

陽이온 交換크로마토그래피에 의한 轉移元素의 分離

高麗大學校 理工大學 化學科

金 東 暉* · 車 基 元 · 朴 基 采

(1964. 5. 25 受理)

Quantitative Separation of Some Transition Metals by Cation Exchange Chromatography

by

Tong-Yup Kim*, Ki-Won Cha, and Kee-Chae Park

Department of chemistry, Korea University, Korea

(Received May 25, 1964)

Abstract

The cation exchange chromatographic studies for the analysis of transition metals have been described. The quantitative separation of a mixture of Fe(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II) and Mn(II) has been obtained by elution, through a 28 cm column of the resin, Dowex 50 × 4 (100~200 mesh), using 0.45 M NaNO₃+0.05 M Na-tartrate solution as eluent, starting with the eluent of pH 3.5, followed stepwise by pH 4.0 and 4.5.

A comparison between the calculated and the observed peak positions in the elution curve has been shown. The relative stability constants for tartrate complexes of some transition metals have been calculated by using distribution ratios obtained in this separation procedure.

$$U^* = CV + V \quad (1)$$

1. 緒 論

이온교환 크로마토그래피를 이용한 轉移元素의 分離 研究로서 가장 유명한 것은 Kraus⁽¹⁾ 등이 Dowex 1 × 10 樹脂筒을 利用하고 鹽酸을 溶離液으로 使用하여 Ni(II), Mn(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II)을 分離한 것이다. 最近에 Pitstick⁽²⁾ 등은 Dowex 2 × 8 樹脂筒을 利用하고 tartaric acid 와 鹽酸을 溶離液으로 使用하여 Mn(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III)을 分離한 研究를 報告하였다. 이들은 모두 陰이온交換樹脂를 利用한 分離法이다. 著者들은 陽이온 交換樹脂인 Dowex 50 × 4 를 利用하여 轉移元素의 分離를 試圖하였다.

本 研究에서는 크로마토그래피의 plate theory 의 基本式⁽³⁾인

을 使用하여 分配比 C 값을 算出하였다.

分配比는 한 plate 의 樹脂部分에 附着되어 있는 試料의 한 成分의 量을 같은 plate 의 樹脂間隙溶液中에 녹아 있는 같은 成分의 物質의 量으로 나눈 값이다. 記號 U^* 는 試料를 注加한 때부터 溶出曲線의 peak 까지 流出한 溶出液의 부피이고, V 는 全樹脂筒의 부피에서 樹脂가 차지하는 部分을 除去한 間隙부피를 表示한다. 本 研究에서 V 는 樹脂筒 全부피의 32%⁽⁴⁾로 算出한 값을 使用하였다.

한 elution 에 있어서 $(n+1)$ 가지 種類의 溶離液을 階段의으로 使用하는 境遇에는 U^* 는 다음⁽⁵⁾과 같이 表示한다.

$$U^* = V + \sum U_n + C_{n+1} \left(V - \sum \frac{U_n}{C_n} \right) \quad (2)$$

여기서 U_n 과 C_n 은 각각 n 번째 注加하는 溶離液의 使用量과 이에 대한 그 物質의 分配比를 表示한다.

* 國立地質調査所

두 물질 1과 2를 elution 할 때 그 分離可能性은 이들 分配比의 比值 C_1/C_2 즉 Separability α 의 크기에 달려 있다. 錯鹽劑를 添加한 溶離液을 使用하여 金屬 1과 2를 陽이온 交換樹脂筒을 통하여 elution 시킬 때 α 는 大略 다음式⁽⁶⁾으로 表示된다.

$$\alpha = C_1/C_2 = \frac{C_0 K_2}{C_0 K_1} \quad (3)$$

여기서 C_0 는 錯鹽劑를 添加하지 않은 같은 溶離液을 使用하는 境遇의 分配比이고, K 는 金屬錯鹽의 Stability constant 이다.

2. 實 驗

樹脂筒, 實驗裝置 및 試藥.

陽이온 交換樹脂. Dowex 50×4(100~200 mesh)의 適當量을 비이커에 取하고 多量의 물을 부어 잘 젓고 5分間 靜置한 뒤에 워 물을 따라 버린다. 이와 같은 操作을 3回 反復하여 微粉末의 樹脂를 除去하고, 밑 바닥에 유리필터가 막혀 있는 直徑 2.0 cm 길이 30 cm 가량의 유리관에 必要한 量의 樹脂를 물과 같이 옮겨서 樹脂筒을 만들었다.

크로마토그래피筒 끝에서 滴下하는 溶出液은 사이폰式 피펫을 利用하여 一定量의 分量으로 나누어 받았다.

一定分量의 溶出液을 滴定分析하는 때는 5 ml 마이크로 뷰렛을 使用하였다.

溶離液의 pH는 Beckman pH meter Model G를 使用하여 測定하였다.

試料 및 모든 試藥은 市販의 一級試藥을 使用하였다.

溶離液의 選定. 窒酸나트륨 溶液에 錯鹽劑로서 Citrate, Oxalate, 및 tartrate를 각각 添加한 것을 溶離液으로 使用하여 各 試料金屬에 대한 C를 求해본 結果 tartrate에 대한 C의 差異가 가장 크고, 分離에 適合하므로 溶離液으로서 0.45 M NaNO₃+0.05 M Na-tartrate 溶液을 採擇하였다. 이 溶離液의 pH는 HNO₃ 또는 NaOH를 가하여 變化시켰다.

Elution. 樹脂筒에 溶離液을 300~500 ml 통하여 充分히 平衡에 이르게 하고 溶離液을 樹脂上面까지 排除한다. 이 때 樹脂筒은 必要한 길이로 만든다. 試料 1.00 ml를 樹脂層上面에 피펫으로 注加하고 이를 流出시켜 樹脂層에 吸收시킨다. 溶出液은 이 때부터 받기 始作한다. 다시 試料는 少量(1ml 程度)의 溶離液으로서 樹脂層에 씻어 내린다. 이것을 3回 反復한다.

溶出液의 流出速度는 0.4 cm/min로 維持하였다. 溶離液의 種類를 바꾸어서 elution을 繼續할 때는 처음 溶離液을 完全히 排除한 뒤에 새로운 溶離液을 注加하도록 하였다.

溶出液 中の 試料金屬의 分析. 사이폰式 피펫으로 4.5 ml씩 正確히 取한 各 分量에 각각 E. D. T. A. 이 나트륨鹽의 標準溶液의 一定量을 過剩으로 넣고 pH 10인 NH₄OH-NH₄Cl 緩衝液을 3 ml씩 가하고 指示藥으로 Eriochrom black T를 1滴 가하여 Zn의 標準溶液으로 逆滴定하여 溶出液 中の 試料金屬의 量을 算出하였다.

3. 結果 및 考察

pH의 分配比 C에 대한 影響. Fig 1은 溶離液의 pH와 logC와의 關係曲線이다. 이 實驗에서는 길이 5~10 cm 程度의 樹脂筒을 使用하였다.

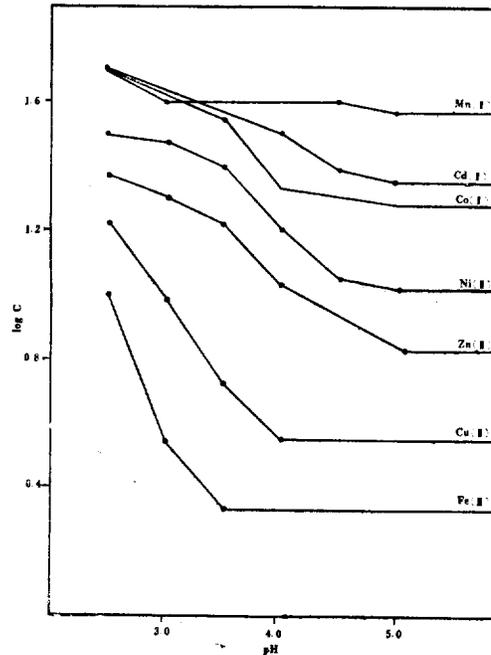


Fig 1. Plots of log C vs. pH of the eluent containing 0.45 M NaNO₃ and Na-tartrate. Resin, Dowex 50×4 (100~200 mesh)

이 關係曲線에서 Fe(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II)의 分離는 pH 3.5에서 容易하고, 다음 Co(II), Cd(II), Mn(II)의 分離에는 pH 4.0 및 4.5의 溶離液을 使用해야 함을 推測할 수 있다.

溶出曲線. Fig 2는 길이 28.0 cm의 樹脂筒을 使用하여 7가지 試料金屬을 分離한 크로마토그램이다. 各 金屬의 溶出曲線의 peak의 位置를 式(1)과 (2)를 利用하여 算出한 計算値와 比較한 것이 Table 1이다. 測定値와 計算値는 比較的 잘 맞았다.

Table 1. Peak positions (U*) on the chromatogram

Substance	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	Cd	Mn
Observed U* (ml)	49	130	481	648	865	990	1300
Calculated U* (ml)	59	143	497	687	861	1000	1190

既知量の 混合試料를 分離 分析한 結果는 Table 2와 같다. 實驗誤差範圍內에서 定量的 分離라고 하겠다.

Table 2. Analysis of an unknown mixture.

Substance	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	Cd	Mn
Taken (mmol)	0.0475	0.0510	0.0480	0.0491	0.0488	0.0497	0.0500
Found (mmol)	0.0453	0.0531	0.0491	0.0468	0.0480	0.0465	0.0509
Recovery (%)	95.4	104.0	102.2	95.3	98.3	93.5	100.2

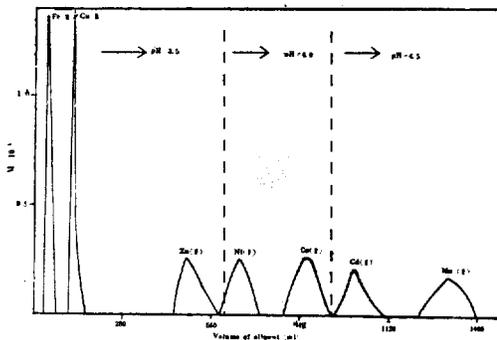


Fig 2. Separation of a seven-metal mixture by the elution through 3.14 cm² × 28.0 cm Dowex 50 × 4 (100~200mesh) resin column with the eluent, 0.45 M NaNO₃ + 0.05 M Na-tartrate solution. Flow rate = 0.4 cm/min.

Relative stability constant. 式(3)을 利用하여 轉移元素의 tartrate 錯鹽의 Stability constant 를 算出한 값은 Table 3와 같다.

Table 3. Relative stability constant (pK).

Metal	Cu	Co	Ni	Cd	Mn
pK	3.10	2.31	2.51	2.18	1.95

이 計算에서 Cannan⁽⁷⁾ 등이 測定한 Zn-tartrate의 K 값 2.68을 基準으로 使用하였다. C 값은 Fig 1의 pH 6에 該當하는 값을 Co 값은 Table 4를 使用하였다.

Table 4. Value of C_s.

Metal	Cu	Zn	Ni	Co	Cd	Mn
C _s	88.6	71.9	81.3	81.5	78.1	78.1

Eluent: 0.45M NaNO₃, pH=5.5~6.0.

이렇게 求한 relative stability constant의 크기順은 Irving⁽⁸⁾ 등이 發表한 轉移元素錯鹽의 安定度의 順과 거의 같았다.

References

- (1) K. A. Kraus and G. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953).
- (2) G. F. Pitstick, T. R. Sweet, and G. P. Morie, *Anal. Chem.*, **35**, 995 (1963).
- (3) J. Beukenkamp, W. Rieman, and S. Lindenbaum, *Anal. Chem.*, **26**, 505 (1954).
- (4) F. Jakob, K. C. Park, J. Ciric and W. Rieman, *Talanta*, **8**, 431 (1961).
- (5) A. G. Breyer and W. Rieman, *Anal. Chim. Acta*, **18**, 204 (1958).
- (6) A. E. Martell and M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs. N. J., 1956, p. 438.
- (7) Cannan and Kibrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2314 (1938).
- (8) Irving and Williams, *Nature*, **162**, 746 (1948).