

Cinchonine-Copper(II) 착물로 변성된 탄소반죽전극을 이용한 요오드 이온의 양극벗김전압전류법 정량

郭明根·朴德洙·鄭義德·元美淑[†]·沈允輔*

부산대학교 자연과학대학 화학과

[†] 기초과학지원연구소 부산분소

(1995. 9. 1 접수)

Anodic Stripping Voltammetric Determination of Iodide Ion with a Cinchonine-Copper(II) Complex Modified Carbon Paste Electrode

Myung-Keun Kwak, Deog-Soo Park, Euh-Duck Jeong, Mi-Sook Won[†], and Yoon-Bo Shim*

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

[†]Pusan Branch, Korea Basic Science Institute, in Pusan National University, Korea

(Received September 1, 1995)

요 약. (Cin)Cu(NO₃)₂으로 변성된 탄소반죽전극을 제작하여 I⁻ 이온을 벗김전압전류법을 이용하여 정량하였다. I⁻ 이온은 변성제인 (Cin)Cu(NO₃)₂ 착물에 배워진 NO₃⁻와 이온교환에 의해 변성전극에 감응하며, 산화전위는 +0.72 V였다. I⁻ 이온의 최적분석 조건은 다음과 같다: 농축용액의 조성은 0.1 M KNO₃, 농축 시간은 10분, 탄소분말에 대한 변성제의 함량은 40%(w/w). 선형주사 양극벗김전압전류법(Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry)에 의한 I⁻ 이온의 검출한계는 1.0×10⁻⁶ M이며, 2.0×10⁻⁵ M에서 구한 상대표준편차는 ±5.5%였다. 여러 음이온에 대하여 방해작용을 검토한 결과 Cl⁻, Br⁻, C₂O₄²⁻, ClO₄⁻ 등은 I⁻ 이온의 정량에 영향을 주지 않았지만, SCN⁻ 이온은 I⁻ 이온의 산화전류를 약 32% 감소시켰다.

ABSTRACT. Electrochemical determination of iodide was carried out by stripping voltammetry with a (Cin)Cu(NO₃)₂ modified-carbon paste electrode. Iodide was coordinated onto the electrode surface containing (Cin)Cu(NO₃)₂ via ion exchange. The oxidation peak potential of incorporated iodide was +0.72 V. The optimum analytical conditions for the determination of iodide were investigated using linear sweep voltammetry. Optimum conditions for the electrochemical determination of iodide were as follows: i) A predeposition solution was 0.1 M KNO₃. ii) The deposition time was 10 min. iii) The composition of the electrode was 40% (w/w). The detection limit for iodide was 1.0×10⁻⁶ M and the relative standard deviation was ±5.5% in 2.0×10⁻⁵ M (four repetitions). The interference effect of other anions were also investigated. Cl⁻, Br⁻, C₂O₄²⁻, and ClO₄⁻ ions do not interfere for the determination of iodide. When SCN⁻ was added to the deposition solution, the oxidation peak current of iodide ion was decreased roughly 32%.

서 론

전기화학적방법 중 감도가 좋고 상대적인 방해작용이 적은 것으로 벗김 전압전류 곡선법(Stripping Voltammetry)을 들 수 있다.^{1,2} 이 방법은 미량의 금속이나 무기물, 유기물 분석에 사용되며 분석하고자 하는 양이온 또는 음이온을 일정전위에서 주어진

시간 동안 사전농축(preconcentration)을 시킨 다음 역전위를 가하여 벗김법을 통하여 분석하는 방법이다. 최근 전극에 변성제(modifier)를 도입한 화학변성전극(Chemically Modified Electrode, CME)을 사용한 벗김 분석법이 많이 연구되고 있다.^{3~7}

CME를 이용하여 금속의 양이온이나 음이온을

정량하는 경우에는 몇 가지 유리한 점이 있다. 첫째, 종래의 벗김 전압전류 곡선법보다 더 넓고 적합한 사전농축범위를 가진다. 둘째, 특정 금속이온과의 착물형성이나 양이온, 음이온과의 반응을 통하여 높은 선택성을 가지며 다른 금속이나 양이온, 음이온들의 방해작용을 최소화할 수 있다.

이들 여러가지 형태의 CME들 중에 탄소반죽변성전극(Chemically Modified Carbon Paste Electrode, CMCPE)은 만들기 간편하고 전극의 재사용이 용이하기 때문에 양이온 정량에 대해서는 많이 연구되고 있다.⁸⁻¹⁰ 그러나 CMCPE를 이용하여 SO_3^{2-} ,¹¹ NO_2^- ,¹² 및 I^- ¹³⁻¹⁵ 같이 음이온을 정량한 예는 그리 많지 않다.

본 연구에서는 음이온중 전극반응으로 쉽게 관찰할 수 있고 I^- 이온과 교환이 가능한 음이온을 구조내에 갖는 전이금속착물을 변성제로 사용한 CMCPE를 제작하여 I^- 이온의 정량을 시도하였다. 즉, 본실험에서는 cinchonine(Cin)의 Cu(II) 착물인 (Cin) $\text{Cu(NO}_3)_2$ 를 합성한 다음 이 착물을 변성제로 사용하였다. 양극벗김 전압-전류법(Anodic Stripping Voltammetry: ASV)에 의한 최적분석조건 검토를 위해 시료용액의 pH 변화, 분석용액의 농도, 전극면에서의 사전농축시간(preconcentration time or deposition time) 및 온도 등의 변화에 따른 산화과외 크기를 검토하였다. 그리고 전극표면과 분석종의 반응에 영향을 미칠 것으로 예상되는 Cl^- , Br^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ClO_4^- 등의 음이온에 대한 방해작용을 조사하였으며, 아울러 I^- 이온 검출에 대한 검량선을 양극벗김 전압전류법으로 작성하고 검출한계를 조사하였다.

실 험

시 약. Cinchonine(Aldrich Co.)은 시판용 에탄올(99.9% v/v, Hayman Limited) 150 mL에 cinchonine 10 g을 완전히 녹여 70°C에서 교반시킨 후(2시간) 재결정하였다. 이 결정물을 에탄올로 수회 세척한 다음 진공건조기(50°C)에서 감압건조시켜 사용하였다. $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical Co.)는 시판용 특급시약을 그대로 사용하였으며 $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 cinchonine의 반응시 반응용매는 시판용 에탄올을 사용하였다. $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 에 포함된 물을

제거하기 위해 triethylorthoformate를 사용하였다.

기 기. 전기화학적 측정은 삼전극법으로 행하였으며, 작업전극으로는 (Cin) $\text{Cu(NO}_3)_2$ 변성전극을, 보조전극으로는 나선형의 백금선을 그리고 Ag/AgCl (Sat'd KCl)을 기준전극으로 사용하였다. 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 및 양극벗김전압전류법은 EG & G사의 PAR 273 Potentiostat/Galvanostat로 행하였고, Kipp & Zonen사의 BD 90 X-Y 기록계를 사용하였다. FT-IR 스펙트럼은 POLARIS FT-IR(Mattson Co.)을 사용하였으며, (Cin) $\text{Cu(NO}_3)_2$ 착물내의 구리함량 측정을 위해 Smith-Hieftje 4000 Automated AA/AE 분광기를 사용하였다. 착물의 원소분석은 CARLO ELBER 200 원소분석기로 조사하였다.

(Cin) $\text{Cu(NO}_3)_2$ 착물의 합성. $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 cinchonine의 반응의 경우 용매는 에탄올을 사용하였고, $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 에 포함된 물을 제거하기 위해 triethylorthoformate를 에탄올 전체부피의 20%로 하였다.¹⁶ 50°C에서 cinchonine(1 g)에 $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.83 g)를 천천히 떨어뜨려 (1 drop/2 sec) 반응을 시킨 후 상온에서 서서히 식힌 후 냉장고에 4시간 방치한 다음 침전을 걸었다. 거른 침전은 찬 에탄올로 수회 세척하고, CH_2Cl_2 에 완전히 녹여 다시 거른 다음 CH_2Cl_2 를 증발시킨 후 침전을 얻었다. 얻어진 침전(초록색의 분말)은 48시간 진공건조기(40°C)에 감압건조하여 사용하였다. 합성된 (Cin) $\text{Cu(NO}_3)_2$ 착물의 원소분석결과는 다음과 같다.

Elemental Analysis of (Cin) $\text{Cu(NO}_3)_2$ complex

Found C: 47.52%, H: 5.2%, N: 11.20%, Cu: 13.74%

Calc. C: 47.35%, H: 4.6%, N: 11.62%, Cu: 13.18%

(Cin) $\text{Cu(NO}_3)_2$ 변성전극 제작. 시판 에탄올 200 mL에 탄소분말 20 g을 넣어 잘 저어주면서 에탄올을 날리는 과정을 반복하여 정제한 후, 진공건조기(90~100°C)에서 48시간 동안 감압건조시켜 탄소분말을 정제하였다. 탄소분말에 대한 (Cin) $\text{Cu(NO}_3)_2$ 착물의 무게비가 10, 20, 30, 40, 50, 60% 되도록 한 다음 nujol oil(Sigma Co.)과 잘 섞어 전극을 제작하였다. 탄소분말과 착물의 혼합물을 끝을 없앤 1 mL($\phi=5$ mm) 폴리에틸렌 주사기 끝에서부터 2 cm 정도 충전시킨 후 외부 측정기기와의 전기적인 연결을 위해 구리선을 주사기 측면을 통해 설치하였다. 변성시키

지 않은 탄소반죽전극의 제작도 위와 같은 과정으로 제작하였다. 매끄러운 전극표면을 얻기 위해 깨끗한 황산이나 종이에 전극표면을 문질렀다. 변성전극의 표면을 활성화시키기 위해 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ NaI 용액에 1분간 담근 후 전극을 증류수로 세척하고 0.1 M KNO_3 용액에서 I^- 이온의 산화파가 없어질 때까지 $+0.3 \text{ V} \sim +0.95 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) 전위범위내에서 주사하여 사용하였다.

분석과정. 모든 측정용액은 0.01 M 저장용액을 측정 전 필요한 농도로 희석해서 사용하였고, 측정 전에는 용존 산소제거를 위해 질소 가스를 $10 \sim 20$ 분간 통기한 후 실험하였다. (Cin)Cu(NO₃)₂ 변성전극에 I^- 이온을 농축시킬 때는 자석젓개를 사용하였다. I^- 이온을 농축시킨 변성전극은 증류수로 깨끗이 행군 다음 지지 전해질만 들어있는 전기화학셀로 옮겨 전류-전압곡선을 얻었다. 지지 전해질로 사용된 0.1 M KNO_3 는 모든 측정 과정에서 1회 실험 후 새 용액으로 바꾸어 사용하였다.

결과 및 고찰

(Cin)Cu(NO₃)₂로 변성시킨 CMCPE의 음이온에

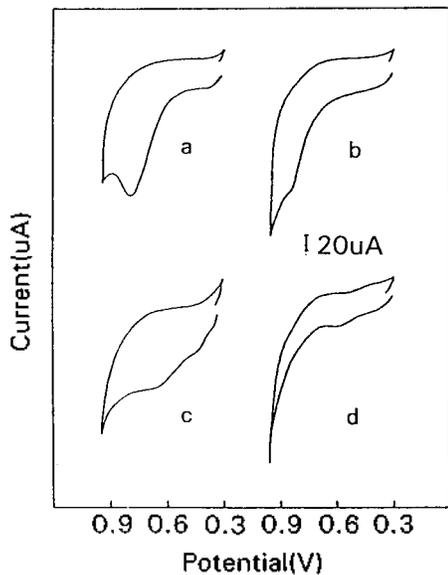


Fig. 1. Voltammetric responses of I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ions with 40% CMCPE ((a) iodide ion, (b) oxalate ion, (c) thiosulfate ion, and (d) thiocyanide ion). The concentration of the ions were $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

대한 감응여부를 CV로써 조사하였다. 사용한 음이온은 Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ClO_4^- 등이며 각 음이온의 농도는 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, 농축시간은 5분, 그리고 용액의 조성은 0.1 M KNO_3 이었다. 각각의 음이온이 포함된 용액에 CMCPE를 담근 후, 증류수로 수회 세척한 다음 지지 전해질(0.1 M KNO_3)만이 들어있는 셀로 전극을 옮겨 CV를 측정하였다. 이들 이온 중 $+0.3 \text{ V}$ 에서 $+0.95 \text{ V}$ 의 전위범위에서 감응한 이온은 I^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- 이었다(Fig. 1). 이들의 산화전위와 전류의 크기를 비교해 보면 I^- 의 것이 가장 크고 산화전위($+0.72 \text{ V}$)의 분리가 뚜렷함을 알 수 있다. 그리고 I^- 이온의 농도와 농축시간이 증가하면 산화파가 커지므로 $+0.72 \text{ V}$ 의 산화파는 I^- 이온과 변성전극의 반응에 의한 파임을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 근거로 여러 음이온들 중 가장 큰 산화파를 나타내는 I^- 이온에 대해 CMCPE를 이용하여 정량을 하였다.

Fig. 2에서 (a), (b)는 착물을 섞지 않은 탄소반죽전극(Carbon Paste Electrode, CPE)에 대한 CV이며, (c), (d)는 착물과 탄소분말의 무게비가 40%인 CM-

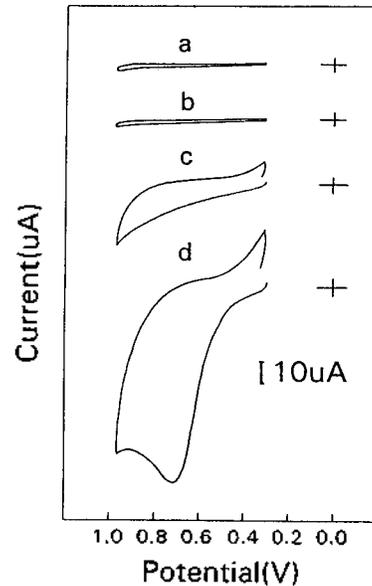


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the carbon paste electrodes; (a and b): the unmodified carbon paste electrodes, (c and d): the chemically modified electrodes. Electrodes were exposed for 5 min to (a and c) blank and (b and d) $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ iodide ion solution.

CPE에 대한 CV이다. (a)와 (c)는 I^- 이온이 포함되지 않은 0.1 M KNO_3 바탕용액에 전극을 담근 후에, (b)와 (d)는 5.0×10^{-4} M 요오드 음이온을 포함하는 0.1 M KNO_3 용액에 전극을 5분간 담근 후 2차 증류수로 씻고, 측정용액인 0.1 M KNO_3 용액에서 얻은 전압 전류곡선이다. CMCPE(c)을 사용한 경우 +0.30~+0.95 V 전위범위에서 산화환원파가 나타나지 않으므로 이 범위에서 작업전극으로 사용이 가능하며, 변성되지 않은 CPE(a)와 다른 점은 바탕전류가 CPE에 비해 크다는 점이다. 탄소반죽만으로도된 전극으로 5.0×10^{-4} M의 I^- 이온을 포함하는 0.1 M KNO_3 용액을 사용한 결과(b) 요오드 음이온의 산화파를 얻을 수 없었으나 이 용액에 CMCPE를 5분간 담근 후 얻은 결과 +0.72 V에서 I^- 이온의 산화파를 얻을 수 있었다(d). 즉, (Cin)Cu(NO₃)₂를 사용하여 만든 변성전극은 사용 전위범위내에서 자체가 산화환원되지 않을 뿐 아니라 I^- 이온에 대해 선택적으로 감응하였다. CMCPE에 대한 I^- 이온의 감응메카니즘을 조사하기 위해 (Cin)Cu(NO₃)₂ 착물(a)과 NaI와 반응시킨 (Cin)Cu(NO₃)₂ 착물의(b) FT-

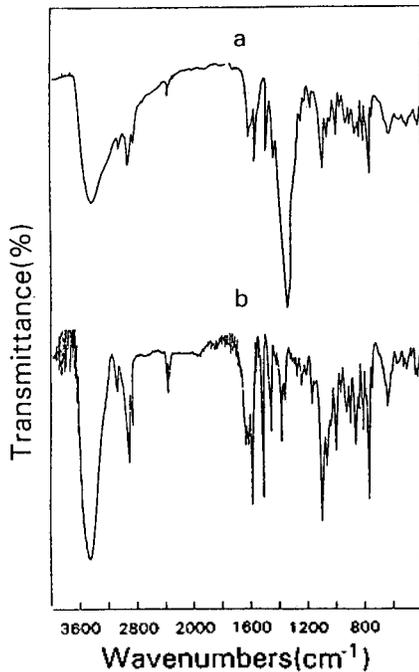


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) (Cin)Cu(NO₃)₂ complex and (b) the reaction product of (Cin)Cu(NO₃)₂ complex and NaI.

IR 스펙트럼을 얻었으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. Cinchonine은 알칼로이드의 일종으로 금속이온들과 1:1 착물을 쉽게 이룬다.¹⁶ (Cin)Cu(NO₃)₂ 착물은 1383 cm⁻¹에서 배위된 NO₃⁻ 이온의 비대칭 신축진동 피크가 나타난다.¹⁷ 그러나 NaI와 반응시킨 (Cin)Cu(NO₃)₂ 착물의 경우 1383 cm⁻¹의 피크가 줄어들는데, 이것은 착물에 배위된 NO₃⁻ 이온이 첨가된 I^- 이온과 교환반응이 일어나 NO₃⁻ 이온이 떨어져 나오기 때문으로 생각된다. 따라서 검출이온인 I^- 는 변성제인 (Cin)Cu(NO₃)₂ 착물과 이온교환에 의해 전극면에 결합하며, 전극반응시 결합된 I^- 이온이 +0.72 V에서 산화됨을 알 수 있다.

I^- 이온에 대한 최적 분석조건을 검토하기 위해 ASV를 이용하여 다음과 같은 실험을 하였다. 탄소분말에 대한 (Cin)Cu(NO₃)₂ 착물의 무게비가 10%, 20%, 30%, 40%, 50% 그리고 60%의 조성을 갖는 전극에 대한 I^- 이온의 산화전류의 크기를 조사하였다. 변성전극을 5.0×10^{-4} M의 I^- 이온을 포함한 용액에 5분간 담구어 반응시킨 후 끄집어 내어 2차 증류수로 전극을 씻은 다음 0.1 M KNO_3 측정용액 속으로 옮겨서 얻은 양극벋김 전압-전류곡선법의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 경우 무게비가 40%인 변성전극이 가장 큰 산화파를 나타내었다. 40%

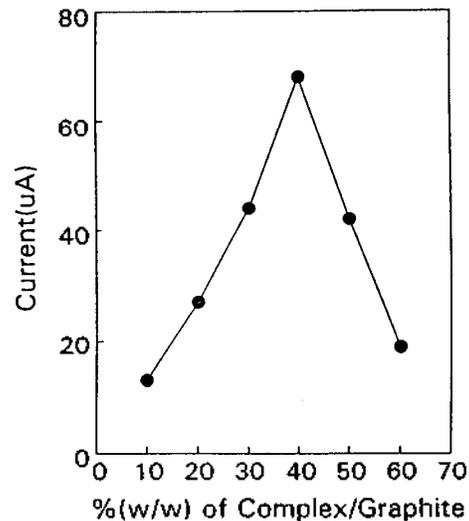


Fig. 4. Effect of the electrode composition on the peak current of a 5.0×10^{-4} M iodide ion (deposition time: 5 min, deposition temperature: 22 °C, scan rate: 100 mV/sec).

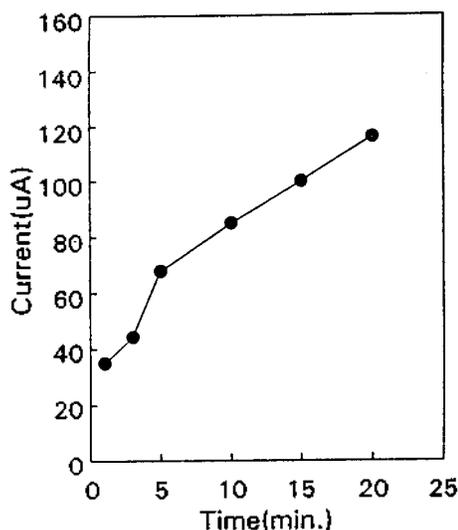


Fig. 5. Effect of the deposition time on the peak current of a 5.0×10^{-4} M iodide ion (composition of electrode: 40%, deposition temperature: 22 °C, scan rate: 100 mV/sec).

이상에서 CMCPE에서 산화파의 크기가 줄어드는 이유는 착물의 함량이 증가할수록 전극 자체의 저항이 커져서 산화파의 크기가 줄어들기 때문으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 40%(w/w)의 전극 조성을 갖는 CMCPE를 사용하였다.

CMCPE를 이용한 I^- 이온의 농축시 반응용액의 최적 pH를 결정하기 위하여 pH 2.15, 3.02, 4.05, 및 6.0으로 pH를 변화시키면서 실험하였으나, 이들 pH 조건에서의 I^- 이온의 산화전류의 크기가 0.1 M KNO_3 용액에서 보다 낮은 감도를 나타내었다. 이것은 완충용액에 포함된 음이온이 전극면에 있는 변성제와 반응하여 I^- 이온의 결합이 어려워지기 때문으로 생각된다. 따라서 사전농축 실험시에 0.1 M KNO_3 용액을 사용하였으며 전압-전류곡선을 얻을 때에도 0.1 M KNO_3 용액을 사용하였다.

Fig. 5는 농축시 전극반응 시간이 산화파의 크기에 대한 영향을 살펴본 것이다. 5.0×10^{-4} M I^- 이온을 포함하는 용액에 40% CMCPE를 담그는 시간(deposition time)을 1, 3, 5, 10, 15, 20분으로 증가시켜 가면서 조사해 본 결과, 시간이 증가할수록 산화파의 크기가 증가함을 알 수 있다. 그러나 10분 이상 작업전극을 I^- 이온이 포함되어 있는 용액속에 둘 경우, 전극자체의 바탕전류값이 커지고, I^- 이온이 완

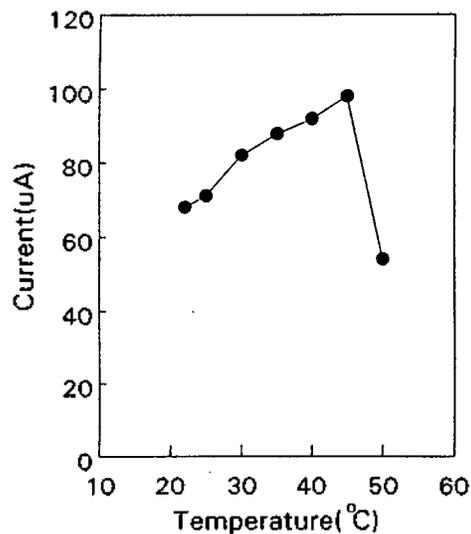


Fig. 6. Effect of the deposition temperature on the peak current of a 5.0×10^{-4} M iodide ion (deposition time: 5 min, composition of electrode: 40%, scan rate: 100 mV/sec).

전히 제거되지 않아 재사용이 어려웠다.

온도에 따른 I^- 이온의 산화파의 크기를 Fig. 6에 나타내었다. 22 °C에서부터 40 °C까지는 점차적으로 전류값이 커지고 45 °C에서 그 값이 약간 감소하다가 50 °C에서 급격히 감소하는 현상을 볼 수 있었다. 이는 50 °C에서 측정시 담금용액 자체가 50 °C에서 기포가 발생하여 변성전극과 I^- 이온과의 감응을 방해하였으며 이 때 전극면에 균열이 생기는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 이 온도에서 측정된 I^- 이온의 산화파의 크기는 다른 온도에서 보다 낮은 전류값을 나타낸다. 그리고 30 °C 이상에서는 전극 자체의 바탕전류가 커지고 재현성이 감소하였다. 따라서 실온(22 °C)에서 I^- 이온을 전극에 농축하고 전기화학적 측정도 실시하였다.

Fig. 7은 I^- 이온의 농도변화에 대해 양극벋김 전압-전류법에 의한 산화파의 크기를 측정하여 검량선을 작성한 것이다. 1.0×10^{-3} M에서 2.0×10^{-5} M의 농도범위에서는 좋은 직선성을 보였다. 양극벋김 전압-전류법에 의한 I^- 이온의 검출한계는 1.0×10^{-6} M이었고, 또 2.0×10^{-5} M의 요오드 음이온의 농도에서 4회 측정시에 표준편차가 $\pm 5.5\%$ 임을 확인하였다.

40% CMCPE와 I^- 이온의 농축시 다른 음이온

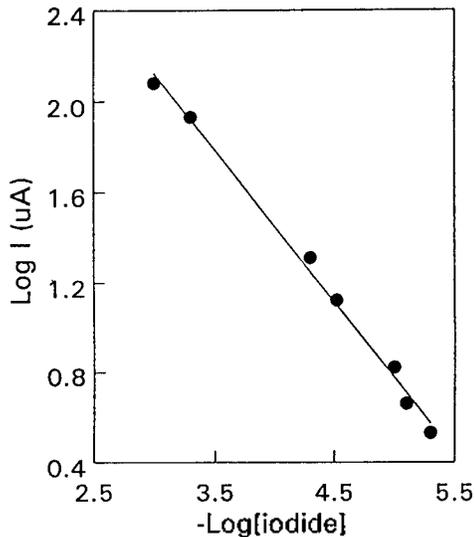


Fig. 7. Calibration plot of iodide ion from standard solution (deposition time: 10 min, composition of electrode: 40%, deposition temperature: 22 °C, scan rate: 100 mV/sec).

들의 방해작용을 검토하기 위해 여러 음이온을 혼합하여 산화전류의 크기 변화를 조사하였다. 방해작용에 사용한 음이온은 Cl^- , Br^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ClO_4^- 등이며, 각 음이온의 농도는 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 이었다. 이들 중에서 Cl^- , Br^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ClO_4^- 음이온은 I^- 이온의 측정에 방해가 없으나, SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 이온들은 I^- 이온의 측정에 방해작용을 한다. $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ SCN^- 이온과 I^- 이온이 공존할 경우 I^- 이온의 산화파가 32%의 감소를 보이며, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 와 공존하는 용액에 작업전극을 담근 후 측정하였을 때는 I^- 이온의 산화파가 명확하게 나타나지 않고 +0.7 V 근처에서 어깨파(shoulder) 형태의 산화파를 보여 측정이 어려웠다.

결 론

(Cin) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 착물로 변성시킨 CMCPE를 이용하여 I^- 이온을 선형주사 전류-전압법으로 정량하였다. 요오드 음이온의 정량을 위한 분석조건을 요약하면 다음과 같다. 변성전극의 조성은 탄소분말에 대한 (Cin) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 착물의 무게비가 40%(w/w%), 사용가능 전위범위는 +0.3 V ~ +0.95 V, 주사속도는

100 mV/s, 사전농축용액과 측정용액의 조성은 0.1 M KNO_3 , 농축시간은 10분 이었다. $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에서 $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 농도범위에서 양극벗김 전압전류법에 의한 요오드이온의 검량선을 작성하였으며, 검출한계는 $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 이었다. $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 의 I^- 이온 농도에서 4회 측정시에 표준편차는 $\pm 5.5\%$ 이었다.

본 연구는 기초과학연구원(BSRI-95-3410) 연구비에 의한 것으로 이에 감사를 표합니다.

인 용 문 헌

1. Wang, J. *Stripping Analysis, Principle, Instrumentation and Application*; VCH Publishers: FL, 1985.
2. Vydra, F. *Electrochemical Stripping Analysis*; John Wiley & Sons: New York, 1976.
3. Murray, R. W. *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1984; Vol. 13, pp 191~368.
4. Murray, R. W. *Molecular Design of Electrode*; John Wiley & Sons: 1992.
5. Aburuna, H. D. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 135.
6. Janata, J. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 207R~228R.
7. Wang, J. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 450R~453R.
8. Kalcher, K.; Kaufferman, J.-M.; Wang, J.; Vytras, I.; Neuhold, C.; Yang, Z. *Electroanalysis*. **1995**, *7*, 1.
9. Won, M. S.; Park, J. H.; Shim, Y. B. *Electroanalysis*. **1993**, *5*, 421.
10. Jeong, E. D.; Won, M. S.; Shim, Y. B. *Electroanalysis*. **1994**, *6*, 887.
11. Sun, G.; Mottola, H. A. *Anal. Chim. Acta.* **1991**, *242*, 233.
12. O'Shea, T. J.; Leech, D.; Smyth, M. R.; Vos, J. G. *Talanta*. **1992**, *39*, 443.
13. Brainia, K. Z. *Fersenius J. Anal. Chem.* **1982**, *312*, 428.
14. Yang, G.; Lu, M.; Zheng, Q.; Wang, A.; Jin, Z. *Electroanalysis*. **1995**, *7*, 591.
15. Kwak, M. K.; Park, D. S.; Won, M. S.; Shim, Y. B. *Electroanalysis*. in press.
16. Dyrek, M. *Ann. Soc. Chim. Polonorum.* **1976**, *50*, 2027.
17. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons: New York, 1986; p 254.