 증가시켜도 높은 안정성을 보이는 반면 DIHQ-XAD-7 침윤수지의 경우는 안정성의 감소가 상당히 크다. 이와같은 이유는 HCl의 농도가 증가하면 DIHQ가 8HQ

와 같이 분자구조가 $\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{N}}^{+}$ HCl^{-}와 같은 이온쌍을

이루어 분자형태로 존재[1]하기 때문에 비교적 극성인 XAD-7 수지사이의 결합력이 약해지기 때문이라고 생각한다.

(3) DXHQ-XAD 침윤수지에 의한 금속이온의 흡착

DXHQ-XAD 침윤수지에 의한 금속이온의 흡착은 XAD 수지에 침윤된 DXHQ와 수용액중에 존재하는 금속이온이 최적 pH 조건에서 금속킬레이트를 형성하는데 그 원리를 두고 있다. 그러나 금속이온은 강산성에서는 착물을 형성하지 않으므로 금속이온의 종류에 따라 다르나 약산성, 중성 및 염기성에서 정량적인 흡착이 가능하였다. DXHQ의 모체화합물인 8HQ와 금속이온과의 정량적인 침전을 위한 pH 범위가 발표되어 있다[21].

본 연구에서는 DXHQ-XAD-7 침윤수지에 의한 금속이온 흡착의 최적 pH 조건을 뱃취법으로 결정하고 최적 pH에서 금속이온의 흡착에 대한 실험을 하였다.

DCHQ-XAD-7 침윤수지에 의한 금속이온의 흡착

각 금속이온과 DCHQ-XAD-7 침윤수지와의 반응에 있어서 pH의 영향을 알아보기 위해 모든 금속이온의 양을 4×10^{-3}mmol 씩을 넣고 뱃취법으로 흡착량을 조사하여 *Fig.* 1에 나타내었다.

Table 4. Effect of HCl concentration on the stability of DIHQ-XAD-7 resin*

Conc. of HCl(*M*)	DIHQ remained (%)	
	DIHQ-XAD-4 resin	DIHQ-XAD-7 resin
1.0	99	90
3.0	98	78
5.0	98	62

*Amount of resin: 500mg, DIHQ-XAD-4 (3.10×10^{-2} mmol DIHQ/g, resin), DIHQ-XAD-7 (1.80×10^{-2} mmol/g, resin); Medium: 20m*l* of HCl solution; Shaking time: 2hrs.

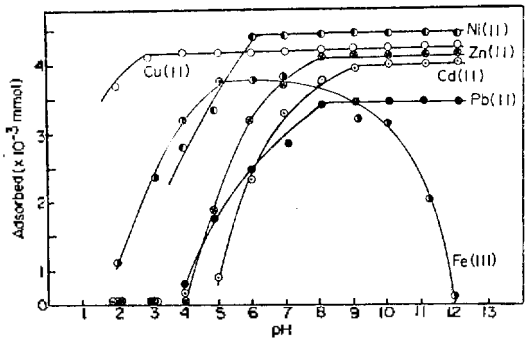

Fig. 1. Effect of pH on the adsorption of metal ions by DCHQ-XAD-7 resin in aqueous solution. DCHQ-XAD-7 resin taken: 100mg(9.06×10^{-2} mmol, DCHQ/g, resin) Metal ion added: 4×10^{-3} mmol. Volume of solution: 25m*l*, Shaking time: 4 hrs.

Fig. 1을 보면 DCHQ-XAD-7 침윤수지에 의한 금속이온의 정량적인 반응의 pH 범위를 알수가 있다. 즉 Cu(II)는 pH3~12, Fe(III)는 pH4~10, Hg(Ⅱ)는 pH5~12, Ni(Ⅱ)는 pH6~12, Zn(II), Cd(II) 및 Pb(II)는 pH8~12이다.

Fig. 1에서 얻은 최적 pH에서 용리법에 의한 흡착결과를 *Table* 5에 나타냈다. *Table* 5에서 보듯이 대부분 2가 금속이온은 흡착몰비(*M*: DCHQ)가 약 1 : 2이며, Fe(III)의 경우에는 1 : 2.8의 몰비를 나타내고 있다. 이와같이 Fe(III)가 1 : 3에 가까운 몰비를 나타내는 결과는 Chung[22]의 실험결과와 일치되는데 대개 3가 금속 이온은 1 : 3의 흡착몰비로써 안정하게 된다. 본실험에서는 9.06×10^{-2}mmol DCHQ/g, XAD-7 수지를 사용하여 모든 실험을 수행하였다.

Table 5. Adsorption of metal ions by DXHQ-XAD resin*

Metal ion	DCHQ-XAD-7			DBHQ-XAD-7			DIHQ-XAD-7			DIHQ-XAD-4		
	pH	Adsorbed ($\times10^{-2}$mmol)	Mole ratio	pH	Adsorbed ($\times10^{-3}$mmol)	Mole ratio	pH	Adsorbed ($\times10^{-3}$mmol)	Mole ratio	pH	Adsorbed ($\times10^{-3}$mmol)	Mole ratio
Cu(II)	9	2.27	1 : 2.0	2	4.14	1 : 2.1	7	4.37	1 : 1.9	9	7.95	1 : 2.0
Fe(III)	4	1.61	1 : 2.8	3	8.57	1 : 1.0	3	7.58	1 : 1.1	3	4.83	1 : 3.2
Cd(II)	10	2.29	1 : 2.0	9	4.72	1 : 1.8	9	4.01	1 : 2.1	9	8.50	1 : 1.8
Ni(II)	9	2.38	1 : 1.9	9	4.17	1 : 2.1	9	4.04	1 : 2.1	9	6.73	1 : 2.3
Zn(II)	9	2.33	1 : 1.9	9	4.10	1 : 2.1	9	4.21	1 : 2.0			
Hg(II)	5	2.34	1 : 1.9	5	4.05	1 : 2.1	6	4.27	1 : 2.0			
Pb(II)	9	1.87	1 : 2.4	9	4.07	1 : 2.1	9	2.56	1 : 3.2			

*Metal ion added: 1×10^{-2} mmol(for DBHQ, DIHQ), 2.5×10^{-2}mmol (for DCHQ). DCHQ-XAD-7 resin taken: 500mg (9.06×10^{-2} mmol DCHQ/g, XAD-7). DBHQ-XAD-7 resin taken: 500mg (1.73×10^{-2} mmol DBHQ/g, XAD-7). DIHQ-XAD-7 resin taken: 500mg (1.68×10^{-2} mmol DIHQ/g, XAD-7). DIHQ-XAD-4 resin taken: 500mg (3.10×10^{-2} mmol DIHQ/g, XAD-4). Flow rate: 1m*l*/min. Volume of eluate: 100m*l*.

DBHQ-XAD-7 침윤수지에 의한 금속이온의 흡착. 수용액에서 금속이온과 DBHQ와의 정량적인 반응의 pH 범위는 다음과 같다. 즉 Cu(II)는 pH 2 이상, Fe(III)는 pH 3이상, Hg(II)는, pH 5이상, Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)들은 pH 7 이상인때 정량적으로 흡착되는 최적 pH에서 용리법에 의한 흡착결과는 *Table* 5와 같다. *Table* 5에 보는 바와 같이 흡착몰비가 Cu(II), Hg(II), Ni(II), Zn(II) 및 Pb(II)의 경우 1 : 2.1로 나타났으며 Cd(II)의 경우는 1 : 1.8이고 Fe(III)의 경우에는 pH3.0에서 1 : 1의 몰비를 나타내고 있다. XAD-7 수지에 침윤된 DBHQ의 양과 이 수지에 흡착된 금속이온의 양을 비교하여 금속이온과 DBHQ의 착염 형성 몰비를 계산하였다. 이상의 결과는 Fox가 보고한 바와 같이 대부분의 2가 금속이온은 DBHQ의 모체화합물인 8HQ와 1 : 2의 몰비로 착물을 형성한다는[23] 내용과 잘 일치된다고 본다.

그러나 본 실험에서 정확히 1 : 2, 1 : 1의 몰비를 나타내지 않은 이유는 컬럼내에서 XAD-7 수지에 흡착된 DBHQ가 완전히 자유로운 분자로서 금속이온과 반응하지 못하는 불균일계의 특성이라고 해석할 수 있다. *Table* 5을 보면 금속이온들은 DBHQ-XAD-7 침윤수지에 흡착될 때 최적 pH 조건에서 그 흡착량은 침윤된 DBHQ의 함량에 의존되는데 본 실험에서 조사한 바에 의하면 XAD-7 수지 1g당 DBHQ는 약 2×10^{-2} mmol이 침윤되므로 DBHQ-XAD-7 수지의 흡착용량은 Fe(III) 외의 금속이온의 경우 1×10^{-2} mmol 금속이온/g, 수지이며, Fe(III) 이온은 2×10^{-2}mmol Fe(III)/g, 수지이다. 그러나 본 실험에서는 1.73×10^{-2}mmol 및 1.5×10^{-2}mmol DBHQ/g, XAD-7 수지를 사용하여 모든 실험을 하였다.

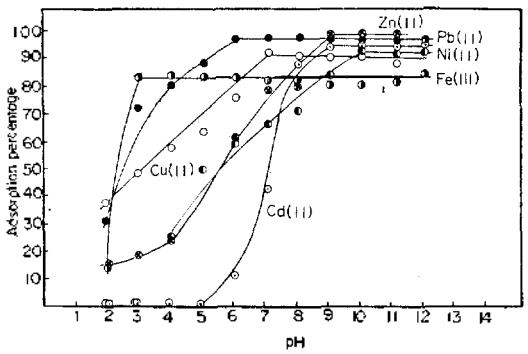

Fig. 2. Effect of pH on the adsorption percentage of metal ions by DIHQ-XAD-7 resin in aqueous solution. DIHQ-XAD-7 resin taken: 200mg (1.68×10^{-2} mmol, DIHQ/g, resin) Metal ion added: 4×10^{-3} mmol for Fe(III). 2×10^{-3}mmol for Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II). Volume of solution: 20m*l*, Shaking time: 4 hrs.

DIHQ-XAD-7 침윤수지에 의한 금속이온의 흡착. 각 금속이온과 DIHQ-XAD-7 침윤수지간

Table 6. Recovery of separated metal ions by HCl*

Metal ion	DCHQ-XAD-7				DBHQ-XAD-7				DIHQ-XAD-7				DIHQ-XAD-4			
	Ads. ($\times10^{-2}$ mmol)	Con. & Vol. of HCl (m*l*)		Rec. (%)	Ads. ($\times10^{-3}$ mmol)	Con. & Vol. of HCl (m*l*)		Rec. (%)	Ads. ($\times10^{-3}$ mmol)	Con. & Vol. of HCl (m*l*)		Rec. (%)	Ads. ($\times10^{-3}$ mmol)	Con. & Vol. of HCl (m*l*)		Rec. (%)
Cu(II)	2.72	1M	100	100	4.14	1M	100	100	4.37	1M	50	100	7.95	5M	50	98
Fe(III)	1.61	3M	50	100	8.57	3M	50	100	7.58	4M	50	100	4.83	5M	50	92
Cd(II)	2.29	0.5M	50	100	4.72	0.5M	50	100	4.01	0.5M	50	100	8.50	5M	50	92
Ni(II)	2.38	0.5M	100	100	4.17	0.5M	100	100	4.04	0.5M	100	100	6.73	5M	50	97
Zn(II)	2.33	0.5M	50	100	4.10	0.5M	50	100	4.21	0.5M	50	100				
Hg(II)	2.34	0.5M	50	100	4.05	0.5M	50	100	4.27	0.5M	50	100				
Pb(II)	1.87	0.5M	50	100	4.07	0.5M	50	100	2.56	0.5M	50	100				

*M-DXHQ-XAD resin taken: 500mg, Flow rate: 1m*l*/min.

의 킬레이트 형성에 미치는 pH의 영향을 뱃취법으로 조사하여 *Fig.* 2에 실었다. *Fig.* 2에 나타낸 바와 같이 DIHQ-XAD-7 침윤수지에 의한 금속이온의 정량적인 반응의 pH 범위는 다음과 같다. Cu(II)는 pH 7~12, Fe(III)는 pH 3~12, Hg(II)는 pH 5~12, Zn(II)는 pH 9~11, Cd(II)는 pH8~12, Pb(II)는 pH6~12 이다. 역시 금속이온이 정량적으로 흡착되는 최적 pH에서 용리법에 의한 흡착결과는 *Table* 5에 나타내었다.

흡착몰비는 DBHQ-XAD-7 침윤수지의 결과와 비슷한 결과를 나타내고 있다. 그러나 Pb(II)의 경우 pH 9에서 1 : 3.2로 나타내는 이유는 완충용액의 영향으로 $Pb(OH)_2$의 수산화물 침전이 생기는 것을 막아주기 위해 potassium sodium tartrate를 은폐제로 넣어주었기 때문에 흡착량이 감소되는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 1.68×10^{-2}mmol 및 1.81×10^{-2}mmol DIHQ/g, XAD-7 수지를 사용하였다.

DIHQ-XAD-4 침윤수지에 의한 금속이온의 흡착. DIHQ-XAD-4 침윤수지에 대한 금속이온의 최적 pH 조건은 다음과 같다. 즉 Cu(II), Cd(II), Ni(II)의 경우에는 pH9.0, Fe(III)의 경우에는 pH 3.0~4.0 영역이다. 최적 pH에서 용리법에 의한 흡착결과는 *Table* 5에서 보는 바와 같이 흡착몰비가 Cu(II), Cd(II), Ni(II)의 경우 1 : 1.8~2.3이며 Fe(III)의 경우에는 1 : 3.2의 흡착몰비를 보였다.

(4) DXHQ-XAD 침윤수지에 흡착된 금속이온의 회수와 재흡착

침윤수지에 흡착된 금속이온들을 회수하고자 하는 목적은 금속이온의 회수는 물론 사용된 컬럼의 재사용에도 큰 의의가 있다. 따라서 가능한 한 XAD 수지에 침윤된 DXHQ의 유출을 억제하기 위하여 염산만으로 금속이온의 회수 가능성을 조사하였다(*Table* 6). 대상 금속이온은 대부분 0.5*M* 염산에 의해 완전 회수가 가능했다.

한편 DXHQ-XAD-7 침윤수지에 흡착된 금속이온을 정량적으로 회수하는데 필요한 HCl 회수용액의 농도는 금속이온에 따라 다른데 다음의 순위대로 HCl의 농도가 커야했다.

$$Hg(II)\approx Pb(II)\approx Cd(II)\approx Zn(II) < Ni(II) < Cu(II) < Fe(III)$$

이 순서는 2가 금속착물의 안정도 서열인 Irving-Williams series와 일치될 뿐만 아니라[24] 8HQ 유도체와의 금속착염에 대한 안정도 상수의 결과와 일치된다[22,25]. 이러한 경향은 ionic potential에 의해 설명되어질수가 있다[26]. 즉 각 금속이온의 이온 전하가 클수록, 이온반경이 작을수록 DXHQ 와의 결합력이 커지게 되므로 금속착염의 안정도는 점점 증가하게 된다. 그러므로 금속착염에서 금속이온을 유리시키는데는 HCl 용액의 농도가 점점 증가된다고 생각된다. 한편 8HQ 유도체를 고려해 보건데 치환기의 전기음성도가 클수록 DXHQ-금속 착체의 안정도는 줄

Table 7. Recyclization efficiency of adsorption of metal ions by DXHQ-XAD-7 resin

No. Recycle	Readsorption percentage											
	DCHQ-XAD-7				DBHQ-XAD-7				DIHQ-XAD-7			
	Fe(III)	Cu(II)	Ni(II)	Cd(II)	Fe(III)	Cd(II)	Pb(II)	Ni(II)	Fe(III)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)
1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100 (100)	100	100
2	24.8	41.2	50.0	67.1	85.3	88.8	73.0	85.9	24.8	69.3(100)	74.4	93.6
3	18.0	29.2	42.0	55.1	80.2	77.5	67.7	77.7	14.2	64.8(100)	60.4	93.6
4	18.0	24.1	37.8	53.8	71.8	70.8	58.4	77.2	14.2	55.8(100)	60.4	84.6
5	18.0	21.8	36.1	51.6	68.4	55.7	49.6	77.7	14.2	55.8(100)	52.2	81.9

( ) : Value for DIHQ-XAD-4.

어들고 금속이온들이 다 이런 경향을 보여준다고 발표하였다[22,25].

본 실험에서도 이와같은 경향이 나타나는데 즉 DXHQ-XAD-7 침윤수지와 금속이온과의 흡착에 있어 침윤수지의 안정도는 다음과 같이 증가 되였다.

$$M-DCHQ < M-DBHQ < M-DIHQ$$

이것은 치환기의 전기음성도가 클수록 (I<Br<Cl) 치환기쪽으로 전자가 끌려가서 O 및 N의 전자밀도가 낮아지게 되기 때문이라고 생각된다.

금속이온과 DXHQ-XAD-7 침윤수지의 재사용 가능성을 조사하기 위하여 대상 금속중 임의로 네개의 금속을 선택하여 각각의 흡착및 회수를 반복하여 보았다(*Table* 7). 결과에서 보듯이 column을 반복 사용할수록 수지의 흡착용량이 감소하는데 5회 정도 계속 사용하면 그 흡착용량은 대개 50%까지 감소된다. 한편 회수는 정량적이었다. 그러므로 감소한 흡착 용량을 높여 컬럼을 다시 사용하기 위해서는 손실된 DXHQ를 다시 컬럼에 침윤시켜야 한다.

사사 : 본 연구는 한국과학재단의 연구비로 수행한 것인바 재단에 깊은 감사의 뜻을 글로 표현하는 바이다.

인 용 문 헌

1. D. W. Lee, T. H. Lee and K. H. Park, *J. Korean. Chem. Soc.*, **27**, 353 (1983).
2. S. W. Kang, D. Sc. Thesis, Yonsei University (Korea), 1978.
3. D. W. Lee, W. Lee, S. H. Lee and C. H. Eum, *J. Nat. Sci. Res. Inst.* (Yonsei Univ.), **9**, 137 (1982).
4. D. W. Lee, Y. S. Chung and E. K. Yu, *Yonsei Non-Chong*, **20**, 233 (1983).
5. E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **48**, 1117 (1976).
6. E. M. Moyers and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **49**, 418 (1977).
7. G. M. Orf and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **50**, 1328 (1978).
8. R. J. Phillips and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **50**, 1504 (1978).
9. H. Egawa, T. Nonka and Y. Fujiyama, *Nippon Kagaku Kaishi* (5), 762 (1976).
10. S. Kida, S. Hirano, F. Ando and Y. Nonaka, *Nippon Kagaku Kaishi* (6), 762 (1977).
11. F. Vernon and H. Eccles, *Anal. Chim. Acta*, **82**, 369 (1976).
12. F. Vernon and H. Eccles, *Anal. Chim. Acta*, **83**, 178 (1976).
13. F. Vernon and T. W. Kiffin, *Anal. Chim. Acta*, **94**, 317 (1977).
14. J. R. Parrish, *Anal. Chem.*, **49**, 1189 (1977).
15. J. R. Jezorek and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **51**, 366 (1979).
16. P. Kenneth and N. Charles, *U.S. Environ. Prot. Agency Off. Res. Der.*, (Rep) EPA, 1979, EPA 1600/8-79/014.
17. B. A. Reynoles, J. C. Metsa and M. E. Mullins, *Energy Res. Abstr.*, **5**(16), Abstr. No. 26189 (1980).
18. C. N. Turcann and D. Radu, *Radiochem. Radi-*

oanal. Lett., **43**(4), 245 (1980).

19. S. Hiroshi and F. Masahiko, *Niigata Rikagaku*, **35** (1980).
20. K. S. Lee, W. Lee and D. W. Lee, *Anal. Chem.*, **50**, 255 (1978).
21. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan and S. Bruckenstein, "Quantitative Chemical Analysis", 4th ed., McMillan, New York, N. Y., 1969.
22. K. Y. Chung, MS. Thesis, Yonsei University (Seoul, Korea), 1983.
23. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, I, 1119 (1910).
24. H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, London, 3192 (1953).
25. R. D. Gupta, G. S. Manku, A. N. Bhat and B. D. Jain, *Z. Anorg. Allgem. Chemie*, Band **379**, 312 (1970).
26. H. F. Steger and A. Corsini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1621 (1973).