DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 28, No. 4, 1984
Printed in the Republic of Korea

Molybdate 이온 感應 電極

印權植† · 李重和* · 閔泰元**
啓明大學校 理工大學 化學科
*世宗大學 化學科
**東國大學校 理科大學 化學科

(1983. 8. 24 접수)

The Molybdate-Sensing Electrodes

Gwon-Shik Ihn†, Jung-hwa Lee* and Tae-won Min**
Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 634, Korea
**Department of Chemistry, Sejong College, Seoul 133, Korea*
***Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100, Korea*

(Received August 24, 1983)

요 약. Molybdate 이온 감응에 대하여 세가지 성분인 Ag_2S-PbS-$PbMoO_4$ 로된 전극이 제조되어 평가되었다. 성분비(w/w%)가 64.5 : 14.0 : 21.5인 전극이 전위차 감응, 안정도, 감응속도, 재현성이 우수 하였다. 0.1*F* NH_4Ac-NH_4OH 완충용액 속에서 일정한 이온강도와 pH 7.95로 조정된 10^{-1}~10^{-5}*M* MoO_4^{2-} 농도범위에서 실험하였고, I^-, Cl^-, Br^-와 CN^- 등이 방해하였다.

ABSTRACT. Three component Ag_2S-PbS-$PbMoO_4$ electrodes have been prepared and evaluated for sensitivty to molybdate. The 64.5 : 14.0 : 21.5(w/w%) composition is superior in terms of potentiometric response, stability, rapidity of rasponse and reproducibility. Testing was done over the concentration range of 10^{-1}~10^{-5} *M* MoO_4^{2-} in 0.1*F* NH_4Ac-NH_4OH buffer solution at pH 7.95 with constant ionic strength. I^-, Cl^-, Br^- and CN^-, *etc.* interfere.

1. 서 론

전위차 적정법의 발전과 더불어 최근에 활발히 연구되고 있는 이온선택성전극은 생화학, 농예화학, 용수및 폐수 중의 미량의 성분 검출 등에 널리 이용되고 있다[1~4]. 20세기 초에 Cremer[5]는 실험을 통하여 막전극에 관한 연구를 하였는데, 농도가 다른 수소이온의 용액사이에 얇은 유리막을 끼우면 막사이에 전위가 나타남을 알았다. 이렇게 해서 나온 것이 바로 이온선택성 막전극의 최초인 유리전극이다. 이 유리전극의 중요한 특성은 양이온에 대하여 유리표면에 특수 친화력을 갖는 음이온 자리때문에 양이온 감응전극만이 가능하다는 점이다. 1975년 음이온에 예민한 유리전극[6]을 만들기 위한 시도가 있었으나 성공하지 못하였다. 그동안 발표된 우수한 논문에 대하여 Rechnitz[7]는 이론적인 설명을 제공하였고 또한 Pungor[8]에 의하여서도 음이온 선택성막전극에 관한 이론과 응용에 대해서 보고된 바 있으며 1966년에 Frant와 Ross[9]가 LaF_3 단결정으로 F^-에 선택적으로 감응하는 고체막 전극을 만들었다.

특히 음이온에 대한 이온선택성전극은 Ag_2S를 Pellet으로 성형하거나[10~11] Silicone 수지를 이용하여 감응막을 만들고 있다.

Halide 이온인 I^-, Cl^- 및 Br^-에 관한 선택성 전극은 Silicone rubber를 사용하여 침전물이 내재된 막전극을 이용함으로써 개발 되었다[13~18].

최근 음이온인 Sulfate와 phosphate의 선택성전극은 Rechnitz에 의하여 연구되었고 한편 monohydrogen phosphate[19] 감응 고체전극에 대한 보고가 여러 학자들에 의하여 발표된 바 있다. Buck[20]에 의하면 monohydrogen phosphate 감응전극의 최적성분 조성은 Ag_2S-PbS-$PbHPO_4$의 mole비가 3 : 1 : 1이었으며 이 가입된 Pellet의 전극은 binder로서 Ag_2S가 사용되고 또한 난용성 인산염인 $PbHPO_4$가 감응막의 감응물질로 이용되었다. 이 전극은 금속이 접촉된 고체 전극 모양을 이루고 있으며 Pb^{2+}에 대하여도 감응되었다. 그 감응전위 범위는 이론적으로 예상되는 영역이었음이 밝혀졌다. 많은 음이온에 대한전극이 제조될 수 있는 성분인 Ag_2S-PbS-PbX에도 똑같은 원리가 적용된 수 있다.

본 연구에서는 지금까지 보고된 바 없는 molybdate 감응전극을 제조하되 그 감응막 성분을 Ag_2S-PbS-$PbMoO_4$로서하고 성분 비율과 온도를 변화시켜 최적의 감응 조건을 찾고자 한다.

2. 실 험

2.1 기기 및 시약

(A) 기 기

(1) 지시전극 : 본 연구에서 제조된 molybdate 감응 전극을 사용하였으며 *Fig.* 1에 도시되었다.

(2) 기준전극 : 외부 기준전극은 Fisher Company제 포화칼로멜 전극(SCE, Porous-Plug type)과 내부 기준전극은 Fisher Scientific Company제 Ag/AgCl 전극 (Porous-Plug type)을 사용하였다.

(3) 모든 전위 측정은 Beckman recorder가 부착된 Orion Research Model 901 digital pH/mV meter를 사용하였고 pellet 제조는 hot plates(M-2381)가 부착된 Carver Press Model C (M-2380)을 이용하였다.

(4) 시료의 배합은 Spex mixer mill (Model 16)을 사용하였다.

(5) pH meter는 Beckman digital pH meter를 사용하였다.

(6) 용기는 pyrex 유리 제품 및 polyethylene

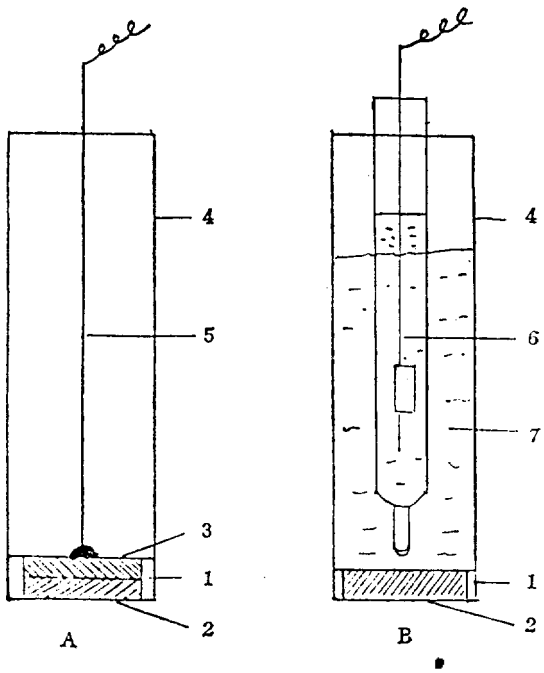


Fig. 1. Designs for molybdate ion selective electrodes. 1. Epoxy resin, 2. Active materials, 3. Silver metal powder, 4. Plastic tube, 5. Silver wire, 6. Ag/AgCl reference electrode, 7. Internal solution.

제품을 사용하였다.

(B) 시 약

(1) Na_2MoO_4, $AgNO_3$, $Na_2S \cdot 9H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$, $Pb(CH_3COO)_2$, CH_3COONH_4, NH_4OH는 Fisher Scientific Company제를 정제하지 않고 사용하였으며, silver wire와 Silver Powder는 Alfa Division Ventron제를 사용하였다. 그리고 모든 용액은 탈염된 증류수를 사용하였다.

(2) Stock Solution

0.1*M* Na_2MoO_4 용액 : Na_2MoO_4(20.5917g)를 0.1F CH_3COONH_4-NH_4OH Buffer Solution(pH 7.95)으로 녹여서 1*l*로 한다음, 묽은용액인 10^{-2} $-10^{-5}M$의 Na_2MoO_4 용액은 0.1F CH_3COONH_4 -NH_4OH 완충용액으로 계속 희석시켜 제조하였다. 0.1*M* $La(NO_3)_3$, 0.1*M* $Pb(NO_3)_2$ 용액 : $La(NO_3)_3$, $Pb(NO_3)_2$을 각각 0.1*M*에 해당되는 양을 평량하여 0.1*F* NH_4OOCCH_3-NH_4OH 완충용액에 녹여서 1*l*로 한다음, 묽은 용액인 10^{-2}

$\sim 10^{-5}M$의 $La(NO_3)_3$, $Pb(NO_3)_2$ 용액은 완충용액으로 계속 희석시켜 제조하였다.

2.2 감응 물질의 제조

Ag_2S-PbS-$PbMoO_4$의 mole비가 1 : 1 : 1인 혼합물을 제조하기 위하여는 Ag_2S : PbS=1 : 1/2 (mole비)과 PbS : $PbMoO_4$=1/2 : 1(mole 비)을 mixer에 넣어 혼합 시킴으로써 얻을수 있었다. 혼합물 Ag_2S : PbS=1 : 1/2을 얻기 위하여서는 $AgNO_3$ 1 mole과 $Pb(NO_3)_2$ 1/2 mole에 해당하는 양을 같은 용기속에 넣어 약 150 m*l* 정도의 증류수로 녹인 혼합용액을 만든 다음 따로 Na_2S 1.5 mole에 해당되는 양을 100m*l*의 증류수에 녹여서 여과하여 $AgNO_3$과 $Pb(NO_3)_2$ 혼합용액에 자기교반기로 교반하면서 한방울씩 적가하여 혼합 침전물인 Ag_2S-PbS를 얻는다.

이 침전물은 90°C의 oven에서 2일간 건조시켰다. 또한 혼합물 PbS : $PbMoO_4$=1/2 : 1(mole를 얻기위하여 $Pb(NO_3)_2$ 1.5 mole을 증류수에 녹여서 150m*l*로 만든 다음 Na_2S와 Na_2MoO_4를 각 1/2 : 1의 mole비에 해당되는 양을 취하여 150 m*l*의 증류수에 녹인 혼합용액을 얻었다. 150 m*l*의 $Pb(NO_3)_2$ 용액에 150 m*l*의 Na_2S : Na_2MoO_4 혼합용액을 교반하면서 적가함으로써 PbS-$PbMoO_4$의 침전물의 조성이 1/2 : 1인 혼합침전물을 얻었다.

한편 감응막의 $PbMoO_4$ 무게 백분율(w/w%)이 10~30%로 조절하기 위하여 Ag_2S-PbS-$PbMoO_4$(1 : 1 : 1) 혼합물을 0.45g, 0.50g, 0.94g과 Ag_2S 1.05g, 0.50g, 0.49g을 각각 혼합한 결과 78.7% : 8.4% : 12.9%, 64.5% : 14.0% : 21.5% 와 55.0% : 17.7% : 27.3%의 무게 백분율의 조성을 얻었다.

2.3 전극의 제조

모든 감응 활성 물질은 agate mortar에서 분쇄하여 10분 이상 Spex mixer mill로서 철저히 혼합하였다. Pellet은 두 가지 형으로 고열 가압방법으로 제조되었으며 그 내용은 다음과 같다.

A형 : Laminated active material (0.7~0.8g) /silver powder (100mesh 0.4g)

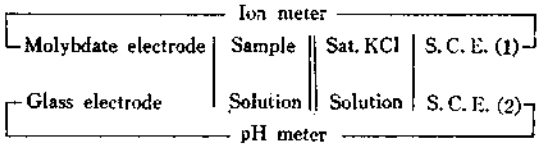
B형 : Laminated active material (0.7~0.8g) 단독으로 된 경우

각 pellet은 실온, 220°C와 280°C의 각각의 온도에서 10 ton으로 17시간동안 가압되었다. 대부분의 실험에서 온도가 280°C이상 일 경우에는 pellet이 부스러지거나 균열이 생기므로 더 높은 온도에서는 pellet을 제조하지 않았다. 성형된 pellet은 320, 400 및 500 mesh의 sand paper로서 순차적으로 문지른 다음 15, 6, 1, 0.25μ의 diamond paste로서 막 표면이 완전 균일하도록 문질렀다. 균일하게 문지러진 pellet은 A형인 경우는 은선과 연결시켜 PVC tube 상단에 epoxy 수지로서 2일간 경화시켰다. 이렇게 하여 A type의 완성된 전극을 만들고, 다음 B type은 pellet의 양면을 갈아서 PVC관 상단에 부착시켜 경화시킨 다음 용액을 넣고 내부전극으로 Ag/AgCl 기준전극을 넣음으로써 완전한 이온선택성전극이 되었다. 각 전극은 *Fig.* 1에 도시되었다.

2.4 전위 측정법

$10^{-1}\sim 10^{-5}M$ molybdate 용액 약 50 m*l*를 각각 100m*l* 비커에 넣고 자석 교반기로 저어가면서 그 용액속에 지시전극과 기준전극을 담가서 전위값의 눈금이 일정해 질 때까지 기다린 후 그 값을 기록하였다. 모든 용액은 0.1*F* NH_4Ac를 사용하여 이온강도를 0.1로 조정하였다.

측정계의 구성은 다음과 같다.



3. 결과 및 고찰

3.1 Molybdate Ion에 대한 감응

감응 물질인 Ag_2S-PbS-$PbMoO_4$의 성분비와 온도에 따른 molybdate ion(MoO_4^{2-})과 lead ion (Pb^{2+})에 대한 감응은 *Table* 1에 표시되었다. 그리고 전극의 A type과 B type의 경우, 비슷한 감응을 보여 주었으나 A type의 전극이 약간 우수하였다. 우선 주감응 물질인 $PbMoO_4$의 w/w%가 12.9%인 경우를 보면 E_1 전극일때 $10^{-1}\sim 10^{-3}M$ MoO_4^{2-}에 대하여 28±1mV/decade 값

Table. 1. Response for MoO_4^{2-}, Pb^{2+}

Ratio(w/%) Ag_2S: PbS: $PbMoO_4$	Electrodes No.	Pressing			$M_0O_4^{2-}$response slope (negative)	Pb^{2+} response slope (positive)
		Temp	Tons	Time		
78.7 : 8.4 : 12.9	E_1	280°C	10	17h	28+1(10^{-1}~$10^{-3}M$) 13~5(10^{-3}~$10^{-5}M$)	8~6(10^{-1}~$10^{-4}M$) 2 (10^{-3}~$10^{-4}M$)
	E_2	220°C	10	17h	29~25(10^{-1}~$10^{-3}M$) 10~ 2(10^{-3}~$10^{-5}M$)	17 (10^{-1}~$10^{-2}M$) 12~6(10^{-2}~$10^{-4}M$)
	E_3	R.T.	10	17h	Not response	31 (10^{-1}~$10^{-2}M$) 16~8(10^{-2}~$10^{-4}M$)
64.5 : 14.0 : 21.5	E_4	280°C	10	17h	30 (10^{-1}~$10^{-3}M$) 20~12(10^{-3}~$10^{-5}M$)	13 (10^{-1}~$10^{-2}M$) 7~3(10^{-2}~$10^{-4}M$)
	E_5	220°C	10	17h	28~29(10^{-1}~$10^{-3}M$) 20~ 9(10^{-3}~$10^{-5}M$)	22~28(10^{-1}~$10^{-3}M$) 10 (10^{-3}~$10^{-4}M$)
	E_6	R.T.	10	17h	Small response	23~17(10^{-}~$10^{-3}M$) 9 (10^{-3}~$10^{-4}M$)
55.0 : 17.7 : 27.3	E_7	280°C	10	17h	31~30(10^{-1}~$10^{-3}M$) 15~ 8(10^{-3}~$10^{-5}M$)	32 (10^{-1}~$10^{-2}M$) 20~11(10^{-2}~$10^{-4}M$)
	E_8	220°C	10	17h	30~27(10^{-1}~$10^{-3}M$) 11~ 7(10^{-3}~$10^{-5}M$)	40~27(10^{-1}~$10^{-3}M$) 17 (10^{-3}~$10^{-4}M$)
	E_9	R.T.	10	17h	25 (10^{-1}~$10^{-2}M$) 15~ 4(10^{-2}~$10^{-4}M$)	49~28(10^{-1}~$10^{-3}M$) 18 (10^{-3}~$10^{-4}M$)

을 줌으로써 Nernstian slope에 거의 일치 하였고 E_2전극에서는 29~25mV를 나타냈으나 E_3전극에서는 감응이 좋지 못했다.

한편 Pb^{2+}에 대한 감응은 E_3전극인 경우가 다른 전극보다 더 좋은 감응을 나타내었다. 그리고 $PbMoO_4$가 21.5% 인 경우인 E_4전극일 경우가 10^{-1}~$10^{-3}M$ MoO_4^{2-}에 대하여 30mV/decade 값을 주어서 이상적인값(29.2mV/decade)에 가까왔으며 또한 E_5전극에서도 28~29mV/decade값을 보여줌으로써 우수한 감응도를 나타내었다. 그리고 E_4전극에서는 저농도인 10^{-3}~$10^{-5}M$에서도 20~12mV/decade값을 보여줌으로써 가장 감도가 좋은 우수한 전극이었다. E_6전극은 약간의 감응만 나타내었다. 또한 Pb^{2+}에 대해서는 E_5전극은 E_4 및 E_6전극보다 더 좋은 감응을 나타내었다. 계속해서 $PbMoO_4$의 w/w% 를 증가시켜 27.3% 일때는 E_7전극인 경우가 10^{-1}~$10^{-3}M$ MoO_4^{2-}의 농도에서 31~30mV/decade값의 감응도를 나타냈고 E_8전극에서는 같은 농도에서 30~27mV/decade값을 주었다. 한편 실온인 E_9(w/w% 27.3%)전극인 경우는 E_3(w/w% 12.9%) E_6(w/w% 21.5%) 전극일때보다 훨씬 MoO_4^{2-}에 대한 감응이 좋았음을 보여 주었다.

이 3가지 성분비에 따른 제일 좋은 감응을 *Fig*. 2에 도시하였다. 대체로 molybdate 감응전극은 위의 조직적인 실험에 의하면 최고 온도인 280°C와 $PbMoO_4$의 w/w% 가 21.5% 인 경우가 MoO_4^{2-}에 대하여 가장 좋은 감응도를 보여 주었음을 알았다.

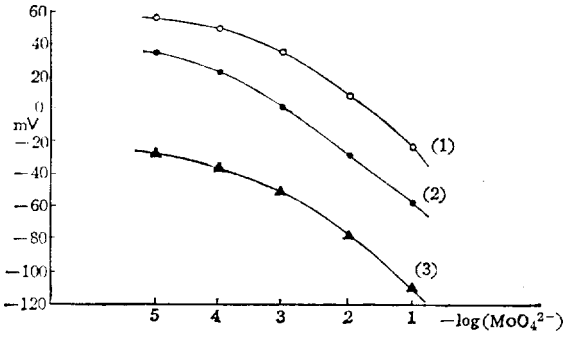


Fig. 2. Responses for 10^{-1}–$10^{-5}M$ MoO_4^{2-}. (1) ○ : Ag_2S : PbS : $PbMoO_4$ (78.7 : 8.4 : 12.9%) (280°C) (2) ● : Ag_2S : PbS : $PbMoO_4$ (64.5 : 14.0 : 21.5%) (280°C). (3) ▲ : Ag_2S : PbS : $PbMoO_4$ (55.0 : 17.7 : 27.3%) (280°C).

3.2 pH의 영향

MoO_4^{2-}에 대한 최적 pH를 구하기 위하여 $10^{-2}M$ MoO_4^{2-}와 $10^{-3}M$ MoO_4^{2-}에 대하여 0.1*F* NH_4Ac-NH_4OH 완충용액을 사용하여 pH를 변화시켜 가면서 전위를 측정한 결과 *Fig.* 3에 도시된 것처럼 $10^{-2}M$ MoO_4^{2-}와 $10^{-3}M$ MoO_4^{2-}인 경우에 pH7.5에서 pH8.5 사이가 가장 변화를 적게 받는 것으로 나타났으므로 이부분이 MoO_4^{2-}의 안정 영역으로 생각되었다. 모든 실험은 pH7.95에서 실시하였다.

3.3 방해이온의 영향

방해이온은 *Table* 2에서 표시된 바와 같이 아주 심한 방해를 일으켰다.

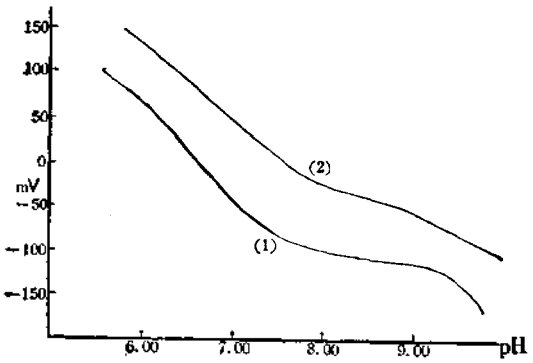


Fig. 3. pH effect on the $M_0O_4^{2-}$. (1) $10^{-2}M$ MoO_4^{2-}. (2) $10^{-3}M$ MoO_4^{2-}.

Table 2. Interferences (MoO_4^{2-}electrode)

Anion	Concentration	Response mV	Δ mV
F^-	1×10^{-2}M	−31	−2
Cl^-	1×10^{-2}M	−122	−93
Br^-	1×10^{-2}M	−166	−137
I^-	1×10^{-2}M	−377.5	−348.5
CN^-	1×10^{-2}M	−467	−438
WO_4^{2-}	1×10^{-2}M	−78.7	−49.5
HPO_4^{2-}	1×10^{-2}M	−75	−45
$HAsO_4^{2-}$	1×10^{-2}M	−50.5	−21.5
HCO_3^-	1×10^{-2}M	−47.3	−18.5
SO_4^{2-}	1×10^{-2}M	−93	−63
CrO_4^{2-}	1×10^{-2}M	−80.5	−51.5
none	1×10^{-2}M	−29	0

$M_9O_4^{2-}$ concentration $10^{-2}M$. supporting electrolyte; 0.1*F* ammonium acetate-ammonium hydroxide buffer pH7.95.

방해이온의 대부분은 Pb^{2+}, Ag^+과 침전물이나 안정한 착이온을 형성하는 음이온이다. 그중에서 가장 큰 방해음이온은 CN^- 및 I^-이고, 작은 것은 F^- 및 NO_3^-이다. 이와같이 큰 방해음이온은 Ag^+과 Pb^{2+}과의 반응이 가능하다는 것을 잘 입증하여 주고 있다.

3.4 전극의 수명(life time)

전극의 감응은 전극을 증류수, $10^{-1}M$ MoO_4^{2-}속에 담가서 활성화 시킨 후에 시료농도에 대하여 감응도를 측정한 경우와 만든 즉시 시료에 담가서 감응도를 측정한 결과가 가장 감응이 좋았다. 처음에는 감응도가 10^{-1}~$10^{-3}M$ MoO_4^{2-}의 농도에 대하여 Sub-Nernstian slope 23mV/decade이었으나 Soaking 한 후에는 30mV/decade에 도달하였다. 25일동안은 이 값을 거의 유지하였으나 2개월이 지난후에는 감응도가 점점 사라짐을 알았다. 감응속도는 고농도(10^{-1}~$10^{-2}M$)일 경우에는 1분이내에 안정한 전위값을 주었고 저농도(10^{-4}~$10^{-5}M$)일 경우에는 7~8분 정도의 감응 시간을 요하였다.

3.5 MoO_4^{2-}에 대한 전위차 적정

본 실험에서 제조된 molybdate 감응 전극을 지시전극으로한 MoO_4^{2-}의 적정곡선을 *Fig.* 4에 도시 하였다.

$10^{-2}M$ MoO_4^{2-} 10.0m*l*를 취하고 titrant로서

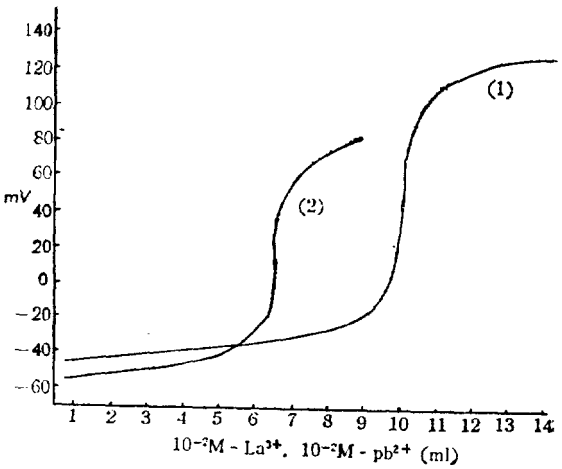


Fig. 4. Titration curve for $10^{-2}M$ MoO_4^{2-}(10m*l*). (1) Titrant ($10^{-2}M$ Pb^{2+}); (2) Titrant ($10^{-2}M$ La^{3+}).

$10^{-2}M$ Pb^{2+}을 사용하여 자석젓개로 저어가면서 적정하였더니 당량점에서 mV jump가 일어났다.

한편 molybdate 전극에 감응이 없는 10^{-2} M La^{3+}을 titrant로 사용하여도 당량점에서 mV jump가 일어남을 알수 있었다. 따라서 MoO_4^{2-} 감응전극을 새로 제조함으로써 그동안의 간접적인 방법에서 직접으로 적정이 가능하게 되었다. 한가지 어려운 점은 MoO_4^{2-}이 다른 방해이온과 공존할 때에는 그 방해이온을 은폐시킨후에 적정이 가능하다는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 지금까지 제조된 바 없는 감응도와 재현성이 우수한 새로운 molybdate 감응전극을 제조하였다.

molybdate 전극의 pellet은 주성분인 $PbMoO_4$의 w/w% 를 12.9, 21.5%, 27.3%로 변화시켰고 온도를 각각 실온, 220°C, 280°C로 하였다. 한편 MoO_4^{2-}에 대한 감응도를 10^{-1}~$10^{-5}M$까지 측정한 결과 280°C 21.5%인 경우의 막이 Nernstian slope에 가장 잘 일치하였다. 시료 측정시에는 전극을 1주야 정도 $10^{-1}M$ MoO_4^{2-} 용액속에 담가둠으로써 감응 시간이 빠르고 정확하였다. 또한 막표면이 오염 되었을 경우 다시 Polishing함으로써 일정한 전위를 유지 할수 있었다.

시료용액의 pH는 7.95가 최적이었으며 방해이온은 Pb^{2+}, Ag^+과 침전물이나 착염을 형성하는 CN^-, I^-, Br^- 및 Cl^- 등이였다. 미지의 MoO_4^{2-} 농도를 알기 위하여 이 전극을 사용함으로써 전위차 적정법에 의하여 정량이 가능하였다.

끝으로 저자는 이 연구에 대하여 재정적인 지원을 한 문교부와 연구에 도움을 준 Dr. Buck에게 대단히 감사합니다.

인 용 문 헌

1. P. W. Alexander and G. A. Rechnitz; *Anal Chem.* **46**, 250 (1974).
2. A. H. Truesdell and A. M. Pommer, *Science*, **142**, 1292 (1963).
3. E. W. Baumann, *Anal Chem*, **46**, 1345 (1974).
4. P. J. Cusbert, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 429 (1976)
5. M. Cremer, *Z. Biol*, **47**, 562 (1906).
6. G. Eisenman, D. O. Rudin and J. U. Casby, *Science*, **126**, 871 (1957).
7. G. A. Rechnitz, *Chem. Eng News*, **45**(25), 146 (1967).
8. E. Pungor, *Anal. Chem.*, **39**(13), 29A (1967).
9. M. S. Frant and J. W. Ross, *Science*, **154**, 1553 (1966).
10. Tong-Ming, Hseu and G. A. Rechnitz, *Anal, Chem.*, **40**, 1054 (1968).
11. D. C. Müler, R. W. West and R. H. Müler, *Anal. Chem.*, **41**, 2038 (1969)
12. E. Pungor, E. Schmidt and K. Toth, Proc. Somp. on Electrochemical Sensors, Oct. 1968. Veszprem. Hungary, P. 121: *Anal. Chim. Acta.*, **61**, 169, (1972).
13. G. A. Rechnitz, M. R. Presz. and S. B. Zamochnich, *Anal. Chem.*, **38**, 973(1966).
14. E. Pungor, J. Havas and K. Toth, *Z. Chem.*, **5**, 9 (1965).
15. E. Pungor, J. Havasand G. Madarasz. *Fr. Patent* 1402, 343 (1965).
16. E. Pungor, J. Havas and K. Toth, *Acta, Chim. Hung, Tomus*, **41**, 239 (1964).
17. E. Pungor, and J. Havas; *Acta, Chim. Sli. Hung*, **50**, 77 (1966).
18. G. A. Rechitz and M. R. Kresz, *Anal. Chem*, **38**, 1786 (1966).
19. D. Midgley, *Talanta*, **26**, 261, (1979).
20. Gwon-shick Ihn, F. Nash and R. P. Buck, *Anal Chim. Acta*, **121**. 101 (1980).