

Amidoxime기가 도입된 chitosan bead-*g*-poly(acrylonitrile) 공중합체의 각종 금속이온에 대한 선택적 흡착능

강 두 환[†] · 최 후 락 · 권 동 건*

단국대학교 고분자공학과, *화학공학과

(1996년 8월 24일 접수)

Selective Adsorption Capacity for Metal Ions of Amidoximated Chitosan Bead-*g*-PAN Copolymer

Doo Whan Kang[†], Hoo Rak Choi, and Dong Keon Kweon*

Dept. of Polymer Sci. and Engr.

*Chemical Engr., College of Engineering, Dankook University

(Received August 24, 1996)

요약: 가교 chitosan에 acrylonitrile (AN)을 그래프트시킨 후 이를 amidoxime화시켜 amidoxime화 chitosan bead-*g*-PAN 공중합체를 합성하였다. 이를 사용하여 여러 조건변화에 따른 여러 금속이온에 대한 흡착실험과 안정화도상수 변화를 살펴보았다. Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 의 경우 가교 chitosan에 비해 amidoxime화 chitosan-*g*-PAN 공중합체 (PAN 그래프트율:170)의 흡착율이 저하되는 반면에 Cu^{2+} , Mn^{2+} 의 경우에 흡착율이 향상되었으며 특히 Pb^{2+} 의 경우 흡착율이 17.2%에서 80.6%로 매우 향상됨을 알 수 있었다. 또한 pH가 증가함에 따라 흡착능이 높아졌고, Cu^{2+} , Pb^{2+} 는 다른 금속이온에 비해 amidoxime기에 대한 선택적 흡착능이 뛰어난 것으로 나타났다. 그리고 amidoxime화 chitosan bead-*g*-PAN 공중합체의 안정화도상수는 가교 chitosan에 비해 Zn^{2+} 는 15.56에서 15.20으로, Cd^{2+} 는 15.56에서 14.41로, Hg^{2+} 는 20.07에서 20.02로 다소 감소한 반면 Cu^{2+} 는 18.40에서 18.77로, Mn^{2+} 는 12.01에서 13.04로, Pb^{2+} 는 14.34에서 17.51로 향상됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Amidoximated chitosan bead-*g*-PAN copolymer was prepared by the reaction of cyano group of chitosan bead-*g*-PAN copolymer with hydroxylamine, after crosslinking of chitosan with glutaraldehyde and grafted AN. The metal ion adsorption percentage and the stability constant were measured under various conditions. The metal ion adsorption percentage for amidoximated chitosan bead-*g*-PAN copolymer (PAN grafting%:170) decreased for Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} , compared with that of crosslinked chitosan but increased for Cu^{2+} , Mn^{2+} . Specially, the adsorption percentage for Pb^{2+} was increased from 17.4% to 80.6%. The stability constants of amidoximated chitosan-*g*-PAN copolymer decreased from 15.56 to 15.20 for Zn^{2+} , 15.56 to 14.41 for Cd^{2+} , 20.07 to 20.02 for Hg^{2+} , respectively. However those increased from 18.40 to 18.77 for Cu^{2+} , 12.01 to 13.04 for Mn^{2+} , 14.34 to 17.51 for Pb^{2+} , compared with that of crosslinked chitosan.

Keywords: amidoximated chitosan-*g*-PAN copolymer, adsorption percentage, selectivity, stability constant.

서 론

실 험

최근에 다량의 우라늄을 함유하고 있는 해수로부터 이들을 회수하여 원자력에너지로 이용하기 위한 연구나 공장폐수가 수질을 오염시키는 원인이 되어 이들로부터 중금속이온을 효과적으로 제거시키기 위한 중금속이온의 흡착제 역할을 하는 킬레이트수지 개발에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 특히 중금속이온을 선택적으로 흡착시키기 위한 리간드를 갖는 킬레이트고분자의 합성과 이들 고분자화합물에 도입된 리간드 특성에 따라 각종 중금속이온이 선택적으로 흡착되는 특성을 갖는 연구가 시도되고 있다.¹⁻³

Loewenschuss는⁴ styrene-divinylbenzene에 iminodiacetic acid를 도입시킨 Dowex A-1이 구리이온과 complex를 형성하는데 있어서의 안정화도상수를 구하여 킬레이트 수지와 구리이온과의 complex형성에 대한 안정성을 밝힌 바 있고 Gregor는⁵⁻⁷ polyacrylic acid, polymethacrylic acid에 대한 구리이온 complex 안정화도상수를 pH적정법으로 구하였으며, Marrinsky는^{8,9} polymethacrylic acid와 코발트, 구리이온 complex의 안정화도상수를 폴라로그래피법으로 Kotliar 등은¹⁰ polyacrylic acid와 구리이온 complex의 안정화도상수를 흡수분광법, 평형투석법 등으로 측정하여 보고한 바 있다. 또한, 이밖에도 Inaki 등은¹¹⁻¹³ polyvinylamine, poly(vinylamine-co-vinylalcohol) 공중합체와 구리이온 complex의 안정화도상수를 pH적정법으로 측정하였으며 Choi 등은¹⁴ chitosan 공중합체에 대한 중금속이온의 흡착 특성을 측정하였다.

본 저자는 킬레이트 중에서도 amidoxime 리간드가 우라늄이나 중금속이온들과 킬레이트능이 우수한 것으로 알려져 있어 이를 생분해성이 우수하고 또한 분자내의 히드록시기나 일차 아미노기로 인하여 금속이온에 대한 흡착능이 매우 우수한 것으로 알려져 있는 chitosan의 측쇄에 도입하여 amidoxime기가 도입된 microporous chitosan bead를 제조하고 그 결과를 보고한 바 있다.¹⁵

따라서 본 연구에서는 전보의 방법에¹⁵ 의해 합성한 amidoxime화 microporous chitosan bead를 사용하여 각종 조건에 따른 중금속이온과의 흡착능 및 안정화도상수를 측정하였다.

시 약. Chitosan은 일본 Tokyo Kasei Co.에서 구입하여 1차 탈아세틸화하여 사용하였고(탈아세틸화도:93%) AN은 Shimakyu's Chem. Co. 제품을 감압증류하여 사용하였다. 개시제 ceric ammonium nitrate (CAN)와 ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA)는 Shimakyu's Chem. Co.사제 특급 시약을, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} 그리고 Cd^{2+} 은 Showa Chem. Co.사제의 원자흡광 분석용 표준용액을 그대로 사용하였고 그밖의 용매는 증류하여 사용하였다.

Chitosan Bead-g-PAN 공중합체의 Amidoxime화 반응. Chitosan bead-g-PAN 공중합체의 amidoxime화 반응은 전보의 방법에¹⁵ 따라 행하였다. 이를테면, 교반기, 환류냉각기, 온도계, 질소유입구가 장치된 500 mL 4구 플라스크에 질소를 주입시켜 주면서 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 3.128 g을 메탄올 50 mL에 용해시킨 용액과 3.6% NaOH 수용액 50 mL을 혼합하여 제조한 5% hydroxylamine과 그라프트율이 조절된 chitosan bead-g-PAN 공중합체 1 g을 넣고 75 °C에서 3시간 동안 교반시켰다. 반응종료 후 아세톤, 증류수로 수회 세척하고 고진공하 60 °C에서 48시간 건조하여 amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체를 얻었다.

금속이온의 흡착실험. Amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체의 금속이온들에 대한 흡착실험은 batch법으로 행하였다. 즉 각종 금속이온 100 ppm 용액의 pH를 NaOH수용액과 HCl수용액을 적가하여 조절한 후 이들 용액 25 mL에 수지 0.1 g씩 가하고 Fig. 1의 흡착실험장치를 사용하여 24 시간 동안 실온에서 진탕시켜 금속이온을 흡착시킨 후 수지를 여과하고 여액중에 잔존하는 금속이온의 농도를 원자흡광분석기로 측정하여 흡착된 금속이온의 양을 구하였다.

Selectivity. PAN 그라프트율이 170%인 amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체 0.2 g을 시험관에 각각 가한 다음 각 시험관에 두 종류의 금속염 1 mmol을 가하고 앞의 흡착실험에서와 동일한 방법으로 24시간 동안 진탕시켰다. 진탕액에서 수지를 걸러낸 여액을 적당한 농도로 희석하여 흡착된 금속이

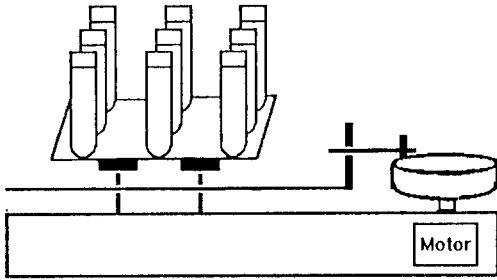


Figure 1. Experimental apparatus for the metal ion adsorption.

Table 1. Optimum pH to Determine the Selectivity of Mixed Ion Solution

pair	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺
Zn ²⁺	6.5	—	—	—	—
Mn ²⁺	7	6.5	—	—	—
Pb ²⁺	5.5	5.5	5.5	—	—
Hg ²⁺	7	6.5	7	5.5	—
Cd ²⁺	7	6.5	7	5.5	7

온의 농도를 원자흡광분석기를 사용하여 측정하였다. 이때 용액의 pH는 용액과 금속염 사이에 침전이 발생하지 않는 범위에서 실험을 진행하였고, 그때의 pH를 Table 1에 나타내었다. 또한 가교 chitosan에 대해서도 동일한 방법으로 실험하였다.

Amidoxime화 Chitosan Bead 금속이온 Complex의 안정화도상수 측정. 각각의 금속이온에 대한 킬레이트 안정화도상수는 Loewenschuss⁴ 참조하여, amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체 (PAN 그라프트율: 170)의 amidoxime기와 EDTA 간의 금속이온에 대한 경쟁적인 흡착원리를 이용하여 각각의 금속이온에 대한 안정화도상수를 구하였다. 이를테면 금속이온의 농도와 EDTA 및 수지의 양이 각각 조정된 여러개의 시험관을 Fig. 1의 실험장치를 사용하여 24시간 동안 실온에서 금속이온을 흡착시킨 후, 수지를 여과하여 여액중에 잔존하는 금속이온의 농도를 분석, 흡착된 금속이온의 양을 구하여 안정화도상수를 구하였다.

기기분석.

적외선 분광 분석: FT-IR은 Shmadzu사제 DR-8011을 사용하여 측정하였으며, 각 시료를 Nujol과 혼합한 다음 KBr 디스크를 이용하여 측정하였다.

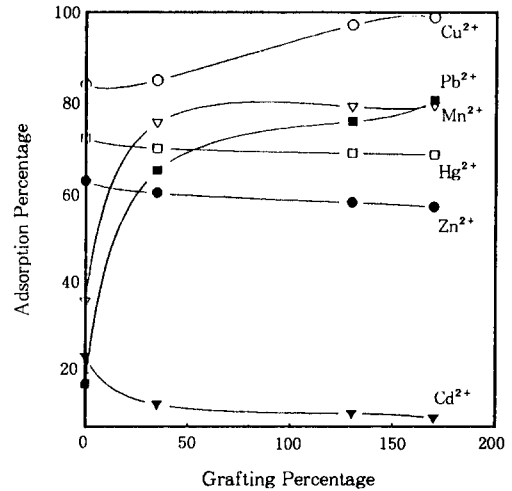


Figure 2. Adsorption percentage of amidoximated chitosan bead-g-PAN according to grafting %.

핵자기공명: NMR은 solid state CP/MAS ¹³C-NMR로 Bruker사제 ARX-300을 사용하여 측정하였다.

원자 흡광 분석: 원자 흡광 분석기는 Instrument Laboratory사제 AA/AE Spectrometer 551을 사용하여 가연성가스 아세틸렌과 지연성가스 공기의 혼합가스로 연소시켜 측정하였다.

결과 및 고찰

Chitosan Bead-g-PAN 공중합체의 Amidoxime화 반응. 5% hydroxyamine에 그라프트율이 조절된 chitosan bead-g-PAN 공중합체를 가한 후 75 °C에서 3시간 동안 반응시켜 얻어진 공중합체의 구조확인을 위하여 FT-IR과 ¹³C NMR을 측정하였으며 그 결과는 전보의¹⁵ 결과와 동일하게 관측되고 있어 amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체가 잘 생성되었음을 알 수 있었다.

금속이온의 흡착실험. 금속이온의 흡착실험에 사용한 금속이온은 Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺이었으며 각각의 금속에 대한 amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체의 PAN 그라프트율에 따른 흡착을 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 그라프트율이 0으로 표시된 것은 가교 chitosan에 대하여 측정한 값이며 Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺

Table 2. Selectivity Characteristics of Metal Ions by Amidoximated Chitosan-*g*-PAN Copolymer (PAN Grafting%:170)

metal pair	alone (mmol/g)	mixed (mmol/g)	relative difference(%)
Cu/Zn	0.42/0.24	0.37/0.11	-12/-54
Cu/Mn	0.42/0.31	0.39/0.14	-7/-55
Cu/Pb	0.42/0.35	0.39/0.30	-7/-14
Cu/Hg	0.42/0.29	0.35/0.15	-17/-48
Cu/Cd	0.42/0.14	0.37/0.06	-12/-57
Zn/Mn	0.24/0.31	0.15/0.19	-37/-49
Zn/Pb	0.24/0.35	0.12/0.29	-50/-17
Zn/Hg	0.24/0.29	0.18/0.20	-25/-41
Zn/Cd	0.24/0.14	0.19/0.07	-21/-50
Mn/Pb	0.31/0.35	0.21/0.32	-32/-9
Mn/Hg	0.31/0.29	0.23/0.17	-26/-41
Mn/Cd	0.31/0.14	0.14/0.10	-55/-29
Pb/Hg	0.35/0.29	0.30/0.14	-14/-52
Pb/Cd	0.35/0.14	0.27/0.05	-23/-64
Hg/Cd	0.29/0.14	0.18/0.11	-62/-21

에 대해서 보면 amidoxime화 chitosan bead-*g*-PAN 공중합체에 대한 흡착율이 가교 chitosan에 비해 약간 감소하였고 PAN 그래프트율이 증가함에 따라 역시 같은 결과를 보였다. 반면에 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 에 대해서는 가교 chitosan보다 흡착율이 매우 증가됨을 알 수 있었고 PAN 그래프트율이 증가함에 따라 역시 같은 결과를 보였다. 이를 통해 chitosan에 amidoxime기가 도입됨에 따라 Cu^{2+} 와 Pb^{2+} 에 대해 뛰어난 흡착능을 가지게 됨을 알 수 있었다.

Selectivity. 여러 금속이온의 amidoxime기가 도입된 chitosan bead-*g*-PAN (PAN 그래프트율: 170)공중합체의 여러 금속이온에 대한 선택도실험은 하나의 batch에 두개의 금속이온을 동시에 가하여 두 금속이온이 경쟁적으로 흡착할 수 있도록 한 batch system을 이용하였다. 각 금속이온의 선택적 흡착율 변화를 나타낸 Table 2를 보면 Cu^{2+} , Pb^{2+} 의 경우 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} 등에 대하여 높은 선택적 흡착능력을 나타내는 것으로 보아 amidoxime기가 도입된 chitosan bead-*g*-PAN 공중합체를 이용한 Cu^{2+} , Hg^{2+} 의 선택적 흡착이 가능할 것으로 사료되며, 또한 이 수지의 각 금속이온에 대한 흡착능력은 두 금속이온이 경쟁적으로 흡착하여 금속이온이 단독으로 존재할 때보다 흡착능이 감소됨

Table 3. Selectivity Characteristics of Metal Ions by Crosslinked Chitosan

metal pair	alone (mmol/g)	mixed (mmol/g)	relative difference(%)
Cu/Zn	0.33/0.25	0.24/0.18	-27/-28
Cu/Mn	0.33/0.20	0.29/0.09	-12/-55
Cu/Pb	0.33/0.11	0.30/0.03	-9/-73
Cu/Hg	0.33/0.31	0.27/0.24	-18/-23
Cu/Cd	0.33/0.18	0.28/0.11	-15/-39
Zn/Mn	0.25/0.20	0.21/0.11	-16/-45
Zn/Pb	0.25/0.11	0.19/0.04	-24/-64
Zn/Hg	0.25/0.31	0.18/0.26	-28/-16
Zn/Cd	0.25/0.18	0.22/0.06	-12/-67
Mn/Pb	0.20/0.11	0.14/0.08	-30/-27
Mn/Hg	0.20/0.31	0.11/0.28	-45/-10
Mn/Cd	0.20/0.18	0.17/0.14	-15/-22
Pb/Hg	0.11/0.31	0.08/0.27	-27/-13
Pb/Cd	0.11/0.18	0.05/0.10	-55/-45
Hg/Cd	0.31/0.18	0.24/0.11	-23/-39

을 알 수 있었다. 또한 가교 chitosan의 경우에 동일한 실험을 행하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3을 보면 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} 이 다른 금속이온에 비해 높은 선택적 흡착능력을 나타냄을 알 수 있었는데, 이를 통해 chitosan에 amidoxime기가 도입됨에 따라 Hg^{2+} , Zn^{2+} 의 흡착선택성이 떨어지는 반면 Pb^{2+} 의 선택성이 증가되어 수지의 선택적 흡착능력이 달라짐을 알 수 있다.

Metal Ion Complexation에 대한 최적 pH. 여러 금속이온과 amidoxime가 도입된 chitosan bead-*g*-PAN 공중합체 (PAN그래프트율:170)와의 complex 형성에 있어서의 pH 의존성을 알아보기 위하여 각 금속이온의 pH를 2에서 8까지 변화시켰을 때 금속이온의 흡착량 변화를 살펴보았다. 금속이온흡착에 있어서 pH 의존성은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 모든 금속이온에 대해 pH가 증가할수록 흡착능이 증가되는 것으로 나타났고 특히 흡착특성이 뛰어난 Cu^{2+} , Pb^{2+} 및 Mn^{2+} 에 대하여 그 경향이 크게 나타나는 것을 알 수 있었는데, 이는 H^{+} 이 용액내에서 금속이온이 착화합물을 형성하는 것을 방해하는 요인으로 작용하기 때문인 것으로 사료되었다.

Amidoxime화 Chitosan Bead-금속이온 Complex의 안정화도상수측정. 금속이온에 대한 안정화도상수는 Loewenschuss의 방법을⁴ 참조하여 구하였다. 이

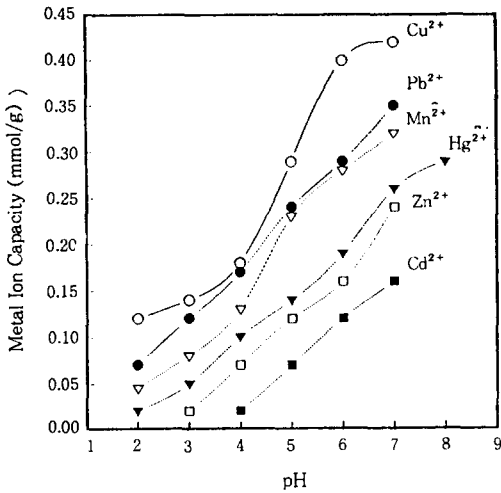
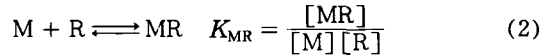
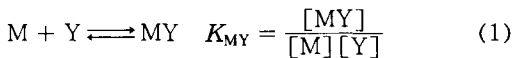
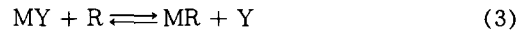


Figure 3. Metal ion adsorption capacity of amidoximated chitosan bead-g-PAN copolymer (PAN grafting%:170) according to pH.

를테면 EDTA, amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체 (PAN 그래프트율:170)와 금속이온에 대한 경쟁적인 흡착원리를 이용하여 측정한 것으로 금속이온과 EDTA 및 amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체의 흡착평형반응은 다음 (1) 및 (2)식과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 M은 금속이온을 Y는 EDTA, 그리고 MY는 금속이온과 EDTA의 착화합물 및 R은 amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체를 나타내며 MR은 amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체와 금속이온간의 착화합물을 나타낸다. 또한 금속이온과 EDTA 및 amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체의 총괄반응식은 다음과 같이 (3)식으로 나타낼 수 있으며 총괄평형상수, $K_{over-all}$ 은 (4) 및 (5)식으로 나타낼 수 있다.



$$K_{over-all} = \frac{[MR][Y]}{[MY][R]} \quad (4)$$

$$K_{over-all} = \frac{K_{MR}}{K_{MY}} \quad (5)$$

(4) 및 (5)식의 양변에 Log를 취하여 정리하면 다음과 같다.

$$\text{Log} \frac{[MR][Y]}{[MY]} = \text{Log}[R] + \text{Log} K_{over-all} \quad (6)$$

Table 4. Equilibrium Measurements for Pb²⁺-EDTA-Amidoximated Chitosan Bead-g-PAN Copolymer (PAN Grafting%:170) System

No.	Pb²⁺ (mmol)	EDTA (mmol)	resin (g)	MR (mmol)	Y (mmol)	MY (mmol)	R ^a (mmol)	Log([MR][Y]/[MY])	Log[R]
1	0.157	0.500	0.500	0.079	0.422	0.078	4.186	-0.369	0.622
2	0.157	0.500	0.625	0.082	0.425	0.075	5.249	-0.328	0.720
3	0.393	0.500	0.750	0.241	0.348	0.152	6.157	-0.258	0.789
4	0.393	0.500	1.000	0.253	0.360	0.140	8.277	-0.186	0.918
5	0.393	1.000	0.500	0.124	0.731	0.269	4.141	-0.472	0.617
6	0.393	1.000	1.000	0.193	0.800	0.200	8.337	-0.153	0.921
7	0.787	1.500	0.750	0.282	0.995	0.505	6.116	-0.255	0.786
8	0.787	1.500	1.000	0.336	1.049	0.451	8.194	-0.107	0.913
9	0.787	1.750	0.500	0.200	1.163	0.587	4.065	-0.387	0.607
10	0.787	1.750	0.750	0.277	1.240	0.510	6.121	-0.172	0.787

^a Uncomplexed amidoximated chitosan bead-g-PAN copolymer (PAN grafting%:170) from the maximum capacity resin (8.53 mmol/g).

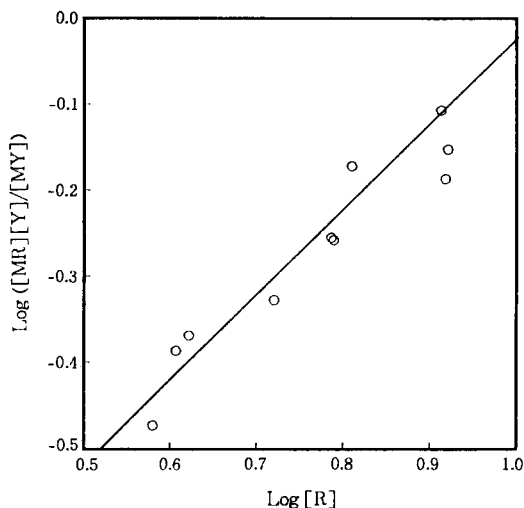


Figure 4. Graphical determination of over-all equilibrium constant of Pb^{2+} -EDTA-amidoximated chitosan bead-*g*-PAN copolymer(PAN grafting%:170).

$$\text{Log } K_{\text{MR}} = \text{Log } K_{\text{over-all}} + \text{Log } K_{\text{MY}} \quad (7)$$

$\text{Log } K_{\text{over-all}}$ 은 (6) 및 (7)식으로 나타낼 수 있으며 실험에서 얻은 $\text{Log}([MR][Y]/[MY])$ 와 $\text{Log}[R]$ 값들을 (6)식을 적용해 plot하여 얻은 절편값으로부터 총괄평형상수, $\text{Log } K_{\text{over-all}}$ 을 구할 수 있고 (7)식에 의해 $\text{Log } K_{\text{MR}}$, 즉 안정화도상수를 구할 수 있다.

먼저 Pb^{2+} 의 경우 안정화도상수를 구하기 위하여 Pb^{2+} -EDTA-amidoxime화 chitosan bead-*g*-PAN 공중합체에서의 초기조건과 평형상태에서의 값들을 구하여 Table 4에 나타내었다. 평형상태에서의 $[MR]$, $[Y]$, $[MY]$, $[R]$ 값을 이용해 $\text{Log}([MR][Y]/[MY])$ 와 $\text{Log}[R]$ 을 각각 구한 후 이들 값을 plot한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 직선의 절편값 즉 Pb^{2+} -EDTA-amidoxime화 chitosan bead-*g*-PAN 공중합체계의 총괄평형상수값, $\text{Log } K_{\text{over-all}}$ 을 구하였다. 그 값은 -0.53이 되고 또한 Pb^{2+} 와 EDTA 착화합물에 대한 안정화도상수, $\text{Log } K_{\text{MY}}$ 는 18.04로 알려져 있으므로¹⁶ 식 (7)에 의해 Pb^{2+} 와 amidoxime화 chitosan bead-*g*-PAN과의 안정화도상수값 ($\text{Log } K_{\text{MR}}$) 17.51을 구하였다. 나머지 금속이온에 대한 안정화도상수를 chitosan bead-*g*-PAN

Table 5. Stability Constant for Amidoximated Chitosan-*g*-PAN Copolymer (PAN Grafting%: 170) and Crosslinked Chitosan

metal ion resin	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
amidoximated chitosan- <i>g</i> -PAN copolymer	18.77	15.20	13.04	14.41	20.02	17.51
crosslinked chitosan	18.40	15.56	12.01	15.56	20.07	14.34

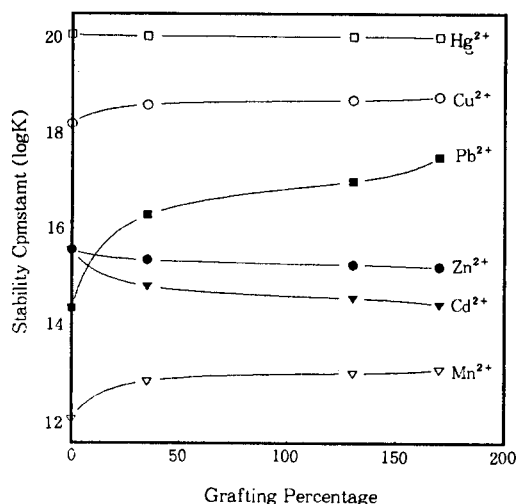


Figure 5. Stability constant of amidoximated chitosan bead-*g*-PAN copolymer according to grafting%.

공중합체 그래프트율에 따라 동일한 방법으로 구하고, 그 값을 Table 5에 나타내었고, chitosan 공중합체의 그래프트율에 따른 안정화도상수 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 보면 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 의 경우에는 가교 chitosan에 비해 안정화도상수가 약간 감소하는 반면에 Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 에 대해서는 안정화도상수가 증가됨을 알 수 있었다.

결 론

가교 chitosan에 개시제 CAN을 사용하여 AN을 그래프트시켜 chitosan bead-*g*-PAN 공중합체 (PAN 그래프트율:170)를 합성하고 이를 amidoxime화시켜 얻은 amidoxime화 chitosan bead-*g*-PAN 공중합체의 여러 조건에 따른 흡착실험을 한

결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체의 경우, 가교 chitosan에 비해 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 에 대해서는 다소 낮은 흡착율을 보인 반면 Cu^{2+} , Mn^{2+} 에 대해서는 높은 흡착율을 보였고 특히 Pb^{2+} 에 대해서는 뛰어난 흡착율을 나타내었다.

2. Amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체의 흡착실험에 있어서 금속이온이 쌍으로 존재할 때 다른 금속이온에 비해 Cu^{2+} , Pb^{2+} 에 대하여 선택적 흡착능력을 갖는 것을 알 수 있었다.

3. Amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체는 금속이온과 complex를 형성하는데 있어 용액의 pH가 높은 조건에서 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다.

4. Amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체의 경우, 가교 chitosan에 비해 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 에 대해서는 다소 낮은 안정화도상수를 보였고, Cu^{2+} 는 가교 chitosan의 안정화도상수값이 18.40에서 amidoxime화 chitosan bead-g-PAN 공중합체를 사용한 경우 18.77로, Mn^{2+} 는 12.01에서 13.04로, Pb^{2+} 는 15.34에서 17.51로 각각 향상됨을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 연구비지원(과제번호 93-03-00-03)에 의한 결과로 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Hojo, H. Shirai, and S. Hayashi, *J. Polym. Sci.*, **47**, 299 (1974).
2. N. Hojo, H. Shirai, Y. Chujo, and S. Hayashi, *J. Polym. Sci.*, **16**, 447 (1978).
3. C. Y. Liu, H. T. Chang, and C. C. Hu, *Inorganica Chimica Acta*, **172**, 151 (1990).
4. H. Loewenschuss and G. Schmuckler, *Talanta*, **11**, 1399 (1964).
5. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, and E. M. Loeb, *J. Phys. Chem.*, **59**, 34 (1955).
6. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, and E. M. Loeb, *J. Phys. Chem.*, **59**, 366 (1955).
7. E. M. Loeb, L. B. Luttinger, and H. P. Gregor, *J. Phys. Chem.*, **59**, 5591 (1955).
8. W. M. Anspach and J. A. Marinsky, *J. Phys. Chem.*, **79**, 433 (1975).
9. J. A. Marinsky and W. M. Anspach, *J. Phys. Chem.*, **79**, 439 (1975).
10. A. M. Kotliar and H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3692 (1955).
11. K. Kimura, Y. Inaki, and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **175**, 183 (1974).
12. K. Kimura, Y. Inaki, and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **176**, 2225 (1975).
13. Y. Inaki, M. Otsuru, and K. Takemoto, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 12**(7), 953 (1978).
14. K. S. Choi and Y. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **9**(5), 435 (1985).
15. H. J. Park, D. W. Kang, and K. S. Yeum, *Polymer(Korea)*, **19**(1), 27 (1995).
16. C. Y. Joo, "Analytical Chemistry", p. 451, Hyung Seol Press, Seoul, 1989.