반응성 이온 식각법에 의해 제작된 탄소나노튜브 전극의 전기화학적 특성

황숙현 · 최현광 · 김상효 · 한영문 · 전민현[†]
인제대학교 나노시스템공학과, 나노메뉴팩처링센터

Electrochemical Properties of Individual Carbon Nanotube Fabricated by Reactive Ion Etching

Sookhyun Hwang, Hyonkwang Choi, Sanghyo Kim, Youngmoon Han and Minhyon Jeon[†]

Department of Nano Systems Engineering, Center for Nano Manufacturing, Inje University,
607 Obang-dong, Gimhae 621-749, Korea

(2010년 12월 2일 접수 : 2010년 12월 23일 최종수정 : 2010년 12월 23일 채택)

Abstract In this work, fabrication and electrochemical analysis of an individual multi-walled carbon nanotube (MWNT) electrode are carried out to confirm the applicability of electrochemical sensing. The reactive ion etching (RIE) process is performed to obtain sensitive MWNT electrodes. In order to characterize the electrochemical properties, an individual MWNT is cut by RIE under oxygen atmosphere into two segments with a small gap: one segment is applied to the working electrode and the other is used as a counter electrode. Electrical contacts are provided by nanolithography to the two MWNT electrodes. Dopamine is specially selected as an analytical molecule for electrochemical detection using the MWNT electrode. Using a quasi-Ag/AgCl reference electrode, which was fabricated by us, the nanoelectrodes are subjected to cyclic voltammetry inside a 2 μ L droplet of dopamine solution. In the experiment, RIE power is found to be a more effective parameter to cut an individual MWNT and to generate "broken" open state, which shows good electrochemical performance, at the end of the MWNT segments. It is found that the pico-molar level concentration of analytical molecules can be determined by an MWNT electrode. We believe that the MWNT electrode fabricated and treated by RIE has the potential for use in high-sensitivity electrochemical measurement and that the proposed scheme can contribute to device miniaturization.

Key words multi-walled carbon nanotube, electrochemical analysis, reactive ion etching, nanoelectrode.

1. 서 론

나노바이오센서는 나노기술을 이용하여 바이오센서의 성능을 개선하거나 나노 구조체를 이용하여 분자 수준에서 물질을 검출하는 센서이다.¹⁾ 나노 기술을 이용해 기존의 바이오센서의 한계를 극복하고, 높은 안정성, 빠른 신호처리, 초고감도성 및 고선택성 등의 동작 특성이 향상된 극소형의 나노 바이오센서를 개발하고자 하는 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.^{2,3)} 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 우수한 전기적 특성 및 높은 표면적을 가지며, 화학적으로 안정되어 있기 때문에 전기화학 분야에서 많은 응용이 연구되고 있다.^{4,5)} 또한 CNT는 나노미터 크기의 바이오 물질과 친화도가 높아 표면 흡착 및 반응에 매우 민감하여 미세 신호를 탐지할 수 있어 바이오센서 분야로의 응용 가치가 매우 높을 것으로 기대되는

물질이다.^{6,7)}

전기화학적 응용을 위한 CNT 전극은 고분자⁸⁾ 또는 효소⁹⁾ 등을 이용하여 CNT의 표면에 고정하여 표면 개질을 통해 성능을 향상시키거나, CNT에 -COO 혹은 -COOH 등과 같은 카르복시기(carboxylic groups)등이 화학적으로 결합되어 감도나 안정성을 향상시키는 방법을 통해 제작되고 있다. 최근 연구 결과에 따르면, 끝 부분이 열려있는(end-open), edge plane이 존재하는 CNT 전극의 전기화학적 반응 특성이 우수하다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 이는 전자 이동 속도(electron transfer kinetics)가 빠른 edge plane의 존재가 흑연(graphite) 구조의 basal plane과 유사한 CNT 벽면(wall) 보다 전기화학반응에 더 효과적으로 작용하기 때문이다.¹¹⁻¹³⁾

본 연구에서는, 한 가닥의 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT)를 이용하여 전극을 제작하고, 제작된 전극의 전기화학적 특성을 분석하고자 한다. MWNT 전극의 반응성을 향상시키기 위해서 산소 분위기의 반응성 이온 식각법(reactive ion etching, RIE)을 이

[†]Corresponding author
E-Mail : mjeon@inje.ac.kr (M. Jeon)

용하여 MWNT의 열려있는 edge plane을 만들어주었다. 검출 물질로는 뉴런의 신경 전달 물질 중에서 가장 대표적인 물질인 도파민(dopamine)을 피코 몰(pico-molar) 수준의 각기 다른 농도를 가지는 도파민 용액으로 준비하였다. 전기화학적 특성평가를 위해 두 부분으로 나누어진 한 가닥의 MWNT는 각각 작업전극(working electrode)과 상대전극(counter electrode)으로 사용하고, 기준전극으로 Ag wire에 AgCl을 도포한 quasi-Ag/AgCl 전극을 제작하였다. 전기화학적 분석법으로는 순환전류전압법(cyclic voltammetry)을 이용하여 MWNT 전극의 반응 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 전극 제작

본 연구에서는 고감도의 CNT 전극을 이용한 소형화된 전기화학적 센서 구조를 제안하고자 한다. CNT의 반응성을 높이기 위한 방법으로 CNT의 edge plane 형성에 초점을 맞추었다. 탄소나노튜브는 그래파이트(graphite)면으로 되어 있으며, 그래파이트 면은 basal plane과 edge plane으로 나눌 수 있다.¹⁵⁾ 따라서 그래파이트가 둥글게 말린 MWNT의 경우 벽면은 basal plane, 끝 단이 열려있을 경우 edge plane을 갖는다. 끝 단이 열려있는 MWNT를 만들어 주기 위해 선택된 방법이 RIE 공정인데, 한번의 RIE 공정을 통해 두 종류의 전극을 형성할 수 있으면서, 동시에 각각 나뉘어진 MWNT segment의 끝 단에 edge plane을 만들어 줄 수 있다는 장점이 있다. MWNT 전극을 제작하기 위해 우선, 직경이 평균 50 nm인 MWNTs powder (한화나노텍)를 isopropyl alcohol 용액과 섞은 후, 30 분간 초음파 처리를 하여 분산시킨다. 분산된 MWNT 용액은 photo lithography로 제작된 외부 전극 패턴이 있는 SiO₂(500 nm)/Si 칩 위에 뿌린 후 e-beam lithography와 RF magnetron sputtering을 이용하여 한 가닥의 MWNT 양

Table 1. Experimental conditions of RIE treatment.

Condition	Fig. 3(a)	Fig. 3(b)	Fig. 3(c)
O ₂ pressure (mTorr)	120	150	150
Power (W)	150	100	125
Process time (sec.)	30	30	20

끝단에 Au/Ti 전극을 연결한다. 칩 전면에 copolymer와 poly (methyl methacrylate) (PMMA) 층을 각각 100 nm씩 spin coating한 후 MWNT 중간 지점에 e-beam lithography를 이용하여 수 백 nm의 폭을 가지는 영역이 드러나도록 copolymer/PMMA를 제거한다. 이 칩은 산소 분위기의 RIE 반응로 내에서 식각 과정을 거쳐 한 가닥의 MWNT가 두 개의 MWNT segment로 나뉘어지게 된다. 각 시료에 해당하는 RIE 조건은 Table 1에 나타내었다. 10 sccm (standard cubic centimeter per minute)의 산소를 반응로에 주입하면서 산소 압력과 플라즈마를 생성시키기 위한 바이어스 출력 값, 그리고 반응 시간을 조절하면서 MWNT의 식각이 이루어졌다. RIE 처리가 잘 이루어진 MWNT segments를 이용하여 전기화학 분석용 전극을 제작하였다. 칩의 표면을 copolymer/PMMA 층을 각각 100 nm씩 spin coating한 후 e-beam lithography를 이용하여 copolymer/PMMA 층을 반응시켜 MWNT segments의 일부분을 드러낸 후, 외부 전극과 분석용액과의 반응 신호를 배제하기 위해 copolymer/PMMA 층을 제거하지 않고 barrier 층으로 사용한다. Fig. 1은 부분적으로 드러난 MWNT segments의 atomic force microscopy (AFM) 이미지를 나타낸다. 두 MWNT segment는 각각 약 700 nm와 약 1 μ m씩 드러나 있으며, 두 segment의 간격은 280 nm이다. MWNT 중 한쪽은 작업전극으로, 다른 한쪽은 상대전극으로 사용하였다. 그리고, AgCl paste (5874, Dupont)를 1 mm 두께의 Ag wire에 도포한 후 hot plate로 120°C에서 2 분간 열처리하여 준(quasi-) 기준전극을 제작하였다.

Fig. 1. AFM images of partially exposed MWNT segments. (a) a flatten image and (b) a 3-dimensional image.

2.2 전기화학 분석

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 전기화학 분석용 3 전극 셀을 나타낸 것이다. 2 μ L의 도파민 용액을 칩 위에 올리고, 용액 안으로 각각 제작된 MWNT 작업전극, 상대전극, 그리고 quasi-Ag/AgCl 기준전극을 위치한다. pH 7.4의 0.1 M phosphate-buffered saline (PBS, Sigma-Aldrich) 용액에 도파민 분말을 녹여 농도를 조절하여 분석용 도파민 용액을 준비하고, 이 때 용액의 산화를 방지하기 위해 고순도 질소를 주입한다. 준비된 도파민 용액은 각각 100 pM, 500 pM, 1 nM의 농도를 가지고 있다. 전기화학 분석은 potentiostat (CHI 750C electrochemical workstation, CH Instruments)를 이용하여 측정하였으며, 측정이 끝난 뒤에는 칩을 deionized water를 이용하여 세척하고, 고순도 질소로 말린 후 다음 측정에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 각각의 조건에 따라 RIE 처리한 후 copolymer/

Fig. 2. Schematic diagram for electrochemical measurement setup: (a) quasi-Ag/AgCl reference electrode, (b) MWNT working electrode, (c) MWNT counter electrode, (d) 2 μ L droplet of dopamine solution, (e) copolymer/PMMA barrier.

PMMA를 완전히 제거한 후에 field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM)으로 관찰한 MWNT의 모습이다. Fig. 3(a)의 경우 RIE 처리 후에 copolymer/PMMA가 대부분 식각이 되어 표면이 드러나고 (본문에는 그림이 없음), Au/Ti 전극 사이의 MWNT도 완전히 사라진 것을 볼 수 있는데, 높은 RIE 출력값으로 인해 플라즈마 내부의 산소 라디칼(radical)의 밀도가 높아져 탄소로 이루어진 시료 표면과의 반응성이 향상되었기 때문이다.¹⁴⁾ 출력값을 100 W로 낮추었을 경우 산소 플라즈마와 표면이 충분히 반응하지 않아 MWNT가 그대로 남아 있음을 볼 수 있다(Fig. 3(b)). 산소 압력이 150 mTorr, 출력이 125 W의 경우(Fig. 3(c)), 반응 시간이 짧아졌음에도 불구하고, MWNT가 약 280 nm의 간격으로 나뉘어졌다. 따라서, RIE로 절단된 두 MWNT segment의 양 끝단에 edge plane이 형성되었음을 알 수 있다. 실험 결과, 반응 시간이 길수록 MWNT와 함께 copolymer/PMMA 층이 식각되는 정도가 커져 보호층으로서의 기능이 약해지므로, 충분한 두께의 copolymer/PMMA 층을 도포해야 한다. 그러나 너무 두꺼울 경우 photolithography 공정 시 미세 패턴을 얻기 어려우므로 공정을 고려하여 두께를 늘여야 한다. 또한, 산소의 분압이 높더라도 RIE 출력 값이 충분하지 않으면 산소 라디칼의 생성이 충분하지 못해 반응성이 낮다. 따라서, 충분한 압력의 산소가 반응로 내부에 존재할 경우, 플라즈마를 형성시키는 RIE 출력 값이 MWNT 식각에 더 영향을 미치는 것으로 보인다.

전극의 potential window는 전기화학 분석 시 전극의 반응 영역을 결정짓는 중요한 요소 중의 하나이다. 만약 potential window 영역 밖에서 측정될 경우, 전극 계면에서는 분석 용액에 포함된 수분의 분해가 이루어져 측정 신호가 손상을 입게 된다. 전기화학용 전극은 넓고 안정된 potential window를 가지는 것이 분석에 유리하게 된다. Fig. 4는 RIE 처리 후 MWNT 전극의 면적을 결정짓는 copolymer/PMMA barrier의 위치를 달리하여 0.1 M KCl 용액을 이용하여 cyclic voltammetry 곡선을 나타내었다. Fig. 4(a)는 RIE 처리 후 copolymer/PMMA 층을 다시 도

Fig. 3. FE-SEM images of MWNT segments after RIE treatment. Condition of RIE: (a) 120 mTorr/150 W/30 sec., (b) 150 mTorr/100 W/30 sec., and (c) 150 mTorr/125 W/20 sec.

Fig. 4. Cyclic voltammetric plots of 0.1 M KCl at a scan rate of 0.1 V/s at the MWNT electrodes: (a) partially exposed wall and tip of MWNT and (b) exposed tip of MWNT.

Fig. 5. Cyclic voltammetric plots of a MWNT working electrode in the presence of dopamine solution with different concentrations at a scan rate of 0.1 V/s. Dopamine concentration: (a) 0 (only 0.1 M PBS solution), (b) 100 pM, (c) 500 pM and (d) 1 nM.

포한 후 e-beam lithography에 의해 MWNT의 벽면과 열린 끝 부분이 드러나도록 제작되었고, Fig. 4(b)는 RIE 처리 후 MWNT 끝 부분만 드러나있는 상태에서 copolymer/PMMA 층을 제거하지 않고 그대로 사용하였다. 제작된 MWNT 전극은 비슷한 영역의 potential window를 가지는 것으로 보여진다. 그림에서 약 1.1 V 부근에서 peak가 형성이 되는데, 이는 MWNT 자체의 특성에 기인하는 것으로 판단된다.¹⁶⁾ 이 때 측정되는 전류의 peak가 Fig. 4(b)의 경우가 더 높게 측정되었다. 전기화학적 반응으로 인한 전류는 반쪽 반응인 작업전극과 전해질과의 반응에 의

해 설명된다. 전류의 증가는 작업전극에서의 반응이 활발히 이루어졌을 경우 나타난다. 따라서 Fig. 4(b)의 경우에 전류가 증가한 것은 반응물질과 MWNT 작업전극과의 반응에서 전자의 이동 속도가 느린 basal plane의 영역이 상대적으로 작아, 빠른 전자 이동 속도를 가지는 edge plane만 반응에 기여를 할 수 있기 때문이라 사료된다.

실험에서 얻은 RIE 조건을 이용하여 Fig. 1의 MWNT 전극을 제작한 후, 도파민과의 반응성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry 분석법을 이용하여 도파민을 검출하였다. 작업전극, 상대전극간의 간격은 약 280 nm이다. 기준전극으로 사용된 quasi-AgCl 전극은 cyclic voltammetry 측정 중 반응 용매에 재용해되지 않았고, 측정 결과에도 영향을 미치지 않았으므로, 기존에 일반적으로 사용되고 있는 AgCl 기준전극과 비교할만한 결과를 보여준다. Fig. 5는 MWNT 작업전극을 이용하여 0.1 V/s의 scan rate에서 측정된 0 M ~ 1 nM 도파민 용액의 cyclic voltammetry 곡선을 나타낸다. Fig. 5(a)는 도파민이 첨가되지 않은 0.1 M PBS (pH. 7.4) 용액을 측정한 것으로 MWNT 전극과 도파민 용액의 산화(oxidation)·환원(reduction) 반응에 의한 peak가 나타나지 않고 전극과 용액 사이에 발생하는 전기이중층에 의한 background capacitance에 해당하는 전압강하만 나타났다. 약 ± 2 nA에 해당하는 이 전류는 non-faradaic 전류 혹은 charging 전류¹⁷⁾라 부르며, 보통 분석용 신호로 잘 사용되지 않는다. 도파민의 농도가 100 pM, 500 pM, 1 nM로 증가할수록 이 charging 전류가 0.1 M PBS 용액(Fig. 5(a))에 비해 증가하는데, 이는 PBS 용액 내에 도파민이 추가되면서 용액 내부의 반응 이온들의 농도가 증가했기 때문으로 생각된다. 도파민의 농도가 증가하면 0.035 ± 0.01 V와 0.15 V에서 peak가 나타나는데, 전자는 oxidation peak 전압, 후자는 reduction peak 전압을 나타낸다. MWNT 전극의 표면에서는 도파민 용액과의 산화·환원 반응에 의한 전자가 발생하고, 이 전자가 전극과 용액 사이의 계면을 통과하여 전류가 흐르게 되는데, 이 전류를 faradaic 전류라고 한다.¹⁷⁾ Faradaic 전류가 수백 pico molar 수준에서도 측정이 되는데, 이는 RIE 처리로 통해 MWNT 전극의 끝에 형성된 edge plane의 우수한 반응성에 기인한 것으로 사료된다. 1 nM 도파민 용액의 환원 전류는 500 pM 도파민 용액과 거의 차이가 없는데 이는 고농도의 용액일수록 MWNT 전극의 검출 능력이 점차 떨어지는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 제안된 MWNT 전극은 간단한 공정만으로도 나노미터 영역의 전극을 이용하여 전기화학적 분석이 가능하며 민감도도 향상시킬 수 있어 주목할 만한 결과라 생각한다. 그러나, 분석 용액으로 100 pM 이상의 도파민 용액을 사용하였으므로, 그 이하의 농도를 가지는 도파민 용액에 대한 MWNT 전극의 검출 한계에 대한 연구 중에 있다.

Fig. 6. Cyclic voltammetric plots of MWNT working electrode in the presence of 100 pM dopamine at various scan rates (V/s): (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08 and (e) 0.1. Inset: plot of the peak current vs. the square root of the scan rate. Linear relationships are obtained for oxidation (■) and reduction (▲) peak currents.

Fig. 7. Repeated cyclic voltammetric plots (four scans) of a MWNT working electrode in the presence of 1 nM dopamine at a scan rate of 0.1 V/s.

Fig. 6은 MWNT 작업전극으로 100 pM 도파민 용액을 scan rate의 변화에 따라 측정한 cyclic voltammetry 결과이다. 측정한 scan rate는 0.02~0.1 V/s이다. 각각의 scan rate에 따른 산화·환원 반응에 의한 peak 이동은 무시할 수 있을 만큼 작게 나타났다. 산화 peak와 환원 peak간의 전압차이는 0.1 V/s에서 약 100 mV를 가지는데, 이 수치는 기존에 논문으로 발표된 표면 개질 처리를 한 MWNT 전극의 것보다 낮게 나타난 것이다.¹²⁾ Fig. 6 내부에 있는 그래프는 Randles-Sevcik equation¹⁸⁾에 따른 scan rate의 제곱근과 각 반응 peak의 전류값 간의 선형적인 관계를 나타낸다. 반응자인 도파민은 용액내에서 전극의 표면

으로 확산, 이동, 대류 등의 방식으로 이동하게 되고, 전극 표면 가까이의 용액 농도가 평형 상태가 될 경우, 모든 반응은 도파민의 농도에 따른 확산 속도에 따라 변하게 된다. 그림과 같이 안정된 peak간 전압 차이와 전류 변화의 선형적인 반응 관계를 보았을 때, 제작된 MWNT 전극은 도파민에 대해 농도 차이로 인한 확산(diffusion-controlled)에 의해 반응이 결정되는 가역(reversible) 반응을 나타내고 있다.

Fig. 7은 MWNT 전극을 이용하여 1 nM의 도파민 용액을 0.1 V/s의 scan rate로 측정을 4회 반복하여 얻은 cyclic voltammetry 결과이다. Oxidation peak (peak A)는 0.078 V에서, 이에 해당하는 reduction peak (peak B)는 0.176 V에서 측정되었다. 그림에서는 2 개의 cathodic peak (peak B와 peak C)가 나타나는데 다음과 같이 설명할 수 있다. 우선 도파민이 산화될 경우 dopaminequinone이라는 형태로 변하게 되며, 이 때 나타나는 peak은 peak A이다. 그리고 dopaminequinone이 다시 도파민으로 환원될 경우에는 peak B와 같이 환원 peak가 나타나는데, 벤젠 고리가 닫히게 되면서 leucodopaminechrome이라는 형태로 환원이 될 경우 peak C와 같이 cathodic peak가 약하게 나타나게 된다.¹⁹⁾ 이와 같은 측정 결과는 다른 농도의 도파민을 측정했을 경우에도 나타나는 현상이다.

4. 결 론

본 연구에서는 산소 분위기의 RIE 법에 의해 한 가닥의 MWNT를 이용하여 전극을 제작하고, MWNT 전극의 전기화학적 특성을 분석하였다. 한번의 RIE 공정을 통해 작업전극, 상대전극의 제작이 가능하며, 동시에 각각 나뉘어진 MWNT segment의 끝 단에 edge plane을 만들어 줄 수 있어 반응 촉매 특성이 향상된 MWNT 전극을 얻을 수 있었다. MWNT 전극 계면에서는 분석 물질인 도파민의 확산에 의해 반응이 결정되는 가역 반응을 안정적으로 나타내었으며, 수백 피코 몰 수준의 도파민 농도를 검출하였다. 덧붙여, 실험에서 제안된 MWNT 전극을 이용한 전기화학 셀 구조는 나노미터 영역의 전극을 이용하여 분석이 가능하게 되어, 측정 소자의 소형화 및 집적화, 그리고 고성능의 나노바이오센서 개발에 긍정적인 영향을 줄 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2010년 교육과학기술부의 재원으로 (사)한국산업기술진흥협회·산학협력 우수연구실사업의 지원을 받아 수행된 연구임 ((사)한국산업기술진흥협회02010년).

참 고 문 헌

1. G. A. Urban, Meas. Sci Tech., **20**, 012001 (2009).
2. D. W. M. Arrigan, Analyst, **129**, 1157 (2004).
3. K. Yum, N. Wang and M. -F. Yu, Nanoscale, **2**, 363 (2010).
4. S. Hwang, J. Moon, S. Lee, D.-H. Kim, D. Lee, W. Choi and M. Jeon, Electron. Lett., **43**, 1455 (2007).
5. E. Ahn, H. Jung, N. L. Hung, D. Oh, H. Kim and D. Kim, Kor. J. Mater. Res, **19**(11), 631 (2009) (in Korean).
6. S. Roy, H. Vedala and W. Choi, Nanotechnology, **17**, S14 (2006).
7. H. Vedala, S. Roy, M. Doud, K. Mathee, S. Hwang, M. Jeon and W. Choi, Nanotechnology, **19**(26), 265704 (2008).
8. J. Zou, S. I. Khondaker, Q. Huo and L. Zhai, Adv. Funct. Mater., **19**, 479 (2009).
9. A. Wisitsoraat, C. Karuwan, K. Wong-Ek, D. Phokharatkul, P. Sritongkham and A. Tuantranont, Sensors, **9**, 8658 (2009).
10. C. E. Banks, R. R. Moore, T. J. Davies and R. G. Compton, Chem. Comm., **2004**, 1804 (2004).
11. M. Pacios, M. del Valle, J. Bartroli and M. J. Esplandiu, J. Electroanal. Chem., **619-620**, 117 (2008).
12. C. E. Banks, T. J. Davies, G. G. Wildgoose and R. G. Compton, Chem. Comm., **2005**, 829 (2005).
13. W. J. Lee, E. Ramasamy, D. Y. Lee and J. S. Song, Applied Materials & Interfaces, **1**(6), 1145 (2009).
14. S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg and S. Gangopadhyay, IEEE ASME J. Microelectromech. Syst., **14**(3), 590 (2005).
15. C. E. Banks and R. G. Compton, Analyst, **131**, 15 (2006).
16. C. Hu, Y. Zhang, G. Bao, Y. Zhang, M. Liu and Z. L. Wang, Chem. Phys. Lett., **418**, 524 (2005).
17. A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., p.1-p.14, John Wiley & Sons, Inc., USA (2001).
18. H. H. Girault, Analytical and Physical Electrochemistry, p. 304 and 379, EPFL Press, Italy (2004).
19. H. Zhao, Y. Zhang and Z. Yuan, Analyst, **126**, 358 (2001).