

광화학광법에 의한 란탄족 원소의 정밀분석법에 관한 연구  
일부 : TTA, *n*-Octanol과 Triton X-100의 삼성분 착물계에  
의한 희토류 원소의 형광분석 방법

車基元 · 朴光遠 · 河英龜<sup>†</sup> · 金夏爽<sup>†</sup>

仁荷大學校 化學科

<sup>†</sup>서울大學校 自然科學大學 化學科

(1994. 5. 19 접수)

Precision Analysis of Lanthanides by Fluorescence Spectroscopy  
Part one : Fluorimetric Determination of Rare Earths by Ternary  
Complexes of TTA, *n*-Octanol and Triton X-100

Ki-Won Cha, Kwang-Won Park, Young-Gu Ha<sup>†</sup>, and Ha-Suck Kim<sup>†</sup>

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

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received May 19, 1994)

**요 약.** pH 7인 수용액에서 2-thenoyltrifluoroacetone(TTA), *n*-octanol과 Triton X-100의 존재하에서 유로퓸과 사마륨의 형광세기가 크게 증가하였다. 또한 이 착물에 과량의  $\text{La}^{3+}$ 을 첨가할 때 형광세기가 100배 이상 증가하였다. 유로퓸과 사마륨의 최대 들뜨기 파장은 각각 345 nm과 380 nm이고, 최대 형광파장은 각각 617 nm, 567 nm이었다. 유로퓸과 사마륨의 형광세기는 농도가 각각  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-9} M$ ,  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7} M$ 에서 직선적으로 증가하였고, 유로퓸은  $1 \times 10^{-11} M$  그리고 사마륨은  $1 \times 10^{-8} M$ 까지 검출할 수 있었다.

**ABSTRACT.** The fluorescence intensities of europium and samarium can be greatly enhanced in the presence 2-thenoyltrifluoroacetone(TTA), *n*-octanol and Triton X-100 in aqueous solution of pH 7. It was also found that the fluorescence intensity can be greatly increased by the addition of excess of  $\text{La}^{3+}$ . The excitation and emission wavelengths of europium and samarium were 345 nm, 380 nm and 617 nm, 567 nm, respectively. The fluorescence intensity was a linear function of the concentration of europium and samarium in the range  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-9} M$ ,  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7} M$ , respectively, and the detection limits were  $1 \times 10^{-11} M$  for europium and  $1 \times 10^{-8} M$  for samarium and the luminescence mechanism of the system is discussed.

서 론

희토류 원소의 형광은 약한 흡수와 낮은 형광 양자수득을 때문에 약하지만, 희토류 원소가 적당한 유기리간드 특히  $\beta$ -diketone와 착물을 형성하게 되면 형광의 세기는 매우 크게 증가한다.

Thenoyltrifluoroacetone(TTA)은  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  및  $\text{Tb}^{3+}$ 을 형광분광법으로 분석하는 리간드로 널리 알려졌다<sup>1-7</sup>. 또한 이 리간드는 중금속 및 희토류 원

소를 benzene같은 용매로 추출할 때 리간드로 사용되는 것으로 보고되었다<sup>8,9</sup>. 이 리간드는 triocylphosphine oxide(TOPO) 또는 phenanthroline(Phen)같은 보조리간드가 있을 때 형광이 증가하며 또한 polyoxyethylene isooctylphenol(Triton X-100)의 계면활성제가 공존하면 형광의 세기가 더 증가된다. 그리고  $\text{Eu} : \text{TTA} : \text{TOPO}$ 의 결합비는 1 : 3 : 2인 것으로 알려졌다<sup>10</sup>. 이때 형광메카니즘은 TTA

리간드가 빛을 받아 단일에너지 상태로 들뜨고 삼중에너지상태로 비복사전이가 일어난 다음 이 삼중상태에서  $\text{Eu}^{3+}$ 의  ${}^5\text{D}_0$ 로의 분자내 에너지 이동에 의해 형광을 나타내는 것으로 해석하고 있다.

본 연구에서는 TTA, *n*-octanol과 Triton X-100의 삼성분계에 의한  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$ 의 형광분석 방법, 이들의 결합비 그리고  $\text{La}^{3+}$  첨가에 의한 형광세기의 증가 등을 연구하였다.

## 실 험

**시약 및 기기.** 희토류 원소(europium, samarium lanthanum)의 표준용액은 Aldrich제 희토류 산화물(99.9%)을 0.1 mg까지 정확히 달아 소량의 6 N 염산에 녹인 후 이를 100 ml 용량플라스크에 넣고 증류수로 눈금까지 채워  $1 \times 10^{-2} M$  용액으로 준비하고 필요에 따라 증류수로 묽혀 사용하였다.

TTA와 *n*-octanol 용액은 에탄올에 용해시켜, 각각  $1 \times 10^{-2} M$  용액으로 준비하고 필요에 따라 증류수로 묽혀 사용하였다. Triton X-100은 1%(v/v)로 제조하여 사용했다. 그 외의 모든 시약은 분석용 시약을 사용하였다.

완충용액은 헥사아민 0.2 M을 만들어서 염산과 수산화나트륨 용액으로 pH 7로 맞추어 사용하였다.

모든 형광측정에서는 광원으로는 150 W Xenon 등과 10 nm 나비의 슬릿을 갖춘 JYON JY3D 형광 분광계를 사용하였다. 그리고 실온에서 photo-counting mode로 작동되는 PMT로 검출하고, 기록에는 ifelec IF4000 기록계를 사용하였다. pH meter는 Toyo제의 TD-19R을 사용하였다.

**실험방법.** 일정농도의  $\text{Eu}^{3+}$ ( $1 \times 10^{-5} M$ ) 또는  $\text{Sm}^{3+}$ ( $1 \times 10^{-4} M$ ),  $\text{La}^{3+}$ ( $1 \times 10^{-3} M$ ), TTA( $1 \times 10^{-2} M$ ), *n*-octanol( $1 \times 10^{-2} M$ ), Triton X-100(1%)을 100 ml 용량플라스크에 순서대로 1 ml씩을 넣은 후 pH 7로 맞춘 헥사아민 완충용액 10 ml을 넣고 표선까지 증류수로 묽히고 20분간 방치한다. 이 용액 일부를 1 cm 형광셀에 넣고 들뜨기 파장을  $\text{Eu}^{3+}$ 은 345 nm,  $\text{Sm}^{3+}$ 은 380 nm로 고정시킨 다음 형광세기를 측정하였다.

모든 형광세기는 바탕용액으로 보정하였다. 이

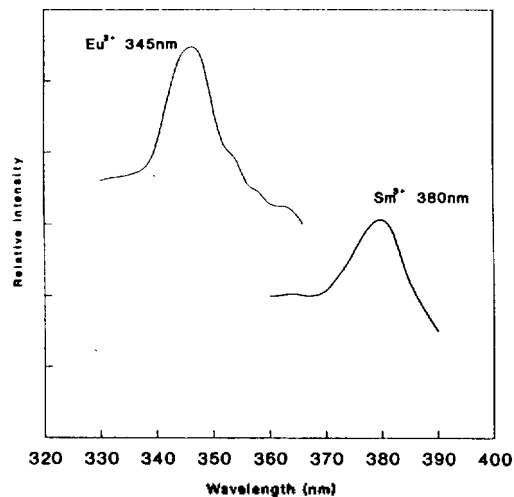


Fig. 1. Excitation spectra of Europium ion and Samarium ion.  $[\text{Eu}^{3+}] = 1 \times 10^{-7} M$ ;  $[\text{Sm}^{3+}] = 5 \times 10^{-6} M$ ;  $[\text{TTA}] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[\text{Oct}] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[\text{Tx-100}] = 0.01\%$ ; pH = 7.

바탕용액은  $\text{Eu}^{3+}$  또는  $\text{Sm}^{3+}$ 만 없는 용액을 동일한 실험조건으로 만들어 사용하였다.

## 결과 및 고찰

**형광 스펙트럼.** 여러 희토류 원소 중에서 TTA, *n*-octanol과의 삼성분 착물에서  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$ 만이 형광을 나타내었으며, 이들의 들뜸 스펙트럼은 Fig. 1과 같다.

Fig. 1은  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ -(TTA-*n*-octanol-Triton X-100) 착물계의 들뜨기 파장이고, Fig. 2는 이들의 형광 스펙트럼이다.

Fig. 1의 결과를 보면,  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$ 의 최대 들뜨기 파장은 각각 345 nm, 380 nm임을 알 수 있다. 따라서 각 이온의 형광 스펙트럼을 얻기 위해  $\text{Eu}^{3+}$ 의 들뜨기 파장은 345 nm,  $\text{Sm}^{3+}$ 의 들뜨기 파장은 380 nm로 고정하고, 두 이온의 형광스펙트럼을 측정하였다.

Fig. 2의 결과를 보면,  $\text{Eu}^{3+}$ 의 최대 형광파장은 617 nm이고,  $\text{Sm}^{3+}$ 의 형광파장은 567 nm, 605 nm, 645 nm에서 나타났으며,  $\text{Eu}^{3+}$ 과의 겹침을 피하기 위해 567 nm을 분석 파장으로 선택하였다. 따라서 이 두 파장에서  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$ 을 정량하고자 한다.

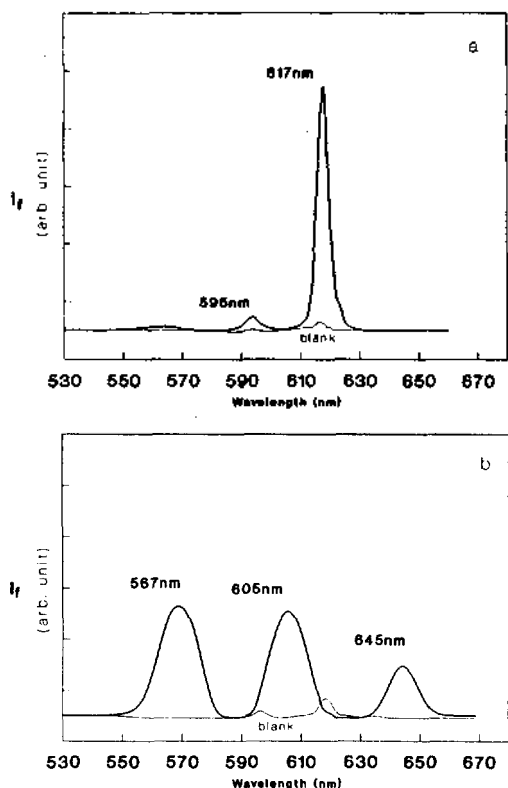


Fig. 2. Fluorescence spectra of Europium ion (a) and Samarium ion (b).  $[Eu^{3+}] = 1 \times 10^{-7} M$ ;  $[Sm^{3+}] = 5 \times 10^{-6} M$ ;  $[TTA] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[Oct] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[Tx-100] = 0.01\%$ ;  $pH = 7$ .

***n*-Octanol의 영향.** *n*-octanol이 trioctylphosphine oxide(TOPO) 또는 phenanthroline(Phen) 대신 중성 보조리간드로서  $Sm^{3+}$  과  $Eu^{3+}$ -TTA 착물에서 형광세기 증가효과를 나타내는가를 보기 위해  $Eu^{3+}$ -TTA-Triton X-100계에 *n*-octanol을 가한 용액의 형광스펙트럼을 측정할 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3의 결과를 보면 *n*-octanol이 없을 때보다  $10^3$ 배 정도 형광이 증가함을 알 수 있다. *n*-Octanol의 농도변화에 의한 형광의 세기 증가는  $1 \times 10^{-4} M$ 까지는 직선적으로 증가하였고 그 이상에서는 거의 일정하여 *n*-octanol의 농도는  $1 \times 10^{-4} M$ 로 하였다.

**pH의 영향.**  $Eu^{3+}$  과  $Sm^{3+}$  의 형광스펙트럼의 pH 영향을 알아보기 위해 pH 4.0~10.0 범위에서 pH 영향을 조사한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 보면 최대 형광세기는 pH 6에서 7 사이에서 나타났다.

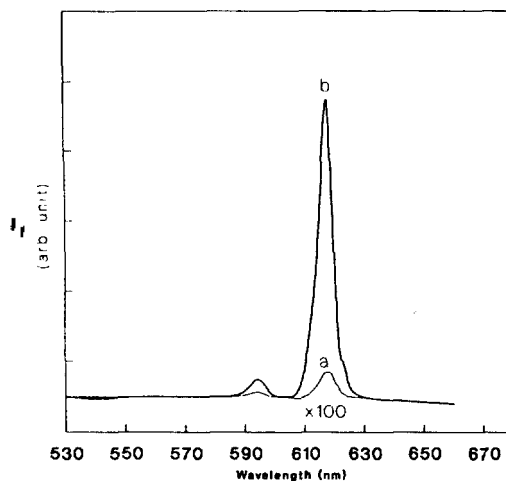


Fig. 3. Fluorescence spectra for (a)  $Eu^{3+}$ -TTA-Triton X-100 and (b)  $Eu^{3+}$ -TTA-*n*-octanol-Triton X-100;  $[Eu^{3+}] = 1 \times 10^{-7} M$ ;  $[Sm^{3+}] = 5 \times 10^{-6} M$ ;  $[TTA] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[Oct] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[Tx-100] = 0.01\%$ ;  $pH = 7$ .

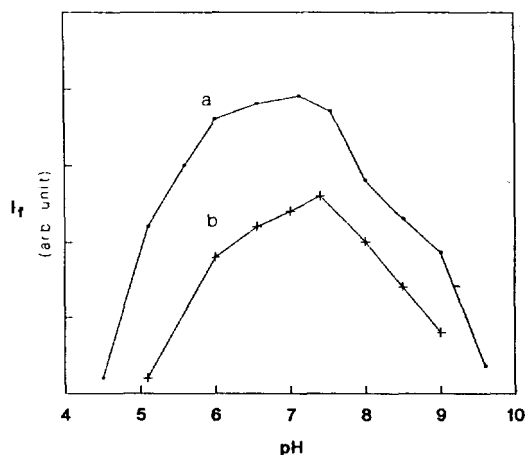


Fig. 4. Effect of pH on the fluorescence intensity of  $Eu^{3+}$  (a) and  $Sm^{3+}$  (b).  $[Eu^{3+}] = 1 \times 10^{-7} M$ ;  $[Sm^{3+}] = 5 \times 10^{-6} M$ ;  $[TTA] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[Oct] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[Tx-100] = 0.01\%$ .

여러 완충용액 중에서 인산염 완충용액은 형광이 나타나지 않았으며 붕산염, 암모늄염 완충용액에는 핵사아민 완충용액보다 형광세기가 감소하였다. 그러므로 염산 또는 수산화나트륨 용액으로 pH 7로 맞춘 핵사아민 완충용액을 사용하였다.

**Triton X-100의 영향.** Fig. 5는  $Eu^{3+}$ -TTA-*n*-

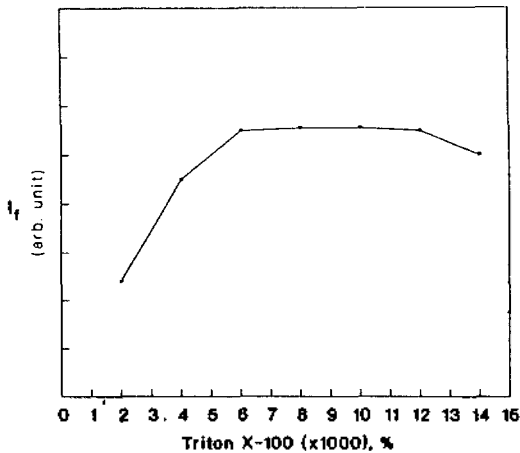


Fig. 5. Effect of Triton X-100 on fluorescence intensity.  $[Eu^{3+}] = 1 \times 10^{-7} M$ ;  $[TTA] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[Oct] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $pH = 7$ .

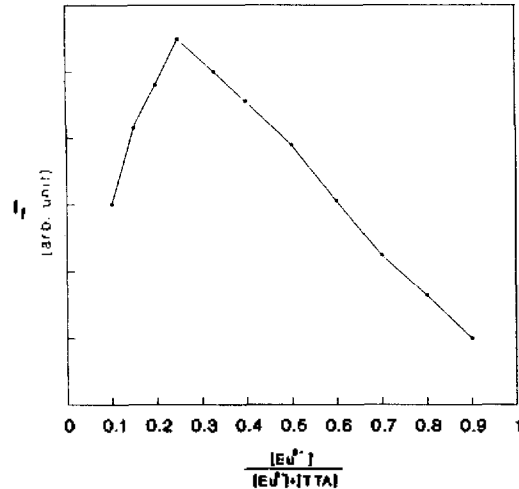


Fig. 6. Plot of continuous variation method of  $Eu^{3+}$ -TTA.  $[Eu^{3+}] = 1 \times 10^{-7} M$ ;  $[TTA] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[Oct] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $pH = 7$ .

octanol계의 형광증가 효과에 대한 Triton X-100의 농도의 영향을 측정한 결과이다.

Triton X-100은 0.006~0.014% 사이에서 가장 형광세기가 컸다. 따라서 Triton X-100의 농도는 0.01%로 하였다.

**$Eu^{3+}$ -TTA-*n*-Octanol 삼성분 착물의 몰비.**  
 $Eu^{3+}$ -TTA-*n*-octanol의 삼성분 착물에서  $Eu^{3+}$ -TTA와  $Eu^{3+}$ -*n*-octanol의 결합비를 연속변화법으로 측정하였다. 같은 농도의  $Eu^{3+}$  ( $1 \times 10^{-4} M$ ) 용액과 TTA ( $1 \times 10^{-4} M$ ) 용액을 각각 만든 다음, 여러가지 부피비로 서로 섞어 전체부피는 항상 일정하게 한 후 각 용액의 생성된 착물의 형광을 측정하였다. 각각의 용액( $V_{Eu}/V_{Eu} + V_{TTA}$ )의 형광의 세기를 도시한 결과는 Fig. 6과 같다. 여기서  $V_{Eu}$ 는 유로퓸 용액의 부피이고,  $V_{TTA}$ 는 TTA 용액의 부피이다. Fig. 6의 결과를 보면  $Eu^{3+}$ 와 TTA와의 몰비는 1:3인 것을 알 수 있다.

TTA가 존재하지 않는 상태에서는 *n*-octanol만 있을 때 형광을 측정해 본 결과 *n*-octanol 단독으로는 전혀 형광이 나타나지 않는다.  $Eu^{3+}$ 와 *n*-octanol의 형광은 TTA가 공존할 때만 나타남을 알았다. 그러므로 같은 방법으로  $Eu^{3+}$  ( $1 \times 10^{-4} M$ ) 용액과 *n*-octanol ( $1 \times 10^{-4} M$ ) 용액을 각각 만든 다음, 여러 가지 부피비로 섞어 전체부피는 항상 일정하게 한 후 각 용액에 1 ml의 TTA ( $5 \times 10^{-2} M$ )을 각각의 용

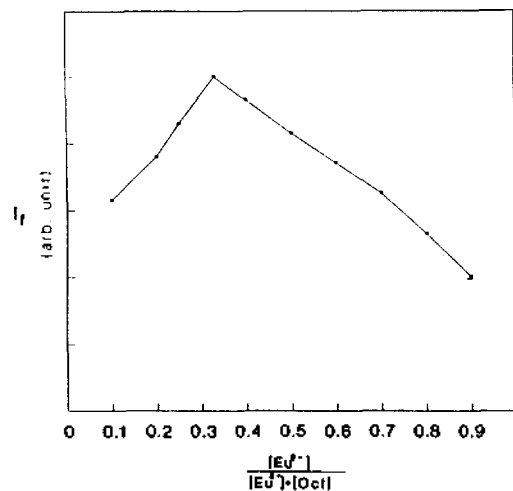


Fig. 7. Plot of continuous variation method of  $Eu^{3+}$ -*n*-octanol.  $[Eu^{3+}] = 1 \times 10^{-7} M$ ;  $[Oct] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[TTA] = 1 \times 10^{-4} M$ ;  $[Tx-100] = 0.01\%$ ;  $pH = 7$ .

액에 넣고 형광세기를 측정하여 부피비로 도시한 결과(Fig. 7),  $Eu^{3+}$ 와 *n*-octanol의 몰비는 1:2임을 알 수 있었다. 따라서  $Eu^{3+}$ -TTA-*n*-octanol의 몰비는 1:3:2이다.

TTA는 배위 자리가 2인 -1가 리간드이므로  $Eu(TTA)_3$ 의 중성 착물이 되며,  $Eu^{3+}$ 는 배위수가 7 또는 8이므로<sup>11</sup> 중성리간드인 *n*-octanol이 2개 더 배위된

Table 1. Enhancement factors of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  chelates by addition of  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$

Fluorescent ion	Enhancing ion			
	$\text{Y}^{3+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Lu}^{3+}$
$\text{Eu}^{3+}$	0	120	20	70
$\text{Sm}^{3+}$	0	51	15	15

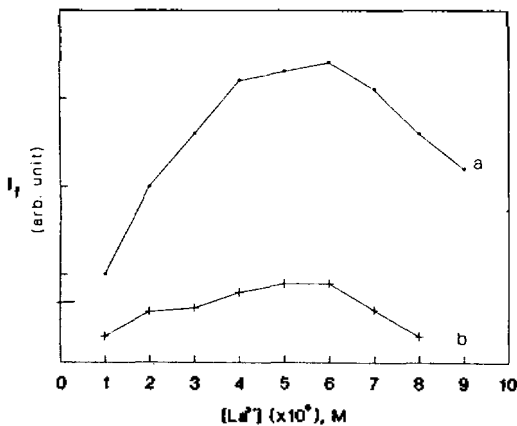


Fig. 8. Effect of  $\text{La}^{3+}$  concentration on fluorescence intensity. (a)  $\text{Eu}^{3+}$ , (b)  $\text{Sm}^{3+}$ ;  $[\text{Eu}^{3+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ;  $[\text{Sm}^{3+}] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ;  $[\text{TTA}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Oct}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Tx-100}] = 0.01\%$ .

착물이 생기는 것 같다.  $\text{Eu}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol계에서 TTA의 농도 변화에 의한 형광의 세기는  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  이상에서는 거의 일정하여 TTA의 농도는  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 로 하였다.

**$\text{La}^{3+}$  농도의 영향.**  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$ 의 형광의 세기를 더 증가시키기 위해서 TTA, *n*-octanol 및 Triton X-100계에서 형광을 나타내지 않는 희토류 원소 ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ )를  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 이 되도록 첨가하였을 때 영향을 측정한 결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 보는 것과 같이  $\text{La}^{3+}$ 에서 가장 크게 형광세기가 증가하였다.  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{La}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol-Triton X-100 착물계와  $\text{Sm}^{3+}$ - $\text{La}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol-Triton X-100 착물계에서  $\text{La}^{3+}$ 의 농도에 따른  $\text{Eu}^{3+}$  및  $\text{Sm}^{3+}$ 의 형광세기의 증가를 측정한 결과는 Fig. 8과 같다.  $\text{Eu}^{3+}$ 의 농도를  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ 의 농도를  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ 로 고정시키고  $\text{La}^{3+}$ 의 농도를 증가시키면서 형광의 세기를 측정하였다.  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$  각각의 농도에서  $\text{La}^{3+}$ 의 농도가  $6 \times 10^{-6} \text{ M}$ 일

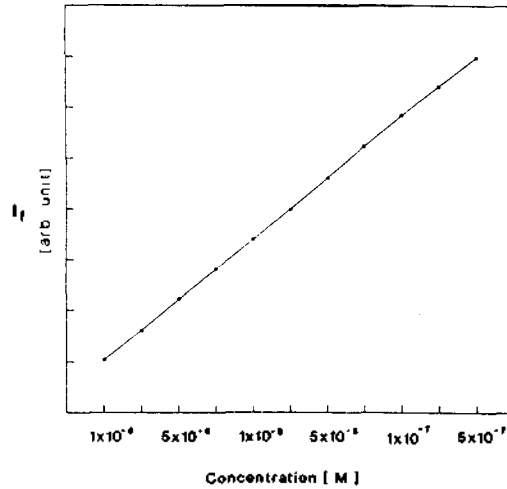


Fig. 9. Calibration curve of  $\text{Eu}^{3+}$ .  $[\text{La}^{3+}] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{TTA}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Oct}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Tx-100}] = 0.01\%$ ;  $\text{pH} = 7$ .

때 형광세기가 가장 크게 나타났다.

**다른 이온의 영향.** 희토류 원소의 TTA 착물중에서  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$ 만이 형광을 나타낸다. 그리고 두 이온의 최대 형광파장은 크게 떨어져 있지만  $\text{Eu}^{3+}$  정량시 많은 양의  $\text{Sm}^{3+}$ 은 방해할 것으로 예상되어,  $\text{Eu}^{3+}$  ( $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ) 정량시 방해 정도를 알아보기 위해  $\text{Sm}^{3+}$ 의 농도를  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ,  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  그리고  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 로 첨가시켜  $\text{Eu}^{3+}$ 의 형광 세기를 617 nm에서 측정한 결과  $\text{Sm}^{3+}$ 의 농도가  $\text{Eu}^{3+}$  농도와 같은  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  농도에서는 30%,  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  농도에서는 65%의  $\text{Eu}^{3+}$ 의 형광 세기가 감소하였다.  $\text{Sm}^{3+}$ 의 농도가  $\text{Eu}^{3+}$  농도의 100배 되는  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 에서는  $\text{Sm}^{3+}$ 의 605 nm와  $\text{Eu}^{3+}$ 의 617 nm 파장이 상당히 겹치므로  $\text{Eu}^{3+}$  정량에 방해를 주었다.

$\text{Sm}^{3+}$  정량시  $\text{Eu}^{3+}$ 의 영향은  $\text{Sm}^{3+}$  농도에 100배 정도의  $\text{Eu}^{3+}$ 이 함유되었을 때도 영향을 주지 않았다.  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ 는  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  정도로 있을 때  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$ 의 형광의 세기를 증가시켰으며 그 외 희토류 원소는 영향이 없었다.

**검량선.** 지금까지의 실험을 바탕으로  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{La}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol-Triton X-100 착물계와  $\text{Sm}^{3+}$ - $\text{La}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol-Triton X-100 착물계의 최적의 조건에서  $\text{Eu}^{3+}$ 와  $\text{Sm}^{3+}$ 의 농도와 형광세기를 나타낸 검량선은 Fig. 9, 10과 같다.

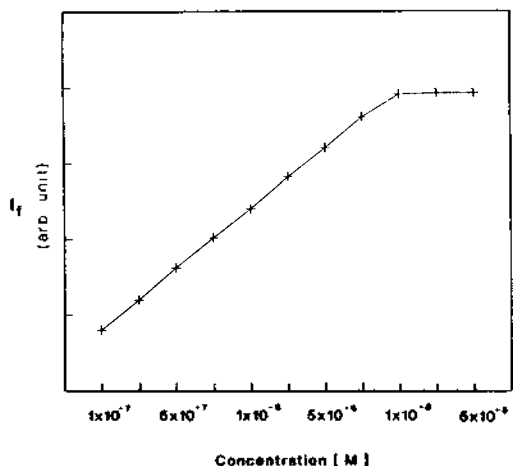


Fig. 10. Calibration curve of  $\text{Sm}^{3+}$ .  $[\text{La}^{3+}] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{TTA}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Oct}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{Tx-100}] = 0.01\%$ ;  $\text{pH} = 7$ .

$\text{Eu}^{3+}$  은  $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ M}$ 에서 직선적이며,  $\text{Sm}^{3+}$ 의 경우에는  $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ M}$ 에서 직선관계가 있다.  $\text{Eu}^{3+}$ 의 검출한계는  $1 \times 10^{-11} \text{ M}$ 이었고  $\text{Sm}^{3+}$ 은  $1 \times 10^{-9} \text{ M}$ 이었다. 이때 검출한계는 바탕선의 2배에 해당하는 신호를 내는 농도로 하였다.

**형광 메카니즘.** Crosby<sup>12-14</sup> 등이 제안한 이론에 의하면  $\text{Eu}^{3+}$ -TTA계가 에너지를 받으면 TTA의 단일상태로 들뜨고 TTA의 삼중에너지 상태로 비복사 이완이 일어나고, TTA의 삼중에너지 상태에서 분자내 에너지 전이에 의해서  $\text{Eu}^{3+}$ 의  ${}^5\text{D}_0$  에너지 상태로 이완되고 Fig. 11에서와 같이  ${}^7\text{F}$  상태로 이완되면서 형광을 내는 것으로 알려져 있다.

$\text{La}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol 착물에서  $\text{La}^{3+}$ 의 에너지 준위는 TTA의 삼중에너지 상태보다 높기 때문에 분자내 에너지 전이가 일어나지 않아 형광이 나타나지 않는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 이들이 흡수한 에너지를  $\text{Eu}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol계로 줄 수 있다.

$\text{La}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol 착물의 농도는  $\text{Eu}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol 착물의 농도보다 훨씬 크기 때문에  $\text{Eu}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol 분자는  $\text{La}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol 분자에 의해서 서로 가깝게 접촉하고 있다. 그러므로 분자간 에너지 전이<sup>14</sup>에 의해서  $\text{La}(\text{TTA})_3\text{Oct}_2$ 안의 TTA 삼중에너지 상태에서  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Oct}_2$ 안의 TTA 삼중에너지 상태로 에너지를 줄 수 있기 때문에

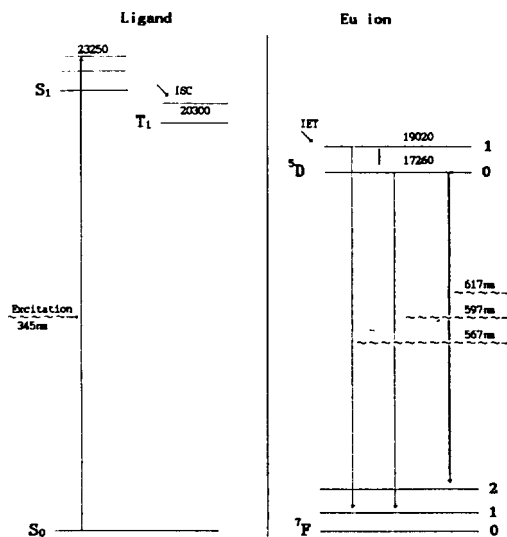


Fig. 11. Principal path of energy transfer in a chelate of europium. ISC, intersystem crossing; IET, intramolecular energy transfer. The numbers above the horizontal lines indicate the approximate energy levels (reciprocal centimeter)<sup>13</sup>.

$\text{Eu}^{3+}$ 의 형광세기는  $\text{La}^{3+}$ 이 있을 때 현저하게 증가한다고 생각된다.

또한 보조리간드 *n*-octanol의 역할은 물분자 대신 *n*-octanol이 배워되어 물분자의 진동에너지로의 에너지 손실을 막아 형광이 증가하는 것으로 해석할 수 있고 Triton X-100은 용매분자(물분자)와 충돌에 의한 비복사 에너지 손실을 막고, 두 착물이 가깝게 접촉하게 하는 역할 때문에 형광이 증가되는 것 같다.

### 결론

1.  $\text{La}^{3+}$ -TTA-*n*-octanol-Triton X-100 착물계에서  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$ 의 형광의 세기를 측정하여  $\text{Eu}^{3+}$ 과  $\text{Sm}^{3+}$ 을 미량까지 분석할 수 있었다.
2.  $\text{Eu}^{3+}$ 과 *n*-octanol의 결합비는 1:2였으며,  $\text{Eu}^{3+}$ 과 TTA의 결합비는 1:3이었다. 따라서  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Oct}_2$ 의 착물이 형성된 것으로 해석된다.
3. TTA계에서 보조리간드로 trioctylphosphine oxide(TOPO) 또는 phenanthroline(Phen) 대신 *n*-octanol을 사용할 수 있으며 이때의 형광세기도 TOPO나 Phen에서와 같이 크게 증가되었다.

이 연구는 교육부 기초과학 육성(과제번호 BSRI-93-312) 연구비 지원과 인하대학교 93년도 연구비 지원에 의한 것임.

### 인 용 문 헌

1. Zhu, G.; Si, Z.; Liu, J.; Jiang, W. *Anal. Chim. Acta* **1991**, *247*, 37~47.
2. Taketatsu, T.; Sato, A. *Anal. Chim. Acta* **1979**, *108*, 429.
3. Liu, S.; Meng, J. *Anal. Chim. Acta* **1992**, *226*, 67~71.
4. Watarai, H.; Ogawa, K. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *227*, 73~78.
5. Yang, J. H.; Zhu, G. Y.; Wu, B. *Anal. Chim. Acta* **1987**, *198*, 287~295.
6. Morin, M.; Bador, R.; Dechaud, H. *Anal. Chim. Acta* **1989**, *291*, 67~77.
7. Ci, X. Y.; Lan, Z. H. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1063~1069.
8. Tran, C. D.; Zhang, W. f. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 835~840.
9. Fisher, R. P.; Winefordner, J. D. *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 452.
10. Taketatsu, T. *Talanta* **1982**, *29*, 397.
11. Irving, H.; Edgington, D. N. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *21*, 169.
12. Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 744.
13. Sato, S.; Wada, M. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1970**, *43*, 1955.
14. Mccarthy, W. I.; Winefordner, J. D. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 848.