Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 20, No. 3, 213-218, 2007

내피온-에틸렌디아민이 수식된 유리탄소전극으로 구리(II) 이온의 정량

고영춘[1★] · 김희철[2]
[1]대불대학교 나노화학환경공학과, [2]전남대학교 대학원 화학과
(2007. 4. 16. 접수. 2007. 6. 7. 승인)

Determination of Copper(II) ion with a nafion-ethylenediamine modified glassy carbon electrode

Young Chun Ko[1★] and Hee Cheol Kim[2]
[1]Department of Nano-Chemical/Environmental Engineering, Daebul University, Chonnam 526-702, Korea
[2]Department of Chemistry, Graduate School, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
(Received April 16, 2007; Accepted June 7, 2007)

요 약 : Perfluorinated sulfonated polymer-ethylenediamine(nafion-en)이 수식된 유리탄소전극을 이용하여 Cu(II) 이온을 정량하였다. 이 수식전극의 en은 Cu(II) 이온과 $[Cu(en)_2]^{+2}$의 착물을 형성한다. Nafion-en이 수식된 유리탄소전극에서 시차펄스전압전류법에 의한 Cu(II) 이온의 환원봉우리전위는 -0.4402V(±0.0050V) (vs. Ag/AgCl)에서 측정되었고, 측정범위는 1.0×10^{-6}~1.0×10^{-4}M, 검출한계(3s)는 1.96×10^{-6}M 이었다.

Abstract: Copper(II) ion was measured with the use of a perfluorinated sulfonated polymer-ethylenediamine (nafion-en) modified glassy carbon electrode. The electrode mechanism was based on the chemical reactivity of an immobilized layer (nafion-en) to yield complex $[Cu(en)_2]^{+2}$. The reduction potential peak by differential pulse voltammetry(DPV) was observed at -0.4402V(±0.0050V) (vs. Ag/AgCl). The linear calibration curve was obtained from 1.0×10^{-6} to 1.0×10^{-4}M copper(II) ion concentration, and the detection limit(3s) was 1.96×10^{-6}M.

Key words : copper(II) ion, nafion-ethylenediamine modified glassy carbon electrode, differential pulse voltammetry

1. 서 론

산업 발달로 인해 발생된 환경오염은 인류가 생존을 위해 구체적으로 해결해야 할 과제이다. 산업 폐기물로 인해 발생된 중금속에 의한 수질오염은 독성이 강해서 매우 위험할 뿐만 아니라 생태계의 먹이사슬을 통해 인체에 축적되어 질병을 발생하게 한다.[1,2] 따라서, 수체 중 중금속의 검출은 중요한 관심거리가 되고 있다.

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)61-469-1306 Fax : +82-(0)61-469-1317
E-mail: ycko@mail.daebul.ac.kr

www.kci.go.kr

Table 1. A various modifiers and electrodes for analytes

Modifiers	Electrodes	Analytes
EDTA-polymer	Glassy carbon	Cu(II), Pb(II)[6]
Dodecyl sulfate ion	Glassy carbon	Fe(II)[7]
Dimethylglyoxime; 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline	Glassy carbon	Ni(II), Cu(II)[8]
α-Cyclodextrin	Carbon paste	Isomers of anisole[9]
Poly(*N*-vynylpyrrolidone)	Carbon	Phenols[10]
Curic hexacyanoferrate	Glassy carbon	Inactive cations[11]
Poly(pyrrole-*N*-carbodithionate)	Glassy carbon	Cu(II)[12]
Amino silane	Carbon paste	Ag(II)[13]
Nafion	Glassy carbon	Fe(II/III)[14]
8-Hydroxy quinoline	Carbon paste	Tl[15]

구리는 비교적 다른 금속에 비해 독성이 적고 동식물의 성장에 필수적인 요소이다. 즉 구리는 혈색소 합성, 철흡수, 성장촉진, 색소침착 및 조직방어 등의 작용을 돕는다. 이 같은 잇점에도 불구하고 많은 구리의 양이 섭취되었을 때 생명체의 죽음이 초래되기도 한다. 성인이 된 사람의 경우 대개 황산구리의 경구 치사량은 10~20 g이고, 흰쥐의 치사량은 960 mg/kg 정도이다.[2]

수체에서 중금속을 검출하여 그 수체의 특성을 이해하는 것은 현대 인류에게 있어 아주 중요한 관심거리이다. 그리고 본 실험에서 사용한 전기화학적 분석방법은 뛰어난 선택성, 우수한 감도, 그리고 비용의 경제성 등 많은 장점을 지니고 있다. 특히 일정 작용기를 이용한 화학수식전극의 의한 분석은 분석물의 감도와 선택성을 향상시킬 수 있기 때문에 많은 연구가 진행되어 오고 있다.[3-5] 또한 여러 분석학자들은 물질들을 분석하기 위해 전기화학적 전극반응에 다양한 수식체들을 이용해 왔다. 이 수식체들을 이용한 선행된 연구들을 *Table* 1에 나타냈다.

본 연구에서는 수질오염의 요인이 되는 Cu(II) 이온을 nafion과 에틸렌디아민(ethylenediamine: en)이 수식된 유리탄소전극을 이용하여 새로운 영역의 전위에서 시차펄스전압전류법으로 정량하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 시 약

염화구리(II) ($CuCl_2 \cdot 4H_2O$: Aldrich제)로 Cu(II)이온의 저장용액(0.1 M)을 만든 후, 매 실험을 수행하기 전에 용액을 완충용액으로 묽혀서 여러 농도의 표준용액을 제조하여 사용하였다. en과 nafion은 Aldrich제를 사용하였다. 완충용액 제조를 위해 사용한 시약과 그 외의 다른 시약들도 Aldrich제를 사용하였다. 완충용액은 pH=0.3, pH 1.0, pH 1.5, pH 2.0, pH 3.0 및 pH 4.0인 용액을 CRC handbook에 제시된 방법에 따라 조제하였으며, 모든 용액의 조제에 증류수제조기(Millipore co., France)로부터 만든 증류수를 사용하였다.

2.2. 전기화학측정과 사용기기

순환전압전류곡선과 시차펄스전압전류곡선을 얻기 위한 전기화학실험은 CHI model 610A 전기화학분석기를 사용하였다. 모든 측정은 3전극 셀(three-electrode cell)방식을 사용하였으며, 용액저항에 의한 iR 강하를 자동으로 보상하였다. 이때 셀의 구성은 다음과 같다. 기준전극으로 CHI111의 Ag/AgCl 전극, 보조전극으로 Pt wire, 작업전극으로 CHI104의 유리탄소전극(7.07 mm^2)을 사용하였다. 측정하려는 시료용액에 존재하는 용존산소는 매 실험을 수행하기 전에 5분 동안 질소기체를 사용하여 제거하였다. pH는 pH/ISE 메터(Orion model 710A, USA)가 사용하여 측정하였다.

2.3. 작업전극의 제조

5% nafion 용액을 에탄올로 묽혀 2% nafion 용액으로 만든 후, 이 용액을 수식체로 사용하였다. 일정농도의 en이 포함되도록 하기 위해 nafion-en 수식전극을 제조하기 위해, 위의 제조된 용액들을 깨끗한 유리탄소전극의 표면 위에 1 μL 떨어 뜨린 후 용매인 에탄올이 공기 중에서 증발되도록 하였다. 에탄올이 증발된 후 전극표면에 도포된 층은 60초 동안 드라이어로 건조시켰다. 작업전극을 수식하기 전에 매번 0.05 μm 감마-알루미나 분말을 현탁시킨 용액으로 연마하여 이차증류수로 씻은 후 전극표면을 깨끗이하기 위해 초음파세척기로 약 1분 동안 쪼였다. 그 후 이차증류수로 씻고, 에탄올로 씻은 다음 공기 중에서 건조하여 사용하였다.

www.kci.go.kr

Table 2. Effect of differential pulse peak current and potential with a change of the number of renewed electrode successively in pH 1.0 buffer solution containing 1.0×10^{-5}M Cu(II) ion.

Concentration of ethylenediamine (mM)	Peak current(i_p) (μA)	Peak pontential(E_p) (V)
3.0	1.0126	-0.4361
4.0	1.0698	-0.4362
5.0	1.1255	-0.4402
5.7	1.1889	-0.4402
6.0	1.2098	-0.4402
7.0	1.2096	-0.4402
8.0	1.2096	-0.4402

Preconcentration potential= -0.3 V; Preconcentration time= 10 min

2.4. 실험방법과 nafion-en 수식전극의 안정성

사전농축은 Cu(II) 이온이 들어있는 pH 1.0인 완충용액에 화학수식 된 전극을 담그고 10분 동안 -0.30V의 일정전위가 가해지면서 실행되었다. 10분 동안 사전농축을 한 후 전압전류의 측정을 위해 -0.20V의 전위에서 -0.70V까지 음의 방향으로 주사하며 봉우리전류를 측정하였다. 전기화학 측정 후 전극을 0.1M HCl 용액에 담가서 15분 동안 자석교반기로 교반 한 다음, 이차증류수로 씻은 후 다시 완충용액으로 씻어내서 전극표면을 재생하였다. 전극표면으로부터 Cu(II) 이온이 제거된 것은 이 재생된 전극을 사용하여 시차펄스전압전류 곡선을 그려봄으로써 확인할 수 있었다. 즉 주사범위에서 아무런 피크도 나타나지 않았다. 위와 같이 재생된 전극이 연속적으로 사용 가능한지의 여부 및 전극의 안정성을 알아보기 위해 pH 1.0인 완충용액에서 1.0×10^{-5}M Cu(II) 이온을 정량 해보았다 (*Table* 2). 전극재생 횟수의 증가에 따라 봉우리전위는 양 전위 방향으로 이동되었고, 전류는 감소되었다. 이로써 nafion-en의 수식전극이 전극재생 횟수의 증가에 따라 불안정하게 되어 감을 알 수 있다. 1회 전극재생에는 2.6%, 2회에는 4.8%, 3회에는 17%, 4회에는 39%의 봉우리전류 감소를 보였다. 이 전극표면의 재생방법은 2회 이하의 경우에만 5% 내의 상대오차 범위에서 Cu(II) 이온이 정량 될 수 있음을 보였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학 수식전극의 최적 조성

3.1.1. en 농도의 영향

Cu(II) 이온에 대한 환원반응의 감응전류를 측정하고 비교함으로써 nafion에 고정시키는 데 적합한 en의 농도를 구하기 위한 최적조건을 조사하였다. 수식하기 위한 en의 알맞은 농도를 결정하기 위해 en의 농도를 변화시키면서 1.0×10^{-5}M Cu(II) 이온에 대한 환원반응의 감응전류을 시차펄스전압전류법으로 조사하였다. 2% nafion에서, en농도를 3.0×10^{-3}M에서 8.0×10^{-3}M까지 변화시키면서 전극을 제작하였다. 이 제작된 전극을 사용하여 1.0×10^{-5}M Cu(II) 이온의 용액에서 10분 동안 Cu(II) 이온을 사전농축 시킨 후 -0.4402(±0.0050)V(vs. Ag/AgCl)에서 봉우리전류를 측정하였고, 이 측정한 결과를 *Fig.* 1에 도시하였다. *Fig.* 1에서 보인 것처럼 en의 농도비가 증가함에 따라 봉우리전류는 증가한다. 그러나 en의 농도가 6.0×10^{-3}M en이상에서 봉우리전류는 더 이상 증가하지 않는다. 본 실험에서는 전극조성 최적조건을 6.0×10^{-3}M en이 포함된 2% nafion 용액으로 하였다.

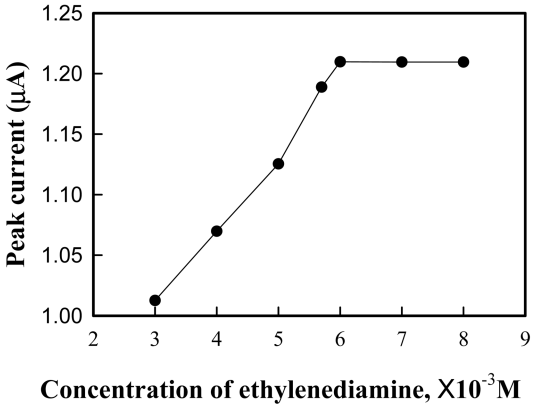

Fig. 1. Dependence of differential pulse peak current for a change of en concentration in pH 1.0 buffer solution containing 1.0×10^{-5}M Cu(II) ion. Preconcentration time 10 min; Preconcentration potential -0.30V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

3.1.2. pH의 영향

Nafion-en 수식전극을 사용하여 Cu(II) 이온을 정량할 때 지지전해질로 사용된 완충용액의 최적 pH를 결정하기 위하여 1.0×10^{-5} Cu(II) 이온이 포함된 각각 완충용액의 pH를 0.3에서 4.0까지 변화하였다. 각각의 완충용액에 -0.30V(vs. Ag/AgCl)의 전위를 가하여 Cu(II)이온을 10분 동안 사전농축 시킨 후, -0.20V에서 -0.70V까지 음의 방향으로 전위를 가하면서 Cu(II) 이온의 착물인 $[Cu(en)_2]^{2+}$의 환원반응에 대한 감응전류를 조사하였다. 각각의 완충용액에서 $[Cu(en)_2]^{2+}$의 환

www.kci.go.kr

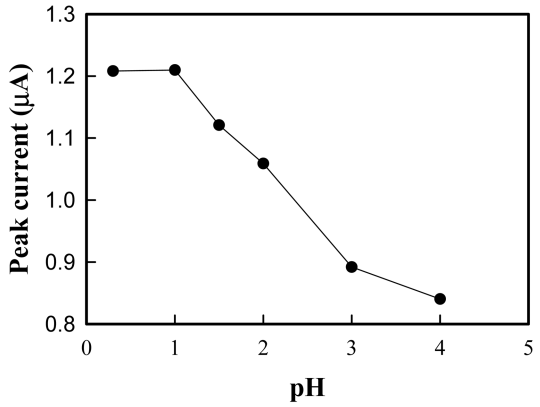

Fig. 2. Dependence of differential pulse peak current for pH variation containing 1.0×10^{-5}M Cu(II) ion at a nafion-en modified electrode.
Preconcentration time 10 min; Preconcentration potential -0.30V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

원봉우리전류(i_p)를 *Fig.* 2에 도시하였다. *Fig.* 2에서 볼 수 있는 것처럼 pH가 1.0 일 때 봉우리전류는 가장 큰 값을 보였고, 그 외의 pH에서는 환원봉우리전류 값이 감소하였다. 그러므로 본 실험에서는 Cu(II) 이온을 정량하기 위한 완충용액의 조건을 pH 1.0으로 고정하여 실험하였다. 그러나, 용액의 pH가 감소됨에 따라 환원봉우리전위가 양으로 이동됨으로써 Cu(II)-en 착물의 안정성이 감소하였다. pH 5.0 이상의 완충용액에서는 Cu(II) 이온이 완충용액과 침전을 형성하므로 정량실험을 수행하기에는 적절하지 않았다.

3.1.3. 사전농축전위의 영향

Nafion-en으로 수식된 전극을 사용함으로써 사전농축전위 대 농축된 Cu(II) 이온의 환원봉우리전류를 조사하기 위해 -0.20V에서 -0.70V(vs. Ag /AgCl)까지 전위를 가하였다. 사전농축전위를 각각 0, -0.10, -0.20, -0.27, -0.30, -0.33 및 -0.40V로 가하면서 10분 동안 사전농축을 한 후, $[Cu(en)_2]^{2+}$의 환원봉우리전류를 측정하기 위해 -0.20V에서 -0.70V까지 음의 방향으로 전위를 가하면서 시차펄스전압전류법을 수행하였다. Cu(II) 이온을 전극표면에 사전농축 시키는 전위에 대한 시차펄스전압전류곡선의 환원봉우리전류 값을 *Fig.* 3에 나타냈다. *Fig.* 3에서 볼 수 있는 것처럼 사전농축전위가 -0.30V로 가해졌을 때 가장 큰 전류를 나타냈다. 그러므로 본 실험에서는 사전농축전위를 -0.30V로 고정시켜 실험을 수행하였다.

3.1.4. 사전농축시간의 영향

Nafion-en으로 수식된 전극을 사용하여 Cu(II) 이온을 정량할 때, 전극표면에 Cu(II) 이온을 사전농축 시키는 최적시간을 조사하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. Cu(II) 이온의 농도가 다른 각각 시료를 포함한 용액에 대하여 사전농축시간을 변화시키면서 시차펄스전압전류법을 수행하였다. 시료용액 10 mL에 nafion-en 수식전극의 수식시간을 30초에서 40분까지 증가시키고 전위를 -0.30V로 일정하게 가하면서 Cu(II) 이온을 사전농축 시킨 후, 전위를 -0.20V에서 -0.70V까지 주사하였다. 이렇게 사전농축 된 물질의 환원봉우리전류 값들을 *Fig.* 4에 나타냈다. *Fig.* 4에

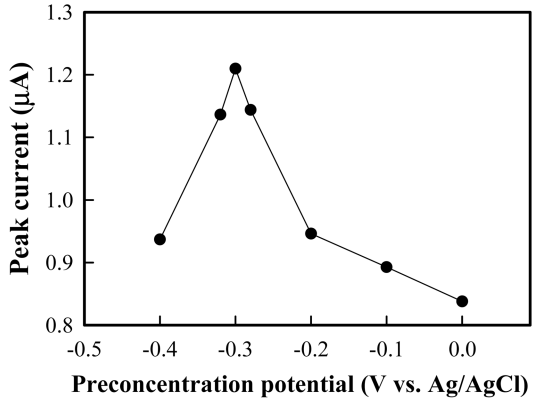

Fig. 3. Dependence of differential pulse voltammetric response for the preconcentration potential in pH 1.0 buffer solution containing 1.0×10^{-5}M Cu(II) ion. Preconcentration time 10 min; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

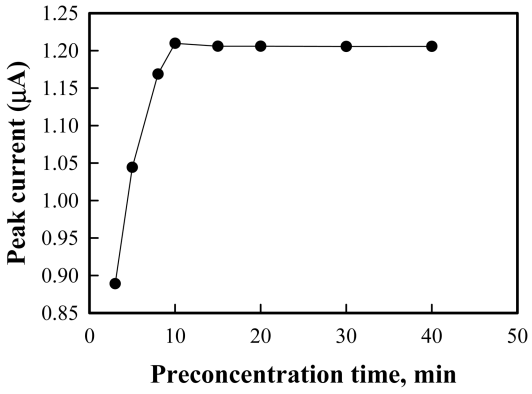

Fig. 4. Dependence of differential pulse voltammetric response for the preconcentration time in pH 1.0 buffer solution containing each 1.0×10^{-5}M Cu(II) ion. Preconcentration time 10 min; Preconcentration potential -0.30V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

www.kci.go.kr

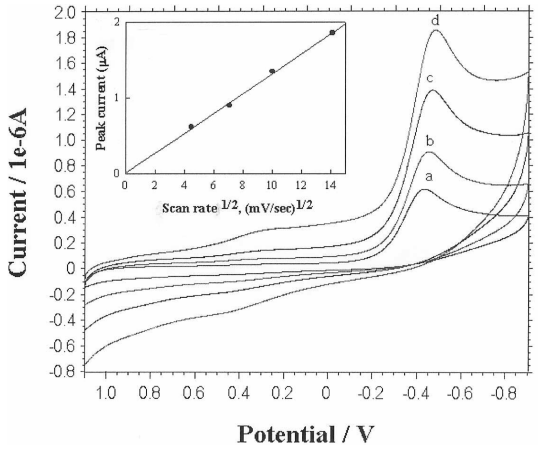

Fig. 5. Cyclic voltammograms at variable scan rate, a) 20, b) 50, c) 100, and d) 200 mV/sec, in pH 1.0 buffer solution containing 1.0×10^{-5}M Cu(II) ion. Preconcentration potential -0.30V; Preconcentration time 10 min.

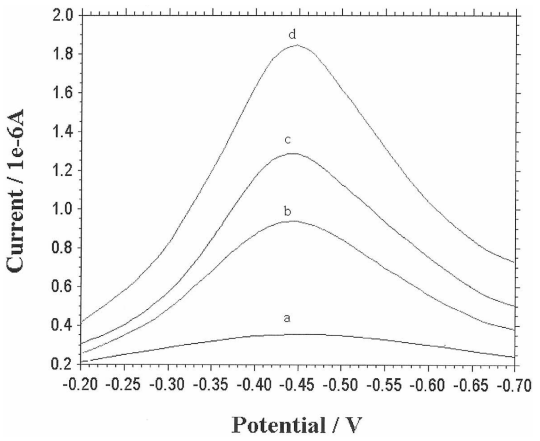

Fig. 6. Differential pulse voltammograms for different concentration of Cu(II) ion in pH 1.0 buffer solution, (a) 0 (nafion-en modified), (b) 1.0×10^{-6} (c) 5.0×10^{-6} and (d) 1.5×10^{-5} Cu(II) ion.
Preconcentration potential -0.30V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

나타낸 바와 같이 1.0×10^{-5}M Cu(II) 이온의 경우, 사전농축시간을 늘려감에 따라 환원봉우리전류의 크기가 증가하지만 10분 이후부터는 봉우리 전류의 크기가 거의 파과점에 도달하였다. 그러므로 본 실험에서는 시료가 사전농축 되기 위한 최적시간을 10분으로 하였다.

3.2. 순환전압전류법과 시차펄스전압전류법의 측정

1.0×10^{-5}M Cu(II) 이온이 들어있는 pH 1.0인 완충용액에서 10분 동안 nafion-en이 수식된 유리탄소전극으로 순환전압전류법의 실험을 한 결과를 *Fig.* 5에 나타내었다. Cu(II) 이온의 환원은 -0.4402±0.0050V (주사속도: 50 mV/sec)에서 일어났다. 순환전압전류법 으로 측정한 것을 더욱 감도가 좋은 시차펄스전압전류법으로 측정한 결과, nafion-en이 수식된 전극에서 Cu(II) 이온의 환원(주사속도 : 20mV/sec)은 -0.4402V ±0.0050(vs. Ag/AgCl)에서 일어났고 그 봉우리 전류는 1.2098 μA였다. 이는 수용액중의 Cu(II) 이온과 전극표면의 en이 $[Cu(en)_2]^{2+}$의 착물을 형성함으로써 이 착물의 구리(II) 이온이 환원되어 봉우리전류가 증가되기 때문이다.

이 때 전극표면에서 반응과정은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$Cu^{2+} + 2en \rightarrow [Cu(en)_2]^{2+}$$

$$[Cu(en)_2]^{2+} + 2(nafion\text{-}SO_3)^- \rightarrow (nafion\text{-}SO_3)_2^- [Cu(en)_2]^{2+}$$

$$+e^-$$

$$(nafion\text{-}SO_3)_2^- [Cu(en)_2]^{2+} \rightleftharpoons (nafion\text{-}SO_3)_2^- [Cu(en)_2]^{+} - e^-$$

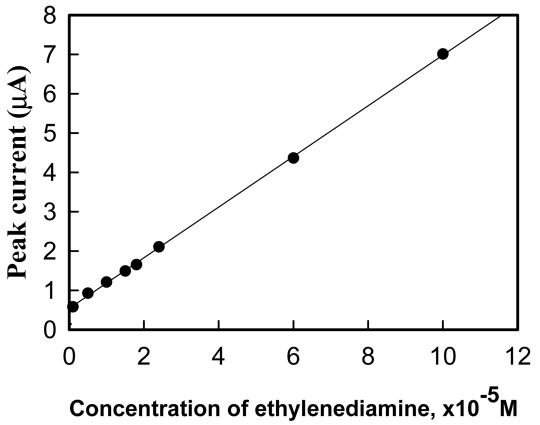

Fig. 7. Standard calibration curve for determination of Cu(II) ion at a nafion-en modified electrode by differential pulse voltammogram in pH 1.0 buffer solution. Preconcentration potential -0.30V; Scan rate 20 mV/sec; Pulse amplitude 50 mV.

3.3. 시차펄스전압전류법에 의한 Cu(II) 이온의 정량

앞서 실험한 최적조건을 이용하여 5.0×10^{-7}~1×10^{-4} M Cu(II) 이온에서 nafion-en으로 수식된 전극을 사용한 시차펄스전압전류곡선과 환원봉우리전류값들을 각각 *Fig.* 6에 나타냈고, 그 환원봉우리전류값을 농도에 대해 도시하여 표준검량선을 얻었다(*Fig.* 7). 이 때 Cu(II) 이온 농도가 0으로 수렴됨에 따라 *Fig.* 7을 보면 절편이 원점을 통과하지 않고 0.5423 μA 값을 갖는다. 이것은 nafion-en의 환원전류와 농도분극 때문이라고 간주되어진다. 직선의 기울기는 0.6441이고 상관

www.kci.go.kr

Table 3. Effect of interfering ions for the determination of 1.0×10^{-5}M Cu(II)[a] ion in pH 1.0 buffer solution. Preconcentration potential = -0.30V; Preconcentration time = 10 min; Scan rate = 20 mV/sec; Pulse amplitude = 50 mV/sec

Metal ion	Peak Current (i_p) (μA)	Peak current change (%)
Ni^{2+}	0.9183	-24.1
Mn^{2+}	1.1773	-2.71
Zn^{2+}	0.9825	-18.8
Pb^{2+}	1.1633	-3.82
Cd^{2+}	1.5740	+30.1

[a]Cathodic peak current(i_p) : 1.2098 μA

계수(γ)는 0.9997이었으며, 3s법을 이용한[16] Cu(II) 이온의 검출한계는 1.96×10^{-6}M이었다.

3.4. 방해이온의 영향

위의 실험방법으로 Cu(II) 이온을 정량 할 때, 방해이온의 영향을 알기 위해 Mn(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) 및 Ni(II)의 이온에 대해 조사하였다. 앞에서 조사한 최적 실험조건에서 Cu(II) 이온의 농도에 비해 방해이온의 농도가 5배 진한 경우에 대해 시차펄스전압전류법으로 봉우리전류 값을 구했고, 상대오차를 구했다 (*Table* 3). *Table* 3에 나타난 바와 같이 Mn(II) 및 Pb(II) 이온의 금속들은 Cu(II)이온의 정량에 거의 방해를 주지 않으나, Zn(II)와 Ni(II) 이온들은 큰 방해효과를 주었다. 이것은 nafion-en의 화학수식전극에서 Cu(II) 이온과 함께 Ni(II)과 Zn(II) 이온들이 en과 착물을 형성함으로써 Cu(II) 이온의 정량에 방해를 일으키기 때문이다. Mn(II)과 Pb(II)의 이온들은 Ni(II)와 Zn(II) 이온들에 비해 en과의 착물형성상수가 작기 때문에 Cu(II) 이온의 정량에 방해효과가 작은 것으로 간주된다. 그러나 Cd(II) 이온이 Cu(II) 이온의 용액 중에 공존하는 경우에 Cu(II) 이온의 환원봉우리전류가 오히려 증가하였는데 이는 이미 보고된 것처럼[17] Cu(II) 이온의 전기화학적 전환에 Cd(II) 이온이 촉매작용을 한 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 nafion-en이 수식된 유리탄소전극으로 Cu(II) 이온을 시차펄스전압전류법으로 정량한 결과는 다음과 같다.

1. Cu(II) 이온 정량의 최적조건은 pH 1.0인 완충용액에서 사전농축시간을 10분, 펄스진폭을 50 mV, 주사속도를 20 mV/sec로 하였고, 전위를 -0.20V에서 -0.70V까지 음의 방향으로 주사시켰으며 이때 Cu(II) 이온의 환원봉우리전위는 -0.4402(±0.0050) V(vs. Ag/AgCl)였다.

2. 본 실험은 1.0×10^{-6}~1.0×10^{-4}M의 농도범위에서 직선성이 성립하였고, 기울기는 0.6441, 상관계수는 0.9997이었다. 그리고 검출한계는 3s법으로 1.96×10^{-6} M이었다.

참고문헌

1. J. Wang,Stripping Analysis: Principles, Instrumentations and Applications, VCH Publishers, Deerfield Ceach, Weinheim, 1985.
2. M. Camptull, “Sensor Systems for Environmental” Monitoring, Champman & Hall, 1987.
3. S. Dong and Y. Wang, *Electroanalysis*, **1**, 99 (1989).
4. H. -X. Zhang, A. -M. Cao, J. -S. Hu, L. -J. Wan, and S. -T. Lee, *Anal. Chem.* **78**, 1967 (2006).
5. T. Inoue and J. R. Kirchhoff, *Anal. Chem.* **74**, 1349 (2002).
6. M. A. Rahman, M. -S. Won, and Y. -B. Shm, *Anal. Chem.* **75**, 1123 (2003).
7. Y. C. Ko, J. A. Kim, and K. H. Chung, *Anal. Sci. & Tech.,* **10**, 427 (1997).
8. R. P. Baldwin, J. K. Christensen, and L. Kryger, *Anal. Chem.,* **58**, 1790 (1986).
9. T. Mutus, J. Fujihara, and Y. J. Osa, *Electrochem.* Soc., **129**, 1681 (1981).
10. L. A. Coury, Jr., E. M. Birch, and W. R. Heineman, *Anal. Chem.,* **60**, 553 (1988).
11. K. N. Thomsen and R. P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **61**, 2594 (1989).
12. D. M. T. O'riordan and G. G. Wallace, *Anal. Chem.,* **58**, 128 (1986).
13. G. T. Cheek and R. P. Nelson, *Anal. Lett.,* **11**, 393 (1978).
14. Y. Shuxun, *Microchem. J.*, **52**, 216 (1995).
15. S. B. Khoo, *Electroanalysis*, **74**, 379 (1995).
16. K. W. Kim, H. C. Kim, S.-H. Kim, B. H. Park, Y. H. Kim, K. N. Kim, and Y. C. Ko, *J. Kor. Chem. Soc.*, **20**, 115 (2003).
17. W. Diewald, K. Kalcher, C. Neuhold, and R. J. Magee, *Anal. Chim. Acta,* **73**, 237 (1993).

www.kci.go.kr