

Sıyırma Voltametrisi

Sibel ÖZKAN*, İnci BİRYOL*

Özet : Bu makale eser metal tayininde kullanılan bir yöntem olan sıyırma voltametrisi hakkında bir derlemedir. Bu yöntemde başlıca asılı duran cıva ve cıva film elektrotlar kullanılmaktadır. Yakın zamanda organik molekülleri tayin etmek amacı ile modifiye elektrotlar geliştirilmiştir. Böylece yöntemin uygulama alanı genişlemiştir. Bu çalışmada yöntemin klinik, farmasötik ve çevre alanına uygulanması ile ilgili literatürler de verilmiştir.

Geliş tarihi : 17.9.1992

Kabul tarihi : 3.12.1992

Anahtar sözcükler : Anodik sıyırma, Katodik sıyırma, Adsorbtif sıyırma, Potansiyometrik sıyırma, Asılı duran cıva damla elektrot, Cıva film elektrot

Stripping Voltammetry

Summary : This article is a review about stripping voltammetry, a method which is used for the determination of traces of metals. In this method mainly hanging mercury drop and mercury film electrodes are used. Recently some modified electrodes have been formed in order to determine organic molecules thus the area of the application of the method has become broader. In this study the literature about the clinical, pharmaceutical, environmental application of the method have also been given.

Keywords : Anodic stripping, Cathodic stripping, Adsorptive stripping, Potentiometric stripping, Hanging mercury drop electrode, Mercury film electrode

Giriş

Yüzyılımızın ilk çeyreğinde Jaroslav Heyrovsky'nin polarografiyi keşfinden sonra bu yöntemin pek çok değiştirilmiş şekilleri, elektronik alandaki gelişmelere paralel olarak gelişti. Böylece 1960'larda ilginçliğini kaybeden polarografik teknikler 1970'lerde yeniden önem kazandılar. Gelişmeyi körükleyen en önemli etken duyarlılığın artırılması çabaları olmuştur.

Duyarlılığın artması demek faradaik akımın yük akımına oranının (I_f/I_c) büyümesi demektir. Faradaik akım elektroaktif maddenin reaksiyona girmesi ile doğan akım, yük akımı ise elektriksel çift tabakanın yüklenmesine karşılık gelen akımdır. Alternatif akım polarografisi (ac), Puls polarografisi (pp) ve diferansiyel puls polarografisi (dpp) gibi modern polarografik teknikler klasik doğru akım polarografisinden duyarlılıklarının yüksek oluşu nedeniyle daha üstündürler. Ancak bu modern tekniklerin arasında sıyırma voltametrisinin

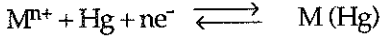
önemli bir yeri vardır. Çünkü sıyırma tekniğinde duyarlık, faradaik akımın diğer modern polarografik tekniklere oranla çok büyük olması, yük akımının o tekniklerdeki kadar olması nedeniyle çok artmıştır. Bu durum tayin sınırını çok düşürmüştür^{1,2}. Örneğin, Eisner ve Mark, AgI ile çekirdeklendirilerek yağdırılan yağmur suyunda ve kar suyunda 10^{-10} M düzeyindeki gümüşü nötron aktivasyon analizinden daha duyarlı olarak sıyırma voltametrisi ile tayin edebilmişlerdir³. Genel olarak sıyırma voltametrisinde tayin sınırı 10^{-6} - 10^{-10} M arasında verilmektedir.

Sıyırma yöntemi çok basit olarak şöyle tanımlanabilir. Bir ön deriştirme basamağında elektrot üzerinde biriktirilen maddenin sonra herhangi bir polarografik teknikle sıyırılması, yani çözeltiye geri verilerek ölçülmesidir. Sıyırma iki basamaklı olup genellikle metallere uygulanan bir yöntemdir. Sıyırma voltametrisini: 1. Anodik, 2. Katodik, 3. Potansiyometrik, 4. Adsorbtif sıyırma yöntemleri olarak dört grupta inceleyebiliriz.

(*) Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 06100 Tandoğan/ANKARA

Anodik Sıyırma Voltametrisi :

Genel anlamı ile bir ön biriktirme basamağının voltametri ile birleştirilmesidir. Bu ön işlem basamağında çözeltideki bir metal iyonu potansiyel kontrollü elektroliz ile polarografik yarı dalga potansiyelinden daha negatif bir potansiyelde tercihian plato bölgesinde bir katı elektrot üzerinde bir metal çökeleği verecek şekilde veya bir Hg damlası ya da Hg filmi üzerinde amalgam verecek şekilde elektrolizlenir⁴.

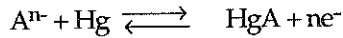


Bundan sonra bir sıyırma işlemi ile toplanan metal, elektrottan sıyırılır ve çözeltiye yeniden döner.

Anodik sıyırma voltametrisinde metalin amalgamdaki konsantrasyonu, elektrodun şekli ve geometrisi, elektroliz basamağının süresi ve verimi duyarlık üzerine etkili parametrelerdir¹. Anodik sıyırma voltametrisi beklenildiği gibi her zaman amalgam şekline veya metal özelliğinin değişimine bağlı değildir⁵.

Katodik Sıyırma Voltametrisi :

Katodik sıyırma voltametrisi analizi yapılacak maddenin elektrot üzerinde yükseltgenerek çözünmeyen bir film oluşturduğu ön konsantrasyon basamağı ile, sonradan bu maddenin negatif bölgede indirgenerek ölçümüne dayalı bir yöntemdir.

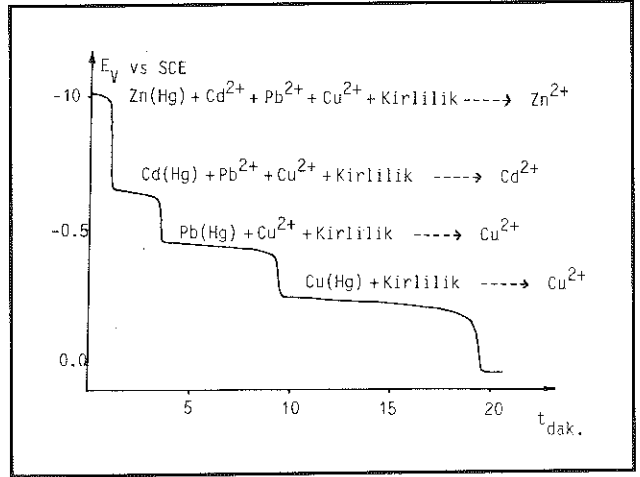


Buna kısaca anodik sıyırma voltametrisinin ayna görünümü de denir. A^{n-} tek değerli (Cl⁻) veya iki değerli bir anyon, HgA ise civa tuzlarını göstermektedir. (Hg₂Cl₂ vb.) Çeşitli organik ve inorganik maddeler, tiyoller, halojenürler, Hg ile çözünmeyen tuzlar oluştururlar ve bunlar katodik sıyırma voltametrisinde ölçülürler^{4,6}. Bu özelliklerinin yanında, katodik sıyırma voltametrisinin sakıncası Hg damlası üzerinde yapılacak sıyırma katodik dalga Hg'nın indirgenmesinin gözlenmeyeceği bir sıyırma yöntemi ve potansiyelin seçimidir¹.

Potansiyometrik Sıyırma Voltametrisi :

Bu teknik anodik sıyırma amalgam yapmış olan metalin tekrar yükseltgenerek ölçülmesinde kullanılan yöntem olması bakımından değişiktir.

Potansiyometrik sıyırma konsantrasyon basamağından sonra sabit potansiyel uygulanmasına son verilir ve toplanmış olan metaller bir yükseltgen madde ile [Örneğin O₂, Hg (II)] yükseltgenir. Bu madde çözeltide bulunmaktadır veya uygun değerinde bir sabit akım uygulanarak da bu işlem yapılır^{4,7,8}. Bu yükseltgenme sırasında çalışma elektrodunun potansiyeli değişir bu potansiyel zamana karşı kaydedilir. Bu eğri sıyırma platosudur. Redoks titrasyon eğrilerinde olduğu gibi iki eşdeğerlik noktası arasındaki süre bu zaman aralığında yükseltgenmiş olan maddenin konsantrasyonunun ölçüsüdür (Şekil 1).



Şekil 1. Potansiyometrik sıyırma yöntemindeki çalışma eğrisi

Adsorptif Sıyırma Voltametrisi :

Adsorptif sıyırma metalin yüzey aktif şelatları elektrotta toplanır yani konsantrasyon basamağı elektrolitik bir işlem değildir. Anodik sıyırma kolaylıkla indirgenip amalgam oluşturan metallerin tayinleri söz konusudur (Pb, Cd, Zn, Cu, Bi, Tl, In, Sb, Sn, Ni, Mn, Ga gibi). Al, Fe, Co, Mo, V, Cr, Ti, La gibi metaller ise adsorptif sıyırma ile tayin edilirler. Sıyırma basamağı herhangi bir polarografik teknikle olabilir. Adsorptif sıyırma yönteminin bir avantajı da metaller dışında orga-

nik moleküllere uygulanabilmesidir. Bu amaçla Hg elektrotlar yanında modifiye elektrotlar da kullanılmaktadır. Örneğin bu amaç için kullanılan, (Wax impregnated graphite electrode WIGE) mumla impregne edilmiş grafit elektrotla fenotiyazin grubu ilaçlar adsorptif sıyırma ile tayin edilmişlerdir^{9,10}. Bu tayinde organik madde önce elektrot yüzeyine adsorplanmış ve sonra mum içerisine ekstrakte olmuştur.

Değişik yöntemlerle elektrot yüzeyinde toplanan maddeler, doğrusal taramalı voltametri, pp, dpp, kare dalga, ac polarografisi ve kronopotansiyometri gibi yöntemler kullanılarak, elektrot yüzeyinden sıyırılarak tayin edilmektedir.

Sıyırma voltametrisinde karbon elektrotlar kullanılırken sıyırma yöntemi olarak doğrusal taramalı voltametri yerine pp, dpp, ac, kare dalga kullanıldığı zaman daha büyük duyarlık sağlanmaktadır¹¹⁻¹³.

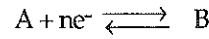
Genellikle madde katı bir elektrot veya grafit elektrot üzerinde direkt toplanıp sıyırılırsa iyi sonuç alınmaz. Çünkü elektrot yüzeyinin kirlenmesi tekrar edilebilirliği zorlaştırır. Ayrıca sıyırma pikleri üst üste biner. Toplanan metaller elektrot içine difüze olabilir¹⁴.

Puls tekniğinin hassasiyeti doğrusal taramalı voltametriden daha iyidir. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ile 10^{-10} M konsantrasyonda tayin limitine ulaşılabilir¹⁵. Merdiven şeklinde dalga uygulanarak da puls tekniğine yakın duyarlık elde edilebilir¹⁶.

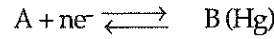
Yöntemin Teorisi :

Genel olarak sıyırma voltametrisi ile anodik sıyırma voltametrisinin teorisi aynıdır. Sıyırma yönteminde bir doğru akım (d.c.) potansiyel rampı söz konusudur. Hem siklik voltametrde hem de doğru akım polarografisinde bu ramp üçgen şeklindedir. Böylece potansiyel sinyali uygulandığında potansiyel değişme yönü negatif ise önce katodik dalda indirgenme, potansiyel değişme yönü tersine çevrildiğinde anodik dalda yükseltgenme piki (veya pikleri) gözlenir. Olay eğer tersinir ise pik anodik ve katodik dalda

hemen hemen aynı potansiyellerde görülür ve pik yükseklikleri eşittir.



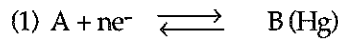
Tersinir olayının olabilmesi için, yani piklerin aynı bölgede görülebilmesi için oluşan B maddesinin çözünüp, çözeltiye geçmesi gerekir.



Böyle bir tersinir olayda oluşan indirgenme ürünü Hg ile amalgam oluşturuyorsa ve bu olay çok küçük hacimli bir asılı duran civa elektrodunda oluşuyorsa sonuçta gidiş dalından daha büyük pikli bir dönüş dalı elde edilir. Çünkü amalgamdaki metal tekrar yükseltgenerek çözeltiye geçmiştir. Böylece amalgam oluşturulmasını kapsayan bir olayda geri dönüş analitik olarak istenen faradaik akım artışı sağlanmıştır.

Hg elektrotla yapılan anodik sıyırma voltametrisinde hesaplanması gereken önemli parametrelerden biri kontrollü potansiyel elektroliz basamağındaki amalgam konsantrasyonudur.

Kontrollü potansiyelde elektroliz, anodik sıyırma voltametrisinde, polarografik yarı dalga potansiyelinden 300-400 mV daha negatif potansiyelde yapılır. Bu sırada çözelti karıştırılır veya elektrot döndürülür.



gibi bir reaksiyon için, t zamanda akan i akımı Levich eşitliğine uyar ve şöyle hesaplanır¹.

$$(2) i(t) = k_1 \cdot n \cdot f \cdot A \cdot D_A^{2/3} \cdot W^{1/2} V^{1/6} \cdot C_A(t)$$

k_1 = Elektrot için uygulanan bir sabit

W = Elektrodun dönme hızı veya çözeltinin karıştırılma hızı

V = Çözeltinin viskozitesi (Çözelti sulu olduğu sürece sabittir).

$CA(t)$ = Elektroliz süresince metal iyonunun çözeltideki konsantrasyonu.

Elektrodun dönme hızı veya çözeltinin karıştırılma hızı (w) elektrolizin verimini etkileyen faktörlerdir.

Faraday kanunlarının uygulanması amalgamdaki metalin konsantrasyonunun bulunmasına imkan tanır. Olayı basitleştirmek için metal toplanması sırasında akımın sabit kaldığı varsayılabilir. Eğer çözelti karıştırılır veya döndürülürse Hg içindeki konsantrasyon her iki tip elektrot için de (Asılı Hg damla elektrot veya civa ince film elektrot) şu formülle bulunur.

$A + ne^- \rightleftharpoons B(Hg)$ reaksiyonu için

$$(3) \quad C_B(Hg) = \frac{i_t}{nFV}$$

$C_B(Hg)$ = Metalin amalgamdaki konsantrasyonu

n = Elektron sayısı, i = Redüksiyon akımı, t = Elektroliz zamanı V = Film veya damla halindeki Hg'nin hacmi. Buradaki i akımı

$$(4) \quad i = k_1 m^A F A C_A \quad \text{formülü ile verilir.}$$

m = Kütle transferi katsayısı, A = Yüzey C_A = A maddesinin çözelti konsantrasyonu

Bunu (3) denkleminde yerine koyarsak ve damla için V hacmi yerine değerini koyup tüm sabitleri k_2 ile gösterirsek;

$$(5) \quad C_B(Hg) = \frac{k_2 m C_A t}{r}$$

bağıntısını elde ederiz. r = civa damlası yarıçapı
Film için bu ifade;

$$(6) \quad C_B(Hg) = \frac{k_3 m C_A t}{L}$$

şekline girer. L = Film tabakasının kalınlığıdır.

(5) ve (6) no'lu denklemler çok önemlidir, çünkü amalgamdaki $C_B(Hg)$ konsantrasyonu ile madde-

nin çözelti içindeki C_A konsantrasyonu arasında bağıntı kurmaktadır. O halde konsantrasyon basamağından sonraki sıyırma basamağında biz aslında çok küçük hacimli bir Hg damlası veya film tabakası içerisinde toplanarak konsantrasyonu çok büyümüş maddeyi tayin ediyoruz ve bu nedenle büyük bir cevap elde ediyoruz ama bu $C_B(Hg)$ konsantrasyonu çözelti içerisindeki çok düşük konsantrasyonlu C_A ile direkt olarak ilgilidir. Şimdi bu asılı duran civa içerisindeki maddenin LSV ile voltamogramını alırsak maddenin pik akımı tersinir bir sistem için;

$$(7) \quad I_p = -k_4 m n^{3/2} D_B^{1/2} r v^{1/2} C_A t$$

denklemini ile verilir. Burada k_4 sabit, v ise potansiyelin değişme hızıdır.

Görüldüğü gibi pik akımı madde konsantrasyonu ile orantılı olmaktadır.

Sıyırma Voltametrisinde Kullanılan Elektrotlar:

Bu teknikte kullanılan hücre ve aletler doğru akım polarografisindeki gibidir. 3 elektrotlu bir potansiyostat kullanılır. Böylece çalışma, referans ve yardımcı elektrotlar arasındaki iR düşüşü minimuma indirilir. Çalışma elektrodu bu teknikte doğru akım polarografisinden farklı olabilir.

Sıyırma Voltametrisinde Kullanılan Çalışma Elektrotları:

1) **Damlayan Civa Elektrodu:** Çok sık kullanılamaz. Çünkü bu elektrotla çok uzun bir damlama süresi elde etmek zordur. Ancak damlama zamanı 18 dakika olan elektrotlar yakın zamanda geliştirilmiştir^{1,16}.

2) **Asılı Duran Civa Damla Elektrodu (ACDE):** Sıyırma voltametrisinde en sık kullanılan elektrotlardan biridir. Genelde bu elektrodun yapısında bir mikro şırınga yer alır. Bu şırınga yardımıyla damla büyüklüğü kontrol edilmektedir. Bazı ticari firmaların ise daha farklı elektrotları bulunmaktadır²¹⁻²⁵. ACDE hem basit, hem ekonomik, hem de istenilen tekrar edilebilirliğe sahiptir. Bu elektrotla elde edilen eğriler de durgun elektrotla elde edilen eğrilere benzemektedir. ACDE başka şekilde de yapılabilir¹⁷. Burada Hg damlaları bir

cam çubuğa kaynatılmış Pt telin ucuna asılabilir. Bu Hg elektrodun, rutin analizlerde kullanımı mikro sınırgaliya oranla daha güçtür.

ACDE için sıyırma yöntemi olarak, ac, kare dalga, normal puls ve diferansiyel puls voltametrisi önerilmektedir¹⁸⁻²⁵.

3) Film Elektrotlar (Hg ince film elektrot) (CİFE): Yüze/hacim oranının büyük olması avantaj sağlar, duyarlılığı artırır. Eğer hacim büyük olursa Hg yüzeyine difüzyon zaman alır ve ayırma gücü düşer. Elektrodun geometrik yapısı da duyarlılıkta rol oynayan önemli bir faktördür. CİFE'un yüzey alanının hacmine oranının çok büyük olması bir avantaj sağlamaktadır. Bu çok iyi bir duyarlılık sağladığı gibi çok iyi de bir ayırma sağlamaktadır. Hg filminin içinden dışarıya doğru difüzyon son derece hızlıdır. Bu da film elektrodun asılı Hg elektroda olan üstünlüğüdür.

Film elektrodun bazı tiplerinde tekrar edilebilirliğin az olması bu elektrodun dezavantajıdır. Bir diğer dezavantajı da film elektrotların metaller arası bileşikler oluşturabilme özelliğine sahip olmalarıdır. Metal filmin üzerine yerleşebilecek pek çok madde vardır. İlk çalışmalarda Ag, Pt, Ni tel elektrotlar kullanılmış ama bu elektrotlarla pek başarılı olunamamıştır. Çünkü bu elektrotlarda yüzey oksit filmi oluşmakta ve tekrar edilebilirlik az olmaktadır. Günümüzde Hg filmine destek olarak karbon elektrotlar kullanılmaktadır. Çünkü karbon elektrotlar inert, dayanıklı ve elektriksel iletkenliği yüksek elektrotlardır.

Hg filmleri iki aşamada hazırlanır²⁶. İlk olarak Hg -0.2 V'da (Kalomel elektroda karşı) elektrot materyali üzerine kaplanır. Sonra potansiyel daha negatif yapılarak tayin edilecek metaller bu film üzerine kaplanır²⁷. Bazen de tayini yapılacak çözeltiliye Hg katılır ve elektroliz sırasında hem Hg hem de madde elektrot yüzeyine kaplanır. Bu amaçla kullanılan karbon elektrotlar arasında, karbon paste elektrot²⁸, balmumu ile impregne edilmiş (grafit) karbon elektrot^{26,29,30}, camısı karbon elektrot^{27,31,32} ve karbon fiber elektrot³³ sayılabilir.

Değişik bir elektrot olarak grafit spre elektrot da anodik sıyırma voltametrisinde kullanılmıştır³⁴.

Son zamanlarda geliştirilen bir elektrot da asılı bakır amalgam damla elektrottur ve bu elektrot yardımıyla Bilewicz ve Kublik iyodun eser miktarlarını tayin edebilmişlerdir³⁵.

Sıyırma voltametrisinin uygulama alanlarına ilişkin örnekleri dört grupta toplayabiliriz.

1. İlaç analizleri,
2. Klinik uygulamalar,
3. Çevre uygulamaları,
4. Diğer analizler.

İlaç analizlerinde pek çok ilacın tayini genelde adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Clotiapine³⁶, Methotrexat^{37,38}, Daunorubisin³⁹, 6-Amino penisillanik asit⁴⁰, kardiyak glikozitler⁴¹ ve Amethopterin⁴², Tetrasiklin ve oksitetrasiklin⁴³, Clonazepam⁴⁴, Mitomisin C⁴⁵, Ranitidine^{21, 25}, Midazolam²², Setrifaksiyon^{23,24} ve çeşitli hormonlar⁴⁶ kandan, idrardan serumdan ve farmasötik preparatlardan tayin edilmiştir.

Klinik uygulamalarda insan kanında, idrarında, doku ve organlarda, kan plazmasında çeşitli analizler yapılmıştır. Kanda, kan plazmasında Pb ve Cd¹², öküz karaciğeri ve bazı balık numunelerinden Se, Cu, Pb ve Cd⁴⁷, kan idrar ve sinek larvalarından Sb⁴⁸, idrar, kan, saç, diş, feçes, kemik, kadavra, insan göz dokusu ve insan saçından Cu, Bi, Pb, Cd ve Zn tayini yapılmıştır⁴⁹⁻⁵³. Ayrıca 10⁻¹⁰ M seviyesinde bilirubin tayini⁵⁴ ve potansiyometrik sıyırma yöntemi ile idrardan Pb tayini yapılabilmektedir⁵⁵.

Çevre analizlerinde numune olarak genellikle deniz suyu ve doğal sular kullanılmıştır. Deniz suyundan Cd, Pb, Cu, Bi, Sb, Zn ve Fe'in eser miktarlarının direkt ve aynı zamanda tayinleri yapılmıştır⁵⁶⁻⁶⁰. Doğal sularda da Pb Cd, Cu ve Zn tayini yapılabilmektedir^{57,61}. Çevre analizleri için yapılan diğer bir çalışma da kullanılmış motor yağlarından µM düzeyinde ve sentetik Pb numunelerinden ppb düzeyinde Pb tayin edilmiştir^{62, 63}.

Sıyırma voltametrisi ile yapılan diğer analizler ise genellikle kompleks tayinleridir. Bu yöntemlerle, Al, U, Co, Cd ve Zn'nun çeşitli komp-

lekslerden tayini⁶⁴⁻⁶⁸ ve anyonik yüzey aktif maddeler yardımıyla kompleks oluşturarak Tl, Pb, Cd, Cu ve In tayini yapılabilmektedir⁶⁹.

Bütün bu tayinlerden ayrı olarak yeni bir yöntem olan anodik sıyırma tensometrisi ile alkol tayini⁷⁰ ve mikro elektrotlarla hızlı taramalı sıyırma voltametrisi⁷¹ yöntemleri de kullanılmıştır.

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada da özel bir tip ceketli elektrot kullanılarak Co ve Ni adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayin edilmiştir⁷².

Sonuç

Modifiye elektrotların gelişmesine paralel olarak sıyırma voltametrisi klinik, çevre, ilaç ve eser madde analizlerinde sıklıkla kullanılmaya başlamıştır. Bu yöntemden aynı zamanda organik moleküllerin tayininde de yararlanılmaktadır.

Kaynaklar

1. Bond, A. M., *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Marcel Dekker inc., New York, 1980.
2. Strobel, H. A., *Chemical Instrumentation*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., London, 1973.
3. Eisner, U. and Mark, H. B. Jr., "The Anodic Stripping Voltammetry of Trace Silver Solutions Employing Graphite Electrodes. Application to Silver Analysis of Rain and Snow Samples from Silver Iodide Seeded Clouds", *J. Electroanal. Chem.*, 24, 345-355, 1970.
4. Wang, J., *Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry on Laboratory Medicine*. VCH Publishers, New York, 1988.
5. Miwa, T., Fujii, Y. and Mizuike, A., "Cathodic Stripping Voltammetry of Sulfide", *Anal. Chim. Acta*, 60, 475-477, 1972.
6. Booth, M. D. and Fleet, B., "Electrochemical Behavior of Triphenyltin Compounds and Their Determination at Submicrogram Levels by Anodic Stripping Voltammetry", *Anal. Chem.*, 42, 825-828, 1970.
7. Jagner, D. and Graneli, A., "Potentiometric Stripping Analysis", *Anal. Chim. Acta*, 83, 19-26, 1976.
8. Jagner, D., "Potentiometric Stripping Analysis", *Analyst*, 107, 593-599, 1982.
9. Jarbawi, B. and Heineman, W. R., "Applications of Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry to Coal Analyse", *Anal. Chim. Acta*, 135, 363-368, 1982.
10. Jarbawi, B. and Heineman, W. R.: "Preconcentration of Tranquilizers by Adsorption Extraction at a Wax-Impregnated Graphite Electrode", *Anal. Chim. Acta*, 186, 11-19, 1986.
11. Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D. and Robinson, J., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Harwood Limited, New York, 1990.
12. Copeland, T. R., Christie, J. H., Osteryoung, R. A. and Skogerboe, R. K., "Analytical Applications of Pulsed Voltammetric Stripping at Thin Film Mercury Electrodes", *Anal. Chem.*, 45, 2171-2173, 1973.
13. Osteryoung, R. A. and Christie, J. H., "Theoretical Treatment of Pulsed Voltammetric Stripping at the Thin Film Mercury Electrode", *Anal. Chem.*, 46, 351-354, 1974.
14. Fairless, C. and Bard, A. J., "Hanging Mercury Drop Electrodeposition Technique for Carbon Filament Flameless Atomic Absorption Analysis. Application to the Determination of Cooper in Sea Water", *Anal. Chem.*, 45, 2289-91, 1973.
15. Schiavon, G., Zotti, Toniolo, R. and Bontempelli, G.: "Anodic Stripping Voltammetry in Highly-Resistive Media by Electrodes Supported on Ion-Exchange Membranes", *Electroanalysis*, 3, 527-534, 1991.
16. Bond, A. M.: "Comparison of Fundamental and Second-Harmonic A. C. and Normal, Derivative and Differential Pulse Linear-Sweep and Stripping Voltammetric Methods", *Anal. Chim. Acta*, 74, 163-175, 1975.
17. Velghe, N. and Claeys, A.: "The Use of a Slowly Dropping Mercury Electrode in Anodic Stripping Alternating Current Voltammetry", *J. Electroanal. Chem.*, 35, 229-235, 1972.
18. Underkofler, W. L. and Shain, I., "Microcell for Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode", *Anal. Chem.*, 33, 1966-1968, 1961.
19. Krause, M. S. Jr. and Ramaley, L., "Analytical Application of Square Wave Voltammetry", *Anal. Chem.*, 41, 1365-1369, 1969.

20. Perone, S. P. and Birk, J. R., "Application of Derivative Techniques to Anodic Stripping Voltammetry", *Anal. Chem.*, 37, 9-13, 1965.
21. Solak, A. O., Temizer, A., Altınöz, S. and Özer, D., "Determination of Ranitidine with Adsorptive Stripping Voltammetry", *J. Firat Univ.*, 3, 23-29, 1988.
22. Kır, S., Onar, A. N. and Temizer, A., "Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Midazolam as a Method for Quality Control" *Anal. Chim. Acta*, 229, 145-147, 1990.
23. Altınöz, S., Temizer, A. and Beksac, S., "Determination of Ceftriaxone in Biological Material by Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry", *Analyst*, 115, 873-74, 1990.
24. Altınöz, S. and Temizer, A., "Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Ceftriaxone at a Static Mercury Drop Electrode", *J. Pharm. Sci.*, 79, 351-355, 1990.
25. Altınöz, S., Özer, D., Temizer, A. and Bayraktar, Y., "Determination of Ranitidine in a Biological Material by Using Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry", *Anal. Lett.*, 25, 111-118, 1992.
26. Christian, G. D., "Anodic Stripping Pulsed Voltammetry", *J. Electroanal. Chem.*, 23, 1-7, 1969.
27. Matson, W. R., Roe, D. K. and Carritt, D. E.: "Solvent Extaction and Spectrophotometric Determination of Nickel in High Purity Tungsten or Tusten Trioxide", *Anal. Chem.*, 37, 1595-1603, 1965.
28. Florence, T. M., "Anodic Stripping Voltammetry with a Glassy Carbon Electrode Mercury-Plated", *J. Electroanal. Chem.*, 27, 273-281, 1970.
29. Adams, R. N., "Carbon Paste Electrode", *Anal. Chem.*, 30, 1576, 1958.
30. Covington, J. R. and Lacoste, R. J., "Voltammetric Determination of Monomethylether of Hydroquinone with a Carbon Ceresine Wax Paste Electrode", *Anal. Chem.*, 37, 420-422, 1965.
31. Florence, T. M., "Comparison of Linear Scan and Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Thin Mercury Film Glassy Carbon Electrode", *Anal. Chim. Acta*, 119, 217-233, 1980.
32. Adelaju, S. B. and Chun-Guo, C., "Determination of Copper in Process Manganese Sulfate Electrolyte by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry", *Electroanalysis*, 3, 979-984, 1991.
33. Cushman, M. R., Bennet, B. G., and Anderson, W. C. "Electrochemistry at Carbon Fibers", *Anal. Chim. Acta*, 130, 323-327, 1981.
34. Kaufmann, J. M., Laudet, A., Patriarche, G. J. and Christian, G. D., "The Graphite Spray Electrode and Its Application in the Anodic Stripping Voltammetry of Bismuth", *Anal. Chim. Acta*, 135, 153-158, 1982.
35. Bilewicz, R. and Kublik, Z., "The Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Traces of Iodide with a Hanging Copper Amalgam Drop Electrode", *Anal. Chim. Acta*, 171, 205-213, 1985.
36. Lejeune, R.: "Adsorptive Stripping Voltammetry of Clotiapine at a Hanging Mercury Drop Electrode", *Anal. Chim. Acta*, 256, 59-63, 1992.
37. Wang, J., Tuzhi, P., Lin, M-S and Tapia, T., "Trace Measurements of Antineoplastic Agents Methotrexate by Adsorptive Stripping Voltammetry", *Talanta*, 33, 707-712, 1986.
38. Temizer, A. and Onar, A. N., "Determination of Metrotrexate in Human Blood Plasma by Adsorptive Stripping Voltammetry", *Talanta*, 35, 805-806, 1988.
39. Wang, J., Lin, M. S. and Villa, V., "Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Low Levels of Daunorubicin", *Analyst*, 112, 1303-1307, 1987.
40. Shengshui, H. and Zaofan, Z., "Determination of Traces 6-Amino Penicillanic Acid by Adsorptive Stripping Voltammetry", *Anal. Lett.*, 24, 837-845, 1991.
41. Wang, J., Mahmoud, J. S. and Farias, P. A.M., "Determination of Cardiac Glycosides by Adsorptive Stripping Voltammetry", *Analyst*, 110, 855-859, 1985.
42. Cataldi, T. R. I., Guerrieri, A., Palmisano, F. and Zambonin, P. G., "Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry of Amethopterin at a Static Mercury Drop Electrode and Its Application to Serum Drug Determination of Tetracycline and Oxytetracycline", *Anal. Lett.*, 24, 2171-2186, 1991.
43. Ghandour, M. A. and Ali, A. M.M., "Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Tetracycline and Oxytetracycline", *Anal. Lett.*, 24 (12), 2171-2186, 1991.
44. Zapardiel, A., Lopez, J. A.P., Hernandez, L. and Espartero, A. E.G., "Voltammetric Studies of Psyc-

- hotropic Drugs with Nitro-Groups Determination of Clonazepam in Urine by Adsorptive Stripping Voltammetry", *Anal. Lett.*, 24, 233-248, 1991.
45. Wang, J., Lin, M-S. and Villa, V., "Trace Measurements of Mitomycin C Based on Adsorptive Stripping Voltammetry", *Anal. Lett.*, 19, 2293-2305, 1986.
 46. Wang, J., Farias, P. A.M. and Mahmoud, J. S., "Adsorptive Stripping Voltammetry of Sex Hormones at the Static Mercury Drop Electrode", *Anal. Chim. Acta*, 171, 195-204, 1985.
 47. Adeloju, S. B., Bond, A. M. and Hughes, H. C., "Determination of Selenium, Copper, Lead and Cadmium in Biological Materials by Different Pulse Stripping Voltammetry", *Anal. Chim. Acta*, 148: 59-69, 1983.
 48. Constantini, S., Giordano, R., Rizzica M. and Benedetti, F., "Applicability of Anodic Stripping Voltammetry and Graphite Furnace Atomic-Absorbion Spectrometry to the Determination of Antimony in Biological Matrices: A Comparative Study", *Analyst*, 110, 1355-1359, 1985.
 49. Kinard, J. T., "Diagnosis of Metal Poisoning and Evaluation of Chelation Therapy by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Coupled to a Novel Digestion Procedure", *Anal. Lett.*, 10, 1147-1161, 1977.
 50. Oehme, M., Lund, W. and Jonsen, J., "The Determination of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Human Teeth by Anodic Stripping Voltammetry", *Anal. Chim. Acta*, 100: 389-398, 1978.
 51. Kauffman, J-M, Patriarche, G. J. and Christian, G. D., "A Rapid Determination of Trace Amounts of Bismuth in Urine and Blood Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at the Hanging Mercury Electrode", *Anal. Lett.*, 14, 1209-1220, 1981.
 52. Williams, T. R., Fay, D. R. and Benson, C., "The Determination of Zinc in Human Eye Tissues by Anodic Stripping Voltammetry", *Anal. Chim. Acta*, 75: 250-252, 1975.
 53. Chittleborough, G. and Steel, B. J., "The Determination of Zinc, Cadmium, Lead and Copper in Human Hair by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Hanging Mercury Drop Electrode After Nitrate Fusion", *Anal. Chim. Acta*, 119, 235-241, 1980.
 54. Wang, J., Luo, D. B. and Farias, P. A. M., "The Determination of Bilirubin by Adsorptive Stripping Voltammetry", *J. Electroanal. Chem.*, 185, 61-71, 1985.
 55. Jagner, D., Danielsson, L-G. and Aren, K., "Potentiometric Stripping Analysis for Lead in Urine", *Anal. Chim. Acta*, 107, 15-21, 1979.
 56. Lund, W. and Salberg, M., "Anodic Stripping Voltammetry with the Florence Mercury Film Electrode. Determination of Copper, Lead and Cadmium in Sea Water", *Anal. Chim. Acta*, 76, 131-141, 1975.
 57. Brihaye, C., Gillain, G. and Duyckaerts, G., "Determination of Traces of Metals by Anodic Stripping Voltammetry at a Rotating Glassy Carbon Ring-Disc Electrode", *Anal. Chim. Acta*, 148, 51-57, 1983.
 58. Van den Berg, C. M. G., Nimmo, M., Abollino, O. and Mentasti, E., "The Determination of Trace Levels of Iron in Sea Water Using Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry", *Electroanalysis*, 3, 477-484, 1991.
 59. Gillian, G., Duyckaerts, G., Disteché, A., "Direct and Simultaneous Determinations of Zn, Cd, Pb, Cu, Sb and Bi Dissolved in Sea Water by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry with a Hanging Mercury Drop Electrode", *Anal. Chim. Acta*, 106, 23-37, 1979.
 60. Gilbert, T. R., Hume, D. N., "Direct Determination of Bismuth and Antimony in Sea Water by Anodic Stripping Voltammetry", *Anal. Chim. Acta*, 65, 451-459, 1973.
 61. Blutstein, H. and Bond, A. M., "Trace Zinc Determination in Acid Media by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Hanging Drop Mercury Electrode", *Anal. Chem.*, 48, 759-761, 1976.
 62. Kapanica, M. and Stara, V., "Determination of Amalgam-Forming Metals by anodic Stripping Voltammetry in Solutions Containing Dissolved Oxygen", *Electroanalysis*, 3, 925-928, 1991.
 63. Seelig, P. F. and Blount, H. N., "Experimental Evaluation of Recursive Estimation Applied to Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry for Real Time Analysis", *Anal. Chem.*, 51, 327-337, 1979.
 64. Stryjewska, E. and Rubel, S., "Adsorptive Stripping Voltammetry for Determination of Trace Amounts of Aluminum with Calmagite", *Electroanalysis*, 3, 995-998, 1991.

65. Farias, P. A. M. and Ohara, A. K., "Stripping Voltammetry of Uranium Based on Adsorptive Accumulation of Its 4-(2-Pyridylazo) Rezorcinol Complex at the Static Mercury Drop Electrode", *Electroanalysis*, 3: 985-992, 1991.
66. Wang, J., Farias, P. A. M. and Mahmoud, J. S., "Trace Determination of Lanthanum, Cerium and Praseodymium Based on Adsorptive Stripping Voltammetry", *Anal. Chim. Acta*, 171, 215-223, 1985.
67. Bobrowski, A. and Bond, A. M., "Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Cobalt as an Alpha-Benzil Dioxime Complex in the Presence of an Extremely Large Excess of Zinc", *Electroanalysis*, 3, 157-162, 1991.
68. Diaz-Cruz, J. M., Arrino, C., Esteban, M. and Cassas, E., "Polarography and Stripping Voltammetry of Metal-Polycarboxylate Complexes: Complexes of Cadmium and Zinc with Polyacrylic and Polymethacrylic Acids", *Electroanalysis*, 3, 299-307, 1991.
69. Opydo, J., "The Influence of Complexing Agents on the Effectiveness of Electrochemical Masking with Anionic Surfactants in Anodic Stripping Voltammetry", *Talanta*, 39, 229-234, 1992.
70. Szymanski, A. and Lukaszewski, Z., "Adsorptive Stripping Tensammetry of Commercially Available Oxyethylated Alcohols: Part 2. Surfactants Having C16-C13 Hydrophobe", *Electroanalysis*, 3, 963-972, 1991.
71. Nomura, S., Nozaki, K. and Okazaki, S., "Fundamental Studies on Fast Scan Stripping Voltammetry with a Microelectrode", *Electroanalysis*, 3, 617-624, 1991.
72. Breff, C. M. A., Oliveira Brett, A. M. C. F. and Pereira, J. L. C., "Adsorptive Stripping Voltammetry of Cobalt and Nickel in Flow Systems at Wall-Jet Electrodes", *Electroanalysis*, 3, 683-689, 1991.