



문제 1. 금속 광석의 정량

슬로바키아 광산의 역사는 유서깊다. 중세 이래로 금, 은, 구리 광석들이 성층화산의 잔여물이 풍성한 그렘니카, 반스카, 스티아브니카 등에서 채굴되고 있다. 슬로바키아의 광업은 뛰어난 기술적 진보를 이루어 냈다. 1763 년 광업 및 산림 아카데미가 반스카 스티아브니카에 설립되었다. 이 기관은 전 유럽에서 가장 오래된 기술 중심 교육 기관 중 하나다. 아카데미의 독특한 조직으로 화학과가 있었고, 이곳에서 학생들에게 연구실에서의 실험을 교육시켰다. 이 문제에서 여러분은 여러 금속을 함유한 광석을 분해한 후 적절히 처리한 용액의 구리와 아연 이온의 농도를 측정하는 실험을 수행할 것이다.



그림 P1. 반스카 스티아브니카의 광업 및 산림 아카데미.

시약

광석을 처리하여 Zn^{2+} 와 Cu^{2+} 를 함유한 수용액, 50 cm^3

강산성 양이온 교환수지, 양성자 결합상태 (hydrogen cycle), Dowex 50 과 동급, 15 cm^3

0.1 M 표준 수산화소듐 용액, 200 cm^3

0.05 M 표준 Cu^{2+} 용액, 50 cm^3

2 M 염산 용액, 200 cm^3

0.15 M 표준 EDTA 이소듐 용액, 200 cm^3

25% 암모니아수 (w/w), 50 cm^3

6% 과산화수소수 (w/w), 1 cm^3

0.25 M 옥살산 암모늄용액, 100 cm^3

완충용액 (25% (w/w) 암모니아와 5.4 g 염화암모늄을 100 cm^3 로 희석한 용액, 35 cm^3)

지시약: 메틸레드 용액, universal pH 지시종이, murexide (고체 지시약 혼합물), 에리오크롬 블랙 T (고체 지시약 혼합물)

시약	이름	상태	GHS 위험물 표기
NaOH	Sodium hydroxide	수용액	H314
HCl	Hydrochloric acid	수용액	H314, H318
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Copper sulfate pentahydrate	수용액	H302, H315, H410
NH_3	Ammonia	수용액	H314, H400



$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate	수용액	H302, H315, H319, H335
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ammonium oxalate	수용액	H302, H312
NH_4Cl	Ammonium chloride	고체	H302, H319
H_2O_2	Hydrogen peroxide	수용액	H271, H302, H314, H333, H402
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$	Eriochrome black T	고체	H319
$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$	Murexide	고체	Not classified
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	Methyl red	용액	H225, H319, H371

기구 및 초자

뷰렛 클램프와 스탠드

부피 플라스크, 250 cm^3 (1) 와 100 cm^3 (4)

적정 플라스크, 250 cm^3 (3)

뷰렛, 25 cm^3

피펫, 5, 10, 25 와 50 cm^3 , 피펫 채우개

스펙트로포토미터와 큐벳 (2, $l = 1\text{ cm}$)

이온교환 크로마토그래피 컬럼 (약 1.5 cm 의 지름을 추천)

가열기

실험 과정

1. 알칼리 정량과 광도법을 이용한 금속 이온의 측정

구리와 아연 이온을 함유한 용액이 양이온교환수지로 채워진 컬럼을 통과하면, 이온들은 수지에 잡히고 동일한 양의 H^+ 이온이 전개액으로 빠진다. 이 이온종들 중 하나가 혼합물에서 분광학적 농도 측정이 가능한 색깔을 띤 화합물이 된다.

1. 강산성 양이온 교환 수지로 컬럼을 채운다. 컬럼내 수지의 높이로는 $12\text{--}15\text{ cm}$ 정도가 적당하다. (수지의 부피는 $10\text{--}15\text{ cm}^3$ 정도로 한다).
2. 2 M 염산 용액 50 cm^3 을 컬럼에 넣고 용액이 컬럼을 초당 2 방울의 속도로 통과하게 한다. 용액의 높이는 수지의 바로 위로 맞춰준다. 전개액을 버린다. 전개액이 중성이 될 때까지, 컬럼을 3 차증류수로 동일한 속도로 세척한다. pH 지시종이를 이용하여 방울방울 떨어지는 전개액의 pH 를 확인한다. 증류수의 높이는 수지의 바로 위에 맞춰준다. 이제 컬럼은 H^+ 사이클에 사용되기에 적합한 상태다.



3. 시료 용액 10.00 cm^3 (V) 를 컬럼에 넣고 용액의 높이는 수지의 바로 위로 맞춰준다. 그 후 증류수로 초당 2 방울씩 토출되는 속도로 컬럼을 세척하면서 전개액을 250 cm^3 (V_{el}) 부피플라스크에 모은다. 플라스크의 절반 정도를 채우고, 떨어지는 전개액의 pH 를 측정한다. pH = 7 이면 이온 교환이 끝난 것이고, pH < 7 이면 컬럼을 계속해서 닦아낸다. pH 가 중성에 도달한 후, 부피플라스크의 표시선까지 삼차증류수를 채워준다.
4. 알칼리 정량 적정: 적정 플라스크에 전개액 용액 50.00 cm^3 (V_{1at})를 옮기고 메틸레드 지시약을 첨가한다. 표준 수산화소듐 용액으로 지시약의 첫번째 가시적인 색 변화 (V_{2at})가 보일 때까지 적정한다. 필요하다면 반복 실험을 수행한다.
5. 암모니아수를 포함한 두 종류의 희석된 표준 Cu^{2+} 용액을 제조한다: 피펫을 이용하여 표준 Cu^{2+} 용액 5.00 cm^3 을 첫번째 100 cm^3 부피플라스크에 옮기고, 표준 Cu^{2+} 용액 10.00 cm^3 를 두번째 100 cm^3 부피플라스크에 옮긴다. 암모니아수 10 cm^3 를 각각의 플라스크에 넣어주고 삼차증류수를 표시선까지 채운다. 제조한 용액의 농도를 c_{min} 와 c_{max} 로 라벨링 해 둔다.
6. 시료 용액 25.00 cm^3 (V_{orig})를 피펫을 이용하여 100 cm^3 (V_{dil}) 부피플라스크에 옮기고 표시선까지 삼차증류수를 채운다. 이 용액 5.00 cm^3 (V_{pip})를 피펫을 이용하여 다른 100 cm^3 (V_x) 부피 플라스크에 옮긴다. 암모니아수 10 cm^3 를 첨가하고 표시선까지 물을 채운다.
7. 희석된 표준 용액의 흡광도(A_{min} 와 A_{max})와 시료 용액의 흡광도(A_x)를 적절한 파장에서 측정한다. 분광광도계 업체의 매뉴얼을 따를 것. 빈 용액(blank)으로는 삼차증류수를 사용하라.
메모: Cu^{2+} 양이온은 암모니아와 착이온 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 를 형성한다. 이 착화합물은 가시광선대 550-650 nm 의 빛을 강하게 흡수한다. 최대 흡광 파장은 600-620 nm 사이로 대략 610 nm 에 있다.

II. 이온교환 분리와 착물화법 적정

구리와 아연 이온은 파트 I 에서 설명한 것처럼 이온교환수지를 이용해 용액에서 분리될 수 있다. 옥살산 암모늄이 컬럼을 통과할 때, 옥살산 구리 착이온이 방출된다. 이 조건에서 아연 이온은 수지에 여전히 고정되어 있다. 강산 용액이 컬럼을 통과할 때, 아연 양이온이 방출된다. 두 양이온은 EDTA 와의 적정을 통해 각각 농도 측정이 가능하다.

1. 파트 I 의 과정 1, 2, 3 을 수행한다.
2. Cu^{2+} 이온의 방출: 옥살산 암모늄 용액 60 cm^3 로 컬럼을 세척한다 (전개액 No. 1).
3. Zn^{2+} 이온의 방출: 염산용액 50 cm^3 로 컬럼을 세척한다 (전개액 No. 2).



4. EDTA 착물화법을 이용한 구리 농도의 측정: 전개액 No. 1 에 과산화수소수 6–7 방울을 첨가하고 10 분 동안 끓인다. 식힌 후 murexide 지시약을 첨가하고 암모니아수로 중화시킨 후 표준 EDTA 용액으로 노란색에서 자주색(purple)이 될 때까지 적정한다. 지시약의 색은 murexide 의 양, 구리이온 농도, pH 에 따라 바뀐다. 중화 과정은 용액의 색이 노란색을 유지하도록 주의한다. 용액이 녹색을 띤 노란색(greenish-yellow)이라면, 묽힌 후 1-2 분정도 기다려 노란색으로 변하게 한다. 용액의 색이 종말점에 도달하기 전에 투명한 노란색이 아니라 녹슨색이나 회색(rusty or grey)이라면, 암모니아수를 몇 방울 첨가하고 적정을 수행하여 노란색에서 자주색이 되게 적정한다. 조건이 적절하면 종말점의 확실한 색 변화가 보일 것이다.
5. EDTA 착물화법을 이용한 아연농도의 측정: 산성 전개액 No. 2 를 암모니아수로 중화한다. 에리오크롬 블랙 T 지시약을 이용하여 표준 EDTA 용액으로 와인색에서 파란색이 될 때까지 적정한다. 종말점에 도달하기 전에 용액의 색이 보라색(violet)이 되면, 40–50 °C 로 가열하라. 색이 파란색이 된다면 적정은 이미 끝난 것이다 (종말점에 도달). 그렇지 않다면, 파란색이 될 때까지 계속 적정한다.

데이터 분석과 질문

I. 알칼리정량과 광도법을 이용한 금속이온의 측정

P1.1 아래에서 일어나는 반응들의 균형 잡힌 화학반응식을 적으시오:

- 시료용액과 H^+ cycle 에 있는 수지($\{R-H\}(s)$, (s)는 레진의 고체상을 나타냄)와의 양이온 교환
- 적정의 당량점 ($HInd$ 와 Ind^- 표기법을 사용하라).

P1.2 이온교환전에 수지를 삼차증류수로 닦아야 하는 이유를 설명하라.

P1.3 구리의 분광광도법을 통한 측정에서 암모니아의 역할을 설명하라.

P1.4 분광광도법에서 적절히 조절된 Cu^{2+} 농도를 사용하는 이유를 설명하라.

P1.5 시료용액에서 두 양이온의 농도를 계산하라 ($mol\ dm^{-3}$ 단위).

II. 이온교환 분리와 착물화법 적정

P1.6 이온교환수지에서 Cu^{2+} 와 Zn^{2+} 이온들을 방출하는 화학반응식을 각각 적으시오.

P1.7 과정 II.4 에서 과산화수소의 역할을 설명하라.

P1.8 시료 용액 $10.00\ cm^3$ 의 두 양이온의 몰수를 계산하라.