

아미드옥심형 칼레이트수지의 합성과 중금속이온 흡착특성: 1

김 완 영 · 김 윤 섭 · 육 경 창 · 신 대 윤*

전북대학교 공업화학과 · *조선대학교 환경공학과

(1991년 12월 9일 접수)

Synthesis and Adsorption Properties for Heavy Metal Ions of Amidoxime Type Chelate Resin: 1

Wan-Young Kim, Yeon-Sop Kim, Gyeong-Chang Yug and Dae-Yewn Shin*

Dept. of Chem. Technology Chunbuk National University, Chunju, 560-756, Korea

*Dept. of Environmental Eng. Chosun University, Kwangju, 501-759, Korea

(Received December 9, 1991)

요약 : 현탁증합으로 가교된 AC-STR의 공중합체를 제조한 다음 클로로에틸화, 시안화, 아미드옥심화하여 중합체의 단위구조당 4개의 아미드옥심기를 배위자로 가지는 새로운 아미드옥심형 칼레이트 수지를 제조하고 회석제의 양과 가교결합제의 양이 중금속이온 흡착에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 중금속이온 흡착을 위한 모체고분자의 최적합성조건은 AC/STR을 0.67로 하고 DVB 12.5wt%, Diluent 120 vol%를 사용하는 것이었으며, 합성된 칼레이트수지의 중금속이온 흡착량은 $Hg(II) > Cu(II) > UO_2(II) > Cd(II) > Pb(II) > Cr(VI)$ 의 순이었다. 또한 칼레이트 수지의 중금속이온 흡착량은 공존이온에 의해 많은 영향을 받았다.

Abstract : The chelating resins containing four amidoxime groups per structural unit of polymer were prepared from chloroethylated styrene(STR)-allyl chloride(AC) copolymer beads. The STR-AC copolymers were synthesized by a suspension polymerization in the presence of n-hexane as a diluent. The influence of diluent content and degree of crosslinking on the adsorption capacity of the chelating resin for heavy metal ions was examined. The chelating resin was prepared from STR-AC copolymer (AC/STR molar ratio, 0.67) that was synthesized using 12.5wt% of divinyl benzene and 120 vol% of n-hexane and it showed the highest adsorption capacity for Cd(II). The order of adsorption capacity of the chelating resin for heavy metal ions was $Hg(II) > Cu(II) > UO_2(II) > Cd(II) > Pb(II) > Cr(VI)$. The adsorption capacity of the chelating resin was greatly affected by co-existing metal ions.

서 론

리 재료로서 산업폐수중의 유해 중금속이온($Hg(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ 등)의 제거,^{1,2} 해수중의 자원화가 가능한 유용한 원소(U , Au , Ag 등)의 채취,^{3~5} 중합 반응공학의 촉매^{6~8} 및 전도성 고분자 재료^{9~11}등의

칼레이트수지는 금속이온에 따라 특정의 pH범위에서 선택적인 흡착능을 나타내는 기능성 고분자 분

나방면에 이용되고 있다.

킬레이트수지에 관한 연구는 Hahn¹²이 8-Hydroxyquinoline과 특정의 금속이온이 비교적 안정한 촉체를 형성한다는 것을 발표한 이래, Gregor 등¹³은 anthranilic acid나 n-phenyl glycine과 같은 킬레이트 생성능을 가진 화합물에 페놀이나 포름알데히드를 축중합하여 킬레이트성 이온교환수지를 합성하였다.

특히 아미드옥심형 킬레이트수지에 대한 연구는 1957년 Shouteden¹⁴에 의해 처음 개발된 후 좋은 흡착능을 가지도록 macroreticular형 수지로 제조하거나 섬유¹⁵에 연결시키기도 하였다. Egawa 등^{3,16}은 acrylonitrile-divinylbenzene 공중합체로부터 아미드옥심기를 가지는 킬레이트수지를 제조하고, 이 킬레이트수지가 해수로부터 우라늄을 선택적으로 분리하는 데 우수한 성능을 가진다고 발표하였으며, Colella 등²은 Poly(acrylamidoxime)을 제조하고, 금속이온에 대한 흡착실험을 실시하여 Cu(II), Ni(II), Co(II) 등에 대하여 좋은 흡착능을 나타낸다고 보고하였다. Astheimer 등¹⁷은 pH 8.1~8.3에서 우라늄을 흡착하기에 적당한 아미드옥심형 킬레이트수지의 흡착속도, 우라늄의 용출등에 대하여 보고하였다.

본 연구에서는 allyl chloride(AC)와 styrene(STR)을 divinylbenzene(DVB)으로 가교시켜 모체고분자를 제조한 다음, 클로로에틸화, 시안화, 아미드옥심화하여 리간드로 4개의 아미드옥심기가 고분자 연쇄중에 존재하는 새로운 아미드옥심형 킬레이트 수지를 제조하고, 수지의 구조 및 조성이 중금속이온 흡착능에 미치는 영향과 pH에 따른 중금속이온과 우라늄이온 흡착능 및 응용물성에 대하여 조사하였다.

실험

시약

중합에 사용한 AC(Junsei)는 진한 염산과 20% Na₂CO₃으로 세척한 후 CaCl₂로 탈수하고 중류하여 사용하였으며, STR과 DVB는 10%-NaOH로 중합

억제제를 제거하고, CaCl₂로 탈수하고 감압증류하여 사용하였다. 또한, 개시제로 사용한 benzoyl peroxide(Aldrich, BPO)는 CHCl₃에 용해시킨 다음 메탄올로 침전시켜 사용하였으며, 클로로에틸화에 사용한 chloroethylmethylether(Aldrich, CEEE), 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane(Junsei, TCE), aluminium chloride(Junsei), 시안화에 사용한 malononitrile(TCI, MN), adogene 464(Aldrich), o-chlorobenzene(Junsei), 아미드옥심화에 사용한 NH₂OH·HCl(Junsei), NaOH(Junsei), 혼탁안정제인 methocell(Fluka), 희석제인 n-헥산은 1급이상의 시약을 그대로 사용하였다. 흡착실험에 사용한 금속이온의 표준용액은 1000ppm의 금속표준용액(Junsei)을 DDW로 희석하여 사용하였고, 쟁연생성 방지제로는 ammonium citrate(Junsei)를 사용하였다.

기기

중합체의 구조는 적외선 분광분석기(Perkin Elmer Model 683)로 확인하였으며, 중합체의 원소분석은 원소분석기(Yanaco MT-3)를 이용하였다. 중합체의 비표면적과 세공용적은 BET흡착 표면적 측정장치(Macromeritics ASCAP 2400)로 측정하였으며, 중합체의 표면형상은 주사전자 현미경(Hitachi X-650)으로 확인하였다. 또한 흡착실험시 금속이온의 농도는 원자흡광분석기(Perkin-Elmer Model 2380)와 ICP-AES(Labtam Model 710)를 이용하여 측정하였고, pH조정은 pH meter(Orion 940)를 사용하였다.

중합체의 합성

냉각기와 교반기가 부착된 4구 플라스크에 증류수 500ml를 넣고, methocell 1g을 가하여 완전히 용해시킨 다음, AC, STR, DVB 및 희석제의 양을 달리 한 혼합물에 BPO 0.5g을 함께 가하고, 65°C에서 8시간동안 반응시켜 bead상의 모체고분자를 얻었다. 이 모체고분자 5g에 사염화탄소 20ml를 가하여 1시간동안 팽윤시킨 다음 무수염화알미늄 6g과 CEEE 25ml를 넣고 상온에서 5시간동안 교반하며 반응시켰다. 생성물을 메탄올과 디옥산 혼합물(1:1)로 세척하고, 다시 메탄올로 세척하여 연한 황색의 클로

아미드옥심형 칼레이트수지의 합성과 중금속이온 흡착특성 : 1

로에틸화된 수지를 얻었다. 이 클로로에틸화된 수지 5g에 30% KOH용액 100ml를 가하고 MN 30g과 adogene 464 8g을 넣은 후 65°C에서 72시간 반응시켜 여과하고, 얻어진 수지를 에탄올과 물로 세척한 다음, 진공건조기에서 건조하여 시안화된 수지를 얻었다. 얻어진 시안화된 수지는 메탄올중에서 히드록실아민의 염산염을 NaOH로 중화하여 얻은 히드록실아민과 60°C에서 8시간 반응시켜 생성물을 여과한 다음, 메탄올로 세척하고 갑암 건조하여 아미드옥심기를 가지는 칼레이트수지를 제조하였다.

중금속이온 및 우라늄이온 흡착실험

칼레이트 수지 0.1g을 60ml PE병에 넣고, d-HNO₃와 d-NH₄OH로로 pH를 조절한 250ppm 금속이온 표준용액 25ml를 넣고, 3시간동안 반응시킨 후 여과하고, 여액중의 금속이온을 AA 또는 ICP-AES로 정량하였다.

인공 폐수에 대한 흡착실험

중금속 이온(Cd(II), Cu(II), Cr(VI), Pb(II), Hg(II), UO₂(II))이 각각 100ppm인 인공폐수를 제조하고, 이 인공폐수 100ml PE병에 넣은 다음 칼레이트 수지 1g을 가한 후, 12시간 동안 진탕하고 여과한 다음, 여액중의 각 금속이온의 농도를 AA 또는 ICP-AES로 정량하였다.

결과 및 고찰

수지의 합성

본 연구에서 합성한 칼레이트 수지의 합성과정을 간략하게 나타내면 Fig. 1과 같다. 즉 AC, STR 및 DVB를 공중합하여 모체고분자를 합성하고, 클로로에틸화, 시안화, 아미드옥심화하여 중합체의 단위구조당 4개의 아미드옥심기를 가지는 칼레이트 수지를 합성하였다. 합성한 칼레이트 수지의 IR-spectra를 Fig. 2에 나타내었는데, a)의 모체고분자의 IR-spectrum에서는 방향족 C=C신축진동이 1500cm⁻¹에서, para 이치환 방향족 핵은 540, 800, 1600cm⁻¹에서, aliphatic CH의 신축진동과 aromatic CH의 신축진동은 2920, 3050cm⁻¹에서 각각 확인되었다.

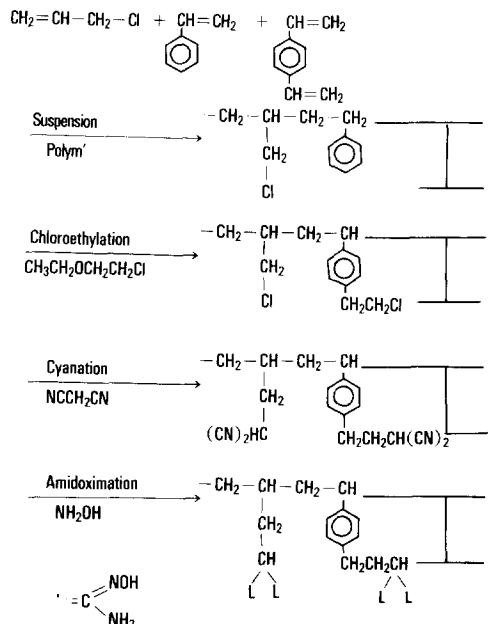


Fig. 1. Synthesis of chelate resin.

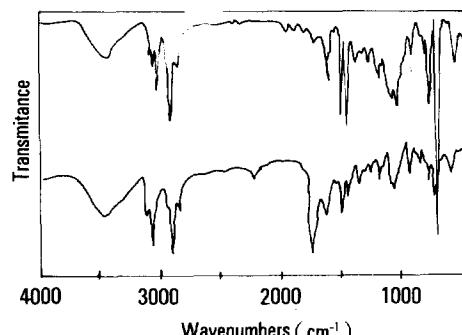


Fig. 2. IR spectra of polymer. a) polymer matrix : AC/STR=1, DVB=10wt%, diluent=100vol%, b) chelate resin : chloroethylation : polymer 5g, CEEE 25ml, cyanation : chloroethylated resin 5g, MN 30g, adogene-464 8g, amidoximation : cyanated resin 5g, NH₂OH · HCl 6%.

또한 b)의 아미드옥심형 칼레이트 수지의 IR-spectrum에서는 aliphatic CH의 신축진동이 2920cm⁻¹에서, para 이치환방향족 핵은 540, 800, 1600cm⁻¹에서, OH의 신축진동은 3400cm⁻¹에서 각각 확인하였으며, C=N의 신축진동은 1690cm⁻¹에서, C-N의

신축진동은 1350cm^{-1} 에서, 미반응의 CN은 2240cm^{-1} 에서 확인되어 아미드옥심형 퀼레이트 수지가 합성되었음을 확인하였다.

또한 본 연구에서 합성한 bead상 수지의 표면구조를 주사현미경을 이용하여 관찰하였는데 그 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 bead상 퀼레이트 수지의 표면은 합성 시 사용한 회석제로 인하여 많은 세공을 가지고 있었지만 그 크기와 모양은 균일하지는 않았다.

단량체의 몰비에 따른 중금속이온의 흡착

본 실험은 퀼레이트 수지를 합성할 때 사용한 단량체인 AC와 STR의 몰비가 중금속이온 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실시하였으며, 단량체의 몰비를 달리하여 합성한 모체고분자를 동일한 조건에서 클로로에틸화, 시안화, 아미드옥심화하여 퀼레이트 수지를 합성한 다음, Cd(II)에 대한 흡착실험을 실시하여 중금속이온의 흡착능에 가장 좋은 단량체의 몰비를 구하였는데, 그 결과는 Fig. 4와 같다.



Fig. 3. SEM photograph(X 5K) of chelate resin. Polymerization : AC/STR=1, DVB=10wt%, diluent=100 vol%, chloroethylation : polymer 5g, CEEE 25ml, cyanation : chloroethylated resin 5g, MN 30g, adogen-464 8g, amiximation : cyanated resin 5g, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 6%.

Fig. 4를 살펴보면 AC/STR의 몰비가 증가함에 따라 Cd(II)에 대한 흡착능은 급격히 상승하여 AC/STR의 몰비가 0.67일 때 가장 좋은 흡착능을 나타내었으며, AC/STR의 몰비가 0.67이상이 되면 금속이온에 대한 흡착능은 급격히 저하되는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 모체고분자의 구조중에서 AC가 입체적 장애를 많이 받으므로 AC/STR의 몰비가 증가하면 클로로에틸화, 시안화, 아미드옥심화의 반응으로 도입되는 아미드옥심기의 양이 적어지기 때문이라고 생각된다.

또한 AC/STR의 몰비가 아미드옥심기의 함량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 AC/STR의 몰비를 달리하여 합성한 퀼레이트 수지에 대한 원소분석을 실시하여 아미드옥심기중에 존재하는 N의 양을 조사하였는데, 그 결과는 Table 1과 같다.

Table 1을 살펴보면 AC/STR의 몰비가 증가함에 따라 N의 함량은 급격히 증가하다가 AC/STR의 몰비가 0.67이상이 되면 다시 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 앞에서도 언급한 바와 같이 모체고분자를 합성할 때 사용한 AC가 STR에 비하여 많은 입체적 장애를 받기 때문에 아미드옥심기의 도입량이 적어지는 데 원인이 있다고 생각된다.

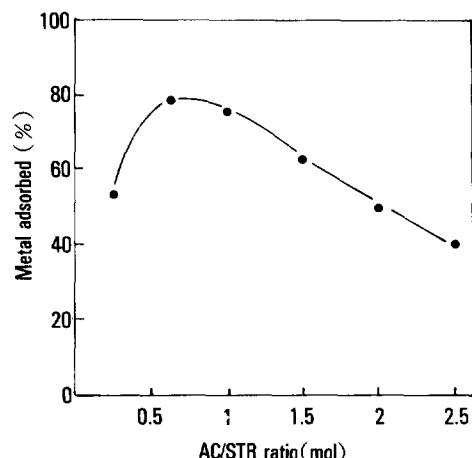


Fig. 4. Effect of AC/STR ratio on the metal ion[Cd(II)] adsorbed in chelate resin. DVB : 10wt%, diluent : 100vol%, metal ion solution : 250ppm, 25ml, pH 7. chelate resin : 0.1g, shaking time : 3hr.

Table 1. Relationship between AC/STR Molar Ratio and Nitrogen Content of Chelate Resin

Exp. No.	AC/STR Ratio(mol)	N Content(wt%)
1	0.50	14.33
2	0.67	18.20
3	1.00	15.87
4	1.50	14.62
5	2.00	12.46
6	2.50	10.50

Chelate resin : polymerization : DVB = 10wt%, diluent = 100vol%, chloroethylation : polymer 5g, CEEE 25ml, cyanation : choroethylated resin 5g, MN 30g, adogene-464 8g, amidoximation : cyanated resin 5g, NH₂OH · HCl 6%.

가교결합제의 양에 따른 중금속이온의 흡착

본 실험은 중금속이온의 흡착능이 가장 좋은 망상구조를 이루는 가교결합제의 양을 알아보기 위하여 실시하였으며, 칼레이트 수지를 합성할 때 가교결합제인 DVB의 양을 달리하여 모체고분자를 제조한 다음 동일한 방법으로 칼레이트 수지를 합성하고 Cd(II)에 대한 흡착실험을 실시하였는데 그 결과는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5에서 고분자중의 DVB의 함량이 증가함에 따라 Cd(II)이온에 대한 흡착능은 증가하다가 DVB의 함량이 단량체의 12.5wt% 일 때 가장 높은 흡착량을 나타내었으며, 12.5wt% 이상이 되면 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 DVB의 함량이 12.5wt% 이하일 경우에는 적은 망상구조로 인하여 Cd(II)이온의 흡착에 가장 적당한 망상구조가 형성되고, DVB의 함량이 12.5wt% 이상에서는 DVB의 함량이 증가하여 DVB로 인한 입체장애를 받기 때문이라고 생각한다.

회석제의 양에 따른 중금속이온의 흡착

본 실험은 칼레이트 수지를 합성할 때 사용한 회석제인 n-헥산의 양이 중금속이온의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실시하였으며, n-헥산의 양이외의 합성조건은 동일하게 하여 합성한 칼레이트 수지로 Cd(II)에 대한 흡착실험을 실시하였는데, 그

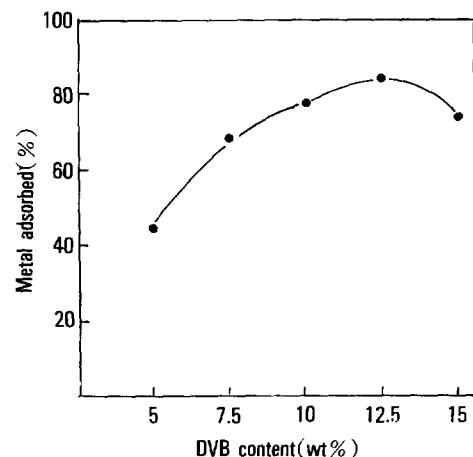


Fig. 5. Effect of DVB content on metal ion[Cd(II)] adsorbed in chelate resin. Diluent : 100vol%, AC/STR molar ratio=0.67, metal ion solution : 250ppm, 25ml, pH 7, chelate resin : 0.1g, shaking time : 3hr.

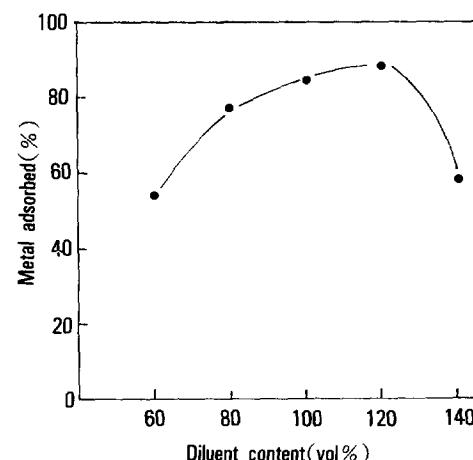


Fig. 6. Effect of n-hexane content on metal ion [Cd(II)] adsorbed in chelate resin. AC/STR molar ratio=0.67, DVB : 12.5wt%; metal ion solution : 250ppm, 25 ml, pH 7, chelate resin : 0.1g shaking time : 3hr.

결과는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6에서 n-헥산의 양이 적은 부분에서는 n-헥산의 양이 증가함에 따라 Cd(II)의 흡착량은 증가하다가 n-헥산의 양이 단량체의 120vol% 일 때 가장 높은 흡착량을 나타내었으며, n-헥산의 양이 120vol% 이상이 되면 다시 흡착량은 감소하였다.

Table 2. Relationship between Diluent Content and Porosity in Chelate Resin

n-Hexane (vol %)	SSA ^{a)} (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Average Pore Diameter(Å)
60	7.3	0.235	21.4
80	14.1	0.647	26.7
100	17.6	0.932	35.5
120	21.4	1.223	53.2
140	9.6	1.476	100.4

^{a)} Specific surface area

Table 2에서 n-헥산의 양에 따라 비표면적은 증가하다가 n-헥산의 양이 120vol%에서 가장 큰 비표면적을 나타내었으며, 120vol% 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었으나, 이와는 달리 세공용적과 평균세공반경은 n-헥산의 양에 따라 계속해서 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 세공의 발달에 대하여 보고한 Kun¹⁸의 발표처럼 n-헥산의 양이 120vol% 이하일 경우에는 n-헥산의 양이 증가함에 따라 세공이 생성되어 비표면적이 증가하지만, n-헥산의 양이 120vol% 이상일 때는 세공간의 끽침현상이 일어나서 비표면적이 감소되기 때문이라고 생각된다.

또한 Fig. 6과 Table 2를 비교하면 수지의 비표면적이 퀼레이트 수지의 중금속이온 흡착능을 결정하는 인자중의 하나임을 알 수 있다.

Table 2에는 n-헥산의 양에 따른 porosity의 관계를 나타내었다.

pH에 따른 중금속 이온의 흡착

본 실험은 퀼레이트 수지의 중금속이온 및 우라늄이온에 대한 pH에 따른 흡착능의 변화를 알아보기 위하여 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 7, 8과 같다.

Fig. 7은 Cu(II), Cd(II), Cr(VI)에 대한 것으로, Cu(II), Cd(II) 모두 pH가 상승함에 따라 흡착량이 증가하여 pH 8과 7에서 각각 최대흡착량을 나타내었으며, 최대흡착을 나타낸 pH 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 Cr(VI)의 경우에는 본 연구에서 조사한 중금속이온 중 가장 낮은 흡착량을 나타내었으며, pH에 따라 흡착량이 증가하여 pH 7에

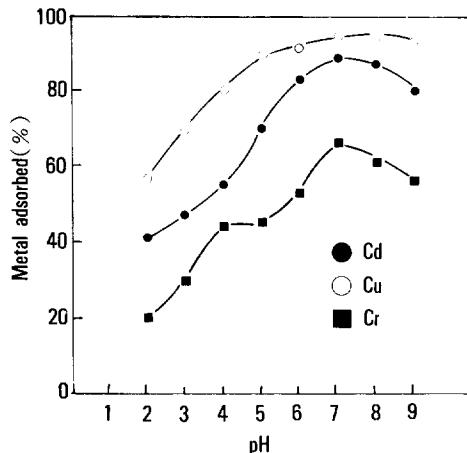


Fig. 7. Effect of pH on metal adsorbed in chelate resin. Chelate resin : AC/STR = 1.5, DVB : 12.5wt%, diluent : 120vol%.

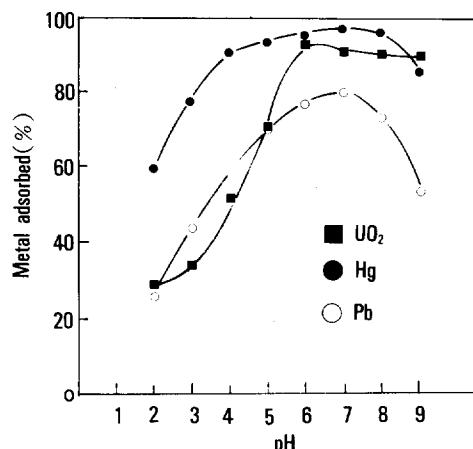


Fig. 8. Effect of pH on metal adsorbed in chelate resin. Chelate resin : AC/STR = 1.5, DVB : 12.5wt%, diluent : 120vol%.

서 최대흡착량을 나타내었고 그 이상의 pH에서는 감소하였다.

Fig. 8은 UO₂(IV), Hg(II), Pb(II)에 대한 것으로, UO₂(IV)의 경우에는 pH에 따라 흡착량이 증가하여 pH 6에서 최대흡착량을 나타내었고, pH 6 이상에서는 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 Hg(II)의 경우에는 pH 4까지는 pH에 따라 흡착량이 급속히 증가하였으나, pH 4 이상에서는 미소한

아미드옥심형 퀼레이트수지의 합성과 중금속이온 흡착특성 : 1

흡착량의 증가를 보여 pH 7에서 최대흡착량을 나타내었으며, 그 이상에서는 약간 감소하였다. 또한 Pb의 경우에는 비교적 낮은 흡착량을 나타내었으며, pH가 증가함에 따라 흡착량이 급속히 증가하다가 pH 7에서 최대흡착량을 나타내었고, pH 7 이상에서는 비교적 큰 폭으로 감소하였다.

pH에 따른 중금속이온의 흡착실험 결과를 종합하면, 본 연구에서 합성한 아미드옥심형 퀼레이트 수지는 pH 6이하에서는 Hg(II)에 대해서만 90% 이상의 우수한 흡착능을 나타내었고, pH 6이상에서는 Hg(II), Cu(II), UO₂(II), Cr(II)에 대해 우수한 흡착능을 나타내었다. 이러한 결과는 배위자인 아미드 옥심기중의 아민기가 낮은 pH에서는 proton화되어 금속착화합물을 형성하기 곤란해지기 때문이라고 생각된다.

중금속이온의 흡착속도

본 실험은 퀼레이트 수지가 중금속이온을 흡착하는 속도를 알아보기 위하여 앞의 pH에 따른 중금속이온 흡착실험에서 가장 높은 흡착능을 나타낸 Hg(II)와 가장 낮은 흡착능을 나타낸 Cr(VI)에 대하여 실시하였으며, 중금속이온의 농도가 100ppm인 용액 100ml에 퀼레이트 수지 0.1g을 가하여 진탕하면서 일정한 시간마다 용액을 채취하여 잔존하는 중금속

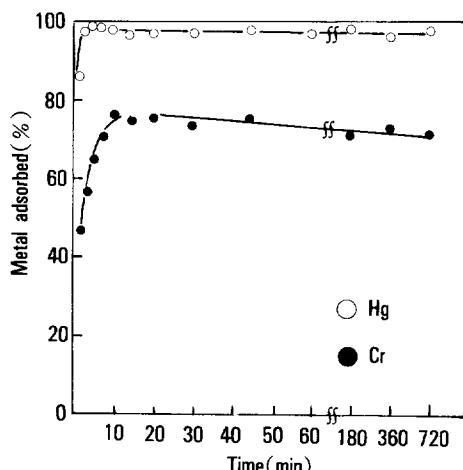


Fig. 9. Adsorption rate of chelate resin at pH 7. Chelate resin : AC/STR=0.67, DVB : 12.5wt%, diluent : 120vol%.

이온의 농도를 ICP-AES로 측정하여 흡착속도를 구하였는데, 그 결과는 Fig. 9와 같다.

Fig. 9에서 Hg(II)의 경우에는 접촉시간 1분일 때 흡착량이 86%, 3분일 때 98%의 높은 흡착량으로 빨리 흡착평형에 도달하였다. 또한 Cr(VI)의 경우에는 비교적 느린 흡착속도를 나타내었으며, 흡착시간이 증가함에 따라 흡착량이 서서히 증가하여 접촉시간이 10분에 달해서야 76%의 비교적 낮은 흡착량을 나타내며 흡착평형에 도달하였다.

이상의 중금속이온의 흡착실험 결과 본 연구에서 합성한 아미드옥심형 퀼레이트 수지를 이용하여 Hg를 흡착분리할 때는 column법을 이용하는 것이 경제적이라고 생각된다.

인공 폐수에 대한 흡착실험

본 실험은 합성된 퀼레이트 수지가 중금속이온의 혼합용액에 대해서도 중금속이온이 단독으로 존재하는 용액에서와 마찬가지의 흡착거동을 보이는가를 알아보기 위하여 실시하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다.

Table 3을 살펴보면, Cu(II), UO₂(II), Hg(II)의 중금속이온은 단독으로 존재할 때에 비하여 적지만 75% 이상의 흡착을 나타내어 혼합용액에서도 선택적으로 흡착됨을 알 수 있었으나, Cd(II)의 경우에는 62%의 흡착만을 나타내어 혼합용액에서의 흡착능은 저하됨을 알 수 있었다. 또한 Cr(VI), Pb(II)은 단독으로 존재할 때와 마찬가지로 적은 흡착능을 나타내었다.

Table 3. Experiment for Synthetic Waste Water

Metal Ion	Before Treat	After Treat	Absorbed(%)
Cu(II)	100	22	78
Cd(II)	100	37	62
Cr(VI)	100	68	32
UO ₂ (II)	100	24	76
Hg(II)	100	15	85
Pb(II)	100	58	47
Average	100	36.7	63.3

* Chelate resin : 1g AC/STR=0.67, DVB : 12.5wt%, diluent = 120vol%

* Metal ion solution : 100ppm, 100ml, pH 7

이러한 결과는 중금속이온이 혼합되어 있으면 배위기와 빨리 결합하여 안정한 착물을 형성하는 이온은 높은 흡착능을 나타내지만 낮은 흡착속도를 가지는 중금속이온은 배위기가 다른 이온들과 착물을 형성한 후에 결합하므로 적은 흡착능을 나타낸다고 생각되며, 여기에 대해서는 흡착속도, 착체안정도, 선택적 흡착능에 대한 연구가 더 필요하리라 생각된다.

결 론

본 연구에서 중합체의 단위구조당 4개의 아미드옥심기를 배위자로 갖는 새로운 아미드옥심형 킬레이트 수지를 제조하고 중금속이온 흡착특성 및 응용물성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중금속이온 흡착을 위한 모체고분자의 최적화 조건은 $AC/STR=0.67(\text{mol}\%)$, $DVB=12.5\text{wt}\%$, diluent=120vol% 이었다.

2. 중금속이온은 각각 특정의 pH에서 최대흡착량을 나타내었으며, 최대흡착량을 나타내는 pH에서의 흡착량의 순은 $\text{Hg(II)} > \text{Cu(II)} > \text{UO}_2(\text{II}) > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cr(VI)}$ 이었다.

3. 중금속이온 중 Hg(II) 과 Cr(VI) 에 대한 흡착속도를 실험한 결과, Hg(II) 의 경우에는 3분이면 흡착평형에 도달하여 빠른 흡착속도를 나타내었으나, Cr(VI) 의 경우에는 10분이 되어서야 비로소 흡착평형에 도달하였다.

4. 중금속이온이 공존할 때에는 단독으로 존재할 때보다는 저조한 흡착량을 나타내었으며, 특히 Cd(II) , Pb(II) , Cr(VI) 은 낮은 흡착량을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J. Dingman, S. Siggia, C. Barton, and K. B. His-

- cock, *Anal. Chem.*, **44**, 1351 (1972).

2. M. B. Collela, S. Siggia, and R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, **52**, 967 (1980).
3. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, H. Yamamoto, and K. Uemura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1557 (1987).
4. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Ikuri, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2045 (1984).
5. H. Egawa, T. Nakayama, T. Nonaka, and E. Sugihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1933 (1987).
6. A. S. Hay, *J. Polym. Sci.*, **58**, 585 (1962).
7. K. Kimura, Y. Ikari, and K. Takamoto, *Makromol. Chem.*, **175**, 95 (1974).
8. H. Egawa, T. Nonaka, and N. Kozakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3536 (1982).
9. G. Manccke and W. E. Wille, *Makromol. Chem.*, **133**, 61 (1970).
10. J. H. T. Kho and H. A. Pohl, *J. Polym. Sci.*, A-1, **7**, 139 (1969).
11. 井上博夫, 井本英二, 工化, **63**, 2007 (1960).
12. F. L. Hahn and E. Andrew, *Chem.*, **31**, 1198 (1926).
13. H. P. Gragor, M. Taifer, L. Citarel, and E. I. Becker, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2834 (1952).
14. F. L. M. Shoutden, *Makromol. Chem.*, **24**, 25 (1957).
15. K. Sugasaka, S. Katoh, N. Taki, A. Takahashi, and Y. Umezawa, *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 971 (1981).
16. 江川博明, 原田日路史, 野中敬正, 日化, 1967 (1980).
17. L. Astheimer, H. J. Schenk, E. G. Witte, and K. Schwochau, *Sep. Sci. Technol.*, **18**(4), 307 (1983).
18. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, **6**, 2689 (1968).