

Tetraisopropylthiuram Disulfate을 Ionophore로 이용한 카드뮴 이온 선택성 Poly(aniline) 고체 접촉 전극

한원식 · 홍태기 · 최광선 · 박운석 · 이영훈[†]

한서대학교 화학과

Cadmium Ion Selective Poly(aniline) Solid Contact Electrode Based on Tetraisopropylthiuram Disulfate Ionophore

Won-Sik Han, Tae-Kee Hong, Kwang-Sun Choi, Woon-Suk Park, and Young-Hoon Lee[†]

Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, 357-953, Korea

Received November 1, 2013/Revised November 13, 2013/Accepted November 29, 2013

The study conducted an experiment with copper ion SCEs, which used tetraisopropylthiuram disulfate as an ionophore, by changing the composition based on six plasticizers and lipotropy. The composition that showed the best response slope and response characteristic against copper ion was found when ionophore:PVC:o-NPOE:KTpCIPB was 5.0:20.0:25.0:4.0. This composition had a response slope of 35.5 mV/decade within the range of $1.0 \times 10^{-1.0} \sim 1.0 \times 10^{-7.0}$ M. In terms of the effect of interference ion, a minor interference was observed in zinc, while most of the other ions experienced relatively little interference. They showed consistent potentiometric responses, unaffected by pH fluctuations between 5.0 and 8.0, with 260 seconds of stabilization time and 18 seconds of response time. This indicates that it may be allowed to make practical use of such response characteristics when pH is in the above range. The standard deviation measured ten times each on $1.0 \times 10^{-2.0}$ M and $1.0 \times 10^{-3.0}$ M copper solutions was found to be 1.31 mV and 1.92 mV, respectively. The lifetime of electrode was about four months. They showed the exact response to cadmium ion disappearing in the measuring solution through EDTA titration.

Key words: ISEs, SCEs, Cadmium, Ionophore

1. 서 론

카드뮴의 인체에 대한 영향성은 1932년 prodan에 의해¹⁾ 처음으로 발표된 후, 1960년대에 일본에서 나타난 이타이이타이병으로 다시 큰 이슈가 되었다. 이는 카드뮴 만성 중독으로서 40세 이상의 농촌 여성 중에 특히 다산부에 많이 나타난 질환으로 이의 가장 대표적인 중독 증세는 골격의 무기질 감소와 신장 기능 장애, 설사, 복통, 심한 구토를 수반하고, 생식 기능의 저해와 불임, 간장 및 신장 장애, 중추 신경계와 면역계의 손상, 정신 질환, 고혈압, 암 발병 등을 초래한다.²⁾ 미량으로도 장기간 섭취하면 중독 증상이 나타날 수 있는데 카드뮴이 체

내에 침입되었을 경우 체내 무기물에 변화를 주게 되어 미량 원소인 칼슘, 철, 아연 및 구리 등의 함량에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.³⁻⁵⁾ 카드뮴이 산업용으로 쓰여진 것은 불과 50년 정도이지만 최근에는 여러 가지 산업분야에 적용되고 있는 중요한 중금속이다. 특히 부식되지 않는 특성으로 전기 제품의 도금에 많이 이용되고 있으며 페인트나 플라스틱의 색소로서, 니켈 카드뮴 전지의 제조에 사용되고 있어 이와 관련된 산업에 종사하는 사람들은 장기간의 카드뮴 흡입으로 중독이 나타나게 된다. 또한 카드뮴은 하천수에 폐수와 함께 침투하여 하류 일대 농경지의 농장물과 쌀 등에 이행되기도 하며, 식품과 함께 섭취하여 독성을 일으킬 수 있다.⁶⁾ 이

[†]To whom correspondence should be addressed.

와같이 환경에 존재하는 카드뮴은 주로 식품, 식수, 오염된 공기, 흡연 등을 통해 인체에 들어오게 되는데, 성인의 경우 대기, 식수, 식품 등을 통해 섭취되는 카드뮴 양은 성인 한 사람의 경우 약 50~60 μg 정도이며, 유아의 경우 흡수량이 55% 정도 더 높고 남성보다 여성이 카드뮴 흡수율이 더 높다고 한다. 이와 같이 카드뮴 독성은 나이, 성별, 개체의 영양 상태에 따라 달라지는 것으로 보도되고 있다.⁷⁻⁹⁾

일반적으로 이처럼 환경, 의학 시료에 존재하는 카드뮴 금속 원소들의 분석은 이온 크로마토그래피, 불꽃 원자흡수 분광법, 유도결합 플라즈마 분광법, 원자 흡수분광법 등 여러 가지 방법으로 이루어지고 있다. 하지만 이런 방법들을 이용하기엔 기기들이 고가이며, 시료의 전처리 과정이 복잡하고 까다롭기 때문에 취급 시에 숙련된 기술이 필요하다. 또 시료를 채취해서 실험실로 가져와야 하므로 장소가 제한적이고 시간이 오래 걸리는 경우가 많다. 반면에 이온 선택성 전극이 갖는 장점은¹⁰⁾ 다른 분석 방법에 비해 비용이 적고 특정 이온들에 대해 좋은 선택성과 빠른 감응 속도를 나타낸다. 전극의 제조와 소형화가 용이하고 분광 분석법과 달리 시료의 색깔이나 혼탁 정도에 영향을 받지 않으므로 시료를 전처리 과정이 없이 직접 측정이 가능하다는 점을 들 수 있다.

다양하게 이용된 ionophore 들 중에서 근래에 이용된 ionophore들은 cyanocopolymer,¹¹⁾ 4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-Bipyridine,¹²⁾ calix[4]arene,¹³⁾ cerium (IV) vanadate,¹⁴⁾ pyridine-3-carboxyaldehyde thiosemicarbazone,¹⁵⁾ tetrathia-12-crown-4,¹⁶⁾ N,N'-(4-methyl-1,2-phenylene)diquinoline-2-carboxamide,¹⁷⁾ tripodamine,¹⁸⁾ tetrol compound¹⁹⁾ 등이 있다. 하지만 이들의 경우, 낮은 감응 범위나 방해 이온, life-time 등의 문제점을 나타내고 있었다. 이런 이유로 저 농도에 감응 가능하면서 ISE 중에서 근래에 가장 안정성이 있다고 보고되고 있는 poly(aniline) 고체 접촉 전극(Solid State Electrode / SCE) 형태를 이용하여 용액 내에 카드뮴 이온의 활동도를 측정할 수 있는 센서를 제작하고 이의 특성을 연구하고자 하였다. 카드뮴 이온의 수용액 내에서 안정한 검출을 위하여 Tetraisopropylthiuram disulfate을 ionophore로 이용한 poly(aniline) 고체 접촉 전극을 제조하였으며, 이를 이용하여 용액 내의 카드뮴 이온 농도를 6가지의 가스체를 변화시키면서 결정하고자 하였다. 또 이 전극을 이용하여 전극이 카드뮴 이온에서 나타내는 감응 기울기와 감응 범위, 방해 이온 효과, 안

정화 시간과 감응 시간, 재현성, pH에서의 안정성과 같은 감응 특성들을 검토하였으며 이의 실용화 전까지를 연구 범위로 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Polyvinylchloride($n=1,100$)는 JUNSEI사의 시약을 사용하였으며 가스제로 사용된 Dibutyl phthalate (DBP), Dioctyl phthalate (DOP), tris(2-ethylhexyl)phosphate (THEP), 2-nitrophenyl octylether (NPOE), bis(2-ethylhexyl)adipate (DOA), bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS)와 ionophore로 사용된 tetraisopropylthiuram disulfide (TIPTS), PVC cocktail 용매인 Tetrahydrofuran (THF)는 Adlich사의 시약을 사용하였다. tris(hydroxy methyl)amino methane (Tris), EDTA, Aniline은 Sigma사의 시약을 사용하였으며 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급 이상의 시약을 사용하였고, 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하였다. 전극 전위의 측정은 GPH-411-100 시스템 (Gawin Int. Inc.)과 Ion analyzer (Thermo Scientific Orion 3-Star Plus pH Meter, Orion Ltd. U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 전도성 poly(aniline) 층의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm Pt 금속선을 작업 전극으로 사용하였으며 전극의 표면은 0.3 μm Al₂O₃ 분말을 이용하여 표면을 세척한 후에 40 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 건조한 후 바로 작업 전극으로 사용하였다. 기준 전극은 포화 칼로멜 전극을 Orion 90-20-00 사용하였고 보조 전극은 지름 1 mm, 길이 50 mm 백금 선을 사용 Poly(aniline)의 전기 화학적 합성에 사용한 용액은 aniline 0.03 M과 0.06 M HCl을 사용하였다. Polymerization은 EG & G Potentiostat 273 A를 이용하였으며 사용한 전위는 기준 전극에 대하여 0.0 v에서 1.0 v까지 범위를 이용하였고 100 mv/s의 주사 속도를 이용하였다. 시간에 따라 흡착되는 양을 측정하였고 직경 1 mm pt 전극을 포함하여 1.5 mm 두께로 흡착되도록 17분간 순환 전류법으로 흡착 후에 1.0 v에서 멈추었다. 이 전극을 1몰 HCl 용액에 1시간 유지시킨 후에 40 $^{\circ}\text{C}$ oven에서 4시간 건조하여 제조하였다.

2.3. PVC 혼합 용액의 제조

PVC 혼합 용액은 지지체, 가스체 중성운반체를 THF

Table 1. Composition of PVC Cocktail Solution

	TIPTS	PVC	DBP	DOP	TEHP	NPOE	DOA	DOS	KTpCIPB	Oleic acid	THF
1	5.0	20.0	25.0							10.0	5.0
2	5.0	20.0		25.0						10.0	5.0
3	5.0	20.0			25.0					10.0	5.0
4	5.0	20.0				25.0				10.0	5.0
5	5.0	20.0					25.0			10.0	5.0
6	5.0	20.0						25.0		10.0	5.0
7	5.0	20.0	25.0						4.0		5.0
8	5.0	20.0		25.0					4.0		5.0
9	5.0	20.0			25.0				4.0		5.0
10	5.0	20.0				25.0			4.0		5.0
11	5.0	20.0					25.0		4.0		5.0
12	5.0	20.0						25.0	4.0		5.0
13	5.0	20.0	25.0						4.0	5.0	5.0
14	5.0	20.0		25.0					4.0	5.0	5.0
15	5.0	20.0			25.0				4.0	5.0	5.0
16	5.0	20.0				25.0			4.0	5.0	5.0
17	5.0	20.0					25.0		4.0	5.0	5.0
18	5.0	20.0						25.0	4.0	5.0	5.0

용액에 녹여 제조하였다. 지지체는 PVC를 사용하였으며 가소제는 DOA, DOP, DBP, DOS, TEHP, NPOE를 사용하였다. 이것을 THF 5 ml에 용해한 후 자석 젓개로 저어가며 THF를 자연 휘발시켰다.

2.4. 고체 접촉 전극의 제조

SCEs는 같은 조건 하에서 3개를 제조하였다. 도전성 poly(aniline)이 흡착된 3개 Pt/poly(aniline)전극을 PVC 혼합 용액 속에 담구어 Pt-poly(aniline)-PVC의 세 층을 형성하도록 제조하였으며, 전극 전체의 두께를 2.5±0.1 mm 되도록 조절하였다. 막이 형성된 전극은 50±1°C 오븐에서 24시간 건조하여 THF를 완전 휘발시킨 후, 완전히 건조되면 전극의 하부의 감응부 3mm를 제외한 나머지 상부를 전기 절연성 수축 튜브를 이용하여 110°C에서 1분간 수축시켜서 Fig. 1과 같이 제조하였다.

2.5. 표준 용액 및 방해 이온 용액의 제조

Cadmium 표준 용액은 탈이온수와 Tris 0.0 M와 Hydrochloric acid를 이용하여 제조한 pH 5.5를 모 용액으로 사용하였다. 10^{-1.0} M에서 10^{-7.0} M까지 제조하였으며 방해 이온 역시 Cadmium 표준 용액과 같은 모 용액을 이용하여 Zn(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, NaNO₃, Mg(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, KNO₃, NH₄NO₃ 등의 용액을 10^{-1.0}~10^{-7.0} M까지 제조하였으며 선택 계수는 separated interference method를 이용하여 측정하였다. 이

SSM의 계산은 $\log K_{Cd,M}^{pot} = (E_1 - E_2)/S + (1 + z_1/z_2) \times \log a$ 로 변형된 Nicosky 방정식을 이용하였다.

where,

E₁ is the potential measured in 1.0×10^{-3.0} M Cadmium,

E₂ the potential measured in 1.0×10^{-3.0} M of the interfering compound,

z₁ and z₂ are the charges of the mercury and interfering species,

S is slope of the electrode calibration plot.

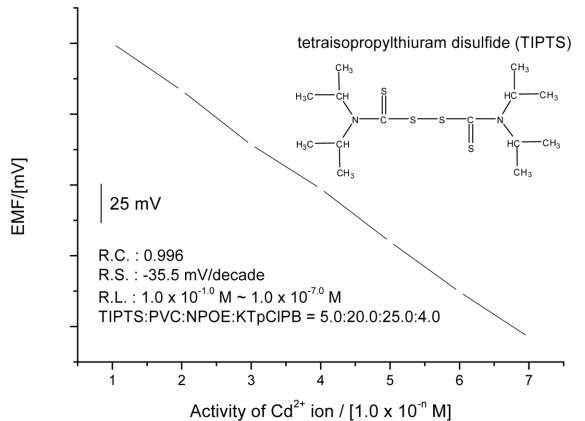


Fig. 1. The response characteristics of SCE based on TIPTS in Tris buffered Cadmium solution.

2.6. 안정화 시간 및 감응 시간의 측정

제조된 SCEs는 각각 $10^{3.0}$ M 용액에서 EDS 시스템을 이용하여 전극 안정화에 필요한 시간을 측정하였다. 급격한 전위 변화가 멈추고 0.2 mV 이하로 변하는 시간이 1분 이상 지속되었을 때의 시간을 안정화 시간으로 측정하였다. 이후 안정화된 전극은 $10^{-1.0}$ M 용액 5 mL를 격렬히 교반하는 상태에서 적가하여 적가 시간으로부터 다시 전위가 0.2 mV 이하로 변하는 시간이 1분 이상 지속되어 안정화될 때의 시간을 측정하였으며, 이를 전극의 감응 시간으로 간주하였다. 실험에 이용된 전극들은 측정된 안정화 시간 이상 완충 용액에서 안정화한 후에 모든 실험에 측정하였다.

2.7. 시료 용액에서 전극 전위 측정

전극이 각 시료 용액에서 나타내는 전위 값은 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서 Ion analyzer와 GPH-411-100 시스템을 이용하여 측정하였다. 시료 용액의 pH 측정은 ORION 9156BNWP 유리 전극을 이용하여 측정하였다. 외부 기준 전극은 double-junction 칼로멜 전극 Orion 90-20-00을 이용하였다. 전위 측정은 전극의 안정화 이후에 변화되는 전위가 0.2 mV 이하의 상태가 1분 이상 지속하면 해당 감응 전위로 간주하였다.

3. 결과 및 고찰

TIPTS를 ionophore로 이용한 고체 접촉 전극을 가소제와 친지방성별로 조성을 변화시켜 제조하였다. Fig. 1에 제조된 전극 중에서 카드뮴 이온에 대하여 가장 우수한 감응 기울기와 감응 특성을 나타내는 조성의 고체 접촉 전극의 감응 기울기와 감응 범위를 나타내었다. 이 감응층의 조성은 TIPTS : PVC : o-NPOE : KTpCIPB의 비율이 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0이었을 때 가장 우수한 감응 기울기와 감응 범위를 나타내었으며 가소제는 o-NPOE에서 특히 우수한 결과를 나타내었다. 감응 범위는 $1.0 \times 10^{-1.0} \sim 1.0 \times 10^{-7.0}$ M의 범위에서 감응하였으며 이때의 감응 기울기는 -35.5 mV/decade였다. 이들이 나타내는 감응 직선에서의 상관계수는 0.996로 나타났으며 다른 가소제를 사용했을 때보다 카드뮴 이온의 감응에서 제일 우수한 결과를 나타내었다. 다른 조성 중에서는 TIPTS : PVC : DOS : KTpCIPB의 비율이 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0이었을 때 $1.0 \times 10^{-1.0} \sim 1.6 \times 10^{-7.0}$ M의 범위에서 감응하였으며 이때의 감응 기울기는 -25.8 mV/decade였다. 하지만 이 전극의 경우에는 납에 대한 방해가 심하

게 나타나서 $-\log K^{pot}_{Cd,Pb}$ 값이 -0.2를 나타내고 있어 카드뮴 이온 전극이라기보다는 카드뮴의 방해가 심한 납 이온 선택 전극으로 보는 것이 더 정확한 것으로 보인다. 이 전극들의 특징 중에 하나는 OA가 첨가되어질 경우, 카드뮴에 대한 감응성이 거의 없는 결과들을 나타내는 것으로 OA의 첨가와 함께 납 이온과 구리 이온에 대한 감응성이 증가하는 결과를 나타내고 있었다.

Fig. 2에 이 전극이 나타내는 전극의 방해 이온 효과에 대하여 나타내었다. 이들의 결과를 보면 Zn^{2+} 이온에서 방해를 받고 있는 것으로 보인다. 하지만 이들은 카드뮴 이온의 존재 하에서 100배 이상의 농도가 존재할 때 방해를 이룰 수 있는 정도였으며 나머지 이온들에서는 큰 방해를 보이지 않고 있었다. Fe^{3+} 이온의 경우 카드뮴 이온보다 약 1,000 배 이상이 용액 내에 존재할 때 비슷한 감응도를 나타내며, 나머지 이온들은 카드뮴 이온보다 약 10,000배 이상의 농도가 용액 내에 존재할 때 카드뮴 이온과 비슷한 감응도를 나타내어서 비교적 적은 방해를 받는 것으로 볼 수 있었다. 전술되었듯이 OA만을 사용한 전극이나 KTpCIPB와 혼입된 전극들의 경우, 구리 이온과 납 이온에 대한 선택성과 방해가 매우 심하게 나타나는 것을 알 수 있어서 이 카드뮴 선택을 위한 ionophore에는 OA의 첨가가 매우 안좋은 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3에서도 알 수 있듯이 pH에 대한 안정성은 pH 5.0~8.0 사이에서 pH의 변화에 무관한 일정한 감응 특성을 나타내어 이 범위에서는 pH가 변화하더라도 카드뮴 이온의 농도를 안정하게 측정할 수 있을 것으로 보인다.

이 전극은 Fig. 4에서 알 수 있듯이, 카드뮴 샘플 용액에 처음 침적되었을 때, 매우 심하게 감응 전위가 증

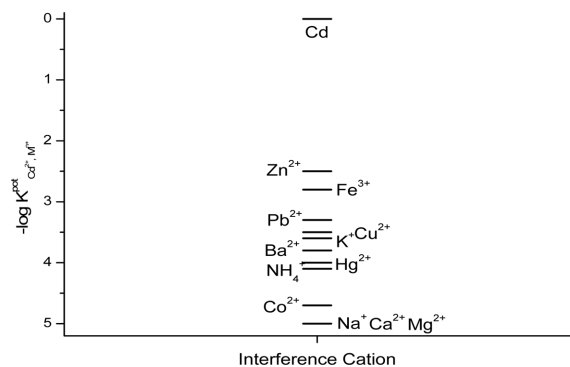


Fig. 2. Selectivity coefficient of SCE in various cation solution.

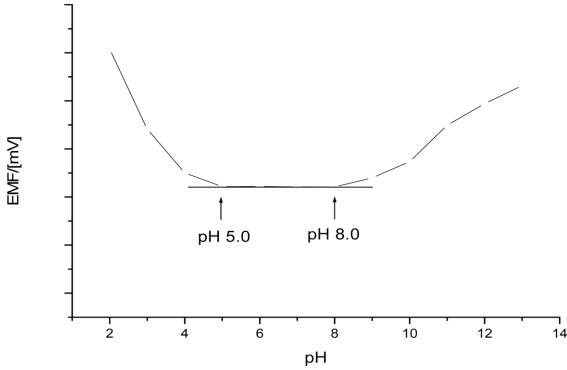


Fig. 3. pH stabilization range of SCE in tris buffered sample solution.

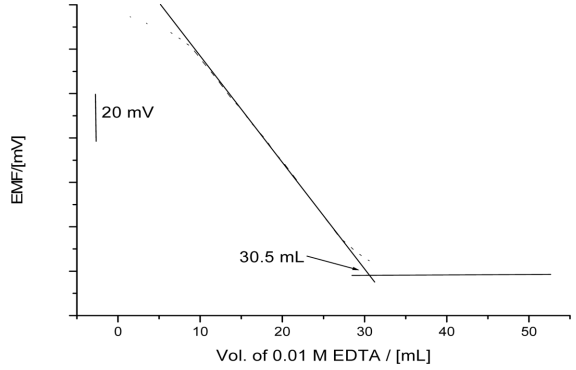


Fig. 5. Potentiometric titration curve 30.0 mL of 0.01 M Cd(NO₃)₂ solution with 0.01 M EDTA solution using proposed sensor as an indicator electrode.

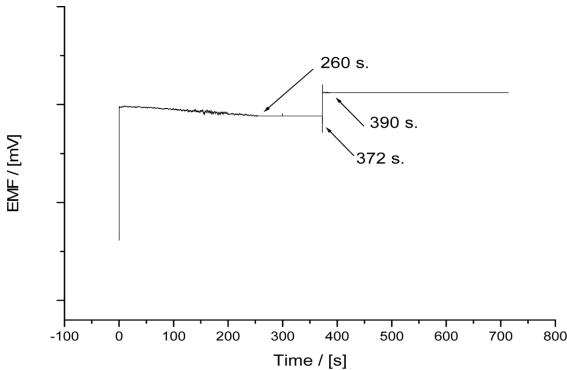


Fig. 4. Stabilization time of SCE in Cadmium ion solution.

가하다가 다시 서서히 감소하여 260초 이후에는 전위값의 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 또 이렇게 안정화된 전극에 고 농도의 카드뮴 용액을 적가한 경우에 다시 감응 전위가 안정화되는 감응 시간은 18초로 매우 짧은 감응 시간으로 나타났다. 이들이 나타내는 재현성은 1.0×10^{-1.0} M과 1.0×10^{-3.0} M 용액에서 각각 1.31 mV와 1.92 mV를 나타내고 있었는데 이역시 매우 빠른 감응 시간과 관련된 우수한 결과로 보였다.

Fig. 5에 0.01 M EDTA 용액을 이용하여 30.0 mL의 질산 카드뮴 용액을 titration 변화 곡선을 나타내었다. 사용되어 계산된 질산 카드뮴 용액의 농도는 1.02×10^{-2.0} M이었으며 용액 내에 사라지는 카드뮴에 정확히 감응하는 결과로 볼 수 있었다.

4. 결 론

TIPTS를 ionophore로 이용한 고체 접촉 전극을 가소

제와 친지방성별로 조성을 변화시켜 제조하였다. PVC의 조성이 TIPTS : PVC : o-NPOE : KTpCIPB의 비율이 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0이었을 때, 1.0×10^{-1.0}~1.0×10^{-7.0} M의 범위에서 감응하였으며 이때의 감응 기울기는 -35.5 mV/decade였다. OA가 첨가되어질 경우, 카드뮴에 대한 감응성이 거의 없는 결과들을 나타내었으며, 이 조성의 전극의 경우, Zn²⁺ 이온 외에는 비교적 적은 방해를 받는 것으로 볼 수 있었다. pH 5.0~8.0 사이에서 pH의 변화에 무관한 일정한 감응 특성을 나타내고 있었으며 안정화 시간 260초와 18초의 감응시간을 나타내었다. 재현성은 1.0×10^{-1.0} M과 1.0×10^{-3.0} M 용액에서 각각 1.31 mV와 1.92 mV를 나타내고 있었으며 0.01 M EDTA 용액을 이용한 titration curve를 볼 때 용액 내에 사라지는 카드뮴에 정확히 감응하는 결과로 볼 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 한서대학교 교비 학술연구 지원 사업에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 표함.

참고문헌

1. L.J. Prodan, Cadmium poisoning. I., The history of cadmium poisoning and the uses of cadmium. *Journal of Industrial Hygiene and Toxicology*, **1932**, 14, 132-155
2. L. Friberg and M. Piscater, Cadmium in the Environment. 2nd ed. CRC Press Cleveland in Ohio, **1974**.
3. 김남송, 이재형, 고대하, 기노석, Cadmium에 의한 흰쥐의 간장 및 신장의 Metallothionein 변화와 방어 효과, *예방의학회지*, **1991**, 24(3), 287-304.

4. 이광목, 카드뮴 중독, 한국의 산업의학, **1974**, 13, 16-19.
5. K.E. Mason, J.O. Young, and J.E. Brown, Effectiveness of selenium and zinc in protecting against cadmium induced injury of rat testis, *Anatomical Record*, **1964**, 148, 304-309.
6. 이용욱, 수질오염, 대기오염, 토양오염에 의한 식품오염, *국민영양*, **1986**, 10, 23-26.
7. H. Kostial. Cadmium, *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, **1986**, 2, 319-345.
8. F.W. Alexander, B.E. Clayton, and H.T. Delves, Mineral and Trace-metal Balances in Children Receiving Normal and Synthetic Diets, *An International Journal of Medicine*, **1974**, 43, 89-111.
9. D. Dello, D. Dekanic, and K. Kostial, Effects of micronutrients on metal toxicity, *Arch Environ Health*, **1979**, 34, 30-33.
10. J. Janata, 20 years of ion-selective field-effect transistors, *Analyst*, **1994**, 119, 2275-2278.
11. K.C. Gupta and M.J.D. Arc, Cadmium Ion-Selective Electrode Based on Cyanocopolymer, *Electroanalysis*, **2000**, 12(17) 1408-1413.
12. A.C. Stevens and H. Freiser, Coated-wire cadmium ion-selective electrode based on the bidentate neutral carrier 4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridine, *Analytica Chimica Acta*, **1991**, 248(2) 315-321.
13. S. Tyagi, H. Agarwal, and S. Ikram, A polyvinylchloride-based cadmium ion-selective electrode using [Mo 2(OAc)2(H2-calix[4]arene)] as an electroactive material, *Water Science and Technology*, **2010**, 62(11) 2510-2518.
14. A.K. Jain, A new polystyrene based heterogeneous membrane of cerium(IV) vanadate as cadmium(II) ion selective electrode, *Ind. Journal of Chemistry A*, **1994**, 33(12) 1122-1124.
15. S.K. Sindhu, D.S. Siddhu, H. Agarwal, and S. Chandra, Cadmium(II) ion selective electrode based on pyridine-3-carboxyaldehyde thiosemicarbazone, *Journal of the Indian Chemistry Society*, **2005**, 82(5) 472-474.
16. M. Shamsipur and M.H. Mashhadizadeh, Cadmium ion-selective electrode based on tetrathia-12-crown-4, *Talanta*, **2011**, 53(5) 1065-1071.
17. B. Rezaei, S. Meghdadi, and R.F. Zarandi, A fast response cadmium-selective polymeric membrane electrode based on N,N'-(4-methyl-1,2-phenylene) diquinoline-2-carboxamide as a new neutral carrier, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 153, 179-186.
18. U. Khamjumphol, S. Watchasit, C. Suksai, W. Janrungratsakul, S. Boonchiangma, T. Tuntulani, and W. Ngeontae, New polymeric membrane cadmium(II)-selective electrodes using tripodal amine based ionophores, *Analytica Chimica Acta*, **2011**, 704, 73-86.
19. M. Javanbakht, A. Shabani-Kia, M.R. Darvich, M.R. Ganjali, and M. Shamsipur, Cadmium(II)-selective membrane electrode based on a synthesized tetrol compound, *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 408, 75-81.