

AG[®] 50W-X8 양이온교환수지를 이용한 희토류원소의 분리와 분석에 관한 연구

이정숙 · 최범석[★]

경희대학교 환경 · 응용화학대학 화학 및 신소재과학 전공
(2008. 5. 20. 접수, 2008. 6. 24. 승인)

A study on the separation and determination of the rare earth Elements by the AG[®] 50W-X8 cation exchange resin

Jung Sook Lee and Beom Suk Choi[★]

Department of Chemistry and Advanced Materials, Kyung Hee University,
Yongin-city, Gyeonggi-do 446-701, Korea

(Received May 20, 2008; Accepted June 24, 2008)

요 약: AG[®] 50W-X8 양이온교환수지를 이용하여 14종의 희토류원소와 Y를 분리하고, 유도결합플라스마 원자방출분광법(ICP-AES)으로 분석하는 방법에 대해 연구하였다. 수지에 대한 희토류원소의 이온교환용량은 매우 커 pH 1~6 범위와 0.3~1.0 mL/min의 흐름속도에서 희토류원소는 모두 정량적으로 이온교환되었다. 희토류원소의 돌파점 용량 곡선은 경희토류원소(Cerium 그룹)의 이온교환능력이 중희토류원소(Yttrium 그룹) 보다 큰 것을 보여주었다. 100 mg의 이온교환수지에 각각 200 µg의 희토류원소들이 이온교환되어 있을 때 대부분의 중희토류원소는 2.0 M의 질산 10 mL로, 경희토류원소는 30 mL로 정량적으로 탈착시킬 수 있었다. 본 방법으로 모나자이트 중에 희토류원소를 분석하였다. 모나자이트 중에 공존하는 Ti, Mn, Mg, Ca 등의 원소는 상대적으로 희토류원소 보다 이온교환 능력이 낮아, 매트릭스 원소로 부터 희토류원소의 분리가 가능하였다. 그러나 본 방법에서 분석 결과의 상대표준편차는 1~5%로 향상되지 않았다.

Abstract: Methods to separate 14 rare earth elements (REEs) and yttrium by the AG[®] 50W-X8 cation exchange resin, and to determine REEs by inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-AES) were described. Ion exchange capacities of REEs on the resin were so high that the REEs were quantitatively ion exchanged under the flow rate of 0.3~1.0 mL/min at pH 1~6. The breakthrough capacity curve of the REEs showed that ion exchange capacities of light REEs (Cerium group) were greater than that of the heavy REEs (Yttrium group). When 200 µg of each REEs was ion exchanged on 100 mg of resin, most of the heavy REEs were quantitatively desorbed with 10 mL of 2.0 M of HNO₃, while most of the light REEs with 30 mL. The method was applied to the monazite sample. The REEs could be separated from matrix, since ion exchange capacities of matrix ions of Ca, Ti, Mg, Mn were much lower than that of the REEs. However the relative standard deviations of the analytical results by the present method were not improved, as high as 1~5%.

Key words: rare earth elements, monazite, AG[®] 50W-X8 ion exchange resin

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)31-201-2421 Fax : +82-(0)31-202-7337

E-mail : bschoi@khu.ac.kr

1. 서 론

희토류원소는 최근 첨단 신소재로서 많이 사용되고 있으며, 또한 고순도 금속이나 세라믹, 반도체에 희토류원소가 존재하면 그들의 전자기적 성질과 광학 특성이 크게 변화된다. 따라서 희토류원소를 분리, 분석하는 기술은 매우 중요하다. 한편 최근 화학분석에서도 나노과학의 중요성이 커짐에 따라 극미량분석이 요구되고 있는데, 극미량 분석에서는 공존원소에 의한 방해영향이 크므로 정확한 분석을 위해서는 매트릭스를 제거하거나, 매트릭스로부터 분석성분을 분리할 필요가 있다.

금속이온을 분리 농축하는 방법은 흡착법,¹ 공침법,² 용매추출법,^{3,4} 이온교환법⁵⁻¹⁰ 등이 있다. 이 중에서 흡착법과 공침법은 금속이온의 선택성에 제한을 받는다. 한편 용매추출법은 킬레이트 시약과 반응시켜 비이온성 착물이나 이온쌍을 형성시킨 후 유기용매로 추출하므로 간편한 방법이나 pH를 조절할 때 가수분해 반응을 일으키거나 수산화물로 침전되어 추출효율을 감소시킨다. 그리고 많은 경우에 공존하는 화학종으로부터 방해영향을 받는 단점이 있다.

반면에 이온교환수지나 킬레이트수지를 사용하는 이온교환법은 비교적 낮은 농도의 금속을 선택적으로 분리할 수 있는 장점이 있다. 또한 이들 수지는 물리화학적으로 매우 안정하므로 사용 후 재생하여 사용할 수 있는 장점도 있어 희토류원소의 분석에 많이 이용되고 있다. Takeda는⁵ EDTA를 이용하여 희토류원소들을 분석하였고, 또 Haraguchi는^{6,7} Chelex 100을 사용하여 바닷물에서 희토류 원소를 분석하였으며, Crook⁸ 등도 양이온 교환수지를 이용하여 규산염광물에서 희토류원소를 분석한 바 있다.

그리고 최근에는 Inoue와⁹ Kawabata가¹⁰ ICP-Mass법으로 희토류원소를 분석할 때 희토류원소 간에 존재하는 동중핵(isobaric) 방해영향을 제거하기 위하여 이온 크로마토그래피법으로 희토류원소를 개별 분리하고, ICP-Mass법으로 분석하였다. 이들은 각각 nitrilotriacetate (NTA) type의 킬레이트 수지와 sulfonic acid의 작용기를 가진 이온교환수지를 사용하였는데, 이 방법은 희토류원소를 극미량까지 분석하는 가장 좋은 방법이나 고가의 분석기기를 필요로 한다.

본 연구에서는 sulfonic acid의 작용기를 가진 AG[®] 50W-X8 이온교환수지를¹¹ 이용하여 희토류원소를 분리하고, ICP-AES법으로 분석하는 방법에 대해 연구하였다. AG[®] 50W-X8 수지에 대한 희토류원소의 이상

적인 이온교환 조건을 조사하기 위하여 용리액의 흐름속도와 pH에 따른 희토류원소의 이온교환율을 측정하였고, 수지에 대한 희토류 원소의 상대적인 이온교환 능력을 조사하기 위하여 돌파점 용량(breakthrough capacity)을 측정하였다. 또한 수지에 이온교환된 희토류이온을 회수하기 위하여 산의 농도에 따른 탈착 특성을 조사하였다. 그리고 본 결과를 모나자이트 시료에 적용하여 매트릭스로부터 희토류원소를 분리하고, ICP-AES법으로 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용한 물은 1차 증류 후 이온교환수지와 활성탄을 반복 통과한 초순수(18 M Ω)를 사용하였으며, 시약은 모두 분석급을 사용하였다. 실험에 사용한 이온교환수지는 Bio-RAD사(Hercules, CA, USA)의 AG[®] 50W-X8이며, 수지에 함유된 무기 불순물을 제거하기 위하여 염산용액으로 씻어 준 다음 증류수로 씻은 후 사용하였다. 또한 실험에 사용한 모든 희토류 용액은 Kanto Chemical사(Tokyo, Japan)의 ICP용 표준용액 1000 ppm을 물로 희석하여 사용하였다.

2.2. 장치

용리법에 의한 금속 이온의 분리를 위하여 Cole Palmer사(Vernon Hills, IL, USA)제 Master Flex model 7518-10 펌프를 사용하였다. 그리고 분리에 이용한 칼럼은 바닥에 frit 디스크가 깔린 유리 칼럼(150×7 mm)을 사용하였다. 모든 용액의 pH 측정은 Fisher Scientific 사(Springfield, NJ, USA)의 model 10 pH meter로 하였다.

본 연구에서 금속원소의 분석에 사용한 ICP 분광기는 Leeman사(Hudson, NH, USA)의 direct reading Echelle 분광기이며, 기기의 제원과 작동조건은 Table 1과 같다. 또한 희토류원소를 ICP 분광기로 분석할 때

Table 1. Specifications and Operation Conditions of ICP-AES

RF power	800 W
Flow rate	Carrier gas; 1.0 L/min Auxiliary gas; 0.5 L/min Coolant gas; 18 L/min
Nebulizer	Cross-flow
Spray Chamber	Scott type
Spectrometer	750 mm focal length 1800 grooves/mm 0.2 nm/mm (2nd order)

Table 2. Spectral lines and detection limits of rare earth elements for ICP-AES

Element	Spectral line (nm)	Detection limit (ppm)
Y	371.749	0.0035
La	333.749	0.010
Ce	413.765	0.048
Pr	390.844	0.037
Nd	430.358	0.075
Sm	359.260	0.043
Eu	381.967	0.0027
Gd	342.247	0.014
Tb	350.917	0.023
Dy	353.170	0.010
Ho	345.600	0.0057
Er	337.126	0.010
Tm	313.126	0.0052
Yb	328.937	0.0018
Lu	261.542	0.0010

선택한 파장과 검출한계는 Table 2와 같다.

2.3. 실험방법

pH의 변화에 따른 AG[®] 50W-X8 수지에 대한 금속 이온의 이온교환율을 보기 위해서 각각 희토류 금속의 농도가 4.0 ppm인 pH 1~6의 용액 50 mL를 100 mg의 resin이 충전된 칼럼에 1.0 mL/min의 속도로 용리시켰다. 또한 흐름속도에 따른 이온교환율을 조사하기 위하여 각각 희토류 금속의 농도가 4.0 ppm인 pH 4의 용액 50 mL를 100 mg의 resin이 충전된 칼럼에 0.25~1.5 mL/min의 속도로 용리시켰다. 이온교환율은 ICP-AES로 용리 전후의 희토류이온의 농도를 측정하고 그 농도의 비로부터 구하였다.

금속이온의 탈착조건을 찾기 위하여 pH를 4로 조절된 각각의 농도가 4 ppm인 희토류 금속과 Ca, Mg, Ti, Fe, Mn의 혼합용액 50 mL를 100 mg의 이온교환 수지에 이온교환 시킨 다음, 0.5~4 M의 HNO₃로 탈착시켰다. 사용한 탈착 용액의 양은 각각 25 mL이며, 흐름속도는 1.0 mL/min이었다.

돌과점 용량 실험에서는 초기 농도가 각각 10 ppm인 희토류원소 혼합용액 300 mL를 100 mg의 resin이 충전된 칼럼에 1.0 mL/min의 흐름속도로 용리시켰다. 용출액을 10 mL씩 분취하고, 각각 희토류 이온의 농도를 측정하였다.

2.4. 모나자이트의 분해 및 분석

200 mesh 이하로 분쇄한 모나자이트 시료 약 0.5 g

을 정확히 취하여 Teflon 용기에 넣고, 플루오르화수소산과 황산을 각각 10 mL씩 가하고 황산의 흰 연기가 날 때까지 가열하였다. 냉각 후 증류수 50 mL를 가한 후 가열하고 다시 냉각하였다. 불용분을 거름종이로 거르고 거른액을 250 mL 용량플라스크에 옮겼다. 불용분과 H₃BO₃와 Na₂CO₃의 혼합 용제(5:7) 약 2.0 g을 백금도가니에 넣은 후 전기로를 사용해 1000°C에서 2시간 용융시켰다. 냉각 후 용융시킨 불용분을 염산 7 mL와 증류수를 가해 녹이고 250 mL 용량플라스크의 거른액과 합치고 표선까지 물로 채웠다.

모나자이트를 분석하기 위해서 분해한 모나자이트 시료용액 5 mL를 취해 100 mL 메스플라스크로 묽힌 후 이온교환수지가 100 mg 충전된 칼럼에 1.0 mL/min 흐름속도로 용리시켜 이온교환 시켰다. 매트릭스 이온들을 분리하기 위하여 먼저 0.5 M의 질산용액 10 mL로 탈착시킨 후에, 2 M의 질산용액 30 mL로 희토류 원소를 탈착시키고 ICP-AES법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따른 금속이온의 이온교환율 및 수지의 안정성

AG[®] 50W-X8 수지는¹¹ styrene divinylbenzene 매트릭스에 sulfonic acid (-SO₃H)기의 작용기가 붙은 공중합체이다. 이온교환 능력은 3.1 meq/g이며, 원소에 따라 차이가 있으나 1~14의 pH의 범위에서 사용이 가능하다고 보고되어 있다.

이온교환수지에 대한 희토류 금속의 이온교환 능력은 금속이온과 수소이온의 상대적인 이온교환 능력에 의해 결정되므로 이온교환 능력은 pH에 가장 큰 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 pH를 1~6으로 변화시키면서 1.0 mL/min의 흐름속도에서 La, Dy, Lu의 이온교환 특성을 비교하였다. 선택한 3종의 희토류 원소는 이온교환능력이 가장 큰 La(경희토류원소)와 가장 작은 Lu(중희토류원소) 그리고 중간정도의 이온교환 능력을 가진 Dy를 선택하였다.

희수율은 ICP 분광기로 용리 전후의 희토류이온의 농도를 측정하고 그 농도의 비로부터 구하였다. 본 실험에서는 실험오차와 검출한계를 고려하여 용리후의 희토류원소 농도가 초기농도의 2% 이하(0.08 ppm 이하)이면 모두 이온교환된 것으로 간주하였는데 pH 1~6의 범위에서 3개의 원소는 모두(98% 이상) 이온교환 되었다. 본 실험에서는 pH 7 이상에서 일부 희토

류원소가 수산화물로 침전하므로 pH 7 이상에서의 회수율은 조사하지 않았다.

본 실험에서는 탈착 시에 강한 산을 사용하므로 강산과 강염기에 대한 이온교환수지의 안정성을 조사해야 한다. 각각 6.0 M의 질산 용액과 6.0 M의 NaOH 용액 50 mL에 수지를 100 mg을 가하고 24시간 교반한 후에 이 수지를 물로 세척하고, pH를 4로 조절한 Dy 용액을 1.0 mL/min의 흐름속도로 이온교환 시키고 회수율을 측정하였다. 이때의 이온교환율도 모두 98% 이상을 보여 AG[®] 50W-X8 수지는 6.0 M의 강한 산과 염기용액에서도 매우 안정한 것을 알 수 있었다.

3.2. 흐름속도에 따른 이온교환율

금속이온이 킬레이트수지에 이온교환 될 때 흐름속도는 이온교환율에 큰 영향을 미친다. 흐름속도에 따라 금속이온이 수지에 머무르는 시간이 달라지기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 수지의 양을 100 mg로 고정하고, pH를 4로 조절한 희토류 용액을 0.25~1.5 mL/min의 흐름속도로 조절하면서 이온교환율을

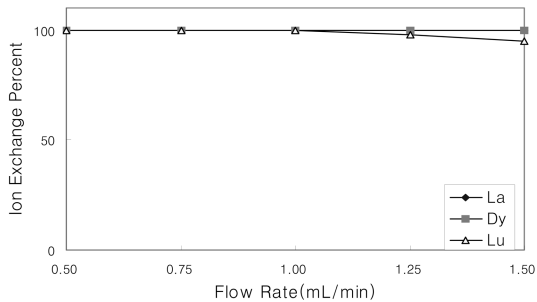


Fig. 1. Effect of flow rate (mL/min.) on the ion exchange percent of La, Dy and Lu.

조사하였다. 흐름속도에 따른 이온교환율을 조사하기 위하여 앞의 실험에서와 같이 La, Dy, Lu의 3종의 희토류원소를 선택하고, 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 La, Dy와 Lu의 이온교환율은 흐름속도를 1.0 mL/min까지 증가시켜도 감소하지 않았다. 1.5 mL/min의 흐름속도에서도 La과 Dy는 모두 이온교환 되었고, Lu는 약 95% 이온교환 되었다.

3.3. 돌파점 곡선과 상대적 이온교환능력

AG[®] 50W-X8 이온교환수지에 대한 희토류 금속의 이온교환 능력은 매우 강하여 본 실험 조건에서는 희토류원소간의 상대적인 이온교환 능력을 비교하기 어려웠다. 따라서 상대적인 이온교환 능력을 조사하기 위하여 돌파점 용량(breakthrough capacity) 곡선을 측정하였다. 돌파점 용량 곡선은 시간에 따른 용출액에 함유된 금속이온의 농도를 도시한 것으로서 금속이온의 상대적인 이온교환 능력을 보여준다. 본 실험에서는 100 mg의 수지를 사용하고, 초기 농도가 각각 10 ppm인 희토류원소 혼합용액을 1.0 mL/min의 흐름속도로 용리시켰다. 용출액을 10 mL씩 분취하고, 각각 희토류 이온의 농도를 측정하였다. 희토류 원소의 돌파점 용량 곡선을 Fig. 2에 도시하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 희토류 원소들의 돌파점 용량은 Lu < Yb < Y, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd < Eu, Sm, Nd < Pr < Ce < La의 순으로 증가하여, Y를 제외하고는 원자번호가 감소할수록 증가하였다. 희토류원소는 ⁵⁷La~⁶³Eu를 경희토류 원소(Cerium 그룹)로, ³⁹Y와 ⁶⁴Gd~⁷¹Lu를 중희토류 원소(Yttrium 그룹)로 분리하는데, 본 실험 결과를 보면 경희토류원소들(La, Ce,

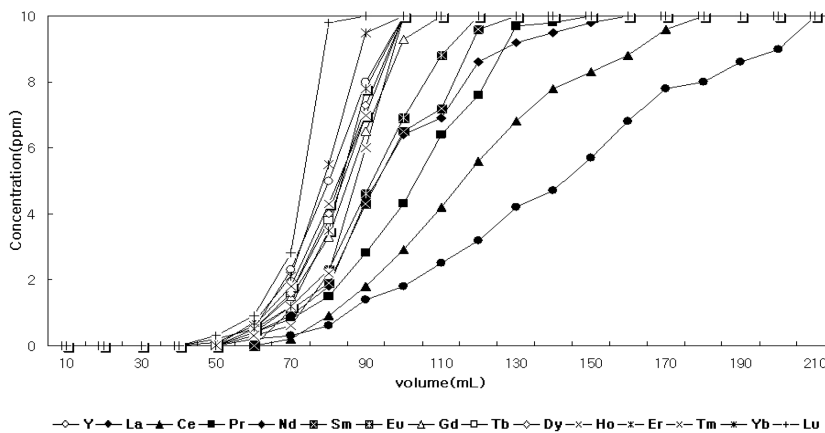


Fig. 2. Breakthrough capacity of rare earth elements.

Pr, Nd, Sm, Eu)의 돌파점 용량이 중희토류원소들(Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)의 돌파점 용량 보다 크다. 또한 돌파점 용량 곡선을 보면 경희토류원소는 상대적으로 돌파점 용량의 차이가 크나, 중희토류원소의 돌파점 용량은 서로 유사하며, 특히 Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm의 돌파점 용량은 큰 차이가 없었다. 따라서 본 연구에 사용한 이온교환 수지로는 중희토류원소의 개별분리는 어렵다고 판단된다.

3.4. 희토류원소의 탈착

킬레이트수지에 대한 금속이온의 탈착은 금속이온과 H⁺이온 간의 경쟁 반응이므로 강산인 HNO₃의 농도를 변화시키면서 탈착시켰다. 모나자이트에 많이 존재하는 Mg, Ca, Ti, Mn, Fe 이온과¹² 희토류금속이온의 농도가 각각 4 ppm인 혼합용액 50 mL를 100 mg의 수지에 이온교환 시키고, 0.5~4.0 M의 산 25 mL로 단계적으로 탈착시켰다. 산의 농도에 따른 단계별 탈착율과 누적 탈착율을 Table 3에 수록하였다.

Table 3을 보면 모나자이트광물에 많이 존재하여 스펙트럼선의 간섭을 일으킬 수 있는 원소들인 Mg, Ca, Ti, Mn은 0.5 M의 질산으로도 대부분 탈착되었다. 그러나 Fe는 1.0 M의 산으로 탈착이 가능하였다. 본 실험에서는 공존원소들(Mg, Ca, Ti, Mn, Fe)의 이온교환

실험은 별도로 하지 않았는데 탈착실험에서 모두 97% 이상 회수된 것으로 보아, pH 4에서 또 1 mL/min의 흐름속도에서, 모두 이온교환된 것을 알 수 있었다.

한편 희토류원소는 공존원소들 보다 이온교환 능력이 강하여, 0.5 M의 탈착제를 사용할 때 탈착되지 않았다. 1.0 M의 HNO₃ 25 mL를 사용할 때 돌파점 용량이 큰 경희토류원소는 3.5~16.2%가, 돌파점 용량이 작은 중희토류원소는 14.3~46.0%가 탈착되었다. 그리고 2.0 M을 사용할 때 모두 정량적으로 탈착되었다. 따라서 모나자이트 광물에 존재하는 공존원소는 Fe를 제외하고는 0.5 M의 HNO₃으로 미리 탈착시키면 희토류원소로부터 분리 가능한 것을 알 수 있었다.

탈착제의 양에 따른 탈착율을 보기 위하여 2.0 M의 HNO₃을 사용하고 10 mL씩 단계별로 탈착시키면서 탈착율을 조사하였다. 단계별 탈착율과 누적 탈착율을 Table 4에 수록하였다. Table 4에서 보면 Y, Er, Tm, Yb, Lu의 중희토류원소는 2.0 M의 질산 10 mL만 사용하여도 모두 탈착시킬 수 있었다. 그리고 Gd, Tb, Dy의 중희토류원소와 Nd, Sm, Eu의 경희토류 원소는 20 mL로 탈착시킬 수 있었다. 반면에 La, Ce, Pr, Nd의 경희토류원소는 30 mL를 사용할 때 모두 탈착되었다.

한편 산의 종류에 따른 영향을 보기 위하여 2.0 M의 HCl을 사용하였는데, HCl을 사용할 때도 HNO₃를 사용할 때와 같은 경향을 보였고 30 mL로 모두 탈착시킬 수 있었다.

Table 3. Effect of concentration of HNO₃ on the desorption percent

Element	Desorption percent				total
	0.5 M	1.0 M	2.0 M	4.0 M	
Mg	98.5	ND	ND	ND	98.5
Ca	96.6	2.2	ND	ND	98.8
Ti	99.0	ND	ND	ND	99.0
Mn	96.6	1.5	ND	ND	98.1
Fe	8.3	89.5	ND	ND	97.8
Y	ND	38.2	63.7	ND	101.9
La	ND	3.5	96.7	ND	100.2
Ce	ND	4.8	94.2	ND	98.9
Pr	ND	6.5	92.4	ND	99.2
Nd	ND	7.2	92.0	ND	99.0
Sm	ND	12.0	86.0	ND	98.0
Eu	ND	16.2	81.5	ND	97.7
Gd	ND	14.3	88.4	ND	102.7
Tb	ND	24.8	74.2	ND	99.0
Dy	ND	31.5	67.2	ND	98.7
Ho	ND	32.8	67.2	ND	100.0
Er	ND	45.2	53.2	ND	98.4
Tm	ND	45.2	55.8	ND	101.0
Yb	ND	44.8	54.0	ND	98.8
Lu	ND	46.0	53.0	ND	99.0

Table 4. Effect of acid volume of 2.0 M of HNO₃ on the desorption percents

Element	Desorption percent			Total
	0~10 mL	10~20 mL	20~30 mL	
Y	101.5	ND	ND	101.5
La	70.3	22.3	8.4	101.0
Ce	79.0	16.5	4.0	99.5
Pr	80.4	16.1	3.9	100.4
Nd	86.0	12.0	1.2	99.2
Sm	90.5	9.1	ND	99.6
Eu	96.5	4.4	ND	100.9
Gd	94.8	4.9	ND	99.7
Tb	93.0	6.7	ND	99.7
Dy	94.9	3.0	ND	97.9
Ho	93.4	5.6	ND	99.0
Er	100.8	ND	ND	100.8
Tm	98.8	ND	ND	98.8
Yb	101.0	ND	ND	101.0
Lu	98.7	ND	ND	98.7

Table 5. Analytical results of monazite sample and chondrite normalizing values

Element	Found (%)	Chondrite normalized values
Y	0.92 ± 0.02	—
La	10.7 ± 0.3	0.330
Ce	23.6 ± 0.9	0.88
Pr	3.21 ± 0.09	0.11
Nd	10.1 ± 0.5	0.60
Sm	1.80 ± 0.02	0.181
Eu	0.0550 ± 0.0005	0.069
Gd	0.90 ± 0.04	0.249
Tb	0.120 ± 0.001	0.047
Dy	0.350 ± 0.004	0.325
Ho	0.062 ± 0.002	0.070
Er	0.180 ± 0.008	0.200
Tm	0.0184 ± 0.0008	0.030
Yb	0.058 ± 0.002	0.200
Lu	0.0046 ± 0.0001	0.034

3.4. 모나자이트 중 희토류원소의 분석

모나자이트 시료를 분해한 용액 5 mL를 취해 100 mL의 메스플라스크에 옮긴 후 100 mg의 이온교환 수지가 충전된 칼럼에 1.0 mL/min으로 용리시켰다. 공존원소를 제거하기 위하여 0.5 M의 질산 30 mL를 사용하여 미리 탈착시켰다. 2.0 M의 질산용액 30 mL로 희토류원소를 탈착시키고 ICP-AES법으로 분석하였다. 희토류원소들의 농도를 3회 분석하고 평균값과 표준편차를 Table 5에 수록하였다.

본 실험에서 분석결과의 상대표준편차를 보면 1~5%로 일반적인 ICP-AES법의 정밀도에 비해 향상되지 않았고, 오히려 농도가 큰 Nd와 Ce의 경우는 상대표준편차가 각각 5.0%와 3.8%로 비교적 컸다.

ICP-AES 분광법에서 전이금속들은 스펙트럼선의 방해영향을 일으키고, 알칼리 금속은 이온화 방해영향을 일으킨다고 보고되었다.¹³ 본 방법은 모나자이트 시료 중에 존재하는 전이금속을 제거하여 스펙트럼선의 방해영향을 줄일 수 있고, 또한 시료처리에 사용한 용제(Na₂CO₃)에 의한 이온화 방해 영향도 함께 줄일 수 있어 정확도와 정밀도가 향상되리라고 기대하였으나 정밀도는 향상되지 않았다. 방해영향이 제거되었음에도 불구하고 분석결과의 정밀도가 향상되지 않은 이유는 희토류원소를 분리하는 과정에서의 오차가 비교적 크기 때문이라고 생각된다.

한편 광물에서 희토류원소의 분석결과의 정확도를 확인하는 방법으로 희토류원소의 chondrite abundance 곡선이 유용하게 사용된다.¹³⁻¹⁵ Chondrite normalized 값

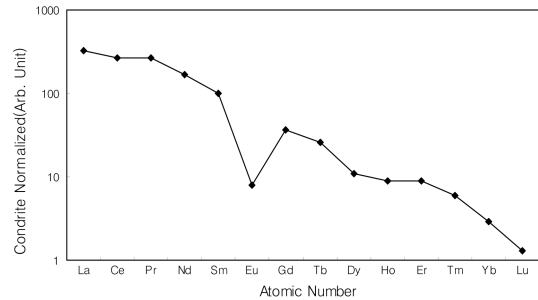


Fig. 3. Chondrite abundance curve for monazite.

은 태양계의 운석 등에서 Si를 기준하여 희토류원소의 상대비율을 구한 값이며, chondrite abundance 곡선은 희토류원소의 함량을 chondrite normalized 값으로 규격화시킨 값으로 희토류광물에서는 일정한 경향성을 갖는다. Table 5에 수록된 chondrite normalized 값과 희토류원소의 함량으로부터 구한 chondrite abundance 곡선을 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3의 chondrite abundance 곡선은 Choi¹³와 Yoon¹⁵의 결과와 상당히 일치하는 경향성을 보여 본 분석결과의 정확도를 상대적으로 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 AG[®] 50W-X8 양이온교환수지로 희토류원소를 분리하고 이를 ICP-AES법으로 분석하는 방법에 대해 실험하였다.

AG[®] 50W-X8 양이온 교환 수지에 대한 희토류원소의 이온교환을 매우 높아 pH 1~6에서, 1.0 mL/min의 흐름속도에서 정량적으로 이온교환 되었다. 돌파점 용량은 Lu < Yb < Y, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd < Eu, Sm, Nd < Pr < Ce < La의 경향을 보여 원자번호가 감소할수록 증가하였다. 2.0 M의 질산으로 탈착시킬 때 경희토류원소 중에서 La, Ce, Pr은 30 mL로, Y, Gd, Dy, Tb, Ho는 20 mL로, 그리고 Gd, Dy, Tb, Ho의 중희토류원소는 10 mL로 탈착이 가능하였다.

본 방법으로 모나자이트 분석하였는데 공존원소를 제거하여 방해영향을 줄였지만 정밀도는 1-5%로 향상되지 않았다. 그러나 Chondrite abundance 곡선은 Choi와 Yoon의 결과와 상당히 일치하여 분석결과의 정확도를 상대적으로 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. R. A. Gil, S. Cerutti, J. A. Gasquez, R. A. Olsina and

1. L. D. Martinez, *Spectrochim. Acta*, part B, **60**(4), 531-535(2005).
2. K. Tang, Z. Xu and J. Wang, *Spectrochim. Acta*, part B, **60**(12), 1580-1585(2005).
3. A. N. Turanov, V. K. Karandashev and V. E. Bauri, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **17**(6), 1423-1444(1999).
4. M. R. Yaftion and M. Burgadi, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **16**(5), 1131-1149(1998).
5. K. Takeda, M. Akiyama, F. Kawakami and M. Sakai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **59**(7), 2225-2232(1986).
6. T. Yabatani, S. Ji, F. Nouri, H. Sawatari, A. Itoh, K. Chiba and H. Haraguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **72**(10), 2253-2260(1999).
7. H. Sawatari, T. Toda, T. Saizuka, C. Kimata, A. Itoh and H. Haraguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **68**(11), 3065-3070(1995).
8. J. G. Crock and F. E. Lichte, *Anal. Chem.*, **54**(8), 1329-1332(1982).
9. Y. Inoue, H. Kumagai, Y. Shimomura, T. Yokoyama and T. M. Susuki, *Anal. Chem.*, **68**(9), 1517-1520(1996).
10. K. Kawabata, Y. Kishi, O. Kawaguchi, Y. Watanabe and Y. Inoue, *Anal. Chem.*, **63**(19), 2137-2140(1991).
11. J. N. Walsh, F. Buckley, and J. Bakker, *J. Chemical Geology*, **33**(2), 141-153(1981).
12. Y. M. Kim and Y. C. Park, *Anal. Sci. & Tech.*, **2**(1), 87-107(1989).
13. B. S. Choi, S. T. Kim, Y. M. Kim and C. W. Lee, *J. of Kor. Chem. Soc.*, **29**(4), 382-389(1985).
14. A. Masuda, N. Nakamura and T. Tanaka, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**(2), 239-248(1973).
15. Y. Y. Yoon, Y. I. Kwon, S. Y. Cho and K. Y. Lee, *Anal. Sci. & Tech.*, **20**(6), 468-473(2007).