

가교 Chitosan막에 의한 금속 이온의 투과 특성

김 종 배

전북대학교 공업화학과
(1993년 3월 29일 접수, 1993년 4월 21일 채택)

Transport of Metal Ions Through the Crosslinked Chitosan Membrane

Chong-Bae Kim

Dept. of Chem. Tech., Chonbuk National Univ., Chonju 560-756, Korea
(Received March 29, 1993, Accepted April 21, 1993)

요 약 : 성능이 우수한 킬레이트막을 개발하고자 chitosan에 글루타르알데히드를 가교시켜 막을 제조하였으며, 이 막을 통한 금속 이온의 투과 특성을 조사하였다. 막을 통한 이온의 투과는 downstream 용액의 pH의 영향을 크게 받았으며, 이 현상에 대하여 proton pump 메커니즘을 제안하였다. 막 표면에서의 착물형성에 의한 선택흡착성이 선택투과성에 영향을 미친다고 생각되며, Mg^{2+} 과 Cu^{2+} 의 혼합 용액에서 Cu^{2+} 의 선택도는 9.5이었다.

Abstract: In order to prepare high performance polymeric membrane, the crosslinked chitosan(C. Chitosan)membrane was prepared, the transport and the selective separation of the metal ions through the membrane were investigated. It was observed that the transport rates of the metal ions through the membrane increased according to the decreasing of the initial pH in downstream solution. Proton pump mechanism for this transport phenomenon was suggested. The transport selectivity is dependent on the selective adsorption resulting from the complex formation of chitosan with each metal ion. The separatin factor($\alpha_{Cu^{2+}}$) for the membrane was 9.5.

1. 서 론

Chitin은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 β -(1 \rightarrow 4)2-acetamido-2-deoxy-D-glucose unit로 이루어진 polysaccharide이며, chitosan은 chitin의 2번 탄소의 아세트아미드기를 탈아세틸화하여 얻은 물질이다. 이 chitin과 chitosan은 cellulose와 유사한 구조를 갖고 있으며, cellulose의 glucopyranose C-2위치의 히드록시기 대신에 N-아세트아미드기와 아미노기로 치환되어 있다[1].

Chitin, chitosan의 내유기용매성은 합성 고분자에 비하여 훨씬 크므로 유기 액체 분리막의 소재로 우수

하며, chitin은 내산성이 좋은 편이고, chitosan은 내알칼리성이 우수하다. 이 특징들을 각각 목적에 맞는 용도의 분리법에 살릴 수 있을 것이다. 또한 분자 내에 히드록시기나 아미노기 등의 관능기를 갖고 있으므로 화학 반응성이 우수하여 친수성화나 소수성화가 용이하고, 친수성기나 소수성기의 도입률을 조정한다면 다양한 용도의 막 재료의 합성이 가능하다. 또한 기능기의 도입이나 가교가 가능하므로 막의 기능이나 강도의 개선이 용이하다.

최근에는 생체막의 선택적 능동 투과 기능을 합성 막에 의하여 모방하여 보려는 시도를 하고 있다. 합성막이 특정 물질과 작용하거나 인지하는 일종의 관

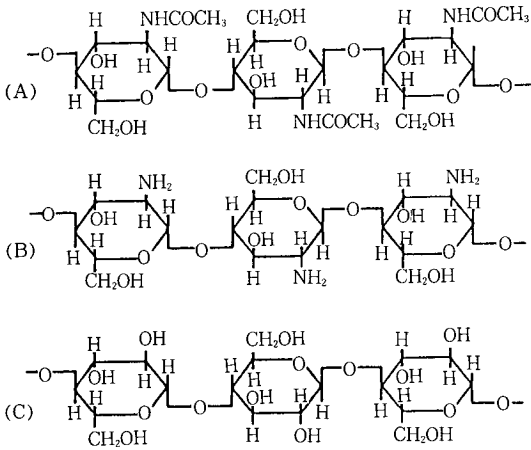


Fig. 1. Some structural formula of the chitin related substance.

(A) chitin, (B) chitosan, (C) cellulose

능기를 갖게 되면, 투과 선택도나 투과 유속이 현저하게 향상될 수 있을 것이다. 이러한 연구는 액막을 통한 물질 전달에서 계속되어지고 있으며, 이 아이디어에 근거하여 캐리어 고정화 막의 개념을 고안하게 되었다[2].

Chitin, chitosan은 여러 금속 이온과 킬레이트를 선택적으로 형성하므로[3-6], chitin, chitosan 또는 이들 유도체로부터 산성 및 염기성 용액에서 안정한 막이 제조된다면 여러 가지 금속 이온에 대한 캐리어 투과막화가 가능하리라 생각된다[7-14].

본 연구에서는 화학적으로 안정하여 광범위한 pH 영역에서 사용할 수 있는 킬레이트막을 개발하고자 chitin의 유도체인 chitosan에 글루타르알데히드로 가교시켜 3차원 망상 구조의 가교 chitosan막을 제조하였다. 또한 이 막을 통한 금속 이온의 흡착 및 투과 특성을 조사하여 선택 분리 특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

막의 재질로 사용한 chitosan은 Hackman 방법과 Mima의 방법을 개량한 방법으로 게 쥘질로부터 제조하였다. 탈아세틸화도는 중화 적정법에 의해서 약 81%, 중량 평균 분자량(M_w)은 Gel Permeation Chromatography(Water Model 244)로 약 632,000

임을 확인하였다. 가교 chitosan막의 제조시 사용한 아세트산(Junsei), 글루타르알데히드(Janssen), 금속 이온의 흡착 및 투과 실험시 사용한 Cu^{2+} (질산구리(II))(Junsei), Mg^{2+} (질산마그네슘(II))(Yakuri)는 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2. Chitosan막의 제조

chitosan은 그 자체가 우수한 천연 킬레이트 고분자이지만, pH 5 이하의 산성 수용액에서는 용해하여 사용에 부적합하다. 그러므로 화학적으로 안정하여 광범위한 pH 영역에서 사용할 수 있는 chitosan계 킬레이트 고분자 막의 제조를 목적으로 chitosan 1g 당 4×10^{-5} mol의 글루타르알데히드와 반응시켜 3차원 망상 구조의 가교 chitosan(C. Chitosan)막을 약 100 μ m의 두께로 제조하였다. Chitosan과 글루타르알데히드의 가교 반응은 글루코오스 환의 C-6 위치의 히드록시기가 C-3 위치의 히드록시기보다 반응성이 크므로, C-6 위치의 히드록시기 중의 일부와 C-2 위치의 아미노기 중의 일부가 가교 반응에 관여할 것으로 생각된다.

2.3. 포화 흡착량의 측정

가교 chitosan막에 대한 금속 이온의 포화 흡착량은 막을 0.005mol/L Cu^{2+} 용액 및 0.005mol/L Mg^{2+} 용액의 개별 또는 혼합 용액에 넣고 48시간동안 진탕시켜 흡착시킨 후, 막을 세척·건조하고 과염소산과 진한 질산으로 가열 분해시켜 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy ; Labtam Model 710)로 측정하였다.

한편, 흡착능을 알아보기 위하여 분배 계수를 다음 식으로 구하였다.

$$K_d = \frac{V}{R} \times \frac{G_R}{G_S}$$

여기에서 K_d : coefficient of distribution

V : volume of solution(mL)

R : weight of resin(g)

G_R : weight of adsorbed solute on the resin(ppm)

G_S : weight of solute in solution(ppm)

2.4. 막 투과에 의한 금속 이온 분리

가교 chitosan막에 대한 금속 이온의 투과 정도를

알아보기 위하여 Fig. 2와 같은 이온 투과 장치를 사용하였다. 용량 250mL의 교반 가능한 두 개의 반응기 사이에 유효 막면적 4.9cm²의 막을 끼우고, 한쪽 반응기(A)에 0.015mol/L의 Cu²⁺ 또는 Cu²⁺과 Mg²⁺의 혼합 완충 용액(pH 5)을, 다른 쪽 반응기(B)에는 pH를 조절한 완충 용액(pH 2~5)을 넣었다. 이때 두 용액의 이온 강도를 질산칼륨으로 일치시켰으며 반응온도는 30±1℃로 유지시켰다. 각 용액의 농도 변화는 일정 시간 간격으로 반응기로부터 소정량의 시료를 채취하여 ICP-AES로 측정하였고, pH 변화는 자동적정장치(Orion 940 Autochemistry system)로 측정하였다.

한편, Mg²⁺에 대한 Cu²⁺의 선택도를 다음 식으로 구하였다.

$$\alpha_{Cu^{25}} = \frac{[Cu^{2+}]/[Mg^{2+}]}{[Cu^{2+}]_0/[Mg^{2+}]_0}$$

여기에서 [Cu²⁺], [Mg²⁺]는 B반응기로 투과한 Cu²⁺, Mg²⁺의 농도이고, [Cu²⁺]₀, [Mg²⁺]₀는 A 반응기에서의 초기 농도이다.

한편, 막 내의 금속이온의 흡착층 분포는 투과 실험후 막을 세척, 건조하고 액체 질소로 냉각·파단하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer; Jeol, JSM-840A)로 측정하였다.

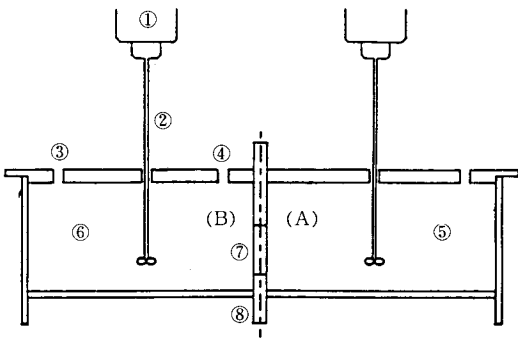


Fig. 2. Schematic diagram of the permeation cell.

- ① motor ② stirrer
- ③ sampling tube
- ④ pH meter(Orion 940 autochemistry system)
- ⑤ feed solution cell
- ⑥ downstream solution cell
- ⑦ membrane ⑧ clamp

3. 결과 및 고찰

3. 1. 금속 이온의 흡착 특성

가교 chitosan막의 금속 이온에 대한 흡착 특성을 pH 변화에 따라 검토하였다. chitosan은 전이금속 이온을 선택적으로 흡착한다고 알려져 있으며[1], pH의 저하에 따라서 즉, H⁺의 농도가 높아짐에 따라 금속 이온과의 배위 형성이 어려워지기 때문에 평형 흡착량이 감소하고, pH가 7이상 되면 금속염의 해리도가 저하되므로 흡착량이 감소한다.

Fig. 3은 가교 chitosan막의 흡착 특성을 나타낸 것으로 Mg²⁺에 비하여 Cu²⁺이 선택적으로 흡착되며 pH 의존성을 나타내었다. 착물의 안정도는 금속 이온의 하전, 이온 반경, 배위수, 전자 배치, 리간드의 염기도, 킬레이트 고리의 크기와 수, 착물의 구조, 용매의 유전율, 용매의 산도와 염기도 등과 밀접한 관계가 있다. 전이 금속은 인접한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에 비하여 원자의 부피가 작고 밀도가 크다(알칼리 금속의 밀도; 0.53~1.87g/cm³, 알칼리 토금속의 밀도; 1.85~3.5g/cm³, 제 1 전이 계열 금속의 밀도; 2.4~8.9g/cm³). 또한 전이 금속 이온은 리간드의 비공유 전자쌍을 받아 들이기에 적당한 에너지를 가진 빈 궤도가 존재한다. 이러한 이유로 전이 금속 이온은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 이온에 비하여 안정한 착물을 형성한다.

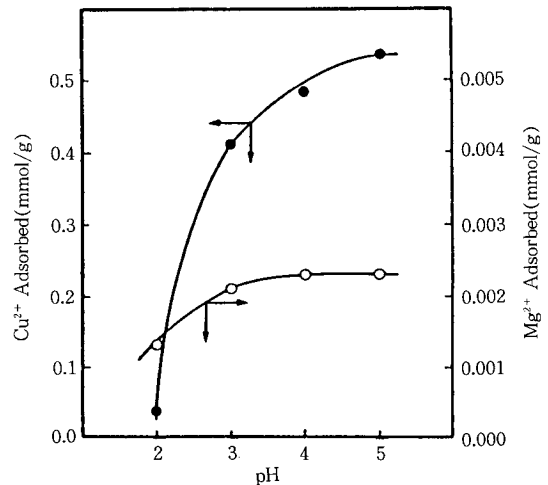


Fig. 3. Effect of pH on the metal ions adsorption.

Metal ion solution ; 0.005mol/L Cu²⁺(●) and Mg²⁺(○) separated. Membrane ; C. Chitosan membrane

Cu²⁺에 대한 포화 흡착량은 pH가 5일때 0.53mmol/g-resin이었다.

일반적으로 chitosan막은 금속 이온 수용액과의 접촉 면적이 chitosan분말보다 작기 때문에 흡착능이 다소 저하되며, 3차원 가교구조인 가교 chitosan은 가교 효과 때문에 흡착능이 저하된다[6].

본 연구에서 사용한 가교 chitosan막도 이러한 이유로 chitosan분말에 비하여 흡착능이 다소 저하되었으나 화학적 안정성이 우수하여 산성 용액에서도 사용이 가능하였다.

일반적으로 수지의 분배 계수(K_d)를 비교하여 볼 때 K_d 값이 큰 이온이 좋은 흡착능을 나타낸다. 흡착 실험의 결과로부터 pH 5에서 가교 chitosan막의 K_d 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 Cu²⁺에 대한 K_d 값은 140.4, Mg²⁺에 대한 K_d 값은 0.45로서 Cu²⁺의 경우가 Mg²⁺보다 분배 계수가 크다는 사실을 토대로, Cu²⁺과 Mg²⁺의 혼합 용액에서 각 금속 이온의 흡착량을 조사해 보았다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Cu²⁺과 Mg²⁺의 혼합 용액에서 Cu²⁺의 흡착능은 Cu²⁺ 단독 용액에서의 흡착능과 비교했을 때 약간 감소하나 Mg²⁺의 경우에는 단독 용액에서의 흡착능보다 급격히 저하됨을 알 수 있었다. 이것은 Table 1의 K_d 값의 차이에 기인하는 것으로 Cu²⁺과 Mg²⁺의 선택적 흡착 분리가 가능함을 시사해 주고 있다.

3.2. 금속 이온의 막 투과 특성

가교 chitosan막을 통한 Cu²⁺의 투과성을 알아보기 위하여 투과 실험을 행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. A 반응기에는 pH 5로 조절한 0.015mol/L의 Cu²⁺ 용액을 넣고, B 반응기에는 A 용액과 이온 강도를 일치시킨 pH 조절액을 넣었다. A, B 두 용액의 pH가 같은 경우, Cu²⁺ 이온의 농도 차만에 의한 확산 용리는 아주 서서히 일어나지만, B 용액의 H⁺농도가 증가함에 따라 Cu²⁺의 투과 개시 시간이 짧아지고 투과속도도 증가하였다.

Babcock 등[16]은 Celgard 2400/Kelex 100지지형 액막을 사용한 Cu²⁺의 투과 실험에서 완충 용액

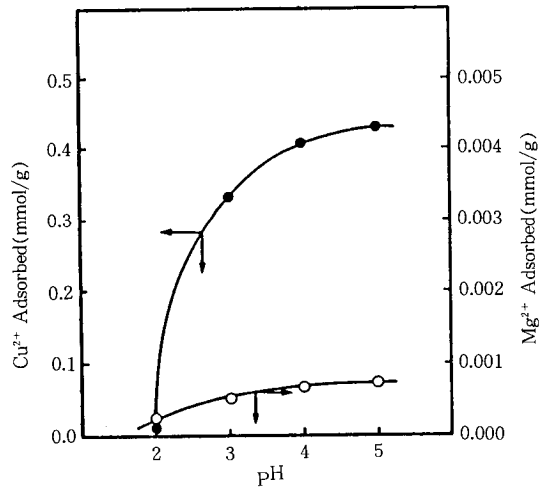


Fig. 4. Effect of pH on the metal ions adsorption. Metal ion solution : 0.005mol/L Cu²⁺(●) and Mg²⁺ (○) mixed. Membrane ; C. Chitosan membrane

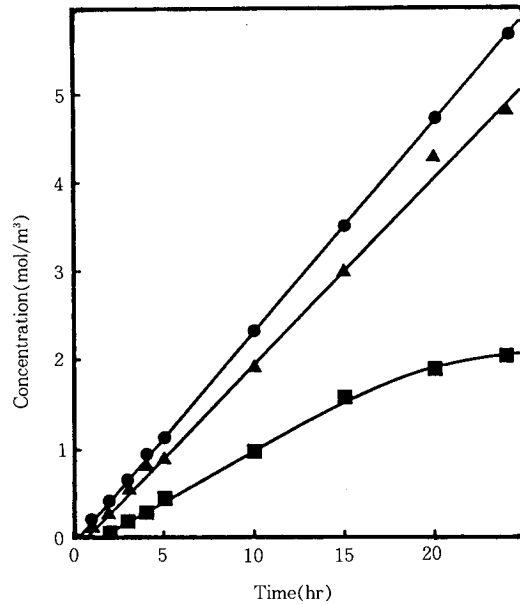


Fig. 5. Effect of time on the transport of Cu²⁺ through the membrane. Membrane ; C.Chitosan membrane, Initial pH in downstrem solution ; 2(●), 3(▲), 5(■), Initial conditions in feed solution ; 0.015mol/L Cu²⁺, pH 5

Table 1. Distribution Coefficient(K_d)

Mem-brane	Metal ion	Resin wt(g)	Solution Vol.(mL)	pH	Gr (ppm)	Gs (ppm)	K _d
C.	Cu ²⁺	0.1	50	5.00	69.6	247.9	140.4
Chitosan	Mg ²⁺	0.1	50	5.00	0.11	121.49	0.45

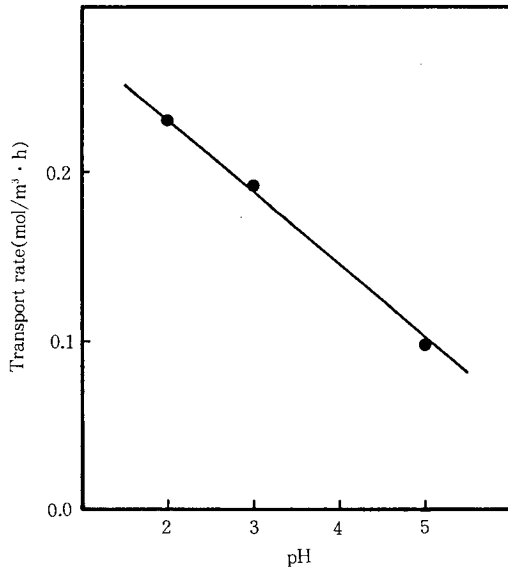


Fig. 6. Effect of the initial pH in downstream solution on the transport rate of Cu^{2+} through the membrane.

Membrane ; C. Chitosan membrane.

Initial conditions in feed solution ; 0.015mol/L Cu^{2+} , pH 5

을 사용하면 농도 분극으로 인한 투과속도의 저하를 감소시킬 수 있다고 발표하였다. 본 연구에서도 A, B 두 반응기의 용액을 구연산-인산수소이나트륨 완충 용액으로 하고 충분한 속도로 교반하였으므로, 농도 분극으로 인한 투과 속도의 저하는 충분히 감소되었으리라 생각된다.

Fig. 6은 Cu^{2+} 의 투과 속도와 B 용액의 pH와의 관계를 나타낸 것이다. Cu^{2+} 의 투과 속도는 B 용액의 pH의 영향을 받아 B 용액의 pH가 낮을수록 투과 속도는 증가하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 Cu^{2+} 의 흡착량은 pH가 낮을수록 감소한다. B 용액의 pH가 낮을수록 B측으로의 Cu^{2+} 의 용리가 진행하여 막 내의 A측과 B측에서 농도 구배가 생기므로, 농도 평형을 유지하기 위하여 A측에서 B측으로 Cu^{2+} 의 수송이 촉진된다고 생각된다.

Fig. 7은 A, B 두 용액의 이온 강도를 일치시킨 상태에서, A 용액의 pH를 5로 하고 B 용액의 pH를 변화시켰을 때, 시간에 따른 막을 투과한 수소 이온 농도를 나타낸 것이다. B 용액의 수소 이온 농도는 측정

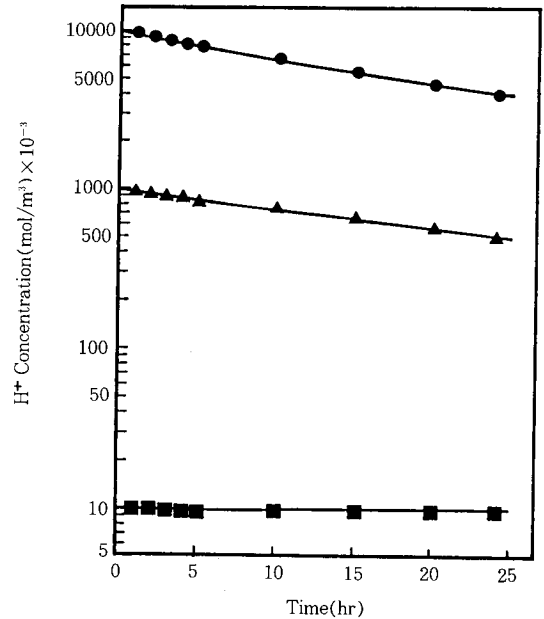


Fig. 7. Changes in hydrogen ion concentration of downstream solution with time. Membrane ; C. Chitosan membrane, Initial pH in downstream solution ; 2(■) 3(▲), 5(■), Initial conditions in feed solution ; 0.015mol/L Cu^{2+} , pH 5

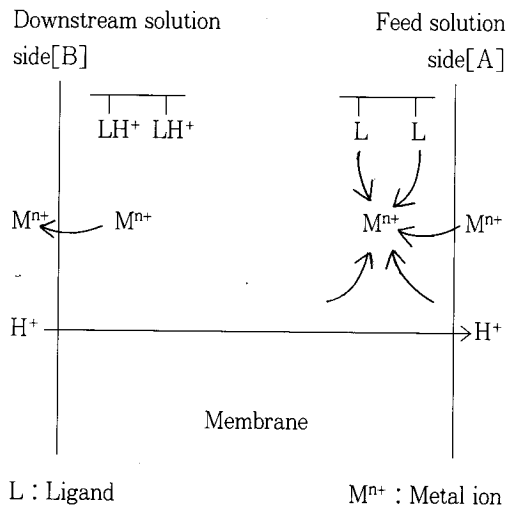


Fig. 8. Tentative mechanism of metal ion transport through the chelating membrane.

개시 직후부터 감소하며, B 용액의 초기 수소 이온 농도가 클수록 수소 이온의 이동도가 커짐을 알 수 있었다.

이상의 금속 이온 투과 실험으로부터 Fig. 8과 같은 메커니즘을 가정하여 보았다. 막 내의 A측과 B측에서 수소 이온의 농도 구배가 클수록 수소 이온의 B에서 A로 능동적으로 이동하여 막의 양측에 전기적으로 불균형한 전위차가 생기고, 전위 구배에 따라 proton pump 작용에 의하여 킬레이트를 형성한 Cu^{2+} 이 B 측으로 이동한다고 생각된다.

3.3. 금속 이온의 혼합용액에서의 선택투과성

Fig. 9는 Cu^{2+} 과 Mg^{2+} 의 혼합 용액에서 금속이온의 선택 투과 실험의 결과를 나타낸 것이다. A반응기에는 각각 pH를 5로 조절한 0.015mol/L의 Cu^{2+} 용액과 0.015mol/L의 Mg^{2+} 용액을 혼합하여 넣고, B반응기는 A용액과 이온 강도를 일치시킨 pH 2의 용액을 넣었다. B용액의 금속 이온 농도는 시간에 따라 증가하였는데 Mg^{2+} 보다 Cu^{2+} 의 투과량이 현저하게 많은 것을 알 수 있었다.

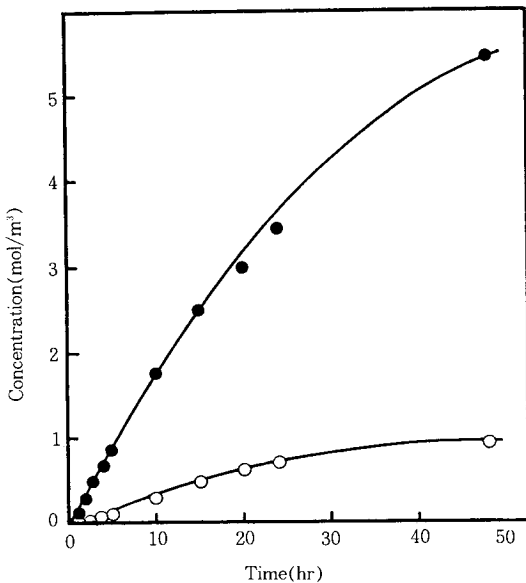


Fig. 9. Changes in the concentration of metal ions through the membrane with time. Membrane ; C. Chitosan membrane, Initial conditions in feed solution ; 0.515mol/L Cu^{2+} (●) and Mg^{2+} (○) mixed, pH 5, Initial condition in downstream solution : pH 2.

Fig. 10은 선택 투과 실험 후 막 내의 금속 이온 분포를 나타낸 것이다. Cu^{2+} 이 Mg^{2+} 보다 많이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

A 용액의 Cu^{2+} 과 Mg^{2+} 의 농도가 동일하지만 두 금속 이온의 투과 속도 및 막내에서의 흡착분포 정도가 큰 차이를 보이는 것은, Fig. 4에서 보는 바와 같이 공존 이온 용액 중에서 Cu^{2+} 에 대한 흡착능이 Mg^{2+} 보다 훨씬 크기 때문이라고 생각된다. 즉, 선택 투과성은 A 반응기의 막입구에서의 Cu^{2+} 의 선택 흡착성에 의존하며, 막 표면에 선택 흡착된 Cu^{2+} 이 막 내에서 평형 농도를 유지하면서 아미노기와 히드록시기를 캐리어로 하여 B 반응기측으로 촉진 수송되어 B 반응기 측의 산성 용액에 용해된다고 생각된다.

Fig. 11는 시간에 따른 Cu^{2+} 의 선택도를 나타낸 것으로 Cu^{2+} 의 선택 투과성은 시간이 지남에 따라 향상하여 4-5시간을 경과하면 서서히 낮아지는 경향을 보여주고 있다. 이것은 시간이 지남에 따라 A반응기의 pH가 낮아져 막 내의 A측과 B측에서 수소 이온의 농도 구배가 작아지고, A반응기의 막 입구에서의 Cu^{2+} 의 선택 흡착성이 감소하기 때문이라고 생각된다. 즉, 막 표면에서의 선택 흡착성이 막 투과의 선택성에 영향을 미친다고 생각된다.

Imagel RESULT SHEET, LUT : COLOR6.LX M=0 N=4

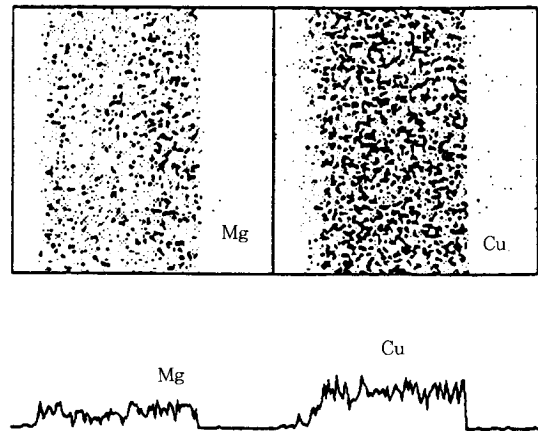


Fig. 10. EPMA image of the distribution of metal ions on the cross section of membrane. Membrane ; C. Chitosan membrane, Initial conditions in feed solution ; 0.015mol/L Cu^{2+} and Mg^{2+} mixed, pH 5, Initial condition in downstream solution ; pH2.

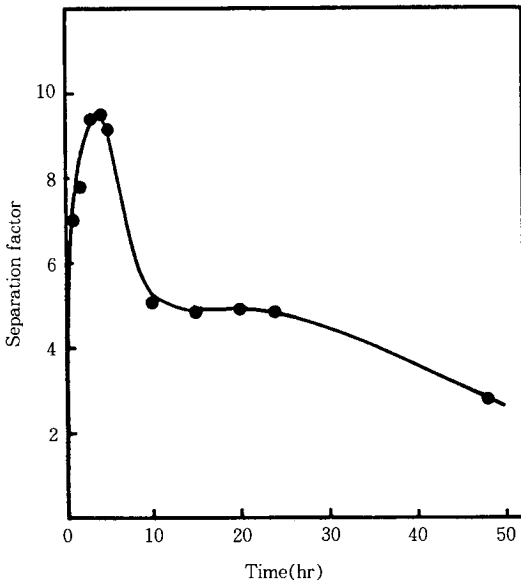


Fig. 11. Effect of permeation time on separation factor $\alpha_{Cu^{2+}}$ through the membrane. Membrane ; C. Chitosna membrane, Initial conditions in feed solution ; 0.015mol/L Cu^{2+} and Mg^{2+} mixed, pH 5, Initial condition in downstream solution ; pH 2

4. 결 론

본 연구에서는 생물계에 다량으로 존재하는 chitin의 유도체인 chitosan에 글루타르알데히드로 가교시켜 새로운 킬레이트막을 제조하였으며, 금속 이온의 흡착 및 투과 특성을 조사하여 선택 분리 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가교 chitosan막은 Mg^{2+} 보다 Cu^{2+} 이 선택적으로 흡착되며 pH 의존성을 나타내었다. 포화 흡착량은 가교제로 사용한 글루타르알데히드의 농도 4×10^{-5} mol/g-chitosan일 때 pH 5에서 0.53mmol/g-resin이었다.

2. 가교 chitosan막을 통한 금속 이온 투과는 downstream용액의 pH의 영향을 크게 받으며 이는 proton pump 메카니즘에 의한 것이라 생각된다.

3. Mg^{2+} 와 Cu^{2+} 의 혼합 용액에서 Cu^{2+} 의 선택도는 9.5이었으며, 막표면에서의 선택 흡착성이 막 투과의 선택성에 영향을 미친다고 생각된다.

4. 가교 chitosan막은 중금속 이온의 선택적 흡착 분리에 적합한 킬레이트막이며, 가교도의 조절 등에 의하여 성능을 개선시킬 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. R. A. A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymers", Pergamon Press Ltd. Hungary, (1973).
2. R. Y. A. Huang, "Pervaporation Membrane Separation Processes", Elsevier Publishers B. V., Amsterdam, Chap. 7, (1991).
3. K. S. Choi and Y. W. Ryu, *Polymer(Korea)*, **14**, 408(1990).
4. K. Kurita, T. Sannan, and Y. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 511(1979).
5. R. Maruca, Billie Ho Suder, and J. P. Wightman, *ibid*, **27**, 4827(1982).
6. K. Kurita, Y. Koyama, and S. Chikaoka, *Polym. J.*, **20**, 1083 (1988).
7. T. Uragami, F. Yoshida, and M. Sugihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1361(1983).
8. T. Uragami, S. Watanabe, R. Nakamura, F. Yoshida, and M. Sugihara, *ibid.*, **28**, 1613 (1983).
9. T. Nonaka, H. Maeda, M. Nakayama, and H. Egawa, *ibid.*, **34**, 1025 (1987).
10. H. Egawa, T. Nonaka, H. Maeda, and M. Nakayama, *Rep. Asahi Glass Found. Technol.*, **50**, 231 (1987).
11. T. Uragami, R. Yoshida, and M. Sugihara, *Sep. Sci. Technol.*, **23** (10 & 11), 1067 (1988).
12. T. C. Huang, Y. K. Lin, and C. Y. Chen, *J. Memb. Sci.*, **37**, 131 (1988).
13. M. Sugiura and M. Kikkawa, *ibid.*, **42**, 47 (1989).
14. T. Nakanishi, T. Seika, T. Akiyama, M. Satoh, and J. Komiyama, *ibid.*, **47**, 67(1989).
15. Y. Ogiwara, H. Kubota, and Y. Ogiwara, *J. Polym. Sci. : Part A-1*, **6**, 3119(1968).
16. R. Baker and I. Blume, "Handbook of Industrial Membrane Technology", Noyes Publication, New Jersey, Chap. 9, (1990).