

CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA DE SENSORES ISE DE IONES Cu^{2+} BASADOS EN VIDRIOS CALCOGENUROS.

ANALYTICAL CHARACTERIZATION OF Cu^{2+} ISE SENSORS BASED ON CHALCOGENIDE GLASSES

J. M. Conde Garrido, M. A. Ureña* and B. Arcondo

Laboratorio de Sólidos Amorfos - Fac. de Ingeniería
INTECIN - Universidad de Buenos Aires - CONICET
Paseo Colón 850 - (1063) - Ciudad de Buenos Aires - Argentina
e-mail: murena@fi.uba.ar

Los vidrios calcogenuros (base Te, Se o S) han probado ser muy prometedores en cuanto a sus aplicaciones en sensores electroquímicos como membranas sensibles en electrodos selectivos de iones (ISE) para la detección de iones de metales pesados en soluciones (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+}). En este trabajo se presentan las características físicas y electroquímicas de electrodos selectivos de iones cobre (II) basados en vidrios calcogenuros, tanto en volumen como en película. Se obtuvieron vidrios calcogenuros en volumen de composición $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_{25}\text{Ge}_{18,75}\text{Se}_{56,25}$ con $X = 0,05 - 0,10 - 0,20$ mediante la técnica de "melt-quenching". Los materiales fueron caracterizados por DRX, DSC y SEM. Las composiciones se determinaron mediante EDX. Algunos electrodos selectivos de iones fueron preparados a partir del material en volumen. También se fabricaron electrodos con membrana en película mediante la técnica de PLD utilizando como blanco el vidrio con $X = 0,20$. Los sensores se caracterizaron potenciométricamente, realizándose la curva de calibración para un rango de concentraciones de iones Cu(II) de 10^{-8} a 10^{-3} mol/l. El límite de detección, tanto para los sensores en volumen como en película se encuentra en el orden de 10^{-6} mol/l y el rango de linealidad (ley de Nernst), entre $3 \times 10^{-6} - 10^{-3}$ mol/l.

Palabras Claves: vidrios calcogenuros, sensores químicos, ISE, sensores de Cu

Chalcogenide glasses have proven to be promising materials in their application for electrochemical sensors as sensible membranes of ion selective electrodes (ISE) to detect heavy metals in solutions (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+}). Physical and electrochemical characteristics of copper (II) ion selective electrodes based on chalcogenide glasses in bulk and as film membranes are presented in this work. Chalcogenide glasses of composition: $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_{25}\text{Ge}_{18,75}\text{Se}_{56,25}$ with $X = 0,05 - 0,10 - 0,20$ were obtained in volume through the melt-quenching technique. The materials were characterized by XRD, DSC and SEM. Compositions were determined with EDX. Some ion selective electrodes were prepared starting from the bulk material. ISE's with film membranes were also prepared by the PLD technique using the $X = 0,20$ bulk glass as target. The sensors were characterized by direct potentiometry in the Cu(II) composition range from 10^{-8} to 10^{-3} mol/l. For both, the bulk and the film sensors, the detection limit was found near 10^{-6} mol/l and the linear range (Nernst's law) was found in the composition range $3 \times 10^{-6} - 10^{-3}$ mol/l.

Key Words: chalcogenide glasses, chemical sensors, ISE, Cu sensors

I. INTRODUCCIÓN

Los vidrios calcogenuros (VC) constituyen una clase de materiales semiconductores con una gran cantidad de propiedades que los hacen muy interesantes para ser utilizados en diversas aplicaciones tecnológicas [1]. Una de las aplicaciones más promisorias de estos materiales es como membranas sensibles en sensores químicos de estado sólido (electrodos selectivos de iones, ISE) para la detección de iones de metales pesados en medios acuosos (Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , etc) [2-5].

Además de permitir la fabricación de sensores completamente de estado sólido, los sensores de vidrios calcogenuros presentan varias ventajas frente a los sensores cristalinos disponibles comercialmente. Entre ellas se pueden mencionar: una mayor sensibilidad, un potencial más estable, generalmente una mejor

selectividad y una marcada durabilidad incluso en medios ácidos debido a su alta estabilidad química [6].

Actualmente la microfabricación de elementos sensores y la incorporación de arreglos de microelectrodos a circuitos integrados empleando la tecnología planar del silicio, constituyen unos de los objetivos más importantes en el desarrollo de los sensores químicos. Mediante estos métodos pueden prepararse diferentes estructuras transductoras como los μISE , ISFET, LAPs (Light-Addressable Potentiometric Sensor) [7-9].

Estas tendencias actuales están estrechamente vinculadas con la posibilidad de obtener membranas sensibles en forma de películas delgadas. Los vidrios calcogenuros también aquí resultan ideales debido a la facilidad con que pueden ser conformados en distintas geometrías, en particular como películas delgadas y

multicapas. Dentro de las técnicas de crecimiento de películas delgadas, como por ejemplo la evaporación en vacío, el RF sputtering y la deposición química en fase vapor, la deposición por ablación láser (PLD) es una de las más simples, rápidas y altamente versátil. Una de sus principales ventajas es que permite obtener películas delgadas de composiciones complejas debido a que la composición del blanco se transfiere estequiométricamente a la película depositada, siendo por este motivo especialmente adecuada para la fabricación de sensores [10, 11].

El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades fisicoquímicas del sistema Ag-Cu-Ge-Se para su posible aplicación como membranas sensibles en electrodos selectivos de iones Cu(II), tanto en volumen como en película depositada por PLD pensando en su aplicación en dispositivos miniaturizados.

II. EXPERIMENTAL

Obtención y caracterización de los materiales

Los vidrios calcogenuros (VC) en las composiciones $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_{25}\text{Ge}_{18,75}\text{Se}_{56,25}$ con $X = 0,05 - 0,10 - 0,20$ (muestras Cu05, Cu10 y Cu20, respectivamente) fueron obtenidos en volumen mediante la técnica de enfriado rápido por inmersión en agua (melt-quenching). Los elementos puros (pureza 99,99%) en las proporciones estequiométricas deseadas se colocaron en ampollas de cuarzo evacuadas (10^{-5} mbar) y selladas. La fusión de los materiales se realizó en un horno a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas y luego se los enfrió rápidamente sumergiéndolos en un baño de agua y hielo.

Las membranas en película de los electrodos ISE fueron obtenidas mediante la técnica de deposición por ablación láser (PLD). El depósito se realizó en geometría "on-axis" utilizando un láser pulsado Nd:YAG (Spectra-Physics Quanta Ray modelo Lab-170-10) (duración del pulso: 5 ns, frecuencia: 10 Hz) en una longitud de onda de 266 nm con una fluencia media de $1,6\text{ J/cm}^2$. Como blanco se utilizó el vidrio calcogenuro obtenido en volumen Cu20. La distancia entre el blanco y el sustrato fue de 6,5 cm (ambos inmóviles). Para lograr una película de espesor más homogéneo el punto de impacto del láser sobre el blanco se fue variando mediante la utilización de un espejo en movimiento.

La naturaleza vítrea y la homogeneidad de las muestras fueron estudiadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediante espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (EDX). Para el análisis por DRX se utilizó un difractómetro Rigaku, goniómetro $\theta - 2\theta$ con radiación monocromática K_α de Cu ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418\text{ \AA}$). Las películas fueron analizadas en incidencia rasante con un ángulo de incidencia de 2° . Los estudios por SEM y EDX se realizaron con un equipo Philips XL30 CP Scanning Electron Microscope (SEM) con un dispositivo de análisis por EDX. Debido a la alta movilidad de la plata dentro de los vidrios estudiados (conductores iónicos), los análisis

por EDX se debieron realizar en tiempos muy cortos (~ 10 seg.). Esto redujo la cantidad de datos recolectados y, consecuentemente, aumentó el error (del orden de 2% at.).

Fabricación y caracterización de los electrodos ISE

Los electrodos ISE de estado sólido consisten en una membrana sensible (vidrio calcogenuro) cuya cara externa está en contacto con la solución a analizar. Es allí donde tienen lugar los procesos de detección del analito. En la cara interna de la membrana se realiza un depósito metálico que actúa como pseudo-referencia interna. De esta manera se determina la diferencia de potencial entre la pseudo-referencia interna y un electrodo de referencia sumergido en la solución.

Para la fabricación de electrodos ISE de membrana en volumen se pulió el vidrio calcogenuro con dimensiones aproximadas $5 \times 5 \times 1$ mm. Se depositó cromo en una de las caras mediante sputtering (pseudo referencia interna) y se realizó el contacto eléctrico sobre el cromo utilizando pintura de plata (Acheson, Electrodag 1415M). El depósito de cromo y el contacto eléctrico se aislaron del medio acuoso recubriéndolos con resina epoxi, dejando la cara sensible expuesta a la solución con el analito a determinar (fig. 1a).

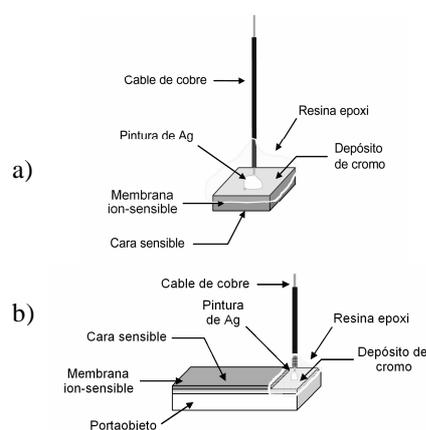


Figura 1: Esquemas de a) un electrodo masivo Cu20 y b) uno de película Cu20.

Para la fabricación de los electrodos con membrana de película primero se realizó un depósito de cromo por sputtering (espesor $\approx 0,3\text{ }\mu\text{m}$) sobre un portaobjeto de vidrio. Posteriormente, sobre el cromo, se depositó el vidrio calcogenuro utilizando la técnica PLD (espesor $\approx 0,5\text{ }\mu\text{m}$), dejando un sector de cromo sin depositar para poder realizar el contacto eléctrico. Al igual que en el electrodo masivo, se realizó el contacto eléctrico y se aisló con resina epoxy dejando expuesta a la solución de medición únicamente la película delgada de vidrio calcogenuro (cara sensible) (fig. 1b).

En la figura 2 se pueden observar fotografías de los electrodos ISE fabricados.

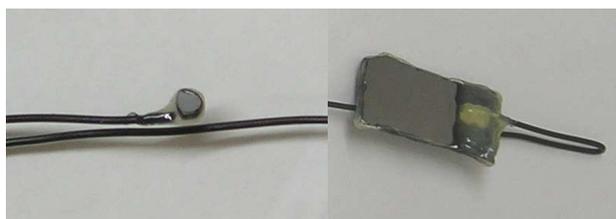


Figura 2: Fotografías de un electrodo masivo Cu20 (izq.) y uno de película Cu20 (der.).

Los electrodos se calibraron mediante la técnica de potenciometría directa utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl (sat.). Se midió la respuesta del electrodo con un potenciostato-galvanostato de alta impedancia modelo M10 fabricado por L.Y.P. (industria argentina) utilizando la siguiente celda electroquímica:

Ag | AgCl (sat.), KCl (4 mol/l) || KNO₃ (0,1 mol/l), iones Cu²⁺ | membrana sensible VC (volumen o película) | Cr

La celda fue calibrada utilizando soluciones de calibración preparadas por diluciones sucesivas 1:10 de una solución standard 0,1 mol/l de Cu(NO₃)₂ con agua ultrapura (18 MΩ·cm). Se midió el potencial de la celda electroquímica a concentraciones crecientes mediante el agregado de soluciones de calibración en un rango comprendido entre 10⁻⁸ y 10⁻³ mol/l y bajo agitación continua. Para mantener la fuerza iónica constante se utilizó como electrolito soporte una solución 0,1 mol/l de KNO₃.

A partir de las curvas de calibración se determinó el rango de linealidad, el límite de detección y la sensibilidad. Se determinó el tiempo de respuesta (τ_{95}) al pasar de una solución sin analito a una solución de concentración de 10⁻⁴ mol/l.

Se estudió el efecto del pH en la respuesta analítica del sensor para una concentración constante de iones Cu²⁺ (10⁻⁴ M) variando el contenido de iones H⁺ con el agregado de HNO₃ y KOH.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 muestra los difractogramas de los materiales en volumen utilizados como membranas de los electrodos ISE. Incluido en la figura 3 se observa el difractograma en incidencia rasante (ángulo de 2°) de la película de Cu20 (Cu20-p) obtenida por PLD. Los estudios por DRX confirmaron la naturaleza amorfa de las muestras.

Estudios calorimétricos anteriores realizados en este sistema [12] reportan una temperatura de transición vítrea de 216 °C y 205 °C para las composiciones de las muestras Cu10 y Cu20 respectivamente. El agregado de cobre disminuye la temperatura de transición vítrea del sistema Ag₂₅Ge_{18,75}Se_{56,25} (T_g = 223 °C) [13] sin embargo el material resulta apto para ser utilizado como electrodo selectivo de iones en medios acuosos.

Los análisis por SEM y EDX mostraron que los materiales en volumen Cu05 y Cu20 son homogéneos, con

composiciones que varían poco respecto de los valores nominales. Las imágenes por SEM del material en volumen Cu10 indican que éste es heterogéneo, sin embargo, el análisis por EDX muestra que la composición a lo largo del material no varía apreciablemente y corresponde a la nominal.

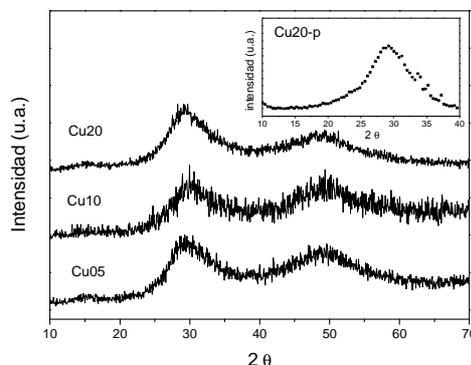


Figura 3: Difractogramas de RX de las muestra Cu05, Cu10 y Cu20 en volumen. Figura insertada: Difractograma de RX en incidencia rasante de la película obtenida por PLD (Cu20-p)

Luego de exponer el material Cu20 repetidas veces a soluciones con iones Cu²⁺ no se observa variación en su composición original determinada por EDX. El contenido de cobre parece permanecer constante.

Elemento	Nominal	Volumen	Película
Cu	5	6	3
Ag	20	19	17
Ge	18,75	20	24
Se	56,25	56	55

Tabla 1: Porcentajes atómicos de cada elemento de las muestras Cu20 en volumen y película (error del 2% at).

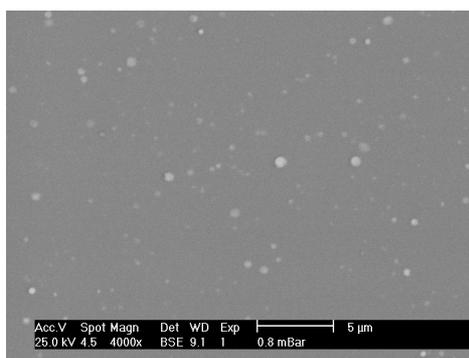


Figura 4: Imagen de SEM de la película Cu20-pel.

Las películas Cu20 presentan una matriz homogénea y un pequeño particulado disperso menor a medio micrón (fig. 4). Debido al pequeño tamaño de las partículas, su composición no pudo ser determinada por EDX. En la tabla 1 se puede observar que la composición promedio de la película difiere levemente con la del material utilizado como blanco en el proceso de deposición. La concentración de germanio aumenta y disminuye la de los demás elementos, principalmente el cobre. Sin embargo, ambas composiciones son similares teniendo en cuenta los errores de la técnica.

La repuesta analítica de los electrodos fue evaluada mediante la técnica potenciométrica a lo largo de varios meses. A partir de la segunda o tercera calibración, los sensores (que no habían sido sometidos a ningún acondicionamiento previo) exhibieron un comportamiento repetitivo. En la figura 5 se presentan las curvas de calibración para los electrodos de membrana masiva y en película. En la Tabla 2 se reportan las características analíticas básicas de las membranas estudiadas, es decir, la pendiente de funcionamiento del electrodo (sensibilidad), el rango de linealidad y el límite de detección.

	Cu05	Cu10	Cu20	Cu20-p
Lím. de det. (mol/l)	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Rango de linealidad (mol/l)	Inicial $1,4 \cdot 10^{-6}$ Final $8,7 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$ $5,4 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$ $1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$ $1,0 \cdot 10^{-3}$
Sensibilidad (mV/pCu²⁺)	60	55	45	35
τ_{95} (seg.)	160	70	70	90

Tabla 2: Parámetros de funcionamiento de los electrodos
Desvíos estándar: lím. de det. = 5×10^{-7} mol/l; rango de lineal. = 4×10^{-7} mol/l; sensibilidad = 5 mV/pCu²⁺; τ_{95} = 10 seg.

En los casos ideales de interacción superficial del ión primario, planteando la existencia de un equilibrio electroquímico, la relación entre el potencial medido y la concentración de analito en la solución es del tipo nernstiana:

$$E_{\text{celda}} = E_0^* - \frac{RT}{z_i F} \times \ln(c_i) \quad (1)$$

E_{celda} : diferencia de potencial entre el elemento sensible y electrodo de referencia.

E_0^* : potencial que comprende los términos constantes de la cadena electroquímica de medida.

z_i : carga del ión primario (i).

c_i : concentración del ión primario (i) en la solución de medición.

T, R y F: temperatura, constante de los gases y constante de Faraday.

A partir de la ec. (1) se puede deducir que para iones bivalentes, como es el caso del Cu²⁺, la pendiente de la respuesta nernstiana es aproximadamente 29 mV/dec.

Todos los electrodos estudiados presentaron pendientes super-nernstianas. A medida que aumenta el contenido de cobre en la membrana masiva, se observó una disminución de la sensibilidad (de 60 a 45 mV/pCu²⁺) y el desplazamiento del límite de detección a concentraciones mayores (de $2,4 \times 10^{-7}$ a $1,1 \times 10^{-6}$ mol/l). Contrariamente, el rango de respuesta lineal de los sensores masivos se ve ampliado con el aumento del contenido de cobre de la membrana.

La respuesta de los electrodos de membrana en película Cu20-p es semejante a la de los de membrana masiva Cu20, poseen el mismo rango de linealidad y un

límite de detección levemente menor. La sensibilidad es inferior a la de los sensores masivos pero sigue siendo super-nernstiana.

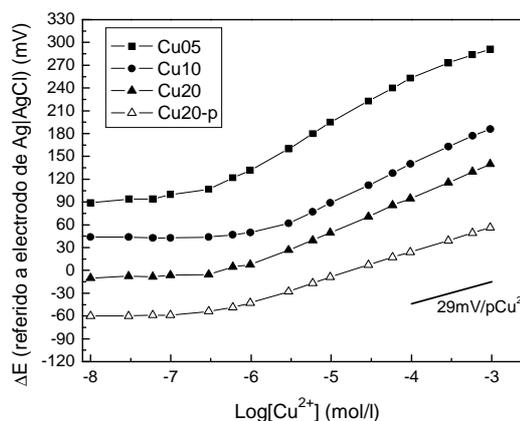


Figura 5: Curvas de calibración típicas para los tres sensores masivos y el sensor de película (las curvas fueron desplazadas verticalmente para su mejor visualización).

Los tiempos de respuesta (τ_{95}) de los electrodos (alcanzando el 95% se la respuesta estable) al pasar de una solución sin analito a una solución 10^{-4} mol/l se observan en la Tabla 2. τ_{95} disminuye con el aumento del contenido de cobre en la composición del sensor, pasando de 160 a 70 segundos. En los electrodos de película Cu20-p el tiempo de respuesta aumentó levemente (90 s) con respecto a los sensores masivos Cu20.

El estudio de la estabilidad de la respuesta de los electrodos se realizó analizando la deriva de los potenciales. Se registró la evolución temporal del potencial desarrollado por el sensor sumergido en una solución con concentración de analito 10^{-4} mol/l por períodos de varias horas. Tanto los electrodos de membrana masiva como los de película exhibieron derivas de entre 0,5 y 1 mV/h.

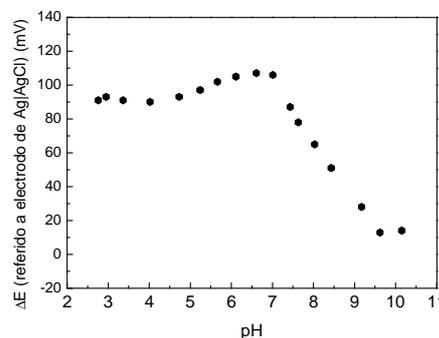


Figura 6: Respuesta de un sensor masivo Cu20 frente a variaciones de pH.

En la figura 6 se muestra el efecto del pH en la respuesta analítica del sensor masivo Cu20 para una concentración constante de iones Cu²⁺ (10^{-4} mol/l). Se puede observar que para valores de pH entre 2,75 y 6,5 la respuesta del electrodo es bastante estable. Sin embargo, para valores de pH más altos, el potencial medido decae

rápidamente como consecuencia de la disminución de la concentración de los iones Cu^{2+} que precipitan como $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La respuesta supernerstiana que presentan estos materiales ha sido observada en otros sistemas calcogenuros que se comportan como electrodos selectivos de iones $\text{Cu}(\text{II})$ [14-18]. Sin embargo no parece haber consenso en un único mecanismo que explique dicho comportamiento.

Vlasov comenta en un trabajo que el comportamiento super-nernstiano observado en los sistemas Cu-Ag-As y Cu-Ag-As-Se podría ser consecuencia de una densidad de corriente insuficiente a través de la capa superficial modificada (MSL), debido a una baja difusión de los iones Cu^{2+} o a una cantidad insuficiente de cobre en la membrana [14].

Mourzina y colaboradores han encontrado el mismo comportamiento en membranas del sistema Cu-Ag-As-Se-Te [17]. Estos consideraron que la respuesta supernerstiana se debe a un equilibrio cobre/seleniuro/plata cerca de la superficie de la membrana y sugieren que el proceso generador de potencial es el intercambio de iones Ag^+ entre la membrana y la capa de solución adherida. La actividad de los iones Ag^+ en la capa de solución adherida está determinada por la actividad de los iones Cu^{2+} en la solución y los productos de solubilidad del seleniuro de cobre y del seleniuro de plata. Si se considera que el intercambio de iones Ag^+ (con una respuesta nernstiana correspondiente a iones monovalentes de 59,14 mV/p Ag^+) contribuye a la generación del potencial, es de esperar que la respuesta del sensor a los iones Cu^{2+} presente pendientes superiores a los 29 mV/p Cu^{2+} .

Si bien los mecanismos propuestos por Vlasov y Mourzina podrían ser aplicados a las membranas estudiadas en este trabajo hasta el momento ninguno de ellos ha podido ser comprobado en el sistema Ag-Cu-Ge-Se.

V. CONCLUSIONES

El comportamiento de los electrodos masivos de composiciones Cu05, Cu10 y Cu20 y el de los electrodos de película Cu20-p es bastante similar. Los electrodos Cu05 y Cu10 poseen un menor límite de detección ($\approx 5 \times 10^{-7}$ mol/l) y una elevada sensibilidad entre 55 y 60 mV/p Cu^{2+} (respuesta supernerstiana) pero un menor rango de linealidad ($2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$ mol/l). Los electrodos masivos y de película Cu20 se comportan casi idénticamente entre sí, con un aumento del rango de linealidad con respecto a los electrodos con menor contenido de cobre ($4 \times 10^{-6} - 10^{-3}$ mol/l), pero una menor sensibilidad (44,5 mV/p Cu^{2+} para los masivos y 35 mV/p Cu^{2+} para los de película) y límite de detección mayor ($\approx 10^{-6}$ mol/l).

Los estudios de la deriva de los potenciales mostraron que la respuesta de los sensores es bastante estable (entre 0,5 y 1 mV/h) y poseen un tiempo de respuesta breve (del orden del minuto).

La respuesta de los sensores Cu20 masivos resultó estable para valores de pH comprendidos entre 2,75 y 6,5.

De acuerdo con los niveles de calidad estipulados en la legislación argentina (dec. 831/93), tanto los sensores masivos como en película podrían utilizarse en el monitoreo de contaminación en bebidas humanas y de ganado ($\approx 10^{-5}$ M).

REFERENCIAS

- [1] "Semiconducting Chalcogenide Glass III: Applications of chalcogenide glasses", Semiconductors and semimetals. Vol 80. Ed: R. K. Willardson and E. R. Weber. Elsevier Academic Press, (2004).
- [2] Y. G. Vlasov, E. A. Bychkov, Ed.: J.R.D Thomas, Ion-Selective Electrode Reviews, vol. 9, Pergamon Press, Oxford, UK (1987) 5-93.
- [3] Y. G. Vlasov, E. A. Bychkov, A.V. Legin, Talanta 6 (1994) 1059-1093.
- [4] Y. G. Vlasov, A.V. Legin, E. A. Bychkov, Sens. Actuators B, 24 (1995) 309-311.
- [5] Y. Vlasov, E.A. Bychkov, A.V. Legin, J. of Analytical Chemistry Vol. 52, 11, (1997) 1073-1079
- [6] Yu.G. Vlasov, E.A. Bychkov and A.V. Bratov, Analyst, vol.119, (1994) 449-454
- [7] J.P. Kloock, Y.G. Mourzina, J. Schubert and M.J. Schöning, Sensors, 2, (2002),356-365
- [8] M. Schöning and J.P. Kloock, Electroanalysis 19, (2007), 2029-2038.
- [9] J.P.Kloock ,L.Moreno, A.Bratov, S.Huachupoma, J.Xu T.Wagner, T.Yoshinobu, Y.Ermolenko, Y.G.Vlasov, M.J.Schoning, Sens. and Actuators B: Vol. 118, (2006), 149-155.
- [10] M.J. Schöning, C. Schmidt, J. Schubert, W. Zander, P. Kordos, H. Lüth, A. V. Legin, B. L. Seleznev, Yu. G. Vlasov, Thin film sensors based on chalcogenide glass materials prepared by pulsed laser deposition technique, in: Proceeding of Eurosensors XII, The Hague, The Netherlands, 12-15. September 1999.
- [11] M. Frumar, B. Frumarova, P. Nemeč, T. Wagner, J. Jedelsky, M. Hrdlicka; J. of Non-Cryst. Solids 352 (2006) 544-561.
- [12] A. Ureña, M. Fontana, B. Arcondo, M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, J. of Non-Cryst. Solids 304 (2002) 306-314.
- [13] A.Ureña, M.Fontana, B.Arcondo and M.T. Clavaguera-Mora, J. of Non-Cryst. Solids 320 (2003) 151-167.
- [14] Yu. Vlasov, E. Bychkov, M. Medvedev, Anal Chim. Acta 185 (1986) 137-158.
- [15] Yu. G. Vlasov, E. A. Bychkov, B. Selenev, Sensors Actuators B, 2 (1990) 23.
- [16] V.S. Vassilev, S.V. Boycheva, Talanta 67 (2005) 20-27.
- [17] Yu.G. Mourzina, M.J. Schöning, J. Schubert, W. Zander, A.V. Legin, Yu.G. Vlasov, H. Lüth, Analytica Chimica Acta 433 (2001) 103-110.
- [18] Ernö Pungor, Analytical Sciences, 14 (1998) 249.