

## 혼합용매에서의 양이온교환수지에 의한 전이원소의 분리와 분배계수

車 基 元 · 金 始 中 · 朴 基 采

高麗大學校 理工大學 化學科

(1973. 8. 1 接受)

## Separation and Distribution Coefficients of Some Transition Metal Ions in Some Mixed Solvents

Kee Won Cha\*, Si-Joong Kim and Kee Chae Park

Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

요 약 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤 및 디메틸설폭사이드와 물과의 혼합용매에서 니켈(II), 구리(II), 카드뮴(II), 아연(II) 및 수은(II)의 분배계수( $C$ )를 Rexyn 101(나트륨형) 이온교환수지와 0.2 M 염화나트륨용액을 써서 측정하였다. 금속이온의  $\log C$  값은 혼합용매의 유전상수의 역수에 따라 직선적으로 감소하였다. 그리고 금속이온의 분배계수는 같은 유전상수를 가진 비양성자성 유기분자와의 혼합용매에서는 유기분자의 염기도가 증가할수록, 그리고 양성자성 유기분자와의 혼합용매에서는 유기분자의 크기가 작을수록 감소하였다. 측정된 분배계수값으로부터 착화제의 첨가없이 염화나트륨이 0.2 M인 40% 메탄올 용액과 70% 에탄올 용액을 단계적으로 사용하여 금속 이온들을 정량적으로 분리할 수 있음을 알았다.

**Abstract.** Distribution coefficients ( $C$ ) of some transition metal ions such as Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), and Hg(II) have been determined in methanol-, ethanol-, isopropanol-, acetone-, and dimethylsulfoxide-water mixtures by using Rexyn 101 (Na-form) resin and 0.2 M sodium chloride solution. The  $\log C$  values of the metallic ions decrease almost straightly with the increase in reciprocal values of the dielectric constants of the mixed solvents. In the solvents having the same dielectric constants, the distribution coefficients of the metallic ions decrease with the increase in the basicity of the aprotic organic molecule and with the decrease in the molecular size of the protic organic molecule. The separation of the metallic ions has been accomplished with the eluting agent suggested by the  $C$  values.

### 1. 서 론

전이원소를 이온교환수지로 분리하는 데는 주로 용리용액으로 착화제를 사용하고 그들의 농

도 및 pH를 조절하여 분리하는 것이 보통이다. 그러나 이때에는 용출액을 E. D. T. A.로 정량할 때 착화제가 흔히 방해물을 한다. 그러므로 용리액으로 혼합용매에 전해질을 녹인 용액을 사용하여 금속이온을 분리하는 방법이 채택되는 경우가 있다.

\*Department of Chemistry, Inha University, Incheon, Korea

예를 들면 Fritz<sup>2</sup>와 Strelow<sup>3</sup>는 50여개의 양이온의 염산-아세트혼합용액에 대한 분배계수를 벡치법으로 조사하여 각 금속을 분리하였다.

Pietrzyk<sup>4</sup>는 여러가지 혼합용매에 티오시안산 암모늄을 녹인 용액에서 여러 금속의 분배계수를 양이온교환수지로 구하였다. 이때 아세트이나 에탄올의 양이 증가하면 각 금속의 분배계수가 감소하는 경향을 나타내는데 이것은 유기용매의 양이 많아지면 금속이온의 착물이 많이 생겨 감소한다고 설명하였다.

또 Lee<sup>5</sup>는 양이온교환수지로 카드뮴, 마그네슘, 아연, 구리, 니켈의 분배계수를 염화칼륨-에탄올-물 및 염화칼륨-메탄올-물의 혼합용매에서 벡치법으로 조사했는데, 이때에도 유기용매의 양이 많아질수록 클로로착물이 많이 생겨 분배비가 감소한다고 설명하였다.

본 연구에서는 전이원소 중에 이온반지름이 비슷하고 같은 주기에서 인접해있는 원소인 니켈, 구리, 아연과 아연쪽에 있는 카드뮴과 수은을 택하여 물-비양성자성 용매 및 물-양성자성 용매의 혼합매에서 이들 전이원소의 분배계수를 이온교환크로마토그래피의 기본식<sup>6</sup>으로부터 계산하고, 이 분배계수와 혼합용매의 유전상수와와의 관계, 그리고 같은 유전상수를 가진 용매에서 분배계수의 차가 용매의 어떤 성질에 의하여 생기는가를 고찰하고, 그 결과로부터 이들 금속을 분리하는데 가장 적당한 조건을 모색하였다.

## 2. 실험

**2.1. 시약 및 장치** 용매로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세트, 디메틸설폭사이드, 디옥산의 일급 시약을 물과 여러가지의 무게퍼센트로 만들어 썼다.

여러가지 용매의 각 무게퍼센트에 해당되는 유전상수(D)는 표 1에서 찾았고 여기에 없는 값은 순수한 용매의 유전상수와 순수한 물의 유전상수의 값으로부터 얻었다.

금속이온용액은 일급 질산염으로 0.1 M 용액을 만들었고 그밖의 시약은 분석용일급시약을 사용했으며 물은 탈염수를 사용하였다.

수지는 Rexyn 101(100~200 mesh) 나트륨형을 사용하였다. 수지통은 Rexyn 101의 적당량을 큰 바이커에 취하여 다량의 물을 부어 잘 저어 준다음 3~4분간 정치한후 윗 물을 따라 버린다. 이와 같은 조작을 2~3회 더 반복하여 미분말의 수지를 제거하고 밑바닥에 유리필터가 달려있는 지름 2.0 cm의 유리관에 필요한 양의 수지를 물과 함께 옮겨 수지통을 만들었다. 수지통에 용리액을 충분히 통하여 평형을 이루게 하고 수지통의 길이를 5 cm로 조절한 후 용리액을 흘려낸다. 이때 액면이 표면이하로 내려가지 않게 조심한다. 수지통 끝에 유속을 조절하는 콕크가 연결되어 있다.

**2.2. 용리 콕션.** 시료를 수지통에 조심스럽게 가하고 콕크를 열어 시료를 수지 상면에 흡착시킨다. 이때부터 용출액을 받기 시작한다.

콕크를 닫고 용리액을 시료액과 같은 부피 만큼 흘려 넣고 다시 콕크를 열어 배제한다. 이와같이 2~3회 더 반복한 후 용리액을 계속하여 일정한 유출속도로 흘리면서 용리시켰다. 용출액은 사이폰식 피펫으로 분취하고 분석 정량하여 용리 곡선을 작성하였다.

**2.3. 전이금속 이온 정량.** 구리, 니켈은 시료용액에 1.0 M 염화암모늄 5 ml를 가한 다음 암모니아수로 pH를 8~9로 맞추고 Murexide 용액 2~3 방울을 지시약으로 하여 0.01 M E. D. T. A.로 정량하였고 아연과 카드뮴이온은 pH 10인 암모니아-암모늄염 완충용액 10 ml를 가하고 E. B. T. 용액 2~3 방울을 지시약으로 가하여 0.01 M E. D. T. A.로 정량했으며 수은(II)이온은 시료용액에 0.1 M Mg-E. D. T. A. 5 ml를 넣은 후 pH 10인 암모니아-암모늄염 완충용액을 10 ml 넣은다음 E. B. T. 용액 2~3 방울을 가하여 0.01 M E. D. T. A.로 역적정하여 정량하였다.

## 3. 결과 및 고찰

**3.1. 혼합용매의 유전상수와 금속이온의 분배계수.** 0.1 M 금속이온 용액 1 ml를 각각 취하여 수지면에 흡착시키고 유기용매와 물과의 여러 무게퍼센트의 혼합용매에 염화나트륨을 0.2 M

녹인 용액을 용리액으로 사용하여 용리곡선을 혼합용매의 유전상수의 역수와 각 금속의 분배  
 작성하고  $U^* = CV + V^0$  식에서 분배계수(C)를 계 제수와의 관계를 Fig. 1에 나타냈다.  
 산한 결과 Table 1을 얻었으며 용리액으로 쓰인 이 결과를 보면 순수한 0.2 M 염화나트륨의

Table 1. Distribution Coefficients of Hg(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), and Ni(II) in some mixed solvents.  
 (Effluent; 0.2 M sodium chloride solution.)

Solvent	Metal		Hg(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)
		wt%					
Ethanol		0	2.63	66.2	138	147	156
		30	2.63	26.0	144	135	157
		50	2.63	8.00	44.4	55.3	65.0
		60	2.63	6.27	15.3	35.3	55.4
		70	2.63	4.40	6.27	17.1	53.5
Methanol		30	2.63	31.7	50.4	117	127
		40	0.80	13.5	44.4	99.0	108
		60	0.80	6.30	17.1	35.3	44.4
		70	0.80	2.63	4.40	17.1	11.7
		90	0.80	2.63	4.40	8.00	6.30
Acetone		30	2.63	22.6	153	155	177
		50	0.80	4.50	35.3	73.5	79
		60	0.80	2.63	19.0	59.0	71.7
		70	0.80	2.63	17.2	35.4	53.7
Isopropanol		30	0.80	20.8	117	124	117
		50	0.80	4.40	14.3	59.0	71.7
		60	0.80	4.40	11.7	37.1	53.5
		70	0.80	4.40	6.30	22.6	28.0
Dimethyl- sulfoxide		30	0.80	19.0	106	137	126
		50	0.80	4.40	9.90	31.7	61
		70	0.80	2.63	2.63	8.10	14
		90	0.80	2.60	0.80	2.60	8.00
Dioxane		30	0.80	4.40	15.3	53.5	99.0
		60	0.80	2.63	4.45	18.0	53.5
		70	0.80	2.63	2.63	6.27	35.3
		90	0.80	2.63	2.63	6.27	11.7

Table 2. Distribution coefficients of Ni(II) and Zn(II) in ethanol-water mixture  
 (Effluent: 0.2 M sodium nitrate and sodium perchlorate)

Salt	Metal	Solvent wt %			
		0	30	50	70
0.2 M NaNO <sub>3</sub>	Zn	36.9	21.4	5.00	2.00
	Ni	200	116	80.0	61.1
0.2 M NaCl	Zn	92.8	21.9	5.00	1.50
	Ni	283	116	26.9	2.00

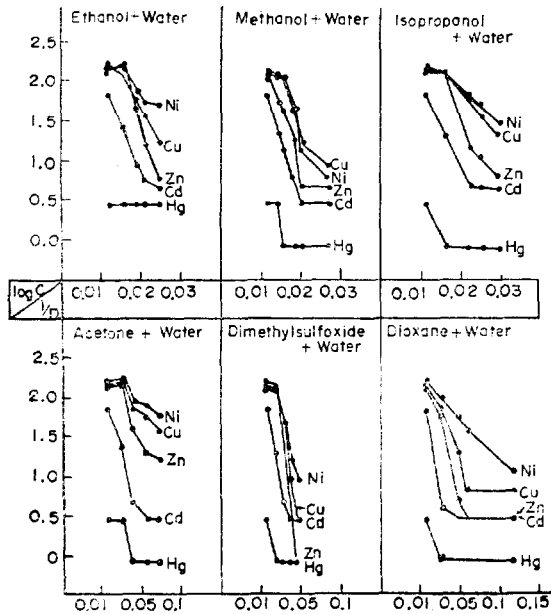


Fig. 1. Plot of  $\log C$  vs.  $1/D$  in the some mixed solvents

용액에서 각 금속의  $C$  값이 가장 크고 유기용매의 양이 많아 질수록  $C$  값은 거의 직선적으로 감소했으며 각 금속의 분리도( $C_1/C_2$ )는 이에 따라 대체로 커졌다. 즉 0.2M 염화나트륨의 용액에서는 이온반지름의 차가 거의 비슷한 니켈(II), 구리(II), 아연(II)의 분리도는 매우 작으나 유기용매가 많아짐에 따라 분리도가 커졌다. 같은 족에 있는 아연(II), 카드뮴(II), 수은(II) 이온들의 분리도는 각 용액에서 다같이 좋은 결과를 보이고 있다.

유기용매의 양이 증가하면  $C$  값이 작아지는데, 그 원인이 유기용매의 양이 많아질수록 금속이온과 음이온과의 착물형성이 잘 이루어지기 때문인가를 조사하기 위하여 에탄올-물 혼합용매에 염화나트륨 대신 0.2M 질산나트륨용액 및 0.2M 과염소산나트륨용액을 용액으로 사용하여  $C$  값을 얻은 결과는 Table 2와 같다.

Table 2를 보면 질산나트륨 및 과염소산나트륨에서 유기용매가 많아질수록  $C$  값은 감소한다. 특히 금속이온과 착물을 거의 이루지 않는 과염소산이온에서도 같은 결과가 얻어진 것을 참작하면,  $C$  값의 감소는 주로 유기용매의 양이 많아질수록 음이온과 금속이온과의 착물형성이

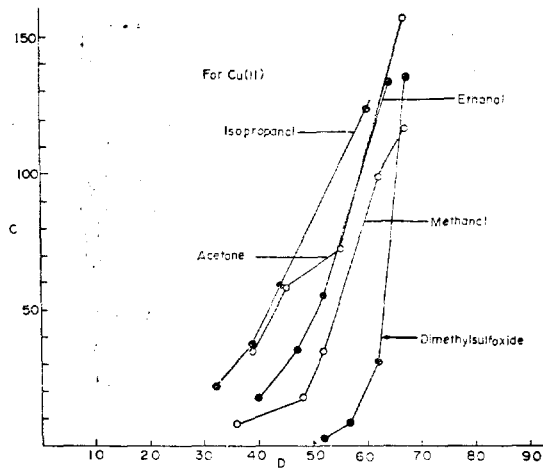


Fig. 2. Plot of  $C$  values of Cd(II) and Cu(II) vs. dielectric constants( $D$ ) in the some mixed solvents.

잘 이루어지는 결과라기 보다는 유기용매의 양이 많아지면 유전상수가 감소함으로 금속이온과 음이온과의 이온쌍이 잘 이루어져 흡착력이 감소되고 따라서  $C$  값이 작아진 것으로 생각된다. 한편 금속의 원자량이 증가할수록  $C$  값이 작아진 것은 원자량이 큰 이온일수록 음이온과 안정한 이온쌍을 만들어 쉽게 용출되기 때문이라고 생각된다.

**3.2. 유전상수와  $C$  값과의 관계.** 여러가지 혼합용매의 유전상수와 각 금속의  $C$  값이 어떤 관계에 있는가를 조사하기 위하여 여러가지 용매의 유전상수와 각 금속의  $C$  값을 도시한 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서는 카드뮴(II)이온과 구리(II)이온에 대해서만 도시했지만 다른 금속에도 도시해 보았을때 비슷한 결과를 얻었다.

이 결과를 보면 같은 유전상수를 가진 혼합용매에서 각 금속의  $C$  값은 대체로 비양성자성용매에서는 유기용매의 염기성이 큰 디메틸설폭사이드>아세톤 순으로 작아지는 경향을 보이고 있고, 양성자성 용매인 알콜에서는 용매의 분자 크기가 작은 용매인 메탄올<에탄올<이소프로판올 순으로 작아지는 경향을 보이고 있다. 용매의 염기성이 크면 클수록 그리고 용매의 분자

의 크기가 작을수록 금속이온의 용매화는 잘 이루어져 흡착력이 감소된 것으로 해석된다.

**3.3. 니켈(II), 구리(II), 아연(II), 카드뮴(II) 및 수은(II)의 분리.** 이상과 같은 결과에서 금속이온의 분리도가 가장 적당한 경우는 40% 메탄올과 70% 에탄올에서 0.2 M 염화나트륨용액을 용리액으로 택할 경우이다. 따라서 각 금속이온의 농도가 0.1 M적인 혼합시료용액 1 ml를 취하여 수지상면에 흡착시킨 후 이 용리액을 단계적으로 사용하여 각 금속을 분리시킨 결과는 Fig. 3과 같은데, 이것은 이들 금속이온이 착화제를 사용하지 않고도 정량적으로 분리됨을 알 수 있다. 이때 회수율은 98%이었다.

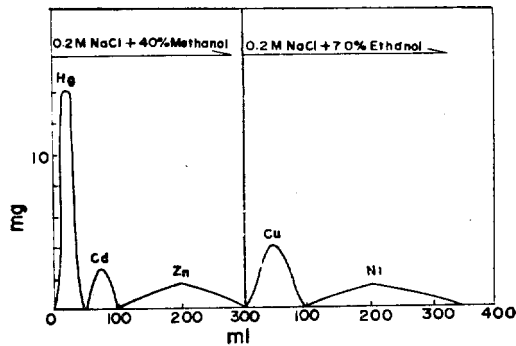


Fig. 3. Separation curves of mercury(II), cadmium(II), zinc(II), copper(II), and nickel(II). Resin; Rexyn 101 (100—200 mesh) Na-form. Effluent; 0.2 M NaCl (40% ethanol) and 0.2 M NaCl (70% methanol) Flow rate; 1.5 ml/min. Column; 5 cm × 3.14 cm.

#### 4. 결 론

1. 혼합용매에서 금속이온의 C 값은 용리액의 유전상수가 작아질수록 작아진다.
2. 같은 유전상수를 가진 혼합용매에서는 비양성자성용매의 염기성이 클수록 또 양성자성용매의 분자크기가 작을수록 C 값이 작아진다.
3. 수은(II), 카드뮴(II), 아연(II), 구리(II) 및 니켈(II)의 정량적 분리는 40% 메탄올 용리액과 70% 에탄올에 0.2 M 염화나트륨을 녹인 용리액을 단계적으로 사용하여 착화제의 첨가없이 정량적으로 분리할 수 있다.

#### 인 용 문 헌

1. 김동업 · 차기원 · 박기채, 대한화학회지, 8, 62 (1964).
2. J. S. Fritz & T. A. Retting, *Anal. Chem.*, 34, 1562(1962).
3. F. W. E. Strelow, A. H. Victor, C. R. van Zyl, and Cynthia Eloff, *Anal. Chem.*, 43, 871(1971).
4. D. J. Pietrzyk & D. L. Kiser, *Anal. Chem.*, 37, 233(1965).
5. K. S. Lee, D. W. Lee and S. W. Kang, *Anal. Chem.*, 43, 876(1971).
6. J. Benken Kamp, W. Riemana and S. Lindenbaum, *Anal. Chem.*, 26, 505(1954)
7. Herbert S. Harned, "Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", 3rd Ed. P. 161, Reinhold Publishing Corp., 1958.