

PVC 를 섞은 요오드화은 막전극에 관한 연구

權英順 · 金禎姬 · 朴基采

고려대학교 이공대학 화학과

(1976. 8. 6 접수)

Study on PVC Mixed Silver Iodide Membrane Electrode

Young-Soon Kwon, Jung-Hee Kim and Kee-Chae Park

Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

(Received Aug. 6, 1976)

요 약. AgI 가루에 PVC 를 섞어 Infrared Pellet Presser 로 눌러 만든 Pellet 을 이용하여 막전극을 만들고 이것을 지시전극으로 사용하여 Ag^+ 의 활동도에 대한 전위를 측정하였다. 이 막전극의 특성을 순수한 AgI pellet 와 PVC 로 표면을 입힌 AgI pellet 을 이용한 두 막전극의 특성과 비교하였다. 이들 막전극의 은이온 활동도에 대한 감응은 은이온의 농도가 $10^{-1} M$ 에서 $10^{-6} M$ 까지의 범위에서 좋은 직선을 보여준다. 그러나 그 중에서도 AgI 가루에 PVC 를 섞어서 만든 막전극이 Nernstian 기울기에 가장 잘 맞고 견고하고 장시간 사용할 수 있어 가장 우수함을 알 수 있었다.

이 전극은 은이온 이외의 다른 양이온에 대하여는 거의 감응하지 않고 할로젠화이온, 즉 I^- , Cl^- , Br^- , CN^- 에 대한 감응도는 $10^{-1} M$ 에서 $10^{-6} M$ 까지 직선관계를 유지하였다.

이 전극은 단일 할로젠화이온 뿐 아니라 할로젠화이온의 혼합시료 용액의 전위차 은법적정에 지시전극으로 이용될 수 있음을 알았다.

ABSTRACT. The PVC mixed silver iodide pellet was prepared by means of the Infrared Pellet presser and the pellet was used as an indicating membrane electrode, to measure the potentials for various silver ion activities, ranging from 10^{-1} to $10^{-6} M$.

The potential responses to silver ion activities were linear and the slope was much close to Nernstian relation as compared with that of the pure silver iodide pellet membrane electrode and the PVC coated silver iodide pellet membrane electrode. The mechanical property and chemical durability of this electrode were found much better than the others.

This electrode did not show significant response to the other except silver ion, but had good response to halide ions, i.e., iodide, chloride, bromide and cyanide ions, in the concentration range 10^{-1} to $10^{-6} M$.

This electrode could be used as an indicating electrode in potentiometric titrations of single halide ion and also halide mixture with standard solution of silver nitrate.

1. 서 론

이온 선택성 전극^{1,2}으로서 pH를 측정하는데 쓰이는 유리막 전극은 1906년 Cremer³에 의해 처음으로 발명되었다. 1950년대에 이르러서는 유리막의 조성을 변화시켜 수소이온 이외의 다른 양이온, 예를 들면 알칼리금속이온 (Na^+ , K^+) 및 알칼리토금속이온 (Ca^{2+} , Ba^{2+})⁴에 대하여 감응하는 전극이 개발되고 유리 이외의 재료를 이용하는 여러가지 이온 선택성 전극에 대한 연구는 지난 10여년 동안 수 많이 진행되어 생화학⁵, 의약품⁶, 및 천연수⁵ 등의 분석에 응용되고 오늘날 각종 양이온 (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+})^{5,6} 과 음이온 (Cl^- , I^- , Br^- , CN^- , F^- , S^{2-})⁶⁻⁸ 경량에 사용되고 있다.

이러한 이온 선택성 전극을 만드는 재료로서는 이온 교환수지 및 유기산염 같은 것을 이용하는 경우도 있지만 주로 무기산염을 사용하고 특히 난용성염인 AgI^{11-13} 와 같은 할로젠화물과 Ag_2S^6 같은 황화물이 많이 이용되고 있다. Bound¹⁰는 순수한 AgI 가루를 Infrared Pellet Presser를 사용하여 pellet을 만들어 막전극을 제조하여 CN^- 지시전극으로 사용하였다.

AgI 를 사용한 막전극의 경우 막전극의 예민도와 안정도를 높이기 위하여 Rechnitz⁷는 AgI 와 silicone rubber monomer를 50%의 비율로 섞어 촉매를 넣어 polymer로 만들어 막전극을 제조하고, 이 전극을 $10^{-2} M$ I^- 용액에 48시간 담그어 두었다가 I^- 용액의 전위를 측정하여 $10^{-1} M$ 부터 $10^{-6} M$ 까지 농도 범위에서 기울기가 $55.3 \frac{\text{mV}}{\log[\text{I}^-]}$ 인 직선을 얻었다. 그러나 이 방법은 전극을 만드는 데 불편한 점이 많다.

본 연구에서는 AgI 가루에 PVC 가루를 균일하게 섞어 pellet을 만들어 그 성능을 조사하고, 순수한 AgI pellet으로 만든 전극의 감응도와 비교하고 또한 tetrahydrofuran에 녹인 PVC로 막 표면을 입힌 AgI pellet 전극의 감응도와도 비교하기로 하였다. 또 할로젠화이온에 대한 감응을 실험하고 선평계수를 계산하여 이론값 ($K_{\text{I}^-/\text{Br}^-} = 1.1 \times 10^{-4}$)과 비교하고 할로젠화이온의 운반 적정에 이 전극을 지시전극으로 이용할 수

있는지 보고자 한다.

2. 실험

2.1. 시 약

요오드화 칼륨, 질산은 및 염화나트륨은 Merck 제 1 급시약을, 브롬화칼륨, 염화 칼륨, 시안화칼륨은 Matheson Coleman Bell 1 급시약을, PVC 가루는 한국플라스틱 제품을 정제한 것을, 그 밖의 시약은 Wako 1 급시약을, 물은 탈염수를 사용하였다.

2.2. 전극제조

AgI Pellet. 새로 만든 AgI 침전을 증류수로 여러번 씻은 다음에 80°C 에서 4시간 정도 말리고 곱게 가루로 만들어 0.2g을 취해 Infrared Pellet Presser로 10 ton/cm^2 정도의 압력을 가하여서 직경 1.24 cm, 두께 0.03 cm의 pellet을 만들었다.

PVC를 표면에 입힌 AgI Pellet. PVC 가루 0.16g에 tetrahydrofuran 10 ml를 가하고 가열하여 녹인 용액에 AgI pellet을 30초 동안 담갔다가 꺼내서 건조시키고 다시 10초 동안 담갔다가 꺼내서 건조시켜 만든다.

PVC가루를 섞은 AgI Pellet. AgI 가루 1g과 PVC 가루 0.2g을 취해서 곱게 가루로 만들어서 균일하게 섞은후 그 혼합물의 0.2g을 취해서 Infrared Pellet Presser로 10 ton/cm^2 정도의 압력을 가하여 pellet을 만든다.

앞에서 만든 막을 직경이 0.8 cm 되게 구멍이 뚫린 유리관끝에 에폭시접착제(상품명: Hi-Super)를 사용하여 부착시켜 상온에서 24시간 말린다. 이판에는 $10^{-2} M$ NaCl 용액을 넣고 Ag-AgCl 전극을 꽂아서 지시전극으로 사용하였다.

2.3. 전극의 연결과 전위측정

NaNO_3 로 포화시킨 염다리를 이용하여 포화 칼로멜 전극인 기준전극과 위에서 제조한 지시전극을 Fig. 1과 같이 연결하고 전극사이의 전위는 Type K-3 Universal potentiometer로 측정하였다.

측정 때는 항상 2분간 시료용액을 잘 젓고 온도는 25°C 로 유지하면서 전위를 0.1 mV까지 측정한다. pH는 Radiometer 29 (DENMARK)

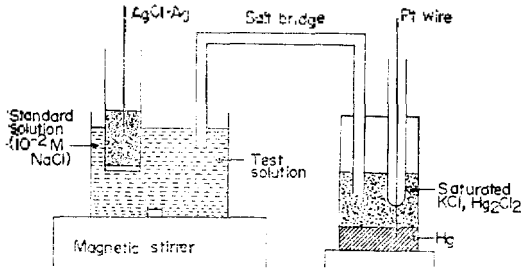


Fig. 1. Schematic diagram of electrode system for the potentiometric measurement. *Hg/Hg₂Cl₂, Cl⁻/test solution/AgI membrane/10⁻² M NaCl/AgCl-Ag.

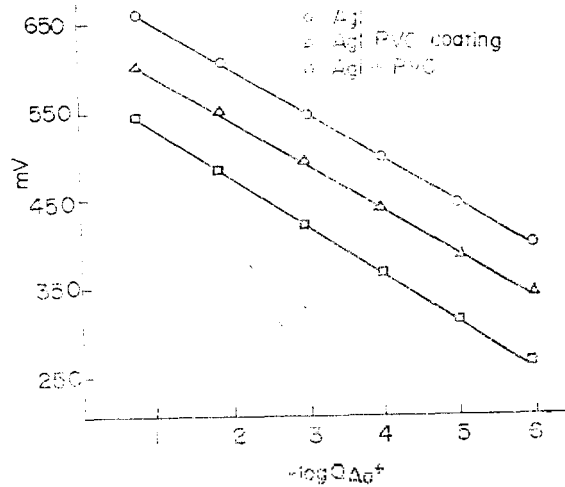


Fig. 2. Potential response to silver ion activity: Potentials are measured against saturated calomel electrode at pH 6.0 and 298°K

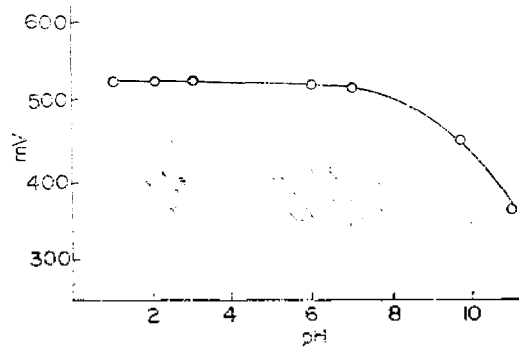


Fig. 3. Influence of pH on the potential of the membrane electrode in 10⁻² M silver ion solution.

로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 은이온에 대한 감응도

순수한 AgI 전극, PVC를 입힌 AgI 전극 및 PVC 가루를 섞은 AgI 전극에 대한 감응도를 Ag⁺의 농도를 10⁻¹ M부터 10⁻⁶ M까지 변화시키면서 측정하여 전위와 활동도와의 관계를 Fig. 2에 표시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 이 농도 범위에서는 직선관계가 유지되나 더 낮은 농도 (10⁻⁶ M 이하)에서는 감응도의 편차가 생기기 시작한다. 이런 현상은 전극, 염다리, 측정용기 등에 미량의 Ag⁺이 흡착되어 감응도에 영향을 준 것으로 생각된다. 순수한 AgI 전극, PVC를 입힌 AgI 전극 및 PVC 가루를 섞은 AgI 전극의 기울기 ($\frac{mV}{\log a_{Ag^+}}$)는 각각 54.3, 54.0, 57.7이다. 그러므로 Ag⁺ 활동도에 대한 감응전위는 PVC 가루를 섞은 AgI 전극이 다른 전극에 비하여 Nernstian 기울기 (59.1)에 가장 잘 맞음을 알 수 있고 또 다른 전극에 비하여 견고하고 오래 사용할 수 (약 3개월) 있음을 알았다. 이 전극으로 Ag⁺ 이외에 다른 양이온 즉 Na⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Co²⁺ 및 Zn²⁺에 대한 방해도를 조사한 결과 방해를 받지 않음을 알 수 있었다. 이 막전극에 대한 pH의 영향을 보기 위하여 pH가 다른 몇가지 10⁻² M Ag⁺ 용액을 사용하여 실험한 결과는 Fig. 3과 같다. 알칼리성 (pH가 7 이상)이 되면 침전이 생겨 전위가 감소하므로 pH가 2~7 정도 범위에서 전위를 측정해야 한다.

3.2. PVC 가루를 섞은 AgI 막전극의 할로젠화이온에 대한 감응도

AgI 가루에 PVC 가루를 섞은 막전극의 음이온에 대한 감응도를 측정된 결과는 Table 1 및 Fig. 4와 같다. Table 1과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 이 전극은 할로젠화이온에 대하여 좋은 직선관계를 나타낸다. 기울기를 계산하면 CN⁻ 이온은 Nernstian 기울기에 일치하며 다른 이온은 다소 차이는 있지만 이 전극으로 각 할로젠화이온에 대한 지시전극으로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

전극전위¹⁴, E₁은 용액속에 I⁻만 있는 경우에

는 25°C에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_1 = k - \frac{0.056}{n} \log a_1 \quad (1)$$

이 식에서 k 는 기준전극, 내부용액, 그리고 막의 비대칭성에 관계되는 상수이며 n 는 시료이온의 전극반응에 관여하는 전자수이고 a_1 은 시료이온 (I^-)의 활동도이다. 만일 용액속에 시료이온 이외에 활동도가 a_2 인 다른 음이온이 존재한다면 이때의 전극전위는 다음 식에 의하여 결정된다.

k 는 이온 1에 대한 이온 2의 선택계수이다.

$$E = k - \frac{0.059}{n} \log(a_1 + K a_2) \quad (2)$$

만일 용액속에 선택계수 K 인 음이온 2만 존재한다면 ($a_1=0$) (2)식은 다음식으로 된다.

$$E_2 = k - \frac{0.059}{n} \log(K a_2) \quad (3)$$

(1)식의 a_1 과 (3)식의 a_2 가 같은 실험조건 밑에서는 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$E_1 - E_2 = \frac{0.059}{n} \log K$$

$$\therefore \log K = \frac{E_1 - E_2}{0.059/n} \quad (4)$$

이 식을 이용하여 I^- 를 시료이온으로 생각하고 $10^{-2} M$ 에서 각 이온에 대한 선택계수를 계산하면 Table 2와 같다. 그런데 이론적인 K 값은 다음과 같이 AgI 와 해당하는 할로젠화은 ($AgBr$, $AgCl$)의 용해도적 상수의 비⁸로 계산할 수 있다

$$K_{I/Br} = \frac{K_{sp}(AgI)}{K_{sp}(AgBr)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{7.7 \times 10^{-13}} = 1.1 \times 10^{-4}$$

Rechnitz⁷가 규소고무를 매트릭스로 사용하여 실험한 측정값으로부터 계산한 값은 이론값과 대략 10^2 의 차이가 남을 알 수 있으며, Bernard Fleet⁸는 순수한 AgI pellet을 막전극으로 사용하여 측정한 값은 $K_{I/Cl}$ 이 2.13×10^{-5} 로서 역시 이론값과 실험값이 대략 10^2 의 차이가 남을 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서 AgI 가루에 PVC가루를 균일하게 섞어 만든 막전극을 사용하여 얻은 선택계수는 실험값과 이론값이 Table 3에서 보는 바와 같이 잘 일치함을 볼 수 있다. 용액속에 CN^- 이 존재할 때의 전극전위는 막 표

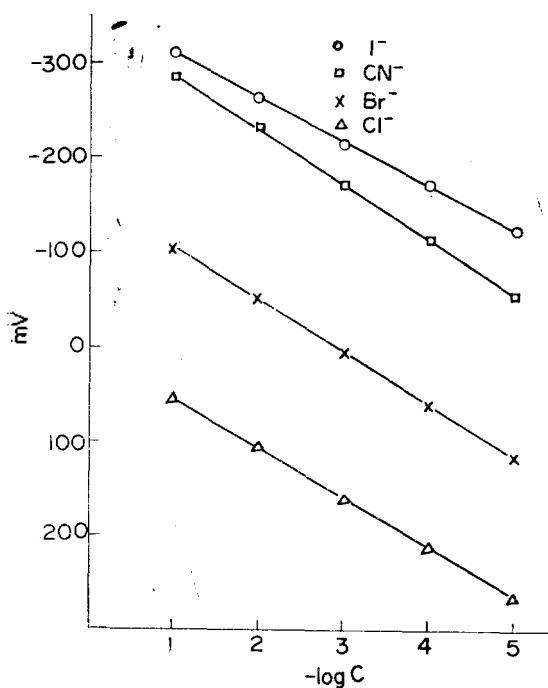


Fig. 4. Potential response to molar concentration of halide ion at pH 6.1 and 298°K.

Table 1. Potential Response to Halide Ion Concentration (reference electrode; SCE).

Halide ion M	Iodide (V)	Bromide ion (V)	Chloride ion (V)	Cyanide ion (V)
10^{-1}	-0.3127	-0.1037	0.0534	-0.2891
10^{-2}	-0.2668	-0.0502	0.1042	-0.2381
10^{-3}	-0.2184	0.0063	0.1611	-0.1723
10^{-4}	-0.1712	0.0615	0.2146	-0.1138
10^{-5}	-0.1250	0.1187	0.2674	-0.0514
slope	46.7	55.6	53.5	59.4

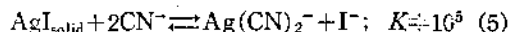
Table 2. Selectivity coefficients of halide ions for the membrane electrode.

Anion pair	I^-/Br^-	I^-/Cl^-	I^-/CN^-
ΔmV	-216.6	-371.0	-28.7
K_{I/x^-}	2.1×10^{-4}	5.0×10^{-7}	3.2×10^{-1}

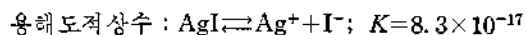
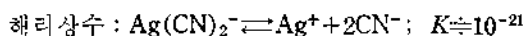
Table 3. Theoretical calculation of selectivity coefficients.

	Iodide	Bromide	Chloride
$K_{sp}(AgX)$	8.3×10^{-17}	7.7×10^{-13}	1.8×10^{-10}
Theoretical K_{I/X^-}		1.1×10^{-4}	4.6×10^{-4}
Experimental K_{I/X^-}		2.1×10^{-4}	5.0×10^{-7}
Exp. K_{I/X^-} by Rechnitz ⁷		2.1×10^{-2}	1.7×10^{-5}

면에서 일어나는 다음과 같은 치환반응^{8,12}에 의하여 생긴다고 볼 수 있다.



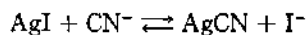
이 식에 대한 평형상수는 다음관계로서 $K \approx 10^5$ 임을 알 수 있고,



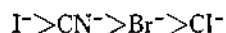
그러므로 (5)의 반응은 오른쪽으로 완전히 진행된다. 이 때의 막전위는 유리된 I^- 의 농도에 의존한다고 볼 수 있고, 이것을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$E = k - 0.059 \log [I^-]$$

그러므로 CN^- 에 대한 선택계수는 이론적으로 5×10^{-1} 이다. 그런데 실험값은 3.2×10^{-1} 이고 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다. Bernard Fleet는 이 경우에 생기는 실험값과 이론값의 오차는 (5)반응 이외에 다음 반응이 전극반응에 기여하기 때문이라고 설명하고 있다.



또 Bound¹⁰는 CN^- 과 I^- 의 확산계수가 선택계수에 영향을 주므로 오차가 생긴다고 설명하고 있다. 그리하여 이들 음이온이 이전극에 미치는 영향은 다음 순으로 감소함을 알 수 있다.



3.3. 전위차법 적정

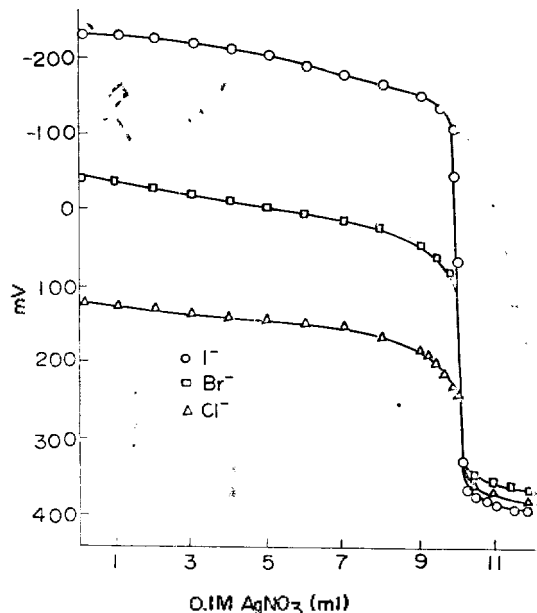


Fig. 5. Potentiometric titration curve of 100 ml of $1.00 \times 10^{-2} M$ halide ion with $10^{-1} M$ silver nitrate.

Table 4. Determination of halide ion by potentiometric titration ($1.00 \times 10^{-2} M$ silver nitrate).

Halide ion	mmole of potassium halide		Relative error (%)	Potential span (mV)
	Taken	Found		
I^-	1.00	1.00	0.0	529.3
Br^-	1.00	0.996	0.4	307.2
Cl^-	1.00	0.998	0.2	173.2

AgI 가루에 PVC 가루를 균일하게 섞어 만든 막전극이 할로젠화이온의 농도가 변함에 따라 좋은 감응을 보여 주므로 이 전극은 할로화이온을 전위차법 적정을 할 때 지시전극으로 사용할 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 이 전극을 지시전극으로 이용하여 각 할로젠화이온과 할로젠화이온의 혼합용액에 대하여 $AgNO_3$ 표준용액으로 전위차법 적정을 해 보았다.

단일 할로젠화이온의 적정, Fig. 5는 $1.00 \times 10^{-2} M$ 농도의 각 할로젠화이온용액 100 ml를 $1.00 \times 10^{-1} M AgNO_3$ 표준용액으로 적정할 때 얻은 적정곡선이다. Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 상대오차 0.4% 이내에서 정량이 가능하며 또한 변곡점에서의 전위급변은 매우 크고 선명

하게 나타난다.

요오드화이온과 브롬화이온의 혼합물의 적정.

$1.00 \times 10^{-1} M$ KI 용액 5.0 ml와 $1.00 \times 10^{-1} M$ KBr 용액 5.0 ml를 증류수 100 ml에 가하고

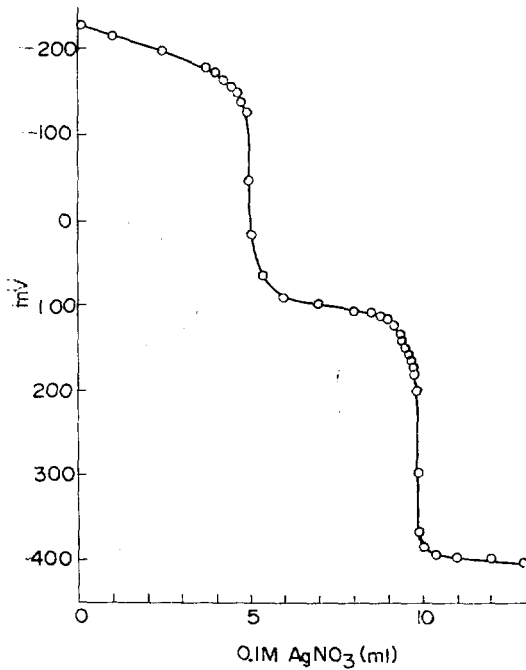


Fig. 6. Titration curve of iodide ion and bromide ion with $1.0 \times 10^{-1} M$ silver nitrate. Sample solution was prepared by adding 5 ml of $1.0 \times 10^{-1} M$ potassium iodide and 5 ml of $1.0 \times 10^{-1} M$ potassium bromide to 100 ml distilled water.

Table 5. Determination of halide mixture by potentiometric titration ($1.00 \times 10^{-1} M$ silver nitrate titrant).

Halide mixture	mmole of potassium halide		Relative error (%)	
	Taken	Found		
I ⁻ , Br ⁻	I ⁻	5.00×10^{-1}	5.00×10^{-1}	0.0
	Br ⁻	5.00×10^{-1}	4.992×10^{-1}	0.8
I ⁻ , Cl ⁻	I ⁻	5.00×10^{-1}	5.00×10^{-1}	0.0
	Cl ⁻	5.00×10^{-1}	4.995×10^{-1}	0.5
I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻	I ⁻	5.00×10^{-1}	5.00×10^{-1}	0.0
	Br ⁻	5.00×10^{-1}	4.991×10^{-1}	0.9
	Cl ⁻	5.00×10^{-1}	4.998×10^{-1}	1.1

$1.00 \times 10^{-1} M$ AgNO₃ 표준 용액으로 적정한 전위차법 적정곡선은 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6과 Table 5에서 보는 바와 같이 I⁻에 의한 제1변곡점을 당량점과 일치하나 Br⁻에 의한 제2변곡점에서는 0.8%의 오차를 짐을 알 수 있다. 또한 같은 방법으로 실험한 I⁻와 Cl⁻의 혼합물인 경우에도 제2변곡점에서 0.5%의 오차를 짐을 알 수 있다. 이것은 공침과 흡착현상에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

요오드, 브롬, 염화이온의 혼합물의 적정.

$1.00 \times 10^{-1} M$ KX용액을 각각 5 ml씩 증류수 100 ml에 가하고 이 용액을 $1.00 \times 10^{-1} M$ AgNO₃ 표준용액으로 적정한 전위차법 적정곡선을 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7과 Table 5에서 보는 바와 같이 I⁻에 해당하는 제1변곡점은 당량점과 일치하나 Br⁻에 해당하는 제2변곡점에서는 0.5%의 상대오차를, 제3변곡점에서는 1.1%의 오차를 짐을 알 수 있었다. 이와 같이 혼합물을 적정하는 경우가 단일 이온일 때 보다 오차가

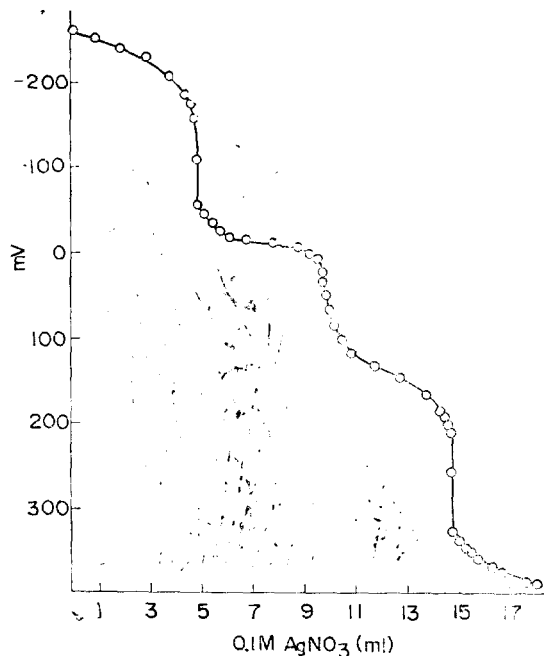


Fig. 7. Titration curve of halide ion mixture solution with $1.0 \times 10^{-1} M$ silver nitrate. Sample solution was prepared by adding 5 ml of each $1.0 \times 10^{-1} M$ potassium halide solution to 100 ml distilled water.

Table 6 Determination of cyanide ion by potentiometric titration ($1.00 \times 10^{-1} M$ silver nitrate titration).

	Produced form	Silvernitrate (ml)	mmole of potassium cyanide	
			Taken	Found
First end point	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	4.52	9.05×10^{-1}	9.04×10^{-1}
Second en point	AgCN	9.05	9.05×10^{-1}	9.05×10^{-1}

이용할 수 있음을 알았다.

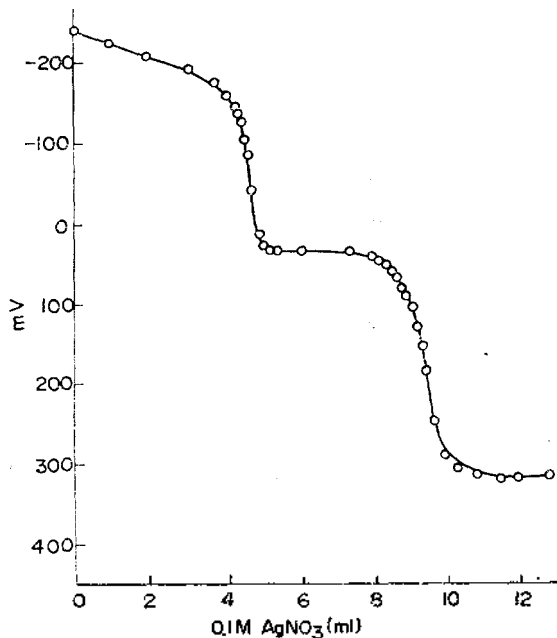


Fig. 8. Potentiometric titration curve of $9.05 \times 10^{-3} M$ cyanide ion with $1.00 \times 10^{-1} M$ silver nitrate.

더큰 것은 공침과 흡착현상 때문이 아닌가 생각한다.

시아나이드이온의 전위차법 적정. CN^- 은 일반적으로 Liebig 방법에 의하여 정량하고 있는데 본 실험에서 막전극을 이용하여 전위차법 적정을 시도하였다. 실험결과는 Table 6과 Fig. 8에 표시되어 있는데 Fig. 8에서 보는 바와 같이 선명한 두개의 변곡점을 볼 수 있다. 제 1 변곡점은 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 의 생성에 의한 것이고 제 2 변곡점은 AgCN 의 생성에 의한 것이다. 각 변곡점에서 계산한 CN^- 의 mmole 수는 각각 9.04×10^{-1} , 9.05×10^{-1} 로서 당량점과 잘 일치함을 볼 수 있었다. 따라서 CN^- 의 전위차법 적정에도 이 막전극을

결 론

AgI 가루에 PVC 가루를 5:1의 비율로 섞어 Infrared Pellet Presser로 눌러 만든 막전극은 순수한 AgI 막전극과 PVC로 표면을 입힌 AgI 막전극보다 견고하고 Ag^+ 에 대하여 Nernstian 기울기에 잘 맞고 전위가 안정하고 재현성이 있음을 알았다.

이 막전극은 양이온에 대하여는 거의 아무런 방해받지 않았고 수소이온 농도는 pH 7 이하에서 방해하지 않았으며 할로젠화이온에 대하여도 직선적으로 감응하였다.

한편 I^- , Cl^- , Br^- , CN^- 이온들에 대한 선택 계수를 계산하고 이론값과 비교하여 만족한 결과를 얻었으며 이 전극을 지시전극으로 이용하여 단독 할로젠화이온과 2개 및 3개의 혼합사로 할로젠화이온용액을 효과적으로 전위차법 적정을 할 수 있었다.

끝으로 본 연구를 지원하여준 산학협동재단에 감사말 드립니다.

인 용 문 헌

1. R. B. Fischer, *Chem. Ed.*, **51**(6), 387 (1974).
2. J. P. Sapio and R. D. Braun, *Chemistry*, **46**(6), 14 (1973).
3. M. Cremer, *Z. Biol.*, **47**, 562 (1906).
4. G. Eisenman, *Biophys. J.*, **2** Part 2, 259 (1962); G. Eisenman et al., *Science*, **126**, 831 (1957).
5. R. Jasinski, I. Trachtenberg and D. Andrychuk, *Anal. Chem.*, **46**(3), 364 (1974).
6. D. J. Crombie, G. J. Moody and J. D. R. Thomas, *Analytica Chimica Acta*, **80**, 1 (1975).

7. G. A. Rechnitz, M. R. Kresz and S. B. Zamochnick, *Anal. Chem.*, **38**(8), 973 (1966).
8. B. Fleet and H. Storp, *Anal. Chem.*, **43**(12), 1575 (1971).
9. P. W. Alexander and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **46**(2), 250 (1974).
10. G. P. Bound, B. Fleet and H. Storp, *Anal. Chem.*, **45**(4), 788 (1974).
11. A. Craags, C. J. Moody, and J. D. R. Thomas, *Chem. Ed.*, **51**(8), 541 (1974).
12. M. Mascini, *Anal. Chem.*, **45**(3), 614 (1973).
13. M. Mascini and A. Napoli, *Anal. Chem.*, **46**(3), 447 (1974).
14. K. Srinivasan and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **41**(10), 1203 (1969).