

TLC상에서의 형광증폭을 이용한 Tb⁺³과 Eu⁺³ 이온의 미량분석에 관한 연구

鄭 赫* · 李智妍 · 安誠姬 · 金海嫻[†] · 李 堉[†] · 申大浩[‡]

숙명여자대학교 이과대학 화학과

[†]경희대학교 기초과학연구소 물리과학 화학과

[‡]기초과학지원센터 서울분소

(1994. 8. 10 접수)

A New Analytical Method for the Tb⁺³ and Eu⁺³ Ions Using the Fluorescence Enhancement on the TLC Plate

Hyuk Jeong*, Gee-Yeoun Lee, Seong-Hee An, Hai-Dong Kim[†],
Won Lee[†], and Dae-Ho Shin[‡]

Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul 140-742, Korea

[†]Research Institute for Basic Sciences and Department of Chemistry,
Kyung-Hee University, Seoul 130-701, Korea

[‡]Korea Basic Science Center, Seoul Branch, Seoul 136-701, Korea

(Received August 10, 1994)

요 약. Tb⁺³과 Eu⁺³ 이온의 특성 형광선의 세기가 TLC상에서 증폭되는 현상을 이용한 고감도의 미량분석법에 대하여 연구하였다. 수용액과 에탄올 용액상의 Tb⁺³과 Eu⁺³ 두 이온의 특성 형광선의 세기에 비하여 주어진 용액을 TLC에 점적하면 이온의 형광선의 세기가 매우 증가하였으며 특히 TLC에 점적된 이온에 *o*-phenanthroline을 추가로 점적하면 형광선의 세기가 더욱 증가하는 형광 증폭 현상을 이용하여 Tb⁺³과 Eu⁺³ 이온의 검출한계를 10⁶배 이상 개선하였으며 이러한 형광 증폭 현상의 이론적인 배경으로 란타넘은 착물내의 리간드와 중심금속이온 사이의 energy-transfer mechanism을 설명하였다.

ABSTRACT. A new analytical luminescence method for the Tb⁺³ and Eu⁺³ ions was studied using the fluorescence enhancement of the ions on the TLC plate. Compared to the specific emission intensities of the ions in aqueous or ethanol solution, if spotted on the TLC plate, the line intensities were extremely enhanced. There was additional enhancement effect of the lines from the ions on the TLC plate, if treated with *o*-phenanthroline. Based on the luminescence enhancement, the detection limit of the ions was lowered more than 6 order of magnitude compared to the luminescence method using solution samples. The energy-transfer mechanism was also explained for the theoretical back ground of the luminescence enhancement.

서 론

란타넘 원소로 불리는 주기율표상에서 원자번호 57번의 lanthanum에서 71번의 lutetium까지의 원소군은 4f-orbital에 전자가 배열되는 원소들로 물리·화학적 성질이 매우 비슷한 원소들로 이들 상호간의 유사성은 주로 외곽전자가 배열되는 4f-orbi-

tal의 최대전하밀도 함수가 내부에 위치하여 5s, 5p 등의 최외곽준위에 의한 shielding에 기인한다. 이와는 반대로 5s, 5p-orbital은 4f-orbital 안쪽으로의 penetration으로 인하여 핵전하가 증가함에 따라 원소의 반지름은 감소함을 알 수 있다^{1,2}. 1794년 Gadolin에 의하여 gadolinite로 알려진 암석으로부터 ytt-

rium oxide의 한 형태인 yttria가 처음으로 발견된 이래로 최근에 들어 이들 란탄계 원소들의 레이저 분야 등 산업분야에의 응용이 활발하게 연구되고 있으며, 따라서 그에 따른 이들 원소에 대한 고감도와 선택성을 갖는 미량분석법의 개발이 시급히 요구되고 있으나 이들 원소간의 화학적 동질성과 낮은 흡광도 등으로 인하여 분석법 개발에 상당한 어려움이 있는 것으로 알려져 있다.³

현재까지 알려진 일반적인 분석법 중 유기용매추출법에 의한 분석법이 가장 효과적인 방법의 하나로 알려져 있는데⁴⁻¹⁰, 이 방법은 crown ether 등을 이용하여 란탄이온을 선택적인 유기용매로 추출하고 원자흡광법(AAS)이나 원자발광법(AES) 혹은 동위원소법으로 정량 및 정성분석을 수행하는 분석법이다. 그러나 최근의 몇 년 동안 많은 연구결과에도 불구하고 이 유기용매추출법은 감도가 좋지 않으며 원자분광법의 이용시 여러가지 방해요인으로 인하여 널리 응용되지 못하는 단점이 있다. 또 다른 분석법으로 흡광도나 형광성이 좋은 반대이온(counter ion)을 이용하는 방법²⁴⁻³²이 있으나 이 분석법 역시 낮은 선택성 등으로 인하여 란탄이온의 선택적인 미량분석이 어려운 단점을 내포하고 있다.

본 연구에서는 Thin Layer Chromatography (TLC)에서의 분석시료의 형광 증폭 작용을 이용한 terbium(Tb³⁺)과 europium(Eu³⁺) 3가 이온에 대한 고감도의 미량분석법을 개발하였다. 란탄족 금속이온 중 Tb³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺ 그리고 Dy³⁺ 등 4가지 이온은 용액상에서 형광성이 있는 것으로 알려져 있으나^{2,10}, 낮은 흡광도 등으로 인하여 이들 이온에 대한 미량분석을 위하여 high power pulsed laser 혹은 time-resolved luminescence 등의 일반 실험실에서 운용하기 어려운 고가의 장비 및 기술을 필요로 한다¹⁰. 본 연구에서는 형광 증폭 현상을 이용하여 TLC 및 일반 형광분광기를 이용한 subpicogram 수준의 검출한계를 보이는 우수한 분석법을 개발하였다.

실험 및 기구

시약 및 기기. 들뜬 상태 스펙트럼(excitation spectrum) 및 형광스펙트럼의 측정은 1200 lines/

mm (blazed at 300 nm : excitation side, blazed at 500 nm : emission side)의 회절발을 장착한 PTI사의 LS-100 Spectrofluorometer를 사용하였으며 UV/VIS 흡광스펙트럼의 측정을 위하여 Perkin-Elmer사의 UV/VIS Spectrophotometer 552S를 사용하였다. 실험에 사용한 주요 시약은 Eu(NO₃)₃·6H₂O, Tb(NO₃)₃·5H₂O, *o*-phenanthroline 등으로 모두 순도 99.9%의 Aldrich사 재품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 에탄올과 초순수는 EM사의 HPLC급을 사용하였고 TLC는 MERCK사의 fluorescent indicator를 처리하지 않은 Kieselgel 60(Art. 5748)을 사용하였다.

실험방법. 시료의 점적은 1.5×1.5 cm의 크기로 자른 TLC상에 10 μL Hamilton syringe를 이용하여 5 μL의 용액을 지름 1 cm 정도의 원형으로 점적하였으며 필요한 경우 *o*-phenanthroline은 이온을 점적한 후 점적하였다. TLC상에 점적된 시료의 형광스펙트럼은 PTI사의 고체 시료대를 이용하여 얻었으며 형광선의 세기를 직접적으로 비교하기 위하여 PMT gain, pulse frequency 등의 실험조건을 최대한 동일하게 유지하였으며 또한 100 Hz의 pulse frequency와 각 pulse에 대하여 0.1 msec의 delay time과 0.4 msec의 detection window width를 동일하게 적용하여 측정하였으며 별도의 설명이 없는 경우 entrance, exit slit의 너비를 TLC 시료 및 용액시료의 스펙트럼의 측정시 5 μm로 동일하게 유지하였으며 검출한계를 측정하는 경우 각각 100 μm, 25 μm로 유지하였다. Tb³⁺와 Eu³⁺의 에탄올 및 수용액 표준용액은 Tb(NO₃)₃·5H₂O와 Eu(NO₃)₃·6H₂O를 HPLC급 에탄올과 초순수에 1000 ppm의 농도로 녹인 후 필요한만큼 묽혀서 사용하였다.

결과 및 고찰

Tb³⁺과 Eu³⁺ 이온을 각각 1.00 M과 0.04 M의 농도로 에탄올 용액에 녹여 만든 시료를 이용하여 얻은 들뜬 상태 스펙트럼(spectrum A)과 방출 스펙트럼(spectrum B)을 Fig. 1에 나타내었다. 이들 스펙트럼은 Table 1에 표시한 최적의 파장조건을 사용하여 얻었는데 예를 들어 방출 파장(λ_{em})을 616 nm에 고정시켜 얻은 Eu³⁺의 들뜬 상태 스펙트럼(spectrum

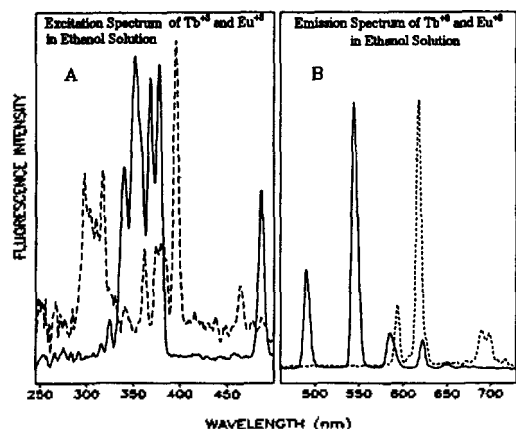


Fig. 1. Excitation (spectrum A) and emission (spectrum B) spectra of Tb^{+3} (—) and Eu^{+3} (····) ions in ethanol.

A의 (····)은 298, 318, 362, 395 그리고 464 nm 등에서 봉우리를 보이는 반면 290 nm 이하와 470 nm 이상에서는 흡수가 일어나지 않음을 알 수 있었으며 이때의 최대 봉우리는 395 nm로 이는 본 연구진과 Tran 등¹⁰이 얻은 흡수 스펙트럼과 잘 일치함을 알 수 있었다. Tran 등¹⁰에 의하면 Eu^{+3} 의 395 nm에서의 몰 흡광계수는 약 $1.188 M^{-1}cm^{-1}$ 였다. 한편 Fig. 1의 B에 보인 Eu^{+3} 의 방출 스펙트럼(spectrum B의 ····)은 616 nm에서 Eu^{+3} 의 내부 공명 전이에 해당하는 좁은 띠너비의 방출 봉우리를 보이고 있으며 이때의 여기파장(λ_{ex})은 395 nm였다. Tb^{+3} 의 경우(spectrum A, B의 —) λ_{em} 을 544 nm에 고정시켜 얻은 들뜬 상태 스펙트럼의 경우 340, 353, 368, 377, 487 nm 등의 봉우리를 353 nm의 λ_{ex} 으로 얻은 방출 스펙트럼의 경우 489, 544, 584, 621 nm에서 강한 봉우리를 보임을 알 수 있었으며 이때의 최대 흡수 및 방출 봉우리는 각각 353 nm와 544 nm였다. 이 결과 역시 Tran 등이¹⁰ 발표한 결과와 잘 일치함을 알 수 있었으며 그들의 발표에 의하면 353 nm에서의 몰 흡광계수는 $0.207 M^{-1}cm^{-1}$ 이었다. 같은 방법으로 얻은 수용액에서의 Tb^{+3} 과 Eu^{+3} 이온에 대한 들뜬 상태 스펙트럼과 방출 스펙트럼도 비슷한 결과를 보였으며(data는 나타내지 않음) 다만 봉우리의 세기가 에탄올 용액의 경우에 비하여 상당히 감소하는 결과를 얻었는데 이는 수용액에서 이온은 H_2O 와 착물을 형성하고 있으며 이때의 리간드의 O-H 진

Table 1. Optimum excitation and emission wavelengths for the analysis of Tb^{+3} and Eu^{+3}

State	Excitation wavelength		Emission wavelength	
	Tb^{+3}	Eu^{+3}	Tb^{+3}	Eu^{+3}
In solution	353 nm	395 nm	544 nm	616 nm
On TLC plate	229 nm	247 nm	544 nm	616 nm
On TLC treated with <i>o</i> -PHEN ^{a,b}	229 nm	229 nm	544 nm	616 nm

^aAbbreviation of *o*-phenanthroline, ^b*o*-Phenanthroline was treated after ions were spotted on the TLC.

Table 2. Comparison of the detection limits

Sample	Ion	Tb^{+3}	Eu^{+3}
		Aqueous solution	
Conc		1260 ppm	3000 ppm
0.5 mL semi-microcell ^a		6.3×10^{-4} g	1.5×10^{-3} g
5.0 mL cell ^a		6.3×10^{-3} g	1.5×10^{-2} g
Ethanol solution			
Conc		130 ppm	10 ppm
0.5 mL semi-microcell		6.5×10^{-5} g	5×10^{-6} g
5.0 mL cell		6.5×10^{-4} g	5×10^{-3} g
On TLC plate			
Conc		0.15 ppm	0.17 ppm
5 μ L spotting ^b		7.5×10^{-10} g	8.5×10^{-10} g
On TLC treated with <i>o</i> -PHEN ^c			
Conc		7 ppb	17 ppb
5 μ L spotting		3.5×10^{-11} g	8.5×10^{-11} g

^aCapacity of the cell used for the solution sample,

^bAmount of the ethanol solution containing ion spotted on the TLC, ^cSee the footnotes of the Table 1.

동에 의한 형광선의 세기 감소에 기인하는 것으로 판단된다^{2,10,13}.

한편 주어진 조건하에서 에탄올과 수용액 상태에서의 Tb^{+3} 과 Eu^{+3} 이온의 검출한계를 알아보기 위하여 총 4종의 1000 ppm 용액을 제조하여 신호 대 잡음의 비가 약 3인 농도까지 묽혀가면서 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 도표에서 보는 바와 같이 일반적으로 에탄올 용액에서의 검출한계가 수용액의 경우보다 Tb^{+3} 과 Eu^{+3} 이온에 대하여 각각

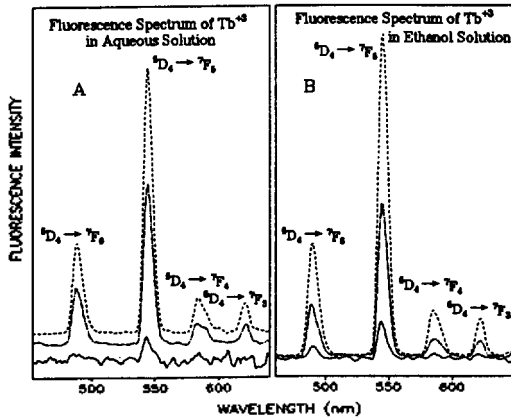


Fig. 2. Emission spectra of Tb³⁺ in aqueous (spectrum A —) and ethanol (spectrum B —) solution compared to those of Tb³⁺ on the TLC (spectrum A, B - - -) and on the TLC treated by *o*-phenanthroline (spectrum A, B ····).

10배와 300배 정도 좋은 것을 볼 수 있다. 즉 Tb³⁺과 Eu³⁺ 에탄올 용액의 검출한계는 각각 130 ppm과 10 ppm 수준으로 이는 1×1×5 cm 셀을 사용하는 경우 절대량으로 각각 6.5×10⁻⁴ g과 5×10⁻⁵ g의 이온이 필요함을 의미하여 beam size를 고려하여 사용가능한 최소 용량인 0.5 mL 용량의 semi-microcell을 사용하면 앞의 결과보다 ~10배 정도 향상된 검출한계를 얻을 수 있으리라 판단된다. 수용액 시료의 검출한계는 0.5 mL 용량의 semi-microcell 사용시 Tb³⁺과 Eu³⁺ 이온 각각 절대량으로 6.3×10⁻⁴ g과 1.5×10⁻³ g이었다. 이상의 결과는 고감도의 형광법의 특성에 비추어 좋은 결과라 보기 어려우며 그 이유로는 크게 이온 자체의 낮은 흡광도와 특히 낮은 형광 양자 수득율에 기인한다^{10,12-14}. 따라서 이론적으로 란타넘이온에 방향족 탄화수소 등의 리간드를 이용한 착물을 형성하여 흡광도와 형광 양자 수득율 모두를 향상시킬 수 있다.

Tb³⁺ 2 M 수용액(spectrum A의 —)과 1 M 에탄올 용액(spectrum B의 —)의 형광 스펙트럼을 730 ppm의 Tb³⁺ 수용액과 에탄올 용액 5 μL를 TLC에 점적하여 얻은 형광 스펙트럼(spectrum A, B의 - - -) 및 TLC에 점적된 이온에 다시 *o*-phenanthroline 2000 ppm 용액 5 μL를 점적한 후 얻은 형광 스펙트럼(spectrum A, B의 ····)과 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 이들 스펙트럼은 Table 1에 표시한

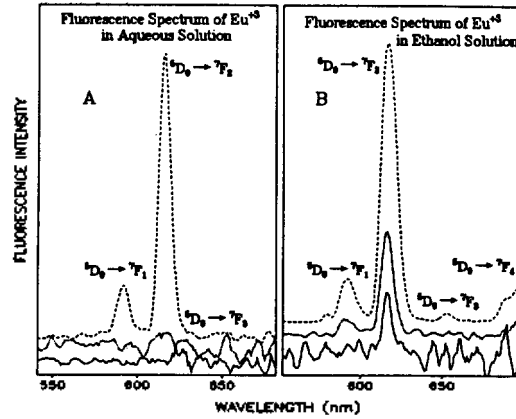


Fig. 3. Emission spectra of Eu³⁺ in aqueous (spectrum A —) and ethanol (spectrum B —) solution compared to those of Eu³⁺ on the TLC (spectrum A, B - - -) and on the TLC treated by *o*-phenanthroline (spectrum A, B ····).

최적의 조건을 이용하여 측정하였는데 각 스펙트럼에 나타난 489, 544, 621 nm 등의 좁은 파너비의 봉우리들은 각각 ⁷F₆ ← ⁵D₄, ⁷F₅ ← ⁵D₄, ⁷F₄ ← ⁵D₄ 그리고 ⁷F₃ ← ⁵D₄ 전이에 의한 방출선으로¹² 스펙트럼 모두에서 동일한 파장에 위치함을 알 수 있다. 방출선의 파장과는 달리 TLC상에서의 이온의 544 nm의 형광선의 세기는 매우 적은 양의 이온을 점적하였음에도 불구하고 수용액과 에탄올 용액의 그것보다 매우 증가하였음을 볼 수 있으며 *o*-phenanthroline을 추가로 점적한 시료로부터 얻은 544 nm의 형광선의 세기는 TLC상의 이온으로부터 얻은 그것보다 각각 2.4배와 5.7배 증가했음을 볼 수 있다. 따라서 검출한계 또한 비슷한 비율로 증가하리라 판단되었으며 이는 용액에서의 검출한계 측정시와 동일한 조건하에서 얻은 에탄올 용액 시료를 TLC에 점적하는 방법과 TLC상의 이온에 *o*-phenanthroline을 추가로 점적하는 방법으로 얻은 검출한계(Table 2)와 비교하여 대체로 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다.

Fig. 3은 Table 1의 최적 파장을 이용하여 Tb³⁺의 형광 스펙트럼(Fig. 2)과 비슷한 조건에서 얻은 Eu³⁺ 이온의 형광 스펙트럼이다. Tb³⁺ 이온과는 달리 Eu³⁺ 이온의 방출 봉우리는 좀 더 긴파장 영역에서 검출되어 ⁷F₂ ← ⁵D₀ 전이에 해당하는 616 nm를 비롯하여 592, 653, 698 nm 등의 방출 봉우리를 확인할 수

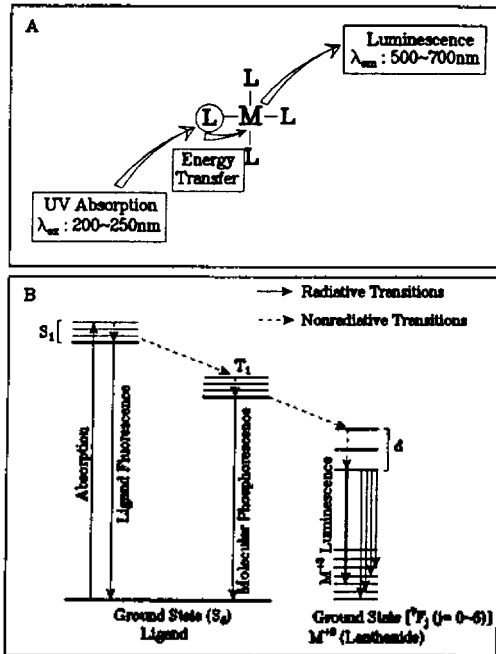


Fig. 4. Schematic diagrams of the energy-transfer mechanism.

있으며 이들은 각각 ${}^7F_1 \leftarrow {}^5D_0$, ${}^7F_3 \leftarrow {}^5D_0$ 그리고 ${}^7F_4 \leftarrow {}^5D_0$ 전이에 기인하는 방출선들이다¹². 형광선의 세기(616 nm)는 Tb^{+3} 의 경우와 비슷하게 TLC에 점적한 이온과 점적된 시료에 *o*-phenanthroline으로 처리한 시료로부터의 형광선의 세기가 매우 증가하는 현상을 관찰할 수 있었는데 특히 *o*-phenanthroline으로 처리한 경우 TLC상에 점적된 이온에 비하여 수용액의 경우 16.5배 그리고 에탄올 용액의 경우 17.5배 가량의 선세기가 증폭되는 결과를 얻었다.

이와 같은 형광선의 증폭현상은 란타넘 이온 킬레이트내의 리간드와 중심금속이온 사이의 donor-acceptor 개념의 energy-transfer mechanism으로 설명할 수 있다. Weisman¹⁵은 회토류 금속 착물에 자외선 파장의 빛을 조사하여 가시광선 영역의 빛을 방출하는 결과를 얻었으며 Crosby¹⁶⁻¹⁸, Bhaumik¹⁹, Kleinerman²⁰ 등은 여러가지 리간드를 이용하여 란타넘 이온 킬레이트를 합성하고 킬레이트내의 리간드와 중심금속이온 사이의 energy-transfer에 대하여 설명하였다. Energy-transfer mechanism에 대한 도시적인 그림을 Fig. 4의 A와 B에 나타내었다. 란타넘

이온의 킬레이트는 Fig. 4의 A에서와 같이 유기 리간드(L)에 의하여 자외선의 빛을 흡수된 후 이 에너지는 energy-transfer에 의하여 중심금속이온(M)으로 전이되며, 따라서 중심이온의 공명전이(resonance transition)에 해당하는 방출 스펙트럼을 얻을 수 있다. 들뜬 분자의 deactivation process는 Fig. 4의 B에 나타낸 Jablonski diagram으로 보다 상세히 설명할 수 있다. 즉 자외선 에너지에 의하여 유기리간드는 singlet ground state(S_0)로부터 excited singlet state(S_1)의 한 진동 에너지 준위로 여기된 후 빠른 속도로 진동에너지의 일부를 비복사 방출하여 S_1 state의 기저상태로 이완된다. 이 상태의 분자의 S_0 state로의 이완과정은 형광선의 방출을 통한 $S_1 \rightarrow S_0$ 복사전이와 리간드의 triplet state(T_1)로의 inter-system crossing(ISC)으로 나뉜다. 한편 triplet state의 킬레이트는 리간드의 spin-forbidden $T_1 \rightarrow S_0$ 전이나 혹은 리간드로부터 중심금속이온으로의 energy-transfer를 유발하여 중심금속이온의 공명에너지인 $d \rightarrow {}^7F_j(j=0\sim6)$ 전이에 해당하는 형광을 얻을 수 있다. 이러한 모든 이완과정은 상호 경쟁적이며 따라서 상호간의 확률은 각 과정의 속도상수에 비례하게 되며, Crosby¹⁶⁻¹⁸ 등에 의하면 중심금속이온으로부터의 형광선의 세기를 증폭시키기 위하여 $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow d \rightarrow {}^7F_j(j=0\sim6)$ 전이에 유리한 조건으로 energy-transfer에 대한 높은 전이확률을 위하여 리간드의 triplet energy level과 중심금속이온의 공명에너지 준위가 서로 비슷하여야 하며 중심이온의 비복사 전이를 비롯한 분자의 이완과정에서의 모든 비복사 이완과정에 비하여 중심이온의 복사전이 확률이 높아야 되는 실험결과를 얻었다. 따라서 본 연구결과와 TLC상에서의 Tb^{+3} 과 Eu^{+3} 이온의 형광 증폭 현상은 가해준 *o*-phenanthroline과 이온 사이에 킬레이트가 형성되어 *o*-phenanthroline에 의하여 흡수된 자외선은 중심이온으로의 energy-transfer에 이온 중심이온으로부터 증폭된 형광선이 발생하는 것으로 판단된다. TLC상에서의 이온은 *o*-phenanthroline을 가하지 않은 경우에도 상당한 형광 증폭 현상이 있는데 이는 첫번째 용매의 O-H 진동에 의한 형광선 세기의 감소 영향이 줄어들고 둘째로 TLC의 실레놀기(Si-OH)의 해리된 산소와의 착물을 형성하는 등의 원인에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한

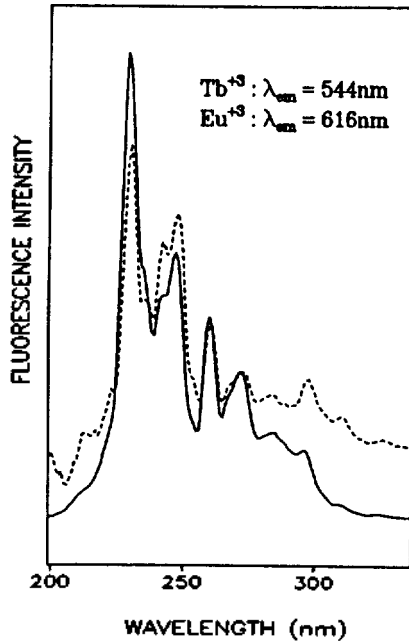


Fig. 5. Excitation spectra of Tb³⁺ (—; $\lambda_{em}=544$ nm) and Eu³⁺ (---; $\lambda_{em}=616$ nm) on the TLC treated with *o*-phenanthroline.

해석의 간접적인 증거로서 *o*-phenanthroline으로 처리한 후 TLC상에서의 이온에 대한 들뜬 상태 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 용액 상에서의 Tb³⁺(혹은 Eu³⁺) 이온의 들뜬 상태 스펙트럼의 경우와는 달리 최대의 흡수 봉우리가 Tb³⁺(혹은 Eu³⁺) 이온의 공명선인 353 nm(Eu³⁺의 경우는 395 nm)가 아닌 229 nm(Eu³⁺의 경우도 229 nm)에서 관찰되며 이는 *o*-phenanthroline의 그것과 일치하는 것으로 미루어 *o*-phenanthroline에 의한 흡수를 뒷받침한다.

한편 본 연구결과의 정량분석에의 응용 가능성을 알아보기 위하여 Tb³⁺과 Eu³⁺ 이온의 농도가 0.17 ppm에서 6.8 ppm까지의 4종의 에탄올 용액을 제조한 후 이 용액 각각 5 μ L를 TLC에 점적하고 *o*-phenanthroline 에탄올 용액 5 μ L를 추가로 점적하여 측정된 형광선의 세기를 이용하여 얻은 검정곡선 얻은 결과(그림은 나지 않음) 상관계수가 각각 0.973, 0.993 정도의 좋은 결과를 보임에 따라 TLC상에서의 형광 증폭 현상을 이용한 새로운 분석법은 Tb³⁺ 및 Eu³⁺ 이온의 미량분석에 이용할 수 있음을

알 수 있었다. 또한 이미 언급한 바와 같이 형광 증폭 현상을 이용한 분석법의 Tb³⁺ 및 Eu³⁺ 이온에 대한 검출한계를 용액상에서의 검출한계와 비교하여 Table 2에 표시하였다. 즉 TLC상에서의 형광 증폭을 이용하면 Tb³⁺의 경우 그 검출한계가 0.15 ppm 수준으로 절대량 약 7.5×10^{-10} g의 이온으로 검출이 가능하여 0.5 mL의 semi-microcell을 이용하여 측정된 수용액의 경우보다 약 10⁶배 이상의 향상된 검출한계를 보이며 *o*-phenanthroline을 추가로 점적한 경우 검출한계는 20배 정도 더욱 향상되어 3.5×10^{-11} g까지의 이온을 검출할 수 있었다. Eu³⁺ 이온의 경우도 비슷한 검출한계의 향상 효과를 보여 TLC를 이용한 분석법에서는 약 0.17 ppm(절대량으로 8.5×10^{-10} g) 수준의 검출한계를 보이고 *o*-phenanthroline으로 처리하는 방법에서는 8.5×10^{-11} g까지의 이온을 검출할 수 있어 수용액 상태의 시료를 사용하는 방법보다 각각 10⁷배와 10⁸배 이상의 검출한계의 개선효과가 있었다.

결 론

PTI사의 LS-100 Spectrofluorometer를 이용하여 측정된 결과 Tb³⁺과 Eu³⁺ 이온의 검출한계는 에탄올 용액의 경우 각각 130 ppm과 10 ppm 수준이었으며 수용액의 경우 각각 1260 ppm 및 3000 ppm 정도였다. 이는 0.5 mL 용량의 semi-microcell을 사용하는 경우 에탄올 용액에서 Tb³⁺과 Eu³⁺ 이온의 절대량이 각각 6.5×10^{-5} g과 5×10^{-6} g 필요함을 의미하며 따라서 두 이온의 미량분석에 이용하기 어려운 결과이다. 한편 Tb³⁺과 Eu³⁺의 수용액 혹은 에탄올 용액 5 μ L를 TLC상에 점적하면 이온의 공명 형광선의 세기가 매우 증가하였으며 특히 TLC상의 Tb³⁺과 Eu³⁺ 이온에 *o*-phenanthroline을 각각 0.4당량 및 1당량을 추가로 점적하면 가장 큰 형광 증폭 현상을 볼 수 있었다. 이러한 형광 증폭 현상은 TLC상에서 리간드이온과 *o*-phenanthroline이 착물용 형성하여 리간드에 의하여 흡수된 에너지의 중심금속 이온으로의 전이에 이온 중심이온의 공명전이에 의한 방출선의 세기가 증가하는 energy-transfer mechanism으로 설명할 수 있는데 그 결과 Tb³⁺과 Eu³⁺ 두 이온에 대한 검출한계가 용액시료에 비

하여 10^6 배 이상 개선되어 각각 3.5×10^{-11} g과 8.5×10^{-11} g의 이온으로 정량분석을 수행할 수 있었다. 따라서 형광 증폭 현상을 이용하면 좋은 검출한계와 상관계수가 ~ 0.973 이상인 검정곡선을 이용하여 Tb^{+3} 과 Eu^{+3} 이온의 미량분석에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 "94년도 교육부 기초과학육성 연구비 (BRSI-94-3439)"의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Moeller, T. In *Comprehensive of Inorganic Chemistry*; Bailar, J. C.; Emeleus, H. J.; Sir Nyholm, R.; Trotman-Dicken, A. F., Eds.; Pergamon Press: New York, U. S. A., 1976; Vol. 4, p 1.
2. Sinha, A. P. B. In *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*; Rao, C. N. R.; Ferraro, J.; Eds.; Academic Press: New York, U. S. A., 1971; Vol. 2, p 255.
3. Cossy, C.; Merbach, A. E. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1785.
4. Mohite, B. S.; Khopkar, S. M. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1200.
5. Tsay, L. M.; Shih, J. S.; Wu, S. C. *Analyst* **1983**, *108*, 1108.
6. Wenji, W.; Bozhong, C.; Zhong-Kao, J.; Ailing, W. *J. Radioanal. Chem.* **1983**, *76*, 49.
7. Manchanda, V. K.; Chang, C. A. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 813.
8. Ensor, D. D.; McDonald, G. R.; Pippin, C. G. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1814.
9. Nakagawa, K.; Okada, S.; Inoue, Y.; Tai, A.; Haku-shi, T. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2527.
10. Tran, C. D.; Zhang, W. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 835.
11. Hoini, E.; Lovgren, T. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **1987**, *18*, 105.
12. Norin, M.; Bador, R.; Dechaud, H. *Anal. Chim. Acta* **1989**, *219*, 67.
13. Fisher, R. P.; Winefordner, J. D. *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 454.
14. Horrocks, W. D. Jr.; Albin, M. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Lippard, S. J., Ed.; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1984; Vol. 31, p 1.
15. Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
16. Crosby, G. A.; Kasha, M. *Spectrochim. Acta* **1958**, *10*, 377.
17. Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 743.
18. Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Freeman, J. J. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2493.
19. Bhaumik, M. L.; El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 787.
20. Kleinerman, M. *J. Chem. Phys.* **1969**, *510*, 2370.