

(Polystyrene-divinylbenzene)-thiazolylazo phenol형 킬레이트 수지에 의한 금속이온의 분리 및 농축에 관한 연구(I)

임재희 · 김민균 · 이창현* · 이 원

경희대학교 기초과학연구소, 문리과대학 화학과

*한국원자력연구소 화학분석부

(1996. 7. 13. 접수)

Studies on the Separation and Preconcentration of Metal Ions by Chelating Resin containing (Polystyrene-divinylbenzene)-thiazolylazo Phenol Derivatives(I)

Jae-Hee Lim, Min-Kyun Kim, *Chang-Hun Lee, Won Lee*

Research Instituted for Basic Sciences and Department of Chemistry, Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-121, Korea

(Received Jul. 13, 1996)

요약 : 미량 금속이온을 선택적으로 분리, 농축 및 회수하기 위해 물리적 특성이 서로 다른 XAD-2, 4 및 16 다공성 수지에 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol(TAC) 및 4-(2-thiazolylazo)orcinol(TAO)을 화학적으로 결합시켜 킬레이트 수지를 합성하고 배치법으로 U(VI) 등 10개 금속이온들의 흡착 특성을 조사 비교하였다. 킬레이트 수지의 합성물은 XAD-16-TAC형 수지는 0.60 mmol/g이었고 XAD-16-TAO형은 0.68mmol/g으로서 수지의 표면적이 큰 XAD-16형 수지가 XAD-2, 4형 수지보다 높은 합성률을 나타내었다. XAD-16-TAC와 XAD-16-TAO 킬레이트 수지는 1~5M의 HNO₃, HCl 및 NaOH 등의 산과 염기성 용액에서 비교적 안정하였다. 그리고 U(VI) 이온을 10회 이상 반복적으로 흡착 및 탈착을 시킨 결과 연속적으로 재사용할 수 있는 안정한 내구성을 가지고 있음을 확인하였다. XAD-16-TAC 및 XAD-16-TAO형 수지에 대한 금속이온의 최적 흡착조건과 흡착 특성을 조사한 결과는 금속이온이 킬레이트 수지에 흡착될 때 평형에 도달하는 시간은 약 1시간 정도였으며, XAD-16형 수지에서 흡착률이 가장 높았다. 그리고 금속이온들의 흡착률에 미치는 pH의 영향을 보면 U(VI)을 비롯한 대부분의 금속이온들은 pH 5~6 범위에서 최대로 흡착됨으로써 최적 pH를 5로 정하였다. 또한 U(VI) 이온의 흡착에 미치는 공존이온의 영향을 보면 음이온인 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻ 이온 및 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ 및 Ca²⁺과 같은 양이온들은 흡착에 거의 영향을 미치지 않았다. 그러나 CO₃²⁻는 UO₂²⁺와 [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻의 안정한 착물을 형성하므로 U(VI) 이온의 흡착능을 크게 감소시켰다. 선택적인 특정 금속이온의 분리를 위하여 EDTA, CDTA 및 NTA 등과 같은 가리움제를 첨가하여 그 영향을 조사한 결과 NTA에 의한 가리움 효과가 10가지 혼합 금속이온 중 U(VI) 이온에 대하여 가장 큰 것으로 나타났다.

Abstract : The new chelating resins, XAD-2, 4, 16-TAC and XAD-2, 4, 16-TAO were synthesized by Amberlite XAD-2, XAD-4, and XAD-16 macroreticular resins with 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol(TAC) and 4-(2-thiazolylazo)orcinol(TAO) as functional groups

and were characterized by elemental analysis and FT-IR spectrometry. It was found that the content of functional group in chelating resin was 0.60mmol/g in XAD-16-TAC and 0.68mmol/g in XAD-16-TAO respectively. The chelating resins were stable in acidic and alkaline solution and can be reused over 10 times.

The sorption behavior of some metal ions to two chelating resins was investigated by batch method, which included batch equilibrium, effect of pH, coexisting ions and masking agent. For the optimum condition of sorption, the time required for equilibrium was about 1 hour and optimum pH was 5. In the presence of anions such as SO_4^{2-} and CH_3COO^- , the sorption of U(VI) ion was slightly reduced but other anions such as Cl^- and NO_3^- revealed no interference effect. Also, sorption capacity of U(VI) ion was decreased by addition of CO_3^{2-} ion because of complex formation of $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, but alkali metals and alkali earth metals including Na(I), K(I), Mg(II), and Ca(II) were not affected for the sorption extent. Masking agent, NTA showed better separation efficiency of U(VI) ion from coexisting metal ions such as Th(IV), Zr(IV), Hf(IV), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) and Mn(II) than EDTA, CDTA.

Key words: Chelating Resin, Polystyrene-divinylbenzene, Thiazolylazo phenol, Separation, Preconcentration

1. 서 론

킬레이트 수지를 이용한 금속 이온의 선택적인 분리 및 농축¹⁻³은 미량의 금속이온을 정확하게 정량하는 데 있어 검출한계를 낮추고 방해물질을 제거하는 효과적인 전처리 방법이 될 뿐만 아니라 해수를 비롯한 각종 자원과 폐기물 중에 함유된 U(VI) 등과 같은 유용한 금속이온을 분리회수하는 데도 필수적인 과정이라고 할 수 있다.

현재까지 킬레이트 수지를 이용한 금속이온의 흡착과 관련된 연구를 종합해 보면 주로 두 가지 방향으로 진행되고 있다. 첫째는 수지의 동공 및 표면적 크기, 그리고 다리 결합률 등과 같은 수지 매트릭스의 물리적 성질에 관련된 금속이온의 흡착 특성과, 둘째는 수지 매트릭스에 결합된 킬레이트 작용기와 관련된 화학적인 흡착거동이다.

먼저, 수지 매트릭스의 물리적 특성과 관련된 연구를 보면 Fritz 등은 금속이온의 확산에 있어서 수지 매트릭스의 동공의 크기에 의한 영향, 즉 sieve effect의 영향이 없는 XAD형 다공성 수지에 arsenic acid를 결합시키고 수지 매트릭스의 물리적 성질과 금속이온 흡착특성과의 상관관계를 밝힌 연구에서 다공성 수지의 표면적이 클수록 킬레이트 수지의 합성을 뿐만 아니라 금속이온의 흡착속도가 증가한다고 하였다.^{4,5} 아울러 표면적이 큰 다공성 수지일수록 금속이온의 분리 및

농축에 효과적이라는 결과를 보고한 바 있다. 최근 Lee 등은 킬레이트 시약인 Arsenazo I으로부터 XAD-2, 4 및 16-Arsenazo I 킬레이트 수지를 합성한 후 수지 매트릭스의 물리적 특성에 따른 U(VI) 이온에 대한 세 가지 킬레이트 수지의 반응속도와 흡착용량을 비교한 결과 표면적이 큰 XAD-16-Arsenazo I 킬레이트 수지의 경우 반응속도 뿐만 아니라 흡착용량이 XAD-2, 4-Arsenazo I의 경우보다 우수하다고 보고하였다.⁶

한편, 선택적인 금속이온의 흡착을 위해 킬레이트 수지의 합성에서 주로 사용되는 대표적인 킬레이트제를 보면 dithiocarbamate⁷, hydroxamic acid⁸ 및 8-Hydroxyquinoline⁹ 등을 들 수 있다. 또한 polystyrenedivinylbenzene 매트릭스에 전자주게원자로서 한 개의 아미노기의 질소 원자와 두 개의 카르복시기의 산소 원자를 갖는 세 자리 리간드로 작용하는 iminodiacetic acid를 결합시킨 Chelex 100 또는 Dowex A-1에 대해서 많은 연구가 이루어져 있다.^{10,11}

이와 같이 수지 매트릭스와 결합하는 킬레이트제의 특성을 보면, 먼저 수지 매트릭스와 화학적으로 안정하게 결합하는 작용기를 가지고 있어야 함은 물론, 수지를 합성하는 과정에서 파괴되지 않아야 한다. 그리고 분석하려는 금속이온과 선택적이고 안정한 킬레이트를 형성해야 하고 동시에 흡착 용량이 크고 빠른 흡착 평형을 이룰 수 있어야 한다. 또한 다양한 pH의 시료 용액에서 매우 안정해야 할 뿐만 아니라 금속이온

과의 킬레이트 형성이 수지 매트릭스의 공간 구조에 의한 입체 장애를 받지 않는 구조를 거쳐야 하기 때문에 킬레이트 수지의 합성에 이용할 수 있는 킬레이트제의 선택은 많은 제약을 받게 된다.¹² 실제로 Blasius 등은 수지에 결합된 킬레이트 작용기가 수용액에서 특정 금속이온과 킬레이트제를 형성할 때와 같은 흡착 선택성을 갖기 위해서는 금속이온과 1:1 몰비의 착물을 형성하는 것이 효과적이라고 하였다.¹³

이상과 같은 연구 결과들을 고려해 볼 때 본 연구에서 주로 대상으로 하고 있는 U(VI) 등과 같은 미량 금속이온의 분리 및 회수를 위하여 적합한 킬레이트 수지의 지지체로서는 동공과 표면적의 크기가 비교적 크기 때문에 금속이온의 확산이 빠르고 팽윤과 수축률의 변화가 적은 Amberlite XAD 계열의 polystyrene-divinylbenzene 다공성 수지가 적합하다고 생각된다. 아울러 킬레이트 작용기로서는 분자내 페놀성 -OH, thiazolylazo의 -N=N- 및 -N 등을 가지고 있으므로, pH가 낮은 약한 산성 용액에서 U(VI) 이온 등과 같은 금속이온과 비교적 안정한 1:1 몰비의 킬레이트를 형성할 것으로 예상되는 thiazolylazo phenol 유도체가 적합하다고 생각된다.

본 연구에서 킬레이트 시약으로 선택한 thiazolylazo phenol 유도체인 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol (TAC)과 4-(2-thiazolylazo)orcinol(TAO)은 일반적으로 약산성 용액에서 금속이온과 비교적 안정한 1:1 몰비의 착물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 특성으로 인하여 TAC와 TAO는 UV-Vis법으로 금속이온을 정량하는 분광학적 방법에 주로 사용되어져 왔는데, 특히 수용액상에 존재하는 극미량의 방사성 원소인 U(VI)과 Th(IV)을 정량하는 효과적인 방법으로 알려져 있다.¹⁴ 따라서 이와 같은 킬레이트 시약을 다공성 폴리머인 polystyrene-divinylbenzene의 매트릭스에 화학적으로 결합시킨 킬레이트 수지를 이용하면 U(VI) 등과 같은 특정 금속이온을 흡착시켜 선택적으로 분리, 농축시킬 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 표면적과 동공의 크기 등 물리적 성질이 서로 다른 Amberlite XAD-2, XAD-4 및 XAD-16 다공성 수지에 TAC 및 TAO를 각각 디아조 짝지움 반응으로 결합시켜 세 가지 종류의 XAD-2, 4 및 16-TAC형 수지와 XAD-2, 4 및 16-TAO형 수지를 각각 합성하고 그 구조와 흡착률을 조사한 다음 수지

매트릭스의 물리적 특성에 따르는 흡착능을 조사 비교하였다. 그 중에서 흡착률이 가장 큰 XAD-16-TAC와 XAD-16-TAO형 수지를 각각 선택하고 U(VI)를 비롯한 특정 금속이온의 분리, 농축 및 회수를 시도하기 위해 먼저 배치법으로 금속이온들이 킬레이트 수지에 흡착될 때의 흡착시간, pH, 온도 및 수지의 양과 같은 최적 흡착 조건과 아울러 U(VI) 이온의 흡착에 미치는 공존하는 음이온 및 양이온의 영향을 조사하였다. 그리고 혼합 금속이온으로부터 특정 금속이온의 선택적인 흡착을 위해 착화체에 의한 가리움 효과에 관한 영향을 비교함으로써 앞으로 계속 수행할 용리법에 의한 금속이온의 분리, 농축 및 회수에 관한 연구의 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 측정기기 및 실험기구

본 연구에서는 금속의 정량에 사용한 기기는 FIS-ONS사제 ARS 3410 inductively coupled plasma spectrometer와 GBC사제 901 atomic absorption spectrometer였다. 합성한 킬레이트 수지의 구조 확인을 위하여 Bruker사제 IFS 28 FT-IR spectrometer, FIS-ONS사 EA1108 CHNS-5 Elemental analyzer 및 CARLO BRBA사 1106 S Elemental analyzer를 각각 사용하였다. 배치법에 의한 킬레이트 수지와 금속이온의 흡착을 위해 IKS HO 501 진탕기를 사용하였다. 모든 용액의 pH 측정은 Orion사 Model 920A pH meter로 하였다. 한편, 모든 실험에 사용한 물은 Millipore사의 Milli-Q/-RO reagent water purification system을 통과시켜 정제하였다.

2.2. 시약

킬레이트 수지의 합성을 위한 킬레이트제는 Sigma사 2-(2-thiazolylazo)-*p*-cresol(TAC)과 4-(2-thiazolylazo)orcinol(TAO)로서 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 또한 합성에 사용된 모든 시약은 특급 내지 1급 시약이었다. 금속 표준 용액은 각 금속의 염을 소량의 HNO₃에 녹인 다음 물로 묽혀서 사용하였다. 킬레이트 수지의 합성에 사용한 Amberlite XAD-2, 4 및 16(20~60mesh, Sigma사) 수지는 막자사발을 이용하여 잘 분쇄한 후 표준제를 이용하여 100~200mesh

로 분류하여 채취하였다. 채취한 수지를 수지 내부에 남아 있는 불순물이나 수지의 미반응 단일체를 제거하기 위해 다음과 같은 방법으로 정제하였다. 수일간 부피비로 7:3인 H_2O/CH_3OH 의 클리닝 용액을 가하고 잘 저은 다음 수지를 가라앉히고 상층액을 버렸다. 이 과정을 여러 번 반복한 다음 1:1의 2M NaOH/ CH_3OH , 1:1의 H_2O/CH_3OH , 1:1의 2M HCl/ CH_3OH , 1:1의 H_2O/CH_3OH , 1:1의 THF/ CH_3OH , acetone 및 CH_3OH 의 순서로 씻고 50~60°C 오븐에서 1주일간 방치하여 수지 내부의 수분을 제거한 다음 사용하였다.

2.3. XAD-TAC와 XAD-TAO 킬레이트 수지의 합성

XAD-TAC와 XAD-TAO 킬레이트 수지의 합성은 Davisc¹⁵와 Griesbach¹⁶의 방법을 이용하여 단계적으로 합성하였다. 각 단계에서 얻어진 중간체 및 최종 생성물인 킬레이트 수지를 적외선 분광법과 원소분석방법으로 확인하였다. 그리고 합성된 킬레이트 수지 중에 함유된 S를 원소분석법으로 정량하고 그 결과로부터 수지의 합성률을 계산하여 Table 1에 수록하였다.

2.4. 킬레이트 수지의 안정성 조사

합성한 킬레이트 수지의 산과 염기에 대한 화학적 안정성을 조사하기 위해 각각의 킬레이트 수지 50mg이 담겨 있는 폴리에틸렌병에 0.1~5M로 조절된 HCl, HNO_3 및 NaOH 용액 500mL씩을 각각 가한 후 수일간 담가 놓고 가끔 흔들어 주면서 방치하였다. 이들 수지를 거른 후 증류수로 중성이 될 때까지 씻어서 건조시킨 다음 Cu(II) 이온을 흡착시켰다. 용액 속에 남아 있는 Cu(II) 이온의 양을 원자흡수분광법(AAS법)으로 측정하고, Cu(II) 이온의 흡착량을 비교하여 수지의 화학적 안정성을 조사하였다.

한편, 합성한 킬레이트 수지를 재사용할 수 있는 가능성, 즉 수지의 내구성을 조사하기 위해 50mg의 XAD-TAC 및 XAD-TAO 킬레이트 수지가 담겨 있는 폴리에틸렌병에 10ppm의 U(VI) 이온을 각각 50mL씩 가한 후 24시간 동안 진탕시킨 후, 용액 중에 남아 있는 U(VI) 이온의 농도를 유도결합 플라즈마 원자방출 분광법(ICP법)으로 측정하였다. 다음, 흡착된 U(VI) 이온을 탈착시키고 다시 흡착시키는 과정을 10회 이상 반복 실험을 하였다.

2.5. 벤틀법에 의한 금속 이온의 흡착 특성 조사 실험

먼저, 금속이온이 킬레이트 수지와 흡착 평형에 도달하는 시간, 즉 진탕 시간의 영향을 조사하기 위해 XAD-2, 4와 16-TAC 및 TAO 킬레이트 수지가 각각 50mg씩 담겨 있는 폴리에틸렌병에 pH 5의 0.01M HAc-NH₄Ac 완충용액으로 만들어진 10ppm Cu(II) 이온 50mL를 넣고 진탕시간을 0~300min으로 변화시켜 가면서 진탕시켰다. 다음 킬레이트 수지를 거르고 용액 속에 남아 있는 Cu(II) 이온의 양을 AAS법으로 측정하여 진탕 시간에 따른 금속이온의 흡착량을 조사하였다.

또한 킬레이트 수지에 금속 이온이 흡착될 때 pH의 영향을 검토하기 위해 합성한 킬레이트 수지를 50mg씩 정확히 달아 용기에 각각 넣고 pH 2~6 범위로 조절된 10ppm의 금속이온 용액을 각각 50mL씩 가하고 24시간 동안 진탕시켰다. 그리고 거른 후 용액 속에 남아 있는 금속이온의 농도를 ICP법과 AAS법으로 각각 측정하여 킬레이트 수지에 흡착된 금속이온의 흡착능을 조사하였다. 다음 pH 5에서 1~1000ppm으로 단계적으로 농도를 증가시킨 Cu(II)을 측정하여 수지에 더 이상 흡착되지 않는 최대 흡착 용량을 조사하였다.

또한 양이온과 음이온이 공존해 있는 용액에서 이들 이온들의 U(VI)의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- 및 CH_3COO^- 등의 음이온과 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 등의 양이온을 각각 일정량씩 가하고 앞서와 같은 방법으로 U(VI) 이온의 흡착에 미치는 공존 이온들의 영향을 검토하였다.

한편, 금속이온의 흡착에 미치는 착화제의 영향을 조사하기 위해 수지 50mg이 들어 있는 용기에 각각 5ppm의 여러 가지 금속이온들, 즉 U(VI), Th(IV), Zr(IV), Hf(IV), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) 및 Mn(II)이 혼합되어 있는 pH 5의 용액 50mL를 가한 다음, EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid), CDTA(cyclohexanediaminetetraacetic acid), NTA(nitriilotriacetic acid) 등과 같은 가리움제의 농도를 0.1~10mM로 변화시키면서 가하고 24시간 동안 진탕시켰다. 수지를 거른 다음 용액 속에 남아 있는 금속 이온의 농도를 ICP법과 AAS법으로 각각 측정하여 수지에 흡착된 금속이온의 흡착량을 조사 비교하였다.

Table 1. Physical and chemical analysis data of XAD-TAC and XAD-TAO chelating resins

grade	surface area (m ² /g)	pore diameter (Å)	TAC		TAO	
			S(%)	mmol/g resin	S(%)	mmol/g resin
XAD-2	330	90	1.15	0.36	1.17	0.37
XAD-4	750	50	1.76	0.55	2.06	0.65
XAD-16	800	100	1.92	0.60	2.17	0.68

3. 결과 및 고찰

3.1. 킬레이트 수지의 합성물

Amberlite XAD형 수지 매트릭스에 결합된 XAD-TAC과 XAD-TAO형 킬레이트 수지의 합성물은 킬레이트 시약인 thiazole기에 함유되어 있는 S의 함량을 원소분석 방법으로 정량한 다음 수지 g당 결합된 TAC 및 TAO의 mmol을 각각 구하고 그 결과를 Table 1에 수록하였다. 이 결과로부터 킬레이트 수지에 결합된 TAC의 함량을 보면 각각 0.36, 0.55 및 0.60mmol/g이었고, TAO의 경우는 각각 0.37, 0.65 및 0.68mmol/g으로서 XAD-16 > XAD-4 > XAD-2 순으로 합성물이 증가하고 있다. 이와 같은 합성물을 Table 1에 수록한 다공성 수지들의 물리적 특성, 즉 동공 및 표면적의 크기와 비교해 보면, 합성물은 동공의 크기와는 거의 무관하지만 표면적의 크기가 증가하는 즉, XAD-16(800m²/g) > XAD-4(750m²/g) > XAD-2(330m²/g)의 순서와 일치하였다. 이것은 수지 매트릭스의 표면적이 넓어짐에 따라 킬레이트 시약과의 반응성이 커지는 것으로 생각되며 킬레이트 수지의 합성물은 수지 매트릭스의 표면적에 크게 영향을 받는다고 할 수 있다.⁵ 또한 두 킬레이트 수지의 합성물을 비교해 보면 TAO의 합성물은 0.37~0.68mmol/g으로서 TAC의 경우(0.36~0.60mmol/g)보다 약간 높게 나타났다. 이것은 TAC의 경우 분자내에 전자주개 원자인 OH기가 한 개만이 존재하는데 비해 TAO는 두 개의 OH기를 가지고 있으므로 수지를 합성할 때 친전자성 치환반응에 대한 반응성이 증가되는데 기인하는 결과라고 생각된다.

3.2. 킬레이트 수지의 안정성

수지 매트릭스에 킬레이트제를 화학적으로 결합시킨 킬레이트 수지는 특히 안정성이 비교적 크기 때문

에 재생하여 반복적으로 계속 사용할 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 합성한 XAD-16-TAC와 XAD-16-TAO 킬레이트 수지의 화학적 안정성에 미치는 몇 가지 산과 염기의 영향을 베티법으로 조사하여 Fig. 1에 나타내었다. 즉, 1~5M의 HCl, HNO₃ 및 NaOH 용액에 합성, 건조한 킬레이트수지에 대한 금속이온들의 흡착량을 조사한 결과 TAC형 수지의 경우 산과 염기의 종류 및 농도에 관계 없이 거의 일정한 흡착 퍼센트를 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 XAD-TAO형 수지에서도 같은 경향을 나타내었다. 또한 합성한 XAD-16-TAC와 XAD-16-TAO 킬레이트 수지가 어느 정도 계속적으로 사용할 수 있는지를 알아보기 위해서 반복적인 흡착-탈착을 시도하여 금속이

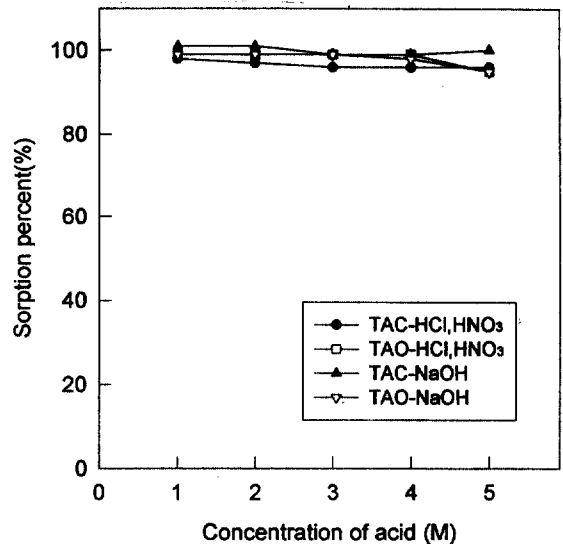


Fig. 1. Stability of XAD-16-TAC and XAD-16-TAO chelating resin on sorption of metal ion after soaking in acid and base solution. Resin weight : 50mg ; conc. of Cu(II) : 10ppm ; pH 5.

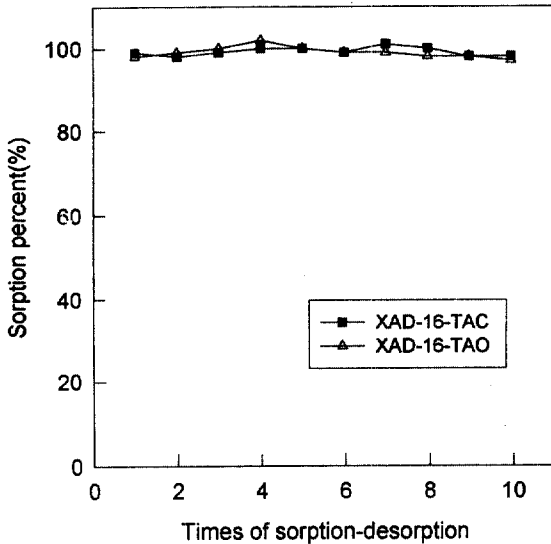


Fig. 2. Repetition test of uranium sorption-desorption cycle by XAD-16-TAC and XAD-16-TAO chelating resins. Resin weight : 100mg ; conc. of U(VI) : 10ppm ; desorption agent : 2M HNO₃ ; flow rate : 0.1ml/min.

온의 회수율을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 10 회까지 반복 실험한 결과, 금속이온의 흡착률이 97% 이상으로 큰 변화가 없었다. 따라서 본 연구에서 합성한 XAD-16-TAC와 XAD-16-TAO 킬레이트 수지는 산과 염기에 대해서도 안정할 뿐만 아니라 여러 번 반복 사용을 하더라도 재생이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 배치법에 의한 금속이온의 흡착 특성

3.3.1. 금속이온의 흡착평형 및 흡착속도

먼저, 킬레이트 수지에 금속이온이 흡착될 때 평형에 도달하는 시간을 조사하기 위해 킬레이트 수지를 50mg씩 폴리에틸렌병에 각각 넣고 10ppm인 Cu(II) 이온 용액 50mL를 가한 후 진탕시간별로 Cu(II) 이온의 흡착량을 원자흡수 분광법으로 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 각각 나타내었다. 이 때 대상 금속이온으로 Cu(II) 이온을 선택한 것은 Cu(II) 이온이 수용액에서 TAC 및 TAO와 비교적 안정한 킬레이트를 형성하기 때문이다. 결과에서 보는 바와 같이 XAD-2, 4와 16형 수지에서 모두 진탕시간이 10분 이하인 흡착 초기

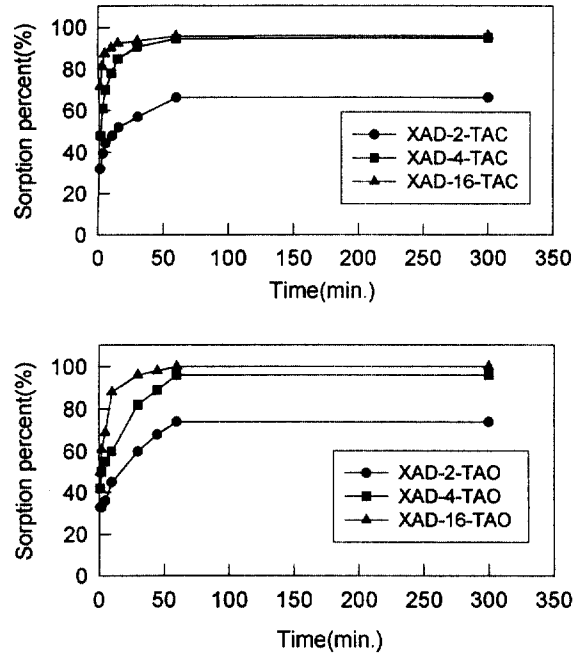


Fig. 3. Sorption equilibrium of XAD-TAC and XAD-TAO chelating resin according to shaking time. Resin weight : 50mg ; conc. of Cu(II) : 10ppm ; pH 5.

에서는 진탕시간이 증가함에 따라 Cu(II) 이온의 흡착률이 급격히 증가하다가 약 1시간 이상이 경과하면 더 이상 흡착이 되지 않았다. 따라서 진탕 후 약 1시간 이상부터 킬레이트 수지와 금속이온과의 평형이 일어남을 알 수 있었다. 그러나 평형상태에서의 흡착률을 보면 XAD-2 및 XAD-4에 비해 XAD-16형 킬레이트 수지에서 가장 높았다.

이와 같이 흡착률이 XAD-16 > XAD-4 > XAD-2의 순으로 증가하는 것은 Table 1에 나타난 수지에서 킬레이트 작용기의 결합률이 이와 같은 순서에 따라 커질 뿐만 아니라 수지 매트릭스의 표면적이 커질수록 수지 내부로 Cu(II) 이온의 확산속도가 증가하는 데 기인하는 결과라고 생각된다. 실제로 Lee 등¹⁷은 몇 가지 XAD형 킬레이트 수지에서 금속이온의 흡착속도와 다공성 수지의 표면적 및 동공 크기 등과 같은 수지입자의 물리적 특성과의 상관관계를 연구한 결과 수지의 동공 크기는 50~100Å 정도로서 금속이온의 지름보다 대단히 크기 때문에 그 영향을 무시할 수 있지만, 그러

나 매트릭스의 표면적이 커질수록 흡착속도가 증가한다고 보고한 바 있다.

3.3.2. 금속이온의 흡착에 미치는 pH의 영향

각 킬레이트 수지에 대한 금속이온들의 흡착에 미치는 pH의 영향을 조사한 결과를 Fig. 4 및 5에 나타내었다. 먼저, Fig. 4의 TAC형 수지에서 Cu(II)의 경우 pH 5~6에서 최대 흡착량을 나타내었으나, pH 6에서는 약간 감소함을 알 수 있었다. 또한 Zn(II) 및 Mn(II)의 최대 흡착량은 Cu(II) 및 U(VI)에 비해 약 10% 정도 수준이고, Cd(II)의 경우는 약 50%밖에 되지 않았다. 반면, 이들과는 달리 Zr(IV)의 경우는 pH 2~6 범위에서, 그리고 Th(IV)은 pH 4 이상에서 최대 흡착을 일으키고 있다.

한편, Fig. 5에 나타낸 TAO형 수지의 경우 Cu(II), U(VI), Th(IV) 및 Zr(IV) 등은 pH 4 이상에서, 그리고 Hf(IV)은 pH 3인 산성 용액에서 각각 최대 흡착량을 보여 주고 있다. 그밖에 Pb(II) 등 나머지 금속이온들의 경우는 그 종류에 따라 약간씩 차이가 있지만

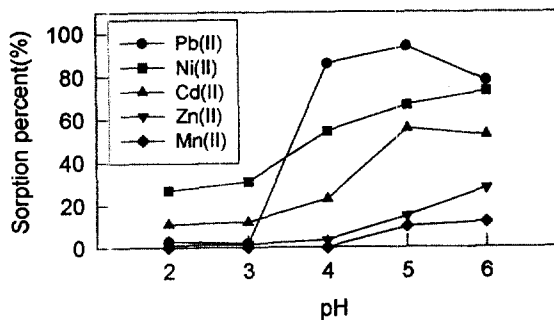
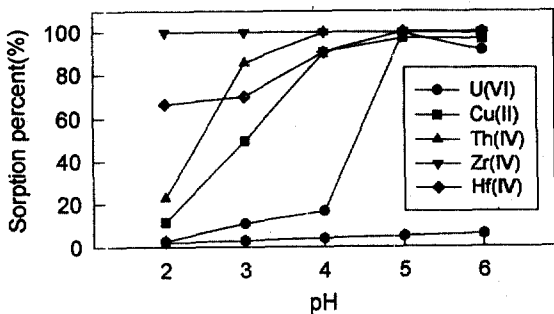


Fig. 4. Effect of pH on sorption of metal ions with XAD-16-TAC chelating resin. Resin weight : 50mg ; conc. of each metal ion : 10ppm ; pH 5 ; shaking time : 24hr.

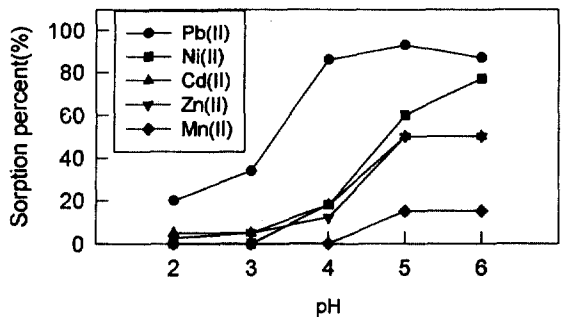
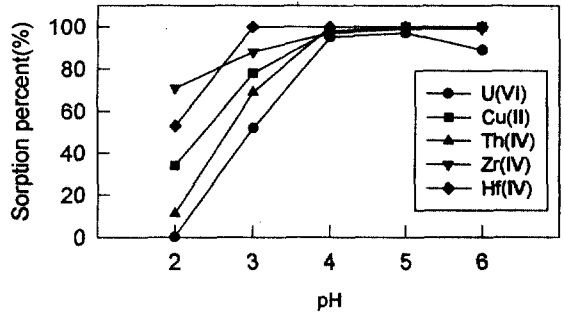


Fig. 5. Effect of pH on sorption of metal ions with XAD-16-TAO chelating resin. Resin weight : 50mg ; conc. of each metal ion : 10ppm ; pH : 5 ; shaking time : 24hr.

TAC형 수지의 경우와 비슷한 경향으로 pH 5~6 범위에서 최대 흡착량을 나타내고 있었다. 그러나 이미 앞에서 언급한 바와 같이 Zr(IV) 이온은 pH 2에서, 그리고 TAO형 수지에서 Hf(IV)은 pH 3 이상에서부터 완전히 흡착되는 반면 Zn(II), Cd(II) 및 Mn(II) 등과 같은 몇 가지 금속 이온들은 TAC 및 TAO형의 두 가지 수지에서 모두 낮은 pH인 2~3에서는 거의 흡착되지 않았다. 또한 이들이 최대로 흡착되는 pH 5 이상인 용액에서는 Cu(II), U(VI), Th(IV), Zr(IV) 및 Hf(IV) 등에 비해 흡착량이 상대적으로 낮았다. 이와 같은 결과는 용액의 pH를 적당히 조절하면 이들 금속이온들로부터 특정 금속이온의 선택적인 분리 및 흡착이 가능할 것으로 예상된다. 이상과 같이 대부분의 금속 이온들은 pH 5 범위에서 최대로 흡착되므로 본 연구에서는 배치법으로 pH 5인 용액에서 금속이온의 흡착 특성을 조사 비교하였다.

3.3.3. 수지의 양에 따르는 금속이온의 흡착 선택성

혼합 금속 용액 중에 있는 금속이온들이 킬레이트

수지에 흡착될 때 각 금속이온들은 수지의 킬레이트 작용기와 서로 경쟁반응을 일으키게 될 것이다. 이와 같은 경쟁반응은 여러 가지 인자들에 의해 영향을 받겠지만, 그 중에서도 킬레이트의 안정도상수값의 크기 뿐만 아니라 사용하는 수지의 양과 밀접한 관계가 있을 것으로 생각된다. 왜냐하면 수지의 양이 제한될 경우 안정도상수값이 큰 금속이온일수록 우선적으로 흡착되는 특성을 나타내게 될 것이기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 수지의 양에 따르는 각 금속이온의 흡착량을 조사하고, 그들의 흡착 선택성을 고찰하였다. XAD-16-TAC 및 XAD-16-TAO형 킬레이트 수지의 양을 50~800mg으로 증가시키면서 U(VI), Th(IV), Zr(IV), Hf(IV), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) 및 Cd(II) 등 10개의 금속이온들이 각각 10ppm씩 혼합된 용액 50mL를 가하고 24시간 동안 흡착시킨 후 이들 킬레이트 수지에 대한 금속이온의 흡착량을 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 먼저 TAC형 수지의 경우[Fig. 6(A)] U(VI), Th(IV), Zr(IV),

Hf(IV) 및 Cu(II) 등은 수지의 양이 50mg 정도일 때부터 모두 흡착이 되었고, 나머지 Pb(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) 및 Cd(II) 이온들은 킬레이트 수지의 양이 증가함에 따라 흡착량이 서서히 증가함을 보여 주고 있다. 또한 XAD-16-TAO 킬레이트 수지의 경우도[Fig. 6(B)] U(VI), Th(IV), Zr(IV), Hf(IV), Cu(II) 및 Pb(II) 등과 같은 이온들은 수지의 양이 약 500mg 이상일 때 비로소 최대의 흡착량을 나타낼 수 있었다. 이상과 같은 결과로부터 XAD-16-TAC 및 XAD-16-TAO 킬레이트 수지에 대한 각 금속이온의 흡착 선택성을 비교해 보면 수지에 따라 약간의 차이는 있지만 U(VI), Th(IV), Zr(IV), Hf(IV) 및 Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) > Cd(II) > Zn(II) > Mn(II)의 순으로 나타났다. 이미 언급한 바와 같이 킬레이트 수지에 대한 금속이온의 흡착반응은 수용액에서 일으키는 착물형성반응과는 다소 차이가 있을 것이다. 그러나 금속이온의 흡착 선택성은 착물의 안정도상수의 크기와 그 순서가 대체적으로 일치할 것으로 예상된다. 실제로 XAD-16-TAC 킬레이트 수지에 대한 Cu(II) 등 몇 가지 금속이온의 흡착 선택성을 금속-TAC 킬레이트의 안정도상수값과 비교하여 보면 Pd(II) ($\text{Log } \beta_2 = 11.9$) 이온을 제외한 나머지 금속이온들의 경우는 Irving-William 계열과 일치하면서, Cu(II) ($\text{Log } \beta_2 = 16.3$) > Ni(II) ($\text{Log } \beta_2 = 16.2$) > Zn(II) ($\text{Log } \beta_2 = 11.5$) > Mn(II) ($\text{Log } \beta_2 = 7.6$)의 순으로 흡착됨을 알 수 있었다.^{13,18} 한편, XAD-16-TAO형 킬레이트 수지의 경우에는 각 금속의 안정도상수값에 대한 자료를 얻지 못하였기 때문에 이 값과 각 금속이온들의 흡착 선택성을 비교하지는 못하였다. 그러나 TAO도 TAC의 경우와 마찬가지로 같은 계열의 thiazolyazo phenol 유도체들이기 때문에 비슷한 경향을 나타낼 것으로 예상된다.

3.3.4. 금속이온의 농도에 따르는 흡착 특성과 최대 흡착 용량

금속이온의 농도에 따르는 흡착특성과 킬레이트 수지의 최대 흡착 용량을 조사 비교하기 위해 일정량의 수지에 Cu(II) 이온을 1~100ppm까지 단계적으로 변화시키면서 흡착량을 조사하여 Fig. 7에 각각 나타내었다. 이 때 Cu(II) 이온을 대상 금속이온으로 선택한

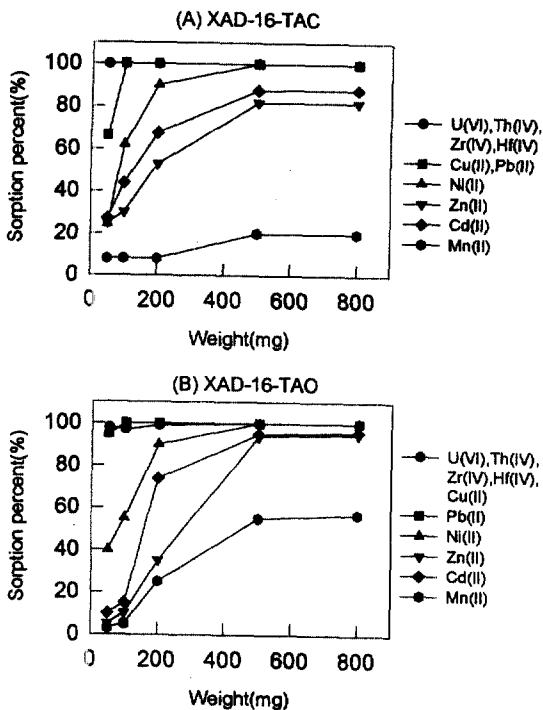


Fig. 6. Selectivity of metal ions according to various resin weight of XAD-16-TAC and XAD-16-TAO chelating resin. Conc. of each metal ion : 10ppm ; pH : 5 ; shaking time : 24hr.

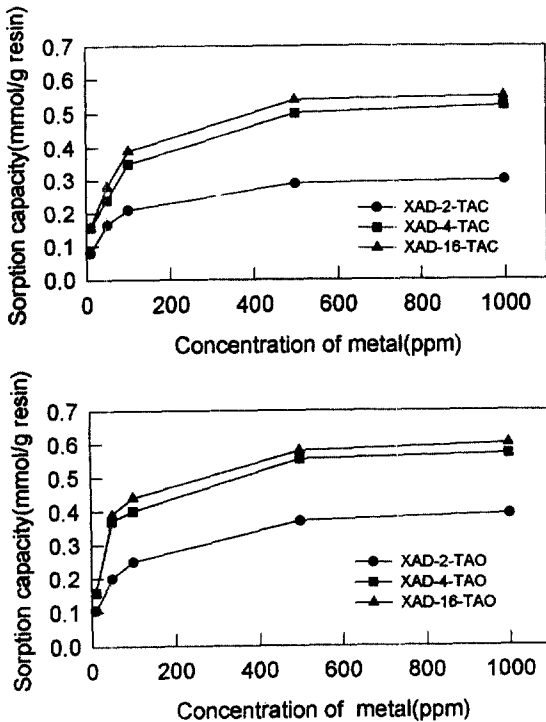


Fig. 7. Sorption capacity of metal ion with XAD-TAC and XAD-TAO chelating resins. Resin weight : 50mg ; metal soluting : Cu(II) 50ml ; pH 5 ; shaking time : 24hr.

것은 Cu(II) 이온이 킬레이트 작용기와 비교적 안정한 킬레이트를 형성함으로써 흡착능이 높기 때문이다. 결과에서 보는 바와 같이 TAC 및 TAO형 수지에서 모두 Cu(II)의 농도가 증가할수록 흡착량이 증가하며, 약 500ppm 이상에서부터는 Cu(II)의 농도가 진해지더라도 더 이상 흡착되지 않고 일정한 흡착 퍼센트를 나타내었다. 이 결과로부터 Cu(II) 이온의 최대 흡착 용량을 구해 보면, TAC형 수지에서 XAD-2-TAC는 0.30mmol/g이었고, XAD-4-TAC는 0.52mmol/g, 그리고 XAD-16-TAC는 0.55mmol/g으로서, 물리적 특성이 다른 세 가지 수지 중에서 XAD-16형 수지가 가장 큰 값을 보여 주고 있다. TAO형 수지의 경우도 비슷한 경향으로 XAD-2-TAO가 0.39mmol/g이었고, XAD-4-TAO는 0.57mmol/g, 그리고 XAD-16-TAO는 0.60mmol/g으로 나타내었다.

이와 같이 TAC 및 TAO형 수지에서 모두 수지 매트릭스가 XAD-16일 때 XAD-2 및 XAD-4에 비해 상대

적으로 높은 최대 흡착 용량을 보여 주는 것은 이미 Table 1에 수록한 킬레이트제의 양, 즉 합성물의 크기로 예상할 수 있듯이 XAD-16-TAC 및 XAD-16-TAO형 수지의 합성물이 각각 0.60mmol/g 및 0.68mmol/g으로서 가장 크기 때문이라고 생각된다. 그러나 킬레이트제의 합성물, 즉 금속이온의 이론적 흡착량보다 실험적인 흡착 용량이 약간 작은 값을 보여 주고 있는 것은 이들이 용액 중에서 반응하는 것이 아니라 금속이온과 고체상태의 수지 매트릭스에 결합된 작용기와의 반응이므로 약간의 입체적인 장애를 받는 데 기인하는 결과라고 생각된다. 그럼에도 불구하고 이론적 및 실험적인 흡착 용량이 거의 같은 값을 나타내고 있는데, 이것은 Cu(II) 이온이 킬레이트 수지에 흡착될 때 물비가 1:1인 착물을 형성한다는 사실을 간접적으로 입증해 주는 결과라고 생각한다.

3.3.5. 금속이온의 흡착에 미치는 공존 이온의 영향

금속이온의 흡착에 미치는 음이온 및 양이온의 영향을 검토하기 위해 본 연구에서 대상 시료로 선택하러

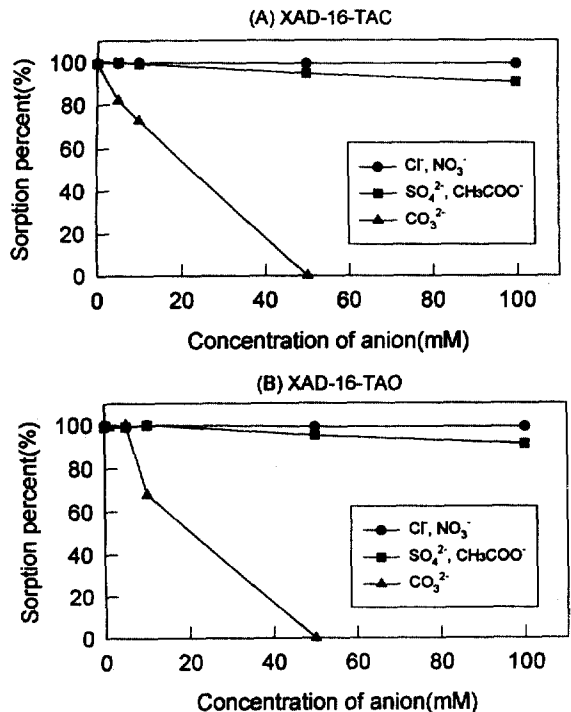


Fig. 8. Effect of anions on sorption of U(VI) with XAD-16-TAC and XAD-16-TAO chelating resins. Resin weight : 50mg ; conc. of U(VI) : 10ppm ; pH 5 ; shaking time : 24hr.

고 하는 해수 중에 함유된 Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- 및 완충용액 중에 함유된 CH_3COO^- 등과 같은 음이온과 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 등의 양이온이 U(VI) 이온의 흡착량에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 8(A) 및 (B)에서 보는 바와 같이, Cl^- 및 SO_4^{2-} 이온의 경우 농도를 5~100mM까지 증가시키면서 TAC형 및 TAO형 수지에 대한 U(VI)의 흡착량을 조사한 결과, Cl^- 이온은 거의 영향을 주지 않았다. 그러나 SO_4^{2-} 의 경우는 그 농도가 증가할수록 흡착량이 약간 감소하였는데, 100mM일 경우 약 90% 정도의 흡착량을 나타내고 있다. 또한 NO_3^- 및 CH_3COO^- 이온의 경우, NO_3^- 는 Cl^- 이온과 마찬가지로 흡착량에 거의 영향을 주지 않았지만, CH_3COO^- 의 경우는 100mM일 때 두 수지에 대하여 약 90% 정도의 흡착량을 나타내었다. 그러나 U(VI)와 비교적 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려진 CO_3^{2-} 의 경우는 CO_3^{2-} 의 양이 증가함에 따라 흡착량이 크게 감소하였

다. 즉, CO_3^{2-} 의 농도가 1~5mM 사이에서는 U(VI)의 흡착률이 크게 감소하였고, 50~100mM에서는 U(VI)의 흡착이 전혀 일어나지 않았다. 이것은 U(VI)와 CO_3^{2-} 에 의한 킬레이트 안정도상수값이 $\text{Log } \beta_3 = 22.6$ 으로 비교적 안정한 착물을 형성하는 것에 기인하는 결과라고 생각된다.¹⁹

한편, Fig. 9(A) 및 (B)에 나타난 양이온의 영향을 보면 각 양이온들의 농도를 100mM까지 증가시켜도 수지에 대한 U(VI)의 흡착에는 거의 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다. 이들과 같은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 원소들은 전자주개로서 굳은 염기(hard base)인 산소나 질소 원자를 가진 작용기와의 친화도가 비교적 약하므로 킬레이트 수지의 작용기와 안정한 착물을 형성하지 못하기 때문이라고 생각된다.²⁰

3.3.6. 금속이온의 흡착에 미치는 착화제의 영향

여러 가지 금속이온들이 혼합된 용액으로부터 특정 금속이온만을 선택적으로 분리, 농축하기 위해서는 대부분의 금속이온들과 착물을 잘 형성하는 착화제를 가하여 이들이 수지에 흡착되는 것을 가리우고 특정 금속이온만을 선택적으로 수지에 흡착시킬 수 있는 방법을 검토할 필요성이 있다. 이를 위해 본 연구에서는 대부분의 금속이온들과 비교적 안정한 킬레이트를 형성하는 EDTA, CDTA 및 NTA 등을 가리움제로 선택하고, 이들의 농도를 0.1~10mM로 변화시켜 가면서 킬레이트 수지에 대한 각 이온들의 흡착량을 뱃치법으로 조사하였다.

먼저 Fig. 10(A)에서 보는 바와 같이, XAD-TAC형 킬레이트 수지에 0.5mM의 EDTA를 가한 결과, 두 수지에서 모두 Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) 및 Mn(II) 등의 흡착이 급격히 감소하고 약 1mM 이상인 경우는 전혀 흡착되지 않았다. 그러나 U(VI)을 비롯한 Th(IV), Hf(IV) 및 Zr(IV) 등 나머지 금속이온들의 경우는 그 종류에 따라 다소 차이가 있지만 대체적으로 EDTA의 농도가 그 이상으로 증가하면 흡착률이 비교적 완만하게 감소하였다. 따라서 EDTA 농도는 0.5mM 이상으로 조절하면 Cu(II) 등 6개 금속이온들로부터 U(VI) 이온 등과 같은 몇 가지 금속이온들의 선택적인 흡착이 가능할 것으로 생각된다. 그러나 Th(IV), Zr(IV) 및 Hf(IV)은 EDTA의 농도가 증가함에 따라 흡착률은 감소하지만 Cu(II) 등과 같은 금속이온들처럼 완전한 가리움 효과를 나타내지 못하므로

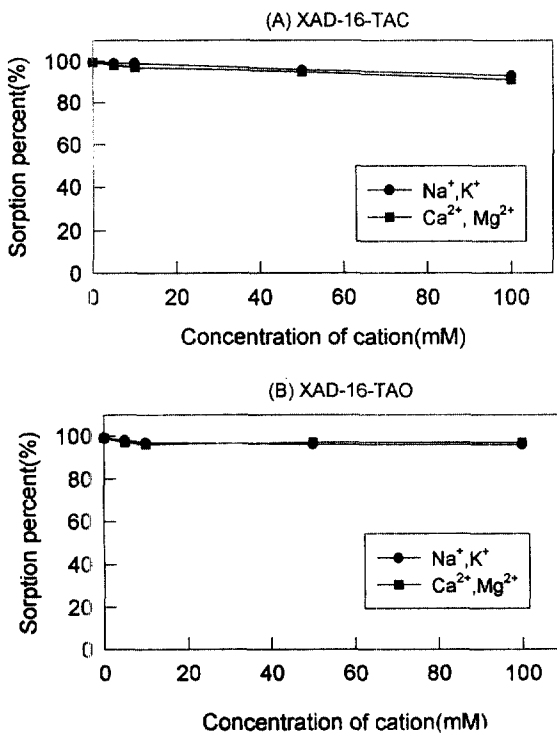


Fig. 9. Effect of cations on sorption of U(VI) with XAD-16-TAC and XAD-16-TAO chelating resins. Resin weight : 50mg ; conc. of U(VI) : 10ppm ; pH 5 ; shaking time : 24hr.

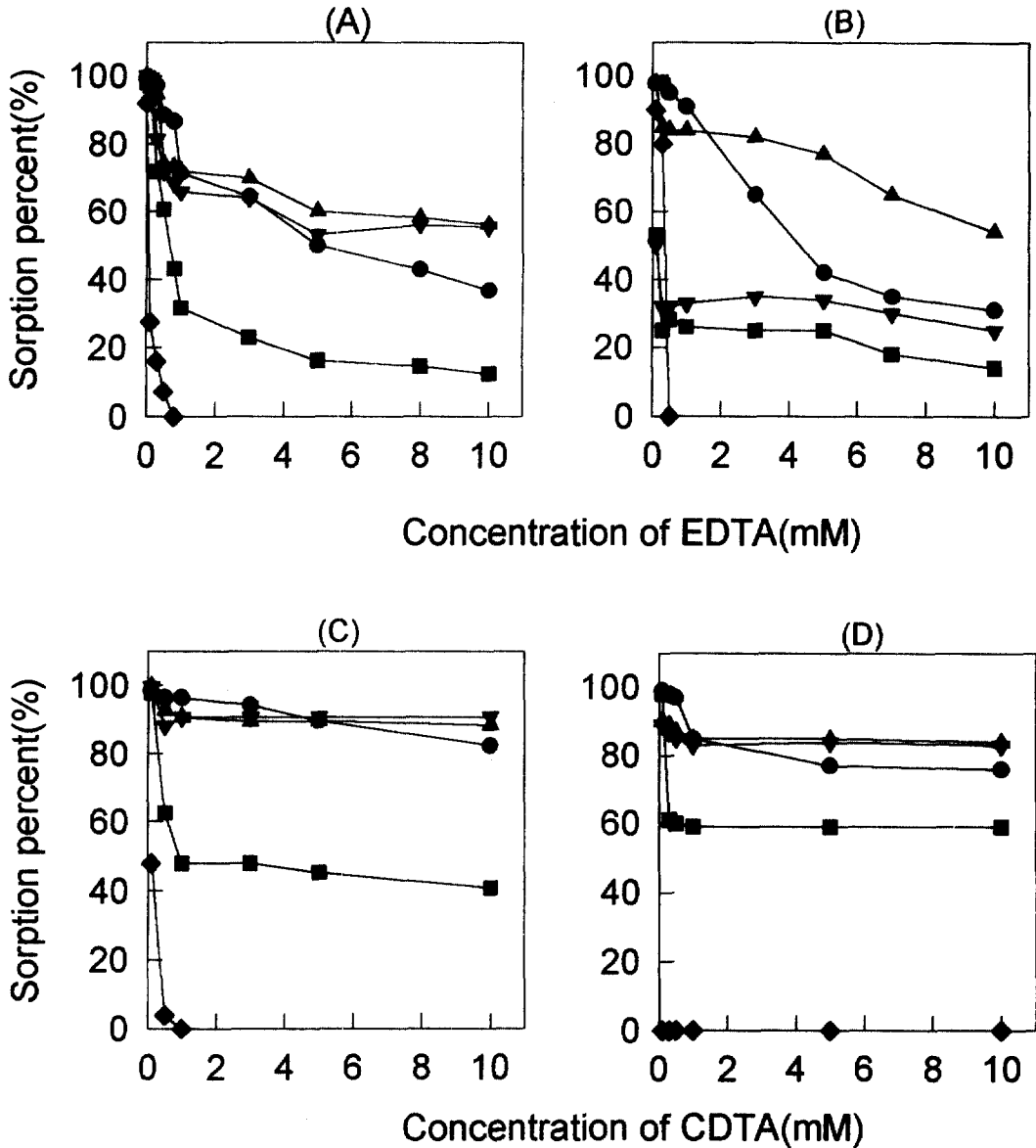


Fig. 10. Effect of EDTA and CDTA on sorption of metal ions with XAD-16-TAC and XAD-16-TAO chelating resins. Resin weight : 50mg ; conc. of each metal ion : 5ppm ; pH 5 ; shaking time : 24hr. (A), (C) : XAD-16-TAC (B), (D) : XAD-16-TAO.

- U(VI) ■ Th(VI) ▲ Zr(IV) ▼ Hf(IV)
- ◆ Cu(II), Ni(II), Cd(II)
- Zn(II), Mn(II), Pb(II)

이들 이온들로부터 U(VI) 이온의 선택적인 분리는 불가능하였다. 이와 같은 현상은 Fig. 10(B)의 XAD-TAO형 수지에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 또한 Fig. 10(C) 및 (D)의 CDTA의 경우도 EDTA와 마찬

가지로 그 농도를 약 1mM 이상으로 조절하면 Cu(II) 등 6개의 이온으로부터 U(VI) 등 3개의 금속이온을 분리, 흡착시킬 수 있었다. 그러나 CDTA를 이용하여 Th(IV), Zr(IV), Hf(IV) 및 U(VI)을 서로 분리시키기

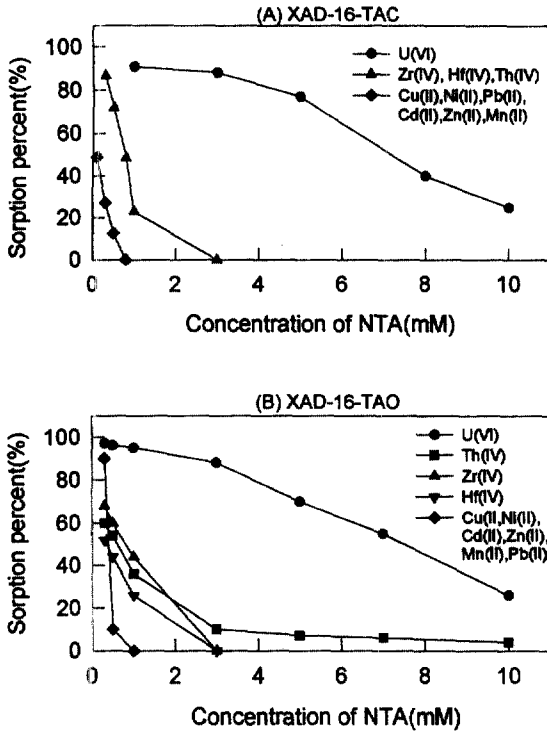


Fig. 11. Effect of NTA on sorption of metal ions with XAD-16-TAC and XAD-16-TAO chelating resins. Resin weight : 50mg ; conc. of each metal ion : 5ppm ; pH 5 ; shaking time : 24hr.

는 곤란하였다.

한편, NTA의 경우는 Fig. 11(A)에서 보는 바와 같이, 먼저 TAC형 수지에서는 NTA의 농도가 1mM 이상일 때부터는 Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) 및 Pb(II) 등은 전혀 흡착을 일으키지 않았고, Th(IV), Zr(IV) 및 Hf(IV) 등은 3mM 이상에서부터 흡착되지 않았다. 그러나 U(VI)의 경우는 1~3mM 범위에서 최대 흡착을 일으키고 NTA의 농도가 3mM 이상에서부터는 서서히 그 흡착량이 감소하였다. 또한 Fig. 11(B)의 XAD-16-TAO형 수지에서도 Cu(II) 등 6가지 금속이온들은 NTA의 농도가 1mM일 때, 그리고 Th(IV), Zr(IV) 및 Hf(IV) 등은 약 3mM 이상에서부터 전혀 흡착을 일으키지 않았다. 반면, U(VI)의 경우는 TAC형 수지에서와 비슷한 경향을 보이면서 흡착되었다. 따라서 두 수지에서 NTA의 농도를 3mM 이상 가하면 혼합 금속이온 용액으로부터 U(VI) 이온만의 선택적인 흡착이 가능할 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구에서는 미량 금속이온을 선택적으로 분리, 농축 및 회수하기 위해 물리적 특성이 서로 다른 XAD-2, 4 및 16 다공성 수지에 TAC 및 TAO를 화학적으로 결합시켜 킬레이트 수지를 합성하고 합성물과 안정성을 조사한 다음 배치법으로 U(VI) 등 10개 혼합 금속이온들의 흡착 및 탈착 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 킬레이트 수지의 합성물은 TAC형 수지의 경우 XAD-2는 0.36mmol/g이고, XAD-4는 0.55mmol/g이며, 그리고 XAD-16은 0.60mmol/g이었다. TAO형 수지에서는 XAD-2는 0.37mmol/g이고, XAD-4는 0.65mmol/g이며, 그리고 XAD-16은 0.68mmol/g이었다. 따라서 수지의 표면적이 큰 XAD-16형 수지가 XAD-2, 4형 수지보다 합성률이 크다는 결과를 얻었다.

2. XAD-16-TAC와 XAD-16-TAO 킬레이트 수지는 1~5M의 HNO₃, HCl 및 NaOH 등의 산과 염기의 농도에서 비교적 안정하였다. 그리고 U(VI) 이온을 10회 이상 반복적으로 흡착 및 탈착을 시킨 결과 연속적으로 재사용할 수 있는 안정한 내구성을 가지고 있음을 확인하였다.

3. 배치법으로 XAD-16-TAC 및 XAD-16-TAO형 수지에 대한 금속이온의 최적 흡착 조건과 흡착 특성을 조사한 결과는 다음과 같다. 먼저, 금속이온이 킬레이트 수지에 흡착될 때 평형에 도달하는 시간은 약 1시간 정도였으며, XAD-16형 수지에서 흡착률이 가장 높았다. 또한 pH 변화에 따른 금속이온들의 흡착률을 조사한 결과 U(VI)을 비롯한 대부분의 금속이온들은 pH 5~6 범위에서 최대로 흡착되므로 최적 pH를 5로 정하였다. 그러나 TAC형 수지에서 Zr(IV)은 pH 2에서, TAO형 수지에서 Zr(IV)은 pH 2에서, TAO형 수지에서 Hf(IV)은 pH 3에서 비교적 높은 흡착 선택성을 각각 나타내고 있다. 한편, U(VI) 이온의 흡착에 미치는 공존 이온의 영향을 검토한 결과 음이온인 Cl⁻과 NO₃⁻는 흡착에 영향을 미치지 않았지만, SO₄²⁻와 CH₃COO⁻ 이온은 다소 영향이 있었다. 그러나 CO₃²⁻는 UO₂²⁺와 [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻의 안정한 착물을 형성하므로 U(VI) 이온의 흡착능을 크게 감소시켰다. 그러나 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, 및 Ca²⁺과 같은 양이온들은 방해영향이 없는 것으로 나타났다.

4. 선택적인 특정 금속이온의 분리를 위하여 EDTA, CDTA 및 NTA 등과 같은 가리움제를 첨가하여 그 영향을 조사한 결과 U(VI)을 비롯한 10가지 혼합 금속이온 중 U(VI) 이온의 선택적인 분리 및 흡착에 NTA에 의한 가리움 효과가 가장 큰 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 기초과학연구소 학술연구 조성비(BSRI-95-3439)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Reena Saxena and Ajai K. Singh, *Analyst*, **120**, 403(1995).
2. S. Blain and P. Tréguer, *Anal. Chim. Acta.*, **308**, 425(1995).
3. Stéphane Blain, Pierre Appriou and Henri Handel, *Anal. Chim. Acta.*, **272**, 91(1993).
4. J. R. Parrish, *Anal. Chem.*, **49**, 1189(1977).
5. J. S. Fritz and E. M. Moyers, *Talanta*, **23**, 590(1976).
6. J. M. Suh, M. K. Kim, J. H. Lim, C. H. Lee, W. Lee, *Korea Anal. Sci. Tech.*, **8**, 397(1995).
7. W. W. Van Berkel and F. J. M. J. Maessen, *Anal. Chim. Acta.*, **235**, 427(1990).
8. Rita Mendez and V. N. Stvasankara Pillai, *Tal-*

- anta.*, **37**, 591(1990).
9. E. Beceiro-Gonzalez and J. Barciela-Garcia, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **344**, 301(1992).
10. K. G. Varshney, S. Agrawal, K. Varshney, A. Premedas, M. S. Rathi and P. P. Khanna, *Talanta*, **30**, 955(1983).
11. D. M. Strachan, S. Tymochwicz, P. Schubert and H. M. Kingston, *Anal. Chim. Acta.*, **220**, 257(1988).
12. G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham and R. C. Denney, "Vogel's Quantitative Chemical Analysis", 5th ed., Longman Scientific & Technical, p. 202, (1989).
13. E. Blasius, B. Brozio, H. A. Flascka and A. J. Banard, "Chelates in Analytical Chemistry", M. Delcker, New York, NY. Vol. 1, 1967, p. 49.
14. G. Nickless, F. H. Pollard and T. J. Samuelson, *Anal. Chim. Acta.*, **39**, 37(1967).
15. R. V. Davies, J. Kennedy, E. S. Lane and J. L. Willans, *J. Appl. Chem.*, **9**, 368(1959).
16. M. Griesbach and K. Lieser, *Angew. Makromol. Chem.*, **90**, 143(1980).
17. C. H. Lee, Ph. D. Thesis, Kyung Hee Univ. (1994).
18. S. L. C. Ferreira and M. G. M. Andrade, *Anal. Letters*, **24**, 1675(1991).
19. H. J. Schenk, L. Astheimer and E. G. Witter, *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1293(1982).
20. R. G. Anderson and G. Nickless, *Analyst*, **92**, 207(1967).