

단 신

크로마토그래피-유도 결합 플라즈마 원자방출 분광법을 이용한 희토류 원소들의 연속적 분석 및 직교형과 초음파분무기의 비교

연평흠 · 박용남*

한국교원대학교 화학교육과

(2003. 11. 7 접수)

Rare Earth Element Analysis with Chromatography-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and the Comparison of Cross Flow and Ultrasonic Nebulizers

Pyung Heum Yeon and Yong-Nam Pak*

Department of Chemistry, Korea National University of Education, Cheong-Won, Chung Buk 363-791, Korea

(Received November 7, 2003)

주제어: 크로마토그래피-유도결합 플라즈마, 희토류 원소, 유도결합 플라즈마 방출분광법, 초음파분무기

Keywords: HPLC-ICP, Rare Earth Elements, ICP-AES, USN

잘 알려진 바, 유도결합 플라즈마¹(ICP: Inductively Coupled Plasma)는 최근 동안 가장 효과적인 방법으로서 원소분석에 직접적으로 이용될 뿐 아니라 또 다른 기술들과의 접목으로 그 응용범위가 매우 넓어지고 있다. 그 중에서 중요하고 효율적인 부분은 크로마토그래피와의 결합일 것이다. 비록 유도결합 플라즈마가 높은 감도와 적은 방해효과 및 적은 기질효과(matrix effect)를 보여준다고 하지만, 복잡한 기질의 경우에 아직 많은 영향을 받고 있다. 따라서 분석목적과 방해효과에 의한 영향의 정도에 따라 결과가 조심스럽게 보정되거나 미리 기질을 제거 또는 분리하는 방법을 사용하기도 한다.

최근의 동향²을 살펴보면 크로마토그래피와 ICP를 결합하여 많은 연구들이 진행되고 있는데, 크로마토그래피의 분리능력과 ICP의 높은 감도 및 원소 선택성이 어우러져 효과적인 분석법들이 나오고 있다. 여러 원소들이 혼합되어 있을 때 크로마토그래피는 서로 분리시킬 뿐 아니라 매트릭스와의 분리되게 되므로 그 효능성이 매우 크다. HPLC(High Pressure Liquid Chromatography)는 다양한 여러 유·부기 금속화합물들을 분리시켜주고 매트릭스로부터 분리시켜주며 ICP는 높은 감도와 원소 선택성을 제공하여 준다.

희토류 원소의 분석은 산업과 지질연구등에서 매우 중요한 부분을 차지한다. 따라서 많은 분석연구들이 있어왔고 국내에서도 몇 연구^{3,4}가 발표된 바 있다. 본 연구에서는 여러 희토류들(REEs: Rare Earth Elements)을 분리시키고 연속적으로 ICP-AES방법을 사용하여 민감하게 검출하는 방법에 대하여 연구하였다. 먼저 REEs의 분석에서는 원소들을 분리하는 것이 중요한데 그 이유는 ICP에서 희토류들은 원소들 간의 분광간섭이 매우 심하다. 또한 대개 같이 존재하는 경우가 많으므로 미량 희토류 원소의 분석에서 다른 높은 농도의 희토류 원소를 분리하는 것이 반드시 필요하게 된다.⁵ 따라서 HPLC를 사용하여 여러 희토류 원소들을 분리시킨 뒤 여러 가지 기술로 검출하는 연구들이 진행되었다. 그 중에서도 특히 ICP-MS(Mass Spectrometer)를 이용한 연구^{6,10}가 매우 유용성이 큰데 그 것은 감도가 높을 뿐 아니라 여러 원소들을 한꺼번에 분석할 수 있기 때문이다. 즉, HPLC-ICP-MS에서는 사중극자 질량 분석기의 주사속도가 빨라서 크로마토그래피의 분리능을 거의 따라갈 수 있는 장점이 있으며 한꺼번에 원소별로 검출할 수 있고 또한 동위원소 희석법으로 정확한 정량이 가능하게 되었다.

그러나 아직 많은 연구실과 실험실에서는 ICP-MS보다는 ICP-AES(Atomic Emission Spectrometry)가 많이 사용되고 있으므로 ICP-AES를 이용한 연구가 더 진행되어야 한다고 생각된다. 특히, 주사형 분광기로서는 크로마토그래피의 검출기로서 사용할 수 없다고 생각되어 왔으므로 이 둘을 연결한 연구는 많지 않다. 현재는 대개 한 개의 원소 또는 파장을 선택하고 한 원소의 여러 화학종을 검출하는 연구들은 다양하게 행하여지고 있다. 따라서 회토류에 대한 연구도 대개는 HPLC로 분리한 뒤에 분취하여 따로 검출하는 불연속적인 방법이였다. 초기의 HPLC-ICP에서의 연속적인 회토류 검출의 연구¹¹⁾에서도 하나의 회토류 원소만을 사용하여 각각 검출하는 방식을 취하였고 혼합된 회토류 시료에 대한 연속적 검출의 연구는 행하여지지 못하였다.

본 연구에서는 동시에 여러 원소들을 분석할 수 능력이 없는 주사형 분광기(sequential spectrometer)를 사용하여 ICP로서 크로마토그래피에서 용리되는 원소들을 차례로 on-line분석하는 것이 가능한지 그리고 가능하다면 최적조건을 어떻게 하여야 하는지에 초점을 맞추어 보았다. 특히, 분해능과 감도를 증가시키기 위하여 초음파 분무기를 사용하여 기존의 분무기와 비교하였다. 초음파 분무기는 분무효율이 증가할뿐더러 기존의 직교흐름 분무기보다 spray chamber의 부피가 작아서 크로마토그래피의 피크간 dead volume이 감소할 것으로 생각되었다. 또한 초음파 분무기는 직교형보다 분무기체의 흐름량이나 시료의 흐름량에 대하여 영향을 적게 받거나 받지 않으므로 크로마토그래피와의 연결이 더욱 용이하고 쉽기 때문이다.

실 험

사용된 크로마토그래피의 펌프(A analytical P2000, Spectra-Physics Analytical Inc., CA)는 두 개의 펌프를 사용하는 용매의 기울기법이 가능한 모델이다. 칼럼은 양이온 교환 칼럼(Ion Pac CS3)이며 시료주입은 6-way 밸브(Model 7125 Rheodyne Co.)를 사용하여 20 μ l를 주입하였다. 용리액은 0.5 M HIBA(Hydroxyl Isobutyric Acid) 와 LiOH(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)를 혼합하여 pH 4.4에 맞추어 사용하였다. 기울기법은 초기에는 HIBA 용액을 14%로 하여 시작하고 18분 후에는 70%로 증가시켰다. 칼럼에서의 용리액은 직접적으로 유도결합 플라즈마에 보내어 지게 된다. 분무기는 자체에

Table 1. Spectrometer and optimum operating conditions used in the experiment

Sequential Spectrometer(PE 1000); focal length 1 m	
	Czerny-Turner mount
Grating	2400 grooves/mm
RF generator	27.12 MHz.
Power	1.0 kW
Plasma gas:	15 L/min
Auxiliary gas:	1.0 L/min
Nebulizer gas:	1.0 L/min
Viewing height:	15 mm above load coil

Table 2. Analytical wavelengths used for the analysis of REEs

Elements	Wavelength (nm)
Er	337.271
Ho	345.600
Tb	350.917
Gd	342.247
Sm	359.260
Nd	401.225
Pr	390.844
La	333.749

서 제작된 초음파 분무기를 사용하거나 상업용 직교형 분무기를 사용하였다. 용리액의 흐름속도는 두 분무기 모두 1.0 mL/min을 사용하였다. 물은 18 M Ω 의 초순수 물이 사용되었고 시약은 특급시약으로 사용하였다.

ICP는 주사형 분광기를 사용하는 Perkin Elmer의 P1000으로서 자세한 조건과 작동조건의 Table 1에 나타내었다. 선택 파장은 다음의 Table 2에 나타내었다. 대부분의 파장은 가장 민감한 선이 선택되었으나 파장이 서로 너무 떨어져 있는 경우에 분광기가 파장을 옮길 때에 시간이 걸리는 경우가 있으므로 파장이동시간을 고려하여 파장을 선택하였다. 자체 제작된 초음파 분무기는 다른 문헌¹¹⁾에서 자세히 설명되어 있으며 기존의 직교형 분무기에 비해 spray chamber가 약 1/3으로 작으며 탈용매화 장치가 부착되어 있다.

결과 및 고찰

이온교환수지를 사용한 회토류 원소의 효율적 분리에는 HIBA가 가장 우수한 착물 형성제¹²⁾로 알려져 있고 본 실험에서도 사용하였다. 본 연구에서는 여러 조건의 용리액 기울기법을 실험하여 본 뒤에 최적의 조건을 사용하였다. 한 원소를 분석한 뒤에 뒤, 분광기는 다음

원소의 정해진 분석 과정으로 이동하였다. 과정간 이동 시간은 대개 수 초를 넘지 않으므로 다음 피크를 관찰하는데 무리가 없었다.

8개의 희토류 원소들이 혼합된 용액에 대하여 HPLC-ICP AES를 이용하여 얻은 결과를 다음의 그림에 나타내었다. Fig. 1a에서 보여주듯 8개의 원소들은 잘 분리되고 있음을 보여준다. 비슷한 분리조건을 사용하는 후 칼럼 발색법 연구와 비교하여 볼 때, ICP를 검출기로 사용한 본 연구는 분해능이 더 나빠졌음을 알 수 있었다. 후 칼럼 발색법을 이용한 방법에서는 ICP에서처럼 분무기에 의한 dead volume이 없으므로 분해능이 더

좋을 수 밖에 없다. 하지만 모든 희토류 원소들이 다 발색반응을 하지 않으므로 몇 원소들은 검출되지 못하거나 감도가 매우 작다.

초음파 분무기는 기존의 직교형에 비해 약 10여배의 에어로졸이 더 발생되며 들어간다. 따라서 신호는 십여배가 증가하게 될 것으로 예측되었다. 또한 spray chamber의 부피가 약 1/3 정도이므로 분해능도 더 좋아질 것으로 기대되었다. Fig. 1b에서 보여주듯 신호는 약 2-4 배 정도 증가되었음을 알 수 있다. 신호의 비교는 피크의 면적을 사용하였고 자세한 값은 Table 3에 보여주고 있다. 실제 증가한 신호의 크기는 예상보다는

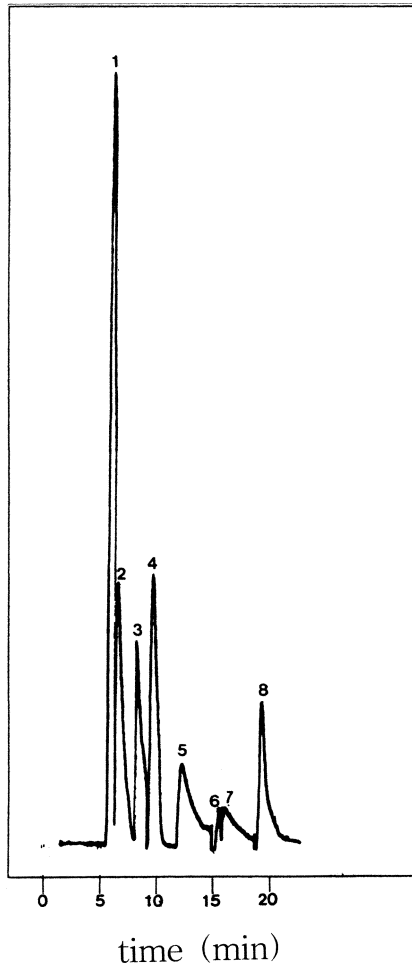


Fig. 1a. Separation of REEs in HPLC-ICP/AES with the cross flow nebulizer; 20 μ l of 1 ppm sample is injected. Intensity scale is 2.5 mV/cm. 1: Er, 2: Ho, 3: Tb, 4: Gd, 5: Sm, 6: Nd, 7: Pr, 8: La.

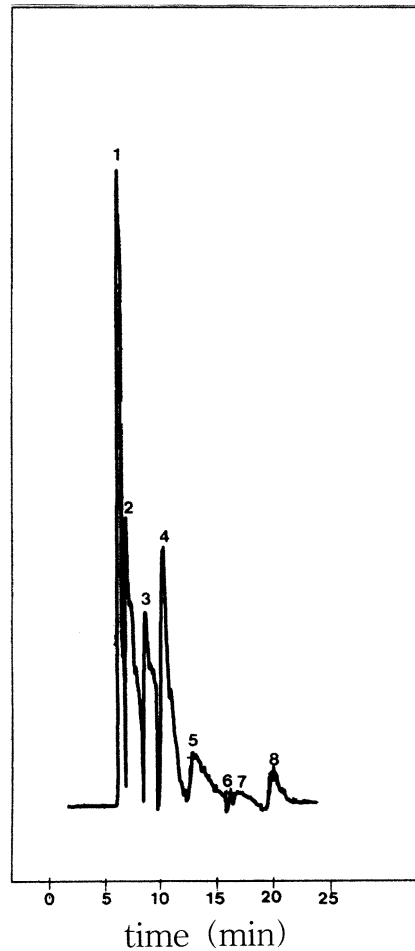


Fig. 1b. Separation of REEs in HPLC-ICP/AES with the Ultrasonic nebulizer; 20 μ l of 1 ppm sample is injected. Intensity scale is 10 mV/cm, which is 4 times larger than Fig. 1a. 1: Er, 2: Ho, 3: Tb, 4: Gd, 5: Sm, 6: Nd, 7: Pr, 8: La.

Table 3. Comparison of signals between pneumatic(cross flow) and ultrasonic nebulizers

Elements	Signal Ratio(USN Pneumatic)
Er	3.3
Ho	4.5
Tb	4.0
Gd	3.6
Sm	1.7
Nd	1.8
Pr	2.0
La	1.7

작다. 그 이유는 초음파 분무기의 경우, 신호뿐 아니라 바탕 또한 증가되기 때문이다. 높은 농도의 용리액이 사용되므로 플라즈마에서의 바탕이 증가될 것으로 예상되고 그림에서도 보여주고 있다. 그림에서의 피크사이의 부자연스러운 분리과 바탕의 급격한 변화는 파장의 이동으로 인한 바탕의 변화이므로 무시된다. 사용되는 LiOH의 농도와 HIBA의 농도가 각각 104 ppm 이상임을 생각할 때 USN에서의 바탕의 증가는 별로 이상한 일이 아니다. 따라서 신호가 증가한다 하어도 바탕과 잡음의 증가로 실제의 감도의 개선은 그렇게 크게 나타나게 되었다.

초음파분무기의 spray chamber는 부피가 직교형의 약 1/3이다. 따라서 spray chamber에 의한 dead volume은 감소로 분해능이 좋아질 것으로 예측하였지만 실제의 실험결과는 별로 달라지고 있지 않음을 보여준다. 이것은 spray chamber의 dead volume은 감소하였지만 탈용매화 부분의 dead volume 이 추가됨으로 피크가 넓어지게 되고 분리능이 감소하게 되었다. 초음파분무기에서 발생하는 과다한 용매는 플라즈마에 부담을 줄 수 있으므로 대개는 탈용매화장치를 사용하여 과다한 수분이 플라즈마에 들어가는 것을 막아주어야 한다. 두 분무기의 비교에서 결국 분해능은 거의 마찬가지이나 감도면에서 몇 배의 증가를 보여주게 되었다.

결 론

이온교환 크로마토그래피와 유도결합 플라즈마를 연

결하여 희토류 원소들을 연속적으로 분리 검출할 수 있었다. 특히 HPLC와 주사형 분광기를 사용하여 파장을 옮기면서 여러 희토류 원소를 동시에 측정하는 것이 가능하였음을 보여주었다. 현재의 분리에서는 8개의 원소에 대하여 주사형 분광기로도 분리 가능하나 용리액기울기를 더 잘 활용한다면 모든 원소들에 대해서도 연속적분리가 가능할 것으로 예측한다. 기존의 직교형 분무기보다 HPLC-ICP의 희토류인구에 충분하지만 초음파 분무기가 더 유용하며 바탕의 증가등으로 감도와 분해능은 예상된 결과에는 미치지 못하였으나 감도는 수 배 가량 개선됨을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Fassel, V. A.; Knisely, R. N. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1110A.
2. In *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, S. J. Hill, Ed.; Sheffield Academic Press: Sheffield, UK, **1999**.
3. 최범석, 김선태, 김영만, 이종욱, *대한화학회지*, **1985**, *29*(4), 382.
4. 김정호, 최광순, 박용준, *지광용 대한화학회지*, **1995**, *39*(2), 81.
5. Lee, G.; Park S.; Song, K.; Cha, H.; Lee, J.; Lee, S. *Analytical Sci.* **1997**, *13*, 27.
6. Elchuk, S.; Cassidy, R. M. *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 1434.
7. 이승화, 이철, 정구순, *대한화학회지*, **1990**, *34*(1), 69.
8. Itoh, A.; Hamanaka, R.; Rong, W.; Ikeda, K.; Sawatari, H.; Chiba, K.; Haraguchi, H. *Analytical Sci.*, **1999**, *15*(1), 17.
9. Itoh, A.; Hamanaka, R.; Rong, W.; Ikeda, K.; Chiba, K.; Sawatari, K.; Haraguchi, H. *Chem Lett.*, **1995**, 363.
10. Rucandio, I. *Fres. J. Anal. Chem.*, **1997**, *357*, 661.
11. Yoshida, K.; Haraguchi, H. *Anal. Chem.*, **1984**, *56*, 2580.
12. Sawatari, H.; Itoh, A.; Hamanaka, R.; Rong, W.; Ikeda, K.; Chiba, K.; Haraguchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 898.
13. Yeom, P.; Cho, Y.; Pak, Y. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1999**, *20*(11), 1277.
14. D.O. Campbell *Proc. 10th Rare Earth Res. Conf.*, **1965**, 1098.