

Poly(aniline) Solid Contact Electrode에서 수소 이온 선택성 Ionophore의 phenyl기 증가에 따른 pH 감응 특성 변화에 관한 연구

한원식 · 손형준 · 흥태기* · 정구춘†
건국대학교 화학과, *한서대학교 화학과

A Study on the Variation of Response Characteristics of Poly(Aniline) Solid Contact Electrode Based on Hydrogen Ion Selective Ionophore Containing Different Numbers of Phenyl group

Won-Sik Han, Hyoung-Jun Son, Tae-Kee Hong* and Koo-Chun Chung†

Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul, 143-701, KOREA

*Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, Chungnam, 356-820, KOREA

We compared the Nernstian slope and the response range of a solid contact electrode based on Tribenzylamine Ionophore with those based on Dibenzylaminodiphenylmethane Ionophore. Their Nernstian slopes showed, respectively, 55.1, 59.1 mV/pH (at $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$). Also, the linear pH response dynamic ranges were pH 2.48 - pH 11.21 for Tribenzylamine based SCEs, pH 0.80 - pH 9.70 for Dibenzylaminodiphenylmethane. When the Nernstian slope and the response range are considered, as the numbers of phenyl ring increased in the Ionophore, though the dynamic range and the Nernstian slopes of these electrodes didn't show particular different results, their response ranges moved toward acidic range (shifted to pH 0.8). When it was directly applied to the artificial serum (in pH range 6.0-8.5), we could obtain the same satisfying results. This electrode continuously contacted a Tris 7.10 buffered solution as well as the artificial serum for one month without any loss of performance. And, especially, these electrodes showed very good results such as the stabilization of base potential, the best reproducibility and the response time (<14 sec).

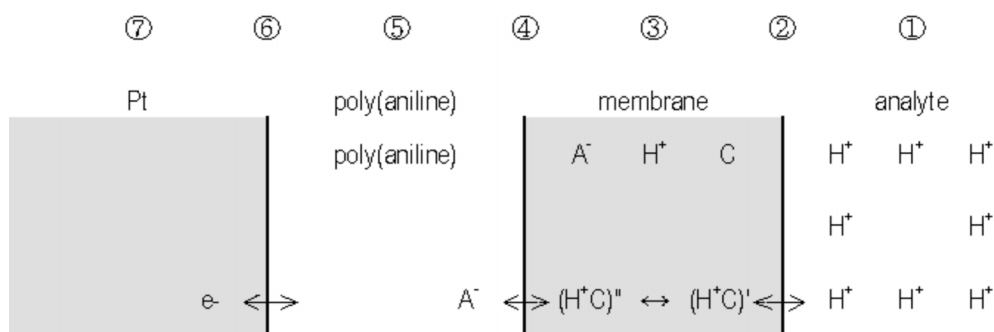
Key words: solid contact electrode, hydrogen ion sensor, ISE, strong acid, Ionophore.

1. 서 론

최근에 들어서면서 생체와 관련된 시료의 분석이나 여러 가지 환경 시료들의 분석이 많이 요구되고 있어, 이들에 관한 연구 또한 전에 없이 활발하게 진행되고 있다. 이와같은 시료들을 분석하는데 있어서 여러 가지 방법들이 사용되고 있지만, 이온 선택성 전극의 사용은 저 비용으로 다량 제조가 가능하다는 장점과, 사용이 간편하고 측정의 전산화가 쉬우며, 사용자의 많은 훈련이 필요하지 않다는 등의 다양한 장점을 보유하고 있어 시간이 지날수록 보편적으로 사용되고 있는 추세이다. 특히 유리 전극과 같은 수소 이온 선택성 전극은

1906년 M. Cremer¹⁾에 의해 개발된 이후에 가장 일반적이고 가장 정확한 화학 센서로 그에 대한 선택성을 인정받고 있다. 이 유리 전극은 수소 이온 농도와의 연관성이 아주 이상적이라는 평가를 받고는 있지만 단점들도 역시 많이 지적되고 있어서 이들의 보완을 위한 다양한 연구들이 진행되었고, 현재에도 많은 연구들이 진행되고 있는 상태이다. 이러한 연구 결과로 다양한 아민 운반체를 이용한 고분자 전극이 개발되었고, 이와 같은 전극들은 현재 생화학²⁾, 환경³⁾, 의학⁴⁾, 임상⁵⁾ 등의 넓은 범위에서 이용되고 있다. 특히 내부 기준 용액을 제거하고, Ionophore를 포함한 얇은 고분자 막을 형성시킨 WTE⁶⁾는 간단한 제작, 적은 제작 비용, 전극이 수평, 수직 또는 뒤집은 상태로도 측정이 가능한 기계적 유동성, 소형화의 가능성은 전극의 응용 범위를

†To whom correspondence should be addressed.



크게 확대시켜서, 특히 의학과 생명 공학 부분에서의 이용이 광범위하게 이루어지고 있다. 이 중에 이온/전자 차폐와 전극 내부 접촉도에 관한 문제점을 극복하고 장점들을 보완하여 개발된 고체접촉이온선택성전극(solid contact electrode; SCE)은 기질인 금속과 Ionophore가 포함된 고분자막 사이에 전기 화학적으로 합성한 전도성 고분자를 첨가한 전극으로서, 안정한 표준 전위와 최고의 감응 특성들을 나타내고 있다. 그래서 본 연구에서도 poly(aniline)을 금속 표면에 전기화학적 방법으로 형성시키고 다시 이 poly(aniline) 표면 위에 Ionophore를 포함하는 PVC층을 형성한 SCE를 이용하고자 하였다. 이 SCE의 감응 Mechanism은 그간 발표된 논문들을 종합하여 볼 때, 아래의 그림처럼, 시료 용액 ①중의 수소 이온이 전극의 외부 계면 ②에서 Ionophore의 nitrogen 비공유 전자쌍과 착물을 형성한다. 여기서 착물이 형성된 수소 이온의 수만큼 계면 ④를 통하여 membrane ③으로 ⑤에 doping 되어 있었던 음이온이 이동한다. 다음에 계면 ②에서 수소 이온이 membrane ③을 가로질러 membrane 내부 ④까지 이동하면서 계속적으로 ③ 내부의 모든 Ionophore와 수소 이온의 착물이 형성된다. 이 시간 동안 감응 전위는 계속 불규칙하게 변화하게 되는데 이 시간을 전극의 안정화 시간으로 생각하며, 이 안정화 시간 동안 membrane ③ 내부로 유입되어 Ionophore와 착물이 형성된 수소 이온 수만큼 계면 ④를 통하여 ③으로부터 음이온이 이동하게 된다. 이 과정 동안, ④의 계면을 통하여 음이온이 이동하는 만큼 ⑤를 통하여 전자가 이동되고 ⑥에서도 역시 전자가 이동되어 ⑦ 금속 내부에서도 전자가 이동되어지는 감응 mechanism으로 보고되고 있다. 이와같은 안정화 시간이 지나고 나면, 시료 용액 중의 수소 이온이 계면 ②의 Ionophore와 착물 형성-분리를 거듭하게 되는데, 그 결과로 계면 ⑥에서는 전자가 ⑦과 ⑤ 사이를 움직이는 이동 평형이 형성되어, 안정된 수소 이온에 대

한 감응 전위를 나타내게 된다.

이 과정에서 membrane ③에서 가장 중요한 역할을 하는 인자가 바로 Ionophore이며, 이 Ionophore는 Simon의 tridodecylamine 발표 이후로, 많은 3차 아민 운반체들에 대한 연구를 촉진시켰다.⁷⁾ 그간에 발표되어 온 수소 이온 Ionophore에 관한 논문들 중에 가장 우수한 선택성과 넓은 감응 범위의 특성을 가진 물질이 바로 근래에 발표된 Tribenzylamine(TBA)이다. 이 Ionophore는 전자 밀도가 높은 벤질기가 질소 주위에 3개가 배치되어 질소의 비공유 전자쌍의 전기음성도를 높여주면서 bulky한 분자 구조를 이루어, 수소 이온 이외의 다른 이온들의 접근을 효율적으로 막아주기 때문에, 가장 우수한 선택성을 가지는 것으로 해석이 되고 있다.

본 연구에서는 이러한 우수한 Ionophore인 TBA의 특성을 유지하면서 TBA의 단점이라 할 수 있는 pH 2.48 이하의 산성 하에서 감응할 수 있는 Ionophore를 합성하고 이에 대한 감응 특성과 그 응용성에 대하여 연구하고자 하며 이를 TBA와 비교하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 Ionophore의 합성

aniline, potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate (KTPClPB), 2-nitrophenyloctylether(2-NPOE), tetrahydrofuran(THF)는 Aldrich사의 시약을 사용하였으며 polyvinylchloride(PVC, n=1,100)는 Junsei사의 시약을 사용하였다. tris[hydroxymethyl]aminomethane(Tris)는 Sigma의 시약을 사용하였으며 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급의 시약을 사용하였고 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하여 실험하였다. Dibenzylaminodiphenylmethane(4PMA)은 Bromodiphenylmethane(Aldrich)과 Dibenzylamine (Aldrich)을 benzene 용액과 H₂O 용액 하에서 NaHCO₃, Tetrabu-

tylammmoniumhydroxide, KI와 함께 140°C로 가열하며 48시간 동안 자석 젓개로 격렬히 저으면서 합성하였다. 합성된 4PMA는 냉각된 후, benzene 층만을 추출하여 40°C의 H₂O로 여러 번 세척하였다. 이 benzene 층은 rotatory evaporator로 solvent를 제거한 후, MPLC (YAMAZEN)로 Hexane:EA=40:1 용액을 이용하여 분리하여 얻었다. 이렇게 얻어진 4PMA는 Gas Chromatography(Hewlett Packard 5890), NMR (Hitachi R-24B), Elemental Analyzer (Fisons Co. EA 1108)를 이용하여 분석한 후 이용하였다.

2.2. 전극의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 작업 전극으로 사용하였다. 전극의 표면은 0.3 μm의 산화알루미늄 분말을 이용하여 전극의 표면을 닦은 후에 초음파 세척기 안에서 탈이온수로 30분간 세척하였고 105 ± 1°C의 오븐 내에서 건조시킨 후 바로 작업 전극으로 사용하였다. 기준 전극으로는 포화 칼로멜 전극을 [Dongwoo Co. Ltd.] 사용하였으며 보조 전극으로는 지름 1 mm × 길이 50 mm의 백금선을 사용하였다. poly(aniline)의 전기화학적 합성에 사용된 용액은 아닐린 0.03 M에 대하여 염산을 0.06 M을 이용하였으며 이 용액 내에서 백금 표면에 poly(aniline)층을 형성시키는 동안에는 질소 가스를 계속 주입하면서 실험하였다. 이 때 사용된 전위는 기준 전극에 대하여 0.0 V에서 1.0 V까지의 범위를 이용하였으며 100 mV/s의 scan rate를 이용하였다. 시간에 따라서 흡착되는 양을 측정하였으며 직경 1 mm의 Pt 전극을 포함하여 1.5 mm가 흡착되도록 cycling 시켰으며 cycling후에 1.0 V에서 멈추었다. 이렇게 제조된 작업 전극은 탈염수 속에서 5시간 동안 담궈 놓았으며 60°C에서 10시간 건조시키다가 105°C까지 온도를 올려 1시간 건조시켰다.

2.3. PVC 혼합 용액의 제조⁸⁾

혼합 용액은 Ionophore로 3 wt%의 4PMA, 친지방성 첨가제로 0.8 wt%의 KTpClPB, 가소제로 66.1 wt%의 2-NPOE, 지지체로 30.1 wt%의 PVC를 섞어서 제조하였다. 이 네가지 성분의 혼합 총량은 0.1 g이었으며 이것을 THF 5 ml에 용해시킨 후 THF가 자연 휘발되어 3 ml가 될 때까지 자석 젓개로 저어가며 제조하였다.

2.4. Solid Contact Electrode의 제조⁹⁾

도전성 poly(aniline)이 흡착된 Pt/poly(aniline)전극을

PVC 혼합 용액 속에 담구어서 전극 전체의 두께가 2.5 ± 0.1 mm가 되도록 하였다. 막이 형성된 전극은 50 ± 1°C의 오븐에서 24시간 건조시킨 후, 완전 건조가 이루어지면 감응부 3 mm를 제외한 나머지 부분을 열수축 튜브를 이용하여 110°C에서 1분간 수축시켜서 제조하였다.

2.5. 완충 용액의 제조¹⁰⁾

pH 완충 용액은 0.01 M tris[hydroxymethyl]aminomethane과 0.01 M NaOH를 150 ml의 탈염수에 녹여서 제조하였으며, 전위 측정 시에는 이 용액에 0.5 M 염산을 적가하여 pH를 13.5에서 0.4까지 조정하면서 약 15단계의 각 pH에서의 전위값을 측정하였다.

2.6. pH 시료 용액에서의 전극 전위 측정¹¹⁾

전극이 pH 시료 용액 내에서 나타내는 전위값은 20 ± 0.2°C에서 Ion analyzer와 EDS 시스템을 이용하여 측정하였다. 시료 용액에 있어서의 pH 측정은 Mettler-Toledo Inrab412 유리 전극을 이용하여 측정하였으며 외부 기준 전극으로는 double-junction 칼로멜 전극 Orion 90-20-00을 이용하였다. 전위의 측정은 전극의 안정화 이후에 변화되는 전위가 0.1 mV 이하가 1분 이상 지속되어지면 해당 pH에서의 상응 전위로 간주하였다.

2.7. 선택 계수의 측정¹²⁾

방해 이온에 대한 선택 계수는 fixed interference method를 이용하여 측정하였다. 측정 용액은 0.01 M의 tris[hydroxymethyl]aminomethane과 0.01 M의 NaOH의 Tris 용액 150 ml에 0.130 M의 NaCl, KCl, LiCl을 각각 첨가하여 제조하였다. 이 용액에 0.5 M 염산을 첨가하여서 pH를 12.5에서 3.5까지 변화시켰으며 각 변화하는 약 13단계의 pH에서의 전위값을 측정하여 방해 양이온에 대한 선택 계수를 계산하였다. 또 방해 음이온에 대한 선택 계수는 상기의 Tris 용액 150 ml에 0.130 M의 NaCl, NaNO₃, NaI, NaBr, NaSCN를 각각 첨가하여 제조하였으며 역시 이 용액에 0.5 M 염산을 첨가하면서 pH 10.5에서 pH 0.8까지 변화시켰고 각 변화된 약 12단계의 각 pH에서의 전위값을 측정하여 선택 계수를 계산하였다.

2.8. 전극 표면에서의 redox coupling¹³⁾

시료 용액은 Tris 완충용액을 이용하여 1 mM의 Fe(II) 용액과 5 mM의 Fe(III) 용액을 제조하였다.

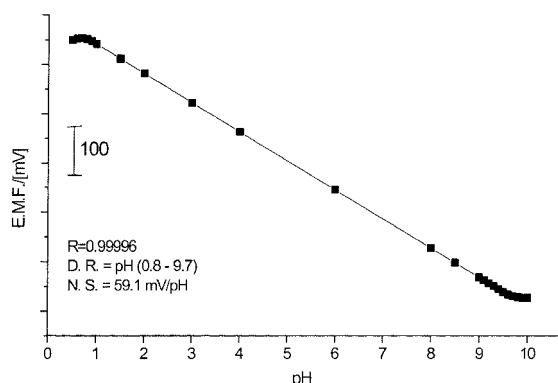


Fig. 1. The potential response characteristics of solid contact electrode based on 4PMA in the Tris buffered pH solution at $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

100 ml의 1 mM Fe(II) 용액에 100 ml의 5 mM Fe(III) 용액을 적가하면서 Fe(III) 양에 대한 변화 전위를 측정하였다. 전극들은 표면이 코팅되지 않은 백금 전극, poly(aniline)이 코팅된 백금 전극 그리고 그 위에 PVC층이 입혀진 solid contact electrode의 세가지 종류였으며 동시에 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Dibenzylaminodiphenylmethane Ionophore가 포함되어진 poly(aniline) solid contact electrode가 나타내는 pH에 대한 감응 특성들 Fig. 1에 나타내었다. 이 solid contact electrode가 나타내는 pH에 대한 감응 dynamic range는 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서 pH 0.8-pH 9.7이었으며, 그 범위에서의 Nernstian slope는 59.1 mV/pH 이었다. $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서의 감응 dynamic range가 pH 2.48-pH 11.21이고 이 범위 내에서의 Nernstian slope가 55.1 mV/pH인 tribenzylamine Ionophore poly(aniline) solid contact electrode의 감응 특성과 비교하여 보면 감응 기울기는 조금 증가하고 감응 범위는 산성 범위 쪽으로 이동한 것을 볼 수가 있다.

TBA와 4PMA Ionophore를 이용한 전극이 나타내는 알칼리 금속 이온과 음이온에 대한 선택 계수를 Table 1에 나타내었다. 이 두 전극들이 나타내는 선택 계수들을 다른 benzylamine계나 benzyldiamine계의 Ionophore가 나타내는 선택 계수들과 비교하여 볼 때,¹⁴⁾ 음이온들에 대하여, 특히 I-과 SCN-에 대하여 매우 적은 방해도를 나타내고 있다. TBA와 4PMA를 이용한 두 전극들만을 비교하여 볼 때, 4PMA Ionophore

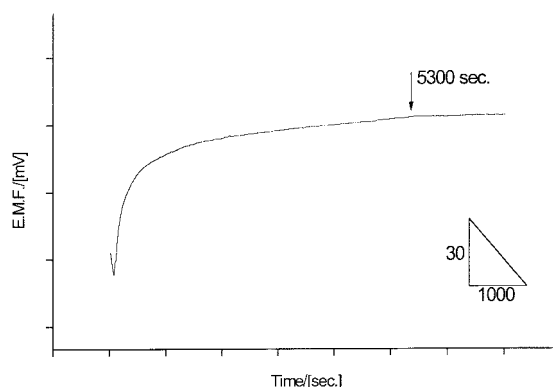


Fig. 2. The potential drift of solid contact electrode based on 4PMA Ionophore in pH 7.10 Tris buffer solution.

전극이 양이온과 음이온의 모든 경우에서 방해가 적은 것을 알 수 있었다. 특히 그간의 많은 전극에서도 같은 결과를 나타내는 바였지만, TBA를 포함한 전극이 나타내는 K^+ ion에 대한 심한 방해는 PVC막 층에 첨가된 진지방성 첨가제의 음이온(TpCIPB-)이 난용성의 착물을 형성하여서 나타나는 당연한 결과로 받아드려졌으나,¹⁵⁾ 4PMA를 이용한 전극의 방해 이온 측정 결과에서는 K^+ 에 대한 방해가 다른 이온들과 거의 비슷하거나 거의 방해를 받지 않는 것으로 보여진다.

전극의 안정화 시간은 pH 7.10 Tris 완충 용액 내에서 측정하였다. 처음 용액에 전극이 접촉된 후 30분 동안에 전극은 빠르고 불규칙하게 감응 전위가 증가하였으며 그 후 60분 동안은 전극의 전위 변화는 적게 변화하면서 1시간 30분 이후에는 1 mV 이하로 안정화되었다. 그래서 모든 실험에 사용되는 전극은 실험 용액 내에 전극을 2시간 이상 유지시켜 안정화시킨 후 측정하였다. (Fig. 2.)

전극의 재현성은 pH 5.22와 pH 7.04의 Tris pH 완충 용액 내에서 측정하였다. 각 pH에서 10분씩 측정하였으며 각 용액에서 10 번씩을 측정하여 표준 편차를 구하였다. 측정된 값들에서의 표준 편차는 pH 5.22의 Tris pH buffer solution에서 1.4 mV이고 pH 7.04의 Tris pH solution에서 3.2 mV이었다.

전극의 감응 속도는 전극이 pH 7.10 Tris 완충 용액 내에 0.1 M 염산 용액을 적가한 후 전위가 안정되는 시간을 측정하여 구하였으며 약 14 초 이하에서 모두 감응이 완료되어 안정된 전위가 나타났다(Fig. 3). 또 매일 pH가 측정된 전극을 약 60°C oven에서 건조시켰다가 약 pH 4, pH 7, pH 10의 세 Tris 완충 용

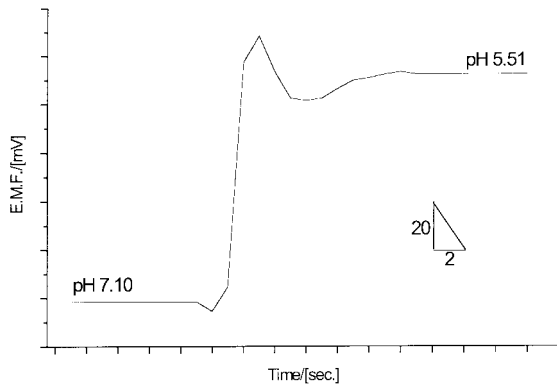


Fig. 3. Response time of SCE containing 4PMA Ionophore when 0.1M HCl solution injection into pH 7.10 Tris buffer solution.

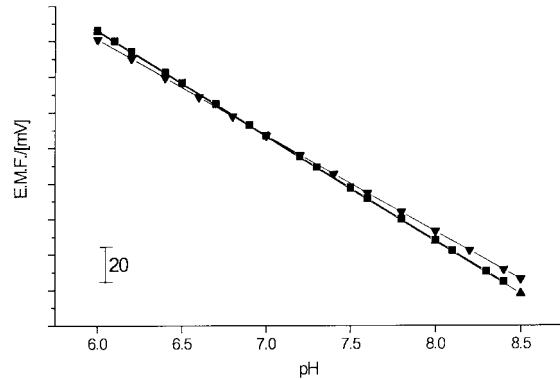


Fig. 5. pH responses for the solid contact electrode containing 4PMA Ionophore in Tris-buffer solution, -▲-; Tris buffer solution with 24mM NaHCO₃, -■-; artificial serum, -▼- (at 20 ± 0.2°C).

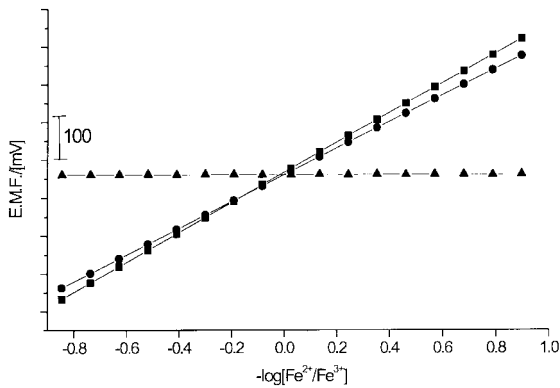


Fig. 4. Effect of concentration ratio, Fe(II)/Fe(III) on electrode potential measured vs saturated calomel electrode; bare Pt electrode, -■-; poly(Aniline)/Pt electrode, -●-; solid contact electrode based on 4PMA, -▲-.

액에서 나타내는 전위를 간이로 측정하여 감응 slope를 찾았을 때, 6개월 이상 감응 slope의 변화가 나타나지 않았다. 또, 이 전극이 나타내는 전기 저항은 $1.4 \pm 0.1 \text{ M}\Omega$ 으로 pH 측정용 유리 전극보다 낮은 저항을 나타내고 있다.

Fig. 4에 Tris 완충 용액 하에서 Fe(II)/Fe(III)의 농도 변화에 따른 redox coupling에 대한 전위 변화에 대하여 비교하였다. Pt 만으로 이루어진 전극과 Pt에 poly(aniline)이 입혀진 전극과 Pt/poly(aniline)/PVC의 solid contact electrode의 세가지를 비교하였는데 bared Pt 전극과 Pt/poly(aniline)전극은 Fe(III)의 증가에 따라서 전극 전위가 변하여서 24.0 mV/decade에서 28.5 mV/decade까지의 기울기를 나타내고 있다. 이 두 전극의 경우에 나타나는 전위의 변화는 전극 표면에서

전자의 전도에 의해 일어나는 감응의 결과로 판단된다. 하지만 Pt/poly(aniline)에 PVC가 코팅된 solid contact electrode들의 경우에는 Fe(II)/Fe(III)의 농도 변화에 따라서 전위의 변화가 나타나지 않았다. 이것은 시료 용액에서부터 poly(aniline)으로 PVC층을 통과하는 전자 전도가 일어나지 않는 결과로 생각되며 또, 이 PVC층이 산화와 환원 과정이 민감한 bared Pt 전극 층의 표면이나 Pt/poly(aniline) 전극의 표면 층을 보호하는 역할을 하고 있는 결과로 사료된다.

이 전극들은 방해 이온 측정에서도 예상된 결과이지만, 인간의 혈액에 포함된 정도의 방해 이온에는 특별한 방해를 받지 않고 감응할 수 있을 것으로 보인다. 특히, 생리학적으로 밀접하게 관련되고 있는 pH 6.0에서 pH 8.5의 범위에서 이 전극은 Tris 완충 용액 하에서 측정된 기울기와 거의 비슷하게 일치하고 있다. Fig. 5에서 보여지는 바와 같이 Tris 완충 용액, 전형적으로 인간 혈액에 포함되어진 것으로 알려진 24 mM의 bicarbonate ion이 첨가되어진 Tris 완충 용액, 인공 serum 등의 세 가지 용액에서 pH 감응에 대한 전위의 변화가 비교되었다. 기울기는 세 용액에서 각각 59.1 mV/pH, 59.0 mV/pH, 54.0mV/pH(20 ± 0.2°C)를 나타내고 있다. 24 mM의 bicarbonate ion의 존재 하에서의 Tris 완충 용액의 결과와 artificial serum에서 측정된 결과에서 알 수 있듯이, 이 정도의 작은 농도에서는 이 PVC 막을 가로질러 나타날 수 있는 CO₂의 확산에 무관하게 일정한 값을 나타내는 것으로 보인다. Artificial serum 내에서 전위가 7일 이상 측정된 후에, 이 전극을 이용하여 다시 Tris 완충 용액 하에서 수소

이온 감응에 대한 기울기와 감응 범위들을 측정하였는데 그 결과는 변화가 없이 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서 59.1 mV/pH의 기울기와 pH 0.8에서 pH 9.7의 dynamic range를 나타내고 있다.

4. 결 론

4PMA Ionophore를 이용한 poly(aniline) SCE의 감응 기울기는 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서 59.1 mV/pH이었고 pH 감응 Dynamic range는 pH 0.80-pH 9.70이었다. 이 전극을 TBA SCE의 감응 특성과 비교하여 볼 때, 감응 기울기는 거의 비슷했지만 감응 범위는 강한 산성으로 pH 0.8까지 이동하였다. 이 전극을 pH 6.0에서 pH 8.5의 범위에서 변화시키며 인공 혈청 내에서 pH를 측정하였을 때, 감응 기울기 54.0 mV/pH이었으며 Tris pH 완충 용액에서 측정하여진 결과와 같은 직선성이 나타났고 인공 혈청 내에서 측정할 후에도 감응 기울기에는 변화가 없는 결과를 나타내고 있었다. 이 전극의 감응 시간은 14초 이하였으며, 안정화 시간은 90분 정도였다. 이 전극을 다른 전극의 결과들과 비교하여 볼 때, 안정된 base potential과 최고의 재현성 그리고 한달 이상의 안정된 감응 전위가 유지되었다.

참고문헌

1) H. Hirata and K. Date, *Talanta*, **1970**, 17, 883.

- 2) E. M. Genies and G. Bidan, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 149, 101.
- 3) S. Roth and H. Bieier, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1989**, 88, 223.
- 4) A. Boyle and E. M. Genies, *Synth. Met.*, **1989**, 28, C769.
- 5) P.N. Barlett and R. G. Whitaker, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 224, 27.
- 6) M. Okano and K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 185, 393.
- 7) D. Erne, D. Ammann, and W. Simon, *Chimica*, **1979**, 33, 88.
- 8) V. V. Cosofret, E. Lindner, and R. P. Buck, *J. Electroanal. chem.*, **1993**, 345, 169.
- 9) A. Michalska, A. Hulanichi, and A. Lewenatam, *Microchemical journal*, **1997**, 57, 59.
- 10) E. Lindner, V. V. Cosofret, R. P. Kusy, and R. P. Buck, *Talanta*, **1993**, (40)7, 957.
- 11) D. S. Sakong, J. M. kim and G. S. Cha, *J. Korean Chemical Society*, **1997**, 41(12), 653.
- 12) R. Yuan, Y. Q Chai, G. L. Shen, and R.Q. Yu, *Talanta*, **1993**, 40(8), 1255.
- 13) A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, and A. Ivaska, *Anal. chem.*, **1992**, 64, 2496.
- 14) W. S. Han, M. Y. Park, K. C. Chung, D. H. Cho, and T. K. Hong, *Anal. Sci.*, **2000**, 16, 1145.
- 15) A. Rouhollahi, M. R. Ganjali and M. Shamsipur, *Talanta*, **1998**, 46, 1341.