

## 이온교환樹脂에 의한 蒼鉛 中 不純物의 分離定量 (I)

大韓重石鑛業株式會社 서울製鍊所

朴 梟 用  
(1967. 12. 5. 受理)

### The Separation of the Impurities in Bismuth Metal by Ion Exchange Resins and Colorimetric Determination

by

MYON-YONG PARK

Seoul Refinery, Korea Tungsten Mining Co., Seoul

(Received December 5, 1967)

#### ABSTRACT

Two methods for separation of the impurities from bismuth metal have been found by the use of Dowex 1×4, anion exchange resins. The first method is that Dowex 1×4 resins are packed into the two stage columns (height of under stage is 22 cm and upper stage is 3 cm, and diameter of columns are 1.5 cm), and the impurities of Pb(II), Ag(I) and Cu(II) are separated by the eluent of 7.5M HCl soln, Zn(II), Fe(III) by 0.5M HCl solns, and Te(IV) in the upper stage by 2M NaOH soln. Remained Au(III) in the upper stage is determined by the ignition with resins. The 2nd method is that for the separation of all the impurities simultaneously the same resins are packed into single stage column (height is 10 cm and diameter is 1.5 cm), and all the impurities of Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III) and Ag(I) are eluted by the eluent of 0.5M HCl soln. Separated impurities are determined by the colorimetry.

#### 要 約

Dowex 1×4陰이온 交換樹脂를 二段階(높이: 下段 22 cm, 上段 3 cm, 直徑 1.5 cm)로 充填하여 비스머스 金屬 中에 들어있는 不純物인 Pb(II), Ag(I), Cu(II)를 7.5M 鹽酸으로, 그리고 Zn(II), Fe(III)를 0.5M 鹽酸으로 分離하고 上段에 남아있는 Te(IV)은 2M NaOH 용액으로 溶出하고 아직도 上段에 남아있는 Au(III)는 樹脂를 태워서 分離하였다. 또 한가지 方法은 같은 樹脂를 10 cm 높이로 一段階의 管에 充填하여 0.5M 鹽酸으로 Pb(II), Ag(I), Cu(II), Fe(III), Zn(II)를 함께 溶出하여 비스머스 中에서 分離하였다. 分離된 모든 不純物은 比色法으로 定量하였다.

#### 緒 論

이온교환樹脂를 利用하여 비스머스에서 다른 금속 이온들을 分離하는 方法으로서는 Amberlite IR-112<sup>(1)</sup>를 통하여 EDTA를 含有하는 pH 1의 용액을 eluent로 사용하여 Pb(II), Zn(II), Cd(II)을 分離하는 法과, 陰이온交換樹脂를 利用하여 Pb(II)-Bi(III)-Pb(II)들을 錯化合物<sup>(2)</sup>로서 分離시키는 法이 있고, 또 KR-1型樹脂<sup>(3)</sup>와 Dowex 1×8 樹脂<sup>(4)</sup>를 利用하여 eluent로서

HNO<sub>3</sub>와 다른 化合物의 混合液을 사용하여 Pb(II)와 Bi(III)를 分離하는 方法도 있다.

本實驗에서는 分析操作을 간단하게 鹽酸만 使用하여 비스머스(純度 99.99%, 大韓重石 서울제련소 生産品) 金屬 中에 存在하는 不純物을 分離하기 爲하여 Kraus Nelson<sup>(5)</sup>이 實驗한 distribution coefficient curve를 利用하여 비스머스 中에서 不純物을 分離 定量하는 方法을 試圖하였다. 첫째 方法으로 二段階 樹脂管을 利用하여 鹽酸으로 Pb(II), Ag(I), Cu(II), Zn(II), Fe(III)를

抽出하고 Te(IV)와 Au(III)는 따로分離하는 방법<sup>(10)</sup>을 研究하고, 둘째 방법으로 一段階의 樹脂管을 利用하여 Pb(II), Ag(I), Cu(II), Zn(II), Fe(III)를 비스머스에서 同時에 抽出하는 方法을 試圖하였다.

### 實驗 및 結果

#### (1) 試藥 精製

本 實驗에서 eluent로서 使用하는 鹽酸과 中和用인 암모니아水(日本 和光試藥)을 各各 200ml씩 取하여 精製조시켜 그 中の 不純物로 含有된 Zn(II)와 Fe(III)를 플라로그라프로 分析한 結果 鹽酸 속에 Zn(II)가 60 μg, 암모니아水에 62 μg씩 含有되고, Fe(III)는 0.0003%씩 含有되어있다. 故로 二段階樹脂管을 利用하여 7.5M 鹽酸으로 Pb(II), Ag(I) 및 Cu(II)를 抽出할 때 이 不純한 鹽酸을 그대로 使用하면 釜船 中에 含有된 Fe(III)는 5 ppm, Zn(II)는 10ppm 程度인데 鹽酸과 암모니아水에서 汚染되는 Zn(II) 및 Fe(III)量이 비스머스 中の 不純物 量보다 많은 結果가 된다. 이러한 試藥 中에 含有된 不純物을 除去하기 爲하여 다음과 같이 精製하여 使用하였다. 鹽酸을 精製하기 爲하여 直徑 1.5cm 管에 높이 45cm로 Dowex 1×4를 充塡하고 1M HNO<sub>3</sub> 200ml로 잘 씻어 내리고 다음 0.1M HCl 300ml를 통하여 淨형시킨다. 그리고 7.5M 鹽酸을 2ml/min의 速度로 通過시켜 처음에 나오는 100ml는 버리고 다음에 나오는 500ml를 받고 다시 처음과 같이 精製하여 淨형시켰고 같은 操作을 되풀이 함으로써 鹽酸을 精製하였다. Zn(II)와 Fe(III)는 完全히 除去되었다.

암모니아水는 1ℓ의 Pyrex 증류플라스크에서 증류하여 使用하였는데 1ℓ의 암모니아水를 넣고 900ml까지 증류하여 받아서 使用하였다. Pb(II), Zn(II), Cu(II)를 比色定量的 法에 쓰는 시약은 용액으로 만들어서 이들 各 이온의 定量方法과 같은 方法으로 抽出하여 이들 各 이온을 除去한 후에 使用하였다.

#### (2) 二段階 樹脂管을 利用한 分離

試料溶液으로서 Bi(III) 20.43 mg/ml, Ag(I) 60 μg/ml, Pb(II) 21.50mg/ml, Au(III) 100 μg/ml, Zn(II) 1.42mg/ml, Cu(II) 6.75mg/ml, Te(IV) 500 μg/ml, Fe(III) 5.38mg/ml로 만들어졌으며 Dowex 1×4는 Fig. 1처럼 直徑 1.5cm의 管에 充塡하여 使用前에 精製한 7.5M HCl 200ml로 씻고 前記의 試料를 各各 1ml씩 넣고 2ml/min의 速度로 抽出하였을 때 Pb(II)는 70ml부터 140ml까지, Ag(I)는 91ml부터 150ml까지, Cu(II)는 160ml부터 340ml까지 抽出되고, 다음에 계속해서 精製한 0.5M 鹽酸으로 抽出하였을 때 Fe(III)는 40ml부터 120ml까지, Zn(II)는 61ml부터 360ml까지 차례로 抽出되었다. 下段管에서 Zn(II)가 完全히 抽出

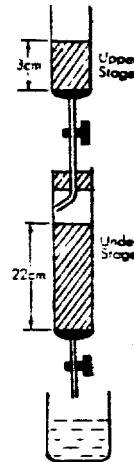


Figure 1. Ion exchange column packed with Dowex 1×4 resin

되었을 때 Bi(III)는 上段管에서 下段管으로 完全히 移動되므로 下段管은 分離하여 0.5M 精製용액으로 Bi(III)를 버리고 上段에 대하여 2M NaOH 용액을 통하여 60ml부터 120ml까지 Te(IV)를 抽出시키고 아직도 上段에 남아있는 Au(III)는 樹脂를 태워서 定量하였다. 抽出狀態는 Fig. 2와 같다.

抽出되는 溶液은 10ml씩 받아서 Pb(II)는 dithizone 比色<sup>(11)</sup>과 EDTA 滴定으로, Ag(I)는 dithizone을 使用하여 pH 4.75와 EDTA 存在 下에서 抽出<sup>(12)</sup>으로 定量하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Ag(I)와 Pb(II)는 먼저 Pb(II)가 抽出하지만 Ag(I)와 分離되지 않고 걸려서 抽出되므로 定量할 때는 증발조고하여 따뜻한 증류수로 PbCl<sub>2</sub>의 沉澱을 녹이고 암모니아水 용액으로 전고한 비커를 씻어서 separatory funnel에 넣고 0.5M 精製 或은 精製 鹼性에서 Ag(I)를 抽出<sup>(13)</sup> 後 pH 9.0~9.5의 암모니아水 완충용액을 넣고 dithizone 용액으로 Pb(II)를 定量했다. <sup>(14)</sup> Cu(II)는 EDTA 滴定과 cuproine으로, Fe(III)는 EDTA 滴定과 thiocyanate 比色으로, Te(IV)는 SnCl<sub>2</sub>에 의한 還元<sup>(15)</sup> 比色<sup>(16)</sup>과 sodium diethyldithiocarbamate 比色<sup>(17)</sup>으로, Au(III)은 Ag(I)와 같은 方法으로 dithizone에 依하여 抽出<sup>(18)</sup> 定量하였다.

Bi(III)는 7.5M 鹽酸으로 1,400ml까지 抽出하여도 檢出되지 않았으며, Au(III)는 아세톤이나 4-클로로알코올과 鹽酸의 混合溶液<sup>(19)</sup>으로도 完全히 抽出되기 않았으며, 抽出하는 時 遠隔한 溶液을 發見치 못하여 따라서 分離하는 方法<sup>(20)</sup>을 選擇하였다. 各各의 이온을 抽出하여 分析한 結果는 Table 1과 같다.

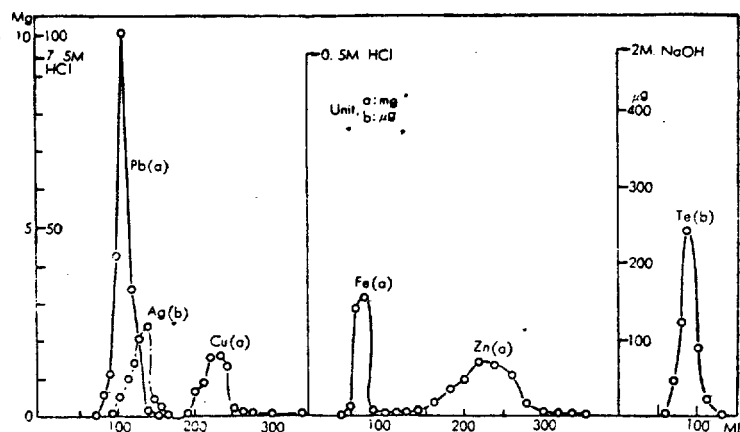


Figure 2. Elution curve from two stages columns by HCl. Flow rate 2ml/min

Table 1. Analyzed data of eluted soln. from two stage columns

Compn.	Fe(III) mg	Bi(III) mg	Ag(I) µg	Pb(II) mg	Au(III) µg	Zn(II) mg	Cu(I) mg	Te(IV) µg
Added Amts.	5.38	20.43	60	21.50	100	6.42	6.75	500
Found Amts. 1	5.35	20.40	56	21.45	95	6.50	6.80	495
2	5.40	20.41	64	21.55	101	6.45	6.78	490
3	5.36	20.45	58	21.57	97	6.40	6.74	496
4	5.40	20.48	59	21.49	98	6.42	6.70	505
5	5.42	20.45	61	21.53	95	6.43	6.71	503
Means	5.38 <sup>a</sup>	20.43 <sup>a</sup>	59 <sup>a</sup>	21.51 <sup>a</sup>	97 <sup>a</sup>	6.45	6.74 <sup>a</sup>	497 <sup>a</sup>
Means relative error(%)	+0.11	-0.04	+1.17	+0.88	-2.80	+0.46	-0.06	-0.44

(3) 一段階 樹脂管을 이용한 分離

이 방법은 Pb(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Ag(I)를 分離하기 爲하여 研究하였다. 수지管에 높이 10cm, 直徑 1.5cm 로 Dowex 1×4 를 充塡하고 2ml/min 의 速度로 精製 한 0.5M 염산으로 200ml 까지 씻은후, 實驗 B)에서 사용한 Pb(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Ag(I)의 試料液을 各各 1ml씩 넣고 精製한 0.5M 염산으로 2ml/min 의 速度로 780ml 까지 流出하였을 때 이들 5가지 이온은 서로 分離되지 않고 溶出된다. 그러나 Bi(III)는 1l 까지 溶出하였음에도 不拘하고 檢出되지 않았으며 吸着된 Bi(III)를 除去할 때는 1M HNO<sub>3</sub> 용액으로 씻었다. Blank soln 은 精製한 0.5M 염산용액을 取하였다. 이렇게 Bi(III)에서 分離된 5가지 이온은 實驗 B)의 定量方法과 같은 方法으로 定量하였으며 結果는 Table 2와 같다.

(4) 비스머스金屬 中 不純物의 定量

分析할 試料는 99.99%의 大嶽重石 서울製鍊所 生産品인 비스머스金屬을 5M 의 질산에 녹여 염산을 넣고 3回 증발건조 후 7.5M 염산에 녹여 1g/10ml 의 용액으로 만들어 10ml 를 取하여 二段階樹脂管에 注入하였으되 一段階樹脂管으로 分離할 때는 前記와 같이 증발건

Table 2. Analyzed data of eluted soln. from single stage columns

Compn.	Pb(II) mg	Cu(II) mg	Fe(III) mg	Zn(II) mg	Ag(I) µg
Added Amts.	21.50	6.75	5.38	6.42	60
Found Amts. 1	21.55	6.70	5.40	6.52	58
2	21.48	6.80	5.35	6.38	58
3	21.53	6.82	5.37	6.35	55
4	21.49	6.73	5.42	6.40	60
5	21.48	6.73	5.40	6.50	58
Means	21.50 <sup>a</sup>	6.75 <sup>a</sup>	5.38 <sup>a</sup>	6.43	57 <sup>a</sup>
Means relative error(%)	+0.03	+0.10	+0.15	+0.51	-3.67

고하여 7.5M 염산으로 녹여서 0.5M 염산 농도가 되도록 묽혀 Bi(III)가 1g/10ml 의 농도가 되도록 만들어서 10ml 를 取하여 一段階樹脂管에 注入하였다. 2ml/min 의 流速으로 實驗 (2)와 (3)의 方法으로 不純物을 流出하여 各各의 이온들을 (2)와 같은 方法으로 定量하였다. 結果 Table 3과 4와 같다.

Au(III)는 Table 3에서 보는 바와 같이 3%가 7.5M 및 0.5M 의 염산과 2M NaOH 로 다른 이온들을 流出할 때 함께 流出되므로 minus 의 誤差를 나타낸다.

二段階와 一段階의 樹脂管을 利用하여 分離定量한

Table 3. Determination of impurities in Bi metal with two stages column

Compn.	Ag(I) μg	Pb(II) μg	Cu(I) μg	Fe(III) μg	Zn(II) μg	Te(IV) μg	Au(III) μg
Amts of impurities in Bi metal*	4~7	20~25	3~8	5	10	6	
Added Amts.						10	100
Found Amts.	1	7	27	9	12	15	37
	2	6	26	9	15	18	95
	3	8	23	9	10	20	96
	4	7	29	9	12	17	95
	5	7	26	9	13	16	101
Means	7	27	9	6 <sup>±</sup>	12 <sup>±</sup>	17	97

\* Spectrographic data at Griffith Lab., England

Table 4. Determination of impurities in Bi metal with single stage column

Compn.	Ag(I) μg	Pb(II) μg	Cu(I) μg	Fe(III) μg	Zn(II) μg
Amts. of impurities in Bi metal*	4~7	20~25	3~8	5	10
Found Amts.	1	8	27	10	12
	2	7	29	9	14
	3	6	26	10	15
	4	6	28	9	12
	5	7	27	9	15
Means	6.8	27 <sup>±</sup>	9.4	6.1	13 <sup>±</sup>

\* Spectrographic data at Griffith Lab., England

結果를 Table 1~4에서 比較하여 볼 때 一段階수지관에서의 結果가 恒常 二段階樹脂管을 利用하여 分離定量的 結果보다 높은 現象을 나타냈다. 그리고 英國 Griffith Lab.에서 spectrograph에 依하여 分析한 結果보다 恒常 높은 結果를 나타냈다.

### 結 論

(1) 염산은 이온交換樹脂를 利用하여 경제라고 압도니아水是 증류하여 경제하고 다른 試藥들 中の 不純物은 抽出分離함으로써 微量定량에 妨害되는 이온들을 除去하여 試藥 中の 不純物에 依하여 생기는 誤差를 除去할 수 있었다.

(2) Dowex 1×4를 充満한 二段階수지관을 利用하여 7.5 M 염산과 2M NaOH를 eluent로 써서 비스머스 中の 不純物인 Fe(III), Zn(II), Pb(II), Ag(I), Cu(II), Au(III) 등을 -2.28~+0.88%의 誤差範圍 內에서 各各 分離하여 定量할 수 있었다.

(3) 같은 이온交換수지를 一段階수지관에 交換하여 비스머스 中の 불순물인 Fe(III), Zn(II), Ag(I), Pb(II),

Cu(II) 등을 0.5M 염산을 써서 -3.67~+0.15%의 오차범위 내에서 분리하여 定量할 수 있었다.

### 引用文獻

- 1) 竹口 津; 日本化學會誌, 78, 148, 151 (1957)
- 2) E. C. Combell; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 233 (1956); T. Ishimori; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 432 (1955)
- 3) Y. Y. Luré and A. A. Filippova; *Zavodskaya Lab.*, 14, 159 (1948)
- 4) F. Feik et al; *Talanta*, 11 (12), 1585 (1964); Korkisch and F. Feik; *Anal. Chem.*, 36, 1793 (1964)
- 5) Friedrich Hefferich; *Ion Exchange* (McGraw-Hill Book Co., New York) p. 219
- 6) Ryabchikov and Borisova; *Zhuk.*, 13, 155 492 (1958) *C. A.*, 52, 12671 (1958); *C. A.*, 53, 4003 (1959)
- 7) 車基元, 梁在炫; 本誌, 11, 8 (1967); Shizo Hirano, Atsushi Mizuike, and Yoshino Ida; *Bunseki Kagaku*, 9, 423 (1960)
- 8) R. J. Guest; *Anal. Chem.*, 25, 1484 (1953); J. Hoste, J. Eeckout, and J. Gillis; *Anal. Chim. Acta.*, 2, 263 (1953)
- 9) P. B. Crossley; *Analyst*, 69, 206, (1944)
- 10) C. L. Luke; *Anal. Chim. Acta*, 31, 572 (1959); H. Bode; *Z. Anal. Chem.*, 144, 90 176 (1955)
- 11) M. Shima; *Japan Analyst*, 2, 96 (1953); H. Friedberg; *Anal. Chem.*, 27, 305 (1955)
- 12) A. D. Maynes and W. A. E. Mebryde; *Anal. Chem.*, 29, 1259 (1957)
- 13) Robert Kunin; *Ion Exchange Resins* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1958) p. 198