

l-Sparteine으로 변성된 Carbon Paste 전극을 사용한 Co(II) 이온의 펄스 차이 전압-전류법 정량

鄭義德 · 元美淑 · 朴德洙 · 崔星洛 · 沈允輔*

부산대학교 자연과학대학 화학과

(1993. 4. 30 접수)

Differential Pulse Voltammetric Determination of Co(II) Ion with a Chemically Modified Carbon Paste Electrode Containing l-Sparteine

Eu-Duck Jeong, Mi-Sook Won, Deog-Su Park, Sung-Nak Choi, and Yoon-Bo Shim*

Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received April 30, 1993)

요 약. 코발트(II) 이온의 정량을 위해 l-sparteine(SP)으로 변성된 탄소 반죽 전극(carbon paste electrode; CPE)을 제작하였다. 수용액 중의 코발트 이온을 CPE에 처리시킨 l-sparteine과 반응시켜서 착화합물 상태로 전극표면에 석출시킨 후, 이 착물을 전압-전류법을 사용하여 정량하였다. 또한 변성된 CPE의 전극반응을 순환 전압-전류법을 사용하여 아세트산/아세트산염 완충용액에서 조사하였다. 한번 사용한 전극은 산용액으로 처리하여 5회 이상 재사용할 수 있었다. CPE에 흡착된 Co(II)-SP 착물의 산화환원 전위는 0.17 V/0.27 V였으며 산화피이크는 0.17 V의 환원피이크를 지나야 나타나는 피이크이다. 이는 전극표면의 SP와 용액내의 Co(II) 이온이 착물을 형성하여 흡착되고, 이 전극표면에 형성된 착물이 산화환원되어 나타나는 피이크이다. 펄스차이 전압-전류법을 사용할 경우 $2.0 \times 10^{-7} M$ 농도까지 직선적으로 감응함을 알 수 있었으며, 그 때의 상대표준 편차는 $\pm 5.6\%$ 이었다. 이 경우 검출한계는 $1.0 \times 10^{-7} M$ 이었다. 리간드와 착물을 형성할 것으로 예상되는 여러 금속이온에 대한 방해작용을 조사하였다.

ABSTRACT. A cobalt(II) ion-selective carbon-paste electrode (CPE) was constructed with l-sparteine. Cobalt(II) ion in aqueous solution was chemically deposited through the complexation with l-sparteine onto the CPE. The surface of CPEs were characterized by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry in an acetate buffer solution, separately. Exposure of the CPEs to an acid solution could regenerate surface to reuse it for the deposition. In more than 5 deposition/measurement/regeneration cycles, the response was reproducible and linear up to $5.0 \times 10^{-6} M$ with linear sweep voltammetry. The peaks at 0.17 V/0.27 V were correspond to the redox of Co(II)-SP complex deposited on CPE. The anodic peak of which appeared after scan over the cathodic peak of 0.17 V to more negative scan. In case of using the differential pulse voltammetry (DPV), we have obtained the linear response $2.0 \times 10^{-7} M$ with relative standard deviation $\pm 5.6\%$. The detection limit was $1.0 \times 10^{-7} M$ for 20 minutes of the deposition. We have also investigated the interference effect of various metal ions, which are expected to form the complex with the ligand on the electrode.

서 론

전기화학적 분석 방법 중에서 감도가 가장 좋고 상대적인 방해 작용이 적은 것으로 펄스 차이 전압-전류법(Differential Pulse Voltammetry; DPV)을

들 수 있다^{1,2}.

최근에 많은 연구자들은 미량의 금속 분석을 위한 새로운 사전 농축법을 보고하였다. 그들 중의 한 가지로써 "화학적으로 변성된 전극(Chemically Mo-

dified Electrode; CME)을 들 수 있다³⁴. 구체적인 예로 다음을 들 수 있다. Baldwin과 공동연구자들은 dimethylglyoxim⁵과 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline⁶으로 변성된 전극(CME)으로 Ni(II) 이온과 Cu(II) 이온을 정량하였다. Cheek과 Nelson⁷은 amino silane을 리간드로 사용하여 Ag(I) 이온의 정량을 보고하였고, Wang⁸과 공동연구자들은 algae로 변성된 CME를 사용하여 Cu(II) 이온의 정량에 대해 보고하였다. O'Riordand와 Wallace⁹는 poly(pyrrole-*N*-carbodithioate)로 변성된 전극으로 Cu(II) 이온의 정량을 보고하였으며, Abruna와 그의 공동연구자들은¹⁰ mordant violet 5로 변성된 전극으로 Ni(II) 이온의 정량을 보고하였다. 최근 본 연구실에서도 몇 가지 유기리간드들을 사용한 변성된 전극으로 Ag(I), Hg(II) 및 Cu(I) 이온의 정량에 대해 보고한 바 있다¹¹⁻¹³. 이러한 CME의 경우 종래의 벗김 전류-전압법과 달리 넓고 적절한 사전 농축범위를 가지며 높은 선택성과 방해작용의 최소화가 가능하다. 또한 사전 농축 동안 흡착을 위한 전위를 가해줄 필요가 없고, 전극이 간단하게 제작되며, 표면이 쉽게 재생되는 장점들이 있다. 비교적 쉽게 금속으로 환원되어지는 중금속의 경우, 일반적으로 위의 사전농축법과 병행하여 벗김 전압-전류법을 사용한다. 이 방법은 극미량의 유기물이나 무기물 분석에 사용되며, 분석하고자 하는 양이온 또는 음이온을 고체 전극을 사용하여 일정 전위에서 사전 농축시킨 후, 역전위를 가하여 목적하는 성분이온을 전극표면으로부터 용출시켜서 성분을 검출하는 방법이다. 그러나 수용액 중에서 주어진 가용 전극전위 범위내에서 쉽게 중성의 금속 종으로 환원이 되지 않는 금속이온의 경우에는 벗김법을 사용할 수 없다.

본 연구에서는 자연산 알칼로이드인 *l*-sparteine (SP)을 함유하고 있는 CPE 계면에서 Co(II) 이온이 Co(SP)_x 착물을 형성한다는 사실을 이용하여 펄스 차이 전압-전류법으로 Co(II) 이온의 선택적 정량법을 개발하였다. 이 CPE로 Co(II) 이온을 사전 농축시킬 때의 농축 메카니즘과 이를 사용한 분석법에 대해 연구하였다. 즉, 일정량의 탄소분말과 섞어 탄소반죽전극(carbon paste electrode: CPE)을 제작한 후, 이 전극을 사용하여 Co(II) 이온에 대한 미량 분석법을 개발하기 위하여 몇 가지 실험을 하였다.

SP 리간드 자체의 전기화학적 거동과¹⁴ 이를 사용한 Hg(II) 이온의 정량에¹² 대해서는 이미 보고된 바 있다.

분석의 최적조건을 조사하기 위해 여러가지 실험 변수의 영향에 관해 검토하였다. 특히, 수용액 상에서 전극표면의 착물형성에 영향을 미칠 것으로 예상되는 Cu(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Mg(II), Ag(I) 및 Fe(II) 이온 등에 대한 방해 작용을 검토하였다. 또한 이러한 분석 최적조건 하에서 순환 전압-전류법 및 펄스 차이 전압-전류법 장치를 사용하여 검정곡선을 작성하고 검출한계를 조사하였다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용된 *l*-sparteine 리간드는 시판 sparteine sulfate, C₁₅H₂₆N₂H₂SO₄·5H₂O(Sigma Chemical Co.) 5g을 취하여 10% KOH 25 ml로 처리한 후 이 용액을 ether로 추출하였다. 이 추출물을 MgSO₄를 사용하여 탈수시킨 후 건조시켜 사용하였다¹⁴. 방해작용의 검토에 사용된 금속이온들의 원자 분광분석용 표준물(Hanawa Co.)로써 사용하는 시약을 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 기타 시약은 특급 이상을 사용하였으며, 증류수는 2차 증류하여 사용하였다.

전 극. 99.9% 에탄올(Fluka Co.)에 특급 탄소분말을 넣어 잘 저어주면서 에탄올을 날리는 과정을 반복하여 정제한 후, 90°C 진공하에서 24시간 동안 건조시켰다. 화학적으로 변성되지 않은 CPE는 탄소분말 5g과 nujol oil(Sigma Co.) 3ml를 막차사발에서 잘 섞은 후 제작하였다. 화학적으로 변성된 CPE는 탄소분말, nujol oil 및 SP를 사용하여 동일한 방법으로 제작하였다. 전극의 몸체는 1ml 폴리에틸렌 주사기(diameter=0.5 cm)의 끝부분을 칼로 잘라서 사용하였으며, 몸체 지지를 위해 피스톤을 그대로 사용하였고 몸체의 밑부분으로부터 2cm 정도까지 탄소반죽을 충전시켰다. 이 탄소반죽과 기기 사이를 도선으로 연결하기 위해 구리선을 피스톤의 측면을 통해 연결하였다. 이 전극의 표면이 매끄럽게 될 때까지 깨끗한 종이를 사용하여 문지른 후, 매 실험 직전 새로운 전극표면을 활성화시키기 위해 0.1M-HNO₃ 용액에 5초간 담근 후 2차 증류수로 씻는

과정을 3~4회 반복한다. 다음 과정으로 1.0 M × 10⁻³ M Co(II) 이온 용액에서 30초간 흡착시키고, 그 용액에서 꺼내어 2차 증류수로 씻어 0.1 M-KNO₃ 용액에서 10분간 전위(+0.4 V vs. SCE)를 가하여 흡착된 Co(II) 이온을 벗겨내는 과정을 반복하여 새로운 전극면을 활성화시켰다.

측정기기. 모든 측정은 삼전극법으로 하였으며, CV 및 DPV는 EG & G PAR Model 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였고, 보조전극으로는 나선형 백금선, 기준전극은 SCE를 이용하였다.

분석과정. 모든 측정용액은 1.0 × 10⁻² M Co(II) 이온 용액을 측정 직전에 필요한 농도로 희석시켜 사용하였고, 용존산소를 제거하기 위해 질소를 10분간 통기시킨 후 실험하였다. 모든 착물 생성을 위한 흡착 실험에서는 자석젓개(600 rpm)를 사용하였으며, 측정용액은 50 ml로 고정하였고, 온도는 25.0 ± 0.1°C로 항온시켰다. 착물 생성반응 통해 표면에 목적 이온을 흡착시킨 변성전극을 사용하여 0.1 M-KNO₃ 지지 전해질 용액에서 전압-전류그래프를 얻어서 정량하였다. 이때 주사 전위범위는 0.0 V에서 +0.4 V vs. SCE였으며, 주사속도는 100 mV/sec였다.

결과 및 고찰

SP를 사용하여 변성전극을 만든 후 작업전극으로 사용 가능 여부를 실험하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보듯이 (a)와 (b)는 SP를 섞지 않은 CPE이며 (c)와 (d)는 SP와 탄소분말 무게비와 40%(w/w)되게 한 변성전극이다. 한편 (a), (c)는 Co(II) 이온이 들어 있지 않은 pH=6.5의 아세트산/아세트산염 완충용액에 10분간 전극을 담근 후, 2차 증류수로 씻고 측정용액인 0.1 M-KNO₃ 용액에 옮겨서 순환 전압전류그래프를 얻을 것이다. (b)와 (d)는 1.0 M ± 10⁻⁴ M Co(II)가 포함된 완충용액에 10분간 담근 후, 위와 동일한 실험을 통해 얻은 순환 전압전류그래프이다. 즉 (a)는 SP를 섞지 않은 CPE를 사용하여 바탕용액에서 얻은 순환 전압전류그래프므로 -0.3 ~ +0.4 V(vs. SCE) 범위에서는 산화환원 피이크가 없으므로 작업전극으로서 사용 가능함을 보여주며, (b) 역시 SP가 없는 전극을 사용하여 Co(II) 이온 용액에서 사전 농축시킨 후 바탕용액에서 얻은

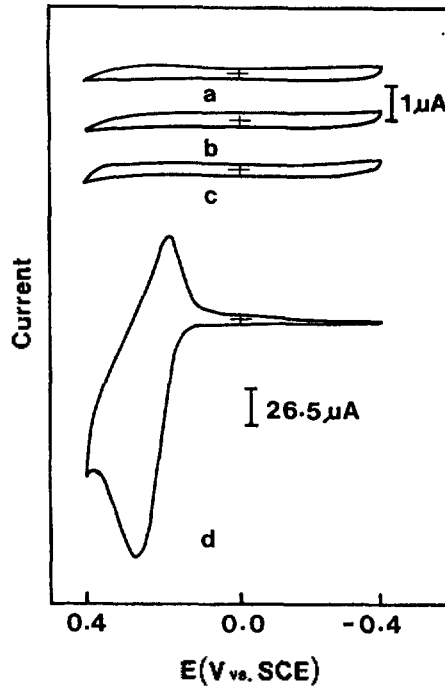
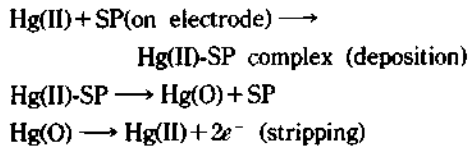


Fig. 1. Sensitivity of carbon paste electrodes: the plain carbon paste electrodes (a, b) and the modified carbon paste electrodes (c, d) exposed for 10 minutes at blank buffer solutions (a, c) and 1.0 × 10⁻⁴ M Co(II) solutions (b, d), respectively.

순환 전압전류그래프므로 이 경우에는 사전 농축이 되지 않음을 알 수 있다. 한편, 리간드를 40% 섞은 전극을 사용한 (c)의 경우 바탕용액에서 측정된 것으로 역시 산화환원 피이크가 나타나지 않으므로 -0.3 ~ +0.5 V(vs. SEC)의 범위에서 작업전극으로 사용이 가능함을 알 수 있었다. 1.0 × 10⁻⁴ M Co(II) 용액에 전극을 10분간 담근 후 실험한 (d)에서는 +0.17 V에서 환원피이크와 +0.27 V에서 산화피이크를 얻을 수 있었다. 여기서 이들의 피이크가 Co(II) 이온에 의한 것인지를 확인하기 위해 Co(II) 이온 용액의 농도를 높여가는 방법과 Co(II) 이온 용액에 전극을 담그는 시간을 늘려가는 실험을 하였다. 그 결과 그들 피이크의 높이가 증가되었으므로 이 피이크는 흡착된 Co(II)-SP 착물의 산화환원에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

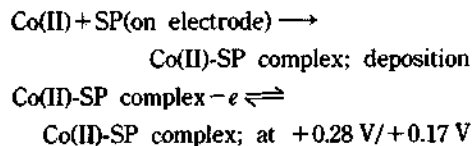
이들 중의 산화피이크는 전위범위를 “-” 전위 방향으로 넓혀가는 실험에 의하면 +0.17 V의 환원

피이크를 지나야 생겨나는 산화피이크임을 확인하였고, 이는 전극 표면의 SP와 용액내의 Co(II) 이온이 착물을 형성하여 흡착되고, 이 전극 표면에 형성된 착물이 산화환원되어 나타나는 피이크이다. 이것은 Co(II) 이온과 *o*-phenanthroline의 착물이 산화환원되는 메카니즘과 유사하며, Co(II)-SP/Co(III)-SP의 산화환원 쌍에 의해 얻어지는 전극전위값과 비슷하다¹⁵. 이와 달리, *l*-spartein이 변성된 CPE를 이용하여 Hg(II) 이온을 정량한 경우¹² 메카니즘은 다음과 같다.



이것은 Hg(II) 이온의 SP와의 착물이 사전농축 후, 환원전위에 의해 Hg 금속으로 전극에 환원된 다음, "+" 전위방향으로 벗김 전압을 가하여 분석하는 것으로 Co(II) 이온의 정량 메카니즘과는 다른 메카니즘이다.

위의 실험결과로부터 Co(II) 분석에 이용되는 전극반응의 메카니즘을 아래와 같이 쓸 수 있다.



CPE의 사전 농축에 대한 재현성 실험은 1.0×10^{-5}

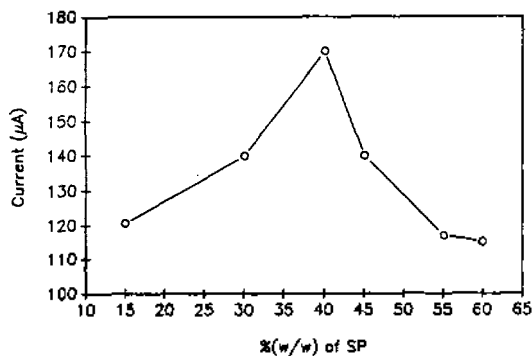


Fig. 2. Effect of peak height on the electrode composition (sparteine/carbon w/w%): pH=5, deposition time=10 min, scan rate=60 mV/sec, 1×10^{-4} M Co(II) ion.

M Co(II) 이온 용액에서 지지전해지로 아세트산/아세트산염 완충용액(pH=6.5)을 사용하여 5분간 흡착시키는 실험조건을 검토해 본 결과 $\pm 5.6\%$ 의 표준편차를 나타내었다. 한편, 한번 활성화된 전극은 수일간 사용할 수 있었고, 오래된 전극면은 끝부분을 잘라내고, 앞에서 언급한 바와 같이 1.0×10^{-3} M Co(II) 이온 용액에서 3분간 흡착시키는 과정을 반복하여 활성화시켰다.

Co(II) 이온 용액의 DPV에 의한 최적 분석조건을 검토하기 위해 다음과 같은 실험을 실시하였다. 탄소분말에 대한 SP 무게비가 20, 30, 40, 50 및 60%로 제작된 전극을 사용해서 각각 1.0×10^{-4} M Co(II) 이온 용액($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$)에서 10분간 흡착시킨 후 2차 증류수로 전극을 깨끗이 씻은 다음, 0.1 M-KNO₃ 지지전해질 용액속에서 얻은 전압전류그림(주사속도 60 mV/sec)의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 SP 40% 이하의 조건에서 제작된 전극을 사용하였을 경우 나타난 피이크의 감소현상은 초기 Co(II) 이온과 SP간에 형성된 착물의 양이 적기 때문에 나타나는 것으로 보이며, SP가 40% 이상인 전극에서는 Co(II) 이온과 SP간에 형성된 착물의 양은 증가하나, 전극내에 포함되어 있는 SP양의 증가로 인한 전극 자체의 저항증가로 피이크의 높이 감소가 나타난 것이다. 따라서, 본 실험에서는 전극 조성의 최적 조건은 40% (w/w) 탄소-SP 전극으로 이를 사용하였다.

한편, 착물형성 온도가 산화파에 미치는 영향을 1.0×10^{-5} M Co(II) 이온 용액(pH=6.5), 착물형성 시간 2분 및 100 mV/sec의 주사속도로 LSV를 행한

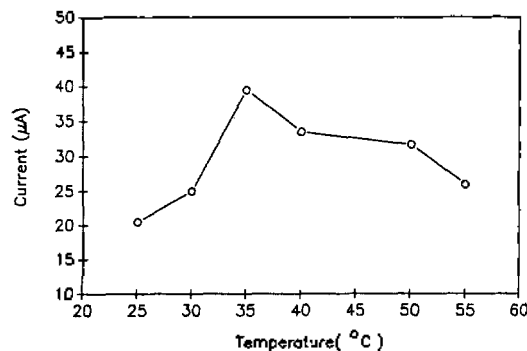


Fig. 3. Effect of peak height on the deposition temperature for Co(II). 1.0×10^{-5} M Co(II) ion, deposition time=2 min, pH=6.5, scan rate=100 mV/sec.

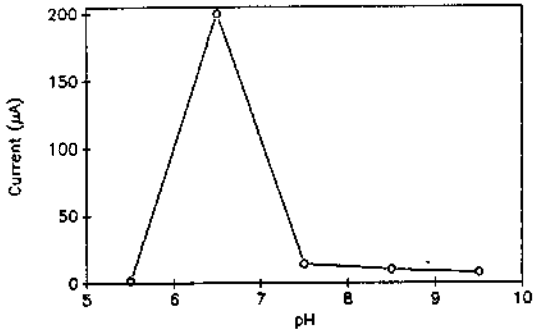


Fig. 4. Effect of peak height on the pH for $1.0 \times 10^{-4} M$ Co(II) ion; deposition time=3 min, scan rate=60 mV/sec.

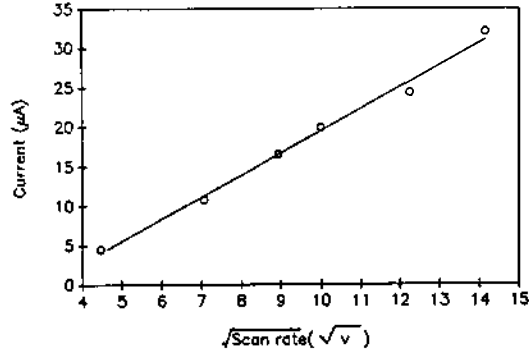


Fig. 5. Effect of peak height according to the change of scan rate ($1.0 \times 10^{-5} M$ Co(II)). deposition time=2 min, pH=6.5.

결과 Fig. 3와 같았다. 50°C 이상에서 피이크의 감소는 전극면의 분해로 인하여 착물 형성량이 적어 지는데 기인되는 것 같다. 그러나 25°C에서부터 35°C까지는 점차적으로 피이크의 크기가 증가하였고, 35°C 이후부터는 점차적으로 줄어들었다. 본 실험에서는 가장 재현성이 좋은 25°C로 착물 형성 온도를 고정하여 실험하였다.

최적 분석조건을 만족시키는 pH값을 결정하기 위해 pH를 변화시키면서 실험하였다(Fig. 4). 이때 산성용액 조건은 0.2M 아세트산/아세트산염 완충 용액을 사용하였고, 중성 및 염기성 조건은 0.2M 붕사 완충용액을 사용하여 실험한 결과 pH=6.5에서 파의 높이가 가장 크게 얻어졌다. 주사속도에 대한 산화파의 크기 변화를 Cottrell식을 사용하여 조사해 본 결과, Fig. 5에서와 같이 주사속도(v)가 증가함에 따라 파의 크기도 증가하였는데 $v^{1/2}$ 와 전류치 사이에 좋은 직선성을 볼 수 있었다.

또한 전극반응시 착물형성 시간이 산화파에 미치는 영향을 조사하기 위해 $1.0 \times 10^{-4} M$, $1.0 \times 10^{-5} M$ 및 $5.0 \times 10^{-6} M$ 의 Co(II) 이온 용액을 만든 후 pH=6.5 완충용액에서 실험을 실시하였다(Fig. 6 참조). 이들 용액에 담그는 시간을 30초, 1, 2, 3, 5, 10 그리고 15분으로 증가시켜 가면서 착물형성 반응을 종료시킨 후 100 mV/sec로 주사하여 LSV로 파의 크기 변화를 조사하였다. 실험결과 각 농도 조건에 대해 착물형성 시간이 3분일 때 산화파의 크기가 가장 큰 결과를 얻었으며, 점차 시간이 증가됨에 따라 산화파의 크기가 감소하였다. 고농도인 1.0×10^{-4}

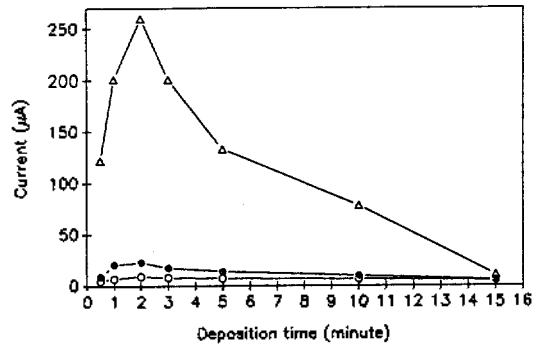


Fig. 6. Effect of peak height on the deposition time for Co(II) ion at different bulk concentrations; $1.0 \times 10^{-4} M$ (Δ), $1.0 \times 10^{-5} M$ (●), $5.0 \times 10^{-6} M$ (○).

M에서는 감소 폭이 크게 나타났으나 $1.0 \times 10^{-5} M$ 이하의 농도에서는 상대적인 감소 폭이 적었다. 이것은 고농도의 Co(SP) 착물이 전극면에 형성되면 전극면의 활성자리 이상으로 과포화된 분석물질이 용액속으로 용해되어져 전극표면의 착물량이 감소되어 산화파가 적어지는 형태로 나타난 것으로 보인다. 또한 $1 \times 10^{-6} M$ 농도 이하에서는 착물형성 시간이 10분 이하인 경우 피이크가 나타나지 않았으며 10분 이상일 때에만 일정한 전류치의 피이크가 나타났다. 이러한 결과는 Co(II) 이온의 농도가 낮은 경우에는 일정한 시간이 경과된 후에야 착물이 형성됨을 보여준다.

Co(II) 이온이 착물을 형성함에 있어 방해가 될 것으로 예상되며 또한 그 이온과 SP 사이에 착물이 형성될 경우 파가 겹칠 것으로 예상되는 다른 금속

Table 1. Interference effects of all other metal ions

Metal ion	Oxidation peak (μA)	Interference effect
Co^{2+}	224	
$\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	260	16% increase
$\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	270	20% increase
$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cd}^{2+}$	170	24.1% decrease
$\text{Co}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	144	35.7% decrease
$\text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	107	53.2% decrease
$\text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	102	54.5% decrease

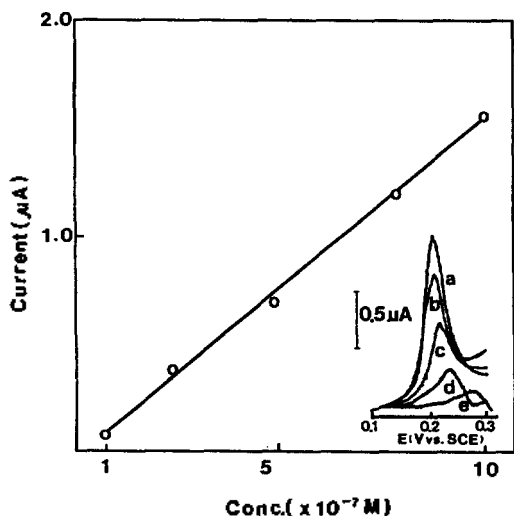


Fig. 7. Calibration curve and differential pulse voltammograms of Co(II) ion obtained with sparteine CME: deposition time = 10 min, pH = 6.5, scan rate = 5 mV/sec, and deposition temp. = 25°C. (a) $1 \times 10^{-6} M$, (b) $8 \times 10^{-7} M$, (c) $5 \times 10^{-7} M$, (d) $2 \times 10^{-7} M$ and $1 \times 10^{-7} M$ of Co(II) ion concentrations.

들의 방해작용을 pH=6.5에서 검토하여 Table 1에 나타내었다. 착물형성 시간은 20분, 주사속도 100 mV/sec로 하였으며, 사용한 금속으로는 $1.0 \times 10^{-4} M$ 의 Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Fe(II), Pb(II), Mg(II) 및 Hg(II)였다. 실험결과 Mn(II) 및 Ni(II) 이온은 sparteine과 약하게 결합하여 Ni(II) 이온은 전위주사 범위 끝부분(약 0.5 V 부근)에 몰려서 산화피크가 나타나고, Mn(II) 이온은 0.2 V 부근에서 약한 산화 피크가 나타난다. 이로 인해 Co(II) 이온의 산화 피크의 크기가 동일농도의 Mn(II) 이온이 들어 있을

경우 16% 정도 증가하였으며 Mn(II), Ni(II) 이온이 들어 있을 경우 20% 정도 증가하였다. Mn(II), Ni(II) 이온은 화학적 가리움제를 사용하면 제거가 가능하다. 한편 그의 다른 금속들의 경우 본 실험 전위영역 조건에서는 산화피크가 나타나지 않았으나 방해작용이 있으므로 Co(II) 이온의 산화피크가 5% 정도 감소되어 나타났다.

한편, $5 \times 10^{-6} M$ 이하에서는 고전적인 LSV로는 검출이 어려워 DPV로 실험하였고 Fig. 7에 DPV를 이용하여 작성한 Co(II) 이온의 검정곡선 및 검정곡선에 대응하는 펄스 차이 전압-전류그림을 나타내었다. 검정곡선 작성에 사용한 Co(II) 이온의 농도 범위는 $1 \times 10^{-6} M \sim 1 \times 10^{-7} M$ 이며 상관계수(γ) = 0.998로 좋은 직선성을 보이며, 펄스 차이 전압-전류그림의 피크 위치는 농도가 낮아짐에 따라 "+" 전위 방향으로 이동하였다. DPV를 이용하여 $5 \times 10^{-7} M$ Co(II) 이온에 대하여 3회 반복 실험결과 상대 표준편차는 $\pm 5.6\%$ 였으며, 검출한계는 15분 deposition시 $1.0 \times 10^{-7} M$ 이었다. 검출한계는 신호 전류의 크기가 바탕전류 요동 크기의 2배가 되는 값을 취하였다.

본 연구는 교육부 지원의 1992년도 기초과학연구소 연구비(BSRI-92-307)에 의한 것으로 이에 감사를 표한다.

인용문헌

1. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods" John Wiley & Sons, New York, 1980.
2. A. M. Bond, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1980.
3. H. D. Arbuna, *Coord. Chem. Rev.*, **86**, 135 (1988).
4. R. W. Murray, "Electroanalytical Chemistry", Vol. 13, p. 191, A. J. Bard, ed. Marcel Dekker, New York, 1984.
5. R. P. Baldwin, J. K. Christensen, and L. Kryger, *Anal. Chem.*, **58**, 1790 (1986).
6. S. V. Prabhu and R. P. Baldwin, *ibid.*, **59**, 1078 (1987).
7. G. T. Cheek and R. P. Nelson, *Anal. Lett.*, **11**, 393 (1978).

8. G. Wang, B. Greence, and C. Morgan, *Anal. Chim. Acta*, **158**, 15 (1984).
9. D. M. T. O'Riordan and G. G. Wallace, *Anal. Chem.*, **58**, 1766 (1986).
10. L. L. McCracken, L. M. Wier, and H. D. Abruna, *Anal. Lett.*, **20**(10), 1521 (1986).
11. J. S. Yeom, M-S. Won, S. N. Choi, and Y-B. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, (1990).
12. E. D. Jeong, M-S. Won, and Y-B. Shim, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, (1991).
13. M-S. Won, J. H. Park, and Y-B. Shim, *Electroanalysis*, **5**, 421 (1993).
14. G. Fraenkel, B. Appleman and J. G. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5113 (1974).
15. Y. W. D. Chen, K. S. V. Santhanam, and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 61 (1982).