

## D<sub>2</sub>EHPA 및 Dithizone 에 의한 납의 추출평형

이재홍 · 남세종

인하대학교 공과대학 화학공학과  
(1989년 7월 18일 접수, 1990년 5월 1일 채택)

### Equilibrium in the Extraction of Pb(II) by D<sub>2</sub>EHPA and Dithizone

Jae-Hong Lee and Se-Jong Nam

Department of Chemical Engineering, Inha University  
(Received 18 July 1989; accepted 1 May 1990)

#### 요 약

납 수용액으로부터 di(2-ethylhexyl) phosphoric acid(D<sub>2</sub>EHPA)-carbon tetrachloride와 diphenylthiocarbazone(dithizone)-chloroform을 사용한 추출평형을 측정하였다. D<sub>2</sub>EHPA 일 때 적용한계 부하비 0.05 이하에서 추출화학종은  $PbR_2(RH)_2$ 이고 평형상수는  $3.0 \times 10^{-3}$ 이었으며, 추출제 dithizone 일 때 적용한계 부하비 0.03 이하에서 추출화학종은  $Pb(Dz)_2$ 이고 평형상수는  $1.2 \times 10^{-1}$ 이었다. 한계 부하비를 넘으면 추출화학종과 평형상수는 D<sub>2</sub>EHPA 일 때  $(PbR_2)_n(RH)_2$ ,  $6 \times 10^{-3}$ 이고 dithizone 일 때  $[Pb(Dz)_2]_n$ ,  $2.2[m^3/mol]$ 로 각각 변화였다. 식초산 완충용액을 수용액상에 가하면 추출상수는 다소 감소하였고 유기상에 계면활성제 Span #80을 첨가하면 평형상수는 약간 증가하였다.

**Abstract**—Measurements of the extraction equilibrium of lead acetate aqueous solution with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D<sub>2</sub>EHPA) in carbon tetrachloride, and diphenylthiocarbazone (dithizone) in chloroform were carried out at 25°C. Over the range of loading ratios less than 0.05 for D<sub>2</sub>EHPA and 0.03 for dithizone, the extracted organic metal species and equilibrium constants were found to be  $PbR_2(RH)_2$ ,  $3.0 \times 10^{-3}$  for D<sub>2</sub>EHPA and to  $Pb(Dz)_2$ ,  $1.2 \times 10^{-1}$  for dithizone. Upon increasing the loading ratio above the threshold value, the extracted chemical species and equilibrium constants were estimated to be  $(PbR_2)_n(RH)_2$ ,  $6 \times 10^{-3}$  for D<sub>2</sub>EHPA, and to  $[Pb(Dz)_2]_n$ ,  $2.2[m^3/mol]$  for dithizone. The equilibrium constants were found to decrease upon adding of acetic buffers, and to a little increase by addition of Span #80.

#### 1. 서 론

금속이온의 착체형성 용매추출은 많은 발전을 가져왔으며 특히 최근 착체형성 액막에 의한 분리 농축은 크게 흥미를 끌고 있다. 따라서 착체형성에 의한 금속의 용매추출 평형을 정확히 규명하는 것은 용매추출 공정뿐만 아니라 액체막법에 의한 추출해석에도 중요하

다[1, 2].

납의 용매추출에 관한 연구는 Hoh 등[3]이 추출제 LIX-34를 이용한 추출에 있어서  $H^+$ 의 농도, LIX의 농도와 온도 등의 영향에 관한 실험적 고찰이 있었으며 Kim 등[4]은 추출제 versatic acid-10에 의한 추출평형에 대하여 고찰한 바 있으나 고부하비에서 유기상 중 화학종의 변화에 대한 고찰은 별로 없는 것 같다. 또한

Table 1. The range of experiments

						(unit: g/mol/m <sup>3</sup> )
Extractant -solvent	Low loading			High loading		
	Aqueous phase		Organic phase	Aqueous phase		Organic phase
	Pb <sup>2+</sup>	pH	Extractant	Pb <sup>2+</sup>	pH	Extractant
D <sub>2</sub> EHPA-CCl <sub>4</sub>	0.2-2.0	1.0-4.0	10.0-140.0	1.0-5.0	2.0-6.0	2.0-10.0
Dithizone-CHCl <sub>3</sub>	0.5-1.5	1.0-4.0	2.0-60.0	1.0-2.0	2.0-5.0	0.25-2.00

(unit: g/mol/m<sup>3</sup>)

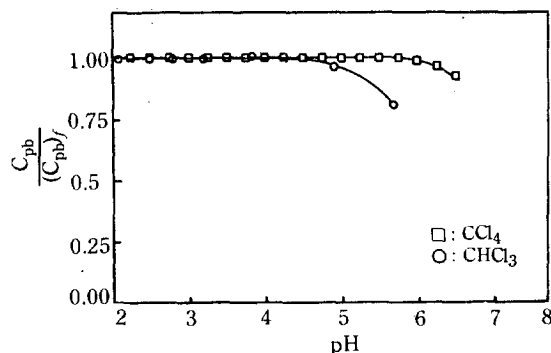
Biehl 등[5]은 액체막법에 의한 납추출에 관한 연구를 하였으나 납이온과 추출제 계면활성제 작용 등의 이론적 고찰은 부족하다. Komasaawa 등[6]의 D<sub>2</sub>EHPA에 의한 Co, Ni, Na의 용매추출 연구에 따르면 추출제에 대한 금속추출제 착화물의 비(부하비)에 따라 그 금속추출제 착화물의 결합형태가 변하기 때문에 이를 고려하여야 함을 보여주고 있다.

따라서 본 연구에서는 부하비에 따른 납과 추출제(D<sub>2</sub>EHPA, dithizone)간의 결합형태 변화, 추출평형식, 추출평형상수 등을 밝히고 아울러 식초산 완충용액 및 계면활성제 Span #80(sorbitan monooleate)이 평형에 미치는 영향을 밝혀서 납의 D<sub>2</sub>EHPA 혹은 dithizone 추출 뿐 아니라 액체막법에 의한 추출해석에 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험방법

추출제 D<sub>2</sub>EHPA는 Tokyo Kasei 제 금속추출용 시약, dithizone은 GR 급 EDH 사의 제품을 사용하였고 기타는 분석용 시약을 사용하였다. 실험장치는 3구 둥근 플라스크에 교반기, pH meter와 온도계를 부착하여 25±0.1°C로 조정되는 항온조속에서 실시하였다. 플라스크에 납 수용액과 추출제, 유기 용매를 넣고 약 400 rpm으로 교반하면서 pH의 변화가 일어나지 않는 시점에서 20분간을 더 교반하여 평형농도 측정을 위한 시료채취를 하였다.

추출제 D<sub>2</sub>EHPA의 용제는 사염화탄소를 사용하고 dithizone의 용제는 클로로포름을 사용하였다. 수용액은 식초산 납을 증류수에 용해시킨 후 염산과 수산화나트륨으로 pH를 조정하여 사용하였다. 수용액상의 금속농도는 polarographic analyzer(EG & G Princeton Applied Research. Model 264)로 분석하고, 유기상의 금속농도는 2N-HCl로 납을 역추출하여 측정하였다. 실험범위는 Table 1과 같다.

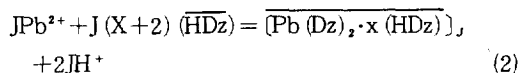
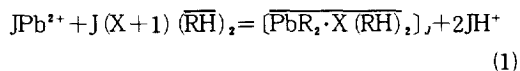
Fig. 1. Blank test of extraction of lead on CCl<sub>4</sub> and CHCl<sub>3</sub>.

## 3. 결과 및 고찰

D<sub>2</sub>EHPA는 비극성 용매 중에서 이량체화 되어 있다[6, 7]고 알려져 있으므로 이량체를 (RH)<sub>2</sub>로 표시하고 dithizone은 단량체로 유기용매 중에 존재하는 것[8, 9]으로 보아 그 분자를 HDz로 표시하였다.

### 3-1. 저부하(low loading)에서의 추출평형

추출제없는 유기상으로의 납이온의 용해는 공실험결과 CCl<sub>4</sub>일 때는 pH=6.0까지 CHCl<sub>3</sub>일 때는 pH=5.0까지 무시할 수 있었다(Fig.1). 납이온은 수용액 중에서 Pb<sup>2+</sup> 이온으로 존재하고 유기용매에 추출될 때는 추출제와 착체를 형성하고 J분자의 회합체로 용해한다고 하면 총괄 추출평형은 다음과 같이 나타낼 수 있다[6, 8].



여기서 화학기호상의 횡선은 유기상 중에 있음을 표시

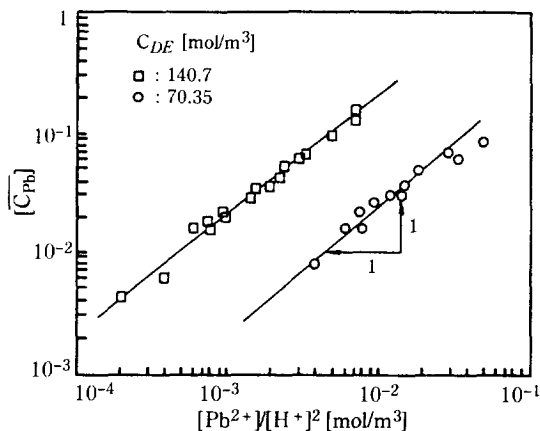


Fig. 2a. Extraction of lead at constant concentration of D<sub>2</sub>EHPA extractant.

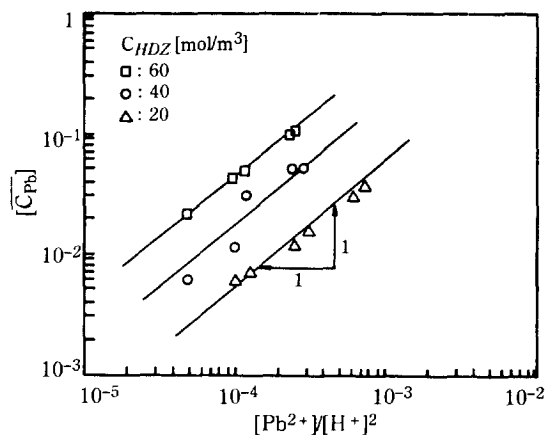


Fig. 2b. Extraction of lead at constant concentration of dithizone extractant.

하였다. (1), (2)식의 평형상수를  $K_R$ ,  $K_D$ 라 하면 다음과 같다.

$$K_R = \frac{\{(\text{PbR}_2 \cdot x(\text{RH})_2)_j\} [\text{H}^+]^{2j}}{[\text{Pb}^{2+}]^j \{(\text{RH})_2\}^{j(X+1)}} \quad (3)$$

$$K_D = \frac{\{(\text{Pb}(\text{Dz})_2 \cdot x(\text{HDz}))_j\} [\text{H}^+]^{2j}}{[\text{Pb}^{2+}]^j [\text{HDz}]^{j(X+2)}} \quad (4)$$

납의 수용액 중 농도  $C_{\text{Pb}}$ 와 유기상 중 농도를  $\overline{C}_{\text{Pb}}$ 로 표시하면 납의 분배계수  $D_{\text{Pb}}$ 는 다음과 같이 된다.

$$D_{\text{Pb},R} = \frac{\overline{C}_{\text{Pb}}}{C_{\text{Pb}}} = \frac{J \{(\text{PbR}_2 \cdot x(\text{RH})_2)_j\}}{[\text{Pb}^{2+}]} \quad (5)$$

$$D_{\text{Pb},D} = \frac{\overline{C}_{\text{Pb}}}{C_{\text{Pb}}} = \frac{J \{(\text{Pb}(\text{Dz})_2 \cdot x(\text{HDz}))_j\}}{[\text{Pb}^{2+}]} \quad (6)$$

(3), (4) 식에서 유기상 중 납의 농도  $\overline{C}_{\text{Pb}}$ 를 구하여 대수를 취하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \log \overline{C}_{\text{Pb},R} &= \log JK_R + j(X+1) \log \{(\text{RH})_2\} \\ &\quad + j \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \log \overline{C}_{\text{Pb},D} &= \log JK_D + j(X+2) \log \{(\text{HDz})\} \\ &\quad + j \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \end{aligned} \quad (8)$$

저부하비에서  $K$ 는 일정하며 유기상 중 납과 결합한 추출제의 농도는 전체 추출제 농도량에 비하여 무시할 수 있으므로 (7), (8)식의 우변 첫째항과 둘째항은 상수로 볼 수 있다. 따라서 대수좌표에  $\overline{C}_{\text{Pb}}$ 대  $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ 를 작도하면 그 기울기로부터  $J$ 를 구할 수 있다. 평형실험치로부터 이를 작도하면 Fig. 2a와 Fig. 2b와 같으며 이 도표에서 둘다  $J=1$ 임을 알 수 있다. 또한

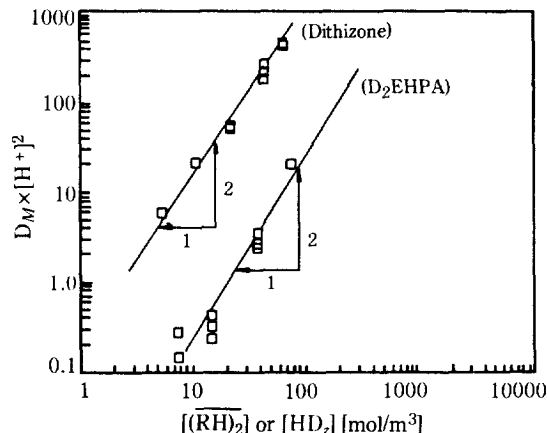


Fig. 3. Effect of extractant concentration on extraction equilibria of lead.

$\log(D_{\text{Pb},R}[\text{H}^+]^2)$ 대  $\log\{(\text{RH})_2\}$ 를 작도하면 절편으로부터  $K$  값을, 기울기로부터  $X$  값을 구할 수 있다. 이를 추출제 D<sub>2</sub>EHPA와 dithizone을 사용한 경우 저부하비에서 평형측정값으로부터 작도한 결과 Fig. 3과 같다. 여기서 D<sub>2</sub>EHPA 추출제일 때  $K_R=0.003$ 이고  $X=1$ 이며 dithizone 추출제일 때는  $K_D=0.12$ 이며  $X=0$ 임을 알 수 있다. 따라서 평형식 (3)과 (4)식은 다음과 같이 된다.

$$K_R = \frac{[\text{PbR}_2(\text{RH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}][(\text{RH})_2]^2} \quad (9)$$

$$K_D = \frac{[\text{Pb}(\text{Dz})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}][\text{HDz}]^2} \quad (10)$$

추출평형 측정의 모든 값을 (9), (10)식에 대입하여

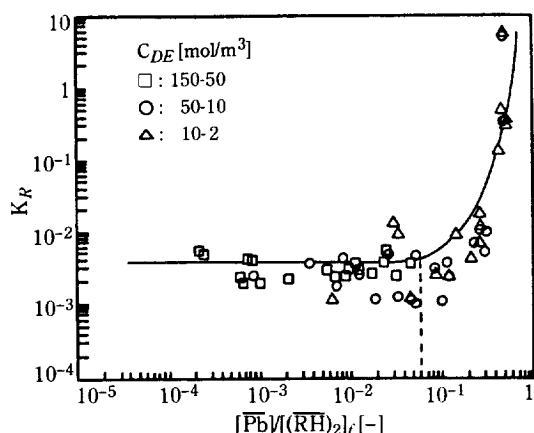


Fig. 4a. Limit of extraction equilibrium formulation for low loading of organic phase (D<sub>2</sub>-EHPA).

$K_R$ , 혹은  $K_D$ 를 구하고 이를 부하비:  $[\overline{\text{Pb}}]/[(\text{RH})_2]_r$  혹은  $[\overline{\text{Pb}}]/[\overline{\text{HDZ}}]_r$ 에 대하여 작도하면 Fig. 4a, 4b와 같다. 여기서  $[(\text{RH})_2]_r$ 와  $[\overline{\text{HDZ}}]_r$ 는 유기상 중 초기 추출제의 농도이다. 이들 그림에 의하면 D<sub>2</sub>EHPA 인 경우 부하비 0.05 이상, dithizone의 경우 부하비 0.03 이상의 고부하비에서는 평형정수  $K$  값이 증가함을 보이고 있다. 이것으로 고부하비 상태에서의 평형관계는 (9), (10)식으로 표시될 수 없으며 추출화학종이 변화함을 알 수 있다.

### 3-2. 고부하비에서의 추출평형

Komasawa 등[6, 7]에 의하면 추출제 D<sub>2</sub>EHPA에 의한 Co, Ni 추출에서 pH가 증가하면 부하비는 증가하며 수용액 중 이들 금속수산화물이 침전되는 pH=6.0 이상에서는 부하비가 1.0을 넘는 것을 발견하였으며 이는 유기금속 착체로만 추출되는 것이 아니고 금속염의 상태로 유기상에 추출되는 것으로 추정하고 있다. 따라서 본 연구에서는 공실험에서 추출제를 함유하지 않은 용매에 납이 추출되는 pH는 용매 CCl<sub>4</sub>일 때 pH=6.0 이었고 CHCl<sub>3</sub>일 때 pH=5.0이었으므로 각기 이보다 낮은 pH에서 추출평형을 측정하였다.

고부하에서는 유기용매 속에서 금속착체가 계속 더 크게 결집하여 다음과 같이 단계적으로 더 큰 집합체(aggregated species)를 이룬다고 가정한다. 추출제 D<sub>2</sub>EHPA 일 때 다음과 같다.



$$K_R = \frac{[\overline{\text{PbR}_2(\text{RH})_2}][\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}][(\text{RH})_2]^2} \quad (12)$$

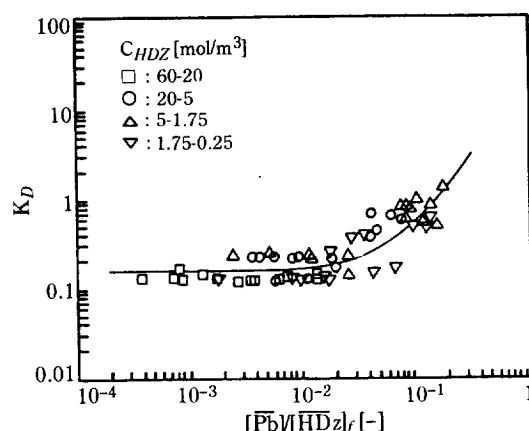
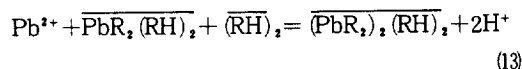
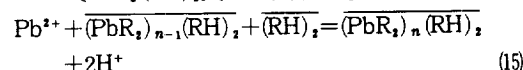


Fig. 4b. Limit of extraction equilibrium formulation for low loading of organic phase (dithizone).



$$K_{R2} = \frac{[\overline{(\text{PbR}_2)_2(\text{RH})_2}][\text{H}^+]^2}{[\overline{\text{PbR}_2(\text{RH})_2}][\text{Pb}^{2+}][(\text{RH})_2]} \quad (14)$$



$$K_{R,n} = \frac{[\overline{(\text{PbR}_2)_n(\text{RH})_2}][\text{H}^+]^2}{[\overline{(\text{PbR}_2)_{n-1}(\text{RH})_2}][\text{Pb}^{2+}][(\text{RH})_2]} \quad (16)$$

여기서  $K_R$ 을 제외하고는  $K_{R,n}$ 은  $n$ 에 무관하다는 가정을 도입하면 그 집합체간의 비  $r_R$ 은 모든 집합체에서 일정하며 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\begin{aligned} r_R &= \frac{[\overline{(\text{PbR}_2)_2(\text{RH})_2}]}{[\overline{\text{PbR}_2(\text{RH})_2}]} = \\ &= \frac{[\overline{(\text{PbR}_2)_2(\text{RH})_2}]}{[\overline{(\text{PbR}_2)_2(\text{RH})_2}]} = \frac{[\overline{(\text{PbR}_2)_n(\text{RH})_2}]}{[\overline{(\text{PbR}_2)_{n-1}(\text{RH})_2}]} \end{aligned} \quad (17)$$

$$K_{R,n} (=K_{R,2}=K_{R,3}=\dots K_{R,n}) = \frac{r_R[\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}][(\text{RH})_2]} \quad (18)$$

이 가정은 Bayes 등[6]에 의하여 D<sub>2</sub>EHPA에 의한 uranium 추출해석에 도입된 이래 Brisk 등[6]과 Komasawa 등[6, 7]이 D<sub>2</sub>EHPA에 의한 Co 혹은 Ni 추출에 적용하여 그 타당성이 입증되었다.

유기상속에 납의 총괄 농도  $[\overline{\text{Pb}}]$ 는 모든 착체 집합체의 합이므로

$$\begin{aligned} [\overline{\text{Pb}}] &= [\overline{\text{PbR}_2(\text{RH})_2}] (1 + 2r_R + 3r_R^2 + \dots + nr_R^{n-1}) \\ &= [\overline{\text{PbR}_2(\text{RH})_2}] (1 - r_R)^{-2} \end{aligned} \quad (19)$$

이며 결합한 추출제의 총량  $[(\text{RH})_2]_{\text{comp}}$ 는 다음과 같

Table 2. Extraction constants using D<sub>2</sub>EHPA and dithizone

Aqueous phase	Organic phase extractant-solvent	K at low loading of organic phase	K <sub>n</sub> at high loading of organic phase
Pb <sup>2+</sup>	D <sub>2</sub> EHPA-CCl <sub>4</sub>	K <sub>R</sub> = 0.003 [-]	K <sub>R,n</sub> = 0.006 [-]
Lead acetate solution	dithizone-CHCl <sub>3</sub>	K <sub>D</sub> = 0.12 [-]	K <sub>D,n</sub> = 2.2 [m <sup>3</sup> /gmol]

다.

$$\begin{aligned}[(\overline{RH})_2]_{comp} &= 2(\overline{PbR}_2(\overline{RH})_2) + 3(\overline{PbR}_2)_2(\overline{RH})_2 \\ &+ \dots + (n+1)(\overline{PbR}_2)_n(\overline{RH})_2 \\ &= (2-r_R)(\overline{Pb})\end{aligned}\quad (20)$$

따라서 유기상 중 금속착체를 형성하지 않고 남아 있는 D<sub>2</sub>EHPA 농도는

$$[(\overline{RH})_2] = \{[(\overline{RH})_2]_f - (2-r_R)(\overline{Pb})\} \quad (21)$$

이다. 저부하비에서 평형정수 K<sub>R</sub>은 (12)식에 (19), (21)식을 대입하면 다음과 같이 표현된다.

$$K_R = \frac{(1-r_R)^2(\overline{Pb})(H^+)^2}{(\overline{Pb}^{2+})\{[(\overline{RH})_2]_f - (2-r_R)(\overline{Pb})\}^2} \quad (22)$$

(22)식으로부터 착체 화학종의 농도비 r<sub>R</sub>은

$$r_R = \frac{2(\overline{Pb}) - \{[(\overline{RH})_2]_f + \{(\overline{Pb})(H^+)^2/(K_R(Pb^{2+}))\}^{0.5}\}}{(\overline{Pb}) + \{(\overline{Pb})(H^+)^2/(K_R(Pb^{2+}))\}^{0.5}} \quad (23)$$

이며 고부하비에서 평형정수 K<sub>R,n</sub>는 (18)식에 (21)식을 대입하면 다음과 같다.

$$K_{R,n} = \frac{r_R(H^+)^2}{(\overline{Pb}^{2+})\{[(\overline{RH})_2]_f - (2-r_R)(\overline{Pb})\}} \quad (24)$$

추출제로 dithizone을 사용할 경우에 고부하에서 추출착체 결합종의 비 r<sub>D</sub>와 평형정수 K<sub>D,n</sub>은 이상과 같은 방법으로 구하면

$$K_{D,n} = \frac{(1-r_D)^2(\overline{Pb})(H^+)^2}{(\overline{Pb}^{2+})\{(\overline{HDz})_f - 2(\overline{Pb})\}^2} \quad (25)$$

$$r_D = 1 - \left\{ \frac{K_D(Pb^{2+})}{(\overline{Pb})} \right\}^{0.5} \left\{ \frac{(\overline{HDz})_f - 2(\overline{Pb})}{(H^+)} \right\} \quad (26)$$

$$K_{D,n} = \frac{r_D(H^+)^2}{(\overline{Pb}^{2+})\{(\overline{HDz})_f - 2(\overline{Pb})\}^2} \quad (27)$$

이다. 저부하에서 실험결과 (9), (10)식에 의하여 구한 저부하 평형정수 K<sub>R</sub>, K<sub>D</sub>와, (23), (26)식으로부터 구한 착체 결합종의 비 r<sub>R</sub>과 r<sub>D</sub>를 (24), (27)식에 대입하여 고부하비에서 평형정수 K<sub>R,n</sub>과 K<sub>D,n</sub>을 구하여 평균하면 Table 2와 같다.

고부하비에서 추출평형 측정값은 집합체를 이루지 않고 단량체(monomer)로 존재한다고 생각하여 (9)식과

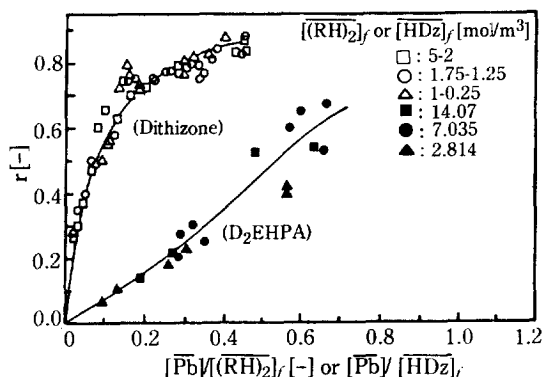


Fig. 5. Loading ratio of organic phase vs. extractant-lead complex ratio r.

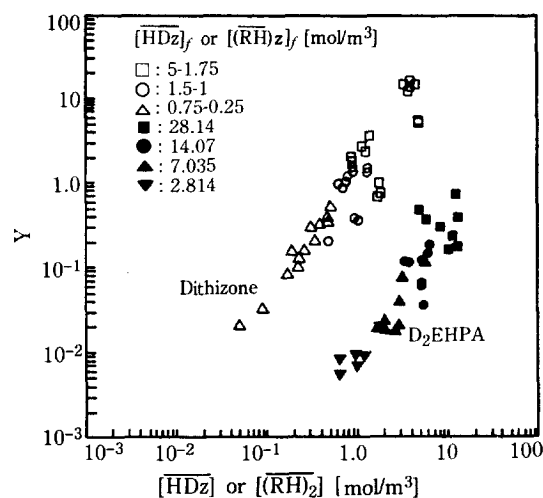


Fig. 7. Extraction equilibrium formulation for lead extraction at high loading (monomeric species).

$$Y = \frac{[\overline{Pb(Dz)_2}][H^+]^2}{[\overline{Pb}^{2+}]} \text{ or } Y = \frac{[\overline{PbR}_2(\overline{RH})_2]}{[\overline{Pb}^{2+}][H^+]^2}$$

(10)식에 의하여 상관시키면 Fig. 6과 같이 되며 추출제 D<sub>2</sub>EHPA와 dithizone일 경우 둘다 특히 이론식으로부터 많이 분산되는 것을 볼 수 있다. 또한 같은 측정값들을 고부하비에서는 납 착체가 결집(aggregate)된다는 가정으로 도출된 평형식 (16)식과 (24)식

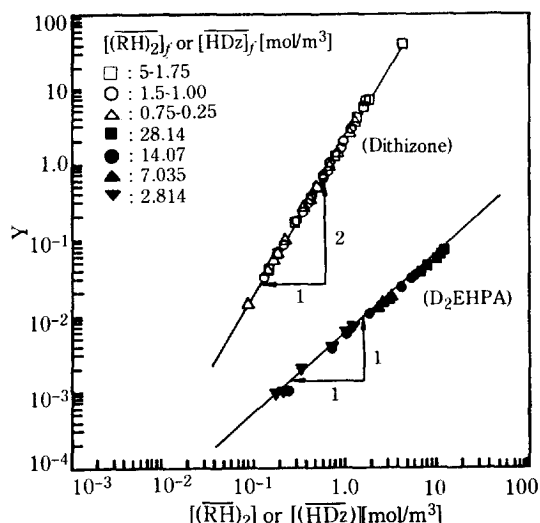


Fig. 7. Extraction equilibrium formulation for lead extraction at high loading (dimeric species).

$$Y = r[H^+]^2/[Pb^{2+}]$$

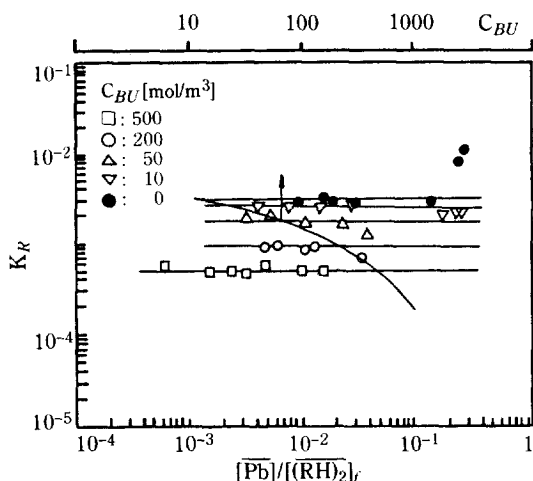


Fig. 8. Effect of NaAc buffer to extraction equilibrium of lead by D<sub>2</sub>EHPA.

$C_{DE} = 24.07$  mM,  $C_{Pb} = 0.965$  mM,  $V_a = 400$  ml,  $V_o = 200$  ml,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

으로 상관시키면 Fig. 7과 같이 이론식과 잘 일치함을 알 수 있다. 이 때 저부하비에서 평형정수값  $K_R$  혹은  $K_D$ 와 측정치를 대입하여 [즉 (23), (26)식에 의하여] 구한 집합체종의 비  $r$ 을 부하비에 따라 작도하면 Fig. 5와 같았다. Dithizone의 경우는 낮은 부하비에서  $r$ 이 급격히 증가하여 부하비 0.3에서 0.8에 도달하며 D<sub>2</sub>EHPA인 경우에  $r$ 은 부하비에 따라 서서히 증가하

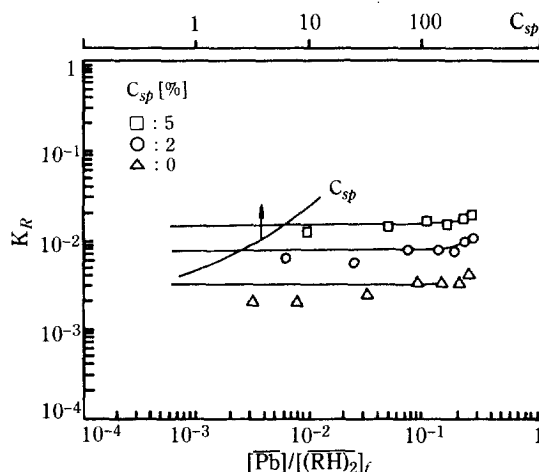


Fig. 9. Effect of surfactant as Span#80 to extraction equilibrium of lead by D<sub>2</sub>EHPA.

$V_o = 200$  ml,  $C_{BU} = 0.00$  mM,  $T = 25^\circ\text{C}$

여 0.6에 도달함을 알 수 있다.

### 3-3. Acetic buffer 및 Span #80이 납 추출평형에 미치는 영향

$Pb(Ac)_2$  수용액에 NaAc buffer를 첨가하면 수용액 중 해리된  $Pb^{2+}$ 의 감소와  $Pb(Ac)_2$ 의 증가로 (11)식에서 평형은 좌변으로 이동하며 결과적으로 겉보기 추출평형상수는 감소하리라 예상되며, 실제로 NaAc의 농도( $C_{BU}$ )에 따라 겉보기 추출평형상수  $K_R$ 는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 감소함을 알 수 있다. 추출제 첨가 없는 유기상에 계면활성제 Span #80을 가한 공실험의 결과로는 pH=6.0까지 수용액상의 납이온 농도의 감소는 없었으나 Fig. 9에서 볼 수 있는 바와 같이 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 겉보기 추출상수  $K_R$ 은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Span #80과 D<sub>2</sub>EHPA의 협동효과 혹은 수상과의 계면에서 분자점착의 활성화 때문인 것으로 예측된다.

## 4. 결 론

납 수용액으로부터 유기추출제 D<sub>2</sub>EHPA-사염화탄소 혹은 dithizone-chloroform으로 추출평형 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저부하비(유기금속착체/추출제)에서 유기상 중 추출화학종은 D<sub>2</sub>EHPA인 경우는  $PbR_2(RH)_2$ 이고 dithizone인 경우는  $Pb(Dz)_2$ 이며 추출평형식은

D<sub>2</sub>EHPA 의 경우 (9)식, dithizone 의 경우 (10)식으로 나타낼 수 있음을 확인하였다. 이 때 추출평형상수는 D<sub>2</sub>EHPA 일 때  $K_R=0.003$ , dithizone 일 때  $K_D=0.12$  이었다.

2. 고부하비에서는 추출화학종이 D<sub>2</sub>EHPA 인 경우는  $(PbR_2)_n(RH)_2$ , dithizone 인 경우는  $[Pb(Dz)_2]_n$ 으로 결집하며 그 평형식은 (16)식과 (27)식으로 표현될 수 있고 추출평형상수는 D<sub>2</sub>EHPA 와 dithizone 일 때 각각  $K_{R,n}=0.006[-]$  및  $K_{D,n}=2.2[m^3/mol]$ 으로 변화하였다.

3. 추출제로 D<sub>2</sub>EHPA 를 사용하였을 때 수용액상에 acetic buffer 를 첨가하였을 경우 추출평형상수는 감소하는 경향을 나타내었으며 유기상에 계면활성제 Span #80을 첨가한 경우는 추출평형상수가 증가하였다. 추출률 5% 이하의 오차범위내로 무시할 수 있는 acetic buffer 와 Span #80의 농도범위는 각각 10 mol/m<sup>3</sup>, 2 wt%이었다.

## NOMENCLATURE

C	: concentration [mol/m <sup>3</sup> ]
D	: distribution ratio [-]
$K_R, K_D$	: extraction constant for monomeric metal species defined by Eqs. (9) and (10)
$K_{R,n}, K_{D,n}$	: extraction constant for aggregated metal species defined by Eqs. (16) and (27)
r	: ratio of concentration of successively larger metal-extractant complex aggregated species
[ ]	: concentration of species in bracket at equilibrium state [mol/m <sup>3</sup> ]
V	: volume

## Subscripts

f	: feed value
---	--------------

M	: metal (lead)
R	: D <sub>2</sub> EHPA extractant
D	: dithizone extractant
n	: number of metal atoms in metal complex
O	: organic phase
W	: aqueous phase

## Superscript

—	: chemical species of the organic-phase
---	---

## REFERENCES

1. Kondo, K., Takahashi, S., Ysuneyuki, T. and Nakashio, F.: *J. of Chem. Eng. of Japan*, **11**, 193 (1978).
2. Yoshizuka, K., Kondo, K. and Nakashio, F.: *J. of Chem. Eng. of Japan*, **18**, 163 (1985).
3. Ying-Chu Hoh and Wei-Ko Wang: *J. of Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 345 (1981).
4. Suh, D.H. and Kim, S.S.: M. Eng. Dissertation, Inha Univ. (1982).
5. Biehl, M.P., Izatt, R.M., Loamb, J.D. and Christensen, J.J.: *Sep. Sci. and Tech.*, **17**, 289 (1982).
6. Komasaawa, I., Otake, T. and Hattori, I.: *J. of Chem. Eng. of Japan*, **16**, 210 (1983).
7. Komasaawa, I. and Otake, T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 122 (1983).
8. McClellan, B.E. and Freiser, H.: *Anal. Chem.*, **36**, 2262 (1964).
9. Joon S. Oh and Freiser, H.: *Anal. Chem.*, **39**, 295 (1967).
10. Bayes, C.F., Zingaro, R.A. and Coleman, C.F.: *J. Phys. Culm.*, **62**, 129 (1958).
11. Brisk, M.L. and McManamey, W.J.: *J. Appl. Chem.*, **19**, 103 (1969).