

## 디티존 금속착물의 용매추출평형과 분석적 응용(제2보) 클로로포름 용매에 대한 분배 및 추출평형

최윤석\*\*\* · 최희선\*\* · 김영삼\*†

\*고려대학교 자연과학대학 자연과학부

\*\*수원대학교 자연과학대학 화학과

\*\*\*고려대학교 대학원 화학과

(1997. 6. 2. 접수)

## Extraction Equilibria and Analytical Application of Metal-Dithizone Complexes(II) Partition and Extraction Equilibria into Chloroform

Yoon-seok Choi\*\*\*, Hee-Seon Choi\*\*, and Young-Sang Kim\*†

\*College of Science and Technology, Korea University, Jochiwon, Choong-Nam 339-700, Korea

\*\*Department of Chemistry, The University of Suwon, Suwon P.O. Box 77, Korea

\*\*\*Department of Chemistry, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

(Received Jun. 2, 1997)

**요약** : Co(II), Cu(II) 및 Zn(II) 이온을 디티존으로 용매추출하는 과정에서의 여러 가지 기초적인 정보에 대해 조사하였다. 25°C에서 클로로포름에 녹인 디티존의 수용액상과 유기상 사이에서 구한  $K_{a1}/K_p$  값은  $4.72 \times 10^{-11}$  이었다. 금속 이온과 디티존이 착물을 형성할 때의 조성비를 몰비법을 이용하여 조사하였다. 금속-디티존 착물이 수용액과 클로로포름 용매 사이에서 분배되는 평형에서의 추출률은 Co(II)의 경우 pH 8.0에서 92.3%이고, Cu(II)의 경우는 pH 4.0에서 97.1%이며, Zn(II)은 pH 7.0에서 99.0%로서 최대값을 나타내었다. 그리고 최적의 실험조건하에서 Co(II), Cu(II) 및 Zn(II)이온에 대한 추출상수를 결정하였다.

**Abstract** : The several fundamental parameters on the solvent extraction of Co(II), Cu(II) and Zn(II) with dithizone were investigated. The value of  $K_{a1}/K_p$  of dithizone(at 25°C) between an aqueous phase and a chloroform was found to be  $4.72 \times 10^{-11}$ . And the mole ratios of metal ion to dithizone in its metal complexes were determined by mole ratio method. The extractibilities(%) for metal-dithizone chelates were obtained from the extraction equilibria of metal-dithizone complexes between an aqueous phase and a chloroform as follows. Co(II) : 92.3% at pH 8.0 ; Cu(II) : 97.1% at pH 4.0 and Zn(II) : 99.0% at pH 7.0. And also, in optimum experimental conditions the extraction constants of Co(II), Cu(II) and Zn(II) were examined.

**Key words** : dithizone, extractability, distribution ratio, extraction constant.

### 1. 서론

디티존(dithizone)은 적어도 18개의 금속 이온들과

여러 가지 색깔을 나타내는 비교적 안정한 비극성인 착물을 형성함으로써 이 킬레이트체는 수용액으로부터 금속 이온들을 용매추출하고 흔적량의 금속 이온들

의 검출 및 정량분석에 널리 이용되고 있다.<sup>1</sup>

또한 디티존 뿐만 아니라 8-히드록시퀴놀린(8-hydroxyquinoline)과 같은 킬레이트제를 이용하여 여러 가지 금속 이온들의 착물 형성에 대한 경향성을 알아봄으로써 체계적으로 용매추출하여 정량분석을 할 수 있기 위한 방법을 제시한 연구<sup>2</sup> 및 코발트, 니켈, 구리, 아연을 분리, 농축하기 위하여 텅스텐 디티존 착물 용액을 이용하여 역추출한 연구도 잘 알려져 있다.<sup>3</sup>

그리고 디티존의 여러 가지 유도체를 합성하여 그들에 대한 스펙트럼 특성, 추출효율 및 추출속도론에 관해서 디티존과 비교 검토한 결과도 보고 되고 있다.<sup>4</sup> 대표적으로 Irving 등은 디티존 자체에 관한 일련의 연구를 하였는데 먼저 디티존의 산화반응에 대해 연구하였고,<sup>5</sup> 또 디티존과 그 금속착물들은 물에 용해되지 않기 때문에 수용성인 디티존의 유도체를 이용하여 착물의 합성을 시도하였다. 예를 들면, 물에서 유기 수산화합물을 디티존 유도체와 착물을 형성시키는 데 있어, 수용액의 pH를 적당히 조절하면 수용성의 1:1 착물이 형성됨을 알 수 있었고, 이를 이용하여 분광학적인 방법으로 금속 이온을 정량하는 데 응용하였다.<sup>6</sup> 또한 디티존 유도체의 치환기로 인한 입체적 장애가 금속착물의 상대적 안정도에 영향을 줄 수 있으므로 이에 대한 것을 니켈, 아연과 같은 금속 킬레이트에 대해 연구하기도 하였다.<sup>7</sup>

디티존과 착물을 형성하는 대부분의 +2가 금속 이온들은 1:2 착물을 형성하지만, 은(I), 수은(II) 및 팔라듐(II) 등과 같은 금속 이온들은 이들이 과량으로 존재하고 용액의 pH가 높은 조건에서 디티존이 -2가의 전하를 가지면서 또 다른 형태의 착물을 형성한다는 것을 X-선회절법으로 확인한 바 있다.<sup>8</sup>

디티존과 이의 유도체를 사용하여 용매추출의 속도론적인 면과 메카니즘을 연구하여 두 용매 사이에서 킬레이트의 분배평형과 금속이온이 디티존과 착물을 형성할 때의 과정을 밝혀 내었고<sup>9,10</sup>, 또한 추출속도에 영향을 줄 수 있는 보조 착화제를 이용하여 아연과 니켈의 추출과정 및 착물의 구조에 따른 추출속도를 연구하였다.<sup>11</sup>

근래에 와서는 추출속도에 영향을 주는 염기도의 효과를 보조 리간드로서 작용하는 피리딘(pyridine) 계열의 염기도에 따라 조사하여 추출효율을 증가시키는데도 있고<sup>12</sup>, 추출효율을 증가시키기 위해 다른 보조 리

간드나 계면활성제와 같은 시약을 사용하는 상승추출법을 이용하기도 하였다.<sup>13</sup>

최근에는 디티존과 이의 유도체를 사용하여 여러 복잡한 시료 중에 함유된 금속 이온들을 분석할 수 있는 방법에 대해 연구하였는데, 생체조직에서 금속을 추출하여 정량하였고,<sup>14,15</sup> 노시료에서 카드뮴 추출을 전기분석방법을 이용하여 메카니즘을 밝히기도 하였으나 직접 정량하는 방법에 디티존을 사용하기도 하였다.<sup>16</sup> 또한 생체 시료에서 카드뮴을 분리, 농축하는 방법에 응용하기도 하였다.<sup>17,18</sup> 또한 중금속 오염 등의 많은 문제점을 가지고 있는 환경시료에서 흔적량 존재하는 중금속 이온을 검출하기 위해 디티존과 이의 유도체를 사용하여 농축한 다음 정량하는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>13,19</sup> 한 예로 실론화시킨 디티존을 Amberlite IRA 400의 음이온 교환수지에 부착시킨 후 pH를 5.0~7.0으로 조절한 환경시료 용액을 넣어, 납 등 다섯 가지 흔적량 원소를 흡착시킨 다음 용액을 분리하고 금속 이온이 흡착된 건조시킨 수지를 다시 서스펜션으로 만들어 흑연로 원자흡수분광법을 이용하여 측정된 후 정량하였다.<sup>20</sup>

그러나 디티존은 금속과 착물을 잘 형성하기는 하지만 선택성이 매우 작다는 단점을 가지고 있다.<sup>21</sup> 이러한 단점을 개선하려는 방법으로 금속 이온이 있는 수용액상의 조성을 조절하던가, 또는 디티존의 유도체를 합성하여 금속 이온에 대한 선택성을 높이는 연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>4</sup> 이러한 연구에서는 추출평형의 메카니즘과 이론적인 면보다는 디티존의 유도체를 이용하여 금속원소들의 분리와 정량에만 응용되었다.

그러므로 수용액과 유기상 사이에서의 디티존의 분포비, 추출조건, 착물의 형성과정, 그리고 추출상수 등과 같은 기초적인 정보를 체계화하기 위해 추출 메카니즘을 고찰하는 측면에서 접근할 필요가 있으며, 특히 각종 금속 이온을 추출하기 위한 조건을 최적화하는 전반적인 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 디티존 및 이 금속착물에 대한 여러 가지 특성 파라미터들을 조사 검토함으로써 클로로포름 용매에 대한 착물의 분배 및 추출평형을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Cu(II), Zn(II) 및 Co(II)의 표준용액은 Aldrich사의 구리 금속 분말을 1:1 HNO<sub>3</sub> 용액으로, 아연 금속 분말과 코발트 금속 분말을 1:1 HCl 용액으로 녹여 1000 $\mu$ g/mL 저장용액을 만들고, 필요에 따라 이들을 적당히 묽혀서 사용하였다. 그리고 디티존 용액은 Aldrich사의 디티존을 클로로포름에 녹여 필요한 농도가 되도록 만들었으며, 이 용액은 필요할 때마다 만들어 즉시 사용하였다. 그밖에 본 연구에서 사용한 모든 시약들은 분석급 이상이었으며, 사용한 물은 1차 증류한 후 Millipore Milli-Q water system으로 정제한 탈염수였다.

### 2.2. 기기

흑연로 원자흡수분광광도계(GF-AAS)는 HGA-400 programmer를 갖추고 있는 Perkin-Elmer model 2380을 사용하였으며, 속빈 음극 램프는 Perkin-Elmer사제였다. 기기의 최적 조건과 온도 프로그램은 각각의 금속에 대하여 최적화하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다.

UV/Vis 분광광도계는 Shimadzu model UV 2100을 사용하였다. pH 측정기는 일본 Tokyo Rikakikai사의 Eyela pH meter PHM-2000을 사용하여 모든 용액의 pH를 측정하였고, 사용하기 직전에 항상 완충용액으로 표준화하였다.

### 2.3. 실험방법

Table 1. Operating conditions and heating programs of GF-AAS.

	Co(II)	Cu(II)	Zn(II)
Wavelength(nm)	241.0	324.8	213.9
Current(mA)	13	30	30
Bandwidth(nm)	0.7	0.2	0.7
Signal mode	Absorbance		
Inert gas	Argon		
Tube type	Pyrolytically uncoated tube		
Drying(°C)	110, [5], (5)	150, [5], (5)	110, [3], (3)
Charring(°C)	1000, [10], (3)	800, [5], (5)	1000, [3], (3)
Atomization(°C)	2650, [3], (3)	2600, [3], (8)	2330, [3], (4)
Cleaning(°C)	2700, [3], (3)	2700, [3], (3)	2600, [3], (3)

Sample injection : Co and Cu : 20 $\mu$ L, Zn : 10 $\mu$ L

[ ] : Holding time

( ) : Ramping time

**디티존의 분포비**: 클로로포름에 녹인 4.0 $\times$ 10<sup>-5</sup>M 디티존용액 20mL를 분별깔때기에 넣고, 0.1M HNO<sub>3</sub>와 0.1M NaOH를 사용하여 pH를 3에서 12까지로 조절 한 수용액 20mL를 가한 다음, 평형에 빨리 도달할 수 있도록 진탕기를 사용하여 1시간 동안 흔들어서 주었다. 상분리를 위해 1시간 방치한 후 UV/Vis 분광광도계를 사용하여 파장 605nm에서 유기상의 흡광도를 측정 하였다. 클로로포름에 녹인 디티존의 여러 표준용액들로부터 얻은 기울기를 이용하여 유기상에 분포된 디티존의 농도를 계산하고 이를 이용하여 분포비를 구하였다.

**금속착물의 분포비**: 각 일정 농도의 금속 이온들이 들어 있는 20mL 수용액의 pH를 각각의 최적 상태로 조절한 다음 분별깔때기에 넣고, 디티존이 각 금속 농도의 10배만큼 들어 있는 클로로포름 용액 20mL를 가한 후 진탕기로 1시간 정도 흔들어서 준 다음, 1시간 동안 상분리하여 얻은 수용액상을 분취하여 흑연로 원자 흡수분광법으로 흡광도를 측정하여 수용액상에 남아 있는 금속 이온의 농도를 계산한 다음 분포비를 구하였다.

**착물의 추출상수**: 위의 분포비를 얻은 실험방법에서 클로로포름에 녹인 디티존의 농도를 변화시켜 가면서 추출을 한 후 금속착물의 분포비를 구한 후 이 분포비의 대수값을 디티존 농도의 대수값에 대하여 도시하여 착물의 추출상수값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 디티존 및 이의 금속착물의 흡수스펙트럼

클로로포름에 녹아 있는 디티존의 UV/Vis 흡수스펙트럼의 두 흡수봉우리(Fig. 1)는 디티존이 thio-ketone과 thioenol 구조를 갖는 토토머로 존재한다는 것<sup>22</sup>과 이들의 상대적 존재비에 대한 정보<sup>23</sup>를 제공해 준다.

또한 2가 금속 이온이 클로로포름에 녹인 디티존과 결합할 때 1:2 착물이 형성된다는 것과 이의 구조가 알려져 있다.<sup>24</sup> 따라서 이와 같은 연구 결과로부터 추출상수식을 구하는 데 이용할 수 있는 정보를 얻을 수 있다.

3.2. 킬레이트제 및 착물의 분포비와 추출률

먼저 킬레이트제인 디티존(H<sub>2</sub>Dz)은 수용액상과 유기상에서 H<sub>2</sub>Dz<sub>(org)</sub>=H<sub>2</sub>Dz<sub>(aq)</sub>으로 분포되며, 수용액 중에서는 H<sub>2</sub>Dz<sub>(aq)</sub>=H<sup>+</sup>+HDz<sup>-</sup>으로 일부가 해리된다.

두 상 사이에서 디티존의 분배계수 K<sub>p</sub>는,

$$K_p = \frac{[H_2Dz]_{org}}{[H_2Dz]_{aq}} \quad (1)$$

이 되고, 수용액에서 디티존의 산해리상수 K<sub>a1</sub>는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{a1} = \frac{[H^+]_{aq} [HDz^-]_{aq}}{[H_2Dz]_{aq}} \quad (2)$$

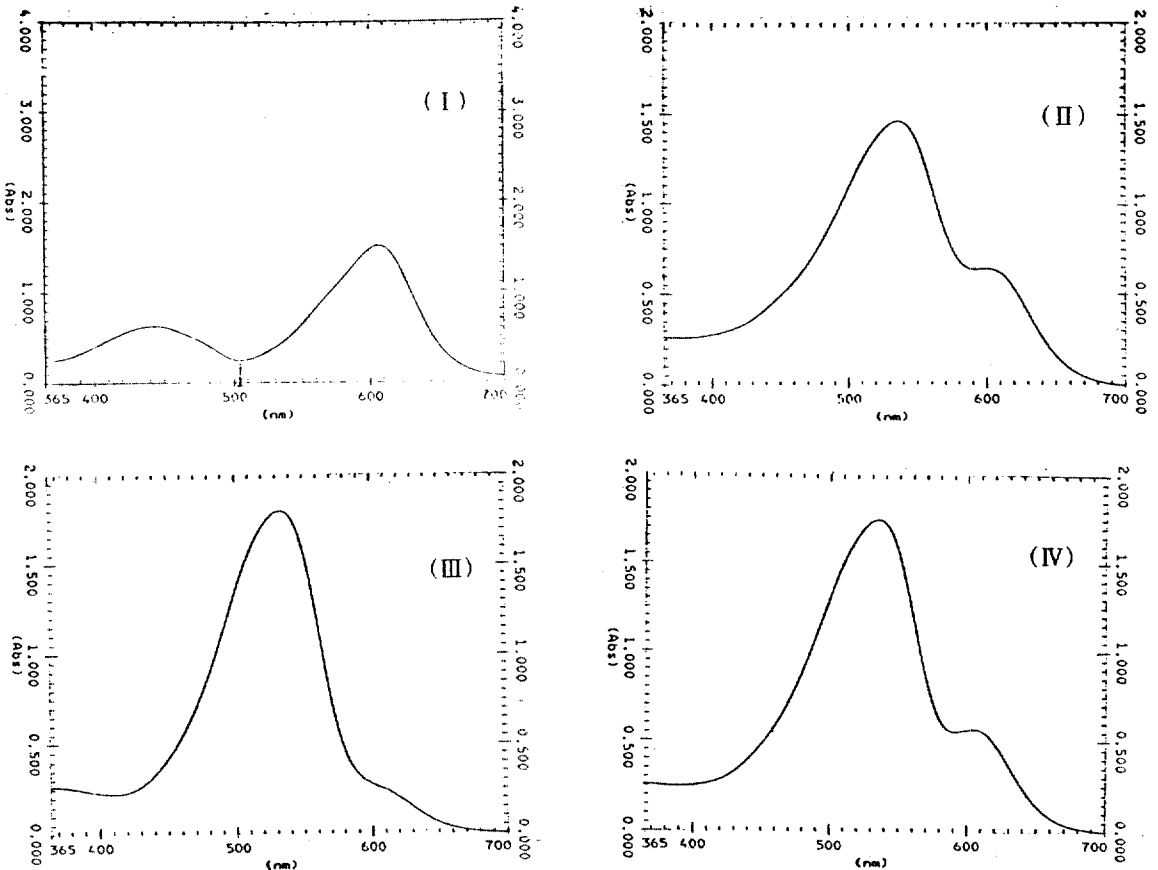


Fig. 1. UV/Vis absorption spectra of dithizone and its metal complexes in chloroform.

- ( I ) [Dithizone]=4.50×10<sup>-5</sup>M,
- ( II ) [Co( II )]=5.09×10<sup>-5</sup>M, pH=8.0,
- ( III ) [Cu( II )]=4.72×10<sup>-5</sup>M, pH=4.0,
- ( IV ) [Zn( II )]=4.59×10<sup>-5</sup>M pH=7.0.

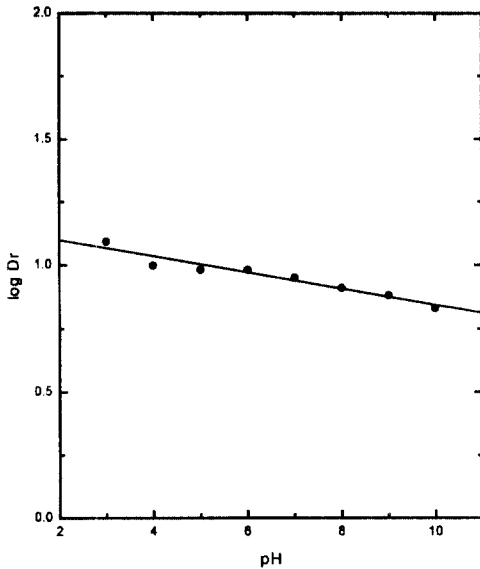


Fig. 2. The effect of pH on the log Dr of dithizone between chloroform and aqueous solution.

$$[\text{H}_2\text{Dz}] = 4.50 \times 10^{-5} \text{M}$$

한편, 디티존의 분포비(distribution ratio) Dr은

$$\text{Dr} = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} = \frac{[\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{org}}}{[\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{aq}} + [\text{HDz}^-]_{\text{aq}}} \quad (3)$$

로 정의할 수 있다.

디티존의 분포비는 수용액과 추출평형을 이룬 후에 유기상의 흡광도를 이용하여 농도를 구하고 얻었다. 수용액의 pH에 따른 분포비 변화를 도시하였다(Fig. 2). 분포비가 산성일 때가 크고 염기성으로 갈수록 감소되는데, 이는 염기성에서 이온 형태로 존재할 가능성이 많아지기 때문이라고 추정된다.

식 (1)과 식 (2)를 식 (3)에 대입하여 변형시키면

$$\frac{1}{\text{Dr}} = \frac{1}{K_p} + \frac{K_{a1}}{K_p[\text{H}^+]} \quad (4)$$

분포비의 역수, 즉  $1/\text{Dr}$ 을 수소이온 농도의 역수인  $1/[\text{H}^+]$ 한 다음 외삽하여 얻은 절편으로부터  $K_p$ 값을 구할 수 있다. 뿐만 아니라  $K_{a1}$ 의 값을 알고 있다면 기울기인  $K_{a1}/K_p$ 로부터  $K_p$ 값을 구할 수 있다. 25°C에서 측정된  $K_{a1}/K_p$ 값은  $3.56 \times 10^{-11}$ 이었고, 절편으로

부터 얻은  $K_p$ 는  $9.35 \times 10^3$ 이었다. 한편, Akaiwa<sup>13</sup>에 의해 제시된  $K_p$ 값은  $7.73 \times 10^4$ 이다.

다음, 착물의 분포비와 추출률은 착물의 형성반응, 착물의 구조, 추출 메카니즘, 추출평형에서의 각 화학종의 안정도 및 두 상 사이에서의 착물이동에 대한 현상을 규명하는 데 유용한 값이다.

금속착물의 분포비 Dr은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Dr} = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} = \frac{[\text{M}(\text{HDz})_2]_{\text{org}}}{[\text{M}^{2+}]_{\text{aq}} + [\text{M}(\text{HDz})_2]_{\text{aq}}} \quad (5)$$

일반적으로 수용액에서  $[\text{M}^{2+}]_{\text{aq}} \gg [\text{M}(\text{HDz})_2]_{\text{aq}}$ 가 된다고 가정하면,

$$\text{Dr} = \frac{[\text{M}(\text{HDz})_2]_{\text{org}}}{[\text{M}^{2+}]_{\text{aq}}} \quad (6)$$

이 된다. 따라서 추출 후 남아 있는 금속이온의 농도를 구하고 식 (6)을 이용하여 각 pH에서의 분포비를 계산하여 Fig. 3에 도시하였다.

Co(II)는 pH 8.0에서, Cu(II)는 pH 4.0에서, 그리고 Zn(II)은 pH 7.0에서 분포비가 가장 크다는 것을 알 수 있었다. 이것은 금속착물들이 pH의 변화에 따라 안정도에서 차이가 난다는 것을 나타낸다.

한편, 식 (7)을 이용하여 pH 변화에 따른 금속 착물의 추출률을 계산하고, 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다.

$$E(\%) = 100 \times \left[ \text{Dr} / \left( \text{Dr} + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \right) \right] \quad (7)$$

최적 pH에서 세 가지 금속의 추출률은 Co 92.3%, Cu 97.1% 및 Zn 99.0%였다.

### 3.3. 추출상수

추출상수는 추출에 직접 관여하는 화학종만으로 나타내는 평형상수로서, 분포비, 추출률과 마찬가지로 착물의 열역학적인 성질, 화학량론비 및 추출 메카니즘 등의 정보를 제공해 주는 파라미터이다.

추출 전체 과정에 대한 총괄 평형식은



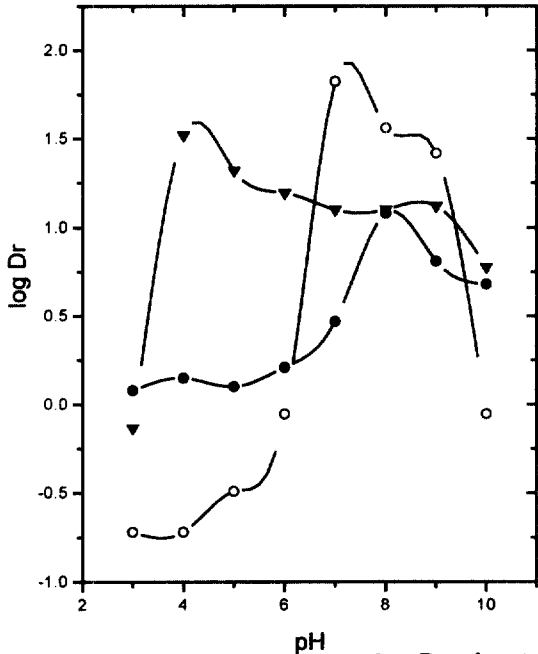


Fig. 3. The effect of pH on the log Dr of metal-dithizone complexes.

- : Co(II) :  $5.09 \times 10^{-5} M$
- ▲ : Cu(II) :  $4.72 \times 10^{-5} M$
- : Zn(II) :  $4.59 \times 10^{-5} M$

이고, 추출상수를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{ex} = \frac{[M(HDz)_2]_{org} [H^+]_{aq}^2}{[M^{2+}]_{aq} [H_2Dz]_{org}^2}$$

식 (6)의 Dr을 대입하면

$$K_{ex} = Dr \times \frac{[H^+]_{aq}^2}{[H_2Dz]_{org}^2} \quad (9)$$

식 (9)에 대수를 취하고 정리하면,

$$\begin{aligned} \log Dr &= \log K_{ex} + 2\log [H_2Dz]_{org} - 2\log [H^+]_{aq} \\ &= \log K_{ex} + 2\log [H_2Dz]_{org} + 2pH \end{aligned} \quad (10)$$

금속이온의 농도를 일정하게 하고 디티존의 농도를 변화시켜 가면서 Dr 값을 구한 다음 디티존 농도의 대수값을 log Dr에 대하여 도시하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 세 가지 금속이온 모두에 대해 기울기가 2에

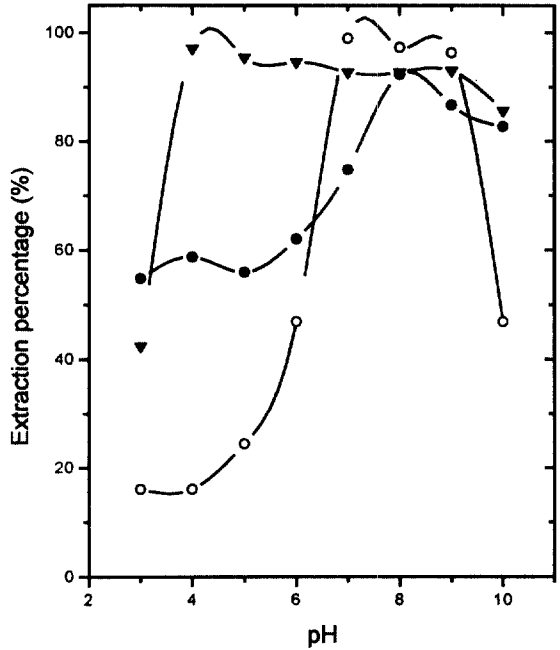


Fig. 4. Plot on extraction percentage of metal-dithizone complexes vs. pH.

- : Co(II) :  $5.09 \times 10^{-5} M$
- ▲ : Cu(II) :  $4.72 \times 10^{-5} M$
- : Zn(II) :  $4.59 \times 10^{-5} M$

가까운 직선을 얻을 수 있었다. 이는 각 금속착물의 조성이 1:2임을 나타내는 결과이고, 예상되는 추출반응 메카니즘으로 진행된다는 것을 나타내는 것으로 추정할 수 있다. 또한 절편으로부터 추출상수인 log K<sub>ex</sub> 값을 구한 결과 Table 2에 나타낸 바와 같이 추출상수는 세 가지 금속이온 중에서 Cu(II)가 가장 크다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

킬레이트제인 디티존을 사용하여 Co(II), Cu(II) 및 Zn(II)의 착물을 형성시키고 용매추출을 하기 위한 기초적인 자료를 체계화하기 위한 연구로서, 본 연구의 결과는 보다 복잡한 시료인 정밀소재나 환경시료에 들어 있는 흔적량 금속이온을 분리하고 농축할 수 있는 최적의 추출과정을 밝힐 수 있는 기초자료가 되리라고 기대된다.

1. 디티존의 분포비와 수소이온농도 사이의 관계식을 이용하여 실험적으로 얻은 K<sub>al</sub>/K<sub>p</sub> 값은  $4.72 \times$

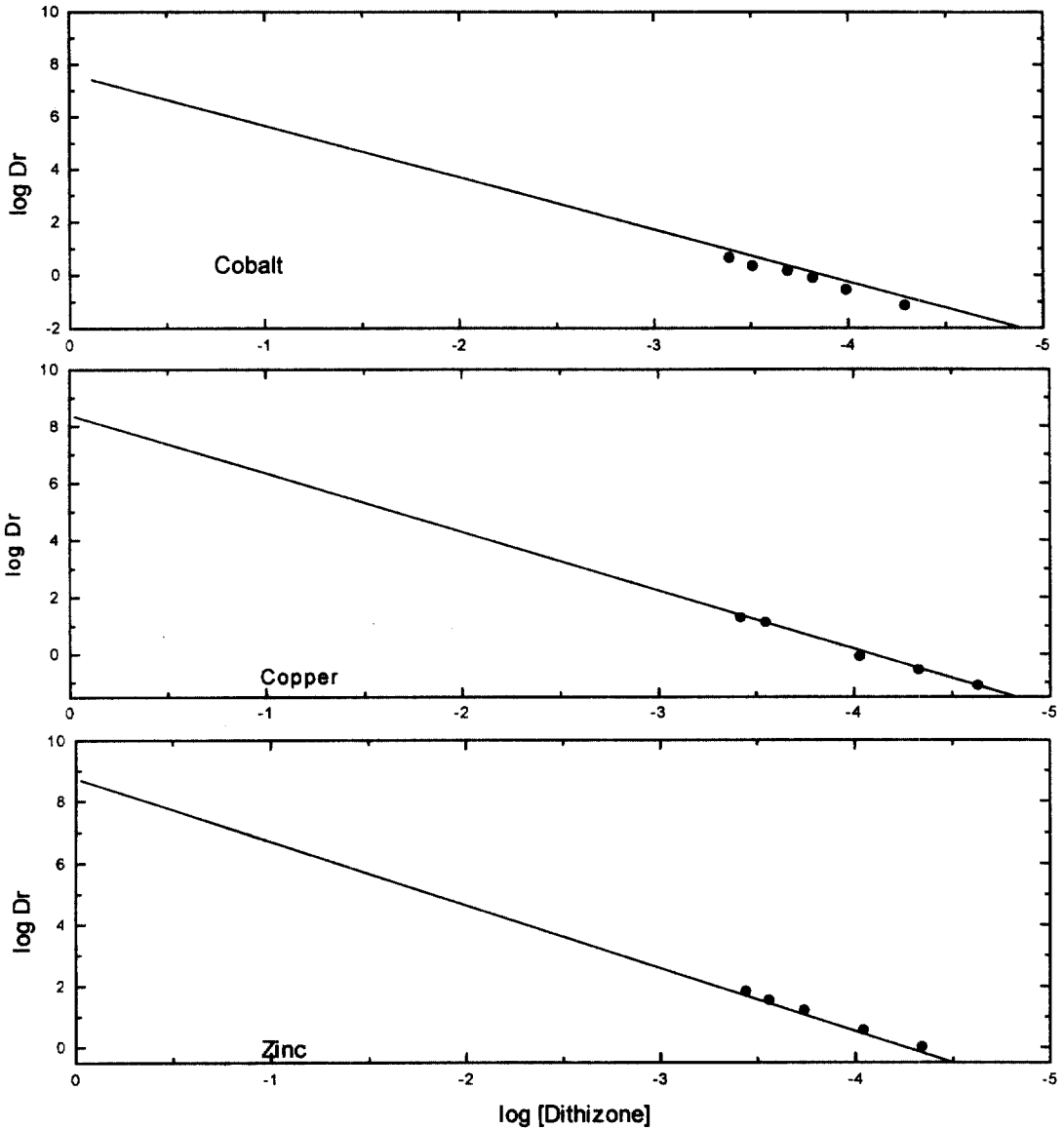


Fig. 5. Plot of log Dr of metal-dithizone complexes vs. log [Dithizone].

Co(II) :  $5.09 \times 10^{-5} M$     Zn(II) :  $4.59 \times 10^{-5} M$   
 Cu(II) :  $4.72 \times 10^{-5} M$

Table 2. Extraction constants of metal-dithizone complexes.

Metal ions	Slope	logK <sub>ex</sub>
Co(II)	1.987	-8.585
Cu(II)	2.206	0.222
Zn(II)	2.014	5.271

$10^{-11}$  이었다.

2. 금속-디티존 착물의 분포비를 살펴보면 Co(II)는 pH 8.0, Cu(II)는 pH 4.0, 그리고 Zn(II)는 pH 7.0에서 유기상으로 가장 많이 분포됨을 알 수 있었다.
3. 최적 pH에서 각 금속착물의 추출률(%)을 구한 결과 Co(II)는 92.3%, Cu(II)는 97.1%, 및 Zn(II)는

99.0%였다.

4. Co(II), Cu(II) 및 Zn(II) 이온에 대한 추출상수식으로부터 추출상수값( $\log K_{ex}$ )을 구한 결과 각각 -8.585, 0.222 및 5.271임을 알았고, 아울러 이 착물의 조성이 1:2라는 것도 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 교육부의 1996년도 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-96-3405)의 지원에 의하여 이루어진 연구 중 일부임을 밝히며, 연구비 지원에 진심으로 감사드립니다.

### 참고문헌

1. R. A. Jones, *Anal. Chem.*, **38**(6), 779-781(1966).
2. R. A. Chalmers and D. M. Dick, *Anal. Chim. Acta*, **31**, 520-527(1964).
3. G. L. Hubbard and T. E. Green, *Anal. Chem.*, **38**(3), 428-432(1966).
4. A. M. Kiwan, G. A. Wanas and F. M. Hassen, *Anal. Sci.*, **9**, 687-690(1993).
5. H. M. N. H. Irving, and S. S. Sahota, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 249-254(1969).
6. H. M. N. H. Irving and A. M. Kiwan, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 271-277(1969).
7. H. M. N. H. Irving, *Anal. Chim. Acta*, **55**, 269-272(1971).
8. H. M. N. H. Irving and T. Nowicka-Jankowska, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 489-496(1971).
9. B. E. Mcclellan and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **36**(12), 2262-2265(1964).
10. Oh, Joon S. and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **39**(3), 295-298(1967).
11. P. R. Subbaraman, S. M. Cordes and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **41**(13), 1878-1880(1969).
12. H. Akaiwa, H. Kawamoto and T. Tanaka, *Anal. Sci.*, **3**, 113-116(1987).
13. H. Kawamoto and H. Akaiwa, *Anal. Sci.*, **8**, 265-266(1992).
14. R. G. Smith, Jr. and H. Windom, *Anal. Chim. Acta*, **113**, 39-46(1980).
15. H. Arannsson, *Anal. Chim. Acta*, **110**, 21-28(1979).
16. Wei-hua and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **61**, 1621-1623(1989).
17. J. L. Burguera and M. Brrgnera, *Anal. Chim. Acta*, **153**, 207-212(1983).
18. Pena, Y. P. M. Gallego, M and M. Valcarcel, *J. A. A. S.*, **9**, 691-696(1994).
19. H. Itabashi, H. Kawamoto, N. Niibe, K. Tsunoda and H. Akaiwa, *Anal. Sci.*, **11**, 263-265(1995).
20. M. Chikuma, H. Aoki and H. Tanaka, *Anal. Sci.*, **7**, 1131-1134(1991).
21. A. M. Kiwan and A. Y. Kassim, *Anal. Chim. Acta*, **88**, 177-183(1977).
22. H. M. N. H. Irving and A. T. Hutton, *Anal. Chim. Acta.*, **128**, 261-262(1981).
23. A. Katrib and A. Y. Kassim, *Anal. Chem.*, **52**, 1546-1548(1980).
24. R. P. Paradkar and R. R. Williams, *Anal. Chem.*, **66**, 2752-2756(1994).