

## Eu(III) 발광 분광법을 이용한 Eu(III)과 다가 유기산 착물 연구

李秉鎭 · 申鉉祥 · 文熙正\*

한국과학기술원 화학과

(1995. 10. 7 접수)

### Investigation of Eu(III)-Polyfunctional Organic Acid Complexes by Eu(III) Luminescence Spectroscopy

Byoung Ho Lee, Hyun Sang Shin, and Hichung Moon\*

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

Taejon 305-701, Korea

(Received October 7, 1995)

**요 약.** Eu(III)과 말단에 중성의 O, N 및 S 주제를 포함한 다가 단일 카르복실산(glycolic acid, glycine 그리고 thioglycolic acid) 및 단일 카르복실산(propionic acid)과의 착화합물을 Eu(III)의  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  전이를 이용한 여기 스펙트럼으로 관찰하였다. 단일 카르복실산인 propionate에 결합된 Eu(III) 착화합물의 여기 스펙트럼에서 금속 대 리간드 농도를 증가시키에 따라  $\text{EuL}^{2-}$ ,  $\text{EuL}_2^+$  그리고  $\text{EuL}_3$ (L: 카르복실기)의 착화합종에 해당하는 최대 피크가 각각 579.0, 579.2 그리고 579.5 nm에서 나타났다. Eu(III)과 다가 단일 카르복실산 착물도 금속 대 리간드 농도를 증가시킬 때, Eu(III)-propionate와 유사한 결과가 얻어졌다. Eu(III) 착화합물의 발광 붕괴 상수로부터 얻어진  $q$  값(Eu(III)에 배위된 물분자의 수)도 Eu(III)-glycolate가 7.0, Eu(III)-thioglycolate가 7.1로 Eu(III)-propionate의 7.3과 유사하게 약 2개의 물분자가 하나의 카르복실기에 의해 치환된 값으로 나타났다. 이 결과는 다가 단일 카르복실산들은 propionic acid와 유사한 경향으로 Eu(III)과 착물을 형성한다는 것을 나타낸다.

**ABSTRACT.** The  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  excitation spectra of Eu(III) complexed with polyfunctional monocarboxylic acid(glycolic acid, glycine and thioglycolic acid) containing a terminal O, N and S neutral donors and propionic acid were investigated using Eu(III) luminescence spectroscopy. In the excitation spectra of Eu(III)-propionate system, the stepwise appearance of the peaks was observed at 579.0, 579.2 and 579.5 nm with increasing in the ligand-to-metal ratio, which correspond to the formation of  $\text{Eu}(\text{propionate})^{2+}$ ,  $\text{Eu}(\text{propionate})_2^+$  and  $\text{Eu}(\text{propionate})_3$  species. Three maximum peaks were also obtained for Eu(III)-glycolate, Eu(III)-glycinate and Eu(III)-thioglycolate systems and were found to be quite similar to those of Eu(III)-propionate system. The  $q$  values (number of coordinated water molecules of Eu(III) ion) obtained from the luminescence decay constants of Eu(III)-glycolate and Eu(III)-thioglycolate were 7.0 and 7.1, and compare well with 7.3 for Eu(III)-propionate: Each ligand units replace around two coordinated water molecules. These results show that the polyfunctional monocarboxylates behaves like the propionate for Eu(III) ion coordination.

#### 서 론

단백질, 리그닌 및 셀룰로오스와 같은 생체 고분자 물질을 포함하는 자연 유기 물질은 유기체나 광화학 반응을 통하여 분해되면서 여러가지 유기산을 생성

시킨다.<sup>1,2</sup> 생성된 유기산들은 토양이나 하천에서 미량의 중금속 이온과 착화합물을 형성함으로써 중금속 이온의 이동에 중요한 역할을 하게 된다.<sup>3</sup> 자연 유기 물질의 분해로 인해 생성되는 주요한

유기산으로는 다양한 형태의 amino acid, phenol, glycolic acid, malic acid, glucose 및 ribose 등이 있으며, 이들은 금속 이온과 결합할 수 있는 주요 작용기로서 카르복실기나 페놀기 등을 가지고 있다.<sup>1-4</sup> 이 외에도 카르복실기를 포함하는 단일 분자 내에 중성의 O, N 및 S 주체를 가진 좀 더 복잡한 유기산의 존재도 보고되었다.<sup>1-3</sup> 이러한 이종원자(heteroatom)를 가진 유기산은 동일 분자 내에 존재하는 카르복실기와 새로운 결합 자리를 형성할 수 있다. 이러한 결합자리들은 자연계에서 형성된 복잡한 유기 물질(예; 휴믹산, 풀빅산 등)들의 결합 자리 특성 연구<sup>5</sup>를 위해서도 중요하다. 따라서, 이종원자를 포함하는 다양한 결합 자리를 가진 모델 리간드들과 금속 이온들과의 착화합물 특성 연구는 환경 화학적인 측면에서 중요한 의미를 가진다.

Eu(III) 이온의  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  전이는 바닥 상태와 들뜬 상태가 모두 비축퇴(nondegenerate)되어 있다. 따라서 Eu(III) 이온의  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  전이로부터 얻어진 여기스펙트럼(excitation spectrum)은 리간드에 의해 발생하는 결정장 갈라짐(crystal field splitting)의 분석 없이도 해석이 가능하다.<sup>6</sup> 이는 얻어진 여기스펙트럼에서의 피크의 수는 Eu(III) 착화합물 종의 수와 같다는 것을 의미한다. 그리고 측정된 여기상태의 지수 발광 붕괴 상수(exponential luminescence decay constants)를 통해 Eu(III) 발광 수명(발광 붕괴상수의 역수)도 구할 수가 있다.  ${}^5D_0$  여기상태의 발광 수명은 Eu(III) 이온 주위에 있는  $H_2O$ 의 OH 진동에 의한 비복사 이완이 효과적으로 발생하여 짧아진다. 이 이완 과정은 용매를  $H_2O$ 에서  $D_2O$ 로 바꾸면 제거된다. 따라서  $H_2O$ 와  $D_2O$  용매하에서 얻어진 Eu(III) 발광 붕괴 상수를 통하여 Eu(III) 착화합물의 수화수( $q$ 값: Eu(III) 착화합물에 배위된 물분자 수)를 직접적으로 구할 수 있다.<sup>7</sup> 그러나 이러한  $q$ 값은 Eu(III)의 발광 붕괴 곡선이 일차 지수를 나타낼 때 가능하다. 이는 하나의 피크만이 깨끗하게 나타날 때  $q$ 값을 구할 수 있다는 것을 의미한다.

본 연구는 Eu(III) 발광법을 이용해서 수용액상에서 Eu(III) 이온과 자연 유기 물질의 분해로 인해 생성되는 리간드로서 제시될 수 있는 말단에 중성 O, N 및 S 주체를 포함한 다가 단일 카르복실산 리간드(glycolic acid, glycine 그리고 thioglycolic

acid)가 어떠한 결합 양상을 띠고 있는가를 살펴보고 얻어진 결과를 propionic acid와 비교하였다.

## 실 험

기 기. 실험에 사용된 레이저 분광 기기도는 Fig. 1과 같다. 광원은 Nd:YAG 레이저(Spectron Laser System, SL-805G)의 두번째 조화파(532 nm)를 사용하여 펄핑시킨 색소레이저(Spectron Laser System, SL-4000B)가 사용되었다. 색소로 573~593 nm의 스펙트럼 범위의 rhodamine 590와 rhodamine 610의 색소 혼합물(Exciton Laser Dye Catalog, 1991)이 사용되었다. 색소 레이저의 띠나비는  $1.0 \text{ cm}^{-1}$ ( $\sim 0.03 \text{ nm}$ )으로 조정되었고, 레이저 펄스의 나비는 10 ns였다. 이때 펄스 에너지는 시료 분해를 막기 위해 5 mJ 이하로 유지하였다. 레이저 광원이 Eu(III) 착화합 용액을 포함하는 1 cm 석영 형광 용기를 통과하였고, 시료로부터 나온 발광은 레이저 빔 경로의 오른쪽에 위치한 빔 수집기(beam collimator)에 모아졌다. 이 빔은 광섬유(optical fiber)를 통해 2.29 nm의 띠넓이를 가진 단색화 장치(monochromator; HR250, JOVIN YVON)로 보내졌다. 단색화 장치는  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  전이로부터의 발광을 받기 위해 616 nm로 조절됐다. 이 빔은 광전자 증배관(PM tube; DA-20, Attago Bassan Co.)에 검출된 뒤 DC 증폭기(DC amplifier)로 보내졌다.

Eu(III)  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  여기 스펙트럼은 두개의 boxcar 평균기(Model 4420, EG&G)와 신호처리기(signal processor; Model 4402, EG&G)를 사용하여 얻어졌다. Eu(III) 발광 붕괴 곡선은 디지털 오실로스코프(digital oscilloscope; 9450A, LeCroy)를 이용하여

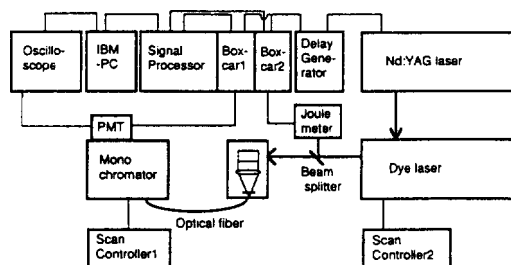


Fig. 1. Schematic diagram of time-resolved laser-fluorescence spectroscopy system.

2000번 이상의 레이저 펄스를 평균화시켜 얻었다. 모든 여기 스펙트럼과 붕괴 곡선 데이터는 신호 처리기와 오실로스코프를 IBM PC와 공유시켜 얻었다. 얻어진 데이터는 SigmaPlot(version 5.0, Jandel Co.)을 이용하여 분석하였다. 여기 스펙트럼은 Lorentzian-Gaussian 식인  $I \cdot \exp\{0.5[(x-W)/L]^2\} / [(x-W)/L]^2 + 1$ 을 비선형 최소 자승 회귀 루틴(nonlinear least-squares regression routine)으로 풀었다.<sup>8</sup>  $I$ 는 피크 크기,  $W$ 는 피크 위치 그리고  $L$ 은 선포를 나타낸다. Eu(III) 착화합물에 배워된 물분자수( $q$ )를 결정하기 위해 H<sub>2</sub>O와 D<sub>2</sub>O 용매하에서 각각 발광 붕괴상수( $k_{H_2O}$ 와  $k_{D_2O}$ )를 얻었고, Horrocks의 방법<sup>7</sup> ( $q = 1.05 \cdot \Delta k$ ,  $\Delta k = k_{D_2O} - k_{H_2O}$ )을 사용하여  $q$ 값이 계산되었다.

시 약. EuCl<sub>3</sub> 모액(0.01 M)은 정확하게 양을 측정된 EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.99%, Aldrich Chemical Co.)을 3차 증류된 H<sub>2</sub>O와 D<sub>2</sub>O(99.9 atom%, Aldrich Chemical Co.)에 녹여 얻었다. 리간드 모액 역시 각 리간드의 정확한 양을 3차 증류된 H<sub>2</sub>O와 D<sub>2</sub>O에 녹여 준비되었다. 이 실험에 사용된 모든 유기 리간드 시약은 모두 GR급 이상을 정제하지 않고 사용하였다.

pH값은 디지털 pH 미터(Metrohm, Type 632)에 연결된 유리 전극(Metrohm, Type 6.0202.100)을 이용하여 측정하였다. 모든 시료의 pH는 각 스펙트럼을 얻은 전과 후에 각각 측정하여 보정하였다.

Eu(III) 착화합 실험전, 금속 대 리간드의 농도비와 pH 범위를 측정하기 위해 컴퓨터 프로그램을 이용해서 미리 모의 실험을 해보았다. 이 프로그램의 알고리즘은 프로그램 'COMIC'에서 얻었고,<sup>9</sup> 데이터로 필요한 안정화 상수는 문헌으로부터 얻었다.<sup>10</sup> 이러한 모의 실험을 바탕으로 Eu(III)의 농도는  $1.0 \times 10^{-3}$  M로 고정하고 리간드 농도를  $1.0 \times 10^{-3}$  m에 9.0  $\times 10^{-1}$  M로 변화시켰으며, 용액의 pH는 카르복실기가 거의 해리된 6으로 유지하였다. pH 실험에서는 Eu(III)과 리간드 농도의 농도를 모두  $1.0 \times 10^{-3}$  M로 고정하고 Eu(III) 수산화물의 생성을 피하기 위해 pH를 2에서 7까지만 변화시켰다.<sup>11</sup> 용액의 pH는 최소 양의 1 M HCl(DCl)와 NaOH(NaOD)를 사용해서 조정하였으며, 모든 시료는 평형을 위해 스펙트럼을 얻기 전에 24시간 동안 방치하였다.

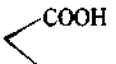
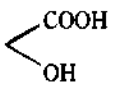
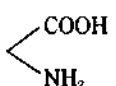
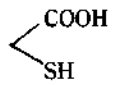
## 결과 및 고찰

이종원자를 포함하는 다가 단일 카르복실산(glycolic acid, glycine 그리고 thioglycolic acid) 및 이종원자를 포함하지 않은 단일 카르복실산인 propionate와 Eu(III)과의 착화합물에 대한 여기 스펙트럼이 얻어졌다. 각 착화합물의 여기 스펙트럼으로부터 얻어진 최대 피크 위치와  $q$ 값은 Table 1에 나타내었다. Propionate의 농도가 증가함에 578.96, 579.26 그리고 579.52 nm의 위치에서 단계적으로 최대 피크가 나타났다. 최대 피크 위치는 리간드의 전체 전하에 의해 이동된다고 알려져 있다.<sup>12</sup> 이러한 최대 피크 위치는 Eu(III)-acetate 착화합물에 대해 얻어진 최대 피크 위치인 579.04, 579.27 그리고 579.54 nm와 아주 유사하므로<sup>13</sup> 수용액에서 propionic acid의 단일 카르복실산이 Eu(III)과 단계적으로 Eu(propionate)<sup>2+</sup>, Eu(propionate)<sub>2</sub><sup>+</sup> 그리고 Eu(propionate)<sub>3</sub>의 착화합물을 형성함을 나타낸다.

리간드와 Eu(III)의 착화합 반응 특성에 대한 보다 직접적인 정보는 Eu(III)-리간드 착화합물의 Eu(III) 주위에 배워된 물분자 개수( $q$ 값)를 통해 얻을 수가 있다.  $q$ 값은 Eu(III) 착화합물의 발광 붕괴 상수로부터 얻어진다.  $q$ 값은 피크가 깨끗하게 하나만 나올 때 얻어진다. 본 실험에 사용된 다가 단일 카르복실산 및 단일 카르복실산과 Eu(III)과의 착화합물에 대해 얻어진  $q$ 값은 Table 1에 나타내었다. Eu(III)-propionate 착화합물에 대해 얻어진  $q$ 값은 7.3으로 수용액속의 Eu(III) 이온이 9.1인 것에 비교할 때, 약 2 분자의 물분자가 하나의 카르복실기와 치환되었음을 알 수 있으며, Eu(III)-acetate에 대해 얻어진  $q$ 값 7.3과도 일치한다. 2번째, 3번째 피크의  $q$ 값은 피크점침으로 인해 측정할 수 없었다. 위의 사실로 보아 propionate가 acetate와 같이 Eu(III)과 착화합할 때 한자리(monodentate)로 결합한다고 예상된다. 이러한 결합 양상은 문헌에 보고된 열역학적 데이터를 통해서도 알려져 있다.<sup>14</sup>

Eu(III)-glycolate 착화합물의 Eu(III)  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  여기 스펙트럼은 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2는 pH를 6에 고정시키고 금속 대 리간드의 비율을 1에서 450으로 증가시키면서 얻은 스펙트럼이다. Table 2는 Fig. 2의 스펙트럼을 Lorentzian-Gaussian 식을 이용

Table 1. Positions of peak maxima of excitation spectra and the estimated number of Eu(III) coordinated water molecules ( $q$ ) of Eu(III) complexes of caboxylates and polyfunctional carboxylates with neutral N, O and S donors

Ligand	Structure	First peak		Second peak		Third peak		
		Position (nm)	$q$ value	Position (nm)	$q$ value	Position (nm)	$q$ value	
aqua		578.89	9.1	-	-	-	-	
acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	579.04	7.3	579.27	-	579.54	-	
propionic acid		series 1	578.96	7.3	579.26	-	579.52	-
		series 2	578.96	7.3	579.25	-	-	-
glycolic acid		series 1	578.97	7.0	579.27	-	579.50	-
		series 2	578.98	7.1	579.26	-	-	-
glycine		series 1	578.98	-	579.25	-	579.54	-
		series 2	579.99	-	579.25	-	-	-
thioglycolic acid		series 1	578.98	7.1	579.25	-	579.54	-
		series 2	578.97	7.1	579.26	-	-	-

series 1: variation of ligand-to-metal ratio; series 2: pH variation.

해서 얻은 데이터이다. Glycolate의 농도가 증가함에 따라서 Eu(glycolate)<sup>2+</sup>, Eu(glycolate)<sub>2</sub><sup>+</sup> 그리고 Eu(glycolate)<sub>3</sub>의 형성을 나타내는 최대 피크가 578.97, 579.27 그리고 579.50 nm의 위치에서 나타났다. Glycolate의 결합 자리대 Eu(III) 상대적 농도비는 pH를 통해서도 조정될 수 있다. [glycolate]/[Eu<sup>3+</sup>]의 비율 1로 유지하면서 pH를 변화시켜감에 따라 얻은 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 용액의 pH가 증가하면서 pH 2에서 5까지는 첫번째 최대 피크가 578.98 nm에서 일어났고 pH 6 이상에서는 두번째 최대 피크가 579.26 nm에서 나타났다. 농도비 변화에서와 동일한 위치에서 최대 피크 위치가 얻어진 이러한 스펙트럼 데이터 결과는 리간드 대 농도비 및 pH 변화에서 같은 착화합종이 생성된다는 것을 보여주며, 이 결과는 Eu(III)-propionate 착화합물에서 얻어진 최대 피크 위치와 아주 유사하다.

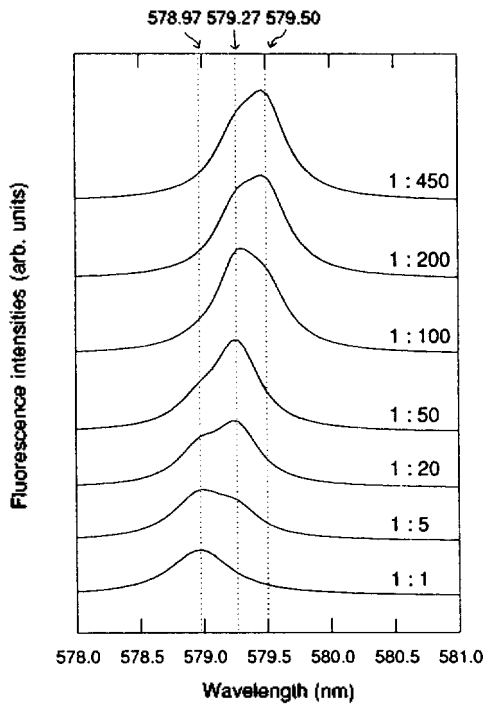
Eu(III)-glycolate 착화합물이 만약 mono(biden-

tate) 착화합물을 형성한다면  $q$ 값이 약 6을 가질 것으로 예상되나 얻어진  $q$ 값은 7.0으로 Eu(III)-propionate 착화합물의  $q$ 값과 유사하였다. 문헌에 따르면 glycolate의 말단 수산화기는 물분자를 치환할만큼 큰 염기성을 가지지 못해서 물분자와 수소 결합을 통해 결합을 형성한다고 알려져 있다.<sup>15,16</sup> 위의 사실로부터 glycolate 말단의 중성 O 주체가 Eu(III) 착화합 반응에 직접적으로 참여하지 않고 Eu(III)-propionate 착화합물과 유사한 결합을 한다고 예상된다.

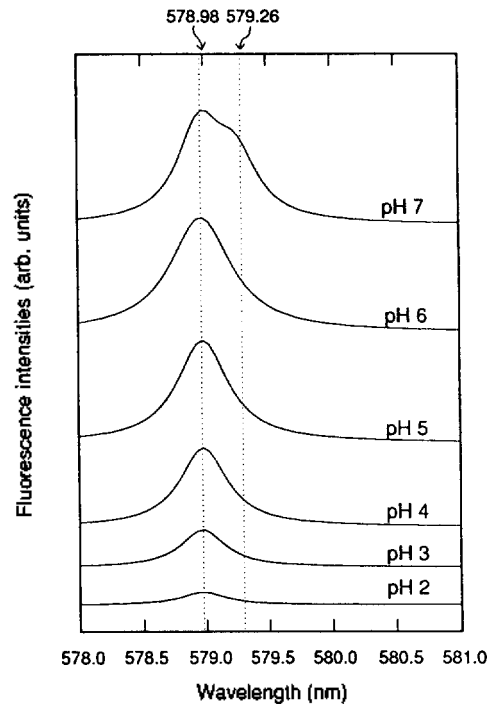
동일한 방법으로 Eu(III)-glycinate 착화합물([Eu(III)]=0.001 M, L/M=1~900, pH=6)의 Eu(III) <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 여기 스펙트럼이 얻어졌다. Glycine은 넓은 pH 영역에서 zwitterion으로 존재하기 때문에 Eu(III)과 결합할 때 낮은 pH에서는 결합이 어렵다.<sup>17,18</sup> 이러한 이유로 Eu(III)-glycinate 착화합물의 여기 스펙트럼은 다른 Eu(III)-리간드 착화합물의 여기 스펙트럼과 달리 피크가 매우 넓고 S/N 비도 좋지

Table 2. The parameter used in the deconvolution of excitation spectra of the Eu(III)-glycolate system in Fig. 2

	Ligand concentration (mol L <sup>-1</sup> )						
	0.001	0.005	0.02	0.05	0.1	0.2	0.45
First intensity <sup>a</sup>	0.0024	0.0041	0.0033	0.0013	0.0005	—	—
Second intensity <sup>a</sup>	—	0.0022	0.0043	0.0072	0.0073	0.0053	0.0049
Third intensity <sup>a</sup>	—	—	—	0.0013	0.0062	0.0073	0.0081
First wavelength (nm)	578.97	578.97	578.97	579.98	578.97	—	—
Second wavelength (nm)	—	579.27	579.27	579.27	579.27	579.27	579.27
Third wavelength (nm)	—	—	—	579.51	579.50	579.51	579.50
First linewidth (nm)	0.5873	0.5102	0.4402	0.4326	0.4083	—	—
Second linewidth (nm)	—	0.4028	0.3702	0.3824	0.3732	0.4002	0.4113
Third linewidth (nm)	—	—	—	0.4237	0.4127	0.4024	0.4012
Baseline intensity <sup>a</sup>	0.0024	0.0026	0.0028	0.0028	0.0029	0.0030	0.0032

<sup>a</sup>Given in arbitrary units.Fig. 2. The excitation spectra of Eu(III)-glycolate system: The ligand-to-metal ratio variation series ( $[Eu(III)] = 1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $[glycolate] = 1.0 \times 10^{-3}$  to  $4.5 \times 10^{-1} M$ , pH=6).

않게 나타났다. 그에 따른  $q$ 값에 대한 정보도 얻을 수 없었다. 그러나 얻어진 여기 스펙트럼의 피크위치 (578.98, 579.25 그리고 579.54 nm)로 볼 때 Eu(III)-glycolate 착화합물은 Eu(III)-propionate 착화합물과

Fig. 3. The excitation spectra of Eu(III)-glycolate system: The pH variation series ( $[Eu(III)] = 1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $[glycolate] = 1.0 \times 10^{-3} M$ , pH=2~7).

유사한 결합 특성이 예상된다.

무른 염기(soft base)인 S 주계를 가진 단일 카르복실산 리간드인 thioglycolic acid에 대해서도 Eu(III)-glycolate에서와 동일한 방법으로 여기 스펙트럼을 얻었다. Eu(III)-thioglycolate 착화합물([Eu

(III)] = 0.001 M, L/M = 1~900, pH = 6)의 여기 스펙트럼에서도 Eu(III)-glycolate 착화합물에서와 같이 금속 농도 대 리간드의 농도가 증가함에 따라 단계적으로 단일 카르복실산만이 결합한 Eu(thioglycolate)<sup>2+</sup>, Eu(thioglycolate)<sub>2</sub><sup>+</sup> 그리고 Eu(thioglycolate)<sub>3</sub>의 착화합종이 생기는 것을 얻어진 최대 피크 위치와 *q*값의 비교를 통해 알 수 있다(Table 1). 따라서 Eu(III)-thioglycolate 착화합물 역시 Eu(III)-propionate 착화합물이나 Eu(III)-acetate 착화합물과 유사한 결합 특성을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 thioglycolate 말단의 S 주계는 Eu(III)과의 착화합 반응에 직접적으로 결합에 참여하지 않음을 나타낸다. 이 결과는 Eu(III)-thioglycolate 착화합물에 대하여 문헌에 보고된 열역학적인 데이터의 결과와 일치한다.<sup>19</sup>

이상의 결과로 볼 때, 자연 유기 물질의 분해로 생성된 유기산이라고 제시되는 glycolic acid, glycine 그리고 thioglycolic acid의 각 말단에 존재하는 중성 O, N 및 S 주계가 Eu(III)과 직접적으로 결합에 참여하지 못하고 단일 카르복실산과 유사하게 단일 카르복실기만이 Eu(III) 이온과 결합한다고 예상된다.

본 연구는 한국과학기술원 기본 연구비의 일부 지원에 의하여 이루어진 바 이에 감사드리며 Eu(III) 발광기기 사용에 도움을 주신 한국원자력연구소 화학분석부에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

- Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1993; p 255.
- Stumm, W.; Morgan J. J. *Aquatic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1981; p 504.
- Buffle, J. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*; Ellis Horwood: New York, U. S. A., 1988; p 90.
- Bourbon, X.; Toulhoat, P. *Abs. Migration Conf.*, 5th, 1995; p 65.
- Yoon, T. H.; Moon, H.; Park, Y. J.; Park, K. K. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 2139.
- Richardson, F. S. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 541.
- Horrocks, Jr., W. DeW.; Sudnick, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334.
- McNemar, C. W.; Horrocks, Jr., W. DeW. *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 816.
- Perrin, D. D.; Sayee, I. G. *Talanta* **1967**, *14*, 833.
- Martell, A. E.; Smith, R. M. *Critical Stability Constants*; Plenum Press: New York, U. S. A., 1974~1989; Vol. 1~6.
- Lee, B. H.; Park, Y. J.; Moon, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*, 654.
- Albin, M.; Horrocks, Jr., W. DeW. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 895.
- Ke, H. Y.; Birnbaum, E. R.; Darnall, D. W.; Jackson, P. J.; Rayson, G. D. *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 479.
- Choppin, G. R.; Graffeo, A. J. *Inorg. Chem.* **1965**, *9*, 1254.
- Grenthe, I. *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 283.
- Choppin, G. R.; Friedman, H., Jr. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1599.
- Tanner, S. P.; Choppin, G. R. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2046.
- Silber, H. B.; Parker, T.; Nguyen, N. *J. Alloys Compds.* **1992**, *180*, 369.
- Grenthe, I. *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 283.