

이온 교환수지에 의한 철 및 강의 분석에 관한 연구(제 2 보).

음이온 성분의 분리

李 丙 晁 · 朴 晁 用 · 朴 基 采*

전국대학교 문리과 대학 화학과

(1971. 10. 27. 접수)

The Study on the Separation of the Subsidiary Elements

in Iron and Steel by Using Ion Exchangers (II).

The Separation of Anions

Byoung-Cho Lee, Myon-Yong Park and Kee-Chae Park*

Department of Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul, Korea

(Received Oct. 27, 1971)

요 약. 음이온교환수지(Dowex 1×8, 20cm×3.14cm²)를 통하여 0.1 M Si(IV), As(V), P(V), S(VI), W(VI), Cr(VI)의 용액을 각기 1ml씩 취하여 섞은 용액 6ml를 다음과 같은 용리액으로 용리시켜 정량적으로 분리하였다. 이때에 용리액은 Si(IV), As(V), P(V)에 대하여 0.07 M 염산과 0.03 M 염화나트륨을 섞은 용액(pH 1.3)을, S(VI), W(VI), Cr(VI)에 대하여 0.6 M 염화나트륨과 0.3 M 수산화나트륨을 섞은 용액을 사용하였다. 이때에 함께 용출된 P(V)와 As(V)의 혼합액은 아황산나트륨용액으로 처리하여 As(V)를 As(III)으로 환원시킨다음 0.1 N 아황산나트륨용액(pH 3.48)으로 용리하여 분리하였다.

많은 양의 철(97% 이상)과 Si(IV), As(V), S(VI), P(V), W(VI)이 혼합된 용액은 양이온교환수지(Dowex 50w×12, 30cm×3.14cm²)를 통하여 디메틸술폰과 질산나트륨의 혼합용리액으로 용리하여 철을 먼저 분리하고 다시 음이온들은 음이온교환수지를 통하여 분리하였다. 철강중에 들어있는 음이온 성분들도 같은 방법으로 분리할수 있었다.

Abstract. The quantitative separations of a mixture containing equal amount of each anion such as Si(IV), As(V), P(V), S(VI), W(VI) and Cr(VI) are carried out by the elution through 20×3.14cm² column of anion exchange resin, Dowex 1×8. The eluents are a mixture of 0.07M hydrochloric acid and 0.03M sodium chloride (pH=1.30) for Si(IV), As(V) and P(V) species, a mixture of 0.6M sodium chloride and 0.3M sodium hydroxide for S(VI), W(VI) and Cr(VI) species, and 0.1N sodium sulfite (pH=3.48) for P(V) and As(V) species.

The subsidiary anions in a standard mixture such as Si(IV), As(V), S(VI), P(V) and W(VI) are separated together from large amount of Fe(III) by the elution through 30cm×3.14cm² column

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

of the resin, Dowex $\times 50w \times 12$, using a mixture of 0.1M sodium nitrate and 2 percent dimethylsulfoxide aqueous solution as an eluent.

Si(IV), As(V), S(VI), P(V) and W(VI) eluted together are separated quantitatively under the same conditions as in the separations of the anion mixture.

By the conditions obtained in the separations of the standard mixture, Fe(III) and all of the subsidiary anions in steel are quantitatively separated.

서 론

철 및 강중의 음이온 성분을 분석하는 방법은 KS¹, JIS², ASTM³ 및 기타 ^{4,5} 방법 등이 있고 또한 전해⁶, 용매추출^{7,8} 방법등이 있으나 이온 교환수지를 이용하여 철 및 강중에 들어 있는 음이온들을 각 이온별로 동시에 분리하는 방법은 아직 별로 많지 않다. 수지에 의한 음이온의 분리에는 염화나트륨⁹, 염산¹⁰등을 사용하여 P(V)에서 As(III, V)을 분리하고 플루오르화수소산과 황산나트륨의 혼합용액¹¹으로 인산중의 Si(IV)을 분리하였다. S(VI)와 W(VI)을 분리할때는 수산화나트륨용액^{12,13}을 사용하고 Si(IV), P(V), Cr(VI)을 분리할때는 질산나트륨용액¹⁴, Fe(III)에서 P(V)를 분리할때는 Fe(III)를 Fe(II)로 환원시킨 다음 염산¹⁵을 사용하는 보문들이 있다.

이들의 분리법은 시료중에 철함량이 철 및 강의 경우처럼 많지 않은 경우이다. 이온교환수지를 이용하여 많은 양의 주성분으로부터 미량의 성분을 분리하는 조작은 비슷한 함량을 서로 분리할때 보다 까다로우며 특히 음이온인 경우는 주성분인 양이온과 화합물을 만들기 때문에 분리가 잘 이루어지지 않는다. 저자들은 철 및 강중의 음성이온성분인 Si(IV), As(V), P(V), W(VI), Cr(VI)등의 미량성분에 대하여 음이온

교환수지를 이용하여 음이온에서 철을 분리하는 문제와 철에서 분리한 음이온들을 계통적으로 분리정량하는 연구를 시도하였다.

실험 및 결과

음이온교환수지는 Dowex 1 \times 8(-NR⁺OH⁻형) (100~200 mesh)를 사용하였으며 용리방법 배비등의 측정방법은 제일보¹⁶와 같은 방법으로 조작하였다.

(1) 예비용리. 높이 10 cm 의 음이온 수지관을 통하여 각 이온의 0.1 M 용액 1 ml씩 취하여 예비용리를 하였다. Si(IV), P(V), As(V)에 대하여는 염산과 염화나트륨의 혼합용리액을 사용하였고 S(VI), W(VI) Cr(VI)은 산성용액에 의하여 용출되지 않으므로 염화나트륨과 수산화나트륨을 섞은 염기성 용리액을 사용하였다. 용출된 이온은 다음과 같은 방법으로 정량하였다. S(VI)는 황산바륨의 침전법 혹은 비탁법, Si(IV)와 As(V)는 몰리브덴 블루법, P(V)는 인산몰리브덴 혹은 몰리브덴 블루법, Cr(VI)은 크롬산으로 산화시키는 방법, W(VI)은 W(V)으로 환원시킨 다음 티오시안산착물로 만들어 정량하는 방법등을 사용하였다. 예비용리의 결과는 Table 1 및 Fig. 1과 같고 Table 1의 수소이온농도는 염산과 수산화나트륨용액으로 조절하였다.

Table 1. Distribution Ratio of Si(IV), P(V) and As(V). Resin; Dowex 1 \times 8(-NR⁺OH⁻형)(100~200mesh)

Eluent NaCl(M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.04	0.03	0.03
pH	5.6	4.4	3.6	3.5	3.2	3.0	2.5	2.1	2.0	1.5	1.6	1.5	1.4	1.3
Si(IV)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	1.1	0.7	5.0	5.0	5.0	1.1
P(V)	—	—	—	7.8	7.4	7.0	6.3	5.7	5.4	2.6	7.9	9.6	10.1	4.5
As(V)	7.9	9.4	10.5	10.5	10.3	9.9	8.4	6.7	5.4	2.6	10.5	11.1	10.7	4.5

(2) 음이온의 분리. 음이온교환수지관(Dowex 1×8, 100~200mesh, 20 cm×3.14 cm²)을 통하여 예비용리에서 사용한 0.1 M 음이온 용액을 1 ml 씩 취하여 섞은 용액을 용리한 결과는 Fig. 2와 같다. 이때 사용한 용리액은 예비용리에서 얻은 Table 1과 Fig. 1에 비추어 가장 적당하다고 생각되는것을 선택한 것이다. 이 용리에 있어서 P(V)와 As(V)가 함께 용출되는데 이 용액(pH 1.30)을 감압건조기(온도 50°C)에서 100 ml정도로 증발농축시켜 아황산나트륨으로 As(V)를 As(III)으로 환원시키고 P(V)와 As(III)의 혼합용액을 음이온수지관(20cm×3.14cm²)을 통하여 0.1 M 아황산나트륨용액(pH 3.48)으로 다시 용리함으로써 Fig. 3과 같은 용리곡선을

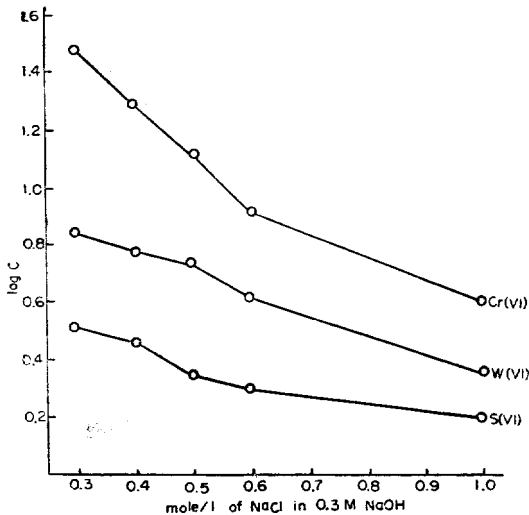


Fig. 1. Plots of log C vs. concentration of NaCl in 0.3M NaOH solution

Resin: Dowex 1×8 (100~200 mesh)

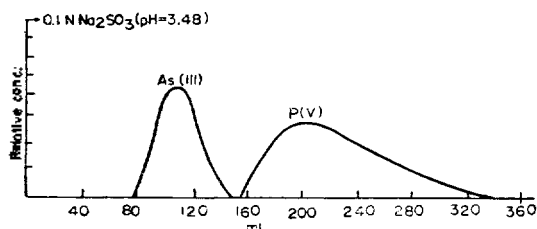


Fig. 2. Elution curves of anion mixture
Resin; Dowex 1×8 (100~200 mesh)
Column; 20 cm×3.14cm²

Table 2. Evaporated results of As(V) soln. in the presence of chloride (pH=1.30)

Condition	In atmosphere		In vacuum*	
pH	1.28	9.85	1.28	9.60
Taken(mg)	5.52	5.52	5.52	5.52
Found in the soln. (mg)	3.83	5.48	5.58	5.50
Recovery (%)	69.5	99.2	100	99.8

*vacuum Temp : 50°C

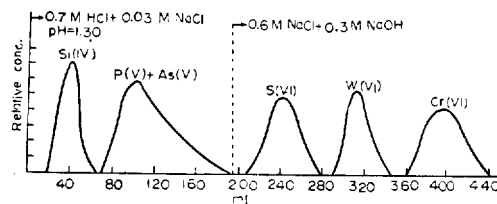


Fig. 3. Elution curves of phosphate and arsenite
Resin; Dowex 1×8(100~200mesh)
Column; 20cm×3.14cm²

얻었다. 이 실험에 있어 P(V)와 As(V)의 혼합용액을 농축시킬때 As(V)의 감량여부를 조사하기 위하여 대기압과 감압건조기에서 농축실험한 결과는 Table 2와 같고 감압하에서 농축할때 감량이 없었다. 음이온의 혼합용액을 용리한 결과는 Table 3와 같다.

(3) 철분과 음이온 성분과의 분리. 철 및 강에서 다량의 철(III)중에 Si(IV), S(VI), As(V), P(V)와 같은 원소가 포함되었을 때 이들의 음이온들을 분리하기 위하여 이온교환수지관에 통하면 철과 함께 용출되므로 분리되지 않는다. 그러므로 먼저 철분을 음이온에서 분리하여야 한다. Fe(III) 1g 정도와 0.1M S(VI), As(V), Si(IV), W(VI), P(V) 용액 1ml 씩을 자기 취하여 섞은 시료용액 10 ml에 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide, DMSO) 20 ml를 식히면서 서서히 혼합하여 30 ml의 시료용액을 만들고 30 cm×3.14 cm²의 양이온수지관(Dowex 50W×12, 100~200mesh)에 넣고 66%의 DMSO(pH 미터 눈금 1.00) 10 ml정도를 사용하여 기벽을 씻어 내리고 다음에 2%의 DMSO와 0.1 M 질산나트륨의 혼합용액(pH 미터 눈금 1.00)을 사용하여

Table 3. Eluted results of anion mixture from Fig. 2.

	Si(IV)	As(V)	P(V)	S(VI)	W(VI)	Cr(VI)
Taken(mg)	0.764	5.52	3.56	3.18	13.6	5.05
Found(mg)	0.759	5.48	3.52	3.20	13.7	5.10
Recovery(%)	99.3	99.2	99.1	100	100	100

Table 4. Eluted results of synthetic mixture sample

Ion	Fe(III)	Si(IV)	As(V)	P(V)	S(VI)	W(VI)
Taken(mg)	95.6	2.81	6.25	2.97	3.18	7.36
Mixed %	97.7	0.28	0.63	0.30	0.32	0.75
Found(mg)		2.61	5.81	2.98	3.18	7.35
Recovery(%)		99.3	99.4	100	100	99.8

Table 5. The analyzed results of the subsidiary anions in steel sample

Subsidiary elements		Si(%)	P(%)	S(%)	W(%)
I	a	0.32	0.023	0.021	6.91
	b	0.32	0.023	0.021	6.98
II	a	0.30	0.015	0.007	6.70
	b	0.30	0.015	0.007	6.67
III	a	0.17	0.050	0.019	
	b	0.17	0.005	0.019	
IV	a	0.25			
	b	0.25			

a, by KS method, b, by this method

용리한 결과 40 ml부터 260 ml까지의 용출액에 S(VI), As(V), Si(IV) W(VI), P(V)의 이온들이 용리되었다. 철(III)은 플러스전하를 띤 DMSO 착물로서 양이온수지에 흡착하여 음이온들이 모두 용출될때까지 수지층에 남아 있었다. 용리액의 pH는 질산을 사용하여 조절하였다. Fe(III)와 분리된 음이온들은 함께 용출되므로 용출액을 받아 50°C의 감압건조기에서 증발농축시킨 다음 6N 염산을 가하여 다시 감압농축하여 질산을 제거하였다. 물을 가하여 10 ml 정도되게 만든 다음 10 cm × 3.14 cm² 음이온수지관을 통하여 Fig. 2와 3의 방법과 같이 용리하

였다. 이때 Cr(VI)은 용출되지 않았는데 이것은 Cr(VI)이 DMSO 용액중에서 Cr(III)으로 환원된다는 사실을 확인하였다. 용리결과는 Table 4와 같다.

(4) 철강종의 음이온 성분의 분석. 철강시료 10.0 g을 정확히 달아 니켈도가니에 넣고 과산화나트륨으로 용융시킨 다음 도가니와 함께 내용물을 비이커에 넣고 묽은 질산으로 우려내고 질산으로 pH 1.0되게 조절하여 메스플라스크(100 ml)에 옮겨 눈금까지 틀렸다. 10.0 ml를 분취하여 실험(3) 경우와 같이 먼저 철분을 분리하고 용출된 음이온혼합액을 다시 용리하여 얻

은 결과는 Table 5와 같다.

고 찰

(1) 예비용리. Si(IV), P(V), As(V)는 염화나트륨과 염산의 혼합용액으로 용리하고 S(VI), W(VI), Cr(VI)은 산성용액으로 용출되지 않고 염화나트륨의 혼합용액에 의하여 용출되었다. 염화물을 사용하게 된 이유는 황산염은 황의 정량 때문에 쓸수없고 질산염은 용리곡선의 모양이 좋지 않을 뿐만 아니라 흡광광도법에 지장을 주기 때문이다. Table 1에서 염화이온의 농도가 감소할때 C값이 증가되는것은 음이온수지에 치환속도가 염소이온 농도의 영향을 받기 때문이다. 규산, 인산, 비산등의 분포비가 pH의 감소에 따라 감소되는것은 당연한 결과이다.

(2) 음이온 특히 인산과 비산의 분리. Fig. 2에서 볼수있는 바와같이 다른 이온의 분리는 잘되지만 P(V)와 As(V)의 상호분리는 대단히 어렵고 As(V)을 As(III)으로 환원시키지 않고는 정량적으로 분리되지 않았다. 그러므로 P(V)와 As(V)를 함께 용출시키고 감압건조기(50°C)에서 증발농축하여 아황산나트륨으로 As(V)를 As(III)으로 환원시킨 다음 0.1 M 아황산나트륨(pH 3.48)으로 용리하여 정량적 분리를 할수 있었다. 이경우에 감압건조기에서 증발농축시켜도 비산의 손실이 없음을 확인하였다(Table 2).

(3) 철과 올이온과의 분리. 철(III)은 인산, 비산, 황산, 규산등의 음이들과 착화물을 만들기 때문에 다량의 철을 섞은 경우에 철에서 이들의 음이온을 분리하는것은 쉬운 일이 아니다. 음 또는 양이온교환지수 불 통하여 이들의 음이온은 철과 함께 용리되어 같은 위치에서 용출된다. 그러므로 철에서 음이온들을 분리하려면 보다 친화력이 강한 착화제를 사용하여야 한다. DMSO는 전하를 띠지 않는 극성용매¹⁷로서 Fe(III)에 대하여 물보다 더 좋은 착화제¹⁸이고 [Fe(DMSO)₆]³⁺와 같은 안정한 양전하를 띠는 착이온을 만든다^{19,20,21}. 철의 인산착물용액에 DMSO를 가였을때 인산이온이 분리되고 [Fe(DMSO)₆]³⁺이 생성됨을 확인하였는데 이것은 DMSO의 착화물이 인산의 착화물보다 안정하다는것을 뜻

한다. 이때 생기는 양전하를 띤 철(III)의 착화물은 음이온들과 쉽게 분리된다. 그리고 염화이온은 철의 분리에 지장을 주기 때문에 질산 및 질산염을 사용하여야 한다. 이것은 Drago²¹가 지적한 바와 같이 [Fe(DMSO)₆]³⁺의 이온이 염화이온에 의하여 [Fe(DMSO)₅Cl]²⁺ 및 [Fe(DMSO)₄Cl₂]⁺등과 같은 클로착이온이 되기때문이라고 생각된다. 시료중의 Cr(VI)은 DMSO용액중에서 Cr(III)으로 환원됨을 확인하였으며 용출액에는 나타나지 않고 철(III)과 같이 양이온으로 행동한다고 생각된다.

본연구를 수행하는데 연구비 일부를 지급하여 주신 과학기술처에게 감사한다.

인 용 문 헌

1. 한국공업표준규격(KSD), 1801(1969); 1802(1968); 1803(1968); 1812(1968); 1807(1968); 1805(1968); 1818(1969).
2. JIS, 1201(1969), 1212(1969); 1225(1969); 1214(1969); 1215(1969); 1217(1969); 1220(1969).
3. ASTM, *Methods for Chemical Analysis of Metals by American Society for Testing Materials* P. 831-866(1971).
4. G. Charlot, *Les Methods de la Chemie Analytique (Analyse Quantitative Minerale)*, Masson et Cie, Paris(1961).
5. Wilfred W. Scott, "Standard Method of Chemical Analysis," Vol. II, D. van Nostrand Co, (1958).
6. J. J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry," PP. 316, Interscience Publishers Inc., New York(1953).
7. C. F. Coleman, C. A. Blake, Jr. and K. B. Brown, *Talanta*, **9**, 297(1962).
8. H. Green, *Talanta*, **2**, 156(1964).
9. Yukichi Yoshino, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **28**, 382(1955).
10. Topendra Nath Chokravarty, *Svi. Culture*, **29**, 570(1963).
11. J. Takagi, T. Hashine and H. Sasaki, *Bunseki Kagaku(Japan)*, **12**, 618(1963).
12. O. Samuelson, *Anal. Chem.*, **116**, 328(1939)
13. F. W. E. Strelow and C. J. C. Bothma, *Anal.*

- Chem.*, **39**, 598(1967).
14. 林炳植, 고려대학교 석사학위논문 (1968)
15. Y. Yoshine, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **26**, 401 (1953).
16. 이병조 외 2인, **17**, 46(1973).
17. R.L. Amey, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3358(1968).
18. S.G. Cohey, A. Streitwiesser and R. W. Taft, "Progress in Physical Organic Chemistry" Vol. 1, P. 325, Interscience Publishers Co., (1963).
19. F. A. Cotton and R. Francis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2986(1960).
20. D.W. Meek, D. Straue and R. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6013(1960).
21. R.S. Drago, D.M. Hart and R.L. Carlson *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1900(1965).