

TBP와 질산염을 이용한 희토류원소의 용매추출과 분석에 관한 연구

이정민 · 이용주 · 김숙영 · 김영만* · 최범석*
경희대학교 화학과, *한국과학기술연구원 특성분석센터
(2001. 1. 2 접수)

A Study on the Determination and Solvent Extraction Efficiencies of Rare Earth Elements by TBP and Nitrate Salt

Jung Min Lee, Yong Ju Lee, Sook Young Kim, Young Man Kim* and Beom Suk Choi*

Department of Chemistry, Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea

*Advanced Analysis Center, KIST, Seoul 130-650, Korea

(Received January 2, 2001)

요 약: 희토류원소를 tri-n-butyl phosphate와 질산염을 이용하여 용매추출하고 물로 역추출하여, 희토류 원소의 균분리 효율을 조사하고 ICP-AES에서 스펙트럼의 방해영향이 없는 분석을 시도하였다. 용매추출시 분배계수를 증가시키기 위하여 NaNO_3 농도에 따른 영향을 조사하고, 소수성 용매의 첨가시 추출효율을 조사하였다. NaNO_3 농도가 증가할 수록 추출효율은 증가하며, 5 M 이상에서 추출효율이 95% 이상으로 높았다. 반면에 소수성용매의 첨가는 추출효율을 감소시켰다. 이 방법을 모나자이트 중 희토류원소의 분석에 이용하였으나 분석결과의 정밀도가 20% 이상으로 높아 분석에 이용하기에는 어려움이 있었다.

Abstract: Rare earth elements (REE) were separated by solvent extraction with tri-n-butyl phosphate (TBP) and NaNO_3 , followed by back extraction with water. The method was applied to the determination of REE to circumvent the spectral interferences of ICP-AES analysis. The effects of the NaNO_3 concentration and the addition of hydrophobic solvents on the extraction efficiencies were investigated. Increases of the NaNO_3 concentration enhanced the extraction efficiencies of REE, and more than 95% recoveries were obtained at 5 M of NaNO_3 concentration. On the other hand, addition of hydrophobic solvents lowered the extraction efficiencies. The method was applied to determine the REE in the monazite sample. But the precisions of the analytical results were more than 20%.

Key words: monazite, rare earth elements, tri-n-butyl phosphate, solvent extraction

1. 서 론

희토류 원소들은 주기율표에 원자번호가 57번 란탄

(La)부터 71번 루테튬(Lu)까지의 원소들로, 최근 첨단산업에 다양한 용도로 사용되고 있어 희토류 원소의 분리방법과 정확하고 정밀한 분석법이 요구되고 있다.

희토류원소의 정량분석에는 유도결합플라스마 원자 방출분광법(ICP-AES),¹⁾ 원자흡수분광광도법,²⁾ 질량분석법,³⁾ X-선 형광분석법⁴⁾ 등이 이용되어 왔고, 이중에

* Corresponding author
Phone : +82-(0)31-201-2421 Fax : +82-(0)31-202-7337
E-mail : bschoi@kyunghee.ac.kr

서 ICP-AES은 희토류원소에 감도가 높아 희토류원소의 분석에 많이 사용되고 있다. 그러나 희토류 원소의 스펙트럼선은 많은 알칼리토금속원소와 전이원소로부터 분광학적인 방해영향을 받는다. 따라서 희토류원소의 분리방법의 개발은 분석과정에서도 매우 중요하다.

희토류원소의 분리방법에는 용매추출법이 많이 이용되고 있고, 용매추출법 중에서도 주로 인산염이 이용된다. 지금까지 사용된 인산염은 종류가 매우 다양하여 tri-n-butyl phosphate (TBP) 외에도 trioctyl phosphine oxide,⁵ bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid,⁶ bis (2-ethylhexyl) hydrogen 2-ethylhexyl phosphate,⁷ bis (2,4,4-trimethyl pentyl) phosphinic acid⁸ 등이 있다. 또한 최근에는 다양한 phosphoryl podands (ether와 2개 이상의 phosphoryl을 함유한 분자)를 이용한 추출도 보고 되었다.^{9, 10}

이 중에서 TBP는^{11, 12} 1950년대부터 사용된 가장 보편화된 방법으로 용매의 값이 저렴하여 지금까지 희토류원소의 분리에도 많이 사용되고 있다. 그러나 가벼운 희토류원소의 경우 분배계수가 작아 높은 농도의 염산이나 질산이 사용되어야 한다. Scargill 등은¹³ 염산 보다 질산을 사용할 때 분배계수가 크고, lanthanum과 cerium 등의 가벼운 희토류원소는 분배계수가 작아 18 M의 진한 질산을 사용하여도 완전한 추출이 불가능하다고 보고하였다. 따라서 TBP로 용매추출하기 위해서는 HNO₃의 농도를 줄이기 위한 연구가 필요하다.

본 실험에서는 희토류원소를 TBP로 용매추출할 때 HNO₃ 대신 NaNO₃를 첨가하여 salt effect에 따른 추출효율을 조사하였다. 또한 TBP에 소수성용매를 첨가한 경우의 추출효율을 조사하였다. 그리고 모나자이트 광물의 분석에 본 방법을 이용하여 분광학적 방해영향이 없는 분석을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 표준 용액 조제

희토류원소의 표준용액은 Aldrich Chemical Company, Inc (Milwaukee, WI, U.S.A.)의 1,000 mg/L 용액을 단계적으로 묽혀 사용하였다. 분석에 사용한 물은 1차 증류 후 이온교환수지와 활성탄을 반복 통과한 16 MΩ 이상의 저항을 갖는 탈이온수를 사용하였다.

그리고 용매추출에 사용한 TBP는 Kanto Chemical 사 (Tokyo, Japan) 유기합성용 시약을 사용하고 기타 시약은 모두 분석급 이상을 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

희토류원소 분석에 사용한 유도결합플라즈마 원자 방출분광광도기 (ICP-AES)는 Baird사제 (Bedford, MA, U.S.A.) model 2070 spectrometer 1.05b이다. ICP 분광광도기의 제원과 작동조건은 Table 1과 같다.

2.3. 희토류원소의 추출

각각 2 mg/L의 희토류원소를 함유한 표준시료 10 mL, TBP 10 mL, 그리고 일정량의 질산염 (NaNO₃)을 separatory funnel에 넣고 교반기 (shaker)를 사용하여 250 rpm의 속도로 15분간 추출하였다. 이때 질산염의 농도를 1-6 M까지 1 M 단위로 변화시켰다. 표준시료를 2회 추출하여 두 추출액을 합치고, TBP 층으로 이동한 희토류원소들의 착물을 10 mL의 물로 다시 2회 역추출하였다. 물층에 존재하는 각각의 희토류원소의 양을 ICP-AES로 측정하여 추출율을 조사하였다. 한편 추출시 유기용매의 영향을 보기 위하여 4종의 유기용매 (cyclohexane, n-hexane, carbon tetrachloride, chloroform)를 TBP에 일정비율 (10-50%)로 혼합하여 위와 같은 방법으로 추출하였다.

2.4. Monazite 시료의 분해 및 희토류원소의 분석

Monazite (호주산)를 200 mesh 이하로 곱게 분쇄한

Table 1. Specification and operation parameters for ICP-AES

Spectrometer	ICP 2070 (sequential type) 750 mm focal length 1,800 grooves/mm Dispersion, 2.0 nm/mm (2nd order)
R.F. generator	40.68 MHz
R.F. power	850 W
Nebulizer	Concentric type
Gas flow rate	Carrier gas, 0.64 L/min Coolant gas, 9 L/min Auxiliary gas, 1 L/min
Observation height	8 mm above induction coil
Integration time	0.2 sec
PMT voltage	4 k volt

후 Teflon 용기에 정확히 0.5 g을 취하여 플루오르화 수소산 (HF)과 황산 (H₂SO₄)을 각각 7 mL씩 가하고 황산의 흰 연기가 날 때까지 가열하였다. 냉각 후 물 50 mL를 가한 후 가열하고 다시 냉각하였다. 불용분은 거름종이로 거르고 거른액은 250 mL 용량플라스크에 옮겼다. 불용분을 H₃BO₃와 Na₂CO₃를 5:7로 혼합한 용제 2g과 섞고 백금도가니에서 전기로를 사용하여 1,000°C에서 2시간 용융시켰다. 냉각 후 용융시킨 불용분은 염산 (HCl) 7 mL와 물을 가해 녹이고 250 mL 용량플라스크의 거른 액과 합치고 물로 플라스크 표면까지 채웠다.

용해한 시료는 실험 2.3.의 방법에 따라 시료와 TBP의 양을 같은 비율로 추출 및 역추출하였다. 그리고 희토류원소의 분석에는 추출 후 분석용액 중 질산염과 유기용매의 영향을 고려하여 표준물 첨가법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 스펙트럼선의 검출한계와 분광학적 방해원소

바탕선의 잡음이 작고 스펙트럼과 바탕세기의 비가 크며 비교적 감도가 좋은 원자선(I)을 사용하였다. 또한 매트릭스의 영향을 고려하여 스펙트럼선을 선택하였으나 감도가 좋은 대부분의 선들은 모두 분광학적인 방해를 주는 원소들을 함유하고 있었다. 사용한 스펙트럼선의 파장과 수용액에서의 검출한계 ($2\sigma_{blank}$)는 Table 2와 같다. 검출한계는 모두 0.05 mg/L 이하로서 미량원소 분석에 매우 적합하였다. Table 2에 분광학적 방해를 일으키는 원소를 수록하였다.¹⁴ Table 2에서 보는 바와 같이 Ca, Cr, Fe, Ti, V 등 많은 전이원소와 알칼리토금속 원소들은 희토류원소와 분광학적인 방해영향이 있어 스펙트럼 방해영향을 줄이기 위해서는 희토류 원소의 분리가 필요함을 알 수 있다.

3.2. 질산염의 농도에 따른 추출률

Ishimori 등은^{11, 12} 희토류원소를 TBP와 염산 또는 질산으로 추출할 때 분배계수를 구하였는데 일반적으로 질산을 이용할 때 분배계수가 크다고 보고하였다. 그러나 15 M의 진한 질산을 사용하여도 가벼운 희토류원소는 분배계수가 1 이하로 매우 작았으며, 반면에 무거운 희토류원소인 Yb, Lu 등은 분배계수가 100 이상으로 크다고 보고하였다. Ishimori 등이 보고한 TBP

Table 2. Analytical wavelengths and spectral interfering elements for the analysis of the REE

Element	Wavelength (nm)	Detection limit (mg/L)	Spectral interferences
Y	371.030	0.0035	V, Ti
La	408.672	0.010	Ca, Cr, Fe
Ce	413.380	0.050	Ca, Fe, V
Pr	422.535	0.042	Ca, Fe, V, Ti
Nd	401.225	0.050	Ca, Cr, Ti
Sm	359.260	0.043	Cr, Fe, V, Ti
Eu	381.967	0.0027	Ca, Cr, Fe, V, Ti
Gd	335.047	0.021	Ni, Ca, Ti
Tb	350.917	0.023	Cr, Fe, V, Ti
Dy	353.170	0.010	Mn, V
Ho	345.600	0.0057	Cr, Fe, Ti
Er	337.271	0.010	Cr, Fe, Ni, Ti
Tm	346.220	0.0081	Ca, Cr, Fe, V, Ni
Yb	289.135	0.0089	Cr, Fe, Mg, Mn, Ti, V
Lu	261.542	0.0010	Al, Ca, Cr, Fe, Mn, Ti, V

Table 3. Distribution coefficients of rare earth elements with TBP depends upon HNO₃ concentration by Ishimori^{11, 12}

Elements	Distribution coefficients					
	3 M	6 M	9 M	12 M	15 M	18 M
Y	0.5	1	9	50	100	-
La	0.05	0.1	0.08	0.1	0.5	1
Ce	0.1	0.1	0.1	0.4	0.8	-
Pr	0.2	0.2	0.4	0.9	1	2
Nd	0.3	0.3	0.4	0.7	2	-
Sm	0.7	0.8	0.8	1	5	-
Eu	0.8	2	3	5	10	70
Gd	0.7	1	3	10	70	-
Tb	0.5	0.8	1	40	80	200
Dy	0.1	0.7	6	10	100	-
Ho	0.1	1	6	30	100	-
Er	0.3	0.8	10	50	100	-
Tm	0.2	1	8	40	90	900
Yb	0.6	1	8	40	100	2,000
Lu	0.2	1	7	60	200	3,000

와 질산을 사용할 때 대략적인 분배계수를 Table 3에 수록하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 15 M의 질산을 사용할 때 La, Ce는 분배계수가 1 이하이고, Pr, Nd,

Sm 등도 10 이하여서 진한 질산을 사용하여도 완전한 추출은 불가능하게 된다. 그리고 D. Scargill 등은¹³ TBP와 petroleum ether의 혼합용매로서 La, Ce, Eu 등의 가벼운 희토류원소를 추출하였는데 질산의 농도가 높을수록 추출률이 높다는 것을 발표하였다. La의 경우 분배계수는 15 M에서 0.22, 12 M에서 0.088로서 비교적 낮으나 Eu의 경우는 18.7 M에서 64, 12.5 M에서 3.4로 높았다. 따라서 La의 경우는 진한 질산과 petroleum ether의 혼합용매로는 효과적인 추출이 어렵다. 반면 Eu의 경우는 진한 질산을 사용하면 추출이 가능할 것으로 판단된다.

또한 D. Scargill¹³ 등은 La를 추출시 질산 대신 질산염(NaNO_3)을 사용하면 염효과(salt effect)에 의해 분배계수가 증가하여 유기용매로의 추출률이 증가함을 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 질산염을 사용할 때 염의 농도에 따른 추출률을 조사하였다. 질산의 농도가 증가하면 분배계수가 증가하는 것과 같이 질산염의 농도가 증가하면 추출률이 증가하였으며, 가벼운 희토류원소인 La과 Ce의 원소들도 salt effect에 의해 모두 추출이 가능하였다. 질산염의 농도를 1-6 M까지 1 M 단위로 변화하였을 때 희토류원소에 대한 추출률을 Table 4에 수록하였다. 각각의 원소별로 Dy는 2 M에서, Gd와 Lu는 3 M에서 추출되어 추출률이 높았으며, 대부분의 희토류 원소들은 4 M에서 95% 이상 추출되었다. 반면에 La는 5 M에서 95% 이상 추출되었다. 따라서 질산 대신에 질산염을 사용하면 염효과에 의해 La, Ce, Pr, Nd, Eu와 같은 가벼운 희토류원소도 추출률이 높다는 것을 알 수 있었다.

한편 질산염의 농도가 증가할수록 추출률은 증가하나 6 M 이상의 질산염을 사용할 때는 ICP-AES로 분석시 플라즈마가 불안정하였다. 이는 TBP로 추출시 상당량의 질산염이 유기용매 층에 용해되고, 또한 물로 역추출시 질산염이 물층에 TBP의 용해도를 상승시키는 것으로 생각된다. 분석용액 중 Na의 농도가 크게 되면 스펙트럼선의 세기를 감소 또는 증가시키는 이온화 방해영향을 일으킨다. 또한 TBP의 농도가 증가하면 분무시 분무효율과 플라즈마의 온도를 변화시켜 들뜸조건을 변화시킬 뿐 아니라, 플라즈마의 안정성이 나빠지므로 희토류원소의 분석을 위한 균분리에 적합한 질산염의 농도는 4-5 M이 적합하다고 판단된다.

Table 4. Extraction efficiencies of rare earth elements with TBP depends upon NaNO_3 concentration

Element	Extraction efficiencies (%)					
	1 M	2 M	3 M	4 M	5 M	6 M
Y	35	72	79	>95	>95	>95
La	33	48	65	91	>95	>95
Ce	58	71	90	>95	>95	>95
Pr	32	70	81	>95	>95	>95
Nd	62	82	88	>95	>95	>95
Sm	40	56	90	>95	>95	>95
Eu	62	72	85	>95	>95	>95
Gd	61	92	>95	>95	>95	>95
Tb	30	42	65	>95	>95	>95
Dy	63	>95	>95	>95	>95	>95
Ho	26	42	63	>95	>95	>95
Er	44	74	91	>95	>95	>95
Tm	32	67	84	>95	>95	>95
Yb	25	50	61	>95	>95	>95
Lu	31	71	>95	>95	>95	>95

3.3. TBP 및 유기용매의 혼합에 따른 추출률

희토류원소의 킬레이트물 TBP로 추출하는 과정에서 TBP는 물에 용해되어(용해도 0.62 g/100 g H_2O) 추출 효율을 감소시킨다. 따라서 수용액 중에 TBP의 용해도를 감소시킬 수 있는 소수성 용매를 TBP와 일정비율로 혼합하여 추출을 시도하였다. 추출시 최적의 질산염의 농도는 3.2의 실험 결과에 따라 5 M로 고정하고 용매는 cyclohexane, n-hexane, carbon tetrachloride, chloroform을 사용하였다. Holmium을 선정하여 TBP와 유기용매의 부피비를 1:9로 하여 추출률을 조사한 결과를 Table 5에 실었다. 소수성 용매를 사용하면 Table 5에서 보는 바와 같이 사염화탄소(CCl_4)와 클로로포름(CHCl_3)의 경우는 추출률이 약 20% 이하로 감소하고, hexane과 cyclohexane을 사용하여도 TBP와 NaNO_3 만을 사용할 때 보다 추출률이 약 50% 감소하였다. 이는 상대적으로 TBP의 양이 감소하기 때문에 추출효율이 감소되었다고 생각된다.

따라서 상대적으로 다른 용매보다 추출률이 높은 cyclohexane을 선정하고, TBP의 비율을 증가시켜 추출률을 조사하고 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서와 같이 TBP의 양을 50%까지 증가시켜도 yttrium의 추출률은 크게 증가하지 않았다. 그러므로 TBP를 단독으로 사용할 때가 가장 추출효율이 큰 것을 알 수 있

Table 5. Effect of solvents on the extraction efficiencies of holmium with TBP (10% TBP in solvents) and NaNO₃

Element	Recoveries (%) with solvents			
	CCl ₄	Chloroform	Hexane	Cyclohexane
Holmium	16	19	41	51

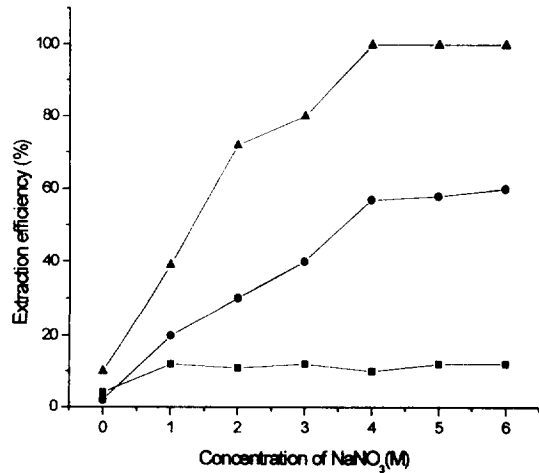


Fig. 1. Effect of TBP and cyclohexane ratio on the extraction efficiencies of yttrium (▲: 100% TBP, ●: 50% TBP + 50% cyclohexane, ■: 10% TBP + 90% cyclohexane).

었다. K. Takeda 등은¹⁵ Th과 U을 TBP와 cyclohexane (1:9)으로 추출하였을 때 모두 90% 이상을 회수하였다고 보고하였는데, 이는 Th과 U의 분배계수가 4 M의 질산을 사용할 때 모두 10² 정도로 희토류원소보다 크기 때문이라고 생각된다. 본 실험에서는 모나자이트 중 희토류 원소를 추출할 때 가장 추출률이 높은 cyclohexane의 경우도 TBP를 단독 용매로 사용한 것보다 추출률이 50% 이하로 저조하여 TBP와 5 M의 질산염(NaNO₃)으로 추출하였다.

3.4. Monazite 중 희토류원소의 분석

K. Takeda 등은¹⁶ Th과 U을 TBP로 추출하였을 때 매트릭스 원소로서 Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V 등 37종의 전이원소의 회수율을 검토하였는데 이들은 모두 추출되지 않고 단지 Ga와 Mo만이 추출된다고 보고하였다. 따라서 본 방법은 Table 2에 수록된 원소들의 분광학적 방해영향은 없다고 판단된다. Monazite 중 희토류원소를 추출하여 표준물 첨가법으로 분석하

Table 6. Analytical results of the REE in monazite

Elements	Previous work (%)	Present work (%)
Y	1.2, 1.2 ^a	1.2±0.3
La	13.4, 13.4 ^a	12.0±3.0
Ce	28.5, 28.6 ^a	23.0±6.5
Pr	2.9, 2.1 ^a	3.3±1.3
Nd	10.9, 13.4 ^a	10.8±2.7
Sm	1.8, 1.3 ^a	1.7±0.6
Eu	0.058	0.060±0.019
Gd	0.75	0.86±0.23
Tb	0.11	0.13±0.04
Dy	0.36	0.35±0.13
Ho	0.064	0.048±0.014
Er	0.17	0.090±0.02
Tm	0.020	0.025±0.011
Yb	0.075	0.037±0.008
Lu	0.0049	0.0040±0.0010

^a: by X ray fluorescence spectrometry.

고, 2회 분석한 결과를 Table 6에 수록하였다. 그리고 Choi 등이 추출하지 않고 직접 분석한 결과¹⁶와 비교하였다. 두 방법에서 시료의 분해방법은 같은 방법이다. Table 5에서 보는 바와 같이 대부분의 희토류원소의 분석결과는 0-20% 정도의 차이를 보이고 있으나, Er과 Yb의 분석결과는 약 50% 까지 차이를 보이고 있다. 이와 같은 분석결과의 차이는 같은 분석방법으로 분석한 결과를 고려할 때 비교적 큰 차이를 보인다고 생각된다.

또한 2회 분석한 결과의 상대표준편차를 보면 Pr의 경우 약 40%로 매우 크며 다른 희토류원소의 경우도 대부분 20% 이상으로 매우 높았다. 따라서 TBP로 용매추출 하여 희토류원소를 정량하는 방법은 분석결과의 정밀성에 문제가 있다고 판단된다. 이는 TBP로 추출과정과, 몰로 역추출하는 과정, 그리고 분석시 용해된 질산염과 TBP의 영향을 줄이기 위해서 표준물 첨가법으로 분석하였지만 분석용액의 매트릭스에 의한 분석과정에서의 누락된 오차에 의해 정밀성이 감소되었다고 판단된다. 따라서 희토류원소의 농도가 비교적 커서 직접 분석이 가능한 시료에서는 분광학적 방해영향을 줄이기 위하여 TBP를 이용하여 희토류원소를 분리·분석하는 방법은 바람직하지 않다고 판단된다.

반면에 분석결과를 보면 희토류원소는 Er과 Yb은

비록 적게 분석되었지만 모나자이트광물 중에서 대부분의 희토류원소는 모두 추출이 되었다고 판단된다. 따라서 질산 대신에 질산염을 사용하는 본 방법은 광물 중에서 희토류원소를 균분리하는 목적으로는 유용하게 사용할 수 있다.

4. 결 론

희토류원소들을 질산염 (NaNO_3)과 TBP (tri-n-butyl phosphate)를 이용하여 추출한 다음 물로 역추출할 때 추출효율을 조사하고 모나자이트 시료의 분석에 본 추출방법을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용매로써 TBP와 질산을 사용할 때 분배계수가 낮은 La은 질산염의 농도가 5M 이상에서, 그밖에 원소들은 2-4M에서 모두 추출할 수 있었다. 또한 용매 추출시 소수성용매의 첨가는 두 상의 분리에는 기여하나 추출률은 오히려 감소하였다.

2. TBP와 질산염을 이용하여 희토류원소를 분리정량하는 방법은 분석결과의 정밀성을 감소시켜 적합하지 않았다. 그러나 희토류원소의 균분리에는 질산의 농도를 줄일 수 있어 유용하게 이용할 수 있다.

참고문헌

1. A. Montaser and D. W. Golightly, "Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry", 2nd eds., VCH, 484, New York, U.S.A., 1992.
2. P. Hannaaker and H. Qing-Lie, *Talanta*, **31**, 1153-1158 (1984).
3. B. Li, Y. Jhang and M. Yin, *Analyst*, **122**, 543-547 (1988).
4. Y. M. Kim and Y. C. Park, *Anal. Sci. & Tech.*, **2**, 87-107 (1989).
5. J. S. Kim, K. W. Choi, Y. J. Park and K. W. Jee, *J. of Kor. Chem. Soc.*, **39**, 81-86 (1995).
6. J. M. Sanchez, H. Hidalgo and V. Salvado, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **17**, 455-474 (1999).
7. F. Kneibl, A. Geist and W. Nitsch, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **17**, 475-493 (1999).
8. Z. Wang and G. M. D. Li, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **16**, 813-828 (1998).
9. A. N. Turanov, V. K. Karandashev and V. E. Baulin, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **17**, 525-552 (1999).
10. A. N. Turanov, V. K. Karandashev and V. E. Baulin, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **17**, 1423-1444 (1999).
11. T. Ishimori and K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 1443-1448 (1960).
12. T. Ishimori, K. Watanabe and E. Nakamura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 636-644 (1960).
13. D. Scargill, K. Alock, J. M. Fletcher, E. Hesford and H. AC. Makay, *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, **4**, 304-314 (1957).
14. R. K. Winge, V. A. Fassel, V. J. Peterson and M. Y. Floyd, *Inductivly Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, An Atlas of Spectral Information*, 5th eds., Elsevier, 262, Amsterdam, Netherlands 1991.
15. K. Takeda, T. Yamaguchi, H. Akiyama and T. Masuda, *Analyst*, **116**, 501-504 (1991).
16. B. S. Choi, S. T. Kim, Y. M. Kim and C. W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 382-389 (1985).