

# 오스뮴-쿠페론의 전기화학적 행동 및 응용

권영순\* · 정미영

가톨릭대학교 화학과

(2003. 2. 14. 접수, 2003. 4. 9 승인)

## Electrochemical behavior and Application of Osmium-Cupferron Complex

Young-Soon Kwon\* and Mee-young Chong

Department of Chemistry, Catholic University, Kyonggi-Do, Korea

(Received Feb. 14, 2003, Accepted Apr. 9, 2003)

**요 약 :** 쿠페론은 nitrosophenylhydroxylamine의 ammonium salt로서 흡착촉매 벗김법 (AdCtSV)에서 리간드의 역할을 하고 동시에 촉매 역할을 한다고 알려져 있다. 순환 전압전류법을 이용하여, 1 mM 인산염 완충용액에서 오스뮴-쿠페론 착물의 전기화학적 행동을 살펴보았다. 오스뮴 정량의 최적 조건은 1 mM 인산염 완충용액 (pH 6.0), 0.1 mM 쿠페론의 용액에서 주사속도는 100 mV/s 이었다. 이 조건에서 농도 변화에 따른 선형 주사 전압곡선의 환원 봉우리 전류변화를 이용하여 얻은 오스뮴의 검출 한계 ( $3\sigma$ )는  $1.0 \times 10^{-7}$  M 이다.

**Abstract :** The ammonium salt of nitrosophenylhydroxylamine, called cupferron, has been used not only as the ligand but also as an oxidizing agent for adsorptive catalytic stripping voltammetry (AdCtSV). Cyclic voltammetry was used for elucidating the electrochemical behavior of Os-cupferron complex in 1 mM phosphate buffer. The optimal conditions for osmium analysis were found to be 1 mM phosphate buffer solution (pH 6.0) containing 0.1 mM cupferron at scan rate of 100 mV/s. By using the plot of reduction peak currents of linear scan voltammograms vs. osmium concentration, the detection limit was  $1.0 \times 10^{-7}$  M.

**Key words :** Electrochemical behavior, Os-Cupferron complex

### 1. 서 론

백금족 금속 (PGMs; platinum group metals: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)들은 희귀성과 산업적 중요성으로 인하여 이들 금속의 미량정량은 중요한 연구과제이다. 그 중에

서도 오스뮴은 여러 화학반응에서 강력한 산화제로 쓰이며 각종 반응의 촉매제, 전기 접점재료, 전구의 필라멘트, 촉음기의 바늘로 이용되고, 이리듐과의 합금은 펜촉이나 정밀 베어링으로도 사용된다. 최근에는 화학전지에도 응용될 만큼 오스뮴은 많은 분야에서 쓰여지고 있다.<sup>1-3</sup> 백금족 원소의 미량 정량방법은 모두 이 원소들의 두드러진 특성인 매우 큰 촉매 활성도를 이용하는 것이다. 촉매 반응 속도법 (catalytic kinetic methods,

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)32-340-3335 Fax : +82+(0)32-340-3335

E-mail : kwonys@catholic.ac.kr

catalymetry), 촉매 전압전류법 (catalytic voltammetry)이 그것이다. 지시반응 (indicator reaction)이 전극반응 (electrode reaction)이거나 또는 전극반응을 포함하는 경우에는 반응속도가 바로 전류이므로 반응속도를 매우 쉽고 정밀하게 측정할 수가 있다. 촉매의 양 (즉 백금족의 양)에 따라 변하는 반응속도를 측정해야 하는 촉매 반응 속도법은 경우에 따라서는 매우 예민한 정량수단이 되기도 하지만 실험조작 수행상의 까다로움과 어려움으로 인하여 실용성의 한계를 나타낸다.<sup>3,4</sup>

촉매 전류법은 크게 균일 촉매 전류법 (EC)과 무중개 (mediatorless)법으로 대변할 수 있다. 균일 촉매 전류법 (EC)은 표적 분석물인 촉매제 ( $C_i^{ox}$ )가 기질 (산화제,  $O_1$ )과 전극 사이에 전자를 매개하는 중개자 역할을 하는 경우이다. 즉, 이 전기 화학적인 반응에서 전자는 전극에서 나오는 것이며, 이 과정에서 전기 화학적으로 생산된 중개자 ( $C_i^{red}$ )는 전극에서 기질 (산화제,  $O_1$ )로 전자를 통과시킨다.<sup>5</sup> 촉매가 작용하지 않는 경우보다, 촉매가 작용하여 전극으로부터 나온 전자를 기질 (산화제,  $O_1$ )로 전달하는 중개자 역할을 할 경우, 더욱 효과적으로 표적 물질을 검출해 낼 수 있다.

지금까지 백금족 금속의 극미량 정량 대부분은 수소 촉매 전류법으로 이루어 졌다. 백금,<sup>6,13</sup> 로듐,<sup>7,8</sup> 루테튬,<sup>9,11</sup> 오스뮴<sup>12</sup> 중에서 루테튬과 오스뮴의 검출한계가 높은 것은 E 과정의 경로로 촉매 전류가 주어지기 때문이다. 백금과 로듐은 전기촉매경로를 통해 촉매 전류를 주는 대표적 금속으로 지금까지 금속으로는 최저의 검출한계로 정량 가능한 대표적 표적 분석물이다.<sup>14</sup>

오스뮴은 루테튬과 마찬가지로 여러 산화상태를 가지기 때문에 많은 착물을 만들어 낸다. 따라서 정량분석이 매우 복잡하고 만족스러운 방법을 찾기가 어렵다. 이런 이유로, 전기화학적 방법을 이용하여 오스뮴을 미량까지 정량한 보고는 많지 않으며, 특히 낮은 산화상태의 오스뮴을 정량한 예는 상당히 드물다.<sup>15-18</sup>

Louis<sup>19</sup>는 수산화 나트륨 용액에서 오스뮴(VI)과 오스뮴(IV)의 전기화학적 행동을 연구하였으며, 이 때 검출한계는  $10^{-4}$  M 이었다. Woodburn<sup>20</sup>은 0.2 M  $\gamma$ -picoline 용액에서  $10^{-4}$  M 까지의 오스뮴(VI)을 정량하였고, Sawyer<sup>21</sup>는 염기성 용액에서 오스뮴(VI, IV, III)과 Glucose 착물을 만들어  $3 \times 10^{-5}$  M 까지의 오스뮴을 검출하였다. 앞의 세 경우는 모두 확산 전류를 이용한 데 비해 Kolthoff<sup>22</sup>는 촉매 전류 (catalytic kinetic current)를 이용하여 0.1 M 초산 완충용액에서 0.0037

M 과산화수소 존재하에 오스뮴(VIII)을  $2 \times 10^{-7}$  M 까지 정량하였다. 일반적으로 백금족 금속들은 수소이온 환경의 전극 촉매제이므로 이 촉매 작용과 계면 누적을 결합하면 매우 낮은 검출 한계에 도달할 수 있다. 그 결과 백금<sup>23</sup>은  $1 \times 10^{-12}$  M, 로듐<sup>7</sup>은  $2 \times 10^{-12}$  M까지 정량하였고 (전기촉매과정), 루테튬<sup>18</sup>은  $8.0 \times 10^{-10}$  M 까지 낮출 수가 있었다. (Brdicka Current형) 그러나 오스뮴의 경우는 감도를 향상시킬 수는 있었으나 수소이온 환경에 촉매역할을 하지는 못하였다.<sup>12</sup> 전기 분석방법 중에서 가장 예민한 벗김 전압전류법을 이용해서 히드록실 아민 용액 내에서 오스뮴(IV)의 환원전류를 측정하여  $6.3 \times 10^{-8}$  M까지 정량되었을 뿐이다.

최근 쿠페론이 금속의 흡착 벗김법에 대해 매우 유용하게 사용되고 있다. 주로 사용되는 금속은 바나듐,<sup>24</sup> 알루미늄,<sup>25</sup> 크롬,<sup>26</sup> 우라늄,<sup>27,28</sup> 철,<sup>28</sup> 비스무스,<sup>29</sup> 티타늄,<sup>30</sup> 몰리브덴<sup>31</sup> 등이다. 정량한계는  $10^{-9}$  M부터  $10^{-12}$  M 까지로서 쿠페론이 금속 착물을 형성하여, 수은 전극에 흡착되어 사용되는 리간드의 역할임을 알 수 있다. 그러므로 리간드의 역할로 사용되는 쿠페론을 이용하여 다양한 금속의 미량 정량을 시도하였다. 그러나 지금까지 6개의 백금족 원소에 대하여는 연구되어진 바가 없다. 그리하여 쿠페론을 백금족 원소를 정량하는데 리간드와 촉매제로서의 역할을 하여 미량정량이 가능한지 살펴보고, 그 중에서도 미량 정량 방법이 부족하고 검출한계가 다른 백금족 원소보다 큰 오스뮴을 선택하여 연구하였다. 적당한 조건에서의 오스뮴-쿠페론 착물의 순환 전압전류 곡선을 통해 전기화학적 특성을 알아보고 이를 정량에 이용할 수 있는지 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 장치

전 실험과정을 EG&G Princeton Applied Research의 Model 264B Polarographic Analyzer/Stripping Voltammeter 를 사용하였다.

EG&G PAR Model 303A Static Mercury Drop Electrode의 Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)를 작업전극으로 사용하였고, 쪼개는 EG &G PAR Model 305를, 기록계는 Model RE0150를 사용하였다. HMDE는 중간크기이고 1방울의 표면적은  $0.017 \text{ cm}^2$ 이다.

시료를 일정량 취하기 위해서는  $10 \sim 50 \mu\text{L}$ ,  $25 \sim 250 \mu\text{L}$  digital micro transfer pipette을 사용하였다. 시료를

정확히 취하기 위한 저울은 Ohaus Corporation의 Analytical Standard Electronic Balances (readability 0.0001 g), 순수한 물을 얻기 위한 장치로는 Millipore Corporation의 Milli-Q water system을 사용하였다.

2.2. 시 약

오스mium(IV)은 염산을 포함하는 표준 용액 (Fluka)을 묽혀서 사용하였다. 지지 전해질은 1 mM 인산염 완충용액 (pH 6)을 사용하였고, 0.1 mM 쿠페론 (Aldrich)은 실험직전에 만들어 사용하였다. 모든 실험과정에는 Milli-Q water system을 통과한 증류수 (비저항 18.2 MΩcm)를 사용하였다. 시료를 셀에 첨가한 후 산소를 제거하기 위해 질소 가스 (한국 산업가스, ultra-pure carrier grade)를 사용하였다. 본 실험에 사용한 모든 셀과 자석 짓게는 6 M 질산에 24시간 이상 담겨 있던 것을 증류수로 깨끗이 씻어서 사용하였다.

2.3. 실험과정

지지 전해질인 완충용액 10.0 mL를 셀 용기에 넣고 질소 가스를 8분간 통과시켜 산소를 제거했다. 새로운 수은 방울을 매달고 일정한 주사속도로 초기전위에서 시작하여 끝점 전위까지 주사하여 바탕 순환 전압전류 그림을 얻었다. 0.1 mM의 쿠페론을 pipette으로 취하여 셀에 넣고 다시 8분간 질소를 통과시켰다. 그리고 같은 방법으로 순환 전압전류 곡선을 얻었다. 여기에 오스mium 표준용액을 일정량씩 micro pipette으로 가한 다음 다시 질소 가스를 8분간 통해준 후 같은 방법으로 순환 전압전류 곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

오스mium-쿠페론 착물의 전기화학적 거동을 살펴보기 전에 쿠페론이 존재하지 않는 인산염 완충용액 (1 mM, pH 6)에서 순환 전압전류 곡선 (CV)을 통하여 오스mium의 산화 환원 거동을 살펴보았다. Fig. 1a에서 보면 오스mium 농도가  $1 \times 10^{-6}$  M 일때 -1.28 V 근처에서 환원 봉우리가 나타남을 볼 수 있고, 역주사에서 -1.20 V 근처에 약한 전도된 환원 봉우리를 볼 수 있다. 농도가 증가할수록 봉우리의 크기는 점점 증가하나 -1.50 V 근처의 큰 수소파에 묻혀 잃게 되고,  $1 \times 10^{-5}$  M이 되면 거의 보이지 않게 된다.

Fig. 1b는 Fig. 1a와 같은 조건에서  $1 \times 10^{-4}$  M의 쿠페론을 포함하는  $1 \times 10^{-6}$  M 오스mium의 순환 전압전류 곡선이다.

정 방향으로 (negative-going) 주사할 때 -0.80 V 근방에서 환원 전류 봉우리를 볼 수 있고, 역주사 할때는 산화 봉우리가 나타나지 않는 비가역적인 반응이다. 오스mium의 농도가 같은 ( $1 \times 10^{-6}$  M) 두 봉우리를 비교하여 보면 쿠페론이 존재할 때 환원 봉우리의 위치가 -1.28 V에서 -0.80 V로 0.48 V 정도 양의 방향으로 이동하여 오스mium-쿠페론 착물이 생성되어 환원이 용이하여졌음을 알 수 있다. 또한 전류는 8.3배 정도 증가했음을 알 수 있다.

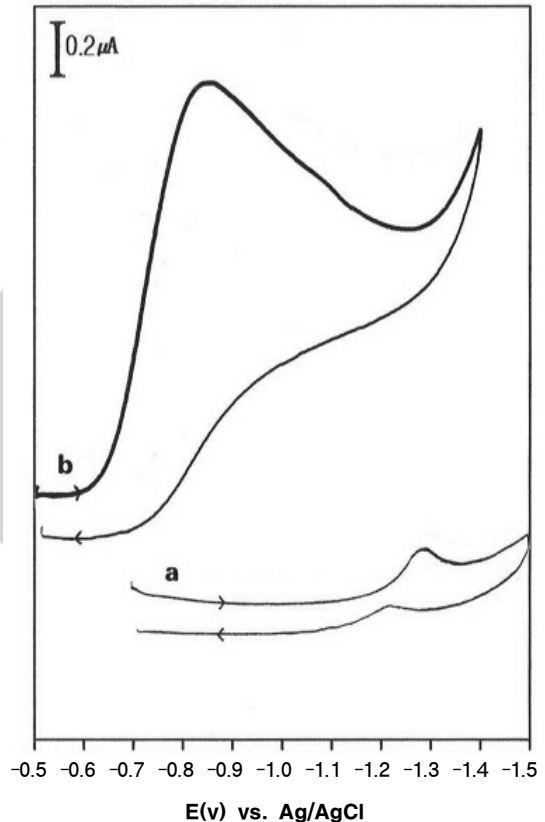


Fig. 1. Cyclic voltammograms of  $1 \times 10^{-6}$  M Osmium in 1 mM phosphate buffer(pH 6). (a)  $1 \times 10^{-6}$  M Os, (b) (a) +  $1 \times 10^{-4}$  M cupferron.

Fig. 2는 오스mium 농도의 변화에 따른 봉우리 전류와 전압의 변화를 보여주고 있다. 전류는  $1 \times 10^{-6}$  M까지는 직선적으로 증가하다가 그 이상이 되면 전류 증가는 둔해지고 있으며 환원 봉우리 전위 ( $E_p$ )는 농도가 증가할수록 양의 방향으로 이동함을 알 수 있다.

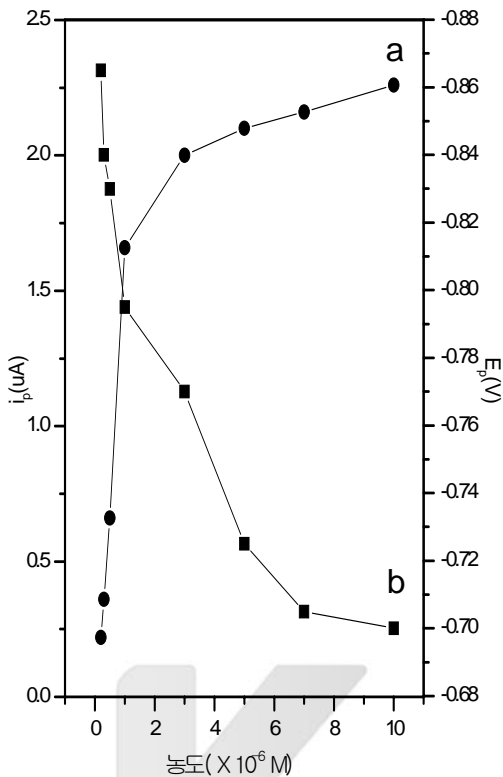


Fig. 2. Effect of Osmium concentration on the peak current and peak potential: (a) peak current, (b) peak potential.

Fig. 3은 쿠페론 농도가 1×10<sup>-4</sup> M 인 1 mM 인산 완충용액 (pH 6)에서 오스뮴의 농도를 3×10<sup>-6</sup> M로 고정하고 측정된 반복 순환 전압전류 곡선이다. 반복 횟수가 증가할수록 환원 봉우리 전류가 감소하므로 전기화학 반응의 환원 생성물은 바로 탈착됨을 알 수 있다. 흡착 효과를 좀 더 알아보기 위해서 최소 봉우리가 생성되는 2×10<sup>-7</sup> M의 오스뮴 농도에서 다양한 시간으로 측정시켜 보았으나 봉우리의 크기는 증가하지 않았다. 따라서 쿠페론-오스뮴 화합물에서는 바나듐<sup>24</sup>이나 티타늄<sup>30</sup>의 쿠페론 착물에서 나타나는 흡착 효과가 나타나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 4는 1×10<sup>-4</sup> M의 쿠페론과 3×10<sup>-6</sup> M의 오스뮴을 포함하는 용액의 pH를 3에서 9까지 변화시켰을 때의 봉우리 전류와 전압의 변화를 나타낸다. pH가 증가하면 봉우리도 점차적으로 증가하여 pH 6이 되면 2.00 μA의 값을

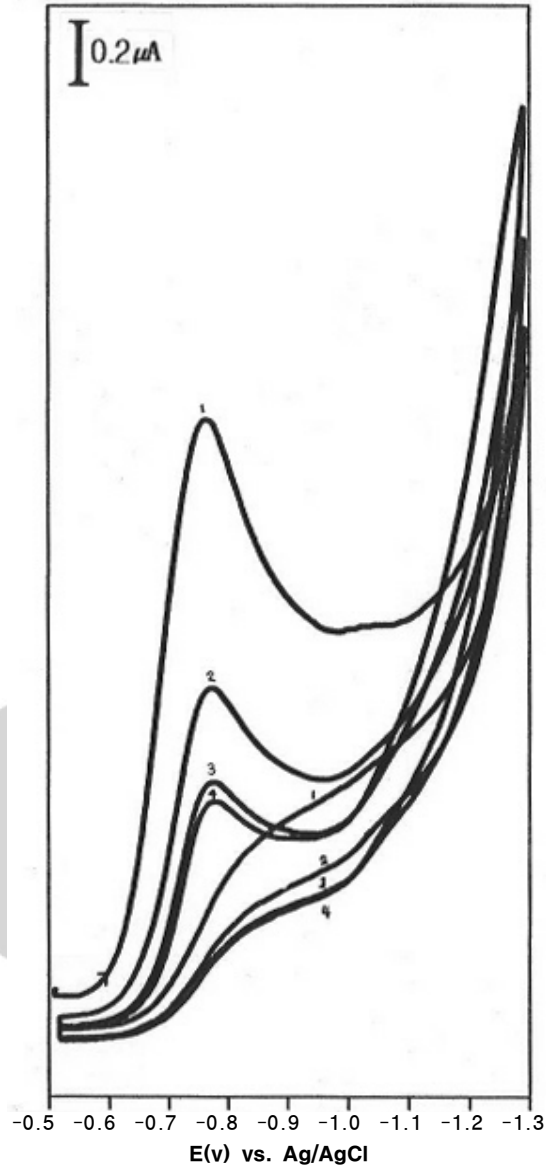


Fig. 3. Repetitive cyclic voltammograms for 3×10<sup>-6</sup> M Osmium. Other conditions are as in Fig. 1.

갖게 되나 그 이상이 되면 전류는 오히려 감소하는 현상을 보인다. 그 이유는 오스뮴과 쿠페론의 형성상수의 크기 차이와 쿠페론의 촉매 전류가 이 범위에서 크기 때문인 것으로 생각된다. Koltthoff<sup>32</sup>의 실험값에 의하면 크페론의 촉매전류는 pH 6에서 최대값을 갖는 것을 알 수 있는데 그 결과는 본 논문실험에서 오스뮴-쿠페론 착물이 pH 6에서 가장 큰 전류값을 갖는 것과 일치한다.

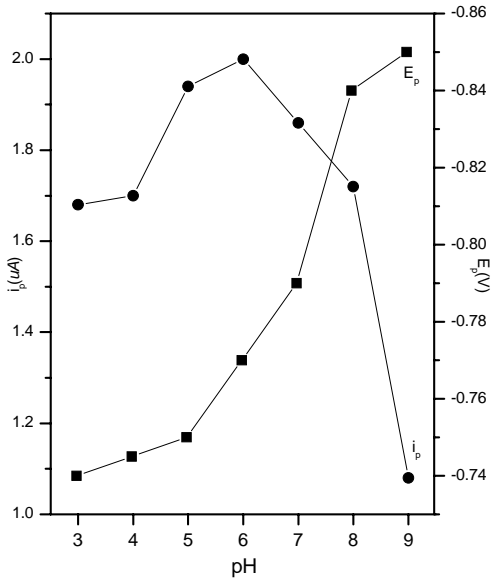


Fig. 4. Effect of pH on the peak current and peak potential, containing  $1 \times 10^{-4}$  M cupferron and  $3 \times 10^{-6}$  M Osmium. Other conditions are as in Fig. 1.

Fig. 5는 주어진 조건에서 오스뮴 농도  $1 \times 10^{-6}$  M로 고정시키고 주사 속도를 변화시켰을 때 봉우리 전류와 전압의 변화를 나타낸다. 환원 봉우리 전류는 주사 속도가 증가함에 따라 증가하며, 봉우리의 위치는 음 전위 쪽으로 이동한다.(Fig. 6) 봉우리 전류가 주사 속도  $v^{1/2}$  에 선형적으로 증가하는 것으로 보아 전류가 확산 지배적임을 알 수 있다. 주사 속도가 느려지면 역 주사시 약하고 반전 봉우리가 생기는 것은 (Fig. 6a) 쿠페론의 촉매 현상을 나타내 주고 있다.

Fig. 7은 최적조건인  $1 \times 10^{-4}$  M 쿠페론을 포함하고, 1 mM 인산염 완충용액 (pH 6)에서 측정시키지 않고 오스뮴 농도를 증가시키면서 측정한 선형 주사 전압 전류 곡선이다.  $1 \times 10^{-7}$  M의 오스뮴에서부터 측정 가능한 봉우리가 나오게 되며, 이는 농도에 따라 비례하여 커지게 된다. (Fig. 8) 검출 한계는 검량선으로부터 이론적인  $y$ (전류)값과 실제  $y$ (전류)값들 사이에서 생기는 오차의 표준편차에 대해 3배를 하여 구한다. 이 검량선의 식은  $y=0.18591x-0.06112$ 이며,  $y$ 절편 ( $=0.06112$ )은 오스뮴의 농도 ( $x$ )가 0일 때의 값 (blank 농도)으로서,  $y_B$ 라 한다. 이 때 검출 한계는 이  $y_B$ 에  $3S_B$ 를 더하여

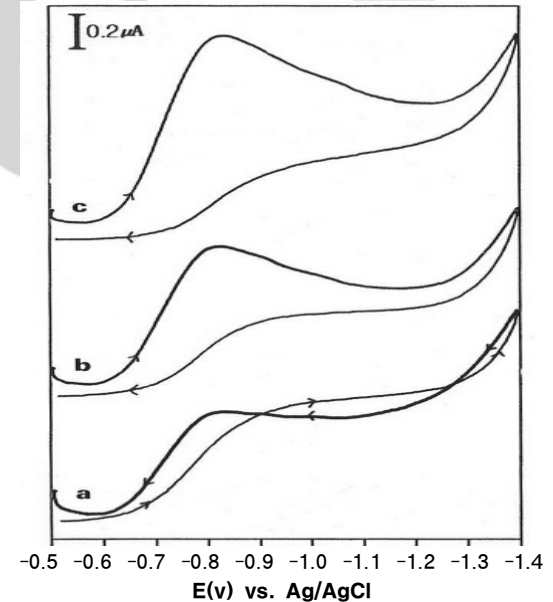
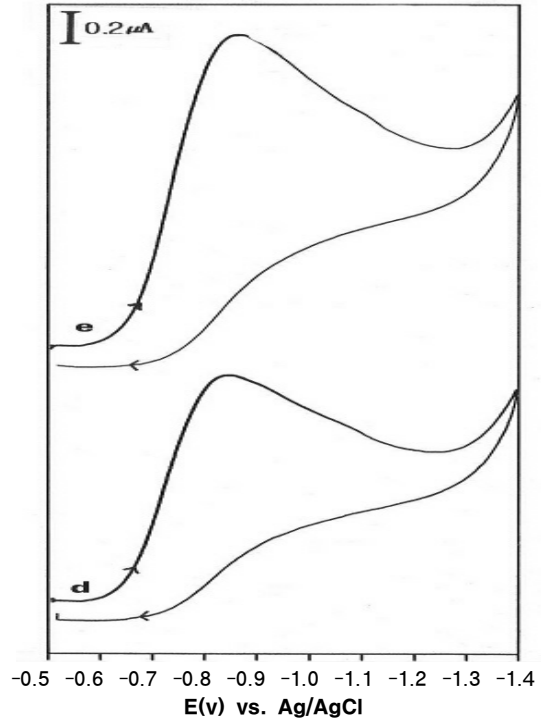


Fig. 5. The effect of scan rate: (a) 10 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 50mV/s, (d) 100 mV/s, (e) 200 mV/s, 1 mM phosphate buffer containing  $1 \times 10^{-4}$  M cupferron and  $1 \times 10^{-6}$  M Osmium.

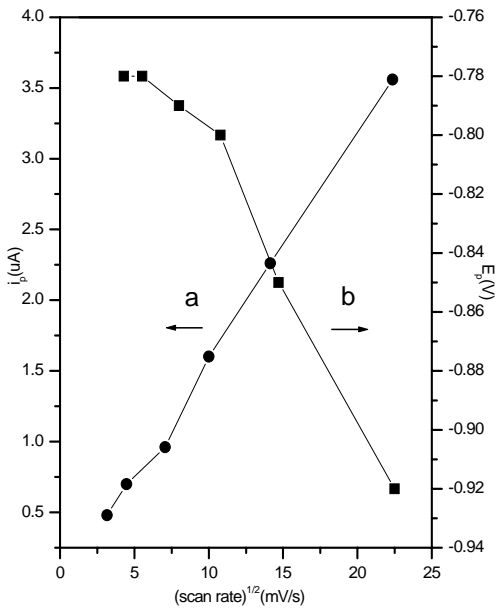


Fig. 6. Effect of scan rate on the peak current and peak potential: (a) peak current, (b) peak potential. Data from Fig. 5.

준  $y (=y_B+3s_B)$  값에 대한  $x$  값에 일치한다. 여기서  $s_B$ 는 검량선의  $y$  값과 실제  $y$  값과의 표준편차를 말하며, 오스뮴의 정량에서는 0.06285가 나왔다.

$y (=y_B+3s_B=0.12743)$ 의 값을 검량선의 식에 대입하여 나오는  $x$ 의 값은  $3s_B/b$  ( $b$ =기울기)와 일치한다. 이번 오스뮴의 정량을 통해 얻을 수 있는 검출 한계는  $1.0 \times 10^{-7}$  M 이다. 이 검출한계는 다른 방법<sup>12</sup>에 비하여 예민도가 그리 좋은 것은 아니나 이 연구의 의미는 다른 금속이온 (V, Al, Cr, Fe, Bi, Ti, Mo)의 정량에 리간드와 촉매로 사용되는 쿠페론을 백금족 원소인 오스뮴에 처음으로 사용하여 전기화학적 행동을 살펴보고 정량을 시도한 점이다.

#### 4. 결 론

리간드와 촉매 역할을 동시에 한다고 알려진 쿠페론을 백금족 원소인 오스뮴에 적용한 결과는 다음과 같다.

1. 쿠페론이 없을 때의 환원 봉우리 ( $E_p = -1.28$  V) 보다 쿠페론이 존재할 때의 환원 봉우리가 양의

방향으로 이동하였고 ( $E_p = -0.80$  V), 봉우리 전류는 8.3배 정도 증가하였다. 다른 금속-쿠페론 착물에서와 같이 흡착 효과는 나타나지 않았으며, 주사속도가 느릴 때 (10 mV/s) 촉매 효과를 나타내는 전도된 봉우리가 나타났다.

2. 순환 전압전류법을 이용한 오스뮴 정량의 최적 조건은 1 mM 인산염 완충 용액 (pH 6), 1 mM 쿠페론 용액이고, 주사속도는 100 mV/s이다. 이 조건에서 선형 주사 전압곡선의 환원 봉우리를 이용하여 얻은 오스뮴의 검출한계 (3 o)는  $1.0 \times 10^{-7}$  M 이다.
3. 다른 정량 방법<sup>12</sup>에 비해 예민도가 크게 증가하지는 않았지만 백금족 원소들 중 하나인 오스뮴에 처음으로 쿠페론을 리간드로 사용하여 전기화학적 행동을 조사하고 정량을 시도하였다.

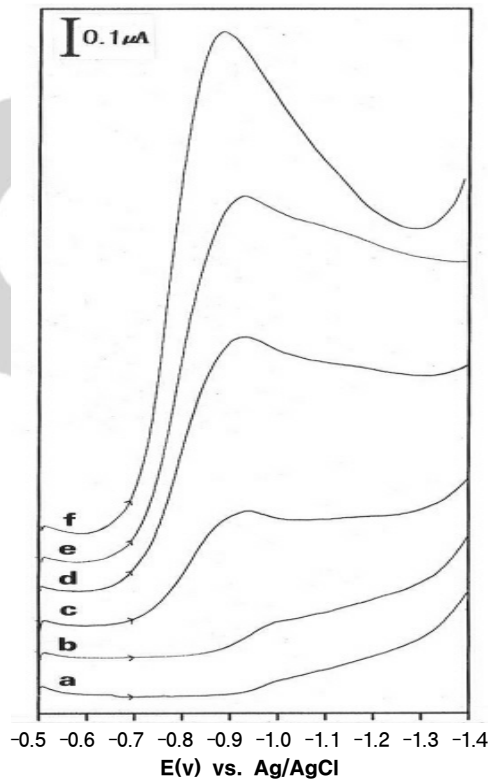


Fig. 7. Linear Scan Voltammograms for solutions of increasing Osmium concentration. (a) 1 mM phosphate +  $1 \times 10^{-4}$  M cupferron, (b) (a) +  $1 \times 10^{-7}$  M Os, (c)  $3 \times 10^{-7}$  M Os, (d)  $5 \times 10^{-7}$  M Os, (e)  $7 \times 10^{-7}$  M Os, (f)  $1 \times 10^{-6}$  M Os.

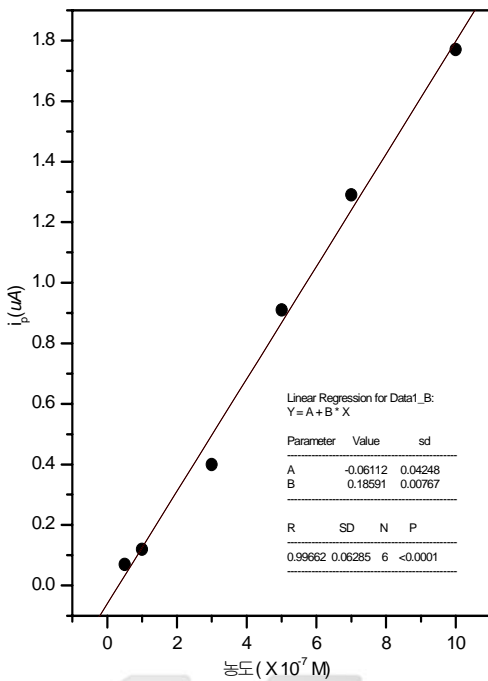


Fig. 8. Determination of detection limit from a linear calibration plot. Data from Fig. 7.

### 참고 문헌

- S.I. Ginzburg, N.A. Ezerskaya, I.V. Prokof'va, N.V. Fedorenko, V.I. Shlenskaya, N.K. Bel'skii, *Analytical Chemistry of Platinum metals*; Wiley, New York, 1975.
- X.X. Gao, S.R. Yao, *Polarographic Catalytic Waves of Platinum Group Elements*; Science publishing: Beijing, 1977(Chinese).
- K.B. Yatsimirskii and L.P. Tikhonova, *Talanta*, **34**(1), 69 (1987).
- J. Jhiliang and Q. Chen-zhen, *Electroanal.*, **5**, 535 (1993).
- (a) I.M. Kolthoff, P. Madar, *Anal. Chem.*, **42**, 1762 (1970).  
(b) S.G. Mairanovskii, *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 69 (1963).
- H. Freiser and Z. Zhao, *Anal. Chem.*, **58**, 1498 (1986).
- T.K. Hong, M.Z. Czae, C. Lee, Y.S. Kwon and M.J Hong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 1035 (1994).
- M.Z. Czae, C. Lee, T.K. Hong, Y.S. Kwon and M.J Hong, *J. Korean Chem. Soc.*, **39**, 35 (1995).
- M. El Guebely, *Anal. Chim. Acta.*, **15**, 580 (1956).
- 김소진, 권영순, *가톨릭대학교 논문집*, **2**, 249 (1995).
- M.Z. Czae, Y.S. Kwon and S.J. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **41**, 246 (1997).
- Y.S. Kwon, S.J. Kim and M.Z. Czae, *Anal. Sci. and Tech.*, **10**, 114 (1997).
- J. Wang, M.Z. Czae, J. Lu and M. Vuki, *Microchem. J.*, **62**, 121 (1999).
- C. Leon, H. Emos, P. Ostapczuk and K. Hoppstock, *Anal. Chim. Acta.*, **99**, 356 (1999)
- G.H. Ayres, F. Young, *Anal. Chem.*, **22**, 1277 (1950).
- G.H. Ayres, F. Young, *Ibid.*, **22**, 1281 (1950).
- E.W. Berg, H.E. Moseley, *Anal. Lett.*, **2**, 259 (1969).
- J. Hojman, A. Stefavovic, B. Stankovic and P. Zuman, *J. Electroanal. Chem.*, **30**, 469 (1971).
- M. Louis, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4706 (1961).
- S. Woodburn, et al, *Microchem. J.*, **14**, 102 (1969).
- T. Sawyer et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2**, 796 (1963).
- I.M. Kolthoff et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 188 (1953).
- J. Wang, J. Zadeii, and M. S. Lin, *J. Electroanal. Chem.*, **237**, 281 (1987).
- K. Jiao, W. Jin and H. Metzner, *Anal. Chim. Acta.*, **260**, 35 (1992).
- J. Wang, J. Lu and R. Setiadju, *Talanta*, **40**, 351 (1993).
- J. Wang, J. Lu and K. Olsen, *Analyst*, **117**, 1913 (1992).

27. J. Wang and Setiadju, *Anal. Chim. Acta.*, **264**, 205 (1992).
28. J. Wang, J. Lu, D. Luo, Jianyan Wang and B. Tian, *Electroanal.*, **9**, 1247 (1997).
29. J. Wang, J. Lu and R. Setiadju, *Electroanal.*, **5**, 319 (1993).
30. Y. Baoxian and Y. Shuxun, *Talanta*, **41**, 537 (1994).
31. K. Jiao, W. Jim and H. Metzner, *Anal. Chim. Acta.*, **260**, 35 (1992).
32. I.M. Kolthoff and A. Liberti, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1885 (1948).

K C I