

양이온 교환 수지에 의한 몰리브덴 (VI)과 텅그스텐 (VI)의 용리에 관하여

금속·연료종합연구소
차 기 원
(1968. 1. 25. 受理)

Cation Exchange Behavior of Molybdenum (VI) and Tungsten (VI)

Kee Won Cha

Research Institute of Mining and Metallurgy

(Received January 25, 1968)

ABSTRACT

The separation and species of MoO_4^{--} and WO_4^{--} at the various PH value have been studied by the method of cation exchange chromatography.

Elution curves of MoO_4^{--} and WO_4^{--} have been made with a 5 cm column of the resin, Dowex \times 50 W \times 12 (100-200 mesh), using solutions of various PH value as eluent.

Complete searation of MoO_4^{--} and WO_4^{--} was obtained in each PH of 10% EtOH.

According to the evaluation of peak position and number of peaks of elution curves, it is likely to exist cationic species of MoO_4^{--} .

(1) 서 론

이온 교환수지에 의하여 MoO_4^{--} 와 WO_4^{--} 를 분리하는 방법은 전이원소 분리에 많이 사용하는 착염체를 사용하지 않고 주로 산의 농도 변화에 따른 분배비의 변화를 이용하여 분리하고 있다. Strelow(1)는 여러가지 H_2SO_4 농도에서 MoO_4^{--} 와 WO_4^{--} 의 분배비를 음이온 교환수지로 구하여 MoO_4^{--} 와 WO_4^{--} 를 분리 정량하였으며 Shishkov(2)는 음이온 교환수지로 배치법을 사용하여 MoO_4^{--} 의 분배비를 조사했는데 0.01-0.1N HCl 에서는 수지에 완전히 흡착되므로 MoO_4^{--} 로 존재하고 0.2-2.0N 에서는 MoO_2^{++} 과 MoO_4^{--} 가 공존하며 그비는 HCl 농도에 따라 다르고 2.0-4.0N 에서는 헤테로 다중산이 생겨 음이온 교환수지에 흡착됨이 커진다고 했다. 이들은 음이온 교환 수지로 배치법을 사용했

나 저자는 양이온 교환수지로 용리액의 pH 변화에 따른 용리 곡선을 그려 MoO_4^{--} 와 WO_4^{--} 를 분리했고 pH 변화에 따른 MoO_4^{--} 와 WO_4^{--} 의 이온종을 이미 발표된 결과와 비교 조사하였다.

II. 실험

A. 시약 및 장치

MoO_4^{--} 와 WO_4^{--} 는 일급나트륨염을 증류수에 1mg/1 ml 또는 2 mg/1 ml 되게 녹여 준비 해 놓고 그의 시약은 분석용 일급 시약을 사용했으며 수지는 Dowex-50 W-x12 (100-200 mesh)를 사용했다. 수지통은 직경 2 cm 높이 30 cm 의 파이렉스 유리관, 밑바닥에 유리 필터가 달린 것을 사용했고 사이폰 피펫은 5 ml 짜리를 사용했다. pH meter 는 Beckman Zerometric pH meter

이고 Spectronic 20 을 사용하여 실험했다.

B. 수지용 준비

수지 적당량을 취하여 250 ml 비이커에 넣고 증류수를 가해서 잘 저어준 다음 위에 뜨는 미세 입자를 따라 버린다. 이와같이 2-3회 반복한 후 수지통에 옮겨 수지의 높이가 5 cm 되도록 만든다.

C. 용리 곡선

수지통에 약 300 ml 용리액을 추가하여 평형을 이루게 한 후 용리액을 수지 상면까지 배제한다. 시료 1 ml 을 조심스럽게 가하고 콕크를 열어 시료를 수지 상면에 흡착시킨다. 이때부터 용리액을 받기 시작한다. 콕크를 닫고 용리액 1-2 ml 을 흘려넣고 다시 콕크를 열어 배제한다. 이와같이 2-3회 더 반복하고 계속하여 1.5 ml/min 의 유출속도를 유지하면서 용리 시킨다. 용리 액은 5 ml 사이폰 피펫으로 받아서 정량했다.

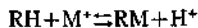
D. 용리액중 W, Mo 의 분석

각 분석의 용리액은 thiocyanate⁽³⁾로 발색시켜 미리 작성한 표준곡선에서 W, Mo 의 양을 산출했다.

III. 결과 및 고찰

A. 용리액의 pH 변화에 따른 몰리브덴(W)과 텅스텐(W)의 용리 곡선

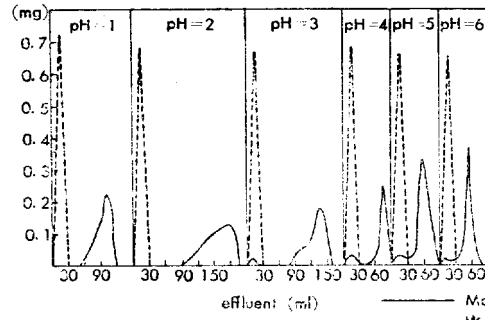
과염소산으로 각각의 pH를 맞춘 용액을 용리액으로 사용해서 용리액의 음이온에 의한 착화물의 영향은 피하고 H⁺ 농도변화에 따른 용리 곡선의 변화를 실험한 결과는 Fig 1 과 같다. 이 용리 곡선을 보면 WO₄⁼는 각 pH에서 동일하게 처음부터 유출되고 있다. 이것은 WO₄⁼은 양이온 교환수지에 친화력이 없는 음이온으로 존재함을 보여주고 반면 MoO₄⁼는 각 pH에 따라 머무른 부위가 다르고 pH 3, 4, 5, 6.에서는 피이크가 두개 생긴 것은 pH변화에 따라 양이온 교환수지에 친화력이 있는 양이온과 친화력이 없는 음이온이 각각 존재함을 보여주며, 두이온 종간의 평형관계가 있음을 알 수 있다. 양이온의 교환반응은 다음과 같이 표시되므로



(RH는 H형의 이온 교환수지)

Fig 1에서 pH 2보다는 1이 더 빨리 유출되고 있음은 교환반응에 잘 일치한다. 그러나 pH 3 이상의 양이온에서는 피이크가 비교적 빨리 유출되지만 양이온 교환수지에 친화력이 없는 음이온 위치보다는 늦게 유출

된다. 이것은 pH 2를 전후해서 양이온 하전수의 변화로 볼 수 있으며 낮은 pH 양이온의 하전수가 높은 pH의 하전수 보다 크다는 결론을 얻을 수 있다.

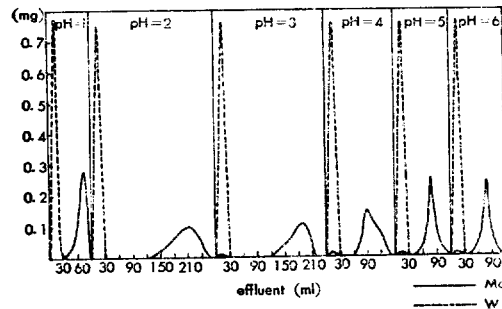


**Fig. I. Elution Curve of MoO₄⁼ and WO₄⁼—
Eluent, PH 1-6, HClO₄ solution
Resin, Dowex 50 W-x12(100-200 mesh)
Column length, 5 cm
Flow rate, 1.5 ml/min**

B. 산의 음이온 영향

용리액을 H₂SO₄ 와 HCl 으로부터 pH를 조절한 용액으로 WO₄⁼ 와 MoO₄⁼ 의 용리곡선을 그려 산의 음이온의 영향을 조사했다.

Fig II 는 과염소산 대신 H₂SO₄ 로 pH를 조절한 용액으로 용리곡선을 그린 것이며 Fig III 은 HCl로 한 것이다.



**Fig. II: Elution Curve of MoO₄⁼ and WO₄⁼—
Eluent PH 1-6 H₂SO₄ solution
Resin Dowex 50 W-X12 (100-200 mesh)
Flow rate 1.5 ml/min
Column length 5 cm**

Fig II 와 III 도 Fig I 과 비슷한 용리 곡선을 하고 있으며 각산에 따라 약간의 몰리브덴 피이크의 위치에 차이가 있는 것을 보아 용리액의 음이온의 영향은 그리 크지 않는 것 같다.

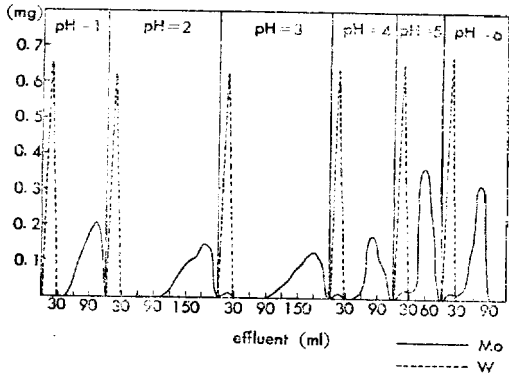


Fig. III. Elution Curve of MoO_4^{2-} and WO_4^{2-}
 Eluent, PH 1-6, HCl solution
 Resin, Dowex 50 W-X12 (100-200 mesh)
 Column length, 5 cm
 Flow rate, 1.5 ml/min

C. WO_4^{2-} 와 MoO_4^{2-} 의 농도의 영향

지금까지는 시료의 양을 1mg/1ml 용액 1ml를 취하여 용리곡선을 그린 것이다.

시료의 양을 2mg/ml 용액 1ml를 취하여 용리 곡선을 그려 농도 변화의 영향을 조사한 결과는 Fig IV와 같다.

시료를 배로 용리시켰을 때는 pH 1.2에서 나타나지 않던 몰리브덴의 음이온의 피이크가 하나 더 생겨 양이온과 평형을 이루며 그외는 피이크의 크기만 커졌을 뿐이다.

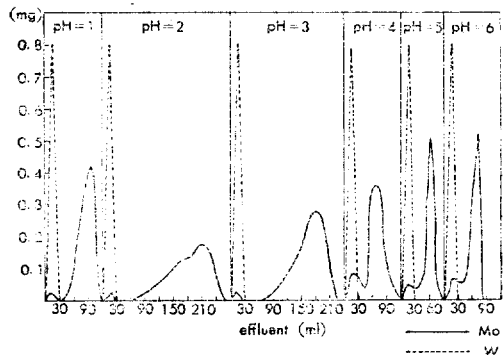


Fig. IV: Elution Curve of Mo(VI) and W(VI)
 Eluent, PH 1-6 HClO₄ Solution
 Resin, Dowex 50 W-X12(100-200mesh)
 Column length, 5 cm Flow rate 1.5 ml/min

D. MoO_4^{2-} 와 WO_4^{2-} 의 분리

몰리브덴의 음이온에 의하여 WO_4^{2-} 위치에서 유출되어 나오는 몰리브덴을 막고 완전 분리를 하기 위하여 H_2SO_4 으로 pH를 맞춘 10% EtoH 용액을 용리액으로 사용하여 용리곡선을 그린 결과인 Fig V를 보면 몰리브덴의 음이온 피이크가 없어지고 양이온 피이크도 알

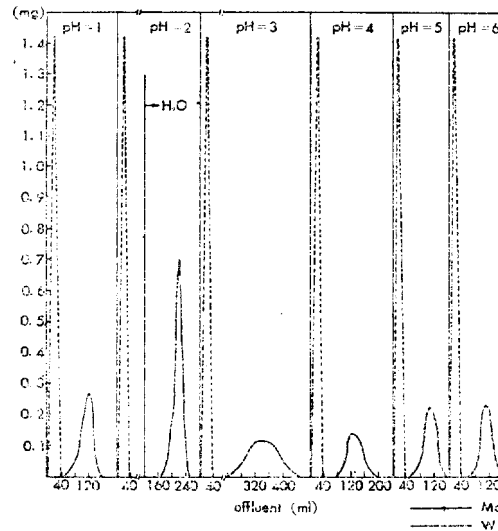


Fig. V: Elution Curve of Mo(VI) and W(VI)
 Eluent, PH1-6, H_2SO_4 Solution of 10% EtoH
 Resin, Dowex 50 W-X 12 (100-200 mesh)
 Flow rate, 1.5 ml/min
 Column length, 5 cm

코올을 섞지 않았을 때보다 훨씬 늦게 유출되어 각 pH에서 완전 분리가 되었다.

pH 2에서는 너무 늦게 유출되므로 용리액을 160ml 이후 부피는 중류수로 씻어 내렸다.

Fig I, II, III. 실험 결과에서 양이온에 해당하는 피이크를 이온 교환 크로마토그래피의 기본식인⁽⁴⁾

$M = CV - V$ 에 넣어 각 pH에서의 분배비를 구한 값은 Table I과 같다.

여기서 M는 피이크를 이루는 점까지의 유출된 용리액의 ml수이고 V는 간접 부피이며 C는 분배비이다. pH와 C를 도식하면 Fig VI과 같다.

D. 결 론

지금까지 실험 결과로 보아 WO_4^{2-} 와 MoO_4^{2-} 의 분리는 pH 2에서 가장 좋고 Mo(VI)의 음이온에 의하여 WO_4^{2-} 의 위치에서 유출되어 나오는 몰리브덴은 EtoH

Table I C Values of Mo(VI)

Acid	PH	1	2	3	4	5	6
HClO ₄		17	34	25	13	10	10
H ₂ SO ₄		13	38	33	17	13	10
HCl		19	34	32	14	10	10

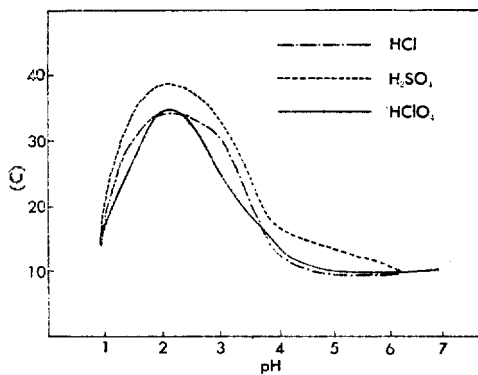
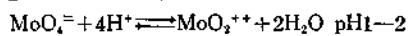


Fig. VI: Plot of C vs. pH

을 용액에 섞어 사용하므로 양이온으로 변화시킬 수 있으며 WO_4^{2-} 는 pH 1-6 사이의 용액에서 음이온으로 존재 하지만 MoO_4^{2-} 는 pH의 변화 또는 농도에 따라 음이온과 양이온의 평형이 달리 성립함을 알 수 있다.

pH 변화에 따른 평형 관계를 표시해 보면



인것 같으며 이것은 Ramava⁽⁵⁾와 Chenveaur⁽⁶⁾의 보고와 일치하나 단위체인지 이합체인지는 알 수 없다.

각 산에 따라 용리곡선이 비슷한 pH에 따라 이온종이 변하며 Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- 의 음이온의 영향은 이런 pH 범위 안에서는 그리 크지 않은 것으로 보인다.

끝으로 본 연구에 힘써 주신 오준석 박사님께 감사드리며 한국 과학 기술연구소의 이상현 씨에게 감사드립니다.

REFERENCES

- (1) F. W. E. Strelow and C. J. C. Bothma, *Anal. Chem.*, **39**, 598 (1967).
- (2) D. Shishkov and L. Shishkov, *C. A.* **63**, 12356 A (1965).
- (3) E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Trace of Metals* P. 644 and 886, Interscience Publisher, Inc. (1959).
- (4) J. Beukenkamp, W. Rieman, and S. Lindenbaum, *Anal. Chem.*, **26**, 505 (1954).
- (5) D. V. Ramava, et al, *J. Sic. Cend. Research* **15 B** 667 (1956).
- (6) A. K. Babko, *C. A.* **52**, 13382C (1958).