

나노 Ruthenium Oxide 고분자 복합재료 pH전극

박종만

건국대학교 화학과

(접수 2018. 5. 15; 게재확정 2018. 6. 6)

Nano-Ruthenium Oxide Polymeric Composite pH Electrodes

Jongman Park

Department of Chemistry, Konkuk University, 120 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Korea.

E-mail: jmpark@konkuk.ac.kr

(Received May 15, 2018; Accepted June 6, 2018)

요약. 금속산화물 고분자 복합재료전극 제조기법을 수소이온 감응성이 높은 RuO₂에 적용하여 표면연마가 가능한 나노 RuO₂ 복합재료 pH전극을 제조하였다. RuO₂ 함량 53 wt%을 가지는 나노 RuO₂ 복합재료 전극의 경우 나노 IrO₂ 복합재료 전극과 비슷한 수소이온 감응특성을 나타내었다. pH 1~9의 범위에서 이론치에 가까운 -58.7 mV/pH의 감응기울기, 1초 이하의 감응속도, 평균 -57.0±0.3 mV/pH (n=5)의 표면재생성, 장기 안정성 등 제반 특성과 전기화학적으로 활성이 높은 화학종에 의한 방해효과도 비슷하게 나타났다. 그러나 pH 10 이상의 염기성 용액에서의 감응기울기와 감응속도는 나노 IrO₂ 복합재료전극에 비하여 현저히 떨어지는 결과를 보였으며 이는 복합재료 매질 속의 금속산화물 함량에 따른 물리적 성질 차이에 따른 것으로 추측된다.

주제어: pH전극, 복합재료전극, 나노 Ruthenium oxide

ABSTRACT. Surface renewable nano-RuO₂/poly(methyl methacrylate) polymeric composite pH electrodes were prepared. The composite electrode with 53 wt% of nano-RuO₂ showed similar good response characteristics to nano-IrO₂ composite electrode reported earlier. It showed response slope of -58.7 mV/pH, response time of <1 s, surface renewability of -57.0±0.3 mV/pH (n=5) and long time stability for a month as well as low interferences but high interferences by electrochemically active species like I⁻ and Fe(CN)₆³⁻. However, the response slope and time became worse at higher pH than 9 compared to those of nano-IrO₂ composite electrodes possibly due to the difference of physical properties resulting from higher content of nano-RuO₂ in polymeric composite matrix.

Key words: pH electrode, Composite electrode, Nano-ruthenium oxide

서론

지난 수십여 년 동안 깨지기 쉽고 유지관리가 어려운 유리막 pH전극의 단점을 보완하기 위하여 금속산화물에 기반한 pH전극에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. TiO₂, RuO₂, RhO₂, SnO₂, Ta₂O₅, OsO₂, PtO₂, IrO₂ 등 다양한 금속산화물들이 수소이온의 감응물질로서 연구대상이었다.¹⁻²² 이들 금속산화물 중 IrO₂가 우수한 수소이온 감응성과 안정성으로 인하여 중점 연구대상이 되어왔다. IrO₂를 포함한 대부분의 금속산화물 pH전극들은 동일한 금속 모재 또는 전도성 비활성 금속표면에 열분해법(thermal decomposition), 스퍼터링법(sputtering deposition) 또는 전기화학적 방법(electrochemical deposition)에 의하여 박막전극 형태로 제조되었다. 이들 박막전극들은 극한 환경에서의 내구성과 소형화 등의 장점을 나타내지만 표

면 박막층의 미세기공과 균열, 산화상태의 불균일성 등의 문제로 인하여 심각한 신호의 흐름(drift)과 수소이온 감응성 저하 등의 문제점을 나타낸다.^{1,9,13,20} 최근 이리듐산을 용융탄산염 액에 담가 그 표면을 산화시켜 두껍고 치밀한 이리듐 산화막층을 형성시킨 후막 이리듐 산화물 전극이 보고되었으며 이 전극의 우수한 수소이온 감응성과 안정성은 2.5년에 걸친 실험결과에 의하여 확인된 바 있다.¹³

본 실험실에서는 이리듐산화물의 우수한 수소이온 감응특성과 낮은 표면기공도, 높은 전극매질의 균일성을 가늠케 하는 고분자 복합재료 전극 제조법의 장점을 결합하여 우수한 수소이온 감응성을 나타내는 IrO₂/고분자 복합재료 pH전극들을 보고하였다.²⁰⁻²² 특히 순수한 나노 IrO₂만을 포함하는 나노 IrO₂/PMMA 전극은 이론값인 -59.2 mV/pH에 근접하는 -57~60 mV/pH의 감응기울기를 나타내었다.²² 제조방법에 따라 불균일한 산화수를 가지는 혼합 산화물

박막층으로 이루어진 기존의 이리듐 산화물 박막전극들이 나타내는 $-50\sim-90$ mV/pH의 감응기울기와 비교하여 우수한 감응특성을 나타내었다. 특히 나노 IrO_2 고분자 복합재료 전극의 경우 고분자 매트릭스에 고루 분포된 나노 IrO_2 입자들이 표면을 연마함에 따라 형성되는 치밀한 구조의 양상블 전극구조를 이루며 전극표면이 노출된다.^{23,24} 치밀한 표면의 소수성 PMMA 매트릭스는 시료의 지속적인 침투를 억제하는 효과를 나타낸다. 따라서 표면에 노출된 나노 IrO_2 입자들이 시료용액과 접촉하는 즉시 신속하게 평형조건에 가까운 상태에 도달할 수 있어 빠른 pH 감응특성과 낮은 신호흐름을 나타내게 된다. 또한 고분자 매트릭스 내에 나노 IrO_2 가 고루 분포하기 때문에 표면이 오염되거나 비활성화 되었을 경우 표면을 연마함으로써 손쉽게 재활성화할 수 있는 장점을 지닌다. 이러한 IrO_2 복합재료 pH전극에 관한 연구결과들은 금속산화물에 기초한 pH전극의 실용화 가능성을 크게 높인 연구결과라 할 수 있다.

앞서 언급한 금속산화물 pH전극들에 대한 제반 연구결과들을 종합해 보면 IrO_2 에 기반한 금속산화물 pH전극의 우수한 수소이온 감응특성이 재확인 된다. 나아가 용액에 노출되는 금속산화물을 조성이 순수한 산화상태로 유지하고 전극표면 기공도의 최소화과 수화특성의 조절을 통하여 전극표면 수화층 두께의 최소화를 실현한다면 보다 빠르고 안정한 수소이온 감응특성을 가지는 전극제조가 가능함이 예측 가능하다. 이러한 제조방법은 비단 IrO_2 뿐만 아니라 앞서 언급한 다양한 금속산화물들에 확장 적용될 수 있으리라 판단된다. 본 연구에서는 이와 같은 검토 결과에 근거하여 다양한 후보 수소이온 감응 금속산화물 중 IrO_2 다음으로 연구가 많이 진행되어 온 RuO_2 를 선택하고 이에 고분자 복합재료 전극 제조기술을 적용한 RuO_2 /고분자 복합재료 pH전극을 제조하고 그 특성을 살펴 보았다.

실험방법

시약 및 기구

모든 화합물은 특별히 언급한 경우를 제외하고 시약급으로 사용하였다. 60 wt%의 루테늄을 함유하는 나노 RuO_2 수화물을 Richest Group Ltd.(중국)으로부터 구입하여 사용하였으며 나노 RuO_2 을 아세톤에서 초음파 분쇄 처리한 후 Jeol JEM-1010 투과전자현미경으로 입자크기를 관찰하였다. Poly(methyl methacrylate) (PMMA, MW 120,000)는 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였다. pH미터의 보정에는 상용 표준 완충용액을 사용하였으며 용액의 제조에는 18 M Ω 이상의 탈이온수를 사용하였다. 전극전위는 KST101-1 다

중채널 pH/pM미터(Kosentech, 대한민국)와 Ag/AgCl (3M KCl) 기준전극을 사용하여 25 °C에서 측정하였다.

전극제조방법

전극의 제조를 위하여 10 mL의 크립핑 바이알에 해당량의 나노 RuO_2 분말과 PMMA 및 아세톤을 넣고 테프론 코팅된 고무마개를 알루미늄 크립핑하여 밀봉하였다. 대표적 적용 예로는 $\text{RuO}_2 \cdot \text{hydrate}$ 와 PMMA 각각 1.5 g 씩에 6 g의 아세톤을 가하면 복합재료의 조성이 $\text{RuO}_2 \text{ hydrate}$ 50 wt%인 나노 RuO_2 /PMMA 복합재료 전극물질 제조가 가능하다. 롤밀을 사용하여 PMMA를 완전히 녹인 후 30 시간 초음파 처리하여 나노 RuO_2 의 응집체를 PMMA 용액에서 파쇄·분산시켜 분산액을 만든다.

시립상의 나노 RuO_2 /PMMA 혼합물을 잘 저어지는 1 L 정도의 물에 빠르게 가하여 나노 RuO_2 /PMMA 혼합물로부터 아세톤을 제거한 후 다량의 탈이온수로 세척하여 남아있는 아세톤을 추출해낸다. 혼합물을 60 °C에서 밤새 건조시킨 후 막자사발로 곱게 갈아 보관한다. 나노 RuO_2 /PMMA 혼합물 분말을 내경 4 mm의 원통형 몰드에 채운 후 150 °C에서 8 ton/cm²의 압력으로 가압성형하여 나노 RuO_2 /PMMA 복합재료 전극물질을 제조한다. 봉타입의 전극을 제조하기 위하여 길이 3 mm, 직경 4 mm의 원통형 모양으로 성형된 나노 RuO_2 /PMMA 복합재료 전극물질을 PVC 하우징에 압입하고 복합재료 전극물질 내부표면에 도전성 은에폭시를 발라 구리선과 연결하여 리드선을 만든다. 600 grit 사포의 표면에 물을 충분히 뿌린 후 전극표면을 연마하고 800, 1000, 1200, 2000 grit의 사포로 순차적으로 연마한 후 마지막으로 0.3 μm 알루미늄으로 광택연마한다. 전극표면을 탈이온수로 깨끗이 씻은 후 탈이온수에 12시간 이상 담가 표면을 수화시킨다. 전극을 사용하지 않을 때는 탈이온수에 담가 보관함으로써 전극표면의 탈수를 방지한다.

결과 및 고찰

양질의 나노 RuO_2 /PMMA 복합재료 pH전극 물질을 제조하기 위해서는 다양한 크기의 나노 RuO_2 응집체 분말을 고루 파쇄·분산하여 고분자 매질인 PMMA와 가급적 잘 혼합하여야 한다. 이러한 과정은 복합재료 매트릭스 내에 분산된 나노 RuO_2 응집체의 균일한 입자크기 및 분포에 따른 전극표면의 양태 결정에 중요한 역할을 한다. Fig. 1은 초음파 처리에 의하여 아세톤 용매에 분산된 기존 연구의 나노 IrO_2 와²² 본 연구의 나노 RuO_2 입자의 크기와 분포양태를 보여주는 투과전자현미경 사진이다. 나노 IrO_2 의 경우 2~3 nm 크기의 입자가 고른 분포를 보임에 비하여 본

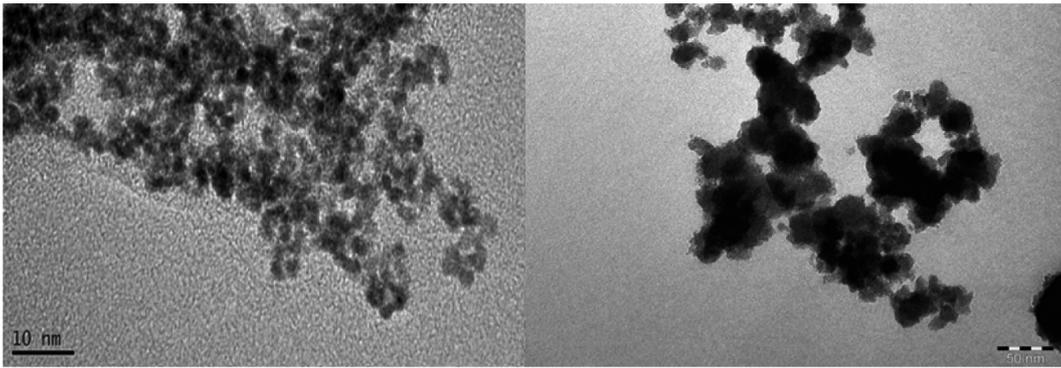


Figure 1. TEM image of metal oxides sonicated in acetone. Left: IrO₂ (reference 22, 10 nm scale bar), Right: RuO₂ (this work, 50 nm scale bar with 10 nm unit scale).

연구의 초음파 파쇄·분산된 RuO₂는 약 10 nm 이하의 나노 입자들이 50~100 nm 크기의 응집체를 이루고 분포함을 알 수 있다. 상대적으로 큰 입자크기와 응집체 형성이 심한 RuO₂의 경우 낮은 질량 대비 부피비를 나타냄으로써 전극 매질 내의 금속산화물 함량을 높이는 결과를 초래하는 것으로 판단된다. 기존 연구의 경우 나노 IrO₂ 함량이 37 wt%로 최적화되었으나 본 연구에서는 나노 RuO₂ 함량 53 wt% 이상에서 전극의 특성이 비교적 우수하게 나타나는 것으로 관찰되었다.

감응특성

광택연마된 나노 RuO₂/PMMA 복합재료 pH전극의 표면은 기존의 IrO₂/PMMA 복합재료 전극과²² 같이 매끄럽고 광택이 나며 전위차 측정에 적합하였다. Fig. 2는 53 wt%의 나노 RuO₂ 함량을 가지는 나노 RuO₂/PMMA 복합재료 pH전극과 37 wt%의 나노 IrO₂ 함량으로 최적화된 기존 연구의

나노 IrO₂/PMMA 복합재료 pH전극의²² pH 감응성을 비교하여 나타낸 것이다. 나노 IrO₂ 복합재료 pH전극의 경우 pH 10까지 우수한 직선성을 보임(검은 원)에 대비하여 RuO₂ 복합재료 pH전극의 감응기울기는 pH 1~9에서 -58.7 mV/pH의 우수한 직선성을 나타낸 후 그 이상에서는 감소하며 직선성에서 크게 벗어났다(흰 원). RuO₂ 복합재료 pH전극의 E⁰은 763.7 mV로 IrO₂ 복합재료 pH전극의 E⁰(664.9 mV)에 비하여 약 100 mV 정도 높은 것으로 나타났다. 이는 두 산화물의 산화환원 특성에 따른 것이다. 이와 같은 RuO₂/PMMA 복합재료 pH전극의 감응기울기는 표면연마 시에도 높은 재현성을 보였다. 실제 5회에 걸친 53 wt%의 나노 RuO₂ 함량을 가지는 전극표면을 광택연마한 후 감응기울기를 측정 한 실험에서 평균 -57.0±0.3 mV/pH의 높은 표면 재생성을 보였다.

Fig. 3은 pH의 순차적 변화에 따른 두 전극의 전위를 시간대 따라 나타낸 것이다. 두 pH전극 공히 pH 10 이하에

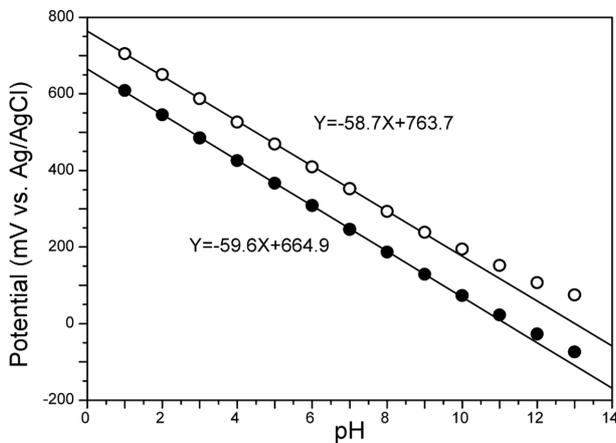


Figure 2. pH dependency of electrode potential of nano-metal oxide/PMMA composite electrodes. Solid circle: IrO₂, open circle: RuO₂.

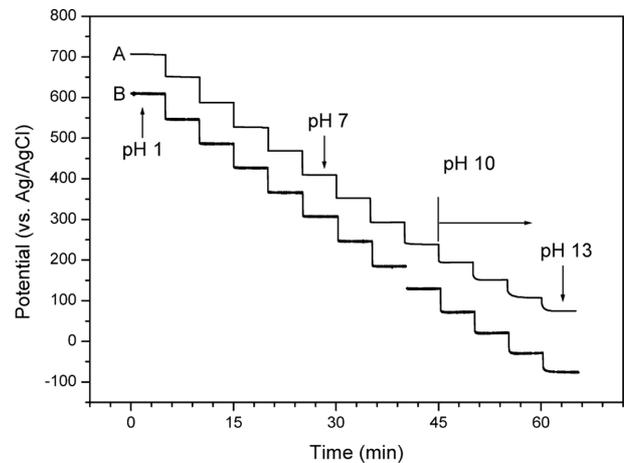


Figure 3. Potential changes of nano-metal oxide/PMMA composite electrodes upon pH changes. A: RuO₂, B: IrO₂.

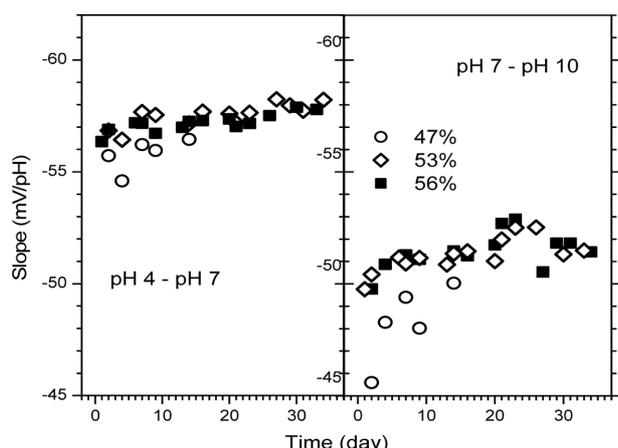


Figure 4. Long-term stability test for RuO₂/PMMA composite electrodes. Open circle: 47 wt%, open diamond: 53 wt%, solid square: 56 wt%.

서는 pH 변화에 따라 빠른 안정화, 즉 빠른 감응속도를 나타내나 pH 10 이상에서는 전위의 안정화가 느려지는 것을 알 수 있다. 특히 RuO₂ 전극에서는 감응기울기와 감응속도의 저하가 상대적으로 크게 나타났다. 이러한 경향의 원인은 RuO₂가 가지는 고유의 전기화학적 감응특성이라기 보다는 PMMA 매질 속의 나노 RuO₂의 함량(53 wt%)과 나노 IrO₂의 함량(37 wt%) 차이에 따른 전극매질의 강도, 입자분포, 전극표면의 기공도 또는 소수성의 등의 차이에 기인할 것으로 추측되나 이에 대한 더 자세한 연구가 필요하다.

Fig. 4는 전극제조 후 35일 간 pH 4와 pH 7 사이, pH 7과 pH 10 사이의 수소이온 감응기울기의 변화추이를 RuO₂ 함량에 따라 조사한 것이다. 함량이 낮은 RuO₂ 복합재료 전극(47 wt%)의 경우 수소이온 감응기울기가 초기 -55 mV/pH 근처에서 시작하여 서서히 증가하여 15일이 지나서야 -56 mV/pH에 도달하였다. 이러한 감응기울기의 증가추세는 상대적으로 높은 PMMA함량에 따라 표면 수화층의 안정화가 느리게 진행되기 때문이다. 이에 반하여 RuO₂ 함량이 53 wt% 및 56 wt%의 경우 수일 내에 -57 mV/pH 이상의 감응기울기를 나타내었으며 30일 이상 지속된 측정에서도 전극의 수소이온 감응기울기의 저하가 나타나지 않고 이론적 감응기울기 -59.2 mV/pH에 점차 근접함을 알 수 있다. 50 wt% 이상의 나노 RuO₂를 함유할 경우 전극표면에 상대적으로 다량 노출된 친수성의 나노 RuO₂의 특성에 의하여 전극 표면의 수화가 상대적으로 용이하게 되기 때문에 수소이온에 대한 감응성이 높게 나타나는 것으로 판단된다. 이에 비하여 47 wt%의 RuO₂ 함량을 가지는 전극의 경우 소수성인 PMMA 함량의 영향이 상대적으로 크게 작용하여 수소이온 감응물질인 RuO₂의 노출을 어느 정도

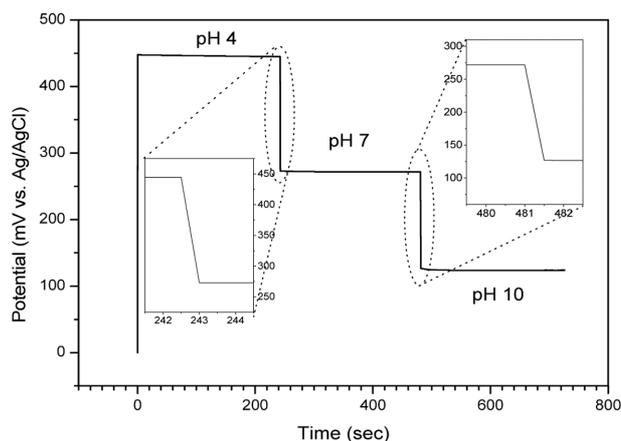


Figure 5. Response time plots for pH 4 to 7 and pH 7 to 10.

제한하기 때문인 것으로 판단된다. 전술한 결과들에서 언급하였듯이 복합재료 전극의 수소이온 감응기울기는 염기성 용액에서 급격히 감소함을 Fig. 4의 우측그림에서 알 수 있다. 감응기울기가 우수했던 RuO₂ 함량 53 wt% 및 56 wt%의 경우 수화가 진행됨에 따라 약 -53 mV/pH의 감응기울기를 보이지만 47 wt%의 RuO₂ 함량을 가지는 전극의 경우 -50 mV/pH 미만의 감응기울기에 그침을 알 수 있다. 특히 염기성이 증가함에 따라 이 감응기울기의 저하에 더욱 더 큰 영향을 미칠 것은 Fig. 2와 3의 결과로부터 쉽게 짐작할 수 있다.

감응속도

Fig. 5는 53 wt% RuO₂를 함유하는 RuO₂ 복합재료 전극의 감응속도를 관찰한 것으로 pH 4 완충용액에서 pH 7 완충용액으로 다시 pH 7 완충용액에서 pH 10 완충용액으로 옮겼을 때 전위변화를 보여주는 것이다. pH변화가 시작되기 전후의 전위변화를 시간 축에 대하여 확대한 두 그래프에서 알 수 있듯이 전극전위의 변화는 0.5초 이내에 즉각 나타난다. 통상적으로 pH전극의 감응속도는 안정화된 신호의 90%에 해당하는 시점까지 걸린 시간(τ_{90})으로 나타내는 바 전극전위의 최소 측정간격(sampling time)이 0.5초임을 감안할 때 τ_{90} 값이 1초 이하일 것으로 판단된다. 이와 같은 빠른 감응속도는 광택연마된 나노 RuO₂/PMMA 복합재료 전극표면의 낮은 기공도와 소수성의 영향으로 전극내부로의 지속적인 완충용액 침투가 억제되고 표면의 수화된 얇은 층에 존재하는 단일조성의 나노 RuO₂ 양상 전극들이 빠르게 감응을 나타내기 때문이며 이러한 특징은 기존 나노 IrO₂/PMMA 복합재료전극의 연구에서도 관찰된 바 있다.

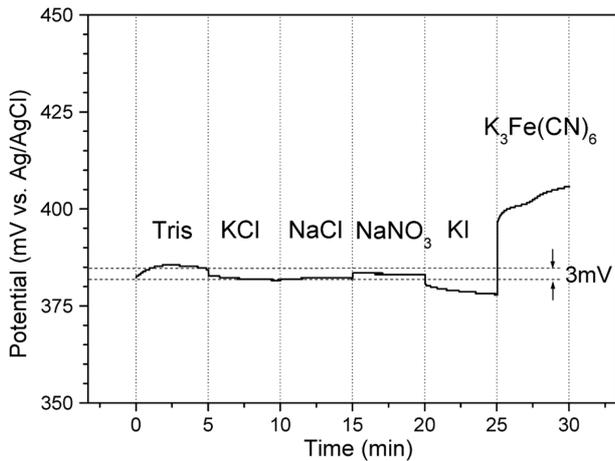


Figure 6. Interference of various salts in 0.01 M pH 7 tris buffer. 53 wt% RuO₂ electrode. Salt concentration added was 0.1 M each.

방해효과

Fig. 6은 RuO₂ 복합재료 전극을 pH 7의 0.01 M tris 완충 용액에 5분 간 담가 안정화시키며 전극전위를 측정 한 후 다시 전극을 pH 7, 0.01 M tris 및 0.1 M KCl의 조성을 가지는 용액, KCl 대신 각각 0.1 M의 NaCl, NaNO₃, KI 또는 K₃Fe(CN)₆을 함유하는 pH 7의 0.01M tris 완충용액에 전극을 옮겨가며 전극전위의 변화를 기록하여 방해효과를 관찰한 것이다. 중성염인 KCl, NaCl, NaNO₃의 경우 농도가 0.1 M로 매우 높음에도 불구하고 약 3 mV (0.05 pH unit) 이하의 전위변화를 나타냈으나 다른 음이온들에 비하여 상대적으로 전기화학적 활성이 높은 I⁻를 포함하는 KI의 경우 점진적인 전위의 흐름(drift)이 관찰되었으며 전기화학적 활성이 더 큰 Fe(CN)₆³⁻의 경우 +25 mV 정도의 급격한 초기 전위변화와 함께 점진적인 전극전위의 증가흐름(drift)이 관찰되어 전극전위에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Γ나 K₃Fe(CN)₆와 같이 전기화학적 활성이 큰 물질들의 수소이온 농도 감응전위에 대한 방해효과는 기존의 IrO₂ 복합재료 전극들의 연구에서도 공히 관찰되었던 바와 같다. 따라서 RuO₂/PMMA 복합재료 전극 역시 전기화학적으로 활성이 큰 화학종의 존재 시 이들의 방해효과로 인하여 사용이 제한됨을 알 수 있다.

결 론

고분자 복합재료 전극제조기법을 수소이온 감응성이 높은 RuO₂에 적용한 결과 RuO₂ 함량 53 wt% 이상에서 나노 IrO₂ 복합재료 전극의 경우와 비슷한 수소이온 감응특성을 가지는 표면연마가 가능한 나노 RuO₂/PMMA 복합재료 pH전극의 제조가 가능하였다. 이러한 고분자 복합

재료 전극 제조기법은 수소이온 감응성이 높은 다른 금속산화물에의 적용가능성을 제시한다. 감응기율기, 감응속도, 표면재생성, 장기 안정성 등 제반 특성이 기존 나노 IrO₂ 복합재료 전극의 경우와 거의 비슷하게 우수한 것으로 나타났으며 전기화학적으로 활성이 높은 화학종에 의한 방해효과도 비슷하게 나타났다. 그러나 pH 10 이상의 염기성 용액에서의 감응기율기와 감응속도는 나노 IrO₂ 복합재료 전극에 비하여 현저히 떨어지는 결과를 보였다. 이러한 결과는 금속산화물 함량에 따른 전극매질의 물리적 성질 차이에 따른 것으로 추측되나 이에 대한 보다 자세한 후속연구가 진행되어야 할 것이다.

Acknowledgement: 이 논문은 2014학년도 건국대학교의 연구년교원 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Ardizzone, S.; Carigati, A.; Trasatti, S. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *126*, 287.
2. Katsube, T.; Lauks, I.; Zemel, J. N. *Sens. Actuators* **1982**, *2*, 399.
3. Fog, A.; Buck, R. P. *Sens. Actuators* **1984**, *5*, 137.
4. Kreider, K. G.; Tarlov, M. J.; Cline, J. P. *Sens. Actuators B* **1995**, *28*, 167.
5. Kinoshita, K.; Madou, M. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1089.
6. Burke, L. D.; Muehly, J. K.; Whelan D. P. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *163*, 117.
7. Gab, S.; Hulanicki, A.; Edwall, G.; Ingman, F. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1989**, *21*, 29.
8. Huang, W.-D.; Cao, H.; Deb, S.; Chiao, M.; Chiao, J. C. *Sens. Actuators A* **2011**, *169*, 1.
9. Tarlov, M. J.; Semancik, S.; Kreider, K. G. *Sens. Actuators B* **1990**, *1*, 293.
10. Pásztor, K.; Sekiguchi, A.; Shimo, N.; Kitamura, N.; Masuhara, H. *Sens. Actuators B* **1993**, *12*, 225.
11. Wipf, D. O.; Ge, F.; Spaine, T. W.; Baur, J. E. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4921.
12. Bezbaruah, A. N.; Zhang, T. C. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5726.
13. Wang, M.; Yao, S.; Madou, M. *Sens. Actuators B* **2002**, *81*, 313.
14. Park, S.; Boo, H.; Kim, Y.; Han, J.-H.; Kim, H. C.; Chung, T. D. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7695.
15. da Silva, G. M.; Lemos, S. G.; Procrifka, L. A.; Marreto, P. D.; Rosario, A. V.; Pereira, E. C. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, *616*, 36.
16. Rynanen, T.; Nurminen, K.; Hamalainen, J.; Leskela, M.; Lekkala, J. *Procedia Eng.* **2010**, *5*, 548.
17. Carroll, S.; Baldwin, R. P. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 878.
18. Kakoei, S.; Che, I. M.; Ari-Wahjoedi, B. *Int. J. Elec-*

- trochem. Sci.* **2013**, *8*, 3290.
19. Huang, F.; Jin, Y.; Wen, L.; Mu, D.; Cui, M. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, B184.
20. Quan, H.; Kim, W.; Chung, K.-C.; Park, J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1565.
21. Park, J.; Kim, J.; Quan, H. *Microchem. J.* **2010**, *95*, 102.
22. Park, J.; Kim, M.; Kim, S. *Sens. Actuators B* **2014**, *204*, 197.
23. Shaw, B. R.; Creasy, K. E. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1241.
24. Park, J.; Shaw, B. R. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 848.
-