

Acetonitrile 용액중에서 살충제 O, O-Dimethyl-O-(3-Methyl-4-Nitrophenyl)-Phosphorothioate (Fenitrothion)의 전기화학적 환원

金日光[†] · 金潤根 · 千賢子

원광대 학교 자연과학대학 화학과

(1987. 7. 16 접수)

On the Electrochemical Reduction of O, O-Dimethyl-O-(3-Methyl-4-Nitrophenyl)-Phosphorothioate (Fenitrothion) Pesticide in Acetonitrile Solution

Il-Kwang Kim[†], Youn-Geun Kim, and Hyun-Ja Chun

Department of Chemistry, Won Kwang University, Iri City 570-749

(Received July 16, 1987)

요약. 계면활성 micelle을 형성하는 acetonitrile 용액에서 O, O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorothioate(Fenitrothion)의 전기화학적 환원을 direct current 및 differential pulase polarography, cyclic voltammetry 그리고 controlled potential coulometry 방법으로 연구하였다. Fenitrothion의 환원 과정은 1 단계로 4 전자 이동에 의한 부분 가역적 전자이동 화학반응 (EC, EC) 기구로 O, O-dimethyl-O-(3-methyl-4-hydroxyaminophenyl)-phosphorothioate를 형성하고, 더 높은 음전위에서 2 전자 이동에 따른 양성자 반응으로 phosphorus 원자와 phenoxy group의 단일 결합이 끊어지면서 주 생성물인 *p*-amino-*m*-cresol과 dimethyl thiophosphinic acid를 생성하였다. Sodium lauryl sulfate micelle 용액에서 polarography 환원파는 전체적으로 억제 되었으며 특히 1차 환원파는 음이온 micelle의 선택적 작용으로 2 단계로 분리되었다.

ABSTRACT. The electrochemical reduction of O, O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorothioate(Fenitrothion) has been studied in acetonitrile solution containing surfactant micelle by direct current (DC)-differential pulse (DP) polarography, cyclic voltammetry (CV) and controlled potential coulometry (CPC). The partially reversible electron transfer-chemical reaction(EC, EC mechanism) of fenitrothion reduction proceeded by four electron transfer to form O, O-dimethyl-O-(3-methyl-4-hydroxyaminophenyl)-phosphorothioate which undergoes single bond of the phosphorus atom and phenoxy group cleaves to give *p*-amino-*m*-cresol and dimethyl thiophosphinic acid as major product by two electron transfer-protonation at higher negative potential. The polarographic reduction waves shown to suppressed due to inhibitory effect of sodium lauryl sulfate micelle solution and split up on selectivity of anionic micelle effect in two step at the first reduction peak.

서 론

O, O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl)-

phosphorothioate는 Fenitrothion, Folithion, Cyfen, ENT 25715, OMS 45, Sumithion 등 (이하 Fenitrothion 으로 함)의 이름으로 알려진 유황을

함유한 저독성 유기인계 살충제¹로서 다양하게 제제화 할 수 있을 뿐 아니라 비교적 안정하므로 각종의 해충방제에 널리 사용되고 있다.

Fenitrothion에 대한 연구들을 유형별로 살펴보면, 동식물중에서 독성²과 생리활성의 저해^{3~5} TLC와 GC 혹은 NMR 등을 이용한 정성 및 정량분석^{6~7}, 대기중에서 UV와 태양빛 그리고 열에 의한 분해과정 등에 관한 연구^{8~12}가 다양하게 보고되어 있으며, ESR에 의한 phosphorous화합물의 자유라디칼 반응¹³과 가수분해반응¹⁴에 관하여도 보고되어 있지만 전기화학적 방법 가운데는 폴라로그래피^{15~17} 방법으로 분석에 이용하는 연구만이 약간 되어 있을 뿐이다.

본 연구에서는 아직 시도된 바 없는 비 수용매 acetonitrile 용액중에서 direct current(DC), differential pulse(DP) 폴라로그래피와 cyclic voltammetry(CV) 및 정전위 전기분해후에 생성물을 분석하는 일련의 방법에 의해 fenitrothion의 전기화학적 반응에 대한 환원파의 성질을 조사하고 가역성 여부, 반파전위, 계면활성제 및 pH 변화에 대한 영향등의 고찰과 함께 전극에서 일어나는 전기화학적 반응 기구를 제안하고자 한다.

실험

기기 및 장치. PARC model 303 SMDE(static mercury drop electrode: ohmic drop 보상을 위한 3전극형)를 PARC model 174A polarographic analyzer에 연결시키고 PARC model RE0074 X-Y recorder를 사용하여 DC와 DP polarogram을 얻었으며, PARC model 175 universal programmer와 hanging mercury drop electrode를 사용하여 cyclic voltammogram을 얻었다. 전기분해에서는 PARC model 173 potentiostat/galvanostat과 digital coulometer를 사용하여 정전위 전기량 방법으로 환원 생성물을 얻었고 생성물은 Shimadzu GC-RLA gas chromatograph와 Jasco J-0033 IR 분광기로 확인하였다. 적하수온 전극 모세관은 회색된 HF 용액으로 씻은 후 dimethyl dichlorosilane 액으로 siliconizing하여 사용하였다.

기준 전극으로는 PARC model G0159의 Ag-AgCl 전극을, counter electrode로는 Pt 선을, 그리고 SMDE를 작업전극으로 하였으며 반응용액중 용존산소를 제거하기 위하여 Kolthoff방법¹⁸으로 정제된 질소기체를 15분 이상 통과시켰으며 질소기체 분위기에서 실험을 행하였다.

시약과 실험방법 Fenitrothion(Sumitomo chemical Co. 제 GR)과 지지전해질 tetraethyl ammonium perchlorate (TEAP; TCI 특급)는 stock solution을 만들어 썼으며, 음이온 계면활성제 cetyl trimethyl ammonium bromide(CTABr; Wako 특급)와 음이온 계면활성제 sodium lauryl sulfate(NaLS; Pierce 특급) 비이온성 계면활성제 triton X-100(TX; Wako 특급)등은 정제하지 않고 그대로 사용되었다. 대부분의 비수용매가 라디칼을 비교적 안정화 시키지만 acetonitrile은 라디칼 생성이나 라디칼 반응을 용이하게 할 뿐 아니라 무기 할로겐화물이나 4급 유기(알킬) 암모늄염과 같은 지지전해질을 잘 녹일 수 있으므로¹⁹ 전기화학적 연구에서 자주 쓰이는 비수용매이나 흡습성이 강하여 물을 함유하므로 본 연구에서는 실험 수일전 Coetze²⁰의 방법으로 정제하여 사용하였으며, 이때 물의 함량은 porapak Q관의 기체크로마토 그래피로 확인한 결과 0.03%이 하이었다.

결과 및 고찰

확산전류와 반파전위. 0.1M TEAP를 지지전해질로 하는 acetonitrile 용액안에서 fenitrothion의 전기화학적 환원은 제 1파 -1.56volts, 제 2파 -2.01volts의 반파전위를 갖는 2단계 환원으로 진행되었으며 전형적인 폴라로그램을 Fig. 1에 보였다.

폴라로그램의 환원파가 Ilkovic²¹식에 적용할 수 있는 확산전류인지 어떤지를 아는 데에는 환원파고를 농도 혹은 $t^{1/6}$ 에 대해 도시하거나 수온통의 높이 혹은 온도 증가에 따라 도시하여 비례관계를 얻어보는 방법들이 있다. 본 실험에서는 Fig. 1에 보여진 환원파 한계 전류의 농도 증가에 따른 변화를 Fig. 2에 나타내었고 수온

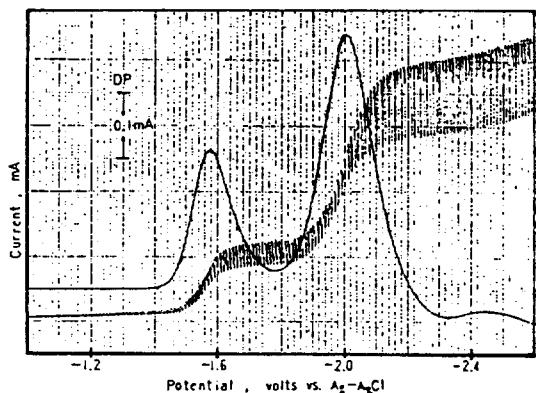


Fig. 1. A typical polarogram (DC, DP) of fenitrothion in acetonitrile solution.

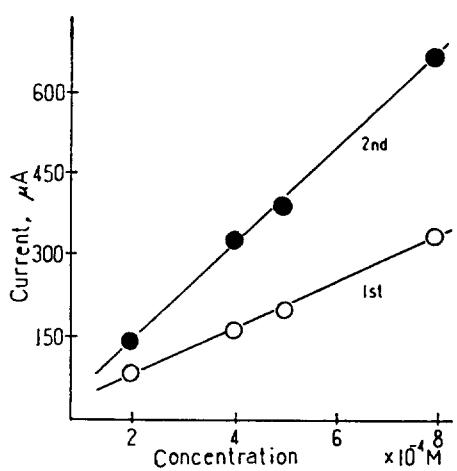


Fig. 2. Concentration dependence upon the limiting current. —○—, 1st wave, —●—, 2nd wave.

의 적하시간 함수인 $t^{1/6}$ 에 대한 변화는 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 보면 2단계 환원파가 기울기는 다르지만 각각 좋은 직선 관계를 갖는 것으로 보아 fenitrothion의 두 환원파는 모두 확산 전류임을 알 수 있다.

환원파의 가역성. 전기화학에서 전극 반응과 정의 가역성을 고찰하는 방법은 여러가지가 있으나 여기에서는 전압과 $\log \frac{i}{i_d - i}$ 의 관계²² 그리고 cyclic voltammogram²³의 해석을 통하여 가역성 여부를 검토하고자 한다. Fenitrothion에 대한 두 환원파에서의 $\log \frac{i}{i_d - i}$ 값에 대한 전위

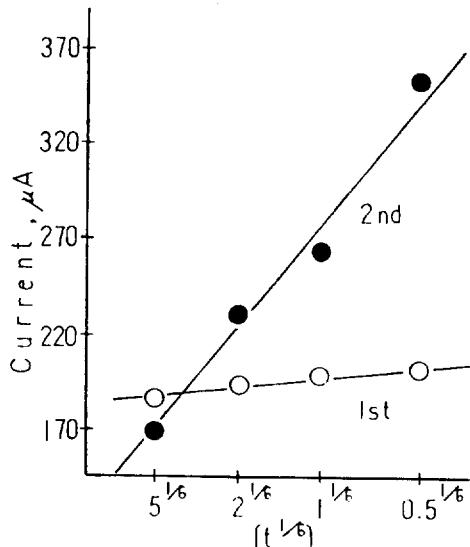


Fig. 3. Variation of limiting current (DP) With drop time. —○—, 1st wave, —●—, 2nd wave.

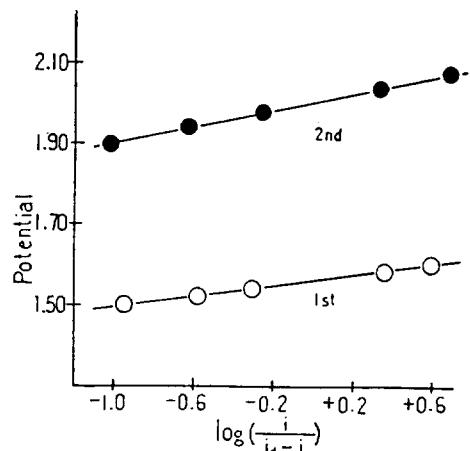


Fig. 4. Plot of potential vs. $\log \frac{i}{i_d - i}$ for fenitrothion polarogram. —○—, 1st wave, —●—, 2nd wave.

의 도시 결과는 Fig. 4에 보였고, Fig. 4에서 얻어진 기울기와 전자이동수는 Table 1에 나타내었으며 Fig. 5와 6의 cyclic voltammogram에서 얻어진 sweep rate에 대한 $i_{pc}/v^{1/2}$ 값의 변화는 Table 2에 나타내었다.

일반적으로 플라로그램에서 전압과 $\log \frac{i}{i_d - i}$ 의 관계를 나타낸 도표의 직선에서 기울기가 59

Table 1. Polarographic data for the reduction of fenitrothion in acetonitrile

Reduction step	$-E^{\frac{1}{2}}$ volts vs. Ag-AgCl	Slop -mV	αn polarographic electron transfer	αn coulometric electron transfer	αn cyclovoltammetric electron transfer
1st wave	1.56	65	0.92	4.0	3.7 (≈ 4.0)
2nd wave	2.01	102	0.59	2.0	2.2 (≈ 2.0)

Table 2. Cyclovoltammetric data on the fenitrothion reduction in acetonitrile

Reduction step	sweep rate (mV/sec)	$-E_{pc}$ (volts vs. Ag-AgCl)	$-E_{pa}$ (volts vs. Ag-AgCl)	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)	i_{pa}/i_{pc}	$i_{pc}/v^{\frac{1}{2}}$	E_p (mV)
1st wave(b)	500	1.78	1.50	14.4	4.0	0.29	0.64	280
	200	1.68	1.50	13.0	6.0	0.46	0.92	180
	100	1.64	1.50	12.6	6.0	0.48	1.26	140
	50	1.61	1.49	12.0	6.0	0.50	1.70	120
	20	1.60	1.50	10.0	4.0	0.40	2.24	100
2nd wave(c)	500	2.26	1.78	54.0	11.0	0.20	2.42	480
	200	2.14	1.86	46.8	10.0	0.21	3.31	280
	100	2.08	1.84	36.0	9.6	0.27	3.60	220
	50	2.02	1.84	29.0	9.0	0.31	4.10	180
	20	1.98	1.82	20.0	7.0	0.35	4.47	160

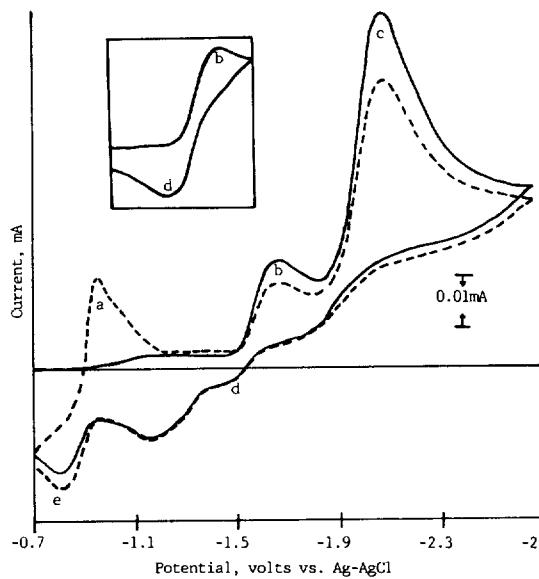


Fig. 5. Cyclic voltammogram on the fenitrothion reduction in acetonitrile. (200mV/sec). ———, 1st sweep, 2nd sweep.

/n mV에 가까운 값을 가질 경우에는 가역성으로 큰 값인 경우에는 비가역성으로 알려져 있으며, cyclic voltammogram에서는 i_{pa}/i_{pc} 값이 1

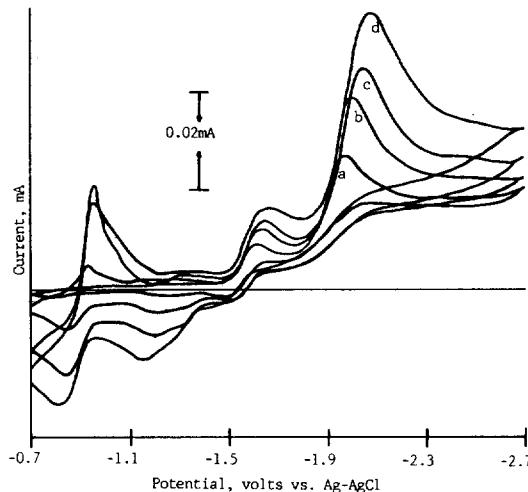


Fig. 6. Cyclic voltammogram on the fenitrothion reduction in acetonitrile. (2nd sweep) a: 20mV/sec, b: 50mV/sec, c: 100mV/sec, d: 200mV/sec.

에 가까워지거나 $\Delta E_p(E_{pc}-E_{pa})$ 값이 298K에서 59.3/n mV에 접근되면 가역 과정으로 보게 된다.

Table 1과 Table 2에서 제 1단계 환원파는 기울기 65mV, ΔE_p 값이 164mV이면서 4개의

전자가 이동하는 가역과정으로 되지만 제2단계 환원파는 기울기 102mV, ΔE_p 평균값이 264mV로 어느 정도 비가역성을 보여준다.

Zuman²⁴의 이론에 의하면 전극 반응과정에서 pH의 변화에 따라 전류와 반파전위의 변화를 관찰하여 반응과정을 예측할 수 있는데 본 실험에서는 pH 2에서 pH 12까지 변화시켜 가면서 환원전류와 반파전위의 변화를 조사하여 pH에 무관한 결과²⁵를 얻었으며 따라서, 전자이동—양성자반응, 전자이동—양성자반응이 반복되는 EC, EC 반응기구로 진행되는 것을 알았다.

한편, Table 2에서 제1 및 제2단계 환원파 모두의 E_{pc} 값이 sweep rate에 따라 음전위 이동하므로 CE 반응기구는 아닌 것을 알 수 있고, sweep rate가 증가할수록 i_{pa}/i_{pc} 값이 1보다 작아지는 것은 가역과정으로 알려져 있으나 Fig. 5를 보면 1단계(b 위치)는 가역과정이지만 2단계(c 위치)는 비가역에 가까운 것을 알 수 있다. $i_{pc}/v^{1/2}$ 값이 sweep rate 증가에 따라 감소하는 것은 EC 반응기구로 진행될 뿐 아니라 반응물이 전극 측면 반응으로 재생성되는 결과를 의미하므로서, Nicholson²⁶과 그의 공동 연구자들의 이론에 따라 fenitrothion의 acetonitrile 용액중에서 전기화학적 환원은 화산전류와 함께 반응 전류가 포함되어 가역과정에 비가역과정이 뒤따르는 EC, EC 반응기구로 진행되는 것을 의미한다.

DP 플라로그램에 대한 micelle의 영향. 플라로그램에 나타나는 극대현상의 억제제로²⁷ gelatin, triton X-100 등의 거대분자 화합물을 사용한다는 것은 잘 알려진 사실이며, Rogers²⁸등은 미셀을 형성하는 화합물중의 하나인 dodecyl trimethyl ammonium chloride가 triton X-100, gelatin 등과 같이 환원파에 영향을 주는 것을 보고한 바 있다.

본 실험에서는 fenitrothion의 환원파에 대한 micelle의 영향을 조사하기 위해 NaLS와 CTABr, TX-100 등을 각각 임계농도가 되도록 얻어진 DP 플라로그램을 Fig. 7에 나타내었으며 그 중 NaLS에 대하여는 환원파의 분리상태를 확인하기 위하여 적하시간을 변화시켜 DC와 DP

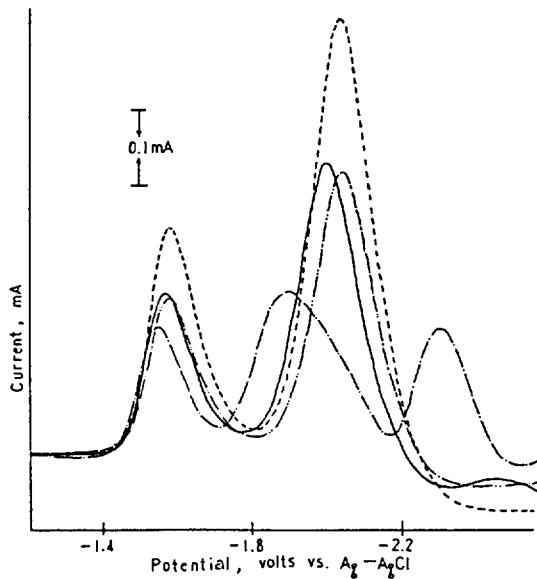


Fig. 7. DP polarogram on the fenitrothion reduction in micelle solution. —, fenitrothion only,, 0.1% triton X-100, -·-, 5×10^{-3} M NaLS, -·-, 5×10^{-3} M CTABr.

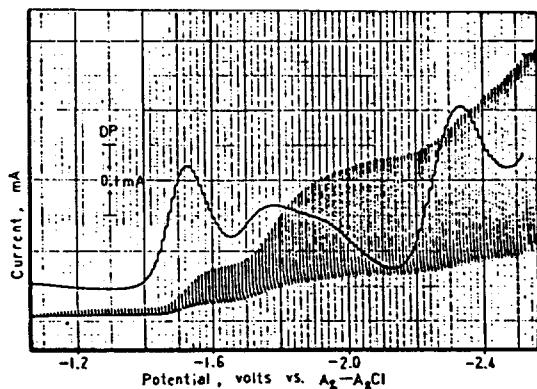


Fig. 8. DC, DP polarogram on the fenitrothion in NaLS solution at 5 sec drop time.

플라로그램을 얻었으며 그 결과를 Fig. 8에 보였다.

Fig. 7에서 양이온계면 활성제 CTABr은 환원파를 약간 음전위 이동시키는 경향을 보였으며 비이온 계면활성제 triton X-100은 환원 전류를 현저히 증가시키는 현상을 나타냄으로서 자신이 전극 반응물질과 작용하여 전극 환원에 있어서 전류의 전달체 역할을 하는 것으로 보여진

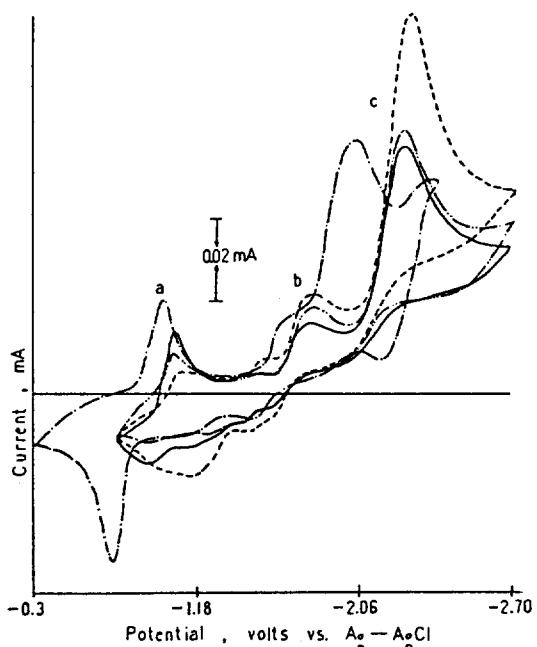


Fig. 9. Cyclic voltammogram on the fenitrothion in micelle solution. (200mV/sec) — fenitrothion only, 2nd sweep in triton X-100, -·-, 2nd sweep in NaLS, -·—, 2nd sweep in CTABr.

다. 음이온 계면활성제 NaLS는 그림 8에서 보여주는 바와 같이 제 1 단계 환원파를 갈라지게 하고 그 중 한쪽을 강하게 음전위 이동시켜 전체 전극반응을 3 단계로 분리시키며 환원전류도 강하게 억제하는 특이한 결과를 보이는데 이는 전극환원 과정에서 음이온 micelle이 전극반응의 억제제로 작용하기 때문인 것으로 해석된다.

Cyclic voltammogram에 대한 **micelle**의 영향. DP 폴라로그램에 비해 cyclic voltammogram은 감도가 2 배 내지 5 배 이상 높기 때문에 전극반응의 경과를 관찰하는데 편리하다. 계면활성제가 침가 되지 않은 상태에서 일어진 cyclic voltammogram과 침가된 상태에서 일어진 결과를 종합하여 Fig. 9에 보였고 NaLS의 존재하에 일어진 cyclic voltammogram은 별도로 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9에서 CTABr은 환원전위와 전류에 큰 영향을 미치지는 않지만, triton X-100은 b와 c 위치에 있는 제 1 단계, 제 2 단계의 환원전류파

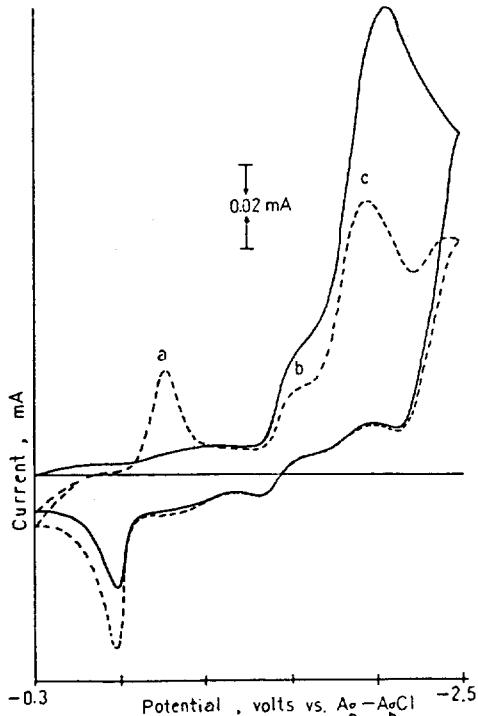


Fig. 10. Cyclic voltammogram on the fenitrothion in NaLS solution. (200mV/sec) —, 1st sweep, ..., 2nd sweep.

를 크게 증가시키는 영향을 나타내었다. Fig 10에서 NaLS는 -0.9 volts 근방의 a 위치에 가역적 생성물 환원전류 피크를 보여주고 c 위치의 환원전류는 1 차 sweep에서 강한 피크를 보여 주지만 2 차 이상의 sweep에서는 상당히 억제되면서 분리됨에 따라 3 단계의 환원파로 세분화되었다. 이것은 fenitrothion의 전극환원에서 일시적으로 NaLS가 반응을 용이하게도 하지만 수은 전극표면에 NaLS의 많은 분자가 흡착되거나 outer helmholtz plane 층을 채우면 용액내의 반응조건을 변화시켜 음이온 micelle이 전극활성 물질에 선택적으로 작용하거나 전극반응을 방해하는 것으로 보여진다.

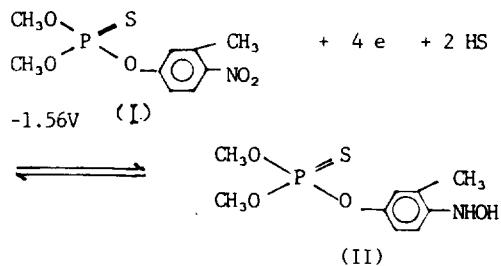
정전위 전기분해와 생성물 확인. Fig. 1에 보여진 결과에 따라 fenitrothion의 전극환원을 2 단계로 보고 단계별에 따라 충분한 환원전위인 -1.80 , -2.50 volts vs. $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 을 각각 택하여 정전위로 조절하고 질소 분위기에서 고인 수

은 전극을 쳐어주며 전기분해하였다. 전기분해 과정 중 전류와 반응성분의 변화를 DP 플라로그램으로 추적하였으며 digital coulometer를 이용하여 얻어진 전자수는 Table 1에 나타내었다. 제 1단계 환원파의 전기분해에서 4개의 전자가 소모되고 제 2단계 환원파의 전기분해에서 2내지 2.5개의 전자가 소모되는데 이것은 fenitrothion 분자내의 P-O_{ph} 결합이 절단되는 것보다 분자외부에 붙어 있는 -nitro기가 먼저 전극에 접근되고 전자를 받아 환원되는 것으로 해석된다.

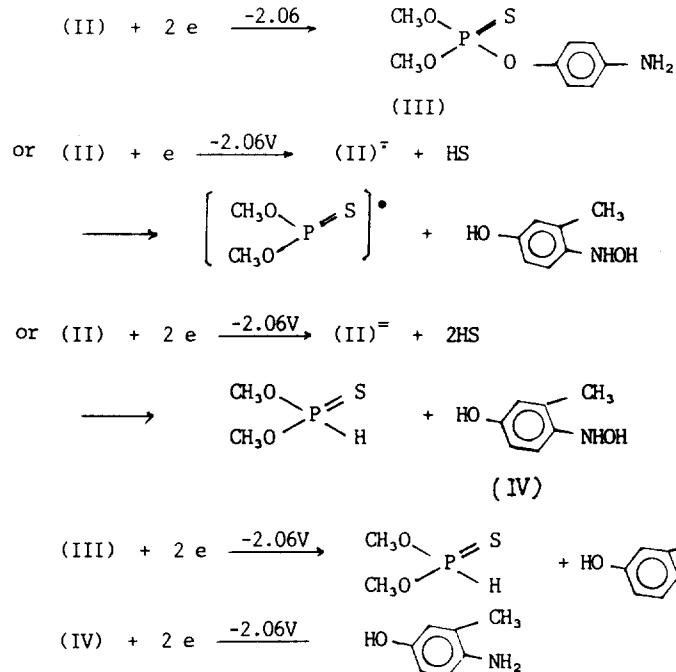
전기분해가 끝난 전해액을 감압증발시키고 TLC(Wakogel) 방법으로 petroleum ether와 acetone(3 : 1) 혼합액을 사용하여 분리하였으며 IR과 NMR 분광기로 분석하였다. 여러가지 생성물의 흔적이 나타났으나 dimethyl thiophosphinic acid와 *p*-amino-*m*-cresol만을 주생성물로 확인할 수 있었다.

Dimethyl thiophosphinic acid; IR : P-H : 3,400, P-O-alkyl: 700~800(vs) NMR : δ2.0, 7.4
p-amino-*m*-cresol; IR : -NH₂; 3,200, -OH; 2,300, C-CH₃; 750, 900(vs) NMR : δ1.3, 3.3, 7.0

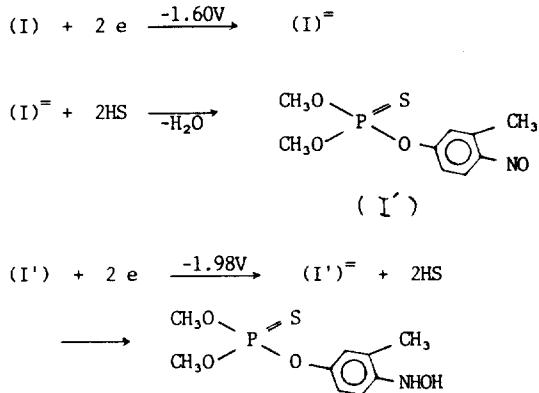
1st step :



2nd step :



Scheme 1. Electrochemical reduction mechanism of 0,0-dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorothioate(fenitrothion) in acetonitrile solution.



Scheme 2. Electrochemical reduction mechanism of 0,0-dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorothioate(fenitrothion) in NaLS solution.

전기화학적 환원 반응 기구. Acetonitrile 용액에서 fenitrothion은 구조상 *m*-methyl-*p*-nitrophenyl 기의 공명효과와 dimethoxy 기의 유도효과에 의하여 큰 양하전을 갖는 *p* 원자는 -nitro 기의 N 원자보다 먼저 1개의 전자를 받아 anion radical을 생성하는 유사 가역반응으로 진행될 것이 예상될 수 있지만, 생성물 확인결과 실제 전극반응에서는 -nitro 기가 먼저 전극표면에 이동되어 제1단계 전극반응에서 4개의 전자를 받고 hydroxy amine으로 환원된 후 높은 음전위의 제2단계 전극반응에서 2개의 전자를 더 받아 amine으로 되는 전극반응이 P-O_{ph} 결합이 끊어지는 반응과 경쟁되는 것으로 나타났으며 각 단계별로 전자이동 후에 양성자 반응이 일어나는 EC, EC 전극반응 과정이므로 앞에 설명된 결과를 근거로 하여 다음 Scheme 1과 같이 전기화학적 환원 반응기구를 제안하였다.

용매가 전극반응에서 생성된 라디칼에 양성자 주제로 작용하여 화학반응을 하는 결과는 많이 알려져 있으며^{29~31} Scheme 1에서 HS는 용매 자체이거나 용매에 함유된 소량의 물을 나타낸다. 1차 반응물인 *p*-hydroxyamine이 높은 음전위에서 2개의 전자를 더 받아 *p*-amine로 되는 과정에 후속되는 양성자 공급이 원활하지 못하여 부반응이 일어나거나 라디칼의 이량체화가 될 가능성이 예견되었으나 TLC상에서부터 확인할 수 없었으므로 이들 부반응의 반응기구는

확실하지 않다.

NaLS micelle 조건에서는 환원과정이 세분되어 가역성 흡착전류 후의 제1단계 환원파가 분리되고 음전위 이동하면서 전체로는 3단계 전극과정이 되는데 이것은 -nitro 기의 1차 환원반응이 micelle 영향을 받아 Scheme 2와 같이 2e, 2H⁺, 2e, 2H⁺(ECEC)의 전극 환원반응으로 세분되는 것으로 해석된다.

결 론

0.1M tetraethyl ammonium perchlorate를 지지전해질로 한 acetonitrile 속에서 direct current, differential pulse 폴라로그래피 및 cyclic voltammetry 와 controlled potential coulometry에 의한 fenitrothion의 전기화학적 환원반응은 -1.5 내지 -2.4volts vs. Ag-AgCl 범위에서, 제1단계에서 -nitro 기가 -hydroxyamine 기로 환원되는 4전자 유사 가역반응이 일어나고 제2단계에는 2전자 유사 비가역반응으로 P-O_{ph} 결합이 끊어지는 electron transfer-chemical reaction의 2단계 반복과정인 EC, EC 반응기구로 전극 환원과정이 진행됨을 알았으며 이상의 과정에서 여러가지 부반응의 가능성성이 있음에도 불구하고 dimethylthiophosphinic acid 와 *p*-amino-*m*-cresol이 주로 생성되는 것을 알았다.

계면활성제 sodium lauryl sulfate의 micelle은 전반적으로 환원 전류를 억제하고 제1단계 환원파를 분리시키는 현상으로 환원 전극 반응을 세분화시키는 선택성을 보여 주었다.

인 용 문 헌

1. C. R. Worthing ed., "The Pesticide Manual", 6th Ed., British Crop Protection p. 262 (1979).
2. J. Miyamoto, *J. Pesticide Sci.*, 2, 271 (1977).
3. Y. Takimoto, *J. Pesticide Sci.*, 3, 277 (1978).
4. K. Mihara, et. al., *ibid.*, 3, 233 (1978).
5. K. Mihara, et. al., *ibid.*, 4, 175 (1978).
6. G. Volpe, V. M. Mallet, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 8, 291 (1980).
7. R. Greenhalgh, J. Shoolery, *Environ. Soc. Natl. Res. Conce. Can.*, 77, (1977).
8. R. Greenhalgh, W. Marshall, *J. Agri. Food*

- Chem.*, **24**, 708 (1976).
9. I. Miyamoto, *J. Pesticid. Sci.*, **3**, 35 (1978).
 10. H. Ohkawa, *Agr. Biol. Chem.*, **38**, 2247 (1974).
 11. J. B. Addison, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **27**, 250 (1981).
 12. K. Tsji, *J. Pesticide Sci.*, **5**, 371, (1980).
 13. W. M. Gulick, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2928, (1966). P. Schipper, "Topic in Phosphorus Chemistry", Vol. 9 Interscience, New York, p. 407, (1977).
 14. N. D. Sung, S. H. Park, *J. Korean Agri. Chem. Soc.*, **26**, 125 (1983).
 15. N. A. Sobina, L. Y. Kheifets, *et. al.*, *Zh. Anal. Khim.*, **31**, 765, (1976).
 16. J. Seifert, J. Davidek, *J. Chromatogr.*, **59**, 446, (1971)
 17. P. Nangniot, *Anal. Chem. Acta*, **31**, 166, (1964).
 18. M. Kolthoff, J. J. Lingane, "Polarography", Wiley-Interscience, 1952.
 19. D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **38**, 161R (1966).
 20. J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, *Anal. Chem.*, **34**, 1139, (1962).
 21. J. Heyrovsky, J. Kuta, "Principles of Polarography", Academic Press, New York 1966.
 22. J. J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry", 2nd Ed., Interscience, New York, 1964.
 23. A. J. Bard, R. Fulker, "Electrochemical Methods", John-Wiley & Sons, New York, 1980.
 24. P. Zuman, "The Elucidation of Organic Electrode Processes", Chapter 2, Academic Press, New York, 1969.
 25. Unpublished data.
 26. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706, (1964).
 27. L. Meites, "Polarographic Techniques", 2nd Ed., Interscience, New York p. 319, 1967.
 28. L. B. Rogers, D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **34**, 936, (1962).
 29. C. M. Park, Ph. D. Dissertation, Florida State Univ., (1973).
 30. J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 27 (1978).
 31. J. H. Barnes, M. D. Hawley, *J. Electroanal. Chem.*, **139**, 395 (1982).