

Pendant Crown Ethers 운반체를 이용한 에멀전 액체막 계에서의 Pb^{2+} 분리

이 종 광·이 부 영·김 중 향·조 문 환*

경상대학교 화학과 · *강원대학교 화학과

(1992년 1월 25일 접수)

Separation of Pb^{2+} using a Neutral Pendant Crown Ethers Mediated Emulsion Liquid Membrane Systems

Chong-Kwang Lee, Bu-Yong Lee, Jong-Hyang Kim, Mun-Hwan Cho*

Dept. of Chemistry, Gyeongsang National University, Gyeongnam, Chinju 660-701, Korea

*Dept. of Chemistry, Kangwon National University, Kwangweon, ChunCheon 200-701, Korea

(Received January 25, 1992)

요 약 : Acryloyl methyl benzo-18-crown-6 단위체는 4'-hydroxymethyl benzo-18-crown-6와 acryloyl chloride을 반응시켜 합성하였다. Poly(acryloyl methyl benzo-18-crown-6)는 벤젠용매하에서 AIBN을 개시제로하여 제조하였다. [0.001mole/L $M(NO_3)_n$ ($M^{n+}=Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}$ 와 Pb^{2+})]를 포함한 source phase와 거대고리 리간드[acryloyl methyl benzo-18-crown-6와 poly(acryloyl methyl benzo-18-crown-6)]와 계면활성제 Span 80을 포함한 toluene막 그리고 $Li_4P_2O_7$ 를 포함하는 receiving phase로 구성되어진 에멀전 액체막계에서 source phase로부터 금속이온들의 소멸속도를 연구하였다. 금속이온의 이동에 관한 실험에서, 각 혼합물로 부터 Pb^{2+} 이온이 가장 높은 이동율을 나타내었다.

Abstract : Acryloyl methyl benzo-18-crown-6 was synthesized by reacting 4'-hydroxymethyl benzo-18-crown-6 with acryloyl chloride. Poly(acryloyl methyl benzo-18-crown-6) was prepared in benzene by using AIBN as an initiator. The disappearance of metal ions from source phase as a function of time was studied in emulsion liquid membrane systems comprised in an aqueous source phase [0.001 mole/L $M(NO_3)_n$ ($M^{n+}=Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}$ 와 Pb^{2+})], a toluene membrane containing of the macrocyclic ligand[acryloyl methyl benzo-18-crown-6 and poly(acryloyl methyl benzo-18-crown-6)] and the surfactant Span 80, and an aqueous $Li_4P_2O_7$ receiving phase. In the experiment for metal ions transport using this emulsifying liquid membrane, the Pb^{2+} ion transport was more higher than other metal ions.

on an on an

서 론

산업사회의 발달로 환경오염에서 야기되는 산업폐수나 중금속 중독등의 문제가 심각하게 대두되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 과학자들은 환경오염의 주 원인인 중금속이온을 제거하기 위한 연구를 시도하고 있으며, 또한 금속 양이온들의 이동도가 증가하는 추세이므로 이들을 재생, 분리, 농축하거나 순수하게 할 수 있는 새로운 기술의 개발이 필요하게 되었다.

1967년 C. J. Pedersen¹에 의해 폴리에테르인 크라운 화합물이 처음으로 합성된 후, 크라운 물질의 특성인 금속이온과 선택적인 착물형성 때문에 화학 및 생물학 분야에서 많은 관심을 끌게 되었다. 그 후 액체막 계를 이용한 실험에서, 폴리에테르인 거대고리 리간드를 사용할 때 금속 양이온이 선택적으로 이동되는 결과를 얻을 수 있었다.^{2,3}

액체막계를 상업적으로 이용하기 위해서는 금속 양이온의 유출속도가 빠르고 또한 다량의 이온이 이동되어야 한다. 그러나 대부분의 액체막계는 수용액 층과 유기 층의 접촉면이 적고 두개의 수용액 층 사이에 있는 유기층의 길이가 길기 때문에 많은 양의 금속이온을 이동시키는데 부적당하다.

이와같은 단점을 보완하기 위해 개발된 것이 N. N. Li⁴에 의해 처음 고안된 에멀전(emulsion) 형태의 액체막 계로, 이 계는 유기 층의 길이를 약 100배 정도 감소시키고 수용액 층과 유기 층사이의 접촉면을 증가시켜 짧은 시간내에 다량의 금속 양이온을 이동시킬 수 있다는 장점을 지니고 있다.

이상과 같은 에멀전 형태의 액체막 계는 금속 양이온을 분리할 수 있을 뿐만아니라, 페놀,⁵ 탄화수소,^{6,7} 아민등⁸을 제거하거나 재생하는데 이용될 수 있다.

Kitagawa와 그의 공동연구자들⁹은 산업폐수로 부터 NH_4^+ , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} 등을 제거하는데 액체막을 이용하였다. 그중에서 NH_4^+ 는 페놀의 분리와 유사한 방법으로 분리하였다.

Strzelbicki와 W. Charewicz¹⁰의 Cobalt 이동량에

관한 연구결과에서, 계면활성제의 농도가 증가할수록 작은 미세한 에멀전이 생겨 유기층의 접촉면이 넓어지므로 이동할 기회가 늘어나 금속양이온의 이동이 증가된다고 보고하였다.

거대고리 리간드는 그 중심에 친수성 동공(hydrophilic cavity)을 가지고 있어 금속 양이온과 선택적인 착물을 형성할 수 있는데, 이러한 선택적 결합에 영향을 미치는 요인은 리간드의 친수성 동공의 크기와 결합하는 금속양이온의 지름이다.

이와같은 거대고리 리간드의 선택적 결합특성이 알려진 이후, 액체막을 이용한 금속양이온의 분리뿐만아니라 선택성 전극(ion selective electrode) 제작에 응용되고 있으며 또한 생체막계에서 대사물질의 운반현상을 규명하는 모델화합물로서도 연구가 진행되고 있다.

J. J. Christensen등¹¹은 운반체(carrier)로 거대고리 리간드를 이용하였는데, 금속이온에 대한 안정도 상수 등이 여러 변수에 따라 이동효과에 영향을 준다는 연구를 발표하였다. 그 결과에 의하면 거대고리 리간드가 금속이온의 운반체로 사용될 때, 리간드는 중성이므로 리간드와 금속이온의 착물은 양전하를 띄게되고, 정전기적인 중성을 유지하기 위해 음이온도 함께 동반된다고 보고하였다. 즉 금속이온의 이동은 Fig. 1과 같이 macrocycle- M_x - A_y 착물이 형성되어서 organic phase로 분배된다. 또한 그들은 거대고리 리간드인 Dicyclohexano-18-crown-6(DC18C6)를 운반체로 사용하였으며, receiving phase에 금속 양이온과 안정한 착물을 형성하는 음이온(complexing anion)을 도입하여 에멀전 액체막계를 더욱더 발전시켰다. 이러한 액체막 계를 이용함으로써 다량의 금속 양이온을 이동시키는데 성공하였으며 두가지 금속 양이온이 혼합되어 있는 용액에서 특정한 금속 양이온들을 분리할 수 있었다.

본 연구에서는 이상과 같은 액체막계에서, 지금까지 연구되어 있지 않은 Smid등¹²의 방법을 응용하여 합성한 acryloyl methyl benzo-18-crown-6와 Poly(acryloyl methyl benzo-18-crown-6)를 리간드 운반체로 사용할 때 receiving phase의 농도변화에 따른

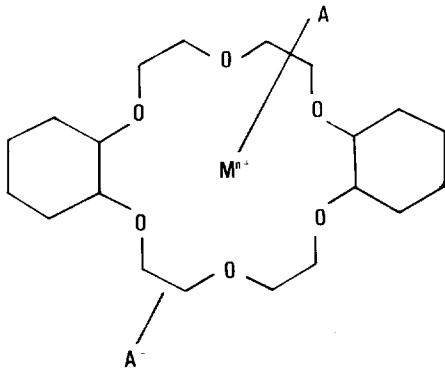


Fig. 1. Schematic representation of $M^{n+} - DC18C6 - (A^-)_2$ complex.

Pb^{2+} 의 이동량, 단일 성분계에서의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이금속등의 양이온 이동량에 관하여 고찰해 보았으며 또한 이성분계의 경쟁반응에서 Pb^{2+} 와 다른 금속이온과의 이동량에 관해서도 연구하였다.

실 험

시 약

물은 일차증류수를 이온교환수지에 통과시킨후 다시 재증류하여 사용하였으며 유기용매인 toluene과 계면활성제인 Span 80은 더이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

Source phase내의 금속염인 $NaNO_3$ (Shinyo), KNO_3 (Shimakyu), $Mg(NO_3)_2$ (Kanto), $Ca(NO_3)_2$ (Shinyo), $Sr(NO_3)_2$ (Junsei), $Ba(NO_3)_2$ (Hawana), $Mn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Junsei), $Cd(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (Junsei), $Pb(NO_3)_3$ (Junsei), $Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Kanto), $Cu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Kanto)등을 0.001M 수용액으로 만들어 사용하였다.

receiving phase에서 사용한 $Li_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 는 ion-exchange 컬럼(Amberlite CG-120 Type I)에 $LiNO_3$ (Junsei)를 첨가 시킨다음, 증류수에 용해시킨 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 를 통과시켰을 때 얻은 생성물로서 각각의 농도로 만들어 사용하였다.³

본 실험에 사용된 리간드는 J. Smid¹²합성방법을

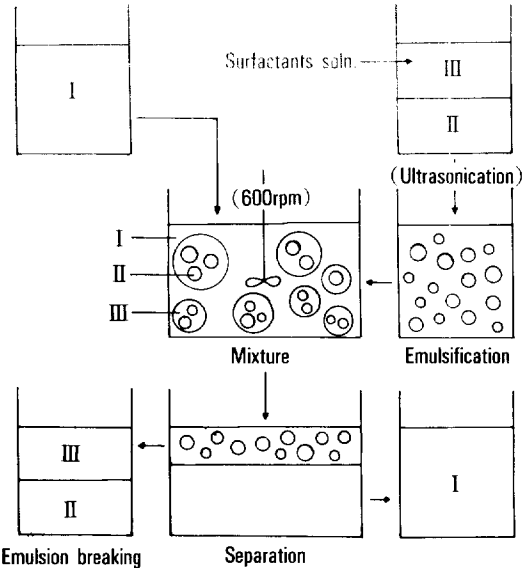


Fig. 2. Emulsion liquid membrane system. I ; Feed soln.(aq.), II ; Receiving soln.(aq.), III ; Membrane (org.)

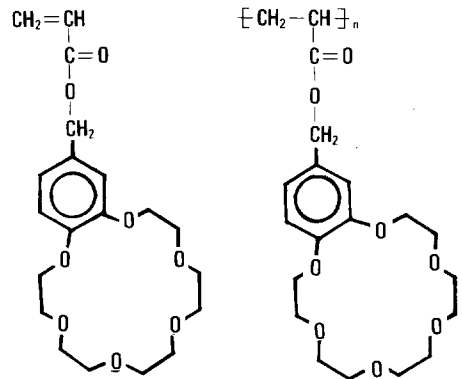


Fig. 3. Macrocyclic ligand used in this study.

응용하여 합성한 것으로서 Fig. 3에 나타내었으며, GPC(용매 : THF, Flow rate : 1mL/min.)로 측정 한 결과 중합체의 수평균 분자량은 약 1.2×10^4 이었다.

합 성

Acryloyl Methyl Benzo-18-Crown-6의 합성¹³

4'-hydroxymethyl benzo-18-crown-6(2g, 0.0067 mole), dry THF(25mL), 트리에틸아민(1g, 0.01 mole)을 혼합하여 THF(25mL)에 acryloyl chloride

(1g, 0.01mole) 희석액을 한방울씩 30분간 떨어뜨린 후, 실온에서 2시간 반응시킨 다음 35~40°C에서 1시간 가열 반응시켰다. 생성물을 실온하에서 여과하여 염을 제거하고 그 여액을 회전식 감압증발기를 사용하여 용매를 제거하면 오일상이 생성되며, 그 오일상의 생성물을 클로로포름에 다시 녹인후 염을 제거하기 위해 물로 씻었다. 클로로포름층에 포함된 수분은 무수황산나트륨으로 처리하였으며 그 용액은 회전식 감압증발기로 제거하였다. 생성된 오일상을 에틸에테르-에틸알코올(95 : 5, v/v) 용리액으로 알루미늄옥사이드 칼럼에서 분리하면 백색의 Acryloyl methyl benzo-18-crown-6(AMB 18-crown-6)를 얻을 수 있었다. 수득율은 25%이며, 녹는점은 39~40°C였다.

IR(KBr, Cm^{-1}) : 3150-3050(Arom. C-H), 3000-2850(Aliph. C-H), 1730(C=O) 1640(C=C of vinyl), 1140(C-O). $^1NMR(CDCl_3, \delta)$: 6.9-7.5(m, 3, -CH), 6.4-5.6(m, 3H of vinyl), 5.0(d, 1, -CO-CH₂), 3.6-4.4(m, 20, -CH₂).

중 합

Poly(acryloyl methyl benzo-18-crown-6)의 중합

일정량의 acryloyl methyl benzo-18-crown-6를 벤젠용매(10mL)에서 단량체의 0.02mole%에 해당하는 AIBN을 가하여 70±0.1°C에서 24시간 중합시켰다. 중합정지를 위해 얼음물에서 냉각시키고 중합관내의 중합물에 단독중합체의 침전체인 n-헥산을 충분히 가하여 침전시킨 다음 중합체를 원심분리기(RPM : 3000)로 분리하고 그 침전물을 다시 녹여 재침전시켜 원심분리하는 과정을 반복하였다. 이와같이 하여 얻은 생성물을 진공건조기에서 건조시켜 사용하였다. 이 때 중합체의 전환율은 55%이며 수평균 분자량은 약 1.2×10^4 이었다.

실험과정

본 연구에 사용된 에멀전 액체막계를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서와 같은 에멀전 액체막계는 이동시키고자하는 금속 양이온이 포함되어 있는 source phase(0.001M)와 금속 양이온과 착물을 형성하여 금속 양이온의 이동을 도와주는 운반체가 포함되

어 있는 organic phase(단량체 : 0.003M, 중합체 : 0.003M과 0.01M) 그리고 금속 양이온과 안정한 착물을 형성하는 음이온이 포함되어 있는 receiving phase(0.05M) 등으로 이루어져 있다.

에멀전의 생성과정을 보면, 운반체인 리간드가 포함된 organic phase와 음이온이 포함된 receiving phase를 같은량 넣고 계면활성제인 Span 80을 부피의 3%(v/v) 비율로 첨가시킨후 30,000rpm으로 10분간 저어줄 때 receiving phase를 organic phase가 둘러싼 형태의 에멀전이 형성된다. 반응용기(d=27mm, h=62mm)에 금속염을 포함하는 source phase를 9mL 넣고 에멀전을 1.8mL 첨가한 후 유리젓개를 이용하여 600rpm으로 각각의 시간간격으로 저어준 후 30초 방치시키면 source phase와 에멀전층으로 분리된다. 이 때 원래의 source phase에서 시료를 적당량 취하여 원자흡수 분광광도계(atomic absorption spectrophotometer, Perkin Elmer model 2380)로 농도를 측정하고 최초의 농도와 이동한 양(즉, 없어진 양)을 계산하여 몇 퍼센트(%)가 이동되었는지를 알아 보았다. 이상의 모든실험은 온도가 25±0.1°C로 항온된 곳에서 실험할 때 마다 새로 만든 에멀전을 가지고 3회에 걸쳐 실험하였으며 금속 양이온의 이동량에 대한 표준편차는 ±20%보다 작았다.

Source phase의 부피와 에멀전의 부피를 각각 9mL와 1.8mL로 정한 것은 source phase의 부피가 에멀전층 부피의 5배일 때가 가장 최적조건이라는 연구보고가 있기 때문이다.³

결과 및 고찰

Acryloyl methyl benzo-18-crown-6의 합성 및 중합

합성된 화합물의 구조를 Fig. 3에 나타내었으며, 그 구조를 IR 및 ^1H-NMR 분광기로 확인하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. IR 스펙트럼에서는 1640 cm^{-1} 에서 비닐기를 확인할 수 있는 C=C 볼 수가 있었으며, ^1H-NMR 스펙트럼에서는 δ 6.5-5.6에서

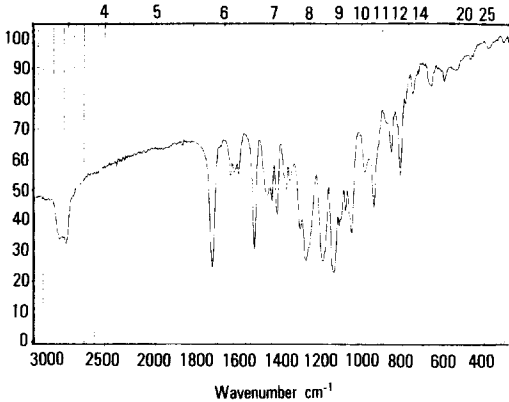


Fig. 4. IR spectrum of acryloyl methyl benzo-18-crown-6.

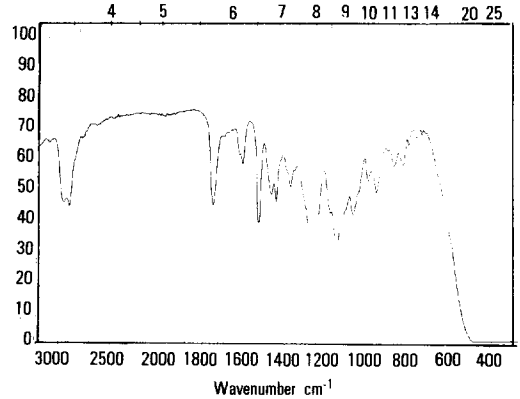


Fig. 6. IR spectrum of poly(acryloyl methyl benzo-18-crown-6) (neat).

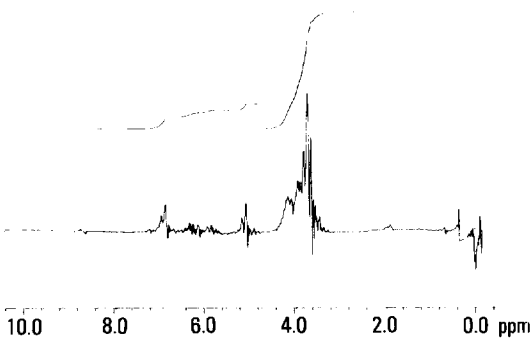


Fig. 5. NMR spectrum of acryloyl methyl benzo-18-crown-6.

는 CH₂-CH-의 양성자 피크를 확인하였다. 중합체의 구조는 IR 분광기를 확인하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타난 IR 스펙트럼에서는 1640cm⁻¹ 부근에서 비닐기의 흡수피크가 사라지고 없음을 볼 수 있었다.

단일금속의 이동에 대한 receiving phase내의 음이온 농도효과

Fig. 7은 금속 양이온이 organic phase를 거쳐 receiving phase로 이동하는 과정을 단계별로 살펴보기 위해 도식화한 그림으로, source phase에 포함되어 있는 금속이온(Mⁿ⁺)이 organic phase내의 리간드(carrier)의 도움으로 receiving phase내의 음이온(A₂)과 상호작용하여 이동하는 mechanism을 나타낸 것이다. 여기서 음이온(A₁)은 금속이온 Mⁿ⁺과

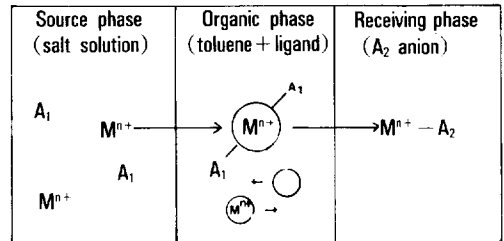


Fig. 7. Mechanism of several metal ions across an emulsion membrane. a : Cation, Mⁿ⁺, in source phase moves into organic phase and is complexed by the macrocyclic ligand. b : Complex-anion pair moves across the organic phase. c : Cation is released to receiving phase anion(A₂). d : Ligand return to repeat the cycle.

결합하고 있다.

첫 단계는 착화에너지(complexation energy)가 수화에너지(hydration energy)보다 큰 금속이온이 거대고리 리간드와 착물을 형성하는 것으로 음이온(A₁)도 동반된다. 이 때 금속이온과 리간드와의 안정도 상수(stability constant)가 클수록 organic phase로 이동이 잘된다.

두번째 단계는 organic phase로 이동한 금속이온이 receiving phase로 이동하는 단계로서, 이 과정에서는 금속이온과 리간드의 착화에너지보다 receiving phase 내의 음이온(A₂)과의 상호작용이 더욱 클때 가능한 것이다.

Receiving phase내의 Li₄P₂O₇의 농도를 증가시킬 경우의 Pb²⁺이온의 이동율을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서와 같이 receiving phase내의 음이온(P₂O₇⁴⁻)의 농도 및 교반시간이 증가함에 따라 금속이온의 이동율이 증가됨을 볼 수 있다.

그러나 receiving phase내의 P₂O₇⁴⁻이온을 첨가하지 않았을 경우 이동율은 10% 이하이었다. 그러므로 거대고리 리간드에 의해 source phase에서 organic phase로 이동한 금속이 receiving phase로 다량 이동하기 위해서는 receiving phase내의 음이온과의 상호작용이 반드시 필요하다고 본다.

금속양이온의 단일이동

에멀전 액체막계를 이용한 여러 금속 양이온의 단일이동 결과를 Table 1에 나타냈다.

Table 1에서 나타난 결과를 보면 Pb²⁺이온이 가장 많이 이동되었음을 알 수 있다. 일반적으로 P₂O₇⁴⁻음이온이 receiving phase에 존재할 때 Pb²⁺이온이 가장 많이 이동된다는 보고와 일치하고 있다.¹⁴ Source phase에서 organic phase로 양이온의 이동은 안정한 Mⁿ⁺-macrocycle 착물이 형성될 때 일어난

다. 그러나 이 착물의 안정도가 receiving phase에서 Mⁿ⁺-음이온에 대한 안정도 보다 적어야만 이동이 가능하다. 이러한 이유는 Table 2의 안정도 상수값¹⁴을 비교해 볼 때 Pb²⁺-B18C6의 log K는 5.5이고 Pb²⁺-P₂O₇⁴⁻의 log K는 7.3으로 receiving phase에서의 안정도 상수값이 크기 때문이다. 그러나 대부분의 다른 이온(예를들면 Na⁺, K⁺)의 Mⁿ⁺-B18C6 안정도 상수는 Mⁿ⁺-P₂O₇⁴⁻보다 크므로 receiving

Table 1. Single Transport of Several Metal Ions in an Emulsion Liquid Membrane

Metal	Percent Transported		
	AMB 18-crown-6 ^a	P(AMB 18-crown-6) ^a	P(AMB 18-crown-6) ^b
Na ⁺	14.73	0.00	22.61
K ⁺	25.74	20.87	33.14
Mg ²⁺	0.00	0.00	7.66
Ca ²⁺	0.00	0.49	3.36
Sr ²⁺	4.93	2.78	10.25
Ba ²⁺	11.25	14.28	19.11
Cu ²⁺	10.22	5.22	11.78
Cd ²⁺	12.45	10.38	21.01
Zn ²⁺	11.80	11.64	20.17
Mn ²⁺	3.40	4.67	7.54
Pb ²⁺	45.26	36.41	48.08

Source phase = 0.001mole/L M(NO₃)_n.

Organic phase = Ligand/toluene (a : 0.003M, b : 0.01M).

Aqueous phase = 0.05mole/L Li₄P₂O₇.

Stirring time = 15min.

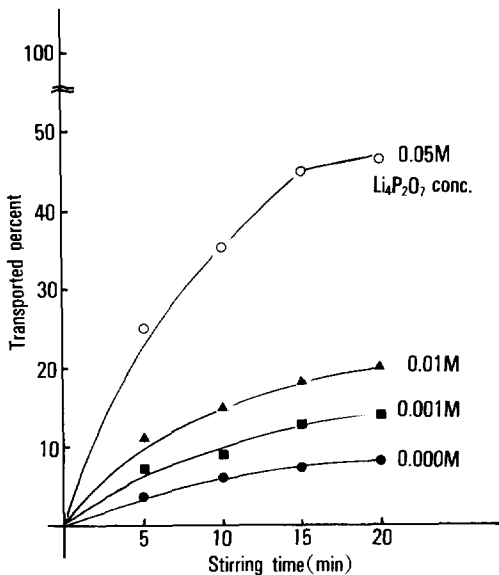


Fig. 8. Plot of % Pb²⁺ transported vs. time using AMB 18-crown-6 in a 0.001M Pb(NO₃)₂/0.003M macrocycle in toluene/Li₄P₂O₇ emulsion membrane.

Table 2. Log K Values Valid in H₂O for Mⁿ⁺ - DC18C6 and Mⁿ⁺ - P₂O₇⁴⁻ Interaction at 25°C (ref. 14)

M ⁿ⁺	Log K B18C6	Log K P ₂ O ₇ ⁴⁻
Pb ²⁺	5.5	7.3
Na ⁺	4.0	2.3
K ⁺	5.2	2.3
Mg ²⁺		7.2
Ca ²⁺	3.5	6.8
Sr ²⁺	5.2	5.4
Ba ²⁺	5.3	4.6
Cu ²⁺		7.6
Zn ²⁺		8.7

a : Log K values valid in MeOH for Mⁿ⁺ - B18C6.

phase로 이동이 작은 것으로 생각된다. 또한 Table 1에 나타난 Pb^{2+} 의 이동은 P(AMB 18-crown-6)의 농도가 0.01M일 때 가장 높았으나, 동일 농도 즉 0.003M일때는 AMB 18-crown-6가 P(AMB 18-crown-6)보다 크게 나타났다. 그 이유는 중합체의 경우에는 중합체 분자,^{15,16} 중합체의 tacticity,^{17,18} 끝은 사슬과 나선형 꼬임사슬¹⁹등과 같은 요소들에 영향을 받는 것으로 알려져 있으므로 단량체보다 중합체에서의 이동량이 줄어든다고 생각되며, 또한 리간드가 pendant crown ethers로서 organic phase에서의 운반체가 source phase의 금속과 강하게 sandwich 착물을 형성하여 receiving phase로 이동하기 어렵다고 생각된다. 그리고 P(AMB 18-crown-6) 리간드의 농도를 0.01M로 하여 실험하였을 경우(Table 1, b) 모든 금속이온들의 이동량이 상당히 증가됨을 볼 수 있다. 이런 결과로 보아 에멀전 액체막계에서는 receiving phase 내의 이온의 농도가 이동량에 중요한 인자이며 또한 리간드의 농도도 이동량에 많은 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

Pb^{2+} 이온과 다른금속이온과의 경쟁이동

Receiving phase내에 $P_2O_7^{4-}$ 이온이 존재할 경우, Pb^{2+} 이온과 다른금속이온과의 경쟁이동에 관한 이동량을 Table 3에 나타내었다. AMB 18-crown-6 리간드를 운반체로 사용한 경우에는 Pb^{2+} 이온의 이동량에 비하여 다른이온들의 이동이 전혀 일어나지 않음을 볼 수 있다. 이것은 Pb^{2+} 이온과 리간드가 더욱더 안정한 착물을 형성하기 때문이라고 생각된다. 이러한 결과로 보아서 다른 금속이온과 함께 존재하는 경우 Pb^{2+} 이온의 선택적분리가 가능함을 알 수 있다.

그러나 P(AMB 18-crown-6)를 운반체로 사용하였을 경우에는 AMB 18-crown-6 운반체로 사용했을 때보다 적은량의 Pb^{2+} 이온이 이동되었음을 볼 수 있었다. 또한 0.01M의 P(AMB 18-crown-6) 리간드를 운반체로 사용했을 경우(Table 3, b) 이동량을 보면, Pb^{2+} 이온과 경쟁하는 다른 금속양이온의 이동량이 단일금속이동 때보다 많이 감소함을 볼 수 있으며, 또한 Pb^{2+} 이온은 단일이동 경우보다 더 많이

Table 3. Binary Transport of Several Metal Ions vs. Pb^{2+} in an Emulsion Liquid Membrane

Pb^{2+}/M^{n+}	Percent Transported		
	AMB 18-crown-6 ^a	P(AMB 18-crown-6) ^a	P(AMB 18-crown-6) ^b
Pb^{2+}/Na^+	39.10/0.00	29.06/9.65	54.44/4.22
Pb^{2+}/K^+	39.12/0.00	29.06/9.31	50.75/3.05
Pb^{2+}/Mg^{2+}	32.18/0.00	25.28/5.31	58.18/5.31
Pb^{2+}/Ca^{2+}	39.10/0.00	22.64/2.61	52.63/0.00
Pb^{2+}/Sr^{2+}	40.34/0.00	27.55/0.00	51.28/0.00
Pb^{2+}/Ba^{2+}	33.09/0.00	18.30/10.00	49.49/0.00
Pb^{2+}/Cu^{2+}	33.68/0.00	24.06/2.60	45.16/1.69
Pb^{2+}/Cd^{2+}	40.77/0.00	23.12/0.00	50.64/3.26
Pb^{2+}/Zn^{2+}	42.72/0.00	36.70/0.00	53.34/3.95
Pb^{2+}/Mn^{2+}	42.64/0.00	25.48/0.00	57.67/0.00

Source phase=0.001mole/L $Pb(NO_3)_2/M(NO_3)_n$.
 Organic phase=Ligand/toluene(a : 0.003M, b : 0.01M).
 Aqueous phase=0.05mole/L $Li_4P_2O_7$.
 Stirring time=15min.

이동되었음을 볼 수가 있었다. 그러므로 경쟁반응에서는 거대고리 리간드와의 착물안정도에 따라 더욱 안정한 착물을 형성하므로 Pb^{2+} 양이온이 많이 이동됨을 알 수가 있다.

위의 결과를 고찰해 보면 두 종류의 금속 양이온을 포함하고 있는 혼합물에서 특정한 금속 양이온을 분리할 수 있음을 알 수 있다. 그러므로 여러금속 양이온이 혼합되어 있는 용액(예를 들어 산업폐수 등)에서도 특정한 양이온만을 선택적으로 분리할 수 있는 가능성을 보여준 점에서 커다란 의미를 지닌다고 하겠다.

결 론

본 연구는 거대고리 리간드인 AMB 18-crown-6과 P(AMB 18-crown-6)을 이용할 때 에멀전 액체막내의 receiving phase에 있는 $P_2O_7^{4-}$ 의 영향에 따라 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속 등이 이동되는 양을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

1. AMB 18-crown-6 및 P(AMB 18-crown-6) 리간드를 운반체로 사용하였을 때 단일 이동 및 이성분

이동에서 Pb^{2+} 이온의 이동이 가장 많았으며, 또한 이성분 이동에서 다른 금속 양이온을 포함하고 있는 혼합물로부터 Pb^{2+} 이온을 분리할 수가 있었다.

2. 금속 양이온의 이동에 영향을 미치는 인자로는 운반체인 리간드인 농도 및 receiving phase에 있는 음이온 농도이었다.

3. 중합체를 리간드로 사용하였을 경우 금속이온들의 이동량이 감소된 이유는 중합체의 tacticity, 끝은 사슬 및 나선형의 꼬임사슬등과 같은 요소들의 영향이라고 생각된다.

본 연구는 문교부에서 지원된 기초과학육성 연구비(1991년)로 수행되었으며 이에 감사하는 바이다.

참 고 문 헌

1. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
2. M. P. Biehl, R. M. Izatt, and J. D. Lamb, and J. J. Christensen, *Sep. Sci., and Technol.*, **17**, 289 (1982).
3. R. M. Izatt, M. P. Biehl, and J. D. Lamb, and J. J. Christensen, *Sep. Sci., and Technol.*, **17**, 1351 (1982).
4. N. N. Li, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **10**, 215 (1971).
5. R. P. Cahn and N. N. Li, *Sep. Sci.*, **9**, 505 (1974).
6. N. N. Li, *AICHE J.*, **17**, 459 (1971).
7. N. D. Shah and T. C. Owens, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **11**, 58 (1972).
8. M. Teramoto, H. Takihama, and M. Shibutani, and T. Yuasa, and Y. Miyake, and H. Teranishi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **14**, 122 (1981).
9. T. Kitagawa, Y. Nishikawa, and J. Frankenfeld, and N. N. Li, *Environmental Science and Technology*, **11**, 602 (1977).
10. J. Stazelbicki and W. Charewicz, *Sep. Sci., and Technol.*, **13(2)**, 141 (1978).
11. J. J. Christensen, R. M. Izatt, and J. D. Lamb, paper presented at the 73rd. Annual AIChE Meeting Chicago, Illinois, Nov. **226** (1980).
12. J. Smid, B. El. Haj, and T. Majewicz, and A. Nonni, and R. Sinta, *Organic Prep. and Procd. Int.*, **8**, 193 (1976).
13. C. K. Lee and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **15**, 465 (1991).
14. J. J. Christensen, S. P. Christensen, and M. P. Biehl, and S. A. Lowe, and J. D. Lamb, and R. M. Izatt, *Sep. Sci., and Technol.*, **18(4)**, 363 (1983).
15. K. H. Wong, K. Yagi, and J. Smid, *J. Membrane Boil.*, **18**, 379 (1974).
16. K. Yagi, J. A. ruiz, and M. C. Sanchez, *Makromol. Chem. Rapid. Comm.*, **1**, 263 (1980).
17. K. Kimura, *et. al.*, *Poly. Bull.*, **1**, 403 (1979).
18. K. Kimura, T. Maeda, and T. Shono, *Makromol. Chem.*, **182**, 1579 (1981).
19. J. Anzai, *et al.*, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **3**, 55 (1982).