

양이온교환수지에 의한 비스무트 지금 및 합금의 분리 정량

진국대학교 화학과, 고려대학교
박 면 응 · 이 병 조 · 박 기 체
(1970. 1. 27 접수)

The analysis of Bismuth metal and its alloy by using of cation exchanger

by

Myon-young, Park · Byong-Cho, Lee · Kee-Chae, Park

Dept. of Chemistry, Kon-kuk University

Dept. of Chemistry, Korea University

(Received Jan. 27. 1970)

ABSTRACT

It is shown that the impurities of Cu(II), Pb(II), Zn(II) and Ag(I) in Bismuth metal and the components of Pb(III), Zn(II) and Sn(IV) in Bismuth alloy are separated into their components from each other by elutions through 3.14cm²×10cm cation exchange resin, Dowex 50w×8 (100~200 mesh), column with the mixed solutions of HAc and NaAc as the eluents. The elution curve of Fe(III) has a long tailing and is not separated quantitatively from Bi(III).

The eluents used for this separation are as follows;

1M HAc+0.1M NaAc (pH 3.36) for Fe(III) and Bi(III).

0.3M HAc+0.3M NaAc (pH4.70) for Cu(II), Pb(II) and Zn(II).

0.5M HAc+0.5M NaAc (pH4.70) for Ag(I) and Sn(IV).

The analysis of cations eluted are carried out by spectrophotometry and EDTA titrimetry. Their recoveries are more than 99%.

서 론

Cambell과 Ishimori¹⁾는 음이온교환수지를 사용하여 염화물로서 Pb, Bi, Po를 분리하였고 Luré²⁾는 Pb, Bi, Cu의 혼합물을 황산과 요오드화 칼륨의 혼합용액으로 분리할때 양이온교환수지에서 용출되는 Bi(III) 용출액에 Cu(II)가 함께 용출되는 결과를 얻었으며 Takeda³⁾는 양이온교환수지를 써서 Bi(III), Zn(II), Cd(II), Pb(II)에서 EDTA 용액으로 Bi(III)를 분리하

였다. 그러나 이방법은 비스무트 이외의 다른 금속 이온인 Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III) 등을 용출하여 정량할때 EDTA이온이 방해하는 경우가 많기때문에 EDTA를 분해시킨 다음 정량하여야하며 분해시키는데는 12시간정도 걸린다. 고로 이방법은 신속한 정량방법은 될수없다. 그 외에도 Dowex 1을 사용하여 염산, 황산, 질산의 용액을 차례로 사용하여 Pb(II), Bi(III), Fe(III)을 분리한 보고문⁴⁾이 있는데 이들의 연구는 모두 성분금속의 함량이 비슷한 경우를 취급하였으며 비스무트 지금의 경우와 같이 비스

무트가 많이 들어있는 경우에 대한 연구는⁵⁾ 염산을 써서 음이온교환수지로 취급할 경우가 있었다. 이방법은 진한 염산용액을 사용함으로 이온교환수지가 녹고 캐스발생으로 인하여 실험상 곤란하였다.

본 연구는 양이온교환수지와 아직까지 비스무트의 분리에 사용하지 않았던 초산 용리액을 사용하여 비스무트 지금과 합금중에 들어있는 Pb(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Fe(III)등을 분리정량하는 방법을 연구하고자 하는 것이다.

I. 예비실험

(1) 시료 및 기구

시료용액 ; 예비용리에 사용된 Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ag(I)의 용액은 각각의 질산염을 0.1M 되게 물에 녹이고 Bi(III)의 용액은 금속 비스무트를 묽은 질산에 녹여 0.1M 되게 묽혀서 pH 1로 조절하여 사용하였다.

수지관 ; 예비용리에는 양이온교환수지 Dowex 50w×8(100~200mesh)을 직경 2cm의 유리거르개가 달린 유리관에 높이 7cm 되게 충전한것을 사용하였으며 수지의 간격부피는 30.7%를 나타냈다. 용출되는 용액은 사이폰 피펫을 사용하여 각 fraction마다 4.5ml씩 나오는 용출액을 받아서 정량하였다.

기구 ; 흡광광도법으로 각 이온을 정량할때 Beckman Spectrophotometer Model Du-2를 사용하였으며 pH는 Beckman Zeromatic Model N을 사용하였다. 실험에 사용한 물은 deionized Water를 사용하였다.

(2) 각 이온의 정량법

Ag(I) 이외의 각이온은 EDTA 적정법을 사용

하였으며 용출되는 이온의 양이 적을때는 다음과 같은 흡광광도법으로 정량하였다. Fe(III)는 1-10-Phenanthroline으로 정량하는 방법⁶⁾을 사용하였고 Bi(III)는 Diethyldithiocarbamate로 정량하는 방법⁷⁾을 사용하였고 Cu(II)는 2-2'-Diquinoline으로 정량하는 방법⁸⁾을 사용하였고 Pb(II)는 Dithizone으로 정량하는 방법⁹⁾을 사용하였고 Zn(II)는 Pb(II)와 같이 Dithizone으로 정량하는 방법¹⁰⁾을 사용하였고 Ag(I)를 정량할때는 Dithizone의 사염화탄소 용액을 Ag(I)의 표준용액으로 추출적정하여 Dithizone의 농도를 적정하고 이 Dithizone의 용액을 사용하여 Ag(I)를 추출정량하였다. Sn(IV)은 Toluene-3,4-dithiol을 사용하는 방법¹¹⁾으로 정량하였다.

(3) 예비용리

예비용리에는 0.1M의 Fe(III), Bi(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ag(I)의 시료용액을 각각 1ml씩 취하여 이온교환 수지관에 넣고 여러가지의 용리액으로 용출시켜 각 fraction마다 받아서 정량하였다.

각 이온의 분배비는 $U^* = CV + V$ 의 식¹²⁾에 의하여 계산하였으며 U^* 는 용리를 시작하여 이온의 농도가 최대량이 될때까지 용출된 용출액의 부피이고 V 는 수지의 전체부피에 대한 간격부피이며 C 는 분배비이다.

용리액으로써는 초산(HAc)과 초산 나트륨(NaAc)의 혼합용액을 사용하였는데 첫째는 pH 4.70으로 일정하게 유지하면서 이온강도를 변화시킨 용리액과 둘째는 초산의 농도를 일정하게 유지하면서 NaAc의 농도를 변화시켜서 pH를 변화시킨 용리액을 사용하였다. 예비용리에서 얻은 분포비의 값은 Table 1과 2와 같다.

Table 1 Distribution ratios of Cations eluted with acetate eluents of various ionic strength (pH4.70) Dowex 50w×8(100~200 mesh), Flow rate 0.3cm/min.

ions conc HAc+NaAc	Fe(II)	Bi(III)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ag(I)
1M+1M	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	3.44
0.5M+0.5M	1.64	1.64	1.64	1.64	2.52	37.7
0.3M+0.3M	1.64	1.64	7.80	15.7	53.5	70.4
0.2M+0.2M	1.64	1.64	16.6	38.6	—	—

Table 2 Distribution ratios of cations eluted with acetate eluents of various ionic strength and pH.
Dowex 50w×8 (100~200mesh) Flow rate 0.3cm/min.

conc HAc+NaAc	pH	Fe(III)	Bi(III)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ag(I)
2M	9.75	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
1M	9.03	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
1M+2M	5.01	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
1M+1M	4.70	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
1M+0.7M	4.55	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	22.0
1M+0.6M	4.31	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	39.0
1M+0.5M	4.23	1.64	1.64	1.64	4.28	11.2	56.0
1M+0.3M	3.75	1.64	2.52	7.80	15.4	44.7	69.2
1M+0.2M	3.52	2.52	6.04	26.3	129.6	-	-
1M+0.1M	3.36	5.16	15.7	-	-	-	-

II. 비스무트 지금중의 Bi(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ag(I), Fe(III)의 분리 정량

비스무트 지금중에 불순물로서 가장 많이 존재하며 전석제련과정에서 제거하기 어려운 금속인 Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ag(I), Fe(III)의 질산염을 0.1M로 희석하고 99.99% 이상의 비스무트 금속을 묶은 질산에 녹인 용액에 혼합

하였다. 이 용액에 들어있는 전 금속이온의 농도는 1g/10ml 되도록 만들었으며 Bi(III)는 96.7%이고 나머지는 Cu, Pb, Zn, Ag, Fe이다(Table 3). 이 혼합용액은 질산이 0.1N 내지 1N 정도 되게 조절하여 시료용액으로 사용하였다.

이온교환수지판은 Dowex 50w×8(100~200 mesh)를 직경 2cm의 유리거르개가 달린 유리관에 높이 10cm로 충전하고 1M HAc+0.1M NaAc의 혼합용액(pH3.36)으로 평형시킨후 시

1M HAc+0.1M NaAc(pH3.36)

0.5M HAc+0.5M NaAc(pH4.75)

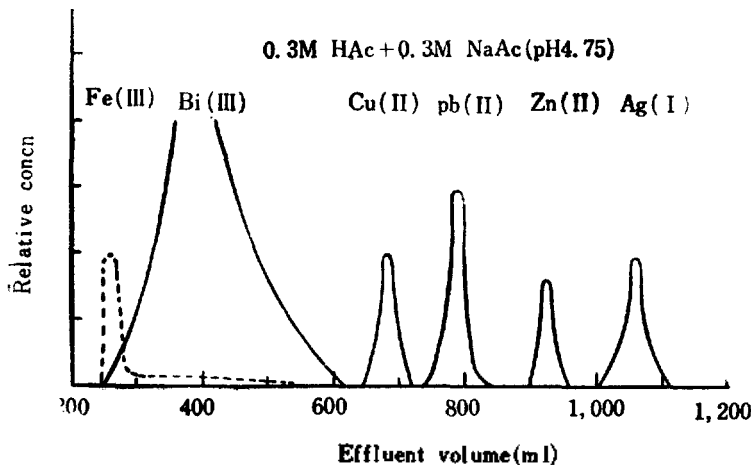


Fig. 1. The elution curves for an analysis of Bismuth metal.

Dowex 50w×8(100~200mesh), 10cm×3.14cm²

Flow rate 0.3cm/min.

Sample: 10ml nitric acid soln. of Bismuth metal.

료 용액을 정확히 10ml 취하여 넣고 처음에 1M HAc+0.1M NaAc (pH 3.36)의 혼합용액으로 540ml 까지 용리시키고 계속하여 0.3M HAc+0.3M NaAc (pH 4.70)의 혼합용액으로 970ml 까지 용리시킨후 최후에 0.5M HAc+0.5M NaAc(pH 4.70)의 혼합용액으로 남아있는 Ag(I)를 용출시켰다. 이때에 Bi(III)는 240ml 부터 610 ml 까지, Cu(II)는 644ml 부터 702ml 까지, Pb

(II)는 725ml 부터 855ml 까지, Zn(II)는 896ml 부터 961ml 까지, Ag(I)는 999ml 부터 1125ml 까지 용출되었으며 Fe(III)는 Bi(III)와 함께 용출되었다. 용리곡선은 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 용출된 이온들을 분석한 결과는 Table 3과 같으며 수율은 3회 실험한 결과의 평균값이다.

Table 3 The analysis of eluted fractions

	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ag(I)	Bi(III)	Fe(III)*
taken (mg)	6.405	20.11	6.151	5.870	956.46	5.004
found (mg)	6.385	19.86	6.208	5.891	955.99	5.071
recoveries (%)	99.65	98.75	100.9	100.3	99.95	101.3

* Fe(III) is extracted from the dissolved sample soln. by iso-propyl ether solvent.

III 비스무트 합금성분의 분리정량.

이용합금(Fusible alloy)의 성분은 대략 Bi 35~61%, Pb 17~38%, Zn 2%, Sn 13~91%이다. 99.99% 이상의 순도를 갖인 각 성분금속을 Bi 30.5712g, Sn 6.4102g, Pb 12.5685g Zn 1.8752g씩 취하여 Bi 59.4%, Sn 12.4%, Pb 24.4%,

Zn 3.05%가 되게 혼합하고 질산에 녹여 100ml 되게 묽혔다. 이 시료용액을 10ml씩 뽑아서 10cm 높이 수지관에 넣고 용리한 결과는 Fig. 2와 같으며 용출된 이온들을 정량한 결과는 Table 4와 같다. Sn(IV)은 이온강도가 적은 용리액을 사용하면 늦게 용출되나 0.5M HAc+0.5M NaAc의 혼합용리액을 사용하면 잘 용출된다.

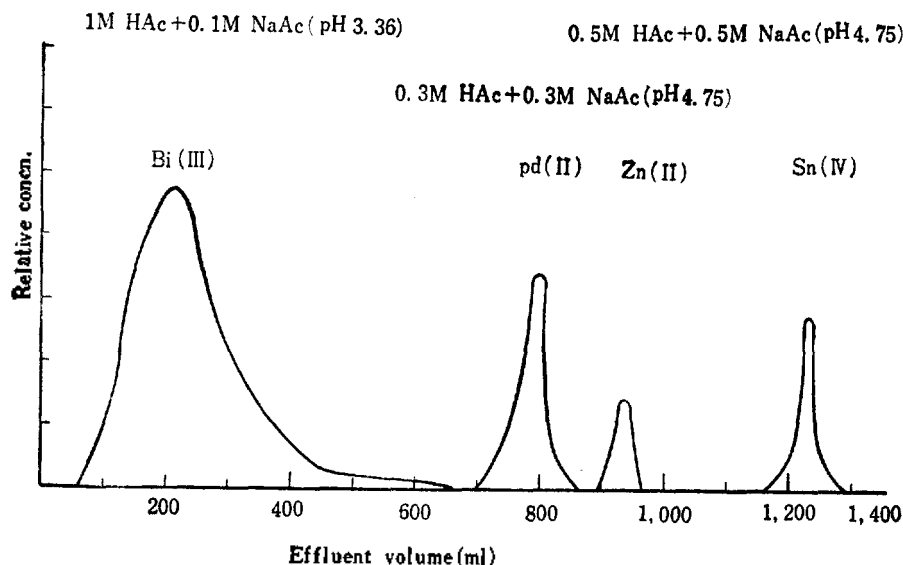


Fig. 2. The elution curves for an analysis of artificial Bismuth alloy

Dowex 50w × 8 (100~200mesh) 10cm × 3.14cm²

Flow rate 0.3cm/min.

Sample; 10ml nitric acid soln. of Bialloy.

Table 4 The analysis of eluted fractions.

	Bi(III)	Pb(II)	Zn(II)	Sn(IV)
taken (mg)	611.4	251.3	37.5	128.2
found (mg)	613.3	250.8	36.8	126.9
recoveries(%)	102.7	99.8	98.1	98.9

IV. 고찰

Table 1과 Table 2에서 분배비를 측정할때는 같은 pH를 갖는 용리액일찌라도 이온강도가 높아지면 용리곡선의 peak는 뾰족하게 나타나며 Tailing이 생기지 않는 대신에 C값이 감소하고 이온의 상호간 분리상태가 나쁘게 나타났다. 이온강도가 낮아짐에 따라서 용리곡선의 peak는 퍼지며 Tailing이 생기고 C값은 증가하며 분리상태는 좋아졌다. 용리액의 pH가 증가함에 따라서 C값은 줄어들고 분리는 나쁘게 나타났다.

Tailing이 생기고 용리곡선의 peak가 퍼지는 이유는 금속이온들의 초산염이나 수산화물들이 생성된 다음 서서히 초산화 착화합물을 만들거나 금속이온으로 녹아서 용출되기 때문에 그러한 용출현상이 나타나는것이며 처음부터 착화합물을 생성할 만큼 충분한 농도의 초산이온이 들어있는 용리액을 사용할때는 뾰족한 peak를 이루면서 Tailing이 생기지 않고 퍼지지 않는 용리곡선을 나타내며 또한 C값의 감소를 나타내게 되는 것으로 믿는다. pH의 값이 높거나 낮은 용리액을 사용할때도 마찬가지로 같은 이유로 초산화 착화합물과 수산화물의 생성여부에 따라서 용리곡선의 모양이 틀리게 나타나는것으로 믿는다.

Fe(III) 이온은 다른 이온들보다 특히 Tailing이 가장 많이 생기는 이온인데 용출시켜 본 결과는 98% 이상이 Tailing이 생기기 이전에 용출되며 나머지 2%가 Tailing의 부분에 포함되며 수지관속에서 오래도록 다른이온들과 함께 용출되었다. 그러나 이 양은 다른 금속이온의 용출과 정량에는 방해되지 않았다. 시료중의 Fe(III)는 Tailing 현상때문에 시료를 질산에 녹여서 염산을 넣고 증발 건조시킨 다음 6, 8N의 염

산으로 녹여서 이소프로필 에테르를 용매로 사용하여 추출한 다음 비색법으로 정량하였다.

Ag(I)의 농도는 질산이 0.1N 내지 1N 정도로 포함된 시료용액 10ml 당 15mg 포함된 용액을 사용하여 분포비를 측정할때 초산염의 생성때문에 용리가 곤란한 경우는 없었으며 정량적으로 용출되었다. 비스무트 지금(조창연의 경우) 중에는 0.02% 이하로 은이 함유되어 있다. 이용합금(Fusible alloy)중의 주석은 이온교환수지에서 용출시킬때 용리액의 이온강도가 증가함에 따라서 Tailing이 생기지 않고 빨리 용출되는 현상을 나타냈으며 이온강도가 감소하는 경우는 반대의 현상을 나타냈다. 이와 같은 현상을 이용하여 용리액의 이온강도를 조절함으로써 아연에서 주석을 분리하는것은 용이하였다.

V. 결론

(1) Dowex 50w×8(100~200mesh) 양이온교환수지를 사용하여 Fe(III), Bi(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ag(I) 등을 용리시킬때 같은 pH를 갖는 HAc와 NaAc의 혼합용리액에서 이온강도가 높아짐에 따라서 용리되는 금속이온의 C값은 줄어들고 peak는 뾰족하게 나타난다. 이온강도가 낮아짐에 따라 용리곡선의 peak는 퍼지며 C값은 늘어나고 분리는 비교적 잘 된다. 용리액의 pH가 증가함에 따라서 C값은 줄어들고 분리는 나빠졌다.

(2) 96%의 Bi(III)와 불순물로서 Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ag(I) 및 Fe(III)를 4%가 되도록 섞은 시료를 묽은 질산에 녹여 Dowex 50w×8(100~200mesh)의 3.14cm²×10cm 수지관을 사용하여 HAc와 NaAc의 혼합용리액으로 용리시켜 분리정량할수 있었다.

(3) Bi 59.1%, Sn 12.4%, Pb 24.4%, Zn 3.04%가 되도록 각 금속을 섞어 질산에 녹인 시료용액을 위와 같은 방법으로 분리 정량할수 있었으며 이 경우의 수율도 99% 이상을 나타냈다.

(4) 위에서 말한 (2), (3)의 방법은 비스무트 지금과 비스무트 합금(Fusible alloy)의 분석에 이용할수 있을것이다.

인용문헌

- 1) T. Ishimori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 432 (1955). E. C. Cambell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 233(1956).
- 2) Y. Y. Luré, and N. A. Filipova, *Zavodskaya Lab.*, **14**, 159 (1948). *C. A.* **42**, 8696 (1948).
- 3) 竹田 津, *日本化學會誌*, **78**, 148, 151 (1957).
- 4) F. Feik et al., *Talanta*, **11**, (12), 1958 (1964). Korkish, and F. Feik, *Anal. Chem.*, **36**, 1793 (1964). Fredrisch Nelson, and Kurt A. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5916 (1954)
- 5) 朴堯用, 本誌, **12**, 47, 139 (1968).
- 6) D. W. Magerum, and C. V. Banks, *Anal. Chem.*, **26**, 200 (1954).
- 7) G. W. W. Milner, and J. W. Edwards, *Anal. Chim. Acta.*, **18**, 513 (1958).
- 8) R. J. Guest, *Anal. Chem.*, **25**, 1484 (1953).
- 9) A. D. Maynes, and W. A. E. McBryde, **29**, 1259 (1957).
- 10) M. Irving, C. F. Bell, and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 356 (1952).
- 11) M. Farnsworth, and J. Pekola, *Anal. Chem.*, **26**, 775 (1954)
- 12) 朴基采, 高麗大學校 文理論集 第6輯 p. 99 (1963年 4月)