

시차펄스 양극벗김 전압-전류법에 의한 희토류 원소의 분석에 관한 연구

김재균 · 차기원*

국립과학수사연구소, *인하대학교 화학과
(2005. 5. 10 접수, 2005. 8. 13 승인)

A study on the analysis of rare earth elements by differential pulse anode stripping voltammetry

Jae-kyun Kim and Ki-Won Cha*

National Institute of Scientific Investigation, Seoul 158-707, Korea

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

(Received May 10, 2005, Accepted August 13, 2005)

요 약 : 몇 가지 희토류 원소 이온들과 이들의 카테콜 착물 들의 시차펄스 양극벗김 voltammogram들을 0.1 M LiCl 와 pH 5.3 용액에서 연구하였다. 희토류 원소 이온의 산화 봉우리는 원소에 따라 하나 또는 두 개의 봉우리가 나타났고, 산화봉우리 전류는 농도의 증가에 따라 직선적으로 증가하였다. Eu^{3+} 와 Pr^{3+} 은 각각 -0.2 V에서 산화 봉우리가 나타났고, Tm^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} 및 Sm^{3+} 은 -0.5 V와 -0.2 V에서 각각 두 개의 산화 봉우리가 생성되었다. 이 산화 전류를 이용한 검정곡선의 직선범위는 대략 1.0 ppm~10 ppm 정도였다. 희토류 이온-카테콜 착물의 시차 펄스 양극 벗김 voltammogram에서는 Tb^{3+} -catechol 과 Eu^{3+} -catechol 착물 에서는 -0.95 V 와 -0.65 V에서 각각 하나의 산화봉우리가 나타났고, Sm^{3+} -catechol, Pr^{3+} -catechol, Tm^{3+} -catechol 및 Yb^{3+} -catechol의 착물에서는 두 개의 산화 봉우리가 나타났다. 이를 이용한 검정곡선의 농도범위는 대략 0.1 ppm~1.0 ppm 정도였다. 따라서 희토류 원소의 voltammogram의 산화전류 보다 희토류 이온-카테콜 착물의 산화 전류의 감도가 10배 정도 증가함을 알았다.

Abstract : The differential pulse anode stripping voltammograms of some rare earth elements and their complexes with catechol have been investigated in various pH and electrolytes. In a 0.1 M LiCl and pH 5.3 solution, Eu^{3+} and Pr^{3+} showed a single oxidation peak at -0.2 V and the oxidation currents were linearly increased with the concentration of those ions. Tm^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} and Sm^{3+} showed two oxidation peaks at -0.5 V and -0.2 V and the oxidation currents at -0.5 V were increased with the concentration increase of those ions. The linear range of those calibration curves was in 1 ppm~10 ppm. In the case of voltammograms of catechol complexes of rare earth elements, Tb^{3+} -catechol and Eu^{3+} -catechol complex showed a single oxidation peak at -0.95 V and -0.65 V, respectively and Sm^{3+} -catechol, Pr^{3+} -catechol, Tm^{3+} -catechol and Yb^{3+} -catechol complexes showed two oxidation peaks. The linear range of the calibration curves of those complex was 0.1 ppm~1.0 ppm.

Key words : rare earth elements, voltammetry, rare earth element-catechol complex

★ Corresponding author

Phone : 2600-4962

E-mail: kjaejun@hanmail.net

1. 서 론

벗김전압전류법(Stripping voltammetry)은 미량 성분의 분석에 적합하며 이용도가 증가하고 있다. 많은 성분이 포함된 혼합 시료의 분석에 벗김 전압전류법을 적용하면 약 $10^{-5} \sim 10^{-9} \text{M}$ 정도의 용액에서도 높은 감도와 선택성을 갖는다.

특히 화학적 성질이 거의 비슷한 란탄족 원소들을 분리 정량 하는데 벗김전압전류법은 짧은 분석 시간, 탁월한 재현성, 저렴한 분석료 등의 이점을 가지고 있다. 특히 리간드와 란탄족 원소의 착물은 검출한계를 낮출 수 있다.

EDTA, DTPA,^{1,2} Arizarin red S, Alizarin complexone³ 및 8-hydroxyquinoline⁴ 등의 리간드와 란탄족 원소는 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이들 리간드와 란탄족 이온의 착물에 대한 전기분석 화학적 연구가 부분적으로 보고된 바 있다. Veber⁵ 등은 알칼리성 지지전해질에서 Eriochrome azurol B의 전극반응은 2단계 환원과가 나타난다고 하였다.

Sm^{3+} 이온의 경우, Holleck⁶은 서로 다른 실험조건에서 단일 및 이중 환원과가 일어났음을 보고 하였는데 $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$, $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^0$ 으로 환원된다고 하였다.

Timnick과 Glocker⁷은 $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 와 LiCl 지지전해질에서 Sm^{3+} 이온의 환원 현상을 연구하였지만 전극반응은 밝히지 못했다. 여러 비수용매에서 지지전해질로 0.1M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 를 사용하여 Sm 이온의 환원현상을 연구한 결과가 보고되었다. Weave⁸ 등은 알칼리 금속염이나 알킬암모늄염 지지전해질 용액에서 Eu(III) 및 Yb(III)의 폴라로그래프를 얻었는데 지지전해질의 성질 및 용액의 pH에 따라 반과전위나 환원전류가 크게 영향을 받는다고 보고하였다.

저자들은⁹ 희토류 원소의 DC 폴라로그래프를 얻어 몇 가지 희토류 원소의 분리 정량에 관해 연구한 바 있다. 지금까지의 연구는 희토류 원소의 환원과에 관한 연구였다.

환원 벗김 전압전류법(cathodic stripping voltammetry: CSV)은 ASV와 역으로 예비 농축 단계에서 반응물질을 전극상에 산화 시키고 전위를 방향으로 주사시켜 산화된 시료를 환원시키는 과정을 측정하며 불용성 염을 형성할 수 있는 유기, 무기 화합물의 정량에 이용된다.^{10,11}

본 연구는 시차펄스 양극벗김법을 이용하여 수용액 중에서 Tb(III), Tm(III), Yb(III), Sm(III), Eu(III), Pr(III) 등의 무거운 란탄족 이온들의 Voltammogram과 이들 이온과 카테콜 착물의 Voltammogram을 여러 가지 지지전

해질, pH 및 온도에서 조사하고, 이를 이용하여 이들 희토류 원소들을 신속 정확하게 미량까지 분석하는 방법을 연구를 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 실험용액 조제

실험에 사용한 란탄족 금속 산화물은 Aldrich사의 99.98%의 특급 시약을 사용하였으며, 지지전해질, 완충용액 및 착화제는 sigma사의 특급시약을 사용하였다.

착화제로 사용한 카테콜($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 1,2-디히드록시벤젠 · 피로카테)의 저장용액은 카테콜 일정량을 취하여 증류수에 녹여 준비하고 사용할 때는 저장용액을 적당히 희석시키고 완충용액으로 pH를 조절하였다.

란탄족 이온 착물은 란탄족 금속이온의 저장용액과 착화제 저장용액을 적절한 농도비로 혼합하여 만들었으며, 완충용액을 사용하여 pH를 조절하였다.

2.2. 기기 및 장치

작업전극은 매달린 수은 방울 전극(hanging dropping mercury electrode, HMDE)을 사용하였고, 보조 전극은 백금선(길이 5.4 cm, 직경 0.5 mm)을, 기준전극은 PAR GO159의 은/염화은(Ag/AgCl)전극을 사용하였다. 또한 전해용액에 녹아있는 산소를 제거하기 위하여 바나듐염 용액을 통과한 순도 높은 질소 기체를 사용하였다. 전해용액의 온도는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 유지하였다.

2.3. 실험과정

전해 셀에 일정 pH의 지지전해질과 시료를 넣고 전극을 담그고 질소 기체를 일정시간 통하여 용존 산소를 제거한다. 일정한 축적전위를 걸어주고 용액을 저어주면서 일정 시간 시료를 전극에 축적한 후 전위를 정의 방향으로 일정속도로 주사시킨다. 이때 얻은 시차펄스 양극 벗김 전압전류곡선을 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 몇 가지 희토류 원소들의 Voltammogram

3.1.1. 지지전해질의 전압-전류 곡선

지지전해질은 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 및 LiCl 에서 가장 좋은 볼타모그램을 얻었다.

걸어준 전위의 범위는 -2.0 V ~ -0.05V 이었다. pH 5.7의 0.1 M LiCl 지지 전해질 용액의 voltammogram은 Fig. 1과 같다.

그림에서 보는 바와 같이 LiCl의 지지 전해질은 pH 5.7에서 전류 전류는 최초 -2.0 V에서 Li이 산화되어 -1.6 V까지 전류전류가 흐르다가 -1.5 V에서는 흐르지 않았다. 주사속도는 20 mv/sec 이었으며, -2.00 V의 축적 전위에서 200 sec동안 축적하였다.

3.1.2. Tb³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Pr³⁺의 시차펄스 양극법 (DPASV) Voltammogram

3.1.2.1. Tb³⁺의 전압-전류 곡선

Tb³⁺을 0.1 M LiCl에서 pH별로 조사한 결과 pH가 5.5에서 가장 좋은 voltammogram을 얻었다. -1.4 V에서 200 sec 동안 축적한 후 전위를 -0.01 V 까지 주사하여 산화반응의 전압 전류 곡선을 얻었다.

Fig. 2에서 보는바와 같이 Tb³⁺은 -0.53 V 와 -0.18 V에서 두 개의 산화봉우리가 나타났다. 이는 Tb³⁺은 단계적으로 산화전극반응을 나타내는 것으로 해석된다. 각 산화 전위에서 얻은 전류 값은 Tb³⁺의 농도가 증가함에

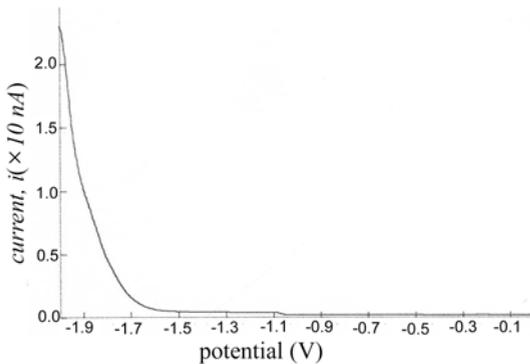


Fig. 1. Voltammogram of 0.1M LiCl supporting electrolyte. scan rate=20 mv/sec, T=25°C. pH 5.7.

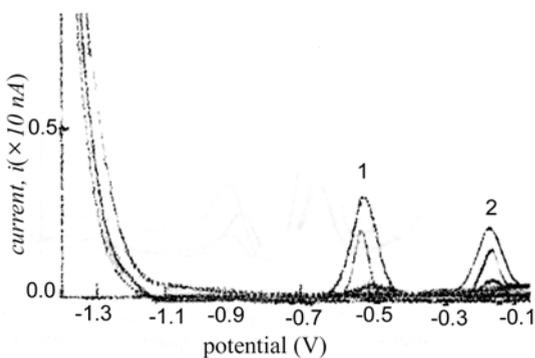


Fig. 2. DPAS voltammogram of 2, 4 and 10 ppm Tb³⁺. S.E= 0.1M LiCl. scan rate=20 mv/sec, pH = 5.6±0.1.

따라 증가하였다.

3.1.2.2. Yb³⁺의 전압-전류 곡선

0.1 M LiCl 지지 전해질에서 일정한 농도의 Yb³⁺을 축적 전위 -1.90 V에서 200 sec동안 축적하고, 양전위 방향으로 -0.25 V 까지 전위를 주사하여 축적된 Yb³⁺을 용출시켰다.

pH가 9.5~9.0일 때는 산화봉우리가 나타나지 않았고, 8.6~8.2 일때는 -0.77 V 및 -0.64 V 의 두 곳에서 산화 봉우리가 나타났으나 농도 증가에 따른 산화 봉우리의 전류 값은 변화되지 않았고, pH가 5.6~5.0에서는 산화 전위가 -0.62 V 및 -0.48 V에서 봉우리가 나타났다. Yb³⁺의 농도를 2 ppm, 5 ppm 및 10 ppm으로 증가시키면 -0.48 V에서 농도 변화에 대한 산화 봉우리의 전류 값은 Fig. 3과 같이 증가 하였다.

3.1.2.3. Sm³⁺의 전압-전류 곡선

Sm(III)은 pH가 5.1의 (CH₃)₄NCl의 알킬 암모늄 지지 전해질에서는 낮은 농도에서도 좋은 voltammogram을 얻었다. -0.52 V와 -0.38 V에서 산화 봉우리가 생기며 농도 증가에 따라 산화 봉우리 전류 값도 증가하였다 (Fig. 4).

3.1.2.4. Eu³⁺의 전압-전류 곡선

Eu³⁺ 이온을 양극법 전압 전류법으로 분석하기 위해 LiCl, KCl, NaCl, KBr 및 NaClO₄등의 지지 전해질에서 볼타모그램을 얻어본 결과 0.1M LiCl에서 좋은 voltammogram을 얻었다. pH 3.20의 1M LiCl 용액에서 다른 희토류 이온과 달리 Eu³⁺의 볼타모그램은 하나의 산화 봉우리가 -0.19 V근처에서 나타났다. 이 봉우리에서 Eu³⁺의 농도를 증가시키면서 봉우리 전류의 변화를 측정하였다(Fig. 5).

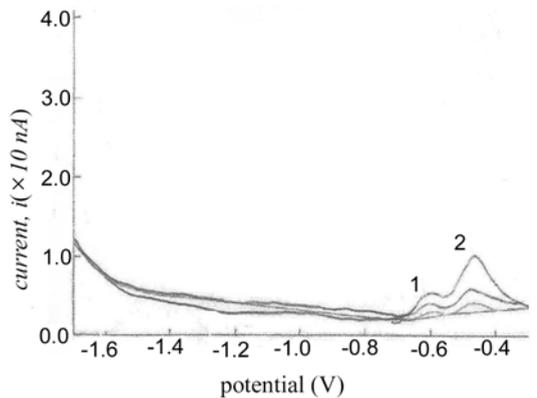


Fig. 3. DPAS voltammogram of 2, 5 and 10 ppm Yb³⁺. S.E= 0.1M LiCl, scan rate= 20 mv/sec, pH=5.6±0.1.

3.1.2.5. Pr³⁺의 전압-전류 곡선

Pr³⁺의 pH가 9.5 이상에서는 Pr³⁺의 산화 봉우리는 나타나지 않았고, pH 9.0~8.0 사이로 조절하면 -0.20 V에서 Pr³⁺의 산화 봉우리가 나타났다.

이 전위에서 Pr³⁺의 농도증가에 따라 전류값의 변화를 측정 하였다(Table 1).

3.1.3. 축적시간의 영향

란탄족(Sm³⁺, Yb³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺, Pr³⁺)이온의 축적 시간에 따른 산화 봉우리 전류의 변화를 보면 Fig. 6과 같다.

-1.9 V 축적 전위에서 축적 시간에 따라 산화 봉우리 전류의 변화를 조사하였다. 축적 시간을 50 sec에서 350 sec로 증가 시키면서 봉우리 전류 값을 조사하였다. 이들 란탄족 이온의 축적시간에 따른 봉우리 전류 값은 축

적 시간이 200 sec까지는 직선적으로 증가하다가 그 이상에서는 거의 일정하게 되는 것을 관찰할 수 있었으며 본 연구에서 축적시간은 200 sec에서 실험을 시행하였다.

지금까지 얻은 각 이온의 산화봉우리 전위와 농도 변화에 따른 전류 변화를 종합한 결과는 Table 1과 같으며 Eu(III)과 Pr(III)은 하나의 산화봉우리가 생기고 그 외 이온은 2개의 산화 봉우리가 나타나는데 처음 봉우리는 -0.5~-0.6V에서 생성되고, 두 번째 봉우리는 -0.2~-0.4V 사이에서 나타난다. 그리고 각 봉우리에서 농도에 따른 전류값이 직선적으로 변하지만 벗어나는 경우가 있는데 이것은 산화전극반응이 불완전하게 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 카테콜의 전압-전류 곡선

착화제로 카테콜(1,2-dihydroxybenzene)을 사용하여 란탄족 원소를 분석하기 위하여 0.1M (CH₃)₄NCl 지지 전해질에서 이 리간드의 DPAS voltammogram을 pH 5.4에서 측정하였다.

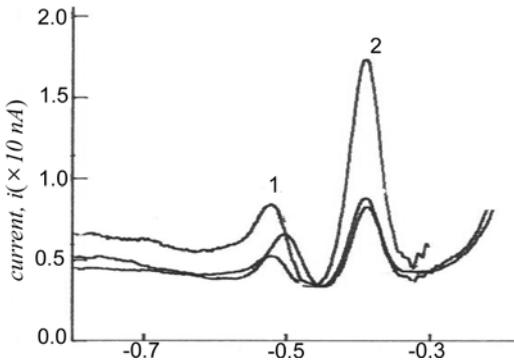


Fig. 4. DPAS voltammogram of 0.1, 0.2 and 0.4 ppm Sm³⁺. S.E=0.1M (CH₃)₄NCl, scan rate=20 mv/sec, pH=5.1±0.1.

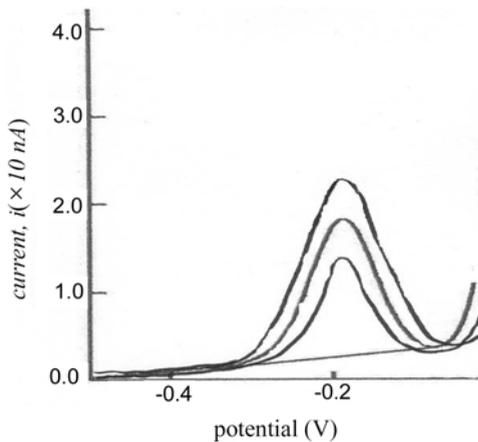


Fig. 5. DPAS voltammogram of 0.2, 0.4 and 1.0 ppm Eu³⁺. S.E= 0.1M LiCl, scan rate=20 mv/sec, pH=3.2±0.1.

Table 1. DPASV current data for Ln(III) at first and second peak potentials

Ln(III) (ppm)	First peak potential (V)	Current (nA)	Second Peak potential (V)	Current (nA)
Tb ³⁺	2	0.25	0.10	0.75
	4	0.52	0.10	0.40
	10	0.81	0.10	0.80
Tm ³⁺	1	0.12	0.21	0.86
	3	0.20	0.21	0.98
	6	0.45	0.21	0.96
Yb ³⁺	2	0.12	0.48	0.21
	5	0.16	0.48	0.41
	10	0.18	0.48	0.86
Sm ³⁺	0.1	0.25	0.38	0.42
	0.2	0.43	0.38	0.59
	0.4	0.60	0.38	0.38
Eu ³⁺	0.2		0.19	0.12
	0.4	NP	0.19	0.24
	1.0		0.19	0.45
Pr ³⁺	0.1		0.19	0.31
	0.2	NP	0.19	0.62
	0.4		0.19	1.19

NP =no peak

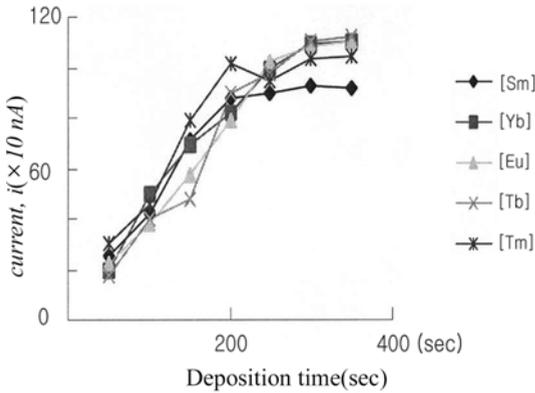


Fig. 6. Effect for deposition time of rare earth ion. $[Sm^{3+}]$ and $[Yb^{3+}] = 10$ ppm, $[Eu^{3+}]$, $[Tb^{3+}]$ and $[Tm^{3+}] = 20$ ppm, S.E=0.1M, LiCl, scan rate=20 mV/sec.

-0.55 V에서 산화붕우리가 생성되었지만 그 외에서는 산화 붕우리가 나타나지 않았다.

3.3. Ln^{3+} -catechol 착물의 시차펄스 양극벚김 전압-전류 곡선(differential pulse anodic stripping voltammogram)

지금까지는 0.1M LiCl에서 희토류 원소의 시차펄스 양극벚김 전압전류 곡선에 관해 연구하였다. 이때는 원소간의 산화전위의 차가 크지 않고 감도도 좋지 못하였다. 그래서 각 이온의 특성이 있고 감도가 좋은 전압 전류 곡선을 얻고자 희토류 원소와 카테콜과 형성된 착물의 전압 전류 곡선에 관해 연구하였다.

3.3.1. Sm^{3+} -catechol 착물의 전압-전류 곡선

pH 5.1에서 일정한 농도의 Sm^{3+} -catechol 착물의 전압 전류 곡선을 측정하였다.

Sm^{3+} -catechol 착물은 -1.38 V 와 -0.53 V에서 두 개의 산화 붕우리가 나타난다. -1.38 V 의 붕우리전류는 Sm^{3+} -catechol 농도증가에 따라 증가하였다. -0.53 V의 붕우리는 카테콜의 산화 붕우리로 생각 된다

3.3.2. Tb^{3+} -catechol 착물의 전압-전류 곡선

Tb^{3+} -catechol 착물의 시차펄스 양극벚김 전압 전류 곡선은 -0.99 V에서 하나의 산화붕우리가 나타난다. 이 붕우리의 전류는 Tb^{3+} 의 농도 증가에 따라 Fig. 7과 같이 직선적으로 증가하였고, pH의 영향을 많이 받았으나 가장 재현성 있는 pH는 5.3이었다.

pH가 5.9이상에서는 Tb^{3+} 의 농도 증가에 따라 착물의 붕우리 전류는 증가하였으나 재현성이 없었다.

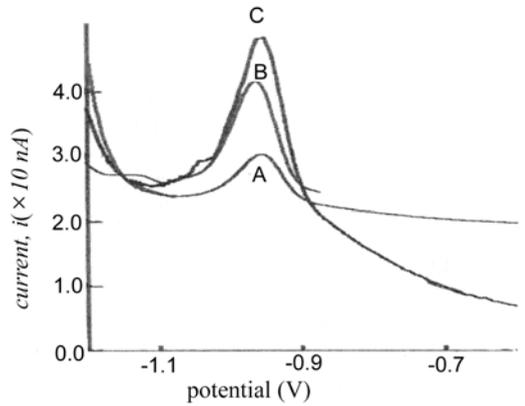


Fig. 7. DPAS voltammogram of $[Tb^{3+}]$ -catechol. S.E=0.1M $(CH_3)_4NCl$, scan rate=20 mv/sec, [catechol]=0.1 ppm. A) 0.05 ppm Tb^{3+} B) 0.1 ppm Tb^{3+} C) 0.2 ppm Tb^{3+} , pH=5.3±0.1.

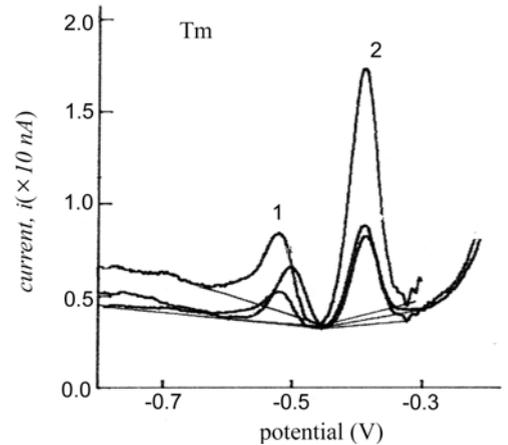


Fig. 8. DPAS voltammogram of $[Tm^{3+}$ -catechol complex. S.E=0.1M $(CH_3)_4NCl$, scan rate=20 mv/sec, [catechol]=0.2 ppm. A)0.06 ppm Tm^{3+} B) 0.12 ppm Tm^{3+} C) 0.40 ppm Tm^{3+} , pH = 5.9±0.1.

3.3.3. Tm^{3+} -catechol 착물의 전압-전류 곡선

Tm^{3+} -catechol 착물의 시차펄스 양극벚김 전압 전류곡선은 Fig. 8과 같이 -0.51V와 -0.49V에서 두 개의 산화 붕우리가 나타났다.

3.3.4. Pr^{3+} -catechol 착물의 전압-전류 곡선

Pr^{3+} -catechol 착물의 voltammogram은 두 개의 산화 붕우리 전위가 -0.98 V와 -0.39 V에서 각각 나타났다.

-0.98 V전위에서는 pH는 5.7에서 농도 증가에 따라 Fig. 9와 같이 산화 붕우리 전류가 증가하였으나, -0.39 V에서는 농도의 증가에 따라 직선적으로 증가하지 않

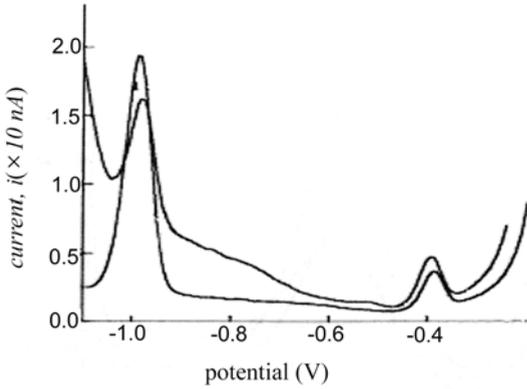


Fig. 9. DPAS voltammogram of $[Pr^{3+}$ -catechol] complex. S.E= $0.1M(CH_3)_4NCl$, scan rate= 20 mv/sec , [catechol] = 0.01 ppm . A) $0.01\text{ ppm } Pr^{3+}$ B) $0.05\text{ ppm } Pr^{3+}$, pH = 5.7 ± 0.1 .

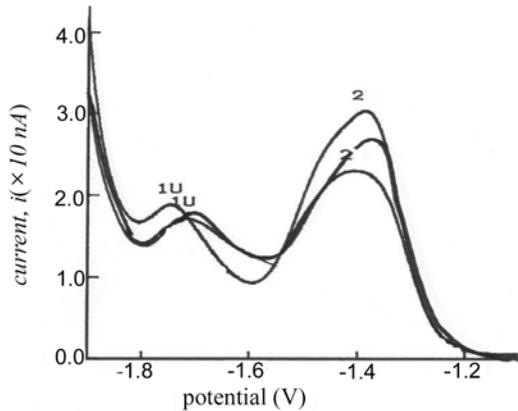


Fig. 10. DPAS voltammogram of $[Yb^{3+}$ -catechol] complex. S.E = $0.1M(CH_3)_4NCl$, scan rate = 20 mv/sec , [cat.] = 1 ppm . A) $0.1\text{ ppm } Yb^{3+}$ B) $0.3\text{ ppm } Yb^{3+}$ C) $0.5\text{ ppm } Yb^{3+}$, pH = 5.6 ± 0.1 .

왔고 감도도 작았다.

3.3.5. Yb^{3+} -catechol 착물의 전압-전류 곡선

Yb^{3+} -catechol 착물의 voltammogram은 $-1.71V$ 와 -1.41 V 에서 두 개의 산화 봉우리가 나타났으며, -1.40 V 에서는 농도의 증가에 따라 봉우리 전류 값은 Fig. 10과 같이 증가하였다.

3.3.6. Eu^{3+} -catechol 착물의 전압-전류 곡선

Eu^{3+} -catechol 착물의 voltammogram은 -0.63 V 에서 하나의 봉우리만 나타난다.

Eu^{3+} -catechol 착물의 산화 봉우리의 pH 영향을 알아 본 결과 pH 5.1에서 가장 안전한 voltammogram을 얻었

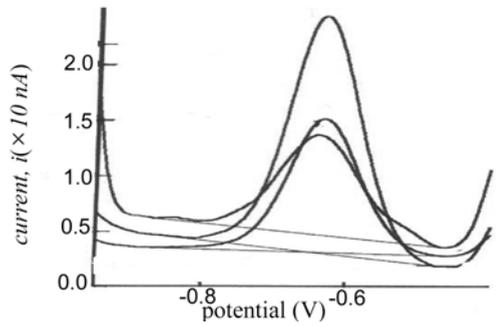


Fig. 11. DPAS voltammogram of $[Eu^{3+}$ -catechol] complex. S.E= $0.1M(CH_3)_4NCl$, scan rate= 20 mv/sec , [catechol] = 0.1 ppm . A) $0.02\text{ ppm } Eu^{3+}$ B) $0.04\text{ ppm } Eu^{3+}$ C) $0.08\text{ ppm } Eu^{3+}$, pH= 5.1 ± 0.1 .

Table 2. DPAS current data for Ln(III)-catechol complex in $0.1M (CH_3)_4NCl$ supporting electrolyte

Ln(III) (ppm)	First peak potential (V)	Current (nA)	Second Peak potential (V)	Current (nA)
Sm^{3+}	1	1.38	0.7	0.53
	2	1.38	1.1	0.54
	3	1.38	2.3	0.54
Tb^{3+}	0.05	0.99	0.53	NP
	0.1	0.99	1.71	NP
	0.2	0.99	2.92	NP
Tm^{3+}	0.06	0.53	0.12	0.49
	0.12	0.51	0.24	0.48
	0.40	0.54	0.24	0.48
Yb^{3+}	1	1.71	0.12	1.40
	3	1.72	0.13	1.38
	5	1.78	0.14	1.38
Eu^{3+}	0.02	0.63	0.921	NP
	0.04	0.64	1.57	NP
	0.08	0.63	2.39	NP
Pr^{3+}	0.01	0.98	2.84	0.39
	0.05	0.10	4.75	0.39

NP=no peak

다. Eu^{3+} 농도를 증가시키면서 -0.63 V 의 산화전류를 측정 한 결과 농도의 증가에 따라 Fig. 11과 같이 산화 봉우리의 전류 값은 증가하였다.

지금까지 얻은 Ln-카테콜 착물의 산화전위와 농도에 따른 전류 값을 Table 2에 종합 하였다. Table 2의 결과

를 보면 Tb(III)과 Eu(III)은 하나의 산화 봉우리가 나타났고, 그 외 이온은 2개의 산화 봉우리가 생긴다. 첫째 봉우리의 전위를 보면 -0.5에서 -1.7V 까지 다양하게 나타나므로 혼합 용액에서 각각을 분리 정량할 수 있다. 즉 Tm은 -0.51V, Eu은 -0.64V, Tb은 -0.99V, Sm은 -1.38V, Yb은 -1.72V에서 첫째 산화 봉우리가 생성되어 이들 혼합물은 한 용액에서 분리 정량이 가능하다.

4. 결 론

1. 수용액에서 몇 개의 희토류 금속원소(Tb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} 및 Pr^{3+})의 분리 정량을 위해 DPAS법의 voltammogram을 0.1M LiCl 및 0.1M(CH_3)₄NCl 지지 전해질에서 측정하였다.

2. 각 희토류 이온의 voltammogram의 pH 영향을 측정 한 결과 각 이온에서 pH 5.3 근처에서 가장 예민하고 재현성 있는 voltammogram을 얻었다.

3. 각 희토류 이온의 산화봉우리는 금속에 따라 하나 또는 두 개의 산화봉우리가 나타났다.

4. 각 원소의 산화봉우리 전류는 농도 증가에 따라 직선적으로 증가하였고 직선 농도 범위는 대략 1 ppm~10 ppm 이었다.

5. 착화제로 catechol을 사용하여 각각의 희토류 이온과 착물을 만들어 지지전해질로 0.1M (CH_3)₄NCl에서 DPAS voltammogram을 얻었다.

6. 희토류 금속 이온-catechol 착물의 voltammogram의 pH 영향을 측정 한 결과 pH 5.6에서 가장 예민하고 안정한 voltammogram을 얻었다.

7. 각 원소와 카테콜과의 착물의 산화 봉우리 전위는 Tb^{3+} -catechol(-0.95V)과 Eu^{3+} -catechol(-0.65V)은 하나의 산화 봉우리가 나타났으며, Sm^{3+} -catechol, Pr^{3+} -catechol, Tm^{3+} -catechol 및 Yb^{3+} -catechol은 두 개의 산화 봉우리가 나타났는데 두 개의 봉우리 가운데 첫째 봉우리 전

류 만이 희토류 금속이온의 농도 변화에 따라 증가하였고, 두 번째 봉우리 전류는 변화되지 않았으며 이는 수산화나 카테콜에 의한 봉우리 전류임을 알수 있었다.

8. 희토류-catechol 착물의 산화전류는 희토류 원소 이온의 농도에 따라 직선적으로 변했으며 직선농도 범위는 0.1 ppm~1.0 ppm정도로 유리 희토류 원소이온의 산화 전류보다 대략 10배 감도가 좋았다.

9. 희토류금속이온-카테콜 voltammogram의 분석법에서 검출한계는 Tb^{3+} =0.05 ppm, Tm^{3+} =0.06 ppm, Yb^{3+} =0.1 ppm, Sm^{3+} =1 ppm, Eu^{3+} =0.02 ppm 및 Pr^{3+} =0.01 ppm 이었다.

10. 각 희토류 이온의 희토류-catechol 착물의 산화 봉우리의 전위가 서로 다르므로 혼합용액에서 각각의 이온을 분리 정량할 수 있었다.

참고문헌

1. X. X. Gao, M. P. Zhang, *Anal.Chem.* **56**, 1912(1984).
2. M. P. Zhang, X. X. Gao, *Anal.Chem.*, **56**, 1917(1984).
3. K. N. Munshi, et al., *J. Micro. Chem.*, **7**, 473(1963).
4. K. Jino, X. X. Gao, *Acta Chem. Sin.*, **41**, 351(1983).
5. M. Veber, L. J. Csanyi, *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 419(1979).
6. L. Holeck, *Z. Electrochem.*, **45**, 249(1973).
7. A. Timinick, G. Glockler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1347 (1948).
8. M. J. Weaver, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 759 (1975).
9. K.W. Cha, J.K. Kim, S.I. Kim, K.W. Kim, *Anal. Sci. & Tec.*, **16**, 3 (2003).
10. Kz. Z. Brainna, *Talanta*, **18**, 513 (1971).
11. T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **97**, 219(1979).