

## 전압전류법(Voltammetry)의 분석적 응용

김일광\* · 박성우 †

\*원광대학교 화학과

국립과학수사연구소 법과학부

(1996. 7. 20. 접수)

## Analytical Application of Voltammetry

Il-Kwang Kim\*, Sung-Woo Park †

\*Department of Chemistry, Won Kwang University, Iksan City, 570-749, Korea

† Department of Forensic Science, National Institute of Scientific Investigation, Seoul, 158-097 Korea

(Received July 20, 1996)

### 1. 서론

전압전류법은 작업전극에 전압을 공급하면서 전류의 변화를 측정하여 시료에 대한 정보를 얻어 내는 전기화학적 방법의 일종이다. 1920년대 초 체코의 화학자 Heyrovsky는 적하수은전극(dropping mercury electrode : DME)을 사용하는 방법을 발명하여 폴라로그래피라 하였다. 그 후 같은 원리이지만 수은전극을 쓰면 폴라로그래피, 백금이나 탄소 등의 고체전극을 쓰면 전압전류법이라 하게 되었다. 전압전류법은 최근 전자기술의 진보와 기기장치의 발달에 힘입어 폭넓은 응용성과 뛰어난 감도의 분석기능을 갖게 되었다. 특히, 전압전류법의 일종인 벗김전압전류법(striping voltammetry : SV)은 ppb 혹은 그 이하의 농도까지 유독 중금속을 분석할 수 있으므로 극미량분석에 효과적인 방법으로 많이 이용되고 있다. 이 방법은 X-선 형광분석법이나 방출분광법보다 감도가 좋은 것으로 나타나고 있으며, 미량의 유기성분 및 nitrate, nitrite, cyanide, sulfide, chloride 등의 음이온 측정에도 유용하게 이용되고 있다.

전압전류법은 비교적 저가이면서도 정확성과 재현성이 뛰어나 분석화학의 거의 모든 분야에서 폭넓게

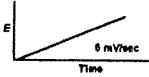
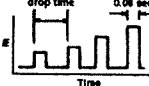
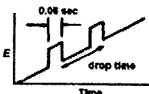
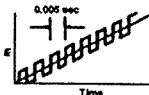
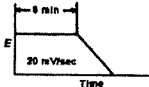
응용할 수 있으며, 이런 응용은 특히 물분석(폐수, 음용수, 하천수), 식품, 제약, 도금, 화학공업 등에서 폭넓게 자리잡아 가고 있다. 스위스와 같은 여러 국가들에서는 수질 관리를 위한 공식적인 분석방법으로 적용하고 있으며, 미국에서는 제약 분석에서의 공식 방법으로 이용되고 있다. Table 1에 대표적인 전압전류 방법들과 감도를 비교하여 나타내었다. 이들 방법의 특징과 원리, 그리고 분석예를 간단히 설명하고 벗김전압전류법에 대하여 주로 지면을 채우고자 한다.

### 2. 직류 폴라로그래피(Direct current 폴라로그래피 : DCP)

#### 2.1. 측정원리

Fig. 1은 전형적인 폴라로그래피의 장치로서 적하수은전극을 작업전극으로 사용한 예이다. 적하수은전극은 전기전도도가 좋은 수은방울이 연속적으로 생성되므로, 전극 표면이 항상 깨끗하고 결과의 재현성이 좋은 장점이 있어 오늘날에도 전기화학 실험에 1차적으로 사용된다. 적하수은전극은 5~20cm 길이의 모세관을 통해 0.1~1mm 직경의 수은방울이 재현성 있게 떨어지며 drop time은 1~5초이다.

Table 1. 폴라로그래피의 종류와 감도의 비교

종 류	Programming Wave form	감 도
(A) DC Polarography		100 0 ppm 0.1 0.01 0.001 DC
(B) Normal Pulse Polarography		Normal Pulse
(C) Differential Pulse Polarography		Differential Pulse
(D) Square Wave Voltammetry		Square Wave
(E) Stripping Voltammetry		Stripping

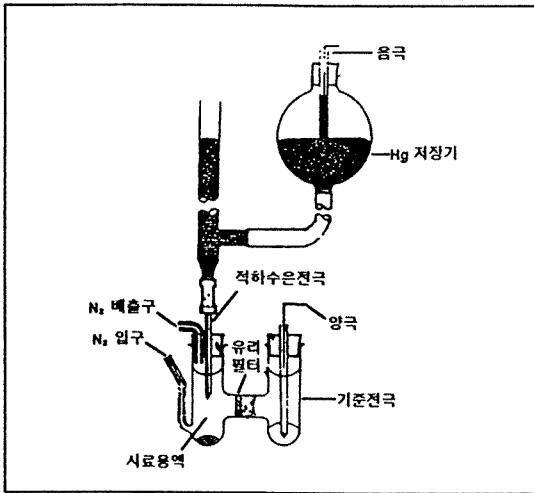


Fig. 1. 폴라로그래피의 고전적 모형도

전기화학적으로 활성인 화학종을 포함하는 용액 속에 담겨진 전극에 전압을 가해 준다면 산화·환원반응이 일어나며, 이 때 전압과 산화·환원종간의 관계는 Nernst식으로 표현된다.



전극에 걸리는 전압은 (1)식과 같이 쓸 수 있고,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (1)$$

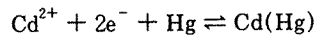
온도를 25℃, 묽은 용액이라고 하면 (2)식과 같이 Nernst식으로 쓸 수 있다.

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (2)$$

따라서 작업전극에 가해 주는 전압을 변화시키면 용액 중에 존재하는 산화종과 환원종간의 비율인 농도비가 변한다. 이는 전자의 이동에 의한 것으로 전자의 이동 정도는 전류의 측정으로 알 수 있다.

### 2.2. 폴라로그램

Fig. 2의 A 곡선은 0.1M KCl을 지지전해질로 하고 여기에  $5 \times 10^{-4}$  mol의 농도가 되게 cadmium 이온을 첨가시킨 용액의 전압과 전류 관계를 보여 준다. B 곡선은 0.1M KCl만의 전압전류곡선으로, A 곡선과 다른 잔류전류를 나타낸다. A곡선은



과 같이 cadmium의 환원반응에 의해 나타난 것이다. 이 그림에서 보듯 KCl 용액만을 측정할 경우와 cadmium 이온이 포함된 경우의 측정 전류값은 서로 다르게 나타나는데, 이 전류값의 차를 확산전류(diffusion current)라고 한다. 확산전류의 1/2에 해당하는 전압을 반파전위(half wave potential,  $E_{1/2}$ )라 하는데, 반파전위는 산화·환원종에 따라 다르며, 이 수치로서 산화·환원종의 정성분석이 가능한 것이다.

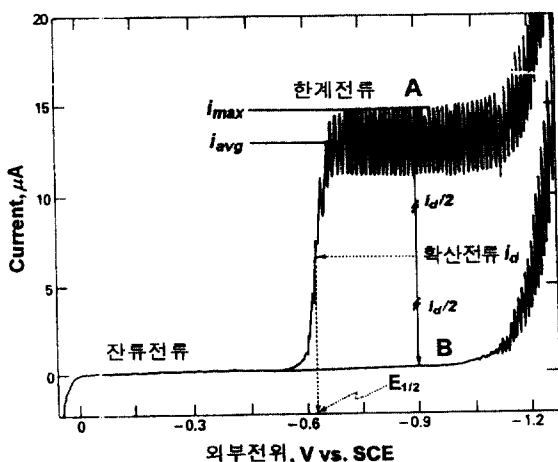


Fig. 2. Cadmium 이온을 포함한 용액에서 측정된 polarogram

플라로그래피에서의 정량분석은 확산전류가 반응 물질의 농도에 비례한다는 데서 출발한다. 1934년 Ilkovic은 적하수은전극을 사용하여 측정된 확산전류를 여러 가지 조건과 연관지어 (3)식을 제안하였다.

$$i_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (3)$$

여기서 n은 전극반응에 관계하는 전자수, D는 확산 계수, m은 수은의 유출속도, t는 수은방울의 수명, C는 시료용액 중 수은과 반응하는 물질의 농도이다. 일정한 플라로그래피 장치와 일정한 실험 조건에서 n, m, t는 상수로 볼 수 있고, 지지 전해질과 특정 물질에 따라 D값도 일정하게 유지할 수 있으므로 결국 확산전류는 농도에 따라 변화함을 알 수 있다.

### 3. 시차펄스 플라로그래피(Differential pulse 플라로그래피 : DPP)

시차펄스 플라로그래피에서는 Fig. 3과 같은 wave form을 사용하고 가해지는 펄스의 주기마다 전류를 측정하여 Faraday 전류와 Capacitance 전류를 구분하므로 고감도의 분석이 가능하다.

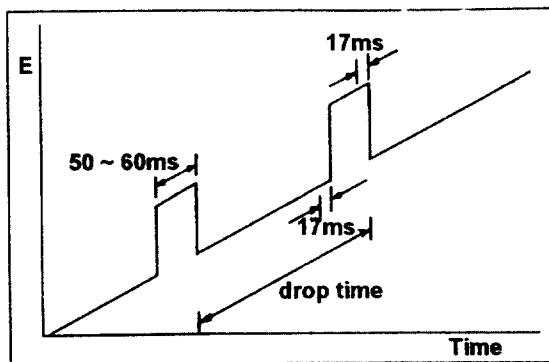


Fig. 3. DPP에서 사용되는 파형

고정된 크기의 pulse를 linear voltage lamp와 결합하여 만든 이 wave form에서 펄스의 주기는 수은전극의 적하시간과 같다. 하나의 수은방울에 대해 linear voltage가 일정하게 증가하며 가해지다가 수은방울의 표면적이 최대가 될 때, 약 50ms 동안 순간적으로 pulse가 가해진다. 수은방울 하나에 대해 전류는 두번씩 측정하게 되는데, 첫번째는 pulse가 가해지기 직전 17ms 동안이고, 두번째는 pulse의 마지막 17ms 동안이다.

전류를 측정할 이 두 부분에서는 Fig. 4에서와 같이 capacitance 전류가 최소로 되므로 거의 순수한 faradaic 전류를 측정할 수 있다. 전극에서의 산화·환원 반응에 의해 흐르는 faradaic 전류만을 순수하게 측정할 수 있게 됨에 따라 기존의 방법에 비해 감도가 크게 향상되었다.

두 번의 전류측정이 끝나면 두번째 전류값에서 처음 전류값을 빼어 기록한다. 시차펄스 플라로그래프는 Fig. 5와 같이 가해진 전위와 전류차와의 관계 그래프가 된다. 이는 직류 플라로그래프의 미분값과 비슷하게 피크 모양으로 나타난다. Fig. 6은 여러 가지 플라로그래피의 감도를 비교한 것이다. 이 플라로그래프들은 0.1M HNO<sub>3</sub> 중의 lppm Pb<sup>2+</sup>과 CD<sup>2+</sup>을 분석한 것이며, 4가지 방법에 대한 전류범위, 적하시간, 주사속도는 모두 동일한 조건이다.

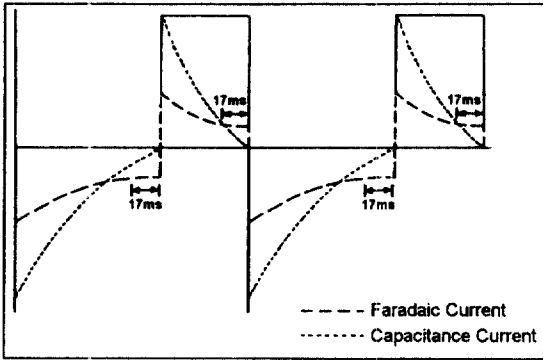


Fig. 4. 적하수은방울에서 pulse가 가해질 때 시간에 따른 faradaic 전류와 capacitance 전류의 변화

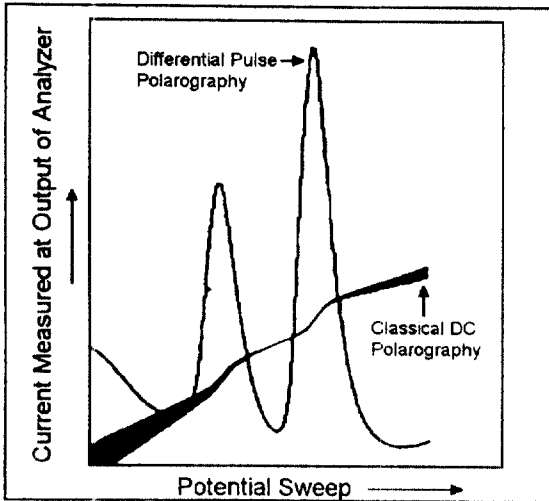


Fig. 5. DC Polarogram과 Difference Pulse Polarogram

#### 4. 네모파 전압전류법(Square Wave Voltammetry : SWV)

1957년 Baker에 의해 개발된 네모파 전압전류법은 오래 전부터 통상적인 정량분석에 유용한 방법으로 주목되어 왔다. 그러나 전자기술의 발전이 이를 따르지 못해 실제 이용에는 많은 제한이 있었다. 그러다가 최근 microprocessor의 도입으로 실용화되기에 이르렀다. 네모파 전압전류법에 사용되는 전위파형은 Fig. 7과 같다. 이는 계단파형에 대칭적인 네모파형을 겹쳐서 만든 것이다.

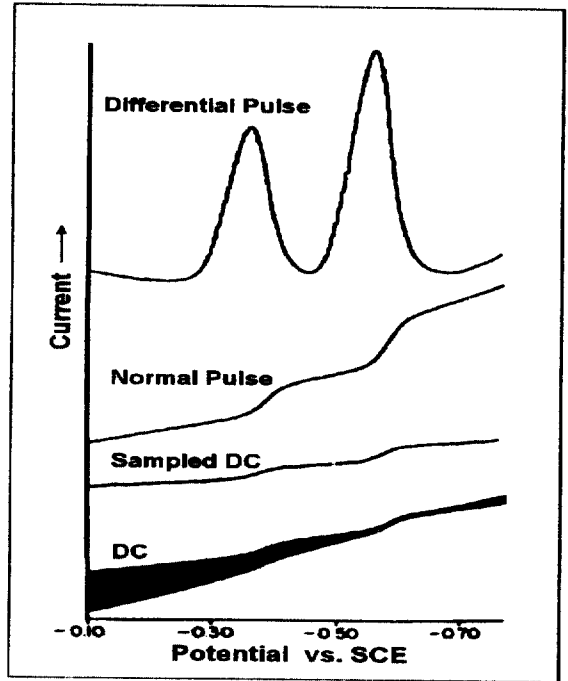


Fig. 6. 여러 가지 플라로그래피 방법의 감도 비교

보통 다른 펄스방법에서 주사속도는 5mV/sec 정도이다. 그러나 네모파 전압전류법에서는 1200mV/sec까지 주사속도를 높여 사용할 수 있다. 따라서 분석시간은 보통 3분에서 수 초로 크게 단축되었다. 전류의 측정에는 시차펄스 플라로그래피에서와 같이 forward pulse의 끝에서 한 번, reverse pulse의 끝에서 한 번 측정된다. 한 cycle 동안 capacitance 전류가 최소가 되는 두 부분에서 전류를 측정하기 때문에 주사속도의 증가에도 불구하고 감도는 떨어지지 않는다. 수은방울 하나에서 모든 분석이 완료되므로 수은방울을 계속 흐르게 하는 기존의 방법에서 문제가 될 수 있는 base line drift를 제거하였다. Fig. 8은 같은 시료를 시차펄스(A)와 네모파(B) 방법으로 분석한 것이다. 전류값을 비교해 보면  $10^0$  nA에서  $10^1$  nA로 10배 정도 더 크게 나타났음을 알 수 있다.

감도를 증가시키기 위해 한 시료를 같은 조건에서 여러 번 분석하는 평균다중주사(averaging multiple scan) 방법도 도입되었다. 매 분석마다 수은방울이 새로 형성되며 여러 번 분석한 후 평균만이 최종적으로 기록이 된다. Fig. 9는 다중주사에 의해 잡신호가 제거

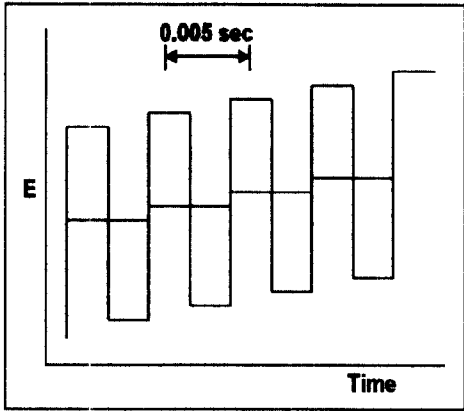


Fig. 7. 네모파 전압전류법에 사용되는 전위파형 펄스

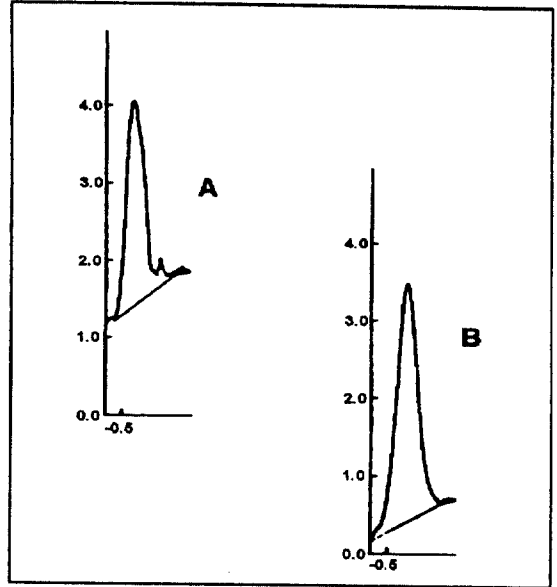


Fig. 9. 10 $\mu$ L Cd<sup>2+</sup>의 네모파 전압전류 그림  
(A) 1 cycle  
(B) 10 cycle

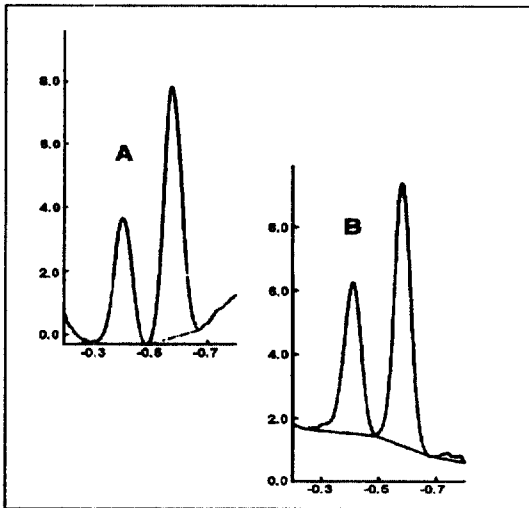


Fig. 8. 100 $\mu$ g/L의 Pb<sup>2+</sup>와 Cd<sup>2+</sup>의 voltammogram  
(A) Difference pulse  
(B) Square wave

된 플랴로그래를 나타낸 것이다. 이렇게 반복주사를 해도 분석에 필요한 시간은 다른 펄스방법과는 비교할 수 없을 정도로 짧다.

**5. 벗김 전압전류법(Stripping Voltammetry : SV)**

벗김분석은 시료용액으로부터 분석물질을 작업전극(예 : 수은방울이나 흑연 혹은 백금판)에 미리 농축(preconcentration, deposition)하는데, 이것은 일종의 전기화학적 추출과정이라고 할 수 있으며, 농축된

분석물질을 전기화학적으로 벗기면서 그 양을 측정하는 것이다. 벗김전압전류법에 관하여는 Wang<sup>46</sup>의 저서에 잘 설명되어 있으며, 여기서는 그 내용을 많이 참고하여 요약한다.

미량의 금속원소 분석을 위해 가장 널리 쓰이는 것이 산화 벗김 전압전류법(anodic stripping 전압전류법 : ASV)이다. ASV는 두 단계로 진행된다. 처음 단계는 시료용액의 금속이온을 -(cathodic) 전위에서 환원하여 수은전극에 농축 혹은 석출하는 것으로 시료용액보다 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>배 정도 농축된다. 두번째 단계는 아말감으로 석출된 금속에 전위를 +(anodic) 방향으로 가해 주면 자신의 산화전위에 이를 때 금속양이온으로 산화되면서 피크전류를 나타내게 된다. 이 때의 피크전류는(전류높이 :  $i_p$ ) 실험조건이 같은 경우 시료용액의 금속이온농도와 비례하며 피크전위(피크위치 :  $E_p$ )는 금속마다의 고유 산화전위값으로 성분분석에 이용된다.

벗김분석의 다른 형태로서 전위차 벗김분석(potentiometric stripping analysis : PSA)은 아말감으로 된 금속을 재산화시킬 때 ASV와는 달리 용액 중의 산화제(O<sub>2</sub>, Hg<sup>+2</sup>, Cr<sup>+6</sup>)를 이용하며, 산화과정 중 작업전극의 전위변화를 시간의 함수로 나타낸다. 이 때 두 개

의 연속적인 평형점 사이의 시간경과가 금속의 농도와 비례된다.<sup>1,2</sup>

환원벗김 전압전류법(cathodic stripping 전압전류법 : CSV)은 ASV와 역으로 예비농축단계에서 반응물질을 전극상에 불용성막으로 산화시키고, -(cathodic) 전위로 주사하면서 불용성막이 환원되는 과정을 측정한다. 수은과 불용성 염을 형성할 수 있는 유기·무기화합물의 정량분석에 이용된다.<sup>3-6</sup>

## 5.1. 원리

### 5.1.1. 농축(석출) 과정(Preconcentration : deposition step)

초미량 벗김분석의 주요 변수는 석출이 되는 예비농축단계에 있다. 석출과정은 일정한 질량 이동조건의 용액내에서 주어진 시간 동안 조절전위 전기분해에 의해 이루어진다.

수은 작업전극에서 :  $M^{+n} + ne^{-} \rightarrow M(Hg)$  아말감 형성

고체전극에서 :  $M^{+n} + ne^{-} \rightarrow M$  금속막 형성

금속이온들은 - 전위에서 석출된다. 작업전극에 가해지는 석출전위는 시료성분에 따라 결정되고 석출시간은 시료성분의 농도에 따른다. 아말감의 형성은 수

은에 대한 금속의 용해도에 주로 의존되는데, 그 예를 Table 2에 나타내었다. 금속의 용해도를 넘어서면 금속 침전물이 표면에 나타나고 전극의 성질이 크게 변하여 낮은 수소과전압의 재현성 없는 결과가 얻어진다.

### 5.1.2. 석출전위와 시간(Deposition potential and periods)

작업전극 표면에 목적하는 금속을 석출하기 위해 가해지는 전압을 석출전위(deposition potential,  $E_d$ )라 한다.  $E_d$ 는 통상 환원석출하려는 이온에 대하여 Nernst식으로부터 계산한 가역전위나 플라로그래피의 반과전위( $E_{1/2}$ )보다 0.3~0.5volts 정도의 - 전위를 택한다. 이 과전압은 수은내의 금속농도가 용액내 이온농도보다 100~1000배 되도록(Nernst식에서 예측되는  $0.059/n$  volts보다 2~3배에 해당) - 전위로 하고 용기저항에 의한 전위강하(IR 강하)를 보상한 전위와 같다. 구리, 납, 카드뮴, 아연의 각각에 대한  $E_d$ 는 -0.6, -0.9, -1.1, 그리고 -1.4 volts(vs Ag-AgCl)이며 한<sup>7</sup> 예를 Fig. 10에 나타내었다.

석출시간(deposition time,  $t_d$ )은 세밀히 조절하여야 한다. 석출과정시간이 길수록 벗기면서 측정하는 과정의 분석물질량이 커진다. 시차펄스방법으로 측정할 때 금속이온농도가  $10^{-9}$ ,  $10^{-8}$ , 그리고  $10^{-7}M$ 이면 10, 4, 2분 정도 석출시간으로 충분하다.

석출된 금속의 양은 석출시간에 비례하므로 벗김과정에서 피크전류( $i_a$ )를 석출시간에 대하여 그리면 직선이 얻어진다. 이 때 질편이 영점에 일치하지 않는 것

Table 2. 수은에 대한 금속의 용해도

Element	Solubility in Hg (atomic %)	Element	Solubility in Hg (atomic %)
Ag	0.066	Mg	2.5
Al	0.015	Mn	0.007
Au	0.133	Na	4.8
Ba	0.48	Ni	$2.1 \times 10^{-3}$
Bi	1.1	Pb	1.3
Cd	10.0	Pu	0.013
Co	$3 \times 10^{-4}$	Pt	0.10
Cu	0.006	Sb	$4.7 \times 10^{-5}$
Ga	3.6	Sn	1.26
In	70.0	Tl	43.0
K	2.0	Zn	5.83

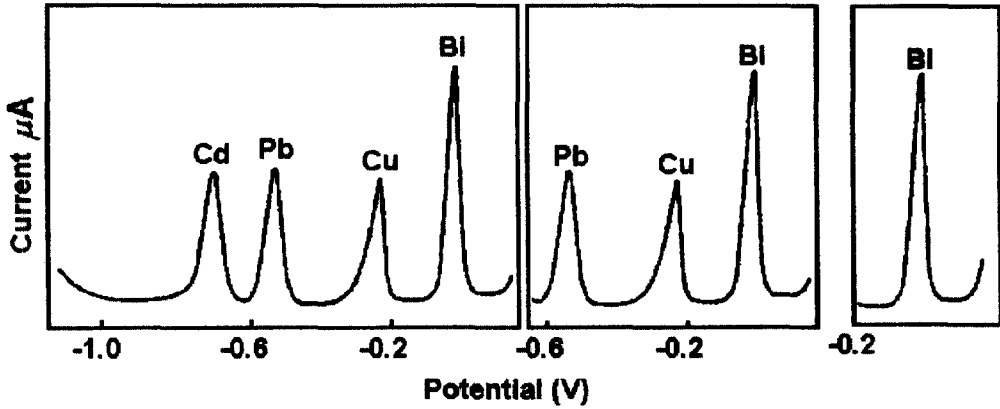


Fig. 10. A typical anodic stripping voltammogram with different deposition potential

은 석출전위에서 피크전위까지 주사하는 동안 금속의 추가 추가석출이 일어나기 때문이다. 불필요하게 오랜 석출시간은 내부금속화합물(intermetallic compound)의 형성이나 수은에 대한 금속의 포화현상 때문에 방해(간섭)받는 결과가 나타난다. 매달린 수은방울전극(hanging mercury drop electrode : HMDE)에서 석출시간을 오래 하게 되면 이미 농축된 금속이 캐필러리 안으로 확산되어 들어가므로 편차가 생긴다. 또한 매우 작은 시료부피에서는 이론적 가정으로부터 벗어나게 된다.

5.1.3. 휴지시간(Rest periods)

서로 다른 석출시간에 대하여 수은방울 중심으로부터의 거리에 따라 함유된 금속의 농도를 Fig. 11에 나타내었다. 농도는 수은막이 얇을수록, 석출시간이 길수록 점차 일정하게 되어진다. 수은 중의 금속농도가 일정하게 형성되도록 하고 이어지는 벗김과정을 조용한 용액상태에서 행할 수 있도록 석출과 벗김과정 사이에 휴지시간을 적용시킨다. 석출시간이 끝나고 저어 줌이 멈추면 석출전류는 곧바로(막전극이면 5초, HMDE이면 30초 정도) 0 정도로 떨어지지만, 휴지시간에도 확산이동은 계속 일어나므로 석출시간에 대한 피크전류를 그리면 절편이 0으로 되지 않는다.

5.1.4. 벗김과정(Stripping step)

벗김과정은 주로 산화전위(+전위) 방향으로 주사하거나 혹은 그 반대 방향으로 주사하는 것으로 되어 있다. 전위가 주사될 때 금속-금속이온쌍의 표준전위에 다다르면 그 특정 금속은 (4)식과 같이 재산화되어

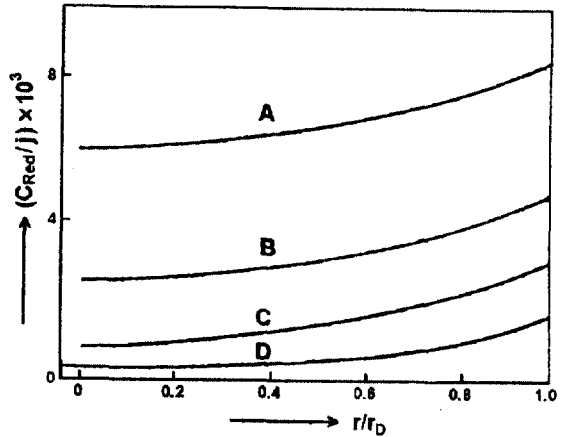


Fig. 11. The dependence of the metal concentration in the hanging mercury drop electrode on the distance from the center of the drop for various deposition times : (A) 120 s, (B) 60 s, (C) 30 s, (D) 10 s (j is the flux of the metal)

용액 속으로 돌아가면서 전류가 흐르게 된다(Fig. 12).



이 과정을 통하여 기록되는 전압전류 그림(voltammogram)은 흥미 있는 분석정보를 제공해 준다. 금속의 재산화 때문에 얻어지는 벗김전류는 전극상의 금속농도, 즉 시료 용액 중의 금속농도에 비례한다. 피크전위로는 시료내 금속들의 종류를 구별할 수 있다. 석출

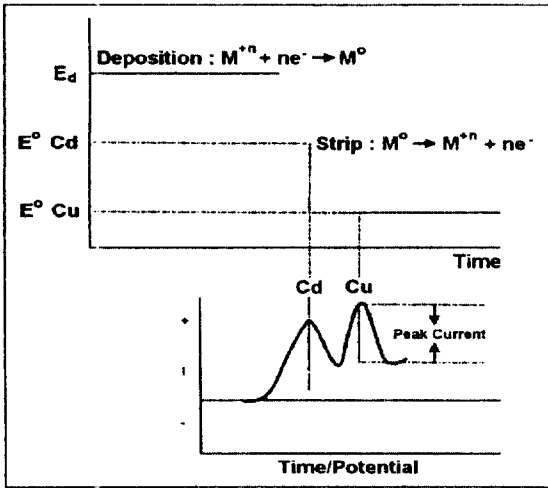


Fig. 12. The potential-time sequence used in linear scan anodic stripping experiment along with the resulting voltammogram.

과정은 항상 비슷한 원리와 방법을 이용하지만 벗김과정에서는 방법에 따라 차이가 있으며, 대표적 예를 몇 가지 소개하겠다.

5.2. 선형주사벗김 전압전류법(Linear Scan Stripping Voltammetry : LSSV)

벗김 전압전류 그림의 모양은 적용되는 전극의 형태에 달려 있다. 무한 확산의 조건에서 매달린 수은방울에 대하여는 Randles-Sevcik<sup>7,8</sup>의 방법으로 처리하여 Nicholson과 Shain<sup>9</sup>이 잘 요약하였다. 구형수은방울에서의 가역벗김과정에 대하여는 Reinmuth<sup>10</sup>가 위의 이론을 개선하여 처리하였다. 주사하는 동안 t에서는 전위는 다음과 같이 주어진다.

$$E(t) = E_d + vt \tag{5}$$

v = 전위주사속도

전자이동의 속도가 매우 빠르다는 가정하에, Nernst식으로 나타내면 다음과 같다.

$$C_b(0,t) = C_a(0,t) \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E_d - E^0 + vt) \right] \tag{6}$$

R = 기체상수, T = 절대온도

위 식으로부터 첫째 조건은 비교적 빠른 속도로 전위 주사하는 동안 방울의 중간부분에 있는 금속농도는 초기 상태로 남아 있으므로 농도 기울기가 생기고 방울 내부로부터 전극 표면으로 금속의 흐름이 형성된다. 두번째 조건은 전극 표면에서의 금속의 흐름은 그의 이온농도와 같다는 것이다.

구형에서의 확산에서 위 두 조건을 적용하여 Fick의 식으로부터 풀면 벗김피크전류는 다음과 같이 표현된다.

$$i_p = k_1 n^{1/2} D^{1/2} V_a^{1/2} r_0 C_b t_d - k_2 D_a n t_d C_i \tag{7}$$

k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> = 평형상수, D<sub>a</sub> = 확산계수(아말감 속에 있는 금속)

위 식의 두번째 항은 대개 실제 측정의 높은 주사속도에서는 무시되고 선형확산의 결과가 얻어진다. 그러므로 감도는 주사속도의 제곱근에 따라 증가되고 반응에 포함되는 전자수에 따라 증가된다. 그리고 피크전류는 방울 표면적이 아니라 방울 직경에 비례한다. 위 식(7)은 v > 20mV/sec의 높은 주사속도에서 석출된 금속의 많은 양이 방울에 남아 있을 때 잘 적용된다.

매달린 수은방울에서 벗김과정에 대한 피크전위는 다음과 같이 된다.

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} \tag{8}$$

E<sub>1/2</sub> = 반과전위

위 식(8)에서 피크전위는 금속농도나 주사속도에 무관하고 금속의 성질과 관련된다.

5.3. 잔류전위(The background current)

선형주사 ASV에서 벗김과정의 전체 전류(i<sub>t</sub>)는 다음과 같다.

$$i_t = i_p + i_b \tag{9}$$

i<sub>p</sub> = 벗김전류, i<sub>b</sub> = 벗김반응과 관련없는 잔류전류

전압전류법 벗김분석의 정확도와 검출한계는 원하는 금속이온의 피크전류 측정에서 잔류 전류의 부정확



성에 의해 결정된다. 정확한 측정을 위해서는 전체 전류에서 잔류전류를 빼주어야 한다.

잔류전류는 다음과 같다.

$$i_b = i_c + i_{tr} \quad (10)$$

$i_c$  = 전하전류,  $i_{tr}$  = 불순물의 산화-환원반응, 전해질이나 용매의 분해, 전극 자체의 반응 등에 관련된 잔류전류

전극과 용액 사이의 공유영역에서 전극이 축전기와 같이 작용되어 전하분리가 일어난다. 즉, 주어진 전원에서 전극에 전하가 존재하면 용액쪽에 반대 전하가 같은 양만큼 존재하게 된다.

공유영역에 존재하는 전하결린 성분과 방향을 맞춘 쌍극자들의 배열을 전기 이중층이라 한다. 작업전극의 전위가 변하면 전류는 배열된 전하(축전기)를 방전하거나 충전하기 위해 전하전류가 흐르게 되는데, 이 전하전류는 산화환원반응을 수반하는 패러디전류와 다르다.

선형주사 벗김 측정에서 전하전류는 다음 식으로 주어지며

$$i_c = C_d + Av \quad (11)$$

$C_d$  = 주어진 전위에서 이중층의 미분용량

전하전류는 순수한 용액에서도 존재하기 때문에 선형 주사벗김과정의 검출에 한계를 준다. 패러디 잔류전류인  $i_{tr}$ 은 작업전극의 전위범위를 제한하는 요소이다. 수은전극의 산화전위범위는 수은의 산화전위인 +0.25volts(수은용해전류가 나타내는) 근방으로 제한된다. 알몸 고체전극이면 물의 산화에 의해 산화전위가 제한되고 환원전위는 수소이온의 환원(수소발생전류)에 의해 제한된다.

작업전위 범위내에서는 바탕용액에 존재하는 미량 불순물, 용액에 녹아 있는 산소, 지지전해질과 같이 들어가는 중금속 등의 산화환원반응도 잔류전류에 영향을 미친다. 이상 여러 가지 제한 요인들을 열거하였지만 선형 주사벗김전압전류법의 검출한계는 주로 전하전류의 크기에 기인되는 것으로 전하전류를 줄이고 감

도를 높이려는 다음과 같은 개선된 벗김과정이 다음과 같이 개발되어 있다.

#### 5.4. 시차펄스 벗김 전압전류법(Differential pulse stripping voltammetry : DPSV)

전하전류를 보상하기 위해 벗김과정에서 가장 널리 쓰이는 것은 시차펄스 전압전류법이다. DPSV 방법에서는 Fig. 13에서와 같이 산화전위 주사시에 같은 진폭의 펄스들이 거울상으로 겹쳐지게 되어 있다. 펄스의 진폭은 25~50mV, 반복속도 0.5~5초, 전위주사속도는 2~10mV/초로 느리게 한다. 전위펄스가 도입되면 패러디전류와 전하전류가 같이 나타나지만 전하전류는  $i_c \propto t^{-1/2}$ 보다 빨리 감소하게 되고, 따라서 펄스주기의 끝부분에서는 거의 패러디전류만 얻을 수 있다. 전류는 펄스 시작 전과 펄스 끝의 직전에 두번 측정하고 두번째 전류에서 처음 전류를 뺀 그 전류차이를 주사전위에 대해 그린다. 주사되는 전위에 대하여 금속산화의 최대 속도와 대응되는 전위에서 피크 모양이 얻어지는데, 마당물 시료를 예로하여 Fig. 14에 나타내었다.

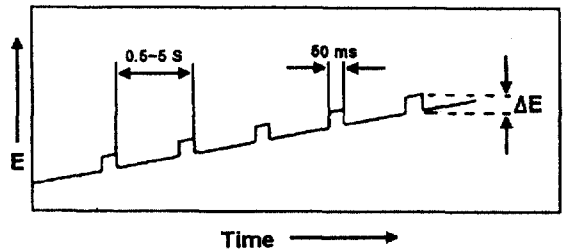


Fig. 13. Potential-time sequence for the differential pulse stripping mode.

Lund와 Onshus는 매달린 수은방울전극에서 DPSV 피크전류에 대한 식을 다음과 같이 유도하였다.<sup>11</sup>

$$\Delta i_p = kn^2 r \Delta E u^{1/2} t_d C_b \quad (12)$$

$\Delta E$  = 펄스의 진폭

이 식은 펄스의 진폭이 작을 때 잘 들어맞으며 클 때는 편차가 생긴다. 피크 전위에 대하여는 Batlay와 Florence가 다음 식과 같이 보고하였다.<sup>12,13</sup>

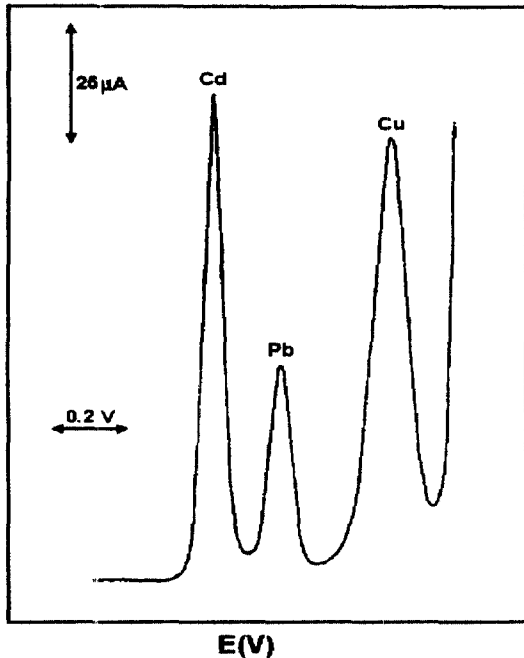


Fig. 14. Differential pulse stripping voltammograms for sample containing 30ppb Cd, 3.5ppb Pb and 9.5ppb Cu. Hanging mercury drop electrode; scan rate, 5mV/s.

$$E_p = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} - \frac{\Delta E}{2} \quad (13)$$

DPSV 방식은 2~3분 동안의 벗김과정으로 ppb 이하 수준의 금속분석에 널리 응용된다. 이 식은 펄스의 진폭이 가장 작을 때 잘 들어맞으며 클 때는 편차가 생긴다.

5.5. 계단파와 네모파 벗김 전압전류법(Stair Case and Square Wave Stripping Voltammetry; SWSV)

페러디전류와 전하전류의 감소속도차이를 이용하는 다른 벗김방법으로 계단파 벗김 전압전류법이 있다. Fig. 7a에 단계 높이(ΔE), 그리고 단계 넓이(T)로 특징지어지는 시간 대 전위 계단파형을 보였다. 전위증가 후의 주어진 시간에 전류를 얻고 전위에 대하여 전류를 도시한다. 감도는 DPSV와 비슷하지만 빠른 전위 주사속도(2~3초)로 끝나기 때문에 훨씬 빠른 방식이다.

계단파 벗김 전압전류법의 이론과 실재가 Oster-

young에 의해 보고되었으며 얇은막 수은전극에서의 피크전류는 다음과 같다.<sup>14~17</sup>

$$i_p = g_p \frac{n\Delta E}{T} q_m \quad (14)$$

$g_p$  = 정수화된 벗김요인,  $q_m$  = 당량전하량

피크전류는 ΔE와 1/T에 따라 증가하는데, 감도와 분해능을 고려하여 가장 바람직한 ΔE는 5mV이다. 얇은 막에 대한 10ppb 수준의 재현성이 1% 이상으로 좋다.

전하전류와 감소속도를 이용하는 또 다른 벗김방식으로 네모파벗김 전압전류법이 있다. Barker<sup>18</sup>에 의해 도입된 네모파 전위파형은 계단경사면에 작은 네모파 전위진폭이 - 방향과 + 방향을 번갈아 가며 만들어 지는 것으로 Fig. 15b에 나타내었다.

네모파의 극성이 변하기 직전에 전류값들을 얻음으로써 전하전류는 보정된다. 전하전류의 빠른 감소를 위해 지지 전해질의 농도가 진해야 된다. 전하전류보정 외에 Faraday(분석) 전류는 금속재석출과 관련 있는 반대 전류에 의해서도 증가되며, 이 때 피크전류는 주사속도에는 무관하고 저어짐 속도와 방울의 크기에 비례한다. Osteryoung 등은 0~10ppb 범위의 납농도에 대하여 검정곡선을 얻었으며, DPSV 방법으로 2분 정

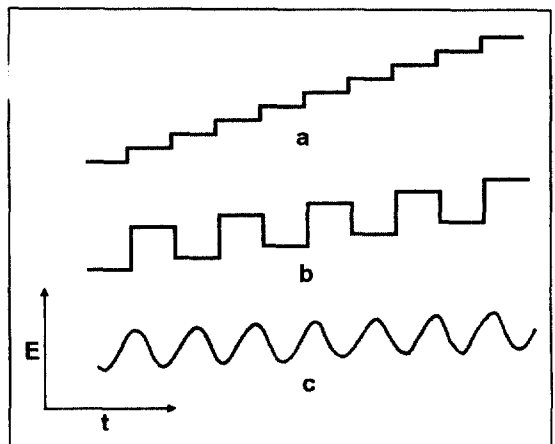


Fig. 15. Potential-time wave forms used in (a) staircase, (b) square-wave, and (c) ac stripping 전압전류법

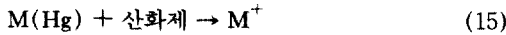
도 소요된 것을 SWSV 방법으로 수 초 안에 실행하였다.<sup>19,20</sup>

이밖에도 교류벗김 전압전류법(alternation current stripping 전압전류법 : ACSV)<sup>21,22</sup>, 회전전극 벗김 전압전류법(anodic stripping with rotating electrode : ASRE)<sup>23,24</sup>, 2차 조화교류벗김 전압전류법(second-harmonic ACSV)<sup>25</sup> 등의 방법이 있다.

**5.6. 전위차 벗김분석(Potentiometric Stripping)**

Analysis : PSA)

전위차 벗김분석(PSA)은 Jagner와 Graneli에 의해 도입되었다.<sup>26,27</sup> 금속들을 얇은 수은막에 농축시키는 과정은 같으나, 농축된 금속들을 재산화시키고 결과를 얻는 방법이 다르다. PSA에서는 농축되었던 금속들을 용액 중에 존재하는 산화제(산소, Hg<sup>+2</sup>, Cr<sup>+6</sup> 등)로 화학적 산화시켜 벗기는 것이다.



이 때 산화제가 전극 표면에 쉽게 도달하기 위하여 회전전극을 사용하거나 저어 주게 된다. 산화과정(벗김)을 통하여 작업전극의 전위변화를 시간의 함수로 기록하는데, 그 예를 Fig. 16에 나타내었다. 전극으로부터 각 금속의 감소에 따라 전위의 급속한 변화가 일어난다. 이 벗김과정은 산화환원적정에서 적정액을 계속적으로 가해 주는 것과 같이 산화제가 전극 표면으

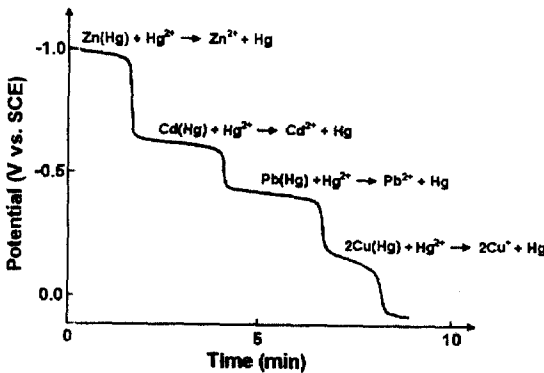


Fig. 16. Time-potential curve for a mercury drop electrode after preelectrolysis for 3 min at -1.25V versus SCE in a 0.5M sodium chloride solution containing 5μM of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Cu(II) and 500μM of Hg(II)

로 계속 환원되는 것이다.

Fig. 16에서 연속되는 두 당량점상의 시간은 그 때 산화된 특정 성분의 농도와 비례된다. 주어진 산화제의 농도와 일정한 대류속도에서 한계벗김시간(limiting stripping time : t<sub>M</sub>)은 용액 중의 금속이온농도와 석출시간에 비례하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>27</sup>

$$t_{M,strip} \propto [M^{+n}]t_d \quad (16)$$

ASV에 비하여 PSA 방법은 시료에 존재하는 전극활성물질에 감응하지 않으므로 전류가 흐르지 않아서 잔류전류나 다른 성분의 전류에 영향을 받지 않는다. PSA에서 정량되는 여러 금속의 정성적 확인은 Nerst식으로 주어지는 재산화전위를 기준으로 한다.

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{[M^{+n}]}{[M(Hg)]} \quad (17)$$

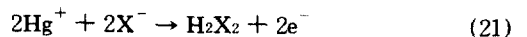
**5.7. 환원벗김전압전류법(Cathodic Stripping 전압전류법 : CSV)**

환원벗김전압전류법(CSV)은 전극재료가 불용성 염을 형성하는 유기물과 무기물의 정량에 널리 쓰인다.<sup>28</sup> 전극 표면에 불용성 염의 막을 형성하는 화합물이 존재하는 용액에서 작업전극에 + 석출전위를 가하면 다음과 같은 석출반응이 일어난다.



M: 전극재료, A<sup>n-</sup>: 피분석물질, MA: 불용성염의 막

예로서 수은전극이라면 Hg<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 형태의 불용성 막이 형성된다.

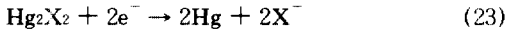


석출반응과정에서는 잘 저어 주어야 한다. 석출반응의 예비농축단계가 지나면 환원(-)전위 방향으로 주

사하면서 석출된 성분을 다음과 같이 벗긴다.



수은에서 생성된 불용성 막은 전극환원반응에 의해 X로 풀려 나온다.



전체적으로 CSV법은 위에서 많이 언급한 ASV와 "거울상(mirror image)"과 같은 의미를 갖는다. 전극 표면의 불용성 막이 전기화학적으로 용해되는 이론적 측면은 Brainina가 발전시켰다.<sup>29</sup>

CSV의 감도는 주어진 시간 동안 석출된 양에 비례 하며, 석출되는 양은 밀도, 석출된 막에서 반응이온의 확산계수, 석출된 물질의 용해도, 형성속도 등의 함수이다. 또한 감도는 벗김과정을 통하여 불용성 수은화합물의 처리속도에도 의존된다. 높은 감도, 즉 전극 표면에 수은화합물의 많은 양을 도입하기 위하여 큰 표면적의 수은방울이나 고인 수은전극을 이용한다. CSV 방법으로 정량할 수 있는 무기물이온들과 유기물들에 대한 예를 Table 3에 나타내었다.<sup>30</sup>

Table 3. Species that can be determined by cathodic stripping voltmmetry

Arsenic	Sulfide
Chloride	Mercaptans (RSH)
Bromide	Thiocyanate(SCN)
Iodide	Thio compounds
Selenium(IV)	

**5.8. 흡착축적 벗김전압전류법(Adsorptive Accumulation Stripping 전압전류법 ; AASV)**

최근 전기분해에 의해 석출되지 않는 분석물질을 Fig. 17과 같이 작업전극 표면에 흡착축적하거나 화학수식전극에서의 특이반응을 이용하여 예비농축한 다음 전압전류법으로 표면성분을 벗기면서 측정하는 방법이 활발히 응용되고 있다.<sup>31-37</sup>

AASV에서 측정되는 분석물질은 다른 벗김 분석법과 달리 전극 표면에 예비농축되는 동안에 전극재료와

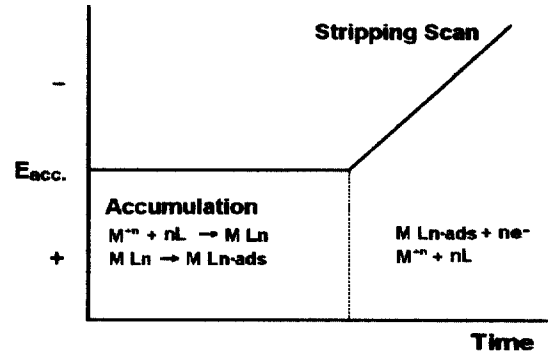


Fig. 17. The potential-time sequence used in adsorptive accumulation stripping 전압전류법

반응하지 않고 전하가 이동되지 않는다. 이 방법은 대단히 예민하여 riboflavin이나 thiourea 같은 물질을 벗김분석하는 경우에  $2 \times 10^{-11}M$ 까지의 검출한계를 갖는다.<sup>38,39</sup> 게르마늄을 산화벗김시차펄스법으로 분석하면 0.1ppm 정도까지 가능하지만 카테콜을 첨가하여 게르마늄과 카테콜의 착물을 만들고 AASV를 사용하면 0.1ppb 이하까지도 가능하다.<sup>40</sup> 전극 표면에 축적되는 분석물질의 양은 용매, 전극재료, 전위, 시간, pH, 이온세기, 온도 등의 변수에 의존된다. 실험조건에 따라 다르지만 대개의 경우  $10^{-7} \sim 10^{-10}M$  정도의 낮은 농도에서 잘 맞으며, 진한 농도에서는 편기된다. 직선 범위는 각 물질의 소수성, 크기, 전극 표면에서의 배향에 따라 각각 다르다. 유기반응시약과 흑연가루를 섞어서 만든 탄소전극을 작업전극으로 사용하면 여러 소수성 유기물을 측정하여 예비농축할 수 있으며, 이것은 용매추출과 같은 원리의 예로 설명된다.<sup>41,42</sup>

전극 표면에 코팅, 공유결합, 흡착 등의 방법으로 적당한 물질을 도입하여 화학수식전극을 만들면 화학수식된 표면 기능기와 분석물질의 특이반응을 이용하여 예비농축할 수도 있다. 따라서 표면이 적절하게 개질되어 기능화된 전극은 선택적인 예비농축성질을 갖는다. 이온교환성질이나 착물형성 가능성을 가진 물질을 전극 표면에 도입하여 묽은 용액에서의 여러 미량이온을 농축하거나 아민화합물을 수식하여 케톤이나 알데히드를 정량하였다.<sup>43,44</sup> 화학수식전극을 이용한 벗김분석은 가까운 장래에 큰 발전이 있을 것으로 보인다. 흡착벗김분석으로 가능한 몇 가지 유기 및 무기화합물들의 측정조건들을 Table 4와 5에 요약하였다.

Table 4. Adsorption stripping measurements of organic compounds

Analyte	Working electrode	Electrolyte	Detection limit
Heme	Hanging mercury drop	60% ethanol/H <sub>2</sub> O	$1 \times 10^{-9}$ M
Chlorpromazine and other phenothiazines	Impregnated graphite, Carbon paste	Phosphate buffer	$5 \times 10^{-9}$ M
Adriamycin	Carbon paste	Acetate buffer	$1 \times 10^{-9}$ M
Butylated hydroxyanisole	Carbon paste	Phosphate buffer	$2 \times 10^{-8}$ M
Phenanthrenequinone	Carbon paste	0.1M HClO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-9}$ M
Riboflavin	Static mercury drop	0.001M NaOH	$2.5 \times 10^{-11}$ M
Biliubin	Static mercury drop	Sodium acetate	$5 \times 10^{-10}$ M
Codeine, cocaine, and papaverine	Static mercury drop	NaOH	$1 \times 10^{-8}$ M
Dopamine	Platinum	Ethanol	$5 \times 10^{-8}$ M
Diazepam and nitrazepam	Static mercury drop	Acetate buffer	$5 \times 10^{-9}$ M
Cimetidine	Static mercury drop	0.1M HCl	$4 \times 10^{-9}$ M
Digoxin and digitoxin	Static mercury drop	0.005M NaOH	$2 \times 10^{-10}$ M
Progesterone and testosterone	Static mercury drop	0.005M NaOH	$2 \times 10^{-10}$ M
Nitro groupcontaing pesticides	Static mercury drop	Britton-Robinson buffer	$5 \times 10^{-10}$ M
Thiourea	Static mercury drop	0.1M NaClO <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-11}$ M
Trichlorobiphenyl	Static mercury drop	0.2M KF	$4 \times 10^{-8}$ M
Monensin	Static mercury drop	0.2M KF	$1 \times 10^{-7}$ M
Poly(ethylene glycols)	Static mercury drop	0.5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$5 \times 10^{-8}$ M
DNA	Static mercury drop	0.5M Mclavine buffer	$1 \times 10^{-5}$ M

Table 5. Adsorption stripping metal ions via the adsorption of metal complexes

Analyte	Working electrode	Electrolyte	Detection limit
Uranium	Static mercury drop	Pyrocatechol	$2 \times 10^{-9}$ M
Nickel	Static mercury drop	Dimethylglyoxime	$4 \times 10^{-10}$ M
	Static mercury drop	Bipyridine	$2 \times 10^{-8}$ M
Lanthnum, Cerium, and Praseodymium	Static mercury drop	Cresolphthalexon	$2 \times 10^{-10}$ M
Cobalt	Static mercury drop	Dimethylglyoxime	$1 \times 10^{-10}$ M
Vanadium	Static mercury drop	Catecol	$1 \times 10^{-10}$ M
Copper	Static mercury drop	Catecol	$1 \times 10^{-11}$ M
Iron	Static mercury drop	Catecol	$6 \times 10^{-10}$ M
	Static mercury drop	1-amine-2-naphtol-4-sulfonic acid	
Aluminum	Static mercury drop	Solochrome violet RS	$5 \times 10^{-9}$ M

## 6. 전압전류법을 이용한 분석의 몇 가지 예

### 6.1. 폐수

폐수 중에 포함된 Cu, Pb, Cd, Zn 등을 acetate buf-

fer를 사용하여 Fig. 18과 같이 동시에 분석할 수 있다. 시료의 전처리는 Sep-Pak C<sub>18</sub>을 통과시켜 유기물을 제거하는 것으로 충분하다.

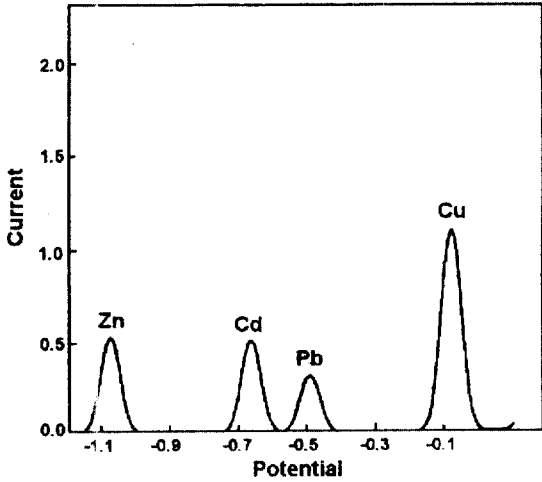


Fig. 18. Differential pulse stripping voltammogram for waste water analysis

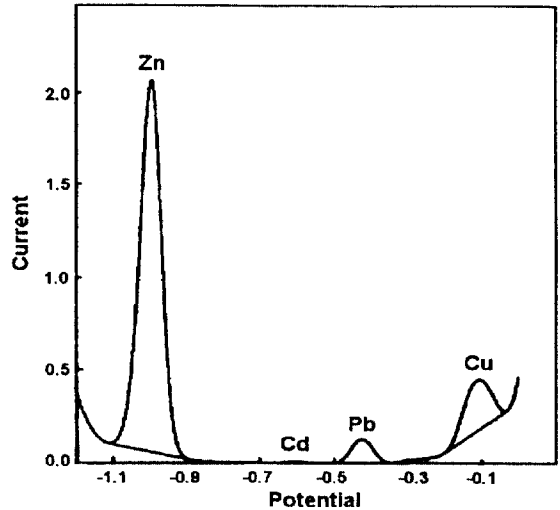


Fig. 19. 산화마그네슘 시료 중에 포함된 금속의 differential pulse stripping voltammogram.

6.2. 산화마그네슘 시료

산화마그네슘 시료에는 여러 가지 이온이 포함되어 있고 마그네슘 함유량이 상대적으로 많아, 시료내 미량으로 존재하는 금속이온을 원자흡광법(AA) 등으로는 거의 분석할 수 없었다. 그러나 폴라로그래피에서는 서로 다른 buffer를 사용하여 마그네슘과 다른 금속 이온을 선택적으로 검출할 수 있었다.

6.3. 합금분석

전압전류법은 시료의 산화·환원반응에 기초한 분석방법이다. 또 어떤 금속이 여러 가지 산화상태를 가질 때 특정한 산화상태에 있는 이온만을 따로 분석하는 것도 가능하다. Table 6은 이러한 몇 가지 금속의 분석을 위한 지지전해질과 반파전위를 나타낸 것이다.

아래는 여러 가지 산화상태를 갖고 있는 magnetic media나 nickel-iron 합금 과정에서 그 분석이 꼭 필요한 철(Fe)을 살펴본 것이다. Table 5에서 보는 바와 같이 Fe(II)와 Fe(III)는 pH 9의 pyrophosphate buffer에서 동시에 분석될 수 있다. 분리결과는 Fig. 20에서 볼 수 있듯이 산화상태에 따라 두 개의 분리된 피크가 나타났다.

6.4. 비금속과 음이온

전압전류법은 무기음이온의 분석에도 광범위하게 이용된다. Table 7은 전압전류법으로 분석할 수 있는 몇 가지 음이온의 반파전위를 나타낸 것이다.

도금조 용액 중에는 중요 금속이온을 비롯하여 첨가

Table 6. 산화 상태에 따른 금속의 분석 조건

	Supporting Electrolyte	E <sub>1/2</sub>
Cr(VI)	1 M NaOH	-0.84
Cr(III)	0.2 M KSCN/0.2 M HOAc, pH 2.3	-0.69
Fe(II)	0.1 M Pyrophosphate, pH 9	-0.37
Fe(III)	0.1 M Pyrophosphate, pH 9	-0.99
Au(III)	1 M KOH/0.05 M EDTA	-0.35
Au(I)	1 M KOH/0.05 M EDTA	-0.30
As(III)	1 M HCl	-0.42
As(V)	1 N HClO <sub>4</sub> /0.5 M Pyrogallol	-0.11

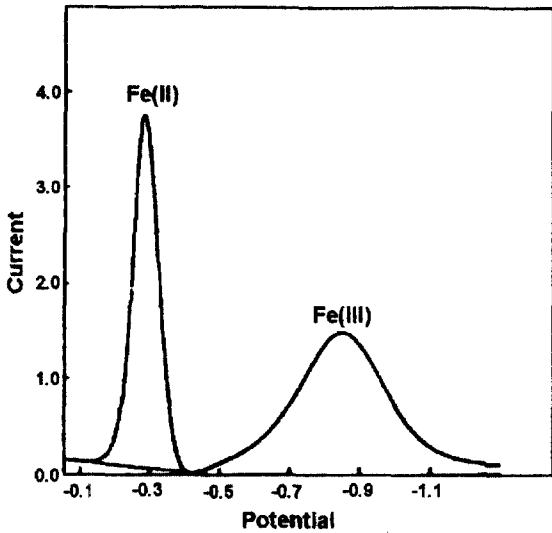


Fig. 20. Pyrophosphate buffer를 이용한 Fe(II)와 Fe(III)의 square wave voltammogram.

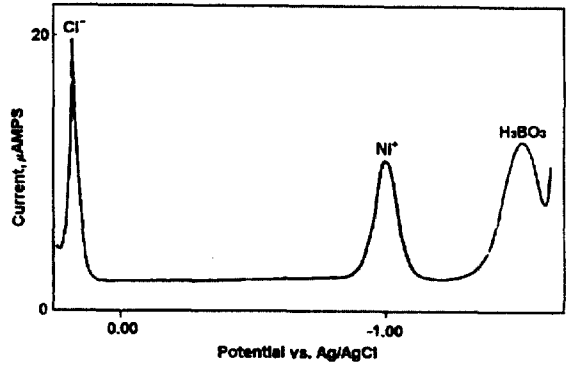


Fig. 21. Watt's nickel plating bath 중에 있는 성분들의 differential pulse polarogram

제와 미량의 오염물질 등이 포함되어 있다. 그런데 신속하게 도금용액 성분을 분석하는 것은 품질을 확인하는 데 꼭 필요하다. Watt's nickel bath에는 nickel chloride와 nickel sulfate, boric acid가 들어 있다. 종래에는 세 번의 적정을 통해서 각 성분을 분석하였으나 플라로그래피를 이용하면 Fig. 21과 같이 동시에 세 가지 성분을 분석할 수 있다. 여기서 시료의 전처리하는 회석하는 것만으로 충분하다.

6.5. 황화합물

황화합물은 제지공장 및 도금과정에서 이용되고 술

과 건과에는 방부제로 사용된다. Table 8은 플라로그래피와 벗김 전압전류법으로 분석할 수 있는 황화합물을 나타낸 것이다. 적당한 방법을 선택하면 심각한 환경 오염 물질인 이산화황도 쉽게 분석할 수 있다.

6.6. 유기화합물

전압전류법은 식품, 음료, 농업생산품, 의약품, 화장품, 도금조 속의 유기화합물들을 분석하는 데 매우 유용하게 사용된다. 플라로그래피로 분석할 수 있는지의 여부는 유기화합물 내에 전기적으로 활성인 작용기가 존재하는가에 달려 있다. 플라로그래피는 특히 aldehyde의 분석에 효과적이다. Table 9는 전기화학적으로 산화되거나 환원될 수 있는 작용기를 나타낸 것이다.

Table 7. 음이온의 반과전위

Anion	Supporting Electrolyte	E <sub>1/2</sub> (V)
Br <sup>-</sup>	0.1 M KNO <sub>3</sub>	0.12
CN <sup>-</sup>	0.1 M NaOH	-0.36
Cl <sup>-</sup>	0.1 M KNO <sub>3</sub>	0.25
I <sup>-</sup>	0.1 M KNO <sub>3</sub>	-0.03
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1 M Phosphate buffer, pH 6.4	-0.79
NH <sub>2</sub> OH	1 M NaOH	-0.43
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2 M Citrate, pH 2.5	-1.06
S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.1 M NaOH	-0.78
SCN <sup>-</sup>	0.1 M KNO <sub>3</sub>	0.18
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.2 M NaOAc Buffer, pH 5	-0.40
SO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	0.2 M NaOAc Buffer, pH 5	-0.65

Table 8. 전압전류법으로 분석할 수 있는 황화합물

Species	Supporting Electrolyte	E <sub>1/2</sub> (V)
S <sup>2-</sup>	0.025 M NaOH	-0.78
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.025 M acetate, pH 5	-0.58
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.025 M acetate, pH 5	-0.20
SO <sub>2</sub>	0.1 M LiCl, DMSO	-0.53
Thiourea	0.1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.10

Table 9. 환원 가능한 유기 작용기

Thiocyanates		Dienes : Conjugated Double Bonds	
Disulfides		Acetylenes	
Halides		Conjugated Aromatics	
Heterocycles		Aldehydes	
Organometallics		Ketones	
Aromatic Carboxylic Acid		Quinones	
Imines		Hydroquinones	
Oximes		Conjugated Carboxylic Acids	
Nitriles		Heterocyclic Amines	
Diazo Compounds		Phenols	
Nitroso Compounds		Aliphatic Halides	
Nitro Compounds		Aromatic Halides	
Aromatics		Organometallics	
Ethers		Carboxylic Acids	
Heterocyclics		Alcohols	
Nitroaromatics		Amines	
Olefins		Aromatic Amines	

## 참고문헌

1. W. D. Ellis, *J. Chem. Educ.*, **50**, A131(1973).
2. T. M. Florence, *Talanta*, **29**, 345(1982).
3. J. W. Mitchell, *Anal. Chem.* **45**, 492A(1973).
4. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods" J. Wiley, New York, 1980.
5. A. M. Bond, "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1980.
6. P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, New York, 1984.
7. A. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **13**, 349.



- (1948).
8. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 327 (1948).
  9. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706(1964).
  10. W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, **33**, 185(1961).
  11. W. Lund and D. Onshus, *Anal. Chim. Acta.*, **86**, 109(1976).
  12. T. M. Florence, *Anal. Chim. Acta.*, **119**, 217(1980).
  13. G. E. Batley and T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **55**, 23(1974).
  14. R. A. Osteryoung and J. H. Christie, *Anal. Chem.*, **46**, 351(1974).
  15. T. R. Copeland, J. H. Christie, R. A. Osteryoung, and R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, **45**, 2171(1973).
  16. J. H. Christie, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **48**, 869(1976).
  17. U. Eisler, J. A. Fumer, and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **48**, 1608(1976).
  18. G. C. Barker, *Anal. Chim. Acta.*, **18**, 118(1958).
  19. J. A. Turner, U. Eisner, and R. A. Osteryoung, *Anal. Chim. Acta.*, **90**, 25(1977).
  20. C. Yamitzky, U. Eisner, and R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **52**, 1174(1980).
  21. D. E. Smith, AC Polarography and Related Techniques: Theory and Practice. In "Electroanalytical Chemistry", Vol. 1, p. 1, A. J. Bard Ed., Marcel Dekker, New York, 1966.
  22. W. L. Underkofler and I. Shain, *Anal. Chem.*, **37**, 218(1965).
  23. L. Kryger and D. Jagner, *Anal. Chim. Acta.*, **80**, 255(1975).
  24. D. C. Johnson and R. E. Allen, *Talanta*, **20**, 305 (1973).
  25. H. Blustein and A. M. Bond, *Anal. Chem.*, **46**, 99 (1974).
  26. D. Jagner and A. Graneli, *Anal. Chim. Acta.*, **83**, 19(1976).
  27. D. Jagner, *Analyst*, **107**, 593(1982).
  28. T. M. Florence, *J. Electroanal. Chem.*, **97**, 219 (1979).
  29. Kh. Z. Brainina, *Talanta*, **18**, 513(1971).
  30. W. Holak, *Anal. Chem.*, **52**, 2189(1980).
  31. C. F. Kolpon and H. S. Swofford, *Anal. Chem.*, **50**, 916(1978).
  32. T. B. Jarbawi and W. R. Heineman, *Anal. Chim. Acta.*, **135**, 359(1982).
  33. J. Wang and B. A. Freiha, *Anal. Chim. Acta.*, **148**, 79(1983).
  34. R. Kalvoda, *Anal. Chim. Acta.*, **138**, 11(1982).
  35. J. Wang and B. A. Freiha, *J. Electroanal. Chem.*, **151**, 273(1983).
  36. J. Wang and B. A. Freiha, *Anal. Chim. Acta.*, **154**, 87(1983).
  37. J. Wang and B. A. Freiha, *Talanta*, **30**, 837(1983).
  38. J. Wang, D. B. Lou, A. M. Farias, and J. S. Matmoud, *Anal. Chem.*, **57**, 158(1985).
  39. V. Stara and M. Kopanica, *Anal. Chim. Acta.*, **159**, 105(1984).
  40. I. K. Kim and H. J. Chun, *J. Kor. Chem. Soc.*, 1993 in press
  41. C. A. H. Chambers and J. K. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 309(1967).
  42. J. Wang and B. A. Freiha, *Anal. Chem.*, **56**, 849 (1984).
  43. J. Wang, B. Greene, and C. Morgan, *Anal. Chim. Acta.*, **158**, 15(1984).
  44. J. F. Price and R. P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **52**, 1940(1980).
  45. J. Wang, "Stripping Analysis", J. Wiley, New York, 1988.