

Nylon Membrane Filter에서의 발광증폭을 이용한 Eu⁺³ 및 Tb⁺³ 이온의 극미량 분석법

安誠姬·李炳旻[†]·朴鍾禧[†]·金海鎔[‡]·鄭 赫^{*}

숙명여자대학교 이과대학 화학과

[†]한국화학연구소 공업화학연구부

[‡]경희대학교 기초과학연구소 문리과대학 화학과

(1995. 6. 3 접수)

A New Analytical Method for the Eu⁺³ and Tb⁺³ Ions Using the Luminescence Enhancement by the Treatment of *o*-Phenanthroline on the Nylon Membrane

Seong-Hee An, Byung Min Lee[†], Jong Mok Park[†], Hai-Dong Kim[‡], and Hyuk Jeong^{*}

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

[†]Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea

[‡]Research Institute for Basic Sciences and Department of Chemistry,

Kyung-Hee University, Seoul 130-701, Korea

(Received June 3, 1995)

요 약. 란탄이온의 특성 발광선 세기가 Nylon Membrane 상에서 증폭되는 현상을 이용하여 Eu⁺³과 Tb⁺³ 이온에 대한 고감도의 미량분석법에 대하여 연구하였다. 수용액(혹은 에탄올 용액) 상태에서의 Tb⁺³과 Eu⁺³ 두 이온의 발광선의 세기에 비하여 주어진 용액 시료를 nylon membrane에 점적하면 이온의 방출선의 세기가 매우 증가하였으며 특히 점적된 이온에 *o*-phenanthroline을 추가로 점적하면 방출선의 세기가 더욱 증가하는 증폭현상을 이용하여 Eu⁺³과 Tb⁺³ 이온의 검출한계를 용액 시료에 비하여 10⁷배 이상 개선하였으며 이때의 검정곡선은 검출한계 근처에서 2~3 order의 선형범위(dynamic range)와 상관계수가 0.99 이상인 직선성을 나타냈으며 또한 TLC 방법에 비하여 10배 정도의 검출한계 개선효과를 얻었다. 한편 *o*-phenanthroline의 변화에 따른 선세기의 변화를 관찰한 결과 ~4몰비 정도에서 최대의 선세기를 보였으며 그 이상에서는 일정한 선세기를 나타내었는데 이러한 발광증폭의 이론적인 배경으로 착물내의 리간드와 란탄이온 사이의 energy-transfer mechanism을 설명하였다.

ABSTRACT. A new analytical luminescence method for the Eu⁺³ and Tb⁺³ ions was studied using the luminescence enhancement by the treatment of the *o*-phenanthroline on the nylon membrane. Compared to the specific emission intensities of the ions in aqueous(or ethanol) solution, if the aqueous ion is spotted on the nylon membrane, the luminescence intensities were extremely enhanced. There was additional enhancement effect of the luminescence intensities of the ions on the nylon membrane, if the ion on the nylon membrane is treated with *o*-phenanthroline. Based on the luminescence enhancement, the detection limits were lowered by more than 7 order of magnitude compared to that of solution sample, and also lowered by about 1 order of magnitude compared to that of previous TLC method. The dynamic ranges and correlation coefficients of the calibration curves near the detection limit were 2~3 order and ~0.99, respectively. It was also shown that the luminescence intensity was in its maximum when the ion on the nylon is treated with ~4 mole ratio of *o*-phenanthroline. The energy-transfer mechanism was explained for the theoretical background of the luminescence enhancement.

서 론

일반적으로 란타넘이온 $[\text{Ln}(\text{III})]$ 으로 불리우는 원자번호 57번의 lanthanum에서 71번의 lutetium까지의 금속이온은 4f의 최외각 전자배열을 보이는데, 주로 3가 이온으로 존재하며 그 외에 2가나 혹은 4가의 이온으로 존재하고 5s, 5p-orbital 등의 shielding 효과와 그로 인해 f-orbital이 화학결합에 비교적 참여하지 않는 점 등으로 인하여 악틴계 원소(혹은 이온)와 더불어 이온상호간에 비슷한 물리·화학적 성질을 보이는데 반하여 전이금속과는 매우 상이한 이온으로 알려져 있다. 또한 5s, 5p-orbital 등 외곽준위의 penetration으로 인하여 Ce^{+3} 이온의 반지름이 1.034 Å인데 반하여 Lu^{+3} 의 이온반지름은 0.848 Å으로 되는 즉, 원자번호가 증가함에 따라 이온반지름이 매우 감소하는 란타넘수축현상을 나타내기도 한다.^{1,2} 한편 4f-orbital내의 전자간 반발력으로 인하여 4f-orbital의 에너지 준위가 Ce^{+3} 이온의 경우와 같은 두 준위로부터 많게는 수십개로 갈라지게 되고 그들 사이의 에너지차는 $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ 정도이다.³

1794년 Gadolin에 의하여 gadolinite($\text{FeBe}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$)로부터 yttrium oxide의 한 형태인 yttria가 처음 추출되었으며 최근에는 monizite로부터 thorium, cerium, neodymium 그리고 lanthanum 등이 인산염의 형태로 발견됨에 따라 이들 란타넘금속이온은 레이저 분야, 체트앤진 부품 등 여러 산업분야에의 응용이 활발하게 연구되고 있으며, 따라서 그에 따른 이들 원소(혹은 이온)에 대한 고감도와 좋은 선택성을 갖는 분석법의 개발이 시급히 요구되고 있으나 이들 이온간의 화학적 동질성과 분광학적으로 허용되지 않는 f-orbital간의 전이에서 기인하는 낮은 흡광도 등으로 인하여 이들 이온의 분석에 많은 어려움이 있는 것으로 알려져 있다.⁴

현재까지 알려진 분석법 중 유기용매추출법에 의한 분석이 가장 효과적인 방법의 하나로 알려져 있는데,⁵⁻¹⁰ 이 방법은 18-crown-6 등의 거대고리형 리간드나 EDTA 등을 첨가한 유기용매를 이용하여 선택적인 추출 후 원자흡광법(AAS)이나 원자발광법(AES) 혹은 동위원소 등을 이용한 ICP/MS법에 의하여 정량 혹은 정성분석을 수행하는 방법이다. 그

러나 최근의 몇년 동안 많은 연구결과에도 불구하고 분석장비의 고가성과 더불어 유기용매추출법의 낮은 선택성과 감도 그리고 원자분광법의 사용시 예상되는 여러 가지 방해요인으로 인하여 널리 응용되지 못하는 단점이 있다. 또 다른 분석법으로 trifluoroacetylacetone, benzoic acid, naphthylacetic acid 등 자외선에 대한 흡광도가 뛰어난 반대이온(counterion)을 리간드로 사용하여 energy-transfer에 이온 금속이온의 형광을 이용하는 방법이 있는데,^{2,11-13} 이 방법에 의하면 Eu^{+3} , Tb^{+3} , Sm^{+3} 이온 등에 대하여 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ M}$ 정도의 검출한계와 좋은 직선성을 보이는 검정곡선을 얻을 수 있으나 이 방법 역시 시료의 형광측정에 최소한 1 mL의 용액이 필요함을 감안하면 절대량으로 $\sim 2 \times 10^{-8} \text{ g}$ 정도의 시료를 필요로 하여 극미량 분석에는 많은 어려움이 있다. 한편 Jeong 등¹⁴은 Eu^{+3} 과 Tb^{+3} 이온의 특성 방출선의 세기가 TLC상에서 증폭되는 현상을 이용하여 란타넘이온의 미량분석을 수행하였는데, 이 방법에 의하면 energy-transfer를 위한 리간드로 *o*-phenanthroline을 이용한 경우 Tb^{+3} 과 Eu^{+3} 이온 각각 $3.5 \times 10^{-11} \text{ g}$ 과 $8.5 \times 10^{-11} \text{ g}$ 정도의 검출한계를 보이는 우수한 분석법임을 발표하였다.

본 연구에서는 Nylon Membrane에서의 란타넘이온의 형광 증폭 현상을 이용하여 특히 terbium과 europium 3가 이온에 대한 고감도의 미량분석법에 대하여 연구하였다. 이 방법에 의하면 특히 *o*-phenanthroline을 가한 경우 본 연구진에 의하여 발표된 TLC 방법¹⁴에 비하여 검출한계가 10배 정도 개선되어 란타넘이온에 대한 극미량 분석법으로 이용할 수 있음을 확인하였다.

실험 및 기구

착물합성

Eu^{+3} 및 Tb^{+3} 란타넘이온과 질소고리형 리간드인 *o*-phenanthroline (*o*-phen)과의 착물은 다음 방법에 의하여 합성하였다.¹⁵

$[\text{Eu}(\text{o-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ 의 합성. $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.224 mmole을 에탄올 20 mL에 녹인 용액에 *o*-phenanthroline 0.807 mmole을 에탄올 10 mL에 녹인 용액을 1시간에 걸쳐 교반하면서 가하고 4시간 동안

약 70 °C에서 환류시켜 방치한 후, 상온에서 침전한 흰색결정을 에탄올로 씻으면서 여과하여 79.7%의 수득율을 얻었다. 원소분석을 통하여 생성물을 확인한 결과 C, H, 그리고 N 각각 41.04%, 2.31%, 그리고 14.1%였으며, 이론치는 각각 41.30%, 2.35%, 14.00%이다.

[Tb(*o*-phen)₂](NO₃)₃의 합성. Tb(NO₃)₃·5H₂O 0.23 mmole을 에탄올 20 mL에 녹인 용액에 *o*-phenanthroline 0.807 mmole을 에탄올 10 mL에 녹인 용액을 1시간에 걸쳐 교반하면서 가하고 위와 비슷한 방법으로 흰색결정을 79.9%의 수득율로 얻었다. 원소분석을 통하여 생성물을 확인한 결과 C, H, 그리고 N 각각 40.20%, 2.15%, 그리고 13.81%였으며, 이론치는 각각 40.87%, 2.29%, 13.90%이다.

시약 및 기구

들뜬 상태 스펙트럼(excitation spectrum) 및 발광 스펙트럼(luminescence spectrum)의 측정은 ~300 nm 이하에서의 고체시료에 의한 산란광을 제거하기 위하여 ARC사의 용액시료의 경우 250 nm cut-off filter(GW 280)를 그 외의 nylon medium 시료의 경우는 glass filter를 여기용 단색광 장치에 장착한 PTI사의 LS-100 Spectrofluorometer를 사용하였으며, UV/VIS 흡광 스펙트럼은 SHIMADZU사의 UV-1600PC를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용한 주요 시약은 Eu(NO₃)₃·6H₂O (혹은 Eu(NO₃)₃·5H₂O), Tb(NO₃)₃·5H₂O, *o*-phenanthroline 등으로 모두 순도 99.9% 이상의 Aldrich사 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 에탄올과 초순수는 EM사의 HPLC급을 dimethylsulfoxide(DMSO)는 Yakuri Pure Chemical사의 EP급을 사용하였다. 시료의 점적을 위한 TLC는 MERCK사의 fluorescence indicator를 처리하지 않은 Kieselgel 60(Art. 5748)을 그리고 nylon membrane filter는 0.2 μm pore size를 갖는 Whatman사 제품(Ca. No. 7402004)을 사용하였으며 HP사의 GC용 10 μL syringe를 사용하여 점적하였다.

실험방법

점적을 위한 Eu^{+3} 과 Tb^{+3} 이온 시료용액은 Eu(NO₃)₃·6H₂O(혹은 Eu(NO₃)₃·5H₂O)와 Tb(NO₃)₃·5H₂O를 각 이온에 대하여 1000 ppm의 농도로 그리고 용액 스펙트럼을 위한 시료는 0.1 M의 농도로 만든

후 필요한 농도로 묽혀서 사용하였으며 *o*-phenanthroline은 에탄올 용액에 1000 ppm의 농도로 녹여서 사용하였다. 시료의 점적은 1.5 cm×1.5 cm의 크기로 자른 Nylon membrane filter나 TLC 위에 10 μL syringe를 이용하여 용액 5 μL를 취하여 지름 1 cm 정도의 원형으로 점적한 후 수용액 시료의 경우 2분(에탄올 용액의 경우 30초) 동안 건조기를 이용하여 건조한 후에, 그리고 필요한 경우 *o*-phenanthroline은 건조된 시료에 가하고 30초 동안 건조한 후 PTI사의 고체 시료대를 이용하여 스펙트럼을 측정하였다. 선세기를 직접 비교하기 위하여 선세기의 측정시 100 Hz의 pulse frequency, 0.1 msec의 delay time과 0.4 msec의 detection window width 그리고 PMT gain은 700으로 동일하게 유지하였다.

결과 및 고찰

Eu(NO₃)₃·6H₂O 0.1 M DMSO 용액 시료(스펙트럼 A, B의 ...)와 합성한 착물 [Eu(*o*-phen)₂](NO₃)₃ (스펙트럼 A, B의 —)의 들뜬 상태 스펙트럼과 방출스펙트럼을 DMSO에 녹인 착물 [Eu(*o*-phen)₂](NO₃)₃의 들뜬 상태 스펙트럼(스펙트럼 A의 ...)과 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 이들 스펙트럼은 250 nm 이하에서의 산란광을 제거하기 위하여 250 nm cut-off filter를 사용하여 측정하였는데 Fig. 1에서 보는 바와 같이 용액 시료의 경우 방출파장을 617 nm에 고정시켜 얻은 들뜬 상태 스펙트럼은 361, 380 (이중선), 394, 416, 463 nm에서 상대적으로 좁은 띠너비의 흡수 봉우리를 보이고 있으며 이는 Tran 등¹¹과 Jeong 등¹⁴이 얻은 수용액 및 에탄올 용액의 결과와 잘 일치함을 볼 수 있다. 이들 흡수는 4fⁿ-orbital내의 전자반발에 의한 f-orbital 에너지 분리에 의한 전자 전이에 기인하는 흡수로서, 잘 알려진 바와 같이 f-orbital 내부전이는 선택률에 배치되는 전이로서 흡수광계수가 대단히 작아 Eu^{+3} 이온의 경우 최대 흡수파장인 394 nm에서 약 $1.188 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이다.¹¹ 394 nm의 들뜨기파장을 이용하여 얻은 방출 스펙트럼의 경우 617 nm의 최대 봉우리에 이어 593, 653, 700 nm 등에서 좁은 띠너비의 방출 봉우리를 볼 수 있는데 이들은 분리된 f-orbital의 17270 cm^{-1} 의 에너지를 갖는 공명준위(resonance level) ⁵D₀

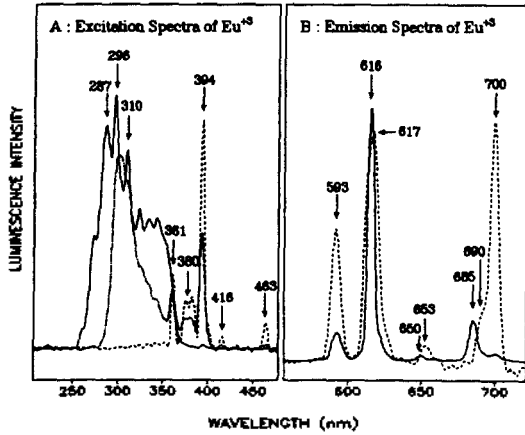


Fig. 1. Excitation and emission spectra (shown as in spectra A and B) of Eu^{+3} ion in DMSO compared with those of $[\text{Eu}(o\text{-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ in solid state (shown as — in spectra A and B) and in DMSO (shown as only in spectrum A).

준위로부터 각각 ${}^7\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_3$ 그리고 ${}^7\text{F}_4$ 준위로의 전이에 기인하는 봉우리로서 이들 방출파장은 이미 발표된 다른 스펙트럼^{21,14}과 잘 일치한다. 그러나 DMSO 용액시료의 경우 용매 리간드에 의한 f-orbital의 섭동(perturbation)으로 인하여 각 봉우리의 상대적 세기가 Tran 등¹¹과 Jeong 등¹⁴이 측정한 수용액과 에탄올 용액에서의 그것과 상당히 차이를 알 수 있었다. 296 nm의 들뜨기파장을 이용하여 얻은 고체상태의 착물 $[\text{Eu}(o\text{-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ 의 방출 스펙트럼(Fig. 1에 실선으로 나타냄)은 리간드 o-phenanthroline의 새로운 섭동(perturbation)에 의하여 상대적 선세기는 용액시료와는 상당히 다르나 봉우리 파장은 용액상의 Eu^{+3} 이온의 그것과 대체적으로 일치하여 593, 616, 650 그리고 685 nm에서 이미 언급한 전이에 의한 방출봉우리를 볼 수 있었다.

이와는 달리 616 nm의 방출파장을 이용하여 얻은 들뜬 상태 스펙트럼의 경우 용액시료와 비교하여 매우 다른 스펙트럼을 보이는데, 즉 최대 흡수파장은 287, 296, 310 nm 부근의 매우 넓은 띠너비의 분자 흡수형태의 봉우리를 보이고 있으며 Eu^{+3} 이온의 특성 흡수 봉우리는 약 394 nm에서 흔적(실제의 선세기는 최대 봉우리에 비하여 대단히 작으나 용액 시료의 그것과 비슷하다.) 형태로 나타나고 있다. 한편 Fig. 1에 함께 보인 DMSO에

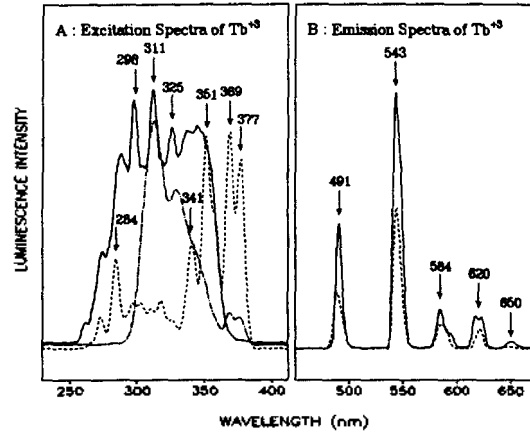


Fig. 2. Excitation and emission spectra (shown as in spectra A and B) of Tb^{+3} ion in DMSO compared with those of $[\text{Tb}(o\text{-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ in solid state (shown as — in spectra A and B) and in DMSO (shown as only in spectrum A).

녹인 $[\text{Eu}(o\text{-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ 의 들뜬 상태 스펙트럼은 361, 380, 394 nm에서의 좁은 띠너비선과 ~300 nm에서의 최대 흡수 봉우리를 보이는데 이 역시 띠너비가 매우 넓은 분자 흡수선의 형태임을 알 수 있으며 착물 $[\text{Eu}(o\text{-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ 의 리간드 o-phenanthroline의 흡수에 기인하는 봉우리이다. 이는 Fig. 1의 A 스펙트럼이 들뜬 상태 스펙트럼임을 감안하면 잘 알려진 바와 같이 o-phenanthroline에 의하여 흡수된 photon energy가 Eu^{+3} 이온으로 전이하여 중심이온으로부터 공명방출(resonance emission)되는 일련의 과정에서 비롯됨을 알 수 있으며 이에 관하여는 후에 자세히 논하기로 한다.

Fig. 2에 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M DMSO 용액시료(스펙트럼 A, B의)와 합성한 착물 $[\text{Tb}(o\text{-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ (스펙트럼 A, B의 —)의 들뜬 상태 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 DMSO에 녹인 착물 $[\text{Tb}(o\text{-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ 의 들뜬 상태 스펙트럼(스펙트럼 A의)과 비교하여 나타내었는데, 이때의 들뜨기파장은 고체착물과 액체 Tb^{+3} 이온의 경우 각각 311 nm와 351(혹은 369) nm이며 방출파장은 두 시료 모두 543 nm를 이용하였다. 방출 스펙트럼(B)에서 보이듯이 두 시료 모두 terbium의 20480 cm^{-1} 의 에너지의 ${}^5\text{D}_4$ 로부터의 내부전이, 즉 ${}^7\text{F}_6 \leftarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_5 \leftarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_4 \leftarrow {}^5\text{D}_4$ 그리고 ${}^7\text{F}_3 \leftarrow {}^5\text{D}_4$ 전이에 해당하는

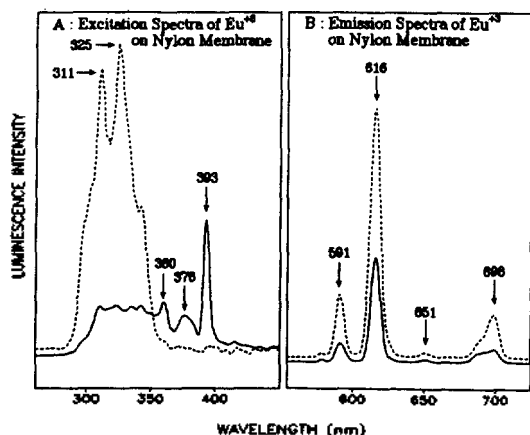


Fig. 3. Excitation (spectrum A) and emission (spectrum B) spectra of Eu^{+3} ion on the nylon membrane filter (shown as — in spectra A and B) compared with those on the nylon membrane filter treated with *o*-phenanthroline (shown as in spectra A and B).

491, 543, 584, 620 nm 등에서 봉우리를 확인할 수 있으나 들뜬 상태 스펙트럼은 europium의 경우에서와 같이 두 시료가 상당히 다른 스펙트럼을 보임을 알 수 있다. 즉, 용액상태의 Tb^{+3} 이온의 경우 284, 341, 351, 369, 377 nm에서 상대적으로 좁은 띠너비의 흡수 봉우리를 볼 수 있으나 고체상태의 착물의 스펙트럼은 Fig. 1의 europium의 경우와 같이 ~300 nm 부근에서 넓은 띠너비의 *o*-phenanthroline의 흡수띠가 매우 강하게 나타남을 볼 수 있으며 369 nm나 377 nm 등의 terbium의 특성 흡수선이 상대적으로 매우 작은 세기로 나타나고 있다. 이미 언급한 바와 같이 이러한 스펙트럼은 리간드에 의한 중심 금속이온으로의 에너지 전이로 설명할 수 있는데 이에 대하여는 후에 자세히 논하기로 한다.

한편 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.027 g을 10 mL의 수용액에 녹여 만든 용액(Eu^{+3} 이온에 대하여 1000 ppm) 5 μL 를 nylon membrane filter에 점적한 시료(스펙트럼 A, B의 —)와 점적된 이온에 *o*-phenanthroline 1000 ppm 에탄올 용액을 추가로 점적한 시료(스펙트럼 A, B의)의 들뜬 상태 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 이들 스펙트럼은 고체표면으로부터의 산란광을 제거하기 위하여 glass filter를 들뜨기 단색광 장치에 장착하고 얻었는데, Fig. 3에서 보는 바와 같이 nylon에 점적된

Table 1. Comparison of the detection limits of Eu^{+3} and Tb^{+3} ions in various sample states

Sample state	Ion	Eu^{+3}	Tb^{+3}
Aqueous Solution ^a			
Conc		3000 ppm	1260 ppm
Weight in 5.0 mL Cell		1.5×10^{-2} g	6.3×10^{-3} g
On Nylon Membrane Filter			
Conc		0.500 ppm	0.300 ppm
5 μL Spotting		2.5×10^{-9} g	1.5×10^{-9} g
On Nylon Membrane Filter treated with <i>o</i> -PHEN ^b			
Conc		0.001 ppm	0.001 ppm
5 μL Spotting		5×10^{-12} g	5×10^{-12} g

^aData from ref. 14. ^bAbbreviation of *o*-phenanthroline.

^cTotal weight of ion in the 5 μL solution.

이온의 들뜬 상태 스펙트럼은 393, 360 nm 그리고 376 nm에서 분해되지 않은 이중선 등 Eu^{+3} 이온의 특성 흡수선을 관찰할 수 있는데 반하여 약 350 nm 이하에서는 특성선이 분해되지 않은 상태로 관찰되었다. 한편 393 nm의 들뜨기과장을 이용하여 얻은 방출 스펙트럼의 경우 각 선의 상대적인 선세기를 제외하고는 용액시료와 비교적 비슷한 방출선을 관찰할 수 있는데 각 방출선의 전이는 앞에서 이미 언급한 바와 같다. 이와는 달리 방출선의 세기는 용액시료에 비하여 매우 증폭하였는데 실제로 0.1 M DMSO 용액시료의 그것에 비하여 2~3배 정도의 선세기의 증가를 관찰할 수 있었으며(data는 나타내지 않음, Table 1 참조) 실제로 스펙트럼에 사용된 이온의 절대량이 nylon 시료의 경우 5×10^{-6} g으로 5 mL cell의 용액시료의 경우 ~0.07 g의 이온을 사용했음을 고려하면 방출선의 세기가 현저히 증폭했음을 알 수 있다. 이러한 고체표면에서의 방출선 세기의 증가는 주로 용액에서의 용매분자에 의한 collisional deactivation의 제거(혹은 감소)에 기인하는 현상으로¹⁷⁻¹⁹ 이러한 선세기의 증가는 곧 방출 분광 분석법에서의 검출한계의 개선 효과를 기대할 수 있다.

한편 nylon에 점적된 이온에 1000 ppm의 *o*-phenanthroline 5 μL 를 추가로 점적한 시료로부터 얻은 들뜬 상태 스펙트럼(Fig. 3의 스펙트럼 A의 —)의

경우 이온의 특성 흡수선의 선세기는 최대 흡수 봉우리에 비하여 대단히 작고 311 nm 부근에서의 최대 흡수 봉우리는 넓은 띠너비를 가지는 분자 흡수 봉우리 형태로 Fig. 1에서의 착물의 그것과 비슷함을 알 수 있다. *o*-Phenanthroline을 가한 시료의 경우 325 nm(혹은 311 nm)에서 최대의 흡수를 보임으로 이 파장에 의하여 들뜬 방출 스펙트럼을 Fig. 3의 실선으로 나타내었는데 들뜬 상태 스펙트럼과는 달리 nylon시료의 경우와 동일 파장, 즉 591, 616, 651, 698 nm 등에서 방출선을 관찰할 수 있었으며 이때의 최대 방출선은 616 nm로 역시 nylon 시료와 일치하였다. 그러나 두 시료 모두 5×10^{-6} g의 Eu^{+3} 이온을 사용하였음에도 *o*-phenanthroline을 가한 시료의 경우 방출선의 세기가 약 10^2 배 이상 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데, 결과적으로 *o*-phenanthroline을 가함으로써 방출선 세기의 증가에 비례하는 검출한계의 개선을 기대할 수 있으며 이에 대하여는 Table 1에서 자세히 논하기로 한다.

Fig. 4에 나타난 들뜬 상태(스펙트럼 A) 및 방출 스펙트럼(스펙트럼 B)은 약 0.027 g의 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 을 10 mL의 수용액에 녹여 만든 용액(Tb^{+3} 이온에 대하여 1000 ppm) 5 μL 를 nylon membrane filter에 점적한 시료(스펙트럼 A, B의 실선으로 나타냄)와 점적된 이온에 1000 ppm *o*-phenanthroline 에탄올 용액 5 μL 를 추가로 점적한 시료(스펙트럼 A, B의 점선으로 나타냄)로부터 얻은 스펙트럼으로 europium 대신 terbium의 특성 흡수선 혹은 방출선이 관찰되는 것을 제외하면 대체로 Fig. 3의 경우와 비슷한 설명을 할 수 있다. 요약하면, nylon 시료의 들뜬 상태 스펙트럼에서는 351, 369, 378 nm 등의 Tb^{+3} 이온의 특성 흡수선이 관찰되며 ~ 320 nm 부근에서의 흡수는 용액시료에 비하여 현저히 증가하였으며 351 nm를 들뜨기파장으로 하여 얻은 방출 스펙트럼은 용액시료와 같이 543 nm에서 최대 방출 세기를 보이나 선세기는 용액시료의 경우에 비하여 매우 증가했음을 알 수 있다. 한편 *o*-phenanthroline을 추가로 가한 시료의 들뜬 상태 스펙트럼은 최대 흡수 봉우리가 325 nm(혹은 311 nm)로 Fig. 2에서의 착물 $[\text{Tb}(\text{o-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ 의 그것과 비슷하며, 이 최대 흡수 파장을 이용하여 얻은 방출 스펙트럼은 nylon 시료와 같은 형태의 방출선을 보이나

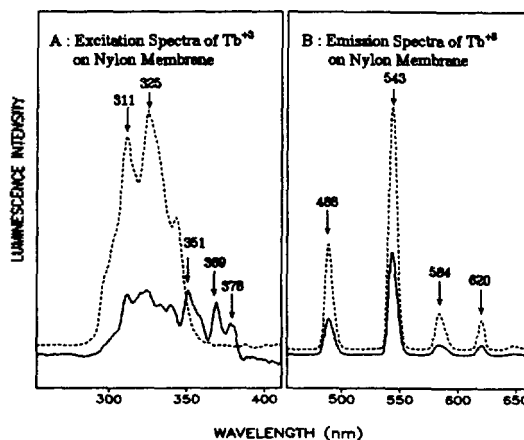


Fig. 4. Excitation (spectrum A) and emission (spectrum B) spectra of Tb^{+3} ion on the nylon membrane filter (shown as — in spectra A and B) compared with those on the nylon membrane filter treated with *o*-phenanthroline (shown as in spectra A and B).

선세기는 약 10^2 배 이상 증가하였다.

이미 언급한 바와 같이 nylon과 같은 고체상에서의 Eu^{+3} 혹은 Tb^{+3} 이온의 방출선 세기가 증폭하는 현상은 주로 용매분자의 충돌소광(collisinal quenching) 효과가 고체시료에서는 최소화되는 점¹⁷⁻¹⁹과, 특히 수용액 상태의 Eu^{+3} 이온의 경우 용매의 O-H 진동에 의한 형광선 세기의 감소현상이 고체시료에서는 줄어드는 등^{2,11,14,16}의 원인에서 기인하는 것으로 판단된다. 이외는 별도로 *o*-phenanthroline을 가한 시료에서의 방출선의 증폭현상은 란타넘이온 킬레이트내의 리간드와 중심금속이온 사이의 donor-acceptor 개념의 energy-transfer mechanism으로 설명할 수 있다. Weissman²⁰은 란타넘 금속 착물에 자외선 파장의 빛을 조사하여 가시광선 영역의 빛을 방출하는 결과를 얻었으며 Crosby,²¹⁻²³ Bhaumik,²⁴ Kleinerman²⁵ 등은 여러가지 리간드를 이용하여 란타넘이온 킬레이트를 합성하고 킬레이트내의 리간드와 중심금속이온 사이의 energy-transfer에 대하여 설명하였다. Energy-transfer mechanism에 대한 도식적인 그림을 Fig. 5의 A와 B에 나타내었다. 란타넘이온의 킬레이트는 Fig. 5의 A에서와 같이 유기 리간드(L)에 의하여 흡수된 후 자외선 에너지는 energy-transfer에 의하여 중심금속이온(M)으로 전이되며, 이어서 중심이온의 공명전이(resonance transi-

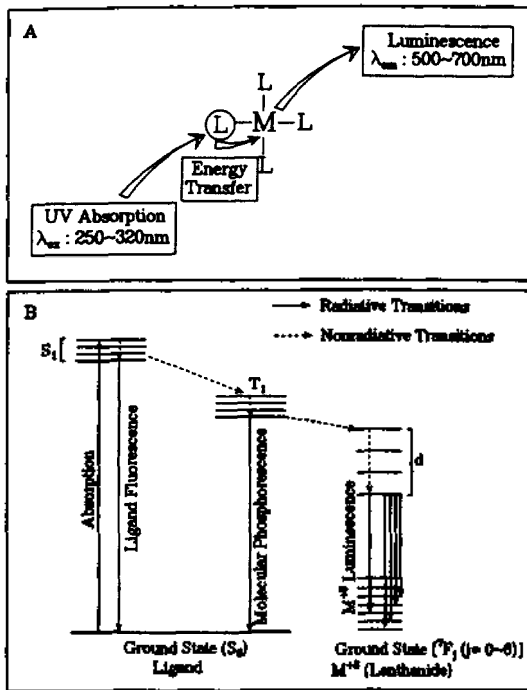


Fig. 5. Schematic diagram of the energy-transfer mechanism.

tion)에 해당하는 특성선이 방출된다. 들뜬 분자의 deactivation process는 Fig. 5의 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 들뜬 후 빠른 속도로 진동에너지의 일부를 비복사 방출하여 S_1 state의 바닥상태로 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 키레이트는 리간드의 spin-forbidden $T_1 \rightarrow S_0$ 전이나 혹은 리간드로부터 중심금속이온으로의 energy-transfer를 유발하여 중심금속이온의 공명에너지인 $d \rightarrow S_0$ 전이에 해당하는 형광을 얻을 수 있다. 이러한 모든 이완과정은 상호 경쟁적이며 따라서 상호간의 확률은 각 과정의 속도상수에 비례하게 되며, Crosby²¹⁻²³ 등에 의하면 중심금속이온으로부터의 형광선의 세기를 증폭시키기 위하여 $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow d \rightarrow S_0$ 전이에 유리한 조건으로 energy-transfer에 대한 높은 전이확률을 위하여

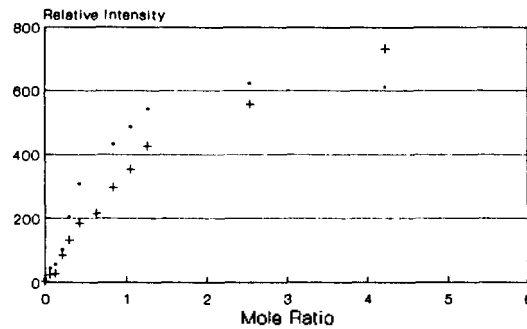


Fig. 6. Variation of the luminescence intensities of Eu^{+3} (□□□) and Tb^{+3} (+++) ions as a function of the amount of applied *o*-phenanthroline.

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 nylon membrane에서의 Eu^{+3} 과 Tb^{+3} 이온의 형광 증폭 현상은 가해준 *o*-phenanthroline 과 이온 사이에 키레이트가 형성되어 *o*-phenanthroline에 의하여 흡수된 자외선은 중심이온으로의 energy-transfer에 이은 중심이온으로부터 증폭된 형광선이 발생하는 것으로 판단된다.

이러한 donor 리간드 *o*-phenanthroline 양의 변화에 따른 형광선의 세기의 변화를 알아보기 위하여 Eu^{+3} 과 Tb^{+3} 이온 각각 1×10^{-6} g(Eu^{+3} : 2.34×10^{-9} mole, Tb^{+3} : 2.30×10^{-9} mole)을 nylon에 점적한 시료에 약 0.06에서 약 4몰비까지의 *o*-phenanthroline의 양을 변화시키면서 얻은 방출선 세기의 상대적 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 본 연구진의 연구(실험 및 기구의 착물합성 참조) 및 Melby 등¹⁵의 연구에 의하면 두 이온과 리간드 사이의 착물은 $[\text{Ln}(\text{o-phen})_2](\text{NO}_3)_3$ 의 1:2 착물을 형성하며 약 3몰비의 *o*-phenanthroline을 가한 경우 최대 수득율을 얻을 수 있었다. 따라서 최소한 2몰비 이상의 리간드에 의하여 최대의 형광선 증폭을 예측할 수 있는데, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 형광선의 상대적 세기는 리간드 양의 증가에 비례하여 증가하며 약 4몰비 정도의 리간드를 가한 경우 최대가 되고 그 이후에서는 일정한 값을 유지하여 예측한 결과와 대체로 일치하였다.

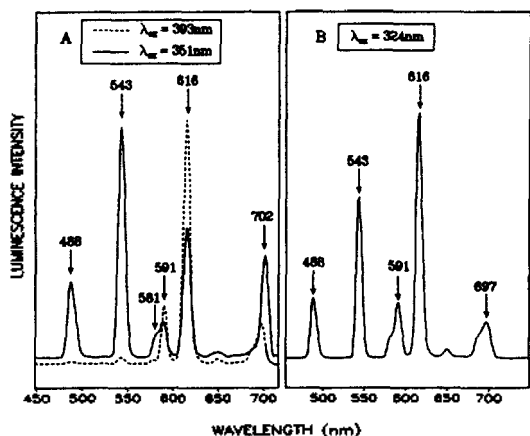


Fig. 7. Emission spectra of Eu^{+3} and Tb^{+3} mixture on the nylon membrane filter (spectra in A) and that on the nylon membrane filter treated with *o*-phenanthroline (spectrum B). (excitation wavelengths are shown in the figure and text.)

한편 주어진 분석법을 이용하여 혼합용액에서의 두 이온의 선택적 분석의 가능성을 알아보기 위하여 두 이온 1000 ppm 수용액을 이용하여 1:1 혼합용액을 조제한 후 다음과 같은 선택적 들뜨기 실험을 수행하였다. 즉, Fig. 3과 4의 nylon상에서의 두 이온의 들뜨기 상태 스펙트럼을 살펴보면 혼합용액의 스펙트럼은 두 스펙트럼의 합으로 나타남을 예측할 수 있고, 따라서 혼합용액을 nylon에 점적한 시료에 대하여 europium의 특성선인 393 nm를 들뜨기파장으로 하면 Eu^{+3} 이온만을 선택적으로 들뜨게 할 수 있으나 terbium의 특성선인 351 nm의 경우 Eu^{+3} 이온 역시 흡수가 일어나므로 두 이온 모두로부터의 방출을 예측할 수 있다. 혼합용액을 점적한 후 *o*-phenanthroline을 추가로 점적한 시료의 들뜨기 상태 스펙트럼 역시 Fig. 3, 4의 점선으로 표시된 스펙트럼의 합으로 표시될 수 있고, 따라서 이때의 최대 흡수 파장인 324 nm를 이용하여 들뜨게 하면 두 이온 모두로부터의 방출을 기대할 수 있다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 nylon 시료에 대하여 393 nm에 의하여 들뜨기 방출 스펙트럼(스펙트럼 A의 점선으로 나타냄)은 예측한 바와 같이 590, 616, 699 nm 등의 Eu^{+3} 이온의 특성선이 관찰되는데 비하여 Tb^{+3} 이온의 최대 방출선인 543 nm 봉우리는 상대적으로 매우 낮은 선세기의 흔적만이 관찰되고 있다. 이와는

달리 351 nm로 들뜨기 방출 스펙트럼(스펙트럼 A의 점선으로 나타냄)의 경우 Eu^{+3} 이온의 특성선과 더불어 488, 543, 581(이중선) 그리고 702 nm 등의 Tb^{+3} 이온의 특성선이 비슷한 선세기로 관찰됨을 알 수 있다. 한편 *o*-phenanthroline을 가한 혼합시료를 324 nm를 들뜨기파장으로 하여 얻은 스펙트럼(Fig. 7의 B) 역시 예측한 바와 같이 두 이온 모두로부터 방출선이 관찰되고 있으며 각 이온의 최대 방출 봉우리는 543, 616 nm임을 알 수 있다. 이와 같은 실험결과를 종합하면 혼합용액의 정성 및 정량분석은 nylon 시료의 경우 Eu^{+3} 이온만의 선택적 분석을 위하여는 393 nm 그리고 혼합이온의 분석을 위하여는 351 nm를 들뜨기파장으로 이용하고 극미량 분석을 위하여 *o*-phenanthroline을 가한 경우에는 324 nm를 들뜨기파장으로 하여 Eu^{+3} 및 Tb^{+3} 이온 각각 616 nm와 543 nm에서의 방출선을 이용하여 가능할 것이다.

한편 nylon membrane filter에서의 방출선 세기의 증폭을 이용한 정량분석에서의 검출한계를 알아보기 위하여 신호 대 잡음의 비가 ~3인 농도로 정한 검출한계를 Table 1에 나타내었다. Jeong 등¹⁴에 의하면 수용액에서의 Eu^{+3} 및 Tb^{+3} 이온의 형광법에 의한 검출한계는 각각 3000 ppm과 1260 ppm으로 이는 5 mL의 표준 cell을 가정하면 절대량으로 각각 1.5×10^{-2} g과 6.3×10^{-3} g의 이온이 필요함을 의미하고, 이와 같은 비교적 높은 검출한계는 허용되지 않은 f-f 전이에서 기인하는 낮은 흡광도 및 좋지 않은 형광 수율에서 기인한다.^{1,2,13,14,16,26} 이와는 달리 Table 1에서 보는 바와 같이 동일한 조건하에서 측정된 nylon membrane에 점적된 이온의 검출한계는 각각 0.5 ppm과 0.3 ppm으로 이는 5 μL 만을 점적하는 경우 2.5×10^{-9} g의 europium과 1.5×10^{-9} g의 terbium 이온으로 검출할 수 있어 terbium 이온이 약간 더 낮은 농도에서 검출될 수 있었으며, 이는 이미 발표된 수용액에서의 검출한계에 비하여 $\sim 10^7$ 배 정도의 검출한계 개선효과가 있음을 알 수 있었다. 한편 *o*-phenanthroline을 추가로 점적한 시료에서는 방출선세기가 더욱 증폭하는 이유로 더 낮은 농도의 검출한계를 보여 두 이온 모두 ~ 1.0 ppb 정도의 검출한계를 나타냈으며, 이는 절대량으로 $\sim 5 \times 10^{-12}$ g의 이온만으로 검출이 가능함을 의미하여 nylon

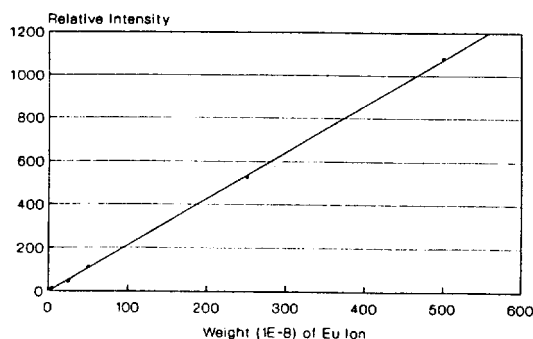


Fig. 8. Calibration curve for the Eu^{+3} ion on the nylon membrane filter.

Table 2. Comparison of the calibration curves of Eu^{+3} and Tb^{+3} ions

Sample state	Ion	
	Eu^{+3}	Tb^{+3}
On Nylon Membrane Filter		
Dynamic Range	$\sim 10^3$	$\sim 5 \times 10^2$
Correlation Coefficient	0.9999	0.9937
On Nylon Membrane Filter treated with <i>o</i> -PHEN		
Dynamic Range	$\sim 10^2$	$\sim 10^2$
Correlation Coefficient	0.9977	0.9976

시료의 경우와 비교하여 약 10^3 배 정도의 개선을 관찰할 수 있었다.

이들 4종의 표준시료를 이용하여 얻은 검정곡선의 검출한계 근처에서의 선형범위(dynamic range) 및 상관계수(correlation coefficient)를 Table 2에, 그리고 nylon membrane에 각각 0.5, 2.5, 5.0, 25, 50, 100, 500, 1000 ppm의 Eu^{+3} 이온 5 μL 를 점적하여 얻은 검정곡선을 Fig. 8에 각각 나타내었다. 일반적으로 nylon membrane 표면의 불규칙한 미세구조로 인하여 specular reflection, surface luminescence 그리고 diffuse luminescence 등의 복잡한 emission과 특히 Eu^{+3} 이온 등의 형광선 세기가 산소 및 수분 등에 매우 민감한 점 등 여러 가지 좋지 못한 영향에도 불구하고 Table 2 및 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 4종 시료 모두로부터 상관계수가 0.99 이상의 매우 좋은 직선성을 보이는 검정곡선을 얻을 수 있었으며, 다만 검출한계 근처에서의 선형범위는 2~3 order 정도로 비교적 좁은 범위의 선형범위를

나타냈는데 이는 분석법 자체의 제한에서 기인하기 보다는 PTI사 LS-100 형광분광기의 검출기(photo-multiplier tube)의 제한에서 기인하는 것으로 판단된다.

결 론

PTI사의 LS-100 형광분광기를 이용하여 Eu^{+3} 혹은 Tb^{+3} 이온의 수용액 혹은 에탄올 1000 ppm 용액 5 μL 를 nylon membrane filter에 점적하여 측정된 형광 스펙트럼의 각이온의 특성선의 세기는 각 이온의 0.1 M DMSO 용액으로부터 얻은 선세기에 비하여 매우 증가하여 Jeong 등이 발표한 수용액 시료에 비하여 두 이온 모두 약 10^2 배 정도로 검출한계를 향상시킬 수 있었으며, 특히 검정된 이온에 대하여 약 4몰비 이상의 *o*-phenanthroline을 가하면 공명선 세기가 더욱 증가하여 최대의 증폭효과를 얻을 수 있었다. 이러한 nylon 시료 및 리간드를 추가로 가한 시료에서의 형광선 세기의 증폭현상은 용매에 의한 소광(quenching) 효과의 감소 및 리간드에 의하여 흡수된 자외선 에너지의 중심 란탄이온으로의 전이에 이어 중심이온으로부터 증폭된 형광선이 방출하는 energy-transfer mechanism으로 설명할 수 있는데, 이와같은 증폭을 이용하여 Eu^{+3} 및 Tb^{+3} 이온의 검출한계는 수용액에 비하여 10^{10} 배 정도 향상되어 각각 5×10^{-12} g 수준임을 확인하였다. 한편 nylon에 점적하거나 혹은 리간드 *o*-phenanthroline을 추가로 점적하는 방법으로 Eu^{+3} 및 Tb^{+3} 이온 표준용액의 검출한계 근처에서의 검정곡선을 얻은 결과 두 방법 모두 0.99 이상의 상관계수와 2~3 order의 선형범위를 보이는 등 새로운 분석법은 Eu^{+3} 및 Tb^{+3} 이온의 극미량 분석에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

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. Bethe, H. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1929**, *5*, 133.
4. Cossy, C.; Merbach, A. E. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1785.
5. Mohite, B. S.; Khopkar, S. M. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1200.
6. Tsay, L. M.; Shih, J. S.; Wu, S. C. *Analyst* **1983**, *108*, 1108.
7. Wenji, W.; Bozhong, C.; Zhong-Kao, J.; Ailing, W. *J. Radioanal. Chem.* **1983**, *76*, 49.
8. Manchanda, V. K.; Chang, C. A. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 813.
9. Ensor, D. D.; McDonald, G. R.; Pippin, C. G. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1814.
10. Nakagawa, K.; Okada, S.; Inoue, Y.; Tai, A.; Haku-shi, T. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2527.
11. Tran, C. D.; Zhang, W. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 835.
12. Hoini, E.; Lovgren, T. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **1987**, *18*, 105.
13. Norin, M.; Bador, R.; Dechaud, H. *Anal. Chim. Acta* **1989**, *219*, 67.
14. Jeong, H.; Lee, G. Y.; An, S. H.; Kim, H. D.; Lee, W.; Shin, D. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 41.
15. Melby, L. R.; Rose, N. J.; Abramson, E.; Caris, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5117.
16. Fisher, R. P.; Winefordner, J. D. *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 454.
17. Hurtubise, R. J. In *Solid Surface Luminescence Analysis*; Guilbault, G. G., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, U. S. A., 1981.
18. Barbara, B.; Hurtubise, R. J. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1400.
19. Alak, A. M.; Vo-Dinh, T. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 596.
20. Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
21. Crosby, G. A.; Kasha, M. *Spectrochim. Acta* **1958**, *10*, 377.
22. Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 743.
23. Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Freeman, J. J. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2493.
24. Bhaumik, M. L.; El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 787.
25. Kleinerman, M. *J. Chem. Phys.* **1969**, *510*, 2370.
26. 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.