

## 푸리에 변환을 이용한 전기화학적 임피던스 측정 시스템 제작

黃義鎭<sup>†</sup> · 吳相協

한국표준과학연구원 전기화학연구실  
(1991. 6. 3 접수)

### Construction of the Electrochemical Impedance Measurement System Using Fourier Transform

Euijin Hwang<sup>†</sup> and Sang Hyub Oh

Electrochemistry Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 302-340, Korea  
(Received June 3, 1991)

**요 약.** 푸리에 변환을 이용하여 100 kHz의 주파수 범위까지 사용할 수 있는 전기화학적 임피던스 측정시스템을 제작하였다. 이 시스템은 신호 발생기, 특수하게 고안된 정전위기, 고속 자료수집 장치, 시스템 제어기 및 컴퓨터 인터페이스로 구성되었다. 우리가 제작한 시스템은 lock-in amplifier를 사용하는 상품과 성능이 비슷하였다. 측정에 소요되는 최소 시간은 사용된 최저 주파수의 한 주기에 해당하므로 상당히 짧아졌다. 이 시스템을 사용하면 부식 초기와 같이 시간에 따라 변하는 전기화학적 계면현상을 임피던스 측정법으로 연구할 수 있으리라 전망된다.

**ABSTRACT.** Electrochemical impedance measurement system using Fourier transform was constructed in the range of the frequencies up to 100 kHz. This system consists of pseudo-random noise generator, specially designed potentiostat, fast data acquisition system, system controller, and computer interface. The performance of the constructed system was found to be almost same as the commercially available system using lock-in amplifier. Measuring time was significantly reduced because the minimum time for the measurement depended on one cycle of the lowest frequency used. It would be possible to study time-varying electrochemical impedance systems such as the initial stages of corrosion processes using this system.

#### 서 론

전해질 용액과 전극 사이의 계면에 대한 임피던스를 연구하기 시작한 것은 20세기 초이지만 1970년대에 들어서서 임피던스 측정에 의한 연구가 보편화되기 시작하였다. 임피던스 측정법은 기기 구성이 복잡하고 정보의 해석이 까다로와 널리 사용되지 않았으나 전자 기기와 컴퓨터의 발달로 점차 일반화되어 가고 있다.

임피던스 측정법은 전기화학 반응의 메카니즘(mechanism)과 반응속도를 측정하는데 사용되어 왔다. 초기에는 임피던스 브릿지(impedance bridge)를 사용하여 상당히 정밀한 측정을 할 수 있었으

나<sup>1-4</sup> 교류 주파수를 20가지 정도 바꿔가며 측정하는데 시간이 많이 걸리고 상당히 지루한 작업이었다. 이렇게 해서 얻은 데이터를 처리하여 용액저항과 전기적 이중층(double layer)의 정전 용량(capacitance)을 제거하여 관심의 대상이 되는 파라데이 임피던스(faradaic impedance)를 구하는데에도 매우 많은 시간이 소모되었었다<sup>5-7</sup>. 경우에 따라서 강한 흡착이 수반되면 전기적 이중층의 정전용량과 파라데이 임피던스가 서로 독립적이지 않아서 분리할 수 없거나 상당히 복잡한 자료처리 과정을 거쳐야 하는 경우도 있다<sup>8</sup>.

1960년대에 전자산업의 발달로 3전극 정전위기(3

electrode potentiostat)가 개발되고 lock-in amplifier(LIA), 신호 발생기(signal generator) 등이 비교적 값이 싸게 상품화되기 시작하여 현대의 교류(AC) 폴라로그라피(polarography)가 등장하게 되었다. 더군다나 1960년대 후반에 들어 미니 컴퓨터와, analog-to-digital converter(ADC)와 digital-to-analog converter(DAC)와 같은 데이터 변환기가 일반화되면서 종전의 지루한 작업을 컴퓨터가 대신하게 되었다. 따라서, 여러 주파수에 대한 임피던스 측정에 몇 시간 또는 수십시간 걸리던 일을 몇 분 또는 수십분 안에 할 수 있게 되었다.

1965년 Cooley-Tukey fast Fourier transform(FFT) algorithm<sup>9,10</sup>이 발표된 이후 과학의 여러 분야에서 FFT가 사용되게 되었다. 푸리에 변환(Fourier transform, FT)을 사용하면 시간 대역의 데이터를 주파수 대역의 데이터로 바꾸어 주므로 각 계산된 주파수에 디지털 phase-sensitive LIA를 사용한 것과 같은 효과를 얻을 수 있다. 1970년대에 온라인 컴퓨터를 이용하여 전기화학적 임피던스 측정에 FFT를 사용하기 시작하였으며, 여러 개 주파수가 섞인 가상 무작위 신호(pseudo-random noise, PRN)를 사용하므로써 한번에 여러 주파수에 대한 정보를 얻을 수 있게 되었다<sup>11-25</sup>. 따라서, 측정시간이 단축되었을 뿐만 아니라 시간에 따라 변화하는 계면의 임피던스<sup>26</sup>도 연구할 수 있게 되었다. 그러나, 기기의 구성이 복잡하여 넓은 주파수 범위에서 모두 FFT를 사용하는 기기는 아직 시판되지 않고 있으며 주로 LIA를 컴퓨터와 함께 사용하여 측정을 자동화시키고 있을 뿐이다. 물론, 10 Hz 이하의 저주파에서는 측정시간을 단축시키기 위하여 FFT를 사용하는 상품도 있다. 본 연구에서는 100 kHz까지의 전 주파수 범위에서 FFT를 사용하여 전기화학적 임피던스를 측정할 수 있는 시스템을 제작하였으며, 이 시스템의 성능을 Princeton Applied Research(PAR) model 378과 가상(dummy) cell을 사용하여 비교하였다.

### 시스템 구성

FFT를 사용하는 전기화학적 임피던스 측정시스템은 PRN 발생기, data acquisition system(DAS),

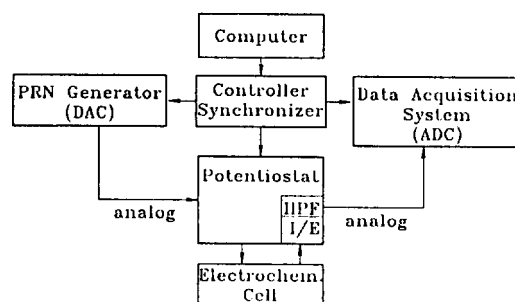


Fig. 1. Schematic block diagram of the electrochemical impedance measurement system.

광역 정전위기와 이것들을 컴퓨터와 인터페이스시키고 PRN 발생기와 DAS를 동기(synchronize)시켜주는 제어장치(controller)로 구성하였다. 개략적인 시스템 구성도를 Fig. 1에 실었다. 이 시스템에 사용된 컴퓨터는 IBM PC/AT이었으며 인터페이스는 IBM PC/AT prototype adapter를 8비트 mode로 변형시켜 제작하였다. 입출력과 FFT 소프트웨어는 모두 Turbo C 언어로 작성되었다.

시스템 제어장치는 컴퓨터의 주소 버스를 decoding하여 기기의 각 입출력 port를 지정하고, 시스템에서 사용할 시간신호를 발생하여 시스템 전체가 같은 시계를 사용하게 하므로써 시스템이 동기될 수 있게 하였다.

PRN 발생기는 컴퓨터에서 합성한 PRN을 PRN 발생기의 random access memory(RAM)에 저장하고 이것을 DAC에 의해 analog 신호로 바꾸어 출력시키는 장치이다. PRN 발생기의 RAM 용량은 8 K word block 4개(32 K word)이며, 이 중 하나를 선택할 수 있게 하였다. PRN 발생기에서 사용한 시간신호는 시스템 제어장치의 2 MHz 시간신호를 차례로 2분주하여 최고 1 MHz, 최저 0.24 Hz의 신호를 선택하여 사용할 수 있게 하였다. 따라서, 시간신호가 1 MHz일 때 100 kHz의 analog 신호를 무리없이 발생시킬 수 있으며, 시간신호가 0.24 Hz일 때 최저 주파수는 30  $\mu$ Hz가 되므로 전기화학적 임피던스 측정에 필요한 주파수 영역을 거의 모두 점유하고 있다고 할 수 있다. PRN 발생기에서 사용하고 있는 DAC는 정밀도가 12비트이며 전류 출력일 때 변환속도가 55 ns인 Burr Brown(BB) DAC812CM을 사용하였으며, 전류를 전압으로 바꾸기 위해 연산

증폭기(operational amplifier, OPA)인 BB의 3554 BM을 사용하였다. 출력의 크기는  $\pm 5V$ 이었다.

PRN은 정전위에 입력되어 수 mV 정도의 크기로 감쇠되어 전극 전위의 직류 전압과 합쳐져서 전극에 가해지게 된다. 이때 흐르는 전류의 변화는 정전위의 전류-전압변환기(current-to-voltage(I/E) converter)에 의하여 전압신호로 바뀌며 이 전압신호는 DAS에 의하여 디지털 신호로 바뀌게 된다. DAS는 이 디지털 신호를 buffer memory인 RAM에 일단 저장하였다가 적당한 때에 컴퓨터로 보내게 된다. DAS에 사용된 ADC는 BB의 ADC803CM으로 정밀도는 12비트이며 변환속도는  $15\mu s$ 이었다. ADC의 변환 작업 중에 아날로그 신호가 변하는 것을 막기 위하여 ADC앞에 BB SHC803BM sample/hold circuit(SHC)을 달았다. 이 SHC의 sampling 시간은  $0.5\mu s$ 로 하였으므로 ADC의 변환속도를 합쳐 DAS의 변환속도는 최고  $2\mu s$ , 즉,  $500k$  sample/s이다. 따라서, FFT에 의한 aliasing을 고려할 때 최고  $250kHz$ 의 신호까지 처리할 수 있다.

정전위기는 3전극 시스템에 가장 일반적으로 사용되는 회로<sup>27</sup>를 골격으로 하여 설계하였다. Fig. 2에 기능면에서 본 정전위기 주요 부분을 도식적으로 나타내었다. 직류 전위는 16비트 DAC(U1)를 사용하여 디지털 신호로 조절하였으며 1비트가  $0.1mV$ 에 해당하도록 가변저항기(VR1)로 조절하였다. PRN은 modulation input으로 입력되어 R1, R2, R3, R4, R5에 의해 신호크기가 나누어지며 relay(K1에서 K5까지)에 의해 선택되게 하였다.  $10V_{p-p}$ 의 신호는 1, 2, 5 또는  $10mV_{p-p}$ 로 작아지게 된다. 정전위의 가장 중요한 증폭기인 summing amplifier(S/A, U2)와 전류-전압 변환기(U4)에는 BB OPA600UM을 사용하였다. 이 IC는 이득(gain)이 1일 때 gain-bandwidth product가  $150MHz$ 이며 최대 출력 전류는  $180mA$ 이다. 따라서, S/A의 이득이 1000일 때라도  $100kHz$ 까지 사용하는데 문제가 없었으며, booster를 따로 달지 않고도 본 설계에서처럼  $100mA$ 까지 쉽게 사용할 수 있었다.

기준전극과 연결되는 electrometer(U3)의 입력선을 electrometer의 출력으로 차폐시키므로써 잡음을 방지하고 차폐 cable의 정전용량과 leakage를 최소화

정전위기 제작

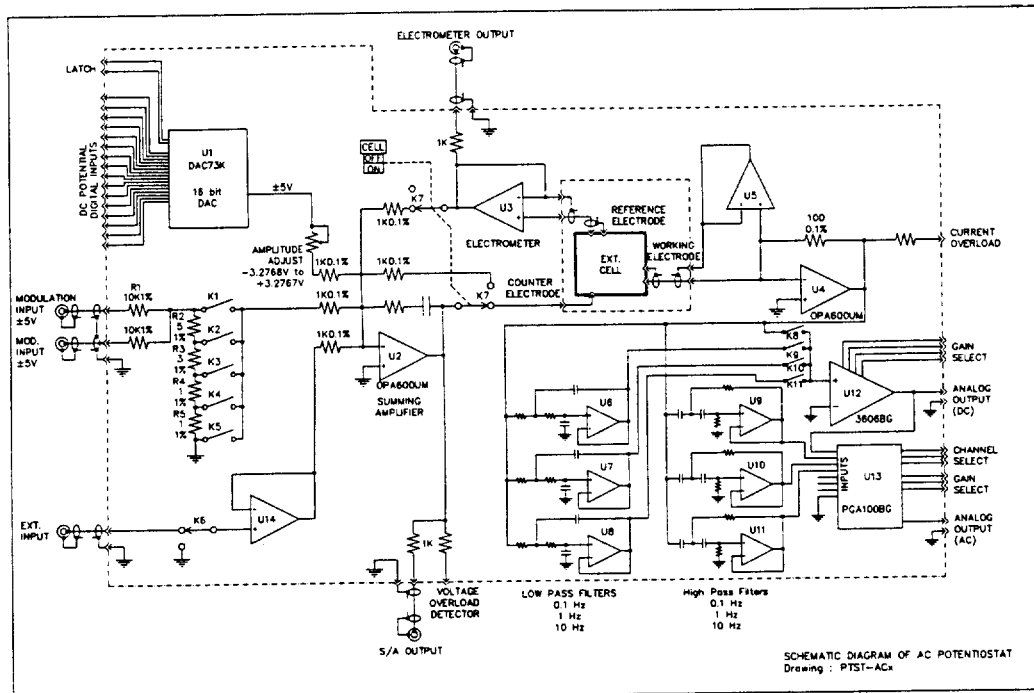


Fig. 2. Schematic circuit diagram of potentiostat.

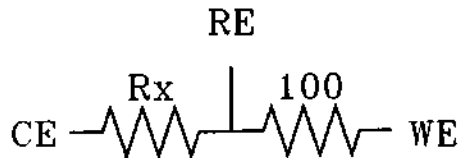


Fig. 3. Dummy cell used for the test of frequency characteristics of the potentiostat.

할 수 있었다<sup>28</sup>. 전류-전압 변환기(U4)의 입력도 U5를 사용하여 차폐시켰다. 이렇게 하므로써 고주파 영역에서 위상이 늦어지지 않게 되어 정전위가 안정하게 작동될 수 있었다. 측정된 전류는 직류와 교류 성분이 섞여 있으므로 저역 필터(low-pass filter, LPF)(U6, U7, U8)와 고역 필터(high-pass filter, HPF)(U9, U10, U11)를 사용하여 각각을 분리시켰다. LPF와 HPF는 모두 3개씩이었으며 각각의 차단 주파수(cutoff frequency)는 0.1, 1, 10 Hz 이었다. 이 셋 중에서 하나를 선택하거나 by-pass 시켜 직류 성분과 교류성분을 각각 U12와 U13으로 증폭시켰다.

주기판(main board)은 잡음을 최소화하고 발진(oscillation)을 막기 위하여 양면 기판의 부품측을 ground plane으로 하였다. 주요 IC의 전원을 각각 분리하여 공급하므로써 고주파 영역에서 power supply rejection ratio의 감소로 IC간에 공진에 의한 발진을 막았으며, 정전압 전원장치도 주기판위에 설치하므로써 ground plane에 의한 one-point grounding이 될 수 있게 하였다.

정전위의 주파수 특성을 알아보기 위하여 Fig. 3과 같이 가상(dummy) cell을 사용하였다. 기준전극(RE)과 작업전극(WE) 사이의 저항( $R_L$ )을 100  $\Omega$ 으로 고정시켜 놓고 기준전극과 대전극(CE) 사이의 저항( $R_x$ )을 변화시켜서 가상 cell에 의한 폐쇄회로의 이득(closed loop gain)을 바꾸어 주었다. 폐쇄회로의 이득은  $(R_x + R_L)/R_L$ 이며,  $R_x$ 가 0, 1, 10 k $\Omega$ 일 때 이득은 각각 1, 11, 101이다. 정전위가 주파수 특성은 폐쇄회로의 이득이 커질수록 S/A의 주파수 특성에 주로 의존하게 된다. 따라서 정전위에 입력된 신호와 실제 cell에 걸린 신호(electrometer output)를 비교하여 정전위의 주파수 특성을 알아보았다. 주파수 특성은 PAR model 5208 Lock-In Analyzer를 사용하여 조사하였다. 또, 상품으로서

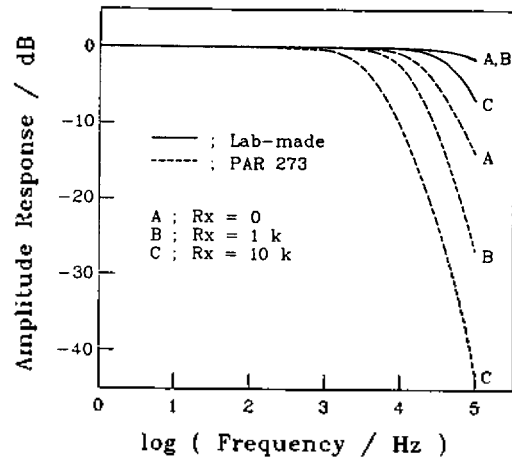


Fig. 4. The frequency characteristics of lab-made and commercial potentiostats.

널리 알려진 PAR model 273 정전위의 주파수 특성도 같은 방법으로 비교하여 보았다. Fig. 4에서 주파수에 따라 신호의 크기가 변하는 것을 볼 수 있다. 이 그림에서 알 수 있듯이 위와 같이 제작된 정전위의 주파수 특성이 PAR 273보다 월등히 좋으며 100 kHz까지 사용하는데 무리가 없음을 알 수 있다. 물론 PAR 273의 경우 감쇠된 신호를 다시 외부에서 LIA로 증폭하게 되지만 Signal-to-Noise (S/N)비가 작아지게 된다.

#### 시스템의 성능

우리가 제작한 임피던스 측정시스템의 성능을 상품으로 널리 알려진 PAR model 378 system과 비교하여 보았다. PAR 378 system은 정전위기로 PAR 273을 사용하였고 LIA로 PAR 5208을 사용하였으며 컴퓨터로는 IBM PC/AT를 사용하였다. 주파수의 사용 범위가 10 Hz 이상일 때는 LIA를 사용하였으며, 주파수 범위가 10 Hz 이하일 때는 우리가 제작한 시스템과 마찬가지로 FFT를 사용하였다. 이 시스템은 작업 전극에 걸어준 전위와, 그 때 흐른 전류를 측정하여 임피던스를 구하며 LIA를 사용할 경우 각 주파수마다 이 작업을 반복하며 FFT를 사용할 경우에도 전위와 전류의 양을 각각 측정하여 임피던스를 구하게 되어 있다. 따라서, 전위를 측정하는 회로와 전류를 측정하는 회로의 주파수 특성이 같

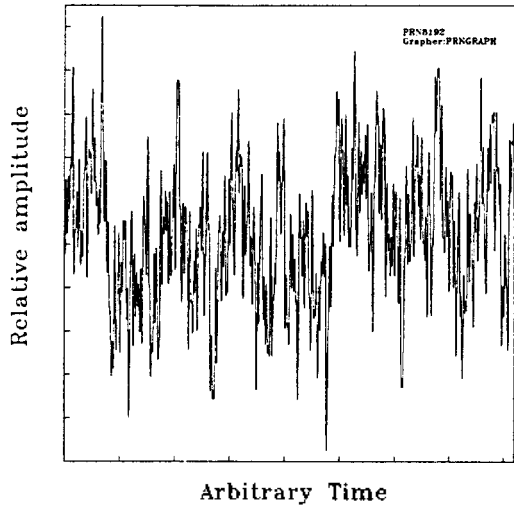


Fig. 5. Shape of a synthesized pseudo-random noise.

아야 한다.

우리가 제작한 시스템은 실험이 진행되는 도중에는 전류의 양만 측정한다. 같은 기기 setup에서 실제 cell 대신 정밀저항을 사용하여 전류의 양을 측정하여 전위의 값과 측정 회로의 주파수 특성을 구하여 임피던스를 계산할 수 있다. 이 방법을 사용했을 때의 장점은 측정시간이 반으로 줄고, 항상 같은 회로를 사용하여 전위와 전류를 측정할 수 있어서 신호의 성격에 따라 회로의 선택이 자유롭다는 것이다. 즉, 전류에 직류 성분과 교류 성분이 섞여 있을 경우 임피던스 측정에 필요없는 직류 성분을 제거하고 교류 성분만 증폭시키기 위하여 HPF를 사용하거나 aliasing을 방지하기 위하여 LPF를 사용할 수 있으며, 증폭기의 주파수 특성도 신호의 크기나 시간에 따라 변하지 않는다면 문제가 되지 않을 것이다.

본 시스템에서는 sine wave 15개가 홀수 배수로 조합(odd harmonic)된 PRN을 사용하였으며, 이 PRN의 모습은 Fig. 5와 같다. 기본 주파수(base frequency)는 PRN의 한 주기에 해당하는 주파수이며, 각 sine wave의 주파수는 기본 주파수의 1, 3, 5, 7, 9, 13, 17, 23, 31, 43, 59, 77, 107, 139, 205배의 값을 가지며 크기는 모두 같고 위상은 무작위로 합성되었다. 홀수 배의 주파수를 사용하는 이유는 전류-전위의 관계가 선형이 아니므로 아무리 작은

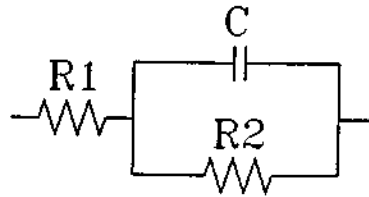


Fig. 6. Circuit of dummy cell used for the performance test of impedance measurement system.

Table 1. Experimental parameters for system performance test

Dummy cell	I	II	III
Cell components			
R1/ $\Omega$	5.665	5.62	81.80
R2/ $\Omega$	82.96	81.80	10050
C/ $\mu$ F	0.2208	15.21	15.18
Ref. R/ $\Omega$	20.04	20.04	1990
PRN			
Base Freq./Hz	488.3	7.629	0.0596
Acq. Rate/Hz	500000	12500	244.14
Data Acquisition			
Acq. Time/s*	0.0082	0.524	67.11
Amplifier			
Total gain	128	128	16384
Filter used	-	-	<10 Hz

\*4 cycles of base frequency (See text.)

값의 전위를 걸어준다 하여도 2배의 주파수(second harmonics)를 가지는 전류가 조금이나마 흐르기 때문에 이 신호가 주 신호에 섞이지 않게 하기 위함이다.

제작된 임피던스 측정시스템의 성능을 평가하기 위하여 전극 계면의 가장 일반적인 model로서 저항과 축전기를 이용하여 Fig. 6과 같이 가상 cell을 구성하였다. 여기에서 R1은 보정되지 않은 용액저항으로 기준전극과 작업 전극 사이의 저항을 뜻하며, R2는 전하 전달(charge transfer)과 관련된 저항으로 반응속도와 역수관계에 있고, C는 전기적 이중층의 정전용량(double layer capacitance)을 의미한다. 이 회로에는 보정된 용액저항, 즉, 기준전극과 보조전극 사이의 저항이 없으므로 기준전극과 보조전극은 서로 이어진 상태이다. 여러 주파수 대역에 대한 성능을 알아보기 위하여 세 가지 가상 cell을 만들어 시험하였다. 가상 cell을 제작하는데 사용된 소자와 기준이 되는 정밀저항의 정확한 값은 ESI

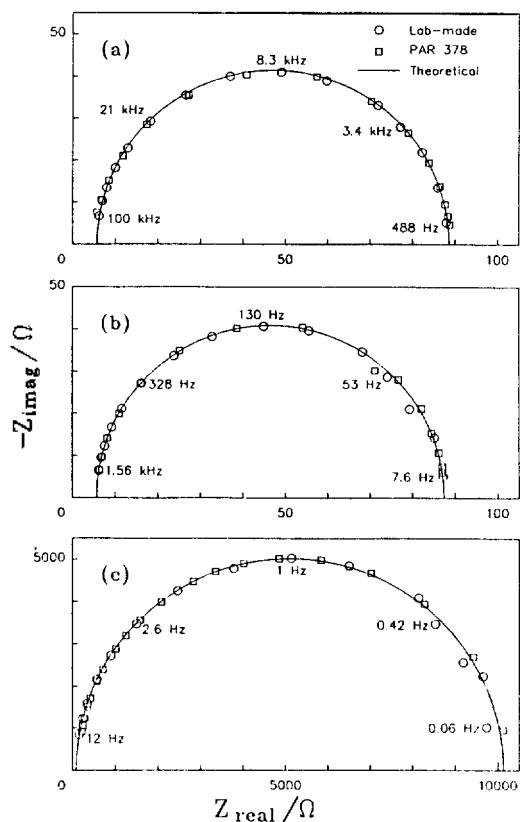


Fig. 7. Complex plane plot of the impedance corresponding to the dummy cell (a) I, (b) II, and (c) III.

Video Bridge 2150으로 측정하였다. 각 가상 cell과 실험 변수의 값을 Table 1에 실었다. FFT를 사용하는 본 시스템의 경우와 PAR 378에서 FFT를 사용하여 가상 cell III을 시험할 때에는 PRN의 4주기의 데이터를 수집하여 평균한 뒤 처리하였다. 따라서, 자료 수집 시간이 4배 길어진 반면 S/N비는 2배 증가했을 것이다.

수집된 자료는 시간 대역(time domain)의 자료이며 이것을 푸리에 변환시켜 주파수 대역(frequency domain)의 자료로 만든 후 다음과 같이 임피던스 자료를 얻을 수 있다.

$$Z(f) = E(f) / I(f) \\ = R \cdot I_R(f) \cdot T(f) / I_C(f) \cdot T(f)$$

여기서  $Z$ 는 임피던스,  $f$ 는 주파수,  $E$ 는 전위,  $I$ 는 전류,  $R$ 은 기준저항값,  $I_R$ 은 기준저항에 흐른 전류,

Table 2. Statistical comparison between Lab-made system and PAR 378

Dummy cell	I	II	III
Frequency Range (Hz)	0.49 k ~100 k	7.6 ~ 1.6 K	0.06 ~12.2
Radius of Semicircle ( $\Omega$ )			
Theoretical	41.48	41.40	5.025 k
Lab-made	41.24	41.16	4.986 k
PAR 378	41.46	41.36	5.021 k
Standard Deviation			
Lab-made ( $\Omega$ )	0.19	0.57	0.097 k
(%)	0.16	1.4	1.9
PAR 378 ( $\Omega$ )	0.38	0.55	0.036 k
(%)	0.92	1.3	0.7

$T$ 는 증폭 회로 및 filter의 전달함수이며  $I_C$ 는 가상 cell에 흐른 전류를 뜻한다.

이렇게 각 주파수에 대한 임피던스를 구하여 복소수 평면에 점을 찍어 보면 Fig. 7과 같이 반원 형태가 되며 이 반원의 지름은 가상 cell의 R2에 해당되며 반원의 높은 주파수쪽(왼쪽)이 X축과 만난 곳이 R1에 해당된다. 이 그림에서 동그라미는 우리가 제작한 시스템에 의하여 얻은 값을 나타낸 것이며, 네모는 PAR 378, 실선은 이론적인 값을 나타낸 것이다. 이 자료로부터 최소 제곱법으로 반원의 반지름을 구하여 비교하여 보면 Table 2와 같다. 이 표에서 보면 반원의 반지름값이 PAR 378로 구한 경우가 제작된 시스템보다 정확했으나 각 점들이 이론값에서 벗어난 정도를 통계 처리하여 표준편차를 구해 보면 높은 주파수 범위에서는 우리가 제작한 시스템이 더 정밀한 것으로 나타났다. 그러나, 우리가 제작한 시스템은 낮은 주파수 범위에서 불안정했으며 그 이유는 주파수 대역을 높임으로 해서 회로의 안정성이 희생되었기 때문이라고 생각된다. 그렇지만 이 시스템의 오차가 정확도에 있어서 1%보다 작기 때문에 실제로 문제가 되지 않으며 이 시스템의 근본적인 장점은 전 주파수 구간을 FFT로 처리하기 때문에 측정시간이 짧다는 것이다. 예를 들어, 가상 cell I의 경우 PRN의 4주기를 측정하는데 0.0082초 밖에 걸리지 않는데 비하여 LIA를 사용하는 상품의 경우는 수분이 걸리기 때문에, 특히 시간에 따라 계면의 상태가 변하는 경우에는 우리가 제작한 시스템이 반드시 필요하게 될 것이다.

## 결 론

지금까지 우리가 제작한 시스템의 성능을 알아보았다. 이 시스템은 전기화학적 임피던스를 측정하는데 있어서 지금까지 계면의 임피던스가 시간에 따라 변하기 때문에 LIA를 사용하여 장시간에 걸쳐 측정했을 때 야기되는 데이터간의 불일차를 해결할 수 있다고 생각되며, 이와 같은 경우는 전기화학적 임피던스 측정을 하고 있는 많은 실험실에서 경험했으리라 생각된다. 앞으로 이 시스템을 사용하여 부식 초기에 시간에 따라 계면의 임피던스가 변화하는 것을 관찰하여 부식 초기의 반응메카니즘을 연구하고자 한다.

이 연구결과는 1987~1988년 과학기술처에서 시행한 일반 출연연구사업의 일부이다.

## 인 용 문 헌

- G. J. Hills and R. Payne, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 316 (1965).
- D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 301 (1946).
- D. C. Grahame, *ibid.*, **63**, 1207 (1941).
- S. Iseki, K. Ohashi, and S. Nagaura, *Electrochim. Acta*, **17**, 2249 (1972).
- D. E. Smith in "Electroanalytical Chemistry", Ed. by A. J. Bard, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1966.
- A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Chap. 9, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- R. de Levie, *Electrochim. Acta*, **10**, 395 (1965).
- M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters in "Electroanalytical Chemistry", Ed. by A. J. Bard, Vol. 4, pp. 1-128, Marcel Dekker, New York, 1970.
- E. O. Brigham, "The Fast Fourier Transform", p. 164, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.
- H.J. Nussbaumer, "Fast Fourier Transform and Convolution Algorithms", Chap. 4, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- P. R. Griffiths, "Transform Techniques in Chemistry", Plenum, New York, 1978.
- H. Kojima and S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2158 (1971).
- S. C. Creason and D. E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, App. 1 (1972).
- S. C. Creason, J. W. Hayes, and D. E. Smith, *ibid.*, **47**, 9 (1973).
- S. C. Creason and D. E. Smith, *Anal. Chem.*, **45**, 2401 (1973).
- M. Ichise, Y. Nagayanagi, and T. Kojima, *J. Electroanal. Chem.*, **49**, 187 (1974).
- R. J. Schwall, A. M. Bond, R. J. Loyd, J. G. Larsen, and D. E. Smith, *Anal. Chem.*, **49**, 1797 (1977).
- R. J. O'Halloran, J. C. Schaar, and D. E. Smith, *ibid.*, **50**, 1073 (1978).
- H. B. Sierra Alcazar, A. N. Fleming, and J. A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.*, **87**, 339 (1978).
- P. F. Seelig and R. de Levie, *Anal. Chem.*, **52**, 1506 (1980).
- R. de Levie, *ibid.*, **52**, 1535 (1980).
- T. Osaka and K. Naoi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 36 (1982).
- J. E. Anderson and A. M. Bond, *Anal. Chem.*, **54**, 1575 (1982).
- C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddad, and J. F. Lizee, *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 201 (1982).
- M. Grzeszczuk and D. E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, **162**, 189 (1984).
- E. Hwang, Ph. D. Thesis, Seoul Nat'l Univ., Seoul, 1986.
- Ref. 6, p. 566.
- P. Horowitz and W. Hill, "The Art of Electronics", Chap. 7, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1980.