

## Respon Ganda Elektrode Kawat Emas Terlapis Polipirol Terhadap Kation Dan Anion Dari Surfaktan Nads

Abdul Haris Watoni<sup>1)\*</sup>

1) Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Haluoleo, Kendari, 93232, Indonesia

### Abstract

*The coating of gold wire electrode as working electrode with polypyrrole through electropolymerization by cyclic voltammetry was performed in the 0.01 M pyrrole solution containing  $1,0 \times 10^{-4}$  M HDS dopant and 0.01 M KCl, KBr, and KI supporting electrolytes, respectively. The coated electrode prepared by KCl supporting electrolyte has the respon toward  $\text{Na}^+$  cations with highest sensitivity of 44.0 mV/decade in the concentration range of  $5,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-3}$  M and toward  $\text{DS}^-$  anions with highest sensitivity of 26.2 mV/decade in the concentration range of  $1,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-12}$  M. Coated electrode prepared by KBr supporting electrolyte might respon toward  $\text{Na}^+$  cations with highest sensitivity of 42.4 mV/decade in the concentration range of  $5,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-3}$  M and toward  $\text{DS}^-$  anions with highest sensitivity of 35.0 mV/decade. The coated electrode prepared by KI supporting electrolyte has a respon toward  $\text{Na}^+$  cations with highest sensitivity of 49.2 mV/decade in the concentration range of  $5,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-3}$  M and toward  $\text{DS}^-$  anions with highest sensitivity of 16.5 mV/decade in the concentration range of  $1,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-9}$  M.*

*Key Words: electropolymerization, supporting electrolytes, sensitivity.*

*Received: 13 November 2011, Accepted: 20 December 2011*

### Abstrak

Dalam penelitian ini telah dilakukan pelapisan elektrode kawat emas dengan polipirol secara elektropolimerisasi voltametri siklik dalam sel elektrolisis. Elektropolimerisasi dilakukan dalam larutan pirol 0,01 M yang mengandung dopan HDS  $1,0 \times 10^{-4}$  M dan elektrolit pendukung KCl, KBr dan KI 0,01 M. Dengan elektrolit pendukung KCl, KBr, dan KI, elektrode kawat terlapis yang diperoleh mampu merespon kation  $\text{Na}^+$  pada rentang masing-masing konsentrasi  $5,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-3}$  M,  $1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-3}$  M, dan  $1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-3}$  M. Respons terhadap anion  $\text{DS}^-$  masing-masing dalam rentang konsentrasi  $1,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-12}$  M,  $1,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-12}$  M dan  $1,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-9}$  M. Sensitivitas elektroda terhadap masing-masing elektrolit adalah 44,0; 42,4 dan 49,2 mV/siklus untuk  $\text{Na}^+$ , serta 22,6; 35,0; dan 16,5 mV/siklus.

Kata kunci: elektropolimerisasi, elektrolit pendukung, sensitivitas.

Diterima: 13 November 2011, Disetujui untuk dipublikasikan: 20 Desember 2011

\*Penulis Korespondensi/corresponding author: Telp.081910553124, +62 401 319192, Fax. +62 401 3190496  
E-mail: Hariswatoni@yahoo.co.id

## 1. Pendahuluan

Elektrode selektif ion (ESI) sudah umum digunakan untuk penentuan ion-ion dalam suatu larutan sampel. Keunggulan elektrode-elektrode ini antara lain karena kesederhanaan dan kemudahan dalam penggunaannya. Pengukuran analit dapat dilakukan tanpa memerlukan pemisahan ion-ion lain yang ada dalam larutan sampel. Di samping itu, elektrode ini mampu mengukur ion-ion tertentu dalam rentang konsentrasi yang lebar, dengan sensitivitas yang tinggi dan waktu respon yang singkat [1, 2].

Elektrode selektif ion secara umum mempunyai dua model, yaitu model tabung dan model kawat terlapis. Kedua model ini menggunakan suatu membran polimer menggunakan suatu membran polimer sebagai tempat berlangsungnya reaksi pertukaran ion antara ion-ion analit dalam larutan yang diukur dengan ion-ion sejenis dalam membran. Reaksi ini berlangsung pada antarmuka membran|larutan dalam suatu sistem kesetimbangan.

Elektrode model tabung biasanya berdiameter antara 1,0 – 1,5 cm dengan panjang antara 10 – 15 cm, sehingga dalam penggunaannya memerlukan larutan sampel yang cukup banyak. Membran sensor yang digunakan biasanya terbuat

dari campuran yang terdiri atas polivinil klorida (PVC), bahan pemlastik (*plastisizer*), dan ionofor yang dilarutkan dalam tetrahidrofur (THF) dengan ketebalan tertentu. Dengan komposisi bahan membran yang demikian, diperlukan kecermatan yang luar biasa dalam proses pencetakan dan penempelannya, agar diperoleh membran polimer yang mampu merespon ion utama yang diinginkan secara sensitif, selektif, cepat dan reproduibel. Di samping itu, PVC itu sendiri bersifat nonkonduktif, sehingga memperlambat waktu respon elektrode.

Elektrode tabung berisi larutan elektrolit dalam (*inner solution*) yang di dalamnya tercelup elektrode pembanding dalam, misalnya Ag/AgCl. Bila membrannya bocor, maka larutan elektrolit dalam akan keluar, sehingga elektrode akan mudah mengalami kerusakan. Elektrode model ini hingga saat ini masih banyak dikembangkan dan digunakan, karena penggunaannya mudah, sensitive, selektif dan reproduibel, termasuk elektrode sensor surfaktan natrium dodesil sulfat (NaDS).

Pengembangan elektrode model kawat terlapis bertujuan untuk mengatasi masalah-masalah yang terjadi pada elektrode model tabung [3]. Pelapisan

elektrode dengan polimer nonkonduktif dengan ketebalan tertentu dapat dilakukan dengan cara mencelupkan elektrode kawat logam ke dalam larutan polimer dengan komposisi tertentu, sedangkan pelapisan elektrode dengan polimer konduktif dapat dilakukan secara elektropolimerisasi voltametri siklik. Dengan teknik ini, ketebalan dan kesempurnaan polimer yang diharapkan dapat dikontrol melalui pengaturan jumlah siklus, rentang potensial, dan laju pindai selama proses elektropolimerisasi berlangsung serta komposisi larutan elektropolimerisasi yang digunakan [4,5].

Dalam penelitian terdahulu telah dilakukan pelapisan elektrode kawat emas dengan polipirol secara elektropolimerisasi voltametri siklik dalam sel elektrolisis berisi larutan pirol yang mengandung dopan NaDS dan elektrolit pendukung  $\text{NaClO}_4$  [6], dengan larutan NaDS sebagai larutan pengkondisi elektrode kawat terlapis yang diperoleh. Elektrode sensor NaDS yang diperoleh ternyata hanya mampu merespon ion  $\text{Na}^+$ . Penggantian kation  $\text{Na}^+$  baik dari dopan, elektrolit pendukung maupun larutan pengkondisi dengan kation-kation lain terbukti mampu menurunkan respon elektrode terhadap kation  $\text{Na}^+$  dan sebaliknya elektrode mulai

menunjukkan kemampuannya merespon anion  $\text{DS}^-$ , namun sensitivitasnya masih rendah.

Dalam jurnal ini akan dilaporkan hasil penelitian lanjutan berkaitan dengan preparasi dan karakterisasi elektrode sensor NaDS di atas. Dalam penelitian ini, elektropolimerisasi polipirol dilakukan dalam larutan yang mengandung dopan HDS dan elektrolit pendukung KCl, KBr dan KI.

## 2. Bahan dan Metode

### 2.1 Alat-alat

Penelitian ini menggunakan alat-alat gelas yang lazim digunakan dan seperangkat alat potensiometri untuk pengukuran respon potensial electrode. Elektropolimerisasi dilakukan dengan menggunakan potensiostat model *powerlab 400 Instrument* yang dihubungkan dengan jaringan computer.

### 2.2 Bahan

Bahan-bahan utama yang digunakan adalah pirol 98%, surfaktan NaDS, kalium klorida, kalium bromida dan kalium iodida. Semua bahan yang digunakan dibeli dari Sigma. Sebelum digunakan, larutan pirol disimpan di dalam lemari pendingin, dalam botol reagen berwarna coklat yang dibungkus dengan

aluminium foil untuk mencegah kerusakan oleh sinar UV maupun oksidasi udara luar.

### 2.3 Pelapisan elektrode dengan polipirol

Polipirol dibuat dan dilapiskan pada permukaan kawat emas berdiameter 1 mm dengan teknik elektropolimerisasi voltametri siklik dalam sel elektrolisis dengan sistem tiga elektrode, yaitu elektrode kerja (*working electrode*), elektrode pembanding (*reference electrode*) dan elektrode bantu (*auxiliary electrode*). Elektrode kawat emas yang akan dilapis difungsikan sebagai elektrode kerja, Ag/AgCl (NaCl 3 M) difungsikan sebagai elektrode pembanding, dan kawat platina (Pt) difungsikan sebagai elektrode bantu.

Sebelum elektropolimerisasi, permukaan elektrode kawat emas digosok dengan serbuk alumina 0,05  $\mu\text{m}$  dan kemudian dicuci dengan akuades. Pelapisan elektrode dilakukan secara elektropolimerisasi voltametri siklik dalam larutan yang mengandung pirol 0,01 M, dopan HDS  $1,0 \times 10^{-4}$  M dan elektrolit pendukung KCl maupun KBr dan KI 0,01 M. Elektropolimerisasi dilakukan pada suhu kamar dalam rentang potensial -0,9 – 1,0 V, dengan laju pindai 100 mV/detik, arus 2 mA dan jumlah siklus sebanyak 30. Elektrode kawat terlapis yang diperoleh

kemudian direndam dalam larutan HDS 0,001 M. Elektrode ini selanjutnya digunakan untuk mengukur potensial larutan NaDS standar.

### 2.4 Pengukuran respon potensial elektrode

Karakteristik potensiometri elektrode ditentukan dengan mengukur respon potensial elektrode terhadap larutan NaDS standar  $1,0 \times 10^{-10}$  – 0,1 M. Pengukuran dilakukan dalam sel 25 mL, sambil dilakukan pengadukan dengan pengaduk magnet (*magnetic stirrer*) pada kecepatan pengadukan yang tetap. Dalam percobaan ini, elektrode kawat terlapis difungsikan sebagai elektrode kerja, sedangkan elektrode kalomel jenuh (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) model FISHER SCIENTIFIC CAT. No. 13-639-51 sebagai elektrode pembanding. Seluruh pengukuran dilakukan pada suhu kamar.

Sel konsentrasi untuk pengukuran NaDS ini disusun sebagai berikut:



Tanpa adanya anion lain di dalam larutan uji, hubungan antara potensial sel yang diperoleh dengan konsentrasi NaDS dalam sampel mengikuti persamaan Nerst sebagai berikut:

$$E_{\text{sel}} = K - \frac{RT}{F} \ln [\text{DS}^-]_{\text{larutan}} \quad (1)$$

$$\text{atau } E_{\text{sel}} = K - \frac{2,303RT}{F} \log [\text{DS}^-]_{\text{larutan}}$$

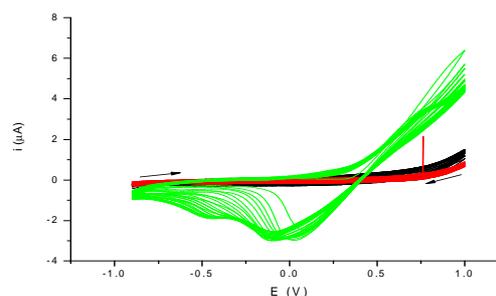
Dengan membuat grafik hubungan antara  $E_{\text{sel}}$  terhadap variasi konsentrasi  $\text{DS}^-$  akan diperoleh sensitifitas (slope =  $\frac{2,303RT}{F}$ ), batas deteksi, dan rentang konsentrasi kalibrasi elektrode.

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1 Pembentukan polipirol secara elektropolimerisasi

Modifikasi permukaan elektrode dengan polipirol berisi dopan HDS dalam larutan yang mengandung elektrolit pendukung tertentu dilakukan dengan tujuan untuk memperbaiki sensitivitas dan selektivitas elektrode, sebagaimana yang dilakukan dalam penelitian-penelitian terdahulu [6,7]. Dalam penelitian ini, pelapisan elektrode dengan polipirol berdopan  $\text{DS}^-$  dilakukan secara elektropolimerisasi voltametri siklik dalam larutan yang mengandung campuran pirol 0,01 M, HDS  $1,0 \times 10^{-4}$  M dan elektrolit pendukung KCl, KBr maupun KI dengan konsentrasi yang sama, yakni 0,01 M. Elektropolimerisasi dilakukan pada rentang potensial -0,9 – 1,0 V dengan laju pindai

100 mV/detik, arus 2 mA dan jumlah siklus sebanyak 30. Pengontrolan proses elektropolimerisasi dengan teknik ini menghasilkan voltamogram siklik sebagai berikut:



**Gambar 3.1.** Voltamogram siklik elektropolimerisasi pirol pada permukaan elektrode kawat emas dalam larutan Py 0,01 M yang mengandung dopan **HDS  $1,0 \times 10^{-4}$  M**, masing-masing dengan elektrolit pendukung **KCl (hitam)**, **KBr (hijau)** dan **KI (hijau) 0,01 M**. Rentang potensial pindai: -0,9 – 1,0 V, laju pindai: 100 mV/dt, arus: 2 mA dan jumlah siklus: 30.

Dari voltamogram di atas terlihat bahwa elektropolimerisasi pirol dengan menggunakan elektrolit pendukung yang berbeda menghasilkan pola voltamogram yang berbeda. Dengan elektrolit pendukung KCl, voltamogram yang diperoleh tampak menyerupai voltamogram polipirol yang proses elektropolimerisasinya menggunakan elektrolit pendukung KBr. Dengan fakta demikian, karakteristik potensiometri elektrode yang diperoleh tidak banyak berbeda. Voltamogram polipirol yang

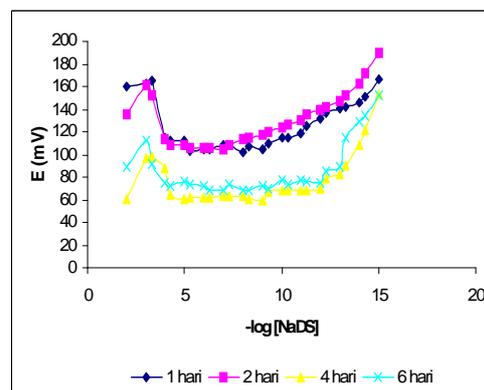
elektropolimerisasinya menggunakan elektrolit pendukung KI menunjukkan perbedaan yang jauh, terutama arus reduksinya. Di sini terlihat adanya dua arus puncak reduksi yang menunjukkan adanya perubahan mekanisme reaksi polimerisasi yang berlangsung.

### 3.2 Respon potensiometri elektrode sensor NaDS

#### 3.2.1 Respon potensial elektrode sensor NaDS, dengan elektropolimerisasi elektrode menggunakan elektrolit pendukung KCl

Dalam percobaan ini telah dilakukan pelapisan elektrode kawat emas dengan polipirol berdopan HDS  $1,0 \times 10^{-4}$  M yang elektropolimerisasinya dilakukan di dalam sel yang berisi elektrolit pendukung KCl 0,01 M. Elektrode tersebut kemudian direndam dalam larutan HDS  $1,0 \times 10^{-3}$  M dan selanjutnya digunakan untuk mengukur respon potensialnya terhadap larutan NaDS standar. Hasil pengamatan karakteristik potensiometri elektrode ini ditunjukkan seperti pada Gambar 3.2. Pada ini terlihat bahwa elektrode yang direndam selama 1 hari merespon anion  $DS^-$  secara linier pada rentang konsentrasi sangat lebar yakni  $1,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-9}$  M, kemudian naik menjadi  $1,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-7}$  M pada perendaman hari kedua dan kemudian

turun lagi menjadi  $1,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-12}$  M pada perendaman hari ke-4 dan ke-6. Sensitivitas tertinggi dicapai oleh elektrode yang direndam selama 6 hari yakni 26,206 mV/dekade dengan linieritas 0,9212.



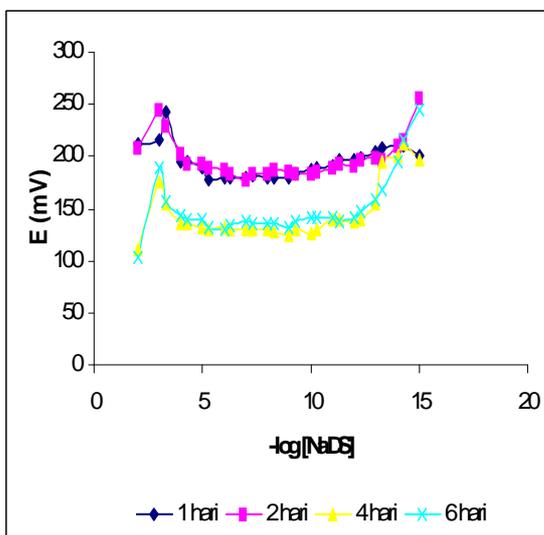
**Gambar 3.2:** Respon potensial elektrode emas terlapis polipirol berdopan HDS  $1,0 \times 10^{-4}$  M, diukur setelah perendaman dalam larutan HDS  $1,0 \times 10^{-3}$  M selama 1 – 6 hari. Elektropolimerisasi dilakukan dalam elektrolit pendukung KCl 0,01 M.

Elektrode-elektrode tersebut masih merespon kation  $Na^+$  dari larutan NaDS, namun rentang konsentrasinya berhasil digeser pada kisaran  $5,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-3}$  M (1,5 dekade) dengan sensitivitas yang lebih rendah.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa penggantian anion  $ClO_4^-$  dengan  $Cl^-$  sebagai anion elektrolit pendukung dapat meningkatkan respon elektrode terhadap anion  $DS^-$  dan sebaliknya menurunkan responnya terhadap kation  $Na^+$ .

### 3.2.2. Respon potensial elektrode sensor NaDS dengan elektropolimerisasi elektrode menggunakan elektrolit pendukung KBr

Pelapisan elektrode pada tahap ini dilakukan dengan cara yang sama seperti pada pelapisan elektrode secara elektropolimerisasi dengan elektrolit pendukung KCl 0,01 M, baik komposisi larutannya, parameter voltametri sikliknya maupun waktu dan larutan perendamnya, tetapi elektrolit pendukungnya menggunakan KBr 0,01 M. Pengamatan potensiometri elektrode ini menghasilkan data sebagaimana terlihat pada gambar berikut:



**Gambar 3.3:** Respon potensial elektrode emas terlapis polipirol berdopan HDS  $1,0 \times 10^{-4}$  M, diukur setelah perendaman dalam larutan HDS  $1,0 \times 10^{-3}$  M selama 1

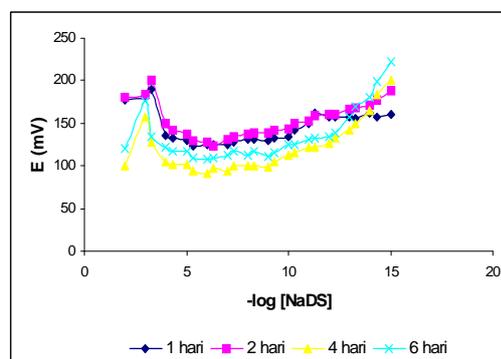
– 6 hari. Elektropolimerisasi dilakukan dalam elektrolit pendukung KBr 0,01 M.

Elektrode ini mampu merespon anion  $\text{DS}^-$  dengan sensitivitas 35,013 mV/dekade dalam rentang konsentrasi  $1,0 \times 10^{-15} - 5,0 \times 10^{-14}$  M dan sebaliknya masih dapat merespon kation  $\text{Na}^+$  dengan sensitivitas 40 mV/decade dalam rentang konsentrasi  $5,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-3}$  M, setelah direndam dalam larutan HDS  $1,0 \times 10^{-3}$  M selama 2 hari. Setelah direndam selama 4 hari, responnya terhadap anion  $\text{DS}^-$  masih cukup tinggi dengan sensitivitas 34,699 mV/dekade dalam rentang konsentrasi yang lebih lebar yakni  $5,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-12}$  M, sedangkan responnya terhadap kation  $\text{Na}^+$  mengalami penurunan yang signifikan baik sensitivitasnya maupun rentang konsentrasinya. Sensitivitas elektrode terhadap kation  $\text{Na}^+$  menjadi 20,606 mV/dekade pada rentang konsentrasi  $1,0 \times 10^{-5} - 5,0 \times 10^{-4}$  M.

Berdasarkan data tersebut dapat terlihat bahwa penggunaan KBr sebagai elektrolit pendukung dapat dipertimbangkan untuk dikaji lebih lanjut dalam upaya membuat elektrode sensor NaDS yang kinerjanya baik.

### 3.2.3. Respon potensial elektrode sensor NaDS, dengan elektropolimerisasi elektrode menggunakan elektrolit pendukung KI

Dalam penelitian ini juga telah dicoba pelapisan electrode dengan polipirol secara elektropolimerisasi voltametri siklik dalam sel yang mengandung elektrolit pendukung KI 0,01 M, dengan komposisi larutan, parameter voltametri siklik dan waktu serta larutan perendam yang sama seperti pada preparasi elektrode di dalam sel berisi elektrolit pendukung KCl dan KBr. Sebagaimana penggunaan elektrolit pendukung  $\text{KClO}_4$ , KCl dan KBr, penggunaan elektrolit pendukung KI ini bertujuan untuk mengetahui jenis anion dari elektrolit pendukung yang paling baik untuk menahan migrasi ion-ion selama elektropolimerisasi berlangsung maupun jenis dan ukuran anion yang boleh terjebak dalam polimernya tanpa memberikan hambatan atau halangan yang besar bagi proses pertukaran ion  $\text{DS}^-$  pada antarmuka polimer-larutan NaDS. Hasil pengamatan potensiometri elektrode ini dapat ditelaah dari gambar berikut:



**Gambar 3.4:** Respon potensial elektrode emas terlapis polipirol berisi dopan HDS  $1,0 \times 10^{-4}$  M, diukur setelah perendaman dalam larutan HDS  $1,0 \times 10^{-3}$  M selama 1–6 hari. Elektropolimerisasi dilakukan dalam elektrolit pendukung KI 0,01 M.

Setelah direndam dalam HDS  $1,0 \times 10^{-3}$  M selama 6 hari, elektrode ini mampu merespon anion  $\text{DS}^-$  pada rentang konsentrasi  $1,0 \times 10^{-15} - 1,0 \times 10^{-9}$  M dengan sensitivitas tertinggi 16,501 mV/dekade dan linieritas 0,8912, sedangkan responnya terhadap kation  $\text{Na}^+$  masih cukup tinggi dengan sensitivitas 47,184 mV/dekade, namun rentang konsentrasinya sempit yakni  $1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-3}$  M (1 dekade) dan linieritasnya hanya 0,7485.

Dari percobaan-percobaan di atas terlihat bahwa penggunaan KCl, KBr dan KI sebagai elektrolit pendukung selama proses pelapisan elektrode emas dengan polipirol menghasilkan kenaikan

sensitivitas elektrode terhadap anion  $DS^-$  dan sebaliknya membatasi responnya terhadap kation  $Na^+$  pada rentang konsentrasi yang sempit dan sensitivitas yang lebih rendah.

Untuk meningkatkan sensitivitas elektrode terhadap anion  $DS^-$  dalam rentang konsentrasi yang lebih lebar dan sebaliknya menurunkan responnya terhadap kation  $Na^+$ , pada penelitian berikutnya perlu dicoba melakukan elektropolimerisasi dengan jumlah siklus yang lebih banyak. Di samping itu dapat pula dilanjutkan dengan percobaan pelapisan elektrode pada panjang permukaan kawat elektrode yang lebih panjang.

#### 4. Kesimpulan

1. Elektropolimerisasi voltametri siklik dengan jumlah siklus yang lebih tinggi dari 30 siklus dapat menurunkan respon potensial elektrode terhadap ion  $Na^+$ .
2. Untuk meningkatkan respon elektrode terhadap anion  $DS^-$  dan sebaliknya menurunkan responnya terhadap kation  $Na^+$ , maka dalam proses elektropolimerisasinya tidak boleh menggunakan dopan dan elektrolit pendukung yang mengandung ion  $Na^+$ .
3. Penggunaan KCl, KBr dan KI sebagai elektrolit pendukung dalam proses

elektropolimerisasi menghasilkan elektrode sensor NaDS yang mampu merespon anion  $DS^-$  yang lebih baik daripada responnya terhadap kation  $Na^+$ .

4. Komposisi larutan terbaik untuk membuat elektrode sensor NaDS dari kawat emas adalah campuran pirol 0,01M dengan dopan HDS  $1,0 \times 10^{-4}$  M dan elektrolit pendukung (KCl, KBr atau KI) 0,01 M.
5. Perendaman elektrode sebaiknya dilakukan di dalam larutan HDS  $1,0 \times 10^{-3}$  M.

#### 5. Pustaka

1. Marka A.A and Mark E.A., *Anal. Chem.*, 1984, 65, 20R – 48R.
2. Raluca-Iona S., George-Emil B., and Hassan Y., *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1997, 27(4), 307 – 321.
3. Quan D.P., Duan L. T., Quang C.X., and Viet P.H., *Analytical Sciences*, 2001, 17, i749.
4. Sadki S., Schottland P., Brodie N., and Sabourand G., *Chem. Soc. Rev.*, 2000, 29, 283 – 293.
5. Volf R., Kral V., Hardlicka J., Shishkanova T.V., Brinkova G., Kondak

- M., and Volka K., *Solid State Ionics*, 2002, 154 – 155, 57 – 63.
6. Watoni, A.H., Gandasmita S., Noviandri I, and Buchari, “*Potentiometric behavior of Polypyrrole Modified-Sodium Dodecyl Sulphate Sensor Electrode,*” The 2006 Seminar on Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta.
7. Dastjerdi L.S. and Alizadeh N., *Analytical Chimica Acta*, 2004, 505, 195.