

# Zinc 및 Nickel Acetate Medium에서 유기산의 음이온 교환분리

姜 三 祐\*  
金 根 載\*\*

## Abstract

The elution of some dibasic organic acids by anion exchange resin have been studied in zinc and nickel acetate medium. Several organic acids can be separated from each other by these eluants containing a cation which can form complexes. The concentration of organic acids in the eluate were determined by spectrophotometry.

## I. 서 론

음이온 교환수지에 의한 유기산의 분리는 오래전부터 널리 연구되어온 방법중의 하나이다. C. Davies, R.D. Hartly 와 G.J. Lawson<sup>①</sup>은 tartaric, citric, benzoic 및 salicylic acid 등을 포함하는 94종의 aliphatic acids 와 aromatic acids를 formic acid의 용리액으로 Dowex-1-formate form에서 분리를 시도하였다. BO Alfredson, Sven Bergdahl 및 O. Samuelson<sup>②</sup>은 sodium acetate medium에서 hydroxy acids을 분리하였으며 O. Samuelson과 Lars Olof wallenius<sup>③</sup>는 albobionic과 aldonic acids를 마찬가지로 sodium acetate 용리액으로 분리하였다.

한편 음이온 교환크로마토법에서 수지에 흡착된 유기산과 반응하여 non-adsorbable complex를 형성할 수 있는 금속용액을 용리액으로 사용했을 때 더 신속하고 효과적인 분리가 되어짐을 이미 발표된 문헌<sup>④~⑥</sup>을 통하여 알려졌다. K.S. Lee와 O. Samuelson<sup>⑦</sup>은 oxalic acid를 포함하는 여러 유기산을 magnesium acetate 용리액으로 분리하여 sodium acetate와 비교한 결과 더 빠르고 예민한 분리가 되어졌는데 이것은 마구네슘 이온이 유기산과의 complex를 형성하기 때문이라 하였다.

\* 化學科 專任待優

\*\* 化學科 專任講師

註 ① C. Davies, R. D. Hartly, and G. J. Lawson, J. Chromatog., 18, (1965) 47.

② BO Alfredsson, Sven, Bergdahl, and O. Samuelson, Anal. Chim. Acta., 28 (1963) 371.

③ O. Samuelson, and Lars Olof Wallenius, J. Chromatog., 12 (1963) 236.

④ B. Johnard, and O. Samuelson, Svensk. Kem. Tidskr., 73 (1961) 586.

⑤ O. Samuelson, Svensk. Kem. Tidskr., 76 (1964) 635.

⑥ Ulla Britt Larsson, Torild Isaksson, and O. Samuelson, Acta. Chem. Scand., 20 (1966).

⑦ Kill Sang Lee, and O. Samuelson, Anal. Chim. Acta., 37 (1967) 359.

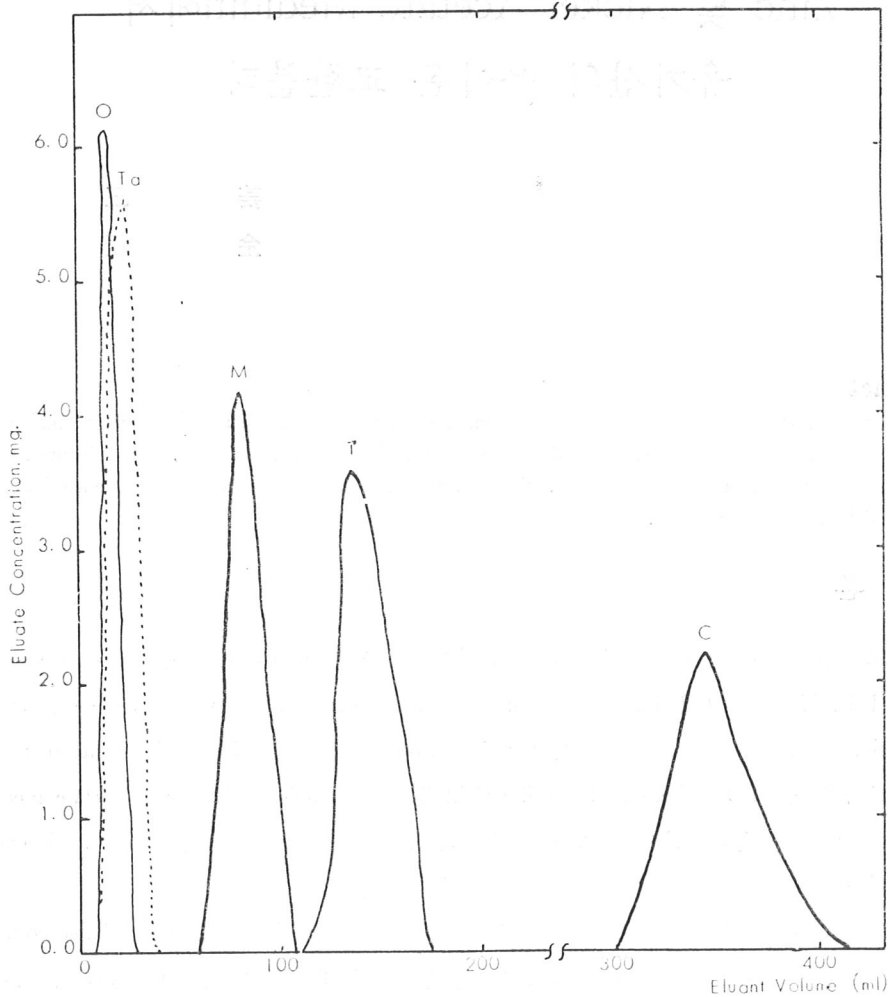


Fig. 1. Separation of oxalic(O), tartaric(Ta), malic(M), tartaric(T), citric(C), by 0.3 M Zinc Acetate at pH 4.6 Flow rate, 0.98-1.1 ml/min.

본 실험은 몇가지의 dibasic organic acid를 zinc와 nickel acetate medium에서 분리를 시도하여 magnesium acetate와 비교 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 이온교환수지 및 시약

음이온 교환수지 Dowex 1-x8(200~400mesh) cl-form을 glass tube column(2.5cm diam)에 넣고 N-Na 용액으로 용출시켜 수지를 완전히 acetate form으로 바꾸었다. 용리액으로는 특급 시약 zinc, nickel 및 magnesium acetate를 필요한 농도로 조제하고 acetic acid을 가하여 PH 4.6

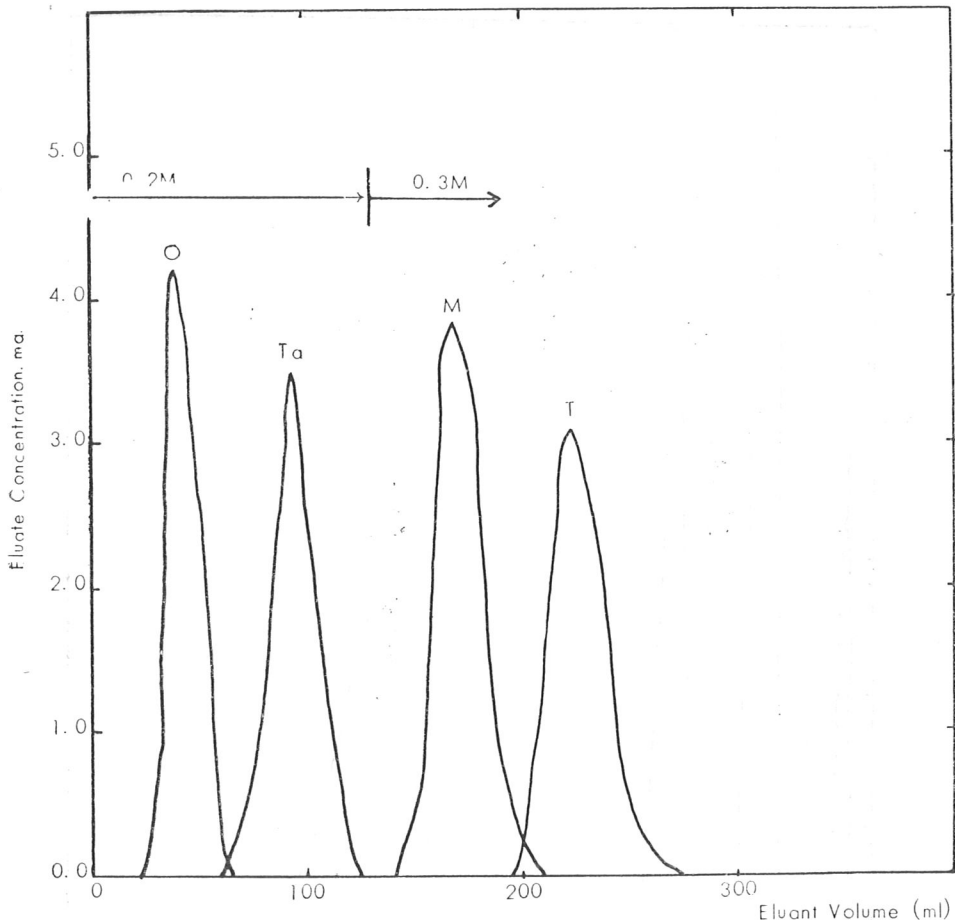


Fig. 2. Separation of oxalic(O), tartaric(Ta), malic and tartaric acid (T) by stepwise with Zinc Acetate at pH 4.6 Flow rate; 0.95~1.0 ml/min.

이 되도록 하였다. 분리하기 위하여 선택한 유기산(oxalic, tartaric, malic, tartaric citric)의 stock solution은 analytical quality를 사용하여 1 ml당 10 mg이 되도록 조제하고 분리에 사용된 양은 5~10mg이 되도록 취하였다.

## 2. 분리 조작법

Pyrex tube column(0.9cm×75cm)에 acetate form으로 바꾼 수지를 넣고 pump를 이용하여 증류수로 여러번 용출시켜 완전히 충전시킨 다음 수지 위에 크로마토용 filter를 올려 놓고 column 내 증류수를 빼어버린 후 micro-pipet로 유기산 0.5~1.0 ml을 취하여 loading시킨 다음 질소가스를 통하여 수지에 흡착시킨 후 증류수로 2~3회 가량 씻어 관벽에 묻은 유기산을 완전히 수지에 흡착시킨다. 다음에 용리액 유도관을 column에 연결시키고 Accuo-Flo pump(Beck-

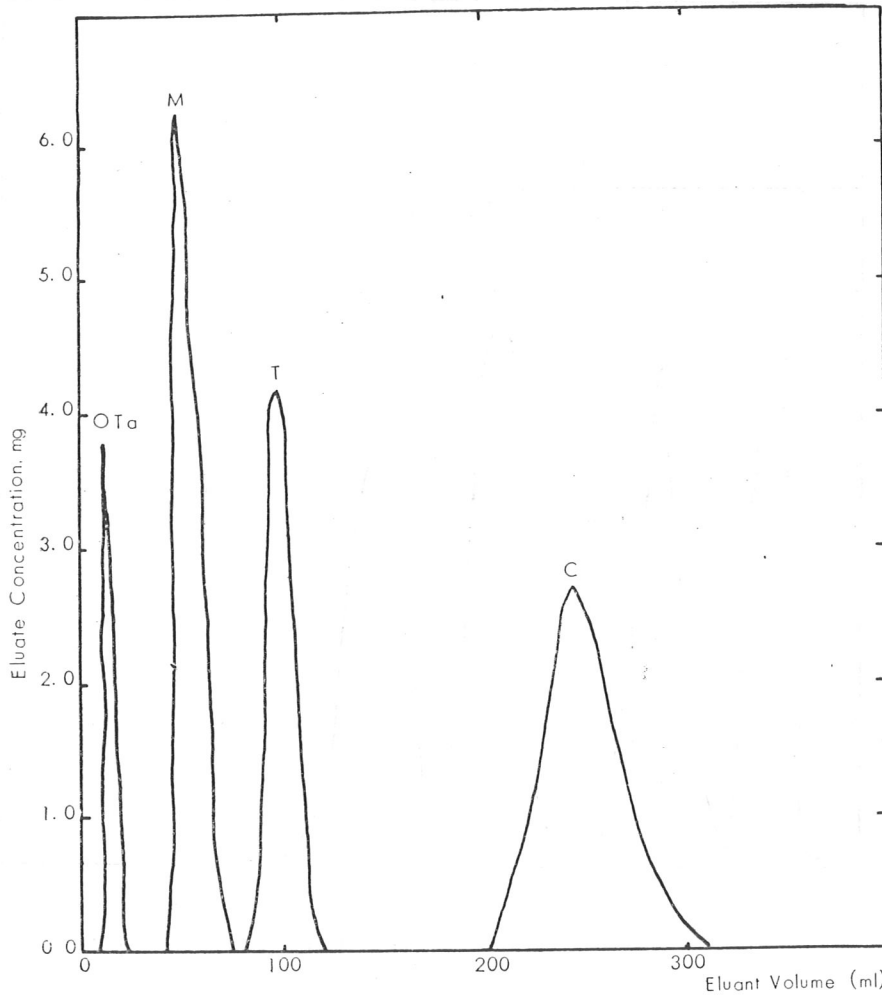


Fig. 3. Separation of 5.0 mg oxalic(O) 5.0 mg tartronic(Ta) tartaric(T), malic(M), citric(C), by 0.3 M Nickel Acetate at pH 4.6 Flow rate: 0.95~1.0 ml/min.

man제)를 가동시켜 용리액을 column에 주입시킨다. 이때 유출속도는 1분간에 0.90 ml~1.20 ml 정도 범위로 조절하였다.

### 3. 용출액의 정량

Column으로부터 유출되어 나오는 유출액을 10 ml cylinder로 5 ml씩 받아 spectrophotometer로 비색 정량하였다. 적정 시약으로 적자색의 Fe(III)-salicylate®를 사용하였는데 이때 이 complex는 유기산에 의하여 탈색된다. 그러므로 이 complex의 최대 흡수파장 530 m $\mu$ 에서 흡광도를 측정하여 유기산을 정량하였다.

註 ⑧ Kil Sang Lee, and Dai Woon Lee, Anal. Chem., 40, 2049 (1968).

### III. 결과 및 고찰

#### 1. volume distribution coefficients.

각 유기산들이 사용된 용리액에 의해 용출되는 정도를 비교하기 위하여 먼저 single acid 의 peak elution volume (V)을 측정 한 후 그들의 volume distribution coefficient (D)을 다음 식으로 부터 계산하였다.

$$\frac{V}{X} = D_0 + \epsilon$$

이 식에서 X 는 corrected column volume이며  $\epsilon$ 는 column의 void fraction으로 Dowex 1-x8 (200~400 mesh)에 대하여 Materova<sup>®</sup>가 실험으로 계산한 값은 0.379이다. 위 식에서 계산한  $D_0$  값을 보면 Table 1 과 같다.

**Table 1** D<sub>v</sub> values of organic acids determined in 0.3 M Zinc, Nickel and Magnesium Acetate at pH 4.6

Acids	ZnAc <sub>2</sub>		NiAc <sub>2</sub>		MgAc <sub>2</sub>	
oxalic	0.01	0.45*	0.01	0.01*	1.19	3.21*
tartronic	0.02	1.51*	0.01	0.02*	2.04	7.03*
malic	1.40		0.66		3.53	
tartaric	2.40		1.62		6.61	
citric	6.82		5.01		10.11	

\* eluant 0.2 M

이 Table 1에 나타난  $D_0$  값을 보면 각 유기산들이 용출되는 속도는  $MgAc_2 < ZnAc_2 < NiAc_2$  순으로 증가됨을 알 수 있다. 용출되어지는 속도는 다음 두가지 이유로 생각할 수 있는데 하나는 수지와 흡착되어지는 이온과의 친화력의 차이와 다음으로는 용리액과 분리할려는 이온과의 non-adsorbable complex을 형성할 때 이 complex의 안정도 차이에 영향을 받는다. 그러므로 Table 1에 나타난  $D_0$  값이 일반적으로 작으며 용출속도가  $Ni^{+2} > Zn^{+2} > Mg^{+2}$ 로 증가하는 것은 용리액의 금속 이온과 유기산과의 complex의 안정도가  $Ni^{+2} > Zn^{+2} > Mg^{+2}$ 으로 강하기 때문이다. 참고로 Table 2에 몇개의 유기산과 금속 이온과의 complexes의 안정도 경수를 표시해 둔다.

**Table 2** Stability constant (log k<sub>1</sub>)<sup>Ⓣ</sup>

Acids	Mg <sup>++</sup>	Zn <sup>++</sup>	Ni <sup>++</sup>
oxalic	3.43	4.68	5.37
malic	1.55	2.8	—
tartaric	1.36	2.68	9.9

註 ⑨ E. A. Materova, Z. L. Vert, and G.P. Grinberg, J. Gen Chem., USSR, 24, 957 (1954).

⑩ Stability Constant, Part 1, Organic Ligand, The Chemical Society, London.

Table 2에 표시한 안정도 정수와 Table 1에 나타난  $D_r$  값은 서로 반비례하는데 이것은 안정도 정수가 큰 순으로 안정한 complex을 형성하여 빨리 용출되기 때문이다. 또한 동일한 용리액에서도 각 유기산의 용출속도도 안정도 정수의 순과 잘 일치함을 알 수 있다.

## 2. 유기산의 분리

Table 1에 나타난 결과로 혼합 유기산의 분리를 시도하였다. Fig. 1은 0.3 M  $ZnAc_2$ 을 용리액으로 사용했을 때의 크로마토그램인데 oxalic과 tartronic은 분리가 되어지지 않았다. 이것은 Table 1에 나타난  $D_r$  값이 대단히 작아 거의 수지에 흡착이 일어나지 않았기 때문이다. 0.2 M 용리액을 사용했을 때는 이두산은 정량적으로 분리가 가능했다. Fig. 2는 0.2 M에서 oxalic과 tartronic을 분리한 다음 0.3 M로 바꾸어 단계적으로 분리하였는데 malic과 tartaric을 다소 overlap이 일어나 정량적 분리가 되지 않았다. Fig. 3은 0.3 M  $NiAc_2$  medium에서 elution curve인데  $ZnAc_2$  medium에서 보다 신속하고 band가 좁고 예민한 분리가 가능하였으나 oxalic과 tartronic은 0.2 M 농도에서도 거의 흡착이 되지 않고 용출되어져 분리가 불가능하였다. 그러나 column의 길이를 늘이거나 농도를 더 희석하므로 분리가 가능하리라 기대된다.