

12-Crown-4, 15-Crown-5 및 18-Crown-6에 의한 Eu(III) 및 Tb(III)의 용매추출

金恩廷 · 尹修輝 · 裴煥鉉[†] · 姜俊吉 · 金演斗*

충남대학교 자연과학대학 화학과

[†]대신대학교 환경공학과

(1994. 9. 23 접수)

Solvent Extraction of Eu³⁺ and Tb³⁺ Ions with 12-Crown-4 15-Crown-5 and 18-Crown-6

Eun-Jeong Kim, Soo-Kyung Yoon, Jun-Hyun Bae[†], Jun-Gill Kang, and Youn-Doo Kim*

Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

[†]Department of Environmental Engineering, Taeshin University, Kyungki-Do 430-714, Korea

(Received September 23, 1994)

요 약. 12-crown-4, 15-crown-5 및 18-crown-6 에테르들을 리간드로 사용하여 수용액에서 Eu³⁺ 및 Tb³⁺ 이온들을 ethylacetate 혹은 dichloromethane층으로 추출하였다. 이들간에 형성된 착물의 반대이온으로 benzoate 이온을 선택하였다. Benzoate 이온으로부터 란타늄 금속이온으로의 에너지 전달에 의하여 유도되는 형광스펙트럼을 역시 측정하였다. 이 결과를 바탕으로 유기용매층에 추출된 란타늄 금속이온들을 형광분석 방법으로 정량할 수 있었다. 측정된 추출율을 이온-쌍극자 상호작용 향으로써 논하였다.

ABSTRACT. The extractions of aqueous Eu³⁺ and Tb³⁺ ions into ethylacetate or dichloromethane were conducted by using 12-crown-4, 15-crown-5 and 18-crown-6 ethers as ligand. Benzoate ion was selected as counter anion for the complexes formed between the lanthanide ions and crown ethers. Fluorescence spectra of the lanthanide ions induced by the energy transfer from benzoate anion to the cations were also measured. The quantitative analysis of the lanthanide ions extracted into organic phase were made on the basis of the results of fluorescence. The measured extractivity is interpreted in terms of the ion-dipole interaction.

서 론

금속이온과의 선택적 착물화 현상 때문에 왕관형 에테르는 금속이온 분리에 응용되고 있다. 특히, 알칼리 및 알칼리 토금속 이온들은 같은 족내에서 이온들의 크기 순서가 분명하기 때문에 이것들과 공동 크기가 잘 맞는 왕관형 에테르를 착화제로 선택하여 추출하면 공동효과(cavity effect)에 의해 분리가 용이하고 선택성도 높은 것으로 알려져 왔다.^{1,2}

알칼리 금속이온 및 알칼리 토금속이온들의 결과에 비하여 거대고리 왕관형 에테르와 희토류 금속이온들간의 착물에 대한 연구는 그다지 많이 발표

되지 않았지만, 최근 들어 이들에 대한 연구가 집중적으로 진행되고 있다.³⁻⁵ 란타늄 금속이온은 그들의 이온직경이 Na⁺ 및 Ca²⁺ 이온들의 크기와 서로 비슷할 뿐만 아니라, 결합성까지 유사하여 다양한 거대고리 리간드와 안정한 착물을 형성할 것으로 기대된다. 일반적으로 3가의 란타늄 양이온은 4f⁷5s²5p⁶ 전자배치를 가지고 있지만, 결합시에 f 궤도함수는 외각궤도함수에 의하여 효과적으로 가려막혀진다. 따라서, 란타늄 이온과 왕관형 에테르와의 결합은 주로 이온-쌍극자 결합이고 간접적으로 형성되기 때문에 알칼리 금속이온과 왕관형 에테르간에

형성된 결합과 유사하다. 이러한 결합은 정전기적 그리고 입체적 효과에 의하여 결정되어지며, 따라서 착물의 안정성은 란탄족 이온과 왕관형 에테르의 상대적 공동크기에 의하여 의외로 결정되어질 수 있다.

란탄족 금속이온과 왕관형 에테르간의 착물형성에 대한 연구는 주로 화학 양론적 측면에 국한되고 있다. 지금까지 발표된 연구결과에 의하면, 란탄족 금속이온과 12-crown-4(12C4)과는 1:1 착물을 형성한다는 점에 대해서는 거의 일치하지만, 15-crown-5(15C5) 및 18-crown-6(18C6)의 경우는 1:1, 1:2 혹은 4:3 착물을 형성한다는 상이한 견해가 지배적이다.⁶

Tsay 등은 15C5에 의하여 Nd^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} 및 Yb^{3+} 등은 용이하게 추출되고, Ce^{4+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} 및 Lu^{3+} 등은 용이하지 않다고 발표하였다.³ 반면, Nakagawa 등은 Ln^{3+} 과 15C5와의 1:2 샌드위치 착물형성에 의한 추출결과 란탄족계열 중에서 Sm^{3+} 이 가장 추출율이 좋고, 18C6와의 1:1 착물형성에 의한 추출에서는 Ce^{3+} 이 높다고 발표하였다.⁵ Tran 등이 발표한 결과에 의하면, 15C5와 18C6에 의하여 Eu^{3+} , Tb^{3+} 및 Dy^{3+} 등은 거의 비슷한 추출율을 나타내고 있다.⁷ 이와 같이 용매추출에 의한 란탄족 금속이온의 추출율에 대해서는 아직 뚜렷한 일반성이 정립되지 않았다.

본 연구에서는 란탄족 금속이온으로써 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 를 선택하고, 왕관형 에테르로써 12C4, 15C5 및 18C6를 선택하였다. 란탄족 금속이온의 미소한 크기의 차이에 의한 추출율을 비교하고, 란탄족 금속이온에 대한 왕관형 에테르의 추출효과를 규명하고자 한다. 유기용매로서는 ethylacetate(EA) 및 dichloromethane(DM)을 선택하고, 수용액상에 존재하는 반대 음이온(counter anion)으로 benzoate(B^-)를 선택하여, 추출에 미치는 용매효과도 검토 비교하고자 한다.

본 연구에서는 유기층에 추출된 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온을 정량하기 위하여 루미네센스 분광법을 적용한다. 지금까지 미소량의 란탄족 금속이온의 정량분석에는 원자분광법, ICP 분광법 혹은 방사화학법 등이 활용되고 있지만, 이러한 방법들은 낮은 감도, 용액에 공존하는 화학종의 간섭 및 방해작용 그리고 재현성에 문제점을 내포하고 있다. 본 연구에서 선

택한 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온들은 형광전이에서 초과민 현상을 나타내는 특성을 가지고 있다.⁸ 즉, 이들 이온이 물분자에 의하여 배위되었을 때는 매우 약한 형광전이 확률이 리간드의 배위환경에 따라 수십~수백배 증가될 수 있는 가능성을 가지고 있다. 특히, 음이온으로부터 양이온으로의 에너지 전달 메커니즘을 적용하면 형광수율을 크게 증가시킬 수 있다. 본 연구에서 benzoate 이온을 반대이온으로 선택한 이유는 B^- 이온이 좋은 에너지 주개로 작용할 수 있는 가능성을 가지고 있기 때문이다. 본 연구에서는 반대이온으로부터의 에너지 전달효과를 검토하여 형광의 세기와 농도와의 정량적 관계를 규명하고, 이를 근거하여 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온의 정량분석 가능성도 고찰한다.

실 험

시약 및 시료합성

란탄족 금속 이온들은 Aldrich Chemicals 제품인 99.9% $EuCl_3$ 및 $TbCl_3$ 을, 왕관형 에테르는 Aldrich Chemicals 제품인 99.8%의 12C4, 15C5 및 18C6를, 그리고 유기용매는 Merck 제품인 99.5% ethylacetate 및 99.5% dichloromethane을 정제하지 않고 사용하였다. 그 외 lithium benzoate는 99%의 Alfa 제품음, benzoic acid 및 lithium hydroxide는 초순도급으로 정제없이 사용하였다. 본 실험에 사용된 물은 Corning사의 mega-pure system MP-12A를 장착한 증류장치로써 증류하였다.

0.5 M Lanthanoid Chloride($LnCl_3$) 용액의 제조. $EuCl_3$ 및 $TbCl_3$ 를 각각 계산량 취하여 물에 녹이고 가수분해를 막기 위하여 염산으로 pH 1이 되게 한 다음 물을 가해 정량적으로 묽혔다.

Lanthanoid Benzoate(LnB_3)의 합성. 2.7 mmole $LnCl_3$ (Ln: Eu, Tb)을 물에 녹인 다음 염산과 물을 가해 pH 2.0의 100 mL 용액을 만들었다. 가열하여 거의 90 °C의 온도를 유지하면서 1 M LiB 용액 20 mL를 1시간에 걸쳐 서서히 가한 후 4시간 동안 저어주었다. 식혀서 침전을 여과분리하고 물로서 잘 세척한 다음 85 °C 진공오븐에서 건조시켰다. 그리고, DMSO-물 혼합물로써 재결정한 후 85 °C 진공오븐에서 다시 건조시켰다. IR 스펙트럼을 측정하여 3000

cm^{-1} 흡수띠에 의한 C-O-M 결합을 확인했으며, Total Organic Carbon Analyzer로서 탄소함량을 측정하여 $\text{Ln}^{3+} : \text{B}^-$ 의 몰비가 1:3임을 확인하였다.

기 기

LnCl_3 및 LnB_3 용액의 흡수스펙트럼은 Cary 3E UV-Visible 분광 광도계를 사용하여 측정하였고, IR 스펙트럼은 Jasco IRA-1 IR 분광 광도계를 사용하여 측정하였다. Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 착물의 형광스펙트럼은 Edinburgh FS900 CD 형광 분광계를 사용하여 측정하였다. 모든 형광 스펙트럼은 동일한 형광 분광계의 조건에서 측정하였다.

용매추출

30 mL 시험관에 0.0010 M LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}$ 및 Tb), 0.10 M LiB, 0.03 M 벤조산(benzoic acid, HB) 그리고 0.10 M 왕관형 에테르(12C4, 15C5 혹은 18C6)가 되게 만든 수용액(pH=4.71) 10 mL와 유기용매(EA 혹은 DM) 10.0 mL를 가한다. 수용액이 혼합기 혹은 자석젓게로써 십분간 교반시킨 후 원심분리기를 이용하여 액층을 분리하였다. 분리된 유기층을 마이크로 피펫으로써 4 mL 석영 셀에 옮기고 형광 분광계로써 형광스펙트럼을 측정하였다.

Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온들의 초과민 형광전이의 세기는 용액에 존재하는 이들 이온의 농도와 정량적인 관계를 이루고 있다는 사실이 확인되어 유기용매층에 추출된 이들 이온들의 초과민 형광세기를 직접 측정하므로써 추출율을 산출하였다. 본 형광분석법은 염산에 의한 번저로운 역추출 과정을 거치지 않고 직접 유기용매 혹은 수용액의 이온들을 정량할 수 있어 조작이 간편하고, 재현성이 우수하다고 볼 수 있다.

이들 이온들에 대한 표준검정곡선은 LnCl_3 를 제외하고는 용매추출의 경우와 동일한 조건에서 다음과 같이 제작되었다. 30 mL 시험관에 0.10 M LiB, 0.03 M benzoic acid(HB) 및 0.10 M 왕관형 에테르가 되게 10 mL 수용액을 만든 후, 여기에 유기용매(EA 혹은 DM) 10.0 mL를 가하여 교반한 후 원심분리기를 이용하여 수용액층과 유기용매층을 분리하였다. 분리된 유기용매층에 LnB_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$)의 농도를 변경시키면서, 선택된 기기 조건에서 형광스펙트럼을 측정하였다.

결과 및 고찰

Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 의 형광분석법

Benzoate- Ln^{3+} 에너지 전달($\text{Ln} = \text{Eu}$ 및 Tb). 본 연구에서 반대 음이온으로 선택한 benzoate(B^-) 이온은 2가지 특징을 가지고 있다. 중성의 왕관형 에테르와 란탄족 금속이온과는 오직 이온-쌍극자 결합만이 가능하므로 이들의 반응에 의해 형성된 착물은 양전하를 띠게 된다. 이런 양성착물이 유기층으로 추출되기 위해서는 음이온과 짝이온쌍을 형성하여 $[\text{LnC}_2\text{B}_3]$ 와 같이 전기적으로 중성이 되어야 한다. 이 때의 추출율은 짝이 되는 음이온의 종류에 따라 큰 차이를 나타낸다. 일반적으로 Cl^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 와 같은 굳은 이온(hard ion)들이 반대 음이온으로 작용할 때는 추출율이 낮은 반면, benzoate, picrate, diphenylamineate, tetraphenylborate와 같이 볼 부피가 큰 음이온들은 무르고 친유성이 크므로 이러한 이온들이 반대 음이온으로 작용할 때는 추출율이 크게 증가된다. 이와 같은 특성 외에 benzoate 이온은 좋은 에너지 주개로 작용할 수 있는 가능성을 가지고 있다.

에너지 전달현상을 활용하기 위한 조건으로써 광을 흡수하는 benzoate 이온의 들뜬 에너지 상태가 란탄족 이온의 들뜬 에너지 상태보다 높은 에너지 값을 가져야 하며, 또한 에너지 반개가 일어나는 란탄족 이온의 에너지 상태는 형광 에너지 상태보다 높은 에너지를 가져야 한다. Fig. 1은 Eu^{3+} , Tb^{3+} 및 benzoate(B^-) 이온의 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. B^- 이온은 290 nm에서 매우 강한 흡수띠를 보

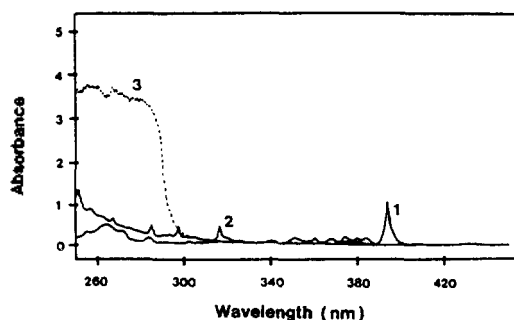


Fig. 1. Absorption spectrum: 1; EuCl_3 (aq), 2; TbCl_3 (aq) and 3; lithium benzoate (aq).

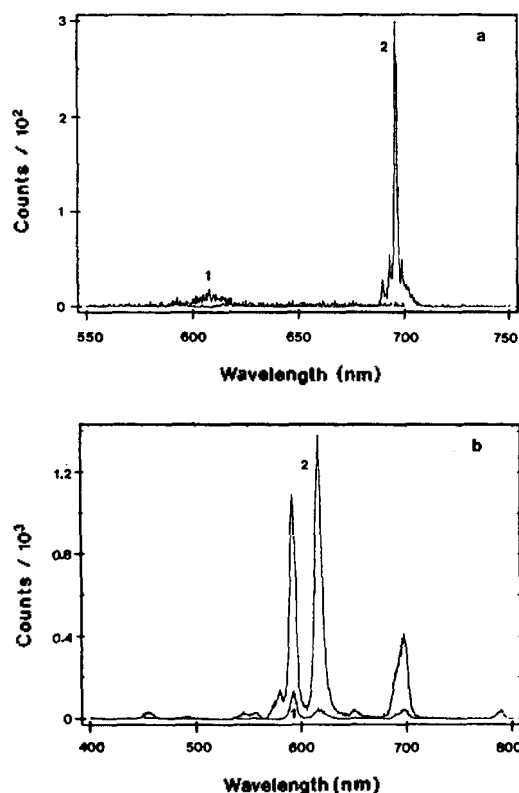


Fig. 2. Fluorescence spectrum of 1; EuCl_3 (aq) and 2; EuB_3 (aq): (a) $\lambda_{\text{exc}}=395$ nm and (b) $\lambda_{\text{exc}}=290$ nm.

여주고 있으며, Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온의 고유 흡수 전이에 해당하는 395 nm와 352 nm 영역에서는 흡수띠를 보여주지 않고 있다.

일차적으로 B^- 이온의 에너지 전달이 Eu^{3+} 이온의 형광에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2(a)는 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 전이에 해당하는 들뜸광 395 nm에 의하여 Eu^{3+} 이온을 직접 들뜨게 하여 측정된 1.0×10^{-3} M의 EuCl_3 와 EuB_3 수용액의 형광스펙트럼을 보여주고 있으며, Fig. 2(b)는 290 nm 들뜸광에 의하여 benzoate 이온을 들떠 얻은 동일한 용액의 형광스펙트럼이다. 395 nm 들뜸광에 의해서 들뜬 때 EuCl_3 용액은 단지 610~620 nm 영역에 매우 약하고 띠 폭이 넓은 형광을 나타내는 반면, EuB_3 용액은 607.2 nm에 봉우리점을 갖는 매우 약한 형광띠와 695.6 nm에 띠 봉우리점을 중심으로 잘 분할된 그러나 약한 세기의 형광띠를 보여주고 있다. 반면, 290 nm 들뜸광에 의한 에너지 전달에 의해서 간접적으로

Table 1. Assignments of fluorescence spectrum of Eu^{3+} ions

Transition	Peak position (nm)	Sensitivity to the environment
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	696	moderately sensitive
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	651	insensitive
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	616	hypersensitive
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	591.6	insensitive
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	578.8	generally forbidden
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	557	insensitive
${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	450	insensitive

Eu^{3+} 이온이 들뜬 때 강한 세기를 가진 다양한 형광띠들이 나타나고 있다. 이것은 에너지 전달 현상에 의하여 미소량의 Eu^{3+} 을 정량분석할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

Eu^{3+} 이온은 다른 란타늄 이온과는 달리 ${}^5\text{D}_0/J=0, 1, 2$ 들뜬에너지 준위로부터 바닥상태 ${}^7\text{F}_0/J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 에너지 준위로의 전이에서 루미네선스를 방출하는 가능성을 가지고 있기 때문에 매우 복잡한 형광띠를 보여주고 있다. Fig. 1, 2에서 보여준 각 형광띠들에 대한 할당(assignment)과 전이 특성을 Table 1에 요약하였다. 할당에 참고한 각 전자상태의 에너지는 다음과 같다:⁹ $E({}^7\text{F}_1)=350$, $E({}^7\text{F}_2)=1050$, $E({}^7\text{F}_3)=1866$, $E({}^7\text{F}_4)=2823$, $E({}^7\text{F}_5)=3849$, $E({}^7\text{F}_6)=4908$, $E({}^5\text{D}_0)=17300$, $E({}^5\text{D}_1)=19000$, $E({}^5\text{D}_2)=21500$ cm^{-1} .

$\text{Eu}^{3+}/\text{B}^-$ 계는 591.6 nm에 봉우리점을 갖는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이방출, 616 nm의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이방출과 696 nm의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이방출에 해당하는 예리한 띠의 구조를 생성하고 있다. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이 및 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이는 Eu^{3+} 이온의 배위환경에 매우 민감한 특성을 나타낸다. 특히, 전자는 리간드장 포텐셜에 의하여 유발되는 유도전기쌍극자에 의해 허용되며, 배위환경에 초과민 현상을 나타낸다. 강한 형광세기를 갖는 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 해당하는 616 nm 형광띠를 유기 용매층으로 추출된 Eu^{3+} 의 정량분석에 이용하였다.

왕관형 에테르가 과량으로 존재할 때 착물형성에 의하여 형광세기는 크게 증가하고 있다. Fig. 3에서 보여주듯이, 초과민 형광전이로 알려진 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이의 경우, $\text{Eu}^{3+}/12\text{C4}/\text{B}^-$ 계에서는 12C4가 존재하지 않을 때에 비하여 2~6배 정도 형광세기가

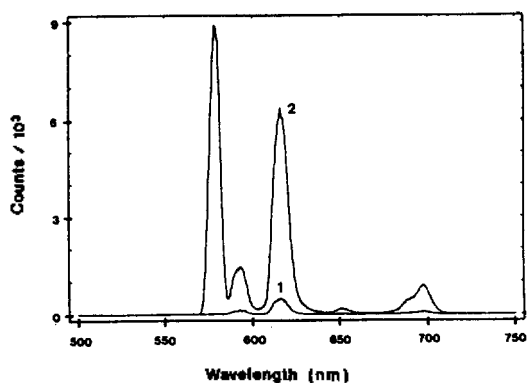


Fig. 3. Fluorescence spectrum of $\text{Eu}^{3+}/12\text{-crown-4/}$ benzoate ion pair complex in ethylacetate: 1; $\lambda_{\text{exc}}=395$ nm and 2; $\lambda_{\text{exc}}=290$ nm.

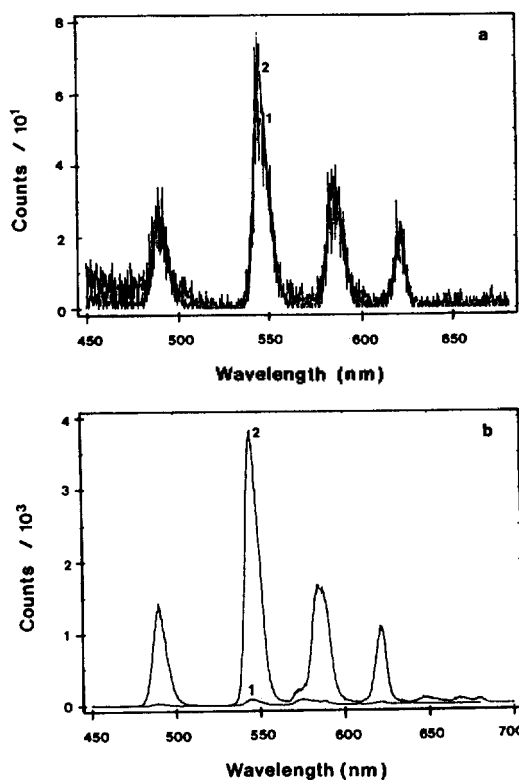


Fig. 4. Fluorescence spectrum of 1; TbCl_3 (aq) and 2; TbB_3 (aq) excited at: (a) 352 nm and (b) 290 nm.

증가하였다. 여기서 왕관형 에테르와의 착물형성에 의하여 나타난 특이한 실험결과는 578.8 nm에 봉우리점을 갖는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 전이에서 발견할 수 있다. 형광세기는 12C4의 영향에 의하여 약 150배 이상

Table 2. Assignments of fluorescence spectrum of Tb^{3+} ions in ethyl acetate

Transition	Peak position (nm)	Sensitivity to the environment
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	650	moderately sensitive
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	621	insensitive
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	585	moderately sensitive
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	546	hypersensitive
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	490	moderately sensitive

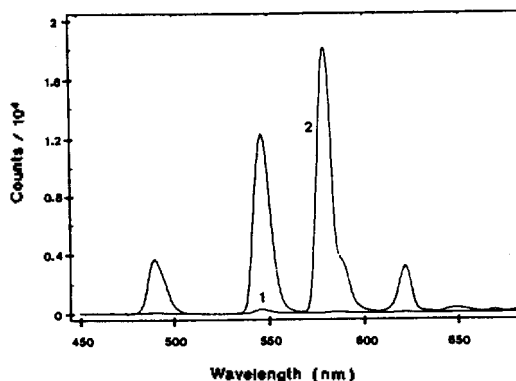


Fig. 5. Fluorescence spectrum of $\text{Tb}^{3+}/12\text{-crown-4/}$ benzoate ion pair complex in ethylacetate excited at 352 nm (1) and 290 nm (2).

증가하였다. 이것은 매우 흥미를 끄는 현상으로서, Eu^{3+} 이온의 결합자리를 규명할 수 있는 가능성을 보여주며,¹⁰ 이에 대한 연구를 수행할 예정이다.

Tb^{3+} 착물의 경우도 Eu^{3+} 의 경우와 동일한 방법을 적용하여, 루미네센스 측정에 의한 Tb^{3+} 의 정량분석 가능성을 조사하였다. Fig. 4(a)는 $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ 전이에 해당하는 들뜸광 352 nm에 의하여 Tb^{3+} 이온을 직접 들뜨게 하여 방출하는 루미네센스 스펙트럼이고, Fig. 4(b)는 290 nm에 의하여 benzoate 이온을 들뜨게 하므로써 유발되는 에너지 전달에 의해 방출되는 Tb^{3+} 이온의 루미네센스 스펙트럼이다. 가장 강한 형광 세기를 보여주는 546 nm 형광띠의 경우 에너지 전달에 의하여 약 60배 이상의 형광 증가가 일어나고 있다. Tb^{3+} 이온의 형광띠에 대한 할당을 Table 2에 요약하였다. 가장 강한 형광세기를 보여주는 546 nm 형광은 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 전이로서 초형광 전이로 알려졌다. 모든 형광띠에 대한 들뜸 스펙트럼을 측정된 결과 Fig. 5에서 보여주듯이, Tb^{3+} 이온은 290 nm의 들뜸

에 의하여 가장 강한 형광을 방출하고 있으며, 이것은 benzoate로부터 Tb³⁺로의 에너지 전달이 매우 효율적으로 형광을 증가시키고 있음을 보여주고 있다.

왕관형 에테르가 과량으로 존재하는 EA 혹은 DM 용매에 녹아있는 Tb³⁺의 형광스펙트럼을 측정하였다. 용매에 관계없이 동일한 구조의 형광스펙트럼을 나타내는 반면, 왕관형 에테르 존재에 의하여 증가되는 Tb³⁺의 형광세기는 기대 외로 크지 않았다. 하지만, 546 nm에 봉우리를 갖는 ⁵D₄ → ⁷F₅ 전이는 에너지 전달에 의하여 크게 광효율이 증가하므로 이 띠의 형광세기를 Tb³⁺의 정량분석에 이용하였다.

표준검정곡선. 본 연구에서는 우선 Ln³⁺ 이온(2

종류)/왕관형 에테르(3종류)/용매(2종류)가 조합된 12가지(Eu/12C4/EA, Eu/15C5/EA, Eu/18C6/EA, Eu/12C4/DM, Eu/15C5/DM, Eu/18C6/DM, Tb/12C4/EA, Tb/15C5/EA, Tb/18C6/EA, Tb/12C4/DM, Tb/15C5/DM, Tb/18C6/DM)의 표준검정곡선이 필요하다. Benzoate 이온과 왕관형 에테르가 과량으로 존재하는 EA 및 DM 용매에서 Eu³⁺ 혹은 Tb³⁺ 농도변경에 따른 형광스펙트럼을 측정하였다. 각 스펙트럼으로부터 Eu³⁺ 과 Tb³⁺의 표준검정곡선은 각각 ⁵D₄ → ⁷F₅ 전이에 해당하는 616 nm 형광띠와 ⁵D₄ → ⁷F₅ 전이에 해당하는 546 nm 형광띠의 형광세기에 의하여 작성되었다. Fig. 6~9는 본 연구에서 측정한 12개의 계에 대한 표준검정곡선을 보여주고

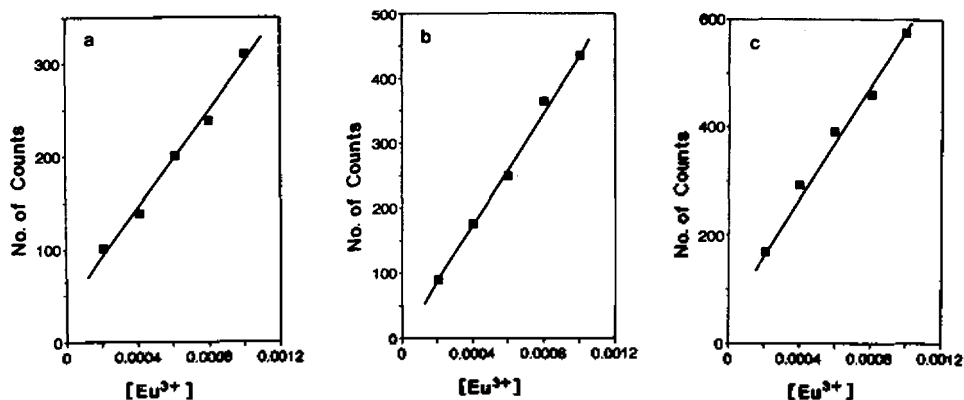


Fig. 6. Standard calibration curve for Eu³⁺ of: (a) Eu³⁺/12-crown-4/benzoate, (b) Eu³⁺/15-crown-5/benzoate and (c) Eu³⁺/18-crown-6/benzoate ion-pair complexes in ethylacetate. The intensity of the 616 nm fluorescence band of Eu³⁺ was monitored for the quantitative analysis ($\lambda_{exc}=290$ nm).

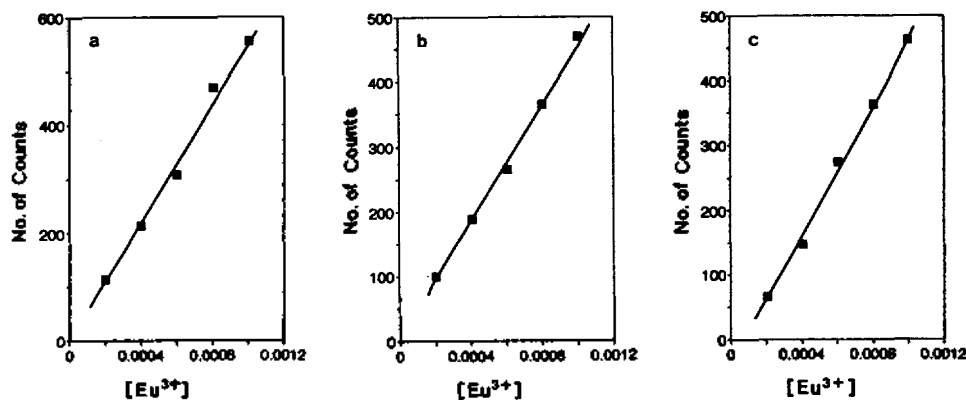


Fig. 7. Standard calibration curve for Eu³⁺ of: (a) Eu³⁺/12-crown-4/benzoate, (b) Eu³⁺/15-crown-5/benzoate and (c) Eu³⁺/18-crown-6/benzoate ion-pair complexes in dichloromethane. The intensity of the 616 nm fluorescence band of Eu³⁺ was monitored for the quantitative analysis ($\lambda_{exc}=290$ nm).

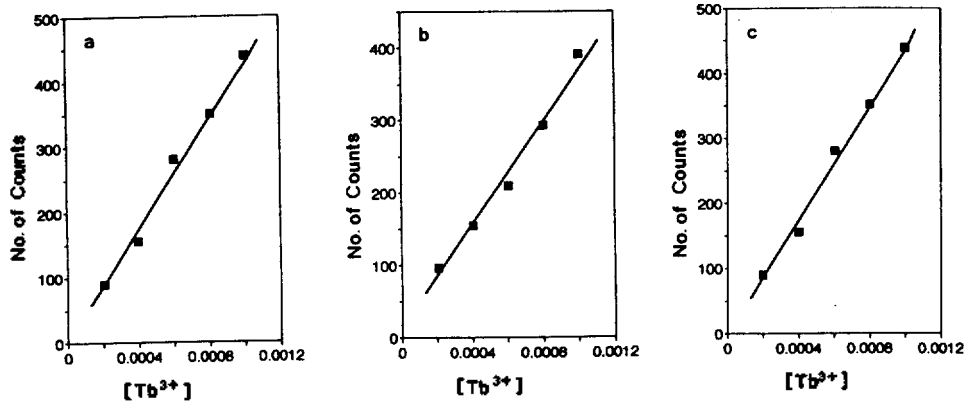


Fig. 8. Standard calibration curve for Tb^{3+} of: (a) $Tb^{3+}/12$ -crown-4/benzoate, (b) $Tb^{3+}/15$ -crown-5/benzoate and (c) $Tb^{3+}/18$ -crown-6/benzoate ion-pair complexes in ethylacetate. The intensity of the 546 nm fluorescence band of Tb^{3+} was monitored for the quantitative analysis ($\lambda_{exc}=290$ nm).

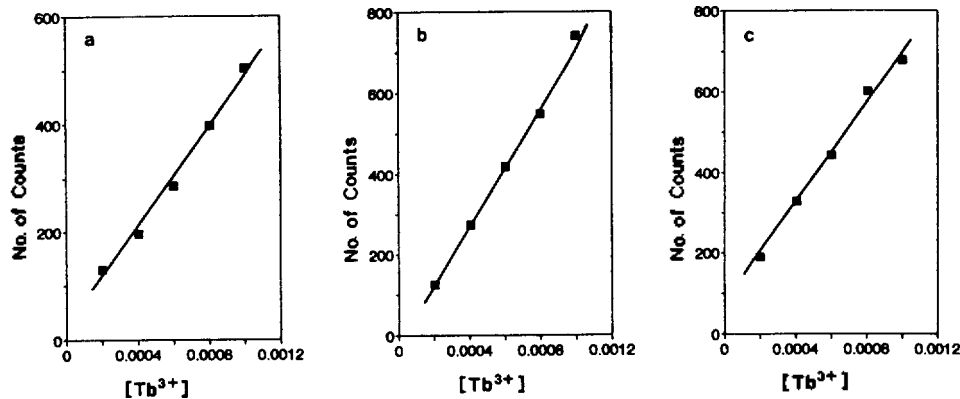


Fig. 9. Standard calibration curve for Tb^{3+} of: (a) $Tb^{3+}/12$ -crown-4/benzoate, (b) $Tb^{3+}/15$ -crown-5/benzoate and (c) $Tb^{3+}/18$ -crown-6/benzoate ion-pair complexes in dichloromethane. The intensity of the 546 nm fluorescence band of Tb^{3+} was monitored for the quantitative analysis ($\lambda_{exc}=290$ nm).

있다.

Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 각 형광띠의 강도는 증가하고 있으며, 이들 이온의 농도에 대하여 선형적 관계를 이루고 있다. 따라서, Eu^{3+} 에 대해서는 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이의 형광세기물, 그리고 Tb^{3+} 에 대해서는 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 전이를 검진함으로써 유기용매에 추출된 각 이온들을 정량분석하였다.

용매추출

수용액 층에 benzoate(B^-) 음이온과 공존하고 있는 Cl^- 이온이 용매추출에 미치는 영향을 일차적으로 조사하였다. 이 경우, 에너지 전달방법 대신 직접 란탄족 금속이온을 들뜸시켰다. 같은 종류의 왕관형

에테르/용매에 의해 추출된 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 의 형광 세기를 보면 반대이온으로 Cl^- 을 선택했을 때는 benzoate 이온의 경우와는 달리 거의 바탕상태의 세기만이 측정되었다. 이와 같은 현상은 benzoate 이온과 Cl^- 이온의 구조적인 차이에 의해 주로 기인된 것으로 benzoate은 연하고 크기 때문에 단단하고 작은 Cl^- 이온보다 더 친유성을 가진다. 따라서, 수용액에 공존하고 있는 Cl^- 이온의 영향은 무시할 수 있다. 또한 왕관형 에테르 없이 단지 반대음이온으로 작용하는 B^- 이온에 의한 추출실험도 실시하였다. Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온 모두 약 3% 미만의 추출율이 관찰되었다.

12C4, 15C5 및 18C6 추출제와 반대음이온으로

Table 3. Extractability (%) of Ln(III) by crown ether-solvent^a

Ligand	Solvent	Extractability, % ^b	
		Eu ³⁺	Tb ³⁺
12-crown-4	ethylacetate	35.3±2.3	35.3±2.3
15-crown-5	ethylacetate	74.7±1.5	88.3±0.6
18-crown-6	ethylacetate	75.5±2.4	93.5±0.5
12-crown-4	dichloromethane	4.2±0.8	8.0±1.0
15-crown-5	dichloromethane	18.3±1.5	21.7±1.5
18-crown-6	dichloromethane	31.7±1.5	33.7±1.5

^a[Ln³⁺]=0.0010 M, [CE]=0.10 M and ionic strength I=0.136. ^bAverage values were taken from the results of three runs for each systems.

작용하는 B⁻에 의하여 EA 및 DM으로 추출된 Eu³⁺ 및 Tb³⁺의 추출율을 산출하여 Table 3에 요약하였다. Table 3에 주어진 결과에 의하면, 추출율은 란탄족 이온, 왕관형 에테르 및 유기용매에 의하여 크게 좌우되고 있음을 알 수 있다.

Table 3에 요약된 결과에 의하면, 동일한 용매에서 Eu³⁺ 및 Tb³⁺ 이온 모두에 대한 왕관형 에테르의 추출효과는 12C4<15C5<18C6 순으로 크게 증가하고 있다. DM 유기용매의 경우 12C4에 의해서는 Eu³⁺ 및 Tb³⁺ 모두 10% 미만 추출되었으며, EA 유기용매의 경우 40% 미만의 추출율을 보여주고 있다. 이에 반하여 15C5 및 18C6는 Eu³⁺ 및 Tb³⁺에 대하여 좋은 추출제로 작용하며, 특히, 18C6에 의하여 Tb³⁺는 90% 이상이 EA 용매로 추출되고 있다. Table 3에 요약된 결과에 의하면, 주어진 추출조건에서 Tb³⁺ 이온이 Eu³⁺ 이온보다 우세하게 추출되고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 Tsay 등이³ 발표한 결과와 일치한다. 즉, 15C5에 의한 추출 결과에 의하면 일련의 란탄족 금속이온들 중에서 Tb³⁺ 이온이 가장 큰 분배 계수를 나타내고 있다.

일반적으로 양이온의 크기와 왕관형 에테르의 공동 크기의 관계에 의하여 왕관형 에테르의 추출율을 고려하고 있다. 란탄족 금속 이온의 직경은 배위수에 따라 차이가 나지만, 8배위수일 경우 Eu³⁺ 및 Tb³⁺ 이온들은 각각 2.13 Å 및 2.08 Å이다. 12C4은 1.2~1.5 Å 범위의 공동직경을 가지므로, 포획에 의한 이들 금속이온들의 추출은 크게 기대될 수 없다. 12C4에 비하여 15C5는 1.7~2.2 Å 범위의 공동 크기를 가

지므로 Eu³⁺ 및 Tb³⁺ 이온들의 크기와 잘 조화를 이룬다. 따라서, 12C4에 비해서 15C5는 좋은 추출제로 작용하고 있으며, 미소한 크기 차이지만, Eu³⁺ 보다는 Tb³⁺ 이온이 좀 더 원활히 포획될 것으로 예측할 수 있다. 공동크기 2.6~3.2 Å를 갖는 18C6는 수화된 Eu³⁺나 Tb³⁺ 이온에 대하여 좀 더 유연한 공동을 제공하므로, 3가지 왕관형 에테르 중에서 가장 좋은 추출제로 작용하고 있다. 그러나, 18C6 추출제를 사용할 경우, 미소한 크기 차를 가진 두 란탄족 금속이온들간에 나타난 추출율의 차이는 단지 이온 직경-공동 크기 관계에 의해서 설명되어지지 않는 다른 요인이 크게 작용하고 있다.

대체로, 이온 직경-공동 크기 관계에 의한 추출율은 1가 양이온인 알칼리 금속이온의 경우에 잘 적용되는 반면, 다가 양이온의 경우는 그렇지 못하다. 이것은 다가 양이온의 경우 왕관형 에테르와 샌드위치형 착물이 포획형 착물보다 우세하게 형성되어 지기 때문이다. 특히, 금속이온과 왕관형 에테르간에 1:1 착물을 형성한다 해도 포획형 착물이 아닌 경우가 대부분이다.⁵ 근본적으로, 란탄족 금속이온과 왕관형 에테르간의 결합은 이온-쌍극자 상호작용에 의하여 형성된다는 점에 유의해야 할 것 같다. 12C4에서 18C6로 왕관형 에테르의 골격이 증가함에 따라 공동 크기가 증가할 뿐만 아니라, 산소원자 수가 증가하여 결국 왕관형 에테르의 극성이 증가한다. 극성이 증가함에 따라 란탄족 금속이온과 추출제간에 형성되는 이온-쌍극자 결합은 안정화되고, 따라서 유기용매로의 추출율은 증가하게 될 것이다. Eu³⁺ 이온보다 이온 직경이 작은 Tb³⁺ 이온은 좀 더 큰 전하밀도를 가진다. 따라서, Tb³⁺의 추출율이 Eu³⁺보다 우세하게 나타나고 있다.

주어진 추출제에서 DM에 비하여 EA가 추출율에 미치는 용매의 효과가 보다 크게 나타나고 있다. 이것은 용매 중에서 형성된 착물의 안정도가 사용된 용매의 극성의 크기에 영향을 받는다는 실험적 증거를 보여주고 있다. ³¹P NMR 화학적 이동에 의해 산출한 전자쌍 받개 값(acceptor number)에 의하면, EA는 9.3인 반면, DM는 20.4이다.¹¹ 이것은 EA가 DM에 비하여 강한 루이스 염기로서 작용하고 있음을 시사한다. 따라서, 왕관형 에테르-란탄족 금속 착물의 양이온과 benzoate 음이온간에 형성된 이온

쌍이 DM보다는 EA에 훨씬 잘 용해된다.

결 론

12C4, 15C5 및 18C6 에테르에 의하여 ethylacetate 혹은 dichloromethane 유기용매로 추출된 미량의 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온들을 형광 분광법으로 정량하였다. 반대음이온으로 선택한 benzoate 이온은 이들 란탄족 금속 이온에 대하여 효율이 좋은 에너지 주개로 작용하였다. 에너지 전달에 의해 유발되는 형광세기는 미소량의 Eu^{3+} 및 Tb^{3+} 이온들의 정량 분석에 매우 유용하였다.

본 실험의 결과에 의하면 추출율은 두 가지 요인에 의하여 결정되어지는 것 같다. 양이온과 에테르의 공동의 상대적 크기에 의하여 결정될 뿐만 아니라, 이온-쌍극자 결합의 세기에 따라서 크게 좌우된다. 12C4에서 18C6로 공동의 크기와 산소원자수의 증가에 의하여 추출율은 크게 증가하였으며, Eu^{3+} 이온보다는 Tb^{3+} 이온이 보다 강한 이온-쌍극자 결합을 형성하므로써 우수한 추출율을 나타냈다. 이와 같은 예측은 보다 복잡한 구조의 왕관형 에테르들과 형광특성을 가진 Sm^{3+} 및 Dy^{3+} 등과 같은 란탄족 금속이온들까지 적용하므로써 증명될 수 있다.

본 연구에서 검토된 결과를 종합하면 반대 음이온으로 benzoate, 리간드로 15C5 및 18C6 그리고 유기용매로 ethylacetate를 이용한 란탄족 금속이온들의 추출방법은 시료 중 미량의 란탄족 금속이온들의 정량에 유용한 새로운 분석방법이 될 것으로 기대된다.

본 연구는 1993년도 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드린다.

인 용 문 헌

1. Pedersen, C. J. *Federation Proceedings* 1968, 27, 1305.
2. Frensdorff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 600.
3. Tsay, L.-M.; Shih, J.-S.; Wu, S.-C. *Analyst.* 1983, 108, 1108.
4. Hasegawa, Y.; Masuda, M.; Hirose, K.; Fukuhara, Y. *Solv. Extr. Ion Exch.* 1987, 5, 255.
5. Nakagawa, K.; Okada, S.; Inoue, Y.; Tai, A.; Hakuishi, T. *Anal. Chem.* 1988, 60, 2527.
6. Adachi, G.-Y.; Hirashima, Y. In *Cation Binding by Macrocycles*; Inoue, Y.; Gokel, G. W., Ed.; Marcel Dekker: New York, Basel, 1990; pp 701~741.
7. Tran, C. D.; Zhang, W. *Anal. Chem.* 1990, 62, 835.
8. Henrie, D. E.; Fellows, R. L.; Choppin, G. R. *Coord. Chem. Rev.* 1976, 18, 199.
9. Carnall, W. T.; Fields, P. R.; Rajnak, K. J. *Chem. Phys.* 1968, 49, 4450.
10. Bunzli, J.-C. G. In *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*; Bunzli, J.-C. G.; Choppin, G. R., Ed.; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, Oxford, New York and Tokyo, 1989; pp 219~293.
11. Reichardt, C. In *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed.; VCH: Weinheim, 1988; pp 23~24.