

金屬-Trien 混合錯物の 陽이온 交換樹脂相에서의 分離

朴永奎·李哲熙·李武康*

嶺南大學校 工科大学 工業化學科

*嶺南專門大學 化工科

(1979. 8. 23 接受)

The Cation Exchange Separation of Metal-Trien Mixed Complexes

Yung-Kyu, Park, Chul-Heui Lee and Mu-Kang Lee*

Department of Industrial Chemistry, Yeung Nam University, Kyongsan 632, Korea

**Department of Engineering Chemistry, Yeung Nam Junior College, Taegu 630, Korea*

(Received Aug. 23, 1979)

要約. 金屬 Cd(II), Cu(II) 및 Pb(II)의 Trien-OH 系에서 ion 強度 0.1, 25°C±1 일 때 混合錯物에 對한 安定度定數를 플라그래프에 의해 求하였으며, 이들 混合錯物の pH 變化에 따른 分布狀態를 컴퓨터로 計算하여 검토하였다. 또한 Cu(II)와 Cd(II)를 分離하기 위해 陽 ion 交換樹脂相에서의 條件分配係數의 理論式을 安定度定數를 利用하여 유도하였으며, pH 變化에 따른 Cu(II)와 Cd(II)의 分離最適條件은 pH 9.0 이상임을 알았다. EDTA 를 가리움제로 하여 Cd(II)-Cu(II)-Trien-EDTA 系에서 實驗條件을 pH 11.0 로 하고 Cu(II)를 Cd(II)로 부터 分離한 結果는 만족할만 하였으며 理論值와 잘 일치하였다.

ABSTRACT. The formation constants of the mixed-ligand complexes in the Cd(II), Cu(II) and Pb(II)-Trien-OH system were studied by polarograph. The formation constant ($\log \beta_{ij}$) was determined at 25°C in the ionic strength of 0.1. It was also confirmed that the mixed ligand complexes in this system were formed above pH 10.2, 10.5 and 9.0 for Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by the calculation of the distribution for complexes at the various pH. Masking of Cd(II) by conversion to anionic EDTA-complexes has been used to separate Cu(II) from Cd(II) through passage of a combined Trien-EDTA solution on an cationic resin column. The optimal condition for the separation of Cu(II) from Cd(II) is confirmed at the pH range above 9.0, not only by considering the theoretical equation of the conditional-exchange-constant of metal on the cation exchange resin, but also by calculating the distribution of the mixed ligand complexes in the resin at the various pH with computer. By analyzing the synthetic sample of Cu(II) and Cd(II) with a EDTA masking at pH 9.5, it is found that the results of the experiment are satisfied with the theoretical value.

1. 緒 論

水溶液에서 金屬과 Triethylenetetramine(以下 Trien) 사이에 形成되는 陽 ion 錯物에 關係서는 電位差滴定法, 分光光度法 등으로 研究되어 그 組成比가 1:1 인 錯物이 生成되고 이 때의 安定

度定數를 求한 報文은 많이 있으나^{1~4} 높은 pH 領域에서 Trien 과 OH⁻이 混合配位子로 關與하여 生成되는 錯物의 安定度定數를 決定한 바는 없다. 또한 ion 交換樹脂를 使用하여 金屬을 選擇적으로 分離하는데에 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)^{5~6}, DCTA (1,2-diaminocyclohexane tetraacetic acid)⁶, DTPA (diethylenetriaminepentaacetic acid)¹¹ 등과 같은 配位子들이 使用되며, 이들은 水溶液에서 金屬과 陰 ion 錯物을 形成한다. 여기서 形成된 陰 ion 錯物들의 安定度定數가 크면 金屬을 酸性에서 陽 ion 交換樹脂를 使用하여 分離할 수 있으나 分離할 수 있는 pH 範圍가 比較的 좁다^{12,13}. 더우기 金屬들이 配位자와 結合하여 安定度定數가 비슷한 錯物을 만드는 경우에는 酸性에서 錯物들의 條件安定度定數(conditional stability constant)가 작아지는 同時に 그 差異가 적어지므로 陽 ion 交換樹脂相에서 條件分配係數(conditional exchange coefficient)를 작게하여 金屬들을 分離하기 어렵다¹³. 이런 경우에 A. Ringhom 은 金屬들과 結合하여 陽 ion 錯物과 陰 ion 錯物을 이루는 適當한 混合配位자의 選擇으로, 즉 金屬 ion과 EDTA 와 Tetren (tetraethylenepentamine)과 結合하여 陰 ion 錯物, 陽 ion 錯物을 이루는 性質을 利用하여 碱性에서 Cu(II)와 Pb(II)를 分離할 수 있는 理論式을 發表한 바 있으며¹¹, 또한 著者들이 Ni(II)와 Cu(II)를 混合配位子 EDTA, Tetren 으로 陽 ion 交換樹脂相에서 分離할 때 條件分配係數를 減少시키는 理論式을 誘導한 바 있다¹⁴. 이 理論式에 따르면 陽 ion 交換樹脂相에서 알카리성의 넓은 pH 範圍에서 金屬들을 選擇적으로 分離할 수 있다^{14~16}.

本 研究에서는 Cd(II), Cu(II), 및 Pb(II)와 Trien 間的 錯物의 安定度定數와 OH⁻와 Trien 이 混合配位子로 關與하여 生成되는 混合錯物의 安定度定數를 폴라로그래프로 求하고, 또 여기서 求한 安定度定數를 利用하여 各 pH 에 따라 生成되는 錯物의 分布狀態를 컴퓨터로 計算하여 조사하였다. 그리고 Cu(II)와 Cd(II)間的 Trien 錯物의 安定度定數가 크고 또한 그 差異가 대단히 크다는 事實을 利用하여 EDTA 와 Trien 을 混

合配位子로 選定하여 Cu(II)와 Cd(II)를 陽 ion 交換樹脂相에서 Cu(II)를 分離할 때 Cu(II)의 條件分配係數의 減少度를 理論式으로 計算하였고, 또한 Cu(II)-Cd(II)-Trien-EDTA 系에서 各 pH 에 따라 形成되는 各種錯物들의 分布狀態를 컴퓨터^{17~20}로 計算하여 두 金屬의 分離가능한 最適條件과 Cd(II)를 가리울(masking) 수 있는 pH 範圍를 決定하여 實驗結果와 比較 檢討하였다.

2. 試 藥

試藥 및 裝置

實驗에 使用한 金屬標準溶液은 特級試藥으로 調製하여 EDTA 滴定法으로 標定하였으며, Trien 은 E. Merck 製 特級을 使用하였다. 폴라로그래프 은 Yanagimoto 製 AC, DC-Model 102 로 測定하였으며 半波電位の 測定은 Yokogawa Potentiometer 2722 를 使用하여 波의 처음과 끝의 電壓을 0.0001mV 까지 正確히 測定하였다. 電解 cell 은 鹽化나트륨을 使用한 甘汞電極을 對極으로한 H-cell 을 $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 로 恒溫시키고 N₂ gas 를 10 分間 通하였다. 支持電解質은 NaClO₄ 를 使用

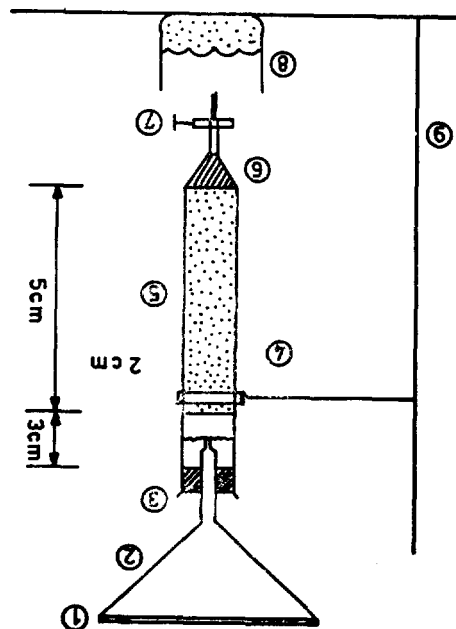


Fig. 1. Apparatus for the separation of metals. ① glass plate ② funnel ③ stopper ④ resin column ⑤ ion exchange resin. Dowex 50-X₄ (50~100mesh) ⑥ glass wool ⑦ pinch cock ⑧ beaker ⑨ stand.

하여 ion 強度 μ 를 0.1 로 維持하였다. Ion 交換樹脂는 Dowex 50-X4(50~100 mesh) 를 HCl 로 처리하여 H⁺ 型的 陽 ion 交換樹脂로 만들었다. ion 交換樹脂 칼럼은 Fig. 1 에 나타낸 바와 같이 반지름 2cm, 길이 8cm 의 유리관 바닥에 glass wool 을 채우고 cock 를 달아 流速을 조절하도록 하였다. 吸光度와 pH 는 Hitachi 508 型 原子吸光度計와 Horiba-5A 型 pH meter 를 使用하여 測定하였다.

實驗方法

陽 ion 交換樹脂 5g 을 칼럼에 채우고 上部에 갈매기를 장치한 후 완충용액의 水面을樹脂層上段에서 약 1cm 높이로 維持시키면서 流速은 10~15 ml/min 으로 조절하였다. 溶液 100ml 를 流出시켜 流出된 溶液의 pH 와 注入한 완충용액의 pH 가 0.1 이상 差異가 나지 않도록 하였다. 여기에 1×10⁻⁴M 의 金屬溶液 20ml, 0.01 M EDTA 30ml 와 0.02 M Trien 溶液 15ml 를 混合하고, 완충용액으로 pH 를 조절한 후에 全體

容積이 100ml 가 되게하여 流速을 7~8 ml/min 으로 통과시켜, 먼저 통과시킨 용액과 混合하여 原子吸光度法으로 Cu(II)는 波長 3248 Å, Cd(II)는 2288 Å 에서 定量하였다.

Table 1. Reversibility of the electrode reactions.

Metal	Trien (M/l)	pH	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	$\Delta E / \Delta \log(i/i_d - i)$
Cd(II)	1×10 ⁻²	11	-0.90873	28.9
		5	-0.64352	30.8
	5×10 ⁻³	11	-0.89419	29.1
Pb(II)	1×10 ⁻³	10	-0.62724	30.7
	1×10 ⁻²	5	-0.42452	32.7
		11.8	-0.66963	31.1
Cu(II)	1×10 ⁻²	10	-0.56094	33.4
		7	-0.43492	28.9
	5×10 ⁻³	11	-0.55970	33.8

$\mu = 0.1$, temp = 25 ± 0.1°C, $H = 72.4\text{cm}$, $t = 4\text{sec}$, $m = 0.792\text{mg/sec}$

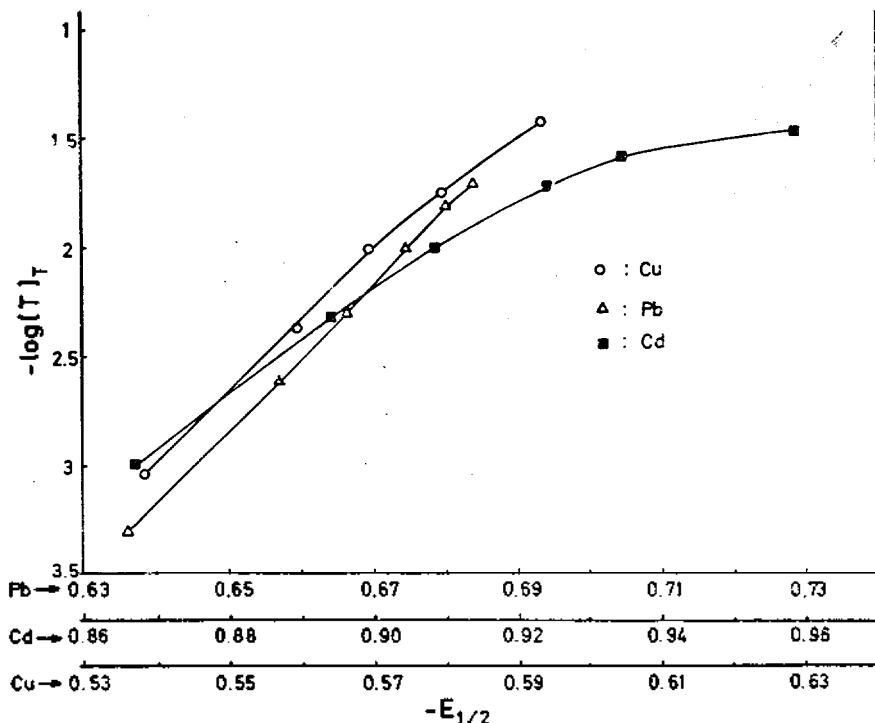


Fig. 2. Plot of antilogarithm of the total concentration vs. half-wave potential at pH 11.

3. 結果 및 考察

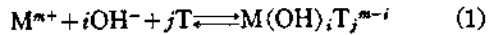
電極反應의 可逆性. Ion 強度 μ 를 0.1로 조절하여 各金屬들의 濃度를 一定하게 維持하고, Trien 濃度 및 pH를 變化 시키면서 폴라로그래프를 測定하여 $E_{d,e} \sim \log(i/i_d - i)$ 關係를 조사한 結果는 直線이 되었으며 Table 1과 같이 直線의 기울기 $\Delta E / \Delta \log(i/i_d - i)$ 값이 2 電子還元反應의 理論值 29.5에 거의 일치하므로 電極反應이 可逆性임을 알았다.

Trien 濃度의 영향. 各金屬의 濃度를 Cd(II)는 $1.79 \times 10^{-4} M/l$, Pb(II)는 $3.35 \times 10^{-4} M/l$, Cu(II)는 $1.42 \times 10^{-4} M/l$ 로 일정하게 하고 pH를 11로, ion 強度 μ 를 0.1로 조절한 후 Trien의 全濃度 $[T]_T$ 를 變化시키면서 半波電位 $E_{1/2}$ 의 變化를 測定하여 $E_{1/2} \sim -\log[T]_T$ 關係를 Fig. 2에 나타내었다. Trien 濃度가 增加함에 따라 各金屬의 半波電位가 陰으로 增加하는 것은 金屬들이 successive equilibrium을 이루어 高次의 錯物이 生成된다는 것을 예측할 수 있으며, Fig. 2를 이용하여 25°C에서 $dE_{1/2}/d\log[T]_T = 0.0295 \times j$ 에서 Trien 濃度가 $1 \times 10^{-3} M/l$ 일때 Cd-Trien系에서 $j=2$, Pb-Trien系에서 $j=1$, Cu-Trien系에서 $j=1$ 의 平均配位數를 얻었다.

pH의 영향. 各金屬의 濃度와 ion 強度는 위와

같은 條件으로 하고 Trien 濃度를 $1 \times 10^{-2} M/l$ 로 一定하게 維持시킨후에 pH를 變化 시키면서 半波電位 $E_{1/2}$ 를 測定하여 $E_{1/2} \sim pH$ 關係를 조사한 것을 Fig. 3에 나타내었다. pH가 增加함에 따라 半波電位 $E_{1/2}$ 가 陰으로 增加하며, 특히 pH 12부근에서 半波電位가 급격히 增加하는 것은 金屬과 Trien 結合외에 hydroxide ion의 配位 현상을 예측할 수 있다. 이로써 높은 pH 領域에서는 Trien, hydroxide ion이 함께 配位子로 關與하는 混合錯物이 生成됨을 알 수 있다.

錯物의 組成 및 安定度定數. 金屬과 Trien 間의 錯物生成反應은 다음 式으로 표시된다.



半波電位 $E_{1/2}$ 과 安定度定數 β_{ij} 間의 關係를 나타내는 Deford-Hume²¹式과 Schaap McMaster²²式에 의하여 Fig. 2와 Fig. 3을 이용하여 pH 10~13 範圍의 混合錯物의 安定度定數를 求한 結果 文獻值와의 比較한 값은 Table 2와 같다.

pH에 따른 錯物의 分布狀態. 各金屬과 Trien의 濃度는 위와 같은 條件으로 하고 pH에 따라 溶液中에서 形成되는 各種錯物의 濃度를 앞에서 求한 安定度定數를 使用하여 컴퓨터에 의한 Newton-Raphson^{17~20}方法으로 計算하였다. pH

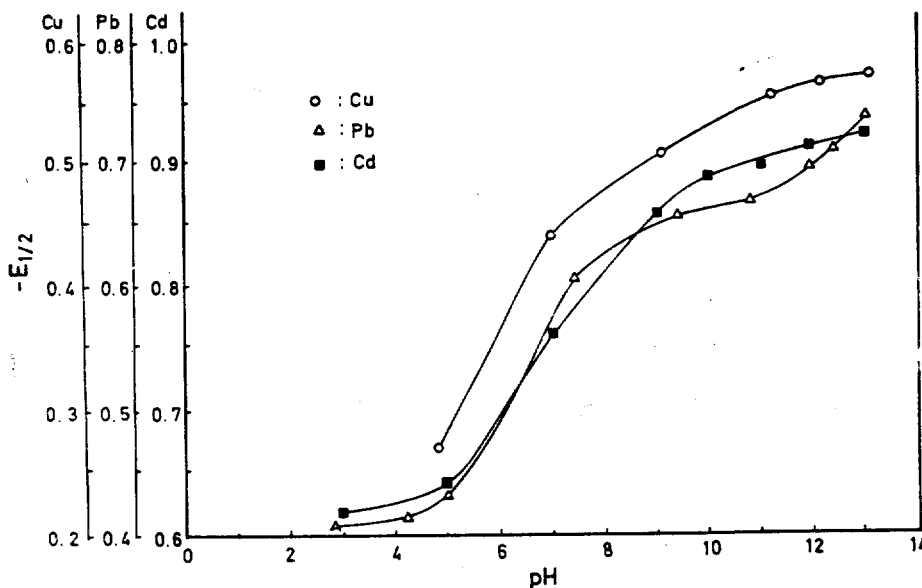


Fig. 3. Plot of half-wave potential vs. pH.

Table 2. Stability constants ($\log \beta_{ij}$) of metal complexes in pH 10~13 at 25°C.

Metals	MT	MT ₂	M(OH)T	M(OH)T ₂	M(OH) ₂ T
Cd(II)	12.22(10.75)	14.63(13.9)	13.58	15.45	15.57
Pb(II)	9.98(10.4)		12.51		14.49
Cu(II)	20.16(20.4)		21.78		22.56

() Reference value.

8에서 Cd(II)에 대한 各種 錯物の 濃度を 計算한 結果는 Table. 3과 같다. 各種 錯物の 濃度分布를 보면 H₂T, CdT가 거의 99%로 存在함을 알 수 있다. 같은 方法으로 各 pH에 다른 各種 錯物の 濃度を 求하여 이들 중 金屬과 結合된 混合錯物 單의 濃度を 고려하여 金屬全濃度에 對한 비율을 求하여 그 分布狀態를 Fig. 4~6에 나타내었다. Fig. 6에서 보면 pH 5까지는 Cd(II)가 遊離金屬으로 存在하다가 pH가 점차 增加함에 따라 遊離金屬은 減少하고 同時에 CdT가 生成되고, pH 8부근에서는 CdT로 거의 存在한다. pH 9부터는 CdT가 減少하는 同時에 CdT₂가 生成되고 pH 12.5부근에서는 CdT, CdT₂, Cd(OH)T, Cd(OH)T₂, Cd(OH)₂T 등의 여러가지 混合錯物이 存在함을 알 수 있는데 이것은 Fig. 3에서 높은 pH範圍에서는 半波電位 E_{1/2}가 급격히 增加하는 것은 이들 錯物種들로 인한 것임을

Table 3. Concentration of species in Cd-Trien system at pH 8.

Species	Concentration (M/l)
HT	3.89×10^{-5}
H ₂ T	7.41×10^{-4}
H ₃ T	4.16×10^{-5}
H ₄ T	1.05×10^{-9}
MT	1.78×10^{-4}
MT ₂	1.67×10^{-8}
M(OH)	5.09×10^{-12}
M(OH) ₂	5.09×10^{-19}
M(OH)T	3.77×10^{-9}
M(OH)T ₂	1.09×10^{-13}
M(OH) ₂ T	3.69×10^{-13}
T	3.89×10^{-7}

Free metal concentration = 2.55×10^{-10} M/l. Initial con.: Cd(II) = 1.79×10^{-4} M/l, Trien = 1.00×10^{-3} M/l.

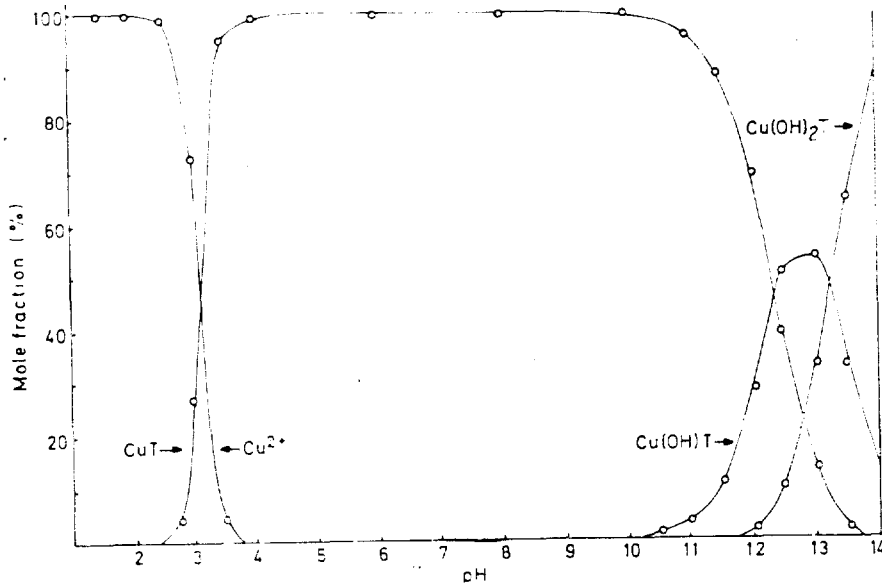


Fig. 4. Distribution of complexes for Cu(II)-Trien system as a function of pH.

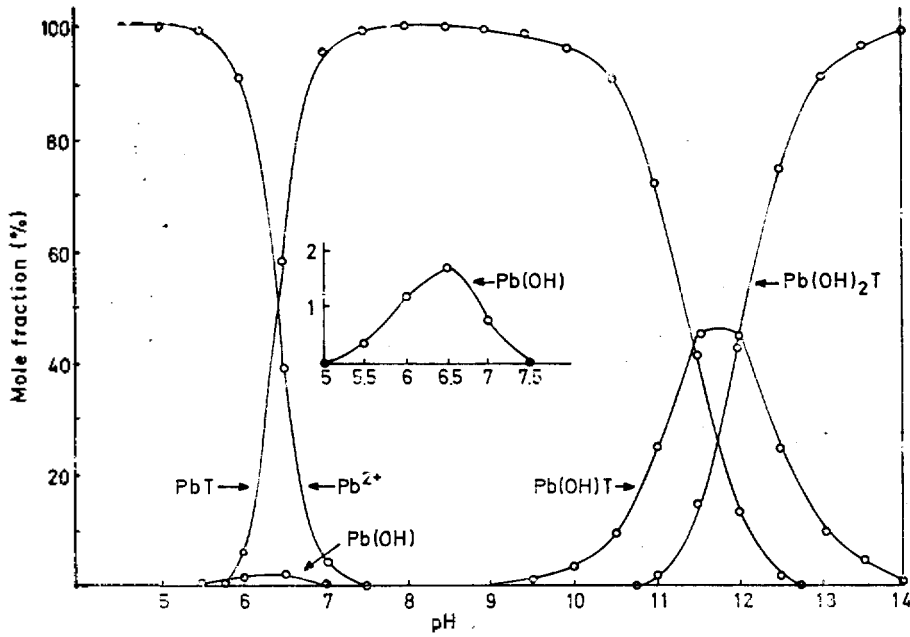


Fig. 5. Distribution of complexes for Pb(II)-Trien system as a function of pH.

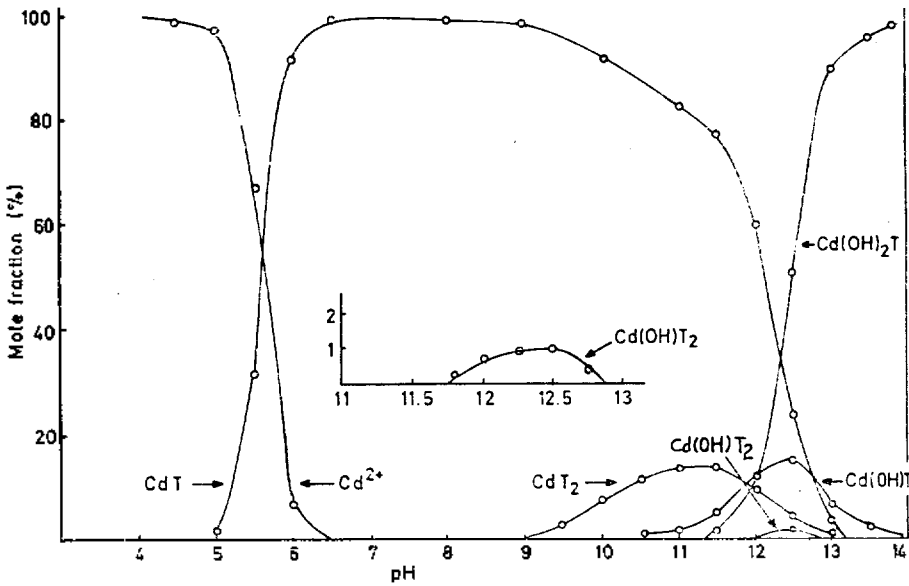
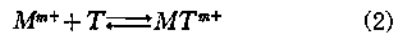


Fig. 6. Distribution of complexes for Cd(II)-Trien system as a function of pH.

알 수 있다.

陽 ion 交換樹脂相에서의 條件分配係數, 水溶液에서 金屬 ion 과 Trien 사이에 mole 比 1:1 로 陽 ion 錯物이 生成되는 安定度定數式은 다음과

같다.



$$K^{\circ}_{MT} = \frac{[MT^{m+}]}{[M^{m+}][T]} \quad (3)$$

여기서 Trien과 金屬사이에서 生成된 錯物은 MT만 고려하고 金屬과 結合하지 않은 Trien의 全濃度를 [T']로 표시하면

$$[T'] = [T] \cdot \alpha_{T(H)} \quad (4)$$

또 金屬이 Trien과 結合하여 平衡에 도달된 후 溶液속에서 存在하는 金屬의 全濃度[M']에 對한 遊離狀態의 金屬의 濃度[M^{m+}]를 Schwarzenbach가 제안한 副反應係數值 α_{M(T)}로 표시할 수 있다.

$$\alpha_{M(T)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M^{m+}] + [MT^{m+}]}{[M^{m+}]} = 1 + [T'] \frac{K_{MT}}{\alpha_{T(H)}} \quad (5)$$

[T']는 結合하지 않고 남아있는 Trien의 全濃度이므로 [T']를 一定하게 두고 pH에 따른 各金屬의 α_{M(T)} 값을 計算할 수 있다. Fig. 7에는 Cd(II)의 Cu(II)에 對한 α_{M(T)}만을 計算하여 나타내었다. 이와 같이 金屬과 Trien 사이에서 形成된 陽ion 錯物은 陽ion 交換樹脂相에서 ion 交換이 일어난다. 이때 Trien만 關與한 金屬들의 分配係數 D_M^o는 式 (6)과 같다.

$$D_M^o = \frac{[M^{m+}]_r + [MT^{m+}]_r}{[M^{m+}]_s + [MT^{m+}]_s} \quad (6)$$

첨자 r는 樹脂相을 나타내며 s는 溶液相을 나타낸다. 지금 金屬 ion이 Trien과 結合하여 陽ion 錯物로 存在하는 溶液에 金屬과 結合하여 陰ion 錯物을 形成하는 EDTA를 加하면 金屬-Trien 사이에서 生成된 陽ion 錯物과 金屬-EDTA 사이에서 生成된 陰ion 錯物間에 경쟁反應이 일어나 化學平衡은 生成된 錯物의 安定度가 큰 쪽으로 進行될 것이다. 이와 같이 混合配位子 Trien과 EDTA가 混合된 溶液에 金屬 ion을 加하여 錯物을 生成시킨 후 陽ion 交換樹脂로 처리하면 EDTA와 金屬사이에서 生成된 陰ion 錯物은 水溶液相에 存在하게 된다. 이때의 分配係數 D_M를 EDTA와 金屬間의 錯物安定度定數 K_{MY}를 고려하여 式 (6)에 代入하여 정리하면

$$D_M = \frac{[M^{m+}]_r + [MT^{m+}]_r}{[M^{m+}]_s + [MT^{m+}]_s + [MY^{m-4}]_s} = D_M^o \left(\frac{1 + [T']_s K_{MY}}{1 + [T']_s K_{MT} + [Y^{4-}]_s K_{MY}} \right) \quad (7)$$

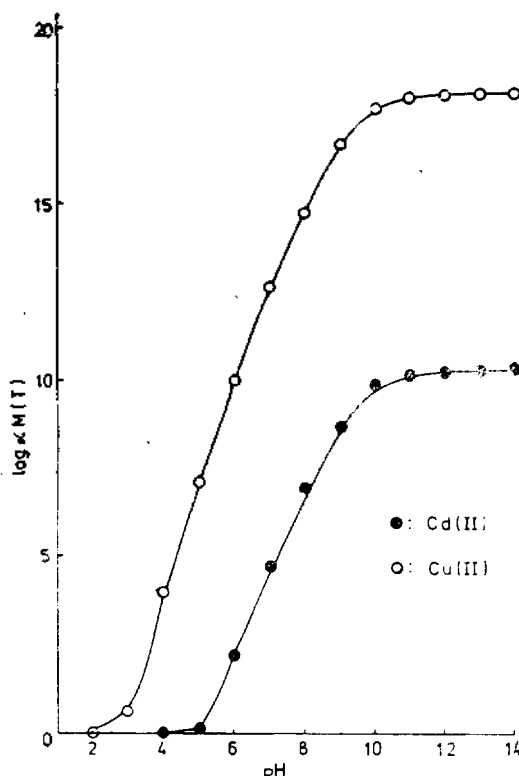


Fig. 7. log M(T) as a function of pH for Cu(II) and Cd(II) (total concentration of T' = 0.01M/l).

과 같이 된다. 여기서 EDTA와 金屬사이에서 生成된 錯物은 MY^{m-4}만을 고려한다. 이때의 分配係數 D_M은 Trien과 EDTA의 濃도와 陽, 陰ion 錯物의 安定度定數의 지배를 받게 된다. 다시 pH變化에 따라 電離한 상태의 EDTA의 濃도와 Trien의 濃도가 달라지므로 安定度定數도 달라진다. 그러므로 式 (7)을 式 (4)의 α_{T(H)}, 式 (5)의 α_{M(T)}와 EDTA에 對한 副反應係數 α_{M(Y)}, α_{Y(H)}를 고려하여 정리하면 條件分配係數 D_M는 다음과 같이 된다.

$$D_M = D_M^o \left(\frac{1 + [T']_s K_{MT} / \alpha_{T(H)}}{1 + [T']_s K_{MT} / \alpha_{T(H)} + [Y']_s K_{MY} / \alpha_{Y(H)}} \right) \quad (8)$$

$$= D_M^o \left(\frac{\alpha_{M(T)}}{\alpha_{M(T)} + \alpha_{M(Y)} - 1} \right) \quad (9)$$

$$= D_M^o \phi \quad (10)$$

여기서 φ는 式 (11)과 같다.

$$\phi = \frac{\alpha_{M(T)}}{\alpha_{M(T)} + \alpha_{M(Y)} - 1} \quad (11)$$

式(10)에서 보면 條件分配係數 D'_M 은 Trien만 금속과 錯物을 形成할 때의 分配係數 D_M^0 에 Trien과 EDTA의 pH變化에 따르는 副反應係數 $\alpha_{M(T)}$, $\alpha_{M(Y)}$ 가 영향을 미치는 因子로 나타난다. 만약 $\alpha_{M(T)}$ 와 $\alpha_{M(Y)}$ 와의 差異가 크고 $\alpha_{M(T)} > \alpha_{M(Y)}$ 이면 $\phi \rightarrow 1$ 이 되어 D'_M 값에 접근하여 큰 變化가 없으며 反對로 $\alpha_{M(T)} < \alpha_{M(Y)}$ 이면 D'_M 값은 D_M^0 값보다 減少된다. 또한 $\alpha_{M(T)} = \alpha_{M(Y)}$ 이면 D'_M 값은 D_M^0 의 半으로 減少된다. 式(11)에서 $\alpha_{M(T)}$ 가 $\alpha_{M(Y)}$ 에 비해 아무리 크더라도 $\phi < 1$ 이므로 ϕ 는 D'_M 의 減少도를 나타내게 된다. 그러므로 各金屬들의 混合配位子에 對한 $\alpha_{M(Y)}$ 와 $\alpha_{M(T)}$ 를 알면 ϕ 를 計算하여 各 pH에 따른 分配係數의 減少도를 求할 수 있어 金屬을 陽ion 交換樹脂相에서의 分離可能性을 알 수 있고, 또 分離可能한 pH를 豫想할 수 있다. Fig. 8은 Trien과 EDTA의 混合配位子를 利用한 Cu(II)와 Cd(II)의 分配係數 減少도 ($-\log \phi$)를 pH變化에 따라 計算하여 나타내었다. 여기서 보면 Cu(II)는 pH 8.5 이상에서는 分配係數의 減少가 거의 없이 陽ion 交換樹脂相에 흡착될 수 있고, Cd(II)는 pH 8.5에서 分配係數 D_M^0

를 10,000배 정도로 減少시켜 陽ion 交換樹脂相에 흡착이 일어나지 않을 것이다. 이는 金屬이 Trien과 EDTA와 錯物 形成과정에서 경쟁反應이 일어나 化學平衡이 安定度定數가 큰 쪽으로

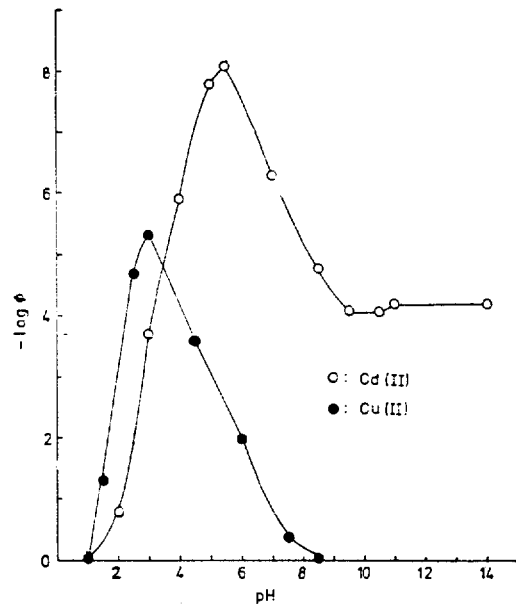


Fig. 8. $-\log \phi$ as a function of pH for Cu(II) and Cd(II). (total concentration of Trien=0.01 M/l, total concentration of EDTA=0.01 M/l).

Table 4. Concentration of species in the Cd(II)-Cu(II)-Trien-EDTA system at pH 10.0.

Species	Concentration (M/l)	Species	Concentration (M/l)
T	4.502×10^{-3}	CdY	1.785×10^{-4}
HT	4.052×10^{-3}	CuY	3.751×10^{-6}
H ₂ T	8.578×10^{-4}	Cd(OH)T	3.137×10^{-11}
H ₃ T	4.824×10^{-7}	Cd(OH) ₂ T	3.065×10^{-13}
H ₄ T	1.212×10^{-13}	Cd(OH)T ₂	1.047×10^{-11}
Y	3.080×10^{-3}	Cd(OH)Y	1.880×10^{-26}
HY	6.737×10^{-3}	Cd(OH)	3.657×10^{-18}
H ₂ Y	1.171×10^{-6}	Cd(OH) ₂	3.657×10^{-23}
H ₃ Y	6.584×10^{-14}	CuT	1.377×10^{-4}
H ₄ Y	7.736×10^{-22}	Cu(OH)T	5.236×10^{-7}
CdHY	4.483×10^{-28}	Cu(OH) ₂ T	3.155×10^{-10}
CuHY	5.945×10^{-32}	Cu(OH)	1.533×10^{-19}
CdT	1.484×10^{-8}	Cu(OH) ₂	3.852×10^{-26}
CdT ₂	1.606×10^{-8}		

Free metal conc. Cd(II)= 1.833×10^{-18} , Cu(II)= 1.930×10^{-22} . (Initial conc.: Cd(II)= 1.79×10^{-4} M/l, Cu(II)= 1.42×10^{-4} M/l, Trien= 1.00×10^{-2} M/l, EDTA= 1.00×10^{-2} M/l).

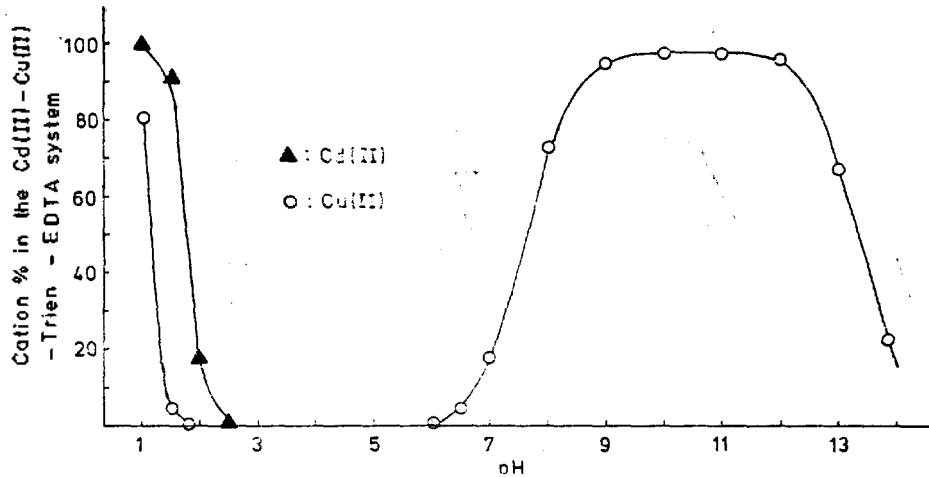


Fig. 9. Theoretical percentage of cations in the Cd(II)-Cu(II)-Trien-EDTA system at various pH.

進行되는 것과 일치한다. Table 4와 Fig. 9는 앞에서 설명한 理論式에서 Trien이 金屬의 여러 錯物種중에서 MT만을 고려 했을때의 타당성을 조사하기 위해 Cu(II)와 Cd(II)를 Trien과 EDTA의 混合配位子和 경쟁反應을 시켰을때 生成되는 各種生成物を 各金屬과 配位子間의 安定度定數를 利用하여 컴퓨터로 計算한 結果를 나타낸 것이다. Table 4에서 보면 pH 10에서 Cd-系는 CdY, Cu-系는 CuT가 거의 100%로써 主生成物이며 다른 錯物은 거의 無視할만 하여 理論式에서 MY와 MT만을 고려한 것이 타당한 것임을 알 수 있다. Fig. 9는 pH의 變化에 따라 生成되는 混合錯物の 濃度分布를 計算하여 理論적으로 陽ion 交換樹脂相에 흡착가능한 金屬濃度를 나타내었다. 그 結果 Fig. 9와 같이 pH가 낮은 範圍에서 遊離된 金屬 ion들이 存在하기 때문에 陽ion 交換樹脂相에서 모두 흡착되고 pH 1.8(2.5)~6에서 錯物이 모두 陰ion 상태 즉 EDTA 錯物이 生成되어 陽ion 交換樹脂 컬럼을 통과한다. pH 9.0~12.0 사이에서 Cu는 陽ion 錯物인 CuT나 Cu(OH)T가 生成되고 Cd(II)는 陰ion 錯物인 CdY로 存在하여 陽ion 交換樹脂相에서 分離가 가능하다. 그러나 pH가 12를 넘을때는 陽ion 交換樹脂相에서의 分離가 不適當함을 알 수 있으며 여기서는 -logφ의 結果와 相異하다. 이는 높은 pH 範圍에서 Trien과 의 金屬錯物이 CuT 외에 Cu(OH)₂T가 生成되

Table 5. Results of the separation for Cu (II) and Cd(II) on the cation exchange resin column in presence of EDTA and Trien at various pH.

pH	Cu(II) Through column		Cd(II) Through column	
	Added (mg/l)	Found (mg/l)	Added (mg/l)	Found (mg/l)
4.5	9.00	8.83 (98.11)	20.04	19.99 (99.75)
8.0	9.00	2.42 (26.89)	20.04	20.06 (100.11)
9.5	9.00	0.11 (1.20)	20.04	19.93 (99.45)
11.0	9.00	0.85 (0.93)	20.04	19.97 (99.65)
13.0	9.00	2.70 (30.00)	20.04	19.99 (99.75)

() denotes the percent against added.

기 때문이며 分配係數 減少度를 유도한 理論式에서 MT만을 고려했기 때문이다. 이상의 結果로써 Cu(II)-Cd(II)-Trien-EDTA 系에서 Cu(II)를 Cd(II)로부터 陽ion 交換樹脂相에서 分離할 수 있는 最適 pH 範圍가 9.0~12.0임을 알고 실제 實驗적으로 確認하기 위해 pH를 조절한 Cu(II)-Cd(II)-EDTA-Trien 混合溶液을 陽ion 交換樹脂 컬럼을 통과시켜 各金屬을 分析한 結果를 Table 5에 나타내었다. pH 4.5에서는 Cd(II) Cu(II)가 모두 陽ion 交換樹脂 컬럼을 통과했

으며 pH 9.0~12.0에서는 Cu(II)는 거의 흡착이 되고 Cd(II)는 통과한 것을 알 수 있다. 이상의 결과로 金屬을 混合配位子를 利用하여 陽ion 交換樹脂로 分離하고자 할 때는 分配係數 減少度 ϕ 를 理論적으로 計算하여 그 可能性을 쉽게 豫상할 수 있으며, 分離 最適 pH를 求할 수 있다. 또한 Trien과 EDTA 混合配位子를 利用하여 pH 9.0~12.0에서 陽ion 交換法으로 Cu(II)를 Cd(II)로부터 分離할 수 있음을 확인하고 理論적으로 求한 最適 pH 範圍와 實驗值가 일치하였다.

4. 結 論

(1) 金屬 Cd(II), Cu(II), 및 Pb(II)와 Trien 間에 形成되는 錯物의 폴라로그래프의 電極反應은 2 電子還元反應에서 모두 可逆反應임을 確認하였다.

(2) 各 pH에 따른 金屬錯物과 金屬混合錯物의 組成 및 pH 10~13에서 구한 安定度定數의 평균치가 문헌치와 근사하였다. 이 安定度定數를 利用하여 pH에 따른 各種錯物의 濃度 및 分布狀態를 計算한 結果는 Trien과 OH⁻이 混合配位子로 關與하는 混合錯物은 Cu(II)는 pH 10.2, Cd(II)는 pH 10.5, Pb(II)는 pH 9.5 이상인 溶液中에서 形成되었다.

(3) Cu(II)-Cd(II)-Trien-EDTA系에서 Cu(II)와 Cd(II)의 陽ion 交換法에 의한 分離可能한 最適條件을 計算한 結果 pH範圍는 9.0~12.0 사이였다.

(4) Cu(II)-Cd(II)-Trien-EDTA系에서 實驗條件을 pH 11.0로 하고 陽ion 交換法으로 Cu(II)를 Cd(II)로부터 分離한 結果는 만족할 만 하였으며, 이 結果는 理論적으로 計算한 最適 pH範圍와 일치함을 알 수 있다.

REFERENCE

- G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta.*, **33**, 974 (1950).
- B. E. Douglas, H. A. Laitinen and J. C. Eailer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2484 (1950).
- M. T. Beck and S. Gorog., *Proc. Symp. Chem. Coord. Compounds*, Agra, India, 1959, 195 (1960).
- C. M. Reilley, R. W. Schmid and J. Elisha Mitchell, *Sci. Soc.*, **73**, 279 (1957).
- J. S. Fritz and G. R. Umbrett, *Anal. Chim. Acta.*, **19**, 509 (1958).
- P. Povondra, R. Pribil and Z. Sulcek, *Talanta*, **5**, 86 (1964).
- E. J. Wheelwright and F. H. Speeding, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2529 (1953).
- T. Takettasu, *J. Chem. Soc Japan* **78**, 148 (1957).
- L. Gorden, F. H. Firshing and K. J. Shaver, *Anal. Chem.*, **28**, 1476 (1956).
- R. Pribil, "Komplexony V Chemicke Analyse", Verlag CSAV, Prag, 1957.
- M. Katayama, Y. Masuda, T. Tarutani and S. Misumi, *Japan Analyst*, **4**, 451 (1971).
- R. G. Bovy and G. Duyckerts, *Analyt. Chim. Acta.*, **11**, 134 (1954).
- M. Honda, *Japan Analyst.*, **3**, 132 (1954).
- 朴永圭, 李哲熙, 嶺南大學校 論文集 第八輯, 219 (1974).
- 朴永圭, 白性基, 李哲熙, 李武康, 嶺南大學校論文集, 第十一輯, 203 (1977).
- Y. K. Park and C. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 5 (1973).
- D. D. Perrin and I. C. Sayce, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 00(1967).
- R. S. Tobias and M. Yasuda, *Inorg. Chem.*, **2**, 1307 (1963).
- D. D. Mccracken and W. S. Dorn, "Numerical Method and Fortran Programming", Wiley, New York, 1964.
- D. D. Perrin and I. G. Sayce, *Talanta*, **14**, 833 (1967).
- D. D. Deford and D. N. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5321 (1951).
- W. B. Shaap and D. L. McMaster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4699 (1961).