

양이온교환수지에 의한 알칼리 토금속 및 합금의 분리정량

건국대학교 화학과, 고려대학교

박 면 용 · 이 병 조 · 박 기 체

(1970. 1. 27 접수)

The analysis of alkaline earth metal and its alloy by using of cation exchanger

by

Myon-Yong Park, Byong Cho Lee, Kee Chae Park,

Department of Chemistry, Kon Kuk University, Seoul Korea

Department of Chemistry, Korea University, Seoul Korea

(Received Jan. 27, 1970)

ABSTRACT

The various eluents have been used for the separations of alkaline earth metals by elutions through cation exchange resin column by many investigators. We find, the mixed solution of 1M HAc and 1M NaAc (pH 4.75) is the best eluent for this purpose, because the one step elution through 7cm Dowex 50w×8(100~200mesh) resin column with this eluent, gives the quantitative separation.

When 2M NaAc is used as a eluent Sr(II) and Ba(II) is separated easily without any contamination of Mg(II) and Ca(II). The Ca-Pb alloy which is composed of Cu, Ca, Sr, Ba and abundance of Pb metal is separated quantitatively into its components by the two step elution with 0.3M HAc+0.3M NaAc(PH 4.75) and 0.5M HAc+0.5M NaAc(PH 4.75) as eluents through 10cm resin column.

서 론

Ca(II)과 Mg(II)은 양이온교환수지를 사용하여 염산으로¹⁾ 분리하였고 Ca(II), Mg(II), Sr(II)은 Rieman,²⁾ Fritz³⁾ 등이 타르타름산 염의 용액, 질산과 알콜의 혼합용액등을 사용하여 분리하였고 Ca(II), Sr(II), Ba(II)은 시트르산 암모늄 염의 용액⁴⁾으로 분리하였으며 Mg(II), Ca(II), Sr(II)은 초산 암모늄 용액을 사용하고 Ba(II)은 EDTA 용액⁵⁾으로 분리하였으며 또한 염화나트륨용액⁶⁾을 써서 알칼리 토금속의 이온을 각각 분리하였다. 그러나 알칼리토금속은 초

산용리액을 사용하여 분리한 예는 아직 없었다.

저자들은 이미 초산 용리액을 사용하여 비스무트의 지금과 합금중의 성분을 분리 정량하는데 대하여 검토하였다⁷⁾. 다시 같은 방법으로 Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)을 서로 분리하고 알칼리 토금속과 합금의 성분에 대한 분리정량을 연구하였다.

I. 예비실험

(1) 시약 및 기구

이 실험에 사용된 Mg(II), Ca(II), Ba(II),

Sr(II)은 분석용의 질산염을 탈염수에 0.1M 되게 녹여서 묽혀 사용하였으며 양이온교환수지는 Dowex 50W×8(100~200mesh)을 직경 2cm의 유리거르개가 달린 유리관에 채워서 사용하였고 이수지의 간격부피는 30.7%를 나타냈다.

수지관에서 용출되어 나오는 용출액은 4.5ml의 사이폰 피펫으로 받아서 정량하였다.

흡광광도계는 Beckman Spectrophotometer Model DU-2를 사용하여 측정하였으며 pH는 Beckman pH meter Model N을 사용하여 측정하였고 물은 증류하여 이온교환수지관을 통하여 정제한 탈염수를 사용하였다.

(2) 각 이온의 정량법

수지관에서 용출된 각각의 알칼리 토금속 이온의 정량은 EDTA 적정법과 흡광광도법을 사

용하였다. 흡광광도법으로 Mg(II)을 정량할때는 Eriochrome Black T를 사용하는 방법으로⁸⁾ 정량하였고 Ca(II)은 Murexide를 사용하는 방법⁹⁾으로 정량하였고 Ba(II)은 Pyrocatecol Violet를 사용하는 방법¹⁰⁾으로 정량하였고 Sr(II)은 Chloroanilic acid를 사용하는 방법¹¹⁾으로 정량하였다. Pb(II)는 Dithizone을 사용하는 방법¹²⁾으로 정량하였고 Cu(II)는 2-2'-Diquinoline을 사용하여 정량하는 방법¹³⁾으로 정량하였다.

(3) 예비 용리

시료의 용액을 1ml씩 취하여 7cm의 수지관에 넣고 HAc와 NaAc의 혼합용리액을 사용하여 pH와 이온강도를 여러가지로 변화시키면서 용리시키고 $U^* = CV + V$ 의 식¹³⁾을 사용하여 각 이온의 분포비 C를 구한 결과는 Table 1과 같다.

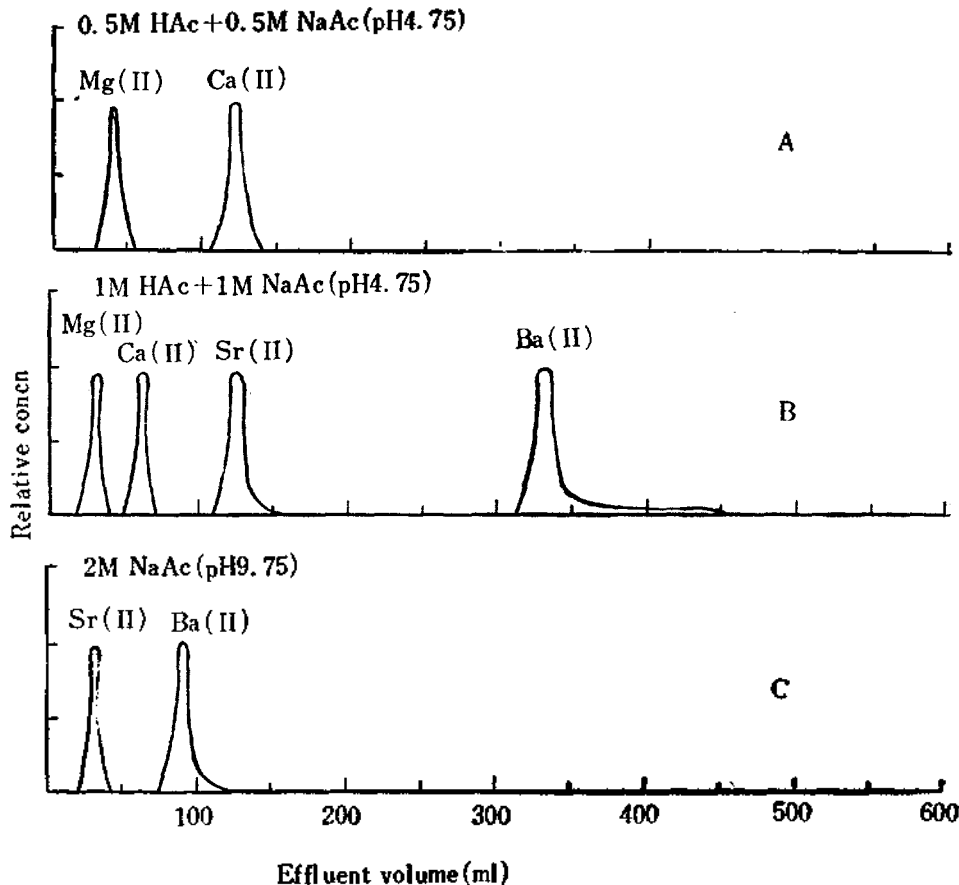


Fig 1. The elution curves of alkaline earth ions. Dowex 50W×8(100~200mesh) 3.14cm²×7cm column, Flow rate 0.3cm/min.

Table 1 Distribution ratios of cations eluted with various acetate eluents Dowex 50W×8(100~200mesh)
Flow rate 0.3cm/min.

Concn HAc+NaAc	PH	Mg(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)
0.5M+0.5M	4.75	1.04	21.9	—	—
1M+1M	4.75	5.16	11.4	21.9	64.0
1M+2M	5.01	0.76	3.40	7.80	23.6
1M	9.03	6.04	11.2	23.7	68.7
2M	9.75	0.76	0.76	4.28	16.0

0.4M HAc+0.4M NaAc(pH 4.75)의 혼합용액으로 용출시킬때는 너무 늦게 용출되며 또한 용리곡선의 모양이 예민하지 않고 퍼지며 tailing이 생기고 이온강도가 너무 증가하면 Mg(II)와 Ca(II)은 분리되지 않으면서도 Sr(II)과 Ba(II)은 예민한 용리곡선을 나타냈다. 그러므로 table 1의 농도범위내에서 용리액을 사용하여 각각의 분포비 값을 측정하였다.

Fig. 1의 B에서 용출된 이온을 정량한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2 The analysis of eluted fractions.

	Mg(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)
taken(mg)	2.586	3.860	9.056	13.82
found(mg)	2.579	3.855	9.050	13.84
recoveries(%)	99.75	99.88	99.95	100.2

II. 알칼리 토금속의 분리정량

0.1m mole 정도의 Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)의 질산염의 혼합용액을 높이 7cm의 수지 관에 넣고 Table 1의 분배비를 참조하여 적당한 농도의 용리액을 갖이고 알칼리 토금속의 배가지 이온에 대한 분리를 시도하였는데 그결과는 Fig. 1의 A, B, C와 같다.

III Ca-Pb 합금의 분리정량

Ca-Pb 합금은 Cu 1.35%, Ca 1.75%, Ba 1.0%, Sr 1.1%, 나머지는 Pb 금속으로 되어 있다. 이와같은 조성의 시료용액을 만들기 위하여 일정량의 순수한 납 금속을 질산에 녹인 용액에 나머지 성분의 순수한 질산염을 달아 넣어 이 용액 10ml중에 전체 금속의 농도가 1g 정도가 되

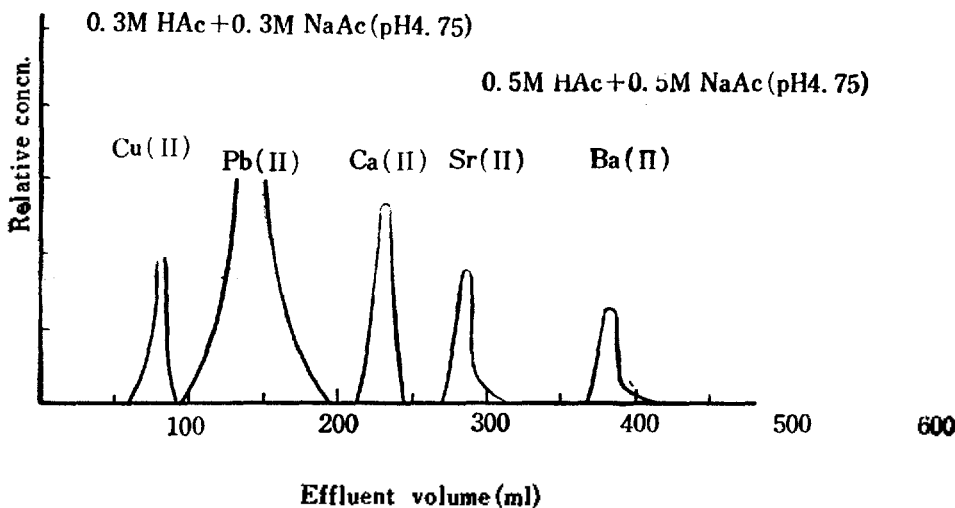


Fig. 2 The elution curves of cations Dowex 50W×8(100~200mesh), 3.14cm²×10cm column. Flow rate 0.3cm/min.

게 만든것을 시료용액으로 썼다. 이용액을 10ml 취하여 양이온교환수지 Dowex 50W×8(100~200 mesh)를 높이 10cm로 채운 수지관에 넣고 0.3M HAC+0.3M NaAc(pH 4.70)의 혼합용액으로 Cu(II), Pb(II), Ca(II)을 용리하고 Ca(II)이 용출되기 시작하면 0.5M HAC+0.5M NaAc(pH 4.70)의 혼합용액으로 바꿔서 Ca(II), Sr(II), Ba(II)을 용출시켰다. 용리곡선은 Fig. 2와 같으며 분리하여 정량한 결과는 Table 3와 같다.

Table 3. The analysis of eluted fractions

ions	Cu(II)	Pb(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)
taken(mg)	12.72	946.5	18.15	11.29	10.11
found(mg)	12.98	942.3	18.03	10.18	10.09
recoveries(%)	102.1	99.52	98.75	99.12	99.87

결 론

(1) Fig. 1의 B에서 보는바와 같이 알칼리 토 금속종의 Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)은 1M HAC+1M NaAc(pH 4.75)의 혼합용액에 의하여 분리하는것이 가장 좋은 결과를 나타냈다. 또한 이방법은 단일 용액만을 써서 네가지의 알칼리 토금속을 정량적으로 분리할수 있었다.

(2) Mg(II)과 Ca(II)의 두가지 성분을 분리하는 경우에는 Fig. 1의 A에서와 같이 0.5M HAC+0.5M NaAc의 혼합용액을 쓰는것이 적당하다.

(3) Mg(II)과 Ca(II)을 제거하면서 Sr(II)와 Ba(II)을 서로 정량적으로 분리시킬 필요가 있을때는 Fig. 1의 C와 같이 2M NaAc의 용액으로 용출시킬때가 가장 좋은 결과를 나타냈다.

(4) Pb(II)가 많이 들어있는 Ca—Pb 합금은 Pb를 많이 포함하는데도 불구하고 적당한 농도를 갖는 두가지의 HAC와 NaAc 혼합용액(pH 4.75)을 사용하여 두단계로 Fig. 2와 같이 그 성분 금속인 Cu(II), Pb(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)을 정량적으로 분리시킬수 있었다.

인 용 문 헌

- 1) D. N. Campell, and C. T. Kenner, *Anal. Chem.*, **26**, 560 (1954).
- 2) M. Lerner, and W. Rieman, *Anal. Chem.*, **26**, 610 (1954).
- 3) J. S. Fritz, H. H. Wakiand, and B. B. Garrald, *Anal. Chem.*, **36**, 900 (1964).
- 4) E. R. Tompkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3520 (1948).
佐佐木, 日本化學會誌, 第7年會 (1954).
- 5) 本田, 分析化學(日本), **3**, 132 (1954).
- 6) 車基元, 高麗大學校 大學院 碩士學位論文 (1964. 8. 1.)
- 7) 박면용, 이병조, 박기채, 본지, **15**, 5(1971)
- 8) H. pohl, *Z. Anal. Chem.*, **155**, 263 (1957).
- 9) F. H. Poillard, and J. V. Martin, *Analyst*, **81**, 348 (1956).
- 10) A. T. Cohen, and L. Gordon, *Anal. Chem.*, **28**, 1445 (1956).
- 11) P. J. Lucchesi, S. Z. Lewin, and J. E. Vange, *Anal. Chem.*, **26**, 521 (1954).
- 12) A. D. Maynes, and W. A. E. McBryde, **29**, 1259 (1957).
- 13) R. J. Guest, *Anal. Chem.*, **25**, 1484(1953).
- 14) 朴基采, 高麗大學校 文理論集 第六輯 p. 99 (1963年 4月).