

액체/액체계면에서 삼가 란탄족원소 이온과 증성담체(ETH4120)의 연속적인 착물형성 연구

崔仁圭* · 俞澤穆[†] · 延濟元 · 全寬植 · 金元浩 · 嚴泰允

한국원자력연구소

[†]중국과학원 장춘응용화학연구소

(1998. 11. 5 접수)

The Successive Complex Formation of Trivalent Lanthanide Ions with Ionophore ETH4120 at the Liquid/Liquid Interface

Choi In-Kyu*, Yu Zemu[†], Yeon Jei-Won, Chun Kwan-Sik,
Kim Won-Ho, and Eom Tae-Yoon

Nuclear Chemistry Lab, Korea Atomic Energy Research Institute, Yu-sung, Taejon, 305-600, Korea

[†]Chinese Academy of Sciences, Changchun Institute of Applied Chemistry,

109 Stalin St., Changchun, 130022, China

(Received November 5, 1998)

요 약. Ionophore ETH4120의 이온담체작용에 의한 란탄족원소이온의 액체/액체계면에서의 상전이를 순환전압전류법(cyclic voltammetry)과 순환전류주사 대시간전위차법(Chronopotentiometry with cyclic linear current scanning; CPCLCS)으로 고찰하였다. 수용액 중의 란탄족원소이온농도가 유기용액중의 착화제 농도보다 훨씬 높을 때 순환전압전류법과 CPCLCS 곡선에서 하나의 양극전류(수용액상에서 유기상으로 전이)와 두 개의 음극전류(유기상에서 수용액상으로 전이)와가 관찰되었다. 양극전류파는 1:1(금속:착화제) 착물형성과 관계되는 봉우리이고, 두 음극전류파는 각각 1:2와 1:3의 연속적인 착물형성과 관계된 파이다. 그러나 1:1 착물의 양극전류파와 대응하는 1:1 착물의 음극파와, 1:2 착물과 1:3 착물의 음극전류파에 대응되는 양극전류파는 나타나지 않았다. 이와 관련되는 이온 상전이 메커니즘을 검토하였다.

ABSTRACT. Transfer of lanthanide ions across the liquid/liquid interface facilitated by ionophore ETH4120 has been studied by using cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry with cyclic linear current-scanning (CPCLCS) under the condition where the concentration of ETH4120 in nitrobenzene was much smaller than the concentration of lanthanide ions in aqueous solution. One cathodic current peak (transfer from aqueous to nitrobenzene phase) and two anodic current waves (transfer from nitrobenzene to aqueous phase) were observed. The cathodic wave was due to the formation of 1:1 (metal:ligand) complex and two anodic waves showed successive formation of 1:2 and 1:3 complexes in nitrobenzene solution. But there was no cathodic wave corresponding to two anodic waves. The ion transfer mechanism has also been discussed.

서 론

금속이온의 액체/액체(L/L)계면 전기화학연구는 금속의 용매추출, 이온선택성전극 연구 및 생체세포에서 물질의 이동과정을 규명할 수 있는 유용한 방법으로서 많은 전기화학자들의 흥미를 끌어들였다. 증성착화제의 담체작용에 의하여 각종 금속이온들의

L/L 계면에서 상전이에 관한 연구¹⁻⁹는 많이 보고되었으나, L/L 계면에서 란탄족원소이온들의 상전이에 관한 연구는 활발하지 못한 상태이다.

Freiser 등은 1-phenyl-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone과 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone 등을 이온상전이 담체로 사용하고 ascending water

electrode를 수용액상으로, 디클로로에탄(dichloroethane)을 유기상으로 하여 란탄의 L/L 계면 상전이를 플라로그래피법으로 연구하였고,¹⁰ Kakiuchi는 La^{3+} 이온이 octaethylene glycol monododecyl ether의 이온담체 작용에 의하여 L/L 계면에서 상전이 거동에 대하여 연구하였다.¹¹ Kakiuchi는 La^{3+} 이온이 octaethylene glycol monododecyl ether와 1:1(금속:착화제)과 1:2의 연속적인 착물을 형성하기 때문에 순환전압전류곡선에 가역반응을 나타내는 대칭인 두 개의 봉우리를 관찰하였다. Crown ether와 이것의 유도화합물은 각종 금속이온과 반응하여 전하를 띤 착물을 형성하기 때문에 L/L 계면전기화학연구에 광범하게 사용되어 왔다. 본 실험에서도 각종 crown ether 유도체를 담체로 사용하여 란탄족원소 이온들의 L/L 계면의 상전이를 측정하고자 하였으나 알칼리 금속이온들과 수소이온 등의 간섭현상으로 좋은 결과를 얻지 못하였다.

본 논문에서는 나트륨 이온선택성전극의 활성제로 사용한¹² ETH4120을 착화제로 사용하여 L/L 계면에서 란탄족원소 이온들의 상전이 거동과 연속착물 형성과정을 검토하였다.

실 험

시 약, 니트로벤젠(Aldrich AG)은 0.1 M HCl로 씻어준 후 사용하였다. Tetrabutylammonium chloride (TBACl) 등은 Aldrich 제품, acetic acid와 염화리튬은 Hayashi pure Chemical 제품, 그리고 착화제인 4-octadecanoyloxymethyl-N,N,N',N'-tetracyclohexyl-1,2-phenylenedioxydiacetamide(관용명: Sodium-ionophore V; 본 논문에서는 ETH4120으로 표기)는 Fluka 제품을 사용하였다.

기기 및 장치. L/L 계면 전기화학 연구에서는 유기상 저항(R)에 의하여 발생하는 IR 전압강하를 보상할 수 있는 4-전극시스템 정전위장치를 사용하여야 한다. 일반적으로 이러한 목적을 위한 상용제품이 있으나, 본 실험실에서는 3-전극 시스템인 PAR 273 정전위기(potentiostat)에 Fig. 1과 같은 간단한 장치를 만들어 부착하여 4-전극시스템에 사용하였다. Fig. 1과 같이 IC1, IC2 및 IC3 3개의 연산증폭기(Operational amplifier)로써 계면전위를 측정하는 회로를 구성하였다. IC1과 IC2의 입력단자는 각각 셀의 수용액상(RE_w)과 유기상(RE_o)의 기준전극과 연결

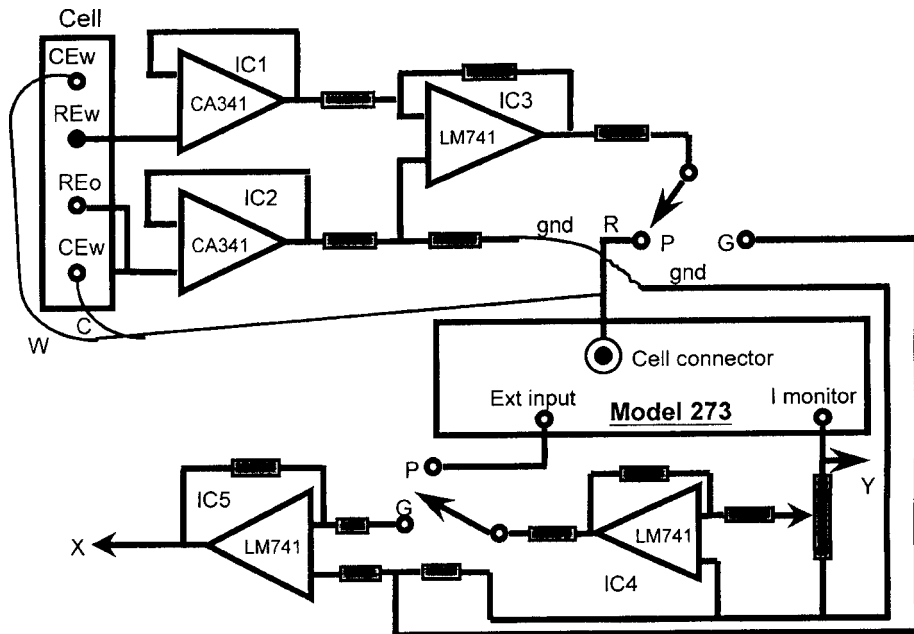


Fig. 1. Apparatus for change from three electrodes to four electrodes system potentiostat and connection with 273 potentiostat.

하여 전압따름기(voltage follower)작용을 한다. IC 3에 의해 얻어진 두 계면전위차 $\Delta\phi$ 를 Model 273 기준전극을 통하여 정전위기(potentiostat)를 제어하므로 두 계면전위를 제어할 수 있었다. Model 273의 작업전극은 셀의 수용액상 보조전극에 연결하고, 상대전극은 유기상의 보조전극에 연결하였다. Model 273의 전류모니터 단자와 가변 정전위기를 연결하여 일부 혹은 전부의 전류출력전압을 샘플링한 다음 IC4에 의해 증폭된 신호를 Model 273 ext 입력 단자를 통하여 정전위기회로에 되먹임(plus feedback)으로 전압강하를 보상하였다. 대시간전위차법(Chronopotentiometry)으로 사용할 때는 Model 273을 정전류기(Galvanostat) 상태에 놓고 IC4출력단자를 Model 273 ext 입력단자로부터 바꾸어 IC5 "-" 입력단자에 그리고 Model 273 E-monitor 단자와 IC5의 "+" 단자에 연결한 후 IC5 출력단자와 XY-기록기 X 입력에, Model 273의 I-monitor 단자와 XY-기록기 Y-입력에 각각 연결시켜 주어 전압강하를 보정한 대시간 전위그림을 얻었다.

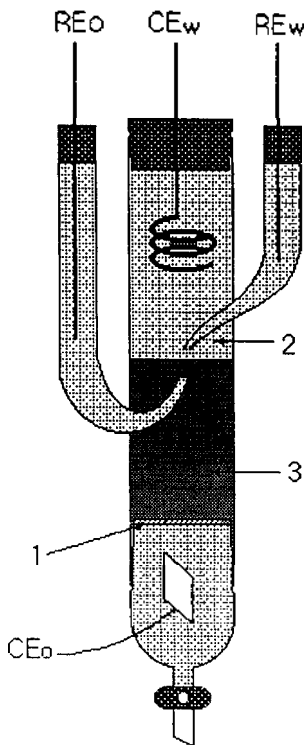
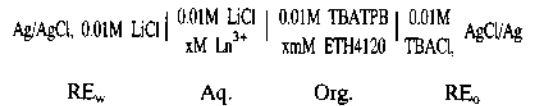


Fig. 2. Cell for four electrodes system, 1. sintered glass; 2. Aqueous phase; 3. organic phase; RE_w and RE_o: Reference electrodes; CE_w and CE_o: counter electrodes.

전기화학셀은 Fig. 2와 같이 4-전극 시스템을 유리로 제작하여 사용하였다. 유기상 백금보조전극에서 얻어진 전해물이 계면으로 확산되는 것을 방지하기 위하여 백금전극을 다공성유리를 이용하여 유기상과 분리시켰다. 연구하려는 계면의 전위차가 두 개 수평평면에 접근하기 위하여 luggin capillary tube를 통해 유기상과 유기상 기준전극(RE_o) 수용액상과 수용액상 기준전극(RE_w) 이 서로 통하게 하여 계면전위를 측정하였다. 이 두 개 기준전극은 Ag/AgCl 선으로 구성하였으며 capillary tube에 LiCl 수용액(RE_w)과 TBACl 수용액(RE_o)을 첨가하였다. 사용한 셀의 표준식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



계면전위차는 TBA⁺ISE 전위¹³($\Delta = -0.248$ V)의 상대값으로 주어지고, 측정은 실온에서 수행하였다.

결론 및 토의

Fig. 3은 10 mM La(Ac)₃, 10 mM TBATPB 니트로벤젠용액에 1.03 mM ETH4120을 첨가한 후 여러 가

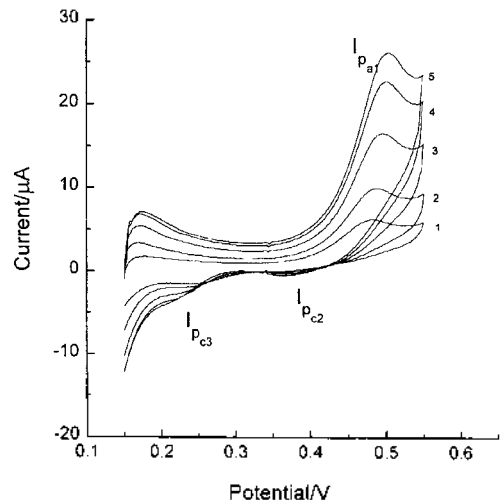


Fig. 3. Cyclic voltammogram of La³⁺ ion transfer from an aqueous 0.01 M La(Ac)₃ solution to a nitrobenzene solution of 0.01 M TBATPB facilitated by 1.03 mM ETH4120 in nitrobenzene. Scan rate: 10(curve 1), 20(curve 2), 50(curve 3), 80(curve 4), 100(curve 5) mV s⁻¹.

지 속도로 주사할 때 La^{3+} 이온이 L/L 계면에서 상전이 순환전압전류곡선이다. Fig. 3에 하나의 양극전류 봉우리 I_{Pa1} (수용액상에서 유기상으로 상전이 할 때 얻어진 전류)와 두 개 음극전류와 I_{Pc2} 와 I_{Pc3} (유기상에서 수용액상으로 상전이 할 때 얻어진 전류)가 나타났다. 봉우리 전류 I_{Pa1} 는 주사속도의 제곱근과 직선관계를 나타냈고(Fig. 4), 봉우리 전위는 주사속도와 상관없이 거의 일정한 값을 주었다. 수용액에서의 La^{3+} 농도가 유기용액에서의 ETH4120의 농도보다 훨씬 높을 때 봉우리 전류(I_{Pa1})는 ETH4120 농도와 직선관계를 가졌다. 대시간전위그림(Chronopotentiogram)에서 얻은 결과는 확산한계전류(diffusion limiting current, I_L)가 ETH4120 농도의 2/3 제곱과 전류주사속도의 1/3 제곱 ($v^{1/3}$)과 직선관계를 나타냈다.¹⁴ 이상의 결과로부터 La^{3+} 이온이 ETH4120의 담체작용에 의하여 수용액상으로부터 유기상으로 상전이 되는 과정은 ETH4120 착화제가 유기상에서 계면으로 확산하는 속도에 지배받음을 보여준다. Yb^{3+} 이온이 ETH4120의 담체작용에 의해 L/L 계면에서 상전이 할 때도 La^{3+} 이온의 순환전압전류곡선과 비슷한 곡선이 얻어졌고 전류봉우리 특성도 유사하였다. Gd^{3+} 와 Eu^{3+} 의 순환전압전류곡선에서는 I_{Pc2} 상전이 곡선이 명확하지 않았으며, I_{Pc3} 상전이파는 지지전해질 전류와 겹쳐져서 명확하게 나타나지 않았다. 특히 Gd^{3+} 의 경우에는 전류 I_{Pa1} 가 주사속도의 제곱근과 직선관계를 나타내고는 있으나, 주사속도가 영의 값

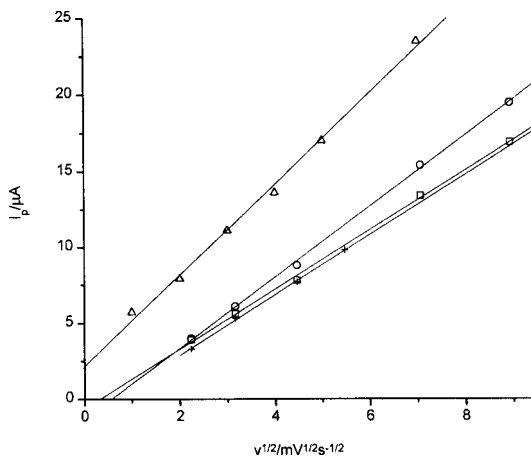


Fig. 4. Plots of peak current against square root of scan rate for the transfer of La^{3+} (\circ), Gd^{3+} (Δ), Yb^{3+} (\square), Eu^{3+} ($+$) ions facilitated by ETH4120 forward scan.

을 가질 때 원점으로 수렴하지 못하였다(Fig. 4). 역으로 주사했을 때 얻은 Gd^{3+} 이온 상전이 순환전압전류곡선에서는 I_{Pc2} 와 I_{Pc3} 전류파가 명확히 나타났다(Fig. 5). 대시간전위그림에서도 I_{Pc1} , I_{Pc2} 와 I_{Pc3} 세 개의 파가 모두 명확히 나타났다(Fig. 6). 각 파를 log 분석한 결과 $\Delta\phi^*$ 와 $\log \frac{I^2}{I^2 - I^2}$ 는 직선관계를 나

타냈다.¹⁴ 여기서 $\Delta\phi^*$ 는 계면전위, I_L 는 극한전류, I 는 전위값이 $\Delta\phi^*$ 일 때의 전류를 나타낸다. 네 개 란탄족원소 이온들의 상전이 CPCLCS 곡선으로부터 얻은 각 파의 0.63τ 전위($\Delta\phi_{0.63}$)와 I_L 그리고 로그 분석한 기울기 b 등을 Table 1에 나타내었다.

실험결과로부터 네 개의 란탄족원소 이온들의 상전이 순환전압전류곡선과 CPCLCS 곡선의 형태, 봉우리 전위($\Delta\phi_p$) 그리고 전류크기(I_p)가 각각 다른 차이점을 보임을 알 수 있으나, 이들 이온들의 상전이는 모두 한 개의 양극전류 봉우리(I_{Pa1})와 두 개의 음극전류파(I_{Pc2} 와 I_{Pc3})를 나타내는 공통점도 보여주고 있다. 차이점의 원인은 각원소들의 상전이 속도론적 파라미터(즉, 이온확산속도와 전기화학반응속도 등)와 열역학적 파라미터(이온상전이 Gibbs energy, 착

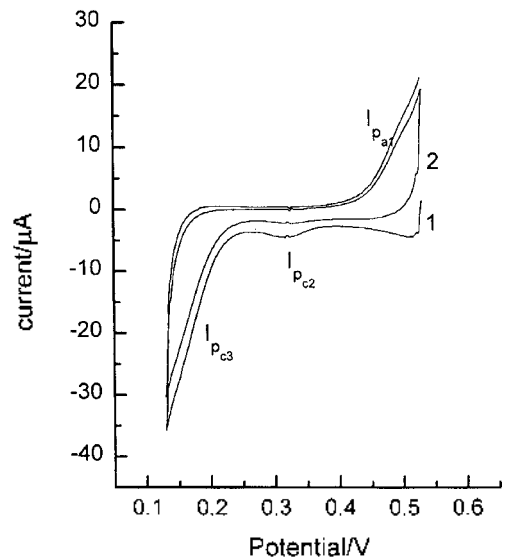


Fig. 5. Cyclic voltammogram of Gd^{3+} ion transfer from an aqueous 0.01 M $\text{Gd}(\text{Ac})_3$ solution to a nitrobenzene solution of 0.01 M TBATPB facilitated by 1.03 mM ETH4120 in nitrobenzene at the first reverse scan (curve 1) and the second reverse scan (curve 2), scan rate: 80 mV s^{-1} .

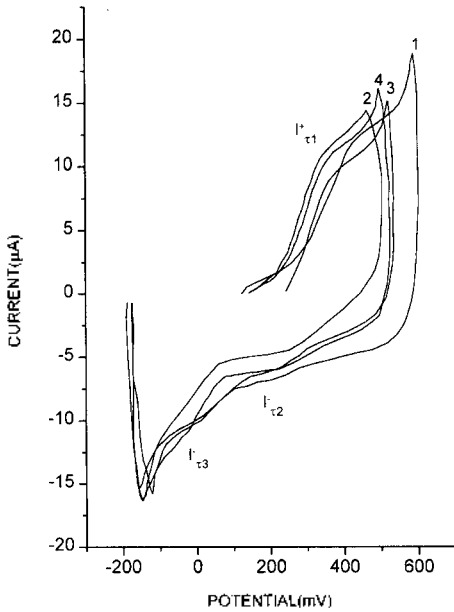


Fig. 6. Chronopotentiogram with cyclic linear current-scanning of La^{3+} (curve 1), Eu^{3+} (curve 2), Gd^{3+} (curve 3) and Yb^{3+} (curve 4) ion transfer from aqueous 0.01 M lanthanide solution to a nitrobenzene solution of 0.01 M TBATPB facilitated by 1.03 mM ETH4120 in nitrobenzene, scan rate: $10 \mu\text{A s}^{-1}$.

물안정도상수, 화학평형상수, 이온 상전이 표준전위)가 서로 다른 것에 기인하는 것처럼 보이며, 이는 다시 란탄족원소이온들의 이온반경에 따른 이온들의 전하밀도가 다르기 때문에 기인되는 것처럼 보인다. 또한 얻어진 공통점은 이들 이온들의 화학적 및 전기화학적 반응성질이 유사한 것과 관련이 있으며, 이는 란탄족원소 이온들의 산화수가 같은 데에 원인이 있는 것처럼 보인다.

전위 $\Delta_0^w \phi_{0.632}$ 를 양극봉우리(I_{Pa1})가 나타나는 전위 ($\Delta_0^w \phi_{Pa1}$)보다는 낮고, 첫 음극전류(I_{Pc2}) 봉우리가 나타

나는 전위 ($\Delta_0^w \phi_{Pc1}$)보다는 높은 전위에 두었다가 역으로 주사시킬 경우에는 상전이파가 하나도 나타나지 않았다. 이 실험결과는 I_{Pc2} 와 I_{Pc3} 는 반드시 I_{Pa1} 가 나타날 때 생성된 반응물질이 있어야 가능하며 가역반응과는 완전히 다른 반응임을 보여주었다. 즉, I_{Pa1} , I_{Pc2} 와 I_{Pc3} 는 각각 배위수가 다른 착물이 L/L 계면 상 전이에 의해서 생성되는 전류이다. 반응의 비가역성을 보여주는 또 다른 근거는 CPCLCS에서 얻어진 두 파의 로그분석한 곡선기울기가 다르고 $\Delta_0^w \phi_{0.632}$ 가 같지 않으며 I_1^* 와 I_2^* 의 높이가 큰 차이를 보인다는 점이다.¹⁴

수용액상에서 란탄족원소이온의 농도는 유기상에서 착화제 ETH4120의 농도보다 훨씬 높기 때문에 수용액상에서 1:1(금속:착화제) 배위착물의 형성이 유리하다는 점과 I_1^* 과 로그분석 직선기울기가 20 mV 근방의 값을 갖는다는 사실로부터 양극전류봉우리는 1:1 착물 ML^{3+} 의 상전이에 해당하는 것으로 생각된다. ML^{3+} 착물은 유기상에 전이된 후 유기상에 존재하는 착화제인 ETH4120과 다시 반응하여 배위수가 높은 1:2 그리고 1:3인 착물 ML_2^{3+} 와 ML_3^{3+} 를 형성할 것으로 생각한다. 따라서 I_{Pc2} 와 I_{Pc3} 는 각각 착물 ML_2^{3+} 와 ML_3^{3+} 이 유기상에서 수용액상으로 상전이할 때 생성된 것으로 판단된다. 란탄족원소 이온농도가 큰 수용액상에서는 ML_2^{3+} 와 ML_3^{3+} 가 란탄족원소이온과 쉽게 반응하여 배위수가 보다 낮은 1:1 착물로 변하므로 수용액상에서 ML_2^{3+} 와 ML_3^{3+} 착물은 존재할 수 없다. 음극전류 I_{Pc2} 와 I_{Pc3} 에 상응하는 양극전류가 나타나지 않은 것이 그 이유이다.

이온상전이 메커니즘. L/L 계면에서 연속적인 착물형성에 관한 연구는 많이 연구되어 왔다.^{11,15-18} 란탄족원소이온이 착화제인 ETH4120의 담체작용에 의하여 L/L 계면에서 상전이하는 반응은 연속적인 착물형성과정으로 설명할 수 있다. Girault 등에 따르

Table 1. Data from Chronopotentiogram

	Cathodic Wave 1			Anodic Wave 1			Anodic Wave 2		
	$\Delta_0^w \phi_{0.632}$ V	I_1^* μA	b mV	$\Delta_0^w \phi_{0.632}$ V	I_2^* μA	b mV	$\Delta_0^w \phi_{0.632}$ V	I_2^* μA	b mV
La	0.443	9.2	19.7	0.410	-3.4	24.3	0.289	-4.4	16.5
Eu	0.400	4.2	16.4	0.558	-1.6	26.3	0.212	-4.2	17.4
Gd	0.418	7.6	18.3	0.341	-1.8	22.7	0.221	-7.6	17.9
Yb	0.378	7.0	19.7	0.323	-1.5	20.9	0.227	-5.4	17.4

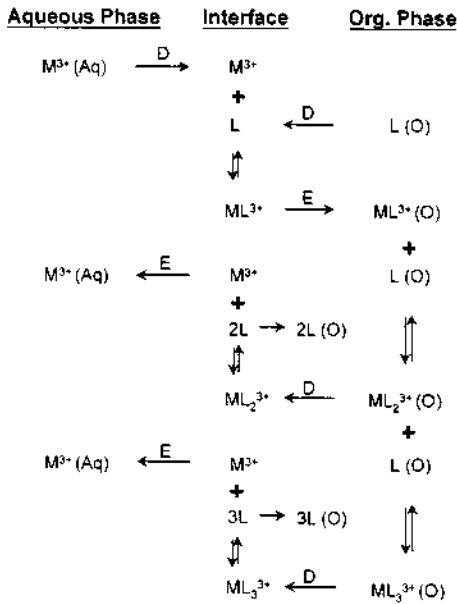
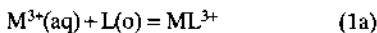


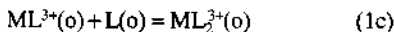
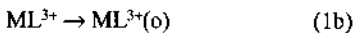
Fig. 7. Transfer processes of M^{3+} across the interface facilitated by an ionophore L.

면 위의 반응을 TIC(transfer by interfacial complexation) 메카니즘과 TID(transfer by interfacial dissociation) 메카니즘으로 설명할 수 있다.¹⁹

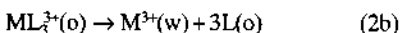
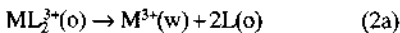
1. TIC 메카니즘. 양극전류(I_{pa}) 봉우리는 란탄족원 소이온 M^{3+} 와 착화제 L이 L/L 계면에서 착물 ML^{3+} 를 형성한 후 상전이를 할 때 얻어지는 전류봉우리이다.



유기상에 전이한 1:1 착물은 계속하여 착화제와 반응하여 연속적인 착물을 형성한다.



2. TID 메카니즘. 유기상에서 형성된 다단계 착물은 확산에 의해 계면에 도달하여 해리(dissociation)하며 생성된 M^{3+} 이온이 수용액상으로 전이한다.



반응 (1c)는 신속히 진행되고 화학평형은 ML_2^{3+} 를

생성하는 방향으로 거의 완전히 진행되기 때문에 유기상에서 ML^{3+} 농도는 0의 값에 접근하게 되고, 유기상에서 수용액상으로 상전이가 일어날 수 없게 된다. ML_2^{3+} 와 ML_3^{3+} 착물이 수용액상으로부터 유기상으로 전이하는 양극전류가 나타나지 않는 실험결과와는 TID 메카니즘과 일치한다. 위에 제시한 메카니즘에 따라서 이온의 L/L 계면 전이 총과정을 Fig. 7에 나타내었다.

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

인용문헌

1. Koryta, J.; Kozlove, Y. N.; Skalicky, M. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *234*, 355.
2. Vanysek, P.; Ruth, W.; Koryta, J. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *148*, 117.
3. Sabela, A.; Koryta, J.; Valent, O. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *204*, 267.
4. Hofmamova, A.; Hung, L. Q.; Khalil, W. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 264.
5. Homalka, D.; Hung, L. Q.; Hofmanova, A.; Khalil, M. W.; Koryta, T.; Marecek, V.; Samec, Z.; Sen, S. K.; Vanysek, P.; Weber, J.; Brezina, M.; Janda, M.; Stibor, I. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1606.
6. Du, G.; Koryta, J.; Ruth, W.; Vanysek, P. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *159*, 413.
7. Koryta, J. *Selective Electrode Rev.* **1991**, *13*, 133.
8. Homolka, D.; Marecek, V.; Samec, Z.; Ryba, O.; Petranek, J. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *125*, 243.
9. Samec, Z.; Papoff, P. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1010.
10. Sinru, L.; Freiser, H. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2834.
11. Kakiuchi, T. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *345*, 191.
12. Gehrig, P.; Rusterhalz, B.; Simon, W. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *233*, 295.
13. Koryta, J. *Ion-Selective Electrode Rev.* **1983**, *5*, 131.
14. Wang, E.; Pang, Z. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *189*, 1.
15. Kakiuchi, T.; Senda, M. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *300*, 431.
16. Liu, Y.; Wang, E. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *277*, 305.
17. Wang, E.; Yu, Z.; Xu, C.; Qi, D. *Analytical Sciences* **1993**, *9*, 405.
18. Baruzzi, A. M.; Wendt, H. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *279*, 19.
19. Shao, Y.; Osborne, M. D.; Girault, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *318*, 101.