

## 양이온 교환수지에 대한 희토류 원소의 흡수에 미치는 Coion의 영향

李範撰 · 金仁淑 · 金康鎮†

고려대학교 이과대학 화학과

(1982. 7. 12 접수)

## Effect of Coions on the Absorption of rare Earths in a Cation Exchange Resin

Beom-Gyu Lee, In-Sook Kim and Kang-Jin Kim†

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received July 12, 1982)

**요 약.** 희토류 양이온이 4M 이상의 염산과 과염소산 용액에서 양이온 교환지수에 예상보다도 큰 흡수를 나타내는 현상을 알아보기 위하여, 1~12M 염산 또는 염산-과염소산 혼합용액에서 Dowex 50W-X2 양이온 교환지수에 흡수되는 Ce(III), Tb(III) 및 Cl<sup>-</sup> 이온의 양을 흡광분광법으로 측정하였다. 염산-과염소산 혼합용액에서 Ce(III)와 Tb(III)의 %S(흡수백분율) 값은 염산용액의 값에 비하여 모든 산농도에서 증가하였으며, 혼산중 과염소산의 분율이 증가함에 따라 과염소산단의 %S에 접근하는 것을 관찰하였다. 또 Cl<sup>-</sup> 이온의 흡수를 염산의 농도에 따라 측정해 봄으로써 수지내에서는 희토류 양이온과 Cl<sup>-</sup> 이온간의 치물로 존재하는 양은 많아야 흡수된 전체 희토류 이온의 10%에 불과해서 수지내에서의 이러한 치물형성이 중요하지 않은 것을 알았다. 혼산중의 과염소산 분율이 증가함에 따라 수지내 치물형성의 경향이 더욱 감소하였으므로 %S의 증가현상은 Cl<sup>-</sup> 이온보다는 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의 영향이 더 클 것으로 예상된다.

**ABSTRACT.** To understand the abnormal absorption behaviour of rare earths in cation exchange resins, the absorption for Ce(III), Tb(III) and Cl<sup>-</sup> ions in Dowex 50W-X2 have been investigated by spectrophotometry in the concentration range of 1~12 M HCl and HCl-HClO<sub>4</sub> mixed solutions. The amount of Cl<sup>-</sup> ion absorbed shows that the ratio of amount of Cl<sup>-</sup> ions to that of rare earths does not exceed 10% in the concentration range of 6~8 M HCl and decreased gradually to 3% at 2 M HCl and 6% at 12 M HCl. The ratio is further decreased with the fraction of HClO<sub>4</sub> in HCl-HClO<sub>4</sub> mixed solutions and the decrease is presumably due to the weak tendency to form a complex between rare earths and Cl<sup>-</sup> ions in a cation exchange resin. The effect of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> is expected to play a more important role than that of Cl<sup>-</sup> ions in the large absorption of rare earths.

### 서 론

진한 과염소산 용액중에서 Dowex 50 양이온 교환수지에 흡수(absorption)되는 희토류나 악티늄족 원소의 양은 모두 4M 농도 부근에서 최소값을 보여주지만, 진한 용액에서는 산 농도가

증가함에 따라 악티늄족 이온의 분배계수는 대체로 감소하는데 반해서 희토류 이온은 6M 이상에서 다소 증가하는 추세를 나타낸다<sup>1~3</sup>.

4M 이상의 진한 과염소산에서 희토류나 악티늄족 이온이 보여주는 강한 흡수를 Choppin과 Dinius는 이온쌍 형성으로 해석하고 있다<sup>3</sup>. 일반

적으로 양이온 교환수지와 접촉하고 있는 수용액의 전해질이 뚫을 경우에는 coion이 양이온 교환수지내로 들어가는 것이 억제되지만, 전해질의 농도가 진해지면 Donnan potential이 감소하여 비치환 전해질의 흡수가 증가한다. 뿐 아니라 과염소산농도가 진해짐에 따라 수지내의 탈수현상이 두드러지게 나타났기 때문에 수지내에서 는  $M(H_2O)_x^{3+} - ClO_4^-$  와 같은 이온쌍 형성이 중요해져서 수지에 흡수되는 금속이온의 양이 증가한다고 본 것이다.

염산중에서 희토류와 악티늄족 이온이 보여주는 흡수의 차이를 Diamond 등은 악티늄족 원소가 착물을 형성할 때 공유결합을 이루고자 하는 경향이 희토류보다 더 커서 수용액중에 더 안정하게 존재하기 때문이라고 설명하였다<sup>4</sup>. 수지내에서는 HCl로의 분자회합을 이루게 되므로 착물을 이를 수 있는  $Cl^-$  이온의 농도가 줄어들어 희토류나 악티늄족은 차이를 나타내지 않는다고 본 것이다.

한편 Ryan은 진한 산성용액중에서는 수지로부터 탈수가 현저해서 물의 배위능력이 감소하므로  $R-SO_3^-$  와 금속이온의 착물을 형성하는 것도 한 개의 요인이 될 수도 있다고 하였다<sup>5</sup>.

이 문제에 관하여는 아마도 모든 금속이온에 대하여 꼭같은 설명을 할 수 없을지도 모르는 일이며, 또 한가지 이상의 영향이 함께 고려되어야 할지도 모른다. 본 연구과제에서는 양이온 교환수지에 흡수되는 희토류 양이온과  $Cl^-$  이온의 흡수를 함께 관찰하면 적어도  $Cl^-$  이온과의 착물형성과 관련된 mechanism은 규명 할 수 있으리라고 기대하고 진한 염산 또는 진한 염산과 과염소산의 혼산중에서 양이온 교환수지, Dowex 50W-X2에 흡수되는 Ce(III)와 Tb(III)의 양을  $Cl^-$  이온의 양과 함께 측정하여 보았다.

## 실험

시약. Dowex 50W-X2, 100~200 mesh 양이온 교환수지(이하 수지로 약함)를 췲다. 수지는 직경 3.5 cm, 50 cm 길이의 유리 column에 채우고 3 N HCl, 중류수, 0.2 N HCl 순서로 췲은 후,  $AgNO_3$  용액으로  $Cl^-$  이온이 더 이상 겹출되지

않을 때까지 중류수로 췲어준 다음, 80°C에서 12시간 말리고 교환용량(capacity)을 측정하여 4.2 meq/g을 얻었다.

희토류원소는 GR급의  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와  $Tb_4O_7$ 을 췲으며, GR의 HCl 및  $HClO_4$ 를 그대로 사용하였다. 기타 분석에 필요한 모든 시약은 GR급 이었다.

기기. Schimadzu UV-360 Spectrophotometer를 이용하여 가시선 스펙트럼을 얻었으며 반복되는 흡광도 측정은 Beckman DU-2 Spectrophotometer를 사용하였다.

**Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>용해.** Aldrich사의  $Tb_4O_7$ (99.999%)는 Rinehart의 방법<sup>6</sup> 그대로는 잘 녹지 않았으므로 아래와 같이 처리하였다.  $Tb_4O_7$ 분말을 적실 정도로 소량의 물을 넣고 10%정도 과량의 진한 염산을 넣는다. hot plate 위에서 완전히 조린 다음 다시 물 2~3 ml와 과량의 진한 염산을 가하여 hot plate 위에서 증발시키는 과정을 반복하여 흰색 고체가 얻어지면 0.1 N HCl로 녹인다.

**분포 측정.** 위의 수지에 대한 Ce(III)와 Tb(III)의 분포계수를 알아내기 위해서 batch 방법으로 다음과 같이 실험하였다.

25 mg의 희토류이온이 든 여러 농도의 HCl 또는 HCl-HClO<sub>4</sub> 혼산을 polyethylene병에 담고 1 g의 수지를 넣어 24시간 동안 shaker(국제이화학 SH-40)로 혼들어 준다. glass filter(Sam Jeon 사의 1G-3)로 수지를 걸러낸 용액의 일부를 hot plate에서 증발시킨 뒤 Alizarin Red S를 발색제로 써서 흡광분광법으로 정량하였다<sup>6</sup>. 희토류를 넣지 않고 똑같이 처리하여 blank로 삼았다.

**$Cl^-$  이온의 흡수.** 용액의 산 농도가 증가함에 따라 수지에 흡수되는 희토류 이온과  $Cl^-$  이온사이에 정량적인 관계가 있는지를 알아보기 위하여 수지에 흡수되는  $Cl^-$  이온의 양을 다음에 따라 흡광분광법으로 정량하였다<sup>7</sup>. 앞에서 glass filter로 거른 수지를 70~80°C에서 12시간 건조시킨 후, 중류수 40 ml에 수지를 넣고 평형에 이르도록 24시간 shaker로 혼들어 준다. 다시 glass filter로 수지를 걸러낸 뒤, 중류수에로 빠져나온 미량의  $Cl^-$  이온의 농도를  $Fe(III)-Hg(SCN)_2$  방법으로 발색시켜 파장 460 nm에서 흡

광도를 측정하여 분석하였다. 희토류 이온을 넣지 않은 reagent blank도 똑같은 순서를 밟았다.

### 결과 및 고찰

**희토류 원소의 비색분석.** Alizarin Red S로 발색시킨 Ce(III)와 Tb(III)는 각각 파장 550 nm와 540 nm에서 최대흡광도를 나타내었다. 이 방법에 의한 Ce(III) 및 Tb(III)의 정량은 10~120  $\mu\text{g}/\text{ml}$  범위에서 적당하다고 보고되어 있으나<sup>6</sup>, 2~10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 농은 용액에 대하여도 Beer의 법칙에 맞는 직선관계를 얻었다. 반복실험 해본 결과  $\pm 1\%$  이내에서 흡광도가 일치하는 재현성을 보였으므로 2~120  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 까지의 낮은 농도 범위로 연장하여 활용할 수 있는 것을 알았다.

%S. 수지에 흡수되는 정도를 정량적으로 기술하는 데에는 분포계수  $K_d$ 가 널리 쓰이고 있다. 그러나 용액중에 이온농도가 매우 낮을 경우에는 그 값이 아주 크게 나타나 실제 흡수되는 정도를 추측하기 어렵다. 따라서  $K_d$ 보다도 수지에 흡수된 이온의 양을 쉽게 짐작할 수 있는 %S를 다음과 같이 나타내었다<sup>1</sup>.

$$\%S = \frac{100(S_{\text{pre}} - S_{\text{post}})}{S_{\text{pre}}}$$

여기서  $S_{\text{pre}}$ 와  $S_{\text{post}}$ 는 각각 수지와 접촉하기 전과 후의 용액중의 이온 농도이다. %S는  $K_d = (\%S)R / (100 - \%S)$ 의 관계를 이용하여  $K_d$ 로 환산할 수 있는데 여기의 R은 수지의 무게(g)에 대한 용액의 부피(ml)의 비율이다.

**염산에서의 %S.** 염산농도에 따라 수지에 흡수되는 Ce(III)과 Tb(III)의 %S를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험결과와 비교하기 위하여 방사화학 방법으로 구한  $K_d$ 를<sup>2</sup> %S로 환산하여 Fig. 1에 함께 실었다.

수지의 종류, 실험조건 등의 차이가 있음에도 불구하고 Ce(III) 및 Tb(III)의 실험결과는 무거운 희토류 원소일수록 주어진 염산농도에서 %S 혹은  $K_d$ 값이 감소하는 일반적 경향과 잘 일치하는 결과이다.

**HCl-HClO<sub>4</sub> 혼산에서의 %S.** 서론에서 밝힌 대로 4 M 이상의 과염소산 중에서 희토류 이온

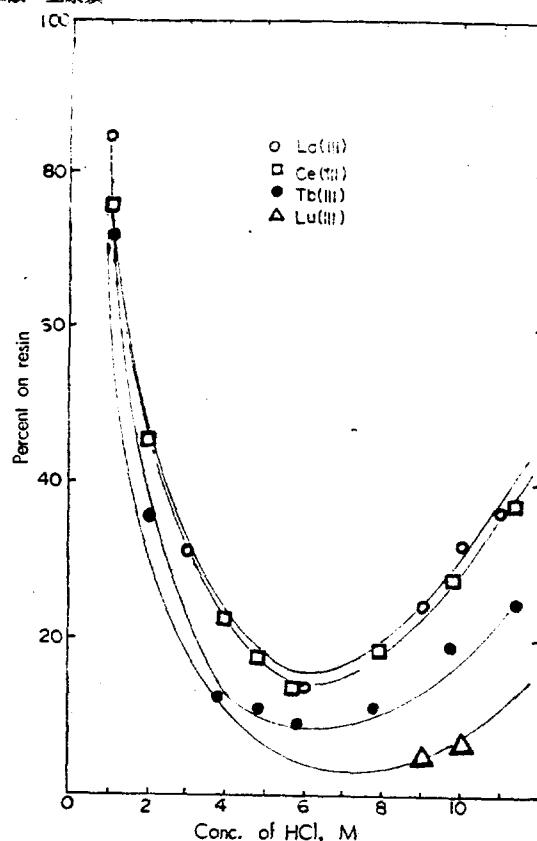


Fig. 1. %S (percent on resin) of Ce(III) and Tb(III) with HCl by the Dowex 50W-X2, 100-200 mesh cation exchange resin. The %S data of La(III) and Lu(III) are from ref. 2.

의 분포계수는 크게 증가한다. 염산과 혼합되어 있을 때에도 이와 유사한 현상을 보이는지 알아보았다. Fig. 2와 Fig. 3에 HCl/HClO<sub>4</sub>의 농도비를 여러가지로 바꾸면서 Ce(III)와 Tb(III)의 %S를 혼산 농도에 따라 각각 그렸다. 혼산의 HClO<sub>4</sub> 분율이 증가함에도 4 M까지는 HCl단의 %S와 별 차이를 보여주지 않다가, 4 M 이상에서는 %S 곡선의 최소값이 낮은 산 농도쪽으로 이동하며, 또 과염소산 단의 %S값에 접근하는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과로부터 용액의 산 농도보다는 음이온이 %S 또는 분포계수의 차이를 나타내게 하는 요인임을 알 수 있고, Cl<sup>-</sup> 이온보다는 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온이 더 큰 영향을 미친다고 할 수 있다<sup>8</sup>.

**Cl<sup>-</sup> 이온의 흡수.** 수지에 흡수되는 희토류 양

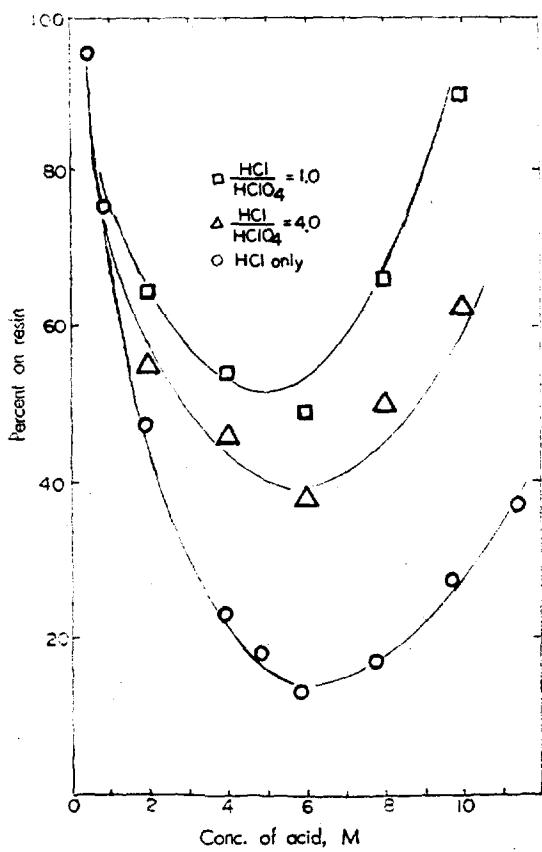


Fig. 2. Percent on resin of Ce(III) with HCl-HClO<sub>4</sub> mixed acid by Dowex 50W-X2, 100-200 mesh.

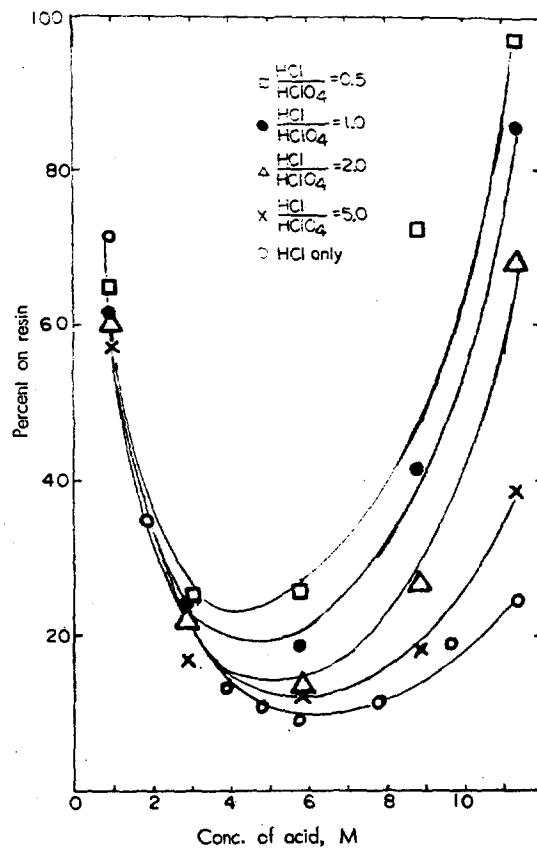


Fig. 3. Precent on resin (%S) of Tb(III) with HCl-HClO<sub>4</sub> mixed acid by Dowex 50W-X2, 100-200 mesh.

이온이 Cl<sup>-</sup>이온의 영향을 어느정도 받는지에 관한 조사를 해보았다. 같은 진한 산성용액에 회토류 양이온이 들어있지 않을 때를 기준(reagent blank)으로 해서 25mg의 Ce(III)이 존재함으로 인하여 수지에 흡수되는 Cl<sup>-</sup>이온의 증가되는 몰수를 산의 농도에 따라 Fig. 4에 보였다. 이렇게 측정된 Cl<sup>-</sup>이온의 몰수는 회토류 양이온의 흡수로 인하여 수지에 흡수되었으므로 수지내에서 회토류 양이온과 치물형태로 존재한다고 가정할 수 있을 것이다<sup>9</sup>. 수지에 흡수되는 미세한 Cl<sup>-</sup>이온 농도변화를 관찰해야 하는 본 실험에서 오는 큰 오차때문에 data가 분산되어 있기는 하지만 대체로 염산의 농도가 4~6 M 부근에서 Cl<sup>-</sup>이온의 흡수는 최소값을 나타내는데, 이는 Ce(III)의 %S와 정성적으로 일치하는 경향으로 보

여진다. 그러나 수지에 흡수된 이러한 Cl<sup>-</sup>이온의 몰수를 Fig. 1의 %S값으로부터 계산한 Ce(III)이온의 흡수되는 몰수에 비하면 10%보다 더 적은 양에 불과하였는데, 염산농도가 6~8 M 부근에서 그 비가 가장 높고 이보다 염산농도가 낮거나 높은 영역에서는 3%까지 감소하는 것으로 나타났다. 다소의 차이는 있으나 Tb(III)을 사용하여 같은 실험을 해본 결과 Ce(III)의 경우와 유사한 경향을 보였다.

이 결과는 회토류 양이온이 Cl<sup>-</sup>이온과의 치물형태로 수지에 흡수된 부분은 흡수된 전체 회토류 이온의 10%미만에 불과하다는 것을 보여준다고 하겠다. 일반적으로 진한 산성용액에서는 비치환 전해질이 수지내로 흡수되는 양이 상당히 늘어나는데<sup>10</sup>, 위 결과로 미루어 봐서 수지내

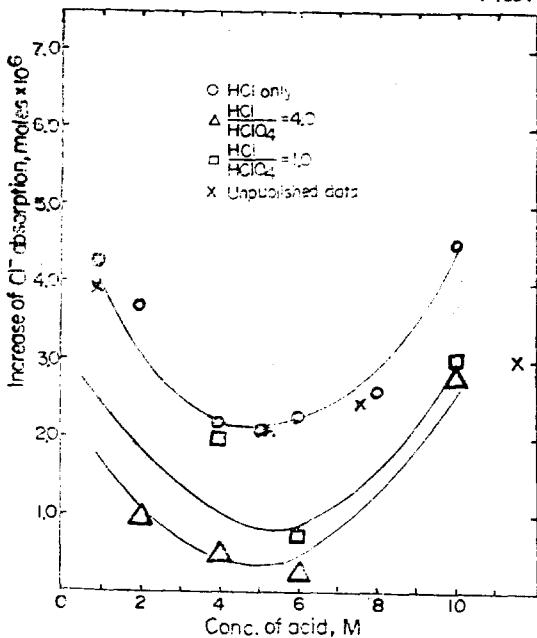


Fig. 4. Increase of  $\text{Cl}^-$  absorption in Dowex 50W-X2, 100-200mesh from the concentrated  $\text{HCl}-\text{HClO}_4$  solutions with 25mg of  $\text{Ce}(\text{III})$ . The ratios of  $\text{HCl}$  to  $\text{HClO}_4$  are indicated. The unpublished data are from ref. 13.

로 흡수된  $\text{Cl}^-$ 이온은 회토류 양이온과 착물을 형성함으로써 %S를 증가시키는 것이 아니라, 대부분이  $\text{HCl}$  상태로 분자회합을 이루게 됨으로<sup>11</sup> 착물을 이룰 수 있는  $\text{Cl}^-$ 이온의 농도는 줄어드는 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 또 과염소산의 물분율이 증가하면 염산만의 경우에 비하여 회토류 원소와 착물을 이룬다고 생각되는  $\text{Cl}^-$ 이온의 물수는 감소하는 것을 보여주고 있다. Dowex 50 양이온 교환수지를 12M  $\text{HClO}_4$ 용액에 담가두었더니 수지내에는  $\text{RSO}_3^-$ 와 거의 같은 당량의  $\text{HClO}_4$ 가 존재하지만큼 많은 양의  $\text{ClO}_4^-$ 가 흡수된 현상을 산성용액이 전해지면 수지내의 탈수 현상이 두드러지게 나타나므로 수화요구가 그다지 크지 않은  $\text{ClO}_4^-$ 이온이  $\text{Cl}^-$ 이온보다 더 많이 수지에 흡수될 것이라고 설명하고 있는데<sup>3</sup> 본 실험결과는 이를 뒷받침하고 있다. 이 결과와 과염소산의 물분율이 증가할수록 %S가 증가하는 사실을 종합적으로 검토하면, 더 많이 흡수되는  $\text{ClO}_4^-$ 이온이 회토류 이온의 %S에 중요한 영향을 미

치리라고 예상되어  $\text{ClO}_4^-$ 이온의 흡수에 관한 체계적인 연구가 요망된다.

마지막으로 Fig. 4에는 Dowex 50W-X8, 20-50 mesh를 사용하고, 회토류 이온의 양, 측정방법 등 본 실험과 다른 조건에서 유사한 실험을 행한 결과를 함께 실었다<sup>12, 13</sup>. 이는 본 연구와 관련된 유일한 자료로서 본 실험값과 정성적인 비교를 하기 위해서 6M  $\text{HCl}$ 에서의 값을 같다고 놓고, 다른 산 농도에서의 값은 비율을 곱하여 구했다. 6~8M  $\text{HCl}$  부근에서 최소값을 보여주는 것은 정성적으로 일치하는 것이지만, 이밖에 정량적인 비교는 할 수 없었다.

## 결 론

착물을 형성할 수 있는 리간드가 존재하는 용액에서 양이온 교환수지에 흡수되는 회토류 양이온의 분포계수 또는 %S의 값은 염산농도가 증가함에 따라 감소하여야 한다<sup>10</sup>. 그러나 6M 이상의 진한 염산 용액에서는 %S의 값이 증가하는 것을 관찰하였는데 이는 다른 실험조건에서 구한 것과 일치하는 결과였다. 이 현상을 이해하기 위하여 1~12M 산 농도 범위에서 수지에 흡수되는  $\text{Ce}(\text{III})$ 와  $\text{Tb}(\text{III})$  이온을  $\text{Cl}^-$ 이온의 흡수와 함께 측정하여 보았다.

염산-파염소산 혼합용액에서 회토류 이온의 %S값은 염산용액의 경우에 비하여 모든 산 농도에서 증가하였는데 파염소산의 분율이 증가함에 따라 파염소산 용액의 %S에 접근하는 것을 관찰하였다. 이것은 산의 농도보다도 음이온이 %S의 변화를 가져오는 요인임을 나타내는 것으로 보여지며, 또한  $\text{Cl}^-$ 이온보다는  $\text{ClO}_4^-$ 이온의 영향이 더 큰 것으로 생각된다.

진한 산성용액에서는 회토류 이온의 대부분이  $\text{Cl}^-$ 이온과 착물을 이루고 있으나 수지내에서는 이러한 착물형성이 중요하지 않은 것으로 나타났다. 즉 6~8M  $\text{HCl}$ 용액에서 많아야 10%정도의 회토류 이온이 수지내에서 착물을 이루는 것으로 보여지고 다른 염산농도에서는 이보다 작은 값을 보였다. 염산-파염소산 혼합용액에서는 파염소산의 분율이 늘어남에 따라 수지내에서 착물형성의 경향이 더욱 줄어들었다. 이것은 염산

의 농도가 진해짐에 따라 Cl<sup>-</sup>이온이 흡수되는 절대량은 증가되지만 수지내에서는 HCl로의 분자 회합을 이유으로 촉물을 이용할 수 있는 Cl<sup>-</sup>이온의 상대 농도가 줄어드는 것으로 생각되고, 과염소산의 분율이 증가하면 Cl<sup>-</sup>이온의 흡수 자체가 줄어들기 때문에 그것이 더욱 감소할 것으로 보여진다.

끝으로 본 연구는 1981년도 산학협동재단의 연구비로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드린다.

#### REFERENCES

1. S. E. Marsh, et al., Los Alamos Scientific Laboratory report, LA-7083 (1978).
2. F. Nelson, T. Murase, and K. A. Kraus, *J. Chromatog.*, **13**, 503 (1964).
3. G. R. Choppin and R. H. Dinius, *Inorg. Chem.*, **1**, 140 (1962).
4. R. M. Diamond, K. Street, Jr., and G. T. Seaborg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1461 (1954).
5. J. L. Ryan, Gmelin Handbuch, Band 20, Teil D 1, Springer Verlag, p. 375, 1975.
6. R. W. Rinehart, *Anal. Chem.*, **26**, 1820 (1954).
7. I. M. Kolthoff and P. J. Elving, ed., "Treatise on Anal. Chem.", Part II, vol. 7, p. 413, John Wiley and Sons, Inc., 1961.
8. W. C. Bauman and J. Eichhorn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2830 (1947).
9. H. M. N. H. Irving and P. K. Khopkar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1561 (1964).
10. R. M. Diamond and D. C. Whitney, in *Ion Exchange*, vol. 1, ed. by J. A. Marinsky, Marcel Dekker Inc., New York, 1966.
11. B. Chu and R. M. Diamond, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2021 (1959).
12. K. Y. Jee, K. C. Choi, and K. J. Kim, KAERI/RR-210/80, p. 133, 1981.
13. K. Y. Jee, unpublished results.