

- (7) M. Wolfsberg and L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
- (8) R. L. Hildebrandt, *ibid.*, **51**, 1654 (1969).
- (9) R. S. Mulliken, *ibid.*, **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
- (10) H. Kato, K. Yamaguchi, T. Yonezawa and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **38**, 2144(1965).
- (11) T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd ed., Butterworths, 1958, p. 239.
- (12) K. Morokuma, H. Kato, T. Yonezawa and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1263 (1965).
- (13) L. B. Seabell and C. E. Boord, *Ind. and Eng. Chem.*, **15**, 1009 (1923).
- (14) K. Fukui, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, ed. by P. O. Lowdin and B. Pullman, Academic Press, New York, 1964, and references cited therein.

DAEHAN HWAHAK HOWOEJEE  
(Journal of the Korean Chemical Society)  
Vol. 15, No. 6, 1971  
Printed in Republic of Korea

## 양이온 교환 크로마토그래피에 의한 Babbitt

### 금속의 분리 및 정량

김 선 태\* · 차 기 원 · 박 기 채

고려대학교 화학과

(1970, 6. 22 접수)

## The Separation and Analysis of Babbitt Metal by the Cation Exchange Chromatographic Method

Sun Tae Kim, Kee Won Cha and Kee Chae Pak

Department of Chemistry, Korea University, Seoul Korea

(Received June 22, 1970)

**Abstract** The cation exchange chromatographic method for the analysis of Babbitt metal has been studied. The quantitative separation of the mixture of Sb, Cu, Pb, and Sn ions has been obtained by elution, through 5cm column of resin, Rexyn 101 (Na form, 100~200 mesh), using 0.1 M NaCl solution for Sb, pH 4.5 and pH 7 solution of 0.01 M Na-Citrate+0.1 M NaNO<sub>3</sub> for Cu and Pb, and 2NHCl solution for Sn as eluent.

### 서 론

Babbitt 금속에는 일반적으로 두 가지가 있다.

\*한국과학 기술 연구소

즉, Sn을 주성분으로 하고 Sb, Cu, Pb가 들어 있는 것과, Pb를 주성분으로 하고 Sb, Cu, Sn이 들어 있는 것이 있다. 이 두 종류의 Babbitt 금속을 분석함에 있어서 주성분을 정량하는 데는

별 문제가 없다. Sn은 Iodimetry로, Pb는  $SO_4^{2-}$ 를 가하여 분리시킨 후 녹여서 E. D. T. A.로 적정하여 정량하고 있는 것이 보통이다. 그러나 나머지 성분을 비색법으로 정량할 때는 공존 이온들이 방해하므로 공존이온을 분리시키는 것이 필요하다.

이온교환수지에 의한 Sb, Cu, Pb, Sn들의 분리법을 보면, Kojima<sup>1</sup>는 Dowex 1-X8 수지를 사용하여 8 M HCl로 Pb에서 Sn을 분리했고, Smith<sup>2</sup>는 Dowex-1 수지를 사용하여 옥살산 용액으로 Sn(IV), Sb(V), Te(W)를 분리시켰다. 또 Kimura<sup>3</sup>는 음이온교환수지로 타르타르산을 사용하여 Sn과 Sb를 분리시켰으며, Kaya<sup>4</sup>도 역시 음이온교환수지를 사용하여 황산으로 Sn, Cu에서 Sb를 분리시킨 것이 보고되어 있다.

이상 언급한 보고를 보면 단편적인 분리는 했으나 Babbitt 금속 성분을 완전히 분리시키지는 못했다. 본 연구에서는 이들을 분리코저 양이온 교환수지를 사용하여 염화나트륨, 시트르산 및 염산 용액을 단계적으로 사용하여 분리 정량했다.

## 실 험

### (A) 장 치

수지통은 직경 2cm, 높이 30cm의 파이렉스 유리관 밑바닥에 유리필터가 달린 것을 사용했고, 5ml 들이의 사이폰 피펫을 써서 자동 collector로 받았다. 비색계는 Beckman DU model을 사용했으며 pH meter는 Beckman Zeromatic<sup>®</sup>형을 사용했다.

### (B) 시 약

본 연구에서 사용한 수지는 Rexyn 101 (100~200mesh)을 사용했으며, 물은 탈염수를 사용하고, Sb, Cu, Pb, Sn 금속들은 E. Merck제 특급시약을 사용했고 그 외의 시약은 분석용 1급시약을 사용했다.

### (C) Sb, Cu, Pb, Sn의 정량

**Sb의 정량** Sb는 Rhodamine<sup>®</sup>B법으로 발색시켜 벤젠으로 추출하여 565m $\mu$ 에서 흡광도를 잰다.

**Cu의 정량** Cu는 Dithiocarbamate<sup>®</sup>법으로 발색시켜 사염화탄소로 추출하여 435 m $\mu$ 에서 흡광

도를 잰다.

**Pb의 정량** Pb는 Dithizone<sup>®</sup>법으로 발색시켜 클로로포름으로 추출한 후 500m $\mu$ 에서 흡광도를 잰다.

**Sn의 정량** Sn은 Hematoxylin<sup>®</sup>법으로 발색시켜 정량했다. 즉, Sn시료에 프탈산수소칼륨 5%용액 5ml를 가한 후 pH를 1.5~1.9로 맞추어 100ml 에스플라스크에 넣는다. 여기에 Arabia gum 1%용액 5ml를 넣고 산화된 hematoxylin 용액 5ml를 넣어 끓는 물에 10분간 끓인 후 식혀 표선까지 묽혀 565m $\mu$ 에서 흡광도를 잰다. 미리 검량선을 작성한 후 정량했다.

### (D) 수지통의 준비

Rexyn101(Na형, 100~200mesh)이온교환수지를 적당량 취하여 250ml 들이 비이커에 넣고 증류수를 부어 잘 저은 후 위에 뜨는 미세입자를 달아버린다. 이와같이 두 세번 반복하여 씻은 이온교환수지를 수지통에 옮겨 높이 5cm로 만들고 용리액 약 300ml를 통하여 수지를 평행시켜 놓는다.

### (E) 시료 용액준비

개개의 시료를 만들 때는 각각의 금속을 일정량씩 취하여 왕수에 녹인 후 최종 산의 농도가 약 1.0~1.5 N 정도 되도록 한 0.1 M 시료 용액을 만들고 이것을 1 ml씩 취하여 용리하였다. 혼합 시료는 다음 두가지를 만들었다. 한 시료는 Sn이 주성분인 Babbitt 금속 성분과 비슷하게 만들고, 다른 한 시료는 Pb가 주성분인 Babbitt 금속 성분과 비슷하게 만들었다. 즉, Sn 1.4g에 Sb, Cu, Pb를 0.2g씩 달아 왕수에 녹인 후 100 ml로 희석시켰다. 다른 시료는 Pb 1.4g에 Sb, Cu, Sn을 0.2g씩 가하여 이것을 왕수에 녹인 후 100ml로 희석시켰다. 후자의 경우는  $PbCl_2$ 의 침전이 일부 떨어진다. (본지 p. 369 참조)

### 용리곡선

이렇게 만든 시료 용액 1ml씩을 취하여 수지통 윗부분에 가하고 배수하여 수지 윗부분에 흡착시킨다. 이 때부터 유출액을 받기 시작한다. 다음에 용리액 1ml 가량을 수지 표면에 흘려 넣고 다시 배수시키고 다시 한 두번 이런 조작을 반복한 다음 유출속도가 4.5ml/min. 되도록 조

질하여 용출을 계속한다. 용리액은 5ml씩 받아서 비색법으로 정량하여 용리곡선을 그렸다.

#### 용리액의 선정

0.1 N NaCl 용액을 용리액으로 사용하면 Sb는 빨리 유출되나 Sn, Cu, Pb는 수지에 강하게 흡착되어 있다. 그래서 Sb는 0.1 N NaCl로 먼저 분리시키고 수지에 붙어 있는 나머지 Cu, Pb, Sn은 착염제인 시트르산나트륨 용액을 사용하여 용리하였는데 최후에 나오는 Sn의 유출이 너무 느리기 때문에 이것은 2 N HCl로 용리시켰다.

#### 결과 및 고찰

**용리곡선** 0.1 N NaCl 용액으로 용리시킬 때 Cu, Pb, Sn은 500ml 이내에서는 용출되지 않고 Sb만 100ml 이내에서 용리되어 나왔다. 그래서 0.1 N NaCl 용액으로 Sb를 분리시킨 후 0.01 M Na-Citrate+0.1 M NaNO<sub>3</sub>의 pH 4.5 용리액을 써서 Cu를 분리시킨 다음 이 용리액의 pH를 7.0으로 바꾸어 용출시키면 Pb가 분리된다. Pb가 완전히 분리된 후 2 N HCl로 용출시키면 Sn이 분리된다. 그 결과는 Fig. 1과 같다.

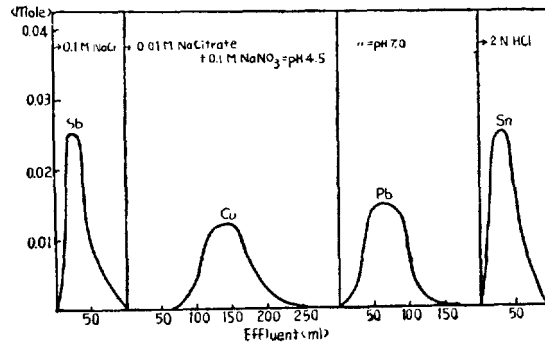


Fig. 1 Elution Curve of Sb, Cu, Pb and Sn metals, Resin Rexyn 101(Na form, 100~200mesh) Column length 5cm, Flow rate 4.5ml/min.

**분리 정량** Fig. 1을 보면 네 가지 이온들이 완전히 분리되었다. 즉, Sn이 주성분인 Babbitt 금속과 Pb가 주성분인 Babbitt 금속을 모두 이 방법으로 잘 용리 정량할 수 있었다.

Sn이 주성분인 Babbitt 금속을 각각 분리시키고 분리된 부분의 분액을 각각 정량하여 합친 결과 Table 1a와 같았고, 각각 분리된 용출액을 한데 모아 일정 부피로 한 다음 정량한 결과는 다음 Table 1b와 같았다. Table 1a를 보면 큰

Table 1a Analysis of Babbitt metal containing main Sn

Metal	Taken	Found	%	Error
Sb	2.00mg	1.95mg	97.50	-2.50
Cu	2.00	1.90	95.00	-5.00
Pb	2.00	2.10	105.00	+5.00
Sn	14.00	14.45	103.20	+3.20

Table 1b Analysis of Babbitt metal containing main Sn

Metal	Taken	Found	%	Error
Sb	2.00	1.96	97.50	-2.50
Cu	2.00	1.98	99.00	-1.00
Pb	2.00	2.05	102.50	+2.50
Sn	14.00	13.95	99.64	-0.36

오차를 가져 왔는데 이것은 여러 분액을 정량하여 합쳤기 때문에 오는 오차로 볼 수 있으며 Table 1b에서는 분석 오차 내에서 잘 맞고 있다.

또한 Pb가 주성분인 Babbitt 금속을 분석하기 위하여 Pb를 주성분으로 만든 시료를 용리시키고 정량한 결과는 Table 1a, b와 같았다. 이때에

도 Table IIa는 분액을 정량하여 합친 결과이며 Table IIb는 한 배 합쳐 분석한 것이다. 이 때에는 Pb가 일부 침전으로 떨어져 Pb 정량은 정량적으로 할 수 없었다. 그러나 주성분인 Pb는 개별적으로 분리정량하지 않아도 전분석을 하는 때는 지장이 없다.

Table IIa Analysis of Babbitt metal containing main Pb

Metal	Taken	Found	%	Error
Sb	2.00mg	1.98mg	99.00	-1.00
Cu	2.00	1.94	97.00	-3.00
Pb	14.00	—	—	—
Sn	2.00	2.09	104.50	+4.50

Table IIb Analysis of Babbitt metal containing main Pb

Metal	Taken	Found	%	Error
Sb	2.00	2.02	101.00	+1.00
Cu	2.00	1.96	98.00	-2.00
Pb	14.00	—	—	—
Sn	2.00	2.07	103.50	+3.50

결 론

1) Rexyn 101 (Na형, 100~200mesh)의 수지를 채운 직경 2cm, 높이 5cm의 수지통에서 0.1M NaCl, 0.01M Na-Citrate+0.1M NaNO<sub>3</sub> 용액 및 2NHCl 용액을 용리액으로 사용하여 Sb, Cu, Pb, Sn을 단계적으로 분리했다.

2) 수지통의 길이가 길지 않아도 분리가 단계적으로 되므로 완전 분리시키는 데는 3~4시간이면 충분하다.

References

(1) M. Kojima, *Japan Analyst*, **6**, 139(1957)

(2) G. W. Smith and S. A. Reynolds, *Anal. Chem. Acta*, **12** 151 (1955).

(3) K. Kimura, N. Saito, J. Kakihana, and T. Ishimori, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **174**, 305 (1953).

(4) Kaya, M., Kawabuchi, K., Ouchi, Y., *Bunseki Kagaku*, **15**, 543 (1966).

(5) E. D. Sandell, *Colorimetric Determination of traces of metals*, Third Edition, 258 (1959), 440 (1959).

(6), (7) Refer (5).

(8) H. Teicher and L. Gordon, *Anal. Chem.*, **25**, 1182 (1953).