

Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid를 양이온 교환체로 이용한 동적계에서 희토류 원소의 머무름 거동

趙祺秀[†] · 韓善鎭 · 徐武烈 · 嚴泰允 · 金漢斗^{*}

한국원자력연구소

^{*}충남대학교 화학과

(1991. 3. 9 접수)

Retention Behavior of Lanthanides on Dinonylnaphthalene Sulfonic Acid Equilibrated Cation Exchanger

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

Korea Atomic Energy Research Institute Daejeon 302-353, Korea

^{*}Department of Chemistry, Chungnam National University,

Daejeon 302-764, Korea

(Received March 9, 1991)

요 약. Dinonylnaphthalene sulfonic Acid(DNNS) 양이온 교환체와 tartaric acid 착화제를 이용하는 동적계에서 희토류 원소의 용리거동을 연구하였다. 등용매 용리에서 $\log k' vs \log[NH_4^+]$ 및 $\log k' vs \log[tartrate]$ 의 관계가 직선으로 나타났다. Tartaric acid에 대한 기울기 용리에서 $\log k' vs \log R$ 의 관계의 기울기값은 초기 농도가 낮을수록 증가하였다. DNNS 이온교환체에서 희토류 원소의 분리관 효율 및 분해능은 tartaric acid 용리제보다 α -hydroxyisobutyric acid 용리제가 더 우수한 결과를 주었다.

ABSTRACT. Retention behavior of lanthanides was studied on the dynamic system using dinonylnaphthalene sulfonic acid cation exchanger and tartaric acid as a complexing agent. The relations between $\log k'$ and $\log[NH_4^+]/\log[tartrate]$, and between $\log k'$ and $\log R$ showed good linearity in isocratic and gradient elution, respectively. In gradient elution of tartaric acid the slopes were increased as the initial concentrations were decreased. Column efficiencies and resolution of lanthanides on dinonylnaphthalene sulfonic acid equilibrated cation exchanger were found to be better in α -hydroxyisobutyric acid eluent than in tartaric acid.

서 론

Dinonylnaphthalene sulfonic acid (DNNS)의 이성체들은 Dowex 양이온 교환수지와 같은 polystyrene-sulfonate 형태의 양이온 교환체와 그 구조(Fig. 1)가 유사하여 금속이온의 이온교환 성질 연구 및 안정도 상수 측정에 이용되어 왔다. 또한 이 화합물은 유기용매에서 용집이 쉽게되므로 micelle 연구에도 이용되어 왔다. DNNS는 지방족의 사슬 길이가 비교적 짧기 때문에 역상 표면에서의 흡착율이 낮아 흡착분리관보다 동적계를 적용하였다. 그리고 금속-리간드 착물계에서 금속이온의 용리착

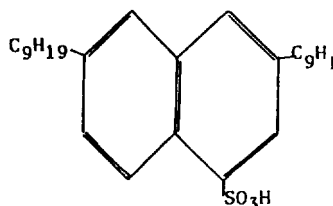


Fig. 1. Structure of dinonylnaphthalene sulfonic acid.

용은 같은 전하를 띤 양이온과의 교환반응과 착화제인 리간드에 의한 용리작용으로 이루어지는데 이들 두 변수에 따라 각각 용리거동을 조사하였다²⁻⁵. 본 연구에서는 이 화합물을 양이온 교환체로 이용

하기 위하여 동적계에서 tartaric acid 및 α -hydroxyisobutyric acid(α -HiBA) 착화제를 용리액으로 사용하여 희토류원소의 머무름 거동을 조사하고 이들 원소의 분리에 적용하였다.

실 험

시약 및 기기. Dinonylnaphthalene sulfonic acid (DNNS)(Pfaltz & Bauer Co)를 양이온 교환체로 동적계에 사용하였으며 용리액으로는 착화제인 tartaric acid(Kanto Chem. Co)와 α -hydroxyisobutyric acid(Aldrich Chem. Co)를 각각 사용하였다. Ammonium nitrate(Merck GR)를 양이온 교환반응 (pushing ion)에 사용하였다. 그리고 DNNS 적정에 사용된 Sodium hydroxide 표준용액은 Anachemia Tedia Co 제품이였다. Solvent delivery pump는 Spectra Physics사의 SP 8800이였으며 LC-18(15×0.46 cm, 10 μ m, Supelco Co)를 역상 분리관으로 사용하였다. 검출기는 UV/VIS detector(M 481, Waters Associate)이였고, Integrater는 Waters사의 M740을 사용하였다. Post column 반응에 사용된 Syringe pump는 ISCO 제품이였으며 Injection valve는 Rheodyne사의 Rheodyne 7125이였다.

DNNS 표준용액. n-heptane에 녹은 DNNS 일 정량을 비이커에 취한 후 소량의 CH₃OH를 가하고 0.10 M NaOH 표준용액으로 pH 7.00까지 적정하였다. 수층을 유기층으로부터 분리하여 NaDNNS의 수용액을 이온교환체로 사용하였다.

실험과정. NaDNNS 수용액을 tartaric acid 또는 α -HiBA 용리제에 첨가하여 C₁₈ 역상분리관에서 동적계로 희토류 원소의 머무름 거동을 조사하고 이들 원소의 분리에 적용하였다. 검출방법은 ArsenazoIII 발색제를 사용한 post column 반응으로 658 nm에서 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2에는 일정한 Na⁺ 농도하에서 DNNS 농도 변화에 따른 희토류 원소의 머무름 인자(k')의 변화를 나타내었는데 $1 \times 10^{-3} M$ 까지는 거의 머무름의 변화가 없다가 $6 \times 10^{-3} M$ 까지 급격히 머무름이 증가하였다. 이것은 C₁₈ 역상에의 DNNS의 흡착을

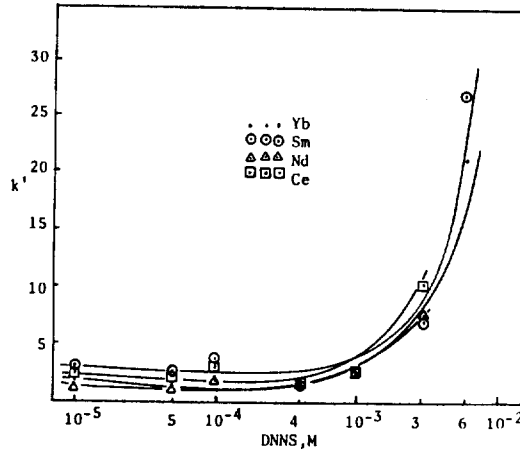


Fig. 2. Capacity factors of lanthanides as a function of DNNS concentrations. Column: C₁₈ reverse phase (15×0.46 cm, 10 μ m); Eluent: NaNO₃, 0.20 M, pH 4.72; Flow rate: 1.5 ml/min.; Sample: 20 μ l of 5 ppm each lanthanides.

나타내는 것으로 $1 \times 10^{-3} M$ 까지는 흡착변화가 크지 않다가 이 농도에서 $6 \times 10^{-3} M$ 까지 흡착이 증가한 것으로 생각된다. 즉 $6 \times 10^{-3} M$ 까지 흡착 평형이 일어나지 않았다. 이 현상은 DNNS의 구조(Fig. 1)에서 벤젠 골격에 nonyl기(-C₉H₉)의 비교적 짧은 사슬이므로 낮은 DNNS 농도에서 흡착이 잘 되지 않은 것으로 생각된다. 그리고 본 실험은 착화제 없이 순수한 Na⁺에 의한 밀기작용(pushing effect)으로 머무름 현상을 보았는데 머무름 시간도 길고 용리 피이크도 대단히 넓게 나타나서 분리효율이 좋지 않았다. Fig. 3에는 tartaric acid 용리제에서 희토류 원소들의 분리관 효율을 측정하였는데 용리액의 속도에 따라 0.2~0.4 mm HETP로써 Sm, Nd, Ce 순서로 효율이 낮아졌는데, 이와 같은 현상은 다른 분리관의 결과와 일치하나 La의 경우 오히려 낮은 값을 보이고 또 전반적으로 분리관 효율이 좋지 않게 나타났다. 이것은 DNNS 구조가 거대하고 작용기(SO₃⁻)가 차지하는 비율이 낮아 지방족 구조보다 이온교환능(capacity)이 상대적으로 낮기 때문으로 생각된다. Fig. 4에는 일정한 DNNS와 일정한 tartaric acid 농도하에서 NH₄⁺에 의한 양이온 교환반응에서 희토류 원소들의 k' 을 측정하여 log k' vs log[NH₄⁺]의 관계를 대표적으로 나타내었으며, 이때의 기울기 값을 Table 1에 나타내었다. 이들 관

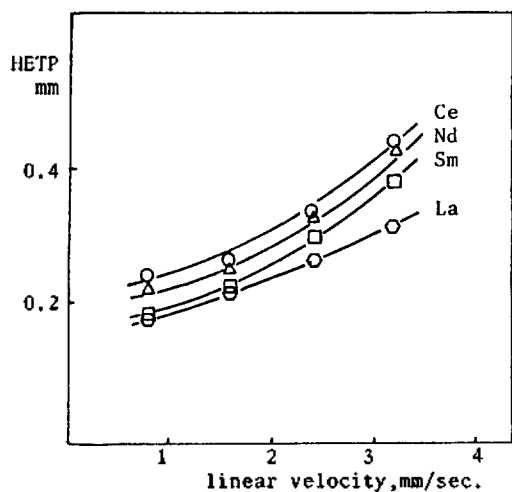


Fig. 3. Column efficiencies of lanthanides as a function of linear velocity. Column: C_{18} , 15×0.46 cm, $10 \mu\text{m}$; Eluent: $0.025 M$ tartaric acid, $1.74 \times 10^{-4} M$ DNNS, $0.10 M$ NH_4^+ , pH 4.03; Detection: ArsenazoIII, 658 nm.

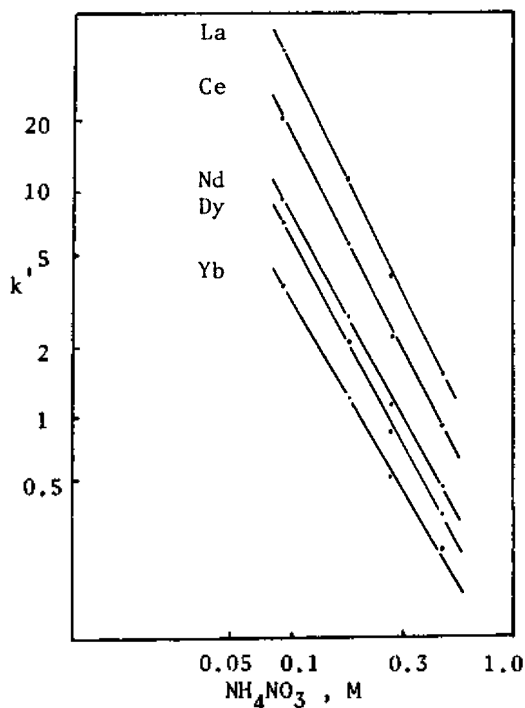


Fig. 4. Capacity factors of lanthanides in variation of pushing ion concentration on dynamic system. Column: C_{18} , 15×0.46 cm, $10 \mu\text{m}$; Eluent: $0.025 M$ tartaric acid, $1.74 \times 10^{-4} M$ DNNS pH 4.00; Flow rate: 1.0 ml/min ; Detection: ArsenazoIII, 658 nm.

Table 1. Capacity factors (k') and slopes of lanthanide-tartrate complexes in isocratic elution

Elements	NH_4NO_3 , M				Slope (-)	
	0.09	0.18	0.28	0.48	Exper.	Cal.
Yb	3.80	1.195	0.526	0.251	1.643	1.007
Tm	5.025	1.532	0.651	0.295	1.708	1.009
Er	6.444	1.899	0.784	0.345	1.769	1.010
Ho	7.315	2.127	0.855	0.368	1.811	1.011
Dy	7.365	2.155	0.846	0.366	1.816	1.011
Tb	7.482	2.140	0.827	0.353	1.849	1.012
Gd	6.986	2.064	0.796	0.341	1.829	1.014
Sm	5.880	1.844	0.724	0.325	1.757	1.011
Nd	9.168	2.771	1.102	0.481	1.785	1.007
Ce	21.03	5.933	2.253	0.902	1.903	1.010
La	42.35	11.430	4.152	1.543	1.999	1.013

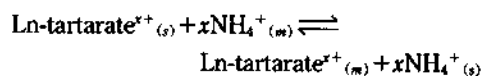
conditions: DNNS, $1.74 \times 10^{-4} M$ tartaric acid, $0.025 M$ pH 4.0. cal., $0.10 M$ NaClO_4 .

Table 2. Calculated concentrations of lanthanide-tartrate complexes⁷

Species	Tartaric acid, M		
	0.005	0.010	0.025
Ce^{3+}	5.2×10^{-9}	1.4×10^{-9}	2.4×10^{-10}
CeHL^{2+}	4.5×10^{-13}	2.5×10^{-13}	1.0×10^{-13}
CeL^+	1.7×10^{-6}	9.4×10^{-7}	4.0×10^{-7}
Ce_2L^{4+}	4.2×10^{-14}	6.3×10^{-15}	4.5×10^{-16}
CeL_2^-	8.3×10^{-6}	9.1×10^{-6}	9.6×10^{-6}
$\text{Ce}_2\text{L}_2^{2+}$	1.1×10^{-11}	3.2×10^{-12}	5.7×10^{-13}
Ce_2L_3	2.2×10^{-10}	1.3×10^{-10}	5.8×10^{-11}
HL^-	2.3×10^{-3}	4.6×10^{-3}	1.2×10^{-2}
G_2L	1.5×10^{-4}	2.9×10^{-4}	7.3×10^{-4}
L^{2-}	2.5×10^{-3}	5.1×10^{-3}	1.3×10^{-2}
La^{3+}	3.5×10^{-7}	1.2×10^{-7}	2.3×10^{-8}
LaHL^{2+}	2.3×10^{-7}	1.5×10^{-7}	7.4×10^{-8}
LaL^+	4.2×10^{-6}	2.8×10^{-6}	1.4×10^{-6}
La_2L^{4+}	6.4×10^{-11}	1.4×10^{-11}	1.4×10^{-12}
LaL_2^-	5.2×10^{-6}	6.9×10^{-6}	8.5×10^{-6}
HL^-	2.3×10^{-3}	4.6×10^{-3}	1.2×10^{-2}
H_2L	1.5×10^{-4}	2.9×10^{-4}	7.3×10^{-4}
L^{2-}	2.5×10^{-3}	5.1×10^{-3}	1.3×10^{-2}

lanthanides: $1 \times 10^{-5} M$. L: tartarate. pH: 4.00. $0.10 M$ NaClO_4 medium. unit: mole/l.

계는 다음과 같이 나타낼 수 있다²³.



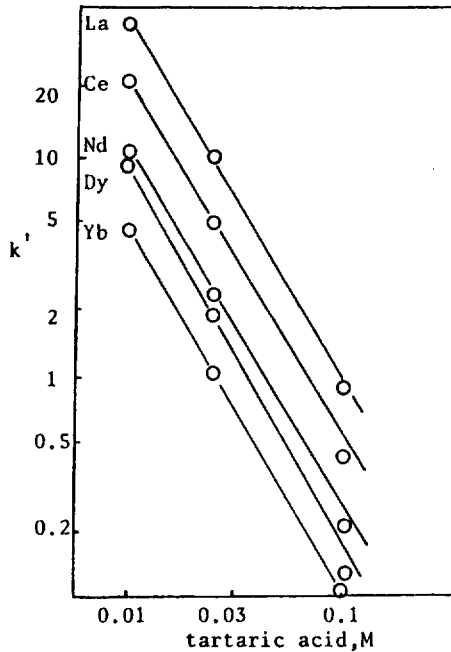


Fig. 5. Capacity factors of lanthanides in variation of tartaric acid. Column: C_{18} , 15×0.46 cm, $10 \mu\text{m}$; Eluent: tartaric acid, 1.74×10^{-4} M DNNS, 0.18 M NH_4^+ , pH 4.00; Flow rate: 1.0 ml/min.; Detection: ArsenazolIII, 658 nm.

위의 이온교환 평형식으로부터 크기인자(k')는 (1) 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k' = [\text{NH}_4^+_{(m)}]^{-x} \text{Const}_i \quad (1)$$

$$\log k' = -x \log [\text{NH}_4^+_{(m)}] + \log \text{Const}_i \quad (2)$$

여기서, k' : 크기 인자, Ln: 희토류 원소, x : 희토류 원소-tartarate 착물의 전하, Const_i : $(V_s/V_m)(K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Ln}^{x+}}) [\text{NH}_4^+_{(s)}]^x (\gamma_{\text{Ln}^{x+}(s)})^{-1} (\gamma_{\text{NH}_4^+(m)})^{-x} (\gamma_{\text{Ln}^{x+}(m)})$ ($\gamma_{\text{NH}_4^+(s)}$)^x, V_s : 고정상의 부피, V_m : 틸새부피(void volume), $K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Ln}^{x+}}$: 평형상수, γ : 활동도 계수, t : tartarate, m : 이동상, s : 고정상

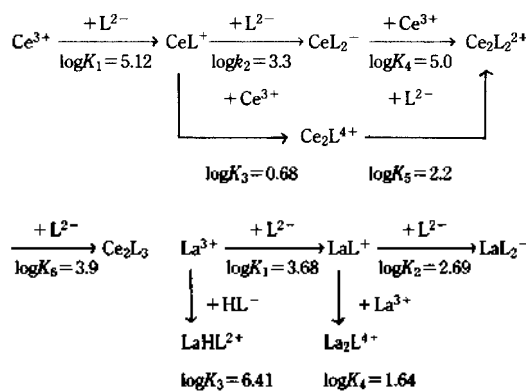
(2)식으로부터 $[\text{NH}_4^+_{(m)}]$ 농도 변화에 따른 k' 을 도식하면 Fig. 4에서와 같이 좋은 직선관계를 나타내고 있으며 이 때의 기울기는 희토류 원소-tartarate 착물의 평균 전하가 되는데 실험값이 -1.6 에서 -2.0 까지 나타났다(Table 1). 그리고 계산된 기울기 값은 희토류 원소-tartarate 착물의 안정도 상수값을 이용하여 양전기를 띤 착물의 평균전하를 나타낸

Table 3. Capacity factors (k') and slopes of lanthanide-tartarate complexes

Elements	Tartaric acid, M			Slope (-)	
	0.01	0.025	0.10	exper.	cal.
Yb	4.84	1.07	0.099	1.689	1.00
Tm	6.24	1.373	0.123	1.708	1.00
Er	7.915	1.690	0.137	1.766	1.00
Ho	9.198	1.886	0.137	1.832	1.00
Dy	9.455	1.879	0.128	1.874	1.00
Tb	9.582	1.828	0.116	1.923	1.00
Gd	9.459	1.738	0.116	1.915	1.00
Sm	7.607	1.526	0.118	1.812	1.00
Nd	10.926	2.383	0.209	1.721	1.00
Ce	22.50	5.236	0.469	1.686	1.00
La	41.66	10.210	0.922	1.661	1.00

conditions: DNNS, 1.74×10^{-4} M. NH_4NO_3 , 0.18 M. pH 4.00. cal., 0.20 M NaClO_4 .

것이다⁶. pH 4.00에서 희토류원소의 농도가 10^{-6} M, tartaric acid의 농도가 $0.005 \sim 0.01$ M 조건에서 생성되는 화학종을 computer program⁷으로 계산한 결과 Table 2와 같이 나타났으며, Ce의 경우 Ce^{3+} , CeL^+ , CeL_2^- , La의 경우 La^{3+} , LaL^+ , LaL_2^- 이 주 화학종으로 나타났다. 이 때 흡착에 관여하는 주 화학종을 Ce^{3+} , CeL^+ , La^{3+} , LaHL^{2+} , LaL^+ 이라 할 수 있으며 이 농도를 평균한 계산치 기울기가 대략 -1.0 이 된다. 이와 같이 실험값과 계산값이 서로 다른 것은 계산에 사용된 착물의 안정도 상수값이 본 실험 조건에서의 값과 서로 다를 수 있는에서 오는 오차로 생각된다. 그리고 Ce^{3+} 와 La^{3+} 의 경우 다음과 같이 희토류원소-tartarate 착물이 만들어지고 있다⁶.



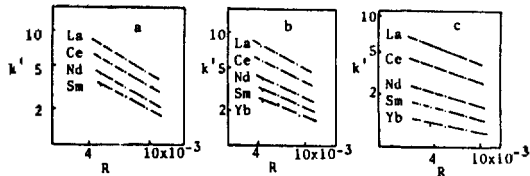


Fig. 6. Capacity factors of lanthanides as a function of gradient ramp slope (R) in different initial concentration. Column: C_{18} , 15×0.46 cm, $10 \mu\text{m}$; Eluent: tartaric acid, $1.74 \times 10^{-4} M$ DNNS, $0.18 M$ NH_4^+ , pH 4.02; Flow rate: 1.0 ml/min ; Detection: ArsenazoIII, 658 nm ; Gradient condition: (a) $0.005 \sim 0.10 M$ tartaric acid, (b) $0.01 \sim 0.10 M$ tartaric acid, (c) $0.025 \sim 0.10 M$ tartaric acid.

Fig. 5에는 tartaric acid 농도변화에 따른 회토류 원소의 k' 변화를 나타내었으며 이 때의 기울기를 Table 3에 나타내었다. 이들 관계는 역시 Table 2에 나타난 주요 화학종(Ce^{3+} , CeL^+ , CeL_2^-)을 대상으로 하여 다음과 같이 그 관계식을 쓸 수 있다³⁻⁵.

$$k' = V_s/V_m \{ (\text{Ce}^{3+}) + (\text{CeL}^+) \} / \{ [\text{Ce}^{3+}] + [\text{CeL}^+] + [\text{CeL}_2^-] \} \quad (3)$$

여기서, (): 고정상에서의 농도, [] : 이동상에서의 농도

Table 2에서 Ce^{3+} 는 CeL^+ 에 비해 무시할 수 있고 또 CeL^+ 도 CeL_2^- 에 비해 대단히 낮은 농도이므로 (3)식을 근사식으로 표시하면 (4)식과 같이 된다.

$$\begin{aligned} k' &= V_s/V_m (\text{CeL}^+) / [\text{CeL}_2^-] \\ &= k'_{\text{CeL}^+} [\text{CeL}^+] / [\text{CeL}_2^-] \\ &= k'_{\text{CeL}^+} K_1 [\text{Ce}^{3+}] [\text{L}^-] / \beta_2 [\text{Ce}^{3+}] [\text{L}^-]^2 \\ k' &= C_i / [\text{L}^-] \end{aligned} \quad (4)$$

(4)식을 변경하여 (5)식으로 쓸 수 있다.

$$\log k' = -\log [\text{L}^-] + \log C_i \quad (5)$$

여기서, β : overall stability constant,

$$C_i = k'_{\text{CeL}^+} K_1 / \beta^2$$

(5)식에서 리간드 농도에 따른 머무름에 대한 직선의 기울기가 -1.0 으로 나타나야 하는데 회토류 원소에 대한 실험값이 Table 3에서 보는 바와 같이 -1.6 에서 -2.0 으로 나타났다. 이와 같이 실험치가 계산치보다 큰 값을 보이고 있는 것은 앞의 Table 1의 결과와 같은 현상으로 생각된다. 그리고 tartar-

Table 4. Capacity factors (k') and gradient slopes of lanthanide-tartrate complexes

Tartaric acid M	R (mM/m)	Yb	Sm	Nd	Ce	La
0.005~0.10	9.5	1.962	2.361	3.265	4.316	
	6.3	2.511	3.017	4.149	5.474	
	4.75	3.022	3.601	4.994	6.607	
	3.8	3.389	4.058	5.661	7.488	
Slope (-)		0.604	0.600	0.600	0.600	
0.01~0.10	9.0	1.724	2.11	2.587	3.679	4.976
	6.0	2.118	2.644	3.264	4.666	6.34
	4.5	2.263	2.888	3.579	5.277	7.308
Slope (-)		0.400	0.461	0.475	0.525	0.557
0.025~0.10	7.5	1.000	1.318	1.756	2.891	4.223
	5.0	1.032	1.416	1.931	3.274	4.943
	3.75	1.079	1.511	2.123	3.646	5.527
	3.0	1.107	1.628	2.250	3.964	6.143
Slope (-)		0.115	0.226	0.275	0.345	0.405

conditions: DNNS, $1.74 \times 10^{-4} M$, NH_4NO_3 , $0.18 M$, pH 4.00.

ic acid 농도 변화에 따라 $[\text{CeL}^+] / [\text{CeL}_2^-]$ 의 값이 약 0.2에서 0.5 정도이므로 대수 눈금으로 나타낼 때 거의 직선으로 표시할 수 있으며 만약 Ce^{3+} 와 CeL_2^- 만을 대상으로 할 때는 기울기가 -2.0 이 된다. Table 2에서 리간드 농도 변화에 따른 주화학종의 농도가 변화되지만 본 실험 구간내에서는 거의 직선관계가 성립되는 것으로 생각된다. Fig. 6과 Table 4에는 tartaric acid 농도를 기울기 용리법으로 변화시킬 때 회토류 원소들의 용리거동을 나타낸 것이다. Tartaric acid 초기농도에 따라 $\log k'$ vs $\log R$ 의 관계를 보면 직선관계가 성립되며 초기 농도가 높을수록 그 기울기가 낮게 나타났고 초기 농도가 $0.01 M$ 일 때 주화학종(CeL^+ , CeL_2^-)을 대상으로 한 계산치(-0.5)에 가장 접근하였다. 이들 관계를 나타내기 위해서는 Ce와 La의 경우 위의 여러 착물 중 CeL^+ 가 주요 흡착성분으로 생각할 때 (4)식과 같이 근사식으로 표시할 수 있다.

$$k' = (V_s/V_m) (\text{CeL}^+) / [\text{CeL}_2^-]$$

또 $k'_{\text{CeL}^+} = (V_s/V_m) (\text{CeL}^+) / [\text{CeL}^+]$ 이므로 착물의 평형식을 대입하면,

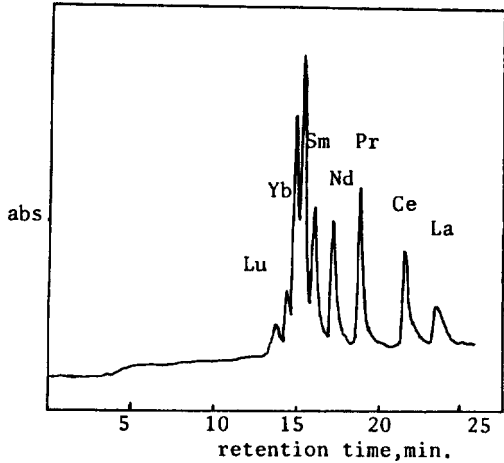


Fig. 7. Separation of lanthanides by gradient elution of tartaric acid. Column; C_{18} , 15×0.46 cm, $10 \mu\text{m}$; Eluent: $0.005 \sim 0.10 M/40$ min., $1.74 \times 10^{-4} M$ DNNS, $0.01 M \text{NH}_4^+$, pH 4.06; Flow rate: 1.0 ml/min ; Detection: ArsenazoIII, 658 nm ; Sample: $20 \mu\text{l}$ of 2 ppm each.

$$k' = K_1 k'_{\text{CeL}^+} / \beta_2 [L^{2-}] \quad (6)$$

여기서 리간드 농도에 대한 기울기 용리를 할 때 $[L^{2-}]$ 대신 RV를 대입할 수 있다.

$$k' = K_1 k'_{\text{CeL}^+} / \beta_2 (RV) = C_{gr} / RV = dV/dr \quad (7)$$

(7)식을 V에 대해 적분하면

$$R \int_0^{V_r - V_m} V dV = C_{gr} \int_0^{V_m} dr$$

$$R(V_r - V_m)^2 = 2C_{gr} V_m$$

또, $k' = (V_r - V_m) / V_m$ 이므로

$$\log R + 2 \log k' = \log(2C_{gr} / V_m) \quad (8)$$

여기서, R: 기울기 용리에 따른 농도 변화 ($\Delta M/ml$), V: 총 들어간 용리액의 부피, V_r : 머무름 부피, r: V_m 의 다른 표현, $C_{gr} = K_1 k'_{\text{CeL}^+} / \beta_2$

따라서 $\log k'$ vs $\log R$ 은 기울기가 1/2이고 절편이 $\log(2C_{gr} / V_m)$ 이다. Table 4에서 초기농도가 낮을수록 기울기의 절대값이 계산치보다 크게 나타나는 것은 CeL^+ 이외에 Ce^{3+} 의 비율이 증가하고 초기농도가 높을수록 CeL^+ 이 CeL_2^- 로 바뀌어지기 때문으로 생각된다. 만약 Ce^{3+} 와 CeL_2^- 만을 고려할

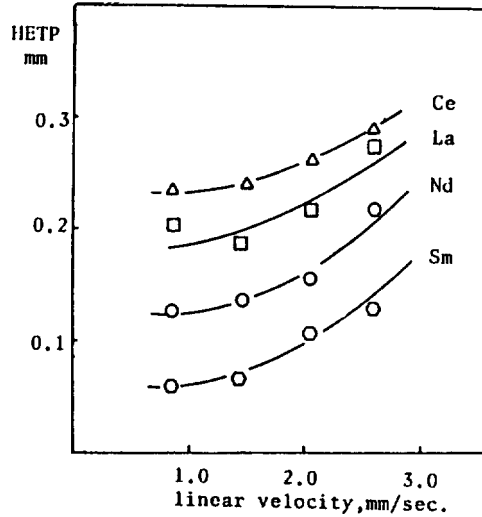


Fig. 8. Column efficiencies of lanthanides by α -hydroxyisobutyric acid eluent on dynamic system. Column: C_{18} , 15×0.46 cm, $10 \mu\text{m}$; Eluent: $0.10 M \alpha$ -HiBA, $1 \times 10^{-4} M$ DNNS $0.10 M \text{NaClO}_4$, pH 4.00; Detection: ArsenazoIII, 658 nm .

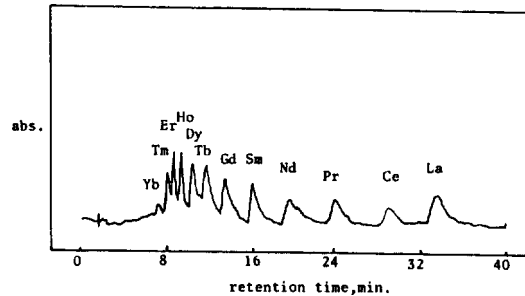


Fig. 9. Separation of lanthanides on equilibrated ion exchanger by gradient elution. Column: C_{18} , 15×0.46 cm, $10 \mu\text{m}$; Eluent(A): $1 \times 10^{-5} M$ DNNS, $0.01 M \alpha$ -HiBA, $0.10 M \text{NaClO}_4$, pH 4.00; Eluent(B): $1 \times 10^{-5} M$ DNNS, $0.20 M \alpha$ -HiBA, $0.10 M \text{NaClO}_4$, pH 4.00; Flow rate: $1.0 \mu\text{l/min}$; Detection: ArsenazoIII, 658 nm ; Sample: $20 \mu\text{l}$ of 2 ppm each; Gradient condition:

time (min)	eluent	
	A (%)	B (%)
0	100	0
60	0	100

때 그 기울기가 $-2/3$ 가 되고 CeL_2^- 만 존재하면 기울기는 0이 된다. 초기농도가 $0.005 M$ 일 때 직선의 기울기는 -0.6 , 초기농도가 $0.01 M$ 일 때 $-0.4 \sim -0.557$, 그리고 $0.025 M$ 일 때는 $-0.115 \sim -0.405$ 로

나타났다. 즉 리간드 농도에 따라 생성되는 착물의 주화합종의 농도가 변화됨을 알 수 있다. Fig. 7에는 tartaric acid 농도를 0.005M에서 0.10M까지 기울기 용리를 할 때 회토류 원소들의 분리 크로마토그램을 나타내었는데 무거운 원소의 경우 중첩 현상이 일어나고 가벼운 원소쪽에는 분리가 되었지만 전반적으로 분해능이 좋지 않게 나타났다. Fig. 8에는 α -HiBA 착화제를 DNNS와 함께 사용하여 회토류 원소들의 분리관 효율(0.05~0.25)을 측정하였는데 가벼운 원소쪽으로 갈수록 효율이 증가하였으며 tartaric acid에서의 결과(0.2~0.5 mM HETP)보다 우수한 것으로 나타났지만 흡착분리관($C_{21}H_{41}SO_4^-$)에서 α -HiBA 용리제를 사용했을 때의 분리관 효율(0.02~0.06 mM HETP)⁸보다는 좋지 않은 것으로 나타났다. Fig. 9는 DNNS 이온 교환체에서 α -HiBA 착화제를 이용한 회토류 원소의 분리 크로마토그램인데 모든 원소들의 바탕선 분해능으로 분리되었다.

결 론

DNNS 이온교환체에서 회토류원소-tartarate 착물의 머무름 거동으로부터 $\log k' vs \log[NH_4^+]$ 또는 $\log k' vs \log[tartarate]$ 관계와 tartaric acid 농도에 대한 기울기 용리에서의 $\log k' vs \log R$ 관계식을 각각 적용할 수 있었다. 그러나 이들 직선의 기울기값이 계산치와 실험치가 서로 다르게 나타났는데 이것은 회토류원소-tartarate 착물들에 대한 실험과 계산에 사용된 안정도 상수의 차이 및 이들 착물

중 주화합종만을 대상으로한데서 오는 오차로 생각되며 이에 대한 정량적인 연구가 더 요구된다. DNNS 이온교환체를 동적계에 적용할 때 tartaric acid보다 α -HiBA 용리제를 사용할 경우 회토류 원소들의 분해능이 더 우수하였다. 따라서 DNNS를 양이온 교환체로 이용하는 동적계를 금속이온의 분리거동 연구에 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

인 용 문 헌

1. Erik Högfelt, Renato Chiarizia, Pier Roberto Danesi and Vladimir S. Soldatov, *Chemica Scripta*, **18**, 13~43 (1981).
2. R. D. Rocklin, *J. Chromatogr.*, **411**, 107~119 (1987).
3. K. S. Joe, S. H. Han, M. Y. Suh, T. Y. Eom, and Y. D. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **34** (6), 582~592 (1990).
4. Roger. M. Smith and Simon, J. Bale, *Analyst*, **114**, 771~776 (1989).
5. M. R. Masson, "Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis", John Wiley & Sons, N.Y. (1982).
6. The Chemical Society, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Part II, Organics including Macromolecular Ligands, Alden Pres, Burlington, (1971).
7. F. R. Ruckdeschel, "Basic Scientific Subroutines", Vol. II, McGraw-Hill Pub. Co. N.Y. (1983).
8. T. Y. Eom, K. S. Joe, Y. D. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **31** (4), 328~333 (1987).