

Chemické listy v roce 2006 a pár úvah

V letošním roce slaví Chemické listy svůj stý ročník, jako pokračování Listů chemických (130. ročník) a Časopisu pro průmysl chemický (116. ročník). Ta tradiční troji tiráž je dokladem toho, jak se časopis během prvních třiceti let své existence měnil, ve snaze nalézt optimální název. Před sto lety se jeho název konsolidoval, sice občas s pomíjivými přídomky, ale nakonec dospěl v dobře zavedenou značku. Jubileum našeho časopisu oslavíme v čísle 4/2006 a kromě toho bude připomenuto i na letošním 58. Sjezdu chemických společností v Ústí nad Labem.

Základem existence každého časopisu je spontánní příliv rukopisů. I když lze dlouhodobě vypořádat pravidelné půlroční střídání period hojných a hubených, nikdy nedošlo k situaci, že by Chemické listy neměly co tisknout. Zvláště v poslední dekádě, kdy chemické časopisy vydávané v národním jazyce pod tlakem angličtiny mizí, je potěšitelné, že si Chemické listy zachovaly svoji svébytnost a dokonce disponují nezanedbatelným impaktovým faktorem. To je bezesporu pro časopis vydávaný v češtině a ve slovenštině úspěch. Na druhé straně se však lze setkat s názory a postoji přezíravými, rezervovanými a neinformovanými. Má vůbec čeština v odborné literatuře co dělat, když vlastně všichni umíme více či méně anglicky? Proč se trápit hledáním českých ekvivalentů, když si mohou zajet do „fitness centra a mít na sobě crime outfit a dopřát si indoor activity, třeba cycling nebo spinning či body building, a pak si dát drink Angel wings a nakonec odjet Drink & Drive“. Nic proti angličtině, ale mám pocit, že čím jsme lepší v angličtině, tím jsme horší v češtině. Další vývoj ukáže.

Ale zpět k edičnímu plánu na letošní rok. Již vyšlé číslo 1/2006 bylo zaměřeno na vztah chemie a farmacie a tomuto nosnému tématu bude věnováno vždy první číslo v ročníku. Téma chemie a farmacie je vysoce aktuální a je potěšitelné, že mezi přispívajícími jsou zastoupeni i odborníci z farmaceutických firem. I letos vydáme monotematické číslo 10/2006, chemie a životní prostředí. Problematické se však jeví vydání zemědělského čísla, 7/2006. Na toto téma nepřichází do redakce spontánně mnoho prací a s vyžadovanými příspěvky nemáme obecně dobré zkušenosti. Naproti tomu se dnes ve všech pádech skloňuje nano,

a proto ani Chemické listy nechtějí zůstat stranou. Chystáme populární referát na téma „Vítejte v nanosvětě“, který bude jistě vítanou pomůckou pro pedagogy gymnázií. Atraktivním referátem budou jistě „studené molekuly“, téma na hranici mezi chemií a fyzikou, který chystáme pro číslo 4/2006. Další připravované články, které jistě zaujmou, jsou: Hormony a láska; Kanabinoidy a Biosyntéza hmyzích feromonů.

Počítáme rovněž se sborníky tradičních konferencí, které budou zanořeny do čísel: 5/2006 – VI. Mezioborové setkání mladých biologů, biochemiků a chemiků (konference Sigma-Aldrich) a 11/2006 – Pokroky v organické, bioorganické a farmaceutické chemii. Číslo 8/2006 bude věnováno sborníku již zmíněného 58. Sjezdu chemických společností v Ústí nad Labem.

Nejdůležitější ovšem je, jak Chemické listy v roce 2006 financovat. Příjmy z předplatného na pokrytí nákladů nestačí a členské příspěvky se k dotaci časopisu nepoužívají. Časopis nedisponuje žádným generálním sponzorem, který by ho zbavil starostí o finance. Financování Chemických listů se již delší dobu skládá z předplatného, komerčních příloh, grantů a sponzorských darů. Především získání posledních tří jmenovaných položek předpokládá osobní nasazení členů redakčního kruhu a předsednictva České společnosti chemické. Vytvoření dostatečného finančního krytí Chemických listů ovšem znamená, že bulletinová čísla mohou být zaslána členům Společnosti zdarma (pouze v rámci členského příspěvku). Obstarávání peněz je záležitostí snad povznášející (a nezbytnou), ale na druhé straně velmi usilovnou a nepolevující, časově náročnou a ne vždy příjemnou, rentabilní a populární. Zajistit pro Chemické listy trvale udržitelný rozvoj je velmi příhodný příměr.

Podstatné pro vydávání Chemických listů je, že to současný redakční kruh baví. Vzpomínám si, jak před lety prof. Josef Koštík (šéfredaktor v letech 1946–51) vyprávěl, jak ho to velmi nebavilo, protože to dostal příkazem (ale i to Chemické listy překlenuly). Přeji si tedy, aby nás to všechny (redaktory, autory i čtenáře) v roce 2006 spíše bavilo.

Bohumil Kratochvíl

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, Dr.Sc., 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 nalezl 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 nálezce. Již provedené experimenty stačilo zopakovat, aby se potvrdilo, že systém s ionty Bi³⁺ 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 voltametrii 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 laboratoří 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 Bi₂O₃ 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 Sb₂O₃, 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 Bi³⁺ (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 laboratoří 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- μ E), 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 aktivitu 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 Zn²⁺ (cit.⁴⁵), Cd²⁺ a Pb²⁺, příležitostně sledovaným TI⁺ a Cu²⁺ (cit.⁴⁶), jakožto i dvojici Ni²⁺ a Co²⁺, přibýly nově Mn²⁺ (cit.⁴⁴), CrO₄²⁻ (cit.⁴³) či Cr³⁺ (cit.⁴⁷), In³⁺ (cit.^{48,49}) a UO₂²⁺ (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 různým 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 voltametrii 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 nezpomenout 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 spojitost 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 příručních 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}.

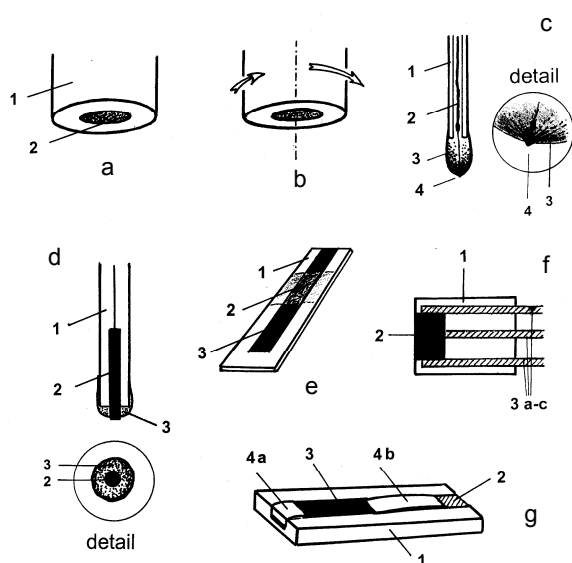
Rada výše uvedených údajů ukazuje na jisté analogie se rtutí, čímž se jen potvrzuje, že hodnocení toxicity těžkých kovů v elementárním stavu vedle jejich sloučenin je značně problematické a vyžaduje přinejmenším obezřetnější formulace.

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 souhrně 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) CFi 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 Bi₂O₃.

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 intenzity signálu na době akumulace v původní práci³⁵).

Role 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/Bi₂O₃ (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 elektrolyticky vyloučenou vrstvičkou Bi₂O₃ (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). Zátímco 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 mm² 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 proužku ze stejné šarže²⁵.

Elektricky vyhříváné 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 celů 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.

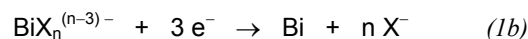
Tento způsob je nejfrekventovanější i co se týče přípravy bismutových filmových elektrod. Zdrojem bismutu je vhodná disocijící sůl, obyčejně Bi(NO₃)₃, přidávaná do analyzovaných roztoků o koncentraci alespoň 10× až 20× vyšší, než jsou očekávané koncentrační úrovně stanovovaných iontů^{21,61,62}. Redukce 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 stanovovaných 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 rozpuštění 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

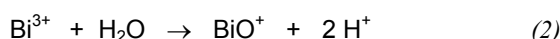


U roztoků obsahujících komplexotvorné anionty jako např. chloridy a bromidy²⁴ nebo hydroxidy³² se povlak bismutu při depozici *in situ* vytváří podle obecného schématu



(kde X = Cl, Br nebo OH),

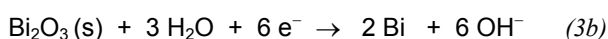
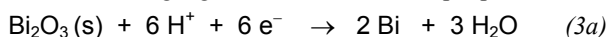
jenž naznačuje, že v takových případech je vhodné volit poněkud negativnější potenciály pro účinné vyredukování bismutu z příslušných komplexů (avšak vzhledem k jejich relativně nižší stabilitě nejde o nijak dramatické rozdíly v porovnání s médii typu octanového pufru²⁴). V souvislosti s měřeními v režimu *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

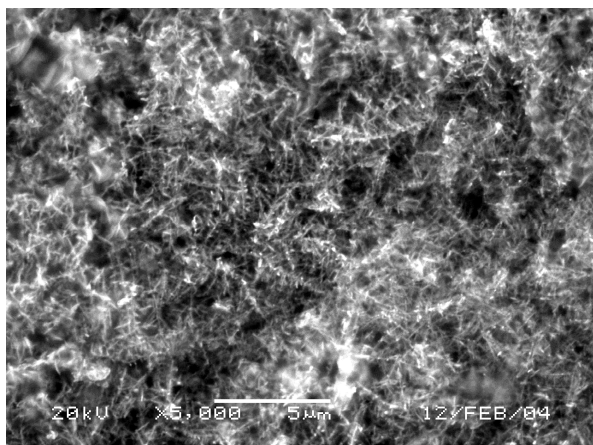
měření je koncentrovanější octanový pufr s malým množstvím bromidu, např. 0,2–0,5 M $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} + 1 \cdot 10^{-5}$ M KBr (cit.⁵⁹). Je však pozoruhodné, že i vysoká acidita vylučovacích roztoků není na závadu u povlaků pro katodická měření. Dokazují to i práce Bobrowského 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 tétož 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 rtuť – vytváří miniaturní objekty šedivého zbarvení a nepravidelného tvaru, rozesteté 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

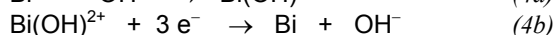
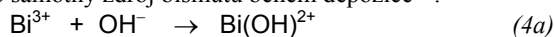
Polarizovatelnost a operační schopnosti v závislosti na složení nosných médií

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. Zbývající 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 bismutylu 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 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)} " ^e 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 pozadí: < 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 píku 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	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 nejkompaktněji 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 nejméně frekventovanější^{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 analyticky 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 píků kovů na bismutových elektrodách v dalších nosných elektrolytech

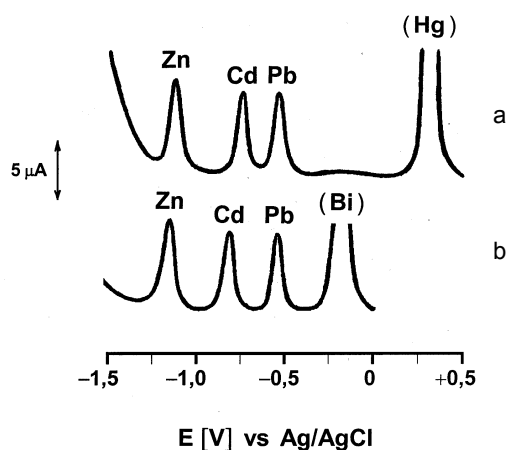
Ion, atom viz ^{a,b}	Nosný elektrolyt (roztok, pufr, směsná média) ^a			Typ elektrody; poznámky: ^b	Lit.
	Složení média (pH) [+ modifikátor <i>in situ</i>]	E_p [V] ^{b,c}	I_p^{STD} [μ A] ^{b,d}		
Mn ²⁺	0,01 M HNO ₃ (2,0)	-0,80	0,13	BiF-BDDE; Pokřivená základní linie (výrazně zvýšené pozadí)	43
Cd ²⁺ + 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 ^{VI} , 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 vztahy 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.

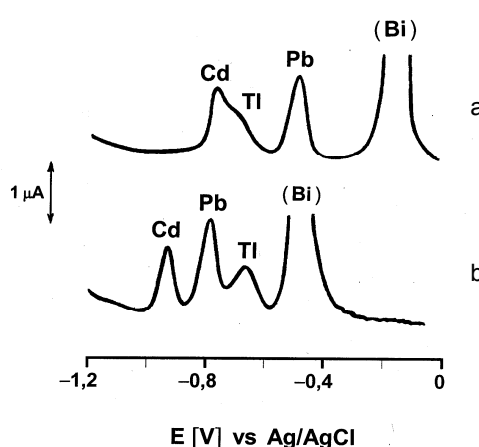
svoji roli může sehrát i menší ochota zinku vytvářet s bismutem slitinu Zn(Bi)_x (cit. ⁶⁴). Stejně jako u rtuťových filmů bývá i stanovení Zn²⁺ na povlacích bismutu komplikováno přítomnými ionty Cu²⁺ a tvorbou intermetalických sloučenin typu Cu_AZn_B, ale rovněž v tomto případě je možno tyto nežádoucí projevy účinně potlačit přidávkem 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 píků 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 (CFi μ E) 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-CFi μ E a 22–24 pro BiF-CFi μ E (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 $Bi(NO_3)_3$ resp. $Hg(NO_3)_2$, $c(Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} , $t_{ACC} = 30$ s, $E_{ACC} = -1,5$ V, $v = 20$ mV s^{-1} ; $\Delta E = -50$ mV; a) $E_{FIN} = 0$ V, b) $E_{FIN} = +0,5$ 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 $CH_3COOH + 0,2$ M CH_3COONa (pH 4,2), b) 0,1 M NaOH (12,2). Experimentální podmínky: DPASV, $c(Bi^{3+}) = 5 \cdot 10^{-5}$, $c(Cd^{2+}, Pb^{2+}, Tl^+) = 1 \cdot 10^{-6}$, $c(Zn^{2+}) = 5 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} , $t_{ACC} = 60$ s, $t_R = 10$ s, $E_{ACC} = -1,6$ V; $E_{FIN} = 0$ V; $v = 20$ mV s^{-1} ; $DE = -50$ 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 $Cd^{2+} + Pb^{2+}$ 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 elektrolytickou 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 $In \rightarrow In^{3+} + 3 e^-$, lze uspokojivě odlišit již optimální volbou pracovních podmínek^{48,49}, široké a relativně nízké signály thallia (1-elektronová výměna $Tl^+ \rightarrow Tl + e^-$) 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 přidávkou 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 půlmlnových 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 $E_p(Cd) < E_p(Tl) < E_p(Pb)$ 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 $E_p(Cd) < E_p(Pb) < E_p(Tl)$ (cit.^{32,84}). To odpovídá vzniku hydroxokomplexů $Pb(OH)_n^{(n-2)-}$ a $Cd(OH)_n^{(n-2)-}$ a výslednému posunu obou píků do oblasti negativnějších potenciálů, zatímco Tl^+ zůstává v původní formě a tudíž i s prakticky nezměněným vylučovacím potenciálem $E_p(Tl)$.

Sn a Sb. Experimenty s těmito kovy dosud nepřekročily rámec úvodní charakterizace^{31,85,86}. Jejich vysoká náchylnost k hydrolyze 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 $E_p(Sn) = -0,55$ V vs. Ag/AgCl je stabilní pouze ve vysoce kyselých roztocích, jako např. v 1 M HCl.

U antimonu bylo shledáno, že odezva oxidace $Sb \rightarrow Sb^{3+} + 3 e^-$ 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 $E_p(Sb) = -0,4$ 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 neprověřené.

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 $\Delta E_p(\text{Co,Ni})$ 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 nepochoybně 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 navyklym 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.

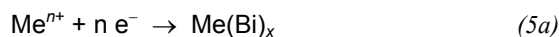
4.1. Některé poznámky k volbě měřicí techniky

Rozpouštěcí voltametrie

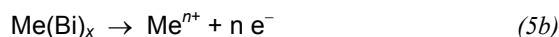
V kombinaci s BiFE a BiE jsou různé varianty rozpouštěcí voltametrie nejfrekventovanější měřicí technikou,

přičemž při vlastní detekci jednoznačně převažuje square-wave voltametrie (SWV, do češtiny občas překládaná 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):



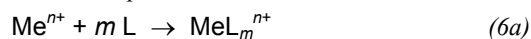
a rozpouštěcí krok (reoxidaci):



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 Bi³⁺ 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 Bi³⁺ 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-

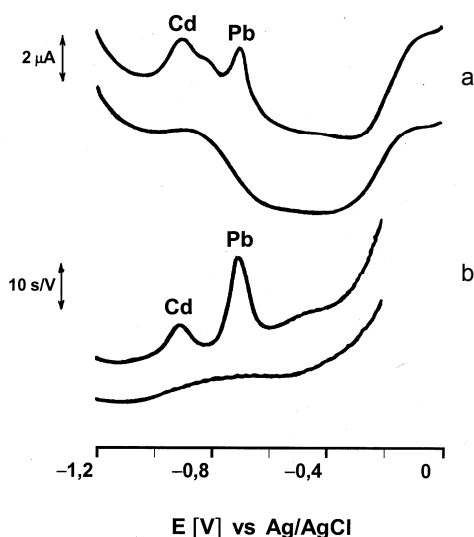
nost je třeba věnovat studiu saturace povrchu elektrod a určení limitních podmínek tohoto jevu ze závislosti signálu na době depozice, $I_P(\text{Me})$ vs t_{DE} .

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 prvotní 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



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 amonijový pufr (v poměru 3 : 17, pH 4,3) + $1 \cdot 10^{-5}$ M Bi^{3+} ; $t_{ACC} = 120$ s, $t_R = 15$ s, $v = 20$ mV s⁻¹ a $\Delta E = -50$ mV; a) $E_{ACC} = -1,2$ V; $E_{FIN} = +0,2$ V; b) $E_{ACC} = -1,2$ V, $E_{FIN} = -0,2$ V

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 „šetrných“ 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 použití 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 elektroanalytických 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 stanověních. 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.

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 (E_{ACC}) vzorek (úprava) ^{b-d}	
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Tl ⁺	GCE, CFi μ E	<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 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Ni, 0,8 160 $\mu\text{g l}^{-1}$ Ni; modelové roztoky	11
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , In ³⁺ , 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\cdot 10^{-4}$ 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 $I_p(\text{Pb}) / I_p(\text{Bi})$ vs c (Pb)]; n.e.: 0,1 M AcP, $E_R = -1,2 \rightarrow$ +0,2 V	GCE: 25–200 $\mu\text{g l}^{-1}$ Pb; modelové roztoky	14
Pb ²⁺	SPE	<i>ex situ</i> (AcP)	ASV (SWV)	tíštěné elektrody (proužky 3,3 \times 1 cm) poprvé testovány v roli substrátu; n.e.: 0,01 M AcP (pH 4,5)	SPE: 10–100 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me, 5 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 citlivost detek- ce; n.e.: 0,1 M AcP; $E_{ACC} = -1,2$ V	5–140 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me; 3,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ Pb (2 min); modelové roztoky	19
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	GCE, CPE CFi μ E, Pt-, Au μ E	<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 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 mez 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me, 5 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 specifika CCSA (např. vyšší citlivost pro Cd, větší vliv O ₂); 0,1 M AcP, $E_{ACC} = -1,0$ V vs Ag/AgCl	50 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me; 0,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me, 0,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ Cd (10 min); pitná voda, vlasy (WD)	27
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	CFi μ E, Pt μ E	<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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me, 0,08 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Co, 0,08 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 mez 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 AmP (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 zorků 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, víno, 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 AmP	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, obsáhlá 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 vikve	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, $E_R = -0,7 \rightarrow -1,3$ 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 $E_p(\text{Me})$ 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 <i>Kpf</i> (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, pitna 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 ^I), 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, $E_R = -0,2 \rightarrow -1,4$ V	50–150 ppb Me, 1 μM org. látky; modelové roztoky	57
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Tl ⁺	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⁺ , Tl ⁺	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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me, 0,3 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Cd a Pb, 0,2–20 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Mo, 0,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ (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 $\mu\text{g l}^{-1}$ Me, 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ 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]

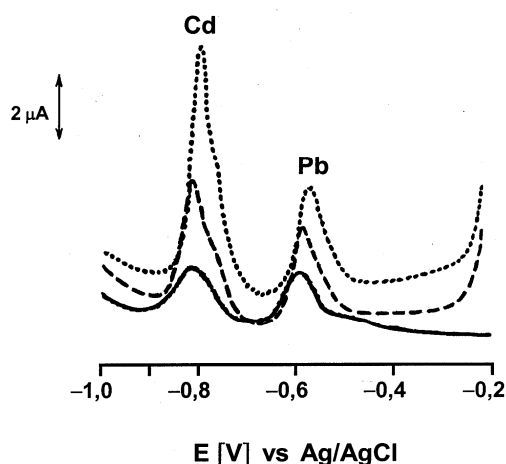
5. Výhledy do budoucna

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 zkratek

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
Au μ E	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 ₂ O ₃ -CPE	uhlíková pastová elektroda s oxidem bismutitým
BiPE	bismutová pastová elektroda
BRP	Britton-Robinsonův pufr
c	koncentrace
CA	chronoamperometrie
CCSA	rozpouštěcí analýza s konstantním proudem
CFE	elektroodový substrát na bázi uhlíkového filmu
CFi μ E	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 diethylentriaminpentaacetová
E	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
f	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	mikrovlákná mineralizace
mdf.	modifikátor (aplikovaný <i>in situ</i>)
Me, Me ^{m+}	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 μ E	mikroelektroda z platinového drátku
RDE	rotující disková elektroda
(s)	v pevném stavu
s.i.	krokování (v SWV)
S _{Bi}	rozpouštěcí signál (pík) bismutu
SEM	elektronová mikroskopie
SHE	standardní vodíková elektroda
SKE	nasyčená kalomelová elektroda
S _N	signál šumu v daném potenciálovém rozsahu
S _{N(K)}	signál šumu v oblasti katodického limitu
SP	rozpouštěcí (chrono)potenciometrie
SPE	tištěná elektroda
SWV	square-wave voltametrie
v	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 celá
-- (? ?)	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. Hočevar 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., Hočevar 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., Hočevar S. B., Ogorevc B.: *Anal. Chim. Acta* 434, 29 (2001).
13. Hutton E. A., Ogorevc B., Hočevar 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., Hočevar 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., Hočevar S. B., Thongngamdee S., Ogorevc B., Gründler P., Wang J.: *Electroanalysis* 14, 192 (2002).
20. Hočevar 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., Vytřas K.: *Electrochem. Commun.* 4, 193 (2002).
22. Pauliukaitė R., Metelka R., Švancara I., Królicka A., Bobrowski A., Vytřas K., Norkus E., Kalcher K.: *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 1155 (2002).
23. Hočevar S. B., Wang J., Deo R. P., Ogorevc B.: *Electroanalysis* 14, 112 (2002).
24. Vytřas 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., Hočevar 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., Hočevar 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., Hočevar 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. Hočevar 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., Hočevar S. B., Elsuccary S. A. A., Economou A., Sotiropoulos S., Ogorevc B., Vytřas K.: *Electroanalysis*, v tisku.
85. Baldrianová L., Tesařová E., Švancara I., Hočevar 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., Królická 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. Królická A., Bobrowski A.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 10, 73 (2004).
90. Królická 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., Hočevar 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.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

METODIKA ANALYTICKÉHO STANOVENÍ STABILIZÁTORU UVINUL 4050H V POLYPROPYLENOVÉ MATRICI MAKROSTAB UV 2026

JITKA ROTŠCHOVÁ a JAROSLAVA STRNADOVÁ

Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
rotsch@imc.cas.cz

Došlo 2.6.05, přijato 8.7.05.

Klíčová slova: HALS, polypropylen, extrakce, kapalinová chromatografie

Úvod

Světelné stabilizátory ze skupiny stíněných aminů (hindered amine light stabilizers, HALS nebo HAS) jsou schopné zabezpečit komplexní ochranu polymerů vůči oxidaci vzdušným kyslíkem, vyvolané slunečním zářením a zvýšenou teplotou za spoluúčasti dalších povětrnostních vlivů. Pro své výborné technologické a současně příznivé toxikologické vlastnosti se široce aplikují především při světelné stabilizaci polyolefinů. Jejich fotostabilizační účinnost je vysoká – při nízkých koncentracích (0,1 %) se docílí stejné ochrany jako při 3–4 % koncentracích klasických UV absorbérů.

Mechanismus působení HALS je spojen s přítomností nitroxylových radikálů tvořících se během fotooxidace reakcí s oxidačními produkty polymerů. Zároveň vykazují HALS i silné antioxidační účinky při termických procesech. Díky své silné bazicitě deaktivují kyselou reagující hydroperoxydy, které jsou primárními produkty oxidace. Působí dokonce i jako deaktivátory kovů. Stabilizační účinky mají také některé produkty vznikající z HALS během oxidace (nitroxidy, deriváty hydroxylaminu). Nevýhodou HALS je, že neposkytují dostatečnou ochranu při vysokých zpracovatelských teplotách^{1,2}.

Většina HALS jsou deriváty 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu různě substituované v poloze 4. Vyráběné HALS lze rozdělit do dvou skupin: nízkomolekulární (Tinuvin 144, Tinuvin 292, Tinuvin 770, Goodrite UV 3034, Hostavin TMN 20, Sanol LS-747, Mark LA 55, Uvinul 4050H) a oligomerní s molekulovou hmotností

~ 3000 (Tinuvin 622, Cyasorb UV 3346, Chimassorb 905, Chimassorb 944, Spinuvex A-36, Uvinul 5050H).

Vzhledem k výhodným vlastnostem jsou HALS jednou z intenzivně studovaných skupin aditiv polymerů. V praxi je závažným problémem znalost přesného obsahu HALS v polymeru. Analytické metody vhodné ke stanovení HALS jsou popsány v literatuře^{3–12}. Část publikovaných analytických prací se zabývá identifikací HALS, popř. stanovením jejich koncentrace přímo v polymeru spektrálními metodami (UV, IR, NMR, EPR, MS). Problémem je, že většinou HALS neabsorbují v UV oblasti a ostatní spektra jsou buď složitá nebo nespecifická. Výhodou přímého stanovení je vyloučení nedokonalé extrakce a zamezení ztrát analyzované látky chemickými přeměnami při extrakci a komplikací, které mohou působit současně extrahované oligomery z polymeru. Přímé stanovení je však možné pouze v čistém, neplněném polymeru, stabilizovaném buď samotným HALS nebo jednoduchou, dobře definovanou směsí stabilizátorů.

Některé analytické postupy jsou založeny na stanovení celkového množství dusíku elementární analýzou po předchozí destrukci celého stabilizovaného systému. Spodní mez stanovitelnosti dusíku je 0,1 %. Metoda předpokládá, že vzorek polymeru neobsahuje mimo HALS jiné dusíkaté aditivum¹³.

Většina analytických metod je založena na extrakci a převedení molekuly HALS na rozpustnou a detegovatelnou formu^{14,15}. Výběr extrakčního postupu závisí na polymerním substrátu a typu HALS. Obvykle se extrahuje vhodným organickým rozpouštědlem nebo postupně několika rozpouštědly různé polarity nebo kombinací rozpouštění a srážení polymeru. K extrakci HALS se osvědčily dichlormethan, chloroform, tetrachlormethan, hexan, iso-oktan, dekalín, toluen, směs chloroformu s acetonem, dekalínu s kyselinou sírovou nebo toluenu s tetrahydrofuranem.

Před extrakcí je třeba vzorek vhodně upravit k usnadnění kontaktu s rozpouštědlem. Extrakce se provádí většinou kontinuálně v Soxhletově extraktoru za zvýšené teploty. Důležité je zamezit v průběhu extrakce přístupu světla a vzduchu (pracuje se v inertní atmosféře), protože jinak mohou probíhat při dlouhodobé extrakci nežádoucí chemické přeměny některých velmi reaktivních aditiv. Doba extrakce závisí na velikosti extrahovaných částic polymeru a na rozpustnosti extrahovaných látek.

Extrakce v Soxhletově extraktoru má svá omezení (dlouhé časy extrakce, teplota omezená bodem varu extrakčního rozpouštědla, velké zředění extraktu). V poslední době byly pro extrakci aditiv vyzkoušeny další techniky: superkritická fluidní extrakce, mikrovlnná extrakce nebo ultrazvuková extrakce. Časy potřebné k úplné extrakci aditiva se těmito metodami značně zkrátí, lze neomezeně měnit teploty a snížit množství extrakčních rozpouště-

del. Problémem však může být částečná degradace jak polymeru, tak aditiv^{14–17}.

HALS obsažené v extraktech se stanovují chromatografickými a/nebo spektrálními metodami. Předpokladem vhodnosti metody pro kvalitativní i kvantitativní analýzu je její reprodukovatelnost, vysoká citlivost a specifická a dostupnost čistých standardů stanovovaných HALS pro srovnání s extrakty a ke kalibracím. Jestliže extrakt obsahuje pouze původní, chemicky nepřeměněný HALS nebo jednoduchou směs 2–3 čistých aditiv, lze HALS stanovit přímo v extraktu spektrálně za předpokladu, že se jednotlivé složky při stanovení vzájemně neruší a že HALS mají charakteristická spektra.

Chromatografické metody představují obecně techniku velmi vhodnou k analýzám HALS (cit.^{3–5}). Chromatografie na tenkých vrstvách (TLC) slouží převážně ke kvalitativním analýzám. Eluční systémy pro analýzy HALS musí obsahovat ionogenní složku (např. celá chromatografická soustava se nasatý amoniakem), aby se zamezilo zadržování dělených látek na startu a rozmývání skvrn, zvláště u oligomerních HALS.

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) slouží k separaci složek z extraktů, ke kvalitativní i kvantitativní analýze^{3–5}. Při separaci oligomerních HALS je velkým problémem velmi silná interakce těchto látek se silikagelovou náplní kolon. Tyto interakce znesnadňují nebo dokonce znemožňují vymývání HALS z kolon a silně snižují účinnost dělení. Tento problém lze odstranit přidávkem ionogenní látky do mobilní fáze (např. NaCl, Na₂B₄O₇, NaH₂PO₄, NH₄OH, cetyltrimethylamoniumbromid) nebo použitím speciálních modifikovaných náplní kolon pro práci s obrácenou fází. Byla aplikována také vysokoteplotní programovatelná chromatografie na plněných kapilárních kolonách^{6–8}.

Plynovou chromatografii lze použít k zjišťování koncentrace HALS v extraktech v kombinaci s pyrolýzou nebo alkalickou hydrolyzou. Nově byla použita technika tepelné desorpce složek po termochemolýze^{9,10}. Problémem je vysoká teplota při analýzách, kdy může dojít k rozkladu stanovované látky.

V naší práci jsme se zabývali možnostmi přesného kvantitativního stanovení stabilizátoru Uvinul 4050H (nízkomolekulární HALS) v různých šaržích komerčních polypropylenových koncentrátů (masterbatch), které měly teoreticky obsahovat 20 % tohoto stabilizátoru.

Experimentální část

K analýzám byly použity vzorky různých výrobních šarží komerčně vyráběného koncentráту stabilizátoru Uvinul 4050H v polypropylenové matici pod názvem Makrostab UV 2026 (Juta, a.s., Dvůr Králové n. L.) ve formě granulí. Standardní, čistý Uvinul 4050H (BASF AG, Ludwigshafen), jehož struktura je znázorněna na schématu I, byl charakterizován změnami teploty tání (154–156 °C), obsahu dusíku (12,47 %), UV spektrem ($\lambda_{\max} = 228$ nm) a hmotovým spektrem ($M^+ 435$).

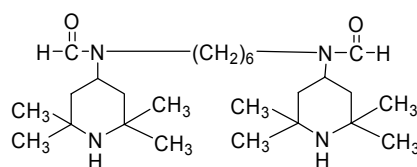


Schéma I

Extrakce

Extrakce byly prováděny v Soxhletově extraktoru nebo v ultrazvukové lázni. Na extrakci v Soxhletově extraktoru byly použity vzorky upravených granulí Makrostabu o hmotnosti 0,5, resp. 3 g odvážené do papírových patron (objem 100 ml). Na jednotlivé extrakce bylo použito vždy 150 ml chloroformu p.a. Byly vyzkoušeny různé doby extrakce, 2–12 h.

K extrakcím ultrazvukem byla použita ultrazvuková lázeň Sonomatic 375 H (Jencons Ltd), frekvence 40 Hz, výkon 75 W, temperovaná na 50 °C. Do 25 ml baňky bylo odváženo 50 mg (přesně) vzorku Makrostabu upraveného na malé kousky a přidáno 10 ml chloroformu. Pak byla dokonale uzavřená baňka ponořena do vytemperované ultrazvukové lázně na dobu 15–90 min.

Po ukončení extrakcí bylo rozpouštědlo odpařeno na vakuové odparce do sucha a vzorek byl analyzován.

Kvantitativní stanovení Uvinulu 4050H kapalinovou chromatografií

Odparky extraktů byly rozpuštěny v 5 ml methanolu a tyto roztoky byly použity ke kvantitativnímu stanovení obsahu Uvinulu 4050H vysokotlakou kapalinovou chromatografií (HPLC) na obrácených fázích. Pro analýzy byl použit kapalinový chromatograf s UV detektorem LCD 2040 s proměnnou vlnovou délkou (Ecom s.r.o. Praha), použitá vlnová délka 220 nm. Čerpadlo mobilní fáze LCP 4000, průtok 0,5 ml min⁻¹. Mobilní fáze byla směs methanol a voda (98 : 2) s přidávkem 0,44 mM cetyltrimethylamoniumbromidu. Kolona skleněná 3 × 150 mm (Tessek, a.s. Praha) SGX C18 (5 μm) – modifikovaný silikagel. Nástřik do kolony 1 μl vzorku. Chromatogramy byly vyhodnoceny s použitím univerzálního počítačového programu CSW (Data Apex, s.r.o. Praha).

Elementární analýza

Elementární analýzy byly prováděny na přístroji Perkin Elmer 2400 CHN Analyzer. Metoda byla použita k stanovení obsahu dusíku v samotném Uvinulu a v šaržích Makrostabu k porovnání s výsledky HPLC. Výpočet obsahu Uvinulu v Makrostabu byl prováděn podle vzorce: $X = 100 \cdot (\% N \text{ ve vzorku}) / (\% N \text{ v Uvinulu})$, [%].

Výsledky a diskuse

Extrakce

Pro zjištění optimálních podmínek a způsobu extrakce

Tabulka I

Koncentrace Uvinulu (hm.%) v různých šaržích Makrostatu zjištěná různými analytickými postupy a hodnoty směrodatných odchylek s

Vzorek	Soxhlet/HPLC	Ultrazvuk/HPLC	Elementární analýza	s
1	21,5	20,4	20,6	0,650
2	20,5	19,6	19,6	0,532
3	19,9	19,8	19,8	0,059
4	20,9	19,5	20,7	0,827
5	20,4	20	19,5	0,532
6	20	19,6	20,4	0,473
7	20,8	20,8	20,2	0,355
8	20	19,4	20,2	0,473
9	19,6	19,6	20	0,236
10	20,4	20	20,7	0,414

byly testovány dva různé způsoby extrakce (Soxhletův extraktor, ultrazvuková lázeň), různá extrakční činidla, různé doby extrakce a různé navážky extrahovaného vzorku. Jako možná extrakční činidla byly vyzkoušeny aceton, chloroform, methanol, tetrahydrofuran a toluen. Nejvhodnější pro dané vzorky – tj. systém polymerní matrice polypropylen a stabilizátor typu nízkomolekulární HALS – byl chloroform.

Doby extrakce pro Soxhletův extraktor byly vyzkoušeny v intervalu 2–12 h, přičemž optimální byla doba 8 hodin. Pro extrakci ultrazvukem byly testovány doby 15–90 min. Optimální byla doba 60 minut. U extrakce ultrazvukem je velmi důležitá doba extrakce. Doba 15 a 30 minut je nedostatečná – vyextrahuje se jen část stabilizátoru, zatímco prodloužení nad 60 minut se projevuje velmi negativně jednak tím, že roste stupeň degradace polymeru při současně nespecifické sorpci štěpných produktů z polymeru na chromatografickou kolonu, jednak rozkladem stabilizátoru.

Zároveň bylo nutné optimalizovat velikost navážek Makrostatu na extrakce. Při extrakcích v Soxhletově extraktoru jsou navážky 0,5 g vhodnější než 3 g (lepší kontakt rozpouštědla se vzorkem). U ultrazvukové extrakce nedoporučujeme vyšší navážky než 50 mg, protože po extrakci je v roztoku relativně vysoká koncentrace štěpných produktů polymeru, které negativně ovlivňují následující HPLC analýzu (snižují účinnost a dělicí schopnost kolony).

Při porovnání výsledků extrakce v Soxhletově extraktoru a ultrazvukem bylo zjištěno, že ultrazvuková extrakce dává vždy nižší hodnoty koncentrace Uvinulu. Proto byla testována jeho stabilita v ultrazvukové lázni. Roztok samotného Uvinulu v chloroformu byl podroben působení ultrazvuku při 50 °C po dobu 15, 30, 45, 60, 75 a 90 min. Analýzami HPLC bylo zjištěno, že se stabilizátor částečně rozkládá: do 60 min extrakce se rozkládá v průměru 5 %, při 75 min vzroste toto množství na 7 %. Jestliže při výpočtu obsahu Uvinulu ve vzorku Makrostatu použijeme opravný koeficient na 5% rozklad při extrakci ultrazvu-

kem, jsou výsledky z extrakce v Soxhletově extraktoru a ultrazvukem zcela ve shodě.

Chromatografické stanovení Uvinulu 4050H

Výběr vhodného chromatografického systému je dán typem analyzovaných vzorků. Při analýzách HALS jsou velkým problémem velmi silné interakce těchto látek se silikagelovou náplní kolon, které znesnadňují vymývání a snižují účinnost dělení. K odstranění těchto problémů jsme přidali do mobilní fáze ionogenní látku cetyltrimethylamoniumbromid (CTMAB). Experimentálně jsme našli optimální koncentraci této soli 0,44 mM. Nižší koncentrace poskytují píky, které jsou pro kvantitativní vyhodnocení nevhodné (velká asymetrie), vyšší koncentrace nepřinášejí žádný efekt. Pro stanovení HALS byla použita metoda srovnání se standardem, jehož koncentrace byla blízká koncentraci HALS v extraktu. K určení rozptylu měření byly nástříky standardu i vzorku nejméně desetkrát opakovány, uváděným výsledkem je pak střední hodnota (aritmetický průměr) z opakovaných měření. Pro každou sérii vzorků Makrostatu byl vždy připraven čerstvý roztok standardu. Aby se zamezilo postupnému snižování účinnosti kolony deaktivací aktivních center na silikagelových částicích vlivem různých složek z extraktů a ionogenního činidla, byla kolona promývána vždy po analýze nejméně 30 min čistou mobilní fází a testována čistým standardem. Těmito pomocnými procedurami bylo dosaženo dostatečné přesnosti a reprodukovatelnosti analýz.

Výsledky HPLC analýz jednotlivých šarží Makrostatu UV 2026 obsahujících Uvinul 4050H (vzorky 1–10) po extrakcích v Soxhletově extraktoru nebo ultrazvukem a jejich srovnání s výsledky elementární analýzy jsou shrnuty v tabulce I (vždy průměr z několika měření). Koncentrace Uvinulu po extrakci ultrazvukem je korigována opravným koeficientem (viz výše). Z tabulky I je zřejmé, že obě metody extrakce (v Soxhletově extraktoru, ultrazvukem) jsou vhodné k extrakci. Extrakce ultrazvukem však dává i po korekci nepatrně nižší koncentrace Uvinulu.

Kvantitativní stanovení Uvinulu metodou HPLC dává stejné výsledky jako elementární analýza. Odchyly jsou v desetinách procenta. Přesnost získaných výsledků charakterizují výpočty hodnot směrodatných odchylek *s*. Problémem při stanovení elementární analýzou může být fakt, že vzorky k analýze jsou velmi malé a stanovení může být ovlivněno nedokonalým rozmícháním HALS v polypropylenové matici.

Závěr

Koncentrace nízkomolekulárního HALS Uvinul 4050H byla stanovena ve vzorcích polypropylenového koncentrátu Makrostab 2026 přímo v polymeru elementární analýzou z obsahu dusíku a po extrakci kapalinovou chromatografií extraktu na obrácené fázi s použitím UV detekce. Extrakce byly prováděny v Soxhletově extraktoru nebo ultrazvukem. Obě metody extrakce mají své klady i nedostatky. Extrakce v Soxhletově extraktoru je časově náročnější, extrahuje se za zvýšených teplot (při bodu varu použitého rozpouštědla), ale je nenákladná, co se týká vybavení. Extrakce ultrazvukem je naopak časově nenáročná, lze pracovat za nízkých teplot. Hlavním nedostatkem je možnost zkreslení výsledků částečným rozkladem polymeru i stabilizátoru. Použití HPLC k analýzám se osvědčilo – tato metodika je velmi dobře reprodukovatelná a při dodržování uvedených pracovních postupů i velmi přesná. Vzhledem k dříve uvedeným nedostatkům spektrálních metod při podobných analýzách je jedinou vhodnou metodou pro analyzování daných systémů.

Autorky děkují za finanční podporu Grantové agentuře České republiky, grant číslo 203/03/0617 a Akademii věd České republiky, projekt č. AVOZ 40500505.

LITERATURA

1. Sedlář J., v knize: *Oxidation Inhibition in Organic Materials* (Pospíšil J., Klemchuk P. P., ed.), sv. II, kap. 1. CRC Press, Boca Raton 1990.
2. Gugumus F.: *Polym. Degrad. Stab.* 40, 167 (1993).

3. Rotschová J., Pospíšil J.: *Plaste Kautsch.* 36, 289 (1989).
4. Rotschová J., Pospíšil J., v knize: *Oxidation Inhibition in Organic Materials* (Pospíšil J., Klemchuk P. P., ed.), sv. II, kap. 8. CRC Press, Boca Raton 1990.
5. Dostál A.: *Chem. Listy* 81, 755 (1987).
6. Trones R., Andersen T., Greibrokk T., Hegna D. R.: *J. Chromatogr., A* 874, 65 (2000).
7. Trones R., Andersen T., Hegna D. R., Greibrokk T.: *J. Chromatogr., A* 902, 421 (2000).
8. Andersen T., Skuland I. L., Holm A., Trones R., Greibrokk T.: *J. Chromatogr., A* 1029, 49 (2004).
9. Taguchi Y., Ohtani H., Tsuge S., Ishida Y., Kimura K., Yoshikawa T.: *J. Chromatogr., A* 993, 137 (2003).
10. Kimura K., Yoshikawa T., Taguchi Y., Ishida Y., Ohtani H., Tsuge S.: *Analyst* 125, 465 (2000).
11. Taguchi Y., Ishida Y., Ohtani H., Matsubara H.: *Anal. Chem.* 76, 697 (2004).
12. Vitali M.: *Polym. Test.* 20, 741 (2001).
13. Mika V., Preisler L., Sodomka J.: *Polym. Degrad. Stab.* 28, 215 (1990).
14. Vandenburg H. J., Clifford A. A., Bartle K. D., Carroll J., Newton I., Garden L. M., Dean J. R., Costley C. T.: *Analyst* 122, 101R (1997).
15. Bart M. J. C. J.: *Polym. Degrad. Stab.* 82, 197 (2003).
16. Haider N., Karlsson S.: *Analyst* 124, 797 (1999).
17. Haider N., Karlsson S.: *Polym. Degrad. Stab.* 64, 321 (1999).

J. Rotschová and J. Strnadová (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **A Method of Analytical Determination of Uvinul 4050H Stabilizer in Polypropylene Masterbatch Makrostab UV 2026**

High performance liquid chromatography was used to determine quantitatively the low-molecular-weight hindered-amine light stabilizer Uvinul 4050H in polypropylene masterbatches after Soxhlet or ultrasonic extraction. The results were compared with those obtained by the direct determination of the nitrogen content.

BIODEGRADÁCIA BENZÉNU BAKTÉRIAMI OCTOVÉHO KVASENIA V BIOFILTRI

VLADIMÍRA BILSKÁ^a, SLÁVKA FERIANCOVÁ^a
a JOZEF GRONES^b

^a Výskumný ústav ropy a uhl'ovodíkov, Vlčie hrdlo, 842 12 Bratislava 23, ^b Katedra molekulárnej biológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina B-2, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika grones@fns.uniba.sk

Došlo 14.12.04, prepracované 7.7.05, prijaté 16.7.05.

Kľúčové slová: *Acetobacter*, benzén, biofiltrácia, biodegradácia

Úvod

Kontrola emisných plynov vypúšťaných do prostredia patrí medzi prioritné ciele všetkých priemyselných producentov. Pre dosiahnutie tohoto cieľa sa vyvíjajú nové technológie s vyššou účinnosťou zachytávania a likvidácie škodlivých látok vypúšťaných do prostredia^{1,2}. Jednou z efektívnych metód na zachytávanie a likvidáciu škodlivín je aj zaradenie biofiltrácie do technologického postupu³. Základnou podmienkou tohoto procesu je využit' skupiny baktérií, pre ktoré nie je odpadný produkt toxický a baktéria ho dokáže metabolizovať, pričom účinnosť takéhoto procesu sa musí pohybovať v rozsahu 90–99 % (cit.^{4–6}). Biofiltrácia je založená na imobilizácii baktérií na pevnú fázu, cez ktorú prechádzajú znečisťujúce látky, ktoré sú kontinuálne odbúravané.

Nové enviromentálne štúdie využívajú širokú paletu mikroorganizmov pri biodegradácii priemyselných produktov, medzi ktoré zaraďujeme rôzne oleje, organické rozpúšťadlá, pesticídy a herbicídy^{7,8}. V biodegradačných experimentoch dominujú baktérie rodu *Pseudomonas*, ktoré majú na svojom genóme alebo na plazmidoch lokalizované operóny (*tol* operón) kódujúce skupiny enzýmov podieľajúcich sa pri biodegradácii mnohých organických látok^{9,10}. Pri biodegradácii benzénu sa využíva skupina mikroorganizmov prevažne rodu *Pseudomonas*, ktoré sú schopné produkovať enzýmy oxidujúce benzén, benzén dioxigenázu a *cis* benzén glykol dehydrogenázu, pričom výsledným produktom je katechol, ktorý priamo vstupuje do metabolických dráh bunky¹¹.

Baktérie rodu *Acetobacter* patria medzi gramnegatívne striktné anaeróbne baktérie, pre ktoré je charakteristická schopnosť oxidácie alkoholu a rôznych sachari-

dov. Pre vysokú schopnosť degradácie sacharidov sa už od pradávna využívajú octové baktérie pri výrobe octu, sú súčasťou fermentačných kultúr pri výrobe vína, piva a ich schopnosť sa využíva pri biokonverzii sacharidov, pri príprave vysoko čistej celulózy¹² a acetánu^{13,14}. V poslednom období sa niektoré kmene *Acetobacter* využívajú aj pri bioremediačných prácach pri degradácii niektorých organických látok pripravovaných z ropy, ktoré sa po svojom využití stávajú zdrojom znečistenia v prírode^{10,15}. Octové baktérie boli na základe metabolických pochodov dlhý čas zaraďované do čeľade *Pseudomonaceae* a až v poslednom období boli preradené do novovytvorenej čeľade *Acetobacteriaceae*, čo predurčuje ich podobné enzymové vybavenie ako mali baktérie v pôvodnej skupine¹⁶.

V predchádzajúcich prácach sme ukázali^{10,15}, že baktérie rodu *Acetobacter* sú schopné metabolizovať benzén a využívať ho ako zdroj energie pre svoj ďalší rast. Využitie týchto baktérií pri biodegradácii benzénu v poloprevádzkových bioreaktoroch a porovnanie účinnosti degradácie s baktériami COV1 izolovanými z aktivovaných kalov, bolo základným cieľom predloženej práce.

Materiál a metódy

Bakteriálne kmene

Bakteriálne kmene *Acetobacter pasteurianus* použité v experimentoch pochádzajú zo Zbierky mikroorganizmov na Katedre molekulárnej biológie Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave. Zmesná kultúra baktérií COV1 izolovaná z čističky odpadných vôd je zo zbierky VÚRUP v Bratislave.

Kultivačné médiá a kultivácia baktérií

Kmene *Acetobacter pasteurianus* boli kultivované na médiu YPM (5 g kvasničný autolyzát, 3 g peptón, 0,1 % benzén na 1 000 ml média) pri teplote 28 °C a baktérie COV1 na kultivačnom médiu M (10 g kvasničný autolyzát, 10 g peptón, 5 g NaCl, pH 7,2 na 1 000 ml média) pri teplote 37 °C na rotačnej trepačke Heidolph Unimax 1010 pri 180 ot min⁻¹. Pri príprave pevných médií sme pridávali 20 g agaru na liter média. Mediá boli suplementované benzénom do koncentrácie 0,1 %. Počas biofiltrácie sa do bioreaktora pridávali minerálne živiny (médiu 10 krát MM: 104,9 g K₂HPO₄, 54,4 g KH₂PO₄, 40 g (NH₄)₂SO₄, 5 g kvasničný autolyzát a 10 ml anorganických solí na 1 liter média zložených z 5 g MgSO₄ · 7 H₂O, 0,5 g MnSO₄ · 7 H₂O, 0,0125 g FeSO₄ · 7 H₂O, 0,05 g CaCl₂ s výsledným pH 7,4).

Príprava inokula na biofiltráciu

Baktérie z aktivovaného kalu COV1 boli pripravované na pracovisku biotechnológie a ekoprocesov Slovnaft VÚRUP v Bratislave. Z aktivovaného kalu boli selektované baktérie, ktoré boli schopné rásť v prostredí

so zvýšenou koncentráciou benzénu. Inokulum buniek COV1 bolo pripravené kultiváciou na médiu MM s prídavkom benzénu do výslednej koncentrácie 0,1 % na rotačnej trepačke pri 180 ot min⁻¹ pri teplote 37 °C do absorbancie A_{590} 0,9–1,0 (čo je $5,4 \cdot 10^8$ buniek na ml).

Inokulum buniek kmeňov *Acetobacter pasteurianus* 3612 a *Acetobacter pasteurianus* 3614 bolo pripravené 24 hodinovou kultiváciou v kultivačnom médiu YPM, do ktorého sa pridával benzén do výslednej koncentrácie 0,1 % na rotačnej trepačke pri 180 ot min⁻¹ pri teplote 28 °C do absorbancie A_{590} 0,9–1,0 (čo je $4,9 \cdot 10^8$ buniek na ml).

50 ml pripraveného inokula bolo aplikované na nosič biofiltra v jednotlivých experimentoch injekčnou striekačkou zvrchu kolóny nadol.

Prežívanie baktérií v biofiltre sme stanovovali odberom 100 mg aktívneho uhlia v päť dňových intervaloch. Vzorka bola suspendovaná v 2 ml sterilnej vody a po odfiltrovaní cez skladanú gázu sme časť supernatantu naniesli na Petriho misky s médiom M resp. YPG a po kultivácii spočítali množstvo buniek a prepočítali na objem biofiltra.

Príprava biofiltra

Základným prvkom biofiltra je filtračná vrstva – nosič, na ktorom dochádza k sorpcii uhlíkovdíkovo sytého vzduchu a ich následnej biodegradácii mikroorganizmami. Laboratorným biofiltrom bola sklenená temperovaná kolóna s objemom 1000 ml naplnená aktívnym uhlím SC40 (sytná hmotnosť 430 kg m⁻³, zrnitosť 4–6 mm, vnútorný povrch 1 140 m² g⁻¹ a objem pórov 0,55 ml g⁻¹, Silcarbon, SRN). V prípade aktívneho uhlia ide o spojenie vlastnej adsorpcie škodliviny zo znečisteného vzduchu a funkcie nosiča mikroorganizmov v biofiltre. Výška náplne biofiltra bola 250 mm a vnútorný priemer 64 mm. Kontaminovaná vzdušná prechádzala cez zvlhčovač a následne cez nádobu s organickou látkou, ktorou sa vzduch kontaminoval a kontaminanty prenášal do biofiltra v smere zhora nadol. Počas biofiltrácie sa každých 7 dní do biofiltra pridávali 4 ml média MM.

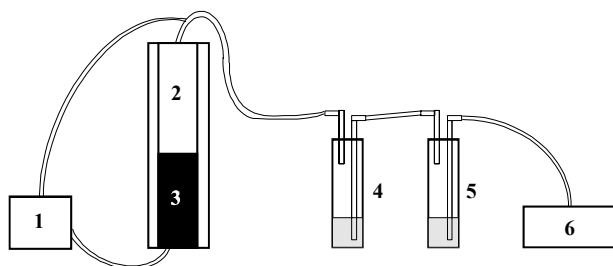
Meranie koncentrácie benzénu

Na meranie koncentrácie prchavých organických látok (VOC v ppm) sa používali plynové chromatografy Bernath Atomic (model 3005 a 3006) vybavené plameňovo-ionizačným detektorom (FID – prístroj sa kalibroval na propán). Prietok vzduchu cez jednotlivé biofiltry sa meral prietokovým plynomerom a bol nastavený na prietok vzduchu v objeme 1 m³ h⁻¹. Merala sa koncentrácia VOC na vstupe, ako aj na výstupe z biofiltra (ppm). Namerané hodnoty ppm odčítané z FID detektora po kalibrácii na propán vyjadrujeme ako mg m⁻³ po vynásobení faktorom 1,608 mg m⁻³ (hodnoty vyjadrené v g m⁻³ h⁻¹ charakterizujú špecifickú výkonnosť biofiltra).

Výsledky a diskusia

Octové baktérie rodu *Acetobacter*, ako sme prezentovali v predchádzajúcich prácach^{10,15}, patria do skupiny baktérií schopných podieľať sa na biodegradácii rôznych organických substrátov, ktoré v prostredí predstavujú hrozbu znečistenia. Zo skupiny testovaných baktérií rodu *Acetobacter* sa pre remediačné účely najlepšie osvedčili kmeňe *Acetobacter pasteurianus* 3612 a *Acetobacter pasteurianus* 3614. Sú schopné biodegradácie alifatických uhlíkovdíkovo¹⁴ ako aj niektorých aromatických derivátov, medzi ktoré zaraďujeme aj benzén¹⁰. Benzén sa ako kontaminujúca zložka výparov pri technologickej výrobe stáva nebezpečným pre prostredie a zdravie človeka¹⁷ a preto je potrebné ho kontinuálne počas výroby degradovať.

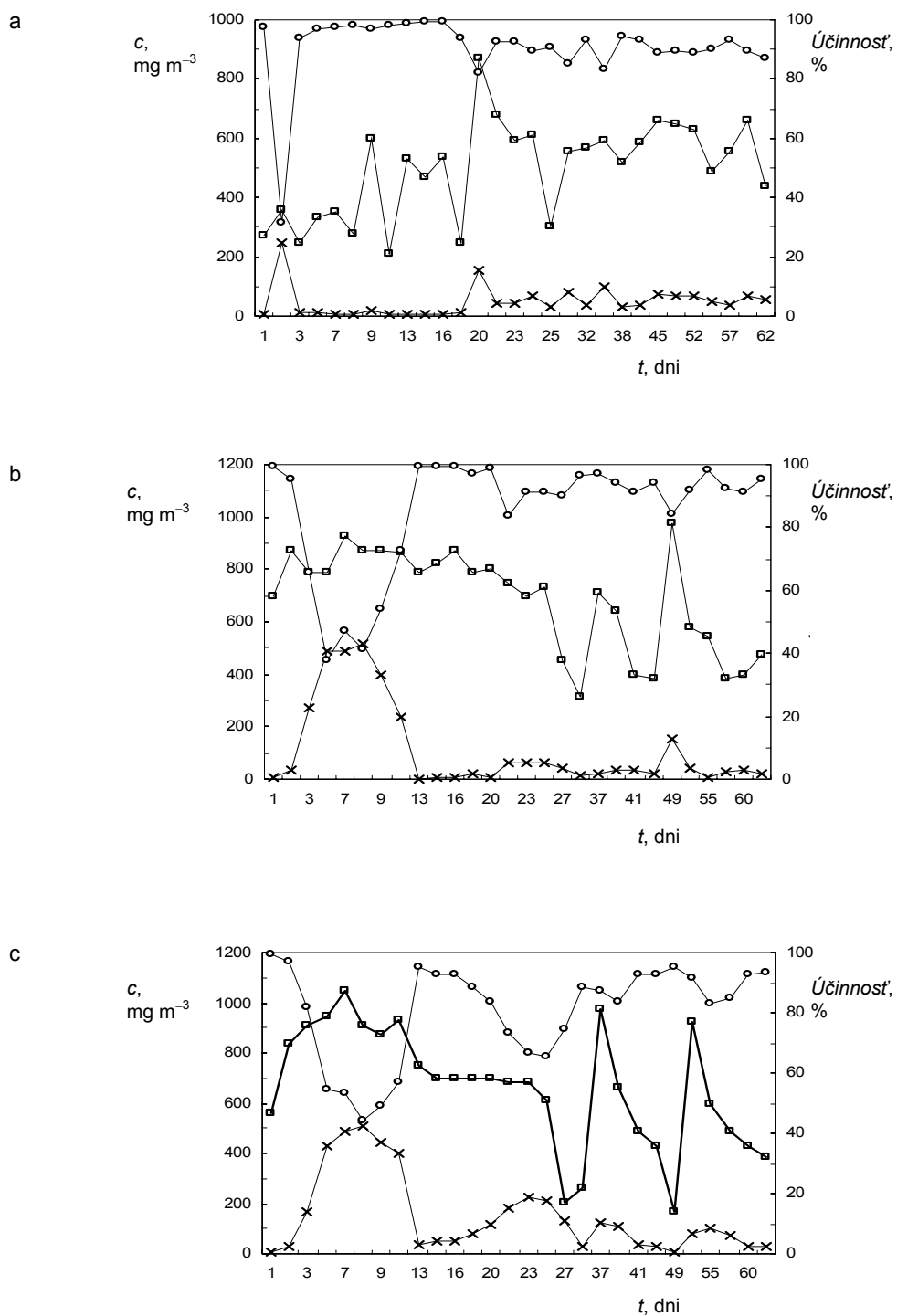
V poloprevádzkových podmienkach sme pri degradácii odpadného benzénu využili biofiltráciu cez kolónu aktívneho uhlia (obr. 1), na ktoré sme aplikovali baktérie (postup popísaný v kapitole „Príprava inokula na biofiltráciu“). Pri biodegradácii sme využili baktérie COV1 izolované z aktivovaného kalu ČOV a dva kmene baktérií *A. pasteurianus* 3612 a *A. pasteurianus* 3614.



Obr. 1. Schematické znázornenie bioreaktora; 1 – meracie zariadenie, 2 – temperovaný bioreaktor (objem 1 liter, priemer 64 mm), 3 – sorbent (aktívne uhlie SC40), 4 – nádoba s benzénom, 5 – nádoba s vodou, 6 – zdroj vzduchu

Biodegradácia benzénu zmesnou kultúrou COV1

Pre biodegradáciu benzénu v kontinuálnom biofiltre BF1 sme využívali zmesnú kultúru buniek COV1, ktorá je za štandardných podmienok schopná odbúravať organický substrát, ako je benzén zachytený vo vodnej pare. 62 dňovú testovanú periódu biofiltra je možné rozdeliť na dve fázy. Prvou je nábehová fáza, pri ktorej dochádza k prispôbeniu sa mikroorganizmov prostrediu, druhou fázou je samotná degradácia substrátu v priebehu testovaneho cyklu biofiltra. Nábehová fáza v bioreaktore BF1 bola pomerne krátka, trvala iba 3 dni. Po dosiahnutí nábehu biofiltra po fáze adsorpcie kontaminantu na nosič bola eliminačná účinnosť biofiltrácie v rozsahu 82,0–99,5 % pri vstupnej koncentrácii benzénu v kontaminovanej vzdušnine 201–873 mg m⁻³ (obr. 2a). Počas celej pracovnej periódy biofiltra sa merala koncentrácia benzénu pred vstupom



Obr. 2. Biodegradácia benzénu na uhlíkovom laboratórnom biofiltru; a) biofilter BF1 s aktivovanými baktériami COV1, b) biofilter BF2 s bunkami *Acetobacter pasteurianus* 3612, c) biofilter BF3 s bunkami *Acetobacter pasteurianus* 3614. – □ – koncentrácia benzénu v sýtenej pare pred vstupom do biofiltra [mg m^{-3}], – × – koncentrácia benzénu v sýtenej pare po výstupe z biofiltra [mg m^{-3}], – ○ – účinnosť biofiltra [%]

do bioreaktora a po výstupe z bioreaktora (tabuľka I), pričom sa kontinuálne sledovalo pH prostredia, ktoré sa udržiavalo v rozsahu od 6,5 do 8,0 a množstvo živín v prostredí. Sledovali sme aj prežívanie baktérií v priebehu biofiltrácie a ukázalo sa, že ku koncu periódy sa počet baktérií z koncentrácie $5,4 \cdot 10^8$ buniek na ml znížil na $4,7 \cdot 10^8$ buniek na ml, čo koreluje s účinnosťou biofiltra.

Biodegradácia benzénu bunkami *Acetobacter*

Popri štandardnom biofiltri BF1 sme kontinuálne sledovali aj biofiltráciu v biofiltroch BF2 a BF3, v ktorých sme sledovali schopnosť odbúravania benzénu bunkami *Acetobacter*. Biofilter BF2 bol osadený kultúrami baktérií *A. pasteurianus* 3612. V biodegradačnej fáze pracoval s maximálnou účinnosťou v rozsahu 97,3–99,6 % v 13. až 20. deň biofiltrácie. Pred touto periódou bola účinnosť menšia z dôvodov pomalšieho nábehu a stabilizácie prostredia. V druhej časti 62 dňového cyklu prišlo k miernemu krátkodobému poklesu účinnosti biofiltra na 91,3–98,2 % (obr. 2b) a následne sa odbúravací proces vrátil na úroveň pred poklesom. Účinnosť biodegradácie bola v nábehovej časti pomerne nízka a nábehová časť trvala až 13 dní.

Biodegradácia v biofiltri BF3 sa uskutočnila baktériami *A. pasteurianus* 3614. Po 13 dňovej pomerne dlhej nábehovej fáze rýchlejšie rastúce bunky *A. pasteurianus* 3614 dokázali degradovať benzén s účinnosťou 83,7–95,3 % dosiahnutou v 13. až 20. deň biofiltrácie. V druhej časti sledovanej periódy sa účinnosť mierne znížila na 87,5–93,2 % a následne na päť dní poklesla na úroveň 65,7–74,5 % (obr. 2c). Počas celého pracovného cyklu sa v bioreaktore udržiaval prietok sýtenej pary benzénom na úrovni 398 mg m^{-3} benzénu (tab. I).

Podobne ako v prípade baktérií COV1 aj pri baktériách *A. pasteurianus* sa v priebehu biofiltrácie sledovalo ich prežívanie. Na začiatku experimentu sme pridávali $4,7 \cdot 10^8$ buniek na ml a po ukončení v bioreaktore bolo $4,2 \cdot 10^8$ buniek na ml v prípade *A. pasteurianus* 3612

a $4,4 \cdot 10^8$ buniek na ml pre *A. pasteurianus* 3614, čo znova koreluje s účinnosťou biofiltra. Vysoká schopnosť prežívania baktérií COV1 a *A. pasteurianus* v priebehu kultivácia naznačuje, že degradačné produkty benzénu nie sú pre rast sledovaných baktérií toxické. Ako je z literatúry známe, pri biodegradácii benzénu dochádza k jeho preme-ne cez *cis*-1,2-dihydroxydihydrobenzén na catechol, ktorý vstupuje do metabolických dráh väčšiny baktérií. Týmto mechanizmom dochádza k odbúravaniu benzénu v baktériách rodu *Pseudomonas*^{18,19}, ktoré tvoria podstatnú časť kultúry COV1. Vzhľadom k tomu, že baktérie rodu *Acetobacter* boli dlho na základe schopnosti metabolizovať organické látky zaradované do čeľade *Pseudomonaceae*, dá sa predpokladať, že metabolické produkty benzénu budú rovnaké.

Na základe porovnania piatich paralelných meraní v troch nezávislých bioreaktoroch BK1, BK2 a BK3 môžeme jednoznačne povedať, že pri biodegradácii benzénu v aktivovanom biofiltri sa dajú rovnako dobre využiť baktérie octového kvasenia rodu *Acetobacter* ako aj baktérie COV1, pričom účinnosť biodegradácie je porovnateľná so skoršie prezentovanými výsledkami^{20–23}. Pri porovnaní nezávislých experimentov sa odchylky účinnosti meraní pohybovali v rozsahu od 4–5 % (tab. I). Rozdiely v neprospech octových baktérií v porovnaní s COV1 sú v nábehovej rýchlosti biofiltra, kde sa octové baktérie pomalšie prispôsobujú prostrediu, ale rozdiel v účinnosti biodegradácie je pomerne malý okolo 1,3–4,2 % v prospech aktivovaných baktérií COV1. Z dvoch kmeňov *Acetobacter* je výhodnejší kmeň *A. pasteurianus* 3612, u ktorého sa neobjavuje v priebehu degradácie výrazný pokles účinnosti, čo môže mať pri dlhodobom prevádzkovanom využití významný vplyv na pokles účinnosti bioreaktora. Pri biodegradácii v prevádzkových podmienkach často dochádza k poklesu pH prostredia, čo v prípade využívania baktérií COV1 znamená podstatné zníženie účinnosti biofiltra a pravidelnú a striktnú kontrolu pH prostredia. V prípade baktérií rodu *Acetobacter* pokles pH do výrazne kyslej oblasti nemá vplyv na výraznú zmenu rastu baktérií (preferujú rast v prostredí pH 4–4,5), čo sa násled-

Tabuľka I

Porovnanie parametrov biofiltračného procesu v laboratórnych biofiltroch

Parametre	Biofilter		
	BF1	BF2	BF3
Použitá baktéria	zmes baktérií COV1	<i>A. pasteurianus</i> 3612	<i>A. pasteurianus</i> 3614
Pracovná perióda	62 dní	62 dní	62 dní
Pilot pracovnej periódy	6 deň	13 deň	13 deň
Vstupný kontaminant, mg m^{-3}	201–873	314–977	166–977
Výstupný kontaminant, mg m^{-3}	3,6–157	3,1–155	8,2–183
Retenčný čas, s	30	30	30
Účinnosť, %	82,0–99,5 ± 4,3	83,7–99,6 ± 4,1	83,7–95,3 ± 6,9 prechodne znížené na 65,7–74,5 ± 4,7

ne neprejaví na účinnosti biodegradácie benzénu a nie je potrebná dôsledná kontrola pH v priebehu biodegradácie. Pri využití v poloprevádzkových a prevádzkových podmienkach by sa dalo uvažovať aj s využitím zmesnej kultúry baktérií COV1 a *A. pasteurianus*, ktoré by sa v priebehu biodegradácie mohli vzájomne dopĺňať.

LITERATÚRA

1. McImes R. G.: Chem. Eng. Prog. 91, 36 (1995).
2. Siegel J. H.: Hydrocarbon Process. 74, 77 (1995).
3. Lith Ch., Leson G., Michelsen R.: J. Air & Waste Manage. Assoc. 47, 37 (1997).
4. Auria R., Ayacaguer A., Devanny J. S.: J. Air & Waste Manage. Assoc. 48, 65 (1998).
5. Bohn H.: Chem. Eng. Progress 88, 34 (1992).
6. Kiared K., Fundenberger B., Bryeyinski R., Viel G., Heity.: Ind. Eng. Chem. Res. 36, 4719 (1997).
7. Harayama S., Rekik M., Wubbolts M., Rose K., Lep-pik R. A., Temmis K. N.: J. Bacteriol. 171, 5048 (1997).
8. Panke S., Sánchez-Romerro J. M., Delorenzo V.: Appl. Environ. Microbiol. 64, 748 (1998).
9. Harayama S., Rakik M., Wubbolts M., Rose K., Lep-pik R. A., Temmis K. N.: J. Bacteriol. 171, 5048 (1989).
10. Grones J., Stuchlík S., Siekel P., Beňo J., Eszényiová A.: Petroleum and Coal. 39, 26 (1997).
11. Axcell B. C., Geary P. J.: Biochem J. 146, 173 (1975).
12. Nakai T., Tonouchi N., Konishi T., Kojima Y., Tsuchida T., Yoshinaga F., Sakai F., Hayashi T.: Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 96, 14 (1999).
13. Griffin A. M., Morris V. J., Gasson M. J.: J. Sequen. Mapp. 6, 275 (1996).
14. Griffin A. M., Morris V. J., Gasson M. J.: Int. J. Biol. Macromol. 16, 287 (1994).
15. Grones J., Bilská V., Eszenyiova A.: Petroleum and Coal 41, 105 (1999).
16. Kretová M., Grones J.: Chem. Listy 99, 144 (2005).
17. Lan Q., Zhang L., Li G., Vermeulen R., Weinberg R. S., Dosemeci M., Rappaport S. M., Shen M., Alter B. P., Wu Y., Kopp W., Waidyanatha S., Rabkin C., Guo W., Chanock S., Hayes R. B., Linet M., Kim S., Yin S., Rothman N., Smith M. T.: Science 306, 1774 (2004).
18. Gibson D. T., Koch J. R., Kallio R. E.: Biochemistry 7, 3795 (1968).
19. Gibson D. T., Cardini G. E., Maseles F. C., Kallio R. E.: Biochemistry 9, 1631 (1970).
20. Matteau Y., Ramsay B.: Biodegradation 8, 135 (1997).
21. Frazer L.: Environ. Health Perspect 108, 178 (2000).
22. Kim J. O., Lee W. B.: Environ. Technol. 23, 438 (2002).
23. Li G. W., Hu H. Y., Hao J. M., Zhang H. Q.: Water Sci. Technol. 46, 51 (2002).

V. Bilská^a, S. Feriancová^a, and J. Grones^b (^a Slovnaft Research Institute and Hydrocarbon Gases, Vlčie hrdlo, Bratislava, ^b Department of Molecular Biology, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic): **Biodegradation of Benzene by Acetic Acid Bacteria in Biofilter**

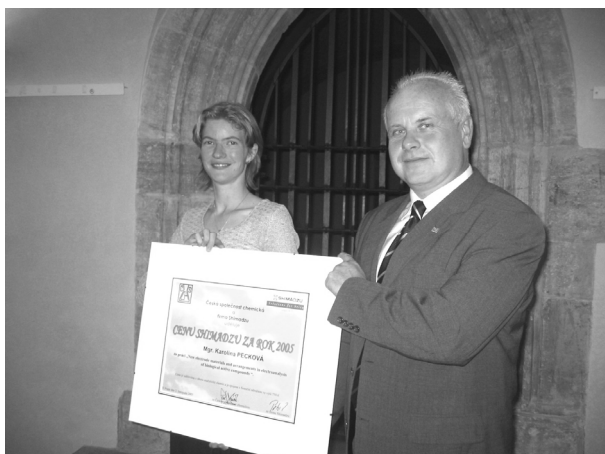
The aim of this study was to investigate the biodegradation of volatile organic compounds by acetic acid bacteria characterized by their strong activity in oxidation of alcohol and a wide range of sugars. Possible utilization of *Acetobacter pasteurianus* 3612 and *A. pasteurianus* 3614 as a source of microorganisms in biofiltration processes was evaluated in the treatment of air contaminated with benzene. Process parameters, e.g. inlet and outlet concentrations of contaminant, elimination efficiency and loading rate in laboratory biofilters were evaluated for 62 days of biofilter operation. Biofiltration experiments by adding *Acetobacter* cells into the biofiltration bed have revealed benzene degradation in biofilters with the efficiency up to 83.7–99.6 %. The obtained data are comparable with the biodegradation efficiency of conventionally used bacteria from activated sludge waste treatment. Increasing concentration of the tested contaminant in air had no negative effect on biofilter operation.

CENA SHIMADZU

Předání Ceny Shimadzu 2005

Dne 3. listopadu 2005 proběhl v historickém prostředí staroslavného Karolina slavnostní akt předání Ceny Shimadzu 2005. Tuto cenu vypisovanou společně Českou společností chemickou a firmou Shimadzu převzala Mgr. Karolina Pecková, asistentka katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, za práci „**New electrode materials and arrangements in electroanalysis of biological active compounds**“ z rukou Ing. Theodora Petříka, CSc., vedoucího Shimadzu GmbH, organizační složky Praha.

Tato práce z oblasti elektroanalytické chemie je věnována ampérometrickým detektorům pro průtokové separační metody. V práci byly představeny dva detektory – konstrukčně jednoduchý amperometrický detektor pro HPLC na bázi kovového drátku využitelný dle materiálu drátku pro detekci širokého spektra elektrochemicky aktivních látek a dále detektor s borem dopovanou diamantovou indikační elektrodou pro kapilární zónovou elektroforézu. Práce úspěšně demonstrovala, že vývoj nových elektrodo- vých materiálů a uspořádání může vést k cenným poznatkům i užitečným praktickým aplikacím a je stále nosným směrem elektrochemického výzkumu. S detaily se čtenář může seznámit v článku Karoliny Peckové v tomto čísle našeho časopisu.



Laureátka Mgr. Karolina Pecková a vedoucí organizační složky Shimadzu ČR Ing. Theodor Petřík, CSc.



Tajemník japonského velvyslanectví Yasuo Ariga (vlevo), laureátka Mgr. Karolina Pecková a prezident SDG - Shimadzu Evropa pan Yasuhori Tokumasu (vpravo)

Slavnostního aktu se zúčastnil místopředseda ČSCH profesor Pavel Drašar, tajemník japonského velvyslanectví pan Yasuo Ariga, Prezident SDG – Shimadzu Evropa pan Yasuhori Tokumasu, představitelé firmy, zástupci ústavů Akademie věd ČR, Českých vysokých škol a další hosté. Jednalo se již o sedmý ročník této ceny, která tak zaujímá významné místo mezi aktivitami České společnosti chemické zaměřené na mladé členy naší společnosti. Považuji na tomto místě za svou milou povinnost poděkovat firmě Shimadzu Praha a jmenovitě panu Ing. Theodorovi Petříkovi, CSc. za užitečnou a úspěšnou činnost v této oblasti zaměřenou na podporu mladých vědeckých pracovníků a jejich aktivního zapojení do vědecko-výzkumné práce.

Zároveň vyzývám všechny mladé vědecké a výzkumné pracovníky, kteří řeší zajímavý chemický problém, využívají libovolnou instrumentálně analytickou techniku a v roce 2006 nepřekročí třicet let, aby využili nabízené možnosti a přihlásili se do soutěže o Cenu Shimadzu 2006. Další informace je možné najít např. v Průvodci pro členy České společnosti chemické.

Jiří Barek

MINIATURIZOVANÉ AMPÉROMETrickÉ DETEKTOry PRO HPLC A KAPILÁRNÍ ZÓNOVOU ELEKTROFORÉZU

KAROLINA PECKOVÁ^{*a}, VERONIKA MOCKO^b, FRANTIŠEK OPEKAR^a, GREG M. SWAIN^b, JIŘÍ ZIMA^a a JIŘÍ BAREK^a

^a UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2, ^b Department of Chemistry, 320 Chemistry Building, Michigan State University, East Lansing, Michigan 48824-1322, USA
kpeckova@natur.cuni.cz

Došlo 15.12.05, přijato 12.1.06.

Klíčová slova: ampérometrická detekce, miniaturizace, HPLC, mikrocyklindrická elektroda, kapilární elektroforéza, bórem dopovaný diamant

Úvod

Miniaturizace analytických zařízení je atraktivním vývojem směrem analytické chemie v posledních dvou desetiletích, předznamenáným rozvojem mikro-HPLC (μ HPLC) technik a zavedením kapilárních elektromigračních separačních metod. Cílem tohoto směru je vytvoření miniaturizovaných integrovaných analytických systémů (micro total analysis systems – μ TAS) umožňujících provedení jednotlivých kroků analýzy včetně separace a detekce na jednom zařízení. Dokládá to i navržení konceptu „Lab on the chip“¹ v roce 1990 a „Lab on the valve“ o deset let později². Přehledné referáty věnované μ TAS (cit.^{3–6}) ukazují, že výhodou navrhovaných kompaktních miniaturizovaných zařízení je vedle nízkých pořizovacích nákladů, nepatrné spotřeby analytů a rozpouštědel s malou produkcí odpadu hlavně rychlost analýzy. Zároveň je očekávána snadná přenosnost zařízení, což otevírá nové možnosti analýzy při environmentálních aplikacích a klinické diagnostice. Zatímco miniaturizované separační systémy jako např. kapilární kolony pro HPLC a křemenné kapiláry a čipy pro kapilární elektroforézu (CE) jsou buď komerčně dostupné, nebo je dostatečně známa technologie jejich přípravy, problémem zůstává spíše integrace s vhodným detekčním systémem. Problematické je např. využití spektrofotomet-

rických a klasických fluorescenčních detektorů vzhledem k omezené délce paprsku v miniaturizované detekční cele. Široké uplatnění, obzvláště při analýzách na elektroforetických čípech, tak nalezla pouze technika laserem buzené fluorescence (LIF), kdy lze paprsek budícího laseru soustředit přímo do prostoru detekční cely a dosáhnout subnanomolárních detekčních limitů^{7,11}. Nevýhodou této metody je nutnost zavedení fluoroforu pro látky nevykazující přirozenou fluorescenci, což je zpravidla podmíněno přítomností volné amino, thio nebo hydroxyskupiny v analytu pro derivatizaci. Druhou běžně využívanou metodou i ve spojení s μ HPLC je hmotnostní detekce (MS), jelikož malé objemové průtoky mobilní fáze snižují nároky na výkon vakuových pump v MS, obzvláště při spojení s ionizací elektrosprejem (μ HPLC/ESI-MS). Tato technika je spolu s MS používajícím analyzátor doby letu (time-of-flight, TOF-MS) uplatňována i v CE, její rozvoj v této oblasti je dán hlavně neutuchajícím zájmem o proteomiku^{7–10}. Obě metody, LIF i MS, jsou ovšem nevýhodné pro analýzy na čipu, neboť vyžadují objemnou detekční a kontrolní instrumentaci odporující požadavku přenosnosti. Elektrochemická detekce, která nalezla již dříve široké uplatnění ve spojení s kapalinovou chromatografií a průtokovou a sekvenční injekční analýzou^{12,13}, prožívá v souvislosti s rozvojem miniaturizovaných separačních systémů období renesance, a to z několika důvodů¹⁴:

- technologie výroby miniaturizovaných elektrod a detekčních obvodů je dostatečně zvládnutá,
- zmenšení elektrodových ploch z milimetrových na mikrometrové rozměry zpravidla nesnižuje detekční limity,
- elektrické obvody kontrolující detekční systém je možno integrovat s řídicími obvody separačních systémů a zachovat tak kompatibilitu celého zařízení,
- náklady na vývoj, výrobu a provoz zařízení představují zlomek ceny srovnatelně výkonných jiných detekčních systémů,
- elektrochemické detektory poskytují informaci o koncentraci detegovaných látek přímo ve formě snadno zpracovatelných elektrických signálů. Odpadá tak konverze jiných forem signálu (světelný tok, hmotnost, teplota atd.) na elektrický signál.

O progresivním vývoji v oblasti řídicích jednotek svědčí fakt, že v současné době již existují přenosná zařízení napájená bateriemi s integrovaným potenciostatem a kapesním počítačem pro voltametrické a ampérometrické analýzy. Právě ampérometrie se nejvíce uplatňuje ve spojení s kapalinovými separačními metodami díky své citlivosti, zpravidla širokému dynamickému lineárnímu rozsahu a relativní selektivitě. Konstrukce ampérometrických detektorů pro kapalinovou chromatografií v mikro i makro měřítku je vedena snahou vyhovět chromatografickým a elektrochemickým požadavkům na geometrii detekčních

Karolina Pecková získala s touto prací Cenu firmy Shimadzu 2005.

cel. Na jedné straně je to snaha o miniaturizaci vlastního detekčního prostoru, aby zbytečně nedocházelo k rozmytí zóny analytu, na straně druhé je to elektrochemický požadavek na takové uspořádání, které zaručí homogenní elektrické pole mezi pracovní a pomocnou elektrodou a zároveň co nejbližší umístění referenční elektrody, což je podmínkou pro udržení definovaného potenciálu na pracovní elektrodě při ampérometrické detekci^{12,15}. Toto požadované blízké postavení všech tří elektrod zpravidla vyžaduje větší detekční prostor, což je z chromatografického hlediska nežádoucí. Dalším problémem je volba vhodného elektrodového materiálu tak, aby byla zaručena kompatibilita s mobilní fází, dostatečně široké potenciálové okno, dlouhodobá stabilita odezvy a odolnost proti pasivování. Největší uplatnění nacházejí materiály obsahující různé formy uhlíku, platiny, zlata a stříbra^{12,16}.

S výjimkou stříbra jsou tyto materiály běžné i v kapilární elektroforéze s elektrochemickou detekcí (CE-EC), oblíbené jsou zejména detektory na bázi uhlíku (uhlíková vlákna, modifikované uhlíkové pasty a inkousty, diskové elektrody a soubory uhlíkových mikroelektrod na disku)^{7,17,18}. Komplikaci CE-EC představuje nutnost izolace elektrochemického detektoru od vysokého separačního napětí. Uplatňovány jsou dva principy řešení. Prvním způsobem je vyvedení elektrického pole z kapiláry před vlastní detekční celou, realizované např. mechanickým zlomením detekční kapiláry (označováno jako „decoupling“)¹⁹. Druhou možností je umístění detekční cely dostatečně daleko za ústí separační kapiláry (detekce za kolonou, postkolonová „end-column“ detekce)²⁰, tj. mimo dosah elektrického pole vystupujícího z kapiláry, což vyžaduje přesné nastavení detekční elektrody proti konci separační kapiláry, obtížně dosažitelné při manuální manipulaci. Pro toto detekční uspořádání je výhodné používat kapiláry o vnitřním průměru menším než 25 μm , protože intenzita elektrického pole vystupujícího z kapiláry rychleji klesá s poklesem jejího vnitřního průměru²¹. Díky snadnější konstrukci je „end-column“ detekce častější jak v klasickém, tak i čipovém uspořádání CE, o čemž svědčí několik přehledných referátů věnovaných CE-EC (cit. ^{7,14,17,18}).

V této práci jsou představeny dva miniaturizované ampérometrické detektory. Prvním je detektor s mikrocyklindrickou pracovní elektrodou (μCD) pro HPLC. Dle materiálu drátku (měď či platina), z kterého je pracovní elektroda vyrobena, ho lze použít pro detekci vybraných aminokyselin či elektrochemicky oxidovatelných látek, např. amino a hydroxyderivátů naftalenu. Ty byly ampérometricky detegovány také na mikroelektrodě z diamantu dopovaného bórem (BDD) při detekci za kolonou po separaci kapilární zónovou elektroforézou (CZE) v klasickém uspořádání. Modelové analyty – 1-aminonaftalen (1-AN), 2-aminonaftalen (2-AN), 1-hydroxynaftalen (1-OHN) a 2-hydroxynaftalen (2-OHN) – patří mezi často studované genotoxické environmentální polutanty^{22,23}, aminokyseliny byly zařazeny do studie, jelikož pouze elektrochemické metody umožňují spolu s UV detekcí při 200 nm jejich přímé stanovení.

Experimentální část

Přístroje a chemikálie – HPLC s detektorem s mikrocyklindrickou elektrodou

K měření byl použit HPLC systém LaChrom (Hitachi, Merck, SRN) sestavený z vysokotlakého čerpadla L-7100, autosampleru L-7200, interface D-7000 a spektrofotometrického detektoru L-7400 a kontrolovaný softwarem HPLC System Manager (HSM) verze 4.0. Průtoková měřicí cela byla zapojena tříelektrodově a řízena ADLC 2 potenciostatem (Laboratorní přístroje, Praha). Látky byly separovány na koloně LiChrospher 100 RP-18, 125 \times 4 mm, 5 μm (Merck, SRN). Vzduch byl z mobilní fáze odstraněn probubláním heliem. K měření pH mobilní fáze bylo použito přístroje Conductivity and pH-meter 4330 (Jenway, Velká Británie) kalibrovaného standardními pH pufrů (Sevac, Praha). Pokud není uvedeno jinak, použité chemikálie čistoty p. a. byly od Lachemy Brno. Mez detekce byla spočítána jako koncentrace poskytující signál rovný trojnásobku absolutní hodnoty šumu.

Zásobní roztoky ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) 1-aminonaftalenu (1-AN; Fluka; 99%), 2-aminonaftalenu (2-AN; Aldrich; 99%), 1-hydroxynaftalenu (1-OHN; Aldrich; 99%) a 2-hydroxynaftalenu (2-OHN; Aldrich; 95%) byly připraveny v acetonitrilu (Merck; „gradient grade“) a uchovávány v temnu za laboratorní teploty. Roztoky o nižších koncentracích byly připraveny ředěním mobilní fáze. Pro separaci těchto analytů byla použita mobilní fáze obsahující 0,01 mol L^{-1} fosfátový pufr pH 2,3 – acetonitril (Merck; „gradient grade“) (60:40, v/v). Bylo dávkováno 20 μL , průtoková rychlost byla $F_m = 0,5 \text{ mL s}^{-1}$. Pro testování Pt- μCD s 1-AN byla jako mobilní fáze použita směs 0,01 mol L^{-1} imidazolu a 0,1 mol L^{-1} KCl, pH 7,5 s acetonitrilem (1:1, v/v). Bylo dávkováno 5 μL při průtokové rychlosti $F_m = 0,5 \text{ mL s}^{-1}$ a detekčním potenciálu +0,9 V.

Zásobní roztoky ($c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) valinu (val; Reanal, Budapešť, Maďarsko), fenylyalaninu (phe; Aldrich), tryptofanu (trp; Lachema Brno) a histidinu (his; Loba-Chemie, Vídeň, Rakousko) byly připraveny v 0,1 mol L^{-1} HCl, nižší koncentrace byly připraveny ředěním mobilní fáze. Tou byl 0,025 mol L^{-1} NaH_2PO_4 , pH 6,8, ve směsi s methanolem (Merck, „gradient grade“) v poměru 9:1 (v/v). Dávkovaný objem byl 20 μL . Z naměřených hydrodynamických voltamogramů byl stanoven optimální potenciál detekce + 0,1 V.

Infuzní roztok pro testování Cu- μCD detekce aminokyselin po separaci na koloně Purospher RP-18e, 250 \times 4 mm, 4 μm (Merck) byl dodán firmou Infusia Hořátev a.s. (Hořátev, ČR). Dle údajů výrobce obsahuje „Nutramin® VLI“ 10,00 g valinu, 12,77 g leucinu a 7,22 g isoleucinu v 1000 mL vody. Použitá mobilní fáze obsahovala směs 0,025 mol L^{-1} NaH_2PO_4 , pH 6,8 – methanol (2,5 %), dávkováno bylo 20 μL stokrát naředěného infuzního roztoku při průtokové rychlosti 1 mL min^{-1} .

Přístroje a chemikálie – kapilární zónová elektroforéza s detekcí na mikroelektrodě z diamantu dopovaného bórem

Kapilární zónová elektroforéza pro CZE-BDD detekci derivátů naftalenu byla sestavena v laboratoři a sestávala z vysokonapěťového zdroje CZE1000R (0–30 kV, Spellman, Hauppauge, NY), 50,5 cm dlouhé křemenné kapiláry (Polymicro Technologies, Phoenix, USA) o průměru 30 μm a časového spínače pro elektrokinetické dávkování. Kapilára byla spolu s nádobkami obsahujícími vzorek a separační pufr a detekční celou umístěna v uzemněné Faradayově kleci. Separace byla realizována při napětí 17 kV, dávkováno bylo elektrokineticky 3 s při vloženém napětí 10 kV. Detekční cela s diamantovou elektrodou dopovanou bórem, referentní Ag/AgCl (4 mol L⁻¹ KCl) a platinovou pomocnou elektrodou byla zapojena třielektrodově a řízena potenciostatem 832 A (CH Instruments, Austin, USA). Pracovní elektroda byla připravena chemickou deposicí polykrystalického diamantu metodou CVD (chemical vapor deposition) ze směsi methanu, vodíku a diboranu po dobu 10 h na platinový drátek o průměru 76 μm , vyleptaný do tvaru kužele (podrobnosti cit.^{24,25}). Kvalita BDD filmu byla ověřena Ramanovou spektroskopií a cyklickou voltametrií v 1.10⁻³ mol L⁻¹ K₄[Fe(CN)₆] v 1 mol L⁻¹ KCl (cit.²⁶). Z výšky píku tohoto voltamogramu byla vypočtena aktivní plocha elektrody dle cit.²⁶, parametry kužele tvořeného vyleptáním platiny byly $H = 3,9 \mu\text{m}$ (výška), $r = 43 \mu\text{m}$ (poloměr).

Výsledky a diskuse

Ampérometrický detektor s mikrocyklindrickou elektrodou pro HPLC

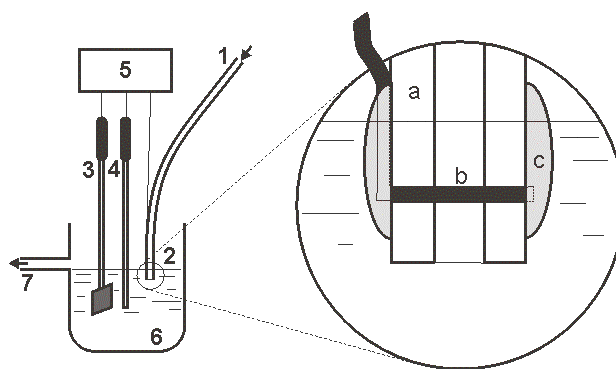
Při konstrukci μCD jsme vycházeli z osvědčené konstrukce, kdy pracovní elektroda je umístěna v teflonové kapiláře přímo napojené na výstup z kolony, a ta je ponořena do roztoku elektrolytu, stejně jako pomocná a referentní elektroda. Toto uspořádání elektrod sice nezohledňuje náročné elektrochemické požadavky na vzájemné uspořádání zmíněné v úvodu, v naší laboratoři se však již dříve osvědčilo při konstrukci platinového tubulárního detektoru (Pt-TD)¹⁵. Ten byl použit v chromatografických analýzách různých derivátů polycyklických aromatických uhlovodíků, např. amino a hydroxyderivátů bifenyly, hydroxyfenanthrenů a aminochinolinů^{27–29}, v práci Quaiserové-Mockové^{24,30} a Cvačky¹⁵ pak pro detekci 1-AN, 2-AN, 1-OHN a 2-OHN s použitím identického separačního systému, proto mohlo být provedeno srovnání analytických parametrů obou typů detektorů.

Modifikace μCD s měděnou drátkovou elektrodou byla použita pro přímou detekci aminokyselin po jejich HPLC separaci. Ta je velmi žádaná, jelikož aminokyseliny neobsahující aromatické jádro nedostatečně absorbují UV

záření při běžně používaných vlnových délkách, a proto se k jejich zviditelnění využívá před- či pokolonové derivatizace s následnou UV či fluorescenční detekcí³¹. Přímou lze aminokyseliny detegovat pouze UV zářením při 200 nm (cit.³²) a elektrochemickými metodami. Jelikož přímo je možno oxidovat pouze některé aromatické kyseliny, např. tyrosin a tryptofan a jejich deriváty, využívá se komplexační reakce aminokyselin s měďnatými ionty¹². Potenciometrická detekce využívá změn potenciálu měděné elektrody způsobené tvorbou komplexu měďnatých iontů ve vrstvě oxidů na povrchu elektrody. Její hlavní nevýhodou je nelineární průběh kalibračních křivek a nižší citlivost ve srovnání s ampérometrickou detekcí. Při té se registruje zvýšení proudu, které je způsobeno usnadněným rozpouštěním hydratovaných oxidů na povrchu mědi v přítomnosti komplexačního činidla. Aminokyseliny lze takto detegovat pouze v neutrálním a zásaditém prostředí³¹. Bylo zkonstruováno již několik typů měděných ampérometrických detektorů. Měděná disková elektroda byla použita pro detekci aminokyselin jak ve FIA (cit.³³), tak ve spojení s HPLC a $\mu\text{-HPLC}$ (cit.³¹). Popsána byla i detekce aminokyselin s využitím detektoru s měděnými dráty a spojení $\mu\text{-HPLC}$ s měděnou tubulární elektrodou³⁴.

Konstrukce detektoru

Pracovní elektroda μCD byla zhotovena velmi jednoduše – teflonová kapilára přímo napojená na výstup z kolony byla v blízkosti konce přičně propíchnuta ostrou jehlou a vzniklým otvorem byl protažen tenký drátek z platiny (průměr 0,1 mm) či mědi (průměr 0,2 mm). Drátek byl v kapiláře fixován tavným lepidlem, které rovněž izolovalo drátek na bocích kapiláry od styku s roztokem. Do kontaktu s analytem tak přichází pouze ta část drátku uvnitř teflonové kapiláry, jejíž plocha je dána jeho průměrem a délkou rovnou vnitřnímu průměru použité teflonové kapiláry. Kapilára s pracovní elektrodou byla spolu



Obr. 1. Ampérometrický detektor s mikrocyklindrickou pracovní elektrodou pro HPLC; 1 – výstup z kolony (PTFE kapilára 1/16" vnější průměr, 0,010" vnitřní průměr, Alltech); 2 – detektor, integrální část trubičky; a – teflonová kapilára, b – Pt (Cu) drátek, c – tavné lepidlo; 3, 4 – pomocná a referentní elektroda; 5 – potenciostat a ampérmetr; 6 – roztok elektrolytu; 7 – odpad

s referentní Ag/AgCl (1 mol L⁻¹) a platinovou pomocnou elektrodou umístěna volně do přepadové nádoby (obr. 1). Nově připravená platinová mikrocyklindrická elektroda byla aktivována v 5·10⁻² mol L⁻¹ H₂SO₄ střídavým vkládáním potenciálu -0,3 a +1,4 V po dobu 10 s. Měděná mikrocyklindrická elektroda byla krátce opláchnuta v 5 mol L⁻¹ HNO₃ a před každou sérií experimentů udržována 5 min při potenciálu -300 mV a nejméně 15 min při +150 mV v průtoku mobilní fáze. Při použití teflonové kapiláry o vnitřním průměru 0,254 mm (0,010") byla geometrická plocha platinové elektrody 0,08 mm² a měděné 0,16 mm².

Ampérometrický detektor s platinovou mikrocyklindrickou elektrodou pro HPLC

Pracovní charakteristiky detektoru

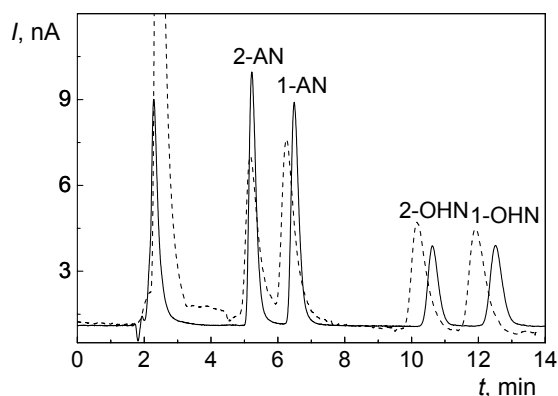
Pracovní charakteristiky Pt-μCD detektoru byly určeny pomocí 1-AN ($c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹) v mobilní fázi obsahující směs imidazolu s acetonitrilem (dle práce Cvačky¹⁵) a porovnány s analogickými výsledky získanými na Pt-TD. Retenční čas 1-AN v použitém systému byl 6,9 min, parametry píku získané z deseti opakovaných nástřiků jsou shrnuty v tabulce I. Zatímco hodnoty pološířky, počtu teoretických pater a relativní směrodatné odchylky pro výšku i plochu píků jsou téměř totožné, proudové hustoty se výrazně liší. To je způsobeno rozdílnou geometrií detektorů. Zatímco v případě Pt-μCD je doba kontaktu analytu s pracovní elektrodou dána v zásadě šířkou zóny analytu, při tubulárním uspořádání je zóna ve styku s platinovou trubičkou po čas daný její délkou. To vede

Tabulka I

Srovnání parametrů ampérometrického detektoru s platinovou tubulární (Pt-TD)¹⁵ a mikrocyklindrickou (Pt-μCD) elektrodou. Parametry zjištěny pro analýzu 1-aminonaftalenu (nástřik 5 μl, $c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹), $E_{det} = +0,9$ V, mobilní fáze KCl (0,1 mol L⁻¹), imidazol (1·10⁻² mol L⁻¹), pH 7,5 – acetonitril (1:1, v/v), $F_m = 0,5$ mL min⁻¹

Parametr	Pt-μCD	Pt-TD (cit. ¹⁵)
Šířka píku, $w_{1/2}$, min	0,236 ± 0,003 ^a	0,247 ± 0,002 ^a
Počet teor. pater N	4785 ± 108 ^a	4720 ± 80 ^a
Asymetrie píku	1,23 ± 0,2 ^a	1,57 ± 0,3 ^a
RSD ^b – výška píku, %	0,44	0,45
RSD ^b – plocha píku, %	0,85	0,94
Plocha elektrody, mm ²	0,08	0,6
Proudová hustota, nA mm ⁻²	18,3	93,3
Šum, pA	25 ± 3	105 ± 14
Poměr signál/šum	58,5	533

^a Směrodatná odchylka, ^b relativní směrodatná odchylka



Obr. 2. Separace směsi 1-aminonaftalenu, 2-aminonaftalenu, 1-hydroxynaftalenu a 2-hydroxynaftalenu. Mobilní fáze acetonitril – 0,01 mol L⁻¹ fosfátový pufr pH 2,3 (40:60, v/v), $F_m = 0,5$ mL min⁻¹. Detekce na Pt-μCD (—), konc. $c = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹; detekce na Pt-TD (---), koncentrace $c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ pro každý analyt ve směsi, $E_{det} = +1,2$ V

k vyšší proudové hustotě, zároveň však i k chvostování píků pro Pt-TD, jak dokládá vyšší hodnota pro asymetrii píku 1-AN v tabulce I a obr. 2, který ukazuje chromatogram směsi 1-AN, 2-AN, 1-OHN a 2-OHN. Chvostující píky detekované Pt-TD pro $c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ jsou srovnatelně vysoké s píky naměřenými Pt-μCD ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹), který ovšem vykazoval nižší šum, v souladu s menší plochou detektoru. Výsledný poměr signál/šum pro 1-AN je téměř desetkrát vyšší pro tubulární uspořádání.

Separace amino a hydroxyderivátů naftalenu a koncentrační závislosti

Pt-μCD byl dále použit pro detekci 1-AN, 2-AN, 1-OHN a 2-OHN po jejich separaci HPLC. V mobilní fázi dle Quaiserové-Mocko²⁴ obsahující 0,01 mol L⁻¹ fosfátový pufr pH 2,3 – acetonitril (40:60, v/v) při průtokové rychlosti 0,5 ml min⁻¹ je směs separována během 14 min a retenční faktory jednotlivých složek směsi jsou 2,02 (2-AN); 2,75 (1-AN); 10,62 (2-OHN) a 12,52 (1-OHN). Optimální detekční potenciál +1,2 V byl stanoven na základě hydrodynamických voltamogramů, při vyšších detekčních potenciálech docházelo k driftování základní linie. Pro všechny analyty ve směsi byly proměřeny kalibrační závislosti v rozsahu 1·10⁻⁷ mol L⁻¹ až 1·10⁻⁴ mol L⁻¹, horním limitem lineárního dynamického rozsahu je koncentrace 6·10⁻⁵ mol L⁻¹. Při vyšších koncentracích docházelo při opakovaných nástřicích k poklesu odezvy detektoru, způsobenému zřejmě pasivací elektrody. Oxidací hydroxy a aminoderivátů aromatických uhlovodíků vznikají polymerní filmy, které jsou při vyšší koncentraci analytu z elektrody odstraněny až po delším omývání mobilní fází. V tabulce II jsou shrnuty parametry kalibračních závislostí získané z ploch píků (vyšší korelační koeficienty v porovnání s vyhodnocením z výšky píků) spolu s limity detekce. Ty jsou sice řádově

Tabulka II

Parametry kalibračních závislostí pro stanovení testovaných látek: A – Amino a hydroxyderiváty naftalenu: HPLC separace a detekce na Pt- μ CD, $E_{\text{det}} = +1,2$ V. Dávkováno 20 μL směsi, mobilní fáze 0,01 mol L^{-1} fosfátový pufr pH 2,3 – acetonitril (60:40, v/v), $F_m = 0,5$ mL min^{-1} . B – Aminokyseliny: HPLC separace a detekce na Cu- μ CD, $E_{\text{det}} = +0,1$ V. Dávkováno 20 μL směsi, mobilní fáze 0,025 mol L^{-1} NaH_2PO_4 , pH 6,8 – methanol (90:10, v/v), $F_m = 1$ mL min^{-1} . C – Hydroxyderiváty naftalenu: CZE separace a detekce na BDD mikroelektrodě, $E_{\text{det}} = 0,95$ V. Separační pufr 0,04 mol L^{-1} borátový pufr, pH 9,2

Analyt	Lineární dynamický rozsah [mol L^{-1}]	Směrnice [$\mu\text{A s mol}^{-1} \text{L}$]	Úsek [nA s]	Korelační koeficient	LOD [mol L^{-1}]
<i>A – HPLC separace, detekce Pt-μCD^a</i>					
2-AN	$1 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-5}$	$15,48 \cdot 10^3$	0,56	0,9995	$7,8 \cdot 10^{-8}$
1-AN	$1 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-5}$	$11,84 \cdot 10^3$	1,03	0,9983	$1,1 \cdot 10^{-7}$
2-OHN	$2 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-5}$	$7,18 \cdot 10^3$	-0,17	0,9995	$2,5 \cdot 10^{-7}$
1-OHN	$2 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-5}$	$7,59 \cdot 10^3$	1,12	0,9984	$2,8 \cdot 10^{-7}$
<i>B – HPLC separace, detekce Cu-μCD^b</i>					
His	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$	237,39	1,13	0,9983	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Val	$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-6}$	45,76	1,06	0,9995	$4,3 \cdot 10^{-6}$
Phe	$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-6}$	38,49	0,69	0,9997	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Trp	$1 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-6}$	26,69	-0,32	0,9999	$1,2 \cdot 10^{-5}$
<i>C – CE separace, detekce BDD mikroelektroda^a</i>					
2-OHN	$9 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-5}$	62,22	0,16	0,9994	$9,0 \cdot 10^{-8}$
1-OHN	$9,5 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-5}$	67,80	0,24	0,9997	$9,5 \cdot 10^{-8}$

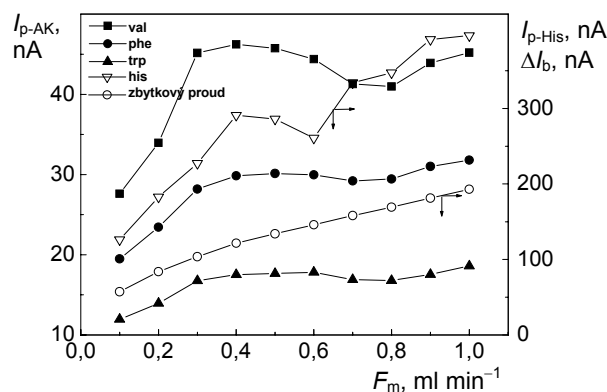
^a Vyhodnoceno z ploch píků, ^b vyhodnoceno z výšek píků, tudíž směrnice uvedena v [$\mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$] a úsek uveden v [nA]

vyšší pro Pt- μ CD než detekční limity získané pro téže látky s použitím Pt-TD ($1,8 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1} ; $1,7 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1} ; $5,3 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1} a $4,5 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1} pro 1-AN, 2-AN, 1-OHN a 2-OHN)²¹, dokazují však použitelnost konstrukčně jednoduchého Pt- μ CD pro poměrně selektivní detekci těchto polutantů.

Ampérometrický detektor s měděnou mikrocyklindrickou elektrodou pro HPLC

Vliv průtokové rychlosti mobilní fáze

Pracovní charakteristiky Cu- μ CD byly sledovány pro histidin a modelovou směs obsahující valin, fenylalanin a tryptofan, jelikož tyto látky lze snadno separovat na reverzních fázích^{31,33}. Vzhledem k povaze elektrodového děje ovlivněného kinetikou komplexační reakce aminokyselin je zajímavé sledovat i vliv průtokové rychlosti mobilní fáze na odezvu detektoru. Z naměřené závislosti odezvy detektoru na průtokové rychlosti mobilní fáze v rozmezí 0,1 až 1 mL min^{-1} (obr. 3) je zřejmé, že s rostoucí průtokovou rychlostí stoupá odezva detektoru pro všechny aminokyseliny, což svědčí o převažujícím příspěvku konvektivního transportu látek k povrchu elektrody. Nápadná je vyšší citlivost detektoru na histidin ve srovnání s ostatními studovaný-



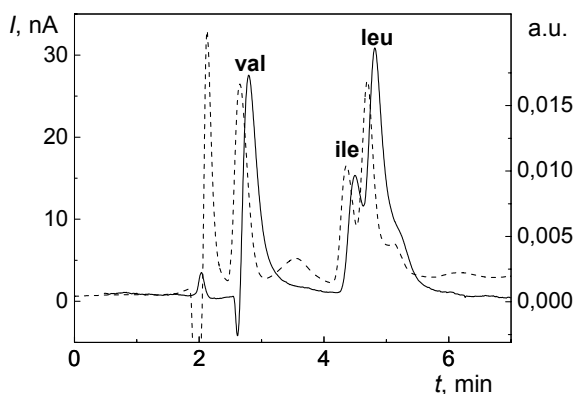
Obr. 3. Závislost odezvy detektoru na průtokové rychlosti mobilní fáze F_m (fosfátový pufr 0,025 mol L^{-1} NaH_2PO_4 , pH 6,8 – methanol, 9:1 (v/v)) pro histidin ($I_{\text{p-His}}$) a valin, fenylalanin a tryptofan ($I_{\text{p-AK}}$). Dávkováno 20 μL . Koncentrace jednotlivých aminokyselin $5 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} , $E_{\text{det}} = +0,1$ V. Zbytkový proud ΔI_b vyhodnocen jako $\Delta I_b = I - I_0$, kde I odpovídá zbytkovému proudu při dané průtokové rychlosti a I_0 za statických podmínek

mi aminokyselinami. To může být dáno odlišnou strukturou komplexu histidinu s Cu^{2+} , na kterém se podílí dusík imida-

zolového jádra a α -amino dusík, a který má vyšší rychlostní konstantu vzniku než komplexy ostatních aminokyselin³⁵. Přechodné snížení odezvy detektoru v rozmezí 0,4–0,6 mL min⁻¹ je patrně způsobeno hydrodynamickými parametry detektoru. Předpokládáme, že při průtokové rychlosti odpovídající hraně poklesu se za drátkem tvoří průtokový stín, takže při detekci není aktivní celá plocha elektrody.

Pracovní charakteristiky detektoru, koncentrační závislosti

Zvýšená citlivost detektoru vůči histidinu je zřejmá i z parametrů kalibračních závislostí, které jsou opět uvedeny v tabulce II. Závislosti jsou lineární v celém měřeném rozsahu a dosažené meze detekce jsou řádově srovnatelné s ostatními konstrukčními typy detektorů s měděnými elektrodami a s přímou UV detekcí. Vyšší detekční limity ve srovnání s Pt- μ CD jsou způsobeny vyšším šumem elektrody (0,25 nA při $E_{det} = +0,1$ V). Zvýšené hodnoty šumu jsou způsobeny rozpouštěním vlastního elektrodového materiálu při vložení kladného potenciálu na měď. Rozdílný princip detekce vede k vyšší hodnotě zbytkového proudu pro Cu- μ CD (1300 nA) ve srovnání s Pt- μ CD (110 nA). Opakovatelnost pro 10 nástříků 1.10^{-3} mol l⁻¹ fenylalaninu vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou byla 0,94 %. V průběhu dlouhodobého užívání detektoru však bylo pozorováno, že dochází k poklesu odezvy detektoru, který je způsoben postupným rozpouštěním elektrody. Vzhledem k současnému poklesu zbytkového proudu a snižování šumu detektoru však nejsou ovlivněny detekční limity. Elektrodu lze elektrochemicky regenerovat vyloučením mědi na jejím povrchu z 0,1 mol L⁻¹ roztoku CuSO₄ při konstantním potenciálu -0,3 V, vzhledem k nízkým výrobním nákladům detektoru však tato možnost není příliš důležitá. O použitelnosti detektoru ve farmaceutických analýzách svědčí obr. 4, kde je chromatogram infuzního roztoku obsahujícího valin, leucin a isoleucin při



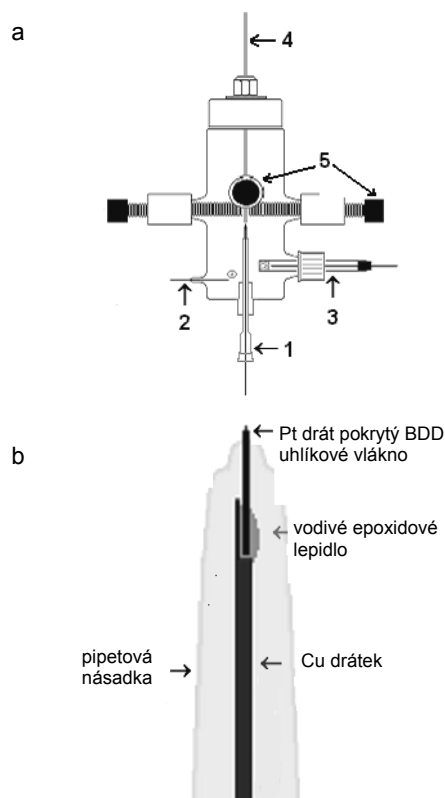
Obr. 4. Chromatogram infuzního roztoku „Nutramin® VLI“ v mobilní fázi 0,025 mol L⁻¹ NaH₂PO₄; pH 6,8 – methanol (2,5 %). Dávkováno 20 μ L, průtoková rychlost 1 mL min⁻¹. Detekce na Cu- μ CD (—) ($E_{det} = +0,1$ V) a přímá UV detekce (---) ($\lambda = 200$ nm)

detekci na Cu- μ CD ve srovnání s přímou UV detekcí při 200 nm. Neidentifikované píky viditelné v UV chromatogramu svědčí o nižší selektivitě UV detekce ve srovnání s Cu- μ CD. Ačkoliv v tomto případě nebyla prováděna kvantifikace analytů, ze srovnání detekčních limitů pro analyty studované v předchozí kapitole vyplývá, že Cu- μ CD je dostatečně citlivým a selektivním detektorem pro tento druh analýzy.

Ampérometrický detektor s diamantovou mikroelektrodou dopovanou bórem pro kapilární elektroforézu

Konstrukce detektoru

Elektrochemická detekční cela pro detekci za kolony v CZE byla realizována s pracovní elektrodou z diamantu dopovaného bórem (BDD). Tento materiál se oproti ostatním formám uhlíku používaných pro CE-EC (skelný uhlík, uhlíková vlákna, porézní grafit) vyznačuje mimořádnou stabilitou, neboť jeho povrch je terminován vodíkem, tudíž



Obr. 5. Elektrochemická detekční cela pro detekci na konci kolony v CZE (a) a detail pracovní elektrody (b); 1 – pipetová násadka se zatavenou pracovní elektrodou, 2 – referenční elektroda (Ag/AgCl, 3 mol L⁻¹ KCl, nasycený AgCl), 3 – pomocná Pt elektroda, 4 – separační kapilára, 5 – šrouby v navzájem kolmé pozici sloužící k přesnému nastavení konce separační kapiláry proti pracovní elektrodě

má podobnou strukturu jako alkany a má jen velmi nízkou tendenci adsorbovat polární sloučeniny z roztoku. Dalšími klady BDD elektrod je široké potenciálové okno ve vodných prostředích, nízké zbytkové proudy a dlouhodobá stabilita odezvy^{36–38}.

Problémem pro využití BDD elektrod v CE zůstává miniaturizace, jelikož BDD filmy se zpravidla připravují již zmíněnou metodou CVD (cit.³⁷) na vhodný nosič. Běžně používané planární křemikové destičky nejsou pro miniaturizaci příliš vhodné, vhodnějším substrátem se ukázaly být platinové drátky o průměru 10–76 μm , které je možné při vložení střídavého napětí na Pt drátek symetricky umístěný do roztoku 1 mol L^{-1} KOH mezi čtyři uhlíkové elektrody vyleptat do špičky^{24–26}. Takto upravený Pt drátek o průměru 76 μm byl použit i v našem případě, plocha elektrody byla vymezena manuálním stlačením polypropylenové násadky kolem špičky elektrody po jejím zahřátí a její hodnoty dosahovaly velikosti $1,5 \cdot 10^{-2}$ – $4,5 \cdot 10^{-2}$ mm^2 . Detail BDD pracovní mikroelektrody ukazuje obr. 5, její umístění v cele pro detekci za kolonou je zřejmé ze schématu A. BDD elektroda byla proti konci kapiláry nastavována manuálně s pomocí mikroskopu do vzdálenosti cca 20 μm .

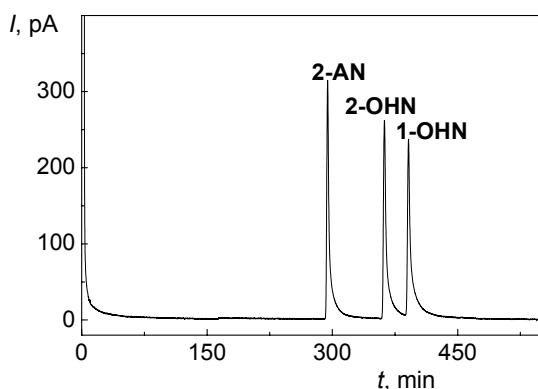
Charakteristika pracovních parametrů detektoru

Parametry elektrochemické detekce na BDD mikroelektrodě byly porovnávány při analýze modelové směsi obsahující 2-AN, 2-OHN a 1-OHN. Kapilára o vnitřním průměru 30 μm byla vybrána na základě předchozích experimentů s katecholem, kdy byly zaznamenávány jeho cyklické voltamogramy na BDD v detekční cele rychlostí 100 mV s^{-1} při napětí 0–20 kV vložení na kapiláru. S rostoucím napětím se posouval oxidační pík katecholu až o ~ 220 mV při 20 kV pro kapiláru s vnitřním průměrem 75 μm , pro 30 μm kapiláru činil tento posun pouze ~ 40 mV (cit.²⁶). Separace byla realizována v 0,04 mol L^{-1}

borátovém pufru pH 9,2, který umožňuje dělení 1-OHN ($\text{p}K_a$ 9,34) a 2-OHN ($\text{p}K_a$ 9,51), 2-AN není v tomto prostředí ionizován ($\text{p}K_a$ 4,16) (cit.³⁹) a je unášen elektroosmotickým tokem, jehož pohyblivost je $5,4 \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Z hydrodynamických voltamogramů studovaných látek byl určen optimální detekční potenciál +0,90 V. Typické hodnoty zbytkového proudu na BDD mikroelektrodě při tomto potenciálu dosahovaly 20–80 pA, hodnoty šumu se pohybovaly v rozmezí 0,6–1,2 pA. Jejich kolísání svědčí o tom, že k sledovanému šumu významným podílem přispívají elektrické obvody řídicích jednotek, které se tak v miniaturizovaných detekčních systémech mohou stát faktorem omezujícím detekční limity. Z obr. 6 znázorňujícího typický elektroferogram směsi 2-AN, 1-OHN a 2-OHN je zřejmé dostatečné rozlišení analytů i při mírném chvostování píků. To je častým problémem při detekci na konci kolony v CE, neboť dochází k rozmývání zóny analytu mezi koncem separační kapiláry a indikační elektrodou. Zjištěná separační účinnost (počet teoretických pater na metr kapiláry ($N = 5,54 \cdot (t_{\text{mig}}^2 / w_{1/2}^2)$), tj. 152 000 (2-AN), 160 000 (2-OHN), 186 000 (1-OHN)) je tak podhodnocena vzhledem ke skutečným parametrům kapiláry. Bylo zjištěno, že píky získané na elektrodách s menší plochou než $2,4 \cdot 10^{-2}$ mm^2 , u kterých je exponována pouze kuželovitá část konce, vykazují menší chvostování při zachování stejné citlivosti. Proto je důležité nalézt reprodukovatelnou metodu izolace elektrod, což ovšem v miniaturizovaném měřítku s omezenými možnostmi mechanicky řízené manipulace není snadné. Parametry kalibračních závislostí pro 1- a 2-OHN jsou shrnuty v tabulce II, dosažené limity detekce, počítané pro hodnotu šumu 0,9 pA jsou mírně nižší ve srovnání s HPLC – Pt- μCD . Na druhé straně opakovatelnost dosažená na BDD je 3,9–4,5 % pro všechny studované analyty, téměř pětinašobek hodnot dosahované s μCD elektrodami, což lze přisuzovat výše zmíněnému rozmývání mezi kapilárou a BDD elektrodou. Vyšší hodnoty ($\sim 11\%$) reprodukovatelnosti naměřené pro pět různých elektrod poukazují na další problém detekce na konci kapiláry v CE – nutnost reprodukovatelného vzájemného postavení kapiláry a indikační elektrody.

Závěr

V práci byly představeny dva ampérometrické detektory s miniaturizovanými pracovními elektrodami. Platínová varianta jednoduchého detektoru založeného na mikrocyklindrické elektrodě byla použita pro detekci vybraných amino a hydroxyderivátů naftalenu. Ve srovnání s dříve vyvinutým tubulárním detektorem je výhodou Pt- μCD menší chvostování píků, nižší citlivost nemusí být omezujícím faktorem vzhledem k běžné extrakci a prekoncentraci při analýzách biologických a environmentálních vzorků. Hydrodynamické procesy vyvolané umístěním drátku v kapiláře jsou dobře zřejmé při detekci aminokyselin na měděné variantě detektoru. Při vyšších průtokových rychlostech je odezva detektoru řízena konvektivní difúzí, při



Obr. 6. Elektroferogram směsi 2-aminonaftalenu ($c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}), 2-hydroxy-naftalenu a 1-hydroxy-naftalenu ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}) v 0,04 mol L^{-1} borátovém pufru, pH 9,2. Detekce na BDD mikroelektrodě, $E_{\text{det}} = +0,95$ V

nižších průtokových rychlostech by se prodloužila doba, po níž je analyt ve styku s měděnou elektrodou, což by mělo za následek vzrůst proudu a mohlo vést ke zvýšení citlivosti detektoru např. při použití v μ HPLC (cit.³¹). Atraktivní možností pro tento typ detektoru by mohlo být využití elektrokatalytické oxidace aminokyselin na Cu elektrodách v zásaditých prostředích, které otevírá možnosti kombinace Cu detektorů např. s FIA či CE (cit.^{40,41}). Ampérometrický detektor s BDD mikroelektrodou použitý v kombinaci s CZE vykazoval ve srovnání s μ CD vyšší hodnoty opakovatelnosti, což je dáno specifiky detekce na konci kolony. V porovnání s Pt- μ CD bylo však dosaženo nižších detekčních limitů pro studované hydroxy-naftaleny a design pracovní elektrody naskýtá možnost budoucího uplatnění v CE separacích na čipu.

K. P. děkuje Hlávkově Nadaci za finanční příspěvek k pobytu na Michigan State University, J. B. děkuje za finanční podporu Grantové agentuře České republiky (grant 203/03/0182) a G. M. S. děkuje grantu NIGMS, GM 065958-01.

LITERATURA

- Manz A., Graber N., Widmer H. M.: *Sensors Actuators B* 7, 199 (1990).
- Ruzicka J.: *Analyst* 125, 1053 (2000).
- Vilkner T., Janasek D., Manz A.: *Anal. Chem.* 76, 3373 (2004).
- Reyes D. R., Iossifidis D., Auroux P. A., Manz A.: *Anal. Chem.* 74, 2623 (2002).
- Auroux P. A., Iossifidis D., Reyes D. R., Manz A.: *Anal. Chem.* 74, 2637 (2002).
- Erikson D., Li D.: *Anal. Chim. Acta* 507, 11 (2004).
- Uchiyama K., Nakajima H., Hobo T.: *Anal. Bioanal. Chem.* 379, 375 (2004).
- Chmelík J.: *Chem. Listy* 99, 883 (2005).
- Herick K.: *Chem. Listy* 99, 906 (2005).
- Grym J., Foret F.: *Chem. Listy* 99, 915 (2005).
- Fister J. C., Jacobson S. C., Davis L. M., Ramsey J. M.: *Anal. Chem.* 70, 431 (1998).
- Štulík K., Pacáková V.: *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*. SNTL, Praha 1985.
- Pérez-Olmos R., Soto J. C., Zárate N., Araújo A. N., Montenegro M. C. B. S. M.: *Anal. Chim. Acta* 554, 1 (2005).
- Matysik F.-M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 33 (2003).
- Cvačka J., Opekar F., Barek J., Zima J.: *Electroanalysis* 12, 39 (2000).
- Warner M.: *Anal. Chem.* 66, 601A (1994).
- Lacher N. A., Garrison K. E., Martin R. S., Lunte S. M.: *Electrophoresis* 22, 2526 (2001).
- Matysik F.-M.: *Electroanalysis* 12, 1349 (2000).
- Wallingford R. A., Ewing A. G.: *Anal. Chem.* 59, 1762 (1987).
- Huang X., Zare R. N., Sloss S., Ewing A. E.: *Anal. Chem.* 63, 189 (1991).
- Wallenborg S. R., Nyholm L., Lunte C. E.: *Anal. Chem.* 77, 544 (1999).
- Fishbein L.: *The Handbook of Environmental Chemistry: Anthropogenic compounds*, Vol. 3, Part C, str. 1–40. Springer Verlag, Berlin 1984.
- Barek J., Mejstřík V., Muck A., Zima J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 30, 37 (2000).
- Mocko V.: *Disertační práce*. UK PČF, Praha 2004.
- Muna G. W., Quaiserova-Mocko V., Swain G. M.: *Electroanalysis* 17, 1160 (2005).
- Cvačka J., Quaiserová V., Park J., Show Y., Muck A. Jr., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 75, 2678 (2003).
- Hříbal Z.: *Diplomová práce*. UK PČF, Praha 2001.
- Smutná K.: *Diplomová práce*. UK PČF, Praha 2001.
- Vaingátová S.: *Diplomová práce*. UK PČF, Praha 2002.
- Quaiserová V., Zima J., Barek J.: *Chem. Listy* 94, 1014 (2000).
- Kok W. T., Brinkman U. A. T., Frei R. W.: *J. Chromatogr.* 256, 17 (1983).
- Molnár I., Horváth C.: *J. Chromatogr.* 142, 623 (1977).
- Kok W. T., Hanekamp H. B., Bos P., Frei R. W.: *Anal. Chim. Acta* 142, 31 (1982).
- Štulík K., Pacáková V., Weingart M.: *J. Chromatogr.* 367, 311 (1986).
- Alexander P. W., Maitra C.: *Anal. Chem.* 53, 1590 (1981).
- Hubert M., Muck A., Wang J., Stotter J., Cvačková Z., Haymons S., Show Y., Swain G. M.: *Diamond Relat. Mater.* 12, 1940 (2003).
- Shin D., Sarada B. V., Tryk D. A., Fujishima A., Wang J.: *Anal. Chem.* 75, 530 (2003).
- Cvačka J., Swain G. M., Barek J., Zima J.: *Chem. Listy* 96, 33 (2002).
- Weast R. C. (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67. vydání, D160-162. CRC Press, Boca Raton 1987.
- Luo P., Zhang F., Baldwin R. P.: *Anal. Chem.* 63, 1702 (1991).
- Ye J., Baldwin R. P.: *Anal. Chem.* 66, 2669 (1994).

K. Pecková^a, V. Mocko^b, F. Opekar^a, G. M. Swain^b, J. Zima^a, and J. Barek^a (^a UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague; ^b Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, USA): **Miniaturized Amperometric Detectors for HPLC and Capillary Zone Electrophoresis**

This study was devoted to the characterization and use of two types of laboratory-made miniaturized amperometric detectors. First, an amperometric microcylindrical detector (μ CD) for HPLC is described. It is based on a microwire working electrode placed across the flow of mobile phase in Teflon tubing connected directly to the column outlet. The Pt- μ CD was employed for the detec-

tion of selected hydroxy and amino derivatives of naphthalene. The repeatability of the detector response is satisfactory ($< 1\%$) in the concentration range $2 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and detection limits achieved were $7.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, $1.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ and $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ for 1-naphthylamine, 2-naphthylamine, 1-naphthol, and 2-naphthol, respectively. The Cu- μ CD was used as a selective detector for the HPLC analysis of selected amino acids, based on their complexation reaction with Cu^{2+} from Cu microwire electrode. Due to a different electron transfer principle, the detector shows a higher background current and noise than Pt- μ CD; nevertheless, it enables the detection of amino acids with limits of detection in the range $1.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (histidine) to $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (tryptophan). Second, an amperometric detector with boron-doped diamond micro-

electrode connected to capillary zone electrophoresis was employed for the detection of 2-naphthylamine, 1-naphthol and 2-naphthol in column. The microelectrode was fabricated by coating electrochemically sharpened platinum wires with thin films of polycrystalline boron-doped diamond. The calculated electrode areas were $(1.5-4.5) \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$. The diamond microelectrodes exhibited good electroanalytical performance with a low peak-to-peak noise $\sim 1 \text{ pA}$, low and stable background current and repeatable responses for studied analytes. Limits of detection for 1- and 2-naphthol were established as $9.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ and $9.0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectively. Stable response of all the working electrodes described and their small dimensions are promising for their possible use in micro-HPLC or capillary electrophoresis in microchip format.

Český svaz vědeckotechnických společností k 1. lednu tohoto roku

vyhlašuje

„Soutěž mladých odborníků o cenu ČSVTS“.

Protože odborné zaměření členských společností Svazu je velmi široké, není téma soutěže specifikováno, mělo by se však samozřejmě dotýkat problémů technických oborů.

Soutěž je určena zájemcům do 35 let. Nejlepší práce bude odměněna částkou 100 000 Kč.

Bližší informace o soutěži naleznete na www.csvts.cz

NOVÉ ELEKTROLYTY NEJEN PRO CHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

JAKUB REITER^{*a}, JIŘÍ VONDRÁK^a, JANA VELICKÁ^a a ZDENĚK MIČKA^b

^a Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež, ^b Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Karlova Univerzita v Praze, 128 40 Praha 2 reiter@iic.cas.cz

Došlo 19.12.05, přijato 16.1.06.

Klíčová slova: polymerní gelové elektrolyty, propylenkarbonát, poly(methyl-methakrylát), lithno-iontové baterie, elektrochromismus

Obsah

1. Úvod
2. Polymerní gelové elektrolyty na bázi akrylátů
 - 2.1. Metody přípravy gelu
 - 2.2. Materiálový výzkum gelů
 - 2.3. Aplikace
4. Závěr a výhledy – nové elektrolyty s iontovými kapalinami

1. Úvod

Současný vývoj moderních chemických zdrojů elektrické energie – sekundárních lithiových (lithno-iontových) baterií a superkondenzátorů je zaměřen na hledání nových materiálů, které nahrazují doposud používané dražší nebo environmentálně nebezpečné látky. Tyto nové materiály často mají vlastnosti, které umožňují jejich aplikaci i v jiných oblastech, jako je konstrukce elektrochemických senzorů nebo elektrochromních zařízení.

U lithno-iontových baterií je klíčovým úkolem nahradit kapalné elektrolyty pevnými. Hlavní nevýhodou u baterií s kapalnými elektrolyty je nebezpečí mechanického poškození obalu zařízení vedoucí k vylití či vypaření rozpouštědla. Jako rozpouštědla se obvykle používají hořlavé nebo jedovaté organické látky (acetonitril, *N,N*-dimethylformamid, dimethoxyethan apod.)^{1,2}.

Již od konce 70. let 20. století jsou proto vyvíjeny polymerní látky s dostatečnou vodivostí a vysokou kon-

centrací lithných iontů. M. Armand uvedl 1. generaci polymerních elektrolytů na bázi poly(ethylenoxidu) (PEO) obsahujícího chloristan lithný³. Příprava tenkých filmů tohoto elektrolytu je založena na rozpuštění LiClO₄ a PEO v acetonitrilu, kdy po odpaření organického rozpouštědla v absolutně suché atmosféře vznikne fólie o tloušťce desítek až stovek mikrometrů. Za běžných teplot je vodivost těchto látek nízká γ (20 °C) $\approx 10^{-6}$ S cm⁻¹. Tento problém měl řešit přídavek tzv. plastifikátorů známých z technologie plastů. Přídavkem poly(ethylenglykoldimethyletheru) se vodivost zvýší asi o dva řády, ale pouze v oblasti nízkých teplot (pod 0 °C). Za vyšších teplot k významnému nárůstu vodivosti u polymerních elektrolytů 2. generace nedošlo⁴.

Přestože je systém PEO s různými lithnými solemi stále studován a modifikován díky své výborné elektrochemické stabilitě, nejnovější práce jsou věnovány tzv. 3. generaci polymerních elektrolytů^{1,5}. Tyto polymerní gelové elektrolyty lze popsat jako roztok elektrolytu v aprotickém rozpouštědle ukotvený ve struktuře polymeru. Použití aprotických rozpouštědel, především karbonátů (propylenkarbonát PC, ethylenkarbonát EC, diethylkarbonát DEC či dimethylkarbonát DMC) a jejich směsí, výrazně zvyšuje vodivost připravených látek při laboratorní teplotě na 0,5–1,0 · 10⁻³ S cm⁻¹. Elektrochemická stabilita polymerních gelových elektrolytů je obvykle vysoká, využitelné potenciálové okno je 3,5 až 4,5 V.

Principem přípravy těchto gelových elektrolytů je kombinace tří složek: polymerní sítě vhodného složení, chemických vlastností a míry síťování (např. poly(vinylchlorid), poly(vinylalkohol), poly(vinylidenfluorid)), aprotického rozpouštědla (deriváty tetrahydrofuranu, karbonáty, γ -butyrolakton, 2-methoxyethylether) a lithné soli s objemným aniontem (chloristan, tetrafluoroboritan, hexafluorofosforečnan, trifluormethansulfonát). Každoročně jsou publikovány desítky původních prací o nových materiálech a jejich aplikacích v elektrochemických systémech^{7–10}.

Poly(methyl-methakrylát) (PMMA) byl poprvé jako gelový elektrolyt použit Iijimou¹¹ a poté O. Bohnke^{12–14} jako součást gelového elektrolytu pro elektrochromní zařízení. Dobré elektrochemické vlastnosti tohoto polymeru, dobrá kompatibilita s různými rozpouštědly a nízká toxicita monomeru i polymeru umožnily přípravu řady nových materiálů. Kromě čistého PMMA se používají v elektrochemických zařízeních jeho kopolymery a deriváty (PVC-PMMA, poly(glycidyl-methakrylát) apod.)^{15,16}. Kromě homogenních materiálů byly připraveny gelové elektrolyty s obsahem nanostrukturálních oxidů Fe₂O₃ a TiO₂ pro zvýšení vodivosti materiálu^{17,18}.

Naše pracoviště se od roku 1997 zabývá vývojem polymerních gelových elektrolytů na bázi methakrylátů kombinovaných především s propylenkarbonátem (PC) a anorganickými chloristany. Tento článek shrnuje dosažené výsledky elektrochemického a materiálového výzku-

* Jakub Reiter se s touto prací úspěšně zúčastnil soutěže O cenu firmy Shimadzu 2005.

mu těchto materiálů spolu s několika perspektivními aplikačními výstupy.

2. Polymerní gelové elektrolyty na bázi methakrylátů

2.1. Metody přípravy gelu

V praxi jsou používány dva postupy pro přípravu gelových elektrolytů. U tzv. casting metody je polymer o vhodné molekulové hmotnosti rozpuštěn v roztoku anorganické soli ve směsi nízko a vysokovroucího aprotického rozpouštědla. Vzniklý roztok je odlit na teflonovou desku a těkavé rozpouštědlo je odpařeno ve vakuu. Tím vznikne ternární gelový elektrolyt polymer-rozpouštědlo-lithná sůl. Tento postup byl použit jak v prvních publikacích o PMMA-PC, tak i v dnešní době¹⁹. U této metody odpadá polymerizace výchozí směsi, není však zcela zaručena dokonalá homogenita vzorků.

Námi používaná metoda vychází z monomeru, který je míchán s roztokem lithné soli, iniciátoru polymerizace a síťovadla v aprotickém rozpouštědle. Po homogenizaci a odstranění kyslíku proudem dusíku nasyceného monomerem je tepelně nebo ultrafialovým zářením iniciována polymerizace a výsledkem je opět ternární gelový elektrolyt. Výhodou této metody je lépe definovaná směs výchozích látek a odpadá mnohahodinové rozpouštění polymeru. Poslední výsledky našich experimentů naznačují, že obě metody vedou k materiálům s různou mikroskopickou strukturou, která se projevuje malými odchylkami v elektrochemickém chování gelů.

Kromě roztoků lithných, popřípadě jiných anorganických solí, lze do struktury gelového elektrolytu zabudovat jako tzv. volitelnou složku různé organické či anorganické látky. Chemické a elektrochemické vlastnosti připravených gelů jsou dány složením volitelné složky a poměr polymer/rozpouštědlo určuje mechanické vlastnosti. S rostoucím obsahem polymeru a mírou síťování klesá elasticita gelu až do podoby tzv. organického skla.

Připravené elektrolyty jsou připravovány v podobě průhledných elastických fólií, na omak jsou dobře přilnavé, ale nezanechávají žádné stopy. Uložené volně na vzduchu i v inertní atmosféře nevytvářejí kapalinu a jsou mechanicky stále a elastické po týdny a měsíce. Lze připravit fólie různé tloušťky a plochy, snadno lze také vykrajovat menší vzorky. Gely neobsahují zbytkový monomer a jsou tedy bez zápachu.

2.2. Materiálový výzkum gelů

Základem elektrochemického výzkumu gelových elektrolytů byla vodivostní měření. Cílem bylo optimalizovat složení gelů, aby bylo dosaženo dostatečné iontové vodivosti. K měření byla využita metoda impedanční spektroskopie, která kromě vyhodnocení vodivosti elektrolytů poskytuje také informace o dielektrických vlastnostech materiálů^{20,21}.

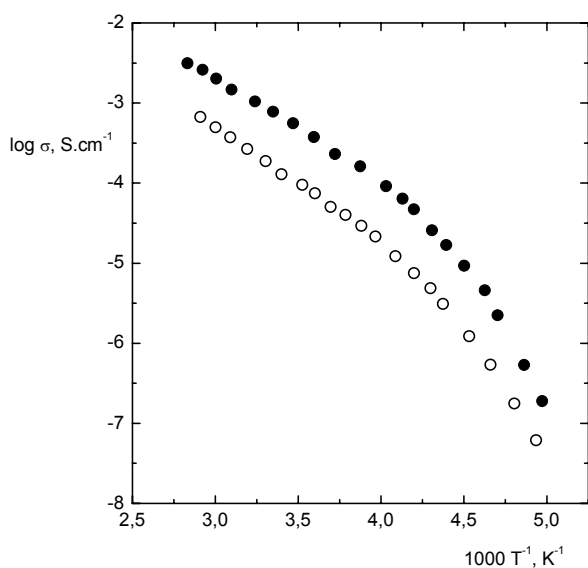
První gelové elektrolyty na bázi PMMA byly připraveny radikálovou, tepelně iniciovanou polymerizací směsi

monomeru MMA a roztoku anorganické soli spolu s komerčně dodávaným oligomerním PMMA obsahujícím 1 hm.% dibenzoylperoxidu (Superakryl Spofa, ČR)^{21–23}. Dibenzoylperoxid slouží ve směsi jako iniciátor polymerizace.

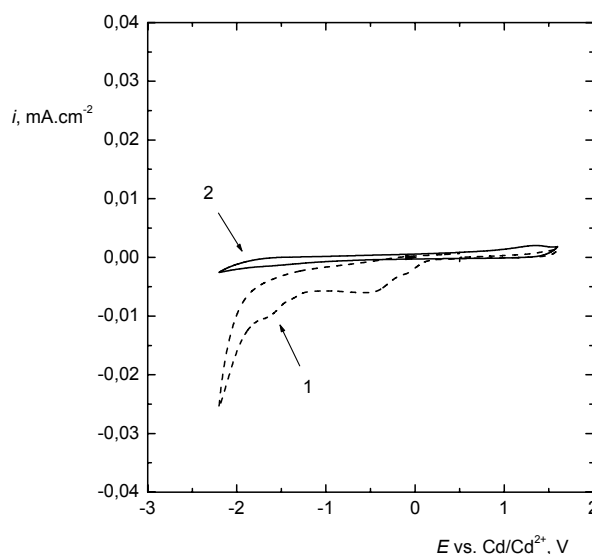
Vodivostní měření u těchto gelových elektrolytů s obsahem různých anorganických solí ukázalo, že vodivost gelu s kationtem o větším iontovém poloměru (Na^+ , Ca^{2+}) je vyšší než u gelu s kationtem menším (Li^+ , Mg^{2+}). Tento rozdíl je zvláště patrný u dvojice $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$, kdy vodivost polymerních elektrolytů s LiClO_4 a NaClO_4 byla 0,13 a 0,70 mS cm^{-1} při stejné koncentraci solí (cit.^{22,23}).

Ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie AV ČR byly připraveny a studovány nové gelové elektrolyty s různými methakrylátovými polymery. V tomto případě šlo o radikálovou polymerizaci iniciovanou UV zářením a jako iniciátor byl použit ethylether benzoinu. Byla studována řada vlivů na mechanické a elektrochemické vlastnosti polymerních elektrolytů a optimalizováno složení výchozí směsi tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší iontové vodivosti při zachování dostatečné elasticity²⁴. Jako nejvhodnější se ukázalo použití poly(ethyl-methakrylátu) PEMA a poly(2-ethoxyethyl-methakrylátu) PEOEMA v kombinaci s chloristanem lithným v PC. Nejvyšší vodivost při 20 °C, 0,23 mS cm^{-1} byla zjištěna u gelového elektrolytu PEOEMA-PC- LiClO_4 o složení 41,2/37,5/21,3 mol.%. Kromě optimalizace složení byly studovány další vlivy na vlastnosti připravených gelů: délka postranního řetězce monomeru, míra zesíťování polymeru a typ síťovadla, koncentrace LiClO_4 a poměr PC- LiClO_4 (cit.²⁴). Hlavním přínosem práce bylo použití síťovacího činidla (monomeru, který obsahuje v molekule dvě dvojné vazby $\text{C}=\text{C}$ podléhající radikálové polymerizaci). Již malé zesíťování polymeru vedlo k zvýšení iontové vodivosti elektrolytu až o jeden řád, jako nejvhodnější se ukázalo použití ethylenglykol dimethakrylátu v koncentraci 0,3 mol.% vzhledem k monomeru.

Vzhledem k široké možnosti aplikace připravených polymerních elektrolytů byl studován vliv teploty na vodivost připravených vzorků a byla také sledována jejich mechanická a chemická stabilita v čase, jde především o změny vodivosti. Všechny připravené polymerní elektrolyty na bázi methakrylátů vykazovaly některé společné znaky. Na obr. 1 je znázorněn Arrheniův graf závislosti měrné vodivosti PMMA-PC gelu s LiClO_4 a NaClO_4 na reciproké termodynamické teplotě. V celém rozsahu teplot od –70 do 70 °C je gelový elektrolyt obsahující NaClO_4 více vodivý. U všech připravených vzorků vodivost s klesající teplotou klesá a v oblasti cca –25 °C dojde k výraznému poklesu vodivosti, který je způsoben strukturální změnou polymeru. Při této teplotě se struktura reverzibilně mění z méně uspořádané (více vodivé) elastomerní na více uspořádanou (méně vodivou) krystalickou formu^{25,26}. Tento proces je zároveň spojen s postupnou změnou impedančního spektra, kdy se při nízkých teplotách začne výrazně uplatňovat dielektrické chování mikroskopické kapalné fáze^{21,24}. Při teplotách pod –55 °C (teplota tání pro



Obr. 1. Graf závislosti měrné vodivosti PMMA-PC gelového elektrolytu s NaClO_4 (•) nebo LiClO_4 (○) na reciproké termodynamické teplotě; (koncentrace soli $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, rozsah teplot od -70 do $70 \text{ }^\circ\text{C}$)



Obr. 2. Cyklické voltamogramy PEMA-PC- LiClO_4 polymerního elektrolytu; 1) první a 2) 50. cyklus. Podmínky měření: rychlost polarizace 5 mV s^{-1} , pracovní a pomocná elektroda skelný uhlík $\varnothing 6,1 \text{ mm}$, referenční elektroda PMMA- Cd/Cd^{2+}

pylen-karbonátu) dojde k dalšímu poklesu vodivosti v důsledku tuhnutí ukotveného rozpouštědla. Při těchto teplotách je vodivost všech vzorků přibližně stejná, 10^{-4} až $10^{-5} \text{ mS cm}^{-1}$, což je hodnota blízká hodnotě zjištěné při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ u binárního elektrolytu PMMA-PC, který neobsahuje anorganickou sůl^{23,25}. Z těchto výsledků vyplývá, že polymer ani ukotvené rozpouštědlo nepřispívají významně k vodivosti materiálu a polymerní gelový elektrolyt na bázi methakrylátu je čistě iontovým vodičem. Při teplotách nad $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ jsou připravené elektrolyty dobře vodivé ($\sigma > 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$).

Pod pojmem stárnutí gelu se označuje soubor změn, ke kterým dochází časem ve struktuře polymerního elektrolytu. Tyto změny ovlivňují především vodivost elektrolytu a mohou být způsobeny řadou faktorů: nedokonalá polymerizace a tedy unikání zbylého monomeru, vylučování soli a/nebo rozpouštědla z polymeru (tzv. separace fází) nebo uvolňování rozpouštědla těkáním. Zvolené postupy přípravy a dobrá chemická kompatibilita použitých polymerů i rozpouštědel minimalizují vliv prvních dvou faktorů. Propylen-karbonát patří mezi velmi málo těkavá rozpouštědla (tenze par PC při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ je pouze 130 Pa) a naše experimenty ukázaly, že připravené gelové elektrolyty jsou dlouhodobě mechanicky i chemicky stálé. Vzorky uložené na vzduchu při laboratorní teplotě vykazovaly stálou vodivost po dobu 3 měsíců, poté vodivost mírně klesala. Pokud byl vzorek uzavřený v mincové cele, vodivost se neměnila po 12 měsících. Z výsledků vyplývá, že hlavní příčinou těchto změn je postupné vypařování propylen-karbonátu.

Pro aplikaci polymerních gelových elektrolytů v elektrochromních zařízeních^{25,27} je kromě vhodných

elektrochemických vlastností vyžadována také vysoká optická propustnost. Použité monomery i roztoky anorganických solí jsou bezbarvé a připravené polymerní elektrolyty vykazují propustnost nad 85% v oblasti 320 až 900 nm , ve viditelné oblasti spektra mezi 90 a 93% . Limitujícím faktorem v oblasti krátkých vlnových délek je absorpce záření polymerem^{25,26}.

Z hlediska aplikace v moderních chemických zdrojích elektrické energie (lithno-iontové baterie a superkondenzátory) je kromě dostatečné iontové vodivosti vyžadována vysoká elektrochemická stabilita. Voltametrická měření na skelném uhlíku ukázala, že připravené elektrolyty vykazují využitelné potenciálové okno $2,0$ až $4,3 \text{ V}$ v závislosti na složení a typu anorganické soli. U prvních gelových elektrolytů na bázi PMMA, kde byl použit oligomerní PMMA s dibenzoylperoxidem, bylo zjištěno výrazné omezení elektrochemické stability v důsledku vysokého obsahu kyslíku naadsorbovaného na povrchu práškového PMMA (cit.²⁶). Přítomnost kyslíku neměla vliv na aplikaci v elektrochromních zařízeních, ale pro použití v Li-ion bateriích a superkondenzátorech byl postup přípravy modifikován tak, aby obsah kyslíku a také vody byl minimalizován. Na obr. 2 jsou uvedeny cyklické voltamogramy PEMA-PC- LiClO_4 elektrolytu, který byl připraven UV radikálovou iniciací a k jeho přípravě nebylo použito práškového PMMA. Potenciálové okno u tohoto elektrolytu bylo výrazně širší, přes $3,6 \text{ V}$ (cit.²⁴). Na prvním voltamogramu byly pozorovány ve shodě s literaturou^{28,29} zřetelné ireverzibilní vlny redukce stop kyslíku na Li_2O a Li_2O_2 . Obě vlny jsou silně potlačeny během prvních 2–5 cyklů a vznikající vrstva sloučenin lithia chrání povrch elektrody před oxidací a zároveň potlačuje další procesy jako reduk-

ce propylen-karbonátu nebo stopových množství vody²⁹. Nízká proudová hustota obou elektrochemických procesů ukazuje na velmi nízkou koncentraci kyslíku ve výchozí směsi. Na druhém voltamogramu na obr. 2 (50. cyklus) se již žádné redukční vlny nevyskytují a impedanční měření navíc ukázala, že odpor rozhraní se nezměnil, ve shodě s literaturou je vrstva Li_2O a Li_2O_2 vytvořená na rozhraní skelný uhlík – polymerní elektrolyt dobře vodivá²⁴. V současné době probíhá výzkum s cílem rozšířit potenciálové okno úpravou složení výchozí směsi a zároveň popsat procesy, které určují anodický a katodický limit materiálu. Jedná se o stále aktuální problém z pohledu základního výzkumu i aplikace, v literatuře doposud nebylo dosaženo shody.

Vzhledem k širokému použití pevných a gelových polymerních elektrolytů v palivových článcích a chemických senzorech jsme svou pozornost věnovali difuzním procesům v těchto materiálech. Byla studována a popsána kinetika elektrochemické reakce páru ferrocen (Fc) – ferricinium (Fc^+) a komplexu $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ (bpy = 2,2'-bipyridyl) v kapalných systémech PC, PC-MMA a v polymerním gelovém elektrolytu PMMA-PC. Chování obou redoxních párů je v literatuře popsáno jako elektrochemicky „reverzibilní“ a bylo použito pro studium difuzní řízených procesů v uvedených aprotických prostředích³⁰. Systém polymerního elektrolytu PMMA-PC z kvalitativního pohledu vykazuje stejné vlastnosti jako čistý propylen-karbonát. Přítomný polymer neovlivňuje půlvolný potenciál obou komplexů na rozdíl od směsi PC-MMA, má však výrazný vliv na difuzní koeficient jak iontů (snížení vodivosti), tak objemných komplexů železa i kobaltu. Polymerní gelový elektrolyt lze tedy dobře popsat jako systém ukotveného rozpouštědla v polymerní síti³⁰. Během polymerizace došlo k poklesu difuzního koeficientu ferrocenu z $6 \cdot 10^{-5}$ na $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

2.3. Aplikace

Jak již bylo popsáno v úvodní kapitole, hlavní motivací pro přípravu a studium pevných polymerních elektrolytů byla jejich aplikace v lithiových a lithno-iontových bateriích^{1–4,6}. Zájem o vývoj v této oblasti nemá pouze akademický sektor, ale především průmysl zabývající se moderními zdroji elektrické energie. Nahrazení kapalných a také keramických elektrolytů polymerními přináší řadu výhod^{19,31}:

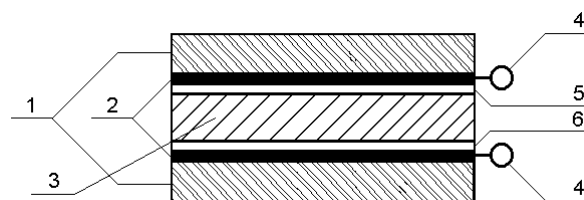
- polymerní elektrolyty jsou lépe odolné vůči objemovým změnám elektrod, ke kterým dochází během interkalačních a deinterkalačních reakcí (proces nabíjení a vybíjení baterie),
- nižší reaktivita ve srovnání s kapalnými rozpouštědly. Ačkoliv není známé žádné rozpouštědlo termodynamicky stálé vůči lithiu, u gelových elektrolytů lze dobře předpokládat nižší reaktivitu vzhledem k pevnému skupenství elektrolytu a nižšímu obsahu organického rozpouštědla,
- dobrá přilnavost gelového elektrolytu k povrchu elektrody brání vytváření jehličkovitých, vláknitých i ji-

nak nepravidelných agregátů na elektrodovém povrchu během používání a tím snižování kapacity baterie. S tímto efektem je spojena ochrana proti vnitřnímu zkratování baterie,

- zařízení, která neobsahují kapalinu, jsou lépe odolná vůči vibracím, mechanickým deformacím a nárazu. Možnost uzavření baterie ve vakuovaném, korozí odolném obalu snižuje riziko exploze v důsledku náhlého vnitřního přetlaku,
- vzhledem k poptávce po bateriích různých tvarů a designu se polymerní elektrolyty lépe uplatní díky vysoké tvarové flexibilitě. Nízká hustota elektrolytu vede ke snížení hmotnosti baterie.

Mezi další moderní zdroje elektrické energie patří superkondenzátory, tedy zařízení s velmi vysokou kapacitou 10^2 – 10^4 F, což je asi milionkrát vyšší hodnota, než které lze dosáhnout u klasických kondenzátorů. Polymerní gelové elektrolyty na bázi akrylátů a PEO byly úspěšně použity v superkondenzátorech fungujících na principu nabíjení elektrické dvojvrstvy (EDLCs – electric double-layer capacitors)^{32,33}. Tato elektrická dvojvrstva vzniká na rozhraní gelový elektrolyt – uhlík, který má vysoký měrný povrch (až $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Akumulace energie (nabíjení) tudíž probíhá bez jakýchkoliv chemických změn elektrod a elektrolytu, jde čistě o fyzikální proces, který probíhá velice rychle, v řádu sekund. Pokud jsou jako elektrolyty použity protické systémy, je dostupné napětí omezeno elektrochemickou stabilitou vody, tedy cca 1,1–1,2 V. Nahrazení protických systémů aprotickými (acetonitril, organické karbonáty) vede ke zvýšení dostupného napětí na 2,5–4,0 V. Použití polymerních elektrolytů s elektrochemicky stabilními solemi (chloristany nebo tetrafluoroboritany tetraalkylamonné) je spojeno s výhodou vysoké flexibility designu, vyšší mechanické odolnosti a eliminace hořlavých a často jedovatých rozpouštědel³³.

S postupujícím vývojem tyto materiály sloužily i v jiných elektrochemických zařízeních, především jako iontové vodiče umožňující převod iontů mezi elektrodami elektrochromního prvku. Jako elektrochromní prvek se označuje elektrochemický článek, ve kterém na jedné či obou elektrodách probíhají takové reakce, které jsou provázeny co největší barevnou změnou²⁷. Nejčastější uspořá-



Obr. 3. Schéma elektrochromního prvku (celková tloušťka cca 3 mm); 1 – skleněná deska, 2 – vrstvy ITO (oxid cínitý dopovaný indiem; elektricky vodivá vrstva), 3 – PMMA-PC- LiClO_4 polymerní elektrolyt, 4 – elektrický kontakt, 5 – vrstva WO_3 (pracovní elektroda), 6 – vrstva V_2O_5 (protelektroda)

dání je rovinné jako na obr. 3, kdy elektrochemicky vyloučené lithium reaguje na elektrodě s WO_3 za vzniku intenzivně modré sloučeniny Li_xWO_3 . Tato reakce je plně reverzibilní a umožňuje plynule měnit optickou propustnost elektrochromního prvku v rozsahu 15–90 %. Proto se tyto prvky využívají při konstrukci displejů a více-segmentových zobrazovacích jednotek^{27,34}. Hlavními požadavky na elektrolyty v elektrochromním prvku jsou výborná optická propustnost, dostatečný obsah iontů a schopnost dokonale spojovat plochy elektrod. Tyto podmínky splňují i PMMA gelové elektrolyty^{21–26} (viz kap. 2.2.).

Pro specifické podmínky elektrochemických měření v prostředí gelových elektrolytů byla na našem pracovišti vyvinuta solid-state referentní elektroda na bázi PMMA. Jde o Cd/Cd^{2+} elektrodu 1. druhu, v praktickém provedení jde o kadmiový drát (průměr 1 mm) zanořený do gelu PMMA obsahujícího chloristan kademnatý v PC. Hmoty pro elektrodu byla připravena smícháním těchto složek: methyl-methakrylátu, oligomerního PMMA s iniciátorem polymerizace dibenzoylperoxidem a $0,31 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku bezvodého $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ v bezvodém propylen-karbonátu²⁵. Tato směs byla nejprve odlévána do teflonové nádoby sloužící pro elektrochemická měření polymerních elektrolytů³⁴. Pro ověření použitelnosti této referentní elektrody pro elektrochemická měření v nevodných rozpouštědlech byla výchozí směs odlita do skleněné trubice (délka 10 cm, vnitřní průměr 6 mm), která je na konci opatřena fritou, keramickou hmotou nebo grafitovým roubíkem^{25,35}. Tyto hmoty slouží jako mechanická ochrana elektrody a zabráňují vymývání složek, především kademnatých iontů do měřného roztoku. Zvýšení obsahu oligomerního prášku zvýší pevnost gelu a jeho odolnost vůči organickým rozpouštědlům. Připravené PMMA- $\text{Cd}-\text{Cd}^{2+}$ referentní elektrody jsou velmi odolné vůči mechanickému namáhání i teplotním změnám.

Bylo zjištěno, že PMMA- $\text{Cd}-\text{Cd}^{2+}$ referentní elektroda není funkční ve vodném prostředí. V aprotických rozpouštědlech byl určen její potenciál metodou cyklické voltametrie ferrocenu³⁶ a dlouhodobé chronopotentiometrické měření ukázalo, že v prostředí organických karbonátů (PC, PC-EC) i dalších rozpouštědel (acetonitril, methanol a *N,N*-dimethylformamid) je potenciál elektrody dobře reprodukovatelný a přijatelně stálý^{25,35,37}.

Na základě elektrochemického a materiálového výzkumu výše popsaných elektrolytů byla navržena řada jejich aplikací v solid-state elektrochemických senzorech^{9,38}. Na našem pracovišti byl vyvinut provozně nenáročný senzor, který sleduje obsah plynného fluorovodíku ve vysokonapěťových přepínačích^{25,39}. Zde fluorovodík vzniká jako nežádoucí produkt částečného rozkladu fluoridu sírového vlivem elektrických výbojů za přítomnosti vzdušné vlhkosti a působí korozivně na kovové i epoxidové součásti zařízení. Fluorid sírový slouží v těchto přepínačích jako izolant a zhašecí činidlo elektrických výbojů⁴⁰.

V elektrochemickém senzoru pro fluorovodík byla LaF_3 -ISE použita pro potenciometrické stanovení fluoridových iontů. Základní otázkou byl způsob převedení plynného fluorovodíku do iontové formy. Jako médium pro

zachycení plynného fluorovodíku byl zvolen upravený gel na bázi PMMA. Protože nebylo možné očekávat, že HF bude samovolně gelem absorbován, bylo rozhodnuto zvýšit afinitu materiálu k fluorovodíku použitím bazické látky jako volitelné složky gelu. Principem zachycení HF tedy je neutralizace a jako bazická látka pro tuto reakci byl vybrán dibutylamin (C_4H_9)₂NH. Tato volba je podložena těmito předpoklady: aminoskupina udílí molekule bazické vlastnosti – $\text{p}K_A((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2^+) = 11$, dialkylaminy jsou nejsilnějšími bázemi mezi aminy, silnějšími než amoniak. Dva alifatické alkylové řetězce brání nebo výrazně snižují vypařování aminu z gelu.

Sledováním odezvy senzoru na různou koncentraci fluoridu sodného v gelu bylo zjištěno, že LaF_3 -ISE reaguje na rostoucí obsah F^- iontů v gelu poklesem potenciálu ve shodě s očekáváním²⁵. Dlouhodobé měření základní linie senzoru s vloženým gelem PMMA s dibutylaminem ukázalo, že nutná doba na ustálení potenciálu je 25–30 h. Po této době je signál senzoru stabilní po dobu dalších 170 až 200 h. Senzor reprodukovatelně reaguje na výskyt plynného fluorovodíku v atmosféře měřící cely v rozmezí 0,1 až 1,2 obj.% a tím splňuje požadavek vyplývající z výzkumu rozkladu SF_6 ve vysokonapěťových přepínačích.

3. Závěr a výhledy – nové elektrolyty s iontovými kapalinami

Současný vývoj je stále zaměřen na zlepšování parametrů polymerních elektrolytů, především zvýšení iontové vodivosti a rozšíření dostupného potenciálového okna a zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru i ukotveného rozpouštědla. Jako velmi perspektivní se ukazuje kombinace elektrochemicky stabilních polymerů (methakryláty, poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropen), poly(ethylenoxid)) a tzv. iontových kapalin⁴² (RTILs – room temperature ionic liquids). Jako iontové kapaliny se označují takové látky, které sestávají z organického kationtu a objemného anorganického nebo organického aniontu a mají bod tání nižší než 100 °C (cit. 42). Jejich vysoká iontová vodivost, téměř nulová tenze par, nehořlavost a výborná elektrochemická stabilita předurčuje iontové kapaliny mimo jiné jako vhodné elektrolyty pro nové 5V lithno-iontové baterie a superkondenzátory⁴¹.

Základním úkolem je nalézt kompatibilní systém nepolárního polymeru a velmi polární iontové kapaliny. Volba nepolárního polymeru je dána požadavkem na dostatečně velké dostupné potenciálové okno (přes 4 V), což vylučuje použití protických polymerů jako 2-hydroxyethyl-methakrylát. Na základě řady experimentů se nám podařilo připravit nové elektrolyty, ternární systémy PEOEMA-PC/EC-BMIPF₆ (BMIPF₆ = hexafluorofosforečnan 1-butyl-3-methylimidazolia). PEOEMA je výrazně polárnější polymer než doposud používané poly(alkyl-methakryláty), naopak BMIPF₆ je velmi málo polární iontová kapalina, nemísitelná s vodou. Přesto bylo nutné využít propylen- a ethylen-karbonátu jako plastifikátoru, ne-

boť polymerizace binárního systému PEOEMA-BMIPF₆ vedla k separaci fází, tj. k vyloučení kapaliny z polymeru⁴³. Připravené elektrolyty vykazují výrazně vyšší iontovou vodivost (až 1 mS cm⁻¹ při 20 °C) a široké potenciálové okno na skelném uhlíku (4,3–4,6 V). Tyto systémy lze kombinovat s lithnými solemi (LiClO₄ nebo LiPF₆) pro lithno-iontové baterie a s uhlíkem o vysokém měrném povrchu pro superkondenzátory.

Tato práce vznikla za finanční podpory Akademie věd ČR (výzkumný záměr AV0Z40320502), Grantové Agentury ČR (grant č. 104/06/1471) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (projekt MŠMT LC523).

LITERATURA

- Pistoia G. (ed.): *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, Vol. 5., kap. 3. Elsevier Science, Amsterdam 1994.
- Linden D., Reddy T. B. (ed.): *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill, New York 2002.
- Armand M. B., Chabagno J. M., Duclot M. J., v knize: *Proc. Int. Conf. On Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes* (Vashishta P., Mundy J. N., Shenoy G. K., ed.). North-Holland, New York 1979.
- Armand M. B.: *Adv. Mater.* 2, 278 (1990).
- Ciuffa F., Croce F., D'Epifanio A., Panero S., Scrosati B.: *J. Power Sources* 127, 53 (2004).
- Julien C., Stoynev Z. (ed.): *Materials for Lithium-Ion Batteries*. Springer, Berlin 2000.
- Ogumi Z.: *J. Power Sources* 146, 1 (2005)
- Park J. K.: *Electrochim. Acta* 50, 233 (2004).
- Opekar F., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* 385, 151 (1999).
- Varshneya P., Deepaa M., Agnihotry S. A., Hob K. C.: *Solar Energy Mat. Solar Cells* 79, 449 (2003).
- Iijima T., Toyoguchi Y., Eda N.: *Denki Kagaku* 53, 619 (1985); *Chem. Abst.* 103, 180931f (1985).
- Bohnke O., Rousselot C., Gillet P. A., Truche C.: *J. Electrochem. Soc.* 139, 1862 (1993).
- Bohnke O., Frand G., Rezrazi M., Rousselot C., Truche C.: *Solid State Ionics* 66, 97 (1993).
- Bohnke O., Frand G., Rezrazi M., Rousselot C., Truche C.: *Solid State Ionics* 66, 105 (1993).
- Rhoo H. J., Kim H. T., Park J. K., Hwang T. S.: *Electrochim. Acta* 42, 1571 (1997).
- Zukowska G. Z., Robertson V. J., Marcinek M. L., Jeffrey K. R., Stevens J. R.: *J. Phys. Chem., B* 107, 5797 (2003).
- Adeba J., Byrne N., Forsyth M., MacFarlane D. R., Jacobsson P.: *Electrochim. Acta* 48, 2099 (2003).
- Laachachi A., Cochez M., Ferriol M., Lopez-Cuesta J. M., Leroy E.: *Material Letters* 59, 36 (2005).
- Appetecchi G. B., Croce F., Scrosati B.: *Electrochim. Acta* 40, 991 (1995).
- Retter U., Lohse H., v knize: *Electroanalytical Methods* (Scholz F., ed.), kap. 2.5. Springer, Berlin 2002.
- Vondrák J., Sedlaříková M., Reiter J., Hodal T.: *Electrochim. Acta* 44, 3067 (1999).
- Vondrák J., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B., Novák V., Reiter J.: *Electrochim. Acta* 46, 2047 (2001).
- Vondrák J., Reiter J., Velická J., Sedlaříková M.: *Solid State Ionics* 170, 79 (2004).
- Reiter J., Michálek J., Vondrák J., Chmelíková D., Příkladný M., Mička Z.: *J. Power Sources*, v tisku.
- Reiter J.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2003.
- Vondrák J., Reiter J., Velická J., Klápště B., Sedlaříková M., Dvořák J.: *J. Power Sources* 146, 855 (2005).
- Granqvist C. G., v knize: *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, (Gellings P. J., Bouwmeester H. J. M., ed.), kap. 16. CRC Press, Boca Raton 1997.
- Moshkovich M., Gofer Y., Aurbach D.: *J. Electrochem. Soc.* 148, E155 (2001).
- Rash B., Cattaneo E., Novák P., Vielstich W.: *Electrochim. Acta* 36, 1397 (1991).
- Reiter J., Vondrák J., Mička Z.: *Electrochim. Acta* 50, 4469 (2005) a citace v článku.
- Song J. Y., Wang Y. Y., Wan C. C.: *J. Power Sources* 77, 183 (1999) a citace v článku.
- Ishikawa M., Ihara M., Morita M., Matsuda Y.: *Electrochim. Acta* 40, 2217 (1995).
- Hashmi S. A., Kumar A., Tripathi S. K.: *Eur. Polym. J.* 41, 1373 (2005).
- Vondrák J., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B., Novák V., Reiter J.: *Electrochim. Acta* 48, 1001 (2003).
- Reiter J., Vondrák J., Opekar F., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B.: *4th Advanced Batteries and Accumulators, Brno, 15. – 19. června 2003*, Book of Abstracts (Novák V., ed.), str. 118–120. FEKT VUT Brno, Brno 2003.
- Strehlow H.: *Electrode Potentials in Non-aqueous Solvents*, v knize: *The Chemistry of Non-aqueous Solvents, Vol. 1* (Legowski J. J., ed.), str. 157. Academic Press, New York 1966.
- Reiter J., Vondrák J., Opekar F., Velická J.: *Chem. Listy* 98, 614 (2004).
- Morales J. A., O'Sullivan S. J., Cassidy J. F.: *Sens. Actuat., B* 105, 266 (2005).
- Reiter J., Vondrák J., Opekar F., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B.: *Chem. Listy* 97, 611 (2003).
- Vondrák J., Sedlaříková M., Liedermann K.: *Chem. Listy* 95, 791 (2001).
- Markovsky B., Salitra G., Talyosoff Y., Aurbach D., Kim H.-J., Choi S.: *3rd Lithium Battery Discussions – Electrode Materials, Bordeaux – Arcachon, 22.–27. května 2005*, Extended Abstracts (Thomas J., Delmas C., ed.), str. 138–139. Uppsala University, Uppsala 2005.
- Hanusek J.: *Chem. Listy* 99, 263 (2005).

43. Reiter J., Vondrák J., Michálek J., Mička Z.: *Electrochim. Acta*, zasláno.

J. Reiter^a, J. Vondrák^a, J. Velická^a, and Z. Mička^b
(^a *Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, Řež near Prague*, ^b *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Prague*): **New Electrolytes Not Only for Chemical Power Sources**

The article summarises results of research in the field of polymethacrylate (PMMA) gel electrolytes. The pre-

pared materials exhibit sufficient ionic conductivity (up to $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mS cm}^{-1}$), high electrochemical stability and high optical transparency. PMMA gel electrolytes are freeze-resistant down to $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. The described electrochemical and material properties allow their applications in many areas such as in electrochromic devices, lithium-ion batteries, supercapacitors, and solid-state electrochemical sensors. A new, all-solid reference PMMA-Cd-Cd(ClO₄)₂ electrode was introduced for electrochemical measurements in solids and polymer gel electrolytes as well as in an electrochemical sensor for hydrogen fluoride. To improve ionic conductivity and electrochemical stability a combination of polymer gel electrolytes with ionic liquids based on 1-methylimidazole was suggested.

EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM CHOVÁNÍ CYKlickÝCH UHLOVODÍKŮ PŘI PYROLÝZE

LUCIE STARKBAUMOVÁ*

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
lucie.starkbaumova@vscht.cz

Došlo 12.12.05, přijato 19.1.06.

Klíčová slova: laboratorní pyrolýza, cyklické uhlovodíky,
primární produkty

Obsah

1. Úvod
2. Pyrolýza cyklických uhlovodíků
3. Laboratorní výzkum chování cyklických uhlovodíků
 - 3.1. Laboratorní reaktor a analýza produktů pyrolýzy
 - 3.2. Distribuce primárních produktů pyrolýzy
4. Závěr

1. Úvod

Ethylenová pyrolýza označuje tepelný rozklad uhlovodíků na nízkomolekulární alkenické produkty, především ethylen a propylen. Rozkladné pyrolýzní reakce jsou velmi rychlé a silně endotermní, proto je potřeba reakční směsi dodávat během krátké doby zdržení velké množství tepla. Pyrolýzní reakce probíhají zejména radikálovým mechanismem^{1,2}, významnou úlohu však hrají i reakce molekulární. V počáteční fázi pyrolýzy, kdy je koncentrace alkenů v reakční směsi nízká, převládá radikálový mechanismus. Při vysokém stupni přeměny jsou radikálové reakce doprovázeny molekulárními reakcemi kumulujících se alkenů.

Nesubstituované a substituované cyklické uhlovodíky jsou významnou součástí základních surovin pro průmyslovou pyrolýzu. Primární benziny obsahují až 40 hm.% naftenických uhlovodíků. Převážně se jedná o cyklopentan, cyklohexan, mono-, di- a trimethylcykloalkany. Monocyklické nafteny se vyskytují také v destilačním zbytku z hydrokrakování vakuových olejů (asi 30 hm.%) a v atmosférickém plynovém oleji (asi 25 hm.%). Destilační zbytky z hydrokrakování vakuových olejů a atmosférické plynové oleje obsahují navíc substituované dicykloalkany

(asi 15 hm.%) a tricykloalkany (asi 7 hm.%). Naftenické uhlovodíky v atmosférických plynových olejích obsahují většinou jeden delší postranní řetězec a jeden až tři methylové nebo ethylové substituenty³. Nesubstituované a substituované cyklické uhlovodíky tvoří také komponenty řady zbytkových frakcí z pyrolýzy (např. frakce C₅ nebo C₉), které se někdy recyklují a zpracovávají kopyrolýzou se základními typy surovin.

Porovnávat chování individuálních uhlovodíků při pyrolýze je prakticky velmi obtížné. Na tepelném rozkladu uhlovodíků se podílí především dlouhé reakční řetězce radikálů v propagační fázi (schéma I).

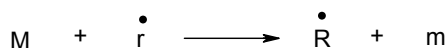


Schéma I

kde *M* představuje výchozí molekulu uhlovodíku, *r* aktivní radikál, *R* radikál vzniklý abstrakcí vodíku z molekuly *M* a *m* molekulu uhlovodíku vzniklou absorpcí vodíku radikálem *r*. Při propagaci řetězců přenosem vodíku se uplatňují malé aktivní radikály, např. methylový (schéma II).

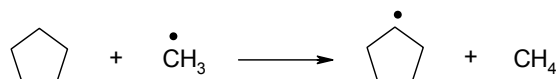


Schéma II

Koncentrace aktivních radikálů v reakční směsi jsou velmi nízké a velmi brzy po zahájení pyrolýzy přecházejí do pseudostacionárního stavu. Každý uhlovodík si však generuje svůj specifický soubor aktivních radikálů. Např. u cyklohexanu vzniká hlavně ethylový a propenylový radikál, u cyklopentanu pouze propenylový radikál. V důsledku specifických souborů aktivních radikálů tak probíhá pyrolytický rozklad uvedených uhlovodíků rozdílnou rychlostí, specifický je i charakter sekundárních reakcí, při kterých se aktivní radikály uplatňují. Pokud jsou však vybrané individuální uhlovodíky pyrolýzovány jako součást uhlovodíkových směsí, vytváří se společný a pro stejný typ surovin (např. primární benziny) velmi podobný soubor aktivních radikálů. Chování testovaných uhlovodíků proto může být ve směsích odlišné od chování při separované pyrolýze. Pro praktické zhodnocení chování individuálních uhlovodíků při pyrolýze se nabízí testování vybraných uhlovodíků ve standardní směsi, např. uhlovodík – primární benzin, atmosférický plynový olej nebo destilační zbytek z hydrokrakování vakuových olejů. Univerzálnější metodu, nezávislou na charakteru směsi uhlovodíků a téměř nezávislou na teplotě štěpení, představuje sta-

* Lucie Starkbaumová se s touto prací zúčastnila soutěže o cenu firmy Shimadzu 2005.

novení distribuce primárních produktů. Primární produkty představují první generaci pyrolyzních produktů. Stanovení distribuce primárních produktů má význam nejen pro hodnocení uhlovodíků z hlediska očekávaných výtěžků důležitých produktů, ale i pro analýzu reakčního mechanismu.

2. Pyrolýza cyklických uhlovodíků

Pyrolýze cykloalkanů byla podle počtu publikovaných prací věnována podstatně menší pozornost než např. pyrolýze *n*-alkanů a isoalkanů^{např. 4–12}. Větší počet prací se zabývá pyrolýzou nesubstituovaných cyklických uhlovodíků^{13–21}, poměrně málo bylo studováno chování substituovaných cykloalkanů^{19–23}.

Popis většiny pyrolyzních radikálových reakcí cyklických uhlovodíků lze omezit na přenos vodíku, intramolekulární izomeraci, β -štěpení a adici radikálů na molekuly olefinů ve fázi propagace řetězce. Určujícím krokem rychlosti radikálových pyrolyzních reakcí je vznik radikálů abstrakcí vodíku z molekul uhlovodíků, neboť ostatní reakce probíhají téměř okamžitě. Obecně vyšší stabilita cyk-

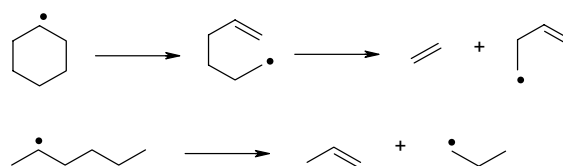


Schéma III

lických uhlovodíků¹ oproti acyklickým je proto dána pomalejší abstrakcí vodíku, způsobenou vyšší disociační energií odpovídajících vazeb C–H (tabulka I).

Pyrolýza cykloalkanů a alkylycykloalkanů probíhá stejnými mechanismy jako pyrolýza acyklických uhlovodíků¹, avšak v prvním kroku štěpení cyklu nedochází k tvorbě produktů s nižším počtem uhlíků než má výchozí látka, jak je tomu u acyklických uhlovodíků (schéma III).

V případě pyrolýzy nesubstituovaných cykloalkanů bývají hlavními produkty u cyklopentanu ethylen, propylen a cyklopenten^{13,20,21}, u cyklohexanu pak ethylen, propylen, buta-1,3-dien a cyklohexen^{13–15,20,21}. Např. Brown a spol.²⁰ se ve své studii zabývali termickým monomolekulárním rozkladem cyklopentanu a cyklohexanu za použití techniky nízkotlaké pyrolýzy (VLPP). Výsledky ukázaly, že hlavním primárním procesem termického rozkladu sledovaných cykloalkanů je otevření cykloalkanového kruhu na alkenylradikál. Jako další možnou reakční cestu autoři uvedli otevření cykloalkanového kruhu biradikálovým mechanismem (schéma IV).

Nižší disociační energie vazby C–H v cyklohexanu (tabulka I) způsobuje, že cyklohexan může oproti cyklopentanu snáze odštěpit vodíkový radikál, a proto je cyklohexan při pyrolyzních podmínkách reaktivnější.

Vazby C–H v α -poloze k násobné vazbě mají v důsledku rezonanční stabilizace vznikajícího radikálu nejnižší energii. Je tedy zřejmé, že cykloalkeny budou při pyrolýze reaktivnější než odpovídající cykloalkany. Z porovnání disociačních energií vazeb C–H (tabulka I) je patrné, že nejvyšší reaktivita bude u cyklohexenů.

U alkylycykloalkanů má nejnižší disociační energii vazba C–H na substituovaném terciárním atomu uhlíku (o 9 kJ mol⁻¹ oproti ostatním atomům uhlíku v cyklu)²⁸. Taková vazba je však v molekule monoalkylycykloalkanu pouze jediná a při abstrakci vodíku jí konkuruje podstatně větší počet vazeb C–H na sekundárních atomech uhlíku. Z těchto vazeb mají nižší energii vazby C–H na uhlících v postranním řetězci, což umožňuje substituovaným cyklickým uhlovodíkům snadnější odtržení vodíku právě na substituentu. Lze proto očekávat, že substituované cyklické uhlovodíky budou při pyrolyzních podmínkách reaktivnější a přednostně se bude štěpit jejich postranní řetězec, poskytující svým dalším štěpením více aktivních radikálů, které rychlost reakce ještě více podpoří. Jelikož rozdíly v disociačních energiích jsou poměrně malé, hraje velkou

Tabulka I
Disociační energie vazby C–H jednoduchých cyklických uhlovodíků^{24–27} v porovnání s *n*-alkany

Struktura	Typ vazby	Disociační energie [kJ mol ⁻¹]
	C–H	411,1
	C2–H	398,2
	C4–H	390,2
	C1–H	403,0
	C2–H	395,0
	C1–H	400,0
	C2–H	393,0
	C–H	403,6
	C–H	399,8
	C1, C2–H	476,0
	C3, C5–H	353,4
	C4–H	404,9
	C1, C2–H	459,3
	C3, C6–H	342,8
	C4, C5–H	407,5

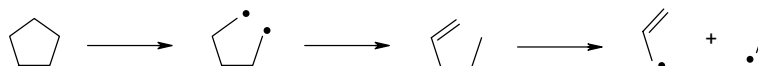


Schéma IV

roli vzájemný poměr jednotlivých typů uhlíkových atomů v molekule, který je dán délkou substituujícího alkyly.

Cykloalkany a alkylycykloalkany vykazují tendenci ke tvorbě aromátů, jejichž výtěžky jsou v porovnání s acyklickými uhlovodíky podstatně vyšší. Dále poskytují větší množství dienu, zejména buta-1,3-dienu. Cyklické alkeny a dieny^{16–18} poskytují jako hlavní produkty pyrolýzy aromatické sloučeniny, a proto nejsou příliš vhodné pro výrobu lehkých alkenických produktů. Pyrolýza polycykloalkanů poskytuje převážně kapalné produkty, např. u dekalinu²⁹ to jsou převážně látky se sumárním vzorcem C₁₀H₁₆, substituované cyklohexany, cyklopentadieny a aromáty.

3. Laboratorní výzkum chování cyklických uhlovodíků

Pro laboratorní experimenty bylo použito 14 uhlovodíků komerčního původu (Fluka, Sigma-Aldrich a Penta) o čistotě cca 99 %. Skupina hodnocených látek zahrnovala cyklické uhlovodíky:

- nesubstituované – cyklopentan, cyklopenten, cyklohexan a cyklohexen,
- substituované – methylcyklopentan, methylcyklohexan, ethylcyklohexan, propylcyklohexan, butylcyklohexan, dimethylcyklohexany (1,1-, *cis*-1,2- a *cis*-1,4-) a směs izomerních 1,2,4-trimethylcyklohexanů,
- bicyklické – dekalin (směs izomerů).

3.1. Laboratorní reaktor a analýza produktů pyrolýzy

K pyrolýze testovaných uhlovodíků byla použita pyrolýzní plynová chromatografie založená na přímém propojení pulzního trubkového mikroreaktoru s plynovým chromatografem^{30,31}. Vlastní pyrolýzní reakce se odehrávají v pyrolýzním nástavci, ve kterém je umístěn mikroreaktor. K detekci produktů dochází v sestavě dvou sériově zapojených plynových chromatografů.

Pyrolýzní mikroreaktor PYR 4A Shimadzu je tvořen tenkou křemennou trubičkou o délce 180 mm, s vnitřním průměrem 3 mm, vyplněnou vrstvou inertního karbidu křemíku. Náplň přibližuje tok reakční směsi pístovému toku a důsledkem toho zlepšuje spolehlivost experimentálních měření. V horní části je reaktor opatřen dávkovacím zařízením, které umožňuje dávkování plynných, kapalných i pevných vzorků a zároveň zajišťuje přívod nosného plynu (dusík). Ohřev reaktoru na definovanou teplotu (max.

asi 820 °C) zajišťuje elektricky vyhříváná píčka. Analýza pyrolýzních produktů je v soustavě těchto dvou plynových chromatografů založena na oddělené analýze pyrolýzního plynu (vodík a uhlovodíky C₁ až C₄), pyrolýzního benzínu (uhlovodíky C₅ až C₁₁) a pyrolýzního oleje (uhlovodíky C₁₂ a vyšší). Spolehlivost měření je zajišťována pravidelnou analýzou standardní směsi uhlovodíků a stanovením odezvoových faktorů jednotlivých detektorů. Teplota pyrolýzní píčky je během měření standardu nastavena na nižší teplotu (~ 400 °C), aby nedošlo k jeho pyrolýze. Experimenty byly vedeny při různých teplotách pyrolýzní píčky, které se pohybovaly od 670 do 750 °C pro nasycené uhlovodíky a v rozmezí 640 až 680 °C pro nenasycené uhlovodíky. Průtok nosného plynu byl při všech experimentech 100 ml min⁻¹ a tlak 400 kPa.

Pro identifikaci hlavních nečistot a produktů pyrolýzního štěpení látek byl využit aparát pyrolýzní plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Aparatura se skládá z pyrolýzního mikroreaktoru PYR 4A Shimadzu a plynového chromatografu s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem QP 2010 Shimadzu. Přístroj lze používat pro pyrolýzní nebo klasickou plynovou chromatografii s hmotnostní detekcí. V této práci byl aparát využit pouze ke kvalitativním analýzám, protože vývoj kvantitativních metod pro širší spektrum produktů by nebyl účelný. Jelikož tato aparatura nezahrnuje vícekolonový přepínací analytický systém^{30,31}, byly podle potřeby v systému měněny kolony pro dosažení vhodných separačních schopností (pro detekci uhlovodíků C₂–C₇ kombinace kolon Ultraalloy-1 (Frontier Labs) a CP 7515 (Varian) a pro detekci uhlovodíků C₆₊ kolona Ultraalloy-1). Jako nosný plyn bylo použito hélium. Teplotní a průtokové podmínky chromatografické analýzy byly nastavovány individuálně pro jednotlivé analýzy. MS detekce pracovala s nízkým napětím na detektoru (kvůli vysoké koncentraci analyzovaných látek). Jako ionizační technika byl použit náraz elektronů (elektron impact EI) o energii 70 eV, takže bylo možné identifikovat spektra s využitím knihoven NIST. Kvalitativní informace byla přenesena do metod Pyr-GC na základě relativních retenčních časů a relativní velikosti píků.

Každý laboratorní experiment byl prováděn standardně dvakrát a uvedené hodnoty jsou aritmetickým průměrem obou měření. Věškeré rozdíly v naměřených hodnotách jsou proto diskutovány na hladině významnosti 95 %. Získaná množství produktů jsou vyjádřena ve formě selektivity, která je v tomto případě definována jako podíl látkového množství vzniklého produktu a zreagované výchozí látky. Protože jsou produkty zpravidla látky s nižší molekulovou hmotností než má výchozí látka, může součet selektivit produktů přesáhnout 100 %.

3.2. Distribuce primárních produktů pyrolýzy

Laboratorní experimenty byly uskutečněny za takových podmínek (640–750 °C, krátká doba zdržení), aby byl získán přehled o primárních produktech štěpení vybraných látek a tedy i průběhu počáteční fáze pyrolýzy.

Distribuce primárních produktů cyklických uhlovdíků byla hodnocena podle velikosti cyklu, délky a počtu substituentů, přítomnosti dvojné vazby a polohy substituentů v molekule testovaných uhlovdíků.

Vliv velikosti cyklu

Skladba primárních produktů pyrolýzy nesubstituovaných cykloalkanů je poměrně chudá. V důsledku uniformity všech uhlíkových atomů v molekule může po abstrakci vodíku vzniknout pouze jediný cykloalkylradikál, u kterého převažuje štěpení na terminální alkenylradikál, dále snadno podléhající β -štěpení (viz. schéma III). Hlavními produkty štěpení cyklopentanu a cyklohexanu jsou proto ethylen a propylen, resp. ethylen a buta-1,3-dien. Z hlediska výtěžku ethylenu jsou lepší surovinou uhlovdíky se šestičlenným cyklem než uhlovdíky s cyklem pětičlenným (obr. 1), z hlediska výtěžku propylenu jsou lepší uhlovdíky s cyklem pětičlenným.

Vznik propylenu v primárních produktech cyklohexanu je možné vysvětlit izomerací 1-hexen-6-ylového radiálu na 1-hexen-5-ylový radikál a jeho následným štěpením. Druhá cesta charakterizovaná vznikem 1,6-biradikálu hexanu, jeho následnou stabilizací na hex-1-en a jeho dalším

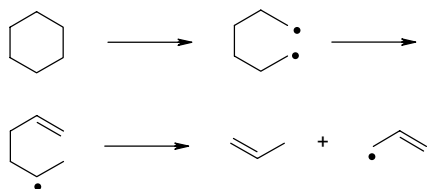
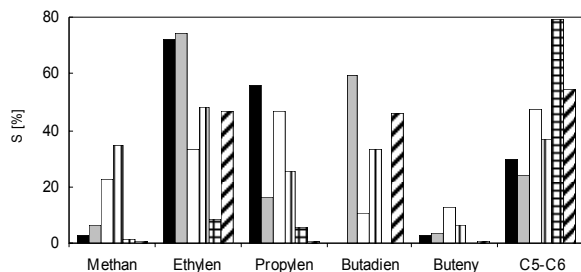


Schéma V



Obr. 1. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv velikosti cyklu; ■ – cyklopentan, ■ – cyklohexan, □ – methylcyklopentan, ▨ – methylcyklohexan, ▨ – cyklopentan, // – cyklohexan

štěpením²⁰, jak je naznačeno na schématu V, je pravděpodobně méně významná, neboť zahrnuje iniciační reakci.

Buta-1,3-dien u nesubstituovaných cyklických uhlovdíků C₅ nemůže vznikat β -štěpením vycházejícím z radikálu původní molekuly. Proto je výtěžek buta-1,3-dien u cyklických uhlovdíků se šestičlenným cyklem vyšší. Vyšší podíl produktů (nenasycených uhlovdíků) s původním počtem uhlíků v molekule u uhlovdíků s pětičlenným kruhem je dán převážně jejich vyšší stabilitou. Hlavní složkou v této skupině produktů jsou dehydrogenované výchozí látky, které vznikají β -štěpením vazby C–H.

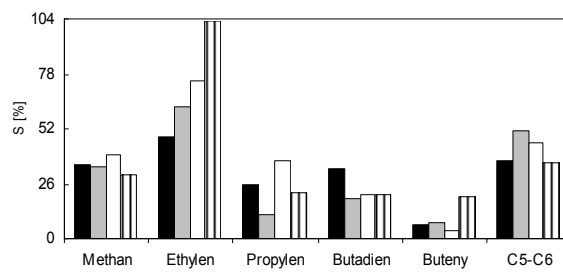
Vliv velikosti substituentu

Z primární selektivity štěpení monosubstituovaných cyklohexanů (obr. 2) je zřejmé, že délka alkylového řetězce výrazně ovlivňuje chování molekuly při pyrolýze, zejména z pohledu výtěžku ethylenu. Primární selektivita tvorby ethylenu roste s délkou řetězce nezávisle na tom, zda obsahuje sudý nebo lichý počet atomů uhlíku. V případě štěpení radikálu v α -poloze k substituentu vzniká u látek s delším alkylovým substituentem radikál, který poskytuje dalším štěpením také více molekul ethylenu. Proto produkce ethylenu u monosubstituovaných cyklohexanů roste s rostoucí délkou alkylového řetězce (schéma VI).

Vliv na produkci ethylenu má také β -štěpení otevírající kruh, kterým vzniká acyklický alkenylradikál. Čím má tento radikál vyšší počet atomů uhlíku, tím více molekul ethylenu se může β -štěpením oddělit. Naproti tomu selektivita štěpení na propylen je výrazně vyšší u členů řady s lichým počtem atomů uhlíku. To je dáno tím, že propylradikál zpravidla představuje „zbytek“ řetězce po štěpení těchto uhlovdíků. Distribuce dalších primárních produktů je v této skupině uhlovdíků vyrovnaná.

Vliv počtu substituentů

Dimethylcyklohexany v porovnání s methylcyklohexanem a cyklohexanem poskytují vyšší výtěžky methanu (obr. 3). To je způsobeno tím, že je zde vyšší pravděpodobnost výskytu vzájemné polohy substituentu a nepárového elektronu, která umožňuje odštěpení methylového



Obr. 2. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv velikosti substituentu; ■ – methylcyklohexan, ■ – ethylcyklohexan, □ – propylcyklohexan, ▨ – butylcyklohexan

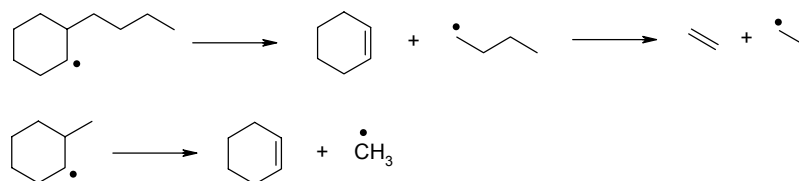
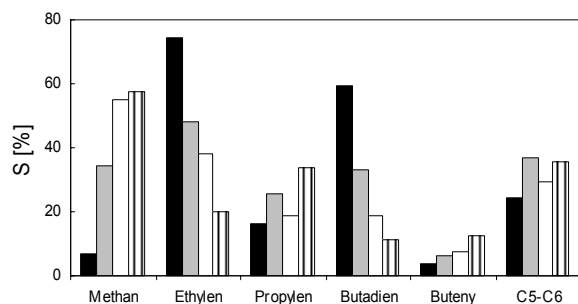
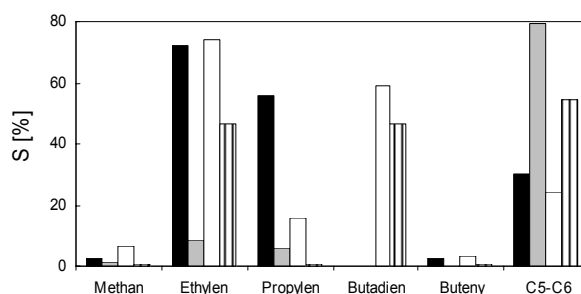


Schéma VI



Obr. 3. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv počtu substituentů; ■ – cyklohexan, ▒ – methylcyklohexan, □ – 1,2-dimethylcyklohexan, ||| – 1,2,4-trimethylcyklohexan



Obr. 4. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv dvojných vazeb; ■ – cyklopentan, ▒ – cyklopenten, □ – cyklohexan, ||| – cyklohexen

radikálu než je tomu u methylcyklohexanu. Cyklohexan takovou možnost vůbec nemá.

Vyšší produkci ethylenu u cyklohexanu a methylcyklohexanu je možné vysvětlit vznikem méně rozvětvených radikálů, které svým štěpením mohou poskytnout více molekul ethylenu. Na chování 1,2,4-trimethylcyklohexanu se projevuje vysoký podíl terciárních uhlíkových atomů s methylovými substituenty. Důsledkem jsou vyšší výtěžky methanu a propylenu na úkor ethylenu.

Nižší podíl buta-1,3-dien v produktech substituovaných cyklohexanů je dán také vznikem rozvětvených radikálů, které nemohou následnými reakcemi tuto látku ve vyšší míře produkovat.

Vliv dvojných vazeb

Zatímco cykloalkany produkují při pyrolýze především nízkomolekulární alkenické produkty vzniklé štěpe-

ním původní molekuly, cykloalkeny vedou převážně k produktům vlastní dehydrogenace (obr. 4).

Cyklopenten i cyklohexen mohou v propagační fázi poskytnout dva radikály, u kterých je β -štěpení vazby C–C znesnadněno, protože dvojná vazba v β - a γ -poloze k nepárovému elektronu blokuje jejich další rozklad. Stejná situace je i u radikálů, které tímto štěpením vznikají. Vazba C–C v β -poloze k nepárovému elektronu je zesílená a naopak vazba C–H oslabená. Proto štěpení tohoto radikálu neprobíhá příliš snadno a paralelně se uplatňuje štěpení obou typů vazeb (schéma VII).

Při rozkladu cyklopentenu a cyklohexenu se uplatňuje molekulová dehydrogenace na cyklopenta-1,3-dien resp. cyklohexa-1,3-dien. V případě cyklohexenu se dehydrogenace nezastaví u cyklohexa-1,3-dien, ale probíhá až k benzenu.

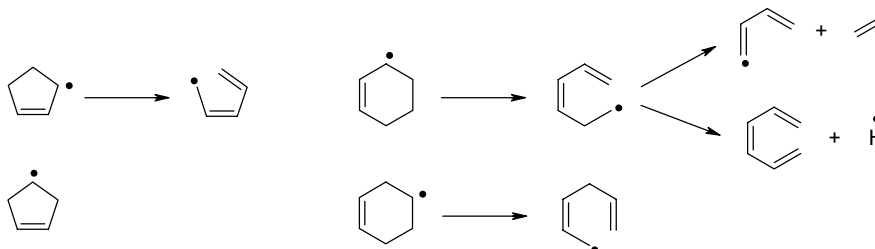


Schéma VII

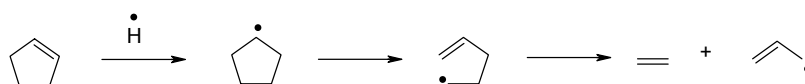


Schéma VIII

U cyklopentenu vznikne po otevření kruhu penta-1,3-dien-5-ylový radikál, který se již nemůže dále rozkládat β -štěpením. U cyklohexenu je v případě hex-1,3-dien-6-yl radikálu tato možnost do určité míry zachována. To způsobuje výrazný rozdíl v selektivitě štěpení na ethylen mezi cyklopentem a cyklohexenem. Při pyrolýze cyklopentenu vzniká i nezanedbatelné množství propylenu. Jednou z možných cest jeho vzniku je, že bude v reakční směsi docházet k absorpci části vodíkových atomů (při pyrolýze cyklopentenu je produkováno poměrně velké množství vodíku) na výchozí molekulu za vzniku cyklohexylového radikálu. Ten se β -štěpením rozkládá na ethylen a propenylový radikál (schéma VIII).

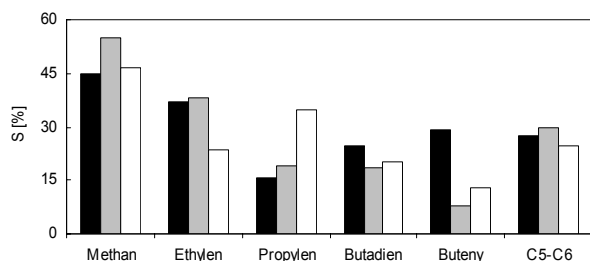
Je možné uvažovat také disproportionační reakce dvou molekul cyklopentenu na cyklopentenylový a cyklopentylový radikál. Uvedené mechanismy vysvětlují vznik malého množství ethylenu pozorovaného při experimentech.

Nižší selektivitu štěpení cyklohexenu na buta-1,3-dien v porovnání s cyklohexanem je možné vysvětlit β -štěpením hex-1,3-dien-6-yl radikálu (viz. výše), které se uskutečňuje s nižší pravděpodobností než štěpení hex-1-en-6-yl radikálu (z cyklohexylového radikálu) na ethylen a but-1-en-4-yl radikál (schéma III).

Vliv polohy substituentů

Chování jednotlivých izomerů dimethylcyklohexanu se z hlediska distribuce primárních produktů příliš neliší (obr. 5). Protože disociační energie vazeb C–H se takřka neliší, o skladbě produktů rozhoduje především vzájemná poloha jednotlivých substituentů.

1,4-Dimethylcyklohexan poskytuje ve srovnání s ostatními izomery nižší množství ethylenu a naopak více



Obr. 5. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv polohy substituentů; ■ – 1,1-dimethylcyklohexan, ■ – 1,2-dimethylcyklohexan, □ – 1,4-dimethylcyklohexan

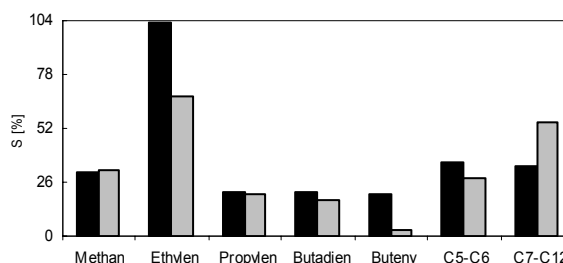
propylenu. Z 1,4-dimethylcyklohexanu může vznikat ethylen selektivně pouze štěpením radikálu vzniklého odtržením vodíku z methylového substituentu. Pravděpodobnost tohoto štěpení je značně nižší kvůli nízké stabilitě tohoto radikálu, přestože počet odštěpitelných atomů vodíku na methylových substituentech a na cyklohexanovém kruhu je přibližně stejný. Radikál vzniklý odtržením vodíku ze sekundárního uhlíku cyklohexanového kruhu odštěpuje ethylen pouze při jednom ze tří možných štěpení. U 1,2-izomeru jsou za vyšší selektivitu štěpení na ethylen zodpovědné 1,2-dimethylcyklohex-1-ylové radikály vzniklé štěpením relativně slabé vazby C–H na terciárních uhlících, které vedou k ethylenu v obou možných variantách β -štěpení. U 1,1-izomeru je vyšší selektivita tvorby ethylenu způsobena vyšším podílem sekundárních uhlíků a vysokou pravděpodobností štěpení vzniklých radikálů za vzniku ethylenu.

Další výrazný jev představuje vysoká selektivita štěpení na buteny u 1,1-dimethylcyklohexanu. Ta je způsobena β -štěpením vazeb C–C v okolí kvarterního uhlíku, která v konečném důsledku vede k tvorbě stabilního isobutenu.

Vliv počtu cyklů

Na obr. 6 je znázorněno porovnání distribuce primárních produktů pyrolýzy dekahydronaftalenu ve srovnání s butylcyklohexanem. Je patrné, že bicyklický uhlovodík vykazuje mnohem nižší selektivitu štěpení na ethylen než monocyklický substituovaný uhlovodík o stejném počtu uhlíků.

Dekahydronaftalen oproti butylcyklohexanu poskytuje velmi pestrou směs produktů, a to převážně látky s více jak šesti uhlíky v molekule (výtěžek asi 55 %). Vlivem kondenzovaného kruhu vytváří dekahydronaftalen v prv-



Obr. 6. Distribuce primárních produktů pyrolýzy – vliv počtu cyklů; ■ – butylcyklohexan, ■ – dekahydronaftalen

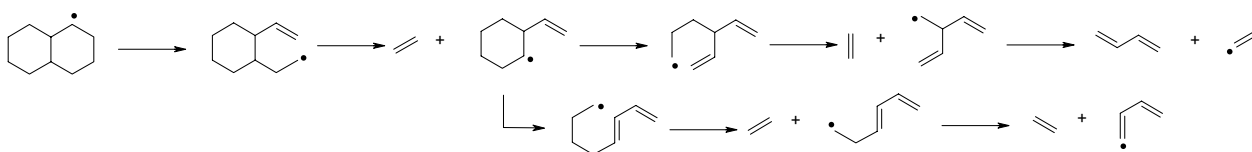


Schéma IX

ním kroku štěpení velké množství isoalkenyldradikálů, které dalším štěpením mohou poskytnout jen velmi málo lehkých pyrolyzních produktů (viz. např. schéma IX).

4. Závěr

Pyrolyzní plynová chromatografie se osvědčila jako vhodná technika pro získávání informací o primární distribuci produktů pyrolyzy individuálních uhlovodíků. Zjištěné distribuce produktů primárního štěpení umožnily navrhnout mechanismy primárního štěpení, které jsou v souladu s teoretickými předpoklady vycházejícími z porovnání disociačních energií štěpených vazeb.

Bylo zjištěno, že u cyklických uhlovodíků klesá stabilita při pyrolyze s rostoucí velikostí cyklu. Snadnost štěpení dále roste s počtem a délkou případných substituentů. Výtěžek ethylenu výrazně roste s délkou lineárního substituentu, ale může být negativně ovlivněn vícenásobnou substitucí krátkými alkyly. Vzájemná poloha substituentů nemá velký vliv na snadnost štěpení molekuly, ale výrazně ovlivňuje skladbu produktů. Přítomnost dvojné vazby v cyklu usnadňuje štěpení molekuly, které ale vede převážně na méně hodnotné dienické produkty se čtyřmi až šesti atomy uhlíku. Podobný vliv má i přítomnost dalšího cyklu v molekule.

Získané výsledky a navržené mechanismy ukazují, že chování cyklických uhlovodíků při pyrolyze závisí velmi výrazně na konkrétní struktuře, obzvláště u uhlovodíků s poměrně malým počtem uhlíků v molekule (C_5 – C_8). Proto zejména při hodnocení benzinových surovin a recyklovaných lehkých frakcí hraje detailní stanovení složení nezastupitelnou roli. U výševroucích surovin nebude mít pravděpodobně konkrétní substituce tak výrazný vliv, zásadní význam má však počet cyklů v molekule.

LITERATURA

- Albright L. F., Crynes B. L., Corcoran W. H.: *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*. Academic Press, Inc., New York 1983.
- Sundaram K. M., Froment G. F.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 17, 174 (1978).
- Bělohav Z.: *Habilitační práce*. VŠCHT Praha, Praha 1997.
- Depeyre D., Flicoteaux Ch.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1116 (1991).
- Ranzi E., Frassoldati A., Granata S., Faravelli T.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5170 (2005).
- De Witt M. J., Dooling D. J., Broadbelt L. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2228 (2000).
- Depeyre D., Flicoteaux Ch., Blouri B., Ossebi J. G.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24, 920 (1985).
- Ranzi E., Faravelli T., Gaffuri P., Garavaglia E., Goldaniga A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3336 (1997).
- Ziegler I., Fournet R., Marquaire P. M.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73, 231 (2005).
- Barteková E., Bajus M.: *Petroleum and Coal* 41, 48 (1999).
- Depeyre D., Flicoteaux Ch., Chardaire Ch.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24, 1251 (1985).
- Wu G., Katsumura Y., Matsuura Ch., Ishigure K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4747 (1996).
- Guseľnikov L. E., Volkova V. V., Ivanov P. E., Inyushkin S. V., Shevelkova L. V., Zimmermann G., Ziegler U., Ondruschka B.: *J. Anal. App. Pyrolysis* 21, 79 (1991).
- Illés V., Pleszkáts I., Szepesy L.: *Erdöl und Kohle* 4, 201 (1969).
- Billaud F., Chaverot P., Berthelin M., Freund E.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 759 (1988).
- Gey E., Ondruschka B., Zimmermann G.: *J. Prakt. Chem.* 329, 511 (1987).
- Bacskey G. B., Mackie J. C.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2467 (2001).
- Roy K., Braun-Unkloff M., Frank P., Just Th.: *Int. J. Chem. Kinet.* 33, 821 (2001).
- Granata S., Faravelli T., Ranzi E.: *Combust. Flame* 132, 533 (2003).
- Brown T. C., King K. D., Nguyent T. T.: *J. Phys. Chem.* 90, 419 (1986).
- Bajus M.: *Ropa a Uhlie* 32, 65 (1990).
- Pant K. K., Kunzru D.: *Chem. Eng. J.* 67, 123 (1997).
- Tsang W.: *J. Phys. Chem.* 76, 143 (1972).
- Feng Y., Liu L., Wang J.T., Zhao S.-W., Guo Q.-X.: *J. Org. Chem.* 69, 3129 (2004).
- Senosiain J. P., Han J. H., Musgrave Ch. B., Golden D. M.: *Faraday Discuss.* 119, 173 (2001).
- Bach R.D., Dimitrenko O.: *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4444 (2004).
- Vreven T., Morokuma K.: *J. Chem. Phys.* 111, 8799 (1999).
- Orme J.P., Curran H.J., Simmie J.M.: *J. Phys. Chem. A* 110, 114 (2006).

29. Ondruschka B., Zimmermann G., Remmler M., Sedlackova M., Pola J.: *J. Anal. App. Pyrolysis* 18, 19 (1990).
30. Bělohav Z., Pavlík D., Herink T., Svoboda P., Zámotný P., Marek J.: *Chem. Listy* 96, 325 (2002).
31. Bělohav Z., Zámotný P., Herink T., Svoboda P.: *Shimadzu News* 3, 12 (2004).

L. Starkbaumová (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Experimental Study the Cyclic Hydrocarbons Behaviour During Pyrolysis**

This work was focused on studying cyclic hydrocarbons behaviour during pyrolysis using the laboratory pyrolysis gas chromatography. Cyclopentane, cyclohexane, cyclopentene, cyclohexene, decaline and several mono-, di- and tri- substituted cyclohexanes were selected for this study to allow watching the cracking selectivity in relation to the size of cycle, the number and length of substituents on the ring, the present of double bond and the number of cycles in the hydrocarbon molecule. The behaviour of tested compounds was studied on the basis of laboratory experiments carried out under lower temperature (640–750 °C) and short residence time to enable observation of primary cracking reactions. Measured selectivities were compared with the theoretical assumptions about different reaction mechanisms probabilities based on bond dissociation energies.

APROCHEM 2006

15. konference • Chemické technologie • Látky • Materiály

Konference se bude konat již v termínu 24. – 26. dubna 2006 v Milovech hotelu Devět Skal.

Zaměření: Rozvoj chemického průmyslu, výzkumu a školství. Pokroky v technologických procesech základní organické a anorganické chemie, zpracování ropy a kvalitě paliv, petrochemii, polymerech a chemických specialitách – farmacie, biochemie, mikroelektronika, spotřební chemie. Zvyšování ochrany prostředí a bezpečnosti v chemii. Nová legislativa IPPC a REACH. Význam procesů BAT a dokumentů BREF. Dosavadní zkušenosti a dopady. Dobrovolné programy a iniciativy průmyslu. Procesy zpracování, zneškodnění a likvidace odpadů.

Kontakty: www.aprochem.cz • pche@esvts.cz • T/F: 233 336 138 • Ing. Jaromír Škarka, CSc.
Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6 • Přípravuje PCHE PetroCHEmEng ve spolupráci s ČSPCH, ČSCHI, ČSCH, VŠCHT Praha, SChP ČR, ÚCHP AV ČR, CEMC.

CHEMICKÝ PRŮMYSL

LONG-RANGE RESEARCH INITIATIVE – EVROPSKÝ CHEMICKÝ PRŮMYSL PODPORUJE CHEMICKÝ VÝZKUM

JIŘÍ BAREK^a a VLADIMÍR JANEČEK^b

^a UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^b Svaz chemického průmyslu České republiky, Dělnická 12, 170 00 Praha 7

barek@natur.cuni.cz, vladimir.janecek@schp.cz

Došlo 15.11.05, přijato 5.12.05

Klíčová slova: chemické látky, odhad rizik, průmysl podporuje výzkum

Rostoucí objem i počet různých chemických látek, které produkuje chemický průmysl ve snaze uspokojovat stále vyšší nároky obyvatelstva, má nevyhnutelně za následek i větší možnost nepříznivého dopadu těchto látek na zdraví obyvatelstva a na životní prostředí. Tuto možnost pochopitelně nelze eliminovat omezením či dokonce zrušením výroby těchto látek, stejně jako se lidstvo nemůže vrátit do jeskyně, svítit loučemi a chodit výhradně pěšky. Jedinou rozumnou alternativou je identifikovat možné negativní dopady, rozumně zvážit míru rizika a přijmout ekonomicky přijatelná opatření minimalizující zdravotní a environmentální rizika působení různých chemických látek.

Iniciativa Cefic

V tomto duchu zahájila Evropská rada chemického průmyslu (Cefic) dlouhodobou výzkumnou iniciativu (LRI – Long-range Research Initiative), která je zaměřena právě na identifikaci rizik a na vyplnění mezer týkajících se našeho porozumění rizikům, která pro lidstvo mohou představovat různé chemické látky, a dále na hodnocení schopnosti současně společností odhadnout míru rizik s používáním chemických látek spojenou. Jedná se o významný závazek evropského chemického průmyslu vůči evropské komunitě, o závazek financovat poměrně velkorýse řadu výzkumných projektů v této oblasti. Širším cílem této iniciativy je vybudování vědecké infrastruktury umožňující zpracovat soubory poznatků a soubory dat pomocí

nichž bude možno rychle a přesně odpovídat na stále se množící, a v řadě případů oprávněné, dotazy široké veřejnosti týkající se vlivu a účinků nejrůznějších chemických látek.

Systém LRI proto sponzoruje řadu výzkumných priorit týkající se evropské strategie v oblasti ochrany veřejného zdraví, jako např. zlepšování metod odhadu rizika působení různých chemických látek na lidské zdraví a monitorování vlivu různých chemických látek na lidské zdraví, pochopení vlivu různých environmentálních faktorů a jejich dopadu na lidskou populaci, studium vlivu různých endokrinních disruptorů (rozpojovačů hormonů) na lidské zdraví. K dosažení těchto cílů se snaží i o koordinaci výzkumných aktivit, koordinaci sběru relevantních dat a koordinaci jejich interpretace na evropské úrovni v této oblasti. LRI se rovněž snaží o zvýšení úrovně pochopení zdrojů rizik, a zejména snížení rizik souvisejících s přítomností antropogenních polutantů v našem životním prostředí pro zdraví obyvatel a životní prostředí. Dalším cílem je hledání souvislostí mezi environmentálními faktory, používáním chemických sloučenin a zdravotními důsledky a snaha o zlepšení účinnosti testů na zvířatech, omezení jejich negativních aspektů a zlepšení jejich výpočetní hodnoty.

Formy podpory programu

Při plnění tohoto dlouhodobého programu LRI financuje Cefic i celou řadu seminářů a konferencí z této oblasti, mezi něž mj. patřil i seminář „7th LRI Members Workshop 2005“, který se konal ve dnech 16 a 17. listopadu 2005 v Bruselu. Po úvodním přehledu poslání LRI a role Cefic v této oblasti, včetně případné interakce se 7. rámcovým programem Evropské unie, byla podrobně diskutována odezva LRI na klíčové otázky jako jsou alternativní metody testování toxicity různých chemických látek, biomonitorování, vlivu endokrinních disruptorů na zdraví dětské populace, problémy bioakumulace a problematika persistentních organických polutantů (POPs). Diskutována byla i otázka hodnot pozadí stanovená s využitím tzv. biomarkerů chemické expozice – vybraných sledovaných látek a bilančního přehledu evropského výzkumu v oblasti životního prostředí v interiérech (IERIE – Inventory of European Research on the Indore Environment). Řadu dalších informací z této oblasti lze získat na internetové adrese <http://www.cefic-lri.org>.

Na tomto místě je jistě namístě poděkovat i Svazu chemického průmyslu České republiky a jmenovitě jeho prezidentovi, panu Ing. Pavlu Švarcovi, CSc. za jejich podporu, kterou poskytují časopisu Chemické Listy i Asociaci českých chemických společností v oblasti šíření informací týkajících se dopadu různých chemických látek na

životní prostředí a zdraví lidské populace. V souladu s aktivitami Cefic se i Svaz chemického průmyslu České republiky snaží při aktivním zastupování a prosazování zájmů chemického průmyslu a svých členů intenzivně podporovat, kromě rozvoje chemického průmyslu, i ochranu životního prostředí, bezpečnost provozů a vytváření vstřícného sociálního klima, bez něhož je další rozvoj v kterékoli oblasti mimořádně obtížný.

Autoři děkují Svazu chemického průmyslu České republiky, Svazu průmyslu a dopravy České republiky a Ministerstvu školství a kultury České republiky za finanční podporu účasti na semináři „7th LRI Members Workshop 2005“ v Bruselu ve dnech 16 a 17. listopadu 2005.

J. Barek^a and V. Janeček^b (^a *UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Charles University, Prague,* ^b *Association of Chemical Industry of the Czech Republic, Prague*): **Long-range Research Initiative – European Council for Chemical Industry (CEFIC) Supports Chemical Research**

Principal ideas and basic orientation of the initiative of the European Council for Chemical Industry (CEFIC) are described.

Česká společnost chemická
a redakce časopisu Chemické listy

děkují

Svazu chemického průmyslu České republiky
za účinnou podporu jejich aktivit.

ÚLOHA CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ VE ZVYŠOVÁNÍ BEZPEČNOSTI CHEMICKÝCH VÝROB

FRANTIŠEK KAŠTÁNEK a JIŘÍ HANIKA

*Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
Rozvojová 135, 165 00 Praha
kastanek@icpf.cas.cz*

Došlo 25.3.04, přijato 25.10.05.

Klíčová slova: chemické inženýrství, bezpečnost chemických výrob

Obsah

1. Úvod
2. Vývoj chemického inženýrství v minulém století
3. Aktuální výzvy pro chemické inženýrství
4. Zneškodňování a úprava odpadů, úprava procesů a jejich režimů k ochraně prostředí
5. Současné trendy v oblasti bezpečnosti chemických výrob
6. Analýza rizika
7. Aktivity v oboru zvyšování bezpečnosti chemických procesů v ČR
 - 7.1. Konference a sympozia
 - 7.2. Výuka na vysokých školách
8. Možnosti výzkumu předcházení ztrátám na Ústavu chemických procesů AV ČR
9. Závěr

1. Úvod

Zvyšování bezpečnosti chemických výrob je oborem, jehož význam roste. Pozornost mu věnují vedoucí pracovníci chemických podniků i veřejnost a nevládní aktivistické organizace. Tento obor je chápán především jako ochrana před haváriemi. České označení tohoto oboru se však ještě neustálilo. Při Evropské federaci chemického inženýrství je zřízena pracovní skupina „Loss prevention“, tento název je překládán jako „Předcházení ztrátám“. Český název plně nevystihuje zaměření a cíle oboru. Odráží především skutečnost, že každá havárie představuje pro výrobce významnou finanční a morální ztrátu. V současné době je cílem tohoto oboru nejen zabránit ztrátám, ale i ochránit zdraví občanů v okolí podniku a životní prostředí a vytvářet příznivý vztah mezi obyvateli a podnikem. V USA se problematice věnuje pracovní skupina s názvem

„Chemical Process Safety“, což je možné převést do češtiny jako „Bezpečnost chemických procesů“. Na některých vysokých školách je přednášen předmět s názvem „Safety Engineering“, což v češtině znamená „Bezpečnostní inženýrství“. Tento název by mohl být vhodným označením oboru, protože je analogický názvům Chemické inženýrství, Reaktorové inženýrství, Molekulové inženýrství. Který název se v českém jazyku ustálí, závisí asi hlavně na tom, pod jakým názvem bude tento obor vyučován na českých vysokých školách. Pod tímto názvem je obor vyučován na technických vysokých školách. Pro tuto práci bude tento termín používán jako pracovní označení oboru.

Zde je nutné poznamenat, že přesto, že hlavní pozornost oboru je soustředěna na havárie, které jsou i středem pozornosti sdělovacích prostředků, pojem „Bezpečnost chemických výrob“ musí být chápán širě. Druhým aspektem bezpečnosti výroby je vliv činnosti výroby na okolí a životní prostředí v běžném nehavarijním režimu, tj. úniky látek do ovzduší, např. i úniky pachových látek, úniky látek do vodních toků, obtěžování okolí hlukem, bezpečná likvidace všech odpadů a další problémy.

Cílem této práce je diskuse úlohy chemického inženýrství v zajištění bezpečnosti chemických výrob v širším smyslu a upozornit na výzkumné aktivity v Ústavu chemických procesů (ÚCHP) Akademie věd České republiky zaměřené na tento obor.

2. Vývoj chemického inženýrství v minulém století

Chemické inženýrství jako obor se dramaticky vyvíjelo již zhruba od 50. let minulého století. Původní a převratná koncepce tzv. jednotkových operací jasně vymezovala cíle tohoto oboru, který zcela nezastupitelným způsobem přispěl v první řadě k rozvoji petrochemického průmyslu, průmyslu získávání strategických surovin, potravinářského průmyslu a k masovému rozvoji farmaceutického průmyslu na bázi tradičních antibiotik. Jeho postupná metamorfóza od symbiózy poznatků empirické průmyslové chemie a chemického strojírenství na kvalitativně nový vědní obor logicky vyžadovala vybudování nezbytných teoretických základů pro poznání a kvantitativní popis transportních jevů spojených s přestupem hybnosti, hmoty a energie v jednofázových a vícefázových soustavách, tvůrčí aplikaci chemické termodynamiky a vybudování základů reakční kinetiky. Se vstupem počítačů do výzkumu a technické praxe vznikl obor matematického modelování chemických reaktorů, separačních technik a jiných procesů a aparátů chemického průmyslu obecně, s cílem optimalizovat jejich výkony a účinnosti, včetně teoretických základů jejich řízení. Široké zázemí vědních základů oboru otevřelo tak i další možnosti v mnoha interdisciplinárních oblastech jako je katalýza, koloidní vědy, spalovací procesy, elektrochemické inženýrství, polymerní technologie, speciální potravinářská výroba a produkce průmyslových enzymů, biotechnologie obecně a technologie ochrany životního prostředí.

V současnosti ideální platformu pro další produktivní aplikace chemického inženýrství v ostatních vědních a inženýrských disciplínách poskytuje zacílení chemického inženýrství na molekulární transformace a kvantitativní analýzy jednotlivých chemicko-technologických procesů na různých úrovních jejich realizace, dále pak postupné vybudování vědeckých základů a aplikace zejména v hraničních „bílých místech“ mezi jednotlivými vědními obory, které jsou v současné době nejvíce nadějnými prostory pro získání nových vědních poznatků. Příkladem jsou biotechnologie, hledání nových netradičních zdrojů energie, procesy v moderním farmaceutickém průmyslu, v environmentálním a biomedicínálním inženýrství.

3. Aktuální výzvy pro chemické inženýrství

Aplikovatelnost vědeckých základů chemického inženýrství ve většině vědních a technických oborů je typickým rysem této disciplíny. Všechny změny, kterými tento obor v posledních desetiletích prochází, umožňují pozitivně reagovat na měnící se potřeby průmyslu a dosahovat významných přínosů pro společnost. V současné době většina inženýrských problémů spojených s produkcí paliv na bázi ropy, tradičních potravinářských a farmaceutických produktů je v podstatě vyřešena. Petrochemie je komoditním průmyslovým odvětvím a problematika spojená s bývalým klasickým zaměřením chemických inženýrů na výpočty a optimalizace průmyslových zařízení s využitím experimentálního zázemí jednotlivých operací je již převážně záležitostí investorů a dodavatelských firem.

V případě, že se řeší výstavba nové jednotky, sleduje se především komplexní pohled optimalizace výroby jako celku ve vzájemných interakcích. Po vstupu ČR do EU bude pravděpodobně příležitostí výstavby nových chemických výroben v České republice ubývat. Firmy se však budou moci uplatnit při výstavbě nových výroben v rozvojových zemích, s využitím zkušeností z technologických aktivit v minulosti.

Klasické chemické inženýrství se stává uzavřeným oborem, nicméně, relevantní experimentální data pro optimalizace jednotlivých uzlů chemické výroby nejsou stále ještě často samozřejmá a budou žádaná, ale zdá se, že poptávka po nich je pouze příležitostná, i když badatelské problémy jsou stále otevřené. Stále ještě existují výzkumné a vývojové prostory pro řadu aplikací chemického inženýrství. Namátkou lze zmínit studium transportních jevů ve vícefázových systémech a jejich vlivu na konverzi a selektivitu chemických reakcí, studium fázových jevů za vysokých tlaků a nová řešení reaktorů pro vysoké tlaky a vysoké teploty, pracujících za super a supra kritických podmínek, např. na bázi superkritické vody nebo oxidu uhličitého. Dalším problémem je intenzifikace transportních jevů za zvláštních podmínek, chybí např. kvantitativní poznatky o míchání práškových směsí a jejich segregaci při jejich následném zpracování či použití, dále chybí např. termodynamické údaje nezbytné pro modelování pohybu a osudu kontaminantů v životním prostředí, nejsou dostateč-

ně věrohodné stavové rovnice pro těžké uhlovodíky a polymery, bylo by účelné doplnit znalosti o termodynamice aplikované na polymerní směsi, bylo by účelné doplnit znalosti o optimálních způsobech separace biomolekul, např. v pohyblivých adsorpčních vrstvách. Jinou oblastí je využití potenciálu počítačů. Je např. poptávka po nových algoritmech a strategiích pro optimalizaci procesů v chemickém a farmaceutickém průmyslu, pro modelování toku vysoce vazkých směsí a kaší, jsou stále nedostatečné poznatky o tvorbě a stabilitě pěnových vrstev a o mezifázových interakcích, morfologii a dynamice mezifázových povrchů, jsou žádané poznatky inženýrského netradičního řešení intenzifikace přestupu hmoty různým zařízením, otevřena je otázka využití plasmových technologií.

Aplikace chemického inženýrství v biologii

Jako jeden z rozhodujících trendů současného chemického inženýrství se ukazuje orientace na řešení jevů na mezifázových plochách, kdy cílem je porozumět procesům na mezifázových površích na molekulární úrovni, zejména v systému tuhá látka-tekutina, kde se starými představami o transportních jevech nelze zejména v biochemických aplikacích a nanotechnologiích vystačit (jde např. o studium mezifázových jevů a povrchových vlastností polymerů a biologických matic). Nové možnosti se otvírají obecně také v katalýze, kde je velmi perspektivní příprava strukturovaných katalyzátorů, v podstatě miniaturizovaných vysoce selektivních čipů.

Jestliže původní role chemického inženýrství v petrochemickém a obecně zpracovatelském průmyslu, na které se v minulosti etablovalo, přestává být dnes dominantní, dozrála doba kriticky přehodnotit cíle chemického inženýrství. Zdá se, že budoucnost chemického inženýrství je v pokračujících trendech směrem k větší diverzitě této disciplíny. Vývoj biologie jako molekulární vědy v posledních dvou dekadách poskytuje dnes přirozené spojení mezi biologií a chemickým inženýrstvím. Příležitosti aplikovat znalosti z problematiky molekulárních interakcí pro poznání a popis přeměn v biologických systémech a jejich přenos do řešení společenských aspektů technologické důležitosti jsou početné (např. biokatalýza, bioreaktorové inženýrství, ochrana životního prostředí, integrované mikrochemické systémy pro aplikace v oblasti získávání netradičních paliv a energií). Rýsují se tak čtyři základní pilíře chemického inženýrství: chemie, fyzika, matematika a biologie.

Tento trend potvrzuje i postupná orientace vědeckého a výukového zaměření chemicko-inženýrských pracovišť na významných vědeckých zahraničních centrech na aplikace mimo chemický průmysl, zejména na aplikace v biotechnologiích. Proces je označován jako „curriculum revitalization“. Často se mění i názvy pracovišť, např. na „chemické inženýrství a molekulárně biologické inženýrství“. Řešená tematika je orientována na ochranu životního prostředí, na vývoj nových zdrojů energie. Jsou sledovány procesy v mikroměřítku, v neposlední řadě vývoj směřuje k nanotechnologiím. Nanotechnologie jsou

považovány jako strategicky důležité pro Evropu a jsou brány jako nejdůležitější výzva pro vědecké pracovníky v nejbližších dekádách. Za nejslibnější se považují aplikace, inovace a aktivity v oblastech jako je zásobování a skladování energií, identifikace, měření a testování látek, aplikace a technologie výrobků v oblasti elektroniky, v bioanalýze. Zajímavé jsou metody cílené dopravy léčiv k orgánům, aplikace v robotice a protetice, obecně v oblasti tzv. „chytrých“ materiálů.

Aplikace v nanotechnologiích

V současné době se rozvíjí obor označovaný názvem „nanotechnologie“. Předpokládá se, že zvládnutí nanotechnologií a výroby nanomateriálů umožní rozšíření čistých technologií, redukci environmentálních dopadů a obecně, že zcela rozhodujícím způsobem přispějí ke zvýšení a udržení vysoké kvality života v nejbližší budoucnosti.

Je možno namítnout, že chemické inženýrství v jeho klasickém pojetí by nemělo šanci hrát významnější úlohu v tomto trendu. Teoretické vybavení současného chemického inženýrství, jeho příklon k řešení základů chemických procesů na molekulární úrovni, k biochemické problematice a ochraně životního prostředí, jistě umožní zapojit se tvůrčím způsobem i v oblasti nanotechnologií, kde zejména reaktorové inženýrství svým přístupem řešení problematiky na molekulární úrovni a povrchových fenoménů nalezne jistě žádané uplatnění i zde. Řešení transportních jevů na úrovni nanočástic pak představuje pro chemické inženýrství jednu z možností jeho dalšího směřování. Nicméně jeho úloha proniknout plně do této problematiky bude jistě nesnadná.

Zaměření chemického inženýrství na biotechnologie, chápeme-li biotechnologii jako integrované použití chemického inženýrství a biologických věd za katalytického působení biokatalyzátorů, má jeden specifický rys. Moderní biotechnologie je dnes orientovaná na vývoj a výrobu vysoce cenově lukrativních výrobků v relativně malých množstvích, perspektivně s využíváním geneticky modifikovaných mikroorganismů (GMO). V těchto výrobcích jsou přínosy plynoucí z efektivních chemicko-inženýrských řešení překryty vysokou cenou výrobků. Zda je jejich příprava řešena chemicko-inženýrsky dobře či nikoliv, může pak být i podružné.

Uplatnění separačních technik v nových procesech

Při vývoji procesů nelze opominout značné zkušenosti chemického inženýrství v oblasti separačních technik, katalýzy a povrchových jevů. V poslední době se světový trend ubírá směrem k vývoji reaktivně-separačních procesů, integrujících reakční soustavu a separační zařízení do jednoho sofistikovaného aparátu. Vývoj směřuje také k integrovaným procesním jednotkám se strukturovanými elementy¹.

Ve vstupu chemického inženýrství do biotechnologií budou žádána především nová sofistikovaná řešení, např.

separace na bázi využívání membránových technologií, bioseparací, elektroforézy a selektivních adsorpcí s cílem další miniaturizace zařízení. Rozhodující pro další rozvoj biochemického inženýrství bude podíl chemického inženýrství v oblastech proteinového inženýrství, biokatalýzy spojené s řešením problematiky chemických vlastností povrchu biokatalyzátoru a strukturou nukleačních míst, techniky „lab-on chip“, apod.

4. Zneškodňování a úprava odpadů, úprava procesů a jejich režimů k ochraně prostředí

V posledních letech je patrný vstup chemického inženýrství i do problematiky technologií spojených se zachycováním a likvidací nebezpečných odpadů (nové separační metody na bázi adsorpce a extrakce, netradiční separační a desorpční metody, reakční kinetika rozkladných reakcí, výzkum termodynamických vlastností komplexních směsí polutantů, apod.). Možnosti vstupu chemického inženýrství do této oblasti jsou značné. Jestliže však společnost nepřijme skutečnost, že vedlejším „výrobkem“ je i čistá voda, čistý vzduch a čistá půda, pak finanční injekce do této orientace budou omezené. Navíc, se vstupem České republiky do EU poptávka po národních řešeních zřejmě rychle odpadne a podniky se budou orientovat na nákup techniky na mezinárodním trhu.

Omezování vzniku odpadů

V budoucnosti se dá očekávat, že ochrana životního prostředí bude vycházet, spíše než z instalace koncových technologií (řešení *end-of-pipe*) ze zavedení úprav vlastního technologického režimu, technologických postupů a sledu operací, jimiž je možné vznik nebezpečných látek minimalizovat. Zkušenosti chemického inženýrství budou jistě v tomto procesu nezastupitelným způsobem využitelné. Jsou to zejména zkušenosti s optimalizací sledu jednotlivých uzlů, metodami optimalizace separačních zařízení a reaktorů využívající znalosti reakční kinetiky, zkušenosti z práce s mikroemulzí a použitím povrchově aktivních látek jako náhrady nebezpečných rozpouštědel, atd.

Kombinace moderních separačních a destrukčních metod s biochemickými postupy (biodegradace) pak představuje nové možnosti v orientaci chemického inženýrství ve zpracování a likvidaci odpadních proudů.

Jak je patrné z trendu vývoje chemického inženýrství jako disciplíny a nezastupitelného nástroje pro zvládnutí procesů chemického průmyslu v minulosti, kdy konečným cílem vždy bylo a je uspokojování a zvýšení kvality životních potřeb společnosti, jeho nová současná úloha jako samostatného vědního oboru je nepochybně vstoupit i jako teoretický základ, umožňující kvantifikace a matematické modelování do oblastí bioinženýrství, molekulárních biotechnologií, environmentálních technologií, případně do vybraných oblastí nanotechnologií.

5. Současné trendy v oblasti bezpečnosti chemických výroby

Péče o životní prostředí musí být nesporně v souladu s opatřeními k zábraně možných úniků látek do životního prostředí v důsledku havárií, s ochranou zdraví na pracovišti i ochranou okolí před účinky výroby. Další oblastí ochrany je ochrana při využívání výrobků.

Ze zpracování informačních zdrojů a posouzením náplní činností výzkumných pracovišť a ze zpráv z průmyslu, lze vystopovat současné zaměření tohoto oboru, které je dost široké. V následujícím přehledu jsou uvedena některá aktuální témata.

Přehled vybraných, teoreticky a experimentálně řešených problémů:

- metody testování a posuzování tepelné stability substancí a směsí,
- teorie tepelných explozí (odpadní plyny s podílem organických látek),
- výzkum a posuzování „výjimečných“ pracovních podmínek (zakolísání tlaku a teplot),
- LCA (Live Cycle Analysis) analýza životního cyklu výrobku,
- čistá produkce, (změny reakční cesty při výrobě, náhrady rozpouštědel),
- jevy při spalování směsí uhlovodíků za zvýšených teplot a tlaků, spalování plynů s organickými látkami (vznik toxických produktů, např. dioxinů),
- analýzy možných explozí hořlavých látek v chemickém průmyslu, i při jejich skladování, převozu,
- tepelné charakteristiky směsí za přítomnosti organických peroxidů, vliv stopových nečistot na reakční rychlosti,
- externí dopady (modelování atmosférické disperze nebezpečných emisí),
- mikrokolorimetry pro charakterizaci rychlých exothermních reakcí v kapalinách,
- nové typy víceúčelových mikrokolorimetrů pro reakční kalorimetrii,
- minimální zápalné teploty pro průmyslové mraky prachů (při mletí, sušení, a pod.),
- dynamické vlastnosti systémů s chemickou reakcí (najíždění, odstavování procesů).

Většina starších i současných prací je stále zaměřena na identifikaci mimořádných situací v chemickém průmyslu (hazard identification), přičemž je upozorňováno na význačné havárie (Flixborough, Seveso, Bhopal, Toulouse, apod.). Je skutečností, že běžných problémů omezeného dopadu je v chemických provozech řada. Skutečně velkých katastrof je naštěstí relativně málo. Tato problematika je však předmětem zájmu nejen odborné, ale i laické veřejnosti a médií a stává se tak nepřímou vysoce společensky zajímavou (má negativní vliv na zdraví populace, život-

ní prostředí a zejména dochází k významným ekonomickým ztrátám). Velké havárie mají významný vliv na vztah veřejnosti k chemickému průmyslu.

6. Analýza rizika

Pod vlivem havárií, ke kterým ve světě došlo, byla zavedena legislativa spojená s administrativními zásahy, jejich součástí je i zhodnocení možných rizik. Výsledky jsou schvalovány i odpovídajícími správními orgány (hygienou, požárníky, apod.). Odborná pozornost je zaměřena na metody posuzování nebezpečnosti a rizik (hazard and risk assessment), metody identifikace a prevence možných rizik (risk management).

Pro analýzu rizik jsou vyvíjeny i expertní systémy, v poslední době zahrnující i posouzení ekologických rizik (Environmental Impact Assessment, EIA). Součástí zajištění „bezpečnosti chemických výroby“ (loss prevention) se stala i strategie minimalizace produkce odpadů, bezpečné likvidace odpadů (environmentální management) a metody čistší produkce. Je propagován integrovaný manažerský systém bezpečnosti, ochrany zdraví a životního prostředí (Integrated Safety, Health and Environment, tzv. systém SHE). Hlavním problémem posuzování SHE je však často nedostatek údajů o chemických vlastnostech a chování látek během daného procesu, včetně jejich možných interakcí.

Z kritického posouzení dostupných pramenů lze dedukovat, že je nemožné předložit návrh technologie, který by maximalizoval bezpečnost (tj. minimalizoval rizika) a současně minimalizoval náklady. Jde přitom i o náklady, které vstupují do cenové analýzy nepřímou: změnou pracovních podmínek, resp. zdrojů surovin za účelem zvýšení bezpečnosti, mohou výrazně stoupnout celospolečenské náklady, vyplývající z tzv. analýzy životního cyklu jednotlivých komodit (Life Cycle Assessment, LCA). V České republice jsou organizace provádějící jak analýzu vlivu výroby na životní prostředí (Environmental Impact Assessment, tzv. EIA), tak organizace vyhodnocující životní cyklus výrobku, LCA. Postup provádění analýzy rizika je určen zákonem. Analýza je pak posuzována např. v rámci Ministerstva životního prostředí. Lze se však domnívat, že relevantní podklady pro realistické posuzování a identifikace potenciálních rizik při realizaci konkrétních procesů jsou zcela nedostatečné a posuzování probíhá bez přiměřené podpory vědních poznatků, které jsou obvykle nedostupné. Aktuálním problémem je tedy získávání dat, a to v celosvětovém měřítku.

7. Aktivity v oboru zvyšování bezpečnosti chemických procesů v ČR

7.1. Konference a sympozia

Obrovský rozmach chemického průmyslu v posledních desetiletích byl spojen s růstem určitých rizik poško-

zení majetku, životního prostředí a zdraví. Úsilí v oblasti prevence ztrát vedlo k založení „Center for Chemical Process Safety“ při AICHE. U nás již desítky let pracuje příslušná odborná skupina při České společnosti chemického inženýrství a rovněž Česká společnost průmyslové chemie svými akcemi podporuje dialog v oboru bezpečnosti chemických procesů a předcházení škodám a ztrátám. Obě společnosti jsou aktivní zejména v rámci pořádání specializovaných akcí v rámci národních a mezinárodních kongresů CHISA, pravidelných konferencí APROCHEM. Dalším dobrým příkladem je Konference o bezpečnosti v chemickém průmyslu, Ústí nad Labem v roce 2003 a 2005. Na konferencích byly předneseny příspěvky z tohoto oboru jak z vysokých škol, tak z průmyslu a dokumentují i odborný zájem průmyslu (např. koncern Unipetrol, Spolana a.s. Neratovice, Spolchemie Ústí nad Labem, BC-MCHZ Ostrava). Takové odborné akce jsou nepochybně velmi dobrou příležitostí pro výměnu zkušeností z oboru analýzy rizik, výměně poznatků z oblasti legislativy a praktických zkušeností při prevenci a zvládnutí průmyslových havárií. Významnou akcí, která proběhla v Praze v květnu 2004, bylo mezinárodní symposium Loss Prevention and Safety Promotion 2004, které bylo jedním z impulsů zvyšování zájmu o problémy bezpečnosti chemických výrob.

7.2. Výuka na vysokých školách

Programy věnované bezpečnosti práce se přednášejí v magisterském a bakalářském studiu na řadě českých vysokých škol, např. na VŠCHT Praha, na Univerzitě Pardubice, VŠB-TU Ostrava, VUT Brno). Např. na Ústavu organické technologie VŠCHT Praha je výuka zajišťována kolektivem vedeným prof. J. Horákem, základem jsou zkušenosti kolektivu především z reaktorového inženýrství a matematického modelování chemických reaktorů z hlediska jejich bezpečného provozu. K rozvoji oboru u nás dále velmi přispěl prof. F. Babinec z VUT Brno, který má rozsáhlé praktické zkušenosti s analýzou rizika získané spoluprací s chemickými podniky. Další kolektiv zaměřený na tento obor je kolektiv vedený prof. P. Danhelkou z VŠB-TU Ostrava. Další pracovní skupina, která se věnuje oboru bezpečnosti chemických výrob pracuje na Ústavu energetických materiálů Univerzity Pardubice (Ing. Ferjenčík a doc. Janovský).

Je nesporné, že při řešení problematiky, kterou lze též vyjádřit jako teorie zajištění bezpečnosti („loss prevention science“), je nutno získat nové poznatky o vlastnostech a chování látek v reálných situacích a syntetizovat řadu poznatků, ke kterým byl a je cílen chemicko-inženýrský výzkum. Je nutné takové poznatky využívat, přičemž prohlubujícím se trendem v rozvoji současného chemického inženýrství by měl být bezesporu též hlubší příklon k problematice spojené s aplikací a syntézou operačních procedur, ovlivňujících bezpečnost a ztráty. Řešení prevence ztrát představuje nesporný společenský přínos a v souvislosti i s rychlým rozvojem nových technologií (biotechnologie, nanotechnologie) též možnost získání nových vědních poznatků.

8. Možnosti výzkumu předcházení ztrátám na ÚCHP AV ČR

Ústav chemických procesů AV ČR (viz <http://icpf.cas.cz>) má jako jednu z významných složek výzkumu vývoj metod zvyšování bezpečnosti chemických výrob. Pojem bezpečnost chemických výrob je v této výzkumné činnosti pojímán v širším smyslu, tj. není zaměřen jen na snížení pravděpodobnosti havárií, ale i na snižování vlivu výroben na životní prostředí v bezporuchovém provozu. Jsou tedy sledovány procesy bezpečné likvidace plynných, kapalných i pevných odpadních proudů, jsou vyvíjeny procesy bezpečné likvidace nebezpečných odpadů a nebezpečných vedlejších produktů chemických výrob.

Za hlavní cíl první etapy výzkumu v této oblasti lze považovat využití chemicko-inženýrských a chemických zkušeností vědeckých pracovníků ústavu k základnímu i aplikovanému výzkumu v oblasti prevence ztrát a bezpečnosti v chemickém průmyslu, zejména z komplexního hlediska potřeb ochrany zdraví lidí a ochrany životního prostředí. Ústav chemických procesů AV se, jako jediný chemicko-inženýrský ústav AV ČR, v současnosti výrazně orientuje i na nové trendy v chemickém inženýrství a na problematiku bezpečnosti chemických procesů. Při řešení se velice příznivě uplatní složení komplexních řešitelských týmů ústavu, v nichž jsou zastoupeni jak chemičtí inženýři, tak chemici.

V Ústavu chemických procesů AV ČR bude dále rozvíjen program výzkumné činnosti v tomto směru, v návaznosti na zde již řešenou problematiku transportních jevů, difuzních procesů, reaktorového inženýrství, katalýzy, chemické termodynamiky, bioinženýrství a environmentálního inženýrství. V následujícím přehledu uvádíme některé vybrané projekty, které se týkají bezpečnosti při vedení konkrétních procesů zaměřených na ochranu životního prostředí a procesů k likvidaci problematických látek a odpadů, tedy procesů, které přímo nebo nepřímo přispívají k tvorbě nástrojů, využitelných při ochraně životního prostředí:

Vývoj katalytických procesů pro likvidaci persistentních látek, např. oxidace chlorovaných uhlovodíků

- získávání dat pro návrh reaktoru, včetně vývoje metod zvětšování měřítka reaktorů pro zajištění bezpečného průběhu katalytických procesů, měření přestupu tepla, identifikace horkých zón v reaktorech,
- vývoj vybraných typů katalyzátorů s prodlouženou životností a vysokou katalytickou aktivitou,
- zjišťování limitních koncentrací organických látek v plynné fázi v odpadních plynech po aplikaci katalytické oxidace polutantů.

Studium rozkladných reakcí organických látek sorbovaných na tuhých porézních nosičích v pevném loži reaktoru za teplot do 600 °C v inertním a oxidačním prostředí

- sledování a identifikace toxických meziproduktů,
- stanovení maximálních koncentrací vybraných orga-

nických látek, např. vícejaderných aromátů, dehtů a dehtofenolů na výstupu z reaktoru.

Studium reakčních systémů v soustavě kapalina-kapalina a kapalina-tuhé částice pro snížení koncentrace nebezpečných látek v průmyslových odpadech

- reakce chlorovaných a polychlorovaných uhlovodíků v alkalickém prostředí za zvýšených teplot a tlaků v kapalně fázi s polyethylenglykolem a částicemi elementárních alkalických kovů,
- reduktivní dehydrohalogenace nebezpečných halogenovaných a polyhalogenovaných látek ve vodní fázi (alifatické chlorované uhlovodíky, polychlorované difenyly, polybromované difenyletery) na bimetalických katalyzátorech typu Pd/Fe.

Vliv parametrů spalovacího procesu na snížení koncentrace toxických produktů sorbovaných na částice úletu při spalování vybraných toxických odpadů

- vliv teploty na složení odplynů při spalování (incineraci) chlorovaných a polychlorovaných látek,
- vliv přísadky reakčních aditiv na účinnost procesu.

Vliv fyzikálně-chemických charakteristik ultrajemných částic elektrárenských popílků jako reakčních aditiv do nových typů stavebních hmot (geopolymérů) na rychlost reakcí v tuhé fázi a na bezpečnost práce, solidifikace a stabilizace nebezpečných odpadů.

Monitorování a modelování rozptylu sloučenin toxických kovů a aerosolů, např. ze spaloven toxických odpadů po vstupu do ovzduší

- studium přípravy a fyzikálně-chemických vlastností vybraných anorganických nanočástic a studium jejich perzistence a reaktivity v životním prostředí.

Získávání teoretických údajů pro vývoj senzorů

- studium přestupu hmoty mezi tuhými látkami s gelovou strukturou s cílem využití údajů pro vývoj biosenzorů pro detekce vybraných kontaminantů v životním prostředí,
- studium přípravy nanočástic vybraných materiálů a jejich řízené nanosení na mezifázové povrchy s cílem získání podkladů pro vývoj selektivních senzorů.

Nové typy bioreaktorů pro anaerobní a aerobní biodegradace nebezpečných chlorovaných a polychlorovaných organických látek

9. Závěr

Na příkladech bylo uvedeno, jak lze využít zázemí a zkušeností odborníků při snaze zvyšovat bezpečnost chemických výroby s využitím exaktních principů chemického inženýrství.

Soubor projektů výzkumu zaměřených na bezpečnost chemických výroby a prevenci ztrát je souborem otevřeným a bude modifikován a rozšiřován i podle potřeb výrobní sféry. Dá se očekávat, že v některých oborech poroste váha rychlého uvedení chemických (resp. biochemických) výrobních na trh (*time-to-market*), které bude též vyžadovat relevantní procedury zajištění procesní bezpečnosti. Z tohoto hlediska budou též posuzovány investice a technologie importované ze zahraničí. Vlastnictví racionálních dat představuje značnou výzvu pro vědeckou činnost v tomto směru (znalosti kinetiky potenciálně nebezpečných reakcí, tepelné stability organických látek, jejich chování při extrémních procesních situacích a zvládnutí bezpečnosti při zvětšování měřítka, např.). Tyto údaje budou jistě žádány při identifikaci rizika procesu a při sestavování koncepce technické bezpečnosti. V tomto směru lze mj. spatřovat i potenciální konzultační sílu ÚCHP AV Praha.

Ústav chemických procesů AV ČR uvítá každý zájem průmyslové sféry o spolupráci v tomto směru.

LITERATURA

1. Hanika J.: Chem. Listy 99, 281 (2005).

F. Kaštánek and J. Hanika (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **The Role of Chemical Engineering in Enhancement of Chemical Process Safety**

An application of findings and methods of chemical engineering to improvement of chemical process safety and loss prevention is discussed. Current trends in chemical engineering are discussed with respect to a challenge for chemical engineers in an effort to improve chemical process safety. The characteristics and the state of the art in the Czech Republic are presented. The paper brings information on research of chemical process safety in the Institute of Chemical Process Fundamentals of the Academy of Sciences of the Czech Republic with an accent on safe disposal of persistent organic pollutants, such as polychlorinated biphenyls.

NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

DOPORUČENÍ IUPAC

Nomenclature for Rotaxanes

Expanded definitions of rotaxanes, their components, and other terms concerning rotaxanes are given. The classification of rotaxanes and nomenclature principles for naming different types of rotaxanes are described and illustrated with examples. Recommendations are provided for unambiguous description of rotaxane isomerism with special descriptors that include information about position and orientation of rotaxane components.

This document includes the following main parts:

1. Definitions of terms used in rotaxanes:
 - a. rotaxane itself,
 - b. rotaxane components,
 - i. threading component and linear section,
 - ii. macrocyclic component and threadable ring,
 - c. molecular shuttles and recognition sites.
2. History of the nomenclature of rotaxanes.
3. Classification of rotaxane types.
4. Generic name format for rotaxanes.
5. Types of rotaxane isomerism and description of the location of simple macrocyclic components at different linear sections of a complex threading component and location of simple threading components in macrocyclic components with several threadable rings.
6. Types and specification of rotaxane stereoisomerism orientation of rotaxane components in relation to each other.
7. Examples of rotaxanes and recommended names.

Otiskujeme synopsi názvoslovného návrhu z oboru organické chemie, který byl připraven divizí IUPAC pro chemické názvosloví a reprezentaci struktur. Návrh je nyní určen k posouzení a kritice chemické veřejnosti. Zájemci o bližší informace či o text návrhu se mohou obrátit na adresu Národního střediska IUPAC v České republice:

Ing. Jaroslav Kahovec, CSc.
Ústav makromolekulární chemie AV ČR
Heyrovského nám. 2,
162 06 Praha 6
tel. 296 809 322, fax 296 809 410,
e-mail kah@imc.cas.cz

Návrh je též vystaven na webové stránce IUPAC na adrese <http://www.iupac.org/reports/provisional/index.html>
Připomínky k návrhu je třeba zaslat do 30. dubna 2006 na adresu:

Dr. Andrey Yerin
Advanced Chemistry Development
ul. Akademika Bakuleva 6
RF-117513 Moskva, Rusko
e-mail: erin@acdlabs.ru

OSOBNÍ ZPRÁVY

Přání k narozeninám

Pan docent Jiří Volke (PhMr., RNDr, DrSc.) se narodil na svátek sv. Matěje, tedy 24. února (to se dobře pamatuje) před osmdesáti lety. Jakožto rodilý Západočech má rád Plzeň a Klatovy, kde strávil dětství. Protože ale po otci zdědil lásku k farmacii, vystudoval napřed tento obor, aby pak pokračoval v chemii fyzikální, organické a analytické. Jakožto přímý žák profesora Heyrovského je spoluzakladatelem nejen bývalého Polarografického ústavu (nyní Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského), ale i české a světové organické a farmaceutické elektrochemie. Máme radost, že stále pravidelně dochází jako emeritní vědec do našeho ústavu a do svého týmu, který založil a dlouhá léta vedl, a je pro nás přínosem, když s ním můžeme něco odborně prokonzultovat nebo se s ním podělit o novinky. Stále působí jako recenzent, oponent diplomových a dizertačních prací či jako zkoušející u státnic.

Jinak ale – kdo ho zná, tak to ví – je to chodící encyklopedie – těžko člověk najde téma, o němž by si s ním nemohl popovídat. Zejména v oblasti historie, literatury a jazyků (včetně jazykovědy) je jako doma. Co se němčiny týče, mohl by přednášet na Filosofické fakultě germanistiku, a to nejen jazyk, ale i realie. Možná právě tento cit k psanému (a tištěnému) slovu způsobil, že už několik desetiletí (nejméně tři, ale nejspíš více) je redaktorem Chemických listů a o existenci a rozvoj tohoto časopisu má veliké zásluhy.

Pan docent je dlouholetý milovník a znalec psů (a současně shovívavý majitel kocoura, o němž má vždy v zásobě několik příhod). Nejlepší jsou však jeho poučné historicky ze života. Když jsme někdy pohromadě v laboratoři, zasvítí mu jiskřičky vtipu z očí a začne povídat, co se mu přihodilo. Třeba na téma protekce: Celý život chodil k jednomu výbornému zubaři, který se v průběhu let stal profesorem na lékařské fakultě. Moc si

to vždycky pochvaloval, ale jednou té protekce přece jen poněkud litoval, když “od známosti“ posloužil jako objekt studentům při praktikách ...

V posledním desetiletí nám byla vzorem jeho neokázalá obětavost, vytrvalost a vnitřní síla, s níž řadu let pečoval o svoji manželku. Nejen ve škole elektrochemie, ale i ve škole života se toho dá od něj hodně naučit.

Pro svůj velký vědecký a pedagogický přínos v oblasti organické a farmaceutické elektrochemie a pro svou neúnavnou redakční činnost byl nyní oceněn Čestným členstvím v České chemické společnosti. A protože toto narozeninové přání píšu i za kolegy a přátele, tak všichni mnohokrát gratulujeme a přejeme do dalších let ještě hodně příjemných chvil jak u nás v laboratoři, tak i uprostřed rodiny.

Jiří Ludvík

Ohlédnutí za profesorem Jaroslavem Číhalíkem

V sobotu 24. prosince 2005 ve věku 81 let opustil naše řady prof. RNDr. Jaroslav Číhalík, CSc., dlouholetý zaměstnanec Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, jehož jméno je neoddělitelně spjato s výukou životního prostředí na této fakultě. Detailní hodnocení jeho odborné i pedagogické činnosti (viz Chem. Listy 93, 717 (1999)) nemůže plně vystihnout jeho základní rys – nezměrné zánícení pro pedagogickou práci, výjimečně přátelský vztah ke studentům a nadšení pro vše, co souviselo s jeho prací, která byla jeho celoživotním posláním a koníčkem. Jistě můžeme říci za všechny jeho spolupracovníky i studenty: Pane profesore, měli jsme Vás rádi a budeme na Vás vzpomínat.

Jiří Barek a Lída Mašlaňová



Invited Lecture Series

Topic: Virology

Influenza: Where to From Here?

Recently, the detection of avian influenza strains in Southeast Asia, the Netherlands, Turkey and other areas of the world has created concern for the potential of pandemic influenza infections. The recent documentation that H5N1 influenza strains with increased attendant mortality has created ever increasing concern worldwide for the potential of pandemic influenza. While human-to-human transmission has not been well documented, at least at the present time, the potential for mutation has caused public health officials worldwide to reconsider pandemic influenza strategies. Importantly, the neuraminidase inhibitors have significant activity in cell culture against the H5N1 influenza strains.

Speaker: Professor Richard J. Whitley

Department of Pediatrics, University of Alabama,
Birmingham, USA

ÚOCHB AV ČR

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR
Flemingovo nám. 2, Praha 6

Lecture Hall 10:00 am

information: stara@uochb.cas.cz

Asociace českých chemických společností
a Asociácia slovenských chemických
a farmaceutických spoločností
ve spolupráci se společností

Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s.

a

Univerzitou J. E. Purkyně v Ústí nad Labem
pořádají

58. Sjezd chemických společností

4.–8. září 2006, Ústí nad Labem



Odborný program proběhne v následujících sekcích:

1. Analytická a fyzikální chemie
2. Anorganická a materiálová chemie
3. Organická a farmaceutická chemie
4. Petrochemie a polymery
5. Výuka, informatika a historie chemie
6. Chemie životního prostředí
7. Chemie potravin a biotechnologie
8. Průmyslová chemie – CHEMPROGRESS

Temíny:

Přihlášení příspěvků (vč. krátkého abstraktu)	18.2.2006
Oznámení o přijetí	13.3.2006
Druhý oběžník na webu	18.3.2006
Registrace za standardní poplatek	30.4.2006
Zaslání abstraktu pro sborník	15.5.2006

Sjezd se koná v Ústí nad Labem, významném středisku českého chemického průmyslu v roce, kdy Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s., oslaví 150. výročí svého založení. Koná se také v roce, kdy časopis České společnosti chemické, „Chemické listy“, vydají svůj řádný stý ročník. A v neposlední řadě je konání sjezdu v Ústí n. L. i reflexí toho, že na Univerzitě Jana Evangelisty Purkyně byla nově zřízena Přírodovědecká fakulta, teprve druhá v Čechách, a byla tak posílena i pozice chemických oborů v regionu.

Kontakt pro zaregistrované účastníky: info@orgit.cz

Adresa pro písemný styk: Česká společnost chemická,
Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1

Další informace na adrese: <http://www.sci.ujep.cz/sjezd>

OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	89	EDITORIAL	89
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Elektroanalýza s bismutovými elektrodami	90	Electroanalysis with Bismuth Electrodes: State of the Art and Future Prospects	90
I. Švancara a K. Vyřas		I. Švancara and K. Vyřas	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Metodika analytického stanovení stabilizátoru Uvinul 4050H v polypropylenové matici Makrostab UV 2026	114	A Method of Analytical Determination of Uvinul 4050H Stabilizer in Polypropylene Masterbatch Makrostab UV 2026	114
J. Rotschová a J. Strnadová		J. Rotschová and J. Strnadová	
Biodegradácia benzénu baktériami octového kvasenia v biofiltru	118	Biodegradation of Benzene by Acetic Acid Bacteria in Biofilter	118
V. Bilská, S. Feriancová a J. Grones		V. Bilská, S. Feriancová, and J. Grones	
CENA SHIMADZU		SHIMADZU PRIZE	
Miniaturizované ampérometrické detektory pro HPLC a kapilární zónovou elektroforézu	124	Miniaturized Amperometric Detectors for HPLC and Capillary Zone Electrophoresis	124
K. Pecková, V. Mocko, F. Opekar, G. M. Swain, J. Zima a J. Barek		K. Pecková, V. Mocko, F. Opekar, G. M. Swain, J. Zima, and J. Barek	
Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie	133	New Electrolytes Not Only for Chemical Power Sources	133
J. Reiter, J. Vondrák, J. Velická a Z. Mička		J. Reiter, J. Vondrák, J. Velická, and Z. Mička	
Experimentální studium chování cyklických uhlovlků při pyrolýze	140	Experimental Study the Cyclic Hydrocarbons Behaviour During Pyrolysis	140
L. Starkbaumová		L. Starkbaumová	
CHEMICKÝ PRŮMYSL		CHEMICAL INDUSTRY	
Long-range Research Initiative – Evropský chemický průmysl podporuje chemický výzkum	148	Long-range Research Initiative – European Council for Chemical Industry (CEFIC) Supports Chemical Research	148
J. Barek a V. Janeček		J. Barek and V. Janeček	
Úloha chemického inženýrství ve zvyšování bezpečnosti chemických výro	150	The Role of Chemical Engineering in Enhancement of Chemical Process Safety	150
F. Kaštánek a J. Hanika		F. Kaštánek and J. Hanika	
NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE	156	NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY	156
OSOBNÍ ZPRÁVY	157	PERSONAL NEWS	157

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 100 (2006), čís./no. 2 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 130, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 116 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hettflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvička (USA), L. Opletal (Hradec Králové) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/ MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vsch.cz> • TISK: Česká Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2004 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plně předplatné 2006 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2006 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 27.1.2006.