

## 글로벌전 발광분광법에 의한 란탄족 원소의 정밀 분석, MTB와 계면활성제의 삼성분 착물 형성에 의한 희토류 원소의 분광광도법 정량에 관한 연구

車基元\* · 尹貞淑 · 金慶煥 · 河英龜† · 金夏興†

인하대학교 이과대학 화학과

† 서울대학교 이과대학 화학과

(1993. 1. 18 접수)

## Spectrophotometric Determination of Rare Earths by Ternary Complex Formation with MTB and Surfactant

Ki-Won Cha\*, Jeong-Sook Yun, Kyung-Hwan Kim, Young-Gu Ha†, and Ha-Suek Kim†

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

† Department of Chemistry, College of Science, Seoul University, Seoul 151-742, Korea

(Received January 18, 1993)

**요 약.** MTB와 희토류 원소들 간에 이루어진 착물에 cetylpyridinium chloride(CPC), dodecyltrimethylammonium bromide(DTMAB), cetyltrimethylammonium bromide(CTMAB), Triton X-100 등의 계면활성제를 가하였을 때의 흡광도 변화로부터 이들 원소를 정량하는 방법과 조성비를 연구하였다. 양이온 계면활성제들인 CPC, DTMAB, CTMAB 등이 있을 때 MTB와 희토류 원소들간의 흡광도가 계면활성제들이 없을 때보다 더 컸다. 가장 큰 흡광도 증가는 CPC에서 얻어졌으므로 희토류 정량에는 이를 선택하였다. REE-MTB-CPC 삼성분 착물은 650 nm에서 최대흡광도를 갖고 0~100 ng/ml 범위에서 Beer 법칙에 따르고 몰흡광계수는  $6.6\sim 9.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ 이다.

**ABSTRACT.** Spectrophotometric determination of rare earth elements with MTB and the composition ratio were investigated in the presence of surfactants of cetylpyridinium chloride (CPC), Triton X-100, dodecyltrimethylammonium bromide (DTMAB) and cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) at pH 6.5. The colour development between MTB and rare earths in the presence of cationic surfactants was very stable and more sensitive than that in the absence of surfactants. The largest absorbance increase was provided by CPC, which was therefore chosen for determination of rare earth elements. REE-MTB-CPC complex has absorption maxima at 650 nm and obeys the Beer's law in the range of 0~100 ng/ml. Molar absorptivity is  $6.6\sim 9.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ .

### 서 론

미량의 희토류 원소를 분광광도법으로 분석하는 발색시약으로는 Arsenazo 111<sup>1</sup>, Chrome azurol S (CAS)<sup>2</sup>, Xylenol orange<sup>3</sup> 등이 알려져 있지만, 저자들은<sup>4</sup> MTB를 이용하는 분석법을 개발하여 MTB가 희토류원소를 분광광도법으로 정량하는데 좋은 발색시약임을 알았고 희토류 원소와 MTB 착물의 생성

메카니즘도 밝힌 바가 있다. 또한 이 연구에서 저자들은 MTB와 희토류 원소 간에는 1:1 착물이 이루어지고 pH는 6.5가 적당함을 제시하였다. 그러나 이 방법은 각 희토류 원소에 대한 선택성이 부족하여 혼합물에서 각 원소를 정량하기 위해서는 희토류원소를 각각 분리하여야만 하였고 각 원소의 몰흡광계수는  $1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$  정도였다. 따라서

본 연구에서는 이들 착물에 계면활성제를 가한 삼 성분 착물을 만들어 선택성 및 흡광도가 더 증가된 희토류 원소 분석법을 개발하고자 하였다. 금속 이온을 계면활성제 존재하에 발색시키면 감도가 증가되는 것은 보고된 바 있다<sup>5-9</sup>. Kirillov 등은 GTB(Glycine Thymol Blue)로 희토류 원소를 발색시킬 때 계면활성제인 CTMAB의 삼성분 착물을 만들어 분석하였고 REE : GTB : CTMAB의 비는 1 : 2 : 4임을 보고하였다<sup>7</sup>.

### 실 험

**시약 및 장치.** 희토류는 시그마제의 99.9% 이상의 희토류 산화물을 0.02 g 정도 정확히 달아 소량의 6 N 염산에 녹이고 이를 100 ml 용량플라스크에 넣고 증류수로 눈금까지 묽힌 후 여기서 10 ml를 취하여 100 ml 용량플라스크에 넣고 증류수로 눈금까지 묽힌 용액을 사용하였다. 발색시약은 Janssen 제의 MTB 0.05 g을 물 100 ml에 녹인 0.05% 용액을 만들어 냉암소에 보관하고 일주일마다 다시 만들어 사용하였다. CPC 용액과 CTMAB 용액은  $1 \times 10^{-4} M$ , DTMAB는  $1 \times 10^{-3} M$ 로 제조하여 사용하였고, Triton X-100은 2%(w/v)로 제조하여 사용하였다. 20% 핵사아민 수용액을 완충용액으로 사용하였다. 분광광도계는 Perkin-Elmer 552S 가시-자외선 분광광도계를 사용하였고 pH meter는 Toyo제 TD 19 R를 사용하였다.

**실험방법.** 희토류 원소  $1 \times 10^{-4} M$  표준용액을 50 µg을 넘지 않도록 50 ml 용량플라스크에 넣고 0.05% MTB 2.0 ml,  $1 \times 10^{-4} M$  계면활성제 일정량을 가하고 20% 핵사아민 수용액과 암모니아수로 pH를  $6.5 \pm 0.1$ 로 조절한 다음 증류수로 눈금까지 채우고 잘 흔들어 준 후, 그 일부를 1 cm 흡수셀에 넣고 바탕용액을 대조액으로 하여 흡광도를 측정하였다.

### 결과 및 고찰

**삼성분계의 흡수스펙트럼.** 각 희토류 원소와 MTB 착물 생성 후 계면활성제를 가함으로써 흡수스펙트럼의 변화를 보기 위해 50 ml 용량플라스크에 각 희토류 원소  $1 \times 10^{-4} M$  용액 5 ml에 MTB 2 ml를 넣고 완충용액 10 ml와 각 계면활성제  $1 \times 10^{-4}$

M 용액을 5~30 ml까지 변화시켜 넣고 pH  $6.5 \pm 0.1$ 를 맞추고 흡수스펙트럼을 측정한 결과는 Fig. 1, 2와 같다.

Fig. 1은  $Y^{3+}$ -MTB 착물에 4가지 계면활성제가 있을 때 흡수스펙트럼의 변화이며 Fig. 2는  $La^{3+}$ -MTB 착물의 4가지 계면활성제가 있을 때 흡수스펙트럼의 변화이다. 그의  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ 와 MTB 착물에 위의 4가지 계면활성제가 있을 때의 흡수스펙트럼을 얻었다. Fig. 1과 2의 결과를 보면 각 희토류 원소에서 각각의 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 최대 흡수파장이 600 nm에서 640~660 nm로 장파장 이동을 하고 흡광도가 증가한다.  $Y^{3+}$ 와  $La^{3+}$  이외의  $Ce^{4+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  및  $Sm^{3+}$ 와 MTB 착물에서도 같은 경향성을 나타냈다. 이들 계면활성제 중에 양성 계면활성제인 CPC가 첨가되었을 때 흡광도가 모든 이온에서 가장 크게 증가되었다. 그 다음으로 흡광도 증가가 큰 계면활성제가 CTMAB였다. 그러나 중성 계면활성제인 Triton X-100에서는 아무런 변화가 생기지 않았다. 그러므로 Triton X-100과는 삼성분 착물이 생성되지 않음을 알 수 있었다. DTMAB는 CPC나 CTMAB보다 10배 더 진한 농도인  $1 \times 10^{-3} M$ 에서 흡광도가 증가하였다. DTMAB, CTMAB, CPC에서 각 희토류 원소의 종류에 따른 흡광도 크기가 다르며 그 크기를 보면 대략  $Y^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $La^{3+}$ 의 순으로  $Y^{3+}$ 이 가장 크고  $La^{3+}$ 의 흡광도는 그리 크게 증가되지 않았다.

**희토류-계면활성제의 조성비.** 희토류 원소와 MTB의 결합비는 1:1 임이 이미 저자들에게 의해 연구된 바 있다<sup>4</sup>. 삼성분계에서 희토류와 계면활성제의 조성비를 결정하기 위해 몰비법을 사용하였다.  $1 \times 10^{-4} M$  5 ml의 희토류 원소와 MTB 착물에 계면활성제의 농도를 변화시켜 가며 최대 흡수파장에서 흡광도를 측정한 결과를 종합하면 Table 1~3과 같다.

이들 흡광도와 각 계면활성제의 농도를 도시하면 Fig. 3~5와 같다.

Fig. 3~5에서 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 흡광도가 증가하다가 특정 농도 이상에서는 그 증가율이 거의 일정해지는 경향이 나타나고 있다. 각 계면활성제에서 희토류 원소마다 조금씩 차이가

나지만  $1 \times 10^{-4} M$ 의 계면활성제가 10 ml 들어갈 때까지는 거의 직선적으로 증가하다가 그 이상에서는 흡광도가 거의 일정하여 두 개의 직선이 만나는데, 이를 이용하여 REE-MTB 착물과 각 계면활성제의 조성비를 계산하였다.  $1 \times 10^{-4} M$  회토류 원소 용액 5 ml에 CTMAB와 CPC에서는  $1 \times 10^{-4} M$  계면활성제가 10 ml 들어갔을 때 두 직선이 교차되므로  $5 \times 10^{-4} \text{ mmol}$ 의 회토류 원소와  $10 \times 10^{-4} \text{ mmol}$ 의 CTMAB 및 CPC가 반응하였으므로 그 조성비는 1:2임을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 3에서 DTMAB에서는  $1 \times 10^{-3} M$ 의 계면활성제가 10 ml가 들어갈 때까지는 흡광도가 거의 직선적으로 증가하다가 그 후부터 일정해지는 경향은 있으나 CPC나

CTMAB에 비해 흡광도 증가도 크지 않고  $\text{La}^{3+}$ -MTB 착물에서는 흡광도 증가가 거의 없는 것으로 보아  $\text{La}^{3+}$ -MTB 착물과 DTMAB와는 삼성분 착물이 이루어지지 않고 다른 회토류 원소와 MTB 착물과 DTMAB와는 매우 약한 회합을 하고 그 비는  $5 \times 10^{-4} \text{ mmol}$ 의 회토류 원소와  $1 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ 의 DTMAB가 반응하였으므로 약 1:20인 것으로 추정하였다. 양이온 계면활성제가 들어감에 따라 최대 흡수파장이 장파장 이동을 하고 흡광도가 증가하는 것은 TMB의  $-\text{SO}_3^-$ 기(Fig. 6)와 양이온 계면활성제의 positive site 간의 정전기적 인력이 작용하여 삼성분계 착물이 생겨 흡광도가 증가하고, 전이상태가 안정화되어 장파장 이동을 하기 때문으로 해

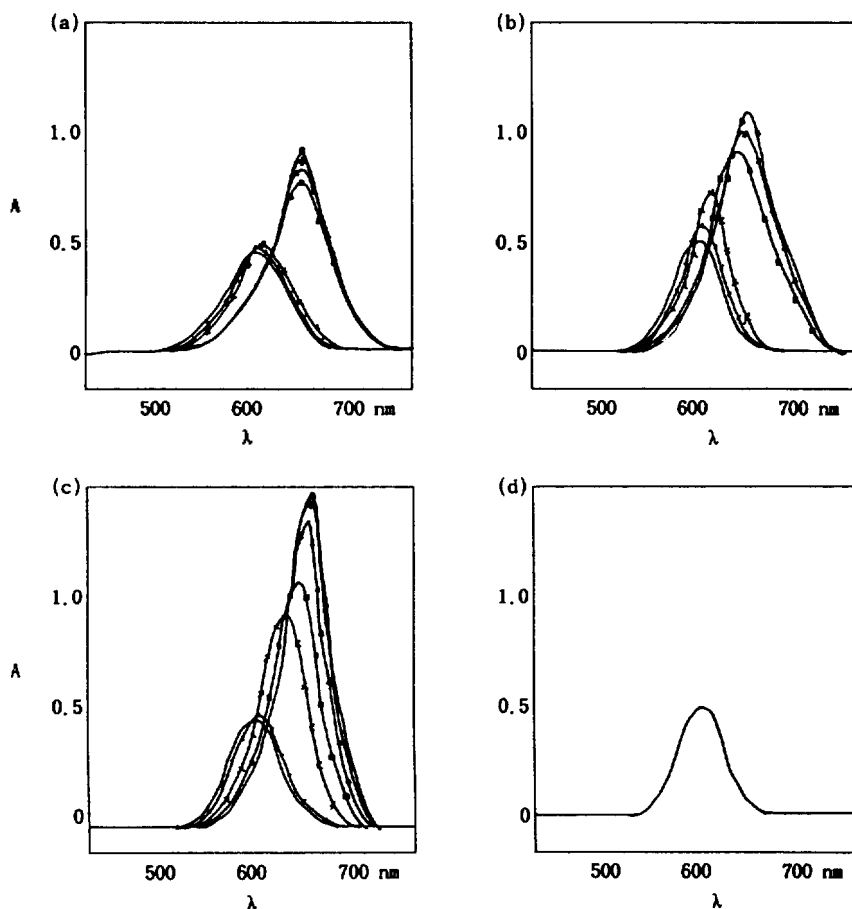


Fig. 1. Absorption spectrum change of  $\text{Y}^{3+}$ -MTB complex in surfactant. (a) DTAB  $1 \times 10^{-3} M$ , (b) CTMAB  $1 \times 10^{-4} M$ , (c) CPC  $1 \times 10^{-4} M$ , (d) Triton X-100. —, 0 ml; —+—, 5 ml; —x—, 10 ml; —■—, 15 ml; —▲—, 20 ml; —◆—, 25 ml; —□—, 30 ml.

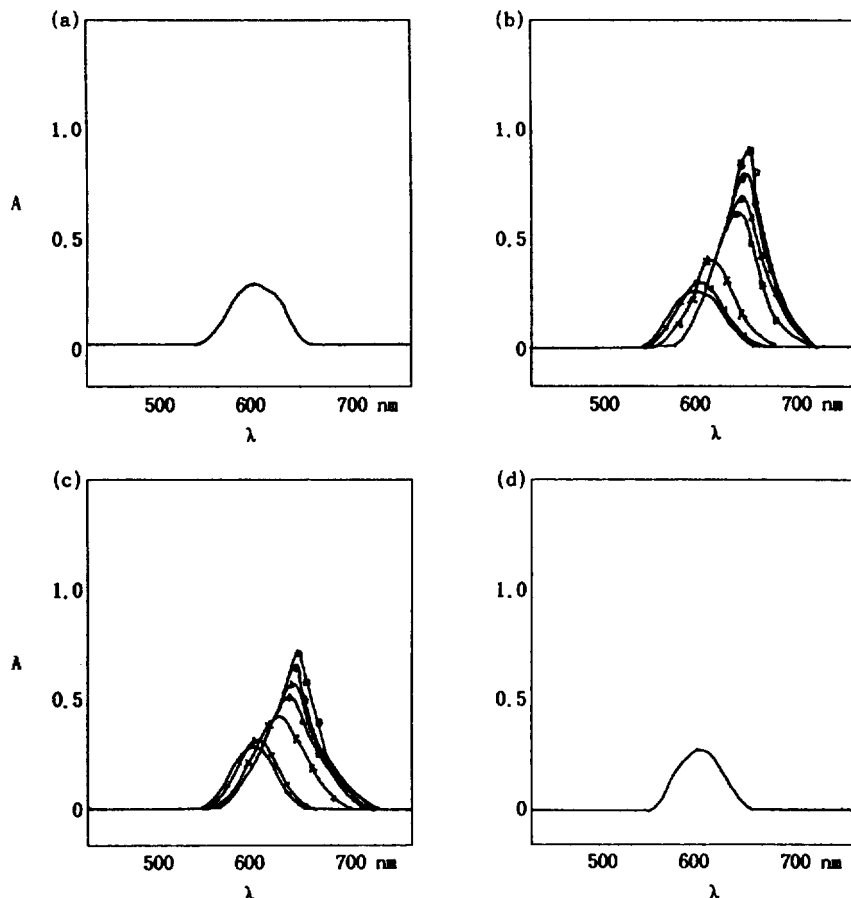


Fig. 2. Absorption spectrum change of  $\text{La}^{3+}$ -MTB complex in surfactant. (a) DTAB  $1 \times 10^{-3} M$ , (b) CTMAB  $1 \times 10^{-4} M$ , (c) CPC  $1 \times 10^{-4} M$ , (d) Triton X-100. —, 0 ml; —+, 5 ml; —\*, 10 ml; —■, 15 ml; —▲, 20 ml; —◆, 25 ml, —□, 30 ml.

Table 1. Absorbance of REE-MTB in various concentration of DTMAB

Amount of $1 \times 10^{-3} M$ DTMAB (ml)	Absorbance						
	$\text{La}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+}$	$\text{Lu}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}$
0	0.258	0.261	0.298	0.267	0.297	0.241	0.443
5	0.272	0.283	0.305	0.277	0.300	0.276	0.445
10	0.272	0.282	0.392	0.279	0.338	0.474	0.478
15	0.273	0.282	0.427	0.432	0.449	0.497	0.729
20	0.269	0.303	0.508	0.515	0.530	0.560	0.852
25	0.262	0.418	0.531	0.530	0.627	0.620	0.877
30	0.269	0.498	0.530	0.570	0.642	0.638	0.894

REE  $1 \times 10^{-4} M$  5 ml; MTB 0.05% 2 ml; buffer 10 ml; total volume 50 ml.

석하였다. 중성 계면활성제인 Triton X-100에서는 회토류-MTB와 계면활성제간의 정전기적 인력이

없어 삼성분 착물이 생기지 않아 흡수스펙트럼의 변화가 나타나지 않았다.

Table 2. Absorbance of REE-MTB in various concentration of CTMAB

Amount of $1 \times 10^{-4} M$ CTMAB (ml)	Absorbance						
	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>
0	0.240	0.247	0.297	0.264	0.299	0.248	0.492
5	0.310	0.309	0.376	0.345	0.422	0.367	0.561
10	0.452	0.515	0.587	0.606	0.679	0.632	0.681
15	0.610	0.658	0.648	0.724	0.842	0.748	0.814
20	0.694	0.693	0.664	0.732	1.004	0.762	0.992
25	0.745	0.716	0.684	0.748	1.040	0.790	1.098
30	0.830	0.793	0.682	0.767	1.040	0.800	1.088

REE  $1 \times 10^{-4} M$  5 ml; MTB 0.05% 2 ml; buffer 10 ml; total volume 50 ml.

Table 3. Absorbance of REE-MTB in various concentration of CPC

Amount of $1 \times 10^{-4} M$ CPC (ml)	Absorbance						
	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>
0	0.259	0.243	0.288	0.307	0.318	0.251	0.489
5	0.297	0.284	0.391	0.417	0.374	0.343	0.509
10	0.419	0.546	0.677	0.761	0.667	0.718	0.958
15	0.507	0.689	0.872	0.785	0.915	0.864	1.286
20	0.597	0.707	0.858	0.780	0.952	0.863	1.563
25	0.626	0.784	0.872	0.786	1.031	0.870	1.676
30	0.691	0.888	0.878	0.785	1.030	0.876	1.693

REE  $1 \times 10^{-4} M$  5 ml; MTB 0.05% 2 ml; buffer 10 ml; total volume 50 ml.

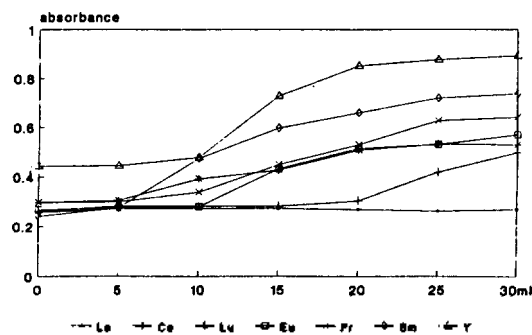


Fig. 3. Absorbance change of REE-MTB to DTAB.  $\blacksquare$ , La;  $+$ , Ce;  $*$ ,  $\square$ , Eu;  $*$ , Pr;  $\diamond$ , Sm;  $\triangle$ , Y.

**희토류 원소의 분석조건.** Fig 1, 2에서 CTMAB, CPC 및 DTMAB의 양이온 계면활성제 중에서 흡광도 증가가 가장 큰 계면활성제는 CPC임을 알 수 있다. 따라서 희토류 원소를 삼성분 착물을 만들어 흡수 분광법으로 분석할 때 계면활성제로는 CPC를 택했고 농도는  $1 \times 10^{-4} M$  20 ml 이상에서 거의 일

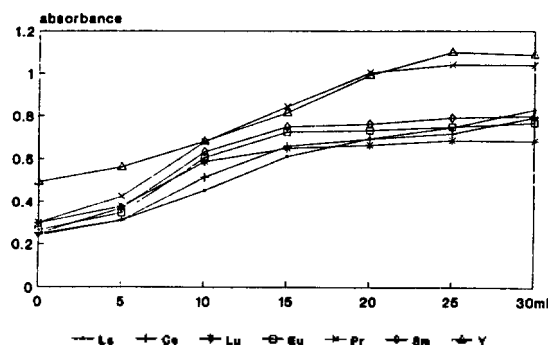


Fig. 4. Absorbance change of REE-MTB to CTMAB.  $\blacksquare$ , La;  $+$ , Ce;  $*$ ,  $\square$ , Eu;  $*$ , Pr;  $\diamond$ , Sm;  $\triangle$ , Y.

정한 흡광도 값을 나타내므로  $1 \times 10^{-4} M$  CPC 20 ml를 가하였다. 그리고 이 농도에서 각 희토류 삼성분 착물의 최대 흡수파장이 La<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>은 650 nm에서 Ce<sup>4+</sup>, Lu<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 및 Y<sup>3+</sup>은 660 nm에서 나타나므로 이들 파장을 분석 파장으로 정했다.

이와 같이 이들 희토류 원소의 CPC 삼성분 착물의 최대 흡수파장이 비슷하기 때문에 각각의 분리정량은 불가능하였다. 그러나 흡광도는 6~9배 정도 증가되었다.

**검량선 작성.** 위에서 최적의 반응을 보이는 계면활성제의 조건이  $1 \times 10^{-4} M$  CPC 20 ml를 가한 경우였으므로 이 조건에서 실험과정에 따라 각 희

토류 원소의 검량 곡선을 얻고 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 각 희토류 원소가 Beer 법칙에 따르는 농도는 0~100 ng/ml였고  $La^{3+}$ 의 몰흡광계수는  $6.6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ 로 가장 적고  $Y^{3+}$ 의 경우는  $9.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ 로 가장 컸다.

**방해 이온의 영향.** 지금까지의 결과를 보면 희토류-MTB 착물에 CPC 계면활성제를 가하여 희토류 원소를 정량할 때 각각의 희토류 원소가 분리되어 있을 때는 100 ng/ml의 농도에서는 정량할 수 있지만 이들이 혼합되어 있을 때는 각각을 분리하여야만 함을 알 수 있었다. 기타 다른 양이온과 음이온의 방해 효과를 알아보기 위해  $Y^{3+}$ 와  $Lu^{3+}$ 에 대하여 그 효과를 조사하였다. 이들 희토류 원소 5  $\mu\text{g}$ 을 50 ml 용량플라스크에 넣고 이의 100배인 500 ng의 방해 이온을 가한 다음 발색시켜 흡광도를

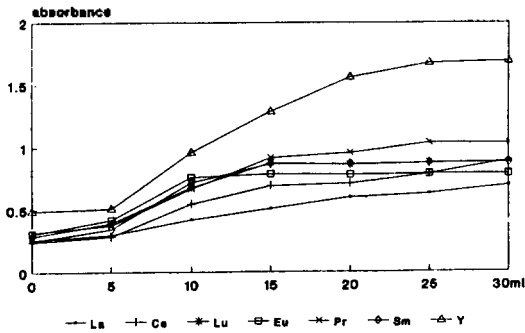


Fig. 5. Absorbance change of REE-MTB to CPC. ■, La; +, Ce; \*, □, Eu; \*, Pr; ◇, Sm; △, Y.

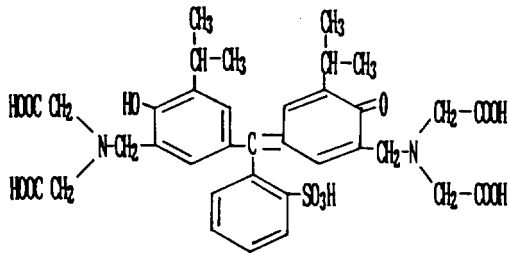


Fig. 6. Structure of MTB.

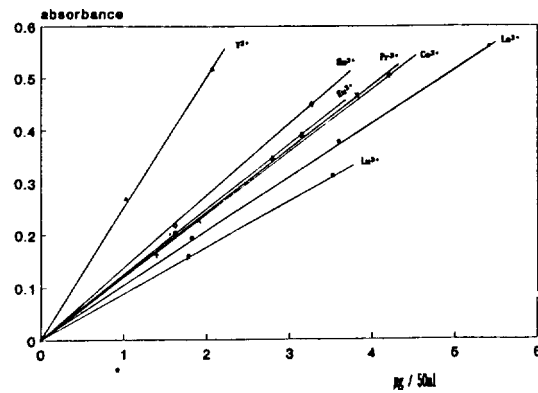


Fig. 7. Calibration curve. ■, La; +, Ce; \*, □, Eu; \*, Pr; ◇, Sm; △, Y.

Table 4. Effect of interfering ions on the determination of  $Y^{3+}$  nad  $Lu^{3+}$

Ions	Absorbance $Y^{3+}$ only	Absorbance $Y^{3+} + M^n$	Difference	Absorbance $Lu^{3+}$ only	Absorbance $Lu^{3+} + M^n$	Difference
$Fe^{3+}$	1.563	1.672	+0.109	0.858	0.934	+0.076
$Cu^{3+}$	1.563	1.673	+0.110	0.858	0.935	+0.077
$Co^{3+}$	1.563	1.778	+0.215	0.858	1.008	+0.150
$Ni^{3+}$	1.563	1.654	+0.091	0.858	0.921	+0.063
$PO_4^{3-}$	1.563	1.280	-0.283	0.858	0.696	-0.198
$C_2O_4^{2-}$	1.563	1.331	-0.232	0.858	0.696	-0.162
$F^-$	1.563	1.355	-0.208	0.858	0.713	-0.145
$CO_3^{2-}$	1.563	1.442	-0.121	0.858	0.773	-0.085
$SO_4^{2-}$	1.563	1.566	+0.003	0.858	0.860	+0.002
EDTA	1.563	1.239	-0.324	0.858	0.632	-0.226

측정한 결과는 Table 4와 같다. 이외의  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  및  $Th^{4+}$  등의 방해 효과는 없었다. 또한 phosphate, citrate, EDTA와 같은 리간드의 영향이 컸는데, 이것은 이들 이온이 MTB보다 희토류 이온과 더 안정한 착물을 이루기 때문으로 추정된다.

### 결 론

MTB를 발색시약으로 사용하여 희토류 원소를 정량할 때 양이온 계면활성제인 CPC를 첨가 삼성분 착물의 흡광도를 650~660 nm에서 측정하여 정량하였다. 희토류-MTB 착물은 중성 계면활성제인 Triton X-100과는 삼성분 착물을 이루지 않았다. 삼성분 착물의 흡광도는 6~9배 증가하였으며 각 희토류의 최대 흡수 파장이 비슷하여 분리 정량은 불가능하였다. 희토류-MTB 착물과 CPC 및 CT-MAB의 조성비는 1:2 이었다.

과제번호 BSRI-92-312 이 연구는 1992년도 교육부 기초과학육성연구비와 인하대학교 92년도 연구비 지원에 의한 것임.

### 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. K. W. Cha and E. S. Jung, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**, 304 (1989).
5. D. Sicilia, S. Rubio, and D. Perez-Bendito, *Anal. Chim. Acta*, **43**, 266 (1992).
6. C. A. BunTon, *Prog. Solid State Chem.*, **8**, 239 (1973).
7. A. I. Kirillov, O. P. Makarenko, N. S. Poluektov, R. S. Laues, and L. P. Shaulina, *Zh. Anal. Khim.*, **28**, 1444 (1973).
8. Zong-Ming Luo and Wei-Ming He, *Talanta*, **37**, 641 (1990).
9. M. Tarek M. Zaki, W. H. Mahmoud, and A. Y. El-Sayed, *Talanta*, **35**, 253 (1988).