

형광광도분석법에 의한 세리움의 정량

윤선희, 최영아, 윤정호

세리움은 주로 흡광광도법[1], 화학발광법[2], X선형광법[3], 유도결합플라즈마원자흡광법(ICP-AES)[4] 등 여러가지 방법으로 분석하고있다.

세리움에 착색시약을 반응시켜 착체를 형성시키고 착체를 일정한 유기시약으로 추출하여 정량하는 흡광광도분석법에서는 복잡한 추출조작을 하여야 하며 또한 방해이온들의 영향이 심하고 감도도 높지 않으므로 주로 미분법으로 세리움을 분석하고있다.

일반적으로 유로피움, 사마리움 및 디스프로시움 등 희토류원소들은 β -디케톤3원착체, EDTA-술폰살리칠산3원착체를 형성시키고 배위자를 려기시켜 착체내에서의 전자이행에 기초한 형광특성을 리용하여 높은 감도로 분석하고있다.[5, 6] 그러나 희토류원소들중 세리움과 가돌리니움을 비롯한 몇가지 원소들은 이러한 3원착체의 형광이 나타나지 않는다.

우리는 산성용액에서 세리움의 형광특성을 밝히고 희토류원소함유광물인 모나즈광석과 미광에서 세리움을 정량하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 분광형광광도계(《RF-5000》), 석영큐베트, 눈금플라스크를, 시약으로는 세리움(Ⅲ, Ⅳ)표준용액, 질은 염산, 5mol/L 염산, 1mg/mL 티탄(Ⅲ)용액, 10mol/L 류산, 5mol/L 과염소산, 10mol/L 질산, 5mol/L 린산을 리용하였다.

10mL들이 눈금플라스크에 일정한 량의 세리움표준용액과 시료용액을 각각 넣고 여기에 1mg/mL의 티탄(Ⅲ)용액 1mL, 5mol/L HCl용액 2mL를 넣은 다음 눈금까지 증류수를 채우고 30s동안 진탕시킨 후 려기파장 200~300nm, 형광파장 300~500nm에서 려기 및 형광스펙트르를 측정하였다.

실험결과 및 해석

세리움(Ⅲ)의 려기 및 형광스펙트르 1mol/L HCl 용액에서 0.4 μ g/mL 세리움(Ⅲ)의 려기 및 형광스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 세리움(Ⅲ)은 1mol/L 염산용액에서 273.6nm에서 려기되어 385.6nm에서 형광을 나타낸다.

따라서 273.6nm의 려기파장과 385.6nm의 형광파장을 측정파장으로 설정하였다.

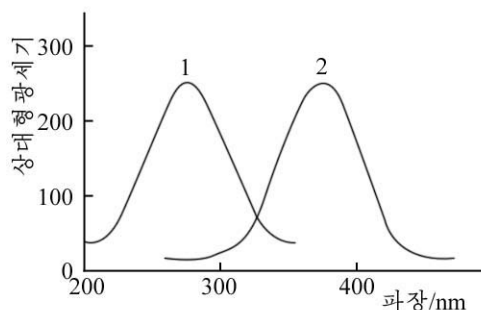


그림 1. 세리움(Ⅲ)의 려기(1) 및 형광(2)스펙트르

세리움의 형광스펙트럼에 미치는 산종류 및 산농도의 영향 몇 가지 무기산에서 세리움(III)의 형광세기를 측정 한 결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 세리움(III)의 형광세기는 염산, 류산 및 과염소산에서 차이가 거의 없으며 0.5~2mol/L의 산농도에서 거의 일정한 형광세기를 나타낸다.

질산용액에서는 질산이 자외선구역에서 흡수를 세게 하는것으로 하여 려기빛이 모두 흡수되어 세리움(III)의 형광이 나타나지 않는다.

시료분해 및 처리후 시료분석에서 염산용액계가 편리하므로 우리는 1mol/L 염산용액속에서 세리움(III)을 분석하였다.

세리움(III)의 형광안정성 시간에 따르는 세리움(III)의 형광세기변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 세리움(III)의 형광세기는 1 200s까지 안정하였다.

진탕시간의 영향 진탕시간에 따르는 세리움(III)의 형광세기변화는 그림 3과 같다.

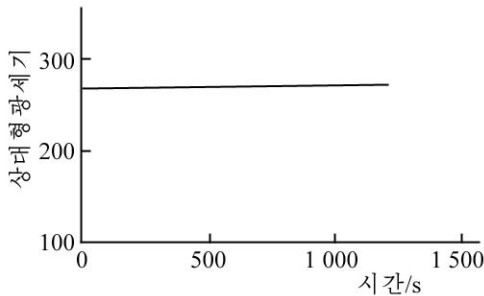


그림 2. 시간에 따르는 세리움(III)의 형광세기변화

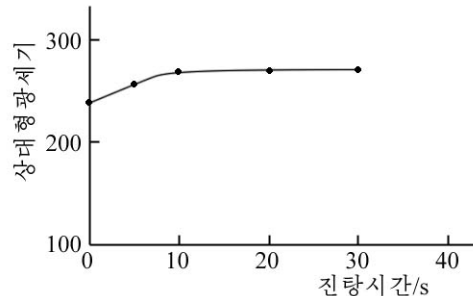


그림 3. 진탕시간에 따르는 세리움(III)의 형광세기변화

그림 3에서 보는바와 같이 10s동안 진탕하면 세리움(III)의 형광세기가 최대로 되며 그 이상에서는 변화가 거의 없다. 따라서 우리는 진탕시간을 30s로 하였다.

방해이온의 영향 세리움정량에 미치는 공존이온들의 영향을 평가한 결과는 표 2와 같다. 이때 용액에서 세리움의 량은 4 μ g이다.

표 2. 세리움정량에 미치는 공존이온들의 영향

이온	첨가량/ μ g	세리움량/ μ g	오차/%	이온	첨가량/ μ g	세리움량/ μ g	오차/%
	0	4.0	0	Pr(III)	45	3.83	-4.25
Fe(II)	40	3.85	-3.48	Nd(III)	45	3.8	-5.00
	45	3.81	-4.75	Sm(III)	45	3.82	-4.50
Fe(III)	35	3.88	-3.00	Eu(III)	45	3.80	-5.00
	40	3.8	-5.00	Tb(III)	45	4.18	4.50
Cu(II)	35	3.85	-3.75	Dy(III)	45	3.85	-3.75
	38	3.82	-4.50	Tm(III)	45	3.86	-3.50
Gd(III)	45	4.15	3.75	Yb(III)	45	3.89	-2.75

표 2에서 보는바와 같이 10배정도의 철(Ⅱ, Ⅲ) 및 동(Ⅱ)과 몇가지 희토류원소들은 부의 오차를 주며 Gd(Ⅲ)와 Tb(Ⅲ)는 정의 오차를 주어 방해한다.

그러나 희토류광물을 정량할 때 질산염침전법에 의해 방해이온의 양을 허용량이하로 제거할수 있으므로 희토류광물속에서 세리움을 높은 정확도로 정량할수 있다.

검량선성립구간 세리움(Ⅲ)의 농도에 따르는 상대형광세기변화를 측정하여 검량선을 그린 결과는 그림 4와 같다.

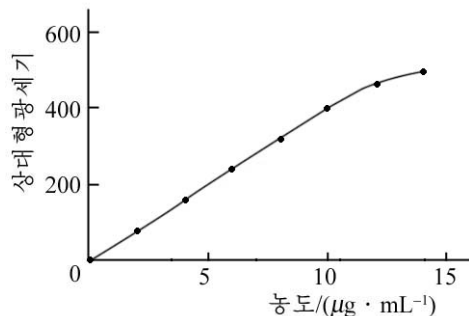


그림 4. 세리움(Ⅲ)의 검량선

그림 4에서 보는바와 같이 세리움의 농도 $10\mu\text{g/mL}$ 까지는 선형관계가 성립하며 $10\mu\text{g/mL}$ 이상에서는 농도소광으로 인하여 형광세기가 작아진다.

최소2제곱법으로 구한 세리움의 검량선의 방정식은 $y=66.85x+0.2$ 이며 $0.4\mu\text{g/mL}$ 의 세리움(Ⅲ)을 5회 정량할 때 변동결수 1.16%이며 검출아래한계(S/N 3)는 $0.005\mu\text{g/mL}$ 이다.

대상물분석 희토류원소들의 분리법에는 류산복염에 의한 침전법, 싱아산염침전법, 질산염침전법 등이 있다. 류산복염침전법에서는 이트륨족으로부터 세리움을 완전히 갈라낼수 없고 철과 동을 비롯한 여러가지 금속들이 겨앙금앞아 세리움의 정량을 방해하므로 질산염침전법으로 희토류원소들을 분리하였다. 분리된 희토류원소들속에는 세리움(Ⅲ)과 함께 세리움(Ⅳ)도 있으므로 세리움(Ⅲ)으로 환원시키기 위하여 1mg/mL 의 티탄(Ⅲ)용액 1mL 를 첨가하였다. 일정한 양의 시료를 취하여 질산염침전법으로 희토류원소들을 분리한 다음 질산기는 세리움의 정량을 방해하므로 0.1mol/L 염산용액을 첨가하고 수욕에서 끓여 완전히 제거하였다. 다음 용액을 일정한 체적으로 만들고 실험방법대로 조작하여 세리움을 정량하였다.

정량결과는 표 3과 같다.

표 3. 모나즈광석과 미광에서 세리움의 정량결과

표 3에서 보는바와 같이 확립된 분석법으로 세리움을 높은 정밀도로 정량할수 있으며 비불길원자흡광법으로 분석한 결과와 유의수준 0.05에서 차이가 없다. 분석의 정확도를 확정하기 위하여 시료속에 세리움(Ⅲ)을 첨가하고 회수률을 결정한 결과 평균 98.6%였다.

시료번호	형광법		원자흡광법	
	측정량/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$\text{CeO}_2/\%$	변동결수/%	$\text{CeO}_2/\%$
광석 1	1.13	45.5	1.16	45.4
광석 2	1.07	42.7	1.87	43.1
미광 1	0.57	2.2	3.74	2.4
미광 2	0.39	1.6	4.10	1.7

맺 는 말

세리움(Ⅲ)의 여기파장은 273.6nm , 형광파장은 385.6nm 이며 형광세기는 염산, 류산 및 과염소산에서 차이가 거의 없다. 검량선의 성립범위는 $0.005\sim 10\mu\text{g/mL}$ 이며 검출아래한계(S/N 3)는 $0.005\mu\text{g/mL}$ 이다. 모나즈광석에서 세리움을 변동결수 1.87%이하로, 모나즈광석을 처리한 미광에서 변동결수 4.10%이하로 정량할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김병초; 비색분석 3, 김일성종합대학출판사, 47~79, 1975.
- [2] A. Espinosa Mansilla et al.; Anal. Bioanal. Chem., **395**, 987, 2009.
- [3] Xia Ning et al.; Chinese J. of Oceanology and Limnology, **26**, 475, 2005.
- [4] 康建珍 等; 分析化学, **32**, 262, 2004.
- [5] 賁漠 等; 分析化學, **30**, 452, 1981.
- [6] 高山 等; 分析化學, **30**, 465, 1981.

주체104(2015)년 5월 5일 원고접수

Determination of Cerium by Fluorospectrometry

Yun Son Hui, Choe Yong A and Yun Jong Ho

We established the fluorometric method for determining cerium in ore.

The wavelength of excitation and fluorescence (irreversion) of cerium(III) in 1mol/L hydrochloric acid was 273.6 and 385.6nm.

Cerium in ore could be determined with variation coefficient of below 4.10%.

Key words: fluorospectrometry, cerium, rare earth element