

微分펄스 폴라로그래피법에 의한 구리-팔라듐 混合物中の 팔라듐(Pd) 分析方法

俞光植
自然科學大學 化學科

〈要 約〉

과량의 구리와 소량의 팔라듐(Pd)이 공존하는 용액에서 Pd만을 선택적으로 분석할 수 있는 폴라로그래피법을 개발하였다. 암모니아-염화암모늄 지지전해질에서 이들 두 성분은 약 0.2V정도 분리된 위치에서 각각 가역적인 환원파를 보이므로 이들 성분의 농도가 비슷할 때에는 동시 정량분석이 가능하다. 그러나 Cu의 농도가 Pd보다 수백배정도로 과량존재할 때에는 앞에 나타나는 Cu피크에 Pd의 것이 중첩되므로 Pd의 분석은 곤란하게 된다. 이에 본 연구에서는 Cu와 Pd의 반파전위 순서를 바꾸기 위하여 8 hydroxyquinoline(8-HQ)을 이들이 섞인 혼합용액에 첨가시켰다. 암모니아-염화암모늄(5M) 지지전해질에서 Cu는 8-HQ와 황록색의 결정성침전을 형성하였다. 이 침전을 제거시키지 않고 Pd-8HQ착물의 폴라로그래피를 조사한 결과 Pd(NH₃)₄²⁺착물의 환원전위보다 약 0.25V정도 음의 위치(-1.03V vs SCE)에서 Pd의 환원파를 보였으며, 과량의 8-HQ농도하에서 Pd(II)농도에 비례하는 확산전류를 얻을 수 있었다.

이 방법으로 1.25M의 Cu(II)에 소량의 Pd(II)가 녹아있는 혼합용액중의 Pd(II)를 분석해보니 약 4mM정도였다. 또한 5회 실험했을때에 표준편차는 0.054로서 일상분석에는 비교적 신속하고 정확한 방법이라고 생각된다.

Determination of Palladium by differential pulse polarographic technique in a Copper - Palladium mixture

YOO, Kwang-Sik
Dept. of chemistry

〈Abstract〉

A polarographic determination method has been developed for the Palladium in the mixture of a large amount of copper and small Pd. Simultaneous determination of both components in a similar concentration level would be possible in ammonia-ammonium chloride supporting electrolyte. In the presence of a few hundred times higher copper concentration than the one of palladium, the determination of palladium would be unable to carry out due to the overlapping of copper peak on the Pd one. 8-hydroxyquinoline(8-HQ)(oxine) has been added to the mixture of Cu(II) and Pd(II) in order to change the order of their half-wave potentials. Fortunately, copper(II) was completely precipitated with 8-HQ as a greenish yellow crystalline precipitate in ammonia buffer(5M) solution. The half-wave potential of Pd(II)-8HQ complex in the presence of Cu-8HQ precipitate was -1.03V vs SCE shifted 0.25V more negative direction than its amine complex, Pd(NH₃)₄²⁺. The diffusion current of the Pd complex was proportional to Pd(II) concentration in ppm range. A good result was obtained for Pd(4mM) in a mixture containing

large amount of Cu(II) (1.25M) and small palladium. The method which has been shown the standard deviation of 0.054 for five determinations seems to be relatively rapid and accurate one. Therefore, it could be easily applicable to a routine analysis of palladium in the presence of large amount of copper.

I. 序 論

보석가공품, 치의학용품을 비롯한 전기, 화학 및 자동차공업에 사용되는 백금족 금속들의 사용량이 최근에 현저한 감소경향을 보이고 있지만 팔라듐금속은 증가추세에 있는 것으로 보도되어⁽⁴⁰⁾ 있다. 팔라듐은 특히 수소에 대한 흡착력이 탁월하기 때문에 화학공업에서 수소화 및 탈수소화반응에 많이 이용되고 있는 금속이다.

팔라듐(Pd)의 분석에 관한 연구는 매우 다양하지만 아직은 분광광도법에 관한 연구⁽⁷⁻¹⁹⁾가 특히 많이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이들 방법에서는 팔라듐 착화합물의 흡광도를 측정하여 분석한다; Kavlentis⁽⁴¹⁾는 Pd-di-2-pyridyl ketone 2-pyridyl-hydrazone(DPPH)의 적색 착화합물을 CHCl_3 로 추출한 다음에 585nm에서 흡광도를 측정하여 0.14~4.5ppm 농도범위의 Pd를 분석하였다. 원자흡수분광도법도⁽²⁰⁻²³⁾ 선택성이 좋은 방법으로 알려져 있지만 Zolotov등⁽²²⁾은 Pd와 같은 귀금속들을 착화제와 결합시키고 용매로 추출하여 ppm수준의 Pd를 분석하였다. 기타 인광광도법(실온에서)⁽²⁰⁾, 분광사진법⁽²⁷⁾, 중량분석법^(28,29) 및 전위차적정법^(30,31) 등에 의한 분석화학적 연구가 많이 보고되어 있다.

Yu⁽³²⁾ 및 Oniciu등⁽³³⁾은 오실로폴라로그래피법으로, 그리고 많은 연구들⁽³⁵⁻³⁹⁾은 Pd(II)를 여러가지 리간드와 착화합물을 형성시킨 다음에 미분펄스법 혹은 양극벡김전압전류법으로 팔라듐을 분석하였다.

Zhang등⁽⁴²⁾은 Pd-dimethylglyoxime 착물을 추출한 다음에 양극벡김전압전류법으로 분석하는 방법을 보고한바 있다.

본 연구에서는 아세트알데히드의 공업적인 합성에 사용되는 액체축매(1.25M Cu(II)와 4mM정도의 Pd(II)혼합물중의 팔라듐을 폴라로그래피법으로 분석하는 방법을 개발하려 하였다.

구리(II)는 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 지지전해질에서 가역적으로 환원^(1,3,4)되고 반과전위, $E_{1/2}\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)} = -0.51\text{V}$ 임은 잘 알려진 사실이다. 한편 팔라듐은 구리의 분석시에 사용된 것과 동일한 지지전해질에서 $\text{Pd(NH}_3)_4^{2+} \rightarrow \text{Pd(0)}$ 반응에 상당하는 환원퍼가

$E_{1/2} = -0.72\text{V}^{(2)}$ 혹은 $-0.75\text{V}^{(5)}$ vs SCE에서 나타난다고 보고되어 있다. 그러므로 이 두 물질이 유사한 농도로 존재하는 용액에서는 폴라로그래피법에 의하여 동시 정량분석이 가능하다. 그러나 본 촉매용액에서처럼 Cu(II)의 농도가 Pd(II)보다 수백배정도 과량존재하는 조건에서는 Pd(II)의 분석이 불가능하였다. 이에 본 연구에서는 8-hydroxyquinoline (8-HQ) 리간드를 활용하여 Cu(II)는 활성이 없는 상태 혹은 침전으로 용액에 남겨둔채로 Pd-8HQ착물의 폴라로그래피적저동을 조사하므로써, 과량의 Cu(II)방해를 받지않고 Pd(II)만을 간단하게 분석할 수 있는 방법을 개발하려 하였다.

II. 實 驗

1. 使用된 機器

Polarographic Analyzer(PAR 174A U.S.A.)
Static Mercury Drop Electrode(Model 303)
X-Y Recorder(Model RE 0089)
pH meter.

2. 試 藥

팔라듐(SPEX PD08 Industries, Inc., U.S.A.) 금속 0.1000g을 HCl(1:1)10ml와 HNO_3 (1:1)3ml에 용해시킨 다음에 산을 거의 중발시키고, 소량의 물에 녹여 100ml의 용량플라스크에 옮겨넣고 눈금까지 물로 묽히서 이것을 1000ppm Pd의 저장용액으로 하고 필요할때마다 묽히서 사용했다. 기타 본 실험에 사용된 시약들은 모두 특급시약이며 다시 정제하지 않고 사용하였다.

3. 實驗 方法

암모니아(5M)-염화암모늄(5M) 완충용액(pH10.0)을 지지전해질로 사용하고 구리와 팔라듐의 폴라로그래피를 작성하였다. 만일 구리함량은 대단히 많고 팔라듐은 소량만 존재하는데, 후자의 분석이 요청될 때에는 구리양의 약 10배에 상당하는 8-hydroxyquinoline(8-HQ)를 가하고 4분간 질소기체로 용존산소를 제거시킨 다음에 폴라로그래피를 작성한다. 이때

에는 구리의 플라로그람은 나타나지 않고 팔라듐의 것만 남게되므로 구리의 방해를 받지않게 된다.

III. 結果 및 考察

암모니아 원충용액(pH 10)을 사용하여 Cu(II) - Pd(II)계의 플라로그람을 그려본 결과는 그림1과

같이 이미 보고된 사실과 잘 일치되고 있음을 알 수 있었다. $E_{1/2}Cu(II)$ 와 $E_{1/2}Pd(II)$ 의 차이는 약 0.20 V정도이므로 비슷한 농도이면 두 성분의 동시정량 분석이 가능하다. 그러나 Cu(II)의 농도가 Pd(II)의 것보다 100배이상 증가되면 Pd의 피크에 중첩되어 Pd분석이 불가능해진다.

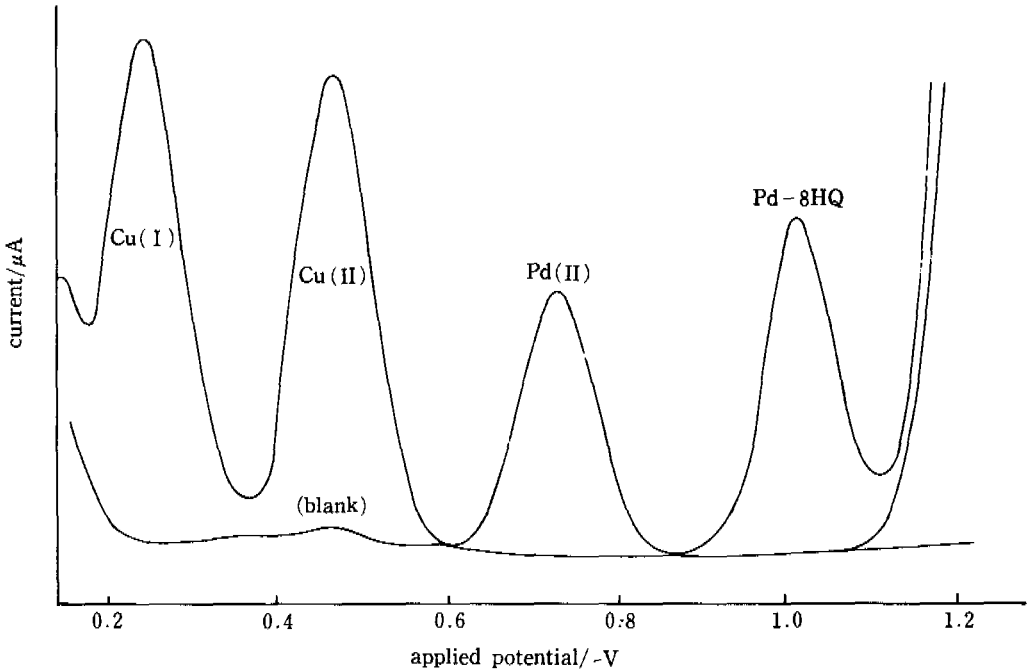


Fig 1. Differential pulse polarograms of copper, palladium, and Pd-8HQ complex in $NH_3-NH_4^+$ buffer.

(i) Masking agent의 選擇

Pd(II)分析時 Cu(II)의 반응성을 弱화시키기 위하여 이것의 안정한 착물을 형성시키려고 시도하였다.

8-hydroxyquinoline (oxine) (8HQ) (M. W. 145.15)은 알칼리금속이외의 금속이온들과 MOx_n에 상당하는 고체화합물을 잘 이루므로 중량분석에도 자주 이용되는 화합물이다.

Cu(II)는 pH3에서 강알칼리성용액에 이르기까지 8HQ와 침전을 잘 이룬다. Pd(II)도 pH3부근부터 침전이 이루어지지만 약 11보다 높은 pH에서는 침전되지 않는다고 보고되어⁽⁶⁾ 있다. 이 현상을 실험해본 결과 5M의 암모니아 원충용액에서 CuOx₂는 황록색의 침전이 이루어지지만 Pd(II)는 8-HQ의 존재하에서 가용성이었으므로 안전한 착이온으로 존재함을 예측할 수 있었다.

(ii) Pd-8HQ착화합물의 플라로그래피적 性質

1) 5M의 암모니아 원충용액을 지지전해질로 사용하고, Cu(II)와 Pd(II)의 혼합용액에 8HQ를 첨가시키면서 플라로그람을 그렸다. 8HQ의 농도가 증가함에 따라서 CuOx₂가 침전되어 Cu(II)의 피크전류가 감소하고 결국 사라짐을 볼 수 있었다. Cu(II)의 환원 피크가 없어지면서 동시에 Pd(II)의 환원 피크의 환원전위가 약간씩 음의 방향으로 이동해가다가 -1.0V vs S.C.E. 부근에서 최대 전류인 피크를 보이는 현상은 앞의 그림1과 같다. 이것은 Pd-8HQ착물의 안정도 증가로인한 환원전위의 변화로서, 8-HQ의 농도를 계속적으로 증가시키면서 피크가 변하는 모양을 그린 결과는 그림2와 같다. 그림에서 Pd(II)농도의 약 10배정도의 8-HQ농도가 존재할때에 (vi) 및 (vii)에서처럼 Pd의 환원전류는 최대값을 보였다. 이 리간드의 농도가 계속하

여 증가되면 피크의 전류크기가 다소 감소되면서 동시에 Epeak값도 점점 음전위쪽으로 이동되었다. 이상의 조건에서 Cu(II)와 Pd(II)공존시 Pd(II)만을 분석할 수 있음을 알 수 있었다.

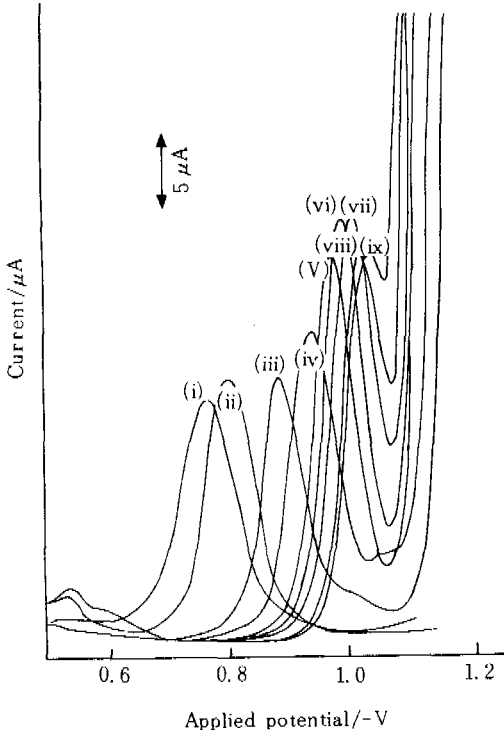


Fig 2 Effect of 8-hydroxyquinoline (8-HQ) to the differential pulse polarograms of Pd-8HQ complex (Pd conc: $6.0 \times 10^{-5} \text{M}$ in ammonia buffer: 8-HQ concentration: (i) to (ix); 0.0, 0.84, 1.7, 2.5, 3.9, 5.3, 6.7, 8.1 and $11.0 \times 10^{-4} \text{M}$ respectively.

Table 1. Effect of (8-HQ) on Pd-8-HQ peak in ammonia-ammonium chloride supporting electrolyte.

HQ Conc/ $1 \times 10^{-4} \text{M}$	$E_{\text{peak}}(\text{Pd}-8\text{HQ})/\text{-V}$	$i_{\text{peak}}/\mu\text{A}$	$\Delta E_{\text{peak}}/\Delta C(8\text{HQ})$
0	0.77	1.75	357.1
0.84	0.80	2.00	957.4
1.7	0.89	1.75	750
2.5	0.95	2.35	214
3.9	0.98	2.93	71.4
5.3	0.99	3.25	143
6.7	1.01	3.25	143
8.1	1.03	3.00	71
9.5	1.04	3.00	67
11.0	1.05	3.0	

그러나 리간드의 농도가 지나치게 과량으로 존재하면 Pd(II)-8HQ 착화합물이 용해도적을 초과하여 약간씩 침전될 가능성이 있으므로 Pd의 농도가 감소되어 피크높이가 낮아지는 것으로 생각된다. 한편 8-HQ의 농도가 지나치게 커지면 이 리간드 자체의 환원파가 Pd-8HQ착물의 환원파와 겹근되어 검출정도가 심해지므로 약 15배이상으로 과량 존재하면 Pd(II)의 분석이 다소 곤란하게 된다. $6 \times 10^{-5} \text{M}$ Pd(II)용액에 8-HQ리간드를 첨가시키면서 Pd착물피크의 전위와 전류가 변하는 관계는 표1에 수록하였다. 초기에는 8-HQ농도증분에 따른 Pd-8HQ착물의 피크전위 변화율, $\Delta E_{\text{peak}}/\Delta C(8\text{-HQ})$ 가 빠른 속도로 증가되지만 Pd농도보다 약 4배정도 리간드가 과량존재하면 이 변화율이 둔화되고 약 10배 일때에 피크전류가 최대값을 보였다. 따라서 Pd(II)농도보다 8-HQ리간드의 농도가 약 10배되는 조건을 최적상태로 정하였다.

2) 이 물질의 반응성을 조사하기 위하여 다음식을 이용하였다.

$$E_{\text{appl}} = E_{1/2} - \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{i}{i_d - i}$$

-0.9V에서 -1.0V사이에서 걸어준 전압과 이때 흐르는 전류값으로부터 E_{appl} 에 대한 $\log \frac{i}{i_d - i}$ 의 관계를 그림으로 그려보니 직선관계가 얻어졌다. 따라서 이 반응계는 기울기가 $\frac{2.3RT}{nF}$ 인 가역계⁽³⁾라고 말할 수 있으며 n값은 1.5와 2사이의 값을 보였다. (그림3)

3) 전해질의 완충용량

폴라로그래피의 기본원리에 의하면 faradaic current는 완충용액의 pH에 무관하다. 그러나 본 실험에 사용된 8-HQ(oxine)은 수용액중의 Cu(II)

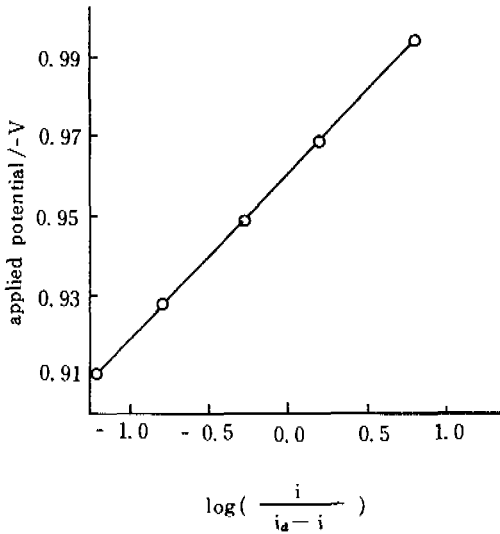


Fig 3 Reversibility of Pd-8HQ complex in $NH_3-NH_4^+$ supporting electrolyte.

Table 2. Temperature dependence on Pd-8HQ system(Pd: $5.6 \times 10^{-3}M$, 8HQ : $4.8 \times 10^{-4}M$)

Temp/°C	Epeak/-V	Ipeak/ μA	$\Delta I/\Delta T$
10.2	-1.05	2.30	—
15.2	-1.05	2.30	—
20.1	-1.00	2.40	0.02
25.0	-0.99	2.43	0.006
30.1	-0.98	2.48	0.01
35.4	-0.95	2.50	0.004

온도의존성은 10.2°C에서 35.4°C의 전체 온도범위에서 평균 1%/°C미만의 한계전류증가를 보일뿐이다. 이상의 실험 결과로 미루어볼때에 Pd-8HQ착물이 암모니아 지지전해질에서보인 한계전류는 비교적 순수한 확산전류(i_d)라고 판단된다.

(iii) 팔라듐의 검량선 작성

이상과 같은 Pd-8HQ착화합물의 전기화학적 거동으로부터 Pd착물의 확산전류를 분석에 이용하고자 다음과 같이 검량선을 작성하였다. 5M의 암모니아-염화암모늄지지전해질 용액에 37.74ppm($5.9 \times 10^{-4}M$)의 구리(II)를 넣고 8-HQ이 $6 \times 10^{-4}M$ 농도를 유지하도록 한다음에 Pd(II)의 표준 용액을 첨가시켰다. 침전 및 착물생성반응이 완결될 수 있도록 8분간 질소기체를 통과시킨다음에 그림4와 같이 미분펄스폴라로그래프를 작성하였다. 구리(II)나 8-HQ의 방해는 전혀 없었으며, 이 폴라로그래프를 이

나 Pd(II)와 오원고리 화합물을 이루게되므로 반응이 진행됨에 따라 H^+ 의 농도가 증가한다. 그 결과 1M의 암모니아 원충용액을 사용했을때는 반응계가 다소 불안정함을 느꼈고, 5M의 원충계를 사용하였드니 반응성이 개선되었다. 따라서 이와같은 착물반응의 연구시에는 원충용량을 충분히 높일필요가 있음을 알았다.

4) 온도의존성

폴라로그래피적 특성을 만족시켜주는 확산전류여부를 확인하는 방법으로 온도변화율을 조사해 보았다. 이중벽으로 되어있는 폴라로그래피셀(cell)주위를 온도가 조정된 항온수조의 물을 순환시키면서 전압-전류 특성을 조사해본 결과는 표2와 같았다.

이 표에 의하면 Epeak는 온도가 증가함에 따라서 양의 전위쪽으로 이동하는 경향이 있다. 이것은 예비실험에서 얻었던 결과 등으로 미루어보아 Pd-8HQ착물은 온도가 높아짐에 따라 약간 불안정해지는 경향이 있음을 뜻하는것 같지만, 실온부근에서는 매우 안정화되어 있다고 생각된다. 또한 Ipeak의

용하여 검량선을 작성해 보았드니 그림5와 같이 직선적인 관계를 보였다. Cd의 옥신착물도 환원파를 보였지만 -0.82V부근에서 나타났으므로 대과량으로 존재하지 않는다면 방해하지 않는다.

(iv) Cu(II)가 포함된 시료중의 Pd(II)분석

5M의 $NH_3-NH_4^+$ 원충용액 5.00ml를 온도를 조절할 수 있는 2중벽의 셀에 담았다. 이 지지전해질에 0.14M의 8-HQ용액 1.00ml를 가하고, Cu(II)가 포함된 시료용액 50 μl 를 넣고 20°C에서 약 10분동안 질소기체를 통과시키면서 용존산소를 제거시키는 한편, 황록색의 $Cu(Ox)_2$ 를 완전히 침전시켰다.

이 용액의 미분펄스폴라로그래프를 그린결과 Cu(II)의 환원 피크는 전혀 나타나지 않고 Pd-8HQ의 피크만 -1.03V부근에서 나타났다. 문헌 효과를 최소화하기 위하여 1,000ppm의 Pd(II)표준용액을

마이크로시린지로 50 μ l씩 첨가하여 표준첨가법으로 시료중의 Pd(II)농도를 산출하였다. 피크높이를 직접 측정하고, 표준첨가법으로 계산했을때에 시료중의 Pd(II)함량은 454ppm(4.27mM)으로 밝혀졌다. 5회 반복실험했을때에 표준편차는 0.054로서 3%를 약간 상회하는 정확도를 얻을 수 있으므로, 본 방법으로 분석한다면 일상분석에서 간편하게 비교적 좋은 결과를 얻을 수 있다. 시험용액의 pH는 초기의 9.20에서 실험종료시에는 8.23으로 다소 낮아졌다.

본 방법으로 Pd(II)의 농도가 10⁻⁷M수준의 것도 분석이 가능함을 알았지만, 본 실험에 사용된 시료의 농도가 비교적 큰 것이었으므로 미량분석에 관한 자세한 연구결과는 실시하지 않았다.

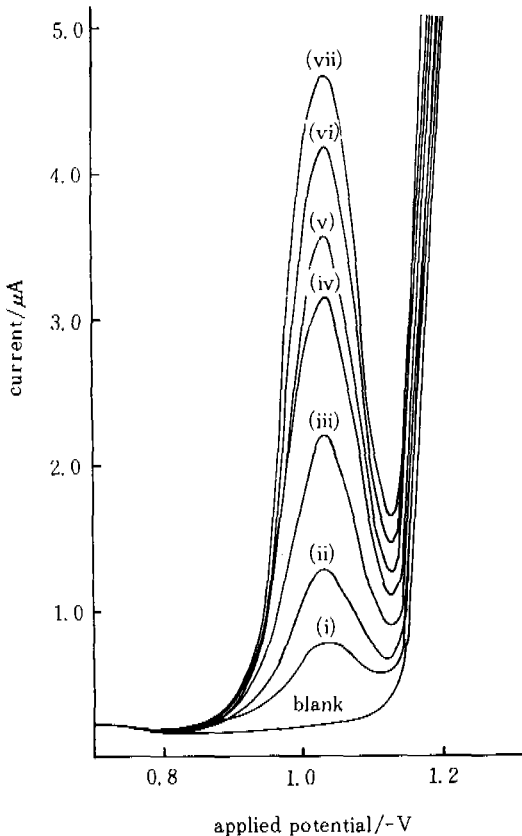


Fig 4 Differential pulse polarograms of Pd-8HQ complex in ammonia buffer in the presence of 37.74ppm Cu(II): (i) to (vii): 0.94, 1.88, 3.76, 5.63, 6.56, 7.49 and 8.42ppm Pd respectively.

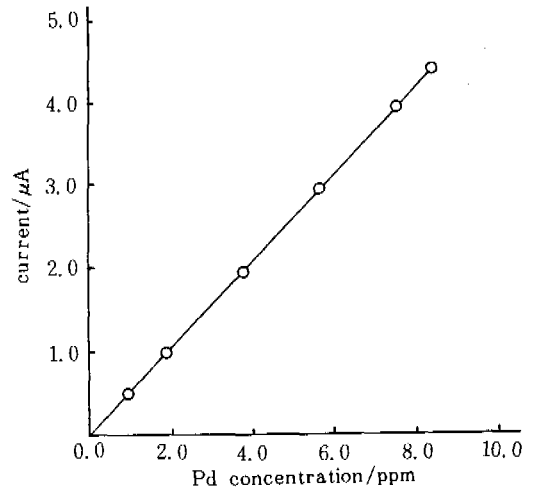


Fig 5 Calibration graphs of Pd-8HQ complex in the presence of excess copper(II) in $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ supporting electrolyte.

IV. 結 論

(1) $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 지지 전해질 용액에서 Cu(II)와 Pd(II)는 약 0.2V정도 떨어진 위치에서 미분펄스 플라로그래피 피크를 보이므로 동시 정량분석이 가능하다.

(2) 만일 Cu(II)가 과량존재하고 소량의 Pd(II)가 존재한다면 Pd(II)의 피크와 겹치므로 Pd(II)분석을 곤란케 한다.

(3) PH 9.20부근의 암모니아-염화암모늄 지지 전해질에 8-HQ(옥신)를 가하면 Cu(II)는 황록색의 $\text{Cu}(\text{Ox})_2$ 로 침전되고 Pd-8HQ착물은 아민착물일때 보다 약 0.25V정도 음전위쪽으로 피크의 위치가 이동된다. ($E_{1/2}\text{Pd-8HQ} = -1.03\text{V}$)

(4) 이 Pd-8HQ착물은 가역성인 확산전류가 Pd(II) 농도에 비례하는 결과를 보였다.

(5) 계를 안정화시키기 위하여 지지 전해질의 농도는 5M정도로 완충용량을 증가시켰다.

(6) 본 방법으로 과량의 Cu(II)가 포함된 시료중의 Pd(II)를 분석하였을때 표준편차는 0.054로 비교적 좋은 결과를 얻었다.

참 고 문 헌

1. J. Heyrovsky and P. Zuman, Practical Polarography, p191, Academic Press, London & New York, (1968).

2. *ibid* p196.
3. P. Zuman and C. L. Perrin, *Organic Polarography*, p241, John Wiley & Sons, Inc, (1967)
4. *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, vol.3, p188, F. D. Snell and C. L. Hilton, ed., Interscience publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc.(1979).
5. *ibid* p190(1979)
6. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, and S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, 4th ed., p279, Macmillan co.(1969)
7. K. N. Thimmaiah, G. T. Chandrappa, H. S. Gowda and A. T. Gowda, *J. Indian Chem. Soc.*, 61(4), 360 - 362(1984).
8. A. T. Gowad, N. M. M. Gowda and H. S. Gowda, *Microchem. J.*, 32(2), 206 - 210(1985).
9. G. Chang, C. Li, Y. Hu, Y. Fan, and M. An, *Fenxi Huaxue*, 3(10), 775 - 778(1985).
10. A. Kumar, M. Gautam, and B. K. Puri, *Microchem. J.*, 33(2), 256 - 263(1986).
11. F. Capitan Garcia, F. Salinas, and J. Rodriguez Gordillo, *Afinidad*, 42(395), 87 - 90(1985).
12. M. Huang, and T. Kang, *Fenxi Huaxue*, 11(9), 660 - 664, (1983).
13. A. Asuero, A. M. Jimenez, and M. A. Herrador, *Analyst*, 111(7), 747 - 755(1986).
14. P. Sarka, P. K. Paria, and S. K. Majumdar, *J. Indian Chem. Soc.*, 65(2), 117 - 118(1988).
15. C. Torres, A. G. Asuero, and M. A. Herrador, *Rev. Chim(Bucharest)*, 39(1), 79(1988).
16. B. K. Deshmukh, and M. G. Awari, *Chem. Anal. (warsaw)*, 32(3), 369 - 372(1987).
17. N. Motekov, L. Jancar, and L. Sommer, *Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae Brun.*, 18(3 - 4), 105 - 114(1988).
18. L. R. M. Pitombo and E. Flumignan, *Anal. Lett.*, 21(7), 1259 - 1272(1988).
19. V. Michailova, B. Evtimova, and D. Nonova, *Anal. Chim. Acta*, 207(1 - 2) 373 - 377(1988).
20. E. D. Prudnikov, and Yu. S. Shapkina, *Zh. Anal. Khim.*, 38(11), 2019 - 2022(1983).
21. M. Satake, G. Kano, M. C. Mehra, M. Katyal, and B. K. Puri, *Ann. Chim.* 76(1 - 2), 45 - 48(1986).
22. Yu. A. Zolotov, A. N. Shkiv, V. A. Vilenkin, E. P. Zdorova, and E. G. Rukhadze, *Zh. Anal. Khim.*, 43(7), 1266 - 1272(1988).. Sun, *Huaxue Shiji*, 10(2), 73 - 74, 103(1988).
24. I. P. Alimarin, Yu. S. Nikitin, V. M. Ivanov, T. A. Bolshova, E. M. Basova, and N. B. Morozova, *Dokl. Akad. Nauk SSR*, 288(5), 1112 - 1115(1986).
25. B. J. Mueller, and R. J. Lovett, *Anal. Lett.*, 18(A19), 2399 - 2419(1986).
26. K. Endo, S. Igarashi, and T. Yotsuyanagi, *Chem. Lett.*, 10, 1711 - 1714(1986).
27. Z. A. Ryspekova, and Z. Kh. Azimova, *Zavod. Lab.*, 52(6), 32 - 34(1986).
28. T. D. Fedotova and A. G. Kireyanova, *Izv. Sib. Otd. Akad. SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 17(6), 110 - 112(1985).
29. G. Ramis Ramos and R. Ibanez Tomas, *Microchem. J.*, 33(3), 379 - 383(1986).
30. M. Eto, *Bunseki Kagaku*, 35(4), 406 - 408(1986).
31. K. Vytras, J. Kalous, B. Simikova, J. Cerna, and I. Silena, *Anal. Chim. Acta*, 209(1 - 2), 357 - 361(1988).
32. Y. Yu, *Fen Huaxue*, 14(6), 479(1986),
33. L. Oniciu and L. Muresan, *Rev. Chim.*, 34(2), 170 - 173(1983).
34. S. Sacha, *Chem. Anal.*, 29(4), 449 - 453(1984).
35. R. S. Sindhu, A. Yadav, R. P. Singh, and M. Katyal, *J. Inst. Chem.*, 57(5), 209 - 210(1985).
36. Y. X. Zhang, C. M. Wang, and Y. M. Qu, *Mikrochim. Acta*, I (3 - 4), 291 - 300(1984).
37. G. K. Budnikov, V. N. Maistrenko, and K. H. Reddy, *Talanta*, 34(1), 219 - 222(1987).
38. R. Streen, Vasulu, V. S. R. Rao, and K. H. Reddy, *Analyst*, 110(4), 411 - 412(1985).
39. N. A. Ezerskaya, I. N. and Kiseleva, *Zh. Anal. Khim.*, 39(9), 1541 - 1549(1984).
40. Burce F. Greek, *Chemical & Engineering News*, 67(22), 35(1989).
41. E. Kavlentis, *Anal. Lett.*, 21(9) (1988).
42. Y. Zhang, C. Wang, W. Yang, and X. Zhuo, *Fenxi Shiyanshi*, 5(4) (1986).