

## Indium-8-Hydroxyquinoline 촉물에 관한 흡착벗김전압법적 연구

孫世哲<sup>†</sup> · 嚴泰允 · 徐武烈 · 鄭奇碩

한국원자력연구소

(1990. 10. 5 접수)

### Adsorptive Stripping Voltammetry of the Indium-8-Hydroxyquinoline Complex

Se Chul Sohn<sup>†</sup>, Tae Yoon Eom, Moo Yul Suh, and Ki-Suk Jung

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 302-353, Korea

(Received October 5, 1990)

**요 약.** In-HQ 촉물에 대한 벗김전압법적 연구를 HMDE를 사용하여 0.1 M 아세테이트 완충용액에서 수행하였다. 흡착된 촉물의 환원피크 높이에 영향을 주는 여러 가지 분석상의 조건들에 관하여 알아보았다. 최적의 분석조건은 촉화제의 농도가  $2 \times 10^{-5} M$ , 용액의 pH는 4.75, 주사속도는 10 mV/s, 흡착전위와 시간은 각각  $-0.450 V$ 와 90초임을 알 수 있었다. 여러 다른 이온들의 방해효과와 계면활성제의 영향을 검토하였다. 본 연구에서의 검출한계는 농도 대 피크높이의 직선식으로부터 구하였을 때 90초의 흡착시간 시 0.2 ppb이었으며, 4 ppb의 In을 10회 분석하였을 때 상대표준편차는 3.2%이었다.

**ABSTRACT.** A sensitive stripping voltammetric study of the complex of indium with 8-hydroxyquinoline at a hanging mercury drop electrode was investigated in 0.1 M acetate buffer solution. The effects of various analytical conditions on the reduction peak current of the adsorbed complex were discussed. Optimal analytical conditions were found to be the ligand concentration of  $2 \times 10^{-5} M$ , solution pH 4.75, scan rate of 10 mV/s, deposition potential of  $-0.450 V$ , a deposition time of 90 second. Interferences by other trace metals and Triton X-100 were also discussed. Detection limit was 0.2 ppb of indium after 90 sec. Deposition time, and the relative standard deviation ( $n=10$ ) at 4 ppb was 3.2%.

### 서 론

미량의 원소를 분석하는 방법 중에 벗김전압법(Striping Voltammetry, SV)은 분석의 감도나 선택성 등이 좋기 때문에 전기화학적인 분석에 있어 중요한 방법이 되고 있으며, 여러 음이온이나 양이온 등의 분석에 광범위하게 이용되고 있다<sup>1</sup>. SV법에서는 수은막전극(Mercury Film Electrode, MFE), 유리상탄소전극(Glassy Carbon Electrode, GCE), Hanging Mercury Drop Electrode(HMDE) 등의 전극이 많이 이용되고 있으며, HMDE를 사용한 SV법에서는 양이온 분석시 수은과 아밀감을 잘 형성하는 이온들에 대해서는 분석이 용이하나 그렇지 못한 경우에는 분석에 어려움이 있다.

최근에 흡착벗김전압법(Adsorptive Stripping Voltammetry, AdSV)이 개발되어 여러 금속이온들의 극미량 분석에 이용되고 있다<sup>2~4</sup>. 이 방법은 일차적으로 HMDE의 수은표면에 전기적으로 활성인 금속촉물을 촉물이 환원되는 전위보다 더 양의 전위에서 흡착 농축시킨 다음 음의 전위방향으로 주사하는 동안 나타나는 흡착된 촉물의 환원피크 전류를 측정하여 원하는 이온을 정량하는 방법으로 감도가 상당히 좋은 분석방법이다.

이 방법은 이론적으로 아밀감을 형성할 수 있는 금속촉물에 대해서는 제한이 없으며 Ca<sup>5</sup>, U<sup>6</sup>, Zr<sup>7</sup>, Co<sup>8</sup>, Cu<sup>9</sup>, Th<sup>10</sup> 등 여러 금속이온들의 분석에 적용되고 있다.

한편, 미량의 In 정량에는 플라로그라피법<sup>11</sup>, 원자흡수분광광도법<sup>12</sup> 및 형광분석법<sup>13</sup> 등의 방법이 이용되고 있으나, 이를 방법은 감도가 높지 않아 극미량 분석에는 사용하기에 어려움이 있다. AdSV 법을 이용하여 미량의 In을 분석한 예로는 Li 등<sup>14</sup>이 착화제로 Xyrenol orange를 사용하여 미량분석한 예와 Sun 등<sup>15</sup>이 Cupferron을 사용하여 연구한 결과가 보고된 바 있다.

본 연구에서는 착화제로 8-hydroxyquinoline(HQ)을 사용하여 미분펄스 흡착법 전압전류법(Differential-Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry, DPAdSV)으로 미량의 In을 정량하는 방법에 관하여 실험을 수행하였으며, 최대의 감도를 나타내는 분석상의 최적조건에 대하여 검토하였다.

## 실험

**기기.** 미분펄스 전압전류곡선은 Tacussel PRG 5 플라로그래피 장치(Solea Tacussel Co., Lyon, France)와 Tacussel EPL-1B 기록기를 이용하여 얻었다. 사용한 HMDE는 Metrohm EA-290(Metrohm Co., Herisau, Switzerland)이었으며, 백금전극, 포화칼로멜전극 및 HMDE를 장치한 Tacussel CPR-3B 플라로그래피 반응장치를 이용하여 실험하였다. 순환 전압전류곡선은 Tacussel PRG 5 장치에 연결된 Tacussel GSTP 3 파형발생장치와 Hewlett Packard 7015B X-Y 기록기를 이용하여 얻었으며 용액의 pH는 Tacussel MINISIS 6000을 이용하여 측정하였다.

**시약.** 실험에 사용한 물은 Milli-Q 장치(Millipore Co., Bedford, USA)를 통과한 증류수(저항치 =  $18 M\Omega \text{cm}$ )를 이용하였으며, In의 저장용액은 In 금속(Junsei, >99.99%)을 최소량의 진한 질산(Merck GR)에 녹인 후 증류수로 희석하여 1 mg/ml 농도로 만들었으며, 필요에 따라 희석하여 사용하였다. 지지전해질로 사용한 아세테이트 완충용액은 초산나트륨과 초산(Merck GR 또는 A.C.S.)을 써서 0.1 M 농도로 하였다. 0.01 M HQ 저장용액은 0.025 M 염산(Merck Suprapur)에 일정량의 HQ(Kanto GR)를 녹여 만들었다. 그 외에 금속 표준용액은 원자흡수분광광도용 1000 ppm 표준용액(Junsei 또는 Fisher)을 필요에 따라 희석하여 사용하였다.

**실험방법.** 지지전해질인 0.1 M 아세테이트 완충용액( $\text{pH}=4.75$ ) 25 ml를 전해조에 넣고 0.01 M HQ 용액 50  $\mu\text{l}$ 를 가한다음( $[\text{HQ}]=2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) 아르곤을 8분간 통과시켜 용존산소를 제거한다. 용액을 800 rpm의 속도로 저어주면서 -0.450 V의 동축전위를 걸어주어 90초 동안 수은방을 표면에 HQ를 흡착시킨 다음 저어주는 동작을 정지시킨다. 15초 후에 음의 전위방향으로 주사하여 HQ만이 포함된 용액의 미분펄스 전압전류곡선(Differential-Pulse Voltammogram, DPV)을 얻었다. HQ만이 포함된 위의 용액에 In 표준용액을 일정량 가한 후 용액을 저어주면서 수은방을 표면에 In-HQ 착물을 흡착시킨 다음 앞서의 방법대로 DPV를 얻었다. 본 실험에서 수은방울의 면적은  $1.39 \pm 0.03 \text{ mm}^2$ 이며 실험온도는  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 였다.

## 결과 및 고찰

**순환 전압전류법.** 지지전해질인 pH 4.75의 0.1 M 아세테이트 완충용액에서 얻은 In-HQ 착물에 대한 순환 전압전류곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 실험조건은 용액내의 HQ 농도는  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ , In의 농도는 120 ppb 그리고 주사속도는 50 mV/sec이었다. Fig. 1의 1은 용액에 HQ만을 가한 경우로 -0.40 ~ -0.95 V 범위내에서 환원파크가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이 용액에 In을 120 ppb의 농도가 되게 하면 2에서와 같이 -0.740 V 부근에서 In-HQ 착물의

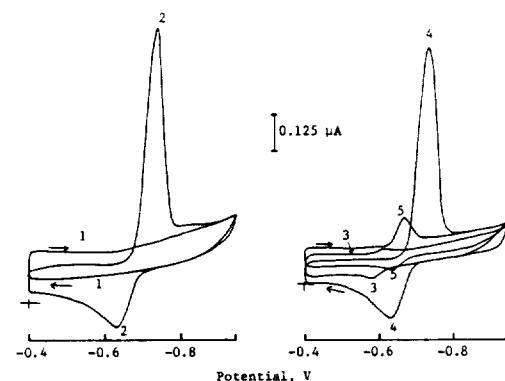


Fig. 1. Cyclic voltammograms of In-HQ complexes in 0.1 M acetate buffer solution.  $[\text{HQ}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$  (1, 2, 4, 5), 0(3);  $[\text{In}] = 120 \text{ ppb}$  (2~5), 0(1);  $t_{dep} = 60 \text{ sec}$  (1~4), 0(5); scan rate = 50 mV/sec;  $\text{pH} = 4.75$ .

환원피크가 나타나며,  $-0.640\text{ V}$  부근에서 산화피크가 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 In-HQ 쟈몰의 환원반응이 가역적인 반응임을 의미한다. 3의 경우는 지지전해질에 120 ppb의 In만을 가한 경우로  $-0.620\text{ V}$  부근에서 In의 작은 환원피크가 나타남을 보여주며, 양의 방향으로의 주사에서 나타나는  $-0.580\text{ V}$  부근의 피크는 환원된 In의 산화피크이다. In만이 포함되어 있는 용액에 HQ를 가하면 4에서 알 수 있듯이  $-0.740\text{ V}$ 에서 역시 In-HQ 쟈몰의 환원피크가 나타나며 쟈몰의 산화피크는 60 mV 정도 음의 방향으로 이동한  $-0.640\text{ V}$  부근에서 나타남을 알 수 있다. In-HQ 쟈몰의 환원피크는 흡착시간을 60초로 하였을 때,  $-0.740\text{ V}$ 에서 크게 나타나 흡착시간이 0초인 경우는 5에서 보듯이 환원피크가 양의 전위방향으로 이동함과 동시에 피크의 크기도 상당히 작아짐을 알 수 있으며, 산화피크의 경우는 피크의 크기는 작아지나 피크전위는 이동하지 않음을 알 수 있다.

흡착된 In-HQ 쟈몰의 환원피크 높이와 피크전위에 미치는 주사속도의 영향을 Fig. 2에 보여주고 있다. 환원피크는 주사속도가 10~50 mV/sec 범위에서 서로 직선관계를 보여주나, 주사속도가 빨라질수록 피크의 증가폭은 둔화됨을 보이고 있다. 주사속도가 10~200 mV/sec인 범위에서  $i_p$ , 대 주사속도의 제곱근 사이에는 직선관계( $r=0.981$ )가 성립하였으며, 이는 본 반응이 확산지배적인 환원반응임을 말해 준다<sup>16</sup>. 주사속도가 10 mV/sec에서 200 mV/sec로 빨라짐에 따라 산화피크의 이동은 없었으나 환원피

크 전위는 음의 방향으로 이동함을 나타냈으며, 이는 In-HQ 쟈몰의 산화환원과정이 주사속도가 빨라짐에 따라 점차 비가역성을 타나음을 의미한다.

**착화제 농도의 영향.** 흡착법 전압곡선(Ad-sorptive Stripping Voltammogram, AdSV)에서 쟈몰의 환원피크 전류는 쟈몰의 농축단계와 관련이 있으며 HMDE의 수은 표면에서 일어나는 In-HQ 쟈몰의 흡착 정도에 크게 의존한다. 환원피크의 높이에 미치는 HQ의 농도 영향을 알아보기 위하여 HQ의 농도를  $4 \times 10^{-6}$ ~ $8 \times 10^{-5}\text{ M}$  범위에서 변화시키며 검토하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 실험에서의 In 농도는 8 ppb 이었다.

In-HQ 쟈몰의 환원피크 높이는 HQ의 농도가  $3.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ 이 될 때까지는 HQ의 농도가 증가함에 따라 크게 증가함을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 용액내의 HQ 농도가 증가함에 따라 In-HQ 쟈몰의 농도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다. HQ의 농도가  $3 \times 10^{-5}\text{ M}$  이상에서는 착화제의 농도 증가에 따른 환원피크 높이의 증가폭이 완만해지며 이는 용액내에 용해된 자유 HQ 양의 증가로 인하여 HMDE상에 흡착되는 In-HQ 쟈몰의 농도는 상대적으로 작아지기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 용액내의 HQ 농도가 증가함에 따라 피크전위가 점점 음의 방향으로 이동함을 보여주며 이 결과는 용액내에서 In-HQ 쟈몰이 형성됨을 의미한다.

**수소이온농도의 영향.** In-HQ 쟈몰의 환원피크 높이에 미치는 완충용액의 pH 영향을 알아보기 위하여 용액의 pH를 3.5~5.5 범위에서 변화시키며

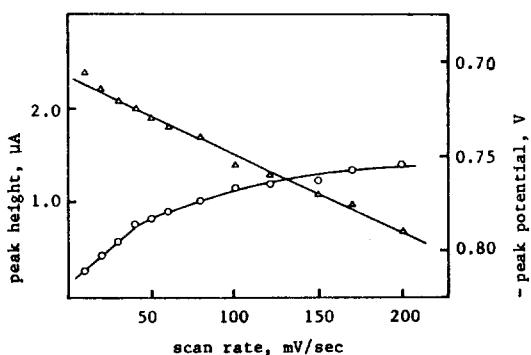


Fig. 2. Effect of the scan rate on the peak height (○) and potential (△) of In-HQ complex.  $[\text{HQ}] = 2 \times 10^{-5}\text{ M}$ ;  $[\text{In}] = 120\text{ ppb}$ ;  $t_{dep} = 60\text{ sec}$ .

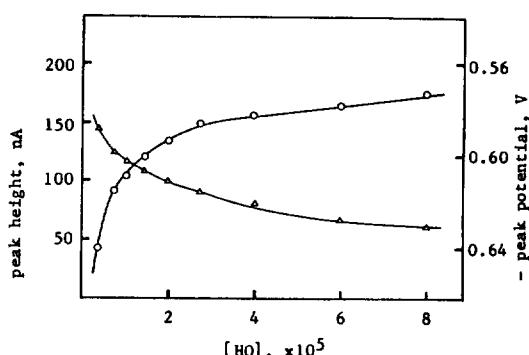


Fig. 3. Effect of HQ concentration on the peak height (○) and potential (△).  $[\text{In}] = 8\text{ ppb}$ ;  $t_{dep} = 60\text{ sec}$ ;  $E_{dep} = -0.450\text{ V}$ ;  $\text{pH} = 4.75$ .

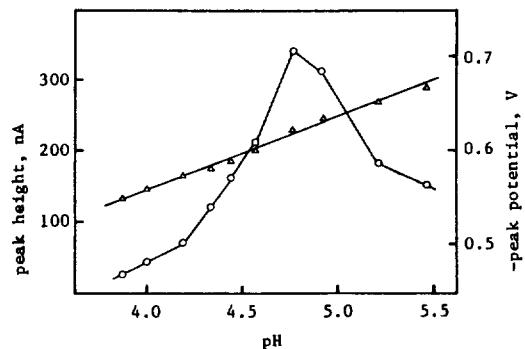


Fig. 4. Effect of pH on the peak height(○) and potential(△) of In-HQ complex.  $[HQ] = 2 \times 10^{-5} M$ ;  $[In] = 20 \text{ ppb}$ ;  $E_{dep} = -0.30 \text{ V}$ ;  $t_{dep} = 90 \text{ sec}$ .

검토하였다. 이 때 완충용액의 pH는  $0.1 M$  HOAc와  $0.1 M$  NaOAc의 양을 조절하여 원하는 pH의 용액을 만들었으며, HQ의 농도는  $2 \times 10^{-5} M$ , In의 농도는 20 ppb 그리고 흡착전위는  $-0.30 \text{ V}$ 로 하였다.

Fig. 4에 나타낸 In-HQ 치물의 환원피크 높이는 용액의 pH 변화에 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 즉 In-HQ 치물의 피크높이는 용액의 pH가 증가함에 따라 계속 증가하여 pH가 4.75에서 최대값을 보여 주며 더 높은 pH에서는 감소함을 보여주고 있다. 따라서  $0.1 M$  아세테이트 완충용액에서 DPAdSV를 이용하여 In을 분석하는데는 pH 4.75, 부근이 가장 적당함을 알 수 있다.

pH 변화에 따른 피크전위의 변화는 용액의 pH가 증가함에 따라 점차 음의 방향으로 이동함을 보여 주며 이는 낮은 pH에서 보다는 높은 pH에서 In-HQ 치물의 안정성이 크다는 것을 의미한다. 다시 말해 pH가 증가함에 따라 피크전위가  $75 \text{ mV/pH}$  정도 음의 방향으로 이동한 것은 수소이온에 의한 치물과의 경쟁반응이 감소하여 상대적으로 치물의 안정도가 증가했기 때문인 것으로 생각된다.

**흡착전위의 영향.** 일반적으로 전극-용액 사이에 경계면에서 일어나는 흡착과정은 전극에 가해준 전위에 의존한다. 따라서 흡착농도에 비례하는 벗김 전압전류의 피크높이 역시 흡착전위에 의존해야 될 것이다.

Fig. 5에는 흡착전위 변화에 따른 환원피크 높이의 변화를 나타내었다. 흡착전위는  $-0.15 \sim -0.60 \text{ V}$  범위에서 변화시켰으며, 실험결과는 흡착전위를

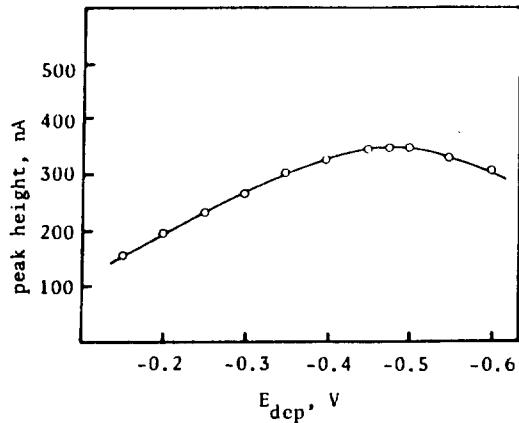


Fig. 5. Effect of deposition potential( $E_{dep}$ ) on the In-HQ reduction peak height.  $t_{dep} = 90 \text{ sec}$ ; other conditions : as in Fig. 3.

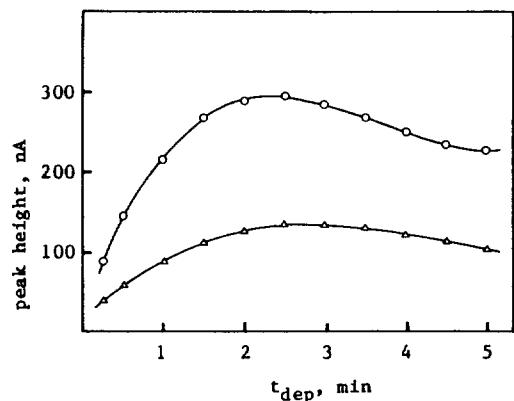


Fig. 6. Effect of deposition time( $t_{dep}$ ) on the In-HQ reduction peak height.  $In = 4 \text{ ppb}(\triangle)$ ,  $10 \text{ ppb}(\circ)$ ;  $E_{dep} = -0.450 \text{ V}$ ;  $[HQ] = 2 \times 10^{-5} M$ .

$-0.45 \sim -0.50 \text{ V}$  범위에서 적용하였을 때 피크 높이가 가장 크게 나타남을 보여주고 있다.

**흡착시간의 영향.** 환원피크 높이에 미치는 흡착 시간의 영향은 흡착전위를  $-0.450 \text{ V}$ 로 고정하고 In의 농도는 4 ppb와 10 ppb의 두 가지 경우에 대하여 검토하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 흡착 시간이 증가함에 따라 피크 크기도 증가함을 알 수 있으며, In의 농도에 관계없이 흡착시간이 150초 정도 일 때 가장 큰 피크높이를 나타내며 그 이상의 흡착시간을 적용하면 피크높이가 감소함을 알 수 있다. 피크전류의 감소는 용액내의 자유 HQ나 혼적량의 다른 양이온들에 의한 흡착의 영향일 수

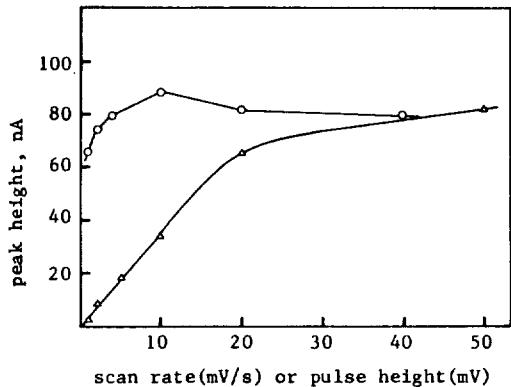


Fig. 7. Effect of DPCSV scan rate(○) and pulse height(△) on the In-HQ peak height.  $[In]=8 \text{ ppb}$ ;  $[HQ]=2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $E_{dep}=-0.450 \text{ V}$ ;  $t_{dep}=90 \text{ sec}$ ; pH=4.75.

있으므로 적당한 흡착시간은 90초로 하였다.

**주사속도와 펄스높이의 영향.** In-HQ 촉물에 대한 DPCSV의 환원피크 높이에 미치는 주사속도와 펄스높이의 영향을 Fig. 7에 보여주었다. 피크높이는 주사속도가 10 mV/sec일 때 가장 큼을 보여주고 있다. 또한 In-HQ 촉물의 환원피크 높이는 펄스높이가 증가함에 따라 증가하여 20 mV 이상이 되면 증가율이 작아짐을 알 수 있다.

**Triton X-100의 영향.** 계면활성제는 수용성 환경물질을 분석함에 있어 가장 일반적인 오염물질이 된다. In 분석에 미치는 계면활성제의 영향을 알아보기 위해서 Triton X-100(polyethylene glycol ether of monoiso-octyl phenol)을 사용하여 실험하였으며, 이는 Triton X-100이 비이온성 계면활성제이며 억제효과가 상당히 크기 때문이다. 이와 같은 표면활성인 물질들은 전극표면에서 경쟁적으로 흡착하여 In 촉물의 흡착에 영향을 준다. Fig. 8에 촉물의 환원피크 높이에 미치는 Triton X-100의 영향을 나타내었다. Triton X-100의 농도가 증가함에 따라 피크전류의 크기는 전체적으로 감소함을 보여주고 있다. 감소되는 정도는 Triton X-100의 양이  $1 \times 10^{-5}\%$  이하인 범위에서는 작으나  $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-5}\%$  범위에서는 크게 감소함을 보이고 있다. 환원피크가 크게 감소하는 농도범위에서는 전극표면에서 Triton X-100의 흡착이 매우 빠르게 진행된다는 것을 의미한다. Triton X-100의 농도를  $3 \times 10^{-5}$

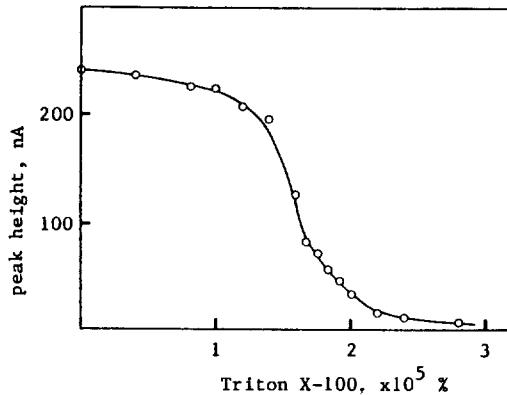


Fig. 8. Effect of Triton X-100 on the In-HQ peak height.  $[In]=10 \text{ ppb}$ ; other conditions; as in Fig. 7.

%되게 계속 증가시키면 In-HQ 촉물의 피크는 거의 모두 억제됨을 알 수 있다. 위의 결과는 수용액 중의 In을 분석할 때에는 수증의 유기물에 크게 영향을 받을 수 있으며 따라서 이들의 제거가 필수적인 과정임을 알 수 있다.

**분석범위 및 검출한계.** In의 농도가 0.4~2 ppb인 범위에서 In 촉물의 DPAdSV를 Fig. 9에 보여주었으며, Fig. 10에는 In의 농도가 0.4~10 ppb인 범위내에서 흡착시간이 각각 60초와 90초인 경우에 대한 In 농도 대 피크높이의 관계를 도시하였다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 실험농도 범위내에서 각각 좋은 직선관계를 보여주고 있다. 농축시간이 60초인 경우 직선의 기울기는  $30.57 \pm 0.81 \text{ nA} \cdot l \cdot \mu\text{g}^{-1}$ , 절편은  $6.60 \pm 3.91 \text{ nA}$ 이었으며 직선의 직선성(Correlation coefficient)  $r=0.999$ 이었다. 농축시간이 90초인 경우는 직선의 기울기가  $37.92 \pm 0.58 \text{ nA} \cdot l \cdot \mu\text{g}^{-1}$ , 절편값은  $7.80 \pm 1.37 \text{ nA}$ , 직선성은  $r=1.000$ 이었다. 검출한계는 앞서의 직선관계식으로부터  $S/N=3$ 으로 하였을 때 농축시간이 60초인 경우에는 0.3 ppb( $2.9 \text{ nM}$ ), 90초인 경우는 0.2 ppb( $1.8 \text{ nM}$ )이었다. 이와 같은 결과는 single sweep polarography<sup>17</sup>으로 구한 In-HQ 촉물의 검출한계가 1 ppb인 결과보다는 좋음을 알 수 있다. 흡착시간을 90초로하여 4 ppb의 In을 정량하였을 때( $n=10$ ) 실험치의 표준편차는 3.2%이었다.

**다른 이온들의 영향.** 용액내에 공존하는 미량의 다른 금속이온들은 HQ와 촉물을 형성하거나 또는 HMDE상에 흡착되어 In 촉물의 환원피크 근처에

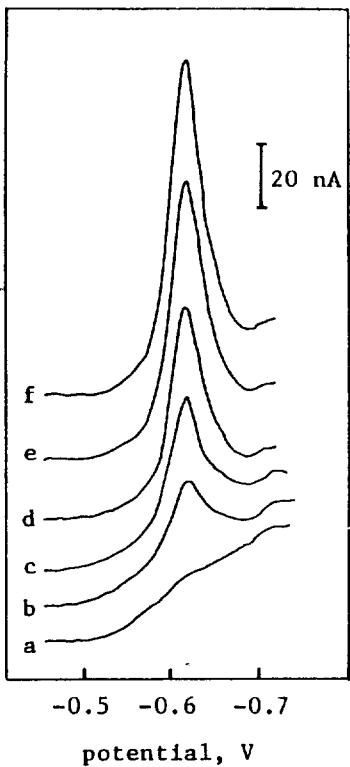


Fig. 9. DPCSVs for In-HQ complexes in 0.1 M acetate buffer solution. [In], ppb = 0(a), 0.4(b), 0.8(c), 1.2(d), 1.6(e), 2.0(f);  $t_{dep}$  = 90 sec;  $E_{dep}$  = -0.450 V; [HQ] =  $2 \times 10^{-5}$  M; pH = 4.75.

또 다른 피크를 형성함으로써 In의 분석에 영향을 줄 수 있다. 다른 이온들에 의한 방해효과를 알아보기 위하여 사용한 양이온들로는 Pb(II), Cu(II), Gd(III), Al(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), As(III), Pd(II), Cd(II), Se(IV), Mo(VI), Ba(II), Sn(II), V(IV), Mn(II), Ge(IV), W(VI), Sb(III), Bi(III), Ti(IV), U(VI), Mg(II), Cr(VI), Fe(III) 및 Tl(I) 등이었다. 10 ppb의 In을 정량함에 있어 100 ppb의 Al(III), Co(II), As(III), Pd(II), Ba(II), Mn(II), Ge(IV), W(VI), Bi(III), U(VI), Mg(II), Cr(VI), Fe(III), Tl(I), 그리고 30 ppb의 Gd(III), Cd(II), Sb(III), 10 ppb의 Cu(II), Mo(VI), Pb(II)는 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 한편, 50 ppb의 Pb(II), Gd(III), Sb(III), 30 ppb의 Cu(II), 20 ppb의 Ni(II), 10 ppb의 Zn(II)는 10 ppb의 In 분석시 환원피크를 10% 정도 감소시키는 결과를 주었다. 또한, 5 ppb의

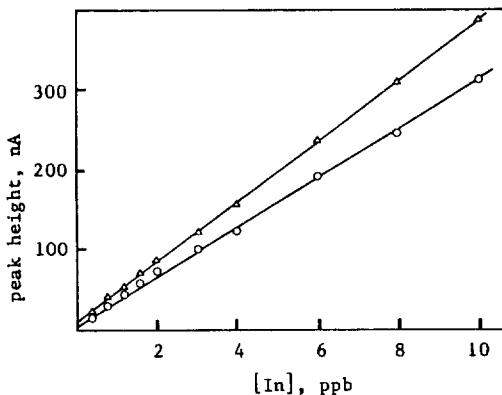


Fig. 10. DPCSV peak height as a function of In concentration in 0.1 M acetate buffer solution.  $t_{dep}$  = 60 sec (○), 90 sec (△); other conditions, as in Fig. 9.

Se(IV)와 V(IV), 100 ppb의 Zn(II), 30 ppb의 Ti(IV)는 10 ppb의 In 피크를 40% 정도 감소시켰으며, 20 ppb의 Mo(VI)와 10 ppb의 Sn(II)는 각각 50%와 15%씩 In의 환원피크를 증가시키는 결과를 나타내었다.

### 인용 문헌

1. F. Vydra, K. Stulik, and E. Julakova, "Electrochemical Stripping Analysis", Ellis Horwood, Chichester, 1976.
2. R. Kalvoda, *Anal. Chim. Acta*, **138**, 11 (1982).
3. B. Pihlar, P. Valenta, and H. W. Nurnberg, *Z. Anal. Chem.*, **307**, 337 (1981).
4. J. Wang, "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard, Ed., Vol. 16, Marcel Dekker, New York, 1989.
5. Q. Zhang and Y. Huang, *Talanta*, **34**, 555 (1987).
6. C. M. G. van den Berg and M. Nimmo, *Anal. Chem.*, **59**, 924 (1987).
7. J. Wang, P. Tuzhi, and K. Varughese, *Talanta*, **34**, 561 (1987).
8. Z. Hao, J-C. Vire, G. J. Patriarche, and R. Wollast, *Anal. Lett.*, **21**, 1409 (1988).
9. F. Quentel and C. Madec, *Anal. Chem. Acta*, **230**, 83 (1990).
10. J. Wang and J. M. Zadeii, *ibid.*, **188**, 187 (1986).
11. X. Du and R. Feng, *Z. Fenxi Huaxue*, **15**, 240 (1987).
12. J. Ueda and C. Mizui, *Anal. Sci.*, **4**, 417 (1988).

13. M. Deguchi, T. Kitabayashi, K. Morishige, and K. Yamaguchi, *Bunseki Kagaku*, **39**, 463(1990).
14. Q. Li and S. Li, *Fenxi Ceshi Tangbao*, **8**, 45(1989), (C. A. 245162p, 112, 1990)
15. C. Sun, J. Wang, J. Ding, and Y. Yang, *Zhejiang Gongxueyuan Xuebao*, **42**, 53(1989), (C. A. 15694j, 112, 1990)
16. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706(1964).
17. J. An, X. Chen, M. Xie, Q. Xu, and Y. Chen, *Fenxi Shiyanshi*, **7**, 22(1988), (C. A. 208341e, 111, 1989).