

몇가지 희토류원소의 DC 폴라로그램에 관한 연구

차기원* · 김재균 · 김성일 · 김경환

인하대학교 화학과

(2003. 2. 15. 접수, 2003. 4. 9 승인)

Studies on DC Polarograms of Some Rare Earth Elements

Ki-Won Cha*, Jea-Kyun Kim, Sung-Il Kim and Kyung-Whan Kim

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received Feb. 15, 2003, Accepted Apr. 9, 2003)

요 약 : 몇가지 희토류 원소의 DC폴라로그램을 여러 가지 지지전해질과 여러 pH용액에서 얻었다. Sm^{3+} 은 0.1 M NaCl 지지전해질에서 두 단계 환원파가 -1.75 V와 -1.95 V에서 나타났고 확산 지배파였다. 0.1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ 지지전해질에서 Eu^{3+} 은 -0.75 V와 -1.95 V에서, Yb^{3+} 은 -1.45 V와 -2.0 V에서 두 단계 환원파가 나타났다. La^{3+} 과 Nd^{3+} 은 -1.75 V 근처에서 단일 환원파만이 나타났다. Eu^{3+} , Yb^{3+} 및 Sm^{3+} 의 반파전위의 차는 이들 이온의 분리 정량을 가능하게 하였다. Eu^{3+} 과 EDTA 및 Diethylenetriamine pentacetic acid (DTPA) 간의 착물의 생성상수를 구한 결과 문헌값과 일치 하였다.

Abstract : The DC polarograms of some rare earth elements have been investigated in various pH solution and electrolytes. Samarium ion has two well-defined reduction waves at -1.75 V and -1.95 V in 0.1 M NaCl solution and those are a diffusion controlled in nature. Europium and ytterbium ions give also two step reduction waves at -0.75 V and -1.95 V for europium and -1.45 V and -2.00 V for ytterbium in $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ solution. On the other hand, lanthanum and neodymium ions show a single reduction wave at -1.75 V. The differences of half wave potentials between europium, ytterbium and samarium ions make it possible to determine each ions in the mixed solution spontaneously. In case of europium ion, the stability constants for the complexes of Eu^{3+} -EDTA and Eu^{3+} -DTPA are evaluated.

Key words : DC polarogram, some rare earth elements, DTPA

1. 서 론

희토류원소는 내부전이 원소로서 4f 각에 전자가 채

워지는 14개 원소를 말하며 물리 화학적 성질이 비슷하다. 이들 원소는 신소재 물질로서 반도체, 자석, 전자 재료에 널리 이용되고 있고 따라서 이들 이온의 분리와 정제에 관한 많은 연구가¹⁻³ 이루어지고 있다. 이들을 분석하는 방법으로는 ICP⁴, 동위원소 희석법⁵, 방사화법^{6,7} 및 폴라로그래피법 등의 분석법이 있다.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)32-860-7676 Fax : +82+(0)32-872-2520

E-mail : kwcha@inha.ac.kr

지금까지 La^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} 및 Nd^{3+} 등의 폴라로그래프의 연구 결과가 발표되었다. La^{3+} 의 폴라로그래프를 보면 지지전해질이 없을 때는 -1.9 V vs SCE에서 환원파가 나타났고⁷, $0.1M$ $(C_2H_5)_4NCl$ 지지전해질에서는 -1.5 V vs SCE에서 환원파가 나타났다고 보고하였다⁸. Sm^{3+} 는 실험조건에 따라 단일 환원파와 두 단계 환원파가 얻어졌다고 하였다^{9,12}. Nd^{3+} 은 KCl , $LiCl$, $(C_2H_5)_4NI$ 지지전해질에서 -1.8 V vs SCE에서 단일환원파가 나타났다¹³⁻¹⁵. Eu^{3+} 은 $0.1 M NH_4Cl$ 지지전해질에서 -0.67 V vs SCE에서, Yb^{3+} 은 같은 지지전해질에서 -1.17 V vs SCE에서 각각 환원파가 나타났다¹⁶. 이와 같이 단편적인 연구결과는 있으나 체계적이고 종합적인 연구는 없다.

본 연구에서는 이들 희토류 원소 이온들의 폴라로그래프를 여러 가지 지지전해질과 pH 용액에서 구하여 환원 구조를 밝히고 분리 정량하는 방법을 연구하고자 하였다. 그리고 몇가지 리간드를 가했을 때의 폴라로그래프의 변화를 이용하여 희토류 원소와 리간드 간의 생성상수를 계산하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 장치 및 시약

폴라로그래프는 Yanaco 사의 p-8 DC polarograph을 사용하였고, 적하수은전극은 Yanaco에서 제공한 전극을 사용하였다. 기준전극은 MPE (mercury pool electrode)와 SCE (saturated calomel electrode)를 사용하였다. 폴라로그래피 셀은 작업전극으로 적하수은전극 (DME)과 기준전극으로 MPE로 이루어진 셀과 DME 작업전극이 염다리로 기준전극 SCE와 연결된 H형 셀을 각각 사용하였다. pH는 일본 Seisakusho 사의 PT-60D 형 pH미터를 사용하였다. 질소 가스는 시중에서 판매하는 고순도 질소가스를 사용하였고 희토류산화물은 99.8%의 순도를 갖은 시그마 제품을 사용하고 그의 시약은 분석용 시약을 사용하였다. 물은 증류수를 사용하고 모든 실험은 상온 (25 °C)에서 하였다. 희토류원소의 저장용액은 각 희토류 산화물을 $1 M HCl$ 에 녹이고 산을 휘발시킨후 $1 \times 10^{-3} M$ 되게 준비하였다. 산성 완충용액은 아세트산계를 이용하고 염기성 완충용액은 암모니아 완충용액을 사용하였다.

2.2. 실험방법

100 mL 용량플라스크에 희토류원소 저장 용액 10

mL, $1.0 M$ 지지전해질 용액 10 mL, 각 pH의 완충용액 10 mL 그리고 0.1% 의 Triton-100 용액 1 mL을 넣고 증류수로 표선까지 묽힌 용액을 폴라로그래피 셀에 넣고 용존 산소를 제거하기 위해 질소기체를 15 분간 통과시켜 제거한다. 셀을 25 °C 항온조에 넣고 수은주의 높이를 조절하여 수은방울의 적하속도를 5.0 초로 조절한후 폴라로그래프를 얻는다.

3. 결과 및 토론

3.1. 바탕용액의 전압전류곡선

희토류원소를 폴라로그래피로 분석하기 위해 여러 가지 지지전해질의 전압전류곡선을 얻은 결과는 Fig. 1과 같다. 각 지지전해질 용액의 pH는 3.1 이었고 기준전극은 MPE를 사용하였다.

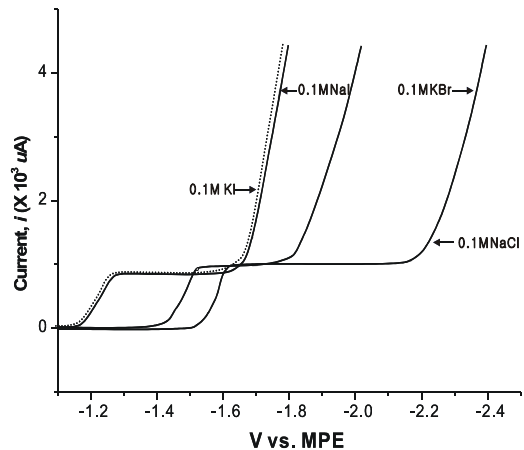


Fig. 1. Polarograms of several supporting electrolytes, at pH 3.1.

Fig. 1을 보면 지지전해질의 음이온의 종류에 따라 잔류전류와의 차이가 났다. 요오드화 음이온의 지지전해질에서는 -1.2 V와 -1.7 V에서, 브롬화 음이온에서는 -1.4 V와 -1.9 V에서 그리고 염화 음이온에서는 -1.6 V와 -2.3 V에서 환원파가 생겼다. 각 지지전해질에서 앞에 나타난 파는 H^+ 의 환원 파로 생각되며 나중 파는 MPE에서 생긴 Hg_2^{2+} 와 지지전해질의 음이온과의 생긴 염의 환원파로 생각된다. 이 환원파의 반파전위가 다른 것은 이들염의 용해도곱상수가 서로 다르기 때문이다. 이 결과로부터 MPE의 기준전극을 사용할때는 가용전위 범위가 넓은 $NaCl$, $LiCl$ 같은 지지전해질

을 선택하는 것이 좋음을 알 수 있다. 각 지지전해질에서 앞에서 나타난 파가 수소이온의 환원파인가를 알기 위해 0.1 M NaI 지지전해질 용액의 pH를 변화시켜 얻은 잔류전류파는 Fig. 2와 같다. pH 2.0에서는 -1.0 V 근처에서 큰 환원 전류파가 생기기 시작하였고 pH가 3.3으로 증가할수록 -1.0 V 근처의 환원파가 감소하고 pH 7.0에서는 사라지고 -1.7 V에서 하나의 환원 파만 생기는 것으로 보아 앞에서 나타난 파는 H⁺의 환원파임을 알 수 있다. 따라서 지지 전해질 용액의 pH는 수소이온의 환원파가 없는 pH 5.0 이상이 적당할 것 같다. 그러나 염기성에서는 히토류원소가 -OH 이온과 침전을 형성하므로 중성 근처의 pH가 적당함을 알 수 있다.

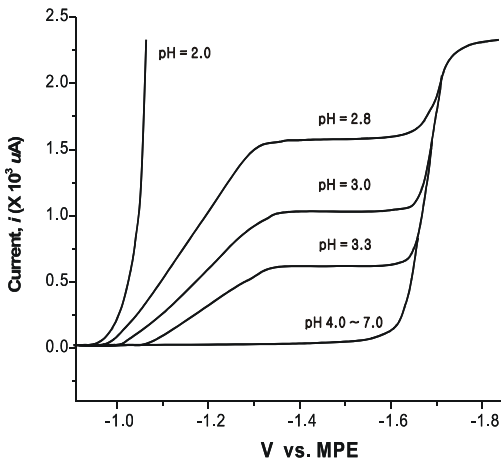


Fig. 2. Polarograms of 0.1 M NaI supporting electrolyte to pH variation.

3.2. Sm³⁺, La³⁺, Nd³⁺의 폴라로그래프

이들 세 이온의 폴라로그래프를 여러 가지 지지전해질에서 얻었다(Fig. 3). Fig. 3에서 Sm³⁺은 세 가지 지지전해질에서 두 단계 환원파가 얻어졌다. pH 3.0의 0.1 M NaCl에서는 1.9 V vs MPE 과 2.0 V vs MPE에서 두 단계 환원파가 나타났다. 이런 사실은 Timnik¹⁰에 의해 Sm³⁺의 반파전위가 0.1 M (CH₃)₄NCl에서 -1.8 V vs SCE와 -1.96 V vs SCE에서 두 단계로 나타난 결과와 일치한다. Nd³⁺은 pH 3의 0.1 M NaCl에서 -1.9 V vs MPE에서 한단계 환원파가 나타났고 La³⁺은 pH 3의 KBr에서 -1.8 V vs MPE에서 한단계 환원파가 나타났다. 각 이온의 환원파는 pH 3에서 선명하게 생기고 pH 5에서는 H⁺의 환원파는 나타나지

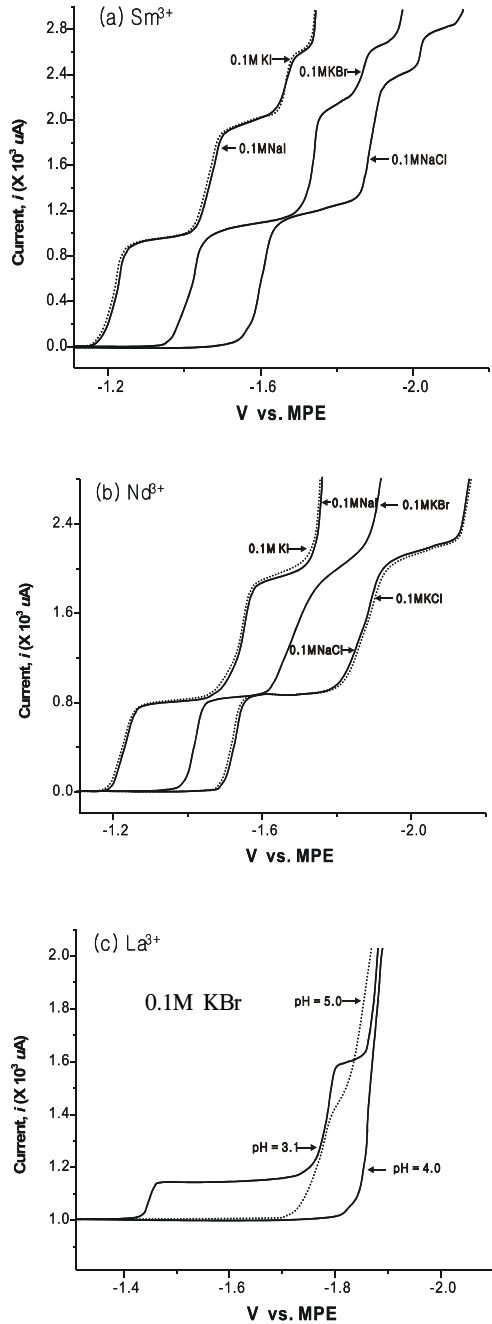


Fig. 3. Polarograms of (a) Sm³⁺ (5 × 10⁻⁴ M), (b) Nd³⁺ (5 × 10⁻⁴ M) and (c) La³⁺ (5 × 10⁻³ M) in several electrolytes at pH 3.0.

않지만 히토류원소의 환원파는 일그러진 파가 나타나 선명성이 떨어진다. Nd³⁺의 경우는 Estee¹³등에 의하여 LiCl

과 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 지지 전해질에서 -1.83 V vs SCE 에서 한단계 환원파가 나타난 결과와 일치한다. 이들 이온의 전극 환원 과정을 보기위해 전위 E 와 $0.059/n\log(i/i_0)$ (i_0 은 한계전류)을 도시해보면 Sm^{3+} 의 앞의 파는 기울기가 0.053 인 직선이 얻어지고 두번째 파는 기울기가 0.032 인 직선이 얻어졌다. 따라서 앞의 파는 $\text{Sm}^{3+} + e = \text{Sm}^{2+}$ 로 환원하는 파이고 두번째 파는 $\text{Sm}^{2+} + 2e = \text{Sm}$ 으로 환원하는 파임을 알 수 있다. La^{3+} 과 Nd^{3+} 의 경우는 0.023 의 기울기를 갖는 직성이 얻어져 $0.059/3 = 0.2$ 에 가까우므로 $\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$ 의 환원과정임을 알 수 있다. Sm 이 두단계 환원 과정을 나타내는 것으로 보아 Sm 은 Sm^{3+} 의 산화상태 외에 Sm^{2+} 의 산화상태가 존재하나 La 과 Nd 은 한단계 환원파만 생기는 것으로 보아 2가 산화상태가 안전하게 존재하지 않는 것 같다. 또한 이들 파가 확산지배 파인지를 알기위해 수은기둥의 높이 (h)의 자승근에 따

른 환원전류의 크기를 도시해본 결과 직전적으로 증가되었으므로 이들 환원파가 확산지배파임을 알 수 있다.

3.3. Eu^{3+} 와 Yb^{3+} 의 폴라로그램

이들 이온은 두 단계의 환원파가 생기는 것으로 보고 되었다. 이 두이온의 폴라로그램을 0.1M NaCl , LiCl , 및 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ 지지전해질에서 얻었다(Fig.4). Fig. 4에서 보는 것과 같이 pH 5.89의 0.1 M LiCl 에서 Eu^{3+} 과 Yb^{3+} 의 반파전위는 -0.66 V vs SCE 과 -1.44 V vs SCE 에서 단일 환원파만 생겼다. 이들 파는 확산지배파였으며 환원에 관여된 전자수는 1이었다. 그리고 pH를 2 ~ 6 까지 변화시키며 두이온의 반파전위의 변화를 보았으나 변하지 않는 안정한파였다. 따라서 0.1 M LiCl 지지전해질에서 이 두이온은 3가에서 2가로 환원되는 단일 파만 생김을

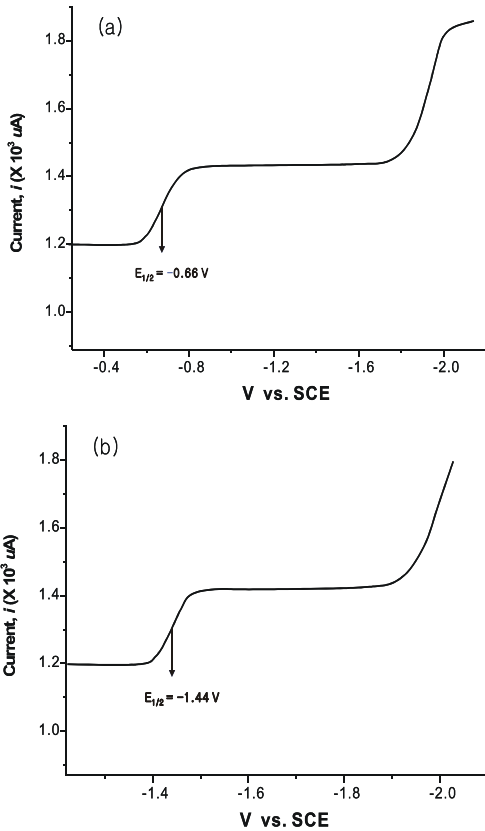


Fig. 4. Polarograms of (a) $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Eu}^{3+}$ and (b) $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Yb}^{3+}$ in 0.1 M LiCl at pH 5.89.

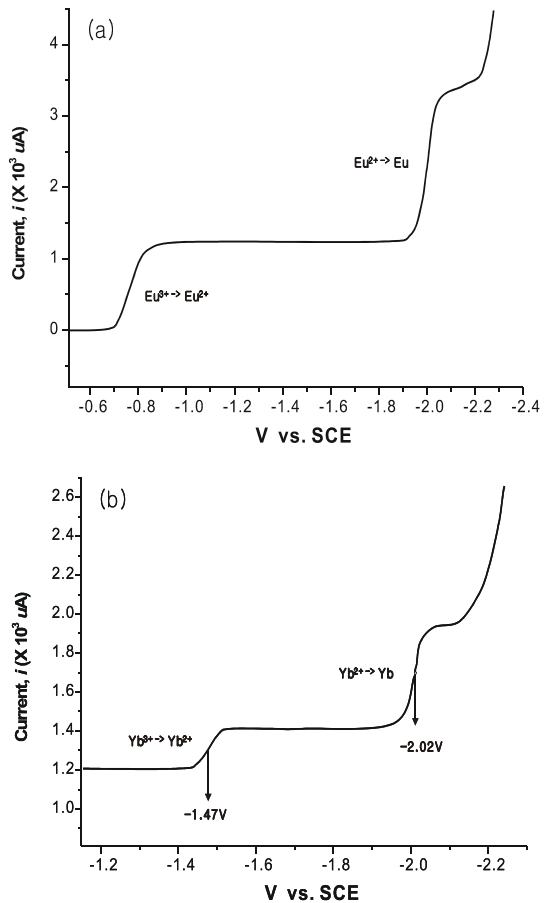


Fig. 5. Polarograms of (a) $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Eu}^{3+}$ and (b) $1.0 \times 10^{-3} \text{ M Yb}^{3+}$ in $0.1 \text{ M } (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ at pH 5.89.

알수 있다. 0.1 M NaCl 지지전해질에서도 같은 현상이 나타나 지지전해질의 양이온의 영향은 없었다. 그러나 이 두이온의 폴라로그래프를 0.1 M (C₂H₅)₄NCl 지지전해질에서 얻은 결과는 Fig. 5와 같이 두단계 환원파가 생겼다. Eu³⁺은 반과전위가 -0.75 V vs SCE와 -2.0 V vs SCE에서 생기고 Yb³⁺은 -1.47 V 과 -2.02 V에서 나타났다. 이들 환원파는 모두 확산지배과였으며 두 이온의 앞의 파의 환원 전자수는 1이었고 두번째 파는 2 였다. 그리고 pH를 2 ~ 6까지 변화시키며 반과전위의 변화를 보았으나 변하지 않았다. 따라서 이들의 앞의 파는 1전자 환원파이고 두 번째 파는 2전자 환원파 임을 알 수 있다. 이와 같이 이들 이온은 지지전해질의 양이온에 따라 한 단계 또는 두단계 환원파가 생김을 알았다.

3.4. Eu³⁺, Yb³⁺, Sm³⁺ 혼합 용액의 폴라로그래프

지금까지의 결과를 보면 이들 이온은 두단계의 환원파가 생기고 각각의 반과전위가 차가 남을 알수 있다. 이들 혼합용액의 폴라로그래프를 pH 5.89 의 0.1M LiCl에서 얻은 결과는 Fig. 6과 같다 이 결과를 보면 세이온이 완전분리된 환원파를 나타내었다. 이들파를 이용하여 세 이온을 분리정량하기 위해 이들 이온의 검정선을 얻은 결과는 Fig. 7과 같이 1 x 10⁻⁴ ~ 8 x 10⁻⁴ M 에서 직선이 얻어졌으며 이들 직선의 상관계수는 모두 0.999 이상이고 검출한계(S/N =3)는 5 x 10⁻⁵ M 이하였다.

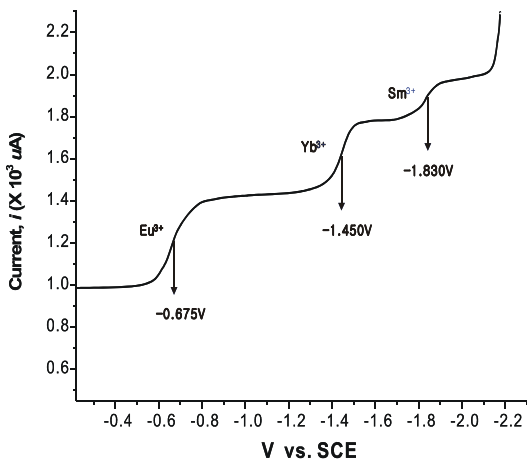


Fig. 6. Polarograms of 5 × 10⁻⁴ M Eu³⁺, Yb³⁺, and Sm³⁺ ions in 0.1 M LiCl pH 5.89.

3.5. Eu³⁺ 의 EDTA 및 DTPA 의 안정도상수 측정

Eu³⁺에 리간드로 EDTA와 DTPA를 가했을 때 폴라로그래프의 변화를 이용하여 이들 착물의 생성상수를 계산하였다. Fig. 8은 pH 5.89 의 0.1 M LiCl 완충용액에 1 x 10⁻³ M Eu³⁺ 용액 10 ml에 1 x 10⁻³ M EDTA 및 DTPA용액 5ml을 가한 용액의 폴라로그래프이다. -0.67 V vs SCE의 파는 Eu³⁺ 의 환원파이고 -1.10 V vs SCE 파는 Eu³⁺-EDTA + e = Eu²⁺ + EDTA의 반응의 환원파이다. Eu³⁺-DTPA 착물의 환원파는 -1.35 V vs SCE에서 나타났다. 이들 착물의 환원파의 반과전위는 유리이온의 반과전위보다 더 음의 전위에서 생겼다. 다음식을 이용하여 이들의 생성상수를 계산하였다.

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_f = 0.059/n \log K_f - 0.059/n \log C_L$$

여기서 (E_{1/2})_c 와 (E_{1/2})_f 은 각각 착물과 유리 이온의 반과전위이고 K_f 는 착물의 생성상수이고 C_L은 리간드의 농도이다. Eu³⁺-EDTA 와 Eu³⁺-DTPA 착물은 1 : 1 착물을 이룬다.

EDTA는 4가산이고 YH₄ 로 놓고 Y⁴⁻ 농도는 4개의 이온화상수와 pH로부터 계산하여 C_L 에 넣고 25 °C에서 계산한 logK_f 값은 15.88 이었다. 이 값의 문헌값은 16.69¹⁷이다. 같은 방법으로 계산한 Eu³⁺-DTPA 착물의 안정도상수값은 21.84이며 문헌값은 22.91¹⁸이다. 측정치와 문헌값의 차가 나는 것은 농도항에서 활동도계수를 1로 간주하고 계산한데서 오는 것으로 생각된다.

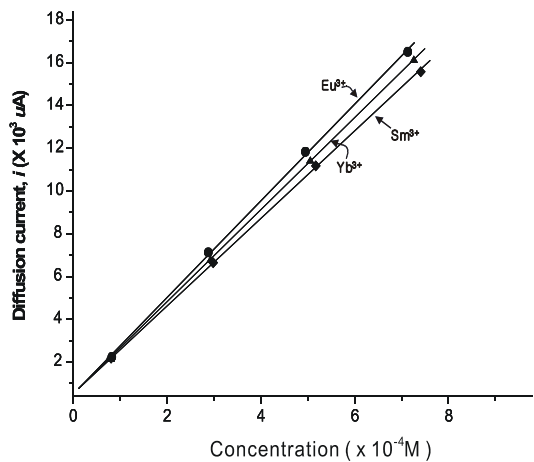


Fig. 7. Calibration curves of Eu³⁺, Yb³⁺, Sm³⁺ ions in 0.1M LiCl (NaCl) at pH 5.89.

감사의 글

본 연구는 인하대학교 2001년도 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고 문헌

1. K.W. Cha, C.I. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 5, 529(2000).
2. H.H. Zeng, *Talanta*, **40**, 1569(1993).
3. K.W. Cha, K.W. Park, *Anal. Sci. & Tec.*, **10**, 6, 433(1997).
4. T.P. Rao, V.M. Biju, *Anal. Chim. Acta*, **476**, 1, 1-13(2003).
5. A. Zikri, J.P. Anthon, *Anal. Chem.*, **30**, 2, 179(2000).
6. H.O. Eric, P. Frank, *Chemical Geology*, **191** 1, 73(2002).
7. W.Noddack, A. Bruck, *Angew. Chem.*, **50**, 362(1937).
8. I.M. Kolthoff, J.K. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1852(1957).
9. L. Holleck, *Z. Electrochem.*, **45**, 249(1937).
10. A. Timnick, G. Glockler, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1347(1948).
11. J. F. Coetzee, W.S. Siao, *Inorg. Chem.*, **2**, 14(1963).
12. J.B. Headridge, D. Pletcher, M. Callingham, *J. Chem. Soc.*, A, 684(1967).
13. C.R. Estee, G. Glokler, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1344(1948).
14. K.S. Pitre, V.K. Chitale, *J. Electrochem. Soc. India, Communicated*(1981).
15. I.M. Kolthoff, J.K. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1852(1957).
16. H.H. Laitinen, W.A. Taebel, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 825(1941).
17. I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan, *Quantitative Chemical Analysis*, 4th Ed. Macmillan Com. ,London, 1150(1969).
18. T. Moeller *J. Chem. Educ.* , **47**, 418(1970).

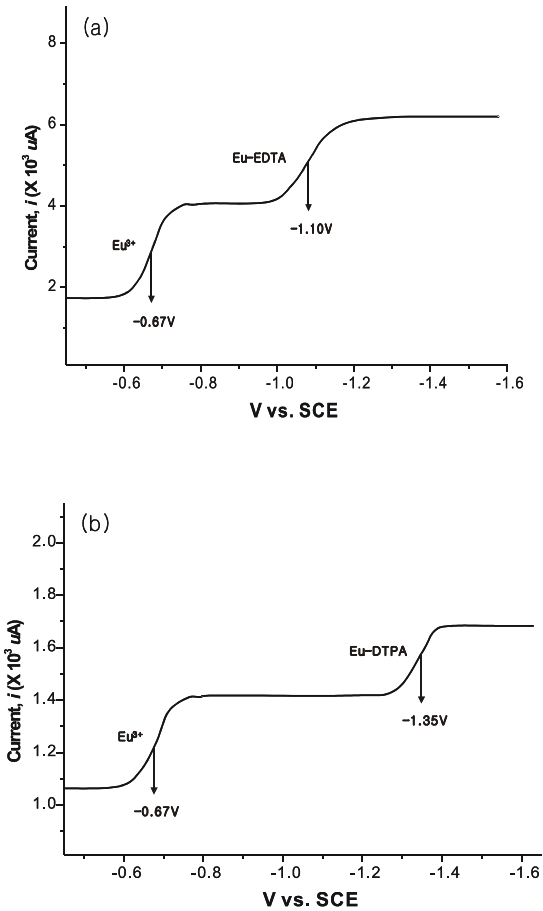


Fig. 8. Polarograms of (a) Eu-EDTA and (b) Eu-DTPA in 0.1 M LiCl at pH 5.89.

결 론

Sm³⁺, La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺ 및 Yb³⁺의 폴라로그래프를 여러 가지 지지전해질과 pH 용액에서 얻었다. 기준전극으로 MPE를 사용하면 산성에서 지지전해질의 음이온의 종류에 따라 잔류전류와의 차이가 났다. Sm³⁺, Eu³⁺ 및 Yb³⁺은 두 단계환원과가 생기나 La³⁺, Nd³⁺은 한 단계 환원과가 생겼다. Eu³⁺, Yb³⁺, Sm³⁺의 반과전위는 각각 차이가 나서 혼합용액에서 분리 정량이 가능하다.

Eu³⁺과 EDTA 및 DTPA 간의 착물의 안정도상수를 계산한 값은 각각 15.88과 21.84였다.