

화학발광법에 의한 수용액 중의 선택적 수은(II) 이온 정량

김경민 · 장택균 · 김영호¹ · 오상협² · 이상학^{*}

경북대학교 화학과, ¹경북대학교 차세대에너지기술연구소,

²한국표준과학연구원 대기환경표준센터

(2011. 5. 30. 접수, 2011. 6. 13. 승인)

Selective determination of mercury (II) ion in aqueous solution by chemiluminescence method

Kyung Min Kim, Taek Gyun Jang, Young Ho Kim¹, Sang-Huyb Oh² and Sang Hak Lee^{*}

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

¹*Research Institute of Advanced Energy Technology, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea*

²*Center for Gas Analysis, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon, 305-340, South Korea*

(Received May 30, 2011; Accepted June 13, 2011)

요약: 루미놀 화학발광 시스템(luminol-H₂O₂)을 이용하여 수용액 중의 수은(II) 이온을 선택적으로 정량분석 하였다. 루미놀과 과산화수소의 반응에서 촉매작용을 하는 구리(II), 철(III), 크롬(III) 이온 등 다양한 금속이온의 농도를 정량분석한 연구결과가 보고되어 있다. 본 연구에서는 수은(II) 이온이 루미놀과 과산화수소의 반응에서 다른 금속이온과 같이 촉매작용을 하는 것을 관찰하였으며, 수용액 중 수은(II) 이온의 정량분석 조건을 최적화하기 위하여 반응시간, pH등에 따른 영향을 조사하였다. 또한 수은이온이 갖는 1가와 2가 산화수 중에서 수은(I) 이온은 루미놀과 과산화수소의 반응에 있어서 촉매작용을 하지 않았을 뿐만 아니라 반응에 어떠한 영향도 미치지 않았다. 또한 수은(I)과 수은(II) 이온이 공존하는 수용액 중의 수은(II) 이온의 분석과정에서 수은(I) 이온의 방해 효과는 관찰되지 않았다. 이를 바탕으로 하여 루미놀 화학발광 시스템을 이용하여 수용액 중의 수은(II) 이온만 선택적으로 분석하는 것이 가능하다는 결과와 함께 화학발광분석법과 ICP분석법으로부터 얻은 실험결과를 비교하여 수용액 내에 존재하는 수은 이온의 산화수별 농도를 확인할 수 있다. 루미놀 화학발광 시스템의 최적 분석조건 하에서, 수용액 중의 선택적 수은(II) 이온의 정량분석을 위해 얻은 검정곡선에서 직선성이 성립하는 농도범위는 $1.25 \times 10^{-5} \sim 2.50 \times 10^{-3}$ M이며, 이때 상관계수는 0.991이고, 검출한계는 1.25×10^{-7} M이었다.

Abstract: A selective determination method of mercury (II) ion in aqueous solution by luminol-based chemiluminescence system (luminol CL system) has been developed. Determination of metal ions such as copper (II), iron (III), chromium (III) ion in solution by the luminol CL system using its catalytic role in the reaction of luminol and hydrogen peroxide has been reported by several groups. In this study, the catalytic activity of mercury (II) ion in the reaction of luminol and hydrogen peroxide was observed by the enhanced CL intensity of the luminol CL system. Based on this phenomenon, experimental conditions of the luminol CL system were

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)53-950-5338 Fax : +82-(0)53-950-6330

E-mail : shlee@knu.ac.kr

investigated and optimized to determine mercury (II) ion in aqueous solution. While mercury (II) ion in mixed sample solution containing mercury (I) and (II) ions highly enhanced the CL intensity of the luminol CL system, the mercury (I) ion could not enhanced the CL intensity. Thus selective determination of the mercury (II) ions in a mixture containing mercury (I) and (II) ions could be achieved. Each concentration of mercury (I) and (II) ions in aqueous solution can be obtained from the results of the CL method that give the concentration of only mercury (II) ion and the inductively coupled plasma (ICP) method that give the total concentration of mercury ions. On the optimized conditions, the calibration curve of mercury (II) ion was linear over the range from 1.25×10^{-5} to 2.50×10^{-3} M with correlation coefficient of 0.991. The detection limit of mercury (II) ion in aqueous solution was calculated to be 1.25×10^{-7} M.

Key words: mercury (II) ion, chemiluminescence, luminol, metal ion determination

1. 서 론

수은은 인류가 가장 오래 전부터 사용한 원소 중에 하나이며, 자연상태에 존재하는 금속수은(Hg^0)은 은회색의 액체상태를 갖는데 이것이 산화되어 수은(I) 이온(mercurous, Hg_2^{2+}) 또는 수은(II) 이온(mercuric, Hg^{2+})과 같은 이온상태의 염을 형성한다. 또한 수은은 유기물과 반응하여 유기수은중(alkylmercury, alkoxy mercury, 그리고 phenylmercury 등)으로 존재하기도 한다.^{1,2} 수은의 다양한 화학적 성질을 사용하여 금광, 금속 추출, 제지산업, 그리고 유기합성 촉매 등 여러 산업분야에 유용하게 사용되고 있는데 이 산업에서 사용된 후의 수은이 산업폐수 속에 포함되어 하천이나 해수 등에 유입되고, 화력발전소나 주거용 난방유의 연소과정에서 발생한 수은이 공기 중으로 방출되어 대기뿐만 아니라 토양 등을 오염시키고 있다.³⁻⁷ 이와 같이 배출된 수은은 환경오염을 비롯하여 인체의 건강에 미치는 악영향이 심각하여 세계보건기구(WHO)를 중심으로 수은에 의한 오염과 수은중독이 국제사회에서 주목을 받고 있다.⁸ 인체 내에 흡수된 수은은 혈액과 조직 내 단백질과 결합하여 수은의 체외 배출을 어렵게 만들어 인체 내에 축적된다. 수은의 단기적 노출에 의한 증상은 중추신경계에 영향을 주어 운동실조증, 지각이상, 시신경 장애, 청신경 손상 그리고 유아의 경우 신경계통 발달 장애 등을 일으키고, 장기적으로 노출되었을 때는 신경과민, 우울증, 인격장애 등의 증상을 보인다고 알려져 있다.⁹⁻¹⁰ 또한 상대적으로 저농도의 수은에 장기간 노출되었을 경우에 유전자변형과정(genotoxic processes)이 일어날 수 있다는 연구보고가 최근에 발표되었다.¹¹⁻¹²

미량의 수은을 선택적으로 정량분석하기 위해 다양

한 분리·분석법에 대한 연구가 지난 이십 년 동안 지속적으로 진행되어 오고 있다. 일반적으로 수은을 정량 분석하기 위해 개발된 방법으로는 colorimetry¹³, cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS)¹⁴, atomic fluorescence spectrometry¹⁵, microwave-induced plasma coupled with cold-vapor method (CV-MIP)¹⁶, neutron activation analysis¹⁷, inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)¹⁸, electrometry¹⁹, high-performance liquid chromatography (HPLC)^{20,21} 등이 있으며, 최근에는 형광발광법에 기반한 quantum dots²²이나 optical chemical sensor²³를 이용하여 수은을 정량분석하는 방법이 활발히 연구되고 있다. 이와 같은 다양한 분석방법 중에서 형광발광법은 형광 전구체를 들뜨게 만드는 광원과 단색화장치가 필요하기 때문에 장치의 구성이 복잡하고 소형화가 어렵다는 한계가 있다. 또한 상기 ICP-MS를 비롯한 여러 분석방법들은 대부분 수은 이온이 갖는 두 가지 산화수인 수은(I)와 수은(II) 이온을 구분하지 못하고 전체 수은 이온의 양만을 분석하고 있다는 한계점이 있다. 미량의 금속이온을 고감도로 분석할 수 있는 화학발광법은 화학반응에 의해 발생하는 빛의 세기를 검출함으로써 분석을 수행하기 때문에 광원과 단색화장치 없이 비교적 간단한 장치로 구성할 수 있으며, 바탕잡음이 작기 때문에 높은 신호 대 잡음비(S/N비)를 갖는다는 장점이 있다. 따라서 화학발광법을 이용한 분석은 극미량의 물질을 분석할 수 있는 우수한 감도를 가지며 정량분석에서 중요한 검정곡선 상의 넓은 직선성 범위를 가진다.^{24,25}

본 연구에서는 루미놀 화학발광 시스템(luminol- H_2O_2)에서 수은(II) 이온이 촉매작용을 하여 화학발광 세기가 증가하는 현상을 관찰하였고, 수용액 중의 수은(II) 이온 정량분석을 위한 최적 분석조건을 구하기

위해서 화학발광에 영향을 미치는 루미놀과 과산화수소의 반응시간, 최적농도, pH등에 대해서 조사하였다. 또한 루미놀 화학발광 시스템을 이용하여 수은(II) 이온의 선택적 정량을 위한 수은(I) 이온의 방해작용 대해서 조사하였으며, 루미놀 화학발광 시스템의 최적 반응 조건 하에서 극미량 수은(II) 이온 정량분석을 위한 검정곡선을 얻었다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용한 수은(II) 이온 저장용액은 $HgCl_2$ (Yakuri Pure Chemicals Co., Japan)를 탈이온수에 녹여 5.0×10^{-2} M, 수은(I) 이온 저장용액은 $HgNO_3 \cdot H_2O$ (Kanto Chemicals Co., Japan)를 탈이온수에 녹여 1.0×10^{-3} M, 그리고 루미놀(Sigma-Aldrich, U.S.) 용액은 1 M NaOH용액을 첨가하면서 탈이온수에 녹여 최종 pH 12.5의 2.0×10^{-3} M로 만들었다. H_2O_2 용액은 95% (w/w) 과산화수소(Junsei Chemical Co., Japan)를 탈이온수에 희석하여 1.0×10^{-2} M로 만들어 사용하였다. pH 조절을 위해 1 M NaOH 용액을 100배 희석하여 0.01 M NaOH용액(pH 12)으로 만들었으며, pH 미터를 이용하여 최종적으로 pH를 확인하였다. 증류수는 Mill1-Q water system (Millipore, Bedford, MA)으로 얻은 3차 탈이온수를 사용하였으며, 모든 용액은 실험직전에 적당한 농도로 희석하여 사용하였다.

2.2. 기구 및 장치

본 실험에서 사용한 분광형광계는 Model F-4500 Spectrofluorimeter(Hitachi, Japan)이며, 광원을 꺼놓은 상태에서 실험을 실시하였다. 시료의 화학발광을 측정하는 발광검출기(emission detector)로는 Model R928 (Hamamatsu, Japan) 광전증배관(PMT)을 각각 사용하였으며, PMT에는 700 V의 전압이 걸리도록 하였다. 방출 단색화장치(emission monochromator)의 출구슬릿크기(exit slit width)는 10.0 nm, 스캔 속도(scan speed)는 1,200 nm/min로 설정하였으며, median smoothed를 통해 바탕잡음을 보정하였다.

2.3. 분석과정

루미놀 화학발광 시스템의 수은(II) 이온 농도에 따른 화학발광세기를 측정하기 위하여 다음과 같은 절차에 의해 실험을 진행하였다. 0.01 M NaOH 용액(pH 12) 0.4 mL를 마이크로 피펫으로 취하여 석영 셀

에 주입하고, 1 mM 루미놀 용액과 10 mM 과산화수소 용액을 각각 0.4 mL를 첨가하여 총 1.2 mL 부피의 용액을 석영 셀에 넣은 후, 분광계의 시료도입장치에 고정시킨 후 각 농도별로 제조된 수은(II) 이온 표준용액 0.4 mL를 셀에 주입한 뒤 화학발광을 측정하였다.

화학발광에 의한 방출 스펙트럼 측정과 데이터 처리는 다음과 같이 실시하였다. 방출 스펙트럼은 350~530 nm 범위에서 측정하였다. 각 수은(II) 이온 농도별로 측정된 스펙트럼에서의 화학발광세기는 스펙트럼에서 가장 높은 봉우리가 위치하는 420 nm에서 측정하였으며, 이 때의 신호세기로 검정곡선을 도식하였다. 검정곡선 작성은 수은(II) 이온 농도에 대한 화학발광세기의 눈금을 로그 값으로 변환하여 도식하였다. 각 시료당 3번 이상 측정하여 평균값을 구하였으며, 검출한계를 계산할 때는 신호 대 잡음비를 3으로 정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 루미놀 화학발광 시스템의 방출 스펙트럼

루미놀 화학발광 시스템을 사용하여 350~530 nm 파장 대에서 루미놀 0.25 mM과 과산화수소 2.50 mM에 수은(I) 이온과 수은(II) 이온을 각각 첨가하였을 때의 방출 스펙트럼을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 루미놀 화학발광 시스템에 수은(II) 이온을 0.025 mM

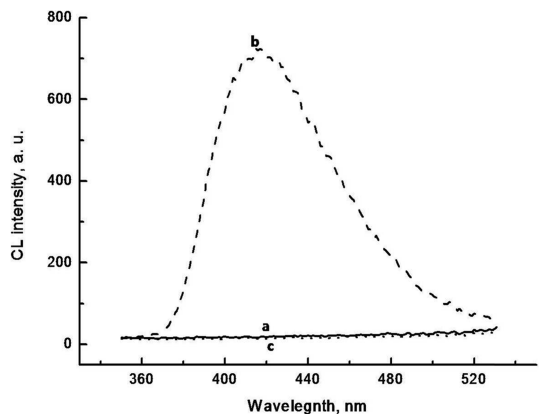


Fig. 1. Emission spectra of luminol CL system with/without mercury (I) or (II) ions. (a) luminol CL system without mercury ion (added 0.4 mL of DI water), (b) with mercury (II) ion (added 0.4 mL of 0.025 mM Hg^{2+}), and (c) with mercury (I) ion (added 0.4 mL of 0.025 mM Hg^+). Conditions: [luminol], 0.25 mM; [H_2O_2], 2.5 mM; and pH, 13.

넣었을 때(b) 촉매작용에 의하여 화학발광세기가 40배 가량 증가하였고, 수은(II) 이온을 0.025 mM 첨가하였을 때(c)는 바탕신호(a)와 거의 동일한 스펙트럼을 얻었다. 수은과 같이 두가지 이상의 산화수를 가지는 전이금속이온은 과산화수소가 분해되는 과정에서 촉매작용을 하여 수퍼옥사이드($\bullet\text{O}_2^-$)의 생성속도를 증가시키는 것으로 판단되며, 이 수퍼옥사이드가 루미놀과 반응하여 들뜬상태의 3-아미노프탈레이트를 생성함으로써 빛을 발산하게 된다.^{26,27}

3.2. 수은(II) 이온 촉매 하 루미놀 화학발광 시스템의 반응속도

루미놀 0.25 mM과 과산화수소 2.50 mM에 수은(II) 이온을 0.10 mM 첨가하였을 때 방출과장을 420 nm로 고정시키고 시간 변화에 따른 화학발광세기를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 수은(II) 이온 촉매의 존재 하에서 루미놀 화학발광 시스템은 비가역적 반응이며, 또한 화학발광 지속시간이 비교적 짧기 때문에 측정시간 조절이 매우 중요하다.²⁸ 감도에 직접적인 영향을 미치는 검정감도(calibration sensitivity)와 분석감도(analytical sensitivity)의 최적화를 위하여 각각 측정방법과 분광계를 다음과 같이 설정하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 수은(II) 이온 주입 후 시간에 따라 화학발광세기가 급격히 감소함으로 최대검정감도에서 측정하기 위해 수은(II) 이온을 셀에 주입과 동시에 측정하였으며, 분광계의 지연시간(delay time)을 0 초로 설정하였다. 단색화장치의 스캔속도(scan speed)를 증가시킬 때 측정시간을 단축하여 검정감도는 향상되나, 분석감도에 영향을 주는 재현성(reproducibility)이

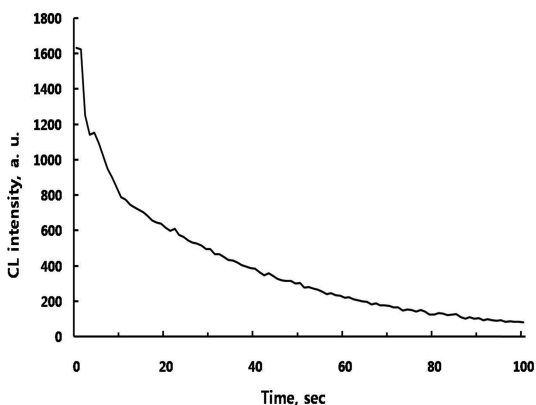


Fig. 2. The kinetics of luminol CL system with mercury (II) ion catalysis: [luminol], 0.25 mM; $[\text{H}_2\text{O}_2]$, 2.5 mM; $[\text{Hg}^{2+}]$, 0.10 mM; pH, 13; λ_{em} , 420 nm.

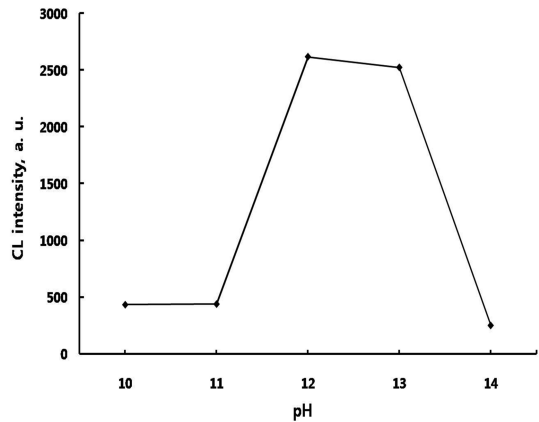


Fig. 3. Effect of pH on chemiluminescence intensity of the luminol CL system: [luminol], 0.25 mM; $[\text{H}_2\text{O}_2]$, 2.5 mM; $[\text{Hg}^{2+}]$, 0.025 mM; λ_{em} , 420 nm.

저하되었다. 그리하여 스캔속도를 화학발광세기의 상대표준편차(RSD)가 3% 이내로 수렴하는 1,200 nm/min으로 최적화하였다.

3.3. pH에 따른 영향

루미놀 화학발광 시스템에서 수은(II) 이온의 촉매효과를 이용하여 정량분석을 수행할 때, 최적 pH조건을 구하기 위해 pH의 영향을 조사하였다. 루미놀 산화반응은 염기성 조건에서 활성화 된다고 보고되어 있는데,²⁹ pH 10~14 범위에서 화학발광세기를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. pH 12~13 사이에서 가장 큰 화학발광 세기를 나타내었고, pH 14에서는 화학발광의 세기가 급격히 감소하는데, 그 이유는 수은(II) 이온이 과량의 수산화이온(OH^-)과 반응하여 황색의 침전물(HgO)을 생성하여 촉매 활성을 가지는 수은(II) 이온이 감소하고, 또한 침전물에 의한 빛의 흡수로 화학발광세기가 급감하는 것으로 판단된다.³⁰

3.4. 수은(I) 이온의 방해 효과

루미놀 화학발광 시스템에서 수은(I) 이온의 방해효과를 조사하기 위해 수은(II) 이온 농도가 0.025 mM인 수용액에 수은(I) 이온을 각각 0.1, 1, 10배의 몰 비율로 첨가하였을 때의 화학발광세기를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 화학발광세기는 각 시료당 3회 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였다. 각 시료의 측정결과 재현성을 나타내는 상대표준편차가 2.3%인데, 수은(I) 이온 첨가에 의한 최대오차가 1.5%인 것으로 미루어 수은(II) 이온의 촉매효과는 수은(I) 이온에 의

Table 1. Interference effects of Hg(I) ion : [luminol], 0.25 mM; [H₂O₂], 2.5 mM; [Hg²⁺], 0.025 mM; pH, 12; λ_{em}, 420 nm

Molar ratio of added [Hg ⁺] ^a	0	0.1	1	10
CL intensity (average ± standard dev.) ^b	1203 ± 32	1221 ± 36	1211 ± 21	1192 ± 26

^arelative amount of [Hg⁺] against 0.025 mM of [Hg²⁺]

^baverage of 3 measurements.

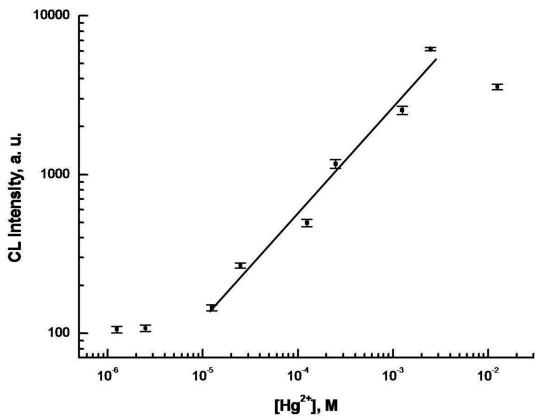


Fig. 4. Calibration curve for Hg(II) ion on chemiluminescence: [luminol], 0.25 mM; [H₂O₂], 2.5 mM; pH, 12; λ_{em}, 420 nm.

가함에 따라서 화학발광의 세기도 증가하는 경향을 나타내었으며, 수은(II) 이온 농도에 따른 화학발광 세기를 나타내는 검정곡선 상의 직선성을 갖는 범위가 넓고 검출한계가 낮은 결과를 얻었다. 또한 수은(I) 이온은 루미놀 화학발광 시스템에서 화학발광 반응에 영향을 미치지 않는다는 결과를 얻었는데 이를 바탕으로 하여 수은(I)과 수은(II) 이온들이 공존하는 용액 중의 수은(II) 이온만 선택적으로 정량분석하는 것이 가능하다는 결과를 얻었다. 그러므로 ICP 분석과 같은 시료 중의 전체 수은 이온의 양을 분석하는 방법과 본 연구의 루미놀 화학발광 시스템을 사용한 선택적인 수은(II) 이온 정량분석 방법을 사용함으로써 수용액 중의 수은이온의 산화수별 농도를 정량분석하는 것이 가능하다.

해 거의 영향을 받지 않는다고 결론 내릴 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

3.5. 검정곡선

루미놀 화학발광 시스템에서 시료용액 중의 수은(II) 이온을 정량하기 위하여 최적 분석조건에서 수은(II) 이온 농도에 따른 화학발광세기를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 루미놀과 과산화수소 농도를 각각 0.25 mM과 2.5 mM로 하였으며, pH는 12로 조절하였고 420 nm에서 방출되는 화학발광세기를 측정하였다. 검정곡선에서 직선성이 성립하는 범위는 1.25×10⁻⁵~2.50×10⁻³ M이었으며, 이 구간에서의 상관계수는 0.991이었고 직선성 범위내에서 정밀도를 나타내는 상대표준편차(RSD)의 평균은 2.86%였다. 검출한계는 1.25×10⁻⁷ M이었으며, 20회 측정된 바탕신호의 평균에 표준편차를 3배한 값을 더하여 화학발광세기 측정시 동일한 값을 나타내는 수은(II) 이온 농도를 검출한계로 산출하였다.

참고문헌

1. B. H. Sipple and J. Swartout, 'Mercury study report to Congress', Vol 5, Environmental protection agency, Washington D.C., 1997.
2. C. Baird and M. Cann, 'Environmental chemistry', 3rd Ed., W. H. Freeman & company, New York, 2004.
3. M. Gochfeld, *Ecotox. Environ. Safety*, **56**(1), 174-179 (2003).
4. C. Anthony, *Water Air Soil Poll.*, **98**(2), 241-254 (1997).
5. Y. Wu, S. Wang, D. Streets, J. Zhao, M. Chen and J. Jiang, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5312-5318 (2006).
6. D. Streets, J. Hao, Y. Wu, J. Jiang, M. Chan, H. Tian and X. Feng, *Atmos. Environ.*, **39**, 7789-7806 (2005).
7. M. S. Landis, G. J. Keeler, K. I. Al-Wali and R. K. Stevens, *Atmos. Environ.*, **38**, 613-622 (2004).
8. WHO-IPCS. Environmental health criteria. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc101.htm#PartNumber:10>

4. 결 론

루미놀 화학발광 시스템에서 수은(II) 이온이 촉매 작용을 함으로써 화학발광 세기가 크게 증가하는 결과를 얻었다. 수용액 중의 수은(II) 이온의 농도가 증

9. P. B. Tchounwou, W. K. Ayensu, N. Ninashvili and D. Sutton, *Environ. Toxicol.*, **18**(3), 149-175 (2003).
10. H. A. Young, D. A. Geier and M. R. Geier, *J. Neurol. Sci.*, **271**(1), 110-118 (2008).
11. G. A. Westpha, S. Asgari, T. G. Schulz, J. Bunger, M. Muller and E. Hallier, *Arch. Toxicol.*, **77**(1), 50-55 (2003).
12. A. Cebulska-Wasilewska, A. Panek, Z. Zabinski and P. Moszczynski, *Mutat. Res.*, **586**, 102-114 (2005).
13. N. Strafford and P. F. Wyatt, *Analyst*, **61**, 528-535 (1936).
14. H. Smith, *Anal. Chem.*, **35**, 635-636 (1963).
15. J. D. Winefordner and R. A. Staab, *Anal. Chem.*, **36**(7), 1367-1369 (1964).
16. K. Tanabe, K. Chiba, H. Haraguchi and K. Fuwa, *Anal. Chem.*, **53**, 1450-1453 (1981).
17. J. Tolgyessy and E. H. Klehr, 'Nuclear Environmental Chemical Analysis', Wiley, New York, 1987.
18. A. Stroh, U. Voellkopf, E. R. Denoyer, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1201-1206 (1992).
19. J. D. Winefordner and T. J. Vickers, *Anal. Chem.*, **36**, 161-168 (1964).
20. B. Aizpun, M. L. Fernandez, E. Blanco and A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**(11), 1279-1284 (1994).
21. J. Qvarnstrom, Q. Tu, W. Frech and C. Ludke, *Analyst*, **125**(6), 1193-1197 (2000).
22. H. Li, Y. Zhang and X. Wang, *Microchim. Acta.*, **160**, 119-123 (2008).
23. M. Yuan and Y. Li, *Org. Lett.*, **9**(12), 2313-2316 (2007).
24. I. P. A. Morais, I. V. Toth and O. S. S Gangel, *Talanta*, **66**(2), 341-347 (2005).
25. A. M. Powe, S. Das, M. Lowry, B. El-Zahab, S. O. Fakayode, M. L. Geng, G. A. baker, L. Wang, M. E. McCarrroll, G. Patonay, M. Li, M. Aljarrah, S. Neal and I. M. Warner, *Anal. Chem.*, **82**(12), 4865-4894 (2010).
26. C. Xiao, D. A. Palmer, D. J. Wesolowski, S. B. Lovitz and D. W. King, *Anal. Chem.*, **74**(9), 2210-2216 (2002).
27. J. C. Miller and J. N. Miller, 'Statistics for Analytical Chemistry', 2nd Ed., Ellis Horwood, Chichester, England, 1988.
28. Z. Zhang, S. Zhang and X. Zhang, *Analytica. Chimica. Acta.*, **541**(1-2), 37-47 (2005).
29. J. P. Auses, S. L. Cook and J. T. Maloy, *Anal. Chem.*, **47**, 244-249 (1975).
30. X. F. Wang and L. Andrews, *Inorg. Chem.*, **44**(1), 108-113 (2005).