

## 희토류 원소의 분리 및 정량을 위한 이온회합 크로마토그래피

李昇和·李 澈\*·鄭求均†

서강대학교 이공대학 화학과

\*한양대학교 자연과학대학 화학과

(1989. 8. 4 접수)

## The Separation and Determination of Rare Earth Elements by Ion-Association Chromatography

Seunghwa Lee, Chul Lee\*, and Koo Soon Chung†

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

\*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 4 1989)

**요 약.** 모나자이트 광물 중에 포함된 각각의 희토류 원소를 이온회합 크로마토그래피 방법으로 분리 및 정량하였다. 정량하기 전에 양이온교환수지(Dowex 50W-X8) 칼럼으로 희토류 원소를 집단 분리하였다. 이 때 수지 칼럼에 의하여 희토류 원소가 정량적으로 회수되며, 시료 중의 공존이온으로부터 깨끗이 분리됨을 방사성 추적자 및 유도쌍 결합 분광-질량분석법(ICP-MS)으로 각각 확인하였다. 역상 칼럼( $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub>)에 의하여 미량(ppm)의 희토류 원소를 pH 4.6의  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid 으로 0.05 M 부터 0.3 M 까지 기울기 용출하여 각각 분리하였다. 희토류 원소와 PAR(4-(2-pyridylazo)-resorcinol monosodium salt)과의 포스터 칼럼 착색반응을 통하여 각각의 희토류 원소를 검출하였다.

**ABSTRACT.** An ion-association chromatography was applied for the separation and determination of individual rare earth elements (REE) contained in mineral monazite. Prior to the determination, the group separation of REE was achieved by a cation exchange column of Dowex 50W-X8 resin. The quantitative recovery of REE by the resin column, free from coexisting elements in monazite, was confirmed with radioactive tracers as well as with ICP-MS. Individual REE at ppm level was separated on a reversed-phase column ( $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub>) using gradient elution from 0.05 to 0.3 M  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid at pH 4.6. The individual REE was detected at 546 nm following post-column reaction with PAR (4-(2-pyridylazo)-resorcinol monosodium salt).

### 서 론

고성능 액체크로마토그래피를 적용하여 희토류 원소를 분리 정량한 연구논문이 최근 많이 보고되고 있다. 이 방법은 희토류 원소에 대한 분리의 신속성 및 높은 정량감도를 그 장점으로 들 수 있다. 그러나 최근에 지적된 바와 같이<sup>2,3</sup> 미량의 희토류 원소를 각각 정확히 정량 분석한다는 것은 아직도 대단히 어려운 문제가 되고 있다. 그 원인은

로는 공존이온의 방해 효과가 정량치에 미치는 오차 요인이 된다는 점, 또한 희토류 원소 중에는 충분치 못한 정량감도 때문에 정확한 정량치를 기대할 수 없는 경우 등을 들 수 있다. 이러한 방해 요인들은 특히 희토류의 각 원소가 크고 작은 농도로 혼존할 때 더욱 심하게 나타난다<sup>2,3</sup>.

이러한 문제들을 감안하여 본 저자들은 희토류 원소의 분석을 수행함에 있어 정량치의 정확도를

높일 수 있는 분석법을 개발하고자 하였다. 이에 따라 우선 희토류 원소를 집단 분리함으로써 시료 중에 공존하는 다른 이온들의 방해효과를 배제하기 위하여, 양이온 교환수지 칼럼(Dowex 50 W-X8)으로 희토류를 집단 분리하였다. 이 때 희토류에 대한 정량적 분리 여부를 방사성 추적자 및 ICP-AES 법으로 조사하였다. 취급한 시료는 모나자이트 광석이었으며, 그 화학적 조성은 희토류 원소의 정인산염(orthophosphate)으로, 약 60%의 희토류 원소, 약 10%의 토륨 및 기타 원자번호가 작은 원소들로 구성되어 있다. 그 이외에도 소량의 Si, Ca, Mg, Fe, Ti, Al, Zr, U, Pb, Sn, Cr 등이 결정격자내, 또는 Zircon 혹은 rutile 과 같이 광물입자의 함유물(inclusion)로서 포함되어 있다<sup>4</sup>. Cassidy 등<sup>2</sup>은 이온회합 크로마토그래피로 용리한 희토류 원소를 PAR(4-(2-pyridylazo)-resocinol monosodium salt)와 반응시켜 발색되게 함으로써 우라늄 및 토륨 연료 중의 각 희토류를 16분 이내에 분리할 수 있었다.

본 연구에서는 집단 분리한 희토류 원소의 각 원소를 이온회합 크로마토그래피<sup>2</sup>로 개별 분리하였다. 미량의 희토류 원소를 원소별로 정량함에 있어서 희토류를 사전에 분리하는 것이 정량치에 미치는 오차를 방지할 수 있음을 밝혔다. 이온회합 방법에 의하여 정량된 희토류 각 원소의 분석치와 ICP-AES 방법에 의한 분석치를 상호 비교한 결과 좋은 일치율을 보였다. 본 논문에서는 모나자이트 중의 희토류 각 원소를 이온회합 크로마토그래피 법으로 분리 및 정량함에 있어서, 역상 칼럼( $\mu$ -Bondapak), 용출제( $\alpha$ -hydroxyisobutylic acid) 등의 사용에 대한 최적조건을 밝혔다.

## 실 험

### 모나자이트의 용해

모나자이트 시료에 대한 용해법은 여러 가지 방법이 알려져 있으나, 그 중 황산에 의한 방법은 공존하는 광물을 거의 용해하지 않고 주성분을 용해할 수 있는 장점이 있다<sup>4</sup>. 본 실험에 사용한 시료는 충남 논산의 모나자이트로 강력한 자석을 이용하여 모나자이트를 분리 회수하여 세척한 다음 오븐에서 약 100°C로 말렸다. 모나자이트 시료 1,

000g을 정확히 달아 이를 마노막자 사발에서 분쇄한 다음, 비이커에 넣고 5m/의 진한 황산을 가하고 약 300°C에서 5시간 동안 용해시켰다. 이 용액을 식힌 후 약 100m/의 물이 들어 있는 250m/ 비이커에 옮겨 불용성인 광물을 여과하여 제거하였다. 서서히 여과하여 얻은 투명한 용액(용액 A)을 보관하여 분석에 이용하였다.

### 이온교환수지에 의한 희토류의 집단 분리

희토류를 분석할 때 생기는 원소들간의 간섭을 줄이기 위하여 모나자이트 중의 희토류만을 집단으로 분리하고자 하였다. 이를 위하여 저자 등<sup>4</sup>에 의해 개발된 바 있는 이온교환수지 방법을 이용하였다.

길이 46cm, 직경 1.3cm인 칼럼에 양이온교환수지인 H형의 Dowex 50W-X8(80-100 mesh)를 채운다음 희토류의 집단분리에 사용하였다. 공존하는 다른 양이온들로부터 희토류를 분리하기 위해 모나자이트와 조성이 비슷한 인공시료를 제조하였다. 이를 양이온교환수지에 흡착시킨 후 산용액으로 용출시켜 모나자이트의 황산 용해물에 존재하는 희토류, 토륨 및 여러 양이온(Ca, Fe, Mg 등)이 상호 분리될 수 있는 조건을 조사하였다.

용출되는 Fe는 원자흡수분광기(Varian Technetron Model 1200)를 이용, 248nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다. Ca과 Mg은 EDTA 적정법, Th는 토륨을 발색 시약으로 사용 전자흡수분광광도기(Shimadzu Model UV-240)를 이용하여 547nm에서의 흡광도를 측정하여 정량하였다. 희토류의 용리거동을 조사하기 위하여 Lu-177(반감기  $t_{1/2}=6.8$ d), Tb-165( $t_{1/2}=6.8$ d), Tm-170( $t_{1/2}=129$ d) 등의 방사능 추적자를 제조하였다(한국에너지연구소). 시료 중의 Ca, Fe 등의 회수를 위하여 1N 염산을, 희토류를 회수하기 위하여 3N 염산을, Th의 회수를 위하여 3.6N의 황산을 유속 1m/ /min을 유지하면서 순서대로 용리시켰다. 용출액은 분획분취기(LKB 2112 Redirac)를 이용하여 일정부피씩 모아 각 이온의 용리거동을 조사하였다. 용출액의 감마선 방사능은 Nuclear Chicago Model 821330 NaI(Tl) 우물형 섬광 계측기 및 EG & G ORTEC

계수장치를 이용하여 측정하였다. Ca 과 Mg 등의 양이온은 1N 염산 2l에 의하여 정량적으로 회수되었으며 이 부분에는 희토류의 방사능이 검출되지 않았다. 희토류는 3N 염산에 의하여 회수됨을 확인하였다. 마지막으로 수지에 남아있는 토륨은 3.6N 황산에 의하여 용출되었다.

이 결과 모나자이트의 황산 가용성 부분의 양이온을 분리하기 위하여 다음과 같은 조건을 선정할 수 있었다.

- (1) 1N 염산 2l에 의해 Ca, Fe 및 Mg 등 공존 양이온 용출
- (2) 3N 염산 1l에 의해 희토류 용출
- (3) 3.6N 황산 800ml에 의해 Th 용출

위의 용액(용액 A)를 수지에 흡착시킨 후 1N 염산 2l로 공존하는 양이온을 용출 제거한 후 3N 염산 1l로 시료 중의 희토류를 용출하여 분석에 이용하였다(용액 B). 시료 중의 각 이온의 분리를 유도쌍 플라즈마 질량분석기(inductively coupled plasma mass spectrometry: VG Elemental Plasma Quad II+, VG Isotopes Limited)로 확인하였다.

**HPLC에 의한 희토류의 개별분리 및 정량**

**기기 및 시약.** 액체크로마토그래피는 Waters Associates사의 제품으로 두 대의 M510 Solvent delivery pump에 M660 gradient controller를 연결하여 사용하였다. 시료주입은 U6K 주입기를 사용하였고, 검출기로는 M441 흡수분광광도계를 사용하였다. 발색시약은 M510 펄프로 주입하였으며 펄스를 줄이기 위하여 Damper(M Lp-21 Lo-Pulse, Scientific System, Inc.)와 코일을 설치하였다. 적분기로는 M740 Data Module을 사용하였다. 분리관으로  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> 칼럼(300×3.9mm)을 사용하였다. HPLC의 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

실험에 사용한 증류수는 Milli-Q system을 통과한 것을 사용하였다. 발색시약으로는 PAR(4-(2-pyridylazo)-resorcinol)을, 용출제로는 Hydroxyisobutyric acid(HIBA)를, 이온쌍 형성시약으로는 Octanesulfonic acid sodium salt를 사용하였다. 표준 희토류 용액은 순수한 희토류 산화물을 약 500℃에서 일정한 무게가 되도록

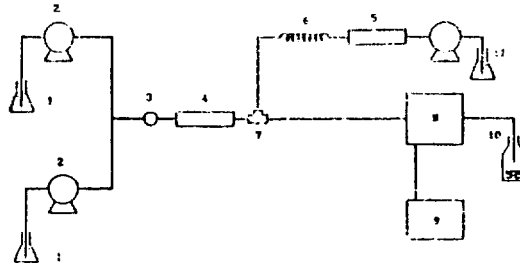


Fig. 1. Flow diagram of the chromatographic system. 1: Mobile Phase, 2: HPLC Pump, 3: Injector, 4: Column, 5: Pulse Damper, 6: Flow Restriction Coil, 7: T-Connection, 8: UV-VIS Detector, 9: Data Processor, 10: Waste, 11: Detection Reagent.

가열하여 말린 다음 질산으로 녹여 제조하였다.

**실험.** 용리액은 HIBA에 이온쌍 형성시약인 octanesulfonic acid sodium salt와 메탄올을 5% 첨가한 후 암모니아수로 pH를 4.6으로 만들어 제조하였다. 역상칼럼을 먼저 이온쌍 형성시약인 0.01M octanesulfonic acid을 포함한 pH 4.6의 0.05M HIBA 용리액으로 사전 평형시켜 주었다. 위의 시료용액 B를 10 $\mu$ l 주입한 후 octanesulfonic acid sodium salt 0.01M을 포함한 HIBA으로 기울기 용출하여 희토류를 분리하였다. 처음부터 10분까지 HIBA 용리액의 농도를 0.05M에서 0.3M까지 증가시켜 주었으며 10분 후부터는 HIBA 농도를 0.3M로 유지시켰다. 포스트 칼럼 착색반응에 사용한 발색시약인 PAR은 2M 암모니아와 1M 아세트산암모늄 완충용액에 녹여 농도가 2×10<sup>-4</sup>M이 되게 하였다. 희토류 원소와 PAR과의 용출 후 착색 반응하여 546nm에서 각각의 희토류 원소를 검출하였다. 시료의 성분 조성과 비슷한 표준용액을 제조하여 HPLC로 분리한 후, 그 봉우리 면적을 시료의 봉우리 면적과 비교하여 각 희토류 원소를 정량하였다. 시료용액 B를 ICP-AES(ARL ICP 3510)과 방사화 분석법으로 각각 정량하여 HPLC 결과와 상호 비교하였다.

**결과 및 고찰**

**희토류 원소의 집단분리.** 희토류 원소를 이온

교환 수지 칼럼(Dowex 50W-X8)을 사용하여 집단 분리한 결과는 Fig. 2와 같았으며, 이 때 용출 상황은 방사성 추적자(Lu-176, Tb-150, Tm-160)를 써서 확인한 것이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 1N 염산 2l로 용출하였을 때의 용출액에서는 방사능을 전혀 검출할 수 없었다. 계속하여 3N 염산 1l로 용출한 바, 희토류 원소가 완전히 용출됨을 알 수 있었다. Ca, Mg 및 Fe 등은 1N 염산 2l로, 또한 3N 염산으로 용출한 다음에 칼럼에 남아 있는 토륨은 3.6N 황산을 사용한 바 정량적으로 용출됨을 알았다. 이 때 각 원소의 정량적 용출은 원자흡수분광법, 적정법 및 Thorin

에 의한 비색법으로 확인할 수 있었다.

인공 시료 및 방사성 추적자를 사용하여 얻은 용출 결과를 토대로, 실제 모나자이트 시료의 황산 처리 용액에 대하여 용출실험을 다음과 같이 수행하였다. 즉, 시료 용액을 이온교환수지 칼럼에 가한 다음 위와 같이 1N 및 3N 염산, 3.6N 황산의 순으로 각각 용출하였다. 각 용출액을 ICP/MS로 분석한 바, Fig. 3-A, B 및 C와 같이 정량적으로 용출됨을 알았다. 이 때 Fig. 3-B에 볼 수 있듯이 기대하지 못했던 붕우리가 보였다. 그 정확한 출처는 밝히지 못하였으나, 유리기구 또는 시약의 성분이 침출된 것처럼 생각되었다.

**희토류 개개 원소의 분리 및 정량.** 이온교환수지에 의한 희토류 원소의 분리에 있어서 가장 우수한 착물형성제로 알려져 있는  $\alpha$ -Hydroxyisobutyric acid를 본 실험에서도 용출제로 택하였다. Cassidy 등<sup>2</sup>은 희토류 원소에 대한 발색 검출제로 Arizarin Red S, Arsenazo I, PAR 등 여러 가지 시약의 검출특색을 조사한 후 PAR를 사용하였다. 이에 따라 본 실험에서도 PAR를 용출 후의 발색제로 사용하였다. 용액 A의 10  $\mu$ l를 크로마토그래프에 주입한 다음 각 원소를 기울기 용출한 바, 그 분리 상황은 Fig. 4와 같았다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 ppm 농도의 각 희토류 원소를 약 15분 이내에 분리할 수 있었다. 그러나 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Dy와 Y의 상호분리가

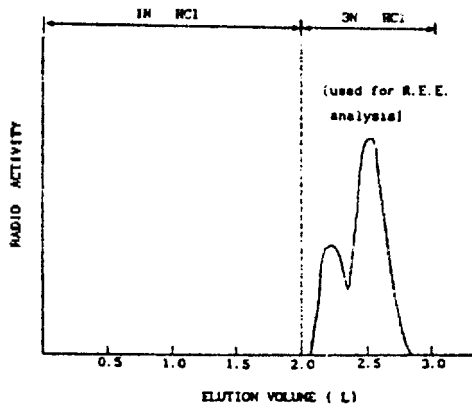
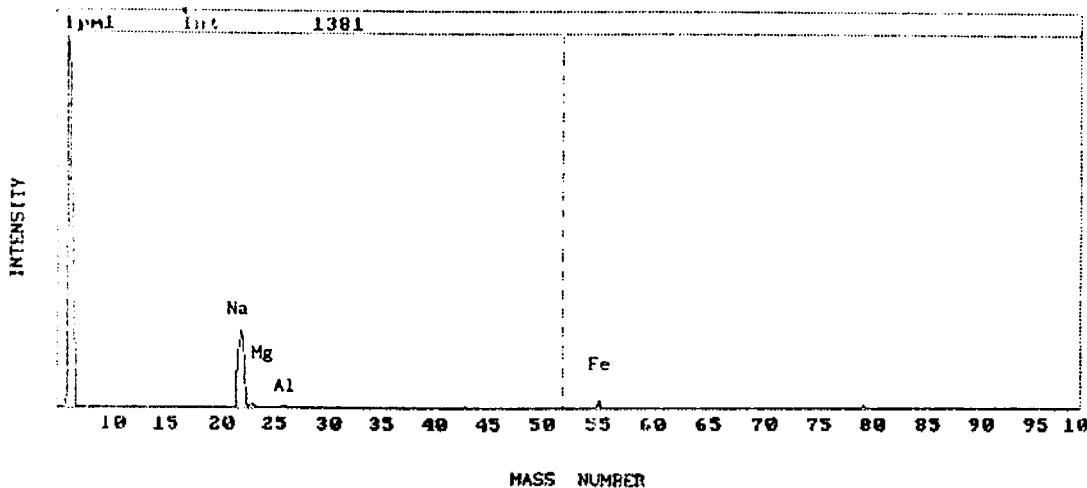
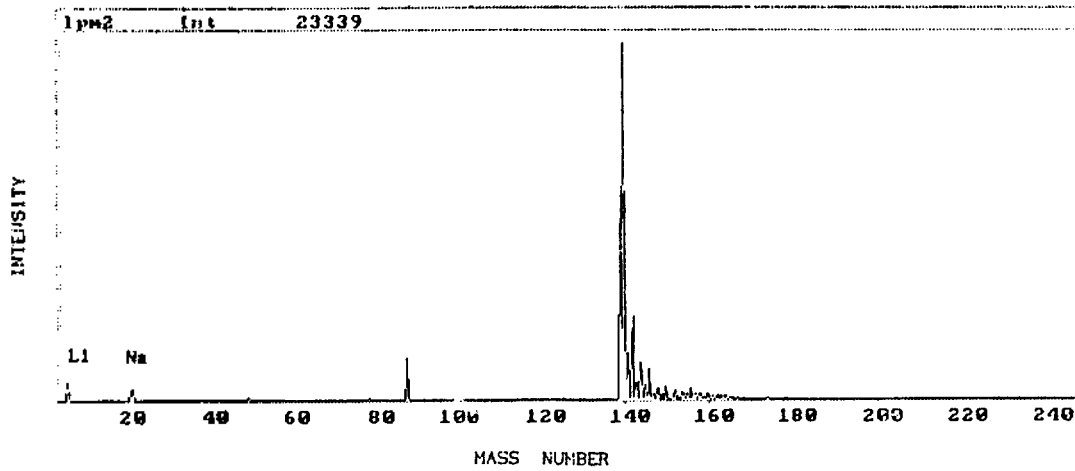


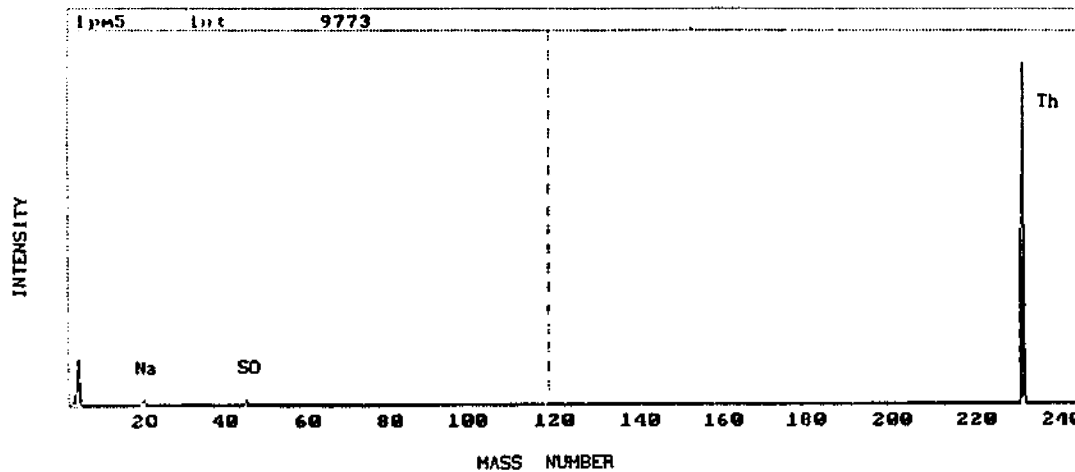
Fig. 2. Elution profile of R.E.E. using radio active tracers (Lu<sup>176</sup>, Tb<sup>150</sup>, Tm<sup>160</sup>).



A. Fraction of the eluate with 2 l of 1N HCl



B. Fraction of the eluate with 1 l of 3N HCl



C. Fraction of the eluate with 3.6 N sulfuric acid

Fig. 3. ICP/MS spectrum of monazite sample eluted with 1N, 3N hydrochloric acid and 3.6N sulfuric acid.

불량하여 이 두 원소가 겹쳐 나오고 있다. 용출액의 조성변화를 통해 두 원소의 분리능을 증가시키려는 실험을 계속 시도 중에 있다.

희토류의 정량에 있어서 신속하고 예민한 분석 방법을 개발하기 위하여 크로마토그래피법이 많이 이용되고 있음을 볼 수 있다. 예로서 최근 Barkley 등<sup>6</sup>은 각 희토류 원소를 신속하고 예민하게 정량할 수 있는 분석법을 보고하였다. 그러나 그 논문 중 희토류 원소의 용출을 보면, 토륨이 중희토류 (heavy rare earth: 예, Tm)와 인접하여

용출되고 있음을 볼 수 있다. 모나자이트의 경우 토륨의 함량은 중희토류의 함량을 훨씬 능가하고 있다. 더우기 만일 토륨의 용출에 있어서 인접하는 중희토류와의 분해능이 불충분하여 두 원소가 겹쳐서 용출된다면, 이는 정량치에 미칠 수 있는 오차의 요인이 될 것이다. 또한 희토류와 용리 후의 착색반응에 사용되는 PAR 과의 최적반응 pH 범위는 약 9~10 부근으로, 이와 같이 높은 pH에서는 토륨이 침전되는 난점이 있다. 이와 같은 이유로 본 실험에서는 희토류 원소의 사전 분리가 필

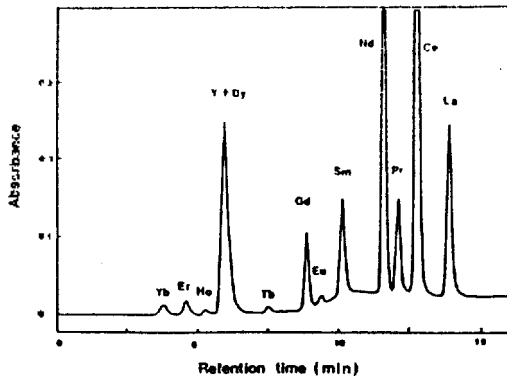


Fig. 4. Separation of the R.E.E. in monazite on a  $\mu$  Bondapak column ( $300 \times 3.9$  mm) using gradient elution from 0.05 to 0.3M HIBA at pH 4.6 for 10 min then held at 0.3 M. Methanol (5% V/V) and octanesulfonate (0.01 M) are included in the mobile phase. Detection at 546 nm following post column reaction with PAR. Injection volume: 10  $\mu$ l.

Table 1. Recovery of rare earth elements for the artificial mixture

Elements	amount taken (ppm)	amount found (ppm)	Recovery (%)
Yb	2.1	2.0	95
Er	4.0	3.9	98
Ho	2.0	2.0	100
Tb	1.0	1.1	110
Gd	15.0	14.6	97
Eu	2.0	2.0	100
Sm	15.0	15.3	102
Nd	90.0	88.2	98
Pr	20.0	20.1	101
Ce	200	204	102
La	100	98	98

요하였다.

**희토류 원소의 회수율.** 희토류 원소에 대한 본 분석법의 회수율을 조사하기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 모나자이트의 조성파 흡사한 조성으로 희토류 원소 및 공존 이온들을 포함하는 인공 시료용액을 만들어, 위와 같은 전과정을 통하여 각 희토류 원소를 분리 및 정량한 바 양호한 회수율을 보였다 (Table 1). 아울러 실제 모나자이트 시료에 대하여도 이와 같은 방법으로 전 용출과정을 통하여 각 희토류 원소를 분리 및 정량하였다

Table 2. Analysis of rare earth elements in monazite by HPLC and ICP/AES

Elements	HPLC (%)	ICP/AES (%)
Lu	<0.1	Trace
Yb	0.15	0.15
Tm	<0.1	Trace
Er	0.24	0.22
Ho	0.18	0.17
Y	—	3.0
Dy	—	0.68
Tb	0.13	0.09
Gd	1.17	1.44
Eu	0.14	0.13
Sm	1.60	1.65
Nd	9.25	9.30
Pr	2.67	2.31
Ce	22.6	22.8
La	11.4	11.7

Table 3. Analysis of rare earth elements in monazite by neutron activation analysis

Elements	Powder (%)		Solution B (%)	
	REL	SCM	REL	SCM
Lu	0.0079	0.0099	0.014	0.017
Yb	0.11	0.098	0.18	0.18
Tb	0.096	0.12	0.16	0.18
Eu	0.097	0.099	0.16	0.14
Sm	0.95	1.2	1.1	1.2
Nd	7.4	7.4	11	9.7
Ce	9.6	12	13	14
La	8.7	9.1	11	11

\*REL: Relative Method. SCM: Single Comparator Method.

(Table 2). 본 HPLC에 의한 결과와 ICP/AES에 의한 결과가 서로 일치된 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

본 방법에서는 이온교환수지로 희토류 원소를 집단 분리하는데 소요되는 시간이 장시간(약 3일) 걸리는 단점이 있다. 현재, 모나자이트 시료의 양을 줄이거나 또는 이온교환 칼럼의 길이를 줄임으로써 희토류를 신속히 용출하여 소요시간을 단축하는 실험을 진행 중이다. 저자들은 Dowex 50 W-X12 이온교환수지 칼럼(길이 10 cm, 내경 2 mm)을 사용하여 미량의 중희토류 원소를 각각 용

출 분리한 바 있으며<sup>7</sup>, 이와 같은 방법을 적용하여 용출시간을 단축하고자 한다.

본 실험에서는 광물과 같이 여러 가지 이온이 공존하는 시료의 경우, 희토류 원소를 정확히 정량하기 위하여는 먼저 희토류를 집단 분리하는 것이 유리하다는 점을 지적하는 바이다. 이러한 사전 집단 분리를 거치지 않고 시료를 직접 분리하였을 경우 분석치의 신뢰성이 저하됨을 쉽게 짐작할 수 있는 일이며, 그러한 하나의 예를 다음의 방사화 분석에서도 엿볼 수 있다(*Table 3*).

용액 B의 분석치와 비교할 때 분말시료의 분석치가 전반적으로 낮은 것은 중성자의 차례에 의한 소위 매트릭스 효과라고 생각할 수 있다. 이 때 반감기가 짧은 원소(Tm, Er, Ho, Y, Dy, Gd 등)는 정량할 수 없었으나, 희토류만을 포함하는 용액 A의 경우 Sm, Ce를 제외하고 나머지 희토류 원소의 분석치는 HPLC 방법 및 ICP-AES 방법에 의한 분석치와 유사한 값을 보이고 있다. *Table 3*의 분석치를 다른 방법에 의한 분석치와 비교하기에는 미흡한 점이 있다고 하겠다. 그러나 이 표로부터 알 수 있듯이, 방사분석의 경우에도 집단 분리된 희토류를 분석하는편이 보다 정확한

분석치를 나타내고 있는 것은 주목할 만한 일이라 생각된다.

본 연구를 위하여 1988년도 기초과학육성 연구비를 지원하신 문교부와, 또한 본 실험을 위하여 많은 협조를 하여주신 한국화학연구소의 이풍만 및 강전택씨와 한국동력자원연구소의 이길용씨에게 깊은 사의를 표합니다.

#### 인 용 문 헌

1. K. Robards *et al.*, *Analyst*, **113**, 1757 (1988).
2. S. Elchuk and R. M. Cassidy, *Anal. Chem.*, **51**, 1434 (1979).
3. K. Yoshida and H. Haraguchi, *Anal. Chem.* **56**, 2580 (1984).
4. K. S. Chung and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 1 (1963).
5. D. J. Barkley *et al.*, *Anal. Chem.*, **58**, 2222 (1986).
6. D. O. Campbell, *Proc. 10th Rare Earth Res. Conf.*, 1098 (1973).
7. 정구순, 이 철, *한국에너지 연구 회보*, **5**, 53(1965).