

## 무거운 란탄족 이온 착물의 전기화학적 연구

朴鍾民 · 金在均 · 孫炳贊  
한남대학교 이과대학 화학과  
\*배재대학교 이공대학 화학과  
(1992. 7. 27 접수)

### Electrochemical Studies on the Heavy Lanthanide Complexes

Pak Chong Min<sup>†</sup>, Kim Chae Kyun, Son Byung Chan\*  
Department of Chemistry, Han Nam University, Taejon 300-791, Korea  
\*Department of Chemistry, Pai Chai University, Taejon 302-735, Korea  
(Received Jul. 27, 1992)

**요 약.** 무거운 란탄족 이온( $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  및  $Lu^{3+}$ )과 alizarin red S(ARS) 사이에 생성한 착물의 전기화학적 거동을 직류폴라로그래피, 펄스차이폴라로그래피 및 순환전압전류법으로 연구하였다. 0.1M LiCl 지지전해질 용액에서 착화제인 ARS는 2전자 1단계의 가역성환원반응으로 30°C까지는 확산 지배적이었으며 전극반응에서 흡착이 거의 일어나지 않았다.

란탄족 이온과 ARS는 1:3 착물을 형성하였으며 이 착물의 환원과는 펄스차이폴라로그래피 및 순환전압전류법으로 흡착성 착물과임을 확인하였다. 착물과의 환원전위는 ARS의 환원파보다 음전위에서 나타났으며 란탄족이온의 농도의 증가에 따른 ARS의 봉우리전류( $P_1$ )의 감소와 착물의 봉우리전류( $P_2$ )의 증가는 pH=9.5, 0.1M LiCl 및 ARS의 농도  $1 \times 10^{-3}M$ 일 때 란탄족 이온의 농도  $2 \times 10^{-6}M \sim 6.4 \times 10^{-5}M$  범위에서 직선적으로 변화하였다.

**ABSTRACT.** Electrochemical behavior of the heavy lanthanide complexes of alizarin red S (ARS) has been investigated by d. c. polarography, differential pulse polarography and cyclic voltammetry.

The reduction mechanism at a mercury electrode of alizarin red S as a complexing ligand showed a one step of two-electron transfer and the electron process is found to be reversible.

Alizarin red S forms a 3:1 adsorptive complexes with lanthanides and the complexes are reduced via one step of two-electron. The reduction potential of complex wave( $P_2$ ) shifted more negatively than the ligand wave( $P_1$ ).

The linear calibration curves of the decreasing  $P_1$  and increasing  $P_2$  is obtained when the lanthanide concentration varies from  $2.0 \times 10^{-6}M$  to  $6.4 \times 10^{-5}M$  under the condition of pH 9.5, 0.1M LiCl and  $1 \times 10^{-3}M$  ARS.

**Key Words :** Lanthanides, Alizarin red S, Polarography, Cyclic voltammetry

## 1. 서 론

란탄족 이온이 리간드와 착물을 형성하려면 금속이온의 비어 있는 더 높은 에너지 궤도함수(5d, 6s, 6p)가 결합에 참여하여야 하므로 수용액에서 란탄족 이온과 리간드간의 결합은 리간드의 입체적 구조, 리간드의 염기도, 리간드 내에 존재하는 결합 원소의 전기음성도, 란탄족 이온의 이온반경 및 용매에 따라 영향을 받는다.

일반적으로 란탄족 이온들은 EDTA나 DTPA 같은 약한 산, o-cresolphthalexon(OCP), thymolphthalexon (TP) 및 xylenol orange 같은 triphenyl methane 염료<sup>1,2</sup>, tetracycline, crown ether 및 cryptand 같은 거대고리 화합물<sup>3,5</sup> 기타 pyrocatechol violet<sup>6</sup>, alizarin red S, alizarin-complexone<sup>7</sup>, 8-hydroxyquinoline<sup>8</sup>, N, N'-di(2-hydroxy-5-sulphophenyl)-c-cyanformagan<sup>9</sup> 및 carboxy hydroazo<sup>10</sup> 등의 리간드와 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이들 리간드 및 착물에 대한 전기화학적 연구가 부분적으로 보고되어 있다.

Gao<sup>1</sup> 등은 0.1M NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 지지전해질용액에서 o-cresolphthalexon(OCP)와 희토류 원소 사이에 형성된 착물의 전기화학적 특성을 조사하여 착물의 환원과는 OCP의 환원과보다 음전위에서 나타나고 봉우리 높이는 희토류 원소의 농도와 직선 관계가 성립하며 흡착착물과라고 보고하였다.

Zhang<sup>2</sup> 등은 NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 완충용액에서 thymolphthalexon은 Dy<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> 및 Lu<sup>3+</sup> 이온 등 란탄족 이온과 착물을 형성하며 착화제인 TP보다 약하게 전극에 흡착하며 이 흡착성 착물과의 봉우리 높이는 란탄족 이온의 농도를 증가시키면 직선적으로 감소했다고 보고하였다.

Gao<sup>10</sup> 등은 KNO<sub>3</sub> 지지전해질 용액에서 란탄족 금속이온과 N, N'-di(2-hydroxy-5-sulphophenyl)-c-cyanformazan은 흡착착물을 형성하며 이 착물의 환원과의 봉우리 높이고 Ce<sup>3+</sup> 이온은 3×10<sup>-7</sup>~3×10<sup>-6</sup>M 농도 범위에서 Nd<sup>3+</sup> 이온의 경우에는 5×10<sup>-7</sup>~3×10<sup>-6</sup>M 농도 범위에서, 그리고 Sm<sup>3+</sup> 이온의 경우에는 3×10<sup>-7</sup>~2×10<sup>-6</sup>M 농도 범위에서 직선관계가 성립함을 보고하였다.

Wang<sup>11,12</sup> 등은 HOAc-NaOAc 지지전해질용액에서 erichrome azuroil B(ECAB)에 Yb<sup>3+</sup> 이온을 첨가하여

펄스차이폴라로그래를 조사한 결과 새로운 봉우리는 나타나지 않고 ECAB 봉우리 높이가 Yb<sup>3+</sup> 이온의 농도 범위 1×10<sup>-6</sup>~2×10<sup>-5</sup>M에서 감소했다고 보고하였다.

Jia<sup>13</sup> 등은 NaClO<sub>4</sub> 지지전해질용액에서 8-hydroxyquinoline은 하나의 환원파(P<sub>1</sub>)를 나타내고 여기에 Tb<sup>3+</sup> 이온을 첨가하면 보다 음전위에서 새로운 환원파(P<sub>2</sub>)를 생성하며 Tb<sup>3+</sup> 이온의 농도의 증가에 따른 P<sub>1</sub>의 봉우리 높이의 직선적인 감소와 P<sub>2</sub>의 봉우리 높이의 직선적인 증가는 각각 다른 조건에서 나타났다고 하였다.

Li<sup>14</sup> 등은 산성 완충용액에서 arizarin red S(ARS)와 La<sup>3+</sup> 이온으로 생성된 착물과에 대한 전극반응을 조사하여 흡착된 ARS와 착물에 배워된 ARS가 각각 다른 전위에서 환원된다고 보고하였다.

Li<sup>15</sup> 등은 HOAc-NaOAc 수용액에서 arizarin complexone (ALC)과 Tm<sup>3+</sup> 사이에 형성한 착물의 환원파의 봉우리전류와 Tm<sup>3+</sup> 농도 범위 1×10<sup>-8</sup>~1×10<sup>-7</sup>M 사이에서 직선관계가 성립함을 보고하였다.

Shang<sup>16</sup> 등은 NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 완충용액에서 Ge(IV)-ALC 착물의 폴라로그래픽 거동을 조사한 결과 3개의 흡착과가 생성함을 발견하였으며 3번째 환원파인 P<sub>4</sub>가 분석에 가장 유용하다고 하였다.

본 연구에서는 무거운 란탄족 이온(Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 및 La<sup>3+</sup>)과 착화제 사이에 형성한 착물의 전기화학적 연구에 중점을 두고 있으므로 (1) 착화제의 선정 (2) 착물의 전기화학적 특성 등을 조사하여 착화제와 착물의 전극반응 메커니즘을 규명하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 실험용액

란탄족 원소화물은 Aldrich의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특급시약(99.0%)을 사용하였으며 지지전해질로써 Wako의 LiCl, KCl, NaCl, KBr, NaClO<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr 및 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NI의 특급시약을 사용하였다. 극대역 제제는 Merck의 gelatine 특급시약을 사용하였다.

착화제로 사용한 alizarin red S는 Aldrich의 특급시약을 사용하였으며 전해용액은 저장용액을 적절한 농

도로 회석시키고 Clark-Lubs 완충용액을 사용하여 pH 를 조절하였다.

2.2 기기

직류폴라로그래피 및 펄스차이 폴라로그래피에서는 EG & G의 PAR Model 303A Static Mercury Dropping Electrode(SMDE)와 PAR Model 174A Polarographic Analyzer를 사용하였으며, PAR Model RE 0074 X-Y 기록계로 전압전류곡선을 기록하였다. 순환 전압전류법에서는 PAR Model 174A Polarographic Analyzer에 PAR Model 175 Universal Programmer를 연결하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Alizarin red S의 전기화학적 성질

3.1.1. 직류 및 펄스차이폴라로그래피

전해용액의 pH를 Clark-Lubs 완충용액으로 조절하고 0.1M LiCl 지지전해질에서 ARS의 직류 및 펄스차이폴라로그래피를 얻었다. 지지전해질은 제 4급 알킬암모늄보다 LiCl, NaClO<sub>4</sub> 및 HOAc-NaOAc를 사용하였을 때 재현성이 좋은 전압전류곡선을 얻었다. ARS의 환원파는 Fig. 1과 같이 하나의 환원파(E<sub>1/2</sub> = -0.74V vs. Ag/AgCl)로 나타났다.

[pH의 영향]

펄스차이폴라로그래피에서 pH 변화에 대한 ARS의 환

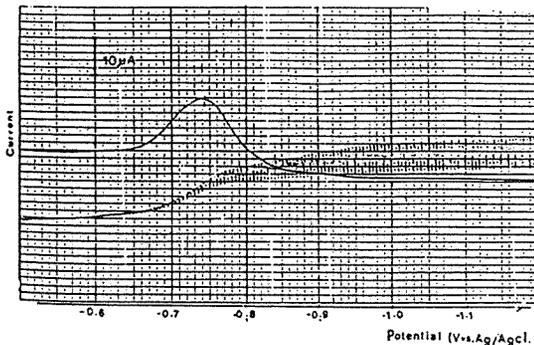


Fig. 1. DC & DP polarograms of alizarin red S  
0.1M LiCl, scan rate=10mV/sec, T=25°C  
0.01% gelatine, pH=9.5, [ARS]=4 × 10<sup>-3</sup>M

원파의 봉우리전위 및 봉우리 전류의 변화는 Fig. 2와 같이 pH 증가에 따라 봉우리전위는 음전위이동하였으나 pH 5~10에서 거의 일정하였으며 봉우리 전류도 불규칙적으로 변화하였지만 pH 8~10에서 비교적 안정한 값을 나타내었다.

직류폴라로그래피에서 pH 변화에 대한 ARS의 환원파의 logarithmic analysis는 Table 1과 같이 pH가 증가할

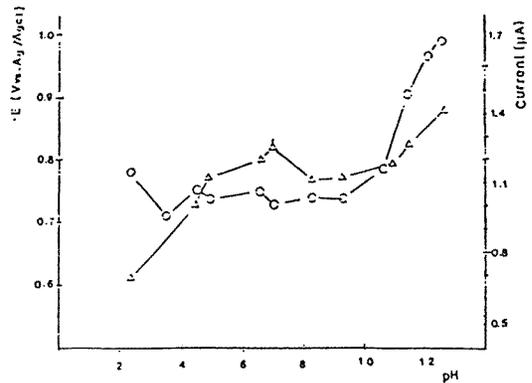


Fig. 2. Dependence of peak potential(○) and peak current(Δ) of alizarin red S at different pH  
0.1M LiCl, T=25°C, [ARS]=1 × 10<sup>-4</sup>M

Table 1. Logarithmic analysis of the reduction for alizarin red S

pH	-E <sub>p</sub> (V vs. Ag/AgCl)	i <sub>p</sub> (µA)	reciprocal slope [ΔE/Δlog(i/i <sub>d</sub> -i)]
2.40	0.782	0.70	0.083
3.50	0.717	0.85	0.082
4.50	0.752	1.00	0.062
4.99	0.739	1.12	0.056
6.52	0.748	1.20	0.047
7.05	0.737	1.26	0.046
8.30	0.742	1.12	0.038
9.32	0.742	1.13	0.033
10.43	0.787	1.18	0.035
11.48	0.905	1.25	0.038
12.20	0.966	1.32	0.042
12.52	0.985	1.40	0.044

수록 직선의 기울기는 감소하다가 pH 9.32에서는 가역적인 2전자 반응의 29mV(-59/n)에 가장 가까운 값을 나타내었다. ARS의 농도  $1 \times 10^{-4}$ M에서 pH 변화에 따른 Tome's test 결과  $E_{3/4}-E_{1/4}$ 이 32mV로서 ARS의 환원반응은 가역성 2전자 반응임을 알 수 있었다. 따라서 붕우리전위 및 붕우리전류가 거의 일정한 값을 나타내는 범위로 2전자 환원반응의 가역적인 거동을 보이는 pH 9.5를 적합한 실험조건으로 선정하였다.

#### [확산전류의 확인]

직류 및 펄스차이폴라로그래프에서 환원단계의 전류가 확산전류에 의한 것인지의 유형을 조사하기 위하여 ARS의 농도에 따른 한계전류값을 도기한 결과는 Fig. 3과 같이 농도의 증가에 따라 한계전류는 직선적으로 증가하였으며 ARS의 농도에 대한 붕우리 전류의 비( $i_p/C$ )가 일정한 값을 나타내므로 환원에 관련한 전류는 확산 지배적임을 알 수 있었다.

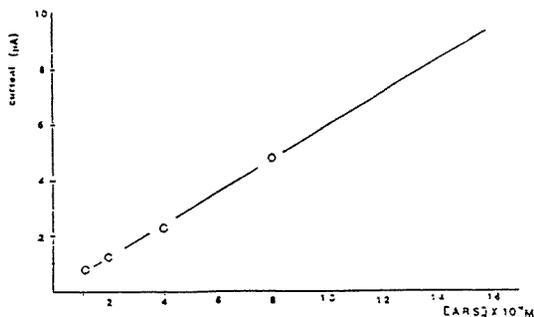


Fig. 3. Relationship between the limiting current and the concentration of alizarin red S

0.1M LiCl, pH=9.5, T=25°C

또한 10°C~40°C 범위에서 온도변화에 대한 ARS의 환원파의 변화는 온도가 증가할수록 붕우리전위는 음전위 이동하였으며 35°C부터는 음전위 이동하는 정도가 대단히 컸다. 붕우리전류의 온도계수도 30°C까지는 1.8%/°C이지만 35°C에서는 2.4%/°C를 나타내므로 ARS의 환원반응은 30°C보다 온도가 낮아야 확산 지배적인 전극반응이 일어난다는 결론을 얻게 되어서 실험 온도를 25°C로 선정하였다. Ilkovic 식을 이용해서 반

응에 관련한 전자수를 계산하였다.

$i_d=0.66\mu A$ ,  $C=1 \times 10^{-4} \times 10^3/m \text{ mol/l}$ ,  $m=2.92 \text{ mg/sec}$ ,  $t=0.5 \text{ s}$  및  $D=8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  값<sup>8</sup>을  $i_d=706n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ 에 대입하여 구한 n 값은 1.82로서 2전자 환원반응임을 알았다.

#### 3.1.2. 순환전압전류곡선

[전극반응의 가역성]

전극반응의 메카니즘을 조사하기 위하여 전위의 주사방향을 -1.1volt에서 반대로 바꾸어서 ARS의 순환전압전류곡선을 측정하였다.

ARS의 전극반응은 하나의 환원파에 대한 하나의 산화파로 나타났으며 주사속도의 증가에 따라 환원파의 붕우리 전위는 음전위 이동하였고, 산화파의 붕우리전위는 약간 양전위 이동하였으며 붕우리전류는 모두 증가하였지만 가역성에 가까운 모양을 보였으며 실험결과는 Table 2와 같다. Fig. 4는 일정한 농도에서 ARS의 순환전압전류곡선에서 환원붕우리전류( $i_{pc}$ )와 주사속도( $V^{1/2}$ )와의 관계를 도시하였다. 주사속도의 증가에 따라 환원 붕우리전류는 거의 직선적으로 증가하였지만 주사속도가 100mV/sec 이상일 때는 직선관계에서 약간 벗어났다. 또한 환원 붕우리전류에 대한 산화 붕우리전류의 비( $i_{pa}/i_{pc}$ )는 대체로 1보다 작은 값이며 주사속도가 낮을수록 1에 가까운 값을 나타내었다. 이와

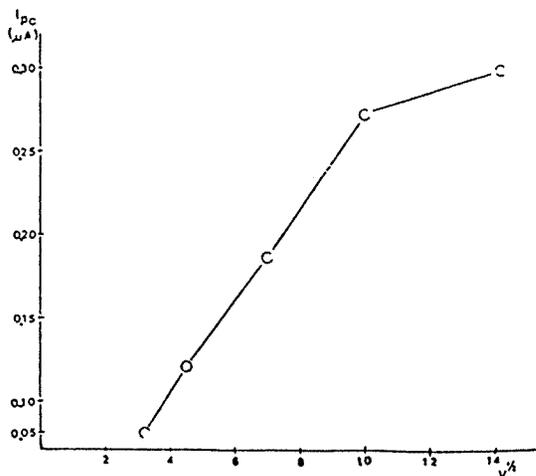


Fig. 4. Plot of  $i_{pc}$  vs  $V^{1/2}$  for alizarin red S

[ARS]= $1 \times 10^{-4}$ M, 0.1M LiCl, pH=9.5, T=25°C

Table 2. Cyclic voltammetric data for alizarin red S at different concentration and scan rate.

[ARS] (M)	scan rate (mV/sec)	$-E_{pc}$ (V vs. Ag/AgCl)	$-E_{pa}$	$i_{pc}$	$i_{pa}$	$i_{pc} V^{-1/2}$	$i_{pa}/i_{pc}$	$\Delta E_p$ (V)
$8 \times 10^{-6}$	10	0.717	0.675	0.085	0.075	0.025	0.938	0.042
	20	0.719	0.669	0.099	0.093	0.022	0.939	0.050
	50	0.727	0.662	0.150	0.140	0.023	0.933	0.065
	100	0.740	0.650	0.212	0.175	0.021	0.825	0.090
	200	0.760	0.630	0.271	0.195	0.019	0.720	0.130
$1 \times 10^{-4}$	10	0.730	0.689	0.080	0.070	0.022	0.875	0.041
	20	0.733	0.684	0.120	0.100	0.027	0.833	0.049
	50	0.752	0.676	0.186	0.161	0.026	0.865	0.076
	100	0.757	0.664	0.272	0.200	0.027	0.735	0.095
	200	0.766	0.668	0.299	0.212	0.022	0.709	0.098
$2 \times 10^{-4}$	10	0.720	0.661	0.182	0.158	0.058	0.868	0.059
	20	0.720	0.663	0.276	0.240	0.062	0.869	0.057
	50	0.732	0.660	0.401	0.360	0.057	0.898	0.072
	100	0.743	0.650	0.552	0.450	0.055	0.815	0.093
	200	0.763	0.620	0.672	0.514	0.048	0.765	0.143
$4 \times 10^{-4}$	10	0.744	0.650	0.260	0.248	0.075	0.958	0.094
	20	0.750	0.640	0.331	0.318	0.074	0.961	0.110
	50	0.760	0.635	0.528	0.508	0.075	0.962	0.125
	100	0.754	0.612	0.752	0.680	0.075	0.904	0.142
	200	0.765	0.591	1.007	0.824	0.072	0.818	0.174

0.1M LiCl pH=9.5 T=25°C HMDE=1.10mm<sup>2</sup>

같은 실험결과는 전극반응은 유사가역반응임을 알 수 있었다.

#### [전류함수의 변화]

주사속도 변화에 따른 전류함수( $i_{pc} V^{-1/2}$ 에 비례함)를 도시한 결과는 Fig. 5와 같이 거의 일정한 값을 나타내었다. 이와 같은 특성은 실시한 실험조건에서 전극반응은 전자이동에 의한 전기화학적 반응이 주된 반응임을 시사하였다.

#### [흡착현상의 조사]

일반적으로 반응물이 흡착성일 경우 standing time이 증가할수록 흡착되는 화학종이 전극에 빠르게 축적됨에 따라 환원전류는 증가한다고 알려져 있다. 전극표면에서의 흡착현상을 조사하기 위하여 0.1M LiCl 지지

전해질에서 환원과가 생성하기 앞전위(-0.60 V vs. Ag/AgCl)에서 0~120초 간격으로 standing time을 변화시킨 ARS의 환원 봉우리전류의 변화는 Fig. 6과 같이 ARS의 농도가  $2.5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4} M$  농도범위에서 거의 일정한 값을 나타내었다. 이와 같은 현상은 실시한 실험조건에서 반응물이나 생성물이 전극에 거의 흡착되지 않음을 의미한다.

또한 Wopshall<sup>17</sup> 등은 순환전압전류곡선에서 환원 봉우리전류가 산화 봉우리전류보다 클 때에는 반응물이 약하게 전극에 흡착되는 경우이며, 반대로 산화 봉우리전류가 환원 봉우리전류보다 클 때에는 생성물이 약하게 전극에 흡착되는 경우로서 이러한 현상을 전류함수( $i_{pa}/i_{pc} = 0.446 = i_{pa}/n F A C_o \gamma D_o n F A V / RT$ )를

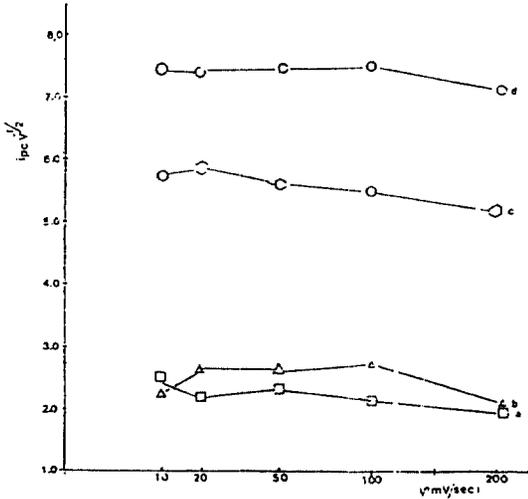


Fig. 5. Plot of  $i_{pc} V^{-1/2}$  vs.  $V$  for alizarin red S  
 0.1M LiCl, pH=9.5, T=25°C  
 a)  $8 \times 10^{-5}M$  b)  $1 \times 10^{-4}M$  c)  $2 \times 10^{-4}M$  d)  $4 \times 10^{-4}M$

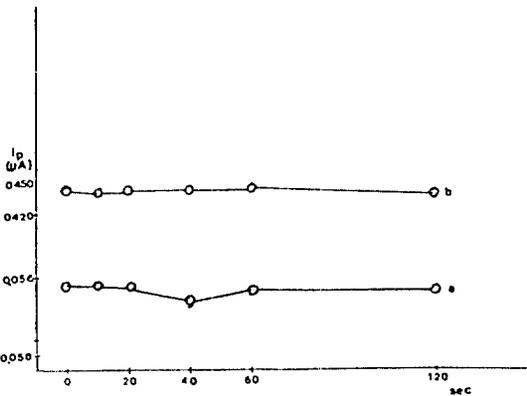


Fig. 6. Dependence of peak current on standing time before scanning

0.1M LiCl, pH=9.5, T=25°C  
 a)  $2.5 \times 10^{-5}M$  ARS b)  $4 \times 10^{-4}M$  ARS

$V^{1/2}$ 에 따라 도시하였을 때 주사속도의 증가에 따라 증가하면 반응물이 전극에 흡착되고 감소하면 생성물이 흡착된다고 하였다. ARS의 농도변화에 따른  $[\phi(at)]_p$

=0.446을 주사속도의 변화에 따라 도시한 결과 Fig. 7과 같이 거의 수평선을 얻었다. 이와 같은 실험결과로부터 ARS의 전극반응에서는 흡착현상이 거의 일어나지 않음을 확인하였다.

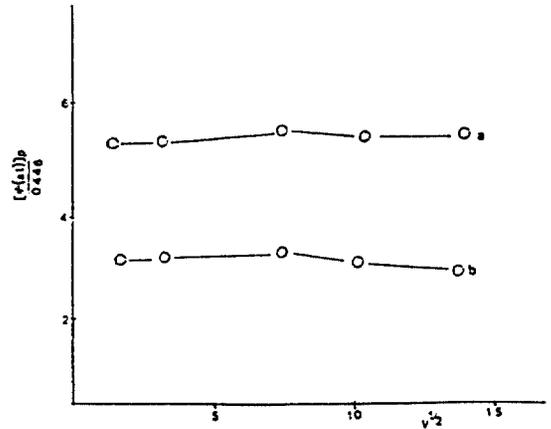


Fig. 7. Plot of  $[\phi(at)]_p/0.446$  vs  $V^{1/2}$   
 0.1M LiCl, pH=9.5, T=25°C  
 a)  $8 \times 10^{-5}M$  ARS b)  $4 \times 10^{-4}M$  ARS

[표준 속도상수의 계산]

가역 또는 비가역 반응에서 Nicholson<sup>18</sup> 등은 표준 속도상수를 측정하기 위하여 함수  $\phi(=(RT/nFD\pi V)^{1/2} K_s)$ 와  $n \Delta E_p$ 와의 working curve를 그린 다음 표준 속도상수 ( $K_s$ )를 구하는 방법을 제안하였다.

ARS의 농도  $1 \times 10^{-4}M$ 에서 주사속도 200mV/sec까지 측정 가능한 속도상수를 조사한 결과 속도상수( $K_s$ )는  $1.8 \times 10^{-4} \sim 7.4 \times 10^{-4} V^{1/2}cm/sec$  로서 유사 가역반응의 속도상수 범위 ( $2 \times 10^{-5} \sim 0.3 V^{1/2}cm/sec$ )에 속하는 값으로 나타났다.

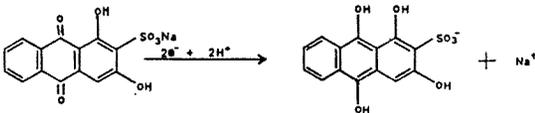
3.1.3. ARS의 전극반응 메커니즘

적하수은전극에서 ARS는 전기적으로 활성을 띤 기가 벤젠고리의 카르보닐기로서 quinone형이 quinol로 되는 2전자 1단계 반응이었다. 직류폴라로그래에서 반파전위( $E^{1/2}$ )가  $-0.74 V$  vs. Ag/AgCl이고 기울기는 pH 9.5에서 2전자 가역반응에 가장 가까운 값을 나타내었으며 산성에서는 수소이온의 영향 등으로 일정한

플라로그래를 얻을 수 없었다.

순환전압전류법에서 ARS의 전극반응을 분석한 결과

- 1)  $E_{pc}$ 는 주사속도 증가에 따라 음전위 이동하였다.
- 2)  $i_{pc}$ 는 주사속도 증가에 따라 증가하였지만 비직선적이었다.
- 3)  $\Delta E_p$ 는 주사속도 증가에 따라 40~174mV로 증가하였다.
- 4)  $i_{pa}/i_{pc}$ 는 농도가 낮을 때 주사속도가 작을 때 1에 가까운 값을 나타내었으나 모두 1보다 작은 값이었다. 이와 같은 실험 결과로부터 ARS의 환원반응은 순환전압전류법에서는 유사가역반응임을 알 수 있으며 다음과 같은 환원과정을 예측할 수 있다.



### 3.2. $\text{Ln}^{3+}$ -ARS 착물의 전기화학적 성질

#### 3.2.1. 직류 및 펄스차이플라로그래

ARS와 무거운 란탄족 이온과의 사이에 생성된 착물에 대한 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 일정한 ARS의 농도( $2 \times 10^{-3}\text{M}$ )에서 무거운 란탄족 이온의 농도를  $2 \times 10^{-6}\text{M}$ 에서  $6.4 \times 10^{-5}\text{M}$ 로 변화시키면서 착물을 형성시킨 다음 0.1M LiCl 지지 전해질 용액에서 Clark-Lubs 완충용액으로 pH 9.5로 조절한 후 직류 및 펄스차이플라로그래를 측정하여 분석한 결과는 Table 3 및 Fig. 8~11과 같다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 ARS의 환원파( $E_{1/2} = -0.74\text{ V vs. Ag/AgCl}$ )보다 음전위에서( $E_{1/2} = -0.80 \sim -0.87\text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) 착물의 환원파로 볼 수 있는 새로운 환원파가 생성하여 두 개의 환원파로 나타났다. 이러한 특성은 무거운 란탄족 이온 착물이 모두 유사한 경향을 나타내었다.

[확산전류의 확인]

착물의 환원단계의 전류가 확산지배적인지 확인하기 위하여 두번째 환원파에 대해서 착물의 농도에 따

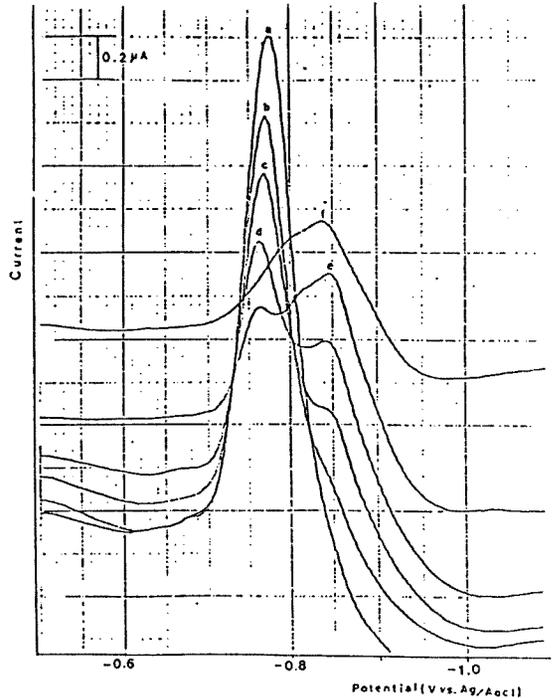


Fig. 8. DP polarograms of  $\text{Tm}^{3+}$ -ARS complexes

0.1M LiCl, pH=9.5, 0.015% gelatine, scan rate=10mV/sec T=18°C, [ARS]= $2 \times 10^{-3}\text{M}$

a)  $[\text{Tm}^{3+}] = 2.0 \times 10^{-6}\text{M}$  b)  $[\text{Tm}^{3+}] = 4.0 \times 10^{-6}\text{M}$   
 c)  $[\text{Tm}^{3+}] = 8.0 \times 10^{-6}\text{M}$  d)  $[\text{Tm}^{3+}] = 1.6 \times 10^{-5}\text{M}$   
 e)  $[\text{Tm}^{3+}] = 3.2 \times 10^{-5}\text{M}$  f)  $[\text{Tm}^{3+}] = 6.4 \times 10^{-5}\text{M}$

른 한계전류값을 도시한 결과는 Fig. 9와 같이 한계전류가 착물의 농도에 비례하므로 이 착물의 환원과정은 확산지배적이라 할 수 있었다.

$\text{Ln}^{3+}$ -ARS 착물의 환원반응에 관련한 전자수를 구하기 위하여  $E_{dmc}$ 를  $\log(i/i_{d-i})$ 에 대하여 도시한 결과 금속착물파인 두번째 환원파의 기울기는 무거운 란탄족 이온이 거의 비슷한 값을 나타내어 27.2~32.4mV이고 Tome's test 결과  $E_{3/4}-E_{1/4}$  값이 38~46mV로서  $\text{Ln}^{3+}$ -ARS 착물의 환원반응은 2전자 1단계의 비가역성 전극반응으로 생각된다.

[흡착성 착물파]

Fig. 8과 Table 3에서 란탄족 이온의 농도를 증가시

Table 3. Polarographic data for  $\text{Ln}^{3+}$ -alizarin red S complexes in LiCl supporting electrolyte

Ln	[M]	1st Wave		2nd Wave	
		$-E_p$ (V vs. Ag/AgCl)	$i_p$ ( $\mu\text{A}$ )	$-E_p$ (V vs. Ag/AgCl)	$i_p$ ( $\mu\text{A}$ )
$\text{Gd}^{3+}$	$2 \times 10^{-6}$	0.755	1.10	0.840	0.02
	$4 \times 10^{-6}$	0.750	0.87	0.835	0.05
	$8 \times 10^{-6}$	0.746	0.60	0.826	0.08
	$1.6 \times 10^{-5}$	0.738	0.45	0.800	0.17
	$3.4 \times 10^{-5}$	0.736	0.25	0.800	0.25
	$6.4 \times 10^{-5}$	0.730	0.08	0.818	0.28
$\text{Ho}^{3+}$	$2 \times 10^{-6}$	0.776	·	0.860	0.01
	$4 \times 10^{-6}$	0.774	0.91	0.845	0.03
	$8 \times 10^{-6}$	0.751	0.66	0.836	0.12
	$1.6 \times 10^{-5}$	0.748	0.42	0.833	0.21
	$3.4 \times 10^{-5}$	0.743	0.19	0.823	0.29
	$6.4 \times 10^{-5}$	0.743	0.17	0.822	0.36
$\text{Er}^{3+}$	$2 \times 10^{-6}$	0.793	1.04	0.857	0.02
	$4 \times 10^{-6}$	0.770	0.83	0.855	0.04
	$8 \times 10^{-6}$	0.764	0.65	0.855	0.08
	$1.6 \times 10^{-5}$	0.762	0.48	0.854	0.16
	$3.4 \times 10^{-5}$	0.762	0.17	0.847	0.29
	$6.4 \times 10^{-5}$	0.760	·	0.826	0.34
$\text{Yb}^{3+}$	$2 \times 10^{-6}$	0.775	1.13	0.870	0.02
	$4 \times 10^{-6}$	0.772	0.88	0.855	0.04
	$8 \times 10^{-6}$	0.764	0.60	0.855	0.08
	$1.6 \times 10^{-5}$	0.762	3.38	0.852	0.16
	$3.4 \times 10^{-5}$	0.760	0.15	0.850	0.32
	$6.4 \times 10^{-5}$	0.760	0.07	0.841	0.64

[ARS] =  $2 \times 10^{-4}$  pH = 9.5 T = 25°C

켰을 때, 즉  $\text{Ln}^{3+}$ -ARS 착물의 농도가 증가되었을 때 착화제와 착물의 봉우리전류의 변화를 나타내었다.

란탄족 이온의 농도를 증가시키면 ARS의 환원파의 봉우리전류( $P_1$ )은 감소하고  $\text{Ln}^{3+}$ -ARS 착물의 환원파의 봉우리전류( $P_2$ )는 증가하였다.  $P_1$ 은 란탄족 이온 농도가 증가함에 따라 감소하다가 착물의 생성이 완결되는 점에서 소멸되었으며  $P_2$ 는 란탄족 이온 농도의 증가에 따라 증가하였다.  $P_2$ 는 또한 ARS의 농도의 증가에 따라 증가하여 극대치를 이루다가 다시 감소하였다(Fig. 10). ARS의 농도를 증가시키면 착물의 농도가

증가하므로 봉우리높이가 증가하지만 착물의 생성이 완결된 후에는 과량의 ARS가 착물의 흡착을 방해하기 때문에 봉우리전류가 감소한다고 할 수 있다. 이와 같은 현상은 배위체가 전극 표면에서 환원되는 동시에 착물이 전극에 흡착되어 생성되는 환원파로서 흡착성 착물이라 할 수 있다.<sup>8</sup>

$\text{Ln}^{3+}$ -ARS 착물의 봉우리 높이와 온도와의 관계는 Fig. 11과 같이 온도가 증가할수록 봉우리 높이는 증가하다가 20°C에서 극대치가 된 후 다시 감소하였다. 이와 같은 현상도 흡착성 착물파의 특성을 나타내는 것

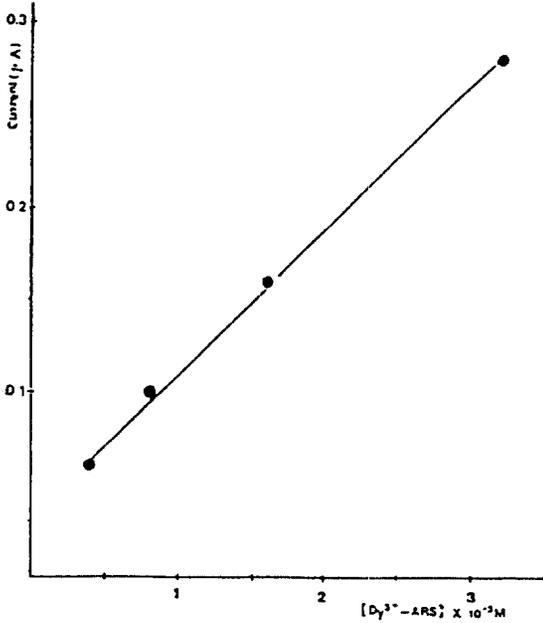


Fig. 9. Relationship between the limiting current & the concentration of Dy<sup>3+</sup>-ARS complex  
0.1M LiCl, pH=9.5, T=18°C

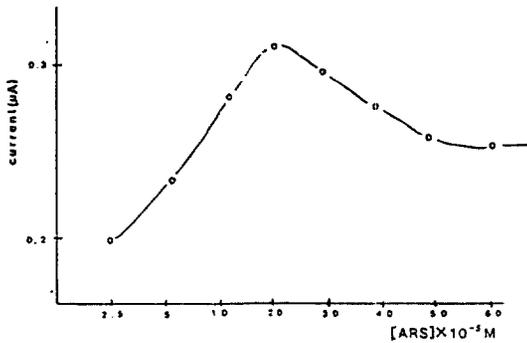


Fig. 10. Dependence of wave height on [ARS] for Lu<sup>3+</sup>-ARS complex  
[Lu<sup>3+</sup>]=6 × 10<sup>-6</sup>M, 0.1M LiCl, pH=9.5, T=18°C

으로 온도가 높아지면 흡착속도는 커져서 봉우리 높이가 증가하지만 20°C를 초과하면 높은 온도의 영향으로 흡착속도보다는 탈흡착이 우세한 인자로 작용하여 착

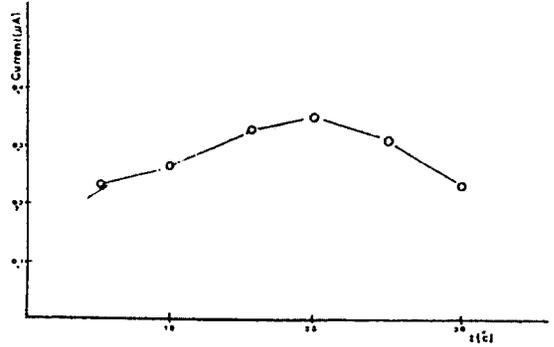


Fig. 11. Effect of temperature on Yb<sup>3+</sup>-ARS complex  
[ARS]=2 × 10<sup>-4</sup>M, [Yb<sup>3+</sup>]=3.4 × 10<sup>-6</sup>M, 0.1M LiCl, pH=9.5

물의 흡착량이 줄어들어 봉우리 높이가 감소한다고 할 수 있다.<sup>19)</sup>

란탄족 이온의 분석에 이용하기 위하여 란탄족 이온의 농도의 증가에 따라 P<sub>1</sub>의 직선적인 감소와 P<sub>2</sub>의 직선적인 증가 조건을 조사하였다(Fig. 12~13). 그 결과 란탄족 이온의 농도가 2 × 10<sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10<sup>-5</sup>M에서 직선적으로 변화하는 최적조건을 나타내어 Table 4에 수록하였다.

또한 ARS의 농도가 금속농도의 3배가 되었을 때 첫

Table 4. Optimum concentration of Ln<sup>3+</sup> ions for calibration curve of Ln<sup>3+</sup>-ARS complex

Ln <sup>3+</sup> (M)	P <sub>1</sub> 의 직선적 감소 (ligand)	P <sub>2</sub> 의 직선적 증가 (complex)
Gd <sup>3+</sup>	4 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>	8 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>
Tb <sup>3+</sup>	4 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>	8 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>
Dy <sup>3+</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup> ~ 3.2 × 10 <sup>-5</sup>	4 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>
Er <sup>3+</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup> ~ 1.6 × 10 <sup>-5</sup>	4 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>
Ho <sup>3+</sup>	4 × 10 <sup>-6</sup> ~ 3.2 × 10 <sup>-5</sup>	4 × 10 <sup>-6</sup> ~ 3.2 × 10 <sup>-5</sup>
Tm <sup>3+</sup>	4 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>	4 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>
Yb <sup>3+</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup> ~ 3.2 × 10 <sup>-5</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>
Lu <sup>3+</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup> ~ 6.4 × 10 <sup>-5</sup>

[ARS]=2 × 10<sup>-3</sup>M 0.1M LiCl pH=9.5 T=18°C

P<sub>1</sub> : peak current of ARS

P<sub>2</sub> : peak current of Ln<sup>3+</sup>-ARS complex

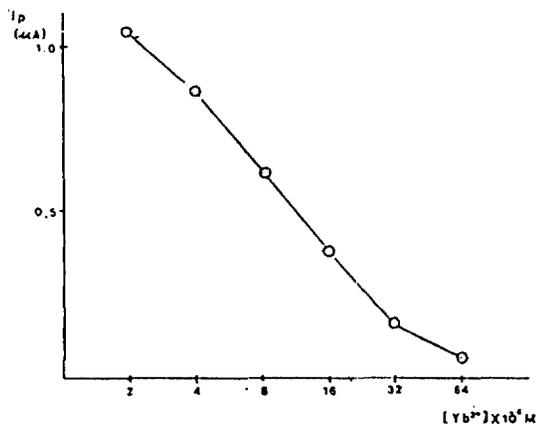


Fig. 12. Relationship between peak current of ARS (P<sub>1</sub>) and [Yb<sup>3+</sup>]

[ARS] = 2 × 10<sup>-4</sup> M, 0.1M LiCl, pH=9.5, T=18°C

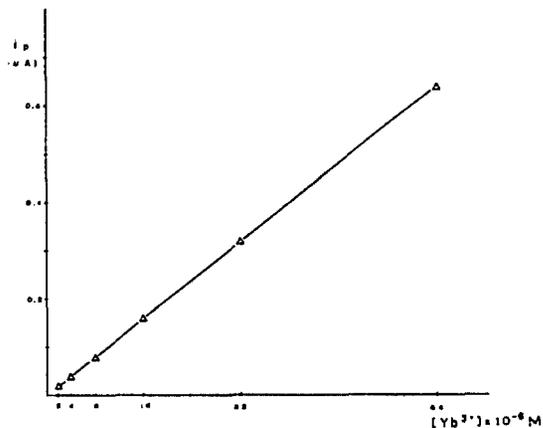


Fig. 13. Relationship between peak current of Yb<sup>3+</sup>-ARS (P<sub>2</sub>) and [Yb<sup>3+</sup>]

[ARS] = 2 × 10<sup>-4</sup> M, 0.1M LiCl, pH=9.5, T=18°C

Table 5. Cyclic voltametric data for Dy<sup>3+</sup>-ARS complexes

[Dy <sup>3+</sup> ] (M)	scan rate (mV/sec)	-E <sub>p</sub> (V vs. Ag/AgCl)			i <sub>p</sub> (μA)			i <sub>pc</sub> (II) V <sup>-1/2</sup>	i <sub>pc</sub> (II)/C
		-E <sub>pc</sub> (I)	-E <sub>pc</sub> (II)	-E <sub>pa</sub> (I)	i <sub>pc</sub> (I)	i <sub>pc</sub> (II)	i <sub>pa</sub> (I)		
1.43 × 10 <sup>-4</sup>	10	0.805	1.060	0.680	0.400	0.260	0.315	0.082	1.82
	20	0.830	1.100	0.675	0.435	0.275	0.375	0.062	1.92
	50	0.855	1.115	0.665	0.560	0.410	0.540	0.058	3.32
	100	0.870	1.125	0.650	0.910	0.575	0.890	0.057	4.02
	200	0.910	1.190	0.620	1.185	0.690	1.160	0.049	4.88
1.67 × 10 <sup>-4</sup>	10	0.810	1.090	0.730	0.390	0.275	0.300	0.087	1.64
	20	0.845	1.163	0.720	0.450	0.291	0.350	0.065	1.74
	50	0.880	1.216	0.700	0.610	0.410	0.550	0.058	2.46
	100	0.905	1.263	0.696	0.880	0.540	0.840	0.054	3.54
	200	0.904	1.295	0.640	1.035	0.740	0.950	0.052	4.34
2.00 × 10 <sup>-4</sup>	10	0.805	1.047	0.680	0.270	0.300	0.100	0.095	1.50
	20	0.870	1.130	0.664	0.285	0.340	0.160	0.076	1.70
	50	0.890	1.190	0.660	0.330	0.360	0.375	0.051	1.80
	100	0.895	1.200	0.630	0.590	0.580	0.525	0.038	2.90
	200	0.909	1.230	0.624	0.700	0.760	0.742	0.064	3.80
2.50 × 10 <sup>-4</sup>	10	0.858	1.068	0.670	0.180	0.320	0.080	0.101	1.28
	20	0.860	1.135	0.668	0.245	0.335	0.145	0.089	1.60
	50	0.880	1.140	0.665	0.340	0.460	0.340	0.065	1.84
	100	0.918	1.200	0.650	0.515	0.660	0.515	0.066	2.64
	200	0.953	1.290	0.620	0.690	0.790	0.690	0.056	3.16

[ARS] = 1 × 10<sup>-3</sup> pH=9.5 T=18°C 0.1M LiCl HMDE=1.10mm<sup>2</sup>

번째 환원파인 ARS의 환원파는 소실되고 두번째 환원파만 나타나는 현상으로 란탄족 이온과 ARS는 1:3 착물을 형성함을 알 수 있었다.

### 3.2.2. 순환전압전류곡선

ARS의 농도를 일정하게 하고 무거운 란탄족 이온의 농도를  $1.25 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4} M$  범위에서 전위의 주사방향을  $-1.4V$ 에서 반대로 바꾸었을 때 무거운 란탄족 이온 모두가 유사한 모양으로 두 개의 환원파와 하나의 산화파로 나타났다.

란탄족 이온의 농도를 증가시키면 첫번째 환원파의 봉우리 높이는 감소하고 두번째 환원파의 봉우리 높이는 증가하였으므로 첫번째는 ARS의 환원파이고 두번째는  $Ln^{3+}$ -ARS 착물의 환원파임을 알 수 있었다 (Table 5). 금속착물파의 특성을 조사하기 위하여 두번째 환원파에 대하여 다음과 같은 분석 결과를 얻었다.

- 1) 주사속도가 증가할수록 봉우리 전류는 증가하였다.(Fig. 14)
- 2) 주사속도가 증가할수록 봉우리 전위는 음전위 이동하였다.(Fig. 15)
- 3) 착물의 농도를 증가시키면  $i_{pc}/C$ 는 감소하였다.(Fig. 16)
- 4) 주사속도에 대한 전류함수는 감소하였다.(Fig. 17)

위와 같은 결과는 Bond<sup>20</sup>가 제안한 진단적 기준에 의하면 반응물이 전극에 흡착하는 경우로 란탄족 이온이 ARS와 착물을 형성하고 그것이 전극 표면에 흡착하여 일어나는 비가역성 환원반응임을 의미하며 또한 산화파가 생성되지 않은 현상으로부터 확인할 수 있었다.

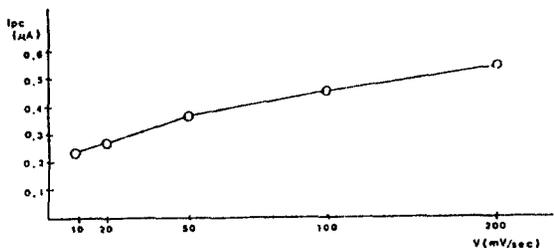


Fig. 14. Plot of  $i_{pc}(II)$  vs  $V$  for  $Er^{3+}$ -ARS complex  
 $[ARS]=1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $[Er^{3+}]=2.5 \times 10^{-4} M$ ,  
 $0.1 M LiCl$ ,  $pH=9.5$ ,  $T=18^\circ C$

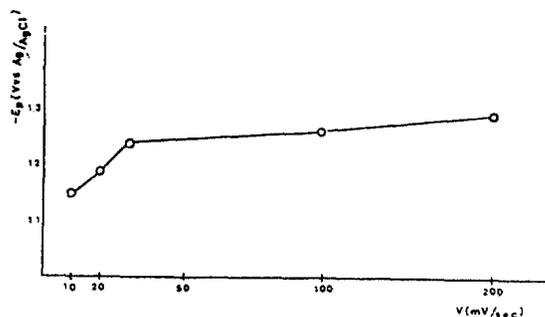


Fig. 15. Plot of  $E_{pc}(II)$  vs  $V$  for  $Gd^{3+}$ -ARS complex  
 $[ARS]=1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $[Gd^{3+}]=1.25 \times 10^{-4} M$ ,  
 $0.1 M LiCl$ ,  $pH=9.5$ ,  $T=18^\circ C$

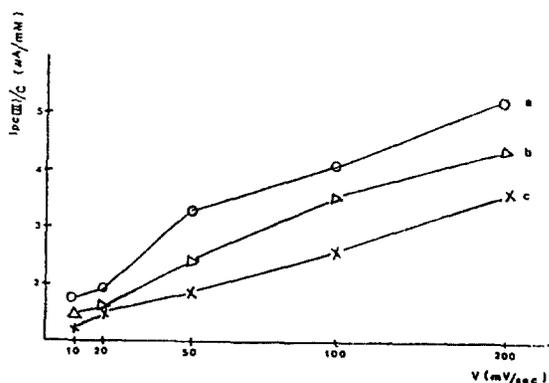


Fig. 16. Plot of  $i_{pc}(II)/C$  vs  $V$  for  $Dy^{3+}$ -ARS complex  
 $[ARS]=1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $0.1 M LiCl$ ,  $pH=9.5$ ,  
 $T=18^\circ C$   
a)  $[Dy^{3+}]=1.43 \times 10^{-4} M$  b)  $[Dy^{3+}]=1.67 \times 10^{-4} M$   
c)  $[Dy^{3+}]=2.50 \times 10^{-4} M$

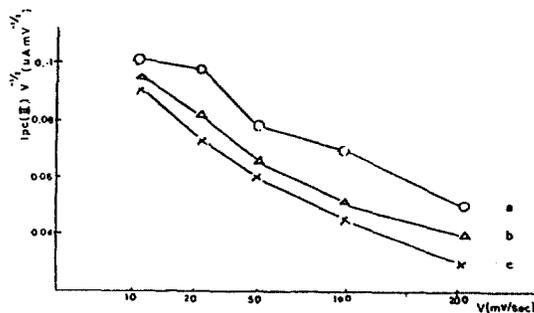
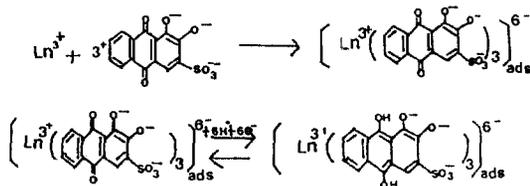


Fig. 17. Plot of  $i_{pc}(II) V^{-1/2}$  vs  $V$  for  $Ho^{3+}$ -ARS complex  
 $[ARS]=1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $0.1 M LiCl$ ,  $pH=9.5$ ,  
 $T=18^\circ C$   
a)  $[Ho^{3+}]=1.25 \times 10^{-4} M$  b)  $[Ho^{3+}]=1.67 \times 10^{-4} M$   
c)  $[Ho^{3+}]=2.50 \times 10^{-4} M$

### 3.2.3. Ln<sup>3+</sup>-ARS 착물의 전극반응 메카니즘

ARS와 무거운 란탄족 이온 사이에 생성된 착물은 pH 9.5 및 0.1M LiCl 지지 전해질에서 2전자 1단계 비가역성 환원반응이었다. 무거운 란탄족이온과 ARS는 1:3의 착물을 형성하며, 직류 및 펄스차이폴라로그래프에서 착물과의 붕우리 높기와 금속이온의 농도 및 온도 계수로서 Ln<sup>3+</sup>-ARS 착물은 전극 표면에 흡착되어 환원됨을 알 수 있고 순환전압전류법에서도 주사속도, 착물의 농도 등으로 금속착물이 전극에 흡착됨을 알았다. 금속착물의 환원파에 관여한 전자수를 계산한 결과 n=2에 해당하고 금속착물의 순환전압전류곡선에 나타난 두 개의 환원파와 하나의 산화파에서 산화파의 붕우리전위 및 붕우리전류의 성질은 착화제의 산화파와 유사하다. 즉 금속착물과의 산화파는 존재하지 않음을 의미하는데, 이것은 흡착성 착물이 환원될 때 착화제가 환원된다는 것을 시사한다.<sup>13</sup> 따라서 다음과 같은 환원과정을 나타낸다고 할 수 있다.



## 4. 결 론

착화제인 Arizarin red S(ARS)는 0.1M LiCl 지지 전해질용액에서 quinone형이 2전자 1단계의 환원반응을 하였다.

직류 및 펄스차이폴라로그래프에서 pH 영향을 조사한 결과 확산지배적인 가역성 환원반응에 가장 가까운 조건은 pH 9.3이었다. 온도의 영향을 조사하여 30°C까지는 확산지배적인 환원반응임을 확인하였다. Ilkovic 식을 이용하여 반응에 관여한 전자수가 n=2임을 알았다.

순환전압전류곡선에서 ARS의 전극반응은 하나의 환원곡선에 대한 하나의 산화곡선으로 나타났다.

주사속도와 란탄족 이온의 농도의 변화에 따른 붕우리전류의 크기를 분석한 결과 주사속도가 낮을수록 금

속이온의 농도가 높을수록 가역성에 가까운 환원반응을 나타내었다.

standing time에 대한 환원 붕우리전류의 변화와  $[d(at)]_p=0.446$ 을 주사속도( $V^{1/2}$ )에 따라 도시한 결과를 분석하여 ARS의 전극반응에서는 흡착현상이 거의 일어나지 않음을 확인하였다.

직류 및 펄스차이폴라로그래프에서 Ln<sup>3+</sup>-ARS 착물의 환원파는 ARS의 환원파보다 음전위에서 나타났으며 란탄족 이온의 농도의 영향에서 착물과의 환원반응은 확산지배적이며 logarithmic analysis로 반응에 관여한 전자수가 2이고 Tome's test 결과 비가역성 환원반응임을 확인하였다. 또한 란탄족 이온과 ARS는 pH=9.5에서 1:3으로 배위하여 착물을 형성하였다. 란탄족 이온 농도의 변화에 따른 ARS의 환원파의 붕우리전류의 증가는 ARS의 농도가  $1 \times 10^{-6}$ M이고 금속이온의 농도가  $2 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-5}$ M 범위에서 직선적으로 변화하였으며 또한 착물과의 붕우리 전류는 ARS의 농도와 온도의 증가에 따라 증가하여 극대치를 이루다가 감소하였기 때문에 Ln<sup>3+</sup>-ARS 착물과의 전극반응은 배위체가 전극 표면에서 환원되는 동시에 착물이 전극에 흡착되어 나타나는 흡착성 착물과임을 알았다.

순환전압전류곡선에서 주사속도 변화에 따라 착물과의 대한 붕우리전위, 붕우리전류 및 전류함수를 조사하고 착물의 농도의 증가에 따른 붕우리전류의 관계를 분석하여 Ln<sup>3+</sup>-ARS 착물과는 반응물인 착물이 흡착하는 비가역성 전극반응이며 Ln<sup>3+</sup>-ARS 착물의 환원은 착화제인 ARS의 환원임을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 지방대학 육성 연구비의 지원에 의해 이루어진 결과이며 교육부 지원에 대하여 깊은 감사를 드립니다.

## 5. 참고문헌

1. X.X. Gao and M.P. Zhang, *Anal. Chem.*, **56**, 1912(1912).
2. M.P. Zhang and X.X. Gao, *ibid*, **56**, 1917 (1984).
3. X.Z. Ye and X.X. Gao, *Chiness J. Rare*

- Earths*, **3**, 77(1985).
4. H. Yamana, et. al., *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **55**, 2515(1982).
  5. F.L. Yee, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2278(1980).
  6. M.P. Zhang and X.X Gao, *Acta Chin.*, **41**, 342 (1983).
  7. N.Q. Li and X.X Gao, *Acta chin. Sin.*, **42**, 1062(1984).
  8. K. Jino and X.X Gao, *ibid*, **41**, 351(1983).
  9. L.Q. Zhang and X.X Gao, *Sci. Sin Ser., B* (**26**), 351(1983).
  10. K. Jiao and X.X Gao, *Ibid*, **B(4)**, 306(1985).
  11. X.X. Gao and Z. Wang, *Sci. Sin. Ser., B* (**31**), 281(1988).
  12. X.X Gao and Z. Wang, *Ibid*, **B(32)**, 33(1989).
  13. K. Jiao and X.X Gao, *Acta chemica Sinica*, **41**, 222(1983).
  14. J.Li, Y.Li and H. Gao, *Natural Sci. J. of Xiangtan Univ.*, **12-1**, 53(1990).
  15. J.N. Li, Y.N. Zhao and X.X. Gao, *Acta Chimica Sinica*, **42**, 1062(1964).
  16. X. Shang and N. Li, *Kexue Tongbao*, **32**, 317 (1987).
  17. R.h. Wopshall and I. Shain, *Anal. Chim.*, **35**, 1514(1967).
  18. A.J. Bard and R.L. Faulkner, "Electrochemical Methods", Chap. 5-6, John Wiley & Sons, New York, (1980).
  19. N.Q. Li, L. Zhang and X.X Gao, *Acta Chemica Sinica*, **41**, 351(1983).
  20. A.M. Bond, "Modern Polarographic Method in Analytic Chemistry", Chap.5, Marcel Dekker, Inc., New York, (1983).