

방출 분광 분석법에 의한 희토류 원소들의 동시 정량 I. 실험조건의 확립

李昌憲[†] · 徐武烈 · 嚴泰允

한국에너지연구소

(1984. 2. 16 접수)

Simultaneous Determination of Rare Earth Elements by Emission Spectrography

Chang Heon Lee[†], Moo Yul Suh and Tae Yoon Eom

Korea Advanced Energy Research Institute, Dae-Duk 300-32, Korea

(Received February 16, 1984)

원자력 산업에서 쓰이는 우라늄 화합물과 핵 연료 피복재로 사용하는 Zircaloy 에 미량으로 존재하는 희토류 원소들은 열중성자 포획 단면적이 커서 그 함량을 엄격히 규제하고 있으므로 이들을 정량하는 것은 대단히 중요하다. 그러나 희토류 원소들은 화학적 성질이 대단히 유사하여 개개의 원소를 분리 정량하는 일은 대단히 어려운 것으로 알려져 있다.

희토류 원소의 정량법으로는 자외선 분광광도법이 쓰이기도 하지만, 물 흡수계수가 작아 미량의 희토류 원소 정량에는 실용적이지 못되며, 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol (PAR), Arsenazo III, Methylene blue, Alizarin red 등과 같은 발색시약을 사용하는 비색법은 개개의 원소들에 대한 선택성이 없어 사전에 이들을 분리하는 조작이 필요하다¹⁻⁶.

형광 분석법으로 희토류 원소를 정량할 때, 형광이 약한 원소에 대해서는 Sodium tungstate, Theolnytrifluoroacetone (TTA), Hexafluoroacetyl acetone (HFA) 등과 같은 착화제를 사용하여 형광의 세기를 높여줄 수 있지만 이 방법 역시 개별분리가 필요하다⁵⁻⁸. 원자흡수 분광법을 이용하여 미량의 희토류 원소들을 정량하는 방법은 희토류 원소들의 흡수 파장이 인접해 있어 사전에 분리하는 과정이 있어야 한다⁹⁻¹⁰. X-선 형광분석법은 그 측정 한계가 높아 (0.01% 이상) 미량분석에는 적합한 방법으로 볼 수 없

고¹¹⁻¹³ 여기원으로 X-선을 사용하여 형광을 측정함으로써 우라늄이나 지르칼로이 피복재 중의 미량의 희토류 원소들을 사전에 분리하지 않고 직접 정량한 연구결과가 있으나¹⁴⁻¹⁶ 이 방법은 매우 정교한 실험장치와 대단히 복잡한 매질을 사용하고 있어 실제로 쉽게 쓰일 수 없는 약점이 있다.

방출 분광법은 실험오차가 큰 약점이 있지만 오늘날 미량의 희토류 원소들을 동시에 분석할 수 있는 방법으로서 우라늄, 토리움 및 지르코늄과 같은 매질로 부터 개별분리 없이 군분리 (group separation) 만으로 정량이 가능하다. Birks¹⁷ 등이 철과 함께 희토류 원소를 혼합하여 Pellet 을 만들고 구리전극을 사용하여 분석한 방법과 Hettel¹⁸ 등이 이트륨 매질중에서 희토류 원소를 분석한 방법은 철, 구리 및 이트륨에 의한 선방해 때문에 14개의 희토류 원소들을 동시에 정량하기에는 적합하지 않다. 또한 매질효과를 제거하기 위해 사용하는 buffer 로서 Feldman¹⁹ 등은 미량의 아연을 사용하였고 Zmbova^{20,21} 는 graphite 분말을 사용하였으나, 모든 희토류 원소들을 정량하려고 시도하지 않았다. 본 연구의 기초실험에서 graphite 분말을 buffer 로 사용한 결과 arc 가 대단히 불안정하고 희토류 원소들의 선강도가 크지 않음을 알았다. 희토류 원소의 선강도를 증가시키기 위해 Brito²² 등은 2% - AgCl-graphite (w/w%) 를 운반체로 사용하여 9 개의 희토류 원소들을 동시에 분석할 수 있었다.

그러나 가장 적당하다고 선택된 운반체와 그 첨가비가 이론적으로 얻어지는 것이 아니라, 실험적으로 얻어지는 것이기 때문에 이에 대해 표준화된 분석방법이 없다. 따라서 본 연구에서는 운반체로서 일반적으로 사용하고 있는 NaCl, KCl, LiF 및 AgCl을 사용하고 희토류원소의 선강도를 비교 측정하여 적합한 운반체와 첨가비를 얻고자 시도하였다.

실 험

시약. La₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Er₂O₃, Lu₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, Tb₄O₇, Ho₂O₃, Dy₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃ 및 Eu₂O₃는 순도 99.9% 이상의 Aldrich 사, Johnson Matthey 사, Wako 사 제품을 사용하였고, graphite powder는 Union Carbide의 200mesh 이하의 것을 사용하였으며, AgCl과 KCl은 Johnson Matthey사의 제품을, LiF는 Merck사의 특급시약을 사용하였다.

Table 1. Instrumental conditions

Spectrograph	Jarrell-Ash 3.4m Ebert 590 grooves/mm grating, first order
Wavelength, Å	2900~4200
Slit width, mm	0.01
Slit height, mm	2
Step Filter	100~36.8~24.6% T
Excitation source	Jarrell-Ash Varisource, dc-arc
Voltage, V	220
Current, A	9.6
Polarity	Sample positive
Electrodes	Sample-6mm diameter, 16mm long 4mm crater depth, 3mm crater diameter Counter-38mm pointed electrode
Controlled atmosphere	Stallwood Jet
Gas Mixture	Ar+O ₂ (8:2)
Electrode gap, mm	4
Exposure time, sec	65
Emulsion plate	Kodak SA-1
Developer	Kodak D-19, 20°C, 5min
Plate calibration	Two step method, Iron arc

표준용액. 표준용액은 희토류원소들이 0.01μg~6μg/10μl의 농도가 되도록 3M HCl에 녹인 용액을 사용하였고 이 용액중에 이트륨을, 그 농도가 0.16μg/10μl가 되도록 첨가하였다. 단 CeO₂만은 HNO₃와 H₂O₂로 용해하고 증발건고시킨다음 3M HCl로 다시 녹여 만들었다.

분석시료. 운반체와 graphite powder를 1:1로 섞어 Wig-L-Bug로 잘 분쇄혼합한 Spectroscopic buffer 10mg을 미리 시약용 Kerosene으로 발수 처리한 전극구멍에 채워넣고 여기에 조제한 표준용액 10μl를 점적한 다음 적외선 등으로 건조시켰다.

기기. 방출분광분석기는 Jarrell-Ash 3.4m Ebert Type을 사용하였고 선강도의 측정은 Jarrell-Ash사의 Microphotometer를 사용하였다. 채반기기 조건은 Table 1과 같다.

결과 및 고찰

dc-arc는 Spark 방법보다는 감도가 좋지만 재현성이 없으므로 분석 대상 원소와 방출 경향이 비슷한 내부 표준물을 사용하여야만 재현성있는 결과를 얻을 수 있다. 희토류 원소의 정량 분석에 Pd, Zr, Tm 등을 내부 표준물로 사용한 예가 있으나^{19,23,24} 본 연구에서는 물리화학적 성질이 대단히 비슷하고 스펙트럼이 비교적 간단한²⁵

Table 2. Analytical lines and excitation potentials of rare earth elements

REE	Wave-length (Å)	Excitation potential (ev)	Internal standard	Wave-length (Å)	Excitation potential (ev)
Lu	3077.6	5.6	Y	3242.2	4.0
Yb	3289.3	3.7			
La	3337.4	4.1			
Gd	3422.4	3.8			
Ho	3456.0		Y	3611.0	3.5
Tm	3462.2	3.5		3600.7	3.6
Tb	3509.1	3.5			
Dy	3531.7	3.5			
Sm	3634.2	3.6			
Er	3692.6	3.5			
Eu	3971.9	3.3	Y	3710.3	3.5
				3774.3	3.4

이트륨을 내부표준물로 선택하였다. 이트륨은 희토류 원소들과 파장이 인접한 선들이 있어 (Table 2) 파장에 따라 변하는 에멀전의 감도 변화에 따른 차이를 피할 수 있고²⁶ 방출선을 쉽게 고를 수 있는 이점이 있다. 노출시간에 따르는 분석대상 원소와 내부표준물의 선강도 비는 방출 시간에 관계없이 약 1 분동안 일정한 것으로 나타났다 (Fig 1). 분석선의 선택은 가능한 한 다른 원소들의 방출선이 인접하지 않은 것으로 선택하였다. 예를 들면 Er의 경우 3372.71A의 방출선이 감도가 크기는 하나 3372.8A에 있는 Ti의 방출선 때문에 오히려 선강도가 보다 약한 3692.65A를 분석선으로 택하였다. 그러나 미리

Ti이 없음이 확인되면 3372.71A의 방출선을 분석선으로 사용하면 보다 측정한계를 낮출수 있을 것으로 판단된다 (Fig 2).

각원소들의 측정한계값을 보면 (Table 3), Step filter를 24.6% 사용하였을 때, 사용한 운반체에 따라 그 값들이 다른 것으로 나타났다. Vainstein 등에 의하면^{27,28} 이온화 전위가 낮은 알칼리금속

Table 3. Detection limits obtained with different carriers (in micrograms)

Elements	Carriers				
	AgCl	LiF	AgCl+LiF	KCl	KCl+LiF
Lu	0.28	0.28	0.19	0.28	0.19
La	—	0.28	0.28	0.28	0.19
Gd	0.28	0.28	0.19	0.19	0.1
Ho	0.28	0.19	0.19	0.1	0.05
Tm	0.19	0.1	0.19	0.1	0.05
Tb	—	0.29	—	0.28	0.1
Dy	0.19	0.1	0.1	0.1	0.08
Er	0.48	0.19	0.28	0.19	0.1
Eu	0.48	0.19	0.19	0.1	0.1

Table 4. Detection limits and working range of rare earth elements

Elements	Analytical line (A)	Detection limits (μg)	Range of determination (μg)
Lu	3077.6	0.08	0.12~1.0
Yb	3289.3	0.005	0.01~0.12
La	3337.4	0.08	0.12~1.0
Gd	3422.4	0.08	0.12~1.0
Ho	3456.0	0.04	0.08~0.5
Tm	3462.2	0.04	0.08~0.8
Tb	3509.1	0.08	0.12~1.0
Dy	3531.7	0.02	0.04~0.5
Er	3692.6	0.08	0.12~1.0
Sm	3634.2	0.2	0.3~2
Eu	3971.9	0.08	0.12~0.8

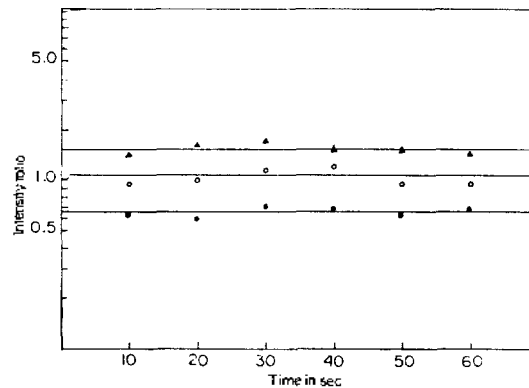


Fig. 1. Effect of exposure time on analytical line intensity ratio. \blacktriangle $\frac{\text{Yb}(3289.3 \text{ A})}{\text{Y}(3242.2 \text{ A})}$ \circ $\frac{\text{Dy}(3531.7 \text{ A})}{\text{Y}(3611.0 \text{ A})}$ \bullet $\frac{\text{Ho}(3456.0 \text{ A})}{\text{Y}(3611.0 \text{ A})}$.

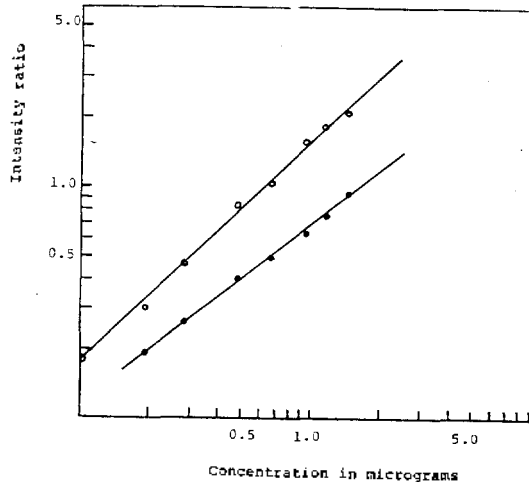


Fig. 2. Calibration Curves obtained from different analytical line. Carrier: KCl+LiF (1:1)/graphite powder(1:1), Atmosphere control gas: Ar+O₂(8:2), Step filter: 24.6%T \circ $\frac{\text{Er}(3372.7 \text{ A})}{\text{Y}(3242.2 \text{ A})}$ \bullet $\frac{\text{Er}(3692.6 \text{ A})}{\text{Y}(3611.0 \text{ A})}$.

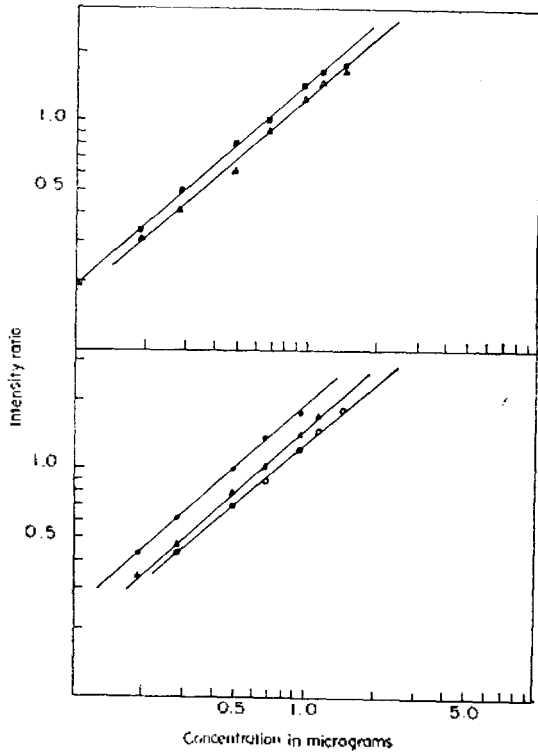


Fig. 3 Calibration Curves of Dy obtained from different carriers. ■ : KCl+LiF(1 : 1) △ : LiF ● : AgCl +LiF(1 : 1) ▲ : KCl ○ : AgCl Step filter: 24.6% T Atmosphere control gas: Ar+O₂(8 : 2)
 $\frac{\text{Dy (3531.7 \AA)}}{\text{Y (3611.0 \AA)}}$

염들을 운반체를 사용했을 때는 arc 를 안정시키고 또 arc 불꽃 중심부에 이온 밀도를 증가시켜 이온선의 강도를 증가시킨다고 보고하고 있다.

또한 전극의 온도를 감소시켜 그 결과로 CN 라디칼에 의한 CN Band 의 형성을 억제하여, 감도를 증가시키는 것으로 알려져 있다²⁵.

위에서 기술한 효과를 얻기위해 흔히 쓰이는 운반체 물질로는 AgCl, LiF, KCl 등이 있고, 이들을 단독으로 사용했을 때 보다는 KCl+LiF (1 : 1) 의 혼합물을 운반체로 사용하였을 때가 선강도가 증가하여 측정한계값이 낮은 것으로 나타났다 (Fig 3). 운반체를 사용하지 않았을 때는 arc 가 대단히 불안정하였고 분위기조절 기체 (atmosphere control gas) 를 사용했을 때에도 희토류 원소들의 방출 스펙트럼영역에 CN Band

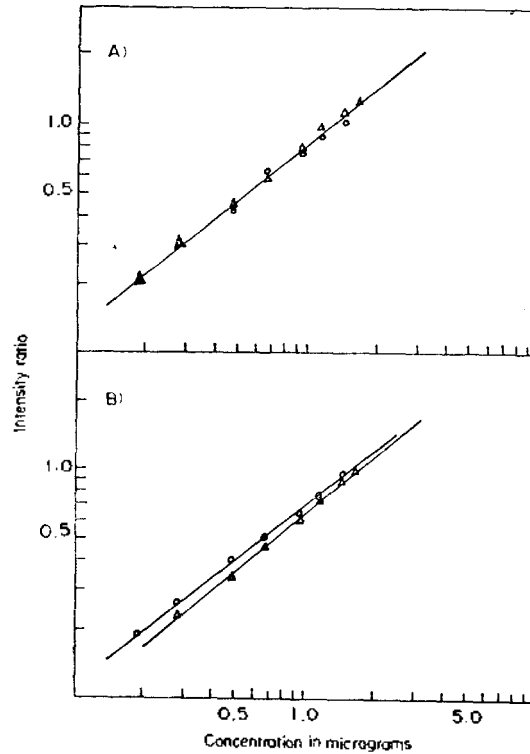


Fig. 4 Calibration curves of Er and Eu obtained from different atmosphere. ○ : Ar+O₂(8 : 2) △ : Ar+O₂ (7 : 3) Carrier: KCl+LiF(1 : 1)/graphite powder(1 : 1) 10mg, Step filter: 24.6% T, A: $\frac{\text{Eu (3971.9 \AA)}}{\text{Y (3710.3 \AA)}}$
 B: $\frac{\text{Er (3692.6 \AA)}}{\text{Y (3611.0 \AA)}}$

가 나타나는 현상을 볼수 있어 검량선을 얻을 수 없었다.

광원 (arc source) 부위의 분위기 조절 기체는 CN Band 의 제거를 위해 사용하는 것으로, 순수한 Ar 만을 사용하면 CN Band 는 제거되나 희토류 원소들의 선강도가 약하게 나타나므로 Ar+O₂ 의 혼합기체를 사용함이 좋은 것으로 알려져 있다²⁵. 본 실험조건으로 Ar+O₂ 혼합 기체의 비를 변화시켜 본 결과 7 : 3 과 8 : 2 비율의 조성이 선강도를 크게하는 효과를 볼 수 있었고 특히 8 : 2 조성의 혼합기체를 사용하였을 때 Er, Gd, Tm, Ho, Tb 의 감도를 증가시키는 결과를 얻을 수 있었다. (Fig. 4)

위에서 기술한 여러실험조건들을 검토하여, KCl+LiF (1 : 1) 혼합물을 운반체로 하여 Step

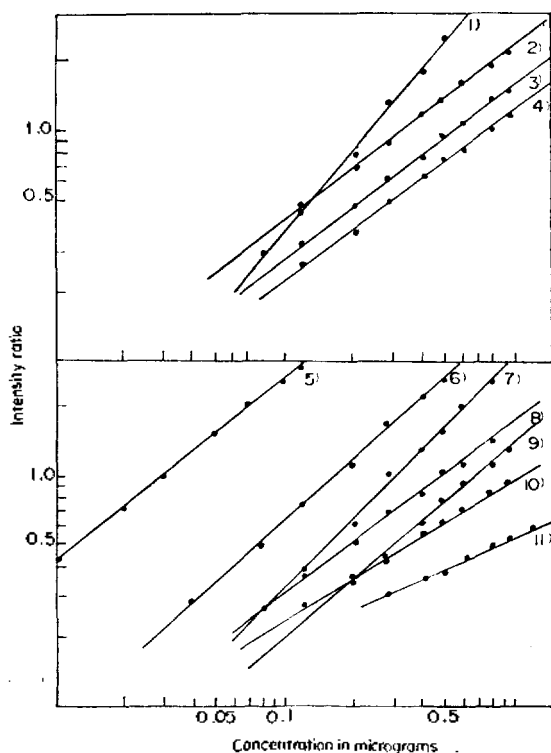


Fig. 5. Calibration curves of rare earth elements 1) Ho. 2) Gd. 3) Lu. 4) La. 5) Yb. 6) Dy. 7) Tm. 8) Eu. 9) Tb. 10) Er. 11) Sm. Carrier: KCl+LF. (1:1)/graphite powder (1:1) 10mg, Atmosphere control gas: Ar+O₂ (8:2), Step filter: 36.8%T.

filter 36.8%, 분위기 조절 기체로 Ar+O₂(8:2)를 사용해서 얻은 11개 희토류 원소에 대한 검량곡선을 Fig 5와 같이 얻을 수 있어, 이러한 조건들 하에서 11종의 희토류 원소들을 동시에 정량할 수가 있는 것으로 판단된다.

인용문헌

1. M. V. Krishna Murthy and D. Satyanarayana, *Microchimica Acta (Wien)*, **1**, 97 (1980).
2. I. G. Surin, P. K. Spitsyn and V. F. Barkovskii, *J. Anal. Chem. U.S.S.R.*, **34**, 848 (1979).
3. S. Bhattacharya, S. J. Lyle and R. Maghjian, *Talanta*, **27**, 59 (1979).
4. R. W. Rhinehart, *Anal. Chem.*, **26**, 1820 (1954).
5. Foster Dee Snell, "Photometric and Fluorometric

- Methods, of Analysis," Part 2, P. 1855, Wiley, New, York, U. S. A., 1978.
6. R. P. Fisher and J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, **43**, 454 (1971).
7. D. E. Williams and J. C. Guron, *Anal. Chem.*, **43**, 139 (1971).
8. Tomitsugu Taketatsu, *Talanta*, **29**, 397 (1982).
9. J. G. Sen Gupta, *Talanta*, **23**, 343 (1976).
10. J. G. Sen Gupta, *Geol. Surv. Pap.*, **80**, 296 (1980).
11. F. W. Lytle, J. I. Botsford and H. A. Heller, *U.S. Bur. Mines Rept Invest.*, No. 5378, p.16 (1957).
12. F. W. Lytle and H. H. Heady, *Anal. Chem.*, **31**, 809 (1959).
13. A. N. Zaiel, *Vestnik Leingrad Univ.*, **15**, (1960)
14. E. L. Dekalb, V. A. Fassel, T. Taniguchi and T. R. Saranathan, *Anal. Chem.*, **40**, 2082 (1968)
15. T. R. Saranathan, V. A. Fassel, and E. L. Dekalb, *Anal. Chem.*, **42**, 325 (1970); **42**, 1246 (1970).
16. A. P. D. Silva and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **43**, 1406 (1971).
17. F. T. Birks, G. J. Weldrick and A. M. Thomas, *Analyst*, **89**, 28, 1476 (1956).
18. H. J. Hettel and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **27**, 1311 (1955).
19. C. Feldman and J. Y. Ellenburg, *Anal. Chem.*, **30**, 413 (1958).
20. B. Zmbova, *Talanta*, **18**, 117 (1971).
21. B. Zmbova, *Talanta*, **18**, 755 (1971).
22. De Brito, Joao, Lordello, Antonio R., Abrao. Alcidio., *Publ. IEA.*, **415**, 25 (1975).
23. N. E. Cohen, R. D. Reeves and R. R. Brooks, *Talanta*, **15**, 1449 (1968).
24. A. G. I. Dalvi, C. S. Deodhar and B. D. Johi, *Talanta*, **24**, 143 (1977).
25. D. L. Nash, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 101 (1968).
26. E. H. Amstein, *J. Soc. Chem. Ind.*, **63**, 9172 (1944).
27. E. E. Vainstein and Y. I. Belyaev, *J. Appl. Radioact. Isotopes.*, **4**, 179 (1959).
28. Y. Osumi, A. Kato, Y. Miyake, *Anal. Chem.*, **42**, 664 (1970).
29. R. G. Keenen and C. E. White, *Anal. Chem.*, **25**, 887 (1953).