

液狀이온交換體에 의한 蒼鉛中 不純物の 分離定量

建國大學校 電子顯微鏡應用研究所

朴 晁 用 · 盧 成 麟*

(1967, 12, 5. 受理)

The Separation of the Impurities in Bismuth Metal by Liquid Ion Exchangers and Colorimetric Determination

by

MYON-YONG PARK and SUNG-LIN NHO*

Research Institute of Applied Electron Microscopy,

Konkuk University, Seoul

(Received December 5, 1967)

ABSTRACT

The extraction curve of metal ions with Amberlite LAI-chloroform has been found to be more steeper than with Amberlite LAI-xylene or hexane, and the extraction ratio of Zn (II) in 2M HCl solution is 98%. The extraction ratio of As (III) in 9~11M HCl soln., Sb (III) in 2~4M HCl soln., and Fe (III) in 6~10M HCl soln. are 100%. The separated elements from Bi metal were determined by colorimetry, Zn (II) with dithizone, As (III) with Gutzeit method, Sb (III) with brilliant green and Fe (III) with thiocyanate.

要 約

液狀이온交換體 Amberite LAI 을 chloroform 에 10% 로 용해시켜 鹽酸酸性에서 Bi(III), As(III), Sb(III), Zn(II) 및 Fe(III)의 抽出率을 試驗한 結果, Zn(II)는 2M 에서 98%, As(III)는 7~11M 에서, Sb(III)는 2~4M 에서, Fe(III)는 6~10M 에서 蒼鉛과 定量的으로 分離되었다. 그리고 chloroform 을 溶媒로 썼을때는 xylene 이나 hexane 을 溶媒로 썼을때보다 더 急傾斜를 이루는 抽出率曲線을 나타냈다. 各各의 不純物을 分離後 Zn(II)는 dithizone, As(III)는 Gutzeit method, Sb(III)는 brilliant green, Fe(III)는 thiocyanate 에 의한 比色方法으로 定量하였다.

序 論

비스무트金屬中에서 Sb(III)를 rhodamine⁽¹⁾, crystal violet⁽²⁾로 比色定量할때는 As(III)가 妨害하고 HgCl₂⁽³⁾로 As(III)를 比色定量할때는 Bi(III)가 많이 共存함으로써 妨害하며 o-phenanthroline⁽⁴⁾으로 Fe(III)를 定量的할 때에도 역시 실제량보다 적은 양으로 나타난다.陰이온交換樹脂^(5,6,7)로 分離하는 方法은 時間이 많이 걸

리는 難點이 있다.

液狀이온交換體인 LAI(N-dodecyl(trialkylmethyl)amine)⁽⁷⁾은 acid adsorption capacity 가 2.2meq/ml 로서 kerosene 용매를 썼을때 Zn(II)는 2~3M 鹽酸에서 96%⁽⁸⁾가 抽出되고 Bi(III)는 0.3M 鹽酸에서, As(III)는 8~11M 鹽酸에서, Sb(III)는 1~4M 鹽酸에서, 各各定量的으로 抽出⁽⁹⁾되고 6~10M 鹽酸에서 Fe(III)⁽¹⁰⁾도 역시 定量的으로 抽出되었다.

本實驗에서는 比色定量할때 共存하는 妨害이온들을 除去하고, 이온交換樹脂로 分離할때보다 迅速하게 分

* 忠南大學校 文理科大學 化學科

離하기 爲하여 液狀이온交換體를 써서 適當한 溶媒의 選擇과 Zn(II) As(III), Sb(III), Fe(III)의 分離定畧을 하고자 한다.

實 驗

(1) 試 藥

本實驗에서 使用한 日本 和光製品인 鉈산과 암모니아수는 C. P. 級으로서 各各 200ml씩 取하여 증발건고하여 不純物로서 含有된 亞鉛을 分析한 結果는 鉈산속에 60 μ g, 암모니아수속에 62 μ g씩 들어 있었다. 이온交換體를 利用하여 吸着된 이온들을 溶出하는 鉈산용액이 多量 所要되던 本來 비스무트中에 不純物로 들어 있는 亞鉛보다 많은 汚染된 量이 檢出된다. 이와같이 鹽酸中이나 암모니아水中에 들어있는 不純物을 除去하기 爲하여 높이 45cm, 직경 1.5cm管에 Dowex 1 \times 4의 樹脂를 充填하고 1M HNO₃, 200ml로 잘 씻어버린 다음 0.5M 鉈산 300ml를 通하여 平衡시키고 7.5M 鹽酸을 2ml/min의 速度로 通過시켜 처음에 나오는 100ml는 버리고 다음에 나오는 500ml를 받고 다시 처음과 같이 鉈산으로 씻고 같은 操作을 되풀이하였다. Zn(II)와 Fe(III)는 完全히 除去되었다. 암모니아수는 1l의 증류플라스코에 1l의 진한 암모니아수를 넣고 900ml까지 증류하여 使用하였다.

Sb(III), As(III), Zn(II) Fe(III)를 比色定畧하는데 쓰는 다른 試藥들도 定畧할때와 같은 方法으로 이미 試藥中에 含有된 不純物들을 除去한 다음 使用하였다.

비스무트金屬은 99.99%의 大韓重石 서울製鍊所 生産品을 뜬은 鉈산에 녹여 진한 鉈산으로 3회 증발건고하여 0.5M의 鉈산에 녹여 사용하였고 液狀이온交換體는 Fisher Scientific Co. 製品인 Amberite LAI陰이온交換體를 各 溶媒에 10%로 混혀서 使用時에 뜬은 鹽酸으로 씻은 後에 使用하고, 이온들을 抽出할때, 完全히 分離되지 않고 水溶液層에 남아있는 이온交換體는 같은 溶媒로 씻어주었다.

(2) 各溶媒에 對한 Bi(III)의 抽出

Bi(III)의 抽出試驗에 있어서는 溶媒로서 크로로포름, n-헥산, 석렌(xylene)을 썼으며 이들 各溶媒에 10%로 混혀준 이온交換體 100ml와 各濃度의 鹽酸 50ml 및 20.43mg/ml의 BiCl₃ 용액 1ml씩 넣고 5分間씩 흔들어서 平衡시킨후 두層을 分離하여 水溶液層과 이온交換體層에 들어있는 Bi(III)를 定畧하였다. 이온交換體層에 들어있는 Bi(III)는 0.5M 鉈산 20ml씩 넣고 3회 逆抽出하여 EDTA로 定畧하였다.

5M 以上の 鉈산산성에서 吸着된 Bi(III)는 少量이므로 sodium diethyldithiocarbamate⁽¹²⁾의 比色法으로 定畧하였다. 各己의 抽出率은 다음과 같이 計算하였다.

$$\text{抽出率} = \frac{\text{이온交換體에 吸着된 量}}{\text{全體의 Bi(III)量}} \times 100$$

Bi(III)의 抽出率은 Fig. 1과 같다. n-헥산이나 석렌을 溶媒로 썼을때보다 크로로포름을 溶媒로 썼을때는 急傾斜의 抽出曲線을 形成하므로 다른 이온들과 分離하는것이 대단히 容易하며 또한 다른 이온들에 對하여

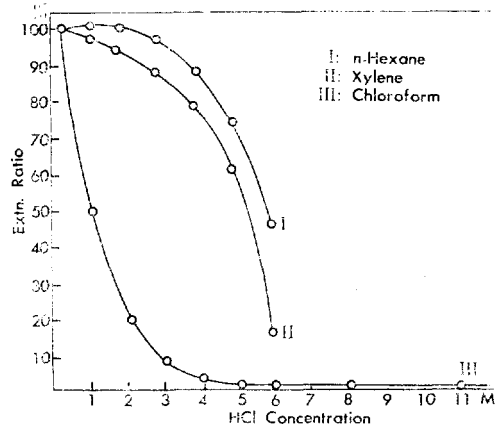


Figure 1. The extraction curve of Bi(III) with LAI

吸着으로 인한 汚染을 最小限度로 줄일수 있으므로 크로로포름을 써서 分離하는 實驗을 하고자 한다.

(3) 크로로포름에 依한 抽出

As(III) 8.75mg/ml, Sb(III) 18.01mg/ml, Zn(II) 6.42mg/ml, Fe(III) 5.60mg/ml의 各標準溶液 1ml와 各濃度의 鹽酸 50ml를 取하여 Amberite LAI을 크로로포름에 10%로 混힌 100ml에 넣고 分액갈대기에서 5分間씩 흔들어서 平衡시킨 다음 吸着된 이온들은 0.5M 鉈산을 20ml씩 넣고 3회 逆抽出하였다.

逆抽出된 Zn(II)와 Fe(III)는 EDTA 滴定法으로 定畧하고 Sb(III)와 As(III)는 iodine 용액으로 定畧하였다. 크로로포름을 溶媒로 써서 Sb(III), As(III), Fe

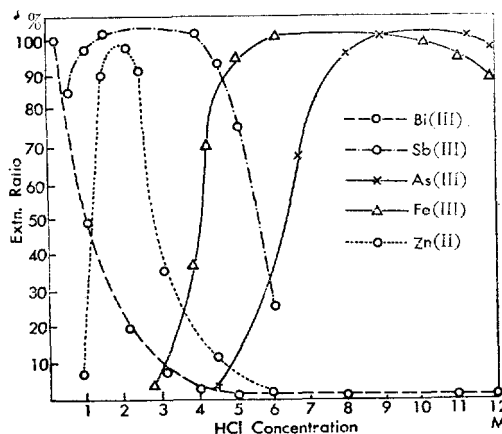


Figure 2. The extraction curve with LAI-chloroform

(Ⅲ), Zn(Ⅱ)를 抽出한 結果는 Fig. 2와 같다.

Fig. 1 과 Fig. 2를 比較하여 알수 있는바와 같이 *n*-헥산이나 케렌을 쓰면 Zn(Ⅱ)와는 서로 抽出分離되지 않는 것을 알수있다. Kerosene 도 *n*-헥산과 비슷한 Bi(Ⅲ)의 抽出率⁽¹⁰⁾을 나타내므로 Bi(Ⅲ)에서 Sb(Ⅲ)와 Zn(Ⅱ)를 分離하는때는 適當하지 않다. 故로 Zn(Ⅱ)를 Bi(Ⅲ)에서 分離하려면 크로로포름을 사용함으로써 Bi(Ⅲ)의 同時抽出을 最小限度로 줄이면서 分離할수 있었다.

(4) 비스무트金屬中 不純物의 定量

液狀이온交換體로써 비스무트金屬中 不純物을 分離할때는 한가지의 이온을 分離할때마다 試料液을 다시 取하였으며 이온交換體에 吸着된 이온을 定量하기 위하여 逆抽出할때는 實驗 (3)과 같은 方法으로 逆抽出하였다. 分離된 As(Ⅲ)는 Gutzeit method⁽¹¹⁾, Sb(Ⅲ)는 brilliant green⁽¹²⁾, Zn(Ⅱ)는 dithizone 에 의한 比色⁽¹³⁾ Fe(Ⅲ)는 thiocyanate 에 의한 比色法으로 各各 定量하였다.

Table 1 은 大韓重石 서울製鍊所에서 精鍊하여 輸出

Table 1. Determination of impurities in Bi-metal

Impurities	Zn(Ⅱ) μg	As(Ⅲ) μg	Sb(Ⅲ) μg	Fe(Ⅲ) μg
Impurities in Bi samples*	10	2~3	5~2	5
Added amts.	5	10	10	5
Determined amts.	18	15	18	12
"	16	10	15	14
"	18	14	17	11
"	15	12	20	12
"	16	16	18	9
Means	16.6	13.2	15.6	11.8

* spectrographic data at Griffith Lab. England.

하는 99.99%의 비스무트金屬을 分析한 結果이며 本來의 分析値는 英國의 Griffith Lab. 에서 分光分析法에 依하여 分析한 結果이다. 99.99%의 비스무트金屬中 不純物의 含量이 너무 작아서 定量하기에 困難하므로 5~10μg씩 各己의 不純物을 添加한후에 分析하였으며 分析結果는 平均 2μg 程度씩 더 많은 結果를 나타냈다.

結 論

(1) 염산은 이온交換樹脂를 利用하여 精製하고 양모

니아水是 중류하여 쓰므로써 이들中의 不純物로 因하여 생기는 誤差를 除去할수 있었다.

(2) LAI의 陰이온液狀이온交換體는 溶媒로써 크로로포름을 썼을때 *n*-헥산, 케렌을 썼을때보다 더 抽出率曲線의 기울기가 急傾斜를 이루기때문에 다른 이온들과 分離하기가 容易하였다.

(3) 비스무트金屬에서 亞鉛은 98%, As(Ⅲ), Sb(Ⅲ) 및 Fe(Ⅲ)는 定量的으로 分離되며 10~15μg의 不純物 含有量에 對하여 2μg 程度씩 더 많은 分析結果를 얻었다.

引用文獻

- (1) S. I. Sinyakova and Ch. ya. Krol, *C. A.*, **54**, 20646 (1960).
- (2) T. V. Lyashenk, *C. A.*, **60**, 8631 (1964).
- (3) M. W. Carey, R. A. Konnerth and R. E. Schotzow, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **23**, 83 (1939). J. A. C. Van Pinxtern and G. Schalenberg-Heertzes, *Pharm. Weekblad.*, **86**, 701 (1951).
- (4) DG. Holmes, *Analyst*, **52**, 528 (1957).
- (5) J. T. Odenerantz and W. Rieman, *Anal. Chem.*, **22**, 1066 (1950).
- (6) J. Lowen and A. L. Carney, *Anal. Chem.*, **27**, 1965 (1955). J. A. Hunter and C. C. Miller, *Anal. yst.*, **81**, 79 (1956).
- (7) 朴冕用, 本誌, **12**, 47 (1968).
- (8) 中川元吉, 分析化學(日本), **9**, 821 (1960).
- (9) 石橋勝, 小卷仁, 分析化學(日本), **11**, 43(1952).
- (10) 中川元吉, 日本化學會誌, **81**, 750 (1960).
- (11) 中川元吉, 日本化學會誌, **1**, 444 (1960).
- (12) K. L. Cheng, R. H. Bray and S. W. Melsted, *Anal. Chem.*, **27**, 24 (1955).
- (13) N. C. Maranovski, R. E. Snyder and R. D. Clark, *Anal. Chem.*, **29**, 353 (1957). A. E. How, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 226 (1938).
- (14) L. B. Kristolenova, *Anal. Chem. Abstract*, **2**, 1961 (1964).
- (15) H. Barnes, *Analyst*, **36**, 220 (1951). G. Kortrüm and B. Finckh, *Die Chemie*, **57**, 73 (1944).