

새로운 HDBPDA 이온교환체를 사용한 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 분리와 그의 이온교환특성

金東運 · 金昌錫[†] · 崔琪泳[‡] · 全永儒[§] · 尹汝學

충북대학교 자연과학대학 화학과

[†]충북대학교 사범대학 과학교육과

[‡]목원대학교 화학과

[§]한국원자력연구소 분석화학연구실

(1993. 5. 31 접수)

Separation of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions using Novel HDBPDA Ion Exchanger and Its Ion Exchange Characteristics

Dong Won Kim*, Chang Suk Kim[†], Ki Young Choi[‡],
Young Shin Jeon[§], and Yeo Hag Yoon

Department of Chemistry, Chungbuk National University,
Cheongju 360-763, Korea

[†]Department of Chemistry Education, Chungbuk National University,
Cheongju 360-763, Korea

[‡]Department of Chemistry, Mokwon University, Daejeon 301-729, Korea

[§]Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-606, Korea

(Received May 31, 1993)

요 약 새로운 HDBPDA 이온교환체, {(4,5):(13,14)-dibenzo-6,9,12-trioxa-3,1,5,21-triazabicyclo[15.3.1]heneicosa-(1,17,19)(18,20,21) triene ion exchanger: HDBPDA ion exchanger}의 이온교환용량은 3.8 meq/g이었다. 그리고 이 이온교환체에 대한 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 분포계수를 물과, 여러 농도의 염산용액중에서 측정하였다. 금속이온들의 분포계수는 염산농도의 영향을 거의 받지 않았으나, 대체적으로 염산의 농도가 감소할수록 점진적으로 약간 증가하는 경향을 보였다. 그리고 물속에서의 분포계수가 가장 컸다. HDBPDA 이온교환체를 사용하여 알칼리 및 알칼리토금속 이온들을 컬럼이온교환크로마토그래피로 분리하였으며, 이때 용리액으로 물을 사용하였다. 또한 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 분포계수는 이들 이온들의 이온반경이 증가함에 따라 증가하였다.

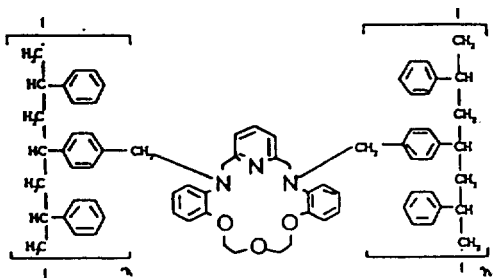
ABSTRACT. The ion exchange capacity of HDBPDA ion exchanger, {(4,5):(13,14)-dibenzo-6,9,12-trioxa-3,1,5,21-triazabicyclo[15.3.1]heneicosa-(1,17,19)(18,20,21) triene ion exchanger: HDBPDA ion exchanger} was 3.8 meq/g. The distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions in water and the various concentration of hydrochloric acid were determined. Concentration of hydrochloric acid have almost not influenced on the distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions, but generally, the distribution coefficient was slightly increased with decrease of concentration of hydrochloric acid. The distribution coefficients of metal ions in water are larger than those of various hydrochloric acid concentrations. Also, alkali and alkaline earth metal ions are separated by column ion exchange chromatography using HDBPDA ion exchange with water as eluent. The distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions were increased with increase of ionic radii of metal ions.

서론

크라온에테르와 크립탄드들을 pendant group으로 폴리머사슬의 골격에 결합시켜 이온교환수지를 합성한 예는 Blasius^{1,2}, Frère 등³에서 찾아볼 수 있다. 그들은 이와 같은 이온교환체를 사용하여, 알칼리 및 알칼리토금속 이온들을 분리하였다. Frère 등은 아자크라온에테르와 크립탄드들을 리간드로 하여 새로운 이온교환체를 만들고, 그것을 사용하여 알칼리 및 알칼리토금속 양이온들을 분리하였으나, 분리도가 좋지 않았을 뿐만 아니라, 기초적 접근에 불과하였다. 이와 같은 이온교환수지를 만들어 동위원소를 농축하거나^{4,5}, 혹은 그것의 촉매효과⁶를 연구하기도 하였다.

그리고 Kim 등⁷⁻⁹은 pyridine을 포함하는 아자크라온화합물을 합성하였으며, 이것을 Merrifield 수지에 결합시켜 새로운 이온교환체를 만들고, 그의 물리적, 화학적 성질들을 알아본 바 있다.

본 연구에서는 Kim 등이 합성한 새로운 이온교환수지인 HDBPDA 이온교환체⁹, [(4,5):(13,14)-dibenzo-6,9,12-trioxo-3,15,21-triazabicyclo[15.3.1]heptacos-(1,17,19)(18,20,21) triene ion exchanger: HDBPDA ion exchanger]의 이온교환용량과 이온교환성질을 알아보고, 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 분리를 시도해 보았다. 이와 같은 금속이온들을 분리하기 위하여, HDBPDA 이온교환수지에 대한 금속이온들의 분포계수를, 여러 농도의 염산용액과 물 중에서 측정하였다. 또한 금속이온들의 분포계수에 대한 이온반경의 효과를 알아보았다. 그리고 HDBPDA 이온교환체를 사용하여, 알칼리 및 알칼리토금속 이온들을 컬럼이온교환크로마토그래피로 분리하였는데, 이 때 물을 용리액으로 사용하였다. 아래에 HDBPDA 이온교환체의 구조를 나타내었다.



실험

기기 및 시약. HDBPDA 이온교환수지는 본 연구진의 합성방법에 따라 합성하여 사용하였다⁹. 그리고 알칼리 및 알칼리토금속의 염화물들을 실험에 사용하였다. 모든 시약들은 Merck, Sigma 및 Wako 제품이었으며, 분석급 시약을 사용하였다. 금속이온들의 분석에는 Hitachi의 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrometer, Z-2000을 사용하였다. 그리고 Fraction Collector, Peristaltic Pump 및 Shaker(Edmund Buecher Co.)를 실험에 사용하였다.

이온교환용량. HDBPDA 이온교환수지의 이온교환용량은 다음과 같이 측정하였다. 수지 0.2 g을 칭량하여 100 ml들이 폴리에틸렌 병에 넣은 다음, 여기에 5% NaCl을 포함하는 50 ml의 0.1 N NaOH 수용액을 넣고, 하루밤 동안 흔들어 평형이 되도록 한 후 상등액 25 ml을 취하여, 이것을 0.1 N HCl로 적정하였다.

이온교환용량은 다음 (1)식에 의하여 구하였다^{10,11}.

$$\text{Capacity} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) - (V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}})}{\text{수지의 무게} \times \% \text{ 건조물질}/100} \quad (1)$$

여기서 V_{NaOH} 와 V_{HCl} 은 부피를 ml로 나타낸 것이고, N_{NaOH} 와 N_{HCl} 은 노르말농도이다. 그리고 % 건조물질은 따로 이온교환수지 0.5 g을 110°C에서 하루 동안 건조시킨 수지의 무게를 달아서, 역으로 구한 것이다.

분포계수. HDBPDA 양이온교환수지 0.2 g을 칭량하여, 100 ml들이 폴리에틸렌 병에 넣고, 여기에 알칼리 및 알칼리토금속의 0.01 M 염화물용액 1 ml를 가하였다. 그런 다음 여기에 $10^{-6} \sim 10^{-2} M$ 의 범위에 있는 각각 다른 농도의 염산용액 49 ml를 가한 다음, 하루 동안 흔들어 주어 평형에 도달하게 한 후, 상등액을 취하여 원자흡수분광계로 각 금속 원소들의 함량을 정량분석하였다. 물속에서의 분포계수도 같은 방법으로 측정하였다. 분포계수는 다음 (2)식을 사용하여 구하였다¹¹⁻¹³.

$$K_d = \frac{(C_{st} - C_{eq}) \times V_{soln}}{C_{eq} \times M_p} \quad (2)$$

여기서 K_d 는 분포계수이고, C_{st} 와 C_{eq} 는 각각 표준용액과 평형 후의 금속이온들의 농도이다. 그리고

M_p 와 V_{soln} 는 각각 이온교환수지의 부재(g)와 전체 용액의 부피(ml)이다.

크로마토그래피. 크로마토그래피에 사용한 컬럼은 0.3×25 cm였다. 컬럼속에 HDBPDA 이온교환체를 넣고, 일반적인 방법에 따라 수행하였다^{11,12}. 0.01 M의 알칼리 및 알칼리토금속 염화물용액 1 ml를 컬럼상부에 흡착시키고, 물로 용리하였다. 용리속도는 0.5 ml/min로 하였다. 용리액은 Fraction Collector로 분별하였고, 용리속도는 Peristaltic Pump로 조절하였다.

결과 및 고찰

새로운 HDBPDA 이온교환체, {(4,5):(13,14)-dibenzo-6,9,12-trioxo-3,1,5,21-triazabicyclo[15.3.1]heptacos-(1,17,19)(18,20,21) triene ion exchanger: HDBPDA ion exchanger}의 이온교환용량은 3.8 meq/g이었다. 강산성 양이온교환수지, Dowex 50W $\times 8$ 의 이온교환량 4.8 meq/g¹⁴과 비교하여 약간 작은 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나 이 값은, 강산성 양이온교환체, Wofatit F와 Wofatit p의 이온교환량, 2.9 및 1.9 meq/g에 비하면 큰 값이다. 그리고 양이온교환체인 Bio-Rad Zp-1이나 Bio-Rad ZT-1, 혹은 DIAION SK 102의 capacity, 1.5, 0.8 및 0.6 meq/g에 비하면, HDBPDA 양이온교환체의 capacity는 매우 큰 값이라 할 수 있다¹⁴.

HDBPDA 이온교환체의 분해온도는 360~460°C

였고, T_{max} 는 390°C였다⁸. 이 온도는 HDBPDA 이온교환수지를 합성할 때 기질(matrix)로 사용한 Merrifield 수지의 분해온도, 320~465°C 및 $T_{max}=375$ °C에 비하여 약간 높은 온도이다. 이것은 HDBPDA 폴리머의 분자량이 증가하는 때문이라 여겨진다. 그러므로 새로 합성한 HDBPDA 이온교환수지는 열에 대하여 안정함을 알 수 있다¹⁴. Fig. 1과 2에는 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 HDBPDA 이온교환체에 대한 분포계수를 염산농도와 순수한 물에 대하여 그려 놓았다.

일반적으로 금속이온의 분포계수는 이온의 산화수나, 용매의 종류 및 농도, 이온교환체의 종류, 그리고 금속이온의 이온반경²⁰ 등의 영향을 받는다. 용매의 농도가 묽을수록, 금속이온의 이온반경과 전하량이 클수록, 같은 조건하에서는 일반적으로 금속이온의 분포계수가 크다. Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II) 및 Ba(II)의 Pauling 이온반경은 각각 0.6, 0.95, 1.33, 0.65, 0.99, 1.13 및 1.35 Å이다¹⁵. Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 금속이온의 이온반경이 증가할수록 금속이온의 분포계수가 증가한다. 그리고 염산농도가 감소할수록 금속이온의 분포계수가 증가한다. 이것은 염산의 농도가 감소하면, 용매속의 수소이온의 농도가 감소함으로써 화학평형이 금속이온의 이온교환수지에 대한 흡착의 방향으로 이동되기 때문인 것이다. 이와 같은 사실은, 순수한 물속에서의 분포계수가 여러 농도의 염산용액속에서의 분포계수보다 크다는 것으로부터 확인할 수 있다.

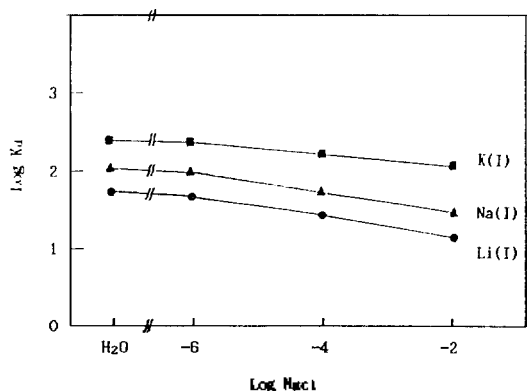


Fig. 1. Plot of $\log K_d$ for alkali metal ions versus concentration of hydrochloric acid and water on HDBPDA ion exchanger.

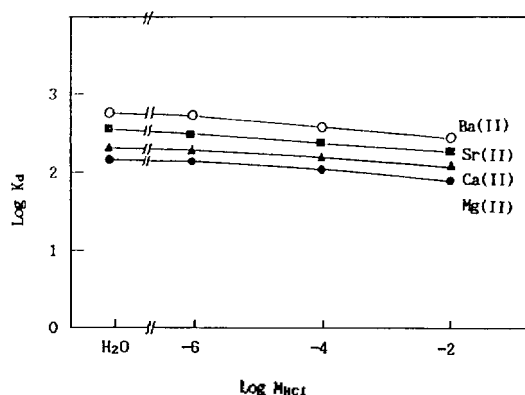


Fig. 2. Plot of $\log K_d$ for alkaline earth metal ions versus concentration of hydrochloric acid and water on HDBPDA ion exchanger.

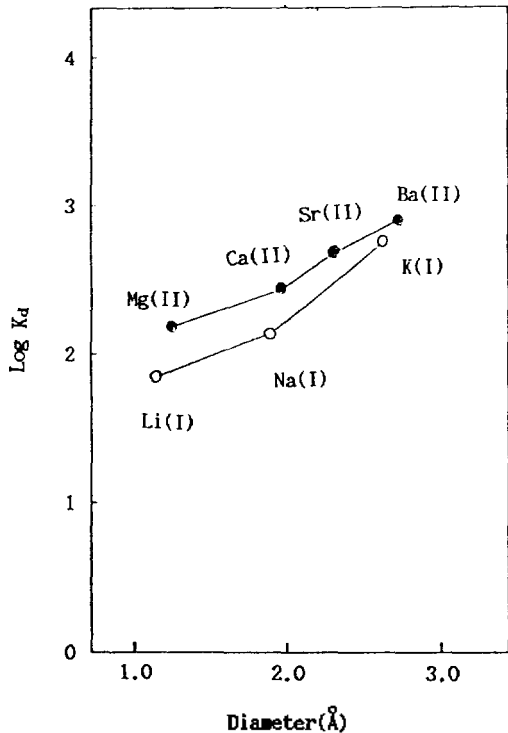


Fig. 3. Plot of $\log K_d$ versus cation diameter. Ion exchanger: HDBPDA ion exchanger, Solvent: water, Temperature: 25°C, ○: alkali metal ions, ●: alkaline earth metal ions.

그러나 염산농도에 따른 금속이온들의 분포계수의 변화는 그리 크지 않다는 것을 Fig. 1과 2를 통하여 볼 수 있다. 이것은 작용기를 갖고 있는 양이온교환체, 예를 들면 Dowex 50W×8의¹⁴ 경우와는 매우 대조적이다. 염산을 용매로 사용했을 때의 Dowex 50W×8 이온교환체에 대한 알칼리토금속 이온들의 분포계수는 염산의 농도변화에 대하여 매우 크게 변한다.

알칼리토금속 이온들의 경우는 염산의 농도가 100배 감소하면 분포계수는 약 100배 증가하고, Co(II)나 Mn(II)의 경우는, 염산의 농도가 10배 감소했을 때, 분포계수는 약 160배 증가하였다. 그리고 uranyl ion, UO_2^{++} 의 경우는 염산의 농도가 10배 줄어들면, uranyl ion의 분포계수는 약 100배로 증가하였다¹⁶. 이와 같은 현상은 Korkisch¹⁷나 Strelow 등^{18,19}의 연구에서도 찾아볼 수 있다. 그러나 HDBPDA 이온교환체의 경우는 그렇지 않다. 알칼리토금속 이온의

경우는 농도가 $10^{-2}M$ 에서 $10^{-6}M$ 로 즉 10^4 배 감소할 때, 분포계수의 증가는 겨우 약 2배에 불과하며, 알칼리토금속 이온의 경우는 같은 조건하에서 약 1.5배 증가할 뿐이다. 그리고 순수한 물속에서의 분포계수도 $10^{-2}M$ 염산용액에서의 값에 비하여, 알칼리토금속 이온의 경우는 약 2.3배 알칼리토금속 이온의 경우는 약 1.8배 증가할 뿐이다. 또한 분포계수도 작은 편이다. Na(I)의 경우 Dowex 50W×8 양이온교환체에 대한 $10^{-2}M$ 염산용액 중에서의 분포계수는 418이었으나¹⁶, HDBPDA 양이온교환체의 경우는 겨우 42에 불과하였다. Dowex 50W×8에 비하여 HDBPDA의 경우는 Na(I)의 분포계수값이 약 10배나 작은 것이다.

2가 이온의 경우는 Dowex 50W×8 이온교환체에 대하여 $10^{-1}M$ 염산용액 중에서의 금속 이온들의 분포계수가 대부분 10^3 범위내에 있거나, 혹은 그보다 큰 값을 가지고 있다¹⁶⁻¹⁹. 그러나 HDBPDA 양이온체의 경우는 $10^{-2}M$ 염산용액 중에서도 Mg(II), Ca(II), Sr(II) 및 Ba(II)의 분포계수가 각각 93, 166, 270 및 369에 불과하다. 염산농도가 10배 감소하였는데도 분포계수는 10^2 범위내에 있는 것이다.

Li(I), Na(I) 및 K(I)의 HDBPDA 이온교환체에 대한 $10^{-2}M$ 염산용액 중에서의 분포계수는 Fig. 1에 나타나 있는 것처럼, 각각 30, 42 및 385이다. 이와 같은 사실은 HDBPDA 이온교환체에 대한 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 흡착이 주로 crown ether의 hydrophilic cavity의 크기와 결합원자의 전하에 의하여 이루어진다는 것을 나타내는 것이다²⁰.

Fig. 3에는 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 HDBPDA 이온교환체에 대한 분포계수를 금속이온들의 이온반경에 대하여 그려놓았다. 분포계수는 순수한 물속에서 측정된 값이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 분포계수는 금속이온의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 이와 같은 사실은 Izatt 등의 결과와 잘 일치하고 있다²¹. Izatt 등은 crown ether와 무기염들 사이의 착물화 반응에서의 안정도상수를 구하고, 그 값을 금속이온의 크기에 대하여 plot하였다. 그 결과 crown ether의 cavity size와 금속이온의 크기가 아주 비슷할 때, 큰 안정도상수값을 갖는다는 것을 발견하였다²¹. HDBPDA 이온교환체는 18-crown-6와 거의 같은 크기를 가진 것이다²². 그런데 18-crown-

6의 cavity size는 2.6~3.2 Å이다²². 따라서 Li(I)의 분포계수가 가장 작고, Ba(II)가 가장 큰 값을 갖는다는 것을 알 수 있다. Fig. 3을 통하여 이와 같은 사실을 확인할 수 있다.

알칼리금속의 경우는 Li(I) < Na(I) < K(I) 순으로 알칼리토금속의 경우, Mg(II) < Ca(II) < Sr(II) < Ba(II)의 순으로 분포계수가 증가하는데 이것은 이들 이온들의 크기순서와 일치하는 것이다. Christensen 등²⁰은 cavity diameter에 대한 양이온의 diameter의 비가 0.75에서 0.9 사이에 있을 때, cyclic polyether dicyclohexyl-18-crown-6와 여러 금속이온들간의 안정도상수값이 가장 크다는 것을 발견하였다. Li(I), Na(I), Mg(II) 및 Ca(II)의 이온크기는 각각 1.20, 1.90, 1.30 및 1.98 Å인데, 이것은 HDBPDA 이온교환체의 cavity size에 훨씬 못미치므로, 잘 맞지 않아 작은 분포계수를 갖는 것이라 생각된다. 그러나 K(I), Sr(II) 및 Ba(II)의 경우는 각각 2.66, 2.26 및 2.70 Å이기 때문에 비교적 잘 맞기 때문에 금속이온들이 HDBPDA 수지상에 잘 흡착되므로 분포계수가 큰 것이라 여겨진다. 같은 전하를 가지고 있는 이온들은 이온반경이 증가할수록 분포계수가 증가한다²². Li(I), Na(I) 및 K(I)의 이온반경은 각각 1.20, 1.90 및 2.66 Å인데, 분포계수는 그에 비례하여 증가하고, 그 값은 물속에서 각각 60, 145 및 521이다. 또한 알칼리토금속 이온들의 경우도 마찬가지이다. Mg(II), Ca(II), Sr(II) 및 Ba(II)의 이온반경이 각각 1.30, 1.98,

2.26 및 2.70 Å이고, 이온의 크기에 비례하여 분포계수는 증가한다. 그리고 물에서의 그 값들은 각각 180, 285, 441 및 651이다. 그러나 이온반경이 같을 때에는 전하가 큰 양이온일수록 분포계수가 클 것이다²⁰.

Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 Li(I)와 Mg(II), Na(I)와 Ca(II) 및 K(I)와 Ba(II)의 이온크기는 거의 같으나, 분포계수값은 2가 이온의 경우가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 Christensen 등의 이론으로 설명할 수 있을 것이다²⁰. 그들에 의하면 cavity diameter에 대한 양이온의 크기의 비가 같은 경우는 2가 이온의 경우가 1가 이온의 경우에 비하여 결합상수의 값이 크다.

2가 이온이 1가 이온에 비하여 더 선택적으로 착물을 이룬다. 그것은 cyclic polyether complex내의 metal-oxygen bond가 주로 이온성이지만, 금속이온의 전하가 증가할수록 공유결합성이 증가하는 때문이다. 그리고 공유결합이 증가할수록 착화물화 반응에 있어서의 엔탈피 변화는 더 큰 음의 값을 갖는다. 큰 음의 엔탈피 변화의 값을 갖는 것은 안정한 착물을 이룬다는 것을 말한다.

Fig. 4와 5에는 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 분리 크로마토그램을 나타내었다. 물을 용리액으로 하여 용리한 것이다. 용리속도는 0.5 ml/min으로 하였다. 그림을 통하여 알 수 있는 바와 같이, 알칼

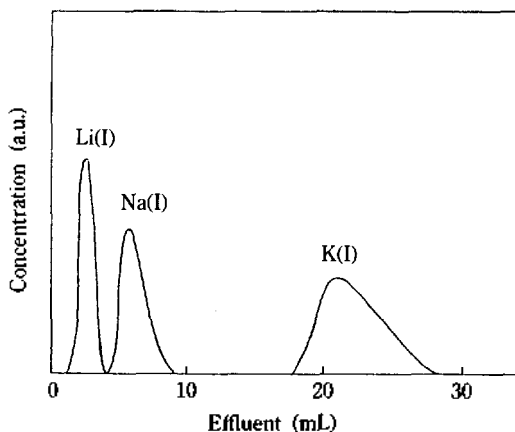


Fig. 4. Elution curves of alkali metal ions with water as eluent. Ion exchanger: HDBPDA ion exchanger; Column: 0.3 cm × 25 cm, Flow rate: 0.5 ml/min.

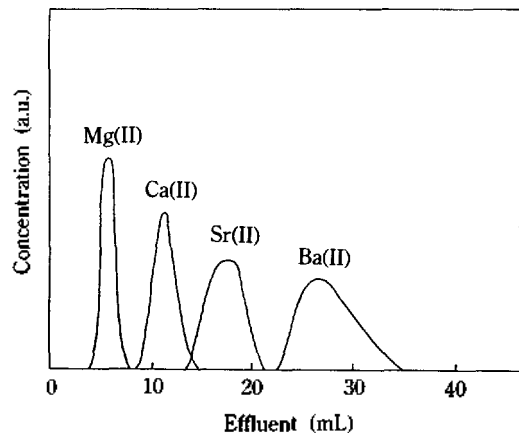


Fig. 5. Elution curves of alkaline earth metal ions with water as eluent. Ion exchanger: HDBPDA ion exchanger; Column: 0.3 cm × 25 cm, Flow rate: 0.5 ml/min.

리금속의 경우는 비교적 잘 분리되었으나, 알칼리 토금속의 경우는 Ca(II)와 Sr(II)의 분리가 불완전하다. 그러나 Mg(II), Ca(II) 및 Ba(II) 혹은 Mg(II), Sr(II) 및 Ba(II)의 분리는 이상적이라 할 수 있다. Ca(II)와 Sr(II)의 분리는 적당한 분포계수를 갖는 용매와 농도를 선택함으로써 가능하리라 여겨진다.

K(I)와 Ba(II)의 용리곡선이 납작해지고, 꼬리가 길어지며 피크의 용리부피가 커지는 까닭은 이들 금속이온의 분포계수가 크기 때문이다.

본 연구는 1992년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-92-321)로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

인 용 문 헌

1. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Jansen, and G. Klautke, *J. Chromato.*, **96**, 89 (1974).
2. E. Blasius, K. P. Jansen, V. B. Nguyen, T. Nguyen-Tien, R. Raush, J. Stockemer, and A. Toussiant, *Talanta*, **27**, 127 (1980).
3. Y. Frère and P. Gramain, *Makromol. Chem.*, **183**, 2163 (1982).
4. K. G. Heumann and H. P. Schiefer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 406 (1980).
5. D. W. Kim, Y. S. Jeon, T. Y. Eom, M. Y. Suh, and C. H. Lee, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.*, **150**, 417 (1991).
6. F. Montanari and P. Tundo, *J. Org. Chem.*, **46**, 2125 (1981).
7. D. W. Kim, Y. K. Shin, J. J. Oh, C. S. Kim, and J. H. Yang, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **12**, 591 (1991).
8. D. W. Kim, T. Y. Eom, B. C. Song, and T. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 753 (1991).
9. D. W. Kim, C. S. Kim, K. Y. Choi, and T. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **36**, 955 (1992).
10. K. Dorfner, "Ionenaustauscher", Dritte Aufl, p. 47, Walter de Gruyter, 1970.
11. D. W. Kim, "Dissertation", Universitaet Innsbruck, 1975.
12. D. W. Kim, K. S. Kim, and N. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 164 (1985).
13. D. W. Kim, K. S. Kim, and H. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 164 (1986).
14. K. Dorfner, "Ionenaustauscher", Dritte Aufl., pp. 292~297, Walter de Gruyter, 1970.
15. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., p. 52, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1972.
16. D. W. Kim, "Dissertation", Universitaet Innsbruck, 1975.
17. J. Korkisch and S. S. Ahluwalia, *Talanta*, **14**, 155 (1967).
18. F. W. E. Strelow and M. D. Bishoff, *Anal. Chim. Acta*, **62**, 351 (1972).
19. F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, **32**, 1185 (1960).
20. J. J. Christensen, J. O. Hill, and R. M. Izatt, *Science*, **174**, 459 (1971).
21. R. M. Izatt, D. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7620 (1976).
22. M. Hiraoka, "Crown Compounds, Studies in Organic Chemistry. 12", pp. 73-74, Elsevier Scientific Pub. Comp., 1982.