

폐수중 티오시안산이온을 측정하기 위한 계면활성제를 이용한 고분자 막전극.

The Polymer Membrane Electrode by Surfactants for Measuring Continuously
Thiocyanate Ion in Wastewater

최종석* 안형환* 강안수* 우인성** 황명환**
JongSuk,Choi HyungHwan,An AnSoo,Kang InSung,Woo MyungWhan,Hwang

ABSTRACT

Ion-selective electrode responsive to the thiocyanate ion prepared by using the quaternary ammonium salts as a active material and PVC as a membrane matrix. The effect of chemical structure and composition of active material, and the membrane thickness on the linear response, the detection limit, and Nernstian slope of the electrode studied. Under the above optimum conditions of membrane, the effect of pH and the selectivity coefficients to various interfering anions were compared and investigated.

It was concluded that the functions of thiocyanate ion-selective electrode(ISE) were closely related to the chemical structure of the quaternary ammonium salts. The linear response, and the detection limit of the electrode potential increased with the increase of the carbon chain length of the alkyl group in the quaternary ammonium salts in the ascending order of Aliquat 336T, TOAT, TDAT, and TDDAT.

The optimum membrane thickness was 0.3mm. The electrode characteristics was better with the decrease of the concentration of active material, and the best concentration was 3 weight percent.

The membrane potential was independent of the pH variation in the region from pH 2 to 12. The order of the selectivity coefficients is as follows : $\text{ClO}_4^- \gg \text{I}^- \gg \text{NO}_3^- \gg \text{Br}^- \gg \text{F}^- \gg \text{Cl}^- \gg \text{OAc}^- \approx \text{SO}_4^{2-}$.

* 正會員 : 명지대학교 화학공학과

** 正會員 : 인천대학교 산업안전공학과

1. 서 론

티오시안산염은 제초제, 금속부식 방지제, 섬유의 염색 보조제 및 여러 화합물의 중간체 등으로 사용되나¹⁾ 이러한 물질이 폐수중에 방류될 때 독성이 강한 공해물질로 인체에 상당히 유해하기 때문에 신속 정확한 분석방법이 요구된다. 티오시안산이온의 용량분석은 브롬을 산화시켜 생성된 bromine cyanide를 요드적정하는 방법이 사용되고 있으나 브롬과 티오시안산염은 따로 분석해야 하는 번거로움이 따르기 때문에 환경 안전상 연속공정에서 정확하고 신속한 분석방법이 요구된다.²⁾

티오시안산이온 선택성 전극에 관한 연구로는 지금까지는 대부분 감응물질(electroactive material)로 AgSCN 등 고체결정막을 이용한 연구가 대부분이었으나³⁾ 최근의 경향은 다공성 액막에 이어 비다공성 PVC막에 의한 연구가 활발히 진행되고 있다.

비다공성 PVC막을 이용한 티오시안산 이온선택성 전극에 대한 연구는 Xu 등⁴⁾, Grekovich 등⁵⁾ 그리고 Ishibashi 등⁶⁾이 많은 연구를 하였다.

티오시안산이온 선택성 전극에 관한 이상의 연구는 Ishibashi와 Kina⁷⁾의 다공성 액막 전극을 제외하고는 티오시안산이온과 선택계수의 비교에 중점을 두었을 뿐이며 감응물질의 구조와 함량 및 막의 두께의 영향을 종합적으로 고찰한 연구 결과는 지금까지 보고된 바 없다.

본 연구에서는 감응물질로 Tetradodecylammonium thiocyanate(TDDAT), tetradecylammonium thiocyanate(TDAT), tetraoctylammonium thiocyanate (TOAT) 및 Aliquat 336T 등을 이용하여 PVC와 균일 혼합하여 감응물질의 종류, 감응물질의 함량 및 막의 두께에 따른 선택응답 범위와 검출한계 및 Nernst의 기울기 등을 검토하여 최적 막조건을 구한 다음 pH의 영향과 여러 방해이온에 대한 선택계수를 비교하고 산업현장에 응용가능성을 검토하였다.

2. 실험재료, 장치 및 방법

2.1. 실험재료

(1) 시약

감응물질(active material)은 음이온교환체로서 제4급 암모늄염인 tricarprylmethylammonium chloride(Aliquat 336) (Aldrich Co., 75%), tetraoctylammonium bromide(TOA) (Fluka AG., 99%), tetradecylammonium bromide(TDA) (Fluka AG., 99%)를 사용하였다. 고분자막 지지체로서 PVC(polyvinylchloride n=1100, Junsei Chen. Co.) 가소제로서 dibutylphthalate(DBP) (Hayashi Co., 99.5%)를 사용하였다. PVC의 균일혼합에 사용된 용매는 tetrahydrofuran(THF) (Tedia Co.)이었고 음이온교환체의 치환에 사용된 용매는 1-decanol (Yakuri Co., 98%)이었다. 증류수는 불순이온과 pH가 전극 전위에 영향을 미치지 않도록 일반 증류수를 이온교환 및 초순수 여과기능을 갖춘 Milli-Q(Millipore Co.)로 다시 여과하여 사용하였다. 티오시안산이온 표준액은 증류수에 진공건조기에서 건조한 KSCN를 정확히 평량하여 0.1M KSCN를 조제한 후 10⁻⁷M 까지 증류수로 희석하여 사용하였고, 표준화는 미국재료시험학회 (ASTM)에 규정된 Volhard방법으로 시행하였다. 그리고 완충용액에 의한 표준용액의 조제는 pH를 일정하게 유지하기 위하여 초산 완충용액으로 제조하였다.

(2) 감응물질의 제조

조제하고 싶은 막의 조성에 따라 감응물질이 브롬화염인 경우 tetradodecylammonium bromide가 0.1M 되도록 30ml의 1-decanol에 완전히 용해시킨 후 1M KSCN용액을 같은 부피로 250ml 비이커에 넣고 1시간정도 자석교반기로 교반한다. 이 용액을 30분간 뷰렛을 이용하여 정치시켜 상등액의 1-decanol상(loaded solvent)과 밀부분의 수상을 충분히 하여 밀부분의 수상은 버린다. 이 때 1-decanol상의 4급 암모늄염 치환체에 KBr 또는 Br 이온이 남아 있는 것을 방지하기 위하여 초순수 증류수로 9-10회 씻어낸 다음 4500rpm에서 원심분리기로 물과 남아 있는 침전물을 제거한다. 위의 치환조작을 7-8회

반복한 다음 잔존하는 수분을 제거하기 위하여 데시케이터에서 24시간 건조하여 티오시안산염을 얻었다. 이외에 TOA, TDA, Aliquat 336등도 같은 방법으로 치환하였다.⁸⁾ 치환된 이온 교환체의 순도는 티오시안산 이온이 공존시 브롬 이온의 검출방법으로 확인하였다.⁹⁾ 이상과 같은 방법으로 얻어진 티오시안산이온 치환체의 명명은 끝에 T자를 붙여 치환전의 물질과 구분하였다. 즉 Aliquat 336T, TOAT, TDAT 및 TDDAT로 명명하였다.

(3) PVC막의 제조

막의조성, 막의 두께에 따라 THF 7ml~50ml를 비이커에 넣고 서서히 교반하면서 PVC단량체 입자를 조금씩 넣어 완전히 용해시킨 후 가소제와 감응물질을 각각 넣어 30~40분간 교반하여 거의 투명한 용액을 얻었다. 이 용액을 깨끗이 씻어 건조한 유리판 위의 유리 ring(내경 30mm, 높이 30mm)에 막의 두께를 고려하여 부은 다음 여과지를 알맞은 크기로 잘라 5겹정도로 덮은 후 무거운 물건으로 눌러 놓는다. 이렇게 2-3일 정도 서서히 실온에서 건조한 막을 유리 ring에서 조심스럽게 떼어낸 다음 캘리페를 이용하여 열십자의 4방향에서 막의 두께를 측정하여 평균 막두께를 산출하였다.

(4) 티오시안산이온 선택성 전극의 제조

완성된 PVC막을 적당한 크기로 자른 다음 전보와 같은 Teflon관 또는 PVC관 (길이 130mm, 내경 7mm 및 두께 3.5mm)의 아래 부분에서 접착제(15% PVC-THF용액)로 관과 막을 접착시켜 어느 정도 건조한 후 PVC막의 가장자리를 다시 Teflon관에 접착하여 내부수용액이 새지 않도록 하였다. 이것을 1-2일 정도 실온에서 건조한 후 0.1M KSCN용액에 2-3일 담그어 Presoaking하였다. 내부 수용액(0.01M KCl 및 KSCN 혼합물) 2ml 정도를 위의 Teflon관에 채운 다음 Fig.2와 같이 본 실험에서 제조한 Ag/AgCl 전극을 삽입하여 티오시안산이온 선택성 전극을 완성하였다. 이 전극을 측정 전처리 공정(Presoaking)으로 0.1M KSCN수용액에 담그어 놓는다.

은 염화은전극과 염다리의 제작은 안등¹⁰⁾의 실험방법과 같은 방법으로 하였다.

2.2 실험장치 및 방법

시료용액의 활동도와 전위차의 관계를 측정하기 위한 장치는 Fig.1에 나타내었다. 비교 전극(reference electrode)은 수은과 감홍으로 된 double junction S.C.E.(saturated calomel electrode) (Phoenix Co., DME 1400)을 사용하였다. 그리고 시료는 항온조 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$)에 연결하여 일정한 온도로 유지하였고 전위차는 전위차계(Kikushi, DMZ 1400)와 전위기록계(Yokogawa, 3603-22)를 동시에 연결하여 측정하였다. 전위차계의 연결은 내부전극인 Ag/AgCl 전극을 전위차계의 양극, calomel 전극은 음극에 연결하였다.

제작된 전극은 측정하기 전에 적어도 한시간 동안 0.1M KSCN용액에 담그어 두었다가 측정 직전에 약 20분 정도 증류수에 담근 다음 남아있는 용액을 닦아낸 후 항온조에서 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 일정한 온도로

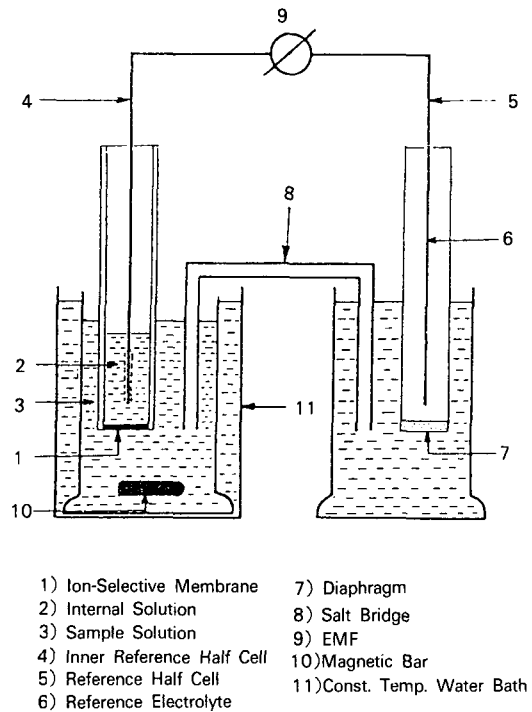


Fig.1 Schematic Diagram of a Membrane Electrode Measuring Circuit and Cell Assembly.

유지된 티오시안산이온 표준용액($10^{-1} \sim 10^{-7} M$ KSCN)에 포화 calomel 전극을 비교전극으로 낮은 농도부터 교반하면서 전위차를 측정하였다. 전극전위를 측정시 표준용액 50ml에 액간전위(liquid junction potential)를 일정하게 하기 위하여 이온강도 조절제(ionic strength adjustor)로 2M $(NH_4)_2SO_4$ 용액을 0.4~0.6ml 첨가한 다음 전위차를 측정하였고 표준용액을 바꾸어 측정할 때에는 증류수로 3~4회 씻어낸 전극을 Kleenex종이로 닦아낸 다음 다시 표준용액에 넣어 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 4급암모늄염 화학적 구조의 영향

음이온 선택성 전극에 사용되는 감응 물질은 4급 암모늄염, 인산염, 붕산염, 친이금속-phenanthroline 복합체 및 염기성 염료 등 이온 추출 능력이

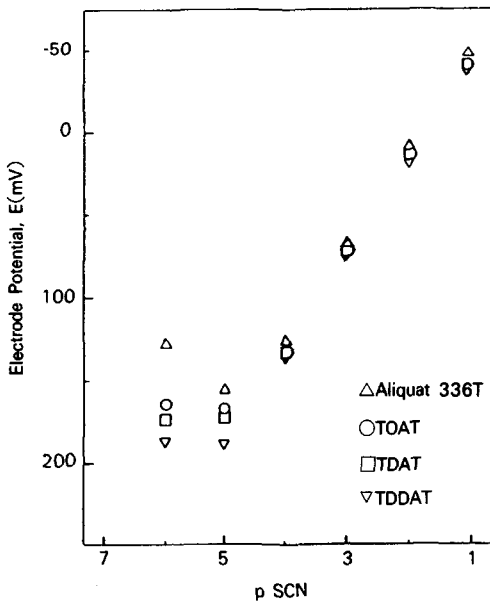


Fig.2 Effect of the Structure of Quaternary Ammonium Salts Incorporating Aliquat 336T, TOAT, TDAT, and TDDAT on Electrode Potential. (Ws:9wt%, 0.5mm)

좋고 분자량이 큰 양이온이 주로 이용된다.^{10,11)} 이 중에서 선택계수가 크고 티오시안산이온 선택성 전극에 많이 사용되는 감응물질은 대부분 4급 암모늄염을 이용하였다. 그러나 4급암모늄염중 주로 Aliquat 336이 사용되었을 뿐이다.

Fig.2는 4급암모늄염의 화학적 구조에 따른 전극 특성을 나타낸 것으로 Nernst의 기울기, 검출 한계 및 선형 응답범위 등을 비교할 때 Aliquat 336T > TOAT > TDAT > TDDAT 순서로 우수한 전극 특성을 나타내었다. 이 때 막 조성은 감응물질 9wt%, PVC 25wt% 및 가소제(DBP) 66wt% 이었고, 막 두께가 0.5mm이었다.

PVC막 전극에서 가소제(plasticizer)로 DBP와 DOP가 많이 사용되나 질산 이온 선택성이온에 대한 안 등⁸⁾의 실험에서 우수한 전극 특성을 나타낸 DBP를 사용하였다. 응답시간은 선형응답범위에서 2-3초 이었고 검출한계 이하의 농도에서는 대개 1분 내에 안정된 전위값을 나타 내었다. 일반적으로 검출한계는 감응물질이 음이온 교환체인 4급암모늄염의 경우 알킬기의 탄소고리가 길수록 친유성(lipophilic)이 커져서 PVC막에 용해도가 증가하는 순서인 Aliquat 336T > TOAT > TDAT > TDDAT 순으로 좋았다. 이것은 Aliquat 336 등 7가지의 4급 암모늄염을 이용하여 과염소산이온 선택성 전극에 대하여 연구한 Gao 등¹²⁾의 연구와 일치 하였다. 즉 탄소고리수가 증가하면 선형 응답범위는 증가 하고 검출한계와 선택계수를 낮출 수 있다고 하였다. 이것은 탄소 고리수 증가에 따라 수용액상에서 용해도가 감소하면 수용액상과 막상의 용해도비 즉, 분배계수가 증가하기 때문이라고 하였다.^{5,12)} 이 현상은 탄소고리가 길어갈수록 용해도 인자(solubility parameter)가 감소하게 되어 막을 구성하는 PVC와 가소제의 용해도인자와 비슷해지기 때문 이라는 Nielsen과 Hansen의 연구결과와 일치한다.¹³⁾ 실제로 알킬기의 탄소고리수가 7~12까지, 용해도 인자는 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 으로 탄소고리수가 12이상으로 증가되어도 용해도 인자에는 영향을 미치지 않으나 분자량의 증가에 따른 부피 분율의 변화로 전극의 성능은 좋아진다.¹³⁾

3.2 막 두께의 영향

Fig.3은 감응물질 Aliquat 336T의 조성이 9wt%인 경우 막의 두께변화에 따른 전극변화를 나타낸 것이다. 막의 두께가 두꺼워지면 막저항이 커져서 전극전위의 출력이 감소하게 된다. 표준용액의 농도가 $10^{-4}M$ 이하에서 전극 전위는 막 두께가 두꺼울수록 막전위가 감소하여 0.3, 0.4, 0.5mm의 경우에는 큰 차이가 없었으나 0.6mm인 경우에는 막전위차가 큰 것으로 보아 막저항의 영향이 크게 미치는 것을 알 수 있었다. 또한 막두께가 0.3mm인 경우 가장 좋은 검출한계와 선형 응답범위를 나타냈었다.

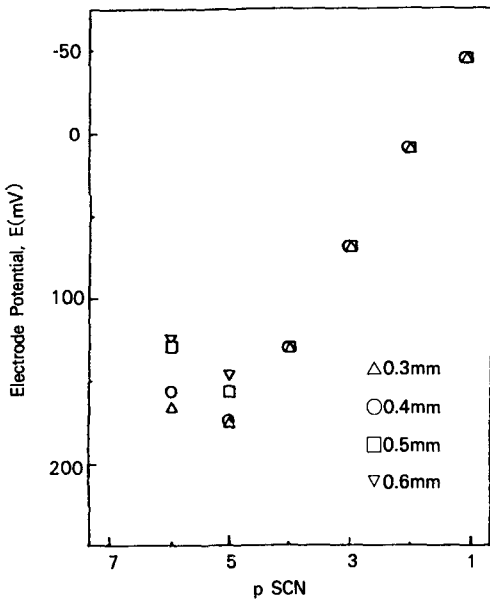


Fig.3 Effect of Membrane Thickness of Aliquat 336 T-PVC Electrode on Electrode Potential. (Ws:9wt%)

3.3 4급 암모늄염 함량의 영향

최적 제막조건을 알아보기 위하여 4급암모늄염의 함량을 3~15wt%로 변화시켰을 때 티오시안산이온의 활동도와 전극전위를 각각 TDDAT와 Aliquat

336T에 대하여 나타낸 것이 Fig.4과 Fig.5이다. TD-DAT와 Aliquat 336T 두 감응물질 공히 감응물질의 농도가 낮을수록 선형 응답범위와 검출한계가 좋아졌다.

결과적으로 4급암모늄염의 화학적 구조, 막두께 및 함량의 영향을 비교 분석한 결과 감응물질로 TD-DAT, 함량 3wt% 및 막두께 0.3mm인 경우 전극 특성이 가장 우수하였다. 이 때의 기울기는 58.1 mV / pa로 Nernst의 이론값 59.16mV / pa와 거의 비슷한 결과이었으며 기타 다른 연구자의 57~59 mV와 일치하였다.^{10,14,15,16} 선형 응답범위도 $10^{-1} \sim 10^{-5}M$ 로 다른 연구결과 보다 우수 하였다.

4급암모늄염의 함량(농도)이 PVC막 전극의 특성에 미치는 영향은 4급암모늄염의 농도가 작을수록 검출한계를 낮출 수 있고 선형 응답범위가 넓어진다는 Kamo와 Kobatke¹⁷⁾의 보고와 일치하였다.

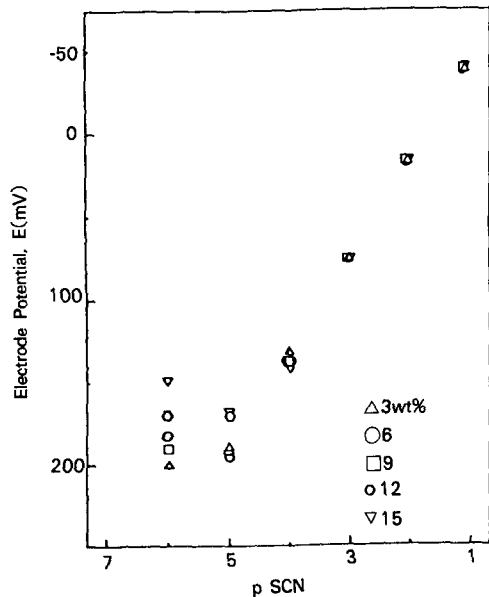


Fig.4 Effect of ElectroActive Material Contents of TDDAT on Thiocyanate Ion-Selective Electrode Potential. (0.3mm)

3.4 pH의 영향

티오시안산 표준용액의 농도가 10^{-1} , 10^{-3} 및 10^{-5} M인 경우 pH의 변화의 따른 TDDAT 전극전위를 나타낸 것이 Fig.6이다. 용액의 pH조절은 초산완충 용액(pH 3.6~5.6)과 인산완충 용액(pH 6.9~8.0) 및 pH 8.0이상은 NaOH를 첨가하여 pH를 조절하였고 pH 3.6이하의 표준 완충용액과 HCl을 이용하였다. 본 연구의 PVC-티오시안산 이온선택성 전극에서 pH가 전극전위에 큰 영향을 미치지 않았으나 pH의 영향을 받지 않는 범위는 pH 3~12의 범위였다. 그러나 티오시안산이온의 농도가 0.1M인 경우 유효 pH범위가 pH 2~12로 넓은 반면 시료의 농도가 희석될수록 유효 pH범위는 좁아져서 시료가 10^{-5} M인 경우 pH 3~12의 범위였다. pH가 전극전위에 미치는 영향은 수소이온 이나 수산이온이 방해이온으로 작용하기 때문이다. 결국 티오시안산 이온 선택성 전극이 pH 2이하의 산성쪽에서 전위의

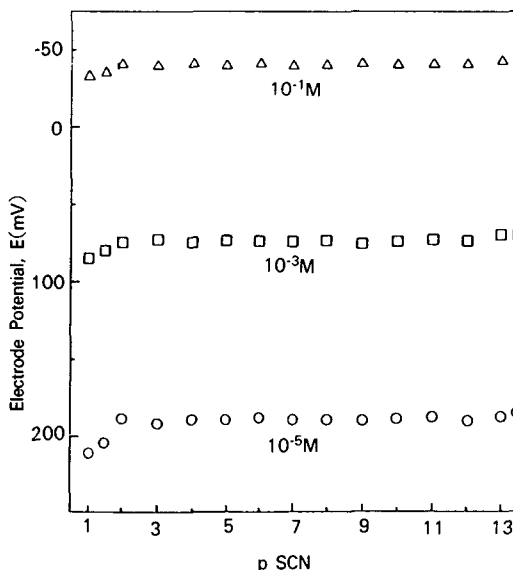


Fig.6 Effect of pH on the Electrode Potentials for TDDAT-PVC Electrode. (Ws:3wt%, 0.3mm)

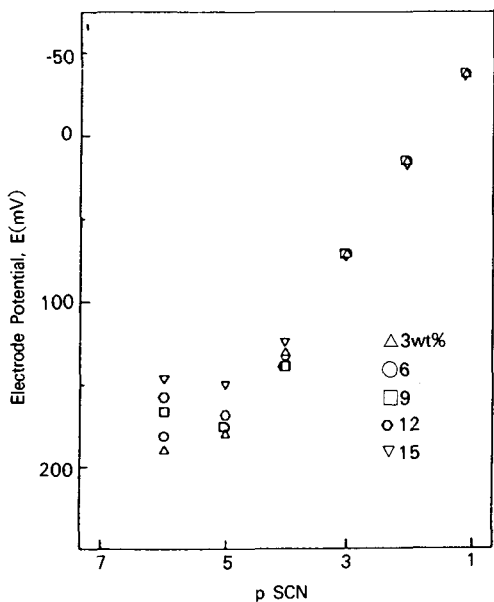


Fig.5 Effect of Electro-Active Material Contents of Aliquat 336T on Thiocyanate Ion-Selective Electrode Potential. (0.3mm)

편이가 커지는 것은 수산이온보다 수소이온이 방해이온으로 크게 작용하기 때문이다.

3.5 페수중 공존이온의 영향

페수중 티오시안산 이온과 각각의 방해이온 (ClO_4^- , I^- , NO_3^- , ClO_3^- , Br^- , F^- , Cl^-)이 공존시 PVC-TDDAT 전극전위에 미치는 영향을 Fig.7에 나타내었다. 선택계수는 혼합용액 방법으로 측정하여 다른 연구자와 비교한 것이 Table. 1이다. 본 실험의 TDDAT-PVC 막전극을 이용하여 측정된 선택계수의 서열은 $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OA}_2^- \sim \text{SO}_4^{2-}$ 이였으며, Table.1이다. 본 실험의 TDDAT-PVC 막전극을 이용하여 측정된 선택계수의 서열은 $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{OA}_2^- \sim \text{SO}_4^{2-}$ 이였으며, Table.1의 여러 연구자의 선택계수와 비교할 때, 적절한값으로 판정되었다. 이 값은 감응물질로 TOA와 지지체로 옷칠 matrix를 이용하여 티오시안산이온 선택성 전극의 특성을 연구한 Hiiron 등¹⁸⁾의 연구와 거의 일치하였다. 티오시안이온은 제3족 음이온으로 분석시 공존하는 Cl^- , Br^- , I^- 의 선택계수가

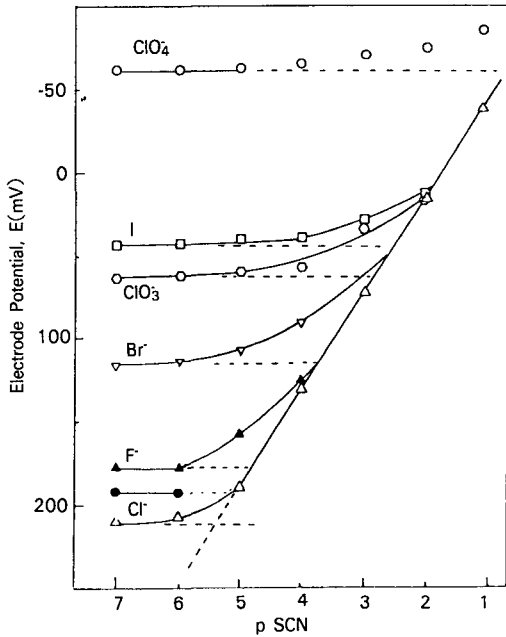


Fig.7 Potential Response of TDDAT-PVC Electrode in the Mixed Thiocyanate Interferent Ion Solution. (Ws:3wt%, 0.3mm)

작으므로 본 실험에서 제작된 TDDAT-PVC막전극은 제3족 음이온의 분석에 충분히 사용 가능하다.

4. 결 론

폐수 중 독성이 강하여 인체에 유해한 티오시안산 이온 검출로서 4급 암모늄염을 감응물질로 tetradodecylammonium thiocyanate(TDDAT), tetradecylammonium thiocyanate(TDAT), tetraoctylammonium thiocyanate(TOAT) 및 Aliquat 336T를 이용하여 PVC와 가소제로 DBP를 균일혼합하여 제조한 티오시안산이온 선택성 PVC막 전극의 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 4급 암모늄염의 화학적구조가 막전극의 검출 한계와 선형 응답범위 등 전극특성에 미치는 영향은 알킬기의 탄소고리수가 길수록 커져서 Aliquat 336 T, TOAT, TDAT, TDDAT의 순서로 향상되었다.

2. 본 연구의 범위 내에서 4급 암모늄염의 조성(함량)이 적을수록 전극 특성이 좋아져서 3wt%인 경우 가장 우수하였다. 즉, 최적막 조건은 TDDAT 3wt%, PVC 31wt%, DBP 66wt%, 및 막두께가 0.3 mm인 경우 가장 좋은 전극특성을 나타내었다.

3. 폐수중 SCN⁻의 분석 시 공존이온의 영향은 선택계수 서열 ClO₄⁻ > I⁻ > NO₃⁻ > Br⁻ > F⁻ > Cl⁻ > OA₂⁻ ~ SO₄²⁻이고 pH범위는 2~12로 pH의 영향을 받지 않았다.

Table 1. Selectivity Coefficients, K_{SCN, j} for PVC-Thioyanate Ion-Selective Electrode by Fixed Interference Method.

Interferents	K _{SCN, j}					
	Exp.	Grekovich(5)	Xu(4)	Ishibashi(6)	Coetzee(16)	Ishibashi(7)
ClO ₄ ⁻	20.1	26	18.9	12	5.37 * 10 ⁻¹	31.622
I ⁻	3.02 * 10 ⁻¹	2.2 * 10 ⁻²	2.4 * 10 ⁻¹	3.4 * 10 ⁻¹	2.82 * 10 ⁻¹	3.88 * 10 ⁻¹
NO ₃ ⁻	2.69 * 10 ⁻²	1.58 * 10 ⁻³	8.8 * 10 ⁻³	3 * 10 ⁻²	6.31 * 10 ⁻²	7.34 * 10 ⁻²
Br ⁻	1.8 * 10 ⁻²	3.02 * 10 ⁻³	1.7 * 10 ⁻³	6 * 10 ⁻³		6.31 * 10 ⁻²
F ⁻	1.59 * 10 ⁻³	<10 ⁻⁵	8.8 * 10 ⁻⁵			
Cl ⁻	7.84 * 10 ⁻⁴	1.1 * 10 ⁻⁴	7.8 * 10 ⁻⁵	<10 ⁻⁴	3.16 * 10 ⁻⁴	
OA ₂ ⁻	<4.1 * 10 ⁻⁴	7.36 * 10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	<10 ⁻⁴		
SO ₄ ²⁻	<4.1 * 10 ⁻⁴		2.6 * 10 ⁻⁶	<10 ⁻⁴	2.52 * 10 ⁻⁴	

참 고 문 헌

1. M. Grayson et al., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd / ed., vol. 22, pp. 156-159, John Wiley&Sons New York(1983)
2. J. E. Burroughs, and A. I. Attia.; Anal. Chem., 40, 2052-2053(1968).
3. J. Koryta, and K. Stulik, "Ion-Selective Electrodes," 2nd / ed., Cambridge Univ. Press, London(1983).
4. Xin-hua Xu.; in Chem. Abstr., 99, 115054g (1983).
5. A. L. Grekovich, E. A. Materova, S. E. Didina, and S. N. Silin.; Sov. Electrochem., 12, 686-690 (1976).
6. N. Ishibashi, A. Jyo, and K. Matsumot.; Chem. Letters, 1297-1298(1973).
7. N. Ishibashi, and K. Kina.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 2454-2456(1974).
8. 안형환, 우인성, 강안수, 이영순, 김윤선.; J.K.I.I. S., 5,40-49(1990)
9. 이길상, "실험 분석화학", 동명사, 서울(1982).
10. Ru-Qin Yu.; Ion-Selective Electrodes Rev., 8, 153-172(1986).
11. D. Feng.; Ion-selective Electrodes Rev., 9, 95-121(1987).
12. Zhi-Fang Gao, Q. Yuan, Jia-Zhen Luo, and Huai-Yu Shen.; Acta Chimica Sinica, 41, 139-143(1983).
13. H. J. Nielsen. and E. H. Hansen.; Anal. Chim. Acta, 85, 1-16(1976).
14. R. E. Reizensfelder, and F. A. Schultz.; Anal. Chim. Acta, 65, 2425-2435(1973).
15. H. James, G. Carmarck, and H. Freiser.; Anal. Chem., 44, 856-860(1972).
16. C. J. Coetzee, and H. Freiser.; Anal. Chem., 41, 1128-1130(1969).
17. N. Kamo, Y. Kobatake, and K. Tsuda.; Talanta, 27, 205-208(1980)
18. K. Hiuro, A. Kawahara, and T. Tanaka.; Bunseki Kagaku, 31, E33-E39(1982).