

새로운 DBPDA 이온교환체를 사용한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분리와 그의 이온교환 성질

金東洵 · 金昌錫* · 崔琪泳** · 全永信***

충북대학교 자연과학대학 화학과

*충북대학교 사범대학 과학교육과

**목원대학교 화학과

***한국원자력연구소 분석화학연구실

(1993. 3. 27. 접수)

Separation of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions Using Novel DBPDA Ion Exchanger and Its Ion Exchange Properties

Dong Won Kim, Chang Suk Kim*, Ki Young Choi**, and Young Shin Jeon***

Department of Chemistry, College of National Sciences, Chungbuk

National University, Cheongju 360-763, Korea

**Department of Chemistry Education, College of Education, Chungbuk*

National University, Cheongju 360-763, Korea

***Department of Chemistry, Mokwon University, Daejeon, 301-729, Korea*

****Korea Atomic Energy Research Institute, Analytical Chemistry Department, Daejeon 305-606, Korea*

(Received Mar. 27, 1993)

요약 : 새로운 DBPDA 이온교환체, {(4,5):(13,14) - dibenzo - 6, 9, 12 - trioxa - 3, 15, 21 - triazabicyclo [15.3.1] heneicosa - 1(21), 17, 19 - triene - 2, 16 - dione : DBPDA 이온교환체}의 이온교환용량은 4.2meq/g이었다. 그리고 이 이온교환체에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분배계수를 여러 농도의 염산용액 중에서 측정하였다. 또한 DBPDA 이온교환체를 사용하여 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들을 이온교환 컬럼 크로마토그래피로 분리하였다. 이러한 결과로부터 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분배계수에 미치는 용액의 pH와 금속 이온들의 이온반경 효과를 고찰하였다.

Abstract : The ion exchange capacity of DBPDA ion exchanger, {(4,5):(13,14) - dibenzo - 6, 9, 12 - trioxa - 3, 15, 21 - triazabicyclo [15.3.1] heneicosa - 1(21), 17, 19 - triene - 2, 16 - dione : DBPDA ion exchanger} was 4.2meq/g. The distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions in the various concentrations of hydrochloric acid were determined using DBPDA ion exchanger. Also alkali and alkaline earth metal ions were separated using DBPDA ion exchanger. From these results the effect of pH of solution and ionic radii of the

metal ions on the distribution coefficients of alkali and alkaline earth metal ions were discussed.

Key Words : DBPDA Ion Exchanger, Capacity, Alkali and Alkaline Earth Metal Ions, Separation, Distribution Coefficients, Column Ion Exchange Chromatography, pH, Ionic Radii.

1. 서론

크라उन 에테르와 크립탄드들을 pendant group으로 폴리머 사슬의 골격에 결합시킨 이온교환수지를 합성한 예로는, Blasius^{1,2} 등의 양이온의 분리¹⁻³, 동의원소의 농축⁴⁻⁵ 및 촉매⁶로서의 큰 효과 등이 알려져 있다. Kim 등⁷⁻⁹은 pyridine을 포함하는 azacrown 화합물을 합성하였으며, 이것을 Merrifield 수지에 결합시켜 새로운 이온교환체를 만들고, 그의 물리적, 화학적 성질들을 알아본 바 있다.

본 연구에서는, Kim 등^{7,9}이 합성한 새로운 이온교환수지인 ((4,5):(13,14) - dibenzo - 6, 9, 12 - trioxa - 3, 15, 21 - triazabicyclo [15.3.1] heneicosa - 1(21), 17, 19 - triene - 2, 16 - dione : DBPDA 이온교환체)의 이온교환 성질과 이온교환 용량을 측정하고, 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분리를 시도하였다. 이와 같은 금속 이온들을 분리하기 위하여, DBPDA 이온수지에 대한 금속 이온들의 분배계수를 여러 농도의 염산용액 중에서 측정하였다. 그리고 DBPDA 이온교환체에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 흡착능이 pH의 변화에 따라 어떻게 변하는가에 대하여 알아보았다. 또한 금속 이온들의 분배계수와 이온반경과의 관계를 알아보았다. 마지막으로, 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분리를 이온교환 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 시도하였다.

아래에 새로 합성하여 사용한 수지의 구조를 나타내었다.

2. 실험 및 방법

2. 1. 기기 및 시약

DBPDA 이온교환수지는 본 연구진이 합성하여 사용하였다.^{7,9} 그리고 알칼리 및 알칼리 토금속의 염화물을 실험에 사용하였다. 모든 시약은 Merck, Sigma 및 Wako사 제품의 분석급 시약을 사용하였다. 금속 이

온의 분석에는 Hitachi사의 Polarized Zeeman 원자흡수분광기, Z-8000을 사용하였다. 그리고 pH Meter, Fraction Collector, Peristaltic Pump 및 Shaker (Edmund Buecher)를 사용하였으며, 암모늄 완충용액을 직접 만들어 사용하였다.

2. 2. 이온교환 용량¹⁰⁻¹¹

DBPDA 이온교환수지의 이온교환용량은 다음과 같이 측정하였다. 수지 0.2g을 칭량하여 5% NaCl을 포함하는 50mL의 0.1N NaOH 수용액에 넣고 하룻밤 동안 방치한 다음 그 중에서 25mL의 용액을 취하였다. 그리고 이 용액을 0.1N HCl로 적정하였다. 이온교환용량은 다음 (1)식에 의하여 구하였다.

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

여기서 N_{NaOH} 와 N_{HCl} 은 각각 NaOH와 HCl의 노르말 농도이고, V_{NaOH} , V_{HCl} 은 NaOH와 HCl의 부피를 mL로 나타낸 것이다. 그리고 % 건조물질은, 따로 이온교환수지 0.5g을 110°C에서 하루 동안 건조시킨 수지의 무게를 달아서 역으로 구한 것이다.

2. 3. 금속 이온의 흡착능

이온교환체 0.2g을 칭량하여 100mL 들이 폴리에틸렌병에 넣고 여기에 일정한 pH의 암모늄 완충용액 49mL와 0.01M의 알칼리 및 알칼리 토금속염 용액 1mL를 가하였다. 하루 동안 가끔 흔들어 주면서 방치한 다음, 상등액을 일정량 취하여 원자흡수분광기로 정량하였다.

2. 4. 분포계수¹¹⁻¹³

합성한 DBPDA 양이온교환수지 0.2g을 칭량하여, 100mL 들이 폴리에틸렌병에 넣고 여기에 0.01M 알칼

리 및 알칼리 토금속의 염화물 용액 1mL를 가하였다. 그런 다음, 여기에 10⁻⁵M~5M의 범위에 있는, 각각 다른 농도의 염산 용액 49mL를 가한 다음 하루 동안 흔들어 주어 평형에 도달하게 한 후, 상등액을 취하여 원자흡수분광기로 각 금속원소들의 함량을 정량하였다. 분배계수, K_d는 다음 (2)식을 사용하여 구하였다.

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

여기서 C_{st}와 C_{eq}는 각각 표준용액과 평형 후의 금속 이온들의 농도이다. 그리고 M_p와 V_{soln}는 각각 이온교환수지의 무게와 전체 용액의 부피를 g와 mL로 나타낸 것이다.

2. 5. 금속 이온의 분리

직경이 0.3cm인 유리관에 수지의 높이가 25cm 되게 DBPDA 수지를 채운 컬럼을 금속 이온들의 분리에 사용하였다. 0.01M의 알칼리 및 알칼리 토금속염 용액 1mL를 흡착시키고, 0.01M HCl 용액으로 용리하였다. 용리 속도는 0.5mL/min로 하였다. 용출액은 Fraction Collector로 분별하였고, 용리 속도는 Pelistaltic Pump로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

새로운 DBPDA 이온교환체의 이온교환용량은 4.2meq/g이었다. 이 값은 강산성 양이온교환수지, Dowex 50W-x 8의 이온교환용량 4.8meq/g¹⁴과 거의 비슷하고, 강산성 양이온교환체, Wofatit F와 Wofatit P의 이온교환용량, 2.9 및 1.9meq/g에 비하면 큰 값에 해당한다. 그러나 양이온교환체인 Bio-Rad ZP-1이나 Bio-Rad ZT-1, 혹은 DIAION SK 102의 이온교환용량, 1.5, 0.8 및 0.6meq/g에 비하면, DBPDA 양이온교환체의 이온교환용량은 매우 큰 값이다.¹⁴

DBPDA 이온교환수지의 분해 온도는 396℃~476℃였고, T_{max}는 399℃ 였다.⁹ 이 온도는 Merrifield 수지의 분해온도, 320~465℃ 및 T_{max}=375℃에 비하여 약간 높은 온도이다. 따라서 DBPDA 이온교환수지는 열에 대하여 안정함을 알 수 있다.¹⁴ pH의 변화에 따라서 DBPDA 이온교환체에 대한 Li⁺, Na⁺, K⁺ 및

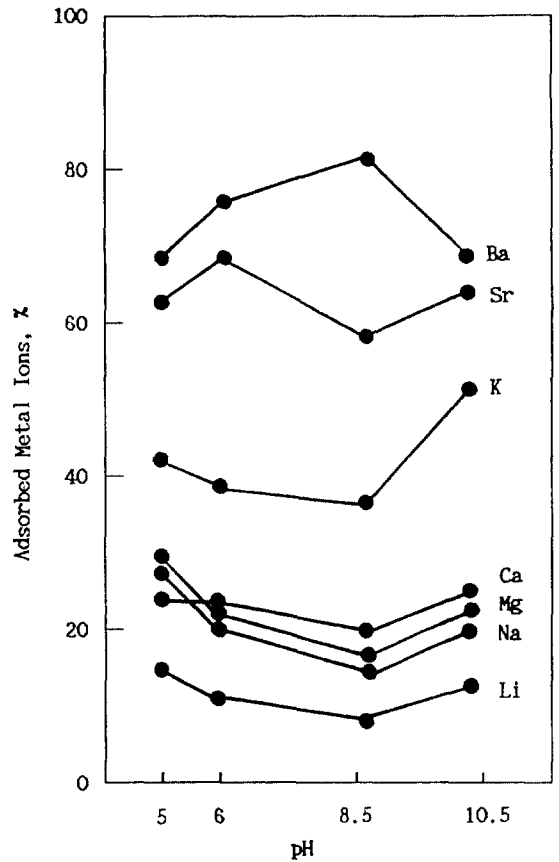


Fig. 1. Adsorption of alkali and alkaline earth metal ions on DBPDA ion exchanger at various pH ranges.

Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺ 금속 이온의 흡착량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼, pH의 변화에 따른 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 DBPDA 이온교환수지에 대한 흡착량의 변화는 그리 크지 않다. 같은 조건하에서는 Ba⁺⁺, Sr⁺⁺ 및 K⁺의 흡착량이 비교적 크다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 DBPDA 이온교환체가 작용기를 가지고 있지 않으며, 따라서 pH의 영향을 매우 적게 받는다는 사실을 설명해 주고 있다.¹⁵

Fig. 2에서는, 1×10⁻⁵M HCl 용액에서의 DBPDA 이온교환체에 대한 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분배계수를 각 금속이온들의 이온반경에 대하여 나타내었다. Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺ 및 Ba⁺⁺의 Pauling 이온반경은 각각 0.60, 0.95, 1.33, 0.65, 0.99, 1.13 및 1.35Å이다.¹⁶ 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 이

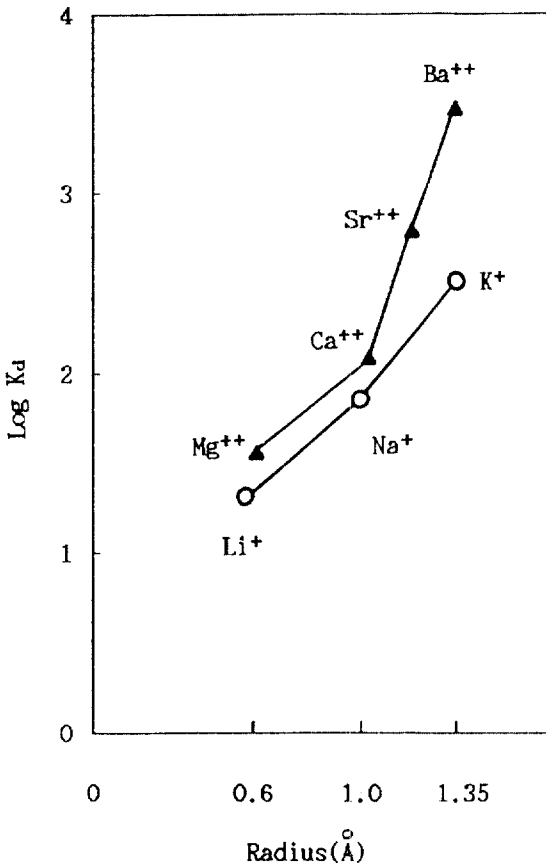


Fig. 2. Plot of Log K_a versus cation radius in $1 \times 10^{-5}M$ hydrochloric acid.

온반경이 증가함에 따라 금속이온의 분배계수가 증가한다. 이와 같은 사실은, Izatt 등¹⁷이 발표한 안정도 상수의 크기 서열과 잘 일치하고 있다. Izatt 등은 crown ether와 무기염들 사이의 착물화 반응에서의 안정도 상수를 구하고, 그것을 금속 이온의 이온반경에 대하여 도시한 결과 crown ether의 동공의 크기와 금속 이온들의 이온반경의 크기가 잘 일치할 때, 가장 큰 안정도 상수 값을 갖는다는 것을 보고하였다.¹⁷ Pedersen에 의하면, crown ether와 금속 이온이 착물을 형성할 때의 안정도에 영향을 주는 몇 가지 인자들이 있다.¹⁸ 그에 의하면, 착물의 안정도 상수를 증가시키는 인자들은 다음과 같다. crown ether의 동공의 크기와 양이온들의 크기가 비슷한 것, 주계원자인 산소원자의 수가 많은 것, 산소원자가 평면상에 배열하여 있

는 것, 산소원자가 대칭적으로 배열해 있는 것, 산소원자의 염기도가 증가하는 것, polyether ring의 입체장애가 적을수록, 양이온의 용매화가 적을수록, 그리고 양이온에 대한 electric charge 등이 바로 그것이다.

DBPDA 이온교환체는, 18-crown-6와 거의 같은 동공의 크기를 가질 것이다.¹⁸ 그런데 18-crown-6의 동공의 크기는 2.6~3.2Å이다.¹⁸ 따라서 Li⁺의 분배계수가 가장 작고 Ba⁺⁺이 가장 큰 값을 갖는다는 것은 이온-동공 최적 크기 개념으로 설명된다. 알칼리금속의 경우는 Li⁺<Na⁺<K⁺의 순으로, 알칼리 토금속의 경우는 Mg⁺⁺<Ca⁺⁺<Sr⁺⁺<Ba⁺⁺의 순서로 분배계수가 증가하는데, 이것은 이들 이온들의 이온반경의 증가의 순서와 일치하는 것이다. Ba⁺⁺의 이온반경은 2.7Å인데, 이것은 18-crown-6의 동공 크기, 2.6~3.2Å 사이의 값에 해당한다. 그러나 Li⁺, Mg⁺⁺, Na⁺⁺ 및 Ca⁺⁺의 이온 크기는, 각각 1.20, 1.30, 1.90, 및 1.98Å이기 때문에, DBPDA의 동공의 크기에 훨씬 못미치므로 잘 일치하 안 되어, 작은 분배계수값을 갖는 것이라 여겨진다. 그러나 Ba⁺⁺, Sr⁺⁺ 및 K⁺⁺ 이온의 경우는 서로 잘 일치하므로, 수치상에 흠착이 잘 되어, 분배계수

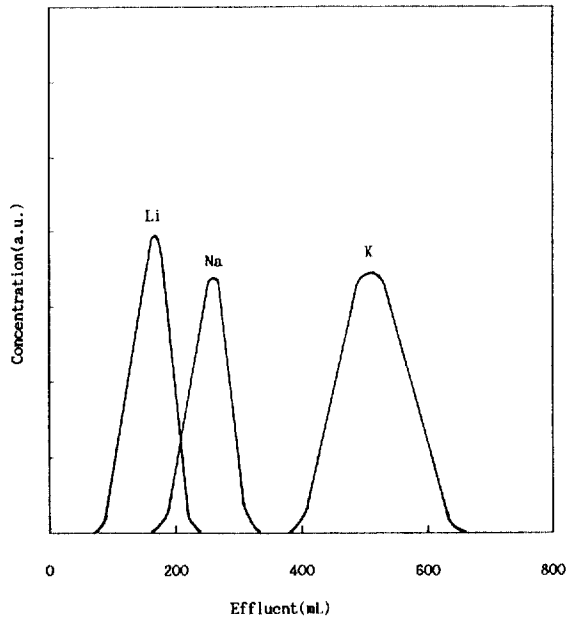


Fig. 3. Elution curves of alkali metal ions with $1 \times 10^{-2}M$ hydrochloric acid as eluent on DBPDA cation exchanger. Column : 0.3cm×25cm, Flow rate : 0.5mL/min.

가 크게 되는 것이라 볼 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4는 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들의 분리 크로마토그램이다. $1 \times 10^{-2}M$ 염산 용액으로 용리했는데, 이 농도에서의 Li^+ , Na^+ 및 K^+ 의 분배계수는 각각 35, 59 및 115였다. 따라서 Li^+ 와 Na^+ 의 ΔK_d 의 값은 24이다. 이처럼 분배계수가 거의 비슷하기 때문에 $Li(I)$ 와 $Na(I)$ 의 elution curve는 약간 겹쳐 있다.

Fig. 4에는 알칼리 토금속 이온들을 분리한 크로마토그램이 그려져 있다. $1 \times 10^{-2}M$ 염산용액을 용리액으로 사용하여 분리하였는데, 이 농도에서의 Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} 및 Ba^{++} 의 분배계수는 각각 53, 63, 262 및 346이었다. Mg^{++} 와 Ca^{++} 의 ΔK_a 는 10에 지나지 않으므로, 용리 크로마토그램은 거의 겹쳐져 있다. 그러나 Mg^{++} , Sr^{++} 및 Ba^{++} 의 분리는 거의 완전하다 할 수 있다. Mg^{++} 와 Ca^{++} 의 분리는 분리에 적당한 분배계수를 갖는 용리액의 농도를 찾음으로써 가능할 것이다. Sr^{++} 과 Ba^{++} 의 용리 크로마토그램이 납작해지고, 꼬리가 길어지며, 피크의 용리량이 커지는 까닭은 이들 금속 이온들의 분배계수가 크기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 기초과학연구소 학술연

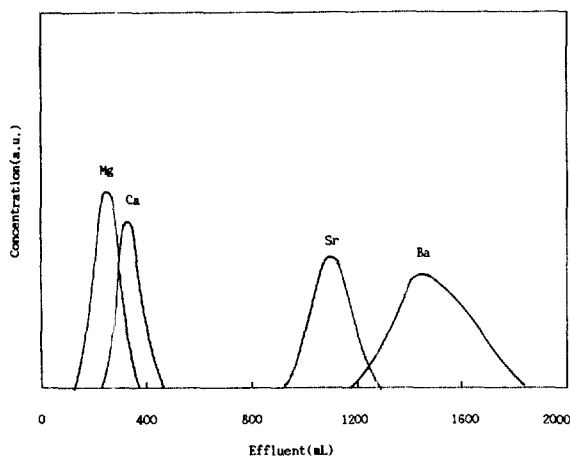


Fig. 4. Elution curves of alkaline earth metal ions with $1 \times 10^{-2}M$ hydrochloric acid as eluent on DBPDA cation exchanger. Column : $0.3cm \times 25cm$, Flow rate : $0.5mL/min$.

구조성비(BSRI-92-321)로 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

인용 문헌

1. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Janzen, and G. Klauttke, *J. Chromato.*, **96**, 89(1974).
2. E. Blasius, K. P. Janzen, V. B. Nguyen, T. Nguyen, T. Nguen-Tien, R. Raush, J. Stockemer, and A. Toussiant, *Talanta*, **27**, 127(1980).
3. K. Kimura, M. Nakajima, and T. Shono, *Anal. Lett. Part A* **13**, 741(1980).
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(1991).
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**, 69(1986).
14. K. Dorfner, *Ionenaustauscher, Dritte Aufl.*, pp. 292~297, Walter de Gruyter, 1970.
15. D. W. Kim, K. S. Kim, and N. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 164(1985).
16. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, 3rd ed.*, p. 52, Jhon Wily & Sons, 1972.
17. R. M. Izatt, D. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, and J. J. Christensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 7620(1976).
18. M. Hiraoka, *Crown Compounds, Studies in Organic Chemistry*, **12**, pp. 73~74, Elsevier Scientific Pub. Comp., 1982.