Chemické Listy

Referát

www.chemicke-listy.cz

ELEKTROANALÝZA S UHLÍKOVÝMI PASTOVÝMI ELEKTRODAMI: OHLÉDNUTÍ ZA VĚDECKO-VÝZKUMNÝMI AKTIVITAMI ELEKTROANALYTICKÉ SKUPINY V PARDUBICÍCH

Tento příspěvek je věnován prof. RNDr. Jiřímu Barkovi, CSc. ku příležitosti jeho významného životního jubilea – 75. narozenin.

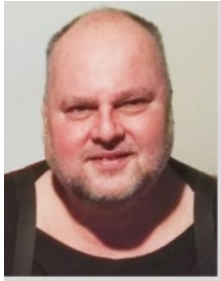
Ivan Švancara a Milan Sýs

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika
Ivan.Svancara@upce.cz

Došlo 25.7.24, přijato 10.9.24.

V tomto článku je podán retrospektivní pohled na vědecko-výzkumné aktivity elektroanalytické skupiny na Univerzitě Pardubice (UPCE) a nabízí stručný přehled o vývoji, postupujících pracích a významných počinech při elektrochemických měřeních s uhlíkovými pastovými elektrodami (CPE). V samém úvodu je nastíněna historie oboru a jeho současný stav v globálním pohledu, poté jsou shrnuty výzkumné aktivity s CPE a příbuznými konfiguracemi v bývalém Československu a pozdější České republice s uvedením příslušných publikací. Úvodní část uzavírá historický přehled činnosti elektroanalytické skupiny na UPCE, charakterizující jednotlivá časová období s CPE od poloviny 80. let až do současnosti s poukázáním na nejvýznamnější práce a související publikace. Pilotní část textu nabízí pět různých příkladů, které prezentují některá klíčová témata, díky nimž je elektroanalýza na UPCE známá a zároveň příznačná. Jmenovitě jsou uvedeny, přehledně komentovány a na vybraných obrázcích ilustrovány a) směsi uhlíkových past s atypickými pojivy na bázi kapalných esterů, b) extraktivní akumulace do nitra uhlíkové pasty a stanovení jodu, c) stripping voltametrická metoda ke stanovení iontů Ag^+ na CPE s mimořádnou analytickou výkonností, d) uhlíkové pasty jako substráty pro povlaky rtuti, zlata, bismutu a antimonu a e) nedávné aplikace CPE, jež byly připraveny z uhlíkatých materiálů přírodního původu.

Klíčová slova: uhlíkové pastové elektrody, elektroanalýza, retrospektivní přehled, Univerzita Pardubice



Prof. Ing. Ivan Švancara, Dr. *(*1964) je profesorem analytické chemie. Celou kariéru působí na Katedře analytické chemie Fakulty chemicko-technologické na Univerzitě Pardubice. Jeho hlavní výzkumné aktivity zahrnují vývoj a aplikace nových typů elektrod a senzorů v anorganické, environmentální a klinické (bio)analýze, se zvláštním zaměřením na uhlíkové pasty, elektrody na bázi bismutu a další příbuzné konfigurace. Publikoval na 200 vědeckých prací (z toho 130 článků evidovaných ve Web of Science), je spoluautorem 7 kapitol v knihách, hlavním autorem monografie Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes (CRC Press, 2012) a prezentoval asi 250 konferenčních příspěvků. Uvedené aktivity odráží cca 5800 citací a H-index = 41. Letos prof. Švancara obdržel cenu firmy Metrohm za celoživotní přínos k rozvoji elektroanalytické chemie.*

Ing. Milan Sýs, Ph.D. *(*1986) je vědeckým pracovníkem na Katedře analytické chemie Fakulty chemicko-technologické na Univerzitě Pardubice. Jeho výzkumným zaměřením jsou elektrochemie a biochemie, se zaměřením na vývoj nových elektroanalytických metod využívajících alternativní uhlíkaté elektrodové materiály a enzymové biosenzory v potravinářské, farmaceutické a klinické analýze. Kromě toho se Dr. Sýs zabývá studiem umělých enzymů a jejich úlohou pro bio-remediaci organických polutantů. Je autorem nebo spoluautorem 57 vědeckých prací evidovaných ve Web of Science, prezentoval na 50 konferenčních příspěvků. Velká většina publikačních výstupů a prezentací vycházela ze spolupráce s institucemi v ČR i v zahraničí, přičemž uvedené vědecko-výzkumné aktivity odráží cca 280 citací a aktuální H-index = 11.*

Úvod

Uhlíkové pastové elektrody ve světě

Letos tomu bude 66 let, co tzv. uhlíkové pastové elektrody spatřily světlo světa, kdy Adams v roce 1958 uveřejnil krátkou zprávu[1] o objevu dosud neznámého druhu uhlíkové elektrody, jejíž materiál nebyl kompaktní, ale tvořila jej měkká směs grafitového prášku s kapalným organickým pojivem – trefně nazvaná „uhlíková pasta“ a příslušná sestava ve vhodném pouzdře pak „uhlíková pastová elektroda“ (CPE, z angl. Carbon Paste Electrode[1,2]).

Po počátečním seznamování se s vlastnostmi a chováním nového typu elektrodového materiálu v laboratořích objevitele a jeho spolupracovníků[3–5] až nečekaně příznivé výsledky brzy přesvědčily další elektrochemiky a elektroanalytiky, nejen v domovských Spojených státech[6,7], ale i v Evropě[8–13] a později i ve zbytku světa[14,15]. V prvních dvou dekádách se jednalo o elektrody podle Adamse, jež nyní považujeme za tradiční či klasické[16–20], z nichž nejběžnější jsou směsi z grafitových prášků pro spektroskopii a parafinových olejů. Poté se spektrum uhlíkových past začalo rozšiřovat i o směsi z jiných pojiv, osvědčily se především husté silikonové oleje neboli ještě tekuté siloxanové polymery[21,22].

Zásadními počiny pro rozvoj využívání uhlíkových past bylo zavádění chemicky modifikovaných variant v raných osmdesátých letech (viz např. cit.[16,17] a citace v nich), kdy základní („mateční“) dvojsložková uhlíková pasta obsahovala ještě další – obvykle minoritní – složku, která cíleně ovlivnila či zcela změnila vlastnosti výsledné konfigurace. V polovině osmdesátých let se začaly prosazovat podobně koncipované biologické modifikace, kde podobnou úlohu sehrávaly enzymy[18,19]. V dalších letech se začaly objevovat směsi z alternativních uhlíkatých materiálů a přibližně s příchodem nového milénia začaly v této roli dominovat tzv. nové druhy uhlíku, tj. fullerény, nanotrubičky, nanovlákna a grafen – vše v jemné práškovité podobě (např. odkazy[20,23] a citace v nich). Souběžně s tím byly ve směsích s tradičními grafity nebo i s novými uhlíky zkoušeny také jiné pastové kapaliny – organickými estery počínaje a některými iontovými kapalinami konče[20,23].

Je tak zákonité, že v průběhu desetiletí byly s menším či větším úspěchem otestovány stovky nejrůznějších uhlíkových past, ať již modifikovaných, nebo i nemodifikovaných, popř. i jinak upravovaných, a že se tyto konfigurace objevovaly takřka po celém světě.

Více jak šedesát let měření s CPE mapovaly průběžně přehledové referáty, od shrnutí poznatků z laboratoří objevitele uhlíkové pasty[2] přes dobově či regionálně koncipované přehledy se širším záběrem[14–20,23,24] až po nejnovější kompilace[25–27], již úžeji zaměřené. Uhlíkové pasty byly i ústředním tématem samostatné kapitoly Adamsovy klasické monografie, *Elektrochemie na pevných elektrodách*, a četné poznámky či alespoň zmínky se objevovaly i v ostatním textu (viz[28] a uvedené stránkování); CPE všech možných konfigurací spolu s příbuznými tištěnými uhlíkovými elektrodami tvořily i rozsáhlé heslo v mnohasvazkové encyklopedii[29], aby se nakonec dočkaly vlastní monotematické knihy[30].

Uhlíkové pastové elektrody v Čechách a na Moravě

Výše popsaný vývoj elektrod z uhlíkových past a jejich postupné globální rozšíření nemohly minout ani zemi v srdci Evropy, kde měření na elektrochemických principech má dlouhou tradici a celosvětové renomé; minimálně od dob, kdy prof. Heyrovský objevil polarografii a spolu se svým týmem ji rozvíjel a popularizoval navenek. Možná právě tato skutečnost a s ní spojená mimořádná obliba rtuťových elektrod i u nepolarografických měření byly příčinou, že rané období uhlíkových past – tzn. 60. léta minulého století – zůstalo u českých elektrochemiků a elektroanalytiků prakticky nepovšimnuto. Příslovečnou výjimkou je výzkumná práce Březiny z Polarografického ústavu[31], u níž je neméně zajímavé to, že příslušné sdělení bylo publikováno ve vysněném periodiku mnoha vědců – v časopise *Nature*.

Také v následujících 70. letech bylo u nás „ticho po pěšině“ a teprve na začátku osmé dekády min. st. lze nalézt práce, kde Štulík a Pacáková z Přírodovědecké fakulty UK Praha[32,33] zkoušeli uhlíkovou pastu jako materiál pro elektrochemické detektory v HPLC. Poté se příspěvky o elektrodách typu CPE začaly již objevovat častěji a přibývaly víceméně pravidelně; konkrétně šlo o studii Staré a Kopanicy (opět z Polarografického stavu ČSAV[34]), několik příspěvků Skládala z brněnské MUNI (např.[35,36]); z poloviny 90. let potom pocházely práce ostravských elektronalytiků Navrátilové a Kuly (např.[37] a pozdější referát[38]) a zhruba ve stejné době byla uhlíková pasta systematicky testována i ke studiu a detekci DNA Palečkovou skupinou na Biofyzikálním ústavu v Brně (např.[39] a bilanční přehled[40]); příspěvkem do elektrochemie pevné fáze a do rodiny tzv. elektroaktivních uhlíkových past (připravených z roztoku koncentrované minerální kyseliny, popř. hydroxidu, namísto obvyklého olejovitého pojiva[11,30]) byla práce Grygara a spol.[41].

Na samém prahu nového milénia začali s uhlíkovými pastami také pražští elektroanalytici Barek a Zima na PřF UK (např.[42,43]), kdy v průběhu let, později také pod hlavičkou Elektroanalytické laboratoře UNESCO, přispěli řadou praktických přístupů ke stanovení vybraných organických polutantů; viz přehledové referáty[44,45] a citace v nich. (Tato agilní výzkumná skupina se věnovala např. stanovení elektroaktivních derivátů polyaromátů, různých pesticidů nebo toxických reziduí protirakovinových léčiv.)

Příslušné metody využívaly standardní uspořádání voltametrie s modulovanou potenciálovou rampou a prekoncentračním krokem, nebo zahrnovaly testování uhlíkových pastových detektorů pro analytickou separaci látek v režimu HPLC, popř. injekční průtokové analýzy (FIA).

Příspěvky o uhlíkových pastových elektrodách, senzorech či detektorech různých typů a variant, které sepsali nebo se na nich alespoň podíleli čeští autoři, se tu a tam objevují také v posledním období, přičemž odrážejí typické

výzkumné aktivity jednotlivých skupin ve světle nejnovějších trendů moderní instrumentální analýzy; viz např.[46–49].

Uhlíkové pastové elektrody na Univerzitě Pardubice

Samotné začátky experimentování s elektrodami z uhlíkových past v Pardubicích nelze vyčíst ze standardních publikací, ale je nutno zapátrat v databázích archivujících diplomové práce tehdejší VŠCHT Pardubice, předchůdkyně dnešní Univerzity Pardubice (UPCE). Konkrétně je nutno hledat v archivech z poloviny 80. let a zalistovat ve dvojici spisů[50,51], kde první práce[50] (autor Říha ml.) prezentovala CPE jako možnou alternativu k heterogenním elektrodám, zhotoveným z práškového uhlíku a z vytvrzené epoxydové pryskyřice.

Druhá diplomová práce[51] již měla termín „uhlíkové pastové elektrody“ přímo ve svém názvu a elektrody typu CPE byly i jedním z ústředních témat práce; příslušný spis tak lze považovat za vůbec první spis o uhlíkových pastách z řad pardubických elektroanalytiků. Pocházel z pera prvního autora těchto řádků, tehdy studenta a poté absolventa VŠCHT. Na tomto místě lze poprvé prozradit[52], že autor prvotiny z roku 1988 (cit.[51]) také asistoval u měření s CPE, uvedených již v předchozí diplomce[50], a že za samotnou myšlenkou vyzkoušet uhlíkové pasty v laboratořích VŠCHT Pardubice v osmdesátých letech byli Říha st. a Renger, oba z Katedry analytické chemie. Nechali se inspirovat publikací Moniena a spol.[9], včetně jejich pístového pouzdra pro uhlíkovou pastu – sami němečtí autoři jej nazývali trubičkové –, jež představovalo tehdy nejdokonalejší konstrukci svého druhu. Zatímco v diplomové práci z roku 1987 (cit.[50]) byly pokusy s CPE ještě prováděny s provizorním „udělátkem“ z plastové injekční stříkačky, rok poté, v práci[51], již byl použit pístový typ CPE, zhotovený v dílnách VŠCHT. Ačkoli šlo o převzatou koncepci, tento prototyp nesl řadu nových konstrukčních prvků. V následujících letech byl dále vylepšován, přičemž výsledkem bylo několik funkčních variant, jež se osvědčily natolik, že byly nakonec i souhrnně patentovány[53,54].

Prvními standardními publikacemi pardubických elektroanalytiků na téma „uhlíková pasta“ byla dvojice sdělení[55,56], jež vyšla téměř současně a referovala o dvou zcela rozdílných aplikacích CPE v základní konfiguraci tradiční dvousložkové pastové směsi. Zatím posledními příspěvky z UPCE jsou jednak ekologicky zaměřená studie s přírodním adsorbentem[57], kde CPE – shodou okolností s velmi podobnou pastou – sloužila ke kontrolnímu měření reziduí zachytávaného organického polutantu, jednak edukační text[58], vycházející z dlouholetých zkušeností s používáním CPE v praktické výuce studentů specializace *Analytická chemie* na UPCE[59] a sepsaný na požádání do zvláštního čísla periodika, které hodlá formou podobných příspěvků popularizovat elektrochemii a elektroanalýzu mezi mladými adepty vědy ve světě, především v rozvojových zemích.

Nyní již více jak pětatřicet let experimentování s CPE v elektroanalytické skupině na VŠCHT a na UPCE se přirozeně zrcadlí v bohatých publikačních výstupech, které byly za období 1987–2017 prakticky kompletně shromážděny v rozsáhlém jubilejním referátu[60]. Kromě komentovaného ohlédnutí za klíčovými etapami vědeckovýzkumné práce s CPE, včetně některých milníků v oboru, v němž se pardubická skupina postupem času vyprofilovala na světově uznávané pracoviště, nabízí spis[60] zájemcům i plné citace cca 150 původních sdělení a zhruba 200 příspěvků z konferencí a seminářů (obé na více jak dvaceti stranách), jejichž společným jmenovatelem byly a jsou uhlíkové pasty ve všech možných podobách. Avšak nesporným vrcholem vědecko-výzkumné práce pardubické skupiny na poli elektrod a senzorů z uhlíkových past je již zmíněná monografie[30], dosud jediná svého druhu, na které mají elektroanalytikové z UPCE lví podíl a jejíž sepsání na konci první dekády nového tisíciletí také iniciovali a pak i zrealizovali ve spolupráci se dvěma nejbližšími zahraničními kolegy jako spoluautory.

Přes již provedené bilancování v předchozím odstavci lze alespoň heslovitě představit konkrétní aktivity v oblasti elektroanalýzy s CPE a příbuzných konfigurací, a to chronologicky, zasazené do jednotlivých období. (Z úsporných důvodů tu nebudou uváděny konkrétní citace, které lze nalézt v klíčových dobových referátech (cit.[17,19,20,23]), či souhrnně, pod odkazy[29,30,60].)

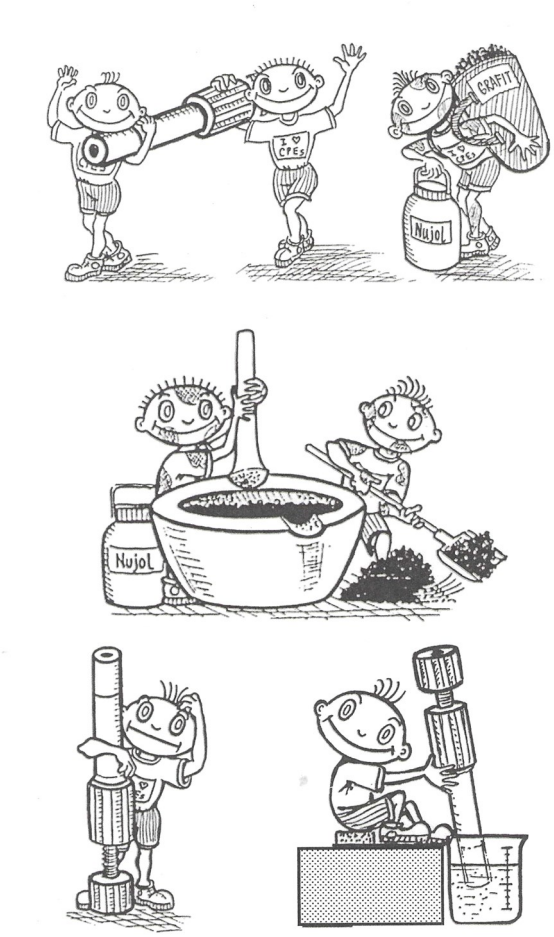
a) **1987–1992** … Zavedení CPE do laboratoří na VŠCHT; první zkušenosti se základními typy uhlíkových past a jejich postupná základní charakterizace.

b) **1993–1995** … Pokročilé a systematické charakterizování jednotlivých uhlíkových past se zaměřením na kvalitu a chování obou stavebních složek a jejich poměrného množství ve směsích, včetně speciálních mikroskopických studií; první cílené aplikace. (Z tohoto období pochází i koláž na obr. 1, příznačně charakterizující až entuziastickou propagaci elektrod z uhlíkových past pardubickou skupinou při přednáškách na domácím i mezinárodním fóru.)

c) **1996–2000** … Studium a testování nových směsí z alternativních komponent, často ve spojení s konkrétními aplikacemi a s využitím předností rychle se rozvíjející digitalizované instrumentace; návrhy metod ke stanovení četných anorganických iontů a molekul, povětšinou z řad polutantů životního prostředí.

d) **2001–2005** … Další aplikační práce, vesměs takové, kde osvědčené uhlíkové pasty sloužily jako substráty pro konfigurace s elektrolyticky vyloučenými povlaky – filmy rtuti, zlata a zejména bismutu (z posledně jmenované sestavy, BiFE, coby ekologicky šetrnější náhražky dříve běžných rtuťových filmových elektrod, se stává jeden z hitů elektroanalýzy jednadvacátého století, kdy se pardubická skupina zařadila k týmům, jež udávaly směr. Byla rovněž první, která zkombinovala uhlíkové pasty s bismutovými povlaky do podoby BiF-CPE).

e) **2006–2015** … Testování pastových směsí a kompozitů z tzv. nových forem uhlíku (např. mikrokuličky ze skelného uhlíku, nanotrubičky) a nových pojiv (vybrané iontové kapaliny); zásadní je však postupná reorientace od analýzy anorganických látek a jednodušších organických



Obr. 1. **Výběr z doprovodných ilustrací k přednáškám na téma „Příprava a testování uhlíkových pastových elektrod“ aneb ukázka toho, že také odborné prezentace lze pojmout odlehčeně.** (Z archívu prvního autora; jeho vlastní ilustrace z poloviny 90. let)

polutantů na oblast biologicky důležitých sloučenin a vývoj prvních metod s CPE a BiF-CPE s potenciálem pro klinickou a farmaceutickou analýzu, včetně soustavnější práce s uhlíkovými pastovými biosenzory.

f) **2016 až dosud** … Víceméně pokračování v novém směrování z předchozího období, ale již soustavnější a s rostoucím akcentem na ekologicky šetrné postupy a nejnovější trendy v analýze biologicky aktivních látek; nechybí ani občasný návrat k již osvědčeným konfiguracím, včetně nových nebo detailnějších studií (např. mechanismy fungování CPE modifikované povrchově aktivními látkami několika různými způsoby a v různém prostředí).

V následující pilotní části tohoto pojednání bude představeno **pět různých témat**, jež ilustrují, kam se elektroanalýza s CPE na UPCE ubírala, a která jsou pro pardubickou skupinu charakteristická a zároveň představují zásadní příspěvky do problematiky vývoje a využití elektrod a senzorů na bázi uhlíkových past. (Takové hodnocení vlastních prací nevychází ze subjektivních pocitů, ale z ohlasů příslušných sdělení v literatuře a z toho, že některé inovátorské myšlenky a publikované postupy byly převzaty jinými autory.) Konečně, vybrané příklady v následujících odstavcích rovněž dokládají i výsledky plodné vědecko-výzkumné spolupráce s klíčovými zahraničními partnery.

Elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami ve vybraných příkladech

Téma I: Uhlíkové pasty s alternativními pojivy (komentář k pilotní práci[61])

Po dlouhá desetiletí byly tradiční uhlíkové pasty připravovány z parafinových a silikonových olejů[17–20] a jiná kapalná pojiva byla navrhována jen výjimečně (viz např.[12]). Toto se samozřejmě odráželo i v typických a poměrně předvídatelných vlastnostech takových past, kdy jejich kapalná složka sice umožňovala využít některé specifické děje (za všechny lze jmenovat vysoce selektivní extraktivní akumulaci látek do nitra past[21,22,26]), jinak však byly považovány za indiferentní a chovaly se podobně jako jiné uhlíkové materiály. A pokud se zvažovalo využití některých zajímavých interakcí fyzikálně-chemické nebo i ryze chemické povahy, CPE z parafinových a silikonových olejů, tedy mateční (dvousložkové) pasty, bylo nutno účelově modifikovat jako jiné elektrody[16].

V naší práci z raných 90. let min. st.[61] jsme ukázali, že právě konfigurace uhlíkových pastových směsí a náhrada tradičních olejů za jiné kapalné pojivo, konkrétně za některé organické estery, umožní výše uvedenou nutnost modifikace obejít. Kapalné estery již nejsou tak chemicky netečné jako běžné oleje, dovolují zapojit do hry některé specifické interakce, a tak jejich použití vede k získání CPE zvláštního druhu, jejíž zamýšlené aplikace jsou již úzce cílené. Zároveň zjednodušují samotné zhotovení elektrody a její přípravy k měření, když není třeba dodatečné modifikace jejího materiálu, která může být v některých případech experimentálně i časově značně náročná[16].

Svého času byly i organické estery ze skupiny kapalných organofosfátů navrhovány jako efektivní modifikátory uhlíkových past[62]. Právě taková práce, v níž autoři přimíchávali podobné sloučeniny jako třetí složku do pasty z parafinového oleje, byla pro nás inspirací pro přípravu pastových směsí, kde původní olej plně suploval podobně hustý trikresylfosfát (a pro některé pokusy i dioktylftalát)[61].

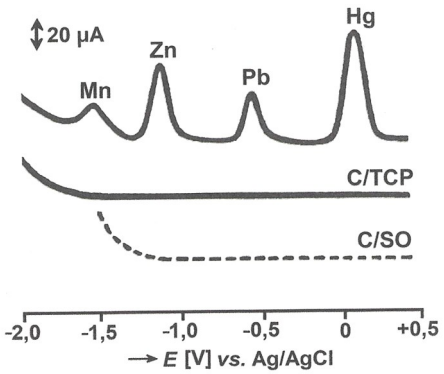
V příslušných konfiguracích měly tyto organické estery dvojí funkci: jednak sloužily jako 1) pojivo grafitových částeček, jednak jako 2) modifikátory, jež dávaly navrženým směsím některé zvláštní vlastnosti, ale i požadované fungování.

Na prvním místě je třeba uvést nezvykle měkkou konzistenci – doslova „blátivé“ vzezření – výsledných směsí a v důsledku těkavosti použitých esterů i jejich po-

měrně rychlé vysychání, většinou již v řádu dnů. (Naproti tomu uhlíkové pasty z parafinových a silikonových olejů byly shledány takřka beze změn i po několika měsících[28–30].) Malá soudržnost esterových past a s tím i vyšší ohmický odpor byly přisuzovány jejich mikrostruktuře, kterou odhalilo až výrazné zvětšení v elektronovém mikroskopu[63]; pozorované vzorky vykazovaly v povrchové vrstvě neobvyklou „klkovitou" strukturu s řadou vzduchových mezer, zatímco pastovité směsi z inertních olejů mívají víceméně kompaktní texturu s velmi těsným uspořádáním grafitových částic, navzájem pospojovaných tenoučkým filmem pojiva (v řádu desítek nm); viz opět[63] a uvedené srovnávací snímky ze SEM.

Zajímavostí trikresylfosfátové pasty je její polarizovatelnost v katodické oblasti, kde nabízí širší potenciálové okno a s ním i nižší pozadí způsobené vyvíjením vodíku ve vodných roztocích u redukcí (nebo reoxidací při stripping technikách) některých silně elektronegativních analytů. Ilustruje to i obr. 2 s modelovými experimenty (převzato z cit.[64]), dokládající tuto schopnost CPE z trikresylfosfátu; zde v kombinaci s elektrolyticky naneseným rtuťovým filmem, jenž širší katodickou polarizovatelnost vykazoval také. Výsledkem tohoto spojení byla novátorská konfigurace MF(C/TCP), o níž bude ještě pojednáno v dalším textu.

Specifické fungování uhlíkových past s trikresylfosfátem či dioktylftalátem spočívá ve výrazné afinitě jejich povrchových vrstev – schopnosti poutat některé látky prostřednictvím iontového párování, resp. iontové výměny. Mohou to být neutrální lipofilní struktury, ale také záporně nabité částice v kyselém prostředí, kde protonované estery tvoří stabilní iontové asociáty {TCP-H^+, A^-}, resp. {DOF-H^+, A^-}, a takto na povrchu pasty (nebo i v její povrchové vrstvě) kumulovat některé objemnější anionty anorganické i organické povahy.

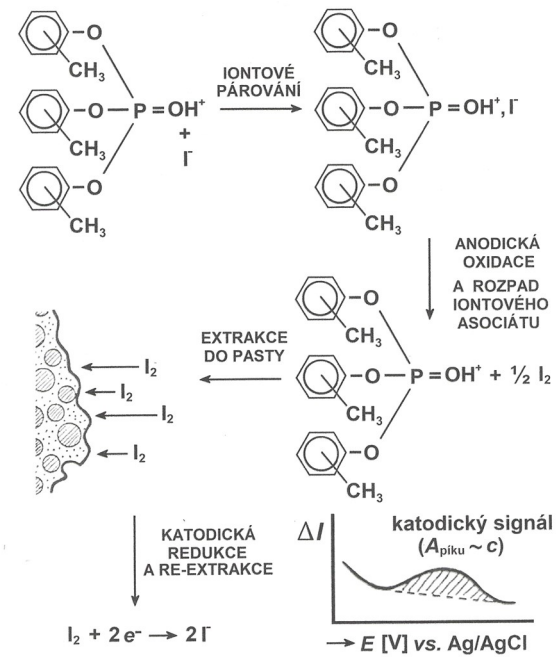


Obr. 2. **Reoxidace v katodické oblasti u čtveřice kovů v modelovém vzorku na rtuťovém filmu, vylučovaném *in-situ* na povrchu uhlíkové pasty s trikresylfosfátem jako pojivem** (typ C/TCP; převzato z cit.[64] a nově upraveno). Měření v režimu DPASV; 0,1M amonný pufr (pH ≈ 9); c(Mn,Zn,Pb) = $1\cdot10^{-6}$ mol l^{-1}, c(Hg) = $1\cdot10^{-5}$ mol l^{-1}. Pozn.: Přerušovaná čára je základní linie pro měření se rtuťovým filmem na uhlíkové pastě ze silikonového oleje (typ C/SO); znázorněno pro srovnání s pozadím testované elektrody (křivka uprostřed).

Zde komentovaná studie[61] byla prvotním pojednáním o zcela novém typu uhlíkových past, přičemž jejich možnosti v elektrochemické stripping analýze s prekoncentrací na principech iontového párování byly jen naznačeny. Brzy však následovaly ryze aplikační práce, v nichž byly navrženy a úspěšně otestovány konkrétní metody ke stanovení $[Au^{III}Cl_4]^-$ (cit.[65,66]), $[Tl^{III}Cl_4]^-$ (cit.[67]) a především I^-, resp. I_3^- (cit.[68]). Posledně jmenovaná metoda ke stanovení sloučenin jodu byla nejpropracovanější, její výsledky nejpřesvědčivější a využití odzkoušeno hned v několika variantách, a proto se jí věnuje i následující podkapitola.

Téma II: Extraktivní akumulace do uhlíkové pasty a metoda ke stanovení sloučenin jodu (komentář k pilotní práci[68])

Na obr. 3 je znázorněn vícekrokový mechanismus, který schematicky vystihuje principy metod[68–71] založených na použití CPE s trikresylfosfátem a vycházející z jeho schopností poutat v protonovaném stavu jodid jako typického zástupce zvláště objemných aniontů.



Obr. 3. **Principy stanovení jodidu na uhlíkové pastové elektrodě typu "C/TCP" s využitím vysoce selektivní akumulace na principu extrakce** (převzato z cit.[68] a výrazně upraveno). Hlavní obrázek (ve směru hodinových ručiček): Schéma s jednotlivými kroky; obrázek vpravo dole: ukázka typicky širokého píku, s vyznačením vyhodnocení pro kvantitativní analýzu.

Průběh vzniku iontového asociátu, jeho oxidace s rozpadem na původní kation a molekulu jodu, následná extrakce do uhlíkové pasty a konečná redukce jsou doplněny malým obrázkem (dole vpravo) s ukázkou charakteristické katodické odezvy. Ta svým průběhem věrně ilustruje difuzní (pozvolnou) re-extrakci během redukce, a proto je i výrazně protáhlá a musí se vyhodnocovat jako plocha vymezená křivkou a základní linií. Teprve takto se zjistí odpovídající množství naakumulovaného a již zoxidovaného jodu.

Na skutečnost, že právě uhlíkové pasty se silně hydrofobními a nepolárními pojivy jsou velmi vhodným prostředím pro extrakci dvouatomových molekul jodu, upozornil již v rané éře existence CPE Farsang a této problematice věnoval část své průkopnické studie[8], jedné z vůbec prvních mimo Adamsovy laboratoře. Samotné schéma na obr. 3 je podáno ve zjednodušené podobě a nezahrnuje eventualitu, že extrahovat se může nejen oxidací vzniklý jod, ale ještě předtím i příslušný iontový pár {TCP-H^+, I^-} (cit.[68]). Co se týče konečného kvantitativního vyjádření re-extrahovaného jodu během katodické redukce, vystihuje obě možnosti a stanovení jodu jako takového, např. v podobě jodidu, I^-, vede k témuž výsledku.

Jak již bylo naznačeno, metoda prošla v průběhu let určitými modifikacemi a byly navrženy její varianty, kde se měnily jak použité techniky, tak i podmínky pro různé vzorky. Původní varianta[68] byla ověřována na modelových roztocích a posléze vyzkoušena na analýze kuchyňských solí a vzorku minerální vody, kdy referenční stanovení bylo provedeno s využitím ICP-MS a titračně, s indikací s jodidovou iontově-selektivní elektrodou. Již první verze metody, operující v režimu katodické stripping voltametrie s diferenčně pulsní potenciálovou rampou (DPCSV), musela být doplněna o další krok, chemickou (před)redukci jodičnanu, jenž obsahovaly některé vzorky soli jako aditivum stabilnější než jodid.

Poté byl postup adaptován na analýzu jodidových tablet[69], které se preventivně distribuují obyvatelstvu v blízkosti jaderných elektráren jakožto prvotní ochrana v případě havárie. Změna metodiky spočívala v úpravě složení nosného elektrolytu, aby byl potlačen efekt thiosíranu sodného, obsaženého v tabletách jako stabilizátor, zabraňující při delším skladování v domácnostech samovolné oxidaci jodidu na elementární jod a jeho vytěkání.

Jinou obměnou metody byl její pozdější převod do režimu stripping potenciometrie s konstantním proudem (CCSA)[70], kde závěrečnou redukci jodu nahromaděného extrakcí do pasty typu C/TCP obstará záporný proud velmi malé intenzity, v řádu jednotek μA. Tato chronopotenciometrická varianta byla ověřována opět na sérii vzorků kuchyňských solí, obsahující jak jodid, tak jodičnan; testována byla i analýza mořské vody. Prakticky nezměněná metoda v režimu CCSA byla nakonec vyzkoušena i pro stanovení jodidu v lidské moči[71], a to bez jakékoli mineralizace či jiné předúpravy. A i když původní obsah v analyzovaném vzorku nalezen nebyl, funkčnost metody byla doložena na „spajkovaných" vzorcích s přídavkem jodidu na koncentrační úrovni 0,5 až 5 mg l^{-1} I^-.

Ve všech podobách, jež byly postupně představeny v jednotlivých sděleních[68–71], vykazovala metoda ke stanovení jodu vysokou selektivitu, příznačnou pro postupy s extraktivním nahromaďováním na elektrodách z uhlíkové pasty[22,26]. Např. vůči chloridům byl příslušný poměr Cl^- : I^- = $1 \cdot 10^6$: 1, což převyšovalo i míru selektivity komerčních iontově-selektivních elektrod na jodidy[68] a umožňovalo stanovovat jodid přímo v kuchyňských solích, jež stačilo jen rozpustit a okyselit. Co se týče detekčních schopností, metoda byla schopna spolehlivě stanovit koncentrace jodidů na úrovni 0,1 μmol l^{-1} s mezí detekce ještě o řád nižší. U variant, kde bylo nutno předem redukovat jodičnan, se nejvíce osvědčily soli hydrazinia, $N_2H_5^+$, a to i proto, že po redukci $IO_3^- \rightarrow I^-$ nezanechávají žádné reakční zplodiny kromě plynného dusíku. Jistou nepříjemností bylo vyhodnocování asymetrických a velmi širokých píků, zejména u první verze metody, která byla prováděna ještě na analogově-digitální instrumentaci a měření zaznamenávána mechanicky – na XY-zapisovačích. Potom nezbylo než použít planimetr, nebo příslušné odezvy na voltametrických křivkách opatrně obkreslit, vystřihnout a tyto výstřižky vážit stejně, jak to nejstarší generace pamatují z klasické chromatografie. V současnosti takové planimetrování vypadá až úsměvně, protože i první generace počítačem řízených přístrojů již měly vyhodnocování ploch u signálů ve své výbavě.

Na závěr tohoto odstavce lze ještě uvést, že metoda ke stanovení jodu s využitím tvorby iontových asociátů s jodidy byla několikrát prezentována rovněž ve spojení s tradičními CPE z parafinových a silikonových olejů[72–74]. Ty byly modifikovány kationaktivními tenzidy typu kvarterních ammoniových solí, $[RR'_3N]^+$, a to *in-situ* – nejčastěji dezinfekčním činidlem Septonex® a přídavkem jeho vodného roztoku přímo k proměřovaným vzorkům. V těchto případech se silně lipofilní alkyl pevně naváže na podobně hydrofobní povrch uhlíkové pasty a aktivní ammoniová skupina pak poutá jodidové anionty. Vzniklý iontový pár {$[RR'_3N]^+$, I^-} je extrahovatelný a oxidovatelný stejně jako iontový asociát s protonovaným trikresylfosfátem. Také v této modifikaci byla metoda ověřena na analýze kuchyňských solí a minerálky[72–74].

Téma III: Využití kombinovaného mechanismu akumulace na uhlíkové pastové elektrodě u metody ke stanovení Ag^I s mimořádnými analytickými parametry (komentář k pilotní práci[75])

Jako u předchozích dvou témat byla znovu použita CPE z trikresylfosfátu, ale tentokrát šlo měření, jež bylo principiálně nejsložitější, neboť kombinovalo hned několik mechanismů, na jejichž základě fungovala elektroda i samotné stanovení. Výsledkem však byla metoda pro detekci iontů Ag^+ na ultrastopové úrovni[75], která se v době svého vývoje a ověřování – někdy cestou pokusu a omylu a také jistou shodou příznivých okolností – mohla nakonec pyšnit opravdu pozoruhodnými analytickými charakteristikami.

Již prvotní záměr vypracovat metodu pro stanovení velmi nízkých koncentrací iontů Ag^+ byl výzvou, ale příslibem byla skutečnost, že rozpouštěcí charakteristiky stříbra při měření v režimu anodické stripping voltametrie (ASV) patří u ušlechtilých kovů mezi nejpříhodnější, protože deponované elementární stříbro se na většině běžných pracovních elektrod reoxiduje při hodnotách blízkých nulovému potenciálu, kde případné rušivé proudy pozadí bývají nejnižší. Tato příznivá vlastnost se pak zúročí při samotné detekci; zvlášť, jsou-li částice Ag^+ akumulovány prostřednictvím vhodného komplexu. Ukázali to již Cheek a Nelson[76] na samém začátku éry chemicky modifikovaných elektrod, kdy amidovými funkčními skupinami, $–NH_2$, imobilizovanými na povrchu pevné elektrody, dokázali nahromadit stříbrné ionty i z tak zředěných roztoků, že jejich metodou byli schopni detekovat až $1·10^{–11}$ mol $l^{–1}$ Ag^+.

Metoda s trikresylfosfátovou elektrodou, pracující v režimu DPASV, je složena ze čtyř postupných kroků. Nezvyklý byl již úvodní krok, kdy povrch elektrody C/TCP byl nejprve 1) katodicky aktivován (mnohem běžnější je anodická aktivace; viz např.[28–30] a odkazy zde) při potenciálu $E_{(1)}$ = −1,0 V *vs.* SKE po dobu 60 s, a to již v pracovním nosném elektrolytu, ve kterém probíhalo celé měření; tvořila jej směs 0,02M octanového pufru (pH ≈ 5) + $8·10^{–5}$M heptylsulfonan sodný (modifikátor *in-situ*) + 0,003M EDTA (maskovací činidlo). Poté přišel druhý krok, kdy byl 2) potenciál snížen na $E_{(2,3)}$ = −0,2 V a provedeno nahromadění za míchání po zvolenou dobu (v extrémním případě až 120 min). Následovala 3) doba klidu (až 30 s) a závěrečná fáze 4) reoxidace v rozmezí potenciálů $E_{(4)}$ = −0,2 V až +0,5 V, během níž byl získán rozpouštěcí pík stříbra (s E_P kolem +0,1 V *vs*. SKE).

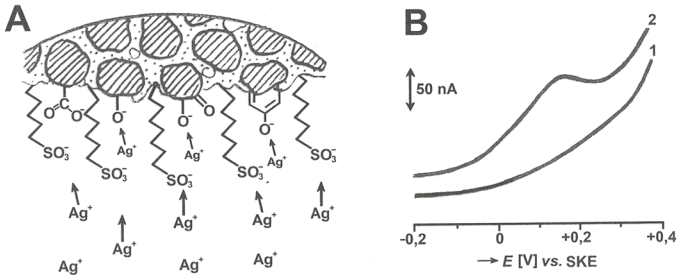
Část výše popsaného postupu je schematicky převedena do obr. 4A, který zároveň ilustruje předpokládaný mechanismus akumulace. Obrázek jako schéma v řezu ukazuje povrchovou vrstvu uhlíkové pasty, kde samotný povrch vykazuje povětšinou záporně nabité kyslíkaté funkční skupiny, vytvořené energickou hydrofilizací při katodické aktivaci.

Lze předpokládat, že tyto struktury umožní vázat část iontů Ag^+, přítomných v analyzovaném roztoku, prostřednictvím elektrostatických sil. Další a zřejmě i výraznější podíl připoutaných částic Ag^+ pak přísluší koncovým skupinám modifikátoru, v tomto případě sulfonanu, $–SO_3^–$, pevně zakotveného na hydrofobních ostrůvcích pojiva, které zůstaly nedotčeny katodickou aktivací a pokrývají nezoxidované grafitové částečky. K tomu je nutno ještě připočíst třetí hnací sílu, a to spontánní přísun iontů Ag^+ směrem k povrchu elektrody během probíhající elektrolýzy. Všechny tři kumulační procesy probíhající simultánně jsou navíc podporovány intenzívním mícháním během prekoncentrace.

Výsledným efektem je mimořádně efektivní akumulace, což dokládá i obr. 4B, jehož voltamogramy byly vyňaty z modelové kalibrace na pikomolární úrovni, zveřejněné v pilotní publikaci[75]. Zde je uveden záznam základní linie spolu s odezvou pro vůbec nejnižší koncentrační úroveň iontů Ag^+, kterou bylo možno metodou prokazatelně zaregistrovat. Podobně výjimečné byly i praktické ukázky využitelnosti metody, pomocí níž bylo možno jednak zjistit tzv. práh všudypřítomnosti stříbrných iontů ve vodě, který byl na hranici meze detekce (kolem $5·10^{–13}$ mol $l^{–1}$ Ag^+), jednak poodhalit pozadí dávných pověstí o „léčivých účincích“ kovového stříbra, tzn. v současnosti již prokázané dezinfekční schopnosti iontů Ag^+ (cit.[77]).

Příslušný experiment byl namodelován jednodenním vyluhováním iontů Ag^+ ze stříbrné vidličky, ponořené do kádinky se vzorkem pitné vody z vodovodního řadu, přičemž výsledná koncentrace takto uvolněných stříbrných iontů byla stanovena na cca $3·10^{–9}$ mol $l^{–1}$ Ag^+, tedy asi 10 000× nad úrovní všudypřítomného výskytu ve vodách. Takto prokázané vyluhování iontů Ag^+ ze stříbrných předmětů v prostředí „pouhé“ vody (tj. bez přídavku jakékoli kyseliny či pufru) pak vysvětluje výše zmíněné antibakteriální účinky disociovaného stříbra.

Mimořádně nízké koncentrace, jež metoda umožňovala detekovat i stanovit, neunikly pozornosti i jednomu z oponentů příslušného sdělení, který navrhoval deklaro-



Obr. 4. **Principy metody ke stanovení Ag^+ s kombinovaným mechanismem akumulace na uhlíkové pastové elektrodě typu C/TCP s elektrolyticky hydrofilizovaným povrchem** (převzato z cit.[75] a upraveno). **A**) Zachytávání stříbrných iontů na aktivních koncích molekul zakotveného anionaktivního tenzidu a event. i na záporně nabitých funkčních skupinách hydrofilizovaného povrchu uhlíkové pasty. **B**) Ukázka mimořádných detekčních schopností měření v režimu DPASV při prekoncentraci po dobu 120 min (za míchání). (**1**) 0,02M octanový pufr + $8·10^{–5}$M heptyl sulfonan, základní linie; (**2**) c(Ag) = $7·10^{–13}$ mol $l^{–1}$ (≈ 75 pg $l^{–1}$).

vané výsledky ověřit s pomocí tzv. kovových pufrů, aniž by upřesnil, jak to experimentálně provést. Nakonec se spokojil s ujištěním, že příslušné standardní roztoky, některé až o koncentracích pod úrovní $1 \cdot 10^{-9}$ mol l^{-1} Ag^{+}, byly připravovány pokaždé čerstvé a vždy krátce před použitím.

Metoda s katodicky aktivovanou CPE z trikresylfosfátu a ještě modifikovanou *in-situ* alkylsulfonanem byla nevšední i z pohledu mimořádné selektivity. Z běžných kovů, které mohou doprovázet stříbro v obvykle analyzovaných vzorcích, interferovalo významněji jen zlato a jeho nejběžnější forma, tetrachlorozlatitan, $[Au^{III}Cl_4]^{-}$. (Jeho rušivý vliv se dlouho nedařilo potlačit; nakonec musel být odstraňován na koloně s iontoměničem.)

Na závěr je však nutno uvést, že k výše popisovaným výsledkům svým dílem přispěla i samotná instrumentace, použitá ke všem měřením, shromážděným v komentované práci[75]. V prvé řadě šlo o analogový polarografický analyzátor renomovaného výrobce, považovaný mnohými – díky vynikající elektronice (umožňující registrovat intenzitu proudů až na úrovni desítek nA a bezpečně je odlišit od pozadí) – za nejlepší přístroj svého druhu, který se kdy na trhu objevil. Svůj podíl na konečné výkonnosti metody měl i analogově-digitální převodník, pomocí něhož mohl být polarograf připojen k počítači – což v tehdejší době nebylo vůbec samozřejmé[78] – a v neposlední řadě i software a zdařilý ovládací program, navržený a používaný na KFU Graz[79], jenž dovoloval velmi přesné snímání a zpracování dat.

Téma IV: Uhlíková pasta jako substrát pro konfigurace kovových filmových elektrod (komentář k pilotním pracím[64,80–84])

V anorganické elektroanalýze, konkrétně v sestavách rozpouštěcích technik, patří konfigurace s vyloučenými kovovými filmy mezi oblíbené pracovní elektrody již více jak půl století[85]. Zatímco dříve nejpoužívanější rtuťová filmová elektroda (MFE, z angl. Mercury Film Electrode[86]) ke stanovení těžkých kovů – především triády Cd, Pb a Cu – je již nějaký čas na ústupu z důvodu nepřijatelnosti u současných ekologicky orientovaných postupů, elektrody s povlaky zlata (AuFE) si udržují svoje místo u metod ke stanovení Hg, As a Se (např.[87]). V novém tisíciletí k nim přibyly bismutové filmové elektrody (BiFE)[88] a příbuzné konfigurace, jež se osvědčily jako environmentálně šetrná náhrada kontroverzních MFE.

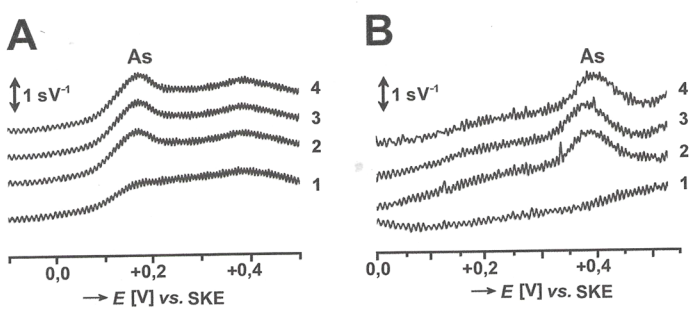
Konfigurace se rtuťovým filmem využívaly jako nosiče běžné diskové elektrody z kompaktního materiálu, obyčejně ze skelného uhlíku, který nabízí zrcadlově hladký povrch, jenž je ve své podstatě hydrofilní povahy. To je v naprostém protikladu s uhlíkovou pastou, která představuje heterogenní materiál s velmi členitým povrchem z různotvarých grafitových částeček vzájemně pospojovaných přítomným pojivem, kvůli němuž je povrchová vrstva silně hydrofobní. Není tak divu, že CPE jako nosiče rtuťových filmů elektroanalytiky nelákaly a v literatuře nebyly k tomuto účelu ani doporučovány[89].

Naše elektroanalytická skupina přesto ukázala, že podobné odsudky byly unáhlené a že i elektrody z uhlíkových past mohou v kombinaci se rtuťovými filmy fungovat dobře. Prvním příkladem, který to dokládal, byla konfigurace MF(C/TCP) (cit[64]); navíc s rozšířeným katodickým rozsahem, příznivým pro depozice a reoxidace elektronegativnějších kovů při měření v režimu ASV; viz opět obr. 2. Pro vylučování rtuťových filmů se však osvědčily i standardní uhlíkové pasty ze silikonových olejů – a to až tak, že elektrody typu MF(C/SO) sloužily dlouhá léta při výuce studentů v Laboratořích specializace[58,59] a svoji spolehlivost osvědčily i ve spojení se potenciometrickou stripping analýzou (PSA)[90], kde se i podařilo zlepšit detekční schopnosti ve srovnání s předchozí variantou DPASV. Pomocí PSA tak mohly být stanoveny např. ionty olovnaté ve vzorku pitné vody (ze starého vodovodního řadu, kde byly některé trubky i olověné) na úrovni 0,3 ppb ($\approx 2 \cdot 10^{-9}$ mol l^{-1} Pb^{2+}), což bylo skoro o řád níže než při voltametrické detekci. U měření v uspořádání PSA stojí rovněž za zmínku, že rtuťnaté ionty přidávané v malém množství do analyzovaných roztoků plnily dvojí úlohu – jednak byly 1) zdrojem pro elektrolytické generování rtuťového filmu *in-situ*, jednak sloužily jako potřebný 2) chemický oxidant při rozpouštěcím kroku; obojí při jedné a téže koncentraci Hg^{2+}.

Po uspokojivých zkušenostech s MF-CPE přišly na pořad i obdobné konfigurace typu AuF(CPE), tj. elektrody z uhlíkové pasty a s vyloučeným povlakem zlata. Již úvodní studie[80] ukázala, že klíčovým faktorem spolehlivého fungování zlatého filmu je pečlivá volba koncentrace $[AuCl_4]^{-}$ pro vylučování filmu *in-situ*, kterou bylo nutno poměrně přesně „nastavit“ podle koncentrační úrovně analytu, což u první testované aplikace byly ionty Hg^{2+}, resp. částice Hg^{II}. Optimalizovaný postup tak předepisoval určitou koncentraci Au^{III} pro měření na úrovni kolem 1 μg rtuti, jinou pro stanovení u vzorků s obsahem rtuti v řádu nižších jednotek mikrogramů a zase jinou pro obsahy ještě vyšší. Jinými slovy – používání navržené metody vyžadovalo předběžnou znalost přibližné úrovně rtuti v analyzovaných vzorcích. U měření s elektrodami MF(CPE) podobně opatrné třídění vzorků nebylo zapotřebí, bylo však nutno dodržet všeobecně doporučované pravidlo, aby koncentrace rtuti byla minimálně o řád vyšší než u stanovovaných iontů[86,87].

Zatímco analytická výkonnost metody ke stanovení rtuti s elektrodou AuF(C/SO) byla jen průměrná a do jisté míry i zklamáním, výrazně lepší výsledky nabídla metoda pro stanovení arsenu, jehož elektroanalytické stanovení v přírodních vodách nebývá snadný úkol (viz např. opět cit.[87]). Již původní voltametrická varianta[91] naznačila nemalý potenciál, přesto byla pozornost upřena na převedení vypracovaného postupu do režimu CCSA (cit.[81]).

Obr. 5 shrnuje výsledky studie detekčních schopností adaptované metody, jejíž nespornou devizou byl fakt, že byla schopna rozlišit stanovení arsenu ve dvou různých formách: jako (A) trojmocný As^{III} a jako původně (B) pětimocný arsen, arseničnan $HAsO_4^{2-}$, který bylo nutno chemicky zredukovat na trojmocný ještě před vlastním stanovením.



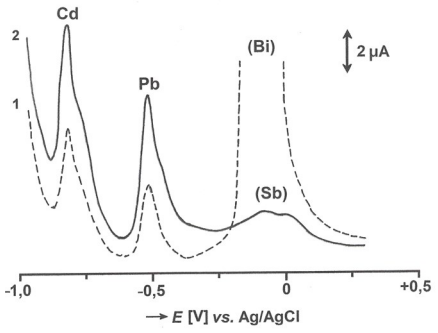
Obr. 5. **Odezva arsenu na úrovni meze detekce na uhlíkové pastové elektrodě se zlatým filmem** (typ AuF-C/SO) **technikou stripping potenciometrie s konstantním proudem** (CCSA, převzato z cit.[81] a přearanžováno). **A**) reoxidace arsenu nahromaděného redukcí As^{III}: (**1**) 1M $HClO_4$ + 0,1M HCl, základní linie; (**2–4**) $c(As^{III})$ = 5 μg l^{-1}, 3 opakování; **B**) reoxidace arsenu nahromaděného redukcí chemicky redukovaného As^{V}: (**1**) 1M $HClO_4$ + 0,1M HCl (pH ≈ 0), základní linie; (**2–4**) $c(As^{V}_{RED})$ = 2 μg l^{-1}, 3 opakování (v každém roztoku byla redukce provedena přídavkem α-cysteinu); doba prekoncentrace: 15 s, resp. 300 s; konstantní proud: +5 μA. Pozn.: Uvedená měřítka odpovídají veličině $-dt\,dE^{-1}$ (na ose **y**).

V obou případech byl arsen v modelových vzorcích detekován na úrovni jednotek μg l^{-1} As (viz legenda u obr. 5), což se ukázalo jako dostatečné ke stanovení tohoto metaloidu v reálných vzorcích říční vody, záměrně odebraných na několika místech v regionu s těžebním průmyslem. Výsledky analýz byly porovnány s nezávislou technikou ICP-MS a bylo dosaženo velmi dobré shody. U předložené dvojice souborů (chrono)potenciometrických křivek na obr. 5 jsou nepřehlédnutelné rozdíly v průběhu základních linií, a hlavně v rozpouštěcích potenciálech obou forem, As^{III} a As^{V}_{RED}. Výrazný posun u reoxidace před-redukovaného pětimocného arsenu směrem k pozitivnějším hodnotám byl připsán vlivu matrice příslušných roztoků, zřejmě účinku reakčních zplodin použitého redukovadla, α-cysteinu[81].

Přesně na přelomu tisíciletí se objevilo první sdělení o nové skupině ekologicky orientovaných elektrod a senzorů s povlaky bismutu[92]; ty se v průběhu několika málo let staly doslova hitem moderní elektroanalýzy pod názvem bismutové filmové elektrody (BiFE[93,94]). Naše skupina zachytila nastupující trend a společně s kolegy z okolních zemí zaujala jedno z čelných míst v nově zrozeném oboru; jako první přišla i s kombinací bismutových filmů na uhlíkových pastách, tj. s konfigurací BiF-CPE (cit.[82]). Premiérově jsme představili i zajímavou alternativu – uhlíkovou pastu modifikovanou přimíšením velmi jemného bismutového prášku, Bi-CPE (cit.[83]). Do třetice, jako první svého druhu, byla představena i varianta s elektrolyticky vyloučeným antimonem, SbF-CPE (cit.[84]), jakožto kovu chemicky i elektrochemicky nejbližšího bismutu; zde však za cenu ústupu od ekologické nezávadnosti.

Na obr. 6 jsou znázorněny modelové experimenty se základními konfiguracemi s povlaky obou kovů – 1) BiF-CPE a 2) SbF-CPE. To dokládá uspokojivou funkčnost obou, ale zde je třeba uvést, že každá vyžaduje k optimálnímu fungování jiný nosný elektrolyt o odlišném pH, kdy ukázka porovnává odezvy za podmínek optimalizovaných pro druhou z nich.

Toto srovnání však bylo zvoleno schválně, neboť ukazuje, že reoxidací antimonového filmu v nejvhodnějším prostředí 0,02M HCl vzniká jen velmi malý rozpouštěcí pík, a to i tehdy, je-li koncentrace Sb^{3+} o řád vyšší než u dvojice stanovovaných iontů kovů. Tato anomálie nebyla nikdy pozorována u elektrod typu BiFE (cit.[94]) a také u SbFE platí jen omezeně; s nižším pH se signál při rozpouštění filmu okamžitě zvětší a výsledný pík je podobně velký, jako u reoxidace bismutu, a již zhoršuje průběh pozadí v blízkém okolí[84].



Obr. 6. **Porovnání uhlíkových pastových elektrod s povlaky z bismutu (1) a antimonu (2) u detekce iontů Cd^{2+} a Pb^{2+} v modelovém roztoku** (převzato z cit.[84] a upraveno). Uhlíková pasta typu C/SO; režim SWASV; 0,01M HCl; c(Sb,Bi) = 1 mg l^{-1} a c(Pb,Cd) = 100 μg l^{-1}.

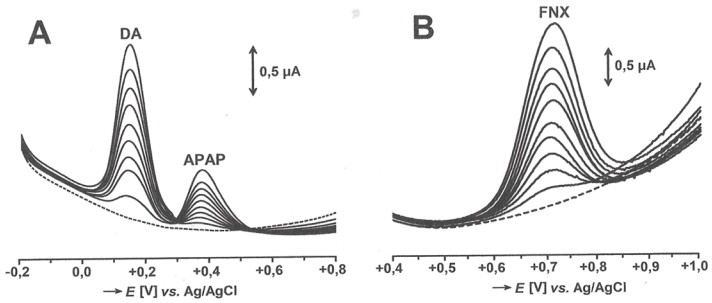
Téma V: Uhlíkové pasty z některých nových uhlíkatých materiálů přírodního původu (komentář k pilotním pracím[95–101])

Rostoucí aktivity na poli ekologicky orientované analýzy, stručně představené a komentované v předchozí stati, představují jen menší část současných aktivit u elektrochemických měření s elektrodami a senzory z uhlíkových past. Dalším směřováním je stále výraznější zaměření na biologicky důležité látky v klinické a farmaceutické analýze (např.[25,27]), ale dominantní oblastí nynější éry je zavádění a aplikace nejrozmanitějších elektrod, senzorů či celých detekčních systémů na bázi produktů z nejnovějších technologií, což bylo zřetelné již v první dekádě nového milénia[23]. V příspěvcích tohoto zaměření se tudíž objevují různé konfigurace z vysoce sofistikovaných materiálů jako nanočástice z kovových prvků nebo jejich sloučenin, tzv. anorganicko-organické hybridy se zabudovanými funkčními skupinami nebo katalyticky působící látky. A nejmarkantnějším trendem bezesporu byly a stále jsou pastovité směsi a podobné kompozity[23,29,30], kde úlohu tradičních grafitů přebírají nově syntetizované formy uhlíku jako acetylénové saze, drcená uhlíková pěna či nanovlákna, ale především uhlíkové nanotrubičky a v poslední dekádě grafen. Nové alternativy byly zkoušeny i namísto dlouho převládajících kapalných pojiv z parafinových a silikonových olejů; za všechny lze jmenovat hustější iontové kapaliny nebo tekuté vodivé polymery[23].

V pardubické elektroanalytické skupině byly pro přípravu uhlíkových past používány povětšinou tradiční a mnohokrát osvědčené komponenty. Jako pojiva šlo většinou o siloxanové oleje vysoké hustoty, zatímco uhlíkatou část představovaly grafitové prášky o mikrometrické zrnitosti, a to jak syntetické (většinou od osvědčených výrobců; např.[63]), tak přírodního původu (zde šlo o domácí produkt – drcený a chemicky přečištěný grafit z jihočeských dolů u Českého Krumlova; podrobnosti v cit.[102]). Přesto nás nastupující trend směsí z nových druhů uhlíku zasáhl také. Vyzkoušeli jsme tak nanotrubičky několika typů, ale poznatky i výsledky z těchto pokusů nesplnily očekávání, a tak zůstalo jen u dvojice sdělení na toto téma[103,104].

Při návratu ke „klasice“ nám však i tyto komponenty dovolily aplikace, které se ani za šedesát let existence elektrod typu CPE prakticky neobjevily. Šlo o „nevodné uhlíkové pasty“, které již v 60. letech min. st. navrhl Adams se svým týmem[5] a jež díky vysokému obsahu tenzidu v pevném stavu (až 50 % hm.) v uhlíkové pastě odolávají i měřením v polárních rozpouštědlech jako acetonitril, methanol či dimethylformamid, jejichž účinkem jsou běžné pasty atakovány a někdy se i nenávratně rozpadají. Základní koncept Adamsova týmu jsme převzali, ale rozpracovali jej tak, že kdysi pouze naznačené aplikace byly rozvedeny do několika názorných příkladů stanovení vybraných biologicky důležitých látek, zcela nerozpustných ve vodných roztocích nebo i smíšených médiích[95,96]. Na tato měření, dokládající nespornou užitečnost takřka zapomenuté Adamsovy nevodné CPE (cit.[5]), navázala speciální a velmi důkladná studie[97], která dále upřesnila příslušný mechanismus působení pevného tenzidu v povrchové vrstvě vůči analytu a okolnímu prostředí, ale pomocí níž byly rovněž doplněny či revidovány některé dřívější modely fungování uhlíkových past modifikovaných povrchově aktivními látkami v režimu *in-situ*[73–75].

Narozdíl od neustále protěžovaných nanotrubiček či grafenu nás zaujaly některé nově se objevující uhlíkaté materiály přírodního původu nebo dosud přehlížená přírodní surovina na bázi zkamenělého uhlíku. Příkladem prvně jmenované skupiny je biochar (známý také jako „biouhel“), vyráběný z biomasy a používaný jako levný a ekologicky nezávadný adsorbent pro odstraňování různých organických polutantů a reziduí ze znečištěných vod.



Obr. 7. **Příklady využití elektrod zhotovených z nedávno navrženého uhlíkatého materiálu, tzv. šungitu (přírodní mineralizovaný uhlík;** viz cit.[100,101]): **A**) Měření s elektrodou z kusového šungitu a kalibrační voltamogramy pro stanovení dopaminu (DA) a Paracetamolu (APAP) ve směsi; **B**) měření s elektrodou ze šungitové pasty a kalibrační voltamogramy pro stanovení pesticidu Fenhexamidu (FNX). Experimentální podmínky: **A**) režim přímé SWV; 0,1M fosfátový pufr (pH 7); c(DA) a c(APAP) = 0, 10, 20 až 100 µmol l^{-1}; **B**) režim SWV; 0,1M Brittonův-Robinsonův pufr + 10 % (obj.) methanolu (pH 4); c(FNX) = 0, 10, 20 až 100 µmol l^{-1}. Pozn.: U obou souborů **A** a **B** jsou základní linie (s c = 0) znázorněny čárkovanými křivkami.

Ke stejnému účelu se biochar již léta ověřuje i na UPCE, na pracovišti Ústavu environmentálního a chemické inženýrství, kdy jsme s příslušnou skupinou spojili síly a nabídli naše postupy s CPE, modifikovanou kationaktivními tenzidy *in-situ*, ke sledování reziduí vybraných léčiv ve vodách přečišťovaných právě biocharem[98,99]. U tohoto materiálu bylo jinde ukázáno, že je kompatibilní také s uhlíkovou pastou, i když prozatím pouze v podobě modifikátoru[105]. Potenciálně je však použitelný i jako náhrada samotného grafitu v uhlíkové pastě a první předběžné výsledky s takovou směsí jsou docela slibné[106].

Druhým přírodním materiálem je šungit neboli mineralizovaný uhlík amorfní povahy, který se těží v řadě regionálních forem s různým obsahem uhlíku a také stopových přimíšenin. Lze se domnívat, že právě tato rozmanitost a především přítomnost cizích látek byly důvodem, proč šungit nebyl dosud nikdy použitý pro přípravu CPE. V naší skupině byly nedávno otestovány elektrody jak z kusového šungitu[100], tak i ze šungitové pasty[101] a dosažené výsledky s oběma variantami byly až překvapivě uspokojivé.

Dokládá to i obr. 7 s dvojicí souborů kalibračních voltamogramů pořízených na obou šungitových elektrodách. První prototyp elektrody z pevného šungitu[98] se osvědčil pro stanovení neurotransmiteru dopamin a léčiva Paracetamol ve směsi (soubor křivek A), zatím testovaný na modelových roztocích s koncentrací obou látek na úrovni desítek μmol l^{-1} (viz legenda). Elektroda ze šungitové pasty potom naznačila své možnosti při sledování kvality přírodních vod, potenciálně znečištěných organickým polutantem; modelovým analytem byl tentokrát pesticid Fenhexamid a jeho obsah opět na úrovni desítek μmol l^{-1} (soubor B). Asi nejzajímavějšími vlastnostmi šungitové pasty[99] byly její vzhled a konzistence, připomínající téměř tuhý kompozit, což rovněž vysvětlovalo odolnost příslušné elektrody typu ShPE při měřeních ve směsných roztocích s obsahem methanolu (viz legenda).

Namísto závěru

Přes celosvětový dosah tématiky elektrochemie a elektroanalýzy s uhlíkovými pastovými elektrodami pardubická skupina vždy dbala na to, aby se svými výsledky pravidelně seznamovala i československou a později již spíše českou odbornou veřejnost. Svědčí o tom i spousta příspěvků, které byly od raných 90. let průběžně prezentovány a písemnou formou publikovány ve sbornících z lokálních setkání, seminářů a konferencí (viz Seznam literatury v referátu[60]); výmluvným příkladem je již více jak metrová řada sborníků z tradičního semináře *Moderní elektrochemické metody*, kde příspěvek z Pardubic na téma CPE nechybí téměř v žádném ročníku od roku 1992 (cit.[107]).

Pardubičtí elektroanalytikové nezapomínali ani na „dvorní tiskovinu“ českých chemiků, *Chemické listy*, kde lze nalézt jejich texty hned v osmi případech[66,108–114]. Vzhledem k zaměření tohoto časopisu logicky šlo spíše o přehledové články, věnované nejen uhlíkovým pastám[108–110,113], ale i rané fázi bismutových filmových elektrod[109], publikována však byla i některá původní sdělení v sekci *Experimentální postupy*[66,110,112]. Přesto, že osmero prací v *Chemických listech* lze považovat za slušný příspěvek pro jeden konkrétní časopis, autoři tohoto textu – a jmenovitě první z nich – cítil(i) ještě do nedávna určitý dluh nejen vůči tomuto periodiku, ale k i jubilantovi, jemuž je věnován tento článek.

Jedná se o to, že v referátu uveřejněném právě v *Chemických listech* a seznamujícím čtenáře se stavem elektrochemických měření přesně půl století po udělení Nobelovy ceny Jaroslavu Heyrovskému autoři Barek, Pecková a Vyskočil[115] zmiňují i bismutové elektrody a uvádějí: „*…Je potěšitelné, že významné místo v rozvoji těchto nových elektrod, zejména na substrátu na bázi uhlíkových past, zaujímá pardubická elektroanalytická škola, která v současné době připravuje přehledný referát z této oblasti pro tento časopis…*“. Avizovaný přehledový článek měl být jakýmsi druhým dílem či aktuální verzí předchozího přehledu[111], ale k jeho realizaci nikdy nedošlo. (Důvodem a zároveň jistou omluvou budiž fakt, že zrovna tehdy pardubická skupina zahájila práce na své olbřímí porci textů, obrázků, tabulek a dodatků pro připravovanou monografii o CPE (cit.[30]), přičemž tento projekt – v té době již nasmlouvaný a tudíž závazný – je takříkajíc zcela pohltil. Nebyla proto již potřebná koncentrace pro jiné rozsáhlejší kompilace, což platilo i po několik následujících let, kdy se předchozí příslib druhého přehledového referátu o bismutových elektrodách zdál přeci jen již bezpředmětný[52].

Byli bychom tak rádi, kdyby tento text bilancující elektroanalýzu na VŠCHT Pardubice a UPCE – byť je na jiné téma a sepsaný až nyní – mohl být považován v redakci *Chemických listů* i v kolektivu jubilanta za jakousi kompenzaci za ono kdysi slíbené, ale nedodané sdělení. Tím by byl splacen i onen letitý dluh…

LITERATURA

1. Adams R. N.: Anal. Chem. *30*, 1576 (1958).
2. Adams R. N.: Rev. Polarogr. (Kyoto) *11*, 71 (1963).
3. Olson C., Adams R. N.: Anal. Chim. Acta *22*, 582 (1960).
4. Olson C., Adams R. N.: Anal. Chim. Acta *29*, 358 (1963).
5. Marcoux L. S., Prater K. G., Prater B. G., Adams R. N.: Anal. Chem. *37*, 1446 (1965).
6. Jacobs E. S.: Anal. Chem. *25*, 2112 (1963).
7. Chambers C. A. H., Lee J. K.: J. Electroanal. Chem. *14*, 309 (1967).
8. Farsang Gy.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *45*, 163 (1965).
9. Monien H., Specker H., Zinke K.: Fresenius Z. Anal. Chem. *225*, 342 (1967).
10. Neeb R., Kiehnast I., Narayanan A.: Fresenius Z. Anal. Chem. *262*, 339 (1972).

11. Bauer D., Gaillochet P.: Electrochim. Acta *19*, 597 (1974).
12. Lindquist J.: J. Electroanal. Chem. *52*, 37 (1974).
13. Söderhjelm P.: J. Electroanal. Chem. *71*, 109 (1976).
14. Ulakhovich N. A., Medyantseva E. P., Budnikov G. K.: J. Anal. Chem. (Russ.) / transl. of Zh. Anal. Khim. *48*, 980 (1993).
15. Zhang Z.-Q., Liu H., Li Z.-F.: Fenxi Kexue Xuebao *14*, 80 (1998); Chem. Abstr. *125*, 175403x (1998).
16. Kalcher K.: Electroanalysis *2*, 419 (1990).
17. Kalcher K., Wang J., Kauffmann J.-M., Švancara I., Vytřas K., Neuhold C., Yang Z.-P.: Electroanalysis *7*, 5 (1995).
18. Gorton L.: Electroanalysis *7*, 23 (1995).
19. Švancara I., Vytřas K., Zima J., Barek J.: CRAC – Crit. Rev. Anal. Chem. *31*, 311 (2001).
20. Švancara I., Vytřas K., Kalcher K., Walcarius A., Wang J.: Electroanalysis *21*, 7 (2009).
21. Wang J., Deshmukh B. K., Bonakdar M.: J. Electroanal. Chem. *194*, 339 (1985).
22. Deshmukh B. K.: Indian J. Chem. A *26*, 315 (1987).
23. Švancara I., Walcarius A., Kalcher K., Vytřas K.: CEJC – Centr. Eur. J. Chem. *7*, 598 (2009).
24. Girousi S., Stanić Z.: Curr. Anal. Chem. *7*, 80 (2011).
25. Bellido-Milla D., Cubillana-Aguilera L. M., El Kaoutit M., Hernández-Artiga M. P., Hidalgo Hidalgo de Cisneros J. L., Naranjo Rodríguez I., Palacios Santander J. M.: Anal. Bioanal. Chem. *405*, 3525 (2013).
26. Sýs M., Farag Shaaban A., Švancara I.: Monatsh. Chem.- Chem. Monthly *150*, 373 (2019).
27. Khaleel Ali I., Hassan Salih O.: Intern. J. Res. Eng. and Innov. (IJREI) *4*, 244 (2020).
28. Adams R. N., v knize: *Electrochemistry at Solid Electrodes*, str. 26–27, 30, 55, 100, 125–130, 280–283, 330–367. Marcel Dekker, New York (NY, USA) 1969.
29. Kalcher K., Švancara I., Metelka R., Vytřas K., Walcarius A., v knize: *Encyclopedia of Sensors*, Vol. 4 (Grimes C. A., Dickey E. C., Pishko M. V., ed.), str. 283–430. American Science Publishing, Stevenson Ranch (CA, USA) 2006.
30. Švancara I., Kalcher K., Walcarius A., Vytřas K., v knize: *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*, str. 666 + přílohy. CRC Press, Boca Raton (FL, USA) 2012.
31. Březina M.: Nature *212*, 283 (1966).
32. Štulík K., Pacáková V.: J. Chromatogr. A *208*, 269 (1981).
33. Štulík K., Pacáková V., Stárková B.: J. Chromatogr. A *213*, 41 (1981).
34. Stará V., Kopanica M.: Electroanalysis *1*, 251 (1989).
35. Skládal P.: Anal. Chim. Acta *252*, 11 (1991).
36. Skládal P.: Collect. Czech. Chem. Commun. *56*, 1427 (1991).
37. Kula P., Navrátilová Z.: Fresenius J. Anal. Chem. *354*, 692 (1996).
38. Navrátilová Z., Kula P.: Electroanalysis *15*, 837 (2003).
39. Wang J., Cai X.-H., Wang J., Jonsson C., Paleček E.: Anal. Chem. *67*, 4065 (1995).
40. Paleček E.: Electroanalysis *21*, 239 (2009).
41. Bezdička P., Grygar T., Klápště B., Vondrák J.: Electrochim. Acta *45*, 913 (1999).
42. Ahamad R., Barek J., Yusoff A. R., Sinaga S. M., Zima J.: Electroanalysis *12*, 1220 (2000).
43. Ferancová A., Korgová E., Labuda J., Zima J., Barek J.: Electroanalysis *14*, 1668 (2002).
44. Zima J., Barek J., Muck A.: Rev. Chim. (Bucharest) *55*, 657 (2005).
45. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: Electroanalysis *19*, 2003 (2007).
46. Samiec P., Navrátilová Z.: Chem. Monthly / Monatsh. Chem. *148*, 449 (2017).
47. Mika J., Barek J., Zima J., Moreira J. C., Dejmková H.: Electroanalysis *30*, 1455 (2018).
48. Šestáková I., Navrátil T.: *Modern Electrochemical Methods XXXIX:* Sborník přednášek (Navrátil T., Fojta M., Schwartzová K., ed.), str. 205. SES Logis, Ústí nad Labem 2019.
49. Majidian M., Raoof J. B., Hosseini S. R., Ojani R., Barek J., Fischer J.: Electroanalysis *32*, 2260 (2020).
50. Říha ml. V.: *Diplomová práce*, VŠCHT Pardubice, Pardubice 1987.
51. Švancara I.: *Diplomová práce*, VŠCHT Pardubice, Pardubice 1988.
52. Švancara I.: dosud nepublikovaná sdělení, 2024.
53. Švancara I., Metelka R., Vytřas K.: *Vynález / patent registrovaný na Úřadu průmyslového vlastnictví*, PV 2002-3939, č.p. 301714; datum přihlášení: 2. 12. 2002 / datum udělení: 1. 6. 2010.
54. Švancara I., Metelka R., Vytřas K., v knize: *Sensing in Electroanalysis* (Vytřas K., Kalcher K., ed.), str. 7. Vydavatelství Univerzity Pardubice, Pardubice 2005.
55. Švancara I., Vytřas K., Hua C., Smyth M. R.: Talanta *39*, 391 (1992).
56. Švancara I., Vytřas K., Renger F., Smyth M. R.: Electrochim. Acta *37*, 1355 (1992).
57. Kamenická B., Weidlich T., Švancara I.: Talanta *266*, 125073 (2024).
58. Švancara I., Sýs M., Metelka R., Mikysek T.: J. Solid State Electrochem. *28*, 1341 (2024).
59. Švancara I., Tesařová E., Metelka R.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A *11*, 343 (2005).
60. Švancara, Metelka R., Mikysek T., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A *23*, 5 (2017).
61. Švancara I., Vytřas K.: Anal. Chim. Acta *273*, 195 (1993).
62. Kalcher K., Greschonig H., Pietsch R.: Fresenius Z. Anal. Chem. *327*, 513 (1987).
63. Švancara I., Hvízdalová M., Vytřas K., Kalcher K., Novotný R.: Electroanalysis *8*, 61 (1996).

64. Švancara I., Pravda M., Hvízdalová M., Vytřas K., Kalcher K.: Electroanalysis *6*, 663 (1994).
65. Vytřas K., Švancara I., Renger F., Srey M., Vaňková R., Hvízdalová M.: Collect. Czech. Chem. Commun. *58*, 2039 (1993).
66. Konvalina J., Vytřas K.: Chem. Listy *95*, 505 (2001).
67. Konvalina J., Vytřas K., v knize: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí* (Vytřas K., Kellner J., Fischer J., ed.), str. 99–104. Vydavatelství Univerzity Pardubice, Pardubice 1999.
68. Švancara I., Konvalina J., Schachl K., Kalcher K., Vytřas K.: Electroanalysis *10*, 435 (1998).
69. Švancara I., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A *7*, 5 (2001).
70. Švancara I., Ogorevc B., Novič M., Vytřas K.: Anal. Bioanal. Chem. *372*, 795 (2002).
71. Švancara I., Ogorevc B., Hočevar S. B., Vytřas K.: Anal. Sci. *18*, 301 (2002).
72. Konvalina J., Švancara I., Kalcher K., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A *3*, 153 (1997).
73. Švancara I., Čermáková I., Vytřas K., Kalcher K.: *XXXII. Seminár o tenzidoch a detergentoch*, Sborník přednášek, str. 64–73. Sloveka, Nováky 1998.
74. Švancara I., Čermáková I., Vytřas K., Gössler W., Kalcher K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A *5*, 95 (1999).
75. Švancara I., Kalcher K., Diewald W., Vytřas K.: Electroanalysis *8*, 336 (1996).
76. Cheek G. T., Nelson R. F.: Anal. Lett. *11*, 393 (1978).
77. Woodward R. L.: J. Am. Water Works Assoc. *55*, 881 (1963).
78. Metelka R., Švancara I., Strelec M., Dušek F., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A *5*, 109 (1999).
79. Kalcher K.: soukromé sdělení, 1993.
80. Švancara I., Matoušek M., Sikora E., Schachl K., Kalcher K., Vytřas K.: Electroanalysis *9*, 827 (1997).
81. Švancara I., Vytřas K., Bobrowski A., Kalcher K.: Talanta *58*, 45 (2002).
82. Królicka A., Pauliukaitė R., Švancara I., Metelka R., Norkus E., Bobrowski A., Kalcher K., Vytřas K.: Electrochem. Commun. *4*, 193 (2002).
83. Hočevar S. B., Švancara I., Ogorevc B., Vytřas K.: Electrochim. Acta *51*, 706 (2005).
84. Švancara I., Hočevar S. B., Baldrianová L., Tesařová E., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A *13*, 5 (2007).
85. Švancara I., Kalcher K., Vytřas K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A *3*, 207 (1997).
86. Florence T. M.: J. Electroanal. Chem. *27*, 273 (1970).
87. Ostapczuk P.: Anal. Chim. Acta *273*, 35 (1993).
88. Švancara I., Prior C., Hočevar S. B., Wang J.: Electroanalysis *22*, 1405 (2010).
89. Kauffmann J.-M., Laudet A., Patriarche G. J., Christian G. D.: Anal. Chim. Acta *135*, 153 (1982).
90. Švancara I., Pazdera R., Metelka R., Norkus E., Vytřas K., v knize: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí*, Vol. III (Vytřas K. a kol., ed.), str. 123–134. Vydavatelství Univerzity Pardubice, Pardubice 2001.
91. Chadim P., Švancara I., Pihlar B., Vytřas K.: Collect. Czech. Chem. Commun. *65*, 1035 (2000).
92. Wang J., Lu J.-M., Hočevar S., Farias P. M., Ogorevc B.: Anal. Chem. *72*, 3218 (2000).
93. Economou A.: TrAC – Trends Anal. Chem. *24*, 334 (2005).
94. Wang J.: Electroanalysis *17*, 1341 (2005).
95. Jashari G., Švancara I., Sýs M.: Electrochim. Acta *410*, 140047 (2022).
96. Jashari G., Frühbauerová M., Mikysek T., Metelka R., Švancara I., Sýs M.: Food Chem. *408*, 135167 (2022).
97. Švancara I., Sýs M.: Sensors (Basel) *23*, 9891 (2023).
98. Kamenická B., Bartášková A., Švancara I., Weidlich T.: Monatsh. Chem. - Chem. Monthly *150*, 429 (2019).
99. Kamenická B., Weidlich T., Švancara I.: Talanta *266*, 125073 (2024).
100. Sýs M., Bártová M., Bartoš M., Švancara I., Mikysek T.: Materials (Basel) *16*, 1217 (2023).
101. Bártová M., Bartoš M., Švancara I., Sýs M.: Chemosensors (Basel) *12*, 118 (2024).
102. Švancara I., Mikysek T., Stočes M., Ludvík J., v knize: *Graphite: Properties, Occurence and Use* (Campbell Q. C., ed.), str. 163–188. NOVA Science, Hauppauge (NY, USA) 2013.
103. Mikysek T., Stočes M., Švancara I., Ludvík J., v knize: *Sensing in Electroanalysis*, Vol. 5 (Vytřas K., Kalcher K., Švancara I., ed.), str. 69–75. Vydavatelství Univerzity Pardubice, Pardubice 2010.
104. Mikysek T., Stočes M., Švancara I., Ludvík J.: RSC Advances *2*, 3684 (2012).
105. Altuntas D. B., Akgül G., Yanik J., Anik Ü.: Turk. J. Chem. *41*, 455 (2017).
106. Sýs M., Švancara I., Weidlich T.: dosud neuveřejněné výsledky, 2024.
107. Švancara I. a kol. (ed.): *Moderní elektrochemické metody (I–XXIX):* Almanach, 150 str. + přílohy. Vydavatelství Univerzity Pardubice, Pardubice 2010.
108. Švancara I., Vytřas K.: Chem. Listy *88*, 138 (1994).
109. Vytřas K., Švancara I.: Chem. Listy *88*, 412 (1994).
110. Švancara I., Schachl K.: Chem. Listy *93*, 490 (1999).
111. Švancara I., Vytřas K.: Chem. Listy *100*, 90 (2006).
112. Kolesíková K., Mikysek T.: Chem. Listy *108*, 221 (2014).
113. Mikysek T., Stočes M., Švancara I., Vytřas K.: Chem. Listy *108*, 513 (2014).
114. Sýs M., Metelka R., Vytřas K.: Chem. Listy (spec. vydání, 3) *108*, S179 (2014).
115. Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: Chem. Listy *103*, 889 (2009).

I. Švancara and M. Sýs *(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice, Czech Republic):* **Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes: A Look Behind the Scientific-Research Activities of the Electroanalytical Group in Pardubice**

In this article, a retrospective view of the research activities of the electroanalytical group at the University in Pardubice (UPCE) is presented, offering a concise overview on the development, continuing work, and significant achievements in electrochemical measurements with carbon paste electrodes (CPEs). At the very beginning, a brief history of the field is provided and the state-of-the-art in a global view outlined. Second, research activities with CPEs and related configurations in the former Czechoslovakia and the succeeding Czech Republic are also summarised and the respective publications cited. The introductory section ends with a historical survey of the activities of the electroanalytical group at the UPCE, characterising the individual time periods with CPEs from the mid-1980s up until now and highlighting the most important achievements and the corresponding publications. The pivotal part of the text then gathers five various examples representing some of the truly key-themes that have made electroanalysis at UPCE well-known and, at the same, distinctive. Namely, overviewed, commented, and illustrated in selected figures are (i) carbon paste mixtures with atypical binders from liquid esters, (ii) extractive pre-concentration onto the carbon paste bulk and determination of iodine, (iii) method for determination of Ag(I) ions at a CPE with extraordinary analytical performance, (iv) carbon pastes as substrates for mercury, gold, bismuth, and antimony films, and (v) recent applications of CPEs prepared from carbonaceous materials of natural origin.

Keywords: carbon paste electrodes, electroanalysis, retrospective overview, University of Pardubice

Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.