

고속액체크로마토그래프법에 의한 15개 히토류원소들의 동시분리

조광원, 임용주, 김경진

첨단과학기술의 발전과 인민생활향상에서 히토류의 응용범위가 넓어지고 그 수요가 높아지는데 따라 히토류광물의 생산과 공정관리, 개별적인 히토류원소들을 분리분석하는 문제가 중요하게 제기되고있다. 지금까지 각이한 대상시료에서 히토류원소들을 분리분석하기 위한 연구[1-9, 13, 15]들이 많이 진행되었다.

우리는 복잡한 조성의 시료에서 15개 히토류원소들을 고속액체크로마토그래프법(HPLC)으로 동시에 분리하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

장치로는 고속액체크로마토그래프(《LC-6A》), 분리탑(《Shim-Pack IC-C1》, ϕ 5.0mm \times 150mm, 고정상: 폴리스티롤디비닐벤졸중합체에 술폰기를 도입한 양이온교환수지, 립도: 10 μ m), 자외가시선분광광도계(《SPD-6A》, 흐름큐베트: 10mm, 용량 50 μ L), 신호변환증폭기, 컴퓨터, pH미터(《HM-20s》), 원심분리기(소형), 마이크로주사기(《HAMILTON》, 50 μ L)를, 이동상으로는 화학순의 α -히드록시이소락산(α -HIBA)을, 착색시약으로는 아르세나조(III) 0.155 27g을 증류수에 풀고 여기에 개미산 26.4mL를 넣은 다음 10% 가성소다(분석순)용액으로 pH를 4.0으로 맞추고 1L들이 눈금플라스크에서 증류수로 묽게 한 용액($2 \cdot 10^{-4}$ mol/L)을 리용하였다.

개별적인 히토류표준용액들은 순도가 99.999%인 15개 히토류금속산화물들을 고순도 질산에 풀어 농도가 각각 1mg/mL 되게 만들었다. 이때 용액의 산농도는 0.1mol/L HNO₃이다.

히토류혼합표준용액은 농도가 1mg/mL인 개별적인 히토류표준용액들을 각각 0.20, 0.50, 1.00, 2.00mL씩 취하여 100mL들이 눈금플라스크에 넣고 0.1mol/L HNO₃용액 2mL를 넣은 다음 눈금까지 증류수로 희석하여 만들었다. 이 용액에서 개별적인 히토류의 농도는 각각 2.00, 5.00, 10.00, 20.00 μ g/mL이다.

모든 시약들은 유리려파기(제4호)로 려파하고 초음파분산기로 탈기시켜 폴리에틸렌수지병에 넣어 보관리용하였다.

15개 히토류금속의 혼합표준용액 20 μ L를 마이크로주사기로 취하여 고속액체크로마토그래프의 시료주입구에 넣고 이동상인 α -히드록시이소락산의 흐름속도를 1.5mL/min, 분리탑의 온도를 40 $^{\circ}$ C로 하여 농도구배용출하는 방법으로 분리하였다.

실험결과 및 해석

희토류금속이온들의 혼합물분리에 미치는 이동상종류의 영향 희토류금속이온들은 성질이 비슷하기때문에 양이온교환수지탑에서 쉽게 분리되지 않는다.

이온교환분리에 영향을 미치는 인자들은 희토류금속이온들의 수화반경에서의 차이, 고정상과 이동상에서 형성되는 희토류착체의 형성상수 등이다. 일반적으로 이동상으로는 아세트산, 레몬산, 포도주산, 젖산, EDTA, α -히드록시이소락산 등 여러가지 킬레이트시약들이 이용되고있다.[14]

이동상으로 포도주산, α -히드록시이소락산, 젖산을 선정하였을 때 그것들과 15개 희토류금속이온들과의 착형성상수변화는 그림 1과 같다.[11, 12]

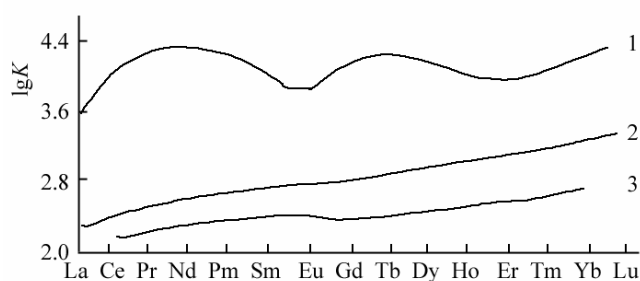


그림 1. 몇가지 이동상들과 15개 희토류금속이온들과의 착형성상수변화

1-포도주산, 2- α -히드록시이소락산, 3-젖산
pH 4, 온도 25°C

그림 1에서 보는바와 같이 젖산의 경우 15개 희토류금속이온들과의 착형성상수는 원자번호가 커짐에 따라 거의 선형적으로 커지지만 포도주산, α -히드록시이소락산의 경우보다 작다. 또한 젖산은 세균에 의한 변질로 하여 착체의 안정성이 담보되지 않는다.

α -히드록시이소락산의 경우 15개 희토류금속이온들과의 착형성상수는 원자번호가 커짐에 따라 선형적으로 커진다. 경희토류나 중간희토류금속이온들의

의 분리에서는 포도주산이 유리하지만 15개 희토류금속이온들의 동시분리를 목적으로 하는 경우에는 α -히드록시이소락산이 유리하다는것을 알수 있다. 따라서 α -히드록시이소락산을 이동상으로 선정하였다.

온도의 영향 개별적희토류금속이온들의 농도가 20 μ g/mL일 때 탑온도에 따르는 희토류금속이온들의 유지시간변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 탑온도에 따라 개별희토류금속이온들의 유지시간은 달라진다. 탑온도가 높아지면 유지시간이 길어지고 분리도는 경희토류와 중간희토류의 경우 조금 커지지만 중희토류의 경우에는 크게 차이가 없다. 따라서 고정상의 특성을 고려하여 분리탑의 온도를 40°C로 하였다.

이동상흐름속도의 영향 이동상의 농도를 0.04~0.25mol/L로 하여 농도구배 용출할 때 이동상흐름속도에 따르는 희토류금속이온들의 유지시간변화는 그림 3과 같다.

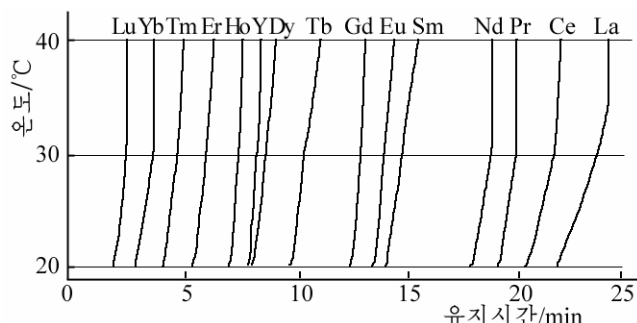


그림 2. 탑온도에 따르는 희토류금속이온들의 유지시간변화

그림 3에서 보는바와 같이 이동상 흐름속도가 빨라짐에 따라 유지시간은 단축된다. 그러나 중간 및 중희토류금속이온들의 유지시간에서는 별로 큰 차이가 없고 경희토류금속이온들의 유지시간에서는 차이가 심하게 나타난다.

이동상 흐름속도가 1.5mL/min 이상 일 때에는 분리도가 작아진다. 따라서 이동상 흐름속도를 1.5mL/min으로 하였다.

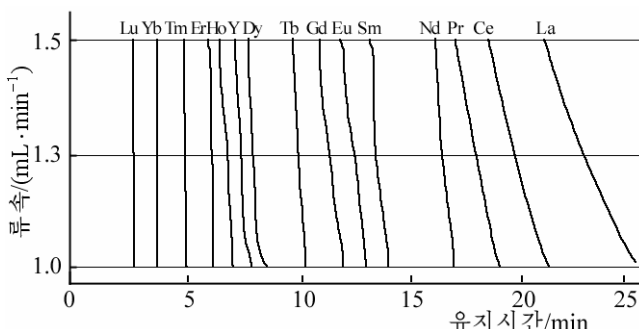


그림 3. 이동상 흐름속도에 따르는 희토류금속이온들의 유지시간변화

다른 이온들의 영향 희토류금속들이 들어있는 시료에는 각이한 금속들도 포함되어 있다. 그러므로 희토류금속생산공정에서는 다른 비희토류금속이온들이 미량으로 존재하면서 희토류금속이온들과 함께 류동한다. 특히 고순도 Eu_2O_3 생산공정에서는 부원료첨가에 의하여 적지 않은 량의 Zn^{2+} , Ba^{2+} 과 기타 이온들이 미량으로 존재한다.

농도가 각각 1mg/mL인 Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{5+} 이 들어있는 용액들을 각각 20 μL 씩 넣은 시료용액의 고속액체크로마토그램은 그림 4와 같다.

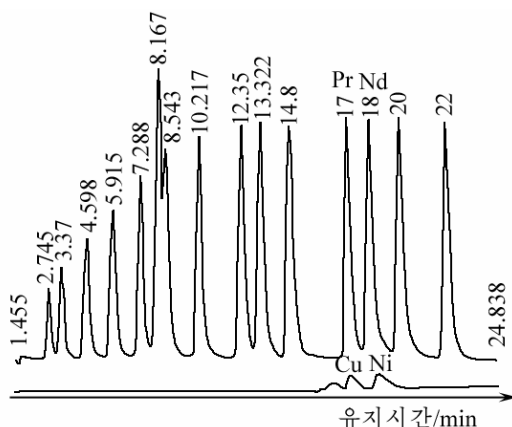


그림 4. 희토류와 비희토류금속이온들의 고속액체크로마토그램

그림 4에서 보는바와 같이 대부분의 비희토류금속이온들의 유지시간은 희토류금속이온들과 겹치지 않지만 Cu^{2+} , Ni^{2+} 들이 Pr^{3+} , Nd^{3+} 들과 겹친다. 그러나 같은 량의 시료를 주입(20 $\mu\text{g/mL}$) 하였을 때 Cu^{2+} , Ni^{2+} 들에 의한 봉우리면적증가분은 상대표준편차로 각각 1.0, 0.26%를 넘지 않으며 비희토류금속이온들은 15개 희토류금속이온들의 분리에 영향을 주지 않는다고 볼수 있다.

분리방식의 선택 고속액체크로마토그래프법에 의한 희토류금속이온들의 분리에서 제일 많이 이용되고있는 용출방식은 pH 및 농도구배용출방식이다.[10]

pH 3.3~4.5에서 pH구배용출할 때 전반적으로 희토류금속이온들의 분리가 잘되지만 Ce^{3+} ~ Gd^{3+} 들은 잘 분리되지 않았다.

낮은 pH에서는 뿔프와 탑, 관들이 부식되며 Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} 들과 같은 경희토류금속이온들은 잘 분리되지 않았다. 반대로 pH가 높으면 15개 희토류금속이온들의 분리가 불완전하며 La^{3+} 의 유지시간이 길어졌다. 즉 pH구배용출방식으로는 15개 희토류금속이온들을 동시에 분리하기 힘들다.

이로부터 우리는 농도구배용출방식을 선택하였다.

15개 희토류금속이온들이 들어있는 혼합표준용액을 그림 5의 7)에서와 같은 방법으로 농도구배를 조성하여 용출분리하였다.(그림 5)

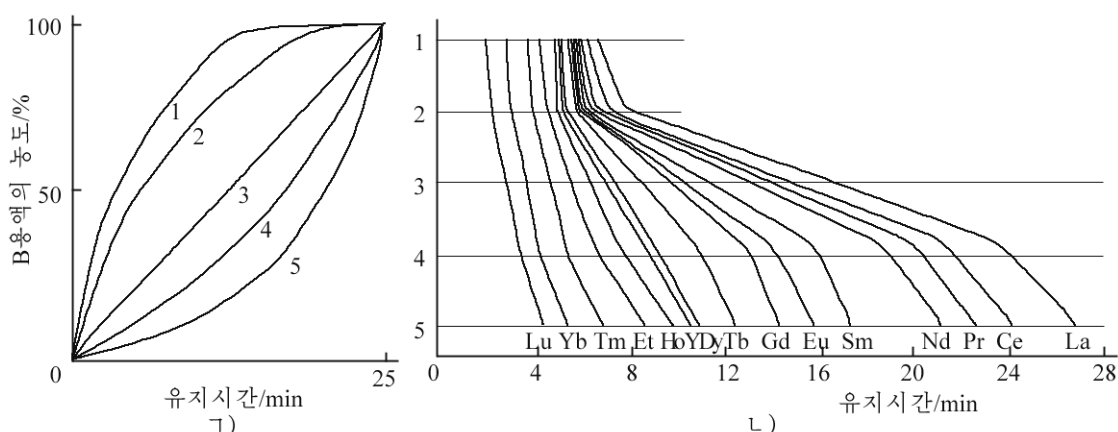


그림 5. 농도구배용출방식(1)이 유지시간(L)에 미치는 영향

1-5는 농도구배용출방식, 이동상 α -히드록시이소락산, 이동상의 농도 0.04~0.25mol/L, pH 4.4

그림 5에서 보는바와 같이 농도구배용출방식 1에서는 중희토류금속이온들이 잘 분리되고 나머지는 잘 분리되지 않는다.

또한 농도구배용출방식 2에서는 중희토류와 중간희토류금속이온들이 잘 분리되고 경희토류금속이온들은 잘 분리되지 않는다. 그러나 La^{3+} , Ce^{3+} 들은 잘 분리된다.

농도구배용출방식 3에서는 15개 희토류금속이온들은 완전히 분리하지 못하지만 La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} 들과 같은 경희토류금속이온들은 잘 분리할수 있다. 그러나 이 경우 분리도는 크지만 봉우리가 예리하지 못하다.

농도구배용출방식 4에서는 15개 희토류금속이온들의 봉우리가 예리하면서도 균일하게 분리되므로 동시분리에 리용할수 있다.

농도구배용출방식 5에서는 15개 희토류금속이온들의 분리가 잘되지만 유지시간이 너무 길고 이동상용액의 양이 많아야 한다.

이로부터 15개 희토류금속이온들을 분리하기 위하여 농도구배용출방식 4로 희토류금속이온들을 용출분리한 후 아르세나조(III)와 착체를 형성시키고 자외가시선분광광도계로 파장 655nm에서 고속액체크로마토그램을 얻었다.(그림 6)

그림 6에서 보는바와 같이 15개 희토류금속이온들이 잘 분리되며 봉우리도 예리하게 얻어진다.

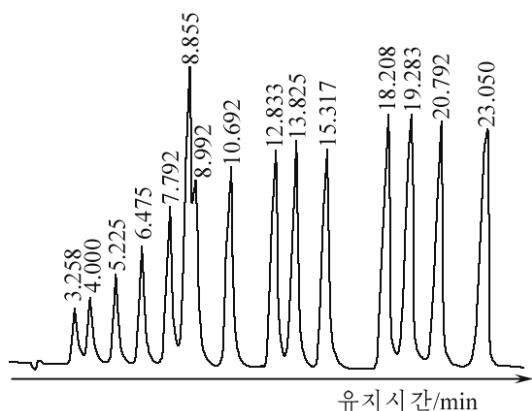


그림 6. 15개 희토류금속이온들의 고속액체크로마토그램

맺는 말

고속액체크로마토그래프법에 의한 희토류금속이온들의 분리도에 미치는 인자들의 영향을 검토한 결과 이동상으로 α -히드록시이소락산을, 분리탑의 온도를 40°C 로, 이동상흐름속도를 1.5mL/min으로 하였을 때 농도구배용출방식 4에서 15개 희토류금속이온들을 동시에 분리할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김성걸 등; 분석, 3, 26, 주체101(2012).
- [2] 송상덕; 분석, 3, 16, 주체101(2012).
- [3] 김택정; 분석, 3, 35, 1996.
- [4] V. K. Jain; Anal. Chim. Acta, 429, 237, 2001.
- [5] Y. Inonr; Anal. Chem., 68, 1511, 1996.
- [6] A. Mazzoatell; Anal. Chim. Acta, 99, 365, 1978.
- [7] Yin Ming et al.; Spectrochim. Acta, 53, 8, 1447, 1998.
- [8] J. K. Aggarwed; Anal. Chem., 64, 4418, 1996.
- [9] Hou Qing Lie; Talanta, 32, 495, 1985.
- [10] S. P. Verma et al.; Geostandards and Geoanalytical Research, 31, 3, 161, 2007.
- [11] D. O. Camppl; J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3911, 1973.
- [12] D. H. Sisson et al.; J. Chromatogr., 66, 129, 1972.
- [13] 我妻和明 等; 分析化学, 48, 349, 2003.
- [14] 田中俊 等; 分析化学, 31, 63, 1982.
- [15] 森下页 等; 日化, 8, 469, 2001.

주체105(2016)년 3월 5일 원고접수

Simultaneous Separation of the 15 Rare Earth Elements by the High Speed Liquid Chromatography

Jo Kwang Won, Im Yong Ju and Kim Kyong Jin

We inspected the effect of factors on the separation of the rare earth metallic ions by the high speed liquid chromatography and established the simultaneous separating method of 15 rare earth metallic ions with the rational elution manner by concentration gradient under the optimum conditions.

Key words: high speed liquid chromatography, rare earth, concentration gradient