

SÚBORY MIKROELEKTRÓD S INTERAGUJÚCIMI DIFÚZNYMI VRSTVAMI: ŠPECIÁLNE APLIKÁCIE

PETER TOMČÍK^a, DUŠAN BUSTIN^a
a IVAN NOVOTNÝ^b

^aKatedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^bKatedra mikroelektroniky, Elektrotechnická fakulta, Slovenská technická univerzita, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: tomcik@cvt.stuba.sk

Došlo dňa 17.I.2000

Kľúčové slová: interdigitovaný súbor mikroelektrod, titrácia v difúznej vrstve

Obsah

1. Úvod
2. Stanovenie látok titráciou v difúznej vrstve IDA mikroelektrody elektrochemicky generovaným titrantom
 - 2.1. Stanovenie As(III) a tiosíranu elektrochemicky generovaným jódom
 - 2.2. Stanovenie alylalkoholu elektrochemicky generovaným brómom
 - 2.3. Stanovenie amoniaku a jodidov elektrochemicky generovaným brómnanom
3. Záver

1. Úvod

Výhodné vlastnosti súborov mikroelektrod s interagujúcimi difúznymi vrstvami¹ ich robia populárnymi v elektroanalytickej chémii. Je to najmä kvôli veľmi redukovanej kapacitnej zložke prúdovej odozvy kolektorového segmentu, ktorá je navyše pri vhodnej polarizácii amplifikovaná redox cyklováním. Tento jav predurčuje tieto mikroelektrody na selektívne detegovanie elektrochemicky reverzibilných látok po ich separácii v prietokových systémoch HPLC² a na iné voltampérometrické aplikácie^{3,4}.

V poslednom období sa začínajú objavovať práce, v ktorých sa opisuje analytické využitie efektov interdigitovaných súborov (IDA) vyplývajúcich z tesného usporiadania samostatne polarizovateľných mikroelektrodových segmentov.

Na jednom segmente IDA možno galvanostaticky generovať látku, ktorá sa ampérometricky deteguje na druhom segmente po transporte cez medzeru výlučne difúznym spôsobom. Vysoká zberná účinnosť tohto procesu určitým spôsobom zvädza k analógii s rotačnou diskovou elektrodou s prstencom⁵⁻⁸ (RRDE). Prúdová odozva RRDE je síce zosilnená konvekciou analytu za hydrodynamicky stabilných podmienok⁹⁻¹², avšak zberná účinnosť^{13,14} na prstenci pre produkty elektrodovej reakcie, prebiehajúcej na disku je podstatne menšia oproti IDA mikroelektrodám. Navyše šum, ktorý prislúcha mechanickým vibrá-

ciám¹⁵⁻¹⁸ je vysoký. Iný podstatný rozdiel IDA mikroelektrod v porovnaní s RRDE je vzájomné ovplyvnenie difúzných vrstiev. V prípade IDA mikroelektrody možno zameniť detektor s generátorom, kým pri RRDE je ovplyvnená len difúzna vrstva prstenca, a to elektrodovými reakciami na disku.

2. Stanovenie látok titráciou v difúznej vrstve IDA mikroelektrody elektrochemicky generovaným titrantom

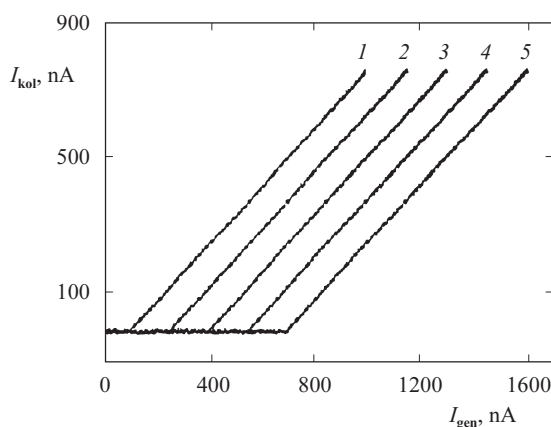
Ako sa v úvode spomenulo, možno urobiť analógiu medzi IDA mikroelektrodami a rotačnou diskovou elektrodou s prstencom (RRDE), ktorá sa často využíva v analytickej chémii na stanovenie elektroinaktívnych látok titráciou v difúznej vrstve^{19,20}. Pri tejto metóde sa využíva rýchla a kvantitatívna reakcia produktu elektrolýzy s titrovanou látkou, ktorá je na povrch kolektora (prstenca) transportovaná vynútenou konvekciou. Ak sa z roztoku generuje na disku konštantným prúdom titrant²¹, prúd na prstenci sa zväčšuje priamoúmerne diskovému prúdu, pričom potenciál prstenca musí byť nastavený na hodnotu, ktorá zodpovedá limitnému difúznemu prúdu opačnej elektrodovej reakcie k reakcii prebiehajúcej na disku. Ak sa do roztoku pridá látka (titrand), ktorá bude rýchlo a kvantitatívne reagovať s generovaným titrantom, titrant sa nedostane k prstencu a nespôsobí na ňom prúd. Prúd začne vzrastať až vtedy, keď rýchlosť generácie titrantu (daná prúdom na disku) bude väčšia ako rýchlosť transportu titrandu k rotujúcemu povrchu (miestu titračnej reakcie). Toto posunutie začiatku vzrastu prstencového prúdu („titračná“ zberná účinnosť) sa využíva na stanovenie koncentrácie prídávanej látky (titrandu).

Pri IDA mikroelektrodách možno teda jeden segment stožniť s diskom a druhý s prstencom. Pri RRDE látka môže byť generovaná len na disku, hoci principiálne je možná generácia titračného činidla aj na prstenci, ale konvektívny transport ho nikdy netransportuje na disk, čo znemožní jeho detekciu. Podstatný rozdiel je však v zberných účinnostiach. Pokiaľ na RRDE možno dosiahnuť zbernú účinnosť cca 40 %, na IDA mikroelektrodách je táto hodnota omnoho vyššia a závisí od geometrie IDA mikroelektrody. Tento fakt výrazne ovplyvňuje citlivosť merania. Ďalej možno konštatovať, že čím je šírka medzery medzi segmentmi IDA mikroelektrody väčšia, tým sú požiadavky na rýchlosť reakcie menšie. Je to určitá analógia s uhlovou rýchlosťou otáčania RRDE.

2.1. Stanovenie As(III) a tiosíranu elektrochemicky generovaným jódom

Zberná účinnosť sa študovala pomocou pomocou elektrochemického redox systému I_3^-/I^- , pretože na platinovej elektrode sa správa reverzibilne. Elektrochemická oxidácia prebieha prakticky so 100 % účinnosťou v širokom rozsahu prúdových hustôt.

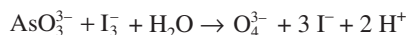
Zberná účinnosť je smernica závislosti kolektorového prú-



Obr. 1. Titračné krivky titrácie As(III) v difúznej vrstve IDA mikroelektrody elektrochemicky generovaným jódom²²; objemová koncentrácia As(III): 1 – $7,5 \cdot 10^{-5}$ mol.dm⁻³, 2 – $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.dm⁻³, 3 – $2,25 \cdot 10^{-4}$ mol.dm⁻³, 4 – $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol.dm⁻³, 5 – $3,75 \cdot 10^{-4}$ mol.dm⁻³, zloženie roztoku: 0,01 M-KI a 1 M-NaHCO₃, objem roztoku 10 ml

du (I_{coll}) pri potenciáli limitného difúzneho prúdu redukcie jódu od prúdu generátora (I_{gen}), ktorý sa vnucuje galvanostaticky pri meraní „bod po bode“ alebo veľmi pomalým prúdovým scanom 1 nA.s⁻¹.

Prenos jódu na kolektor sa ovplyvní, ak sa do roztoku pridá As (III) (cit.²²). Toto ovplyvnenie sa prejaví zmenou závislosti I_{gen} od I_{coll} . As (III) je elektrochemicky inaktívny pri potenciáli generácie jódu. Keďže reakcia arzénu s jódom je rýchla a kvantitatívna, povrchová koncentrácia jódu na generátore bude nulová dovtedy, kým je tok odchádzajúceho jódu väčší ako tok prichádzajúceho arzénu. Tvar závislosti I_{gen} od I_{coll} je funkciou koncentrácie arzénu a táto zmena sa môže použiť na jeho stanovenie, ktoré je založené na rovnici:



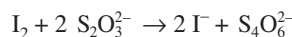
Rovnováha tejto vratnej reakcie môže byť posunutá doprava viazaním vodíkových protónov s HCO₃⁻. Preto sa ako základný elektrolyt používa 1 M-NaHCO₃.

Závislosť I_{coll} od I_{gen} je vlastne titračná coulometrická krivka titrácie v difúznej vrstve, keď generátor produkuje titrant a kolektor sa správa ako ampérometrický detektor ekvivalentného bodu. Titračné krivky pre rôzne koncentrácie arzénu sú na obr. 1. Extrapoláciou lineárnej časti titračnej krivky s hodnotou zvyškového prúdu na kolektore sa získa hodnota prúdu generátora v ekvivalentnom bode I_{genE} , ktorý je lineárnou funkciou koncentrácie As(III). Ak v objemovej fáze roztoku neprebíha žiadna iná chemická reakcia, „titrácia“ sa môže opakovať mnohokrát s veľmi dobrou reprodukovateľnosťou tvaru titračnej krivky. Štatistickou analýzou závislosti I_{genE} od koncentrácie, ktorá je vlastne kalibračnou krivkou, metódy vychádza podľa trojsigmového kritéria odhad detekčného limitu $2 \cdot 10^{-6}$ mol. dm⁻³. Pri daných experimentálnych podmienkach (objem vzorky 10 ml) to predstavuje 5 µg As.

Medza stanovenia absolútneho množstva arzénu sa môže ešte znížiť zmenšením analyzovaného objemu. Ak sa podarí znížiť množstvo analyzovaného roztoku na 10 µl, čo je v súčasnosti ľahko dosiahnuteľné, potom možno očakávať medzu stanovenia na úrovni nanogramov.

Na stopovú analýzu vzoriek arzénu sa používajú aj iné analytické metódy. Medza stanovenia atómovej spektrometrie závisí od použitej techniky. Medza stanovenia IDA metódy je porovnateľná s hydridovou metódou ICP (cit.²³) a s klasickou AAS (cit.²⁴). Je dokonca citlivejšia ako plameňová AAS, titrácia v difúznej vrstve RRDE alebo ako metóda rádioaktívácie²⁵. Avšak žiadna z týchto metód nedosahuje takú citlivosť ako elektrochemická rozpúšťacia analýza As na zlatej elektróde²⁶ alebo atómová absorpčná analýza s elektrotermickou atomizáciou²⁷.

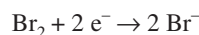
Na podobnom princípe je založené aj stanovenie tiosíranu. Chemická reakcia tiosíranu s jódom



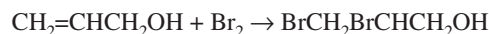
je rýchla a kvantitatívna. Vyhodnotenie výsledkov je obdobné ako pri stanovení arzénu. Odhad detekčného limitu je $2 \cdot 10^{-7}$ mol.dm⁻³ Na₂S₂O₃. Pri objeme vzorky 10 ml to predstavuje 1 µg tiosíranu sodného, čo je asi 350 krát menej v porovnaní s RRDE titráciou nakoľko tok látky je za hydrodynamických podmienok omnoho vyšší než na IDA mikroelektrode. Tomu zodpovedá aj nižšia medza stanoviteľnosti RRDE v prípade stanovenia tiosíranu sodného. Avšak 1000 násobné zníženie analyzovaného objemu môže vykompenzovať aj tento handicap IDA titrácie Na₂S₂O₃ v difúznej vrstve. Takto sa môže stanoviť obsah tiosíranu resp. látok reagujúcich s jódom v napr. v čistých chemikáliách jodidu draselného²⁸.

2.2. Stanovenie alylalkoholu elektrochemicky generovaným brómom

Pri použití roztoku 0,18 mol.dm⁻³ KBr v 1,13.10⁻³ mol.dm⁻³ HClO₄ sa namerala hodnota zbernej účinnosti 0,84. Potenciál kolektora bol fixovaný na hodnote 0,1 V vs. SCE, ktorá zodpovedá opačnej elektrochemickej reakcii než na generátore



Dynamický charakter titrácie v difúznej vrstve na RRDE vyžaduje nielen veľkú hodnotu rovnovážnej konštanty, ale aj vysokú rýchlosť chemickej reakcie. Ak bude v roztoku alylalkohol, ktorý spotrebúva vygenerovaný bróm nastane komplikovanejšia situácia ako v prípade titrácie As (III) a Na₂S₂O₃, lebo adícia brómu na dvojité väzby nenasýtených uhľovodíkov je oveľa pomalšia. Na rozdiel od titrácií As (III) a Na₂S₂O₃ koncentrácia brómu a alylalkoholu na hranici ich dominantných oblastí bude rôzna od nuly. Bróm bude zasahovať do dominantnej oblasti alylalkoholu a naopak. Počiatočné stúpanie titračnej krivky je teda pozvoľnejšie ako v prípade kinetiky rýchlych reakcií. U kineticky pomalých reakcií nameriame „kinetickú“ zbernú účinnosť, ktorá je funkciou uhlovej rýchlosti otáčania RRDE (cit.²⁸⁻³¹). Túto závislosť možno využiť na stanovenie rýchlostnej konštanty titračnej reakcie



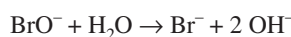
Táto konštant³² je rovná $2 \cdot 10^{-5}$ dm³.mol⁻¹.s⁻¹ a je v dobrej zhode s hodnotou získanou potenciometrickou metódou³³.

Titračné krivky na IDA mikroelektrode namerané pri rôz-

nych koncentráciách alylkoholu majú však rovnaký tvar ako pri titracii arzénu a tiosíranu a nevykazujú žiadne zakrivenie v mieste vzostupu kolektorového prúdu ako je to v prípade RRDE. Absencia zakrivenia titračnej krivky titrácie alylkoholu v difúznej vrstve IDA mikroelektrody elektrochemicky generovaným brómom umožňuje také isté vyhodnotenie výsledkov ako tomu bolo v prípade As(III) a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a predstavuje istú výhodu oproti technike na RRDE. Odhad detekčného limitu je $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ alylkoholu, čo predstavuje 3 μg stanovovanej látky v objeme 10 ml (cit. ³⁴).

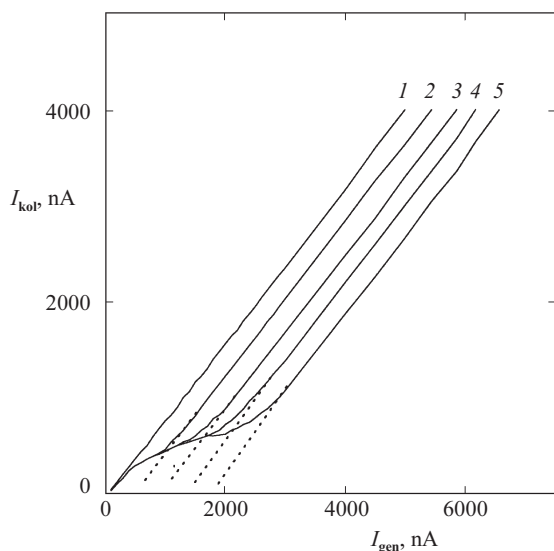
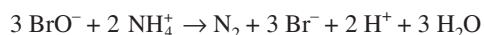
2.3. Stanovenie amoniaku a jodidov elektrochemicky generovaným brómnanom

Brómnan sa generoval tak ako aj ostatné titračné činidlá galvanostatickou polarizáciou generátorového segmentu IDA mikroelektrody. Kolektorový segment sa polarizoval konštantným potenciálom 0,0 V vs. SCE, zodpovedajúcim limitnému difúznemu prúdu brómnanu. Jeho detekcia je založená na reakcii



Aj v tomto prípade je hodnota zbernej účinnosti (0,849) omnoho vyššia než zberná účinnosť nameraná na RRDE.

Katión NH_4^+ je elektroinaktívny a prenos brómnanu z generátora na kolektor bude ovplyvnený tak ako v prípade As(III), lebo jeho titračná reakcia je kvantitatívna a veľmi rýchla. Potom závislosti I_{coll} vs. I_{gen} (titračné krivky) budú dobre reprodukovateľné a budú mať rovnaký tvar ako v predchádzajúcich prípadoch. Možno ich teda použiť na stanovenie amónnych solí založené na chemickej reakcii

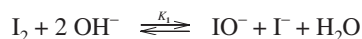


Obr. 2. Titračné krivky titrácie jodidu v difúznej vrstve IDA mikroelektrody elektrochemicky generovaným brómnanom ³⁵, objemová koncentrácia jodidu: 1 – 0, 2 – $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 3 – $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 4 – $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 5 – $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, zloženie roztoku: 1 M-KBr s prídavkom tetraboritanu sodného pH 7,9, objem roztoku 10 ml

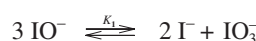
Odhad detekčného limitu podľa trojsigmového pravidla je $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, čo zodpovedá pri objeme vzorky 10 ml asi 0,40 μg amónnej soli. Touto metódou sa stanovoval amoniak v riečnej vode ³⁵.

Pri stanovení jodidov sa titračné krivky (obr. 2) brómnanu (závislosť I_{coll} od I_{gen}) zmenili po prídavku iónov Γ^- pre nízke hodnoty I_{gen} , zatiaľčo pre stredné hodnoty sa vzrast kolektorového prúdu spomaľuje a závislosť vykazuje inflexný bod. Po tomto bode závislosť je už podobná titračnej krivke bez jodidu.

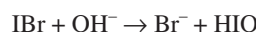
Pomerne komplikovaný tvar titračnej krivky pri titracii jodidu elektrochemicky generovaným brómnanom je dôsledkom elektrochemickej tvorby jódu z jodidu. Jód je katodicky aktívny na kolektorovom segmente IDA mikroelektrody navyše v slabo alkalických roztokoch podlieha disproporcionácii:



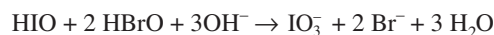
Rovnovážna konštanta ³⁶ tejto reakcie je rovná $K_1 = [\text{IO}^-][\Gamma^-]/[\text{I}_2][\text{OH}^-] = 30$. Reakcia je rýchla ³⁷ ($k_1 = 1 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Za normálnej teploty vzniknutý jódnan reaguje ďalej:



Rovnovážna konštanta tejto reakcie $K_2 = 10^{20}$ spôsobuje tvorbu jodidu a jodičnanu. Avšak v roztoku bromidu je stabilita I(I) vyššia, a preto sa môže tvoriť IBr (pri pH 7,9 je prevládajúca forma I(I) HIO s hodnotou pK 11). A preto je rovnováha reakcie

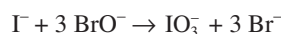


posunutá doprava. Pri vyšších hodnotách I_{gen} brómnan vzniknutý na generátore reaguje s katodicky aktívnym HIO za tvorby elektroinaktívneho IO_3^- .



Až po celom premenení jodidu na jodičnan sa elektrochemicky generovaný brómnan redukuje na kolektore (rastúca časť titračnej krivky pri vyšších hodnotách I_{gen} na obr. 2). Hodnota I_{genE} sa získa ako priesečník lineárnej časti titračnej krivky a zvyškového prúdu kolektora.

V mierne zásaditom prostredí sa jodidy oxidujú elektrochemicky generovaným brómnanom podľa rovnice



Optimálne pH titrácie je podľa coulometrických experimentov v oblasti 8,7 až 9,0. Presné výsledky sa dosiahnu aj pri pH 7,9. Veľký nadbytok chloridov a jodičnanov neruší stanovenie. Odhad detekčného limitu je $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pri objeme vzorky to predstavuje 0,8 μg jodidu draselného. Metóda je preto vhodná na stanovenie jodidov v kuchynskej soli a v čistých chemikáliách jodičnanu ^{35,38}.

4. Záver

Vysokú zbernú účinnosť IDA mikroelektrody možno využiť na stanovenie látok titraciou v difúznej vrstve namiesto

RRDE. Na jednom segmente možno galvanostaticky generovať titračné činidlo a na druhom indikovať bod ekvivalencie. Z elektrochemicky generovaných titrantov sa vzhľadom na stabilitu IDA systému osvedčil jód, bróm a brómnan, ktorý vzniká disproporcionáciou brómu generovaného z bromidu v slaboalkalickom prostredí. Takýmto spôsobom možno stanoviť elektroinaktívne látky, rýchlo reagujúce s titrantom (arzen, tiosíran, amoniak) alebo s pomalšou titračnou reakciou (allylalkohol), prípadne elektroaktívne látky (jodidy). Detekčné limity sú v oblasti 10^{-6} – 10^{-7} mol.dm⁻³ a vzhľadom na malý rozmer IDA systému prichádza do úvahy aj mikroanalytické využitie.

Táto práca bola podporená Grantovou agentúrou Slovenskej republiky, VEGA (grant č. 1/6103/99).

LITERATÚRA

- Tomčík P., Jursa S., Bustin D., Tvarožek V.: Chem. Listy 92, 626 (1998).
- Tomčík P., Bustin D., Tvarožek V.: Chem. Listy 93, 678 (1999).
- Bustin D., Mesároš Š., Tomčík P., Rievaj M., Tvarožek V.: Anal. Chim. Acta 305, 121 (1995).
- Mesároš Š., Vaňková Ž., Mesárošová A., Tomčík P., Grunfeld S.: Bioelectrochem. Bioenerg. 46, 33 (1998).
- Frumkin A. N., Nekrasov L. N.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 126, 115 (1959).
- Frumkin A. N., Nekrasov L. N., Levič V. G., Ivanov J. B.: J. Electroanal. Chem. 1, 84 (1959).
- Ivanov J. B., Levič V. G.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 126, 1029 (1959).
- Fujishima A., Iketani M., Honda K.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 3949 (1970).
- Albery W. J., Ulstrup J.: Electrochim. Acta 13, 281 (1968).
- Albery W. J.: Trans. Faraday Soc. 62, 1915 (1966).
- Daguenet M.: Int. J. Heat Mass Transfer 11, 1581 (1968).
- Daguenet M., Epelboin I., Vanhaecht J.: Compt. Rend. 265, 319 (1967).
- Albery W. J., Bruckenstein S.: Trans. Faraday Soc. 62, 2584 (1966).
- Albery W. J., Hitchman M. L., Ulstrup J.: Trans. Faraday Soc. 64, 2831 (1968).
- Delimarskij J. K., Penkalo I. I.: Ukr. Khim. Zhur. 36, 1279 (1970).
- Bardin M. B., Dikusar A. I.: Electrochim. Acta 6, 1147 (1970).
- Schwarz W. M., Shain I.: Anal. Chem. 35, 1770 (1963).
- Napp D. T., Johnson D. C., Bruckenstein S.: Anal. Chem. 39, 481 (1967).
- Bruckenstein S., Johnson D. C.: Anal. Chem. 36, 2186 (1964).
- Albery W. J., Bruckenstein S., Johnson D. S.: Trans. Faraday Soc. 62, 1938 (1966).
- Pons S., Fleischmann M.: Anal. Chem. 59, 1391A (1987).
- Tomčík P., Jursa S., Mesároš Š., Bustin D.: J. Electroanal. Chem. 423, 115 (1997).
- Nakahara T.: Anal. Chim. Acta 131, 73 (1981).
- Ikeda M., Nishibe J., Nakahara T.: Bunseki Kagaku 30, 368 (1981).
- Rakovski E. E., Krylova T. D., Frolova A. Yu.: Zh. Anal. Khim. 36, 1085 (1981).
- Ike M., Mesároš Š., Bustin D.: Ann. Quim. 90, 209 (1994).
- Bodewig F. G., Valenta P., Nürnberg H. W.: Fresenius' J. Anal. Chem. 311, 187 (1982).
- Albery W. J., Bruckenstein S.: Trans. Faraday Soc. 62, 1946 (1966).
- Shurig H., Heusler K. E.: Z. Anal. Chem. 224, 45 (1967).
- Breitenbach M., Heckner K. H.: J. Electroanal. Chem. 33, 45 (1971).
- Albery W. J., Bruckenstein S.: Trans. Faraday Soc. 62, 2596 (1966).
- Bell R. P., Atkinson J. R.: J. Chem. Soc. 1963, 3260.
- Albery W. J., Hitchman M. L., Ulstrup J.: Trans. Faraday Soc. 65, 1101 (1969).
- Bustin D., Jursa S., Tomčík P.: Analyst 121, 1795 (1996).
- Tomčík P., Mesároš Š., Bustin D.: Anal. Chim. Acta 374, 283 (1998).
- Cotton F. A., Wilkinson G.: *Anorganická chemie*, str. 554. Academia, Praha 1973.
- Eigen M., Kustin K.: J. Am. Chem. Soc. 84, 1355 (1962).
- Mocák J., Bustin D. I., Kmeťová J.: Anal. Chim. Acta 76, 433 (1975).

P. Tomčík^a, D. Bustin^a, and I. Novotný^b (^aDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, ^bDepartment of Microelectronics, Faculty of Chemical Engineering, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic): **Microelectrode Arrays with Interacting Diffusion Layers: Special Applications**

The review deals with special applications of interdigitated array (IDA) microelectrodes. A high collection efficiency in comparison with RRDE (rotatory ring disc electrode) can be used for the determination of species by titration in the diffusion layer of an IDA system. The titrant (iodine, bromine, and hypobromite) is galvanostatically generated on one IDA segment and another segment serves as an amperometric detector with constant potential, which corresponds to the opposite reaction to that of titrant electrochemical generation. The method is simple, sensitive to the species (ammonium, arsenic, thiosulfate, allyl alcohol, iodide) and can also be used in microanalysis.