

## 화학발광법을 이용한 Cr(III)이온의 정량

李相學\* · 朱益秀

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(2002. 1. 22 접수)

### Determination of Cr(III) Ion by Chemiluminescence Method

Sang Hak Lee\* and Ik Su Joo

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received January 22, 2002)

**요 약.** 자동흐름분석법으로 lucigenin을 발광시약으로 이용하여 화학발광의 세기를 측정함으로써 수용액 중의 Cr(III)을 정량하는 방법에 대하여 연구하였다. pH, 시료의 주입 양과 속도, lucigenin의 농도 및 방출과장이 방출세기에 미치는 영향을 조사하였다. Lucigenin과 과산화수소의 화학발광 반응에서 Cr(III)를 첨가하였을 때 방출세기가 현저히 증가함을 관찰하였다. Cr(III) 이온 검정곡선의 직선감응범위와 검출한계는 들뜸 파장, pH 및 lucigenin과 과산화수소의 농도가 각각 473 nm, 12.8 및  $1.0 \times 10^{-6}$  M과 2.0 M였을 때,  $1.0 \times 10^{-6}$  M ~  $1.0 \times 10^{-3}$  M 및  $5.2 \times 10^{-8}$  M이었다.

**주제어:** 화학발광, lucigenin, Cr(III) 이온

**ABSTRACT.** A Method to determine Cr(III) ion in aqueous solution by chemiluminescence method using a stopped flow system has been studied. The method is based on the increased chemiluminescence intensity with the addition of Cr(III) to a solution of lucigenin and hydrogen peroxide. The effects of pH, injection volumes of reagent and sample, and concentrations of lucigenin and hydrogen peroxide on the chemiluminescence intensity have been investigated. The calibration curve for Cr(III) ion was linear over the range from  $1.0 \cdot 10^{-6}$  M to  $1.0 \cdot 10^{-3}$  M and the detection limit was  $5.2 \times 10^{-8}$  M under the optimal experimental conditions of 473 nm, 12.8, and  $1.0 \cdot 10^{-6}$  and 2.0 M for emission wavelength, pH, and concentrations of lucigenin and hydrogen peroxide, respectively.

**Key words:** chemiluminescence, lucigenin, Cr(III) ion

### 서 론

크롬은 두 가지 다른 산화상태인 Cr(III)와 Cr(VI)로 일반적으로 존재하며, 이들 중에서 Cr(VI)는 독성을 가지므로 환경시료와 생체시료 중의 Cr(III)와 Cr(VI)를 분리정량하는 방법의 개발은 매우 중요하다.<sup>1</sup> Cr(III)는 포유동물 내에서 글루코오스, 지방질 및 단백질 대사에 관여하는 필수 원소이다. 그러나 Cr(VI)는 환원성이 있어서 다른 금속 종들을 폐, 간장 및 신장에서 유해한 불

질로 산화시키기 때문에 Cr(III)보다 100배 이상 유독한 물질로 보고되고 있다.<sup>2,3</sup> 미국의 EPA에서는 Cr(VI)를 피부병, 폐암 및 신장암 등을 일으킬 수 있는 발암성 물질로 규정하고 있다.<sup>5</sup>

지금까지 크롬 종들의 정량분석에 많이 사용된 방법에는 원자흡수분광법(atomic absorption spectrometry, AAS)<sup>6,7,8</sup> 유도결합플라즈마 원자방출분광법(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)<sup>9,10</sup> 중성자 방사화분석법(neutron activation analysis, NAA),<sup>11</sup>

유도결합플라즈마 질량분석법(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)<sup>12,13</sup> 및 화학발광법 등이 있다.

Posta 등은 자동화된 온라인분리법을 이용하여 Cr(III)와 Cr(VI)를 분리한 후 AAS로 정량하였으며,<sup>8</sup> Sperling 등은 활성화된 알루미늄에 선택적으로 크롬을 흡착시키는 흐름주입 온라인 농축법을 이용하여 불시료 중의 Cr(III)와 Cr(VI)를 AAS로 정량하였다.<sup>6</sup> Miyazaki 등은 dithiocarbamate 킬레이트 수지를 사용하여 Cr(III)와 Cr(VI)을 분리추출한 후 ICP-AES로 정량하였다.<sup>9</sup> 또한, Roychowdhury 등은 액체크로마토그래피와 열분무방법을 이용하여 ICP-AES로 크롬을 분리 정량하였다.<sup>10</sup> ICP-MS는 검출한계가 ppt(pg/mL) 수준으로 낮고, 분석속도가 빠르며, 동위원소비율의 측정이 가능하므로 극미량 원소를 분석하는 데에 널리 이용되고 있다. 그러나 ICP-MS로 크롬을 정량할 때에는 매질물질로부터만 들어지는 <sup>34</sup>S<sup>16</sup>O, <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C, <sup>34</sup>S<sup>18</sup>O 및 <sup>36</sup>Ar<sup>16</sup>O\* 등의 분자이온종의 간섭을 받게 되고, Cr(III)와 Cr(VI)를 분리 정량하기 위해서는 여전히 시료를 전처리하여야 한다.<sup>14</sup>

화학발광법은 화학발광을 일으키는 화학종의 수가 적기 때문에 비교적 제한된 화학종에만 이용되고 있지만, 이 방법은 여러 가지 장점을 가지고 있다. 이 방법은 선택성이 좋고 분석과정이 단순하며, 특히 광원을 이용하지 않고 들뜨는 데 필요한 에너지를 화학반응을 통해 얻으므로 신호 대 잡음비(S/N ratio)가 작아서 검출한계가 낮다.<sup>15,16</sup> 화학발광법을 이용하면 산화수가 다른 금속이온이 화학발광 반응에서 촉매로 작용하는 정도가 다르기 때문에 이들 이온을 선택적으로 정량할 수 있다. luminol, acridinium esters, peroxyoxalates, dioxetanes 및 tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) 등이 가장 널리 이용되는 화학발광 시약들이다.<sup>17,18</sup> 정량할 때의 최적 pH는 경우에 따라 다르지만 일반적으로 8~12이고, 검출한계는 정량하려는 물질의 종류에 따라서 수  $\mu\text{mol}$ ~ $\text{pmol}$ 로 다양하다. 최근에는 미셀(micell)을 이용하여 분석대상 물질의 용해도를 증가시키고 감도를 높이는 연구가 진행되고 있다.<sup>19,20</sup>

본 연구에서는 자동흐름분석법을 이용하여 lucigenin과 과산화수소에 의한 화학발광을 이용하여 Cr(III) 이온을 선택적으로 정량하는 방법에 대하여 조사하였다. 최적조건을 구하기 위하여 시료용액의 pH, 화학발광시약과 과산화수소의 농도 및 자동화 흐름장치에서의 주입량과 흐름속도의 영향 등을 조사하였다. 이러한 분석

최적조건에서 화학발광법으로 Cr(III) 이온을 정량 할 때의 검정곡선을 얻었으며 검출한계를 구하였다.

## 실 험

**시약.** 화학발광 시약으로는  $1.0 \times 10^{-4}$  M Bis-N-methylacridium nitrate(lucigenin, 97%, guaranteed reagent, Aldrich, USA) 저장용액을 제조한 후, 적절히 불려서 사용하였다. pH 조절을 위해 1.0 M NaOH용액을 사용하였다. 산화제로는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%, guaranteed reagent, Junsei, Japan)를 사용하였고, Cr(III) 저장 용액은 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O(99.99%, Aldrich, USA)로 만들었다. 본 실험에서 사용한 다른 시약들은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 모든 용액의 제조는 Millipore사(Bedford, MA, USA)의 Milli-Q water system으로 얻은 탈이온수를 사용하였으며, 표준 용액은 실험 직전에 적당한 농도로 묽혀서 사용하였다.

**기기.** 본 실험에서 사용한 화학발광 장치와 자동흐름 분석장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 흐름셀로의 시료의 주입과 배출은 연동펌프(Ismatec, Model 404 and MS-4 Reglo/6-100, Switzerland)를 이용하였다. 본 실험에서 사용한 두 개의 연동펌프 중 첫 번째 연동펌프는 산화제, 화학발광 시약 및 시료를 흐름셀에 자동으로 운반하는 데에 이용하고, 두 번째 연동펌프는 용액의 배출에 이용하였다. 연동펌프를 통해 주입된 용액들은 흐름셀에서 반응하고, 이 때 방출되는 화학발광은 광섬유다발(Oriel, Model 77800, USA)을 통하여 단

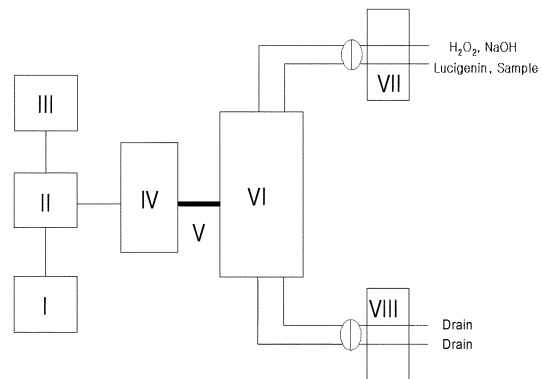


Fig. 1. Schematic diagram of a flow system for chemiluminescence: I, personal computer; II, PMT; III, power supply; IV, monochromator; V, fiber optic cable; VI, cell compartment; VII and VIII, peristaltic pump.

색화장치를 기지도록 하였으며, 화학발광 세기의 검출기로는 photomultiplier tube(PMT, Hamamatsu, Model R928, USA)를 사용하였다. PMT의 전압은 850 V로 고정하였다.

**실험방법.** 본 실험에서 사용한 용액은 다음과 같이 제조하였다. 100 mL 용량 플라스크에  $1.0 \times 10^{-4}$  M lucigenin 저장용액을 1 mL 넣고, 여기에 농도대별 Cr(III) 표준용액을 lucigenin과 같은 부피 비율(1:1)로 투입, 탈이온수로 표시까지 뭉쳐서 제조하였다. 산화제인  $H_2O_2$ 와 pH를 12.8로 맞추기 위하여 사용한 NaOH의 농도는 각각 2.0 M 및 1.0 M로 하였다. 흐름셀에 인동뿔프를 이용하여 600 rpm 속도로  $H_2O_2$ , NaOH 및  $1.0 \times 10^{-6}$  M lucigenin 용액을 도입하고, Cr(III) 표준용액을 일정 시간 간격으로 각 3회씩 주입하였다. 흐름셀에서 발생하는 화학발광은 473 nm로 고정된 단색화장치를 통과시킨 후 측정하였다. 검출한계를 구할 때의 신호 대 잡음비는 3으로 하였다.

**결과 및 고찰**

**화학발광 스펙트럼.** 측정파장을 변화시키면서  $1.0 \times 10^{-6}$  M lucigenin과 2.0 M 과산화수소에 의한 화학발광의 세기를 측정된 결과들 Fig. 2에 나타내었다. 화학발광스펙트럼의 수명이 짧기 때문에 과산화수소와 lucigenin을 계속적으로 주입하면서 측정하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 lucigenin의 방출세기는 473 nm에서 가장 크게 나타났다. 이 파장은 Montano 등이 보고한 475 nm와 거의 일치한다. 따라서 이 이후의 실험에서는 방

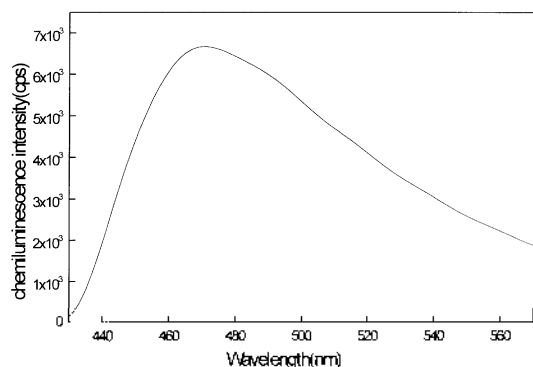


Fig. 2. Chemiluminescence spectrum of lucigenin solution containing hydrogen peroxide in aqueous solution: [Lucigenin],  $1.0 \times 10^{-6}$  M; [ $H_2O_2$ ], 2.0 M.

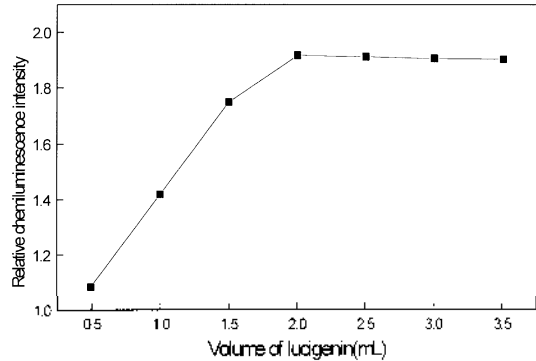


Fig. 3. Effect of injection volume of lucigenin on chemiluminescence intensity for the reaction of lucigenin and  $H_2O_2$  in aqueous solution using a stopped flow system: [Lucigenin],  $1.0 \times 10^{-6}$  M; [ $H_2O_2$ ], 2.0 M;  $\lambda_{exc}$ , 473 nm.

출파장을 473 nm로 고정시켜 실험하였다.

**Lucigenin과  $H_2O_2$  부피의 영향.** 화학발광시약인 lucigenin과 산화제인  $H_2O_2$ 의 반응에서 화학발광 시약의 주입되는 부피가 화학발광 세기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 2.0 M 과산화수소 1.0 mL를 3.5 mL/min의 속도로 주입하고,  $1.0 \times 10^{-6}$  M lucigenin을 흐름속도 3.5 mL/min에서 0.5 mL~3.5 mL로 부피를 변화시키면서 화학발광의 세기를 측정하여 그 결과들 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 화학발광시약의 주입량이 증가할수록 화학발광세기는 증가하다가 2.0 mL 이후부터는 일정하게 유지되었다. 2.0 mL까지 화학발광 세기가 증가하는 이유는 lucigenin의 산화되는 양이 증가하기 때문이고, 그 이후의 부피에서는 산화제가 산화시킬 수 있는 양보다 과량의 화학발광시약이 주입되기 때문에 화학발광의 세기에는 영향을 주지 못한다고 생각된다. 따라서,  $1.0 \times 10^{-6}$  M lucigenin의 주입되는 최적 주입부피를 2.0 mL로 고정하여 다른 실험을 행하였다.

$H_2O_2$ 의 주입되는 부피에 따른 화학발광 세기에 미치는 영향을 알아보기 위하여  $1.0 \times 10^{-6}$  M lucigenin 2.0 mL를 흐름속도 3.5 mL/min으로 주입하고, 2.0 M 과산화수소 1.0 mL를 흐름속도 3.5 mL/min으로 0.1 mL~3.5 mL로 부피를 변화시키며 화학발광 세기를 측정하여, 그 결과들 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 산화제의 주입량이 증가할수록 화학발광 세기는 증가하다가 1.0 mL에서 최대의 화학발광 세기를 보이고, 그 이상의 부피에선 화학발광 세기가 감소함을

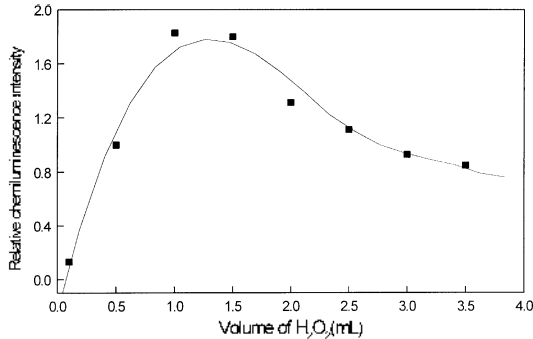


Fig. 4. Effect of injection volume of  $H_2O_2$  on chemiluminescence intensity for the reaction of lucigenin and  $H_2O_2$  in aqueous solution using a stopped flow system: [Lucigenin],  $1 \times 10^{-6}$  M; [ $H_2O_2$ ], 2.0 M;  $\lambda_{em}$ , 473 nm.

알 수 있다. 1.0 mL까지 화학발광 세기가 계속 증가하는 이유는 lucigenin의 산화되는 양이 증가하기 때문이고, 그 이후의 부피에서는 산화제의 양이 과량으로 존재하게 되어 화학발광 시약의 농도가 묽어지기 때문에 화학발광 세기가 감소하였다고 생각된다. 따라서, 2.0 M  $H_2O_2$ 의 주입되는 최적의 부피는 1.0 mL로 하여 모든 실험을 행하였다.

**과산화수소 농도에 의한 영향.** 화학발광 시약인 lucigenin과 산화제인  $H_2O_2$ 의 반응에서 화학발광 세기에 미치는 산화제 농도의 영향을 알아보기 위하여 과산화수소 농도를 0.1 M~4.0 M 변화시키면서  $1.0 \times 10^{-6}$  M의 lucigenin과 반응시켜 화학발광 세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯

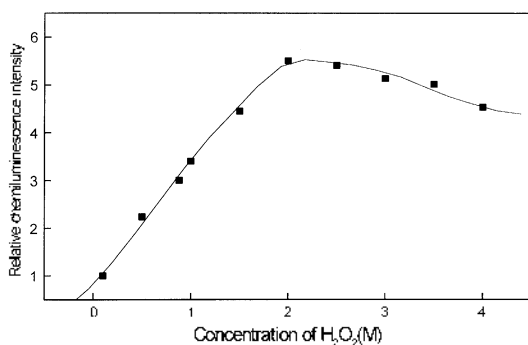


Fig. 5. Effect of  $H_2O_2$  concentration on chemiluminescence intensity for the reaction of lucigenin and  $H_2O_2$  in aqueous solution using a stopped flow system: [Lucigenin],  $1 \times 10^{-6}$  M;  $\lambda_{em}$ , 473 nm.

이 과산화수소 농도가 진해짐에 따라 화학발광 세기가 증가하다가 2.0 M 일 때 최대값을 보이고, 그 이상의 농도에서는 다시 방출세기가 감소함을 알 수 있다. 2.0 M까지 화학발광 세기가 계속 증가하는 이유는 lucigenin의 산화되는 양이 증가하기 때문이고, 그 이후의 농도에서는 산화제가 과량으로 존재하기 때문에 화학발광 세기가 더 이상 증가하지 않는다고 생각된다. 이 후의 실험에서는 과산화수소 농도를 2.0 M로 고정하여 실험하였다.

**pH의 영향.** 화학발광 시약인 lucigenin과 산화제인  $H_2O_2$ 의 반응에서 화학발광 세기에 미치는 pH의 영향을 조사하였다. Lucigenin용액은 실험조건에 따라 pH 11.0~13.5 범위 내에서 산화반응이 일어나므로 pH 11.0~13.5 범위에서 화학발광의 세기를 넓은 pH 변화값으로 측정하였고, 화학발광의 세기가 가장 큰 부분에서는 좁은 pH 변화값으로 측정하였다. Lucigenin과  $H_2O_2$ 의 농도는 각각  $1.0 \times 10^{-6}$  M과 2.0 M을 사용하였다. NaOH 용액을 0.01 M에서 2.0 M의 범위에서 농도별로 1 mL씩 첨가하여 pH를 11.0~13.5으로 변화시켜 가면서 화학발광 세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 pH가 증가함에 따라 화학발광세기가 증가하다가 pH 12.8에서 가장 큰 세기를 나타내었고, 그 이후에는 세기가 감소하였다. 따라서 이후의 실험에서 pH를 12.8으로 고정하여 실험하였다.

**흐름속도의 영향.** 자동흐름분석법에서 중요한 실험인자 중의 하나가 흐름속도이다. 흐름속도가 너무 빠를 경우 검출기에서 발광이 측정되기 전에 용액이 먼저 흐

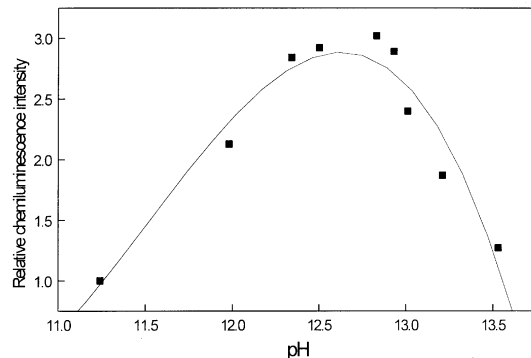


Fig. 6. Effect of pH on chemiluminescence intensity for the reaction of lucigenin and  $H_2O_2$  in aqueous solution using a stopped flow system: [Lucigenin],  $1.0 \times 10^{-6}$  M; [ $H_2O_2$ ], 2.0 M;  $\lambda_{em}$ , 473 nm.

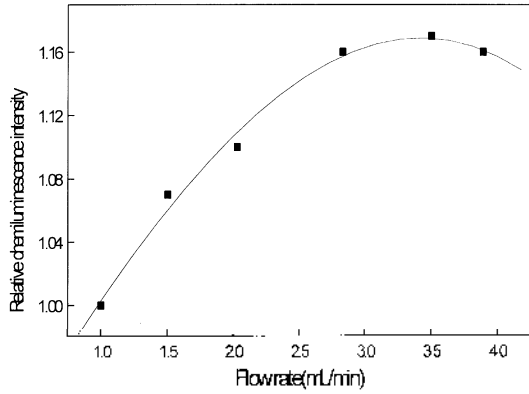


Fig. 7. Effect of flow rate on chemiluminescence intensity for the reaction of lucigenin and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution using a stopped flow system: [Lucigenin], 1.0×10<sup>-6</sup> M; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], 2.0 M; λ<sub>em</sub>, 473 nm.

류셀을 지나가기 때문에 측정이 효과적으로 이루어지지 못한다. 흐름속도가 느릴 경우에는 화학발광 반응속도가 빠르기 때문에 반응이 진행된 후에 화학발광을 측정하게 될 수도 있어서 감도가 낮아지고, 분석시간이 길어지게 된다. 따라서, 화학발광 시약인 lucigenin과 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 반응에서 화학발광 세기에 미치는 흐름속도의 영향을 알아보기 위하여 인동펌프로 흐름속도를 1.0 mL/min~4.0 mL/min로 변화시키면서 방출세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 3.5 mL/min까지는 흐름속도가 증가할수록 화학발광 세기는 증가함을 알 수 있다. 따라서 이후 실험에서 lucigenin과 과산화수소의 흐름속도를 3.5 mL/min로 고정하여 실험하였다.

**재현성.** 화학발광 세기의 재현성을 조사하기 위하여 pH를 12.8로 조절하고, lucigenin과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 각각 1.0×10<sup>-6</sup> M과 2.0 M로 고정시키고, 방출과장 473 nm에서의 화학발광 세기를 측정하여, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 화학발광의 세기가 상대적으로 완만하게 줄어드는 부분은 반응이 진행되면서 화학발광을 내는 화학종의 농도가 감소하기 때문이고, 상대적으로 급격하게 줄어드는 부분은 셀의 세척을 위한 용매의 도입 때문이다. 10회 측정된 1.0×10<sup>-6</sup> M lucigenin과 2.0 M 과산화수소의 화학발광세기의 상대표준편차는 1.5% 이었다.

**Cr(III)의 검출곡선.** 본 실험에서 구한 최적 실험조건 하에서 Cr(III) 표준용액을 이용하여 Cr(III)이온의 검정

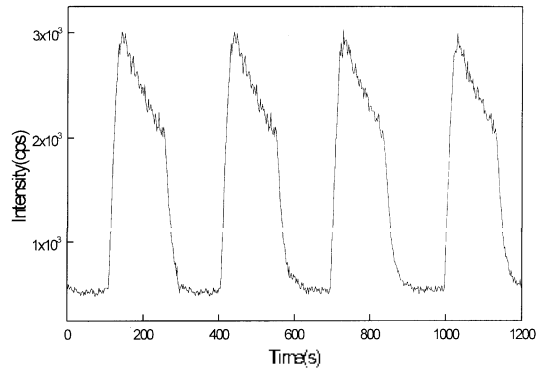


Fig. 8. Reproducibility of chemiluminescence signals obtained using a stopped flow system: [Lucigenin], 1.0×10<sup>-6</sup> M; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], 2.0 M; λ<sub>em</sub>, 473 nm.

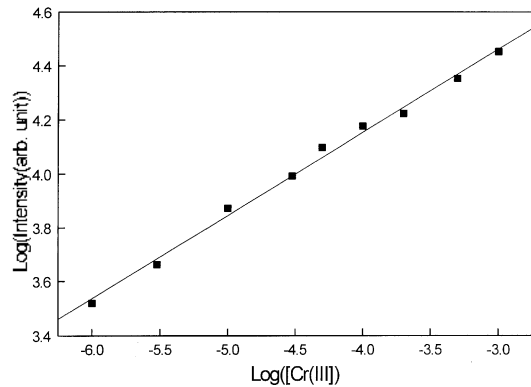


Fig. 9. Calibration curve for Cr(III) ion obtained by chemiluminescence method using a stopped flow system: [Lucigenin], 1.0×10<sup>-6</sup> M; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], 2.0 M; λ<sub>em</sub>, 473 nm.

곡선을 얻었다(Fig. 9). pH는 12.8로 조절하였고, lucigenin의 농도는 1.0×10<sup>-6</sup> M, lucigenin과 Cr(III)의 혼합용액은 2.0 mL를 3.5 mL/min 흐름속도로, 2.0 M 과산화수소와 1.0 M NaOH 혼합용액은 2.0 mL를 3.5 mL/min 흐름속도로 주입하였다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 Cr(III) 이온의 농도가 증가할수록 화학발광 세기가 증가하였다. Cr(III)의 첨가에 의하여 lucigenin과 과산화수소의 화학발광 세기가 증가되는 것은 Cr(III)이 이 화학발광 반응에서 촉매로 작용하는 것으로 생각된다. 검정곡선의 직선성이 성립하는 범위는 1.0×10<sup>-6</sup> M에서 1.0×10<sup>-4</sup> M 이었다. 이 농도범위에서의 상관계수는 0.997이었고, 검출한계는 5.2×10<sup>-8</sup> M이었다.

## 결 론

자동흐름분석법으로 lucigenin과 과산화수소에 의한 화학발광 반응을 이용하여 수용액 중의 Cr(III)을 정량하는 방법에 대하여 연구하였다. Lucigenin과 과산화수소의 화학발광 반응에서 Cr(III)를 첨가하였을 때 방출 세기가 현저히 증가하였다. Cr(III) 이온 검정곡선의 직선감응범위와 검출한계는 들뜬 과장, pH 및 lucigenin과 과산화수소의 농도가 각각 473 nm, 12.8 및  $1.0 \times 10^{-6}$  M과 2.0 M였을 때,  $1.0 \times 10^{-6}$  M ~  $1.0 \times 10^{-3}$  M 및  $5.2 \times 10^{-8}$  M이었다.

## 인 용 문 헌

1. Stollenwerk, K. G.; Grove D. B. J. *Environ. Qual.* **1985**, *14*, 396.
2. Langard, S.; Norseth T. In *Handbook on the Toxicology of Metals*; Friberg, L., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1979; p 383.
3. Ottaway, J. M.; Fell, G. S. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1707.
4. Nriagu, J. O.; Nieboer, E. *Chromium in the Natural and Human Environment*; Wiley: New York, 1988.
5. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D., Ed.; American Public Health Association: Washington, DC, U.S.A., 1998.
6. Sperling, M.; Xu, S.; Welz, B. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 3101.
7. Subramanian, K. S. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 11.
8. Posta, J.; Berndt, H.; Luo, S. K.; Schaldach, G. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2590.
9. Alimonti, P. A.; Petrucci, F.; Caroli, S. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *325*, 185.
10. Wei, R.; Haraguchi, H. *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 729.
11. Lan, C. R.; Tseng, C. L.; Yang, M. H. *Analyst* **1991**, *116*, 35.
12. Alimonti, A.; Petrucci, F.; Santucci, B.; Cristaudo, A.; Caroli, S. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *306*, 35.
13. Donais, M. K.; Rettberg, T. *Talanta* **1999**, *49*, 1045.
14. May, T. W.; Wiedmeyer, R. W. *Atomic Spectroscopy* **1998**, *19*, 150.
15. Weber, A. J.; Grayeski, M. L. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1452.
16. Robards, K.; Worsfold, P. J. *Anal. Chim. Acta* **1992**, *266*, 173.
17. Sherman, P. A.; Holzbecher, J.; Ryan, D. E. *Anal. Chim. Acta* **1978**, *21*, 97.
18. Kricka, L. J.; Thorpe, G. H. G. *Analyst* **1983**, *108*, 1274.
19. Hasebe, T.; Nagao, J.; Kawashima, T. *Anal. Sci.* **1997**, *13*, 93.
20. Fujiwara, T.; Oramoto, Y.; Kumamaru, T. *Anal. Sci.* **1998**, *14*, 203.
21. Montano, L. A.; Ingle, J. D., Jr. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 919.