

## 분포계수차가 매우 작은 물질의 이온교환수지에 의한 분리

金東洵\* · Ortwin Bobleter · Peter Brunner

오스트리아 인스부르크대학교 방사화학 및 응용물리화학연구소

(1979. 12. 27 접수)

## Ionenaustauschertrennung von Substanzen mit geringem Unterschied im Verteilungskoeffizienten

Dong Won Kim\*, Ortwin Bobleter und Peter Brunner

Institut für Radiochemie und Angewandte Physikalische

Chemie der Universität Innsbruck, Tirol, Austria

(Received Dec. 27, 1979)

**요약.** 컬럼 단면적에 대한  $V_{max}$ 와  $V_{H_{WB}}$  크기의 의존성이 기대했던 것과 같이 직선적인 함수 관계에 있음을 알 수 있었다. 이 의존성은 일반적으로 가장 작은 입자 크기인 20~50 mesh의 이온교환 수지를 사용한 지름 3 mm의 컬럼에 의하여 증명되었다. 유속의 영향은  $V_{max}$  값에 대해서는 거의 효과가 없었으나,  $V_{H_{WB}}$  값에 대해서는 강한 영향을 주는 긍정적 항으로서 작용한다는 것을 알 수 있었다. 유속이 빠르면 Bandenverbreitung은 급격히 증가되었다. 이와 같은 사실은 분리 곤란한 물질의 분리 문제엔 느린 유속이 유익하다는 것을 보여 준다. 흡착량은  $V_{max}$ 와  $V_{H_{WB}}$  값에 부가적으로 영향을 주었다.

분리효과가 더 이상 이루어 질 수 없도록 많은 양의 방사성핵 (Co와 Mn)을 사용했을 때는  $V_{max}$  값의 차이는 미소하였다. Co( $K_D=68.2$ )와 Mn( $K_D=71.8$ )의 분리를 통하여, 만들어 낸 공식을 검증 하였고 또한 그것이 잘 적용될 수 있음을 증명할 수 있었다.

**ZUSAMMENFASSUNG.** Es konnte nachgewiesen werden, daß die erwartete lineare Funktion der  $V_{max}$ - und  $V_{H_{WB}}$ -Größen in Abhängigkeit vom Säulenquerschnitt vorhanden ist. Allerdings ließ sich diese Abhängigkeit noch bei Säulen mit 3 mm Durchmesser bestätigen, was bei 20 ~ 50 mesh Körnern wesentlich unter der Grenze der üblicherweise angenommen Randgängigkeit liegt. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit macht sich bei den  $V_{max}$ -Werten als kleines negatives und bei den  $V_{H_{WB}}$ -Werten als stärkeres positives Glied bemerkbar. Die damit nachgewiesene Bandenverbreiterung weist auf den Vorteil möglichst geringer Strömungsgeschwindigkeiten bei schwierigen Trennproblemen hin. Die Auftragungsmengen beeinflussten die  $V_{max}$ - und  $V_{H_{WB}}$ -Werte durch additive Glieder. Die Unterschiede in den  $V_{max}$ -Werte wurden bei den verwenete Nukliden (Co und Mn) bei höheren applizierten Mengen so gering, daß kein Trenneffekt mehr zustande kam. Durch Trennung von Co( $K_D=68.2$ ) und Mn( $K_D=71.8$ ) konnten die erhaltenen Formulierungen überprüft und verhältnismäßig gut bestätigt werden.

### EINLEITUNG

Bei Trennungen mit Hilfe von Ionenaustaus-

chersäulen reichen selbst geringe Unterschiede der Verteilungskoeffizienten zweier Ionen aus, um sie unter geeigneten Bedingungen praktisch vollständig zu trennen. Seit den Untersuchungen von Taylor und Urey<sup>1</sup> ist bekannt, daß sich

\*Jetzige Adresse; Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea

das selektive Trennvermögen von Ionenaustauschern auch auf Isotope erstreckt. In früheren Arbeiten<sup>2~4</sup> wurden Ionenauschverhalten und kinetische Untersuchungen über den Ionenaustauschvorgang beschrieben. In dieser Arbeit sollen nun Ionenaustauscher-Parameter untersucht und mit den aus der gewonnenen Erfahrungen verglichen werden, die für die Trennung von Elementen bei ähnlichen Verteilungskoeffizienten von ausschlaggebender Bedeutung sind. In erster Linie soll die Abhängigkeit des Elutionsmaximums und der Halbwertsbreite von der Durchflußgeschwindigkeit, der Auftragsmenge, dem Säulenradius und der Eluentenkonzentration erforscht werden. Das weitere soll auch die Trennung von Substanzen mit geringem Unterschied im Verteilungskoeffizienten.

### EXPERIMENTELLES

**Reagentien.** Zur Herstellung der Lösungen wurde  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  P. A.,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  P. A. und  $\text{HCl}$  P. A. (Merck, Darmstadt) verwendet. Auftragslösungen für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurden  $0.1\text{ M }^{60}\text{CoCl}_2$  ( $4\ \mu\text{Ci/ml}$ )  $0.1\text{ M }^{54}\text{MnCl}_2$  ( $2.04\ \mu\text{Ci/ml}$ ) Tracerlösung verwendet. Auftragslösungen für die Säulenversuche wurden mit Tracerlösungen  $0.01\text{ M }^{60}\text{CoCl}_2$  ( $200\text{nCi/ml}$ )  $-0.01\text{ M }^{54}\text{MnCl}_2$  ( $204\text{nCi/ml}$ )  $-0.03\text{ N HCl}$  verwendet.<sup>5</sup> In dieser Arbeit wurde der stark saure Kationenaustauscher, Dowex 50 W-X8, 20~50 mesh in der H-Form verwendet.

**Meßtechnik.** Zur Messung der eingedampften Proben wurde eine Giger-Müller-Detektoranordnung verwendet, die im wesentlichen aus einem PHILIPS 18506 Endfensterzählrohr in einer Bleiabschirmung und der Impulsregistrierelektronik bestand. Die Bleiabschirmung wies eine Dicke von 4cm auf (Hersteller: Fa. HÜTTERER & LECHNER, Himberg Wien). Als Impulszähler wurde ein Meßplatz der Type FH-

49 der Fa. FRIESEKE & HÖPFNER Erlangen, BRD, verwendet. Die Eluatproben von den Säulenversuchen wurden in Gallenkampbehälter gefüllt und einem Bohrlochspektrometer ausgemessen. Als Bohrlochkristall stand uns ein NaJ (Tl)-Kristall (Fa. HARSHAW, 2'' Durchmesser) zur Verfügung. Die Spektren wurden mit einem 200-Kanal-Analysator der Fa. WENZEL ELEKTRONIK, München, aufgenommen und mit einem Streifenprüfer ausgeschrieben. Zur Auswertung wurden die entsprechenden Peakflächen, abzüglich Leerwert, herangezogen.

**Bestimmung der Verteilungskoeffizienten.** Die Methode der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten ist die folgende: Je 1g getrockneter Austauscher, 1 ml 0.1 M entsprechender Tracerlösung<sup>6</sup> und 49 ml Salzsäurelösung verschiedener Konzentration wurden in verschließbaren Polyäthylenneprouvetten ins Gleichgewicht gebracht; zu dem Zweck wurde wieder 24 Stunden geschüttelt. 5ml der aktiven Lösung wurden dann in Gallenkampbehälter pipettiert und gemessen. Aus der Aktivität der Standardlösung  $A_S$  und Aktivität der Lösung nach der Gleichgewichtseinstellung  $A_G$  kann der Verteilungskoeffizient  $K_D$  berechnet werden:<sup>7,8</sup>

$$K_D = \frac{(A_S - A_G) V_{AK}}{A_G M_p} \quad (1)$$

Darin bedeuten  $V_{AK}$  des Volumen der aktiven Lösung und  $M_p$  die Austauschermenge.

**Säulenversuche.** Säulenversuchen wurden die Elemente mit Salzsäure als Elutionsmittel bei unterschiedlicher Säurekonzentration eluiert. Dazu wurden jeweils Austauscher in der H-Form mit ca. 1N HCl behandelt und nach Waschen mit destilliertem Wasser in die Trennsäule eingefüllt. Sodann wurde der Austauscher noch einmal mit destilliertem Wasser gewaschen; danach wurde derselbe Vorgang mit dem Elutionsmittel wiederholt. Das Elutionsmittel bei der jeweili-

gen Säurekonzentration wurde solange durch die Säule geschickt, bis zu- und Ablaufkonzentration identisch waren. Sodann wurde die betreffende Auftragslösung auf die Säule aufgegeben und bei Zimmertemperatur eluiert.

**Apparatur.** Zur Durchführung der Arbeiten an der Ionenauschersäule wurde eine peristaltische Pumpe (Recychrom Type 4912 A der Firma LKB PRODUKTER AB, Schweden) und ein Fraktionensammler verwendet. Zur Aktivitätsbestimmung wurde die in Meßtechnik beschriebene Apparatur verwendet.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

**Verteilungskoeffizient.** Die Verteilungskoeffizienten von Kobalt und Mangan sind in Abbildung 1 gegeben. Die  $K_D$ -Werte von Kobalt und Mangan unterscheiden sich im Bereich von 0,3 bis 3N HCl nicht stark. Mit steigender Salzsäurekonzentration fallen auch die  $K_D$ -Werte stark ab. Dieses Elementenpaar wurde nun ausgewählt, um die Elutionsversuche bei geringen  $K_D$ -Wertunterschieden ausführen zu können.

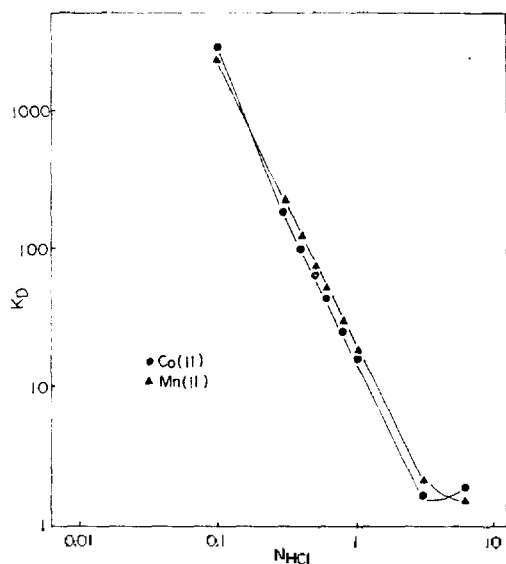


Abb. 1. Verteilungskoeffizienten von Kobalt und Mangan in abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration.

## Abhängigkeit der Lage des Elutionsmaximums und der Halbwertsbreite vom Säulenradius.

Über einen weiten Bereich von 0,15 cm bis 0,8 cm der Säulenradien erwies sich sowohl die Abhängigkeit des Elutionsmaximums als auch der Halbwertsbreite als streng lineare Funktion des Quadrates der Säulenradien. Diese Ergebnisse weisen auf keine Verbesserung der Ionenauschertrennung bei Verwendung von großen Säulenradien hin. Aus experimentellen Daten kann man folgende Zusammenhänge ableiten:

$$V_{\max} = R_P K_D R^2 \quad (2)$$

$$V_{\text{HWB}} = R_H K_D R^2 \quad (3)$$

Wobei  $R$  der Säulenradius in cm ist.  $R_P$  und  $R_H$  sind Konstanten.

Die Zusammenhänge zwischen dem Säulenradius, Elutionsmaximum und Halbwertsbreite sind in den Abb. 2~3 als Funktion des Quadrates Säulenradien dargestellt. Das Elutionsmaximum war direkt proportional der Halbwertsbreite. vom Säulenradius sind in Abb. 4 wieder gegeben.

## Abhängigkeit der Lage des Elutionsmaximums und Halbwertsbreite von der Strömungsgeschwindigkeit des Elutionsmittels.

Die Elutionsmaxima und die Halbwertsbreiten sind lineare Funktionen der Strömungsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nimmt das Elutionsmaximum leicht ab, während die Halbwertsbreite stark zunimmt.

Ein Optimum liegt offenbar bei relativ kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, die die Longitudinaldiffusion in Erscheinung tritt. Bei höheren Geschwindigkeiten nimmt die Peakbreite stark zu. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Austauschfront hängt im wesentlichen von der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration des Zulaufs ab. Durch eine Verringerung dieser beiden Größen läßt sich die Front in der Regel ebenfalls schärfen.<sup>9~11</sup>

Allerdings bedingen alle Maßnahmen, die

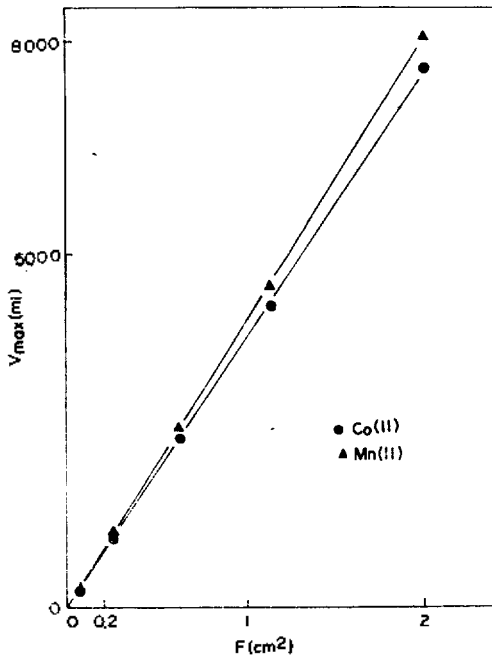


Abb. 2. Abhängigkeit des Elutionsmaximums vom Säulenradius als Funktion des Quadrates der Säulenradien.  $L=100\text{cm}$ ,  $V_L=3.5\text{cm/min}$ ,  $F=\pi R^2$ , Austauscher: Dowex 50W-X8, 20~50 mesh, Auftragung: 1/6 Säulenvolumen der Auftragslösungen, Elutionsmittel: 0.5N HCl mit  $K_D^{\text{Co}}=68.2$  und  $K_D^{\text{Mn}}=71.8$ .

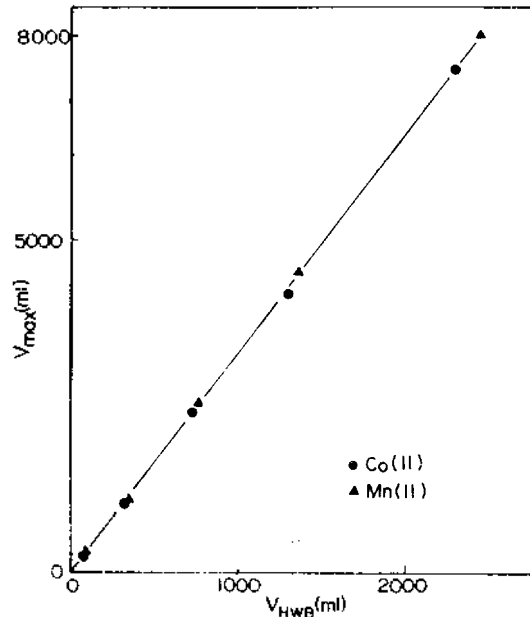


Abb. 4. Verhältniss zwischen  $V_{\text{max}}$  und  $V_{\text{HWB}}$  in Abhängigkeit vom Säulenradius. Säule: 0.15, 0.3 0.45, 0.6 und 0.8 cm  $\times$  100 cm.

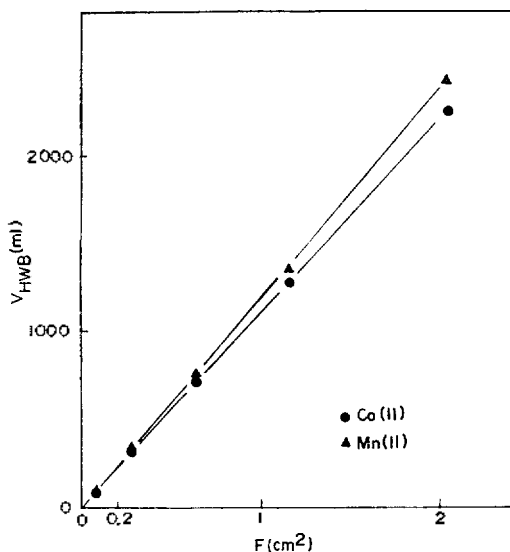


Abb. 3. Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom Säulenradius als Funktion des Quadrates der Säulenradien.

Wanderung der Austauscherfront verlangsamen, bei gleichem Säulenquerschnitt einen größeren Zeitaufwand.

Wenn die Frontgeschwindigkeit zu langsam wird, macht sich überdies eine Störung bemerkbar: das Konzentrationsprofil in der Säule findet Zeit, sich durch Diffusion in Richtung der Säulenachse zu verwischen<sup>12~15</sup>.

Bei der Strömungsgeschwindigkeit Null würde diese Longitudinaldiffusion allmählich das Gleichgewicht innerhalb der ganzen Säule herstellen, also alle Austauscherfronten und -bänder verwischen. In Ionenaustauschersäulen macht sich die Longitudinaldiffusion im Normalfall aber nur bei extrem niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten bemerkbar. Aus experimentellen Daten konnten die Zusammenhänge zwischen  $V_{\text{max}}$ ,  $V_{\text{HWB}}$  und der Strömungsgeschwindigkeit des Elutionsmittels folgendermaßen formuliert werden.

$$V_{\max} = K_D' V_P - G_P V_L \quad (4)$$

Dabei ist das erste Glied auf der rechten Seite durch  $V_{\max} = K_P K_D M_P$  gegeben<sup>8</sup>. Anstelle des molaren Verteilungskoeffizienten wurde der auf die Gewichtseinheit des Ionenaustauschers bezogene Verteilungskoeffizient  $K_D$  gesetzt. Der zweite Term gibt den Abfall der  $V_{\max}$ -Werte bei steigender linearer Strömungsgeschwindigkeit an.  $G_P$  ist eine Konstante. Der Einfluß der Longitudinaldiffusion, der ein starkes Absinken der  $V_{\max}$ -Werte bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten bewirken müßte, kann auch bei den kleinsten verwendeten Geschwindigkeiten noch nicht nachgewiesen werden. Gl. 4 entspricht angenähert der Glueckauf'schen Bodentheorie. Die Übereinstimmung ist jedoch nicht besonders gut, da die lineare Geschwindigkeitsabhängigkeit des zweiten Terms dieser Formulierung bei niederen Strömungsgeschwindigkeiten stark durch den nicht linearen dritten Term beeinflusst werden müßte. Demgegenüber wurde im Experiment eine lineare Abhängigkeit der  $V_{\max}$ -Werte von  $V_L$  gefunden. Wie aus experimentellen Daten zu entnehmen ist, sind allerdings verhältnismäßig starke Schwankungen in der Konstanten  $G_P$  vorhanden. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß  $G_P V_L$  eine kleine Korrekturgröße ist, die im Bereich der experimentellen Fehlergrenze liegt. Zudem ist der scheinbare Abfall der  $G_P$ -Werte gerade in der entgegen gesetzten Richtung, als er aus der Glueckauf-Theorie zu erwarten wäre. Die starke Abhängigkeit der Halbwertsbreite  $V_{\text{HWB}}$  von der Strömungsgeschwindigkeit wird durch folgende Formulierung gegeben:

$$V_{\text{HWB}} = V_{\text{HWB}}^0 + G_H V_L \quad (5)$$

Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit  $v_L$  ist etwa dreimal so stark auf die Ausbildung der Halbwertsbreite als auf die  $V_{\max}$ -Werte.

In den Abb. 5 und 6 sind Abhängigkeit der Lage des Elutionsmaximums und der Halbwertsbreite von der Strömungsgeschwindigkeit des Elutionsmittels gegeben.

**Abhängigkeit der Lage des Elutionsmaximums und Halbwertsbreite von der Auftragsmenge.** Die Elutionsmaxima und Halbwertsbreiten erwiesen sich als lineare Funktion der Auftragsmengen. Allerdings werden bei grogen Mengen die Unterschiede in den Elutionsbreiten aufgetramaxima bei Substanzen mit ähnlichen  $K_D$ -Werten sehr gering. Die Auftragung verhältnismäßig geringer Mengen verbessert daher den Trenneffekt. Um scharfe Trennungen zu bekommen, ist es notwendig, die Menge der Auftragslösung klein zu halten, oder mit andern Worten ausgedrückt, es muß eine genügend große überschußkapazität im Ionenaustauscher zur Verfügung stehen. Aus den experimentellen Ergebnisse lassen sich folgende Zusammenhänge zwischen dem Elutionsmaximum und der Auftragsmenge formulieren:

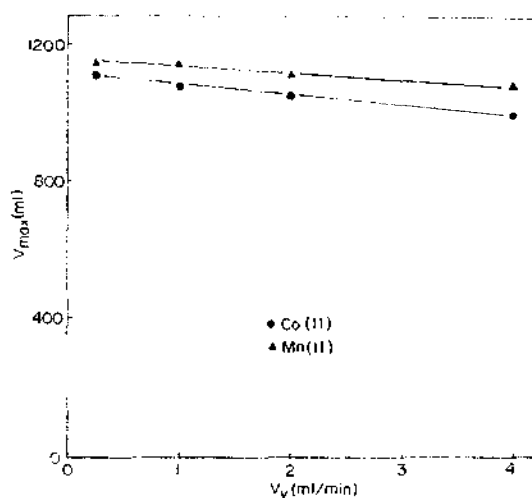


Abb. 5. Abhängigkeit der Lage des Elutionsmaximums von der Strömungsgeschwindigkeit des Elutionsmittels. Säule: 0.3 cm × 100 cm, Auftragung: 1/6 Säulenvolumen der Auftragslösungen.

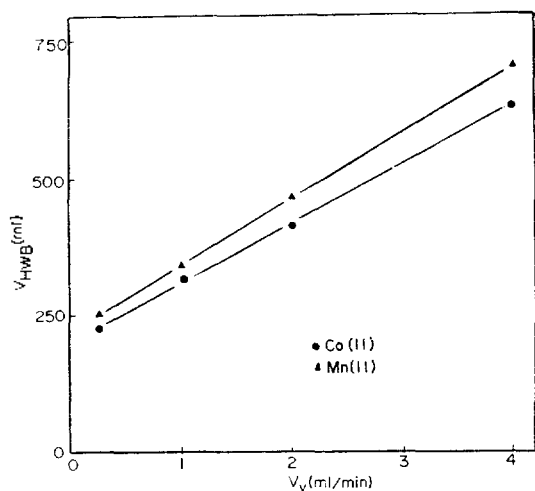


Abb. 6. Abhängigkeit der Lage der Halbwertsbreite von der Strömungsgeschwindigkeit des Elutionsmittels.

$$V_{max} = K_D' V_p - G_p V_L K_p k \quad (6)$$

und

$$V_{HWB} = V_{HWB}^0 + G_H V_L K_H k \quad (7)$$

$$k = Q_i / Q_{ges}$$

Wobei die Kapazität der gesamten Austauscherpackung  $Q_{ges}$  und die gesamte aufgetragene Kationemenge  $Q_i$  sind.  $K_p$  und  $K_H$  sind Konstanten. Die Elutionsmaxima und die Halbwreiten sind in den Abb. 7 und 8 als Funktion der Auftragsmenge dargestellt.

**Trennung von Kobalt und Mangan durch Elutionschromatographie.** Die erhaltenen Ergebnisse sollten nun bei der experimentellen Trennung von Co(II) und Mn(II) überprüft werden. Nach Gl.  $V_{max} = K_p K_D M_p \approx K_D (1 - \beta) V_p^8$  und 4 ist

$$V_{max} = K_D (1 - \beta) V_p - G_p V_L \quad (8)$$

Entsprechend den Daten in Abb. 9 ist demnach für Co

$$V_{max-Co} = 68.2 \times 0.57 \times 410 - 611.2 \times 0.05895 = 15902 \text{ ml}$$

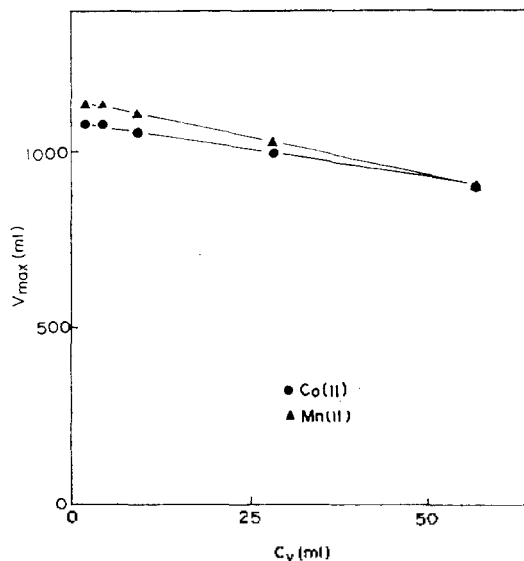


Abb. 7. Abhängigkeit der Lage des Elutidnmaximums von der Auftragsmenge. Säule 0.3 cm × 100 cm, Austauscher: Dowex 50 W-X8, 20~50 mesh, Auftragung: 1/12, 1/6, 1/3, 1 und 2 Säulenvolumen der Auftragslösungen, 1 Säulenvolumen: 28.3 ml, Elutionsmittel: 0.5 N HCl mit  $K_D^{Co} = 68.2$  und  $K_D^{Mn} = 71.8$ , Strömungsgeschwindigkeit: 1 ml/min.

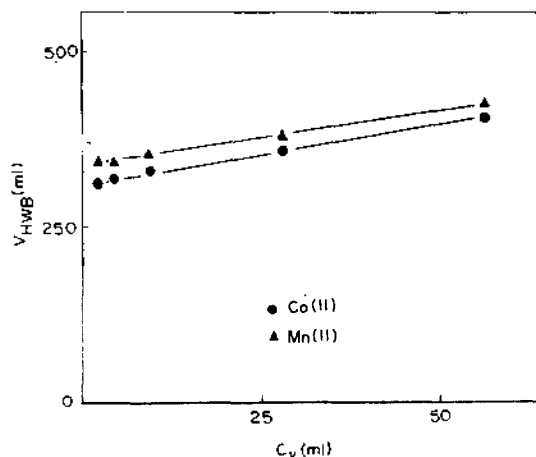


Abb. 8. Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Auftragsmenge.

und für Mn

$$V_{max-Mn} = 71.8 \times 0.57 \times 410 - 754.0 \times 0.05895 = 16735 \text{ ml}$$

Die  $K_D$ -Werte für Co(II) und Mn(II) sind unter diesen Bedingungen 68.2 bzw. 71.8. Der Wert  $(1-\beta)$  wird 0.57 angenommen. Volumen-Strömungsgeschwindigkeit  $V_V$  wurde auf lineare Strömungsgeschwindigkeit  $V_L$  umgerechnet. Die  $G_P$ -Werte von Co(II) und Mn(II) sind 611.2 bzw. 754.0.

Werden die erhaltenen  $V_{max}$ -Werte durch die Säulenvolumina dividiert, so erhält man für Co(II) 38.8 und für Mn(II) 40.8. Wie aus Abb. 9 zu entnehmen ist, wurden experimentell fast gleiche Werte gefunden. Die Differenz dieser beiden Werte mit 2 Säulenvolumina stimmt ganz genau mit den Experimenten überein.

Da nach Gl.  $K_D = V_{max} / (1-\beta) FL$  ist, kann auch geschrieben werden.

$$V_{HWB} \approx \frac{K_L}{\sqrt{L}} V_{max} \quad (9)$$

Wird aus dem oben angeführten  $V_{max}$ -Werte für Co(II) und Mn(II) und der entsprechenden Säulenzlänge sowie der Halbwertsbreite aus Abb. 9 der  $K_L$ -Wert berechnet, so erhält man 3.

### SYMBOLE

- $A_{GI}$  : Aktivität der Lösung nach der Gleichgewichtseinstellung  
 $A_{St}$  : Aktivität der Standardlösung  
 $C_V$  : Auftragsmenge in ml  
 $K_D$  : Verteilungskoeffizient  
 $K_D'$  :  $K_D(1-\beta)$   
 $L$  : Säulenzlänge in cm  
 $M_P$  : Menge des Austauschers in g  
 $Q_i$  : Gesamtmenge in Mol der aufgetragenen Teilchensorte  $i$  in mval  
 $R$  : Säulenradius in cm  
 $V_{AK}$  : Volumen der aktiven Lösung in ml  
 $V_{HWB}$  : Halbwertsbreite in ml  
 $V_{max}$  : Elutionsmaximum in ml  
 $V_P$  : Säulenvolumen in ml  
 $V_L$  : Lineare Strömungsgeschwindigkeit in cm/min bzw. cm/sec

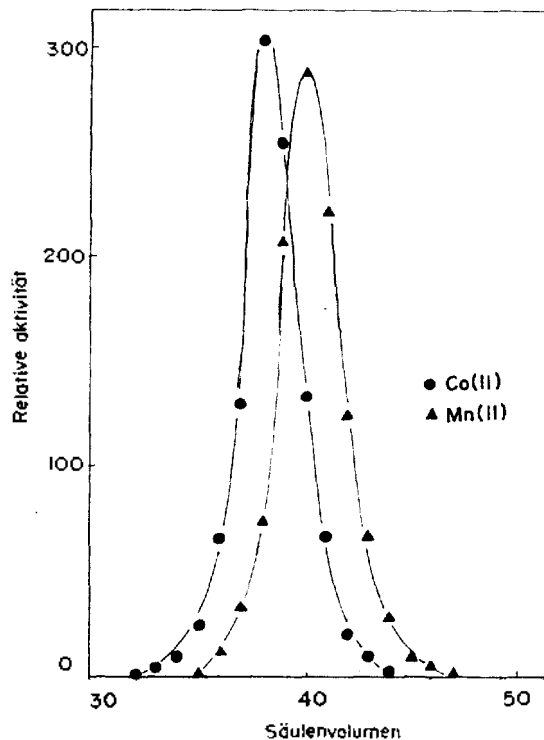


Abb. 9. Trennung von Kobalt und Mangan durch Elutionschromatographie. Säule: 0.3 cm  $\times$  1450 cm, 1 Säulenvolumen: 410 ml, Austauscher: Dowex 50W-X8, 20~50 mesh, H-Form, Auftragsmenge: 1/12 Säulenvolumen, 34 ml, Auftragslösung: 0.01 M  $^{60}\text{CoCl}_2$  (200 nCi/ml) - 0.01 M  $^{54}\text{MnCl}_2$  (204 nCi/ml) - 0.03 N HCl, Elutionsmittel 0.5 N HCl, Strömungsgeschwindigkeit: 1 ml/min, Verteilungskoeffizientendifferenz: 3.6, Trenntemperatur: Zimmertemperatur.

- $V_V$  : Volumen-Strömungsgeschwindigkeit in ml/min  
 $\beta$  : Zwischenkornvolumensanteil  
 $k$  :  $Q_i/Q_{Ges}$

### LITERATUR

1. T. I. Taylor and H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, **6**, 429 (1938).
2. O. Bobleter, *Ber. Busenges. Physik. Chem.* **69**, 874 (1965).
3. O. Bobleter, G. Dincler und C. Sabau, *Mikrochim. Acta*, 310 (1971).
4. G. Dincler und O. Bobleter, *Z. Physik. Chem. N. F.*, **86**, 156 (1973).

5. F. Nelson *et al.*, *J. of Chromatog.*, **20**, 107 (1965).
6. N. Kuhn. Diplomarbeit, T. H. Wien, E. 80, 6425725, 22.
7. J. Kennedy *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 269(1961).
8. D. W. Kim, Dissertation, Univ. Innsbruck (1975).
9. O. Samuelson, "Ion Exchangers in Analytical Chemistry", P. 45, 117, 136, 196, John Wiley & Sons, New York, 1953.
10. R. Kuhnin and R. E. Barry, *Ind. Engng. Chem.*, **41**, 1269 (1949).
11. A. S. Michaelis, *Ind. Engng. Chem.*, **44**, 1922 (1952).
12. W. C. Bastian and L. Lapidus, *J. Phys. Chem.*, **60**, 816 (1956).
13. E. Glueckauf *et al.*, *Disc. Faraday Soc.*, **7**, 199 (1949).
14. C. N. Merriam *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1842 (1952).
15. G. Deininger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 145 (1973).