

5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid)를 Ionophore로 이용한 납 이온 선택성 Poly(aniline) 고체 접촉 전극

한원식 · 홍태기 · 이학주 · 이영훈[†]

한서대학교 화학과

Lead ion Selective Poly(aniline) Solid Contact Electrode based on 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid) Ionophore

Won-Sik Han, Tae-Kee Hong, Hak-joo Lee, and Young-Hoon Lee[†]

Dept. of Chemistry, Hanseo University, Seosan, Chung-nam, Korea

Received August 10, 2012/Revised September 14, 2012/Accepted September 30, 2012

Lead (II) ion selective poly(aniline) solid contact electrode based on 5,5'-dithiobis (2-nitrobenzoic acid) ionophore as a two sulfur atoms containing sensing material is successfully developed. The electrode exhibits good linear response of 25.6 mV/decade (at $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $r^2=0.9995$) within the concentration range of $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ M Pb (II) solution. The composition of this electrode was ionophore : polyvinylchloride : 2-nitrophenyloctyl ether : potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate = 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0. When we consider the results of using different lipotropic additive or mixed additive as like oleic acid or potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate + oleic acid, poly(aniline) solid contact electrode based on 5,5'-dithiobis (2-nitrobenzoic acid) ionophore with only one potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate lipotropic additive had the best result in response characteristics. The electrode shows good selectivity for lead (II) ion in comparison with alkali, alkaline earth, transition and heavy metal ions. This electrode is suitable for use with aqueous solutions of pH 3.00~6.80 and their standard deviation in the measured emf differences was ± 1.01 mV at lead nitrate sample solution of 1.0×10^{-2} M and ± 1.75 mV at lead nitrate sample solution of 1.0×10^{-4} M. Their stabilization time was less than 850 s and response time was less than 15 s. This electrode was successfully applied as an indicator electrode in potentiometric titration of 60.0 ml of 5.0×10^{-3} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution against 1.0×10^{-2} M chromate solution. The amount of lead ions in solutions can be accurately determined from the resulting titration curves.

Key words: ISE, SCE, Sensor, Lead ion, Ionophore

1. 서 론

납 (Lead)은 파이프 제조 공정, 탄약 제조, 땀납, 페인트, 석유 산업 등에 주로 많이 이용되고 특히 가솔린 첨가제로서의 대량 이용은 대기 내에 심각한 환경 문제를 야기시켜 왔다¹⁾. 현재, 대부분의 국가에서 가솔린 내의 납 이용을 중지하여 납이 대기 중으로 방출되는 현상이 줄어든 상황이지만, 일부 국가에서는 아직도 납이 포함된 유기물을 가솔린 첨가제로 사용하고 있으며 산업 현장에서도 많은 납들이 생산 공정 중에 이용, 배

출되고 있다. 산업 현장에서 이를 대체하기까지 많은 시간이 필요하여 이 시간 동안 납의 배출은 계속될 것으로 보인다. 뿐만 아니라 대기의 순환 싸이클에 의하여 기존에 이미 배출된 납들에 의해 대기과 토양, 지표수 등에 영향을 주고 있다²⁾. 이러한 납들은 주로 생활 환경에서 Pb^{2+} 이온으로 존재하며 인체 내 유입시, 신경계의 장애나 신장 발암 물질로 작용하게 된다. 특히, 납 중독은 발암 문제뿐 아니라 고혈압, 복통, 변비, 경련, 메스꺼움, 구토와 같은 생활 장애를 수반하거나 어린 아이들에게는 행동 변화, 학습 장애, 읽기 장애, 개

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chemtec@hanseo.ac.kr

발력 저하, 언어 장애를 나타낼 수 있는 유독한 인자로 알려져 있다³). 이런 이유로 일반 용수나 공업 폐수 내에서의 납 이온에 대한 제어는 매우 중요한 인자가 되고 있으며 이를 위하여 다양한 납 이온 농도 측정법들이 이용되어 왔다^{4~6}), 기존에 가장 널리 사용되는 ICP를 이용한 분석법은 낮은 농도의 분석에는 매우 유용하지만 고농도의 분석에는 그 정확도에 문제를 나타내고 있으며 추출 단계 역시 매우 복잡한 문제점을 갖은 것으로 알려져 있다^{7~11}). 하지만 ion selective electrode를 이용한 농도 측정 방법의 경우에는 그 사용의 간편성과 저렴성, 빠른 감응, 높은 선택성과 정확성, 넓은 측정 범위의 측면에서 그 결과가 매우 우수하여 현재 임상, 화학, 환경 분석에 널리 이용하고 있다^{12~15}). 특히 N, S, Se, P를 중심 감응 원자로 한 다양한 ionophore를 이용한 전극의 경우 매우 안정한 중금속 센서로 알려져 있고^{16~17}), 이미 Crown-ether^{18~20}), calixarenes^{21~23}), chalcogenide glasses²⁴), Schiff base^{25~27}), anthraquinone²⁸), derivatized tetrapyrrole^{29~30}), benzyl sulfide³¹), piroxicam³²), dibenzyl phosphate³³), capric acid³⁴), aquatic humic substances³⁵), bistioureas³⁶)와 이들의 유도체들이 Pb^{2+} 이온을 감응하는 ionophore로 보고되어 그 정밀도와 정확성을 증명한다 있다.

이 연구에서는 두 개의 sulfur를 중심 원자로 한 5,5'-dithiobis (2-nitrobenzoic acid)를 ionophore로 선택하여 고체 접촉 전극을 제조함으로써 용액 내에 Pb^{2+} 이온 농도에 대한 감응 특성을 알아보고자 하였다. 전극 형태는 Pt를 기질로 이용하고 이온/전자 전도층으로 poly(aniline)을 Pt 층 위에 형성한 후, PVC 층을 다시 형성한 Solid Contact Electrode (SCEs)를 이용하였으며, PVC 내의 가소제별, 혼합 친지방성 첨가제별 감응 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. Reagents

Aniline and tetrahydrofuran (THF)는 진공 증류 장치를 이용하여 정제하여 사용하였으며 지지체로 사용된 poly(vinylchloride) (PVC, $n=1,100$)은 준세이사의 시약을 사용하였다. ionophore로 사용된 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid) (DTNBA), 친지방성 첨가제로 사용된 potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate (KTpCIPB)와 Oleic Acid (OA), 가소제로 사용된 2-

nitrophenyloctylether (o-NPOE), tris(ethylhexyl)phosphate (TEHP), bis(2-ethylhexyl)adipate (DOA), dioctylphthalate (DOP), and bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS), dibutylphthalate (DBP)는 모두 Aldich사의 시약을 사용하였다. 모든 실험에 사용된 시약들은 분석급 이상의 시약을 사용하였고 실험에 사용된 용액은 Millipore Milli-Q water purification system을 이용하여 제조한 탈염수를 이용하였다.

2.2. 전도성 poly aniline 층의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 작업 전극으로 사용하였으며, 합성에 사용한 용액은 0.03 M의 aniline 용액과 0.06 M의 HCl 용액을 이용하였다. 사용한 전위는 기준 전극에 대하여 0.0 V에서 1.0 V까지 범위를 100 mV/s의 주사 속도로 30회 순환 전압 전류법으로 poly(aniline)층을 Pt 기질 위에 제조하였다. Cyclic Voltammograms은 potentiostat (EG & G 273A)를 이용하였으며 작업 전극은 탈이온수와 2 M HCl 용액에 각각 1시간 동안 담구었다가 60°C oven에서 5시간 건조하여 제조하였다.

2.3. PVC 혼합 용액 및 고체 접촉 전극의 제조

PVC를 지지체로 사용하여 가소제와 친지방성 첨가제, ionophore들을 THF에 녹여 제조한 PVC 혼합 용액에 전도성 poly(aniline)이 흡착된 Pt/poly(aniline) 전극을 dipping하여Pt-poly(aniline)-PVC의 세 층을 형성하도록 하고 THF를 휘발 건조시켜 제조하였다. 이 혼합 용액을 ionophore와 가소제, 친지방성 첨가제, PVC의 조성별로 조정하였으며, 전체 전극의 두께를 2.5 ± 0.1 mm가 되도록 조절하여 제조하였다. 혼합 용액의 조성은 ionophore 5.0 : PVC 20.0 : plasticizer 25.0 : KTpCIPB 0~4.0 : OA 0~10이었으며, THF가 포함된 혼합 용액의 용량은 총 5 mL였다.

2.4. EMF 측정

전극의 감응 전위는 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서 Ion-analyzer (Mettler-Toledo Ltd., England)를 이용하여 측정하였다. pH의 측정은 Mettler-Toledo InLab 412 glass electrode를 이용하였으며, 외부 기준 전극은 double-junction calomel electrode Orion 90-20-00 (Orion Research, U.S.A.)을 이용하였다. 측정치의 변화가 0.1 mV 5 초 이상 유지될 때, 감응 전위로 간주하였으며, 사용 전에 모든 전극들은 최소 1시간 이상 1×10^{-3} M

Pb(NO₃)₂ 용액이나 증류수 내에 유지시켜 안정화하여 사용하였다.

2.5. 안정화 시간 및 감응 시간²³⁾

전극의 안정화 시간은 1.0×10⁻³M의 pH 5.6 Tris buffer Pb(NO₃)₂ 용액 내에서 2시간 동안 측정하였다. 안정화가 이루어지면 이 용액에 10.00 mL 이상의 1.0×10⁻²M Pb(NO₃)₂-pH 5.6 Tris buffer 용액을 교반되고 있는 용액에 첨가하여 변화하는 전위값을 1초 단위로 측정하여 다시 안정되는 전위 중의 90%를 감응 시간 (T₉₀)으로 측정하였다. 최종 안정 전위도 감응 변화가 0.1 mV 이하로 5초 이상 유지될 때로 간주하였다.

2.6. Lead 표준 용액과 방해 이온 용액의 제조

1.0×10⁻¹M Pb(NO₃)₂ 용액은 0.1 M Tris 용액을 이용하여 pH 5.6로 조정된 용액을 이용하여 제조하였다. 이 용액을 다시 pH 5.6의 Tris 용액을 이용하여 1.0×10⁻¹M에서 1.0×10⁻⁷M까지 제조하여 표준 용액으로 이용하였다. 방해 이온은 역시 pH 5.6으로 조정된 Tris 용액을 다양한 음이온이 포함된 1×10⁻³M 용액으로 제조하였다. Selectivity coefficients K_{Pb²⁺,Mⁿ⁺}^{pot}는 separate solution method (SSM)를 이용하여 Nicolsky 방

정식 $\log K_{Pb^{2+},M^{n+}}^{pot} = (E_1 - E_2)/S + (1 + z_1/z_2) \times \log a$ (E₁은 1.0 ×10⁻³M Pb(NO₃)₂ 용액의 측정 전위, E₂는 방해 이온들이 1.0×10⁻³M 용액에 나타내는 측정 전위, z₁과 z₂은 각각 납 이온과 방해 이온들의 양이온 전하 값, S는 전극이 나타내는 감응 기울기)를 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

DTNBA ionophore를 이용하고 2개의 친지방성 첨가제와 6 개의 가소제들을 조성별로 조정하면서 제작한 고체 접촉 전극이 나타내는 Pb²⁺ 용액에서의 감응 특성을 Table 1에 나타내었다. 이 전극들 중에 DTNBA : PVC : NPOE : KTpCIPB = 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0의 조성을 가지고 있었을 때, 가장 우수하여 25.6 mV/decade의 감응 기울기와 1.0×10⁻¹⁰M에서 1.0×10^{-6.0} M까지의 감응 범위, r²=0.9995를 나타내고 있었다(Fig. 1). 가소제 별로 볼 때는 가소제의 유전율에 따른 일정한 경향성이 나타나지는 않았지만 친지방성 첨가제에는 차이를 나타내고 있었다. OA 첨가제의 경우에는 고농도에서 감응성이 떨어지는 경우가 많이 있었으나 KTpCIPB 첨가제의 경우에는 고농도 (1×10⁻¹M)에서도 안정한 감응성을 나타내고 있는 것으로 보아 본 전극

Table 1. The response characteristics of SCEs based on DTNBA ionophore with various plasticizers and composition (Unit: mg)

	DTNBA	PVC	DBP	DOP	TEHP	NPOE	DOA	DOS	KTpCIPB	OA	R.S. [mV/decade]	D.R. [log 1×10 ⁻ⁿ M]
1	5.0	20.0	25.0							10.0	17.5	2.0~2.5
2	5.0	20.0		25.0						10.0	22.5	1.5~5.0
3	5.0	20.0			25.0					10.0	11.0	2.0~5.0
4	5.0	20.0				25.0				10.0	10.0	3.0~5.0
5	5.0	20.0					25.0			10.0	16.8	1.0~5.0
6	5.0	20.0						25.0		10.0	10.0	2.0~5.0
7	5.0	20.0	25.0						4.0		18.8	1.0~4.5
8	5.0	20.0		25.0					4.0		10.0	1.0~4.0
9	5.0	20.0			25.0				4.0		12.5	1.0~5.8
10	5.0	20.0				25.0			4.0		25.6	1.0~6.0
11	5.0	20.0					25.0		4.0		17.8	1.0~5.1
12	5.0	20.0						25.0	4.0		12.8	1.0~6.0
13	5.0	20.0	25.0						4.0	5.0	29.2	1.0~4.7
14	5.0	20.0		25.0					4.0	5.0	11.9	2.5~6.0
15	5.0	20.0			25.0				4.0	5.0	29.9	1.0~5.0
16	5.0	20.0				25.0			4.0	5.0	18.2	1.2~4.2
17	5.0	20.0					25.0		4.0	5.0	14.5	2.0~4.0
18	5.0	20.0						25.0	4.0	5.0	29.8	1.0~5.0

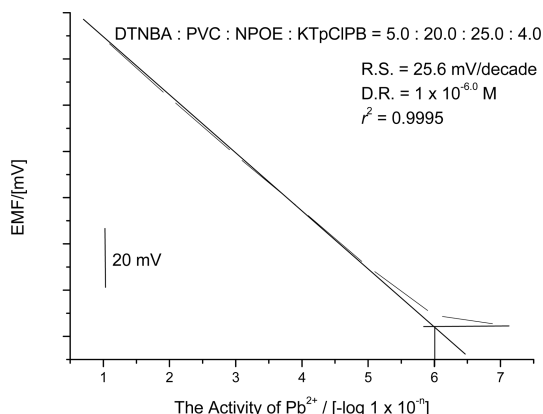


Fig. 1. The response characteristics of the poly(aniline) SCEs based on DTNBA ionophore with NPOE plasticizer.

system에서는 KTpCIPB 친지방성 첨가제가 OA 친지방성 첨가제보다는 우수한 결과를 나타내는 것으로 보인다. DBP 가소제는 저농도에서 감응성이 떨어지는 것을 알 수 있어서 같은 종류의 ionophore를 사용하였던 기존의 논문과는 차별된 결과를 ($D.R. = 1.0 \times 10^{-2.0} \sim 1.0 \times 10^{-5.4} M (4.0 \times 10^{-6} M)$, $R.S. = 29.0 \text{ mV/decade}$) 나타내고 있었다³⁷⁾. 이 논문에서 감응 범위의 문제를 보더라도 고농도에서의 ($10^{-1} M$) 감응성이 떨어지는 결과를 나타내고 있어, 역시 본 ionophore와 전극 형태에 적절한 친지방성 첨가제는 KTpCIPB인 것으로 사료된다.

이처럼 납 이온에 대한 감응성은 감응막 내부 mobility를 좌우하는 가소제보다는 ionophore 내의 두 개의 황 원자와 친지방성 첨가제의 효과로 나타나는 것

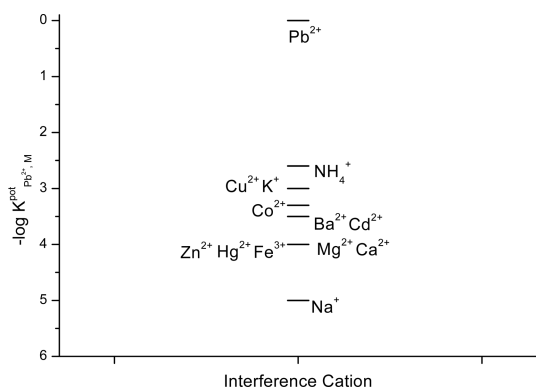


Fig. 2. Selectivity coefficients of the poly(aniline) SCEs based on DTNBA ionophore in the various cation solution.

으로 보인다. Fig. 2에서도 알 수 있듯이 NH_4^+ 이온의 경우에, 이유를 알 수 없지만 많은 방해물 하고 있는 결과를 나타내고 있다. 하지만 이들 역시 거의 1,000배에 가까운 농도가 용액 중에 존재할 때, Pb^{2+} 이온과 같이 감응하는 결과를 나타내고 있었다. 나머지 금속 이온들도 Cu^{2+} , K^+ , Co^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} 이외에는 Pb^{2+} 이온에 10,000 배 이상의 농도가 존재해야 Pb^{2+} 이온만큼 감응하는 결과를 보이고 있었으며 Na^+ 이온에는 거의 방해가 없는 결과를 나타내고 있었다. 이 역시 기존의 결과들과 비교하여 볼 때, 적절한 친지방성 첨가제의 첨가에 대한 차이와 전극 형태의 차이에서 나타나는 장점으로 볼 수 있었다.

이 전극의 안정화 시간은 Fig. 3에서도 알 수 있듯이 약 850초 정도로 나타났다. 전극은 초기에 급격한 전위의 감소가 있었다가 약 300초 이후부터는 작은 전위 변화만이 나타나고 850초 이후에는 전위의 변화가 없어서 모든 실험에서 본 전극은 약 30분 이상 $1 \times 10^{-7} M$ 의 Pb^{2+} 용액 혹은 증류수에 안정화시킨 후 전위를 측정하였다. 또 이 전극의 감응 시간은 15초~25초 사이로 나타나며 특히 NPOE 가소제가 사용된 전극들의 평균 감응 시간은 약 15초로 나타났다. Tris 완충 pH 용액에서의 감응 전위를 보면, 높고 낮은 pH 영역에서는 감응 전위의 급격한 상승이 나타나고 있지만 Fig. 4에서 알 수 있듯이 pH 3.00~pH 6.80의 영역에서는 pH 변화에 따른 감응 전위의 변화가 나타나지 않아서, 이 범위 내에서 Pb^{2+} 이온 농도를 측정할 경우 pH 변화에 무관한 감응 전위를 얻을 수 있을 것으로 보인다. 이 전극은 $1.0 \times 10^{-2.0} M$ 의 $Pb(NO_3)_2$ 용액과 $1.0 \times 10^{-4.0} M$ 의 $Pb(NO_3)_2$ 용액에서 10번씩 번갈아 가면 측

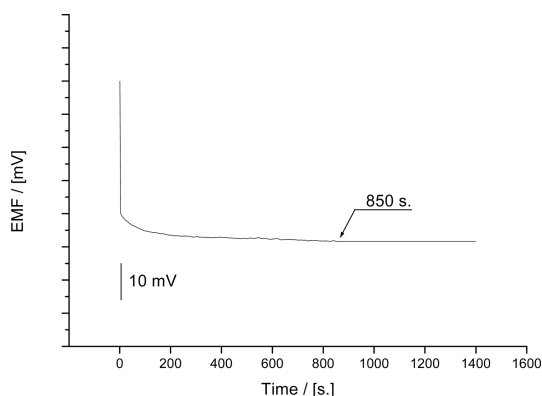


Fig. 3. The stabilization time of the poly(aniline) SCEs based on DTNBA ionophore with NPOE plasticizer

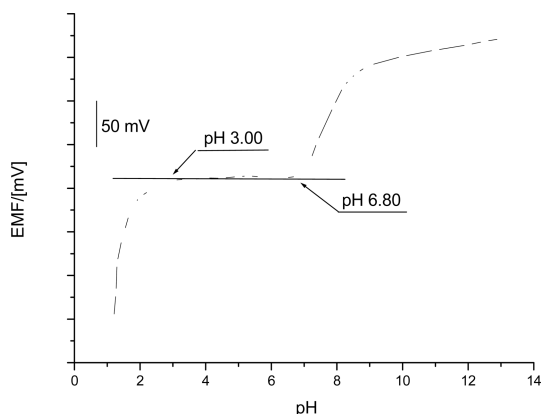


Fig. 4. pH stabilization range of the poly(aniline) SCEs based on DTNBA ionophore with NPOE plasticizer.

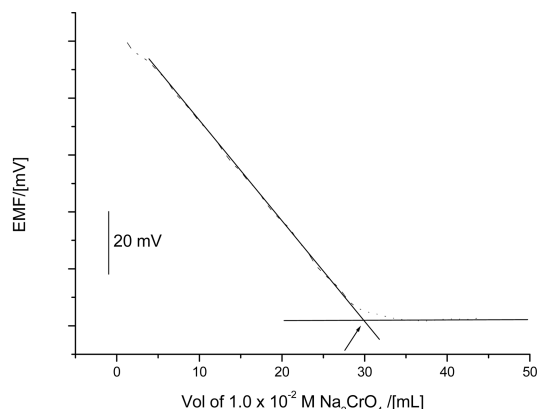


Fig. 5. Potentiometric titration curve of 60.0 ml of $5.0 \times 10^{-3.0}$ M $Pb_2(NO_3)_2$ solution with $1.0 \times 10^{-2.0}$ M Na_2CrO_4 solution, using the SCEs based on DTNBA ionophore and NPOE plasticizer as an indicator electrode.

정된 감응 전위의 변화가 각각 ± 1.01 mV와 ± 1.75 mV로 나타나서 다른 전극들과 비교하여, 볼 때 빠른 감응성과 관련된 우수한 재현성의 결과로 보인다.

Fig. 5에 60.0 mL의 약 $5.0 \times 10^{-3.0}$ M $Pb(NO_3)_2$ 용액에 $1.0 \times 10^{-2.0}$ M Na_2CrO_4 용액을 적가하면서 변화되는 전극의 감응 전위 변화를 나타내었다. 측정된 용액의 농도는 $4.92 \times 10^{-3.0}$ M이었으며, 변화하는 납 이온의 농도에 순간적으로 감응하여 나타내는 전위를 정확히 감응함을 알 수 있었다. 이 전극들은 모두 증류수 내에 유지된 후, 3주가 지날 때까지 감응 전위의 변화가 나타나지 않았으며, $1.0 \times 10^{-3.0}$ M $Pb(NO_3)_2$ 용액에 전극 전위가 측정된 후, 건조와 측정을 반복하였을 경우, 3개월 이상 전극 전위 감응에 문제를 나타내지 않았다.

4. 결 론

5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid)를 ionophore로, NPOE, TEHP, DOA, DOS, DBP, DOP를 가소제로, KTpCIPB와 OA를 친지방성 첨가제로 이용하여 조성별로 제조한 고체 접촉 전극이 나타내는 Pb^{2+} 용액 내에서의 전극의 감응 특성에 대하여 연구하였다. 가소제 중에서는 NPOE 가소제가, 친지방성 첨가제로는 KTpCIPB를 단독을 사용하였을 때가 가장 우수한 감응 특성을 나타내어서 25.6 mV/decade (at $20 \pm 0.2^\circ C$, $r^2 = 0.9995$)의 감응 기울기와 $1.0 \times 10^{-1.0} \sim 1.0 \times 10^{-6.0}$ M Pb (II) 용액에서의 감응 범위를 나타내었다. 이 때의 감응층인 PVC cocktail의 조성은 ionophore : PVC : NPOE : KTpCIPB = 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0이었으며 친지방성 첨가제의 경우 OA의 단독 사용 혹은 첨가 사용 시에 고농도에서 감응성이 떨어지는 결과를 나타내고 있었다. 이 전극이 Pb^{2+} 용액에서 안정화되는 시간은 850초, 감응 시간은 15초였으며, pH 안정 범위는 3.00~6.80으로 나타났다. 재현성은 1.0×10^{-2} M 용액과 1.0×10^{-4} M 용액에서 각각 ± 1.01 mV와 ± 1.75 mV를 나타내고 있었으며 Na_2CrO_4 용액을 이용하여 용액 내에서 감소하는 Pb^{2+} 이온의 농도를 측정된 결과, 빠른 전극의 감응 속도로 용액 내에서 변화하는 Pb^{2+} 이온의 농도를 안정하게 결정할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 한서대학교 교비 학술연구 지원 사업에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. U. Tuncel, W.J. Clerici, R.O. Jones, Hearing Research 166 (2002) 113
2. M. M. Ardakania, M. K. Kashania, M.S. Niasaria, A.A. Ensafi, Sensors and Actuators B 107 (2005) 438~445
3. A. Safaözcan, Ö. Gök, A. Özcan, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 499
4. M.L. Clay, V.Y. Young, Anal. Chem. 65 (1993) 1094.
5. S.K. Mittal, A. Kumar, N. Gupta, S. Kaur, S. Kumar, Anal. Chim. Acta 585 (2007) 161.
6. M. Fouskaki, N.A. Chaniotakis, Anal. Chem. 77 (2005) 1780.
7. Y.A. Zolotov, N.M. Kuz'min, Preconcentration of Trace

- Elements, Elsevier Science, Amsterdam, 1990.
8. D.S.K. Peker, O. Turkoglu, M. Soylak, J. Hazard. Mater. 143 (2007) 555.
 9. J. Wang, E.H. Hansen, J. Anal. At. Spectrom. 17, (2002) 1284.
 10. J. Chen, S. Xiao, X. Wu, K. Fang, W. Liu, Talanta 67 (2005) 992.
 11. M. Ghaedi, F. Ahmadi, A. Shokrollahi, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 272.
 12. V.K. Gupta, A.K. Singh, S. Mehtab, B. Gupta, Anal. Chim. Acta, 566 (2006) 5.
 13. B. Rezaei, S. Meghdadi, R.F. Zarandi, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 179.
 14. M.B. Saleh, A.A. Abdel Gaber, M.M.R. Khalaf, A.M. Tawfeek, Sens. Actuators B, 119 (2006) 275.
 15. V.K. Gupta, R.N. Goyal, M.A. Khayat, P. Kumar, N. Bachheti, Talanta 69 (2006) 1149.
 16. G. Liu, Y. Lin, Y. Tu, Z. Ren, Analyst, 130 (2005) 1098.
 17. V.K. Gupta, A.K. Jain, P. Kumar, Sens. Actuators B, 120 (2006) 259.
 18. M.F. Mousavi, S. Sahari, N. Alizadeh, M. Shamsipur, Anal. Chim. Acta, 414 (2000) 189.
 19. M.R. Ganjali, A. Rouhollahi, A.R. Mardan, M. Hamzeloo, A. Mogimi, M. Shamsipur, Microchem. J. 60 (1998) 122.
 20. M.R. Ganjali, M. Hosseini, F. Basiripour, M. Javanbakht, O.R. Hashemi, M.F. Rastegar, M. Shamsipur, G.W. Buchanan, Anal. Chim. Acta, 464 (2002) 181.
 21. L. Chen, J. Zhang, W.Zhao, X. He, Y. Liu, J. Electroanal. Chem., 589 (2006) 106.
 22. V.S. Bhat, V.S. Ijeri, A.K. Srivastava, Sens. Actuators B, 99 (2004) 98.
 23. M. Bochenska, M. Guzinski, J. Kulesza, Electroanalysis, 21 (2009) 2054.
 24. V. Vassilev, K. Tomova, S. Boycheva, J. Non-Cryst. Solids, 353 (2007) 2779.
 25. M.M. Ardakani, M.K. Kashani, S.M. Niasari, A.A. Enasfi, Sens. Actuators B, 107 (2005) 438.
 26. T. Jeong, H.K. Lee, D.C. Jeong, S. Jeon, Talanta, 65 (2005) 543.
 27. H.K. Lee, K. Song, H.R. Seo, Y.K. Choi, S. Jeon, Sens. Actuators B, 99 (2004) 323.
 28. M. Barzegar, M.F. Mousavi, H. Khajehsharifi, M. Shamsipur, H. Sharghi, IEEE Sens. J. 5 (2005) 392.
 29. D.F. Xu, T. Katsu, Anal. Chim. Acta, 401 (1999) 111.
 30. S.S.M. Hassan, M.H.A. Ghaliya, A.G.E. Amr, A.H.K. Mohamed, Talanta 60 (2003), 81.
 31. A. Abbaspour, F. Tavakol, Anal. Chim. Acta, 378 (1999) 145.
 32. S. Sadeghi, G.R. Dashti, M. Shamsipur, Sens. Actuators B, 81 (2002) 223.
 33. D.F. Xu, T. Katsu, Talanta, 51 (2000) 365.
 34. M.F. Mousavi, M.B. Barzegar, S. Sahari, Sens. Actuators B, 73 (2001) 199.
 35. X.Q. Lu, Z.L. Chen, S.B. Hall, X.H. Yang, Anal. Chim. Acta, 418 (2000) 205.
 36. D. Wilson, M.D. Arada, S. Alegret, M. del Valle, J. Hazard. Mater., 181 (2010) 140.
 37. A. Rouhollahi, M.R. Ganjali, M. Shamsipur, Talanta, 46 (1998) 1341