

음이온 교환수지에서의 희토류-EDTA 용리액에 의한 희토류 원소의 분리

차기원 · 박찬일 · 장병두* · 홍성욱**

인하대학교 화학과

*시립 인천대학교 화학과

**국립과학수사연구소

(1996. 10. 5. 접수)

Separation of Rare Earth Elements Using Ln-EDTA Eluent in an Anion Exchanger

Ki-Won Cha, Chan-il Park, Byung-Doo Chang* and Sung-Wook Hong**

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

**Department of Chemistry, University of Incheon, Incheon 405-160, Korea*

***National Institute of Scientific Investigation, Seoul 158-097, Korea*

(Received Oct. 5, 1996)

요약 : Cl⁻형 음이온 교환수지에서 희토류-EDTA 용리액을 사용하여 희토류 원소 혼합물 중의 원하는 한 원소를 분리 회수하는 연구를 하였다. 음이온 교환수지에 Sm³⁺, La³⁺, Ce⁴⁺의 EDTA-착물을 흡착시키고, Sm-EDTA 용액으로 용리시키면, 수지에 흡착된 희토류 원소 중 Sm³⁺ 외의 희토류 원소는 용리된다. 수지에 남아 있는 Sm³⁺는 단계적으로 1M HCl 용액으로 용리시켜 분리하였다. Sm-EDTA 용액 대신 La-EDTA 용액으로 용리시키면 Sm³⁺과 Ce⁴⁺이 La³⁺과 같이 용리되어 완전한 분리가 되지 않았고, Ce-EDTA 용액으로 용리시킬 때도 분리가 불가능하였다. Sm-EDTA 용액으로 용리시킬 때 용리 구조는 다음과 같다. 흡착과정 : $RCI + Ln-Y^- \rightleftharpoons RLnY + Cl^-$, Sm-EDTA 용리 : $RLnY + Sm-Y^- \rightleftharpoons RSmY + Ln-Y^-$, HCl 용리 : $RSmY + HCl \rightleftharpoons RCl + Sm-Y^-$.

Abstract : Chloride form anion exchange resin was used to separate one of the elements from the rare earth mixture using respectable Ln-EDTA eluent. Sm³⁺, La³⁺ or Ce⁴⁺ complexed with EDTA was passed through the resin column and eluted with a Sm-EDTA solution as an eluent. Here all the rare earth element ions except Sm³⁺ were passed. Adsorbed Sm³⁺ in resin was eluted with 1.0 M HCl solution. If La-EDTA solution as an eluent was used to separate lanthanum ions, lanthanum ions were eluted together with other rare earth elements. When Ce-EDTA solution was also used for separation of Ce⁴⁺, it was eluted in the region of other rare earth elements. In the case of Sm-EDTA elution, the elution mechanism was as follows : Absorption : $RCI + Ln-Y^- \rightleftharpoons RLnY + Cl^-$, Sm-EDTA elution : $RLnY + Sm-Y^- \rightleftharpoons RSmY + Ln-Y^-$, HCl elution : $RSmY + HCl \rightleftharpoons RCl + Sm-Y^-$.

Key words : Ln-EDTA, Cl⁻ form anion exchange resin, rare earth element

1. 서론

최근 전자 및 광학산업 분야에서 신소재로 주목받고 있는 희토류 원소의 사용량이 증가하고 있기 때문에 모나자이트와 같은 광석으로부터 희토류 원소를 개별 분리하거나 정제하는 일은 매우 중요하다. 희토류 원소를 분리 회수하는 방법으로는 분별분해법¹, 분별결정법², 용매추출법³⁻⁵, 그리고 크로마토그래피⁶⁻¹¹ 등이 있으며, 희토류 원소를 정량할 목적으로 여러 종류의 양이온과 음이온 교환수지에 희토류 원소를 흡착시키고 ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA) 또는 diethylenetriaminepentaacetic acid(DTPA) 용액으로 용리시켜 분리, 회수하는 연구가 수행된 바 있다.¹²⁻¹⁵

그러나 이들 연구에서는 회수보다는 분리 정량에 목적이 있었다. 이 외에는 NH_4^+ 형 양이온 교환수지에 희토류 원소를 흡착시키고, La-EDTA 용액과 EDTA 용액을 단계적으로 사용하여 희토류 원소 혼합물에서 La^{3+} 만 순수하게 회수하는 연구를 수행하였다.¹⁶ 이 연구에서¹⁶ NH_4^+ 형 양이온 교환수지는 H^+ 형 양이온 교환수지통에 NH_4Cl 용액을 흘려 넣어 H^+ 을 NH_4^+ 으로 치환시켜 준비하는 데 시간이 걸리며 한 번 사용한 후에는 다시 NH_4^+ 형으로 준비해야 하는 번거로움이 있다.

따라서 본 연구에서는 NH_4^+ 형 양이온 교환수지 대신 Cl-형 음이온 교환수지에 희토류 원소-EDTA 착물들을 흡착시킨 후, Sm-EDTA 또는 Ce-EDTA 용액과 묽은 HCl 용액을 단계적으로 사용하여 Sm^{3+} 과 Ce^{4+} 을 선택적으로 분리 회수하고 그 분리 과정을 규명하고자 한다. EDTA 용액을 용리한 후 HCl 용액을 단계적으로 용리시킴으로써 음이온 교환수지를 Cl-형으로 유지하여 재사용이 가능하게 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장치

실험에 사용한 희토류 원소 산화물은 Merck제 특급 시약이었고, 기타 시약은 분석용 시약이었다.

음이온 교환수지는 Dowex 1W-X8(100-200mesh)이었으며, 용출액은 Spectra CF-1 분액 분취기를 사용하여 받았다. pH 측정기는 NOVA-310이었으며, 사용할 때마다 완충용액으로 보정하였다.

측정에 사용된 유도결합 플라즈마 원자방출 분광기는 Jobin Yvon JV 24였으며, 불꽃원자흡수 분광분석기는 Shimadzu AA 670이었다.

희토류 원소 용액 준비: 각 희토류 원소 산화물을 일정량 취하여 과염소산(60%) 10mL와 과산화수소수(30%) 1mL를 가하고 시계접시를 덮고 가열하여 완전히 녹인 후, 시계접시를 제거하고 계속 가열하여 여분의 산과 과산화수소를 증발, 건조시킨다. 증류수를 가해 녹인 후 묽은 NaOH 용액을 가하여 pH를 1.0으로 조절하여 일정 농도로 묽힌다. 희토류 원소와 EDTA의 혼합 용액은 희토류 원소 용액에 희토류 원소와 같은 mole수의 EDTA(2나트륨염)를 가하고 묽은 NaOH 용액으로 pH 11.0이 되도록 하여 준비하였다.

수지관: 음이온 교환수지 일정량을 탈염수에 24시간 담가 둔 후 저어서 수면에 뜬 미세 입자를 제거한다. 물에 담긴 수지를 유리 거르개와, 흐름 속도를 조절할 수 있는 잠금 꼭지가 부착된 지름 2.5cm, 길이 30cm 되는 유리관에 기포가 생기지 않도록 부어 준 후, 물을 배제하고 1.0M HCl로 충분히 씻어 준 후 다시 탈이온수로 여분의 HCl을 제거하여 20cm의 Cl-형 음이온 교환수지관을 준비하였다.

금속 이온의 흡착능 측정: 105°C로 건조한 RCl형 이온교환수지 1.0g을 달아 100mL 삼각플라스크에 넣고 0.01M 희토류 원소 용액 5.0mL와 0.01M EDTA 5.0mL를 첨가한 후, pH 3~8은 인산염계 완충용액을 pH 9~12까지는 붕산과 탄산계 완충용액을 가하여 pH를 조정하고 전체 부피가 100mL 되게 증류수를 가한 다음 48시간 흔들어 준다. 상등액에 남아 있는 희토류 원소를 정량하여 흡착량을 계산하였다.

용리 곡선: 수지관 위에 0.01M 혼합 희토류 원소-EDTA 착물 용액 50mL를 1.0mL/min 흐름 속도로 흘려 넣고, Sm^{3+} 또는 La^{3+} -EDTA 용액 100mL와 1.0M HCl 용액 150mL를 단계적으로 사용하여 1.0mL/min 흐름 속도로 용리시키면서 용출액을 25mL 분액으로 받아 각 분액에 포함된 희토류 원소를 원자흡수분광법이나 유도결합 플라즈마 원자방출분광법(ICP-AES)으로 정량하여 용리곡선을 작성하였다.

Ce^{4+} 은 ICP-AES로 413.380nm에서 정량하였고, La^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} 은 불꽃원자흡수분광분석기로 정량하였다. 이 때 불꽃은 $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 를 사용하였으며, 사용한 파장은 각각 550.1nm, 429.7nm 및 492.4nm였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sm-EDTA의 흡착능

pH 변화에 따른 Cl형 음이온 교환수지에 대한 Sm-EDTA 용액의 흡착량 변화를 측정된 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 결과를 보면, pH의 변화에 따라 Sm-EDTA의 흡착량 변화가 매우 크게 나타나서, 산성에서는 흡착량이 적었고, pH 10~11에서 큰 흡착량을 보였다. 이것은 pH가 증가할수록 EDTA 화학종 중 Y⁴⁻ (양성자가 모두 치환된)의 분율이 증가하고, 이 화학종이 희토류 원소와 음이온성 착이온을 형성하여 음이온 교환수지에 흡착되기 때문으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 희토류-EDTA 용액의 pH를 11.0으로 조절하여 실험하였다.

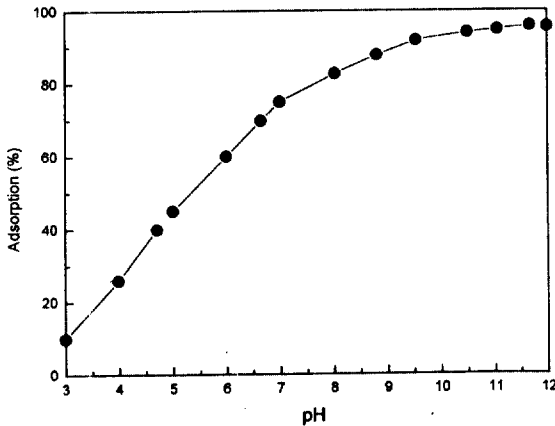


Fig. 1. Adsorption percent of Sm-EDTA on RCl form anion exchange resin with pH change. resin: 1g, Sm³⁺: 0.05mmol/100mL.

3.2. Sm-EDTA 용리액에 의한 용리

Cl-형 음이온 교환수지관에 pH 11.0의 0.01M Sm-EDTA 용액 50mL를 1.0mL/min 흐름 속도로 흘려 넣은 후, 1.0M HCl 용액으로 용리시키면서 용출액을 25mL씩 받아 각 분액에 함유된 Sm³⁺을 분석하여 작성한 용리곡선은 Fig. 2와 같다. Fig. 2의 결과를 보면, 0.01M Sm-EDTA 용액 50mL를 흘려 넣은 결과, 93% Sm³⁺이 수지에 흡착되었고, 1M HCl로 용리시키면 수지에 흡착되었던 Sm³⁺이 용리되며 100mL에서 최대 용리 봉우리가 나타났다.

이 결과로부터 0.01M Sm-EDTA 용액 50mL를

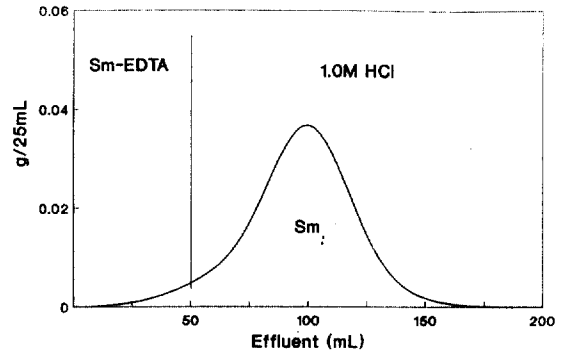
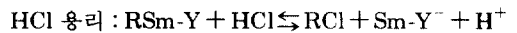
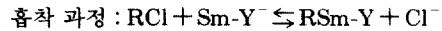


Fig. 2. Elution behaviors of Sm³⁺ on RCl form anion exchange resin.

resin: Dowex 1W-X8 (100~200 mesh), column: 3.14 cm² × 20cm, loading sample: 50mL of 0.01M Sm-EDTA, flow rate: 1mL/min, eluent: 1.0M HCl.

20cm 크기의 음이온 교환수지에 넣으면 Sm-EDTA가 흡착되고, 흡착되었던 Sm-EDTA는 HCl로 용리시킬 때 다음과 같은 과정을 거쳐 용리되는 것으로 생각된다.



3.3. La³⁺과 Sm³⁺ 혼합물의 용리

La-EDTA와 Sm-EDTA의 농도가 각각 0.01M인 pH 11.0의 혼합 용액 50mL를 수지관에 흘려 넣은 후 pH 11.0의 0.01M Sm-EDTA 용액과 1.0M HCl 용액을 단계적으로 흘려 넣으면서, 용출액을 25mL씩 받아서 각 분액에 함유되어 있는 La³⁺와 Sm³⁺을 분석하여 작성한 용리곡선은 Fig. 3과 같다.

이 결과를 보면, La-EDTA와 Sm-EDTA의 농도가 각각 0.01M인 혼합 용액 50mL를 통과시키면 Sm-EDTA는 94%, La-EDTA는 75%가 흡착됨을 알 수 있다. 한편, Sm-EDTA 용액 100mL를 통과시키면 75mL에서 La³⁺의 용리 봉우리가 나타났으며, 1M HCl 용액으로 용리시키면 Sm³⁺ 이온이 300mL 내에서 완전히 용리되었다.

HCl로 용리시킬 때 검출된 Sm³⁺의 양은 0.203g으로, 처음에 가한 0.075g의 Sm³⁺과 용리액으로 들어간 0.01M Sm-EDTA 100mL의 Sm³⁺의 양(0.150g)을 더

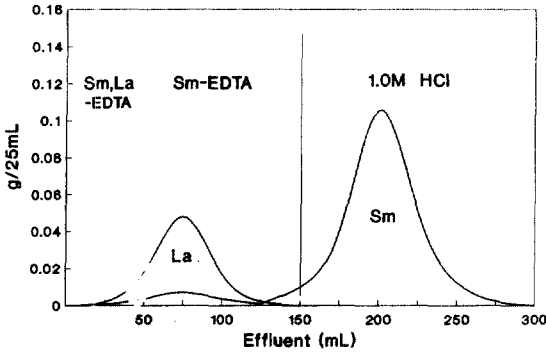


Fig. 3. Elution behaviors of La³⁺ and Sm³⁺ on RCl form anion exchange resin.

resin : Dowex 1W-X8 (100~200 mesh), column : 3.14cm² × 20cm, loading sample : 50mL of 0.01M La, Sm-EDTA, flow rate : 1mL/min, eluent : 0.01M Sm-EDTA [pH 11.0] and 1.0M HCl solution.

한 0.225g 중 90%가 용리됨을 Fig. 3으로부터 알 수 있다.

3.4. 용리액의 pH 영향

용리액의 pH에 따른 용리곡선의 변화를 보기 위하여 시료 용액과 용리액의 pH를 8.4로 조정하여 용리하였다.

Fig. 4는 pH 8.4의 0.01M La-EDTA와 0.01M Sm-EDTA 혼합 용액 50mL를 흘려 넣고, pH 8.4의 0.01M Sm-EDTA 용액 100mL를 통과시킨 다음, 단계적으로 1.0M HCl 용액을 통과시켜 얻은 용리곡선이다. Fig. 4의 결과를 보면, Fig. 3의 용리현상과 다르다. pH 8.4의 0.01M La-EDTA과 Sm-EDTA 혼합용액 50mL를 흘려 넣었을 때, 이들 이온이 완전히 흡착되지 않고 20% 정도의 La³⁺와 Sm³⁺이 각각 용출됨을 알 수 있다. 이는 pH가 감소함에 따라 희토류 원소들이 EDTA와 착물을 완전히 이루지 못하고, 유리상태나 또는 LaHY 같은 중성 화학종으로 존재하는 희토류 원소들의 분율이 증가하여 수지에 흡착되지 않고 용출되기 때문인 것 같다. 그리고 Sm-EDTA 용액 100mL를 통과시키면, 24%의 La³⁺이 Sm³⁺과 같이 용리되었다. HCl로 용리시킬 때 수지에 남아 있던 Sm³⁺과 La³⁺이 같이 용리되어 La³⁺와 Sm³⁺의 분리가 불가능하였다.

Sm-EDTA 용액으로 용리시킬 때, Sm³⁺이 용리된

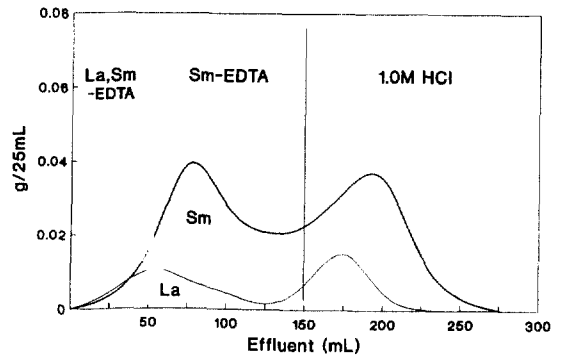


Fig. 4. Elution behaviors of La³⁺ and Sm³⁺ on RCl form anion exchange resin.

resin : Dowex 1W-X8 (100~200 mesh), column : 3.14cm² × 20cm, loading sample : 50mL of 0.01M La, Sm-EDTA pH = 8.4, eluent : 0.01M Sm-EDTA pH 8.4 and 1.0M HCl solution, flow rate : 1mL/min.

것은 pH가 낮아짐에 따라 다음과 같은 용리액인 SmY⁻의 착물 평형이 왼쪽으로 이동하고, 유리된 Sm³⁺의 분율이 증가되어 수지에 흡착되어 교환반응을 하지 않고 용리되기 때문이라 생각된다.

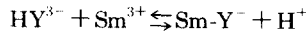


Fig. 3과 4의 결과에서, Cl⁻형 음이온 교환수지에서 희토류 원소-EDTA를 흡착시키고 Sm-EDTA와 1M HCl로 용리시킬 때, pH가 8.4보다는 pH 11에서 분리가 잘 이루어짐을 알 수 있다.

3.5. Sm³⁺, La³⁺ 및 Ce⁴⁺ 혼합물에서 희토류 원소의 선택적 분리

Sm³⁺, La³⁺ 및 Ce⁴⁺의 혼합물에서 Sm³⁺을 분리하기 위해 이들의 EDTA 착물을 수지에 흘려 넣고 Sm-EDTA 용액으로 용리시켰다. 0.0023 mole의 Sm₂O₃와 La₂O₃ 및 0.0045 mole의 CeO₂를 황산에 녹인 후, 0.014 mole의 EDTA를 가하고 pH를 11.0으로 조절한 후 최종 부피를 1000mL 되게 하였다.

이 중 50mL를 수지에 흘려 넣고, pH 11.0의 0.01M Sm-EDTA 용액 100mL와 1M HCl 용액을 단계적으로 통과시켜 얻은 Fig. 5의 결과를 보면, 시료를 흘려 넣을 때 Sm³⁺은 15%, Ce⁴⁺과 La³⁺은 각각 40 및 28%가 용출되었고, 0.01M Sm-EDTA 용액 100mL로 용리

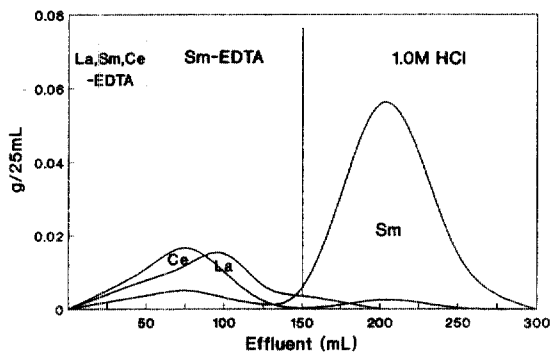


Fig. 5. Elution curves of Sm^{3+} , La^{3+} and Ce^{4+} .
resin : Dowex 1W-X8 (100~200 mesh), column : 3. $14\text{cm}^2 \times 20\text{cm}$, loading sample : 50mL of 0.01M La, Sm, Ce-EDTA pH = 11.0, eluent : 0.01M Sm-EDTA pH = 11.0 and 1.0M HCl solution, flow rate : 1mL/min.

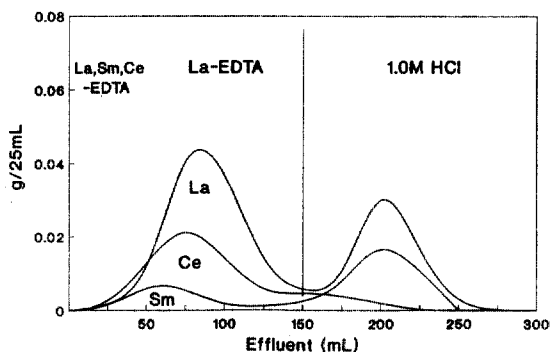


Fig. 6. Elution curves of Sm^{3+} , La^{3+} and Ce^{4+} .
resin : Dowex 1W-X8 (100~200 mesh), column : 3. $14\text{cm}^2 \times 20\text{cm}$, loading sample : 50mL of 0.01M La, Sm, Ce-EDTA pH = 11.0, eluent : 0.01M La-EDTA pH = 11.0 and 1.0M HCl solution, flow rate : 1mL/min.

시킬 때 75mL에서는 Ce^{4+} 의 봉우리가 나타났고, 100mL에서는 La^{3+} 의 용리 봉우리가 나타났으며, 1M HCl로 용리시킬 때는 대부분의 Sm^{3+} 이 용리되었다. 각각의 분액을 분석하여 얻은 결과는 Table 1과 같다.

0.01M Sm-EDTA로 용리시 EDTA와의 안정도상수가 Ce^{4+} 보다 적은 La^{3+} 이 먼저 용리된 것은, Ce은 +4가 이온이고 CeY^0 의 착물을 이루어 음이온 교환수지에 LaY^- 보다 약하게 흡착되어 SmY^- 에 의해 쉽게 치환되기 때문이라 여겨진다.

Fig. 6과 Fig. 7은 Sm^{3+} , La^{3+} 및 Ce^{4+} 의 EDTA 착물을, Sm-EDTA 대신 La-EDTA와 Ce-EDTA 용액

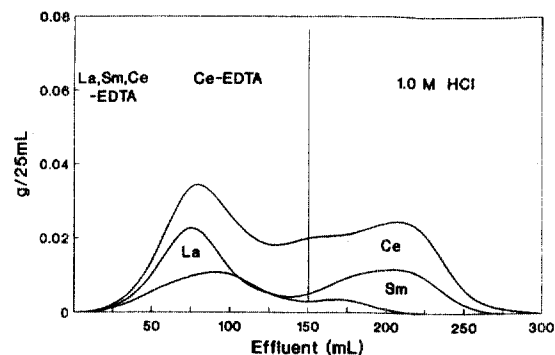


Fig. 7. Elution curves of Sm^{3+} , La^{3+} and Ce^{4+} .
resin : Dowex 1W-X8 (100~200 mesh), column : 3. $14\text{cm}^2 \times 20\text{cm}$, loading sample : 50mL of 0.01M La, Sm, Ce-EDTA pH = 11.0, eluent : 0.01M Ce-EDTA pH = 11.0 and 1.0M HCl solution, flow rate : 1mL/min.

Table 1. La^{3+} , Ce^{4+} , and Sm^{3+} contents of each effluent fraction in Fig. 5

Amount of Effluent(mL)	Ce^{4+} (%)	La^{3+} (%)	Sm^{3+} (%)
0~50	46.7	47.1	6.2
50~100	51.3	44.6	4.1
100~125	18.4	76.3	5.3
125~150	-	93.5	6.5
150~175	9.5	29.5	61.0
175~200	9.3	6.3	84.4
200~225	3.4	-	96.6
225~250	-	-	98.5
250~300	-	-	98.9

으로 용리한 용리곡선이다. La-EDTA 용액으로 용리한 Fig. 6의 결과를 보면 EDTA와의 안정도상수가 Ce^{4+} 와 Sm^{3+} 보다 더 작은 La^{3+} 이 가장 많이 용리되고 Sm^{3+} 이 가장 적게 용리되었다. 이 때 Ce^{4+} 가 Sm^{3+} 보다 더 많이 용리된 것은 Ce^{4+} 는 CeY^0 의 착물이 생겨 수지에 약하게 흡착되기 때문으로 생각된다. 1M HCl로 용리시키면 수지에 남아 있던 희토류 원소들이 같이 용리된다. 또한, Ce-EDTA 용액으로 용리시킨 Fig. 7을 보면, Ce-EDTA 용액 100mL로 용리시킬 때 80%

의 La^{3+} 과 40%의 Sm^{3+} 이 Ce^{4+} 와 같이 용리되는 것을 알 수 있다.

이와 같이 희토류 원소-EDTA 용액의 종류에 따라 용리곡선이 다르고, Sm-EDTA로 용리할 때만 Sm^{3+} 을 선택적으로 분리, 회수할 수 있음을 알 수 있다. 이런 용리현상도 희토류 원소와 EDTA간의 안정도상수 차이에 의한 것으로 설명할 수 있다.

3.6. Monazite광에서 희토류 이온의 분리

Fig. 5에서 얻은 결과를 이용해서 monazite광에 함유되어 있는 희토류 원소를 분리하고자 하였다. 일정량의 monazite광을 진한 황산으로 용해시킨 후 옥살산을 가하여 희토류 원소를 침전시켜 회수하였다.

Monazite광에서 회수한 희토류 원소 산화물 10.0g을 황산에 녹이고, 이에 존재하는 희토류 원소들의 당량에 해당하는 EDTA를 넣고 pH 11.0로 조정하여 전체 부피를 1000mL 되게 하였다. 이 용액의 분석결과를 나타낸 Table 2를 보면, monazite광에는 Sm^{3+} 의 양이 적게 존재함을 알 수 있다. 그래서 Sm^{3+} 대신 La^{3+} 와 Ce^{4+} 를 선택적으로 분리 회수하고자 하였다.

Table 2. Analytical data of monazite solution

Component	Ce ⁴⁺	La ³⁺	Y ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺
g/L	2.915	2.123	0.765	0.401	0.923	0.002

위에서 얻은 용액 50mL를 취하여 수지 위에 흘려 넣고, pH 11.0의 0.01M La-EDTA 용액으로 100mL 용리시키고, 1.0M HCl로 용리시켜 작성한 용리곡선을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 점선으로 나타낸 곡선은 각 분액에 있는 전체 희토류 원소 산화물의 양으로 나타낸 곡선이고, 실선은 각 분액의 La_2O_3 의 양을 나타낸 곡선이다. Fig. 8의 결과를 보면, 80mL와 220mL에서 두 개의 봉우리가 나타나고, La-EDTA 용액으로 용리시킬 때, 시료에 있던 희토류 원소들이 용리되고, 1M HCl로 용리시키면 La_2O_3 가 98% 이상의 순도로 회수되었다. 시료를 흘려 넣고 150mL까지 용출액에 포함된 희토류 원소 산화물의 양은 0.3089g이고, 이 중 La_2O_3 는 0.0691g이며, 1.0M HCl로 용리시킬 때 0.2200g의 La_2O_3 가 회수되었음을 알 수 있다. 특히,

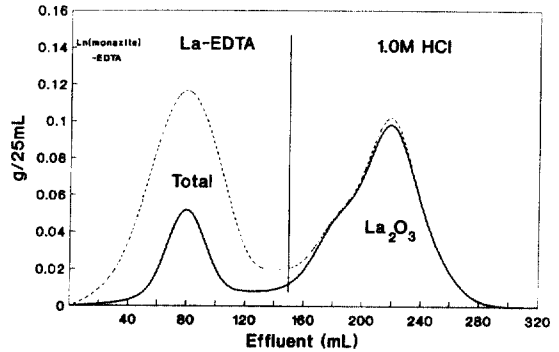


Fig. 8. Elution curves of rare earth elements extracted from a monazite sample.

resin: Dowex 1W-X8 (100~200 mesh), column: 3. 14cm² × 20cm, loading sample: 50mL of monazite sample-EDTA pH = 11.0, eluent: 0.01M La-EDTA pH = 11.0 and 1.0M HCl solution, flow rate: 1mL/min.

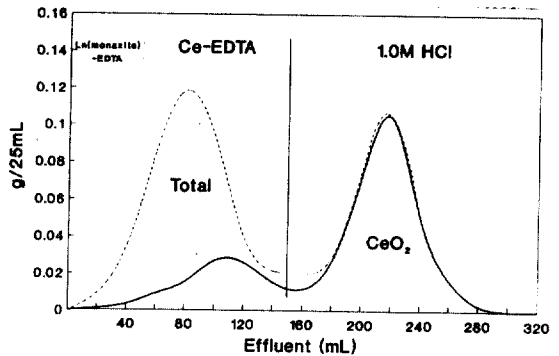


Fig. 9. Elution curves of rare earth elements extracted from a monazite sample.

resin: Dowex 1W-X8 (100~200 mesh), column: 3. 14cm² × 20cm, loading sample: 50mL of monazite sample-EDTA pH = 11.0, eluent: 0.01M Ce-EDTA pH = 11.0 and 1.0M HCl solution, flow rate: 1mL/min.

220mL 부근에서 용출된 La_2O_3 의 순도는 98.3%였으며, 시료에 포함된 0.1245g La_2O_3 중 선택적으로 분리된 La_2O_3 의 양은 0.0554g(0.1245~0.0691)으로 monazite광의 La^{3+} 중 44.50%를 회수할 수 있었다.

또한, monazite-EDTA 시료 용액 50mL를 수지 상단에 흘려 넣고, pH 11.0의 0.01M Ce-EDTA 용액으로 100mL 용리시킨 후, 1.0M HCl로 용리시켜 작성한 용리곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 여기서도 점선은 각

분액의 전체 희토류 원소 산화물의 양이고 실선은 각 분액의 CeO_2 양이다.

Fig. 9에서 0.01M Ce-EDTA 용액으로 용리시킬 때 시료에 포함되었던 희토류 원소와 Ce^{4+} 이 용리됨을 볼 수 있다. 150mL까지 용출액에 용출된 희토류 원소 산화물은 0.3312g이었으며, 이 중 0.0751g의 CeO_2 이 회수되었고, 1M HCl로 용리시킬 때 0.2700g의 CeO_2 이 순도 98.1%로 회수되었다. 시료에 포함된 0.1790g CeO_2 중 선택적으로 분리된 CeO_2 의 양은 0.1039g (0.1790~0.0751)으로 시료에 포함되었던 Ce^{4+} 중 58.04%를 회수할 수 있었다.

4. 결론

RCl-형 음이온 교환수지에 희토류 원소-EDTA 용액을 흘려 넣고, 희토류 원소-EDTA 용액으로 용리시킨 후 1.0M HCl 용액으로 단계적으로 용리시켜 원하는 희토류 원소를 선택적으로 분리 회수하고자 하였다. 회수 정도는 희토류 원소와 EDTA간의 착물안정도상수에 영향을 받았으며, Ln-EDTA 용리액의 pH는 11.0이 최적 조건이었다. Monazite광에 포함된 희토류 원소를 흡착시키고 0.01M Ce-EDTA 용액으로 용리시키면, 시료에서 58%의 Ce^{4+} 를 98%의 순도로 회수할 수 있었고, 0.01M La-EDTA 용액으로 용리시키면 시료에서 44.5%의 La^{3+} 를 98%의 순도로 회수할 수 있었다.

참고문헌

1. R. W. Ball and L. F. Yntema, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4264(1980).
2. Y. J. Kwon, Y. S. Kim and D. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **39**, 946(1995).
3. D. F. Deppard, D. R. Gray and G. W. Muson, *J. Phys. Chem.*, **57**, 294(1953).
4. D. Scargill, K. Alcock, K. M. Fletcher and A.C. Makay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 304(1957).
5. X. H. Sui, Z. S. Wang and B. H. Shao, *J. Korean Soc. Anal. Sci.*, **8**, 553(1995).
6. R. J. Carney and E. D. Champboll, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1134(1964).
7. M. W. Lerner and G. J. Petretic, *Anal. Chem.*, **28**, 227(1956).
8. C. Lee and K. S. Chung, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 5(1971).
9. J. Korkisch and D. Dimitrias, *Talanta.*, **20**, 1303(1973).
10. S. S. Kim, K. W. Cha and H. C. Lee, *J. Korean I.M.M.E.*, **15**, 157(1978).
11. K. W. Cha, S. W. Hong and K. W. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **30**, 63(1985).
12. K. W. Cha and S. W. Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 553(1991).
13. K. W. Cha and W. J. Seo, *Inha University, B.S.R. L.*, **8**, 95(1987).
14. A. M. Grossman and J. Ciba, *Talanta.*, **37**, 815(1990).
15. E. P. Horwitz and M. L. Dietz, *Anal. Chem. Acta.*, **218**, 63(1990).
16. K. W. Cha, J. H. Oh, Y. G. Ha and H. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 692(1992).