

# SOUČASNÉ UPLATNĚNÍ (CHRONO)POTENCIOMETRICKÉ ROZPOUŠTĚČÍ ANALÝZY

JIŘÍ KONVALINA a KAREL VYTRÁS

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: Karel.Vytras@upce.cz*

Došlo dne 16.XI.2000

Klíčová slova: (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza, elektroanalýza, review

## Obsah

1. Úvod
2. Princip měření v (C)PSA
  - 2.1. Teoretický základ metody
  - 2.2. Varianty (chrono)potenciometrické rozpouštěcí analýzy
    - 2.2.1. Případy s nulovým proudem
      - 2.2.1.1. Klasická (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza
      - 2.2.1.2. Reduktivní (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza
      - 2.2.1.3. Kinetická (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza
    - 2.2.2. Případy s nenulovým konstantním proudem
      - 2.2.2.1. Rozpouštěcí analýza s konstantním proudem
      - 2.2.2.2. Adsorpční (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza
      - 2.2.2.3. Extrakční (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza
    - 2.2.3. Techniky měření
      - 2.2.3.1. „Multichannel recording“ (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza
      - 2.2.3.2. Diferenční (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza
      - 2.2.3.3. Vícezáznamová (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza
      - 2.2.3.4. (Chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza s aplikovaným konstantním proudem během chemického rozpouštění
      - 2.2.3.5. Měření v průtokových systémech
3. Pracovní elektrody
4. Použití metody (C)PSA v analýze reálných vzorků
5. Klady a zápory související s použitím (C)PSA
6. Závěr

## 1. Úvod

Potenciometrická rozpouštěcí analýza (anglicky potentiometric stripping analysis, PSA) patří mezi elektrochemické metody a od svého počátku je hlavně používána pro zjišťování stopových koncentrací těžkých kovů (olovo, kadmium, měď, zinek apod.) v různých typech praktických vzorků. Pojmenování této metody pochází od autorů původní publikace popisující její princip a využití v analytické chemii<sup>1</sup>. Spíše výjimečně se objevují termíny jako inverzní chronopotenciometrie, coulometrická rozpouštěcí potenciometrie (potenciometrická rozpouštěcí coulometrie), galvanická (galvanostatická) rozpouštěcí (chrono)potenciometrie. Tento terminologický nesoulad souvisí především s technikou využívající k rozpouštění analytů konstantního proudu na rozdíl od tradičního chemického rozpouštění. V obecnější rovině pohledu lze metodu PSA více či méně chápat jako chronopotenciometrii ( $I = 0$  nebo  $I = \text{konst.}$ ). Tudíž termín chronopotenciometrická rozpouštěcí analýza (CPSA), který se rovněž v literatuře objevuje, rázem představuje označení mnohem univerzálnějšího charakteru, neboť v sobě zahrnuje oba hlavní postupy měření. To vše platí ovšem za podmínky, že se tiše zanedbá akumulací fáze, která se v klasické chronopotenciometrii nevyskytuje. V česky psané literatuře je anglický výraz „stripping“ nahrazován zpravidla termínem „rozpouštěcí“ (i když to není nezbytně nutné, je tento úzus zachován i zde). Další rozvoj metody ovšem ukázal, že tato pojmenování jsou naprosto nevhodná v případech, kdy se na pracovní elektrodě kumuluje látka v oxidované formě a měřený signál se získává redukcí na kov, přičemž se nic „nesvléká“ ani nerozpouští (např.  $\text{Au}^{\text{III}} \rightarrow \text{Au}^0$ ).

Do současné doby bylo v mezinárodních časopisech uveřejněno několik stovek prací (nejméně 600), přičemž největší nárůst publikační aktivity je datován k přelomu 70. a 80. let. Přes četné nově zaváděné zkratky a pojmenování (např. CCSP nebo CCSCP z anglického constant current stripping potentiometry, resp. chronopotentiometry) pracuje převážná většina publikací s prvně zmíněným anglickým termínem a zkratkou PSA. Považujeme tedy za prospěšné, také vzhledem k možné další práci potenciálních čtenářů s literaturou, pro účely této přehledové práce zkratku PSA zachovat a provést jen její menší modifikaci na (C)PSA a zohlednit tak diskutovanou vazbu na chronopotenciometrii. Dnes se kromě prací zabývajících se klasickou tematikou, tj. stanovením těžkých kovů, objevují i práce netradiční, a to hlavně v souvislosti s použitím nových typů pracovních elektrod. Jako příklad mohou být uvedeny uhlíkové pastové elektrody, které byly využity jednak pro adsorpční nahromadění sloučenin typu nukleových kyselin<sup>2</sup> a jednak pro akumulaci aniontů tvořících iontové asociáty<sup>3</sup>.

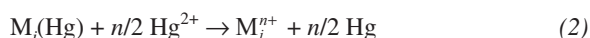
V této práci jsou shrnuty dosavadní poznatky získané v oblasti (C)PSA, které také částečně navazují na česky psané práce uveřejněné v Chemických listech v polovině 80. let (viz např.<sup>4,5</sup>), a které se touto tematikou alespoň částečně zabývaly v rámci přehledů o elektrochemických rozpouštěcích metodách.

## 2. Princip měření v (C)PSA

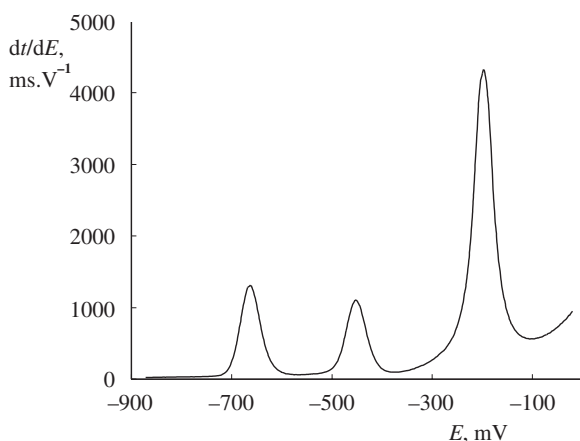
V podstatě se jedná o metodu, která využívá ve své klasické podobě elektrolytického nahromadění kovových iontů z míchaného okyseleného roztoku (jako takového nebo po předchozím odstranění kyslíku) na pracovní elektrodě při konstantním napětí ve formě rtuťových amalgámů<sup>1</sup>, čemuž odpovídá chemická rovnice (1)



kde  $M_i^{n+}$  označuje kov v určitém oxidačním stavu  $n$  a  $M_i(\text{Hg})$  kov ve formě amalgámu. Jako pracovní elektroda se tudíž osvědčila zpočátku visící rtuťová kapka, běžně používaná pro voltametrická měření. Po fázi nahromadění následuje zpětná oxidace, k níž dochází při rozpojeném elektrickém obvodu, respektive bez vloženého polarizačního napětí, působením chemických oxidovadel, což ve většině případů bývají rtuťnaté ionty přidávané předem do měřeného roztoku. Ději odpovídá následující chemická rovnice



Zaznamenaný časový průběh potenciálu (tzv. potenciogram) má tvar zón odpovídajících parciálním oxidacím jednotlivých kovů. Kvalitativním popisem potenciogramu je potenciál zóny, který zůstává po celou dobu oxidace téměř nezměněn a je charakteristický právě pro jeden kov přítomný v roztoku. Informace o kvantitě se získá z délky zóny, tzn. času, po který potenciál pracovní elektrody setrvává na dané hodnotě tak, aby došlo k úplnému přechodu kovu ze rtuťového filmu pracovní elektrody zpět do roztoku ve formě vlastních iontů (viz 2). Tato forma záznamu se v současnosti používá velmi zřídka. Důvodem je nahrazení dříve používané instrumentace spojené s mechanickým zapisovačem  $E-t$  křivek počítači řízenými analyzátoři poskytujícími záznamy v podobě



Obr. 1. Potenciogram zaznamenaný v roztoku obsahujícím směs kadmia, olova a mědi; experimentální podmínky: pracovní elektroda: skelný uhlík se rtuťovým filmem; základní elektrolyt: 0,1 M-HCl; potenciál akumulace: -900 mV; doba akumulace: 60 s; rychlost míchání roztokem: 1500 ot.min<sup>-1</sup>; oxidační činidlo: kyslík obsažený v roztoku. Hodnoty potenciálu jsou vztaženy proti potenciálu nasycené kalomelové elektrody. Jednotlivé píky (zleva doprava) odpovídají redukci Cd(II), 0,16 ppm; Pb(II), 0,16 ppm; Cu(II), 0,32 ppm

$dt/dE-E$  křivek (viz obr. 1). Tímto způsobem byla rovněž zkrácena doba analýzy z původních i několika desítek minut na minuty při současném zvýšení citlivosti metody. Získané potenciogramy obsahují zpravidla jeden i více píků v závislosti na počtu různých iontů přítomných v roztoku. Analogicky k již zmíněné interpretaci dat odpovídá kvalitativně každému píku potenciál  $E_p$ . Kvantitativním vyjádřením je zde plocha píku (nikoliv jeho výška), která však, v závislosti na způsobu záznamu dat, opět představuje čas, po který elektroda setrvala na daném potenciálu, nebo četnost, s jakou se daný potenciál během rozpouštění objevoval (viz dále varianty (C)PSA).

Právě princip chemické oxidace uplatňující se v rozpouštěcím kroku metody (C)PSA byl opomíjen v pracích uveřejněných na podobné téma již v 60. letech. Naopak byl považován za rušivý jev<sup>6,7</sup>, který nepříznivě ovlivňoval parametry stanovení a autoři doporučovali výhradně galvanostatické rozpouštění konstantním proudem (v této souvislosti označovali metodu jako chronopotenciometrickou rozpouštěcí analýzu).

### 2.1. Teoretický základ metody

V předcházejícím odstavci zmíněný měřicí princip metody (C)PSA je doprovázen matematickým popisem důležitých veličin, které jsou s touto tematikou spojeny. Jedná se především o vyjádření vztahu mezi potenciálem pracovní elektrody  $E$  a dobou rozpouštění  $t_R$  a dále pak o vzájemnou závislost mezi  $t_R$ , dobou nahromadění  $t_A$ , koncentrací sledovaného kovu v roztoku  $[M^{n+}]$  a v neposlední řadě také koncentrací chemického oxidovadla  $[A_j(\text{ox})]$ .

Matematické závislosti byly vztahovány především k elektrodě ze skelného uhlíku potažené rtuťovým filmem<sup>8,9</sup>. Předpokládá se, že jak proces nahromadění, tak rozpouštění je řízen difuzí, a to kovových iontů, respektive chemických oxidovadel k povrchu pracovní elektrody. Vyjádří-li se množství kovu (vyloučeného na pracovní elektrodě) a chemického oxidovadla (spotřebovaného během rozpouštění) pomocí Fickova zákona pro lineární difuzi<sup>8</sup>, vyplyne z jejich spojení vztah pro dobu rozpouštění analytu v podobě

$$t_R = \frac{[M^{n+}] t_A \delta_2 (\delta_1)^{-1}}{\sum \frac{n}{m_j} D(A_j(\text{ox})) [A_j(\text{ox})]} \quad (3)$$

kde  $[M^{n+}]$  a  $[A_j(\text{ox})]$  jsou již zmíněné koncentrace kovového iontu a možných chemických oxidovadel přítomných v roztoku,  $D(A_j(\text{ox}))$  difuzní koeficienty chemických oxidovadel,  $\delta_1$  a  $\delta_2$  tloušťky difuzních vrstev během nahromadění a rozpouštění. Podíl  $n/m_j$  vyjadřuje stechiometrický poměr reakce mezi kovovým iontem a možným oxidovadlem. Ze vztahu je patrné, jak lze prodloužit dobu rozpouštění, a tím zvyšovat citlivost měření. Jedná se především o vhodnou volbu doby nahromadění, koncentrace chemického oxidovadla a rychlostí míchání ve vztahu k tloušťkám obou difuzních vrstev.

Potenciál pracovní elektrody je dán Nernstovou rovnicí<sup>9</sup>

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M(\text{Hg})]} \quad (4)$$

kde  $[M(\text{Hg})]$  je koncentrace kovu přítomného ve formě amalgámu ve rtuťovém filmu,  $E^\circ$  standardní oxidačně-redukční potenciál systému  $M^{n+}/M(\text{Hg})$ . Rovnice popisující  $E$ - $t$  křivku je uváděna ve tvaru<sup>9</sup>

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{2l}{\pi \sqrt{D_0}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{t}}{t_R - t} \quad (5)$$

kde  $l$  představuje tloušťku rtuťového filmu,  $D_0$  difuzní koeficient rozpouštěných iontů a  $t$  je okamžitá hodnota času v průběhu rozpouštěcího kroku. Po derivaci rovnice (5) podle času se získá závislost  $dE/dt$  ve tvaru

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT(t_R + t)}{2t(t_R - t)} \quad (6)$$

kteřá může být rovněž využita jako jedna z forem vyjádření potenciogramu<sup>10</sup>. V tomto případě je kvalitativním údajem čas odpovídající maximu derivace, tzn. největší změně potenciálu v daném časovém intervalu, a kvantitu udává vzdálenost mezi jednotlivými derivačními maximy.

## 2.2. Varianty (chrono)potenciometrické rozpouštěcí analýzy

Kromě klasické metody využívající k oxidaci amalgámů kovů rtuťnatých iontů se lze v literatuře prakticky setkat nejen s použitím jiného chemického oxidovačidla, ale i s odlišnými postupy nahromadění analytů, vyvolání a sledování analytického signálu za účelem zvýšení citlivosti apod. Těmto modifikacím budou věnovány následující odstavce.

### 2.2.1. Případy s nulovým proudem

#### 2.2.1.1. Klasická (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza

Na tomto místě je nezbytné k již zmíněnému principu PSA dodat několik skutečností. K chemické oxidaci nahromaděných kovů byl často využíván také kyslík rozpuštěný v měřených roztocích (7). Ten je vzhledem k hodnotě standardního redoxního potenciálu [ $E^\circ(\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}) = +1,229\text{ V}$ ] v porovnání s ionty  $\text{Hg}^{2+}$  [ $E^\circ(\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}) = +0,854\text{ V}$ ] silnějším oxidovačdlem<sup>11</sup>



a jeho maximální koncentrace v roztoku je dána rozpustností čistého kyslíku ve vodě v závislosti na hodnotách teploty a tlaku (tj. při laboratorní teplotě a normálním tlaku může být jeho koncentrace až  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ). V roztocích pak je uváděna např. koncentrace  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  (cit.<sup>12</sup>). Oxidační schopnost rozpuštěného kyslíku je ovlivněna především hodnotou pH. Tato závislost je popsána vztahem pro formální redoxní potenciál,  $E^{\text{of}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,0592 \text{ pH}$ . Na druhé straně oxidační schopnost  $\text{Hg}^{2+}$  iontů je silně potlačena v přítomnosti přebytku chloridových (ale i jiných halidových) ion-

tů, které tvoří stabilní chlorortuťnatan (resp. halortuťnatan). Tuto skutečnost lze také vyjádřit vztahem pro formální redoxní potenciál<sup>11</sup>,  $E^{\text{of}} = E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) - 0,0296 \log \alpha_{\text{Hg}(\text{Cl})}$ . Vypočteme-li koeficient vedlejší reakce  $\alpha_{\text{Hg}(\text{Cl})}$  za předpokladu, že rovnovážná koncentrace  $\text{Cl}^-$  v roztoku je 0,01 M a komplexní ionty mají podobu  $\text{HgCl}_i^{(2+)-i}$ , kde  $i = 1$  až 4, dostaneme hodnotu  $E^{\text{of}} = +0,556\text{ V}$ . Otázkou tedy zůstává, zda by měl být kyslík odstraňován z měřených roztoků v případě chemické oxidace pomocí  $\text{Hg}^{2+}$  iontů. V zásadě lze říci, že nemusí, pokud stanovené koncentrace kovů jsou v řádu jednotek až stovek ppb. V těchto případech lze dobře využít jak kyslík, tak směs obou oxidovačidel. Oxidace exaktním množstvím rtuťnatých iontů, kdy odstranění kyslíku je nezbytné, se uvádí např. v případech, kdy je potřeba pracovat v koncentračních řádech  $\text{ng.l}^{-1}$  (cit.<sup>11,13</sup>). Zde je koncentrace kyslíku již příliš vysoká, rozpouštěcí krok velice krátký, a bylo by nutné provádět nahromadění po dobu několika desítek minut (uvádí se, že zpětná oxidace v případě stanovení kadmia a olova probíhá v roztoku nasyceném kyslíkem až 25× rychleji<sup>14</sup> než v případě jeho odstranění a přidání  $\text{Hg}^{2+}$  na koncentraci  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ). Vzhledem ke zbytkům kyslíku v roztocích (i přes 10–15 minutové probublávání inertním plynem) a jeho přítomnosti nad měřeným roztokem se však nedoporučuje pracovat s koncentrací  $\text{Hg}^{2+}$  nižší než  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  z důvodu horší reprodukovatelnosti měření<sup>15</sup>. Za optimum se považují koncentrace  $\text{Hg}^{2+}$  do  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , a to jak vzhledem k reprodukovatelnosti měření, tak k množství použitého a z toxikologického hlediska nepopulárního elementu<sup>16</sup>. Dalším systémem, který může uplatnit své oxidační schopnosti (především v silně kyselých roztocích), je  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , a to hlavně u kovů s negativnějším vylučovacím potenciálem.

Kovy jako arsen, rtuť, cín nebo antimon bývají stanovovány na elektrodě potažené zlatým filmem. Důvodem jsou příliš pozitivní hodnoty oxidačně-redukčních potenciálů. I když se ke zpětné oxidaci hlavně využívá konstantní proud, lze provádět i chemickou oxidaci např. při stanovení arsenu a rtuti zlatými ionty<sup>17,18</sup>. Z dalších oxidovačidel lze uvést výčtem např. při stanovení rtuti manganistanové, dichromanové a ceričité ionty<sup>19</sup> nebo kationty železité<sup>20</sup> a z aniontů jodistan<sup>21</sup>.

#### 2.2.1.2. Reduktivní (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza

Tato varianta s chemickou redukcí analytu byla poprvé testována při stanovení manganu na platinové elektrodě, kdy manganaté ionty byly během fáze nahromadění oxidovány na oxid manganičitý, který byl poté redukován zpět pomocí hydrochinonu, popř. pyrogalolu<sup>22</sup>. Tím byla rozšířena možnost uplatnění této metody i na sledování redukce během rozpouštěcího kroku. V dalších pracích byly testovány jako chemická redukovadla např. amalgámy kovů<sup>23</sup> (sodík, zinek) při stanovení selenu, resp. halogenidy na rtuťové elektrodě nebo hexakvanoželeznatan<sup>24</sup> aplikovaný při stanovení manganu na elektrodě ze skelného uhlíku. Je nutné ale zdůraznit, že provedení těchto měření není zpravidla tak jednoduché jako při sledování oxidace. Se sodíkovým amalgámem bylo nutné např. pracovat při teplotě 50 °C bez přítomnosti kyslíku<sup>22</sup>. Tato varianta není příliš rozšířena hlavně z důvodu obtížného hledání vhodných redukčních činidel. Jiný a mnohem jednodušší přístup k provádění redukcí v PSA představuje využití konstantního proudu.

### 2.2.1.3. Kinetická (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza

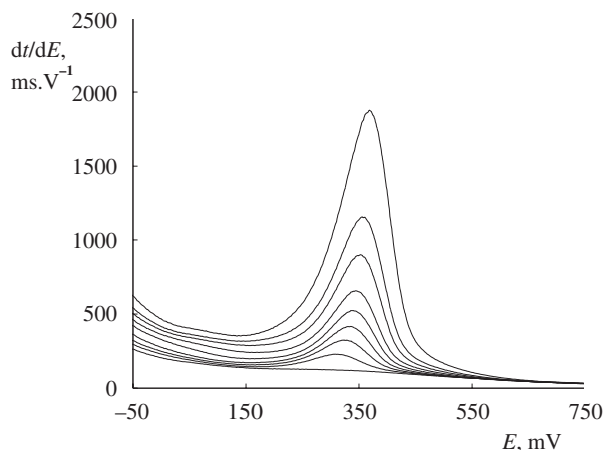
Tato varianta zmiňovaná v literatuře popisuje využití kinetického signálu k analytickým účelům<sup>21</sup> při stanovení rtuti na zlaté elektrodě za přítomnosti jodistanu jako chemického oxidovačla. Jodistanové ionty jsou více či méně schopny reoxidovat rtuť vyloučenou a zachycenou na pracovní elektrodě. V přítomnosti jodidových iontů navíc dochází v kyselém prostředí ke vzniku jodu, který převádí rtuť na tetrajodortuťatan. Předpokladem je, aby množství vyloučené rtuti bylo dostatečně malé a mohlo být zcela absorbováno zlatem (neměl by vznikat quazirtuťový film na povrchu zlaté elektrody). Za těchto podmínek způsobí podle autorů kinetika přechodu rtuti ze zlata na rozhraní roztok/povrch elektrody vznik kinetického signálu. V závislosti na množství vyloučené rtuti se signál objeví buď od samého začátku záznamu křivky, nebo se objeví po signálu odpovídajícímu oxidaci rtuti, která není absorbována zlatem. Praktická využitelnost pro stanovení rtuti je s ohledem na vypracované postupy stanovení na elektrodě se zlatým filmem, kde je k oxidaci používán konstantní proud, spíše teoretická.

### 2.2.2. Případy s nenulovým konstantním proudem

#### 2.2.2.1. Rozpouštěcí analýza s konstantním proudem

Pojmenování této varianty jako rozpouštěcí analýza s konstantním proudem pochází z doslovného překladu anglického termínu constant current stripping analysis (CCSA). Tento termín je velice hojně používán v literatuře. Princip těchto měření byl znám mnohem dříve, než byla popsána klasická metoda (C)PSA (viz konec odstavce 2).

Konstantní proud může být použit jak k oxidaci (kladná



Obr. 2. Kalibrační záznamy získané při stanovení zlata na uhlíkové pastové elektrodě; experimentální podmínky: pracovní elektroda: uhlíková pasta s trikresylfosfátem jako pastovou kapalinou; základní elektrolyt: 0,1 M-HCl; potenciál akumulace: +700 mV; doba akumulace: 45 s; rychlost míchání roztokem: 1500 ot.min<sup>-1</sup>; redukční činidlo: konstantní proud -3 μA. Hodnoty potenciálu jsou vztahy proti potenciálu nasycené kalomelové elektrody. Koncentrace zlata odpovídá (zdola nahoru) přídávky 0, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 a 400 μl 1,00.10<sup>-4</sup> M standardního roztoku AuCl<sub>4</sub> do 20 ml základního elektrolytu (tj. rozsahu do 2,00.10<sup>-6</sup> mol.l<sup>-1</sup> Au)

hodnota), tak k redukci (záporná hodnota) analytu v závislosti na způsobu nahromadění. Jako příklad oxidace lze uvést stanovení mědi, rtuti, selenu<sup>25</sup>, kterým předchází jejich redukce při konstantním potenciálu pracovní elektrody pokryté zlatým filmem (podobně jako při použití rtuťového filmu bývá elektrodovým materiálem skelný uhlík). Opačným případem je stanovení niklu a kobaltu po adsorpčním nahromadění jejich iontů ve formě komplexů s dimethylglyoximem<sup>26</sup> na elektrodě se rtuťovým filmem nebo stanovení jodu a zlata na uhlíkové pastové elektrodě<sup>3</sup> (viz obr. 2). Použití konstantního proudu tak reprezentuje velmi jednoduchý a univerzální přístup k analýzám založeným na sledování redukce během rozpouštění. V obou případech se hodnoty proudu pohybují v desetinách až desítkách μA. I v tomto případě platí obecný princip, že čím vyšší je hodnota proudu, tím rychlejší je průběh děje v rozpouštěcím kroku, což vede k celkově nižší citlivosti měření. Proto se hodnoty proudu volí co nejnižší a zpravidla se pracuje v režimu s korekcí pozadí měření, kdy se odečítá záznam pořízený v roztoku základního elektrolytu od záznamu vzorku se stanovovaným iontem (popř. korekci provede analyzátor na základě matematického výpočtu). Otázka odstranění kyslíku je stále otevřená a lze konstatovat, že jeho odstranění není nutné.

#### 2.2.2.2. Adsorpční (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza

Adsorpční technika nahromadění byla studována v souvislosti se stanovením nukleových kyselin<sup>2,27</sup>. Tyto organické makromolekuly jsou velice důležitými indikátory zdraví lidského organismu a jejich poznání je tudíž věnována velká pozornost. Kratší řetězce čítající několik nukleotidů (zpravidla do 20 jednotek) byly adsorbovány na povrchu pastových elektrod a následnou oxidací konstantním proudem byl získán analytický signál odpovídající oxidaci guaninu. Adsorpční postup nahromadění byl rovněž aplikován při již zmíněném stanovení niklu a kobaltu<sup>26,28</sup>, kde byly ionty obou prvků zachycovány jako dimethylglyoximáty na povrchu pracovní elektrody (skelný uhlík) potažené rtuťovým filmem.

Lze tedy konstatovat, že adsorpce jako prekoncentrační technika našla své uplatnění i v PSA. Důležitým faktem je zde možnost transformace řady aplikací známých z adsorpční rozpouštěcí voltametrie (viz např. cit.<sup>29</sup>) na podmínky této metody a snaha docílit tímto způsobem zkvalitnění jejich analytických parametrů.

#### 2.2.2.3. Extrakční (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza

Tato technika jako další možná varianta (C)PSA byla poprvé použita při stanovení jodu na uhlíkové pastové elektrodě<sup>3</sup>. Svoji úlohu zde sehrála zejména kompozice tohoto typu elektrod, pevná (vodivá) část zastoupená uhlíkovým práškem a organická kapalina (izolant) schopná extrakce. Trikresylfosfát jako pastová kapalina pak umožnil účinně a selektivně extrahovat jod vzniklý elektrochemickou oxidací jodidů. Akumulace analytu byla dále podpořena tvorbou iontových párů mezi protonizovanou pastovou kapalinou a jodidovými (resp. trijodidovými, jodchloridovými apod.) ionty. K redukci byl použit konstantní proud a odstranění kyslíku



nebylo nutné. Podobným způsobem lze akumulovat i další anionty jako tetrachlorozlatitany (viz obr. 2) nebo chlorothal-litany<sup>3,30</sup>.

I když tento způsob nahromadění analytu byl doposud použit ojediněle<sup>3,30</sup>, lze zejména v souvislosti s využíváním uhlíkových pastových elektrod předpokládat jeho další rozšíření při analýzách vzorků, v nichž jsou hledané částice vázány ve formě komplexních aniontů, při analýzách organických látek iontového charakteru apod.

### 2.2.3. Techniky měření

Následující čtyři modifikace souvisejí především se zdokonalováním technik pro záznam měřených dat. Počítačové řízení analýz bylo využito několika principiálně podobnými způsoby ke zvyšování citlivosti stanovení, tj. k dosažení lepšího poměru mezi analytickým signálem a pozadím měření, na již známých aplikacích. Zvláštní skupinu tvoří měření v průtokových systémech.

#### 2.2.3.1. „Multichannel recording“ (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza

Jestliže se v (C)PSA původně sledoval rozpouštěcí krok jako závislost  $E-t$  mechanickým zapisovačem, počítač umožnil nahradit měření času četností výskytu daného potenciálu pracovní elektrody, se kterou se objevoval během rozpouštění<sup>31</sup>. Pro praktický záznam potenciogramu to znamená, že sledované potenciálové okno je hypoteticky rozděleno na potenciálové intervaly, kterým odpovídá v paměti počítače určitá adresa. V průběhu rozpouštěcího kroku je v určité frekvenci (řádově kHz) odečítán potenciál, jehož hodnoty tak odpovídají v každém okamžiku některému z daných intervalů. V důsledku toho každá paměťová adresa v konečném důsledku obsahuje informaci o počtu záznamů v jednotlivých intervalech (křivka je zobrazena jako závislost počtu záznamů vs  $E$ ). Tato data se dají rovněž vyjádřit i jako doba, po kterou setrval potenciál pracovní elektrody na dané hodnotě (závislost  $dt/dE$  vs  $E$ ). Tento způsob záznamu dat je používán i v současných analyzátoch. Jako příklad lze uvést přístroj firmy Radiometer Analytical S. A. (TraceLab PSU22), kde se odečítá potenciál pracovní elektrody s frekvencí 90 kHz při potenciálovém intervalu 2 mV.

Výsledkem a zároveň hlavním přínosem bylo jednak získání záznamů přímo v podobě píků (viz obr. 1) a dále celkové zvýšení citlivosti stanovení, jelikož bylo možné sledovat děje s velmi krátkou dobou rozpouštění. Zároveň se předpokládá, že tento způsob záznamu je i odolnější vůči šumu měření a také je paměťově méně náročný ve srovnání se situací, kdy by se paměťově zaznamenával potenciál v pravidelném časovém intervalu.

#### 2.2.3.2. Diferenční (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza

Zvýšit citlivost měření je možné několikanásobným opakováním sekvence nahromadění–rozpouštění. V tomto případě se tak děje v průběhu jediného záznamu<sup>32</sup> (budeme-li za záznam pokládat přechod potenciálu pracovní elektrody z počáteční hodnoty na konečnou). Nahromaděné analyty jsou rozpouštěny speciálním způsobem. Vždy, jakmile se potenciál

pracovní elektrody změní např. o hodnotu 50 mV, je na elektrody vloženo na velice krátkou dobu konstantní napětí zvětšené o např. 30 mV. Tím se částečně vykompenzuje posun potenciálu pracovní elektrody a během této doby může opětovně probíhat nahromadění analytu. Tento postup je opakován tak dlouho, dokud se nedocílí přechodu z počátečního potenciálu měření ke konečnému (tzn. např. z hodnoty  $-1,0$  V k  $-0,1$  V). Důležitou podmínkou této varianty je, aby rychlost, s jakou se analyty rozpouštějí, byla dostatečně vysoká, protože jedině tak se vytvoří v blízkosti pracovní elektrody dostatečně zkoncentrovaná zóna iontů pro následující parciální nahromadění.

#### 2.2.3.3. Víceznamová (chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza

Hlavní myšlenka této varianty je velice podobná předchozí modifikaci. Rozdíl v praktickém provedení je v tom, že po nahromadění analytu následuje jeho úplné rozpouštění<sup>31</sup>. Tento cyklus je opakován tak dlouho, dokud se nezíská požadovaný počet potenciogramů. Ty jsou průběžně sčítány v paměti počítače. Výsledek získaný z opakovaných měření povede ke zvýšení citlivosti stanovení pouze za předpokladu, který je uveden v předchozím odstavci, tzn. při dostatečně rychlém průběhu rozpouštění. Určitou nevýhodou této varianty je případ, kdy v roztoku jsou přítomny dva kovy, přičemž elektro-pozitivnější z nich je ve větším přebytku. To způsobí, že po dokončení jednoho cyklu, vlivem delší doby rozpouštění právě elektro-pozitivnějšího kovu, není koncentrace negativnějšího kovu u povrchu elektrody díky difuzi směrem do roztoku tak vysoká jako při rychlejší průběhu děje. Zamýšlené zvýšení citlivosti se v tomto případě míjí účinkem, což však neplatí o předchozí variantě (odstavec 2.2.3.2.), která je k tomuto účelu vhodnější.

#### 2.2.3.4. (Chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza s aplikovaným konstantním proudem během chemického rozpouštění

Tato technika si všímá možnosti zvýšení citlivosti měření na základě aplikace konstantního proudu během chemického rozpouštění. Jako příklad je v literatuře uvedeno stanovení kadmia na elektrodě se rtuťovým filmem a kyslíkem jako chemickým oxidovadlem<sup>33</sup>. Podstata měření spočívá v opětovném nahromadění rozpouštěného kovu redukcí konstantním proudem v řádu jednotek  $\mu\text{A}$  ze zkoncentrované zóny u povrchu pracovní elektrody, což opět principiálně odpovídá variantám uvedeným v odstavcích 2.2.3.2. a 2.2.3.3. Autoři prováděli testovací měření na úrovni jednotek a desítek  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , což představuje optimální pracovní oblast metody PSA jako takové. Přesnost stanovení byla v tomto případě značně závislá na hodnotě redukcího proudu a také na použitém základním elektrolytu.

#### 2.2.3.5. Měření v průtokových systémech

Závěrem této kapitoly by bylo vhodné uvést alespoň zmínku o měřeních v průtokových systémech, kde byla metoda (C)PSA díky své jednoduchosti často testována. Různé varianty navržených průtokových analyzátorů společně s praktickým využitím jsou uvedeny např. v přehledu<sup>10</sup>, kde je této

problematice věnována speciální kapitola. Na českém trhu je dostupný např. přístroj EcaFlow Model 120 firmy Istran Bratislava<sup>34</sup>. Základní výhodou práce s průtokovými systémy je bezesporu možnost měření s výměnou elektrolytů, kdy hromadící a rozpouštěcí krok může probíhat v různých prostředích<sup>35</sup>.

### 3. Pracovní elektrody

Jak již bylo jednou uvedeno, prvním typem pracovní elektrody použité v (C)PSA byla visící rtuťová kapka<sup>1</sup>. S ní provedli Jagner a Graneli vůbec první měření, když sledovali chování zinku, kadmia, olova a mědi při chemickém rozpouštění pomocí rtuťnatých iontů. Tato elektroda však byla záhy nahrazena skelným uhlíkem potaženým rtuťovým filmem<sup>36</sup> a používána ve dvou variantách, buď jako rotující nebo stacionární. Za těchto podmínek mohou být stanovovány pouze kovy s negativnějšími potenciály oxidace než odpovídá samotné rtuťi. Elementy jako arsen, selen, antimon i zmiňovaná rtuť musí být stanovovány na zlatých elektrodách. Ty jsou používány buď ve formě zlatého filmu vyloučeného na vhodných podkladech, jako jsou skelný uhlík<sup>37</sup> a vlákna na bázi uhlíku a platiny<sup>38</sup> nebo přímo jako zlaté mikroelektrody<sup>38,39</sup>. Z dalších mohou být jmenovány sitotiskové („screen-printed“, SPE) elektrody<sup>40</sup> a uhlíkové pasty<sup>41</sup> použité při stanovení rtuťi. Elektrody na bázi zlata (zlatého filmu) zároveň umožňují i stanovení kovů typických pro elektrody se rtuťovým filmem (např. olova, mědi<sup>39</sup>). Zvláštním případem je „měděný film“ vylučovaný na elektrodě ze skelného uhlíku, který je používán pro elektrolytické nahromadění rtuťi<sup>19</sup>. I když je měď zpětně oxidována dříve než rtuť, a neplní tudíž roli řádného filmu jako v případě rtuťi nebo zlata, spolehnutí obou kovů v podstatě usnadňuje (resp. umožňuje) stanovení nízkých obsahů rtuťi na prosté elektrodě ze skelného uhlíku (chemická oxidace se provádí manganistanem draselným). Dále byly jako podklad pro rtuťový film využity stříbrné elektrody při stanovení olova a kadmia klasickou metodou<sup>42</sup>, „screen-printed“ elektrody<sup>43</sup> při stanovení olova a konečně uhlíkové pastové elektrody při stanovení olova a mědi v sazí<sup>44</sup>.

Z dalších aplikací, které nesouvisí se stanovením na filmových elektrodách, lze uvést použití platiny jako pracovní elektrody pro stanovení manganu pomocí redukční (C)PSA<sup>22</sup>. Výčet materiálů může být uzavřen uhlíkovými pastovými elektrodami, jejichž aplikace v této oblasti (C)PSA lze nalézt v předchozím textu (odstavce 2.2.2.2. a 2.2.2.3.).

Otázka měření v průtokových systémech, popř. měření v malých objemech, byla řešena používáním různých mikroelektrod na bázi výše zmíněných materiálů. Nejčastěji se uplatnila uhlíková vlákna potažená jak rtuťovým<sup>39</sup>, tak zlatým filmem<sup>38</sup>. Dále pak byla testována vlákna z platiny a ze zlata<sup>38</sup>. Byla vyvinuta řada speciálních průtokových cel, o jejichž konstrukci lze najít více jinde<sup>10,34</sup>).

Řada prací se zabývala také srovnáním filmových a ryzých kovových elektrod<sup>38</sup>. Z nich vyplynul závěr, který potvrzuje, že mezi oběma typy neexistuje výraznější rozdíl. Ve většině případů jsou však používány filmové elektrody. V neprospěch kovových elektrod svědčí nejspíše známé těžkosti spojené s jejich používáním ve voltametriích měřeních, jako je pasivace povrchu spojená se ztrátou citlivosti měření apod.

### 4. Použití metody (C)PSA v analýze reálných vzorků

Doposud byla v textu uvedena celá řada aplikací v souvislosti s popisem jednotlivých experimentálních technik. Z nich vyplývá, že hlavní použití metody je spojeno s anorganickou analýzou převážně těžkých kovů (zinek, olovo, kadmium, měď, thallium, bismut, nikl, kobalt, rtuť, arsen nebo cín, viz tabulka I). Kromě toho se lze setkat i s menší skupinou aplikací z oblasti organické analýzy (viz tabulka II). Analyzované materiály je pak možné rozdělit podle původu do několika skupin.

První skupinu lze označit jako vzorky průmyslové, kde se vyžaduje zjištění stopových obsahů kovů v jiných kovech (např. olova v kadmii<sup>45</sup> a thalliu<sup>46</sup> aj.), oceli<sup>47</sup>, oxidu křemičitém<sup>48</sup>, benzínu<sup>49</sup> nebo v chemikáliích typu minerálních (HCl, HNO<sub>3</sub>)<sup>50</sup> a organických kyselin (sulfanilová, thioglykolová)<sup>42,31</sup>.

Další skupinu lze označit jako vzorky životního prostředí. Sem lze zařadit především analýzy různých typů vod, a to pitné, říční, mořské, odpadní<sup>25,43,52-56</sup>. Kromě již zmíněných prvků se zde lze setkat i se stanovením chromu<sup>52</sup>, molybdenu<sup>54</sup>, jodu<sup>3</sup> nebo kyslíku<sup>56</sup>. Z dalších vzorků je možno jmenovat různé sedimenty, kaly, horniny nebo půdy<sup>57-59</sup>. Metoda nalezla uplatnění i při analýze ovzduší. Jako příklad mohou být uvedena stanovení thallia (v popílku pronikajícím do ovzduší ze spalovacích procesů)<sup>60</sup> nebo rtuťi<sup>61</sup>.

Třetí skupinou jsou vzorky biologického původu, zastupují ji ve většině případů analýzy tělních tekutin na obsah kadmia, olova a popř. zinku. Známé jsou analýzy moči a krve<sup>62-64</sup>, případně lidských vlasů (stanovení arsenu)<sup>65</sup>.

Poslední a poměrně velkou skupinu představují analýzy potravin nejrůznějšího druhu. Oblíbené byly zpočátku analýzy nápojů, a to jak nealkoholických, tak alkoholických. Mezi nimi byly analyzovány např. džusy<sup>66</sup> a mléko<sup>67</sup>, nejrůznější destiláty, piva a vína<sup>68</sup>. Z dalších analyzovaných tekutin lze pro zajímavost uvést ještě např. sójovou omáčku<sup>69</sup> nebo ocet<sup>70,71</sup>. Pokud se týče pevných vzorků, lze v literatuře nalézt odkazy na analýzy mouky<sup>72</sup>, sušeného mléka<sup>73</sup>, kuchyňské soli<sup>3</sup>, obilovin<sup>74</sup>, rybiho masa<sup>75,76</sup> i zeleniny (stanovení germania v česneku)<sup>77</sup>.

Organická analýza je reprezentována zatím velmi úzkou skupinou praktických aplikací. Mezi ně se řadí například nepřímé stanovení redukcí sacharidů v nápojích, jejichž obsah se určuje na základě měření úbytku měďnatých iontů z roztoku<sup>78</sup>, nebo nepřímá stanovení nitrilotriocetové kyseliny<sup>79</sup> a EDTA ve vodách přes komplex s bismutem<sup>80</sup>. Vezme-li se v úvahu publikační aktivita autorů, pak se největší pozornosti těší v této oblasti studium nukleových kyselin DNA a RNA pomocí adsorpční (C)PSA<sup>2,81,82</sup>.

Další přehledové tabulky praktických i modelových stanovení je možné objevit v celé řadě prací<sup>8,10,83,84</sup>.

### 5. Klady a zápory související s použitím (C)PSA

(Chrono)potenciometrická rozpouštěcí analýza bývá nejčastěji parametrově srovnávána s rozpouštěcí voltametrií (SV), neboť obě metody jsou používány ke stejným účelům, což mimo jiné znamená, že pro stanovení prvků nebo iontů

Tabulka I  
Přehled praktických stanovení z oblasti anorganické analýzy pomocí PSA

Prvek	Typ vzorku, matrice	Elektroda	Roztok	Ref.
Cu, Pb	průmyslový, Cd	HMDE	0,1 M-KNO <sub>3</sub>	45
Pb	průmyslový, Tl	GCE	0,1 M-NaClO <sub>4</sub>	46
As	průmyslový, ocel	GCE-Au	7 M-HCl	47
Pb	průmyslový, SiO <sub>2</sub>	GCE	1 M-HCl	48
Org. Pb	benzin	GCE		49
Cd, In	HCl, HNO <sub>3</sub>	GCE-Hg		50
As, Cd, Hg, Pb	kys. sulfanilová	Ag-Hg, GCE-Hg		42
Cd, Cu, Pb	kys. thioglykolová	Ag-Hg	0,1 M-KCl	51
Pb	pitná voda	SPE-Hg	0,02 M octanový pufr	53
Cr	pitná voda	GCE		52
Cu, Hg, Pb, Se	říční a mořská voda	GCE-Au	0,05 M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,002 M-KCl	25
Cd, Cu, Pb, Zn	mořská voda	GCE-Hg	0,015 M-HNO <sub>3</sub> , 20 ppm Hg <sup>2+</sup>	53
Mo	mořská voda	GCE-Hg		54
Ni, Co	odpadní a mořská voda	GCE-Hg		55
I <sub>2</sub>	minerální vody	CPE	0,1 M-HCl	3
O <sub>2</sub>	vody	GCE-Hg		56
Cd, Pb	půdy	GCE-Hg		57
Cu, Pb	sedimenty	GCE-Hg		58
Sn	horniny	GCE-Au		59
Tl	popílek	GCE-Hg		60
Hg	ovzduší	GCE		61
Cd, Pb	krev, krevní sérum, moč	GCE-Hg	0,5 M-HCl	62–64
As	vlasý	FIA		65
Pb	džusy, mléko	GCE-Hg	HCl na pH 1	66, 67
Cd, Cu, Pb	alkoholické nápoje	GCE-Hg	HCl na pH 1	68
Pb	sójová omáčka, ocet	GCE-Hg		69–71
Pb	mouka			72
Cd, Cu, Pb	mléko v prášku	FIA		73
I <sub>2</sub>	kuchyňská sůl	CPE	0,1 M-HCl	3
Cd, Cu, Pb, Zn	obiloviny			74
As, Hg	rybí maso			75, 76
Ge	česnek	GCE-Hg		77

Tabulka II  
Přehled praktických stanovení z oblasti organické analýzy pomocí PSA

Sloučenina	Matrice	Elektroda	Roztok	Ref.
Redukující cukry	nápoje, med, marmelády	GCE-Hg	obsahuje ionty Cu <sup>2+</sup>	78
NTA	odpadní a přírodní vody	GCE-Hg	obsahuje ionty Bi <sup>3+</sup>	79
EDTA	voda	GCE-Hg	obsahuje ionty Bi <sup>3+</sup>	80
DNA, RNA	modelový roztok	CPE	0,2 M octanový pufr	2, 81, 82
Daunomycin, PCB, aflatoxin B1	říční voda	DNA-SPE		89

využívají podobné pracovní elektrody a principy nahromadění.

Nejdůležitější rozdíl a zároveň výhoda je v tom, že v (C)PSA během rozpouštěcí fáze neprochází pracovní elektrodou žádný proud. To znamená, že tato technika není zatěžována interferencemi elektroaktivních částic přítomných v měřených roztocích. V praxi tudíž není nutné odstraňovat z roztoků kyslík (naopak může být využit jako chemické oxidovadlo) a je

možné měřit i ve vzorcích po jejich mineralizaci (např. koncentrovanou HNO<sub>3</sub>), po níž obsahují celou řadu nitrosloučenin<sup>8</sup>.

Další výhodou je automatická optimalizace rozpouštěcího kroku<sup>8</sup>, tzn. že potenciál pracovní elektrody se nemění lineárně, nýbrž během oxidace jednotlivých kovů zůstává téměř neměnný, dokud nedojde k jejich úplnému rozpuštění. To vše se děje při velice krátkých rozpouštěcích časech (řádově od

desítek a stovek milisekund až po několik sekund v závislosti na množství látky vyloučené během nahromadění, popř. na koncentraci chemického oxidovadla nebo hodnotě konstantního proudu), zatímco u SV je nutné pro zvýšení citlivosti měření volit velice nízké hodnoty nárůstu napětí spojené s prodloužením doby rozpouštění.

Nespornou výhodou pro instrumentaci je měření času namísto proudu. Čas může být měřen nejen s vyšší přesností a správností, ale i s vyšším rozlišením<sup>8</sup>. Potenciometrické analyzátory oproti polarografům zároveň nemusí obsahovat prvky umožňující různé průběhy napětí (lineární, pulsní, a.c. apod.) vkládaného na elektrody během rozpouštění.

Hlavní úskalí (C)PSA jsou spojeny se samotným principem této metody, což představuje práce se rtuťovými elektrodami (ať už visící kapkou nebo rtuťovým filmem). Při stanovení kovů na těchto elektrodách dochází ke vzniku řady intermetalických sloučenin<sup>85</sup>, které mohou způsobovat snižování, ale i zvyšování analytických signálů sledovaných kovů (pozitivní nebo negativní chybu). K nejznámějším popisovaným příkladům těchto sloučenin patří směs kovů zinek–měď, která se však dá upravit přidávkou galia<sup>86</sup>.

Jelikož se pracuje hlavně s filmovými elektrodami, je nutné dbát i na to, aby vyloučený film měl dostatečnou tloušťku a nebyl příliš ovlivňován dodatečným vylučováním další rtuti během fáze nahromadění, kdy roztok obsahuje určitou koncentraci iontů  $Hg^{2+}$  pro následnou oxidaci. Podobně nesmí kolísat ani koncentrace zmíněného oxidovadla, takže povrch elektrody by měl být dostatečně malý ve srovnání s objemem roztoku.

Konečně lze polemizovat i o tom, zda (C)PSA (a stejně tak i rozpouštěcí voltametrie) je nebo není vhodná pouze ke stanovení malého počtu kovových prvků<sup>21</sup>. Faktem však zůstává, že většina prací se zabývala a zabývá stanovením olova a kadmia, méně pak zinku, mědi, thallia nebo arsenu. Celkem bylo doposud popsáno stanovení asi 30 prvků, z nichž více než polovina je prakticky využitelná včetně několika nekovových prvků jako jsou např. jod nebo kyslík.

## 6. Závěr

Vzhledem k publikační aktivitě autorů, která vzrostla do poloviny 90. let na ustálený počet přibližně 40 prací ročně, se dá konstatovat, že i nadále přetrvává zájem a aktivita v oblasti výzkumu popisované techniky. Jedním ze směrů vývoje v posledních letech jsou např. přenosné analyzátory pro podmínky „polní“ analýzy<sup>87,88</sup> nebo experimenty s různými typy senzorů pro stanovení nukleových kyselin<sup>2,27,89</sup>, popř. senzorů vyrobených na bázi těchto sloučenin, které pak slouží ke stanovení jiných látek s afinitou k DNA<sup>89</sup>. I když bylo obecně shledáno využití (C)PSA jako nepřilíší široké, a z tohoto pohledu bývá metoda někdy kritizována, lze z této skutečnosti vyvodit jeden velice důležitý pozitivní fakt. Pro nejčastěji diskutované prvky, olovo a kadmium (částečně i zinek, měď, arsen), bylo do současnosti vypracováno mnoho postupů pro jejich stanovení v nejrozličnějších matricích, a to od nejjednodušších vzorků přírodních vod až po složité biologické materiály jako jsou krev a moč (lze se zde setkat i se stanoveními na úrovni 0,02 ppb (cit.<sup>90</sup>)). I díky tomu je metoda (C)PSA v těchto případech plně srovnatelná např. s AAS-ETA (cit.<sup>83</sup>), a to jak poskytovanou správností, tak přesností. Autoři jsou přesvěd-

čeni, že metoda (C)PSA ještě stále nevyčerpala své možnosti, zejména pokud jde o aplikace nových typů elektrodoých materiálů (např. uhlíkových past) či výroba miniaturních „kapsních“ analyzátorů vybavených mikrosenzory připravenými sítotiskovou technikou. Příkladem může být komerčně nabízený „hand-held“ analyzátor kovů<sup>91</sup> nebo přístroj na způsob „osobního dozimetru“ pro stanovení olova v krvi<sup>92</sup>, pracující zřejmě také na principu (C)PSA.

*Tato práce byla podporována projektem 203/99/0044 Grantové agentury České republiky.*

## LITERATURA

- Jagner D., Graneli A.: *Anal. Chim. Acta* 83, 19 (1976).
- Cai X., Rivas G., Farias P. A. M., Shiraiishi H., Wang J., Paleček E.: *Electroanalysis* 8, 753 (1996).
- Vytřas K., Konvalina J.: *Electroanalysis* 10, 787 (1998).
- Lexa J., Štulík K.: *Chem. Listy* 79, 58 (1985).
- Hátle M.: *Chem. Listy* 80, 808 (1986).
- Bruckenstein S., Bixler J.: *Anal. Chem.* 37, 786 (1965).
- Kemula W., Strojek J. W.: *J. Electroanal. Chem.* 12, 1 (1966).
- Jagner D.: *Analyst* 107, 593 (1982).
- Chau T. C., Li D., Wu Y. L.: *Talanta* 29, 1083 (1982).
- Estella J. M., Tomás C., Cladera A., Cerda V.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 25, 91 (1995).
- Švancara I., Ostapczuk P., Arunachalam J., Emons H., Vytřas K.: *Electroanalysis* 9, 26 (1997).
- Zakharova Z. A., Volkova V. H.: *Zh. Anal. Khim.* 42, 445 (1987).
- Jagner D., Sahlin E., Renman L.: *Talanta* 41, 515 (1994).
- Jagner D.: *Anal. Chem.* 51, 342 (1979).
- Jagner D.: *Anal. Chem.* 50, 1924 (1978).
- Ostapczuk P.: *Clin. Chem.* 38, 1995 (1992).
- Jagner D., Josefson M., Westerlund S.: *Anal. Chem.* 53, 2144 (1981).
- Huiliang H., Jagner D., Renman L.: *Anal. Chim. Acta* 207, 37 (1988).
- Jagner D.: *Anal. Chim. Acta* 105, 33 (1979).
- Teng J., Feng D., Zhou D.: *Jinan Liyi Xuebao* 3, 41 (1988); *Chem. Abstr.* 110, 241734 (1989).
- Cladera A., Estela J. M., Cerda V. J.: *J. Electroanal. Chem.* 288, 99 (1990).
- Christensen J. K., Kryger L.: *Anal. Chim. Acta* 118, 53 (1980).
- Christensen J. K., Kryger L., Mortensen J., Rasmussen J.: *Anal. Chim. Acta* 121, 71 (1980).
- Zhang Y., Jiao K., Liu C., Liu X.: *Anal. Chim. Acta* 282(1), 125 (1993).
- Gil E. P., Ostapczuk P.: *Anal. Chim. Acta* 293, 55 (1994).
- Gil E. P., Ostapczuk P.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 952 (1993).
- Wang J., Cai X., Jonsson C., Balakrishnan M.: *Electroanalysis* 8, 20 (1996).
- Nan C. G., Cardwell T. J., Vincente-Beckett V. A., Hamilton I. C., Scollary G. R.: *Electroanalysis* 7, 1068 (1995).
- Zuhri A. Z. A., Voelter W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 360, 1 (1998).
- Konvalina J., Vytřas K., v knize: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí* (Vytřas K., Kellner J., Fischer J., ed.), str. 99. Univerzita Pardubice, Pardubice 1999.



31. Mortensen J., Ouziel E., Skov H. J., Kryger L.: *Anal. Chim. Acta* 112, 297 (1979).
32. Kryger L.: *Anal. Chim. Acta* 120, 10 (1980).
33. Zie Y., Huber C. O.: *Anal. Chim. Acta* 263, 63 (1992).
34. Beinrohr E., Čakrt M., Dzurow J., Jurica L., Broekaert J. A. C.: *Electroanalysis* 11, 1137 (1999).
35. Hu A., Dessy R. E., Graneli A.: *Anal. Chem.* 55, 320 (1983).
36. Jagner D.: *Anal. Chem.* 50, 1924 (1978).
37. Jagner D., Josefson M., Westerlund S.: *Anal. Chem.* 53, 2144 (1981).
38. Huiliang H., Jagner D., Renman L.: *Anal. Chim. Acta* 201, 1 (1987).
39. Baranski A. S., Quong H.: *Anal. Chem.* 58, 407 (1986).
40. Wang J., Tian B.: *Anal. Chim. Acta* 274, 1 (1993).
41. Khaled E., Konvalina J., Vytřas K., Hassan H. N. A.: *v tisku*.
42. Zhang Q., Huang Z.: *Qingdao Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* 10(3), 37 (1997); *Chem. Abstr.* 128, 21982 (1998).
43. Wang J., Tian B.: *Anal. Chem.* 64, 1706 (1992).
44. Konvalina J., Khaled E., Vytřas K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 65, 1047 (2000).
45. Duyckaerts G., de Graeve J., Massaux J.: *Chim. Analyt. (Paris)* 17, 647 (1972).
46. Doronin A. N., Goncharov J. A.: *Zh. Anal. Khim.* 31, 309 (1976).
47. Lexa J., Štulík K.: *Talanta* 30, 845 (1983).
48. Goncharov J. A., Doronin A. N.: *Zh. Anal. Khim.* 31, 897 (1976).
49. Jagner D., Renman L., Wang Y.: *Anal. Chim. Acta* 267, 165 (1992).
50. Kim J. C., Kim H. B., Ryang Y. M.: *Choson Minjujuui Inmin Konghwaguk Kwahagwon Tongbo* 3, 35 (1996); *Chem. Abstr.* 127, 59934 (1997).
51. Maksimkina L. M., Martynovskaya L. N., Khitova N. V.: *Zavod. Lab.* 62(5), 17 (1996).
52. Jaya S., Rao T. P., Rao G. P.: *Bull. Electrochem.* 2, 131 (1986).
53. Jagner D., Josefson M., Westerlund S.: *Anal. Chim. Acta* 129, 153 (1981).
54. Hua C., Jagner D., Renman L.: *Anal. Chim. Acta* 192, 103 (1987).
55. Nan C. G., Cardwell T. J., Vincente-Beckett V. A., Hamilton I. C., Scollary G. R.: *Electroanalysis* 7, 1068 (1995).
56. Fayyad M., Tutunji M., Ramakrishna R. S., Taha Z.: *Anal. Lett.* 20, 529 (1987).
57. Pyle S. M., Nocerino J. M., Deming S. N., Palasota J. A., Palasota J. M., Miller E. R., Hillman D. C., Kuharic C. A., Cole W. H., et al., Watson M. A., Nichols K. D.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 204 (1995).
58. Madsen P. P., Drabaek I., Sørensen J.: *Anal. Chim. Acta* 151, 479 (1983).
59. Wang E., Sun W.: *Anal. Chim. Acta* 172, 365 (1985).
60. Hoyer B., Skov H. J., Kryger L.: *Anal. Chim. Acta* 188, 205 (1986).
61. Zhang Y., Han J.: *Zhonghua Laodong Weisheng Zhiye-bing Zazhi.* 8, 350 (1990); *Chem. Abstr.* 115, 63565 (1991).
62. Jagner D., Josefson M., Westerlund S.: *Anal. Chim. Acta* 128, 155 (1981).
63. Jagner D., Josefson M., Westerlund S., Aaren K.: *Anal. Chem.* 53, 1406 (1981).
64. Ostapczuk P.: *Clin. Chem. (Winston-Salem, N. C.)* 38, 1995 (1992).
65. Cai Z., Qi D.: *Fenxi Huaxue.* 20, 862 (1992); *Chem. Abstr.* 117, 246648 (1992).
66. Mannino S.: *Analyst* 107, 1466 (1982).
67. Mannino S., Bianco M.: *J. Micronutr. Anal.* 1, 47 (1985).
68. Jagner D., Westerlund S.: *Anal. Chim. Acta* 117, 159 (1980).
69. Xiang Y.: *Zhongguo Tiaowiepin.* 4, 28 (1988); *Chem. Abstr.* 110, 6469 (1989).
70. Dai Y., Zhao X.: *Lihua Jianyan, Huaxue Fence* 32, 235 (1996); *Chem. Abstr.* 126, 271495 (1997).
71. Mannino S.: *Riv. Soc. Ital. Sci. Aliment.* 15, 11 (1986).
72. Suturovic Z., Marjanovic N.: *Zito Hleb.* 19, 215 (1992).
73. Almestrand L., Jagner D., Renman L.: *Talanta* 33, 991 (1986).
74. Wang Y.: *Shanghai Huanjing Kexue.* 9, 31 (1990); *Chem. Abstr.* 113, 189871 (1990).
75. Adeloju S. B., Young T. M.: *Anal. Lett.* 30, 147 (1997).
76. Wang S., Lin Q., Zhou J., Feng D., Li D.: *Jinan Daxue Xuebao* 1, 80 (1989).
77. Dexiong F., Peihui Y., Zhaoliang Y.: *Talanta* 38, 1493 (1991).
78. Nanos C. G., Karayannis M. I.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 340, 253 (1991).
79. Fayyad M.: *Anal. Chem.* 59, 209 (1987).
80. Fayyad M., Tutunji M., Taha Z.: *Anal. Lett.* 21, 1425 (1988).
81. Cai X., Rivas G., Farias P. A. M., Shiraishi H., Wang J., Fojta M., Paleček E.: *Bioelectrochem. Bioenerg.* 40, 41 (1996).
82. Wang J., Rivas G., Cai X., Chicharro M., Dontha N., Luo D., Paleček E., Nielsen P. E.: *Electroanalysis* 9, 120 (1997).
83. Ostapczuk P.: *Anal. Chim. Acta* 273, 35 (1993).
84. Henze G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 315, 438 (1983).
85. Psaroudakis S. V., Efstathiou C. E.: *Analyst* 112, 1587 (1987).
86. Scollary G. R., Cardwell T. J., Cattral R. W., Nan C. G.: *Electroanalysis* 5, 685 (1993).
87. Schmidt J. C.: *Adv. Instrum. Control* 50, 47 (1995).
88. Yarnitzky C., Wang J., Tian B.: *Talanta* 51, 333 (2000).
89. Marrazza G., Chianella I., Mascini M.: *Anal. Chim. Acta* 387, 297 (1999).
90. Jagner D., Sahlin E., Renman L.: *Talanta* 41, 515 (1994).
91. <http://www.chemistry.nmsu.edu/~research/sensors/srg/research.html> (Nov 6, 2000).
92. [http://www.easinc.com/products/blood\\_lead/esa\\_leadcare.html](http://www.easinc.com/products/blood_lead/esa_leadcare.html) (Nov 6, 2000).

**J. Konvalina and K. Vytřas** (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **The Present Use of (Chrono)potentiometric Stripping Analysis**

A review with 92 references summarises available information on potentiometric stripping analysis and its modifications developed and described in the period of last 25 years. Examples of its practical use are given mainly for inorganic analysis but some applications in organic analysis are also mentioned.