

물아닌용매에서 가벼운 란탄족 이온의 전기화학적 거동, 흐름주입에 의한 정량 및 중금속이온의 킬레이트형 8-배위 착물의 광화학적 특성 (제 1 보) 물아닌용매에서 가벼운 란탄족이온의 전기화학적 거동

姜三祐 · 朴鍾民[†] · 都梨美 · 安明奎 · 金日光*

한남대학교 화학과

*원광대학교 화학과

(1994. 8. 16. 접수)

Electrochemical Behavior of Light Lanthanide Ions in Nonaqueous Solution, Flow Injection Determination and Photochemical Characterization of Eight Coordinated Chelates of Heavy Metal Ions. (Part I) Electrochemical Behavior of Light Lanthanide Ions in Nonaqueous Solution

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

Department of Chemistry, Han Nam University, Taejeon 300-791, Korea

*Department of Chemistry, Won Kwang University, Iri 570-749, Korea

(Received Aug. 16, 1994)

요약 : 가벼운 란탄족 이온(La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 및 Eu^{3+})의 전기화학적 거동을 acetonitrile(AN), N, N-dimethylformamide(DMF)에서 직류 및 펄스차이 플라로그래피와 순환 전압-전류법으로 연구하였다. La^{3+} , Pr^{3+} 및 Nd^{3+} 은 0.1M TEAP 지지 전해질에서 3전자 비가역반응으로 금속으로까지 환원되었으며, Sm^{3+} 과 Eu^{3+} 는 2단계 환원으로 진행되었다. 순환 전압-전류법의 결과에서 Sm^{3+} 과 Eu^{3+} 의 첫 단계 환원반응은 유사가역적 반응이었으며, 두번째 단계의 환원은 비가역반응이었다. 펄스차이 플라로그래피의 환원봉우리전류는 주사속도가 느리고 농도가 짙을수록 흡착특성을 크게 나타냈다. AN 용매에서 물의 부피가 증가할수록 가벼운 란탄족이온의 환원전위는 음전위 방향으로 이동하였으며 환원전류는 감소하였다. DMF 용매에서는 물의 부피가 증가할수록 양전위 방향으로 이동하였으며 환원전류는 감소하였다.

Abstract : Voltammetric behavior of some light lanthanide ions(La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+}) in acetonitrile(AN) and dimethylformamide(DMF) has been investigated by direct current, differential pulse polarography and cyclic voltammetry. The reduction of La^{3+} , Pr^{3+} and Nd^{3+} in 0.1M TEAP proceeded directly to the metallic state through three-electron charge transfer of irreversible process where as Sm^{3+} and Eu^{3+} proceeded by charge transfer of two steps. As the results of the cyclic voltammetric investigation, the first step reductions of Sm^{3+} and Eu^{3+} were a quasireversible reaction, the second step reductions were an irreversible reaction. The cathodic peak currents of the differential pulse polarogram showed adsorptive properties at lower sweep rates and high concentrations of these

metal ions. The peak potential was shifted to a negative potential and the peak current decreased with the increase of percentage of water in AN. On the other hand, the peak potential was shifted to a positive potential and the peak current decreased with an increased percentage of water in DMF.

Key words : Voltammetry, Lanthanide ions, Nonaqueous solution

1. 서론

수용액에서 란탄족 원소의 전기화학적 거동에 대하여는 많이 연구되었으며, 대부분이 직류 폴라로그래피에 의한 연구 보고들¹⁻⁵이다. 수용액에서 란탄족이온의 전극반응은 금속이온의 환원, 단계적인 환원, 수화된 란탄이온의 환원 및 수소이온의 환원 등으로 설명하고 있으며, 유기용매 또는 물과 유기 혼합용매에서는 유기용매의 종류에 따라서 안정성 및 반응속도를 고찰할 수 있는 것으로 보고되어 있다.⁶⁻¹⁰ Bulhoes와 Rabockai¹¹는 propylene carbonate(PC) 용액에서 Eu^{3+} , Sm^{3+} 및 Yb^{3+} 이온들의 산화-환원반응을 순환 전압-전류법으로 조사하여 물이 존재하면 Sm^{3+} 이온이 산화된다고 하였으며, +2가 이온의 안정성은 $\text{Eu}^{2+} > \text{Yb}^{2+} > \text{Sm}^{2+}$ 이라고 보고하였다. Rabockai 등¹²과 Lipkowski 등¹³은 Eu^{3+} 이온의 환원반응속도가 물-formamide 혼합용매에서는 물의 함유량이 높을수록 증가하고, 물-amyl alcohol 혼합용매에서는 감소한다고 하였다. Gutmann 등¹⁴은 +2가의 란탄족 금속이온은 PC, benzonitrile(BN) acetonitrile(AN)과 같은 착화작용이 작은 용매에서는 안정하고, dimethylsulfoxide(DMSO) 및 pyridine과 같이 착화작용이 큰 용매에서는 불안정하나, 물이 불순물로 미량 존재하는 경우에 2가 이온의 안정성이 매우 커진다고 보고하였다. Cha와 Kim¹⁵ 등은 여러 희토류 원소들 중에서 Eu^{3+} 만을 분리하기 위하여 Eu^{3+} 의 전극환원과정을 연구하여 보고하였다. Oh¹⁶는 La^{3+} 와 Nd^{3+} 의 착물을 합성하고 아세톤 용액에서 이들의 전기화학적 특성과 안정도 상수를 측정하였다. O'Donnell은¹⁷ DMSO 용매에서 0.1M LiCl를 지지 전해질로 사용하였을 때, Sm^{3+} 이온의 환원과정은 2단계로 진행되고 첫번째 환원봉우리의 크기는 두번째의 1/2 정도이며, 확산계수는 $2.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 라고 보고하였다. 혼합용액에서 유기용매의 흡착이 일어나는 전위 범위에서는 양이온 또는 수화된 화학종이 환원될 때, 양이온의 반응속도

는 수용액에 유기용매를 첨가함에 따라서 감소하는 현상이 나타난다고 하였으나, 많은 연구자들에 의한 해석은 서로 다르며¹⁸⁻²⁰, 특히 Behr 등¹⁹은 벌크용액과 전극 표면 사이의 편극비가 중요한 요인이라고 하였다.

따라서 본 연구에서는 유기용매인 AN과 N, N-dimethylformamide(DMF) 및 물과의 혼합용매에서 가벼운 란탄족 금속이온(La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} 및 Eu^{3+})의 전기화학적 거동을 직류 및 펄스차이 폴라로그래피, 순환 전압-전류법 등으로 조사하여 이들의 전극반응 메카니즘을 설명하고자 하였다.

2. 실험

시약 : 실험에 사용한 란탄족 산화물은 La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 및 Eu_2O_3 로서 Aldrich사의 특급 시약(99.99%)을 사용하였으며, 란탄족이온의 용액은 이들 산화물을 같은 당량의 과염소산에 녹인 뒤, IR lamp를 이용하여 증발 건조시켜서 란탄족 과염소산염을 조제한 다음, AN과 DMF에 용해하여 저장용액을 만들었다. 유기용매로 사용한 AN과 DMF는 Aldrich제 HPLC급을 Kolthoff와 Coetzee²¹의 방법으로 수분을 제거하여 사용하였으며, 이때 물의 함량을 Metrohm사의 658KF processor와 665 Dosimeter를 사용하여 Karl Fischer 적정방법으로 확인한 결과 0.03~0.05%였다. 지지 전해질로 사용한 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)와 기타 시약은 Aldrich사의 특급시약을 구입하여 그대로 사용하였다.

기기 및 장치 : 직류 및 펄스차이 폴라로그래피에서는 EG & G의 PAR Model 303A Static Mercury Dropping Electrode(SMDE)와 PAR Model 174A Polarographic Analyzer를 사용하였으며, PAR Model RE 0074 XY 기록계로 기록하였다. 순환 전압-전류법에서는 PAR Model 174A Polarographic Analyzer에 PAR Model 175 Universal Programmer

를 연결하여 사용하였다. 전해 cell은 IR drop을 자동 보상한 3전극 방식을 사용하였으며, PAR GO 119 적하수은 전극(dropping mercury electrode, DME)을 작업전극으로, 백금선을 상대전극으로, PAR GO 159 은-염화은(Ag/AgCl) 전극을 기준전극으로 사용하였다. 전해용액에 녹아 있는 산소를 제거하기 위하여 시중에서 구입한 질소기체를 vanadous chloride 용액과 염기성 pyrogallol 용액에 차례로 통과시키고 AN 용액과 CaCl₂층을 거쳐서 전해용액에 주입하였으며, 질소기체 분위기에서 실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

물아닌용매에서 가벼운 란탄족이온 La³⁺, Pr³⁺ 및 Nd³⁺의 직류 및 펄스차이 폴라로그래프는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 -1.5~-1.6V vs. Ag/AgCl에서 1개의

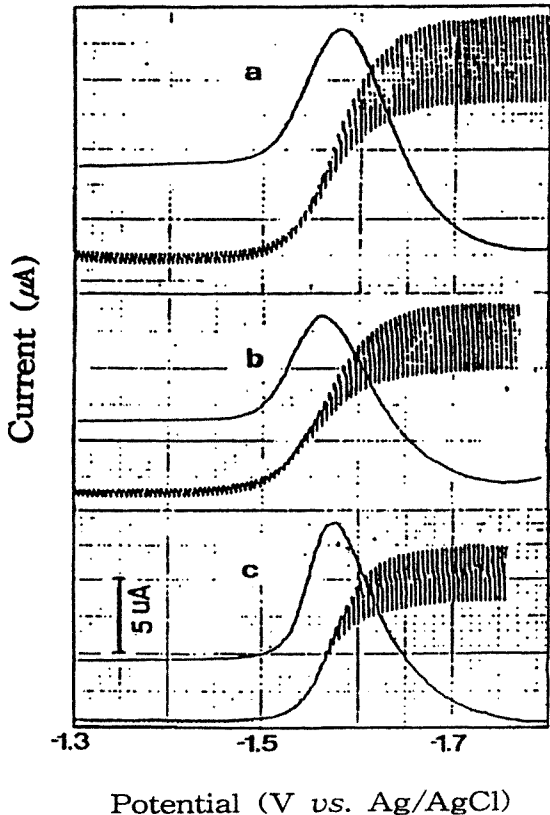


Fig. 1. DC and DP polarograms of light lanthanide ions in acetonitrile : a) $7.0 \times 10^{-4} \text{M}$ La³⁺, b) $7.0 \times 10^{-4} \text{M}$ Pr³⁺, c) $7.0 \times 10^{-4} \text{M}$ Nd³⁺

환원봉우리를 나타내었으며, Sm³⁺과 Eu³⁺은 Fig. 2에서와 같이 -1.31V와 -1.63V 및 -0.15V와 -1.72V

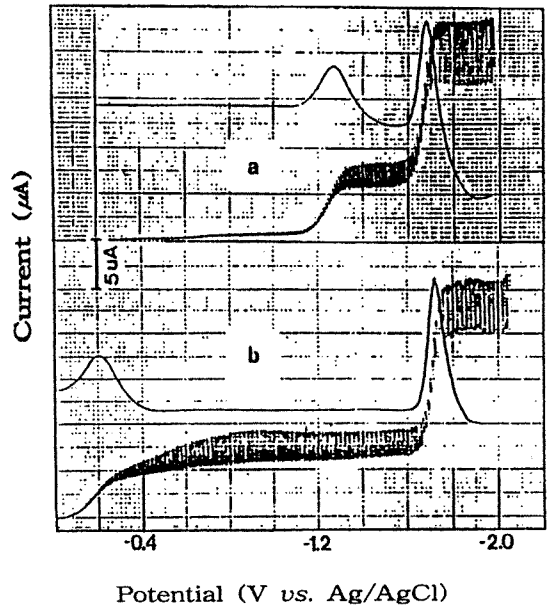


Fig. 2. DC and DP polarograms of light lanthanide ions in acetonitrile : a) $9.0 \times 10^{-4} \text{M}$ Sm³⁺, b) $7.0 \times 10^{-4} \text{M}$ Eu³⁺

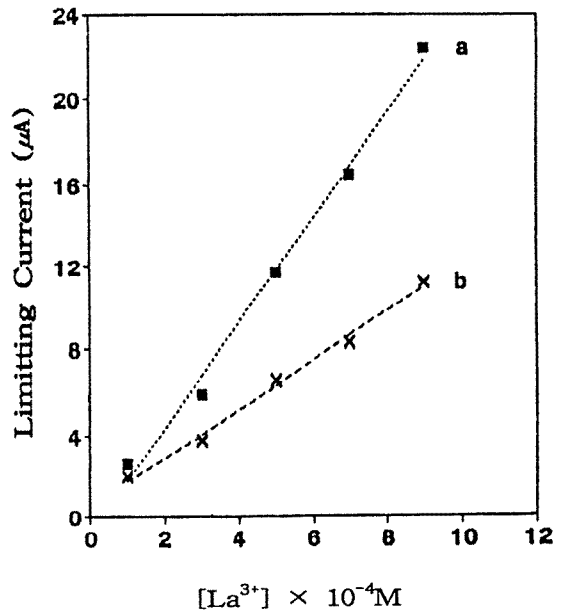


Fig. 3. Relationship between the limiting current and the concentration of La³⁺ ion : a) in AN, b) in DMF.

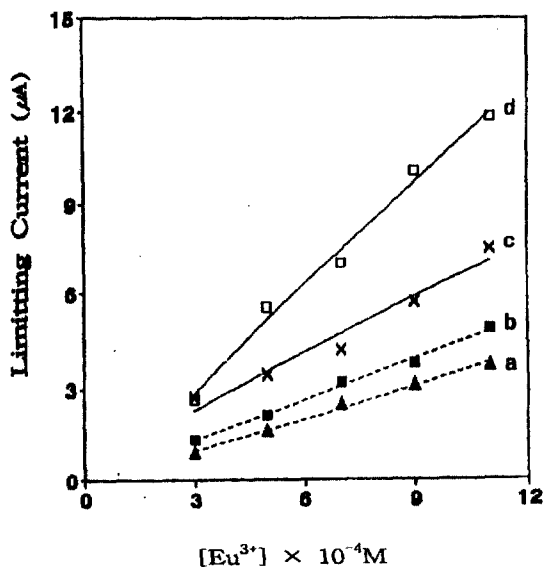


Fig. 4. Relationship between the limiting current and the concentration of Eu^{3+} ion: a) 1st wave in DMF, b) 1st wave in AN, c) 2nd wave in DMF and d) 2nd wave in AN.

에서 각각 2개의 환원봉우리를 나타내었다. 환원봉우리의 특성을 고찰하기 위하여 농도를 변화시켰을 때, 란타늄이온의 환원전류는 Fig. 3과 같이 $8.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{M}$ 의 농도범위에서 비례하여 증가하였다.

Eu^{3+} 의 첫번째 및 두번째 환원봉우리 전류는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 농도에 비례하여 증가하였으므로 두 단계 모두 확산 지배적인 전극반응임을 알 수 있었다. AN에서 Eu^{3+} 은 농도가 증가할수록 환원봉우리가 음전위 방향으로 이동하였으며 Sm^{3+} 는 농도가 증가할수록 첫번째 환원봉우리는 양전위 방향으로, 두번째 환원봉우리는 음전위 방향으로 이동하였다. DMF에서 Eu^{3+} 은 농도가 증가할수록 환원봉우리는 음전위 방향으로 이동하였으며, Sm^{3+} 는 농도가 증가할수록 첫번째 환원봉우리는 거의 일정하였고 두번째 환원봉우리는 음전위 방향으로 이동하였다. 전극반응에 관련한 전자수를 구하기 위해 Heyrovsky-Ilkovic의 방법²²에 따라서 $\log i / (i_d - i)$ 에 대한 E_{dme} 를 도시하여 구한 기울기값을 Table 1에 정리하여 보였다. 가벼운 란타늄족 이온들의 기울기는 10~15mV의 크기로서 3전자 전극 반응으로 나타났다. Sm^{3+} 와 Eu^{3+} 의 첫번째 환원봉우리는 62mV와 60mV로서 1전자 환원반응인 것으로 나

Table 1. Polarographic data for light lanthanide ions in AN and DMF. a) AN solution, b) DMF solution

Ln^{3+}	slop	$i_d(\mu\text{A})$	Temp. coeff. (%/°C)
a) La^{3+}	15.4	5.90	1.61
Pr^{3+}	12.5	4.10	1.71
Nd^{3+}	13.7	5.30	1.74
Eu(III)	53.2	3.20	1.70
Eu(II)	27.0	7.00	1.05
b) La^{3+}	21.0	1.94	1.53
Pr^{3+}	15.0	1.40	1.32
Nd^{3+}	18.0	2.50	1.65
Eu(III)	46.0	3.10	1.67
Eu(II)	33.0	5.70	1.20

0.1M TEAP, $[\text{Ln}^{3+}] = 3.0 \times 10^{-4} \text{M}$

Eu(III) = 1st wave, Eu(II) = 2nd wave

타났고, 두번째 환원봉우리가 30mV와 32mV로서 환원된 Sm(II) 와 Eu(II) 의 2전자 환원반응임을 보였다. 또한 전극반응의 가역성을 결정하는 방법으로 Tome's test²³의 방법을 사용하였으며, 그 결과 가벼운 란타늄족이온의 $(E_{3/4} - E_{1/4})$ 값은 66~89mV이므로 가역적인 3전자 환원반응으로부터 크게 벗어남을 알 수 있었다. Ilkovic식²⁴을 이용하여 얻어진 란타늄족이온의 확산계수는 비수용매 점도의 영향 때문에 수용액에서의 평균값 10^{-5} 보다 작은 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 정도였으며, 원자반경의 크기와는 무관하였다. 온도변화에 대한 란타늄족이온의 온도계수, $(12,303/\text{T}) \log(i_2/i_1)$ ²⁵는 Table 1에 보인 바와 같이 1.0~1.7%/deg의 범위이므로 측정된 온도에서는 확산 지배적인 전극반응인 것으로 나타났다. 적하수은전극에서 전극반응이 비가역적일 때, 속도론적 상수는 Koutecky²⁶의 이론을 확장시킨 Meites와 Israel 방법²⁷에 따라서 비가역적 전극반응에 관여한 전자수(αn_a)와 속도상수(K^0_{fn})를 다음의 식으로부터 구할 수 있다.

$$E_{dme} + 0.197 = \frac{0.0592}{\alpha n_a} \log \frac{1.349 K^0_{fn} t^{1/2}}{D_0^{1/2}} - \frac{0.0542}{\alpha n_a} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (1)$$

(제 1 보) 물아닌용매에서 가벼운 란탄족이온의 전기화학적 거동

$$E_{1/2} = \frac{0.0592}{\alpha n_a} \log \frac{1.349 K_m^0 t^{1/2}}{D_0^{1/2}} \quad (2)$$

식 (2)의 $E_{1/2}$ 을 식(1)에 대입하여 식(3)을 얻는다.

$$E_{dme} + 0.197 = E_{1/2} - \frac{0.0542}{\alpha n_a} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (3)$$

여기에서 E_{dme} 는 적하수은전극에서의 전위, α 는 전자이동계수, n_a 는 속도결정단계에 관여하는 전자수, t 는 수은적하시간, D_0 는 확산계수, $E_{1/2}$ 는 반파전위, i_d 는 확산전류이다.

위의 식 (3)으로부터 E_{dme} 와 $\log(i/i_d - i)$ 를 도시하여 얻은 직선의 기울기는 $0.0542/\alpha n_a$ 가 되므로 이 기울기값으로부터 비가역반응에 관여한 전자수(αn_a)를 계산할 수 있다. 또한 K_m^0 는 $E_{1/2}$ 과 확산계수 및 수은 적하시간을 이용하여 얻을 수 있다.

Table 2. The value of $E_{1/2}$ and K_m^0 for $5.0 \times 10^{-4} M La^{3+}$ in Acetonitrile at various temperature.

Temp (°C)	i_d (μA)	$-E_{1/2}$ (V vs. Ag/AgCl)	K_m^0 ($cm^2/sec \times 10^{-23}$)
5	7.40	1.67	2.229
10	7.60	1.66	3.077
15	7.80	1.64	4.500
20	8.30	1.64	6.438
25	9.50	1.62	11.48
30	10.2	1.62	14.28
35	12.0	1.60	26.17

온도 변화에 따른 반파전위와 K_m^0 값을 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 K_m^0 값은 온도에 따라 커졌으며, $E_{1/2}$ 은 양전위로 이동하였고 i_d 값은 증가하였으므로, 온도가 증가함에 따라서 전극반응속도가 빨라지고 환원반응이 쉬워짐을 알 수 있었다. AN과 DMF 용매에서 La^{3+} , Pr^{3+} 및 Nd^{3+} 의 순환 전압-전류곡선은 산화곡선이 나타나지 않는 전비가역적인 전극반응이었으며, Sm^{3+} 과 Eu^{3+} 의 순환 전압-전류곡선은 Fig. 5와 6에 보였다. AN과 DMF에서 Sm^{3+} 은 Fig. 5와 같이 1전자 환원반응 생성물만이 각각 -1.1V 및 -1.5V 근방에서 산화파를 나타내었고, Eu^{3+} 은

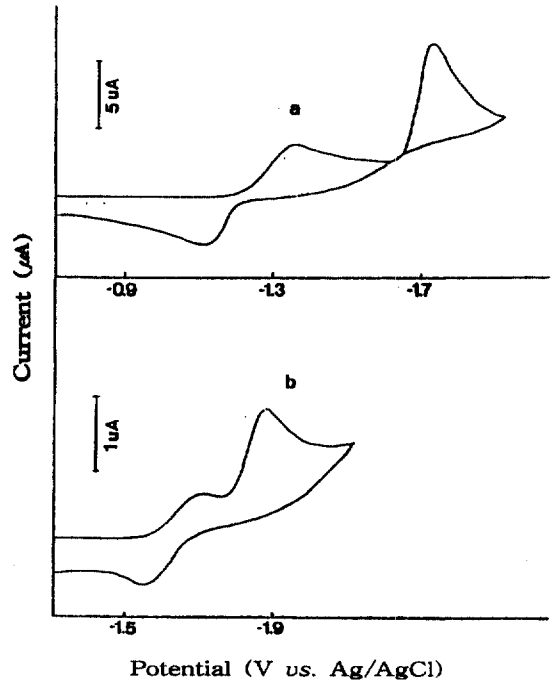


Fig. 5 Cyclic voltammograms of Sm^{3+} ion. Scan rate 100mV/sec : a) $9.0 \times 10^{-4} M Sm^{3+}$ in AN b) $5.0 \times 10^{-4} M Sm^{3+}$ in DMF.

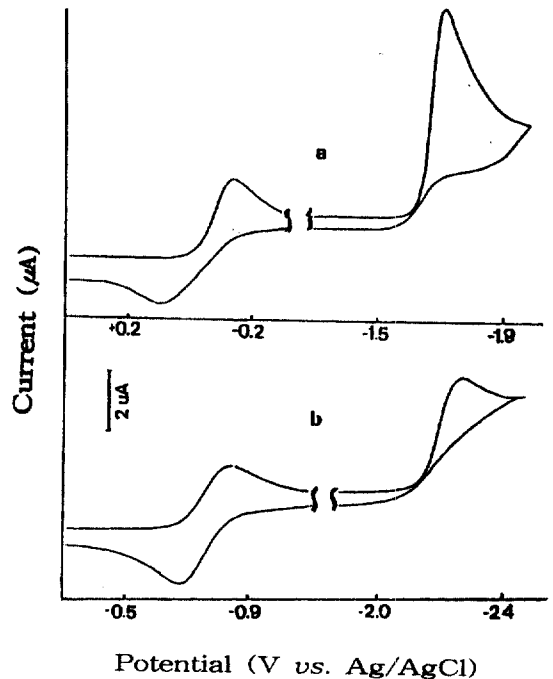


Fig. 6 Cyclic voltammograms of Eu^{3+} ion. Scan rate 100mV/sec : a) $9.0 \times 10^{-4} M Eu^{3+}$ in AN b) $5.0 \times 10^{-4} M Eu^{3+}$ in DMF.

Fig. 6과 같이 1전자 환원반응 생성물만이 +0.1V와 -0.7V 근방에서 산화파를 나타내었다.

일정한 란탄족이온 농도에서 주사속도를 증가시켰을 때, La^{3+} , Pr^{3+} 및 Nd^{3+} 이온의 환원봉우리 전위는 음전위로 이동하였으며, 환원봉우리전류는 주사속도가 증가할수록 증가하였고, 전류함수($i_{pc}/v^{1/2}$)는 감소하였으므로 Nicholson²⁸의 기준에 따라서 전극반응은 확산전류와 함께 반응전류가 포함되는 바가역적 과정을 알았다(Table 3). AN과 DMF 용매에서 Eu^{3+} 의 1전자 산화 환원반응의 전위주사 방향을 -0.4V와

-1.1V에서 바꾸었을 때, 주사속도가 증가함에 따라서 ΔE_p 는 증가하였다. 란탄족이온의 농도를 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 의 범위로 변화시켰을 때, 주사속도에 따른 i_{pc}/C 값의 변화는 Table 4와 같다. Table 4에서 주사속도가 일정할 때, 란탄족이온의 농도가 증가함에 따라서 i_{pc}/C 값이 증가하였으므로, 농도가 증가함에 따라서 전체 전류에서 흡착전류의 비가 증가하는 것으로 생각된다. 또한 일정한 란탄족이온 농도에서 주사속도가 증가할수록 i_{pc}/C 값이 증가하는데, 이것은 주사속도가 확산속도보다 빨라지므로 전극 주위에 반응물의

Table 3. Cyclic voltammetric data for light lanthanide ions in AN and DMF

Ln	Scan rate (mV/sec)	$-E_{pc}$	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)	$i_{pc}/v^{1/2}$	i_{pa}/i_{pc}	ΔE_p (V)
a) La^{3+}	20	1.57	0.67		0.150		
	50	1.59	0.99		0.140		
	100	1.61	1.26		0.126		
	200	1.64	1.40		0.099		
Eu^{3+}	20	0.14	1.65	1.2	0.370	0.730	0.070
	50	0.16	2.48	1.6	0.350	0.640	0.110
	100	0.18	3.20	2.2	0.326	0.690	0.157
	200	0.20	3.75	2.7	0.265	0.720	0.263
Eu^{2+}	20	1.72	4.75		1.060		
	50	1.73	7.00		0.990		
	100	1.75	9.55		0.950		
	200	1.78	12.30		0.870		
a) La^{3+}	20						
	50	2.10	0.84		0.120		
	100	2.11	1.41		0.141		
	200	2.15	2.20		0.155		
Eu^{3+}	20	0.80	0.66	0.60	0.134	1.000	0.090
	50	0.82	0.88	0.88	0.124	1.000	0.122
	100	0.84	1.17	1.12	0.117	0.957	0.165
	200	0.87	1.40	1.38	0.099	0.986	0.230
Eu^{2+}	20	2.14	2.64		0.059		
	50	2.17	3.48		0.492		
	100	2.20	3.96		0.396		
	200	2.25	4.22		0.298		

a) : in AN, $[\text{La}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{Eu}^{3+}] = 7.0 \times 10^{-4} \text{M}$

b) : in DMF, $[\text{La}^{3+}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{Eu}^{3+}] = 7.0 \times 10^{-4} \text{M}$

Table 4. i_{pc}/C values at different lanthanides concentration and scan rate

[Ln]	$\times 10^{-4} M$	i_{pc}/C					
		Scan rate, mV/sec					
		10	20	50	100	200	
a) Eu^{3+}	3	0.13	0.206	0.306	0.386	0.426	
	5	0.16	0.216	0.300	0.396	0.440	
	7	0.17	0.235	0.354	0.457	0.535	
	9	0.20	0.238	0.366	0.450	0.530	
	Eu^{2+}	3	0.32	0.410	0.606	0.810	0.910
		5	0.36	0.484	0.736	0.820	0.988
		7	0.52	0.670	1.000	1.360	1.470
		9	0.55	0.720	1.220	1.616	1.742
b) Eu^{3+}	5		0.086	0.124	0.166	0.180	
	7		0.088	0.126	0.167	0.200	
	9		0.090	0.136	0.166	0.212	
	11		0.091	0.136	0.174	0.218	
	Eu^{2+}	5		0.316	0.492	0.596	0.692
		7		0.377	0.497	0.566	0.603
		9		0.462	0.467	0.644	0.702
		11		0.432	0.582	0.673	0.727

a) in acetonitrile, b) in DMF

부족현상으로 인하여 흡착전류비가 증가하는 것으로 생각된다.²⁵

물-유기 혼합용매에서 란탄족이온의 환원반응은 물을 첨가한 유기용매의 종류와 특성에 따라서 변화한다.^{19, 30-32} AN과 DMF 용매에서 란탄족이온의 농도를 일정하게 유지하고 물의 부피백분율을 증가시키면서 순환 전압-전류곡선을 그리고, 얻어진 결과를 정리하여 Table 5와 6에 나타내었다. AN에서 Eu^{3+} 의 환원봉우리 전위는 물 부피가 증가할수록 음전위 방향으로 이동하였으며, 부피비가 10% 이상에서는 거의 일정한 전위를 나타내었다. 또한 환원봉우리전류는 물의 부피비에 따라서 점차적으로 감소하였으며, 10% 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. DMF에서 Eu^{3+} 의 환원봉우리 전위는 물 부피가 증가할수록 E_{pa} 값이 양전위 방향으로 이동하였으며, 부피비가 10% 이상에서는 거의 일정한 전위를 나타내었다. 또한 환원봉우리 전류는 물의 부피비에 따라서 점차적으로 감소하였으며, 20% 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

Eu^{3+} 의 1전자 환원반응은 AN 용매에서 물의 부피비가 증가할수록 환원반응은 음전위 방향으로 크게 이동하고, 산화반응은 음전위 방향으로 작게 이동하여 ΔE_p 값이 크게 증가하였다. DMF 용매에서는 물의 부피비가 증가할수록 환원반응의 전위는 약간 양전위로 이동하였지만, 산화반응도 양전위 방향으로 이동하여 ΔE_p 값은 약간 증가하는 경향의 결과를 보였다.

이와 같은 현상은 Almagro 등의 연구보고^{19, 33}와 일치하는 것으로, AN 용매에서는 물의 부피가 증가할수록 혼합용매의 유전상수와 주계수가 같이 증가하여 봉우리전위가 음전위 방향으로 이동되며, 혼합용매의 점도가 높아지므로 확산계수 및 봉우리전류가 감소하게 된다. DMF 용매에서는 물의 부피가 증가할수록 혼합용매의 유전상수가 증가하나, 주계수는 감소하므로 실제로 용매화에너지를 감소시키는 영향을 주어서 전극반응의 활성화에너지가 낮아지므로 봉우리전위가 양전위 방향으로 이동되며, 혼합용매의 점도가 높아지므로 확산계수 및 봉우리 전류가 감소하게 된다. 따라서

Table 5. Effect of the addition of H₂O on the reduction of Eu³⁺ in acetonitrile by cyclic voltammetry.

H ₂ O (%)	-E _{pc} (V vs. Ag/AgCl)		-E _{pa}	i _{pc} (μA)		i _{pa} (μA)	i _{pa} /i _{pc}	ΔE _p (mV)
	1st	2nd		1st	2nd			
0	0.18	1.75	0.10	3.20	9.55	2.20	0.69	80
0.3	0.28	1.77	0.09	2.35	9.23	1.89	0.80	180
1	0.43	1.79	0.08	1.96	8.92	1.62	0.83	350
5	0.68	1.87	0.06	1.76	8.50	1.48	0.84	620
10	0.85	1.91	0.07	1.60	8.42	1.37	0.86	780
20	0.86	1.94	0.07	1.60	8.40	1.37	0.85	780
40	0.88	1.95	0.08	1.55	8.35	1.35	0.87	800

[Eu³⁺] = 7.0 × 10⁻⁴M, 0.1M TEAP, Scan rate = 100mV/sec

Table 6. Effect of the addition of H₂O on the reduction of Eu³⁺ in DMF by cyclic voltammetry.

H ₂ O (%)	-E _{pc} (V vs. Ag/AgCl)		-E _{pa}	i _{pc} (μA)		i _{pa} (μA)	i _{pa} /i _{pc}	ΔE _p (mV)
	1st	2nd		1st	2nd			
0	0.84	2.20	0.69	1.17	3.96	1.12	0.96	150
0.2	0.79	2.15	0.65	1.12	3.80	1.05	0.95	140
1	0.76	2.11	0.62	1.07	3.72	1.02	0.95	140
5	0.79	2.08	0.64	0.98	3.46	0.98	1.00	150
10	0.79	2.07	0.65	0.85	3.34	0.95	1.10	140
20	0.80	2.04	0.65	0.80	2.84	0.84	1.05	150
40	0.79	2.03	0.64	0.76	2.78	0.78	1.02	150
60	0.78	2.02	0.57	0.88	3.12	0.83	0.94	210

[Eu³⁺] = 7.0 × 10⁻⁴M, 0.1M TEAP, Scan rate = 100mV/sec

유기용매에 물의 부피비를 증가시킴에 따라 환원전위가 이동하고 속도상수값이 변화되는 것은 용매의 유전상수에 따른 용매화능력만이 아니라 주계수의 크기를 고려하여야 잘 설명할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 교육부 기초과학연구 학술조성비 (BSRI-92-338)에 의해 이루어진 결과의 일부이며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. A. Timnick and G. Glocker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1374(1948).
2. C. R. Estee and G. Glocker, *ibid.*, **70**, 1344(1948).
3. A. Purshottan and S. V. Raghav Rav, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 589(1955).
4. S. W. Kang, C. M. Park, C. H. Chang, L. M. Do, and M. Y. Suh, *J. Kor. Chem. Soc.*, **37**, 83(1993).
5. I. Y. Choi, Y. I. Kim, S. N. Choi, and M. H. Hyun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **37**, 105(1993).
6. E. Steeman, et. al., *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 97 (1978); 89, 113(1978).
7. T. Ranockai and J. Jordan, *Anal. Lett.*, **7**, 547 (1974).
8. J. Lipkowski, et. al, *J. Electroanal. Chem.*, **59**, 344 (1975).
9. V. Futmann, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 225(1976).
10. S. W. Kang, C. M. Park, I. K. Kim, and L. M. Do, *J. Kor. Chem. Soc.*, **37**, 105(1993).
11. L. F. Des. Bulhoes and T. Rabockai, *Electrochim. Acta*, **27**, 1071(1982).
12. T. Rabockai and J. Jordan, *Anal. Lett.*, **7**, 547

- (1974).
13. J. Lipkowski, et. al., *J. Electroanal. Chem.*, **59**, 344(1975).
 14. V. Gutmann and G. Peychal-Heiling, *J. Anal. Chem.*, **248**, 6(1969).
 15. K. W. Cha, K. W. Park, Y. G. Ha, and H. S. Kim, *J. Kor. Soc. Anal. Sci.*, **4**, 55(1991).
 16. J. J. Oh, *J. Kor. Soc. Anal. Sci.*, **6**, 83(1993).
 17. R. T. O'Donnel, *Dissertation Abstr.*, **B49**, 4902 (1968).
 18. T. Biegler, et. al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 1374(1957).
 19. B. Behr, et. al., *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 71(1975).
 20. J. Tipkowski and Z. Galus, *ibid.*, **61**, 11(1975).
 21. I. M. Kolthoff and J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 870(1957).
 22. T. Riley and A. Waton, "Polarography and Other Voltammetric Methods", p. 67-70, John Wiley & Sons, 1967.
 23. J. Tomes, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **9**, 12, 81 and 150(1937).
 24. D. Ilkovic, *ibid.*, **6**, 498(1934).
 25. L. Meites and I. M. Kolthoff, "Polarographic Techniques" 2nd ed., p. 139, John Wiley & Sons, 1967.
 26. J. Koutecky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **18**, 597 (1953).
 27. L. Meites and Y. Israel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4903(1961).
 28. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706(1964).
 29. X. X. Gao and Z. Wang, *Sci. Sin, Ser. B.*, **31**(3), 281(1988).
 30. L. Hall and D. Flanigan, *Anal. Chem.*, **35**, 2108 (1963).
 31. E. Cokal and E. Wise, *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 406(1966).
 32. B. Myasoedov, etc., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 113 (1975).
 33. V. Almagro, et. al., "Polarography", p. 667, G. I. Hills, Macmilan, New York(1966).