

거대고리리간드를 운반체로 이용한 Emulsion 액체막에서 금속이온의 이동

曹文煥* · 金振浩 · 金喜洛 · 田惠淑 · 李仁鍾†

강원대학교 자연과학대학 화학과

†한림대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 7. 28 접수)

Transport of Metal Ions Using Macrocyclic Mediated Emulsion Liquid Membrane System

Moon Hwan Cho*, Jin Ho Kim, Hee Rack Kim, Hea Suk Chun, and Ihn Chong Lee†

Department of Chemistry, College of Natural Science, Kangweon National University,
Chuncheon 200-701, Korea

†Department of Chemistry, College of Natural Science, Hallym University,
Chuncheon 200-702, Korea

(Received July 28, 1992)

요 약. 이 연구에서는 중성거대고리리간드를 운반체로 이용한 Emulsion 액체막에서 금속이온의 이동 현상에 관하여 다루었다. Emulsion 막은 (1) 0.001M $M(NO_3)_2$ ($M=Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$)으로 된 수용액의 source phase와 (2) 0.02M 거대고리리간드와 계면활성제인 span 80을 포함하는 toluene 막과 (3) $Na_2S_2O_3$ 또는 $NaNO_3$ 을 포함하는 receiving phase로 되어 있으며 시간에 따라 source phase로부터 금속이온들의 이동량을 연구하였다. 이성분계의 금속이온의 이동속도를 관찰하였다. 혼합용액에서의 Cd^{2+} 이 다른 이온보다 높은 이동율을 나타내었다.

ABSTRACT. The preferential transport phenomena of neutral cation-anion moieties in neutral macrocycle-facilitated emulsion liquid membrane were described in this study. Emulsion membrane systems consisting of (1) aqueous source phase containing 0.001M $M(NO_3)_2$ ($M=Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$) (2) a toluene membrane containing 0.02M ligand (DBN₃O₂, DB18C6) and the surfactant span 80 (sorbitan mono oleate) (3% v/v) and (3) aqueous receiving phase containing $Na_2S_2O_3$ or $NaNO_3$ were studied with respect to the disappearance of metal ions from the source phase as a function of time. Cation transport rates for various two component equimolar mixture of metal ions were determined. Cd^{2+} was transported higher rates than the other M^{2+} in the mixture solution.

서 론

현대 산업사회에서는 금속이온들의 이용이 증가하는 추세로 그들의 재생, 분리, 농축하거나 순수하게 할 수 있는 새로운 기술의 개발이 요구되고 있다. 그런데 액체막(liquid membrane system)을 이용하여 폴리에테르(poly ether)인 거대고리리간드(macrocyclic ligand)를 운반체로 사용하여 선택적인 금속이온의 이동결과를 얻었다¹⁻³.

액체막을 이용하여 금속이온을 분리하면 금속이온의 유출속도가 빠르고 많은 양이 이동되어야 한다. 그런데 대부분의 액체막계는 수용액층과 유기층의 인접면이 적고 두 개의 수용액층 사이에 있는 유기층의 길이가 길기 때문에 많은 양의 금속이온을 이동시키는데 부적당하다.

이와같이 단점을 보완하기 위해 개발된 것이 Norman N. Li⁴에 의해 처음 고안된 emulsion 형태의

액체막제로 유기층의 길이를 약 100배 정도 감소 시키고⁵ 수용액층과 유기층 사이의 인접면을 증가시켜 짧은 시간내에 많은 양의 금속이온을 이동시킬 수 있다는 장점을 지니고 있다.

R. M. Izatt 등³은 유기층에 운반체(carrier)로 crown ether를 receiving phase에 금속양이온과 안정한 착물을 형성하는 음이온(complexing anion)을 도입하는 등 emulsion 액체막계를 더욱 발전시켰다.

Kitagawa와 공동연구자들은⁶ 산업폐수로부터 NH_4^+ , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} 과 Cd^{2+} 의 제거를 위해 액체막을 이용하였는데, 이중 특히 NH_4^+ 의 분리는 케놀의 분리와 유사한 방법이 사용되었다.

J. Strzelbicki와 W. Charewicz⁷는 Co^{2+} 의 이동량 변화에 관한 연구를 했는데 계면활성제의 농도가 증가할수록 작고 미세한 emulsion이 생겨 수용액층과 유기층의 접촉면이 넓어지므로 이동할 기회가 늘어나 금속이온의 이동이 증가한다고 보고하였다.

본 연구는 이상과 같은 액체막에서 거대고리리간드를 운반체로 사용하여 운반체의 농도변화와 receiving phase에 존재하는 음이온의 종류와 농도변화에 따른 여러 금속이온의 이동변화량에 관한 것이며 어떤 조건하에서 특정한 금속이온을 분리하기 위해 연구하였다.

실 험

본 연구에 사용된 emulsion 액체막을 Fig. 1에

나타내었다. 그림에서와 같이 emulsion 액체막은 이동시키고자 하는 금속이온이 포함되어 있는 source phase와 금속이온과 착물을 형성하여 금속이온의 이동을 도와주는 운반체가 포함되어 있는 organic phase, 그리고 금속이온과 안정한 착물을 형성하는 음이온이 포함되어 있는 receiving phase 등으로 이루어져 있다.

시 약. 물은 일차중류수를 이온교환수지에 통과시킨 후 다시 재중류하여 사용했으며 유기 용매인 toluene(Hayashi Pure. Chem. Co., E.P)과 계면활성제인 span 80(Hayashi Pure Chem. G.R)은 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

Source phase내의 금속염은 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Junsei Chem. Co., E.P), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hayashi 20), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kanto Chem. Co., E.P) 등을 0.001 M 수용액으로 만들어 사용하였다.

거대고리리간드 중 DB18C6(Parish Chem. Co.)는 상분화된 것을 더 이상 정제없이 사용했으며 DBN_3O_2 는 L. F. Lindoy 등⁸이 합성한 방법에 따라 합성하여 사용하였다.

실험과정. Fig. 1에서와 같이 emulsion 액체막은 organic phase와 receiving phase로 이루어진 emulsion과 source phase로 이루어져 있다. emulsion의 생성과정을 보면 운반체인 거대고리리간드가 포함된 organic phase와 음이온이 포함된 receiving phase

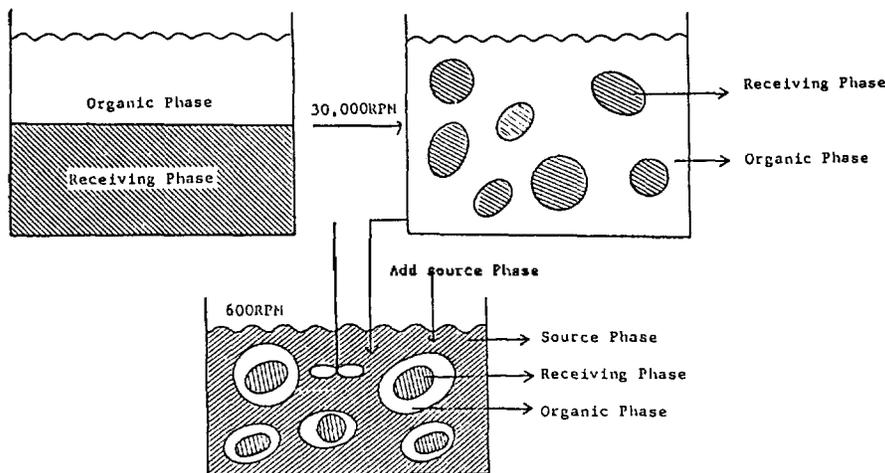


Fig. 1. Emulsion liquid membrane system.

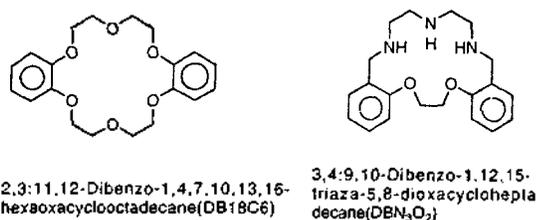


Fig. 2. Macrocyclic ligand used in this study.

를 같은 양으로 넣고 계면활성제인 span 80을 3% 부피비율로 첨가시킨 후 30,000 rpm으로 10분간 저어준 후 정지시켜 보면 receiving phase를 organic phase가 둘러싼 형태의 emulsion을 형성한다.

반응용기($d=27$ mm, $h=62$ mm)에 금속염을 포함하는 source phase를 9 ml 넣고 emulsion을 1.8 ml 첨가한 후 유리젓개를 이용하여 600 rpm으로 각각의 시간간격으로 저어준 후 정지시켜 30초 정도 방치시키면 source phase와 emulsion은 분리되는데 원래의 source phase에서 시료를 적당량 취하여 원자흡수분광광도계(atomic absorption spectrophotometer, Perkin Elmer Model 2380)로 농도를 측정하여 원래의 농도에서 이동된 양을 계산하여 몇 퍼센트(%)가 이동되었는지 알아보았다. 모든 실험은 온도가 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 향온된 곳에서 실험할 때마다 새로 만든 emulsion을 가지고 3번 실험하여 금속이온의 이동량을 평균하여 구하였다.

결과 및 고찰

Fig. 3은 금속이온이 organic phase를 거쳐 receiving phase로 이동하는 과정을 단계별로 살펴보기 위해 도식화하였다. 금속이온은 이와같은 과정을 거쳐서 receiving phase로 이동하게 되는 것이다. Emulsion 액체막을 이용한 여러 금속이온의 단일 이동 결과를 Table 1에 나타내었다. 운반체인 거대고리리간드의 종류에 따라 금속이온의 이동량은 변화하였는데 이것은 거대고리리간드와 금속이온이 얼마나 안정한 착물을 형성하느냐에 따라 달라진다. 즉 리간드와 금속이온이 안정한 착물을 이룰 때 금속이온의 이동량은 큰 값을 갖게 된다. 하지만 만약 금속이온과 리간드가 형성하는 착물의 안정도상수값이 금속이온과 receiving phase에 있는 음이

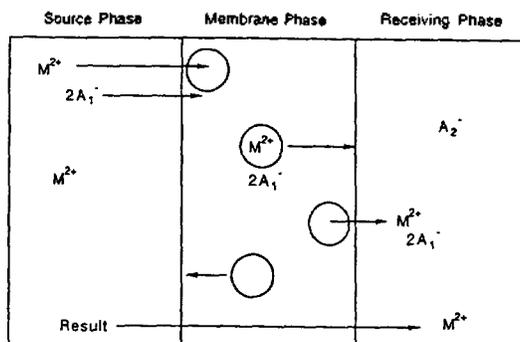


Fig. 3. The basic mechanism for liquid membrane separation.

Table 1. Single transport of several M(II) in an emulsion liquid membrane containing 0.4 M SCN⁻ in source phase and S₂O₃²⁻ in the receiving phase

Source phase M(II)	Percent Transport ^a	
	DBN ₃ O ₂	DB18C6
Mn(II)	95	5
Co(II)	68	84
Ni(II)	8	1
Cu(II)	90	99
Zn(II)	98	99
Sr(II)	7	8
Cd(II)	98	86
Pb(II)	99	76

^aPercent transport in a 0.4 M SCN⁻/0.01 M ligand in toluene/0.282 M S₂O₃²⁻ emulsion membrane.

온이 형성하는 착물의 안정도상수값보다 크면 금속이온의 이동량은 작아진다.

Table 1에서 DBN₃O₂를 운반체로 사용했을 때와 DB18C6를 운반체로 사용했을 때 금속이온의 이동된 양을 비교해 보면 DBN₃O₂를 사용했을 때가 일반적으로 더 많이 이동된 것으로 보아 고리내의 주계원자가 산소일 때보다 질소로 치환되었을 때 안정한 착물을 이루어 많은 양이 이동되었다고 생각할 수 있다.

금속이온과 거대고리리간드사이의 1:1 착물형성에 관한 안정도상수(logK) 값을 Table 2에 나타내었다. Table 1의 결과로부터 예상했듯이 DB18C6와 금속이온과의 안정도상수값은 DBN₃O₂와 금속이온과의 안정도상수값보다 작게 나타났다. Table 2에

Table 2. LogK values for M(II) cation in 95% methanol at 25°C*

M(II)	DBN ₃ O ₂	DB18C6
Co(II)	7.7	
Ni(II)	9.9	2.9
Cu(II)	14.0	
Zn(II)	7.5	2.9
Sr(II)		2.6
Cd(II)	8.7	3.0
Pb(II)	8.1	4.3

*Reference 12.

Table 3. Competitive transport of several M(II) vs. Cd(II) in an emulsion liquid membrane containing 0.01 M ligand in the organic membrane phase

Source phase M(II)	Percent transport	
	DBN ₃ O ₂ Cd(II)/M(II)	DB18C6 Cd(II)/M(II)
Mn(II)	99/66	90/ 8
Co(II)	99/72	29/79
Ni(II)	98/46	91/ 0
Cu(II)	99/85	29/96
Zn(II)	99/99	13/99
Sr(II)	90/ 0	90/ 0
Pb(II)	98/99	85/76

서의 안정도상수값과 Table 1에서 실제로 이동된 양을 비교해 보면 Ni²⁺의 경우만이 DBN₃O₂에서 안정도상수값이 큼에도 불구하고 적게 이동되었는데 이것은 Ni²⁺의 경우 강하게 수화되어 있어² organic phase로 이동하는데 어려움이 있기 때문이다.

Table 3에는 0.01 M인 거대고리리간드가 존재하는 emulsion 액체막을 이용한 Cd²⁺의 다른 금속이온과의 경쟁반응 결과를 나타내었다.

DBN₃O₂을 운반체로 사용했을 때는 거의 대부분의 금속이온의 이동이 크게 나타난 Table 1을 보고 예상할 수 있었듯이 경쟁반응을 하는 두 금속이온의 이동량이 모두 크게 나타났다. DB18C6을 사용한 실험에서는 DBN₃O₂의 리간드를 사용한 경우와 유사하게 이동량이 크게 나타나 몇가지 금속이온으로부터 특정의 금속이온을 분리하기는 어려울 것이라 생각한다.

1973년 Reuch⁹와 그의 공동연구자들이 거대고리

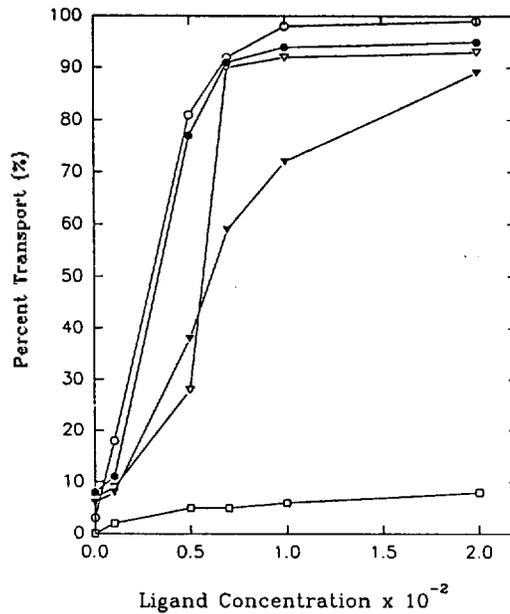


Fig. 4. Single transport of several M(II) in an emulsion liquid membrane as a function of ligand concentration. ○: Cd²⁺, ●: Mn²⁺, ▼: Co²⁺, □: Ni²⁺

리간드인 DB18C6을 사용한 bulk liquid membrane에서 Na⁺이 이동량은 리간드의 농도증가와 직선관계에 있다는 것을 보고하였다.

Fig. 4는 organic phase에 있는 DBN₃O₂의 농도를 변화시키면서 여러 금속이온의 이동량 변화를 알아본 실험결과를 나타낸 것이다. Cd²⁺를 분리하기 위한 실험에서 source phase의 금속이온의 농도는 0.001 M이며, co-anion으로 SCN⁻를 사용했으며 0.4 M SCN⁻일 때¹⁰ Cd²⁺의 α₂(분율)가 최대가 된다고 보고하였다. Receiving phase의 음이온은 0.282 M S₂O₃²⁻으로¹¹ 만들어 사용하였다. 이 그림에서는 Ni²⁺의 경우를 제외하고는 리간드와 농도가 증가함에 따라 금속이온의 이동량이 대체적으로 증가한 것을 볼 수 있으며 일정농도 이상에서는 이동량의 증가 폭이 그리 크지 않고 대부분의 금속이온의 이동량이 최대치에 가까와 본 실험에서는 리간드의 농도를 0.01 M로 만들어 사용하게 되었다.

Receiving phase에 티오황산음이온(S₂O₃²⁻)이 존재할 때가 질산이온(NO₃⁻)이 존재할 때 보다 금속양이온의 이동량이 많은 결과를 얻었는데¹¹ 이는 금속이온과 티오황산음이온과의 안정도상수값(Cd의

Table 4. Competitive transport of several M(II) vs. Cd(II) in an emulsion liquid membrane containing 0.005 M ligand in the organic membrane phase

Source phase	Percent transport ^a	
	DBN ₃ O ₂	
	M(II)	M(II)
Ca(II)	79	0
Mn(II)	65	0
Co(II)	78	10
Ni(II)	70	0
Cu(II)	5	43
Zn(II)	81	11
Sr(II)	79	0
Pb(II)	58	99

^aPercent transport in a 0.4 M SCN⁻/0.005 M ligand in toluent/0.282 M S₂O₃²⁻ emulsion membrane. The M(II) are present at 0.001 M. Transport after 5 minutes.

경우; 6.44)이 질산이온과의 안정도상수값(Cd의 경우; 0.401)보다 크기 때문이다. 즉 receiving phase에 금속이온과 안정한 착물을 형성하는 음이온이 있을 때 금속이온의 이동량이 증가하는 것으로 나타났다. Table 1에서 볼 수 있듯이 DBN₃O₂를 운반체로 사용했을 때 대부분의 금속이온의 이동량이 크게 나타나 어떤 특정이온을 분리하기 어려워 거대고리리간드의 농도를 0.005 M 줄여서 실험한 결과를 Table 4에 나타내었다. Pb²⁺와 Cu²⁺의 경우를 제외하고는 다른 금속이온의 이동량에 비해 Cd²⁺의 이동량이 크게 나타나 Cd²⁺를 분리할 수 있는 가능성을 나타냈다.

본 연구는 1991년 교육부 기초과학 학술연구조

성비에 의해 수행된 것으로 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. M. P. Biehl, R. M. Izatt, J. D. Lamb, and J. J. Christensen, *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 217, 289 (1982).
2. J. J. Christensen, S. P. Christensen, M. P. Biehl, S. A. Lowe, J. D. Lamb, and R. M. Izatt, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 363 (1983).
3. R. M. Izatt, D. V. Dearden, P. R. Brown, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb, and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1785 (1983).
4. N. N. Li, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **10**, 215 (1971).
5. F. Nakashio, and K. Kondo, *Sep. Sci. Technol.*, **5**, 1171 (1980).
6. T. Kitagawa, Y. Nishikawa, J. Frankenfeld, and N. N. Li, *Environmental Sci. and Technol.*, **11**, 602 (1977).
7. J. Stazelbicki, and W. Charewicz, *Sep. Sci. Technol.*, **13**(2), 141 (1978).
8. L. F. Lindoy, L. G. Armstrong, P. G. Grimsley, H. L. Lip, V. A. Norris, and R. J. Smith, *Inorg. Chem.*, **17**, 2350 (1978).
9. C. F. Reuch and E. L. Cusoler, *AICHE. J.*, **19**, 736 (1973).
10. M. H. Cho, H. S. Chun, J. H. Kim, C. H. Rhee, and S. J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 474 (1991).
11. R. A. Smith and A. E. Martell, *Critical Stability Constants*; Plenum: New York, 1976, Vol. 4.
12. Y. Inoue and G. W. Gokel, *Cation Binding by Macrocycles*; Marcel Dekker, Inc: New York and Basel, page 617.