

**PEMBUATAN ESI IODAT MENGGUNAKAN MEMBRAN KITOSAN SEBAGAI
PENDUKUNG BAHAN AKTIF PADA PERMUKAAN BATANG GRAFIT**

***Preparation of ISE Iodate using Chitosan Membrane as A Supporting Active
Agent on Graphite Lead Surface***

Ani Mulyasuryani
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Brawijaya,
Jl. Veteran Malang
e-mail : mulyasuryani@yahoo.com.

ABSTRAK

Pembuatan elektroda selektif ion iodat (ESI-iodat) dapat dibuat menggunakan garam iodat yang sulit larut dalam air, seperti AgIO_3 , $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ dan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ sebagai bahan aktif. Elektroda tersebut didasarkan pada prinsip kesetimbangan kelarutan. ESI iodat dibuat dengan melapisi batang grafit atau Pt oleh garam iodat dalam membran kitosan. Kinerja ESI iodat terbaik dihasilkan pada elektroda dengan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ sebagai bahan aktif. Konsentrasi $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ yang menghasilkan kinerja ESI terbaik adalah 0,5% (b/v) pada ketebalan 0,09 mm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ESI iodat memiliki waktu respon 30 detik, bilangan Nernst $57,08 \pm 0,62$ mV/dekade, batas deteksi $1,5 \times 10^{-4}$ M (26,25 ppm) M dan kisaran konsentrasi 1×10^{-4} M hingga 1×10^{-1} M. Ion klorida menurunkan kinerja ESI iodat jika konsentrasinya lebih besar dari 1×10^{-2} M.

Kata kunci : ESI-iodat, membran kitosan, barium iodat.

Abstract

The preparation of a Iodate Ion Selective Electrode (Iodate-ISE) can be made by using non soluble iodate salt like AgIO_3 , $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ and $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ as an active agent. The Iodate-ISE is base on solubility equilibrium principle. The electrode made by coating the graphite or Pt-wire with iodate iodate salt in chitosan membrane. The best performance of Iodate-ISE resulted by $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ as active agent. The concentration $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ resulted the best ESI performance at 0.5 % (w/v) and 0.09 mm membrane thickness. The research showed that the Iodate-ISE has 30 seconds response time, the Nernstian factor is 57.08 ± 0.62 mV/decade, limit of detection is 6.7×10^{-5} M (26.25 ppm) and concentration range between 1×10^{-4} M up to 1×10^{-1} M. The chloride ion can be decrease the performance of Iodate-ISE if the chloride concentration more than 1×10^{-2} M.

Keywords: Iodate-ISE, chitosan, membrane, iodate, grafite.

LATAR BELAKANG

Iodium sangat diperlukan oleh tubuh untuk proses sintesis hormon tiroid (Mannar & Dunn, 1995). Kebutuhan iodium yang dianjurkan untuk anak-anak di bawah umur 9 tahun sebesar 50 - 120 μg , untuk umur antara 10 – 59 tahun sebesar 150 μg dan untuk usia di atas 60 tahun sebesar $\pm 25 \mu\text{g}$ (Muhilal & Hardiansyah, 1998). Salah satu upaya yang telah ditempuh untuk memenuhi kebutuhan iodium bagi tubuh secara berkelanjutan adalah dengan program iodinisasi garam dapur (Djokomoeldjanto, 1993). Iodium dalam garam dapur berupa senyawa kalium iodat (KIO_3) dengan kadar 30 – 80 ppm. Untuk mendukung program tersebut perlu dilakukan analisis kadar ion iodat dalam garam dapur. Dengan demikian, kadar iodat di dalamnya dapat dipantau dan diharapkan sesuai dengan baku mutu yang ditetapkan pemerintah.

Beberapa metode yang telah dikembangkan untuk penentuan kadar iodat antara lain metode titrasi, spektrofotometri dan *Flow Injection Analysis* (FIA). Namun metode tersebut masih memiliki beberapa kelemahan. Metode titrasi membutuhkan sampel yang cukup besar (20-50 g). Metode spektrofotometri dan FIA membutuhkan pereaksi tambahan serta dibutuhkan waktu yang cukup lama (Pasha &

Narayana, 2006). Metode lain yang telah dikembangkan untuk penentuan iodat adalah potensiometri menggunakan elektroda ion selektif untuk iodat. Elektroda selektif ion (ESI) iodat yang telah dikembangkan adalah elektroda Ag/AgIO_3 yang dibuat dengan melapisi kawat perak dengan garam AgIO_3 melalui proses elektrolisis kawat perak dalam larutan KIO_3 . Elektroda tersebut mempunyai harga bilangan Nernst 51,6 mV/dekade dan waktu respon 4 menit. Akan tetapi elektroda tersebut sulit diaplikasikan karena lapisan AgIO_3 mudah lepas sehingga waktu pemakaian sangat terbatas (Mulyasuryani, 2006). Telah pula dikembangkan elektroda selektif iodat dengan melapisi kawat platina dengan AgIO_3 yang diimbangkan pada membran kitosan. Elektroda ini mempunyai bilangan Nernst 52,96 mV/dekade dan waktu respon 10 detik. Kisaran konsentrasi iodat yang dapat diukur adalah 10^{-5} M hingga 10^{-1} M dan batas deteksi sebesar $1,12 \cdot 10^{-5}$ M. Akan tetapi elektroda ini sulit diterapkan pada penentuan kadar IO_3^- dalam garam dapur karena adanya Cl^- sangat mengganggu (Mulyasuryani *et al.*, 2007). Untuk mengatasi gangguan dari Cl^- pada penelitian ini dikembangkan lebih lanjut pembuatan ESI iodat menggunakan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ sebagai pengganti AgIO_3 dan

digunakan batang karbon sebagai pengganti kawat platina.

Kitosan mudah larut dalam asam asetat encer (tidak lebih dari 3%) dan dapat membentuk membran hydrogel berpori (Oshita, et al., 2002). Membran kitosan yang bersifat hidrogel dapat menimbulkan *swelling* (Rohindra et al., 2005) sehingga akan mempengaruhi mobilitas ion-ion dan mempengaruhi tranfer ion pada suatu sistem elektroda. Sebagai membran pendukung, pada elektroda, harus mampu *swelling*, tetapi pada tingkat yang rendah. Oleh karena itu pada penelitian ini, digunakan asam asetat 25%, sehingga diharapkan mempunyai struktur yang berbeda dan mengurangi tingkat *swelling*.

Potensial elektroda dihasilkan oleh perbedaan potensial membran bagian dalam dan potensial membran bagian luar. Potensial membran bagian dalam adalah tetap, sedangkan bagian luar tergantung pada aktivitas ion analit (Mulyasuryani et al., 2007). Perubahan potensial membran bagian luar disebabkan oleh reaksi kesetimbangan yang didasarkan pada reaksi asam-basa, reaksi pengendapan dan reaksi pengkompleksan, semuanya dalam arti reaksi kesetimbangan (Pungor, 2001). Barium iodat merupakan suatu garam yang tidak mudah larut dalam air ($K_{sp} = 1,5 \times 10^{-9}$), sehingga ESI iodat yang

dikembangkan ini didasarkan pada reaksi kesetimbangan pengendapan. Dengan adanya pergeseran kesetimbangan yang disebabkan oleh perubahan konsentrasi ion iodat dalam larutan analit dapat menimbulkan perbedaan potensial membran. Berdasarkan konsep elektroda membran, secara sederhana potensial sel dirumuskan sebagai berikut (Wang, 2006):

$$E_{sel} = E_{ind} - E_{reff} \quad (1)$$

$$E_{ind} = k - 0,0592 \log [IO_3^-] \quad (2)$$

Dengan menggunakan elektroda Ag/AgCl dalam larutan KCl 1 M, sebagai elektroda pembanding, maka :

$$E_{sel} = k - 0,0592 \log [IO_3^-] - 0,222 \quad (3)$$

$$E_{sel} = K - 0,0592 \log [IO_3^-] \quad (4)$$

Tetapan k adalah gabungan dari potensial asimetris dan potensial *liquid junction*, sedangkan K merupakan gabungan dari k dengan potensial elektroda Ag/AgCl.

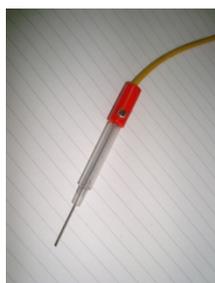
Kinerja elektroda ion selektif secara umum ditunjukkan oleh kisaran konsentrasi analit yang dapat diukur, bilangan Nernst, dan batas deteksi. Kisaran konsentrasi yang dapat diukur adalah batasan bawah dan atas konsentrasi iodat yang masih memenuhi persamaan Nernst (Wang, 2006). Harga

bilangan Nernst ditentukan pada kisaran konsentrasi tersebut, sehingga kedua parameter tersebut saling berkaitan. Ketiga parameter di atas sangat dipengaruhi oleh keadaan fisik dari elektroda yaitu kerapatan dan homogenitas ionofor pada lapisan membran. Hal tersebut dapat dicapai dengan pengaturan komposisi dan ketebalan membran. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan optimasi pembuatan ESI – iodat dengan pengaturan jumlah $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (b/v %) dalam membran kitosan dan ketebalan lapisan membran.

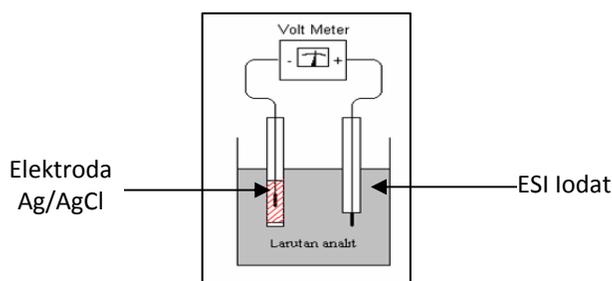
PERCOBAAN

Bahan dan Alat Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan meliputi: batang grafit (panjang 6,5 cm, diameter 0,67 mm), kalium klorida, kalium iodat, barium iodat, kitosan, asam asetat. Adapun peralatan yang digunakan adalah digital multimeter merek Sanwa CD800a, neraca analitik merek Mettler AE 166,



a



b

Gambar 1. Elektroda selektif ion iodat (a), dan skema pengukuran potensial sel (b)

pengaduk magnet, pemanas dan peralatan alat gelas

Cara Kerja Penelitian (adaptasi dari Mulyasuryani, 2007)

Elektroda dibuat dengan cara melapisi batang grafit dengan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ dalam kitosan. Larutan kitosan 3% (b/v) dibuat dalam asam asetat 25% diaduk selama satu malam kemudian ditambah $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ dan 1 tetes 0,01% glutaraldehid, kemudian diaduk selama satu malam. Batang grafit dicelupkan ke dalam campuran $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ – kitosan kemudian dikeringkan pada suhu 50°C . Pelapisan dan pengeringan dilakukan berulang kali hingga diperoleh ketebalan membran yang diinginkan. Elektroda yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 1a.

Pengukuran potensial dilakukan sesuai Gambar 1b, digunakan elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Larutan iodat yang digunakan adalah KIO_3 dengan konsentrasi 10^{-1} ; 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} ; 10^{-6} ; 10^{-7} ; dan 10^{-8} M.

HASIL DAN PEMBAHASAN

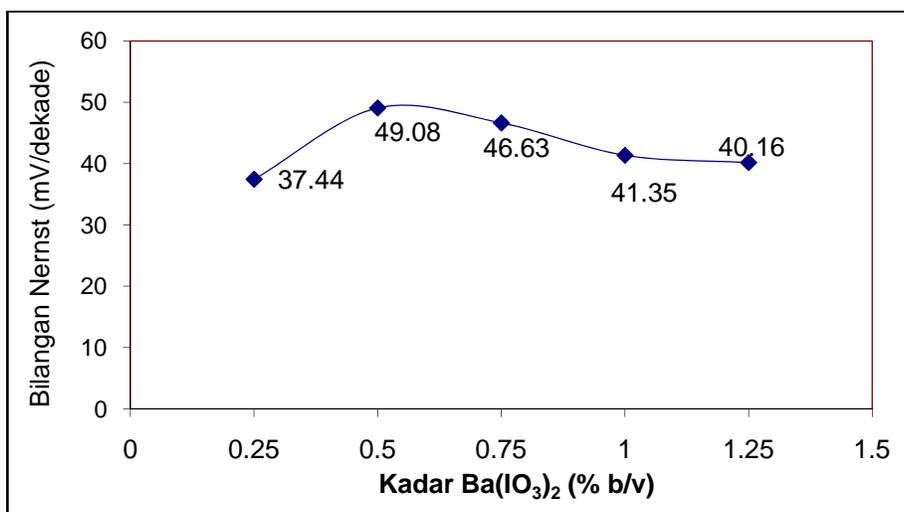
Optimasi Komposisi Membran

Pada penelitian ini membran yang digunakan adalah kitosan 3% (b/v), yang mengandung $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. Kadar $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ dalam membran yang digunakan adalah 0,25 hingga 1,25% (b/v), sedangkan ketebalan membran 0,06 mm. Berdasarkan pengukuran potensial sel dari berbagai elektroda selektif ion (ESI) iodat yang dibuat, dapat diketahui harga bilangan Nernst pada berbagai kadar $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (Gambar 2). Hasil penelitian menunjukkan bahwa terjadi penurunan bilangan Nernst dari konsentrasi $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 0,5 hingga 1,25 % (b/v). Untuk menghasilkan suatu elektroda yang Nernstian, diperlukan pelapisan yang rapat dan merata (homogen) (Stradiotto *et al.*, 2003). Pada penggunaan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ antara 0,25 hingga 0,50 % homogenitas dan kerapatan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ pada permukaan batang grafit meningkat dengan meningkatnya jumlah $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. Akan tetapi pada penambahan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ lebih dari 0,5% homogenitas $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ pada permukaan batang grafit menurun. Penurunan homogenitas dapat menimbulkan ketidakseragaman pencapaian kesetimbangan reaksi, sehingga dapat menurunkan kepekaan. Hasil percobaan optimasi komposisi membran, diperoleh kadar $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ yang

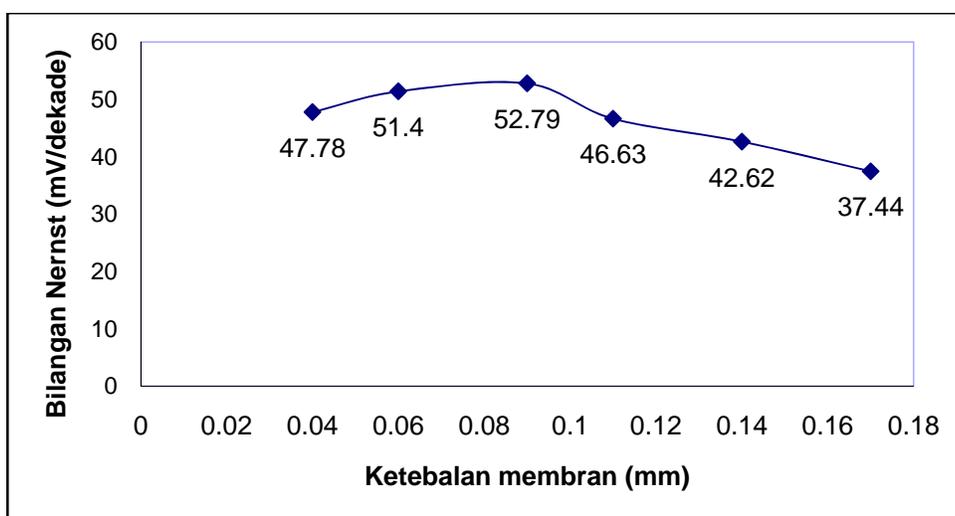
menghasilkan elektroda paling mendekati Nernstian adalah 0,50% (b/v) dalam kitosan. Pada kondisi tersebut harga bilangan Nernst adalah 49,08 mV/dekade, nilai ini belum mencapai 50 mV/dekade. Suatu ESI monovalen dapat dikatakan Nernstian jika bilangan Nernst berkisar antara 50 – 60 mV/dekade (Nakamura, 2009). Untuk itu perlu dilakukan upaya peningkatan homogenitas dan kerapatan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ pada permukaan batang grafit. Hal tersebut dapat dilakukan dengan teknik pelapisan berulang-kali, pada percobaan berikut dilakukan optimasi ketebalan membran dengan menggunakan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 0,50 %.

Optimasi ketebalan membran

Elektroda dibuat dengan pengaturan ketebalan membran 0,04 hingga 0,17mm menghasilkan perubahan potensial sel terhadap perubahan konsentrasi ion iodat, yang masih sesuai persamaan (4), pada kisaran konsentrasi ion iodat 10^{-4} hingga 10^{-1} M. Harga bilangan Nernst meningkat pada elektroda dengan ketebalan 0,04 hingga 0,09 mm, dan menurun kembali pada ketebalan membran lebih besar 0,09 mm (Gambar 3). Elektroda terbaik dihasilkan pada ketebalan membran 0,09 mm, dengan bilangan Nernst sebesar 52,79 mV/dekade.



Gambar 2. Kurva hubungan kadar $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (% b/v) terhadap bilangan Nernst.



Gambar 3. Kurva hubungan antara ketebalan membran kitosan- $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ pada permukaan batang grafit terhadap harga bilangan Nernst

Elektroda selektif ion iodat yang dihasilkan dengan meningkatkan ketebalan lapisan membran dapat meningkatkan harga bilangan Nernst. Akan tetapi, lapisan membran yang terlalu tebal dapat memperlambat tercapainya

kesetimbangan kelarutan, sehingga ESI iodat yang dihasilkan mempunyai kepekaan yang rendah. Hal tersebut terjadi pada elektroda dengan ketebalan membran di atas 0,09 mm. Oleh karena itu pada karakterisasi ESI iodat dilakukan

terhadap elektroda yang dibuat dari membran kitosan-Ba(IO₃)₂ 0,50%(b/v) dengan ketebalan 0,09 nm, pada batang grafit.

Karakter Elektroda Selektif Ion Iodat

Berdasarkan hasil optimasi jumlah Ba(IO₃)₂ dan jumlah pelapisan dapat diketahui karakter ESI iodat yang dibuat dengan menggunakan kitosan- Ba(IO₃)₂. Karakter elektroda ditentukan dengan pembuatan dan pengujian ulang ESI iodat pada kondisi sesuai hasil optimasi. Elektroda selektif ion iodat diuji selama 5 bulan mempunyai kisaran konsentrasi yang tetap yaitu 10⁻¹ hingga 10⁻⁴ M dengan batas deteksi rata-rata sebesar 1,5 x 10⁻⁴ M (26,25 ppm). Waktu respon diukur pada konsentrasi ion iodat yang sesuai kisaran di atas, dan mempunyai waktu respon yang sama yaitu 30 detik, bilangan Nernst rata-rata sebesar 57,08 ± 0,62 mV/dekade.

Dalam upaya mengatasi gangguan ion Cl⁻, yaitu mengganti AgIO₃ dengan garam yang mempunyai kelarutan lebih kecil sebagai garam iodat dibandingkan garam klorida. Untuk itu pada penelitian ini dilakukan juga pembuatan ESI iodat menggunakan Pb(IO₃)₂ (K_{sp} = 2,6 x 10⁻¹³).

Akan tetapi ESI tersebut tidak Nernstian, bilangan Nernst tertinggi yang dapat dicapai sebesar 49,36 mV/dekade. Berdasarkan penelitian ini dapat disimpulkan bahwa ESI iodat yang dibuat merupakan elektroda yang mempunyai dasar kesetimbangan kelarutan. Jika dibandingkan dengan AgIO₃ dan Ba(IO₃)₂, kelarutan Pb(IO₃)₂ paling kecil yaitu sebesar 4x10⁻⁵ M. Pada Tabel 1 diperlihatkan hubungan antara kelarutan garam iodat terhadap harga bilangan Nernst.

Tabel 1 memberikan gambaran bahwa semakin tinggi kelarutan garam iodat yang digunakan sebagai bahan aktif, maka kesetimbangan kelarutan (baru) pada permukaan membran bagian luar akan mudah tercapai. Hal tersebut akan memberikan hasil hubungan potensial terhadap perubahan konsentrasi yang sesuai dengan persamaan Nernst, atau Nernstian. Akan tetapi jika garam yang sukar larut tersebut diganti dengan garam yang mudah larut, misalnya KIO₃, maka ESI tidak bisa berfungsi karena tidak adanya reaksi kesetimbangan, hal ini sesuai dengan yang dinyatakan oleh Pungor (2001).

Tabel 1. Hubungan antara kelarutan garam-garam iodat dengan harga bilangan Nernst

Garam	Kelarutan (mol/L)	Bilangan Nernst (mV/decade)
Pb(IO ₃) ₂	4 x 10 ⁻⁵	49,36
AgIO ₃	1,7 x 10 ⁻⁴	52,96
Ba(IO ₃) ₂	7,2 x 10 ⁻⁴	57,08

ESI iodat yang menggunakan Ba(IO₃)₂ ini lebih selektif terhadap ion iodat daripada ion klorida. Adanya ion klorida dalam larutan tidak mengganggu, ESI masih Nernstian hingga konsentrasi klorida dalam sampel mencapai 10⁻² M. Hal ini tidak terjadi pada ESI iodat yang menggunakan AgIO₃ sebagai bahan aktif (Tabel 2). Ion Cl⁻ dapat bereaksi dengan AgIO₃ menjadi AgCl ($K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$) karena kelarutan AgCl lebih kecil daripada AgIO₃. Ion Cl⁻ tidak akan mengubah Ba(IO₃)₂ menjadi BaCl₂, tetapi konsentrasi ion Cl⁻ yang terlalu tinggi akan meningkatkan kekuatan ion larutan dan dapat meningkatkan kelarutan Ba(IO₃)₂. Hal tersebut dapat menurunkan kinerja ESI

iodat, yang ditunjukkan dengan penurunan bilangan Nernst.

ESI iodat dengan menggunakan membran kitosan, perlu dikaji dari struktur membran, karena permeabilitas membran akan mempengaruhi kecepatan tercapainya kesetimbangan. Membran kitosan dalam asam asetat encer menghasilkan membran berpori, tetapi hasil penelitian ini menunjukkan bahwa membran tidak berpori (Gambar 3). Dari hasil SEM (*Scanning Electrone Microscopy*) dapat diketahui bahwa permukaan membran kitosan sangat berbeda dengan membran kitosan yang dibuat dengan menggunakan asam asetat encer.

Tabel 2. Pengaruh ion Cl⁻ terhadap harga bilangan Nernst

Konsentrasi Cl ⁻ (M)	Bilangan Nernst (mV/dekade)	
	C/Ba(IO ₃) ₂	Pt/AgIO ₃
0	57,08	52,96
10 ⁻⁴	56,88	-15,48
10 ⁻³	55,29	-7,30
10 ⁻²	54,92	6,91
10 ⁻¹	43,29	-10,95
1	37,72	-9,10



Gambar 3. Permukaan membran kitosan dari hasil SEM

Oleh karena itu, membran kitosan yang digunakan pada penelitian ini adalah membran yang dibuat dengan prosedur khusus sehingga mempunyai tekstur yang berbeda dengan membran kitosan pada umumnya. Hal tersebut menunjukkan bahwa tingkat *swelling* membran pada penelitian ini lebih rendah sehingga membran lebih tahan lama.

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa ESI dapat dibuat dengan menggunakan garam yang sukar larut sebagai bahan aktif, yang didasarkan pada kesetimbangan kelarutan. Garam dengan kelarutan lebih besar akan menghasilkan ESI yang lebih Nernstian. ESI yang dibuat dengan $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ sebagai bahan aktif mempunyai kinerja yang baik dibandingkan ESI yang terbuat dari $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ dan AgIO_3 . Membran kitosan yang digunakan mempunyai struktur yang lebih rapat.

KESIMPULAN

Elektroda Selektif Ion Iodat dapat dibuat berdasarkan kesetimbangan kelarutan. Garam $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ dapat digunakan sebagai bahan aktif yang diimbangkan pada membran kitosan dapat menghasilkan ESI iodat dengan harga bilangan Nernst 57,08 mV/dekade. ESI tersebut dibuat dari 0,50%(b/v) $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ dalam 3% (b/v) kitosan (dalam asam asetat 25%), yang dilapiskan pada batang grafit dengan ketebalan 0,09 mm. ESI iodat ini tahan terhadap gangguan ion Cl^- hingga konsentrasinya 10^{-2} M, dan lebih baik dibandingkan ESI yang menggunakan $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ dan AgIO_3 sebagai bahan aktif. ESI ini tahan hingga 5 bulan selama disimpan dalam keadaan kering.

DAFTAR PUSTAKA

- Djokomoeldjanto, R., 1993, *Hipotiroidi di Daerah Defisiensi Iodium, Kumpulan Naskah Simposium GAKI*, Badan Penerbit Universitas Diponegoro, Semarang, 35-46.
- Mannar, M.G.V. and Dunn., T., 1995, *Choice and Dosage of Iodine Compound for Salt Iodization*, <http://www.ajur.uni.edu>
- Muhilal, Jalal and Hardiansyah, 1998, *Angka Kecukupan Gizi Rata-Rata yang Dianjurkan*, Widyakarya Pangan dan Gizi Nasional VI, LIPI, Jakarta.
- Mulyasuryani, A., 2006, The Coated Wire Silver/Silver Iodate As An Ion Selective Iodate Electrode, *The 2006 Seminar on Analytical Chemistry*, Yogyakarta
- Mulyasuryani, A., Fardiyah, Q dan Sugiri, R, 2007, The Preparation Of An Iodate Selective Electrode Using Silver Iodate As The Active Agent In A Chitosan Support *Indonesian Journal of Chemistry*, **7**, 284-288
- Nakamura, T., 2009, Development and Application of Ion-Selective Electrodes in Nonaqueous Solutions, *Anal. Sci.* , **25**, 33-40
- Oshita, K., Oshima, M., Gao, Y., Lee, K.H., Motomizu, Sh., 2002, Adsorption Behavior of Mercury and Precious Metals on Cross-Linked Chitosan and Removal of Ultratrace Amounts of Mercury in Concentrated Hydrochloric Acid by a Column Treatment with Cross-Linked Chitosan, *Anal. Sci.*, **18**, 1121 -1125.
- Pasha, Ch and Narayana, B., 2006, A Highly Sensitive Spectrophotometric Method for the Determination of Iodate Using Leuco Xylene Cyanol FF, *Acta Chim. Slov.*, **53**, 77–80
- Pungor, E., 2001, The New Theory of Ion-Selective Electrodes, *Sensors*, **1**, 1 – 12
- Rohindra, D.R., Nand, A.V., Khurma, J.R., 2005, **Swelling Properties of Chitosan Hydrogel**, Department of Chemistry University of South Pacific, Fiji.
- Stradiotto, N.R., Yamanaka, H., and Zandoni, M.V.B., 2003, Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, 159-173.
- Wang, J., 2006, **Analytical Electrochemistry**, 3rd ed., VCH Publisher, Inc., 133 – 160