

## 비철특수합금에서 금속원소의 이온교환 크로마토그래프에 관한 연구

李璣雄 · 俞永鎮  
국립공업시험원  
(1984. 10. 6 접수)

### Studies on Ion-exchange Chromatography of Elements in Special Nonferrous Alloys

Kyung Woong Lee<sup>†</sup> and Young Jin Yoo  
National Industrial Research Institute  
(Received October 6, 1984)

**요 약.** 비철특수합금중 아연(II) 구리(II)와 마그네슘(II)을 양이온 교환수지(Dowex 50w×8, 80-100 mesh)와 음이온 교환수지(IRA-400)를 이용하여 이온교환크로마토 그래프로서 분리하는 방법을 연구 하였다. 이온교환수지는 25×2cmID 칼럼에 넣고 흐르는 속도는 0.30ml/min으로 조절하였다. 아연(II), 구리(II), 마그네슘(II)와 같은 비철금속 이온들을 분리하기 위한 좋은 용리액의 조건은 다음과 같다. 0.5M NaNO<sub>3</sub> (pH3.1), 0.2~0.5M HCl+50~90% Acetone, 과 1M HAc+0.1M NaAc (pH3.7) 였으며 0.1M NaAc+1M HAc (pH 3.7), 0.5M HCl+50% Acetone 이 가장 좋은 용리액으로 판명되었다. 분리된 용출액은 원자흡광 광도계로 측정하였으며 특히 아연(II)은 음이온 교환수지에서 0.12N HCl 과 1.5N NH<sub>4</sub>OH 수용액으로 분리하고 E. D. T. A 로 적정하였다.

**ABSTRACT.** The purpose of this study was to develop a separation method of Zn (II), Cu(II) and Mg(II), by ion exchange chromatography using cation exchange resin (Dowex 50w×8, 80-100 mesh) and anion exchange (Amberlite IRA-400). Ion exchange resins were packed into 25×2cm ID column and flow rate was controlled to 0.30 ml/min. Good eluents for separation of nonferrous metal ions such as Zn(II), Cu(II), Mg(II) were as follow: 0.5M NaNO<sub>3</sub> (pH3.1), 0.2~0.5M HCl+50~60% Acetone, and 1M HAc+0.1M NaAc (pH3.7) aqueous solution. The mixed solution of 0.1M NaAc (pH 3.7), 0.5M HCl+50% Acetone were found to be the best eluent for step elution. Analysis of metals were determined by atomic absorption spectrophotometer. In addition, Separated Zn(II) fraction was obtained by eluted with 0.12N HCl and 1.5N NH<sub>4</sub>OH aqueous solution. This solution was titrated by the E. D. T. A.

#### 1. 서 론

비철합금인 알루미늄 제품 중 아연의 분석방법은 현행 한국공업규격(KSD 1869)과 일본공업규격(JIS H 1356)에 아연함량이 0.01% 시료에 적용토록 하고 시료중 미량으로 존재하는 불순

물을 걸러내고 수지관에 음이온 교환수지를 채우고 온염산(1:5)으로 아연을 흡착시킨후 온질산(1:150)으로 수지에 흡착된 아연을 용리시키는 방법으로 되어있고, 미국공업규격(ASTM-E 34)에는 무게분석법(암모늄-수은-티오시안산 침전), 이디티에이(알루미늄 제거시킨후)적정법을

사용토록 되어 있으나 근래에 비철특수 합금인 알루미늄 7075계열(아연 5~6%, 구리 1~2%, 마그네슘 2~3%) 및 아연함량이 10% 이상인 특수 합금시료가 개발되면서 현행 분석방법을 적용할수 없어 양이온 교환수지 및 음이온 교환수지 방법으로 아연을 분리 정량하는 방법을 연구 검토하였다.

Beuken-Kamp,<sup>1</sup> Cohn<sup>2</sup> 등은 알칼리금속 분리에는 이온교환수지로 Dowex-50w Amberlite IR-100 과 염산을 용리액으로 사용하여 분리한 결과를 발표 하였고, Lerner 와 Rieman<sup>3</sup> 등은 알칼리토족 원소 분리에는 Dowex 50w 와 타르타르산-암모늄의 혼합액을 용리액으로 하여 분리한바 있으며, 그리고 Fritz<sup>4,6</sup>와 Shirrey k,<sup>5</sup> Pits-tick<sup>8</sup> 등이 전위원소 분리에는 Dowex 1×10으로 염산과 타르타르산을 용리액으로 하여 분리한 연구를 보고한바 있다.

본 연구에서는 양이온 교환수지, Dowex 50w ×8 와 음이온교환수지 Amberlite IRA-400을 이용하고 질산나트륨, 아세트산, 아세톤, 염산 용리액의 농도와 pH를 변화시키면서 Zn(II), Cu(II), Mg(II)를 분리하였다.

## 2. 실험

**2.1 기구 및 시약.** 실험에 사용한 이온교환수지관은 안저름이 2cm 높이 25cm 밑부분에 유리저르계가 달린 유리관을 사용 하였으며, 양이온 교환수지로는 Dowex 50w×8, 80~100mesh 그리고 음이온 교환수지는 Amberlite IRA-400을 사용하였다.

이온교환수지는 사용전에 적당량을 취하여 비이커에 넣고 증류수를 부어 잘 저은 후에 2~3분간 방치한 다음 위에 뜨는 미립자를 기울여 제거하였다. 이런 조작을 2~3회 반복하여 미립자를 제거한 다음 증류수와 함께 수지를 유리관에 일정 높이 15cm 까지 채워 24시간 평용시킨 후 사용하였다. 시약은 원자흡광도용 표준시약과 1급 시약을 사용하였고 시료의 표준 기준물은 NBS No 87a, 86c, 85b를 각각 사용 하였다.

용출액을 받아내는 용출액 분리기 (Fraction Collector, Tokyo Rikakikai Model DC-180)와

원자흡광도계 (Perkin Elmer Model 5000)를 이용하였다.

**2.2 예비용리.** 양이온 교환수지 (Dowex 50w ×8, 80-100 mesh, H<sup>+</sup>-form)를 건조기에서 수분을 제거시킨후 정확히 1g을 달아 미리 준비된 삼각플라스크(250ml) 3개에 각각 넣었다.

여기에 사용하고저 하는 질산나트륨, 아세트산, 아세톤의 용리액을 각기 50ml씩 취하여 삼각플라스크에 넣어 하루동안 진탕기에서 (Shaker Bath YAMATO Model SA-31) 잘 흔들어 주었다.

이온교환수지가 들어있는 용액을 거른다음 메스플라스크(100ml)에 넣고 눈금까지 증류수로 채워서 원자흡광 광도계에서 농도별로 아연의 용출량을 측정하였으나, 여기에서는 세가지의 용리액중에서 가장 높은 분배비를 나타낸 질산나트륨 용액에 대해서만 Table 1에 분배비값을 나타냈다.

질산나트륨 용리액을 예비실험에 적용하여 농도를 0.1~2M 까지 단계적으로 바꾸어 아연의 용출량을 측정한 결과는 0.5M 질산나트륨 수용액에서 아연의 용출이 가장 많았다.

분배비 측정에는  $U^* = CV + V$ 의 기본식을 응용하였으며 V는 수지의 간격 부피로서 0.1N 염산수용액을 수지에 통과한 다음 수지 간격에 남아 있는 염산을 물로 씻어 합친 용액을 0.1N 수산화나트륨 표준용액으로 적정하여계산 하였다.

**2.3 양이온 교환수지.** 수지관에 미리 선택한 용리액의 200~300 ml 을서서히 통과시켜 수지를 평형시키고 수지층의 높이를 알맞게 조절한

Table 1. Distribution ratios of Cu(II), Mg(II), Zn(II) and Al(III)

Component	Molarity of NaNO <sub>3</sub>					
	0.1	0.2	0.5	1	2	3
Cu(II)	9.12	1.96	0.221	0.15	0.54	0.41
Mg(II)	7.88	2.29	1.02	1.16	1.27	1.18
Zn(II)	8.58	4.52	0.48	0.27	0.15	0.15
Al(III)	55.70	24.02	1.84	1.57	0.81	0.56

Resin: Dowex 50w×8 (80-100mesh). Flow rate: 0.3 ml/min. Column: 25cm×2cm ID.

후 표준시료 아연, 마그네슘, 구리의 용액을 수지 상층이 움직이지 않도록 조심하면서 서서히 수지 상층에 흡착시켰다.

계속하여 용리액을 이온교환수지관에 통과 시키면서 용출액을 Fraction Collector로 받아 분석하였다.

용리액의 유출 속도는 0.3ml/min 이었다.

일정량씩 받은 용리액은 흡광광도계로 농도를 측정하고 정량된 금속 이온의 농도를 용출액의 부피에 따라 용리곡선을 그렸다 (Fig. 1~3).

**2.4 음이온 교환수지.** 음이온교환수지 (Amberlite IRA-400)의 적당량을 분액깔대기에 넣고 미리 준비한 0.12N 염산용액에 들어있는 0.02N 아연표준액을 수지에 흡착시킨다.

이온교환수지에 흡착된 아연을 분리하기 위하여 1N 암모니아수, 1.5N 암모니아수, 2N 암모니아수의 용액을 각각 20ml씩 넣고 2분간씩 흔들어 걸르고 거른액을 EDTA로 적정하여 용출된 아연을 정량 하였다<sup>13</sup>.

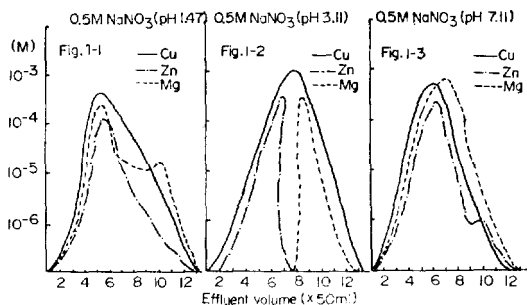


Fig. 1. Elution curves depending on pH variation. (resin: Dowex 50w×8(80-100 mesh) flow rate: 0.3 ml/min, column: 25cm×2cm ID).

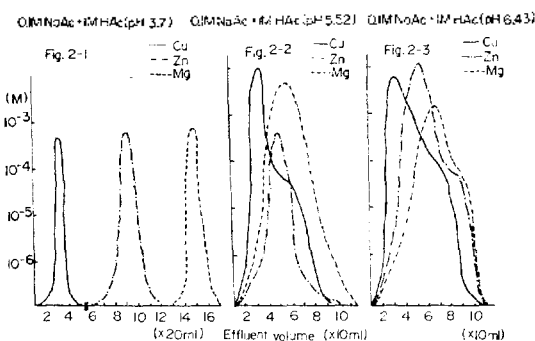


Fig. 2. Elution curves of acetate soln. with variation of pH(resin: Dowex 50w×8(80-100mesh), flow rate: 0.3ml/min column: 25cm×2cm ID).

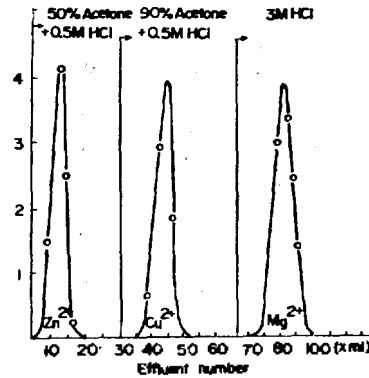


Fig. 3. Elution of Zn(II), Cu(II) and Mg(II), with HCl soln. Flow rate: 0.5ml/min. Column: 25×2cmID. Resin: Dowex 50w×8(80-100mesh).

### 3. 결과 및 고찰

**3.1. 양이온 교환수지.** 0.5M 질산나트륨용액을 용리액으로 pH 변화없이 아연(II), 구리(II) 마그네슘(II)의 분리 관찰한 결과 서로 분리되지 않았다. 이 관찰을 근거로

- (1) 용리액과 이온간에 pH의 영향
- (2) 용리액의 농도변화에 의한 이온들의 치환 반응
- (3) 용리액과 이온들의 안정한 착염 형성
- (4) 용리액과 이온간의 치환시간중에 바탕을 두어 용리액의 pH 1~7까지 변화시켜 분리 실험한 결과 Fig. 1~1-3에서는 각 이온들의 이온교환이 느리게 반응하면서 용출액 전체에 금속 이온들이 분포되어 용출되었다.

특히 pH 1.47에서 마그네슘은 이온교환이 서서히 이루어지면서 마그네슘 음전하가 큰 것이 먼저 용출액에 나타나고 음전하가 작은 것이 나중에 용출되면서 Tailing을 이루는 용리곡선을 보여주었고 pH 7.11에서 아연이 차츰 수화되는 현상을 나타내었다.

pH 3.1의 0.5M 질산나트륨 용리액에서 아연(II)과 마그네슘은 분리되지만 구리(II)의 이온교환속도가 느려서 전체용출액속에 분포되는 분리곡선을 Fig. 1, 2에서 보여 주었다.

그러므로 pH 3.1에서 나타난 구리(II) 이온을 미리 전해분석 장치를 사용하여 제거시킨후 아연(II)과 마그네슘(II)을 분리할 수 있었다.

대체적으로 pH가 증가함에 따라 금속이온과 용리액이 이온교환수지에서 흡착과 치환이 느리게 진행되는 것을 알 수 있었다.

1M의 아세트산-아세트산 나트륨의 혼합액에 수산화나트륨을 가하여 pH4.7로 조절된 용액으로 용출한 결과 분리가 안된 원인은 금속이온들의 교환 반응이 서서히 진행됨에 따라 착물을 11.12 만들거나 수지에 흡착된 이온들이 아세트산의 용리액과의 분리치환이 매우 늦게 이루어지는데 원인이 있는 것으로 생각된다.

또한 금속이온들이 교환체와 치환반응 없이 용출되어 각 이온이 혼합되는 것으로 여겨져서 농도와 pH를 변화시켜 용리 현상을 관찰한 결과 Fig. 2와 같았다.

아세트산 나트륨의 농도가 0.1M 일때 pH5.5로부터 pH6.4로 증가함에 따라 금속이온들의 흡착반응이 커지므로 치환반응의 속도가 느리게 일어남을 알 수 있는데 이온교환 반응을 촉진하기 위해서 pH3.7에서 용리시킨결과 Fig. 2-1에서 보논바와 같이 분리가 잘 이루어졌다.

여기에서 아세트산의  $\text{Na}^+$ 와  $\text{H}^+$ 이온이 금속이온과 수지교환체 사이에서 흡착력은 전기음성도가 큰 차로서 이루어지는 현상이라 생각된다. 또한 용리액을 아세트산과 염산으로 바꾸어 알루미늄 합금 7075 계열시료에서는 아연(II)과 불순물로 구리(II), 마그네슘(II) 원소를 분리 실험을 한 결과 Fig. 3과 같다.

염산의 농도를 0.2~0.5M로 변화시키면서 여기에 아세톤을 50%와 90%로 증가하면서 분리 현상을 관찰한 결과에서는 0.5M 염산과 50% 아세톤에서 아연(II)이 단독으로 잘 분리가 이루어졌고 0.5M 염산용액과 90% 아세톤에서 구리(II)가, 3M 염산용액에서 마그네슘(II)이 분리되는 것을 알 수 있었다.

이런 용리현상은 각 금속이온의  $\text{Cl}^-$ 와 착화합물을<sup>10</sup> 이루면서 아세톤의 증가에 따라서  $\text{Cl}^-$ 이온의 금속 이온과 음성착이온을 빨리 형성하면서 분리되는 현상이라 볼 수 있었다.

각 이온의 용출액을 원자흡광광도계로 정량한 결과와 습식분석의 시험값(E. D. T. A. 적정, 전해분석)과 비교는 Table 2와 같다.

Table 2. Comparison of Analytical Data between two methods (Unit: %)

Method	Element		
	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Wet analysis	5.40	1.73	2.61
Ion exchange method	5.52	1.75	2.57

여기서 아연의 습식분석값은 아세트산 용액(pH3.7, 0.1M)에서 구리와 마그네슘을 분리시킨 후 용출액으로 분석한 값이다.

**3.2 음이온 교환수지.** 음이온 교환수지 Amberlite IRA-400 (80-100 mesh)을 사용하여 아연의 흡착과 용리 현상을 실험하였다.

아연은 0.12N 염산용액에 녹혀 흡착시켰고 용출액으로 암모니아수를 1~2N 까지 각각 변화시키면서 용출된 양을 EDTA로 적정하여 아연의 용출량을 구하여본 결과 2.0N 암모니아수에서 102.1% 가장 좋은 결과를 얻었다.

또한 용출량을 순서별로 받아 분석한 값을 Table 3에 나타내었다.

이 결과는 염산 중에서 음이온교환수지에  $(\text{ZnCl}_3)^-$ 와  $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$  등의 상태로 흡착된 다음 암모니아수로 용리할때는  $(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ 의 양이온 착물상태로 아연착물의 전하가 변하기 때문에 음이온 교환수지에서 용출된다.

그러므로 암모니아수의 농도가 높을수록  $(\text{Zn}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ 의 생성 평형은 빠르게 도달되므로 2.0N 암모니아수에서 거의 완전한 수율을 나타냈다고 본다.

Fig. 4에서 암모니아수 1.2N 까지 변화시키면서 용출액에서 아연의 용출량을 분석하여 그 값을 그려본 결과 역시 1.5N 암모니아수에서 아연의 용출이 가장 좋았다.

표준 기준물질인 NBS 시료를 음이온교환수지법에 적용하여 아연을 분석한 결과는 Table 4와 같으며 분석값은 상대오차 0.001의 정확도를 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

이온 교환수지를 이용한 비철특수합금(알루미늄합금 7075 계열) 중의 아연과 다른 원소와의

Table 3. Result of Analysis of Zinc upon elution with  $\text{NH}_3$  aqueous solution (Unit: %)

Concn.	Fraction No						Results
	1	2	3	4	5	6	
1N $\text{NH}_4\text{OH}$	65.51	18.57	6.02	2.26	1.0	0.5	93.86
1.5N $\text{NH}_4\text{OH}$	74.5	19.1	4.3	1.5	0.5		99.7
2N $\text{NH}_4\text{OH}$	91.6	8.5	1.5	0.5			102.1

Table 4. Result of SRM analysis (Unit: %)

NBS	85b	86c	87a
Added (Zn(II))	0.03	1.50	0.16
Found (Zn(II))	0.02	1.45	0.13

(NBS: National Bureau of Standard). (SRM: Standard Reference Material).

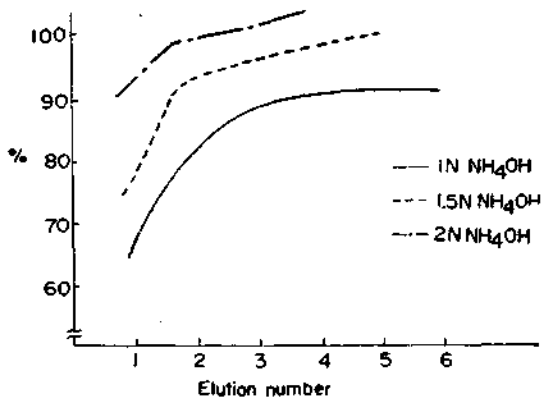


Fig. 4. Elution Curve of Zn(resin; Amberlite IRA-400). Flow rate: 0.3ml/min. Column: 25cm $\times$ 2cm ID

분리를 용액의 농도, pH, 이온 흡착력 세기에 직접적인 영향을 받았다.

아연을 다른 원소와 분리할때의 조건을 찾기 위하여 Zn(II), Mg(II), Cu(II), Al(III) 이온의 분배비를 측정하였고 그 결과를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 양이온 교환수지법에서는 용액 pH 3.1의 0.5M 질산나트륨용액에 의하여 아연(II)과 마그네슘(II)은 분리되지만 구리(II)가 분리되지 아니하여 방해하므로 구리가 많이 포함된 시료에서는 미리 전해분석장치에서 구리를 제거하여 분리하는 것이 좋았다.
- (2) pH 3.7의 0.1M 아세트산나트륨 - 0.1M

아세트산 혼합용액을 이용하면 Cu(II)를 미리 전해장치로 분리 제거하지 않더라도 Cu(II), Zn(II), Mg(II)을 서로 분리할 수 있었다.

- (3) 아세톤과 염산의 혼합용액인 0.5M HCl + 50% Acetone, 0.5M HCl + 90% Acetone 3M HCl의 용액을 이용하여 Zn(II), Cu(II), Mg(II)의 혼합물에서 순서대로 분리할 수 있었다.
- (4) 음이온 교환수지를 이용하는 경우에는 0.12N 염산중에서 아연(II)을 흡착시킨 다음 용액으로 1.5N 암모니아수를 이용하여 용출할 수 있었다.

#### 인용문헌

1. J. Beuken-Kamp W. J. Rieman, *Anal. Chem.*, **22**, (1950).
2. W. E. Cohn, and H. W. Kohn, *J. Anal. Chem. Soc.*, **70**, 1986 (1948).
3. J. S. Fritz, and J. E. Abbink, *J. Anal. Chem.*, **34**, 1080 (1962).
4. J. S. Fritz, and B. B. Garraida, *Ibid.*, **34**, 1387 (1962).
5. J. S. Fritz, and K. Shirley, *Karraker Ibid.*, **32** (8) (1960).
6. J. S. Fritz and T. A. RettiG, *Ibid.*, **34**, 1562~1566 (1962).
7. M. Lener, W. Rieman, *Ibid.*, **26**, 610 (1954).
8. G. F. Pitstick, T. R. Sweet and Morie, G. P. *Ibid.*, **35**, 995 (1963).
9. F. W. E. Strelow, A. H. Victor, C. R. Vanzyl and Elofeynthia *Ibid.*, **43**, 870-876 (1971).
10. 박기채, 차기원, 김동엽, *대한화학회지* **8**, 62-84 (1964)
11. 박면용, 이병조, 박기채 *대한화학회지* **15**, 346-311 (1971).
12. 박면용, 이병조, 이진취 *건국대학교 학술지* **19**, 335-341 (1975).
13. 鈴木, 孝範, 森永博 *Bunseki KaGaKu*, **25**, 712-714 (1976).
14. 이경웅, *건국대학교, 석사학위 논문집* (1982).