

초음파 분무기를 이용한 유기상의 주입에 의한 희토류 원소의 유도결합 플라즈마 질량분석법적 정량

이상학* · 손범목

경북대학교 자연과학대학 화학과
(2002. 1. 24. 접수)

Determination of Rare Earth Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Introduction of Organic Phase Using Ultrasonic Nebulizer

Sang Hak Lee*, Bum Mok Son

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701 Korea
(Received Jan. 24, 2002)

요 약 : 추출한 유기상 속의 희토류 원소를 유도결합 플라즈마 질량분석법(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)으로 정량하는 방법에 대하여 연구하였다. 희토류 원소를 추출한 유기상의 과다한 도입을 방지하기 위하여 탈용매화장치를 장착한 초음파 분무기를 이용하여 ICP-MS에 주입하였다. 에탄올(EtOH)에 MIBK(methyl isobutyl ketone)를 섞은 용매를 도입하였을 때, 계수율(count rate)이 증가하였고, 여기에 0.03 M의 추출제 HEH(2-ethylhexyl-2-ethylhexyl phosphonic acid, P507, PC88A)를 섞었을 때는 감소하였다. 탈용매화장치의 냉각장치(condenser)의 최적온도는 -10°C 이었고, 가열관(heating tube)의 최적온도는 150°C 이었다. 계수율이 최대이고, 반사파(reflect power)가 최소인 최적 운반기체의 흐름속도는 0.7 L/min이었다. MIBK에 추출제 HEH가 0.03 M이 섞여있는 추출용매로 추출을 행하였을 때, 최적 pH는 4.3이었고, 추출시간은 10 분이였다. 최적조건에서 0.2 ~ 20 ng/mL의 표준용액으로 얻은 검정곡선으로부터 구한 검출 한계는 0.02 ~ 0.05 ng/mL 이었다.

Abstract : Analytical method to determine rare earth elements which were extracted to organic phase by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) was investigated. Organic phase which had extracted rare earth elements was directly aspirated into ICP-MS by ultrasonic nebulizer(USN) in order to reduce solvent load to the plasma. Then, the count rate increased when MIBK(methyl isobutyl ketone) was added to EtOH(ethanol) but decreased when 0.03 M HEH(2-ethylhexyl-2-ethylhexyl phosphonic acid, P₅₀₇, PC88A) was added to solvent which mixed MIBK with EtOH. The optimal temperatures of desolvation system were -10°C for the condenser and 150°C for the heating tube. The optimal nebulizer flow rate which gave maximum count rate and minimum reflect power was 0.7 L/min. The optimal pH and extraction time were 4.3 and 10 min for MIBK-0.03 M HEH system. Detection limits which were obtained through calibration curves at the range of 0.2~20 ng/mL were 0.02 ~ 0.05 ng/mL under the optimal experimental conditions.

Key words : rare earth elements, ICP-MS, ultrasonic nebulizer, solvent extraction

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)53-950-5338 Fax : +82-(0)53-950-6330

E-mail : shlee@knu.ac.kr

1. 서 론

ICP-MS는 많은 원소들을 빠르고, 정밀하게 여러 원소를 동시에 분석할 수 있다는 장점이 있다.^{1,2} 따라서, 환경시료,³ 지구과학시료,^{4,5} 생체시료,⁶⁻¹¹ 반도체시료 및 원자력관련시료^{12,13} 속의 극미량 원소 정량에 널리 이용되고 있다. 그러나 매질에 존재하는 물질에 의하여 동중원소의 간섭(isobaric interference)과 분자이온의 간섭(polyatomic interference)이 복잡하게 일어난다고 알려져 있다.^{14,15} ICP-MS의 이러한 분광간섭을 극복하기 위한 방법으로는 질량분석기의 분해능을 높여서 간섭을 일으키는 화학 종들과 분석원소를 분리하여 분석 원소만을 선택적으로 측정하는 방법과 분광간섭의 원인이 되는 매질로부터 분석대상 원소를 분리하여 측정하는 방법이 있다.

전자의 예를 들면, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ 동위원소 비율을 측정할 때에 $^{63}\text{Cu}^+$ 는 $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{28}\text{Si}^{35}\text{F}^+$, $^{23}\text{Na}_2^{16}\text{OH}^+$ 등의 분자이온들이 분자분광간섭을 일으키며, ^{65}Cu 에 대해서는 $^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}^+$, $^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}^+$, $^{23}\text{Na}_2^{19}\text{F}^+$ 등의 분자이온들이 분광간섭을 일으킨다. 이러한 분광간섭은 분해능(resolution, R)이 작은 사중극자 질량분석기(quadrupole mass analyser)를 이용하여 $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ 동위원소 비율을 측정할 때는 분자이온들의 분광간섭을 피할 수 없지만, 고분해능 질량분석기를 장착한 ICP-MS에서는 분해능 3000에서 분광간섭을 일으키는 분자이온들과 ^{63}Cu 와 ^{65}Cu 를 분리하여 측정할 수 있었다.¹⁶ 그러나 이 방법은 고분해능의 질량분석기를 이용하기 때문에 기기의 가격이 비싸다는 단점이 있다.

후자의 경우에는 용매 추출법,¹⁷ 크로마토그래피¹⁸⁻²⁰ 등을 이용하여 분석대상 원소를 분리하여 측정하는 방법이다. 이들 중에서 크로마토그래피는 빠른 분석이 가능한 반면, ICP-MS와의 연결장치가 필요하고, 분석대상 물질을 매질과 분리하기 위하여 이동상의 조성 및 흐름속도 등을 정밀하게 조절할 수 있어야 하고, 고가의 크로마토그래피 장치를 ICP-MS에 장착하여야 한다는 단점들이 있다.²¹ 용매추출법은 분석대상원소를 유기상으로 추출한 후, 다시 수용액으로 역추출을 행해야되기 때문에 매질 분리에 많은 시간이 소비된다는 단점이 있지만 고가의 장비가 필요하지 않기 때문에 현재도 널리 이용되고 있는 방법이다.¹⁷ 매질을 분리하는데 시간이 많이 드는 용매추출법의 단점을 개선하기 위하여 추출한 유기상을 ICP-MS에 직접 주입하는 방

법을 사용할 수 있다.²²⁻²⁴ 그러나, 유기용매를 주입하게 되면 수용액을 주입할 때와는 달리 증기압이 높고, 분무효율이 수용액보다 높기 때문에 과량의 유기용매가 플라스마로 도입되어서 플라스마가 불안정해진다. 따라서, 유기용매를 주입할 때의 문제점을 탈용매화 장치를 장착함으로써 극복할 수 있다. 이러한 탈용매화 장치로는 분무함(spray chamber)의 온도를 낮추거나, 가열판과 냉각장치를 함께 장착한 것과 여기에 cryogenic desolvator^{22,23}나 membrane desolvator²⁴를 장착하여 탈용매화 효율을 증가시킨 것도 있다.

희토류 원소를 용매추출을 이용하여 분리할 때 쓰이는 추출제로는 인산유도체, 카르복시산형 및 아민 추출제 등이 있다.²⁵ 인산유도체 추출제 중에서 D₂EHP(di-2-ethylhexyl phosphonic acid, P₂₀₄),¹⁷ HEH와 TBP(tributyl phosphate)²⁶ 등을 많이 사용하고 있다. 본 연구에서는 희토류 원소의 추출효율이 좋은 HEH를 추출제로 사용하였다.

본 연구에서는 매질로부터 분석대상원소를 분리하는 방법들 중에서 용매추출법을 이용하여 희토류 원소를 추출한 유기상을 바로 분석하는 방법에 대하여 연구하였다. 용매추출법의 단점인 긴 매질 분리시간을 단축하기 위하여 추출한 유기상을 ICP-MS에 직접 주입하였다. 플라스마로 과도한 유기용매의 도입을 방지하기 위하여 탈용매화 장치를 갖춘 초음파분무기(ultrasonic nebulizer, USN)를 이용하였다. 이때, ICP-MS에 도입되는 용매의 조성과 탈용매화장치의 냉각장치의 온도와 가열장치의 온도 및 운반기체의 흐름속도가 계수율에 미치는 영향에 대하여 조사하였고, MIBK에 0.03 M의 HEH가 섞여있는 유기상으로 희토류 원소를 추출하였을 때의 최적 pH와 추출시간에 대하여 조사하였다. 또한 본 연구에서 개발한 희토류 원소 분석법을 검증하기 위하여 지질시료의 주성분인 Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe 및 Ba이 고농도로 포함되어 있는 합성시료를 조제하였고, 이를 분석하여 회수율을 얻었다.

2. 실험

2.1 시약

HPLC급의 EtOH와 A.C.S급의 MIBK는 Fisher Scientific(Springfield, NJ, USA)사로부터 구입하였고, HPLC급의 아세톤은 Merck(Darmstadt, Germany)사에서

구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 모든 표준용액은 Merck사에서 구입한 ICP용 표준용액을 사용하였다. 수용액 상태의 표준용액을 조제하기 위하여 Merck사에서 구입한 65.8%의 Suprapur급 HNO₃를 정제하지 않고 2%로 묽혀서 용매로 사용하였다. 10 µg/mL의 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb 및 U 저장용액을 조제하기 위하여 각각의 1000 µg/mL 표준용액을 적당량 취하여 혼합한 후에 2% HNO₃로 묽혀서 조제하였다. 기기의 최적화를 위하여 사용한 20 ng/mL의 유기용매 표준용액은 10 µg/mL의 저장용액을 적당량 취하여 HEH의 농도가 0.03 M이고, MIBK와 EtOH의 비가 각각 3:2, 3:3, 2:3인 용매들로 10배씩 순차적으로 묽혀서 조제하였다. 검정곡선을 얻기 위하여 사용한 표준용액은 저장용액을 적당량 취하여 HEH의 농도가 0.03 M인 MIBK와 EtOH를 3:2로 혼합한 용매로 순차적으로 묽혀서 조제하였다. 추출 실험에 사용한 20 ng/mL의 표준용액은 희토류 원소 저장용액을 적당량 취하여 2%의 HNO₃로 10배씩 순차적으로 묽혀서 조제하였다. 각각의 1000 µg/mL의 Be, Co, In, Pb, Bi, La 및 U 표준용액을 적당량 혼합하여 2%의 HNO₃로 묽혀서 10 µg/mL의 저장용액을 조제하고, 이 용액을 묽혀서 10 ng/mL의 기기 보정용 혼합 표준용액을 조제하였다. 조제한 표준용액들의 농도, 매질 및 측정 동위원소를 Table 1에 나타내었다.

추출제 HEH(95.0%<, Diahachi Chemical Industry Co., Japan)를 MIBK에 섞어서 HEH의 농도가 0.03 M이 되도록 추출용 유기상을 조제하였다. 완충용액은 sodium acetate(98.5%, Kanto Chemical Co. Inc., Japan, Extra Pure Reagent), acetic acid(Junsei Chemical Co.

Ltd., Japan, Guaranteed Reagent)를 사용하여 조제하였고, 표준용액을 중화하기 위하여 Merck사에서 구입한 A.C.S급 NaOH를 탈이온수에 녹여서 조제하였다. 본 연구에서 개발한 희토류 원소 분석법을 검증하기 위하여 지질시료의 주성분인 Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe 및 Ba의 농도가 100 µg/mL인 매질에 1, 5 및 10 ng/mL의 희토류 원소가 혼합되어 있는 합성시료는 조제하였고, 이들을 분석하여 회수율을 얻었다. 탈이온수는 저항이 18.2 MΩ이상인 Millipore(Bedford, MA, USA)사의 Milli-Q water system을 이용하여 얻었다.

2.2 기 기

ICP-MS는 VG Elemental(Winsford, Cheshire, UK)사의 PlasmaQuad3(PQ3)를 사용하였고, 시료 주입장치는 Cetac(Omaha, NE, USA)사의 U-5000AT⁺ USN을 사용하였다. 수용액 상태의 10 ng/mL Be, Co, In, Pb, Bi, La, U 기기보정용 표준용액을 USN으로 분무하여 ICP-MS의 기기조건을 조절한 후에 질량보정을 행하였다. ICP-MS와 USN의 자세한 기기 작동조건은 Table 2에 나타내었다.

pH의 측정은 Orion(Boston, MA, USA)사의 model 920A pH 미터를 사용하였고, pH 4.0, 7.0, 9.0 완충용액으로 보정하여 slope가 95 % 이상일 경우에 pH 측정에 사용하였다.

2.3 희토류 원소의 추출

20 ng/mL 수용액 상태의 희토류 표준용액 10 mL를 50 mL의 추출용기에 넣고, 2 M NaOH를 이용하여 pH가 4~6이 되도록 중화하였다. 중화한 용액에 완충

Table 1. The standard solutions used in this work for the optimization of USN-ICP-MS and the determination of rare earth elements

| Standard solution | Measured isotope | Matrix | Concentration (ng/mL) |
|------------------------|---|---|-----------------------|
| Instrument calibration | ⁹ Be, ⁵⁹ Co, ¹¹⁵ In, ¹³⁹ La, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi, ²³⁸ U | 2% HNO ₃ | 10 |
| System optimization | ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁶² Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁴ Yb, ²³⁸ U | EtOH EtOH-MIBK EtOH-MIBK-0.03 M HEH | 0, 20 |
| Extraction | ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁶² Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁴ Yb, ²³⁸ U | 2% HNO ₃ | 20 |
| Calibration curve | ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁶² Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁴ Yb, ²³⁸ U | EtOH-MIBK-0.03 M HEH | 0.2 ~ 20 |

Table 2. Operating conditions for the ICP-MS used to determine rare earth elements^a

| Operating conditions | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| RF Power: 1630 W | Peristaltic pump speed: 40% |
| Reflect power: < 6 W | |
| Frequency: 27.12 MHz | Argon flow rate |
| | Cooling gas: 13.7 L/min |
| Torch box position | Auxiliary: 0.4 L/min |
| X: 950 | Nebulizer: 0.5 ~ 1.0 L/min |
| Y: 200 | Oxygen gas: 0.18 L/min |
| Z: 237 | |
| | Pole bias: 4.0 V |
| Operating pressure | |
| Interface: 1.2 mbar | Data acquisition parameters |
| Analyzer: 2.0×10^{-6} mbar | Peak hopping |
| | Dwell time: 10.24 ms |
| Lens settings | Point/peak: 3 |
| Lens 4: -96.7 V | DAC step: 5 |
| Lens 3: 9.5 V | Detector mode: Pulse count |
| Lens 2: 0.0 V | |
| Collection: -3.8 V | Ultrasonic nebulizer settings |
| Extraction: -359 V | Cooling temperature: -10 ~ +10 °C |
| | Heating temperature: 120 ~ 150 °C |

^aVG Elemental model PlasmaQuad 3 was used.

용액을 첨가하여 pH를 맞춘 다음에 추출용 유기상을 5 mL를 가하고 일정시간 동안 세계 흔들었다. 수용액 층과 유기층이 분리되면 마이크로 피펫을 이용하여 유기층을 25 mL 부피 플라스크에 옮겨 담았다. 이러한 과정을 3회 반복한 후에 EtOH로 표선까지 채웠다. 바탕용액도 같은 방법으로 추출을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용매의 조성

용매의 조성이 반사파에 미치는 영향을 조사하기 위하여 부피비가 3:2, 3:3과 2:3인 각각의 MIBK-EtOH, MIBK-아세톤 혼합용매 주입하면서 반사파를 조사하였

다. MIBK-아세톤 혼합용매는 펌프관의 심한 손상이 있었고, MIBK-EtOH를 혼합용매는 펌프관의 손상이 없었다. MIBK와 EtOH를 3:2로 혼합하여 조제한 용매가 가장 낮은 반사파(reflect power)를 나타내었다. 따라서, 모든 실험을 MIBK와 EtOH를 3:2로 섞은 용매를 사용하여 행하였다.

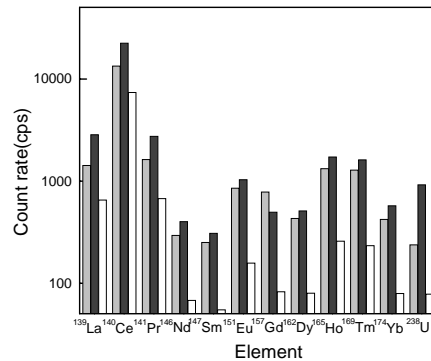


Fig. 1. Response of ion counts for blank solutions: □; EtOH, ■; EtOH-IMBK, ▒; MIBK-EtOH-0.03 M HEH.

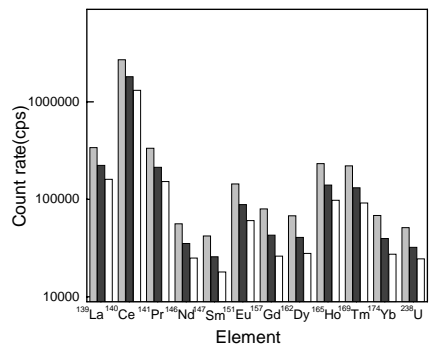


Fig. 2. Response of ion counts for 20 ng/mL rare earth elements in each solvent: □; EtOH, ■; EtOH-IMBK, ▒; MIBK-EtOH-0.03 M HEH.

용매의 조성에 따른 계수율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 용매들의 조성이 각각 EtOH, EtOH-MIBK, 및 MIBK-EtOH-0.03 M HEH인 바탕용액과 20 ng/mL 희토류 원소가 녹아 있는 유기용매 표준용액을 도입하여 계수율을 측정하였고, 그 결과를 바탕용액에 대해서는 Fig. 1에 나타내었고, 20 ng/mL 희

토류 원소 표준용액에 대해서는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 모든 희토류 원소의 바탕값이 수용액을 도입했을 때보다 높음을 알 수 있다. 이것은 유기용매가 플라즈마에서 분해되었다가 온도가 낮은 연결장치를 거치면서 분자이온을 형성하여 검출되기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Fig. 1과 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 EtOH에 MIBK를 섞었을 때, 계수율이 커지는 것은 분무효율의 증가 때문이고,²³ 여기에 접도가 높은 HEH가 섞여 들어가게 되면 분무효율이 감소하게 되어 계수율이 감소한 것으로 생각된다.

3.2 운반기체의 흐름속도

운반기체의 흐름속도가 계수율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 초음파분무기의 냉각장치의 온도를 -10 °C, 가열관의 온도를 150 °C에 두고 운반기체의 흐름의 계수율을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

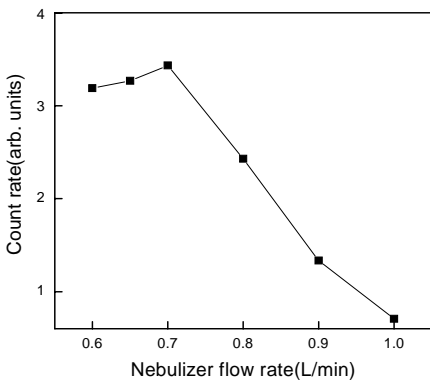


Fig. 3. Effect of nebulizer flow rate on count rate of 20 ng/mL La⁺ in MIBK-EtOH-0.03 M HEH.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 La⁺ 이온의 계수율이 0.7 L/min에서 가장 크고, 0.7 L/min 이상에서 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 운반기체의 흐름속도가 증가할수록 용매가 탈용매화 장치에 머무는 시간이 작아지게 되고, 다량의 용매가 플라즈마로 도입되어서 분석물질의 이온화보다는 용매의 분해가 일어나기 때문에 계수율이 감소하고, 반사파가 증가한 것으로 생각된다. 운반기체의 흐름속도가 0.7 L/min과 0.65 L/min에서의 계수율이 큰 차이를 보이는 반면, 반사파는 큰 차이가 없었다. 따라서, 운반기체의 최적 흐름속도를 0.7 mL/min으로 하였다.

3.3 탈용매화 장치의 최적화

Cetac사에서 시판하고 있는 U-5000AT⁺ USN은 가열관의 최고온도를 150 °C까지 높일 수 있으며, 냉각장치의 온도를 -10 °C까지 낮출 수 있다. 이러한 탈용매화장치의 최적온도를 구하기 위하여 M류 원소가 혼합되어 있는 표준용액을 도입하면서 운반기체의 흐름속도 0.7 mL/min에서 냉각장치와 가열관의 온도에 따른 La⁺ 이온의 계수율을 측정하였고, 그 결과를 각각 Fig. 4 및 5에 나타내었다.

Fig. 4는 가열관의 온도를 최고 온도인 150 °C에

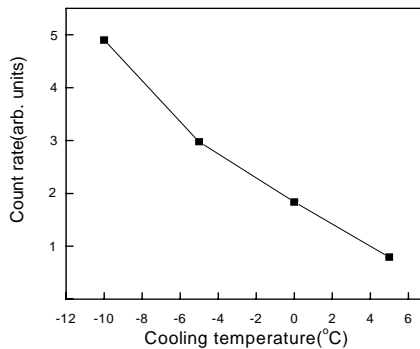


Fig. 4. 20 ng/mL La⁺ count rate in MIBK-EtOH-0.03 M HEH as a function of cooling temperature for the ultrasonic nebulizer with desolvation system.

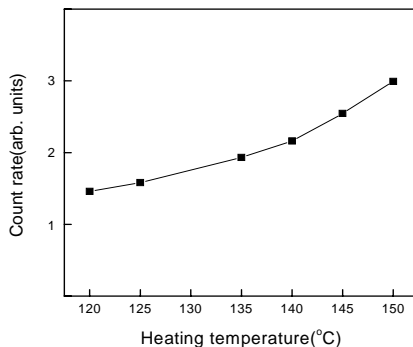


Fig. 5. 20 ng/mL La⁺ count rate in MIBK-EtOH-0.03 M HEH as a function of heating temperature for the ultrasonic nebulizer with desolvation system.

고정시킨 후에 -10~10 °C까지 5 °C 간격으로 변화시키면서 계수율(count rate)을 측정하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 냉각장치의 온도가 5 °C 올라 갈 때 마다 계수율이 급격히 감소함을 알 수 있고, 10 °C일 때 반사파는 50 W까지 올라갔다. 따라서 냉각장치의 최적온도를 -10 °C로 하였다. Fig. 5는 냉각장치의 온도를 최저 온도인 -10 °C에 고정시키고 가열관의 온도를 120~150 °C까지 5 °C 간격으로 변화시키면서 계수율을 측정하여 Fig. 5를 얻었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 가열관의 온도가 올라 갈수록 계수율이 증가함을 알 수 있다. 또한 가열관의 온도가 5 °C 올라갈 때 반사파가 1 W씩 감소하였다. 따라서, 가열관의 최적온도를 150 °C로 하였다. Fig. 4와 Fig. 5에서의 냉각장치의 온도에 반사파가 더 큰 영향을 받는 것으로 보아서 탈용매화는 냉각장치에서 주로 일어남을 알 수 있다.^{23,24}

3.4 기억효과

기억효과를 조사하기 위하여 초음파분무기의 냉각장치의 온도를 -10 °C, 가열관의 온도를 150 °C, 운반기체의 흐름속도를 0.7 mL/min로 하여 20 ng/mL의 희토류 원소가 녹아있는 MIBK-EtOH-0.03 M HEH 표준용액을 도입하면서 10 초 동안 표준용액의 계수율을 측정 후, 시료 도입관을 MIBK-EtOH-0.03M HEH 바탕용액에 넣고, 10 초 간격으로 계수율의 변화를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

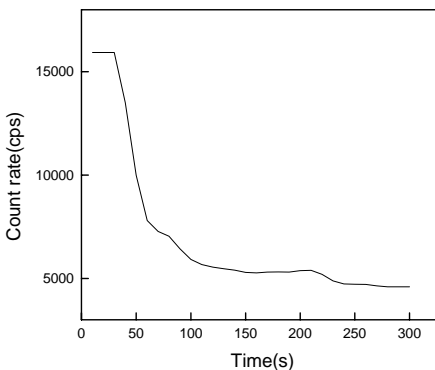


Fig. 6. Memory effect of La⁺ in the USN interface; MIBK-EtOH-0.03 M HEH solution containing 20 ng/mL rare earth elements.

시료 도입관 내부에 남아있던 표준용액이 완전히 분무되는 시간이 30 초 정도이며, 30 초 이후 신호가 급격히 줄어들었다. 바탕용액의 수준으로 떨어지는데 250 초 가량이 소비되었다.

3.5 희토류 원소의 추출

희토류 원소의 추출에 미치는 pH의 영향을 조사하기 위하여 20 ng/mL 수용액 상태의 희토류 표준용액 10 mL를 50 mL의 추출용기에 넣고, 2 M NaOH를 이용하여 pH가 4~6이 되도록 중화하였고, 이 용액에 sodium acetate-acetic acid 완충용액을 첨가하여 pH를 3.3 ~ 5.5로 변화시키면서 추출시간을 10 분으로 하여 Ce과 Sm의 회수율을 구하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 희토류 원소의 추출 회수율은 pH가 4.3 까지는 급격히 증가함을 알 수 있었다. 이는 HEH를 이용한 란탄족 원소의 추출에서 pH가 증가할수록 분배계수가 증가한다는 알려진 사실과 잘 일치한다.^{27,28} 따라서, 희토류 원소의 최적 추출 pH를 4.3으로 하였다.

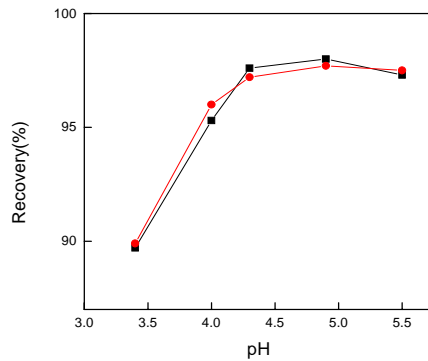


Fig. 7. Effect of pH on recoveries: ●, 20 ng/mL Ce, ■, 20 ng/mL Sm.

희토류 원소의 추출에 미치는 추출시간의 영향을 조사하기 위하여 20 ng/mL 수용액 상태의 희토류 표준용액 10 mL를 50 mL의 추출용기에 넣고, 2 M NaOH를 이용하여 pH가 4~6이 되도록 중화하였고, 이 용액에 sodium acetate-acetic acid 완충용액을 첨가하여 pH를 4.3으로 고정하고, 추출시간을 1 ~ 30 분으로 변화시키면서 Ce과의 회수율을 구하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 추출시간이 10 분 이상일 때부터 회수율의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 최적 추출시간을 10 분으로 하였다.

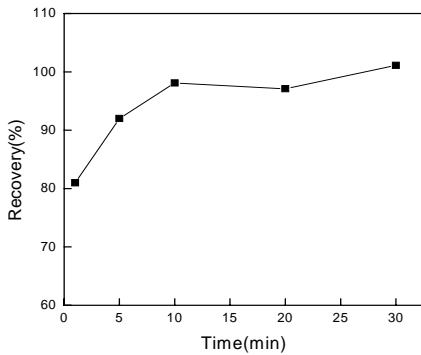


Fig. 8. Effect of extraction time on extraction of Ce: pH, 4.3.

3.6 검출한계

최적조건 하에서 MIBK-EtOH-0.03 M HEH 용액에 0.2~20 ng/mL의 희토류 원소가 섞여있는 표준용액으로 검정곡선을 얻었고, 그 중에서 란탄의 검정곡선을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 나타낸 검정곡선의 상관계수가 0.999로 직선성이 잘 성립함을 알 수 있다.

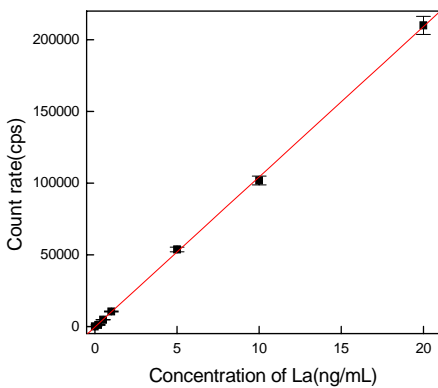


Fig. 9. Calibration curve for lanthanum in EtOH-MIBK-0.03 M HEH.

검출한계는 바탕용액의 표준편차의 3배(3σ)에 해당하는 계수율을 농도로 환산하였고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 0.02~0.05 ng/mL 사이의 값을 가짐을 알 수 있다. 각각의 희토류 원소의 검출한계가 수용액에서 보다 10~50배 높음을 알 수 있다.¹⁴ 이는 플라즈마에 도입된 용매의 영

향으로 검출한계가 높아졌을 것으로 생각된다.

Table 3. Detection limits of rare earth elements

| Element | Detection limit(ng/mL) ^a |
|---------|-------------------------------------|
| La | 0.03 |
| Ce | 0.03 |
| Pr | 0.04 |
| Nd | 0.03 |
| Sm | 0.05 |
| Eu | 0.03 |
| Gd | 0.03 |
| Dy | 0.03 |
| Ho | 0.03 |
| Tm | 0.03 |
| Yb | 0.02 |
| U | 0.02 |

^aCalibration range was between 0.2 and 20 ng/mL.

3.7 합성시료의 분석

본 연구에서 개발한 희토류 원소 분석법을 검증하기 위하여 지질시료의 주성분인 Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe 및 Ba의 농도가 100 mg/mL인 매질에 1, 5 및 10 ng/mL의 희토류 원소가 혼합되어 있는 합성시료는 조제하였고, 이를 분석하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 회수율이 96.1~107.2 %를 나타내었다. 따라서, 본 연구에서 제시한 희토류 원소의 분석방법이 실제시료에 충분히 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

Table 4. The recoveries of rare earth elements for the synthetic samples^a

| Element | A | B | C |
|---------|------|-------|------|
| La | 98.1 | 104.0 | 99.1 |
| Ce | 99.3 | 107.1 | 98.7 |
| Pr | 99.2 | 105.1 | 97.3 |
| Nd | 98.7 | 106.8 | 98.4 |
| Sm | 97.6 | 104.4 | 98.8 |
| Eu | 97.1 | 103.4 | 99.1 |
| Gd | 96.3 | 107.2 | 97.3 |
| Dy | 96.5 | 103.8 | 96.1 |
| Ho | 97.4 | 104.6 | 96.8 |
| Tm | 98.8 | 106.7 | 98.7 |
| Yb | 98.4 | 104.5 | 99.5 |
| U | 98.1 | 102.2 | 97.3 |

^aThe concentrations of rare earth elements for the synthetic samples were to be the same as A; 1 ng/mL, B; 5 ng/mL, C; 10 ng/mL.

4. 결 론

본 연구에서는 탈용매화장치를 갖추고 있는 USN을 이용하여 희토류 원소를 추출한 유기상을 역추출과정을 거치지 않고, 직접 ICP-MS 도입하여서 분석하는 방법에 대하여 연구하였다. MIBK-EtOH 혼합용매에 HEH를 농도가 0.03 M이 되도록 섞어준 용매를 도입하였을 때, 탈용매화 장치의 냉각장치의 온도는 -10 ℃, 가열관의 온도는 150 ℃에서 최적이었고, 운반기체의 최적흐름 속도는 0.7 mL/min이었다. 희토류 원소의 추출에서 최적 pH는 4.3이었으며, 10 분 이후의 추출시간에서 회수율의 변화가 거의 없었으므로 추출시간을 10 분으로 하였다. 0.2~20 ng/mL의 표준용액으로 검정곡선을 얻었을 때, 검출한계가 0.02~0.05 ng/mL 이었다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 경북대 공모과제 연구비의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. R. Date and A. L. Gray, "Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Chapman and Hall, New York(1989).
2. K. E. Javis, A. L. Gray and R. S. Houk, "Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Chapman and Hall, New York(1992).
3. E. S. Beary, P. J. Paulsen, L. B. Jassie and J. D. Fassett, *Anal. Chem.*, **69**, 758(1997).
4. Y. V. Yi and A. Masuda, *Anal. Chem.*, **68**, 1444(1996).
5. F. E. Lichte, A. L. Meier and J. C. Crock, *Anal. Chem.*, **59**, 1150(1987).
6. H. T. Delves, C. E. Sieniawska, G. S. Fell, T. D. B. Lyon, C. C. Dezateux, A. S. Variend, J. R. Bonham and S. M. Chantler, *Analyst*, **122**, 1323(1997).
7. O. Mestek, M. Suchánek, Z. Vodičková, B. Zemanová and T. Zíma, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 85(1997).
8. M. K. A. Alimonti, F. Petrucci, F. Forastiere and S. Caroli, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 701(1998).
9. H. T. Delves and C. E. Sieniawska, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 387(1997).
10. C. C. Huang and M. H. Yang, *Anal. Chem.*, **69**, 3930(1997).
11. D. Beauchemin and R. Kisilevsky, *Anal. Chem.*, **70**, 1026(1998).
12. J. M. B. Moreno, M. Betti and J. I. G. Alonso, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 355(1997).
13. R. C. Richter, S. R. Koirtiyohann and S. S. Jurisson, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 557(1997).
14. E. H. Evans, J. J. Giglio, T. M. Castillano and J. A. Caruso, "Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Source for Mass Spectrometry", The Royal Society of Chemistry(1995).
15. T. W. May and R. W. Wiedmeyer, *Atomic Spectroscopy*, **19**, 150(1998).
16. F. Vanhaecke, L. Monens and R. Dams, *Anal. Chem.*, **69**, 268(1997).
17. B. L. Zhang and M. Yin, *Analyst*, **122**, 543(1997).
18. A. Hioki, J. W. H. Lam and J. W. McLaren, *Anal. Chem.*, **69**, 21(1997).
19. Y. Teffera, J. J. Kusmierz and F. P. Abramson, *Anal. Chem.*, **68**, 1888(1996).
20. Y. Lui, V. Lopez-Avila, J. J. Zhu, D. R. Wiedem and W. F. Beckert, *Anal. Chem.*, **67**, 2202(1995).
21. C. A. Lucy, L. Gureli and S. Elchuk, *Anal. Chem.*, **65**, 3320(1993).
22. M. G. Minnich, R. S. Houk, M. A. Woodin and D. C. Christiani, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 1345(1997).
23. M. G. Minnich and R. S. Houk, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 167(1998).
24. I. B. Brenner, A. Zander, M. Plantz and J. Shu, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 273(1997).
25. J. A. Marinsky and Y. Marcus, "Ion Exchange and Solvent Extraction", Marcel Dekker, New York(1974).
26. S. A. El-Reefy, Y. T. Selim and H. F. Aly, *Anal. Sci.*, **13**, 333(1997).
27. G. S. Rao, G. W. Mason and D. F. Peppard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 887(1966).
28. Y. Zongsen and C. Minbo, "Rare Earth Elements and their Applications", Metallurgical Industry Press, Beijing(1995).