

Flow Injection Analysis에 의한 란탄족 이온들의 흡광광도 정량

강삼우[†] · 조광희

한남대학교 이과대학 화학과

(1996. 4. 27. 접수)

Spectrophotometric Determination of Lanthanide Ions by Flow Injection Analysis

Sam-Woo Kang,[†] Kwang-Hee Cho

Department of Chemistry, Han Nam University, Taejon 300-791, Korea

(Received Apr. 27, 1996)

요약 : 란탄족(Ⅲ) 이온과 methylthymol blue 및 cetyltrimethylammonium bromide의 삼성 분계에 란탄족(Ⅲ)-methylthymol blue 착물의 분광학적 특성을 조사하고 이를 토대로 흐름주입법에 의하여 란탄족(Ⅲ) 이온들을 정량하였다. pH 5.8인 cetyltrimethylammonium bromide 용액에서 란탄족(Ⅲ)-methylthymol blue 착물의 최대 흡수 파장은 대략 635nm 영역이며, 몰흡광계수는 $^{64}\text{Gd(Ⅲ)}$ 로부터 $^{70}\text{Yb(Ⅲ)}$ 에 대해 $4.51 \sim 6.11 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 였다. Cetyltrimethylammonium bromide 존재하에서, 이들 착물의 조성비는 1:2였다.

흐름주입법에 의한 란탄족(Ⅲ) 이온의 검정곡선은 0.1~0.4ppm 범위에서 Beer의 법칙에 따른다. 시료의 분석속도는 약 60개 hr⁻¹이었다. 여러 양이온과 음이온의 영향을 조사한 결과 tartrate나 citrate 같은 리간드 음이온과 대부분 전이원소, 희토류 원소들에 의해 방해를 받았으며, 이들 양이온들은 란탄족(Ⅲ) 이온을 정량하기 전에 사전 제거가 필요하다.

Abstract : Spectrophotometric properties of lanthanide complexes with methylthymol blue(MTB) and cetyltrimethylammonium bromide(CTAB) were studied and also lanthanide(Ⅲ) ions were determined by flow injection analysis on the base of the above results. The absorption maxima of lanthanide(Ⅲ)-MTB complexes in the presence of CTAB are 635nm with molar absorptivity of $4.51 \sim 6.11 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at pH 5.8. The mole ratio of lanthanide(Ⅲ) complexes with MTB is 1:2 in the presence of CTAB. The calibration curves of lanthanide(Ⅲ) ions obey the Beer's law in the range of 0.1 to 0.4ppm under the optimum condition. The samples throughput was ca. 60hr⁻¹. The interfering effect of some cations and anions was investigated. The ligand anions such as tartrate and citrate, many transition and rare earth elements interfered severely and must be removed before the determination of lanthanide(Ⅲ) ions.

Key words : Flow Injection Analysis Spectrophotometry, Lanthanide, Methylthymol Blue

1. 서론

계면활성제 존재하에서 금속원소와 여러 금속발색 지시약(metallochromic indicator)과의 착물의 분광학적 특성이 널리 연구되어 왔다.¹⁻⁶ 특히 양이온 계면활성제의 존재하에 형성된 금속이온과 금속발색지시약의 삼성분계 착물은 계면활성제가 존재하지 않는 금속이온-금속발색지시약의 이성분계 착물보다 안정하고 높은 몰흡광계수를 가지며, 최대 흡수파장도 장파장쪽으로 크게 이동한다.⁷⁻¹⁶ 따라서 계면활성제와 금속발색지시약을 포함하는 용액에서 금속이온과의 착물형성을 이용한 금속이온들의 흡광광도법으로 보다 효과적인 미량분석이 가능하다. 이와 관련된 많은 문헌들을 보면 주로 전이원소 또는 란타늄과 계면활성제로서 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB), dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB) 및 cetylpyridinium bromide(CPB)와 금속발색지시약으로서 triphenylmethane dye인 xylenol orange(XO), methylthymol blue(MTB) 및 glycine cresol red 등과의 반응을 이용한 분석이 대부분이다.⁷⁻¹² 이외에도 금속지시약으로 chrome azurol S^{13,14}(CAS), eriochrome azurol B¹⁵ 및 bromopyrogallol red¹⁶ 등이 사용되어 왔다. 지금까지 흡광광도법에 의한 분석은 주로 배치법이었으며 근래에 와서는 재현성이 좋고, 보다 간편하며, 신속하고, 연속적으로 분석할 수 있는 흐름주입법에 의한 흡광광도 분석법이 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 삼성분계를 이용한 흐름주입법에 의한 금속이온들의 분석에 대한 연구는 거의 보고된 것이 없다. Kang¹⁷⁻¹⁹ 등은 무거운 란타늄 이온들을 CTAB 존재하에서 XO를 사용하여, 그리고 U 및 Th를 CTAB 존재하에서 CAS를 사용하여 흐름주입법에 의해 분석한 바 있다. 란타늄(III)의 분광광도 정량은 탈색지시약으로 arsenazo III²⁰⁻²³, xylenol orange^{24,25} 및 bromopyrogallol red²⁶를 사용한 방법들이 보고되었다. Ki-Won Cha 등은 MTB^{27,28}를 사용하여 몇 가지 희토류 원소를 흡광광도법으로 정량하였고, 또한 계면활성제인 CPC, DTMAB 및 CTAMB가 존재하는 삼성분계에서 MTB를 사용하여 희토류원소를 정량한 결과보다 미량을 분석할 수 있었다. 그러나 흐름주입법에 의한 흡광도법은 보고된 바 없다. 본 연구는 란타늄(III)을 양이온 계면활성제인 CTAB와 금속발색지시약인 MTB를 사용한 삼성분계에서 분광학적

특성과 흐름주입법에 의한 흡광광도법으로 정량하고자 하며 이들 원소들의 분석에 미치는 흐름주입법에 관련된 인자들의 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용한 란타늄(III) 표준용액 제조는 Merk Chemicals의 gadolinium(III) oxide, dysprosium(III) oxide, holmium(III) oxide, erbium(III) oxide, thulium(III) oxide 및 ytterbium(III) oxide 등의 특급시약(99.99%)을 사용하였으며, 란타늄(III) 산화물을 일정한 칭량하여 70% 과염소산에 용해시킨 후 적외선(IR lamp) 등을 사용하여 60℃에서 2~3일 동안 증발 건조시켜 란타늄 과염소산염으로 만들었다. 과염소산염 일정량을 pH 4.0의 과염소산 수용액으로 용해시켜 1.0×10^{-2} M 되게 만들어 저장용액으로 사용하였다. 각 농도의 표준용액은 저장용액을 적절한 농도로 희석시켜 사용하였다. 금속발색지시약 methylthymol blue는 Aldrich chemicals로부터 구입하였고, 이 methylthymol blue 0.8447g을 100mL 증류수에 용해시켜 1.0×10^{-2} M로 만들고, 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 용액의 pH는 아세트산과 아세트산염 완충용액으로 조절하였다. 양이온 계면활성제는 Sigma사의 cetyltrimethylammonium bromide를 5.0×10^{-2} M 되게 저장용액을 만들고 필요한 농도로 묽혀 사용하였다. 기타 필요한 금속이온들은 원자흡광분석용 표준용액 1000ppm을 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였으며, 실험조건에 따라 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 실험에 사용한 모든 증류수는 1차 증류수를 Millipore Milli-Q를 통과시켜 증류한 탈이온수를 사용하였다.

2.2. 측정기기

란타늄(III)-MTB(Ln(III)-MTB) 착물의 스펙트럼 측정에 사용된 UV-Visible 흡광분광기는 Pye Unicam 모델 SP-400이었다. 본 실험에 사용된 흐름주입분석(FIA) system은 Sanuki사 제품인(model DMX-2000) double-plunger micro-pump와 six-way sample injection의 100 μ L용 rotary-valve 주입기를 사용하였다. 검출기는 Soma사 모델 S-3250 가시광선 검출기, 기록기는 Philips사의 모델 PM-8261 XT를 사용하였다. pH 측정은 Corning사의 모델 220 pH 미터를 사용

하였다.

2.3. 흐름주입법의 실험방법

본 실험에 사용된 흐름주입법의 schematic diagram을 Fig. 1에 도시하였다. 반응용액, RS(MTB+CTAB+Buffer)와 시료 운반용액인 CS(시료의 가수분해를 방지하기 위하여 0.01M HCl 사용)를 이중 펌프에 의해 일정한 유속(1.2mL/min)으로 흘려 주었다. 시료는 six-way injection valve(100 μ L) 시료주입기로 주입시켰다. CS에 의해 운반된 란탄족(III) 이온과 반응용액이 반응 코일(RC : i.d. 0.5mm)에서 혼합되어 서로 반응한다. 반응코일을 통과하는 동안 충분히 반응이 완결되도록 유속과 코일의 길이를 조절하여야 한다. 반응 코일에서 반응한 Ln(III)-MTB 착물은 검출기의 flow cell(부피 8 μ L, 빛의 통과길이 10mm)로 들어간다. 이 때 flow cell을 통과하는 동안 640nm에서 이 착물의 흡광도를 검출기로 측정하여 recorder에 의해 peak graph를 얻었다. 유속의 일정한 압력을 유지하기 위해 BPC(back pressure coil, i.d. 0.25mm \times 100cm)을 통하여 모든 용액들을 용출시켰다.

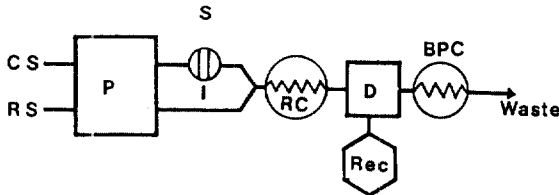


Fig. 1. Schematic diagram of the flow-injection manifold.

- CS : Carrier solution
- RS : Reagent solution
- P : Double plunger micro-pump
- I : Six-way value sample injector (sample volume : 100 μ L)
- S : Sample
- RC : Reaction coil (i. d. 0.2mm)
- D : Spectrophotometric detector (flow cell : 8 μ L, 10mm)
- REC : Recorder
- BPC : Back-pressure coil (i. d. 0.2mm, length 10cm)

3. 결과 및 고찰

3.1. Ln(III)-MTB 착물의 흡수 스펙트럼

Ln(III)-MTB 착물의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 Fig. 2와 3에 도시하였다. Fig. 2는 CTAB가 존재하지 않는 상태에서 MTB의 스펙트럼 (1)과 Ln(III)-MTB의 스펙트럼 (2~6)의 이성분계 착물의 흡수 스펙트럼이다. 라탄족(III)은 연한 노란색의 착물을 형성하였으며, 흡수과장은 pH 5.8, 대략 443nm 영역에서 최대흡수과장이 나타났다. 또한 이 과장에서 MTB 시약의 흡수도 크게 나타나며, Ln(III)-MTB 착물의 스펙트럼과 MTB 스펙트럼이 크게 겹치므로 MTB를 이용한 란탄족(III) 정량이 불가능함을 보여 준다. Fig. 3은 양이온 계면활성제인 CTAB 존재하에서 MTB 자체 스펙트럼 (1)과 Ln(III)-MTB의 착물의 흡수스펙트럼 (2~6)으로 MTB 스펙트럼 (1)은 CTAB가 존재하지 않을 때의 MTB 스펙트럼(Fig. 2)보다 흡광도가 감소하였고, Ln(III)-MTB의 최대 흡

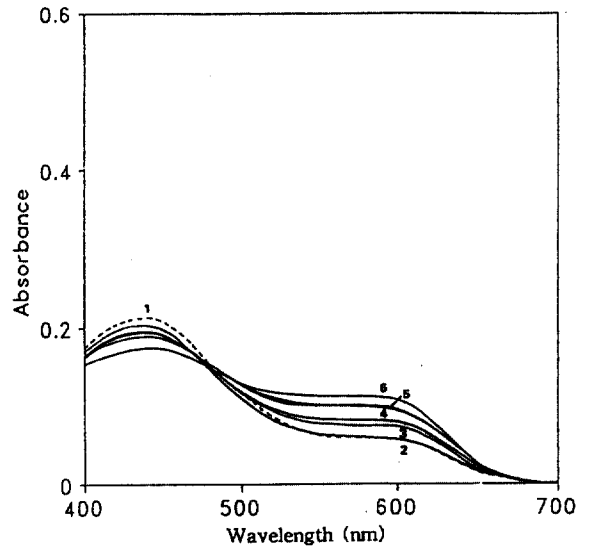


Fig. 2. Absorption spectra of Ln(III)-MTB complexes.

- Curves, 1 : MTB(Reagent)
- 2 : Gd(III)-MTB
- 3 : Dy(III)-MTB
- 4 : Ho(III)-MTB
- 5 : Er(III), Tm(III)-MTB
- 6 : Yb(III)-MTB

Concentration, Ln(III) : 6.0×10^{-6} M, MTB : 3.0×10^{-5} M pH : 5.8

Reference : Water

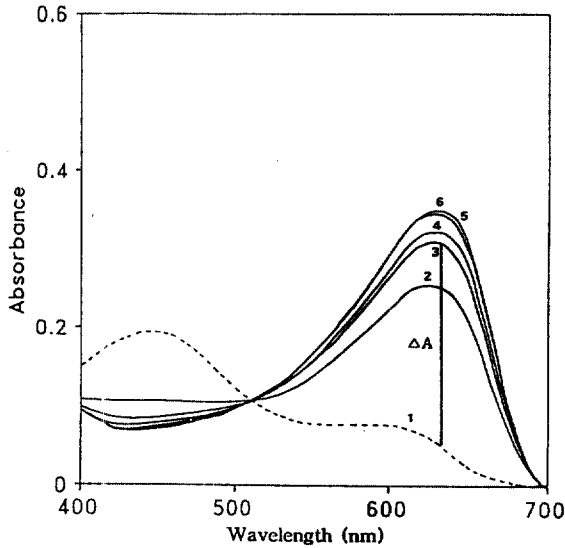


Fig. 3. Absorption spectra of Ln(III)-MTB in the presence of CTAB.

- Curves, 1 : Reagent (MTB+CTAB)
 2 : Gd(III)+MTB+CTAB
 3 : Dy(III)+MTB+CTAB
 4 : Ho(III)+MTB+CTAB
 5 : Tm(III)+MTB+CTAB
 6 : Er(III), Yb(III)+MTB+CTAB

Concentration, Ln(III) : 6.0×10^{-6} M, MTB : 3.0×10^{-5} M, CTAB : 1.5×10^{-3} M, pH : 5.8

Reference : Water.

수파장은 200nm 정도의 장파장쪽으로 크게 이동하며, MTB의 스펙트럼과 겹침이 크게 감소하였고, 몰흡광계수도 현저하게 증가하였다. 이는 MTB의 $-SO_3^-$ 기와 CTAB의 양전하간의 정전기적 인력이 작용하여 삼성분 착물이 형성되어 MTB의 π 전자 에너지전위가 낮아져 Ln(III)-MTB 착물들의 전하이동 전이가 용이해지기 때문인 것으로 생각된다.²⁸ 최대 흡수 파장은 pH 5.8에서 약 635nm 영역이었으며 몰흡광계수는 CTAB 1.5×10^{-3} M에서 $4.51 \times 10^4 \sim 6.11 \times 10^4$ Lmol⁻¹cm⁻¹로, CTAB가 존재하지 않을 경우에 비해 8배의 증가를 보여 준다. 따라서 CTAB 존재하에서 MTB를 이용한 란탄족(III)의 흡광광도 정량은 가능하며, 이들 몰흡광계수의 값을 보아 미량정량도 가능함을 예측할 수 있다. 따라서 이 실험에서 분광학적 파장은 MTB와 착물의 흡광도차 ΔA 가 가장 큰 640nm를 분석파장으로 선택

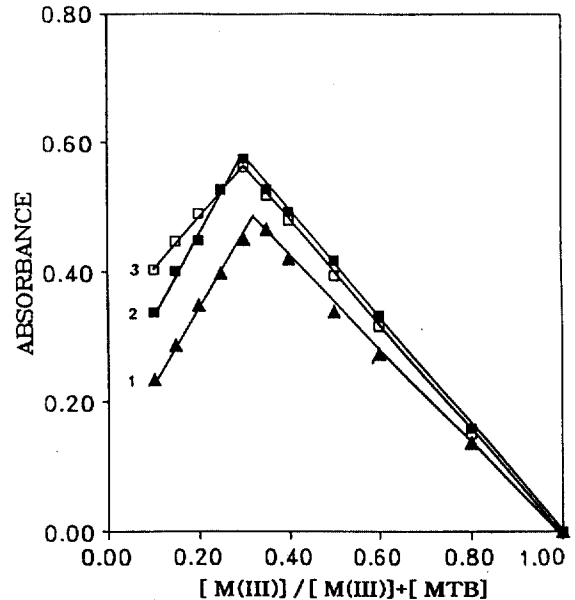


Fig. 4. Determination of mole ratio in M(III)-MTB complex in the presence CTAB by continuous variation method.

Curves, 1 : Tm(III) 2 : Gd(III) 3 : Ho(III)
 Concentration, CTAB : 1.5×10^{-3} M, pH : 5.8
 Reference : Water.

하였다. 한편, CTAB 존재하에서 착물의 조성을 알아 보기 위해 연속변화법으로 착물의 몰비를 측정하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 1.5×10^{-3} M CTAB 농도하에서 란탄족(III) 이온과 MTB의 몰분율을 변화시키면서 Ln(III)-MTB 착물의 흡광도를 측정하여 란탄족(III) 이온의 몰분율에 대한 흡광도를 도시하면 몰분율이 0.33인 점에서 두 직선이 교차하였다. 따라서 Ln(III)-MTB 착물의 조성은 1:2의 몰비로 착물이 형성됨을 확인할 수 있었다. Cha²⁷ 등은 계면활성제가 존재하지 않는 계에서 Lu³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺ 및 Pr³⁺ 이온과 MTB 착물의 조성이 1:1임을 보고한 바 있다.

3.2. 흐름주입법에서 란탄족(III) 착물의 정량에 영향을 주는 인자

흐름주입법에 의한 Ln(III) 이온을 정량하기 위한 최적 조건을 얻기 위해 흐름주입법에 미치는 MTB의 농도, CTAB의 농도, 반응 코일의 길이, 그리고 흐름속도의 영향을 조사하였다. Fig. 5는 Er(III)와 Gd(III)의 용액 각 0.2ppm과 0.4ppm 농도를 주입하고 CTAB의

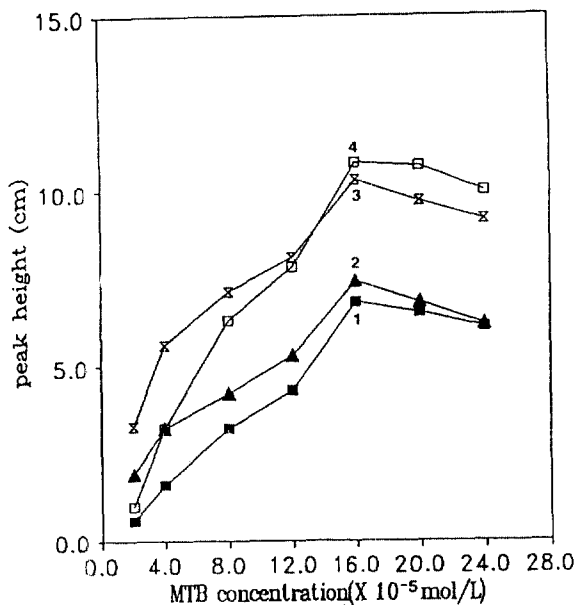


Fig. 5. Effect of MTB concentration on peak heights.

Sample, 1 : 0.2ppm Gd(III)

2 : 0.2ppm Er(III)

3 : 0.4ppm Er(III)

4 : 0.4ppm Gd(III)

Concentration, CTAB : 1.5×10^{-3} M, pH : 5.8

Flow rate : 1.0mL/min.

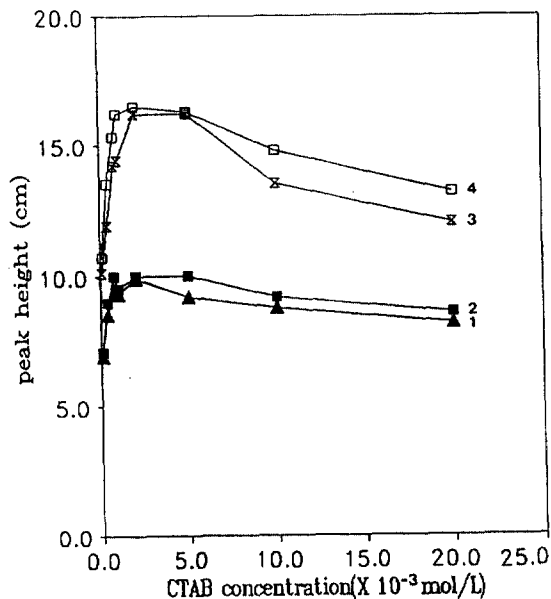


Fig. 6. Effect of CTAB concentration on peak heights.

Sample, 1 : 0.2ppm Er(III)

2 : 0.2ppm Gd(III)

3 : 0.4ppm Er(III)

4 : 0.4ppm Gd(III)

Reagent solution : 1.6×10^{-5} M MTB, 2.0×10^{-3} M CTAB, pH : 5.8

Flow rate : 1.0mL/min.

존재하에서 MTB의 농도를 2.0×10^{-5} M로부터 2.4×10^{-4} M까지 변화시키면서 시료 봉우리 높이에 대한 MTB 농도의 영향을 조사한 것이다. MTB의 농도가 1.6×10^{-4} M 이하로 감소함에 따라 반응 코일에서 란탄족(III)과 MTB간의 충분한 정량적 반응이 이루어지지 않기 때문에 봉우리 높이가 급격히 감소하였으며, 1.6×10^{-4} M 농도에서 최대 봉우리 높이를 보인다. 그러나 MTB의 농도가 2.0×10^{-4} M 이상에서는 농도 증가에 따라 봉우리 높이가 다소 감소하는데, 이는 과량의 반응 시약의 자체 흡수가 커서 착물의 자체 흡수를 방해하며 검출기의 신호잡음으로 인해 바탕선이 불안정하기 때문에 부적합하다고 할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 MTB의 농도를 1.6×10^{-4} M로 고정시켜 실험하였다.

란탄족(III)-MTB 착물의 스펙트럼은 계면활성제의 농도에 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다. MTB 농도를 1.6×10^{-4} M로 고정시키고 분석시료로서 Er(III) 농도를 0.2ppm과 0.4ppm 주입하여 CTAB 농도를 $5.0 \times$

10^{-3} M까지 변화시키면서 시료의 봉우리 높이를 측정 한 결과를 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6은 CTAB 농도가 1.0×10^{-3} M~ 2.0×10^{-3} M 범위에서 최대 봉우리 높이를 보여 준다. 이 농도는 CTAB의 임계미셀농도(ca. 1.0×10^{-3} M) 부근이며, Fig. 3에서 설명한 바와 같이 미셀임계농도 범위에서 Ln(III)-MTB와 CTAB간의 가장 안정한 삼성분계 착물을 형성하여 전하이동 전이가 용이하여 몰흡광계수가 최대값을 가지기 때문이라고 생각된다. 따라서 본 실험에서는 CTAB 농도를 2.0×10^{-3} M로 최적 조건으로 정하여 실험하였다.

흐름주입법에서 시료의 봉우리 높이는 반응 코일의 영향을 많이 받는다. 흐름주입법 시스템의 최적 조건을 잡기 위해 반응 코일 길이 변화에 대한 Er(III)와 Gd(III) 시료의 봉우리 높이를 조사하였다. Fig. 7은 반응 코일을 10cm에서 300cm까지 변화시키면서 반응 코일의 길이에 따른 Ln(III)-MTB 착물의 봉우리 높이

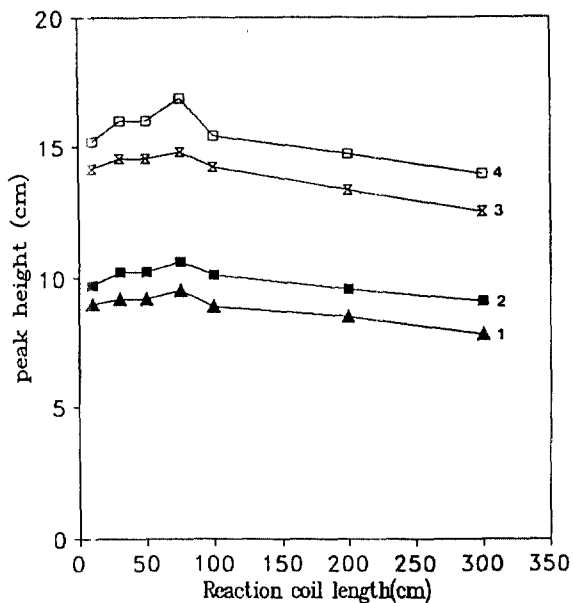


Fig. 7. Effect of the reaction coil lengths on peak heights.

Sample, 1 : 0.2ppm Er (III)

2 : 0.2ppm Gd (III)

3 : 0.4ppm Er (III)

4 : 0.4ppm Gd (III)

Reagent solution : 1.6×10^{-4} M MTB, 2.0×10^{-3} M CTAB, pH : 5.8

Flow rate : 1.0mL/min.

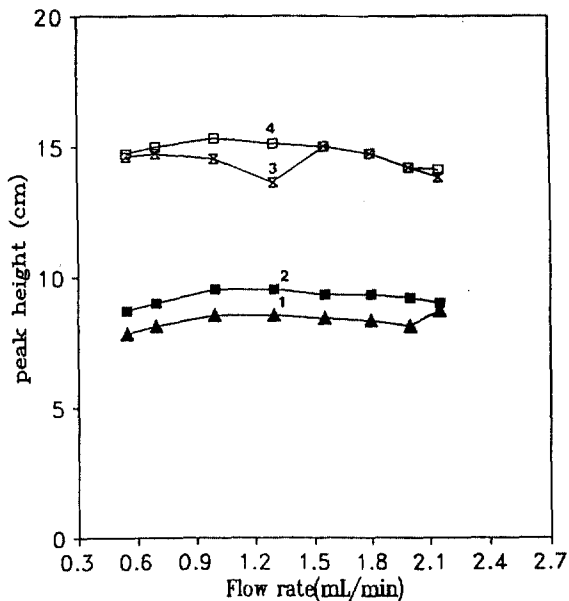


Fig. 8. Effect of flow rate on peak heights.

Sample, 1 : 0.2ppm Er (III)

2 : 0.2ppm Gd (III)

3 : 0.4ppm Er (III)

4 : 0.4ppm Gd (III)

Reagent solution : 1.6×10^{-4} M MTB, 2.0×10^{-3} M CTAB, pH : 5.8

Reaction coil length : 75cm.

를 측정하여 결과를 도출한 것이다. 시료 봉우리 높이는 75cm 코일에서 최대 봉우리가 나타났으며, 코일 길이가 짧은 10~30cm에서는 반응 코일 내에서 금속이온이 코일 내에 머물러 있는 시간이 짧아 완전한 착물이 형성하지 않기 때문에 비교적 작은 봉우리를 보였고, 반면 100cm 이상의 긴 코일에서는 봉우리 높이가 다시 감소하는데, 이는 반응 코일 길이가 길면 금속이온의 머무른 시간이 충분하여 착물형성이 완전하게 이루어지나, 반응 코일 내에서 금속이온이나 형성된 착물의 코일 내에서 과도한 분산이 발생되어 봉우리 높이가 작아지고, 봉우리의 폭이 넓어짐을 알 수 있었다. 따라서 반응 코일의 길이는 75cm가 적절한 길이였다.

흐름주입법에서 반응 시약과 시료용액의 흐름 속도도 봉우리 높이에 영향을 주는데, 반응 시약과 시료용액인 용액의 흐름속도를 0.55mL/min으로부터 2.15mL/min까지 변화시키면서 착물의 봉우리 높이

를 조사하여 Fig. 8에 도시하였다. 이 범위 내에서 봉우리의 변화는 크지 않지만 흐름속도가 1.2~1.5mL/min 범위에서 봉우리 높이가 다소 크게 나타났고, 이 범위 이하나 이상에서 다소 감소하였다. 이는 반응 코일의 현상과 유사한 현상으로, 흐름속도가 느릴 때에는 반응 코일 내에서 시료의 분산이 증가하여 봉우리 높이가 작게 나타나며, 흐름속도가 1.5mL/min 이상으로 너무 증가하면 시료의 머무름이 감소하여 반응 코일에서 착물을 충분히 형성할 수 없기 때문이다. 따라서 란탄족(III) 정량에 대한 흐름속도는 1.2mL/min을 최적 속도로 정하였다.

위 실험 결과에서 얻은 흐름주입법에 대한 실험 절차의 최적 조건은 MTB 농도 1.6×10^{-4} M, CTAB 농도 2.0×10^{-3} M, pH 5.8, 반응 코일이 길이 75cm 및 흐름속도 1.2mL/min이었다.

3.3. 흐름주입법에 의한 란탄족(III)이온의 검량곡선

Fig. 9는 CTAB의 최적 조건 상태에서 Gd(III) 표준 시료의 검정곡선을 나타내었다. 란탄족(III) 이온의 농도를 0.1ppm~0.4ppm 범위에서 각각 8회씩 주입하여

얻은 검량선의 결과를 Table 1에 수록하였다. 이들 검정곡선의 기울기는 30.1~36.7, 상관계수(r)는 0.99로 매우 좋은 재현성과 직선 관계를 얻었다. 또한 란탄족

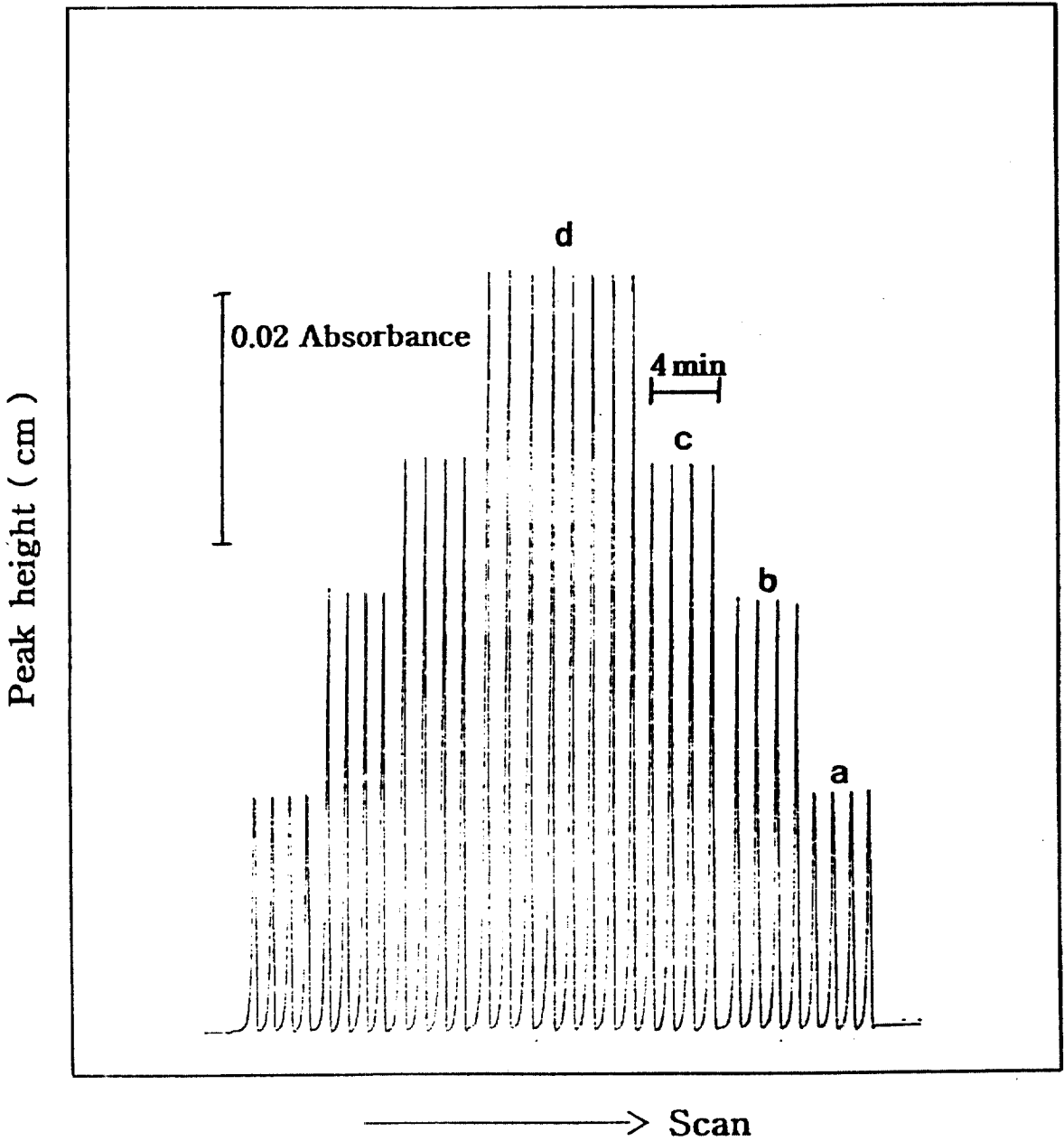


Fig. 9. Flow signals for calibration graph of Gd(III) under optimum condition.

Reagent solution : 1.6×10^{-4} M MTB, 2.0×10^{-3} M CTAB, pH : 5.8
Carrier solution : 0.01M HCl, Flow rate : 1.2 mL/min.

Reaction coil length : 75cm.

a : 0.1ppm b : 0.2ppm
c : 0.3ppm d : 0.4ppm

Table 1. Calibration curves of some Ln(III)-MTB complex in the presence CTAB.

| Metal | Liner regression parameters | | | | Detection limits(ppb) (S/N=2) |
|---------|-----------------------------|-----------|--------------|---------------------|----------------------------------|
| | Slope | Intercept | Correl. coef | Range of conc.(ppm) | |
| Gd(III) | 36.7 | 0.47 | 0.99 | 0.10~0.40 | 20 |
| Dy(III) | 36.6 | 0.30 | 0.99 | 0.10~0.40 | 25 |
| Ho(III) | 35.9 | 0.29 | 0.99 | 0.10~0.40 | 32 |
| Er(III) | 32.5 | 0.09 | 0.99 | 0.10~0.40 | 29 |
| Tm(III) | 30.1 | 0.12 | 0.99 | 0.10~0.40 | 15 |
| Yb(III) | 31.8 | 0.09 | 0.99 | 0.10~0.40 | 35 |

Experimental conditions are the same as in Figure 8. The values are the mean of eight trials.

(III) 시료를 잡음 높이의 2배가 되었을 때를 검출한계 (S/N=2)로 하여 조사해 본 결과 $^{64}\text{Gd(III)}$ 로부터 $^{70}\text{Yb(III)}$ 이온에 대하여 15ppb~35ppb까지 정상적 검출이 가능함을 알 수 있었다. 시료의 분석속도는 60개 hr^{-1} 로 시료를 매우 빠른 속도로 연속 분석할 수 있는 효율적인 분석방법임을 확인하였다.

3.4. 다른 이온의 영향

흐름주입법으로 란탄족(III)의 정량에 대한 여러 가지 양이온과 음이온들의 방해 여부를 조사하였다. 시료에 다른 이온들을 첨가하여 0.2ppm의 Gd(III) 이온을 주입한 피크 높이의 $\pm 3\%$ 오차를 허용 한계범위로 정하였다. 대부분의 음이온들, 즉 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- 등은 125ppm(625배), F^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ClO_4^- 등은 60ppm(300배)까지 시료에 첨가하여 주입시켜도 방해하지 않았다. 그러나 tartrate 및 citrate는 0.2ppm 이상 첨가했을 때 방해를 받았다. 이는 란탄족 이온과 착물형성에 의한 방해로 생각된다. 반면, 실험에서 조사한 대부분의 전위원소와 희토류원소들이 소량 공존할 때에도 크게 방해를 받았다. Cu(III), Co(III), Cd(II) 및 Ni(II)은 2ppm(10배) 이상 존재할 때 방해를 받으며, Fe(III); Zn(II), Pb(II), Th(IV) 및 U(VI)은 0.1ppm 존재할 때에도 크게 방해를 하였다. 대부분의 전위원소 및 희토류원소들이 MTB와 착물을 형성하므로 선택성이 없다. 따라서 전이원소와 희토류원소들이 공존할 때는 사전 분리가 요구된다.

4. 결론

란탄족(III) 이온과 금속 지시약 MTB 및 양이온 계면활성제 CTAB를 사용하여 삼상분계 착물의 스펙트럼, 몰흡광계수, 조성, 흐름주입법에 의해 란탄족(III)을 정량하고, 정량에 미치는 흐름주입법의 여러 인자, 금속발색지시약과 계면활성제의 농도 영향, 반응 코일 길이의 영향, 흐름속도에 대한 효과를 조사하여 최적 조건에서의 검정곡선 및 검출한계, 방해이온 등을 알아본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CTAB 존재하에서 pH 5.8에서 Ln(III)-MTB 착물의 최대흡수 파장은 635nm였고 이 파장에서 몰흡광계수는 $4.51\sim 6.11 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 였으며, CTAB가 존재하지 않는 이성분착물에 비해 8배 정도 증가함을 알 수 있었다. 또한 이 착물에 대한 조성은 1:2였다. 따라서 CTAB 존재하에 MTB를 이용한 란탄족(III) 이온의 분광광도 정량이 가능함을 알 수 있었다.
2. 흐름주입법에 의한 반응 시약 MTB의 농도는 $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ 이 가장 적합하다는 것을 알았으며, 계면활성제의 농도는 $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에서 착물의 최대 봉우리 높이를 나타내었다.
3. 반응 코일의 길이는 75cm에서 착물의 최대 봉우리가 나타나므로 가장 효율적이었고, 용액의 흐름속도는 1.2mL/min가 최적 흐름속도임을 알 수 있었다.
4. 흐름주입법에 의한 란탄족(III)의 검정곡선은 0.1~0.4ppm 범위에서 직선관계를 보였다. 상관계수(r)

는 0.99였으며, 검출한계(S/N=2)는 $^{64}\text{Gd}(\text{III})$ 로부터 $^{70}\text{Yb}(\text{III})$ 에 대해 15~35ppb, 시료의 분석속도는 60개hr⁻¹임을 알 수 있었다.

5. 방해이온의 영향에서 대부분의 음이온은 방해하지 않으나, 반면 전위원소와 희토류원소들은 소량 존재 시에도 방해함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한남대학교 학술연구지원금으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Tikhonov V. N., *Zh. Anal. Khim.*, **32**, 1435(1977).
2. Savvin S. B., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **8**, 55 (1979).
3. Marenzenko Z., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **11**, 195(1981).
4. Svoboda V. and Chromy V., *Talanta.*, **13**, 237 (1966).
5. Evtuniva B., *Anal. Chem. Acta.*, **68**, 222(1974).
6. Savvin S. B. and Chernova R. K. and Kudryav-
ilseva L. M., *Zh. Anal. Khim.*, **34**, 66(1979).
7. Verhande C. and Munshi K. N. J., *Indian Chem.
Soc.*, **53**, 939(1975).
8. Klopff G. J. and Cook K. D., *Anal. Chem. Acta.*,
162, 293(1984).
9. Verhande C. and Munshi K. N., *Microchem. J.*, **23**,
28(1978).
10. Marczenk Z. and Kalowska H., *Microchem. J.*, **23**,
71(1978).
11. Skarydova, Vlaska, Cermakov and Ludmila, *Col-
lection Czechoslovak Chem. Commun.*, **47**, 776(1984).
12. Gladilovic D. B. Kuban V., *Chem. Papers. Acta.*,
42(5), 620(1988).
13. Verhande C. and Munshi K. N. J., *Indian. J.
Chem.*, **14A**, 189(1976).
14. Jarosz M. and Nonova D., *Anal. Chem. Acta.*, **159**,
309(1984).
15. Evtimova B. and Nonova D., *Anal. Chem. Acta.*,
67, 107(1973).
16. Nemcova I., Dloková P. and Tran Hong, *Collect.
Czechoslovak Chem. Commun.*, **14**, 59(1982).
17. Kang Sam-Woo. and Park Chong-Min, *Bull Kor-
ean Chem. Soc.*, **38**, 50(1994).
18. Kang Sam-Woo. and Chang Choo-Hwan, *J. Kor.
Chem. Soc.*, **38**, 50(1994).
19. Shijo Y., *Japan, Anal.*, **18**, 469(1969).
20. Leong C. L., *Anal. Chem.*, **45**, 201(1973).
21. Shi Huiming, *Fenxi, Huaxle.*, **11**, 826(1983).
22. Slovak Z., *Fresenius, Z. Anal.*, **292**, 43(1978).
23. Shinha O. P., *J. Sci. Res.*, **5**(1-2), 40(1973).
24. Blanco M., *Fresenius, J. Anal., Chem.*, **338**(7), 831
(1990).
25. Kirillov A. I., *Zovod, Lab.*, **41**, 523(1975).
26. Ramakrishna T. V., *Talanta*, **26**, 499(1979).
27. Ki-Won Cha, Eui-Sik Jung and Joung-Hae Lee, *J.
Kor. Chem. Soc.*, **33**(3), 304~308(1989).
28. Ki-Won Cha, Jeong-Sook Yun, Kyung-Hwan
Kim, Youg-Gu Ha and Ha-Seuk Kim, *J. Kor.
Chem. Soc.*, **37**(5), 496~502(1993).