

NETRADIČNÍ FILMOVÉ ELEKTRODY VE VOLTAMETRICKÉ A AMPÉROMETRICKÉ ANALÝZE ORGANICKÝCH SLOUČENIN

*Nové pohledy na analytickou chemii**

PAVEL DVOŘÁK a VLASTIMIL VYSKOČIL

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2

dvorakpav@natur.cuni.cz, vlastimil.vyskocil@natur.cuni.cz

Došlo 24.11.22, přijato 13.12.22.

Značná rozmanitost problémů, které v současnosti řeší moderní analytická chemie, vyžaduje velkou škálu přístupů, metod a materiálů používaných k nalezení optimálních řešení. Přestože výhody a možnosti současných spektrometrických a separačních metod jsou fascinující, lze jistě prohlásit, že moderní elektrochemické a elektroanalytické metody mohou představovat konkurenceschopnou alternativu, zejména pokud využívají nové elektrodové materiály a progresivní přístupy. V tomto přehledovém referátu je dokumentován náš příspěvek v oblasti netradičních filmových elektrod na bázi rtuťových, bismutových, antimonových a uhlíkových vodivých vrstev aplikovaných ve voltametrické a ampérometrické analýze organických sloučenin. Jsou uvedeny možnosti a omezení těchto nových elektrochemických senzorů, jejich výhody a nevýhody, jejich praktické aplikace a také jejich přínos v oblasti moderní analytické chemie.

Klíčová slova: elektrochemie, netradiční filmové elektrody, polarografie, voltametrie, ampérometrie, organická analýza

Obsah

1. Úvod
2. Druhy filmových elektrod
 - 2.1. Rtuťové filmové elektrody
 - 2.2. Bismutové filmové elektrody
 - 2.3. Antimonové filmové elektrody
 - 2.4. Uhlíkové filmové elektrody
3. Závěr

1. Úvod

Elektrochemické metody mají mezi dnešními nejužívanějšími analytickými technikami určité své místo. Moderní voltametrické metody ve vsádkovém uspořádání a ampérometrické metody pro průtokové analýzy mohou být cenným nástrojem pro monitorování biologicky aktivních organických látek, které negativně ovlivňují lidské zdraví či životní prostředí. Mezi hlavní výhody elektroana-



Mgr. Pavel Dvořák vystudoval v letech 2015–2018 bakalářský a následně v letech 2018–2020 navazující magisterský studijní obor Klinická a toxikologická analýza na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy. Nyní studuje 3. ročník doktorského studijního oboru Analytická chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, kde se zabývá využitím

vsádkové injekční analýzy s elektrochemickou detekcí při stanovení stopových množství biologicky aktivních látek. V roce 2020 obdržel zvláštní cenu firmy Metrohm Česká republika za nejlepší práci v oblasti elektroanalytické chemie na soutěži o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie „O cenu Karla Štulíka 2020“.

lytických metod patří: nízké pořizovací a provozní náklady, vysoká citlivost, přijatelná selektivita, snadná miniaturizace a vzhledem k nízké hmotnosti i velikosti samotné aparatury možnost provádění analýz přímo *in situ*. Jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících úspěšnou voltametričnou analýzu je výběr vhodné pracovní elektrody. Volba pracovní elektrody ovlivňuje mnohé parametry dané elektroanalytické metody, včetně volby vhodných analytů, citlivosti a selektivity, mezi detekce a stanovitelnosti.

Asi největší omezení užití tuhých pracovních elektrod při rutinních analýzách představuje pasivace jejich povrchu produkty elektrodové reakce či složkami analyzovaného roztoku. Toto přispívá k rostoucí popularitě bezkontaktních elektroanalytických měření. Problém pasivace elektrody může být odstraněn leštěním povrchu, chemickým či elektrochemickým čištěním. Dále také působením ultrazvuku, tepla, laseru nebo elektrického výboje. Dle našeho názoru je pro moderní elektroanalytickou chemii jednou z velkých výzev vytvoření elektrodového materiálu, který je odolný vůči pasivaci, umožňuje modifikovat svůj povrch a zároveň jde využít pro konstrukci nových senzorů a biosenzorů a také pro analýzy v průtokovém uspořádání. Netradiční filmové elektrody splňují výše uvedené požadavky a zároveň jsou kompatibilní s myšlenkou „zelené“ a „bílé“ analytické chemie.

2. Druhy filmových elektrod

2.1. Rtuťové filmové elektrody

I přes velký úspěch visící rtuťové kapkové elektrody (HMDE), která se skládá ze znovuobnovitelné kapky rtuti na konci úzké kapiláry, má HMDE své nedostatky¹. Je poměrně rozměrná, vyžaduje přítomný zásobník rtuti a také pravidelnou údržbu kapiláry. Dále obsahuje komplikované elektronické a mechanické součásti zodpovědné za precizní tvorbu a uvolnění rtuťové kapky. Dalším problémem je použití kovové rtuti. Potenciální riziko z otravy, kontaminace či uvolnění rtuti vedlo některé státy k úplnému zákazu jejího používání^{2,3}. HMDE na rozdíl od tuhých elektrod není mechanicky odolná (tzn. při nárazu kapka rtuti snadno spadne), což není vhodné pro analýzy mimo laboratoř a také pro měření v průtokovém uspořádání. Modifikace HMDE pomocí permselektivních membrán pro vylepšení analytických vlastností (např. citlivosti a selektivity) je poměrně komplikovaná. Přesto ji lze provést, avšak tyto postupy byly použity pouze vzácně, zejména díky mechanické labilitě elektrody a jejímu primárnímu principu použití (jedna kapka na každé vlastní měření)^{4,5}.

Některé z výše uvedených nedostatků lze odstranit použitím rtuťových filmových elektrod (HgFE, označovaných také jako MFE z anglického výrazu „mercury film electrode“), připravených pokrytím vhodného substrátu tenkým filmem kovové rtuti⁵. HgFE se začaly využívat zejména kvůli následujícím výhodám: jejich rozměry jsou velmi malé, nevyžadují žádné další příslušenství, poskytují lepší poměr povrchu elektrody vůči objemu roztoku, jsou

mechanicky stabilnější než HMDE a umožňují využití při více uspořádáních (např. rotující elektroda nebo měření v průtoku). Dále je lze chemicky modifikovat a samotná příprava HgFE vyžaduje pouze minimální množství rtuti. Omezenost užití spočívá v nižší přesnosti a reprodukovatelnosti měření, limitovaném potenciálovém rozsahu a problémech při přípravě, čištění a reaktivaci rtuťového filmu^{4,5}.

Jako jeden z vhodných substrátových materiálů se jeví stříbrný amalgám. Vyleštěný povrch tuhého amalgámu neobsahuje kapalnou rtuť, vykazuje vysoké přepětí vodíku^{6,7} a je vhodný jak pro přímá elektrochemická měření, tak pro chemickou modifikaci různými modifikátory^{8,9}, což může rozšířit spektrum jeho aplikací. Jeden z možných přístupů k chemické modifikaci amalgámových elektrod je pokrytí jejich povrchu filmem z kapalné rtuti. Rtuťové filmy mohou být vytvořeny na různých typech vodičů. Nicméně ideálně hladký film může být připraven pouze na povrchu vodiče, který může být smáčen rtutí (např. na uhlíkových materiálech se tvoří jen soubor rtuťových mikrokapiček⁵). Stříbro^{6,10–13}, zlato^{14,15}, platina^{5,16}, iridium^{17,18} nebo měď¹⁹ patří k vhodným substrátovým materiálům pro rtuťové filmy. Tuhé amalgámy různých kovů jsou snadno homogenně pokryty rtutí, a proto patří k nejpoužívanějším materiálům pro přípravu HgFE (cit.²⁰).

Dle cit.²¹ byla ruťová filmová elektroda na povrchu stříbrného tuhého amalgámu (HgF-AgSAE) připravena pomocí speciálního přístroje pro přípravu rtuťových filmů o přesně dané tloušťce na tuhé elektrodě²⁰, která je tvořena plastovou trubičkou naplněnou 0,2 ml 0,01M HgCl₂ a 1M KI obsahujícím kapalnou rtuť a na dně s uhlíkovým elektrickým kontaktem. HgF-AgSAE musí být připravována denně, protože rtuťový film o tloušťce 1–2 mm lze používat pouze 2 hodiny. Byl nalezen vhodný potenciál pro depozici rtuťového filmu při –200 mV (cit.²⁰). Také byl nalezen vhodný čas potřebný pro depozici rtuťového filmu, přičemž opakovatelnost stanovení vybraných látek (4-nitrofenol a 5-nitrobenzimidazol) na HgF-AgSAE byla velmi dobrá na filmu, který byl připravován po dobu 300–3600 s. Kratší čas depozice nebyl testován, neboť film nepokrýval celou vrstvu elektrodového materiálu²⁰. Relativní směrodatná odchylka pro stanovení 4-nitrofenolu ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) pomocí diferenční pulzní voltametrie (DPV) v prostředí Brittonova-Robinsonova (BR) pufru o pH 6,0 na HgF-AgSAE činí 0,3; 2,5; 1,4 a 2,0 % pro časy depozice 300, 900, 1800 a 3600 s.

Výsledky získané po různém času depozice jsou srovnatelné²¹. Filmy připravované po kratší časový interval nejsou tak stabilní jako při delší depozici. Tloušťka čerstvě vytvořeného filmu připravovaného po dobu 3600 s byla $11,4 \pm 4,2 \text{ mm}$. Po dvou hodinách měření s takto připravenou elektrodou se tloušťka filmu snížila na $1,6 \pm 0,6 \text{ mm}$. Tloušťka filmu byla spočtena z náboje prošlého při jeho rozkladu²⁰. Rozklad rtuťového filmu byl pozorován z posunu potenciálu píku testované sloučeniny blíže k potenciálu píku na p-AgSAE („p“ z anglického výrazu „polished“, tedy leštěná AgSAE bez pokrytí rtuťovým meniskem či filmem). Jako optimální byl vybrán čas depozice rtuťového filmu 3600 s.

Lze tedy konstatovat, že HgF-AgSAE představuje vhodnou alternativu pro tradiční rtuťové elektrody²¹. Tuto elektrodu lze při kombinaci s voltametrií s lineárním nárůstem potenciálu (DCV) a DPV využít pro stanovení submikromolárních koncentrací 4-nitrofenolu a 5-nitrobenzimidazolu (viz tab. I). Tato elektroda vykazuje stabilní a reprodukovatelné výsledky v rámci dlouhodobých měření a je použitelná i k DPV stanovení uvedených látek v modelových vzorcích pitné vody.

2.2. Bismutové filmové elektrody

Vhodným anorganickým materiálem pro přípravu filmových elektrod je také bismut. Bismutové elektrody, jejichž možnost využití v elektroanalytické chemii byla popsána v roce 2000, si získaly v posledních letech značnou oblibu²². Díky nízké toxicitě bismutu může tento „zelený“ kov nahradit rtuťové elektrody. Ve většině aspektů vykazují bismutové elektrody podobné vlastnosti

Tabulka I

Přehled analytů stanovených pomocí voltametrie či ampérometrie na různých druzích filmových elektrod

Analyt	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí	Koncentrace [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Lit.	
<i>Chemické karcinogeny</i>							
2-Amino-6-nitrobenzothiazol	BiF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 10,0–methanol (9:1)	0,2–100	0,16	47	
			DW–BR pufr pH 10,0 (9:1)	0,2–10	0,35	47	
			MW–BR pufr pH 10,0 (9:1)	0,2–10	0,40	47	
		DPV	BR pufr pH 10,0–methanol (9:1)	0,2–100	0,22	47	
			DW–BR pufr pH 10,0 (9:1)	0,2–10	0,31	47	
			MW–BR pufr pH 10,0 (9:1)	0,2–10	0,44	47	
		GF-AgSAE	DCV (redukce)	BR pufr pH 4,0	0,2–10	0,89	61
				DW–BR pufr pH 4,0 (9:1)	0,2–10	0,51	61
				RW–BR pufr pH 4,0 (9:1)	0,2–10	0,20	61
	DCV (oxidace)		BR pufr pH 4,0	2–10	5,1	61	
			DW–BR pufr pH 4,0 (9:1)	2–10	3,4	61	
			RW–BR pufr pH 4,0 (9:1)	2–10	3,4	61	
	DPV (redukce)	BR pufr pH 4,0	0,2–10	0,77	61		
		DW–BR pufr pH 4,0 (9:1)	0,2–10	0,17	61		
		RW–BR pufr pH 4,0 (9:1)	0,2–10	0,50	61		
DPV (oxidace)	BR pufr pH 4,0	2–10	4,0	61			
	DW–BR pufr pH 4,0 (9:1)	2–10	1,7	61			
	RW–BR pufr pH 4,0 (9:1)	2–10	2,4	61			
5-Aminochinolin	GF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 3,0	2–100	4	62	
		DPV	BR pufr pH 6,0	0,2–100	0,2	62	
		FIA-AD	BR pufr pH 3,0	2–100	1	62	
5-Nitrobenzimidazol	HgF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 8,0	0,2–100	0,97	21	
			DW–BR pufr pH 8,0 (9:1)	0,2–100	0,93	21	
			DPV	BR pufr pH 8,0	0,2–100	0,70	21
		DW–BR pufr pH 8,0 (9:1)	0,2–100	0,76	21		
		LSBiF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 7,0	0,2–100	0,37	52
			DW–BR pufr pH 7,0 (1:1)	0,2–100	0,68	52	
	DW–BR pufr pH 7,0 (9:1)		0,2–100	0,23	52		
	MW–BR pufr pH 7,0 (1:1)	0,2–100	0,78	52			
	MW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,2–100	0,55	52			

Tabulka I
Pokračování

Analyt	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí	Koncentrace [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Lit.	
5-Nitrobenzimidazol	LSBiF-AgSAE	DPV	BR pufr pH 7,0	0,2–100	0,068	52	
			DW–BR pufr pH 7,0 (1:1)	0,2–100	0,98	52	
			DW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,2–100	0,66	52	
			MW–BR pufr pH 7,0 (1:1)	0,2–100	0,42	52	
			MW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,2–100	0,36	52	
			GF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 7,0	0,2–100	0,62
	DW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,2–100	0,25		61		
	RW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,2–100	0,19		61		
	DPV	BR pufr pH 7,0	0,2–100		0,31	61	
		DW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,2–100		0,13	61	
		RW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,2–100		0,13	61	
	BiF-AuE	DCV	BR pufr pH 9,0	2–100	0,54	53	
			DW–BR pufr pH 9,0 (9:1)	20–100	0,77	53	
			RW–BR pufr pH 9,0 (9:1)	20–100	0,75	53	
		DPV	BR pufr pH 9,0	2–100	2,1	53	
			DW–BR pufr pH 9,0 (9:1)	20–100	1,0	53	
			RW–BR pufr pH 9,0 (9:1)	20–100	2,5	53	
	5-Nitrochinolin	GF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 11,0	0,4–100	1,0	63
DPV				BR pufr pH 11,0	0,2–100	0,4	63
SPE-DPV			DW–BR pufr pH 11,1 (9:1)	0,2–10	0,2	63	
			RW–BR pufr pH 11,1 (9:1)	0,2–10	0,6	63	
		BR pufr pH 11,0–methanol (9:1) (SPE z DeW)	0,2–1	0,17	64		
		BR pufr pH 11,0–methanol (9:1) (SPE z DW)	0,2–1	0,055	64		
FIA-AD		BR pufr pH 11,0–methanol (9:1) (SPE z RW)	0,2–1	0,027	64		
		BR pufr pH 11,0	2–100	1,0	64		
6-Aminochinolin		GF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 5,0	4–10	4	65
			DPV	BR pufr pH 5,0	2–10	3	65
	<i>Zemědělské chemikálie</i>						
2-Nitrofenol	GF-AgSAE	DCV (redukce)	BR pufr pH 5,0	2–100	1,2	72	
			DW–BR pufr pH 5,0 (9:1)	2–100	0,37	72	
		DPV (redukce)	BR pufr pH 6,0	2–100	2,0	72	
			DW–BR pufr pH 6,0 (9:1)	2–100	1,0	72	
		DPV (oxidace)	BR pufr pH 6,0	0,2–10	0,2	73	
			DW–BR pufr pH 6,0 (9:1)	0,2–10	0,1	73	
4-Nitrofenol	HgF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 6,0	0,2–100	0,87	21	
			DW–BR pufr pH 6,0 (9:1)	2–100	4,7	21	
		DPV	BR pufr pH 6,0	0,2–100	0,37	21	
			DW–BR pufr pH 6,0 (9:1)	2–100	1,4	21	
	BiF-AuE	DCV	BR pufr pH 7,0	1–100	0,69	66	
			DW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	1–100	0,95	66	

Tabulka I
Pokračování

Analyt	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí	Koncentrace [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	LOQ [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Lit.	
4-Nitrofenol	BiF-AuE	DPV	BR pufr pH 7,0	1–100	0,48	66	
			DW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	1–100	0,75	66	
	LSGF-PtE	DCV (redukce)	BR pufr pH 6,0	2–100	2,3	67	
			DW–BR pufr pH 6,0 (9:1)	1–100	1,0	67	
			RW–BR pufr pH 6,0 (9:1)	2–100	1,9	67	
		DCV (oxidace)	BR pufr pH 3,0	6–100	1,5	68	
			DW–BR pufr pH 3,0 (9:1)	4–100	1,6	68	
			RW–BR pufr pH 3,0 (9:1)	6–100	1,7	68	
	LSGF-PtE	DPV (redukce)	BR pufr pH 7,0	2–100	1,8	67	
			DW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	1–100	1,3	67	
			RW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	1–100	1,0	67	
		DPV (oxidace)	BR pufr pH 7,0	1–100	0,46	68	
			DW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	1–100	0,46	68	
			RW–BR pufr pH 7,0 (9:1)	1–100	0,60	68	
			SPE-DPV (oxidace)	BR pufr pH 7,0 (SPE z DeW)	0,01–1	0,014	68
			BR pufr pH 7,0 (SPE z DW)	0,01–1	0,011	68	
BR pufr pH 7,0 (SPE z RW)	0,01–1	0,010	68				
<i>Léčiva</i>							
4-Nitro-3-(trifluor- methyl)anilin	GF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 5,0–methanol (9:1)	40–100	27	69	
		DPV	BR pufr pH 5,0–methanol (9:1)	2–100	24	69	
Dimenhydrinát	GF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 3,0	2–100	0,08	70	
		DPV	BR pufr pH 3,0	0,2–100	0,02	70	
Doxycyklin	GF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 12,0	20–100	15	70	
		DPV	BR pufr pH 12,0	20–100	15	70	
Flutamid	GF-AgSAE	DCV	BR pufr pH 5,0–methanol (9:1)	2–100	28	69	
		DPV	BR pufr pH 5,0–methanol (9:1)	2–100	7,7	69	
Paracetamol	GF-AgSAE	DPV	BR pufr pH 4,0	0,02–100	0,034	71	
			Lidská moč–BR pufr pH 4,0 (1:1)	2–100	0,48	71	
<i>Nádorové biomarkery</i>							
Homovanilová kyselina	GFE	DPV	BR pufr pH 2,0	0,8–100	0,3	74	
Vanilmandlová kyselina	GFE	DPV	BR pufr pH 2,0	1–100	0,8	74	
<i>Sloučeniny užívané v kosmetickém průmyslu</i>							
Triclosan	GFE	DPV	BR pufr pH 7,0–methanol (9:1)	1–100	1,6	75	

Zkratky dříve nedefinované v textu: DeW – deionizovaná voda, DW – pitná voda, FIA-AD – průtoková injekční analýza s ampérometrickou detekcí, LOQ – mez stanovitelnosti, MW – minerální voda, RW – říční voda, SPE-DPV – diferenční pulzní voltametrie po prekoncentraci analytu pomocí extrakce na tuhou fázi

jako elektrody rtuťové (s výjimkou omezenějšího potenciálového okna v anodické oblasti) a zároveň jsou při pokojové teplotě tuhé, což rozšiřuje možnosti při přípravě senzorů na bázi bismutu. Použití bismutových elektrod bylo popsáno v řadě přehledů, které informují o jejich dominantním využití při stopové analýze těžkých kovů pomocí elektrochemických rozpouštěcích metod^{23–29}. Přestože se bismut jeví jako atraktivní elektrodový materiál pro stanovení redukovatelných organických látek pro jeho široký potenciálový rozsah v katodické oblasti, bylo zatím popsáno pouze několik málo případů jeho využití³⁰.

Nejjednodušší bismutová elektroda pro organickou elektroanalýzu je bismutová tuhá (celokovová, anglicky „bulk“) elektroda. Je vyrobena buď z komerčně dostupného bismutového drátu obaleného izolantem³¹, nebo pomocí nasátí roztaveného bismutu do duté skleněné trubičky tak, aby byl uvnitř vytvořen bismutový drátek^{32,33}. Výhodami těchto senzorů jsou snadná příprava, jednoduchá a rychlá obnova povrchu (prostým mechanickým oleštění či oříznutím nebo odštípnutím konce trubičky) a relativní homogenita elektrodového povrchu.

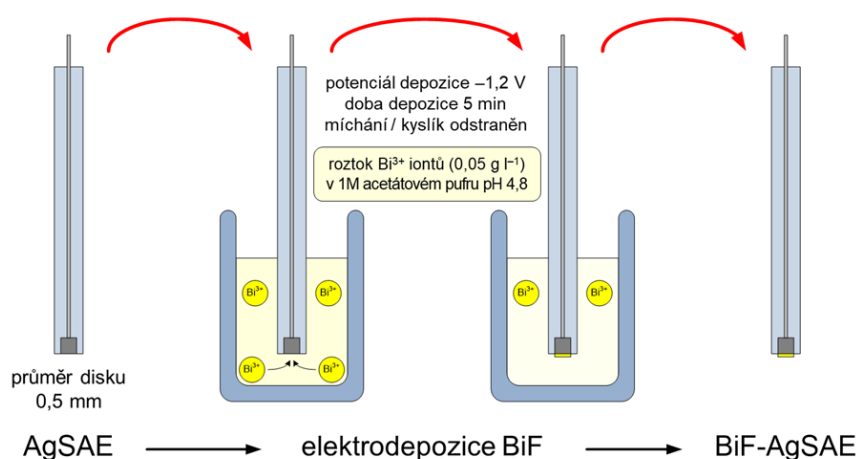
Bismutové filmové elektrody (BiFE) jsou běžně připravovány *in situ* nebo *ex situ* elektrochemickým nanesením tenkého bismutového filmu na povrch vhodného vodiče. *In situ* pokovování je vhodné pouze pro stopovou analýzu kovů pomocí anodické rozpouštěcí voltametrie, která zahrnuje katodickou elektrolyzu. Všechny možnosti využití BiFE pro analýzu organických látek zahrnují předúpravu substrátového povrchu z odděleného pokovovacího roztoku obsahujícího bismutité ionty v kyselém prostředí, aby se předešlo jejich hydrolyze. Podmínky pokovování se různí: koncentrace bismutitých iontů v pokovovacím roztoku bývá v rozsahu jednotek mg l^{-1} (cit.³⁴) až po tisíce mg l^{-1} (cit.³⁵) s nejběžnější koncentrací mezi 50 až 500 mg l^{-1} (cit.^{36,37}). Jako pomocný elektrolyt je běžně využita kyselina^{38,39} nebo pufr o nízkém pH (cit.^{36,40,41}). Přítomnost bromidu draselného zlepšuje při-

navost bismutového filmu na povrch elektrody^{42,43}. Potenciál pokovování je obvykle nižší než $-0,6 \text{ V}$, nicméně byly popsány i případy užitého potenciálu mezi 0,1 a $-0,3 \text{ V}$ (cit.^{44–46}). Doba pokovování se pohybuje mezi 60 s až několika minutami^{47,48}.

Pro přípravu BiFE byly využity různé substrátové materiály: měď^{46,49,50}, skelný uhlík^{37–40,42,43}, mezoporézní platina^{44,45}, uhlíková pasta⁴¹, olovo³⁶ či síťotiskový uhlíkový inkoust⁵¹. Také byly popsány průtokové cely pro využití BiFE (cit.^{34,35}).

V pracích^{47,52} byly popsány nové druhy BiFE připravené elektrodepozicí bismutového filmu na stříbrný tuhý amalgámový substrát – bismutovým filmem modifikovaná stříbrná tuhá amalgámová elektroda (BiF-AgSAE)⁴⁷ a velkoplošná bismutovým filmem modifikovaná stříbrná tuhá amalgámová elektroda (LSBiF-AgSAE, „LS“ z anglického výrazu „large surface“)⁵². Ty byly využity pro voltametrické stanovení elektrochemicky redukovatelných organických látek 2-amino-6-nitrobenzothiazolu⁴⁷ a 5-nitrobenzimidazolu⁵² jako modelových látek. Jako podklad pro přípravu filmu byly použity stříbrné tuhé amalgámové elektrody s průměrem 0,5 a 2,64 mm. Pro *ex situ* depozici bismutového filmu na AgSAE byl použit konstantní potenciál $-1,2 \text{ V}$ po dobu 300 a 1800 s za stálého míchání v 10 ml pokovovacího roztoku zbarveného rozpuštěným kyslíkem bubláním plynným dusíkem po dobu 5 minut a obsahujícím 0,5 ml roztoku bismutitých iontů o koncentraci 1000 mg l^{-1} a 9,5 ml 1M acetátového pufru o pH 4,8 (obr. 1). LSBiF-AgSAE, na rozdíl od menšího povrchu BiF-AgSAE, poskytovala vyšší voltametrické signály⁵².

Bismutový film na BiF-AgSAE je nutno připravovat každý den, protože jeho trvanlivost je poměrně krátká, řádově několik hodin. Připravená filmová elektroda nebyla čištěna mechanicky, elektrochemicky ani chemicky, protože tyto kroky vedou k poškození bismutového filmu, což má za následek méně reprodukovatelné výsledky.



Obr. 1. Schematické znázornění přípravy bismutové filmové elektrody (BiF-AgSAE) na stříbrném tuhém amalgámovém substrátu (AgSAE) elektrodepozicí bismutové vrstvy (BiF)

Povrch elektrochemicky připraveného bismutového filmu na LSBiF-AgSAE byl charakterizován pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM)⁵². Ta prokázala, že bismutový film není uniformní po celém povrchu substrátové elektrody, ale vytvořil na nanokrokystalickém filmu trojrozměrné útvary pokrývající pouze část povrchu. Tato zrna mají rozměr od 30 do 130 nm a je velmi pravděpodobné, že vznikla díky nehomogennímu povrchu substrátové elektrody. Na AFM skenu povrchu substrátové elektrody před depozicí byly patrné vertikální nerovnoměrnosti povrchu až do velikosti 20 nm. Nebylo možné rozhodnout, jestli je výskyt trojrozměrných zrn způsoben amalgámovou elektrodou nebo vlivem vznikajícího oxidu bismutitého⁵².

Bismutové filmové elektrody na stříbrném tuhém amalgámovém substrátu uvedené v cit.^{47,52} představují cennou alternativu pro dříve zmíněné BiFE s jedním z nejnižších limitů stanovitelnosti dosažených při organické elektroanalýze (to je pravděpodobně způsobeno schopností bismutu tvořit „slitiny“ s těžkými kovy, což je analogie amalgámů tvořených ze rtuti²³). Substrátový materiál, AgSAE, má též významnou roli pro celkové vlastnosti BiF-AgSAE. V porovnávacích studiích^{52,53} byla LSBiF-AgSAE srovnána s BiFE vytvořenou na různých substrátových materiálech, např. skelném uhlíku (BiF-GCE) a zlatě (BiF-AuE), pro voltametrické stanovení 5-nitrobenzimidazolu. Mez stanovitelnosti 5-nitrobenzimidazolu na LSBiF-AgSAE (cit.⁵²) byla řádově 10^{-8} mol l⁻¹, zatímco na BiF-GCE a BiF-AuE byla tato mez o dva řády vyšší⁵³. Opakovatelnost pro dvacet po sobě jdoucích DPV stanovení 5-nitrobenzimidazolu ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹) byla 3, >5 a 1 % pro LSBiF-AgSAE, BiF-GCE a BiF-AuE.

Jednoduché mechanické obnovení povrchu BiF-AgSAE, dobrá reprodukovatelnost měření a odstranění problému spojených s „historií elektrody“ potvrzují možnosti praktického využití těchto elektrod. Mezi nevýhody všech BiFE patří omezené potenciálové okno v anodické oblasti, což znemožňuje stanovení a akumulaci analytů při více pozitivních potenciálech²³.

2.3. Antimonové filmové elektrody

Dalším netradičním materiálem pro přípravu filmových elektrod je antimon. Gajdár⁵⁴ připravoval antimonovou filmovou elektrodu (SbFE) na různých substrátových materiálech (měď, zlato, stříbro, leštěný stříbrný tuhý amalgám či skelný uhlík). Nejlepších výsledků dosáhl na skelném uhlíku. S touto elektrodou stanovoval pesticid trifuralin, kde po prekoncentraci na tuhé fázi (SPE) dosáhl meze stanovitelnosti $1,3 \cdot 10^{-8}$ mol l⁻¹.

2.4. Uhlíkové filmové elektrody

Hlavní nevýhodou rtuťových elektrod je jejich omezené potenciálové okno v anodické oblasti dané rozpouštěním rtuti při cca +0,4 V (proti nasycené kalomelové elektrodě). V přítomnosti látek, které tvoří komplexy nebo nerozpustné soli s rtuťovými ionty, je potenciál rozkladu posunut k ještě negativnějším potenciálům. Proto nejsou

rtuťové elektrody vhodné pro stanovení analytů oxidovatelných v anodické oblasti¹. Toto platí též pro stříbrné tuhé amalgámové elektrody, které vykazují podobné vlastnosti jako elektrody rtuťové^{7,55,56}. Naproti tomu zlaté, platinové a ostatní elektrody z ušlechtilých kovů jsou vhodné pro anodické oxidace. Na druhou stranu je jejich použitelnost pro práci při katodických potenciálech omezena zejména díky nízkému přepětí vodíku⁴. Potenciálový rozsah mnohých uhlíkových materiálů je širší. Největší problém všech tuhých elektrod je reprodukovatelnost jejich povrchu a jeho pasivace, což zásadně ovlivňuje jejich analytické vlastnosti. Proto byla věnována pozornost předúpravě tuhých elektrod před samotnou analýzou, aby byla vylepšena reprodukovatelnost na nich prováděných voltametrických měření.

Reprodukovatelnost a potenciálový rozsah mnohých tuhých elektrod mohou být vylepšeny pokrytím jejich povrchu filmem připraveným z polymeru obsahujícího vodivé částice. Samotný polymer by neměl být vodivý a měl by dokonale izolovat analyzovaný roztok od vodivé části elektrody (koncept tzv. kompozitní elektrody). Za těchto předpokladů je tradiční tuhá elektroda pouze vodič, zatímco mikročástice vodivého materiálu (grafit, mikročástice skelného uhlíku, uhlíkové nanotrubičky, grafen atd.) jsou rozmístěny v polymeru a tvoří vhodný elektrodový materiál, který zajišťuje kontakt mezi analyzovaným roztokem a vodivou částí elektrody⁹. Znovuobnovení tohoto filmu je jednoduché a rychlé. Tyto elektrody mohou být vnímány jako analogie kompozitních elektrod^{4,57,58} v podobě tenkého filmu, který se v závislosti na poměru mezi polymerem a vodivými částicemi může chovat buď jako soubor mikroelektrod, anebo klasická elektroda s homogenním povrchem.

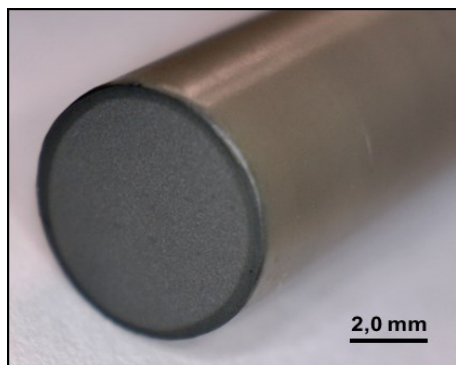
Nově vyvinutá kompozitní filmová elektroda na bázi mikrokystalického přírodního grafitu v polystyrenu (GFE), vytvořená pokrytím klasické tuhé pracovní elektrody filmem obsahujícím vhodné vodivé mikro- či nanočástice, představuje slibnou alternativu pro elektrodový povrch modifikovaný různými uhlíkovými nanočásticemi s výhodnými elektrokatalytickými vlastnostmi (nanotrubičky, grafen atd.). Nejmenší částice mikronizovaného přírodního grafitu (typ CR 2 995, Graphite Týn, Týn nad Vltavou, Česká republika) dosahují velikosti okolo 1000 nm (cit.⁵⁹), která je velmi blízko rozměrům uhlíkových nanočástic běžně užívaných v moderních elektroanalytických aplikacích. Cena tohoto elektrodového materiálu je nesrovnatelně nižší (jednotky korun českých za 10 g) nežli u komerčně dostupných uhlíkových nanočástic. Tento fakt umožňuje širší využití GFE v praxi.

GFE také představují vhodnou alternativu pro komerčně dostupné jednorázové sítotiskové uhlíkové elektrody⁹. Jejich příprava je jednoduchá, rychlá a levná (povrch běžné tuhé pracovní elektrody je pokryt uhlíkovým inkoustem a poté se počká na odpaření rozpouštědla), jednoduché je také mechanické znovuobnovení elektrodového povrchu (odstranění starého filmu otřením do filtračního papíru a následné vytvoření nového). Takto připravené elektrody poskytují dobrou reprodukovatelnost měření,

odstraňují problém s „historií elektrody“ a také umožňují jednoduše chemicky modifikovat svůj povrch.

Katodická voltametrie elektrochemicky redukovatelných látek na uhlíkových pastových elektrodách (CPE) neposkytuje vhodné meze stanovitelnosti a dobrou reprodukovatelnost, neboť kyslík, který se vyskytuje v uhlíkové pastě, poskytuje silný signál⁶⁰. V práci⁶¹ se autoři zaměřili na využití stříbrného amalgámu pokrytého filmem kompozitu mikronizovaného přírodního grafitu a polystyrenu (GF-AgSAE) jako materiálu pracovní elektrody, který odstraňuje výše zmíněný problém s kyslíkem obsaženým v uhlíkové pastě. Tato pracovní elektroda reprezentuje možnost využití netoxické alternativy tradičních rtuťových elektrod pro sledování redukčních i oxidačních procesů⁹. V práci⁶¹ bylo chování dvou genotoxických nitrosloúčenin (jmenovitě 2-amino-6-nitrobenzothiazolu a 5-nitrobenzimidazolu) sledováno pomocí DCV a DPV na GF-AgSAE. Byly nalezeny vhodné podmínky pro jejich stanovení v prostředí BR pufru (viz tab. I) a praktické využití nově vyvinutých voltametrických metod bylo ověřeno na modelových vzorcích pitné a říční vody. GF-AgSAE je velmi stabilní a může být použita v řádu dní. Pokud se vyskytnou problémy spojené s pasivací elektrody, připravení nového filmu zabere pouhých pár minut.

Přehled organických sloučenin stanovených pomocí voltametrie či ampérometrie na různých typech GFE (nejen na bázi stříbrného tuhého amalgámu, ale také na velkoplošném platinovém substrátu (PtE) použitým pro porovnání^{67,68}, kdy výslednou pracovní elektrodou je velkoplošná grafitová filmová elektroda LSGF-PtE (obr. 2)) je uveden v tab. I, kde jsou zmíněny i příklady využití výše zmíněných HgFE a BiFE.



Obr. 2. Detailní fotografie filmové elektrody tvořené kompozitem z mikronizovaného přírodního grafitu a polystyrenu (LSGF-PtE)⁷⁶

3. Závěr

Filmové elektrody našly své uplatnění jak ve vsádkovém uspořádání, tak i v průtokových metodách. V četných případech mohou nahradit rtuťové elektrody, zejména v průtokovém uspořádání. Také mohou být využity ke sledování elektrochemických vlastností různých biologicky významných sloučenin. Jednoduchost přípravy a vhodné analytické vlastnosti umožňují jejich širší využití v praxi. Problémy s pasivací elektrodového povrchu lze zmenšit jednoduchým obnovením filmu na substrátové elektrodě. Za zmínku určitě také stojí možnost modifikace elektrodového povrchu vedoucí k mnoha dalším aplikacím.

Díky výše uvedeným příkladům lze konstatovat, že filmové elektrody jsou nejen vhodnou náhradou za HMDE, ale nabízejí nové možnosti, které nemohou být uskutečněny na rtuťových elektrodách. Další výzkum těchto elektrodových materiálů bezpochyby ukáže nové možnosti využití netradičních filmových elektrodových materiálů a jejich modifikací.

Tato práce byla vypracována v rámci Specifického vysokoškolského výzkumu (projekt SVV 260560) a finančně podpořena Grantovou agenturou České republiky (projekt GAČR 20-01589S). Autoři děkují prof. Jiřímu Barkovi, vedoucímu UNESCO laboratoře elektrochemie životního prostředí na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, za cenné rady a připomínky a firmě Metrohm Česká republika (www.metrohm.com/cs_cz) za materiální, intelektuální a technickou podporu.

LITERATURA

1. Vyskočil V., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 173 (2009).
2. Boyd A. S., Seger D., Vannucci S., Langley M., Abraham J. L., King L. E.: *J. Am. Acad. Derm.* 43, 81 (2000).
3. Gustafsson E.: *Water Air Sol. Pollut.* 80, 99 (1995).
4. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*, 3. vyd. John Wiley & Sons, Hoboken 2006.
5. Economou A., Fielden P. R.: *Analyst* 128, 205 (2003).
6. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
7. Yosypchuk B., Novotný L.: *Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
8. Kucharikova K., Novotny L., Yosypchuk B., Fojta M.: *Electroanalysis* 16, 410 (2004).
9. Yosypchuk B., Barek J., Fojta M.: *Electroanalysis* 18, 1126 (2006).
10. Stojek Z., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 60, 349 (1975).
11. Stojek Z., Ostapczuk P., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 67, 301 (1976).
12. Ciszowska M., Donten M., Stojek Z.: *Anal. Chem.* 66, 4112 (1994).

13. Kapturski P., Bobrowski A.: *Electroanalysis* 19, 1863 (2007).
14. Lu W., Baranski A. S.: *J. Electroanal. Chem.* 335, 105 (1992).
15. O'Shea T. J., Lunte S. M.: *Anal. Chem.* 65, 247 (1993).
16. Baranski A. S.: *Anal. Chem.* 59, 662 (1987).
17. Kounaves S. P., Buffle J.: *J. Electroanal. Chem.* 216, 53 (1987).
18. Kounaves S. P., Buffle J.: *J. Electroanal. Chem.* 239, 113 (1988).
19. Dounten M., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 196, 275 (1985).
20. Yosypchuk B., Fojta M., Berek J.: *Electroanalysis* 22, 1967 (2010).
21. Deýlová D., Yosypchuk B., Vyskočil V., Berek J.: *Electroanalysis* 23, 1548 (2011).
22. Wang J., Lu J. M., Hocevar S. B., Farias P. A. M., Ogorevc B.: *Anal. Chem.* 72, 3218 (2000).
23. Economou A.: *Trends Anal. Chem.* 24, 334 (2005).
24. Wang J.: *Electroanalysis* 17, 1341 (2005).
25. Švancara I., Baldrianová L., Tesařová E., Hočevar S. B., Elsuccary S. A. A., Economou A., Sotiropoulos S., Ogorevc B., Vytřas K.: *Electroanalysis* 18, 177 (2006).
26. Kokkinos C., Economou A.: *Anal. Chem.* 4, 183 (2008).
27. Švancara I., Prior C., Hočevar S. B., Wang J.: *Electroanalysis* 22, 1405 (2010).
28. Królicka A., Pauliukaitė R., Švancara I., Metelka R., Bobrowski A., Norkus E., Kalcher K., Vytřas K.: *Electrochim. Commun.* 4, 193 (2002).
29. Hočevar S. B., Švancara I., Vytřas K., Ogorevc B.: *Electrochim. Acta* 51, 706 (2005).
30. Lezi N., Vyskočil V., Economou A., Berek J., v knize: *Sensing in Electroanalysis, Vol. 7* (Kalcher K., Metelka R., Švancara I., Vytřas K., ed.), str. 71. University Press Centre, Pardubice 2012.
31. Pauliukaitė R., Hočevar S. B., Ogorevc B., Wang J.: *Electroanalysis* 16, 719 (2004).
32. El Tall O., Beh D., Jaffrezic-Renault N., Vittori O.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 90, 40 (2010).
33. Bučková M., Gründler P., Flechsig G. U.: *Electroanalysis* 17, 440 (2005).
34. Hutton E. A., Ogorevc B., Smyth M. R.: *Electroanalysis* 16, 1616 (2004).
35. Zhang W., Tang H., Geng P., Wang Q. H., Jin L. T., Wu Z. R.: *Electrochim. Commun.* 9, 833 (2007).
36. Asadpour-Zeynali K., Najafi-Marandi P.: *Electroanalysis* 23, 2241 (2011).
37. Anik Ü., Çubukçu M., Çevik S., Timur S.: *Electroanalysis* 22, 1519 (2010).
38. Yang M. L., Zhang Z. J., Hu Z. B., Li J. H.: *Talanta* 69, 1162 (2006).
39. Claux B., Vittori O.: *Electroanalysis* 19, 2243 (2007).
40. Sopha H., Hocevar S. B., Pihlar B., Ogorevc B.: *Electrochim. Acta* 60, 274 (2012).
41. Anik U., Çubukçu M.: *Food Anal. Methods* 5, 1363 (2006).
42. Guzsvány V., Kádár M., Gaál F., Bjelica L., Tóth K.: *Electroanalysis* 18, 1363 (2006).
43. Gaál F. F., Guzsvány V. J., Bjelica L. J.: *J. Serbian Chem. Soc.* 72, 1465 (2007).
44. Daniele S., Bragato C., Battistel D.: *Electroanalysis* 24, 759 (2012).
45. Daniele S., Battistel D., Bergamin S., Bragato C.: *Electroanalysis* 22, 1511 (2010).
46. de Figueiredo-Filho L. C. S., dos Santos V. B., Janegitz B. C., Guerreiro T. B., Fatibello-Filho O., Faria R. C., Marcolino-Junior L. H.: *Electroanalysis* 22, 1260 (2010).
47. Deýlová D., Vyskočil V., Berek J., Economou A.: *Talanta* 102, 68 (2012).
48. Moreno M., Bermejo E., Chicharro M., Zapardiel A., Arribas A. S.: *Electroanalysis* 21, 415 (2009).
49. Kreft G. L., de Braga O. C., Spinelli A.: *Electrochim. Acta* 83, 125 (2012).
50. de Figueiredo-Filho L. C. S., Azzi D. C., Janegitz B. C., Fatibello-Filho O.: *Electroanalysis* 24, 303 (2012).
51. Merkoçi A., Anik U., Çevik S., Çubukçu M., Gruix M.: *Electroanalysis* 22, 1429 (2010).
52. Deýlová D., Vyskočil V., Economou A., Mansfeldová V., Berek J.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 4653 (2014).
53. Chládková B.: *Voltametrické stanovení 5-nitrobenzimidazolu za využití netradičních elektrodových materiálů. Diplomová práce.* Univerzita Karlova v Praze, Praha 2012.
54. Gajdár J., Berek J., Fischer J.: *J. Electroanal. Chem.* 778, 1 (2016).
55. Yosypchuk B., Berek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 189 (2009).
56. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
57. Navrátil T., Berek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 131 (2009).
58. Navrátil T., Kopanica M.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 153 (2002).
59. Vyskočil V., Berek J.: *Procedia Chem.* 6, 52 (2012).
60. Pastor F. T., Dejmková H., Zima J., Berek J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 76, 383 (2011).
61. Deýlová D., Vyskočil V., Berek J.: *J. Electroanal. Chem.* 717, 237 (2014).
62. Jiránek I., Berek J., Pecková K., v knize: *Sensing in Electroanalysis, Vol. 3* (Vytřas K., Kalcher K., Švancara I., ed.), str. 117. University of Pardubice, Pardubice 2008.
63. Rumlová T., Jiránek I., Vyskočil V., Berek J.: *Monatsh. Chem.* 147, 153 (2016).
64. Rumlová T.: *Voltametrické a amperometrické stanovení 5-nitrochinolinu v pitné a říční vodě pomocí uhlíkové filmové elektrody. Diplomová práce.* Univerzita Karlova v Praze, Praha 2011.
65. Jiránek I., Berek J.: *Proceedings of 4th International Student Conference "Modern Analytical Chemistry", 28–29 January 2008, Prague, Czech Republic* (Opekar F., Svobodová E., ed.), str. 153, Praha 2008.

66. Hausner J.: *Voltametrické stanovení 4-nitrofenolu na bismutové filmové elektrodě. Bakalářská práce.* Univerzita Karlova v Praze, Praha 2012.
67. Šmejkalová H., Vyskočil V.: *Chem. Listy 108*, 264 (2014).
68. Šmejkalová H.: *Velkoplošná uhlíková filmová elektroda – nový senzor pro voltametrické stanovení elektrochemicky oxidovatelných organických sloučenin. Diplomová práce.* Univerzita Karlova v Praze, Praha 2013.
69. Radová J.: *Voltametrické stanovení protinádorového léčiva flutamidu a jeho metabolitu 4-nitro-3-trifluormethylanilinu. Diplomová práce.* Univerzita Karlova v Praze, Praha 2010.
70. Humpolíková J.: *Voltametrické stanovení léčiv doxycyklin a dimenhydrinát pomocí uhlíkové filmové elektrody. Bakalářská práce.* Univerzita Karlova v Praze, Praha 2011.
71. Khaskheli A. R., Fischer J., Berek J., Vyskočil V., Sirajuddin, Bhanger M. I.: *Electrochim. Acta 101*, 238 (2013).
72. Rumlová T., Kabátová A., Fojta M., Berek J.: *Monatsh. Chem. 147*, 173 (2016).
73. Birhanzlová-Rumlová T., Berek J., Fischer J., Vyskočil V.: *J. Electroanal. Chem. 877*, 114510 (2020).
74. Libánský M., Zima J., Berek J., Dejmková H.: *Monatsh. Chem. 147*, 89 (2016).
75. Libánský M., Zima J., Berek J., Dejmková H.: *Chem. Listy 108*, 243 (2014).
76. Vyskočil V., Hájková A.: *Chem. Listy 110*, 207 (2016).

P. Dvořák and V. Vyskočil (*Charles University, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague, Czech Republic*): **Non-Traditional Film Electrodes in Voltammetric and Amperometric Analysis of Organic Compounds**

A huge diversity of problems currently solved by modern analytical chemistry requires a great variety of approaches, methods, and materials used for finding optimal solutions. Although the advantages and possibilities of current spectrometric and separation methods are fascinating, it can certainly be declared that modern electrochemical and electroanalytical methods may represent a competitive alternative, especially if they use novel electrode materials and progressive approaches. In this review, our contribution in the field of non-traditional film electrodes based on mercury, bismuth, antimony, and carbon conductive layers applied in voltammetric and amperometric analysis of organic compounds is documented. The possibilities and limitations of these novel electrochemical sensors, their advantages and drawbacks, their practical applications, as well as their contribution in the field of modern analytical chemistry are presented.

Full text English translation is available in the on-line version.

Keywords: electrochemistry, non-traditional film electrodes, polarography, voltammetry, amperometry, organic analysis

Acknowledgements

This research was supported by the Czech Science Foundation (Project GACR 20-01589S), and it was carried out within the framework of the Specific Charles University Research (SVV 260560). The authors thank Prof. Jiří Berek, Head of the UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry at the Faculty of Science, Charles University, for his valuable advice and comments. Intellectual, material, and technical support of Metrohm Czech Republic (www.metrohm.com/cs_cz) is highly appreciated.