

## SOPS 이온교환체와 금속이온과의 결합특성

손 원 근·송 해 영<sup>†</sup>·김 동 철\*

충남대학교 고분자공학과, \*섬유공학과

(1996년 9월 30일 접수)

### Binding Properties of SOPS Ion Exchanger and Metal Ions

Won Keun Son, Hae Young Song<sup>†</sup>, and Dong Cheoul Kim\*

Dept. of Polymer Science & Engineering, Chung Nam National University, Taejeon 305-764, Korea

\*Dept. of Textile Engineering, Chung Nam National University, Taejeon 305-764, Korea

(Received September 30, 1996)

요 약: Sulfonated oligo(*p*-phenylene sulfide) (SOPS) 이온교환체에 대한 금속이온들의 분포계수와 알칼리금속(Li, Na, K)의 피크레이트염과의 이온결합능에 대하여 알아보았다. 그 결과, 분포계수는 알칼리금속의 경우  $Li(I) < Na(I) < K(I)$ , 알칼리토금속의 경우  $Mg(II) < Ca(II) < Sr(II) < Ba(II)$ , 전이금속의 경우  $Zn(II) < Cu(II) < Cd(II)$  순으로 증가하였다. 또한 용매의 극성이 클수록, 반응온도가 낮을수록 결합상수,  $K_b$ 값은 더 커지고, 금속의 원자번호가 증가함에 따라  $Li(I) < Na(I) < K(I)$  순으로 증가하였다. SOPS 이온교환체와 알칼리 피크레이트의 금속과의 결합반응에서 엔탈피( $\Delta H$ )는  $-0.814 \sim -1.304$  Kcal/mol이고, 엔트로피( $\Delta S$ )는  $12.468 \sim 14.207$  cal/K·mol으로, Gibbs의 자유에너지 값( $G$ )이 모두 음의 값을 가짐으로 자발적인 반응을 하는 것을 알 수 있다.

ABSTRACT: Distribution coefficient ( $K_d$ ) of metal ions and ion binding ability of alkali metal (Li, Na, K) picrates on sulfonated oligo (*p*-phenylene sulfide) (SOPS) ion exchanger was studied. Distribution coefficient ( $K_d$ ) increased in the order  $Li(I) < Na(I) < K(I)$  for alkali metal,  $Mg < Ca(II) < Sr(II) < Ba(II)$  for alkali earth metal,  $Zn(II) < Cu(II) < Cd(II)$  for transition metal. Binding constant ( $K_b$ ) increased for strong polarity of solvent, low reaction temperature and increased atom number. In the bonding reaction of SOPS with the metal of alkali picrate, enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) were  $-0.814 \sim -1.304$  kcal/mol and  $12.468 \sim 14.207$  cal/K·mol respectively. It was spontaneous reaction due to the negative value of Gibbs' free energy.

Keywords: thermostable ion exchanger, sulfonated oligo (*p*-phenylene sulfide), metal ions binding constant, distribution coefficient.

### 서 론

오래 전부터 금속이온의 흡착 및 분리에는 주로 이온교환수지가 많이 이용되어 왔으며, 최근에는 그 응용범위가 점차 확대되어 가고 있다.

지금까지 알려진 이온교환수지는 천연고분자 또는

합성고분자 물질을 모체로 하여, 거기에 극성기를 도입시켜 제조한다. 합성고분자를 모체로 한 이온교환수지는 Pennington과 Williams가<sup>1</sup> *o*-aminophenol 등과 같은 페놀유도체와 포름알데히드와의 축합물을 합성하여 만든 것이 있으며, 그들은 이것에 대한 여러 이온들의 흡착특성을 연구하였다.

Kraus 등은<sup>2,3</sup> 전이금속이온들을 염산과 염화리튬 용액 중에서 분포계수를 조사하였고, Fritz와<sup>4</sup> Strelow는<sup>5</sup> 염산-아세트 혼합용액에 대한 분포계수를 측정하였으며, Pretrzyk는<sup>6</sup> 여러 가지 혼합용매에 티오시안산 암모늄을 녹인 용액에서 여러 가지 금속이온의 분포계수를 양이온수지로 구하였다.

그리고 Blasius,<sup>7,8</sup> Frere<sup>9</sup> 등은 고분자 사슬에 크라운에테르 화합물을 결합시켜 이온교환체로 사용하였다. 그들은 이와 같은 이온교환체를 사용하여, 알칼리 및 알칼리토금속 이온들을 분리한 바 있으며, Kim 등은<sup>10,11</sup> pyridine을 포함한 아자카라운 화합물의 이온교환체를 합성하여 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 분리 및 여러 농도의 염산속에서 금속이온의 분포계수를 측정하는 바 있다. 또한 그들은 금속이온반경과 분포계수의 관계를 알아본 바 있다.

Harvath 등은<sup>12,13</sup> 처음으로 킬레이트수지에 대한 금속이온의 흡착 메커니즘을 보고하였고, Cole 등은<sup>14</sup> 금속이온의 흡착에 있어서 온도의 의존성에 대하여 조사하였으며, Vlacić 등은<sup>15</sup> 용매의 상호작용에 관하여 논문을 발표한 바 있다. 또한 최근에는 킬레이트수지를 이용한 금속이온의 분리에 있어서 결합상수와 Gibbs 자유에너지와의 관계 및 열역학적인 상관관계를 조사하여 흡착 거동에 대한 메커니즘을 설명하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으나,<sup>16-19</sup> 아직까지 흡착거동의 메커니즘은 확실하지 않다. 그러나 이러한 많은 연구에도 불구하고 이온교환수지를 이용한 금속이온의 흡착에 대한 열역학적인 상관관계를 조사한 연구보고문을 찾아 볼 수가 없다. 그러므로 SOPS 이온교환체를 이용한 금속이온의 분리에 있어서 결합상수와 열역학적인 상관관계를 알아보려 한다.

본 연구에서는 SOPS 이온교환체에 대한 금속이온들의 분포계수를 여러 농도의 염산용액과 물 중에서 측정하여 금속이온의 분포계수에 대한 이온반경의 효과를 알아 보았으며, tetrahydrofuran (THF)과 dioxane 내에서 알칼리 피크레이트 염을 이용한 알칼리금속 양이온 (Li, Na, K)과의 결합상수를 분광광도법으로 구하고, 결합상수에 영향을 미칠 것으로 예상되는 용매의 효과, 이온반경에 따른 영향 및 온도의존성 등에 대하여 알아 보았다.

## 실 험

**재 료.** Picrate salt를 제조하기 위해 사용한 시약 중  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 은 Junsei Chemical사의 특급시약을 이용하였고, picric acid는 영국의 BDH사의 특급시약을 그대로 사용하였다.

그밖에 염산, 알칼리금속, tetrachloroethane, THF, dioxane, 에탄올 등 기타 시약들은 특급 내지 일급시약을 사용하였다.

**분포계수 측정.**<sup>10,11</sup> SOPS수지 0.1 g을 칭량하여, 100 mL들이 폴리에틸렌병에 넣고, 여기에 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속의 0.01 M 염화물용액 2 mL를 가하였다. 그런 다음 여기에  $10^{-6} \sim 10^{-2}$  M의 범위에 있는 각각 다른 농도의 염산용액 98 mL를 가한 다음, 하루 동안 흔들어서 주어진 평형에 도달하게 한 후, 상등액을 취하여 원자흡수분광계 THERMO JARRALL ASH Co. (U.S.A.)의 SMITH HIEFTJE 8000을 사용하여 각 금속원소들의 함량을 정량분석하였다. 물속에서의 분포계수도 같은 방법으로 측정하였다. 분포계수는 다음 식을 사용하여 구하였다.

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

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 무게와 전체 용액의 부피 (mL)이다.

**Alkali Picrate의 제조.**<sup>16-19</sup>  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  및  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 알칼리 금속염들의 에탄올용액에 각각 picric acid의 에탄올용액을 첨가하면서 교반하였다. 이렇게 중화시킨 다음 crude picrate 염들을 여과한 후 물로부터 재결정하여 다시 여과하였다. 그리고 24시간 동안 진공건조 (60mmHg, 80 °C)하여 4 °C의 냉장고에 보관하였다.

**결합상수 측정.** SOPS 10 mg을 폴리에틸렌병에 넣고 온도를 25 °C로 일정하게 한 후 각각 알칼리 피크레이트 20 mL stock solution을 넣고 평형에 도달될 때까지 교반하였다. 용액 중의 SOPS 이온교환체와 결합한 알칼리 피크레이트 및 결합하지 않고 남아 있

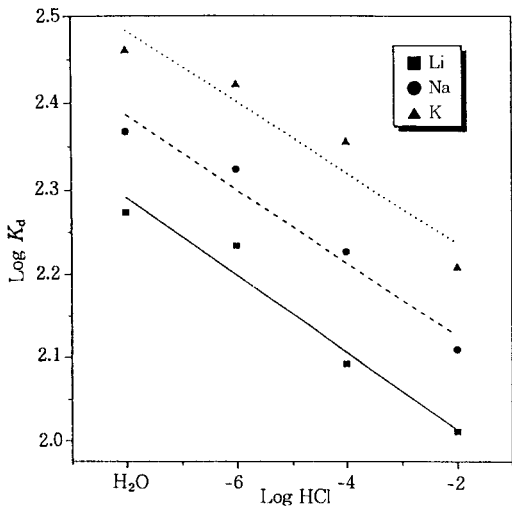


Figure 1. Plot of  $\log K_d$  for alkali metal ions vs.  $H_2O$  and concentration of HCl on SOPS ion exchanger.

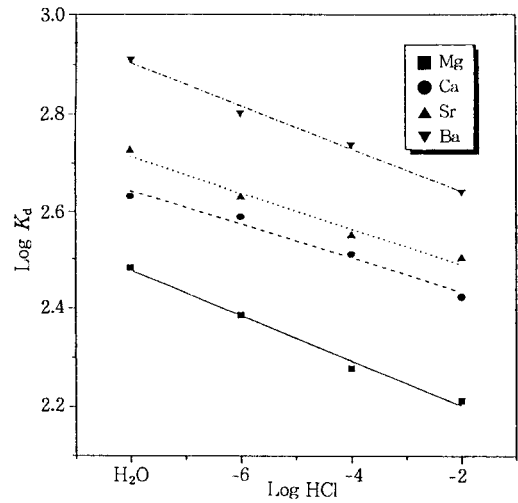


Figure 2. Plot of  $\log K_d$  for alkali earth metal ions vs.  $H_2O$  and concentration of HCl on SOPS ion exchanger.

는 free picrate 금속염이 평형에 도달한 후 일정시간(48시간) 정치한다. 그런 다음 free picrate 염의 농도를 UV-spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 이 경우, THF 내에서의 Li, Na, K picrate의  $\lambda_{max}$ 는 각각 333 nm ( $\epsilon_{max}=15300$ ), 351 nm ( $\epsilon_{max}=16500$ ) 및 357 nm ( $\epsilon_{max}=16800$ )이고, dioxane에서는 Li, Na, K에 대하여 각각 335 nm ( $\epsilon_{max}=13300$ ), 347 nm ( $\epsilon_{max}=14400$ ) 및 349 nm ( $\epsilon_{max}=14600$ )임이 알려져 있다. 측정된 피크레이트 용액을 다시 반응기에 넣고, 진한 모액의 피크레이트 용액을 넣어 평형이 도달할 때까지 교반한 후 일정한 시간 정치하여 free picrate 농도를 측정하였다. 여기에 이용된 picrate의 농도는  $10^{-4}M$ 이었다.

### 결과 및 고찰

**분포계수 측정.** 분포계수는 금속이온의 선택적인 흡착뿐만 아니라 이온 분리의 가능성에 대한 정보를 준다. 이온교환 크로마토그래피에 대한 이온의 거동을 예측하는데 선택성 계수의 실제적인 적용이 매우 중요하다. 이러한 선택성 계수로 분포계수 즉 이온교환체 중의 금속이온 활동도계수의 비와 수용액 중의 금속이온 활동도계수를 측정하여 이온이 칼럼 속에서의 거동을 예측하는데 이용하고 있다.

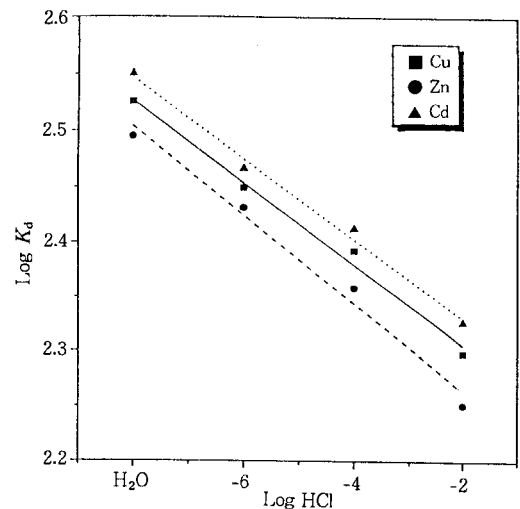
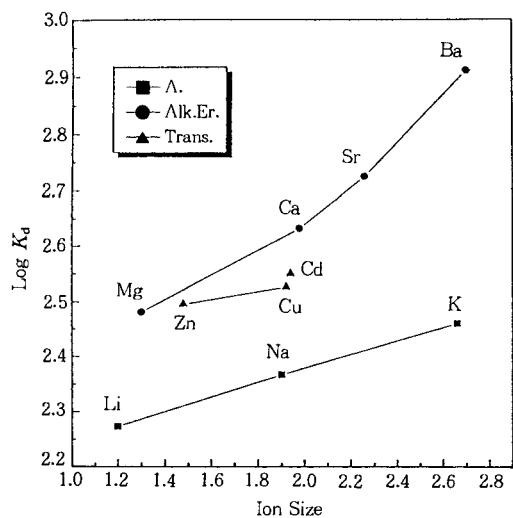


Figure 3. Plot of  $\log K_d$  for transition metal ions vs.  $H_2O$  and concentration of HCl on SOPS ion exchanger.

알칼리, 알칼리토금속, 전이금속 이온들의 SOPS 이온교환체에 대한 분포계수를 염산 농도와 순수한 물에 대해 Fig. 1, 2와 3에 나타내었다.

일반적으로 금속이온의 분포계수는 이온의 산화수나 용매의 종류 및 농도, 이온교환체의 종류, 그리고 금속이온의 이온반경 등의 영향을 받는다. 용매의 농



**Figure 4.** Plot of  $\log K_d$  vs. metal ion diameter. Ion exchanger: SOPS; solvent:  $H_2O$ ; temp.: 25 °C.

도가 뭉글수록, 금속이온의 반경과 전하량이 클수록, 같은 조건하에서는 일반적으로 금속이온의 분포계수가 크다. 알칼리금속인 Li (I), Na (I), K (I)의 Pauling 이온반경은 각각 0.6, 0.95, 1.33 Å이고, 알칼리토금속인 Mg (II), Ca (II), Sr (II), 및 Ba (II)은 0.65, 0.99, 1.13, 및 1.35 Å이며, 전이금속인 Zn (II), Cu (II), Cd (II)은 0.74, 0.96, 0.97 Å이다. 금속이온의 분포계수는 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 금속이온의 이온반경이 증가할수록 금속이온의 분포계수가 증가한다. 이것은 염산의 농도가 감소하면, 용매 속의 수소이온의 농도가 감소함으로써 화학평형이 금속이온의 이온교환수지에 대한 흡착의 방향으로 이동되기 때문인 것이다. 이와 같은 사실은, 순수한 물 속에서의 분포계수가 여러 농도의 염산용액 속에서의 분포계수보다 크다는 것으로부터 확인할 수 있다.

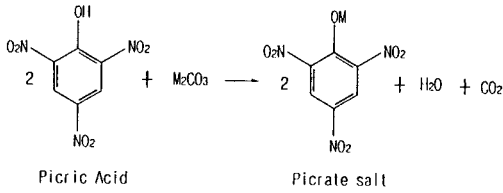
그러나 염산 농도의 변화에 따른 금속이온들의 분포계수의 변화는 그리 크지 않다는 것을 Fig. 1, 2와 3을 통하여 볼 수 있다. 알칼리금속 이온의 경우는 농도가  $10^{-2}N$ 에서  $10^{-6}N$ 로 10000배 감소했을 때, 분포계수의 증가는 약 1.7배이었으며, 알칼리토금속 이온의 경우는 같은 조건하에서 약 1.5배 증가하였고, 전이금속일 경우는 1.6배 증가하였다. 그리고 순수한 물 속에서의 분포계수도  $10^{-2}N$  염산용액에서의

값에 비하여, 알칼리금속 이온의 경우는 약 1.8배, 알칼리토금속의 이온의 경우는 약 1.9배, 전이금속의 경우는 1.7배 증가할 뿐이다. 또한 알칼리금속이 알칼리토금속이나 전이금속보다 분포계수의 값이 작게 나타난다.

Fig. 4에는 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속 이온들의 SOPS 이온교환체에 대한 분포계수를 금속이온들의 이온반경에 대하여 그려 놓았다. 분포계수는 순수한 물 속에서 측정된 값이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 분포계수는 금속이온의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 같은 족에서 이온의 크기가 증가함에 따라 전기음성도 (electronegative)가 감소하고 전기적인 양성 (electropositive)이 증가하게 된다. 이와 같은 사실은 SOPS 이온교환체에 대한 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속 이온들의 흡착이 주로 교환기와 금속이온간의 정전기적 인력에 의하여 나타나는 것으로 이온의 크기와 밀접한 관계를 갖는다. 알칼리금속의 경우는  $Li(I) < Na(I) < K(I)$  순으로, 알칼리토금속과 전이금속의 경우,  $Mg(II) < Ca(II) < Sr(II) < Ba(II)$ ,  $Zn(II) < Cu(II) < Cd(II)$ 의 순으로 분포계수가 증가하는데 이것은 이들 이온들의 크기 순서와 일치하는 것이다.

Li (I), Na (I) 및 K (I)의 이온직경은 각각 1.20, 1.90 및 2.66 Å인데, 그들의 물 속에서의 분포계수는 각각 187, 233 및 288이다. 또한 알칼리토금속과 전이금속 이온들의 경우도 마찬가지이다. Mg (II), Ca (II), Sr (II) 및 Ba (II)의 경우 이온직경이 각각 1.30, 1.98, 2.26 및 2.70 Å이고, 물 속에서의 분포계수는 404, 429, 531, 814 이었다. Zn (II), Cu (II)와 Cd (II)의 경우 이온직경은 각각 1.48, 1.92, 1.94 Å이고, 물 속에서의 분포계수는 312, 336, 355로 이온의 크기에 비례하여 분포계수가 증가함을 알 수 있다. 그러나 이온반경이 같을 때에는 전하가 큰 양이온일수록 분포계수가 클 것이다.<sup>11</sup>

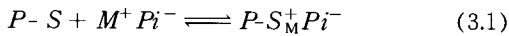
Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼 Li (I)와 Mg (II), Na (I)와 Ca (II) 및 K (I)와 Ba (II)의 이온크기는 거의 같으나, 분포계수값은 2가 이온의 경우가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실로부터 양이온의 크기의 비가 같은 경우 2가 이온이 1가 이온에 비하여 결합상수의 값이 크다는 것을 알 수 있다. 즉 2가 이온이 1가 이온에 비하여 더 선택적으로 흡착



Scheme 1. Preparation of picrate salt.

할 수 있다는 것이다. 이는 교환기와 이온간에 전하에 의한 흡착반응을 하기 때문에 엔탈피의 변화에 있어 더 큰 음의 값을 갖게 될 것이고 안정한 결합을 이룬다는 것을 의미한다.

**결합상수 측정.** 피크레이트 염의 구조는 Scheme 1과 같다. 또한 피크레이트는 UV-spectrum을 측정할 수 있는 발색단을 갖고 있으며, dioxane과 THF 내에서 피크레이트와 피크레이트 염의 최대 흡수파장이 서로 충분히 떨어져 있다. 그러므로 SOPS 이온교환체에 대한 알칼리금속 피크레이트의 결합상수 ( $K_b$ )는 다음과 같은 과정을 통하여 구할 수 있다. 다음과 같이 SOPS 이온교환체와 금속 피크레이트가 반응하였다고 생각하자.



위식에서  $P-S$ 와  $P-S_M^+ Pi^-$ 는 각각 free SOPS 이온교환체 및 피크레이트 금속염의 금속과 결합한 SOPS 이온교환체를 나타내고,  $M^+ Pi^-$ 는 용액 중에 남아 있는 결합하지 않은 피크레이트 ( $A$ )를 가리킨다. 그리고 그 농도는 UV-spectrophotometer에 의하여 측정할 수 있다. 식 (3.1)에서 전체 SOPS 이온교환체의 농도를  $P-S_{total}$ 로 하고, 알칼리 피크레이트의 금속과 결합한 SOPS 이온교환체의 수를  $1/n$ 로 가정하면, 식 (3.2)가 성립되며 결합한 피크레이트 농도는 식 (3.3)으로부터 구할 수 있다.

$$[P-S]_{total} = [P-S]_{free} + [P-S_M^+ Pi^-] \cdot \frac{1}{n} \quad (3.2)$$

$$[B.P.] = [M^+ Pi^-]_{total} - [M^+ Pi^-]_{free} \quad (3.3)$$

식 (3.1)~(3.3)으로부터 얻어지는 다음의 Klotz<sup>19</sup>

식으로부터 SOPS 이온교환체의 피크레이트염에 대한 결합상수를 구할 수 있다. 여기서 B.P는 결합한 피크레이트의 농도를 나타낸다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} &= \frac{[P-S]_{total}}{[P-S_M^+ Pi^-]} = \frac{[P-S]_{free} + \frac{1}{n}[P-S_M^+ Pi^-]}{[P-S_M^+ Pi^-]} \\ &= \frac{1}{n} + \frac{[P-S]_{free}}{[P-S_M^+ Pi^-]} \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$K_b = \frac{[P-S_M^+ Pi^-]}{[P-S]_{free} [M^+ Pi^-]_{free}} \quad (3.5)$$

여기서

$$[P-S]_{free} + [M^+ Pi^-]_{free} \rightleftharpoons \frac{1}{n} \cdot [P-S_M^+ Pi^-] \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{n} + \frac{[P-S]_{free}}{n \cdot K_b \cdot [P-S]_{free} [M^+ Pi^-]_{free}}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{n} + \frac{1}{n \cdot K_b \cdot A} \quad (3.8)$$

여기서  $1/r$ 은  $[P-S]_{total}/[P-S_M^+ Pi^-]$ 이며,  $1/r$ 을  $1/A$ 에 대하여 plot하면, 절편이  $1/n$ , 즉 결합한 SOPS 이온교환체의 결합수가 되고, 기울기로부터  $K_b$ 를 구할 수 있다. 여기서  $A[M^+ Pi^-]_{free}$ 는 결합하지 않은 피크레이트의 농도를 가리킨다.

THF와 dioxane에서 SOPS 이온교환체에 대한 알칼리금속들의  $1/r$  대  $1/A$ 을 plot하여 Fig. 5에 나타내었다. 그리고 이들의 결합상수를 구하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 좋은 선형 관계임을 알 수 있고, 또한 절편이 1을 지나는 것으로 보아 1:1 결합을 이룬다는 것을 알 수 있다. 결합상수는 용매의 유전상수 ( $\epsilon$ )가 증가함에 따라, 용매의 극성이 클수록 증가하였다. 즉 극성이 클수록 결합상수,  $K_b$  값은 dioxane ( $\epsilon=2.2$ )보다는 THF ( $\epsilon=7.4$ )일 때가 더 크게 나타났고, Li (I) < Na (I) < K (I) 순으로 증가하였고, 용매 영향을 받는 것으로 나타났다.

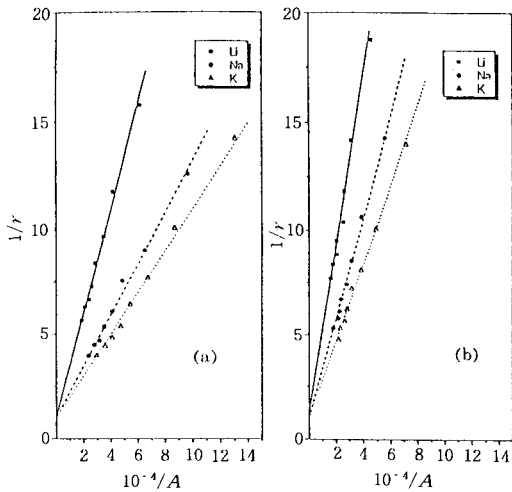


Figure 5. Binding of alkali picrates to SOPS in (a) THF and (b) dioxane at 25 °C.

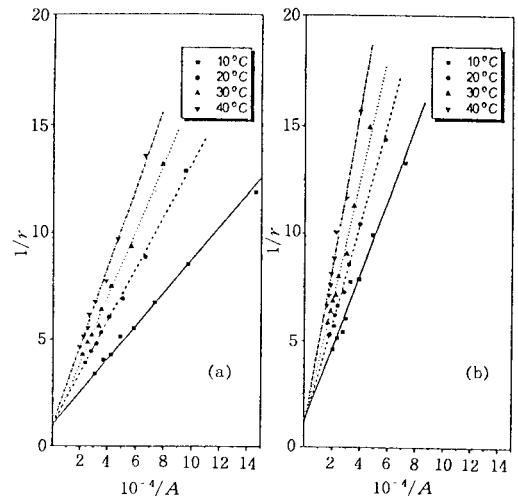


Figure 7. Binding of Na-picrates to SOPS in (a) THF and (b) dioxane.

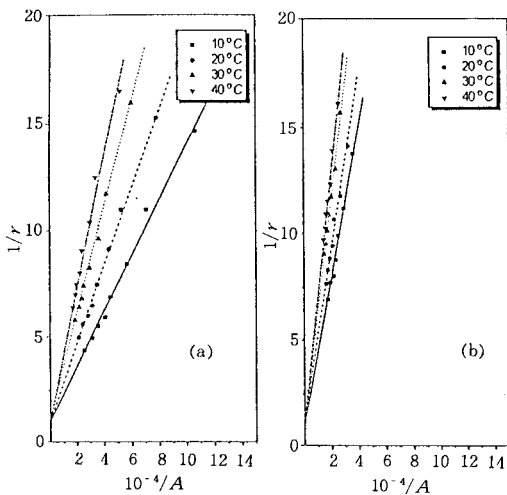


Figure 6. Binding of Li-picrates to SOPS in (a) THF and (b) dioxane.

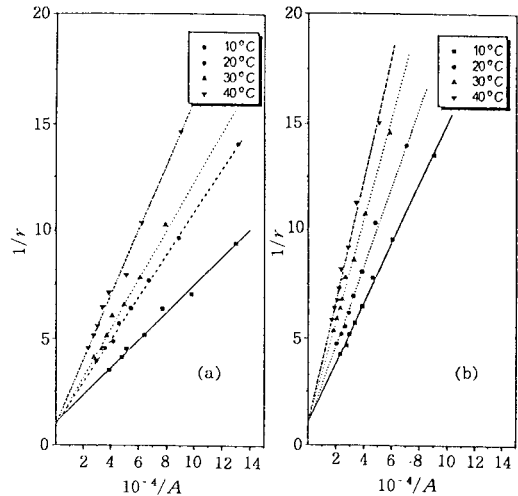


Figure 8. Binding of K-picrates to SOPS in (a) THF and (b) dioxane.

10~40 °C 온도 범위에서의 SOPS 이온교환체와 알칼리 피크레이트의 금속과의 결합을  $1/r$  대  $1/A$  로 plot하여 Fig. 6~8에 나타내었고, 이들의  $K_b$  값을 최소자승법으로 구하여 Table 1에 정리하였다. 또한 이들  $K_b$  값을 온도에 대하여 Van't Hoff 방법으로 plot하여 Fig. 9에 나타내었다. 일반적으로 온도가 낮을수록 알칼리 피크레이트에 대한  $K_b$  값은 커졌으며, Li(I) < Na(I) < K(I) 피크레이트 순으로  $K_b$  값을 보였다. 또한 dioxane에서 보다는 THF용

Table 1. Binding Constants,  $K_b$  of Alkali Picrates to SOPS Ion Exchanger in THF and Dioxane

temp. (°C)	$K_b \times 10^{-3} M^{-1}$					
	Li(I)		Na(I)		K(I)	
	THF	dioxane	THF	dioxane	THF	dioxane
10	7.687	2.842	12.909	5.773	15.537	7.134
20	5.497	2.440	8.189	4.218	10.031	5.414
30	4.021	1.875	6.443	3.469	8.768	4.191
40	3.225	1.686	5.415	2.711	6.640	3.508

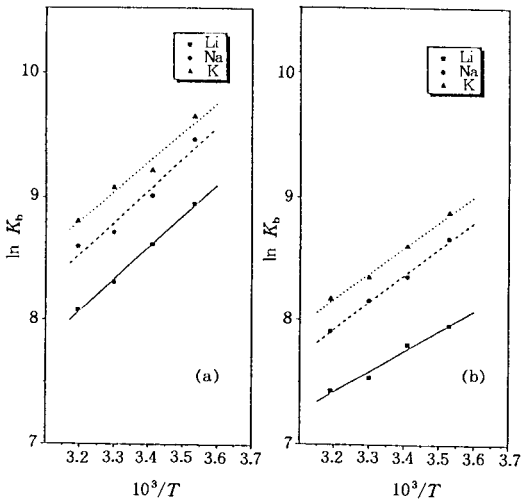


Figure 9.  $\ln K_b$  vs.  $T^{-1}$  plots for reaction of SOPS with alkali picrates in (a) THF and (b) dioxane.

Table 2. Enthalpy, Entropy and Gibbs Free Energy Changes of Alkali Picrates to SOPS Ion Exchanger in THF and Dioxane

alkali picrates	$-\Delta H$ (kcal/mol)		$\Delta S$ (cal/K·mol at 25 °C)		$-\Delta G$ (kcal/mol)	
	THF	dioxane	THF	dioxane	THF	dioxane
Li(I)	1.301	0.814	12.468	12.522	5.016	4.546
Na(I)	1.304	1.098	13.375	12.732	5.290	4.892
K(I)	1.199	1.064	14.207	13.299	5.433	5.027

매에서 더 큰  $K_b$  값을 보였다. 엔탈피 변화,  $\Delta H$ 는 Fig. 9의 기울기로부터 구하였고, 엔트로피의 변화  $\Delta S = \Delta H/T + R \ln K_b$  식으로부터 얻었으며 이를 Table 2에 나타냈다.  $\Delta H$  값은  $-0.814 \sim -1.304$  Kcal/mol 범위내로 모두 음의 값을 보여 주고 있으며, 이와 같은 사실은 SOPS 이온교환체와 알칼리 피크레이트의 결합반응이 발열반응임을 나타내는 것이다.

또한  $\Delta S$ 의 값은  $12.468 \sim 14.207$  cal/K·mol 범위 내로 모두 양의 값을 보여 주고 있다. 그리고 이들은 엔탈피의 의존도가 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 이로부터 구한 Gibbs의 자유에너지의 값은 모두 음의 값 ( $-\Delta G$ )을 나타냄으로 자발적인 반응을 한다는 것을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 사실은 SOPS 이온교환체와 알칼리금속 이온들이 서로 결합을 이룰 때 계의 안정도가 증가한다는 것을 나타내는 것이다. 그리고 이것은 새로 만든 SOPS 이온교환체

가 알칼리금속에 대한 좋은 이온교환능을 가지고 있음을 알려 주는 것이다.

### 결론

SOPS 이온교환체가 tetrahydrofuran (THF)과 dioxane내에서 알칼리 피크레이트 염을 이용하여 알칼리금속 양이온 ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ )에 대한 결합상수를 분광공도법으로 구하고, 결합상수에 영향을 미칠 것으로 예상되는 용매의 효과, 양이온의 이온반경에 따른 효과 및 온도 의존성 등에 관한 여러 영향들을 알아 본 결론은 다음과 같다.

1. SOPS에 대한 금속이온의 분포계수를 측정 한 결과 알칼리금속은  $Li(I) < Na(I) < K(I)$  순으로, 알칼리토금속은  $Mg(II) < Ca(II) < Sr(II) < Ba(II)$  순으로, 전이금속은  $Zn(II) < Cu(II) < Cd(II)$ 의 순으로 분포계수가 증가하였다.

2. 이온교환체와 알칼리 피크레이트의 금속과의 결합반응은 좋은 선형관계를 나타내며, 또한 1:1결합을 이룬다는 것을 알았다.

3. 결합상수는 용매의 극성이 클수록, 반응온도가 낮을수록 증가하였고, 금속이온의 반경이 증가함에 따라  $Li(I) < Na(I) < K(I)$  순으로 증가하였다.

4. SOPS 이온교환체와 알칼리 피크레이트의 금속과의 결합반응에서 엔탈피 ( $\Delta H$ )는  $-0.814 \sim -1.304$  kcal/mol이고, 엔트로피 ( $\Delta S$ )는  $12.468 \sim 14.207$  cal/K·mol으로, Gibbs의 자유에너지 값 ( $\Delta G$ )이 모두 음의 값을 가짐으로 자발적인 반응을 하는 것을 알 수 있다.

5. SOPS 이온교환체와 알칼리금속 이온들이 서로 결합을 이룰 때 계의 안정도는 증가하므로 좋은 이온교환능을 가지고 있음을 알 수 있다.

### 참고 문헌

1. L. Pennington and M. Williams, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**, 759 (1959).
2. K. A. Kraus and G. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953).
3. K. A. Kraus and F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 984 (1954).

4. J. S. Fritz and T. A. Retting, *Anal. Chem.*, **34**, 1562 (1962).
5. F. W. E. Strellow, A. H. Victor, C. R. Vanzyl, and C. Eloff, *Anal. Chem.*, **43**, 871 (1971).
6. D. J. Pietrzyk and D. L. Kiser, *Anal. Chem.*, **37**, 233 (1964).
7. E. Blasius, W. Adrian, K. P. Jansen, and G. Klauttke, *J. Chromato.*, **96**, 89 (1974).
8. E. Blasius, K. P. Jansen, V. B. Nguyen, T. Nguen-Tien, R. Raush, J. Stockemer, and A. Toussiant, *Ralanta*, **27**, 127 (1980).
9. Y. Frere and P. Gramain, *Makromol. Chem.*, **183**, 2163 (1982).
10. D. W. Kim, Dissertation, Univer. *Innsbruck* (1975).
11. D. W. Kim, K. S. Kim, and N. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 164 (1985).
12. Cs. Horvath, W. Melander, and I. Molnar, *J. Chromatogr.*, **125**, 129 (1976).
13. W. R. Melander and Cs. Horvath, "High-Performance Liquid Chromatography Advances and Perspectives", Academic Press, New York, 1964.
14. S. A. Cole and J. G. Dorsey, *Anal. Chem.*, **64**, 1317 (1992)
15. F. Vlacil and V. Hamplova, *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **50**, 2221 (1985).
16. D. W. Kim, C. S. Kim, K. Y. Choi, and Y. S. Jeon, *J. Kor. Chem. Soc.*, **37**, 5 (1993).
17. R. Sinta, B. Lamb, and J. Smid, *Macromolecules*, **16**, 1382 (1983).
18. W. Y. Xu and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **13**, 3790 (1984).
19. D. K. Dimov, E. B. Petrova, I. M. Panayotov, and Ch. B. Tsvetanov, *Macromol.*, **21**(9), 2733 (1988).