

Eu(III)-Pyridine Dicarboxylic Acid 착물에 관한 전기화학적 거동 및 형광분광학적 연구

김 용 렬 · 채 원 석*

대진대학교 이공대학 화학공학과, *화학과
(2001년 1월 11일 접수 ; 2001년 3월 9일 채택)

Electrochemical and Spectrofluorometric Studies of Europium(III)-Pyridine Dicarboxylic Acid Complexes

Yong-Ryul Kim · Won-Seok Chae*

Dept. of Chemical Engineering, *Dept. of Chemistry at Daejin University
11-1 San, Sundan, Pocheon, Kyounggi 487-711, Korea
(Received January 11, 2001 ; Accepted March 9, 2001)

Abstract : Eu(III) exhibits one electron-transfer reduction at $E_{1/2} = -0.564$ V(vs. Ag/AgCl) and the hypersensitive peak at 615 nm corresponding to ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition in 0.1 M LiClO₄ aqueous solution. Upon the addition of 2,6-pyridine dicarboxylic acid(PDA) to the Eu(III) aqueous solution, the reduction potential shifts negatively and the reduction current decrease because of the complex formation between Eu(III) ion and the PDA, and the Eu(III)-PDA complex emits great fluorescence than free-Eu(III) ion at 615 nm. The results are interpreted in terms of the electrochemical and spectrofluorometric studies.

Keywords : Europium, 2,6-pyridine dicarboxylic acid, electrochemistry, fluorescence.

1. 서 론

희토류 금속(rare-earth metal)인 란탄족 이온에 대한 전기화학적인 연구는 각 이온들의 환원전위가 상대적으로 큰 음의 전위에서 나타나기 때문에 용액상태보다는 용융염 상태에서 연구가 수행되었으며, Eu(III)/Eu(II)의 전기화학적 산화환원파는 명확하게 구분되어, 희토류 금속 혼합물에서의 Eu(III) 함량을 결정하는데 활용되고 있다. 0.1 M NH₄Cl 용액

에서 반파전위는 -0.67 V vs. S.C.E.로 가역적인 1-전자 산화환원파가 관찰된다[1]. Eu(III)와 카르복시기와의 착물에 대한 전기화학적 연구도 이루어져 있다[2-4]. 또한 란탄족 금속은 전자배치상 f-궤도에 전자가 채워져 형광을 발하는 특성을 갖고 있다. 그러나 빛을 흡수하는 단면적이 작기 때문에 직접 들뜨게 하는 경우에는 형광세기가 매우 약하다. 이러한 란탄족 이온의 형광 세기를 증가시키는 방법으로 크게 두 가지 방법이 쓰이고 있다. 첫째

로는 빛을 흡수하는 리간드를 란탄족 이온이 포함된 용액에 첨가하여 금속이온과 착물을 형성시켜 리간드가 받은 빛 에너지를 란탄족 이온으로 전달시키는 방법이 있다[5-7]. Eu(III)의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm)로의 전이 형광세기는 분자량이 200인 polyethylene oxide에서 2,3,6',2''-terpyridine을 사용했을 때 632배 증가된다는 보고가 있다[8]. 둘째로는 란탄족 이온의 주변환경을 바꾸어주는 방법이 있다. 이때 란탄족 이온과 리간드가 결합하거나 주위 환경에 변화를 주어도 형광 위치에는 변화가 없고 형광 세기에만 영향을 주는 것이 관찰되고 있다[9-11]. 그러나 모든 리간드에서 이러한 현상을 보이지는 않는다.

Eu(III)의 형광인 붉은 빛을 이용하여 벽걸이 브라운관의 삼원색인 Red - Green - Blue 중 Red의 구성체로 응용하려는 시도가 있다. 현재와 같이 광 발광이 아닌 전기에너지에 의한 여기상태로의 전자전이 상태를 이룰 수 있다면 광 발광체가 아닌 전기 발광체로의 응용은 무한히 크다고 할 수 있다. 또한 혈액중의 heme구조를 갖는 착물과 녹색식물의 chlorophyll 구조의 착물과 같은 실험모형으로 하여 금속과 리간드가 착물형성시 산화환원전위 관계와 리간드로부터 금속으로의 에너지 전달 관계를 연구하는 것은 가치있는 과정이라 할 수 있다. 그러나 철(II), 마그네슘(II), 코발트(II) 등은 형광을 발하는 물질이 아니기 때문에 매우 큰 감도를 갖는 형광분광법을 이

용하여 분자구조의 변화에 의해 영향받는 분자의 전자배치에 대한 연구를 수행할 수 없다. 본 연구에서는 형광을 발하는 물질인 Eu(III)를 중심금속으로 하고 착물형성시 강한 결합을 하는 2,6-pyridine dicarboxylic acid(PDA)를 리간드로 사용하여 착물형성시 Eu(III)와 PDA, 또한 그들의 착물에 대한 전기화학적 산화환원전위의 변화를 관찰하고 PDA로부터 에너지를 전달받을 때 변화되는 Eu(III)의 형광세기 변화를 관찰하여 금속과 리간드 사이의 관계를 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용된 각 용액은 전기화학실험과 분광학실험을 병행하기 위하여 지지전해질인 Aldrich사의 95%급 LiClO_4 를 10.64 g을 Milli-Q 증류수 1.0 l에 녹여 0.10 M 농도로 준비하여 전기화학실험과 분광학실험에서 같은 이온세기를 유지하였다. Eu(III)은 Aldrich사의 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) 1급 시약을 사용하였고, 저장용액을 제조하기 위하여 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 시약 0.36648 g을 0.10 M 용액 100 mL에 녹여 1.00×10^{-2} M 농도로 준비하였다. 2,6-Pyridine dicarboxylic acid(Aldrich사;99%)를 구입하여 0.1668 g을 Eu(III)의 경우와 같은 방법으로 저장용액인 1.00×10^{-2} M 용액을 제조하였으며, 다음과 같은 방법으로 희석하여 사용하였다.

Constant 1.0×10^{-3} M Eu(III) and various concentrations of PDA (0.5, 1.0, 2.0, 3.0) $\times 10^{-3}$ M				
1.0×10^{-2} M Eu(III) in 0.10 M LiClO_4	1.0 ml	1.0 ml	1.0 ml	1.0 ml
1.0×10^{-2} M PDA in 0.10 M LiClO_4	0.5×10^{-3} M	1.0×10^{-3} M	2.0×10^{-3} M	3.0×10^{-3} M
	0.5 ml	1.0 ml	2.0 ml	3.0 ml
Make-up with 0.10 M LiClO_4	8.5 ml	8.0 ml	7.0 ml	6.0 ml
Total	10.0 ml	10.0 ml	10.0 ml	10.0 ml

또한 용액의 용존 산소를 제거하기 위하여 수분이 제거된 고순도 아르곤 가스로 0.5 l/min의 속도로 10분간 흘려주었으며 평형상태를 이룬 후 분광분석과 전기화학실험을 수행하였다.

2.2. 기기

Eu(III)와 PDA 및 그들의 착물에 대한 전기화학적 산화환원 전위 및 전류를 측정하기 위하여 EG&G PAR사의 M394 Polarography Analyzer와 M283 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였으며, 이때의 전극은 M303A 수은적하전극이나 수은이 얇게 입혀진 백금전극과 대전극인 백금코일이며, 수은 방울의 면적은 $0.96 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 이고, 수은이 입혀진 백금전극은 $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 인 디스크 전극을 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. Eu(III)와 PDA 및 그들의 착물에 대한 흡수스펙트럼을 얻기 위하여 Hewlett Packard-8453 다이오드배열 분광기를, 형광방출스펙트럼을 얻기 위하여 Hitachi F-4500 형광분광기를 각각 사용하였다. 입사 및 방출 슬릿은 2.5 nm 로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

란탄족 금속 이온인 Eu(III)의 산화-환원반응 특성을 조사하기 위하여 이 수용액의 전기화학적 연구를 수행하였다. 0.1 M LiClO₄ 수용액에서 1.0×10^{-3} M EuCl₃의 순환전압전류는 Fig. 1(a)에 미분펄스 폴라로그람은 Fig. 1(b)에, 직류 폴라로그람은 Fig. 1(c)에 나타내었다. Fig. 1(a)에서와 같이 Eu(III)의 환원극대전위(E_{pc})는 -648 mV이며 산화극대전위(E_{pa})는 -524 mV를 나타냈다. 극대전위차(ΔE_p)가 124 mV로 문헌에 보고된 가역반응의 경우에 나타나는 59 mV의 전위차[12]보다 크며, 환원 극대전위와 환원 반봉우리 전위($E_{p/2}$)의 차가 81 mV이므로 식(1)[13]에 의하여 이동계수(α)가 0.585인 1전자 이동반응에 의한 산화환원 준가역 반응으로 판단된다.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{47.4}{\alpha n} \text{-----(1)}$$

식(1)에서 E_p , $E_{p/2}$, α , n 은 각각 극대전위, 반봉우리 전위, 물질이동계수, 전자 수를 나타낸

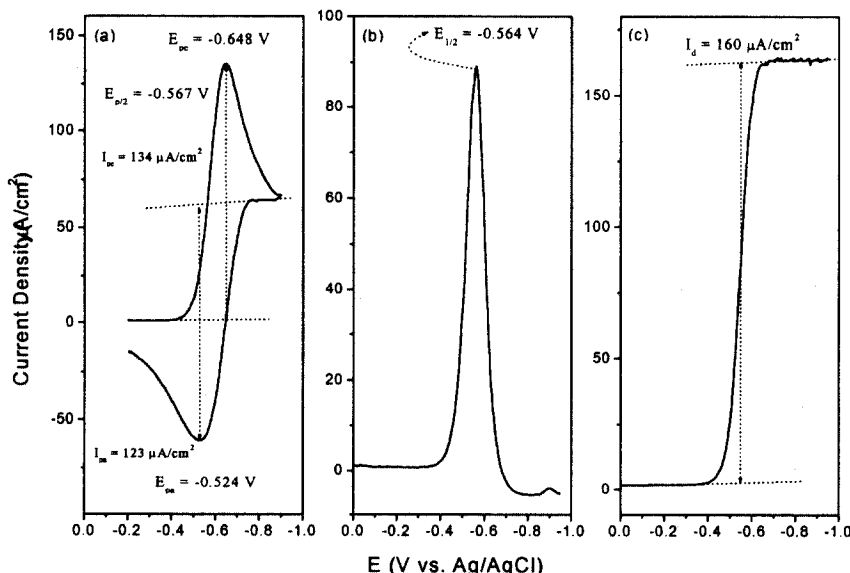


Fig. 1. Typical cyclic voltammogram(a), differential pulse polarogram(b) and sampled DC polarogram(c) of 1.0×10^{-3} M Eu(III) in aqueous 0.1 M LiClO₄, and the scan rates were 50, 5 and 5 mV/sec, respectively.

다. Fig. 1(b)는 미분펄스 폴라로그래프의 결과로 반파전위($E_{1/2}$)가 564 mV였다. 또한 Fig. 1(c)는 전형적인 Eu(III)가 Eu(II)로 1전자 환원반응에 대한 직류 폴라그램이다. 확산전류는 $160 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 측정되었다.

순환전압전류의 주사속도를 바꾸어 주사속도의 변화에 따른 전류의 변화값을 얻어 주사속도의 큰 제곱과 극대과 전류를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 환원 극대전류와 산화 극대전류값이 주사속도의 큰 제곱에 비례하여 증가함으로써 Eu(III)의 산화환원은 확산지배적인 반응임을 알 수 있다[14]. 또한 주사속도에 따른 환원 극대전류와 산화 극대전류의 비율이 일정한 값을 갖고 있음을 Fig. 2(b)의 결과로 알 수 있다.

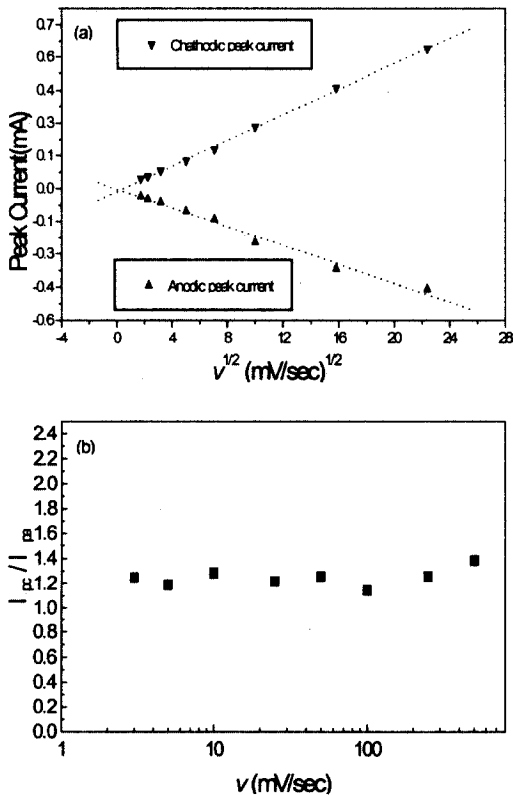


Fig. 2. Plots of cathodic and anodic peak currents versus square root of scan rate(a) and ratio of cathodic and anodic peak currents versus scan rate(b).

Fig. 3은 수용액에서 Eu(III)의 전기화학적 환원반응의 물질 이동계수(α)를 확인하기 위하여 일정전류인 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 작업전극에 인가한 다음, 이때의 전압변화를 나타낸 것이다. 과도 시간(τ :transient time)에 대하여 $|E_{\tau/4} - E_{3\tau/4}|$ 의 실험치가 56 mV 이므로 식 (2)[15]에서 αn 은 0.60이다. 그러므로 Eu(III)의 Eu(II)로의 환원은 1-전자 이동반응이므로 이동계수는 0.60임을 알 수 있다. 이 값은 순환전압전류법으로 얻은 0.585와 잘 일치한다.

$$|E_{\tau/4} - E_{3\tau/4}| = \frac{33.8}{\alpha n} \quad (2)$$

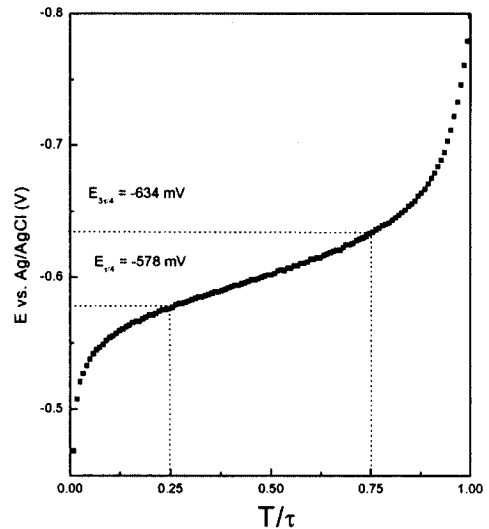


Fig. 3. Typical chronopotentiogram of 1.0×10^{-3} M Eu(III) in aqueous 0.1 M LiClO_4 , and the applied current was $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

리간드로 작용하여 금속과 착물을 형성할 PDA와 형성된 착물의 전기화학적 성질을 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 각 점선은 지지전해질인 0.1 M LiClO_4 만 들어있는 용액의 순환전압전류곡선이며 Fig. 4(a)의 실선은 지지전해질에 1.0×10^{-3} M Eu(III)만 녹아 있는 용액의 순환전압전류그림이다. Fig. 4(b)는 지지전해질에 1.0×10^{-3} M의 PDA만 녹아 있는 용액의 순환전압전류그림으로 -0.95 V 부근에서 환원파를 관찰할 수 있었

다. Fig. 4의 (c) ~ (f)는 일정한 농도인 1.0×10^{-3} M의 Eu(III)에 PDA를 각각 0.5×10^{-4} M에서 3.0×10^{-3} M의 농도가 되도록 PDA저장용액과 0.1 M LiClO₄ 지지 전해질을 첨가한 용액의 순환전압전류곡선이다. 각 Fig.에서 알 수 있듯이 PDA의 농도가 증가할수록 Eu(III)의 환원전류가 감소하고 있음을 알 수 있고, 또한 Eu(III)와 PDA만 존재할 경우에 관찰되지 않던 -1.5 V 부근에 새로운 환원파가 관찰되었다. 새로운 환원파의 전류는 PDA의 농도가 증가할수록 전류값이 증가하였다. 이는 PDA가 리간드로 작용하여 Eu(III)를 중심금속으로 새로운 착물을 형성하였고, -1.5 V에서 새로운 착물이 전기화학적으로 환원됨으로써 환원전류를 보이는 것으로 판단되었다.

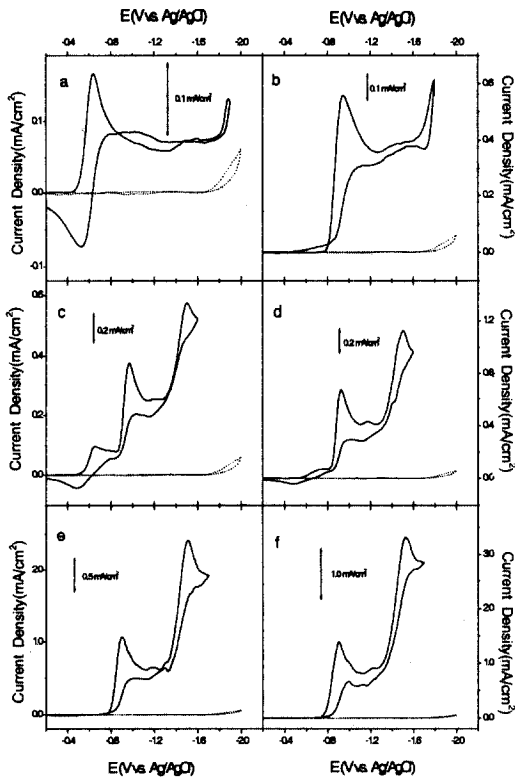


Fig. 4. Cyclic voltammograms of 1.0×10^{-3} M Eu(III)(a), 1.0×10^{-3} M PDA(b), and mixture of 1.0×10^{-3} M Eu(III) and various concentrations of PDA(c, d, e, f) in aqueous 0.1 M LiClO₄; ((c)0.5, (d)1.0, (e)2.0, and (f)3.0) $\times 10^{-3}$ M PDA. The scan rate was 100 mV/sec.

리간드로 작용하는 PDA와 중심금속으로 작용하는 Eu(III)에 의해서 새롭게 형성되는 Eu-PDA의 착물에 대한 전기화학적 관찰을 위하여 미분펄스 폴라로그래피법으로 펄스차이 폴라로그래프를 얻어 Fig. 5에 나타내었다.

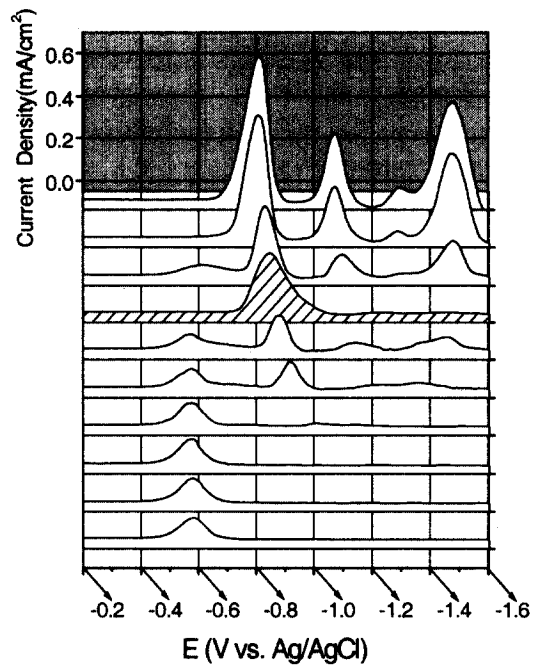


Fig. 5. Differential pulse polarograms of mixture of 1.0×10^{-3} M Eu(III) and various concentrations of PDA in aqueous 0.1 M LiClO₄; ((a)0.01, (b)0.03, (c)0.05, (d)0.1, (e)0.3, (f)0.5, (g)1.0, (h)2.0, and (i)3.0) $\times 10^{-3}$ M PDA. A deviant line was 1.0×10^{-3} M only PDA.

Fig. 5는 일정한 농도인 1.0×10^{-3} M의 Eu(III)이 들어있는 용액에 PDA의 농도를 변화시켰을 때 얻어진 미분펄스 폴라로그래프이다. 이때의 지지 전해질도 0.1 M LiClO₄ 수용액이다. PDA의 농도가 1.0×10^{-4} M 보다 작을 때는 PDA의 환원파가 관찰되지 않았으며, Eu(III)의 환원파에도 영향을 주지 않았다. 그러나 PDA의 농도가 5.0×10^{-4} M 보다 큰 경우(e)부터 PDA의 환원파가 관찰되며 PDA의 농도가 1.0×10^{-3} M 보다 큰 경우(g)에는 Eu(III) 환원전류가 감소하고 있음을 알 수 있

있지 않고 PDA만 Fig. 5의 (g)와 같은 농도인 1.0×10^{-3} M로 들어 있는 경우이다. 동일한 조건에서 관찰한 PDA의 미분펄스 플라로그람이 Eu(III)의 존재로 인하여 다른 모양을 보이고 있음을 확인 할 수 있다.

이상의 Eu(III)와 PDA, 또한 Eu(III)-PDA의 착물에 대한 전기화학적 관찰을 통하여 PDA가 리간드로 작용하고 중심금속이 Eu(III)일 때 수용액에서 자유이온 상태의 Eu(III)가 없어지고 PDA와 착물을 이룬 화학종이 생성되었음을 알 수 있었고 자유이온인 Eu(III)보다 더 음의 전위에서 환원반응을 나타내는 것은 PDA로부터 받은 비공유 전자쌍 또는 음전하에 의하여 안정된 배위결합을 이루기 때문인 것으로 판단된다.

Eu(III)과 PDA에 대한 분광학적 관찰을 위하여 각각에 대한 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

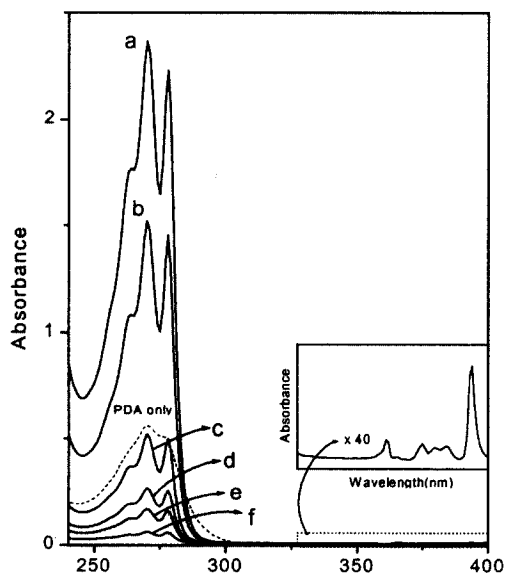


Fig. 6. Typical absorbance spectra of mixture of 1.0×10^{-3} M Eu(III) and various concentrations PDA in aqueous 0.1 M LiClO_4 ; {(a)3.0, (b)2.0, (c)1.0, (d)0.5, (e)0.3, and (f)0.1} $\times 10^{-3}$ M PDA. Dotted line and insert figure were absorption spectra of 1.0×10^{-3} M PDA and 1.0×10^{-3} M Eu(III) only, respectively.

Fig. 6에서 점선은 1.0×10^{-3} M의 PDA만 들어 있는 용액의 흡수스펙트럼이며, 실선의 스펙트럼은 Eu(III)가 동일한 농도로 1.0×10^{-3} M 녹아 있고 PDA가 각각 1.0×10^{-4} M에서 3.0×10^{-3} M의 농도로 증가된 용액의 흡수스펙트럼이다. PDA만 녹아 있는 점선의 흡수스펙트럼과는 달리 Eu(III)에 의해 착물을 형성한 용액에서의 PDA 흡수스펙트럼이 275 nm에서 흡수봉우리가 갈라지는 현상을 관찰할 수 있다. Eu(III)에 대한 흡수스펙트럼은 흡광도에 40배를 하여 나타내었다. Fig. 6의 흡수스펙트럼으로부터 PDA의 흡수최대파장을 270 nm로 하고 Eu(III)-PDA의 착물에 대한 형광 방출스펙트럼을 얻을 때 들뜸파장으로 삼았다.

Fig. 7은 형광 광도계를 이용하여 얻은 Eu(III)와 Eu(III)-PDA 착물에 대한 방출 형광스펙트럼이다. 세로축의 형광세기는 보정된 값이 아닌 임의의 값으로 나타내었다. Fig. 7

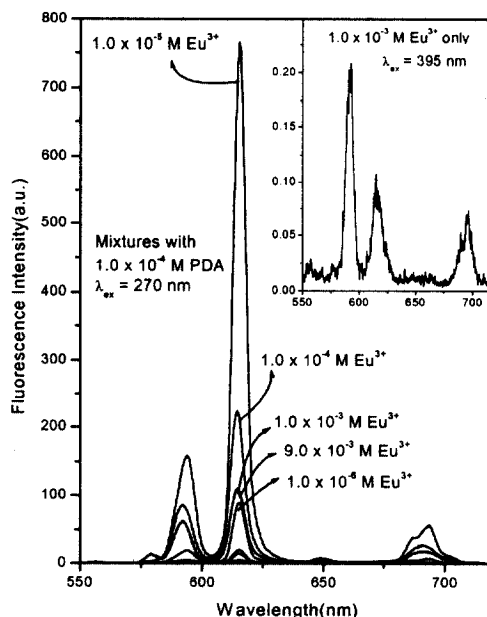


Fig. 7. Fluorescence spectra of mixture of 1.0×10^{-4} M PDA and various concentrations of Eu(III) in aqueous 0.1 M LiClO_4 , and inert figure was fluorescence spectrum of 1.0×10^{-3} M Eu(III), and excitation wavelength was 270 and 395 nm, respectively.

은 일정한 농도의 PDA가 1.0×10^{-4} M 녹아 있는 0.1 M LiClO₄ 용액에 Eu(III)의 농도를 변화시키며 측정한 Eu(III)의 형광 방출스펙트럼이다. 각각의 방출스펙트럼은 들뜸파장을 Fig. 6의 흡수스펙트럼의 결과인 270 nm로 하였다. 내부그림은 0.1M LiClO₄ 용액에 Eu(III)이 1.0×10^{-3} M의 농도로 녹아 있는 용액에 대한 형광스펙트럼으로 들뜸파장은 Eu(III)의 최대흡수파장인 395 nm이다. 자유이온의 경우에는 Eu(III)의 595 nm의 형광세기가 615 nm의 형광세기보다 크게 관찰되었다. 그러나 PDA가 리간드로 작용한 착물의 형광스펙트럼에서는 615 nm의 형광세기가 더 많이 증가하고 있음을 알 수 있다. 615 nm의 형광은 ⁵D₀ → ⁷F₂의 전이에 해당하며, 외부환경에 민감한 전이(hypersensitive transition)로 알려져 있다 [5]. 자유이온상태의 1.0×10^{-3} M Eu(III)의 615 nm에서의 형광세기를 1.0×10^{-4} M PDA와 착물을 이룬 1.0×10^{-5} M Eu(III)의 615 nm에서의 형광방출세기와 비교하면 Eu(III)의 농도가 100배 묽어졌음에도 불구하고 약 7000 배의 형광세기를 관찰할 수 있다. Fig. 8은 Fig. 7에서 얻은 Eu(III)-PDA 착물의 형광 방

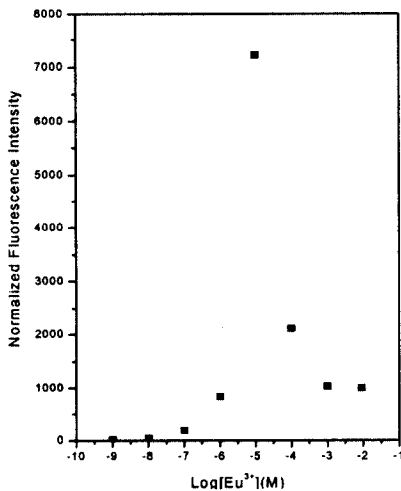


Fig. 8. Plot of normalized fluorescence intensity at 615 nm of mixture of 1.0×10^{-4} M PDA and various concentrations of Eu(III) in aqueous 0.1 M LiClO₄, versus logarithm of Eu(III)-concentration.

출스펙트럼을 1.0×10^{-3} M Eu(III)의 형광세기로 정규화하여 비교하였다. PDA의 농도가 Eu(III) 농도의 10배인 경우에 가장 큰 형광세기를 나타내고 있으며, PDA의 농도가 Eu(III)의 농도에 비하여 진한 경우에는 형광세기가 감소하는 것은 Eu(III)의 배위수 이상의 리간드는 Eu(III)의 형광을 소광하기 때문으로 판단된다. 가장 이상적인 PDA의 배위 농도를 알아보기 위하여 Eu(III)의 농도를 1.0×10^{-5} M로 고정시키고 PDA의 농도를 Eu(III)의 농도에 대하여 3배부터 10배까지 변화시키며 형광 방출스펙트럼을 얻어 615 nm의 파장에서 형광세기를 1.0×10^{-3} M Eu(III)의 615 nm에서의 형광세기로 정규화하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 PDA의 농도가 Eu(III)의 농도에 6배일 때 약 8500배의 Eu(III) 형광세기의 증가가 나타났다. 이를 통하여 Eu(III)-PDA 착물은 PDA의 농도가 Eu(III)의 농도에 대하여 6배 일 때 가장 큰 형광세기를 나타내었다.

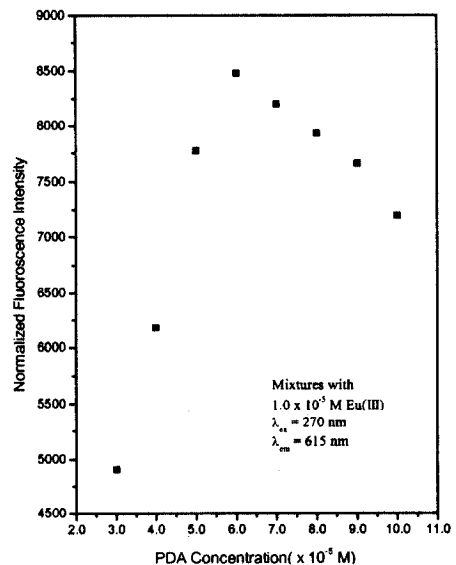


Fig. 9. Plot of normalized fluorescence intensity at 615 nm of mixture of 1.0×10^{-5} M Eu(III) and various concentrations of PDA in aqueous 0.1 M LiClO₄, versus concentration of PDA.

4. 결 론

Eu(III)-PDA 착물에 대한 전기화학적 거동과 형광분광학적 방출스펙트럼을 통하여 Eu(III)-PDA가 수용액에서 착물을 형성하면 착물을 이루기 전에 비하여 자유이온인 Eu(III)는 PDA로부터 받은 전자쌍 또는 음전하로 인하여 더 음의 전위에서 환원하는 안정된 착물을 이루고 있음을 알 수 있었으며, 분자간 에너지전달에 의하여 Eu(III)의 형광세기를 증가시키는 농도는 PDA의 농도가 Eu(III)의 농도에 비하여 6배 일 때 가장 큰 형광세기의 증가가 나타남을 관찰하였다.

1. 0.1 M LiClO₄ 수용액에서 Eu(III)의 반파전위(E_{1/2})는 -0.564 V(vs. Ag/AgCl)이었다.
2. Eu(III)은 PDA와 착물을 이루어 -1.5 V에서 새로운 환원파를 나타내었다.
3. Eu(III)이 PDA와 착물을 이루었을 때, 615 nm의 형광세기가 증가하였고 PDA의 농도가 Eu(III) 농도의 6배인 경우에는 8500배로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 1999학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, "Polarography", Vol. 2, p. 438, John Wiley & Sons, New York (1965).
- 2) T. X. Hai, K. Maksymiuk, and Z. J. Galus, *Electroanal. Chem.*, **331**, 845 (1992).
- 3) E. N. Rizkalla, A. Dadgar, and G. R. Choppin, *Inorg. Chem.*, **25**, 3581 (1986).
- 4) W. S. Chae and K. J. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 1050 (1994).
- 5) S. P. Shinha, "Systematics and the Properties of the Lanthanides", p. 459, NATO ASI Series C: No. 109, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (1983).
- 6) J. R. Yu and K. J. Kim, *Anal. Sci.*, **7**, 1327 (1991).
- 7) J. A. Yu, Y. H. Kim, Y. H., H. S. Lee, and K. J. Kim, *J. Lumin.*, **62**, 173 (1994).
- 8) M. Mukaigawa and H. Ohno, *J. Electroanal. Chem.*, **452**, 141 (1998).
- 9) D. R. Sudnick and W. D. Horrocks, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 348 (1981).
- 10) G. Ligner, R. Mohan, S. Kittel, and G. Doportail, *Spectrochim. Acta*, **46A**, 797 (1990).
- 11) B. R. Judd, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4830 (1979).
- 12) A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", p. 229, John Wiley & Sons, New York (1980).
- 13) C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, "Electrochemistry", p. 182, Oxford University Press, Oxford (1993).
- 14) R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robinson, "Instrumental Methods in Electrochemistry", p. 188, Ellis Horwood, New York (1993).
- 15) C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, "Electrochemistry", p. 211, Oxford University Press, Oxford (1993).