

보조 형광증가제를 이용한 L-Dopa의 형광분광법적 정량

李相學* · 安貞美

경북대학교 자연과학대학 화학과
(2000. 8. 10 접수)

Determination of L-Dopa by Spectrofluorimetry Using Co-fluorescence Enhancer

Sang Hak Lee* and Jung Mi Ahn

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea
(Received August 10, 2000)

요 약. 리간드 증감 유발 형광법을 이용하여 Tb(III)-L-dopa (L-3,4-dihydroxyphenyl alanine) 착이온의 방출세기를 측정함으로써 수용액 중의 L-dopa를 정량하는 방법에 대하여 연구하였다. 들뜸파장, pH, 보조 형광증가제의 선택, Tb(III) 이온의 농도, 보조 형광증가제로 사용된 Lu(III) 이온의 농도 및 방출파장의 방출세기에 대한 영향을 조사하였다. 보조 형광증가제로서 Lu(III) 이온을 첨가하였을 때 Tb(III) 이온의 방출세기가 현저히 증가함을 관찰하였고, L-dopa의 검출한계를 낮출 수 있었다. 보조 형광증가제를 첨가하지 않았을 경우에 L-dopa 검정곡선의 직선감응범위는 들뜸파장, pH 및 Tb(III) 이온의 농도가 각각 300 nm, 8.0 및 1.0×10^{-4} M였을 때, 5.0×10^{-7} M- 1.0×10^{-4} M였다. 이 조건에서의 검출한계는 4.0×10^{-8} M였다. 보조 형광증가제를 첨가하였을 경우에는, 들뜸파장, pH, Tb(III) 이온의 농도, 보조 형광증가제로 사용된 Lu(III) 이온의 농도 및 방출파장이 각각 300 nm, 8.5, 1.0×10^{-5} M, 1.0×10^{-5} M 및 545 nm였을 때, 직선감응범위가 1.0×10^{-8} M- 2.0×10^{-4} M였고 이 때의 검출한계는 1.0×10^{-9} M였다.

ABSTRACT. Methods to determine L-dopa(L-3,4-dihydroxyphenylalanine) in aqueous solution by spectrofluorimetry based upon the ligand sensitized luminescence of Tb(III) ion L-dopa complex have been studied. Tb(III) ion and Lu(III) ion were used as ligand sensitized fluoroscencer and co-fluorescence enhancer, respectively. The effects of excitation wavelength, pH, concentration of Tb(III) ion, concentration of Lu(III) ion and emission wavelength on the fluorescence intensity were investigated. The fluorescence intensity of the Tb(III) ion L-dopa complex was further increased with addition of Lu(III) ion. The calibration curve for L-dopa was linear over the range from 5.0×10^{-7} M to 1.0×10^{-4} M and the detection limit was 4.0×10^{-8} M under the optimal experimental conditions of 300 nm, 8.0, 1.0×10^{-4} M and 545 nm for excitation wavelength, pH, concentration of Tb(III) ion and emission wavelength, respectively. When Lu(III) ion was added to Tb(III) ion L-dopa complex, the concentration range of linear response and detection limit were 1.0×10^{-8} M to 2.0×10^{-4} M and 1.0×10^{-9} M, respectively under the optimal experimental conditions of 300 nm, 8.5, 1.0×10^{-5} M, 1.0×10^{-5} M, 545 nm for excitation wavelength, pH, concentration of Tb(III) ion, concentration of Lu(III) ion and emission wavelength, respectively.

서 론

L-dopa(L-3,4-dihydroxyphenylalanine)는 혈액 중에서도 교감신경의 말단 chromaffin cell에 의해서 섭취되

tyrosine으로부터 tyrosine hydroxylase의 작용으로 생성된 후, dopamine으로 전환되는 물질로서 구조적으로 phenylalanine과 비슷하며, 아미노산의 전이시스템을 거쳐 소장에서 흡수된다.¹ Dopamine은 운동의 조절 및

정서에 관여하는 중추신경계의 신경전달 물질로서 생체 내에 0.01~1 μM 정도 존재한다. 뇌신경에서 dopamine을 방출하거나 수용하는 것이 과도할 때는 정신분열증이 일어나고, 부족할 때는 파킨슨씨병과 노인성 치매를 유발하는 것으로 알려져 있다. 생체 내에서 흡수된 dopamine은 뇌의 blood-brain barrier를 통과하지 못하기 때문에 뇌의 작용에 영향을 미칠 수 없지만, L-dopa는 이 barrier를 통과하여 뇌에 영향을 미칠 수 있으므로 파킨슨씨병의 치료제로서 사용되고 있다.

L-dopa 등 방향족 아미노산(aromatic amino acid)의 정량에는 일반적으로 고성능 액체 크로마토그래피를 사용하고 있으며, 이 때 보다 높은 감도를 얻기 위하여 유도체화 방법을 사용하기도 한다.^{1,2} D. Pecanac 등은 L-dopa와 Cu(II) 이온의 착물에서 UV 흡수분광법으로써 착물의 조성 및 평형상수를 구하여 실제 사용하고 있는 의약품 중의 L-dopa를 정량하였다.¹ Badawy 등은 2,4,6-trinitrobenzenesulfonic acid(TNBS)를 사용한 이온선택성 전극으로써 전위차법을 이용하여 L-dopa, carbidopa, methyl-dopa 등을 정량하였으며,³ Zhu 등은 모세관 전기이동법을 이용하여 dopamine, dopa, epinephrine, norepinephrine 등의 각 catecholamine을 분리하고 Tb(III)-catechol-EDTA의 착물을 형성하여 리간드 증감 유발 형광법을 이용하여 소변시료 중의 각 물질질을 정량한 결과를 보고하였다.⁸

리간드 증감 유발 형광법은 높은 흡수율을 가진 적당량 유기 리간드와 란탄족 이온의 착물을 형성시킴으로써 좁은 띠나비, 큰 Stoke 이동, 긴 수명을 가지는 형광을 얻는 방법이다.⁹ 란탄족 착물의 증가된 형광세기는 리간드의 들뜬상태로부터 란탄족 이온의 방출준위로의 에너지전이에 기인한다. 에너지전이 과정에서는 먼저 높은 흡수율을 가진 유기 리간드의 단일항상태 에너지준위 사이에서 흡수($S_0 \rightarrow S_1$)가 일어나며, 흡수된 에너지는 리간드의 삼중항상태 에너지준위로 계간전이($S_1 \rightarrow T_1$)된다. 그 후에 삼중항상태 에너지준위에서 란탄족 이온의 편재화된 4f 공명 에너지준위로 에너지가 전이되는데, 이러한 에너지전이가 효율적으로 일어나기 위해서는 삼중항상태 에너지준위가 공명 에너지준위에 근접하되 약간 높아야 한다.¹⁰ 리간드와 이온 내부에서는 에너지전이와 반광이 항상 많은 비복사 전이과정과 경쟁적으로 일어나므로, 용액 속의 또 다른 에너지받게로부터 착물을 보호하고, 비복사 환성해소 과정을 최소화하기 위하여 삼중제와 미셀용액을 사용하기도 한다.⁹

용액에 보조 형광증가제로 La, Lu, Gd 및 Y 등의 원소가 존재할 때에 란탄족 원소(Tb, Eu, Sm, Dy)의 형광세기가 증가하는 경우가 있다. 보조 형광증가제에 의한 형광세기의 증가는 에너지주게 이온의 착물로부터 에너지받게 이온의 착물의 분자간 에너지전이에 근거를 두고 있다. 리간드로서 β-diketones이나 다가의 카르복시산 등이 란탄족 원소와 착물을 형성할 때에 이런 현상이 관찰되었다.¹¹ 보조 형광증가제를 이용한다면, Jenkins 등은 리간드로 dipicolinic acid (2,6-pyridine dicarboxylic acid)를 사용하고 보조 형광증가제로 Y(III) 이온을 사용하여 Eu(III)와 Tb(III) 이온을 정량하였다.¹¹ Zhu 등은 보조 형광증가제로서 La(III) 이온을 사용하여 Tb(III)-phenyl salicylate 착물의 형광세기가 증가함을 보고하였고,¹² Xu 등은 Tb(III), Eu(III), Dy(III), Sm(III) 이온들과 리간드로 pivaloyltrifluoroacetone를 사용한 착물에서 보조 형광증가제로 Y(III) 이온을 사용한 바 있다.¹³

본 연구에서는 형광분광법으로 란탄족 원소 중의 하나인 Tb(III) 이온과 L-dopa 착물의 형광세기를 측정하여 리간드로 사용된 L-dopa를 정량하는 방법에 대해 연구하였다. 또한, Tb(III) 이온의 형광세기를 증가시키기 위한 보조 형광증가제로 Lu(III) 이온을 사용하였을 때의 분석특성도 조사하였다. 최적 분석조건을 찾기 위하여 시료용액의 pH, Tb(III) 이온의 농도, 사용한 보조 형광증가제의 농도 등에 대한 영향을 조사하였다.

실 험

시약

TbCl₃ · 6H₂O(99.9%)와 보조 형광증가제로 사용된 Gd₂O₃(99.9%), Lu₂O₃(99.9%), La₂O₃(99.9%), Y₂O₃(99.9%)는 Aldrich(Milwaukee, WI, USA)사로부터 구입하였다. 실험에 사용한 1.0 × 10⁻² M Tb(III) 저장용액은 일정량의 TbCl₃ · 6H₂O를 탈이온수에 녹여 만들었으며, 보조 형광증가제로 사용된 이온 용액은 진한 염산에 녹여 맑은 용액이 될 때까지 80 °C 정도에서 가열시킨 후, 식혀서 1.0 × 10⁻² M로 만들었다. L-dopa는 탈이온수에 녹여 5 × 10⁻³ M로 만들었고, pH 조절을 위해 10% HMA(hexamethylenetetramine)-HCl 완충용액을 사용하였다. 실험에 사용한 L-dopa와 HMA는 각각 Aldrich(Milwaukee, WI, USA)사와 Fluka(Switzerland)사에서 구입하였다. 증류수는 Millipore사

(Bedford, MA, USA)의 Mill-Q water system을 이용해 얻은 탈이온수를 사용하였으며, 모든 용액은 실험 직전에 적당한 농도로 불려서 사용하였다.

기기

본 실험에서 사용한 형광분광계는 Spex사(Edison, NJ, USA)에서 제작된 Model F1111 Spectrofluorometer이다. 광원은 450 W Xe Lamp이며 기준검출기로 silicon diode, 시료의 형광을 측정하는 검출기로는 Hamamatsu사(Bridgewater, NJ, USA)의 Model R928 PMT를 각각 사용하였으며, 시료 측정시 기준검출기에는 400 V, PMT에는 900 V의 전압이 걸리도록 하였다. 들뜸 단색화장치와 방출 단색화장치의 입구와 출구 슬릿너비는 0.5 mm였고, 측정용 형광 셀은 사면이 두 평행한 1 cm 석영 셀을 사용하였으며, 입사빛의 90도 각도에서 방출세기를 측정하였다.

실험 방법

Tb(III). L-dopa 착물의 들뜬상태 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 측정하기 위해 사용한 용액은 다음과 같이 만들었다. 먼저 10 ml, 부피플라스크에 5.0×10^{-4} M의 L-dopa 1 ml를 넣고, 필요한 농도의 Tb(III) 이온 표준용액을 넣은 후, pH 8.0의 HMA-HCl 완충 용액을 1 mL 넣고, 탈이온수로 표선까지 채워서 잘 흔들어 준다. 이 용액을 1 cm \times 1 cm 석영 셀에 넣고, 들뜸과 방출과장을 바꾸어 가면서 스펙트럼을 얻었다. 기억 효과를 최소화하기 위해서 다른 용액을 사용할 때는 5% 질산 용액과 탈이온수로 여러 번 씻어 주었다. 보조형광 효과에 의한 형광의 증가를 알아보기 위한 실험에서는 다음과 같은 용액을 사용했다. 먼저 10 mL 부피플라스크에 5.0×10^{-4} M의 L-dopa 1 mL를 넣고, 필요한 농도의 Tb(III) 이온 표준용액 1 mL와 필요한 농도의 보조형광 이온 표준용액 1 mL를 넣고, pH 8.5의 HMA-HCl 완충용액을 1 mL, 넣은 후에 탈이온수로 표선까지 채워서 잘 흔들어 준다.

결과 및 고찰

들뜬상태 스펙트럼과 방출 스펙트럼. 란탄족 이온이 착물을 형성하여 형광을 낼 때, 분자 스펙트라라기 보다는 원자 스펙트라의 특징이 더 많은 날카로운 선들로 이루어진 방출 스펙트럼을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁴ Tb(III) 이온의 최적 들뜸과장을 선택하기 위하여 Tb(III) 이온의 들뜬상태 스펙트럼을 측정하였다.

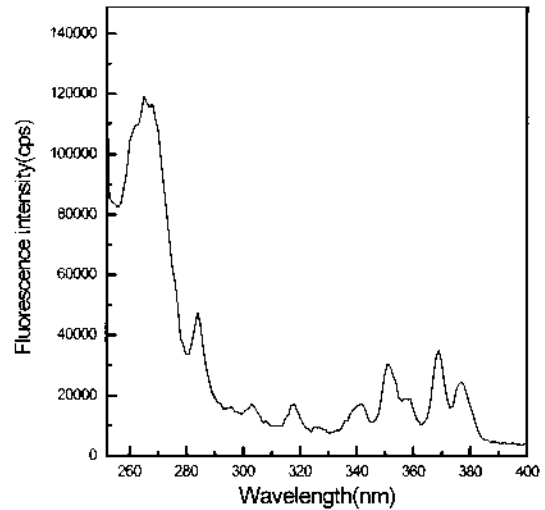


Fig. 1. Excitation spectrum of Tb(III) ion in aqueous solution: [Tb(III)], 1.0×10^{-3} M; λ_{em} , 545 nm.

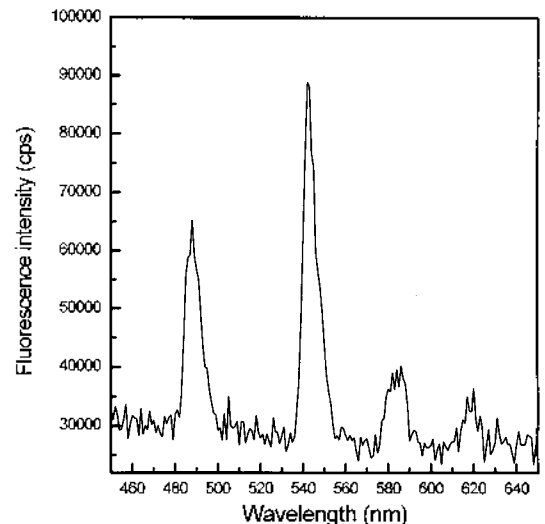


Fig. 2. Emission spectrum of Tb(III) ion in aqueous solution: [Tb(III)], 1.0×10^{-3} M; λ_{ex} , 369 nm.

방출과장을 545 nm로 고정하고 측정된 1.0×10^{-3} M의 Tb(III) 이온 용액의 들뜬상태 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 이 스펙트럼 띠들 중의 하나인 369 nm로 써 들뜨게 하여 얻은 방출 스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었다.

Tb(III), L-Dopa 착물의 최적 들뜸과장을 선택하기 위해서는 Tb(III)-L-dopa 착물의 들뜬상태 스펙트럼을 측정하였다. 5.0×10^{-5} M의 L-dopa 용액에 1.0×10^{-5}

M의 Tb(III) 이온 용액을 첨가한 후, pH를 8.0으로 조절한 용액의 들뜬상태 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서는 Tb(III) 이온의 농도가 Fig. 1에서의 경우보다 100배나 높혀졌으므로 Fig. 1에서 볼 수 있는 많은 피이크들은 볼 수 없지만, 293 nm 부근에서 새로운 센 피이크를 볼 수 있다. Fig. 3의 293 nm 부근에서 나타난 피이크는 L-dopa를 첨가하였을 때 나타나고, L-dopa 용액의 흡수 스펙트럼에서도 이 파장에서 센 흡수 피이크를 관찰하였으므로 이 피이크는 L-dopa의 피이크임을 알 수 있다. 280 nm에서 320 nm의 범위에서 Tb(III)-L-dopa 착물의 들뜬상태 스펙트럼을 들뜬파장을 변화시키 가면서 측정하였을 때, 가장 센 방출세기를 보여 준 들뜬파장은 300 nm였다.

Tb(III)-L-dopa 착물의 최적 들뜬파장인 300 nm에서 Tb(III)-L-dopa 착물이 최대의 방출 세기를 나타내는 방출파장을 알아보기 위하여 Tb(III)-L-dopa 착물의 방출 스펙트럼을 측정하여 Fig. 4(a)에 나타내었다. Fig. 4(a)는 Tb(III) 이온의 방출 스펙트럼(Fig. 2)과 세기만 다를 뿐, 피이크 파장의 위치는 일치하였다. 이것으로부터 Tb(III)-L-dopa 착물의 방출 스펙트럼이 Tb(III) 이온의 전자전이에 의한 것임을 알 수 있다. Tb(III)-L-dopa 착물의 방출 스펙트럼에서 488 nm와 545 nm에서의 피이크는 각각 Tb(III) 이온의 $^3D_1 \rightarrow ^7F_6$ 와 $^3D_1 \rightarrow ^7F_5$ 전이에 의한 것이다.¹⁴ Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 Tb(III) 이온의 농도가 Fig. 2에서의 경우보다 100배 높아졌음에도 불구하고 Tb(III)-L-dopa 착물의 방출세의 세기는 오히려 증가하였다. 따라서, Tb(III)-L-dopa 착물의 형광은 Tb(III) 이온의 직접적 들뜸에 의한 결과가 아니라 리간드 증감 유발 형광 때문이라고 판단된다.

Tb(III) 이온의 형광세기에 대한 보조 형광증가제로 사용한 Lu(III) 이온의 영향을 조사하기 위하여 Tb(III)-L-dopa-Lu(III) system의 최적 들뜬파장과 방출파장을 선택한 후, Tb(III)-L-dopa-Lu(III) system의 들뜬상태 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 각각 측정하였다. 5.0×10^{-5} M의 L-dopa 용액에 1.0×10^{-5} M의 Tb(III) 이온 용액과 1.0×10^{-5} M의 Lu(III) 이온 용액을 첨가한 후, pH를 8.5로 조절한 Tb(III)-L-dopa-Lu(III) system 용액의 방출 스펙트럼을 Fig. 4(b)에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 Tb(III)-L-dopa 착물에 Lu(III) 이온을 첨가함으로써 Tb(III) 이온의 형광세기는 약 10배 정도 증가하였으며, Lu(III) 이온의 형광 피이크

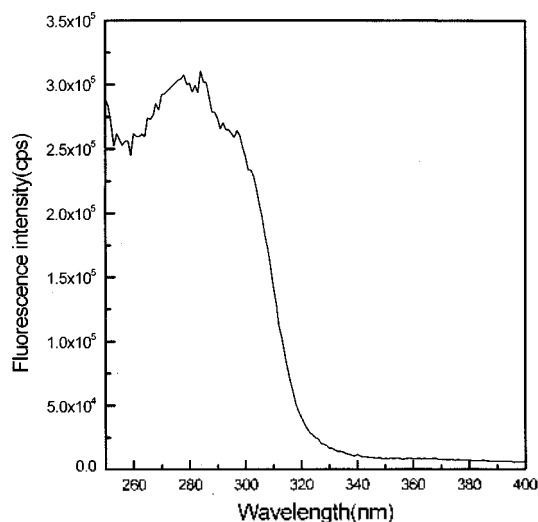


Fig. 3. Excitation spectrum of Tb(III)-L-dopa complex in aqueous solution: [L-dopa], 5.0×10^{-5} M; [Tb(III)], 1.0×10^{-5} M; pH, 8.0; λ_{em} , 545 nm.

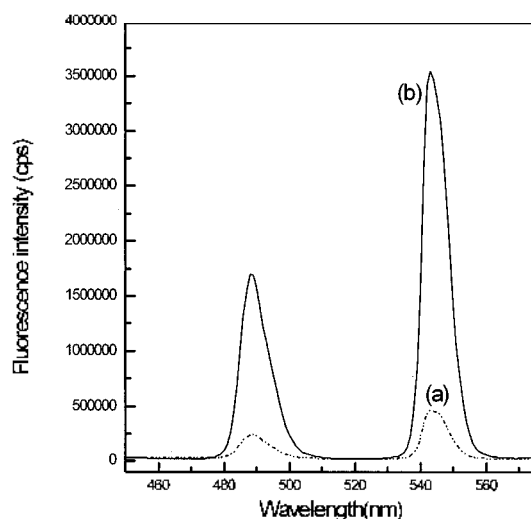


Fig. 4. Emission spectra of Tb(III)-L-dopa complex(a) and Tb(III)-L-dopa-Lu system(b) in aqueous solutions: (a) [Tb(III)], 1.0×10^{-5} M; [L-dopa], 5.0×10^{-5} M; pH, 8.0; λ_{exc} , 300 nm; (b) [Tb(III)], 1.0×10^{-5} M; [L-dopa], 5.0×10^{-5} M; [Lu(III)], 1.0×10^{-5} M; pH, 8.5; λ_{exc} , 300 nm.

는 나타나지 않았다.

pH의 영향. Tb(III) 이온과 L-dopa의 착물 형성에 의한 리간드 증감 유발 형광을 이용하여 L-dopa를 정량하기 위한 시료용액의 최적 pH를 선택하기 위하여 용액 pH가 형광세기에 미치는 영향을 조사하였다.

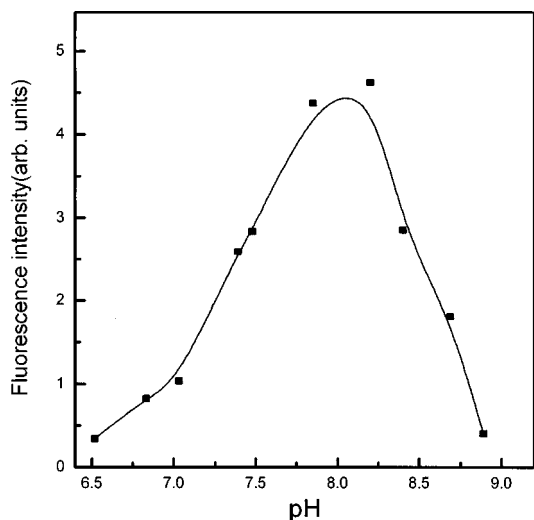


Fig. 5. Effect of pH on fluorescence intensity of the Tb(III)-L-dopa complex in aqueous solution: [Tb(III)], 1.0×10^{-6} M; [L-dopa], 5.0×10^{-6} M; λ_{exc} , 300 nm; λ_{em} , 545 nm.

Tb(III) 이온과 L-dopa의 농도를 각각 1.0×10^{-6} M과 5.0×10^{-6} M로 고정시키고, 용액의 pH를 6.5에서 8.9 까지 변화시켜 가면서 545 nm에서의 형광 세기를 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있듯이 pH가 증가함에 따라 545 nm에서의 형광세기는 커져서 pH 8.0 근처에서 가장 큰 세기를 나타내고, 그 이후에는 감소하였다. Lu(III) 이온을 첨가하였을 때에 용액의 pH가 형광세기에 미치는 영향을 조사한 결과도 Fig. 5와 유사하였으나 최대 형광 세기를 나타내는 pH가 8.5 근처로 조금 이동하였다.

Tb(III) 이온 농도의 영향. Tb(III)-L-dopa 착물의 형광세기에 미치는 Tb(III) 이온 농도의 영향을 조사하기 위하여 L-dopa의 농도와 pH를 각각 5.0×10^{-6} M과 8.0으로 고정시키고, Tb(III) 이온의 농도를 1.0×10^{-7} M에서 1.0×10^{-3} M까지 변화시켜 가면서 방출 스펙트럼을 측정하였다. Tb(III) 이온의 농도 변화에 따른 형광세기의 변화를 Fig. 6(a)에 나타내었다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 Tb(III) 이온의 농도가 증가함에 따라 형광세기가 증가하였다.

Tb(III)-L-dopa-Lu(III) system에서는 L-dopa의 농도, Lu(III) 이온의 농도 및 pH를 각각 5.0×10^{-6} M과 1.0×10^{-5} M 및 8.5로 고정시키고, Tb(III) 이온의 농도를 1.0×10^{-7} M에서 1.0×10^{-3} M까지 변화시켜 가면서 방출 스펙트럼을 측정하여 Fig. 6(b)에 Tb(III)

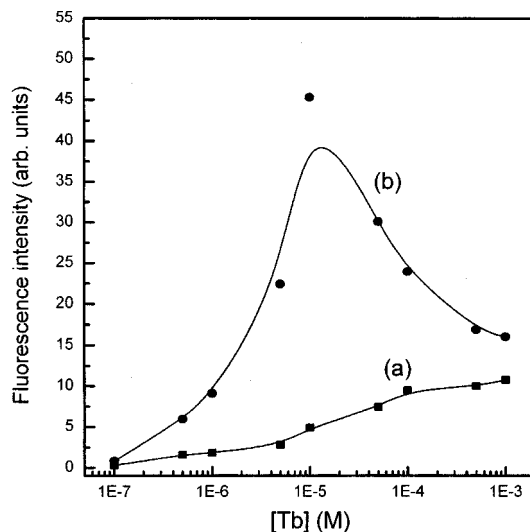


Fig. 6. Effects of Tb(III) ion concentration on fluorescence intensity of Tb(III)-L-dopa complex(a) and Tb(III)-L-dopa-Lu system(b) in aqueous solutions: λ_{exc} , 300 nm; λ_{em} , 545 nm; (a) [L-dopa], 5.0×10^{-6} M; pH, 8.0; (b) [L-dopa], 5.0×10^{-6} M; [Lu(III)], 1.0×10^{-5} M; pH, 8.5.

이온의 농도 변화에 따른 형광세기의 변화를 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 Tb(III) 이온의 농도가 1.0×10^{-5} M에서 최대 형광세기를 나타내었고, 이 농도보다 진할 때에는 오히려 형광세기가 감소하였다.

Lu(III) 이온 농도의 영향. Tb(III)-L-dopa-Lu(III) system에서 최대의 형광세기를 갖는 Lu(III) 이온의 농도를 구하기 위해 다음과 같이 실험하였다. 먼저 L-dopa의 농도, Tb(III) 이온의 농도 및 pH를 각각 5.0×10^{-6} M과 1.0×10^{-5} M 및 8.5로 고정시키고, Lu(III) 이온의 농도를 1.0×10^{-7} M에서 1.0×10^{-1} M까지 변화시켜 가면서 방출 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 7에 Lu(III) 이온의 농도 변화에 따른 형광세기의 변화를 나타내었는데, Lu(III) 이온의 농도가 1.0×10^{-1} M 이상에서 형광세기가 증가함을 볼 수 있다. 이 결과에서 Lu(III) 이온으로부터 에너지반개 착물로의 에너지전이 가 일어남을 알 수 있다.^{11,12} Lu(III) 이온의 농도가 1.0×10^{-1} M일 때 최대의 형광세기를 나타내었다.

L-dopa의 검정곡선. Tb(III)-L-dopa 착물과 Tb(III)-L-dopa-Lu(III) system에서 형광분광법으로 L-dopa를 정량할 때의 검정곡선을 구하기 위하여 앞에서 조사한 최적 실험조건에서 L-dopa 농도를 변화시키면서 형광 세기를 측정하였다. Tb(III)-L-dopa 착물에서 pH는

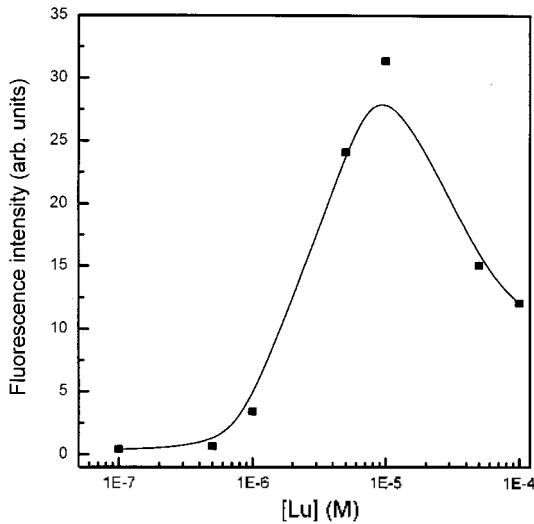


Fig. 7. Effect of Lu(III) ion concentration on fluorescence intensity of Tb(III)-L-dopa-Lu system in aqueous solution: [L-dopa], 5.0×10^{-6} M; [Tb(III)], 1.0×10^{-5} M; pH, 8.5; λ_{exc} , 300 nm; λ_{em} , 545 nm.

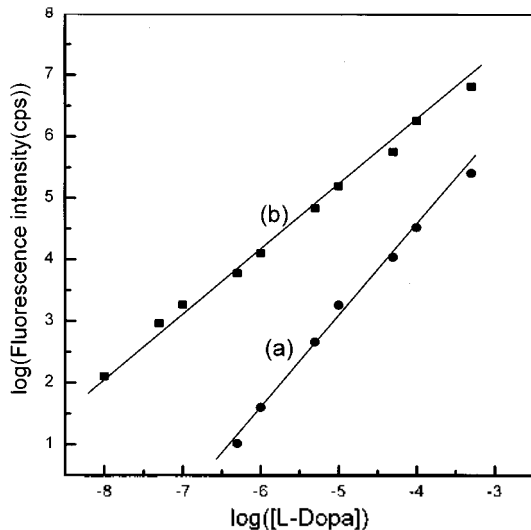


Fig. 8. Calibration curves for L-dopa in aqueous solutions: λ_{exc} , 300 nm; λ_{em} , 545 nm; (a) [Tb(III)], 1.0×10^{-4} M; pH, 8.0; (b) [Tb(III)], 1.0×10^{-5} M; [Lu(III)], 1.0×10^{-5} M; pH, 8.5.

8.0으로 고정시키고, Tb(III) 이온의 농도가 1.0×10^{-4} M일 때, L-dopa의 농도를 5.0×10^{-7} M에서 5.0×10^{-4}

M까지 변화시켜 가면서 형광세기를 측정하였다(Fig. 8a). Tb(III)-L-dopa-Lu(III) system에서는 pH를 8.5, Tb(III) 이온의 농도 및 Lu(III) 이온의 농도를 각각 1.0×10^{-5} M과 1.0×10^{-5} M로 고정시키고, L-dopa를 1.0×10^{-8} M에서 5.0×10^{-4} M까지 변화시켜 가면서 용액의 형광세기를 측정하였다(Fig. 8b). Tb(III)-L-dopa 용액의 검정곡선에서 직선성이 성립하는 범위는 5.0×10^{-7} M- 1.0×10^{-1} M이었으며 검출한계는 4.0×10^{-8} M이었고, 직선의 상관계수는 0.99724였다. Tb(III)-L-dopa-Lu(III) system의 검정곡선에서 직선성이 성립하는 범위는 1.0×10^{-8} M- 2.0×10^{-1} M이었으며, 검출한계는 1.0×10^{-9} M이었고, 직선의 상관계수는 0.99861였다. 검출한계를 구할 때의 신호 대 잡음비는 3으로 하였다.

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 연구비(KRF-97-001-D00220)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

인용 문헌

1. Pecanac, D. *Anal. Lett.* **1997**, *30(10)*, 1833.
2. Diamandis, E. P. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 454R.
3. Kuruma, K.; Hirai, E.; Uchida, K.; Kikuchi, J.; Terui, Y. *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 259.
4. Toyooka, T.; Chokshi, H. P.; Carlson, R. G.; Givens, R. S.; Lunte, S. M. *Analyst* **1993**, *118*, 257.
5. Gennaro, M. C.; Abrigo, C.; Biglino, P. *Analyst* **1992**, *117*, 1071.
6. Yang, J.; Zhao, W. *Anal. Lett.* **1993**, *26(10)*, 2291.
7. Badawy, S. S. *Electroanalysis* **1996**, *8*, 1060.
8. Zhu, R.; Kok, W. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4010.
9. Gorges, J.; Ghazarian, S. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *276*, 401.
10. Xu, Y.; Hemmila, I. A.; Lovgren, T. N. E. *Analyst* **1992**, *117*, 1061.
11. Jenkins, A. L. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2974.
12. Zhu, G.; Wang, R. *Anal. Lett.* **1998**, *31(13)*, 2231.
13. Xu, Y. Y.; Hemmila, I. A. *Anal. Chim. Acta* **1992**, *256*, 9.
14. Bunzil, J. G. In *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*; Bunzil, J. G.; Choppin, G. R., Ed.; Elsevier: New York, U.S.A., 1989; chap. 7.