

중금속의 분리 및 검출을 위한 분석화학적 연구(제 1 보). 새로운 분리방법의 개발

金演斗[†] · 裴堉鉉 · 辛永國*

충남대학교 이과대학 화학과

*충북대학교 자연과학대학 화학과

(1986. 8. 23 접수)

New Analytical Method for Separation and Identification of Heavy Metals (I)

Youn-Doo Kim[†], Jun-Heon Bae, and Young-Kook Shin*

Department of Chemistry, College of Sciences, Chungnam

National University, Daejeon 300-31, Korea

*Department of Chemistry, College of Sciences, Chungbuk

National University, Cheongju 310, Korea

(Received August 23, 1986)

요 약. 니켈중 미량의 코발트를 분리하는데 액상음이온교환수지인 Amberlite LA-2를 이용하였다. 10M 염소이온(4M HCl+6M LiCl) 용액중에서 코발트는 CoCl_3^- 를 형성하여 Amberlite LA-2 1ml에 2.175meq 추출되었다. 그러나 같은 조건의 염소이온용액에서 니켈은 착음이온을 형성하지 않으므로 전혀 추출되지 않았다. 수지층에 추출된 코발트는 0.4M 질산용액에 의해 정량적으로 용리되었다. 코발트 50mg 과 니켈 500mg 을 녹인 합성시료용액중에 본 분리 방법을 적용시킨결과 99.6%의 코발트를 분리회수 하였다.

ABSTRACT. In 10M chloride (4M HCl+6M LiCl) solution, cobalt, but not nickel, formed complex anion (CoCl_3^-), and this anion was extracted by a liquid anion exchanger with Amberlite LA-2. The ion exchange capacity was 2.175meq of cobalt complex per unit ml of Amberlite LA-2. Upon eluting the resin with 0.4M nitric acid, the cobalt complex was stripped and transferred into eluate quantitatively. By using this separation method in the chloride solution dissolved with 50mg of cobalt(II) and 500mg of nickel(II), recovery of cobalt were 99.6 percent.

서 론

코발트와 니켈은 성질이 서로 유사하여 리간드와도 거의 같은 형태의 착이온을 형성하고 또 추출이나 용리를 할때도 거의 같은 행동을 하기 때문에 이들을 추출로서 분리하는 데는 어려움이 있다.¹⁻³

El-Wakil⁴ 등은 Aliquat 336-Polyurethane foam에 코발트(II)와 니켈(II)을 흡착시킨 다음

각각 다른 종류의 용리액을 사용하였는가 하면, Calligaro⁵ 등은 고분자량의 O-hydroxyoximes에 이들 용액의 pH를 변경시키면서 선별흡착으로 이들을 분리코자 하였다. 또 DeCario와 공동연구자들은⁶ 코발트(II)와 니켈(II)을 양이온 계면 활성제인 Laurylamine hydrochloride에 흡착시킨후 pH를 변경시킨 암모니아성 용액으로 선별 용리하였다. 이외에도 이들의 추출에 대한 연구결과는 많이 보고되어 있다.⁷⁻¹⁵ 저자들은 니

켈과는 달리 코발트가 진한 염산 용액에서 염화 코발트(II) 착음이온을 형성하는 성질을 확인하고, 고분자량의 액상음이온 교환수지인 Amberlite LA-2를 이용하여 짧은 시간동안에 이들을 추출 분리할 수 있는 일련의 과정을 연구 검토하였다.

실 험

시약 및 기기

코발트와 니켈의 표준용액은 특급시약인 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, U. S. A.)를 8M HCl로서 0.1M 되게 만들었고, 추출하는때는 Amberlite LA-1과 LA-2 (Fisher Scientific Co. 제)를 Xylene(Cica Extra pure)에 2 및 5vol. % 되도록 묽혀 사용하였다. 염소이온농도를 조절하기 위하여 사용한 LiCl, HCl과 용리에 사용한 HNO_3 및 정량할 때에 EDTA, Bromopyrogallol red, KOH, NH_4OH , NH_4Cl , 1,6-Hexanediamine, Xylenol orange 등도 모두 특급시약을 사용하였다. 추출시에는 250ml Pyrex 분액깔대기를 사용하였고 pH측정은 pH계 (Type 60A Chemitrix Inc. 제)를, 또 미량의 코발트와 니켈을 정량하는 때는 원자흡수 분광계 (Varian Techtron Model 375AQ)를 사용하였다.

실험법

2.1 Amberlite LA에 의한 코발트(II)와 니켈(II)의 분리. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1mmol을 HCl 및 HCl-LiCl로서 염소이온농도를 변경시킨 용액에 녹여 50ml가 되게 한다음 250ml 분액깔대기에 옮기고 여기에 2vol. % Amberlite LA-1-xylene이나 LA-2-xylene 용액을 50ml가한후 1분 이상 격렬히 흔들어 정치하였다. 잠시후 유기층과 수용액층의 경계면이 깨끗하면 분리하여 수용액층에 남아있는 코발트를 정량하고 추출계수를 구하였다. 추출계수(E_a^0)는 같은 용량의 유기층과 수용액층에 분배된 이온의 몰 농도의 비로 표시된다.¹⁶

$$E_a^0 = \frac{[\text{Co}^{2+}]_{\text{org.}}}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{aq.}}}$$

같은 방법으로 Amberlite LA-1과 LA-2에 대한 니켈의 추출경향도 조사하였다. 또한 몇가지 음

이온들의 영향을 검토하고자 10M 염소이온 용액중에 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 ClO_4^- 등을 변경시켜 가한후 이 용액중의 코발트 1mmol을 2vol. % Amberlite LA-2-xylene 50ml로 추출하므로써 NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- 등 음이온이 코발트 추출에 미치는 영향을 조사하였다. 이외에도 용리 조건을 구하고자 추출된 코발트를 질산으로 용리시킬때 용리액의 농도 변화에 따른 코발트의 용리 경향을 검토하였다.

2.2 이온 교환 용량. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 0.2~15.0mmol 되게 변경시켜 취하고 염소이온 농도가 10M이 되도록 HCl-LiCl를 가하여 녹인다음 2vol. % Amberlite LA-2-xylene 용액 50ml로 추출하였다. 유기층에 추출된 코발트와 염소를 각각 정량하므로써 이들간에 형성된 착음이온의 형태를 추적하였고 또 Amberlite LA-2 1ml에 추출된 염화코발트 착음이온의 양으로부터 이온교환용량¹⁷을 구하였다.

$$\text{ion exchange capacity}^{17} = \frac{\text{meq. of complex}}{\text{ml of exchanger}}$$

2.3 합성시료에 적용. Co^{2+} 50.0mg과 Ni^{2+} 500mg을 취하여 10M 염소이온 용액에 녹인다음 5vol. % Amberlite LA-2-xylene 용액으로 추출하였다. 분리한 수용액중에 남아있는 코발트를 5vol. % Amberlite LA-2-xylene 용액으로 다시 추출하였다. 이들 각각의 분리액중 코발트와 니켈을 정량하는때는 그 함량에 따라서 많을 때는 0.01M EDTA로, 또 적을 때는 묽혀 원자흡광도 법으로 정량하였다. 니켈 및 코발트의 분석과장 및 최적정량범위는 다음과 같다.

Ni(II): 232.0nm, 3~12 $\mu\text{g}/\text{ml}$

Co(II): 240.7nm, 3~12 $\mu\text{g}/\text{ml}$

결과 및 고찰

최적 염소 이온 농도

니켈중 비교적 함량이 적은 코발트를 분리할 목적으로 Amberlite LA-1과 LA-2에 대한 코발트의 추출능과 또 추출시 최적염소이온 농도를 조사한 실험결과는 Table 1 및 2에서 보는 바와 같다.

Table 1. Extraction of cobalt from chloride solution with amberlite LA-1

chloride		Co ²⁺ mmol		E _a ⁰
type	conc. M	taken	extracted in LA-1	
HCl	2	1.000	8.994×10 ⁻³	9.075×10 ⁻³
HCl	4	1.000	8.264×10 ⁻²	9.009×10 ⁻²
HCl	6	1.000	4.638×10 ⁻¹	8.649×10 ⁻¹
HCl	8	1.000	6.483×10 ⁻¹	1.843
HCl	10	1.000	7.315×10 ⁻¹	2.724
HCl-LiCl	4+2	1.000	4.771×10 ⁻¹	9.127×10 ⁻¹
HCl-LiCl	4+3	1.000	6.540×10 ⁻¹	1.890
HCl-LiCl	4+4	1.000	7.677×10 ⁻¹	3.304
HCl-LiCl	4+5	1.000	8.441×10 ⁻¹	5.414
HCl-LiCl	4+6	1.000	8.920×10 ⁻¹	8.259

Table 2. Extraction of cobalt from chloride solution with amberlite LA-2

chloride		Co ²⁺ mmol		E _a ⁰
type	conc. M	taken	extracted in LA-2	
HCl	2	1.000	1.035×10 ⁻²	1.046×10 ⁻²
HCl	4	1.000	8.366×10 ⁻²	9.130×10 ⁻²
HCl	6	1.000	4.823×10 ⁻¹	9.315×10 ⁻¹
HCl	8	1.000	7.287×10 ⁻¹	2.685
HCl	10	1.000	7.745×10 ⁻¹	3.434
HCl-LiCl	4+2	1.000	4.979×10 ⁻¹	9.910×10 ⁻¹
HCl-LiCl	4+3	1.000	7.000×10 ⁻¹	2.333
HCl-LiCl	4+4	1.000	7.963×10 ⁻¹	3.909
HCl-LiCl	4+5	1.000	8.614×10 ⁻¹	6.215
HCl-LiCl	4+6	1.000	9.120×10 ⁻¹	10.363

Table 1 및 2에서 보는 바와 같이 코발트를 추출하는 데는 Amberlite LA-2가 LA-1보다 우수하였다. LA-1과 LA-2는 모두 호박색을 띠고 점성이 큰 2급 아민 용액인데 이들의 분자량과 밀도를 보면 LA-1은 351~393, 0.84g/ml인 N-dodecyl(trialkylmethyl) amine이고 LA-2는 353~395, 0.83g/ml인 N-lauryl(trialkyl methyl) amine이다^{16,17}. Amberlite LA-2에 의해 추출된 코발트의 양은 용액중 염소이온 농도의 증가에 비례하였다. 또 염소이온 첨가제로 염화 리튬을 사용한 결과는 Table 2에서 보는 바와 같이 염소이온 농도가 같은 10M인데도 4M HCl-6M

Table 3. Influence of anions on extraction of cobalt with amberlite LA-2

anions		Co ²⁺ extracted in LA-2	
type	conc. M	×10 ⁻¹ mmol	%
none	0	9.120	100
NO ₃ ⁻	0.2	8.870	97.3
NO ₃ ⁻	0.4	7.556	82.9
NO ₃ ⁻	0.6	6.009	65.9
NO ₃ ⁻	0.8	3.518	38.6
SO ₄ ²⁻	0.2	9.030	99.0
SO ₄ ²⁻	0.4	8.850	97.0
SO ₄ ²⁻	0.6	8.680	95.2
SO ₄ ²⁻	0.8	7.687	84.3
ClO ₄ ⁻	0.2	8.910	97.7
ClO ₄ ⁻	0.4	8.429	92.4
ClO ₄ ⁻	0.6	6.834	74.9
ClO ₄ ⁻	0.8	4.633	50.8

LiCl 용액에서 보다 10M HCl 용액중에서 Amberlite LA-2에 추출된 코발트의 양이 적었다. 이것은 증가된 [H₃O⁺]이 코발트 착이온의 안정도를 감소시킨 연유에 기인한 것으로 생각된다. 니켈(II)은 코발트(II)가 잘 추출되는 4M HCl-6M LiCl의 혼합용액중에서 Amberlite LA-2에 추출되지 않았다. 보고된 바에 의하면 니켈(II)은 진한 염소이온 용액중에서 NiCl₄²⁻를 형성하고, 이 착이온의 안정도는 중성 및 약염산용액에서 가장 크고 [H₃O⁺]이 증가되면 반대로 감소하는 것으로 알려져 있다.⁷

실험으로 확인한 바에 의하면 니켈(II)은 10M LiCl을 포함한 중성 및 0.1M H₃O⁺ 용액에서는 Amberlite LA-2에 의해 추출이 되었으나 4M HCl 이상의 염산용액에서는 LiCl의 농도증가에 관계없이 전혀 추출되지 않았다. 또한 시료분해시 흔히 혼입될 수 있는 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 ClO₄⁻ 등이 코발트의 추출시에 주는 영향을 검토한 결과는 Table 3에서 보는 바와 같다.

일반적으로 이들 음이온들은 코발트의 추출시에 음의 방향으로 영향을 주었고 이중에서도 NO₃⁻의 영향이 가장 뚜렷하였다. 이점을 고려하여 추출된 코발트의 용리제로 질산을 사용하였고, 정량시 부반응을 고려하여 낮은 농도의 질

Table 4. Elution of cobalt with nitric acid

conc. of HNO ₃ M	Co ²⁺ mmol		recovery. %
	extracted in LA-2	eluted in HNO ₃	
0.2	0.912	0.905	99.2
0.4	0.912	0.912	100
0.6	0.912	0.912	100
0.8	0.912	0.912	100

Table 5. Extraction capacity of cobalt on amberlite LA-2

Co ²⁺ mmol taken	extracted mmol		mole ratio		remark
	Co ²⁺	Cl ⁻	Co ²⁺	Cl ⁻	
0.2	0.193	2.636	1	13.7	Co ²⁺ : Cl ⁻ =1; 3.02
1.0	0.912	4.151	1	4.55	
2.0	1.790	5.845	1	3.26	
4.0	1.930	6.065	1	3.14	
6.0	2.135	6.500	1	3.04	
8.0	2.176	6.580	1	3.02	
10.0	2.180	6.610	1	3.03	
15.0	2.210	6.610	1	2.99	

Table 6. Separation of cobalt from the Co(II)-Ni(II) mixture

No.	taken. mg		Co ²⁺ extracted				remark
	Co ²⁺	Ni ²⁺	1st. mg	2nd. mg	tot. mg	recovery %	
1	50.00	500	47.75	2.15	49.90	99.8	$\bar{X}=99.6$
2	50.00	500	47.62	2.11	49.73	99.5	
3	50.00	500	47.50	2.10	49.60	99.2	
4	50.00	500	47.70	2.15	49.85	99.7	
5	50.00	500	47.67	2.17	49.84	99.7	

산으로 2회 용리한 결과 Table 4에서 보는 바와같이 용리에 만족한 결과를 얻었다.

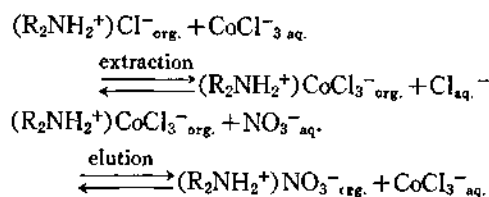
이상의 결과에서 Amberlite LA-2는 코발트와 니켈을 분리하는데 적합한 추출제임을 알 수 있었다.

이온 교환 용량

2vol. % Amberlite LA-2-xylene 용액 50ml 즉 Amberlite LA-2 1ml 중에 추출된 코발트와 이것과 결합된 염소이온을 각각 정량한 결과는 Table

5에서 보는 바와 같다. 결과를 보면 코발트의 양이 6mmol 이상에서는 취한량에 비해서 추출된 양의 변화가 극히 완만하였다. 또 이것에 대응하는 염소이온의 정량값 역시 거의 일정한 것으로 미루어 추출이 포화된 것으로 생각되고, 이때에 코발트와 염소이온의 평균 몰비가 1:3.02인 것은 염화코발트 착이온의 형태가 CoCl₃⁻이고 이온교환용량은 2.175meq/ml일 것으로 예측된다.

이상의 결과에서 Amberlite LA-2에 의한 코발트의 추출 및 용리반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



코발트-니켈 합성 시료 중 코발트의 분리

니켈중 미량의 코발트 분리에 실용화를 위해 Xylene 중 Amberlite LA-2의 농도를 5vol. %로 증가시킨 용액으로 코발트와 니켈의 합성 시료 중 코발트를 본 방법에 의해 추출 및 재추출한 다음 질산으로 용리시키고 용리액중의 코발트를 각각 정량한 결과는 Table 6과 같았다. 결과에서 보는 바와 같이 니켈중 코발트의 함량이 50mg 이하일 때는 5vol. % Amberlite LA-2-xylene 용액 50ml로 2회 추출하여 99.6%의 코발트를 분리할 수 있었다.

본 연구는 1985년도 문교부 기초과학 육성연구비의 지원에 의한 것입니다.

인 용 문 헌

1. J. P. Brunette, M. Lakkis, G. Goetz-Grandmont and M. J. F. Leroy, *Polyhedron*, 1(5), 461 (1982).
2. B. M. Jordan and E. S. Raper; *Thermochimica Acta*, 57, 83 (1982).
3. 金東洵, 金楨洙, 金洪洙, *J. Korean Chem. Soc.*, 30(1), 69 (1986).
4. A. M. El-Wakil, A. B. Farag and A. Kh. Ez-Eldin,

- Separation Science and Technology*, **17**, 1085 (1982).
5. L. Calligaro, A. Mantovani, and U. Belluco, *Polyhedron*, **2**(11), 1189 (1983).
 6. E. H. DeCario and H. Zeltlin; *Anal. Chem.*, **54**, 898 (1982).
 7. T. M. Florence and Y. J. Farrar *Anal. Chem.*, **40**(8), 1200 (1968).
 8. D. Stepniak-Biniakiewicz and J. Szymanowski, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 470 (1981).
 9. T. Honjo and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **53**, 1285 (1981).
 10. L. R. M. Paping, T. P. M. Beelen, C. P. J. Rummens, and R. Prins; *Polyhedron*, **1**(6), 503 (1982).
 11. Toyoko Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 2118 (1982).
 12. Hideo Koshimura, *Polyhedron*, **2**(7), 645 (1983).
 13. K. Haraguchi and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **55**, 656 (1983).
 14. K. Haraguchi and H. Freiser, *Inorg. Chem.*, **22**, 1187 (1983).
 15. N. W. Barnett, L. S. Chen and G. F. Kirkbright, *Analytica Chimica Acta*, **149**, 115 (1983).
 16. F. G. Seeley and D. J. Crouse, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **11**(3), 424 (1966).
 17. J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, J. Mendham; "Textbook of Quantitative Inorg. Anal.," 170, Longman London and New York, 1978.