

## KRÁSA A UŽITEČNOST NOVÝCH ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ

**VLASTIMIL VYSKOČIL, ALEŠ DAÑHEL, JAN FISCHER, VÍT NOVOTNÝ, DANA DEÝLOVÁ, JANA MUSILOVÁ-KARAOVÁ, LUCIE MAIXNEROVÁ, KAROLINA PECKOVÁ a JIŘÍ BAREK**

*Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2  
vyskocil@natur.cuni.cz*

Došlo 5.8.10, přijato 10.11.10.

Klíčová slova: voltametrie, ampérometrie, stříbrné amalgámové elektrody, borem dopované diamantové filmové elektrody

### Obsah

1. Úvod
2. Stříbrné amalgámové elektrody
3. Borem dopované diamantové filmové elektrody
4. Závěr

### 1. Úvod

I v dnešní době fascinujících možností moderních spektrometrických a separačních metod hrají moderní elektroanalytické metody svoji nezastupitelnou roli<sup>1</sup>. Moderní voltametrické metody ve vsádkovém uspořádání či ampérometrické metody v uspořádání průtokovém mohou poskytnout neocenitelné služby, zejména při monitorování biologicky aktivních organických sloučenin významných z hlediska ochrany lidského zdraví. Dokazuje to celá řada přehledných referátů pocházejících z naší UNESCO laboratoře elektrochemie životního prostředí<sup>2–17</sup>. Hlavními výhodami elektroanalytických metod jsou nízké pořizovací a provozní náklady, vysoká citlivost, přijatelná selektivita, snadná miniaturizovatelnost a automatizovatelnost a v neposlední řadě snadná přenosnost lehkých analytických přístrojů umožňující jejich použití v terénu při velkoplošném monitorování různých škodlivých organických látek. Rozhodující pro praktický úspěch moderních voltametrických a ampérometrických metod je volba vhodné pracovní elektrody, která je srdcem příslušného přístroje a předurčuje parametry analytického stanovení (spektrum analytů, citlivost, přesnost, mez detekce a stanovitelnosti), ale i případné obtíže, zejména související s pasivací pra-

covní elektrody, ať už produkty elektrodové reakce nebo složkami analyzovaného roztoku. Jedním z nevhodnějších elektrodoových materiálů pro stanovení a detekci elektrochemicky redukovatelných organických sloučenin je rtuť (cit.<sup>1,2,7,13</sup>). Avšak i tento téměř ideální elektrodoový materiál má pochopitelně určité nevýhody, zejména mechanickou nestabilitu komplikující jeho použití při průtokových měřeních a měřeních v terénu. Určité komplikace souvisí i s ne zcela oprávněnými obavami z toxicity rtuť<sup>18</sup>, která však při správně prováděných měřeních nemůže hrát významnější roli.

Proto naše laboratoř již řadu let věnuje pozornost využití různých typů stříbrných amalgámových elektrod pro voltametrická a ampérometrická stanovení redukovatelných biologicky aktivních organických sloučenin. Řada výsledků bakalářských, diplomových a doktorských prací i prací středoškolských studentů v rámci Středoškolské odborné činnosti (SOC)<sup>19</sup> a v rámci projektů Cesta k vědě<sup>20</sup> a Otevřená věda II (cit.<sup>21</sup>), jejichž cílem je přilákat k vědecké práci nejtalentovanější příslušníky mladé generace, je přehledně shrnuta v první části tohoto příspěvku (viz kap. 2).

Pro stanovení elektrochemicky oxidovatelných organických látek se nejčastěji používá skelný uhlík<sup>22,23</sup>. V nedávné minulosti se však objevil nový, fascinující elektrodoový materiál – borem dopovaný mikrokrystalický či nanokrystalický diamantový film, o němž bylo již několikrát referováno i na stránkách tohoto časopisu<sup>1,24–28</sup>. Tento perspektivní elektrodoový materiál vykazuje minimální šum, nejširší potenciálové okno ze všech dosud známých elektrodoových materiálů, a navíc parafinický charakter jeho povrchu nepodporuje adsorpci většiny organických analytů<sup>5</sup>, takže jsou zde minimalizovány problémy s pasivací pracovní elektrody, která je největším problémem při praktické aplikaci většiny ostatních elektrodoových materiálů. Přehled metod stanovení stopových množství řady organických látek vypracovaných v naší laboratoři je shrnut ve druhé části tohoto příspěvku (viz kap. 3).

### 2. Stříbrné amalgámové elektrody

Tyto bezpochyby užitečné pracovní elektrody je možno připravit prakticky v každé laboratoři prostým naplněním vhodné skleněné trubičky práškovým stříbrem a jejím ponořením přes noc do kapalné rtuť<sup>29,30</sup>. Tím vznikne mechanicky stabilní a netoxický amalgám<sup>31–33</sup> (jak dokazují staleté zkušenosti s jeho používáním na přípravu zubních plomb)<sup>34</sup>. Vzniklý amalgám lze mechanicky vyleštit a připravit tak tzv. leštěnou stříbrnou pevnou amalgámovou elektrodu (polished silver solid amalgam electrode – p-AgSAE) (cit.<sup>3</sup>). Pro analytické účely se však lépe hodí rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda (mercury meniscus modified silver solid

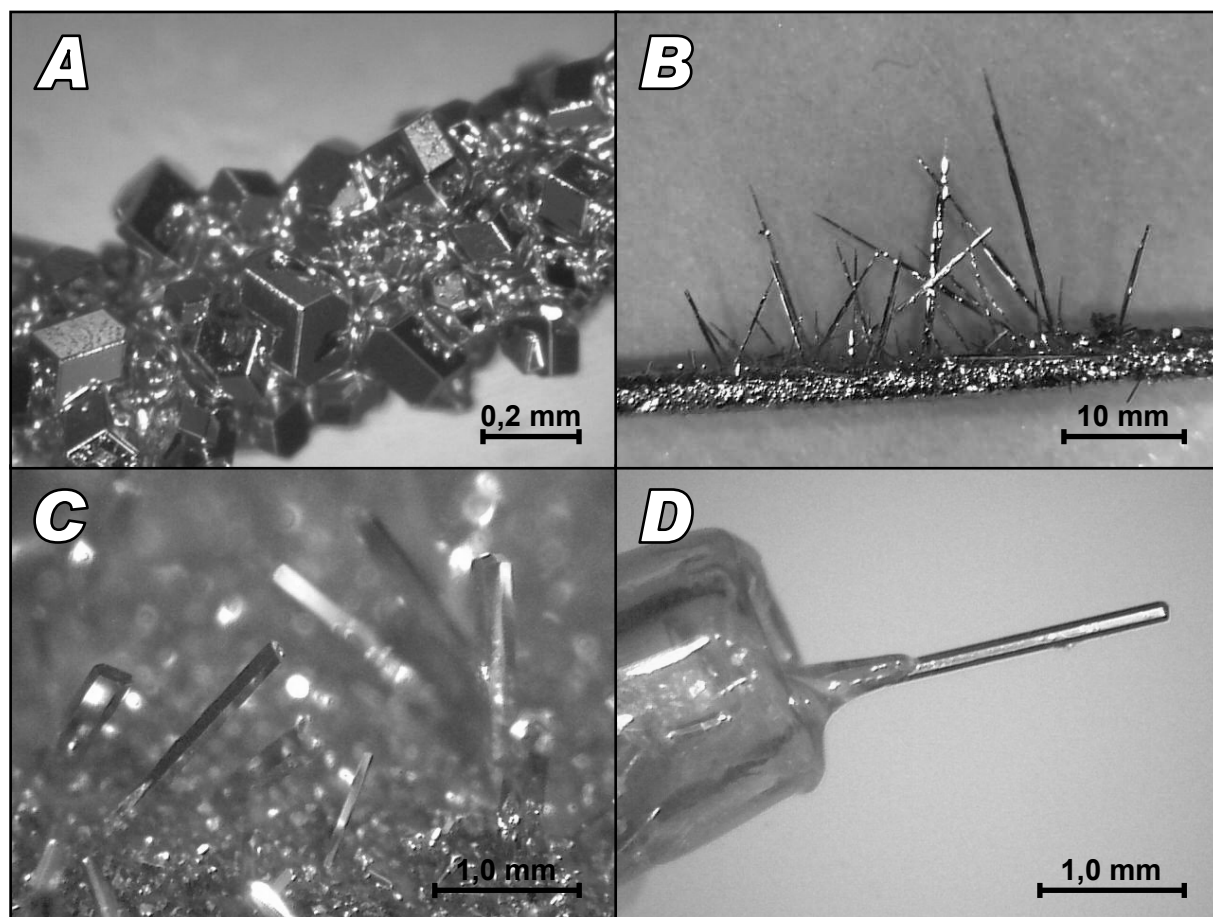
amalgam electrode – m-AgSAE) (cit.<sup>3</sup>), kterou lze snadno připravit krátkým ponořením p-AgSAE do kapalné rtuti. Tato elektroda vykazuje nižší šum a lepší opakovatelnost signálu. Vzhledem k omezenému rozsahu tohoto příspěvku odkazujeme čtenáře na podrobné přehledné práce<sup>3,8,14,30,35–37</sup>, kde se může dozvědět více o přípravě, vlastnostech, klasifikaci i praktických aplikacích tohoto netradičního elektrodového materiálu. Zajímavé možnosti nabízí i další typy stříbrných amalgámových elektrod, např. stříbrné amalgámové pastové elektrody s organickou pastovací kapalinou (AgSA-PE) (cit.<sup>30,38</sup>) či bez ní (AgA-PE) (cit.<sup>30,39,40</sup>), stříbrné amalgámové kompozitní elektrody<sup>4,41,42</sup> či stříbrné amalgámové elektrody na bázi jediného krystalu (CAgAE) (cit.<sup>14</sup>), které umožňují měření v jediné kapce roztoku či konstrukci miniaturizovaných cylindrických elektrochemických detektorů pro průtoková měření. Omezení rozsahem předkládaného příspěvku se však v následujícím textu zaměříme pouze na přehled praktických aplikací stříbrných pevných (m-AgSAE či p-AgSAE) a pastových (AgSA-PE či AgA-PE) amalgámových elektrod vyvinu-

tých v poslední době v naší laboratoři. Nicméně abychom dostali slovu „krása“ v názvu tohoto příspěvku, uvádíme na obr. 1 fotografie krásných krystalů stříbrného amalgámu, jenž se používá ke konstrukci miniaturizovaných stříbrných amalgámových elektrod<sup>14</sup>.

Jak již bylo řečeno, jsou stříbrné amalgámové elektrody důstojnou náhražkou rtuťových elektrod v případě voltametrického či ampérometrického stanovení elektrochemicky redukovatelných látek. Strukturální vzorce vybraných látek studovaných v naší laboratoři jsou zobrazeny na obr. 2 a příslušné charakteristiky nově vyvinutých metod jsou shrnuty v tabulce I.

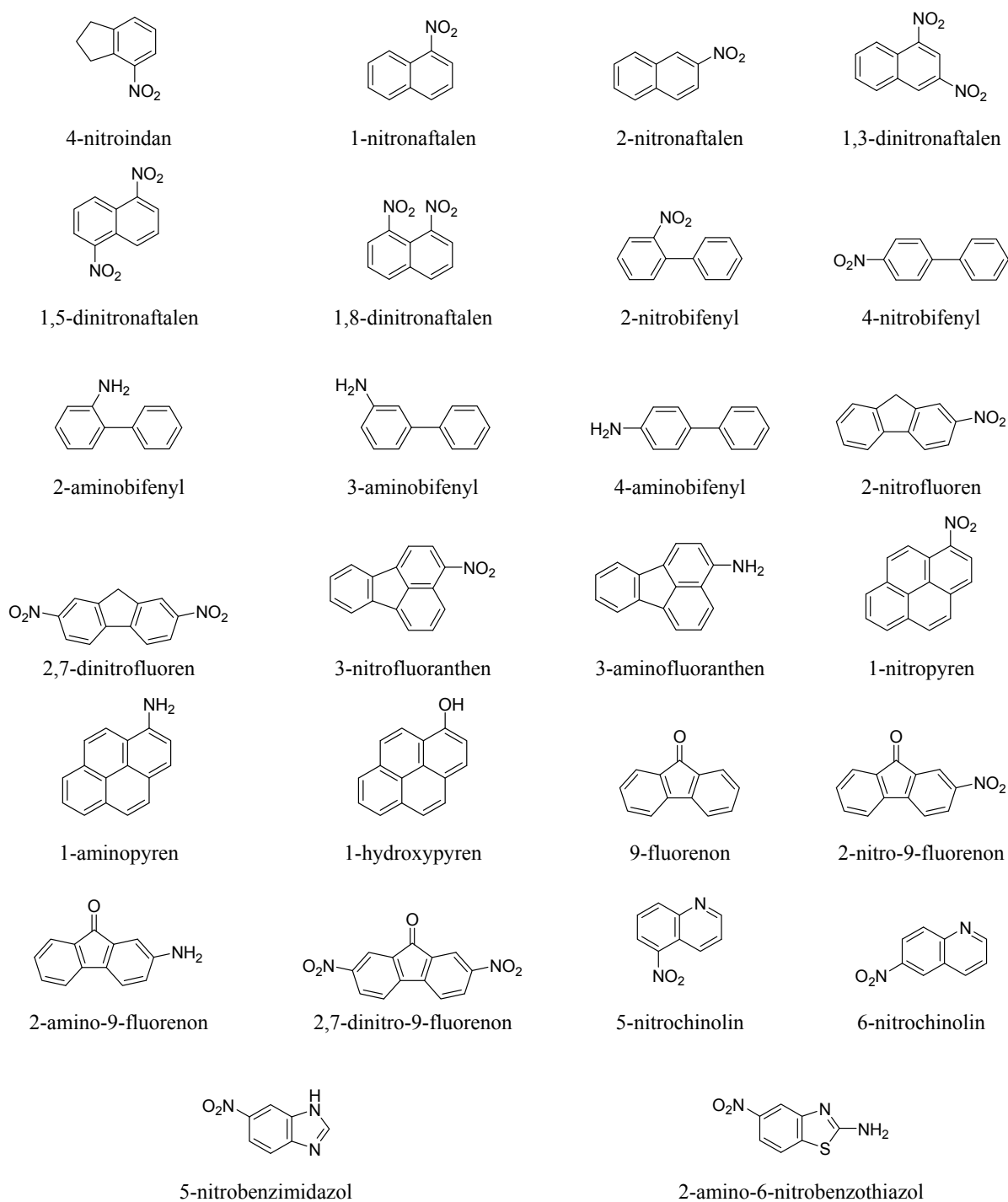
### 3. Borem dopované diamantové filmové elektrody

Borem dopovaná diamantová filmová elektroda (BDDFE) patří mezi nejnovější typy elektrod odpovídající



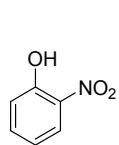
Obr. 1. Krychlové plošně centrované ( $\alpha$  fáze, obsah stříbra > 48 %), šesterečné ( $\beta$  fáze, obsah stříbra 33–48 %) a krychlové prostorově centrované ( $\gamma$  fáze, obsah stříbra 29–32,5 %) struktury<sup>43,44</sup> krystalů stříbrného amalgámu (A), růst dlouhých „jehel“ krystalů stříbrného amalgámu na poamalgamovaném stříbrném drátu (B), detail krystalů převážně šesterečné struktury rostoucích na stříbrné amalgámové pastě (C) a připravená krystalová stříbrná amalgámová elektroda ve 2  $\mu$ l pipetovací špičce izolovaná polystyrenovým filmem (D) (vše fotografováno pomocí Microscope Camera, Digitus, Taiwan)

## A) Chemické karcinogeny

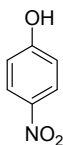


Obr. 2. Strukturální vzorce elektrochemicky redukovatelných či oxidovatelných sloučenin stanovovaných v naší laboratoři na různých typech stříbrných amalgámových elektrod či borem dopovaných diamantových filmových elektrod

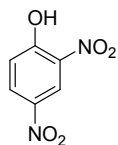
## B) Pesticidy



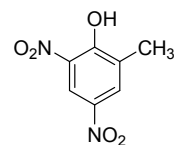
2-nitrofenol



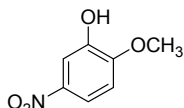
4-nitrofenol



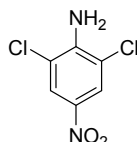
2,4-dinitrofenol



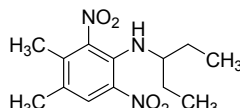
2-methyl-4,6-dinitrofenol



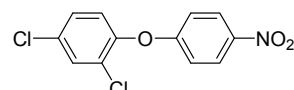
2-methoxy-5-nitrofenol



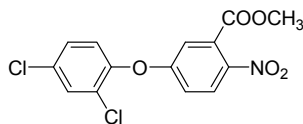
dichloran



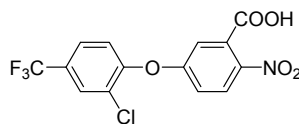
pendimethalin



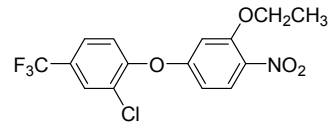
nitrofen



bifenox

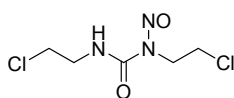


acifluorfen

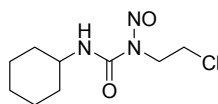


oxyfluorfen

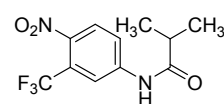
## C) Léčiva



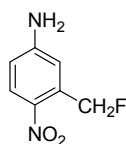
carmustin



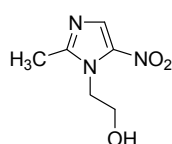
lomustin



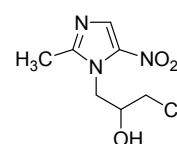
flutamid



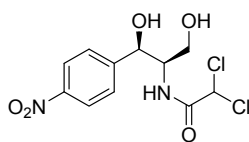
3-fluoromethyl-4-nitroanilin



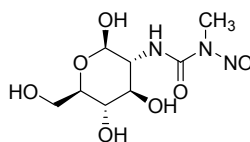
metronidazol



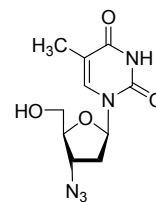
ornidazol



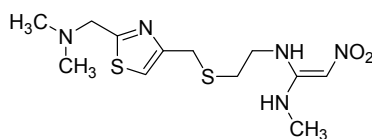
chloramfenikol



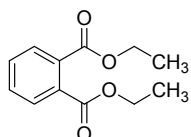
streptozotocin



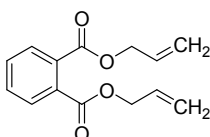
azidothymidin



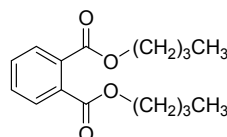
nizatidin

**D) Polutanty životního prostředí**

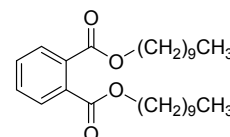
diethylfthalát



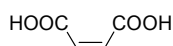
diallylfthalát



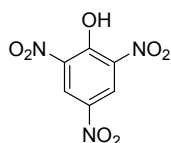
dibutylfthalát



didecylfthalát



maleinová kyselina

**E) Výbušniny**

pikrová kyselina

Obr. 2. Pokračování

konceptu tzv. zelené analytické chemie. Samotný diamant se vyznačuje mimořádnou mechanickou i chemickou stabilitou. Je jedním z nejlepších přírodních izolátorů a pro jeho elektroanalytické využití je nutné jej dopovat atomy jiných prvků, nejčastěji atomy boru<sup>70,71</sup>. Obvyklým způsobem se BDDFE připravují technikou chemické depozice par (CVD) – tyto elektrody jsou označovány jako „as-grown CVD films“. Na svém povrchu mají zpravidla monovrstvu vodíku, čehož je dosaženo zaváděním vodíku do reakční komory v závěrečné fázi depozice. Povrch diamantu s volnými vazbami ukončenými vodíkem je tudíž hydrofobní a poměrně málo aktivní. Naproti tomu oxidovaný povrch diamantu obsahuje kyslíkaté funkční skupiny, a je tudíž hydrofilní. Hlavní výhody, které činí borem dopovaný diamant neobyčejně perspektivním elektrodovým materiálem, jsou<sup>5,25,26</sup>:

- nízká kapacita elektrické dvojvrstvy mající za následek nízký zbytkový proud a velmi malý šum,

- široké potenciálové okno (např. od  $-1,5$  V do  $+1,5$  V v prostředí  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  kyseliny sírové, u zvláště kvalitních filmů se uvádí šířka potenciálového okna až 5 V),
- minimální náchylnost k pasivaci elektrody produkty elektrodové reakce či interferenty v analyzovaném roztoku díky parafinickému charakteru povrchu ( $\text{sp}^3$  hybridizované atomy uhlíku) mající za následek nízkou adsorpci látek, což snižuje pravděpodobnost deaktivace zablokováním aktivních center na povrchu,
- mechanická robustnost a stabilita umožňující využití těchto elektrod v průtokových systémech,
- biokompatibilita umožňující snadnou implantaci těchto elektrod do živé tkáně s minimální pravděpodobností negativní biologické odezvy.

Elektrochemické vlastnosti diamantových filmových elektrod jsou ovlivněny zejména typem dopantu a jeho koncentrací, morfologickými vlastnostmi (přítomností povrchových defektů), přítomností nečistot uhlíku nemajících strukturu diamantu a druhem povrchové terminace (atomy vodíku, fluoru, kyslíku aj.). V naší laboratoři se nejčastěji využívá diamantového filmu terminovaného vodíkem. Takový povrch má obdobnou strukturu jako alkany, a proto má jen velmi nízkou tendenci adsorbovat polární sloučeniny z roztoku. Díky tomu jsou elektrodové procesy, které zahrnují adsorpci intermediátu na povrch elektrody (např. vývoj vodíku, kyslíku nebo halogenů), silně zpomaleny<sup>5</sup>.

Další vlastností BDDFE ovlivňující jejich elektrochemické chování je jejich mikroskopická či nanoskopická hrubost, čili velikost narostlých mikrokrystalků či nano-

Tabulka I

Přehled voltametriky a ampérometriky stanovovaných látek na různých typech pracovních stříbrných amalgámových elektrod

Sloučenina	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí/matrice	Lineární dynamický rozsah [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	$L_Q^a$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Lit.
<i>CHEMICKÉ KARCINOGENY</i>						
2-Amino-6-nitrobenzothiazol	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 4,0 – methanol (9:1)	0,2–100	0,7	45
		DPV	BR pufr pH 10,0 – methanol (9:1)	0,2–100	0,4	45
	p-AgSAE	DCV	BR pufr pH 10,0 – methanol (9:1)	2–100	3	45
		DPV	BR pufr pH 3,0 – methanol (9:1)	2–100	3	45
2-Amino-9-fluorenon	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 4,0 – methanol (9:1)	0,1–100	0,2	— <sup>b,1</sup>
2,7-Dinitrofluoren	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 8,0 – methanol (1:1)	0,2–10	0,3	46
		DPV	BR pufr pH 8,0 – methanol (1:1)	0,2–10	0,2	46
		DPV	pitná voda – BR pufr pH 8,0 (9:1)	0,2–1	0,3	46
		DPV	říční voda – BR pufr pH 8,0 (9:1)	0,2–1	0,5	46
2,7-Dinitro-9-fluorenon	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1)	0,2–10	0,5	46
		DPV	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1)	0,1–10	0,2	46
		DPV	pitná voda – BR pufr pH 4,0 (9:1)	0,2–1	0,3	46
		DPV	říční voda – BR pufr pH 4,0 (9:1)	0,2–1	0,4	46
1,3-Dinitronaftalen	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 10,0 – methanol (1:1)	1–100	2	47
	AgSA-PE	DPV	BR pufr pH 6,0 – methanol (1:1)	1–100	1	48
1,5-Dinitronaftalen	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 10,0 – methanol (1:1)	1–100	1	47
	AgSA-PE	DPV	BR pufr pH 12,0 – methanol (1:1)	1–100	2	48
1,8-Dinitronaftalen	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 10,0 – methanol (1:1)	0,25–100	0,5	47
	AgSA-PE	DPV	BR pufr pH 8,0 – methanol (1:1)	1–100	1	48
9-Fluorenon	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 8,0 – methanol (1:1)	0,8–40	0,9	49
		DPV	BR pufr pH 10,0 – methanol (1:1)	0,8–20	0,5	49
5-Nitrobenzimidazol	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 8,0	0,2–100	0,3	50
		DPV	BR pufr pH 8,0	0,2–100	0,6	50
	p-AgSAE	DCV	BR pufr pH 8,0	0,2–100	0,8	50
		DPV	BR pufr pH 8,0	0,2–100	0,5	50
	AgA-PE	DCV	BR pufr pH 7,0	0,2–100	0,2	51
		DPV	BR pufr pH 5,0	0,2–100	0,2	51
2-Nitrobifenylyl	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 6,0 – methanol (1:1)	0,2–100	0,4	52
		DPV	BR pufr pH 8,0 – methanol (1:1)	0,2–100	0,3	52
4-Nitrobifenylyl	m-AgSAE	DCV	0,25 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 4,8 – methanol (7:3)	0,4–100	0,2	52
		DCV	pitná voda – 0,25 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 4,8 (9:1)	0,1–1	0,2	52
		DPV	0,25 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 4,8 – methanol (7:3)	0,4–100	0,2	52
		DPV	pitná voda – 0,25 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 4,8 (9:1)	0,1–1	0,2	52
3-Nitrofluoranthen	m-AgSAE	DPV	0,01 mol l <sup>-1</sup> NaOH – methanol (1:9)	0,4–10	0,4	53
		AdSDPV	0,01 mol l <sup>-1</sup> NaOH – methanol (1:1)	0,02–1	0,03	53

Tabulka I  
Pokračování

Sloučenina	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí/matrice	Lineární dynamický rozsah [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	$L_Q^a$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Lit.	
2-Nitrofluoren	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 10,0 – methanol (1:1)	1–100	2	46	
		DPV	BR pufr pH 10,0 – methanol (1:1)	0,2–100	0,2	46	
		AdSDPV	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ LiOH – methanol (1:1)	0,001–0,1	0,002	46	
		DPV	pitná voda – BR pufr pH 10,0 (9:1)	0,2–1	0,2	46	
		DPV	říční voda – BR pufr pH 10,0 (9:1)	0,2–1	0,4	46	
2-Nitro-9-fluorenon	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 8,0 – methanol (1:1)	0,4–10	0,5	46	
		DPV	BR pufr pH 9,0 – methanol (1:1)	0,2–10	0,4	46	
		DPV	pitná voda – BR pufr pH 9,0 (9:1)	0,2–1	0,4	46	
		DPV	říční voda – BR pufr pH 9,0 (9:1)	0,2–1	0,5	46	
5-Nitrochinolin	m-AgSAE	DCV	$0,05 \text{ mol l}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pH 9,0	0,4–100	0,5	54	
		DPV	$0,05 \text{ mol l}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pH 9,0	0,2–100	0,3	54	
		FIA-ED (WJ)	$0,05 \text{ mol l}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pH 9,0	2–100	3	54	
		FIA-ED (WJ)	pitná voda – $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pH 9,0	2–100	4	54	
		FIA-ED (WJ)	říční voda – $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pH 9,0	2–100	2	54	
6-Nitrochinolin	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 7,0	0,4–100	0,6	54	
		DPV	$0,01 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH	0,2–100	0,3	54	
4-Nitroindan	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 5,0 – methanol (1:1)	0,1–100	0,1	55	
		DPV	BR pufr pH 9,0 – methanol (1:1)	0,1–100	0,1	55	
1-Nitronaftalen	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 7,0 – methanol (9:1)	0,2–100	0,3	56	
		DPV	pitná voda – BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,4–1	0,5	56	
		DPV	říční voda – BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,8–10	0,8	56	
2-Nitronaftalen	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 7,0 – methanol (9:1)	0,4–100	0,5	56	
		DPV	pitná voda – BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,4–1	0,5	56	
		DPV	říční voda – BR pufr pH 7,0 (9:1)	0,6–10	0,7	56	
1-Nitropyren	m-AgSAE	DCV	$0,01 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH – methanol (3:7)	1–100	3	57	
		DPV	$0,01 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH – methanol (3:7)	0,1–100	0,6	57	
<i>PESTICIDY</i>							
Acifluorfen	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 12,0 – methanol (1:1)	1–100	3	58	
Bifenox	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 9,0 – methanol (1:9)	0,1–100	0,3	59	
2,4-Dinitrofenol	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 4,0	0,1–100	2	60	
		p-AgSAE	DPV	BR pufr pH 5,0	0,1–100	3	60
		p-AgSAE	HPLC-ED (TL)	$0,05 \text{ mol l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 6,0 – methanol (7:3)	10–2500	5	61
2-Methoxy-5-nitrofenol	p-AgSAE	HPLC-ED (WJ)	$0,05 \text{ mol l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 6,0 – methanol (7:3)	25–2500	10	61	
		HPLC-ED (TL)	$0,05 \text{ mol l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 6,0 – methanol (7:3)	10–2500	10	61	
2-Methoxy-5-nitrofenol	p-AgSAE	HPLC-ED (WJ)	$0,05 \text{ mol l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 6,0 – methanol (7:3)	25–2500	25	61	
		HPLC-ED (TL)	$0,05 \text{ mol l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 6,0 – methanol (7:3)	25–2500	25	61	
2-Methyl-4,6-dinitrofenol	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 4,0	0,2–10	0,2	62	

Tabulka I  
Pokračování

Sloučenina	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí/matrice	Lineární dynamický rozsah [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	$L_Q^a$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Lit.
Nitrofen	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 3,0 – methanol (1:1)	0,6–10	0,9	58
2-Nitrofenol	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 8,0	1–100	1	60
	p-AgSAE	DPV	BR pufr pH 5,0	1–100	1	60
	m-AgSAE	DPV po SPE	BR pufr pH 8,0 – methanol (4:6) (SPE z deionizované vody)	0,02–1	0,02	60
		DPV po SPE	BR pufr pH 8,0 – methanol (4:6) (SPE z pitné vody)	0,02–1	0,02	60
	p-AgSAE	HPLC-ED (TL)	0,05 mol $\text{l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 6,0 – methanol (7:3)	10–2500	10	61
		HPLC-ED (WJ)	0,05 mol $\text{l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 6,0 – methanol (7:3)	25–2500	25	61
4-Nitrofenol	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 6,0	1–100	1	60
	p-AgSAE	DPV	BR pufr pH 6,0	1–100	3	60
	AgA-PE	DPV	BR pufr pH 3,0	0,2–100	0,3	39
	p-AgSAE	HPLC-ED (TL)	0,05 mol $\text{l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 6,0 – methanol (7:3)	10–2500	10	61
			HPLC-ED (WJ)	0,05 mol $\text{l}^{-1}$ fosfátový pufr pH 6,0 – methanol (7:3)	25–2500	25
Oxyfluorfen	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 12,0 – methanol (1:1)	0,2–10	0,3	58
Pendimethalin	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 7,0 – methanol (1:1)	0,2–10	0,3	53
<i>LÉČIVA</i>						
Azidothymidin	m-AgSAE	DPV	0,05 mol $\text{l}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pH 9,0	0,4–1500	0,4	63
	p-AgSAE	DPV	0,05 mol $\text{l}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pH 9,0	0,6–1500	0,6	63
Carmustin	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 7,0	2–100	0,8	64
		DPV	BR pufr pH 7,0	2–100	0,7	64
		FIA-ED (WJ)	BR pufr pH 7,0	6–100	7	64
Flutamid	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 7,0 – methanol (9:1)	2–100	5	65
		DPV	BR pufr pH 7,0 – methanol (9:1)	2–100	3	65
Lomustin	m-AgSAE	DCV	0,05 mol $\text{l}^{-1}$ acetátový pufr pH 4,0 – methanol (9:1)	2–100	3	64
		DPV	0,05 mol $\text{l}^{-1}$ acetátový pufr pH 4,0 – methanol (9:1)	2–100	2	64
Metronidazol	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 10,0	0,2–100	0,3	66
4-Nitro-3-fluoromethylanilin	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 8,0 – methanol (9:1)	0,4–100	0,3	67
		DPV	BR pufr pH 8,0 – methanol (9:1)	0,8–100	0,7	67
Nizatidin	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 3,0	0,2–100	0,3	– <sup>b,II</sup>
		DPV	BR pufr pH 3,0	0,2–100	0,3	– <sup>b,II</sup>
Ornidazol	m-AgSAE	DPV	BR pufr pH 10,0	0,2–100	0,4	66
Streptozotocin	m-AgSAE	DCV	BR pufr pH 6,0	0,2–100	0,4	64
		DPV	BR pufr pH 6,0	0,2–100	0,2	64



Tabulka I  
Pokračování

Sloučenina	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí/matrice	Lineární dynamický rozsah [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	$L_Q^a$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Lit.
<i>VÝBUŠNINY</i>						
Pikrová kyselina	AgA-PE	DPV	BR pufr pH 2,0	0,2–100	0,06	68
		DPV	pitná voda – BR pufr pH 2,0 (9:1)	0,2–1	0,1	68
		DPV	říční voda – BR pufr pH 2,0 (9:1)	0,2–1	0,1	68
<i>POLUTANTY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ</i>						
Diallylftalát	m-AgSAE	DPV	0,1 mol $\text{l}^{-1}$ TMAB v methanolu	2–100	4	69
Dibutylftalát	m-AgSAE	DPV	0,1 mol $\text{l}^{-1}$ TMAB v methanolu	2–100	2	69
Didecyltalát	m-AgSAE	DPV	0,1 mol $\text{l}^{-1}$ TMAB v methanolu	2–100	4	69
Diethylftalát	m-AgSAE	DPV	0,1 mol $\text{l}^{-1}$ TMAB v methanolu	2–100	3	69
Maleinová kyselina	AgA-PE	DPV	BR pufr pH 2,0	2–100	2	40
		DPV	pitná voda – BR pufr pH 2,0 (1:1)	2–100	3	40
		DPV	říční voda – BR pufr pH 2,0 (1:1)	20–100	7	40

<sup>a</sup> Mez stanovitelnosti, <sup>b</sup> doposud nepublikované výsledky získané v rámci Středoškolské odborné činnosti, projektu Otevřená věda II, projektu Cesta k vědě či středoškolské odborné praxe studenty středních škol: <sup>1</sup> Tomáš Moravec (Střední průmyslová škola sdělovací techniky, Praha), <sup>11</sup> Jan Koštejn (Střední škola informatiky a služeb, Dvůr Králové nad Labem)

krystalků borem dopovaného diamantu, kterou lze ovlivnit typem substrátu a podmínkami během procesu chemické depozice par. S rostoucí hrubostí povrchu se zužuje dostupné potenciálové okno a zvyšuje se diferenciální kapacita a elektrochemická aktivita. Hrubost povrchu ovlivňuje kinetiku sledovaných elektrodových reakcí, přičemž s rostoucí hrubostí se zpravidla zvyšuje i jejich reverzibilita. Rostoucí hrubost povrchu usnadňuje přenos náboje a umožňuje přechod z oblasti kinetické kontroly do oblasti difuzní kontroly elektrodových reakcí, což může být výhodné z hlediska elektroanalytických aplikací<sup>72</sup>.

Elektrody na bázi borem dopovaného diamantu mají před sebou slibné perspektivy dalšího vývoje. Přestože nemohou zcela nahradit elektrody na bázi rtuti či skelného uhlíku, řada jejich vlastností je z hlediska elektrochemických senzorů mimořádně užitečná. Tato fakta byla potvrzena i řadou metod (jejich výčet je přehledně uspořádan v tabulce II), které byly s použitím těchto elektrod vyvinuty v naší laboratoři v posledních letech pro stanovení biologicky významných látek. Jedná se o pestrou paletu organických látek, jako jsou nebezpečné chemické karcinogeny, pesticidy, léčiva či výbušniny (viz obr. 2), se kterými řada lidí denně přichází do styku, a které se tak stávají mnohdy nechtěnou, ale často i nezbytnou součástí našeho moderního životního stylu. Kromě neobyčejné užitečnosti BDDFE se skutečně jedná o krásné elektrodové materiály, což potvrzují mikrofotografie mikro- či nanokrystalických filmů v citovaných přehledných referátech.

#### 4. Závěr

Obrovská rozmanitost problémů nastolovaných před moderní analytickou chemií vyžaduje stejnou rozmanitost přístupů, metod a materiálů používaných pro jejich optimální řešení. Přes obrovský potenciál současných spektrometrických a separačních metod je zřejmé, že soudobé elektrochemické a elektroanalytické metody, zvláště pokud využívají moderních elektrodových materiálů a progresivních přístupů, mohou v řadě případů představovat konkurenceschopnou alternativu. Stříbrné amalgámové elektrody i borem dopované diamantové filmové elektrody lze již nyní použít ve velkém množství analytických aplikací a zcela jistě před sebou mají další perspektivní vývoj. Přes všechnu jejich současnou užitečnost i budoucí vědeckotechnický potenciál však také nesmíme zapomínat na krásu připravovaných elektrodových materiálů, které i tímto obohacují život a práci elektroanalytických chemiků. I z tohoto pohledu se můžeme na naši práci často dívat a k připomenutí tohoto pohledu by měl přispět i tento příspěvek.

#### Seznam zkratk

AdSDPV	adsorpční rozpouštěcí diferenční pulsní voltametrie
AgA-PE	stříbrná amalgámová pastová elektroda
AgSA-PE	stříbrná pevná amalgámová pastová elektroda
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
DCV	voltametrie s lineárním nárůstem potenciálu

Tabulka II

Přehled voltametricky a ampérometricky stanovovaných látek na různých typech pracovních borem dopovaných diamantových filmových elektrod

Sloučenina	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí/matrice	Lineární dynamický rozsah [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	$L_Q^a$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Lit.
<i>CHEMICKÉ KARCINOGENY</i>						
2-Aminobifenyl	BDDFE <sup>b</sup>	DPV, oxidace	BR pufr pH 7,0	0,1–10	0,1	73
	BDDFE <sup>c</sup>	DPV, oxidace	BR pufr pH 12,0 <sup>d</sup>	4–10	2–3 <sup>e,f</sup>	74
	BDDFE <sup>c</sup>	HPLC-ED (TL), oxidace	0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,4–10	0,2	27,75
			pitná voda – 0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,2–10	0,2	27,75
		HPLC-ED (TL), oxidace	říční voda – 0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,1–10	0,2	27,75
			0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30) (SPE z pitné vody)	0,025–0,1	0,003	27,75
		HPLC-ED (TL) po SPE, oxidace	0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30) (SPE z říční vody)	0,025–0,1	0,008	27,75
			0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,06–100	0,04 <sup>f</sup>	74
3-Aminobifenyl	BDDFE <sup>b</sup>	DPV, oxidace	BR pufr pH 8,0	0,2–8	0,1	73
	BDDFE <sup>c</sup>	DPV, oxidace	BR pufr pH 12,0 <sup>g</sup>	4–10	2 <sup>e,f</sup>	74
	BDDFE <sup>c</sup>	HPLC-ED (TL), oxidace	0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,2–10	0,3	27,75
			pitná voda – 0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,2–10	0,3	27,75
		HPLC-ED (TL), oxidace	říční voda – 0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,2–10	0,3	27,75
			0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30) (SPE z pitné vody)	0,0025–0,1	0,004	27,75
		HPLC-ED (TL) po SPE, oxidace	0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30) (SPE z říční vody)	0,0025–0,1	0,01	27,75
			0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,06–100	0,04 <sup>f</sup>	74
4-Aminobifenyl	BDDFE <sup>b</sup>	DPV, oxidace	BR pufr pH 9,0	0,1–10	0,3	73
	BDDFE <sup>c</sup>	DPV, oxidace	BR pufr pH 12,0 <sup>h</sup>	4–10	0,2–0,3 <sup>i,f</sup>	74
		DPV, oxidace	BR pufr pH 12,0 <sup>j</sup>	4–10	0,3–0,4 <sup>k,f</sup>	74
	BDDFE <sup>c</sup>	HPLC-ED (TL), oxidace	0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,2–10	0,5	27,75
			pitná voda – 0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,2–10	0,6	27,75
		HPLC-ED (TL), oxidace	říční voda – 0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,2–10	0,6	27,75

Tabulka II  
Pokračování

Sloučenina	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí/matrice	Lineární dynamický rozsah [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	$L_Q^a$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Lit.
3-Aminofluoranthen	BDDFE <sup>b</sup>	HPLC-ED (TL) po SPE, oxidace	0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30) (SPE z pitné vody)	0,005–0,1	0,01	27,75
		HPLC-ED (TL) po SPE, oxidace	0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30) (SPE z říční vody)	0,005–0,1	0,02	27,75
		HPLC-ED (WJ), oxidace	0,01 mol l <sup>-1</sup> acetátový pufr pH 5,0 – acetonitril – methanol (40:30:30)	0,02–100	0,04 <sup>f</sup>	74
		DPV, oxidace	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1)	0,2–10	0,2	76
1-Aminopyren	BDDFE <sup>b</sup>	HPLC-ED (TL), oxidace	0,01 mol l <sup>-1</sup> fosfátový pufr pH 4,0 – methanol (1:9)	0,02–100	0,05	77
		DPV, oxidace	BR pufr pH 3,0 – methanol (3:7)	0,1–10	0,2	28
1-Hydroxypyren	BDDFE <sup>1</sup>	HPLC-ED (WJ), oxidace	0,05 mol l <sup>-1</sup> fosfátový pufr pH 5,0 – methanol (2:8)	0,1–10	0,2	78
		HPLC-ED (WJ) po SPE, oxidace	0,05 mol l <sup>-1</sup> fosfátový pufr pH 5,0 – methanol (2:8) (SPE z moči)	0,01–10	0,03	78
		DPV, oxidace	BR pufr pH 5,0 – methanol (3:7)	0,1–10	0,3	28
		HPLC-ED (WJ), oxidace	0,05 mol l <sup>-1</sup> fosfátový pufr pH 5,0 – methanol (2:8)	0,1–10	0,3	78
3-Nitrofluoranthen	BDDFE <sup>b</sup>	HPLC-ED (WJ) po SPE, oxidace	0,05 mol l <sup>-1</sup> fosfátový pufr pH 5,0 – methanol (2:8) (SPE z moči)	0,01–10	0,03	78
		DPV, redukce	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1)	0,2–10	0,03	76
2-Nitrofluoren	BDDFE <sup>1</sup>	DCV, redukce	BR pufr pH 3,0 – methanol (1:1)	0,1–100	0,2	79
		DPV, redukce	BR pufr pH 8,0 – methanol (1:1)	0,1–100	0,4	79
1-Nitropyren	BDDFE <sup>1</sup>	DPV, redukce	BR pufr pH 3,0 – methanol (3:7)	1–100	0,8	28
<i>PESTICIDY</i>						
Dichloran	BDDFE <sup>c</sup>	DCV, redukce	BR pufr pH 6,0 – methanol (9:1)	0,5–100	0,5	80
		DPV, redukce	BR pufr pH 6,0 – methanol (9:1)	1–100	2	80
2,4-Dinitrofenol	BDDFE <sup>1</sup>	DPV, redukce	BR pufr pH 4,0	0,4–20	0,1	81
		DPV, redukce	pitná voda – BR pufr pH 4,0 (1:1)	0,4–20	0,1	81
		DPV, redukce	říční voda – BR pufr pH 4,0 (1:1)	0,8–20	0,6	81
		DPV, oxidace	BR pufr pH 10,0	2–20	0,3	81
		DPV, oxidace	pitná voda – BR pufr pH 10,0 (1:1)	0,8–20	0,5	81
		DPV, oxidace	říční voda – BR pufr pH 10,0 (1:1)	2–20	0,3	81
		DPV po SPE, redukce	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1) (SPE z deionizované vody)	0,02–1	0,02	81
		DPV po SPE, redukce	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1) (SPE z pitné vody)	0,02–1	0,02	81
		DPV po SPE, redukce	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1) (SPE z říční vody)	0,2–1	0,2	81
		BDDFE <sup>1</sup>	FIA-ED (WJ), oxidace	0,1 mol l <sup>-1</sup> fosfátový pufr pH 7,0	0,1–100	0,4

Tabulka II  
Pokračování

Sloučenina	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí/matrice	Lineární dynamický rozsah [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	$L_Q^a$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Lit.
Fenolické látky (celkový obsah)	BDDFE <sup>m</sup>	DCV, oxidace	0,1 mol l <sup>-1</sup> KCl – methanol (1:1)	— <sup>n</sup>	— <sup>n</sup>	83
2-Methyl-4,6-dinitrofenol	BDDFE <sup>c</sup>	DCV, oxidace	BR pufr pH 2,0	2–100	1	84
		DPV, oxidace	BR pufr pH 8,0	2–100	0,6	84
		DPV, oxidace	pitná voda – BR pufr pH 8,0 (1:1)	2–100	2	84
		DPV, oxidace	říční voda – BR pufr pH 8,0 (1:1)	2–100	2	84
		DCV, redukce	BR pufr pH 5,0	2–100	0,8	84
		DPV, redukce	BR pufr pH 5,0	2–100	2	84
		DPV, redukce	pitná voda – BR pufr pH 5,0 (1:1)	2–100	1	84
		DPV, redukce	říční voda – BR pufr pH 5,0 (1:1)	2–100	2	84
		2-Nitrofenol	BDDFE <sup>1</sup>	DPV, redukce	BR pufr pH 4,0	0,4–80
DPV, redukce	pitná voda – BR pufr pH 4,0 (1:1)			0,4–200	0,2	81
DPV, redukce	říční voda – BR pufr pH 4,0 (1:1)			0,8–20	0,1	81
DPV po SPE, redukce	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1) (SPE z deionizované vody)			0,02–1	0,02	81
DPV po SPE, redukce	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1) (SPE z pitné vody)			0,02–1	0,02	81
DPV po SPE, redukce	BR pufr pH 4,0 – methanol (1:1) (SPE z říční vody)			0,2–1	0,2	81
BDDFE <sup>1</sup>	FIA-ED (WJ), oxidace			0,1 mol l <sup>-1</sup> fosfátový pufr pH 7,0	0,04–10	0,1
4-Nitrofenol	BDDFE <sup>1</sup>	DPV, redukce	BR pufr pH 6,0	0,8–200	0,1	81
		DPV, redukce	pitná voda – BR pufr pH 6,0 (1:1)	0,8–20	0,1	81
		DPV, redukce	říční voda – BR pufr pH 6,0 (1:1)	0,4–20	0,1	81
		DPV, oxidace	BR pufr pH 11,0	4–80	0,5	81
		DPV, oxidace	pitná voda – BR pufr pH 11,0 (1:1)	4–40	1	81
		DPV, oxidace	říční voda – BR pufr pH 11,0 (1:1)	4–20	1	81
		DPV po SPE, redukce	BR pufr pH 6,0 – methanol (1:1) (SPE z deionizované vody)	0,02–1	0,03	81
		DPV po SPE, redukce	BR pufr pH 6,0 – methanol (1:1) (SPE z pitné vody)	0,02–1	0,04	81
		DPV po SPE, redukce	BR pufr pH 6,0 – methanol (1:1) (SPE z říční vody)	0,2–1	0,2	81
		BDDFE <sup>1</sup>	FIA-ED (WJ), oxidace	0,1 mol l <sup>-1</sup> fosfátový pufr pH 7,0	0,06–10	0,01
	<i>LÉČIVA</i>					
Chloramfenikol	BDDFE <sup>c</sup>	DCV, redukce	BR pufr pH 6,0	2–100	3	85
		DPV, redukce	BR pufr pH 6,0	2–100	3	85

Tabulka II  
Pokračování

Sloučenina	Pracovní elektroda	Technika	Prostředí/matrice	Lineární dynamický rozsah [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	$L_Q^a$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Lit.
<i>VÝBUŠNINY</i>						
Pikrová kyselina	BDDFE <sup>c</sup>	DCV, oxidace	BR pufr pH 10,0	2–100	0,2	84
		DPV, oxidace	BR pufr pH 10,0	2–100	0,5	84
		DPV, oxidace	pitná voda – BR pufr pH 10,0 (1:1)	2–100	1	84
		DPV, oxidace	říční voda – BR pufr pH 10,0 (1:1)	2–100	1	84
		DCV, redukce	BR pufr pH 3,0	2–100	1	84
		DPV, redukce	BR pufr pH 2,0	2–100	0,5	84
		DPV, redukce	pitná voda – BR pufr pH 10,0 (1:1)	2–100	1	84
		DPV, redukce	říční voda – BR pufr pH 10,0 (1:1)	2–100	2	84

<sup>a</sup> Mez stanovitelnosti, <sup>b</sup> nanokrystalická či <sup>c</sup> mikrokrystalická BDDFE připravená chemickou depozicí par na křemikový substrát za použití mikrovlnného ohřevu (poskytnutá prof. Gregem M. Swainem, Michigan State University, East Lansing, MI, USA), <sup>d</sup> dvousložková směs 2-aminobifenyly a 4-aminobifenyly při měnící se koncentraci 2-aminobifenyly a konstantní koncentraci 4-aminobifenyly (postupně 4, 6, 8 a 10  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ), <sup>e</sup> v závislosti na koncentraci 4-aminobifenyly, <sup>f</sup> uvedená hodnota udává mez detekce, <sup>g</sup> dvousložková směs 3-aminobifenyly a 4-aminobifenyly při měnící se koncentraci 3-aminobifenyly a konstantní koncentraci 4-aminobifenyly (postupně 4, 6, 8 a 10  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ), <sup>h</sup> dvousložková směs 4-aminobifenyly a 2-aminobifenyly při měnící se koncentraci 4-aminobifenyly a konstantní koncentraci 2-aminobifenyly (postupně 4, 6, 8 a 10  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ), <sup>i</sup> v závislosti na koncentraci 2-aminobifenyly, <sup>j</sup> dvousložková směs 4-aminobifenyly a 3-aminobifenyly při měnící se koncentraci 4-aminobifenyly a konstantní koncentraci 3-aminobifenyly (postupně 4, 6, 8 a 10  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ), <sup>k</sup> v závislosti na koncentraci 3-aminobifenyly, <sup>l</sup> BDDFE komerčně dostupná od firmy Windsor Scientific (Slough, Velká Británie), <sup>m</sup> BDDFE komerčně dostupná od firmy Adamant Technologies (La Chaux-de-Fonds, Švýcarsko), <sup>n</sup> příslušný parametr není v práci uveden

## Seznam zkratk – pokračování

DPV	diferenční pulsní voltametrie
FIA-ED	průtoková injekční analýza s elektrochemickou detekcí
HPLC-ED	vysokoučinná kapalinová chromatografie s elektrochemickou detekcí
$L_Q$	mez stanovitelnosti
m-AgSAE	rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda
p-AgSAE	leštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda
SPE	extrakce tuhou fází
TL	tenkovrstvé uspořádání
TMAB	tetramethylamoniumbromid
WJ	wall-jet uspořádání

Na tomto místě bychom rádi poděkovali za finanční podporu Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekty MSM0021620857, LC 06035, RP 14/63 a KONTAKT (AMVIS) projekt ME 10004 (NEMVAD)), Akademii věd České republiky (projekt Otevřená věda II (stáže 2.19 a 2.24)), Grantové agentuře České republiky (projekt P206/10/P087) a Grantové agentuře Univerzity Karlovy v Praze (projekty SVV 261204, 89710/2010/B-Ch/PrF a 92010/2010/B-Ch/PrF).

## LITERATURA

- Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: Chem. Listy 103, 889 (2009).
- Vyskočil V., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 173 (2009).
- Yosypchuk B., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 189 (2009).
- Navrátil T., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 131 (2009).
- Pecková K., Musilová J., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 148 (2009).
- Zima J., Švancara I., Barek J., Vytřas K.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 204 (2009).
- Vyskočil V., Barek J., Jiránek I., Zima J., v knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.), kap. 5, str. 171. Nova Science Publishers, New York 2008.
- Yosypchuk B., Navrátil T., Barek J., Pecková K., Fischer J., v knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.), kap. 4, str. 143. Nova Science Publishers, New York 2008.
- Navrátil T., Yosypchuk B., Barek J., v knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.), kap. 2, str. 55. Nova Science Pub-

- lishers, New York 2008.
10. Pecková K., Musilová J., Barek J., Zima J., v knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.), kap. 3, str. 103. Nova Science Publishers, New York 2008.
  11. Zima J., Švancara I., Pecková K., Barek J., v knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.), kap. 1, str. 1. Nova Science Publishers, New York 2008.
  12. Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: *Curr. Anal. Chem.* 4, 242 (2008).
  13. Vyskočil V., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, v tisku (2011).
  14. Daňhel A., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, v tisku (2011).
  15. Fischer J., Barek J., Dejmková H.: *Curr. Org. Chem.* 15, v tisku (2011).
  16. Pecková K., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, v tisku (2011).
  17. Vyskočil V., Labuda J., Barek J.: *Anal. Bioanal. Chem.* 397, 233 (2010).
  18. Boyd A. S., Seger D., Vannucci S., Langley M., Abraham J. L., King L. E.: *J. Am. Acad. Dermatol.* 43, 81 (2000).
  19. <http://www.soc.cz/>, staženo 1. září 2010.
  20. <http://veda.gymjs.net/>, staženo 1. září 2010.
  21. <http://www.otevrena-veda.cz/>, staženo 1. září 2010.
  22. Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2. vydání, New York 2001.
  23. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. John Wiley & Sons, 3. vydání, Hoboken 2006.
  24. Cvačka J., Swain G. M., Barek J., Zima J.: *Chem. Listy* 96, 33 (2002).
  25. Pecková K., Mocko V., Opekar F., Swain G. M., Zima J., Barek J.: *Chem. Listy* 100, 124 (2006).
  26. Musilová J., Barek J., Pecková K.: *Chem. Listy* 103, 469 (2009).
  27. Maixnerová L., Pecková K., Barek J., Klímová H.: *Chem. Listy* 104, 191 (2010).
  28. Yosypchuk O., Pecková K., Barek J.: *Chem. Listy* 104, 186 (2010).
  29. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
  30. Yosypchuk B., Barek J.: *Chem. Listy* 103, 284 (2009).
  31. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
  32. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
  33. Jiránek I., Červený V., Barek J., Rychlovský P.: *Anal. Lett.* 43, 1387 (2010).
  34. Tuček M., Bencko V., Krýsl S.: *Chem. Listy* 101, 1038 (2007).
  35. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
  36. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B.: *Sensors* 6, 445 (2006).
  37. Yosypchuk B., Fojta M., Barek J.: *Electroanalysis* 22, 1967 (2010).
  38. Daňhel A., Yosypchuk B., Vyskočil V., Zima J., Berek J.: *J. Electroanal. Chem.* 651, v tisku [DOI: 10.1016/j.jelechem.2010.11.010] (2011).
  39. Niaz A., Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhangar M. I.: *Electroanalysis* 21, 1786 (2009).
  40. Niaz A., Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhangar M. I.: *Electroanalysis* 21, 1719 (2009).
  41. Yosypchuk B., Navrátil T., Lukina A. N., Pecková K., Barek J.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 52, 897 (2007).
  42. Vyskočil V., Navrátil T., Daňhel A., Dědík J., Krejčová Z., Škvorová L., Tvrdíková J., Barek J.: *Electroanalysis* 23, v tisku [DOI: 10.1002/elan.201000428] (2011).
  43. Nirmala K. A., Gowda D. S. S.: *J. Appl. Crystallogr.* 8, 693 (1975).
  44. Zakrzewski M. A., Burke E. A. J.: *Mineral. Mag.* 51, 318 (1987).
  45. Deřlová D., Barek J.: *6<sup>th</sup> International Students Conference "Modern Analytical Chemistry", Prague, 24 - 25 Sept. 2010*, Book of Abstracts (Nesměrák K., ed.), str. 101. Charles University in Prague, Faculty of Science, Prague 2010.
  46. Vyskočil V., Navrátil T., Polášková P., Barek J.: *Electroanalysis* 22, 2034 (2010).
  47. Daňhel A., Pecková K., Čížek K., Barek J., Zima J., Yosypchuk B., Navrátil T.: *Chem. Listy* 101, 144 (2007).
  48. Tvrdíková J., Daňhel A., Barek J.: *Cena Merck 2010, České Budějovice, 2. února 2010*, Sborník příspěvků – *Chem. Listy* 104 (Barek J., Grubhoffer L., Ventura K., Vyskočil V., ed.), str. s57. Česká společnost chemická, Praha 2010.
  49. Vyskočil V., Polášková P., Bologa P., Barek J., v knize: *Sensing in Electroanalysis* (Vytřas K., Kalcher K., Švancara I., ed.), sv. 4, str. 91. University of Pardubice, Pardubice 2009.
  50. Deřlová D., Barek J., Yosypchuk B.: *XXIX. Moderní elektrochemické metody, Jetřichovice, 25. – 29. května 2009*, Sborník přednášek (Barek J., Navrátil T., ed.), str. 19. BEST Servis, Ústí nad Labem 2009. [http://www.bestservis.eu/upload/file/Sbornik\\_metody09.pdf](http://www.bestservis.eu/upload/file/Sbornik_metody09.pdf), staženo 1. září 2010.
  51. Chládková B.: *Bakalářská práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2010.
  52. Vyskočil V., Horáková E., Šmídová D., Barek J.: *Electrochemistry 2010: From Microscopic Understanding to Global Impact, Bochum, 13 – 15 Sept. 2010*, Book of Abstracts, str. 210. Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main 2010.
  53. Vaňková L., Maixnerová L., Čížek K., Fischer J., Barek J., Navrátil T., Yosypchuk B.: *Chemické Listy* 100, 1105 (2006).
  54. Jiránek I., Pecková K., Králová Z., Moreira J. C., Berek J.: *Electrochim. Acta* 54, 1939 (2009).
  55. Burdová V., Vyskočil V., Barek J.: *Cena Merck 2010, České Budějovice, 2. února 2010*, Sborník příspěvků – *Chem. Listy* 104 (Barek J., Grubhoffer L., Ventura K.,

- Vyskočil V., ed.), str. s6. Česká společnost chemická, Praha 2010.
56. Pecková K., Barek J., Navrátil T., Yosypchuk B., Zima J.: *Anal. Lett.* 42, 2339 (2009).
  57. Karásek J.: *Bakalářská práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2008.
  58. Novotný V., Barek J.: *Chem. Listy* 103, 217 (2009).
  59. Cabalková D., Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 103, 236 (2009).
  60. Fischer J., Vaňourková L., Daňhel A., Vyskočil V., Čížek K., Barek J., Pecková K., Yosypchuk B., Navrátil T.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 2, 226 (2007).
  61. Daňhel A., Shiu K. K., Yosypchuk B., Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: *Electroanalysis* 21, 303 (2009).
  62. Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Navrátil T.: *Electroanalysis* 18, 127 (2006).
  63. Pecková K., Navrátil T., Yosypchuk B., Moreira J. C., Leandro K. C., Barek J.: *Electroanalysis* 21, 1750 (2009).
  64. Pecková K., Vrzalová L., Bencko V., Barek J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 74, 1697 (2009).
  65. Radová J.: *Bakalářská práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2008.
  66. Vyskočil V., Daňhel A., Fischer J., Kotasová M., Málek A., Radová J., Pecková K., Barek J.: *ACP 2010: Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi, Bratislava, 9. – 12. května 2010*, Zborník príspevkov – *Chem. Listy* 104, str. s521. Česká společnost chemická, Praha 2010.
  67. Radová J.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2010.
  68. Fischer J., Niaz A., Barek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhangar M. I.: *XXIX. Moderní elektrochemické metody, Jetřichovice, 25. – 29. května 2009*, Sborník přednášek (Barek J., Navrátil T., ed.), str. 22. BEST Servis, Ústí nad Labem 2009. [http://www.bestservis.eu/upload/file/Sbornik\\_metody09.pdf](http://www.bestservis.eu/upload/file/Sbornik_metody09.pdf), staženo 1. září 2010.
  69. Qureshi M. S., Fischer J., Barek J., Sirajuddin, Bhangar M. I.: *Electroanalysis* 22, 1957 (2010).
  70. Granger M. C., Xu J. S., Strojek J. W., Swain G. M.: *Anal. Chim. Acta* 397, 145 (1999).
  71. Granger M. C., Witek M., Xu J. S., Wang J., Hupert M., Hanks A., Koppang M. D., Butler J. E., Lucazeau G., Mermoux M., Strojek J. W., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 72, 3793 (2000).
  72. Fujishima A., Einaga Y., Rao T. N., Tryk D. A.: *Diamond Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam 2005.
  73. Barek J., Jandová K., Pecková K., Zima J.: *Talanta* 74, 421 (2007).
  74. Maixnerová L.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2010.
  75. Pecková K., Jandová K., Maixnerová L., Swain G. M., Barek J.: *Electroanalysis* 21, 316 (2009).
  76. Čížek K., Barek J., Fischer J., Pecková K., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 1295 (2007).
  77. Čížek K.: *Disertační práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2006.
  78. Yosypchuk O.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2010.
  79. Vyskočil V., Polášková P., Labuda J., Pecková K., Zima J., Barek J.: *Second Regional Symposium on Electrochemistry, Belgrade, 6 – 10 June 2010*, Proceedings, str. 185. Serbian Chemical Society, Belgrade 2010.
  80. Jílková L.: *Bakalářská práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2008.
  81. Musilová J., Barek J., Pecková K.: *Electroanalysis* 23, odesláno (2011).
  82. Musilová J., Barek J., Pecková K.: *62. sjezd asociací českých a slovenských chemických společností, Pardubice, 28. – 30. června 2010*, Sborník – *Chem. Listy* 104, str. 458. Česká společnost chemická, Praha 2010.
  83. Dejmková H., Scampicchio M., Zima J., Barek J., Mannino S.: *Electroanalysis* 21, 1014 (2009).
  84. Urbanová M.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2009.
  85. Ječmínková J.: *Bakalářská práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2009.
- V. Vyskočil, A. Daňhel, J. Fischer, V. Novotný, D. Deřlová, J. Musilová-Karaová, L. Maixnerová, K. Pecková, and J. Barek** (*Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague*): **The Beauty and Usefulness of Novel Electrode Materials**
- Different types of silver amalgam electrodes and boron doped diamond film electrodes have been introduced as modern and promising replacements for traditional mercury and glassy carbon electrodes. Advantages and possibilities of these novel electrode materials were highlighted and demonstrated at a number of sensitive voltammetric and amperometric (HPLC, flow injection analysis) methods developed in our UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry in the last five years. The determined analytes were hazardous organic chemical carcinogens and genotoxic environmental pollutants, pesticides, antitumor, antibiotic and antiviral drugs, and explosives containing electrochemically reducible (such as nitro, nitroso, azido, and oxo groups) and/or oxidizable groups (such as amino and hydroxy groups).