

1차 분리된 희토류산화물 중 Ce, Pr, Nd 및 Sm의 분리

李龍根·禹仁和·河英龜*

연세대학교 이과대학 화학과

*서울대학교 자연과학대학 화학과

(1980. 3. 28 접수)

The Separation of Ce, Pr, Nd and Sm from Rare Earth Oxides

Yong-Kuen Lee, In-Wha Woo and Young-Gu Ha*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received March 28, 1980)

요약. 이번 실험에서 1차 분리된 희토류 산화물로부터 column chromatography에 의하여 희토류 금속들을 분리해 내고 정량하였다. 희토류 산화물을 Amberlite IR-120 수지에 흡착시킨 다음 EDTA 암모니아 알칼리용액을 사용하여 용출시켰다.

각 분획물중의 희토류금속의 함량을 측정된 결과 Ce가 가장 효과적으로 분리되었고 Nd와 Sm도 부분적으로 분리되었으나 Pr은 전혀 분리되지 않았다.

ABSTRACT. The purpose of this work was to separate Ce, Pr, Nd and Sm from rare-earth oxides by column chromatography. Rare earth solution were adsorbed into the Amberlite IR-120 resin and were eluted by the ammonia alkali solution of the EDTA. As a result of determining rare earth metals of each fraction, Ce was separated very effectively and Nd and Sm partially separated but Pr never separated.

1. 서 론

희토류 금속들은 석유제품의 촉매, 유리연다, 철강, 카이본전극, 천연색 TV, 자석, 핵로의 제어봉 그리고 반도체등에 널리 이용되고 있어 그것들의 분리와 정량은 오래전부터 진행되어 왔다. Spedding¹은 Amberlite IR-1 컬럼에 희토류 원소들을 흡착시킨 뒤에 용리액 또는 시트르산암모늄용액을 사용하여 용출시킴으로써 이것들을 분리시켰고 Nd와 Pr과 같은 인접한 희토류 금속들의 최적분리 조건을 결정하기 위해서 여러가지 인자들에 대한 연구를 한 바 있다.² Darwin과 Edward³는 Dowex 50을 사용하여 희토류 원소를 포함하고 있는 핵분열 생성물질에서 La, Ce, Pr 그리고 Nd를 분리하였다. 그리고 Moeller와 Brantley⁴는 분광광도계를 사용하여 희토류 원소들을 정량할 때의 최적조건과

결과를 요약하여 보고하였다. 특히 Ce에 대해서는 Lawrence⁵들이 여러 Ce(III) 용액들에 대한 흡수 spectra의 성질과 불 흡광계수 및 어떤 반응에서의 평형상수에 대해 연구하였고 Greenhaus⁶은 Ce(IV)를 Ce(III)으로 환원하여 자외선 영역에서 흡수 spectra를 측정하였다. 또한 Onishi⁷는 thenoyltrifluoroacetone(TTA)를 사용하여 Ce의 microgram까지 정량하는 분광학적 방법을 연구하여 발표하였다.

우리나라에서도 국산 모나자이트로부터 Th과 Ce의 추출분리에 관한 분해방법^{8,9}, 이온교환수지에 의한 분리¹⁰, EDTA에 의한 정량¹¹ 및 pH의 변화에 의한 분리¹² 등에 대한 연구를 한 이들이 있다. 최근 저자들중 한 사람인 “하”는 국산모나자이트의 효과적인 분리¹³와 X선 루미네센스법에 의해 희토류 원소들¹⁴을 정량 한 바 있다.

저자들은 이번 연구에서 1차 분리된 희토류 산화물로부터 Ce, Pr, Nd 그리고 Sm을 분리하여 순도를 측정하였다. Amberlite IR-120 수지 컬럼에 희토류 금속들을 흡착시킨 다음 용출액으로 EDTA를 사용하였을 때 생성되는 EDTA의 석출을 방지하고자 희토류 원소들이 흡착된 수지를 암모니아성 증류수로 pH 8.4로 되게 한 후 EDTA용액으로 용출시켰다. 본 실험에서 분리에 영향을 미치는 용리액의 pH와 흡착시키는 시료의 무게, 컬럼의 길이와 유속 등은 일정한 조건으로 고정시켰다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 서울대학교 자연과학대학 화학과 하영구 교수 연구팀이 분리한 시료를 사용하였으며, 표준 물질로 Pr, Nd와 Sm은 Ames Lab-ERDA and Dept. of Chem. (Iowa State Univ., Ames, Iowa, USA)에서 입수한 99.999%의 산화물을 사용하였고 Ce으로는 특급 황산세륨(IV) 암모늄염으로부터 옥살산염을 얻은 다음 회화시켜 얻은 CeO_2 를 사용하였다. 이것들로부터 Pr, Nd 및 Sm의 표준용액으로는 각 표준물질을 소량의 염산에 녹인 다음 과량의 염산을 증발시켜 날려 보낸 후 증류수로 묽혀 0.2 M 용액으로 만들어 원액으로 보관하였다.

Ce 표준 물질을 Greenhaus⁷의 방법에 따라 황산에 녹인 다음 황산의 흰 연기가 날라 갈때까지 가열하고 약간 식힌 다음 더운 용액에 1 N 황산으로 조제한 10% 과산화수소를 몇방울 떨어 뜨려 Ce(IV)를 Ce(III)으로 환원시켰다. 과량의 과산화수소를 제거하기 위하여 황산의 흰 연기가 날라 갈때까지 가열하여 식힌 후 1 N 황산으로 묽혀 0.001 M 농도의 원액을 만들어서 Ce의 표준용액으로 사용하였다.

수지는 Rohm & Haus사의 Amberlite IR-120 plus를 사용하였고 EDTA 용액은 특급 EDTA를 특급암모니아수에 녹여 0.013 M로 되게 묽혔다. 이때 용액의 pH는 8.4로 하였다. 옥살산은 공업용을 썼으며 이외의 시약은 모두 특급시약을 사용하였고 물은 탈염수를 다시 증류한 순수물

사용하였다.

2.2 장 치

분리컬럼은 안지름 15mm, 길이 120cm의 Pyrex관을 사용하였고 분액분취기는 Toyo SF-160 K와 MRK(Mitamura Riken Kogyo)를 사용하였으며 Thermolyne사 Type 1400 전기로와 Fisher사 Model 281 진공 오븐 그리고, Hitach-Horiba H-5형 pH Meter를 사용하였다. 또한 정량에는 Shimadzu UV-200 자외 및 가시분광광도계를 사용하였다.

2.3 분리컬럼의 제작

Amberlite IR-120의 젖은 수지 160g을 증류수에 24시간 팽윤 시켰다. 분리컬럼을 준비하고 아래에 다공성 PVC 필터와 액량을 조절하는 스톱콕크를 장치한 다음 수지를 채워넣은 후 수지층의 위에는 다공성 PVC 필터를 가만히 올려 놓았다. 여기에 2 N HCl 1 l를 0.5 ml/min의 유속으로 흘러수지를 활성화시키고 증류수로 pH 6 될 때까지 씻은 다음 pH 10의 암모니아수로 흘러 bed의 역성을 pH 8.4의 알칼리성으로 유지시켰다.

같은 방법으로 만든 6개의 컬럼을 각각 3개씩 PVC 관으로 연결하여 A와 B조 2벌의 분리장치를 준비하였다. 이 때 각 분리컬럼의 고정상부피는 120 ml이었으며 이동상의 부피는 70 ml이었다.

2.4 시료처리 및 희토류금속의 흡착

1차 분리된 희토류 산화물(이하 R_2O_3 로 약기) 60g에 진한 염산 2 l를 가하고 가열하여 녹인후 불용성 찌꺼기를 거른 다음 pH 3이 되도록 증류수로 묽혀 1,300 ml의 시료용액을 얻었다.

이 시료 용액속에는 44.5 g의 R_2O_3 가 녹아있다. 녹은 시료 용액을 각각 A, B조 분리장치의 첫째 컬럼에 흘려주어 용출액에 옥살산을 가하여 흰침전이 생길때까지 0.5 ml/min의 유속으로 흘러서 희토류 금속들을 흡착시켰다.

2.5 희토류금속의 용출 및 용리액의 처리

흡착이 끝난 각조의 첫째 컬럼에 증류수 3000 ml씩을 흘려 흡착 안된 희토류 금속을 씻어 내린 다음 세척액의 pH가 8.4로 될 때까지 묽은

암모니아수를 흘렸다. 각 분리장치의 둘째와 셋째 컬럼을 PVC 관으로 연결하고 첫째 컬럼을 통하여 0.013 M EDTA(pH 8.4) 용리액을 1 ml/min의 유속으로 흘려 수지에 흡착된 희토류금속을 용리시켰다. 용출액은 분액분취기로 100 ml씩 나누어 모은 다음 각 분획액에 옥살산을 더 이상 양금이 생기지 않을 때까지 가하여 희토류금속들의 옥살산염의 흰 양금을 침전시켰다. 이 양금을 하루동안 방치한 다음 거름종이(Toyo 5 B)로 거르고 양금은 증류수 100 ml에 옥살산 2 g와 진한염산 1 ml를 가하여 만든 세척액 수ml로 씻었다. 시료를 말린 다음 회화로속에서 800~850°C로 30분 동안 열작하여 희토류금속들의 산화물을 얻었으며 데시케이터 속에서 식힌 다음 각 분획별로 무게를 달았다.

2.6 검정곡선 작성 및 희토류 금속들의 정량

시료로부터 분리된 희토류 금속들의 함량을 결정하기 위하여 2.1에서 조제한 희토류 금속의 표준용액의 원액을 각각 소정의 농도로 정확히 묽힌 다음 각 원소의 방해가 적은 분석 파장을 선택하여 흡광도를 측정하고 검정곡선을 작성하였다.

2.5에서 각 분획별로 얻은 희토류 금속 산화물들은 2.1의 희토류 금속표준용액의 조제방법에 따라 처리하고 미리 작성된 검정곡선으로부터 구한 순도계산식에서 각각의 함량을 산출

하였다.

각, 희토류 금속의 EDTA 착물 안정도 상수, 선택한 분석파장, 실험에서 구한 몰흡광계수 및 검정곡선으로부터 구한 직선방정식 그리고 순도계산식을 Table 1에 수록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분리된 희토류 산화물

A, B조 분리장치로부터 용리된 희토류 금속을 2.5에 따라 처리하여 분획별로 얻은 산화물의 양을 Table 2, 3에 나타내었다. 분획번호는 분획액에 옥살산을 가하였을 때 희토류 금속의 옥살산염의 흰 침전이 생기기 시작하는 분획액으로부터 분획순서에 따라 붙인 번호이다. 시료 용액의 흡착은 A, B조 분리장치에 각각 523 ml, 530 ml을 흘려 계산상으로는 각각 17.833 g와 18.126 g가 흡착된 것이나 얻은 희토류 금속산화물은 A조 분리장치에서 16.262 g B조 분리장치에서 16.249 g이었으므로 회수율은 각각 90.9와 91.3%였다.

3.2 분리된 희토류 금속의 함량

A, B조 분리장치에서 분리된 분획물 중 흡수번호에 해당하는 것의 함량은 2.6 조제에 따라 정량하였으며 그 결과도 Table 2, 3에 같이 수록하였다.

흡광도 측정시 Nd의 분석 파장에서는 Pr의

Table 1. Stability constant of rare earths-EDTA complex and absorption spectrophotometric result.

Rare earth metal	Stability constant log K	Analytical wavelength nm	Molar absorptivity	Equation of the calibration curve	Equation calculating the purity, %
Ce(III)	15.98	253	773.2	$y=773.2x-0.044$	$\frac{\text{Measured Abs.} \times 100}{179.68984 \times G - 0.044}$
Pr(III)	16.40	444	9.81	$y=9.81489x+0.00943$	$\frac{\text{Measured Abs.} \times 100}{5.95177 \times g + 0.00943}$
Nd(III)	16.61	575.5	6.83	$y=6.83602x+0.00303$	$\frac{\text{Measured Abs.} \times 100}{4.06328 \times g + 0.00303}$
Sm(III)	17.14	402	2.89	$y=2.89635x-0.00478$	$\frac{\text{Measured Abs.} \times 100}{1.66076 \times g - 0.00478}$

y: Absorbance, x: mole/l; G: gram/25 ml; g: gram/10 ml.

Table 2. Analytical results (A part).

Fraction No.	R ₂ O ₃ (g)	%			
		Sm	Nd	Pr	Ce
1	0.00104				
2	0.03314				
3	0.09759				
4	0.21969				
5	0.11979				
6	0.20339				
7	0.21624				
8	0.20464				
9	0.19594				
10	0.18734				
11	0.10389				
12	0.13999				
13	0.13539				
14	0.17219				
15	0.16424				
16	0.15894				
17	0.15589	6.4			
18	0.15354				
19~21	0.52092	15.0			
22	0.15459				
23~28	1.06110	31.6			
29	0.19069	48.2			
30	0.18619				
31	0.18304	55.3	13.9		
32	0.18169				
33	0.18299	59.9	24.4		
34	0.17654				
35	0.17764	58.9	39.2		
36	0.17654				
37	0.17374	46.4	55.4		
38	0.17493				
39	0.17389	36.6	68.9		
40	0.17384				
41	0.17509	19.8	84.8		
42	0.17734				
43	0.17129	9.7	88.0		
44	0.16915				
45	0.16360		99.3		
46	0.16550				
47	0.16180		99.5		
48	0.16100				
49	0.16080		99.8		
50	0.15935				
51	0.16275		100.1		

52	0. 16010			
53	0. 16118	99. 4		
54	0. 16303			
55	0. 16155	95. 7		
56	0. 15945			
57	0. 15730	89. 1		
58	0. 15495			
59	0. 15465	87. 7	13. 4	
60	0. 15210			
61	0. 15075	83. 7	16. 0	
62	0. 14845			
63	0. 14760	65. 8	27. 5	
64	0. 14755			
65	0. 14520	48. 8	33. 2	
66	0. 14130			
67	0. 13935	29. 6	32. 8	
68	0. 13555			
69	0. 13205	15. 8	27. 2	
70	0. 12770			
71	0. 12975	7. 6	21. 1	
72	0. 12705			
73	0. 12320		12. 1	60. 9
74	0. 12125			
75	0. 12270			82. 0
76	0. 12275			
77	0. 12250			91. 0
78	0. 12030			
79	0. 12200			88. 8
80	0. 12260			
81	0. 12240			96. 7
82	0. 12180			
83	0. 12045			91. 5
84	0. 11275			
85	0. 11705			92. 2
86	0. 11755			
87	0. 11715			89. 7
88	0. 11620			
89	0. 11580			93. 6
90	0. 11515			
91	0. 11390			90. 8
92	0. 11285			
93	0. 11555			90. 3
94	0. 11400			
95	0. 11360			92. 1
96	0. 09545			
97	0. 11285			94. 3
98	0. 10595			
99	0. 10355			90. 4

100	0.10220			
101	0.09765			94.8
102	0.08355			
103	0.09240			87.3
104	0.09525			
105	0.09040			95.6
106	0.08680			
107	0.08185			94.7
108	0.05940			
109	0.07620			94.8
110	0.06640			
111	0.05935			87.1
112	0.03915			
113	0.04420			83.9
114	0.03575			
115	0.02930			83.5
116	0.02610			
117	0.01970			44.4
118	0.01595			
Sub-Total	15.81838			
119~130	0.10895			
131~150	0.16524			
151~170	0.10102			
171~180	0.02826			
Total	16.22185			

Table 3. Analytical results (B part).

Fraction No.	R ₂ O ₃ (g)	%			
		Sm	Nd	Pr	Ce
1	0.05045				
2	0.05925				
3~8	0.31027				
9	0.18985				
10	0.16895				
11	0.16680				
12	0.16445				
13	0.15835				
14	0.15565				
15	0.18185				
16	0.14630				
17	0.14125				
18	0.14255				
19	0.14300				
20	0.14845				
21	0.14260				
22	0.14505				

23	0. 14900			
24	0. 14925			
25	0. 15160			
26	0. 15435			
27	0. 15045	25. 1		
28	0. 16135			
29	0. 16920	29. 4		
30	0. 17175			
31	0. 17215	44. 5		
32	0. 17295			
33	0. 17155	44. 9		
34	0. 17225			
35	0. 17580	52. 8		
36	0. 17560			
37	0. 17355	62. 9		
38	0. 17220			
39	0. 17020	74. 7		
40	0. 16805			
41	0. 16390	57. 0		
42	0. 16740			
43	0. 16350	56. 1	52. 5	
44	0. 16150			
45	0. 16240	32. 5	82. 7	
46	0. 16305			
47	0. 16500	17. 3	83. 6	
48	0. 16125			
49	0. 15560		87. 2	
50	0. 15505			
51	0. 15425		92. 1	
52	0. 15275			
53	0. 15460		99. 1	
54	0. 15370			
55	0. 15125		95. 8	
56	0. 14180			
57	0. 15260		99. 5	
58	0. 15110			
59	0. 15130		99. 2	
60	0. 15750			
61	0. 15530		97. 5	
62	0. 15235			
63	0. 15245		94. 3	
64	0. 15280			
65	0. 14835		93. 0	
66	0. 14795			
67	0. 14629		90. 3	11. 6
68	0. 14802			
69	0. 14897		83. 2	18. 7
70	0. 14199			

71	0.14033	73.0	25.9	
72	0.14276			
73	0.14096	54.0	35.1	
74	0.13399			
75	0.12734	35.2	41.0	
76	0.12353			
77	0.12095	18.6	36.8	
78	0.11885			
79	0.11717		20.8	60.8
80	0.11604			
81	0.11384			70.4
82	0.11278			
83	0.10668			86.3
84	0.11316			
85	0.11271			88.6
86	0.10380			
87	0.09787			87.9
88	0.10977			
89	0.10664			87.4
90	0.10580			
91				
92	0.28182			93.1
93				
94	0.10047			
95	0.11133			92.9
96	0.10458			
97	0.10555			95.7
98	0.10176			
99	0.10435			95.2
100	0.11175			
101	0.10577			96.7
102	0.10067			
103	0.10785			89.7
104	0.11755			
105	0.12145			94.5
106	0.09843			
107	0.12245			92.4
108	0.09698			
109	0.12010			88.8
110	0.11423			
111	0.12507			76.7
112	0.09436			
113	0.11284			94.8
114	0.08996			
115	0.10842			86.9
116	0.08670			
117	0.10105			92.2
118	0.09593			

119	0.08196				89.0
120	0.07064				
121	0.05488				23.8
Subtotal	15.74416				
122~140	0.27605				
141~160	0.16390				
161~177	0.06469				
Total	16.24880				

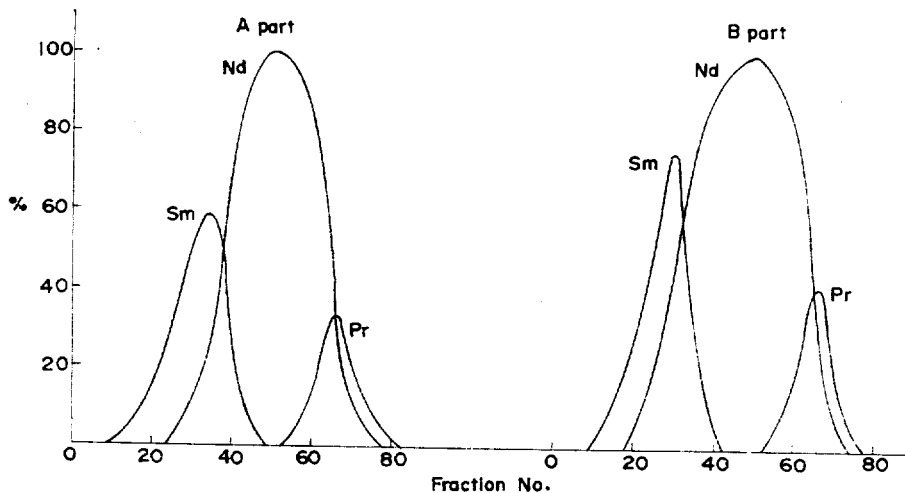


Fig. 1. Rare-earth contents in eluents.

방해가 약간 있으나 Stewart¹⁶의 방법으로 보정하여도 Nd의 함량에는 미소한 영향을 미칠뿐이었다. Pr의 분석과정에는 Sm의 간섭이 있으나 Pr의 함량이 비교적 큰 분획물의 흡수곡선상에서 Sm의 주지표 피이크의(primary index peak) 흡수가 없으므로 보정할 필요가 없었다. 이외에 Pr에 대한 Dy, Ho 및 Er 그리고 Sm에 대한 Dy와 Eu의 보정은 고려하지 않았다.

Table 2, 3의 결과를 요약하면 다음과 같다. A조 분리장치에서 얻은 분획물 중 희토류 금속의 최고 함량은 Sm가 59.9%, Nd가 100.1%, Pr가 33.2% 그리고 Ce가 96.7% 있었으며 B조에는 각각 74.7, 99.5, 41.0, 96.7%이었다.

이상에서 알 수 있듯이 Nd와 Ce의 순도는 높을때 비하여 Pr은 가장 얇은 순도로 분리되었다. 이것을 분획별로 고찰하면 A조에서는 분획번호 33번에서 최고 59.9%의 함량을 나타내지만 Nd가 24.4% 섞여 있다. Nd는 45~55번

사이에서 완전히 분리되어 평균 99%의 순도를 나타내 분리된 희토류 금속 중 가장 좋은 결과를 보여주었다. 이 실험에서 Pr가 제일 분리않되어 65번에서 33.2%로 측정되며 48.8%의 Nd와 섞여 있다.

75번에서 115번까지는 Ce가 완전히 분리되었으며 평균 90% 이상의 높은 순도를 나타낸다. B조 분리 장치에서도 대략 같은 경향을 나타낸다.

즉, 27~41번 사이에서 Sm이 제일 잘 분리되어 최고 74.7%의 순도를 나타내고 51~65번 사이에는 Nd가 92.1~99.5%로 분리되었다. Ce도 83~119번 사이에서 평균 90% 이상의 순도로 분리되었다. 그러나 Pr은 역시 분리안된체 Nd와 섞여 나타나고 있다.

이상의 분리상태를 EDTA 착물의 안정도상수 값과 비교해 보면 안정도상수의 log K값의 차이가 0.53인 Sm와 Nd는 부분적으로나마 분리되

였으나 그 차이가 0.21로 가장 작은 Nd와 Pr에서 Pr은 이 실험 조건하에서는 전혀 분리가 안되었다.

그러나, Pr와 Ce의 안정도상수의 $\log K$ 값 차이가 0.42이므로 Ce은 Pr로부터 거의 완전히 분리되었으며 이번 실험에서는 La를 정량하지 못했으나 La와 Ce의 안정도상수의 $\log K$ 값 차이가 0.48이므로 La으로부터도 완전히 분리된 것 같다.

A조 118번과 B조 122번 이후부터 얻은 산화물에 대하여 2.6에 따라 회토류 금속의 함량을 측정 한 결과 가시광선과 자외선 영역에서 아무런 흡수가 없었다. 이들은 이번 실험에서는 아무런 확인을 하지 못하였으나 La인 것으로 추측된다.

분획별 회토류 금속의 함량을 Fig. 1에 나타내었다.

4. 결 론

1차 분리된 회토류산화물을 산으로 처리하여 이온교환수지에 흡착시키고 컬럼 조작으로 회토류금속의 분리를 시도하였다. pH 8.4인 암모니아 알카리성 EDTA 용액을 용리액으로 사용하여 100 ml 씩 분획하고 옥살산염으로 침전시킨 다음 산화물로 회화시키고 이들의 회토류 금속순도를 측정 한 결과 Ce가 가장 효율적이고 높은 순도로 분리되었으며 Nd와 Sm은 부분적으로 분리되었으나 Pr은 전혀 분리되지 않았다.

따라서 본법은 Ce의 분리에는 효과적이거나 Nd와 Sm을 완전히 분리하려면 좀 더 검토해야 하며 Pr의 분리에는 부적합하므로 새로운 분리법

을 강구해야 한다.

본 연구는 1979년도 문교부 기초과학육성연구 보조금에 의하여 수행하였음.

인 용 문 헌

1. F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow and N. R. Sleight, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2777 (1947).
2. F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow, N. R. Sleight, J. E. Powell, J. M. Wright, T. A. Butler and P. Figard, *ibid.*, **69**, 2786 (1947).
3. H. H. Darwin and R. T. Edward, *ibid.*, **67**, 2792 (1947).
4. T. Moeller and C. Brantley, *Anal. Chem.*, **22**, 433 (1950).
5. J. H. Lawrence and J. Berestecki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2049 (1955).
6. H. L. Greenhaus, A. M. Feibush and L. Gordon, *Anal. Chem.*, **29**, 1931 (1957).
7. H. Onishi and V. B. Charles, *Anal. Chem.*, **35**, 1887 (1963).
8. 최한석, 박순자, 중앙공업연구소보고, **7**, 1 (1957).
9. 최한석, 함용목, *ibid.*, **9**, 1 (1959).
10. 최한석, 함용목, *ibid.*, **9**, 4 (1959).
11. 최한석, 함용목, *ibid.*, **9**, 8 (1959).
12. 최한석, 함용목, *ibid.*, **10**, 13 (1960).
13. 하영구, 대한화학회지, **23**, 136 (1979).
14. 하영구, *Proc. Coll. Natur. Sci., Seoul National University*, **3**, 63 (1978).
15. F. D. Snell and L. S. Ettre, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, **17**, 483, Interscience Publ., New York, 1979.
16. D. C. Stewart and D. Kato, *Anal. Chem.*, **30**, 165 (1958).