

원자발광광도법에 의한 란탄족 원소의 정밀분석에 관한 연구 (제 1보) 희토류-EDTA 용리액에 의한 희토류 원소의 분리 회수

車基元 · 吳煥姬 · 河英龜[†] · 金夏興[†]

인하대학교 이과대학 화학과

[†]서울대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 3. 31 접수)

Study on the Precision Analysis of Lanthanides by Atomic Emission Spectroscopy (I). Separation of Rare Earth Elements Using Ln-EDTA Eluent

Ki-Won Cha, Jin-Hee Oh, Young-Gu Ha[†], and Ha-Suck Kim[†]

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 401-751, Korea

[†]Department of Chemistry, Seoul University, Seoul 151-742, Korea

(Received March 31, 1992)

요 약. NH_4^+ 형 양이온 교환수지와 희토류-EDTA 용리액을 사용하여 희토류 원소 혼합물에서 원하는 한 원소를 분리 회수하는 연구를 하였다. NH_4^+ 형 양이온 교환수지에 희토류 혼합물을 흡착시키고, La-EDTA 용액으로 용리하면 수지에 흡착된 희토류 원소중 La^{3+} 이온 외의 희토류 원소는 용리된다. 수지에 남아있는 La^{3+} 은 EDTA 용리액으로 용리하여 분리한다. Ce^{4+} 만 선택적으로 분리하고자 할 때는 La-EDTA 대신 Ce-EDTA로 용리하고 수지에 남은 Ce^{4+} 을 EDTA로 용리하면 된다. 이때 분리 구조는 다음과 같다.

흡착과정: $3\text{RNH}_4 + \text{Ln}^{3+} = \text{R}_3\text{Ln} + 3\text{NH}_4^+$, La-EDTA 용리: $\text{R}_3\text{Ln} + \text{La-Y}^- = \text{R}_3\text{La} + \text{Ln-Y}^-$, EDTA 용리: $\text{R}_3\text{La} + \text{HY}^{3-} = \text{La-Y} + \text{RH} + 2\text{R}^-$.

ABSTRACT. NH_4^+ form cation exchange resin was used to separate one rare earth element from the rare earth mixture solution using Ln-EDTA eluent. Rare earth mixture solution was passed through the resin bed and eluted with 0.01M La-EDTA solution as an eluent. In here all the rare earth element except lanthanum ion are eluted and lanthanum ion absorbed in resin bed is eluted using 0.1M EDTA solution. If Ce-EDTA solution instead of La-EDTA solution was used as an eluent, all the rare earth element except cerium ion are eluted and cerium ion is eluted with 0.1M EDTA solution. This method can be applied to separate the individual rare earth element from the mixture. The separation mechanism is as follows:

Absorption: $3\text{RNH}_4 + \text{Ln}^{3+} = \text{R}_3\text{Ln} + 3\text{NH}_4^+$, La-EDTA elution: $\text{R}_3\text{Ln} + \text{La-Y}^- = \text{R}_3\text{La} + \text{Ln-Y}^-$, EDTA elution: $\text{R}_3\text{La} + \text{HY}^{3-} = \text{La-Y} + \text{RH} + 2\text{R}^-$.

서 론

이온교환수지를 이용하여 monazite에서 각 희토류 원소를 분리하는 연구는 많이 이루어졌다¹⁻⁵. 저자들은⁶⁻¹⁰ 음이온 교환수지에 희토류원소-EDTA 용액을 흡착시키고 EDTA로 용리하여 분리하거나 여러가지 금속이온으로 치환시킨 양이온 교환수지에

희토류원소를 흡착시키고 EDTA나 DTPA 용리액으로 용리하여 분리하는 연구를 하였다. 이들 방법에서는 인접해 있는 희토류원소들이 겹쳐 완전 분리가 어렵다.

본 연구에서는 NH_4^+ 형 양이온 교환수지에 희토류원소를 흡착시키고 용리액으로 희토류원소-EDTA

착물을 사용하여 원하는 희토류원소를 선택적으로 분리 회수하고자 한다.

실 험

시약 및 장치

희토류원소 산화물은 Merck계 특급시약을 사용하였고 기타 시약은 분석용 시약을 사용하였다. 양이온 교환수지는 Dowex 50W-X8(100~200 mesh)을 사용하였다. 용출액은 Mitamura Riken의 분액 수집기를 사용하여 받았다. pH meter는 Toyo계 TD-19R을 사용할 때마다 완충용액으로 보정하여 사용하였다. UV/VIS 분광광도계는 Perkin-Elmer 201을 사용하였으며 원자흡수분광광도계는 Shimadzu AA 670을 사용하였다.

희토류원소 용액 준비. 각 희토류 산화물 일정량을 달아 과염소산(60%) 10 ml와 과산화수소(30%) 1 ml를 가하고 열판위에 가열하여 완전히 녹인 후 산과 과산화수소를 증발 건조시킨다. 증류수를 가해 녹이고 NaOH를 사용하여 pH를 1로 조절하고 일정 농도로 묽힌다. 희토류원소-EDTA 용액은 희토류원소 용액에 희토류원소와 같은 mole 수의 EDTA(2 나트륨염)를 가하고 NaOH로 pH=8.4가 되도록하여 희토류원소-EDTA 용액을 준비하였다.

수지관에⁷ NH₄⁺형 양이온교환수지 일정량을 가하여 일정 높이의 수지관을 만든다. 여기에 여러가지 조성으로 만든 혼합 희토류 원소 용액을 흡착시키고 선택적으로 분리하고자 하는 희토류원소의 EDTA 착물용액과 EDTA 용액을 용리액으로 사용하여 단계적으로 용리하고 용출액을 일정 분액으로 받는다. 각 용출액에 있는 희토류원소를 원자흡수분광법이나 가시선 흡수분광법으로 정량하여 용리곡선을 작성한다. Ce은 자외선 분광광도계로 253.6 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다. La, Pr, Nd 및 Sm은 원자흡수분광법으로 정량하였으며 이때 불꽃은 N₂O-C₂H₂을 사용하였고 파장은 각각 550.1 nm, 495.1 nm, 492.4 nm 그리고 429.7 nm을 사용하였다.

결과 및 고찰

La-EDTA 용리액에 의한 용리. NH₄⁺형 양이온 교환수지관에 1.00 g의 La₂O₃을 산에 녹여 산을 휘

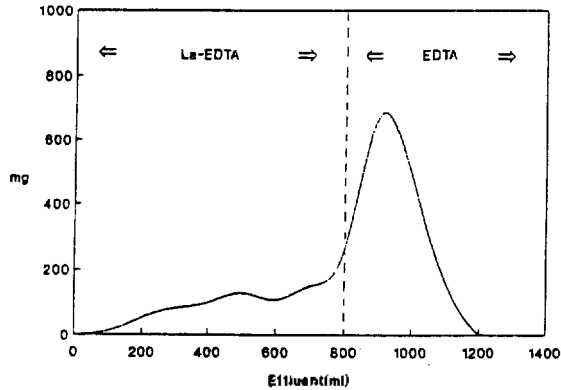
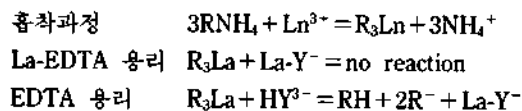


Fig. 1. Elution curve of La³⁺. Column : 0.785 cm²×20 cm, Resin : Dowex×50 W-X8(NH₄⁺ form), Eluent : 0.01 M La-EDTA and 0.1 M EDTA.

발시킨 후 pH를 1로 조절하고 100 ml로 묽힌 후 이를 수지관 상단에 가하여 1 ml/min 유속으로 수지에 흡착시키고 0.01 M La-EDTA 용리액으로 1 ml/min 유속으로 800 ml까지 용리한 후 0.1 M EDTA의 pH 8.0 용리액으로 계속 용리하고 용출액을 100 ml씩 받아 각 분액에 함유된 La³⁺을 분석하여 작성한 용리곡선은 Fig. 1과 같다. Fig. 1의 결과를 보면 100 ml까지는 La³⁺이 용리되지 않고 그 후부터 800 ml까지는 0.1 g/100 ml의 La³⁺이 용리되었고, 0.1 M EDTA 용액으로 용리할 때 1200 ml에서는 0.4 g/100 ml의 La³⁺이 용리되며 1400 ml에서 용리가 끝났다. 이런 결과는 100 ml까지는 La³⁺이 수지에 흡착되는 과정이며 La-EDTA로 용리할 때 La³⁺이 용리된 것은 용리액인 La-EDTA에서 나온 La³⁺이며 EDTA로 용리할 때 나온 La³⁺은 수지에 흡착되었던 La³⁺이 EDTA와 착물을 이루어 용리된 것으로 생각할 수 있다. 즉



위와 같은 메카니즘에 의해 용리현상이 일어났다고 생각된다. 여기서 R은 수지의 기질을 의미한다.

Pr과 La 혼합물의 분리. 1.00 g의 Pr₂O₃과 1.00 g의 La₂O₃을 염산에 녹인 후 산을 휘발시키고 물을 가해 100 ml로 묽혀 pH를 1로 조절하여 수지관에 흡착시키고 0.01 M La-EDTA 용리액으로 800 ml까

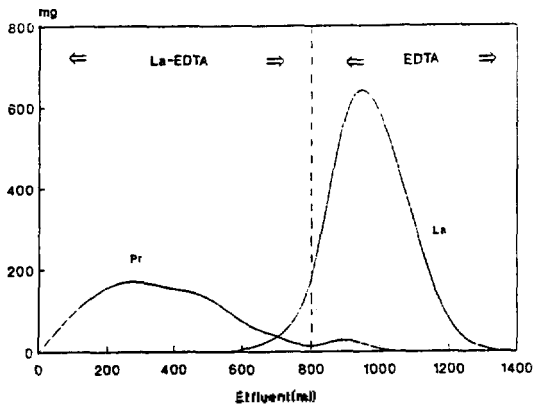
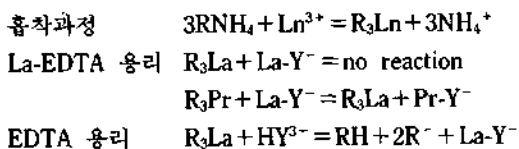


Fig. 2. Elution behaviors of Pr and La. Column : $0.785 \text{ cm}^2 \times 20 \text{ cm}$, Resin : Dowe $\times 50 \text{ W-X8}(\text{NH}_4^+ \text{ form})$, Eluent : 0.01 M La-EDTA and 0.1 M EDTA.

지 용리한 후 0.1 M EDTA로 단계적으로 용리하고 용출액을 100 ml 씩 받아서 각 분액에 있는 Pr 이온과 La 이온을 분석하여 작성한 용리곡선은 Fig. 2와 같다. 이 결과를 보면 La-EDTA로 800 ml 까지 용리하면 대부분의 Pr 이온이 용리되고 800 ml 근방에서 일부 La 이온이 같이 용리되었으며 0.1 M EDTA 용액으로 바꾸어 용리하면 La 이온이 1300 ml 까지 완전히 용리되었다. Fig. 2에서 검출된 La^{3+} 의 양은 2.00 g 으로 처음에 가한 0.89 g 의 La^{3+} 과 0.01 M La-EDTA 800 ml 에서 들어간 1.1 g 의 La^{3+} 을 합친양과 일치한다. 미량의 Pr 이온이 $800 \sim 1000 \text{ ml}$ 에서 La 이온과 같이 용리되었다. 800 ml 이전에 일부 La 이온이 Pr 이온과 같이 용리된 것은 수지에 흡착되었던 Pr^{3+} 이 La-EDTA 용액과 전부 교환반응하여 용리된 후 계속 La-EDTA로 용리하여 용출액이 그대로 용출되어 La 이온이 혼입된 것 같다. 0.1 M EDTA로 용리하였을 때는 수지에 흡착되었던 La^{3+} 이 EDTA와 착물을 이루어 용리된 것으로 해석된다. 즉 다음과 같은 메카니즘에 의해 용리된 것이다.



EDTA로 용리할 때 미량의 Pr 이온이 La 이온과 같이 나온것은 La-EDTA로 용리할 때 교환반응의

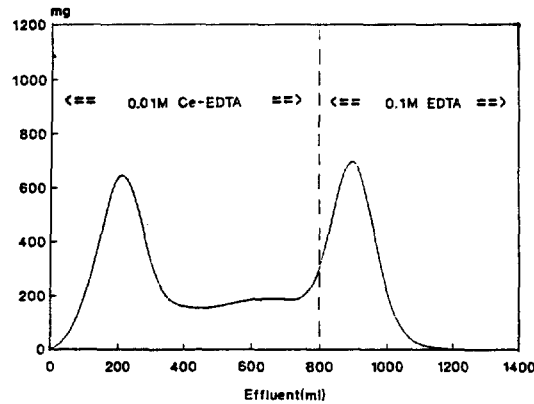


Fig. 3. Elution curve of Sm(III), La(III) and Ce(IV). Column : $0.785 \text{ cm}^2 \times 20 \text{ cm}$, Resin : Dowe $\times 50 \text{ W-X8}(\text{NH}_4^+ \text{ form})$, Eluent : 0.01 M La-EDTA and 0.1 M EDTA.

Table 1. Analytical data of Fig. 3

Effluent (ml)	La (%)	Sm (%)	Ce (%)
200	60.75	39.20	none
600	none	73.68	26.20
1000	1.60	none	98.15

평형상태에서 남아 있던 Pr^{3+} 이 EDTA 용리액에 의해 용리된 것 같다. 그러나 두 이온이 완전히 분리되지는 않았지만 좋은 분리도를 나타냄을 알 수 있다.

Sm^{3+} , Ce^{4+} 및 La^{3+} 혼합물에서 Ce^{4+} 의 분리. Sm^{3+} , La^{3+} 및 Ce^{4+} 의 혼합물에서 Ce^{4+} 를 분리하기 위하여 혼합물을 수지에 흡착시키고 Ce-EDTA로 용리하였다. 1.00 g 의 CeO_2 와 0.5 g 씩 Sm_2O_3 와 La_2O_3 을 산에 녹여 pH=1의 100 ml 용액으로 만들어 수지에 흡착시키고 0.01 M Ce-EDTA 용액으로 800 ml 까지 용리하고 그후부터 0.1 M EDTA 용액으로 용리하여 각 분액을 100 ml 씩 받아 여기에 0.1 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 을 가해 희토류원소를 침전으로 만들고 거른 다음 무게를 달아 작성한 용리곡선은 Fig. 3과 같다. Fig. 3의 결과를 보면 200 ml 와 1000 ml 에서 두개의 봉우리를 갖는 용리곡선이 얻어졌고 이를 각각 분석한 결과는 Table 1과 같다. 200 ml 에서는 60.75% La과 39.20% Sm 이온이 검출되었고 600 ml 에서는 73.68% Sm과 26.20% Ce 이온이 나왔으며 1000 ml 에서는 98.15% Ce 이온과 1.60% La 이온이 검

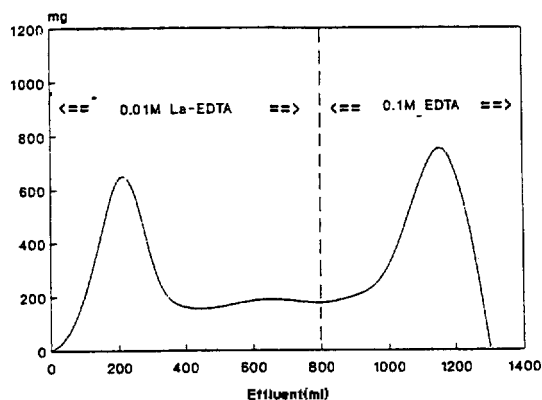


Fig. 4. Separation curve of La(III) from monazite. Column : $0.785 \text{ cm}^2 \times 20 \text{ cm}$, Resin : Dowe $\times 50 \text{ W-X8}$ (NH_4^+ form), Eluent : 0.01 M La-EDTA and 0.1 M EDTA.

출되었다. 0.01 M Ce-EDTA로 용리한 200 ml 에서는 Ce 이온을 제외한 성분이 용리되며 600 ml 에서 26.20% 의 Ce 이온이 나온 것은 Sm과 La 이온이 Ce-EDTA 용액과 교환반응을 끝낸 후 용리액으로 가한 Ce-EDTA 용액이 그대로 용출된 것으로 해석된다. 800 ml 이후부터는 수지에 흡착되었던 Ce 이온이 EDTA와 착물을 이루어 용리된 것이다. Fig. 3에서 검출된 CeO_2 의 양은 2.36 g 으로 처음 가한 1.00 g 의 CeO_2 와 0.01 M Ce-EDTA 800 ml 에서 들어간 1.37 g 을 합친 양과 일치한다. Fig. 2에서는 Pr과 La 이온 혼합물에서 La 이온을 분리하기 위해 La-EDTA 용리액으로 용리하였다. 이때 두 이온의 EDTA 착물의 안정도 상수값은 Pr 이온이 La 이온보다 크다.

Fig. 3에서는 Sm, La 및 Ce 이온의 혼합물에서 Ce 이온을 분리하기 위해서 Ce-EDTA 용리액으로 용리하였다. 이때 세이온의 EDTA착물의 안정도상수값은 Ce 이온이 가장 크다. 즉 Fig. 2에서는 $\text{R}_3\text{Pr} + \text{La-Y}^- = \text{R}_3\text{La} + \text{Pr-Y}^-$ 의 평형에서 평형상수가 크리라 예상되고 따라서 평형상태에서 남아있는 R_3Pr 농도는 작으리라 예상된다. 그러나 Fig. 3에서 $\text{R}_3\text{La} + \text{Ce-Y} + \text{R}^- = \text{R}_3\text{Ce} + \text{La-Y}^-$ 의 평형상수는 위에 비해 적으리라 예상된다. 따라서 평형상태에서 남아있는 R_3La 농도는 위의 평형의 경우보다 클 것이다. 이것이 EDTA 용리액에서 Ce 이온과 같이 용리된 것 같다.

Table 2. Analytical data of La^{3+} in monazite sample

Effluent	200 ml	400 ml	800 ml	1000 ml	1200 ml
%	none	10.11	89.60	98.50	98.80

Monazite 광에서 La 이온 분리. Monazite 광에서 분리한 회토류원소¹² 2.00 g 을 산에 녹인 용액 100 ml 을 수지에 흡착시키고 0.01 M La-EDTA 용액으로 800 ml 까지 용리하고 그 다음부터는 Fig. 3에서와 같이 실험하여 작성한 용리곡선은 Fig. 4와 같다. Table 2는 각 분액에 함유된 La 이온을 분석한 결과이다. Fig. 4의 결과를 보면 Fig. 3의 결과와 비슷하다. 즉 200 ml 와 1100 ml 에서 두개의 봉우리가 나타났다. Table 2의 각 분액의 분석치를 보면 200 ml 에서 전체 용출된 회토류 원소 양은 0.62 g 이고 이 중 La 이온은 검출되지 않았다. 400 ml 에서는 10.11% 의 La 이온이 포함되었고 1000 ml 에서는 98.50% 의 La 이온이 검출되었다. 이와 같은 결과도 Fig. 3에서와 같은 메카니즘으로 해석된다. 즉 0.01 M La-EDTA 용리액으로 용리하면 La 이온 이외의 회토류 원소는 교환반응에 의해 용출되고 La 이온만 수지에 남아 있다가 0.1 M EDTA 용액으로 용리하면 La-EDTA 착물을 이루어 용리되어 나온 것이다. 여기서도 800 ml 이전에 일부 La 이온이 용출된 것은 0.01 M La-EDTA 용액에 의해 La 이온 이외의 회토류 원소가 전부 용리되고 난 후 La-EDTA 용액이 그대로 용출되어 일부 La 이온이 검출된 것이다. 여기서도 회토류 원소 혼합물에서 La 이온을 선택적으로 거의 순수하게 분리할 수 있음을 알 수 있다.

결 론

1. NH_4^+ 양이온 교환수지에 회토류 원소 혼합물을 흡착시키고 Ln-EDTA 용액으로 용리한 후 EDTA 용액으로 단계적으로 용리하여 원하는 회토류 원소를 선택적으로 분리 회수하였다.

2. monazite 광에서 회수한 2.00 g 의 회토류 원소를 산에 녹여 100 ml 로 묽혀 수지에 흡착시키고 0.01 M La-EDTA 용리액으로 800 ml 까지 용리한 다음 단계적으로 0.1 M EDTA 용액으로 용리하여

희토류 원소 혼합물에서 La 이온을 98.50% 이상의 순도로 선택적으로 회수하였다.

이 연구는 기초과학연구소 학술연구 지원금으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. R. J. Carney and E. D. Champboll, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1134 (1964).
2. M. W. Lerner and G. J. Petretic, *Anal. Chem.*, **28**, 227 (1956).
3. C. Lee and K. S. Chung, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 5 (1971).
4. J. Korkisch and D. Dimitrias, *Talanta*, **20**, 1303 (1973).
5. S. S. Kim, K. W. Cha, and H. C. Lee, *J. Korean I.M.M.E.*, **15**, 157 (1978).
6. K. W. Cha, S. W. Hong, and K. W. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**(1), 63 (1985).
7. K. W. Cha, S. W. Hong, *J. Korean Chem Soc.*, **33**(2), 232 (1988).
8. K. W. Cha and W. J. Seo, *Inha University, B.S.R.I.*, **8**, 95 (1987).
9. A. M. Grossman and J. Ciba, *Talanta*, **37**(8), 815 (1990).
10. E. P. Horwitz and M. L. Dietz, *Analytical Chemica Acta*, **238**, 63 (1990).
11. K. W. Cha and J. S. Choi, *Inha University, B.S.R.I.*, **1**, 53 (1980).