

ジフェニルカルバジドを用いた吸着ストリッピングボルタンメトリーによる鉄鋼中クロムの定量

田中 龍彦*・合津 周治*²・石山 高*・佐藤 真樹*³

Determination of Chromium in Iron and Steel by Adsorptive Stripping Voltammetry with Diphenylcarbazide

Tatsuhiko TANAKA, Shuji GOZU, Takashi ISHIYAMA and Maki SATO

Synopsis : A sensitive and selective method is described for the determination of chromium at the low ppm level in iron and steel by differential pulse adsorptive cathodic stripping voltammetry with diphenylcarbazide as complexing agent. The complex of chromium(VI) with diphenylcarbazide, Cr(III)-diphenylcarbazone, was adsorbed on a graphite electrode for 5 min with open circuit in a nitric-sulfuric acids mixture solution containing phosphoric acid (pH=ca. 0.6), and subsequently was stripped in another solution (the acid mixture solution in the absence of iron(III) and phosphoric acid) in the potential range 0.3 to -0.1 V vs. SCE at a scan rate of 50 mV/s. Most of the foreign metals did not interfere by application of the non-electrolytic accumulation step. The calibration curve was linear over a concentration range 9.6×10^{-8} to 1.3×10^{-6} M of chromium (correlation coefficient >0.999) and passed through the origin. The detection limit (3σ) was 2.7×10^{-8} M (1.43 ngCr(VI)/ml) for an accumulation time of 5 min. The determination of 8 to 500 massppm of chromium in iron and steel was achieved with good precision and accuracy within 1 h by the proposed method without any separation of the matrix. The simple method developed can be also applied to the determination of chromium in obsolete steel scrap.

Key words : chromium; iron; steel; adsorptive cathodic stripping voltammetry; diphenylcarbazide; non-electrolytic preconcentration; graphite electrode; elemental analysis; chemical analysis.

1. 緒言

資源、エネルギー、環境などの観点から市中スクラップ利用製鉄の比率が高まるにつれて、鉄スクラップ中に循環する元素(トランプエレメント)の正確な含有率を求める分析技術の重要性が増している。鋼の焼戻し脆性に影響を及ぼすトランプエレメントの一つであるクロムは、滴定法、吸光光度法^{1,2)}、原子吸光法³⁾などで定量されているが、感度や精度が不足していたり、煩雑で時間と熟練を要する操作が必要であるなど問題がある。

定量操作に目的物質の選択的濃縮過程を含むストリッピングボルタンメトリーは最も感度のよい金属イオン定量方法である。クロムの定量では、不溶性の水酸化クロム(III)やクロム酸塩(クロム酸バリウムまたはクロム酸鉛(II))として、あるいは金属クロム(水銀への溶解度は非常に小さい)としてクロムを電着濃縮するアノードックまたはカソードックストリッピングボルタンメトリーが開発されたが⁴⁾、濃縮効率が低いために精度、感度等が不十分であまり利用されなかった。

近年、ジエチレントリアミン五酢酸⁵⁻²²⁾、トリエチレン

テトラミン六酢酸²³⁻²⁶⁾、ジフェニルカルバジド(DPCI)²⁷⁻²⁹⁾、クペロン(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩)^{30,31)}、2,2'-ピピリジル^{32,33)}、ピロカテコールパイオレット³⁴⁾、ジメチルグリオキシム³⁵⁾、4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール³⁶⁾などを錯化剤に用いる選択性に優れた吸着ストリッピングボルタンメトリー(AdSV)が開発され広範に応用されている。これらAdSVの多くは、作用電極に取り扱いが面倒かつ規制物質である水銀を用い、溶液のpHが5~7であるため鉄鋼等金属試料への応用は極めて困難である。DPCIを利用するAdSVのみ固体(グラフアイト)電極を用いて強酸性溶液中でクロム(VI)を定量することが可能であるが、この方法は過剰のDPCIや鉄などの共存元素の影響を受けやすく、定量条件の厳密な制御を必要とする^{27,28)}。一方、陰イオン交換ポリマーのポリ(4-ピニルピリジン)で修飾した白金電極^{37,38)}や4-(2-メルカプトエチル)ピリジニウムの単分子層を形成させた金電極³⁹⁾を用いたクロム(VI)のストリッピングボルタンメトリーの報告もあるが、電極の調製が煩雑で、感度、選択性等に劣り、狭いpH範囲でしか適用できない。

本研究では、鉄鋼中微量クロムの定量に応用できるよう

平成11年10月15日受付 平成11年12月16日受理 (Received on Oct. 15, 1999; Accepted on Dec. 16, 1999)

* 東京理科大学 (Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku Tokyo 162-8601)

* 2 東京理科大学大学院生 (Graduate Student, Science University of Tokyo)

* 3 新日本製鐵(株)先端技術研究所(現:東邦チタニウム(株)技術開発センター) (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Research & Development Center, Toho Titanium Co., Ltd.)

な、作用電極に取り扱いが容易な固体電極を用いた迅速、簡便かつ高感度なAdSVの開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 装置と試薬

AdSVにはポーラログラフィックアナライザー、ストリッピングタイマー、XYレコーダー(感度: $4 \mu\text{A}/\text{cm}$)を用いた。対極には白金線、参照電極には飽和カロメル電極(SCE)を使用し、飽和硝酸カリウム-4%寒天ゲル塩橋で飽和硝酸カリウム溶液の中間槽を通して硬質ガラス製円錐状電解セル($45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \phi$)に液絡した。

試薬はすべて特級品を用いた。水は超純水製造装置によって精製した。クロム(VI)標準溶液は、市販の原子吸光分析用クロム標準液($1000 \mu\text{gCr(VI)}/\text{ml}$ (0.01 M 硝酸))を使用の都度水で希釈して調製した。鉄(III)溶液は、高純度鉄(日本鉄鋼認証標準物質 JSS 001-4, クロム含有率 $< 1 \text{ massppm}$)を硝酸-硫酸に溶解して調製した(最終濃度: 0.3 M 硝酸-0.4 M 硫酸)。DPCI溶液($3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$)は、DPCI 0.073 gをアセトンに溶解して100 mlとしたものであり、使用の都度調製した。

2.2 グラファイトディスク作用電極の調製

等方性グラファイト棒(東海カーボン製G348, $60 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \phi$)の周りにエポキシ樹脂接着剤を塗った後テフロン熱収縮管中に入れ、加熱して完全に接着した。端面(表面積約 20 mm^2)を酸化アルミニウムフィルムシート(粒径1および $0.3 \mu\text{m}$)で研磨した後、水洗して使用した。研磨は測定ごとにする必要があった。

2.3 定量操作

精秤した鉄鋼試料約1 gを硝酸と硫酸各2 ml, 水約30 mlを加えて加熱分解した。次に、0.1 M硝酸銀溶液約6 mlとペルオキシ二硫酸アンモニウム約3 gを加えてから加温し、クロム(III)を6価に酸化した後、100 mlメスフラスコに移して水で定容にした。この溶液50または $500 \mu\text{l}$ を電解セルに分取し、DPCI溶液 $60 \mu\text{l}$ とりん酸 $170 \mu\text{l}$ をこの順に加えた後、全量が5 mlになるように0.3 M硝酸-0.4 M硫酸を加えた。この溶液を1分間かき混ぜて錯形成させた後、グラファイトディスク電極のみを測定回路を開いたままで浸し、 700 min^{-1} で溶液をかき混ぜながら5分間クロム錯体を電極上に吸着濃縮した。濃縮操作の終了と同時にかき混ぜを止め、電極表面を軽く水洗した後、0.3 M硝酸-0.4 M硫酸(5 ml)を含む別の電解セルに電極を挿入した。電解回路を組み立てた後、示差パルスモード(パルス高さ100 mV, パルス幅50 ms, パルス間隔100 ms)により電位を $50 \text{ mV}/\text{s}$ の速度で0.3 Vから -0.1 V vs. SCE まで走査し、溶出時の電流電位曲線(溶出曲線)のピーク電流値からクロムを定量した。

3. 結果と考察

3.1 錯化剤の選択

まず、クロムのAdSVに最もよく用いられているジエチレントリアミン五酢酸の利用を試みたが、グラファイト電極上クロム錯体の溶出ピークはかなり負電位(-1.2 V vs. SCE 付近)に現れ、強酸性溶液中では水素イオンの還元反応も引き起こされるためにバックグラウンド電流の傾きが大きく、クロムの定量は不可能であった。トリエチレンテトラミン六酢酸は鉄(III)と電気化学的に活性な錯体を形成するので不相当であった。その他種々の錯化剤について検討したところ、強酸性溶液中で固体電極が使用できるという観点からDPCIが最適であった。しかし、錯化剤にDPCIを用いたAdSV²⁷⁻²⁹⁾を鉄鋼分析へ応用するには解決すべき問題点が多く、定量条件を再精査しなければならない。

DPCIを用いたクロム(VI)のAdSVでは、グラファイト電極^{27,28)}とつり下げ水銀滴電極²⁹⁾が使用されている。ここでは取り扱いが容易なグラファイトを作用電極として選択した。グラッシーカーボンや白金電極では、クロム錯体の溶出ピークは得られなかった。なお、グラファイト電極を連続使用するとピーク電流値は徐々に減少するため、各測定前に電極表面を研磨する必要があった。

3.2 AdSV条件の最適化

3.2.1 電解液

鉄鋼試料を酸分解して得られた溶液が電解液として使用できれば操作は非常に簡便である。そこで、電解液に硝酸と硫酸の等量からなる混酸の使用を試みた。この電解液中では、DPCIはクロム(VI)と選択的に化学反応してクロム(III)-ジフェニルカルバゾン(DPCO)錯体が形成される。クロム(III)はDPCIと錯形成しない。従って、定量に先立ちこの混酸を用いて分解した溶液中のクロム(III)を、ペルオキシ二硫酸アンモニウムを加えてクロム(VI)へ酸化した。酸化の際には銀(I)を触媒として加える必要があるため、鉄鋼の分解酸に塩酸は使用できない。

鉄(III)共存下でクロム(III)-DPCO錯体をグラファイト電極上に吸着濃縮後その溶液中で溶出させると、鉄(III)の還元ピークが出現してクロム(III)-DPCO錯体の溶出ピークと重なるため(Fig. 1, 曲線a)、溶出は鉄(III)を含まない溶液で行う必要があった。吸着濃縮過程と溶出過程で電解液を替え、鉄(III)を含まない混酸中で溶出させたところ、バックグラウンド電流が安定で形状が良好なクロム(III)-DPCO錯体の溶出ピーク(ピーク電位 0.13 V vs. SCE)が得られた(Fig. 1, 曲線b)。

吸着濃縮用溶液の混酸濃度の影響をFig. 2に示す。クロム(III)-DPCO錯体の溶出ピーク電流値は混酸濃度2~6%で一定であるが、3%以下では溶出曲線のバックグラウンド電流の傾きが大きくなるため、低濃度のクロム(VI)($< 10 \text{ ng}/\text{ml}$)では明瞭なピークが得られなかった。従って、

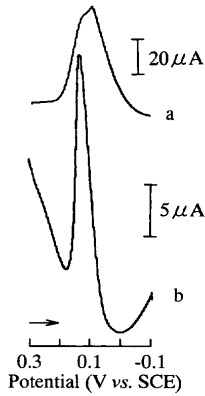


Fig. 1. Adsorptive cathodic stripping curves for 50 ng/ml chromium(VI). Stripping medium: (a) 4% acid mixture solution containing 1000 μg/ml iron(III), (b) 4% acid mixture solution. Complexation time: 1 min. Accumulation in 4% acid mixture solution containing 3.6×10^{-5} M diphenylcarbazide (DPCI), 0.5 M phosphoric acid and 1000 μg/ml iron(III) for 5 min. Stripping at a scan rate of 50 mV/s from 0.3 to -0.1 V vs. SCE.

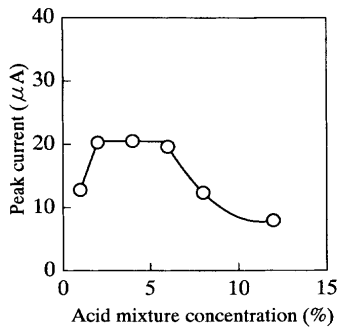


Fig. 2. Dependence of the peak current of 50 ng/ml chromium(VI) on the acid mixture concentration in the accumulation medium. Stripping in 4% acid mixture solution. Other conditions as in Fig. 1.

吸着濃縮用電解液には4%混酸（0.3 M硝酸-0.4 M硫酸，pH=約0.6）を用いた。一方，溶出過程の混酸濃度は，2~10%の間でピーク電流値にほとんど変化がなかった。簡便性の観点から，溶出用電解液にも4%混酸を用いた。

3.2.2 錯形成条件

DPCI濃度の影響をFig. 3に示す。鉄(III)を含まない溶液中，クロム(III)-DPCO錯体のピーク電流値はDPCI濃度に大きく依存し，DPCI濃度が 6×10^{-6} M以上になるとピーク電流値は減少した（Fig. 3，曲線a）。これは，溶液中に過剰に存在するDPCIがグラファイト電極上に吸着してクロム(III)-DPCO錯体の吸着濃縮を妨げるからであり，溶出曲線の0.25 V vs. SCE付近にDPCIの溶出ピークが認められた。このDPCIの妨害を防ぐため，過剰のDPCIをクロロホルムで抽出除去したり²⁹⁾，DPCI濃度を厳密に制御する²⁷⁾など煩雑な操作が行われている。これに対し1000 μg/mlの鉄(III)共存下では，DPCI濃度 1.8×10^{-5} ~ 5.4×10^{-5} Mの間でピーク電流は一定値を示した（Fig. 3，曲線b）。これは，鉄(III)が過剰のDPCIと反応して黄色錯体を生成，すなわち

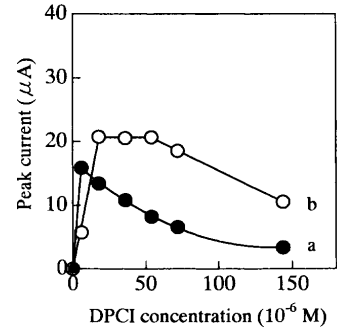


Fig. 3. Effect of the diphenylcarbazide (DPCI) concentration on the peak current of 50 ng/ml chromium(VI) containing (a) 0 and (b) 1000 μg/ml iron(III). Other conditions as in Fig. 1.

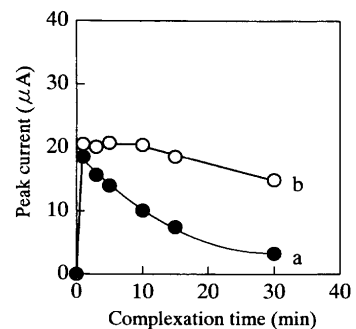


Fig. 4. Relationship between the complexation time and the peak current of 50 ng/ml chromium(VI) containing 1000 μg/ml iron(III) in (a) the absence of phosphoric acid and (b) the presence of 0.5 M phosphoric acid. Other conditions as in Fig. 1.

過剰のDPCIが存在しなくなるため，ピーク電流値は減少しなかったものと考えられる。本研究では，DPCI濃度を 3.6×10^{-5} Mに調節し，錯形成は鉄(III)共存下で行った。

クロム(III)-DPCO錯体は1分間で完全に形成された。錯形成時間が2分間以上になると，共存する鉄(III)がクロム(III)-DPCO錯体を徐々に解離（赤紫色の退色）するためピーク電流値は急激に減少した（Fig. 4，曲線a）。そこで，DPCIを加えてから鉄(III)のマスキング剤としてりん酸を添加したところ，錯形成時間が10分間までピーク電流値を一定に保つことができた（Fig. 4，曲線b）。最大のピーク電流値は0.1~0.5 Mりん酸で得られたが（Fig. 5），鉄(III)が十分にマスキングされる0.5 Mをりん酸の最適濃度とした。

3.2.3 吸着濃縮法の検討

クロム(III)-DPCO錯体は定電位電解(0.3 V vs. SCE)，無電解（開回路）のどちらでもグラファイト電極上に吸着濃縮したが，本研究では共存元素の妨害が少なく，再現性のよい無電解吸着濃縮法を採用した。

クロム(III)-DPCO錯体の溶出ピーク電流値は吸着濃縮時間の増加とともに増加し，約5分後に一定となった（Fig. 6）。ここではピーク電流値が飽和に達する5分間を吸着濃縮時間とした。また，ピーク電流値は電解液のかき混ぜ速度を速めるとともに増加したが，本研究では使用した装置の再

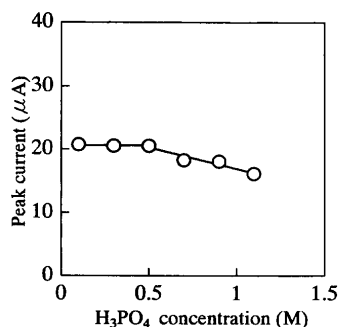


Fig. 5. Effect of the phosphoric acid concentration on the peak current of 50 ng/ml chromium(VI) in the presence of 1000 µg/ml iron(III). Other conditions as in Fig. 1.

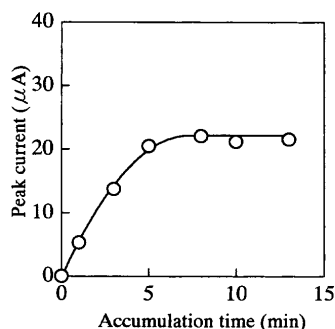


Fig. 6. Progress of accumulation of 50 ng/ml chromium(VI) with open circuit. Other conditions as in Fig. 1.

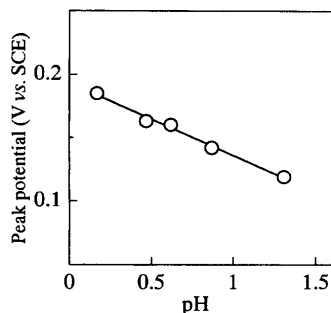


Fig. 7. Relationship between pH of the stripping medium and the peak potential of chromium(VI). Other conditions as in Fig. 1.

現性ある最高かき混ぜ速度である 700 min⁻¹ を選択した。

3.2.4 溶出条件

溶出過程において、0.4 V vs. SCE よりも正電位ではバックグラウンド電流が非常に大きくなるので、0.3 V から -0.1 V vs. SCE まで負方向へ電位を走査することにした。

電位走査速度を速くするとピーク電流値は増加したが、100 mV/s 以上ではバックグラウンド電流の傾斜が大きくなるために低濃度クロム(VI)の定量ができなくなるので、走査速度には 50 mV/s を選択した。吸着濃縮したクロム(III)-DPCO 錯体は 1 回の電位走査で完全に溶出した。

グラファイト電極上に吸着濃縮したクロム(III)-DPCO 錯体を溶出するときの溶液 pH の影響を Fig. 7 に示す。溶出ピーク電位は溶液の pH に依存し、pH の増加とともに約

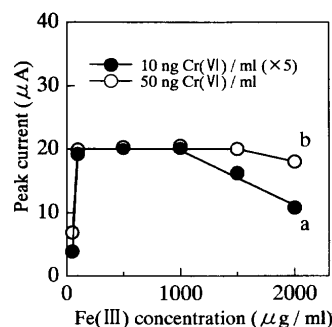


Fig. 8. Dependence of the peak current of (a) 10 ng/ml (×5) and (b) 50 ng/ml chromium(VI) on the iron(III) concentration. Other conditions as in Fig. 1.

60 mV/pH の割合で負方向へ移動した。この結果は Elleouet らの結論²⁹⁾を支持し、溶出ピークはクロム(III)の還元ではなく DPCO の還元 (-N=N- 不飽和結合への水素付加) に対応していることを示している。

3.3 鉄(III)の許容共存濃度の検討

鉄(III)の共存濃度とピーク電流値との関係を Fig. 8 に示す。50 ng/ml 以上のクロム(VI)では、100~1500 µg Fe(III)/ml で一定のピーク電流値が得られたが (Fig. 8, 曲線 b)、1000 µg Fe(III)/ml 以上になるとバックグラウンド電流の傾斜が大きくなり、10 ng/ml 以下のクロム(VI)で定量的なピーク電流値が得られなかった (Fig. 8, 曲線 a)。従って、100~1000 µg/ml の鉄(III)共存が可能であった。100 µg Fe(III)/ml 以下では過剰に存在する DPCO による妨害を受け、1500 µg Fe(III)/ml 以上ではりん酸による鉄(III)のマスクングが十分でないため、どちらもピーク電流値が減少した。酸性溶液中、鉄(II)はクロム(VI)を還元するので、その共存は避けなければならない。

3.4 検量線

鉄(III)共存下(1000 µg/ml)で作成した検量線 (ピーク電流値対クロム(VI)濃度) は、5~70 ng Cr(VI)/ml ($9.6 \times 10^{-8} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ M) で原点を通る直線 (相関係数 > 0.999) となった。感度 (検量線の傾き) および 50 ng Cr(VI)/ml における相対標準偏差 ($n=5$) は、それぞれ 0.39 µA/(ng Cr(VI)/ml) および 3.0% であった。5 ng Cr(VI)/ml 以下あるいは 70 ng Cr(VI)/ml 以上になると、いずれも直線から下方へずれる傾向が見られた。この検量線は、クロム(III)をペルオキシ二硫酸アンモニウム酸化して調製した標準溶液を用いて作成した検量線と一致した。使用した試薬からの空試験値は 5 分間の吸着濃縮では検出できず、3 ng Cr(VI)/ml のピーク電流値の 3σ ($n=20$) から求めた検出限界は 1.43 ng Cr(VI)/ml (2.7×10^{-8} M) であった。なお、ピーク面積でも良好な検量線が得られたが、本研究では操作の簡便性からピーク電流値の検量線を用いた。

3.5 共存元素の影響

クロム(VI) 50 ng/ml の定量において、亜鉛(II)、アルミニ

Table 1. Determination of chromium in iron and steel.

Sample	Certified value	No. of detns.	Cr in sample (massppm)	RSD ^a (%)
JSS 002-4	8.5 massppm	5	8.32	5.6
JSS 168-7	0.020 mass%	10	202	5.4
JSS 170-7	0.049 mass%	10	504	5.9

^aRelative standard deviation.

ウム(III), アンチモン(V), カドミウム(II), コバルト(II), ずず(IV), セレン(IV), タングステン(VI), チタン(IV), テルル(VI), 鉛(II), ニオブ(V), ニッケル(II), パナジウム(V), ひ素(V), マンガン(II, VII), モリブデン(VI), けい酸塩およびほう酸塩は100倍, テルル(IV), 銅(II)およびマグネシウム(II)は50倍, 水銀(II)およびひ素(III)は25倍まで共存しても妨害しなかった。アンチモン(III)は0.5倍存在しただけでもクロム(VI)の定量を妨害したが, 硝酸-硫酸で鉄鋼試料を加熱分解すると, ひ素やアンチモンは5価まで酸化されるのでクロム定量への影響は全くない。本研究で採用した無電解吸着濃縮法では, 定電位電解して吸着濃縮する方法²⁷⁻²⁹⁾に比べ, マンガン(VII), モリブデン(VI)およびバナジウム(V)の許容共存濃度がそれぞれ10倍増加した。電解液中の溶存酸素はピーク電流値に影響しなかった。

3・6 鉄鋼試料の分析

3種類の日本鉄鋼認証標準物質を分析した結果をTable 1に示す。各標準物質に添付の分析成績表に記載されている共同実験結果も考慮すると, 得られた定量値は認証値にほぼ一致し, 精度も良好であった。なお, 使用した標準物質の成績表には, アンチモン, テルル, 銅, ひ素の分析値は全く明示されていない。試料秤取から定量までの分析所要時間は約1時間であった。

4. 結言

本研究で開発した方法の特長は以下の通りである。

(1) 現行のJIS化学分析法に比べ適用濃度範囲の下限が低下し, 5 massppmまでのクロムを含む鉄鋼の迅速分析が可能である。

(2) 除鉄操作の必要がなく, 酸分解後酸化した試料溶液にジフェニルカルバジド(錯化剤)とりん酸を加えるだけでクロム(VI)を簡便に精度よく定量できる。

(3) 無電解吸着濃縮法と支持電解質溶液変換法を採用しているため共存元素の影響を受けにくい。とくに, タングステン, マンガン, モリブデンおよびバナジウムの妨害はほとんど無視できる。

(4) 本法により, 高純度鉄中数massppmおよび微量元素シリーズ鋼中数百massppmのクロムが6%以内の相対標準偏差で定量でき, 老廃スクラップ等の分析への応用も可能である。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金(課題番号09650897)によってなされたことを付記し謝意を表す。

文 献

- 1) JIS G 1217: 鉄及び鋼中のクロム定量方法, 日本規格協会, 東京, (1992).
- 2) JIS G 1238: 鉄及び鋼-クロムの定量方法-電位差又は目視滴定法, 日本規格協会, 東京, (1992).
- 3) JIS G 1257: 鉄及び鋼-原子吸光分析方法, 日本規格協会, 東京, (1994).
- 4) Kh.Z.Brainina: Stripping Voltammetry in Chemical Analysis, John Wiley & Sons, New York, (1974), 94.
- 5) J.Golimowski, P.Valenta and H.W.Nürnberg: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **322** (1985), 315.
- 6) K.Torrance and C.Gatford: *Talanta*, **34** (1987), 939.
- 7) F.Scholz, B.Lange, M.Draheim and J.Pelzer: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **338** (1990), 627.
- 8) A.Romanus, H.Müller and D.Kirsch: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **340** (1991), 363, 371.
- 9) M.Boussemart and C.M.G.van den Berg: *Anal. Proc.*, **28** (1991), 68.
- 10) M.Boussemart, C.M.G.van den Berg and M.Ghaddaf: *Anal. Chim. Acta*, **262** (1992), 103.
- 11) J.Wang, R.Setiadji, L.Chen, J.Lu and S.G.Morton: *Electroanalysis*, **4** (1992), 161.
- 12) M.Boussemart and C.M.G.van den Berg: *Analyst*, **119** (1994), 1349.
- 13) E.P.Achterberg and C.M.G.van den Berg: *Anal. Chim. Acta*, **284** (1994), 463.
- 14) A.M.Dobney and G.M.Greenway: *Analyst*, **119** (1994), 293.
- 15) K.B.Olsen, J.Wang, R.Setiadji and J.Lu: *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994), 2074.
- 16) E.M.Souza, A.L.R.Wagener and P.Farias: *Croat. Chem. Acta*, **70** (1997), 259.
- 17) M.C.Pereira, M.L.Pereira and J.P.Sousa: *Electroanalysis*, **9** (1997), 941.
- 18) J.Wang, J.Wang, B.Tian and M.Jiang: *Anal. Chem.*, **69** (1997), 1657.
- 19) J.Wang, J.Lu, J.Wang, D.Luo and B.Tian: *Anal. Chim. Acta*, **354** (1997), 275.
- 20) M.Korolczuk and M.Grabarczyk: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363** (1999), 421.
- 21) M.Korolczuk and M.Grabarczyk: *Anal. Chim. Acta*, **387** (1999), 97.
- 22) J.Wang, J.Wang, J.Lu, B.Tian, D.MacDonald and K.Olsen: *Analyst*, **124** (1999), 349.
- 23) K.M.Sarnaik, M.M.Palrecha and R.G.Dhaneshwar: *Bull. Electrochem.*, **5** (1989), 912.
- 24) K.M.Sarnaik, M.M.Palrecha and R.G.Dhaneshwar: *Electroanalysis*, **1** (1989), 469.
- 25) M.Paneli, A.V.Voulgaropoulos and K.Kalcher: *Mikrochim. Acta*, **110** (1993), 205.
- 26) M.M.Palrecha and P.K.Mathur: *Talanta*, **45** (1997), 433.
- 27) N.A.Malakhova, A.V.Chernysheva and Kh.Z.Brainina: *J. Anal. Chem. (Transl. of Zh. Anal. Khim.)*, **42** (1987), 1303.
- 28) N.A.Malakhova, A.V.Chernysheva and Kh.Z.Brainina: *Electroanalysis*, **3** (1991), 803.
- 29) C.Elleouet, F.Quentel and C.Madec: *Anal. Chim. Acta*, **257** (1992), 301.
- 30) Y.Yang and G.Liu: *Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29** (1990), 318; *Chem. Abstr.*, **115** (1991), 166170y.
- 31) J.Wang, J.Lu and K.B.Olsen: *Analyst*, **117** (1992), 1913.
- 32) Z.Gao and K.S.Siow: *Electroanalysis*, **8** (1996), 602.
- 33) M.Korolczuk and M.Grabarczyk: *Talanta*, **49** (1999), 703.
- 34) D.V.Vukomanovic, G.W.vanLoon, K.Nakatsu and D.E.Zoutman: *Microchem. J.*, **57** (1997), 86.
- 35) V.G.Ginzburg and R.M.-F.Salikhdzhanova: *J. Anal. Chem. (Transl. of Zh. Anal. Khim.)*, **42** (1987), 548.
- 36) X.Jiang, Q.Cai, W.Shi and X.Lu: *Fenxi Huaxue*, **19** (1991), 1311; *Chem. Abstr.*, **116** (1992), 165338t.
- 37) J.A.Cox and P.J.Kulesza: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **159** (1983), 337.
- 38) J.A.Cox and P.J.Kulesza: *Anal. Chim. Acta*, **154** (1983), 71.
- 39) I.Turyan and D.Mandler: *Anal. Chem.*, **69** (1997), 894.