

溶媒抽出-矩形波ポラログラフィ에의 물중의 미량 구리,
납, 카드뮴 및 아연의定量

文 毒 賛

釜山大學校 文理科大學 化學科

(1977. 2. 14 接受)

Determination of a Trace Amount of Copper, Lead,
Cadmium and Zinc in Water by Solvent Extraction
and Square Wave Polarography

Su-Chan Moon

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Busan National University, Dong-ne Ku, Busan, Korea

(Received Feb. 14, 1977)

要 約. 물 중에 ppb 程度로 존재하는 구리, 납, 카드뮴 및 아연을定量하기 위하여 다음과 같은 두 가지 分析法을 開發하여 검토하였다.

(A) 試料水 500 ml 에 pH 10 인 시트로산암모늄 10 ml 및 1 % DDTC 10 ml 를 加하여 10 ml 의 클로로포름으로 세번 抽出하여, 분리된 有機層에 10 ml 의 0.05 N HCl- 4×10^{-4} mol/l HgCl₂ 로서 逆抽出을 한 후, 水層에 2N KCl 2 ml 를 加하고 10 ml 의 클로로포름으로 두번 셧은 다음 矩形波ポラログラフ을 기록한다.

(B) 試料水 500 ml 에 1 % oxine 2 ml 를 加하여 pH 10 에서 10 ml 의 클로로포름으로 3回 抽出 한다. 분리한 有機層을 0.20 N HCl 10 ml 로서 逆抽出하여 바로 ポラログラム을 기록한다.

이 分析法으로 ppb 程度의 구리, 납, 카드뮴 및 아연이온을 相對誤差 10 % 이내에서 定量이 可能하였으며 (B) 方法은 아연의 定量이 不可能하였다.

ABSTRACT. The following new techniques have been developed:

(A); To a 500 ml of sample water, it was adjusted pH 10 with ammonia-ammonium citrate, added 10 ml of 1 % sodium diethyldithiocarbamate and extracted three times with 10ml of CHCl₃. The extract was shaken with 10 ml of 0.05 N HCl - 4×10^{-4} M HgCl₂. The aqueous solution was added 2 ml of 2 N KCl and washed two times with 10 ml of pure CHCl₃, and then recorded square wave polarograms.

(B); To a 500 ml of sample water adjusted pH 10 with ammonia-ammonium citrate, it was added 2 ml of 1 % 8-hydroxyquinoline and extracted three times with 10 ml CHCl₃. The separated CHCl₃ phase was shaken with 10 ml of 0.2 N HCl. The aqueous solution was recorded polarograms directly.

These methods can be used for determination of the ppb order of metal in water with an error of $\pm 10\%$. The method (B) can not be used for the determination of zinc on account of the free 8-hydroxyquinoline.

緒論

有機溶媒抽出法은 微量成分의 分離와 濃縮에 有用하게 쓰여지고 있다. 本研究에서는 前報文에 이어 自然水中에 數 ppb 程度로 존재하는 구리, 납, 카드뮴 및 아연을 定量하는 分析法으로 옥신(8-hydroxyquinoline)과 DDTc(diethyldithiocarbamate)를 퀄레이트劑로 하여 클로로포름으로 抽出한 有機層을, 일반적인 蒸發乾固-酸分解法에 의하여 시료를 조제하지 않고 적당한 鹽類를 含有하는 소량의 水溶液으로서 逆抽出하여 바로 폴라로그램을 기록함으로써 보다 간편하게 성분을 同時 定量할 수 있는 방법에 관하여 分析操作上의 여러가지 조건들을 검토하였다.

矩形波ポラログラフィ에 의하여 구리, 납, 카드뮴 및 아연을 定量한例^{2~4}는 많으며 原子吸光法 等 다른 方法에 비하여 共存成分의 妨害가 적으며, 또 여러 成分의 同時 定量이 쉽게 됨으로 매우 편리한 방법이라 생각된다. 그 定量減度는 사용하는 機種, 定量하고자 하는 成分 및 支持電解質에 따라 차이는 있으나 相對誤差 10% 以内로 측정할 수 있는 限界濃度는 $5\sim10\times10^{-7} M/l$ 이며 이 농도는 $0.03\sim0.1 mg/l$ 에 해당한다. 물 중에 $1 \mu g/l$ 로 존재하는 이 들 금속이온을 矩形波ポラ로그램法으로 定量할려면 최소한 50倍以上의 농축이 필요하다. 보통의 分별깔때기를 써서 추출할 때, 실제 操作上 취급가능한 시료수의 최대용량은 $500 ml$ 이며, 또 抽出分離한 유기 용매층을 수용액으로 逆抽出할 때 抽出率 및 再現性 等을 고려하여 수용액의 부피를 최소 $10 ml$ 로 한다면 50倍의 濃縮이 될 수 있다.

本實驗에서는 $500 ml$ 의 시료수에 퀄레이트剤로서 옥신 또는 DDTc를 加하여 $10 ml$ 의 클로로포름으로 抽出했을 때, 또 추출된 유기층을 다시 $10 ml$ 의 수용액으로 逆抽出을 했을 때 抽出速度, 回數率 및 용액의 組成에 따른 여러가지 영향 등을 검토하였으며, 前報¹의 디티존 추출

법과 또 JIS 방법⁵ 등 네 방법으로, 표준용액과 몇가지 시료수를 분석하여 비교한 것을 여기에 보고한다.

實驗

試藥. 市販 特級 또는 分析用의 것을 썼으며, 클로로포름, 암모니아수 및 염산은 使用前 再蒸留하였다. 증류수는 일차 증류한 것을 이온교환수지로서 脫鹽하였다.

1% DDTc 용액은 Wako製 特級 sodium diethyldithiocarbamate $1 g$ 을 증류수 $100 ml$ 에 녹였다. 1% 옥신 용액은 Wako製 一級 8-hydroxyquinoline을 아세톤 중에서 3回 채결정하여 그 $1 g$ 을 에탄올 $20 ml$ 에 녹인 후 증류수를 加하여 $100 ml$ 로 하였다. 그 밖에 필요한 시약 및 金屬標準液의 調製는 前報¹에서와 같다.

機器. Yanagimoto PA-202 폴라로그램을 사용하였으며, 측정조건 및 滴下水銀電極의 特性은 前報¹에서와 같다.

結果 및 考察

1. DDTc鹽의 抽出 및 逆抽出

구리, 납, 카드뮴 및 아연의 DDTc鹽을 클로로포름으로 抽出한 例는 많이 報告되어 있으며⁶ pH 3~11의 넓은 영역에서 抽出이 가능하다. 그러나 pH 9.5~10.0의 시트르산암모늄 완충용액에서 금속이온을 각각 $5 \mu g/l$ 씩 함유한 표준 시료수 $500 ml$ 에 1% DDTc $10 ml$ 를 加하여 $10 ml$ 의 클로로포름으로 抽出한 바 납, 카드뮴 및 아연은 혼드는 시간 3分 이상이면 거의 定量的으로 回收되었으나 구리의 경우는 Fig. 1에 圖示한 바와 같이 抽出平衡에 10分 이상 걸렸다. 그런데 시료수에 DDTc를 加하여 충분히 혼합한 후 約 10分이상 搪치하여 두었다가 추출하면 혼드는 시간 5分 以上에서 추출평형에 달했다. 이 현상은 아마 구리와 DDTc間의 퀄레이트

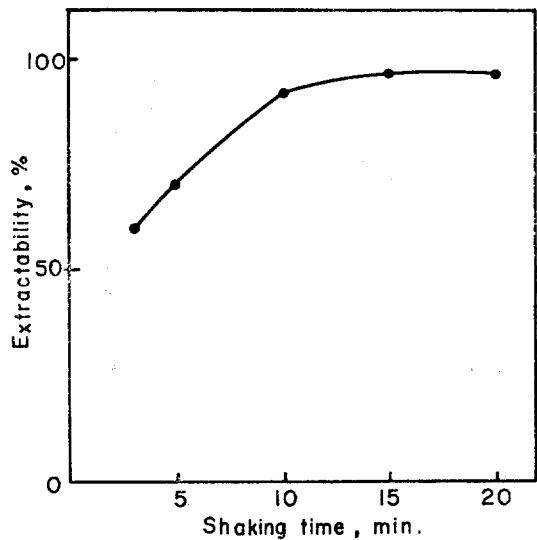


Fig. 1. Extraction rate of Cu-DDTC from 500 ml of aqueous solution into 10 ml of chloroform. copper: 2.5 $\mu\text{g}/l$, DDTc: 0.02 % in ammonium citrate buffer (pH, 10).

트生成反應이 느리기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 DDTc를 加하여 混和한 후 약 10分후에 클로로포름 10ml를 加하여 3分間 혼들어 10分간 靜置하여 분리하는 操作을 연속 3回 되풀이 함으로서 구리도 定量的으로 回收되었다. pH 9.5~10.0에서 遊離의 DDTc는 클로로포름에 거의 추출되지 않았으므로 第2回以後의 추출에서는 DDTc를 더 加할 필요성이 없었다. 디티존염의 경우와 마찬가지로 클로로포름 중에 DDTc 염으로 있는 금속이온을, DDTc에 對하여 약간 過量의 水銀(II) 이온을 함유하는 수용액으로 역추출을 하면 이들 금속이온은 쉽게 水層으로 移行된다⁷. 역추출한 수용액을 바로 폴라로그래피 시료로 供하기 위해서는 적당한 支持전해질이 舍有되어야 하며 이 目的에는 염화칼륨이 가장 적합하다^{1,8,9}. 그런데 염화칼륨을 포함한 수은(II) 이온용액으로 역추출을 시도한 바, 카드뮴 및 아연은 쉽게 역추출이 되나 구리는 Fig. 2에서와 같이 염소이온의 농도가 클수록 逆抽出率이 낮았다. 그리고 같은 농도의 염소이온 용액에서는 산의 농도가 클수록 역추출이 잘 되었다. 염산도 支持電解質로 쓸 수 있으

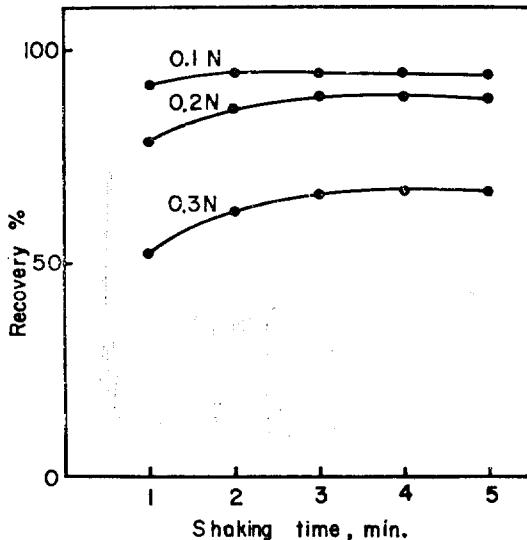


Fig. 2. Recoveries of copper from Cu-DDTC chloroform solution into aqueous solutions of three different concentrations of chloride. Copper: 5 μg in 10 ml of chloroform, stripping agent: 10 ml of 0.05 N acid containing $4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ Hg(II).

나 이 실험조건에서는 부적당했다. 즉 역추출한 수용액 중에 남아 있는 수은(II)이 온과 또 소량 용해된 클로로포름 때문에 폴라로그램을 기록할 때 滴下水銀電極의 수은방울이不安定하여 滴下時間이 고르지 않아 再現性이不良했다. 그리고 또 酸 농도의 증가는 아연 波高의 측정을 방해한다. 따라서 本方法에서는 수은(II)이온을 함유하는, 매우 둑은 염산용액으로 추출을 한 다음 지지전해질로서 염화칼륨을 가하는 방법을 택하였다. 즉 금속-DDTC를 함유하는 클로로포름 30ml에 수은(II)이온을 함유하는 0.05 N 염산 10ml로 역추출을 한 바 3분 이내에 定量的으로 금속이온이 水溶液으로 移行되었다. 분리한 수용액에 지지전해질로서 염화칼륨을 가한 후 바로 폴라로그램을 기록한 바 미량 남은 DDTc 때문에, 디티존염의 경우와 거의 비슷하게 -0.3~-0.4 V(vs. Hg-pool)에서 不完全한 可逆波가 생겨 구리 및 납의 측정을 곤란하게 했다. 이와 같은 장해는 水層에 전해질을 가한 다음 클로로포름으로 셧으로써 제

거할 수 있었으며 클로로포름으로 씻을 때 염화칼륨의 농도를 크게 할 수록 鹽析效果에 의하여 DDTc와 클로로포름이 잘 제거된다. 그러나 反面 염화칼륨의 농도가 클 수록 아연의 定量感度도 떨어진다⁸. 따라서 本實驗에서는 역추출액 10 ml에 2.0 N 염화칼륨 2 ml를 가한 다음, 10 ml의 클로로포름으로 씻는 조작을 두번 반복함으로서 良好한 波를 얻을 수 있었다.

2. 옥신鹽의抽出 및 逆抽出

구리는 pH 2.8 이상에서¹⁰, 납은 pH 8.2~11에서¹⁰, 그리고 카드뮴은 pH 6.0 이상에서 옥신鹽¹¹이 클로로포름에 定量的으로 추출된다. 그러나 아연의 옥신염은 추출이 不完全함으로 이 방법으로는 정량할 수 없다. 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 의 구리, 납, 및 카드뮴을 포함한 표준시료수 500 ml에 pH 10의 10% 시트르산암모늄 10 ml 및 1% 옥신 2 ml를 각각 가하여 10 ml의 클로로포름으로 추출했을 때 각 금속이온의 회수율은 Fig. 3과 같다. 구리는 혼드는 시간 3분 이상이면 추출 평형에 도달하나 납과 카드뮴은 약 10분이상이 所要되었으며 또 추출률도 낮아 定量的인 회수율 위해서는 연속 3회 이상 추출해야 했다. 그

리고 遊離의 옥신도 거의 추출되어 매번 새로 옥신을 가해야 했다. 每回 10 ml의 클로로포름으로 3분간 혼드 후 10분간 靜置하여 분리하는 抽出操作을 연속했을 때 추출회수에 따른 금속이온의 회수율은 Table 1과 같았다.

클로로포름에 추출된 이들 금속이온의 옥신염은 둡은 산용액에 쉽게 역추출된다. 납과 카드뮴은 pH 3 이하에서 정량적으로 역추출이 되나 구리는 더 진한 산성용액이 필요했으며, 염산의 농도에 따른 구리-옥신의 逆抽出率은 Fig. 4에 図示한 바와 같다. 폴라로그래프 측정을 고려하여 本實驗에서는 0.2 N 염산을 사용하였으며,

Table 1. Recoveries of copper, lead and cadmium by successive extraction.

Metal	Extraction times		
	1	2	3
Cu(II)	94.0(%)	99.0(%)	99.9(%)
Pb(II)	81.6(%)	93.3(%)	99.8(%)
Cd(II)	70.5(%)	92.6(%)	98.8(%)

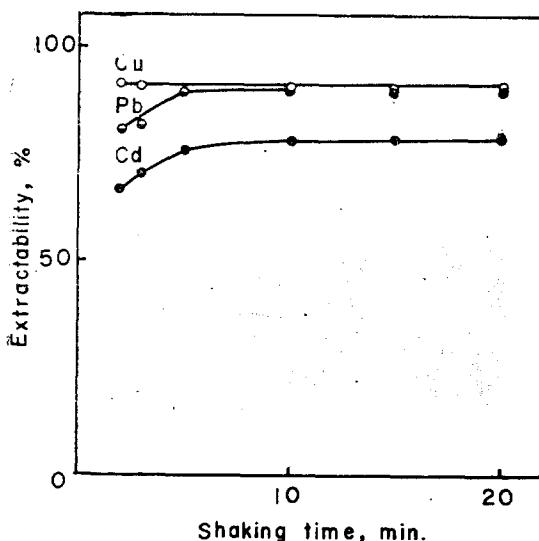


Fig. 3. Extractabilities of copper, lead and cadmium from oxinates in 500 ml of aqueous solution by shaking with 10 ml of chloroform.

Metal: 5 $\mu\text{g}/\text{l}$, oxine: 0.004 % in ammonium citrate solution (pH 10).

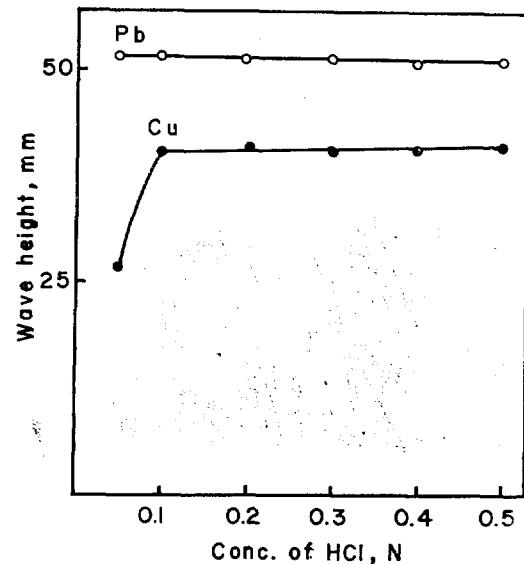


Fig. 4. Effect of the concentration of HCl on the back-extraction of copper and lead oxinate in 10 ml of chloroform into 10 ml of aqueous solution.

Metal ion: 2.5 μg in 10 ml of chloroform.

옥신염을 함유하는 클로로포름 30 ml 를 0.2 N 염산 10 ml 로 역추출했을 때 각 금속이온은 2 분 이내에 정량적으로 逆抽出이 되었으며 옥신도 함께 역추출되었다. 옥신의 共存은 이들 金屬이온의 交流플라로그래프 측정에는妨害가 되지 않으므로¹² 클로로포름으로 쟇는 과정이 필요하지 않고 바로 폴라로그래프 测定試料에 供할 수 있다.

3. 標準試料水에 의한 回收實驗

구리 2.5 $\mu\text{g}/l$, 납 및 카드뮴 각각 5.0 $\mu\text{g}/l$, 아연 10.0 $\mu\text{g}/l$ 를 함유하는 標準試料水로서 다음과 같은 操作으로 回收實驗을 하였다.

(1) DDTc 鹽 抽出法. 標準試料水 500 ml 에 pH 10 인 10 % 시트르산암모늄 10 ml 와 1 % DDTc 10 ml 를 加하여 分별깔때기에서 잠간 혼든 다음 10 분 이상 방치한 후 10 ml 의 클로로포름으로 5 분간抽出, 10 분간 靜置한 다음 有機層을 分리하여 진조된 적은 分별깔때기에 보관하고, 다시 클로로포름 10 ml 를 加하여 3 분 이상 혼들어 10 분 이상 靜置한 후 分리하는 操作을 두번 더 반복하여 분리한 클로로포름을 채

음의 것에 모두 합한다. 여기에 $4 \times 10^{-4} M/l$ HgCl₂ 를 함유하는 0.05 N 염산 10 ml 를 加하여 3분이상 혼든 후 靜置하여 클로로포름層을 버리고 2.0 N 염화칼륨 2.0 ml 를 加하고, 10 ml 의 클로로포름으로써 3분이상 혼들어 쟇는 操作을 두번 되풀이 한다. 水溶液 일부를 電解瓶에 取하여 질소가스를 通氣하여 溶存酸素를 除去한 다음 矩形波플라로그램을 記錄 测定한다. 矩形波의 피아크電位는 구리 -0.27, 납 -0.46, 카드뮴 -0.66 및 아연 -1.03 V (vs. Hg-pool) 이다.

(2) 옥신鹽 抽出法. 試料水 500 ml 에 pH 10 인 10 % 시트르산암모늄 10 ml 및 1 % 옥신 2 ml 를 加하여 10 ml 의 클로로포름으로 5분간抽出, 20 분이상 靜置한 후 有機層을 分리하여 진조된 적은 分별깔때기에 보관하고, 다시 1 % 옥신 2 ml 및 클로로포름 10 ml 를 加하여 3분간抽出, 10 분간 靜置하여 分리하는 操作을 두번 더 반복하여 有機層을 모두 처음의 것에 合

Table 2. The result of recovery test.

Metal	Added ($\mu\text{g}/l$)	Method	Recovery		
			Mean, ($\mu\text{g}/l$)	s	s/M, (%)
Copper	2.5	DDTC	2.31	0.258	11.20
		Oxine	2.46	0.131	5.35
		Dz	2.48	0.164	6.62
		JIS	2.47	0.213	8.60
Lead	5.0	DDTC	4.84	0.360	7.22
		Oxine	4.76	0.131	2.76
		Dz	4.95	0.222	4.50
		JIS	4.90	0.435	8.90
Cadmium	5.0	DDTC	4.99	0.260	5.21
		Oxine	4.78	0.212	4.43
		Dz	4.97	0.074	1.48
		JIS	4.95	0.176	3.56
Zinc	10.0	DDTC	9.97	1.052	10.55
		Oxine	—	—	—
		Dz	9.62	0.734	7.63
		JIS	8.75	1.525	17.40

s: Estimated standard deviation, s/M: Coefficient of variation

한다. 抽出分離한 有機層에 0.20 N 염산 10 ml를 加하여 2분이상 흔든 다음 水層을 ポラ로그램 試料에 供한다. 각 金屬이온의 피이크電位는 앞의 경우와 거의 비슷하다.

위의 두 方法과 디티존抽出法 및 JIS法 등을 비교하기 위하여 標準試料水로서 10回 분석하여 각 방법의 回收率과 分析值의 變動係數를 구한 결과는 Table 2와 같다. 回收率과 再現性은 金屬의 종류에 따라 差異가 있으나 일반적으로 디티존法과 옥신法에서 再現性이 약간 좋으나 옥신法에서는 납과 카드뮴의 回收率이 약간 떨어진다. DDTC法에서는 디티존法에서와 같이 水層을 클로로포름으로 씻는 과정에서 칼레이트劑가 完全 除去되지 않는 경우가 가끔 있으므로 구리와 납의 측정에 再現性이 나빠진 것으로 생각된다. JIS法에서는 抽出分離한 클로로포름을 증발시킨 후 酸分解의 操作이 매우 까다로우며 디티존의 分解가 不完全하던가 또 過熱때문에 鹽의 溶出이 完全하지 못할 경우가 자주 있어 이것이 오차의 원인이 된 것으로 생각된다.

4. 共存成分의 妨害에 대한 檢討

自然水中에 共存될 수 있는 여러 가지 金屬이온 가운데서 DDTC鹽으로 抽出이 되고 또 交流波의 피이크電位가 이들 金屬이온의 것과 겹쳐지는 것으로서는 Bi, Sb, Sn, In, Co 및 Ni 등이며, 옥신鹽의 抽出에서는 Sb, Sn 및 In 등이다. 각 金屬이온들의 共存이 許容되는 限界量을 조사한 결과는 Table 3과 같다. Fe(III)은 ポラ로그램 測定電位 범위내에서는 피이크가 생기지 않

Table 3. Influence of foreign ions.

Method	Ions	Approximate limit of interference
DDTC	Bi(III)	4 times of Cu
	Sb(III~V)	2 times of Cu
	Sn(III~V)	2 times of Pb
	In(III)	2 times of Cd
	Co(II)	2 times of Zn
	Ni(II)	20 times of Zn
Oxine	Sb(III~V)	2 times of Cu
	Sn(II~IV)	2 times of Pb
	In(III)	2 times of Cd

으나 DDTC鹽 抽出에서 1 ppm 이상 共存할 경우 他의 이온의 逆抽出를 妨害하며, 옥신鹽의 抽出에서는 Fe(III)이 10 ppm 이상 존재하면 波形이 고르지 못하여 再現性이 나빠진다.

5. 試料水의 分析

위에서 檢討한 두 方法과 또 比較를 위하여 다른 두 方法 등 모두 네 方法으로 실제 몇가지 自然水와 水道水를 試料로 네 成分을 分析한 결과를 Table 4에 표시했다.

실제 自然水를 시료로 하여 操作할 경우 自然水中에는 약간의 有機物과 浮遊物이 함유되어 있어서 500 ml의 시료수를 10 ml의 클로로포름으로 抽出할 때 有機層이 적은 방울로 되어 매우 오랜 시간 靜置하여도 水層과의 境界가 明確하게 區分되지 않으며, 이것을 그대로 분리하면 少量의 물이 有機層과 함께 분리된다. 이 현상은 디티존鹽 抽出時에 가장 심하게 나타났다. 따라서 일정량의 逆抽出液을 加했을지라도 클로로포름과 함께 나온 물의 量때문에 逆抽出液量이 一定하지 못하므로 分析值의 再現性이 나빠진다. 이와 같은 결과를 防止하기 위하여 칼레이트劑를 加하지 않고 純 클로로포름으로 한번 抽出하여 버린 후 분석을 하여도 결과에는 차이가 없었으며, 특히 디티존鹽의 抽出에서 抽出分離한 클로로포름層을 1% 암모니아수로서 가볍게 씻으므로써 水層과의 경계면이 明確하게 되고 동시에 遊離의 디티존이 거의 水層으로 移行되므로 다음 操作에서 逆抽出이 보다 쉽게 될 수 있다.

측정하고자 하는 네 成分中에서 구리의 量이 납보다 50배이상, 또 납의 含量이 카드뮴보다 약 200배이상 존재할 때는 交流波가 겹쳐 오차를 가져온다. 또 디티존鹽 및 DDTC鹽의 抽出에서 한 成分이 他에 비하여 多量일 때에는 逆抽出液의 水銀(II) 이온의 量이 不足되거나 않도록 注意를 해야 한다. 실제 시료의 분석에서, 수도물은 아연이 他에 비하여 50~100倍 정도 존재할 경우가 있으며 그 농도가 0.5 ppm 이상일 때에는 $4 \times 10^{-4} M/l$ HgCl₂ 10 ml로서는 Hg(II)의 量이 不足하여 逆抽出이 完全하게 되지 않는다. 이와 같은 현상은 抽出 또는 逆抽出時에 有機層의 색

Table 4. Analysis of copper, lead and zinc in natural and laboratory tap water ($\mu\text{g/l}$).

Metal	Method	No. of sample water			
		1	2	3	4
Copper	DDTC	1.39±0.10	0.92±0.10	2.20±0.26	1.03±0.17
	Oxine	1.36±0.03	0.87±0.06	2.01±0.07	1.04±0.08
	Dz	1.47±0.01	1.01±0.01	2.39±0.17	1.20±0.10
	JIS	1.33±0.04	0.90±0.01	2.22±0.06	1.05±0.01
Lead	DDTC	2.45±0.28	2.52±0.12	3.00±0.17	1.31±0.12
	Oxine	2.68±0.18	2.38±0.13	2.73±0.13	1.13±0.13
	Dz	2.27±0.10	2.57±0.07	3.15±0.15	1.83±0.06
	JIS	2.47±0.30	2.61±0.20	3.17±0.21	1.25±0.10
Zinc	DDTC	5.42±0.45	6.02±1.08	205±4	51.7±2.6
	Oxine	—	—	—	—
	Dz	5.63±0.08	7.10±1.10	208±3	53.3±1.1
	JIS	5.24±6.81	4.59±1.16	197±3	49.7±2.7

Cadmium: None Sample No 3 and 4 are laboratory tap water.

깔로서 판별할 수 있으며, 必要한 경우 수은(II) 이온의 농도를 증가해야 한다. 그러나 逆抽出後의 水層에 수은(II)의 농도가 $5 \times 10^{-4} M/l$ 이상일 경우에는 波形이 고르지 못하여 再現性이 나빠진다는 點을 고려하여야 한다. 그러므로 아연의 含量이 많은 수도물의 분석에서는 시료수 500 ml를 取하여 옥신鹽 抽出法으로 구리, 납 및 카드뮴을 定量하고, 다시 시료수 100 ml를 별도로 取하여 디티존鹽이나 DDTC 鹽으로抽出하여 아연만을 측정하는 편이 훨씬 간편하고 신속했다.

引 用 文 献

1. 文壽贊, 本誌, 19, 428 (1975).
2. K. Itsuki, and K. Nishino, *Rev. Polarogr.*, 10, 41 (1962).
3. S. Yasumori, *ibid.*, 7, 51 (1959).
4. Z. P. Zargarski M. Cyrankouska, "Advances in polarography". P. 584, Pergamon Press, 1960.
5. JIS K-0101, P. 78. (1966),
6. G. H. Morrison and H. Freiser, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry" Wiley, New York, 1957.
7. M. Ishibashi, *Rev. Polarogr.*, 12, 113 (1964).
8. B. Breyer and F. Gutman and S. Hacobian, *Aust. J. Sci. Rev.*, A4, 595 (1951).
9. J. Seto and S. Yamazaki, *Rev. Polarogr.*, 8, 153 (1960).
10. K. Motojima and H. Hashitani, *Japan Analyst*, 9, 151 (1960).
11. H. E. Hellwege and G. K. Schweitzer, *Analyst Chim. Acta.*, 28, 236 (1963).
12. K. Takiyama and Y. Tanigawa, *Rev. Polarogr.*, 14, 263 (1967).