

## Dibenzo-24-crown-8 ionophore를 이용한 Cadmium 이온 선택성 Poly(Pyrrole) Solid Contact Electrodes에 관한 연구

박세연 · 정순임 · 조현미 · 권영순<sup>†</sup>

가톨릭대학교 화학과

### Cadmium Ion Selective Poly(Pyrrole) Solid Contact Electrodes based on Dibenzo-24-crown-8 ionophore

Seh-Youn Park, Sun-Im Jung, Hyun-Mi Cho and Young-Soon Kwon<sup>†</sup>

Dept. of Chemistry, Catholic University, Yockok 2-dong, Puchon, Kyonggido, 420-743, Korea

Cadmium ion selective solid contact electrode have been fabricated from P.V.C. layer, poly(pyrrole) electro-conductive polymer layer, and Pt substrate. The P.V.C. layer contained P.V.C. matrix, Dibenzo-24-crown-8 as ionophore, KTpCIPB as liphophilic additive and tris[ethylhexyl]phosphate as Plasticizer. The limit response range of this electrode was  $10^{-5.08}$  M of Cadmium ion in sample solution with a Nernstian slope of 23.50 mV/decade between pH 4.5 and pH 7.0. Their stabilization time was 3000 sec., their response time was 10 sec., and this electrodes continuously contacted Tris buffered Cadmium solutions for one month without any loss of performance. Especially these electrodes were shown the best selectivity and reproducibility. And the practical utility of this electrode has been demonstrated by using it successfully as an indicator electrode in the potentiometric titration of cadmium ion with EDTA solution.

**Key words:** solid contact, ion selective, cadmium ion, sensor, electrode, crown ether

#### 1. 서 론

Cadmium이 인체에 미치는 악영향 때문에<sup>1)</sup> 수용액 중에서 Cadmium 농도를 결정하는 것이<sup>2)</sup> 매우 중요한 연구 분야라 할 수 있다. 이것은 우리 주위에서 흔히 볼 수 있는 여러 산업들에서 우리의 뜻과는 다르게 우리의 인체로 쉽게 접근되어질 수 있다. 일반적인 합금 과정이나 광산 폐수, 페인트 안료의 안정제 제조 과정의 폐수, 인산 비료의 제조 과정, Nickel-Cadmium 배터리와 금속 도금 공정 중에서 폐수로 흘러 들어가서 우리의 생활용수에 포함되어 인체에 치명적인 결과를 야기하기도 한다.<sup>3)</sup> 보통 이러한 독성 물질인 Cadmium을 검출하기 위한 센서로는 주로 Ag<sub>2</sub>S/CdS 혼합체가 주로 사용되었으며, 이것은 여러 논문에서<sup>4,7)</sup> 이미 Cadmium과 착물을<sup>8)</sup> 형성하는 우수한 물질로 보고 되어진 바 있다. 하지만 이들은 Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>,

Fe<sup>3+</sup> 등과 같은 이온들의 존재하는 수용액 상에서는 이들 이온들에 대한 심한 방해로 받고 있어서 사용상의 큰 문제를 나타내고 있다. 이 때문에 Crown ether 계열의<sup>9)</sup> 많은 선택성 ionophore들이 개발되어졌고, 한 동안 이 Crown ether들을<sup>10)</sup> 이용한 센서들이 사용되어 지기도 하였는데, 이들의 선택성은<sup>11)</sup> Ag<sub>2</sub>S/CdS 혼합체보다 훨씬 우수하였고 이들의 착물 형성 능력<sup>12)</sup> 또한 Ag<sub>2</sub>S/CdS 혼합체에 비하여 월등한 것으로 보고 되었다. 그래서 Cd<sup>2+</sup> 이온 선택성 전극의 주된 ionophore로서 이 Crown ether들이 근래에 들어서면서 많이 사용되고는 있지만, 이들의 감응 범위가 매우 작고 감응 시간에 문제가 있으며 이 역시 1가의 양이온들에 심한 방해로 받는 단점들도 가지고 있어서 이들에 대한 보안점들이 필요하게 되었다.<sup>13)</sup> 일반적인 Crown ether의 성격상, 이들은 매우 유연한 물리적 구조를 가지고 있어서, Cd<sup>2+</sup> 이온 이외에도 특히 알칼리 금속 이온들과 많이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

착물을 형성하는 것은 이미 예상되어진 결과들이었다. 하지만 이 Crown ether의 경우에 benzene과 같은 유기 치환체가 이 Crown ether와 결합되어질 경우, 이들의 유연한 구조가 딱딱해지고, 리간드와의 결합이 강하여지며<sup>14)</sup> 이에 따라서 그 선택성이 늘어나서 감응 범위가 늘어나게 되는 것으로 예상이 되어진다. 또, 이렇게 benzene기가 치환되어진 ionophore의 경우에 cavity가 정확히 고정되어서 특별한 크기의 이온들에만 감응하게 되는 특징들을 나타내게 된다. dibenzo-24-crown-8 ionophore의 경우에 이들의 치환된 두 benzene에 의해서 24-crown-8의 구조가 변형되어 그 cavity는 1.05 Å 정도로 확실히 고정되어지고<sup>15)</sup> 0.97 Å인  $Cd^{2+}$  이온의 크기를 고려할 때 두 benzene 기의 치환이  $Cd^{2+}$ 만의 선택성을 높이기 위해 가장 적절한 것으로 보인다.

그러므로 본 논문에서는 일반적으로  $Cd^{2+}$ 의 선택성 물질로 사용 중인 24-crown-8 ionophore에 두 benzene 기가 치환된 dibenzo-24-crown-8 ionophore를 이용하여  $Cd^{2+}$ 의 농도를 결정하고자 하였으며 이 ionophore를 이용하여 PVC cocktail solution을 제조하고 이를 이용한 poly(pyrrole) solid contact electrode를 제조하여 이 전극이  $Cd^{2+}$  이온에 감응하는 일반적인 전극의 감응 특성과 선택성, 적용성 등을 비교하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

pyrrole(99.55), tetrahydrofuran(THF, 99.9%+), potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate(KTpCIPB, 98%), 2-nitrophenyloctylether(2-NPOE, 99%), tris[ethylhexyl]phosphate(TEHP, 99%), dibutyl(butyl)phosphonate(DBBP, 99%), dioctyladiphate(DOA, 99%), bis-2-ethylhexylsebacate(DOS, 99%), dibenzo-24-crown-8-ether 등은 Aldrich사의 시약을 사용하였다. polyvinylchloride(PVC, n=1,100)는 일본 Junsei사의 시약을 사용하였으며 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급의 시약을 사용하였고 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하여 실험하였다.

전극 전위의 측정에는 EDS 시스템과 Ion analyzer(model 235, Mettler-Toledo Ltd. England)를 사용하여 측정하였으며 Mettler-Toledo Inrab413 유리 전극과 double-junction 칼로멜 전극 Orion 90-20-00(Orion Research. U.S.A.)을 전위 측정용 전극으로 사용하였다. poly(pyrrole)의 중합은 Princeton Applied Research의

Model 362 Scanning potentiostat와 X-Y recorder(PAR. Model 0089)를 이용하였다.

### 2.2. 전도성 완충층의 제조<sup>16)</sup>

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 작업 전극으로 사용하였다. 기준 전극은 포화칼로멜전극을 [dongwoo co. ltd.] 사용하였고 보조 전극은 지름 1 mm×길이 50 mm 백금선과 가로 10 mm×세로 25 mm 백금판을 사용하였다. poly(pyrrole)의 전기 화학적 합성은 pyrrole 0.50 M에 대하여  $K_4Fe(CN)_6$  0.46 M 용액을 제조하여 사용하였다. 사용한 전위는 기준 전극에 대하여 -0.2 V에서 1.2 V까지 범위를 이용하였고 100 mV/s의 주사 속도와 60번의 순환 횟수를 이용하였다. 이렇게 제조한 작업 전극은 탈 이온수에 5시간 동안 담궜다가 60°C에서 10시간 건조하였고 다시 105°C까지 온도를 올려 1시간 건조하였다.

### 2.3. PVC 혼합 용액의 제조<sup>17)</sup>

PVC 혼합 용액은 지지체, 친지방성 첨가제, 가소제, 중성운반체를 THF 용액에 녹여 제조하였다. 지지체로는 PVC를 사용하였으며 친지방성 첨가제는 KTpCIPB를 사용하였다. 가소제는 2-NPOE와 DOA, DOS, TEHP, DBBP를 사용하였다. 중성 운반체의 양은 1.0에서 2.0 wt%로 조정하였으며 친지방성 첨가제의 양은 0.8 wt%로 고정하였다. 지지체와 가소제의 양은 10.0 wt% : 10.0 wt%로 조정하여 첨가하였다. 이 네가지 성분의 혼합 총량은 0.3 g이다. 이것을 THF 5 mL에 용해한 후 자석 짓개로 저어가며 3 mL의 THF를 자연 휘발하였다.

### 2.4. 고체 접촉 전극의 제조<sup>18)</sup>

고체 접촉 전극은 같은 조건 하에서 2개를 제조하였다. 도전성 poly(pyrrole)이 Pt에 중합된 2개의 Pt/poly(pyrrole) 전극을 PVC 혼합 용액 속에 담구어 Pt-poly(pyrrole)-PVC의 세 층을 형성하도록 제조하였다. 막이 형성된 전극은  $50 \pm 1^\circ C$  오븐에서 24시간 건조하여 THF를 완전 휘발시킨 후, 완전히 건조되면 전극의 하부의 감응부 3 mm를 제외한 나머지 상부를 전기 절연성 수축 튜브를 이용하여 110°C에서 1분간 수축시켜서 제조하였다.

### 2.5. 완충 용액의 제조<sup>19)</sup>

$Cd^{2+}$  완충 용액은, 0.01 M tris[hydroxymethyl]

aminomethane(Tris)과 0.01 M NaOH, 0.01 M HCl을 이용하여 pH 6.01 용액을 먼저 제조하고 이를 모 용액으로 하여  $10^{-1}$  M에서  $10^{-7}$  M까지의  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  시료 용액을 제조하였다.

### 3. 결과 및 고찰

다양한 구성비를 가진 cocktail solution을 이용한 PVC 층을 제조하고 도전성 완충층으로 poly(aniline)과 poly(pyrrole)을 이용하여 Solid contact electrode (SCEs)를 제조하여 실험하였다. Ionophore는 Fig. 1에 나타난 구조를 가지고 있으며 이 ionophore를 이용한 전극을 사용하여  $10^{-1}$  M에서부터  $10^{-6}$  M로  $\text{Cd}^{2+}$  시료 용액의 농도를 변화시키면서  $\text{Cd}^{2+}$  이온에 대한 감응성을 측정하였다. 성분의 최적화를 위하여 PVC 층에서 가소제의 종류와 성분비를 조정하였으며 이와 함께 친지방성 첨가제를 첨가하여 변화하는  $\text{Cd}^{2+}$  감응성을 보고자 하였다.

전극의 성분 최적화를 위하여 첫 번째로 가소제를 변화시키면서 감응성을 실험하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 실험 결과를 통하여 TEHP 가소제

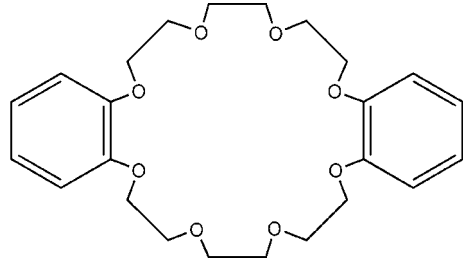


Fig. 1. Dibenzo-24-crown-8-ether.

를 사용한 전극의 감응기울기와 감응 범위가 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 도전성 완충층으로는 poly(aniline)을 사용한 전극보다 poly(pyrrole)을 사용한 전극의 감응 range가 더 넓었으며 (Table 2) 친지방성 첨가제로 KTpCIPB를 첨가한 poly(pyrrole) solid contact electrode의 감응 범위는 최고 10-5.08까지로 나타났으며 감응 기울기는 23.50 mV/decade를 나타내었다. (Table 3)

안정화 시간은 전극이 (전극 두께 약 2.5 mm 기준) 제조되어진 후, 완전 건조시킨 전극을  $10^{-1}$  M의  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  + pH Tris 6.01 용액 내에 침적되어진 후, 30초 후부터 측정하였다. 이 전극은 침적되어진 후, 20

Table 1. The response characteristics of poly(aniline) SCE based on various plasticizer in  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  & pH 6.00 Tris solution

No	Ionophore	DBBP	DOS	DOA	TEHP	O-NPOE	PVC	slope (mV/decade)	Range (M)
1	1	0	0	0	0	10	10	18.30	10-3.40
2	1	0	0	0	10	0	10	23.60	10-4.70
3	1	0	0	10	0	0	10	9.90	10-3.50
4	1	0	10	0	0	0	10	18.48	10-3.40
5	1	10	0	0	0	0	10	12.00	10-3.00
6	2	10	0	0	0	0	10	9.02	10-3.00

Table 2. The response characteristics of poly(aniline) SCE and poly(pyrrole) SCEs in  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  & pH 6.01 Tris solution

No	Ionophore	TEHP	Polymer	PVC	slope (mV/decade)	Range (M)
2	1	10	poly(aniline)	10	23.60	10-4.70
7	1	10	poly(pyrrole)	10	22.00	10-4.83

Table 3. The response characteristics of poly(aniline) SCEs and poly(pyrrole) SCEs based on KTpCIPB additive in  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  & pH 6.01 Tris solution

No	Ionophore	TEHP	Polymer	PVC	KTpCIPB	slope (mV/decade)	Range (M)
8	1	10	poly(aniline)	10	0.8	23.80	10-4.72
9	1	10	poly(pyrrole)	10	0.8	23.50	10-5.08

분(1,200 sec.) 동안 전위가 심하게 증가하다가 다시 감소하는 등, 불규칙한 변화를 보였으며, 이후 30분(1,800 sec.) 동안은 전위가 천천히 감소하면서 적은 전위의 변화가 있다가 3000초(50 min.) 지나면 전위의 변화가  $\pm 0.2$  mV 이하로 안정화 되었다.(Fig. 2) 따라서 이 전극은 최소한  $10^{-1}$  M의  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  + pH Tris 6.01 용액 내에서 한 시간 이상 안정화시킨 후 전극의 전위를 측정하였다. 또 이 안정화 시간은 PVC 층의 두께가 두꺼워질수록(약 3 mm 정도) 안정화 시간이 최고 1시간 20분 정도까지 길어지는 것으로 보아서, 이 안정화 시간은 전극 최외각의 PVC층 속에 퍼져있는 Ionophore에  $\text{Cd}^{2+}$  이온이 모두 착물을 형성하는 시간으로 생각되어진다.

선택계수의 측정은 separation 방법와 fixed 방법을 모두 사용하였으며 separation 방법을 이용한 방해 이온 효과의 결과를 Fig. 3에 나타내었다.  $\text{Fe}^{3+}$  이온에서 많은 방해가 나타내지만 나머지 이온들에 대해서는 그 간에 발표된 논문들에 비하여 상당히 낮은 방해가 나타내는 것을 알 수 있었다. Table 4에 fixed 방법에 의한 방해 이온 효과들을 나타내었다. 이 결과들에서도 비슷한 결과들을 나타내고 있지만, separation 방법을 통한 결과와의 차이점은  $\text{Fe}^{3+}$  이온 보다 potassium

이온에서 많은 방해가 나타내는 것이었고, 음이온을 chloride로 바꾸어 실험하였을 때, 방해 효과가 더 커지는 것을 볼 수 있어 이 SCEs가  $\text{K}^+$ 과  $\text{Cl}^-$ 이온에 많은 방해가 받는 것으로 보인다. 하지만 이외의 다른 이온들에서는 아주 약한 방해만을 나타내고 있다.

시료 용액에서의 감응 시간은  $10^{-3}$  M의  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  + pH Tris 6.01 용액에  $10^{-1}$  M의  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  5 mL를 적가하여 변화하는 감응 전위를 측정하였다.(Fig. 4) 이 감응 시간의 변화는 대략 10초 이내에서 거의 완전히 감응하여 나타났으며, 전극의 PVC 층의 두께가 변화하

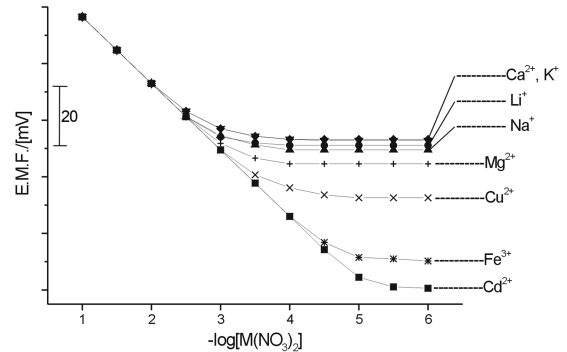


Fig. 3. The response characteristics of poly(pyrrole) SCEs based on KTpCIPB additive in various interference nitrate solution when separation interference methods were used.

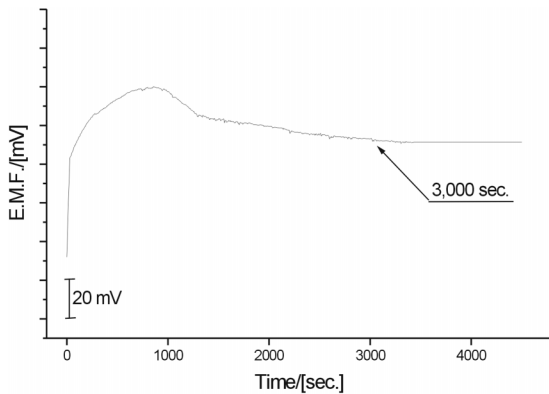


Fig. 2. The stabilization time of poly(pyrrole) SCEs based on Ionophore : PVC : TEHP : KTpCIPB = 1 : 10 : 10 : 0.8 (Electrode No. 9) in  $10^{-1}$  M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  + Tris buffered pH 6.01 solution.

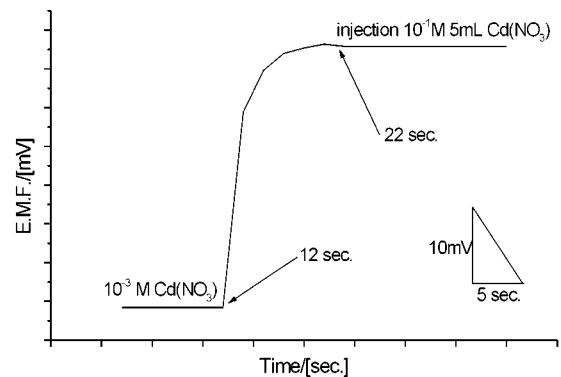


Fig. 4. The response time of poly(pyrrole) SCEs based on Ionophore : PVC : TEHP : KTpCIPB = 1 : 10 : 10 : 0.8.

Table 4. Detection limits ( $\log[\text{Cd}^{2+}]$ ) of SCEs based on KTpCIPB in  $\text{Cd}^{2+}$  solution with 0.13 M interference ion

$\text{LiNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
-3.02	-4.02	-3.45	-3.15	-2.74	-3.28	-3.00
$\text{LiCl}$	$\text{KCl}$	$\text{NaCl}$	$\text{CuCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{FeCl}_3$	$\text{CaCl}_2$
-2.66	-2.29	-2.72	-3.95	-2.29	-2.21	-3.00

여도 감응 시간이 변화하지 않는 것으로 보아, 감응 시간은 PVC 내부의 Ionphore에 모두  $Cd^{2+}$ 이온이 착물을 형성하는 것이 아니고, PVC 표면에서 일어나는  $Cd^{2+}$  이온의 농도차로 감응 착물 형성의 차이가 나타나는 결과로 보인다.

전극의 재현성은 pH 6.01 Tris 용액의  $10^{-2} M Cd(NO_3)_2$ 와  $10^{-3} M Cd(NO_3)_2$  용액 내에서 측정하였다. 각 pH에서 10 분씩 측정하였으며 각 용액에서 10번씩을 측정하여 표준 편차를 구하였다. 측정된 값들에서의 표준 편차는  $10^{-2} M Cd(NO_3)_2$  용액에서 1.9 mV이고  $10^{-3} M Cd(NO_3)_2$  용액에서 2.3 mV이었다. 이 전극이 pH 용액 내에서 측정되었을 때, pH 4.5에서 pH 7.0까지 감응 전위의 변화 없이 안정한 전위를 나타내는 것으로 보아, 이 범위 내에서  $Cd^{2+}$  이온의 농도를 측정할 경우, pH의 변화 없이 측정이 가능할 것으로 예상된다.

pH 6.01 Tris 완충 용액에서 Ce(III)/Ce(IV)의 농도 변화에 따른 산화 환원 결합 반응에 대한 전위 변화를 비교하였다. Pt만으로 만든 전극(bared Pt electrode)과 Pt에 poly(pyrrole)을 입힌 전극과 Pt/poly(pyrrole)/PVC의 고체 접촉 전극의 세가지를 비교하였고 결과는 Fig. 5에 나타낸 바와 같다. bared Pt 전극과 Pt/poly(pyrrole)전극은 Ce(IV)의 증가에 따라 전극 전위가 변하고 24.0 mV/decade에서 28.5 mV/decade까지 기울기를 나타낸다. 이 두 전극의 경우에 나타나는 전위 변화는 전극 표면에서 전자 전도에 의해 일어나는 감응의 결과로 판단된다. 하지만 Pt/poly(pyrrole)에 PVC를

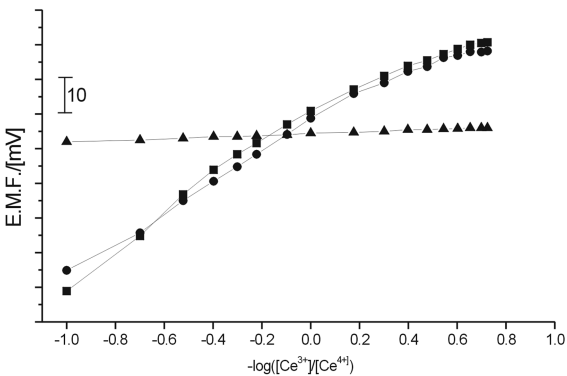


Fig. 5. Effect of concentration ratio, Ce(III)/Ce(IV) on electrodes potential measured vs saturated calomel electrode: -■-, bared Pt electrode; -●-, poly(pyrrole)/Pt electrode; -▲-, Solid Contact Electrode based on Dibenzo-24-crown-8-ether ionophore.

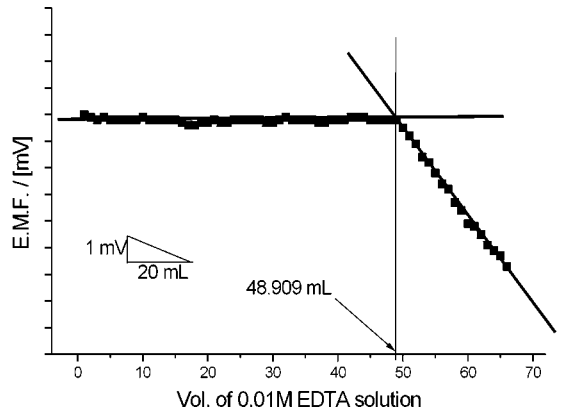


Fig. 6. The EDTA titration curve of 50.0 mL  $Cd(NO_3)_2$  solutions.

코팅된 고체 접촉 전극의 경우는 Ce(III)/Ce(IV)의 농도 변화에 따라 전위 변화가 나타나지 않았다. 이것은 시료 용액으로부터 전극 내부의 도전성 고분자 층으로 PVC층을 통과하는 전자 전도가 일어나지 않는 결과로 생각되어진다. 또 이 PVC층이 산화와 환원 과정에 민감한 poly(pyrrole) 표면층을 보호하는 결과인 것으로 생각되어진다.

0.01 M로 예상되는  $Cd(NO_3)_2$  용액 50.0 mL를  $1.00 \times 10^{-3} M$  EDTA로 적정하였을 때, 적정 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 이 Figure에서도 알 수 있듯이 48.9 mL의  $1.00 \times 10^{-3} M$  EDTA가 사용되어진  $Cd(NO_3)_2$  용액의 농도는  $9.78 \times 10^{-3} M$ 임을 알 수 있었다. 적정 곡선으로 볼 때, 이 전극은  $Cd^{2+}$  농도에 정확히 감응하는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

$Cd^{2+}$  선택성 poly(pyrrole) SCEs를 Dibenzo-24-crown-8-ether ionophore를 이용하여 제조하였다. 전극의 최외부 층인 PVC 층의 구성 성분으로는 Ionophore : TEHP : PVC : KTpCIPB = 1 : 10 : 10 : 0.8이었을 때, 10-5.08 까지의 가장 넓은 영역에서 감응성을 나타내었고, 이 전극의 감응 기울기는 23.50 mV/decade이었다. 이 전극의 안정화 시간은 3000초였으며 시료 용액 내에서의 감응 시간은 10초였고, 전극의 재현성을 나타낸 표준 편차는  $10^{-2} M Cd(NO_3)_2$  용액에서 1.9 mV,  $10^{-3} M Cd(NO_3)_2$  용액에서 2.3 mV이었다. separation 방법과 fixed 방법에 의한 방해 이온 효과의 결과들은  $Fe^{3+}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  이온 이외의 다른 이온들에서는 아주

약한 방해만을 나타내고 있었다. 또 이 전극은 pH 4.5에서 pH 7.0까지의 범위에서 pH의 변화에 관계없이  $Cd^{2+}$  이온 농도 결정이 가능할 것으로 예상되었고, PVC 표면에서 산화 환원 결합 반응 결과와 EDTA Titration을 이용한 전극의 감응 실험 결과를 볼 때, 이 전극은 전극 표면에서의 전자 감응 현상없이  $Cd^{2+}$  농도에 정확히 감응하는 것을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. "Encyclopedia of Environmental Science", 2nd ed, McGrawHill, New York, 1980, P.354.
2. J.P. Riley, G. Skirrow, "Chem. Oceanography", 2nd ed, vol. 3, Academic Press, London, 1975, pp.8-86.
3. K.S. Low, C.K. Lee, *Bioresour. Technol.*, 1991, 38, 1.
4. H. Hirata, K. Date, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1973, 46, 1468.
5. Y.G. Vlasov, Y.E. Ermalenko, V.V. Kolodnikov, *Zh. Anal. khim*, 1981, 36, 889.
6. Y.G. Vlasov, E.A. bychkov, A.D. Safarov, P.P. Antonov, M.S. Miloshova, *Zh. Anal. Khim*, 1985, 40, 1438.
7. R.D. Tsingarelli, I.P. Nikolenko, A.F. Radchenko, S.P. Chukov, *Zh. Anal. Khim*, 1986, 41, 449.
8. O.P. Ryabushko, A.T. Pilipenko, Y.S. Savin, L.A. Batkovskaya, *Ukr. Khim. Zh.*, 1990, 56, 263.
9. H. Tsukube, *Talanta*, 1993, 40, 1313.
10. S.K. Srivastava, V.K. Gupta, S. Jain, *Electroanalyaia*, 1996, 8, 938.
11. A. Borraccino, L. Campanella, M.P. Sammartino, M. Tomassetti, M. Battilotti, *Sens. Actuators B*, 1992, 7, 535.
12. A.C. Stevens, H. Freiser, *Anal. Chim. Acta.*, 1991, 248, 315.
13. P.L.H.M. Cobben, R.J.M. Egberink, J.B. Bomer, P. Bergveld, W. Verboom, D.N. Reinhout, *J. Am. Chem. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10573.
14. V. Alexander, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 273.
15. V.K. Gupta, P. Kumar, *Anal. Chim. Acta*, 1999, 389, 205.
16. W.S. Huang, B.D. Humphrey and A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1986, 82, 2385.
17. P.Z. Hao and W.J. Cai, *Anal. Chim. Acta*, 1999, 395, 285.
18. R. Yuan, Y.Q. Chai, G.L. Shen and R.Q. Yu, *Talanta*, 1993, 40(8), 1255.
19. E. Linder and V.V. Cosofret, R.P. Buck, *Talanta*, 1993, 40, 957.