

가교 Chitosan계 인산유도체의 합성과 금속이온 흡착특성에 관한 연구

최 규 석 · 안 형 수
한양대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 5월 12일 접수)

A Study on Synthesis of Crosslinked Chitosan Phosphate and Adsorption Characteristics of Metallic Ions

Kyu Suk Choi and Hyung Su Ahn

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 12, 1990)

요 약 : 수산계 폐기물인 게껍질로부터 단리한 chitin을 epichlorohydrin과 반응시켜 가교 chitin을 합성하였다. 이를 탈아세틸화하여 가교 chitosan을 제조하였고 dimethylformamide 존재하에서 phosphorus oxychloride 처리로 인산화와 염소화가 동시에 진행되어 새로운 킬레이트 고분자를 합성하였다. 이 유도체를 KI 공존하에 암모니아 수용액중에서 아미노화하여 아민기와 인산기를 가진 고기능성 킬레이트 고분자를 합성하였다. 합성된 수지들의 초기량 uranyl ion에 대한 인공해수 및 천연해수로부터 흡착특성을 조사한 결과, pH의 증가와 더불어 흡착능은 증가하여 pH 5에서 최대를 나타냈으며, pH 6~7 영역에서는 흡착능이 감소되었다. 칼로로 및 인산유도체의 흡착은 2시간 이내, 아미노 및 인산유도체에 의한 흡착은 1시간 이내에 완료되었다. 천연해수 1ℓ 중에 용존하는 이들 Resin(I), Resin(II) 및 Resin(III)의 우라늄의 회수량은 수지 0.2g 당 각각 3.22 μg , 3.27 μg , 3.28 μg 이었다. 중금속이온들 중 Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 등은 pH 2~6에서 100%의 흡착능을 나타내었으며, Hg^{2+} 이온은 pH 2에서 흡수 최대값을 나타내었고 Cr^{6+} 은 pH 2~7에서 80% 정도의 흡착능을 나타내었다. Co^{2+} , Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 등은 알칼리금속이나 알칼리토금속에서의 선택적분리가 기대된다.

Abstract : The crosslinked chitin was prepared by the reaction of epichlorohydrin with chitin which was isolated from waste marine sources, and the crosslinked chitosan was prepared by deacetylation of the crosslinked chitin. Resin(I) was synthesized by the chlorination and phosphorylation of crosslinked chitosan using phosphorus oxychloride in dimethylformamide solvent. And Resin(II) was prepared by the amination of Resin(I) in aqueous ammonia solution in the presence of KI. Finally, Resin(III) was synthesized by the phosphorylation of Resin(II) with urea and phosphoric acid mixture. For these chelating polymers, the adsorption characteristics of infinitesimal amount of uranyl

본보를 "금속이온 분리용 chitosan계 킬레이트 고분자에 관한 연구"(제 2보)로 함.

ion were investigated with the variation of pH, time and amount of adsorbent from fresh water, artificial seawater and natural seawater, respectively. The results were summarized as follows : with the increase of pH values, the amounts of uranium adsorbed increased and reached maximum at pH 5, but decreased at pH 6~7 region. The adsorption of uranium by Resin(I) reached equilibrium within 2 hours but Resin(II) and Resin(III) reached within 1 hour. It was observed that Resin(I), Resin(II) and Resin(III) uptook uranium 3.22 $\mu\text{g}/0.2\text{g}$ Resin(I), 3.27 $\mu\text{g}/0.2\text{g}$ Resin(II), 3.28 $\mu\text{g}/0.2\text{g}$ Resin(III), respectively, from natural seawater. To the heavy metallic ions such as Co^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} ions Resin(III) showed 100% adsorptivity in pH 2~6 range. To Hg^{2+} ion showed 100% adsorptivity at pH 2 but gradually decreased with increase of pH values. To Cr^{6+} ion Resin(III) showed about 80% adsorptivity in pH 2~7 range.

서 론

킬레이트고분자는 금속이온들을 함유하고 있는 용액에서 특정금속이온을 선택적으로 포집하는 기능성 고분자로서 주목을 끌고 있다. 킬레이트 배위자를 가진 많은 고분자화합물들이 합성되고 있고 특히 게겍질, 새우겍질, 오징어뼈의 주성분인 chitin의 탈아세틸화물인 chitosan계 고분자는 폐수처리제로 이미 선진국에서 상품화되어 시판되고 있는 실정에 있고, 그 밖에 단백질 응집제, 식수탁도저해제 및 가축의 사료로도 이용되고 있으며, 최근 활발히 연구가 진행되고 있는 효소고정화에 있어서도 이 chitosan계 유도체는 효소고정화담체로서 우수한 사실이 확인되고 있고 의약품용으로는 독성이 낮고 생분해성이 좋기 때문에 이용연구가 급진전하고 있다.^{1~3}

Chitosan은 chitin을 deacetylation하여 얻어지며 유리 1차 아미노기의 증가로 중금속 이온에 대해 더욱 우수한 흡착능을 갖게 된다고 Mima⁴ 등에 의해 발표된 바 있다. Kuri⁵ 등은 chitin의 탈아세틸화도의 변화에 따른 Hg^{2+} 및 Cu^{2+} 의 흡착특성에 대해 발표하였고, Muruca⁵ 등은 Cr^{3+} 의 흡착에 미치는 수지 입자의 크기, 용액의 농도와 pH 변화, 교반의 영향등에 대해서, Muzzarelli⁷ 등은 pH 5.8 이상의 중성영역에서의 금속 이온 흡착능을 이용한 chelation chromatography 담체로서의 기능을 검토하였으며, Hirano⁸ 등은 uranyl-chitosan complexes에 대해 연구하였다.

Egawa⁹와 小夫家¹⁰ 등의 발표에 의하면 해수중에

는 우라늄이 균일하게 용해되어 있는데 농도는 3.3 ppb로 극미량이지만, 총량은 약 40억 톤에 달하여 광석으로부터 경제적으로 채취 가능한 양에 비하여 200~1000배 정도라고 발표하고 있다. 따라서 그중의 일부라도 회수하는 방법이 개발되면 에너지 문제에도 유리하게 될 것이다. 삼면이 바다인 우리나라의 해수로부터 우라늄의 회수라는 점에서 chitin을 이용한 우라늄의 회수방법의 개발은 중요한 연구 과제인 것이다. 특히 chitosan의 경우 우라늄에 대해 우수한 흡착능을 가짐이 Hirano등에 의해 조사되었고, Sakaguchi¹¹ 등은 인산화 chitosan이 우라늄을 잘 흡착포집 함을 발표하였다.

본 연구는 이 chitin계 천연고분자를 원료로 하여 유용한 킬레이트수지의 개발에 목적을 두고 가고 chitosan을 POCl_3 처리로 인산기를 첫단계로 도입시키고¹² 아미노화와 재차 인산화를 시켜 흡착능향상을 시도하였고, 특히 초미량 농도의 우라늄이온에 대해서 pH별, 시간별, 흡착담체별 영향에 대해서 조사하였으며 인공해수와 천연해수에서의 흡착거동에 대해서도 검토하였다.

그밖에 Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} 및 Cr^{6+} 등 금속이온들에 대한 흡착특성도 검토하였다.

실 험

시 약

Chitin은 게겍질로부터 단리하여 사용하였고, epichlorohydrin, phosphorus oxychloride는 일본

Junsei Chemical Co.의 시약 1급을, 암모니아수는 일본 Shinyo Pure Chemical Co.의 시약 1급을, urea와 인산은 日本 國産化學株式會社の 시약 1급을 사용하였다.

Chitin의 단리

Hackman법을 개량한 방법으로 chitin을 단리하였다. 즉, 계꺾질을 수집하여 실온에서 2N-HCl 수용액에 12시간 동안 침적시켜 탄산칼슘을 용출시키고 믹서로 분쇄한 다음 이것을 다시 2N-HCl 수용액중에서 24시간 동안 실온에서 처리하고 증류수로 충분히 세척한 후에 4% NaOH 수용액에서 탈아세틸화가 일어나지 않도록 실온이하에서 24시간 동안 처리하여 단백질을 분해제거하고 증류수로 충분히 씻었다. 이와같은 산처리와 알칼리처리를 3회 반복한 후 3% H_2O_2 -1N-HCl 수용액으로 실온에서 6시간 동안 잔존하고 있는 색소를 산화처리하고 마지막으로 알칼리처리를 한 후에 증류수로 씻고 건조하여 순백색의 chitin chip을 얻었다.

이것을 ball mill로 분쇄하여 100~200 mesh의 chitin분말을 얻고 증류수, 에탄올 및 에테르의 순으로 씻어 진공건조한 후에 시료로 사용하였다.

가교 Chitin 및 가교 Chitosan의 제조

Chitin 분말시료 100g에 7N-NaOH 수용액을 600 ml 가하고 저온항온조내에서 5℃이하로 유지하면서 24시간 동안 일정속도로 교반한 후 epichlorohydrin 19.25 ml를 가하고 같은 조건에서 48시간 동안 가교반응을 행하였다. 반응생성물은 증류수와 에탄올로 씻어서 알칼리와 미반응의 epichlorohydrin을 제거하고, 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH 수용액으로 3회 교대로 반복처리하여 증류수, 에탄올 및 에테르의 순으로 씻은 후에 80℃에서 진공건조시켰다.

제조한 가교 chitin시료 80g에 47% NaOH 수용액 800 ml를 가하고 일정속도로 교반하면서 110℃에서 1시간동안 탈아세틸화반응을 행하고 수지를 증류수로 씻은 후, 이와같은 탈아세틸화반응을 4회 반복하여 가교 chitosan을 제조하였다. 반응후에 수지를 물로 충분히 씻고, 0.1N-HCl과 0.1N-NaOH 수용액으로 3회 교대로 반복처리한 후에 증류수, 에탄올 및

에테르의 순으로 씻어서 80℃에서 진공건조하였다.

가교 Chitosan의 염소화와 인산화

완전히 건조된 가교 chitosan 15g을 환류냉각기가 부착된 4구 플라스크에 넣고 dimethylformamide 554 ml를 가하여 85℃에서 12시간동안 팽윤시킨 후, phosphorus oxychloride 42.6 ml를 천천히 적가하여 반응 온도를 75℃로 유지하면서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후 생성물을 증류수로 충분히 씻고, 다시 5% NaOH와 5% acetic acid 수용액으로 2회 교대로 반복처리한 후에 증류수로 씻은 후 감압건조하였다(이하 이 생성물을 Resin(I)으로 약기함).

가교 Chitosan의 아미노화 유도체 및 인산유도체의 제조

앞절에서 제조한 Resin(I) 15g을 환류냉각기가 부착된 3구 플라스크내에 28% NH_4OH 수용액 600 ml와 KI 12.5 g을 함께 가하고, 암모니아가스를 통해주면서 50℃에서 24시간동안 아미노화반응을 행하였다. 반응후에 아미노화 유도체를 증류수로 충분히 씻은 후에 80℃에서 감압건조하였다(이하 이생성물을 Resin(II)로 약기함).

합성한 Resin(II) 15g을 100% H_3PO_4 3.9g과 urea 60g을 증류수 56 ml에 용해시킨 용액내에 24시간 침적시킨 후, 수용액을 제거하고 80℃로 1시간 동안 건조하였다. 건조된 시료는, 100% H_3PO_4 15g과 urea 250g을 적정온도로 가열하여 완전히 용융시킨 후 가하여 적정시간 반응시킨다. 굳어진 생성물은 0.1N NH_4OH 수용액으로 용해시킨 후 증류수로 충분히 세척 후 80℃로 감압건조하였다(이하 이생성물을 Resin(III)로 약기함).

염소 및 인 정량

Resin(I)의 염소함량은 Parr bomb내에서 Na_2O_2 로 산화분해시킨 후에 생성된 Cl 이온을 Volhard법으로 정량하였고 인의 함량은 Molybden blue 비색법을 이용하여 결정하였다. 즉, 시료 0.3~1g을 과염소산과 진한 질산으로 가열분해 후 몰리브덴산암모늄 용액과 hydroquinone용액과 Na_2SO_3 용액을 가하여 Baush & Spectronic 20을 사용하여 비색법으로 정량하였다.

Uranyl Ion의 흡착실험과 분석

순수상에서의 Uranyl Ion의 흡착실험 : Uranyl nitrate를 순수에 용해하여 100 ppm의 우라늄표준용액을 만들어 순수로 희석한 후 3 μ g의 우라늄을 함유하는 순수 1 ℓ 를 유리용기에 취하여 염산과 암모니아수로 pH를 조절하였다. 다음에 1% CyDTA용액 5 ml와 각 수지 0.2 g을 가한후 magnetic stirrer로 일정시간 교반한 후 흡인여과하여 수지를 분리하였다. 다음으로 3% 탄산암분 용액 20~30 ml를 가해서 20~30분간 침적시킨 후, K. Ohnishi등의 Arsenazo(III)에 의한 비색법으로 분석하였다.

인공해수상에서의 Uranyl Ion의 흡착실험 : 앞절의 조건을 채택하여 인공해수 1 ℓ 내에서 uranyl ion의 흡착실험을 하였다. 이때의 인공해수의 조성은 坂口孝司¹³ 등의 조건을 채택하였다.

천연해수상에서의 Uranyl Ion의 흡착실험 : 인천 연안의 해수 1 ℓ 를 취하여 진한 염산 10 ml를 첨가하여 약 20분간 boiling 시킨 후 위에서 설명한 순수에서의 흡착 조건을 채택하여 uranyl ion의 흡착거동을 조사하였다.

금속이온의 흡착실험

Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, U⁶⁺ 등의 100 ppm 이온용액들에 질산을 가하여 pH를 조절한 후 이들

용액 25 ml에 각 킬레이트 고분자를 0.2 g씩 가하고 때때로 흔들어 주면서 24시간 동안 실온에서 방치시켜 금속이온들을 흡착시킨 후 고분자를 여과하고 여액중에 잔존하는 금속이온의 농도를 분석하여 흡착된 금속이온의 양을 결정하였다.

결과 및 고찰

Chitin을 7N-NaOH 수용액중에서 epichlorohydrin으로 가교하여 가교 chitin을 제조하고, 다시 47% -NaOH 용액중에서 deacetylation하여 가교 chitosan을 제조하였다. 가교 chitosan을 POCl₃로 처리하여 일단계로 염소화와 인산화를 행하여 Resin(I)을 만든다음 다시 아미노화하여 Resin(II)를 합성하고 재차 인산처리로 Resin(III)를 합성하였다(Fig. 1). 이때 인산과 요소(urea)를 처리하면 반응성이 큰 C6 위치의 -NH₂ group에 phosphonic acid group이 도입되어 Resin III이 되는 것으로 생각된다.

합성한 킬레이트 고분자들의 구조는 FTIR을 이용하여 검토하였고, Fig. 2와 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 2를 보면 가교 chitin의 경우 3400 cm⁻¹ 부근에서 -OH-와 -NH-의 신축진동에 귀속되는 흡수가 관측되었으며, 1650 cm⁻¹ 에서의 N-acetyl기에 귀속되

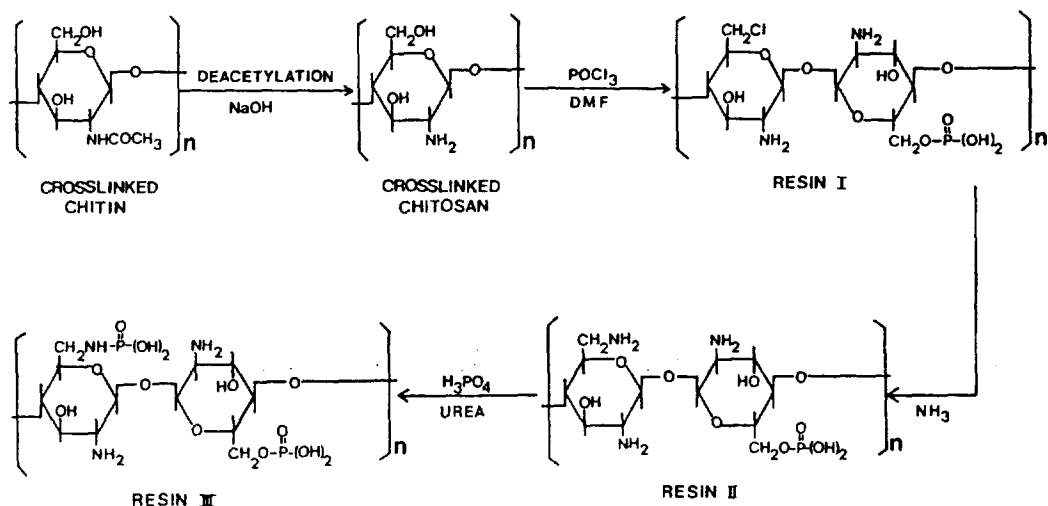


Fig. 1. Scheme

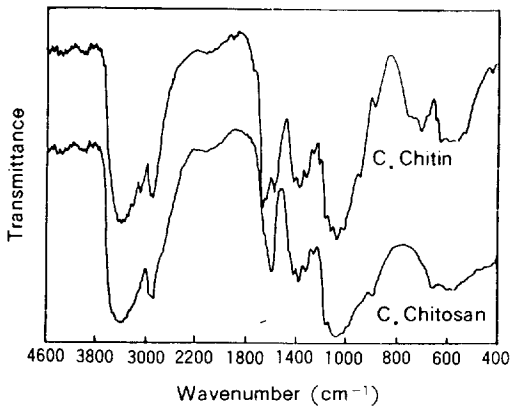


Fig. 2. IR spectra of crosslinked chitin and crosslinked chitosan.

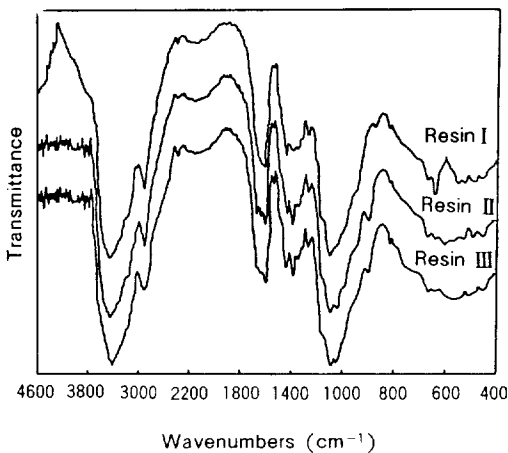


Fig. 3. IR spectra of Resin I, Resin II and Resin III.

는 흡수와 -NH- 결합 진동에 귀속되는 흡수가 1550 cm^{-1} 에서 각각 관측되고 있다. 가교 chitosan의 경우에는 C=O 신축 진동에 귀속되는 흡수가 약하게 관측되어 탈아세틸화 반응이 진행되었음을 알 수 있었다.

Resin(I), Resin(II), Resin(III)의 IR스펙트럼을 보면 Resin(I)의 경우 820 cm^{-1} 부근에서 P-O-C 신축진동에 귀속되는 흡수와 2330 cm^{-1} 부근에서 P-OH 신축진동에 귀속되는 흡수가 관측되고 있으며, 750 cm^{-1} 영역에서 C-Cl 신축진동에 귀속되는 흡수가 각각

Table 1. Effect of Reaction Temperature and Reagent Concentration on the Mode of POCl_3 -DMF with Crosslinked Chitosan

Reaction Temp.($^{\circ}\text{C}$)	POCl_3 (%)	P(%) ^{a)}	Cl(%) ^{b)}
50	2	1.63	3.05
	4	1.67	3.13
	8	1.68	4.01
	10	1.70	4.01
	12	1.88	4.03
	14	1.99	4.16
75	2	2.19	4.62
	4	2.21	4.73
	8	3.08	5.92
	10	3.14	6.28
	12	3.35	7.20
	14	3.18	7.20
100	2	1.63	4.72
	4	1.67	4.69
	8	1.75	4.95
	10	2.03	5.01
	12	2.91	5.01
	14	2.52	5.06

^{a)} Determined using Molybden blue method by colorimetry

^{b)} Determined by Parr bomb-Volhard method

관측되고 있다. Resin(II)에서는 750 cm^{-1} 에서의 C-Cl 신축진동에 귀속되는 흡수들이 약하게 관측되어 반응이 진행되었음을 알 수 있었다. Resin(III)에서는 Resin(II)와 비슷하나 820 cm^{-1} , 2330 cm^{-1} 에서의 흡수가 약간 강하게 관측되었다.

Resin(I)의 합성조건을 검토하기 위해 Tyrone L. Vigo¹⁴ 등의 방법으로 가교 chitosan을 dimethylformamide용매중에서 85 $^{\circ}\text{C}$, 12시간 팽윤시킨후 POCl_3 를 처리하면 dimethylformamide와 POCl_3 농도의 증가와 더불어 인과 염소함량은 증가하여 75 $^{\circ}\text{C}$, POCl_3 농도 12%일때 최적치임을 알 수 있었다 (Table 1).

전항의 조건을 채택하여 반응시간과 시약농도와의

관계를 조사하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서와 같이 반응시간과 POCl_3 의 농도증가와 더불어 인과 염소의 함량은 증가하여 반응시간 180분 POCl_3 12%일때 최적치임을 알 수 있었다.

3 μg 의 우라늄을 함유하는 순수 1ℓ 중에서 Resin (I)에 대한 uranyl ion의 흡착거동을 보면 pH증가와 더불어 흡착능은 상승하여 pH 5에서 100%의 흡착능을 나타냈으며, pH 6~7에서는 약간의 흡착능 감소가 일어났다(Fig. 4). Resin(II)에 대해서도 Resin (I)과 비슷한 경향을 나타냈다(Fig. 5). Resin(III)

Table 2. Effect of Reaction Time and Reagent Concentration on the Mode of Reaction of POCl_3 -DMF with Crosslinked Chitosan at 75°C

Reaction Time(min)	POCl_3 (%)	P(%)	Cl(%)
30	2	2.23	2.60
	4	2.23	2.11
	8	2.23	2.14
	10	2.18	2.30
	12	2.20	2.47
	14	2.23	2.85
60	2	2.34	2.72
	4	2.30	2.85
	8	2.51	3.21
	10	2.55	3.21
	12	2.9	3.28
	14	2.59	3.32
120	2	2.35	4.36
	4	2.05	4.36
	8	2.73	5.08
	10	2.81	5.10
	12	2.89	5.62
	14	2.86	5.71
180	2	2.19	4.62
	4	2.21	4.73
	8	3.08	5.92
	10	3.14	6.28
	12	3.35	7.20
	14	3.18	7.20

의 경우에는 Resin(II)와 비슷하나 pH 7 부근에서 약간 더 낮은 흡착능을 나타냈다(Fig. 6).

각 수지가 pH 6~7부근에서 흡착능감소가 일어나는 것은 우라닐이온이 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 와 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})^{2+}$ 의 형태로 되어 이 수지에 대한 친화도가 감소하는데 기인되는 것으로 생각된다.¹⁵

3 μg 의 우라늄을 함유하는 인공해수 1ℓ내에서의 Resin(III)에 대한 흡착 특성을 살펴보면 pH의 증가와 더불어 흡착능은 증가하였고, pH 5에서 최대 흡착능을 나타냈으며 pH 6~7 부근에서 급격한 흡착능감소 현상이 나타났다(Fig. 7). Resin(III)가 pH 6~7영역에서 급격한 흡착능 감소가 나타나는 것은 pH 6~7 영역의 해수중에 존재하는 우라닐이온은 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{2+}$ 와 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{4-}$ 형태로 존재하기 때문에 이 형태는 이들 수지에 잘 흡착하지 않기 때문인 것으로 생각된다.¹⁵

인공해수에서의 각 수지에 의한 시간변화를 조사 해본 결과 Resin(I)은 시간의 증가와 더불어 흡착은

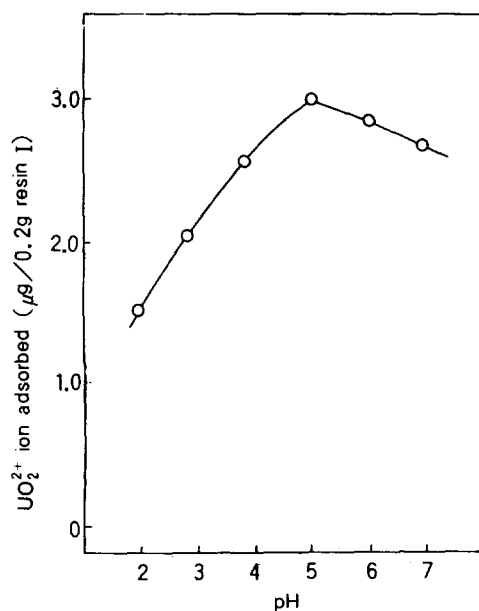


Fig. 4. Effect of pH in the adsorption of uranium by Resin I. The experimental conditions were : fresh water 1ℓ (containing 3 μg of uranium), stirring time, 20hr.

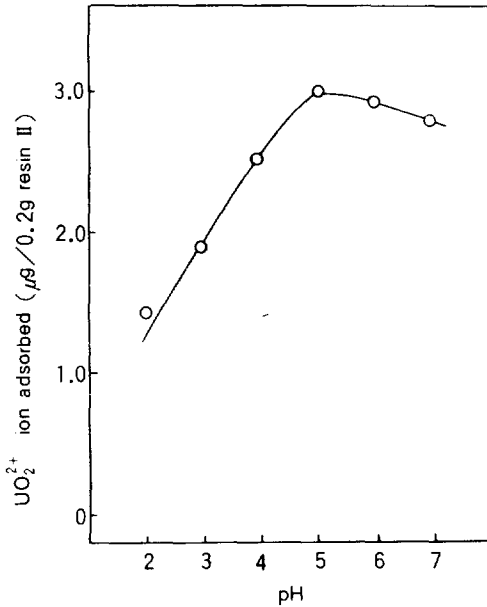


Fig. 5. Effect of in pH the adsorption of uranium by Resin II. The experimental conditions were : fresh water 1ℓ (containing 3 μg of uranium), stirring time, 20hr.

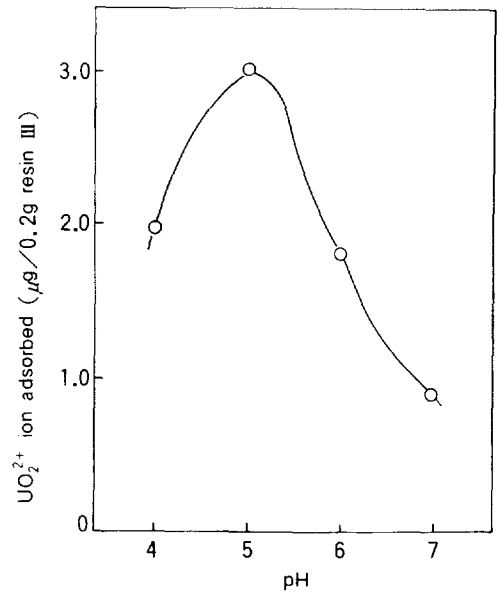


Fig. 7. Effect of pH on the adsorption of uranium by Resin III. The experimental conditions were : artificial seawater 1ℓ (containing 3 μg of uranium), stirring time, 20hr.

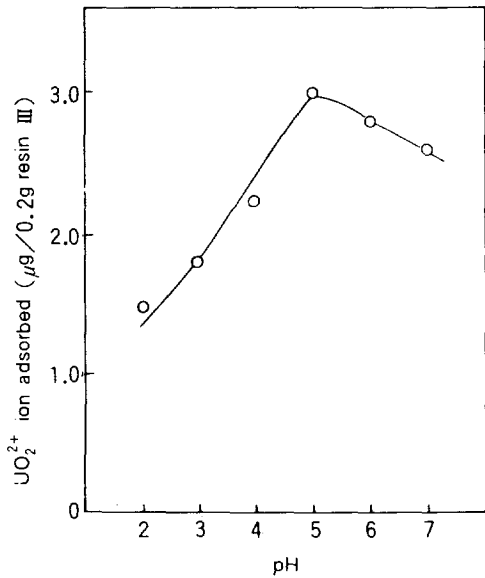


Fig. 6. Effect of in pH the adsorption of uranium by Resin III. The experimental conditions were : fresh water 1ℓ (containing 3 μg of uranium), stirring time, 20hr.

증가하여 2시간 후에는 흡착이 평형에 도달했음을 알 수 있었다(Fig. 8). Resin(II)와 Resin(III)에 대해서도 마찬가지로 시간의 증가와 더불어 흡착은 증가하였고 흡착은 1시간 이내의 극히 짧은 시간에 평형에 도달함을 알 수 있었다(Fig. 9 & Fig. 10).

3 μg의 우라늄을 함유하는 인공해수 1ℓ에 순수에서의 흡착법에 따라 Resin(III)의 양만을 변화시켜 흡착능을 검토한 결과, 수지량증가와 더불어 흡착능은 상승하여 0.2 g에서 100%에 달하였다(Fig. 11).

해수에서의 우라늄 흡착을 조사하기 위해 인천연안의 해수 1ℓ를 채취하여 흡착량을 조사한 결과 각 수지는 4회 평균치로 각각 3.22 μg, 3.27 μg, 3.28 μg 상대표준편차율로서 각각 2.5%, 2.50%, 1.64%를 얻었다(Table 3).

Resin(III)의 중금속이온들의 흡착에서는 Co^{2+} , Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 이온들 다같이 pH 2~6 영역에서 100%의 좋은 흡착능을 나타냈으며(Fig. 12~14), Hg^{2+} 이온은 pH 2에서 100%의 흡착능을 나타내었

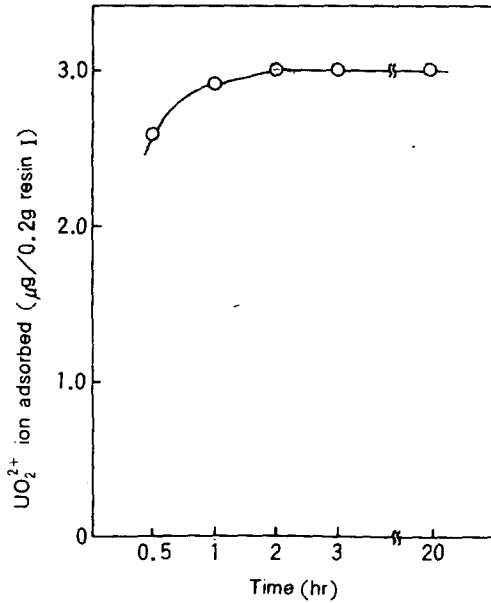


Fig. 8. Time course of uranium adsorption by Resin I. The experimental conditions were : artificial sea-water 1ℓ (containing 3 μg of uranium), pH 5.0.

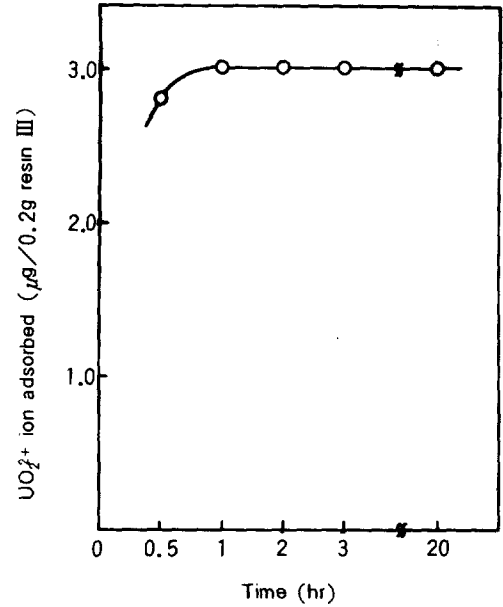


Fig. 10. Time course of uranium adsorption by Resin III. The experimental conditions were : artificial sea-water 1ℓ (containing 3 μg of uranium), pH 5.0.

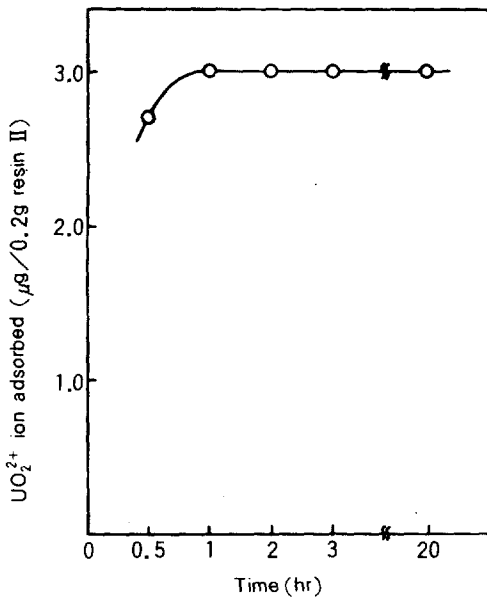


Fig. 9. Time course of uranium adsorption by Resin II. The experimental conditions were : artificial sea-water 1ℓ (containing 3 μg of uranium), pH 5.0.

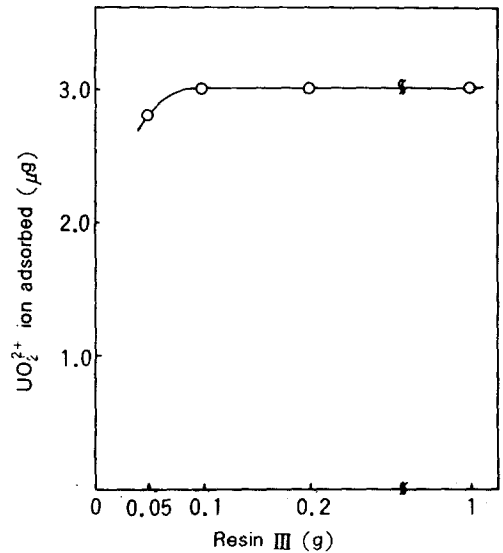


Fig. 11. Relationship between the amounts of Resin III and uranium adsorption. The experimental conditions were : artificial seawater 1ℓ (containing 3 μg of uranium), stirring time, 20hr, pH 5.0.

Table 3. Contents of Adsorbed Uranyl Ion on the Resin I, II and III in Seawater(In Cheun Bay)

Founded UO_2^{2+} Ion ($\mu\text{g}/1$ 0.2g Resin)				
	Resin I	Resin II	Resin III	Dowex A-I*
	3.12	3.20	3.31	3.07
	3.24	3.37	3.33	3.20
	3.32	3.29	3.26	3.15
	3.21	3.20	3.21	3.07
				3.25
				3.13
				3.12
				3.23
A.V.	3.22	3.27	3.28	3.15
R.S.D.	2.56%	2.50%	1.64%	2.20%

* K. Ohnishi, Y. Hori, *Bunseki Kagaku* **26**, 74 (1977).
The experimental conditions were : seawater 1ℓ, stirring time, 20hr, pH 5.0.

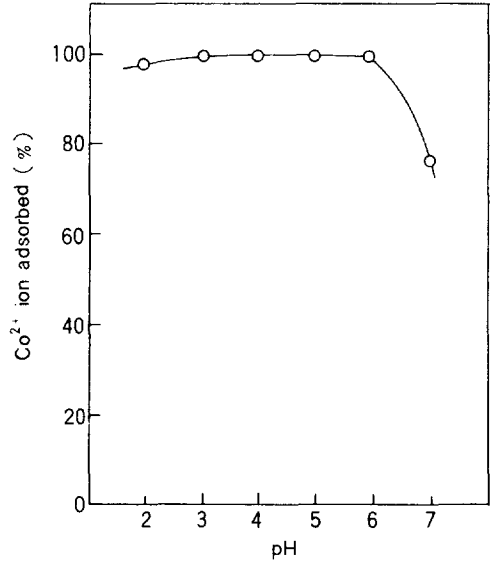


Fig. 12. The adsorption rate of Co^{2+} with the variation of pH to the phosphate derivative of chitosan.

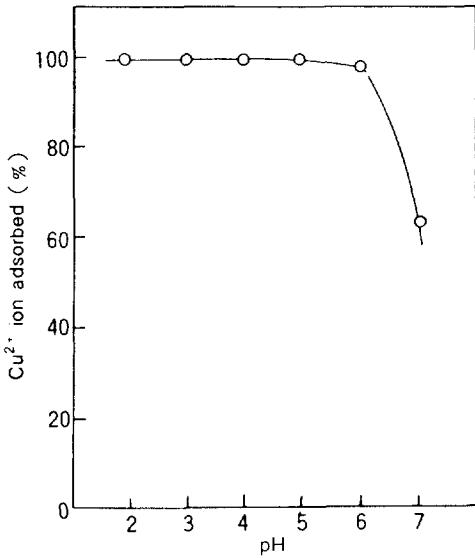


Fig. 13. The adsorption rate of Cu^{2+} with the variation of pH to the phosphate derivative of chitosan.

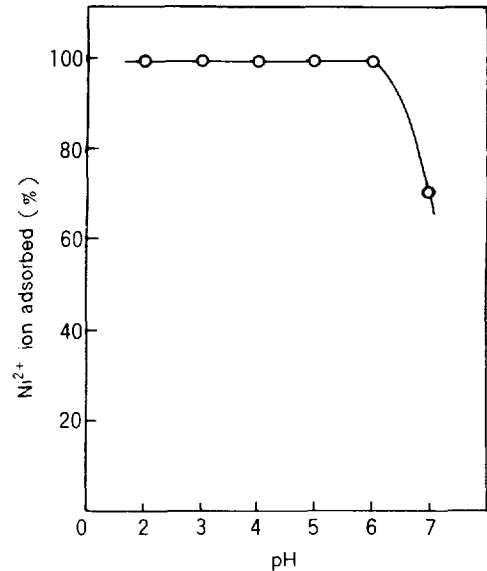


Fig. 14. The adsorption rate of Ni^{2+} with the variation of pH to the phosphate derivative of chitosan.

으나 pH 증가와 더불어 급격히 흡착능이 감소되었으며 (Fig. 15), Cr^{3+} 이온은 pH 2~7영역에서 80%의 흡착능을 나타내었다(Fig. 16). 이 결과들을

다른 chitosan계 유도체들의 흡착특성과 비교하여 생각할 때 알칼리금속이나 알칼리토금속류의 금속이온으로부터 Co^{2+} , Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 이온을 pH 2~6

영역에서는 선택적으로 흡착분리가 가능한 것으로 사료된다.

결론

Chitin을 가교시켜 가교 chitin을 합성하고 이를 deacetylation시켜 가교 chitosan을 합성하였다. 가교 chitin을 DMF 존재하에서 POCl_3 처리로 첫단계에 인산화와 염소화가 일어난 Resin(I)을 합성하였고, 다음 amination하여 Resin(II)를 만들었으며 재차 인산처리로 Resin(III)를 합성하였다. 이들 수지의 초미량 uranyl ion에 대한 순수, 인공해수, 천연해수중에서의 흡착특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수중에서 각 수지는 pH의 증가와 더불어 흡착능은 증가하였고 pH 5에서 최대흡착량을 나타냈으며 pH 6~7부근에서는 약간의 흡착능 감소현상이 나타났으며 인공해수의 경우는 급격한 흡착능 감소현상이 나타났다.

2. Resin(I)은 2시간이내, Resin(II), Resin(III)는 1시간이내의 극히 짧은 시간에 흡착은 평형에 도달했다.

3. 인공해수상에서 Resin(III)량만을 변화시켜가며 흡착능을 검토한 결과, 수지량증가와 더불어 흡착능은 상승하여 0.2 g에서 100%에 달하였다.

4. 천연해수 1 l중 수지에 흡착된 우라늄을 조사해본 결과 각 수지는 4회의 평균치로 각각 $3.22 \mu\text{g}$, $3.27 \mu\text{g}$, $3.28 \mu\text{g}$ 을 얻었다.

5. Resin(III)의 Co^{2+} , Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 이온들에 대한 흡착에서는 pH 2~6영역에서 100%의 흡착능을 나타내었다.

6. Hg^{2+} 이온에 대한 흡착능은 pH 2에서 100%이던 흡착능이 pH증가와 더불어 급격히 감소하는 특이현상을 나타내었다.

7. Cr^{6+} 이온의 흡착에서는 pH 2~7영역에서 일정한 흡착강향을 나타내었다(80%).

본 연구는 88년도 문교부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

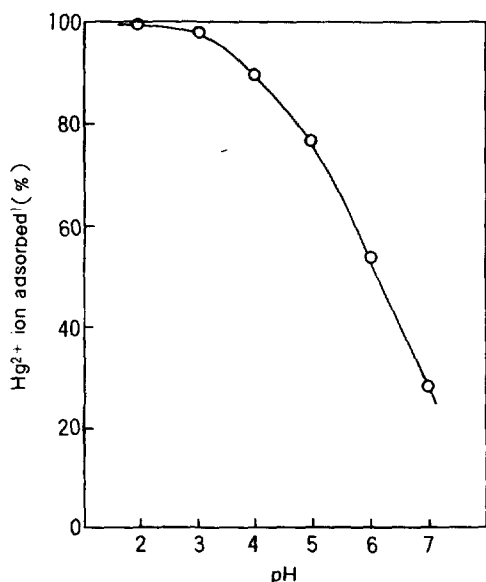


Fig. 15. The adsorption rate of Hg^{2+} with the variation of pH to the phosphate derivative of chitosan.

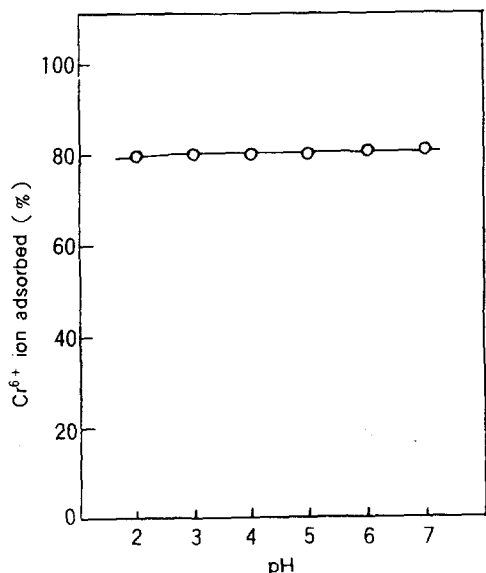


Fig. 16. The adsorption rate of Cr^{6+} with the variation of pH to the phosphate derivative of chitosan.

참 고 문 헌

1. K. Kurita, 化學の領域, **35**, 927 (1981).
2. R. A. A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymer", Pergamon, New York (1973).
3. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon, New York, 1977.
4. S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909 (1983).
5. K. Kurita, T. Sannan, and Y. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 511 (1979).
6. R. Maruca, B. J. Suder, and J. P. Wightman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4827 (1982).
7. R. A. A. Muzzarelli and O. Tubertini, *Talanta*, **16**, 1571 (1969).
8. S. Hirano, Y. Kondo, and Y. Nakazawa, *Carbohydrate research*, **100**, 431 (1982).
9. H. Egawa, 高分子, **34**, 634 (1985).
10. 小太家, 化學と工業, **36**, 632 (1983).
11. Takashi Sakaguchi, Takao Horikosh and Akira Nakajima, *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 2191 (1981).
12. Tyrone. Vigo and Clark M. Welch, *Carbohydrate Research*, **32**, 331 (1974).
13. 坂口孝司, *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **53**, 211 (1979).
14. K. Ohnishi, Y. Hori, *Bunseke Kagaku*, **26**, 74 (1977).
15. Akira Nakajima, Takao Horikoshi, and Takashi Sakaguchi, *Agric. Bio. Chem.*, **43**, 625 (1979).