

Iminodiacetic Acid 에 의한 희토류원소 용리현상에 관한 연구

車基元 · 李鍾海

인하대학교 이과대학 화학과

(1984. 9. 3 접수)

Study on the Elution Behaviors of Rare Earth Elements by Iminodiacetic acid

Ki Won Cha and Jong Hae Lee

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 162, Korea

(Received September 3, 1984)

요약. 이온교환수지로 희토류원소들을 분리 하기위해 용리액으로 Iminodiacetic acid(IMDA)를 사용하였다. 용리액의 pH 변화에 따른 음이온교환수지와 양이온교환수지에서 희토류원소들의 IMDA 화학종변화와 이들의 분리조건을 밝히고자 하였다. 희토류원소들의 가장좋은 분리조건은 양이온교환수지에서 0.0301M IMDA의 pH를 8.00에서 9.00까지 단계적으로 변화시키면서 용리시켰을 때였고 용출순서는 원자번호순서와 일치하였다. 용리액의 pH 변화에 따른 희토류원소와 IMDA 간의 화학종 변화를 용리곡선과 자외선 흡수 스펙트럼으로 부터 추정하였다.

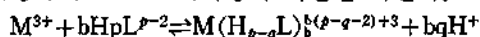
ABSTRACT. The elution behaviors of the rare earths was carried out in the iminodiacetic acid solution of various pH as eluent using ion exchange resin. The optimum eluent for the quantitative separation of Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} and La^{3+} were 0.0301M IMDA solution of pH 8.00 and 9.00 at 5cm column of the resin Dowex 50 \times 8 (100-200 mesh). The elution order of the rare earth elements was in order of the atomic number of those elements. From the elution behavior of rare earth and u.v spectrum we found that the complexed rare earth species with IMDA changed according to pH of IMDA.

서 론

인접한 희토류원소들을 분리하는에는 상호간의 물리적, 화학적 성질의 유사성 때문에 대단히 어렵다¹⁻¹². Fischer¹ 등은 용매추출로 희토류원소를 분리하였다. Lange²가 처음 크로마토그래피법을 도입한 이후 Mayer³ 등이 이온교환 크로마토그래피법으로 희토류원소의 분리를 시도하였다. 희토류원소들의 이온교환분리는 원자번호가 증가함에 따라 이온의 크기가 작아짐으로써 염기도는 감소하여 배위자와의 결합 에너지

가 커진다는 사실에 기초를 둔다. 결국 각 희토류원소와 착화제 사이에 생성된 착화합물의 안정도 상수차이를 이용하여 희토류원소들을 분리한다. 이에 대해 여러 연구자들이 음이온 및 양이온 교환 크로마토그래피법으로 희토류원소들의 분리를 시도하였다⁵⁻¹². 착화제로는 α -hydroxycarboxylic과 aminopolyacetic acid가 많이 이용됐다. α -hydroxycarboxylic acid 중에서도 α -hydroxyisobutyrate⁵, lactic acid⁶, citric acid⁷ 등이 많이 사용되었고 aminopolyacetic acid를 착화제로 사용한 경우는 EDTA⁸, DCTA⁹, HE-

DTA¹⁰, DTPA¹¹, NTA¹² 등이 주로 이용되었다. 그런데 iminodiacetic acid (IMDA)와 희토류원소들간의 착물생성 상수에 관한 연구¹³는 이루어졌으나 이것을 이용하여 희토류원소들을 분리한 보문을 찾아본 결과 없고 다만 Martynenko⁴가 Ku²³, 양이온교환수지로 IMDA의 농도와 pH 변화에 따른 분배계수를 측정할 바 있다. 2가산인 IMDA는 보통 H₂L로 표시되는데 적외선 스펙트럼 연구에 의하면 pH0.4이하에서는 H₃L⁺로 수소가 하나더 붙은 화학종으로 pH2.2에서는 H₂L이 대부분이고 pH4.1에서는 HL⁻, pH10.9에서는 L²⁻로 존재한다고 알려져있다. 결국 희토류원소들은 다음과 같이 pH에 따라 여러종류의 IMDA 화학종과 착물을 이룬다.



이 반응으로 생성된 착물의 안정도 상수 차이로써 희토류원소들은 자기 다른 용리현상을 나타낸다.

본 연구에서는 희토류원소와 IMDA가 중성과 알칼리성에서 주로 음이온성 착이온이 생성된다는 가정하에 음이온교환수지를 사용하여 분배계수를 측정할 결과¹⁵를 토대로 실제 Column 법으로 음이온과 양이온교환수지에서 IMDA의 pH 변화에 따른 희토류원소들의 용리곡선을 얻어 분리 가능성을 조사하였다. 아울러 각 용출액의 자외선 흡수 스펙트럼을 얻어 최근 Brücher¹⁸와 Merciny¹⁹ 등이 pH 변화에 따른 희토류원소와 IMDA 착물의 자외선 흡수 스펙트럼의 흡수대이동으로 예측한 화학종 변화와 비교검토하여 용출되는 화학종 변화를 연구하였다.

실 험

시약 및 기기. 희토류 원소들의 분리 실험에 사용된 희토류 산화물 (Ce³⁺은 제외)은 Sigma 제 순도 99.9%인 것을 더 이상 정제하지 않고 사용했고 Ce³⁺은 Junsei 제 황산염을 사용했다. 수지는 Sigma 제 Dowex-2×8 (100~200mesh) 음이온교환수지와 동사제품의 Dowex-50×8(100~200mesh) 양이온교환수지를 사용하였다. 착화제로는 Sigma 제 IMDA를 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며 IMDA의 농도는 0.0301M로

조제하여 사용하였다. 이외의 시약은 분석용 시약을 사용했다.

기기는 Fisher Accumet Model 525 digital pH meter, 가지선 및 자외선 분광광도계는 Perkin-Elmer 552S, 자동분액장치는 Mitamura Riken 제를 사용했다. 수지관은 3.8cm²×30cm인 것 수지의 높이는 5cm로 하였다. 수지관 밑에는 유속을 조절할 수 있는 스톱콕크를 달았고 수지관 준비는 전보^{8a}와 같이 하였다.

표준용액 준비. 희토류 산화물 (R₂O₃; R=La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Ce³⁺는 황산염)의 무게를 정확히 달아 50ml 비이커에 넣고 진한염산 5ml를 각각 가하여 I.R. Lamp로 증발 건조시킨후 가용성 염을 0.0301M IMDA 용액에 녹여 표선까지 희석시켰다. 이때 각 희토류 표준용액의 농도는 0.1M (Ce³⁺과 Eu³⁺는 0.05M)이었다.

희토류 원소의 정량. EDTA 표준용액으로 적정하여 희토류 원소들을 정량하였다. 분석 과정은 이온교환수지관을 통해 용출되어 나오는 용출액을 자동분액 장치로 7ml씩 받아 아스코르빈산을 약 0.5g 가하고 acetic buffer (pH5.00)를 충분히 가해 pH5.00가 되게끔 조절한후 Xylenol orange 5방울 가하여 0.01M EDTA 표준용액으로 적정하여 각 희토류 원소들을 정량하였다. 동시에 Ce³⁺와 Pr³⁺은 각각 자외선 흡수 스펙트럼을 얻어 그들의 흡수대로부터 각각의 화학종을 예측하고 각 파장에서의 흡광도를 측정하여 EDTA 표준용액으로 정량한 결과와 비교하였다.

결과 및 고찰

음이온 교환수지에 의한 용리곡선. 경희토류 6개의 최적 분리조건을 찾기 위해 우선 각 희토류 원소들의 용리액의 pH 변화에 따라 어떤 용리현상을 나타내는지 알아보았다. 0.1M(Ce³⁺과 Eu³⁺는 0.05M)의 각 희토류 원소 용액 1ml를 용리액으로 이미 평형시킨 수지층 상단에 흡착시킨 후 0.5ml/min의 유속으로 수지에 흡착된 희토류 원소들을 각 pH의 0.0301M IMDA 용리액으로 용리시켜 7ml씩 분리한 용출액에

포함된 희토류 원소들을 정량하여 용리액의 pH 변화에 따른 희토류 원소들의 용리곡선을 음이온교환수지에서 얻었다. 용리액의 pH가 2.33일 때는 각 희토류가 50ml 이내에서 전부 용출된다. 음이온교환수지에서 이처럼 일찍 용출되는 것은 각 희토류 원소가 pH2.33인 IMDA 용액과 착물을 전혀 생성하지 않고 희토류 원소들이 +3의 산화 상태로 그대로 있기 때문에 음이온교환수지에서 흡착력이 없어 일찍 용출되었다고 생각된다. 이때 용출액의 자외선 흡수 스펙트럼을 조사한 결과 유리상태의 희토류 원소 스펙트럼과 같았다. pH4.00에서는 La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} 이 70ml 이내에서 전부 용출되지만 Nd^{3+} 는 20ml에서 피크가 생기고 260ml 이내에서 전부 용출되는데 Sm^{3+} 는 21ml에서 피크가 생기고 꼬리 끌기현상이 나타나서 2l 이후부터 용리액의 pH를 2.33으로 바꾸면 수지에 흡착되어 용출되지 않고 있던 Sm^{3+} 이 50ml 내에서 용출되었다. Eu^{3+} 는 40ml에서 피크가 생기고 꼬리 끌기현상이 나타나서 2l 이후 부터 pH2.33의 용리액으로 용리시키면 50ml 이내에서 수지에 흡착되어 용출되지 않은 나머지 Eu^{3+} 이 용출되었다. pH5.00에서 희토류 원소들의 용리곡선을 나타낸 Fig. 1을 보면 La^{3+} 은 70ml 이내에서 전부 용출되고 Pr^{3+} 은 25ml에서 피크를 이루고 점점 농도가 감소한다. Ce^{3+} 은 80ml에서 피크가 나타나며 Pr^{3+} 보다 늦게 용출되는데 140ml 이후 부터는 꼬리 끌기현상이 나타난다. 140ml 이후 부터 pH를 2.33인 용리액으로 용리시킨 결과 pH5.00인 용리액에서 용출되지 않은 Pr^{3+} 과 Ce^{3+} 이 70ml 내에서 겹쳐 용출된다. Nd^{3+} 는 pH5.00인 용리액에서는 880ml까지 용출되지 않아서 pH가 2.33인 용리액으로 용출시켰다. pH가 5.00인 용리액으로는 La^{3+} 과 Nd^{3+} 은 완전히 분리가 가능하지만 Pr^{3+} 과 Ce^{3+} 은 pH5.00인 용리액에서 일부가 나오고 용리액을 pH2.33으로 바꾸면 나머지가 용출되어 두개의 피크로 되는 용리현상이 나타났다. 용리액의 pH를 5.50으로 조절하여 용리시킨 결과인 Fig. 2를 보면 용출되는 순서는 Fig. 1과 비슷하지만 Pr^{3+} 이 pH 5.00에서 보다 약간 늦게 피크가 나타났으며 pH5.50

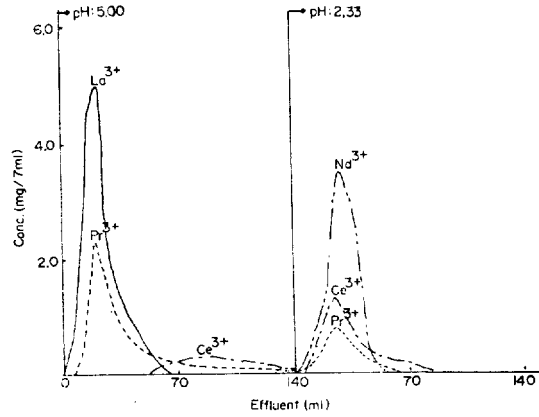


Fig. 1. Elution curves of La^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} and Nd^{3+} Column; $3.8cm^2 \times 5cm$. Eluent; $3.01 \times 10^{-2}M$ IMDA pH:5.00 and pH: 2.33. Flow rate; 0.5ml/min. Resin; Dowex-2 \times 8 (100-200mesh).

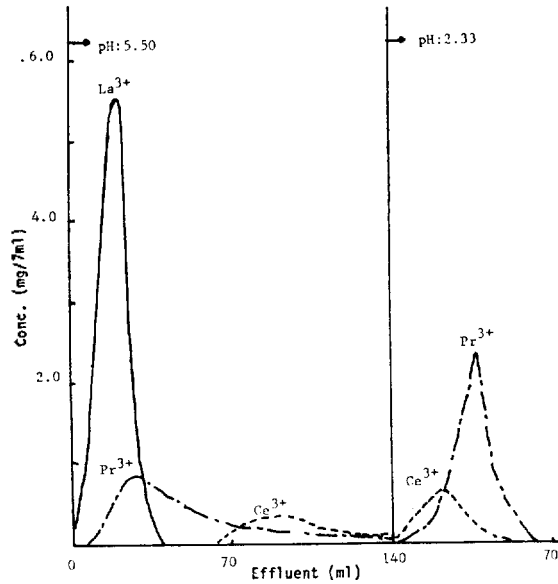


Fig. 2. Elution curves of La^{3+} , Pr^{3+} and Ce^{3+} . Resin, column, flow rate; Under the same condition as shown in Fig. 1. Eluent; $3.01 \times 10^{-2}M$ IMDA pH:5.50 and pH:2.33.

에서 용출된 양은 pH5.00에서 용출된 양보다 약간 적다. La^{3+} 과 Pr^{3+} 의 분리를 위하여 용리액의 농도를 $4.7 \times 10^{-2}M$ 과 $1.51 \times 10^{-2}M$ 로 바꾸어 pH는 5.00에 맞추고 용리시켜도 완전 분리가 이루어지지 않았다. 음이온교환수지에서 나타난 희토류 원소들의 용리현상을 고찰해 보면 pH4.00

에서 La^{3+} , Ce^{3+} 과 Pr^{3+} 이 70ml 이내에서 전부 용출되고 있다. 이것은 용액의 pH가 2.33일 때 50ml 이내에서 용출 되는 것 보다는 약간 늦게 용출된다. 따라서 이때 희토류 원소는 +3가 양이온 상태보다는 음이온교환수지에 대한 흡착력이 약간 있는 화학종의 존재를 예측할 수 있다. 그렇지만 용액의 pH가 2.33과 pH가 4.00 일때 피크가 생기는 위치의 변화는 거의 없이 20ml인 것을 보면 +3가 양이온 상태의 존재도 완전히 배제 할 수도 없다. 결국 R^{3+} 와 $\text{R}(\text{HL})^{2+}$ ($\text{R}:\text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Pr^{3+}) 두 화학종이 존재할 것이라고 해석할 수 있다. 이것은 pH 3.00과 4.50 사이에서 존재 가능한 화학종이 $\text{Pr}(\text{HL})^{2+}$ 이지만 pH 6.50 이하에서 유리상태의 Pr^{3+} 양도 무시할 수 없다라고 보고한 Merciny¹⁹의 가정과 비교하면 본 연구의 결과와 잘 일치한다. Nd^{3+} 도 20ml에서 피크가 생기는 것은 똑같지만 용출부피가 260ml인 것은 착이온, $\text{Nd}(\text{HL})^{2+}$ 의 상대적인 양이 많기 때문으로 생각된다. Sm^{3+} 과 Eu^{3+} 이 두개의 부분으로 분리되어 용리되는 것은 전하가 다른 두 개의 IMDA 착이온이 존재할 것으로 가정할 수 있는데 용액의 pH가 4.00 용액에서 용리되는 Sm^{3+} 의 화학종은 용액의 pH가 2.33 일때 나타난 피크의 위치와 거의 변함없이 21ml인 것은 Pr^{3+} 경우와 마찬가지로 Sm^{3+} 과 $\text{Sm}(\text{HL})^{2+}$ 이 주로 존재 가능한 화학종이라 생각되지만 꽤 넓은 범위(2)에 걸쳐 용리 되는 것을 고려하면 $\text{Sm}(\text{L})^+$ 화학종도 존재가 예상되고 수지에 흡착된 후 pH 2.33에서 용리된 것은 $\text{Sm}(\text{L})_2^-$ 로 해석된다. Eu^{3+} 의 경우는 용액의 pH가 4.00 용액에서 피크 위치가 다소 변화가 생겨 40ml로 나타난 것은 $\text{Eu}(\text{HL})^{2+}$ 나 $\text{Eu}(\text{L})^+$ 가 용리된다고 해석되고 $\text{Eu}(\text{L})_2^-$ 가 수지에 흡착된 후 용액의 pH를 2.33으로 바꾸어 용리시킬 때 용출되어 나왔다고 생각되지만 피크가 두개로 선명하게 분리되지 않고 완만하게 용출되는 것은 수지내에서 재평형이 쉽게 이루어지기 때문으로 생각된다. 용액의 pH가 5.00인 경우 La^{3+} 이 70ml 이내에서 전량 용출된 것은 pH 4.00과 같이 La^{3+} 과 $\text{La}(\text{HL})^{2+}$ 로 생각된다. Pr^{3+} 경우 pH 5.00인 IMDA 용액에서 존재 가능한 화학

종을 Merciny¹⁹가 Pr^{3+} , $\text{Pr}(\text{HL})^{2+}$, $\text{Pr}(\text{L})^+$ 과 $\text{Pr}(\text{L})_2^-$ 라고 보고한 것과 비교하여 본 연구의 용리현상을 설명하면 25ml에서 피크가 생기는 것이 pH 4.00에서의 용리현상과 비슷하므로 140ml 이내에서 용출된 화학종을 Pr^{3+} , $\text{Pr}(\text{HL})^{2+}$ 가 주로 가능하지만 pH 4.00일 때와는 달리 용출부피가 커졌으므로 $\text{Pr}(\text{L})^+$ 도 존재가 가능하다고 보고 나중에 용출되는 것은 수지에 대한 흡착력이 약간 큰 $\text{Pr}(\text{L})_2^-$ 로 가정할 수 있다. Ce^{3+} 이 pH 5.00에서 Pr^{3+} 보다 약간 늦게 용출되고 pH 4.0 경우 20ml에서 피크가 생겨 가능했던 Ce^{3+} 과 $\text{Ce}(\text{HL})^{2+}$ 같은 화학종 보다는 80ml에서 피크를 이루는 것은 $\text{Ce}(\text{L})^+$ 로 추측되고 수지에 흡착되어 나중에 용출되는 것은 $\text{Ce}(\text{L})_2^-$ 로 추측되는데 이것은 자외선 흡수스펙트럼 변화로도 입증된다. 즉 pH 5.00에서 용출액의 자외선 흡수스펙트럼은 유리상태 Ce^{3+} 의 자외선 흡수스펙트럼보다 장파장 이동이 되고 있다. Nd^{3+} 이 pH 5.00인 용액에서 880ml까지 용출되지 않은 것은 음이온성 착물, $\text{Nd}(\text{L})_2^-$ 형성으로 수지에 흡착되었기 때문이라 생각할 수 있다. pH 5.50인 용액에서 La^{3+} , Pr^{3+} 과 Ce^{3+} 의 용리현상은 pH 5.00인 경우와 비슷하므로 화학종도 비슷할 것이지만 pH 5.50에서 용출되는 Pr^{3+} 의 양이 pH 5.00에서 용출되는 양에 비해 적은 것은 Pr^{3+} , $\text{Pr}(\text{HL})^{2+}$ 와 $\text{Pr}(\text{L})^+$ 같은 화학종이 감소하고 상대적으로 음이온성 착물 $\text{Pr}(\text{L})_2^-$ 형성으로 화학종 사이의 양적 변화가 있는 것으로 볼 수 있다. pH 5.00에서 140ml까지 용출된 양은 전체의 74%이고 pH 5.50인 경우는 전체의 51%만 용출되었다.

양이온 교환수지에 의한 분리. 음이온 교환수지로는 분리가 잘 이루어지지 않으므로 수지를 양이온 교환수지로 바꾸어 용리현상을 조사하였다. Fig. 3은 pH 9.00에서 희토류의 용리현상을 나타낸 것이다. Fig. 3을 보면 Y-Pr-Ce-La 순서로 용출됨을 알 수 있다. 이것은 안정도 상수 순서와 잘 일치한다^{13,16} Fig. 1과 2에서 용액의 pH가 5.00과 5.50인 경우 Pr^{3+} 과 Ce^{3+} 의 용출순서와는 다르다. Y^{3+} 과 Pr^{3+} 은 140ml 이내에 Ce^{3+} 은 175ml 이내에서 완전히 용출되지만

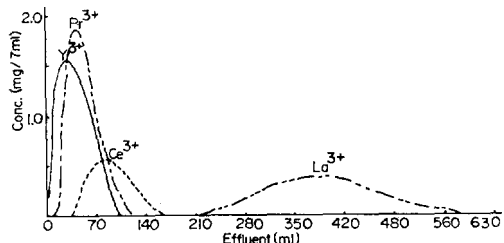


Fig. 3. Elution curves of Y^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} and La^{3+} . Column; $3.8cm^2 \times 5cm$. Eluent; $3.01 \times 10^{-2}M$ IMDA pH:9.00. Flow rate; 0.5ml/min. Resin; Dowex-50 \times 8 (100-200mesh).

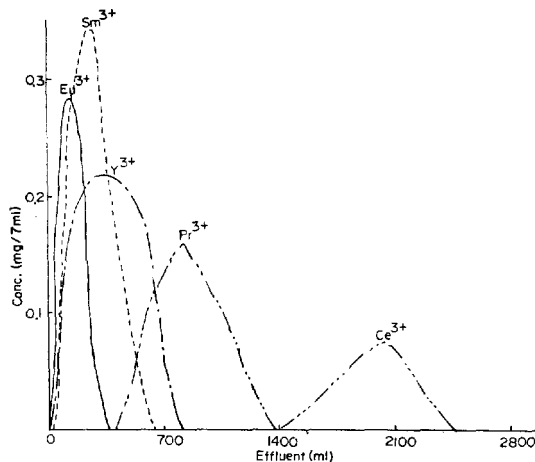


Fig. 5. Elution curves of Y^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} and Ce^{3+} . Resin, column, flow rate; Under the same condition as shown Fig. 3. Eluent; $3.01 \times 10^{-2}M$ IMDA pH:8.00.

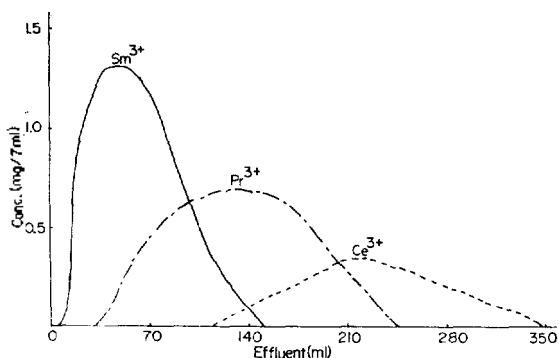


Fig. 4. Elution curves of Sm^{3+} , Pr^{3+} and Ce^{3+} . Column; $3.8cm^2 \times 5cm$. Eluent; $3.01 \times 10^{-2}M$ IMDA pH: 8.50. Flow rate; 0.5ml/min. Resin; Dowex-50 \times 8 (100-200mesh).

La^{3+} 은 210ml에서 570ml에 걸쳐 용출되기 때문에 La^{3+} 은 다른 희토류 원소들과 완전히 분리시킬 수 있으나 Y^{3+} 과 Pr^{3+} , Ce^{3+} 은 완전분리가 되지 않으므로 용리액의 pH를 변화시켜 분리를 시도했다. Fig. 4.는 pH8.50일 때의 용리곡선이다. 용출순서는 Sm-Pr-Ce 순서로 안정도상수가 감소하는 순서와 같다. Fig. 4의 용리곡선은 Fig. 3의 결과보다 분리도가 좋아졌으나 Ce^{3+} 은 넓은 범위에 걸쳐 용출된다. 용리액의 pH를 8.50으로 해도 완전분리를 얻을 수 없으므로 pH를 8.00으로 조절한 용리액으로 희토류 원소들을 용리시킨 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5를 보면 용출순서가 Eu-Sm-Y-Pr-Ce로 음이온 교환수지에서 용출순서와 반대로 안정도상수 큰 원소가 먼저 용출되고 작은 원소가 나중에 용출된다. Eu^{3+} 와, Pr^{3+} , Ce^{3+} 는 완전분리가 되지만 Y^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} 은 완전분리가 되지 않는다.

용리액의 pH를 7.50으로 바꾸어 용리시켰을 때 완전분리가 되지 않았다. 이 때 용리액의 pH가 낮아질수록 늦게 용출되는데 그 이유는 IMDA의 L^2- 와 희토류 원소간의 착물 형성비가 달라지기 때문이다. pH9.00일 때는 $R(L)_3^{3-}$ ($R:Ce^{3+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+})으로 양이온 교환수지에 대한 흡착력이 전혀없는 화학종으로 존재하고 pH8.50이나 pH8.00에서는 $R(L)_2^-$ 화학종으로 pH가 낮아질수록 착물의 전하가 양이온 교환수지에 대한 흡착력이 큰 상태로 변하기 때문에 해석된다.

Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} 및 La^{3+} 의 분리. Fig. 5를 보면 Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} 및 La^{3+} 은 분리될 수 있으므로 각각 0.1 mmole씩 혼합시킨 용액을 pH8.00의 0.0301M IMDA 용액으로 평형시켜 놓은 수지통에 0.5ml/min의 유속으로 흡착시킨 후 0.0301M IMDA의 pH8인 용리액으로 2~3회 씻은 후 0.5ml/min 정도의 유속으로 용리시킨다. 용출액을 7ml씩 받아 한 분액속에 들어있는 희토류 원소들을 정량하여 용리곡선을 얻은 결과를 Fig. 6.에 나타냈다. Eu^{3+} 과 Pr^{3+} 은 용리액의 pH를 8.00으로 하여 분리시키고 Pr^{3+} 가 전부 용출된 후 Ce^{3+} 와 La^{3+} 은 용리액의 pH를 9.00으로 바꾸어 용리시키던 완전분리가 이루어진다. Table 1은 각 용출액속에

Table 1. Percentage recovery of Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} and La^{3+} in mixture sample.

No.	Eu			Pr		
	Amount taken(mg)	Amount obtained	Recovery (%)	Amount taken(mg)	Amount obtained	Recovery (%)
1	15.19	15.16	99.8	14.09	14.11	100.1
2	15.19	15.22	100.2	14.09	14.10	100.1
3	15.19	15.15	99.7	14.09	14.07	99.9
Mean			99.9			100.0

No.	Ce			La		
	Amount taken(mg)	Amount obtained	Recovery (%)	Amount taken(mg)	Amount obtained	Recovery (%)
1	14.01	13.91	99.3	13.89	13.83	99.6
2	14.01	13.94	99.5	13.89	13.82	99.5
3	14.01	14.02	100.1	13.89	13.75	99.0
Mean			99.6			99.4

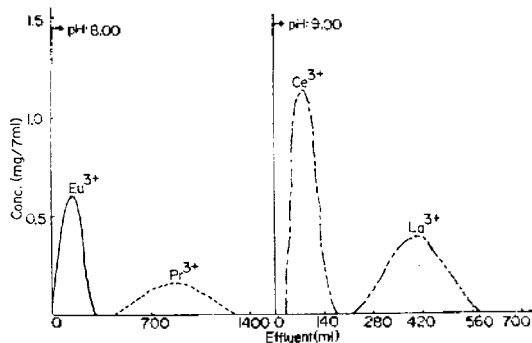


Fig. 6. Elution curves of Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} and La^{3+} . Resin, column, flow rate; Under the same condition as shown Fig. 3. Eluent; 3.01×10^{-2} M IMDA pH: 8.00 and pH: 9.00.

들어있는 희토류 원소들을 분석하여 얻은 회수율을 나타낸 것이다. Table 1을 보면 분리 회수율이 99% 이상임을 알 수 있다.

Ce-IMDA 착물의 자외선 흡수 스펙트럼. 일반적으로 희토류 원소들의 착물 형성은 가시선이나 자외선 흡수 스펙트럼변화로 감지할 수 있으나 이같은 변화는 4f전자에 $5s^2 5p^6$ 전자의 차폐효과때문에 아주 크지는 않다. 그렇지만 착물이 형성될 때는 전자구름 퍼짐효과(nephelauxetic effect)에 의해 금속-리간드결합의 공유 결합성이 다소 증가하기 때문에 장파장 이동(red shift)이 일어난다¹⁷. Brücher¹⁸는 일정농도의

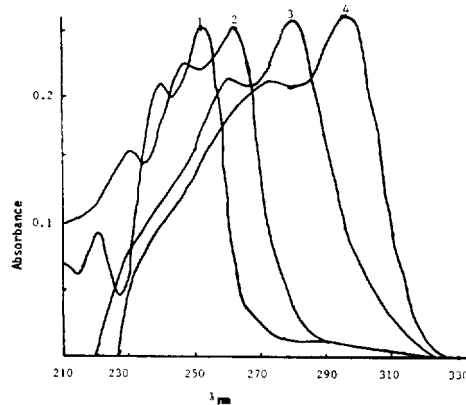


Fig. 7. Spectra of Ce-IMDA complex. $[\text{Ce}^{3+}]$; 10^{-3} M, $[\text{IMDA}]$; 10^{-2} M. (1) Ce^{3+} aq. (2) pH: 6.61 (3) pH: 7.95 (4) pH: 9.50.

IMDA 용액에서 pH 변화에 따른 Ce^{3+} 의 화학종 변화를 연구하기 위해 일정농도의 Ce^{3+} 이 포함된 IMDA 용액의 pH를 여러가지로 변화시켜 자외선 흡수 스펙트럼 변화를 조사했다. Fig. 7은 pH 변화에 따른 Ce-IMDA 용액의 자외선 흡수 스펙트럼 변화를 나타낸 것으로서 pH가 증가할수록 흡수띠가 장파장 이동을 하고 있음을 알 수 있다. 결국 리간드의 배위자리수가 8~9까지 커지면 거의 직선적으로 장파장 이동(red shift)이 일어나서 장파장 이동 정도로 리간드의 배위자리수를 예측할 수 있다¹⁸. Ce^{3+} 의 자외선 흡수 스펙트럼에서 파장이동 정도로부터 여러가지 착물

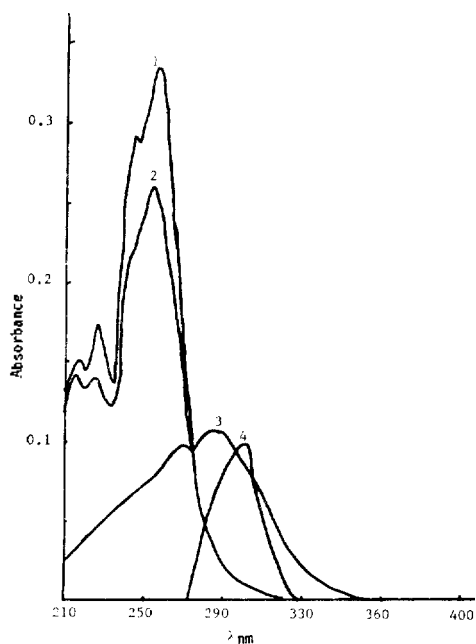


Fig. 8. Spectra of Ce^{3+} effluent on various IMDA pH. (1) pH:2.33 (2) pH:4.00 (3) pH:8.50 (4) pH:9.00.

형성을 예측할 수 있다. 즉 Brücher는 IMDA의 pH가 증가할수록 IMDA가 완전 이온화되어 용이온 화학종이 많이 생기고 이 결과 Ce^{3+} 과 1:1, 1:2, 1:3 착물이 이루어진다고 해석했다. Fig. 8은 실제로 용출되어 나온 용출액의 자외선 흡수 스펙트럼이다. Fig. 8을 보면 각각의 pH에서 흡광도가 다르게 나타나는 것은 각 분취액에서 용출되어 나오는 Ce^{3+} 의 양이 다르기 때문이다. pH 2.33과 4.00에서 용출되어 나온 용출액의 자외선 흡수 스펙트럼은 Ce^{3+} 수용액의 자외선 흡수 스펙트럼과 비슷하지만 pH 4.00의 경우 250mm 근처에서 흡수 봉우리가 소멸된 것은 pH 2.33과 pH 4.00의 용리현상차이를 해석하기 위해 추측한 $Ce(HL)_2$ 화학종의 존재를 암시한다. pH 8.50에서 용출되는 화학종은 275mm와 260mm에서 흡수띠가 생기므로 Brücher¹⁸가 예측한 대로 $Ce(L)_2$ 라 생각할 수 있고 pH 9.00에서는 300mm의 흡수띠로써 $Ce(L)_3$ 화학종이 용출된다고 볼 수 있다. Pr-IMDA의 착물을 연구한 Merciny¹⁹도 IMDA 용액의 pH를 변화시켜 얻은 자외선 흡수 스펙트럼의 흡수띠가 장파

장 쪽으로 이동하는 정도에 따라 IMDA의 배위자리수가 달라진다고 가정하여 화학종 변화를 예측했다. Merciny는 pH 6.10에서 $Pr(L)^+$ 화학종이, pH 7.50에서는 $Pr(L)_2^-$ 화학종이, pH 9.08일 때는 $Pr(L)_3^{3-}$ 화학종으로 존재한다고 보고 하였다. 본 연구에서도 Pr-IMDA의 착물 형성에 따른 흡수파장이동도 관찰했는데 pH 2.33일 때 용출되어 나오는 용출액의 최대 흡수 파장은 208 mm 이었는데 pH 8.50일 때는 212mm이고 이 파장에서의 흡광도는 Pr^{3+} 농도와 좋은 일치율을 나타내므로 최대 흡수 파장의 이동으로도 Pr^{3+} -IMDA 착물의 변화도 추정할 수 있었다.

인용 문헌

1. W. Fischer, W. Ditz and D. Juber mann, *Naturwissenschaften*, **25**, 348(1937)
2. E. Lange and K. Nagel, *Z. Elektrochem.*, **42**, 210 (1936)
3. S. W. Mayer and E. R. Tomkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2866 (1947)
4. J. Korkisch "Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions" p. 197 Pergamon Press, New York, 1969.
5. G. R. Choppin, B. J. Harvey and S. G. Thompson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 66 (1956).
6. S. W. Mayer and E. C. Freiding, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5647 (1953)
7. E. H. Hoffman and R. L. Oswolt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3323 (1958).
8. (a) K. W. Cha, J. H. Lee and Y. G. Ha, *J. Korean. Chem. Soc.*, **24**, 239 (1980).
(b) K. W. Cha, J. H. Lee, S. H. Yoon and Y. G. Ha, *ibid.* **24**, 452 (1980).
(c) N. P. Khromovs and I. A. Legenchenkom Ukr, *Khim. Zh.*, **34**(12), 1250 (1968).
9. L. Holleck and L. Hartinger, *Angew Chem.* **68**, 412 (1956).
10. J. E. Powell, F. H. Spedding and D. B. James, *J. Chem. Educ.*, **37**, 629 (1960).
11. O. J. Jung, I. D. Kim, G. S. Lee and K. W. Cha, *J. Korean. Chem. Soc.*, **28**, 47(1974).
12. L. I. Martynenko and N. D. Mitrofanova, *Vestn. Mosk., Khim.* **24**(1), 18(1969).

13. L.C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1**, 490(1962).
14. L.I. Martynenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, **7**, 1476(1974).
15. K.W. Cha and J.H. Lee, *Bull. Inst. Basic. Sci., Inha Univ.*, **5**, 87(1984).
16. T. Moeller, *J. Chem. Educ.*, **47**, 418 (1970).
17. C. K. Jorgensen, "Oxidation Numbers and Oxidation States" p.120, Springer Verlag, Berlin (1969).
18. E. Brücher and L. Zekany, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 351 (1981).
19. E. Merciny, J.M. Gatez et G. Duyckaerts, *Anal. Chim. Acta.*, **93**, 227 (1977).