

양이온 교환체에서 희토류원소와 α -Hydroxyisobutyric Acid 착물들의 머무름 거동에 관한 연구

趙禎秀[†] · 韓善鎭 · 徐武烈 · 嚴泰允 · 金演斗^{*}

한국원자력연구소

^{*}충남대학교 화학과

(1990. 3. 8 접수)

Retention Behavior of Lanthanide Complexes with α -hydroxyisobutyric Acid on Cation Exchanger

Kihsoo Joe[†], Sun Ho Han, Moo Yul Suh, Tae Yoon Eom, and Youn Do Kim^{*}

Korea Atomic Energy Research Institute, Tae Jon 302-353, Korea

^{*}Department of Chemistry, Chungnam National University, Tae Jon 302-764, Korea

(Received March 8, 1990)

요 약. 양이온 교환체(LC-18 coated with $C_{20}H_{41}SO_4^-$)에서 희토류원소- α HiBA 착물계의 머무름 거동을 연구하였다. $[Na^+]$ 및 $[\alpha\text{-HiBA}]$ 의 등용매 또는 기울기 용리에 따른 희토류원소의 머무름을 나타내는 관계식을 이온 교환 평형식으로부터 유도하였다. $[Na^+]$ 및 $[\alpha\text{-HiBA}]$ 의 등용매 용리에 따른 크기성질(k')의 관계인 $\log k'$ vs $\log [Na^+]$ 및 $\log k'$ vs $\log [\alpha\text{-HiBA}]$ 를 도식한 결과 직선관계가 성립하지 않았다. 기울기 용리에서 $\log k'$ vs $\log R$ 의 직선의 기울기 값에 대한 실험값과 계산값을 비교한 결과 서로 일치하였다. 위의 관계식으로부터 비선형 최소자승법으로 각 개별 착물들의 크기성질($k'_{Ln^{3+}}$, $k'_{LnL^{2+}}$, $k'_{LnL2^{2+}}$) 및 착물의 안정도 상수(β_1 , β_2 , β_3)를 각각 구하였다. 희토류원소들의 크기성질(k')에 대한 실험값과 계산값의 상관 계수가 0.9996보다 좋은 결과를 나타내었다.

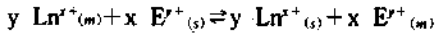
ABSTRACT. Retention behavior of lanthanide- α HiBA complexes was studied on the cation exchanger (LC-18 coated with $C_{20}H_{41}SO_4^-$). An equation predicting retention of lanthanides in isocratic or gradient elution with sodium ion and α -HiBA concentration was derived from ion exchange equilibria of metal-ligand complex system, respectively. The relations between $\log k'$ and $\log [Na^+]$ / $\log [\alpha\text{-HiBA}]$ showed non-linearity in isocratic elution. In gradient elution a good linearity between $\log k'$ vs $\log R$ was obtained. The values of slopes ($\log k'/\log R$) gave good agreements between calculation and experiment. Individual capacity factors ($k'_{Ln^{3+}}$, $k'_{LnL^{2+}}$, $k'_{LnL2^{2+}}$) and stability constant (β_1 , β_2 , β_3) of lanthanide- α HiBA complexes were calculated by the non-linear least square fittings using the retention equation. The correlation coefficients of lanthanides were shown better than 0.9996 between experiment and calculation.

서론 및 이론

양이온 교환체에서 금속이온의 용리작용은 같은 전하를 가진 양이온에 의한 교환반응 또는 착화제에 의한 착물효과에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다.

양이온 교환반응에 의한 용리작용은 시료 이온과 같은 전하를 띤 이온이 양이온 교환체에서 경쟁반응에 의해 시료이온을 용리시키며 이 때 양이온과 시료이온의 평형식에서 평형상수($K_E^{Ln^{3+}}$)는 다음과

같이 나타낼 수 있다.



$$K_{E^{y+}}^{\text{Ln}^{x+}} = \frac{[\text{Ln}^{x+(s)}]^y [\text{E}^{y+(m)}]^x \gamma_{\text{Ln}^{x+(s)}}^y \gamma_{\text{E}^{y+(m)}}^x}{[\text{Ln}^{x+(m)}]^y [\text{E}^{y+(s)}]^x \gamma_{\text{Ln}^{x+(m)}}^y \gamma_{\text{E}^{y+(s)}}^x}$$

여기서,

- Ln^{x+} : 회토류원소
- E^{y+} : 양이온(pushing ion)
- x, y : 이온의 원자가 전하
- s : 고정상
- m : 이동상
- γ : 활동도 계수

그리고 분배계수, K_d , 는

$$K_d = \frac{[\text{Ln}^{x+(s)}]}{[\text{Ln}^{x+(m)}]} \text{ 이고}$$

크기성질 k' 은

$$k' = \frac{n_{\text{Ln}^{x+(s)}}}{n_{\text{Ln}^{x+(m)}}} \text{ 이므로}$$

여기서, $n_{\text{Ln}^{x+}}$: 회토류원소의 몰수

$$k' = \frac{(V_s/V_m)(K_{E^{y+}}^{\text{Ln}^{x+}})^{1/y} [\text{E}^{y+(m)}]^{-x/y} [\text{E}^{y+(s)}]^{x/y}}{(\gamma_{\text{Ln}^{x+(s)}})^{-1} (\gamma_{\text{E}^{y+(m)}})^{-x/y} (\gamma_{\text{Ln}^{x+(s)}}) (\gamma_{\text{E}^{y+(s)}})^{x/y}} \quad (1)$$

여기서, V_s : 고정상의 부피

V_m : 틈새부피(void volume)

양변에 log를 취하면 k' 과 $[\text{E}^{y+(s)}]$ 와의 관계는 다음식과 같이 된다.

$$\log k' = -x/y \log [\text{E}^{y+(s)}] + \log C_i \quad (2)$$

여기서,

$$C_i = (V_s/V_m)(K_{E^{y+}}^{\text{Ln}^{x+}})^{1/y} [\text{E}^{y+(s)}]^{x/y} (\gamma_{\text{Ln}^{x+(s)}})^{-1} (\gamma_{\text{E}^{y+(m)}})^{-x/y} (\gamma_{\text{Ln}^{x+(m)}}) (\gamma_{\text{E}^{y+(s)}})^{x/y}$$

(2)식으로 회토류원소- α HiBA 착물계에서 Na^+ 의 농도변화에 대한 $\log k'$ vs $\log [\text{E}^{y+(s)}]$ 의 관계로부터 기울기(x/y)를 구할 수 있다. 또한, 일정한 양이온 농도에서 착화제인 α -HiBA 농도변화에 대한 등용매 용리를 할 때 그 때의 라간드 농도변화에 대한 회토류원소의 k' 를 구하는 식을 착물계의 이온교환 평형식으로부터 유도하였다. D.J. Pietrzyk 등과 J.P. Foley and W.E. May²³는 역상분리관에서 약산, 약

염기의 머무름 거동을 고찰하였으며, pH 변화에 따라 해리되는 화학종과 해리되지 않는 화학종의 비율 구하여 머무름 시간을 예측하였다. 본 연구에서는 양이온 교환체에서 α -HiBA 농도변화에 따른 회토류원소의 머무름 거동을 각 개별 착물들의 안정도상수와 관련지어 다음과 같이 나타내었다^{4,5}.

$$\text{Ln}^{3+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{LnL}^{2+} \quad K_1 = \frac{[\text{LnL}^{2+}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{L}^-]} \quad (3)$$

$$\text{LnL}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{LnL}_2^+ \quad K_2 = \frac{[\text{LnL}_2^+]}{[\text{LnL}^{2+}][\text{L}^-]} \quad (4)$$

$$\text{LnL}_2^+ + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{LnL}_3 \quad K_3 = \frac{[\text{LnL}_3]}{[\text{LnL}_2^+][\text{L}^-]} \quad (5)$$

여기서, K_1, K_2, K_3 는 stepwise stability constants 이다.

앞의 식에 의해

$$k' = (V_s/V_m)[\text{Ln}^{3+}]_{\text{tot}}/[\text{Ln}^{3+}]_{\text{tot}}$$

따라서,

$$k' = \frac{V_s}{V_m} \frac{[\text{Ln}^{3+(s)}] + [\text{LnL}^{2+(s)}] + [\text{LnL}_2^+(s)] + [\text{LnL}_3(s)]}{[\text{Ln}^{3+(m)}] + [\text{LnL}^{2+(m)}] + [\text{LnL}_2^+(m)] + [\text{LnL}_3(m)]} \quad (6)$$

그리고 각 개별 착물들의 크기성질을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k'_{\text{Ln}^{3+}} = \frac{V_s [\text{Ln}^{3+(s)}]}{V_m [\text{Ln}^{3+(m)}]} \quad (7)$$

$$k'_{\text{LnL}^{2+}} = \frac{V_s [\text{LnL}^{2+(s)}]}{V_m [\text{LnL}^{2+(m)}]} \quad (8)$$

$$k'_{\text{LnL}_2^+} = \frac{V_s [\text{LnL}_2^+(s)]}{V_m [\text{LnL}_2^+(m)]} \quad (9)$$

$$k'_{\text{LnL}_3} = \frac{V_s [\text{LnL}_3(s)]}{V_m [\text{LnL}_3(m)]} \quad (10)$$

단, 여기서 LnL_3 의 흡착은 무시하였다. (3)~(5)식과 (7)~(9)식을 (6)식에 대입하여 정리하면 (11)식이 된다.

$$k' = \frac{k'_{Ln^{3+}} + k'_{LnL^{2+}}\beta_1[L^-] + k'_{LnL_2^+} + \beta_2[L^-]^2 + k'_{LnL_3}\beta_3[L^-]^3}{1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2 + \beta_3[L^-]^3} \quad (11)$$

여기서, $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ 는 착물의 overall stability constant이다. 위의 (11)식으로부터 리간드 농도의 등용매 용리에 대한 k' 은 비선형식으로 주어지며 측정된 k' 으로부터 개별 착물들의 크기성질인 $k'_{Ln^{3+}}, k'_{LnL^{2+}}, k'_{LnL_2^+}$ 값을 구할 수 있다. 또 일정한 pH에서 α -HiBA의 초기농도를 C 라 할 때 (11)식은 (12)식과 같이 된다.

$$k' = \frac{k'_{Ln^{3+}} + k'_{LnL^{2+}}\beta\{KaC/([H^+] + Ka)\} + k'_{LnL_2^+}\beta_2\{KaC/([H^+] + Ka)\}^2}{1 + \beta_1\{KaC/([H^+] + Ka)\} + \beta_2\{KaC/([H^+] + Ka)\}^2 + \beta_3\{KaC/([H^+] + Ka)\}^3} \quad (12)$$

여기서, K_a 는 α -HiBA의 이온화 상수이다. 따라서 리간드의 초기농도에 따른 k' 를 측정하여 개별 착물들의 크기 성질과 착물의 안정도 상수값들을 계산할 수 있다.

그리고, 양이온의 농도를 기울기 용리할 때의 관계식으로 앞의 (1)식에서 $[E^{r+}]_{(m)}$ 대신 RV 를 대치시킬 수 있다.

$$k' = (V_s/V_m)(RV)^{-x/y}(K_{D_r}^{Lr+})^{1/y}[E^{r+}]^{x/y} (Y_{Ln^{r+}(s)})^{-1}(YE^{r+}(m))^{-x/y}(Y_{Ln^{r+}(m)})(YE^{r+}(s))^{x/y} \quad (13)$$

여기서,

R : 기울기 용리에 따른 농도변화(gradient ramp slope)(M/ml)

V : 머무름 시간까지 총 들어간 용리액 부피(ml)

또, $k' = (V_s - V_m)/V_m = dV/dr$ 로 나타낼 수 있으므로 식 (13)은 다음과 같이 된다.

$$\text{즉, } dV/dr = (RV)^{-x/y} C_i$$

여기서, r 은 V_m 의 다른 표현이다. 위 식을 적분하여 정리하면

$$\int_0^{V_s - V_m} (RV)^{x/y} C_i dV = \int_0^{V_m} dr$$

$$k' = R^{-x/(x+y)} C_{gr}$$

여기서, V_s 은 머무름 부피이고,

$$C_{gr} = \{y/(x+y)\}^{-y/(x+y)} V_m^{-x/(x+y)} (C_i)^{y/(x+y)}$$

위 식에 대해 양변에 log를 취하면 (14)식이 된다.

$$\log k' = \{-x/(x+y)\} \log R + \log C_{gr} \quad (14)$$

즉, 기울기 용리에서 $\log k'$ vs $\log R$ 의 관계는 기울기가 $-x/(x+y)$ 이고 절편이 $\log C_{gr}$ 이 된다.

실 험

기기 및 시약

사용된 HPLC 펌프는 Spectra-physics사의 SP 8800이었고, UV/VIS 검출기는 Waters Associates사의 M 481, 그리고 integrator는 Waters Associates사의 M 740을 사용하였다. 그리고 post-column 반응에서 발색제 주입용으로 ISCO사의 LC-5000 syringe 펌프를 사용하였으며 Rheodyne 7125 injection valve로 시료를 주입하였다. 양이온 분리관으로 LC-18 역상분리관(15×0.46 cm, 5 μ , Supelcosil Co.)에 1-eicosylsulfate를 흡착시킨 것을 사용하였다. 용리액은 Fisher사의 NaClO₄를 양이온 교환반응 이온으로 그리고 α -hydroxyisobutyric acid(α -HiBA)를 착화제인 리간드로 각각 사용하였다. 발색제로 사용한 Arsenazo III (2,2-[1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2,7-naphthalene-bis-(azo)]dibenzene arsonic acid)는 Merck GR급 이었으며 회토류원소 표준용액은 Fisher사 제품이었다. 그리고 전 시스템에 사용한 증류수는 Milli-Q 시스템을 통과한 3차 증류수였다.

α -HiBA 용리액 제조. 일정 농도의 α -HiBA 용액을 만든 후 NaOH 표준용액(Anachemia Tedia)으로 pH를 조절하였으며 여기에 NaClO₄ 표준용액을 가하여 일정농도의 Na⁺(pushing ion) 용액이 되도록 만들었다. 이 때 pH 조절에 사용된 Na⁺량도 계산되었다.

실험방법. 크로마토그래피 시스템에서 분리관 온도는 water jacker으로 20°C를 유지하였으며 전과정 용리액의 속도는 1 ml/min로 하였다. 시료주입은 20 μ l sample loop로 5~15 ppm의 회토류원소 표준용액을 각각 주입하였다. 측정된 각 회토류원소의 머무름 시간으로부터 k' 을 구하고 이들 값을 이용하여 관계 되는 parameter 들을 구하였다.

결과 및 고찰

α -HiBA 용리액으로 희토류원소를 분리할 때 α -HiBA의 농도, pH 및 첨가되는 양이온의 농도에 따라 희토류원소의 머무름 시간이 달라진다. 착화제 없이 단순히 양이온의 농도변화에 의한 머무름 거동 연구는 많이 보고되었지만⁶, 본 연구에서는 금속-리간드 착물계에서 양이온 및 리간드 농도변화에 대한 금속이온의 머무름 거동을 알아보려고 하였다. 0.01 M α -HiBA(pH 4.61) 용리액에 양이온으로 NaClO_4 를 0.05, 0.10 및 0.20 M로 변화시키면서 희토류원소의 k' 를 측정하고 후 $\log k'$ vs $\log [\text{Na}^+]$ 에 대한 관계를 Fig. 1에 나타내었다. 이 결과를 보면 가벼운 희토류원소에 대해서는 거의 직선관계를 나타내고 있으나 무거운 희토류원소 쪽으로 갈수록 기울기가 낮고 또 곡선 모양을 나타내고 있다. 일정한 농도의 착화제에서 희토류원소 α -HiBA 착물은 무거운 원소쪽으로 갈수록 착물의 안정도 상수가

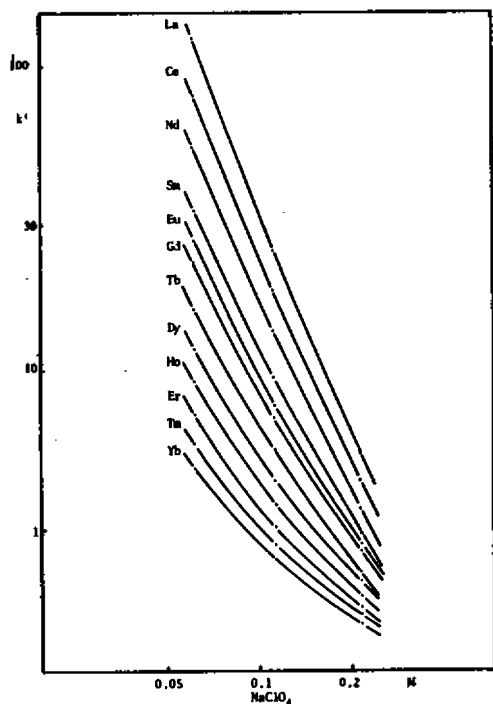
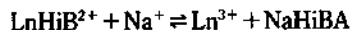
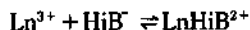


Fig. 1. Capacity factors of lanthanides in variation of pushing ion concentration. column: $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{SO}_4\text{Na}$ coated, eluent: 0.01 M α -HiBA, NaClO_4 , pH 4.61, flow rate: 1.0 ml/min., detection: Arsenazo III, 651 nm

증가하여 전체 착물의 평균 전하가 감소하고, 가벼운 원소쪽으로 갈수록 착물의 안정도 상수가 감소하므로 평균 전하가 증가하게 된다. 즉 Fig. 2와 같이 여러 종류의 착물들이 평형상태에 있을 때 고정상에 이들 착물의 흡착은 개별 화학종의 전하에 의존되며 용리될 때에는 착물들 상호간에 평형속도가 빠르게 하나의 피크로 나타난다. 따라서 희토류원소의 머무름 시간은 이들 착물들의 평균 전하에 의존된다고 할 수 있다. 이 때의 기울기는 앞의 (2)식에 의해 $-x/y$ 로 주어지므로 평균전하(x)가 감소할수록 기울기가 낮게 나타난다. 그리고 무거운 원소쪽으로 갈수록 Na^+ 의 농도 증가에 따라 착물의 안정도 상수가 가벼운 원소보다 상대적으로 감소하기 때문에 평균 전하도 상대적으로 증가하게 된다.



$$\text{평형상수, } K = \frac{[\text{Ln}^{3+}][\text{NaHiB}]}{[\text{LnHiB}^{2+}][\text{Na}^+]}$$

즉, Na^+ 농도가 증가할수록 K 값이 감소하게 된다.

따라서 Na^+ 농도 증가에 따라 평균 전하가 증가하면

(2)식에서 $(K_{\text{Ln}^{3+}})^{1/2}$ 의 값이 증가하여 절편이 증가하므로 오목 곡선을 도시하는 것으로 생각된다. 이와 같은 현상을 정량적으로 나타내기 위해서는 염의 농도변화에 따른 착물의 안정도 상수값을 연속적으로 적용하여 그 때마다 절편을 구하여야 할 것으로 생각된다⁷. Fig. 3의 경우는 착화제 없이 양이온인 NaClO_4 만을 0.10 M에서 0.20 M까지 변화시켰을 때 $\log k'$ vs $\log [\text{Na}^+]$ 관계를 나타내었는데 이 때의 기울기가 각각 $-2.78(\text{La})$, $-2.76(\text{Dy})$ 으로써 거의 계산값(-3.0)에 접근하고 있으나 분해능이 낮아 개별 분리가 되지 않았다. 즉 희토류원소 상호간의 기울기가 거의 같은 값을 나타내고 있으며 Na^+ 농도 증가에 따라 직선관계도 잘 성립되고 있다. Fig. 4는 0.10 M NaClO_4 에서 α -HiBA를

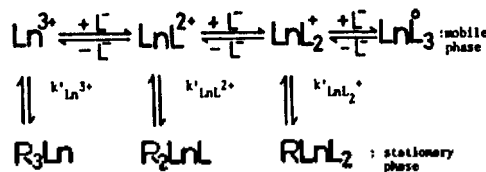


Fig. 2. Schematic diagram of ion exchange equilibria in metal ligand complexed system.

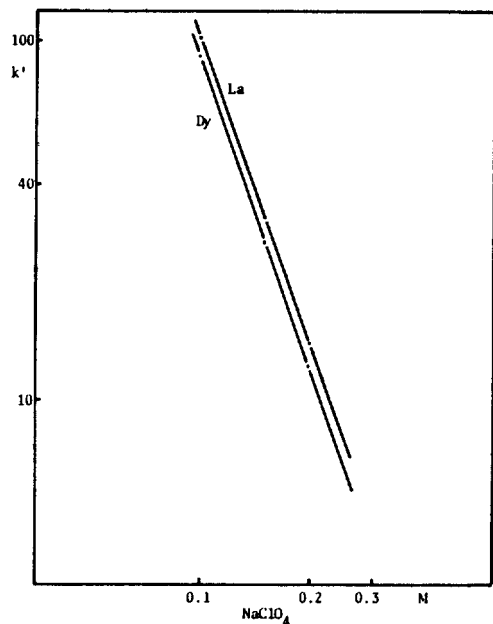


Fig. 3. Capacity factors of Dy and La in NaClO_4 eluent chromatographic conditions: same as in Fig. 1.

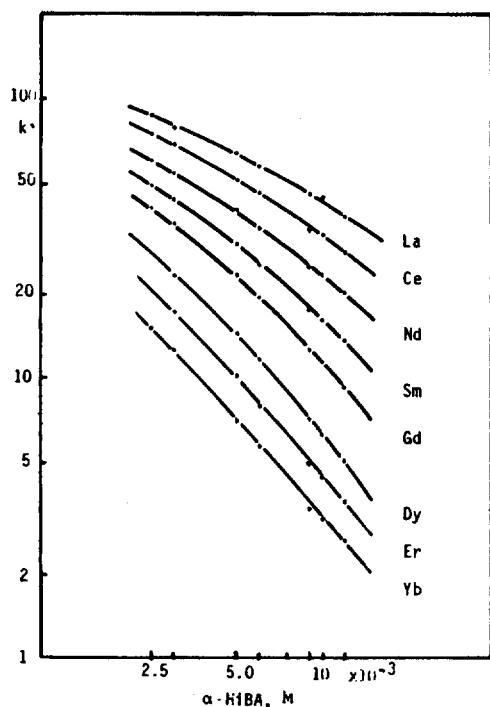


Fig. 5. Capacity factors of lanthanide elements as a function of α -HiBA eluents, 0.10 M NaClO_4 medium

Table 1. Concentrations of lanthanide- α HiBA complexes calculated^(8,9)

Element	α -HiBA [M]	$[M^{3+}] \times 10^{-6}$	$[ML^{2+}] \times 10^{-6}$	$[ML_2^+] \times 10^{-6}$	$[ML_3] \times 10^{-6}$
Lu	0.0025	0.62	4.23	3.89	1.27
	0.005	0.17	2.39	4.47	2.94
	0.009	0.05	1.16	3.97	4.82
	0.012	0.02	0.77	3.51	5.70
	0.050	0.00	0.07	1.26	8.67
	0.075	0.00	0.03	0.88	9.09
	0.100	0.00	0.02	0.68	9.31
	0.150	0.00	0.01	0.46	9.53
	0.200	0.00	0.00	0.35	9.65
	Yb	0.0025	0.69	4.40	3.86
0.005		0.20	2.59	4.64	2.57
0.009		0.06	1.32	4.30	4.33
0.012		0.03	0.09	3.87	5.22
0.050		0.00	0.10	1.48	8.44
0.075		0.00	0.04	1.04	8.92
0.100		0.00	0.02	0.80	9.18
0.150		0.00	0.10	0.55	9.44
0.200		0.00	0.06	0.42	9.58
La		0.0025	6.01	3.65	0.34
	0.005	4.03	5.00	0.94	0.00
	0.009	2.45	5.53	1.89	0.13
	0.012	1.81	5.46	2.50	0.24
	0.050	0.21	2.64	5.12	2.03
	0.075	0.09	1.76	5.11	3.04
	0.100	0.05	1.25	4.85	3.86
	0.150	0.02	0.72	4.22	5.03
	0.200	0.01	0.47	3.67	5.84

condition: 0.10 M NaClO_4 , pH 4.00

0.0025 M에서 0.012 M까지 등용매 용리를 했을 때 $\log k'$ vs $\log [\alpha\text{-HiBA}]$ 에 대한 관계를 타나낸 결과인데 무거운 희토류원소 쪽은 거의 직선관계를 나타내지만(기울기 -1.0) 가벼운 희토류원소 쪽은 불룩한 곡선을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 Table 1에서 보는 바와 같이 희토류원소- α HiBA 착물의 농도를 보면 무거운 원소쪽은 거의 LnL_2^{2+} 이 주 화학종을 이루고 있으나 가벼운 원소쪽은 LnL^{2+} 또는 Ln^{3+} 이 상대적으로 큰 값을 나타내었다(LnL_3 은 제외). 이 결과를 앞의 (11)식에 적용할 때 k' 에 대한 값이 비선형을 나타내지만 주 화학종에 대한 근사식을 적용하여 기울기를 구할 수 있다. Yb^{3+} 의 경우 YbL_2^{2+} 농도만을 고려하면 (11)식을 다음과 같이

Table 2. Capacity factors and gradient slopes of lanthanide α -HiBA complexes by Li^+ ion gradient elution

Elements	ramp slope (R) mM/ml				slope (-)		average valence charge
	20	10	6.7	5			
Lu	1.209	1.249	1.254	1.263	0.031	0.094	0.103
Yb	1.366	1.393	1.393	1.393	0.014	0.109	0.122
Tm	1.551	1.594	1.599	1.603	0.024	0.132	0.152
Er	1.913	1.930	1.930	1.926	0.005	0.151	0.177
Ho	2.328	2.388	2.395	2.407	0.024	0.180	0.219
Dy	2.718	2.905	2.986	3.024	0.078	0.183	0.225
Tb	3.176	3.549	3.728	3.859	0.141	0.236	0.309
Gd	3.922	4.563	4.974	5.257	0.213	0.277	0.382
Eu	4.342	5.184	5.736	6.141	0.251	0.246	0.326
Sm	4.947	6.134	6.957	7.555	0.307	0.363	0.570
Nd	6.007	8.009	9.493	10.632	0.414	0.408	0.690
Pr	6.419	8.728	10.468	11.876	0.449	0.411	0.698
Ce	7.103	9.893	12.030	13.751	0.478	0.446	0.805
La	8.399	11.988	14.847	17.251	0.52	0.485	0.940

Initial conc.: 0.05 M α -HiBA, 0 M LiBr (pH 4.52), final conc.: 0.05 M α -HiBA, 0.40 M LiBr (pH 4.52), cal. slope: $-x/(x+y)$ at 0.05 M α -HiBA, 0.10 M NaClO_4 .

근사식으로 쓸 수 있다.

$$k' = (V_s/V_m)[\text{Yb}_{(s)}]_{\text{tot}}/[\text{Yb}_{(m)}]_{\text{tot}}$$

$$= (V_s/V_m)[\text{YbL}_2^+]/[\text{YbL}_3]$$

$$k'_{\text{YbL}_2^+} = (V_s/V_m)[\text{YbL}_2^+_{(s)}]/[\text{YbL}_2^+_{(m)}] \text{ 이고}$$

$$\beta_2 = [\text{YbL}_2^+]/[\text{L}^-]^2[\text{Yb}^{3+}]$$

$$\beta_3 = [\text{YbL}_3]/[\text{L}^-]^3[\text{Yb}^{3+}] \text{ 이므로}$$

$$k' = k'_{\text{YbL}_2^+} \beta_2 [\text{L}^-]^2 / \beta_3 [\text{L}^-]^3$$

$$= k'_{\text{YbL}_2^+} \beta_2 / \beta_3 [\text{L}^-]$$

여기서 L^- 는 HiB^- 이다.

양변에 log를 취하면

$$\log k' = -\log [\text{L}^-] + \log(k'_{\text{YbL}_2^+} \beta_2 / \beta_3)$$

그러므로 이 때의 기울기가 -1.0 이고 절편은 $\log(k'_{\text{YbL}_2^+} \beta_2 / \beta_3)$ 이다. 따라서 Yb에 대한 실험값(-1.1)과 계산값(-1.0)을 서로 비교할 때 기울기가 거의 일치하였다. 그러나 가벼운 원소 쪽으로 갈수록 Ln^{3+}

와 LnL^{2+} 의 농도가 상대적으로 증가하기 때문에 근사식을 적용할 수 없으므로 직선 관계가 성립하지 않는 것으로 생각된다. Table 2와 Fig 5는 0.05 M α -HiBA에서 양이온인 LiBr 농도를 0~0.40 M까지 기울기 용리를 했을 때 $\log k'$ vs $\log R$ 에 대한 그 관계를 나타내었으며 Table 2는 머무름 값과 기울기 값을 나타내었다. 일정한 리간드 농도 하에서는 일정한 희토류원소 α -HiBA 착물이 만들어지므로 양

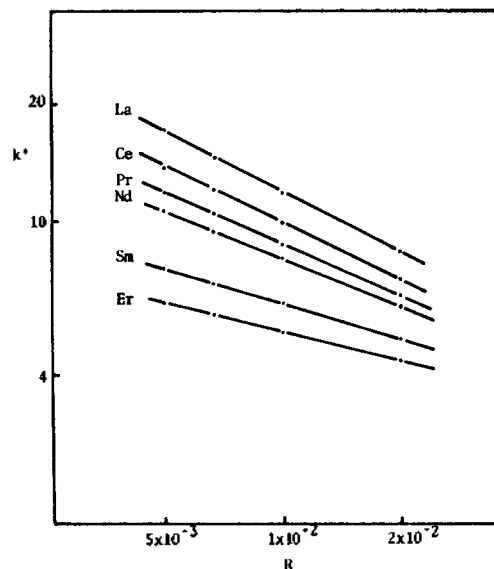


Fig. 5. Capacity factors of lanthanides in variation of ramp slope(R) of pushing ion in gradient elution. column: same as in Fig. 1, eluent: 0.05 M α -HiBA, 0 M-0.40 M LiBr, pH 4.52, other conditions: same as in Fig. 1.

이온 농도 기울기에 따른 희토류원소의 용리거동은 (14)식으로 설명되며 이 때의 기울기는 $-x/(x+y)$ 로 주어진다. Table 2와 Fig 5에서 보는 바와 같이

가벼운 희토류원소 쪽으로 갈수록 그 기울기가 계산값과 거의 일치하고 있으나, 무거운 원소 쪽으로 갈수록 기울기가 감소하며 또한 계산값보다 실험값이 적게 나타나고 있다. 이것은 계산에 사용된 염의 농도는 0.10 M인데 비하여 실험 결과는 기울기 용리에 따른 염의 농도가 점점 증가하여 착물의 평균 전하가 변화하기 때문이며 무거운 원소의 경우는 용리시간이 짧으므로 착물의 평균 전하가 가벼운 원소보다 상대적으로 낮기 때문으로 생각된다. 그리고 LiBr의 기울기 용리에 따른 $\log k'$ vs $\log R$ 관계가 직선을 나타내는 것은 착물은 평균 전하(x)의 변화가 기울기 값($x/x+y$)에 큰 영향을 미치지

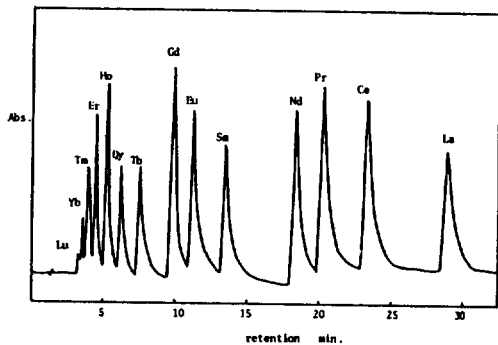


Fig. 6. Separation of lanthanides by pushing ion gradient elution. sample injected: 5-15 ppm each, 20 μ l, other conditions: same as in Fig. 5.

않기 때문으로 생각된다. Fig. 6에는 양이온 농도 기울기에 의한 전 희토류원소의 분리 크로마토그램을 나타내었는데 분해능이 우수한 결과를 주고 있다. Fig. 7에는 일정한 양이온 농도에서 α -HiBA 농도

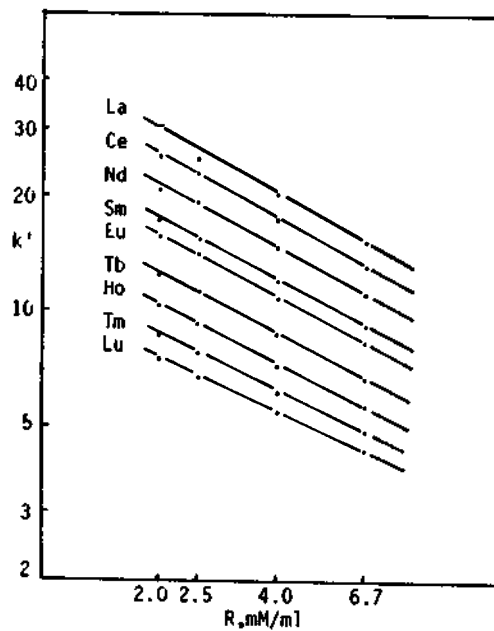


Fig. 7. Capacity factors of lanthanides as a function of R in gradient elution by α -HiBA eluent. initial conc.: 0M, pH 4.00, final conc.: 0.20M, pH 4.00, ionic strength: 0.10M NaClO_4 .

Table 3. Capacity factors and gradient slopes of lanthanides by α -HiBA gradient elution

element	R (M/ml)				slope (-)	
	0.002	0.0025	0.004	0.0067	exper.	calcul.
Lu	7.601	6.894	5.473	4.431	0.451	0.5
Yb	8.044	7.306	5.783	4.649	0.458	0.5
Tm	8.716	7.896	6.224	4.954	0.472	0.5
Er	9.479	8.569	6.711	5.311	0.484	0.5
Ho	10.384	9.366	7.284	5.732	0.496	0.5
Dy	11.354	10.207	7.910	6.188	0.507	0.5
Tb	12.750	11.421	8.813	6.839	0.519	0.5
Gd	14.832	13.243	10.190	7.818	0.533	0.5
Eu	15.879	14.214	10.921	8.355	0.535	0.5
Sm	17.647	15.750	12.077	9.216	0.541	0.5
Nd	21.598	19.239	14.684	11.117	0.553	0.5
Pr	23.129	20.596	15.694	11.879	0.555	0.5
Ce	25.731	22.895	17.354	13.103	0.562	0.5
La	30.593	27.225	20.617	15.345	0.574	0.5

Gradient cond.: initial conc., 0.10M NaClO_4 -0M α -HiBA, pH 4.0, final conc., 0.10M NaClO_4 -0.20M α -HiBA, pH 4.0

Table 4. Capacity factors of lanthanide- α HiBA complexes as a function of α -HiBA concentrations

elements	α -HiBA conc. [M]							
	0.0025	0.003	0.005	0.006	0.0075	0.009	0.01	0.012
Yb	15.119	12.748	7.145	5.764	5.148	3.437	3.188	2.649
Tm		14.260	8.520	6.738	5.264	4.204	3.739	3.076
Er		17.095	10.111	8.010	6.235	4.967	4.418	3.604
Ho	24.198	20.433	12.051	9.692	8.460	5.978	5.513	4.367
Dy		23.088	14.220	11.392	8.933	7.137	6.353	5.143
Tb		28.510	18.213	14.672	11.590	9.281	8.249	6.558
Gd	41.102	36.048	23.385	19.212	18.664	12.620	11.499	9.224
Eu		39.959	27.876	24.281	19.519	15.914	14.457	12.616
Sm	49.300	44.132	30.626	25.377	24.218	17.244	15.990	13.658
Nd	61.531	55.797	40.702	34.716	34.355	24.923	23.745	20.216
Ce	74.954	69.418	52.950	46.671	43.180	34.388	33.483	28.319
La	87.727	80.604	65.222	58.820	53.151	46.002	45.230	38.489

pushing ion: 0.10M NaClO₄, pH 4.00, soln temp.: 20 °C

Table 5. Capacity factors of individual lanthanide- α HiBA complexes

Element	$k'_{La^{3+}}$	$k'_{LnL_2^{2+}}$	$k'_{LnL_2^{2+}}$	std.dev.*
Yb	114.46(0.02)	17.30(0.11)	3.93(2.16)	0.338(0.037)
Tm	115.68(0.004)	13.76(0.20)	3.01(1.39)	0.095(0.010)
Er	11.651(0.21)	12.23(0.08)	3.02(1.40)	0.272(0.150)
Ho	117.06(0.16)	15.43(0.71)	5.18(2.51)	0.533(0.125)
Dy	120.58(0.04)	15.88(0.16)	3.31(1.29)	0.295(0.057)
Tb	128.06(0.08)	11.78(0.95)	3.54(1.39)	0.720(0.369)
Gd	133.40(0.48)	14.93(0.996)	2.17(1.23)	2.105(0.142)
Eu	135.38(0.21)	19.96(4.81)	6.97(2.14)	1.146(0.155)
Sm	138.52(0.75)	15.48(1.74)	4.53(0.53)	2.042(0.391)
Nd	142.49(1.03)	18.20(8.33)	3.83(2.58)	2.922(0.560)
Ce	148.26(7.23)	20.54(6.71)	4.56(3.32)	2.956(0.689)
La	152.15(3.55)	14.17(4.41)	2.43(1.39)	3.910(1.945)

Pushing ion: 0.10M NaClO₄, pH 4.00, soln temp.: 20 °C, α -HiBA conc.: 0-0.012M, *: std. dev. between experiment and calculation, () : std. dev.

기울기에 따른 $\log k'$ vs $\log R$ 의 관계를 나타내었으며 Table 3에는 이 조건에서 이들 값과 측정값 및 계산값의 기울기를 $\log k'/\log R$ 에 대해 각각 나타내었다. 우선 리간드 농도변화에 대한 k' 과의 관계는 앞의 등용매 용리에서와 같이 LnL_2^+ 가 주 화합종이므로 (11)식을 근사식으로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$k' = k'_{LnL_2^+} \beta_2 [L^-]^2 / \beta_3 [L^-]^3$$

등용매 용리에서 $[L^-]$ 대신 RV 를 대입시키면

$$k' = k'_{LnL_2^+} \beta_2 (RV)^2 / \beta_3 (RV)^3$$

$$= (\beta_2 k'_{LnL_2^+} / \beta_3) (1/RV)$$

$$dV/dr = \beta_2 k'_{LnL_2^+} / (\beta_3 RV)$$

양변을 적분하여 정리하면

$$\int_0^a \frac{dV}{V} = \int_0^a \frac{\beta_2 k'_{LnL_2^+}}{\beta_3 RV} dV$$

$$R(k'^2) = 2/(aV_m)$$

여기서 a 는 $\beta_3 / (\beta_2 k'_{LnL_2^+})$ 다.

\log 를 취하면

$$2 \log k' = -\log R - \log(V_m a/2)$$

즉, $\log k'$ vs $\log R$ 은 기울기가 $-1/2$ 이고 절편이 $-\log(V_m a/2)$ 이다. Table 3에 $\log k'$ vs $\log R$ 에 대한 기울기가 $-0.45(Lu)$ 에서 $-0.57(La)$ 까지 나타났는데 계산값인 -0.5 와 거의 일치하고 있으며

Table 6. Comparison of $k'_{Ln^{3+}}$ of lanthanide- α -HiBA complexes between the different experimental conditions

Elements	a	$k'_{Ln^{3+}}$ b	c
Yb	114.46(+0.017)	136.63(+19.39)	114.44
Tm	115.68(0)	115.08(+0.52)	115.68
Er	116.51(+0.18)	105.16(-9.58)	116.30
Ho	117.06(+0.52)	116.21(-0.59)	116.90
Dy	120.58(-0.03)	114.88(-4.76)	120.62
Tb	128.06(-0.06)	109.66(-14.42)	128.14
Gd	133.40(-0.36)	121.40(-9.32)	133.88
Eu	135.38(-0.14)	135.54(-0.02)	135.59
Sm	138.52(-0.54)	126.73(-9.00)	139.27
Nd	142.49(-0.72)	133.48(-6.99)	143.52
Ce	148.26(-3.56)	145.58(-5.31)	153.74
La	152.15(-2.43)	151.56(-2.81)	155.94

a: 0-0.012 M α -HiBA, 0.10 M NaClO₄; b: 0.0025-0.012 M α -HiBA, 0.10 M NaClO₄; c: 0.10 M NaClO₄ (): (a-c) 100/c or (b-c) 100/c, pH: 4.00, soln temp.: 20°C

무거운 희토류원소는 계산값보다 낮은 값을 가지나 가벼운 희토류원소는 계산값 보다 높은 값을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 희토류원소- α -HiBA 착물 중 LnL₂⁺ 만을 대상으로 한데서 오는 오차로 생각된다. 따라서 본 리간드 기율기 용리의 결과로부터 희토류원소 착물 중 주 화학종이 LnL₂⁺ 라는 것을 간접적으로 예측할 수 있다. 앞의 (12)식으로 부터 리간드 농도변화에 따른 k' 를 측정하여 비선형 최소자승법¹⁰으로 각 착물의 크기성질($k'_{Ln^{3+}}$, $k'_{LnL_2^+}$, $k'_{LnL_2^+}$)을 계산하였다. Table 4에 α -HiBA 농도를 0.0025 M에서 0.012 M까지 등용매 용리를 했을 때 희토류원소의 크기성질을 나타내었다. Table 5에는 α -HiBA 농도를 0~0.012 M까지 변화했을 때 각 개별 착물들의 크기 성질을 나타내었다. 그리고 Table 6에는 여러 조건의 α -HiBA 농도변화에 대해 구한 Ln³⁺의 크기 성질을 표시하였는데, a의 경우는 α -HiBA 농도를 0~0.012 M까지 변화했을 때의 결

Table 7. Capacity factors and stability constants of lanthanide-HiBA complexes measured by chromatographic method

Elements	$k'_{Ln^{3+}}$	$k'_{LnL_2^+}$	$k'_{LnL_2^+}$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	std. dev.
Yb	114.44	10.48	4.93	3.66 (3.64)	6.17 (6.42)	8.73 (8.69)	0.397
Tm	115.68	11.58	0.22	3.49 (3.515)	6.24 (6.22)	7.38 (8.39)	0.201
Er	116.30	10.2	0.97	3.42 (3.35)	6.03 (6.04)	7.79 (8.13)	0.152
Ho	116.91	9.30	1.30	3.39 (3.314)	5.76 (5.98)	7.77 (7.96)	0.494
Dy	120.32	14.8	0.46	3.33 (2.727)	5.88 (5.90)	7.55 (7.87)	0.306
Tb	128.13	12.46	0.29	3.25 (3.107)	5.65 (5.65)	7.18 (7.43)	0.400
Gd	133.83	9.2	3.15	3.18 (3.076)	5.27 (5.51)	7.12 (7.19)	1.68
Eu	130.69	8.61	0.56	3.15 (3.090)	4.53 (5.54)	7.10 (7.32)	0.682
Sm	139.22	11.06	1.82	3.09 (2.993)	5.14 (5.39)	5.79 (6.77)	1.884
Nd	143.59	8.40		2.98 (2.88)	4.08 (5.02)	6.66 (6.30)	0.855
Ce	153.60	14.58	0.86	2.90 (2.80)	3.77 (4.74)	6.40 (5.95)	1.84
La	155.57	10.08		2.74 (2.62)	3.42 (4.42)		2.052

condition: 0.10 M NaClO₄, 0.0025-0.012 M α -HiBA, pH 4.00, (): cited from ref. (8).

Table 8. Comparison of capacity factors of lanthanides between experimental and calculation

Element HL, M	Yb		Er		La	
	$k'_{exp.}$	$k'_{cal.}$	$k'_{exp.}$	$k'_{cal.}$	$k'_{exp.}$	$k'_{cal.}$
0	114.440	114.438	116.300	11.300	155.94	155.569
0.0025	15.119	15.142			87.727	88.463
0.003	12.748	12.673	17.095	17.150	80.604	81.861
0.005	7.145	7.343	10.111	9.930	65.222	63.885
0.006	5.764	5.956	8.010	8.078	58.820	57.977
0.0075	5.148	4.574	6.235	6.239		
0.009	3.437	3.671	4.967	5.033	46.002	46.378
0.010	3.188	3.230	4.418	4.442	45.230	43.765
0.012	2.649	2.587	3.604	3.573	38.489	39.662
slope(s)	0.99999		0.99998		1.0020	
correlation coefficient(r)	0.99997		0.99999		0.9996	

condition: 0.10 M NaClO₄, pH 4.00, HL: α -HiBA

과이고 b의 경우는 0.0025~0.012 M 구간에서의 결과이다. 그리고 c의 경우는 α -HiBA 없이 양이온인 Na⁺만의 용리액으로 구한 $k'_{Ln^{3+}}$ 의 값들이다. c에 대한 a의 값들이 $\pm 3\%$ 이내에서, 그리고 c에 대한 b의 값들은 $\pm 10\%$ 이내에서 서로 일치하고 있다. 즉 희토류원소- α HiBA 착물들로부터 구한 $k'_{Ln^{3+}}$ 와 α -HiBA 없이 순수한 Ln³⁺만으로부터 구한 $k'_{Ln^{3+}}$ 를 서로 비교했을 때 이들 값이 서로 일치하므로 희토류원소- α HiBA 착물의 머무름시간은 각각 개별 착물들의 머무름 분율의 합으로 나타난다는 분배법칙을 증명해 주고 있다²¹. Table 5의 결과로부터 $k'_{Ln^{3+}}$ 는 100~150, $k'_{Ln^{2+}}$ 는 10~15, $K'_{Ln^{2+}}$ 는 1~5 정도로써 리간드가 한 개씩 첨가될 때마다 이들 크기인자의 값이 10배 정도 감소하는 것으로 나타났다. 즉, α -HiBA 리간드의 입체효과에 의한 흡착력 및 전하의 감소 때문에 결합된 리간드 수가 증가할수록 k' 값들이 크게 감소하고 있는 것으로 생각된다. 리간드가 결합되지 않은 경우에 무거운 원소 쪽으로 갈수록 수화 이온반경이 감소하여(산도가 증가하여) 용매와의 수화작용이 증가하므로 용리 시간이 빨라지는 것으로 생각된다. 리간드와 희토류원소가 착물을 만드는 경우 리간드의 입체효과가 희토류원소 상호간에 거의 같이 작용하며 리간드가 한 개 결합된 착물 또는 두 개 결합된 착물의 크기성질의 측정 편차($k'_{Ln^{2+}}$: 0.65~45.8%, $k'_{Ln^{2+}}$: 11.7~72%)는 착화되지 않은 Ln³⁺의 $k'_{Ln^{3+}}$ 의

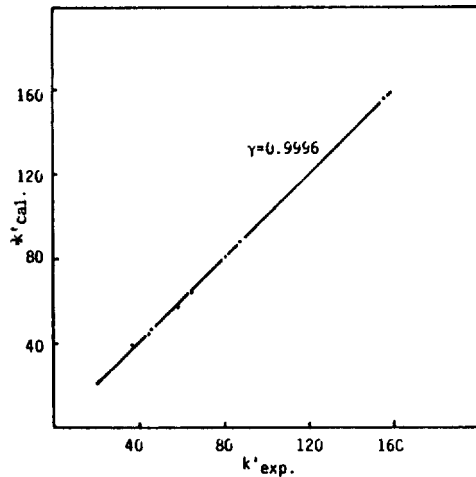


Fig. 8. Correlation coefficient of lanthanum between experiment and calculation.

편차(0.003~4.9%)보다 대단히 크게 나타났다. Table 7에는 희토류원소- α HiBA 착물들의 크기성질($k'_{Ln^{3+}}$, $k'_{Ln^{2+}}$, $k'_{Ln^{2+}}$) 및 안정도 상수(β_1 , β_2 , β_3)를 나타내었다. 앞의 (12)식을 이용하여 Table 4의 값으로부터 6개의 상수를 비선형 최소자승법으로 동시에 구하였다¹⁰. Table 5의 크기성질과 Table 7의 크기성질을 비교하면 $k'_{Ln^{3+}}$ 의 경우 거의 같은 값을 보이고 있으나, $k'_{Ln^{2+}}$ 및 $k'_{Ln^{2+}}$ 의 값들은 서로 차이를 보이고 있으며 착물의 안정도 상수값은 모든 희토류 원소의 경우 전위차 적정법에 의해 구한 결과

와 서로 잘 일치하였다. 따라서 착물 효과에 의한 금속이온의 머무름 거동으로부터 금속-리간드 착물의 안정도 상수를 구할 수 있다는 것에 의미를 가질 수 있다. 이들 크기성질과 안정도 상수값의 측정값과 계산값의 표준편차가 0.2~2.0으로 좋은 결과를 보이고 있으며 Table 8에 Yb, Er, La에 대한 크기성질(k')과 이들 크기성질의 실험값과 계산값으로부터 구한 상관계수(correlation coefficient) 및 기울기 값을 각각 나타내었다. 즉, 상관계수가 0.999998로부터 0.9996까지 이고, 기울기 값이 0.999999부터 1.0002까지 나타났으며 나머지 원소들은 모두 이들 값 사이에 존재하였다. 그리고 Fig. 8에는 La에 대한 이들 값의 상관관계를 대표적으로 도시하였다.

결 론

금속-리간드 착물계에서 양이온 또는 착화제의 농도변화에 대한 머무름 거동은 착물을 이루는 안정도 상수 및 각 개별 착물들의 크기성질(k')과 관계되며 리간드 농도와의 관계는 비선형 관계를 나타내었다. 따라서 이 관계를 이용하여 각 개별 착물들의 크기 성질을 측정할 수 있었다. 그리고 낮은 이온강도의 매질에서 착물의 안정도 상수를 구할 수 있으며 이 안정도 상수값을 크로마토그래피에 적용함으로써 회토류원소의 머무름 시간에

측할 수 있을 것으로 생각된다.

인 용 문 헌

1. R. D. Rocklin, *J. Chromatogr.* **411**, 107-119 (1987).
2. J. P. Foley and W. E. May, *Anal. Chem.*, **59**, 102-109 (1987).
3. D. J. Pietrzyk, E. P. Kroeff, and T. D. Rotsch, *Anal. Chem.*, **50**(3), 497-502 (1978).
4. Friedrich Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co. N. Y. (1962).
5. M. R. Masson, "Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, John Wiley & Sons, N. Y. (1982).
6. D. T. Gjerde, *J. Chromatogr.*, **439**, 49-61 (1988).
7. Kastriot Spahiu, "Dissertation of Royal Institute Technology", S-10044, Stockholm, Sweden. (1983).
8. The Chemical Society, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Part II, Organics including macromolecule Ligands, Alden Press, Burligton, (1971).
9. D. D. Perrin and I. G. Sayce, *Talanta*, **14**, 833-842 (1967).
10. F. R. Ruckdeschel, "Basic Scientific Subroutines", Vol. II, McGraw-Hill Pub. Co. N. Y. (1983).
11. R. M. Smith, S. J. Bale, S. G. Westcott, and M. M. Smith, *Analyst*, **114**, 771-776 (1989).