

## 란탄족원소-ALC 착물의 전기화학적 연구

孫炳贊, 金在均\*, 朴鐘民\*  
배재대학교 이공대학 화학과  
\* 한남대학교 이과대학 화학과

### Electrochemical study on the Lanthanide-Alizarin Complexone Complexes

Byoung-chan Son, Chae-kyun Kim\*, Chong-min Pak\*  
*Department of chemistry, Pai Chai university*  
*\* Department of chemistry, Han Nam university*

란탄족이온( $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  및  $Lu^{3+}$ )과 alizarin complexone(ALC) 사이에 생성한 착물의 전기화학적 거동을 직류폴라로그래피, 펄스차이폴라로그래피 및 순환전압전류법으로 연구하였다. 0.1M HOAc NaOAc 지지전해질 용액에서, 착화제인 ALC는 2전자 1단계의 가역성 환원반응으로, 전극반응에서 거의 흡착이 일어나지 않았다. 란탄족이온과 ALC는 1:1의 착물을 형성하였으며 이 착물의 환원파는 펄스차이폴라로그래피 및 순환전압전류법으로 흡착성 착물파임을 확인하였다. 착물파의 환원전위는 ALC의 환원파보다 음전위에서 나타났으며 란탄족이온의 농도의 증가에 따른 ALC의 봉우리전류( $P_1$ )의 감소와 착물의 봉우리전류( $P_2$ )의 증가는 란탄족이온의 농도  $2.5 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4} M$  범위에서 직선적으로 변화하였다.

Electrochemical behavior of  $Ln^{3+}$ -ALC complexes( $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  and  $Lu^{3+}$ -alizarin complexone) has been investigated by d.c polarography, differential pulse polarography and cyclic voltammetry. The reduction mechanism of ALC comes to the conclusion that the two electron make one step of reversible processes, and that there is few adsorption in the electrode reaction. The new complex is made from one lanthanide ion and one ALC. This complex is proven to make an adsorptive complex wave, by the experiments of differential pulse polarography and cyclic voltammetry. The reduction potential of complex wave( $P_2$ ) turns up more negatively than ligand wave( $P_1$ ) does. Linear calibration curves of the decreasing  $P_1$  and increasing  $P_2$  is obtained when the lanthanide concentration varies from  $2.5 \times 10^{-5} M$  to  $1 \times 10^{-4} M$ .

**Key word:** Lanthanide, Alizarin complexone, Adsorptive complex wave

## 서론

란탄족 금속이온들은 EDTA나 DTPA 같은 약한산, o-cresolphthalaxone(OCP), thymolphthalaxone(TP) 및 xylenol orange같은 triphenylmethane 염료<sup>1,2</sup>, tetracycline, crown ether 및 cryptand 같은 거대고리 화합물<sup>3,4</sup>, o-pyrocatechol violet<sup>5</sup>, arzarin red S<sup>6</sup>, alizarin complexone<sup>7</sup>, 8-hydroxyquinoline<sup>8</sup>, N, N-di(2-hydroxy-5-sulphophenyl)-c-cyanformazan<sup>9</sup>, carboxyhydrazo<sup>10</sup> 등의 리간드와 안정한 착물을 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이들 리간드 및 착물에 대한 전기화학적 연구가 부분적으로 보고된바 있다. Boodts등<sup>11</sup>은 알칼리성 지지전해질에서 eriochrome azurol B의 전극반응은 1전자 2단계 환원반응이라고 하였다. 이를 순환전압전류법으로 연구한 결과 전자전이반응은 유사가역반응으로 보고하였다.

Gao등<sup>12</sup>은 0.1M NaClO<sub>4</sub> 지지전해질에서 8-hydroxyquinoline은 하나의 환원과가 생성하며 Tb<sup>3+</sup>이온을 첨가했을때 새로운 흡착파를 생성하며 Tb<sup>3+</sup>이온의 농도가 특정한 범위내에서만 직선관계를 유지한다고 보고하였으며, Brey등<sup>13</sup>은 8-hydroxyquinoline의 a.c폴라로그래피에서 두개의 파를 얻었으며 금속이온을 첨가할때 제2파의 봉우리높이가 달라지는데 이것은 metal oxinate가 생성되기 때문이라고 보고하였으며, Fuginaga등<sup>14</sup>은 Brey등이 연구한 2파의 봉우리의 높이는 pK에 의해서 정해진다고 보고하였다. Gao등<sup>5</sup>은 alizarin complexone과 Tm<sup>3+</sup>을 0.1M HOAc-NaOAc 지지전해질에서 환원과를 연구하였는데 Tm<sup>3+</sup>의 농도변화(1 10<sup>-8</sup>~1 10<sup>-6</sup>M)에 따라 직선관계를 유지한다고 보고하였다. Munshi등<sup>15</sup>은 NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 수용액에서 alizarin red S는 가역적인 환원과를 나타내고 Gd<sup>3+</sup> 이온과 착물을 형성하며, 이착물 환원과의 봉우리전류와 Gd<sup>3+</sup>이온의 농도(1 10<sup>-7</sup>~1 10<sup>-6</sup>M) 사이에 직선관계가 성립함을 보고하였다.

본 연구에서는 착화제로써 alizarin complexone의 전기화학적 거동 및 란탄족 금속이온(Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 및 Lu<sup>3+</sup>)과 착화제 사이에 형성된 착물의 전기화학적 거동을 직류 폴라로그래피, 펄스차이 폴라로그래피, 순환전압전류법등으로 한계전류의 유형, 전극반응의 가역성을 조사하여 전극반응 메커니즘을 조사하였다.

## 실험

1. 시약 및 실험용액 조제 실험에 사용한 란탄족 금속 산화물은 Aldrich사의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특급시약을 사용하였으며, 지지전해질로서 Wako사의 LiCl, KCl, NaClO<sub>4</sub>, 및 HOAc-NaOAc등의 특급시약을 사용하였고, 극대역계체로는 Merck사의 gelatine 특급시약을 사용하였다.

란탄족 금속 산화물의 일정량을 같은 당량의 60% 과염소산에 용해시킨 후 적외선 등(IR lamp)을 사용하여 2-3일동안 증발 건조시켜서 란탄족 금속이온의 과염소산염을 조제하였다.<sup>17</sup> 조제된 과염소산염을 2차 증류한 증류수에 용해시켜 란탄족 금속이온의 저장용액을 만들었으며, 저장용액은 pyridine acetate 완충용액으로 pH를 5.0으로 유지시킨뒤 xylenol orange를 지시약으로 사용하여 EDTA 표준용액으로 표정하였다.<sup>18</sup> EDTA표준용액은 CaCO<sub>3</sub> 1차 표준용액을 사용하여 표정하였다.

착화제로 사용한 ALC의 저장용액은 ALC의 일정량을 평량하여 최소량의 70% 과염소산에 용해시킨뒤 2차 증류한 증류수로 희석하여 제조하였다.

측정용액은 저장용액을 적절한 농도로 희석시키고 Clark-Lubs 완충용액을 사용하여 pH를 조절하였다.

란탄족 금속이온착물의 측정용액은 란탄족 금속이온의 저장용액과 착화제 저장용액을 적절한 농도비로 혼합하여 만들었으며, Clark-Lubs 완충용액을 사용하여 pH를 조절하였다.

2. 기기 및 장치 직류 폴라로그래피 및 펄스차이 폴라로그래피에서는 EG&G의 PAR Model 303A Static Mercury Dropping Electrode(SMDE)와 PAR 174A Polarographic Analyzer를 사용하였으며, PAR REO074 X-Y 기록계로 전압전류곡선을 기록하였다. 순환전압전류법에서는 PAR Model 174A Polarographic Analyzer에 PAR Model 175 Universal Programmer를 연결하여 사용하였다.

폴라로그래피와 순환전압전류법에서 사용한 전극은 3전극 방식으로 전해용액중의 IR drop을 자동 보상하였다. 폴라로그래피에서는 PAR GO199 적하수은전극(dropping mercury electrode, DME)을 작업전극으로, 백금선(길이

5.4cm, 직경 0.5cm)을 보조전극으로, PAR GO159 은-염화은(Ag/AgCl) 전극을 기준전극으로 사용하였다. 순환전압전류법의 경우에는 SMDE의 매달린 수은방울전극(HMDE)을 작업전극으로 사용하였다. 적화수은전극의 모세관은 진한 염산으로 15-20초간 씻고 메칠알콜로 20초간 씻은 다음 5% dichloro-dimethylsilane-CCl<sub>4</sub> 용액으로 siliconizing하여 사용하였다. 또한 전해용액에 녹아있는 미량의 산소를 제거하기 위하여 바나듐염(III) 용액을 통과시킨 순도높은 질소 기체를 전해용액에 통과시켰으며, 전해시에는 전해용액 위에 주입시켜 공기중의 산소유입을 최소화하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. Alizarin complexone의 전기화학적 특성

지지전해질의 선정 착화제의 직류 폴라로그래프와 펄스차이 폴라로그래프에 미치는 지지전해질의 효과를 살펴보기 위하여 LiCl, NaClO<sub>4</sub>, KCl같은 알칼리 금속염과 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NI, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr등의 제4급 알킬암모늄염을 지지전해질로 사용한 결과 제4급 알킬암모늄염보다는 LiCl, NaClO<sub>4</sub> 및 HOAc-NaOAc를 사용하였을 때 alizarin complexone(ALC)의 반파전위는 거의 변화가 없었으나 HOAc-NaOAc가 가장 좋은 폴라로그래프를 얻었다.

환원파의 성질 전해용액의 pH를 Clark-Lubs완충용액으로 조절하여 0.1M HOAc-NaOAc를 지지전해질로 선정하여 ALC의 직류 및 펄스차이 폴라로그래프를 얻었다.

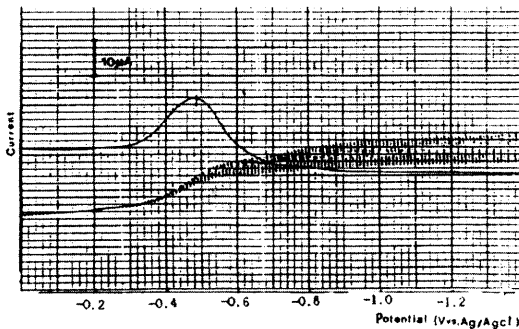


Fig. 1 DC & DP polarograms of alizarin complexone. 0.1M HOAc-NaOAc, pH=6.0±0.1 [ALC]=3 × 10<sup>-5</sup>M, 0.01% gelatine, scan rate=10mV/sec, T=25°C

ALC의 환원파는 Fig. 1과 같이 하나의 환원파(E<sub>1/2</sub>=-0.49V vs. Ag/AgCl)가 나타났으나 이 단일파가 확산전류에 의한 환원파인지 화학반응이나 촉매전류에 의한 것인지를 조사하기 위하여 반응물의 농도변화 및 온도변화에 대한 한계전류사이의 관계를 조사하였다.

ALC의 농도에 따른 한계전류값을 도시한 결과는 Fig. 2와 같으며 log(ALC)에 대한 i<sub>pc</sub>/C 값을 도시한 결과는 Fig. 3과 같다. ALC의 농도증가에 따라 한계전류는 직선적으로 증가하였으며 ALC 농도변화에 대한 봉우리전류비(i<sub>pc</sub>/C)가 일정한 값을 나타내었다. 온도의 변화(10~35°C)에 대한 ALC의 환원파는 Fig. 4 및 Table 1과 같이 온도가 증가할수록 봉우리 전류의 증가와 함께 봉우리전위는 음전위 이동하였으며 한계전류의 온도계수는 1.7%/°C의 크기로 증가하였다. 이와 같은 특성으로 보아 ALC의 환원파는 확산 지배적이었다.

환원파의 가역성 직류폴라로그래프에서 Edme를 log(i/i<sub>d</sub>-i)에 대하여 도시한 기울기값이 -59/n mV로 얻어지면 그 전극반응은 가역적 환원반응으로 이해되며<sup>19</sup>, 또 Tome's test의 가역성 기준을 사용하여 E<sub>3/4</sub>-E<sub>1/4</sub>이 -56.4/n mV일 때 가역반응이라고 판단하나 필요조건은 될수 있어도 충분조건은 될수 없다<sup>20</sup>.

직류 폴라로그래프에서 Edme를 log(i/i<sub>d</sub>-i)에 대하여 도시한 결과는 Fig. 5 및 Table 2와 같이 농도변화에 대한 기울기값은 25mV, 26mV, 30mV, 38mV 및 28mV이며 Tome's test의 값은 23mV, 25mV, 28mV, 35mV 및 29mV이므로 가역적인 2전자 환원반응임을 시사한다.

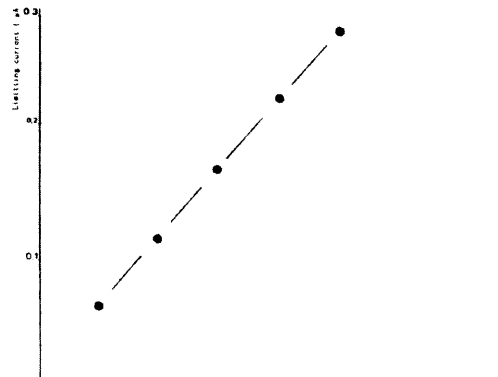


Fig.2 Relationship between the limiting current and the concentration of alizarin complexone. 0.1M HOAc-NaOAc, pH=6.0±0.1

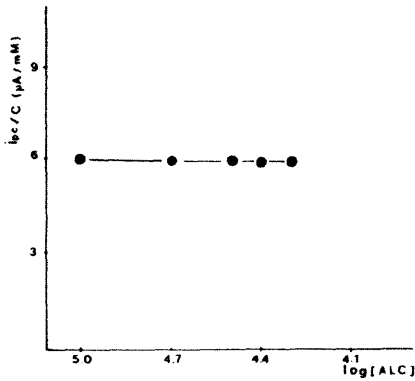


Fig. 3 Plot of  $i_{pc}/C$  vs.  $\log(ALC)$  for the wave of alizarin complexone.  
0.1M HOAc-NaOAc, pH=6.0±0.1

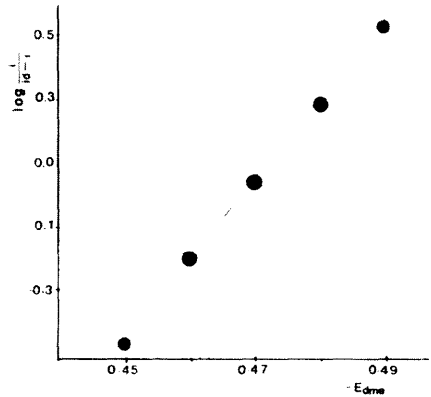


Fig. 5 Plot of  $-E_{dme}$  vs.  $\log(i/i_d-i)$  for alizarin complexone. 0.1M HOAc-NaOAc. [ALC] =  $1 \times 10^{-5}$  M, pH=6.0±0.1

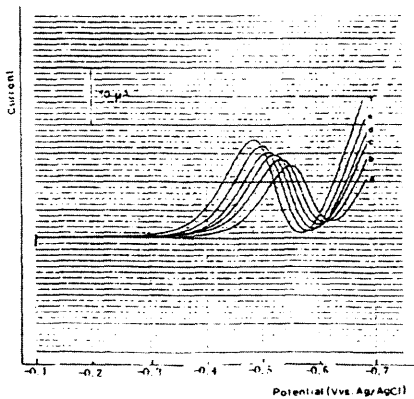


Fig. 4 DP Polarograms of alizarin complexone at different temperature.  
0.1M HOAc-NaOAc, 0.01% gelatine, pH=6.0±0.1 scan rate=10mV/sec  
a) 10°C b) 15°C c) 20°C d) 25°C e) 30°C f) 35°C

Table 2. Polarographic data for alizarine complexone at different concentration

[ALC] (M)	$E_p$ (V)	$i_p$ ( $\mu A$ )	slope (mV)	$E_{3/4}^{1/4}$ (mV)
$1 \times 10^{-5}$	0.500	0.060	25	23
$2 \times 10^{-5}$	0.495	0.135	26	25
$3 \times 10^{-5}$	0.495	0.185	30	28
$4 \times 10^{-5}$	0.490	0.240	38	35
$5 \times 10^{-5}$	0.502	0.285	28	29

Table 1. Polarographic data of alizarin complexone at different temperature

$t$	$E_p$ (V vs. Ag/AgCl)	$i_p$ ( $\mu A$ )
10	0.470	0.084
15	0.475	0.085
20	0.485	0.100
25	0.550	0.104
30	0.550	0.106
35	0.540	0.120

[ALC]= $1 \times 10^{-5}$  M, pH=6.0±0.1

pH변화에 대한 펄스차이 폴라로그래프 펄스차이 폴라로그래프에서 pH에 대한 ALC의 환원과의 봉우리전위 및 봉우리전류의 변화는 Fig. 6 및 Table 3에 나타내었다. pH증가에 따라 봉우리전위는 음전위 이동하였으나 pH가 4.0~6.5에서 거의 일정하였다. 봉우리전류는 pH 4.0까지는 감소하다가 pH 4.0~6.0에서 거의 일정하였다. pH 4.0이하 및 pH 7.0이상에서는 수소이온의 영향과 ALC의 낮은 용해도에 의하여 재현성이 부족하였다. 직류 폴라로그래프에서 pH변화에 대한 ALC의 환원과의 logarithmic analysis는 Table 4와 같다. pH가 증가할수록 직선의 기울기는 감소하다가 pH 6.0에서 가역적인 2전자 반응의 29.5mV (-59/n)에 가장 가까운 값을 나타내었다. 따라서 봉우리전위 및 봉우리전류가 일정한 값을 나타내고, 2전자 환원반응의 가역적인 거동을 보이는 pH 6.0을 적합한 실험조건으로 선정하였다.

순환 전압전류곡선: 환원과의 가역성 매달린

수은반응 전극을 지시전극으로 사용하였고 전위의 주사방향을 -0.8V vs. Ag/AgCl 에서 반대로 바꾸어서 얻은 ALC의 순환 전압전류곡선은 Fig. 7과 같으며 주사속도와 ALC의 농도를 변화시켜서 조사한 결과는 Fig. 8-10 및 Table 5와 같다. 환원봉우리전위 (-Ep)는 주사속도가 증가함에 따라 음전위 이동하였으며 한계전류값도 증가하였지만 비직선적이고, ΔEp는 40~90mV로서 59/n (n=2)보다 크게 나타났으며 주사속도가 증가할수록 커졌다. 또한  $i_{pa}/i_{pc}$ 의 값은 1보다 약간 크지만 주사속도가 낮을수록 거의 1에 가까운 값을 나타냈다. 이와같은 실험결과로부터 ALC의 환원반응은 순환전압전류법에서는 유사가역반응임을 예측할수 있다.

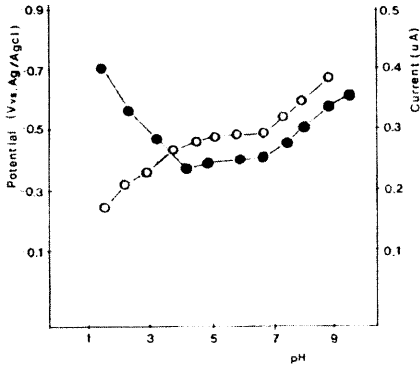


Fig. 6 Dependence of peak potential(○) & peak current(●) of alizarin complexone at different pH. 0.1M HOAc-NaOAc, [ALC]=1x10<sup>-5</sup>M

Table 3. Polarographic data for 1x10<sup>-4</sup>M alizarin complexone at different pH

pH	Ep(V vs. Ag/AgCl)	$i_p$ (μA)	slope (mV)
1.4	0.270	0.425	36
2.23	0.342	0.346	25
3.25	0.382	0.286	27
4.10	0.450	0.245	34
4.70	0.473	0.255	31
5.95	0.490	0.260	29
6.50	0.498	0.268	27
7.90	0.506	0.277	26
8.78	0.535	0.325	31
9.08	0.625	0.355	25
10.21	0.702	0.368	27

Table 4. Logarithmic analysis of the reduction wave for alizarin complexone

pH	reciprocal slope	pH	reciprocal slope
1.47	0.037	5.95	0.030
2.23	0.034	6.50	0.028
3.25	0.034	7.90	0.028
4.10	0.034	8.78	0.028
4.70	0.032	9.08	0.025

reciprocal slope :  $E_p \cdot \log[i_{pa}/i_{pc}]$

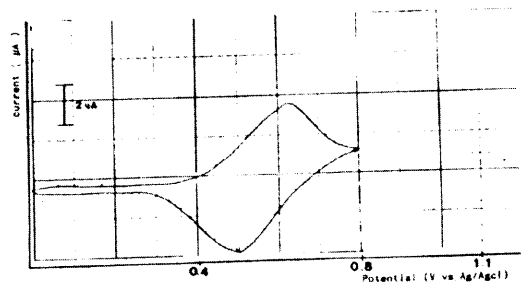


Fig. 7 Cyclic voltammograms of 1x10<sup>-5</sup>M alizarin complexone, 0.1M HOAc-NaOAc, pH= 6.0±0.1, T= 25°C, HMDE= 1.10mm<sup>2</sup>

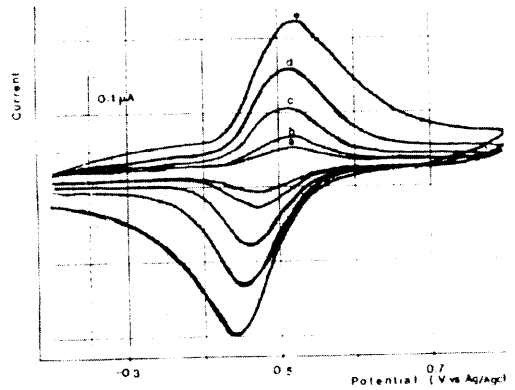


Fig. 8 Cyclic voltammograms of alizarin complexone at different scan rate, 0.1M HOAc-NaOAc, [ALC]=1x10<sup>-5</sup>M, pH=6.0±0.1, T=25°C, HMDE=1.10mm<sup>2</sup>  
 a) 10mv/sec  
 b) 20mv/sec  
 c) 50mv/sec  
 d) 100mv/sec  
 e) 200mv/sec

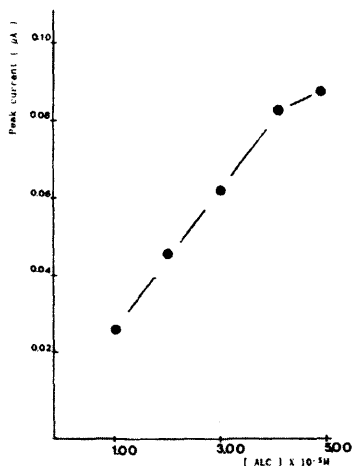


Fig. 9 Relationship between the peak current and the concentration at alizarin complexone. 0.01M HOAc-NaOAc, 0.01% gelatine, scan rate=10mV/sec

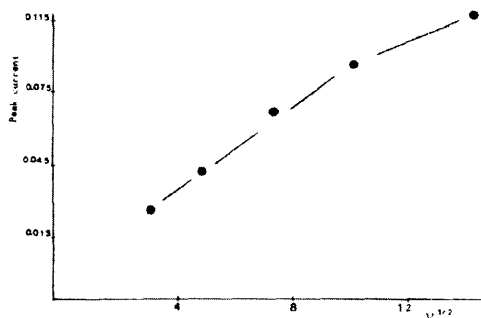


Fig.10 Plot of the dependence of the peak current on the square root of the potential sweep rate. 0,1M HOAc-NaOAc, pH=6.0±0,1, [ALC]=1x10<sup>-5</sup>M

주사속도변화 ALC의 농도가 1x10<sup>-5</sup>~5x10<sup>-5</sup>M 범위에서 주사속도를 변화시켰을때 i<sub>pc</sub>/C<sub>o</sub>값은

Table 5. Cyclic voltammetric data for alizarin complexone at different concentration and scan rate

[ALC] (M)	scan rate (mV/sec)	-E <sub>pc</sub> (Vvs. Ag/AgCl)	-E <sub>pa</sub> (μA)	i <sub>pc</sub>	i <sub>pa</sub>	i <sub>pc</sub> V-1/2	i <sub>pa</sub> /i <sub>pc</sub>	ΔE <sub>p</sub>
1x10 <sup>-5</sup>	10	0.570	0.530	0.026	0.030	0.008	1.154	0.04
	20	0.580	0.530	0.244	0.060	0.009	1.364	0.05
	50	0.590	0.530	0.068	0.068	0.009	1.000	0.06
	100	0.61	0.530	0.092	0.144	0.009	1.565	0.08
	200	0.620	0.525	0.118	0.154	0.008	1.305	0.09
2x10 <sup>-5</sup>	10	0.605	0.550	0.046	0.048	0.015	1.043	0.06
	20	0.600	0.550	0.068	0.078	0.017	1.147	0.05
	50	0.600	0.550	0.120	0.142	0.016	0.350	0.05
	100	0.605	0.540	0.166	0.210	0.016	1.193	0.07
	200	0.620	0.530	0.228	0.270	0.016	1.184	0.09
3x10 <sup>-5</sup>	10	0.612	0.550	0.062	0.058	0.020	0.935	0.06
	20	0.613	0.550	0.960	0.094	0.020	0.922	0.06
	50	0.615	0.547	0.160	0.170	0.021	1.049	0.07
	100	0.618	0.540	0.220	0.268	0.021	10175	0.08
	200	0.625	0.525	0.300	0.382	0.021	1.061	0.10
4x10 <sup>-5</sup>	10	0.622	0.580	0.082	0.076	0.026	0.927	0.04
	20	0.628	0.575	0.124	0.128	0.028	1.032	0.05
	50	0.630	0.565	0.204	0.236	0.029	1.157	0.07
	100	0.630	0.555	0.294	0.350	0.029	1.190	0.08
	200	0.630	0.540	0.414	0.480	0.029	1.159	0.09
5x10 <sup>-5</sup>	10	0.628	0.575	0.088	0.076	0.028	0.864	0.05
	20	0.630	0.572	0.126	0.136	0.028	1.079	0.06
	50	0.630	0.562	0.200	0.216	0.028	1.080	0.07
	100	0.638	0.566	0.286	0.336	0.029	1.175	0.07
	200	0.635	0.545	0.388	0.442	0.028	1.139	0.09

Table 6과 같다. 일정한 주사속도에서 ALC의 농도가 증가할수록  $i_{pc}/C_0$  값은 감소하였으며 일정한 농도에서 주사속도가 증가할수록  $i_{pc}/C_0$ 의 값은 증가하였다.

이와같은 실험결과는 농도를 증가할때 ALC의 환원반응은 가역반응보다 전극반응이 느리게 일어나서 증가된 농도가 빠르게 전극반응을 일으키지 못하였음을 의미하고 주사속도를 증가하였을때도 유사가역반응의 경향과 같은 결과를 얻었다.

주사속도 변화에 따른 전류함수 ( $i_{pc}V^{1/2}$ 에 비례함)를 조사한 결과는 Fig. 11과 같이 거의 일정한 값을 나타냈다, 이와같은 결과는 실시한 실험조건에서 전극반응은 전자이동에 따른 전기화학적 반응이 주된 반응임을 시사하고 있다.

흡착현상의 조사 전극표면에서의 흡착현상을 조사하기 위하여 0.1M HOAc-NaOAc 지지 전해질에서 환원과에 대한 standing time을 0~120 초 간격으로 변화시킨 ALC의 환원봉우리 전류의 변화는 Fig. 12와 같이 거의 일정한 값을 나타내었다.

이와같은 현상은 반응물이 흡착성일경우 일반적으로 standing time이 증가할수록 흡착되는 화학종이 전극에 빠르게 축적됨에 따라 환원전류는 증가한다고 알려져왔으나 ALC의 경우는 실시한 실험조건에서 반응물이나 생성물이 전극에 흡착되지 않음을 의미한다.

Table 6.  $i_{pc}/C^*$  values at different alizarin complexone concentration and scan rate [ALC]  $i_{pc}/C^*$

(M)	10	20	50	100	200
	(mV/sec)				
$1 \times 10^{-5}$	2.6	4.4	6.8	9.2	11.8
$2 \times 10^{-5}$	2.3	3.4	6.0	8.3	11.4
$3 \times 10^{-5}$	2.1	3.2	5.3	7.3	10.0
$4 \times 10^{-5}$	2.1	3.1	5.1	7.4	10.4
$5 \times 10^{-5}$	1.8	2.5	4.0	5.7	7.8

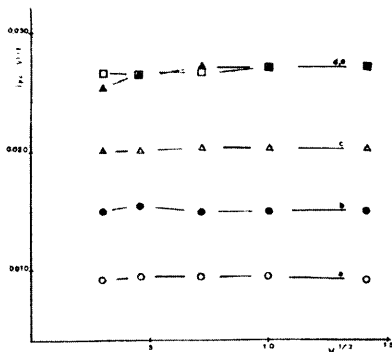


Fig. 11 Plot of  $i_{pc}/V^{1/2}$  vs.  $V^{1/2}$  for alizarin complexone. 0.1M HOAc-NaOAc, T=25 °C, HMDE=1,10mm<sup>2</sup>  
 a)  $1 \times 10^{-5}$  M b)  $2 \times 10^{-5}$  M c)  $3 \times 10^{-5}$  M  
 d)  $4 \times 10^{-5}$  M e)  $5 \times 10^{-5}$  M

Fig. 12 Dependence of peak current on standing time before scanning. 0.1M HOAc-NaOAc, pH=6.0 0.1, T=25 °C  
 a)  $1 \times 10^{-5}$  M b)  $2 \times 10^{-5}$  M c)  $1 \times 10^{-4}$  M

ALC의 전극반응 메카니즘 수용액에서 alizarin complexone의 전기화학적 거동은 적하수은전극에서 전기적인 활성을 띠기가 벤젠 고리의 카르보닐기로서 quinone형이 quinol형으로 2전자 1단계 가역반응이었으며 순환전압전류법에서는 유사가역반응으로 다음과 같은 환원 과정을 예측할 수 있다.



### 2. Ln(III)-ALC착물의 전기화학적 특성

직류 및 펄스차이폴라로그래프 란탄족 금속이온과 ALC의 착물의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 일정한 ALC농도( $1 \times 10^{-4}$ M)에서 란탄족 금속이온의 농도를 변화하여 ( $2 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$ M) 얻은 펄스차이 폴라로그래프를 Fig. 13에 나타내었다. 란탄족 금속이온의 농도가 증가할수록 ALC의 환원과(-0.49V vs. Ag/AgCl)보다 더 음전위(-0.77V vs. Ag/AgCl)쪽에서 새로운 환원과가 나타났다.

ALC에 대한 란탄족 금속이온의 농도비 ( $[Tb^{3+}]/[ALC]$ )가 증가할수록 첫번째 환원봉우리전류( $i_{pI}$ )는 감소하는 반면 두번째 환원봉우리전류( $i_{pII}$ )는 증가하여 극대치를 이루다가 란탄족 금속이온의 농도가  $1 \times 10^{-4}$ M을 초과한 후에는 더이상의 환원과는 증가하지 않았다. 환원봉우리전위의 변화는 Table 7에서 나타낸바와 같이 란탄족 금속이온의 농도가 증가할수록 첫번째 환원과는 음전위 이동하였으나 두번째 환원과의 전위변화는 양전위 이동하였다.

이러한 특성은 두번째 환원파가 금속착물의 환원파로 금속과 ALC가 1:1 착물을 형성한다는 것을 알수 있고, 흡착성을 보여준다는 것을 의미하며 착물의 한계전류가 확산전류에 의한것인지의 그유형을 알아보기 위하여 두번째 환원파에 대해 착물의 농도에 따른 한계전류값을 도시한 결과는 Fig. 14와 같이 한계전류가 착물의 농도에 비례하므로 이 착물은 확산에 의한 한계전류임을 알수 있다.

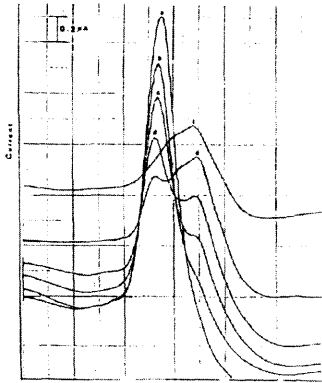


Fig. 13 DP polarograms of Tb<sup>3+</sup>-alizarin complexone complexes. 0.1M HOAc-NaOAc, pH=6.0±0.1, 0.01% gelatine, scan rate=10mV/sec, T=18°C, [ALC]=1x10<sup>-4</sup>M a)2.5x10<sup>-5</sup>M b)5.0x10<sup>-5</sup>M c)7.5x10<sup>-5</sup>M d)1.0x10<sup>-4</sup>M e)1.5x10<sup>-4</sup>M f)2.0x10<sup>-4</sup>M g)3.0x10<sup>-4</sup>M

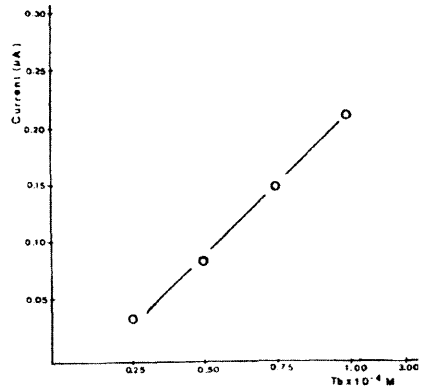


Fig. 14 Relationship between the peak current & the concentration of Tb<sup>3+</sup>-ALC complex wave. 0.1M HOAc-NaOAc, pH=6.0±0.1, [ALC]=1x10<sup>-4</sup>M

Table. 7 Polarographic data for Tb<sup>3+</sup>-alizarin complexone complexes

[M]	1st wave		2nd wave	
	-Ep(V vs. Ag AgCl)	ip(µA)	-Ep(Vvs. Ag AgCl)	ip(µA)
Tb <sup>3+</sup> 2.5x10 <sup>-5</sup>	0.500	0.160	0.760	0.035
5.0x10 <sup>-5</sup>	0.570	0.120	0.763	0.085
7.5x10 <sup>-5</sup>	0.585	0.060	0.765	0.150
1.0x10 <sup>-4</sup>	0.587	0.025	0.765	0.210
1.5x10 <sup>-4</sup>			0.740	0.240
2.0x10 <sup>-4</sup>			0.740	0.255
3.0x10 <sup>-4</sup>			0.740	0.275

Table 8. Cyclic voltammetric data for Er(III)-ALC complexes

Er [M]	scan rate (mV/sec)	Ep (Vvs. Ag/AgCl)			ip(µA)			ipc(II) V <sup>-1/2</sup>	ipc/C
		-Epc(I)	-Epc(II)	-Epa(I)	ipc(I)	ipc(II)	ipa(I)		
2.5x10 <sup>-5</sup>	10	0.595	0.648	0.560	0.065	0.035	0.120	0.011	1.4
	20	0.598	0.650	0.555	0.090	0.040	0.190	0.010	1.6
	50	0.590	0.650	0.555	0.125	0.060	0.360	0.008	2.4
	100	0.595	0.648	0.558	0.190	0.100	0.418	0.010	4.0
	200	0.580	0.650	0.541	0.220	0.150	0.550	0.011	6.0
5.0x10 <sup>-5</sup>	10	0.595	0.648	0.572	0.045	0.040	0.090	0.013	0.8
	20	0.590	0.645	0.562	0.055	0.080	0.145	0.018	1.6
	50	0.590	0.648	0.558	0.090	0.130	0.275	0.018	2.6
	100	0.558	0.648	0.558	0.110	0.260	0.375	0.026	5.2
	200	0.580	0.655	0.550	0.120	0.265	0.460	0.019	5.3
7.5x10 <sup>-5</sup>	10	0.642	0.790	0.572	0.060	0.125	0.060	0.039	1.6
	20	0.640	0.790	0.570	0.075	0.190	0.080	0.042	2.5
	50	0.640	0.790	0.555	0.130	0.275	0.175	0.039	3.6
	100	0.645	0.785	0.565	0.170	0.380	0.265	0.038	5.1
	200	0.560	0.790	0.545	0.240	0.558	0.350	0.039	7.3
1.0x10 <sup>-5</sup>	10	0.645	0.768	0.555	0.015	0.140	0.040	0.044	1.4
	20	0.635	0.765	0.540	0.030	0.190	0.075	0.043	1.9
	50	0.638	0.770	0.525	0.050	0.300	0.135	0.042	3.0
	100	0.640	0.788	0.510	0.115	0.415	0.240	0.042	4.1
	200	0.640	0.800	0.495	0.240	0.605	0.360	0.043	6.1

[ALC]=1x10<sup>-4</sup>, pH=6.0, T=18°C, HMDE=1.10mm<sup>2</sup>



순환전압전류곡선 매달린 수은방울을 지지전극으로 사용하고 지지 전해질로서 0.1M HOAc-NaOAc을 사용하여 pH 6.0에서 얻은 Ln<sup>3+</sup>-ALC의 순환전압전류곡선에 대한 분석결과는 Fig. 15, Fig. 16 및 Table 8에 나타내었다.

일정한 ALC 농도에서 란탄족이온의 농도가 증가할수록 ALC의 환원봉우리전류(*i<sub>p</sub>I*)는 감소하는 반면 두번째 환원봉우리전류(*i<sub>p</sub>II*)는 증가하였으므로 두번째 환원과가 Ln<sup>3+</sup>-ALC착물의 환원과임을 알수 있었다.

전위 주사방향을 -0.9V에서 반대로 바꾸었을 때 ALC만의 산화봉우리전위(-0.44V vs. Ag/AgCl)와 거의 같은 전위에서 산화봉우리전위가 나타났으나 착물의 산화과는 나타나지 않았다. 착물의 환원봉우리전류는 농도가 증가할수록, 주사속도가 증가할수록 증가하였으며 산화과는 나타나지 않으므로 착물의 환원반응은 확산 지배적인 비가역반응임을 알수 있었다.

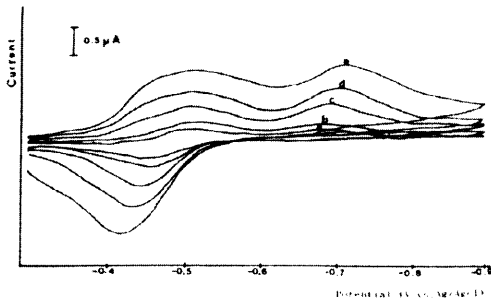


Fig. 15 Cyclic voltammogram of Dy<sup>3+</sup>-ALC complex at different scan rate, 0.1M HOAc-NaOAc, pH=6.0±0.1, [ALC]=1×10<sup>-4</sup>M, T=18°C, 0.01% gelatine, HMDE=1.10mm2, [Tb<sup>3+</sup>]=5×10<sup>-5</sup>M

- a) 10mV/sec
- b) 20mV/sec
- c) 50mV/sec
- d) 100mV/sec
- e) 200mV/sec

이런 특성으로 보아 란탄족이온은 ALC와 착물을 형성하고 착물은 적하수온전극에 상당히 세게 흡착한다<sup>22</sup>는 것을 확인할수 있었다. 란탄족이온(Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> 및 Lu<sup>3+</sup>) 착물의 특성은 모두 유사한 경향을 나타내었다.

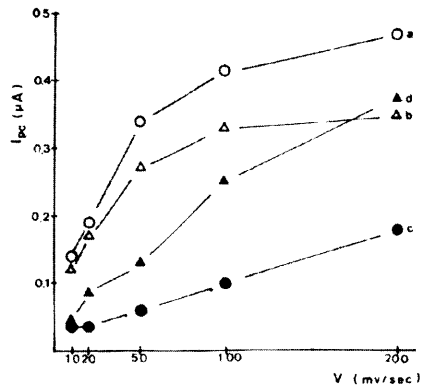
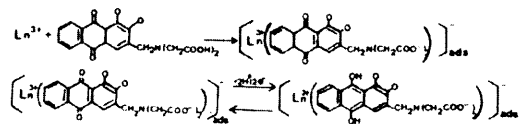


Fig. 16 Plot *I<sub>pc</sub>(II)* vs. *V* for Er<sup>3+</sup>-ALC complexes. 0.1M HOAc-NaOAc, pH=6.0 ±0.1 T=18°C

- a) 2.5×10<sup>-4</sup> M Er<sup>3+</sup>
- b) 5.0×10<sup>-4</sup> M Er<sup>3+</sup>
- c) 7.5×10<sup>-4</sup> M Er<sup>3+</sup>
- d) 1.0×10<sup>-3</sup> M Er<sup>3+</sup>

전극반응 메카니즘 ALC와 무거운 란탄족이온 사이에 형성된 착물은 pH=6.0, 0.1M HOAc-NaOAc지지 전해질에서 2전자 1단계의 비가역적인 환원반응으로 생각된다. 란탄족이온과 ALC는 1:1의 착물을 형성하며 2개의 전자가 환원에 관여한 반응으로 다음과 같이 나타낼수 있다.



### 결론

Alizarin complexone은 수용액에서 지지전해질로써 0.1M HOAc-NaOAc를 사용하여 pH6.0에서 2전자 1단계 환원반응을 하였다. 직류 및 펄스차이 폴라로그래머에서 pH, 농도 및 온도의 영향을 조사한결과 가역성 2전자 1단계 환원반응으로 나타났다.

매달린 수은반응전극을 지지전극으로 사용하여 얻은 순환전압전류곡선에서 ALC의 전극반응은 하나의 환원곡선에 대한 하나의 산화곡선으로 나타났다. 주사속도와 ALC 농도변화에 따른 봉

우리전류의 크기를 분석한 결과 가역성에 가까운 환원반응이며 전류함수는 일정한 값을 나타내어 전극반응은 전자기동에 의한 전기화학적 반응이 주된 반응임을 알수 있었다. standing time에 대한 환원봉우리전류의 변화와 주사속도에 따라 도시킨 결과는 ALC의 전극반응에서는 흡착 현상이 일어나지 않음을 확인하였다.

$\text{Ln}^{3+}$ -ALC착물에서 얻은 직류 및 펄스차이 폴라로그래머에서는 ALC의 환원파보다 더 음전위에서 하나의 환원파가 나타났다. 두번째 환원파에 대해 착물의 농도에 따른 한계전류값을 분석한 결과 한계전류가 착물의 농도에 비례하므로 착물의 환원반응은 확산지배적이며 logarithmic analysis로 반응에 참여한 전자수는 2임을 알았다. 순환 전압전류곡선에서 주사속도 변화에 따라 착물파에대한 봉우리전위, 봉우리전류 및 전류함수를 분석하여  $\text{Ln}^{3+}$ -ALC착물과는 반응물인 착물이 흡착하는 비가역성 전극반응이며  $\text{Ln}^{3+}$ -ALC착물의 환원은 착화제인 ALC의 환원임을 알수 있었다.

## 참고문헌

1. X.X. Gao and M.P. Zhang, *Anal. Chem.*, 56, 1912 (1984).
2. M.P. Zhang and X.X. Gao, *ibid*, 56, 1917 (1984).
3. H. Yamana, et. al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 2615 (1982).
4. F.L. Yee, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2278 (1980).
5. M.P. Zhang and X.X. Gao, *Acta. Chim. Sin.*, 41, 342 (1983).
6. K.N. Munshi, et. al., *Micro. Chem. J.*, 7, 473 (1963).
7. N.Q. Li and X.X. Gao, *Acta. Chim. Sin.*, 42, 1062 (1984).
8. K. Jino and X.X. Gao, *ibid*, 41, 351 (1983).
9. L.Q. Zhang and X.X. Gao, *Sci. Sin. Ser.*, B(26), 351 (1983).
10. K. Jind and X.X. Gao, *ibid*, B(4), 306 (1985).
11. M. Veber and L.J. Csanyi, *J. Electroanal. Chem.*, 101, 419 (1979).
12. X.X. Gao and M.P. Zhang, *Anal. Chem.*, 56, 1972 (1984).
13. B. Breyer, *Australian J. Sci.*, 23, 225 (1961).
14. B. Breyer, T. Fujinaga and H. Sawamoto, *Bunseki Kagaku*, 15, 487 (1966).
15. K.N. Munshi, et. al., *Microchem. J.*, 7, 473 (1963).
16. B. Behr, Z. Borkowska and H. Elzanowska, *J. Electroanal. Chem.*, 100, 853 (1979).
17. L. Meites, "Handbook of Analytical Chemistry", McGraw Hill Co., N.Y., (1983).
18. D. Ilkovic, *Collect Czech. Chem. Commun.*, 6, 498 (1934).
19. J. Toms, *Collect Czech. Chem. Commun.*, 9, 12, 81, 150 (1937).
20. R.F. Large and A. Timnick, *Anal. Chem.*, 36, 1258 (1964).
21. R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 705 (1964).
22. A.M. Bond, "Modern Polarographic Method in Analytic Chemistry", Chap. 5, Marcel Dekker, Inc., New York, (1980).