DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 33, No. 6, 1989
Printed in the Republic of Korea

란탄계열원소들의 양이온교환분리에서의 온도와 보유이온의 영향에 관한 연구

河英龜[†]·池鳳一
서울대학교 자연과학대학 화학과
(1989. 6. 21 접수)

A Study on Temperature and Retaining Ion Effect on the Separation of Lanthanides

Young-Gu Ha[†] and Bong-Il Ji
Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received June 21, 1989)

요 약. Amberite IR 120+양이온 교환수지를 사용하고, 용리액으로 EDTA 용액을 사용하였을 때, 란탄계열원소들(Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+})의 분배비와 분리인자에 미치는 온도의 영향과 수지상의 보유이온의 종류에 따르는 영향을 연구하였다. 보유이온들에 있어서는, NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+} 및 Ce^{3+}들 중, Ce^{3+}이 Nd/Pr의 분리인자를 개선하는데 가장 좋은 효과를 주었으며, Zn^{2+}이 Sm/Nd와 Er/Sm의 분리인자를 개선하는데 가장 적당한 보유이온임을 규명하였다. 용리시킬 때 온도의 영향은, 보유이온에 따라 매우 다양하였으며, 온도를 상승시킬 때 분배비는 감소하였다. 그러나 분리인자는 항상 증가하지 않았으며 보유이온이 Ce^{3+}일 때 온도를 상승시켜 보니, Nd/Pr, Sm/Nd의 분리인자가 증가하였고, 보유이온이 Zn^{2+}일 때 온도를 상승시켜 보니 Er/Sm의 분리인자가 증가함을 확인하였다.

ABSTRACT. The effects of temperature and retaining ion on the separation factor (α) and distribution ratio (D) of some lanthanides (Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+} and Er^{3+}) have been studied in the EDTA solution as an elutant by using Amberite IR 120+ resin. The retaining ions on the resin were NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+} and Ce^{3+}. Separation factor of Nd/Pr is much improved by using Ce^{3+} as retaining ion. The distribution ratios were decreased with the increase of temperature, but separation factors did not always increase with the increase of temperature. However, in the case of Ce^{3+} as retaining ion, separation factors of Nd/Pr and Sm/Nd were increased with the increasing of temperature. And also in the case of Zn^{2+} as retaining ion, separation factor of Er/Sm was increased with the increasing of temperature.

서 론

란탄계열원소들의 상호분리는 이들 원소의 물리적, 화학적 성질이 비슷하여 분리하기가 어려운 것 중의 하나이다. 1940년 대 까지는 고전적인 분리방법인 분별침전법이나 분별결정법에 의존해 왔다. 고전적인 분리방법은, 높은 순도의 분리에는 많은 지루한 반복조작이 요구됨으로 부적당하였다. 그 후 용매추출법[1~6]과 이온교환수지 분리법이 개발되어 란탄계열원소들의 분리에 많은 진전이 있었다. Tompkins[7,8]에 의하여 양이온 교환수지를 사용하는 방법이 처음 시도하였고, Spedding에 의해 대량생산을 위한 치환크로마토그래피법이 개발되었다[9~15]. Spedding은 양이온 교환수지를 사용한 치환크로마토그래피법에서 용리액으로 여러가지 착화제를 사용하여 란탄족계열의 원소들을 분리하는 데 EDTA가 가장 유리한 착화제이며,

EDTA를 용리액으로 사용하였을 때 온도[16,17], pH[18] 및 보유이온[19~22] 등이 분리에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

단순한 란탄족원소들의 분석을 위한 분리에는 용리크로마토그래피법과 추출크로마토그래피법이 연구되었으며, 1970년대에는 α-Hydroxylisobutylate[23,24]를 용리액으로 사용하여, 보다 빠르게 분리하는 방법도 발표되다. Fritz는 휘발성화합물인 $Ln(FHD)_3 \cdot 2DBSO$를 이용한 가스크로마토그래피법도 연구하였다[25].

대량생산을 위한 치환크로마토그래피법에서 분리효율을 증진시키는 방법이 충분히 연구되어 있지 않다. 분리효율을 증대시키는 방법으로는 분리시간의 단축, 분리능의 개선, 분리용량의 증대로 생각할 수 있으며, 이 세 가지가 서로 연관성이 있기 때문에, 분리방법을 개선시키는 것으로 분배비의 감소, HETP(Height Equivalent to a Theoretical Plate)의 감소, 분리인자의 증대로 바꾸어 생각할 수 있다. 온도가 HETP에 크게 영향을 준다는 것이 Sellero[16]에 의해 이미 연구되었다. 온도를 증가시키면 이온교환수지 입자내에서의 확산속도가 증가되어 HETP를 감소시키며 또한 분리관 내의 여러가지 화학종의 용해도를 증가시킴으로써 침전에 의한 channeling effect를 방지할 수 있으나, 분리관 내의 기포발생으로 인한 역효과를 가져온다. 기포발생을 방지하기 위해서 압력을 가하여 주는 방법도 연구되어 있다[17]. 치환크로마토그래피법에서 늘어짐 현상을 감소시키는 방법으로 이온교환수지에 보유이온(retaining ion)을 흡착시켜 분리방법을 개선한 연구도 있다[19~22].

본 실험에서는 착화제로 EDTA를 사용하여, 양이온교환수지에서 란탄족계열원소들의 상호분리에서 온도의 변화가 분리인자에 어떠한 영향을 주고 있으며, 보유이온의 종류에 따라 온도를 증가시켰을 때 분리인자의 증대에 유리한 작용을 하는가를 Batch법으로 구명하였다. 이 때 사용한 란탄족계열의 원소들은 Pr, Nd, Sm, Er 등이다.

실 험

용액 및 시약

$LnCl_3$ 용액(Ln : Pr, Nd, Sm, Er). Pr_6O_{11}, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Er_2O_3(99.9% Aldrich Co.)를 900℃에서 구워 필요한 양의 무게를 정확히 달은 다음, 진한 염산에 녹여 각각의 염화물 용액을 만들었다. 흡광도를 측정하기 위해 0.0625 M의 $LnCl_3$ 용액을 각각 만들고, 이 용액을 같은 비율로 섞어 0.0156 M의 $LnCl_3$ 혼합용액을 만들었다.

Ln·EDTA 용액(0.0250 M). 0.0625 M $LnCl_3$ 용액 100 ml를 피펫으로 취하고 진한 암모니아수 1 ml를 가한 후, pH가 8.5인 0.0500 M EDTA 용액 125 ml를 가하고, 암모니아수(1 : 4)로 원하는 pH로 조절한 다음 250 ml 되게 한다. 이 용액을 같은 비율로 혼합하여 0.00625 M Ln·EDTA 혼합용액을 만든다.

CA·EDTA 용액(CA : NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Ce^{3+}). (a) CA가 NH_4^+, Na^+, K^+일 때, EDTA를 0.0500 M 되게 달아서 증류수와 NH_4OH, KOH, NaOH 용액을 EDTA가 완전히 녹을 때까지 각각 가하여, 묽은 염산으로 원하는 pH가 되게 한다.

(b) CA가 Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Ce^{3+}일 때, 각 금속의 염화물 용액에 여분의 NaOH 용액을 첨가하여 수산화물을 침전시키고, 거름종이로 거른 후 증류수로 여러번 씻어준다. 각 금속의 수산화물에 0.0500 M의 EDTA와 증류수를 가하여 여러 시간 가온하면 CA·EDTA 용액이 된다.

수지의 활성화(R-H, R-CA, R-Ln 형). Amberit IR 120+에 1 M의 HCl 용액으로 활성화시킨 후 거르고, 상온에서 24시간 말리고 건조기(105℃)에서 3시간 동안 말려 R-H형을 만든다. R-H형 수지에 NH_4Cl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $CeCl_3$의 각각의 0.100 M 용액으로 흡착시켜 R-CA형 수지를 만든다. 또한 같은 방법으로 0.100 M의 $LnCl_3$ 혼합용액을 섞어서 R-Ln형을 만든다. 이 때 R-H형이 모두 R-CA, 또는 R-Ln형이 되게 충분한 양의 금속염화물과 $LnCl_3$ 용액을 사용하여 50℃에서 3시간 이상 평형시켜 준다. 이렇게 준비한 R-H, R-CA, R-Ln형의 수지들을 항온 건조기에서 보관하였다.

시약 및 기구. EDTA 및 시약은 분석용 시약(Aldrich Co.)이며, 수지는 Amberite IR 120+(Alpha Product Co.), 입자크기는 0.5 mm이며 pH 측정은 Fisher Model 525 Digital pH Meter, 흡광도 측정에는 Simadzu UV-260과 Beckman Model UV-5270을 사용하였다.

란탄계열원소의 혼합용액에서의 각 원소의 농도 정량

란탄계열원소들 중 본 실험에 사용한 Pr, Nd, Sm, Er 등은 가시광선 영역에서(620~340 nm) 흡수가 있다. 흡광계수는 화합물에 따라 다르며 측정파장도 약간씩 변한다. 분배비를 결정하기 위하여 Ln 원소들을 흡광광도법으로 분석하였다. Ln 원소들을 흡광광도법으로 분석하고자 할 때 서로 스펙트럼 방해를 유발하므로 이것을 보정하기 위하여 각각이 측정파장에서 각각의 흡광계수를 구하고, 이렇게 구한 흡광계수를 행렬로 만들어 행렬연산을 다음과 같이 하였다[26].

분배비 및 분리요소의 측정

크로마토그래피를 이용한 분리에서 분리인자는 이온교환 평형에서 정의되는 선택성 계수의 비로 나타낼 수 있다[26]. 분리인자는

$\alpha_{ij}=\frac{K_i}{K_j}$, 여기서 K는

$R\text{-}Ln+CA \rightleftharpoons R\text{-}CA+Ln$의

평형계에서 $K=\frac{[R-CA]}{[CA]}\cdot\frac{[Ln]}{[R-Ln]}$ 로 되며,

분배비(D)는

$D=\frac{[R-Ln]}{[Ln]}$ 이므로 $K=\frac{[R-CA]}{[CA]}\cdot\frac{1}{D}$ 이고

R-Ln 대신 R-Ln_i, R-Ln_j의 혼합물과 Ln 대신 Ln_i, Ln_j의 혼합용액이 평형계를 이루고 있다면

$\alpha_{ij}=\frac{D_j}{D_i}$ 로 표현된다.

D_i의 측정은 Ln_i의 총량을 $[Ln_i]_o$라 놓고, 흡광광도를 측정하여 D_i를 구하는 식으로 유도하면

$[Ln_i]_o=[Ln_i]+[R-Ln_i]$에서, $[Ln_i]$는

흡광광도법으로 측정하여 알 수 있으므로 D_i는 다음 식으로 계산된다.

$$D_i=\frac{[Ln_i]_o-[Ln_i]}{[Ln_i]}$$

흡광계수 행렬×농도=측정파장에서의 흡광도

따라서

농도=흡광계수의 역행렬×측정파장에서의 흡광도

흡광도의 측정. 흡광도의 정확한 측정을 위하여 바탕값(base line)의 보정이 필요하다. 바탕값의 보정을 위해 측정파장에서 직접 흡광도를 측정하지 않고, 620 nm에서 340 nm까지의 스펙트럼을 그린 다음, 특정한 측정 파장에서의 흡광도를 측정하고 바탕값을 이 스펙트럼에서 구하여 보정하였다.

$LnCl_3$ 혼합용액에서 각각의 Ln 분석. *Fig.* 1은 각각 0.0625 *M* $LnCl_3$ 용액의 흡수스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 각 Ln 원소들의 흡광계수를 구하고, 각각의 Ln 농도분석은 0.0156 *M*의 $LnCl_3$ 혼합용액으로 스펙트럼을 그리고(*Fig.* 2), 특정 파장에서 흡광도를 구하여 행렬연산으로 계산하였다. *Table* 1에 Ln의 각 흡광계수, 분석파장 및 분석결과를 나타냈다. 이 때 혼합용액에서 각각의 농도를 상대오차 0.7% 미만으로 정량할 수가 있었다.

Ln·EDTA 혼합용액에서의 각 Ln 원소의 분

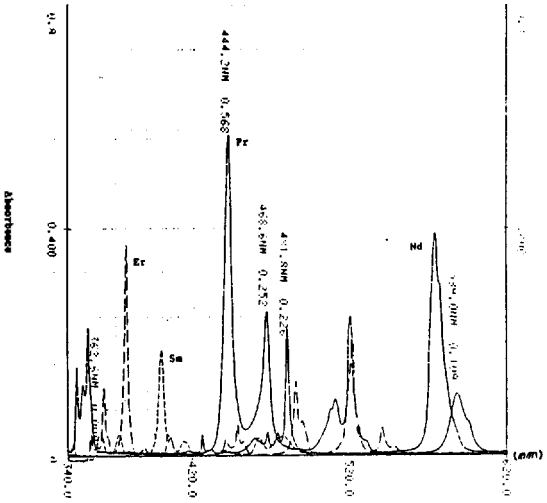

Fig. 1. Absorption spectra of a $LnCl_3$ solution (Ln; Pr, Nd, Sm, Er).

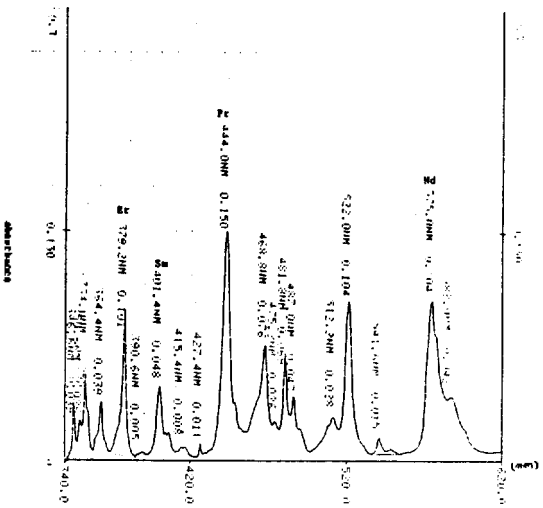

Fig. 2. Absorption spectra of the mixed $LnCl_3$ solution (Ln; Pr, Nd, Sm, Er).

Table 1. The wavelengths and molar absorptivities of standard $LnCl_3$ solution mixture

	Pr	Nd	Sm	Er
Concentration(M)	0.0154	0.0142	0.0150	0.0162
Wavelength(nm)	444.0	575.0	401.4	379.0
Absorbance	0.148	0.100	0.048	0.104
Cal. Conc.(M)	0.0155	0.0141	0.0151	0.0162
Molar Absorptivity	9.19	6.98	3.19	6.37
Relative Error(%)	0.7	0.7	0.7	0.7

석. 0.025 *M* Ln·EDTA 용액으로 각각의 흡광계수를 구하고, 0.0625 *M* Ln·EDTA 혼합용액에서 pH를 변화시키면서 흡광도를 측정하였다. Ln·EDTA 용액의 흡광도 및 파장이 pH 변화에 따라 조금씩 변한다. *Table* 2에 Ln·EDTA 용액의 흡광계수 및 분석결과를 나타내었으며, 혼합용액의 pH가 8.4~9.5일 때 각각의 농도를 상대오차 3% 미만으로 정량할 수가 있었다.

본 실험에서는 평형계 R-Ln+CA → R-CA+Ln계에서 R-Ln을 R-Pr, R-Nd, R-Sm, R-Er 혼합물과 Ln을 $PrCl_3$, $NdCl_3$, $SmCl_3$, $ErCl_3$ 혼합용액으로 평형계를 만들고, 용액상에 존재하는 $[Ln_i]$를 측정하여 D_i와 $\alpha_{i,j}$을 계산하였다. 또한 수지의 평형계에서 보유이온의 영향을 알아보기 위하여, H^+, NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Zn^{++}, Cu^{++} 및 Ce^{3+} 등을 바꾸어 가면서 실험하였으며, 온도의 영향을 알아보기 위하여 온도를 25, 50, 75, 90℃로 변화시켜 실험하였다.

Table 2. The pH effect of optimum wavelength and analysis of mixed Ln EDTA solution of various pH

	Pr	Nd	Sm	Er
Conc. (mM) added	5.85	5.38	5.68	6.13
pH of soln. 2.25				
(nm)	445.4	578.8	402.8	377.6
Conc. (mM) Calc.	6.04	5.34	5.58	5.61
Relative Error(%)	3	1	2	8
pH of soln. 7.18	445.4	578.8	403.0	377.6
(nm)				
Conc. (mM) Calc.	6.04	5.34	5.57	5.79
Relative Error(%)	3	1	7	5
pH of soln. 8.67				
(nm)	445.6	580.8	404.2	377.6
Conc. (mM) Calc.	5.92	5.35	5.57	5.79
Relative Error(%)	1	1	2	6
pH of soln. 9.27				
(nm)	445.8	580.8	404.2	377.6
Conc. (mM) Calc.	5.79	5.35	5.83	5.92
Relative Error(%)	1	1	3	3

결과 및 고찰

$LnCl_3$ 혼합용액 중에서 각각의 Ln 양을 알기 위하여 $PrCl_3$, $NdCl_3$, $SmCl_3$ 및 $ErCl_3$의 표준용액으로 최적파장 및 흡광계수를 찾아내어 혼합용액에서의 파장 및 흡광계수로부터 각각의 Ln값을 분석한 것을 *Table* 1에 나타내었다. 흡광도 및 흡광계수로부터 각각의 농도를 상대오차 0.7% 미만으로 정량할 수 있었다. 또한 pH 변화에 따른 흡광도의 변화를 알기 위하여, Ln·EDTA 표준용액의 각 스펙트럼을 여러가지 pH에서 그리고, 혼합용액의 스펙트럼도 여러가지 pH에서 그려본 결과, 최대 흡광도 및 최적파장이 pH에 따라 조금씩 변하고 있다는 것을 알았다. 따라서 Ln·EDTA의 표준용액과 혼합용액의 pH가 동일조건에서 측정하여야 함을 알게 되었고, 혼합용액의 pH가 8.4~9.3일 때 각각의 농도를 상대오차 3% 미만으로 정량할 수 있음을 *Table* 2에서 볼 수 있다. 그러나 Er의 경우 pH가 9.3보다 산성인 경우 상대오차가 증가하고 있다.

Table 3. Separation factors of some lanthanides at the difference temperature and retaining ions on the resin, (R-Ln + CA ⟶ R-CA + Ln system)

	Pr/Nd				Sm/Nd				Er/Sm			
Cation	25℃	50℃	75℃	90℃	25℃	50℃	75℃	90℃	25℃	50℃	75℃	90℃
H^+	1.06	1.09	1.08	1.07	1.11	1.11	1.00	1.02	1.35	1.29	1.48	1.47
NH_4^+	1.06	1.01	1.12	1.01	1.05	1.10	0.85	1.19	1.48	1.41	1.68	1.36
Na^+	1.08	1.03	1.17	1.10	1.05	1.10	0.89	1.00	1.41	1.48	1.55	1.48
K^+	1.06	1.03	1.04	1.08	1.05	1.02	1.00	1.00	1.41	1.47	1.61	1.53
Mg^{++}	1.09	1.03	1.14	1.07	1.02	1.16	0.88	1.02	1.35	1.24	1.51	1.47
Ca^{++}	1.12	1.01	1.07	1.05	1.02	1.11	0.92	1.06	1.35	1.41	1.60	1.47
Zn^{++}	1.09	1.03	1.03	1.03	1.02	1.06	1.02	0.93	1.41	1.41	1.60	1.68
Cu^{++}	0.97	0.97	1.02	1.02	1.16	1.11	1.00	1.06	1.41	1.35	1.48	1.36
Ce^{3+}	1.02	1.02	1.08	1.06	1.07	1.07	0.95	0.93	1.36	1.36	1.38	1.47

Table 4. Separation factors of some lanthanides at the difference temperature and retaining ions on the resin, (R-Ln + CA-EDTA ⟶ R-CA + Ln EDTA system)

	Pr/Nd				Sm/Nd				Er/Sm			
Cation	25℃	50℃	75℃	90℃	25℃	50℃	75℃	90℃	25℃	50℃	75℃	90℃
NH_4^+	1.71	1.78	1.88	1.83	3.35	3.16	2.94	2.94	1.69	3.84	6.60	6.60
Na^+	1.57	1.57	1.65	1.77	2.30	2.11	2.18	2.33	12.4	10.8	15.2	13.0
K^+	1.67	1.73	1.82	2.00	2.20	2.00	2.30	2.40	9.40	12.4	10.9	11.1
Mg^{++}	1.67	1.63	1.76	1.88	2.43	2.19	2.27	2.41	8.24	14.6	14.6	9.40
Ca^{++}	1.79	1.76	1.90	2.00	2.74	2.49	2.80	2.67	7.24	9.41	7.12	8.16
Zn^{++}	1.67	1.67	1.25	1.25	4.20	4.80	4.80	4.80	21.8	24.6	27.4	30.1
Ce^{3+}	2.07	2.14	2.31	2.23	2.90	3.10	3.43	3.52	9.43	8.16	7.07	7.07

R-Ln+CA → R-CA+Ln 계에서 양이온의 종류와 온도변화에 따르는 분리요소에 대한 실험결과가 *Table* 3에 나타나 있다. 그러나 실험오차 범위내의 변동으로 큰 변화를 찾아 볼 수 없었다.

R-Ln+CA·EDTA → R-CA+Ln·EDTA 계에서 사용한 보유이온들의 EDTA 착물형성도 상수가 Ln·EDTA 것보다 작으므로 비교적 높은 값을 보여주었고, 보유이온의 Zn^{++}일 때 가장 큰 값을 나타내고 있다. *Table* 4에 이 결과를 나타내었으며, 이 결과로부터 이온교환수지로 Pr, Nd, Sm, Er 등의 상호분리에 보유이온으로 Zn^{++}을 사용하면 효과적이다는 것을 알아냈는데, 이와 같은 사실은 Spedding[12~14]의 결과와 잘 일치하고 있다.

Table 4에서 보는 바와 같이, 분리요소는 보유이온의 종류에 따라 매우 다른 양상을 보이고 있으며 온도변화에 따른 변화는 거의 없다. 보유이온이 Ce^{3+}일 때 Nd/Sm의 α값이 최대이고, 보유이온이 Zn^{++}일 때 Sm/Nd, Er/Sm값이 최대이다. 온도변화에 따른 변화는 큰 차이는 없으나 보유이온이 Ce^{3+}일 때 Nd/Pr 및 Sm/Nd의 α값이 증가하고, Er/Sm의 α값은 감소한다. 따라서 이온교환수지로 Pr, Nd, Sm, Er를 상호분리할 때는 보유이온으로서 Zn^{++}을 사용하는 것이 가장 효과적이라는 사실을 알 수 있었다.

본 연구는 1988년도 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의한 것임.

인 용 문 헌

1. D. B. Appleton and P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2029 (1941).

2. C. C. Templeton and J. A. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3967 (1948).

3. C. C. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2187 (1949).
4. J. C. Warf, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3257 (1949).
5. D. F. Peppard and J. P. Faris, *J. Phys. Chem.*, **57**, 294 (1953).
6. B. Weaver, J. A. Kappelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3943 (1953).
7. E. R. Tompkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2792 (1947).
8. E. R. Tompkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2866 (1947).
9. F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2769 (1947).
10. F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2777 (1947).
11. F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2786 (1947).
12. F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2812 (1947).
13. F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4840 (1951).
14. F. H. Spedding and *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 612 (1954).
15. B. H. Kettelel and G. E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2800 (1947).
16. I. L. Sellers, B. S. Thesis, Iowa State Univ. 1960.
17. J. O. Winget, *Separation Sci.*, **4**, 209 (1969).
18. J. Inczedy, G. Nemeshegyi and L. Erdey, *Acta. Chim. Hung.*, **43**, 1, 9 (1965).
19. J. K. Marsh, *J. Chem. Soc.*, 978 (1957).
20. G. Bronisholtz, *Helv. Chim. Acta.*, **40**, 2004 (1957).
21. E. J. Wheelwright. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4196 (1953).
22. D. C. Stewart, *Anal. Chem.*, **27**, 1279, (1955).
23. D. O. Cambell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3911 (1973).
24. C. A. Burgett and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **44**, 1738 (1942).
25. J. S. Fritz and J. N. Story, *Talanta* **21**, 892 (1974).
26. P. W. J. M. Boumano, *Spectro Chim. Acta* **31B**, 147 (1976).