

ICP/AES에 의한 지질시료 중의 희토류원소 분석

金正錫* · 崔珣洵 · 林勇俊 · 池光龍

한국원자력연구소 화학재료연구부

(1994. 9. 23 접수)

Determination of Rare Earth Elements in USGS Geological Materials by ICP/AES

Jung Suk Kim, Kwang Soon Choi, Yong Joon Park, and Kwang Yong Jee

Chemistry Division, KAERI, Yusong 150, Korea

(Received September 23, 1994)

요 약. 지질시료 중의 전 희토류원소들을 유도결합플라즈마 원자방출분광법을 이용하여 동시 및 개별 정량하였다. 시료는 산처리 및 알칼리 용융으로 분해하고 TOPO(trioctylphosphine oxide)를 이용하여 용매 추출한 다음 HCl 용액으로 역추출하여 균분리하였다. 표준암석 AGV-1에 대한 분석결과는 US Geological Survey 및 다른 문헌상의 결과와 비교하여 양호하였다.

ABSTRACT. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was used for the determination of all 14 rare earth elements (REE) in geological materials. Samples were decomposed by using acid digestion followed by alkaline fusion. Group separation of the REE was achieved by solvent extraction with TOPO (trioctylphosphine oxide) and back extraction into HCl. The results for standard rock sample, AGV-1, showed a good agreement with those obtained by US Geological Survey as well as reported values in other articles.

서 론

암석 중의 희토류원소 성분분포는 광물형성과정의 규명, 암석의 구별 등 지구화학적 정보를 제공한다. 희토류원소는 암석에 따라 원소별 분포가 다르며 어떤 암석의 경우 함유량이 매우 낮아서 희토류원소 관련연구는 매우 민감하고 정확한 분석기술이 필요하다. 암석시료의 미량원소 분석기술로는 방출 분광분석(AES), X-선 형광분석(XRF), 중성자 방사화 분석(NAA) 및 질량분석법(MS) 등이 많이 이용되어 왔다.¹⁻²⁶

알곤 플라즈마를 이용한 유도결합플라즈마 원자 방출분광분석(ICP/AES)이 암석시료 분석에 응용되면서 검출능, 정밀도 및 정확도가 크게 향상되었으며 미량원소 분석에 매우 유용한 분석기술이 되었다. 일반적으로 ICP/AES에 의한 암석중의 희토류원소 분석에서 전처리과정으로 산 및 용융 분해를 혼용

하고 있다. 이것은 무거운 희토류원소가 부수광물인 지르콘($ZrSiO_4$) 등에 많이 함유되어 있어 산분해만으로 완전분해가 어렵기 때문이다. 최근에는 부수광물까지를 신속하고 효과적으로 분해하기 위한 분해 장치의 연구가 많이 이루어지고 있다.⁷⁻¹⁰

시료분해 후 ICP/AES에 의한 희토류원소 정량을 위하여 사전 균분리방법으로 칼슘 운반체와 옥살산염 등을 이용한 공침법, 양이온 또는 음이온 교환법, TOPO, TOA(tri-n-octylamine) 및 TTA(thenoyltrifluoroacetone) 등의 추출제를 이용한 용매추출법, 또한 이들의 혼용방법과 고성능 액체크로마토그래피의 응용이 연구되었다.¹⁴⁻²⁵

본 연구에서는 암석 중의 희토류원소의 효과적인 상용분석법을 개발하기 위해 여러 방법으로 화학적 전처리 및 균분리를 한 후 ICP/AES으로 정량해 본 결과, 용매추출을 응용한 방법이 가장 좋은 결과를

보였다. 표준암석으로 USGS의 AGV-1(andesite, 안산암)을 사용하였으며 USGS로부터 공급된 2종의 미지의 지질시료(USGS-1과 USGS-2)를 분석하였다. 희토류원소 정량결과를 chondrite(운석)의 희토류원소 함유량에 대한 표준화 분포도도 나타내 보았다.

실 험

시약 및 기기. 무수 Na_2CO_3 (99.5%)와 HCl (37%)은 Aldrich A.C.S.급, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (99.995%)는 Aldrich제, HF (38~40%)는 Merck EP급, HNO_3 (65%), H_2O_2 (30%), L-Ascorbic acid(99.7%)는 Merck GR급, H_2SO_4 (95%)는 Junsei 특급, NH_4OH (25~28%)는 D.S.P. GR급, NH_4NO_3 (98%)는 Wako 1급, Toluene(99.7%)는 Cica-Merck GR급, TOPO는 Eastman제를 사용하였다. 희토류원소 표준용액은 모든 희토류원소가 각각 10 ppm 농도로 혼합되어 있는 SPEX사의 표준용액을 다원소분석과 개별원소분석에 같이 사용하였다. NH_4NO_3 세척 용액은 3 M NH_4NO_3 용액에 묽은 HNO_3 용액을 적가하여 pH 2.3 용액으로 조정하여 사용하였다.

ICP/AES는 40개의 원소를 동시에 분석할 수 있는 Jobin Yvon사의 모델 JY 50 P와 순차적으로 분석할 수 있는 같은 회사의 모델, JY 38 PLUS를 사용하

Table 1. Operating conditions of JY 38 PLUS and JY 50 P ICP/AES

Spectrometer :	
Simultaneous (JY 50 P) :	focal length 0.5 m
	Paschen-Runge mount
Sequential (JY 38 PLUS) :	focal length 1 m
	Czerny-Turner mount
Holographic grating : 3600 grooves/mm	
RF generator : 40.68 MHz, 1.0 kW working power	
Flow rate of argon gas (using humidifier)	
Coolant gas :	12 L/min
Sheath gas :	0.3 L/min
Carrier gas :	0.3 L/min
Nebulizer : Meinhard type C	
Sample uptake rate : 1 mL/min	
Observation height : 15 mm above load coil	
Flush time : 20 sec (JY 50 P)	
Integration time : 0.5 sec (JY 38 PLUS)	
	5 sec (JY 50 P)

였다. 이들 기기의 작동조건은 Table 1과 같으며 희토류원소의 측정과장은 Table 2에 나타내었다.

실험방법

시료분해. 암석시료 0.5 g을 정확히 칭량하여 백금도가니에 담는다. H_2SO_4 (1:1) 용액 2 mL와 HF 5 mL를 가하고 흔들어서 섞는다. 더 이상 증기가 발생하지 않을 때까지 증발건조시킨 후, HF 10 mL를 가하고 증발건조시킨다. 뚜껑을 덮은 다음 muffle furnace 안에 넣고 1000 °C에서 5분간 강열시킨다. 백금도가니를 꺼내어 Na_2CO_3 (2 g)과 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1 g) 혼합용융체를 가하고 균일하게 섞는다. 뚜껑을 덮은 다음 다시 muffle furnace 안에 넣고 1000 °C에서 30분간 용융시킨다. 백금도가니를 꺼내어 HNO_3 (1:5) 용액 20 mL를 가하고 가온하여 내용물을 녹인다. HNO_3 (1:5) 용액 40 mL와 소량의 물로 씻어 주면서 내용물을 Teflon 비커에 옮긴다.

용매추출. Teflon 비커내의 용액에 30% H_2O_2 10 방울을 가하고 60~80 °C로 가온한다. 가온중 30% H_2O_2 를 몇 방울씩 2~3회 가한다. H_2O_2 분해가 끝나고 용액의 부피가 약 50 mL가 되면 NH_4NO_3 13 g을 가하고 흔들어서 녹인다. 이어 Ascorbic acid 1 g을 가하고 흔들어서 녹인다. 용액을 식힌 후 25~28% NH_4OH 를 적가하여 pH 2.3 용액이 되도록 조정한다. 용액을 125 mL 용량의 분별깔때기에 옮기고 물로

Table 2. Analytical wavelengths used for the analysis of REEs

Element	Analytical line (nm)
La	379.478 ^a
Ce	399.924
Pr	400.869
Nd	401.225
Sm	359.260 ^a
Eu	381.965
Gd	303.284
Tb	350.917 ^a
Dy	353.170
Ho	345.600
Er	349.910 ^a
Tm	346.220
Yb	328.937
Lu	261.542

^aUsed for Jobin Yvon JY 38 PLUS, sequential ICP/AES.

씻어서 합친다. 4% TOPO/toluene 추출제 10 mL를 가하여 10분간 흔들어 주고 30분간 방치하여 상분리시킨다. 액체상을 분리하여 버리고 3 M NH_4NO_3 세척용액 20 mL를 가하여 3분간 흔들어 주고 10분간 방치한 다음 액체상을 분리하여 버린다. 분별갈때기에 HCl(1:1) 용액 20 mL를 가하여 5분간 흔들어 주고 10분간 방치한다. 역추출한 액체상을 Teflon 비커에 수집한다. 재차 분별갈때기에 HCl(1:1) 용액 10 mL를 가하고 역추출하여 Teflon 비커 용액에 합친다. 역추출을 1회 더 반복하고 액체상을 모은다. Teflon 비커 용액을 가열판 상에서 증발건조시킨다. 5% HNO_3 용액 10 mL로 녹이고 같은 농도로 만든 혼합 희토류원소 표준용액을 이용하여 ICP/AES으로 시료중의 희토류원소를 정량한다.

결과 및 고찰

정량에 이용한 분석 기기는 다원소 동시 정량에는 JY 50 P 다색화 장치, 개별 원소 정량에는 JY 38 PLUS 단색화 장치를 각각 사용하였다. 표준 암석을 이용한 실험결과, 10종의 원소(Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu)는 간섭이 거의 없이 다원소 동시정량이 가능하였으므로 모든 시료용액중 위의

Table 3. Results for REE abundance ($\mu\text{g/g}$) in USGS AGV-1 rock standard

Element	USGS recommended	Ref-1 ^a	Ref-1 ^b	This work
La	35	40	33.0	27.7
Ce	63	61	64.5	62.4
Pr	7	8	7.27	9.62
Nd	39	33	28.6	35.6
Sm	5.9	4.9	5.56	6.51
Eu	1.7	1.4	1.45	1.91
Gd	5.5	5.6	4.00	5.03
Tb	0.70	0.46	0.57	0.74
Dy	3.5	3.1	3.08	3.65
Ho	0.6	1.0	0.71	0.73
Er	1.2	1.6	1.57	1.89
Tm	0.4	<0.9	<0.4	0.49
Yb	1.7	1.6	2.01	1.52
Lu	0.28	0.25	0.21	0.26

^aBauer-Wolf, E.; Wegscheider, W.; Posch, S.; Knapp, G. *Talanta* 1993, 40(1), 9. ^bWeiss, D.; Paukert, T.; Rubeska, I. *J. Anal. At. Spectrom.* 1990, 5, 371.

원소들은 다색화장치로 측정하였다. 매트릭과 원소 상호간의 간섭이 예상되는 4종의 원소(La, Sm, Tb, Er)는 최적파장의 선택 후 개별 정량하였다.

Table 3에는 AGV-1 표준암석에 대한 분석결과를 USGS 공인값 및 ICP/AES으로 정량한 문헌상의 보고된 값을 비교하여 나타내었다. 검출한계 부근의 값으로 정확한 값을 표기하지 않은 T_m 을 제외하고 USGS 공인값을 참값으로 하여 평균 % 상대오차를 계산해 보았을 때, ref-1의 결과는 18.9%, ref-2의 결과는 16.0%이었으며, 본 연구결과는 15.7%로서 좀더 양호한 값을 보였다. 이 정량결과를 문헌상에 보고된 chondrite의 희토류원소 함유량(ppm)과 이온반경을 이용하여 chondrite 표준화 분포도로 나타내 보았다.^{27,28} 그 결과를 USGS 공인값과 함께 도시해 본 결과 Fig. 1에 나타난 바와 같이 USGS 공인값과 잘 일치함을 알 수 있었고 표준암석 AGV-1의 특성인 H_0 위치에서의 꺾임 현상과 산성암의 전형적인 분포특성을 보여주었다.

본 연구의 희토류원소 분석을 위한 전처리과정인 혼산($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$)과 혼합용융제($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)에 의한 연속분해는 모든 내화성 부수광물을 효과적으로 분해시킬 수 있으며, 1단계의 TOPO/toluene 추출제를 이용한 용매추출로 균분리가 완료되므로 다른 다단계 추출이나 이온교환을 이용한 균분리법과 비교할 때 시간이 적게 소요되고 경제적인 방법

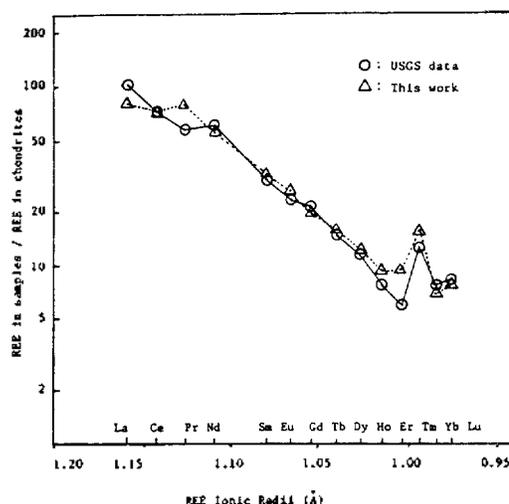


Fig. 1. Chondrite-normalized abundances of REE in USGS AGV-1 rock standard.

Table 4. Results for REE abundance ($\mu\text{g/g}$) in USGS AGV-1 rock standard by other methods

Element	USGS recommended	M-1	M-2	M-4	M-5	M-6
La	35	27.7	25.0	36.0	35.9	5.0
Ce	63	56.2	180.1	58.0	56.9	8.5
Pr	7	8.7	58.1	15.0	13.0	6.0
Nd	39	20.0	120.2	28.0	30.9	9.9
Sm	5.9	-	-	1.5	3.6	1.2
Eu	1.7	0.6	2.3	0.2	0.9	0.2
Gd	5.5	4.1	11.6	9.4	2.8	1.6
Tb	0.70	1.2	1.61	1.1	0.6	1.6
Dy	3.5	1.0	4.9	0.2	0.2	2.0
Ho	0.6	0.2	1.9	0.2	0.6	0.2
Er	1.2	-	-	0.2	1.6	0.4
Tm	0.4	0.3	2.6	0.1	0.3	0.1
Yb	1.7	0.3	1.9	<0.1	1.1	0.2
Lu	0.28	0.1	2.5	<0.1	0.5	0.1

-: not performed, M-1: by Na_2CO_3 fusion, acid digestion and cation exchange chromatography, M-2: by mixed acid digestion without separation, M-4: by $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fusion, acid digestion, CaF_2 coprecipitation and two anion exchange chromatography, M-5: by $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fusion, acid digestion, and cation and anion exchange chromatography, M-6: Na_2CO_3 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ fusion, acid digestion and systematic extraction with TOA and TTA.

으로 생각된다. 또한 본 실험결과는 같은 표준시료를 이용한 다른 분석결과(Table 4), 즉, Na_2CO_3 용융 및 산(HF, HNO_3 , HCl) 분해와 양이온교환 분리법(M-1), 혼산(HF + HClO_4) 분해 및 비분리 정량법(M-2), 산(HCl, HF + HNO_3 , HF) 및 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 용융 분해와 CaF_2 공침 및 2단계 음이온교환 분리법(M-4), 산(HF, HNO_3 , HCl) 및 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 용융 분해와 양이온 및 음이온 교환 분리법(M-5), 산 및 용융(Na_2CO_3 + $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 분해와 TOA 및 TTA 용매추출법(M-6)으로 전처리한 결과와 비교하였을 때 우수하였다.

Nd 표준용액을 이용하여 방법 M-1에 의한 바탕 실험 결과 99.6%의 높은 분리수율을 보였으나 정량결과는 좋지 않았다. 이것은 문헌¹⁶⁻²⁰에서 지적한 바와 같이 지질시료종의 희토류원소 균분리에 양이온교환 방법만으로는 ICP/AES에 의한 희토류원소 정량을 방해하는 Ba, Ca, Sr, Ti 및 Zr 등이 완전 제거되지 않는데 원인이 있는 것으로 생각된다.

지질시료종의 희토류원소를 화학적 분리하지 않고

산분해 후 고분해능의 ICP/AES 분석으로 몇 종의 희토류원소(La, Ce, Nd, Eu, Dy 및 Yb)를 정량한 바 있다.^{14,15} 방법 M-2에 의한 비분리용액을 다원소 동시정량해 보았을 때 이들 원소중 Nd를 제외하고 40%의 상대오차 범위내에서 정량이 가능하였다. 매질로부터의 간섭원소를 분리제거하지 않으면 전 희토류원소의 정량이 불가능하며 좋은 결과를 위해서는 화학적 분리가 필연적이었다.

방법 M-4에서는 매질로부터의 간섭원소를 효과적으로 분리제거하기 위하여 산 및 용융 분해 후 공침 및 2단계의 음이온교환 분리를 하였다. 불화물 착물을 형성하는 Zr과 Ti은 공침전물로부터 원심분리하여 제거할 수 있다. 첫단계의 음이온교환 분리로 U, Co, Fe 및 Zn 등을 수지에 흡착시켜 제거할 수 있으며 둘째단계의 음이온교환 분리로 알칼리토금속 원소와 Mn, Fe, Co, Sc 등을 제거할 수 있다. 그러나 결과가 좋지 않은 이유는 ICP/AES 분석과정에서 Ca와 Li의 특성 불꽃색깔을 보인 점으로 보아 다량의 공침제와 용융제가 전처리과정에서 완전 제거되지 않은 것 같으며, 산처리의 반복 및 분리관을 보완하면 좋은 결과를 얻을 것으로 생각된다.

방법 M-5는 방법 M-1에서 양이온교환 분리만으로 간섭원소를 효과적으로 분리제거할 수 없었으므로 이를 보완하고자 산 및 용융 분해 후 양이온 및 음이온 교환으로 연속적 분리를 하였다. 즉, HNO_3 용리액을 이용한 양이온교환 분리로 매질로부터의 주요 간섭 원소인 Al, Be, Ca, Mn, Th, Ti, U, V, Zr, Mg, Ba, Sr 등을 분리 제거하고 HCl 용리액을 이용한 음이온교환 분리로 Fe 등의 나머지 간섭원소를 분리제거하였다. ICP/AES에 의한 정량결과 8종의 원소, La, Ce, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb에 대해서는 비교적 양호한 결과를 얻었다. 그러나 ICP/AES에 의한 분석중에 Li의 특성 불꽃색깔이 보인 점으로 보아 용융제가 완전 제거되지 않아서 간섭을 일으킨 것 같다.

방법 M-6는 산 및 용융 분해한 시료용액으로부터 희토류원소의 신속한 분리를 위하여 TOA와 TTA 추출제를 이용한 다단계 용매추출을 하였다. Nd 표준용액을 이용한 바탕실험 결과는 ~100%의 화학적 수율을 보였지만 정량결과는 전반적으로 매우 낮게 나타났다. ICP/AES에 의한 지질시료종의 희토류원

Table 5. Results for REE abundance ($\mu\text{g/g}$) in unknown USGS geological samples

Element	USGS-1	USGS-2
La	10.0	30.9
Ce	13.0	44.8
Pr	4.0	10.9
Nd	9.7	21.9
Sm	4.5	5.6
Eu	0.9	1.0
Gd	4.4	3.5
Tb	1.1	0.8
Dy	5.0	3.0
Ho	1.0	0.7
Er	3.0	2.2
Tm	0.7	0.4
Yb	2.3	1.7
Lu	0.4	0.3

소 분석에 TTA 추출제를 이용한 균분리는 아직 보고되지 않았으나 이 방법은 지질시료의 특성과 상분리 등의 문제점으로 효과적인 방법으로 생각되지 않는다. ICP/AES에 의한 분석중에 Na의 특성 불꽃색깔이 보인 점으로 보아 용융제로부터의 Na의 완전 제거되지 않고 분석시 간섭을 일으키는 것으로 생각된다.

표준 암석에 대한 분석방법을 토대로 하여 USGS로부터 실험실간 비교분석 용으로 공급된 미지의 지질시료 USGS-1과 USGS-2를 분석하였다. 두 시료는 전처리중에 시료의 분해형태와 분해속도 등 외관상의 특성이 표준암석과 차이를 보였다. 동일한 조건으로 시료분해 및 균분리하고 ICP/AES에 의해 다원소 동시정량 및 개별정량하여 Table 5의 결과를 얻었으며 표준암석과 다른 분포특성을 보였다.

결 론

ICP/AES를 이용한 다원소 동시정량 및 개별정량으로 지질시료중의 14종의 전 희토류원소를 정량하였다. 산 및 혼합용융제를 이용한 시료분해와 TOPO/toluene을 이용한 용매추출 및 HCl 용액을 이용한 역추출로 희토류원소들을 효과적으로 균분리하였다. 본 연구의 용매추출법은 100%의 화학적

수율을 보이고 다른 용매추출 및 이온교환 분리법과 비교할 때 신속하고 결과가 우수하므로 상용 분석을 위한 적합한 균분리 방법으로 생각된다. 또한 여러 형태의 지질시료중의 희토류원소 정량에 이용할 수 있다. ICP/AES를 이용한 정량에 용융제에 의한 간섭을 제거하기 위하여 PTFE 압력밥솥 혹은 마이크로파 가열에 의한 산분해방법이 효과적으로 기대된다.

인 용 문 헌

- Kantipuly, C. J.; Westland, A. D. *Talanta* 1988, 35(1), 1.
- Gleisberg, B.; Ly, B. M.; Gorski, B. J. *Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 1991, 147(1), 95.
- Joron, J. L.; Ottonello, G. J. *Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 1985, 88(2), 259.
- Meyer, G. *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1982, 52(4), 233.
- Oi, T.; Kikawada, Y.; Honda, T.; Ossaka, T.; Kakihana, H. J. *Radioanal. Nucl. Chem. Art.* 1991, 150(1), 103.
- Möller, P.; Dulski, P.; Luck, J. *Spectrochim. Acta* 1992, 47B(12), 1379.
- Moraes, N. M. P.; Iyer, S. S. *Anal. Chim. Acta* 1990, 236, 487.
- Zhanxia, Z.; Bear, B. R.; Fassel, V. A. *Spectrochim. Acta* 1991, 46B(8), 1171.
- Suzuki, T.; Sensui, M. *Anal. Chim. Acta* 1991, 245, 43.
- Bauer-Wolf, E.; Wegscheider, W.; Posch, S.; Knapp, G.; Kolmer, H.; Panholzer, F. *Talanta* 1993, 40(1), 9.
- Rucandio, M. I.; *Anal. Chim. Acta* 1992, 264, 333.
- Roychowdhury, P.; Roy, N. K.; Das, S. K.; Das, A. K. *Talanta* 1989, 36(12), 1183.
- Iwasaki, K.; Fuwa, K.; Haraguchi, H. *Anal. Chim. Acta* 1986, 183, 239.
- Rathi, M. S.; Khanna, P. P.; Mukherjee, P. K. *Talanta* 1991, 38(3), 329.
- Ochsenkühn-Petropoulou, M.; Ochsenkühn, K.; Luck, J. *Spectrochim. Acta* 1991, 46(1), 51.
- Crock, J. G.; Lichte, F. E.; Riddle, G. O.; Beech, C. L. *Talanta* 1986, 33(7), 601.
- Crock, J. G.; Lichte, F. E. *Anal. Chem.* 1982, 54(8), 1329.

18. Roelandts, I. *Spectrochim. Acta* **1991**, 46(1), 79.
19. Toyoda, K.; Haraguchi, H. *Chem. Lett.* **1985**, 981.
20. Al-Merey, R.; Bowen, H. J. M. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **1991**, 153(3), 221.
21. Yoshida, K.; Haraguchi, H. *Anal. Chem.* **1984**, 56(13), 2580.
22. Tielrooy, J. A.; Vleeschhouwer, P. H. M.; Kraak, J. C.; Maessen, F. J. M. *Anal. Chim. Acta* **1988**, 207, 149.
23. Weiss, D.; Paukert, T.; Rubeska, I. *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, 5, 371.
24. Onishi, H.; Sekine, K. *Talanta* **1972**, 19, 473.
25. Wyttenbach, A.; Bajo, S.; Tobler, L. *J. Radioanal. Chem.* **1983**, 78(2), 283.
26. Meloni, S.; Oddone, M.; Bottazzi, P.; Ottolini, L.; Vannucci, R. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **1993**, 168(1), 115.
27. Laul, J. C. *At. Ener. Rev.* **1979**, 173, 683.
28. Chang, C. A.; Rowland, M. E. *Inorg. Chem.* **1983**, 22(26), 3868.