

Dithiocarbamate 금속착물의 용매추출 및 분석적 응용(제2보) Dibenzylammonium dibenzylthiocarbamate 금속착물의 추출평형

이종선 · 최종문 · 최희선* · 김영상[†]

고려대학교 화학과

*수원대학교 화학과

(1996. 3. 15. 접수)

Studies on Solvent Extraction and Analytical Application of Metal Dithiocarbamate Complexes(II). Extraction Equilibria of Metal-Dibenzylammonium dibenzylthiocarbamate Complexes

Jong-Sun Lee, Jong-Moon Choi, Hee-Seon Choi*, and Young-Sang Kim[†]

Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

Department of Chemistry, The University of Suwon, Kyunggi 445-743, Korea

(Received Mar. 15, 1996)

요약 : 흔적량 금속이온인 Ag(I), Pd(II), Au(III) 및 Pt(IV)의 dibenzylammonium dibenzylthiocarbamate(DBADBDC) 착물을 용매추출하기 위한 기초적인 연구를 수행하였다. 클로로포름으로 리간드 및 금속착물을 추출하기 위한 pH의 영향을 조사한 결과, DBADBDC는 pH 2~9에서 일정하게 추출되었으며 금속착물의 경우 Ag(I)는 산성용액에서, Pd(II)는 pH 4 이상에서, Au(III)는 모든 pH 영역에서, Pt(IV)는 pH 3 이상에서 일정하게 추출되었다. 금속-DBDC 착물의 수용액과 용매간 분배 및 추출평형에서 분포비와 추출률은 Ag(I)의 경우 pH 0에서 $\log D=4.226$; $E(\%)=99.9\%$, Pd(II)는 pH 4~7에서 $\log D=1.804$; $E(\%)=98.5\%$, Au(III)는 pH 2~10에서 $\log D=3.755$; $E(\%)=99.9\%$, Pt(IV)는 pH 8에서 $\log D=0.165$; $E(\%)=57.2\%$ 의 최대값을 나타내었다. 몰비법으로 금속이온과 리간드가 착물을 형성할 때의 결합비를 조사해 보았다. Ag(I)는 1 : 1, Pd(II), Au(III) 및 Pt(IV)는 1 : 2의 착물을 형성하였으며, Au(III)와 Pt(IV)는 착물내에 염화이온이 포함되어 있었다. 수용액에 염화이온이 존재할 때의 금속-클로로 착물의 추출반응을 규명할 수 있었으며, 각 금속이온을 착화제인 DBADBDC로 추출할 때 각각의 추출반응과 상수식을 얻을 수 있었다.

Abstract : Basic studies for the effective extraction of dibenzylammonium dibenzylthiocarbamate(DBADBDC) complexes of Ag(I), Pd(II), Au(III) and Pt(IV) into chloroform have been conducted. The effects of pH on the extraction of ligand itself and metal complexes showed that DBADBDC itself was uniformly extracted in the pH range of 2~9 and metal complexes were effectively extracted at the pH range as follows. That is, Ag(I) : in an acidic aqua medium, Pd(II) : > 4, Au(III) : wide range, and Pt(IV) : > 3. The distribution ratio and extractabilities were obtained from the partition and extraction equilibria of metal-DBDC complexes between aqueous solution and chloroform. Ag(I) : $\log D=4.226$; $E(\%)=99.9\%$ in the aqueous solution of pH 0, Pd(II) : $\log D=1.804$; $E(\%)$

=98.5% at pH 4~7, Au(III) : log D=3.755 : E(%)=99.9% at pH 2~10, and Pt(IV) : log D=0.165 : E(%)=57.2% at pH 8.0. And also mole ratio of metal ion to ligand in complexes were determined by mole ratio method: 1 : 1 for Ag(I) and 1 : 2 for Pd(II), Au(III) and Pt(IV). Cl⁻ was included as a coordination species in complexes of Au(III) and Pt(IV). Besides, extraction mechanisms of complexes were examined in the presence of chloride ion in an aqueous solution, and extraction reactions and extraction constants could be proposed and calculated, respectively.

Key words : Dibenzylammonium dibenzylthiocarbamate(DBADBDC), Extraction, Distribution ratio, Extraction constant, Noble metal ion.

1. 서론

Dithiocarbamate의 한 종류인 dibenzylthiocarbamate(DBDC)는 전이금속을 비롯하여 많은 원소의 용매추출에 사용되는 유용한 킬레이트제이다. DBDC는 diethyl과 같은 다른 유도체보다 탁월한 선택성과 안정성 때문에 산성용액에서도 많이 이용되고 있다¹.

Linder 등²은 dibenzylammonium dibenzylthiocarbamate(DBADBDC)의 합성법을 설명하고 이를 착화제로 하여 금속착물을 형성시킨 다음 용매추출하여 물 중 22가지 원소를 energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry(EDXS)로 정량하였다. Moore³는 DBADBDC와 sodium dibenzyl dithiocarbamate(NaDBDC)를 합성하여 은과 금을 포함한 24가지 원소를 물시료에서 침전시킨 다음 추출하였다. 또, Sugiyama 등⁴은 자연수중 13가지 원소를 ICP-AES로 정량하기 위하여 DBADBDC를 포함한 4가지의 dithiocarbamate 유도체를 이용하여 착물을 형성시킨 다음 2-ethylhexyl acetate로 추출하였다. Pyle 등⁵은 팔라듐과 백금을 정량하기 위해 DBADBDC를 포함한 dithiocarbamate 유도체를 이용하여 클로로포름으로 용매추출하였는데, pH의 영향, 방해이온의 효과 및 각 킬레이트의 유용성을 조사한 바 있다.

용매추출에 있어서 귀금속인 은, 팔라듐, 금 및 백금을 비롯하여 많은 금속이온은 수용액에 염화이온이 존재하면 염화이온이 혼합된 금속-리간드 착물을 형성한다고 알려져 있다. Wyttchenbach 등⁶은 Ruzicka와 Starý에 의해 소개된 substoichiometric extraction method⁷를 처음으로 이용하여 0.1과 1.0 N의 H₂SO₄, HCl 및 HClO₄의 수용액 중 여러 가지 금속이온을 zinc

diethyldithiocarbamate(ZnDDC)를 리간드로 사용하여 클로로포름으로 추출하고, 추출된 착물의 화학량론에 관해 상세히 설명하였으며, 염화이온이 혼합된 금속착물의 추출상수 등을 언급하였다. 또, Yeh 등⁸은 substoichiometric extraction에 의한 금속-DDC와 염화이온이 혼합된 금속-DDC 착물의 추출시스템과 보다 정량적인 추출상수를 구하는 방법을 설명하였다.

본 연구실에서 수행한 이전의 연구⁹에서 기술한 바와 같이, dithiocarbamate를 이용한 추출에 있어서 수용액과 유기상간 금속-착물의 분배에 관해서 추출반응 메카니즘과 분포식, 추출평형, 추출상수 등은 DDC에 대해서만 일부가 보고되었으며¹⁰⁻¹², DBDC에 대해서는 전무한 실정이다. 그러므로 DBDC를 이용한 수용액과 유기상간 금속착물의 분배에 관한 연구를 함으로써, 착물형성 반응은 물론 수용액과 유기용매간의 분포비, 추출조건, 추출평형 등에 관해 효과적인 이론의 설명과 실험을 가능하게 하고, 각종 금속이온을 추출하기 위한 조건을 최적화시켜 극미량 무기원소를 분리 농축하고 정량하는 적합한 추출시스템을 개발할 수 있으리라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 리간드인 DBADBDC의 pH 변화에 따른 안정성, 유기용매에의 분배 및 추출평형, pH 변화에 따른 Ag(I), Pd(II), Au(III) 및 Pt(IV) 금속의 착물형성 경향을 UV/Vis 분광광도계를 사용하여 조사하고, 아울러 착물과 리간드의 분석을 위한 측정조건을 최적화하였다. 그리고 DBADBDC와 Ag(I), Pd(II), Au(III) 및 Pt(IV) 착물의 수용액과 유기상간 분포비를 구하기 위한 적당한 실험방법을 고안하고, 흑연로 원자흡수 분광광도법(GF-AAS) 측정의 최적 조건을 찾아서 분포비와 추출률을 구함으로써 DBADBDC와 금속이온의 종류에 따른 최적의 추출

조건을 조사하였다. 또 금속-DBDC 착물과 수용액에 염화이온이 존재할 경우의 염화이온이 혼합된 금속-DBDC 착물에 대한 적당한 추출평형 반응식을 제안하고, 추출상수를 구하는 데 중점을 두고 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용한 시약들은 모두 분석급 이상의 시약을 사용하였으며, 물은 1차 증류한 후 Millipore Milli-Q

water system으로 정제한 탈염수를 사용하였다. 각 표준용액은 일본 Junsei사의 AgNO_3 , 미국 Aldrich사의 palladium acetate, 금선(1.0mm dia.), 백금선(1.0 mm dia.) 등을 적당한 산용액에 녹여서 준비한 저장용액을 탈염수로 묽혀서 사용하였다. 한편, 착화제용액은 스위스 Fluka사의 dibenzylammonium dibenzylthiocarbamate를 클로로포름에 필요한 농도로 녹여서 사용하였다. DBADBDC는 상온에서 불안정하여 분해될 수 있고, 빛에 의해서도 분해될 수 있으므로 $+4^\circ\text{C}$ 의 냉장고에 보관하였으며, 필요할 때마다 제조하여 즉시 사용하였다.

Table 1. Instrumental operating parameters and heating program of graphite furnace for the determination of analytes in an aqueous phase

	Ag(I)	Pd(II)	Au(III)	Pt(IV)
Wavelength (nm)	328.1	244.8	242.8	265.9
Slit width (nm)	0.7	0.7	0.7	0.7
Lamp current (mA)	10	30	10	30
Signal mode	Absorbance			
Inert gas	Argon			
Tube type	pyrolytically uncoated tube			
Sample injection	10 μL			
Drying temp. ($^\circ\text{C}$)	100	120	110	100
ramping (sec)	5	5	5	5
holding (sec)	5	5	5	5
Charring temp. ($^\circ\text{C}$)	800	600	600	1600
ramping (sec)	3	2	5	3
holding (sec)	3	1	2	3
Atomization temp. ($^\circ\text{C}$)	2600	2750	2750	2750
ramping (sec)	3	3	3	3
holding (sec)	2	3	3	3
Cleaning temp. ($^\circ\text{C}$)	2750	2800	2800	2800
ramping (sec)	3	3	3	3
holding (sec)	3	3	3	3

2.2. 기기

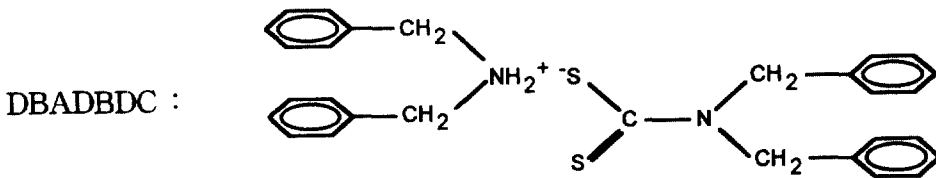
사용한 기기와 측정방법은 다음과 같은데, UV/Vis spectrophotometer는 Shimadzu model UV 2100 UV/Vis Recording spectrophotometer였으며, 1.0cm의 quartz cell을 사용하였다. 본 실험에서는 착화제가 유기용매에 녹으므로 유기층에서 착화제와 금속-DBDC 착물의 흡광도를 측정하였다. 금속-클로로 착물은 수용액에서 흡광도를 측정하였다. 또, 원자흡수분광광도기(AAS)는 HGA-400 programmer를 장착한 Perkin-Elmer model 2380이었으며, 속빈 음극등은 Perkin-Elmer사의 것을 사용하였다. 혼적량 분석원소를 정량하기 위한 작동조건과 온도 프로그램은 네 가지 원소에 대하여 각각 다르게 최적화하였으며, Table 1에 나타내었다. 원자화 단계의 0초 지점에서 바닥선을 입력시켰고, Ag(I)는 2초, Pd(II)는 3초, Au(III)는 2초, 그리고 Pt(IV)는 3초 지점에서 흡광도를 측정하였다.

모든 실험에서 pH는 일본 Tokyo Rikakikai사의 Eylea pH meter PHM-2000로 측정하였는데, Ingold의 유리전극을 사용하였고, 완충용액으로 사용 전에 항상 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 리간드 및 금속-DBDC 착물의 가시/자외선 스펙트럼

착화제인 DBADBDC는 다음과 같은 구조의 두 자리 리간드로서 유기용매에서는 이온쌍으로 존재한다 :



이 리간드와 금속 착물의 가시/자외선 흡수 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.

DBADBDC는 두 개의 흡수 봉우리를 가진다. 최대 흡수 파장은 287.0nm이며, 이것은 $-CS_2$ 음이온의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당되는 것으로, π 전자의 전이에 기인한다. 243.0nm에서의 비슷한 몰흡광계수를 가지는 흡수 봉우리는 $-CS_2$ 음이온의 공명구조에 의한 것으로 생

각된다. 본 실험에서는 유기용매에서의 흡광도를 287.0nm에서 측정하였으며, 검정곡선으로부터 얻은 ϵ_{max} 는 1.38×10^4 이었다.

추출 후 수용액에서 유기용매로 분배된 금속-DBDC 착물의 흡수 스펙트럼은 Ag(I)의 경우 316.0nm에서 최대 흡수를 나타내었고, Pd(II)는 321.0nm, Au(III)는 321.5nm, 그리고 Pt(IV)는 352.5nm에서 각각 최대 흡수를 나타내었다.

3.2. 용매 종류와 pH의 영향

우선 용매를 선정하기 위하여 $CHCl_3$, MIBK, *o*-xylene 및 CCl_4 에서 DBADBDC의 안정성을 조사해 보았다. 시간주사 결과 *o*-xylene과 CCl_4 에서는 시간에 따라 흡광도가 계속 감소하였고, MIBK에서는 낮은 용해도를 나타내었으며 거의 흡광도가 나타나지 않았다. 한편, $CHCl_3$ 에서는 용해도가 크고 시간에 따른 흡광도 변화가 거의 없어서 $CHCl_3$ 를 추출용매로 선정하였다.

그리고 착화제인 DBADBDC와 금속-DBDC 착물의 추출에 미치는 pH의 영향을 조사하였다. 착화제만 추출하는 경우 $7.50 \times 10^{-5} M$ DBADBDC 용액 10mL를 분별 깔때기에 넣고 소량의 HNO_3 와 NaOH를 사용하여 pH를 0~12까지 변화시킨 수용액 10mL를 가한다. 평형에 도달할 수 있도록 충분한 시간(1시간) 동안 흔들어서 준 다음 상분리를 위하여 30분간 방치한다. 유기용매층을 취하여 흡광도를 측정하였다(Fig. 2 참조). pH 2~9까지는 안정된 흡광도를 나타내었으며, 산성에서는 분해반응에 의한 흡광도 감소를 보였고,

염기성에서는 리간드가 $DBDC^-$ 의 음이온 형태로 물층에 녹으므로 흡광도가 감소하였다.

앞에서 준비한 저장용액을 사용하여 pH를 조정된 Ag(I) $2.78 \times 10^{-5} M$, Pd(II) $1.88 \times 10^{-5} M$, Au(III) $2.54 \times 10^{-5} M$ 및 Pt(IV) $2.56 \times 10^{-5} M$ 의 용액 10mL를 분별 깔때기에 넣고, 물비로 금속에 대해 250배가 되는 DBADBDC를 포함하는 클로로포름 10mL를 가한다.

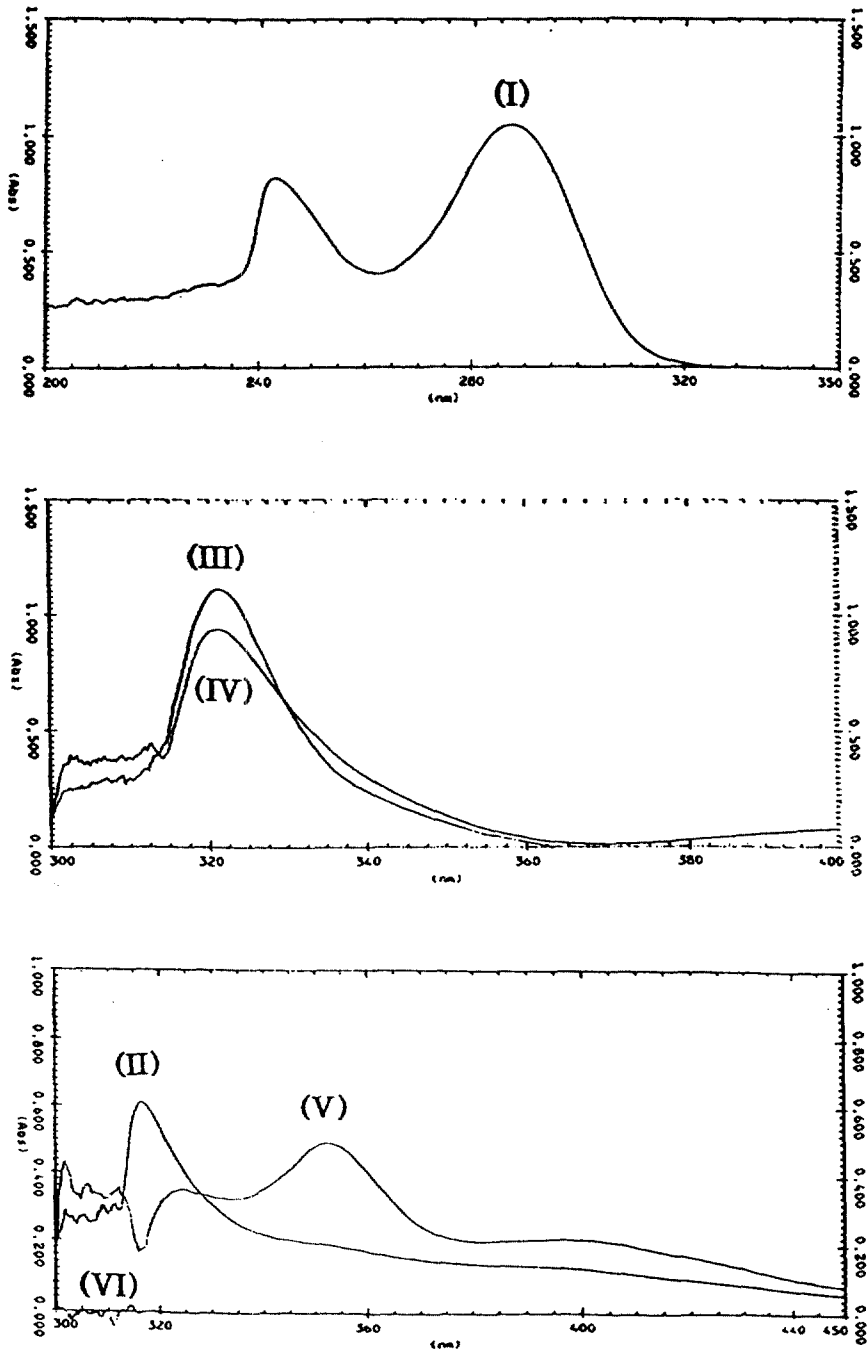


Fig. 1. UV/Vis Absorption spectra of DBADBDC and metal-DBDC complexes in a chloroform after extraction. $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 10$ mL; shaking time, 1 hour; mole ratio of metal vs DBADBDC, 1 : 250. (I) : DBADBDC 7.50×10^{-5} M in chloroform, (II) : Ag(I) 2.78×10^{-5} M; pH = 2.0, (III) : Pd(II) 1.88×10^{-5} M; pH = 4.0, (IV) : Au(III) 2.54×10^{-5} M; pH = 3.0, (V) : Pt(IV) 2.56×10^{-5} M; pH = 4.0. Blanks for (II), (III), (IV) and (V) were DBADBDC solutions of corresponding mole in chloroform. (VI) : background.

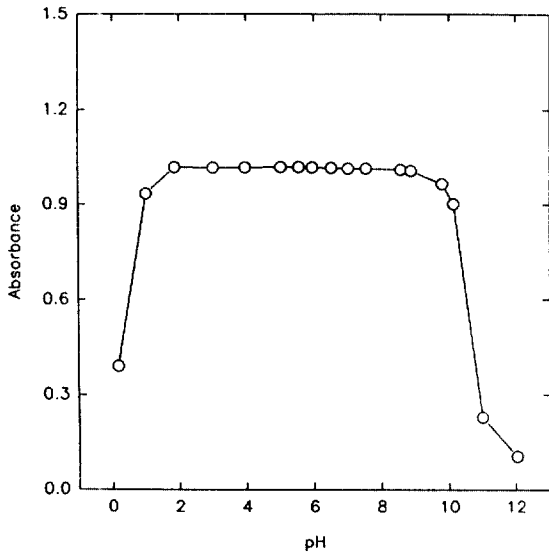


Fig. 2. The effect of pH on the extraction of DBADBDC into a chloroform. DBADBDC, $7.50 \times 10^{-3} M$; shaking time, 1 hour; absorbances at 287.0nm.

1시간 동안 흔들어 준 다음 30분간 방치하고 유기층을 취하여 각 착물의 최대 흡수파장에서 흡광도를 측정하였다(Fig. 3). Ag(I)는 중성에서 염기성으로 갈수록

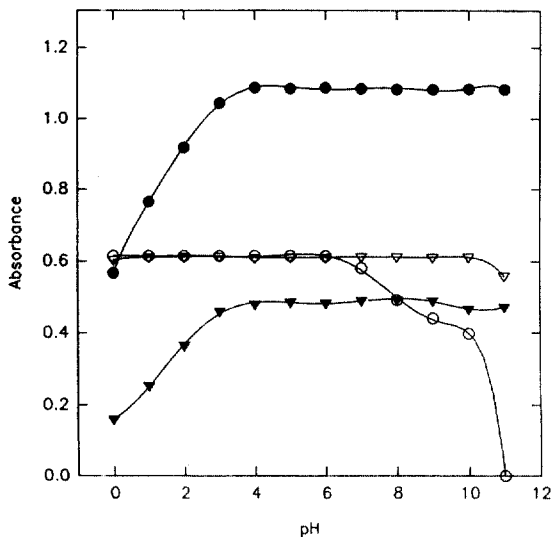


Fig. 3. The effect of pH on the extractability of metal-DBDC complexes into a chloroform. Mole ratio of metal vs DBADBDC, 1 : 250; $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 10\text{mL}$; shaking time, 1 hour. ○ : Ag(I), $2.78 \times 10^{-5} M$; ● : Pd(II), $1.88 \times 10^{-5} M$; ▽ : Au(III), $2.54 \times 10^{-5} M$; ▼ : Pt(IV), $2.56 \times 10^{-5} M$.

추출이 잘 안 되는 것으로 나타났는데, 이는 OH^- 가 Ag^+ 이온과 반응하여 수산화물을 만들기 때문으로 생각된다. Au(III)는 거의 모든 pH 영역에서 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며³, Pd(II)와 Pt(IV)는 pH 4와 pH 3 이상에서 일정한 흡광도를 나타내었다. 따라서 이후의 실험에서는 수용액에서 리간드인 DBADBDC의 분해가 일어나지 않고 pH에 대하여 가장 높고 일정한 흡광도를 나타내는 영역인 Ag(I)는 pH 2.0, Pd(II)는 pH 4.0, Au(III)는 pH 3.0, 그리고 Pt(IV)는 pH 4.0에서 실험을 수행하였다.

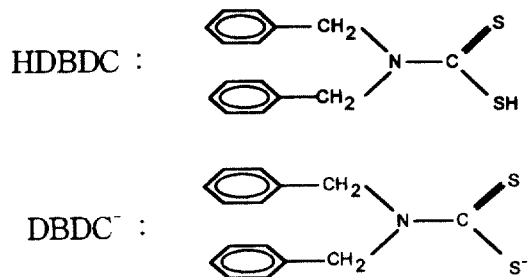
3.3. 리간드 및 착물의 분포비와 추출률

이들 분포비와 추출률은 착물의 형성반응은 물론 구조나 메카니즘, 추출평형에서 각 화학종의 안정도 및 계면간의 착물이동에 대한 현상을 규명하는 데 있어서 유용한 값들이다. DBADBDC의 분포비(D)는 다음과 같이 정의된다 :

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} \tag{1}$$

여기서 $C_{\text{org}} = [\text{DBADBDC}]_{\text{org}} + [\text{HDBDC}]_{\text{org}}$ 이고, $C_{\text{aq}} = [\text{DBDC}^-]_{\text{aq}} + [\text{DBADBDC}]_{\text{aq}} + [\text{HDBDC}]_{\text{aq}}$ 이다.

그런데 앞에서 보여준 DBADBDC 구조에 대하여 HDBDC와 DBDC^- 의 구조식은 다음과 같다 :



그러나 수용액에서 DBADBDC와 HDBDC는 무극성이므로 유기용매층으로 빠르게 분배되고, 유기용매층에서 흡광도의 변화는 오직 287.0nm에서 나타나며, 이것은 DBADBDC 표준용액의 흡수 스펙트럼과 일치한다. 이온상태로 수용액에 분배된 리간드는 DBDC^- 와 DBA^- 가 다시 결합하여 유기층으로 분배되므로, HDBDC의 흡수 스펙트럼은 나타나지 않는 것으로 생각된다. 따라서 리간드의 분포비는 다음과

같이 간단히 나타내도 별 차이가 없을 것이다 :

$$D = \frac{[\text{DBADBDC}]_{\text{org}}}{[\text{DBDC}^-]_{\text{aq}}} \quad (1-1)$$

DBADBDC의 분포비(D)는 위에서 구한 추출 후의 흡광도를 이용하여 농도를 구하고, 식 (1-1)에 의해 계산하여 구했으며 용액의 pH에 따라 분포비 변화를 도시하였다(Fig. 4). pH 이하의 약한 산성에서 log D = 2.230으로 비교적 일정한 높은 분포비를 나타내었다.

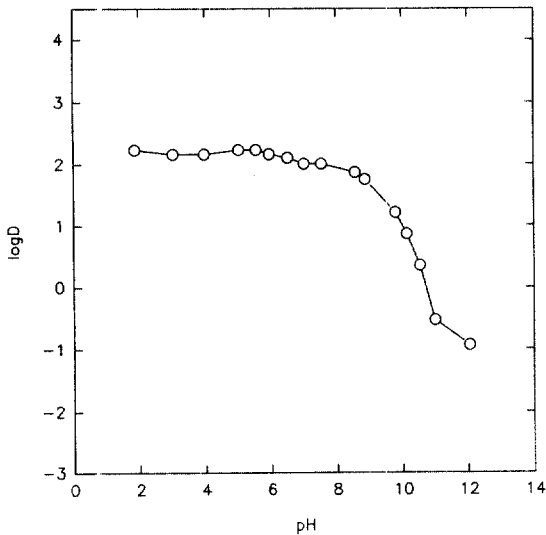


Fig. 4. The effect of pH on the log D of DBADBDC between chloroform and aqueous solution. DBADBDC, $7.50 \times 10^{-3} \text{M}$; shaking time, 1 hour; absorbances at 287.0 nm.

금속-착물의 분포비는 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다:

금속-DBDC 착물의 경우는

$$D = \frac{[\text{M}(\text{DBDC})_n]_{\text{org}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}}} \quad (2)$$

이고, 염화이온 혼합 금속-DBDC 착물에서는

$$D = \frac{[\text{M}(\text{DBDC})_{n-x}\text{Cl}_x]_{\text{org}}}{[\text{MCl}^{(n-x)+}]_{\text{aq}}} \quad (3)$$

이다. 금속착물의 분포비는 위의 실험방법으로 상분리

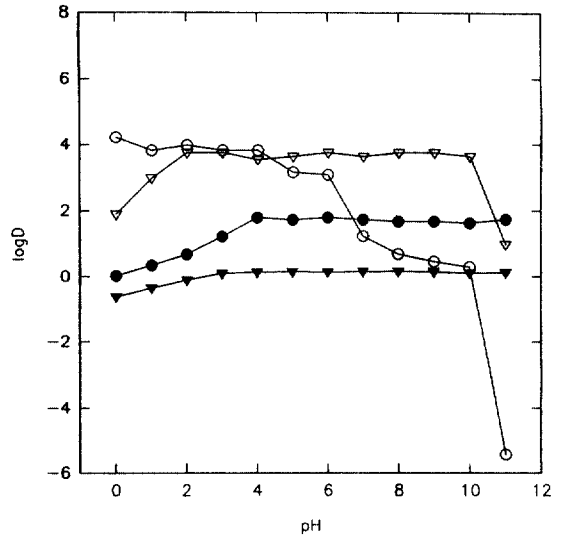


Fig. 5. The effect of pH on the log D of metal-DBDC complexes. Mole ratio of metal vs DBADBDC, 1 : 250; $V_{\text{aq}} = V_{\text{org}} = 10 \text{mL}$; shaking time, 1 hour. ○ : Ag(I), $2.78 \times 10^{-5} \text{M}$; ● : Pd(II), $1.88 \times 10^{-5} \text{M}$; ▽ : Au(III), $2.54 \times 10^{-5} \text{M}$; ▼ : Pt(IV), $2.56 \times 10^{-5} \text{M}$.

하여 얻은 수용액층을 취하여 GF-AAS로 금속이온의 흡광도를 측정하여 구하는데, 검정곡선으로부터 측정 한 흡광도로부터 농도를 구한 다음, 추출 전의 농도에서 추출 후의 농도를 빼주어 유기층으로 분배된 금속 착물의 농도를 구하고, 식 (2)에 의하여 분포비를 계산 하였다(Fig. 5).

Ag(I)는 pH 0~6 사이에서 큰 log D값을 나타내었 으며 최대값은 4.226이었다. Pd(II)는 pH 4 이상에서 큰 log D값을 나타내었으며 최대값은 1.804였다. Au (III)는 pH 2~9에서 큰 분포비를 가지고, Pt(IV)는 pH 3 이상에서 일정한 분포비를 나타낸다. 최대값은 Au(III)의 경우 3.755이고, Pt(IV)는 0.165로 나타났 다. Ag(I), Pd(II)와 Au(III)는 높은 분포비를 나타 낸다. 이것은 수용액 중에는 금속이온이 거의 존재하 지 않으며, 착물을 형성하여 유기층으로 분배되기 때 문이다.

또한, 이로써 앞의 세 가지 이온은 높은 추출률을 보 일 것이라는 것을 예상할 수 있지만, Pt(IV)는 크게 낮은 분포비를 나타내기 때문에 착물을 잘 형성하지 않고 아울러 부분적으로 추출됨을 알 수 있다. pH에 따른 추출률을 알아보려고 식 (4)을 이용하여 추출률

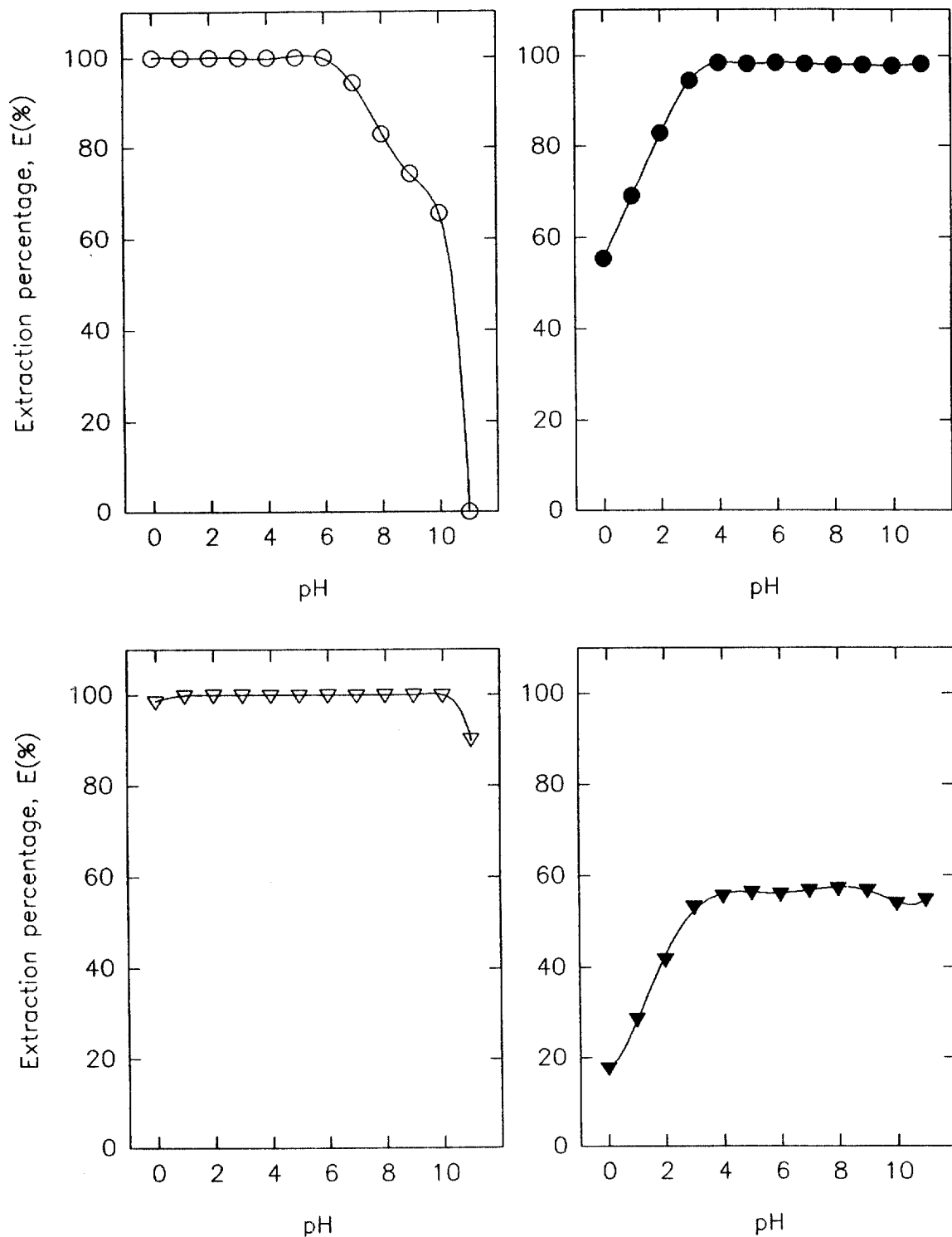


Fig. 6. Extraction percentage of metal-DBDC complexes according to pH. Mole ratio of metal vs DBADBDC, 1 : 250; $V_{ex} = V_{org} = 10\text{mL}$; shaking time, 1 hour. \circ : Ag(I), $2.78 \times 10^{-5}\text{M}$; \bullet : Pd(II), $1.88 \times 10^{-5}\text{M}$; ∇ : Au(III), $2.54 \times 10^{-5}\text{M}$; \blacktriangledown : Pt(IV), $2.56 \times 10^{-5}\text{M}$.

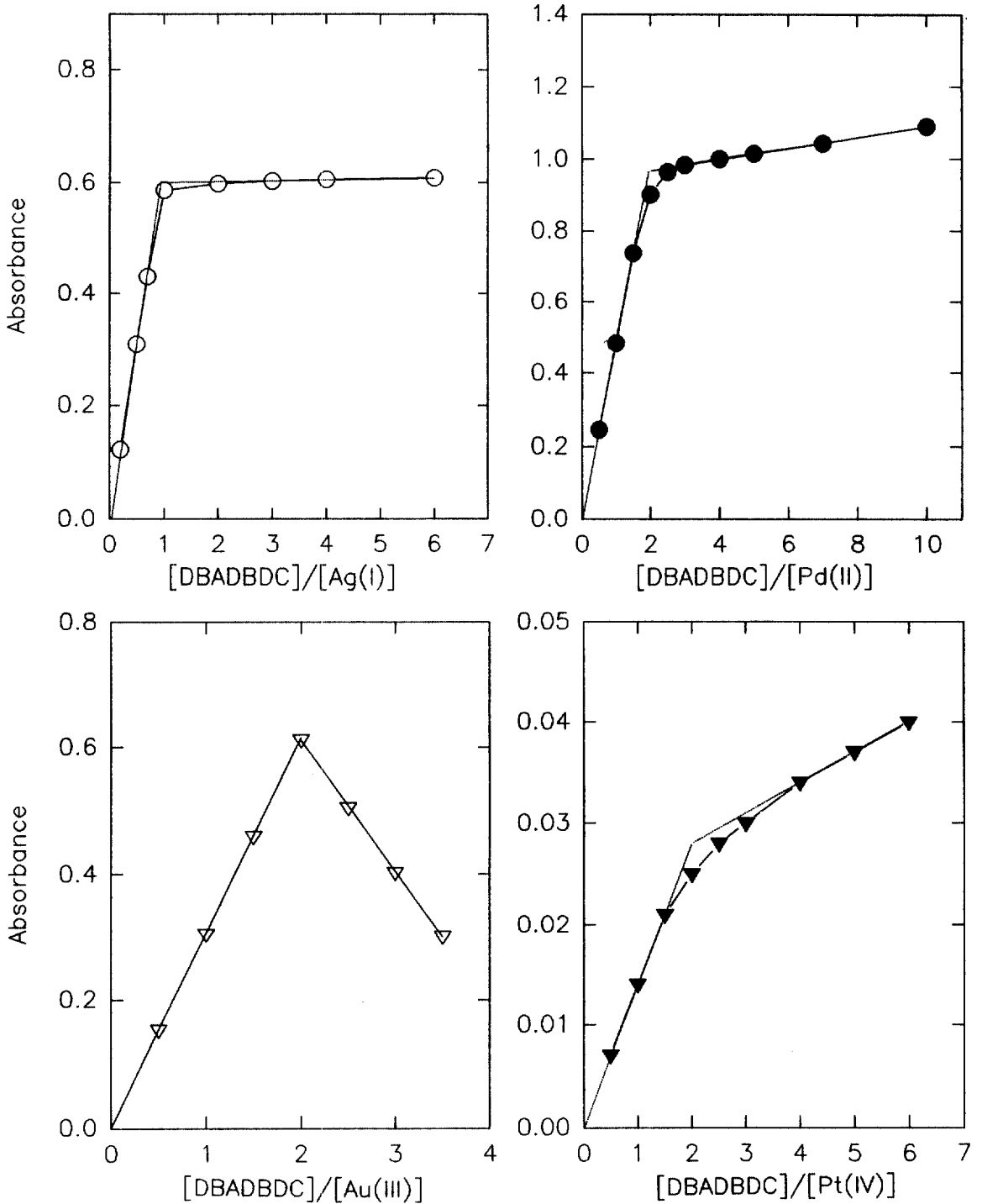


Fig. 7. Mole ratio plot. $V_w = V_{org} = 10\text{mL}$; shaking time, 1 hour. UV/Vis spectrophotometric absorbances were measured in the organic phase against DBADBDC blank solution of corresponding mole. \circ : Ag(I), $2.78 \times 10^{-5}\text{M}$, pH = 2.0; \bullet : Pd(II), $1.88 \times 10^{-5}\text{M}$, pH = 4.0; ∇ : Au(III), $2.54 \times 10^{-5}\text{M}$, pH = 3.0; \blacktriangledown : Pt(IV), $2.56 \times 10^{-5}\text{M}$, pH = 4.0.

을 계산하여 Fig. 6에 도시하였다.

$$E(\%) = 100 * D / (D + V_{aq} / V_{org}) \quad (4)$$

Ag(I)는 산성용액에서 99.9%의 추출률을 보였으며, 염기성에서는 추출률이 점차 감소하여 pH 11에서는 전혀 추출이 되지 않았다. Pd(II)는 pH 4 이상에서 98.5%의 추출률을 보였으며, Au(III)는 거의 모든 pH 영역에서 99.9%의 추출률을 보였다. 반면에 Pt(IV)는 강산성 용액에서는 추출률이 매우 낮으며, pH 3 이상에서 최고 57.2%로 부분적으로 추출됨을 보였다.

3.4. 물비법에 의한 착물의 조성

Ag(I), Pd(II), Au(III) 및 Pt(IV)가 두자리 리간드인 DBADBDC와 착물을 형성하는 물비를 알아 보 고자 물비법으로 조사해 보았다(Fig. 7). 금속이온의 농도를 Ag(I) $2.78 \times 10^{-5} M$, Pd(II) $1.88 \times 10^{-5} M$, Au(III) $2.54 \times 10^{-5} M$ 및 Pt(IV) $2.56 \times 10^{-5} M$ 로 고정 시키고, 리간드의 농도를 각 금속이온에 대하여 0.5배 부터 최고 10배 까지 변화시키면서 흡광도를 측정하였다. Ag(I)는 1 : 1의 착물을 형성하는 것으로 나타났는데 그 구조는 $[Ag(DBDC)]_6^{7}$ 로 hexamer(elongated trigonal antiprism)¹³를 이루고 있는 것으로 알려져 있다. Pd(II), Au(III) 및 Pt(IV)는 1 : 2의 착물을 형성함을 알 수 있었다. 그런데 Pd(II)의 구조는 Pd(DBDC)₂^{11,14,15}로 알려져 있지만, 대부분의 2가 금속이온과 DBDC 음이온이 monomer 형태로 결합하는 것이 아니라 tetra bridged dimer 형태로 존재한다고도 알려져 있다¹³. Au(III)는 1 : 2의 착물을 형성하게 되면 전하의 중화가 되지 않아서 수용액에 염화이온이 존재하면 $[Au(DBDC)_2]Cl^{7}$ 의 형태로 되어 유기층으로 잘 추출될 것이다. 한편 Pt(IV)는 다른 이온과 다르게 배위수가 6으로서 염화이온 존재하에서 $[Pt(DBDC)_2Cl_2]^{14}$ 의 형태로 착물이 형성되어 추출될 것으로 생각된다.

3.5. 착물의 형성과 추출에 주는 염화이온의 영향

수용액 중에 충분한 양의 염화이온이 존재한다면 금속-클로로 착물을 형성할 것이라 생각된다. 수용액 중에서 금속이 어떠한 형태로 존재하는지를 확인하고자 각 금속이온의 표준용액을 앞에서 사용한 농도로 묽혀

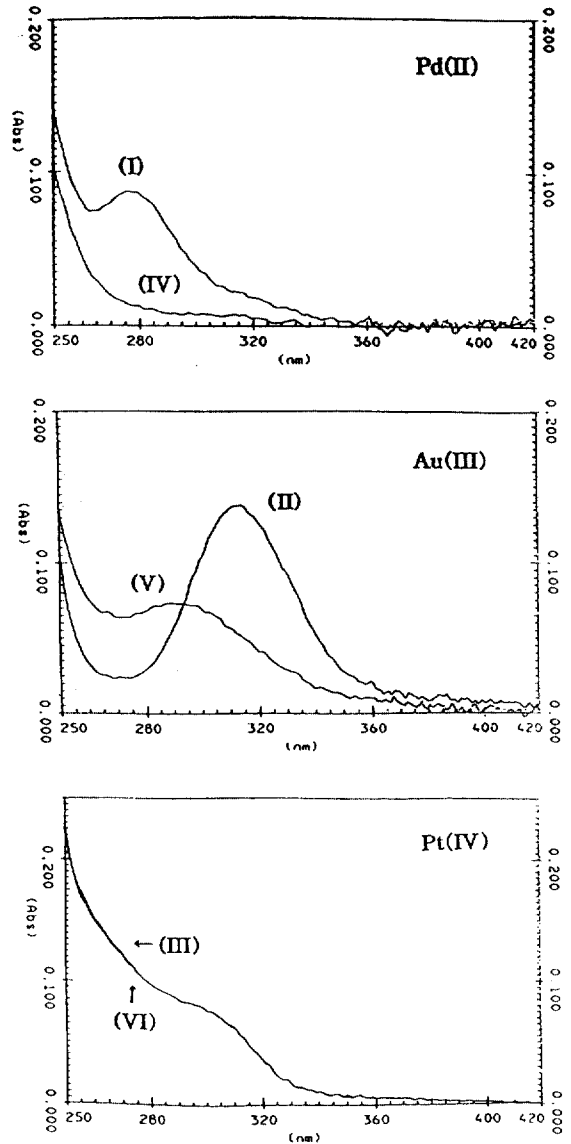


Fig. 8. UV/Vis Absorption spectra of metal-chloro complexes in an aqueous solution. Blank was a deionized water. (I) : NaCl, 0.05M; Pd(II), $1.88 \times 10^{-5} M$; pH = 4.0, (II) : NaCl, 0.05M; Au(III), $2.54 \times 10^{-5} M$; pH = 3.0, (III) : NaCl, 0.05M; Pt(IV), $2.56 \times 10^{-5} M$; pH = 4.0. (IV) : Pd(II) standard solution, (V) : Au(III) standard solution, (VI) : Pt(IV) standard solution.

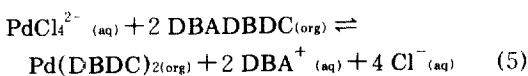
수용액에서의 스펙트럼을 얻고, NaCl을 최소 $5.0 \times 10^{-6} M$ 에서 최대 0.5M까지 첨가하여 위의 농도로 묽

린 표준용액의 스펙트럼과 비교하여 보았다(Fig. 8).

Pd(II) 표준용액은 흡수 봉우리가 나타나지 않았으며, 염화이온을 첨가했을 때는 276nm에서 봉우리가 나타나는데, 이것은 수용액 중에서 PdCl_4^{2-} 를 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 표준용액에서 Pd(II)는 금속이온으로 존재함을 알 수 있다. Au(III) 표준용액은 290nm에서 흡수를 나타내며, 염화이온의 농도가 $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 인 경우까지 같은 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 그런데 염화이온의 농도가 증가하면 최대 흡수가 장파장쪽으로 이동하여 314nm에서 흡수가 일어난다. 이것은 수용액 중에서 AuCl_4^- 를 형성하기 때문인 것으로 생각되며, Yamamoto 등¹⁵⁾이 AuCl_4^- 의 흡수 봉우리를 312nm에서 관찰한 것과 거의 일치한다. 따라서 Au(III) 표준용액에서는 적어도 $5.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 염화이온을 포함하고 있으며, chloro-aqua 혼합 착물을 형성하고 있다고 생각된다. 그 구조는 $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^{2+}$ 로 생각되며, 염화이온의 농도가 증가할수록 중성 리간드인 물이 Cl로 치환되어 염화이온의 농도가 0.03M 이상인 경우에는 수용액에서는 주로 AuCl_4^- 로 존재한다. Pt(IV)는 저장용액을 만들 때 진한 염산에 녹이므로 이미 클로로 착물이 형성되어 있어 염화이온을 첨가해도 스펙트럼에서 변화가 없다.

Ag(I)는 수용액에 염화이온이 존재하면 침전을 형성하므로 제외하고, Pd(II), Au(III) 및 Pt(IV)에 대하여 염화이온의 농도를 변화시키면서 추출한 다음, 수용액에서 금속이온의 흡광도를 측정하여 분포비를 구하고 염화이온이 금속착물의 추출에 주는 영향을 조사해 보았다. 금속이온의 농도는 앞에서 이용한 농도로 사용하였으며, 착화제는 금속이온에 대하여 Pd(II)는 몰비로 200배인 $3.76 \times 10^{-3}\text{M}$, Au(III)는 50배인 $1.27 \times 10^{-4}\text{M}$ 을 사용하였으며, Pt(IV)는 200배인 $5.13 \times 10^{-3}\text{M}$ 을 사용하여 추출하였다.

염화이온이 첨가된 수용액에서 Pd(II)가 금속-클로로 착물로 형성되어 다음과 같은 반응식에 의해 추출이 이루어질 것이다:



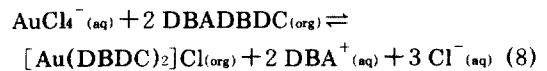
윗 식으로부터 추출에 영향을 주지 않는 2DBA^+ 는 제외하고 나타내는 추출상수는 다음과 같이 된다:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Pd}(\text{DBDC})_2]_{\text{org}} [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}^4}{[\text{PdCl}_4^{2-}]_{\text{aq}} [\text{DBADBDC}]_{\text{org}}^2} \quad (6)$$

분포비 D를 이용하여 식 (5)를 정리한 후 양 변에 log를 취하여 정리하면 다음 식을 얻을 수 있다:

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + 2 \log [\text{DBADBDC}]_{\text{org}} - 4 \log [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} \quad (7)$$

Au(III)도 수용액에서 금속-클로로 착물로 존재한다면 다음과 같은 반응식에 의해 추출이 이루어질 것이라 생각된다:



Pd(II)의 경우와 같이, 추출상수 K_{ex} 에 분포비 D를 대입한 후 log를 취하여 정리하면 다음 식 (9)를 얻을 수 있다:

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + 2 \log [\text{DBADBDC}]_{\text{org}} - 3 \log [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} \quad (9)$$

Pd(II)와 Au(III)에 대하여 수용액에서 염화이온의 농도를 변화시켜 가면서 분포비를 구해 $\log [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}$ 에 대하여 log D를 도시하면 Fig. 9와 같이 나타난다.

Pd(II)와 Au(III)는 낮은 염화이온의 농도에서는 영향을 받지 않다가 농도가 증가할수록 log D값이 점차 작아져 추출이 감소한다. 또 그래프에서의 기울기가 점차 커져 Pd(II)는 염화이온의 농도가 0.02M 이상인 경우 직선을 이루며 기울기는 -4이다. 이것은 염화이온의 농도가 0.02M 이상인 경우 수용액에서 PdCl_4^{2-} 의 형태로 존재한다는 것을 증명하며, 위의 반응과 같이 추출이 일어남을 알 수 있다. Au(III)의 경우도 염화이온의 농도가 0.03M 이상인 경우 그래프에서의 기울기가 -3이며, 수용액에서 AuCl_4^{2-} 의 형태로 존재하고 위의 반응식과 같이 추출이 일어남을 알 수 있었다. 그러나 수용액에서 염화이온의 농도가 커지면 전혀 추출이 되지 않음을 볼 수 있다. 이것은 금속-클로로 착물내의 Cl이 리간드로 치환되지 않거나 리간드의 접근을 염화이온이 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

그러나 Fig. 9에서 보여 주는 바와 같이 Pt(IV)는

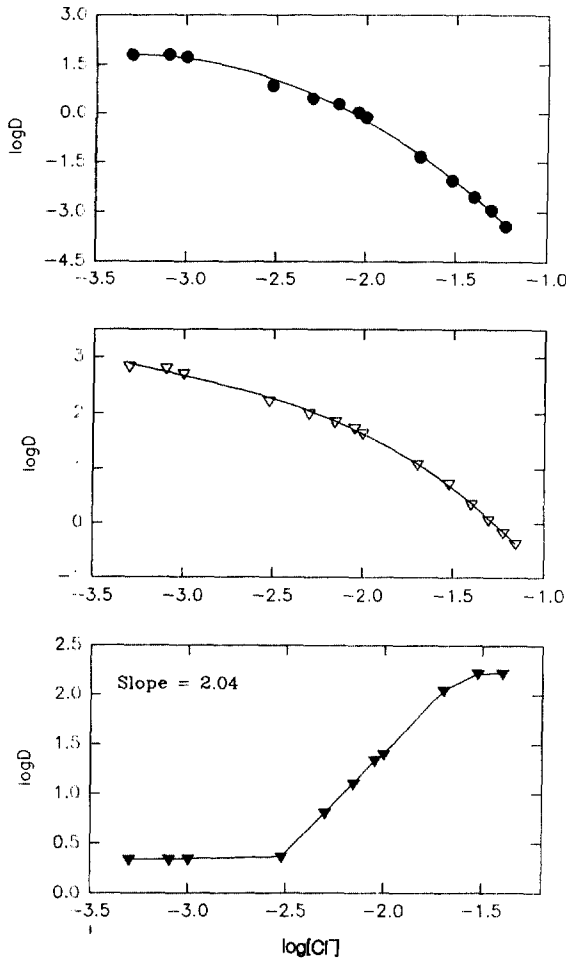


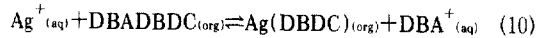
Fig. 9. The effect of chloride ion on the log D of metal-DBDC complexes. $V_{aq} = V_{org} = 10$ mL; shaking time, 1 hour. ● : Pd(II), 1.88×10^{-6} M; DBADBDC, 3.76×10^{-3} M; pH = 4.0, ▽ : Au(III), 2.54×10^{-5} M; DBADBDC, 1.25×10^{-4} M; pH = 3.0, ▼ : Pt(IV), 2.56×10^{-7} M; DBADBDC, 5.13×10^{-5} M; pH = 4.0.

Pd(II)와 Au(III)와는 다른 경향을 나타내는데, 이는 앞에서 설명하였듯이 Pt(IV)의 클로로 착물은 안정하지 못하여 거의 자유 이온과 같게 리간드와 착물을 형성하기 때문에 생각된다. 염화이온의 농도가 0.003M 까지 별 영향을 받지 않다가 0.003M 이상이 되면 추출이 증가하여 직선을 나타내며, 염화이온의 농도가 0.03M 이상에서는 거의 100% 추출됨을 보인다.

3.6. 추출상수의 결정

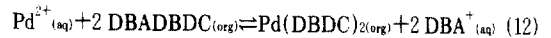
추출상수는 위에서 설명한 바와 같이 추출되는 화학종만으로 나타내는 평형상수로서 추출 평형상수와 약간 다른 의미를 가진다. 이는 추출률에 비해 구하기는 까다로우나 분포비, 추출률과 마찬가지로 착물의 열역학적인 성질, 화학량론비 및 추출 메카니즘을 알 수 있는 파라미터이다. 앞의 실험과 다르게 금속이온 용액에서 염화이온이 존재하지 않거나 아니면 일정한 농도로 유지되도록 하는데, 각 금속이온의 추출평형 반응식과 분포비와 추출 평형상수의 관계는 다음과 같이 나타낸다:

Ag(I)



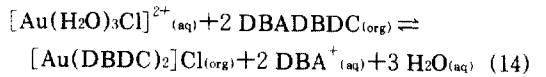
$$\log D = \log K_{ex} + \log [DBADBDC]_{org} \quad (11)$$

Pd(II) :



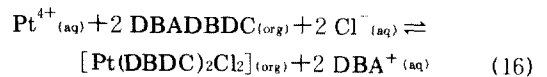
$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log [DBADBDC]_{org} \quad (13)$$

Au(III) :



$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log [DBADBDC]_{org} \quad (15)$$

Pt(IV) :



$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log [DBADBDC]_{org} + 2 [Cl^-]_{aq} \quad (17)$$

Ag(I)와 Pd(II)는 식 (11)과 (13)을 이용하여 염화이온이 없는 상태에서 리간드인 DBADBDC의 농도를 변화시켜 가면서 분포비를 구하여 대수를 취한 착화제의 농도에 대해 log D를 도시하였다(Fig. 10).

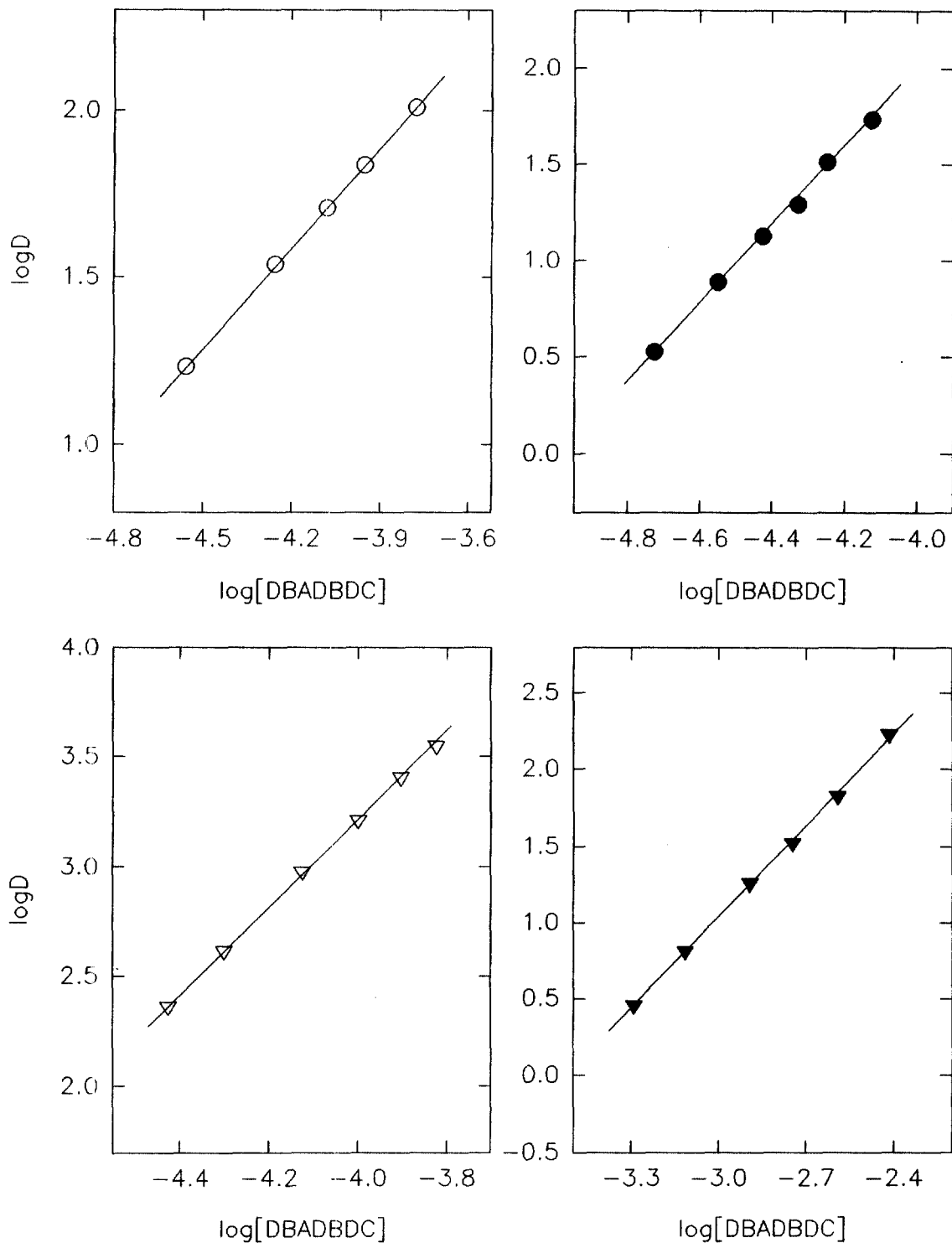


Fig. 10. Plot of log D vs log [DBADBDC] for metal-DBDC complexes. $V_{ex} = V_{org} = 10\text{mL}$; shaking time, 1 hour. \circ : Ag(I), $2.78 \times 10^{-5}\text{M}$; pH = 2.0; slope = 0.998, \bullet : Pd(II), $1.88 \times 10^{-5}\text{M}$; pH = 4.0; slope = 2.01, ∇ : Au(III), $2.54 \times 10^{-5}\text{M}$; pH = 3.0; slope = 1.99, \blacktriangledown : Pt(IV), $2.56 \times 10^{-5}\text{M}$; pH = 4.0; slope = 2.00.

Au(III)와 Pt(IV)는 염화이온이 관련되므로 그 농도를 일정하게 놓고 실험을 수행하였다.

Fig. 10의 직선에서 $\log [DBADBDC]_{org}$ 가 0일 때의 y축 절편으로부터 추출상수인 $\log K_{ex}$ 를 얻을 수 있었다. 또한 직선의 기울기는 금속이온과 리간드가 착물을 형성할 때의 결합비를 나타내며, 이 값들은 앞의 물비법에 의한 실험결과와 잘 일치한다. 직선의 기울기와 절편으로부터 얻은 추출 상수값을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Extraction constants of metal-DBDC complexes

	Slope	$\log K_{ex}$
Ag(I)	0.998	5.782
Pd(II)	2.01	10.046
Au(III)	1.99	11.192
Pt(IV)	2.00	10.076

4. 결론

DBADBDC를 착화제로 사용하여 흔적량 금속이온인 Ag(I), Pd(II), Au(III) 및 Pt(IV)를 착물로 형성시키고 용매추출하기 위한 기초적인 연구를 하였고, 다음과 같이 결론을 유도할 수 있었다:

- 1) 착화제와 금속착물의 추출에 관한 pH의 영향을 조사한 결과 DBADBDC는 pH 2~9에서 일정한 흡광도를 나타내었으며, 금속착물의 경우 Ag(I)는 산성용액에서, Pd(II)는 pH 4 이상에서, Au(III)는 모든 pH에서, Pt(IV)는 pH 3 이상에서 일정하고 안정된 흡광도를 나타내었다.
- 2) 금속-DBDC 착물의 수용액과 용매간 분배 및 추출 평형에서 분포비와 추출율은 Ag(I)의 경우 pH 0에서 $\log D = 4.226$; $E(\%) = 99.9\%$, Pd(II)는 pH 4~7에서 $\log D = 1.804$; $E(\%) = 98.5\%$, Au(III)는 pH 2~10에서 $\log D = 3.755$; $E(\%) = 99.9\%$, Pt(IV)는 pH 8에서 $\log D = 0.165$; $E(\%) = 57.2\%$ 의 최대값을 나타내었다.
- 3) 물비법으로 금속이온과 리간드가 착물을 형성할 때의 결합비를 조사해 보았다. Ag(I)는 1 : 1, Pd(II), Au(III) 및 Pt(IV)는 1 : 2의 착물을 형성하였으며, Au(III)와 Pt(IV)는 착물내에 염화이온을 포함하고 있음을 알 수 있었다.
- 4) 수용액에 염화이온이 존재할 때의 염화이온 혼합 금속 착물의 추출반응을 규명할 수 있었으며, 각 금속이온을 착화제인 DBADBDC로 추출할 경우 각각의 추출반응과 상수식을 쓸 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육부의 1995년도 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-95-3405)의 지원에 의하여 이루어진 연구 중 일부임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드린다.

참고문헌

1. R. I. Martens and R. E. Githens, Sr., *Anal. Chem.*, **24**, 991(1952).
2. H. R. Linder and H. D. Seltner, *B. Anal. Chem.*, **50**, 896(1978).
3. R. V. Moore, *Anal. Chem.*, **54**, 895(1982).
4. M. Sugiyama, O. Fujino, S. Kihara and M. Matsui, *Anal. Chim. Acta.*, **181**, 159(1986).
5. J. T. Pyle and W. D. Jacobs, *Anal. Chem.*, **36**, 1796(1964).
6. A. Wyttenbach and S. Bajo, *Anal. Chem.*, **47**, 2(1975).
7. J. Stary and J. Ruzicka, *Talanta.*, **18**, 1(1971).
8. S. J. Yeh, J. M. Lo and L. H. Shen, *Anal. Chem.*, **52**, 528(1980).
9. J. S. Lee, J. M. Choi, H. S. Choi and Y. S. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **8**, 321(1995).
10. R. R. Scharfe, V. S. Sastri and C. L. Chakrabarti, *Anal. Chem.*, **45**, 413(1973).
11. J. Stary and K. Kratzer, *Anal. Chim. Acta.*, **40**, 311(1968).
12. A. Wyttenbach and S. Bajo, *Anal. Chem.*, **47**, 1813(1975).
13. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Wiley, New York, 1988
14. A. Hulanicki, *Talanta*, **14**, 1371(1967).
15. W. D. Jacobs, *Anal. Chem.*, **32**, 512(1960).
16. K. Yamamoto and S. Inada, *Anal. Sci.*, **11**, 643(1995).