

ELEKTROANALÝZA S BISMUTOVÝMI ELEKTRODAMI

IVAN ŠVANCARA a KAREL VYTRÁS

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
Ivan.Svancara@upce.cz*

Došlo 31.3.05, přepracováno 20.10.05, přijato 11.11.05.

Klíčová slova: bismutový film, kompaktní bismut, bismutový prášek, elektrody a elektrodové substráty, příprava, charakterizace, aplikace v elektrochemické rozpouštěcí analýze.

Autoři věnují tento příspěvek prof. Ing. Karlu Štulíkovi, DrSc., u příležitosti jeho významného životního jubilea.

Obsah

1. Úvod
2. Perspektivy bismutových elektrod v elektroanalýze
3. Příprava a vlastnosti bismutových elektrod
 - 3.1. Typy substrátů a jejich konfigurace v podobě bismutových elektrod
 - 3.2. Způsoby vylučování povlaků a příprava bismutových elektrod k měření
4. Využití bismutových elektrod v elektroanalýze
 - 4.1. Některé poznámky k volbě měřicí techniky
 - 4.2. Přehled aplikací v elektronalytických měřeních
5. Výhledy do budoucna

1. Úvod

Jedním z nejvýraznějších směrů moderní elektroanalýzy je vývoj a testování netradičních detekčních systémů s pracovními elektrodami nejrůznějšího typu a konfigurace. Důvodů pro zavádění nových druhů elektrod je celá řada, přičemž nemusí jít nutně jen o snahu dosáhnout co nejlepší selektivity a detekčních schopností, jak bývá celý trend někdy v literatuře zjednodušován (viz např. abstrakta původních prací v databázi „Web of Science“¹).

Dostatečným argumentem může být např. skutečnost, že i osvědčené elektrodové materiály, jež po léta sloužily jak v elektrochemickém výzkumu, tak i v laboratorní praxi, se v současnosti dostávají do pozice problému, který je opakovaně předkládán laické veřejnosti a propírán – někdy

až nekriticky – v masových sdělovacích prostředcích. Učebnicovým příkladem takového stavu je stávající situace kolem kovové rtuti. Ač její údajná vysoká toxicita nebyla nikdy spolehlivě prokázána², dostal se tento kapalný kov do velké nemilosti prakticky ve všech sférách lidské činnosti.

Zareagovat na event. hrozbu všeobecného zákazu používání rtuti, což je již realita např. ve Švédsku³, tak musí i elektrochemici a hledání vhodné alternativy za rtuť se stává hitem základního výzkumu posledních let. Právě jednu z perspektivních náhražek oblíbených rtuťových elektrod představují elektrody z bismutu, a to jak v konfiguraci tenkého povlaku bismutu elektrolyticky vyloučeného na povrchu nosné elektrody, tak v podobě disku z kovového bismutu, popř. elektrodového materiálu s přimíšeným bismutovým práškem. První varianta je v současnosti zdaleka nejběžnější a zpravidla se označuje jako bismutová filmová elektroda (BiFE). Především jí jsou věnovány následující odstavce.

Objev ze šuplíku aneb pohled do krátké historie elektrod s povlakem bismutu

Není dosud příliš známo, že možnost náhrady rtuťových elektrod čidly s tenkým povlakem bismutu byla vůbec poprvé prezentována na fóru mladých analytických chemiků počátkem léta roku 2000 (cit.⁴); širší elektrochemická veřejnost se pak mohla seznámit s BiFE – pod původním názvem „bismutem potažená uhlíková elektroda“ – až o pár měsíců později⁵.

Ještě méně se ví o tom, jak byly elektrody typu BiFE vlastně objeveny a že za tímto krokem stála vlastně náhoda, jak vyplývá ze soukromého sdělení S. B. Hočevara. V jedné laboratoři při úklidu pracovního místa totiž našel voltametrické záznamy z mechanického zapisovače, na nichž byly patrné velmi dobře vyvinuté píky těžkých kovů, získané v roztocích za přítomnosti bismutité soli. Anonymní autor těchto měření, která byla provedena asi rok předtím, však neshledal svoje výsledky natolik zajímavé, aby se jimi dále zabýval, a tak záznamy čekaly v šuplíku celé měsíce, než zaujaly nového nálezcce. Již provedené experimenty stačilo zopakovat, aby se potvrdilo, že systém s ionty Bi^{3+} funguje analogicky jako rtuťové filmové elektrody (MFE) připravované *in situ*⁶. Ty, jak je všeobecně známo, jsou s úspěchem používány v elektrochemické rozpouštěcí („stripping“) analýze již déle než tři desetiletí a poměrně často sloužily i jako náhražka za elektrody na bázi kapalné rtuti^{3,7–10}.

Úvodní sdělení brzy následovaly další příspěvky, které byly věnovány podrobnější charakterizaci BiFE v adsorpční¹¹ a anodické¹² rozpouštěcí voltametii a posléze i možnostem katodické detekce některých redukovatelných organických látek¹³. Zakrátko byly elektrody

s povlakem bismutu poprvé testovány v anorganické stopové analýze metodou interního standardu¹⁴, při vývoji a výrobě nových typů tištěných elektrod¹⁵, nebo u postupů ke zvýšení selektivity pomocí povrchově aktivních látek a polymerních membrán¹⁶.

Celá počáteční etapa byla ve znamení objevitelů BiFE z laboratorů v Las Cruces⁵, z jejichž dílny pocházejí všechny výše uvedené publikace^{11–16}. K dominujícím sdělením Wangova týmu z prvního roku výzkumů s BiFE se brzy připojily práce z rakouského Grazu^{17,18}, referující poprvé o substrátech na bázi uhlíkových materiálů, které bylo možno modifikovat pevným Bi_2O_3 a získat tak zdroj vylučování bismutu bez potřeby přísad bismutité soli do analyzovaných roztoků. (V rámci druhé studie¹⁸ byly zkoušeny rovněž povlaky antimonu vygenerované z Sb_2O_3 , ale získané filmy byly značně nespolehlivé.)

Poznatky Kalcherova týmu a rychle se množící sdělení z Nového Mexika^{19,20} zmobilizovaly jejich soupeřníky v Česku a Polsku a výsledkem byly dvě společné práce^{21,22}, mapující specifika substrátů z uhlíkové pasty pro přípravu a chování příslušných bismutových povlaků. V pohledu na užitečnost BiFE pro měření v režimu rozpouštěcí potenciometrie si notovaly dvě jinak odlišně koncipované studie^{23,24}, v nichž byly BiFE poprvé vyzkoušeny jak v režimu rozpouštěcí analýzy s konstantním proudem (CCSA, cit.²³), tak v režimu klasické potenciometrické rozpouštěcí analýzy (PSA), kde v roli chemického oxidantu vystupovaly samotné ionty Bi^{3+} (cit.²⁴). Poznatky o uhlíkových pastových elektrodách s vyloučeným filmem bismutu (BiF-CPE) ještě doplnila navazující studie²⁵, z části i s výsledky z měření na obdobných čidlech z vytvrzených uhlíkových inkoustů. Poté již o sobě dávají vědět i další pracoviště^{26–28} a jejich zajímavé a aplikačně zaměřené příspěvky naznačily, že etapa průkopnických prací z několika málo laboratorů pomalu končí.

Nicméně i třetí rok existence elektrod typu BiFE byl stále ještě ve znamení aktivit původních týmů, alespoň co se týče publikací v časopisech^{29–33}. V uveřejněných sděleních se dále rozšiřovalo pole působnosti elektrod na bázi povlaků z bismutu, ať již šlo o stanovení na principech adsorpční prekoncentrace a katodické detekce^{29,30}, nebo o snahu podat ucelenější pohled na využitelnost BiF-CPE v rozpouštěcích technikách³¹, měření za extrémních podmínek nevyjímaje³². Objevují se také pokusy o interpretaci chování bismutových filmů pomocí mikroskopických snímků^{30,33}.

V roce 2004 však již bylo možno zaznamenat nástup nových propagátorů BiFE^{34–38}. Paleta stávajících elektrod byla rozšířena o další typy BiFE, konkrétně o čidlo v rotujícím uspořádání³⁴ či o čidlo z kancelářské tuhy³⁵ jakožto levné alternativy zavedených substrátů ze skelného uhlíku. Nové týmy pokračovaly rovněž v nastoupeném trendu spíše aplikačních prací; do této kategorie spadá i pojednání o využití miniaturní integrované elektrodové cely se souborem obměnitelných tištěných elektrod pro analýzu odpadních vod a půdních extraktů³⁶. Podobně

využití lze perspektivně předpokládat i u měření za účinků ultrazvuku, tzv. sonoelektroanalýzy³⁷, nebo u mikroelektrod s povlakem bismutu (BiF- μE), které se osvědčily při stanovení těžkých kovů ve vzorcích nápojů³⁸. Nezháležela však ani pracoviště v Novém Mexiku či střední Evropě a dosavadní databázi příspěvků o BiFE rozšířila o další čtveřici prací^{39–42}, zaměřených na vývoj a validaci metod ke stanovení stop kobaltu³⁹, kobaltu a kadmia v půdních extraktech⁴⁰, olova a kadmia ve vzorcích pitné a mořské vody⁴¹ nebo některých nitrofenolů, v tomto případě vůbec poprvé s využitím průtokového uspořádání⁴².

Spektrum záběru nejnovějších sdělení z roku 2005 – buďto již publikovaných nebo čekajících na zveřejnění v nejbližší době – je ještě širší a pokrývá víceméně rovným dílem aktivity všech výzkumných skupin, které se dosud angažovaly ve vývoji BiFE (cit.^{43–55}) a příbuzných čidel^{56–59}. Některé z nich rozšiřují počet iontů kovů, které jsou potenciálně stanovitelné na BiFE, a tak vedle nových příspěvků k již mnohokrát testované triádě iontů těžkých kovů Zn^{2+} (cit.⁴⁵), Cd^{2+} a Pb^{2+} , příležitostně sledovaným Ti^{+} a Cu^{2+} (cit.⁴⁶), jakožto i dvojici Ni^{2+} a Co^{2+} , přibýly nově Mn^{2+} (cit.⁴⁴), CrO_4^{2-} (cit.⁴³) či Cr^{3+} (cit.⁴⁷), In^{3+} (cit.^{48,49}) a UO_2^{2+} (cit.⁵⁰). V jiných příspěvcích pak byly některé „starší“ poznatky konfrontovány s novými výsledky, což je případ studie funkce membrán z Nafionu (cit.¹⁶ versus cit.⁵¹), výhod měření v režimu square-wave voltametrie (SWV, cit.¹² versus cit.⁵²), uplatnění bismutových filmů v technologii tištěných elektrod (cit.^{15,25} versus cit.^{46,53}) a v neposlední řadě i důkladněji provedených mikroskopických pozorování (cit.^{5,26,33,39} versus cit.⁵⁴). Sérii rozmanitě koncipovaných studií pak uzavírá poněkud kuriózní pokus o uplatnění elektrochemické rozpouštěcí analýzy s BiF-CPE při odhalování stopových koncentrací těžkých kovů v mineralizovaných vzorcích surové ropy⁵⁵.

Na závěr celého odstavce je nutno ještě uvést již citované elektrody na bázi bismutu^{56–59}, které nemají povahu povlaku. Jde o čidla z kompaktního bismutu, tzv. „celobismutové“ elektrody (BiBE, z angl. bismuth bulk electrode^{56,57}) a nedávno navržené uhlíkové pasty, které obsahují určitý podíl velmi jemného bismutového prášku^{58,59}.

Jako každé nové odvětví výzkumu, tak i elektroanalýza s bismutovými elektrodami se již stala tématem přehledových článků. Prvenství v této kategorii lze přiřadit referátu v českém jazyce⁶⁰, v němž byla diskusní část zaměřena na relativně úzký okruh problémů, nicméně vůbec poprvé zde byl prezentován kompletní přehled článků o BiFE. Jinak pojaté přehledy byly sepsány na sklonku loňského roku^{61,62} a pocházejí od dvou publikačně nejpilnějších autorů, v druhém případě od samotného spoluobjevitele BiFE. Zatím posledním je tento příspěvek, jenž svým záběrem, diskutovaným materiálem, počtem citovaných prací a zejména rozsáhlými tabulkami s množstvím původních dat překonává všechny výše citované referáty.

2. Perspektivy bismutových elektrod v elektroanalýze

I letmý pohled na dosavadní bilanci elektroanalýzy s bismutovými elektrodami dokládá, že se tento nový obor za pouhých pět let existence může pochlubit velmi pestrým experimentálním materiálem. A to tak rozmanitým, aby umožnil i komplexnější zamyšlení nad otázkou, jež byla nastolena již v titulu úvodní prezentace⁴ a kterou lze parafrázovat takto: *Může bismut nahradit rtuť v elektroanalytických měřeních aneb mohou se stát bismutové elektrody alternativou elektrodám ze rtuti?* Za relativně krátké období existence bismutových elektrod je zcela objektivní a vyčerpávající odpověď zatím obtížná, ale pro rámcové posouzení možností elektrod z bismutu v elektroanalýze lze již nalézt některé argumenty. Konfrontaci typu „bismut nebo rtuť“, která se bude prolínat celým textem, nelze začít jinak, než přímým srovnáním charakteristických rysů obou elektrodových materiálů, a to s upozorněním na jednotlivé analogie, podobnosti či naopak diametrální odlišnosti.

Fyzikálně-chemické a mechanické vlastnosti

Bismut a rtuť, představující těžké kovy s velmi blízkou atomovou hmotností a relativně nízkou chemickou reaktivitou, mají některé výjimečné fyzikální vlastnosti. U bismutu je to výrazný diamagnetismus a s ním související vzrůst odporu v magnetickém poli, který je vůbec nejvyšší mezi všemi kovy^{63,64}. Zásadně se liší především ve skupenství: rtuť je za normálních podmínek kapalná, zatímco bismut je pevný stříbrolesklý kov s růžovým nádechem. Je však dosti měkký (2,5 v Mohsově stupnici) a ve směsi s některými kovy i velmi lehce tavitelný. Tak např. slitina typu „Bi-Cd-In-Pb-Sn“ má bod tání již 47 °C a používá se ve spouštěcích mechanismech požárních alarmů⁶⁴.

Jako elektrodový materiál nemůže pevný bismut konkurovat kapkám rtuti ve způsobu obnovování povrchu a jeho vrstva se v případě potřeby regeneruje jako u jiných filmových elektrod, popř. tuhých čidel – elektrochemicky (anodickým rozpuštěním, cyklováním) nebo mechanickým otřením. Rovněž přesně definovaná plocha krystalických povrchů bismutových povlaků^{37,54}, popř. kompaktního bismutu^{56,57} je mnohem složitější a lze ji určit pouze přibližně – podle geometrie a konfigurace použité nosné elektrody.

Elektrochemické vlastnosti a polarizační charakteristiky

Bismut je méně ušlechtilý než rtuť $\{E^0(\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}) = +0,280 \text{ V vs SHE, cit.}^{64} (+0,294 \text{ V, cit.}^{24}) \text{ a } E^0(\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}) = +0,788 \text{ V, cit.}^{65}\}$ a v elektrochemické řadě napětí kovů se řadí mezi antimon a měď^{63,64}. Zejména z tohoto důvodu mají bismutové elektrody v porovnání se rtuť omezenější rozsah využitelného potenciálu. Občas publikovaná tvrzení, že katodický potenciálový limit bismutu ve vodných roztocích je srovnatelný se rtuť^{12,61,62} je nutno brát

s rezervou; takové konstatování platí pouze pro bismutové povlaky a rtuťové filmy, zatímco přepětí na větších kapkách rtuti je podstatně větší a k vývoji vodíku dochází až při potenciálech i o půl voltu negativnějších. V elektroanalýze s bismutovými elektrodami se také dosud neobjevila analogie anodických měření na rtuti, využívající ke stanovením tvorby nerozpustných halogenidů Hg_2X_2 , a tudíž nelze hovořit ani o omezeném anodickém rozsahu, jak některé prameny uvádějí⁶¹. A to i proto, že pod pojmem anodická měření obvykle uvažujeme oxidaci látek při kladných potenciálech⁶⁶, kde jsou jak bismutové, tak rtuťové elektrody ze své podstaty nepoužitelné.

Hnací síla při elektrolytickém nahromadování

Do značné míry podobné chování elektrod z bismutu a rtuti v klasické anodické rozpouštěcí voltametrické a příbuzných technikách má původ v samotném mechanismu nakoncentrování během elektrolytické redukce. Vznik amalgámu na rtuti jakožto hnací síly při nahromadování^{7–10}, napodobuje u bismutových elektrod proces vytváření slitin typu $\text{Me}(\text{Bi})_x$ (cit.^{61,62}). A podobně jako rtuť, u níž je mírou účinnosti prekoncentrace tendence daného elementu vytvářet příslušný amalgám, tak i bismut vykazuje rozdílnou afinitu k celé řadě prvků. Tomuto fenoménu, který zřejmě stojí za postřehnutelnými rozdíly v rozpouštěcích charakteristikách některých kovů, bude ještě věnována pozornost v souvislosti s chováním obou typů elektrod v konkrétních případech – při analýze jednotlivých kovů a jejich směsí.

Možné interakce na povrchu bismutu a rtuti

Ve využití principů neelektrolytické akumulace a některých nefaradických jevů při voltametrické či (chrono)potenciometrické detekci mají elektrodové materiály ze rtuti a bismutu srovnatelné vyhlídky. Např. akumulace komplexu Ni^{II} s dimethylglyoximem spontánní adsorpcí byla vyzkoušena již v raném období existence BiFE (cit.¹¹) a na tuto práci postupně navázaly i další^{29,34,40}. Objevilo se již také několik úspěšných pokusů o spojení selektivní adsorpce a mimořádně citlivé elektrokatalytické odezvy^{30,39,43,50}. Do kategorie speciálních interakcí můžeme rovněž zařadit studie, zabývající se vlivem zvýšené teploty^{19,20}, ultrazvuku³⁷ nebo přítomné polymerní membrány^{16,49} na selektivitu a detekční schopnosti elektroanalytických měření s bismutovými elektrodami.

Teoretické zázemí

Jen stěží nalezneme čidlo, jehož vlastnosti a chování by byly tak podrobně zmapovány jako u rtuťových kapkových elektrod. Čtenářům Chemických listů netřeba zdůrazňovat, že lví podíl na tomto stavu má československá elektrochemická škola, a to nejen díky klasikům rtuťové kapky prof. Heyrovskému a prof. Ilkovičovi, ale i četným pokračovatelům z pozdějšího období (viz např. přehled citací v referátech^{67,68}). Ale i ve srovnání se znalostmi o rtuťových filmových elektrodách (MFE), kdy nelze nevzpomenout přínos Florence⁶ a Jagnera⁷, je teoretická výbava

elektroanalýzy s bismutovými elektrodami velmi skromná. V dosavadních příspěvcích, jež se o teoretičtější úvahy pokoušely a které se dají spočítat na prstech jedné ruky (cit.^{12,20,37,39,54}), se vychází většinou z analogie s MFE, popř. některými tuhými elektrodami. Lze však očekávat, že i na tomto poli brzy dojde k posunu vpřed; minimálně jevy spojené s tvorbou již zmíněných slitin a jejich spoi-
 jistost s chováním bismutových elektrod si zvláštní pozornost zaslouží.

Specifika při konstrukci a miniaturizaci elektrod, kombinace s moderní instrumentací

Uvedené technické aspekty uplatnění bismutových a rtuťových elektrod lze rovněž považovat za srovnatelné. Např. i někdy zdůrazňovaný handicap klasických konstrukcí rtuťových kapkových elektrod, kterým je menší spolehlivost v terénních podmínkách⁹, lze odstranit, použijeme-li mikrovariantu HMDE (viz cit.^{67,68}) nebo elektrodu v konfiguraci MFE (cit.^{6–10}). Co se týče bismutových elektrod, i několik málo let jejich užívání ukazuje, že jednotlivé typy BiFE jsou dobře kompatibilní s moderní instrumentací, a to včetně průtokových systémů^{13,30,42,69,70} či přiručních analyzátorů, kde se mohou uplatnit miniaturní integrované tříelektrodové cely, zhotovené technologií sítotisku^{36,46}.

Rozsah použití (flexibilita)

Prozatím nelze objektivně porovnat oblast využitelnosti bismutových elektrod s jejich protějšky ze rtuti, které se intenzivně používají více jak půl století. Vždyť jen pomocí elektrochemické rozpouštěcí analýzy lze na rtuťových elektrodách stanovit na sedmdesát elementů napříč periodickou tabulkou a ještě mnohem větší pole působnosti nabízí elektroanalýza organických látek a biologicky aktivních sloučenin^{67,68}.

Na elektrodách z bismutu byly prozatím navrženy či alespoň předběžně testovány metody ke stanovení čtrnácti prvků: Zn, Cd, Pb, Tl, In, Sn, Sb, Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Mo a U. Oblast elektroanalýzy organických a biologicky důležitých sloučenin zůstává dosud prakticky netknuta, odhlédneme-li od několika víceméně pokusných měření s aromatickými nitrolátkami^{13,42}, molekulami DNA^{57,71,72} či s nepřímým monitorováním insulinu⁷³.

Toxikologie bismutu a rtuti

Vzájemnou konfrontaci elektrodových materiálů z bismutu a rtuti lze uzavřít jejich charakterizací z pohledu toxikologie. Vedle všeobecné povědomosti o účincích rtuťnatých sloučenin a rozporuplných údajů o toxicitě elementární rtuti² je však nutné uvést na pravou míru některá fakta z úvodu referátu. Jde o mnohdy černobílé vidění zastánců bismutových elektrod, kteří ve svých textech líčí bismut a jeho sloučeniny jako takřka neškodné látky se zanedbatelným dopadem na životní prostředí a lidské zdraví. Tyto tendence asi nejlépe vystihuje termín, který se nedávno v této souvislosti objevil a jenž prezentuje bismut jako „zelený“ („green“) elektrodový materiál⁶². Zalistuje-

me-li ovšem v literatuře, která se toxikologickými aspekty zabývá hlouběji, zjistíme, že skutečnost je poněkud jiná. Některé prameny^{64,74} uvádějí, že klinicky prokázané otravy sloučeninami bismutu připomínají některými rysy intoxikace olovem nebo i rtutí. Podobnost je nejen ve způsobu otravy (orálně, kontaktem s pokožkou), příslušných symptomech (nadměrné slinění, žaludeční problémy, povlaky na dásních) či v možnosti chronického průběhu, ale i v tom, že za zvlášť jedovaté platí organokovové deriváty $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ a $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Toxicita bismutitých solí je dávana do souvislosti s neobyčejnou adsorpční schopností iontů Bi^{3+} (cit.⁶⁴). V elektrochemii si této vlastnosti mimochodem povšiml již objevitel uhlíkových pastových elektrod Adams a popsal ji jako „paměťový efekt“; mimořádnou přilnavost Bi^{3+} také dobře znají v laboratořích pro stopovou analýzu, kde po práci se stanovením těchto iontů museli řešit přetrvávající problémy s jejich všudypřítomným výskytem: v laboratorním nádobí, v cizích roztocích, ale i v nábytku či dokonce na stěnách místnosti, která byla vybavena přetlakovým filtračním zařízením (viz odkazy v práci⁷⁵).

Na druhou stranu je však nutno dodat, že samotný bismut není toxikologicky hodnocen vůbec^{64,74} a že sloučeniny bismutu způsobují vážnější otravy až ve vyšších dávkách (viz hodnoty LD_{50} v literatuře⁶⁴), z čehož se dá usuzovat, že v porovnání s dalšími těžkými kovy je míra toxicity bismutitých solí přece jen nižší. Tomu nakonec odpovídají i statistiky o jejich poměrně masivním využívání v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, ačkoliv také zde lze v posledních letech zaznamenat u výrobců jistou zdrženlivost^{63,64}.

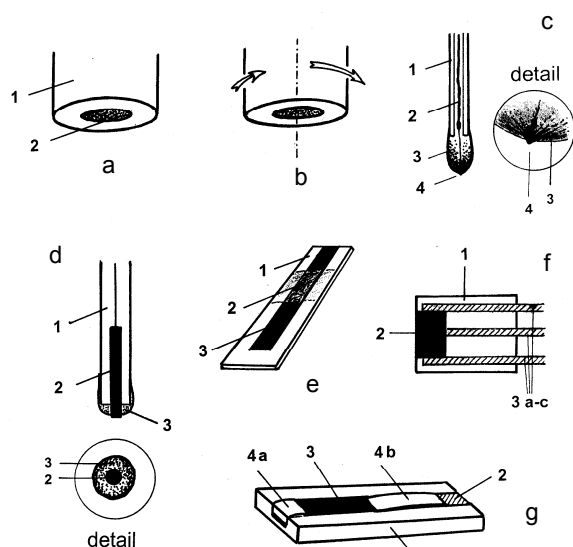
Rada výše uvedených údajů ukazuje na jisté analogie se rtutí, čímž se jen potvrzuje, že hodnocení toxicity těžkých kovů v elementárním stavu vedle jejich sloučenin je značně problematické a vyžaduje přinejmenším obezřetnější formulace.

3. Příprava a vlastnosti bismutových elektrod

Z pohledu vývoje nového typu elektrody či senzoru je období pouhých pěti let stále ještě počáteční etapou, v níž se vhodné typy a konfigurace teprve hledají. To platí dvojnásob pro elektrody s povlaky kovů, jejichž výsledné vlastnosti závisí na souhře celé řady faktorů, počínaje volbou nosné elektrody (substrátu) a způsobu přípravy filmu. Následující odstavce dokládají, že i v tomto ohledu nabízejí elektrody na bázi bismutového filmu a kompaktního bismutu pestrou paletu možností.

3.1. Typy substrátů a jejich konfigurace v podobě bismutových elektrod

Obr. 1 zachycuje schematicky konfigurace všech elektrod, které byly dosud použity jako substráty pro povlaky bismutu nebo posloužily jako nosný element pro kompaktní kovový bismut nebo uhlíkové matrice



Obr. 1. Přehled použitých konfigurací bismutových elektrod; a) diskové elektrody: GCE, CPE, IGE a BiBE (1 – tělo z PTFE, 2 – disk: $\varnothing = 2\text{--}4\text{ mm}$); b) GCE-RDE; c) CF μ E (1 – skleněná tyčinka, 2 – kontakt z Cu-drátku, 3 – epoxidová pryskyřice, 4 – uhlíkové vlákno); d) PLE (1 – nástavec, 2 – grafitová tuha: $60 \times 0,5\text{ mm}$, 3 – epoxidové těsnění); e) SPE (proužková varianta; 1 – keramický nosič: $40 \times 10 \times 0,5\text{ mm}$, 2 – izolační vrstvička laku na nehty, 3 – uhlíkový inkoust); f) EH-CPE (1 – korpus z plastu, 2 – uhlíková pasta, 3a–c – tři topná tělesa z mědi); g) GrE (1 – hranolek z PTFE: $40 \times 10 \times 2\text{ mm}$ s podélným žlábkem: $40 \times 3 \times 1\text{ mm}$, 2 – mosazný kontakt, 3 – náplň z uhlíkové pasty, 4a,b – dvě plastové vložky. Význam použitých symbolů a zkratk: viz příslušný seznam

s přimíšeným práškovým bismutem, popř. pevným Bi_2O_3 .

Diskové elektrody (obr. 1a). Představují zdaleka nejrozšířenější typ nosiče pro povlaky bismutu. Mezi jednotlivými alternativami prozatím dominují komerčně vyráběné elektrody ze skelného uhlíku (GCE) s kruhovými disky o průměru 2 až 3 mm, jejichž výhodou je snadná dostupnost a spolehlivost, je-li jejich pracovní povrch náležitě vyleštěn a ošetřen^{61,62}. Vyzdvihována je i výborná adheze bismutu na GCE, kterou lze dále zlepšit elektrochemickou aktivací – cyklováním – před vlastním vylučováním filmu.

Levnější alternativou může být elektroda z grafitu impregnovaného voskem, IGE (cit.²⁷) nebo grafitová tuha v pouzdře z Teflonu (PLE, cit.³⁵, obr. 1d), které nevyžadují takovou péči při obnově povrchu, ale mají poněkud vyšší pozadí. V druhém případě je však nutno vzít v potaz podstatně menší plochu elektrody, ale i skutečnost, že pórovitá tuha s vyloučeným povlakem bismutu může vykazovat značné adsorpční schopnosti (tomu nasvědčují také šavlovitě zahnuté závislosti signálu na době akumulace v původní práci³⁵).

Roli elektrodového substrátu s diskem mohou zastávat i měkké uhlíkové pasty, ať již v klasickém složení jako binární směsi grafitového prášku a minerálního či silikonového oleje^{21,24} nebo i speciálně modifikované přidávkem další látky^{21,22,58} (viz dále). Konečně do podoby disku o průměru 4 mm lze upravit i roubík kovového bismutu a zhotovit tak celobismutovou elektrodu, BiBE, která je prezentována jako nový typ tuhého čidla pro elektroanalytické aplikace⁵⁶. Termín „nový“ pochází od autorů, kteří ve svém hodnocení nezohlednili, že prakticky téže povahy je i elektroda typu Bi/ Bi_2O_3 (cit.⁷⁷), používaná pro měření pH v dobách, kdy první skleněné elektrody ještě nedovolovaly spolehlivou indikaci v roztocích o vysoké alkalitě. V této souvislosti je nutno uvést, že tyto elektrody byly konstruovány i jako grafitové tyčinky s povlakem bismutu⁷⁷, tzn. v podobě připomínající současné typy BiFE. U elektrod z roubíku bismutu příliš nezaujala nutnost důkladné chemické či mechanické regenerace povrchu⁷¹, a proto se BiBE nakonec doporučuje používat s elektrolytickou vyloučenou vrstvičkou Bi_2O_3 (cit.⁵⁶), jež je částečně vodivá a z níž lze povlak bismutu v případě potřeby připravit i během vlastního měření postupem *in situ*.

Rotující disková elektroda (GCE/RDE, obr. 1b). Zatímco elektrody tohoto druhu našly značnou oblibu v elektrochemických studiích pro přesně definované hydrodynamické podmínky⁶⁶, v praktické elektroanalýze není jejich používání tak časté a nejinak tomu je i v případě BiFE. Autoři dodnes jediného příspěvku⁴⁷ odůvodňují použití rotující elektrody kinetickými vlivy u sledované reakce, která při studiu mechanismu vyžadovala velmi efektivní transport látky k elektrodě, dosažitelný při 2500 až 3000 ot min⁻¹.

Vláknové a drátkové mikroelektrody (obr. 1c). Obliba miniaturních elektrod v moderní elektroanalýze má reflexi i mezi bismutovými elektrodami. Nosné elektrody, laboratorně zhotovené z uhlíkových vláken^{5,20,28,38,41} a platinových či zlatých drátků^{6,20,28,41}, se osvědčily především v kombinaci s bismutovými povlaky vyloučenými *in situ*. Jednotlivé μ -elektrody pak více či méně prokázaly přednosti, které se od nich očekávaly: funkčnost ve vysoce zředěných roztocích, nižší příspěvek kapacitního proudu k celkovému signálu, efektivní přenos hmoty bez nutnosti nucené konvekce (tj. míchání) a v neposlední řadě i dobrou kompatibilitu s miniaturními celami průtokových detektorů⁶². Masovějšímu rozšíření μ -BiFE však budou stát v cestě méně praktické postupy regenerace většiny substrátů, kde je nutno mít neustále na paměti jejich malou mechanickou odolnost.

Tištěné elektrody a integrované elektrodové cely (obr. 1e). Nástup tištěných elektrod, SPE, neminul ani oblast elektroanalýzy s BiFE; mezi prvními testovanými substráty byly právě elektrody vylisované na tiskařských strojích^{15,17,18}. Jejich předností se měly stát především možnosti výroby ve větších sériích s jednorázovou aplikací každého senzoru, využití principu přímé modifikace uhlíkových matic a díky planární konfiguraci spolu s malými rozměry i použití při měřeních v proudících kapalinách. Slibná je i perspektiva malých integrovaných cel, které na ploše $1,3\text{ mm}^2$ zahrnují kompletní tříelektrodový systém: pracovní a pomocnou uhlíkovou elektrodu a referentní čidlo v podobě vytvrzené kaše z 85 % Ag + 15 % AgCl.

U tištěných substrátů pro filmy bismutu je také co zlepšovat, např. u varianty z obrázku jsou to detekční schopnosti a reprodukovatelnost odezvy proužků ze stejné šarže²⁵.

Elektricky vyhřívané elektrody (obr. 1f). Zajímavou konstrukcí, připomínající vzhledem průtokový detektor, se může pochlubit elektrodový korpus, vyvinutý speciálně pro měření za zvýšené teploty. Systém tří odporových tělísek umožní vyhřát bezprostřední okolí elektrodové náplně – buď z uhlíkové pasty¹⁹ nebo kovového bismutu^{71,72} – až na 60 °C, čímž se např. při elektrolytické akumulaci těžkých kovů docílí transportních podmínek srovnatelných s míchanými roztoky. Otázkou zůstává, zda zvýšená teplota nemůže stimulovat některé nežádoucí procesy, které zhorší kvalitu použitého elektrodového materiálu; v případě uhlíkové pasty její pozvolné vysoušení a u kovového bismutu možnou oxidaci a hydrolyzu povrchové vrstvy.

Žlábkové („korýtkové“) elektrody s uhlíkovou pastou (GrE, obr. 1g). Představují prozatím poslední specifický typ substrátu, který byl použit pro testování bismutových povlaků. Jde o jakýsi hybrid^{69,70} mezi klasickou CPE a proužkovou variantou SPE, jejíž design byl i původní předlohou. GrE lze doporučit pro měření, kde je předmětem zájmu studium složení substrátu, protože výměna uhlíkové pasty je pohodlnější a mnohem rychlejší než u tradičních pouzder. Pro svoji geometrii a menší velikost mají žlábkové elektrody dobré vyhlídky i jako součást detekčních cel pro měření v průtoku a to hned ve třech různých formách – s běžnou (nemodifikovanou) uhlíkovou pastou jako BiF-GrE nebo s chemicky modifikovanými pastami v podobě Bi₂O₃-GrE, resp. Bi-GrE.

3.2. Způsoby vylučování povlaků a příprava bismutových elektrod k měření

Vedle nosné elektrody je způsob přípravy aktivní vrstvy bismutu dalším důležitým činitelem, který určuje výsledné vlastnosti daného typu BiFE popř. BiE. Ve většině je rozhodování o příslušném režimu vylučování do značné míry usnadněno zamýšleným použitím elektrody, tj. požadavky konkrétní metody a možnostmi uvažované měřicí techniky^{8,10,61,62}.

Režim vylučování *in situ*

Nejběžnější variantou režimu *in situ* je postup, kdy se povlak (film) kovu na elektrodě vylučuje elektrolyticky přímo v měřeném roztoku, a to simultánně s analytem či analyty za podmínek prekoncentračního kroku anodické rozpouštěcí voltametrie a příbuzných technik.

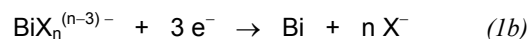
Tento způsob je nejfrekventovanější i co se týče přípravy bismutových filmových elektrod. Zdrojem bismutu je vhodná disocijící sůl, obvykle Bi(NO₃)₃, přidávaná do analyzovaných roztoků o koncentraci alespoň 10× až 20× vyšší, než jsou očekávané koncentrační úrovně stanovených iontů^{21,61,62}. Redukce bismutité soli *in situ* se provádí potenciostaticky, tj. za konstantního potenciálu, který musí být natolik negativní, aby umožnil nejen vylou-

čení samotného filmu, ale i redukci všech ostatních stanovených iontů. Při analýzách v režimu *in situ* bývá potenciál depozice volen v intervalu –1,4 až –1,0 V vs Ag/AgCl, což jsou hodnoty dostatečné pro většinu běžných iontů, včetně Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Tl⁺ a Cu²⁺. Ve výjimečných případech, např. pro vylučování a reoxidaci manganu^{31,44}, se lze setkat i s depozicemi za hranicí –1,7 V vs Ag/AgCl. Povlaky bismutu vylučované *in situ* obvykle poslouží pouze pro jedno měření a v závěru rozpouštěcího kroku jsou z povrchu elektrody odstraněny elektrochemicky, tj. aplikací potenciálu, který umožní oxidaci a tím i rozpouštění bismutu z povrchu elektrody. Při následném měření je pak povlak bismutu během koncentračního kroku vytvořen znovu a jsou-li jeho podmínky konstantní, pak i kvalita a chování nového povlaku jsou srovnatelné s předchozím(i). Tento princip není výlučně spjat s BiFE, nýbrž pochází ze zkušeností se rtuťovými filmy^{6–10}.

V elektroanalýze s bismutovými elektrodami nalezla mimořádnou oblibu nosná média na bázi octanového pufru^{61,62} (odhadem až 90 % původních studií a aplikačních měření bylo prováděno ve zředěných roztocích CH₃COOH + CH₃COONa s pH 4,0 až 4,5; viz také tabulky v odst. 4). V elektrolytech tohoto složení, jež mají zanedbatelné komplexotvorné schopnosti⁷⁸, lze přípravu bismutových povlaků v režimu *in situ* vyjádřit triviální rovnicí

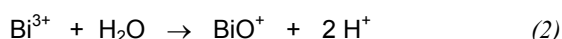


U roztoků obsahujících komplexotvorné anionty jako např. chloridy a bromidy²⁴ nebo hydroxidy³² se povlak bismutu při depozici *in situ* vytváří podle obecného schématu



(kde X = Cl, Br nebo OH),

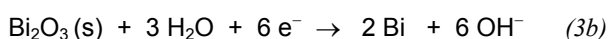
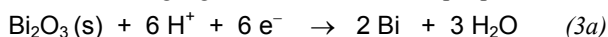
jenž naznačuje, že v takových případech je vhodné volit poněkud negativnější potenciály pro účinné vyredukování bismutu z příslušných komplexů (avšak vzhledem k jejich relativně nižší stabilitě nejde o nijak dramatické rozdíly v porovnání s médii typu octanového pufru²⁴). V souvislosti s měřeními v režimu *in situ* je nutno ještě upozornit na nebezpečí nevratné hydrolyzy bismutité soli^{31,61,62}



v měřeních, kde jsou tendence zvolit velmi nízké koncentrace Bi³⁺ (např. při stopové analýze) nebo elektrolyty o větším zředění, jaké se používají při experimentech s mikroelektrodami.

Bismutové elektrody nabízejí i druhou možnost přípravy a měření v režimu *in situ*. Jedná se o čidla, jejichž charakter dovolí modifikovat původní elektrodový materiál vhodnou sloučeninou bismutu, ze které se kov ve formě povlaku vyredukuje rovněž v průběhu měření – při nahromadovacím kroku. První praktickou realizaci takového přístupu předvedl Kalcher se spolupracovníky^{17,18} s využitím pevného oxidu bismutitého, Bi₂O₃(s), který byl přimíchán v množství 1 až 5 % hm. do uhlíkové matrice. Na povrchu takto modifikovaných uhlíkových past^{21,22,25} a uhlíkových inkoustů⁵³ se povlak bismutu vytváří při –1,0

až $-0,8$ V vs Ag/AgCl, a to v závislosti na pH prostředí:



Jelikož hodnoty potenciálů pro transformaci oxidu bismutitého na kovový bismut jsou srovnatelné s potenciály redukce iontů Bi^{3+} během klasické depozice *in situ*, senzory typu Bi_2O_3 -CPE a Bi_2O_3 -SPE nevyžadují žádné speciální podmínky. Naopak – ve srovnání s dalšími typy BiFE jejich použití měřicí postupy ještě zjednoduší, protože elektrody modifikované Bi_2O_3 nepotřebují v analyzovaných roztocích žádnou bismutitou sůl. Přes tuto nespornou výhodu jsou však dosavadní výsledky s těmito elektrodami spíše za očekáváním, a to kvůli vyššímu pozadí, které může mít příčinu v přílišné heterogenitě obou elektrodových materiálů, ale i ve výše uvedené redukci (3a,b), probíhající ve dvou různých fázích. Jistá zlepšení a zároveň zajímavé anomálie v reakční kinetice anorganických i organických oxidačně-redukčních systémů nabízí obdobná konfigurace – kompaktní bismut s anodicky vyloučeným povlakem Bi_2O_3 (cit.⁵⁶).

Depozice z pokovovacích roztoků (režim vylučování *ex situ*)

Vylučování bismutových povlaků ze speciálních pokovovacích (plating) roztoků bylo poprvé popsáno při přípravě BiFE pro stanovení niklu adsorpční voltametrií s katodickou detekcí v komplexu s dimethylglyoximem¹¹, jehož tvorba vyžaduje zásadité prostředí a kde tradiční depozice *in situ* nepřichází v úvahu z důvodů hydrolyzy iontů Bi^{3+} . Vylučování na předem vyleštěné GCE probíhalo v nemíchaném roztoku 0,1 M octanového pufru s 0,1 g l⁻¹ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ při potenciálu $-1,0$ V vs Ag/AgCl po dobu 8 min. Pro takto zhotovené povlaky či filmy je charakteristické, že jsou mnohem kompaktnější a stabilnější než u depozice *in situ* a mohou proto být používány pro celou sérii měření^{8–10}, podmínkou však je, aby v průběhu rozpouštěcího kroku nedocházelo k jejich oxidaci. Tyto důvody pak vedly některé skupiny k otestování externího vylučování bismutu i pro potřeby anodické rozpouštěcí voltametrie, ASV (cit.²¹). Při návrhu složení příslušných pokovovacích lázní se nejprve vycházelo z analogie s MFE a komerčně dodávaných roztoků⁷⁹ pro rozpouštěcí (chrono) potenciometrii⁸⁰, které jsou silně kyselé a obsahují vyšší koncentrace chloridů, jejichž komplexotvorné účinky údajně stojí za vysokou reprodukovatelností takto připravených rtuťových filmů^{7,9}. K přípravě BiFE pro anodická měření se však podobné roztoky – např. 0,5 M HCl + 0,001 M BiCl_3 (cit.²¹) – příliš neosvědčily, a to ani při použití potenciálu depozice $-0,5$ V, u něhož se ještě tolik neprojevuje vysoká acidita roztoku a možný vliv vylučování vodíku.

S příliš kyselými pokovovacími médii nebyly dobré zkušenosti ani později^{31,41}. Důvodem může být paradoxní zjištění, že pro redukci iontů Bi^{3+} , jež jsou nejstálejší právě v silně kyselých roztocích⁶⁴, se vysoká acidita analyzovaných roztoků nedoporučuje⁸¹. Poslední zkušenosti ukazují, že vhodným médiem k externímu vylučování pro anodická

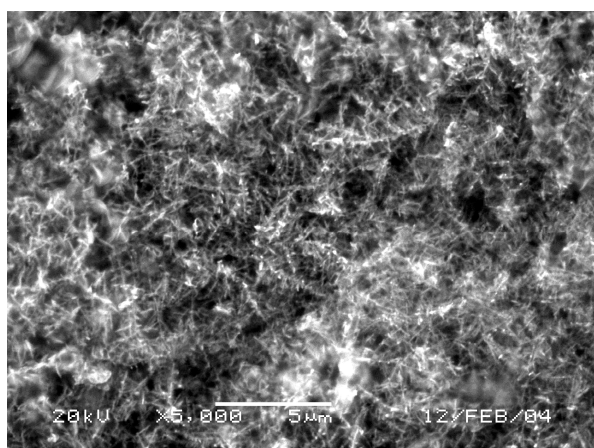
měření je koncentrovanější octanový pufr s malým množstvím bromidu, např. 0,2–0,5 M $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} + 1 \cdot 10^{-5}$ M KBr (cit.⁵⁹). Je však pozoruhodné, že i vysoká acidita vylučovacích roztoků není na závadu u povlaků pro katodická měření. Dokazují to i práce Bobrowského a spol., kteří modifikovali starší předpis⁸² a navrhli lázeň o složení 1 M HCl + 0,5 M LiBr + 0,02 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, jež posloužila k přípravě BiFE pro detekci extrémně nízkých koncentrací kobaltu^{30,39}. Roztoky téhož typu byly použity i ke studiu procesu vylučování bismutu^{39,54}. Také v těchto případech se osvědčila především přítomnost halogenidového iontu.

Příprava povrchů elektrod na bázi kovového bismutu

Oba typy elektrod, které nefungují na bázi bismutového povlaku, diametrálně odlišuje způsob přípravy k měřením. U čidel z kompaktního bismutu jde o poměrně zdoluhavé operace: čištění povrchu mechanickou cestou a ještě v ultrazvuku⁵⁶ nebo až pětiminutová chemická regenerace skoro po každém záznamu⁵⁷. Ve srovnání s těmito procedurami je příprava povrchu uhlíkových past s práškovým bismutem velmi snadná a rychlá. Vrstvu použité pasty stačí lehce setřít a Bi-CPE je okamžitě připravena k dalším měřením, přitom vlastnosti uhlíkových past s obsahem 8 až 33 % Bi jsou prakticky neměnné po řadu dní⁵⁸. Poněkud důkladnější ořez vyžaduje bismutová pastová elektroda (BiPE, cit.⁵⁹), a to kvůli svému hrubšímu povrchu. Ačkoliv výsledky měření s touto elektrodou nebyly valné, použitá směs 1,0 g bismutového prášku a 0,25 ml silikonového oleje za zmínku určitě stojí. Představuje totiž unikátní druh elektrodového materiálu – pastu, která může fungovat i bez uhlíkového prášku.

Mikrostruktura povlaků bismutu

Strukturní povaha bismutových povlaků a jejich souvislost s elektrochemickými vlastnostmi byla předmětem zájmu již od samotného počátku existence BiFE (cit.^{5,26,33,37,39,51,54,61,62}), což je jen další z řady podobných rysů s MFE. Jako nástroj k pozorování vyloučených bismutových filmů posloužily techniky optické mikroskopie (OM, cit.⁵¹), elektronové mikroskopie (SEM, cit.^{5,26,39,54}) a mikroskopie atomových sil (AFM, cit.³⁷), někdy i v kombinaci s rentgenovou sondou pro přímou analýzu složení povrchových vrstev^{39,54}. Jednotlivé studie se většinou shodly v tom, že povlaky bismutu jsou složitá uskupení krystalické povahy, jejichž struktura závisí na podmínkách depozice ještě více, než je tomu u rtuťových filmů. Zatímco ve vrstvách rtuťových mikrokuliček o víceméně pravidelném uspořádání se mění hlavně jejich poměrná velikost a četnost na dané ploše, u povlaků bismutu byly zaznamenány i výrazné rozdíly v jejich celkové morfologii. Např. bismut vyloučený z acetátového prostředí připomíná filmy rtuti – vytváří miniaturní objekty šedivého zbarvení a nepravidelného tvaru, rozestě se po povrchu použitého substrátu^{5,26,54}. Kompaktnější vrstvy, vyredukované z prostředí halogenidových komplexů^{39,54,82}, již nabývají pravidelnějších rysů a romboedrické (klencové) krystaly bismutu^{63–65} získávají charakteristický vzhled, připomíná-



Obr. 2. Mikrostruktura povlaku bismutu vyloučeného na uhlíkové pastě; Experimentální podmínky: p.r.: 0,5 M HCl + 0,005 M BiCl₃ (pH 0,3), $t_{\text{DEP}} = 120$ s, $E_{\text{DEP}} = -0,5$ V vs Ag/AgCl, SEM (zvětšení: 1 : 5 000)

jící shluk jehliček či větvičky jehličnanu. Toto přirovnání dokládá i obr. 2 se snímkem povrchu povlaku vyloučeného externě z média na bázi chloridů. Výsledky mikroskopických studií nasvědčují, že některé rozdíly v chování bismutových a rtuťových elektrod lze vysvětlit právě odlišnou mikrostrukturou – a to poměrně členitým povrchem bismutových povlaků v porovnání s přece jen uspořádanějšími strukturami rtuťových filmů^{6–10} nebo takřka ideálně hladkým povrchem rtuťových kapkových elektrod^{67,68}.

3.3. Základní elektrochemické charakteristiky bismutových elektrod

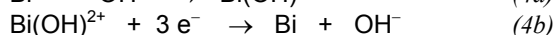
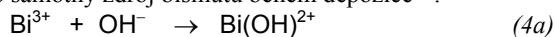
Polarizovatelnost a operační schopnosti v závislosti na složení nosných médií

Tabulka I přináší souhrnný přehled charakteristických polarizačních dat a příbuzných údajů pro všechny základní typy elektrod s bismutovými povlaky nebo s kovovým bismutem. V obecnějším pohledu lze elektrody na bázi bismutu charakterizovat jako čidla se slušným operačním rozsahem v oblasti záporných potenciálů, který je většinou širší, než nabízejí běžné pevné elektrody z drahých kovů či uhlíkatých materiálů. V elektrochemické rozpouštěcí analýze (ERA) je použitelný rozsah potenciálů, tzv. „potenciálové okno“, určen na jedné straně probíhající vývojem vodíku, což platí pro polarizaci v obou směrech, zatímco u anodického záznamu je limitní hranicí rozpouštění bismutu. Na tomto místě někteří autoři upozorňují na výjimku, kterou je detekce mědi na BiFE v režimu ASV (cit.^{12,61,62}). Jelikož potenciál reoxidace Cu → Cu²⁺ je pozitivnější než u reakce Bi → Bi³⁺, pík Cu leží až za signálem Bi a vlastní detekce probíhá mimo operační rozsah BiFE. Z tohoto důvodu lze oprávněně namítat, že se nejedná o měření na bismutovém filmu, ale o simultánní reoxidaci bismutu a mědi na povrchu použitého elektrodového substrátu.

Zvláště varianty BiFE připravené v režimu *in situ* je nepochybně diskontinuita použitelnosti v závislosti na pH elektrolytu. Při prostudování jednotlivých polarizačních charakteristik a příslušných poznámek nelze přehlédnout, že tento typ BiFE byl dosud použit v rozmezí pH 1,0–6,5 a poté až 12,0–13,5. Zbývajících interval, tj. pH 7–12, zůstává pro měření po depozici *in situ* jakýmsi „tabu“, protože v těchto roztocích dochází k prokazatelné hydrolyze Bi³⁺ (cit.³¹), přičemž vzniklé precipitáty soli bismutyly za daných podmínek povlaky bismutu netvoří, nebo vznikají filmy natolik tenké, že jsou zcela nefunkční⁴¹. Je však nutno znovu zdůraznit, že se jedná o specifický rys režimu *in situ*; silnější bismutové povlaky vyloučené externě (popř. povrchy elektrod z kovového bismutu) lze používat i v zásaditých roztocích, aniž by byly zaznamenány výraznější projevy nestability^{11,29,30,34}.

Zkušenosti a výsledky velké většiny publikovaných prací ukazují, že jako optimální prostředí pro měření s bismutovými elektrodami, a to se všemi typy bez výjimky, jsou nosná média s pH 4 až 5. Elektrolyty s tímto pH, tedy zejména octanové pufrы o koncentracích 0,05 až 0,2 mol l⁻¹, jsou ještě dostatečně kyselé na to, aby zabránily nežádoucím hydrolytickým pochodům a na druhou stranu již nemají takovou aciditu, aby byla měření poznamenána problémy s vylučováním vodíku při aplikování negativnějších potenciálů^{61,62}. Do oblasti nižších pH spadají zředěné roztoky HCl a HNO₃, které se příležitostně uplatnily ve směsi se solemi buď pro přípravu médií s komplexotvornými účinky²⁴ nebo v podobě vzorků okyselených na pH 1–3 kvůli potlačení matricového efektu^{28,36,38,44,45}.

Funkčnost BiFE připravených *in situ* při měřeních v silně alkalických roztocích je další zajímavostí. Hydrolyza bismutitých iontů při pH > 12 již nenastává, protože hydroxidový anion váže Bi³⁺ do komplexů, jež pak slouží jako samotný zdroj bismutu během depozice³²:



Na vzrůstu a posunu rozpouštěcího píku bismutu bylo prokázáno, že účinnost vázání iontů Bi³⁺ do hydroxokomplexů dle příkladu reakce (4a) vzrůstá s rostoucí koncentrací NaOH či KOH v roztoku. Lze předpokládat, že vznikají i vyšší a stabilnější komplexy, nebo dokonce polynukleární struktury typu Bi_n(OH)_m^{(m-3n)-} (cit.⁷⁸). Komplexotvorné schopnosti aniontu OH⁻ se samozřejmě projeví i na dalších iontech přítomných ve vzorku, což nabízí i nové možnosti jejich vzájemného rozlišení. Celý postup tentokrát nemá alternativu v případě MFE připravovaných *in situ*, jelikož hydroxidy srážejí rtuťnaté soli jako hydratovaný oxid HgO · n H₂O a rtuťové filmy se v roztocích alkalických hydroxidů prakticky nevytvářejí³².

Rozpouštěcí charakteristiky kovů a některé příbuzné aspekty

V tabulce II jsou shrnuty rozpouštěcí charakteristiky všech kovů, které byly dosud na bismutových elektrodách analyzovány některou z technik ERA. Vybrány byly tako-

Tabulka I

Polarizační charakteristiky bismutových elektrod v různých nosných elektrolytech

Nosný elektrolyt ^a (médium)	pH exp. ^b	Polarizační data		Experimentální parametry ^a		Specifikace pozadí kritériem “S _N / S _{N(K)} ” ^c Další poznámky	Lit.
		E _K ^c [V]	E _{Bi} ^d [V]	Typ elektrody (režim depozice)	Technika (mód)		
0,1 M H ₂ SO ₄	1,2	–1,20	–0,11	BiF-CPE (<i>in situ</i>)	ASV (DP)	nízká úroveň po- zadí: < 10 %	31
0,1 M HClO ₄	0,9	–1,05	+0,01	BiF-CPE (<i>in situ</i>)	ASV (DP)	zvýšená úroveň pozadí: 10–20 %	31
0,1 M HCl	0,9 až 1,1	–1,05 až –0,80	–0,10 až +0,05	BiF-GCE, CPE, CFiμE, BiBE (<i>in situ</i> , --)	A(C)SV (DP, SW)	< 10 %	13, 28 31, 56
0,01–0,1 M HNO ₃	1,0 až 2,0	–1,10 až –1,00	–0,05	BiF-CPE, BDDE (<i>in situ</i>)	ASV (DPV)	10–20 %	31, 44
0,01–0,2 M octanový pufr (AcP)	4,2 až 5,0	–1,4 až –0,80	–0,25 až –0,05	BiF-GCE, CPE, PLE, CFi–, AuμE Bi-CPE, BiBE, GrE, BiF-GCE+Nf (<i>in</i> , <i>ex situ</i> , --)	CV (LS) ASV (DP, SW) SP (PSA, CCSA)	< 10 %, 10–20 %	5, 12, 13, 28, 31, 35, 40, 41, 51, 56, 57, 69
0,2 M CH ₃ COONa	6,0 až 8,0	–1,50 až –1,30	> –0,3	BiF-GCE, BiBE (<i>ex situ</i> , --)	ASV (SWV)	< 10 %, 10–20 %	43, 56
0,2 M vinanový pufr	6,2	–1,30	–0,35	BiF-CPE (<i>in situ</i>)	ASV (DPV)	> 20 %; vysoké pozadí	31
0,2 M KCl	6,5	> –1,4	–0,20 až –0,03	BiF-CPE (<i>in situ</i>)	ASV (DPV)	10–20 %	31
0,1 M NaCl	6,7	> –1,4	–0,20 až –0,03	BiF-CFiμE (<i>in situ</i>)	ASV (DPV)	10–20 %	28
0,1–0,2 M fosfátový pufr	7,0 až 7,3	–1,30 až –1,20	> –0,2	BiF-GCE, CPE (<i>ex</i> , <i>in situ</i>)	ASV (DPV)	10–20 %; absence S _{Bi}	13, 31
0,2 M borátový pufr	8,5	--	--	BiF-CPE (<i>in situ</i>)	ASV (DPV)	< 10 %; bez S _{Bi}	31
0,01–0,2 M amonný pufr (AmP)	9,0 až 9,7	–1,40 až –1,20	--	BiF-GCE, CPE (<i>ex</i> , <i>in situ</i>)	A(C)SV (DP, SW)	< 10 %; bez S _{Bi}	13, 31, 34
0,01–0,5 M NaOH	12,0 až 13,1	> –1,5 až –1,3	–0,45 až –0,57	BiF-CPE, BiBE (<i>in situ</i> , --)	ASV (DPV)	> 20 %; značně široký S _{Bi}	32, 56
0,01–0,5 M KOH	12,4 až 13,7	≥ –1,5	–0,45 až –0,58	BiF-CPE (<i>in situ</i>)	ASV (DPV)	> 20 %; značně široký S _{Bi}	32
Brittonovy- Robinsonovy pufr	2,0 až 10,0	≤ –1,0	> –0,3	BiF-GCE (<i>ex situ</i>)	CV FIA (LS) (HA)	(bez specifikace úrovně pozadí)	13, 42
0,05 M HCl + 0,15 M KCl	1,4	> –1,0	> –0,4	BiF-CPE (<i>in situ</i>)	SP (PSA)	10–20 %	24
0,05 M HCl + 0,15 M KBr	1,4	> –1,0	> –0,4	BiF-CPE (<i>in situ</i>)	SP (PSA)	< 10 %	24
0,1 M HNO ₃ + 1 M KNO ₃	1,0	< –1,0	+0,04	BiF-CFiμE (<i>in situ</i>)	ASV (DPV)	10–20 %	28

^a viz také Seznam symbolů a zkratk; ^b orientační experimentální hodnoty; ^c katodický limit (viz ³¹), udáno jako rozmezí hodnot z více pramenů a vztaženo vůči Ag/AgCl/3M KCl; ^d potenciál rozpouštěcího piku Bi (cit. ³¹); ^e specifikace úrovně pozadí: průměrný šum v daném potenciálovém rozsahu vztažený k signálu šumu při katodickém limitu

Tabulka IIa

Rozpouštěcí charakteristiky píků kovů na bismutových elektrodách ve vybraných nosných elektrolytech

Ion, atom viz ^{a,b}	0,1 M HCl (pH 1,0) ^a			0,1 M octanový pufr (pH 4,5) ^a			Lit.
	E_p [V] ^{b,c}	I_p^{STD} [mA] ^{b,d}	Typ elektrody; ^b Poznámky:	E_p [V]	I_p^{STD} [μA]	Typ elektrody; Poznámky:	
Mn ²⁺	--	--	BiF-CPE; při měření pík neidentifikován	-1,75; -1,55	-- ; 0,2	BiF-CPE, BiF-BDDE; výrazně zvýšené pozadí, deformovaný pík (vývoj H ₂)	31
Zn ²⁺	--	--	BiF-CPE; pík neidentifikován	-1,18 až -1,10	2,0 až 11,5	BiF-GCE, BiF-IGE, BiF-CPE, Bi ₂ O ₃ -CPE, Bi-CPE, BiF-SPE, BiF-BDDE, BiF-PLE, BiBE	5, 21, 27, 31, 35, 54, 56
Cd ²⁺	-0,81	0,3	BiF-GCE, BiF-CPE	-0,83 až -0,77	1,5 až 30	BiF-GCE, BiF-IGE, BiF-CPE, Bi ₂ O ₃ -CPE, Bi-CPE, BiF-SPE, BiF-BDDE, BiF-PLE, BiBE	5, 21, 27, 31, 35, 54, 56
Pb ²⁺	-0,53	0,3	BiF-GCE, BiF-CPE	-0,63 až -0,50	1,5 až 25	BiF-GCE, BiF-IGE, BiF-CPE, Bi ₂ O ₃ -CPE, Bi-CPE, BiF-SPE, BiF-BDDE, BiF-PLE, BiBE	5, 15, 21, 27, 31, 35, 54, 56
Tl ⁺	-0,76	0,2	BiF-CPE; značně široký pík	-0,79 až -0,71	1,3 až 15	BiF-GCE, BiF-CPE, BiF-PLE	12, 31
In ³⁺	-0,70	0,2	BiF-GCE, BiF-CPE; poměrně nevyvinutý pík	-0,81 až -0,67	0,8 až 19	BiF-GCE, BiF-CPE	12, 31, 46, 47
Sn ²⁺	-0,56	0,2	BiF-CPE; deformovaný pík (projevy hydrolyzy)	--	--	BiF-CPE, Bi-CPE; pík nezjištěn (hydrolyza)	31
Sb ³⁺	-0,21	0,1	BiF-CPE; zvýšené po- zadí, dva píky (jeden splývá s S _{Bi}), výrazné projevy hydrolyzy	--	--	BiF-CPE, Bi-CPE; pík nezjištěn (hydrolyza)	31
Cu ²⁺	--	--	dosud nestudováno	-0,05 až -0,02	2,0 až 16	BiF-GCE, BiF-SPE; pouze v rámci interferenční studie	12, 25

^a viz také Seznam symbolů a zkratk; ^b Meⁿ⁺: označení iontů kovů, akumulovaných v režimu ASV, PSA resp. CCSA a detegovaných během reoxidace: Me → Meⁿ⁺ + n e⁻; Me^N: atomy kovů daného mocenství, nahromaděné jako komplexy MeX_N a detegované redukcí: Me^N + N e⁻ → Me pomocí AdSV, CSV, resp. CCSA; ^c hodnoty potenciálů píku vztaženy vůči Ag/AgCl/3MKCl a udány jako přibližný průměr, u četnějších dat jako rozmezí maximálních a minimálních hodnot; ^d Standardizovaná velikost rozpouštěcího píku (dle ⁴⁹), přepočítaná pro c = 1 μM, t_{ACC} = 60 s a měření v režimu SWV resp. DPV na elektrodách srovnatelného povrchu; jinak neuvedeno. *Kurzíva ...* údaje pro 0,2 M octanový pufr (pH 4,2)

vé údaje, aby co nejkomplexněji ilustrovaly možnosti jednotlivých typů BiFE resp. BiE a daného elektrolytu. Vedle potenciálů píků, $E_p(\text{Me})$, byly do tabulky zařazeny i velikosti píků jako standardizované intenzity, I_p^{std} , získané přepočtem původních dat na srovnatelné podmínky. Ačkoliv jde pouze o orientační hodnoty, jejich konkrétní velikost poměrně dobře vystihuje citlivost a detekční možnosti příslušné kombinace „elektroda / technika / stanovovaný kov“ a tím i její vyhlídky v praktických stanoveních. Co se týče parametru I_p^{std} , jeho jmenovité hodnoty také vypovídají o vhodnosti toho či onoho elektrolytu pro nahromadění a detekci jednotlivých kovů. Ze srovnání jednoznačně nejlépe vycházejí roztoky na bázi octanového pufru, což opět dokládá, proč jsou tato média při měřeních s bismutovými elektrodami nejfrekventovanější^{61,62}. Vůbec nejvyšší intenzity I_p^{std} pak pocházejí z experimentů na

principech elektrokatalýzy (viz tabulka a cit.^{30,43,50}), které patří v elektroanalýze k vůbec nejcitlivějším měřením.

Mn a Zn. Oba kovy mají na bismutu vylučovací potenciály značně negativní, což je podobné jako u dalších elektrod. Vylučování manganu probíhá již při natolik negativních potenciálech (cca -1,6 V vs Ag/AgCl, cit.^{31,44}), že jeho anodické rozpouštění a příslušný pík obvykle nelze rozlišit od vysokého pozadí (po vývoji vodíku) a tento kov je na úrovni analytických zajímavých koncentrací nestanovitelný. Pro zinek je situace příznivější a jeho detekci na stopové úrovni již popisuje celá řada prací^{5,23,26,27,45}. Přesto jsou meze detekce pro stanovení zinku na BiFE popř. BiE o poznání vyšší než pro další kovy^{12,21,25} a i v octanovém pufru bývají o poznání horší než na MFE (cit.⁶¹). Příčinou nemusí být jen zvýšené pozadí vlivem vylučování vodíku kolem -1,2 V, tj. při rozpouštěcím potenciálu $E_p(\text{Zn})$, ale

Tabulka IIb

Rozpouštěcí charakteristiky piků kovů na bismutových elektrodách v dalších nosných elektrolytech

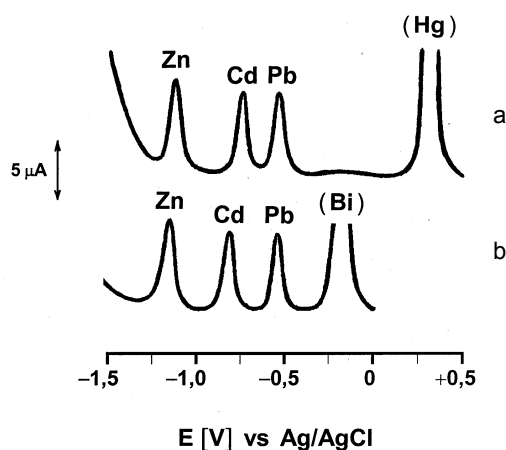
Ion, atom viz ^{a,b}	Nosný elektrolyt (roztok, pufr, směsná média) ^a				Lit.
	Složení média (pH) [+ modifikátor <i>in situ</i>]	E_p [V] ^{b,c}	I_p^{STD} [μ A] ^{b,d}	Typ elektrody; poznámky: ^b	
Mn ²⁺	0,01 M HNO ₃ (2,0)	–0,80	0,13	BiF-BDDE; Pokřivená základní linie (výrazně zvýšené pozadí)	43
Cd ²⁺ + Pb ²⁺	0,1 M NaOH (12,2) 2,5 M HNO ₃ (4,3)	Cd: –0,94 Pb: –0,79 Cd: –1,00 Pb: –0,75	0,5 0,6 2,8 5,5	BiF-CPE; zvýšené pozadí u měření s 0,1 M NaOH, silné roztoky HNO ₃ neutralizovány 30% amoniakem	32, 55
Cd ²⁺ + Pb ²⁺ + Zn ²⁺ + Tl ⁺	0,05 M HCl + 0,15 M KBr (1,4) 0,1 M NaOH (12,2)	Cd: –0,90 Pb: –0,63 Zn: –1,37 Tl: –0,68	-- ; -- 0,4 0,6	BiF-CPE; mírně zvýšené pozadí, deformovaný Zn-pík (vývojem H ₂)	24, 32
Co ^{II} , Ni ^{II}	0,01 M AmP (9,2) 0,01 M AmP, 0,1 M AmP (9,0–9,2) + mdf.	Co: –1,07 až –1,12 Ni: –0,95 až –1,10	9–25 (90) 3–27	BiF-GCE, BiF-IGE, BiF-(GCE/RDE); píky Co a Ni velmi dobře rozlišeny (s ΔE_p 0,005 až 0,010 V)	29, 34, 30 11, 29, 34
Cr ^{III} , Cr ^{VI}	0,2 M KCl + 0,01 M PIPES (6,5) + mdf. 0,1 M AcP + 0,25 M KNO ₃ (6,0) + mdf.	Cr ^{III} : –0,90 až –0,95 Cr ^{VI} : –1,05 až –1,15	200 20	BiF-(GCE/RDE) BiF-GCE; deformovaný pík	47, 43
Mo ^{VI}	0,05 M AcP + 50 μ M mdf. (5,5)	–0,77 až –0,87	50–100	BiF-GCE; vysoce reprodukovatelná odezva ($n = 60$)	94
U ^{VI} (UO ₂ ²⁺)	0,1 M AcP + 75 μ M mdf. (4,6)	–0,95 až –1,1	50–100	BiF-GCE; značně široký pík	50
Al ^{III} , Ti ^{IV} , U ^{VI}	0,01 M PIPES + 0,2 M KCl (6,5) + mdf.	Ti ^{IV} : –0,7 Al ^{III} : –1,2 U ^{VI} : –1,3	60 25 300	BiF-(GCE/RDE); pouze v rámci interferenční studie	47

^a viz také Seznam symbolů a zkratk; ^b Meⁿ⁺: označení iontů kovů, akumulovaných v režimu ASV, PSA resp. CCSA a detegovaných během reoxidace: Me → Meⁿ⁺ + n e[–]; Me^N: atomy kovů daného mocenství, nahromaděné jako komplexy MeX_N a detegované redukcí: Me^N + N e[–] → Me pomocí AdSV, CSV, resp. CCSA; ^c hodnoty potenciálů píku vztaženy vůči Ag/AgCl/3MKCl a udány jako přibližný průměr, u četnějších dat jako rozmezí maximálních a minimálních hodnot; ^d Standardizovaná velikost rozpouštěcího píku (dle ⁴⁹), přepočítaná pro $c = 1 \mu\text{M}$, $t_{ACC} = 60 \text{ s}$ a měření v režimu SWV resp. DPV na elektrodách srovnatelného povrchu; jinak neuvedeno.

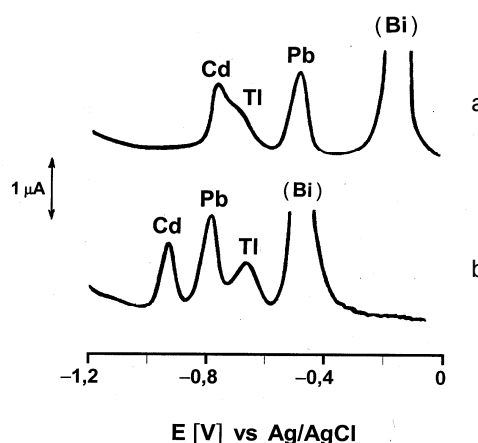
svoji roli může sehrát i menší ochota zinku vytvářet s bismutem slitinu Zn(Bi)_x (cit. ⁶⁴). Stejně jako u rtuťových filmů bývá i stanovení Zn²⁺ na povlácích bismutu komplikováno přítomnými ionty Cu²⁺ a tvorbou intermetalických sloučenin typu Cu_AZn_B, ale rovněž v tomto případě je možno tyto nežádoucí projevy účinně potlačit přidávkou iontů Ga³⁺ (cit. ^{12,25,31}).

Cd a Pb. Dvojice klasických těžkých kovů reprezentuje bezesporu „nejvděčnější“ analyty pro bismutové elektrody. Bez nadsázky lze říci, že prakticky neexistuje původní práce, kde by použití jednotlivých typů BiFE a BiE nebylo testováno právě v roztocích s ionty Cd²⁺ a Pb²⁺. Hodnoty jejich vylučovacích potenciálů (přibližně –0,8 V, resp. –0,6 V vs Ag/AgCl) a především výsledné rozlišení obou signálů, $\Delta E_p(\text{Cd,Pb})$, představují asi nejrozdílnější parametr z rozpouštěcích charakteristik běžných kovů, srovnáváme-li chování BiFE a MFE. Dokládají to i volta-

mogramy na obr. 3 z analýz směsí Cd²⁺ + Pb²⁺ a Zn²⁺ na obou typech filmových elektrod. Zatímco na uhlíkové pastě se rtuťovým filmem má rozlišení piků Cd a Pb v octanovém pufru hodnotu $\Delta E_p(\text{Cd,Pb}) = 18 \text{ mV}$, pro bismutový povlak za stejných podmínek dosáhne tento rozdíl až 25 mV. Podobné je to i s dalšími substráty; např. u filmů vyloučených na skelném uhlíku (GCE), uhlíkovém mikrovlákně (CFiμE) či tištěném uhlíkovém inkoustu (SPE) byly získány následující hodnoty $\Delta E_p(\text{Cd,Pb})$ [v mV]: 16 až 18 pro MF-GCE a 22–24 pro BiF-GCE (dle cit. ^{5,27,61}), 16–17 pro MF-CFiμE a 22–24 pro BiF-CFiμE (cit. ^{5,28}), nebo 19–20 u MF-SPE a 24–26 pro BiF-SPE (cit. ^{36,53}). Velmi dobré rozlišení $\Delta E_p(\text{Cd,Pb})$ nabízí i uhlíková pasta s práškovým bismutem (25 mV, cit. ^{58,59}), zatímco na bismutovém disku je tentýž parametr o poznání nižší (cca 20 mV, cit. ⁵⁶). Ačkoliv se rozdíl v rozlišení na MFE a BiFE kolem 10 mV nemusí zdát nijak dramatický,



Obr. 3. Anodická rozpouštěcí voltametrie směsí iontů Zn^{2+} , Cd^{2+} a Pb^{2+} na BiF-CPE (a) a MF-CPE (b) [podle ³¹]; Experimentální podmínky: DPASV; n.e.: 0,2 M octanový pufr (pH 4,2) + $5 \cdot 10^{-5}$ M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ resp. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $c(\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} , $t_{\text{ACC}} = 30$ s, $E_{\text{ACC}} = -1,5$ V, $v = 20$ mV s^{-1} ; $\Delta E = -50$ mV; a) $E_{\text{FIN}} = 0$ V, b) $E_{\text{FIN}} = +0,5$ V



Obr. 4. Anodická rozpouštěcí voltametrie Cd^{2+} , Pb^{2+} a Tl^+ na BiF-CPE ve dvou různých prostředích (dle cit. ³²); a) 0,2 M $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,2$ M CH_3COONa (pH 4,2), b) 0,1 M NaOH (12,2). Experimentální podmínky: DPASV, $c(\text{Bi}^{3+}) = 5 \cdot 10^{-5}$, $c(\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Tl}^+) = 1 \cdot 10^{-6}$, $c(\text{Zn}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} , $t_{\text{ACC}} = 60$ s, $t_{\text{R}} = 10$ s, $E_{\text{ACC}} = -1,6$ V; $E_{\text{FIN}} = 0$ V; $v = 20$ mV s^{-1} ; $\Delta E = -50$ mV

jeho význam oceníme v případech, kdy se analyzují velmi nízké koncentrace obou iontů nebo když je jeden z dvojice ve větším přebytku. Potom i nepatrné nuance v rozlišení mohou zamezit nebo alespoň zmírnit nežádoucí překrývání příslušných píků.

Výsledky ze simultánních analýz směsí $\text{Cd}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$ také ukazují, že na bismutu je detekce Cd^{2+} citlivější než na rtuti a v řadě případů byly pro kadmium dokonce zjištěny nižší meze detekce než pro olovo^{23,35,58}, které techniky ERA s elektrolitickou akumulací dokáží stanovit na vůbec nejnižší koncentrační úrovni ze všech kovů (kolem 1 ng l^{-1} , cit.⁹). Příčina rozdílného chování Cd^{2+} a Pb^{2+} na rtuti a bismutu není zatím přesně známa, ale může souviset s poněkud rozdílnou ochotou obou kovů vytvářet rtuťové amalgámy a obdobné bismutové slitiny.

In a Tl. V souvislosti s rozvojem nových technologií je pozornost věnována i této dvojici méně běžných těžkých kovů. Potenciály jejich píků se pohybují kolem $-0,7$ až $-0,8$ V vs Ag/AgCl a leží tak v bezprostřední blízkosti dvojice Cd a Pb. Zatímco vysoký pík india, odpovídající tříelektronové oxidaci $\text{In} \rightarrow \text{In}^{3+} + 3 \text{e}^-$, lze uspokojivě odlišit již optimální volbou pracovních podmínek^{48,49}, široké a relativně nízké signály thallia (1-elektronová výměna $\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl} + \text{e}^-$) zůstávají většinou překryty píky kadmia či olova. Ačkoli může být jejich vzájemné oddělení na BiFE lepší než na MFE (cit.⁵), nabízí se možnost zamaskovat rušící ionty přidavkem EDTA (cit.^{31,76}) díky specifickému chování thallných solí, které komplexy nevytvářejí (této schopnosti se v elektrochemii využívá nejen při stanovení thallia, ale i v kvalitativní analýze, kde ionty Tl^+ slouží jako polarografický standard při určování půlvlnových potenciálů, $E_{1/2}$, cit.⁸³). Použití EDTA však nedovolí stanovit zamaskované ionty a tak se v případě BiFE nabízí alternativa vycházející z již zmíněných komplexotvorných

schopností alkalických hydroxidů. Očekávaný efekt pak znázorňuje obr. 4 a dva experimenty se směsí iontů Cd^{2+} , Pb^{2+} a Tl^+ , u nichž je patrný rozdíl v pořadí vylučovacích potenciálů všech tří elementů. Z obvyklé sekvence $E_{\text{p}}(\text{Cd}) < E_{\text{p}}(\text{Tl}) < E_{\text{p}}(\text{Pb})$ v octanovém pufru, který má jen minimální komplexotvorné účinky a v němž jednotlivé kovy existují víceméně jako volné ionty, dochází v roztoku NaOH ke změně pořadí $E_{\text{p}}(\text{Cd}) < E_{\text{p}}(\text{Pb}) < E_{\text{p}}(\text{Tl})$ (cit.^{32,84}). To odpovídá vzniku hydroxokomplexů $\text{Pb}(\text{OH})_n^{(n-2)-}$ a $\text{Cd}(\text{OH})_n^{(n-2)-}$ a výslednému posunu obou píků do oblasti negativnějších potenciálů, zatímco Tl^+ zůstává v původní formě a tudíž i s prakticky nezměněným vylučovacím potenciálem $E_{\text{p}}(\text{Tl})$.

Sn a Sb. Experimenty s těmito kovy dosud nepřekročily rámec úvodní charakterizace^{31,85,86}. Jejich vysoká náchylnost k hydrolýze byla zřejmě příčinou, proč se na záznacích s BiFE objevovaly vedle rozpouštěcích píků i jiné signály nejasného původu v oblasti negativnějších potenciálů³¹. Podrobnější studie^{85,86} provedené s několika různými elektrodami (CPE, MF-CPE, BiF-CPE a Bi-CPE) nakonec vedly k poznání, že odezva cínu s $E_{\text{p}}(\text{Sn}) = -0,55$ V vs. Ag/AgCl je stabilní pouze ve vysoce kyselých roztocích, jako např. v 1 M HCl.

U antimonu bylo shledáno, že odezva oxidace $\text{Sb} \rightarrow \text{Sb}^{3+} + 3 \text{e}^-$ zcela splývá s rozpouštěcím signálem bismutu, a to u všech testovaných elektrod, matečnou uhlíkovou pastu nevyjímaje (v případě CPE víceméně šlo o potvrzení již kdysi referovaných výsledků⁸⁷ o nemožnosti simultánní detekce Sb^{3+} a Bi^{3+} v režimu ASV). Nová jsou zjištění⁸⁶, že v médiích na bázi HCl poskytuje oxidace antimonu ještě další dobře reprodukovatelný pík s $E_{\text{p}}(\text{Sb}) = -0,4$ V. Prozatím se předpokládá, že tento signál – výhledově využitelný v praktické analýze – může souviset s oxidačně redukčními přeměnami částic SbO^+ (cit.⁷⁸), vzniklých disoci-

ací SbOCl. Přes pokroky při poznávání specifického chování antimonu a cinu je nutno jejich případné stanovení na elektrodách typu BiFE a BiE hodnotit jako stále experimentálně neproověřené.

Co a Ni. Tato nerozlučná dvojice kovů skupiny železa je známa tím, že prakticky nevytváří se rtuť amalgámy, a podobně je na tom i co se týče tvorby slitin s bismutem⁶⁴. Elektrolytické nahromadění obou kovů na rtuťových či bismutových elektrodách je proto neefektivní a v elektroanalýze se nepoužívá. Lze však zvolit některé reakce s organickými činidly, kdy vzniklé sraženiny lze adsorptivně nakoncentrovat a poté podrobit detekci. Do této kategorie spadají oblíbené postupy s dimethylglyoximem^{9,10}, jež se staly základem hned několika metod s BiFE (cit.^{11,29,30,34,40}). Ačkoli redukce Co^{II} a Ni^{II} v komplexu poskytuje dvojici velmi těsně sousedících píků (s $\Delta E_{\text{p}}(\text{Co}, \text{Ni})$ cca 5 mV), lze oba kovy údajně dobře rozlišit i na úrovni koncentrací pod $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (cit.^{29,34}); významnou roli v tom nepochybně hraje i fakt, že oba signály po desorpci redukovaného komplexu bývají velmi úzké.

Další kovy. Tabulka II zahrnuje postupy ke stanovení zbývajících kovů, tj. Cr, Mo a U, přičemž v rámci interferenčních studií se objevily i experimenty s Fe, Al a Ti (v práci⁴⁷). Ačkoli jsou jednotlivé metody většinou ve fázi dalšího doladování, jejich konkrétní uplatnění slibuje zajímavé vyhlídky; např. u stanovení chromu je to možnost speciace Cr^{III} vedle Cr^{VI} .

4. Využití bismutových elektrod v elektroanalýze

U každé nově zaváděné elektrody zajímají běžného uživatele nejen její přednosti a základní elektroanalytické charakteristiky, ale i to, do jaké míry ji lze používat navyklým způsobem. Jinými slovy, zda se při vlastním používání nepočítá s některými méně obvyklými či dokonce atypickými operacemi, ať už během přípravy čidla nebo v některé fázi jeho použití během měření. Svoji roli v současnosti hraje i to, zda zavádění a používání nových elektrod není spojeno s nějakými zvláštními ekonomickými či manuálními nároky.

V tomto smyslu mají elektrody s povlaky bismutu a popř. i elektrody z kovového bismutu ty nejlepší předpoklady. Jejich příprava je jednoduchá, levná a lze při ní plně využít stávajícího zázemí (např. nosných elektrod). Vlastní experimenty v mnohém připomínají měření se stále oblíbenými rtuťovými elektrodami (včetně řady triků z rutinní analýzy). I pole působnosti BiFE a BiE je obdobné, což platí i pro použitou instrumentaci. Na některé aspekty spojené s výběrem vhodné měřicí techniky je však vhodné upozornit zvlášť.

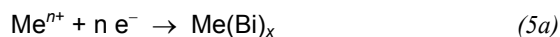
4.1. Některé poznámky k volbě měřicí techniky

Rozpouštěcí voltametrie

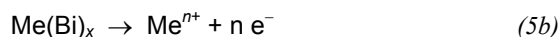
V kombinaci s BiFE a BiE jsou různé varianty rozpouštěcí voltametrie nejfrekventovanější měřicí technikou,

přičemž při vlastní detekci jednoznačně převažuje square-wave voltametrie (SWV, do češtiny občas překládána jako „voltametrie čtvercových vln“, cit.⁸³). Stávající metody ke stanovení kovů na bismutových elektrodách s využitím voltametrické detekce spadají do několika základních skupin.

Anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV). Asi nejznámější variantu určenou ke stanovení elektrolyticky redukovatelných kovů vystihuje v případě BiFE obecné schéma, zahrnující koncentrační krok (nahromadění):



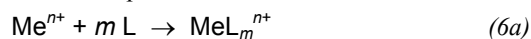
a rozpouštěcí krok (reoxidaci):



Volba experimentálních podmínek při ASV se řídí především druhem stanovované látky a typem analýzy, přičemž při hledání optimálních parametrů se využívá tradičních postupů uplatňovaných i pro jiné elektrody. Při použití povlaků bismutu vyloučených *in situ* je však nutno věnovat zvýšenou pozornost koncentraci iontů Bi^{3+} v roztoku. Vedle zásady převzaté z měření s MFE, že jejich koncentrace by měla minimálně o řád převyšovat obsah stanovovaných kovů^{7,8}, je dobré ještě ověřit, jak se zvolená koncentrace Bi^{3+} projeví na jejich rozpouštění. Zde je možné uvést i konkrétní příklad, kdy příliš vysoké koncentrace bismutitých iontů vedly k výraznému poklesu píků olova, zatímco signály kadmia tak ovlivněny nebyly^{61,84}.

Další zajímavostí bismutových elektrod je jejich malá citlivost na přítomnost kyslíku rozpuštěného v roztocích⁶², v čemž je prý výrazný rozdíl mezi BiFE a MFE (cit.⁵). Ačkoli pozadí jevu nebylo blíže objasněno, z pohledu elektroanalýzy je nesporně výhodné, že měření s BiFE lze provádět bez odstraňování kyslíku z roztoku, čímž se zjednoduší a zkrátí celý pracovní postup. V režimu ASV byly testovány také bismutové elektrody s nanesenými membránami z Nafionu, které se osvědčily při potlačování interferencí některých povrchově aktivních látek, a to kvůli zvýšené citlivosti takto upravené elektrody vůči stanovovaným iontům⁶¹.

Adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV). Druhou nejrozšířenější variantou a pro řadu kovů i nezbytným postupem je neelektrolytické nahromadění v podobě sloučenin – nejčastěji komplexů – s jejich následnou voltametrickou detekcí. Nahromadění na BiFE či BiE se děje prostřednictvím spontánní adsorpce a kovové ionty v komplexu se pak redukují katodicky. Většina příslušných metod vychází ze třístupňového mechanismu (dle⁶¹), který zahrnuje tvorbu komplexu:



následnou adsorpci:



a rozpouštěcí krok:



(kde L je komplexotvorné činidlo, pro větší přehlednost schématu „6a–c“ neutrální ligand). Také pro AdSV lze využít běžná optimalizační schémata, ale zvláštní pozor-

nost je třeba věnovat studiu saturace povrchu elektrod a určení limitních podmínek tohoto jevu ze závislosti signálu na době depozice, $I_p(\text{Me})$ vs t_{DE} .

Adsorpční katalytická voltametrie (AdCtV). Základním principem a typickým rysem těchto měření je přítomnost další látky s elektrokatalytickými účinky, která je schopna mnohonásobně zvýšit („zcitlivět“) sledovanou odezvu. V elektroanalýze s BiFE se dosud objevilo jen několik metod, které do této kategorie patří. Rolí katalyzátorů při redukci komplexů v nich sehrály ionty NO_3^- popř. ClO_3^- (cit.^{30,39,43}).

Rozpouštěcí (chrono)potenciometrie

Možnosti kombinace této další rozpouštěcí techniky⁸⁰ s elektrodami typu BiFE byly předmětem zájmu již v první etapě testování těchto elektrod.

Rozpouštěcí analýza s konstantním proudem (CCSA). V elektroanalýze s BiFE je tato varianta „historicky“ starší, byť jen o několik měsíců. Již v úvodním sdělení²³ bylo konstatováno, že si technika CCSA ve spojení s bismutovými elektrodami ponechává všechny svoje výhody: vysokou selektivitu při měření v reálných matricích, malou citlivost na přítomnost vzdušného kyslíku a především přesnou kontrolu procesu rozpouštění prostřednictvím zvolené intenzity proudu. Ten může být jak kladný (oxidační proud, I_{OX}), tak záporný (redukční proud, I_{RED}), přičemž zejména druhá možnost otevírá technice CCSA velký prostor uplatnění v praktické elektroanalýze^{7,9}. Také ve spojení s BiFE se velikost proudu pro CCSA z principu volí podle koncentrační úrovně analytu; typické hodnoty

I_{OX} se pohybují v intervalu +1 až +10 μA (cit.^{23,36,46}), zatímco I_{RED} v rozmezí –5 až –10 μA (cit.²⁹).

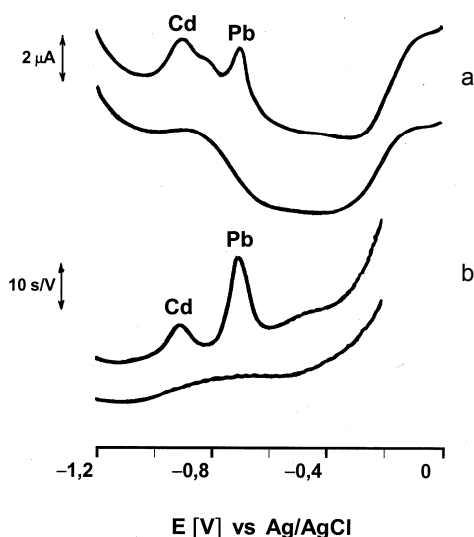
Potenciometrická rozpouštěcí analýza s chemickou oxidací (PSA). Některé podobné rysy měření s MFE byly prvopočátečním motivačním faktorem pro vyzkoušení klasické verze rozpouštěcí potenciometrie, tj. PSA, v kombinaci s BiFE (cit.²⁴). Podmínky analýz vycházely částečně ze zkušeností se rtuťovými elektrodami^{76,79}, částečně s bismutovými povlaky²¹. Pomocí PSA bylo poprvé poukázáno na možnost využití „šetných“ oxidačních vlastností iontů Bi^{3+} k vlastní chemické oxidaci⁶⁰, což je jedna z analogií s měřeními na MFE za přítomnosti Hg^{2+} , resp. Hg^{II} . V obou případech se vlastně jedná o zdvojenou úlohu rtuťnatých či bismutitých iontů, které vystupují jako oxidant a zároveň slouží jako zdroj filmu při měřeních v režimu *in situ*. Také ionty Bi^{3+} v úloze chemického oxidantu lze doporučit rozhodně více než používaný kyslík^{8,62}, jehož účinek bývá dosti nevypočitatelný^{24,76}. Takřka učebnicový příklad využití největší přednosti rozpouštěcí potenciometrie, totiž její malé citlivosti na složky reálné matrice, je znázorněn na obr. 5. Srovnání výkonnosti PSA (křivka b) a anodické rozpouštěcí voltametrie (DPASV, křivka a) u analýzy mineralizované surové ropy jasně dokazuje, že měření časové závislosti potenciálu jakožto vysoce selektivní veličiny^{8,9} je ovlivněno složením vzorku mnohem méně než registrace změn proudu, a to i tehdy, jsou-li oba experimenty provedeny za téměř identických podmínek.

Měření v průtoku a jeho simulace

Stále oblíbenější analýza v proudících kapalinách⁸³ byla propojena s BiFE v jediném případě⁴²; ve dvou dalších pracích pak šlo pouze o napodobení podmínek za průtoku^{13,30}. Z dosud velmi skromných experimentů lze učinit jen pár postřehů. Například to, že za podmínek hydrodynamické amperometrie^{13,30} či při použitém průtoku 0,5 ml min⁻¹ (cit.⁴²) prokázaly testované typy dostatečnou stálost odezvy, a to i v neutrálním či zásaditém nosném médiu (pH 9).

4.2. Přehled aplikací v elektronalytických měřeních

V tabulce III jsou retrospektivně shrnuty všechny dosavadní příspěvky zabývající se vývojem, testováním a aplikacemi bismutových elektrod v elektroanalýze. Shromážděná data charakterizují jak použité typy elektrod a způsoby přípravy povlaků bismutu, tak volbu měřicí techniky a příslušného režimu detekce. Z vybraných údajů si lze udělat i rámcovou představu o analytické výkonnosti jednotlivých metod a o jejich využití při konkrétních stanoveních. Jelikož je ke každé práci zařazen i stručný popis jejího zaměření a přínosu, lze nabízené informace považovat za vyčerpávající a tabulka již nepotřebuje další komentář.



Obr. 5. Porovnání výkonnosti dvou rozpouštěcích technik s BiF-CPE (podle⁵⁵); a) DPASV, b) PSA; spodní křivky: vzorek*, horní křivky: + $3 \cdot 10^{-7}$ M Pb^{2+} a $3 \cdot 10^{-7}$ M Cd^{2+} . Experimentální podmínky: *mineralizovaná surová ropa + 1 M amonný pufr (v poměru 3 : 17, pH 4,3) + $1 \cdot 10^{-5}$ M Bi^{3+} ; $t_{\text{ACC}} = 120$ s, $t_{\text{R}} = 15$ s, $v = 20$ mV s⁻¹ a $\Delta E = -50$ mV; a) $E_{\text{ACC}} = -1,2$ V; $E_{\text{FIN}} = +0,2$ V; b) $E_{\text{ACC}} = -1,2$ V, $E_{\text{FIN}} = -0,2$ V

Tabulka III

Bismutové elektrody v elektroanalýze. Chronologický přehled

Analyt (ion, látka) [specifikace]	Typ Bi(F)E ^a		Měřicí technika (mód detekce)	Vybrané charakteristiky a specifikace měření ^a		Lit.
	Elektroda (substrát)	Vylučování (zdroj Bi; prostředí)		Charakter a zaměření práce, význačná témata; vybrané experimentální podmínky	Koncentrační úroveň, mez detekce (t_{ACC}) vzorek (úprava) ^{b-d}	
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Tl ⁺	GCE, CFiμE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	úvodní studie funkčnosti BiFE v ESA, mikroskopická studie Bi-filmu, srovnání s HMDE a MFE; 0,1 M AcP (pH 4,5); $E_{ACC} = -1,4$ V vs Ag/AgCl	50 μg l ⁻¹ Me; 0,3 ppb Pb (10 min) modelové roztoky	4, 5
Ni ²⁺	GCE	<i>ex situ</i> (AmP)	AdSV (LSV, SWV), CCSA	první studie využití BiFE v AdSV s katodickou detekcí, adaptace klasické metody s DMG; n.e.: 0,01 M AmP (pH 9); $E_{ACC} = -0,7$ V	5–160 μg l ⁻¹ Ni, 0,8 160 μg l ⁻¹ Ni; modelové roztoky	11
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺	GCE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	analýza směsí iontů a vzájemně rušících kombinací (mj. potlačování interferencí Cu ²⁺ ionty Ga ³⁺); n.e.: 0,1 M AcP; E_{ACC} = -1,2 až -1,5 V	10–200 μg l ⁻¹ Me, modelové roztoky	12
2- nitrofenol, bromofeno- xim [herbicid]	GCE	<i>ex situ</i> (AcP)	CV, FIA-S (LSV, HA)	první studie měření v katodické oblasti, testování redukovatelnosti; n.e.: BRP (pH 4 a 7), $E_R = -0,3 \rightarrow -1,1$ V, $E_{HA} = -0,7$ V vs Ag/AgCl	0,7–5,0 · 10 ⁻⁴ M 2-nitrofenol; modelové roztoky	13
Pb ²⁺	GCE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	užití oxidačního píku Bi jako interního standardu [kalibrace $I_P(Pb) / I_P(Bi)$ vs c (Pb)]; n.e.: 0,1 M AcP, $E_R = -1,2 \rightarrow$ +0,2 V	GCE: 25–200 μg l ⁻¹ Pb; modelové roztoky	14
Pb ²⁺	SPE	<i>ex situ</i> (AcP)	ASV (SWV)	tištěné elektrody (proužky 3,3 × 1 cm) poprvé testovány v roli substrátu; n.e.: 0,01 M AcP (pH 4,5)	SPE: 10–100 μg l ⁻¹ Pb, 0,3 ppb Pb (10 min)	15
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GCE + Nf	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	studie potlačení interferencí tenzidů a podobných látek vrstvou Nafionu, na které se vylučuje Bi-film <i>in situ</i> , srovná- ní s MFE; AcP, $E_{ACC} = -1,0$ V	50 μg l ⁻¹ Me; modelové roztoky	16
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Bi ₂ O ₃ -PE, Bi ₂ O ₃ -SPE	<i>in situ</i> (Bi ₂ O ₃)	ASV (DPV)	první studie užití Bi ₂ O ₃ [CPE: 1%, SPE: 1,5% hm] jako zdroje Bi-filmu, srovnání s BiF-CPE a SPE připravených <i>in situ</i> z Bi ³⁺ ; AcP, $E_{ACC} = -1,2$ V	10–100 μg l ⁻¹ Me, 5 μg l ⁻¹ Me; modelové roztoky	17, 18
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	EH-CPE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	testování speciální elektrody k měření za zvýšené teploty (až 58 °C), díky in- tenzivnější difuzi i vyšší citlivosti detek- ce; n.e.: 0,1 M AcP; $E_{ACC} = -1,2$ V	5–140 μg l ⁻¹ Me; 3,2 μg l ⁻¹ Pb (2 min); modelové roztoky	19
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GCE, CPE CFiμE, Pt-, AuμE	<i>ex situ</i> (AcP)	ASV (LSV, NPV, DPV, SWV)	srovnání měřicích technik a vybraných parametrů; (typ substrátu, volba prostře- dí a pH, vliv tenzidů), porovnání s MFE; 0,05 M AcP, $E_{ACC} = -1,2$ V	50–100 μg l ⁻¹ Me, modelové roztoky	20

^a viz také Seznam symbolů a zkratk; ^b uvedeny koncentrace a koncentrační úrovně, jaké byly v dané práci používány v testovacích měřeních, udávány jako lineární rozsah kalibračních závislostí, anebo vyhodnocovány jako meze detekce (v jednotkách dle původního pramene); ^c u úvodních studií není mez detekce specifikována; ^d pro měření s více analyty udána obvykle jen nejnižší mez detekce s příslušnou dobou akumulace [s]

Tabulka III
pokračování

Analyt (ion, látka) [specifikace]	Typ Bi(F)E ^a		Měřicí technika (mód detekce)	Vybrané charakteristiky a specifikace měření ^a		Lit.
	Elektroda (substrát)	Vylučování (zdroj Bi; prostředí)		Charakter a zaměření práce, význačná témata; vybrané experimentální podmínky	Koncentrační úroveň, mez detekce (t_{ACC}) vzorek (úprava) ^{b-d}	
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	CPE, Bi ₂ O ₃ -CPE	<i>in situ</i> *) <i>ex situ</i> (HCl)	ASV (DPV)	testování CPE jako substrátu a optimali- zace režimu vylučování Bi-filmu: *) z Bi ³⁺ či Bi ₂ O ₃ vs. <i>ex situ</i> ; n.e.: 0,1 M AcP (pH 4,5), $E_{ACC} = -1,4$ až $-1,1$ V	50 a 100 µg l ⁻¹ Me; modelové roztoky	21
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Bi ₂ O ₃ -CPE	<i>in situ</i> (Bi ₂ O ₃)	ASV (DPV)	zřejmě první práce demonstrující analý- zu reálných vzorků, vč. materiálu biolo- gické povahy (rozklad WD); n.e.: 0,1 M AcP, $E_{ACC} = -1,2$ V	10–100 µg l ⁻¹ Me, 5 µg l ⁻¹ Me; pitná a min.voda, moč	22
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GCE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	SP (CCSA), ASV (SWV)	srovnání výkonnosti technik s důrazem na specifiká CCSA (např. vyšší citlivost pro Cd, větší vliv O ₂); 0,1 M AcP, $E_{ACC} = -1,0$ V vs Ag/AgCl	50 µg l ⁻¹ Me, 0,2 ppb Cd (5 min); modelové roztoky	23
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	CPE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	SP (PSA) [oxidant: Bi ³⁺]	studie dvojí funkce iontů Bi ³⁺ v režimu PSA, vliv komplexotvornosti n.e.; 0,2 M AcP, 0,05 M HCl + 0,15 M KCl či KBr; $E_{ACC} = -1,0$ V vs Ag/AgCl	1–100 ppb Me, 0,5 ppb Pb (10 min); modelové roztoky	24
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺	SPE, CPE, Bi ₂ O ₃ -CPE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺ , Bi ₂ O ₃)	ASV (DPV)	ověřování funkce SPE a CPE, porovnání s MFE, potlačování interferencí Cu ²⁺ pomocí Ga ³⁺ , užití Nf, reprodukovatel- nost; 0,1 M AcP; $E_{ACC} = -1,0$ V	20–1000 ppb Me; pitná voda (Zn a Pb)	25
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GCE	??	SP (PSA) [oxidant: ??]	ověřování režimu PSA, mikroskopie BiF a studie interferencí (12 kationtů + 6 aniontů), analýza reálných vzorků; 0,2 M AcP (pH 5); $E_{ACC} = -1,3$ V	1–270 µg l ⁻¹ Me; 0,2 µg l ⁻¹ Pb (5 min) pitná a říční voda, krev	26
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GCE, CPE IGE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	srovnání tří různých substrátů; studie vlivu tenzidů, BiF-GCE použita ke stano- vení Zn + Pb v reálných vzorcích (srovnání AAS); n.e.: AcP; $E_{ACC} = -1,4$ V	1–600 µg l ⁻¹ Me, 0,2 µg l ⁻¹ Cd (10 min); pitná voda, vlasy (WD)	27
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	CFiµE, PtµE	<i>in situ</i> , <i>ex situ</i> (HNO ₃)	CA, ASV (LSV, SWV)	využití substrátů z C- a Pt-mikrodisků (20–25 µm), optimalizace režimu vylu- čování Bi-filmu, analýza acidifikova- ných vzorků nápojů (pH 0,8–2,0)	1.10 ⁻⁸ –2.10 ⁻⁶ M Me; pitná a minerální voda, rajčatová šťáva	28
Co ²⁺ , Ni ²⁺	GCE	<i>ex situ</i> (AmP)	AdSV (LSV, SWV), CCSA	optimalizace postupu s DMG pro směs Co ²⁺ + Ni ²⁺ studie stanovení za přítom- nosti O ₂ ; 0,01 M AmP (n.e., pH 9.2); $E_{ACC} = -0,7$ V vs Ag/AgCl	2–20 µg l ⁻¹ Me, 0,08 µg l ⁻¹ Co (1 min); modelové roztoky	29
Co ²⁺	GCE	<i>ex situ</i> (HCl+LiBr)	AdCtV, FIA-S (DPV, HA)	vývoj metody s adsorpcí Co ^{II} -DMG a katodickou detekcí, poprvé v kombinaci s elektrokatalytickým efektem NO ₂ ⁻ ; p.r.: 0,5 M LiBr + 0,1 M HCl, n.e.: AcP	1–150 µg l ⁻¹ Co, 0,08 µg l ⁻¹ Co (1 min); modelové roztoky	30

^a viz také Seznam symbolů a zkratk; ^b uvedeny koncentrace a koncentrační úrovně, jaké byly v dané práci používány v testovacích měřeních, udávány jako lineární rozsah kalibračních závislostí, anebo vyhodnocovány jako meze detekce (v jednotkách dle původního pramene); ^c u úvodních studií není mez detekce specifikována; ^d pro měření s více analyty udána obvykle jen nejnižší mez detekce s příslušnou dobou akumulace [s]

Tabulka III
pokračování

Analyt (ion, látka) [specifikace]	Typ Bi(F)E ^a		Měřicí technika (mód detekce)	Vybrané charakteristiky a specifikace měření ^a		Lit.
	Elektroda (substrát)	Vylučování (zdroj Bi; prostředí)		Charakter a zaměření práce, význačná témata; vybrané experimentální podmínky	Koncentrační úroveň, mez detekce (t_{ACC}) vzorek (úprava) ^{b-d}	
Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , In ³⁺ , Tl ⁺ , Sb ³⁺ , Sn ²⁺	CPE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (DPV)	rozpuštěcí charakteristiky iontů kovů a jejich směsí na BiF-CPE a MF-CPE; vliv prostředí (10 různých n.e., pH 1–13); $E_{ACC} = -1,2$ až $-1,7$ V vs Ag/AgCl	1–5.10 ⁻⁶ M Me; -- modelové roztoky	31
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Tl ⁺	CPE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (DPV)	ověřování funkce BiF-CPE ve vysoce alkalických médiích; studie komplexů Bi ³⁺ s OH ⁻ a jejich vliv na směs Me; n.e.: zř. r. NaOH, KOH (pH 10–13)	1.10 ⁻⁶ – 6.10 ⁻⁵ M Me, 5.10 ⁻⁷ Pb (5 min); modelové roztoky	32
Co ²⁺ , Ni ²⁺	GCE (jako RDE)	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	AdSV (SWV)	optimalizace metody s BiFE na bázi ne- elektrolytické depozice; stanovení Co+Ni v CRM (rozklad: WD), srovnání s MFE; n.e.: 0,2 M AcP (pH 9,2)	0,5–50 µg l ⁻¹ Me, 0,07 µg l ⁻¹ Co; říční voda, ruda, slitina	34
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	PLE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	AdSV (SWV)	testování nového typu BiFE, srovnání s MFE; vliv tenzidů a Nf, stanovení Zn+Pb (referenční analýza pomocí AAS); n.e.: 0,1 M AcP, $E_{ACC} = -1,4$ V	2–300 µg l ⁻¹ Me, 0,3 µg l ⁻¹ Cd (10 min); pitná voda	35
Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , (Cu ²⁺)	SPE (3-el.)	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	SP (CCSA)	optimalizace stanovení Cd + Pb za pří- tomnosti Cu, srovnání s MFE; n.e.: 0,1 M HCl + CH ₃ COONH ₄ (médiu pro extrakci Me ²⁺ ze vzorků půd, pH 4,6)	20–300 ppb, 8 ppb Cd (2 min); půdní extrakty a odpadní vody	36
Cd ²⁺	GCE	<i>ex situ</i> (NaAc)	ASV (SWV)	studium vlivu ultrazvuku na odezvu analy- tu, mikroskopické studie povrchu BiFE; 0,1 M CH ₃ COONa (pH 5,2), $E_{ACC} = -1,4$ V vs SKE	2.10 ⁻⁷ –3.10 ⁻⁶ M Cd, 1.10 ⁻⁷ M Cd; modelo- vé roztoky	37
Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	CFiµE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	CV, ASV (LSV)	optimalizace metody s BiFµE ke stanove- ní Pb+Cu ve vodách, víně a rajčatové šťávě (acidifikováno), srovnání s AAS; pH 0,8–2,1; $E_{ACC} = -1,0$ a $-0,5$ V	5.10 ⁻⁸ – 1.10 ⁻⁶ M Me, 3 nM Pb; pitná voda, vino, rajčatová šťáva	38
Co ²⁺	GCE	<i>ex situ</i> (HCl)	AdSV (CV, DPV)	elektrochemická a mikroskopická studie chování BiFE při adsorptivních dějích, paměťové efekty; p.r.: 0,5 M LiBr + 0,1 M HCl, n.e.: 0,1 M AcP	2 µg l ⁻¹ Co, -- modelové roztoky	39
Co ²⁺ , Cd ²⁺	GCE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	validace metod pro stanovení Co a Cd s využitím ICP-MS, obsáhla interferenční studie (23 iontů); 0,1 M AcP (pH 4,5), $E_{ACC} = -1,4$ až -1 V	1–200 µg l ⁻¹ Me, 0,1 µg l ⁻¹ Co (1 min); půdní extrakty	40
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	CPE, AuµE CFiµE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	vývoj metody ke stanovení Cd+Pb ve vzorcích vod na třech typech BiFE, opti- malizace obsahu Bi ³⁺ při deposici <i>in situ</i> ; 0,1 M AcP, $E_{ACC} = -1,0$ V	2–200 µg l ⁻¹ Me, 0,8 µg l ⁻¹ Pb (3 min); pitná a mořská voda	41
2- ; 4- ; 2,4- (di)nitro- fenoly	GCE	<i>ex situ</i> (AcP); <i>on line</i>	CSV, FIA (SWV, HA)	vývoj metod v režimu stacionární CSV a FIA, vliv pH, studie regenerace BiFE; n.e.: BRP (pH 2–10), $E_R = -0,3 \rightarrow -0,9$ V, $E_{HA} = -1,0$ V vs Ag/AgCl	0,4 µg l ⁻¹ 2-NP (SWV) 0,3 µg l ⁻¹ 2-NP (FIA); modelové roztoky	42

^a viz také Seznam symbolů a zkratk; ^b uvedeny koncentrace a koncentrační úrovně, jaké byly v dané práci používány v testovacích měřeních, udávány jako lineární rozsah kalibračních závislostí, anebo vyhodnocovány jako meze detekce (v jednotkách dle původního pramene); ^c u úvodních studií není mez detekce specifikována; ^d pro měření s více analyty udána obvykle jen nejnižší mez detekce s příslušnou dobou akumulace [s]

Tabulka III
pokračování

Analyt (ion, látka) [specifikace]	Typ Bi(F)E ^a		Měřicí technika (mód detekce)	Vybrané charakteristiky a specifikace měření ^a		Lit.
	Elektroda (substrát)	Vylučování (zdroj Bi; prostředí)		Charakter a zaměření práce, význačná témata; vybrané experimentální podmínky	Koncentrační úroveň, mez detekce (t_{ACC}), vzorek (úprava) ^{b-d}	
Cr ^{VI}	GCE, SPE	<i>ex situ</i> (AcP)	AdSV (SWV)	adaptace metody využívající adsorptivní akumulaci komplexu Cr ^{III} -DTPA pro s BiFE, srovnání s MFE; n.e.: 0,1 M AcP+0,3 M KNO ₃ (pH 6), E_{ACC} = -0,8 V	5–50 nM Cr ^{VI} , 0,3 nM Cr ^{VI} (7 min); říční voda	43
Mn ²⁺	BDDE, BiBE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	CV, ASV SWV	testy ASV s BiF-BDDE a BiBE při stano- vení Mn v mořských sedimentech (přednost dána CSV na BDDE a CPE; n.e.: 0,01 M HNO ₃ , E_{ACC} = -1,9 V	7.10 ⁻⁶ M Mn, --; modelové roztoky	44
Zn ²⁺	GCE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (LSV ??)	vývoj metody, optimalizace obsahu Bi ³⁺ ve vzorku, studie vlivu O ₂ , srovnání s MFE; n.e.: 0,2 M KSCN (pH 6), E_{ACC} = -1,4 V	5.10 ⁻⁷ – 3.10 ⁻⁶ M Zn, 9.10 ⁻⁹ M Zn; vzorky vlivu	45
Pb ²⁺ (Cu ²⁺)	SPE (3-el.)	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	SP (CCSA)	eliminace silných interferencí Cu ^{II} při stanovení Pb [maskování pomocí K ₃ Fe (CN) ₆]; n.e.: 0,1 M HCl, (+0,5 M Ac- Na), E_{ACC} = -0,9 V vs ref. (součást SPE)	50–200 ppb Pb, -- půdní extrakty	46
Cr ^{III}	GCE (jako RDE)	<i>ex situ</i> (? ? ?)	AdSV (SWV)	optimalizace postupu s <i>Kupferonem</i> , interferenční studie (15 iontů), vliv O ₂ ; n.e.: 0,01 M PIPES (pufr, pH 7) + 0,2 M KCl, E_R = -0,7 → -1,3 V vs Ag/AgCl	0,1–15 µg l ⁻¹ Cr (8 min) 4 µg l ⁻¹ Me ^N ; pit. voda, tabák, půda (WD)	47
In ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GCE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	rozlišení a vzájemné interference, srovná- ní s MFE, vývoj metody ke stanovení In ³⁺ ve vodách; n.e.: 0,1 M AcP + 0,1 M KBr (pH 4,5); E_{ACC} = -1,2 V	5–100 µg l ⁻¹ Me; modelové roztoky, pitná voda	48
In ³⁺ , Cd ²⁺	GCE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (LSV, DPV)	studie rozlišení E_p (Me) pomocí ΔE_p a I_p (Me) _{REL} v závislosti na vybraných parame- trech, porovnání s HMDE a MFE; n.e.: 1 M HCl, E_{ACC} = -1,0 V	50–1000 µg l ⁻¹ Me, -- modelové roztoky	49
U ^{VI} (UO ₂ ²⁺)	GCE, GCE/RDE	<i>ex situ</i> (AcP)	AdSV (SWV)	vývoj a optimalizace metody <i>Kupferonem</i> (<i>Kpf</i>), studie mechanismu akumulace, studie interferencí, vliv O ₂ ; n.e.: 0,1 M AcP + 75 µM Kpf (pH 4,6)	1–50 µg l ⁻¹ U, 0,3 µg l ⁻¹ U (10 min); modelové roztoky	50
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GCE + Nf	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	pokročilá studie funkce systému BiF-Nf- GCE, vč. mikroskopie pro určení tloušťky membrány, efekt na citlivost detekce Me; 0,1 M AcP, E_{ACC} = -1,2 V	0,5–25 µg l ⁻¹ Me, 0,1 µg l ⁻¹ Cd a Pb, pitná voda (Pb)	51
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	GCE	<i>in situ</i> , <i>ex situ</i>	ASV, AdSV (SWV)	demonstrování výhod módu SWV (vs LSV a DPV), vliv vybraných parametrů na měření v režimu ASV resp. CSV; n.e.: AcP (pH 4,5) popř. AmP (9,2)	2–100 µg l ⁻¹ Me, -- modelové roztoky	52
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Bi ₂ O ₃ -SPE (Sb ₂ O ₃ - SPE)	<i>in situ</i>	ASV (DPV)	návazná studie využití oxidu jako zdroje Bi-filmu, vliv elektrochemické regenerace na kvalitu BiFE, testy s filmy z antimonu; n.e.: 0,1 M AcP (pH 4,5)	20–200 µg l ⁻¹ Me, 10 µg l ⁻¹ Pb; pitná voda, moč (Pb)	53

^a viz také Seznam symbolů a zkratk; ^b uvedeny koncentrace a koncentrační úrovně, jaké byly v dané práci používány v testovacích měřeních, udávány jako lineární rozsah kalibračních závislostí, anebo vyhodnocovány jako meze detekce (v jednotkách dle původního pramene); ^c u úvodních studií není mez detekce specifikována; ^d pro měření s více analyty udána obvykle jen nejnižší mez detekce s příslušnou dobou akumulace [s]

Tabulka III
pokračování

Analyt (ion, látka) [specifikace]	Typ Bi(F)E ^a		Měřicí technika (mód detekce)	Vybrané charakteristiky a specifikace měření ^a		Lit.
	Elektroda (substrát)	Vylučování (zdroj Bi; prostředí)		Charakter a zaměření práce, význačná témata; vybrané experimentální podmínky	Koncentrační úroveň, mez detekce (t_{ACC}) vzorek (úprava) ^{b-d}	
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	CPE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV, SP (DPV, PSA)	vývoj metody ke stanovení Me ve vysoce kyselých mineralizátech po rozkladech pomocí MD; n.e.: 2–3 M HNO ₃ (pufrovaný 30% NH ₃); E_{ACC} : –1,2 V	1.10 ⁻⁷ –5.10 ⁻⁷ M Me, 5.10 ⁻⁸ M Pb (PSA); surová ropa (MD)	55
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , 2-nitrofenol	BiBE Bi ₂ O ₃ -BiBE	--	CV, ASV (LSV, SWV)	testování elektrod příbuzných s BiF na vybraných redox systémech (2-nitrofenol, Fe(CN) ₆ ³⁻ , Ru(NH ₃) ₆ ³⁺ a analyty typu Me ^{II}), elektroda “oxid / Bi”	1 µM nitrofenol, Fe ^{III} , Ru ^{III} , 3–200 ppb Me ^{II} , modelové roztoky	56
Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , org. redox- páry	EH-BiBE	--	CV, ASV (LSV)	testování nového typu a konstrukce pla- nární BiBE, nutnost regenerace (chemicky, mechanicky); n.e.: AcP, BRP, E_R = –0,2 → –1,4 V	50–150 ppb Me, 1 µM org. látky; modelové roztoky	57
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , TI ⁺	Bi-CPE (BiF-CPE)	-- ; <i>in situ</i>	ASV (SWV)	charakterizace nového druhu elektrod, porovnání s BiF, optimalizace obsahu Bi (7–50%); n.e.: 0,1M AcP + 1 µM EDTA a 0,1 M HCl, E_{ACC} = –1,0 V	1–100 ppb Me, 0,3 ppb Pb (10 min); modelové roztoky	58, 59
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GrE, CPE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (DPV)	vývoj a testování nové konstrukce náplňo- vé CPE a srovnání s běžnou CPE, studie stability náplně CP; e.: 0,2 M AcP (pH 4,5), E_{ACC} = –1,2 V vs Ag/AgCl	5.10 ⁻⁷ –1.10 ⁻⁶ M Me -- modelové roztoky	69, 70
DNA	BiBE (+ R-SH) EH-BiBE	--	CSV (LSV, DPV)	testování BiBE ke studiu a stanovení DNA: využití detekce <i>daunorubicinu</i> (<i>Dau</i>) přes interakce s -SH) regenerace BiBE v 96 % EtOH (5 min)	100–1000 nM <i>Dau</i> ; modelové roztoky	57, 71, 72
(Zn ²⁺) Insulin [sekret]	GCE	<i>ex situ</i> (AcP)	ASV (DPV)	nepřímé monitování tvorby insulinu ve slinivce přes detekci Zn ²⁺ , studie s BiFE a MFE, včetně SEM; n.e.: fyziol. solný roztok pufrovaný fosforečnanem	0,2 µg l ⁻¹ insulinu (1,3.10 ⁻⁷ M Zn ²⁺) biologické vzorky	73
Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺	Bi-CPE BiF-CPE	-- ; <i>in situ</i>	ASV (SWV)	pokračující charakterizace Bi-CPE, defini- ce obsahu Bi (v rozmezí 15–33 %); detek- ce směsí s Mn ²⁺ , testy stability Bi-prášku v pastě; vliv kyselosti roztoku na stanovení Sn ^{II} a Sb ^{III} , studie rozlišení Sb ³⁺ a Bi ³⁺ , možný efekt SbO ⁺ ; n.e.: 1–2 M HCl; 0,1 M AcP a 0,1 M AmP, E_{ACC} = –0,5 až –1,8 V vs. Ag/AgCl	10–5000 µg l ⁻¹ Me, -- modelové roztoky	84–86
In ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , TI ⁺	GCE, CPE Pt-, Ag-	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (DPV, SWV)	návazná studie rozlišení $E_p(\text{Me})$ v závislosti na typu zvoleného substrátu a dalších exper. parametrech, n.e.: 1 M HCl; 0,1–0,5 M AcP; E_{ACC} = –1,0 V	50–1000 µg l ⁻¹ Me, -- modelové roztoky	88

^a viz také Seznam symbolů a zkratk; ^b uvedeny koncentrace a koncentrační úrovně, jaké byly v dané práci používány v testovacích měřeních, udávány jako lineární rozsah kalibračních závislostí, anebo vyhodnocovány jako meze detekce (v jednotkách dle původního pramene); ^c u úvodních studií není mez detekce specifikována; ^d pro měření s více analyty udána obvykle jen nejnižší mez detekce s příslušnou dobou akumulace [s]

Tabulka III
pokračování

Analyt (ion, látka) [specifikace]	Typ Bi(F)E ^a		Měřicí technika (mód detekce)	Vybrané charakteristiky a specifikace měření ^a		Lit.
	Elektroda (substrát)	Vylučování (zdroj Bi; prostředí)		Charakter a zaměření práce, význačná témata; vybrané experimentální podmínky	Koncentrační úroveň, mez detekce (t_{ACC}), vzorek (úprava) ^{b-d}	
Co ²⁺ , Ni ²⁺	GCE	<i>ex situ</i> (HCl+LiBr)	AdSV (DPV)	ověřování metody s tvorbou chelátů a jejich detekcí; studium vylučování Bi- filmu (včetně použití AFM), n.e.: 0,1 M AmP + 1.10 ⁻⁴ M DMG, E_{ACC} = -0,7 V	0,5–5 µg l ⁻¹ Me, 0,3 µg l ⁻¹ Co (60 s); geologické vzorky	89, 90
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GECE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV (SWV)	vývoj a testování BiFE se substrátem z grafitového kompozitu, srovnání s MFE (vč. SEM) n.e.: 0,1 M AcP (pH 4,5), E_{ACC} = -1,2 V vs Ag/AgCl	5–1500 µg l ⁻¹ Me, 23 ppb Pb, 2 ppb Cd, pitná voda, půdní vý- luh	91
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	CFE	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	ASV, EIS (SWV)	vývoj a testování BiFE se substrátem z uhlíkového filmu, impedanční studie, vliv způsobu tvorby BiF; n.e.: 0,1 M AcP (pH 4,5), E_{ACC} = -1,4 V vs SKE	10–600 nM Me, 0,5–2,5 nM (120 s); modelové roztoky	92
Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	CFimE	<i>ex situ</i> (AcP + NaBr)	ASV, CSV (SWV)	studie s mikroelektrodou z uhlíkového vlákna a BiF vytvářeným <i>ex situ</i> , SEM, testování v ASV a CSV; n.e.: 0,05 M AcP, AmP + 1.10 ⁻⁴ M DMG	20 µg l ⁻¹ Cd a Pb, 0,2–20 µg l ⁻¹ Co a Ni modelové roztoky	93
Mo ^{VI}	GCE	<i>ex situ</i> (AcP)	AdSV (SWV)	vývoj metody s kyselinou chloranilovou (CAA), studium mechanismu, srovnání BiFE a MFE; n.e.: 0,05 M AcP + 50mM CAA, E_{ACC} = -0,55 V	5–50 µg l ⁻¹ Mo, 0,2 µg l ⁻¹ (10 min); mořská voda	94
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Ag/Bi-E	<i>in situ</i> (Bi ³⁺)	CV, ASV, EIS (LSV, DPV)	testování elektrody ze směsného materiálu Ag + Bi (2–15 % Bi, komerční směsi), charakterizace s CV, EIS a SEM; n.e.: 1 M NaOH (CV), 0,01 M HCl (ASV)	2–50 µg l ⁻¹ Me, 0,1 µg l ⁻¹ Pb (480 s); říční voda	95

^a viz také Seznam symbolů a zkratk; ^b uvedeny koncentrace a koncentrační úrovně, jaké byly v dané práci používány v testovacích měřeních, udávány jako lineární rozsah kalibračních závislostí, anebo vyhodnocovány jako meze detekce (v jednotkách dle původního pramene); ^c u úvodních studií není mez detekce specifikována; ^d pro měření s více analyty udána obvykle jen nejnižší mez detekce s příslušnou dobou akumulace [s]

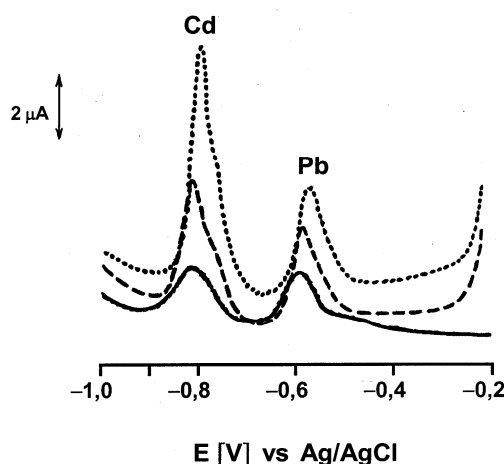
5. Výhledy do budoucna

Dosavadním stavem problematiky se zabýval celý předchozí text. Zbývá tak již jen krátké zamyšlení nad tím, kam by se elektroanalýza s bismutovými elektrodami mohla ubírat v nejbližších letech. K formulaci očekávaných aktivit a budoucích trendů mohou dobře posloužit náměty a otázky, které již byly nastoleny v předchozích přehledech^{60–62} a z nichž vybraná témata lze ve stručnosti parafrázovat v následujících bodech.

- Náhrada kontroverzní rtuti za bismut a výhledově i všech používaných vysoce toxických sloučenin rtuti za méně nebezpečné soli bismutu je silným argumentem, nicméně je stále ještě nutno dokázat, že to nebude na úkor omezenějších možností BiFE a BiE v praktických měřeních. Týká se to především oblasti stanovení organických látek a biologicky zaměřené analýzy, kde některé poslední výsledky naznačují, že

perspektivy tu určitě jsou^{57,73}.

- Prakticky nedotčena zatím zůstává oblast analýzy v průtokovém uspořádání, což je trochu překvapující při pohledu na dosavadní úspěchy s detektory na bázi rtuti, včetně MFE.
- Očekává se vývoj nových BiE, které by přinesly další zlepšení parametrů již existujících typů či zjednodušení stávajících měřících procedur. Důkazem, že tato oblast může přinést objev, jenž splňuje obě tato kritéria naráz, je záznam na obr. 6, který představuje nový typ elektrody z uhlíkové pasty s práškovým bismutem^{58,59,84–86}. O možnostech tohoto senzoru vypovídá již srovnání s BiF-CPE, zastupující dosud nejběžnější elektrody z bismutu.
- Na přesné zodpovězení stále čeká dotaz, proč zrovna bismut nabízí tak zajímavé chování v ERA a co je pravou příčinou jeho zvláštností v porovnání s dalšími kompaktními kovy.



Obr. 6. Anodická rozpouštěcí voltametrie Cd^{2+} a Pb^{2+} na třech různých elektrodách (podle^{58,59}); — CPE (nemodif.), - - - BiF-CPE, Bi-CPE (33 % Bi). Experimentální podmínky: SWV; 0,2 M $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (pH 4,5) + $2,5 \cdot 10^{-6}$ M Bi^{3+} (pro BiF-CPE); $c(\text{Cd}^{2+}) = 9 \cdot 10^{-7}$, $c(\text{Pb}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-7}$ mol l^{-1} ; $t_{\text{ACC}} = 60$ s; $E_{\text{ACC}} = -1,0$ V; $E_{\text{FIN}} = -0,3$ V; $\Delta E = 50$ mV, $f = 25$ Hz, s.i.: 4 mV

- Rovněž bude užitečné navázat na výzkumy struktury a morfologie povrchů bismutu a zpracovat je tak, aby mohly být učiněny konsistentnější závěry o úloze použitého substrátu a způsobu jeho přípravy na výsledné vlastnosti a využití daného typu bismutové elektrody.
- Konečně lze předpokládat, že se při vývoji a využívání elektrod na bázi bismutu výrazněji odrazí aktivity v oblastech populárních v posledních letech, jako např. elektroanalýza na tištěných elektrodách⁹⁶ s miniaturizací měřících cel a jejich integrováním do jednoho celku anebo zavádění nanomateriálů⁹⁷ či dalších poznatků z oblasti nových technologií⁹⁸.

Některé z výše uvedených úvah o možném směřování elektroanalýzy s bismutovými elektrodami pak dokládají i témata zcela nových prací, dodatečně zařazených do textu během závěrečných úprav. Zahrnují např. návrhy dalších substrátů^{70,91,92} a pokračující výzkumy při optimalizaci procesu vylučování povlaků bismutu^{90,93}, se studiem jejich struktury pomocí impedanční spektroskopie^{92,95}, mikroskopie (SEM, cit.^{93,95} resp. AFM, cit.⁹⁹) či ultrazvuku¹⁰⁰.

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. MSM0021627502) a Grantové agentury České republiky (projekty č. 203/04/0136 a 203/05/2106).

Seznam symbolů a zkratk

AcP	octanový pufr
AFM	mikroskopie atomových sil
Ag/AgCl	chloridostříbrná elektroda
Ag/Bi-E	elektroda ze stříbra s příměsí bismutu
AdSV	adsorpční rozpouštěcí („stripping“) voltametrie
AdCtV	adsorpční katalytická voltametrie
AmP	amonný pufr
ASV	anodická rozpouštěcí („stripping“) voltametrie
AuμE	mikroelektroda ze zlatého vlákna
BiBE	elektroda z kompaktního bismutu
Bi-CPE	uhlíková pastová elektroda s práškovým bismutem
BDDE	elektroda z diamantu dopovaného borem
BiE	bismutová elektroda
BiF	povlak z bismutu, bismutový film
BiFE	bismutová filmová elektroda
BiF-CPE	uhlíková pastová elektroda s povlakem bismutu
Bi_2O_3 -CPE	uhlíková pastová elektroda s oxidem bismutitým
BiPE	bismutová pastová elektroda
BRP	Britton-Robinsonův pufr
<i>c</i>	koncentrace
CA	chronoamperometrie
CCSA	rozpouštěcí analýza s konstantním proudem
CFE	elektroodový substrát na bázi uhlíkového filmu
CFμE	mikroelektroda z uhlíkového vlákna
CRM	certifikovaný referenční materiál
CSV	katodická rozpouštěcí voltametrie
CV	cyklická voltametrie
DMG	dimethylglyoxim
DPV	diferenčně pulsní voltametrie
DPASV	diferenčně pulsní anodická rozpouštěcí voltametrie
DTPA	kyselina diethylenetriaminpentaoctová
<i>E</i>	potenciál
E^0	standardní oxidačně-redukční potenciál
E_{ACC}	potenciál akumulace (u rozpouštěcích technik)
E_{DEP}	potenciál vylučování (při depozici <i>ex situ</i>)
E_{FIN}	koncový potenciál
E_{INIT}	počáteční potenciál
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
E_p	potenciál píku
E_R	rozsah potenciálů („potenciálové okno“)
EH-CPE	elektricky vyhřívaná uhlíková pastová elektroda
ERA	elektrochemická rozpouštěcí analýza
<i>f</i>	frekvence (pro SWV)
FIA	průtoková injekční analýza
FIA-S	simulované měření v režimu FIA

GCE	elektroda ze skelného uhlíku
GECE	elektroda z grafit-epoxidového kompozitu
GrE	žlábková elektroda (groove electrode)
hm.	hmotnostní
HMDE	visící rtuťová kapková elektroda
IGE	elektroda z grafitu impregnovaného voskem
I_{OX}	oxidační proud (v CCSA)
I_P	intenzita proudu resp. velikost píku
I_P^{REL}	intenzita píku vztažená k jednotkové koncentraci
I_P^{STD}	intenzita píku standardizovaná
I_{RED}	redukční proud (v CCSA)
LSV	voltametrie s lineárním změnou polarizačního napětí
MD	mikrovlánná mineralizace
mdf.	modifikátor (aplikovaný <i>in situ</i>)
Me, Me^{n+}	obecné symboly pro kov, popř. ion kovu
MFE	rtuťová filmová elektroda
n	počet měření
n.e.	nosný (základní) elektrolyt
Nf	Nafion [®] (membrána z perfluorovaného polymeru)
NPV	normální pulsní voltametrie
PIPES	piperazin-1,4-bis(2-ethan sulfonová kyselina); pufr
PLE	elektroda z kancelářské tuhy
p.r.	pokovovací roztok (při depozici <i>ex situ</i>)
PSA	potenciometrická rozpouštěcí analýza
PTFE	polytetrafluorethylen (Teflon [®])
Pt _u E	mikroelektroda z platinového drátku
RDE	rotující disková elektroda
(s)	v pevném stavu
s.i.	krokování (v SWV)
S_{Bi}	rozpuštěcí signál (pík) bismutu
SEM	elektronová mikroskopie
SHE	standardní vodíková elektroda
SKE	nasycená kalomelová elektroda
S_N	signál šumu v daném potenciálovém rozsahu
$S_{N(K)}$	signál šumu v oblasti katodického limitu
SP	rozpuštěcí (chrono)potenciometrie
SPE	tištěná elektroda
SWV	square-wave voltametrie
ν	rychlost nárůstu polarizačního napětí („scan rate“)
T	teplota
t_{ACC}	doba akumulace (u rozpouštěcích technik)
t_{DEP}	doba depozice (při vylučování <i>ex situ</i>)
t_R	doba klidu
WD	rozklad na mokré cestě
ΔE	amplituda (výška) pulsu
ΔE_P	rozdíl potenciálů dvou píků, rozlišení
μE	mikroelektroda
$\emptyset$	průměr
3-el.	integrováná tříelektrodová cela
-- (? ?)	nespecifikováno (nezjištěno)

LITERATURA

1. <http://wos.cesnet.cz/>; staženo 15. 2. 2005.
2. Navrátil T., Rakovcová H., Šenholdová Z., v: *Moderní elektroanalytické metody XXIV*. Sborník přednášek (Barek J., Labuda J., Navrátil T., Novotný L., ed.), str. 42–47. ČSCH, Praha 2004.
3. http://www.kemi.se/upload/Medier/Pressmeddelanden/2004/Hg_summary_040630.pdf; staženo 15. 10. 2005.
4. Hočevár S. B., Ogorevc B., Wang J., v: *YISAC'00, 7th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*. Book of Abstracts, str. 19. UNI Graz, Graz 2000.
5. Wang J., Lu J.-M., Hočevár S. B., Farias P. A. M., Ogorevc B.: *Anal. Chem.* 72, 3218 (2000).
6. Florence T. M.: *J. Electroanal. Chem.* 27, 273 (1970).
7. Jagner D.: *Analyst* 107, 593 (1982).
8. Wang J.: *Stripping Analysis - Principles, Instrumentation, and Applications*. VCH Publishers, Deerfield Beach 1985.
9. Ostapczuk P.: *Anal. Chim. Acta* 273, 35 (1993).
10. Economou A., Fielden P. R.: *Analyst* 128, 205 (2003).
11. Wang J., Lu J.-M.: *Electrochem. Commun.* 2, 390 (2000).
12. Wang J., Lu J.-M., Kirgöz Ü. A., Hočevár S. B., Ogorevc B.: *Anal. Chim. Acta* 434, 29 (2001).
13. Hutton E. A., Ogorevc B., Hočevár S. B., Weldon F., Smyth M. R., Wang J.: *Electrochem. Commun.* 3, 707 (2001).
14. Wang J., Kirgöz Ü. A., Lu J.-M.: *Electrochem. Commun.* 3, 703 (2001).
15. Wang J., Lu J.-M., Hočevár S. B., Ogorevc B.: *Electroanalysis* 13, 13 (2001).
16. Wang J., Deo R. P., Thongngamdee S., Ogorevc B.: *Electroanalysis* 13, 1153 (2001).
17. Pauliukaitė R., Kalcher K., v: *US-CZ Workshop on Electrochemical Sensors - Prague 2001*, Book of Abstracts (Barek J., Drašar P., ed.), str. 30–31. Česká společnost chemická, Praha 2001.
18. Pauliukaitė R., Kalcher K., v: *YISAC'01, 8th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, Book of Abstracts, str. 10–11. Univerzita Pardubice, Pardubice 2001.
19. Flechsig G.-U., Korbout O., Hočevár S. B., Thongngamdee S., Ogorevc B., Gründler P., Wang J.: *Electroanalysis* 14, 192 (2002).
20. Hočevár S. B., Ogorevc B., Wang J., Pihlar B.: *Electroanalysis* 14, 1707 (2002).
21. Królicka A., Pauliukaitė R., Švancara I., Metelka R., Norkus E., Bobrowski A., Kalcher K., Vytrás K.: *Electrochem. Commun.* 4, 193 (2002).
22. Pauliukaitė R., Metelka R., Švancara I., Królicka A., Bobrowski A., Vytrás K., Norkus E., Kalcher K.: *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 1155 (2002).
23. Hočevár S. B., Wang J., Deo R. P., Ogorevc B.: *Electroanalysis* 14, 112 (2002).
24. Vytrás K., Švancara I., Metelka R.: *Electroanalysis* 14, 1359 (2002).

25. Švancara I., Metelka R., Stibůrková M., Jansová G., Seidlová J., Vytřas K., Pihlar B.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 8, 19 (2002).
26. Li J.-P., Peng T.-Z., Zhang X.-J.: Fenxi Huaxue 30, 1092 (2002).
27. Kefala G., Economou A., Voulgaropoulos A., Sofoniou M.: Talanta 61, 603 (2003).
28. Baldo M. A., Daniele S., Bragato C.: J. Phys. IV (France) 107, 103 (2003).
29. Hutton E. A., Hočevár S. B., Ogorevc B., Smyth M. R.: Electrochem. Commun. 5, 765 (2003).
30. Królicka A., Bobrowski A., Kalcher K., Mocák J., Švancara I., Vytřas K.: Electroanalysis 15, 1859 (2003).
31. Švancara I., Fairouz M., Ismail Ch., Metelka R., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 9, 31 (2003).
32. Elsuccary S. A. A., Švancara I., Metelka R., Baldrianová L., Hassouna M. E. M., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 9, 5 (2003).
33. Švancara I., Baldrianová L., Vlček M., Kotzian P., Metelka R., Vytřas K., v: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí - V.*, Sborník přednášek (Vytřas K., Kellner J., Fischer J., ed.), str. 91-100. Univerzita Pardubice, Pardubice 2003.
34. Morfobos M., Economou A., Voulgaropoulos A.: Anal. Chim. Acta 519, 57 (2004).
35. Demetriadis D., Economou A., Voulgaropoulos A.: Anal. Chim. Acta 519, 167 (2004).
36. Kadara R. O., Tothill I. E.: Anal. Bioanal. Chem. 378, 770 (2004).
37. Banks C.E., Kruusma J., Hyde M.E., Salimi A., Compton R. G.: Anal. Bioanal. Chem. 379, 277 (2004).
38. Baldo M. A., Daniele S.: Anal. Lett. 37, 995 (2004).
39. Królicka A., Bobrowski A.: Electrochem. Commun. 6, 99 (2004).
40. Hutton E. A., van Elteren J. T., Ogorevc B., Smyth M. R.: Talanta 63, 849 (2004).
41. Švancara I., Baldrianová L., Tesařová E., Elsuccary S. A. A., Economou A., Sotiropoulos S., Bobrowski B., Vytřas K., v: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí - VI.*, Sborník přednášek (Vytřas K., Kellner J., Fischer J., ed.), str. 229-246. Univerzita Pardubice, Pardubice 2004.
42. Hutton E. A., Ogorevc B., Smyth M. R.: Electroanalysis 16, 1616 (2004).
43. Lin L., Lawrence N. S., Thongngamdee S., Wang J., Lin Y.-H.: Talanta 65, 144 (2005).
44. Banks C. E., Kruusma J., Moore R. R., Tomčík P., Peters J., Davis J., Komorsky-Lovrić Š., Compton R.G.: Talanta 65, 423 (2005).
45. Guo Z.-Y., Feng F., Hou Y.-X., Jaffrezic-Renault N.: Talanta 65, 1052 (2005).
46. Kadara R. O., Tothill I. E.: Talanta 66, 1089 (2005).
47. Chatzitheodorou E., Economou A., Voulgaropoulos A.: Electroanalysis 16, 1745, (2004).
48. Charalambous A., Economou A.: Anal. Chim. Acta 547, 53 (2005).
49. Tesařová E., Królicka A., Bobrowski A., Švancara I., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 10, 21 (2004).
50. Lin L., Thongngamdee S., Wang J., Lin Y., Sadik O., Ly S.: Anal. Chim. Acta 535, 9 (2005).
51. Kefala G., Economou A., Voulgaropoulos A.: Analyst 129, 1082 (2004).
52. Economou A., Voulgaropoulos A.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 10, 33 (2004).
53. Pauliukaitė R., Metelka R., Švancara I., Królicka A., Bobrowski A., Norkus E., Kalcher K., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 10, 47 (2004).
54. Švancara I., Baldrianová L., Vlček M., Metelka R., Vytřas K.: Electroanalysis 17, 120 (2005).
55. Švancara I., Fairouz M., Ismail Ch., Šrámková J., Metelka R., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 10, 5 (2004).
56. Pauliukaitė R., Hočevár S. B., Ogorevc B., Wang J.: Electroanalysis 16, 719 (2004).
57. Bučková M., Gründler P., Flechsig G.-U.: Electroanalysis 17, 440 (2005).
58. Baldrianová L., Tesařová E., Hočevár S. B., Švancara I., Ogorevc B., Vytřas K., v: *5. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. Sborník přednášek, str. 10-11. Masarykova Univerzita v Brně, Brno 2005.
59. Hočevár S. B., Švancara I., Ogorevc B., Vytřas K.: Electrochim. Acta 51, 706 (2005).
60. Vytřas K., Švancara I., Metelka R., v: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí - IV.* Sborník přednášek (K. Vytřas, J. Kellner, J. Fischer, ed.), str. 159-170. Univerzita Pardubice, Pardubice 2002.
61. Economou A.: TRAC-Trends Anal. Chem. 24, 334 (2005).
62. Wang J.: Electroanalysis 17, 1341 (2005).
63. Lide D. R. (ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*, 85. vydání, 2004-2005, str. 4-5 a 4-6. CRC, Boca Raton 2004.
64. Krüger J., Winkler P., Lüderitz E., Lück M., v: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Technology, Vol. A 4* (Gerhartz W. a kol., ed.), str. 171-189. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
65. Vohlídal J., Julák A., Štulík K.: *Chemické a analytické tabulky*, str. 34, 574-580. Grada, Praha 1999.
66. Adams R. N.: *Electrochemistry at Solid Electrodes*. M. Dekker, New York 1969.
67. Barek J., Fogg A. G., Muck A., Zima J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 31, 291 (2001).
68. Barek J., Zima J.: Electroanalysis 15, 467 (2003).
69. Švancara I., Kotzian P., Metelka R., Bartoš M., Foret P., Vytřas K., v: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí - IV.* Sborník přednášek (Vytřas K., Kellner J., Fischer J., ed.) str. 145-158. Univerzita Pardubice, Pardubice 2002.
70. Švancara I., Kotzian P., Bartoš M., Vytřas: Electrochem. Commun. 7, 657 (2005).
71. Gründler P., Flechsig G.-U., Lau C., Surkus A., Buč-

- ková M., v: *ESEAC 2004, 10th International Conference on Electroanalysis*. Book of Abstracts, str. 93. National University of Galway (Irsko) 2004.
72. Bučková M., Flechsig G.-U., Gründler P., v: *ESEAC 2004, 10th International Conference on Electroanalysis*. Book of Abstracts, str. 94. National University of Galway, Galway 2004.
 73. Maghasi A. T., Halsall H. B., Heineman W. R., Rilo H. L. R.: *Anal. Biochem.* 326, 183 (2004).
 74. Matrká M., Rusek V.: *Průmyslová toxikologie* (učební text), 3. opravené vydání; str. 109. Univerzita Pardubice, Pardubice 1998.
 75. Švancara I.: *Habilitační práce*, str. 86–88. Univerzita Pardubice, Pardubice 2002.
 76. Švancara I., Ostapczuk P., Arunachalam J., Emons H., Vytřas K.: *Electroanalysis* 9, 26 (1997).
 77. Číhalík J.: *Potenciometrie*, str. 181–182. NČSAV, Praha 1961.
 78. Kotrlý S., Šůcha L.: *Chemické rovnováhy v analytické chemii*, str. 121–124, 140–141, 221 a 236. SNTL, Praha 1988.
 79. Graabæk M., Jeberg B.: *Int. Lab.* 22, 33 (1992).
 80. Konvalina J., Vytřas K.: *Chem. Listy* 95, 344 (2001).
 81. Komorski-Lovrić Š.: *Anal. Chim. Acta*, 204, 161 (1988).
 82. Córdoba de Torresi S. I., Carlos I. A.: *J. Electroanal. Chem.* 414, 11 (1996).
 83. Barek J., Opekar F., Štulík K.: *Elektroanalytická chemie*. Skriptum UK PřF. Karolinum, Praha, v tisku.
 84. Švancara I., Baldrianová L., Tesařová E., Hočevár S. B., Elsuccary S. A. A., Economou A., Sotiropoulos S., Ogorevc B., Vytřas K.: *Electroanalysis*, v tisku.
 85. Baldrianová L., Tesařová E., Švancara I., Hočevár S. B., Ogorevc B., Vytřas K., v: *YISAC '05, 12th Youth Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, Book of Abstracts, str. 25. University of Sarajevo, Sarajevo 2005.
 86. Baldrianová L., Tesařová E., Švancara I., Vytřas K., v: *IMA '05, Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications*. Book of Abstracts, str. 319. University of Crete, Iraklion 2005.
 87. Švancara I., Vytřas K.: *Anal. Chim. Acta* 273, 195 (1993).
 88. Tesařová E., Baldrianová L., Królicka A., Švancara I., Bobrowski A., Vytřas K., v: *YISAC '05, 12th Youth Investigators' Seminar on Analytical Chemistry*, Book of Abstracts, str. 27. University of Sarajevo, Sarajevo 2005.
 89. Królicka A., Bobrowski A.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 10, 73 (2004).
 90. Królicka A., Bobrowski A.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 11, 297 (2005).
 91. Kirgöz Ü. A., Marin S., Pumera M., Merkoçi A., Alegret S.: *Electroanalysis* 17, 881 (2005).
 92. Pauliukaitė R., Brett C. M. A.: *Electroanalysis* 17, 1354 (2005).
 93. Hutton E. A., Hočevár S. B., Ogorevc B.: *Anal. Chim. Acta* 537, 285 (2005).
 94. Wang J., Thongngamdee S., Lu D.-L.: *Electroanalysis*, v tisku.
 95. Skogvold S. M., Mikkelsen Ø., Schröder K. H.: *Electroanalysis* 17, 1938 (2005).
 96. Hart J. P., Crew A., Crouch E., Honeychurch K. C., Pemberton R. M.: *Anal. Lett.* 37, 789 (2004).
 97. Wang J.: *Electroanalysis* 17, 7 (2005).
 98. Compton R. G., Foord J. S., Marken F.: *Electroanalysis* 15, 13 (2003).
 99. Flechsig G.-U., Kienbaum M., Gründler P.: *Electrochem. Commun.* 7, 1091 (2005).
 100. Ward Jones S., Simm A. O., Banks C. E., Compton R. G.: *Ultrasonics Sonochem.*, v tisku.

I. Švancara and K. Vytřas (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Electroanalysis with Bismuth Electrodes: State of the Art and Future Prospects**

Electroanalysis with bismuth film electrodes and other Bi electrodes is reviewed. The review offers a retrospective insight into a short history, reminding of all the important milestones in the field, and the basic characteristics of all hitherto known types of Bi electrodes and including inevitable comparison with related mercury electrodes. Furthermore, special attention has been paid to discussion on specific features of bismuth-based electrodes in electrochemical stripping analysis. The text is illustrated by numerous examples mostly based on authors' results and includes also tables summarising the individual studies and methods mentioned in the review. Last but not least, the most important achievements are critically evaluated and future prospects outlined. A review with 100 references.