

Xylenol Orange와 계면활성제의 삼성분 착물에 의한 희토류원소의 분광광도법 정량에 관한 연구

車基元 · 朴贊一 · 姜善熙 · 張炳斗*

인하대학교 이과대학 화학과

시립 인천대학교 이과대학 화학과*

(1994. 7. 4. 접수)

Study on the Spectrophotometric Determination of Rare Earth by Ternary Complex Using Xylenol Orange and Surfactant

Ki-Won Cha, Chan-Il Park, Sun-Hee Kang, Byung-Du Chang*

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 401-751, Korea

*Department of Chemistry, University of Incheon, Incheon 177, Korea

(Received Jul. 4, 1994)

요약 : Xylenol orange(XO)와 희토류 원소들간에 이루어진 착물에 cetylpyridium chloride(CPC), dodecyltrimethylammonium bromide(DTMAB), cetyltrimethylammonium bromide(CTMAB), Triton X-100 등의 계면활성제를 가했을 때의 흡광도 변화로부터 이들 원소를 정량하는 방법과 조성비를 연구하였다. 양이온성 계면활성제인 CTMAB가 있을 때 XO와 희토류 원소들간의 착물의 흡광도가 다른 계면활성제에서보다 더 컸다. 따라서 희토류 정량에는 이를 선택하였다. REE-XO-CTMAB 삼성분 착물은 618nm에서 최대 흡광도를 갖고 0~0.5ppm 범위에서 Beer 법칙에 따르고 몰흡광계수는 $1.5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다.

Abstract : The spectrophotometric determination of rare earth elements with XO was investigated in the presence of cetylpyridium chloride(CPC), dodecyltrimethylammonium bromide (DTMAB), cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB), Triton X-100 at pH 6.2. The complex between XO and rare earth elements 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 CTMAB, which was therefore chosen for determination of rare earth elements. REE-XO-CTMAB complex has absorption maxima at 618nm and obeys the Beer's law in the range of 0~0.5 ppm. Molar absorptivity was $1.5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Key words : Xylenol Orange, CTMAB, CPC, Ternary Complex

1. 서 론

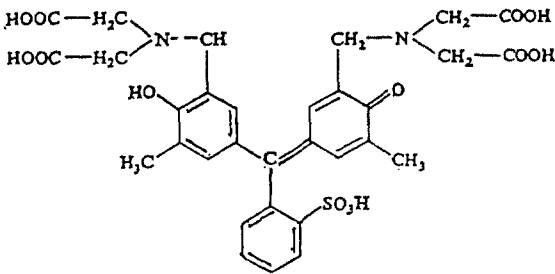
희토류 원소 중에 Ce^{4+} 는 251nm에서 분광광도법으

로 정량이 가능하며 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 등은 가시선 영역에서 흡광을 하지만 몰흡광계수가 $20 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 정도로 작기 때문에 묽은 용액에서는 분석이 불가능하

다.

미량의 희토류 원소를 분광광도법으로 분석하는 발색 시약으로는 arsenazo III¹, chrome azurol S (CAS)², methyl thymol blue (MTB)³, xylenol orange⁴ 등이 알려져 있다. sulphonphthalein 지시약은 금속 이온과 착물을 형성하여 색을 띠며, 또한 착물 적정(Complexometric titration)에 지시약으로 널리 쓰인다.^{5, 6} 착물의 형태는 negative charge를 띠며, 적당한 pH 조건하에서 여러 금속이온과 착물을 이루어 발색된다.

Xylenol orange는 3, 3-bis[N, N-dicarboxymethyl]-aminomethyl]-o-cresolsulphophthalein으로써 분자구조는 아래와 같다(I). 이 화합물은 o-cresolsulphophthalein(Cresol Red)와 formaldehyde, 그리고 iminodiacetic acid의 축합반응을 통해 합성된다.^{7, 8}



Xylenol orange는 넓은 pH(0~5.8) 범위의 수용액에서는 노란색을 띠며, 3가 철과 푸른색 착물을 형성하는 것을 제외하고는 양이온과 착물을 형성하여 진한 적색이나 적-진홍색의 착물을 형성한다.

Tonosaki 등은⁴ XO를 사용하여 Ce^{3+} 이외의 몇 개의 희토류 원소를 발색시켜 분광광도법으로 분석하는 방법을 보고한 바 있다. 이들은 희토류와 XO간의 결합비가 1:1이며, 흡수봉우리는 578nm에서 나타남을 보고하였다.

본 연구에서는 자외선과 가시선 영역에서 흡수가 약한 Sc^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} 및 La^{3+} 를 Xylenol orange를 이용하여 예민하게 분석하고자 그들의 발색 특성 및 이들 착물에 계면활성제를 가한 삼성분 착물을 만들어 선택성 있고 감도가 큰 분석법을 개발하고자 하였다.

II. 실험

1. 시약 및 장치

희토류는 시그마제의 99.9% 이상의 희토류 산화물

일정량을 달아 과염소산(60%) 10ml와 과산화수소수(30%) 1ml를 가하고 열판 위에서 시계침시를 덮고 가열하여 완전히 녹인 후 시계침시를 제거하고 계속 가열하여 증발건고시켰다. 이렇게 준비한 희토류-과산화염에 탈염수를 가하고 묽은 NaOH 용액을 pH가 1.0이 되도록 가하여 희토류 원소 용액을 조제하였다.

시약은 Fluka Co.의 Xylenol orange 0.05g을 95ml의 물에 녹이고 헥사아민 20g을 물 80ml에 녹인 용액 5ml를 가해 0.05% 용액을 만들어 냉암소에 보관하고 1주일마다 다시 만들어 사용하였다. CPC 용액과 CTMAB 용액 및 DTMAB 용액은 $1 \times 10^{-4}M$ 로 조제하여 사용하였고, Triton X-100은 2%(W/V)로 조제하여 사용하였다. 그 외의 시약은 분석급 시약을 사용하였다.

분광광도계는 Perkin Elmer 552S 가시-자외선 분광광도계를 사용하였고, pH meter는 NOVA-310을 사용할 때마다 완충용액으로 보정하여 사용하였다.

2. 실험방법

0~50 $\mu g/ml$ 의 Sc^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , 그리고 Eu^{3+} 표준용액 일정량을 50ml 용량플라스크에 넣고 0.05% Xylenol orange 용액 2.5ml, 20% 헥사아민 수용액 5ml, 그리고 $1 \times 10^{-4}M$ 계면활성제 일정량을 가하고 0.1N NaOH로 pH 6.2 ± 0.1 로 조절한다.

중류수로 눈금까지 채우고 그 일부를 1cm cell에 넣고 발색 10분 후에 바탕용액을 대조액으로 200~650nm에서 흡광도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Xylenol Orange의 흡수스펙트럼

Xylenol orange가 pH 변화에 따라 스펙트럼이 어떻게 변하는가를 알아보기 위하여 0.05% Xylenol orange 용액 2.5ml를 50ml 용량플라스크에 넣고 헥사아민 5ml와 물 20ml 정도를 가한 후 묽은 염산이나 묽은 수산화나트륨으로 pH를 조정하고 물로 눈금까지 묽힌 후 흡수스펙트럼을 측정한 결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1의 결과를 보면 산성용액에서는 420nm에서 최대흡수파장이 나타나고 pH가 증가할수록 572nm 파장에서 흡광도가 증가한다. 등전점은 479nm에서 나타난다. 이 결과는 산성에서는 Xylenol orange에 양성자가 붙어 있는 화학종에 의해 흡수스펙트럼이 나타난 것이

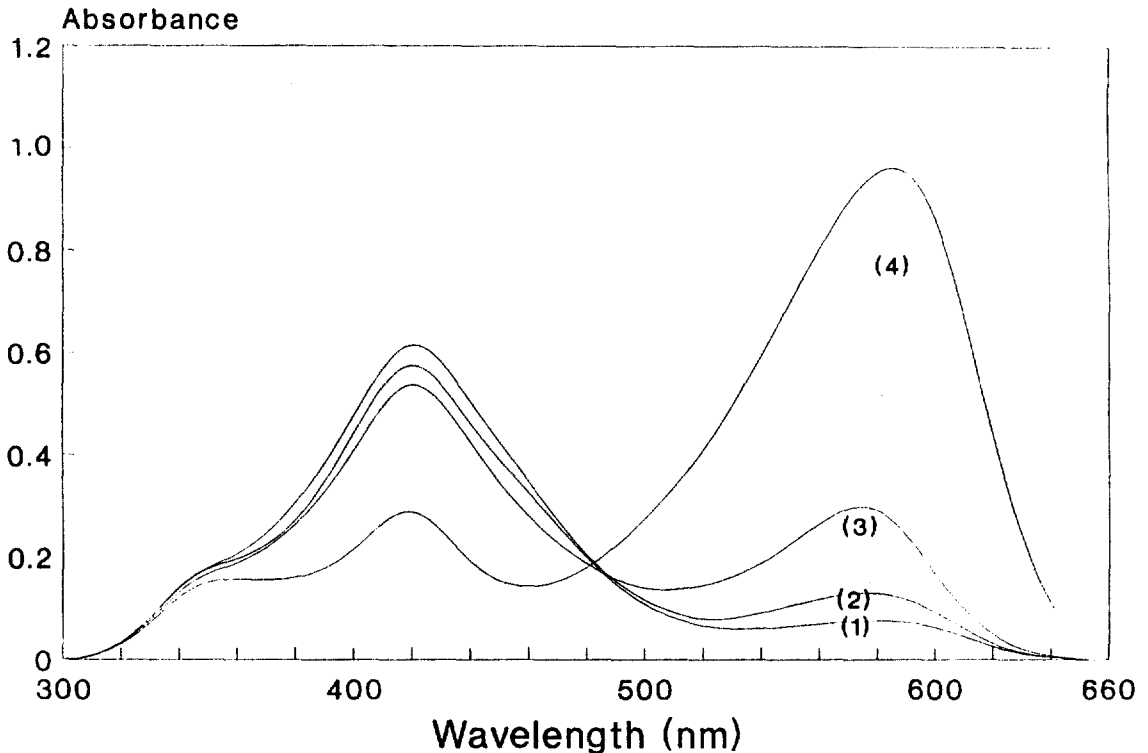


Fig. 1. Absorption spectrum vibration of Xylenol Orange according to the pH.

((1) pH 2.1 (2) pH 5.7 (3) pH 6.4 (4) pH 9.4)

며, 염기성에서는 양성자가 떨어져 나간 화학종에 의해 스펙트럼이 나타난 것으로 해석된다.

2. Xylenol Orange에 의한 희토류 발색

각 희토류 원소와 Xylenol orange 착물을 생성 후 계면활성제를 가함으로써 흡수 스펙트럼의 변화를 보기 위해 50ml 용량플라스크에 각 희토류 원소 $3.3 \times 10^{-5} \text{M}$ 용액 10ml에 0.05% XO 2.5ml를 넣고 완충용액 10ml와 각 계면활성제 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 용액을 5~25ml 까지 변화시켜 넣고 pH 6.2 ± 0.1 를 맞추고 흡수스펙트럼을 측정하여 결과는 Fig. 2~3과 같다.

Fig. 2는 Eu^{3+} -XO 착물, 그리고 Fig. 3은 Sm^{3+} -XO 착물에 4가지 계면활성제가 있을 때 흡수 스펙트럼의 변화이다. 그 외 La^{3+} , Sc^{3+} XO 착물에 위의 4가지 계면활성제가 있을 때의 흡수 스펙트럼도 얻었다. Fig. 2와 3의 결과를 보면 각 희토류 원소에서 CTMAB와 CPC의 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 최대 흡수 파장이 570nm에서 618nm로 장파장 이동을 하고 흡광

도가 증가하였고, DTMAB와 Triton X-100일 때는 570nm에서 흡광도만 증가하였다. Sc^{3+} 과 La^{3+} 의 XO 착물에서도 같은 경향을 나타내었다. 양이온 계면활성제인 CTMAB와 CPC에서 618nm로 장파장 이동을 일으키는 것으로 보아 삼성분계 착물이 형성된 것으로 해석된다. DTMAB와 중성 계면활성제인 Triton X-100을 첨가하였을 때는 파장 이동이 없는 것으로 보아 삼성분 착물을 형성하지 않는 것 같다. 다만, 흡광도만이 약간 증가되었는데, 이는 바탕 보정을 하지 않은 데서 온 것 같다.

CTMAB와 CPC 계면활성제를 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 이상 가하면 흡광도가 다시 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이것은 계면활성제가 너무 많으면 빛 산란이나 굴절률 변화에 의한 흡광도 변화가 생겨서 일어난 것 같다.

삼성분 착물에서 각 희토류 원소의 흡광도 크기가 다르며, 그 크기 순서를 보면 La^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Sc^{3+} 의 순으로 La^{3+} 이 가장 크고, Sc^{3+} 의 흡광도는 그리 크지 않았다.

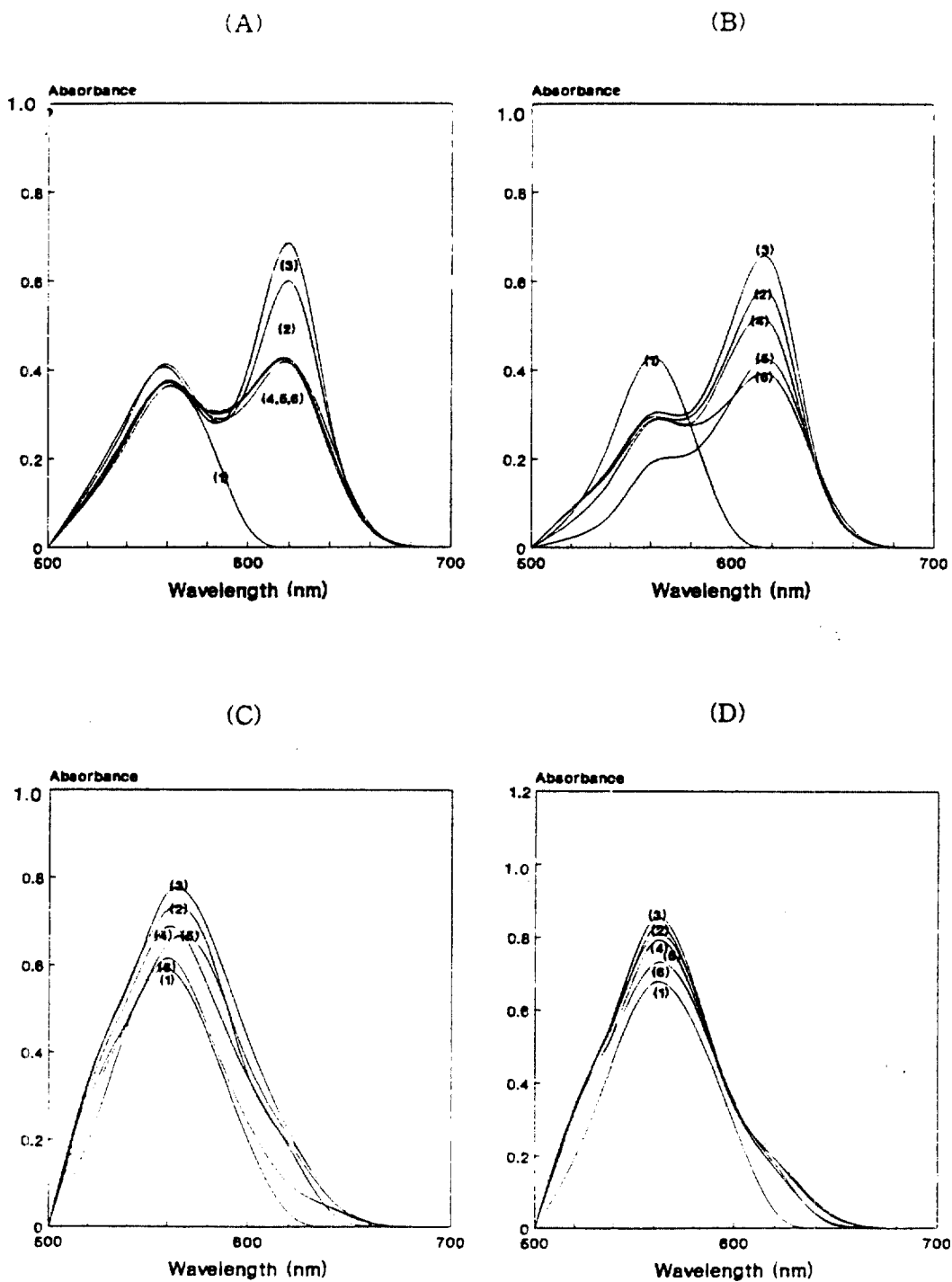


Fig. 2. Absorption spectrum change of $6.6 \times 10^{-6} \text{ M}$ Eu^{3+} -XO complex in surfactant. (A) CTMAB $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (B) CPC $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (C) DTMAB $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (D) 0.2% Triton X-100. ((1) 0ml, (2) 5ml (3) 10ml (4) 15ml (5) 20ml (6) 25ml)

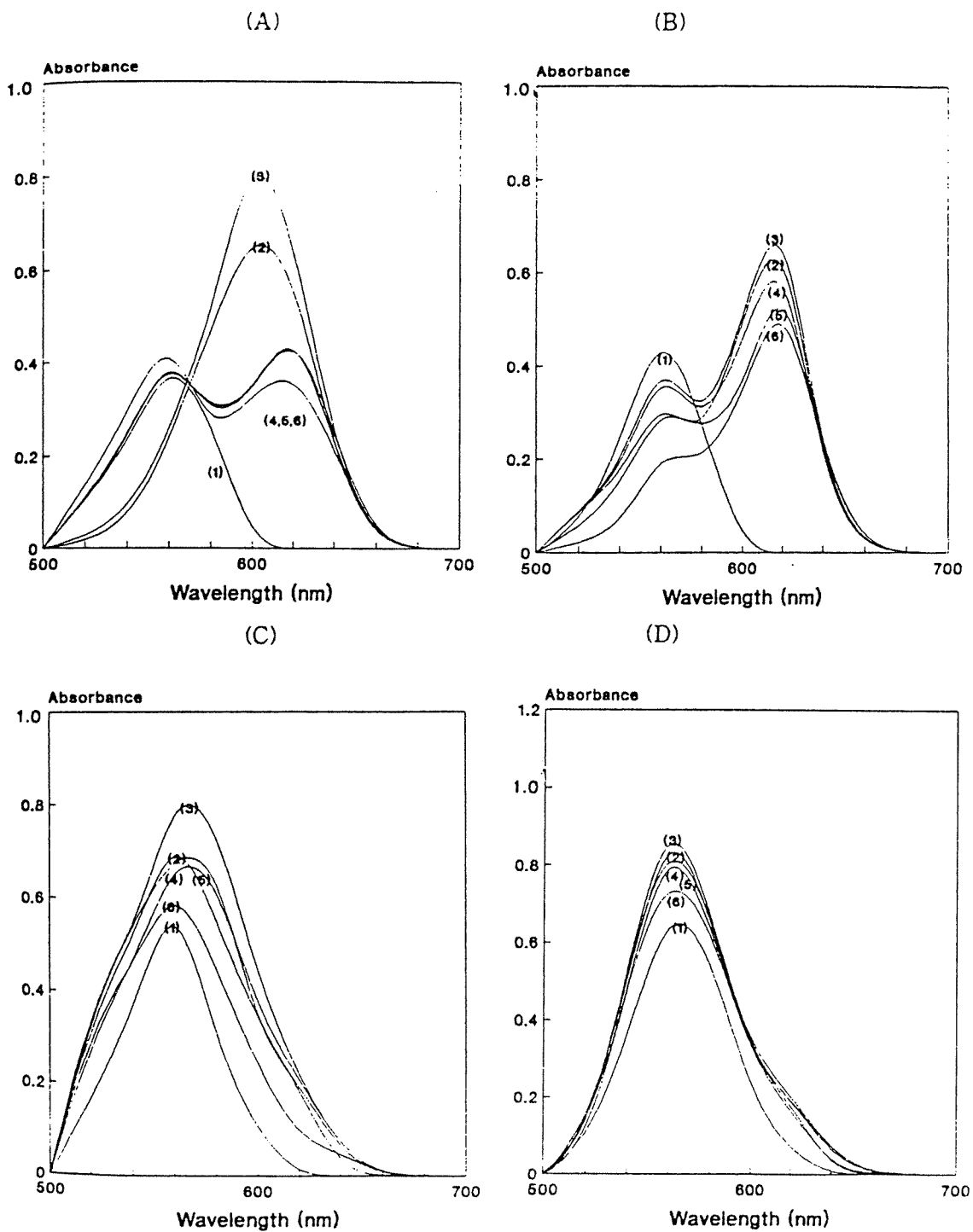


Fig. 3. Absorption spectrum change of $6.6 \times 10^{-6} \text{M Sm}^{3+}$ -XO complex in surfactant.

(A) CTMAB $1 \times 10^{-4} \text{M}$ (B) CPC $1 \times 10^{-4} \text{M}$ (C) DTMAB $1 \times 10^{-4} \text{M}$ (D) 0.2% Triton X-100. ((1) 0ml, (2) 5ml (3) 10ml (4) 15ml (5) 20ml (6) 25ml)

3. 희토류-계면활성제의 조성비

희토류 원소와 XO의 결합비를 연속 변화법으로 측정 한 결과는 Fig. 4에서와 같이 1:1임을 알 수 있다. 그리고, 이 결과는 Tonosaki⁴의 결과와 같다. 삼성분계에서 희토류 원소와 계면활성제의 조성비를 연속 변화법을 사용하여 측정하였다.

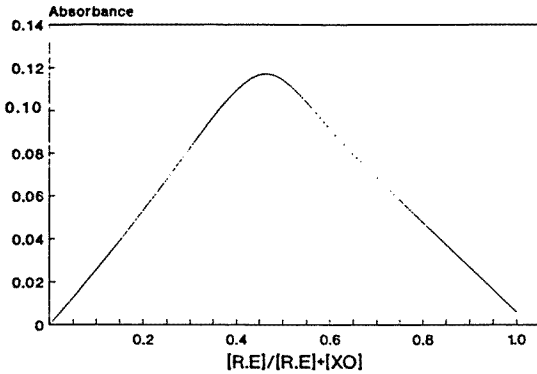


Fig. 4. Plot of continuous various method of R.E and XO at 25°C, pH=6.2.

$5 \times 10^{-5}M$ 의 희토류 원소와 $5 \times 10^{-5}M$ 의 계면활성제의 부피비를 변화시켜 가며 최대 흡수 파장에서 흡광도 변화를 도시하면 Fig. 5 및 6과 같다. Fig. 5와 6의 결과를 보면, 각 계면활성제에서 희토류 원소마다 조금씩 차이가 있지만 계면활성제와 REE-XO 착물의 비가 8:2가 될 때까지 거의 직선으로 증가하다가 그 이상에서는 흡광도가 감소하였다.

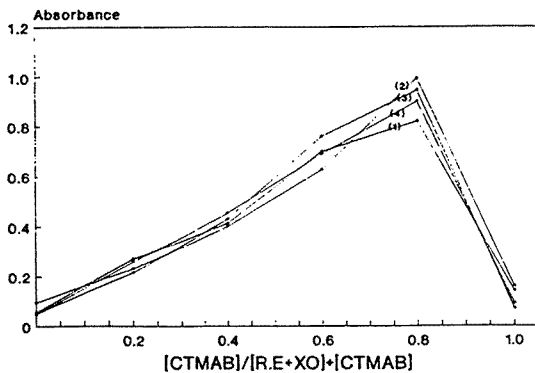


Fig. 5. Plot of continuous various method of R.E-XO and CTMAB.

(1) Sc³⁺ (2) La³⁺ (3) Sm³⁺ (4) Eu³⁺

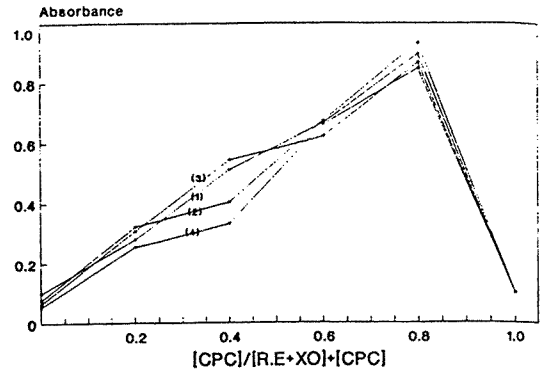


Fig. 6. Plot of continuous various method of R.E-XO and CPC.

(1) Sc³⁺ (2) La³⁺ (3) Sm³⁺ (4) Eu³⁺

따라서 REE-XO 착물과 각 계면활성제의 조성비는 1:4임을 알 수 있다.

양이온 계면활성제가 들어감에 따라 최대 흡수 파장이 장파장 이동을 하고 흡광도가 증가하는 것은 XO의 -SO₃⁻기와 양이온 계면활성제의 positive site간의 정전기적 인력에 의하여 삼성분계 착물이 생겨 흡광도가 증가하고, 전이상태가 안정화되어 장파장 이동을 한 것으로 해석된다.

4. 희토류 원소의 분석 조건

Fig. 2와 3에서 여러 계면활성제 중 양이온 계면활성제인 CTMAB에서 가장 흡광도가 증가하였다. 따라서 희토류 원소를 삼성분 착물을 만들어 흡수 분광법으로 분석할 때 계면활성제로는 CTMAB를 택했고 농도는 $5 \times 10^{-5}M$ 10ml 이상에서 거의 일정한 흡광도 값을 나타내므로 $5 \times 10^{-5}M$ CTMAB 10ml를 가하였다. 그리고 이 농도에서 각 희토류 삼성분 착물의 최대 흡수 파장이 618nm에서 나타나므로 이들 파장을 분석 파장으로 정했다.

희토류 원소들의 각 삼성분 착물에서 최대 흡수 파장이 비슷하기 때문에 각각의 희토류 원소의 분리 정량은 불가능하였다. 그러나 흡광도는 계면활성제가 없을 때보다 2~3배 정도 증가하였으며, 검출 한계 역시 매우 낮출 수 있었다.

5. 검량선 작성

지금까지 실험에서 얻은 최적 조건의 과정에 따라

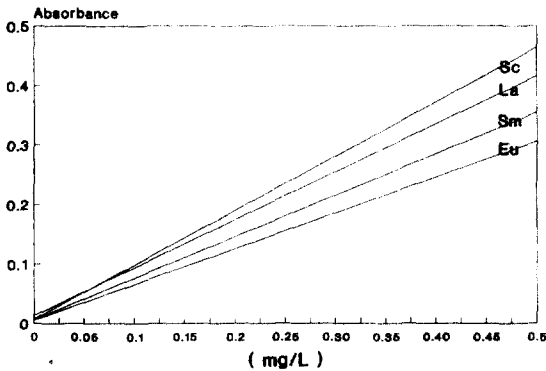


Fig. 7. Calibration curves of individual rare earth-XO-CTMAB at 618nm.

각 희토류 원소의 검정선을 얻은 결과는 Fig. 7과 같다.

위의 결과를 보면 각 희토류의 양은 0~0.5mg/L 이 내에서 Beer-Lambert의 법칙에 따르는 것을 볼 수 있다. 또한 검출 한계는 0.02mg/L까지 가능하였다.

6. 방해 이온의 영향

지금까지의 결과를 보면 희토류 원소를 정량할 때 각각의 희토류 원소가 분리되어 있을 때는 0.5mg/L 이하의 농도에서 정량할 수 있지만 이들이 혼합되어 있을 때는 각각을 정량할 수 없음을 알 수 있다.

따라서 희토류 원소 혼합용액에서 각각의 희토류 원소량을 정량하기 위해서는 희토류 원소를 각각 분리해야만 함을 알 수 있다. 기타 다른 양이온과 음이온의 방해효과를 보기 위해 Sc³⁺과 Eu³⁺에 대하여 조사하였다.

이들 희토류 원소 5ppm 용액 5mL를 50mL 메스플라스크에 넣고 10ppm 방해이온 10mL를 가한 다음 발색시켜 흡광도를 측정한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1의 결과를 보면 EDT와 같은 리간드가 존재할 때는 흡광도가 상당히 감소하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 이들 이온이 XO 발색제보다 희토류 이온과 더 안정한 착물을 이루어 XO 발색제가 반응하지 못하기 때문으로 해석된다.

IV. 결론

- 1) XO-희토류 원소 착물에 계면활성제로 CTMAB를 가하여 삼성분 착물을 만들어 희토류 원소를 더 예민하게 분석하였다.
- 2) 분석 파장은 681nm이었으며 검량선은 0~0.5 ppm에서 얻어졌다.
- 3) RE-XO와 CTMAB 삼성분 착물에서 희토류 원소와 계면활성제간의 결합비는 1 : 4였다.
- 4) 계면활성제를 가한 삼성분계에서는 계면활성제가 없을 때보다 감도가 2~3배 증가하였다.

인용문헌

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(1962).
3. K. W. Cha and E. S. Jung, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**, 496(1993).

Table 1. Effect of interfering ions on determination of Sc³⁺ and Eu³⁺

Ions	Absorbance Sc ³⁺ only	Absorbance Sc ³⁺ + M ⁿ	difference	Absorbance Eu ³⁺ only	Absorbance Eu ³⁺ + M ⁿ	difference
Cd ²⁺	0.430	0.382	-0.048	0.438	0.514	+0.076
Pt ²⁺	0.430	0.376	-0.054	0.438	0.493	+0.055
Pb ²⁺	0.430	0.263	-0.167	0.438	0.476	+0.040
Al ³⁺	0.430	0.323	-0.107	0.438	0.201	-0.237
Sn ²⁺	0.430	0.142	-0.288	0.438	0.042	-0.396
Fe ³⁺	0.430	0.255	-0.175	0.438	-	-0.437
Cu ³⁺	0.430	0.183	-0.247	0.438	0.425	-0.013
C ₂ O ₄ ²⁻	0.430	0.099	-0.331	0.438	-	-0.438
EDTA	0.430	-	-0.430	0.438	-	-0.438

4. K. Tonosaki, M. Otomo, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **35**, 1683(1962).
5. M. Otomo, *Japan Analyst.*, **21**, 436(1972).
6. S. P. Sangal, *Chim, Anal(Paris)*, **47**, 239(1965).
7. Korbl J, Pribil R, Emr A, *Chem. listy.*, **50**, 1440 (1956).
8. Emer A, Korbl J, Pribil R, *Czech. Patent*, **89**, 388 (11.4. 1956).
9. W. C. Vosburge and G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437(1941).