

## 희토류원소의 여러가지 용리형태의 이온교환 메카니즘에 관한 연구 (제 1보)

車基元<sup>1</sup>·洪性旭

인하대학교 이과대학 화학과  
(1988. 10. 21 접수)

### Study on the Ion Exchange Mechanism of Rare Earth Elements in Several Elution Types (I)

Ki-Won Cha<sup>1</sup> and Sung-Wook Hong

Department of Chemistry, College of Science, Inha University, Incheon 402-751, Korea  
(Received October 21, 1988)

**요 약.**  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  및  $\text{Al}^{3+}$ 를 retaining 이온으로 치환시킨 양이온 교환수지관에 희토류를 직접 흡착시키거나 EDTA와 착물을 만들어 흡착시킨 후 0.0269 M EDTA로 용리하여 각 분액에 포함된 화학종을 분석하여 이온교환 mechanism을 규명하였다.  $\text{Zn}^{2+}$ 나  $\text{Al}^{3+}$ 으로 치환된 수지층에 희토류-EDTA 착물을 흡착시키면 retaining 이온과 EDTA가 착물을 형성하고 유리된 희토류가 수지에 흡착된 후 용리액인 EDTA 용액을 가하면 수지에 흡착되었던 희토류가 EDTA와 착물을 이루어 교환반응을 통해 용리된다.  $\text{NH}_4^+$ 형 수지관에 희토류-EDTA 착물을 가하면 retaining 이온인  $\text{NH}_4^+$ 가 EDTA와 착물을 형성하지 못하므로 음의 전하를 띤 희토류-EDTA 화학종이 수지에 흡착되지 못하고 40 ml 이내에서 유출되었다.  $\text{Zn}^{2+}$ 과  $\text{Al}^{3+}$ 형 수지관에 희토류 이온을 흡착시키면 희토류는 수지에 흡착되고  $\text{Zn}^{2+}$ 과  $\text{Al}^{3+}$ 이 유리된다. 수지에 흡착된 희토류는 용리액인 EDTA 용액과 반응하여 희토류-EDTA 착물을 이루어 교환반응을 하며 용리된다.  $\text{NH}_4^+$ 형 수지관에 희토류 이온을 흡착시키면 희토류가  $\text{NH}_4^+$ 와 치환되어 흡착되고 EDTA를 가하면 희토류-EDTA 착물이 형성되어 교환반응 없이 그대로 유출되어 희토류가 빨리 용출된다. 이때에는 희토류 이외의 금속이 용출되지 않기 때문에 희토류의 분리에 대단히 유리하다.  $\text{Zn}^{2+}$ 과  $\text{Al}^{3+}$ 으로 치환시킨 수지에서는 각 용출액의 pH는 용리액의 pH에 비해 대단히 감소하였다. 그 이유는 금속이온이 EDTA와 착물을 이룰 때 EDTA에서 수소이온이 유리되기 때문이었다.

**ABSTRACT.** The elution mechanism of rare earth elements in cation exchange resin which was substituted with  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Al}^{3+}$  as a retaining ion had been investigated. Rare earths or rare earths-EDTA complex solution was loaded on the top of resin bed and eluted with 0.0269M EDTA solution. When the rare earth-EDTA complex was adsorbed on the  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Al}^{3+}$  resin form, retaining ion was complexed with EDTA and liberated rare earths was adsorbed in the resin again. Adsorbed rare earths in resin phase could be eluted by the complexation reaction with EDTA eluent. On  $\text{NH}_4^+$  resin form, the rare earth-EDTA complex which had negative charge could not adsorbed on the cation exchange resin because the complexation reaction between  $\text{NH}_4^+$  and EDTA was impossible. So the elution time was much shorter than in  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Al}^{3+}$  resin form. When the rare earths solution was loaded on the  $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Al}^{3+}$  resin form bed, rare earths was adsorbed in the resin and the retaining ion was liberated. Adsorbed rare earths in resin bed was exchanged by EDTA eluent forming rare earths-EDTA complex, and eluted through these processes. On  $\text{NH}_4^+$  resin form, rare earths loaded was adsorbed by exchange reaction with  $\text{NH}_4^+$ . As the EDTA eluent was added, rare earths was liberated from resin forming negatively charged rare earth-EDTA complex and eluted without any exchange reaction. So the elution time was greatly shortened and there was no

metallic ion except rare earths in effluent. When the  $Zn^{2+}$  and  $Al^{3+}$  was used as retaining ion, the pH of effluent was decreased seriously because the  $H^+$  liberated from EDTA molecule.

## 서 론

모나자이트광에 있는 회토류원소를 다량 분리 및 회수할 때 치환크로마토그래피법을 사용하여 왔다<sup>1,2</sup>. 저자는 그간 양이온 교환수지를  $Cu^{2+}$ 나  $Zn^{2+}$ 형으로 바꾸고 회토류원소를 EDTA와 착물을 만들어 수지 상단에 약 30g을 흡착시킨 후 EDTA로 용리하여 분리 회수하는 연구를 하였으며, 아울러  $Zn^{2+}$ 나  $Cu^{2+}$ 형 수지에 회토류를 EDTA와 착물을 만들지 않고 직접 수지 상단에 일정량 흡착시키고 EDTA로 용리시켜 분리 회수하는 방법도 연구하였다<sup>3,4</sup>. 이때  $Cu^{2+}$ 형 수지보다는  $Zn^{2+}$ 형 수지에서 분리도가 향상되었다.

본 연구에서는 retaining 이온으로 치환된 수지 상단에 회토류를 직접 흡착시키거나 EDTA와 착물을 만들어 흡착시킨 후 EDTA로 용리시키고, 각 용출액에 함유된 EDTA, retaining 금속이온, EDTA와 결합된 금속이온 및 회토류 이온의 농도와 pH를 측정하여 여러가지 용리과정의 용리 메카니즘을 규명하고자 하였다.

Retaining 이온으로써 금속이온을 사용할 경우 금속이온이 회토류와 같이 용출되는 부분이 있다. 따라서  $NH_4^+$ 를 retaining 이온으로 사용하여 금속이온과 회토류 이온이 섞이지 않게 하고자 하였다.

## 실 험

**시약 및 기구.** 내경이 2.0cm이고 하단에 다공성 유리막과 stop cock가 부착된 수지관에 24시간 이상 탈염수에 담가둔 교환용량이 4.0 meq/g의 Dowex 50 W-X8(100-200 mesh) 양이온 교환수지를 채워 수지관의 높이가 20.0cm 되도록 준비하였다.

회토류 산화물은 Merck제 시약을 사용하였고, 그외 시약은 분석용 시약을 사용하였으며 용매는 이온교환 수지통을 통과시킨 탈염수를 사용하였다.

pH는 Toyo제 TD-19R pH meter로 사용할 때마다 원충용액으로 보정하여 측정하였고, 금속이온의 농도는 Shimadzu제 AA 670 AA/AE Spectrophotometer로 측정하였다.

**실험방법.** 미리 준비된 수지관에  $NH_4^+$ ,  $Zn^{2+}$

Table 1. Analytical conditions of each cations

Element	Wavelength	Flame	Slit
$Zn^{2+}$	213.9 nm	Air-C <sub>2</sub> H	0.05 nm
$Al^{3+}$	309.3 nm	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H	0.30 nm
$La^{3+}$	550.1 nm	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H	0.30 nm
$Ce^{3+}$	493.7 nm	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H	0.20 nm

또는  $Al^{3+}$  수용액을 통과시켜 수지의 형태를  $RNH_4$ ,  $R_2Zn$  혹은  $R_3Al$ 로 바꾸어준 후 탈염수 300 ml를 통과시켜 음이온과 흡착되지 않고 남아 있는 양이온을 씻어준다.

$La_2O_3$ 와  $CeO_2$  일정량을 칭량한 후 과염소산(60%) 10 ml와  $H_2O_2$ (30%) 1 ml를 가하고 열판 위에서 용해 건조시킨 후 NaOH로 pH를 1.0이 되도록 조절한 후 탈염수를 가해 전체 부피가 10 ml가 되도록 하여 착물을 이루지 않은 회토류 용액을 준비하였고, 위의 회토류 용액에 EDTA를 회토류와 같은 mole 수만큼 가해준 후 NaOH로 pH를 8.4가 되도록 조절하고 전체부피가 10 ml가 되도록 탈염수를 가해 회토류 EDTA 착물을 준비하였다.

앞서 준비한 수지관 상단에 이 회토류 용액을 조심스럽게 흘려주어 흡착시킨 후 NaOH로 pH를 8.4로 맞춘 0.0269 M EDTA 용액을 0.5 ml/min의 유속으로 가해 용리시키고 용출액은 fractional collector로 40 ml씩 분취하였다. 각 분액의 pH는 meter로 측정하였고, 유리상태의 EDTA는 EBT 지시약을 사용하여 Mg 표준용액으로 pH 10에서 적정하여 정량하였고, 유리상태의 금속이온은 EDTA 표준용액으로 적정하여 분석하였고, 전체 금속이온의 농도는 각 용액을 적당히 묽혀  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  및  $La^{3+}$ 는 원자흡수 분광법으로,  $Ce^{3+}$ 는 원자방출 분광법으로 정량하였다. 이때의 기기 조건은 Table 1에 나타내었다.

$NH_4^+$ 는 내슬러 시약으로 발색시킨 후 420 nm에서 흡광도를 측정하여 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### $Zn^{2+}$ 형 이온교환수지에서의 교환반응

회토류원소를 직접 흡착시킨 경우, pH 1의 0.115 M  $La^{3+}$ 와 0.115 M  $Ce^{3+}$  혼합용액 10 ml

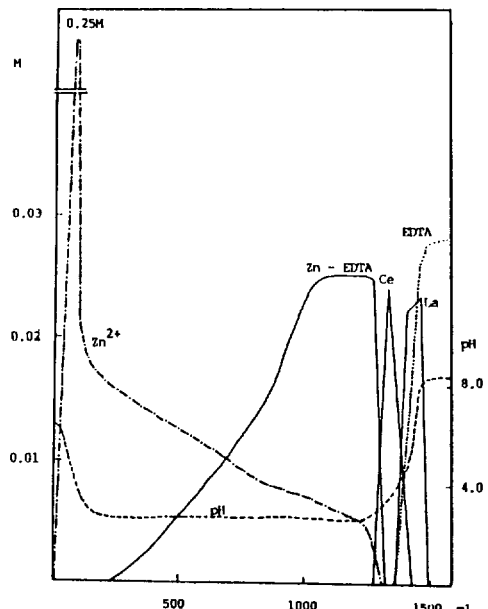
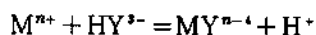


Fig. 1. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50W-X8 (100~200 mesh).  $Zn^{2+}$  form; column:  $3.14\text{cm}^2 \times 20\text{cm}$ ; loading:  $10\text{ml}$  of  $1.15 \times 10^{-1}M$   $La^{3+}$  and  $1.15 \times 10^{-1}M$   $Ce^{3+}$  solution; flow rate:  $0.05\text{ml}/\text{min}$ .

를  $0.5\text{ml}/\text{min}$ 의 유속으로 수지 상단에 흡착시킨 후 pH 8.4인  $0.0269M$  EDTA 용액을  $0.5\text{ml}/\text{min}$ 의 유속으로 가해 용리시키고, 용출액을  $40\text{ml}$ 의 분액으로 받아 각 분액에 포함된 EDTA, Zn-EDTA,  $Zn^{2+}$ ,  $La^{3+}$  및  $Ce^{3+}$ 의 농도와 pH를 측정하여 도시한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

이 그림을 보면  $Zn^{2+}$ 의 농도는 용출액이  $80\text{ml}$  되었을 때  $2.5 \times 10^{-1}M$ 로 가장 높고  $200\text{ml}$ 까지는 급격히 감소하다가  $1250\text{ml}$ 까지는 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 Zn-EDTA는 용리초기에는 나타나지 않고  $200\text{ml}$  이후부터  $1300\text{ml}$ 까지는 점차 증가하였다.  $Ce^{3+}$ 와  $La^{3+}$ 는  $Zn^{2+}$ 이 모두 용출된 후 용출되었다.

용출액의 pH는 용리액의 pH가 8.4임에도 불구하고 착물을 이룬 금속이온이 용출되면서 2.5까지 감소하였다가 금속이온이 모두 용출되면서 급격히 증가하여 용리액의 pH와 같아짐을 볼 수 있다. 이와같은 pH의 감소는 EDTA를  $H_2Y$ 로 표시하면 pH가 8.4인 EDTA는  $HY^{3-}$ 로 존재하므로



의 반응에 의해 수소이온이 유리되어 나오는데 기인한 것으로 생각된다.

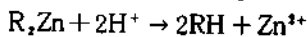
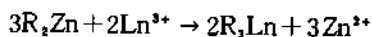
$80\text{ml}$  용출되었을 때  $Zn^{2+}$ 가  $2.5 \times 10^{-1}M$ 만큼 나온 것은 pH 1인 회토류용액  $10\text{ml}$ 를 흡착시키므로 회토류 이온과  $H^+$  및  $Na^+$ 에 의해  $Zn^{2+}$ 가 교환되어 나온 것으로 해석된다. 이때의 pH가 거의 중성인 것이 이러한 사실을 뒷받침하여 준다.

이와같이 시료를 흡착시켜 상단이  $R_3Ln$ 형으로 바뀐 수지관에 EDTA 용리액을 흘려주면,  $HY^{3-}$ 와 흡착된 회토류가 착물을 이루어  $Ln-Y^-$ 로 된다.  $Ln-Y^-$ 는  $R_2Zn$  수지층에서  $Zn^{2+}$ 를 교환시켜  $R_3Ln$ 으로 흡착되고  $Zn^{2+}$ 는  $Zn-Y^{2-}$ 로 되어 용리된다. 용리 초기에 유리  $Zn^{2+}$ 가 용리되는 것은 회토류가 처음 흡착되는 과정에서 용리된 것이다.

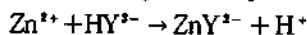
Retaining ion으로 사용한  $Zn^{2+}$ 가 모두 용출되면 Ln-EDTA가 용출되기 시작하는데, Ce-EDTA의 안정도상수( $10^{16.80}$ )가 La-EDTA의 안정도상수( $10^{16.34}$ )보다 커서 EDTA와의 교환반응이  $La^{3+}$ 보다  $Ce^{3+}$ 가 빠르게 일어나기 때문에  $Ce^{3+}$ 이  $La^{3+}$ 보다 먼저 용출되며, 이때부터는 용리되는 금속의 양보다 EDTA의 양이 더 많아 유리 EDTA가 용출된다.

이러한 사실을 교환반응으로 나타내면 다음과 같다.

시료흡착 과정:



교환반응 과정:

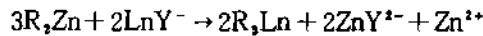


이때 R-는 양이온 교환수지, Ln은 회토류를 나타낸다. 위의 식에서  $LnY^-$  착물은 음의 전하를 갖기 때문에 직접 수지에 흡착되지 못하고 먼저 EDTA에서 유리되어야 한다. 이때의  $LnY^-$ 와  $R_2Zn$ 과의 반응순서는 다음의 2가지로 생각할 수 있다. 즉 3가인 Ln이 2가인 Zn보다 수지에 대한 친화력이 커서 회토류가 수지에 흡착된 후 교환되어 나온  $Zn^{2+}$ 이 EDTA와 착물을 이루는 경우와, Zn-EDTA의 안정도상수가 Ln-EDTA와의 안정도상수보다 크기 때문에 수지에 흡착되었던  $Zn^{2+}$ 가 먼저 EDTA와 착물을 이룬 후 유리된 회토류가 수지에 흡착되는 경우로 생각할 수 있다. 그러나 Fig. 3의  $NH_4^+$ 형 수지에서의 용리현상을 보

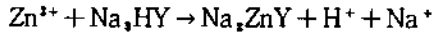
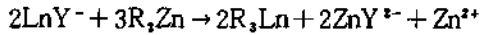
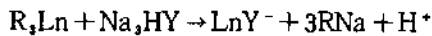
면 후자의 순서로 반응이 일어나는 듯 하다.

**회토류-EDTA 착물을 흡착시킨 경우.**  $La^{3+}$ 와  $Ce^{3+}$ 이 각각  $0.115 M$ 씩 들어있는  $Ln-EDTA$  착물을 만든 후 pH를 8.4로 조절한 용액  $10 m/l$ 를  $Zn^{2+}$ 형 수지관 상단에 흡착시킨 후 EDTA 용리액으로 용리시켜  $40 m/l$ 씩 분취한 용액을 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. 이때에는  $80 m/l$  용리되었을 때  $Zn-EDTA$ 가 Fig. 1에서보다 많이 나온것만 다르고, 그 이외에는 비슷한 용리거동을 보였다. 이는  $Ln-EDTA$ 가  $Zn-EDTA$ 로 치환되어 용리되었기 때문이다.  $Ln^{3+}$ 이 EDTA에 의해 용리되는 과정은 Fig. 1과 같고 이를 교환반응으로 나타내면 다음과 같다.

시료흡착 과정 :



교환반응 과정 :



**$NH_4^+$ 형 이온교환수지관에서의 교환반응**

$NH_4Cl$  용액을 통과시켜 준비한  $NH_4^+$ 형 양이온 교환수지관에 EDTA와 착물을 이룬 회토류와

착물을 이루지 않은 회토류를 각각 흡착, 용리시켜 보았다.

pH가 8.4인 회토류-EDTA 착물을 흡착시켜 용리시키면 회토류가  $40 m/l$  이내에서 전혀 분리가 안된 채 전량 용출되었다. 이와같이 회토류-EDTA가 수지에 흡착되지 않고 빨리 용출되는 것은  $NH_4^+$ 가 EDTA와 착물을 이루지 못하고, 회토류-EDTA 착물은 음의 전하를 갖기 때문이다.

이 결과로부터 회토류-EDTA 착물은 EDTA가 회토류보다 더 안정한 착물을 만드는 금속과 반응하여 회토류가 유리된 후 흡착됨을 알 수 있다. 따라서 앞에서  $LnY^-$ 가  $R_2Zn$ 층에 도달하면  $R_3Ln$ 을 만드는 반응보다  $ZnY^{2-}$ 를 만드는 반응이 먼저 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은  $NH_4^+$ 형 수지관에 회토류를 흡착시킨 후 용리시킨 결과인데,  $NH_4^+$ 는 용리 초기에 다량 용출된 후 전 구간에 걸쳐 일정한 양이 용출된 것을 볼 수 있다.

용리초기에  $NH_4^+$ 가 다량 용출된 것은 앞에서와 같이 회토류 양이온과  $H^+$  및  $Na^+$ 에 의해  $NH_4^+$ 가 교환되어 용출되었기 때문이다. 이때  $Zn^{2+}$ 형 수지에서와 달리 회토류는  $300 m/l$  이내에서 모두

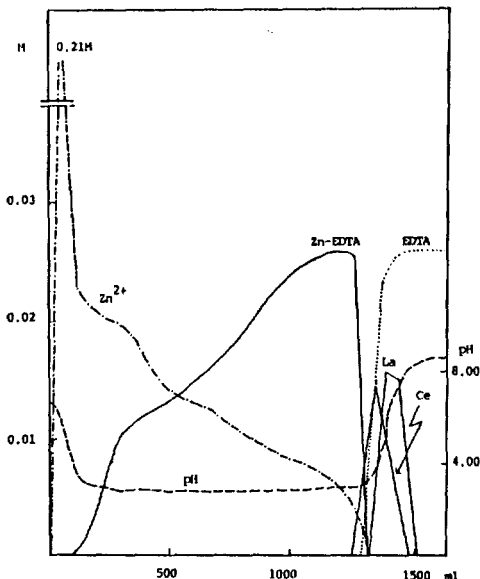


Fig. 2. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50W-X8 (100~200 mesh),  $Zn^{2+}$  form; column:  $3.14 cm^2 \times 20 cm$ ; loading:  $10 m/l$  of  $1.15 \times 10^{-1} M$   $La-EDTA$  and  $1.15 \times 10^{-1} M$   $Ce-EDTA$  solution; flow rate:  $0.05 ml/min$ .

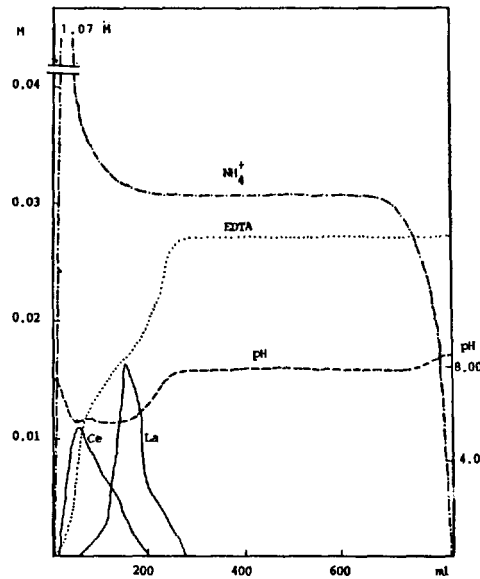


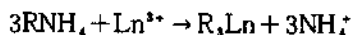
Fig. 3. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50W-X8 (100~200 mesh),  $NH_4^+$  form; column:  $2.14 cm^2 \times 20 cm$ ; loading:  $10 m/l$  of  $1.15 \times 10^{-1} M$   $La^{3+}$  and  $1.15 \times 10^{-1} M$   $Ce^{3+}$  solution; flow rate:  $0.5 ml/min$ .

용출된다. 회토류가 300 ml 이내에서 용리되고  $\text{NH}_4^+$ 가 계속 일정량 용출되어 나오는 것은 EDTA로 용리시킬 때 회토류가 EDTA와 착물을 이루어 음의 전하를 띄게 됨에 따라 그 하단의  $\text{NH}_4^+$  수지층과 교환반응을 하지 않은채 수지관을 빠져 나오고,  $\text{RNH}_4$  수지층은  $\text{Na}_3\text{HY}$  용리액에 있던 3개의  $\text{Na}^+$ 와의 교환반응에 의해 용출되는 것으로 생각된다.  $\text{NH}_4^+$ 가 용리될 때에는 용출액에서  $\text{Na}^+$ 의 농도가 상대적으로 감소하였다.

또한 용출액의 pH는 회토류가 용출될 때에는 EDTA에서 유리된  $\text{H}^+$ 의 영향으로 감소하였다. 그리고 회토류가 용출된 후에 pH는 7.9를 유지하다가  $\text{NH}_4^+$ 가 모두 용출된 후에 8.4로 되었는데, 이것은  $\text{NH}_4^+$ 의 가수분해에 의한 결과로 생각된다.

이를 교환반응으로 나타내면 다음과 같다.

시료흡착 과정 :



교환반응 과정 :

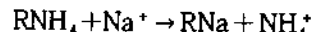
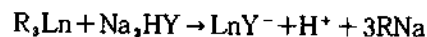


Fig. 3의 결과로부터  $\text{NH}_4^+$ 를 retaining 이온으로 사용하면 회토류의 분리가 가능하고, 금속이온을 retaining 이온으로 사용한 경우에 비해 회토류가 빨리 용출되며, 용출된 회토류는 금속과 혼합되지 않음을 알 수 있다.

#### $\text{Al}^{3+}$ 형 이온교환수지에서의 교환반응

회토류를 직접 흡착시킨 경우, Retaining 이온의 전하변화에 따른 회토류의 용리현상의 변화를 관찰하기 위해 EDTA와의 안정도상수 ( $10^{16.13}$ )가  $\text{Zn}^{2+}$ 의 안정도상수 ( $10^{16.50}$ )와 비슷하고<sup>7</sup> 전하가 다른  $\text{Al}^{3+}$ 으로 수지를 치환시키고 회토류를 흡착시켜 EDTA 용액으로 용리시킨 결과는 Fig. 4와 같다.

이 결과를 Fig. 1의 결과와 비교하여 보면  $\text{Zn}^{2+}$ 과 달리  $\text{Al}^{3+}$ 은 대부분 EDTA와 착물을 이루어 용출되었고, 300 ml에서 900 ml까지의 구간에서  $\text{Al}^{3+}$ 의 농도가  $\text{Zn}^{2+}$ 보다 낮게 용출되었다. 이는  $\text{Al}^{3+}$ 는 1mole이 3eq이고  $\text{Zn}^{2+}$ 는 1mole이 2eq이기 때문에  $\text{Al}^{3+}$ 의 몰농도가  $\text{Zn}^{2+}$ 의 몰농도보다 낮기 때문이다.

$\text{Al}^{3+}$ 이  $\text{Zn}^{2+}$ 보다 EDTA와의 안정도상수가 작

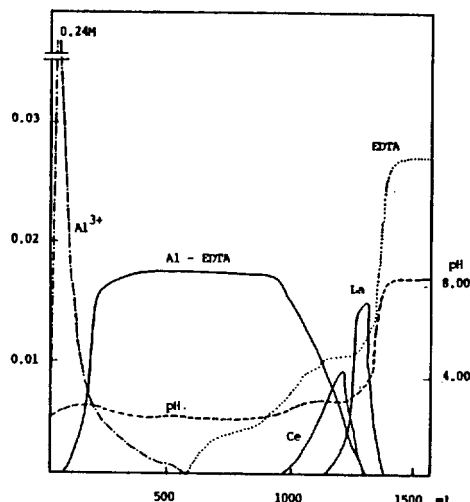


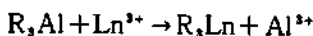
Fig. 4. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50W-X8 (100~200 mesh),  $\text{Al}^{3+}$  form; column:  $2.14\text{cm}^2 \times 20\text{cm}$ ; loading: 10 ml of  $1.15 \times 10^{-1} M \text{La}^{3+}$  and  $1.15 \times 10^{-1} M \text{Ce}^{3+}$  solution; flow rate: 0.5 ml/min.

음에도 불구하고 회토류가  $\text{Zn}^{2+}$ 형 수지관에서보다 약간 빨리 용출된 것은  $\text{Al}^{3+}$ 이  $\text{Zn}^{2+}$ 보다 수화반경이 커서 교환반응이 빠르게 일어나기 때문이라고 생각된다.

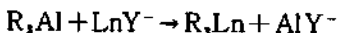
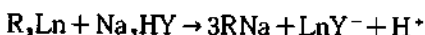
$\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Ce}^{3+}$ 간의 분리도는  $\text{Zn}^{2+}$ 형 수지에서 보다 약간 좋았다.

이때의 교환과정은 다음과 같다.

시료흡착 과정 :



교환반응 과정 :

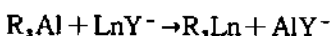


회토류-EDTA 착물을 흡착시킨 경우,  $\text{Al}^{3+}$ 형 수지관에 회토류-EDTA 착물을 흡착시킨 후 용리시킨 결과는 Fig. 5와 같다.

이때에는 회토류 흡착과정에 포함된 EDTA의 영향으로 유리상태의  $\text{Al}^{3+}$ 의 양이 Fig. 4의 경우보다 감소하였고, 그 이외에는 Fig. 4와 비슷한 용리거동을 보였다.

이때의 교환반응은 다음과 같다.

시료흡착 과정 :



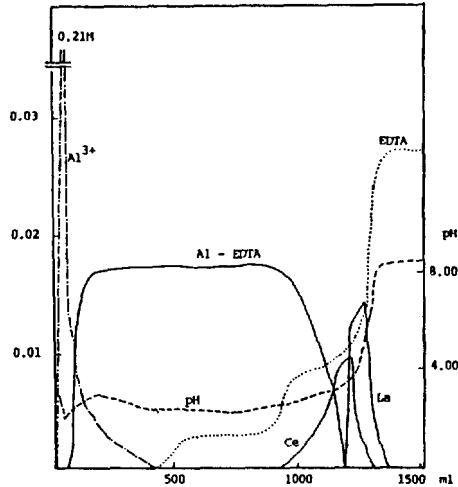
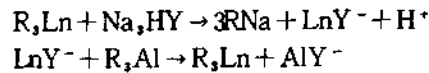


Fig. 5. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50W-X8 (10~200 mesh),  $Al^{3+}$  form; column:  $3.14cm^2 \times 20cm$ ; loading: 10 ml of  $1.15 \times 10^{-1}M$  La-EDTA and  $1.15 \times 10^{-1}M$  Ce-EDTA solution; flow rate: 0.5 ml/min.

교환반응 과정 :



### 결 론

(1)  $Zn^{2+}$ 와  $Al^{3+}$ 를 retaining 이온으로 사용하여 회토류를 EDTA 용액으로 용리시킨 결과 전하가 2가인  $Zn^{2+}$ 보다 3가인  $Al^{3+}$ 를 retaining 이온

으로 사용하면 용리시간을 약간 단축시킬 수 있고 분리도 향상시킬 수 있음을 알았다.

(2) 착물을 이룬 회토류는 EDTA가 먼저 retaining 이온으로 사용한 금속이온과 반응한 후, 유리된 회토류가 수지에 흡착됨을 알 수 있었다.

(3)  $NH_4^+$ 를 retaining 이온으로 사용하면  $NH_4^+$ 가 EDTA와 착물을 이루지 못하므로 회토류가 대단히 빨리 용출되며, 금속이온이 섞여나오지 않아 회토류의 분리에 유리하였다.

(4) 용출액의 pH는 금속이온이 EDTA 용리액과 반응할 때 유리되어 나오는  $H^+$ 의 영향으로 감소하였다.

### 인 용 문 헌

1. F. H. Spedding, E. J. Fulmer, J. E. Powell, and T. A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2354 (1950).
2. F. H. Spedding, J. E. Powell, and E. J. Wheelwright, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 612 (1954).
3. K. W. Cha, S. W. Hong, and K. W. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 63 (1986).
4. K. W. Cha, W. J. Seo, and S. W. Hong, *Bull. Inst. Basic Sci., Inha Univ.*, **8**, 95 (1987).
5. 박기채, "기본분석화학," 탐구당, 231, 1984.
6. T. Moeller, *Chemical Reviews*, **65**, 1 (1965).
7. E. Mentasti and E. Pelizzetti, *Inorg. Chem.*, **17**, 3133 (1978).