

무거운 란타이온의 분광학적 정량, 비수용액에서의
전기화학적 거동 및 중금속이온과 두자리 리간드 착물에
관한 연구 (제 2 보)
Acetonitrile 용매에서 무거운 란타이온의 전기화학적 거동

姜三祐 · 朴鍾民* · 金日光[†] · 都梨美 · 李鍾環

한남대학교 화학과

[†]원광대학교 화학과

(1992. 11. 12 접수)

Studies on the Spectrophotometric Determination,
Electrochemical Behavior of Heavy Lanthanide ions in
Nonaqueous System and Heavy Chelates Complexes with
Bidentate Ligands (II)
Electrochemical Behavior of Heavy Lanthanide Ions in Acetonitrile

Sam-Woo Kang, Chong-Min Pak*, Il-Kwang Kim[†], Lee-Mi Do, and Jong-Min Lee

Department of Chemistry, Han Nam University, Tae Jeon 300-791, Korea

[†]Department of Chemistry, Won Kwang University, Iri 570-749, Korea

(Received October 12, 1992)

요 약. 무거운 란타족 금속이온의 전기화학적 거동을 acetonitrile 용액에서 직류 및 펄스차이 플라로 그래피 및 순환전압전류법으로 연구하였다. Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 및 Lu^{3+} 은 0.1M TEAP 지지 전해질에서 3전자 전비가역반응이었으며, Yb^{3+} 는 단계적인 환원반응으로 나타났다. 순환전압전류법에서 Yb^{3+} 의 첫번째 환원반응은($Yb^{3+} + e^- \rightleftharpoons Yb^{2+}$) 유사가역적 거동을 나타냈으며, 두번째 환원반응은 전비가 역적 거동을 나타냈다. 환원봉우리전류는 같은 농도범위에서 주사속도가 저속일수록 흡착특성을 나타냈다. 물-acetonitrile 혼합용매에서 무거운 란타이온은 물의 부피비가 증가할수록 음전위 이동하였으며 환원전류는 감소하였다. 이같은 현상은 acetonitrile보다 주개수가 큰 물의 용매화 능력이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 $Yb(III)$ 의 첫번째 환원되는 물 부피비가 증가함에 따라 유사가역적 거동에서 벗어나는 현상이었다.

ABSTRACT. Voltammetric behavior of heavy lanthanide ions has been investigated by the DC, DPP and CV in acetonitrile solution. The reduction of Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Lu^{3+} proceed by three-electron change to the metallic state with totally irreversibility in 0.1M tetraethylammonium perchlorate. However, the reduction of $Yb(III)$ proceeds in two steps ($Yb^{3+} + e^- \rightarrow Yb^{2+}$ and $Yb^{2+} + 2e^- \rightarrow Yb^0$). The first reduction of $Yb(III)$ showed quasi reversible behavior, but the second reduction was irreversible in cyclic voltammetry. The cathodic peak current showed adsorptive properties in high concentration with lower sweep rate. The electroreduction of heavy lanthanides in water-acetonitrile mixture has been studied. In water-acetonitrile mixture, the negative shift of the peak potential and the decrease peak current were observed increasing water concentration. Also the $Yb(III)$ reduction to $Yb(III)$ has been deviated from quasi-reversible character with increase water amount. These results drive from the high solvation abilities of water which has high donor number.

서 론

유기용매 또는 물-유기혼합용매에서의 전기화학적 연구는 그다지 많지 않으며 대부분 플라로그래피에 의한 연구 보고들이다¹⁻³.

수용액에서 란타이온의 전극반응은 금속으로의 환원, 단계적인 환원, 수화된 화학종의 환원 등 전극반응이 매우 복잡하지만 유기용매 또는 물-유기 혼합용매에서는 유기용매의 종류에 따라 낮은 산화 상태(+2)의 안정성 및 반응속도를 고찰할 수 있는 것으로 보고되었다.

Gutmann 등²은 란타늄 금속이온(+2)은 착화 작용에 따라 propylene carbonate(PC), benzonitrile(BN) 및 acetonitrile(AN)과 같은 용매에서는 안정하고, dimethyl sulfoxide(DMSO) 및 pyridine 같은 용매에서는 불안정하나 물이 불순물로 미량 존재하는 경우 +2의 안정성에 큰 영향을 미친다고 보고하였다.

Bulhoes 등³은 propylene carbonate 용매에서 Eu^{3+} , Yb^{3+} 및 Sm^{3+} 이온은 2단계 환원반응을 하며 그 1단계 반응은 2가 이온의 형성에 기인하는 것으로 설명하였다. 또한 용매 중에 존재하는 물에 의하여 2가의 란타늄 금속이온은 부분적으로 산화되며, 2가 이온의 안정도는 $\text{Eu}^{2+} > \text{Yb}^{2+} > \text{Sm}^{2+}$ 순으로 감소한다고 보고하였다.

O'Donnell은⁴ DMSO 용매에서 0.1M LiCl를 지지전해질로 사용하였을 때 Sm^{3+} 이온의 환원과정은 2단계로서 1단계 환원파의 크기는 2단계의 1/2 정도이며, 확산계수는 $2.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 라고 보고하였다.

혼합용액에서 양이온 또는 수화된 화학종이 유기용매의 흡착이 일어나는 전위 범위에서 환원되는 경우 양이온의 반응 속도는 수용액에 유기용매를 첨가함에 따라 감소하는 현상이 나타난다고 하였으나 많은 연구자들에 의한 해석은 서로 다르다⁵⁻¹¹.

Behr 등⁶은 대반용액(bulk solution)과 전극 표면 사이의 분극비(partition of the depolarizer)가 중요한 요인이라고 하였다.

Rabckai 등⁸은 Eu^{3+} 이온의 환원반응속도는 물-formaide에서는 증가하고, 물-amylalcohol 혼합용액에서는 감소한다고 보고하였다.

본 실험은 무거운 란타이온($^{64}\text{Gd} \sim ^{71}\text{Lu}$) 전기화학적 거동을 직류 및 펄스 플라로그래피, 순환전압전류법 등으로 조사하여 acetonitrile과 물-acetonitrile 혼합용액에서 속도론적 상수와 전극반응 메커니즘을 규명하고자 하였다.

실 험

시 약. 란타늄 금속산화물은 Aldrich사의 Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 및 Lu_2O_3 의 특급시약(99.99%)을 같은 당량의 과염소산에 녹인 뒤 IR Lamp를 이용하여 증발건조시켜 란타늄 금속의 과염소산염을 조제한 다음, acetonitrile에 용해하여 저장용액을 만들었다. 유기용매로 사용한 acetonitrile은 Merck제 HPLC 등급을 사용하였으며, Molecular sieves(4A⁰)로 수분을 제거하여 사용하였다. 지지전해질로 사용한 Tetraethylammonium perchloate(TEAP)는 합성, 정제하여⁹ 사용하였으며 기타 시약은 그대로 사용하였다.

기기 및 장치. 직류 및 펄스차이 플라로그래피에서는 EG & G의 PAR 303A Static Mercury Drop Electrode(SMDE)와 PAR 174A Polarographic analyzer를 사용하였으며, PAR 174A Polarographic Analyzer에 PAR 175 Universal Programmer를 연결하여 사용하였다. 전해 Cell은 IR drop을 자동보상한 3전극 방식을 사용하였으며, PAR GO 119 적하수은전극(dropping mercury electrode, DME)을 작업전극으로, 백금선을 상대전극으로, PAR GO 159 은-염화물(Ag/AgCl) 전극을 기준전극으로 사용하였다. 순환전압전류법에서는 매달린 수은방울 전극(HMDE)을 작업 전극으로 사용하였다.

전해용액에 녹아있는 미량의 산소를 제거하기 위하여 바나듐염(II) 용액을 통과시킨 순도높은 질소기체를 전해용액에 통과시켰으며, 전해시에는 전해용액 위에 주입시켜 공기중의 산소유입을 방지하였다.

결과 및 고찰

환원파의 유형. 비수용액에서 무거운 란타이온(Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 및 Lu^{3+})의 전형적인 직류 및 펄스차이 플라로그래프는 Fig. 1과

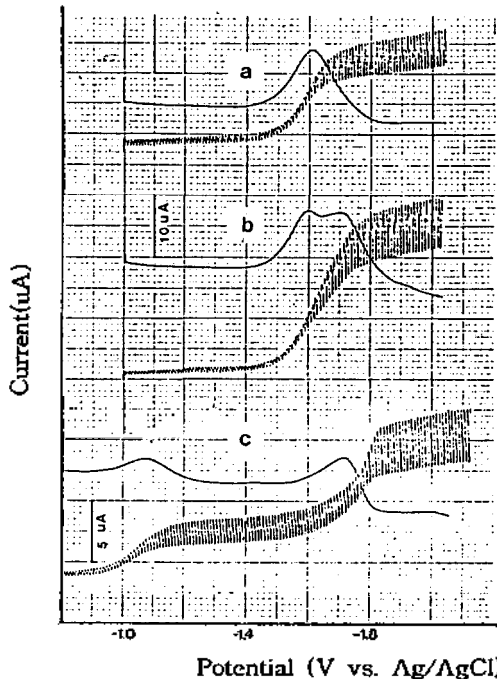


Fig. 1. DC & DP polarograms of heavy lanthanide ions. a) 1.5 mM Tb³⁺, b) 2.5 mM Tm³⁺, c) 0.5 mM Yb³⁺.

같이 -1.4 ~ -1.7 V vs. Ag/AgCl에서 1개의 환원파를 나타내었으나, Yb³⁺은 -1.06 V 및 -1.77 V에서 2개의 환원파를 나타내었다. 환원파의 특성을 고찰하기 위하여 농도를 변화시켰을 때 란타늄이온의 환원전류는 $8.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} M$ 의 농도범위에서 비례하여 증가하였으나(Fig. 2), 같은 농도([Ln] ≥ 2.5 mM)에서는 Yb³⁺ 이온을 제외하고는 농도증가에 대하여 비례하지 않았으며 분리되어 나타났다(Fig. 1 b).

Yb³⁺의 첫번째 및 두번째 환원파는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 농도에 비례하여 증가하였으며 환원전류는 확산 지배적인 전극반응임을 나타내었다. 농도변화에 대한 환원 봉우리전위는 란타늄이온의 농도가 증가함에 따라 음전위로 이동하여 가역적 전극반응에서 벗어남을 나타냈다. Yb(II)은 농도가 증가할수록 특이한 첫번째 환원파는 양전위로 두번째 환원파는 음전위로 이동하여 $\Delta E_p(E_{p1} - E_p)$ 는 증가하였다(Fig. 4).

DC 플라로그래에서 무거운 란타늄이온의 특성은

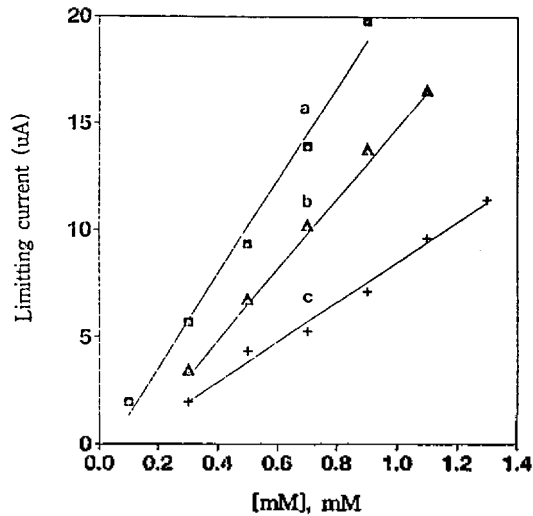


Fig. 2. Relationship between the limiting current and the concentration of lanthanide ions. a) Gd³⁺, b) Tm³⁺, c) Dy³⁺.

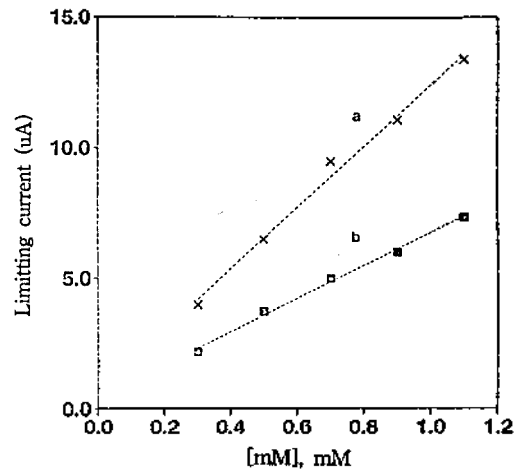


Fig. 3. Relationship between the limiting current and the concentration of Yb³⁺ ion. a) 2nd wave of Yb³⁺, b) 1st wave of Yb³⁺.

Table 1과 같다. 전극반응에 관여한 전자수를 구하기 위해 Ligane의 방법¹⁰에 따라 $\log i/i_a - i$ 를 E_{dme} 에 대하여 도시한 결과 기울기는 11 ~ 16 mV의 크기로 3전자 전극 반응임을 나타냈다. Yb³⁺의 첫번째 환원파는 45 mV의 크기로 1전자 환원반응임을 나타냈고 두번째 환원파는 22 mV로 환원된 Yb(II)의 2전자 환원반응임을 나타냈다. 또한 Tome's test의¹¹ 결과 무거운 란타늄이온의 전극반응은 가역적 3전

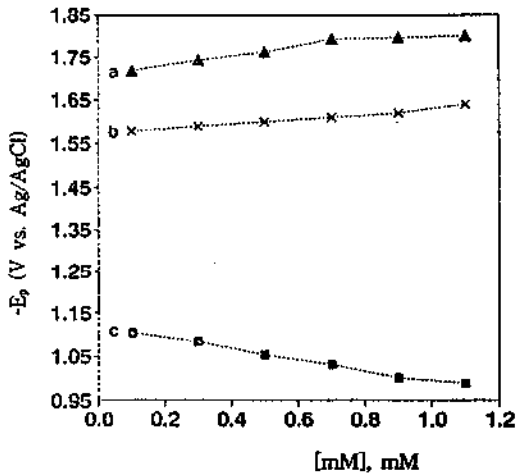


Fig. 4. Plots of $-E_p$ vs. concentration of heavy lanthanide ions. a) 2nd wave of Yb^{3+} , b) Gd^{3+} , c) 1st wave of Yb^{3+} .

Table 1. Polarographic data for heavy lanthanide ions in acetonitrile solution

Ln^{3+}	Slope	D_0 ($\times 10^{-6}$)	i_d (μA)	Temp. coeff. (%/°C)
Gd^{3+}	15.11	16.6	5.65	1.39
Tb^{3+}	12.73	124.7	15.50	1.49
Dy^{3+}	15.17	1.7	1.80	1.49
Ho^{3+}	12.35	10.3	4.45	1.55
Er^{3+}	13.96	9.8	4.34	1.37
Tm^{3+}	15.46	6.4	3.50	1.57
Yb(III)	45.02	2.5	2.20	1.34
Yb(II)	21.67	8.2	3.98	1.32
Lu^{3+}	12.77	4.2	2.86	1.42

0.1 M TEAP, $[\text{Ln}^{3+}] = 0.3 \text{ mM}$, Yb(III) = 1st wave, Yb(II) = 2nd wave.

자 환원반응에서 벗어나는 것으로 나타났다. Ilkovic 식¹²에 의한 란타이온의 확산계수는 Tb^{3+} 를 제외하고는 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 크기를 나타내었으며 원자반경의 크기와는 무관하였다.

온도변화에 대한 란타이온의 온도계수($2.303/T \log i_d/i_1$)는 Table 1에 나타난 바와 같이 1.3~1.6 %/deg의 범위이므로 측정된 온도에서는 확산 지배적인 전극반응임을 나타내었으며¹³, 온도가 증가함에 따라 환원전위는 양전위로 이동하여 환원반응이 용이하여짐을 나타냈다(Fig. 5).

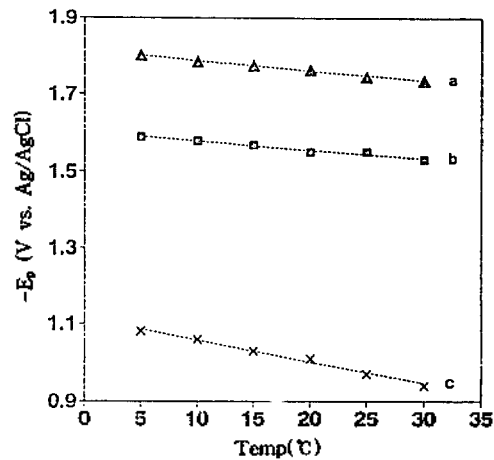


Fig. 5. Plots of $-E_p$ vs. temperature. $[\text{Ln}^{3+}] = 0.3 \text{ mM}$, 0.1 M TEAP. a) 2nd wave of Tb^{3+} , b) Ho^{3+} , c) 1st wave of Yb^{3+} .

적하수은전극에서 전극반응이 비가역적인 경우 속도론적 상수는 Koutecky의 이론¹⁴을 확장시킨 Meites와 Israel 방법¹⁵에 따라 비가역적 전극반응에 관여한 전자수(an_a)와 속도상수(K^0_{β})를 다음과 같은 식에 의해 구할 수 있다.

$$E_{dmc} + 0.197 = \frac{0.05915}{an_a} \log \frac{1.349 K^0_{\beta} t^{1/6}}{D_0^{1/2}} - \frac{0.0542}{an_a} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (1)$$

식 (1)에서 $\frac{0.05915}{an_a} \log \frac{1.349 K^0_{\beta} t^{1/6}}{D_0^{1/2}}$ 을 $E_{1/2}$ 로 놓으면 식 (2)을 얻는다.

$$E_{dmc} + 0.197 = E_{1/2} - \frac{0.0542}{an_a} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (2)$$

위 식 (2)로부터 E_{dmc} 와 $\log(i/i_d - i)$ 를 도시하여 얻은 직선의 기울기는 $0.0542/an_a$ 가 되며 이 기울기로부터 비가역 반응에 관여한 an_a 를 얻을 수 있으며, 이때 n_a 는 속도결정단계에서 관여한 전자수, α 는 이동계수이다. K^0_{β} 는 Table 2에 나타난 바와 같이 온도에 따라 영향을 받으며 $E_{1/2}$ 은 양전위로 이동하였고 i_d 값은 증가함을 나타냈다. 식 (2)에서 구한 속도상수로부터 온도 증가시 환원반응은 용이하여짐을 나타내었고 an_a 값도 증가함을 나타냈다.

Acetonitrile 용매에서 전위주사방향을 -1.8 V 및 -2.0 V 에서 바꾸었을 때 란타이온의 순환전압전류 곡선은 Fig. 6과 같다. 무거운 란타이온의 산화-환원반응은 산화곡선이 나타나지 않는 전비가역적인 전극반응이었으며, Yb(III)의 1전자 환원반응만이 -0.63 V 에서 산화파를 나타내었다.

일정한 란타이온 농도에서 주사속도를 증가시켰을 때 무거운 란타이온의 환원봉우리전위는 음전위로 이동하였으며, 환원봉우리전류는 주사속도가 증가할수록 증가하였고, 전류함수($i_{pc}/V^{1/2}$)는 감소하였으며

로 Nicholson의 기준¹⁶에 따라 전극반응은 확산전류와 함께 반응전류가 포함되는 전비가역 과정임을 나타냈다(Table 3).

Yb(III)의 1전자 산화 환원 반응은 전위주사 방향을 -1.2 V 에서 바꾸었을 때 주사속도가 증가함에 따라 ΔE_p 는 증가하였으나, i_{pa}/i_{pc} 의 값과 전류함수의 크기가 일정한 상수값을 나타내므로 acetonitrile 용매에서 Yb(III)의 1전자 산화환원반응은 유사가역

Table 2. Value of K^0_{ps} at various temperature for 0.3 mM Gd^{3+}

Temp. (°C)	i_d (μA)	$-E_{1/2}$ (V vs. Ag/AgCl)	K^0_{ps} (cm/sec) ($\times 10^{-24}$)
5	5.20	1.610	1.9901
10	5.36	1.600	2.9560
15	5.41	1.595	3.1600
20	5.65	1.580	5.1868
25	5.70	1.570	7.1921
30	5.78	1.560	9.7666

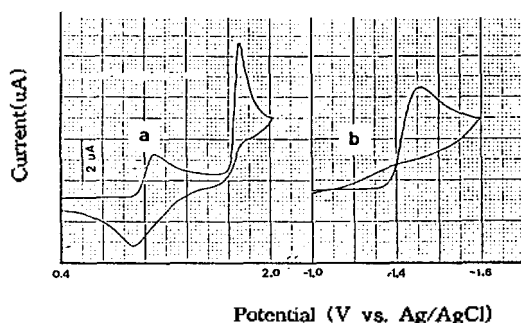


Fig. 6. Cyclic voltammograms of Yb^{3+} and Tm^{3+} ions. sweep rate = 100 mV/sec . a) 0.7 mM Yb^{3+} , b) 0.5 mM Lu^{3+} .

Table 3. Cyclic voltammetric data for heavy lanthanide ions in acetonitrile solution

Ln^{3+}	Sweep rate (mV/sec)	$-E_p$ (V vs. AgCl)	i_p (μA)	i_{pc}	$i_p/V^{1/2}$	i_{pa}/i_{pc} (V)	ΔE_p
Dy^{3+}	10	1.514	0.75		0.237		
	20	1.530	0.95		0.201		
	50	1.565	1.34		0.190		
	100	1.600	1.64		0.164		
	200	1.640	2.04		0.144		
Er^{3+}	10	1.490	0.80		0.253		
	20	1.510	1.06		0.237		
	50	1.542	1.48		0.209		
	100	1.575	2.84		0.284		
	200	1.610	2.04		0.144		
Yb(III)	10	1.073	0.14	0.13	0.044	0.93	0.027
	20	1.080	0.24	0.24	0.054	1.00	0.035
	50	1.110	0.36	0.35	0.050	0.97	0.050
	100	1.132	0.44	0.43	0.044	0.98	0.082
	200	1.180	0.60	0.58	0.042	0.98	0.140
Yb(II)	10	1.550	0.46		0.145		
	20	1.573	0.56		0.125		
	50	1.640	0.92		0.130		
	100	1.678	1.08		0.108		
	200	1.734	1.34		0.095		

$[\text{Ln}^{3+}] = 0.3\text{ mM}$, $[\text{Dy}^{3+}] = 0.5\text{ mM}$, Yb(III) = 1st wave, Yb(II) = 2nd wave.

Table 4. i_p/C_0^* values at different lanthanide concentration and scan rate

[Ln], mM	i_p/C_0^*				
	20 mV/sec	50 mV/sec	100 mV/sec	200 mV/sec	
Ho ³⁺	0.2	0.85	1.20	1.95	2.20
	0.3	1.63	2.20	2.00	3.13
	0.4	3.35	5.15	6.35	7.40
	0.5	3.80	6.32	8.16	9.48
	0.6	3.92	6.50	8.77	10.20
Yb(III)	0.3	0.28	0.68	0.90	1.20
	0.5	0.40	0.83	0.94	1.30
	0.7	1.00	1.75	2.30	2.86
	0.9	1.04	1.75	2.30	2.86
	1.1	1.06	1.82	2.33	2.97
Yb(II)	0.3	1.00	1.46	1.68	1.96
	0.5	1.10	1.83	1.23	2.50
	0.7	1.86	2.04	3.96	5.08
	0.9	2.04	3.18	4.06	5.09
	1.1	2.64	3.80	4.60	5.80

적 거동을 나타낸다¹⁷.

란타이온 농도를 변화($1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} M$)시켰을 때 주사속도 변화에 대한 i_p/C_0 의 값은 Table 4와 같다. 주사속도가 일정할 때 란타이온의 농도가 i_p/C_0 의 값은 증가하였으므로 농도가 증가함에 따라 전체전류(total current)에서 흡착전류의 비가 증가하는 것으로 생각된다. 또한 일정한 란타이온 농도에서 주사속도가 증가할수록 i_p/C_0 값은 증가하는데 이는 전극주위에 반응물의 부족현상으로 인하여 흡착전류비가 증가하는 것으로 생각된다¹⁸.

Wopshall 등¹⁹은 순환전압전류곡선에서 이론적인 봉우리 전류를 $[\Psi(at)]_p/0.4463 = i_p/nFAC_0(nF/RT)^{1/2} V^{1/2} D_0^{1/2}$ 과 같이 나타낸다. 확산지배적인 가역반응인 경우 $[\Psi(at)]_p/0.4463$ 를 $V^{1/2}$ 에 따라 도시하면 일정한 값을 얻는다.

란타이온의 농도변화에 따라 $[\Psi(at)]_p/0.4463$ 값의 농도가 $3.0 \times 10^{-4} M$ 에서 거의 일정한 값을 나타내었으나 $1.1 \times 10^{-3} M$ 에서는 주사속도가 증가할수록 현저하게 감소하였다. 이는 같은 농도 저속일 때 흡착효과가 증가하여 $[\Psi(at)]_p/0.4463$ 의 값이 증가하는 것으로 생각된다(Fig. 7).

물-유기 혼합용매에서 란타이온의 환원반응속도는

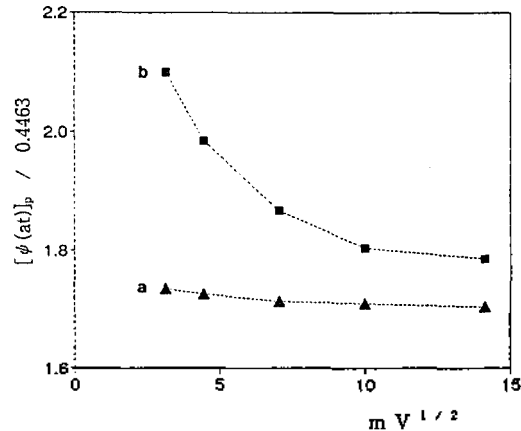


Fig. 7. Plot of $[\Psi(at)]_p/0.4463$ as a function of scan rate. a) 0.3 mM Tm^{3+} , b) 1.1 mM Tm^{3+} .

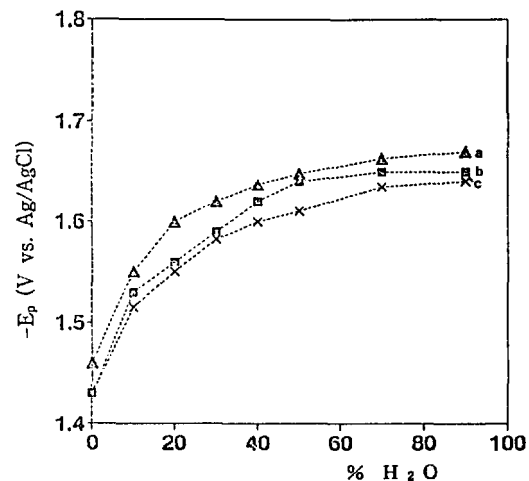


Fig. 8. Plot of $-E_p$ vs. percentage of H_2O for heavy lanthanide ions. a) 0.2 mM Tb^{3+} , b) 0.3 mM Gd^{3+} , c) 0.5 mM Lu^{3+} .

물을 첨가한 유기용매의 종류에 따라 변화하며 많은 연구자들에 의한 해석은 서로 다르다. Acetonitrile 용매에서 H_2O 의 부피비를 증가시켰을 때 얻은 순환전압전류곡선의 특성은 Fig. 8 및 Table 5와 같다. 물 부피가 증가할수록 환원봉우리전위는 음전위 이동하였으며 부피비가 40% 이상에서는 거의 일정한 전위를 나타내었다. 또한 환원봉우리전류는 물의 부피비에 따라 점차적으로 감소하였으나 40% 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 이같은 현상은

Almagro나 Grag 등의 연구보고²⁰와 일치하는 현상으로 물의 부피가 증가할수록 혼합용매의 유전상수의 크기 및 주개수(donor number)가 증가하며 용매화에너지(solvation energy)가 증가하여 봉우리전위의 음전위 이동이 생기며 혼합용매의 점도가 낮아지므로 확산계수 및 봉우리 전류가 감소하는 것으로 생각하다. H₂O 부피비 증가에 따라 환원전위의 음전위 이동과 속도상수의 값의 감소현상은 용매화능력이 증가하는 것으로 주개수의 크기와 거의 일치한다⁶.

Yb(III)의 1전자 환원반응은 acetonitrile 용매에서 H₂O의 부피비가 증가할수록 환원반응 음전위로 산화반응은 양전위로 이동하여 ΔE_p 값은 증가하였다 (Table 6). i_{pa}/i_{pc} 의 크기는 주사속도가 증가함에 따라 가역적 전극반응의 1보다 작게 나타났으며, 물의 부피비가 증가할수록 i_{pa}/i_{pc} 의 값은 감소하였다. Yb

(II)의 2전자 환원반응은 산화과가 나타나지 않은 전비가역적인 반응이었으며, 물의 부피비가 40% 이상의 범위에서는 maxima 현상이 나타났다. 따라서 Yb(III)의 첫번째 환원반응은 물의 첨가에 따라 유사가역적 거동은 벗어남을 나타냈다.

본 연구는 1991년도 교육부 기초과학연구 학술 조성비에 의해 이루어진 결과의 일부이며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. N. H. Hush and J. M. Dyke, *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 253 (1974).
2. V. Gutman and G. Peychal-Heiling, *Z. Anal. Chem.*, **248**, 6 (1969).
3. L. O. S. Bulhoes and T. Rabocki, *Electrochim. Acta*, **27**, 1071 (1982).
4. R. T. O'Donnel, Dissertation Abster, **B49**, 4902 (1968).
5. T. Biegler, *et al.*, *Collect Czech. Chem. Commun.*, **36**, 1374 (1971).
6. B. Behr, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 71 (1975).
7. J. Tipkowski and Z. Galus, *ibid.*, **61**, 11 (1975).
8. T. Rabockar and J. Jordan, *Anal. Lett.*, **7**, 547 (1974).
9. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
10. T. Riley and A. Waton, "Polarography and Other Voltammetric Methods", John Wiley & Sons, New York, 1987.

Table 5. Effect of different percentage of H₂O on the reduction of 0.7 mM Lu³⁺

% H ₂ O	i_d (μ A)	$-E_{1/2}$ (V vs. Ag/AgCl)	$K_{1/2}^0$ (cm/sec)
0	13.80	1.555	4.81×10^{-18}
1	13.55	1.575	1.34×10^{-20}
2	13.20	1.580	1.74×10^{-22}
4	12.60	1.604	1.33×10^{-23}
8	12.00	1.655	7.59×10^{-27}
10	11.35	1.670	9.89×10^{-28}
20	10.50	1.705	2.63×10^{-31}
30	9.50	1.745	3.22×10^{-37}

Table 6. Effect of different percentage of H₂O on the reduction of Yb³⁺ by cyclic voltammetry

% H ₂ O	$-E_p$ (V vs. Ag/AgCl)			i_p (μ A)		i_{pa}/i_{pc}	ΔE_p (mV)	
	1st	2nd	$-E_{pa}$	1st	2nd			
1	1.105	1.810	0.740	1.66	4.64	1.52	319	
5	1.135	1.850	0.820	1.86	3.70	1.15	315	
10	1.280	1.890	0.850	2.57	3.88	1.10	430	
20	1.370	1.930	0.860	3.34	4.88	0.86	510	
30	1.390	1.960	0.790	3.01	4.60	0.53	600	
40	1.420	-	0.760	2.85	-	4.60	0.14	660
50	1.430	-	0.720	2.34	-	0.30	0.13	710
70	1.445	-	0.710	2.95	-	0.42	0.14	735
90	1.450	-	0.700	2.81	-	0.56	0.20	750

[Yb³⁺]=0.7 mM, 0.1 M TEAP, Sweep rate=100 mV/sec.

11. J. Tomes, *Collect Czech. Chem. Commun.*, **9**, 12, 81 and 150 (1937).
12. D. Ilkovic, *ibid.*, **6**, 498 (1934).
13. L. Meites and I. M. Kolthoff, "Polarographic Techniques", 2nd ed., pp. 139, John Wiley & Sons, Inc., 1967.
14. J. Koutecky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **18**, 597 (1953).
15. L. Meites and Y. Israel, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4903 (1961).
16. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
17. R. S. Nicholson, *ibid.*, **37**, 1351 (1965).
18. X. X. Gao and Z. Wang, *Sci. Sin. Ser. B.*, **31**(3), 281 (1988).
19. R. H. Wopshall and I. Shain, *Anal. Chem.*, **39**, 1541 (1967).
20. V. Almagro, *et al.*, "Polarography", p. 667, G. I. Hills, Macmilan, New York (1966).