

Hexanoic acid - crown ether system을 이용한 europium과 yttrium의 용매추출효과의 향상

심대선^{***} · 한혜림^{**} · 김세미^{*} · 김정훈^{*} · 김영운^{*} · 정노희^{**} · 강호철^{*†}

^{*}한국화학연구원, ^{**}충북대학교 공업화학과
(2015년 3월 5일 접수; 2015년 3월 15일 수정; 2015년 3월 25일 채택)

The synergistic solvent extraction effect of europium and yttrium using the hexanoic acid -crown ether system

Dea-Seon Sim^{***} · Hye-Rim Han^{**} · Se-Mi Kim^{*} · Jeong-Hoon Kim^{*}
Young-Wun Kim^{*} · Noh-Hee Jeong^{**} · Ho-Cheol Kang^{*†}

^{*}Korea Research Institutue of Chemical Technology, Daejeon, 305-600, Korea
^{**}Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Korea

(Received February 9, 2015; Revised February 20, 2015; Accepted March 25, 2015)

요약 : 용매추출법에서 희토류 금속을 효과적으로 분리하기 위해 추출제만 사용하는 것이 아니라 crown ether와 같은 첨가제를 이용하는 연구를 하였다. Host-guest 화합물인 macrocyclic ligand는 금속과 착화물을 형성하는데, 이 때 crown ether의 cavity 크기와 비슷한 크기의 금속 이온들과 안정한 착화물을 형성한다. 이전 연구에서 europium과 yttrium을 분리하기 위해 여러 사슬 길이의 지방산 추출제를 이용한 추출실험을 행하였었다. 이를 토대로 분리효율이 좋지 않았던 hexanoic acid에 크기가 다른 crown ether (18-crown-6 ether, 15-crown-5 ether, 12-crown-4 ether)를 첨가하여 분리효과가 증가하는 것을 연구하였다. hexanoic acid의 농도별로 분리효율을 본 후 가장 분리 효율이 좋은 농도에서 crown ether를 종류와 농도를 다르게 하여 첨가하였다. 그 결과 0.05 M hexanoic acid에서 분리능이 1.72으로 가장 높게 나타났고, crown ether를 첨가하였을 시 분리능이 0.002 M 15-crown-5 ether에서 가장 높게 나왔으며 기존의 분리능보다 2배 이상 더 높았다. 또한 crown ether를 첨가하였을 때 두 금속이 MLR₃:3RH의 형태로 추출되는 것도 확인 할 수 있었다.

주제어 : 유로피움, 이트륨, 희토류 원소, 지방산, 크라운에테르, 추출

Abstract : The synergistic solvent extraction of rare earth elements such as europium and yttrium has been investigated by the extractant with crown ether as an additive. Macrocyclic ligand as host-guest compounds form more stable complexes with metal ions which have the similar size of the cavity of crown ether. In our previous study[14] founded that the extraction used fatty acid of

[†]Corresponding author
(E-mail : hckang@kricr.re.kr)

the various alkyl chain length. Based on the results of the previous experiment, the synergistic separation effect of two metals investigated that the hexanoic acid had was the worst extraction effect which added a crown ether such as 18-crown-6 ether, 15-crown-5 ether, and 12-crown-4 ether. In this study, the concentrations of hexanoic acid have showed the separation effect, and then the concentrations and kind of crown ether are performed for synergistic extraction at the hexanoic acid concentration of the highest separation effect. As a results, the separation rate is the highest value of 1.72 at 0.05 M hexanoic acid, and 0.002M 15-crown-5 ether is the best value in other concentrations and kind of crown ether, it is about twice of using only hexanoic acid. Moreover, the extraction species of two metals has been founded $MLR_3 \cdot 3RH$ form when added the crown ether.

Keywords : europium, yttrium, rare earth element, fatty acid, crown ether, extraction

1. 서론

희토류 금속은 란타넘족인 원자번호 57번에서 71번인 금속 15가지와 Sc와 Y을 포함한 금속을 말하며, 전자 기기나 자성체, 세라믹, 차세대 전기 전지 등의 첨단 사업에 이용되고 있다.¹⁾ 이 금속들은 물리적·화학적 성질이 유사하여 일반적인 화학분석조작으로는 분리가 어렵기 때문에 이를 분리·정제하기 위한 기술이 연구되어지고 있다.¹⁾⁻⁵⁾

희토류 금속을 분리하는 기술에는 분별결정법, 분별침전법, 이온교환법, 용매추출법등이 있다. 분별결정법과 분별침전법은 희토류 금속 분리의 초기 기술로 공정과정이 복잡하여 분리하는 과정에서 장시간이 소요되며 여러 단계를 거치며 발생하는 높은 생산비용에 비해 생산성과 회수율이 낮아서 대량 생산에 적합하지 않다. 이온교환법 같은 경우에도 반응 시간이 길며 많은 시약이 소모되는 단점이 존재하므로 이러한 단점들을 극복하고 경제성에도 이점이 있는 희토류 금속 분리 방법인 용매추출법이 많이 사용되고 있다. 이 용매추출법은 서로 섞이지 않는 두 상에 대해 수용액상의 금속이 유기상으로 추출되는 방법이고,²⁾⁻⁵⁾ 이에 사용되는 추출제로는 중성 또는 산성 인계인 tributyl phosphate (TBP)^{6,7)}, trioctyl phosphine oxide (TOPO)⁸⁾, di(2-ethylhexyl) phosphoric acid(D2EHPA)^{9,10)} 등이 있으며, 아민계에는 AN19, Alamine336, Aliquat336 등이 많이 사용되고 있다.^{11,12)} 또한 지방산계로는 versatic acid, naphtheric acid등이 사용되며 이외에도 여러 종류의 추출제¹³⁾⁻¹⁹⁾가 사용되고 있

다. 이러한 추출제와 더불어 시너지 효과를 내기 위해 첨가제가 사용이 되는데, 대표적인 것이 crown ether이다.

Crown ether로 통용되는 macrocyclic polyether는 1967년 Pedersen에 의해 발견되었고,²⁰⁾ 여러 가지 추출제에 시너지효과를 위한 첨가제로 많이 사용되고 있다.²¹⁾ Crown ether는 그 macrocyclic cavity 크기, chelate 고리의 크기, macrocycle rigidity 그리고 주개 원소들의 수와 종류에 따라 금속이온에 대한 선택성이 결정된다.²²⁾⁻²⁴⁾

따라서 본 연구에서는 이전 연구에서 Eu와 Y에 대한 지방산 추출제의 사슬 길이에 따른 추출 실험결과를 토대로 지방산 추출제에 첨가제를 넣어줌으로써 발생될 수 있는 금속의 추출에 대한 시너지효과를 보기위해 추출제로 hexanoic acid와 첨가제로 여러 크기의 crown ether를 이용하여 수상과 유기상의 평형 pH 및 추출제와 첨가제의 농도변화에 따른 분리 정도를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용한 유로피움 산화물 및 이트륨 산화물 등의 시약은 Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며 추출제로는 Aldrich사의 hexanoic acid를, 첨가제는 Samchun사의 18-crown-6 ether, TCI사의 15-crown-5 ether와 12-crown-4 ether를 사용하였다. 그리고 희석제는 호남정유사의 kerosene을 정제하지 않고 사용

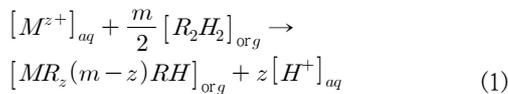
하였다.

2.2. 실험방법

50 mL 비커에 유로피움 산화물 또는 이트륨 산화물 0.05 g을 담고, 진한 염산을 소량 넣고 금속 산화물이 녹으면 증류수를 소량 넣으면서 산을 증발시킨다. 이 소량의 용액을 0.1 M HCl 100 ml에 넣고, 10배 희석하여(50ppm) 사용하였다. 희석한 용액 15 mL와 추출제 및 첨가제가 함유된 kerosene을 15 mL 취하여 50 mL 비커에 넣고 교반시켜 주면서 NaOH를 적가하여 평형 pH를 맞춘다. 평형 pH가 맞춰지면 수상과 유기상이 충분히 섞이도록 교반시켜준 후 두 상의 층분리가 일어나면 수상을 분리하여 pH를 측정하였다. 분석방법으로는 수상의 용액을 5 mL 취하여 10 mL 부피플라스크에 넣고 phenol red를 한 방울 넣는다. 용액이 붉은 색을 띠 때까지 0.2 M NaOH를 적가하고 다시 노란색을 띠 때까지 0.03 M HCl를 적가 한다. 2 M CH₃COOH/2 M CH₃COONa (1/1) 완충용액 0.5 mL를 넣고, 0.1% alizarin red S 2 mL를 넣은 후 증류수로 10 mL를 맞추고 잘 흔들어 준다. 5분정도 놓아둔다. 30분 안에 Shimadzu사의 UV-visible spectrophotometer기를 이용하여 550 nm 파장에서 비색법으로 분석하였다. 수용액상의 pH는 Orion star A111 pH meter기로 측정하였다.

3. Hexanoic acid와 crown ether에 의한 Eu, Y의 반응추출기구

지방산 추출제를 이용한 희토류 금속 추출반응 시 유기상에서 추출제가 이합체(R₂H₂)로 존재하며 물에 대한 용해도는 무시할 정도이고 유기상에서 회합이 없다고 가정한다면 일반적인 추출반응식은 (1)과 같다.



여기서 m은 용매화된 유기산의 분자수를 z는 전자기를 나타낸다.

평형상수(K_e)를 각 화학종의 농도로 표시하면 이는 수식 (2)와 같다. (각 화학종의 활동도 계수 (γ)를 1이라고 가정)

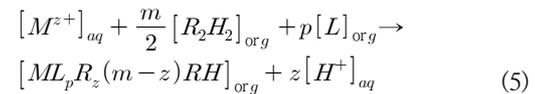
$$K_e = \frac{[MR_z(m-z)RH]_{org} [H^+]_{aq}^z}{[M^{z+}]_{aq} [R_2H_2]_{org}^{m/2}} \quad (2)$$

수식 (3)은 분배계수(D)를 나타낸 것이며, (3) 식을 (2)식에 대입하고 양변에 대수를 취하면 (4) 식으로 표현할 수 있다.

$$D = \frac{[MR_z(m-z)RH]_{org}}{[M^{z+}]_{aq}} \quad (3)$$

$$\text{Log } D = \text{Log } K_e + zpH + \frac{m}{2} \text{Log } [R_2H_2]_{org} \quad (4)$$

지방산 추출제와 함께 첨가제인 crown ether를 이용한 희토류 금속 추출반응 시에도 위와 같이 가정하면 일반적인 추출반응식은 (5)식과 평형상수 (6)식으로 나타낼 수 있고,



$$K_{e,s} = \frac{[ML_pR_z(m-z)RH]_{org} [H^+]_{aq}^z}{[M^{z+}]_{aq} [R_2H_2]_{org}^{m/2} [L]_{org}^p} \quad (6)$$

분배계수(D) (7)식, 식(7)을 식(6)에 대입하고 양변에 대수를 취한 (8)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{[ML_pR_z(m-z)RH]_{org}}{[M^{z+}]_{aq}} \quad (7)$$

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{e,s} + zpH + p\text{Log } [L]_{org} + \frac{m}{2} \text{Log } [R_2H_2]_{org} \quad (8)$$

4. 결과 및 고찰

4.1. 추출제인 Hexanoic acid를 이용한 pH에 따른 Eu과 Y 추출

지방산 추출제인 hexanoic acid를 용매인 kerosene에 희석시켜 제조한 농도가 다른 네가지

의추출제를 각각의 유로피움 산화물 수용액과 이트륨 산화물 수용액에 1:1 상비로 평형 pH에 따른 추출정도를 측정하였다.

이트륨과 유로피움을 hexanoic acid로 추출한 결과를 살펴보면 먼저 Fig. 1은 경희토류 원소인 이트륨의 hexanoic acid의 농도와 pH 변화에 따른 추출특성을 보여주는 것으로서 추출제의 농도가 낮을수록 동일 pH에서 추출률이 저하되고 있으며 그에 따라 $pH_{0.5}$ 는 높은 pH 쪽으로 이동하고 있다. 즉, hexanoic acid의 농도가 0.1 M일 때는 50% 이상 추출되는 $pH_{0.5}$ 는 5.2이상이나, hexanoic acid의 농도가 0.05 M에서는 pH가 5.2일 때 높은 추출률을 보이지 않고 pH가 5.4이상이어야 50% 정도가 추출되고 있다.

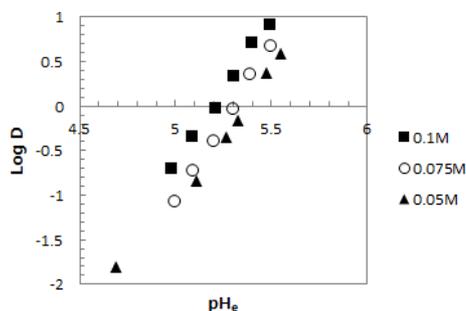


Fig. 1. Log D vs. pH_e of yttrium according to hexanoic acid concentration ($A/O = 1$).

Fig. 2는 경희토류 원소인 유로피움의 hexanoic acid에 의한 추출특성을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 50% 정도가 추출되는 $pH_{0.5}$ 는 hexanoic acid의 농도가 0.1 M일 때 약 pH가 5.1에서 나타나고 있는데 이 값은 이트륨에 비하여 pH가 약 0.1정도 감소한 값으로 유기산의 농도가 0.075 M 및 0.05 M의 경우에도 $pH_{0.5}$ 의 값이 이트륨에 비해 0.1정도씩 감소하고 있어 유로피움은 동일한 pH 및 추출제의 농도에서 이트륨보다 추출률이 높다는 것을 알 수 있다. 한편 이들 그림에서 추출제의 농도가 일정한 경우 분배계수와 pH의 관계에서 기울기는 모두 3으로 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 금속이온이 추출될 때 3개의 원자가로 추출됨을 뜻하며 금속이온이 무기 리간드의 착이온이 아닌 자유이온의 형태로 반응에 참여함을 알 수 있다. 따라서 유

기상 중에 추출되는 화학종이 단일종이라 할 수 있고, 유기산은 유기상 중에서 이합체(R_2H_2)로 존재하고 수용액상에서는 불용성이며 유기상 중에서 평형 추출종이 단일종이고 회합이 일어나지 않는다는 것을 말한다.

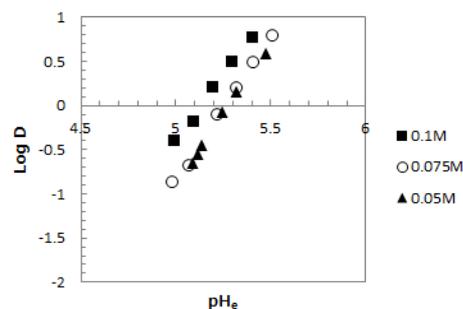


Fig. 2. Log D vs. pH_e of europium according to hexanoic acid concentration ($A/O = 1$).

한편 Fig. 1과 Fig. 2의 hexanoic acid에 의한 이트륨과 유로피움의 용매추출 결과로부터 추출제 농도변화에 따른 $pH_{0.5}$ 와의 관계를 도시하면 Fig. 3과 같다. 이 그림에서 보면 $pH_{0.5}$ 는 이트륨이 유로피움보다 높게 나타나고 있으며 기울기는 hexanoic acid의 농도에 따라 다르게 나타나고 있는데 농도가 0.75 M 이상에서는 기울기가 -1.0이며 0.075 M 이하에서는 -0.5이다. 이와 같이 $pH_{0.5}$ 와 $\log [R_2H_2]$ 와의 관계에서 두 원소의 추출반응이 동일함을 의미하며 또한 hexanoic acid의 농도 0.075 M을 기준으로 하여 금속이온의 용매추출종이 다름을 뜻하고 있다. 즉 수식 4에서 보면 Fig. 3의 기울기는 $m/2z$ 으로써 $z = 3$ 을 대입하면 hexanoic acid의 농도 0.075 M 이상에서는 $m = 6$ 이고 또 hexanoic acid의 농도 0.075 M 이하에서는 $m = 3$ 이 된다. 따라서 각 원소들의 추출반응은 hexanoic acid의 농도가 0.075 M 이하로 낮을 때는 금속이온은 유기산의 용매화가 없는 유기금속의 화학종 MR_3 로 추출되며, hexanoic acid의 농도가 0.075 M 이상으로 높아지게 되면 금속이온은 3개 분자의 유기산단위체가 용매화된 화학종 $MR_3 \cdot 3RH$ 로 추출되는 것으로 판단된다.

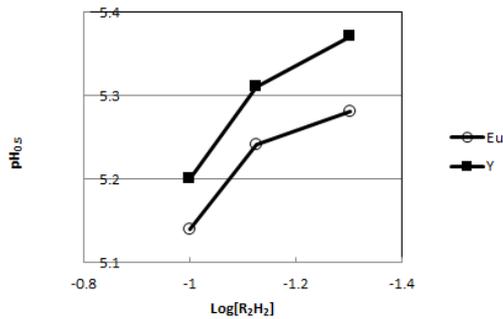


Fig. 3. $\text{pH}_{0.5}$ vs. $\text{Log} [\text{R}_2\text{H}_2]$ of yttrium and europium ($A/O = 1$).

4.2. 이트륨과 유로피움의 분리효과

용매추출법을 이용하여 이트륨과 유로피움을 분리·정제함에 있어 추출률의 척도인 분배계수도 중요하나 분리계수도 추출제의 선택에 있어 중요한 인자중의 하나이며 다음 식과 같이 정의된다.

$$\text{분리계수} = \frac{M_2 \text{의 분배계수}}{M_1 \text{의 분배계수}}$$

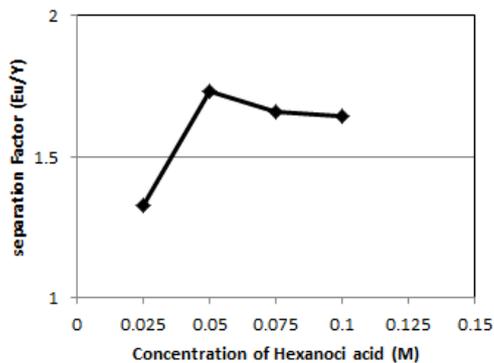


Fig. 4. Separation factor of yttrium and europium according to hexanoic acid concentration (equilibrium $\text{pH} = 5.2$)

Fig. 4는 이트륨과 유로피움과의 분리계수를 도출한 것으로서 hexanoic acid의 농도가 0.1 M에서 1.64의 분리계수값을 보이고, 0.075 M의 농도에서는 1.66, 0.05 M 농도에서는 1.73의 분리계수 값을 보이며 0.025M에서는 1.32의 값을 보이는 것으로 보아 4가지 농도 모두에서 분리가 잘 일어나진 않지만, 4가지 농도 중에서 0.05 M의 농도에서 가장 분리가 잘 되는 것을 알 수 있

다. 이와 같은 결과로부터 hexanoic acid의 농도 및 수용액의 pH 를 조절하는 것만으로는 이트륨과 유로피움과의 분리가 어려울 것으로 판단된다.

4.3. 첨가제인 crown ether의 크기에 따른 Eu과 Y 추출

추출제인 hexanoic acid의 농도와 첨가제인 crown ether의 농도는 일정하게 유지시키면서 crown ether의 크기(18-crown-6 ether, 15-crown-5 ether, 12-crown-4 ether)와 평형 pH 에 따른 추출정도를 측정하였다.

0.05 M hexanoic acid와 0.002 M 18-crown-6 ether로 추출실험을 했을 때, 유로피움은 pH_e 4.93에서 $\log D$ 값이 -1이었고, pH_e 5.41에서 $\log D$ 값이 0.6이었다. 이트륨은 pH_e 5.04에서 $\log D$ 값이 -1이었고, pH_e 5.52에서 $\log D$ 값이 0.6으로 나타났다. 그리고 유로피움, 이트륨 각각의 $\text{pH}_{0.5}$ 값은 5.23, 5.34였다(Fig. 5). 첨가제를 0.002 M 15-crown-5 ether로 추출실험을 했을 때는 유로피움은 pH_e 4.93에서 $\log D$ 값이 -1이었고, pH_e 5.38에서 $\log D$ 값이 0.5이었다. 이트륨은 pH_e 5.04에서 $\log D$ 값이 -1이었고, pH_e 5.52에서 $\log D$ 값이 0.5로 나타났으며 유로피움과 이트륨 각각의 $\text{pH}_{0.5}$ 값은 5.23, 5.36이었다(Fig. 7). 첨가제를 0.002 M 12-crown-4 ether로 추출실험을 했을 때, 유로피움은 pH_e 4.98에서 $\log D$ 값이 -1이었고, pH_e 5.43에서 $\log D$ 값이 0.5이었다. 이트륨은 pH_e 5.09에서 $\log D$ 값이 -1이었고, pH_e 5.53에서 $\log D$ 값이 0.5로 나타났다. 그리고 유로피움과 이트륨 각각의 $\text{pH}_{0.5}$ 값은 5.28, 5.38이었다(Fig. 7). 또, 그래프의 기울기가 모두 3으로 나타났으므로, 식(8)을 통해 유로피움, 이트륨 모두 3가 이온으로 추출된다는 것을 알 수 있었다.

첨가제를 15-crown-5 ether를 사용했을 때, 유로피움과 이트륨의 $\text{pH}_{0.5}$ 값 차이가 0.13으로 나타났고, 18-crown-6 ether의 경우에는 $\text{pH}_{0.5}$ 값 차이가 0.11로 나타났다. 첨가제를 12-crown-4 ether를 사용했을 때는 유로피움과 이트륨의 $\text{pH}_{0.5}$ 값 차이가 0.1로 나타났다. 3가지 크기가 다른 crown ether를 이용하여 실험한 결과 근소한 차이이지만 15-crown-5 ether를 첨가제로 사용했을 경우 두 금속의 $\text{pH}_{0.5}$ 값 차이가 더 크게 나타났다.

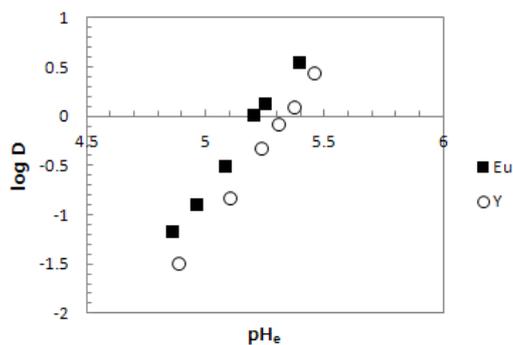


Fig. 5. Log D vs. pH_e of europium and yttrium by 0.05 M hexanoic acid and 0.002 M 18-crown-6 ether ($A/O = 1$).

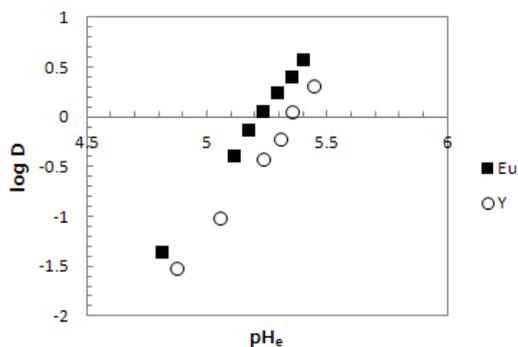


Fig. 6. Log D vs. pH_e of europium and yttrium by 0.05 M hexanoic acid and 0.002 M 15-crown-5 ether ($A/O = 1$).

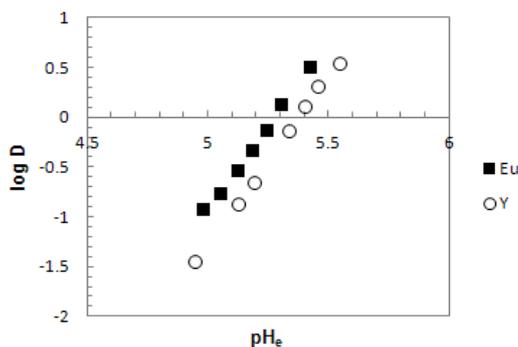


Fig. 7. Log D vs. pH_e of europium and yttrium by 0.05 M hexanoic acid and 0.002 M 12-crown-4 ether ($A/O = 1$).

4.4. Hexanoic acid 및 crown ether 각각의 농도에 따른 Eu과 Y 추출

4.4.1. Hexanoic acid 농도에 따른 Eu과 Y 추출

pH_e 와 15-crown-5 ether의 농도를 일정하게 유지시키면서 추출제인 hexanoic acid의 농도를 변화시켜가며 유로피움과 이트륨의 추출정도를 보았다. 유로피움의 경우, pH_e 5.22에서 hexanoic acid 농도가 0.05 M일 때 log D 값이 -0.08, 농도가 0.075 M일 때 log D 값이 0.45로 나타났다. 이트륨의 경우에는 pH_e 5.22에서 추출제의 농도가 0.05 M, 0.075 M일 때 각각 -0.7, 0.09로 나타났다(Fig. 8). Hexanoic acid 추출제 농도에 따른 log D 그래프를 그려보면, 유로피움과 이트륨 모두 기울기가 3인 그래프가 그려진다. 식(8)을 통해 $m=6$ 인 것을 알 수 있고, $m=6$ 과 $z=3$ 을 식(5)에 대입해 보면 유로피움과 이트륨이 추출 시 각각 3개의 R_2H_2 분자가 이용되는 것을 알 수 있다.

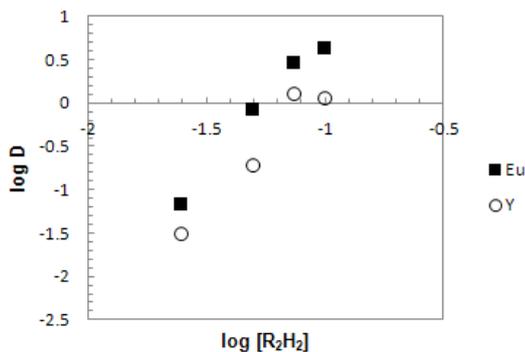


Fig. 8. Log D vs. $\log[R_2A_2]$ (logarithmic concentration of hexanoic acid) of europium and yttrium as a function of concentration of hexanoic acid in 15-crown-5 ether and hexanoic acid medium ($pH_e=5.22$, $A/O=1$).

4.4.2. 15-crown-5 ether 농도에 따른 Eu과 Y 추출

추출제인 hexanoic acid의 농도와 pH_e 는 일정하게 유지시키면서 첨가제인 15-crown-5 ether 농도를 조절하면서 유로피움과 이트륨의 추출정도를 보았다. 유로피움은 첨가제의 농도가 0.002

M일 때가 log D 값이 -0.11로 가장 높았으며, 더 높은 농도에서는 log D 값이 감소하는 경향을 보였다. 이트륨도 마찬가지로 첨가제의 농도가 0.002 M일 때가 log D 값이 -0.71로 가장 높았으며 더 높은 농도에서는 log D 값이 감소하는 경향을 보였다. 15-crown-5 ether 농도에 대한 log D 그래프를 그려봤을 때 첨가제의 농도가 0.001 M에서 0.002 M사이 일 때 그래프 기울기가 각각 1.4, 1.34로 나타났다(Fig. 9). 식(8)을 통해 logD vs. log[L]의 그래프에서 기울기인 $p=1$ 인 것을 알 수 있고, 이로써 유로피움과 이트륨이 추출 시 $MLR_3 \cdot 3RH$ 의 형태로 추출되는 것을 알 수 있다.

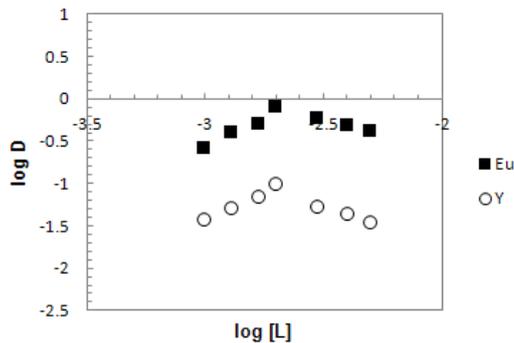


Fig. 9. Log D vs. log[L] (logarithmic concentration of 15-crown-5 ether) of europium and yttrium as a function of concentration of 15-crown-5 ether in 15-crown-5 ether and hexanoic acid medium ($pH_e=5.22$, $A/O=1$).

4.5. Eu와 Y의 분리효과

용매추출법을 이용한 유로피움과 이트륨의 분리정도를 나타내주는 척도로 추출물에 대한 분배계수도 중요하지만 분배계수의 비인 분리계수 또한 추출제의 선택에 있어 중요한 요인이 된다. 이 같은 분리계수는 수식(9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\beta_{a/b} = \frac{D_a}{D_b} \quad (9)$$

Fig. 10은 첨가제인 15-crown-5 ether의 농도를 0.002 M로 고정시켜놓고 추출제인 hexanoic acid의 농도를 0.025 M ~ 0.1 M로 하여 유로피움과 이트륨의 추출에 대한 분리계수를 그래프

로 나타낸 것이다. hexanoic acid의 농도가 0.025 M일 때는 분리계수 값이 2.15이고, 농도가 0.05 M에서는 4.35, 0.075 M의 농도에서는 2.26의 분리계수 값을 가진다. 3가지 농도 모두 분리계수 값이 낮아 높은 분리효과를 기대할 순 없지만, 3가지 농도 중에서는 0.05 M일 때 가장 높은 분리계수 값을 가진다.

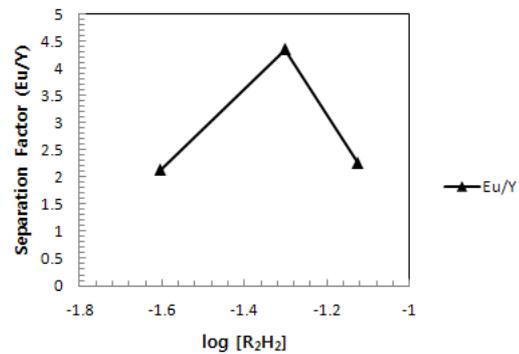


Fig. 10. Separation factor of europium and yttrium according to concentration of hexanoic acid in 15-crown-5 ether and hexanoic acid medium ($pH_e=5.22$, $A/O=1$).

5. 결론

지방산 추출제인 hexanoic acid와 여러 가지 크기의 crown ether를 첨가제로 하여 평형 pH와 추출제, 첨가제의 농도에 따른 유로피움과 이트륨의 추출실험을 통해 몇 가지 결과를 알 수 있었다.

첫 번째로는 추출제로 hexanoic acid를 사용하여 유로피움과 이트륨의 추출실험 시 첨가제를 첨가했을 때나 하지 않았을 때 모두 두 금속은 3가양이온으로 반응에 참여하는 것을 평형 pH에 따른 log D 그래프의 기울기를 통해 알 수 있었고, 또한 hexanoic acid의 농도변화를 주었을 때 Log D=0 의 값, 즉 $pH_{0.5}$ 는 hexanoic acid가 0.05M 농도일 때 유로피움이 5.28, 이트륨이 5.37로 $pH_{0.5}$ 의 차이가 0.09로 여러 가지 농도중 가장 크게 나타났지만 분리계수는 1.73으로 crown ether를 첨가한 값에 비하여 두배이상 차이를 보였다. 두 번째는 두 금속의 추출 실험에서 hexanoic acid와 crown ether의 농도에 따른

추출결과를 보면, 먼저 15-crown-5 ether의 농도를 0.002 M로 고정시키고, hexanoic acid의 농도를 변화시켜 측정한 결과를 통해 추출반응시 3개의 R₂H₂ 분자가 반응에 이용되는 것을 알 수 있다. 같은 방법으로 hexanoic acid의 농도를 분리효율이 가장 좋았던 0.05 M로 고정시키고 15-crown-5 ether의 농도를 변화시켜 얻은 결과로부터 추출반응에 한 분자의 crown ether가 반응에 참여하는지 알게 되고, MLR₃·3RH의 형태로 유기상으로 추출된다는 것을 알 수 있다. 마지막으로 분리계수를 통해 유로피움과 이트륨의 분리효과를 알 수 있다. crown ether의 농도를 고정시키고, hexanoic acid의 농도를 변화시켜가며 추출실험한 결과를 보면, hexanoic acid가 0.025 M일 때 Eu/Y의 분리계수가 2.15, 0.05 M일 때는 4.35, 0.075 M일 때는 2.26으로 나타난다. 이를 통해 세가지 농도 모두 분리계수가 높진않지만, 그 중 hexanoic acid의 농도가 0.05 M일 때가 분리계수가 가장 높으므로 첨가제의 존재하에서 0.05 M hexanoic acid일 때 두 금속 분리가 가장 잘 일어날 것으로 판단된다. 이를 통해 지방산추출제를 단독으로 사용하는 것보다 첨가제를 쓰는 것이, 그리고 선택적인 추출제와 첨가제의 농도를 찾아내는 것이 보다 효율적인 분리방법으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 바이오의료기기산업 핵심기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Y. Masuda, Y. Zhang, C. Yan, and B. Li., Studies on the extraction and separation of lanthanide ions with a synergistic extraction system combined with 1,4,10,13-tetrathia-7,16-diazacyclooctadecane and lauric acid, *Talanta*, **46**, 203-213 (1998).
2. Y. Jiang, A. Shibayama, K. Liu, and T. Fujita, A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass, *Hydrometallurgy*, **76**, 1-9 (2005).
3. R. Shimizu, K. Sawada, K. Enokida, and Y. Yamamoto, Supercritical fluid extraction of rare earth elements from luminescent material in waste fluorescent lamps, *supercritical fluids*, **33**, 235-241 (2005).
4. A.M.Y Jaber, and A.-E. Al-Naser, Liquid-liquid extraction of some lanthanide metal ions by polyoxyalkylene systems, *Talanta*, **44**, 1719-1728 (1997).
5. T. C. Owens, and M. Smutz, Extraction of some heavier lanthanides in acidic chloride solutions by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1617-1633 (1968).
6. K. E. Lalntz, and E. Tachikawa, Extraction of Lanthanides from Acidic Solution Using Tributyl Phosphate Modified Supercritical Carbon Dioxide, *Anal. Chem.*, **66**, 2190-2193 (1994).
7. W. C. Butts, and C. V. Banks, Solvent Extraction and Gas Chromatography of the Rare Earth Mixed-Ligand Complexes of Hexafluoroacetylacetone and Tri-n-butylphosphate, *Anal. Chem.*, **42**, 133-136 (1970).
8. T. Cecconie, and H. Freiser, Extraction of trivalent lanthanides as hydroxide complexes with tri-n-octylphosphine oxide, *Anal. Chem.*, **62**, 622-625 (1990).
9. A. A. Zamani, and M. R. Yaftian, Solvent extraction of thorium, lanthanum and europium ions by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid using 2-nitrobenzo-18-crown-6 as ion size selective masking agent, *Sep. Purif. Technol.*, (40), 115-121 (2004).
10. X. Sun, J. Wang, D. Li, and H. Li, Synergistic extraction of rare earths by mixture of bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid and Sec-nonylphenoxy acetic acid, *Sep. Purif. Technol.*, **50**, 30-34 (2006).
11. F. Bunns, and R. Dumitrescu, Simultaneous Extraction of Rare Earth Elements and Uranium from Phosphoric Acid, *Hydrometallurgy*, **28**, 331-336 (1992).

12. R. W. Rinehart, Spectrophotometric Determination of Some Rare Earths and Yttrium with Alizarin Red S, *Anal. Chem.*, **26**, 1820-1822 (1954).
13. Q. Z. Zhai, Simultaneous determination of lanthanum and cerium in mixed rare earths with p-acetylarsenazo by spectrophotometry, *Talanta*, **41**, 703-706 (1994).
14. T. S. Urbanski, C. Abbruzzese, P. Fornari, and R. Massidda, The extraction of cerium (III) and lanthanum (III) with Kelex 100 from chloride solutions, *Hydrometallurgy*, **25**, 185-195(1990).
15. C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, and T. S. Urbanski, Solvent extraction of lanthanum (III) and cerium (III) from aqueous chloride solutions by LIX 70, *Hydrometallurgy*, **28**, 179-190 (1990).
16. S. Tong, X. Zhao, N. Song, Q. Jia, W. Zhou, and W. Liao, Solvent extraction study of rare earth elements from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid with Cyanex301 or Cyanex302, *Hydrometallurgy*, **100**, 15-19 (2009).
17. S. Radhika, B. N. Kumar, M. L. Kantam, and B. R. Reddy, Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 295-302 (2010).
18. T. Harada, M. Smutz, and R. G. Bautista, Characterization of iron and rare-earth polymers of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 203-204 (1972).
19. M. H. Mallah, F. Shemirani, and M. G. Maragheh, Use of dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of samarium, europium, gadolinium and dysprosium, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **278**, 97-102 (2008).
20. C. J. Pedersen, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017-7036 (1967).
21. M. Atanassova, Crown ethers as synergistic agents in the solvent extraction of trivalent lanthanoids with 8-hydroxyquinoline, *J. Serb. Chem. Soc.*, **73**, 29-39 (2008).
22. M. Hiraoka, crown compounds: Their characteristics and Applications; Elsevier Scientific Publishing Co.: New York (1992).
23. L. F. Lindoy, The chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes; Cambridge University Press: Cambridge, U.K. (1989).
24. A. H. Bond, M. L. Dietz, and R. Chiarizia, Incorporating Size Selectivity into Synergistic Solvent Extraction: A Review of Crown Ether-Containing Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3442-3464 (2000).
25. K. M. Bang, H. J. Ryu, M. B. Choi, and H. C. Kang, Extraction of Yttrium and Europium with Fatty Acids as Extractants, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 509-513 (2010).
26. K. M. Bang, E. S. Lee, H. S. Been, J. H. Kim, Y. W. Kim, G. T. Lim, and H. C. Kang, Separation of Lanthanum and Cerium by Solvent Extraction Using Tetradecanoic Acid as a Extractant, *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **29**, 231-238 (2012).
27. K. Nakagawa, S. Okada, Y. Inoue, A. Tai, and T. Hakushi., Solvent extraction of lanthanoid picrates with crown ethers: preferential sandwich complexation and unique cation selectivities, *Anal. Chem.*, **60**, 2527-2531 (1988).
28. H. Imura, and H. Mito, Selective extraction of light lanthanides(III) with 18-crown-6 and perfluorooctanoate, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **189**, 229-235 (1995).
29. Y. Meguro, Y. Kitatsuji, T. Kimura, and Z. Yoshida, Steric effect of β -diketone +18-crown-6 ether/ 1,2-dichloroethane, *J. Alloys Compd.*, **271**, 790-793 (1998).
30. M. Atanassova, and I. L. Dukov : Synergistic Solvent Extraction of Trivalent Lanthanoids with Mixtures of 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and Crown Ethers, *Acta Chim. Slov.*, **53**, 457-463 (2006).