

Pyromellitic Acid와 Oxalic Acid 용리액에 의한 란탄족 원소의 분리에서 pH의 영향

이경애[†] · 김재균* · 성학제 · 장주환**

한국자원연구소 기기분석연구그룹

* 국립과학수사연구소

** 한남대학교 화학과

(1993. 3. 11 접수)

pH Effect for the Separation of Lanthanides with Pyromellitic Acid and Oxalic Acid

Kyung-Ae Lee[†], Chae-Kyun Kim*, Hak-Je Sung, Choo-Wan Chang**

Instrumental Analysis Research group, Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejeon, 305-350, Korea.

* *National Institute of Scientific Investigation, Seoul 158-094, Korea*

** *Department of Chemistry, Han Nam University, Taejeon, 300-791, Korea*

(Received Mar. 11, 1993)

요약 : 란탄족 원소 분석에서 란탄족 원소 상호간의 간섭영향에서 오는 방해영향을 제거하고 정확한 분석 결과를 얻기 위해 란탄족 원소들을 이온크로마토그래피로 분리하였다. 분리된 란탄족 원소들은 PAR(4-(2-pyridylazo)-resorcinol monosodium salt)과의 포스트컬럼 착색반응을 통하여 발색한 후, UV/VIS 흡광광도법으로 520nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 란탄족 원소들을 분석하였다. 이때 용리액은 Pyromellitic acid였고 분리순서는 Sm, Eu, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu였고, La, Ce, Pr, Nd는 pyromellitic acid로 분리되지 않으므로 옥산살을 사용하여 분리 분석하였다. Pyromellitic acid의 pH 2.99에서 중란탄족 원소들이 가장 잘 분리되었다.

ABSTRACT : UV/VIS spectrophotometer interfaced with HPIC(High Performance Ion Chromatography) has been applied to the determination of lanthanide elements. The separation of lanthanide elements with HPIC helped to avoid erroneous analytical results due to interferences. Individual lanthanide elements at ppm level were separated on a HPIC CS5 column using pyromellitic acid and oxalic acid. The individual lanthanide elements were detected at 520nm following post-column reaction with PAR. Sm, Eu, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, and Lu were separated by pyromellitic acid. La, Ce, Pr and Nd were separated by oxalic acid. Appropriate pH of pyromellitic acid for separation was at pH 2.99

Key Words : Lanthanide elements, UV/VIS spectrophotometry,

I. 서론

란탄족 원소들은 여러 가지 분석 방법들에 의해 정량된다. 중성자 방사화 분석법, 동위원소 희석 질량 분석법 및 ICP-AES가 이용되고 있다.¹⁻³ 이런 방법들은 란탄족 원소를 분석할 때 감도가 매우 좋으나 스펙트럼 방해영향을 받으므로 직접 시료를 분석하는 데 충분하지 않다. 그러므로 분리와 농축이 필요하다. 분리 방법에는 순차공침(Sequential coprecipitation), 용매 추출법과 이온교환방법 등이 많이 이용된다. 고성능 액체크로마토그래피를 이용한 란탄족 원소를 분리정량한 연구논문이 많이 보고되고 있다.⁴⁻⁷ 이 방법은 란탄족 원소들에 대한 분리의 신속성과 높은 정량감도를 그 장점으로 들 수 있다.

란탄족 원소 분석의 경우, ICP-AES는 원자흡수 분석법(AAS), 불꽃방출분광법(FES)이나 원자형광분광법(AFS)보다 매우 감도가 좋으나 많은 방출선이 방출되어 란탄족 원소들에 기인된 스펙트럼 방해가 매우 심각하다. Crock 등은 양이온과 음이온 교환수지를 이용한 이온교환방법을 이용하여 다른 원소들로부터 란탄족 원소들을 분리하고, 란탄족 원소들은 액체크로마토그래피를 이용하여 분리한 후 ICP로 분석함으로써 지화학 물질에서 거의 비슷한 농도로 존재하는 란탄족 이온들을 정량하였다.

본 연구에서는 란탄족 원소의 효율적인 분리를 위하여 경란탄족 원소 분석을 위하여 옥살산 용리액을 사용하였고, 중란탄족 원소 분리를 위하여 pyromellitic acid를 사용하여 이온크로마토그래피에 의해 란탄족 원소들을 분리하였다. 분리에서 최적 조건을 얻기 위해 용리액의 pH 영향을 조사하였고, 흐름속도의 영향을 조사하였다. 단일 파장에서 란탄족 원소의 동시 분석이 가능한 PAR를 사용하여 발색 후 520nm에서 정량하였다.

II. 실험

1. 시약

단일 란탄족 원소들의 표준용액은 Spex사 제품의 99.99% 란탄족 산화물을 염산에 녹여 10,000mg/L 용액을 만들어 사용하였다. Ce는 원자흡광 분석용 1,000ppm 표준용액을 HNO₃와 함께 묽혀 사용하였다.

HCl과 HNO₃는 Avondale사의 GR급을 사용하였다.

용리액으로 사용한 oxalic acid는 Hanawa사의 GR급이었고 pH 조절에 사용한 lithium hydroxide는 99.95%의 Aldrich사의 제품을 사용하였다. Pyromellitic acid(1, 2, 4, 5-Benzenetetracarboxylic acid) 용리액은 Aldrich사 제품으로 만들었으며, 모든 용리액들은 0.2 μ m 필터막에 통과하여 사용하였다. 발색시약으로는 PAR(4-(2-pyridylazo) resorcinol, monosodium salt hydrate)을 사용하였다. 모든 용리액은 polyethylene병에 보관하여 헬륨가스를 15분 동안 통과하여 용액 속의 산소 등 가스를 제거하였다. 증류수는 Milli-Q 순수장치에 통과시켜 얻은 탈이온수를 사용하였다.

2. 이온크로마토그래피 컬럼과 용리액

이온크로마토그래피⁸는 Dionex사의 4000i이고 분리에 이용된 컬럼은 IonPac CS5(HPIC-CS5)였다.

옥살산 용리액은 100mM Oxalic acid와 190mM Lithium hydroxide로 제조하였다. Pyromellitic acid(1, 2, 4, 5 Benzenetetracarboxylic acid) 용리액은 2mM Pyromellitic acid와 500mM Oxalic acid를 혼합하여 제조하였고 용리액의 pH 조절을 위해 lithium hydroxide를 사용하였다.

분리를 시작하기 전에 분리컬럼(HPIC-CS5)과 보호 분리관(HPIC-CG5)을 미리 평형시키기 위하여 1.0ml/min 속도로 15분 동안 옥살산 용리액을 흘려 주었다. Pyromellitic acid 용리액을 5분 동안 흘려준 다음 시료(50 μ l)를 컬럼에 주입하여 란탄족 원소를 분리하였다. 분리 컬럼을 약 2시간 사용한 후, 옥살산 용리액을 10분간(1.0ml/min) 흘려 다시 평행시켰다.

포스트 컬럼 착색반응에 사용한 발색시약인 PAR은 3M 암모니아와 1M 아세트산암모늄 완충용액에 0.2mM PAR을 녹여 만든 용액을 사용하였다. 란탄족 원소와 PAR과의 용출 후 착색반응하여 520nm에서 각각의 란탄족 원소를 검출하였다.

III. 결과 및 고찰

분리 컬럼으로 HPIC-CS5 컬럼을 사용하였고, 용리액으로 oxalic acid와 pyromellitic acid를 사용하여 란탄족 원소들을 분리하였다. 분리된 란탄족 원소들은

PAR로 발색하여 UV/VIS로 검출하였다.

발색제로 사용한 PAR의 흡수세기가 400~600nm에서 측정되었다(Fig. 1). 520nm 근처에서 흡수 peak가 측정되었다. 따라서 UV/VIS 분광기의 파장을 520nm으로 고정하고 란탄족 원소를 검출하였다.

각에 대한 분리 특성은 Fig. 2와 Table 1과 같이 나타났다. 이동상의 흐름 속도는 1.0ml/min였다. 경란탄족 원소인 La, Ce, Pr 및 Nd는 비슷한 시간에 겹쳐서 검출되며, 중란탄족 원소 중 Tm과 Yb의 머무름 시간은 거의 같다. 란탄족 원소들의 각각을 10ppm씩 포함하는

1. Pyromellitic acid에 의한 중란탄족 원소의 분리

Pyromellitic acid(pH 3.50)에 의한 란탄족 원소 각

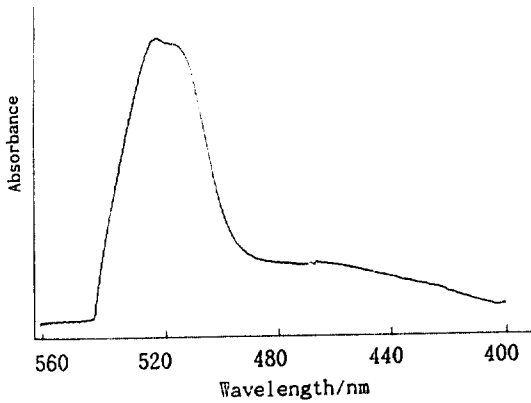


Fig. 1. Absorption spectrum of PAR

Table 1. Relative Peak height and Retention time of Rare Earth elements(eluant : pyromellitic acid at pH 2.99).

Elements	Relative intensity	Retention time
Sm	11.6	6.4
Eu	16.9	7.7
Gd	9.9	8.8
Y	7.2	10.0
Tb	8.5	10.4
Dy	8.2	11.6
Ho	8.3	12.3
Er	6.5	13.4
Tm	6.7	14.1
Yb	6.4	14.5
Lu	6.2	15.5

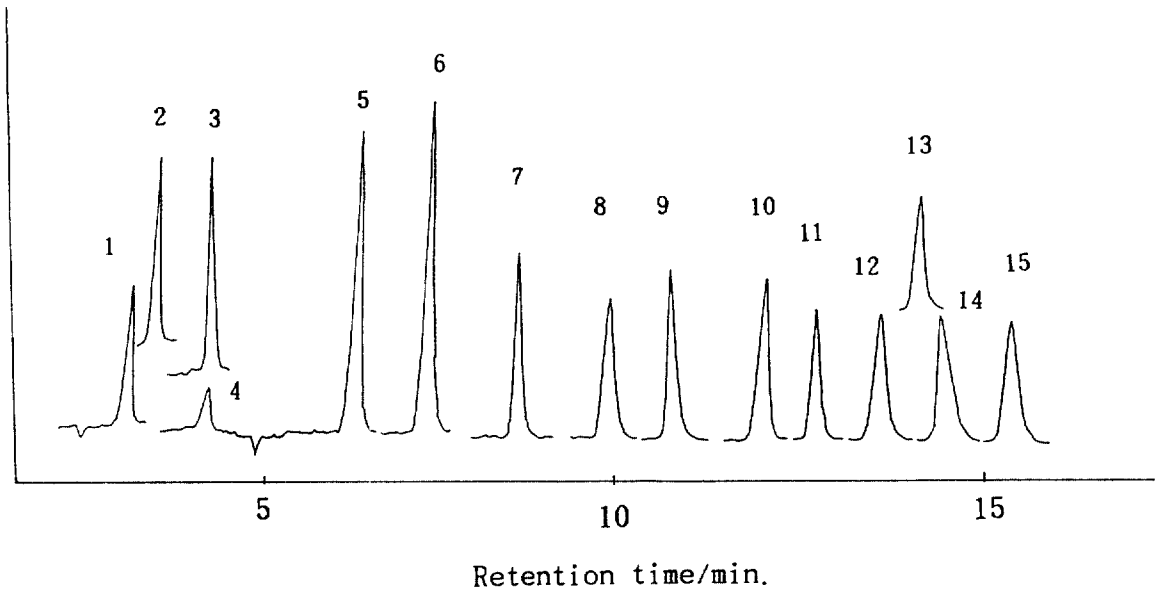


Fig. 2. Chromatograms for rare earth elements obtained by the HPIC/UV-VIS system : sample(10ppm of each rare earth element); 1.Ce, 2.Pr, 3.Nd, 4.La, 5.Sm, 6.Eu, 7.Gd, 8.Y, 9.Tb, 10.Dy, 11.Ho, 12.Er, 13.Tm, 14.Yb, 15.Lu; mobile phase : 2mM pyromellitic acid.

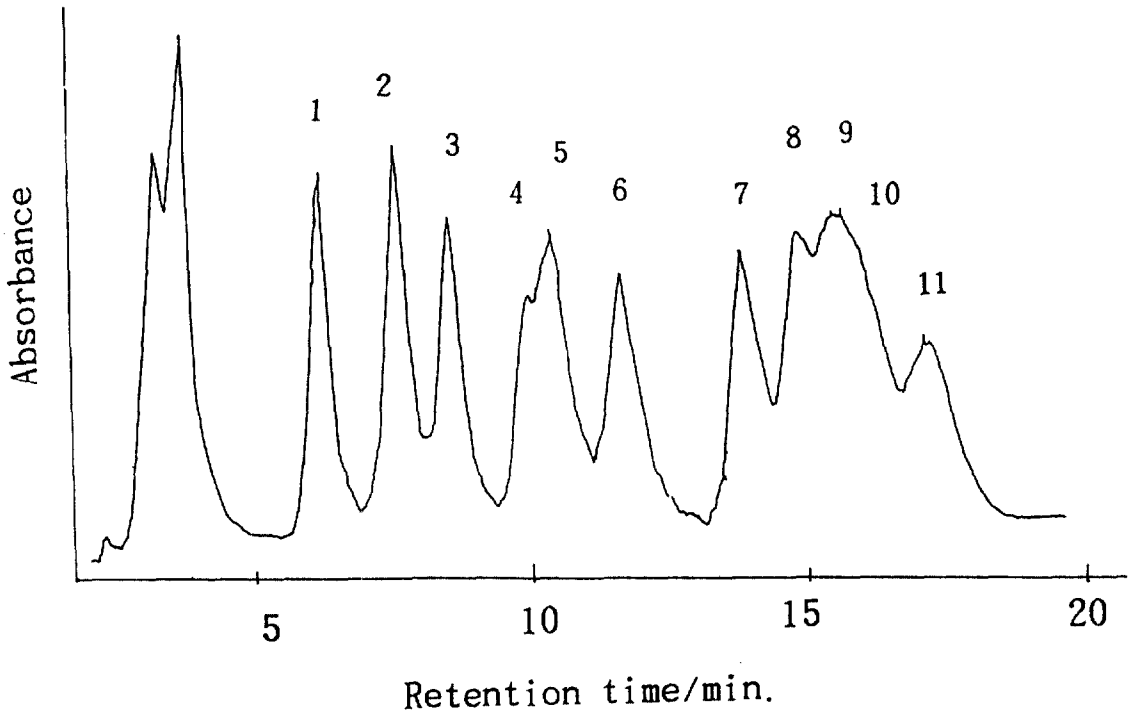


Fig. 3. Chromatograms for 10ppm of each rare earth element: 1.Sm, 2.Eu, 3.Gd, 4.Y, 5.Tb, 6.Dy, 7.Ho, 8.Er, 9. Tm, 10.Yb, 11.Lu: mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 3.50. flow rate : 1.0ml/min.

란탄족 원소의 혼합용액을 사용하여 측정된 분리 봉우리들은 Fig. 3과 같다. 이들 이온들의 봉우리 겹침으로 인하여 몇 개의 원소들은 UV/VIS 분광기에 의한 검출방법으로 분석이 어렵다. 따라서 이들의 분리도를 높이기 위해 이동상의 pH 및 흐름속도의 영향을 조사하였다. La, Ce, Pr 및 Nd 분리를 위해서는 용리액으로 옥살산 용액을 사용하였다.

2. Oxalic acid에 의한 경란탄족 원소의 분리

경란탄족 원소들을 분리하기 위한 용리액으로 100mM oxalic acid와 190mM lithium hydroxide 용액(pH 4.60)을 사용하였다.

경란탄족 원소들 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu 및 Gd)의 표준시료를 5ppm과 10ppm 농도로 제조하여 흐름속도를 1.0ml/min로 하고 옥살산 용리액을 사용하여 경란탄족 원소를 분리검출하였다. 각 원소에 대한 머무름 시간은 Table 2와 같다.

Table 2. Retention time measured by 100mM oxalic acid and 190mM lithium hydroxide(pH 4.60).

Elements	Retention time
La	4.0
Ce	4.7
Pr	5.5
Nd	6.5
Sm	12.3
Eu	15.6
Gd	18.1

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu 및 Gd 란탄족 원소들의 혼합용액을 주입하여 분리검출한 결과는 Fig. 4와 같다. 경란탄족 원소들의 분리가 가능하며, 무거운 란탄족 원소로 갈수록 분리폭이 넓어지므로 분리능은 감소하였다. 흐름속도를 1ml/min로 할 때 경란탄족 원소들 중

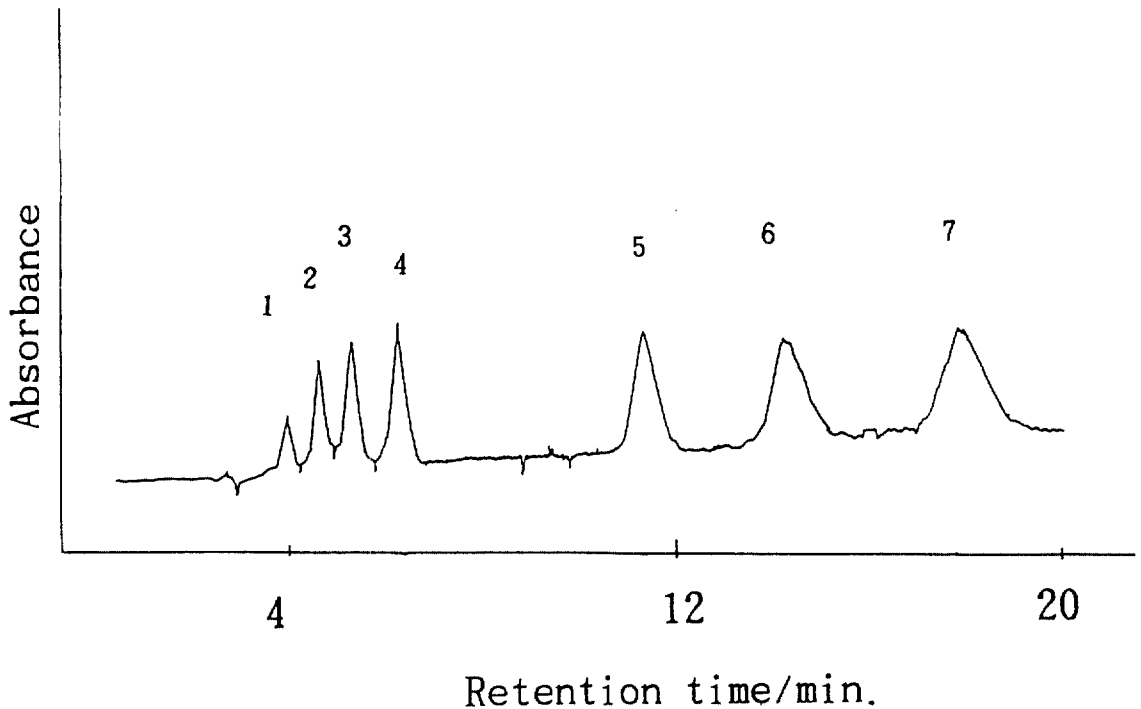


Fig. 4. Chromatogram for 10ppm of (1) La, (2) Ce, (3) Pr, (4) Nd, (5) Sm, (6) Eu, (7) Gd; mobile phase : 100mM oxalic acid(pH 4.6). flow rate : 1.0ml/min.

7개의 원소들이 20분 내로 분리검출되었다.

3. pH의 영향과 흐름속도의 영향

각 란탄족 원소를 5.28%씩 포함하는 시료(Spex 제품)를 산에 녹여 란탄족 원소 각각을 5.28ppm 되게 묽힌 후, pyromellitic acid를 이동상으로 사용하여 분리 분석하였다.

이동상의 pH를 변화시키면서 분리도를 측정하였다. pH=2.01인 경우에는 13분 근처에서 강한 봉우리가 나타나며 란탄족 원소의 분리 봉우리는 나타나지 않았으며 농도 변화에(5~10ppm) 대한 봉우리의 높이는 농도 증가에 따라 증가하며 머무름 시간은 같았다. pH=2.29인 경우에는 Fig. 5와 같이 하나의 강한 봉우리(10.1분)와 모든 란탄족의 봉우리는 2개의 겹친 봉우리로 나타났으며(13.1분과 15.4분) pH=2.50일 때 하나의 강한 봉우리(9.3분)와 불규칙한 봉우리들이 나타났다. pH=2.80 일 때에는 Fig. 6과 같이 란탄족 원소

의 분리는 2개의 원소(Tb, Yb)가 겹친 봉우리로 나타났으며 경란탄족 원소 분리범위에서는 재현성이 없었

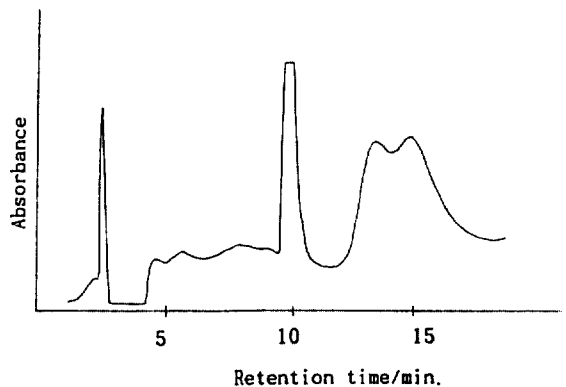


Fig. 5. Separation curve for sample of 5.28% lanthanides (SPEX); mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 2.29; flow rate : 1.0ml/min.

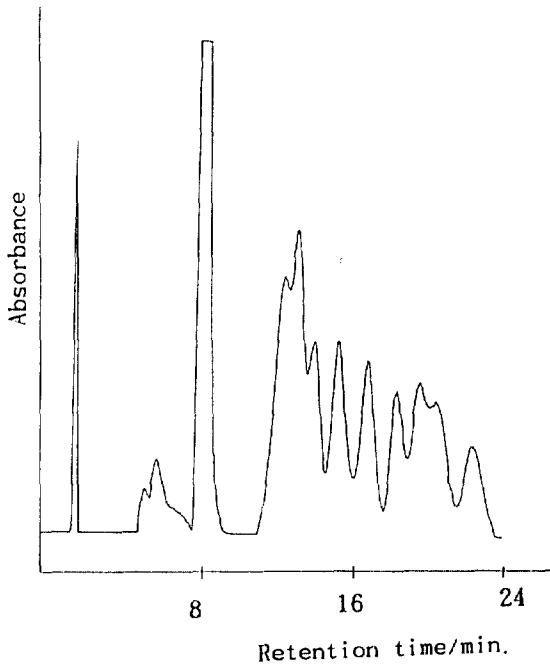


Fig. 6. Separation curve for sample of 5.28% lanthanides (SPEX); mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 2.80; flow rate : 1.0ml/min.

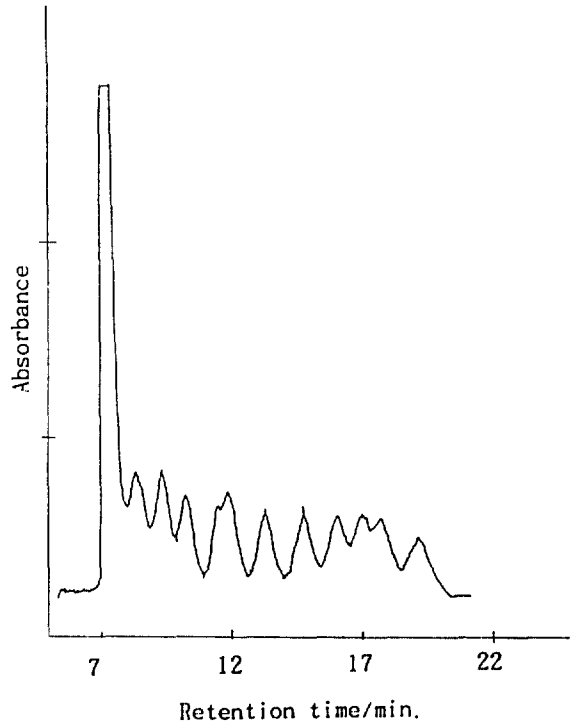


Fig. 7. Separation curve for sample of 5.28% lanthanides (SPEX); mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 2.99; flow rate : 1.0ml/min.

다. pH=2.99일 때 Fig. 7과 같이 Tm과 Yb의 분리는 되지만 Tb와 Y의 분리는 어려웠다. 표준시료로써 Tm과 Yb를 포함한 용액을 5ppm씩 포함하는 용액을 제조하여 분리한 것을 Fig. 8과 같이 나타내었다. pH=3.08일 때에는 Fig. 9와 같이 Tb와 Y의 분리는 약간 증가하나 Tm과 Yb의 분리는 봉우리 겹침으로 나타났다. pH 3.50에서 측정된 결과는 Fig. 10과 같고 pH 4.00에서 측정된 결과는 Fig. 11과 같다. 그 이상의 pH로 pH를 증가시키면 란탄족 원소의 봉우리 겹침이 다시 나타난다. pH=4.50에서는 5개 란탄족 금속이온(Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu)은 Fig. 12와 같이 심한 봉우리 겹침 현상을 표준시료 5개의 혼합된 용액(Fig. 13)과 비교하여 확인할 수 있었다.

Pyromellitic acid (1, 2, 4, 5 Benzenetetracarboxylic acid)의 pK값은 pK1=1.92, pK2=2.87, pK3=4.49, pK4=5.63이므로 수소이온이 두 개 해리된 pH 2.87에서 pH 4.49 사이에서 란탄족 원소의 분리가 가능하다. Promellitic acid의 pH 변화에 대한 봉우리의 변

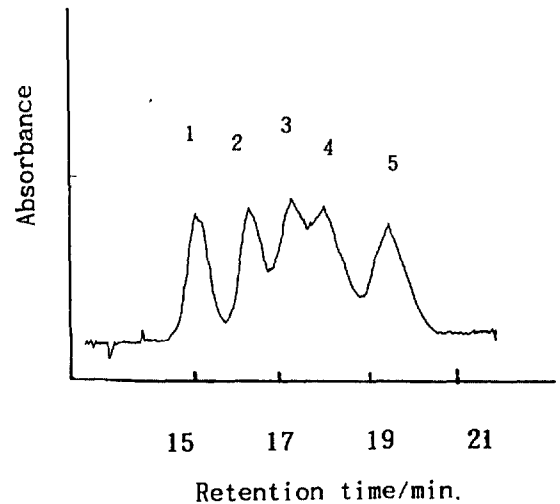


Fig. 8. Chromatogram for 10ppm of (1) Ho, (2) Er, (3) Tm, (4) Yb, (5) Lu; mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 2.99; flow rate : 1.0ml/min.

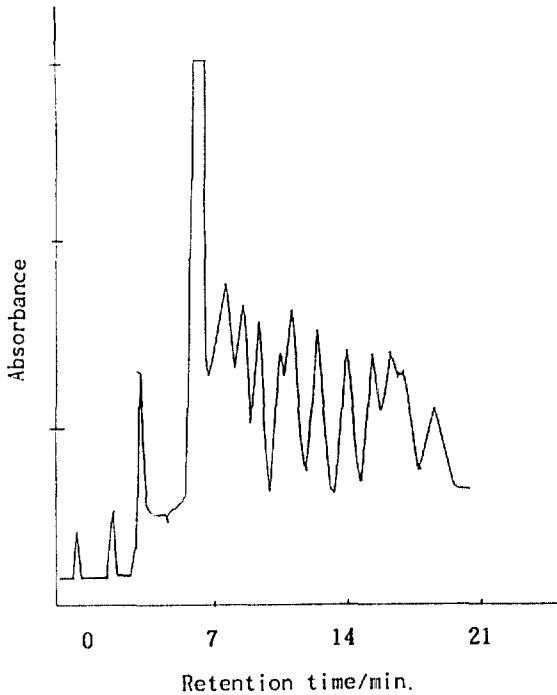


Fig. 9. Separation curve for sample of 5.28% lanthanides (SPEX); mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 3.08; flow rate : 1.0ml/min.

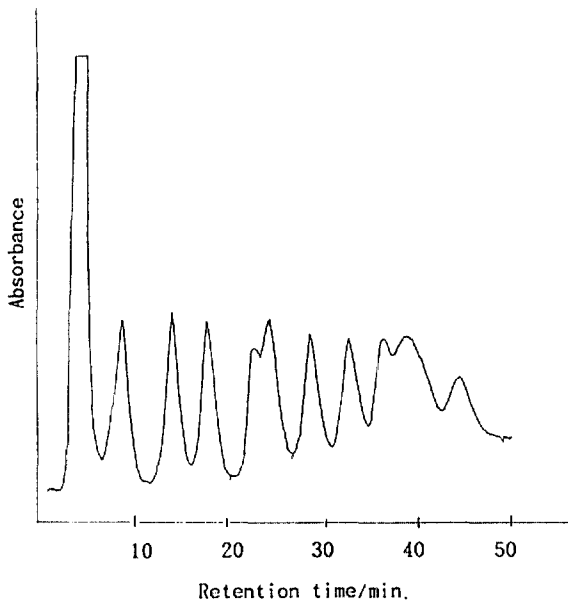


Fig. 10. Separation curve for sample of 5.28% lanthanides (SPEX); mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 3.50; flow rate : 1.0ml/min.

화는 다소 영향을 받으며 pH 증가 때 란탄족 원소 분리의 머무름시간은 약간 짧아지며 pH=2.99에서의 가장 좋은 분리조건임을 알 수 있었으나 경란탄족(La, Ce, Pr, Nd)의 분리 봉우리의 머무름 시간은 재현성이 없었다.

이동상의 흐름속도는 분리능의 중요한 역할을 한다. Pyromellitic acid의 이동상에서 pH=2.99는 무거운 란탄족 원소들은 비교적 잘 분리되지만 Tb와 Y의 분리는 봉우리 겹침으로 인해 분리가 어려웠다. 따라서 이동상의 흐름속도의 영향을 조사하여 분리능을 증가시키고자 하였다. 이동상의 흐름속도가 0.2ml/min일 때 pH=2.99에서 봉우리 겹침으로 분리에 어려웠던 Tb와 Y의 분리기능은 증가하였다(Fig. 13). 따라서 pyromellitic acid의 이동상에서 Tm과 Yb, Tb와 Y의 분리기능이 증대하는 조건, 즉 용리액의 pH=2.99이고

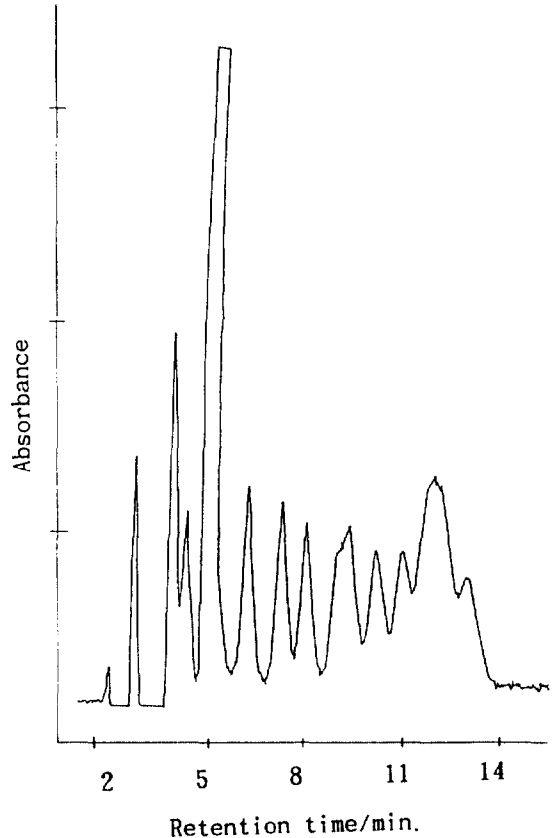


Fig. 11. Separation curve for sample of 5.28% lanthanides (SPEX); mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 4.00; flow rate : 1.0ml/min.

흐름속도는 0.2ml/min일 때 란탄족 원소는 최대의 분리능을 갖는 것으로 조사되어 이를 적합한 실험조건으로 선정했으나, 단점으로는 분리시간이 너무 길다.

란탄족 원소의 농도 변화와 UV/VIS 분광기에 의해 측정된 분리 봉우리의 넓이와의 관계를 조사하기 위해 Sm에 대해 측정된 분리 피이크를 Fig. 14에 도시하였다. Sm 농도가 50ppm까지는 농도 증가에 따라 봉우리 면적은 직선적으로 비례하여 증가하였으나 50ppm 이상에서는 농도의 증가에 따라 직선적으로 비례하여 증가하지 않았다. 다른 란탄족 원소들은 같은 경향을 나타낸다.

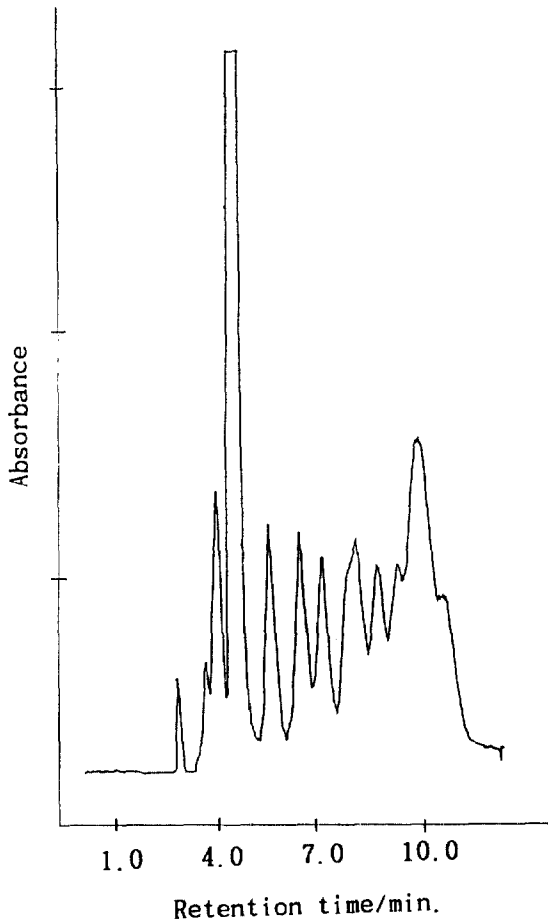


Fig. 12. Separation curve for sample of 5.28% lanthanides (SPEX); mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 4.50; flow rate : 1.0ml/min.

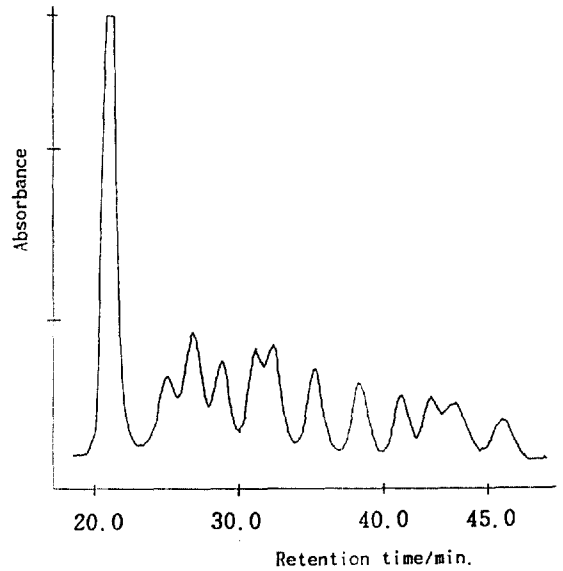


Fig. 13. Separation curve for sample of 5.28% lanthanides (SPEX); mobile phase : 2mM pyromellitic acid at pH 2.99; flow rate : 1.0ml/min.

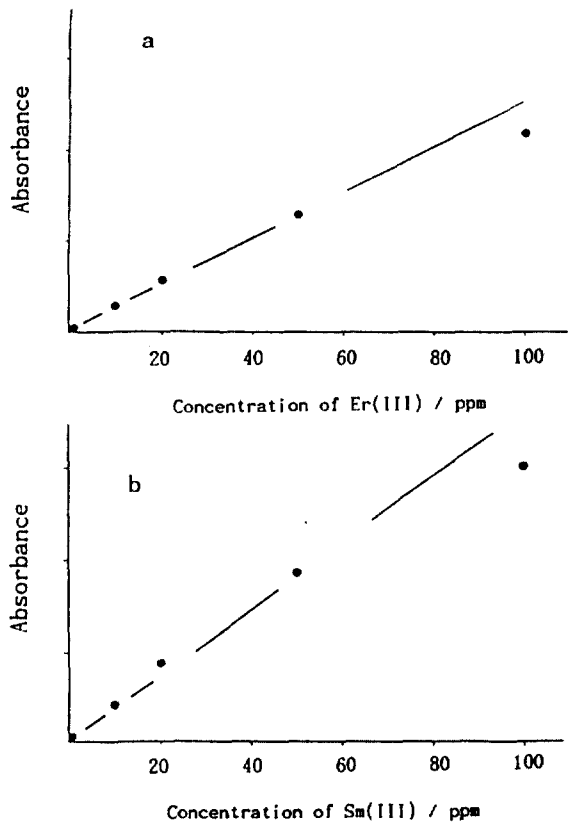


Fig. 14. Calibration curve for absorbance of (a) Er(III) and (b) Sm(III).

검출한계를 조사하기 위해 Sm 농도를 0.1ppm~1.0ppm 사이에서 변화시켜 분리 검출하였다. 표준편차의 3배에 상당하는 농도를 검출한계로 할 때 위 방법에 의한 란탄족 원소의 검출한계는 0.02ppm 정도이다.

References

1. J. G. Crock; F. E. Lichte *Anal. Chem.* **54**, 1329 (1982).
2. J. N. Walsh, F. Buckley and Barker, *J. Chem. Geol.*, **33**, 141(1981).
3. I. B. Brenner, A. E. Watson, T. W. Steele, E. A. Jones and M. Goncalves, *Spectrochim. Acta*, **36B**, 785(1981).
4. K. Yoshida, H. Haraguchi, *Anal. Chem.* **56**, 2580 (1984).
5. J. G. Crock, F. E. Lichte, G. O. Riddle, C. L. Beech, *Talanta*, **33**, 601(1986).
6. 이경애, 성학제, 황윤옥, *분석과학회지* **4**, 75(1991).
7. 이승화, 이철, 정구순, *대한화학회지* vol. **34**, 69(1990).