

양이온 교환수지에 의한 희토류 원소의 용리현상에 관한 연구

車基元 · 洪性旭 · 金慶煥
인하대학교 (이과대학 화학과)
(1985. 7. 2 접수)

Study on the Elution Behavior of Rare Earth Elements by Cation Exchange Resin

Ki-Won Cha, Sung-Wook Hong and Kyung-Hwan Kim
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea
(Received July 2, 1985)

요 약. 양이온 교환수지를 이용하여 희토류 원소들의 용리현상을 연구 하였다. 희토류 원소를 EDTA 로 착물을 만들어 수지상단에 일정량 흡착 시킨후 EDTA 용액으로 용리하는 방법이 희토류 원소를 직접 양이온 교환수지에 흡착시키고 용리시키는 방법보다 희토류 원소들이 빨리 용리되어 용리액과 용리시간이 절약 되었다. 그러나 분리능은 약간 감소 하였다. 용리되는 순서는 착물의 안정도 상수가 큰 원소가 먼저 용리 되었다.

ABSTRACT. Elution behavior of rare earth elements have been investigated with the EDTA solution as an eluent using cation exchange resin. Definite amount of the complexed rare earth ions at pH 8.4 is adsorbed through the cation exchanger containing cupric ion as a retaining ion and eluted with EDTA solution. The rare earth ions are eluted more rapidly in the above method than in the method in which uncomplexed rare earth ions are adsorbed on the cation exchange resin bed. In this method, the elution time and amount of eluent are saved but the resolution values also decreased a little. The elution order of complexed ion was determined in accordance with the stability constant of complexes with rare earth elements.

서 론

분석 목적으로 각 희토류 원소를 분리 할 때에는 용리 크로마토그래피를 이용한다.

그러나 분리회수가 목적일 때에는 많은 양을 분리하여야 하므로 치환 크로마토그래피 법이 쓰인다.

치환 크로마토그래피 법에 의해 희토류 원소를 처음으로 분리한 것은 착화제로 ammonium citrate 를 사용하고 retaining ion 으로는 H^+ 를 사용한 것이다. 그후 착화제로 EDTA 를 사용

하고 retaining ion 으로는 철(III)², 구리³나 아연⁴을 사용하여 인접해 있는 희토류 원소를 분리하는 방법이 알려졌다. 이 때에는 흡착수지관 밑에 retaining 수지관을 연결한 두개의 수지관을 사용 하였는데 분리 하는때는 많은 양의 용리액을 필요로 하고 용리 시간도 많이 걸린다⁶.

저자는 음이온 교환수지를 사용하여 희토류 원소들을 EDTA⁷ 와 DTPA⁸ 을 용리액으로 하여 분리 하였는데, 이때에도 분리 하는데 많은 양의 용리액이 필요하고 용리시간도 많이 걸렸다. 본 연구 에서는 retaining 수지관 하나만 사

용하고 EDTA 로 착화된 희토류 원소들을 수지관 상단에 흡착시킨후 용리시켜 분리에 필요한 시간을 단축 시키고 따라서 단시간내에 희토류 원소들을 분리 시키고자 하였다.

실 험

시약 및 기구. 희토류 산화물은 Merck 시약을 사용하였고 그의 시약은 분석용 시약을 사용하였다.

양이온 교환수지는 교환용량이 4.0meq/g 의 Dowex 50W-X8(100~200mesh)를 사용 하였고 pH meter 는 Toyo 제 TD-19R 을 사용하였다.

용리액은 Mitamura Riken 의 fractional collector 로 일정양씩 분취하여 perkin-Elmer 201 spectrophotometer 와 Rikagu Flexible 9581 X-선 형광계로 분석 하였다.

수지관은 밑에 다공성 유리판이 있는 내경이 2.0cm 이고 높이가 30cm 인 유리관에 유속을 조절할 수 있도록 stopcock 를 달아 사용 하였다.

분석방법. 용출된 희토류 원소중 Sm, Nd, Pr 및 Ce 은 비색법으로 분석 하였고 La, Y, Dy 은 X-선 형광법으로 분석 하였다. 비색법으로 분석 할 경우 Sm 은 401nm, Nd 는 740nm, Pr 은 440 nm, Ce 을 253.6nm 를 분석파장으로 선택하였고, X-선 형광법으로 분석할 경우 단색화 결정은 LiF 를 사용 하였다. La 의 2 θ 값을 82.9°, Y 는 21.2°, Dy 은 56.6°로 사용하여 정량 하였다.

Retaining 이온으로 사용한 Cu^{2+} 가 Ce 과 섞여 나올 경우에는 EDTA 를 황산을 가해 분해시킨후 암모니아수를 가해 Cu^{2+} 를 $Cu(NH_4)_2^{2+}$ 로 만들고 이때 생긴 Ce 침전을 걸러서 Cu 를 제거 하였고 Ce 이외의 희토류 원소와 섞여나올 경우에는 전기 분해법으로 제거 하였다.

실험방법. Dowex 50W-X8(100~200mesh)수지 일정량을 비이커에 넣고 증류수를 부어 잘 저어주어 윗 부분에 뜨는 미세 입자를 제거한후 수지관에 높이가 10.0cm 되도록 부어준다.

이 수지관에 0.1M $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 용액을 계속 통과시켜 수지를 구리이온으로 평형시킨후 증류수 약 100ml 를 서서히 통과시켜 수지 사이

에 흡착되지 않고 남아있는 Cu^{2+} 이온과 음이온을 제거 시킨다. 이와같이 구리이온으로 평형시켜 놓은 수지통에 일정량의 희토류 산화물을 산으로 녹인후 EDTA 를 가해 착물을 만들고 pH 는 8.4 로 조절한후 일정부피를 수지상단에 흡착시킨후 일정 농도의 EDTA 용액으로 용리 시킨다. 용출액은 fractional collector 로 일정부피씩 분취한후 용액속의 희토류 원소들 분석하여 용리곡선을 그렸다.

결과 및 고찰

분리관의 변화. 우선 착화되지 않은 희토류 원소들 흡착시킨후 용리시키는 방법으로 분리하고자 두개의 수지관을 준비 하였다.

한 수지관에는 H^+ 형 양이온 교환수지를 5.0 cm 되도록 채우고 다른 수지관에는 retaining 이온으로 Cu^{2+} 를 치환시킨 양이온 교환수지를 5.0 cm 되도록 채워 H^+ 형 수지관 밑에 연결 하였다. Ce 과 La 산화물을 각각 0.2g 씩 달아 산으

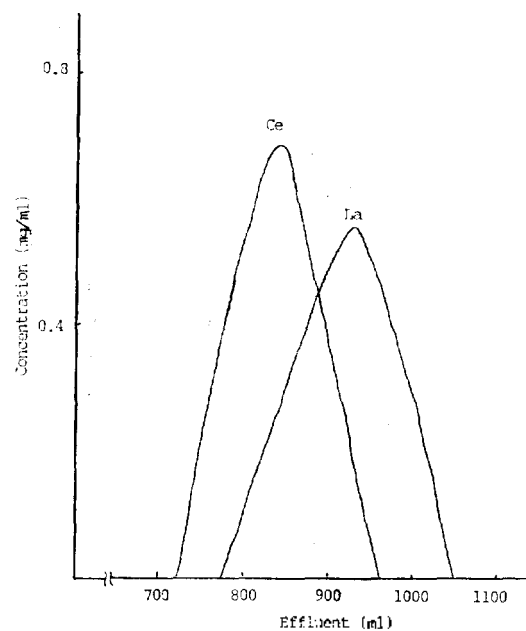


Fig. 1. Separation curves of Ce and La Resin : Dowex 50W-X8 (100~200mesh). Eluent : EDTA Column : 3.14cm²×5cm (H^+ form) and 3.14 cm²×5cm (Cu^{2+} form). Flow rate : 1ml/min.

로 녹인후 pH를 2.2로 조절하고 용액의 부피는 50ml로 하여 H⁺형 수지관에 1ml/min의 유속으로 통과시켜 흡착시킨 후 pH를 8.4로 조절한 0.0269M EDTA 용액으로 용리시켜 얻은 용리 곡선은 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 Ce는 720ml에서 부터 960ml 범위에서, La는 768ml에서 부터 1056ml의 범위에서 용출되는 것을 알 수 있다.

다음 식에 의해 구한 이 두 이온의 분리능 R은 0.37이다.

$$R = \frac{2(t_B - t_A)}{w_A + w_B}$$

여기서 t_A와 t_B는 용질 A와 B의 봉우리가 나타날 때의 용리액의 부피이고, w_A, w_B는 각각의 피나비이다.

다음은 EDTA로 미리 착물을 만든 희토류 원소를 양이온 교환수지에 흡착시켜 분리론 시도하였다.

내경이 2.0cm이고 높이가 30cm인 유리관에 Cu²⁺으로 치환시킨 수지를 10.0cm 되게 채운 수지관을 사용하였다.

Ce과 La 산화물을 각각 0.2g씩 달아 녹이고 0.8g의 EDTA를 가하여 착물을 만든 후 pH를 8.4로 조절하고 전체 부피를 50ml로 하여 수지상단에 1ml/min의 속도로 흡착시키고 pH를 8.4로 맞춘 0.0269M EDTA 용액으로 용리시켜 얻은 용리곡선은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2를 보면 Ce는 440ml에서부터 660ml 사이에서, La는 480ml에서 부터 750ml 사이에서 용출되어 Fig. 1의 경우보다 빨리 용출됨을 알 수 있다.

Fig. 1에서는 Cu²⁺형 수지관의 높이와 H⁺형 수지관의 높이를 합친 수지 높이가 10.0cm인 반면 Fig. 2는 Cu²⁺로 치환시킨 10.0cm 수지관에서 얻은 결과이다. 용리액은 Fig. 1에서보다 Fig. 2에서 400ml가 절약 되었고 분리하는데 걸리는 시간은 7시간 단축 되었다.

분리능 R은 0.45로서 Fig. 1에서 얻은 0.37보다 좋다.

이러한 결과는 Fig. 2에서는 희토류 원소를 EDTA와 미리 착물을 만들어 흡착시켰기 때문

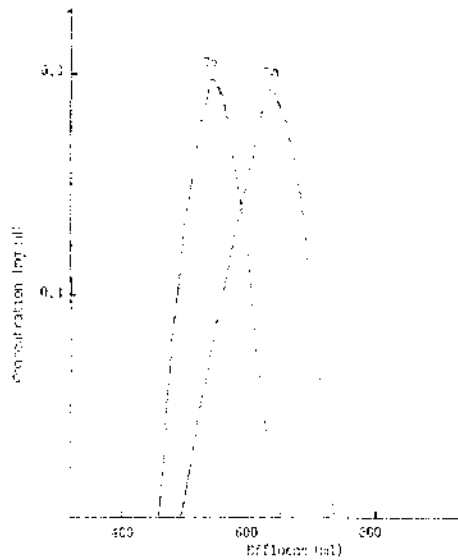


Fig. 2. Separation curves of Ce and La. Resin: Dowex 50W-X8(100~200mesh). Eluent: EDTA. Column: 3.14cm²×10cm(Cu²⁺ form). Flow rate: 1ml/min.

에 Fig. 1에서와 같이 수지상에 흡착된 희토류 원소가 EDTA와 착물을 만드는데 시간을 소비하지 않고 용출되었기 때문 이라고 해석 할 수 있다.

분리능 R이 Fig. 2에서 더 좋아진 것은 Cu²⁺형 수지관의 높이가 Fig. 1에서 보다 Fig. 2에서 더 높기 때문 이라고 생각된다.

이러한 결과로부터 같은 수지의 양을 가지고 두 이온을 분리하는데 지금까지 사용한 H⁺와 Cu²⁺형 수지를 채운 두개의 수지관을 사용하여 분리하는것 보다는 Cu²⁺형의 수지관 하나만을 사용하고 EDTA로 착물을 만들어 흡착시키고 용리하는 방법이 더 효율적임을 알 수 있다.

흡착시킨 희토류 양의 변화. 흡착시킨 희토류 원소의 양의 변화에 따른 용리곡선의 변화를 보았다.

Fig. 2는 Ce과 La 산화물을 각각 0.2g씩 취하여 EDTA와 착물을 만들어 흡착시킨 결과이다.

Fig. 3은 Ce과 La의 산화물을 각각 1.0g씩 달아 산으로 녹인 다음 EDTA를 4.0g가하고 pH는 8.4로 맞춘후 전체 부피를 50ml로 조절하여

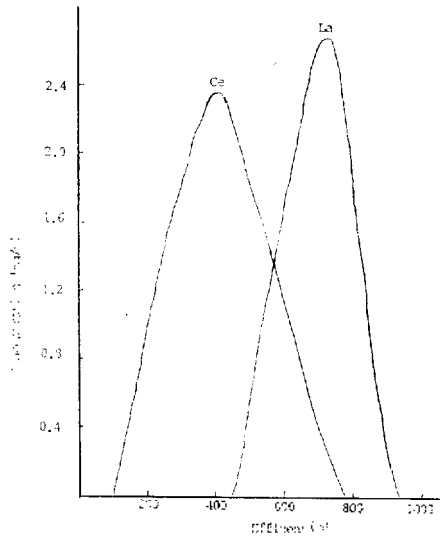


Fig. 3. Separation curves of Ce and La. Resin : Dowex 50W-X8(100~200mesh). Eluent : EDTA Column : 3.14cm²×10cm(Cu²⁺ form). Flow rate : 1ml/min.

구리 이온으로 치환된 Fig. 2와 동일한 수지관에 흡착시킨후 pH를 8.4로 조절한 0.0269M EDTA 용액으로 용리시켜 얻은 결과이다.

Fig. 3은 Fig. 2보다 희토류를 5배 더 넣고 분리시킨 결과이다.

이때에는 Ce이 100ml부터 용출되기 시작하여 780ml까지 나오고 La는 450ml에서 930ml 사이에서 용출된다. 즉 시료를 많은양 흡착시킨후 용리시키면 적은 양을 흡착시킨 경우에 비해 상당히 빨리 용리되어 나오는 것을 알 수 있다.

이때 계산한 분리능 R 은 0.44이다.

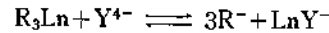
이 값은 Fig. 2의 0.45와 거의 같은 값으로 시료를 수지의 교환용량 범위 내에서 많이 흡착시켜도 분리도는 변하지 않고 빨리 용리되는 것을 알 수 있다.

R₂Cu형 수지에 희토류 착물 LnY⁻이 들어 가던 수지에 흡착되었던 Cu²⁺가 희토류착물 LnY⁻와 교환반응을 일으켜 CuY²⁻가 되어 수지에 흡착되지 않고 용출 되어 나오고 유리된 희토류는 수지에 흡착된다.

이와 같은 반응이 가능한 것은 Cu²⁺와 Y⁴⁻간 의 안정도상수(logK=18.30)가 희토류의 그것보

다 크기 때문이다⁵. 시료인 LnY⁻를 많이 가하면 위와같은 반응이 많이 진행되어 일찍 용리될 것이다.

용리액이 들어가면



의 반응이 일어나 희토류가 용출된다.

따라서 EDTA와 안정도상수가 큰 희토류 원소가 먼저 용리된다.

Dy과 Sm의 분리. Fig. 2와 Fig. 3에서는 원자번호가 인접해 있는 경희토류 원소간의 분리정도를 본 것이다. 인접해 있는 중희토류간의 분리정도를 보기위해 Sm과 Dy간의 분리정도를 구하였다.

Fig. 2에서와 동일한 수치관을 사용하고 Dy과 Sm산화물을 각각 0.2g씩 녹여 EDTA 0.8g을 가하고 pH는 8.4로 맞추고 전체부피를 50ml로 조절하여 수지상단에 흡착시키고 0.0269M EDTA 용액으로 용리시켜 얻은 결과가 Fig. 4이다. Fig. 4를 보면 두 희토류 이온이 160ml 이내에서 용리된 것을 알 수 있다. 같은 0.2g씩을 흡착시켜 얻은 Fig. 2의 결과보다 상당히 빨리 용리 되었으며 이 때의 분리도는 0.54이

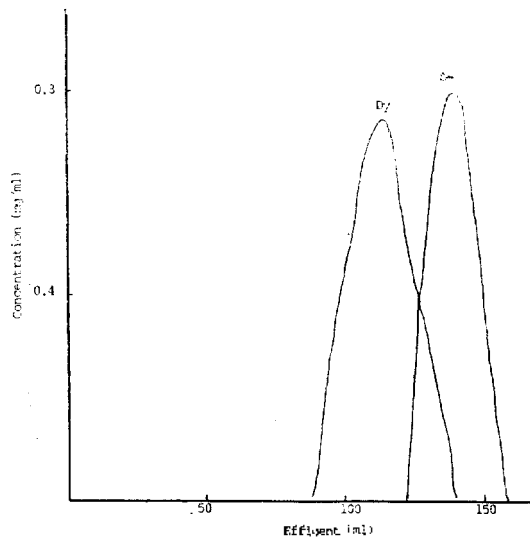


Fig. 4. Separation Curves of Dy and Sm. Resin : Dowex 50W-X8(100~200mesh). Eluent : EDTA Column : 3.14cm²×10cm(Cu²⁺ form). Flow rate : 1ml/min.

다. 분리도가 Fig. 2에 비해 좋은 것은 이 두 원소의 원자번호가 바로 인접해 있는 희토류 원소가 아니고 두 이온의 안정도상수의 log값의 차이가 1.02로 Ce과 La의 logK의 차이인 0.67보다 크기 때문이다.

그리고 빨리 용리된 것은 Dy(logK=17.57)과 Sm(logK=16.55)의 안정도상수가 Ce(logK=15.39)과 La(logK=14.72)의 안정도상수보다 크기 때문이다.

Y과 La의 용리. Y과 La은, 두 이온간의 반지름의 차가 본 연구에서 분리하고자 시도한 원소 중에서 가장 크다.

따라서 이 두 원소의 EDTA의 착물의 안정도 상수의 차도 가장 크다. 이러한 두 이온의 분리능을 보기 위해 Fig. 2에서와 같은 조건에서 Y과 La의 분리를 시도 하였다.

이 두 원소의 산화물은 각각 0.2g씩 달아 녹이고 0.8g의 EDTA로 착물을 만들어 수지에 흡착시킨후 용리시킨 결과가 Fig. 5이다.

Fig. 5의 결과를 보면 두 이온이 160ml이내에서 용리되며 분리능은 0.67로 Fig. 2의 Ce과 La의 분리능 0.45보다 크다.

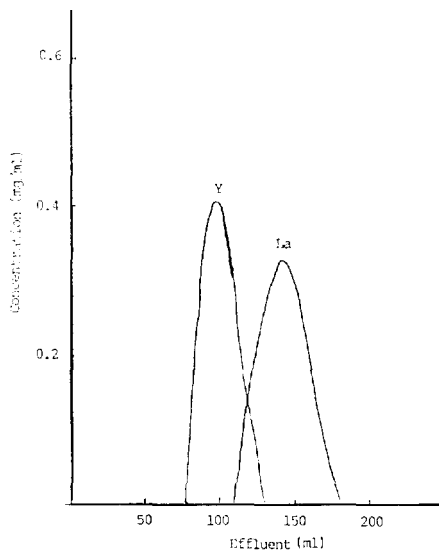


Fig. 5. Separation curves of Y and La. Resin: Dowen 50W-X8(100~200mesh). Eluent: EDTA. Column: 3.14cm²×10cm(Cu²⁺ form). Flow rate: 1ml/min.

그러나 두 이온의 EDTA와의 착물의 안정도 상수의 log값의 차가 2.66이나 되는 것에 비하면 만족할만한 값이 아니다. 그리고 Fig. 2에서 La은 480ml에서부터 750ml 사이에서 용리된 것에 비해 Fig. 5에서는 110ml~170ml 사이에서 용리 되었다.

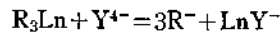
두 결과 사이에는 상당히 큰 차가 있음을 알 수 있다.

이 경우에도 La이 Fig. 2에서와 같은 영역에서 용리되면 두 이온은 완전히 분리가 될 것이다.

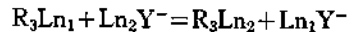
이와같이 상대 이온에 따라 같은 이온의 용리 현상이 다름을 알 수 있다.

이것은 이 분리 방법이 용리 크로마토그래피가 아니고 치환 크로마토그래피이기 때문 이라고 생각된다.

즉



의 교환반응 이외에



의 치환반응에 의해 EDTA와 더 안정한 착물을 이루는 이온이 먼저 용리되는 것으로 설명할 수 있다. 여기서 Ln₁ 이온은 Ln₂ 이온보다 EDTA와 더 안정한 착물을 만되는 희토류 이온이다.

Y, Dy, Sm, Nd, Pr, Ce, La 혼합물의 분리. 이상의 실험결과를 이용하여 7개의 희토류 혼합물을 분리 하고자 하였다.

7개의 희토류 산화물을 각각 0.2g씩 달아 혼합하여 녹이고 EDTA 2.8g을 가하고 pH를 8.4로 맞춘후 전체부피를 50ml로 하여 Fig. 2와 동일한 수지관에 흡착 시키고 EDTA로 용리하여 Fig. 6과 같은 용리곡선을 얻었다.

인접한 각 원소의 분리능 R값을 Table 1에 나타 내었다.

R값이 0.30~0.49사이의 비교적 작은값을 갖는 것으로 인접한 희토류 원소의 분리가 잘 안되고 있음을 알 수 있다.

그러나 이 결과는 수지관의 높이가 10.0cm에 불과하고 1.6l에 불과한 용리액에 의해 용출된 것이라는 것을 감안해 볼때 상당히 좋은 분리 결

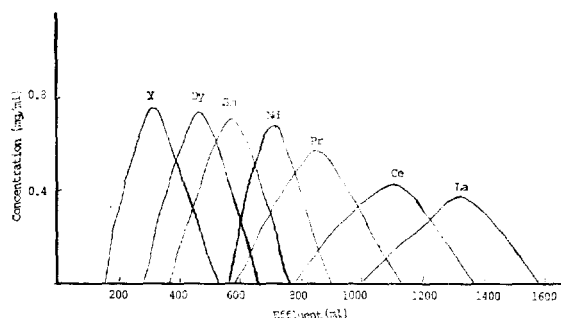


Fig. 6. Separation curves of rare earth mixture. Resin: Dowex 50W-X8(100~200mesh). Eluent: EDTA. Column: 3.14cm²×10cm(Cu²⁺ form). Flow rate: 1ml/min.

Table 1. Resolution values of adjacent rare earth elements

Elements separated	R Values
Y/Dy	0.34
Dy/Sm	0.30
Sm/Nd	0.39
Nd/Pr	0.38
Pr/Ce	0.49
Ce/La	0.38

과를 얻었다고 생각된다.

Fig. 2와 Fig. 6에서 Ce와 La이 분리되는 정도를 비교해 보면 Fig. 2에서의 분리능은 0.45이고 Fig. 6에서의 분리능은 0.38로 Fig. 2에서 보다 감소하였다. 또한 Fig. 2에서는 Ce와 La이 480ml에서부터 750ml 사이에서 용출된 반면 Fig. 6에서는 Ce와 La이 800ml에서부터 1600ml 사이에서 용출되었다.

이것은 EDTA와 더 강하게 착물을 이루는 희토류 원소가 먼저 용리되기 때문이다.

희토류 원소의 이온 반경은 La이 1.06Å⁹로 가장 크고 원자번호가 증가함에 따라 점차 감소하여 Dy는 0.91Å⁹의 값을 갖는다. 따라서 이온 반경이 작을수록 빨리 용출되는 것을 알 수 있다.

이들 각 이온과 EDTA 착물간의 안정도 상수는 La이 가장 작고 원자번호가 증가함에 따라 점차 증가한다.

Y을 제외하면 용리 순서는 착물의 안정도 상수가 큰 순으로 빨리 용리됨을 알 수 있다. Y이 예외 인것은 5주기 원소이므로 f껍질에 전자가 채워지지 않고 4d껍질에 전자가 채워진 전이원소이기 때문이라고 생각된다.

결론

(1) 양이온 교환수지에 희토류 원소를 직접 흡착시켜서 EDTA로 용리 하는것 보다 EDTA와 미리 착물을 만들어 흡착시킨후 용리시키는 것이 용리액의 양과 분리에 필요한 시간을 줄일 수 있었다.

(2) 같은 희토류 원소가 상대 희토류 원소에 따라 용리 행동이 달라졌다.

(3) 용리 순서는 Y을 제외 하고는 착물의 안정도 상수와 일치 하였다.

끝으로 이 논문은 84년도 문교부 지원금으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. F.H. Spedding, E.J. Fulmer, J.E. Powell and T.A. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2354 (1950).
2. F.H. Spedding, J.E. Powell and E.J. Wheelwright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 612 (1954).
3. F.H. Spedding, J.E. Powell and E.J. Wheelwright, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2557 (1954).
4. J.E. Powell, "Rare Earth Reserch", MacMillan Co., New York, 31 (1961).
5. E.J. Wheelwright, F.H. Spedding and G. Schwarenbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4196 (1953).
6. Z. Hagiwara, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3102(1969).
7. K.W. Cha, J.H. Lee and Y.G. Ha, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 239 (1980).
8. K.W. Cha, O.J. Jung, I.D. Kim and G.S. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 47 (1894).
9. Ed. by I.M. Kolthoff, Philip J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", Vol. 8, John Wiley and Sons, New York, 14 (1963).