

몇가지 희토류원소의 흡광광도법 정량에 관한 연구

車基元[†]·丁義植·李鍾海*

인하대학교 이과대학 화학과

*표준연구소 전기화학실

(1988. 9. 23 접수)

Study on the Spectrophotometric Determination of Some Rare Earths

Ki Won Cha[†], Eui Sik Jung, and Joung Hae Lee*

Department of Chemistry, College of Science, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Electrochemistry Lab. Korea Standard's Research Institute

(Received September 23, 1988)

요 약. Methyl Thymol Blue(MTB) 발색시약을 사용하여 Lu³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺ 및 Pr³⁺ 원소의 흡수분광광도법에 의한 정량법을 확립하였다. ligand와 금속의 몰비는 1:1이었으며 Hexamethylenetetramine 완충용액으로 pH 6.5로 만들었을 때 MTB의 최대흡수파장은 440 nm이며 희토류-MTB 착물의 최대흡수파장은 610 nm로 나타났고 용액의 흡광도는 발색 후 7시간 정도까지 일정한 흡광도를 나타내며 0~110 µg/50 ml의 범위에서 Beer의 법칙에 따른다. phosphate, EDTA, citrate 같은 리간드이온들은 희토류-MTB의 흡광도에 크게 영향을 주며 각각의 희토류 원소분석의 선택성은 없다. 메틸알코올, 에틸알코올 및 아세톤 용매에서도 희토류-MTB 용액의 흡광도는 변하지 않았다. 몰흡광계수는 1.2~2.0×10⁴ mol⁻¹·l·cm⁻¹이다.

ABSTRACT. The spectrophotometric determination of Lu³⁺, Eu³⁺ and some other rare earths have been investigated using Methyl Thymol Blue(MTB) as spectrophotometric reagent. Rare earth elements form a stable complex with MTB about pH 6.5 and the ratio of its complex is 1 to 1. MTB has a absorption maxima at 440nm and rare earth MTB complex has absorption maxima 610nm at pH 6.5, respectively. The absorbance of the rare earth MTB complex is stable in 7 hours after color developing and obey the Beer law in the range of 0~110 µg/50ml. The ligand such as phosphate, citrate and EDTA decrease the absorbance of its complex considerably, and this method has a poor selectivity of each rare earth element and the molar absorptivity is 1.2-2.0×10⁴ mol⁻¹·l·cm⁻¹. In methyl alcohol, ethyl alcohol and acetone medium we did not find out any absorption change of the rare earth MTB complex.

서 론

희토류원소중에 Ce³⁺는 251 nm에서 분광광도법으로 정량이 가능하며 Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ 등은 가시선영역에서 흡광을 하기 때문에 이를 이용하여 분광광도법으로 정량이 되지만 몰흡광계수가 10 mol⁻¹·l·cm⁻¹ 정도로 작기 때문에 묽은 농도에서는 분석이 불가능하다. 미량의 희토류원소를 분광광도법으로 분석하는 발색시약으로는 Arsenazo III¹, Chrome Azurol S(CAS)², Xylenol

orange³ 등이 알려졌고 Methyl thymol blue를 이용하여 Y³⁺과 La³⁺을 분석하는 방법도 알려졌다⁴. 여기에는 수용액에서 Y³⁺와 La³⁺의 분석방법을 보고하였으나 그외의 희토류원소에 관한 내용은 없으며 두 원소가 혼합되어 있을 때는 서로 방해할 하는 것으로 알려져 있다. Gladilovich 등⁵은 Arsenazo III, Chrome Azurol S(CAS) 및 Pyridyl Azo Resorcinol(PAR)의 각각의 방법을 비교 연구한 결과 Arsenazo III법이 다른

두 발색법보다 용액의 안정성이 큼을 보고하였다. 그러나 여기에서는 MTB에 관한 언급은 없다. 본 연구에서는 MTB를 이용하여 자외선과 가시선영역에서 전혀 흡수 봉우리가 없는 Lu³⁺, Eu³⁺ 및 가시선영역에서 흡광을 하는 Sm³⁺ 및 Pr³⁺를 MTB로 발색시켜 메틸알코올이나 아세톤같은 비수용매에서 더 예민하게 분석하는 방법을 개발하고자 하였다.

실 험

시약 및 장치. 희토류는 시그마제의 99.9% 이상의 희토류산화물을 0.8g 정도 정확히 달아 6N 염산 5ml에 녹이고 이를 1l 메스플라스크에 넣고 눈금까지 물린 후 여기서 25ml를 취하여 250ml 메스플라스크에 넣고 눈금까지 물린 용액을 사용하였다.

시약은 Janssen 제의 MTB 0.01g을 18ml의 물에 녹이고 헥사아민 20g을 물 80ml에 녹인 용액 2ml를 가해 0.05% 용액을 만들어 냉암소에 보관하고 일주일마다 다시 만들어 사용하였다. 그 외의 시약은 분석용 시약을 사용하였다. 분광광도계는 Perkin-Elmer 552S 가시-자외선 분광광도계를 사용하였으며 pH meter는 Toyo 제 TD 19 R를 사용하였다.

실험방법. 0~110µg의 Pr³⁺, Lu³⁺, Sm³⁺ 그리고 Eu³⁺ 표준용액을 50ml의 메스플라스크에 넣고 0.05% MTB 용액 2.0ml를 가하고 20% 헥사아민 수용액과 암모니아수로 pH를 6.4±0.05로 조절한다. 증류수로 눈금까지 채우고 그 일부를 1cm 셀에 넣고 발색 10분 후에 바탕용액을 대조액으로 하여 610nm에서 흡광도를 측정한다.

결과 및 고찰

MTB 흡수스펙트럼. MTB가 pH 변화에 따라 스펙트럼이 어떻게 변하는가를 알기 위해 0.05% MTB 용액 2ml를 50ml 메스플라스크에 넣고 헥사아민 5ml와 물 40ml 정도를 가한 후 염산이나 암모니아로 pH를 변화시키며 각 용액의 흡광도를 200~800nm 영역에서 측정한 결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1을 보면 산성용액에서는 440nm에서 최

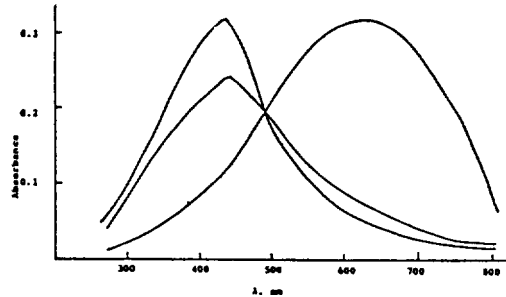


Fig. 1. Absorption spectrum vibration of MTB according to the pH change. 1. 0.005% MTB soln at pH 5.5, 2. 0.005% MTB soln at pH 6.5, 3. 0.005% MTB soln at pH 12.5.

대흡수가 나타나고 pH가 증가할수록 610nm 파장에서의 흡광도가 증가한다. 등전점은 500nm에서 나타난다. 이 결과는 산성에서는 MTB에 양성자가 붙어있는 화학종에 의해 흡수스펙트럼이 나타나며 염기성에서는 양성자가 떨어져 나간 MTB 화학종에 의해 스펙트럼이 나타나는 것으로 해석된다.

발색과정. 이들 희토류원소와 MTB와의 착물 생성에 의해 MTB의 흡수스펙트럼이 어떻게 변하는가를 보기 위해 0~200µg 정도의 희토류 표준용액을 50ml의 메스플라스크에 넣고 20%의 헥사아민 용액 10ml와 0.05% MTB 용액 2ml를 넣고 암모니아수로 pH를 6.5로 맞춘 후 눈금까지 채우고 잘 흔들어 이 용액일부를 1cm 셀에 넣고 전 조작을 통한 바탕용액을 대조액으로 하여 파장을 200nm에서 800nm까지 변화시켜가며 흡광도를 측정하여 얻은 흡수스펙트럼은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2의 결과를 보면 Lu-MTB나 Eu-MTB 그리고 그외 착물의 흡수스펙트럼은 다같이 최대 흡수 봉우리가 610nm에서 생겼다. 이 최대흡수 파장은 양성자가 떨어져 나간 MTB의 최대흡수 파장과 일치한다. 그러나 pH 6.5에서는 610nm 파장에서 MTB 화학종의 흡광도는 거의 나타나지 않는다. 따라서 pH 6.5 근처에서 MTB로 희토류 원소를 분광광도법으로 정량할 수 있음을 알 수 있다.

pH 영향. Fig. 1과 2의 결과를 보면 희토류-MTB 착물의 흡광도는 pH의 영향이 클 것으로

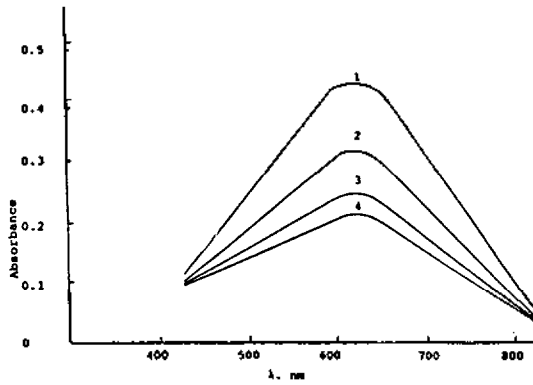


Fig. 2. Absorption spectrum of rare earth-MTB complex. 1. Pr-MTB complex, 2. Lu-MTB complex, 3. Eu-MTB complex, 4. Sm-MTB complex.

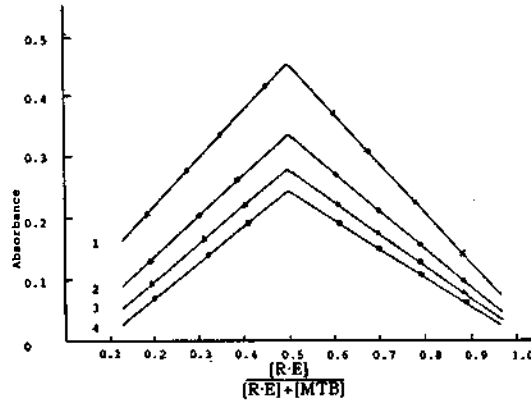


Fig. 4. Plot of continuous variation method of Rare earth-MTB. 1. Pr-MTB = $2 \times 10^{-4}M$, 2. Lu-MTB = $2 \times 10^{-4}M$, 3. Eu-MTB = $2 \times 10^{-4}M$, 4. Sm-MTB = $2 \times 10^{-4}M$.

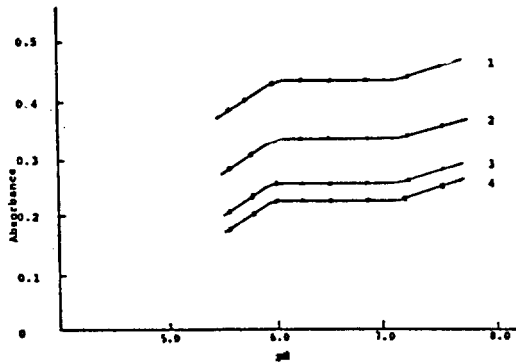


Fig. 3. Effect of pH on absorbance of rare earth-MTB complex. 1. Pr-MTB complex ($141 \mu g/50 ml$), 2. Lu-MTB complex ($175 \mu g/50 ml$), 3. Eu-MTB complex ($152 \mu g/50 ml$), 4. Sm-MTB complex ($150 \mu g/50 ml$).

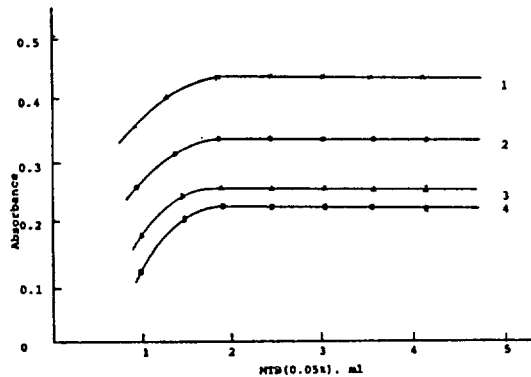


Fig. 5. Effect of Ligand concentration. 1. Pr-MTB complex soln, 2. Lu-MTB complex soln, 3. Eu-MTB complex soln, 4. Sm-MTB complex soln.

생각된다. 따라서 희토류-MTB 착물용액의 pH 변화에 따른 흡광도변화를 보기 위해 발색과정에서의 조작순서에 따라 용액을 만들고 최종의 pH 만 5.0~8.0까지 변화시켜 흡광도를 측정한 결과 Fig. 3과 같다.

Fig. 3의 결과를 보면 pH5.0 이하에서는 흡광도가 급격히 감소하고 pH8.0 이상에서는 급격히 상승하며 6.0~7.0 사이에서는 흡광도가 일정함을 알 수 있다. pH5.0 이하에서는 희토류-MTB 착물이 잘 생성되지 못하므로 흡광도가 감소했고 pH8.0 이상에서는 양성자가 떨어져 나간 MTB 자체의 흡광도가 크게 증가하여 흡광도가 증가한 것 같다.

희토류-MTB 착물의 몰비. 희토류와 MTB와의 착물의 결합비를 알기위해 연속변화법으로 결합비를 측정하였다. 희토류 금속이온과 MTB 용액을 $1 \times 10^{-4} M$ 로 만든 다음 6개의 50 ml 메스플라스크에 희토류용액 0, 2, 4, 6, 8 및 10 ml를 차례로 넣고 MTB 용액은 반대순서로 넣고 조작순서에 따라 발색시키고 흡광도를 측정한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4의 결과를 보면 각 희토류와 MTB 간의 몰비는 1:1인 것을 알 수 있다.

발색시약 첨가량의 영향. 발색시약인 MTB의 양에 따른 흡광도변화를 보기 위해 희토류를 $1.0 \times 10^{-4} mol$ 취하여 50 ml 메스플라스크에 넣고

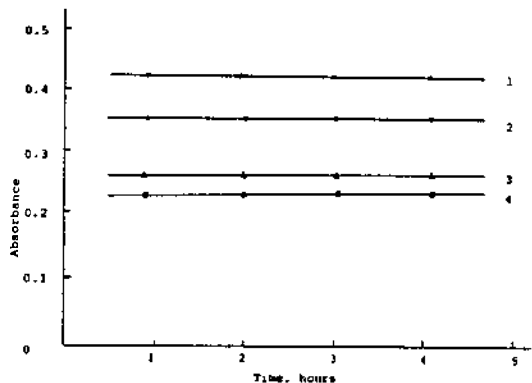


Fig. 6. Effect of standing time after color development 1. Pr-MTB complex soln (141 $\mu\text{gPr}/50\text{ ml}$), 2. Lu-MTB complex soln (175 $\mu\text{gLu}/50\text{ ml}$), 3. Eu-MTB complex soln (152 $\mu\text{gEu}/50\text{ ml}$), 4. Sm-MTB complex soln (150 $\mu\text{gSm}/50\text{ ml}$).

0.05% MTB를 0.0~5.0ml 까지 넣고 발색시킨 후 흡광도를 측정된 결과는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5의 결과를 보면 발색시약의 농도는 0.05% 용액 2ml 이상에서는 흡광도의 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 희토류-MTB법으로 희토류를 정량할 때는 0.05% MTB 용액을 2.0ml 일정하게 넣고 분석하였다.

발색용액의 안정성. 발색용액의 안정성을 보기 위해 $1.0 \times 10^{-6}\text{mol}$ 의 각 희토류가 함유된 MTB 발색용액의 흡광도를 시간별로 측정된 결과는 Fig. 6과 같다. 이 결과를 보면 발색용액의 흡광도는 7시간 이내에서는 안정함을 알 수 있다.

용매의 영향. MTB로 각 희토류원소를 정량할 때 메틸알코올, 에틸알코올 또는 아세톤과 같은 유기용매가 흡광도에 미치는 영향을 알아보기 위해 50ml 메스플라스크에 $1.0 \times 10^{-6}\text{mol}$ 의 희토류와 0.05% MTB 용액 2ml 및 헥사아민 5ml를 가한 후 위의 용매를 20, 40, 60 및 80%(v/v)비로 각각 가하고 발색시켜 측정된 결과는 Fig. 7과 같다.

Fig. 7의 결과를 보면 각 희토류 분석시 위의 용매영향은 없음을 알 수 있다. 따라서 이런 용매에서도 희토류를 MTB로 분석할 수 있음을 알 수 있다.

검량선. 지금까지 실험에서 얻은 최적조건의 발색조건 과정에 따라 각 희토류원소의 검정선을

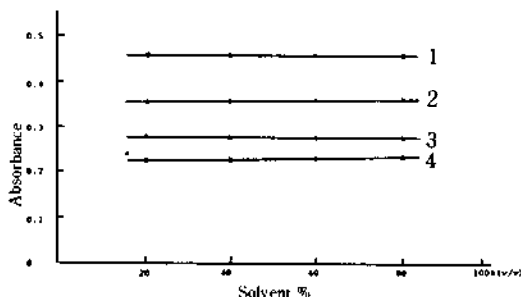


Fig. 7. Effect of solvent on MTB-Rare earth complex Solvent: MeOH, EtOH, Acetone. 1. Pr-MTB complex, 2. Lu-MTB complex, 3. Eu-MTB complex, 4. Sm-MTB complex.

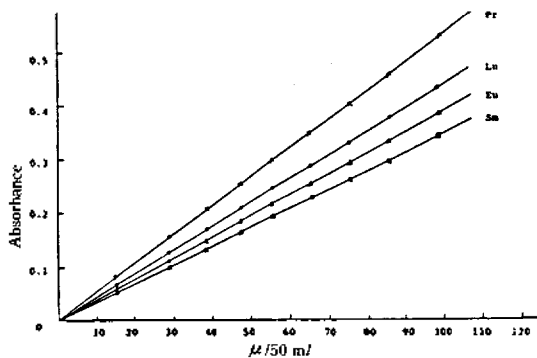


Fig. 8. Calibration curves of individual rare earth element at 610nm

얻은 결과는 Fig. 8과 같다.

위의 결과를 보면 각 희토류의 양이 0~200 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ 이내에서 Beer-Lambert의 법칙에 일치하는 것을 볼 수 있다.

방해이온의 영향. 지금까지의 결과를 보면 희토류-MTB법으로 희토류를 정량할 때 각각의 희토류원소가 분리되어 있을 때는 100 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ 이하의 농도에서 정량할 수 있지만 이들이 혼합되어 있을 때는 각각을 정량할 수 없음을 알 수 있다. 따라서 혼합용액에서 각각의 희토류량을 정량하기 위해서는 희토류를 각각 분리해야만 함을 알 수 있다. 기타 다른 양이온과 음이온의 방해효과를 보기 위해 Lu^{3+} 과 Eu^{3+} 에 대하여 조사하였다. 이들 희토류 50 μg 을 50ml 메스플라스크에 넣고 이의 10배인 500 μg 의 방해이온을 가한 다음 발색시켜 흡광도를 측정된 결과는 Table 1과 같다. Table 1의 결과를 보면 phosphate, citrate, EDTA와 같은 리간드가 존재할 때는 흡광도가 상당히 감소

Table 1. Effect of interfering ions on determination of Lu³⁺ and Eu³⁺

ions	Absorbance Lu ³⁺ only	Absorbance Lu ³⁺ + M ⁿ	difference	Absorbance Eu ³⁺ only	Absorbance Eu ³⁺ + M ⁿ	difference
Mg ²⁺	0.324	0.400	+0.076	0.226	0.279	+0.053
Ca ²⁺	0.324	0.283	-0.041	0.226	0.197	-0.029
Fe ³⁺	0.324	0.433	+0.109	0.226	0.302	+0.076
Cu ²⁺	0.324	0.434	+0.110	0.226	0.303	+0.077
Th ⁴⁺	0.324	0.334	+0.010	0.226	0.232	+0.006
Co ²⁺	0.324	0.539	+0.215	0.226	0.376	+0.150
Ni ²⁺	0.324	0.415	+0.091	0.226	0.289	+0.063
PO ₄ ³⁻	0.324	0.041	-0.283	0.226	0.028	-0.198
C ₂ O ₄ ²⁻	0.324	0.092	-0.232	0.226	0.064	-0.162
F ⁻	0.324	0.116	-0.208	0.226	0.081	-0.145
CO ₃ ²⁻	0.324	0.203	-0.121	0.226	0.141	-0.085
SO ₄ ²⁻	0.324	0.327	+0.003	0.226	0.228	+0.002
EDTA	0.324	0.000	-0.324	0.226	0.000	-0.226

함을 알 수 있다. 이 결과는 이들 이온이 MTB보다 회토류이온과 더 안정한 착물을 이루어 MTB가 반응하지 못하기 때문으로 해석된다. Ca²⁺과 Mg²⁺ 등 몇가지 양이온은 MTB로 회토류를 분석하는데 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

결 론

(1) 본 연구의 결과로 MTB를 발색시약으로 사용하여 Lu³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺ 및 Pr³⁺을 0~100 μg/50ml 범위까지 간편하고 정확하게 분석할 수 있다. 그러나 각각의 회토류에 대한 선택성은 없기 때문에 각각을 분리해야만 한다.

(2) 인산염이나 Citrate, EDTA 같은 리간드가 있으면 크게 방해가 일어나며 Ca²⁺, Mg²⁺ 등 몇개의 금속이온은 방해가 없다.

(3) Arsenazo III나 CAS 및 PAR 같은 발색 방법보다 MTB법이 용액의 안전성이 큼을 알았

다.

(4) 이 방법은 메틸알코올, 에틸알코올 및 아세톤의 용매에서도 정량이 가능하다.

이 연구는 한국과학재단의 1987년도 목적기초 연구지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. B. J. Bornong and J. L. Moriaty, *Anal. Chem.*, **34**, 871 (1962).
2. T. Kawashima and H. Ogawa and H. Hamaguchi, *Talanta*, **8**, 552 (1961).
3. K. Tonosaki, M. Otomo, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **35**, 1683 (1962).
4. H. Okada, K. Kaneto and S. Goseki, *Japan Analyst*, **12**, 822 (1963).
5. D. B. Glasdilovich, V. Kuban and L. Sommer, *Talanta*, **35**, 259 (1988).