

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol 수식전극을 사용한 Cu(II) 이온의 전압전류법적 정량

裴俊雄* · 田媛淑 · 張惠榮
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1993. 3. 15 접수)

Voltammetric Determination of Cu(II) Ion at a Chemically Modified Carbon-Paste Electrode Containing 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol

Zun-Ung Bae*, Hee Sook Jun, and Hye-Young Chang
Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Received March 15, 1993)

요 약. 탄소분말과 Nujol oil의 carbon paste 혼합물에 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN)을 섞어서 Cu(II) 이온에 감응하는 수식전극을 제작하였다. Cu(II) 이온이 포함된 완충용액에 전극을 담구어 전위를 가하지 않고 PAN-수식전극의 표면에 Cu(II) 이온을 석출시킨 후, 전해액으로 옮겨 일정시간 동안 일정 전위에서 환원시켰다. 그런 다음 양의 방향으로 전위를 주사함으로써 좋은 전압전류파를 얻을 수 있었다. 전극표면을 산용액에 담금으로써 재생시킬 수 있었다. 전극의 재현성은 석출/측정/재생의 순으로 5회 반복실험하여 조사한 결과 상대표준편차는 6.1%였다. 시차펄스 전압전류법으로 조사한 경우 $2.0 \times 10^{-7} M$ 에서 $1.0 \times 10^{-6} M$ 의 농도 범위에 걸쳐 직선성이 성립했으며, 검출한계는 $6.0 \times 10^{-8} M$ 이었다. Cu(II) 이온을 정량하는데 있어서 EDTA와 oxalate 이온을 제외한 다른 공존이온의 영향을 별로 받지 않았다.

ABSTRACT. Cu(II) ion-responsive chemically modified electrodes (CMEs) were constructed by incorporating 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) into a conventional carbon-paste mixture of graphite powder and Nujol oil. Cu(II) ion was chemically deposited on the surface of the PAN-chemically modified electrode in the absence of an applied potential by immersion of the electrode in a buffer solution (pH 3.2) containing Cu(II) ion, and then reduced at a constant potential in 0.1 M KNO₃. And a well-defined voltammetric peak could be obtained by scanning the potential to the positive direction. The electrode surface could be regenerated with exposure to acid solution and reused for the determination of Cu(II) ion. In 5 deposition/measurement/regeneration cycles, the response could be reproduced with 6.1% relative standard deviation. In case of using the differential pulse voltammetry, the calibration curve for Cu(II) was linear over the range of $2.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6} M$. And the detection limit was $6.0 \times 10^{-8} M$. Studies of the effect of diverse ions showed that Co, Ni, Zn, Pb, Mg and Ag ions added 10 times more than Cu(II) ion did not influence on the determination of Cu(II) ion, except EDTA and oxalate ions.

서 론

전기화학적 분석방법 중 감도가 가장 좋고, 상대적인 방해작용이 적은 것으로 벅김전압전류법을 들 수 있다¹. 그러나 실제 이 방법을 이용하여 분석할 때 시료 매트릭스로부터 많은 방해물을 받고 있다. 즉

전해석출과정에서 봉우리전위가 비슷한 다른 금속이 전극표면에 석출되므로 심각한 방해물을 일으킬 수 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 전극에 분석물질을 선택적으로 석출시키는 연구가 진행되고 있다².

이러한 연구의 일환으로 최근에는 많은 연구자들이 다른 이온들의 방해는 막고 분석물질은 선택적으로 석출시키기 위해 “화학적으로 수식된 전극 (chemically modified electrodes)”을 사용해 왔다^{3,4}. 그 중에서 carbon paste와 수식제의 혼합물로 이루어진 chemically modified carbon-paste electrodes는 제작이 쉽고 안정한 전극 감응을 가지므로 폭넓게 사용되어져 왔다. 특히 미량의 금속을 정량하는데에 이러한 전극들이 많이 응용되어 왔다⁵⁻¹³.

이 중에서 특히 화학적으로 수식한 전극을 사용하여 구리를 정량한 연구는 다음과 같다. 곧 Prabhu 등⁶은 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline으로 처리된 수식전극을 사용하여 Cu(II)의 정량을 시도하였고, Joseph Wang 등⁸은 Algae로 처리된 수식전극으로 Cu(II)의 정량을 보고한 바 있다. 그리고 O'Riordan 등⁷은 poly(pyrrole-N-carbodithioate)로 처리된 수식전극으로 Cu(II) 이온을 정량한 연구를 수행하였다.

수식전극을 사용하여 수용액 중의 Cu(II) 이온을 정량함에 있어 중요한 것은 적합한 수식제의 선택이라고 생각한다. 정량의 선택성과 감도를 증대시키기 위하여 수식제는 Cu(II) 이온과 선택적으로 안정한 착물을 형성하여야 하며, 용매인 물에 녹지 않는 착물을 형성하여야 한다. 이런 관점에서 본 연구에서 사용한 수식제인 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(PAN)은 Cu(II) 이온과 안정한 착물을 형성하며, 또 이 착물은 불용성이므로^{14,15} 이상적인 수식제가 될 것이다.

따라서 본 연구에서는 일정량의 탄소분말과 수식제인 PAN을 잘 섞어 carbon-paste electrode(CPE)를 제작하여, 수용액 중의 Cu(II) 이온을 시차펄스 전압전류법으로 정량하는 방법에 대하여 검토하였다. 그리고 전극표면에서 착물형성에 영향을 미칠 것으로 예상되는 Ag^+ , $oxalate^{2-}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , EDTA, Mg^{2+} 및 Pb^{2+} 이온 등에 대한 방해 정도와 또 분석 최적 조건하에서 시차펄스 전압전류법을 사용하여 Cu(II) 이온을 정량할 때의 검량선을 작성하고 검출한계를 조사하였다.

실 험

기기 및 시약. 순환전압전류그래프와 시차펄스 전

압전류그래프를 얻기 위해 EG & G PAR Model 174A polarographic Analyzer, 175 universal programmer를 썼으며, 모든 측정은 삼전극법으로 하였다. 곧 작업전극으로 PAN 탄소 수식전극, 기준전극으로 SCE를, 보조전극으로는 백금선을 사용하였다. pH의 측정을 위해서는 Orion EA940 Ion Analyzer를 썼으며, 항온조는 WTH 500(W-Germany)를 사용하여 측정용액의 온도를 ($25 \pm 0.1^\circ C$)로 일정하게 유지하였다. 또한 Stirrer는 Fisher Thermix Stirrer Model 120MR을 사용하였다.

본 실험에 사용된 PAN은 Dotite제 특급품을 사용하였고, 시료로 사용한 Cu(II) 표준용액은 SPEX사의 plasma Std. 10,000 $\mu g/m^l$ 을 적당한 농도로 희석하여 사용하였다. 증류수는 Milli Q-4 model의 순수제조장치를 이용하여 얻은 탈이온수를 사용하였고, 방해작용 검토에 사용된 여러 이온들은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

전극 제작. 탄소분말은 Nacalai tesque제 특급품을 99.8% 에탄올에 넣어 잘 저어주면서 에탄올을 날리는 과정을 세 차례 반복하여 정제한 후, 진공하에서 하루동안 건조시켜 사용하였다. 화학적으로 수식된 carbon paste electrode(CPE)의 제작은 다음과 같다. 일정량의 수식제를 에탄올에 녹이고 여기에 일정량의 탄소분말을 넣어 균일하게 섞기 위해 초음파기에 두어 에탄올을 날린 후 $50^\circ C$ 의 진공하에서 하루 동안 건조시킨다. 이것을 Nujol oil과 5 g : 3 ml의 비율로 막자사말에서 잘 섞은 후 주사기에 채워 구리선으로 전기적 연결이 되도록 하였다. 화학적으로 수식되지 않은 CPE도 수식제를 넣지 않은 것 외에는 화학적으로 수식된 전극과 제작 방법이 동일하다. 전극의 몸체는 1 ml 폴리에틸렌 1회용 주사기(i.d. 5 mm)의 끝부분을 잘라내고 몸체 지지를 위해 피스톤을 그대로 사용하여 몸체의 밑부분으로부터 2 cm 정도까지 제조한 carbon paste를 충전시켰다. 전극의 표면은 깨끗한 종이를 사용하여 매끄럽게 한 뒤, 매 실험 직전 새로운 전극면을 활성화시키기 위해서 0.2 M HCl 용액에 5초간 담근 다음 탈이온수로 씻는 과정을 3~4회 반복하였다.

시료 흡착 및 분석과정. 시료 용액은 1.0×10^{-2} M Cu(II) 이온 용액의 저장용액을 측정직전에 필요한 농도로 희석하여 사용하였고, Cu(II) 이온을

PAN 수식전극에 흡착시키는 동안에는 자석장치를 사용하여 계속 저어주었으며, 이때 시료 용액의 부피는 50 ml로 고정하였고 온도는 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 항온하였다. 시차펄스 전압전류법으로 Cu(II) 이온을 정량하기 위해 PAN-수식전극을 Cu(II) 이온이 포함된 프탈산 수소칼륨 완충액(pH 3.20)속에 담구어 분석이온을 전극표면에 흡착시킨 다음, 이 전극을 정제된 질소로 산소를 제거한 0.1 M KNO_3 전해액으로 옮긴다. 이 전극에 -0.3 V vs. SCE 의 전위를 가하여 일정시간 동안 환원시킨 뒤, 양극 벗김법으로 전압전류곡선을 얻어서 정량하였다.

결과 및 고찰

1-(2-pyridylazo)-2-naphthol 수식전극의 전압전류곡선. -0.3 V 에서 $+0.3\text{ V vs. SCE}$ 까지의 가전압 범위에서 Cu(II)를 정량하고자 할 때, 제작한 CPE 전극을 작업전극으로 사용할 수 있는지의 여부를 알아보기 위하여 PAN 수식전극의 순환전압전류곡선을 얻은 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 곡선 (a), (b)는 PAN을 섞지 않은 carbon paste 전극을 사용한 것이며 곡선 (c), (d)는 PAN과 탄소분말의 무게비가 1:1이 되게 수식한 전극을 사용한 전압전류곡선이다. 그리고 (a), (c)는 Cu(II) 이온이 들어 있지 않은 0.1 M 프탈산 수소칼륨 완충용액(pH 3.20) 50 ml에 5분간 전극을 담근 후 탈이온수로 씻고 측정용액인 0.1 M KNO_3 용액에 옮겨서 얻은 곡선이다. (b), (d)는 $5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ Cu(II) 이온이 포함된 0.1 M 프탈산 수소칼륨 완충용액(pH 3.20)에 전극을 담근 후 꺼내어 탈이온수로 충분히 씻고 전해액으로 옮겨 얻은 곡선이다. 곧 (a)는 PAN을 섞지 않은 CPE로 바탕용액에서 얻은 순환전압전류곡선으로 $-0.3 \sim +0.3\text{ V vs. SCE}$ 범위에서는 산화-환원파가 없으므로 작업전극으로서 사용가능함을 보이며, (b) 역시 PAN이 없는 탄소만으로 된 전극을 사용하여 Cu(II) 이온이 포함된 완충용액에서 사전 농축시킨 후 얻은 순환전압전류곡선으로 탄소만으로 된 CPE에는 사전농축이 되지 않음을 알 수 있다. 한편 (c)의 경우는 50% PAN 수식전극으로 바탕용액으로 측정된 것으로 역시 산화-환원파가 나오지 않으므로 $-0.3 \sim +0.3\text{ V vs. SCE}$ 의 범위에서 작업

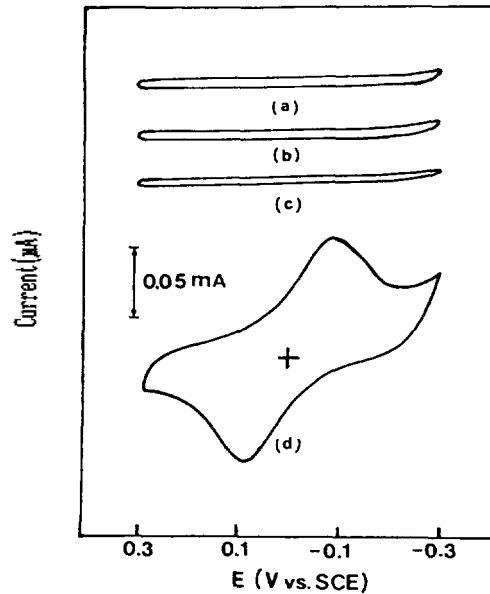


Fig. 1. Cyclic voltammograms of various carbon paste electrodes. (a, b): unmodified carbon paste electrode, (c, d): modified carbon paste electrode, carbon paste electrode immersed to blank; (a, c) carbon paste electrode immersed to $5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ Cu(II) solutions (b, d) deposition time: 5 min, scan rate: 50 mV/sec.

전극으로 사용이 가능하다는 것을 알 수 있었다. (d)의 경우는 $5.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ Cu(II) 용액에 50% PAN-수식전극을 5분간 담근 후 얻은 곡선으로 환원파는 -0.10 V , 산화파는 $+0.08\text{ V}$ 에서 나타났다. 여기서 이들의 파가 Cu(II)에 의한 것인지를 확인하기 위해 Cu(II) 용액의 농도를 높여가는 방법과 Cu(II) 용액에 전극을 담구는 시간을 늘려가는 실험을 한 결과 파의 높이가 증가되었으므로 Cu(II) 이온에 의한 산화-환원파임을 확인할 수 있었다.

전극의 조성. Cu(II) 정량을 위한 PAN-수식전극의 최적 조성비를 구하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 곧 일정량의 탄소분말에 대한 PAN 무게비를 10, 20, 30, 40, 50 및 60%로 하여 제작된 전극을 사용해서 얻은 전압전류곡선(주사속도 50 mV/sec)에서 봉우리전류를 구하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림으로부터 파의 높이는 PAN 양이 증가함에 따라 파의 높이가 증가하다가 PAN 량을 50%보다 더 많이 섞어 제작한 전극을 사용하였을 경우 파가 감소하였다. 이러한 현상은 전극내에 포함된

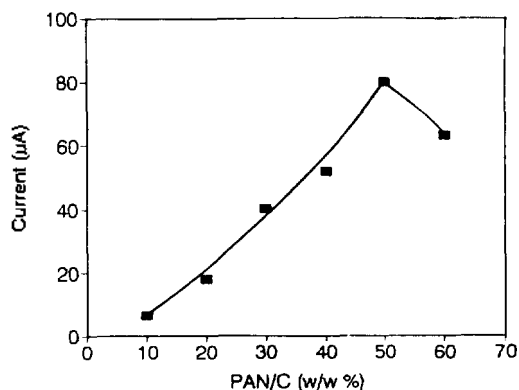


Fig. 2. Effect of electrode composition (PAN/C%) on peak height. deposition time: 5 min, scan rate: 50 mV/sec, $5.0 \times 10^{-4} M$ Cu(II) in pH 3.20.

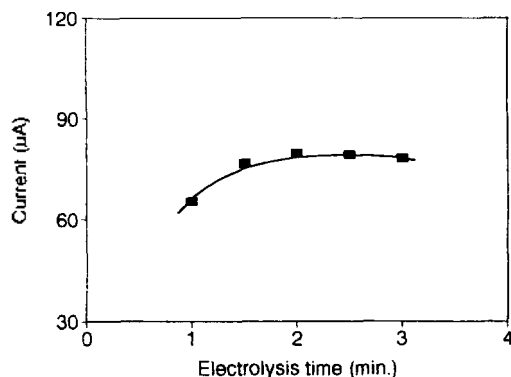


Fig. 4. Effect of electrolysis time on peak height. deposition time: 5 min, $5.0 \times 10^{-4} M$ Cu(II) in pH 3.20, 50% (PAN/C) CME, scan rate: 50 mV/sec.

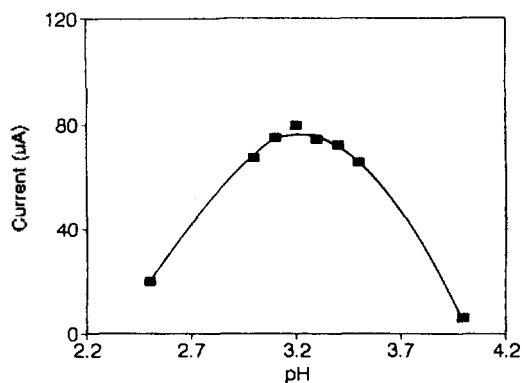


Fig. 3. Effect of pH on peak height. deposition time: 5 min, scan rate: 50 mV/sec, 50% (PAN/C) CME, $5.0 \times 10^{-4} M$ Cu(II).

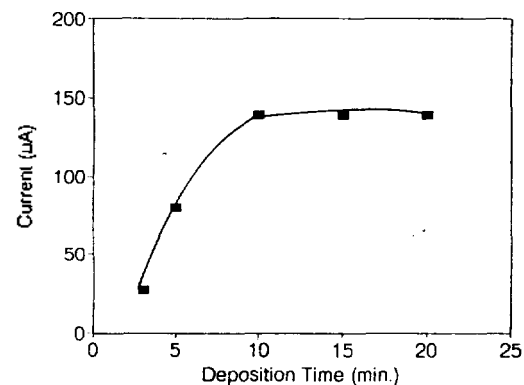


Fig. 5. Effect of deposition time on peak height. 50% (PAN/C) CME, electrolysis time: 2 min, scan rate: 50 mV/sec, $5.0 \times 10^{-4} M$ Cu(II) in pH 3.20.

PAN 양의 증가로 인한 전극자체의 저항증가로 인해 파의 높이가 감소한 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 전극 조성의 최적 조건인 50%(w/w) PAN 수식전극을 사용하였다.

pH의 영향. 50% PAN 수식전극을 사용하여 Cu(II) 이온을 흡착시킬 때 시료용액의 최적 분석조건을 만족시키는 pH를 결정하기 위하여 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림으로부터 pH 증가에 따라 파의 높이는 증가하다가 pH 3.00에서 3.50까지는 일정했으며, 그 이후에는 감소함을 알 수 있다. 본 실험에서는 pH가 3.0에서 3.5까지 정량적으로 Cu-PAN이 형성되었으므로 pH를 3.20으로 고정하여 실험하였다.

전해환원 시간의 영향. PAN-수식전극을 사용하여 Cu(II) 이온을 정량함에 있어 전극표면에 구리 이온을 흡착시킨 후 전해액으로 옮겨 일정시간 동안 $-0.3 V$ 에서 전해환원시킨 후 얻은 재산화 피크의 전류값이 재현성이 있었다. 따라서 봉우리전류에 미치는 전해환원 시간의 영향을 조사하여 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과에 의하면 전해환원 시간이 2분 이상이면 Cu(II)가 충분히 환원됨을 알 수 있으므로 실험에서는 전해환원 시간을 2분으로 하였다.

석출 시간. 시료물질을 전극에 흡착시키는 적합한 시간을 구하기 위하여 PAN-수식전극을 담구는 시간을 3분에서 20분까지 증가시켜가면서 Cu(II) 이온을 전극에 흡착시킨 후 얻은 곡선의 봉우리전

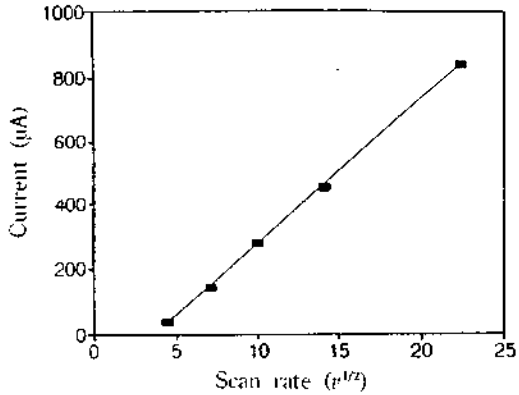


Fig. 6. Effect of scan rate on peak height. $5.0 \times 10^{-4} M$ Cu(II) in pH 3.20, electrolysis time: 2 min, 50% (PAN/C) CME, deposition time: 10 min.

Table 1. Preconcentration reproducibility of a PAN^a-modified electrode^b

Number of observation	Treated surface in 0.2 M HCl <i>i</i> (μA)	Treated surface by cutting <i>i</i> (μA)
1	275.0	275.0
2	275.0	255.0
3	285.0	247.0
4	282.5	275.0
5	288.8	250.0
Mean value	281.3	260.0
Relative standard deviation	6.1%	13.6%

^aPAN: 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, ^bat $5.0 \times 10^{-4} M$ Cu(II) solution in pH 3.2, scan rate: 100 mV/sec, deposition time: 10 min.

류를 구하여 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 흡착시간을 늘려감에 따라 산화파의 크기가 증가하다가 10분 이후부터는 거의 일정하였으므로 본 실험에서는 시료흡착시간을 10분으로 하여 실험하였다. 이상의 연구결과는 Parbhu 등⁶이 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline을 수식한 전극으로 Cu(II)을 정량할 때의 석출시간인 2분보다는 긴 석출시간을 필요로 하였다.

전위 주사속도의 영향. 전압전류법으로 정량하기 위한 전류의 유형 조사는 다음과 같이 수행하였다. 곧 전위 주사속도 변화에 따른 봉우리전류(i_p)의 변화를 측정하여 i_p 와 $v^{1/2}$ 의 관계를 구하여 Fig. 6에 나타내었다. Cu-PAN의 산화파는 전위주사속도의 평방근에 비례하는 관계가 성립하므로 본 실험에 이용하고자 하는 산화전류는 확산지배적인 전류임을 알 수 있었다.

1-(2-pyridylazo)-2-naphthol 수식전극의 농축 재현성 조사. PAN-수식전극을 Cu(II) 이온의 연속정량에 이용하기 위해 본 실험에서는 두 가지 방법으로 전극의 재생 정도를 조사하였다. 한 방법은 전극표면을 0.2 M HCl로 세척하는 것이고 다른 방법은 표면을 깨끗한 종이로 매끈하게 닦아내는 방법을 사용하였다. 곧 매 측정마다 이와 같은 두 방법으로 표면을 재생한 PAN-수식전극을 사용하여 봉우리전류를 측정해 본 결과를 Table 1에 나타내었다. 5회 연속 측정에 대해 전자의 상대표준편차는 6.1%이었고, 후자의 상대표준편차는 13.6%로 산처리한 전

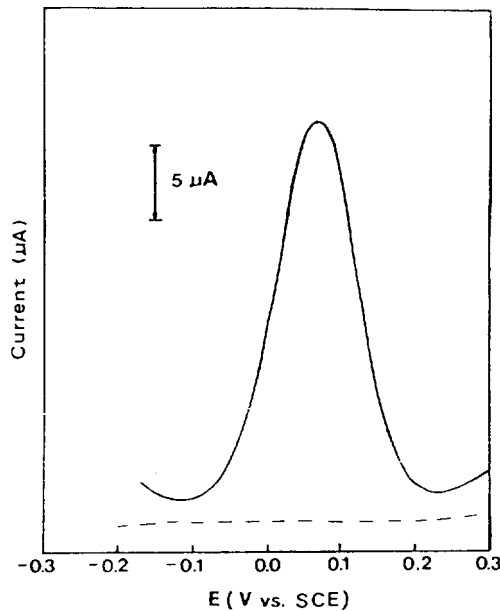


Fig. 7. Differential pulse anodic stripping voltammogram of $1.0 \times 10^{-6} M$ Cu(II) at a PAN-Modified electrode. pulse amplitude: 50 mV, pulse interval: 0.5 sec, scan rate: 5 mV/sec, electrolysis time: 2.0 min.

극이 우수함을 알 수 있다.

오래된 전극면은 끝부분을 잘라내고 위에서 언급한 바와 같이 활성화시켰으며, 한번 활성화된 전극은 극단적인 pH 조건변화, 극단적인 전위에 노출시키지 않는 한 상당히 안정하였다. 이상의 결과는 Prabhu

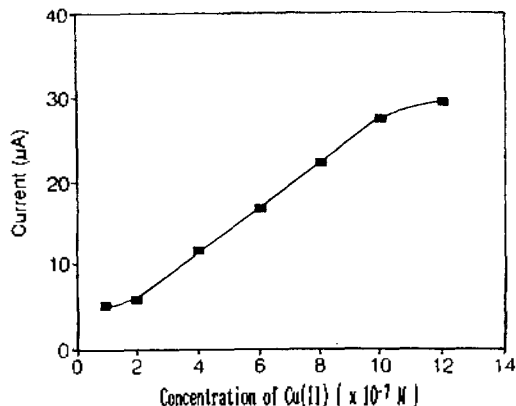


Fig. 8. Calibration curve for the differential pulse anodic stripping voltammetric determination of Cu(II) at a PAN-Modified electrode. scan rate: 5 mV/sec, pulse amplitude: 50 mV, pulse interval: 0.5 sec, deposition time: 10 min, electrolysis time: 2 min, pH 3.20.

등⁶의 정량재현성(상대표준편차: 5%) 결과보다는 약간 떨어진다.

시차펄스 전압전류법에 의한 Cu(II) 이온의 정량. 수용액 중의 미량의 Cu(II)를 정량하고자 최적 조건하에서 선형주사 전압전류법보다 감도가 더 좋은 시차펄스 전압전류법으로(pulse amplitude 50 mV, pulse interval 0.5 sec and scan rate 5 mV/sec) 실험하였다. Fig. 7에 $1.0 \times 10^{-6} M$ Cu(II)에 대한 시차펄스 전압전류곡선을 나타내었고, Fig. 8에는 검량선을 나타내었다. 시차펄스 전압전류법으로 검량선을 그려본 결과 $2.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6} M$ 사이에서 직선성이 성립하였으며 검출한계¹⁶는 $6.0 \times 10^{-8} M$ 이었다.

본 실험의 결과는 Prabhu 등⁶의 연구결과와 비교하면 검정곡선의 직선범위와 검출한계면에서 보다 개선된 결과이나, Prabhu 등의 연구에서는 석출시간을 짧게 하였으므로 정량적인 비교는 곤란하다.

공존이온의 영향. 이상의 실험방법을 실제의 분석에 적용할 때 공존가능한 여러 이온의 영향을 다음의 8가지 이온에 대하여 조사하였다. 곧 일정량의 표준용액과 공존이온의 농도가 같은 경우와 공존이온의 농도가 표준용액의 10배일 때, 앞에서 조사한 최적 조건하에서 시차펄스 전압전류곡선법으로 구한 피이크전류를 비교하여 Table 2에 나타내었다. 이 표에서 알 수 있듯이 측정된 다른 금속

Table 2. Effect of diverse ions for the determination of Cu(II) ion by differential pulse anodic stripping voltammetric method^a at a PAN^b-modified electrode

Concentration ions	$1.0 \times 10^{-5} M$		$1.0 \times 10^{-6} M$	
	<i>i</i> (µA)	error (%)	<i>i</i> (µA)	error (%)
Cu ²⁺	27.5	0	—	—
Co ²⁺	27.5	0	27.5	0
Ni ²⁺	27.5	0	27.5	0
Zn ²⁺	27.5	0	27.5	0
EDTA	5.5	-80.1	2.01	-92.7
Pb ²⁺	27.5	0	27.5	0
Mg ²⁺	27.5	0	27.5	0
Oxalate ²⁻	24.8	-9.9	22	-20
Ag ⁺	27.5	0	27.5	0

^aat scan rate: 5 mV/sec, pulse amplitude: 50 mV.

^bPAN: 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol.

이온들은 Cu(II) 이온 정량에 영향을 주지 않았으나, 음이온인 oxalate²⁻와 EDTA는 Cu(II)와 안정한 착물을 형성하므로 PAN으로 수식된 CPE로 Cu(II)를 정량하고자 할 때 방해물 하는 것으로 생각된다.

결론

탄소분말과 아조계 유기화합물인 PAN을 섞어 제작한 CPE를 사용하여 수용액 중의 Cu(II) 이온을 벗길전압전류법으로 정량하고자 할 때 최적 분석조건은 다음과 같다.

탄소분말에 대한 PAN의 무게비는 50%(w/w), Cu(II) 이온을 흡착시킬 때 시료 용액의 pH는 3.20이었다. 재현성 있는 산화파를 이용하기 위해 -0.3 V에서 전해환원시키는 시간은 2분이면 충분하였으며 Cu(II)가 포함된 완충용액속에 전극을 담구어 흡착시키는 시간은 10분이면 아주 좋은 결과를 얻을 수 있었다. Cu-PAN 착물의 산화전류는 농도와 주사속도의 평방근에 비례하였으므로 확산지배적임을 알 수 있었다. 연속 측정을 위한 전극표면 재생은 산처리할 경우에 우수했으며, 이러한 분석 최적 조건하에서의 시차펄스 전압전류법에 의한 Cu(II)의 검량선은 $2.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6} M$ 범위에서 직선성이 잘 성립하였으며, 검출한계는 $6.0 \times 10^{-8} M$ 이었다. EDTA와 oxalate 이온을 제외한 몇 가지 다른 이온이 공존하더라도 Cu(II) 이온을 정량분석하는 데

에는 큰 영향을 받지 않고 선택적으로 정량할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. F. Vydra, K. Stulik, and E. Julacova, "Electrochemical Stripping Analysis", Ellis Horwood Publishing Co. USA., 1976.
2. J. Wang, "Stripping Analysis; Principles, Instrumentation and Application", Verlag Chemie, Deerfield Beach, 1985.
3. J. A. Cox and M. Majda, *Anal. Chem.*, **52**, 861 (1980).
4. K. Iztsu, T. Nakamura, R. Takizawa, and H. Hanawa, *Anal. Chim. Acta*, **149**, 147 (1983).
5. R. P. Baldwin, J. K. Christensen, and L. Kryger, *Anal. Chem.*, **58**, 1790 (1986).
6. S. V. Prabhu, R. P. Baldwin, and L. Kryger, *ibid.*, **59**, 1074 (1987).
7. D. M. T. O'Riordan and G. G. Wallace, *ibid.*, **58**, 128 (1986).
8. L. L. McCracken, L. M. Wier, and H. D. Abruna, *Anal. Lett.*, **20**, 15 (1987).
9. J. Wang, B. Greene, and C. Morgan, *Anal. Chim. Acta*, **158**, 15 (1987).
10. G. T. Cheek and R. P. Nelson, *Anal. Lett.*, **11**, 393 (1978).
11. J. S. Yeom, M. S. Won, S. N. Choi, and Y. B. Shim, *Bull Korean Chem. Soc.*, **11**, 200~205 (1990).
12. E. D. Jeong, M. S. Won, and Y. B. Shim, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 545 (1991).
13. Z. Gao, G. Wang, P. Li, and Z. Zhao, *Anal. Chem.*, **63**, 953~957 (1991).
14. K. L. Cheng and R. H. Brag, *Anal. Chem.*, **27**, 782 (1962).
15. T. Iwanoto and K. Kanamori, *Anal. Chim. Acta*, **26**, 167 (1962).
16. I. U. P. A. C. Recommendation for nomenclature of ion-selective electrode, *Prue Appl. Chem.*, **48**, 127 (1976).