

형광분광법에 의한 수용액 중의 Tb(III) 정량

이상학 · 배준웅 · 정혜영 · 최상섭*
경북대학교 자연과학대학 화학과
*안동전문대학 환경관리과
(1997. 3. 19. 접수)

Determination of Tb(III) in aqueous solution by fluorescence spectrometry

Sang Hak Lee, Zun Ung Bae, Hae Young Chung, Sang Seob Choi*

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Department of Environmental Management, Andong College, Andong 760-820, Korea

(Received Mar. 19, 1997)

요약 : 형광광도법을 이용하여 수용액에서의 terbium(III) 이온을 terbium(III)-terephthalic acid(TPA) 착이온의 형광세기를 측정함으로써 정량하는 방법에 대하여 연구하였다. 들뜸파장, pH, TPA의 농도에 대한 최적 분석조건은 각각 260nm, 6.0, 4.0×10^{-4} M이었다. Trioctylphosphine (TOPO)을 Triton X-100에 용해시켜 이 용액을 첨가시켰을 때 형광세기가 현저히 증가함을 관찰하였으며, 이 경우의 최적 분석조건은 들뜸파장, pH, TPA의 농도, TOPO의 농도, Triton X-100의 농도에 대하여 각각 285nm, 4.5, 4.0×10^{-4} M, 5.0×10^{-5} M, 0.05%였다. Terbium 이온 검정곡선의 직선 감응범위와 검출한계는 TOPO를 첨가하지 않았을 경우에는 각각 4.0×10^{-8} M ~ 4.0×10^{-5} M, 4.0×10^{-8} M이었고, TOPO를 첨가하였을 경우에는 각각 4.0×10^{-9} M ~ 2.0×10^{-6} M, 4.0×10^{-9} M이었다. Terbium(III) 이온을 본 방법으로 정량할 때의 방해이온 효과에 대하여 조사하였다.

Abstract : Methods to determine terbium(III) ion in aqueous solution by measuring the enhanced fluorescence intensity of terbium(III)-terephthalic acid(TPA) complex ion have been studied. The optimum analytical conditions for pH, excitation wavelength and concentration of TPA were found to be 6.0, 260nm and 4.0×10^{-4} M, respectively. The fluorescence intensity of the terbium(III) complex ion was further increased with addition of trioctylphosphine oxide (TOPO). In this case Triton X-100 was used to dissolve TOPO in aqueous solution. When TOPO was used, the optimum analytical conditions for pH, excitation wavelength, and concentrations of TPA, TOPO and Triton X-100 were found to be 4.5, 285nm, 4.0×10^{-4} M, 5.0×10^{-5} M, and 0.05%, respectively. Under the optimum experimental conditions, calibration curve for Tb(III) was linear over the range from 4.0×10^{-8} M to 4.0×10^{-5} M and the detection limit was 4.0×10^{-8} M. When TOPO was used, the concentration range of linear response, and the detection limit were 4.0×10^{-9} M to 2.0×10^{-6} M, and 4.0×10^{-9} M, respectively. Effects of interferences from various cations for the determination of terbium(III) ion were also investigated.

Key words : terbium, fluorescence spectrometry, terephthalic acid, trioctylphosphine oxide

1. 서론

란탄족 원소와 그 화합물들은 자기, 광학, 발광, 전기 및 열화학 등의 분야에서 응용재료로 많이 이용되고 있다. 또 생물학 분야에서는 생물학적 거대분자들의 구조 연구를 위한 탐침¹으로, 임상화학 분야에서는 방사면역학적 검정(radioimmunoassay)을 대신하는 형광면역학적 검정(fluoroimmunoassay)의 발광탐침²⁻⁵으로 이용되기 때문에 란탄족 원소들을 분석하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 란탄족 원소의 분석방법으로는 분광광도법^{6,7}, 원자흡수분광법^{8,9}, ICP(Inductively Coupled Plasma), 방출분광법¹⁰, 형광분광법¹¹⁻¹⁵ 등이 있다. UV-vis 흡수법보다는 흡수 후의 방출을 측정하는 방법이 더 높은 농도 범위에서 적용되고, 감도면에서 뛰어나므로 복잡한 장치 없이 자동화 분석장치나 형광 sensor¹로서 이용될 가능성이 있는 형광분광법에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.^{16,17} 그러나 란탄족 이온들은 흡수율이 낮고, 용액 중에서 용매분자들의 고에너지 진동에 의한 비복사 활성화가 크며, 형광 양자수득률이 보통 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 정도로 매우 낮으므로 약한 형광을 방출한다.⁴ 따라서 형광분광법에서는 란탄족 원소들의 낮은 흡수율과 형광수득률을 해결하여야 한다. 이 문제를 해결하기 위하여 란탄족 이온들과 유기 리간드들 사이의 착물을 형성해 란탄족의 형광을 증가시키는 리간드 증감유발 형광(ligand sensitized fluorescence)법을 사용하고 있다.¹⁸⁻²² 이 리간드 증감유발 형광법에서는 먼저 유기 리간드가 빛을 흡수하여 들뜨게 되고, 리간드로부터 란탄족 이온의 들뜸준위로 에너지 전이가 일어난 후, 그 결과로 란탄족이 형광을 낸다.¹⁹ Sager 등²³은 란탄족과 β -diketone 착물의 스펙트럼으로부터 분자간 에너지 전이에서 치환기 효과를 보고하였고, Perry 등²⁴은 수용액 중에서 Eu(III)와 1,3-dimethylxanthine 사이의 에너지 전이에 대한 연구 결과를 보고하였으며, Panigrahi 등¹⁹은 Tb(III)와 aromatic acid의 착물 형성에 의한 Tb(III)의 형광 증가를 보고하였다. Elizabeth 등²⁵은 β -diketone 리간드들을 이용한 란탄족 원소를 분석하였으며, Miller 등²⁶은 dipicolin acid를 써서 Tb(III), Eu(III), Dy(III)를 정량하였다. Tran 등²⁷은 counter ion인 benzoate로부터 crown ether와 란탄족 착물로의 에너지 전이를 이용한 란탄족 이온의 발광을 측정하여 보고한 바 있다.

란탄족 이온들이 리간드와 착물을 형성할 때, 모든 3가의 란탄족 이온들은 Pearson classification scheme에서 굳은 산(hard acid)으로 분류되고, 산소나 불소와 같은 굳은 염기(hard base)와 더 잘 반응한다.² 물분자와 수산화기는 란탄족 이온과 특별히 강하게 결합하는 리간드이므로 수용액상에서는 음으로 하전된 산소를 포함하는 주개 기를 가진 리간드만이 란탄족 이온과 강하게 결합할 수 있다.⁵ 중성 산소나 질소가 란탄족 이온과 결합하기 위해서는, 여러 자리 리간드에 적어도 하나나 두 개의 음으로 하전된 산소를 가지고 있는 주개 기가 있어야 한다.⁵ 최근에는 란탄족 착물의 형광을 증가시키기 위하여 상승제(synergistic reagents)를 많이 사용하고 있다. Trioctylphosphine oxide(TOPO), trifluoroacetylacetone, tributylphosphate와 dihexyl sulfoxide 등의 물질들이 상승제로 사용되고 있는데, 이 화합물들은 란탄족 착물 주위에 절연층(insulating layer)을 형성하여 란탄족으로부터 용매로의 비복사 에너지 전이를 최소화시켜 줌으로써 형광세기를 증가시키는 것으로 알려져 있다.^{24,28,29} 보통 상승제로 쓰이는 물질들은 란탄족 이온과 결합하여 물분자를 제거할 수 있는 비결합 전자쌍을 가진 산소원자를 가지고 있으며, 상승제의 알킬기들은 금속이온 주위에 탄화수소층을 형성하여 물분자들의 접근을 막아 낸다.²⁴

본 연구에서는 란탄족 원소 중의 하나인 Tb(III) 이온을 리간드 증감유발 형광을 이용한 형광분광법으로 분석하는 방법에 대하여 조사하였다. 최적 분석조건을 찾기 위해 시료 용액의 pH, 리간드의 농도, 상승제(synergistic reagent)의 농도 등에 대한 영향을 검토하였으며, 이러한 최적 분석조건하에서 형광분광법으로 Tb(III) 이온을 정량할 때의 검정곡선과 검출한계를 구하였다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용한 Tb(III) 저장용액은 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 탈이온수에 녹여 $1.0 \times 10^{-2} M$ 로 만들었으며, Terephthalic acid(TPA)는 맑은 용액이 될 때까지 1.0M NaOH를 첨가하면서 탈이온수에 녹여 $1.0 \times 10^{-2} M$ 로 만들었다. $1.0 \times 10^{-2} M$ Trioctylphosphine oxide(TOPO)는 10% Triton X-100 용액에 녹여 만들었으

며 pH 조절을 위해 0.20M sodium acetate-acetic acid 완충용액을 썼다. 방해이온 검토에 쓰인 란탄족 이온들은 Aldrich 사의 Pr_6O_{11} (99.9%), Nd_2O_3 (99.9%), Sm_2O_3 (99.9%), Eu_2O_3 (99.9%), Gd_2O_3 (99.9%), Dy_2O_3 (99.9%), Ho_2O_3 (99.9%), Er_2O_3 (99.9%), Yb_2O_3 (99.9%), Lu_2O_3 (99.9%)를 진한 염산에 녹여 맑은 용액이 될 때까지 80°C 정도에서 가열시킨 후, 식혀서 $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 로 만들었다. 증류수는 Millipore사(Bedford, MA, U.S.A.)의 Milli-Q water system으로 얻은 탈이온수를 사용하였으며, 모든 용액은 실험 직전에 적당한 농도로 희석하여 사용하였다.

2.2. 기기

본 실험에서 사용한 분광형광계는 Spex사(Edison, NJ, U.S.A.)에서 제작된 Model FL111 Spectrofluorometer이다. 광원은 450W Xe Lamp이며 기준검출기(reference detector)로 silicon diode, 시료의 형광을 측정하는 발광검출기(emission detector)로는 Hamamatsu 사(Bridgewater, NJ, U.S.A.) Model R928 PMT를 각각 사용하였으며, 시료 측정시 기준검출기에는 400V, PMT에는 900V의 전압이 걸리도록 하였다. 들뜸 단색화장치(excitation monochromator)와 방출 단색화장치(emission monochromator)의 입구와 출구 슬릿의 크기는 0.5mm이고, 측정용 형광 셀은 사면이 투명한 1cm 석영 셀이며, 입사빛의 90도 각도에서 방출세기를 측정하였다.

2.3. 실험방법

Tb(III) 이온과 TPA의 착물 형성에 의한 Tb(III) 이온의 형광세기를 측정하기 위하여 사용한 용액은 다음과 같이 만들었다. 먼저 10mL 부피 플라스크에 pH 6.0 완충용액 1mL와 필요한 농도의 Tb(III) 이온 표준용액을 넣고, $4.0 \times 10^{-3}\text{M}$ TPA 1mL를 넣은 후, 눈금까지 탈이온수로 채우고 잘 흔들어 주었다. 이 용액을 1cm 석영 셀에 담고, 들뜸파장은 260nm로 고정시킨 다음, 543nm 방출파장에서 형광세기를 측정하여 검정 곡선을 작성하였다. Tb(III) 이온의 증가된 형광을 얻기 위해서는 pH 4.5 완충용액을 사용하였으며, 필요한 농도의 Tb(III) 표준용액과 $4.0 \times 10^{-3}\text{M}$ TPA 1mL를 넣은 다음, Triton X-100에 녹인, $5.0 \times 10^{-4}\text{M}$ TOPO 1mL를 더 넣었다. 이 때, 들뜸파장은 285nm로 고정시

켰고, 542nm 방출파장에서 형광세기를 측정하였다. 각 시료당 3번 측정하여 평균값을 구하였다. 검출한계를 구할 때의 신호 대 잡음비는 3으로 정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 형광스펙트럼

리간드와 착물을 형성하지 않은 Tb(III) 이온의 형광스펙트럼은 Fig. 1(a)에 나타내었고, Tb(III) 이온과 TPA와의 착물 형성 후에, 260nm에서 들뜨게 하여 얻은 Tb(III) 이온과 TPA와의 착물에 대한 형광스펙트럼은 Fig. 1(b)에 나타내었다. 극대파장의 위치가 Tb(III) 이온만의 스펙트럼에서와 일치하는 것으로부터 이 스펙트럼은 Tb(III) 이온의 전자전이에 의한 것임을 알 수 있다. $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 전이인 535nm~555nm 사이의 띠가 가장 선 형광세기를 보여 줌을 확인하였고, Tb(III) 이온의 농도가 1000배 묽어졌어도 Tb(III) 이온과 TPA 착물의 방출띠의 세기는 더 증가됨을 알 수 있다. $1.0 \times 10^{-6}\text{M}$ 의 농도에서 착물을 만들지 않은 Tb(III) 이온 용액을 260nm로 들뜨게 하였을 때는 측정 파장범위에서 형광을 관찰할 수 없었다. 따라서 Tb(III) 이온과 TPA가 착물을 만든 후의 방광은 Tb

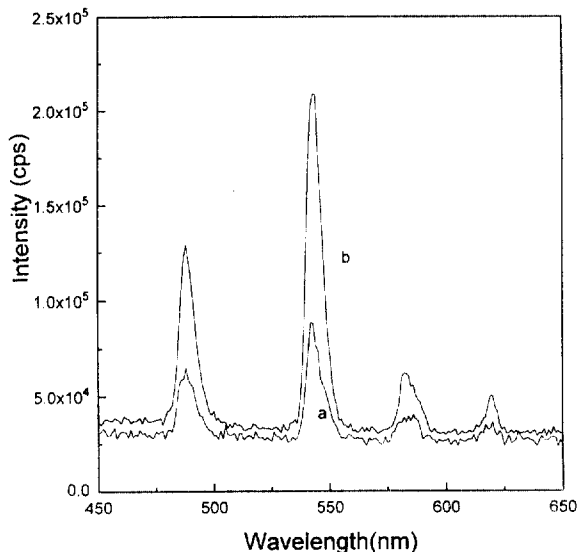


Fig. 1. Emission spectra of (a) Tb(III) ion and (b) Tb(III)-TPA complex ion in aqueous solution. (a): [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$; λ_{ex} , 369nm, (b): [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-6}\text{M}$; [TPA], $4.0 \times 10^{-4}\text{M}$; pH, 6.0; λ_{ex} , 260nm.

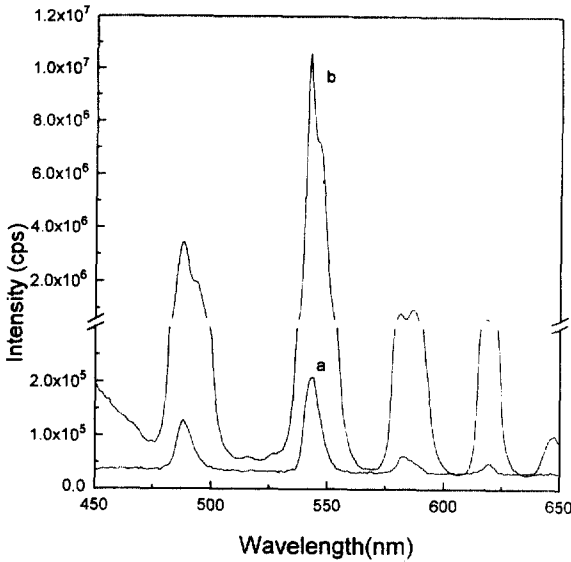


Fig. 2. Emission spectra of (a) Tb(III) - TPA and (b) Tb(III) - TPA - TOPO - Triton X-100 aqueous solutions. (a): [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-6}M$; [TPA], $4.0 \times 10^{-4}M$; pH, 6.0; λ_{ex} , 260nm, (b): [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-6}M$; [TPA], $4.0 \times 10^{-4}M$; [TOPO], $5.0 \times 10^{-5}M$; 0.05% Triton X-100; pH, 4.5; λ_{ex} , 285nm.

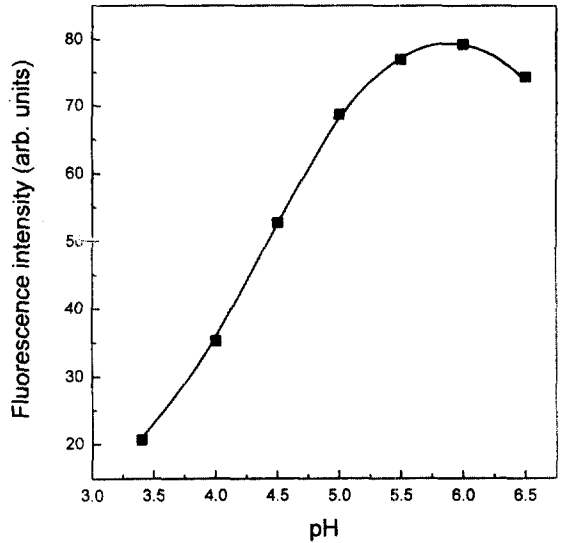


Fig. 3. Effect of pH on fluorescence intensity of the Tb(III) - TPA complex ion in aqueous solution: [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-6}M$; [TPA], $1.0 \times 10^{-4}M$; λ_{ex} , 260nm; λ_{em} , 543nm.

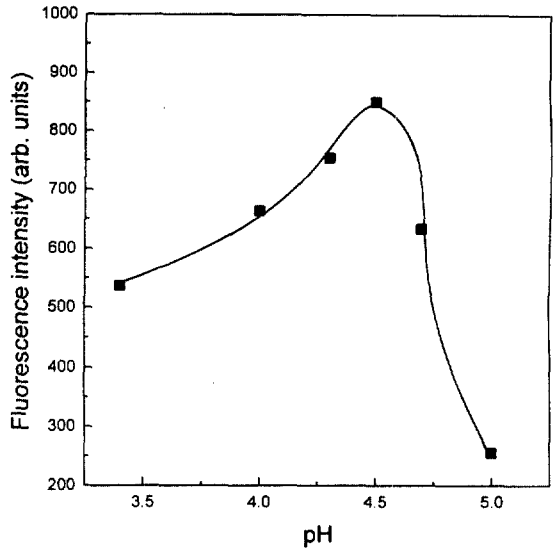


Fig. 4. Effect of pH on fluorescence intensity of the Tb(III) - TPA - TOPO - Triton X-100 system in aqueous solution: [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-6}M$; [TPA], $4.0 \times 10^{-4}M$; [TOPO], $5.0 \times 10^{-5}M$; λ_{ex} , 285nm; λ_{em} , 542nm.

(III) 이온의 직접적 여기에 의한 결과가 아니라 리간드 증감유발 형광 때문이라는 것을 알 수 있다. TOPO를 첨가시켰을 때 최대 들뜸파장인 285nm로 들뜨게 하여 얻은 방출 스펙트럼은 Fig. 2(b)에 나타내었다. 이 경우, TOPO를 넣지 않고 얻은 스펙트럼(Fig. 2(a))과 비교해 보면 542nm에서의 형광세기가 약 50배 정도 증가됨을 알 수 있다. 그러나 형광세기에 있어서의 증가만 있을 뿐이지 방출파장에 있어서는 Tb(III) 이온의 방출파장과 거의 변화가 없고, TPA와 TOPO는 260nm와 285nm에서 들뜨게 할 때 Tb(III) 이온의 방출띠에 영향을 주는 어떠한 방출도 하지 않음을 확인하였다.

3.2. pH의 영향

시료용액의 최적 pH를 결정하기 위하여 TOPO를 첨가하지 않고 Tb(III) 이온과 TPA만을 반응시킬 때, pH를 3.5에서 6.5까지 변화시키면서 얻은 543nm에서의 형광세기의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 pH가 커짐에 따라 543nm에서의 형광세기가 증가하다가 pH 6.0에서 가장 큰 세기

를 나타내고, 그 이후에는 감소하였다. TOPO를 첨가한 뒤, 다시 pH 3.5에서 pH 5.0까지 pH를 변화시킬 때, 형광세기의 변화를 조사한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. TOPO 존재하에서는 pH 4.5에서 최대의 형광세기

값을 얻었다. 따라서 이하의 실험에서는 TOPO를 첨가하지 않을 때는 pH 6.0으로, TOPO를 첨가할 때는 pH 4.5로 고정시켜 실험하였다. Panigrahi 등¹⁹도 본 실험에서 얻은 결과와 같은 최적 pH를 보고하였다. 그들은 이 결과를 서로 다른 pH에서 TPA의 두 카르복시기의 이온화의 차이로 설명하였다. 즉, pH 4 근처에서는 두 카르복시기 중 하나만 이온화된 TPA가 주된 화학종인데, 이온화되지 않은 카르복시기는 Triton X-100의 극성부분과 강하게 결합하지 않으므로 TOPO와 Tb(III) 이온의 착물 형성을 방해하지 않는다고 하였다. 그러나 pH 6에서는 이온화된 두 카르복시기 중 하나는 Tb(III) 이온과 착물을 형성하고 남아 있는 한 카르복시기가 TOPO와 Tb(III) 이온의 결합을 방해한다고 설명하였다.

3.3. TPA 농도의 영향

Tb(III) 이온과 TPA의 착물이 543nm에서 최대 형광세기를 나타내는 데 필요한 리간드 TPA의 농도를 구하기 위해 다음과 같이 실험하였다. pH는 6.0으로 고정시키고, Tb(III) 이온의 농도는 $1.0 \times 10^{-6}M$ 로 하여 TPA의 농도 변화에 따른 형광세기 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 보여 주는 바와 같이 TPA의 농도가 진해짐에 따라 형광세기가 점차 증가하다가 4.

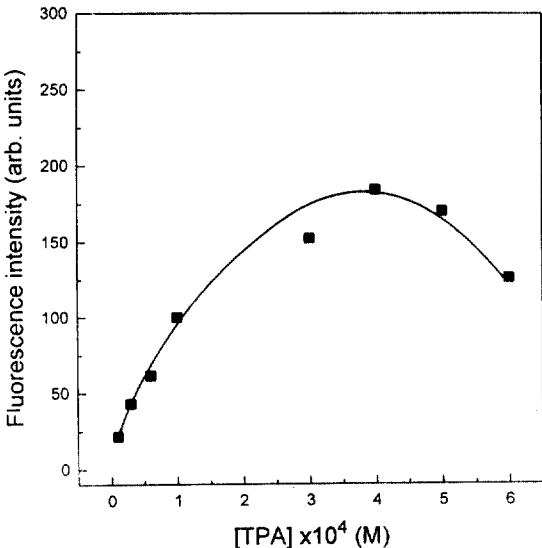


Fig. 5. Effect of TPA on fluorescence intensity of the Tb(III) -TPA complex ion in aqueous solution: [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-6}M$; pH, 6.0; λ_{ex} , 260nm; λ_{em} , 543nm.

$0 \times 10^{-4}M$ 에서 최대값을 보이고 다시 감소하였다. 따라서 이후의 실험에서는 TPA의 농도를 $4.0 \times 10^{-4}M$ 로 고정하고 실험하였다.

3.4. TOPO 농도의 영향

수용액 중에서 란탄족 방출 준위 에너지가 물분자에 의해 소광되어 란탄족의 형광수득률이 감소되는데, 이러한 비복사 에너지 전이를 감소시켜 형광을 증가시킬 목적으로 TOPO를 사용하였다. 최대의 형광세기를 얻기 위한 TOPO의 양을 조사하기 위해 pH를 4.5로 고정시키고, 농도가 $1.0 \times 10^{-6}M$ 인 Tb(III) 이온 용액에 Triton X-100에 녹인 TOPO를 $1.0 \times 10^{-5}M$ 에서 $2.0 \times 10^{-4}M$ 까지 변화시키면서 형광세기를 측정하였다 (Fig. 6). 그림에 나타난 바와 같이 TOPO의 농도가 낮을 때는 거의 영향을 주지 않다가 $5.0 \times 10^{-5}M$ 에서 가장 큰 형광세기를 나타내었다.

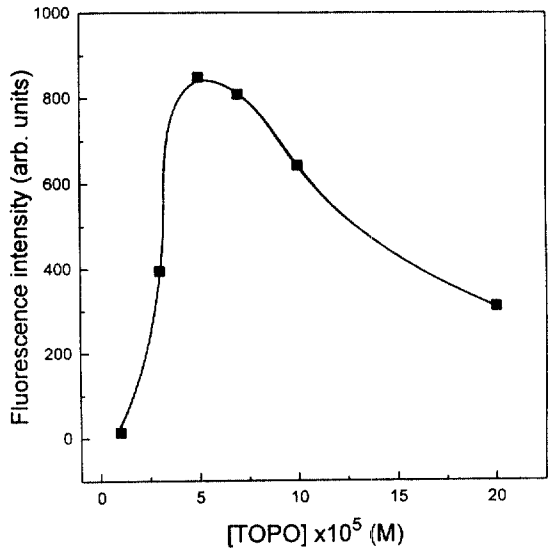


Fig. 6. Effect of TOPO on fluorescence intensity of the Tb(III) -TPA -TOPO -Triton X-100 system in aqueous solution: [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-6}M$; [TPA], $4.0 \times 10^{-4}M$; pH, 4.5; 0.05% Triton X-100; λ_{ex} , 285nm; λ_{em} , 542nm.

3.5. Triton X-100 양의 영향

Triton X-100은 물에 녹지 않는 TOPO를 녹여서 수용액 상태로 만드는 데 필요하다. Triton X-100의 양이 Tb(III)-TPA-TOPO 용액에서 Tb(III) 이온의 형광

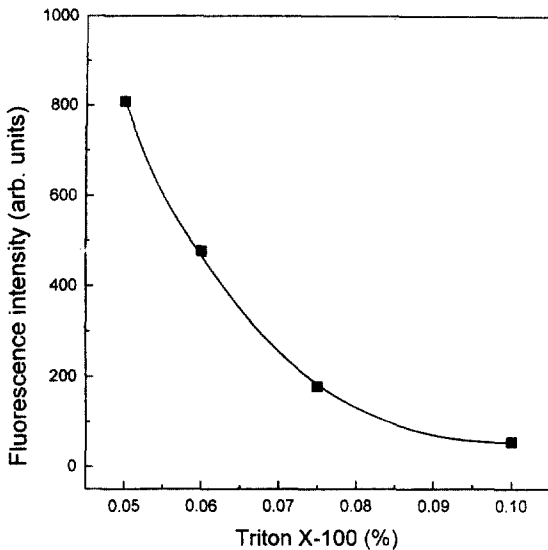


Fig. 7. Effect of concentration of Triton X-100 on fluorescence intensity of the Tb(III)-TPA-TOPO-Triton X-100 system in aqueous solution: [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-6}M$; [TPA], $4.0 \times 10^{-4}M$; pH, 4.5; λ_{exc} , 285nm; λ_{em} , 542nm.

세기에 미치는 영향을 조사하였다. 용액의 pH는 6.0, Tb(III) 이온의 농도는 $1.0 \times 10^{-6}M$, TPA의 농도는 $4.0 \times 10^{-4}M$, TOPO의 농도는 $5.0 \times 10^{-5}M$ 로 고정시키고, Triton X-100의 양을 0.05에서 0.1%까지 변화시켰을 때의 형광세기를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. $1.0 \times 10^{-2}M$ TOPO 저장용액을 만드는 데 필요한 Triton X-100의 최소한의 농도는 10%였기 때문에 Triton X-100의 농도가 이 이상되는 경우만 조사하였다. Fig. 7에 나타낸 Triton X-100의 농도는 10% Triton X-100에 녹인 TOPO 저장용액의 혼합효과를 고려한 실제 측정 용액의 Triton X-100의 농도이다. 그림에서 보여 주는 바와 같이 Triton X-100의 농도가 0.05%일 때 형광세기가 가장 센 결과를 얻었다. 그러나 fluorescence intensity가 Triton X-100의 농도에 매우 민감하므로 실제 분석에 적용하기 위해서는 Triton X-100의 농도에 따른 오차가 커지는 문제가 있다. Peter 등²¹이 sodium benzoate-triethylphosphine oxide-Triton X-100을 이용한 dysprosium, europium, terbium의 형광세기의 증가를 보고한 논문에서도 0.01M TOPO 저장용액을 만들 때에 10%의 Triton X-100을 사용한 바 있다.

3.6. 반응시간

시간에 따른 형광세기의 변화를 조사하기 위해 1시간 동안 형광세기를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 Tb(III)-TPA-TOPO의 착물 형성은 매우 빠른 시간내에 완결되는 반응으로서 최고의 형광세기를 얻기 위해 일정한 반응 시간을 주어 기다릴 필요가 없음을 알 수 있었다.

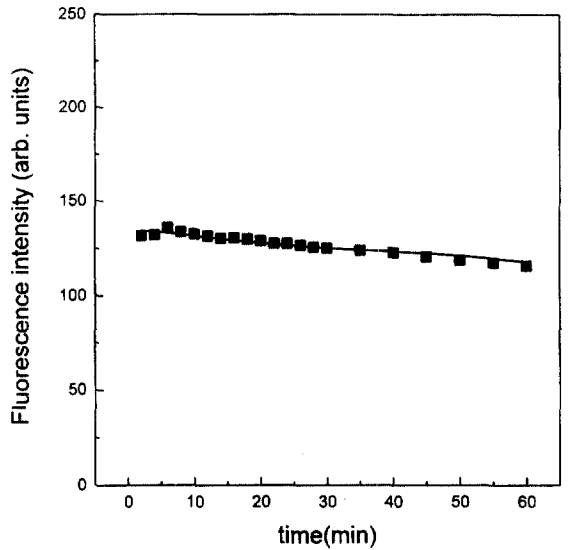


Fig. 8. Effect of the reaction time on the fluorescence intensity of the Tb(III)-TPA-TOPO-Triton X-100 system in aqueous solution: [Tb(III)], $1.0 \times 10^{-6}M$; [TPA], $4.0 \times 10^{-4}M$; [TOPO], $5.0 \times 10^{-5}M$; 0.05% Triton X-100; pH, 4.5; λ_{exc} , 285nm; λ_{em} , 542nm.

3.7. Tb(III)-TPA 착물의 조성

연속변화법을 이용하여 Tb(III) 이온과 TPA 착물의 화학양론적 조성을 결정하였다. 용액의 전체 농도는 $1.0 \times 10^{-4}M$ 이 되도록 하고, Tb(III) 이온과 TPA의 농도를 변화시키면서 형광세기를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 몰비가 1:1인 착물이 형성된다는 것을 알 수 있었다. Gao 등¹²은 Tb(III) 이온과 Trimesic Acid가 착물을 형성할 경우에도 조성이 1:1이 됨을 보고한 바 있다.

3.8. Tb(III)의 검정곡선

앞에서 조사한 최적 실험조건에서 형광분광법으로 시료용액 중의 Tb(III) 이온을 정량할 때의 검정곡선

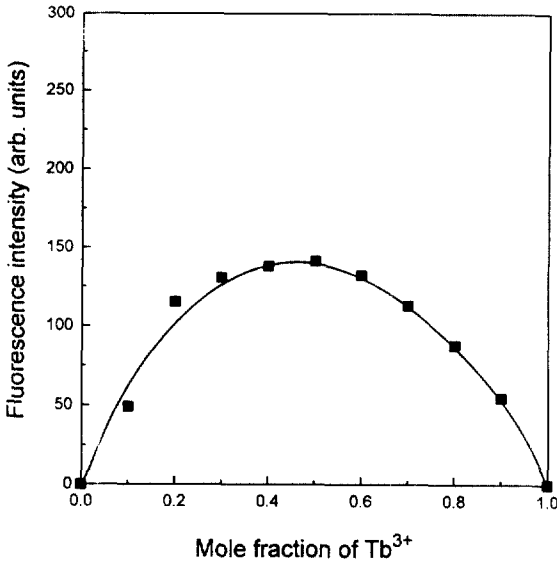


Fig. 9. Graph of fluorescence intensity versus mole fraction of terbium in Tb(III) - TPA complex ion in aqueous solution: pH, 6.0; λ_{ex} , 260nm; λ_{em} , 543nm.

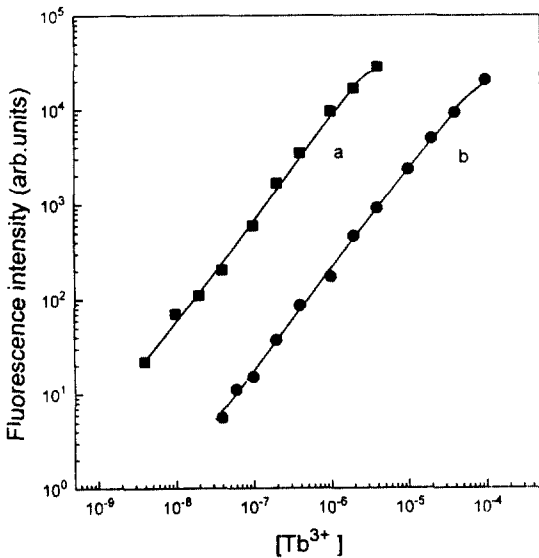


Fig. 10. Calibration curves for Tb(III) in aqueous solution. (a): [TPA], $4.0 \times 10^{-4}M$; [TOPO], $5.0 \times 10^{-5}M$; Triton X-100, 0.05%; pH, 4.5; λ_{ex} , 285nm; λ_{em} , 542nm; R, 0.9978; LOD, $4.0 \times 10^{-9}M$, (b): [TPA], $4.0 \times 10^{-4}M$; pH, 6.0; λ_{ex} , 260nm; λ_{em} , 543nm; R, 0.9992; LOD, $4.0 \times 10^{-8}M$.

을 구하였다. pH는 6.0으로 고정시키고 TPA의 농도가 $4.0 \times 10^{-4}M$ 일 때에 Tb(III) 이온의 농도가 $4.0 \times 10^{-8}M \sim 1.0 \times 10^{-4}M$ 이 되도록 만들어서 형광세기를

측정하였다. TOPO를 첨가할 때는 pH는 4.5, TPA의 농도는 $4.0 \times 10^{-4}M$ 로 고정시키고 10% Triton X-100에 녹인 TOPO는 $5.0 \times 10^{-5}M$ 을 넣고, $4.0 \times 10^{-4}M \sim 4.0 \times 10^{-5}M$ 의 Tb(III) 이온을 넣어서 측정된 용액의 형광세기를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a)는 Tb(III) - TPA - TOPO - Triton X-100 용액의 검정곡선이며, 직선성이 성립하는 범위는 $4.0 \times 10^{-9}M \sim 2.0 \times 10^{-6}M$ 이었다. 검출한계는 $4.0 \times 10^{-9}M$ 이었으며, 직선성의 상관계수는 0.9978이었다. 그리고 Fig. 10(b)는 Tb(III) - TPA 용액의 검정곡선이며 $4.0 \times 10^{-8}M \sim 4.0 \times 10^{-5}M$ 사이에서 직선성이 비교적 잘 성립하였다. 한편, 검출한계를 구해 본 결과, $4.0 \times 10^{-8}M$ 이었으며 직선성의 상관계수는 0.9992였다. 검출한계를 구할 때의 신호 대 잡음비는 3으로 정하였다. Gao 등¹²이 리간드로 trimesic acid를 썼을 때의 검출한계는 $1.6 \times 10^{-7}M$ 이었다. 그리고 Zhu 등¹⁴이 리간드로 hexafluoroacetylacetone을 사용하고 Triton X-100에 녹인 TOPO를 사용했을 때, 검출한계는 $8.0 \times 10^{-9}M$ 이었고, 신호 대 잡음비는 2였다.

3.9. 방해이온의 효과

이상의 실험방법을 실제 시료에 적용하고자 할 때, Tb(III) 이온의 정량에 방해될 수 있는 여러 이온들의 영향을 조사하였다. 앞에서 조사한 최적 조건하에서 $5.0 \times 10^{-7}M$ Tb(III) 표준용액의 형광세기에 5%의 오차를 일으키는 방해이온들의 농도를 구하여 보았다. 대부분의 란타넘 이온들이 심하게 방해하는 것으로 관찰되었는데, Pr, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu은 1배, Sm은 2배, Nd, La은 8배 이상에서 Tb(III) 형광세기에 5% 이상의 오차를 일으켰다. 다른 금속이온들 중에서 Ba, Fe는 400배, Al은 100배, Ca, Cu는 1000배까지는 방해하지 않았고, Co는 그 이상에서도 Tb(III) 이온의 형광세기에 영향을 주지 않았다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 경북대 공모과제 연구비의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. R. G. Baeyens and B. L. Ling, "Practical Spec-

- troscopy", Vol. 12, Chap. 1, Marcel Dekker, New York, U. S. A., 1991.
2. J. -C. G. Bunzil, in "Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences", J. -C. G. Bunzil and G. R. Choppin(ed.), Chap. 7, Elsevier, New York, U. S. A., 1989.
 3. E. P. Diamandis, *Anal. Chem.*, **65**, 454R(1993).
 4. J. Georges, *Analyst*, **118**, 1481(1993).
 5. F. S. Richardson, *Chem. Rev.*, **82**, 541(1982).
 6. J. L. P. Pavon and B. M. Cordero, *Analyst*, **117**, 215 (1992).
 7. N. Wang, W. Liang and Z. Zhang, *Analyst*, **117**, 1963(1992).
 8. Z. Jie and G. Sixuan, *Analyst*, **120**, 1661(1995).
 9. M. I. Saleh, A. Salhin and B. Saad, *Analyst*, **120**, 2861(1995).
 10. E. Jarvis, in "Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences", J. -C. G. Bunzil and G. R. Choppin(ed.), Chap. 3, Elsevier, New York, U. S. A., 1989.
 11. I. Yoshida, K. Koyabu, M. Nishida, F. Sagara, D. Ishii and S. Shinkai, *Analytical Sciences*, **10**, 353 (1994).
 12. J. Gao, G. Zhao, J. Kang and C. Li, *Analyst*, **120**, 2081(1995).
 13. X. Du, J. Gao, Q. Xie and J. Kang, *Talanta*, **41**, 201 (1994).
 14. G. Zhu, Z. Si, J. Yang and J. Ding, *Anal. Chim. Acta*, **231**, 157(1990).
 15. M. Morin, R. Bador and H. Dechaud, *Anal. Chim. Acta*, **219**, 67(1989).
 16. G. Albert and M. A. Massucci, *Anal. Chem.*, **38**, 215 (1966).
 17. K. Yoshimura, S. Matsuoka, T. Tabuchi and H. Waki, *Analyst*, **117**, 189(1992).
 18. J. Gorges and S. Ghazarian, *Anal. Chim. Acta*, **276**, 401(1993).
 19. B. S. Panigrahi, S. Peter, K. S. Viswanathan and C. K. Mathews, *Spectrochimica Acta., Part A*, **51**, 2289 (1995).
 20. B. S. Panigrahi, S. Peter, K. S. Viswanathan and C. K. Mathews, *Anal. Chim. Acta*, **282**, 117(1993).
 21. S. Peter, B. S. Panigrahi, K. S. Viswanathan and C. K. Mathews, *Anal. Chim. Acta*, **260**, 135(1992).
 22. Y. Xu, I. A. Hemmila and T. N. E. Lovgren, *Analyst*, **117**, 1061(1992).
 23. W. F. Sager, N. Filipescu and F. A. Serafin, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1092(1965).
 24. L. M. Perry and J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, **237**, 273(1990).
 25. E. C. Stanley, B. I. Kinneberg and L. P. Varga, *Anal. Chem.*, **38**, 1363(1966).
 26. T. L. Miller and S. I. Senkfor, *Anal. Chem.*, **54**, 2022 (1982).
 27. C. D. Tran and W. Zhang, *Anal. Chem.*, **62**, 835 (1990).
 28. F. Halverson, J. S. Brinen and J. R. Leto, *J. Chem. Phys.*, **41**, 157(1964).
 29. F. Halverson, J. S. Brinen and J. R. Leto, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2752(1964).