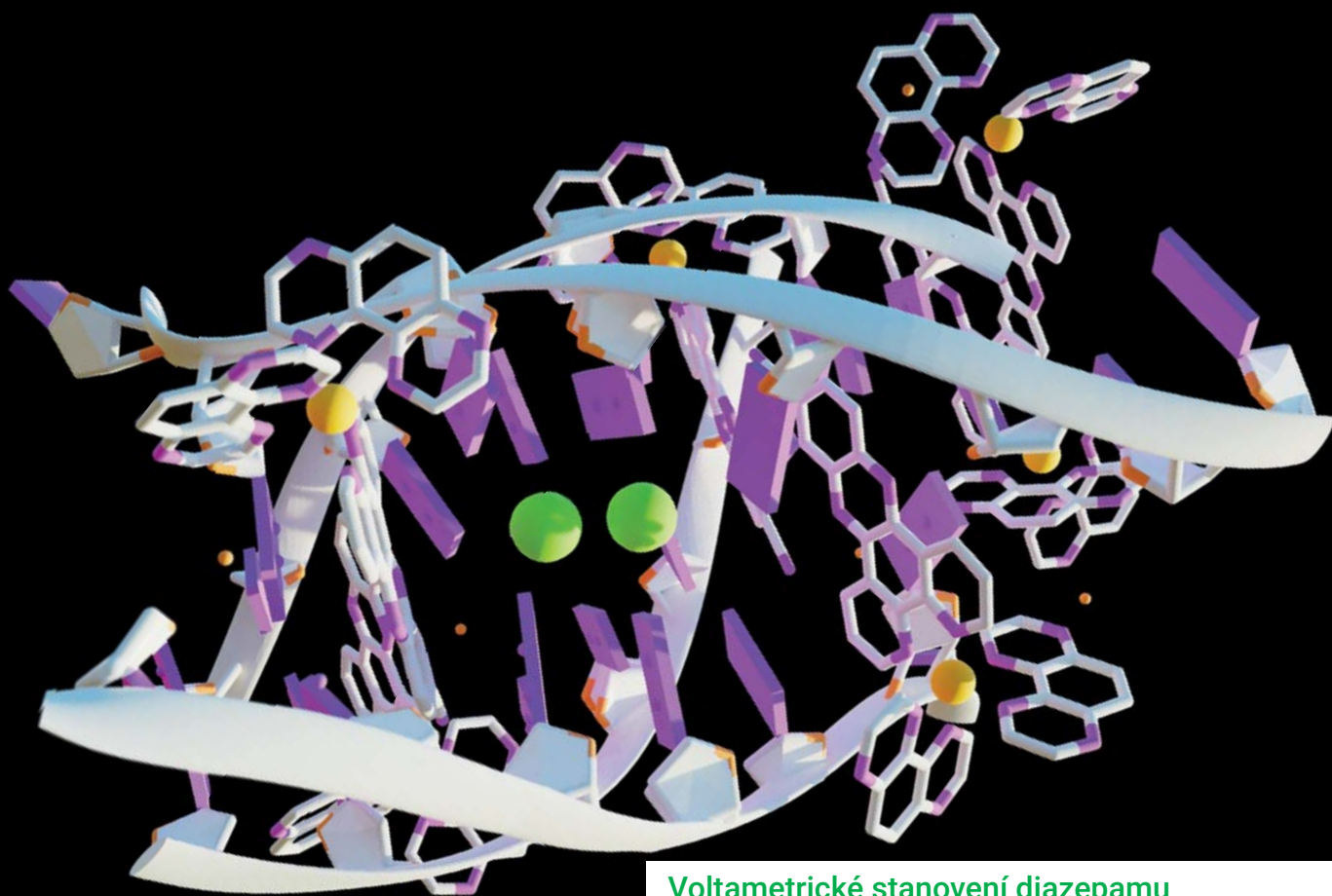


Chemické Listy

10

ročník • 118



Voltametrické stanovení diazepamu

Chronopotenciometrická rozpouštěcí analýza proteinů

Eliminační voltametrie

Uhlíkové pastové elektrody

Bulletin





Ohrožení nejstaršího českého chemického časopisu

Technické časopisy, vydávané v jiných jazycích, než je angličtina, mají celosvětově často nezáviděníhodné postavení. Jsou pod neustálým tlakem angličtiny, ze které průběžně čerpají nové pojmy a výrazy, a příslušná komunita je jen obtížně stíhá vsřebávat. A to natolik, že některé národy již rezignovaly a už se ani nenamáhají s pěstováním domácího odborného jazyka, dokonce se dotýčné obory už v některých domácích jazycích na univerzitách ani nepřednášejí.

V českých zemích byla a je situace odlišná. Souvisí to s dávnou snahou našich chemiků vyrovnat se s vlivem chemiků německých, a proto vždy existovala ctížádost vytvořit a udržet českou terminologii a názvosloví, tedy „český chemický jazyk“. S tím historicky souvisí i vznik onoho unikátního českého systému přípon *-ný*, *-natý* atd.

V druhé polovině 19. století, kdy nastal rozmach českého cukrovarnictví a sladařství, vyvstala i potřeba českého komunikačního prostředku v oboru chemie. Vznikl tak časopis *Listy chemické*, později přejmenovaný na *Chemické listy* (ChL), a pod tímto titulem vychází nepřetržitě dodnes, již 148 let, což z něj činí skutečně nejstarší dosud existující časopis svého druhu u nás. V každém čísle je několik vědeckých článků, ale zveřejňována jsou také oznámení o chystaných vědeckých setkáních či výstavách, zprávy z konferencí, recenze knih, různé přehledy, osobní zprávy – zkrátka je to platforma české chemické komunity. Je tištěn v češtině, ale některé články mají i verzi anglickou, byť jen na webu. Během toho půldruhého století v něm vyšla řada zásadních článků, mj. první článek nobelisty J. Heyrovského o polarografii. Určitě lze říci, že ChL jsou součástí českého kulturně-vědeckého dědictví. Jak ale s tímto dědictvím naše akademická sféra a státní správa zachází?

Před několika lety byly ve světovém měřítku všechny přírodovědné časopisy rozříděny do čtyř tzv. kvartilů podle citovanosti článků v časopisu. Čím je číslo kvartilu nižší, tím je časopis prestižnější. V prvním kvartilu jsou např. americké časopisy *Science* nebo *Nature*, zatímco ChL jsou ve čtvrtém, právě kvůli tomu, že vychází v češtině, díky čemuž mají oproti např. americkým časopisům mnohem menší počet potenciálních čtenářů. Naše Ministerstvo školství ve spolupráci s Radou pro výzkum, vývoj a inovace vydalo před rokem 2017 tzv. *Metodiku 17+*. Tento dokument si některé vědecké ústavy a univerzity vyložily tak, že je třeba nějak odrazovat své vědce od publikování v časopisech 4. kvartilu, např. finančními postihy, což dopadá i na ChL.

Samozřejmě je třeba podporovat, aby čeští chemici publikovali své výsledky v co nejprestižnějších časopisech. Na druhou stranu případná penalizace osvědčených i nových autorů pišících pro ChL ohrožuje další existenci našeho časopisu. Pokud se omezí přísun nových rukopisů, ztratí ChL možnost naplňovat jeden ze svých hlavních úkolů, kterým je udržování a pěstování českého chemického názvosloví a terminologie, a v tom je tento časopis nenahraditelný! Jednotný a průběžně aktualizovaný „český chemický jazyk“ má zásadní důležitost nejen pro výuku studentů, ale i pro chemickou a obchodní praxi: podle zákona musí každý importér chemikálií nebo chemických přístrojů uvádět veškeré relevantní údaje v češtině, což by bez autoritativního arbitra vedlo nevyhnutelně k libovůli a ke zmatkům.

Údajně se na MŠMT chystá *Metodika 25+*, takže chceme tímto textem důtklivě apelovat na příslušné činitele, aby nebránili českým chemikům v ChL publikovat a zachovali tak tento ctihodný časopis pro další generace.

Jiří Podešva

Tento text vyšel v *Lidových novinách* dne 24. července 2024.



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.

Poučení z krizového vývoje (II)

Situace, do které zavedla časopis Chemické listy honba za „hrubými ukazateli“ bibliometrie¹, kdy autoři nejen že nemají zájem v nejstarším existujícím českém chemickém časopise publikovat, ale jsou v některých případech za to i penalizováni², vede k poklesu přílivu nových rukopisů a „vybrat a vyplatit“ z nich ty dobré je tudíž zatíženo enormním úsilím redaktorů. Je obrovský zázrak, že se o tomto fenoménu podařilo spoluredaktoru protlačit do běžných novin burcující článek³, za což mu budiž vysloveno uznání „před nastoupenou redakcí“.

Věc je to natolik vážná, že pokud by redakce a Česká společnost chemická trvaly na zachování statu quo, došlo by k nevratným dějům vedoucím ke kolapsu našeho časopisu. Nicméně, jako vždy, se nabízí několik možných „pozitivních“ řešení.

První, triviální řešení by bylo „odhlásit“ časopis ze systému firmy Clarivate PLC, která vydává tzv. impact factor, tak, jako to kdysi udělal členský časopis Německé chemické společnosti Nachrichten aus der Chemie, čímž se zbavil problému „nízkého“ impaktního faktoru časopisu vycházejícího v neanglickém jazyce. To se mi ale nelíbí, neboť se právem domnívám, že máme tradici a jsme na ni hrdí (rok založení Chemických listů 1875 a to je nějaké „číslo“, jak se říkalo na vojně!!!).

Druhé, systémové řešení by bylo, kdyby moudří tohoto světa pojali spásnou myšlenku dát větší váhu (a u univerzit možná by to měla být i povinnost) příspěvku autorů a institucí k naplnění požadavků Modulu 3 Metodiky 17+ (či obdobné normy budoucí), kde se mimo jiné doslova píše: Tento modul je založen na posouzení parametrů, které sledují zejména: přenos výsledků do praxe; spolupráci s aplikační sférou; aktivity pro přenos znalostí a technologií na neakademické subjekty; dopad na kvalitu života společnosti a občana; ekonomický přínos, přínos v sociální oblasti, přínos pro formování národní a kulturní identity. Což, jak jest nabíledni, Chemické listy dělají. Obávám se nicméně, že se to moudrým nepříhodí, protože ti, co sedí na špici zeměkoule, nedohlédnou mezi sprostý lid a na jeho starosti.

Třetí možnost je, zaprvé, k nejbližšímu možnému smluvnímu termínu s tiskárnou zastavit vydávání tištěné podoby Chemických listů (tištěný Bulletin možná zachovat ve velmi prosté verzi pro ty, co si to vyžadují, což by ovšem vyžadovalo ekonomickou kalkulaci). Zadruhé, zrušit měsíční čísla a začít články číslovat průběžně celý ročník specifickým číslem, které by muselo být trochu složitější než 1, 2, 3, ..., například 119250xxx, kde 119 bude ročník, 25 rok a xxx trojčíferně pořadové číslo vyšlého (přijátého) článku (jednoduchá čísla nebudí důvěru). Tím se zruší tiseň z mála rukopisů a naplnění dvanácti čísel, ale zachová se časopis a jeho struktura a funkce. A zatřetí, začít s povinnou dvojjazyčností článků CZ/SK a EN, čímž možná mírně podpoříme viditelnost a potenciální citovanost.

Povinnou dvojjazyčnost článků lze posílit (za ušetřené peníze na tisk), softwarovým aparátém redakce, najmě u licencí DeepL a Grammarly, přičemž bude možno použít Grammarly i na slovenské verze. Dvojjazyčností posílíme i spolupráci s MFF UK a jejich mluvnický poměrně silný překladač Lindat z angličtiny do češtiny a zpětnově budeme pomáhat i kvalitě zmíněného překladače. Tím pádem se otevře možnost tomu, že členové redakce budou moci

výběrově nabídnout otištění článků např. přátelům v zemích trpících stejným bibliobyrkratickým tlakem, ve kterých články v zahraničním impaktovaném časopise má stále ještě nějakou váhu i při impaktfaktoru 0,6.

S dvojjazyčností bychom potom v zahraničních referátových časopisech odkazovali přímo na anglickou verzi, ve které by byl též reciproký odkaz „česká verze je tam a tam“. Neboť od české verze ustoupit nemůžeme a na svém webu se s ní budeme chlubit na místě prvním.

Tím, že (jak lze předpokládat) se sníží počet článků podstatně pod dosavadních obvyklých cca sto za rok, lze očekávat mírné zvýšení impaktního faktoru.

Bez zrušení tištěné verze by bylo vidět, že „král je nahý“, protože zmenšující se počet článků by jistě narušil systém dvanácti čísel za rok. To by renomé časopisu zasáhlo mnohem více. Navíc, zrušení tištěné verze (co nejdříve) tuto hrozbu odvrátí, a navíc významně posílí ekonomiku časopisu.

Jistě lze říci, že je možné návrh označit jako poněkud oportunistické řešení, ale v těžké situaci je nutno vážit, které řešení ze všech špatných je to nejméně špatné (vim, co píše: když jsem byl mlád, napsal sem o tom knihu⁴). Léta letoucí jsem byl proti zrušení tištěné verze časopisu, jsem staromilec a papírový časopis či knihu mám raději v rukách než obrazovku přístroje na pohled, ale dvejme se okolo. Renomovaných časopisů s tradicí, majících dnes pouze elektronickou podobu, přibývá a navíc, doba je těžká a mimo to „potlůčko“. „Ulpívání“ na neměnných pozicích neshledávali užitečným ani filozofové za starých časů.



Jako historii spolku se zabývající místopředseda Společnosti však cítím na bedrech přetěžký kvádr dědictví a domnívám se, že by se dědové-zakladatelové časopisu Chemické listy neštíteli poslat na mě a nás všechny z nadsvětí hromy a blesky, kdybychom neudělali „vše“ pro udržení, jimi počatého a nadevše nám svatého, díla při existenci. A k tomu nám ti dědové budiž i nadále, ze svých výšin, nápomocni.

Pavel Drašar

LITERATURA

1. Drašar P.: Chem. Listy 116, 201 (2022).
2. Drašar P.: Chem. Listy 112, 709 (2018).
3. Podešva J.: Lidové noviny, vydání ze dne 24. 7. 2024.
4. Drašar P.: Survival. SPBI, Ostrava 1997.



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.

VOLTAMPÉROMETRICKÉ STANOVENIE DIAZEPAMU – KOMPREENZÍVNY PREHĽAD

Publikácia je venovaná prof. RNDr. Jiřímu Barekovi, CSc. k jeho životnému jubileu.

SOŇA SLAŠŤANOVÁ, ADELA KEKELÁKOVÁ, MAREK HAŠŠO a ĽUBOMÍR ŠVORC

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko
lubomir.svorc@stuba.sk

Prišlo 20.2.24, prijaté 15.4.24.

Tento referát sa zaoberá základnými charakteristikami dôležitej biologicky aktívnej látky – diazepamu (DZP) – so zhrnutím voltampérometrických metód na jeho stanovenie v rôznych vzorkách. Tento 1,4-benzodiazepínový derivát sa používa pri liečbe úzkosti spojenej s psychiatrickými ochoreniami (napr. schizofréniou). Vzhľadom na rastúci počet forenzných prípadov súvisiacich s predávkovaním DZP (často v kombinácii s alkoholom) je vývoj rýchlych a spoľahlivých analytických metód pre jeho detekciu a stanovenie vo farmaceutických vzorkách a alkoholických nápojoch dôležitým cieľom analytikov. V tomto prehľadnom referáte je stručne uvedený súhrn voltampérometrických metód na stanovenie DZP v rôznych vzorkách.

Kľúčové slová: benzodiazepín, diazepam, elektroanalytické stanovenie, voltampérometria

Obsah

1. Úvod
2. Základná charakteristika diazepamu a klinická farmakológia
3. Užívanie diazepamu a jeho nežiadúce účinky
4. Elektroanalytické metódy na stanovenie diazepamu
5. Záver

1. Úvod

Diazepam (DZP) je liečivo z triedy benzodiazepínov, ktoré sa používa na liečbu rôznych symptómov a ochorení. Dostupnosť, nízka cena, spoľahlivá účinnosť a rýchlosť nástupu účinku tejto psychotropnej drogy postupne predurčili, že sa DZP stal jedným z najpredpisovanejších liekov v histórii ľudstva¹. Kombinácia DZP s inými psychoaktívnymi látkami alebo jeho nesprávne užívanie môže však viesť k fyzickej alebo psychickej závislosti. Známe sedatívne účinky a používanie DZP má na svedomí rastúci počet forenzných prípadov a môže byť aj zdrojom falšovania liekov². Súčasná doba sa vyznačuje narastajúcou spotrebou liekov, ktorá vedie k šíreniu falšovaných a nekvalitných liekov³. Tie častokrát neobsahujú aktívne zložky, ktoré by mali obsahovať, a môžu tak predstavovať problém pre zdravie človeka. Osobitným prípadom je aj DZP, u ktorého je potrebná väčšia ostražitosť ohľadom kvality a bezpečnosti liečiv. Z uvedeného dôvodu je v posledných rokoch u chemikov vysoký dopyt po vývoji a využití no-

vých a progresívnych analytických metód pre detekciu a stanovenie DZP a iných významných biologicky aktívnych (účinných) látok vo farmaceutických preparátoch⁴. Elektroanalytické metódy sú alternatívou k rutinným analytickým metódam na kontrolu kvality liečiv a kvantitatívne stanovenie účinných látok vo farmaceutických vzorkách^{5,6}. Ich výhodami sú rýchlosť a dostatočná citlivosť, pričom atraktívnym a praktickým benefitom je možnosť prenosnosti prístrojového vybavenia, ktoré umožňuje analýzy priamo na mieste potreby. V tomto prehľadnom referáte sú zhrnuté najvýznamnejšie vlastnosti DZP a spôsoby jeho užívania a negatívnych účinkov na zdravie človeka. Druhá časť referátu si kladie za cieľ poskytnúť čitateľovi stručný prehľad možností voltampérometrického stanovenia DZP v rozličných vzorkách.

2. Základná charakteristika diazepamu a klinická farmakológia

Diazepam (DZP) s chemickým názvom 7-chlór-1-metyl-5-fenyl-3H-1,4-benzodiazepén-2-ón (podľa IUPAC terminológie) patrí do skupiny 1,4-benzodiazepínových derivátov s nízkou molekulovou hmotnosťou ($M_r = 284,7$). Je to jeden z najčastejšie predpisovaných benzodiazepínov, ktorý sa bežne používa na liečbu celého radu symptómov, vrátane zmiernenia alebo odstránenia úzkosti, strachu, pri epileptických kŕčoch, poruchách spánku a znížení napätia svalových kŕčov. Táto bezfarebná až svetložltá kryštalická zlúčenina bez zápachu má teplotu

topenia na úrovni 131,5–134,5 °C. V liekopisoch sa uvádza, že DZP je málo rozpustný vo vode a dobre rozpustný v organických rozpúšťadlách ako etanol, metanol, chloroform alebo acetón⁷. DZP je zároveň generický názov prvej zlúčeniny *Valium*, ktorá bola pripravená v roku 1959. Vďaka rýchlosti nástupu účinku, spoľahlivej účinnosti, širokému terapeutickému použitiu, dostupnosti a nízkej cene sa stal jedným z najpredávanejších liekov v histórii. Napriek jeho vedľajším účinkom, ako napríklad riziko vzniku závislosti, zneužívanie, strata pamäti, abstinenčné príznaky až smrť, patrí stále medzi najpopulárnejšie benzodiazepíny vo farmaceutickej praxi⁸.

DZP je psychotropná látka, ktorá dokáže zmeniť stav mysle. Mechanizmus pôsobenia DZP je založený na zosilňujúcom účinku inhibičného neurotransmiteru kyseliny gama-aminomaslovej (GABA) špecifickým naviazaním na benzodiazepínové receptory v mozgu. Terapeuticky sa využíva ako anxiolytikum (liek proti úzkosti), sedatívum, antikonvulzívum (kontrolovanie kŕčov) pri epilepsii, hypnotikum a centrálné pôsobí ako svalový relaxant (myorelaxačné účinky)^{1,9}. Počas metabolizmu tohto liečiva dochádza v organizme k nasledovným dejom¹⁰:

Absorpcia – po perorálnom užití sa rýchlo a úplne absorbuje z gastrointestinálneho traktu (> 90 % DZP), pričom maximálne koncentračné hladiny DZP v plazme sa pohybujú v rozmedzí 30–90 min po perorálnom podaní, 30–60 min od intramuskulárnej injekcie, 10–45 min po rektálnom podaní a menej ako 5 minút po vnútrožilovom použití.

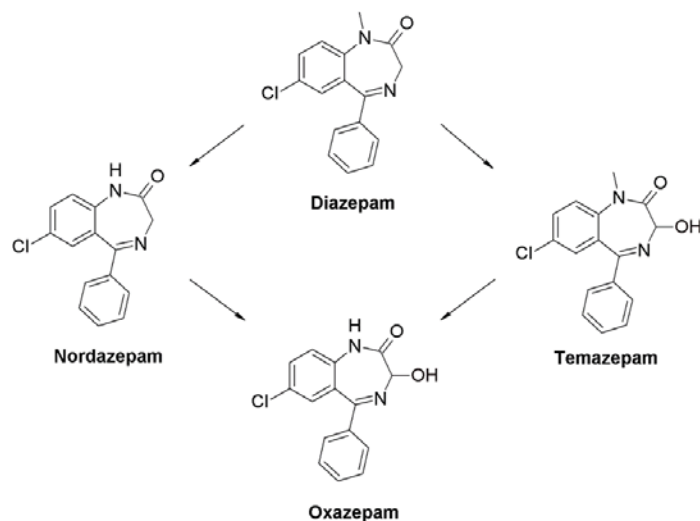
Distribúcia – DZP a jeho metabolity sa viažu na plazmatické bielkoviny (najviac zastúpené zložky krvnej plazmy), ktoré prechádzajú krvou a mozgom a cez cievy placenty sa dokážu dostať až k bábätku, a taktiež do materského mlieka.

Metabolizmus – DZP je primárne metabolizovaný pečeňovými enzýmami na tri hlavné metabolity (obr. 1) – nordazepam, temazepam a oxazepam¹¹. DZP je *N*-demetylovaný prostredníctvom CYP3A4 a CYP2C19 na aktívny metabolit nordazepam, ktorý je hydroxylovaný prostredníctvom CYP3A4 na oxazepam. Dôsledkom pôsobenia enzýmov CYP3A5 a CYP3A4 vzniká z DZP temazepam. Nordazepam a temazepam sa v ďalšom kroku metabolizujú na oxazepam.

Eliminácia – DZP je metabolizovaný predovšetkým v pečeni prostredníctvom CYP3A4 a jeho metabolity sa vylučujú močom. Eliminácia prebieha redistribúciou do svalov a tukových tkanív po absorpcii.

Dĺžka pôsobenia DZP v tele je ovplyvnená viacerými faktormi ako napríklad BMI (index telesnej hmotnosti), vek (polčas rozpadu DZP je 18 h u detí a 20 h u dospelých), správne fungovanie pečene (eliminácia DZP u ľudí s problémami pečene je 2–5krát dlhšia ako u ľudí so zdravým fungovaním pečene), užívanie a jeho frekvencia (množstvo dennej dávky a časový interval užívania DZP) a užívanie iných liekov (organizmus môže uprednostniť metabolizmus iného lieku ako DZP, čo spôsobí neskorší metabolizmus v pečeni)¹².

Najbežnejšou a najspoľahlivejšou metódou zistenia prítomnosti DZP je skriningové vyšetrenie moču. Medzi ďalšie metódy patria vlasové, slinné a krvné testy. Test na prítomnosť DZP v moči môže byť pozitívny od 1 do 6 týždňov po perorálnom podaní. V krvnej plazme môže byť DZP detegovaný počas najbližších 48 h po poslednej dávke, v slinách je možné zachytiť jeho prítomnosť v rámci 1–10 dní po jeho užití. DZP a jeho metabolity sa môžu ukladať vo vlasoch a zostávať v nich pomerne dlhé obdobie. Analýzou vzoriek vlasov je možné detegovať stopové množstvá DZP za posledných 90 dní¹².



Obr. 1. Metabolická dráha DZP v ľudskom tele¹¹

3. Užívanie diazepamu a jeho nežiadúce účinky

Spôsoby expozície DZP do tela zahŕňajú perorálne, intramuskulárne, intravenózne, intranazálne a rektálne podávanie. DZP sa predáva vo viacerých liekových formách v závislosti od spôsobu užívania a indikácie. Najčastejšie sa užíva perorálne vo forme tabliet a kapsúl, ktoré sú dostupné v rôznych dávkach (2 mg, 5 mg a 10 mg). Na rýchlu úľavu od úzkosti alebo kŕčov sa dá aplikovať priamo do žily alebo svalov vo forme injekčného roztoku. Používa sa aj vo forme rektálnych čapíkov, rôznych suspenzií a gélov. U novorodencov sa užívanie DZP neodporúča, až kým sa úplne nevyvinie pečefňová metabolická dráha. To sa dosiahne približne v šiestom mesiaci dieťaťa (dávkou sa počíta na základe mg kg^{-1}) (cit.¹³).

Niektoré štúdie opisujú zvýšené riziko vrodených a vývojových abnormalít vzniknutých užívaním benzodiazepínových liečiv počas tehotenstva^{14,15}. U narodených detí sa užívanie DZP prejavilo v podobe vrodených chýb, ako sú napríklad svalová stuhnutosť až deformácie končatín. Ďalším rizikom je nedostatočný vývoj plodu, nízka pôrodná hmotnosť a zvýšenie rizika potratu. Užívanie DZP sa prejavuje aj inými nežiadúcimi účinkami, ako je ospalosť, nepokoj a ťažkosti s dýchaním. Počas dojčenia sa užívanie neodporúča, pretože DZP prechádza do materského mlieka. Zníženie počtu tehotenstiev sa preukázal u potkanov a myši pri užívaní vysokých dávok DZP. U ľudí sa takéto štúdie zatiaľ nepreukázali¹⁰.

Závažné a smrteľné udalosti v súvislosti s DZP sú dôsledkom kombinácie jeho užívania súčasne s inou drogou, ako je napríklad alkohol alebo psychoaktívne látky – opiáty. Dlhodobé kombinovanie týchto látok vedie v najhorších prípadoch k záchvatom, zastaveniu dýchania, kóme až k smrti. Častejšie však dochádza k nástupu miernejších nežiadúcich účinkov z chronického užívania samotného DZP ako napríklad únava, závraty, zmätenosť, depresia a strata pamäti. Závislosť, tolerancia a odvykanie je spojené s dlhodobým užívaním, pričom DZP vykazuje nižšie riziko vzniku závislosti ako iné benzodiazepíny. Napriek tomu je potrebné dodržiavať predpísané množstvá dávkovania a pacienti musia byť vopred upozornení, aby počas liečby neužívali DZP súčasne s inými liekmi tlmiacimi centrálny nervový systém (CNS) alebo pitím alkoholu. Predpísaná dávka DZP (od 2 mg do 50 mg) závisí od indikácie a mala by byť individuálne posúdená v súlade s pokynmi odborného lekára. Trvanie liečby by malo byť čo najkratšie a nemalo by trvať viac ako 4 týždne⁸.

4. Elektroanalytické metódy na stanovenie diazepamu

DZP patrí medzi najrozšírenejšie farmakologické látky pri zdravotnej starostlivosti pacientov. Na druhej strane vzniká v súčasnosti veľký problém s jeho zneužívaním a závislosťou. DZP sa podieľa na rastúcom počte predávkovaní a forenzných prípadov, ako je jazda pod vplyvom drog, znásilnenia, lúpeže a samovraždy. Riziko zneu-

žívania tohto liečiva je spôsobené jeho nízkou cenou a dostupnosťou na čiernom trhu. Kombinácia užívania DZP s pitím alkoholu má nepriaznivé účinky na CNS, zvyšuje sa sedatívny účinok a rýchlosť vstrebávania, čo sa prejaví halucináciami, stratou pamäti, stratou vedomia a v najhoršom prípade až smrťou¹⁶. Tieto vlastnosti DZP sú známe a častokrát zneužívané pri trestných činoch. Z týchto dôvodov je vysoký záujem spoločnosti, forenzných vyšetrovateľov a analytických chemikov o vývoj a využitie nových a progresívnych analytických metód pre spoľahlivú detekciu a stanovenie DZP vo farmaceutických prípravkoch, biologických vzorkách, ale aj v nealkoholických a alkoholických nápojoch. Tieto metódy by mali spĺňať požiadavky dostatočnej citlivosti a selektivity stanovenia DZP. Najbežnejšie analytické metódy na stanovenie DZP sú plynová alebo kvapalinová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou (GC-MS¹⁷, HPLC-MS¹⁸), ale aj spektrofotometria¹⁹ a kapilárna elektroforéza²⁰. Tieto metódy vyžadujú častokrát náročné experimentálne podmienky ako predkoncentrácia, extrakcia, sofistikované a cenovo nákladné prístroje, kvalifikovaný personál, veľké množstvo (organických) rozpúšťadiel, činidiel a vzoriek, čo nie je vždy v súlade s konceptom zelenej analytickej chémie. Elektroanalytické metódy sú vhodné na kontrolu kvality liečiv, kvantitatívne stanovenie účinnej látky a štúdie prítomnosti nečistôt vo farmaceutických prípravkoch. Vďaka nízkym nákladom, prenosným prístrojovým vybavením a užívateľskou prívetivosťou predstavujú sľubnú alternatívu k rutinným analytickým metódam na stanovenie DZP. Ponúkajú zároveň možnosti rýchleho a citlivého stanovenia veľkého množstva liečiv a ich metabolitov v biologických vzorkách (moč, krv), častokrát bez komplikovanej úpravy vzorky^{21,22}. Tieto vlastnosti by mohli jednoducho a efektívne pomôcť polícii alebo forezným vyšetrovateľom pri práci priamo na mieste činu. V prípade potenciometrie bolo publikovaných niekoľko prác využívajúcich iónovo-selektívne elektródy (založené napr. na polyvinylchloridových membránach dopovaných iónovými párovými komplexmi DZP s tetrafenylborátom alebo kyselinou fosfowolfrámovou²³) na spoľahlivé stanovenie DZP vo farmaceutických prípravkoch^{23–27}.

Benzodiazepíny sa vyznačujú elektrochemickou aktivitou vďaka redukovateľnej azometínovej skupine, ktorá môže byť nahradená aj inými funkčnými skupinami ako napríklad nitroskupinami, *N*-oxidmi alebo karbonylovými skupinami. Vďaka tomu sú pomerne ľahko stanovované pomocou elektrochemických techník, napríklad využitím polarografie a voltampérometrie. Elektrochemická aktivita DZP spočíva v redukcii 4,5-azometínovej skupiny²⁸. Redukčný potenciál tejto biologicky aktívnej látky sa pohybuje v rozmedzí od $-0,6\text{ V}$ ($\pm 0,2\text{ V}$) do $-1,4\text{ V}$ ($\pm 0,2\text{ V}$) v závislosti od materiálu pracovnej elektródy. Čím je hodnota redukčného potenciálu DZP zápornejšia, tým je tendencia väčšieho vplyvu interferencie s vodíkom a kyslíkom. Tento vplyv je možné eliminovať prebublávaním analyzovaného roztoku inertným plynom (najčastejšie dusíkom) počas niekoľkých minút. Najpoužívanějšími elektro-

chemickými senzormi na stanovenie DZP vo farmaceutických, biologických a potravinárskych vzorkách sú ortuťová kvapková elektróda (DME, HMDE)^{29,30}, meniskom modifikovaná strieborná tuhá amalgámová elektróda (m-AgSAE)³¹, elektróda zo sklovitého uhlíka (GCE)^{32–37}, uhlíková pastová elektróda (CPE)^{38–40} a pentelková grafitová elektróda (PGE)^{41,42} s viacerými možnosťami modifikácie svojho povrchu a iné uhlíkové materiály^{43–46}. Vývoj metódy na stanovenie DZP na elektróde pripravenej technikou sieťotlača bol podľa dostupných údajov z vedeckých databáz realizovaný iba v dvoch prípadoch^{47,48}. Tabuľka I uvádza základné charakteristiky elektroanalytických metód primárne určených na analýzu farmaceutických prípravkov^{29,32,34,36–38,42–44,48}. Tieto vzorky sú s obľubou preferované aj vzhľadom na nižšie požiadavky na citlivosť a selektivitu stanovenia. V niektorých prípadoch bolo jedným z hlavných cieľov autorov spoľahlivo detegovať DZP v biologických vzorkách (moč, sérum,

plazma)^{31,32,35,37–45}, ktoré sú relevantné forezným prípadom. DZP môže byť vzhľadom na jeho sedatívny účinok páchatelmi pridávaný potenciálnym obetiam do alkoholických a nealkoholických nápojov. Niektoré práce sa v tejto súvislosti zaoberajú voltampérometrickým stanovením DZP v rôznych nápojoch^{33,39,46,47}. Vo všetkých prípadoch bola na kvantitatívne stanovenie DZP použitá štvorcovlnová voltampérometria (SWV) a diferenčná pulzová voltampérometria (DPV), ktorým častokrát predchádzalo nahromadenie (depozícia) DZP na povrchu pracovnej elektródy s cieľom zvýšiť citlivosť stanovenia, resp. znížiť medzu detekcie (LOD) (cit.^{30,35,36,43,47}).

Rahimi-Nasrabadi a spol. použili elektródu zo sklovitého uhlíka modifikovanú iónovou kvapalinou s nanokompozitom na báze fullerénu-funkcionalizovaných uhlíkových nanorúrok (C60-CNT/IL/GCE) na stanovenie DZP vo vzorkách farmaceutických tabliet, krvného séra a moču. Experimenty uskutočnené pomocou DPV vo fos-

Tabuľka I

Prehľad voltampérometrických metód stanovenia DZP so základnými analytickými parametrami

Pracovná elektróda	Elektrolyt	Metóda	E_p [V]	LCR [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	LOD [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Analyzované vzorky	Lit.
DME	0,2 mol l^{-1} ABS	LSV	-0,89	0,056–8,8	0,0096	tablety	29
HMDE	PBS pH 6,0	DPAdSV	-1,00	0,00095–0,071	0,000281	voda	30
m-AgSAE	0,1 mol l^{-1} NaOH	DPV	-1,20	0,4–100	0,09	moč	31
C60-CNT/IL/GCE	PBS pH 7,0	DPV	-1,00	0,3–700	0,087	tablety, injekcie, moč, sérum	32
GO/lvs/GCE	BR pH 4,0	DPV	-0,82	0,17–350	0,046	nealkoholické nápoje	33
GO/lvs/GCE	PBS pH 7,0	DPV	-1,60	0,17–350	0,046	alkoholické nápoje	33
LDH/poly(Tyr)/GCE	PBS pH 6,0	DPV	-0,70	0,2–60	0,078	tablety	34
P3MT/GCE	0,1 mol l^{-1} H_2SO_4	DPAdSV	-0,62	0,057–0,305	0,0285	moč	35
PbFGCE	ABS pH 4,6	SWAdSV	-0,90	0,005–0,5	0,002	tablety	36
AgNDs/GNs/GCE	PBS pH 7,0	DPV	-1,15	0,1–1,0	0,0856	tablety, injekcie, plazma	37
MWCNT/MIP/CPE	BR pH 4,6	SWV	-0,86	0,008–1,00	0,0037	tablety, sérum	38
MWCNT/CPE/GCPE	BR pH 1,0	SWV	-0,70	1,49–21,5	0,33	alkoholické nápoje, sérum	39
BNTN/CPE	BR pH 10,0	DPV	-1,36	0,000712–0,854	0,000598	plazma	40
BiPPGE	ABS pH 4,8	DPV	-0,90	1,4–16,7	1,1	moč	41
MMWCNT/MIP/PGE	PBS pH 6,0	DPV	-1,10	0,05–150	0,021	tablety, moč	42
BNTN/SngCE	BR pH 4,6	SWAdSV	-0,95	0,098–0,9	0,014	tablety, moč	43
MWCNT/CILE	PBS pH 7,0	SWV	-0,97	0,07–2,66	0,0144	tablety, sérum, moč	44
Si@GNRs/E μ PAD	PBS pH 7,0	CV	-1,15	0,0035–3500	0,0015	moč	45
PEI-LSG	BR pH 4,0	SWV	-1,10	2,5–100	0,66	nápoje, alkohol	46
SPCE	PBS pH 8,0	DPAdSV	-2,10	24,7–1001	6,3	nápoje, alkohol	47
SbFSPE	0,01 mol l^{-1} HCl	LSV	-0,80	0,5–10	0,33	tablety	48

fátovom pufri (PBS) s pH 7,0 potvrdili dobrú elektrokatalytickú aktivitu modifikátora pri stanovení DZP. LOD bola na úrovni $0,087 \mu\text{mol l}^{-1}$. Pripravený senzor vykazoval dlhodobú stabilitu, dostatočnú selektivitu a výborné hodnoty výťažností (96–103 %) (cit.³²).

V práci Prakasha a spol. bolo cieľom vyvinúť citlivý elektrochemický senzor pre voltampérometrickú detekciu DZP. Príprava senzora spočívala v modifikácii GCE pomocou syntetizovaného kompozitu oxidu grafénu a aminokyseliny lyzín (GO/lys). Uspokojujúce výsledky boli zaznamenané pri využití DPV v PBS s pH 7,0, pričom $\text{LOD} = 0,046 \mu\text{mol l}^{-1}$. GO/lys/GCE senzor preukázal dobrú opakovateľnosť merania a bol úspešne aplikovaný na stanovenie DZP v alkoholických nápojoch (vodka, whisky, pivo). Pripravený senzor má zároveň sľubný potenciál na využitie pri forenzných analýzach³³.

Hosseini a spol. vyvinuli senzor na elektroanalytické stanovenie DZP v tabletách a ľudskom sére. Polyméry s odtlačkami molekúl (MIP) boli nanosené na povrch viacstenných uhlíkových nanorúrok (MWCNT) kvôli tvorbe templátu DZP a následne použité na modifikáciu CPE. Vyvinutý MWCNT/MIP/CPE senzor za využitia SWV vykazoval výbornú citlivosť (s $\text{LOD} = 0,0037 \mu\text{mol l}^{-1}$). Úspešnosť stanovenia DZP v tabletách a vzorkách ľudského séra preukázali aj dosiahnuté hodnoty výťažností, ktoré sa pohybovali v rozmedzí 91,7–100,2 % (cit.³⁸).

V ďalšom štúdiu bol navrhnutý vysoko selektívny voltampérometrický senzor na rýchle simultánne stanovenie oxazepamu a DZP pomocou DPV (obr. 2). Senzor pozostával z PGE modifikovanej MIP na magnetických viacstenných uhlíkových nanorúrkach (MMWCNT/MIP/PGE). Modifikácia povrchu elektródy mala za následok zvýšenie citlivosti a selektivity stanovenia u oboch analytov. Pri optimálnych experimentálnych podmienkach sa získali lineárne koncentračné rozsahy na úrovni $0,01\text{--}200 \mu\text{mol l}^{-1}$ (s $\text{LOD} = 59 \text{ nmol l}^{-1}$) pre oxazepam a $0,05\text{--}150 \mu\text{mol l}^{-1}$ (s $\text{LOD} = 21 \text{ nmol l}^{-1}$) pre DZP. Výsledky potvrdili taktiež výbornú stabilitu pripra-

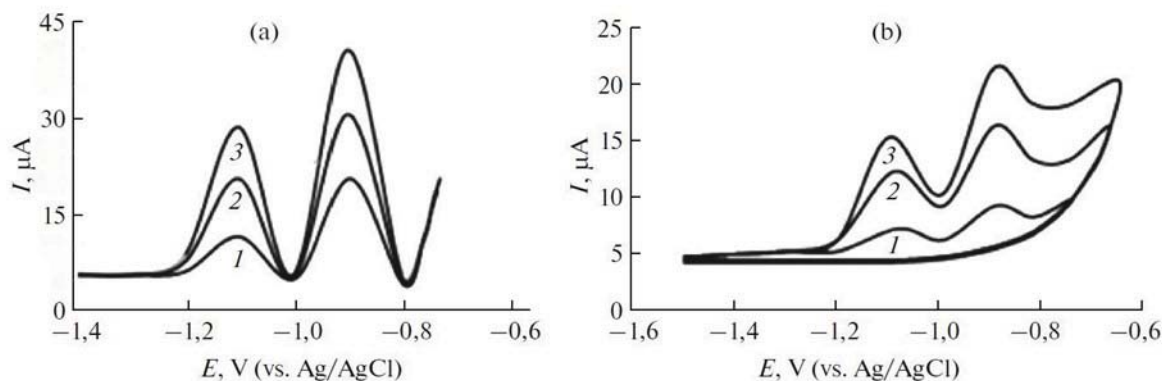
veného senzora. Praktická aplikovateľnosť senzora bola verifikovaná pri simultánnom stanovení oxazepamu a DZP vo farmaceutických a biologických vzorkách⁴².

Za účelom odhaľovania drog pri forenzných analýzach Paschoarelli a spol. vyrobili prenosné laserovo-grafénové zariadenie (LSG). Bolo pripravené CO_2 laserom na substráte z polyéterimidu (PEI) a následne aplikované na elektrochemickú detekciu benzodiazepínov pomocou SWV v nápojoch. Z kalibračnej závislosti DZP sa získala LOD na úrovni $0,61 \mu\text{mol l}^{-1}$. Vyvinutý PEI-LSG senzor bol aplikovaný na detekciu DZP vo vzorkách džúsu, whisky a destilátov z cukrovej trstiny. Koncentrácie DZP prislúchali forezným prípadom v potenciálnych tretných činoch zneužitia DZP. Výťažnosť stanovenia sa pohybovala v rozmedzí od 97,1 do 117,2 %. PEI-LSG senzor má vďaka výbornej selektivitve a vysokej reprodukovateľnosti ($s_r = 2,2 \%$) sľubný potenciál použitia pri foreznej detekcii drog vo vzorkách komerčných nápojov⁴⁶.

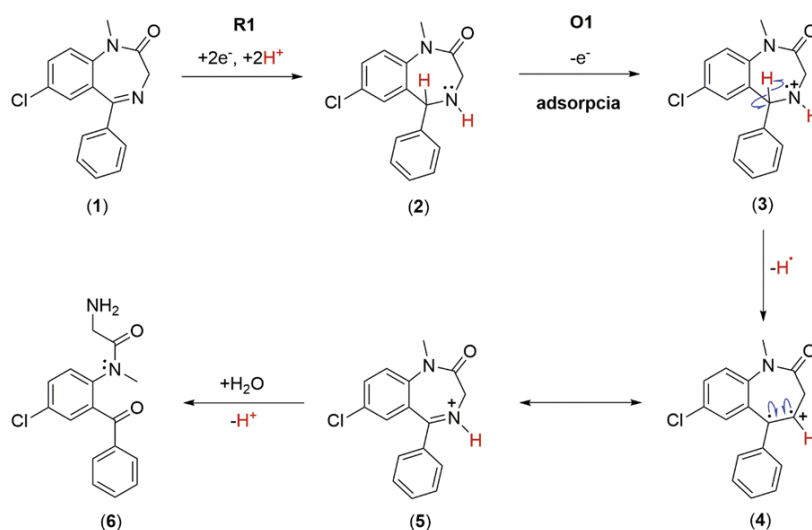
Honeychurch a spol. použili sieťotlačenú uhlíkovú elektródu (SPCE) na rýchle a spoľahlivé stanovenie DZP v nápojoch pomocou diferenčnej pulzovej adsorpčnej rozpúšťacej voltampérometrie (DPAdSV) s časom depozície 120 s. Dosiahnutá LOD bola $6,3 \mu\text{mol l}^{-1}$. Autori tejto práce opísali v niekoľkých krokoch mechanizmus elektródovej reakcie DZP na SPCE (obr. 3) (cit.⁴⁷):

- 1) redukcia 4,5-azometínovej skupiny DZP pri výmene 2 elektrónov a 2 protónov za vzniku 4,5-dihydrodiazepam,
- 2) oxidácia sekundárneho amínu, otvorenie kruhu a tvorba primárneho amínu,
- 3) odštiepenie H^+ ,
- 4) oxidácia získaného produktu,
- 5) vznik kvartérnej Schiffovej bázy, ktorá podlieha hydrolyze a dochádza k otvoreniu sedemčlenného kruhu,
- 6) vznik sekundárneho amínu a ketónu.

Antunović a spol. použili sieťotlačenú elektródu (SPE) modifikovanú antimónovým filmom (SbFSPE) na voltampérometrické stanovenie DZP vo farmaceutických



Obr. 2. DP (a) a cyklické (b) voltampérogramy registrované pre $10 \mu\text{mol l}^{-1}$ zmesný roztok oxazepamu a DZP v ABS s pH 6,0 na: (1) nemodifikovanej pentelkovej grafitovej elektróde, (2) pentelkovej grafitovej elektróde modifikovanej pomocou polyméru bez odtlačku molekuly (NIP) a (3) MIP senzore⁴²



Obr. 3. Mechanizmus elektrochemickej redukcie DZP na SPCE⁴⁷; opis jednotlivých krokov (1–6) je uvedený v texte

prípravkoch. Modifikácia pracovnej elektródy sa uskutočnila *ex situ* depozíciou antimónu na komerčnej SPE v prítomnosti HCl s pH 2,0. Autori pomocou cyklickej voltampérometrie (CV) a voltampérometrie s lineárne sa meniacim potenciálom (LSV) optimalizovali experimentálne podmienky ako potenciál depozície (–1,0 V), čas depozície (60 s) a koncentráciu antimónu (5 mg l⁻¹). Redukčný pík DZP na SPE bol registrovaný pri potenciáli –0,65 V a jeho prúdová odozva bola menej intenzívnejšia ako v prípade redukčného píku DZP pozorovaného pri –0,8 V na SbFSPE. LOD bola na úrovni 0,33 μmol l⁻¹. Sensor vykazoval zvýšenú citlivosť v porovnaní s nemodifikovaným povrchom pracovnej elektródy. V interferenčnom štúdiu nebola pozorovaná žiadna významná interferencia zložiek nachádzajúcich sa vo farmaceutických prípravkoch. Analýzou farmaceutických tabliet sa potvrdili očakávané množstvá DZP. Využitie SPE pre účely práce malo za následok zníženie celkovej ceny pripraveného senzora, umožnilo prenosnosť a zároveň nebolo potrebné vykonať komplikovanú úpravu vzorky pred analýzou⁴⁸.

5. Záver

Predkladaný referát sa zaoberá základnými charakteristikami DZP ako významnej biologicky aktívnej látky a súhrnným prehľadom voltampérometrických metód jej stanovenia v rôznych vzorkách. Tento 1,4-benzodiazepínový derivát sa používa ako doplnok pri liečbe úzkosti spojenjej s psychiatrickými ochoreniami (poruchy správania alebo schizofrénia). Vzhľadom na narastajúci počet forenzných prípadov súvisiacich s predávkovaním DZP (často v kombinácii s požitím alkoholu) je pozornosť analytických chemikov dlhodobo sústredená na vývoj rýchlych a spoľahlivých analytických metód na jeho de-

tekciu a stanovenie vo farmaceutických prípravkoch, biologických vzorkách a alkoholických nápojoch. V tomto referáte je zhrnutý stručný prehľad voltampérometrických metód na stanovenie DZP vo vzorkách farmaceutického, biologického a potravinárskeho charakteru.

Táto publikácia vznikla vďaka podpore Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaM SR a SAV (VEGA č. 1/0017/23 a 1/0036/24) a Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-23-0066.

Zoznam skratiek

ABS	acetátový pufo
AgNDs/GNs/ GCE	elektroda zo sklovitého uhlíka modifikovaná striebornými nanodendrimermi a grafénovými nanovrstvami
BiPPGE	upravená pentelková grafitová elektróda modifikovaná bizmutom
BNTN/CPE	uhlíková pastová elektróda modifikovaná bentonitom
BNTN/SngCE	sonogélová uhlíková elektróda modifikovaná bentonitom
BR	Brittonov-Robinsonov pufo
C60-CNT/IL/ GCE	elektroda zo sklovitého uhlíka modifikovaná fullerénom-funkcionalizovanými uhlíkovými nanorúrkami a iónovou kvapalinou
CNS	centrálne nervová sústava
CPE	uhlíková pastová elektróda
CV	cyklická voltampérometria
DME	ortuťová kvapková elektróda
DPAdSV	diferenčná pulzová adsorpčná rozpúšťacia

	cia voltampérometria
DPV	diferenčná pulzová voltampérometria
DZP	diazepam
E_p	potenciál píku
GCE	elektroda zo sklovitého uhlíka
GO/lys/GCE	elektroda zo sklovitého uhlíka modifikovaná kompozitom oxidu grafénu a aminokyseliny lyzín
HMDE	visiaca ortuťová kvapková elektroda
LCR	lineárny koncentračný rozsah
LDH/poly(Tyr)/GCE	elektroda zo sklovitého uhlíka modifikovaná vrstveným dvojitém hydroxidom/poly(tyrozínovým) filmom
LOD	medza detekcie
LSV	voltampérometria s lineárne sa meniacim potenciálom
m-AgSAE	meniskom modifikovaná strieborná tuhá amalgámová elektroda
MMWCNT/MIP/PGE	pentelková grafitová elektroda modifikovaná polyméromi s odtlačkami molekúl na magnetických viacstenných uhlíkových nanorúrkach
MWCNT/CILE	uhlíková iónovo-kvapalinová elektroda modifikovaná viacstennými uhlíkovými nanorúrkami
MWCNT/CPE/GCPE	uhlíková pastová elektroda s grafitom a sklovitým uhlíkom modifikovaná viacstennými uhlíkovými nanorúrkami
MWCNT/MIP/CPE	uhlíková pastová elektroda modifikovaná viacstennými uhlíkovými nanorúrkami a polyméromi s odtlačkami molekúl
NIP	polymér bez odtlačku molekuly
P3MT/GCE	elektroda zo sklovitého uhlíka modifikovaná 3-metylfiofénom
PbFGCE	elektroda zo sklovitého uhlíka modifikovaná filmom z olova
PBS	fosfátový pufor
PEI-LSG	laserovo-grafénové zariadenie (LSG) vyrobené na substráte z polyéterimidu (PEI)
PGE	pentelková grafitová elektroda
SbFSPE	sieťotlačená elektroda modifikovaná antimónovým filmom
Si@GNRs/ E_{μ} PAD	elektrochemické mikrofluidné papierové zariadenie pokryté zlatými nanočasticami potiahnuté vrstvou oxidu kremičitého
SPCE	sieťotlačená uhlíková elektroda
SPE	sieťotlačená elektroda
SWAdSV	štvorcovovlnová adsorpčná rozpúšťacia voltampérometria
SWV	štvorcovovlnová voltampérometria

LITERATÚRA

- Balon R. a 10 spoluautorov: *Braz. J. Psychiatry* 42, 243 (2020).
- Zhang M., Kou L., Qin Y., Chen J., Bai D., Zhao L., Lin H., Jiang G.: *Front. Pharmacol.* 13, 1042594 (2022).
- Votaw V. R., Geyer R., Rieselbach M. M., McHugh R. K.: *Drug Alcohol Depend.* 200, 95 (2019).
- Sawale V. S., Umamaheshwari D.: *J. Pharm. Sci. Res.* 12, 321 (2020).
- Aboul-Enein H. Y., Ozkan S. A.: *Chromatographia* 75, 811 (2012).
- Uslu B., Ozkan S. A.: *Anal. Lett.* 44, 2644 (2011).
- <https://inchem.org/documents/pims/pharm/pim181.htm>, stiahnuté 24. 5. 2023.
- Calcaterra N., Barrow J.: *ACS Chem. Neurosci.* 5, 253 (2014).
- Offringa M., Newton R., Nevitt S. J., Vranka K.: *Cochrane Database Syst. Rev.* 6, CD003031 (2021).
- <https://dailymed.nlm.nih.gov/dailymed/drugInfo.cfm?setid=554baee5-b171-4452-a50a-41a0946f956c>, stiahnuté 24. 5. 2023.
- Kekeľáková A.: *Vsádzková injekčná analýza - účinný analytický prostriedok v analýze liečiv. Diplomová práca.* Slovenská technická univerzita, Bratislava 2023.
- <https://www.rehabcenter.net/valium/detection-time/>, stiahnuté 24. 5. 2023.
- Kienitz R. a 13 spoluautorov: *CNS Drugs* 36, 951 (2022).
- <https://www.therecoveryvillage.com/valium-addiction/valium-while-pregnant/>, stiahnuté 24. 5. 2023.
- <https://womensmentalhealth.org/posts/benzodiazepines-and-pregnancy/>, stiahnuté 24. 5. 2023.
- Wachelko O., Szpot P., Tusiewicz K., Nowak K., Chłopaś-Konowalek A., Zawadzki M.: *Talanta* 251, 123816 (2023).
- Fang S., Chen J., Dai X., Zheng Y., Wu H., Fu Y., Li J., Ye Y., Liao L.: *J. Forensic Sci. Med.* 6, 117 (2020).
- Hassib S. T., Hashem H. M. A., Mahrouse M. A., Mostafa E. A.: *Biomed. Chromatogr.* 32, e4253 (2018).
- Mutair A. A., Koya P. A., Al-Areqil N. A. S.: *Sci. J. Anal. Chem.* 4, 52 (2016).
- Hsu W. L., Chen C. W., Liang H. H., Chiang T. L., Lin H. W., Lin Y. H.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 239, 115898 (2024).
- Cinková K., Maťokárová M., Sálusová I., Planková A., Brtková B., Borovská K., Marton M., Vojs M., Švorc E.: *Chem. Listy* 111, 392 (2017).
- Dvořák P., Vyskočil V.: *Chem. Listy* 117, 3 (2023).
- Salem A. A., Barsoum B. N., Izake E. L.: *Anal. Chim. Acta* 498, 79 (2003).

24. Amorim C. G., Araújo A. N., Montenegro M. C. B. S. M., Silva V. L.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* **48**, 1064 (2008).
25. Ghorbani N., Hosseinzadeh S., Pashaei S., Hosseinzadeh A.: *Int. J. Electrochem. Sci.* **9**, 7574 (2014).
26. Emad M., Al-Bayati Y. K.: *Hist. Med.* **9**, 335 (2023).
27. Nie L. H., Liu D. Z., Yao S. Z.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* **8**, 379 (1990).
28. Honeychurch K. C.: *Biosensors* **9**, 130 (2019).
29. Guo W., Lin H., Liu L., Song J.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* **34**, 1137 (2004).
30. Nunes N., dos Anjos V. E., Quináia S. P.: *Electroanalysis* **30**, 109 (2018).
31. Samiec P., Fischer J., Navrátilová Z.: *Monatsh. Chem.* **147**, 127 (2016).
32. Rahimi-Nasrabdani M., Khoshroo A., Mazloum-Ardakani M.: *Sens. Actuators, B* **240**, 125 (2017).
33. Prakash V., Sharma S., Kaura J., Mehta S. K.: *Anal. Methods* **10**, 5038 (2018).
34. Amini R., Asadpour-Zeynali K.: *New J. Chem.* **43**, 7463 (2019).
35. Lakshmi A., Gopu G., Thanikaikarasan S., Mahalingam T., Alvarez P., Sebastian P. J., Vedhi C.: *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **17**, 185 (2014).
36. Tyszczyk K.: *Electroanalysis* **22**, 1975 (2010).
37. Majidi M. R., Ghaderi S., Asadpour-Zeynali K., Dastangoo H.: *Mater. Sci. Eng., C* **57**, 257 (2015).
38. Hosseini M., Motaharian A.: *RSC Adv.* **5**, 81650 (2015).
39. de Oliveira Borges I., Goularte R. B., Vanoni C. R., Lima A. R. S., Scheide M. R., Mezalira D. Z., Vitali L., Stulzer H. K., Jost C. L.: *Electroanalysis* **36**, e202300231 (2024).
40. Lozano-Chaves M. E., Palacios-Santander J. M., Cubillana-Aguilera L. M., Naranjo-Rodríguez I., Hidalgo-Hidalgo-de-Cisneros J. L.: *Sens. Actuators, B* **115**, 575 (2006).
41. Dehghanzade M., Alipour E.: *Anal. Methods* **8**, 1995 (2016).
42. Vahidifar M., Es'haghi Z.: *J. Anal. Chem.* **77**, 625 (2022).
43. Naggar A. H., ElKaoutit M., Naranjo-Rodríguez I., El-Aziz Yossef El-Sayed A., Hidalgo-Hidalgo de Cisneros J. L.: *Talanta* **89**, 448 (2012).
44. Zare M. A., Tehrani M. S., Husain S. W., Azar P. A.: *Electroanalysis* **26**, 2599 (2014).
45. Narang J., Singhal C., Mathur A., Khanuja M., Varshney A., Garg K., Dahiya T., Pundir C. S.: *Anal. Chim. Acta* **980**, 50 (2017).
46. Paschoarelli M., Kawai M. S., de Lima L. F., de Araujo W. R.: *Talanta* **255**, 124214 (2023).
47. Honeychurch K., Crew A., Northall H., Radbourne S., Davies O., Newman S., Hart J. P.: *Talanta* **116**, 300 (2013).
48. Antunović V., Baošić R., Lolić A.: *Curr. Pharm. Anal.* **17**, 945 (2021).

S. Slašťanová, A. Kekeřáková, M. Haško, and L. Švorc (*Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Slovakia*): **Voltammetric Determination of Diazepam – A Comprehensive Review**

The review deals with the fundamental characteristics of an important biologically active substance – diazepam, summarizing voltammetric methods for its determination in various samples. This 1,4-benzodiazepine derivative is used as an adjunct to treat anxiety associated with psychiatric illnesses (e.g. schizophrenia). Due to the increasing number of forensic cases related to overdose of diazepam (often in combination with alcohol), the development of rapid and reliable analytical methods for its detection and determination in pharmaceutical samples and alcoholic drinks is an important goal of analysts. In this review, an overview of the voltammetric methods to determine diazepam in various samples is briefly summarized.

Keywords: benzodiazepine, diazepam, electroanalytical determination, voltammetry

Acknowledgements

The authors thank the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences (VEGA No. 1/0017/23 and 1/0036/24) and the Slovak Research and Development Agency under the Contract no. APVV-23-0066.



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.

CHRONOPOTENCIOMETRICKÁ ROZPOUŠTĚCÍ ANALÝZA PROTEINŮ A JEJICH INTERAKCÍ

Věnováno profesorovi Jiřímu Barkovi u příležitosti jeho 75. narozenin.

TATIANA STAROŇOVÁ a VERONIKA OSTATNÁ

Biofyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v.v.i., Královopolská 135, 612 00 Brno, Česká republika
staronova@ibp.cz

Došlo 27.6.24, přijato 28.8.24.

Chronopotenciometrická rozpouštěcí analýza s konstantním proudem (CPS) je vysoce citlivá metoda analýzy proteinů, která nevyžaduje úpravu ve formě modifikace či značení. Během CPS analýzy poskytují proteiny tzv. pík H, který vzniká v důsledku katalytické reakce vylučování vodíku. Tento pík je citlivý na lokální i globální změny v proteinové struktuře a umožňuje zkoumání jak samostatných proteinů, tak i jejich komplexů. CPS analýza proteinů našla své uplatnění při studování biomedicínsky důležitých proteinů, které hrají roli například v průběhu neurodegenerativních onemocnění nebo rakoviny. V tomto článku popisujeme vývoj CPS analýzy proteinů a její pokrok za poslední desetiletí. Ukazujeme také všestrannost metody a potenciál jejího využití.

Klíčová slova: chronopotenciometrická rozpouštěcí analýza, interakce proteinů, pík H, elektrochemická analýza proteinů, rtuťová elektroda

Obsah

1. Úvod
2. Katalytické vylučování vodíku proteiny
3. Chronopotenciometrický pík H
4. Vliv struktury a aminokyselinového složení na pík H
5. Chronopotenciometrická analýza proteinových komplexů
6. Závěr

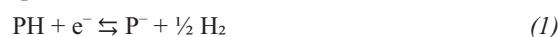
1. Úvod

První makrobiomolekuly analyzované elektrochemickými metodami byly právě proteiny¹. Krátce po objevu polarografie J. Heyrovským se ukázalo, že proteiny jsou schopny katalyzovat vylučování vodíku (CHER, z angl. Catalytic Hydrogen Evolution Reaction) na povrchu rtuťové kapkové elektrody^{1,2}. J. Heyrovský a J. Babička v roce 1930 představili a popsali tzv. polarografickou prenátriovou vlnu, kterou poskytovaly proteiny v přítomnosti amonných iontů. Kromě samotných proteinů byl vznik vlny pozorován i pro tělní tekutiny jako moč a krev¹. O pár let později pozoroval R. Brdička v roztocích obohacených o kobaltové ionty nejen prenátriovou vlnu, ale také vznik dvojvlny, později nazvané Brdičkova dvojvlna^{3,4}. Zatímco prenátriová vlna byla v praxi využívána jen zřídka, Brdič-

kova dvojvlna našla své uplatnění v biochemii jako základ analytické metody. V klinické medicíně a farmakologii byla používána jako diagnostická metoda, především v diagnostice rakoviny^{5,6}.

2. Katalytické vylučování vodíku proteiny

Prenátriová vlna i Brdičkova dvojvlna se zapojuje do CHER, což je elektrochemický proces, během kterého se z roztoku za účasti katalyzátoru uvolňuje plynný vodík na povrchu elektrody⁷. Mechanismus průběhu CHER na rtuťové elektrodě byl popsán J. Heyrovským a J. Kútou v roce 1965 (cit.⁸). Elektroaktivní zbytky aminokyselin peptidů a proteinů nacházející se v těsné blízkosti povrchu elektrody se redukují za vzniku aniontu. Ten se následně stabilizuje přijetím protonu z kyselé části pufru, což iniciuje proces katalýzy. K vylučování vodíku dochází přenosem zmíněného protonu na negativně nabitý povrch elektrody, kde vzniká molekulární vodík^{9,10}. Proces CHER lze zapsat reakčním schématem:

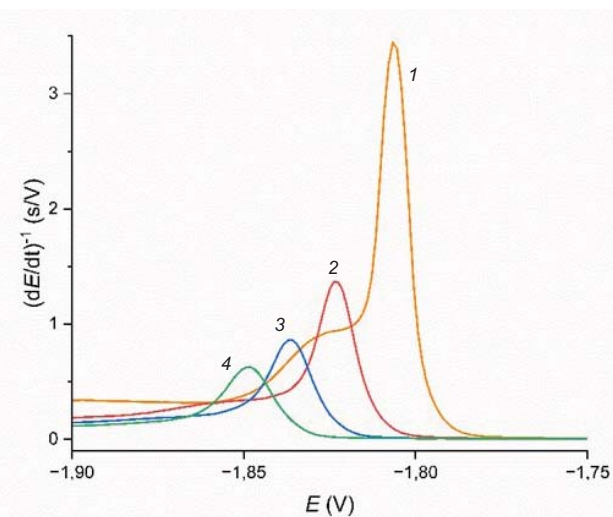


kde PH a P⁻ představují protonizovanou a neprotonizovanou formu aminokyselinových zbytků peptidů/proteinů, HA označuje kyselou složku pufru a A⁻ její konjugovanou

bázi^{8,11,12}. Do katalytické reakce se zapojují aminokyselinové zbytky peptidů a proteinů obsahující snadno poskytující proton, za daných experimentálních podmínek to mohou být cystein (Cys), lysin (Lys), arginin (Arg) a histidin (His)¹³.

3. Chronopotenciometrický pík H

V roce 1998 v laboratoři prof. Palečka byly poprvé studovány peptidy na rtuťové elektrodě s visící kapkou (HMDE, z angl. Hanging Mercury Drop Electrode) v kombinaci s chronopotenciometrickou analýzou konstantním proudem (CPS, z angl. Constant Current Chronopotentiometric Stripping)¹⁴. Na rozdíl od slabě vyvinutého signálu naměřeného pomocí DC polarografie poskytovala CPS dobře vyvinutý pík i při nanomolárních koncentracích analytu¹⁴. Pík byl nazván píkem H podle jeho původu, tj. procesu vylučování vodíku (z angl. Hydrogen Evolution), vysoké citlivosti (z angl. High Sensitivity) a na počest profesora J. Heyrovského, v jehož laboratoři byla schopnost proteinů katalyzovat CHER poprvé pozorována. Od té doby byla CPS analýza proteinů použita při monitorování jejich denaturace^{15,16}, oligomerizace¹⁷, agregace¹⁸, glykace¹⁹, oxidačního poškození²⁰ a při pozorování změn redoxního stavu²¹. Byly studovány peptidy a proteiny, které hrají důležitou roli v onemocnění rakovinou, včetně nádorového supresora p53 (cit.^{22,23}), gradientového onkoproteinu AGR2 (cit.²⁴), prostatického specifického antigenu PSA (cit.²⁵) a galektinu²⁶. Citlivé monitorování agregace bylo testováno pro α -synuklein¹⁹



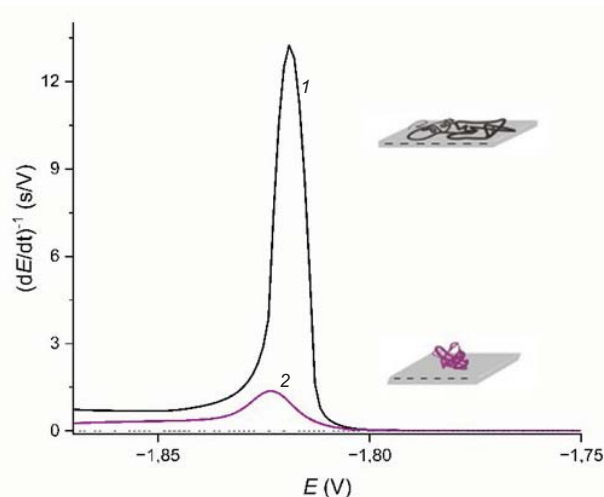
Obr. 1. CPS píky H pro 300nM hovězí sérový albumin (BSA) při různých hodnotách rozpouštěcího proudu (I_{STR}), a to $-35 \mu\text{A}$ (1, oranžová), $-40 \mu\text{A}$ (2, červená), $-45 \mu\text{A}$ (3, modrá) a $-50 \mu\text{A}$ (4, zelená) ve 50mM sodném fosfátovém pufru pH 7,0. BSA byl na elektrodu akumulován při potenciálu $-0,3 \text{ V}$ po dobu 60 s. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

a peptidy $\text{A}\beta$ -amyloidu²⁷, které jsou úzce spojeny s neurodegenerativními nemocemi.

Výhodou CPS metody ve spojení s CHER je možnost studovat prakticky všechny proteiny bez nutnosti značení, protože každý protein obsahuje alespoň jedno elektroaktivní reziduum. Rozdíl mezi CPS a voltametrickými metodami je ten, že změna rychlosti polarizace není u CPS konstantní²⁸. Během měření se elektrodový potenciál mění v průměru až o dva či tři řády rychleji než u voltametrických metod, a to až do momentu, kdy začne probíhat elektrochemická reakce. V průběhu této reakce se rychlost změny elektrodového potenciálu snižuje¹⁶. Parametr, který ovlivňuje rychlost polarizace v chronopotenciometrii, se nazývá rozpouštěcí proud, I_{STR} (obr. 1). U proteinů je chronopotenciometrie výhodná, protože rychlá změna polarizace k negativním potenciálům zamezuje poškození proteinů vlivem elektrického pole. V píku H dochází ke snížení rychlosti polarizace, což příznivě ovlivňuje katalýzu¹.

4. Vliv struktury a aminokyselinového složení na pík H

Několik desetiletí převládal názor, že po adsorpci proteinů na povrch kovových elektrod dochází k jejich denaturaci^{1,29,30}. Teprve pozdější výzkumy ukázaly, že proteiny adsorbované na povrch rtuťové elektrody v oblasti potenciálu nulového náboje (PZC, z angl. Potential of Zero Charge) nemusí být nutně denaturovány, ale k rozplétání jejich struktury může docházet při delším vystavení negativním potenciálům^{15,16,31}, jelikož ke CHER u proteinů dochází při potenciálech negativnějších než cca $-1,7 \text{ V}$. Hovězí sérový albumin (BSA, z angl. Bovine Serum Albumin) byl prvním proteinem, jehož nativní a denaturovaná forma byla sledována pomocí CPS na HMDE (cit.³²) (obr. 2). Močovinou denaturovaný BSA poskytoval vysoký, dobře vyvinutý pík H, který byl téměř 50krát vyšší než pík nativního BSA. Velký nárůst píku H u denaturované formy byl připisován lepší dostupnosti elektroaktivních zbytků aminokyselin, neboť po rozpletení terciární struktury jsou elektrodě dostupné i ty aminokyselinové zbytky, které jsou v nativním stavu umístěny uvnitř proteinu^{11,19,33,34}. Na výsledný tvar píku H má vliv nejen struktura proteinu, ale i jeho aminokyselinové složení. Přestože dostatečné množství a dostupnost elektroaktivních zbytků aminokyselin jsou pro vznik píku H potřebné, velmi důležitou roli hrají i neelektroaktivní aminokyseliny, které v polypeptidovém řetězci sousedí s elektroaktivními aminokyselinami. Skupina prof. Palečka to ukázala studiem CPS píku H čtyř angiotensinů³⁵, které měly stejnou část sekvence, lišily se pouze v délce na C- a N-konci. Ze čtyř peptidů poskytoval dobře vyvinutý CPS pík H pouze ten, který ve své sekvenci obsahoval arginin a zároveň postrádal na C-konci aspartát. Aspartát svým negativně nabitým nábojem odpuzoval C-konec, včetně argininu, od povrchu negativně nabitých elektrod, a tak se arginin



Obr. 2. Pík H 300nM denaturovaného (1, černá) a nativního (2, fialová) BSA. Oba píky byly naměřeny ve 50mM sodném fosfátovém pufru pH 7,0 (černá přerušovaná čára) při rozpouštěcím proudu (I_{STR}) $-35 \mu\text{A}$. BSA byl na povrch elektrody akumulován při potenciálu $-0,3 \text{ V}$ po dobu 60 s. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

jako jediné elektroaktivní reziduum zkoumaných peptidů nemohl zapojit do CHER.

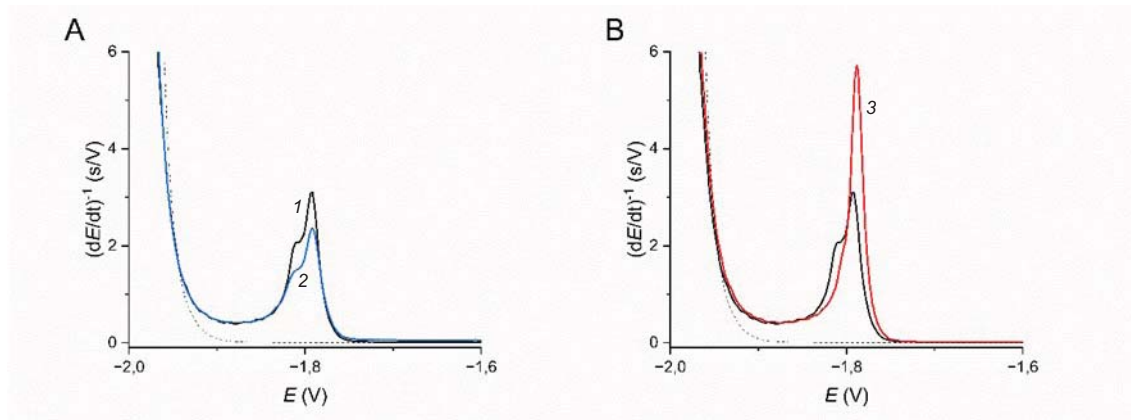
5. Chronopotenciometrická analýza proteinových komplexů

V roce 2004 publikovali L. Havran a spol. práci³⁶, ve které zkoumali interakci proteinu avidinu s jeho ligandem – biotinem. Komplex avidin-biotin představuje jednu

z nejsilnějších známých nekovalentních interakcí. Díky své vysoké afinitě a stabilitě je tvorba tohoto komplexu široce používána v mnoha biochemických a klinických technikách³⁷.

Samotný avidin poskytoval dobře vyvinutý pík H. Po vzniku komplexu avidin-biotin byl, ve srovnání se samotným avidinem, pozorován výrazný pokles výšky píku H. Podobný jev byl pozorován také o pět let později při sledování interakce riboflavinu a proteinu vázícího riboflavin (RBP, z angl. Riboflavin Binding Protein) M. Bartošíkem a spol.³⁸. Pík H naměřený pro komplex riboflavin-RBP byl při molárním poměru 1:1 nižší přibližně o 75 % ve srovnání s píkem samotného RBP. V obou případech se jedná o interakci proteinů s nízkomolekulární látkou a k poklesu píku H po vzájemné interakci dochází zejména zamezením dostupnosti elektroaktivních reziduí k elektrodě (resp. nedostupností aminokyselinových reziduí nacházejících se ve vazebném místě po navázání ligandu). Interakce s ligandem může také způsobit změnu orientace komplexu v porovnání se samotnými proteiny.

Stejné chování bylo pozorováno i v práci T. Galicové a spol.³⁹, kde byla studována interakce lektinu *Sambucus nigra* se dvěma sialovanými oligosacharidy, přičemž jeden oligosacharid se vázal na lektin silně a druhý několikanásobně slaběji. Píky H naměřené pro samotný lektin a pro komplex lektinu se slabě interagujícím oligosacharidem byly prakticky stejné. U komplexu lektinu se silně interagujícím oligosacharidem byl pozorován přibližně 20% pokles ve výšce píku H (obr. 3A). Pozorovaný pokles byl nižší než v předcházejících případech, což může být způsobeno výrazně slabší interakcí oligosacharidu s lektinem, než jak tomu bylo v případě interakce avidin-biotin nebo riboflavin-RBP. Odlišné chování bylo pozorováno při interakci lektinu s proteinem, konkrétně s prostatickým specifickým antigenem (PSA) (obr. 3B). V tomhle případě způsobila interakce s PSA výrazný ná-



Obr. 3. Pík H samotného $2 \mu\text{M}$ lektinu SNA-1 (1, černá) a jeho komplexu s (A) $40 \mu\text{M}$ oligosacharidem 6-sialyllaktosaminem (2, modrá) a (B) $2 \mu\text{M}$ prostatickým specifickým antigenem (3, červená). Měřeno ve 50mM sodném fosfátovém pufru pH 7,4 (černá přerušovaná čára) při rozpouštěcím proudu (I_{STR}) $-22,5 \mu\text{A}$. Při potenciálu 0 V byl na povrch elektrody nejdříve akumulován lektin SNA-1 (po dobu 5 minut), následně i 6-sialyllaktosamin/prostatický specifický antigen (po dobu 1 minuty). Podrobné podmínky měření jsou uveřejněny v práci³⁹. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

růst píku H, což je pravděpodobně způsobeno změnou struktury lektinu a tím i zlepšenou dostupností elektroaktivních reziduí k povrchu elektrody. Na rozdíl od interakce lektinu s malým oligosacharidem interaguje PSA s vazebným místem lektinu přes glykany (oligosacharidy) a zároveň se může nespecificky vázat přes svou proteinovou část a tím může částečně ovlivnit strukturu lektinu. Výsledek této práce byl podobný jako ten, jenž získala V. Vargová a spol.⁴⁰, která studovala interakce lektinu konkanavalinu A (ConA, lektin *Canavalia ensiformis*) s glykoproteinem ovalbuminem (Ova). Oba zmíněné proteiny byly analyzovány nejprve samostatně, později v komplexu. Zatímco pro Ova byl zaznamenán pík H s dvěma maximy, ConA při daných experimentálních podmínkách pík H neposkytoval. Důvodem pro absenci píku H může být nižší počet elektroaktivních aminokyselinových reziduí ConA. Pro komplex ConA-Ova byl naměřen pík H až 6krát vyšší, než byl pík H Ova. Zlepšená dostupnost katalyticky aktivních aminokyselinových reziduí k elektrodovému povrchu může být v důsledku konformačních změn ve struktuře Ova anebo ConA-Ova, ke kterým došlo po vytvoření komplexu ConA-Ova. Konformační změny v Ova anebo ConA-Ova mohou po kontaktu s nabitým povrchem elektrody způsobit i reorientaci komplexu.

Pomocí CPS byly sledovány i interakce proteinů s DNA, jak s jednořetězcovou, tak i s dvoušroubovicí. V. Ostatná a spol.⁴¹ se zabývali interakcí lysozymu s DNA aptamerem, t.j. jednořetězcovou DNA, která se specificky váže k dané látce, v tomto případě k lysozymu. Samotný protein poskytoval při daných experimentálních podmínkách dobře vyvinutý pík H se třemi maximy. Pro komplex lysozym-DNA byl také pozorován pík s třemi maximy, výrazně se ale lišila jejich výška. Pík H komplexu byl přibližně 8krát menší než pík samotného lysozymu. Podobný trend byl zaznamenán i H. Černockou a spol.⁴² při studování komplexu dvoušroubovice DNA a proteinu p53, který se jako nádorový supresor zapojuje do mnoha buněčných regulačních procesů. Pík H vzniklého komplexu byl 10krát menší než pík H samotného proteinu p53. V obou pracích byl pík H samotného proteinu několiknásobně vyšší než u komplexu protein-DNA. Snížení píku H komplexu proteinu s jednořetězcovou nebo dvouřetězcovou DNA může být způsobeno: 1) kompetitivní adsorpcí proteinu a DNA na hydrofobní povrch rtuťové elektrody, 2) větší konformační stabilitou vzniklého komplexu v elektrickém poli anebo odlišnou orientací na povrchu elektrody, 3) zhoršenou přístupností pozitivně nabitých elektroaktivních aminokyselinových reziduí (Arg, Lys) k elektrodě jako důsledek interakce těchto aminokyselinových zbytků s negativně nabitou DNA.

6. Závěr

Současný progres v genomice, proteomice a biomedicině vyžaduje citlivé analytické metody, které dokážou spolehlivě studovat nejen samotné proteiny, ale i jejich komplexy. Chronopotenciometrie konstantním proudem

umožňuje rychlou, vysoce citlivou analýzu proteinu bez nutnosti modifikace nebo značení. Díky svým vlastnostem byl chronopotenciometrický pík H již dříve uplatněn při sledování procesů, během kterých dochází ke změnám ve struktuře proteinu jako například denaturace, oligomerizace, agregace či oxidační poškození. Ke změnám struktury, a tím i k dostupnosti elektroaktivních aminokyselinových zbytků k elektrodě, dochází i při interakci s jinými biomolekulami, proto je pomocí chronopotenciometrie možné sledovat a porovnávat mezi sebou proteiny a jejich komplexy, což popisujeme i v tomto článku. V posledních letech se pík H používá také při studování proteinů důležitých v různých neurodegenerativních onemocněních či rakovině a spolu v kombinaci s jinými elektrochemickými metodami má potenciál napomoci k lepšímu porozumění chování proteinů a jejich komplexů na nabitém fázovém rozhraní.

LITERATURA

1. Paleček E., Tkáč J., Bartošík M., Bertók T., Ostatná V., Paleček J.: *Chem. Rev.* 115, 2045 (2015).
2. Vacek J., Zatloukalová M., Dorčák V., Cifra M., Futera Z., Ostatná V.: *Microchim. Acta* 190, 442 (2023).
3. Brdička R.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 5, 148 (1933).
4. Brdička R.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 5, 112 (1933).
5. Brezina M., Zuman P.: *Polarography in Medicine, Biochemistry, and Pharmacy*. Interscience Publishers, New York 1958.
6. Ruttkay-Nedecký G., Anderlová A.: *Nature* 213, 564 (1967).
7. Mairanovskii S. G., v knize: *Catalytic and Kinetic Waves in Polarography* (Mairanovskii S. G., ed.). Plenum Press, New York 1968.
8. Heyrovský J., Kůta J.: *Principles of Polarography*. Academic Press, New York 1965.
9. Heyrovsky M., v knize: *Electrochemistry of Nucleic Acids and Proteins: Towards Electrochemical Sensors for Genomics and Proteomics* (Paleček E., Scheller F., Wang J., ed.), 1. díl, str. 657. Elsevier, Amsterdam 2005.
10. Melníková E., Izadi N., Gál M., Ostatná V.: *Electroanalysis* 31, 1868 (2019).
11. Doneux T., Dorčák V., Paleček E.: *Langmuir* 26, 1347 (2010).
12. Doneux T., Ostatná V., Paleček E.: *Electrochim. Acta* 56, 9337 (2011).
13. Dorčák V., Vargová V., Ostatná V., Paleček E.: *Electroanalysis* 27, 910 (2015).
14. Tomschik M., Havran L., Fojta M., Paleček E.: *Electroanalysis* 10, 403 (1998).
15. Černocká H., Ostatná V., Paleček E.: *Electrochim. Acta* 174, 356 (2015).
16. Paleček E., Ostatná V.: *Analyst* 134, 2076 (2009).

17. Borsarelli C. D., Falomir-Lockhart L. J., Ostatná V., Fauerbach J. A., Hsiao H. H., Urlaub H., Paleček E., Jares-Erijman E. A., Jovin T. M.: *Free Radical Biol. Med.* 53, 1004 (2012).
18. Paleček E., Ostatná V., Masařík M., Bertoncini C. W., Jovin T. M.: *Analyst* 133, 76 (2008).
19. Havlikova M., Zatloukalova M., Ulrichova J., Dobes P., Vacek J.: *Anal. Chem.* 87, 1757 (2015).
20. Vargová V., Giménez R. E., Černocká H., Trujillo D. C., Tulli F., Zanini V. I. P., Paleček E., Borsarelli C. D., Ostatná V.: *Electrochim. Acta* 187, 662 (2016).
21. Dorčák V., Paleček E.: *Anal. Chem.* 81, 1543 (2009).
22. Ostatná V., Černocká H., Paleček E.: *J. Am. Chem. Soc.* 132, 9408 (2010).
23. Paleček E., Černocká H., Ostatná V., Navrátilová L., Brázdová M.: *Anal. Chim. Acta* 828, 1 (2014).
24. Kasalová V., Hrstka R., Hernychová L., Coufalová D., Ostatná V.: *Electrochim. Acta* 240, 250 (2017).
25. Belický S., Černocká H., Bertok T., Holazova A., Réblová K., Paleček E., Tkac J., Ostatná V.: *Bioelectrochemistry* 117, 89 (2017).
26. Hamala V. a 18 spoluautorů: *Inorg. Chem. Front. Odeslané v červnu 2024* (2024).
27. Kurzątkowska K., Ostatná V., Hamley I. W., Doneux T., Paleček E.: *Electrochim. Acta* 106, 43 (2013).
28. Dorčák V., Bartošík M., Ostatná V., Paleček E., Heyrovský M.: *Electroanalysis* 21, 662 (2009).
29. Černocká H., Ostatná V., Paleček E.: *Electrochem. Commun.* 61, 114 (2015).
30. Scheller F., Janchen M., Prumke H. J.: *Biopolymers* 14, 1553 (1975).
31. Černocká H., Ostatná V., Paleček E.: *Anal. Chim. Acta* 789, 41 (2013).
32. Ostatná V., West R. M.: *J. Electroanal. Chem.* 860, 113884 (2020).
33. Vargová V., Zivanović M., Dorčák V., Paleček E., Ostatná V.: *Electroanalysis* 25, 2130 (2013).
34. Živanović M., Aleksić M., Ostatná V., Doneux T., Paleček E.: *Electroanalysis* 22, 2064 (2010).
35. Dorčák V., Ostatná V., Paleček E.: *Electrochem. Commun.* 31, 80 (2013).
36. Havran L., Billová S., Paleček E.: *Electroanalysis* 16, 1139 (2004).
37. Izadi N., Černocká H., Trefulka M., Ostatná V.: *ChemPlusChem* 85, 1347 (2020).
38. Bartošík M., Ostatná V., Paleček E.: *Bioelectrochemistry* 76, 70 (2009).
39. Galicová T., Hasoň S., Ostatná V.: *Bioelectrochemistry* 152, 108457 (2023).
40. Vargová V., Helma R., Paleček E., Ostatná V.: *Anal. Chim. Acta* 935, 97 (2016).
41. Ostatná V., Kasalová-Vargová V., Kékedy-Nagy L., Černocká H., Ferapontova E. E.: *Bioelectrochemistry* 114, 42 (2017).
42. Černocká H., Fojt L., Adámik M., Brázdová M., Paleček E., Ostatná V.: *J. Electroanal. Chem.* 848, 113300 (2019).

T. Staroňová and V. Ostatná (*Institute of Biophysics, Czech Academy of Sciences, Brno, Czech Republic*): **Chronopotentiometric Stripping Analysis of Proteins and Their Interactions**

Chronopotentiometric constant current stripping analysis (CPS) is a highly sensitive method for protein analysis that does not require modification or labeling. During the CPS analysis, proteins yield the so-called peak H, resulting from the catalytic hydrogen evolution reaction. This peak is sensitive to both local and global changes in protein structure, allowing the study of individual proteins, as well as their complexes. CPS analysis has been utilized in studying biomedically important proteins involved in neurodegenerative diseases and cancer. In this article, we describe the development of CPS protein analysis and its progress over the past decade. We also demonstrate the versatility of the method and its potential applications.

Keywords: chronopotentiometric stripping analysis, protein interactions, peak H, electrochemical protein analysis, mercury electrode



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.

QUO VADIS, ELIMINAČNÍ VOLTAMETRIE?

Publikace je věnovaná panu prof. RNDr. Jiřímu Barkovi, CSc. k jeho životnímu jubileu.

LIBUŠE TRNKOVÁ

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno, Česká republika
libuse@chemi.muni.cz

Došlo 29.7.24, přijato 5.9.24.

Článek představuje otevřený osobní přístup k budoucnosti eliminační voltametrie s lineárním skenem (EVLS) v kontextu očekávaného vývoje a výzkumu nových materiálů a nových technologií. Společně s tímto vývojem se bude rozšiřovat aplikační schopnost EVLS, jejíž podstatou je matematický aparát umožňující z celkového voltametrického záznamu některé proudové složky eliminovat a jiné zachovávat. I když prozatímni a nezpochybnitelnou úlohu EVLS hrála v elektroanalytických aplikacích, kde pomáhala k získání nižších hodnot limitů detekce (LOD) nejrůznějších organických a anorganických substancí a k odhalení elektrodových procesů skrytých ve voltametrických signálech, další její rozvoj naznačuje slibné využití i v jiných výzkumných oblastech. Cílem sdělení je obecnější, ale i flexibilnější definice eliminační metody, její specifická paradigma, její výhledy a cíle do budoucnosti.

Klíčová slova: eliminační voltametrie s lineární polarizací (EVLS), difuzní, kapacitní a kinetická složka proudu, eliminační funkce, adsorpční EVLS pík-protipík, aplikace EVLS, paradigma EVLS

Po řadu desetiletí se voltametrické metody, vycházející z objevu polarografie Jaroslava Heyrovského (Nobelova cena, 1959), rozvíjejí, a to jak po stránce instrumentální, tak po stránce teoretické. Pro oba přístupy byl a je rozhodující prudký rozvoj výpočetní techniky. Digitalizace úspěšně zasahuje do oblasti rychlejšího a přesnějšího získání a zpracování dat. Voltametrické metody nejsou výjimkou a právě díky digitalizaci se mohly „narodit“ eliminační metody¹. Zpočátku to byla eliminační polarografie, která využívala rozdílných časových závislostí proudových složek (kapacitní, kinetická, difuzní) a transformovala je do kombinací časových derivací a integrálů^{2,3}. Některá proudová složka byla derivací nebo integrálem eliminována, jiná zachována. V eliminační voltametrické (EVLS) se časová závislost dílčích voltametrických proudů odráží v exponenciálním parametru rychlosti polarizace a eliminační procedura se provádí matematickou kombinací celkových voltametrických proudů snímaných při různých rychlostech polarizace^{4,5} (scan rate, ν). Původní teorie EVLS a odvození různých typů eliminací pomocí eliminačních funkcí se vztahovala k reverzibilnímu elektrodovému procesu, kde kapacitní proud je přímo úměrný rychlosti polarizace, difuzní proud má závislost odpovídající druhé odmocnině z rychlosti polarizace a kinetický proud je na ní nezávislý. Za předpokladu platnosti dvou podmínek, kdy celkový voltametrický proud odpovídá součtu dílčích eliminovaných proudů a kdy každý dílčí proud lze vyjádřit jako součin funkce rychlosti polarizace a funkce potenciálu, je možné při využití tří celkových voltametric-

kých záznamů získaných při třech různých rychlostech polarizace simultánně eliminovat dva dílčí proudy^{6,7}. Obecně vzato, pro eliminaci $n-1$ proudů je třeba získat n voltametrických záznamů. Geniálním a zcela podstatným pilířem EVLS je normování proudů, kdy jedna rychlost polarizace je zvolena jako referenční a k ní se vztahují další dvě rychlosti v určitém poměru. Pro tyto účely mohou být zvoleny různé poměry polarizačních rychlostí, ovšem optimální, nejméně chybou zatížený, je poměr odpovídající celému číslu dvě (integer 2) (pozn.: důkaz by měl být autorkou tohoto příspěvku publikován v nejbližší době v časopisu *Electrochimica Acta*). Eliminační funkce pro tři měřené voltametrické proudy nabývá tvaru: $f(I) = aI_{1/2} + bI + cI_2$, kde I představuje zvolený proud referenční, $I_{1/2}$ a I_2 proudy s poloviční a dvojnásobnou rychlostí polarizace, koeficienty a , b , c eliminační koeficienty, které lze vypočítat pomocí procedury několikrát publikované v našich dřívějších pracích⁸⁻¹². Slovně lze postup pro integer 2 popsat tímto algoritmem: a) všechny tři celkové voltametrické proudy $I_{1/2}$, I a I_2 obsahují kapacitní proudovou složku (I_k) s hodnotami 1/2, 1 a 2, difuzní proudovou složku (I_d) s hodnotami $\sqrt{1/2}$, $\sqrt{1}$ a $\sqrt{2}$ a kinetickou proudovou složku (I_k) s hodnotami 1, 1, 1, b) vychází se ze tří rovnic o třech neznámých (koeficienty a , b , c) a pokud žádáme zachování difuze, pak jedna rovnice s $\sqrt{1/2}$, $\sqrt{1}$, $\sqrt{2}$ bude nulová, ostatní dvě rovnice pro kapacitní a kinetický proud budou nulové, c) eliminační funkce $f(I) = aI_{1/2} + bI + cI_2$ je aplikovaná na každou dvojici $I-E$ a výsledkem je eliminační (EVLS) voltamogram. Počet $I-E$ dvojic po-

chopitelně závisí na potenciálovém kroku (potential step), který musí být pro všechny tři snímané voltamogramy stejný, aby byla eliminační procedura prováděna postupně vždy při stejné hodnotě potenciálu. Hodnoty eliminačních koeficientů pro tři EVLS funkce jsou uvedeny v tab. I.

Eliminační voltamogram má další výpovědní hodnotu a pomáhá odhalit procesy, které v běžné lineární nebo cyklické voltametii nejsou patrné.

1) Z těch nejdůležitějších procesů je to adsorpce elektroaktivní molekuly většinou podléhající ireverzibilnímu redukčnímu nebo oxidačnímu procesu, což eliminační funkce zachovávající difuzní složku proudu a eliminující kapacitní a kinetickou složku proudu (EVLS E4) ukáže v podobě speciálního signálu píku-protipíku¹³. Tento eliminační signál, podobný derivačnímu voltametričkému záznamu, byl potvrzen i teoreticky a bez komplikace spojené s chemickou reakcí klasifikován poměrem pík/(rozpětí pik-protipík) s teoretickou hodnotou 0,409. Většina zcela adsorbovaných elektroaktivních látek poskytovala hodnotu vyšší než je hodnota teoretická^{12,14–21} a je možné, že zvýšení tohoto poměru způsobuje předřazená chemická reakce (připravované sdělení podložené teorií). Nesporným faktem zůstává, že indikace adsorpce studované elektroaktivní substance pomocí eliminační funkce E4 je velmi rychlá a nevyžaduje drahé přístrojové vybavení.

2) Pokud se nachází sledovaná elektroaktivní molekula v několika izomerech (např. oligonukleotid ve struktuře vlásenky, i-motivu, duplexu, quadruplexu) nebo pokud analyt obsahuje více elektroaktivních míst (adenin, cytosin a guanin ve fragmentech DNA), EVLS funkce úspěšně separuje voltametričké signály s rozdílem potenciálu menším než 40 mV, což často není schopna ani diferenční pulzní voltametrie^{16,17,20,22,23}. EVLS ve spojení s visící rtuňovou kapkovou elektrodou byla úspěšná v rozlišení různých sekvencí adeninu a cytosinu v DNA noname-rech^{11,16,17} a strukturních změn v heptamerech^{24–27}.

3) Velkým přínosem pro krajní hodnoty potenciálového okna pracovních elektrod jsou EVLS funkce eliminující kinetickou složku proudu. Rozsah potenciálového okna je vymezen nejen složením a morfologií povrchu elektrody, ale i redukčními a oxidačními procesy rozpouštědla a použitého základního elektrolytu na straně limitních negativních i pozitivních potenciálů. Ve vodných roztocích se to týká redoxních dějů doprovázených vývojem vodíku a kyslíku. Pokud se v těchto rozsáhlých kinetických proudcích skrývá hledaný minoritní elektrodový proces, pak eliminací kinetického proudu může být tento proces odkryt^{24,28,29}. Kinetická eliminační aplikace byla použita na odkrytí redukčních procesů některých purinových derivátů v majoritním procesu vylučování vodíku a bylo také zjiště-

no, že EVLS může indikovat i propojení redoxních mechanismů. Jinak řečeno, EVLS byla úspěšná, pokud redukční mechanismus sledovaného purinu nebyl spojen s redukčním procesem vodíku (inosin). Pokud ovšem do procesu purinové redukce zasahuje proces vylučování vodíku (guanin) a tyto procesy jsou spřažené, pak kinetická eliminace úspěšná není (nepublikováno). Je to jeden z příkladů možné aplikace EVLS pro pomoc při řešení mechanismů elektrodových procesů.

4) Použitím různých typů EVLS funkcí a jejich vzájemným porovnáním lze studovat elektrodové procesy. Stanovené rozdíly při volbě různých experimentálních parametrů (pH, koncentrace, složení roztoku a jeho iontová síla, teplota, modifikace povrchu elektrody atd.) vytváří EVLS mozaiku, která pomáhá odhalit příčinu změn v mechanismu elektrodového procesu^{24,30–38}.

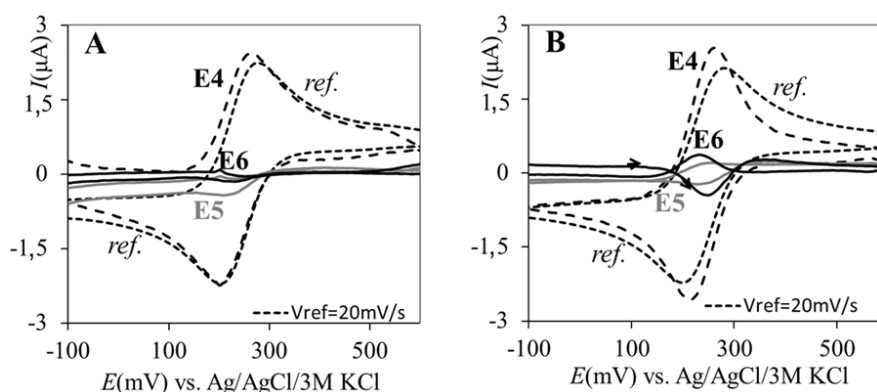
5) Jak už bylo uvedeno, teoretické základy EVLS se týkaly především reverzibilních systémů. V každé elektrochemické laboratoři lze s úspěchem testovat elektrodovou sestavu (set-up) a její správnou funkci na základě cyklického voltametričkého záznamu elektrochemické sondy, jako je např. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $[\text{Rb}(\text{NH}_3)]^{3+/2+}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-/3-}$. Pro reverzibilní difuzně řízený elektronový transfer bez dalších komplikací (adsorpce, interakce s elektrodovým povrchem, nezkompenzovaný odpor, chemické reakce atd.) EVLS funkce eliminující difuzní složku proudu (označená jako E5 a E6) by měla poskytovat nulovou proudovou linii^{39,40}. Z tohoto předpokladu byl navržen test: a) správné funkce všech elektrod, b) vlivu různých experimentálních podmínek, jako jsou rychlost polarizace, složení analyzovaného roztoku spolu s koncentracemi jednotlivých složek, a c) efektu povrchové úpravy pracovní elektrody (terminace, modifikace nanočásticemi, kompozity a polymery), od níž se odráží rozdílné interakční chování redoxní (outer sphere – OS, inner sphere – IS) sondy. Při testování polymerní pentelkové grafitové elektrody pomocí komplexu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ zjistila EVLS zajímavý efekt – příznivý vliv kyslíku přítomného v roztoku na redoxní proces komplexu (obr. 1). Přenos elektronů sledovaného komplexu s přístupem kyslíku byl rychlejší (obr. 1A), což bylo verifikováno vyšší hodnotou heterogenní rychlostní konstanty a nižší hodnotou odporu v transferu elektronu⁴⁰.

6) Eliminační procedura konkuruje voltametričkým metodám, pomocí kterých jsou určovány koeficienty přenosu náboje (electron transfer, ET) α (redukce) nebo β (oxidace). Určení koeficientů ET umožňuje porovnání eliminačních výstupů dvou EVLS funkcí. Např. potenciálový rozdíl píků dvou eliminací (zachování difuzní složky proudu pomocí dvou a třech měřených voltamogramů) je

Tabulka I

EVLS funkce E4, E5 a E6 ve tvaru: $f(I) = aI_{1/2} + bI + cI_2$

Funkce	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
E4 (zachování I_d)	-11,6570	17,4850	-5,8284
E5 (zachování I_k)	6,8284	-8,2426	2,4142
E6 (zachování I_c)	4,8284	-8,2426	3,4142



Obr. 1. Cyklické a eliminační voltamogramy (E4 - - -, E5 — a E6 —) 1mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na polymerní pentelkové grafitové elektrodě (pPeGE) v 0,1M KCl s přístupem kyslíku (A) a bez přístupu kyslíku (B). Referenční rychlost polarizace 20 mV/s (----)

vázán vztahem $\Delta E_p = 0,62RT/an_aF$ (n_a je počet přenesených elektronů v nejpomalejším kroku elektrodového procesu)^{14,41}.

7) EVLS je nadějným nástrojem pro zjišťování hodnot kapacitních složek proudu. Do této aplikace jsou zapojovány EVLS funkce s eliminací difuzních a kinetických proudů. Zůstávající kapacitní proud může být indikátorem změn v kapacitě elektrické dvojvrstvy^{14,30,40}.

8) Zajímavou a pro materiálovou chemii užitečnou aplikaci EVLS lze nalézt ve studiích, které zkoumají vznik kovových nanostruktur na povrchu grafitových elektrod^{37,42–44} nebo se zabývají tvorbou samospořádaných vrstev (SAM) na zlatých elektrodách^{45,46}.

9) Z hlediska difuze je EVLS schopna poukázat na podíl lineární a sférické difuze, neboť sférická difuze inklinuje k chování kinetické složky proudu. U elektrod malých rozměrů (mikroelektrod) je ve srovnání s jejich poloměry difuzní vrstva silná a nestacionární lineární difuze se mění na stacionární sférickou difuzi, která ztrácí závislost na rychlosti skenování²⁹.

10) Důležitou roli EVLS hraje při citlivé elektroanalýze a elektroanalytických studiích mechanismu elektrodových procesů ve vodných i nevodných prostředích na rtuťových, amalgámových (nejčastěji stříbných) a grafitových (kompozitních, tištěných a pentelkových) elektrodách^{35,36,47–57} a při studiu tvorby komplexů organických látek (selenoaminokyseliny, antidota, purinové deriváty) s kovovými ionty (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^+)^{28,32,34,58–62}.

11) Na základě zkušeností s elektrochemickými procesy purinových derivátů (aminopurinů a oxopurinů) na grafitových elektrodách v prostředí jednomocné mědi byl navržen inovativní elektrochemický senzor využívající spojení EVLS s adsorpční rozpouštěcí voltametří (adsorptive stripping, AdS). Zvýšená povrchová koncentrace zkoumaného purinu v důsledku adsorpce málo rozpustného kovového komplexu Cu^1 -purin zaručuje spolu se specifickým eliminačním signálem pik-protipík (funkce E4) vysokou citlivost s výhledem na mikrosenzory a mikročipy^{15,23}.

Každý vědec připustí, že žádná metoda není univerzální a každá má svoje benefity a svoje omezení. Je to pochopitelné i případ EVLS, která dovede s vyšší citlivostí reagovat na změny v elektrochemických podmínkách než běžné voltame-

trické metody, ale na druhé straně je vázána na několik paradigmat. Jedním z paradigmat EVLS, vycházejícím z jejího teoretického odvození, je, že každý dílčí proud lze vyjádřit součinem dvou funkcí (potenciálu a rychlosti polarizace), které jsou na sobě nezávislé. Požadovaná EVLS funkce je počítaná vždy při stejném určitém potenciálu, neboť potenciálovým krokem (potential step) je zaručen shodný počet voltametrických I - E párů. Je třeba si však uvědomit, že v důsledku rozdílné polarizační rychlosti je časová dosažitelnost daného potenciálu různá. Například potenciál 1 V je při rychlosti polarizace 100 mV/s dosažen za 10 s, při 200 mV/s za 5 s a při 400 mV/s za 2,5 s (diskuse a závěry v připravované publikaci). Dalším paradigmatem EVLS je zachování stejných počátečních podmínek před snímáním voltamogramů při rozdílných (nejčastěji třech) rychlostech polarizace, což platí nejen o zachování geometrického uspořádání elektrodového setu, ale i o elektrodovém povrchu pracovní elektrody. V tomto směru byla a je ideální visící rtuťová kapková elektroda; obnova jejího povrchu zaručuje stejnou elektroaktivní plochu a stejný nedotčený elektrodový povrch. Zcela identické podmínky nemohou být očekávány u všech povrchových elektrod. Řešení může spočívat v reprodukovatelné obnově povrchu pracovní elektrody pomocí elektrochemické předpřípravy (pretreatment). První výběr míří na borem dopované diamantové elektrody (BDDE), kde je obnova povrchu elektrod, provedená za stejných experimentálních podmínek (potenciál, čas a koncentrace kyseliny nebo hydroxidu), zaručena H- nebo O-terminací⁶³. Pomocí EVLS a použité redoxní sondy je možné také ověřovat reprodukovatelnost terminačního procesu nejen na pevné BDDE, ale i na síťotiskové borem dopované diamantové elektrodě (SP/BDDE). Na poslední jmenované elektrodě byla nedávno EVLS úspěšná v odhalení několika difuzně řízených ireverzibilních oxidačních kroků atomoxetinu⁶⁴.

Výstupy eliminačních funkcí by měly být srozumitelné pro správnou a věrohodnou interpretaci. Obsah EVLS je otevřený k diskusi, ke změně, obohacení a k bližšímu sdílení elektrochemickou komunitou. EVLS výsledky získané při různých experimentálních podmínkách mohou být zdrojem pro zdokonalení současných nebo nově navržených aplikací. Tímto způsobem může EVLS významně

prispívat k procesům R&D&I (Research & Development & Innovation)⁶⁵. I když je EVLS spíše metoda kvalitativní než kvantitativní, je schopna se podílet na prolomení hranic poznání a vytvoření nových paradigmat. Nápomocné mohou být představy, intuice a invence, které směřují i do výzkumu nanomateriálů a nanotechnologií. Již dřívější výčet aplikací EVLS naznačuje rychlé testování modifikací povrchů pracovních elektrod pomocí nanočástic.

Klasický koncept eliminační metody a vzájemný vztah mezi teorií a experimentem bude s kritickým přístupem hodnocen. I přes některá úskalí přispívá EVLS k plnění úkolů elektroanalytických metod a k plnění požadavku na kvalitu elektrochemických senzorů, k nimž patří S&S&S (Sensitivity & Selectivity & Stability). Pro rozvoj v této oblasti je nezbytná interpretace elektroanalytických dat a eliminační voltametrie k sofistikovanému interpretačnímu rozboru může značnou měrou přispět. Předpokládáme, že tato nabídka bude mít odezvu nejen v oboru elektroanalytických metod, ale i v oblasti charakterizované dostupností S&T (Science & Technology).

Jelikož paradigma je hodnoceno jako obecně přijímané schéma, vzorec, myšlení či model, také jako standard, perspektiva nebo soubor myšlenek, vzniká otázka, zda obecně přijímaným paradigmatem se stává i EVLS a zda zastaralé paradigma bude nahrazeno novým, perspektivnějším a lákavějším pro mladé elektroanalytické chemiky. Ta nová by mohla vznikat na základě podrobnějšího studia:

- elektronového přenosu komplexů s vnitřní a vnější sférou,
 - ireverzibilního elektrochemického procesu adsorbované elektroaktivní částice s předřazenou chemickou reakcí,
 - rozdílů fyzikální a chemické sorpce,
 - elektrické dvojvrstvy a efektu potenciálu nulového náboje,
 - slabých a silných interakcí komponent roztoku s povrchem elektrody,
 - efektu krystalové struktury (single crystals),
 - katalytického efektu nanočástic a plynů,
- neboť EVLS umožňuje nahlédnout do rozhraní elektroda/elektrolyt pomocí redoxních sond a poskytnout informaci o vlivu experimentálních podmínek na mechanismus přenosu elektronů. Ve snaze prozkoumat „tajemství“ elektrochemického procesu monitorovaného cyklickou voltametrií je nabízena procedura EVLS, kdy u difuzně řízeného reverzibilního proudu zvolené redoxní sondy při eliminaci difuzního proudu je odkryván proud kinetický nebo kapacitní. Tento jiný úhel pohledu na elektrodové procesy by mohl být nabízen jako jednoduchý software implementovaný do potenciostatických analyzátorů.

Autorka děkuje všem spolupracovníkům a studentům (Masarykova Univerzita, Mendelova Univerzita, Univerzita Karlova, Ústav FCH J. Heyrovského, Univerzita Pardubice, Univerzita Palackého v Olomouci, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košicích), kteří se na výzkumu, vývoji a inovaci EVLS podíleli. Za finanční a pracovní podporu autorka děkuje GAČR, MŠMT ČR a firmě Metrohm ČR.

LITERATURA

1. Adam V., Hubalek J., Kizek R.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 4363 (2013).
2. Dracka O.: *J. Electroanal. Chem.* 296, 405 (1990).
3. Trnkova L., Dracka O.: *J. Electroanal. Chem.* 348, 265 (1993).
4. Dracka O.: *J. Electroanal. Chem.* 402, 19 (1996).
5. Trnkova L., Dracka O.: *J. Electroanal. Chem.* 413, 123 (1996).
6. Hrbac J., Halouzka V., Trnkova L., Vacek J.: *Sensors* 14, 13943 (2014).
7. Serrano N., Klosova K., Trnkova L.: *Electroanalysis* 22, 2071 (2010).
8. Trnkova L.: *Chem. Listy* 95, 518 (2001).
9. Trnkova L.: *J. Electroanal. Chem.* 582, 258 (2005).
10. Trnkova L.: *Chem. Listy* 112, 802 (2018).
11. Trnkova L.: *J. Electroanal. Chem.* 905, 115961 (2022).
12. Trnkova L., Jelen F., Petřilová J., Adam V., Potesil D., Kizek R.: *Sensors* 5, 448 (2005).
13. Trnkova L., Kizek R., Dracka O.: *Electroanalysis* 12, 905 (2000).
14. Trnkova L., Friml J., Dracka O.: *Bioelectrochemistry* 54, 131 (2001).
15. Trnkova L., Jelen F., Hason S., Adam V., Kizek R.: *IEEE Sensors* 2010, 856 (2010).
16. Trnkova L., Jelen F., Postbieglova I.: *Electroanalysis* 15, 1529 (2003).
17. Trnkova L., Jelen F., Postbieglova I.: *Electroanalysis* 18, 662 (2006).
18. Trnkova L., Kizek R., Dracka O.: *Bioelectrochemistry* 55, 131 (2002).
19. Trnkova L., Kizek R., Vacek J.: *Bioelectrochemistry* 63, 31 (2004).
20. Trnkova L., Postbieglova I., Holik M.: *Bioelectrochemistry* 63, 25 (2004).
21. Mikelova R., Trnkova L., Jelen F., Adam V., Kizek R.: *Electroanalysis* 19, 348 (2007).
22. Trnkova L., Triskova I., Vorlickova M., Kejnovska I., Dvorakova Z., Pivonkova H., Fiala R.: *Electroanalysis* 31, 2081 (2019).
23. Trnkova L., Zerzankova L., Dycka F., Mikelova R., Jelen F.: *Sensors* 8, 429 (2008).
24. Triskova I., Fiala R., Trnkova L.: *Electroanalysis* 28, 2841 (2016).
25. Triskova I., Gurecky L., Trnkova L.: *Monatsh. Chem.* 147, 857 (2016).
26. Triskova I., Trnkova L.: *Chem. Listy* 110, 222 (2016).
27. Triskova I., Veznik J., Lacina K., Trnkova L.: *Bioelectrochemistry* 134, 107515 (2020).
28. Sharma V. K., Jelen F., Trnkova L.: *Sensors* 15, 1564 (2015).
29. Trnkova L., Novotny L., Serrano N., Klosova K., Polaskova P.: *Electroanalysis* 22, 1873 (2010).
30. Rozik R., Trnkova L.: *J. Electroanal. Chem.* 593, 247 (2006).

31. Rozikova M., Janderka P., Trnkova L.: Collect. Czech. Chem. Commun. 76, 997 (2011).
32. Serrano N., Alberich A., Trnkova L.: Electroanalysis 24, 955 (2012).
33. Serrano N., Holubova S., Trnkova L.: Electroanalysis 23, 2217 (2011).
34. Sharma V. K., Trnkova L.: Electroanalysis 28, 2834 (2016).
35. Skalova S., Langmaier J., Berek J., Vyskocil V., Navratil T.: Electrochim. Acta 330, 135180 (2020).
36. Skopalova J., Navratil T.: Chem. Anal. (Warsaw, Pol.) 52, 961 (2007).
37. Streckova M., Orinakova R., Rozik R., Trnkova L., Galova M.: Helv. Chim. Acta 89, 622 (2006).
38. Sander S., Navratil T., Novotny L.: Electroanalysis 15, 1513 (2003).
39. Li X. C., Čechal J., Spanhel L., Toscani S., Martinik J., Oborilova R., Trnkova L.: Electrochim. Acta 475, 143615 (2024).
40. Li X. C., Triskova I., Trnkova L.: Electrochim. Acta 442, 141921 (2023).
41. Galandova J., Trnkova L., Mikelova R., Labuda J.: Electroanalysis 21, 563 (2009).
42. Orinakova R., Streckova M., Trnkova L., Rozik R., Galova M.: J. Electroanal. Chem. 594, 152 (2006).
43. Orinakova R., Trnkova L., Galova M., Supicova M.: Electrochim. Acta 49, 3587 (2004).
44. Pikna L., Kovacova Z., Hezelova M., Trnkova L.: J. Solid State Electrochem. 17, 2687 (2013).
45. Novakova Z., Orinakova R., Fedorkova A. S., Orinak A.: J. Solid State Electrochem. 18, 2289 (2014).
46. Novakova Z., Orinakova R., Orinak A., Hvizdos P., Fedorkova A. S.: Int. J. Electrochem. Sci. 9, 3846 (2014).
47. Navratil T., Senholdova Z., Shanmugam K., Berek J.: Electroanalysis 18, 201 (2006).
48. Novakova K., Harvila M., Navratil T., Zima J.: XXXV. Moderní Elektrochemické Metody, sborník přednášek, str. 161 (2015).
49. Novakova K., Hrdlicka V., Navratil T., Harvila M., Zima J., Berek J.: Monatsh. Chem. 147, 181 (2016).
50. Novakova K., Navratil T., Dyttrtova J. J., Chylkova J.: XXXII. Moderní Elektrochemické Metody, sborník přednášek, str. 87 (2012).
51. Novakova K., Navratil T., Hrdlicka V., Vyskocil V., Berek J., Chylkova J.: XXXIV. Moderní Elektrochemické Metody, sborník přednášek, str. 109 (2014).
52. Novakova K., Navratil T., Jaklova Dyttrtova J., Chylkova J.: Int. J. Electrochem. Sci. 8, 1 (2013).
53. Hrdlicka V., Choiniska M., Redondo B. R., Berek J., Navratil T.: Electrochim. Acta 354, 136623 (2020).
54. Skalova S., Navratil T., Berek J., Vyskocil V.: Monatsh. Chem. 148, 577 (2017).
55. Bandzuchova L., Selesovska R., Navratil T., Chylkova J.: Electroanalysis 25, 213 (2013).
56. Novakova K., Hrdlicka V., Navratil T., Vyskocil V., Berek J.: Monatsh. Chem. 146, 761 (2015).
57. Sestakova I., Navratil T.: Bioinorg. Chem. Appl. 3, 43 (2005).
58. Gilsanz C., Gusmao R., Chekmeneva E., Serrano N., Diaz-Cruz J. M., Arino C., Esteban M.: Electrochim. Acta 56, 5988 (2011).
59. Jelen F., Kourilova A., Hason S., Kizek R., Trnkova L.: Electroanalysis 21, 439 (2009).
60. Navratil R., Jelen F., Kayran Y. U., Trnkova L.: Electroanalysis 26, 952 (2014).
61. Navratil R., Jelen F., Trnkova L.: XXXIII. Moderní Elektrochemické Metody, sborník přednášek, str. 118 (2013).
62. Aladag N., Trnkova L., Kourilova A., Ozsoz M., Jelen F.: Electroanalysis 22, 1675 (2010).
63. Granger M. C., Swain G. M.: J. Electrochem. Soc. 146, 4551 (1999).
64. Selesovska R., Navratil T., Hrdlicka V., Michniak P., Hatala M., Vojs M., Marton M., Matvieiev O., Janikova L., Chylkova J.: Electrochim. Acta 403, 139642 (2022).
65. Valcarcel M.: Anal. Bioanal. Chem. 408, 13 (2016).

L. Trnková (Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic): **Quo Vadis, Elimination Voltammetry?**

The article presents an open personal approach to the future of elimination voltammetry with linear scan (EVLS) in the context of the expected development and research of new materials and new technologies. With this development, the application capability of EVLS will be expanded, the basis of which is a mathematical apparatus that allows some current components to be eliminated from the overall voltammetric record, while others to be preserved. Although EVLS played a provisional and unquestionable role in electroanalytical applications, where it helped to obtain lower limits of detection (LOD) values of various organic and inorganic substances and to reveal electrode processes hidden in voltammetric signals, its further development indicates promising use in other research areas as well. The aim of the communication is a more precise but also more general definition of the elimination method, its specific paradigms, prospects and goals for the future.

Keywords: elimination voltammetry with linear scan (EVLS), diffusion, capacitive and kinetic current components, elimination functions, EVLS peak-counterpeak, EVLS application, EVLS paradigms



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.

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 zprávu¹ 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, nanovlákná 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 zákonitě, 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 laboroří objevitele uhlíkové pasty² přes dobové 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 (viz²⁸ a uvedené stránkování); CPE všech možných konfigurací spolu s příbuznými tištěnými

uhlíkovými elektrodami tvořily i rozsáhlé heslo v mnohasvazkové encyklopedii²⁹, aby se nakonec dočkaly vlastní monotematické knihy³⁰.

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 v českých elektrochemiků a elektroanalytiků prakticky nepovšimnuto. Přísloušnou výjimkou je výzkumná práce Březiny z Polarografického ústavu³¹, 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 ČSAV³⁴), několik příspěvků Skládala z brněnské MUNI (např.^{35,36}); z poloviny 90. let potom pocházely práce ostravských elektroanalytiků Navrátilové a Kuly (např.³⁷ a pozdější referát³⁸) 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 přehled⁴⁰); 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 Berek 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 archívech z poloviny 80. let a zalistovat ve dvojici spisů^{50,51}, kde první práce⁵⁰ (autor Říha ml.) prezentovala CPE jako možnou alternativu k heterogenním elektrodám, zhotoveným z práškového uhlíku a z vytvrzené epoxydové pryskyřice.

Druhá diplomová práce⁵¹ 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 prozradit⁵², že autor prvotiny z roku 1988 (cit.⁵¹) také asistoval u měření s CPE, uvedených již v předchozí diplomce⁵⁰, 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 pístopového 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 práci⁵¹, již byl použit pístopový typ CPE, zhotovený v dílnách VŠCHT. Ačkoliv 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 adsorbentem⁵⁷, kde CPE – shodou okolností s velmi podobnou pastou – sloužila ke kontrolnímu měření reziduí zachytávaného organického polutantu, jednak edukační text⁵⁸, vycházející z dlouholetých zkušeností s používáním CPE v praktické výuce studentů specializace *Analytická chemie* na UPCE⁵⁹ 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 pětadvacet 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 referátu⁶⁰. Kromě komentovaného ohlednutí za klíčovými etapami vědecko-výzkumné práce s CPE, včetně některých milníků v oboru, v němž se pardubická skupina postupem času vyprofilovala na světově uznávané pracoviště, nabízí spis⁶⁰ zájemcům i plné citace cca 150 původních sdělení a zhruba 200 příspěvků z konferencí a seminářů (obě 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 monografie³⁰, 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}.)

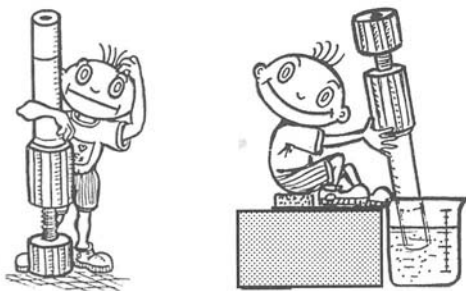
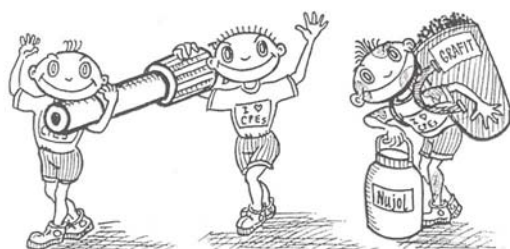
a) **1987–1992** ... Zavedení CPE do laboratoří na VŠCHT; první zkušenosti se základními typy uhlíkových past a jejich postupná základní charakterizace.

b) **1993–1995** ... Pokročilá a systematická 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 propagací 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 pojmut odlehčeně. (Z archivu 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 směřování 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 elek-

trod 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 práci⁶¹)

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 odrazilo 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 elektrody¹⁶.

V naší práci z raných 90. let min. st.⁶¹ jsme ukázali, že právě konfigurace uhlíkových pastových směsí a náhrada tradičních olejů za jiné kapalná pojiva, konkrétně za některé organické estery, umožní výše uvedenou nutnost modifikace obejít. Kapalná 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 náročná¹⁶.

Svého času byly i organické estery ze skupiny kapalných organofosfátů navrhovány jako efektivní modifikátory uhlíkových past⁶². 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 dioktylfalát)⁶¹.

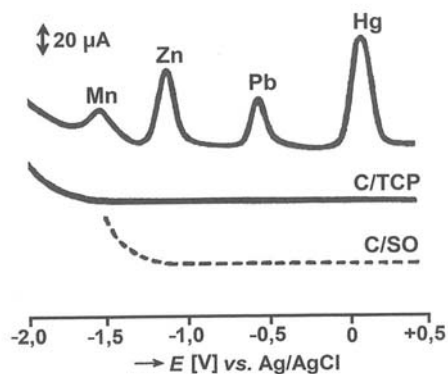
V příslušných konfiguracích měly tyto organické estery dvojí funkci: jednak sloužily jako 1) pojivo grafitových částíček, jednak jako 2) modifikátory, jež dávaly navrženým směsím některé zvláštní vlastnosti, ale i požadované fungování.

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 mikrostruktúře, kterou odhalilo až výrazné zvětšení v elektronovém mikroskopu⁶³; 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 opět⁶³ 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 redukci (nebo reoxidaci 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, jež 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 dioktylfthalátem 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 nabitě částice v kyselém prostředí, kde protonované estery tvoří stabilní iontové asociáty $\{\text{TCP-H}^+, \text{A}^-\}$, resp.



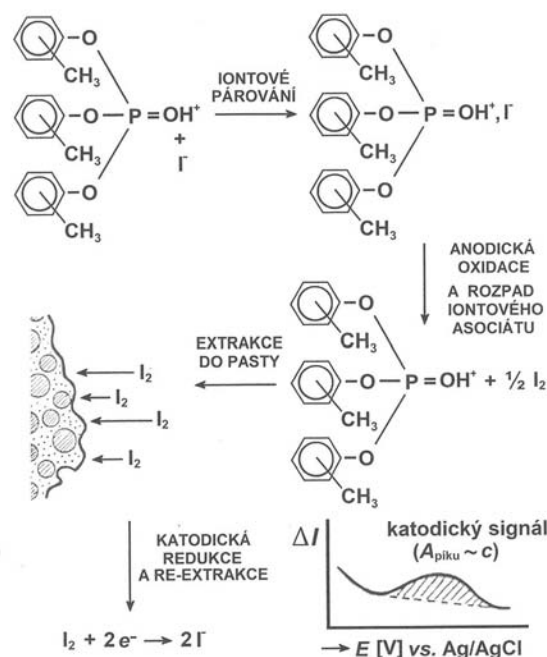
Obr. 2. Reoxidace v katodické oblasti u čtveřice kovů v modelovém vzorku na rtuťovém filmu, vylučovaném *in-situ* na povrchu uhlíkové pasty s trikresylfosfátem jako pojivem (typ C/TCP; převzato z cit.⁶⁴ a nově upraveno). Měření v režimu DPASV; 0,1M amonný pufr (pH \approx 9); $c(\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Pb}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, $c(\text{Hg}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. 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).

$\{\text{DOF-H}^+, \text{A}^-\}$, a takto na povrchu pasty (nebo i v její povrchové vrstvě) kumulovat některé objemnější anionty anorganické i organické povahy.

Zde komentovaná studie⁶¹ 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 rýze aplikační práce, v nichž byly navrženy a úspěšně otestovány konkrétní metody ke stanovení $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ (cit.^{65,66}), $[\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ (cit.⁶⁷) a především Γ^- , 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 práci⁶⁸)

Na obr. 3 je znázorněn víceokrový mechanismus, který schematicky vystihuje principy metod^{68–71} založených na použití CPE s trikresylfosfátem a vycházející z jeho schopnosti 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 piku, 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 (pozdvolnou) 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 studie⁸, 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 $\{\text{TCP-H}^+, \Gamma\}$ (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, Γ , 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 varianta⁶⁸ 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 tablet⁶⁹, 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 chronopotentiometrická 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 moči⁷¹, a to bez jakékoli mineralizace či jiné předúpravy. A i když původní obsah v analyzovaném vzorku nalezen nebyl, funkčnost metody byla doložena na „spajkových“ vzorcích s přídavkem jodidu na koncentrační úrovni 0,5 až 5 mg l^{-1} Γ .

Ve všech podobách, jež byly postupně představeny v jednotlivých sděleních^{68–71}, vykazovala metoda ke stanovení jodu vysokou selektivitu, příznačnou pro postupy s extraktivním nahromadováním na elektrodách z uhlíkové pasty^{22,26}. Např. vůči chloridům byl příslušný poměr $\text{Cl}^- : \Gamma = 1 \cdot 10^6 : 1$, což převyšovalo i míru selektivity komerčních iontově-selektivních elektrod na jodidy⁶⁸ 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 $\mu\text{mol l}^{-1}$ 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 $\text{IO}_3^- \rightarrow \Gamma$ nezanechávají žádné reakční zplodiny kromě plynného dusíku. Jistou nepřijemností bylo vyhodnocování asymetrických a velmi širokých piků, zejména u první verze metody, která byla prováděna ještě na analogově-digitální instrumentaci a měření zaznamenávána mechanicky – na XY-zapísovačích. Potom nezbylo než použít planimetr, nebo příslušné odezvy na voltametričeských křivkách opatrně obkreslit, vystihnout a tyto výstřižky vážit stejně, jak to nejstarší generace pamatují z klasické chromatografie. V současnosti takové planimetřování 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, $[\text{RR}'_3\text{N}]^+$, a to *in-situ* – nejčastěji dezinfekčním činidlem Septonex[®] a přídavkem jeho vodného roztoku přímo k proměřovaným vzorkům. V těchto případech se silně lipofilní alkyly pevně naváže na podobně hydrofobní povrch uhlíkové pasty a aktivní amoniová skupina pak poutá jodidové anionty. Vzniklý iontový pár $\{[\text{RR}'_3\text{N}]^+, \Gamma\}$ 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^+ s mimořádnými analytickými parametry (komentář k pilotní práci⁷⁵)

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 úrovni⁷⁵, 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; zvláště, jsou-li částice Ag^+ akumulovány prostřednictvím vhodného komplexu. Ukázali to již Cheek a Nelson⁷⁶ na samém začátku éry chemicky modifikovaných elektrod, kdy amidovými funkčními skupinami, $-\text{NH}_2$, imobilizovanými na povrchu pevné elektrody, dokázali nahromadit stříbrné ionty i z tak zředěných roztoků, že jejich metodou byli schopni detekovat až $1 \cdot 10^{-11} \text{ mol l}^{-1} \text{ Ag}^+$.

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 $E_{(1)} = -1,0 \text{ V vs. SKE}$ po dobu 60 s, a to již v pracovním nosném elektrolytu, ve kterém probíhalo celé měření; tvořila jej směs 0,02M octanového pufru ($\text{pH} \approx 5$) + $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ heptylsulfonan sodný (modifikátor *in-situ*) + 0,003M EDTA (maskovací činidlo). Poté přišel druhý krok, kdy byl 2) potenciál snížen na $E_{(2,3)} = -0,2 \text{ V}$ 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 $E_{(4)} = -0,2 \text{ V}$ až $+0,5 \text{ V}$, během níž byl získán rozpouštěcí pík stříbra ($s E_p$ kolem $+0,1 \text{ V vs. SKE}$).

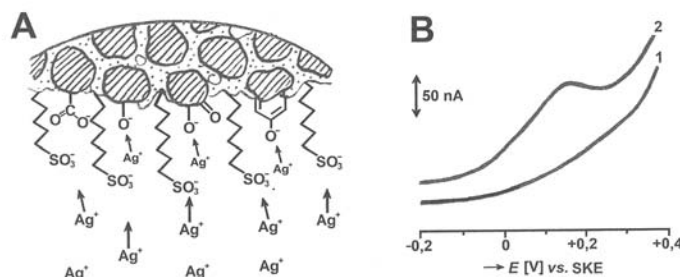
Část výše popsaného postupu je schematicky převedena do obr. 4A, který zároveň ilustruje předpokládaný mechanismus akumulace. Obrázek jako schéma v řezu ukazuje povrchovou vrstvu uhlíkové pasty, kde samotný povrch vykazuje povětšinou záporně nabitě kyslíkaté funkční skupiny, vytvořené energickou hydrofilizací 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, $-\text{SO}_3^-$, pevně zakotveného na hydrofobních ostrůvkách pojiva, které zůstaly nedotčeny katodickou aktivací a pokrývají nezoxidované grafitové částičky. K tomu je nutno ještě připočítat třetí hnací sílu, a to spontánní přisun iontů Ag^+ směrem k povrchu elektrody během probíhající elektrolyzy. Všechny tři kumulační procesy probíhající simultánně jsou navíc podporovány intenzivním 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 publikaci⁷⁵. 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 $5 \cdot 10^{-13} \text{ mol l}^{-1} \text{ Ag}^+$), 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 jednoduchým 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 $3 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} \text{ Ag}^+$, tedy asi 10 000× nad úroveň 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 + $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ heptyl sulfonan, základní linie; (2) $c(\text{Ag}) = 7 \cdot 10^{-13} \text{ mol l}^{-1}$ ($\approx 75 \text{ pg l}^{-1}$).

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 úroveň $1 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} \text{ Ag}^+$, byly připraveny pokaždé čerstvé a vždy krátce před použitím.

Metoda s katodicky aktivovanou CPE z trikresylfosfátu a ještě modifikovanou *in-situ* alkylsulfonem 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, $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$. (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 práci⁷⁵. 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 samozřejmé⁷⁸ – a v neposlední řadě i software a zdařilý ovládací program, navržený a používaný na KFU Graz⁷⁹, jenž dovoľoval 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 století⁸⁵. Zatímco dříve nejpoužívanější rtuťová filmová elektroda (MFE, z angl. Mercury Film Electrode⁸⁶) 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 povlakem zlata (AuFE) si udržují svoje místo u metod ke stanovení Hg, As a Se (např.⁸⁷). V novém tisíciletí k nim přibýly bismutové filmové elektrody (BiFE)⁸⁸ a příbuzné konfigurace, jež se osvědčily jako environmentálně šetrná náhrada kontroverzních MFE.

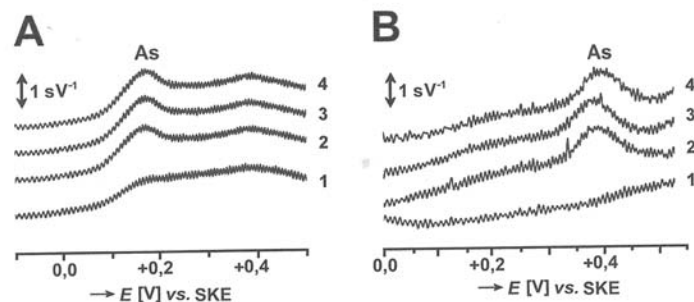
Konfigurace se rtuťovým filmem využívaly jako nosiče běžné diskové elektrody z kompaktního materiálu, obvykle ze skelného uhlíku, který nabízí zrcadlově hladký povrch, jenž je ve své podstatě hydrofilní povahy. To je v naprostém protikladu s uhlíkovou pastou, která představuje heterogenní materiál s velmi členitým povrchem z různotvarých grafitových částic vzájemně pospojovaných přítomným pojivem, kvůli němuž je povrchová vrstva silně hydrofobní. Není tak divu, že CPE jako nosiče rtuťových filmů elektroanalitiky nelákaly a v literatuře nebyly k tomuto účelu ani doporučovány⁸⁹.

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 dokládá, 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 řádu, kde byly některé trubky i olovené) na úrovni 0,3 ppb ($\approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$), 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 studie⁸⁰ ukázala, že klíčovým faktorem spolehlivého fungování zlatého filmu je pečlivá volba koncentrace $[\text{AuCl}_4^-]$ 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 varianta⁹¹ 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) pětímocný 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) $c(\text{As}^{\text{III}}) = 5 \mu\text{g l}^{-1}$, 3 opakování; **B)** reoxidace arsenu nahromaděného redukcí chemicky redukováného As^{V} : (1) 1M HClO_4 + 0,1M HCl ($\text{pH} \approx 0$), základní linie; (2–4) $c(\text{As}^{\text{V}}_{\text{RED}}) = 2 \mu\text{g l}^{-1}$, 3 opakování (v každém roztoku byla redukce provedena přidávkem α -cysteinu); doba prekoncentrace: 15 s, resp. 300 s; konstantní proud: +5 μA . Pozn.: Uvedená měřítka odpovídají veličině $-dI/dE^{-1}$ (na ose y).

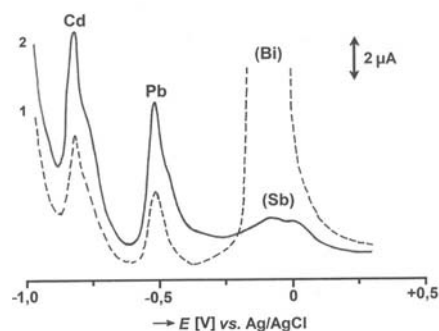
V obou případech byl arsen v modelových vzorcích detekován na úrovni jednotek $\mu\text{g l}^{-1}$ As (viz legenda v obr. 5), což se ukázalo jako dostatečné ke stanovení tohoto metaloidu v reálných vzorcích říční vody, záměrně odebraných na několika místech v regionu s těžebním průmyslem. Výsledky analýz 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 $\text{As}^{\text{V}}_{\text{RED}}$. Výrazný posun u reoxidace před-redukováného pětimocného arsenu směrem k pozitivnějším hodnotám byl připsán vlivu matrice příslušných roztoků, zřejmě účinku reakčních zplodin použitého redukovadla, α -cysteinu⁸¹.

Přesně na přelomu tisíciletí se objevilo první sdělení o nové skupině ekologicky orientovaných elektrod a senzorů s povlaky bismutu⁹²; 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 příměsí 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 nevhodnějším 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 okolí⁸⁴.



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 ; $c(\text{Sb,Bi}) = 1 \text{ mg l}^{-1}$ a $c(\text{Pb,Cd}) = 100 \mu\text{g l}^{-1}$.

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

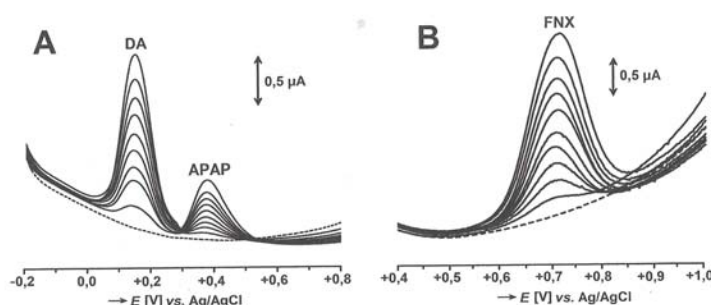
Rostoucí aktivity na poli ekologicky orientované analýzy, stručně představené a komentované v předchozí stati, představují jen menší část současných aktivit v elektrochemických měření s elektrodami a senzory z uhlíkových past. Dalším směřováním je stále výraznější zaměření na biologicky důležité látky 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 milénia²³. 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 acetylenové saze, drcená uhlíková pěna či nanovlákná, ale především uhlíkové nanotrubičky a v poslední dekádě grafen. Nové alternativy byly zkoušeny i namísto dlouho převládajících kapalných pojev z parafinových a silikonových olejů; za všechny lze jmenovat hustější iontové kapaliny nebo tekuté vodivé polymery²³.

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 jihočes-

kých 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 nespĺnily 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 týmem⁵ 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 studie⁹⁷, 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 první 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); $c(\text{DA})$ a $c(\text{APAP}) = 0, 10, 20$ až $100 \mu\text{mol l}^{-1}$; **B**) režim SWV; 0,1M Brittonův-Robinsonův pufr + 10 % (obj.) methanolu (pH 4); $c(\text{FNX}) = 0, 10, 20$ až $100 \mu\text{mol l}^{-1}$. Pozn.: U obou souborů **A** a **B** jsou základní linie ($s = 0$) znázorněny čárkovanými křivkami.

Ke stejnému účelu se biochar již léta ověřuje i na UPCE, na pracovišti Ústavu environmentálního a chemického 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 biochar^{98,99}. U tohoto materiálu bylo jinde ukázáno, že je kompatibilní také s uhlíkovou pastou, i když prozatím pouze v podobě modifikátoru¹⁰⁵. Potenciálně je však použitelný i jako náhrada samotného grafitu v uhlíkové pastě a první předběžné výsledky s takovou směsí jsou docela slibné¹⁰⁶.

Druhým přírodním materiálem je šungit neboli mineralizovaný uhlík amorfni povahy, který se těží v řadě regionálních forem s různým obsahem uhlíku a také stopových přímíšenin. 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 šungitu¹⁰⁰, tak i ze šungitové pasty¹⁰¹ 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 šungitu⁹⁸ 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 $\mu\text{mol l}^{-1}$ (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 $\mu\text{mol l}^{-1}$ (soubor B). Asi nejzajímavějšími vlastnostmi šungitové pasty⁹⁹ byly její vzhled a konzistence, připomínající téměř tuhý kompozit, což rovněž vysvětlovalo odolnost příslušné elektrody typu ShPE při měřeních ve směsích roztocích s obsahem methanolu (viz legenda).

Namísto závěru

Přes celosvětový dosah tematiky 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 referátu⁶⁰); 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 elektroanalytici 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 elektrod¹⁰⁹, 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 Vyskočil¹¹⁵ 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 přehledu¹¹¹, 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 takřkajíc 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 bezpředmětný⁵².)

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., Gaillochot 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., Berek 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. Giroussi 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 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., Berek J., Yusoff A. R., Sinaga S. M., Zima J.: *Electroanalysis* 12, 1220 (2000).
43. Ferancová A., Korgová E., Labuda J., Zima J., Berek J.: *Electroanalysis* 14, 1668 (2002).
44. Zima J., Berek J., Muck A.: *Rev. Chim. (Bucharest)* 55, 657 (2005).
45. Berek 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., Berek 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., Raof J. B., Hosseini S. R., Ojani R., Berek 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., Hvizdalová M., Vytřas K., Kalcher K., Novotný R.: *Electroanalysis* 8, 61 (1996).

64. Švancara I., Pravda M., Hvizdalová M., Vytřas K., Kalcher K.: *Electroanalysis* 6, 663 (1994).
65. Vytřas K., Švancara I., Renger F., Srey M., Vaňková R., Hvizdalová 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. Królická 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.: *Chemodosensors (Basel)* 12, 118 (2024).
102. Švancara I., Mikysek T., Stočes M., Ludvík J., v knize: *Graphite: Properties, Occurrence 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.

PREHĽAD STRATÉGIÍ VYUŽITIA BIOUHĽIA PRE ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY PRIPRAVENÉ SIEŤOTLAČOU

Venované prof. RNDr. Jiřímu Barekovi, CSc. k 75. výročiu narodenia.

OLHA SARAKHMAN, ĽUBOMÍR ŠVORC a JÁN LABUDA

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko
olha.sarakhman@stuba.sk

Prišlo 1.7.24, prijaté 15.9.24.

Tento prehľadový článok sleduje využitie biouhľia, cenovo dostupného materiálu získaného z biomasy, na vývoj sieťotlačených senzorov. Podrobne sa analyzujú kľúčové parametre ovplyvňujúce konečné vlastnosti biouhľia vrátane teploty pyrolýzy, času trvania pyrolýzy, rýchlosti ohrevu a aktivačných úprav. Prehľadový článok poukazuje na význam biouhľia pri príprave elektrochemických (bio)senzorov s dôrazom na pokroky v oblasti sieťotlačených elektrochemických zariadení. Demonštruje tiež príklady aplikácie biouhľia pri tvorbe flexibilných sieťotlačených elektród a senzorov vlhkosti. Diskutujú sa aj ďalšie perspektívy a výzvy v oblasti vývoja sieťotlačených (bio)senzorov na báze biouhľia, čo poskytuje komplexný pohľad na túto sľubnú oblasť vedeckého výskumu.

Kľúčové slová: biomasa, biouhlie, (bio)senzory pripravené sieťotlačou, elektroanalytické metódy

Obsah

1. Úvod
2. Biouhlie – príprava a hlavné parametre ovplyvňujúce jeho vlastnosti
3. Úloha biouhľia pri príprave elektrochemických senzorov a biosenzorov
4. Využitie biouhľia pri vývoji sieťotlačených senzorov
5. Výzvy a vyhliadky do budúcnosti
6. Záver

1. Úvod

V súlade s pokračujúcim trendom miniaturizácie vo vede sa elektrochémia posunula od veľkých prístrojov a materiálov k používaniu jednoduchých, prenosných a testovacích platforiem na mieste poskytovania starostlivosti. Príkladom tohto posunu sú sieťotlačou pripravované elektródy (SPE, z angl. screen-printed electrode) s jednoduchou a rýchlou hromadnou výrobou s nízkymi nákladmi. Druhou hlavnou výhodou spojenou s miniaturizáciou elektrochemických senzorov je zníženie potrebného objemu vzorky až na niekoľko mikrolitrov, čo pomáha znížiť celkovú veľkosť diagnostického systému, do ktorého je meracie zariadenie integrované. Povrch SPE sa dá ľahko upraviť tak, aby vyhovoval účelom súvisiacim s rôznymi

analytmi a aby sa dosiahli ďalšie zlepšenia. Existuje niekoľko účinných stratégií na modifikáciu senzorov pripravených sieťotlačou, vrátane hromadnej modifikácie (zmiešania všetkých požadovaných zložiek do atramentu pred procesom tlače), modifikácie po vrstvách (tlač zložiek senzora v postupných vrstvách) a metódy kvapkovej vrstvy (postupné nanosenie kvapiek roztoku obsahujúceho požadované modifikátory a odparenie rozpúšťadla)¹⁻⁴. Výber zloženia atramentu a príslušnej modifikačnej stratégie je pri konštrukcii SPE kľúčový, pretože významne ovplyvňuje selektivitu, citlivosť a vhodnosť senzora pre rôzne aplikácie.

Cieľom tohto prehľadového článku je predstaviť využitie odpadu z biomasy pri vývoji rôznych senzorov a biosenzorov založených na báze SPE. Odpad z biomasy, obnoviteľný a hojný zdroj, ponúka totiž udržateľnú alternatívu na výrobu pokročilých materiálov s výnimočnými vlastnosťami. Biouhlie (BC, z angl. biochar) sa stáva kľúčovým hráčom a z hľadiska analytickej chémie predstavuje rovnako dynamicky sledovaný materiál. Jeho použitie vykazuje značný environmentálny prínos nielen preto, že sa získava z rôznych druhov bioodpadov, ale aj z dôvodu jeho uplatnenia pri degradácii kontaminantov⁵, remediácii pôdy a vody^{6,7}, mikroextrakcii na tuhej fáze⁸ a inde. Zaujímavou oblasťou využitia biouhľia je vývoj elektrochemických zariadení, najmä zariadení na uskladňovanie energie (napríklad na báze superkondenzátorov) a tiež príprava

chemicky modifikovaných elektród. Aj keď elektrochemické aplikácie možno považovať za relatívne nové, publikované štúdie naznačujú veľký potenciál biouhlia aj v tomto smere.

Tento prehľadový článok sleduje taktiež najnovší vývoj a uvádza príklady využitia biouhlia pri konštrukcii senzorov, biosenzorov na báze enzýmov, imunosenzorov ako aj senzorov vlhkosti. Sleduje hlavné parametre ovplyvňujúce výrobu a vlastnosti biouhlia vrátane teploty pyrolýzy, času trvania pyrolýzy, rýchlosti ohrevu a aktivačných úprav. Diskutujú sa budúce perspektívy a výzvy v oblasti SPE na báze biouhlia, čo poskytuje komplexný pohľad na túto sľubnú oblasť výskumu.

2. Biouhlie – príprava a hlavné parametre ovplyvňujúce jeho vlastnosti

Termín „biouhlie“ alebo „biodrevené uhlie“ je odvodený z dvoch slov: biomasa a drevené uhlie a Medzinárodná únia čistej a aplikovanej chémie (IUPAC) ho definuje ako tuhý, multifunkčný, pórovitý uhlíkatý produkt pyrolýzy poľnohospodárskej biomasy v teplotnom rozsahu 350 až 1000 °C v neprítomnosti alebo obmedzenom prístupe kyslíka⁹. Zdroj suroviny zohráva kľúčovú úlohu pri fyzikálnych a chemických vlastnostiach biouhlia. Medzi bežné suroviny patria poľnohospodárske (slama) a lesnícke zvyšky (drevené štiepky a piliny), organické odpadové materiály (potravinový odpad a hnoj), energetické plodiny (napríklad prútnatá tráva alebo ozdobnica) a dokonca aj niektoré vedľajšie priemyselné produkty^{10,11}.

Morfológia povrchu, funkčné skupiny, hydrofóbnosť, stabilita a ďalšie vlastnosti biouhlia sú ovplyvnené rozdielnym obsahom celulózy, hemicelulózy, lignínu a anorganických prvkov v jednotlivých surovinách^{12–14}. Všeobecne platí, že suroviny s vysokým obsahom celulózy a hemicelulózy majú tendenciu podporovať tvorbu skupín bohatých na kyslík na biouhli. Oproti tomu biouhlie získané z digestátu bohaté na lignín má vyšší obsah uhlíka, väčšiu špecifickú povrchovú plochu a silnejšiu aromatickosť. Počas procesu pyrolýzy vznikajú okrem tuhého produktu – biouhlia – aj látky kvapalné (bioolej) a plynné (syntézny plyn, ktorý obsahuje oxid uhličitý, vodík a oxid dusnatý). Podiel biouhlia závisí od typu biomasy a podmienok pyrolýzy a pohybuje sa medzi 10 % a 35 % (cit.¹⁵).

Hlavnými parametrami, ktoré výrazne ovplyvňujú zisk biouhlia, sú teplota pyrolýzy, rýchlosť ohrevu a čas trvania pyrolýzy. Medzi nimi teplota ako najdôležitejšia premenná má významný vplyv na výťažok a kvalitu produktov pyrolýzy. Pre hlbšie preskúmanie vplyvu teploty pyrolýzy na výťažok biouhlia bol použitý digestát z kuchynského odpadu¹⁶. Výsledky ukázali trend výnosu biouhlia so zvyšujúcou sa teplotou pyrolýzy, keď výnos klesol zo 70,35 % pri 400 °C na 66,02 % pri 600 °C. Tento trend možno pripísať postupnému splyňovaniu a sekundárnemu rozkladu organických látok v biouhli, ktoré vzniká pri počiatočnom rozklade¹⁷. Pórovitosť a špecifická povrchová plocha biouhlia sú tiež ovplyvnené teplotou py-

rolýzy. Početné štúdie naznačujú, že so zvyšujúcou sa teplotou pyrolýzy sa zvyšuje pórovitosť biouhlia sprevádzaná zväčšením jeho špecifického povrchu. Tento jav sa primárne pripisuje uvoľňovaniu tepla zo suroviny počas zahrievania, čo spôsobuje únik plynných produktov z tuhej fázy¹¹. Navyše pH biouhlia sa tiež mení s teplotou pyrolýzy. Cong a spol.¹⁸ zistili, že pH biouhlia sa postupne zvyšovalo so zvyšujúcou sa teplotou a pri jej zvýšení z 300 °C na 700 °C sa pH zvýšilo zo 7,05 na 9,29. Vzrast pH môže byť spôsobený rozkladom a prchavosťou zlúčenín dusíka a sulfidov v digestáte pri 700 °C. Zistilo sa tiež, že pri nižších teplotách pyrolýzy dominujú vo funkčných skupinách na povrchu biouhlia predovšetkým hydroxylové, fenolové a karboxylové skupiny, avšak so zvyšujúcimi sa teplotami funkčné skupiny na povrchu biouhlia naďalej deoxygenujú, dehydratujú a kondenzujú za vzniku karbonylových a iných chinónových skupín¹⁹. Stručne sumarizované, so zvyšujúcou sa teplotou sa eliminujú kyslé funkčné skupiny v matici biomasy, čo vedie k zvýšeniu koncentrácie alkalických funkčných skupín, a to sa prejaví zvýšením pH biouhlia²⁰.

Trvanie pyrolýzy ovplyvňuje výťažok a karbonizáciu biouhlia, pričom dlhší čas pyrolýzy vedie k vyššiemu stupňu karbonizácie, čo znamená, že biouhlie obsahuje vyšší podiel uhlíka v porovnaní s inými prvkami. To môže mať za následok väčšiu stabilitu a odolnosť voči degradácii. Lu a spol.²¹ uvádzajú, že v rozmedzí 500 až 900 °C sa špecifická plocha a plocha pórov zvyšuje s časom trvania pyrolýzy. Po prekročení 2 hodín sa však začnú znižovať. Je však potrebné uviesť, že pred vplyvom času zvyčajne dominuje teplota pyrolýzy a niekedy je ťažké priamo vystihnúť úlohu času na stabilitu biouhlia²².

Proces pyrolýzy možno rozdeliť do troch typov podľa rýchlosti ohrevu: pomalá pyrolýza, rýchla pyrolýza a blesková pyrolýza. Pomalá pyrolýza sa zvyčajne realizuje pri rýchlosti ohrevu 5 až 7 °C min⁻¹ s dlhým časom trvania (niekoľko hodín alebo dní); charakterizuje ju relatívne vysoký výťažok biouhlia (< 35 %) a nízky výťažok biooleja (< 30 %) a syntetického plynu (< 45 %). Rýchla pyrolýza predstavuje tepelnú degradáciu pri rýchlosti ohrevu okolo 300 °C min⁻¹ s krátkym časom trvania (< 5 s) a zvyčajne sa používa na výrobu biooleja (výťažok 75 %). Blesková pyrolýza sa vykonáva pri vysokoteplotnom procese s použitím vyššej rýchlosti ohrevu (1000 °C s⁻¹) a pri kratšom čase (30 ms až 1,5 s) a produktom je hlavne bioolej (výťažok < 70 %). Pri uprednostňovaní stability a výnosu biouhlia sa zvyčajne zvolí pomalá rýchlosť ohrevu²³.

Vlastnosti biouhlia možno ďalej modifikovať aktivačnými úpravami, ktoré môžu podporiť povrchovú oxidáciu biouhlia, morfológické zmeny (napr. plocha povrchu, objem a priemer pórov) a zavedenie aktívnych miest (napr. povrchových funkčných skupín), čím sa zvýšia jeho adsorpčné a interakčné kapacity²⁴. Vplyv a účinnosť zvolenej metódy aktivácie sú však významne ovplyvnené typom suroviny a použitou metódou prípravy. Vo všeobecnosti existujú dva typy aktivačných techník: a) fyzikálna alebo tepelná aktivácia a b) chemická aktivácia.

- a) Fyzikálna aktivácia sa bežne používa z dôvodu jednoduchosti a nízkych nákladov v porovnaní s chemickou aktiváciou, aj keď je menej účinná. Pri fyzikálnej aktivácii sa vzorky vystavia vysokým teplotám (600 až 900 °C) v prítomnosti aktivačných činidiel, zvyčajne vodné pary alebo oxidu uhličitého. Táto metóda má v porovnaní s chemickou aktiváciou menší vplyv na pórovitosť materiálu²⁵.
- b) Procesy chemickej aktivácie vo veľkej miere používajú chemické činidlá, ako sú kyseliny (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, šľaveľová a citrónová), zásady (NaOH a KOH), oxidačné činidlá (KMnO₄ a H₂O₂) alebo zmesi aktivačných činidiel²⁶. Po použití aktivačných činidiel sa na biouhlie pôsobí teplom (300 až 500 °C) a následne sa aktivačné činidlo odstráni premytím kyselinou alebo zásadou a vodou.

3. Úloha biouhlia pri príprave elektrochemických senzorov a biosenzorov

Zaujímavé sorpčné vlastnosti biouhlia rozšírili potenciálne aplikácie tohto biomateriálu a posunuli ich od poľnohospodárskeho využitia až k analytickým a elektrochemickým aplikáciám. Aj keď sa biouhlie pre elektrochemické účely využíva len krátke obdobie, za posledných desať rokov došlo k exponenciálnemu nárastu jeho využívania v tejto oblasti. Z chemicko-analytického hľadiska má biouhlie početné výhodné vlastnosti vrátane amorfného charakteru, veľkej špecifickej povrchovej plochy, stability, vysoko reaktívnej a povrchovo funkcionalizovanej sférickej a pórovitej štruktúry. Reprezentuje záporne alebo kladne nabité miesta, ktoré umožňujú elektrostatickú príťažlivosť (alebo odpudzovanie) látok s elektrickým nábojom. Vďaka týmto výhodám čoraz viac autorov v publikáciách prezentuje biouhlie ako významného kandidáta na výrobu alebo modifikáciu elektród a prípravu elektrochemických senzorov a biosenzorov^{10,27–30}.

Adsorbent. Vďaka svojej vysoko poréznej štruktúre vystupuje biouhlie v tomto kontexte ako vynikajúci adsorbent. Avšak jeho prirodzený rámec sa môže počas prípravy stať slabo vodivým alebo nevodivým, čo predstavuje výzvu pre elektrochemické štúdium. Na prekonanie tejto črty a získanie biouhlia užitočného pri elektrochemickej detekcii sa musí kombinovať s vodivými materiálmi alebo redoxne aktívnymi kovmi. Gemeiner a spol.³¹ vyvinuli nový typ sieťotlačou pripraveného elektrochemického senzora na nahromadenie a následnú detekciu paracetamolu, využívajúceho uhlíkovú elektródu modifikovanú biouhlím/etylcelulózou (BC/SPE). BC/SPE v kombinácii s diferenčnou pulzovou adsorpčnou rozpúšťacou voltampérometriou (DPAdSV) preukázala významné výhody. Anodický prúd paracetamolu lineárne narastal s koncentráciou v rozmedzí od 10 do 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ pre senzor s pracovnou elektródou z biouhlia (B/SPE), od 1 do 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ pre nemodifikovanú uhlíkovú elektródu (C/SPE) a od 0,1 do 10 $\mu\text{mol l}^{-1}$ pre BC-SPE, pričom citlivosť BC/SPE (pri akumuláčnom čase 300 s) bola asi 20krát vyššia ako

v prípade C/SPE a 280krát vyššia ako B-SPE. Autori konštatujú, že použitie dlhších akumuláčnych časov robí BC-SPE sľubným prostriedkom na detekciu stopových množstiev analytu. Vysoká citlivosť BC-SPE na paracetamol sa pripisuje vysoko poréznej štruktúre biouhlia poskytujúcej veľkú plochu a podporujúcej efektívny prenos analytu, ktorý zlepšuje elektrokatalytické správanie pri oxidácii paracetamolu. Okrem toho biouhlie (vyrobené zo 40 % kukuričnej siláže a 60 % drevnej štiepky) má vysoký podiel funkčných skupín (–OH, –C=O, –COOH), ktoré interagujú s hydroxylovými skupinami v štruktúre paracetamolu prostredníctvom vodíkových väzieb, čo vedie k zvýšenému redoxnému signálu tohto liečiva na BC-SPE.

Katalyzátor. Biouhlie má pri konštrukcii elektrochemických senzorov potenciál aj ako katalyzátor. Jeho značné adsorpčné vlastnosti v kombinácii s katalytickými schopnosťami ho robia veľmi sľubným pre ďalšie aplikácie. Pri zvyšovaní katalytickej účinnosti biouhlia môže hrať kľúčovú úlohu jeho morfológia. Bukhari a spol.³² pripravili biouhlie so štruktúrou nanovlákieň Kraftovým procesom zo zvyškov eukalyptu vo vode. Sensory z nanovlákieň biouhlia (BH-CNF) sa konštruovali podľa dvoch stratégií: modifikácia povrchu sieťotlačených elektród (BH-SPE) a príprava flexibilných senzorov výlučne na báze nanovlákieň (BH-fólie). Biouhlie preukázalo vynikajúcu vodivosť a katalytické vlastnosti pre redoxné páry fenolických zlúčenín. Vybranými párami boli: katechol/*m*-krezol ako jednoduché fenoly, kyselina kávová/kyselina *p*-kumarová ako hydroxyškoricové kyseliny, dopamín/*L*-tyrozín ako fenoly obsahujúce aminoskupinu a hydroxytyrozol/tyrozol ako zástupca fenyletanoidov. BH-CNF poskytol významné zlepšenie elektrochemickej odozvy v porovnaní s nemodifikovanou SPE zvýšením signálu a katodickým posunom oxidačného potenciálu.

Nosič. Porézna štruktúra biouhlia výrazne zvyšuje jeho špecifickú plochu, čo je výhodné pre adsorpciu cieľových analytov a prenos alebo skoncentrovanie rôznych aktívnych molekúl alebo materiálov. Z nedávnych publikovaných prác o kompozitoch nanočastíc a biouhlia vyplýva, že kľúčovou črtou je porézna štruktúra biouhlia schopná účinne rozptýliť kovové nanočastice³³ a nanočastice oxidov kovov^{34,35}, schopná zabrániť aglomerácii a udržať tak vysokú reaktivitu a funkčnosť. V dôsledku toho kompozity z biouhlia s nanočasticami vykazujú zvýšenú katalytickú aktivitu a zlepšenú vodivosť potrebné pre vysokoúčinné senzory. Okrem toho funkčné skupiny a aktívna plocha biouhlia poskytujú vhodné prostredie na imobilizáciu enzýmov, čím zvyšujú ich stabilitu a aktivitu a tým zlepšujú účinnosť biosenzorov^{36–38}.

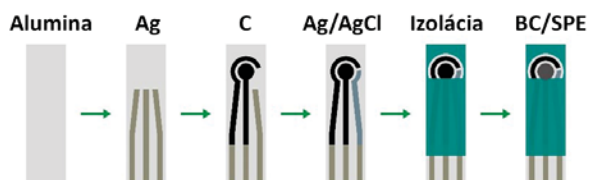
4. Využitie biouhlia pri vývoji sieťotlačených senzorov

Elektrochemické senzory na báze biouhlia. Početné štúdie sledovali využitie biouhlia ako modifikátora elektród pri elektrochemickej detekcii celého radu analytov. Takýto prístup vyplýva zo sorpčných a interakčných

schopností biouhľia voči anorganickým aj organickým zlúčeninám. Navyše biouhlie môže obsahovať kovy, nanočastice a ďalšie látky využiteľné pre nepriamu detekciu analytu. Biouhlím modifikované elektródy sa dajú navrhnuť v rôznych formách. Značnú pozornosť získali najmä elektródy na báze uhlíka, ako je uhlíková pastová elektróda (CPE, z angl. carbon paste electrode) a elektróda zo sklovitého uhlíka (GCE, z angl. glassy carbon electrode), najmä vďaka ľahkej modifikácii a manipulácii vedúcej k zlepšeniu citlivosti a analytickej účinnosti. CPE na báze biouhľia sa pripravuje homogenizáciou zmesi obsahujúcej biouhlie, vodivý materiál (napr. grafit) a spojivo (napr. minerálny olej), po ktorej nasleduje plnenie do tela elektródy. Táto konfigurácia umožňuje ľahkú obnovu povrchu, pretože modifikácia zasahuje len povrchovú vrstvu a nepreniká do celého objemu pasty. Technikou nanosenia kvapky (z angl. drop coating method) sa vykonala tiež imobilizácia disperzie biouhľia na povrchu GCE. Väčšina štúdií neuvádza použitie imobilizačného činidla, akým môže byť napríklad Nafion[®], čo naznačuje, že modifikácia GCE pomocou biouhľia môže byť jednoduchá a stabilná^{10,29}.

Tento prehľadový článok sa zameriava na tretiu stratégiu zahŕňajúcu využitie biouhľia, a to prípravu sieťotlačených senzorov (tabuľka I). SPE získali značnú popularitu vo voltampérometrických technikách vďaka jednoduchej konštrukcii, ktorá umožňuje hromadnú výrobu extrémne lacných, ale vysoko reprodukovateľných a spoľahlivých jednorazových senzorov (obr. 1). SPE dávajú značný prísľub pre integráciu do malých meracích zariadení, prietokových ciel, mikrofluidných systémov, a sú tak veľmi vhodné na skúšky či monitorovanie na mieste²⁸.

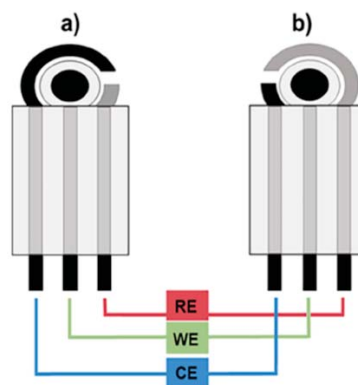
Bola skúmaná možnosť využitia recyklovaného odpadového materiálu na zvýšenie elektrochemickej účinnosti SPE, ktorá bola modifikovaná technikou nanosenia kvapky disperzie biouhľia získaného z pivovarného zrna po odstránení mladiny. Spomedzi troch skúšaných rozpúšťadiel – *N,N*-dimetylformamid (DMF) / H₂O (1:1, *V/V*), 1-metyl-2-pyrrolidín a etanol – sa etanol prejavil ako najúčinnější, keďže poskytoval najhomogénnejšiu disperziu a zároveň najlepší elektrochemický signál. Na hodnotenie účinnosti biouhlím modifikovanej SPE (BC/SPE) sa využili rôzne elektroaktívne látky vrátane hexakvanoželeznatane draselného, benzochinónu, epinefrínu, kyseliny askorbovej a kyseliny močovej. Porovnanie s komerčne dostupnými grafénom modifikovanými SPE ukázalo, že BC/SPE vykazuje lepšie elektrochemické správanie z hľadiska



Obr. 1. Schéma výroby sieťotlačou pripravenej uhlíkovej elektródy modifikovanej biouhlím-etylcelulózou (BC/SPE)³¹

diska separácie pík, veľkosti prúdovej odozvy a odporu voči prenosu náboja³⁶. Autori následne predstavili inovatívny dizajn známy ako inverzne-dizajnované sieťotlačené elektródy (IDSPE, z angl. inverse-designed screen-printed electrode), v ktorom boli úlohy referenčnej elektródy (RE, z angl. reference electrode) a protielektródy (CE, z angl. counter electrode) vymenené (obr. 2). V porovnaní s tradičnými SPE vykazovali nové IDSPE približne štvornásobné zvýšenie citlivosti a zlepšenie opakovateľnosti pri všetkých testovaných elektroaktívnych látkach vrátane hexakvanoželeznatane draselného, kyseliny askorbovej, chloridu hexaaminorutenitého a NADH. Tieto zlepšenia sa pripisujú stabilnejšiemu referenčnému potenciálu, zníženiu napätia a nízkemu prúdu pozadia dosiahnutému pri obrátenom dizajne sieťotlače. Okrem toho povrchová modifikácia SPE a IDSPE biouhlím získaným z recyklovaného pivovarského odpadu (Bio-SPE a Bio-IDSPE) ďalej zlepšila ich elektrochemické vlastnosti, napríklad heterogénnu rýchlostnú konštantu prenosu náboja (0,0024 a 0,0018 cm s⁻¹ pre Bio-SPE a Bio-IDSPE)³⁹.

Využitie biouhľia pri vývoji flexibilných zariadení získava čoraz väčšiu obľubu. Použitie týchto zariadení ponúka množstvo výhod, vrátane všestrannosti dizajnu, priestorovej efektívnosti, prenosnosti a pohodlia práce, zvýšeného výkonu a trvanlivosti. Zariadenia umožňujú integráciu do rôznych usporiadaní a využití, ako sú nositeľné technológie, „roll-up“ displeje a lekárske implantáty s inovatívnym dizajnom a funkciou. Schopnosť ohýbať a skladať sa znamená, že dokážu šetriť miesto, čo je obzvlášť užitočné v kompaktných alebo prenosných elektronických systémoch. Ich robustnosť navyše zaručuje, že odolávajú poškodeniu lepšie ako pevné náprotivky⁴⁰. Rao a spol.⁴¹ úspešne vyvinuli prenosnú platformu na detekciu hyperínu pomocou nanokompozitu biouhľia z lotosových semienok a MoS₂ pripraveného kohydrotermálnou metódou. Štúdium preukázalo, že biouhlie zlepšuje mikroštruktúru a morfológiu, vodivosť a stabilitu elektród a tiež elektrokatalytické vlastnosti MoS₂. Navrhnutá platforma vyu-



Obr. 2. Schéma (a) konvenčnej SPE a (b) IDSPE; RE – referenčná elektróda (z angl. reference electrode), WE – pracovná elektróda (z angl. working electrode), CE – pomocná elektróda (z angl. counter electrode)³⁹

Tabuľka I
Príklady využitia siet'otlačou pripravených uhlíkových elektród na báze biouhlíka

Analyt	Stavba senzora / biosenzora	Zdroj biomasy	Spracovanie biomasy	Metóda	LCR [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	LOD [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Analyzované vzorky	Lit.
<i>Biosenzory</i>								
Epinefrín	Ty/biochar/SPE	pivovarnícky odpad	pyrolytické mikrosplyňovanie pri 400 °C	AMP	50–500	0,24	–	36
SARS-CoV-2	Immunosensor: RBD-S protein/biochar/SPE	vylisovaná cukrová trstina	pyrolýza pri 700 °C počas 1 h rýchlosťou ohrevu 5 °C min ⁻¹	DPV	–	10,0 ng ml ⁻¹	sérum	37
<i>Senzory</i>								
Dopamín	HC/SPE	pomarancové šupy	hydrotermálna karbonizácia pri 300 °C počas 1 h	LSV	0–1000	0,18	–	52
Dopamín	flexibilné NMC na báze tkaniny	microalga <i>N. Oceanica</i>	karbonizácia pri 500–800 °C počas 2 h rýchlosťou ohrevu 2 °C min ⁻¹ v atmosfére Ar	DPV	0,02–2500	0,006	ľudské sérum	53
Dusitan	AJCP-SP-FTO	jutové palice	aktivácia so ZnCl ₂ ; pyrolýza pri 850 °C počas 5 h rýchlosťou ohrevu 10 °C min ⁻¹ v atmosfére N ₂	AMP	2,5–1300	0,437	vodovodná voda	51
Hyperín	MoS ₂ -BC/SPE	lotusové struky	prášok lotusových strukov v zmesi s NaMoO ₄ a CH ₄ N ₂ S v pomere 1:3 (<i>n/n</i>); kalcinácia pri 800 °C počas 3 h rýchlosťou ohrevu 5 °C min ⁻¹ ; aktivácia s H ₃ PO ₄	SWV	0,1–3	0,05	vzorky <i>Hypericum perforatum</i>	41
Hydroxytyrozol a tyrozol	BH-CNF/SPE	eucalyptus scraps	Kraftov proces premeny dreva na buničinu; termická stabilizácia pri 250 °C; karbonizácia pri 1200 °C počas 8 h v atmosfére nasýteného Ar	DPV	1–35 2–35	0,3 0,6	olivový olej	32
Katechol a hydrochinon	KSC@MoO ₃ /SPE	keratínový kal	prášok KSC a (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ dispergovaný prídavkom konc. HNO ₃ ; pyrolýza pri 700 °C počas 1 h rýchlosťou ohrevu 5 °C min ⁻¹ v atmosfére N ₂	DPV	0,5–176,5 0,5–176,5	0,059 0,063	environmen-tálne vody	35

Tabuľka I
Pokračovanie

Analyt	Stavba senzora / biosenzora	Zdroj biomasy	Spracovanie biomasy	Metóda	LCR [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	LOD [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Analyzované vzorky	Lit.
Klenbuterol	KVB-Nf (IP)/FCE	kudzu vinič	aktivácia $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ cez noc; pyrolýza pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 h rýchlosťou ohrevu $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	DPV	0,95–14,31	0,75	hovädzie sérum	42
Kyselina askorbová	Bio-SPE / Bio-IDSPE					1 / 0,2		
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Bio-SPE / Bio-IDSPE					13 / 0,5		
NADH	Bio-SPE / Bio-IDSPE	pivovarnický odpad	pyrolytické mikrosplyňovanie pri $400 \text{ }^\circ\text{C}$	SWV	–	6 / 3	–	39
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Bio-SPE / Bio-IDSPE					5 / 1		
Olovo	PTBC/SPE	drevo broskyne	predkarbonizácia pri $300 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 h rýchlosťou ohrevu $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ v atmosfére N_2 ; aktivácia pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 h s $0,1 \text{ g ml}^{-1} \text{ KOH}$	SWASV	2,4–579	0,097	vodovodná voda	54
Paracetamol	BC/SPE	40 % kukuričná silaž a 60 % drevná štiepka	pyrolýza pri $470 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 25 min	DPA _{AdSV}	0,1–10	0,02	farmaceutické preparáty	31
Rutín	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GAC}/\text{SPE}$	tamarindová kôra	zmes K_2CO_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a biomy v pomere (1:1:10, <i>m/m</i>) s prídavkom vody, autoklávaná počas 12 h pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$; kalcinácia pri $700 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 h rýchlosťou ohrevu $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	DPV	0,1–130	0,027	tabletky nutraceutické preparáty, riečna voda	34

živajúca smartfón a prenosný potenciostat bola schopná detegovať hyperín v lineárnom koncentračnom rozsahu (LCR) od 0,1 do 3 $\mu\text{mol l}^{-1}$ s detekčným limitom (LOD) 50 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Zhang a spol.⁴² vyvinuli inovatívny prístup na vytvorenie prenosnej bezdrôtovej inteligentnej platformy na detekciu klenbuterolu (CLB) v sére hovädzieho dobytká. Táto platforma využíva flexibilnú uhlíkovú elektródu (FCE, z angl. flexible carbon electrode) modifikovanú biouhlím z viniča kudzu (KVB) v kombinácii s lacným miniaturizovaným analyzátorom pozostávajúcím zo smartfónu a elektrochemickej pracovnej ministanice. Senzor KVB-Nf(IP)/FCE vykazoval vynikajúcu elektrokatalytickú odozvu voči CLB v LCR od 0,95 do 14,31 $\mu\text{mol l}^{-1}$ s LOD 0,75 $\mu\text{mol l}^{-1}$.

Enzymové biosenzory na báze biouhlia. Enzymové biosenzory využívajú špecifické enzýmy ako biologicky rozlišujúce prvky s vysokou selektivitou. Hlavný potenciál kombinácie katalytických enzýmov s biouhlím spočíva v zvýšení katalytickej aktivity, stability a opätovnej použiteľnosti enzýmov v rôznych aplikáciách. Biouhlie poskytuje stabilnú a poréznu štruktúru podporujúcu imobilizáciu enzýmov, čo zvyšuje ich stabilitu v špecifických podmienkach (vysoká teplota, pH atď.).⁴³ Veľký povrch a vysoká adsorpčná kapacita biouhlia uľahčuje imobilizáciu enzýmov a väzbu na substrát, čo vedie k zvýšenej katalytickej účinnosti a rýchlosti reakcií. Biouhlie ponúka tiež možnosť obnovy funkcie/regenerácie imobilizovaných enzýmov a tak ich opätovné použitie vo viacerých reakčných cykloch, čo prispieva k efektívnosti nákladov a udržateľnosti biotechnologických procesov^{28,43}. Napríklad sa ukázalo, že biouhlie z použitého zrna je vhodným podporným substrátom pre priamu imobilizáciu enzýmu tyrozinázy (Ty) na BC/SPE pri stanovení catecholamínov. Biosenzor vykazoval priaznivý analytický signál pri detekcii epinefrínu s LCR od 50 do 500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ a LOD 0,24 $\mu\text{mol l}^{-1}$ (cit.³⁶).

Jedinečné vlastnosti biouhlia z neho robia atraktívny materiál aj na konštrukciu **imunosenzorov**. Biouhlie ako substrát na imobilizáciu protilátok alebo antigénov umožňuje selektívnu detekciu cieľových analytov, ako sú proteíny, vírusy alebo baktérie. Príkladom je využitie biouhlia získaného z pyrolýzy bagasy z cukrovej trstiny na prípravu elektrochemického imunosenzora na detekciu protilátok proti SARS-CoV-2. V tomto prístupe bola SPE modifikovaná disperziou biouhlia, čo uľahčilo imobilizáciu domény viažucej receptor proti S-proteínu vírusu. Imunosenzor vykazoval robustný výkon a účinne rozlišoval medzi negatívnymi a pozitívnymi vzorkami séra s medznou hodnotou 82,3 % pri 95% úrovni spoľahlivosti. Okrem toho biosenzor disponoval vysokou selektivitou voči protilátkam proti žltej zimnici a udržal si integritu výkonu aj po siedmich dňoch skladovania³⁷. Ďalším pozoruhodným príkladom je vývoj imunosenzora na báze aktivovaného biouhlia na detekciu jedného z hlavných patogénov prenášaných potravinami, buniek *E. coli* O157:H7. V tejto štúdii sa použilo biouhlie získané zo stoniek kukurice, ktoré sa následne upravilo aktiváciou v prítomnosti pary. Imunosenzor bol skonštruovaný pokrytím zlatej interdigitovanej

elektrody aktivovanej biouhlím, po ktorej nasledovala funkcionalizácia streptavidínom ako linkerom a následná imobilizácia biotínom značených anti-*E. coli* polyklonálnych protilátok. Je pozoruhodné, že tento imunosenzor preukázal schopnosť detegovať bunky *E. coli* O157:H7 s LOD na úrovni 4 log CFU ml^{-1} bez potreby inkubácie. Autori predpokladajú, že vyvinutý imunosenzor predstavuje sľubnú stratégiu rýchlej detekcie patogénov prenášaných potravinami vo vzorkách potravín a má potenciál na integráciu do prenosného multiplexného zariadenia využiteľného v potravinárskom priemysle⁴⁴. Cancelliere a spol.³⁸ využili biouhlie ako materiál na zlepšenie kinetiky prenosu náboja nemodifikovaných SPE a súčasne ako substrát viažuci proteíny pri príprave ultracitlivých voltampérometrických imunosenzorov na interleukín-6 (IL-6). Napriek nevýhode dlhotrvajúceho kroku (experiment prebiehal v noci) pred povrchovou úpravou vykazovala táto platforma pozoruhodnú reprodukovateľnosť, široký LCR v ľudských sérach a LOD na úrovni pikomolárneho rozsahu (4,8 a 5,4 pg ml^{-1}). Tieto zistenia podčiarkujú potenciál imunosenzorov založených na biouhli ako životaschopných diagnostických a terapeutických nástrojov pre skúšky na mieste potreby, ktoré ponúkajú alternatívu ku konvenčným technikám detekcie IL-6, ako sú ELISA a Western Blot.

Snímače vlhkosti. Okrem syntetických nanoštrukturovaných uhlíkových materiálov (napr. uhlíkové nanorúrky, grafén) našli materiály získané z biouhlia uplatnenie aj ako vodivostné senzory vlhkosti⁴⁵⁻⁴⁸. Tieto senzory obvykle pozostávajú z komerčných substrátov α -oxidu hlinitého s interdigitovanými platinovými elektródami, na ktoré sa sieťotlačou alebo kvapkou nanáša biouhlie. Proces depozície bežne využíva organický polymér (napr. polyvinylbutyral a polyvinylpyrolidón), ktorý pôsobí ako dočasné pojivo^{45,46}. Analytickým signálom je impedancia alebo zmena odporu spôsobená adsorpciou (alebo desorpciou) plyných látok, pričom pre dosiahnutie vysokej citlivosti je potrebný veľmi veľký špecifický povrch a pórovitosť. Na konštrukciu snímačov vlhkosti na báze BC-SPE sa skúšali dva typy pyrolyzovaných častíc – karbonizovaný bambus a karbonizovaný bambus podrobený žihaniu. Materiály sa naniesli sieťotlačou na komerčné α -oxidové substráty s platinovými elektródami predtým, ako boli vystavené teplote 300 °C počas 1 hodiny. Snímače vlhkosti na báze pyrolyzovaného bambusu vykazovali vynikajúcu odozvu na úrovni od 10 % relatívnej vlhkosti, zatiaľ čo snímače na báze pyrolyzovaného bambusu vystaveného žihaniu vykazovali odozvu od 20 % relatívnej vlhkosti. Uvedený rozdiel možno vysvetliť skutočnosťou, že žihanie spôsobilo zníženie špecifickej plochy, čo viedlo k drastickému zníženiu pórovitosti⁴⁸. Ďalším príkladom aplikácie je odpadový kávový prášok pyrolyzovaný pri teplote 700 °C ako polovodič typu *n* na meranie relatívnej vlhkosti v rozmedzí 20–100 %. Čas odozvy a návratu bol veľmi rýchly pri vlhkosti pod 50 % (15 až 20 s) a citlivosť na oxid uhličitý, amoniak, oxid dusičitý a ozón bola zanedbateľná⁴⁶.

5. Výzvy a vyhliadky do budúcnosti

Napriek mnohým výhodám a sľubným aplikáciám materiálov na báze biouhlia v elektroanalytických zariadeniach je stále potrebné riešiť niekoľko výziev a obmedzení. Jednou z významných obmedzení je nedostatočná reprodukovateľnosť a konzistentnosť fyzikálno-chemických vlastností materiálov na báze biouhlia. Táto skutočnosť vyplýva z rozdielov v samotných surovinách (zloženie) a podmienkach prípravy vrátane pyrolýznej teploty a času trvania pyrolýzy⁴⁹. Riešením problematiky reprodukovateľnosti a konzistentnosti by mohli byť štandardizované protokoly pre prípravu biouhlia, ktoré by zahŕňali usmernenia pre výber surovín, teplotu a čas trvania pyrolýzy a ďalšie kritické parametre. Štandardizácia môže pomôcť vytvoriť základ pre reprodukovateľnosť a zabezpečiť minimalizáciu odchýlok vo vlastnostiach biouhlia⁴³.

Ďalšou výzvou, ktorej čelia materiály na báze biouhlia v elektroanalytických zariadeniach, je ich pomerne nízka elektrická vodivosť v porovnaní s konvenčnými uhlíkovými materiálmi, ako sú grafén a uhlíkové nanorúrky. Znížená vodivosť obmedzuje účinnosť biouhlia v elektroanalytických zariadeniach a najmä v aplikáciách, kde je vysoká vodivosť nevyhnutná pre efektívny prenos náboja. Zlepšenie elektrickej vodivosti možno dosiahnuť začlenením vodivých materiálov (napr. sadzí, uhlíkových nanorúrok alebo samotného grafénu), modifikáciou povrchu (pokrytím povrchu biouhlia vodivými materiálmi alebo funkčnými skupinami) alebo dopovacími technikami (napr. dopovanie dusikom, fosforom a sírou). Napriek preukázanej dobrej biologickej kompatibilitate a chemickej stabilite materiálov z biouhlia je potrebné ďalšie komplexné skúmanie dlhodobej stability a účinnosti elektroanalytických zariadení na báze biouhlia v reálnom prostredí⁵⁰. To zahŕňa potrebu porozumieť vplyvom znečistenia, tvorbe biofilmu a ďalším environmentálnym faktorom, ktoré môžu časom ohroziť dlhodobú účinnosť týchto zariadení. Riešenia na zmiernenie rizík môžu zahŕňať zabudovanie náterov proti usadeninám, vývoj samočistiacich povrchov a iné.

Vyhliadky elektrochemických senzorov na báze biouhlia sú sľubné a ponúkajú množstvo príležitostí na aplikačný pokrok v monitorovaní životného prostredia, zdravotnej starostlivosti a v ďalších oblastiach. Keďže biouhlie je známe svojimi vlastnosťami sekvestrácie uhlíka v pôde, elektrochemické senzory na báze biouhlia by mohli byť navrhované aj pre monitorovanie a hodnotenie účinnosti postupov sekvestrácie uhlíka. To môže prispieť k udržateľnému obhospodarovaniu pôdy a úsiliu o zmiernenie zmeny klímy.

6. Záver

Vzhľadom na fakt, že dopyt po citlivom, rýchлом a selektívnom stanovení analytov rastie, prechod od konvenčných elektród k SPE umožňuje skúmať cenovo efektívnejšie a účinnejšie riešenia. Technológia sieťotlačé

uľahčuje hromadnú výrobu reprodukovateľných a jednorazových elektród, ktoré sú nevyhnutné najmä pre prenosné analytické zariadenia. Ako sľubný materiál sa v tejto otázke ukazuje biouhlie, ktoré sa získava z obnoviteľných zdrojov biomasy a predstavuje ekonomické výhody a udržateľnosť. Tento prehľadový článok diskutuje výhody a obmedzenia využitia biouhlia pri konštrukcii tlačných elektrochemických senzorov a biosenzorov. Podrobne sú uvedené kľúčové parametre ovplyvňujúce konečné vlastnosti biouhlia vrátane teploty pyrolýzy, trvania pyrolýzy, rýchlosti zahrievania a aktivačných úprav.

Budúcnosť SPE na báze biouhlia spočíva v syntéze hybridných materiálov a ich integrácii do flexibilných a prenosných platforiem. Táto vyvíjajúca sa trajektória naznačuje sľubnú cestu pre inovácie, ktorých cieľom je rozšíriť funkčný rozsah takýchto elektrochemických platforiem. Proces využitia biouhlia v rámci elektroanalytických aplikácií je síce náročný, ale má veľký potenciál. Prekonanie identifikovaných výziev, aktívne skúmanie nových trendov a zachovanie udržateľnosti sú rozhodujúce stimuly pre úspešnú integráciu materiálov na báze biouhlia do novej generácie elektroanalytických zariadení. Pokrok v tomto smere vydláždí cestu ekologickejšim a účinnejším technológiám v analytickej chémii.

Táto práca bola podporená Výzvou pre doktorandov a mladých výskumných pracovníkov STU na naštartovanie výskumnej kariéry (Grant 23-04-01-B), Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaM SR a SAV (č. 1/0036/24) a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-23-0066.

Zoznam skratiek

AJCP-SP-FTO	sieťotlačená elektróda z oxidu cínu dopovaného fluórom s pastou z aktívneho uhlíka z juty
AMP	ampérometria
BH-CNF	nanovlákná biouhlia dispergované vo vode
BH-CNF/SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná nanovláknami biouhlia dispergovanými vo vode
Bio-IDSPE	biouhlím modifikovaná inverzne-dizajnovaná sieťotlačená elektróda
Bio-SPE	konvenčná sieťotlačená elektróda modifikovaná biouhlím
CLB	klenbuterol
DPAdSV	diferenčná pulzová adsorpčná rozpúšťacia voltampérometria
DPV	diferenčná pulzová voltampérometria
EIS	elektrochemická impedančná spektroskopcia
Fe ₂ O ₃ /GAC/SPE	sieťotlačená elektróda s nanoseným nanokompozitom oxidu železa pokrytým grafitickým aktivovaným uhlíkom
HC/SPCE	sieťotlačené uhlíkové elektródy na báze hydrouhlia

KSC@MoO ₃ /SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná nanokompozitom oxidu molybdénového a uhlíka biomasy keratinového kalu
KVB-Nf (IP)/FCE	flexibilná uhlíková elektróda modifikovaná biouhlím z viniča kudzu ošetreným nafiónom a izopropanolom
LCR	lineárny koncentračný rozsah
LOD	medza detekcie
LSV	voltampérometria s lineárne sa meniacim potenciálom
MoS ₂ -biochar/SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná biouhlím dopovaným disulfidom molybdeničitým
NMC	senzor na báze makropórného uhlíka bohatého na dusík
PTBC/SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná hierarchickým poréznym tubulárnym biouhlím
RBD-S proteín/biochar/SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná biouhlím a imobilizovaným receptorom proti vírusovému S-proteínu
SWASV	štvorcovo-vlnová anodická rozpúšťacia voltampérometria
Ty/biochar/SPE	biosenzor pripravený imobilizáciou tyrozinázy na biouhlím modifikovanú sieťotlačenú uhlíkovú elektródu

LITERATÚRA

- Chu Z., Peng J., Jin W.: *Sens. Actuators, B* 243, 919 (2017).
- Wu G. a 13 spoluautorov: *Sens. Actuators, A* 374, 115512 (2024).
- Gong X., Huang K., Wu Y. H., Zhang X. S.: *Sens. Actuators, A* 345, 113821 (2022).
- Tomac I., Adam V., Labuda J.: *Food Chem.* 460, 140548 (2024).
- Khataee A., Gholami P., Kalderis D., Pachatouridou E., Konsolakis M.: *Ultrason. Sonochem.* 41, 503 (2017).
- Mohan D., Sarswat A., Ok Y. S., Pittman C. U.: *Bioresour. Technol.* 160, 191 (2014).
- Xing J., Li L., Li G., Xu G.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 180, 457 (2019).
- Yin L., Hu Q., Mondal S., Xu J., Ouyang G.: *Talanta* 202, 90 (2019).
- Bilias F. a 9 spoluautorov: *Pure Appl. Chem.* 1 July, 2024. doi: 10.1515/pac-2021-0106.
- Kalinke C., De Oliveira P. R., Bonacin J. A., Janegitz B. C., Mangrich A. S., Marcolino-Junior L. H., Bergamini M. F.: *Green Chem.* 23, 5272 (2021).
- Fu Z., Zhao J., Guan D., Wang Y., Xie J., Zhang H., Sun Y., Zhu J., Guo L. A.: *Sci. Total Environ.* 912, 168822 (2023).
- Ji M., Wang X., Usman M., Liu F., Dan Y., Zhou L., Campanaro S., Luo G., Sang W.: *Environ. Pollut.* 294, 118655 (2022).
- Ahmed M. J., Hameed B. H.: *J. Clean. Prod.* 265, 121762 (2020).
- Das S. K., Ghosh G. K., Avasthe R. K., Sinha K.: *J. Environ. Manage.* 278, 111501 (2021).
- Cha J. S., Park S. H., Jung S. C., Ryu C., Jeon J. K., Shin M. C., Park Y. K.: *J. Ind. Eng. Chem.* 40, 1 (2016).
- Alghashm S., Qian S., Hua Y., Wu J., Zhang H., Chen W., Shen G.: *Sustainability* 10, 4692 (2018).
- Al Afif R., Anayah S. S., Pfeifer C.: *E3S Web Conf.* 116, 00001 (2019).
- Cong P., Song S., Song W., Dong J., Zheng X.: Preprint, 28 April, 2022. doi: 10.21203/rs.3.rs-1511736/v1.
- Zhang Y., Xu X., Zhang P., Ling Z., Qiu H., Cao X.: *Chemosphere* 232, 273 (2019).
- Al-Wabel M. I., Al-Omran A., El-Naggar A. H., Nadeem M., Usman A. R. A.: *Bioresour. Technol.* 131, 374 (2013).
- Lu G. Q., Low J. C. F., Liu C. Y., Lua A. C.: *Fuel* 74, 344 (1995).
- Leng L., Huang H.: *Bioresour. Technol.* 270, 627 (2018).
- Feng Q., Lin Y.: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77, 1272 (2017).
- Kalinke C., Oliveira P. R., Oliveira G. A., Mangrich A. S., Marcolino-Junior L. H., Bergamini M. F.: *Anal. Chim. Acta* 983, 103 (2017).
- Sakhiya A. K., Anand A., Kaushal P.: *Biochar* 2, 253 (2020).
- Sajjadi B., Chen W. Y., Egiebor N. O.: *Rev. Chem. Eng.* 35, 735 (2019).
- De Almeida L. S., Oreste E. Q., Maciel J. V., Heinemann M. G., Dias D.: *Trends Environ. Anal. Chem.* 26, e00089 (2020).
- Cancelliere R., Cianciaruso M., Carbone K., Micheli L.: *Chemosensors* 10, 344 (2022).
- Spanu D., Binda G., Dossi C., Monticelli D.: *Microchem. J.* 159, 105506 (2020).
- Li Y., Xu R., Wang H., Xu W., Tian L., Huang J., Liang C., Zhang Y.: *Biosensors* 12, 377 (2022).
- Gemeiner P., Sarakhman O., Hatala M., Ház A., Roupcová P., Mackuľák T., Barek J., Švorc E.: *Electrochim. Acta* 487, 144161 (2024).
- Bukhari Q. U. A., Silveri F., Della Pelle F., Scroccarello A., Zappi D., Cozzoni E., Compagnone D.: *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9, 13988 (2021).
- Lee J. H., Kim D. S., Yang J. H., Chun Y., Yoo H. Y., Han S. O., Lee J., Park C., Kim S. W.: *Bioresour. Technol.* 264, 387 (2018).
- Elanchezian M., Ganesan S., Theyagarajan K., Duraisamy M., Thenmozhi K., Weng C. H., Lin Y. T., Ponnusamy V. K.: *Environ. Res.* 211, 113012 (2022).

35. Ganesan S., Sivam S., Elanchezian M., Senthilkumar S., Ramakrishnan S. G.; Soundappan T., Ponnusamy V. K.: *Environ. Pollut.* 293, 118556 (2022).
36. Cancelliere R., Carbone K., Pagano M., Cacciotti I., Micheli L.: *Biosensors* 9, 25 (2019).
37. Valenga M. G. P., Martins G., Martins T. A. C., Didek L. K., Gevaerd A., Marcolino-Junior L. H., Bergamini M. F.: *Sci. Total Environ.* 858, 159797 (2023).
38. Cancelliere R., Di Tinno A., Di Lellis A. M., Contini G., Micheli L., Signori E.: *Biosens. Bioelectron.* 213, 114467 (2022).
39. Cancelliere R., Di Tinno A., Di Lellis A. M., Tedeschi Y., Bellucci S., Carbone K., Signori E., Contini G., Micheli L.: *Electrochem. Commun.* 121, 106862 (2020).
40. Wang H., Li S., Lu H., Zhu M., Liang H., Wu X., Zhang Y.: *Small Methods* 7, 1 (2023).
41. Rao L., Zhu Y., Duan Z., Xue T., Duan X., Wen Y., Kumar A. S., Zhang W., Xu J., Hojjati-Najafabadi A.: *Chemosphere* 301, 134595 (2022).
42. Zhang K., Ge Y., He S., Ge F., Huang Q., Huang Z., Wang X., Wen Y., Wang B.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 15, 7326 (2020).
43. Zheng Y., Yu C., Fu L.: *Green Anal. Chem.* 7, 100081 (2023).
44. Sobhan A., Jia F., Kelso L. C., Biswas S. K., Muthukumarappan K., Cao C., Wei L., Li Y.: *Biosensors* 12, 908 (2022).
45. Ziegler D., Palmero P., Giorcelli M., Tagliaferro A., Tulliani J. M.: *Chemosensors* 5, 1 (2017).
46. Jagdale P., Ziegler D., Rovere M., Tulliani J. M., Tagliaferro A.: *Sensors (Basel)* 19, 801 (2019).
47. Ziegler D., Boschetto F., Marin E., Palmero P., Pezzotti G., Tulliani J. M.: *Sens. Actuators, B* 328, 129049 (2021).
48. Afify A. S., Ahmad S., Khushnood R. A., Jagdale P., Tulliani J. M.: *Sens. Actuators, B* 239, 1251 (2017).
49. Spokas K. A. a 11 spoluautorov: *J. Environ. Qual.* 41, 973 (2012).
50. Wei D., Li B., Huang H., Luo L., Zhang J., Yang Y., Guo J., Tang L., Zeng G., Zhou Y.: *Chemosphere* 197, 165 (2018).
51. Ahammad A. J. S., Pal P. R., Shah S. S., Islam T., Mahedi Hasan M., Qasem M. A. A., Odhikari N., Sarker S., Kim D. M., Abdul Aziz M.: *J. Electroanal. Chem.* 832, 368 (2019).
52. Espro C., Satira A., Mauriello F., Anajafi Z., Moulae K., Iannazzo D., Neri G.: *Sens. Actuators, B* 341, 130016 (2021).
53. Fu Q., Shi Z., Wu X., Li Y., Liu L., Shi F., Sun W., Guo C., Li C. M.: *Biosens. Bioelectron.* X 11, 100184 (2022).
54. Chen X., Lu K., Lin D., Li Y., Yin S., Zhang Z., Tang M., Chen G.: *Electroanalysis* 33, 473 (2021).

O. Sarakhman, E. Švorc, and J. Labuda (*Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Bratislava, Slovakia*): **An Overview of Biochar Utilization Strategies for Screen-Printed Electrochemical Sensors**

In this review, we address the utilization of biochar, a cost-effective material derived from renewable resources (biomass), for the construction of printable electrochemical devices. Key parameters influencing the final properties of biochar, including pyrolysis temperature, pyrolysis duration, heating rate, and activation treatments, are detailed. The role of biochar in the fabrication of electrochemical (bio)sensors is highlighted with emphasis on advancements in screen-printed electrochemical devices. Furthermore, this review showcases examples of using biochar in the construction of portable and flexible screen-printed electrodes, as well as humidity sensors. Future perspectives and challenges in the field of biochar-based electrochemical sensors and biosensors are also discussed, providing a comprehensive outlook on this promising area of research.

Keywords: biomass, biochar, screen-printed (bio)sensors, electroanalytical methods

Acknowledgements

This work was supported by the Call for doctoral students and young researchers of Slovak University of Technology in Bratislava to start a research career (Grant 23-04-01-B), the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences (VEGA No. 1/0036/24), and the Slovak Research and Development Agency under the Contract No. APVV-23-0066.



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.

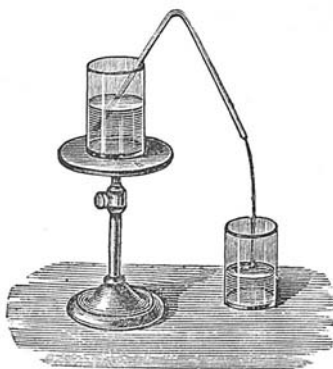


BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 55

Číslo 4



Rošický V.: Přírodopyt, 1899



Český komitét
ČKCH
pro chemii

ČSCHI

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



Obsah – Chemické listy 2024, číslo 8 a 9

ČÍSLO 8/2024

ÚVODNÍK

- Pár pokusů z chemie na prostředek a konec prázdnin** 425
P. Šmejkal

REFERÁTY

- Jak rozpoznat podvodný léčebný přípravek?** 427
A. Franc
- Atómy a prázdnota: má atomistická teória čo povedat' chemikom v 21. storočí?** 433
L. Krivosudský
- Konazoly** 439
D. Legáthová, N. Rozman Antolíková, M. Falis, K. Šmejkal a V. Petrovič

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

- Izolace trilobolidu z nati timoje trojlaločného** 448
M. Grbavčic, M. Jurášek a P. Drašar

VÝUKA CHEMIE

- Dyslexie: implikace pro výuku chemie** 451
H. Cídllová, A. Bayerová a D. Prokop

ČÍSLO 9/2024

ÚVODNÍK

- Náhoda ve vědeckém výzkumu** 465
F. Švec

REFERÁTY

- Na pátém políčku periodické tabulky je bor** 466
P. Holý
- Sarva roga nivarini, dar bohů** 475
M. Jurášek a P. Drašar

VÝUKA CHEMIE

- Rozvoj kritického myšlení ve výuce chemie** 478
V. Horálek a P. Distler
- Quo vadis, chemie na osmiletých gymnáziích?** 484
L. Wilhelm a P. Šmejkal

CHEMICKÝ PRŮMYSL

- Proveditelnost umístění velkokapacitních elektrolyzérů v tuzemských jaderných elektrárnách** 491
M. Šilhan, V. Hakl, J. Stoklasa a P. Lukášová a J. Štrofová



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.

HENRY EYRING A NOBELOVA CENA

ZDENĚK SLANINA

*Tara centrum, Cukubská univerzita, Cukuba, Japonsko
fromzdenek_s@yahoo.com*

Došlo 11.8.24, přijato 25.8.24.

Henry Eyring (1901–1981) byl v nedávném článku z tohoto časopisu zmíněn jako nositel Nobelovy ceny. Ačkoli by měl Nobelovu cenu za chemii obdržet, nikdy mu nebyla udělena. Jeho případ je totiž považován za jedno z přehlédnutí či omylů Nobelova výboru (podobně jako případy D. I. Mendělejeva, L. Hammetta nebo Lise Meitnerové).

Klíčová slova: život a dílo Henryho Eyringa (1901–1981), Nobelova cena za chemii, teorie aktivovaných komplexů, výpočty mechanismů a rychlostí chemických reakcí

V Bulletinu AČCHS byl nedávno Henry Eyring mylně označen za laureáta Nobelovy ceny¹. V jeho případě by takové laureátství bylo jistě zasloužené, ale dnes bohužel naopak jen patří mezi příklady² jeho kontroverzních nezískání – jako třeba D. I. Mendělejev s periodickou tabulkou prvků^{3,4} nebo L. Hammett s korelační rovnicí pro rychlostní a rovnovážné konstanty⁵. Eyring začátkem třicátých let vytvořil teorii aktivovaného komplexu pracující se sedlovými body hyperplochy potenciální energie, která je dodnes využívanou koncepcí pro popis rychlostí chemických reakcí. Tuto jeho práci redakce *J. Chem. Phys.* v roce 1934 nejprve odmítla⁶, zveřejněna byla až po intervencích a úpravě^{7,8}.

Henry Eyring (1901–1981) byl na Nobelovu cenu za chemii nominován⁹ celkem dvaadvacetikrát (v období 1955–1970), leč bez úspěchu. Jedním z důvodů bylo, že kvantitativní využití teorie aktivovaného komplexu bylo možné (a plně ocenitelné) až po mnoha letech od jejího vzniku – teprve s nástupem pokročilé výpočetní techniky a rozvojem jejího využívání při kvantově-chemických výpočtech pro potřeby chemického výzkumu. Navíc v Nobelově závěti se hovořilo o ocenění nejprínosnějších výsledků dosažených v uplynulém roce (byť se to postupně stávalo dosti nepraktickým pravidlem). Ale mohl však existovat možná ještě jeden, mimovědecký důvod, o kterém jsem slyšel¹⁰ od Per Olov Löwdina (který sám Eyringa navrhoval⁹ v roce 1970). Eyring se totiž hlásil k mormonům¹¹, kteří v některých společenstvích nebyli v minulosti přijímáni jednoznačně.

Stejně jako v chemii, i ve fyzice existují politováníhodné případy opomenutých, z dnešního pohledu však jinak plně zasloužilých kandidátů. Příkladem může být třeba úděl Lise Meitnerové¹². Dlouhodobá

spolupráce s Otto Hahnem v Berlíně byla v roce 1938 ukončena mimovědeckými důvody. Lise Meitnerová byla židovského původu, měla však rakouský pas. Jenže po připojení Rakouska k Říši se i na ni začal vztahovat zákaz zaměstnávat osoby židovského původu ve státních institucích, a tak musela uprchnout v létě 1938 do Švédska. Ke klíčovému pozorování štěpení uranu se Otto Hahn dopracoval v Berlíně až na konci roku 1938, a uprchlíci by vzhledem k nacistickému režimu nebylo tak jak tak možné uvést na publikaci. Nicméně Otto Hahn, nobelista za rok 1944, ji (a O. R. Frische) pak v roce 1948 i sám nominoval alespoň na Nobelovu cenu za fyziku.

A kupř. ani cesta Alberta Einsteina k Nobelově ceně nebyla přímočará, byť obdržel celkem šedesát dva nominací¹³. Ale ještě v roce 1921 na jednání Nobelovského výboru jeden jeho (končící) člen vyhlásil: Einstein nesmí nikdy dostat Nobelovu cenu, i kdyby to požadoval celý svět¹⁴. Předpojatost proti teorii relativity se nakonec obešla tak, že Einstein obdržel Nobelovu cenu za rok 1921 – ale za popis fotoelektrického jevu. To však bylo oznámeno až na podzim roku 1922 a Einstein se o tom dozvěděl na palubě lodi, kterou cestoval na přednáškové turné do Japonska. Do Stockholmu pak poděkoval v žertovném tónu, že je tomu rád, mimo jiné i proto, že už nemusí odpovídat na všetečné otázky, proč ještě Nobelovu cenu nedostal. Nakonec – Jaroslav Heyrovský postupně získal dokonce 67 nominací^{15–17} na Nobelovu cenu (za chemii např. od Oldřicha Tomíčka či Emila Votočka a dalších už v roce 1940, ale i za fyziku kupř. zase v tom válečném roce 1940 od Václava Dolejška nebo Františka Závišky, nebo též za fyziologii a medicínu).

LITERATURA

1. Bulletin AČCHS 55, č. 3, 418 (2024); Chem. Listy 118, 418 (2024).
2. Malmström B. G., Andersson B., v knize: *The Nobel Prize: The First 100 Years* (Levinovitz A. W., Ringertz N., ed.), str. 73. Imperial College Press, London 2001.
3. Giunta C. J., v knize: *The Posthumous Nobel Prize in Chemistry*, Vol. 1 (Strom E. T., Mainz V. V., ed.), str. 31. American Chemical Society, Washington 2017.
4. Slanina Z.: Chem. Listy 114, 701 (2020).
5. Perrin C. L., v knize: *The Posthumous Nobel Prize in Chemistry*, Vol. 1 (Strom E. T., Mainz V. V., ed.), str. 243. American Chemical Society, Washington 2017.
6. Hirschfelder J. O.: Annu. Rev. Phys. Chem. 34, xi (1983).
7. Eyring H.: J. Chem. Phys. 3, 107 (1935).
8. Eyring E. M.: Z. Phys. Chem. 227, 1213 (2013).
9. https://www.nobelprize.org/nomination/archive/show_people.php?id=2875, staženo 10. 8. 2024.
10. Löwdin P. O.: osobní sdělení (1979).
11. McMurrin S. M., Newell L. J., v knize: *Matters of Conscience: Conversations with Sterling M. McMurrin on Philosophy, Education, and Religion*, str. 360. Signature Books, Salt Lake City 1996.
12. Sime R. L., v knize: *The Posthumous Nobel Prize in Chemistry*, Vol. 2 (Strom E. T., Mainz V. V., ed.), str. 33. American Chemical Society, Washington 2018.
13. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1921/einstein/nominations/>, staženo 10. 8. 2024.
14. Maiman T. H., v knize: *The Laser Inventor*, str. 272. Springer, Berlin 2018.
15. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1959/heyrovsky/nominations/>, staženo 10. 8. 2024.
16. Jindra J.: Dějiny věd a techniky 39, 1 (2006).
17. Jindra J.: Dějiny věd a techniky 42, 209 (2009).

Z. Slanina (*Tara Center, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan*): **Henry Eyring and the Nobel Prize**

Henry Eyring (1901–1981) was in a recent article from this journal mentioned as a Nobel laureate. Although he should have received the Nobel Prize in chemistry, he was never awarded it. His case is in fact considered among oversights or errors of the Nobel Prize committee (similarly to the cases of D. I. Mendeleev, L. Hammett, or Lise Meitner).

Keywords: Life and work of Henry Eyring (1901–1981), Nobel Prize in chemistry, Activated-complex theory, Calculations of mechanisms and rates of chemical reactions



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.

30 LET RESPONSIBLE CARE V ČESKÉ REPUBLICCE

TOMÁŠ KUDRNA^a a IVAN SOUČEK^{a,b}

^a SCHP ČR, Rubeška 7, 190 00 Praha 9, Česká republika, ^b Ústav ekonomiky a managementu, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
ivan.soucek@schpcr.cz

Došlo 5.9.24, přijato 16.9.24.

Responsible Care je dobrovolná iniciativa celosvětového chemického průmyslu v oblasti zdraví, bezpečnosti a životního prostředí, jejímž hlavním cílem je zvyšovat společenskou důvěru v průmyslové odvětví, odpovědné podnikání a v udržitelnost. Letos je tomu právě třicet let, co se první české chemické firmy připojily k této dobrovolné iniciativě a dodržují její pravidla shrnutá v chartě Responsible Care. K dnešnímu dni se k této aktivitě aktivně hlásí a ctí její pravidla již více než 90 chemických společností ČR.

Klíčová slova: Odpovědné podnikání v chemii, Svaz chemického průmyslu ČR, Responsible Care

Responsible Care – Odpovědné podnikání v chemii

Responsible Care[®] (RC) je dobrovolnou iniciativou celosvětového chemického průmyslu v oblasti zdraví, bezpečnosti a životního prostředí. Klade si za cíl podporovat soustavné zlepšování výkonu v této oblasti. RC je etickou normou a také závazkem přijatým s cílem vytvářet důvěru v průmyslové odvětví, které je zásadní pro zvyšování životního standardu a kvality života. Postupně se stalo přispěvkem k udržitelnému rozvoji.

Základní principy RC vznikly v roce 1985 v Kanadě a Svaz chemického průmyslu ČR společně se svými prvními 16 společnostmi se k nim přihlásil jako 24. národní asociace chemického průmyslu před třiceti lety, v roce 1994. Dne 21. 8. 2014 rozhodlo představenstvo Svazu chemického průmyslu ČR o přistoupení Svazu ke Globální chartě Responsible Care, kterou aktualizovala Mezinárodní rada chemických asociací (ICCA) na současné podmínky. Prostřednictvím Responsible Care, k jehož realizaci se hlásí aktuálně 65 národních asociací a více než 600 globálních firem, přispívá k naplňování principů ochrany životního prostředí uvedenými v Global Compact OSN.

Pravidla a cíle Responsible Care jsou zakotveny v Globální chartě Responsible Care, přijaté Světovou asociací chemického průmyslu (ICCA):

- soustavně zlepšovat výkonnost v oblasti životního prostředí, zdraví a bezpečnosti, technologií, procesů a výrobků po dobu jejich životního cyklu, a tak zabránit poškozování zdraví lidí a životního prostředí;
- efektivně využívat zdroje a minimalizovat vznik odpadů;



- otevřeně informovat o výkonech, úspěších a nedostacích v oblastech působení programu Responsible Care;
- naslouchat lidem, porozumět jejich obavám a očekávání a zohledňovat je;
- spolupracovat s vládami a organizacemi na vývoji a implementaci účinných předpisů a standardů v oblasti životního prostředí, zdraví a bezpečnosti a plnit je nebo je překonávat;
- poskytovat pomoc a poradenství při zavádění odpovědného zacházení s chemikáliemi všem, kteří s nimi nakládají.

Od ochrany k udržitelnosti

V České republice je celosvětová dobrovolná aktivita chemického průmyslu **Responsible Care** více známa pod pojmem **Odpovědné podnikání v chemii**. K plnění principů shrnutých v chartě RC se přihlásily první české firmy dva roky po vzniku Svazu chemického průmyslu ČR. Za 30 let jejího fungování se tak vytvořil seriózní základ pro

spolupráci zaměstnavatelů, zaměstnanců a dalších zainteresovaných stran orientovanou na bezpečný provoz závodů a minimalizaci jejich vlivů na okolí. Iniciativa, která byla od začátku zaměřena na ochranu životního prostředí a bezpečnost provozů, postupně přerostla v příspěvek chemického průmyslu a jednotlivých zapojených společností k udržitelnému rozvoji. Celých 30 let byla prioritou nejen otevřená výměna zkušeností mezi organizacemi, ale i otevřená komunikace se státními a veřejnými orgány na úrovni krajů a měst. Hlavní důraz byl kladen především na aktivní zapojení členských organizací do přípravy evropské i národní legislativy. Aktuálně se v České republice hlásí k plnění principů RC více než 90 členských společností Svazu chemického průmyslu ČR a jeho kolektivních členů Svazu chemických obchodníků a distributorů ČR (SCHOD), České asociace čisticích stanic (CACS) a Asociace výrobců nátěrových hmot (AVNH). 62 členů pak plní vyšší úroveň zapojení do aktivity RC a má pak právo i užívat logo **Responsible Care**.

Výměna zkušeností

Dlouhodobě fungující platforma odborných pracovníků z oblasti RC, do které je zapojeno více než 200 zástupců z průmyslových a poradenských firem a státních institucí, vytváří dobrý základ pro výměnu zkušeností, rozbory mimořádných událostí i zapracování nových pracovníků. V oblasti ochrany životního prostředí, bezpečnosti provozu, bezpečnosti a ochrany zdraví a v komunikaci se státními a veřejnými organizacemi si firmy nekonkurují, ale mohou si vzájemně pomáhat, vzájemně využívat svých zkušeností. Firmy se nemusí zlepšovat jen z poznatků vyplývajících z analýzy vlastních chyb, ale mohou získávat cenné poznatky i z ověřených projektů a z vyhodnocení mimořádných událostí v dalších firmách.

Sběr dat, archivace

Data využívaná pro reporting výkonnosti v oblasti životního prostředí, zdraví a bezpečnosti, technologií, procesů a výrobků po dobu jejich životního cyklu jsou archivována v systému zavedeném Svazem chemického průmyslu ČR, který je i výhradním ověřovatelem plnění závazků a pravidel pro udělení možnosti používání loga RC. Od roku 2022 je tento systém rozšířen společnou databází Cefic, ve které jsou od tohoto roku uživatelé loga rovněž postupně zapojeni.

O rozsahu této dobrovolné aktivity naleznete informace na www.responsiblecare.cz.

Tento článek byl připraven u příležitosti 30. výročí zavedení iniciativy Responsible Care v České republice.

T. Kudrna^a and I. Souček^{a,b} (^a Association of Chemical Industry of the Czech Republic, Prague, Czech Republic, ^b Department of Economics and Management, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic): **30 Years of Responsible Care in the Czech Republic**

Responsible Care is a voluntary health, safety and environmental initiative of the global chemical industry with the main goal of increasing social trust in the industry, execution of responsible business and sustainability. This year marks thirty years since the first Czech chemical companies joined this voluntary initiative and adhere to its rules summarized in the Responsible Care Charter. To date, more than 90 chemical companies have been actively committed to this activity and respect its rules.

Keywords: Association of Chemical Industry of the Czech Republic, Responsible Care

Acknowledgement

This article was prepared at occasion of the 30th anniversary of the introduction of Responsible Care initiatives in the Czech Republic.



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.

CENTENIUM PROFESORA JAROSLAVA ČÍHALÍKA

Tento článek je věnován 100. výročí vzniku samostatné Katedry analytické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze.

JIŘÍ BAREK, LUDMILA PORAZILOVÁ a KAREL NESMĚRÁK

*Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Hlavova 2030/8, 128 00 Praha 2, Česká republika
nesmerak@natur.cuni.cz*

Došlo 15.7.24, přijato 20.8.24.

U příležitosti 100. výročí narození prof. dr. Jaroslava Číhalíka (1924–2005) je podán nástin života a díla tohoto významného pedagoga a vědce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. Je shrnuto jeho pedagogické působení, včetně založení nového oboru Ochrana životního prostředí, a připomenuty jeho nejvýznamnější publikace z analytické chemie. Je přiblížen i osobní rozměr jeho působení na fakultě.

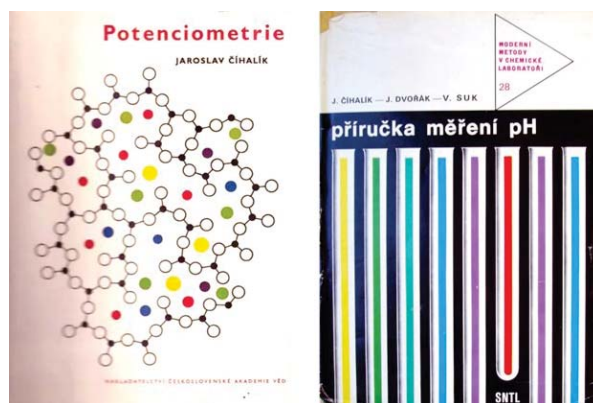
Klíčová slova: analytická chemie, dějiny vědy, didaktika

Zdá se až neuvěřitelné, že vlivem rychlosti běhu času si v tomto roce připomínáme již sté výročí narození významné postavy Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, pana prof. RNDr. Jaroslava Číhalíka, CSc. Kromě dlouholetého pedagogického a vědeckého působení v oboru analytické chemie je jeho nezapomenutelnou zásluhou založení oboru Ochrana životního prostředí, který je dodnes na zmíněné fakultě rozvíjen. Při této příležitosti se sluší ohlédnout a pro paměť lidskou zanechat alespoň pár údajů z jeho bohatého života.

Po vzniku Československé republiky v roce 1918 odcházela řada českých intelektuálů vypomáhat do slovenské části republiky, aby pomohla při rozvoji tamního vzdělávání. Proto se rodištěm Jaroslava Číhalíka stala Trnava, působiště jeho otce-učitele, kde 21. listopadu 1924 spatřil světlo světa^{1,2}. Základní školu následně absolvoval v Trnavě a v Kremici, ale bouřlivá doba vedla rodinu k návratu do Čech, takže středoškolské vzdělání získal v Praze a dokončil v Havlíčkově Brodě. Teprve po ukončení II. světové války se mohl Jaroslav Číhalík zapsat na obor Chemie a rostlinná fyziologie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, svá studia dokončil s výborným prospěchem doktorátem přírodních věd v roce 1948 pod vedením prof. Tomíčka³. Již jako student byl pomocnou vědeckou silou na Ústavu (dnes Katedře) analytické chemie, kde po absolutoriu nastoupil na místo odborného asistenta. V pedagogické činnosti se intenzivně věnoval přednáškám a laboratorním cvičením z analytické chemie, takže byl již 1. srpna 1959 jmenován docentem analytické chemie a o necelých deset let později 1. července 1968 profesorem téhož oboru. Kromě pedagogické činnosti se účastnil, dnešními slovy, managementu fakulty, když po prakticky celá 60. léta 20. století byl jejím proděkanem.

Vědecké zaměření prof. Číhalíka vycházelo z tradice jeho domovské Katedry analytické chemie. Svoji první vědeckou práci, věnující se bromometrickému stanovení arsenu a antimonu, publikoval právě v tomto českém časopise v roce 1950 (cit.⁴). Kromě nových odměrných stanovení, zejména farmaceutických substancí, jeho další zájem směřoval do elektroanalytických metod, a to od polarografie přes polarometrii až k potenciometrii⁵. V tomto oboru je jeho stěžejní prací rozsáhlá, bezmála šestisetstránková monografie *Potenciometrie* z roku 1961 (obr. 1), která je dodnes cenným zdrojem dat. Druhou dosud vyhledávanou Číhalíkovou prací je kniha *Příručka měření pH* (spolu s J. Dvořákem a V. Sukem; obr. 1) z roku 1975.

V rámci svého pedagogického působení se prof. Číhalík účastnil v 60. letech 20. století rovněž kurzů UNESCO, které studentům z rozvojových zemí umožňovaly studium



Obr. 1. Titulní listy elektroanalytických knih prof. Číhalíka



Obr. 2. Profesor Číhalík (vpravo s brýlemi) a jeho kubánský aspirant Arnaldo Aguiar Castro (1938–2022), později profesor analytické chemie na Universidad de La Habana, v laboratorii u potenciometrické titrace (počátek 80. let 20. století)

v tehdejším Československu (obr. 2). Tato účast mu naopak umožnila i zahraniční působení na Universidad de Oriente – Santiago de Cuba v letech 1963 a 1969–1971.

Na počátku 70. let 20. století byl prof. Číhalík na své domovské katedře pověřen, aby se zaměřil na analytickou kontrolu různých aspektů životního prostředí, což bylo v té době více než novátorské. Se svým příslivečným nadšením se tohoto směru ujal a zavedl přednášky z oboru životního prostředí pro pregraduální studenty a následně i postgraduální kurzy pro odborníky z praxe. Obliba těchto kurzů, jejich zjevná potřebnost a úsilí prof. Číhalíka vedly v akademickém roce 1977/1978 k osamostatnění oboru Ochrana životního prostředí, který je od té doby na fakultě vyučován a pro který byla zřízena i samostatná katedra (dnes Ústav životního prostředí). V tomto oboru kromě řady vědeckých prací publikoval v roce 1987 i jednu z prvních populárně-vědeckých prací, knihu *Člověk a životní prostředí* (spolu s V. Císařem a J. Havránkem; obr. 3). I po odchodu na odpočinek často docházel na fakultu na obě svá někdejší pracoviště. Jeho životní běh se uzavřel 24. prosince 2005 v pozhnaném věku 81 let (cit.⁶).

Osobní rozměr pana profesora Číhalíka, vzhledem k pracovní blízkosti, přiblíží nejlépe druhá z autorů této stati (LP): Když jsem v roce 1976 přišla na Katedru analytické chemie PŘF UK jako chemická laborantka, byla jsem asi tři týdny bez konkrétního zařazení. Jednoho dne za mnou ale přišel vedoucí katedry prof. Václav Suk ještě s jedním svým kolegou. Představil ho jako profesora Číhalíka a sdělil mi, že ode dneška budu jeho laborantkou. Pan profesor Číhalík se mi jevil jako velmi čiperný človíček. Na Katedře analytické chemie se věnoval hlavně potenciometrickým titracím, ale už tehdy začal s propagací ochrany životního prostředí. A tak jsem se vlastně dostala

k začátkům tohoto oboru na PŘF UK. Pan profesor neúnavně sháněl nadšené lidi nejen na fakultě, ale i mimo ni. Kromě toho se samozřejmě věnoval analytické chemii a svým diplomantům a aspirantům (tedy dnešní terminologií doktorandům). Dost jich bylo též ze španělsky mluvících zemí, tehdy hlavně z Kuby a Jižní Ameriky. Ovládal španělštinu, protože působil tři roky na Kubě, a tak převážnou část těchto studentů připravoval hlavně na získání kandidatury věd. Kubánci pracovali jak na potenciometrii, tak i na polarografii. Ale životní prostředí nezůstalo stranou. Již před založením tohoto studia sháněl pan profesor literaturu, a tak postupně vznikala i knihovna zaměřená na ochranu životního prostředí. Konečně se v roce 1977 podařilo schválení nového studijního oboru Ochrana životního prostředí a první ročník nastoupil. Přípravy osnov tohoto studia a pak následně i přednášek se ujali pedagogičtí pracovníci z PŘF UK, ale i mimo ni. Studium obsahovalo přednášky z různých oborů i praktická cvičení v laboratorích. A pan profesor neúnavně a s neutuchající energií přednášel, laboroval, vedl diplomové práce, jezdil na konference a různé schůze. A vždy si našel čas na posezení se spolupracovníky a studenty. Svou energií nabíjel své okolí. Nikdy jsem jej nezažila zakaboněného, neochotného nebo protivného. Na fakultu přicházel ráno velmi brzy, myslím, že mezi 5:00–6:00, a velmi rád popíjel kávu z malých hrníčků i několikrát denně. Vždy byl ke všem pohostinný a až na několik velmi vzácných výjimek laskavý. Velkou a trpělivou podporou mu byla jeho manželka paní magistra Číhalíková. Na roky, které jsem trávila v jeho blízkosti, vzpomínám dodnes. Kromě jiných úkolů jsem měla též povinnost demonstrovat chemické reakce na přednáškách pana profesora. Někdy se mi stalo, že reakce odzkoušená dole v laboratorii na přednášce nevyšla. Pan profesor si však pohotově věděl rady a sdělil studentům, že někdy to „zabarvení nemusí být čistě bílé, ale i nažloutlé, smetanové, běžové... také světlo v posluchárně na něj



Obr. 3. Jedna z prvních populárně-vědeckých knih o životním prostředí, na níž se prof. Číhalík významně podílel

má vliv“. Prostě nikdy mne nenechal jako neumětela s experimenty. Rovněž jsem před přednáškou kreslila na tabuli různé obrázky nebo psala rovnice. Vše muselo být připravené. Během přednášek jsem také vyslechla různé historky vázající se k chemii. Jako, když páně profesorova kolegyně se z nešťastné lásky chtěla otrávit kyanidem z reagentů v praktiku. Naštěstí byl roztok již starý a slabý (už to vlastně nebyl jedovatý kyanid ale o mnoho méně toxický kyanatan), a tak, když se šla s panem profesorem „rozloučit“, on do ní pohotově nalil roztok železnaté soli a tím ji vlastně zachránil. (Zajímavou otázkou je, kolik z dnešních absolventů chemicky orientovaných vysokých škol by toto řešení okamžitě napadlo v době, kdy výuka povívkové klasické chemie je poněkud odsouvána do pozadí a nahrazována moderními a excelentními, ale méně praktickými a v praxi použitelnými aspekty.) Pro zvidané dodávám, že ta nešťastná láska nebyla kvůli panu profesorovi. Dobrý „vtip“ byl také o tom, že voda je velmi jedovatá. Demonstrováno na alkoholech, když se odebírají skupiny s uhlíkem z molekuly v řadě ethanol → methanol → voda.

A na závěr jedna vzpomínka prvního z autorů (JB): Když nám na své přednášce prof. Číhalík řekl, že většina z nás se jednou bude věnovat environmentální analytické chemii, tak se většina z našeho ročníku šla po jeho přednášce podívat do slovníku cizích slov, co to slovo „environmentální“ vlastně znamená. Druhá vzpomínka se týká skutečnosti, že ve výše zmíněné monografii *Potenciometrie* byly citovány prakticky všechny dostupné práce o této metodě, které byly v té době k dispozici v *Chemical Abstracts*. Dnes se při vložení klíčového slova „potenciometrie“ do databáze Web of Science objeví informace, že na toto téma vyšlo více než 8 200 publikací, které pochopitelně ani při sebevětší snaze nelze prostudovat a vyhodnotit. Tím více se musíme obdivovat rozhledu a schopnostem našich starších učitelů.

LITERATURA

1. Benešová L.: Chem. Listy 93, 717 (1999).
2. Berek J., Mašlaňová L.: Chem. Listy 98, 959 (2004).
3. Tulachová M.: *Disertace pražské university 1882–1953*. Universita Karlova, Praha 1965.
4. Příbil R., Číhalík J.: Chem. Listy 44, 224 (1950).
5. Jindra J.: *Dějiny elektrochemie v českých zemích 1882–1989*. Libri, Praha 2009.
6. Berek J., Mašlaňová L.: Chem. Listy 100, 157 (2006).

J. Berek, L. Porazilová, and K. Nesměrák (*Charles University, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry*): **Centenary of Professor Jaroslav Číhalík**

On the occasion of the 100th anniversary of the birth of Prof. Jaroslav Číhalík (1924–2005), an outline of the life and work of this important teacher and scientist of the Faculty of Science of Charles University is presented. His teaching activities, including the establishment of the new field of environmental protection, are summarized, and his most important publications in analytical chemistry are recalled. The personal dimension of his work at the faculty is also presented.

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

Keywords: analytical chemistry, history of science, didactics



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 jakéhokoli média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.

Ze života chemických společností

Zvláštní cena ČSCH

Dne 28. června 2024 se na půdě velvyslanectví Francouzské republiky v České republice, v Hudebním sále Buquoyského paláce v Praze na Malé Straně uskutečnilo vyhlášení výsledků jubilejního 30. ročníku soutěže vědeckých prací doktorandů a čerstvých absolventů doktorského studia (mladších 33 let). Akci předsedal Jean-Marie Lehn, nositel Nobelovy ceny za chemii (1987), a francouzský velvyslanec Stéphane Louis Joseph Crouzat. Předání se zúčastnili i další dva nositelé Nobelovy ceny Jules Hoffmann (Nobelova cena za fyziologii a lékařství, 2011) a Alain Aspect (Nobelova cena za fyziku, 2022). Kromě zástupců sponzorů byly přítomny i významné osobnosti naší vědy a školství, např. předsedkyně Akademie věd ČR prof. RNDr. Eva Zajímalová, CSc., dr. h. c.

Ve stejný den byla pořádána ve Stavovském divadle Velvyslanectvím Francie v ČR a Francouzským institutem akce pod názvem „Sounds of Science“. Jejím cílem bylo zapojit špičkové vědce a hudebníky do dialogu mezi vědou a uměním. V průběhu večera se střídala hudební vystoupení s populárně-vědeckými přednáškami, které širokému publiku přiblížily nejnovější pokroky ve výzkumu. Tři výše uvedení Nobelisté se podělili s posluchači o nejnovější vědecké koncepty ve svých oborech způsobem srozumitelným a přitažlivým pro každého, od středoškoláků až po zkušené vědce. Mezi přednáškami zazněla hudební vystoupení v podání Michala Rataje, Jana Trojana a Ivo Kahánka.

Předávané ceny jsou vyhlášovány v sedmi oborech: chemie (Cena Jean-Marie Lehna), medicíny (Cena Alberta Schweitzera), farmacie (Cena Sanofi), počítačových věd (Cena Josepha Fouriera), jaderných věd (Cena Henriho



Foto: Mgr. Helena Hrušková, Ph.D., z Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., a Masarykovy univerzity získala Zvláštní cenu ČSCH za rok 2024, kterou převzala z rukou prof. J.-M. Lehna, velvyslance Francie v ČR Jeho excelence pana S. L. J. Crouzata a předsedy ČSCH prof. Tomáše Navrátila



Foto: První cenu Jean-Marie Lehna za rok 2024 získala členka ČSCH Ing. Karolína Salvadori z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., a Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Becquerela), životního prostředí a klimatu (Cena „Make Our Planet Great Again“) a společenských a humanitních věd (Cena Jacquese Derridy).

Nejstarší z nich je „Jean-Marie Lehn Prize for Chemistry“ spolupořádaná Velvyslanectvím Francouzské republiky a Nadačním fondem IOCB Tech. Kosponzorem této ceny je Česká společnost chemická (ČSCH), která v soutěži od roku 2015 uděluje svou „Zvláštní cenu ČSCH“ sestávající z ročního bezplatného členství v ČSCH, ročního předplatného odborného časopisu Chemické listy a vyslání laureáta na konferenci pořádanou ČSCH nebo některou z jejích partnerských společností. Letošním laureátem této ceny se stala Mgr. Helena Hrušková, Ph.D., z Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., a Masarykovy univerzity, Brno za práci: „Micro- and mezzo-fluidic instrumentation for enrichment of biological samples“. Diplom byl předán prof. J.-M. Lehnem, velvyslancem Francie Jeho excelencí panem S. L. J. Crouzatem a předsedou ČSCH prof. Tomášem Navrátilem.

Členkou ČSCH je i laureátka ceny Jean-Marie Lehna za rok 2024 Ing. Karolína Salvadori z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., a Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, která první cenu získala za práci „Study of building blocks suitable for preparation of functional receptor materials for sensorics“.

Tomáš Navrátil, předseda ČSCH
Jan John, místopředseda ČSCH

Odborná setkání

22nd International Summer School on Bioanalysis v rámci programu CEEPUS

Tato zajímavá a tradiční mezinárodní letní škola proběhla ve dnech 8. – 12. 7. 2024 na Chemickém ústavu Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy pod záštitou děkana Přírodovědecké fakulty prof. RNDr. Jiřího Zimy, CSc. Akce se zúčastnilo 82 účastníků, 25 pedagogů a 57 studentů, z 19 univerzit v 10 různých evropských zemích. Akce se konala v rámci programu CEEPUS (Central European Exchange Program for University Studies). Účastníky čekalo zhruba 16 hodin přednášek a seminářů, bylo prezentováno 38 posterů, program byl doplněn uvítacím večírkem na terase knihovny chemické sekce fakulty, exkurzí do Plzeňského Prazdroje a závěrečnou open-air party. V průběhu každého dne bylo na webu letní školy zveřejněno zadání nového úkolu, který se účastníci mohli pokusit vyřešit. Úkoly jsou stále k dispozici pro případné zájemce na adrese <https://bioanalysis-prague-2024.cz>. Nejrychlejší řešitel byl vždy odměněn drobnými cenami z fakulního e-shopu. Akci pořádal tým pedagogů a doktorandů z Katedry analytické chemie a Katedry fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.



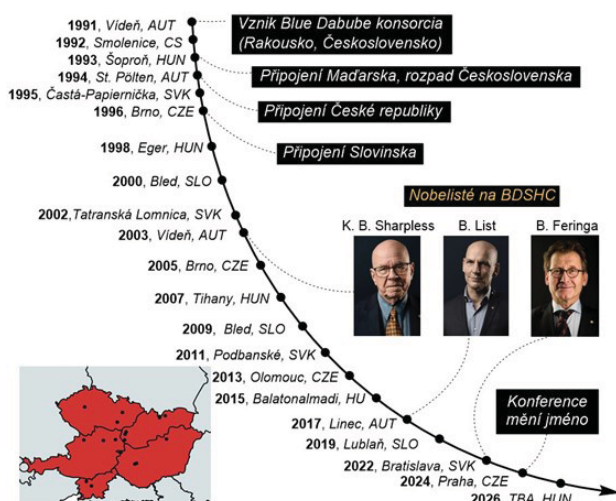
Foto: Organizátoři 22nd International Summer School on Bioanalysis. Foto: Lucie Pražáková

Další fotografie jsou přiloženy k rozšířené *www* formě tohoto článku (viz www.chemicke-listy.cz/files/2024_10a.pdf)

Tomáš Křížek
Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty
Univerzity Karlovy

20. ročník konference Blue Danube Symposium on Heterocycles in Chemistry, tentokrát na Vltavě

Od Dunaje k Vltavě. Ve dnech 25. – 28. srpna 2024 proběhl na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy jubilejní 20. ročník mezinárodní konference Blue Danube Symposium on Heterocycles in Chemistry. Organizace se chopili **dr. Lukáš Rýček** a **prof. Martin Kotora** z Katedry organické chemie Přírodovědecké fakulty. Historie konference sahá více než tři desítky let zpět do roku 1991. Změna tehdejší geopolitické situace umožnila navazování vědeckých kontaktů mezi výzkumníky z obou stran čerstvě padlé železné opony. Této možnosti využili i prof. Sauter z Technické univerzity ve Vídni a prof. Fišera s prof. Kováčem ze Slovenské technické univerzity v Bratislavě a v rámci několika osobních setkání a seminářů začali vyměňovat své poznatky, týkající se pokroků v oblasti heterocyklické chemie. Brzy nato bylo zřejmé, že pro efektivní výměnu znalostí bude potřeba něčeho více, a proto ještě tentýž rok proběhlo na vídeňské technice první symposium, které dostalo jméno Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry. V následujícím roce, tedy v roce 1992, se uskutečnilo další setkání v tehdejším Československu na zámku Smolenice. Další historie Blue Danube Symposia byla opět ovlivněna politickou situací. Po rozpadu Československa se členy symposia staly obě nově vzniklé republiky (Slovensko v konsorciu zůstalo, Česko se připojilo v roce 1994). V roce 1993 vstoupilo do uskupení také Maďarsko, které se ujalo organizace třetího ročníku konference, a to konkrétně v Šoproni. V ročních intervalech se odehrály následující ročníky v St. Poltenu, Rakousko (1994), Častá-Papiernička, Slovensko (1995), a poprvé také v České republice, a to v Brně (1996). Od tohoto ročníku byla konference (až na dvě výjimky) pořádána jednou za dva roky, vždy v jedné z členských zemí. V roce 1998 se konala konference podruhé v Maďarsku, ve městě Eger. Na počátku nového milénia se konference poprvé konala ve Slovinsku na jezeře Bled. Námluvy Slovinska započaly v roce 1996 v Brně a vstup Slovinska do konsorcia představuje zatím poslední členskou změnu uskupení. V roce 2002 proběhlo setkání na Slovensku, v Tatranské Lomnici, načež po jednom roce následoval návrat to kolébky symposia a v roce 2003 se ve Vídni, opět na půdě Technické univerzity, konala jubilejní desátá edice konference. V roce 2005 bylo symposium podruhé organizováno v České republice a bylo to znovu v Brně. Následovaly konference v maďarském Tihany (2007), podruhé na slovinském jezeře Bled (2009), slovinském Podbánském (2011) a v roce 2013 následoval další návrat do České republiky, tentokrát do Olomouce. Edice se v roce 2015 udála na maďarském jezeře Balaton, v roce 2017 hostil Blue Danube rakouský Linz a následná edice konference proběhla v roce 2019 ve slovinském hlavním



Obr. 1. Historie, geografie a důležité milníky Blue Danube Symposia. K. B. Sharples: © Nobel Prize Outreach. Photo: Stefan Bladh; B. List: © Nobel Prize Outreach. Photo: A. Mahmoud; B. Feringa: © Nobel Prize Outreach. Photo: Stefan Bladh

měště Lublani. Do bianuálního průběhu konference, podobně jako do většiny lidské činnosti, zasáhla pandemie COVID-19. V počátcích pandemie nebylo o dalším osudu symposia jasno a konference plánovaná na rok 2021 v Bratislavě byla odložena. Akce se v Bratislavě nakonec odehrála s ročním zpožděním v roce 2022. Letošního hostění symposia se opět po 11 letech ujala Česká republika.

Celkovou prestiž konference podtrhává účast mnoha významných osobností chemické scény. Za zmínku především stojí přednášky tří laureátů Nobelovy ceny, Barryho

Sharplesse ve Vídni 2003, Benjamina Lista v Linci 2017 (Nobelovu cenu obdržel čtyři roky poté) a Bena Feringy v roce 2022 v Bratislavě. I mimo nobelisty měla konference možnost hostit přední světové chemiky, mezi nimiž byli například Barry Trost, Alan Katritzky, české chemické komunitě dobře známý Tomáš Hudlický a mnoho dalších.

Letošní edice v Praze byla v mnohém zásadní. Nejenže se jednalo o jubilejní dvacátou konferenci, která se konala poprvé v našem hlavním městě, ale organizátoři řešili hned několik výzev. Mezi nimi například generační obměnu komunity spjaté s Blue Danube Symposiem, jejíž přirozený průběh notně zkomplikovala již zmíněná pandemie onemocnění COVID-19. Další otázkou se stalo úzké tematické zaměření konference. Organizátoři tedy stáli před úkolem přilákat na konferenci mladou generaci vědců a otevřít ji širšímu vědeckému publiku.

Nová mise: od „Symposium on Heterocyclic Chemistry“ k „Symposium on Heterocycles in Chemistry“. Od dob svého vzniku bylo hlavním posláním Blue Danube Symposia sjednocovat odborníky z oblasti chemie heterocyklických látek. Za 33 let existence této série prošla organická chemie značným vývojem. Může se zdát, že heterocyklická chemie jako taková již nemusí být na výsluní zájmu tak, jak tomu bylo před třiceti lety. Naproti tomu si jen těžko lze představit jakékoli odvětví organické chemie, kde by heterocyklické látky nehrály alespoň minimální roli. Právě naopak. V mnoha případech, ať už se budeme bavit o medicíně, vývoji nových léčiv, materiálové chemii, chemické biologii, vývoji ligandů pro kovové katalyzátory, vývoji organokatalyzátorů, totální syntéze přírodních látek a mnoha dalších odvětvích, zůstávají heterocyklické látky naprosto esenciální. Nicméně zřídka chemici působící v těchto směrech sami sebe



Obr. 2. Momentky z letošní edice BDSHC v Praze. Nahoře vlevo: Lukáš Rýček a Martin Kotora otevírají konferenci. Nahoře vpravo: plná přednášková síň během konference. Dole vlevo: Sven Trienes přebírá cenu za nejlepší poster. Dole uprostřed: společenský program zahrnoval plavbu lodí po Vltavě. Vpravo dole: Ines Kulašić během své vítězné přednášky

identifikují jako „heterocykličtí chemici“. Přilákat výzkumníky z těchto směrů se stalo jedním ze závazků. Tyto okolnosti nakonec vedly k radikálnímu rozhodnutí. Po 33 letech své existence proběhla v Praze konference poprvé pod **novým jménem**. Z původního názvu **Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry** se stalo **Blue Danube Symposium on Heterocycles in Chemistry**. Změna, byť zdánlivě marginální, však nemá jen symbolický význam. Zcela výstižným způsobem vyjadřuje právě onu snahu přilákat výzkumníky z různých odvětví chemie, jejichž zaměření nemusí nutně ležet v typické heterocyklické chemii, ale heterocykly v jejich výzkumu hrají roli.

20. Blue Danube Symposium on Heterocycles in Chemistry v Praze. Vědomi si tohoto svého úkolu pokusili se organizátoři společně se členy vědecké rady konference sestavit vyvážený seznam řečníků, jenž by na jedné straně odrážel směry moderní chemie, ale zároveň neopomínal důležitost heterocyklických látek. Moderní syntetické trendy v přípravě nejen heterocyklů ve své plenární přednášce s názvem „*Electrochemical C–H Activation with Potential*“ popsal **prof. Lutz Ackermann** z Georg-August-University v německém Göttingenu. Základnímu výzkumu a vývoji nových udržitelných činidel se věnovala i přednáška **Dr. Josepa Cornelly** z Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, který ve své prezentaci „*Innovation in Reagents and Catalysts. From Fundamentals to Immediate Application*“ seznámil posluchače s novými stechiometrickými činidly i s katalyzátory na bázi bismutu. Z dalších zvaných řečníků představili svůj výzkum například **prof. Jérôme Lacour** z Ženevské univerzity, který v přednášce nazvané „*Chiral Trityls as Versatile Property and Reactivity Platforms*“ prodiskutoval přípravu a chemické a fyzikální vlastnosti polyheterocyklických kationtů s helikální chiralitou. **Prof. Romano Orru** z Maastrichtské univerzity se ve své přednášce „*Biomimetic Spirocyclizations for the Synthesis of Indole Alkaloids*“ věnoval vývoji nových chemických metod a jejich využití nejen v přípravě dusíkatých přírodních látek a jejich analogů. Domácí vědecká scéna byla zastoupena **prof. Michalem Hockem** z Ústavu organické chemie a biochemie Akademie věd ČR, který prezentoval svou práci nazvanou „*Modifications of Heterocyclic Nucleobases in Nucleotides and Nucleic Acids for Applications in Chemical Biology*“.

Země dunajské pětky tradičně na konferenci vysílají své zástupce, jakožto **Blue Danube řečníky**. Nejinak tomu bylo i letos. Podobně jako během poslední edice i letos vyslala každá členská země jednoho seniorského a jednoho juniorského přednášejícího. I během těchto přednášek byla k vidění vyvážená tematická rozmanitost, pokrývající výzkum z oblasti medicínální chemie, chemické biologie, biokatalýzy, totální syntézy přírodních látek, materiálové chemie, katalýzy, udržitelné chemie a k vidění byl i příspěvek z oblasti fosforové či karboranové chemie. Za Českou republiku své přednášky přednesli Kamil Paruch a Jan Vrána. Slovenskými nominanty byli Martin Putala a Branislav Ferko. Rakousko vyslalo Wolfganga Kroutila a Bartholomeuse Piebra, maďarskými Blue Danube řeční-

ky byli Péter Kelé a Szilard Varga, Slovinsko reprezentovali Jernej Iskra a Nejc Petek (ve všech případech jsou první jmenovaní seniorskými a později jmenovaní juniorskými řečníky).

Celkově se letošní edice konference zúčastnilo 111 vědců z 15 zemí světa, podtrhující zájem o symposium za hranicemi kmenových zemí konsorcia. Organizátoři byli také potěšeni vysokou studentskou účastí, a to proto, že konference tradičně poskytovala mladým vědcům v rané fázi kariéry platformu pro prezentaci své práce na mezinárodní úrovni. Svou přednášku na konferenci předneslo 12 doktorských studentů, z nichž odborná komise vybrala přednášku **Ines Kulašić** ze slovinské Lublaňské univerzity jako nejlepší studentskou prezentaci. Vítězka si odnesla diplom a osobní finanční ohodnocení ve výši 10 000 Kč (sponzorované firmou Shimadzu). Studentská cena se udělovala i v posterové kategorii a byla udělena **Svenu Trienesovi** z Georg-August-University v Göttingenu. Také on si odnesl diplom a osobní finanční ohodnocení ve výši 5 000 Kč.

Mimo bohatý odborný program připravili organizátoři také velice pestrý společenský program, zahrnující návštěvu Mineralogického muzea či Chlupáčova muzea historie Země, provozovaných v rámci PřF UK, plavbu lodí po řece Vltavě či slavnostní večeři v Kaiserštejnském paláci.

Jakožto organizátoři letošního ročníku bychom rádi poděkovali našim sponzorům a partnerům (Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Katedra organické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, IOCB Tech, Servier, Zentiva, Merck, Shimadzu, Lab-Rulez). Věříme, že se nám podařilo vlít novou krev do žil konference, která v posledních letech procházela zkouškou způsobenou generační obměnou své tradiční komunity, úskalími s paty z tematickým zaměřením a v neposlední řadě také pandemií COVID-19. Věříme, že jsme dokázali přilákat pozornost mladé chemické komunity a těšíme se na další pokračování této série za dva roky v Maďarsku. Předběžným termínem konání 21. edice je 21. – 24. červen 2026. Určitě je na co se těšit.

Celý text i v anglické verzi je uveden na www.chemicke-listy.cz/files/2024_10b.pdf.

Lukáš Rýček a Martin Kotora

Ohlédnutí za letošním Chiranalem

V červnu letošního roku (17. – 20. 6. 2024) proběhl na půdě Přírodovědecké fakulty a Pevnosti poznání Univerzity Palackého v Olomouci další ročník mezinárodní konference *Advances in Chromatography and Electrophoresis & Chiral* 2024. Konferenci tradičně pořádá Katedra analytické chemie. Pozvání přijalo přes sto čtyřicet odborníků z oblasti separačních věd z České republiky, Slovenska, Francie, Nizozemí, Německa, Itálie, Spojených států amerických a dalších zemí.

Letošní ročník konference byl věnován mimořádné osobnosti, první dámě české chromatografie a časté účast-

nici Chiranal, paní profesorce Evě Smolkové-Keulemansové, která nás nedávno navždy opustila.

Váženým hostem konference a plenárním přednášejícím byl profesor Sebastiaan Eeltink z Vrije Universiteit Brussel, který pronesl přednášku nazvanou *Toward unrivaled chromatographic resolving power: Design and development of comprehensive spatial three-dimensional liquid-phase separation technology*, ve které se zabýval potenciálem vícerozměrných chromatografických separací pro analýzu složitých směsí látek.

Mezi dalšími významnými hosty byli Anne Varenne z Institute of Chemistry for Life and Health Sciences v Paříži, Michael Lämmerhofer, šéfredaktor časopisu *Journal of Separation Science*, z Tübingen University v Německu, Davy Guillarme z University of Geneva, Kevin A. Schug z University of Texas v Arlingtonu, který letos v lednu přicestoval do Olomouce jako významný stipendista Fulbrightova programu, a řada dalších. Na konferenci bylo prezentováno celkem 34 přednášek a ve dvou sekcích rovněž 42 posterů. Významnou součástí symposia byly prezentace výrobců a distributorů léčiv (TEVA, Zentiva, Alven Laboratories) i výrobců a dodavatelů analytické instrumentace, laboratorního materiálu a chemikálií (Altium, Amedis/Sciex, Bruker, ECOM, Chromservis, Merck, Metrohm, Phenomenex, Pragolab/Thermo Scientific, Shimadzu, Villa Labeco a Waters).

Během zahájení konference byla prezidentem ČSCH profesorem Tomášem Navrátilem udělena profesoru Juraji Ševčíkovi, dlouholetému členu Katedry analytické chemie, PřF UP, Cena Vojtěcha Šafaříka za zásluhy o rozvoj ČSCH, chemických společností a organizací a propagaci chemie.

Součástí programu konference byl i slavnostní křest dvoudílné anglické knihy autorů Lucie Novákové, Michala Douši, Petra Česly a Jiřího Urbana nazvané *Modern HPLC separations in theory and practice*, exkurze do univerzitního pivovaru EUREKA, který sídlí na Katedře analytické chemie při příležitosti jeho slavnostního vysvěcení, a komentovaná prohlídka olomoucké jezuitské koleje s následným interaktivním koncertem vokálního sboru Muzikúra v Kapli Božího Těla.

Organizací této konference navazuje Katedra analytické chemie na dlouholetou tradici. Série konferencí je pořádána s dvouletou periodicitou již od roku 1997 s jediným přerušením způsobeným pandemií covid-19. Mezi partnery konference jsou Česká společnost chemická, zejména prostřednictvím své Odborné skupiny pro chromatografii a elektroforézu, Česká společnost pro hmotnostní spektrometrii, Česká chromatografická škola, laboratoř Arteca, mediální platforma LabRulez a časopis *Journal of Separation Science*.

Velký dík patří celému organizačnímu výboru Chiranal za jeho nasazení a obětavost při přípravě konference i během ní. Doufáme, že se nám podaří udržet organizování této konference jako přátelské a efektivní platformy pro sdílení moderních trendů v chromatografii a elektroforéze mezi akademickou a komerční sférou i v dalších letech.

Za organizační výbor konference, Petr Bednář

Proběhla 20. mezinárodní studentská konference „Modern Analytical Chemistry“

Ve dnech 19. a 20. září 2024 uspořádala Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy již po dvacáté setkání doktorandů analytické chemie, i tentokrát pod záštitou Division of Analytical Chemistry, European Chemical Society a rovněž Odborné skupiny analytické chemie České společnosti chemické. Konference představuje už tradičně významné fórum pro začínající vědecké pracovníky v oboru analytické chemie, na němž mohou prezentovat a diskutovat výsledky svého výzkumu před mezinárodním fórem v anglickém jazyce, což bezesporu přispívá ke zlepšení jejich komunikačních a prezentačních schopností i jazykových dovedností a také umožňuje navázání vědecké spolupráce mezi zúčastněnými pracovníky.

Slavnostní zahájení proběhlo ve čtvrtek 19. září od 9:00 za účasti prorektorky Univerzity Karlovy paní prof. RNDr. Markéty Martínkové, Ph.D., a děkana Přírodovědecké fakulty pana prof. RNDr. Jiřího Zimy, CSc. Konference se aktivně zúčastnilo čtyřicet pět přednášejících, z nich se osm zúčastnilo v on-line módu prostřednictvím videokonference, vzhledem k problémům způsobeným počasím ve Střední Evropě. Účastníci přijeli ze sedmi univerzit ze tří zemí: Centrum Łukasiewicz (Varšava, Polsko), Politechnika Warszawska (Polsko), Univerzita Karlova (Praha, ČR), Universität Regensburg (Německo), Uniwersytet Jagielloński (Krakov, Polsko), Uniwersytet Łódzki (Polsko) a Vysoká škola chemicko-technologická (Praha, ČR).

Témata přednesených sdělení zahrnovala jak výzkum a vývoj nových analytických technik či optimalizaci podmínek stanovení, tak aplikaci analytické chemie v environmentální, medicínské, potravinářské nebo forenzní oblasti. Kompletní program konference a sborník s plnými texty či abstrakty přednášek jsou dostupné na webové stránce konference: www.natur.cuni.cz/isc-mac/.

Konferenci by nebylo možné úspěšně realizovat bez podpory jejích sponzorů, předních firem dodávajících vybavení či chemikálie pro analytické laboratoře, resp. společností, ve kterých absolventi oboru nacházejí své uplatnění. Organizátoři i účastníci konference velmi děkují za podporu následujícím společnostem (v abecedním pořadí): ALS (www.alsglobal.cz), Altium (www.hpst.cz), Analytika (www.analytika.net), Avantor (cz.vwr.com), ECOM (www.ecomsro.com), Fisher Scientific (www.thermofisher.cz), ChromSpec (www.chromspec.cz), Lachner (www.lach-ner.com), Metrohm Česká republika (www.metrohm.com/cs-cz/), Nicolet.cz (nicoletcz.cz/), Optik Instruments (www.optikinstruments.cz), Quinta Analytica (www.quinta.cz), 2Theta (www.2theta.cz), Waters (www.waters.com), Watrex (www.watrex.com) a Zentiva (www.zentiva.cz). Firma ALS se rozhodla udělit speciální cenu za nejlepší prezentaci, kterou získal pan Ing. Petr Rudolf z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze za příspěvek *Analysis of liquids by LA-ICP-MS*.



Jménem organizátorů si dovoluji srdečně pozvat na 21. ročník konference, který se uskuteční ve dnech 18. a 19. září 2025 opět na Chemickém ústavu Přírodově-

decké fakulty UK. Veškeré informace zájemci naleznou na webových stránkách konference: www.natur.cuni.cz/isc-mac/.

*Karel Nesměrák
Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta UK*

Akce v ČR a v zahraničí

Rubrika je k dispozici na webu na adrese <http://csch.cz/akce/seznam/>.

Recenze

František Liška Názvosloví biopolymerů preferované IUPAC názvy (PIN)

Doplňující kapitola k publikaci KONstituce, KONformace, KONfigurace v organickém názvosloví.

Vydala Vysoká škola chemicko-technologická v Praze v roce 2024, 1. elektronické vydání, 28 stran.

Názvoslovný guru českých organických chemiků, prof. František Liška, po úspěšné publikaci KONstituce, KONformace, KONfigurace v organickém názvosloví (známou pod zkratkou KON-KON-KON)¹ vydal v roce 2023 její druhé, přepracované a rozšířené vydání², kterému se dostalo vřelého přijetí a pochvalné recenze i zde, v Chemických listech³. Největším přínosem knihy bylo její zaměření na preferované IUPAC názvy, které takovýmto způsobem nebyly dosud v žádné názvoslovné příručce shrnuty. Nové kapitoly, především nomenklatura izotopově značených látek, steroidů a polymerů, přinesly

informace, které se jinak složitě vyhledávají. Jak už tomu tak bývá, po vydání knihy přišel prof. Liška s nápady na nové kapitoly, a tak se Vydavatelství VŠCHT rozhodlo k elektronickému vydání 1. dodatku k základní příručce.

Elektronická publikace navazuje na poslední názvoslovnou kapitolu KON-KON-KON, která byla věnována názvosloví polymerů a zaměřuje se tentokrát na názvosloví biopolymerů. V první podkapitole se autor věnuje názvosloví oligo- a polysacharidů včetně cyklických – cyklodextrinů. Stejně jako v předešlých kapitolách ukazuje na příkladech všechny přípustné verze názvů s vyznačením IUPAC preferovaných. V podkapitole věnované názvosloví peptidů se autor nejprve zabývá názvoslovím jednotlivých aminokyselin včetně méně běžných, a to nejen v základním stavu, ale i jejich iontů, aby nakonec na několika příkladech ukázal, jak pojmenovat oligopeptidovou strukturu. Poslední podkapitola je věnována názvosloví polynukleotidů, kde autor opět postupuje od jednodušších struktur ke složitějším, tj. od nukleosidů přes nukleotidy k polynukleotidům.

Čtenáři může připadat, že zejména podkapitoly 2 a 3 mohly obsahovat více příkladů polymerních struktur, zde je ovšem třeba říci, že tvorba názvů peptidů a polynukleotidů je natolik jednoduchá, že dva názorné příklady jsou zcela postačující a poskytují jasný návod, jak názvy tvořit.

Publikaci považují za velmi přínosnou a mohou ji doporučit jak učitelům, tak studentům zaměřeným především na organickou, medicínskou chemii a biochemii, jakož i dalším zájemcům o organickou chemii a chemii přírodních látek, se kterými se můžeme společně těšit na případné další dodatky k příručce KON-KON-KON.

Jan Budka

LITERATURA

1. Liška F.: *Konstituce, konformace, konfigurace v organickém názvosloví*. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2007.
2. Liška F.: *Konstituce, konformace, konfigurace v organickém názvosloví: Preferované IUPAC názvy (PIN)*, 2. přepracované a rozšířené vydání. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2023.
3. Holý P.: Chem. Listy 117, 468 (2023).



Atkinsova Fyzikální chemie též zdarma

Peter Atkins
Concepts in Physical Chemistry

RSC, vyšlo 17. května 2024.
Cena tištěné verze £75,00,
počet stran 394.
ISBN: 978-1-83767-386-5

Peter Atkins souhlasil s tím, že jeho nová kniha *Concepts in Physical Chemistry* bude volně přístupná v digitální podobě na <https://doi.org/10.1039/9781837674244> jako zdroj pro chemickou komunitu a příští generaci che-

miků. Je také k dispozici ke koupi v plné verzi e-knihy a tištěné verzi.

Tato referenční příručka, která byla kompletně revidována a aktualizována pro druhé vydání, je základním shrnutím klíčových pojmů ve fyzikální chemii, se kterými se pravděpodobně setkají studenti bakalářského studia chemie. Tato kniha také slouží jako užitečná příručka pro všechny, kteří se při své profesionální činnosti nebo výzkumu setkávají s fyzikálně-chemickými pojmy. Toto nové vydání *Concepts in Physical Chemistry*, napsané renomovaným autorem učebnic a pedagogem, je pohodlný, snadno použitelný a autoritativní odkaz; chemické termíny, myšlenky a rovnice, se kterými se ve třídě nebo laboratoři nejčastěji setkáváme, jsou jasně definovány a vysvětleny.

pad



Zdarma je i McMurryho Organická chemie

John McMurry
Organic Chemistry
OpenStax Rice University, Houston,
2023, počet stran 455.
ISBN-13: 978-1-711471-85-3

On line verze ISBN-13: 978-1-951693-98-5
nebo na URL:

https://assets.openstax.org/oscms-prodcms/media/documents/OrganicChemistry-SAMPLE_9ADraVJ.pdf

Organic Chemistry: Desáté vydání oblíbené učebnice pokračuje v naplňování rozsahu a sekvence dvousemestrálního kurzu organické chemie, který sleduje přístup funkční skupiny. John McMurry se rozhodl vydat *Organic Chemistry: A Tenth Edition* pod otevřenou licencí jako počtu svému synovi Peteru McMurrymu, který v prosinci 2019 zemřel na cystickou fibrózu.

pad

Evropský koutek

3rd Chemistry Europe Early Career Researchers Meeting

Ve dnech 18.–19. dubna 2024 proběhlo v centrále Wiley-VCH ve Weinheimu v Německu setkání vynikajících mladých chemiků začínajících svou odbornou kariéru „3rd Chemistry Europe Early Career Researchers Meeting“. Tohoto setkání jsem měla čest se zúčastnit díky nominaci od České společnosti chemické, jejíž jsem aktivní členkou. Cílem setkání bylo propojit novou generaci mladých chemiků z různých evropských zemí s editory

časopisů z asociace *Chemistry Europe* a magazínu *ChemistryViews*. Společně jsme diskutovali o budoucnosti a výzvách v publikování a vědecké komunikaci, přechodu na open access, využití nástrojů umělé inteligence a možnostech propagace vlastního výzkumu.

Osobně setkání hodnotím jako velmi obohacující. Získala jsem lepší přehled o redakčních procesech uvnitř odborných časopisů, které jako autoři často nevidíme a ne vždy jim úplně rozumíme. Pomohlo mi to lépe pochopit publikování z pohledu profesionálních editorů, zejména díky příležitosti s nimi přímo komunikovat. Důležité je

také to, že my, mladí vědci a autoři na počátku naší akademické kariéry, jsme dostali možnost „být vyslyšeni“, sdílet naše vlastní zkušenosti, ale i formulovat očekávání od editorů a recenzního, nebo obecně celého publikačního procesu.

Setkání navíc posloužilo jako vynikající platforma pro navazování kontaktů. Umožnilo mi spojit se s dalšími mladými chemiky ze čtrnácti různých evropských zemí. Ocenila jsem také možnost dozvědět se více o *Chemistry Europe* a *ChemistryViews*. Tato akce byla nepochybně přínosná pro můj profesní rozvoj a budování hodnotných kontaktů v chemické komunitě.

Více o tomto zajímavém setkání i dojmech dalších účastníků se můžete dozvědět v článku zveřejněném na *ChemistryViews*: <https://www.chemistryviews.org/getting-to-know-editors-and-authors-the-humans-behind-the-screen/>.

Simona Baluchová

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Karlova



RNDr. Simona Baluchová, Ph.D. dokončila své bakalářské a magisterské studium v oboru Klinická a toxikologická analýza (s vyznamenáním) na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy. V listopadu 2021 získala doktorát v oboru analytická chemie (s vyznamenáním) na stejné instituci. Během doktorského studia absolvovala několik výzkumných stáží na zahraničních univerzitách, včetně University of Regensburg v Německu, University of Lodz v Polsku a Macquarie University v Sydney v Austrálii. Po získání doktorátu působila dva roky jako postdoktorandka na Delft University of Technology v Nizozemsku. V lednu 2024 se vrátila na svou alma mater, kde byla jmenována odbornou asistentkou na Katedře analytické chemie PŘF UK. Výzkumné zájmy Dr. Baluchové zahrnují vývoj elektrochemických senzorů, charakterizaci nových elektrodo- vých materiálů a využití 3D tisku v (elektro)analytické chemii.

Zprávy



Úspěch české studentky

Ve dnech 25. – 29. července 2024 se v čínském městě Tianjin uskutečnila soutěž mladých vědců 38th China Adolescents Science and Technology Innovation Contest (CASTIC) s mezinárodní účastí. K ca 600 čínských soutěžících školáků se připojilo 100 účastníků z dvaceti zemí všech kontinentů.



Foto: Gabriela Boukalová a studentka z Číny

V rámci této silné mezinárodní konkurence může být pro naši zemi potěšitelné, že všichni tři účastníci z České republiky, podporovaní ČSVTS, získali medaile. Chemička Gabriela Boukalová z Gymnázia Aloise Jiráska z Litomyšle získala za svoji práci *Nanoparticles with curcumin* stříbrnou medaili. Svoji práci vypracovala ve spolupráci s odborníky z Farmaceutické fakulty Univerzity Karlovy v Hradci Králové.

Pavel Drašar

Sokolovská chemička Synthomer a město Chodov jednaly o budoucí spolupráci na projektu technického lycea Avantech Tisková zpráva

V pátek 19. července proběhlo na půdě sokolovské chemičky jednání o budoucí spolupráci mezi městem Chodov a společností Synthomer a.s. při přípravě a realizaci projektu technického lycea Avantech. Hlavním tématem byla perspektiva studijního oboru Elektrotechnika, který má na pracovním trhu široké uplatnění a elektrotechnika jako taková stále rostoucí význam v mnoha odvětvích.

Ing. Milan Břejchal, výkonný ředitel Synthomer a.s., vyjádřil podporu pro dlouhodobé partnerství a vzdělávání mladé generace v tomto oboru. Společnost Synthomer nabízí pro studenty odborné praxe a stáže, které umožňují studentům nahlédnout do reálné výrobní praxe v chemickém závodu. Pro absolventy oboru Elektrotechnika se do budoucna otevírají zajímavé pracovní příležitosti.

Budoucí spolupráce mezi městem Chodov, technickým lyceem Avantech a společností Synthomer je krokem k lepší přípravě studentů na budoucí kariéru v technologických odvětvích v tomto regionu.

Starosta města Chodov Patrik Pizinger vnímá spolupráci s firmami v Karlovarském kraji jako vzájemně prospěšnou a pro udržení mladých odborníků v tomto kraji jako nezbytnou.



Do třetího školního roku vstupuje Chemické centrum pro učitele

Tisková zpráva

V letošním roce opět usednou do školních lavic v Chemickém centru na ZŠ Švabinského v Sokolově vyučující chemie a přírodovědných předmětů. Třetím školním rokem bude pokračovat spolupráce 6. ZŠ Sokolov, VŠCHT Praha a sokolovské chemičky, firmy Synthomer. Chemické centrum významně podporují také město Sokolov a Karlovarský kraj.

Mgr. Ivana Laslopová, vedoucí sokolovského Chemického centra, říká: „V uplynulých dvou letech se do setkání a odborných seminářů zapojilo více než 15 učitelů ze základních a středních škol. Celkem se uskutečnilo 20 workshopů. Jak učit chemii atraktivně? Kde hledat inspiraci pro nové experimenty či aktivity při hodinách chemie? V Chemickém centru se nám daří inspirovat se navzájem. Mezi oblíbené chemické workshopy patřila například témata Hrátky s prskavkami, Suchý led, Barevný podzim.“

Na zřízení Chemického centra pro Karlovarský kraj se významně podílela sokolovská chemička. Společnost Synthomer ve finanční a materiální podpoře kvalitního vzdělávání v oboru chemie pokračuje pro letošní školní rok. Ing. Milan Brejchal, výkonný ředitel společnosti Synthomer a.s., uvedl: „Nadchnout žáka či žákyni pro chemii není vůbec jednoduché. Ale výsledky sokolovských žáků v soutěži Hledáme nejlepší mladé chemiky svědčí o tom, že se to daří. Pravidelně totiž postupují do celostátního finále. Jako zástupce chemického odvětví musím uznat, že když jsem viděl například experiment s vánočním stromkem, hrajícím všemi barvami díky různým chemikáliím, tak bych se na takové hodině chemie rozhodně nenudil.“

Chemické centrum nabízí metodickou podporu začínajícím pedagogům i zkušeným chemikářům. Prostřednictvím centra si mohou vyzkoušet každý měsíc na dvouhodinovém setkání pokusy, na které například nemají potřebné technické vybavení nebo odpovídající chemikálie. Účast na setkáních je zdarma. A Mgr. Ivana Laslopová zve na první letošní workshop 23. října, který se zaměří na didaktické hry v přírodovědných předmětech.

Více informací naleznou zájemci na <https://www.chemickacentra.cz/sokolov/p-y5mtqwna/1/>.

Česká společnost 2JCP navázala dlouhodobé partnerství se společností Siemens Energy v oblasti vodíkových řešení

Tisková zpráva

Česká výrobně-technologická společnost 2JCP se v rámci dlouhodobé spolupráce stává jedním z hlavních integrátorů vodíkových elektrolyzérů Elyzer P-300, které budou společnosti Siemens Energy a Air Liquide dodávat svým zákazníkům v Evropě, s možností podílet se na projektech z celého světa.

Společnost 2JCP je zodpovědná za tzv. packaging, tj. samotné elektrolyzéry, které se vyrábějí v nové gigawattové továrně Siemens Energy a Air Liquide v Berlíně, se v České republice kompletují s dalšími součástmi, jako jsou separátory vodíku a kyslíku, tepelné výměníky, komplexní potrubní systém a elektroinstalace tak, aby vznikla plně provozuschopná jednotka připravená k výrobě zeleného vodíku.

„Uzavření tohoto dlouhodobého partnerství je pro celý tým 2JCP velkým úspěchem. Ve společnosti 2JCP jsme velmi hrdí na to, že naše technologická řešení a náš vysoký výrobní standard jsou atraktivní pro tak významnou technologickou společnost, jakou je Siemens Energy. Vodíková technologie, v tomto případě reprezentovaná inovativním elektrolyzérem Elyzer P-300, má a bude mít stále větší význam v mixu nových nízkouhlíkových energetických řešení a bude nedílnou součástí probíhající energetické transformace,“ říká ke spolupráci **Vojtěch Křenovský, generální ředitel společnosti 2JCP.**

Společnost 2JCP dosud realizovala dvě konkrétní zakázky pro Siemens Energy. Prvním projektem byla dodávka tří jednotek Elyzer P-300 do Dánska pro projekt European Energy v Kassø. Druhý projekt, FlagshipONE, který je v současné době ve výrobě, zahrnuje čtyři vodíkové jednotky do Švédska. Na základě těchto úspěšných jednorázových zakázek se obě společnosti rozhodly posunout svou spolupráci na úroveň dlouhodobé rámcové smlouvy.

Společnost 2JCP se tak stala předním evropským integrátorem a výrobcem vodíkových elektrolyzérů. **Arnd Hirschberg, Chief Procurement Officer, Business Area Transformation of Industry**, ze společnosti Siemens Energy ke spolupráci říká: „Výběr společnosti 2JCP jako jednoho z našich hlavních integrátorů vodíkových elektrolyzérů je výsledkem jejich vynikající kvality a spolehlivosti, kterou prokázali v předchozích projektech. Se společností 2JCP máme stabilního a solidního partnera v oblasti integrace, který nám pomáhá uspět na rychle se rozvíjejícím, avšak velmi náročném trhu vodíkových technologií.“

Toto partnerství významně posiluje pozici společnosti 2JCP jako klíčového hráče v oblasti integrace vodíkových technologií v Evropě.



ORLEN Unipetrol v Litvínově spustil výrobu bezprašných stabilizačních směsí

Tisková zpráva

Skupina ORLEN Unipetrol pokračuje v modernizaci a zvyšování efektivity svých výrobních technologií. V rámci svého závazku k inovacím a udržitelné výrobě společnost v litvínovském výrobním závodě zahájila provoz zcela nové jednotky na výrobu bezprašných stabilizačních směsí. Investice ve výši 225 milionů korun představuje významné zefektivnění v oblasti výroby polyethylenu a polypropylenu. Bezprašná stabilizační směs je směsí několika stabilizátorů dodávaných v práškové formě do jednotné bezprašné formy pelet, díky které dojde k vylepšení efektivity výrobního procesu a zvýšení kvality konečného produktu.

Výrobní jednotka bezprašných stabilizačních směsí disponuje dvěma výrobními linkami s celkovou kapacitou 3000 tun ročně, což znamená sedminásobné zvýšení výrobní kapacity bezprašných směsí. Spuštění vlastní výroby bezprašných stabilizačních směsí zvýší efektivitu výroby a udržuje receptury aditiv pod interní kontrolou.

„Modernizace naší výroby a přechod na vlastní výrobu bezprašných směsí nejenže přináší významné snížení našich výrobních nákladů, ale také nám umožňuje rychleji a efektivněji reagovat na potřeby trhu a požadavky našich zákazníků. Jde o důležitý milník v naší strategii udržitelného rozvoje a inovace,“ vysvětluje **Tomáš Herink, člen představenstva skupiny ORLEN Unipetrol**, a dodává: *„Díky nové výrobě navíc disponujeme unikátním know-how a technologií, která nám umožňuje vyrábět vysoce kvalitní produkty s přesnějším dávkováním a bez zbytečného odpadu. Interní výroba bezprašných směsí nám navíc přináší nezávislost na externích dodavatelích, což zvyšuje naši odolnost vůči tržním výkyvům a současně přináší možnost oslovit nové zákazníky, kterým můžeme nabídnout přebytek tohoto produktu z vlastní produkce.“*



Projekt výroby bezprašných stabilizačních směsí vznikl ve spolupráci s výzkumným a vývojovým centrem ORLEN Polymer Institute Brno, který se dlouhodobě a úspěšně podílí na vývoji specializovaných aditivačních receptur pro plastové produkty. Kromě zajištění vysoké kvality finálních produktů tento přístup zaručuje, že manipulace s materiálem bude bezprašná, což vede k výrazné úspoře nákladů a zlepšení bezpečnosti práce.

ORLEN Unipetrol, který je v regionu předním výrobcem polypropylenu (PP) a vysokohustotního polyethylenu (HDPE), bude díky nové výrobní jednotce schopen plně pokrýt své potřeby při výrobě polyolefinů, a významně tak zlepšit kvalitu svých HDPE a PP tříd. Díky této investici může společnost rychle reagovat na tržní výzvy a nabízet produkty, které přesně vyhovují specifikacím a požadavkům svých zákazníků. Nová jednotka na výrobu bezprašných stabilizačních směsí představuje také významný krok směrem k dekarbonizaci činnosti skupiny ORLEN Unipetrol v souladu se strategickým cílem udržitelného rozvoje a dosažení emisní neutrality nejpozději do roku 2050.

Skupina tyto produkty nabízí pod obchodními názvy HDPE LITEN a PP MOSTEN. HDPE LITEN lze díky svému nepolárnímu charakteru s vysokou chemickou odolností využít např. při výrobě průmyslových komponent či stavebních dílů. PP MOSTEN, který je vysoce pevný, tvrdý a odolný proti oděru, je vhodný při výrobě nejrůznějšího spotřebního zboží, vláken a netkaných textilií či pro automobilový průmysl.

Osobní zprávy



K osmdesátinám prof. Jana Třísky

Běh času nezastavíš... Je to neuvěřitelné, ale je tomu přesně deset let, kdy mohli čtenáři na stránkách tohoto časopisu (Chem. Listy 108, 721 (2014)) číst krátký medailonek mapující životní i profesní dráhu našeho milého, tehdy sedmdesátiletého, nicméně dodnes neobyčejně vitálního kolegy prof. Ing. Jana Třísky, CSc.

Náš milý jubilant spatřil světlo světa v jihočeské Třeboni 12. července 1944. Po absolvování základního a středoškolského stupně vzdělání jej zájem o přírodní vědu dovedl ke studiu na Fakultě technologie paliv a vody pražské VŠCHT v letech 1963 až 1968. Čerstvý inženýr pak setrval na zmíněné fakultě dalších 19 let; nejprve jako aspirant a po získání hodnosti kandidáta věd v roce 1973

jako vědecký pracovník. Objektem jeho zájmu byla chemie adamantanu a dalších uhlovodíků, ale podílel se i na vývoji křemenných kapilárních kolon pro plynovou chromatografii. V roce 1987 přešel do nově budovaných Společných laboratoří ČSAV v Českých Budějovicích, kde působil jako zástupce ředitele a vedoucí Laboratoře analytické chemie, zaměřené na analýzu přírodních látek a kontaminantů pomocí separačních metod s hmotnostně spektrometrickou detekcí. V turbulentním období po roce 1989 prošla laboratoř pod jeho vedením řadou reorganizací a transformací a v současnosti je pod názvem Laboratoř metabolomiky a izotopových analýz součástí Ústavu výzkumu globální změny AV ČR.

Významné je i jubilatovo pedagogické působení, které se datuje od založení Jihočeské univerzity v roce 1991. Po prvotním působení na Zemědělské a poté Biologické fakultě JU přednáší v současnosti na Přírodovědecké fakultě JU předměty z oblasti analytické chemie životního prostředí. S pedagogickou kariérou souvisí i jeho habilitace na VŠCHT v oboru analytické chemie roku 1998 a profesura na Přírodovědecké fakultě MU v oboru environmentální chemie v roce 2012. K profesnímu rozvoji jubilanta významně přispěly i zahraniční stáže v Německu, USA a Kanadě.

Je třeba uvést i jeden významný faktor, který mu dává elán a chuť do dalšího vědeckého působení, a tím je rodinné zázemí. K jeho duševní svěžesti významně přispívají jeho tři vnoučky, ve výborné fyzické kondici jej udržuje jeho záliba v poznávání krás jihočeské krajiny pěšky, na kole i na běžkách.

Co se tedy změnilo za posledních 10 let? Při pohledu na nyní již čerstvého osmdesátiníka prof. Třísku by se snad dalo i říci, že vlastně nic – zůstala stíhlá postava, svižný krok, jiskra v oku i funkce vedoucího Laboratoře metabolomiky a izotopových analýz. Setrvává i neutuchající zájem o obor analytické chemie, o nové metodické postupy či o inovativní vědecká řešení v oblasti studia cenných biologicky aktivních látek a jejich praktického využití v potravinářském průmyslu, farmacii nebo při biologické ochraně rostlin. Databáze Web of Science tak uvádí více než dvě desítky nových vědeckých článků, na kterých se prof. Tříška v posledních deseti letech autorsky podílel.

Kromě tohoto výčtu je jeho jméno spojeno s řadou patentů a užitečných vzorů, které se více či méně dotýkají každého z nás. Vzpomeňme alespoň ty, které se věnují obohacení nápojů a potravinových doplňků o celou řadu látek s antioxidačními účinky, látek s protizánětlivými či dokonce protirakovinnými účinky. Snad právě i díky studiu cykloastragenolu a dalších produktů fenylopropanoidové dráhy rostlin se Honzovi daří tak skvěle zvládat všechny životní nástrahy, odolávat jak fyzickým, tak i psychickým stresům a zachovávat si mladistvý životní elán.

Vážený pane profesore, milý Honzo, za všechny Ti tak do dalších let přejeme spoustu nových vědeckých nápadů, pevné zdraví, dobrou mysl a především radost z každého nového dne!

Otmár Urban, Josef Čáslavský a Naděžda Vrchotová



Významné životní jubileum prof. Jiřího „Art“ Janaty

Profesor Jiří Janata se 12. 7. 2024 dožil 85 let. Protože patří k celosvětově nejznámějším absolventům naší Katedry analytické chemie na PřF UK v Praze, jejíž sté výročí si připomínáme v tomto začínajícím akademickém roce 2024/2025, je jistě na místě věnovat tomuto jubileu poněkud větší pozornost. Významným důvodem je i skutečnost, že první z autorů tohoto článku již více než 55 let sedí u stolu, který je po celém světě znám tím, že u něj Jirka coby tehdejší „řádný vědecký aspirant“ hrával svůj oblíbený mariáš. Navzdory tomu Jirku řada lidí, kteří ho neznali osobně, považovali kvůli jeho jménu za Japonce zejména v době, kdy jím vyvinuté CHEMFETY představovaly bezesporu špičku v tehdejší elektroanalytické chemii.

V roce 2009, při příležitosti jeho sedmdesátin, uspořádala The Electrochemical Society v San Franciscu sympóziu, na kterém Jiří Janata přednesl hodinovou zahajovací přednášku shrnující jeho životní dráhu. Text této přednášky potom vydala VŠCHT Praha v roce 2011 jako brožuru s názvem *Dr. Chemfet* (v češtině ISBN 978-80-7080-762-0, v angličtině ISBN 978-80-7080-763-7) – tento text jsme považovali za nejvhodnější zdroj, ze kterého jsme použili následující úryvky. Každou kapitolu svého života Jirka doplnil „souhrnem“, který vkládáme do textu.

Narodil jsem se v Poděbradech, malém lázeňském městečku, které bylo téměř úplně ušetřeno „půvabů“ druhé světové války. Rodiče mi dali jméno Jiří... a vůbec přitom neuvážili, jaké problémy mi později v životě toto staré a krásné české jméno způsobí, protože problematickou hlásku Ř nemají zřejmě správně vyslovit pouze rodilí Češi. To je také důvod, proč jsem v anglicky mluvícím světě nahradil své křestní jméno Jiří přezdívkou Art. Bylo to původně mé krycí jméno z univerzitních dob, kdy jsme jako studenti hrávali lícitovaný mariáš.

Narodil jsem se v Poděbradech, malém lázeňském městečku, které bylo téměř úplně ušetřeno „půvabů“ druhé světové války. Rodiče mi dali jméno Jiří... a vůbec přitom neuvážili, jaké problémy mi později v životě toto staré a krásné české jméno způsobí, protože problematickou hlásku Ř nemají zřejmě správně vyslovit pouze rodilí Češi. To je také důvod, proč jsem v anglicky mluvícím světě nahradil své křestní jméno Jiří přezdívkou Art. Bylo to původně mé krycí jméno z univerzitních dob, kdy jsme jako studenti hrávali lícitovaný mariáš.

Ve formativních letech své školní docházky jsem se naučil milovat přírodu a učit se od ní; být pravdomluvný; vědět, že umění, filozofie a věda patří k sobě.

V roce 1956 jsem byl přijat na Přírodovědeckou fakultu Karlovy univerzity... Na konci prvního ročníku jsem také začal pracovat na svém prvním studentském projektu na Katedře analytické chemie pod vedením profesora Jaroslava Zýky... Po absolvování školy a krátké vojenské službě jsem se na Katedru analytické chemie vrátil na dočasné místo jako asistent... a po skončení aspirantury jsem získal postdoktorské místo v laboratoři profesora Harry B. Marka v Ann Arbor v Michiganu.

V této době jsem se naučil: lícitovaný mariáš; analogové výpočty; respekt ke svým učitelům; vzrušení objevu.

Pobyt v Harryho skupině byl skvělou příležitostí poznat americký životní styl, a to nejen v akademickém životě. Když můj postdoktorský pobyt po dvou letech skončil, na den přesně, mě

Harry propustil. ... Získal jsem místo v Imperial Chemical Industries Petrochemicals & Polymer Laboratory ve městě Runcorn v hrabství Cheshire. Anglie byla pro mou mladou rodinu výbornou volbou a zůstali jsme tam téměř osm let. Získali jsme tak mnoho skvělých přátel a byli jsme zde velmi šťastni.

Mým úkolem v ICI bylo vyvinout a zavést nové analytické metody. V analytické laboratoři se sledoval obsah kovů, především přechodných. Zavedením atomové absorpční spektroskopie, která v roce 1968 byla stále ještě relativní novinkou, se produktivita laboratoře zvýšila mnohanásobně a podobně použití fluoridové selektivní elektrody zrychlilo jinak únavné a zdlouhavé stanovení fluoridů. Dostal jsem také nápad, jak měřit extrémní hodnoty acidity a alkality s použitím mé milované rtuťové kapkové elektrody jako referentní... například v koncentrovaných roztocích solí, kyselin či zásad nebo v prostředí nevodných organických rozpouštědel.

V ICI jsem se naučil, že neexistuje něco jako nezajímavý vědecký problém; že kreativita je základ všeho, ale příliš mnoho jí může škodit; že používat kreativitu jako zbraň proti neschopnému vedení je zcela na místě.

V roce 1971 mi přítel Josef Michl navrhl, abych na fakultě univerzity v Salt Lake City strávil svůj sabatikal; učil jsem tam analytickou chemii pro nižší ročníky a ve vyšších pokročilou elektrochemii. Tehdy si pracovníci z oddělení elektroinženýrství nedovedli vysvětlit potenciometrické měření pH s tranzistorem řízeným polem bez použití referentní elektrody. Začali jsme ... připravovat vlastní tranzistory a pokrývat je různými iontově selektivními membránami a enzymy. Tak se zrodil chemicky sensitivní tranzistor řízený polem – Chemically Sensitive Field-Effect Transistor, CHEMFET. Následujících patnáct let v Salt Lake City lze popsat jedinečně jako vědeckou bonanzu. Vytvořili jsme obdobu každého myslitelného makroskopického potenciometrického senzoru s použitím tranzistoru řízeného polem (FET). Využili jsme také jedinečné vlastnosti dané přímým spojením chemicky selektivního materiálu s izolátorem v bráně tranzistoru. Tak jsme prozkoumali jak přímé analytické vlastnosti, tak fyzikálně chemické principy nového čidla.

Pak přišel památný rok 1989 a přinesl i mou první krizi středního věku – uvědomil jsem si, že je čas jít jinak. Akademický život mě začal unavovat, a tak když o mě projevil zájem lidé z Battelle Memorial Institute a nabídli mi místo zástupce ředitele v Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL) v Pacific Northwest Laboratory (PNL) v Richlandu ve státě Washington, nabídku jsem přijal. A tak jsem se přestěhoval z krajiny nejkrásnějších hor a pískovcových skal v Utahu do nejpustšího a nejméně pohostinného pouštního zákoutí státu Washington, na okraj největšího nukleárního smetišťe v USA. Měli jsme od základů vytvořit nový výzkumný ústav Department of Energy (DOE), který měl za úkol ... vyřešit problém vysoce radioaktivního odpadu vzniklého při výrobě plutonia – a to byla vzrušující šance!

V Hanfordu jsem ale pokračoval i ve své výzkumné činnosti, ... s projektem chemických sensorů, ... který se stal poslední a neúspěšnější kapitolou v mém příběhu CHEMFET. Projekt začal koncem osmdesátých let v Utahu a pokračuje v mé laboratoři dodnes. Našli jsme a experimentálně potvrdili vztah mezi parciálním tlakem donor/akceptorového plynu a výstupní funkcí organického polovodiče.

Už dříve jsem poznal, že v jakémkoliv úkolu jsou ze všeho nejdůležitější lidé. Této filozofie jsem se držel jak ve výzkumu, tak při vedení své skupiny v PNL. Rychle jsem si uvědomil, že skutečným úkolem manažera je chránit své lidi a vytvořit jim co nejlepší podmínky pro práci. To jsem dělal a má skupina se mi za to odvděčila loajalitou a přátelstvím.

Také jsem ale dospěl k přesvědčení, že chci-li si zachovat svoji vědeckou úroveň, musím odejít. Rozhodně nelituji těch šesti let, která jsem v Richlandu strávil. Naučil jsem se tam mnoho z chemie i z fyziky a především jsem poznal, že vědci musí být odpovědní za výsledky své práce. Také jsem mohl v jiné perspektivě posoudit rozsah environmentálních škod způsobených studenou válkou.

V Hanfordu jsem se naučil, že prvním a přednostním úkolem vedoucího je chránit své lidi a usadňovat jim práci, že vědci musí uznat svou odpovědnost za odkaz studené války a že vývoj civilního využití jaderné energie je jedinou cestou vpřed.

Takže jsem se vrátil do akademické sféry a přijal jsem nabídnuté místo na Georgia Institute of Technology v Atlantě v Georgii. Umožnilo mi to vrátit se k vědecké práci, ale těžší bylo přepnout mozek z manažerského způsobu uvažování na vědecký. Zase jsem učil pokročilý kurs Chemické sensory, obvyklé spektrum tradičních analytických přednášek a především nový pokročilý kurs Energy and Environment. Byla to v podstatě radiochemie a nukleární chemie s dopadem na člověka a prostředí. Na toto téma jsem v roce 1995 spolu s prof. Standou Heřmánkem z Řeže zorganizoval první Gordon Research Conference v Průhoncích u Prahy. Úhelným kamenem mého bádání se stala chemická elektronika a výzkum se rychle rozrostl z čistě analytického zkoumání sensorů na obecnou organickou elektroniku.

Tolik tedy úryvky z knihy *Dr. Chemfet*. (Pro event. zájemce může Katedra analytické chemie PŘF UK nabídnout několik málo zbývajících výtisků v češtině nebo v angličtině; na vyžádání je dostupná i elektronická verze.)

Jedním z Jirkových současných projektů je příprava, charakterizace a využití kvantovaných materiálů. Jsou to organické polovodiče, jako je polyanilin, do kterého jsou usazeny jednotlivé atomy zlata nebo palladia. Je to nový druh katalyzátoru s přesně definovanými katalytickými vlastnostmi.

Kromě výše uvedených skutečností a vynikající vědecké kariéry je Jirka i příjemný člověk a dobrý kamarád, se kterým je radost zajít na pívko a popovídat si o čemkoliv. A tak máme jediné přání, aby těchto chviliek, posezení i popovídání bylo i v budoucích letech co nejvíce.

Takže Jirko, všechno nejlepší k Tvému životnímu jubileu a hlavně to zdravíčko – to Ti jménem spousty Tvých kamarádů a obdivovatelů ve Tvé rodné zemi přejí

*Jiří Barek, Katedra analytické chemie PŘF UK
Eva Juláková, Vydavatelství VŠCHT*



Profesor Jiří Barek 75

Roky utíkají, ve stáří záhadně rychleji než v mládí, a významný český analytický chemik profesor Jiří Barek se v říjnu dožívá 75 let. Je pouze o 25 let mladší než Katedra analytické chemie PřF UK, která v letošním roce slaví jedno století svojí samostatné existence. Na tomto pracovišti prof. Barek strávil, od studentských let, celý svůj dosavadní profesní život. Před pěti lety, k sedmdesátinám prof. Barka, byla v Chemických listech uveřejněna řada oslavných článků, kde bylo řečeno téměř vše k životě oslavence (Chem. Listy 113, 635 (2019)), a tak zbývá rekapitulovat jen dalších 5 let jeho plodného života. Významné celosvětové události nedávné minulosti (covidová pandemie) a současnosti (válka na Ukrajině) ovlivnily a ovlivňují život nás všech. Prof. Barek musel načas přerušit svoje oblíbené cestovatelské aktivity a zahraniční spolupráce, ke kterým se ale postupně vrací. Stále je aktivním redaktorem Chemických listů a předsedou Odborné skupiny analytické chemie České společnosti chemické. V roce 2022 byl vyznamenán Hanušovou pamětní medailí, která je udělována významným domácím a zahraničním vědeckým pracovníkům v chemických oborech k ocenění jejich odborné a pedagogické činnosti.

Po odborné a organizační stránce je prof. Barek stále velmi aktivní a jeho nadšení pro věc, neutuchající elán a šíří jeho aktivit by mu mohli závidět i leckterí o několik desetiletí mladší kolegové. Jen namátkou zde lze zmínit jeho 78 publikací z let 2019–2024 uvedených v databázi Web of Science, rozsáhlou práci na aktualizaci nomenklatury IUPAC (Terminology of Electrochemical Methods of Analysis) v rámci „Divize V“ této organizace, aktivity v rámci Evropské chemické společnosti EuChemS (Divize analytické chemie, pracovní skupina Elektroanalytická chemie) a evropských organizací European Chemistry Thematic Network Association (ECTNA) a European Chemistry and Chemical Engineering Education Network (EC2E2N), členství v organizačních výborech řady mezinárodních konferencí (včetně mnoha přednesených pozvaných přednášek) a pořádání každoročních soutěží Cena Karla Štulíka a Cena Metrohm. Tím, že pravidelně o všech svých aktivitách informuje i na stránkách Bulletinu Asociace českých chemických společností, tak jej lze bez nadsázky považovat za jednoho z největších a nejčastějších přispěvatelů do rozličných rubrik tohoto periodika.

Rád také tráví čas na svojí chatě na Sázavě, kam letos v létě pozval redakční kruh Chemických listů k výjezdnímu zasedání, a stále mu chutná pivo všech značek. Za přátele Jiřímu přejeme ještě dlouhá léta a neutuchající elán jak do práce, tak do života. A věříme, že si se zájmem a s potěchou přečte hned několik vynikajících a tematicky rozmanitých (elektro)analytických příspěvků v tomto a příštím vydání Chemických listů, které jsou jeho osobě, jeho celoživotnímu dílu a jeho životnímu jubileu věnované.

Bohumil Kratochvíl a Vlastimil Vyskočil



Profesor RNDr. Dr. David Sýkora oslavil 60. narozeniny

V září letošního roku oslavil 60. narozeniny prof. RNDr. Dr. David Sýkora, jehož jméno je již více než 35 let neodmyslitelně spjato s rozvojem separačních metod v analytické, medicíně, biomedicíně a forenzní chemii a který již téměř 25 let působí na Ústavu analytické chemie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

Zprvu vystudoval obor Jaderná chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, kde v roce 1987 získal titul RNDr. V letech 1992–1997 pak následovalo doktorské studium se zaměřením na analytickou chemii na Fakultě chemicko-inženýrské VŠCHT Praha, kde získal titul Dr. V roce 2011 obhájil habilitační práci a v roce 2023 ukončil jmenovací řízení. Od roku 2023 působí na VŠCHT jako profesor v oboru analytické chemie. Je zde také dlouholetým vedoucím výzkumné skupiny separačních metod. Jeho profesní kariéra však nebyla vždy spjata jen s VŠCHT. Působil také v komerční sféře – nejprve jako aplikační specialista v oblasti HPLC ve společnosti Tessek (1988–1994) a následně ve společnosti Quinta-Analytica (1999–2000). Svou vášeň pro separační metody rozvíjel také během postdoktorského pobytu v laboratořích prof. J. M. J. Frécheta a prof. F. Švece na University of California, Berkeley (Kalifornie, USA, 1998–1999), kde významnou měrou přispěl k vývoji monolitických stacionárních fází a kolon pro kapalinovou chromatografii, bez nichž si dnes již jen stěží umíme představit realizaci mnohých separačních experimentů. Výčet vědecko-výzkumných aktivit profesora Sýkory je však mnohem rozsáhlejší a mnohdy orientovaný praktickým směrem. Jednou z takových oblastí je účast na výzkumu spojeném s methanolovou aférou v ČR, kdy mu bylo jako spoluřešiteli grantu „Neurodegenerativní procesy u pacientů exponovaných methanolem: prospektivní studie po hromadné otravě methanolem v České republice v roce 2012“ uděleno „Čestné uznání ministra zdravotnictví ČR za zdravotnický výzkum a vývoj pro rok 2020“ za mimořádné výsledky dosažené v projektu aplikovaného zdravotnického výzkumu. Nemalou část své neutuchající energie věnuje také řešení projektů zaměřených na vývoj a charakterizaci nových antimikrobiálních látek a peptidových léčiv.

Profesoru Sýkorovi jsme vděční též za jeho četné pedagogické aktivity, kromě rozsáhlé výuky ve všech stupních studia je zde možno zdůraznit i jeho příkladnou péči jako garanta o rozvoj velmi úspěšného bakalářského studijního programu Analytická a forenzní chemie na Fakultě chemicko-inženýrské VŠCHT Praha.

V rámci své skupiny vychoval více než 60 absolventů (zde jistě stojí za zmínku těsná korelace mezi tímto parametrem a věkem jubilanta), z nichž mnozí vyrostli v úspěšné odborníky nejen v akademické sféře, ale též v renomovaných společnostech.

Za zmínku stojí i mimořádné aktivity prof. Sýkory v České společnosti chemické a v její Odborné skupině

analytické chemie zejména v oblasti organizace student-ských konferencí a seminářů.

Většina z nás, kteří známe Davida, dobře ví, že profesor Sýkora je velmi slušný člověk, který není schopen jak v soukromém, tak v profesním životě jakýchkoliv podrazů, a s tím koresponduje jeho všeobecný respekt u kolegů doma i v zahraničí.

Milý Davide, k Tvému životnímu jubileu Ti přeju především pevné zdraví a mnoho elánu do dalších let! Ať vždy najdeš čas na svou vášeň – turistické a cyklistické výpravy – a ať je Tvá činnost i nadále inspirací nejen pro studenty, ale i všechny v Tvém okolí.

Vladimír Setnička, Štěpán Urban a Jiří Barek

Život jako příležitost pomáhat

V pětáosmdesáti letech zemřel letos na jaře jeden z nejuznávanějších vědců své doby, velký přítel Ústavu organické chemie a biochemie, prof. Josef Michl. Zanechal za sebou trvalý otisk ve vědeckém světě a také vzpomínku na člověka, který se nestaral jen o vlastní kariéru, ale taky o to, aby uspěli i ti ostatní.

Příběh Josefa Michla začal v roce 1939, pouhé tři dny před tím, než Prahu obsadila vojska nacistického Německa. Přestože žil v protektorátu a pak ani po komunistickém puči neměla rodina jednoduchý, už od začátku díky podpoře rodičů a dobrých učitelů vynikl jeho talent v přírodních oborech a Josef Michl se vcelku přirozeně ocitl na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, kde vystudoval chemii. Ve svém vlastním životopise chválí mentory, jejichž rukama jako začínající akademik prošel. Mezi lidi, kteří budoucího vědce zásadně ovlivnili, patří i výjimečná osobnost kvantové chemie, pozdější předseda Akademie věd Rudolf Zahradník, který vedl Michlova disertační práci. Doktorát obdržel Josef Michl v roce 1965.

Známy byl jeho výjimečný talent na jazyky. Dohovořil se bez problémů víc než deseti z nich, což mu umožnilo čerpat zkušenosti v různých koutech světa. Působil na několika univerzitách ve Spojených státech amerických. Po krátkém návratu do Československa odjel v roce 1968 na letní školu kvantové chemie do Norska, z níž se po okupaci Československa vojsky Varšavské smlouvy v srpnu 1968 už nevrátil. Následně působil v Dánsku, Salt Lake City či Austinu. V roce 1991 se přesunul na Coloradskou univerzitu v Boulderu, kde vedl vlastní výzkumnou skupinu. Svůj tým postavil po pádu totalitního režimu i v pražském ÚOCHB, kde v roce 2009 získal také prestižní ERC Advanced grant. Na výzkumných projektech se podílel do poslední chvíle. O výjimečnosti jeho vědecké práce svědčí i fakt, že se jeho článek „*Porphene and porphite as porphyrin analogs of graphene and graphite*“ uveřejněný v Nature Communications zařadil mezi Nejvýznamnější publikace ÚOCHB roku 2023.

Josef Michl se proslavil hlavně svými příspěvky k teorii a aplikaci fotochemie organických sloučenin. Byl

průkopníkem ve výzkumu singletového rozpadu. To je důležitý proces, při němž excitovaný stav molekuly vytváří dva tripletové stavy, což posiluje účinnost solárních článků a dalších fotoaktivních zařízení. Jeho příspěvek k vývoji efektivnějších fotovoltaických materiálů je stále velmi aktuální.

Josef Michl posouval hranice chemického inženýrství. Významná je jeho stopa ve výzkumu na poli syntézy nových organických materiálů využitelných pro různé aplikace. Od už zmíněné fotovoltaiky až po optoelektroniku. Pracoval v oboru molekulární elektroniky a snažil se vytvářet molekulární komponenty pro elektronické obvody s cílem vyvíjet účinnější elektronická zařízení. Pomáhal tak stavět základy v současnosti tolik populárních nanotechnologií. Zásadně přispěl k teorii kvazičástic a molekulárních modelů, které pomáhají vysvětlit a předpovídat chování složitých molekulárních systémů. Právě na jeho práci navazuje následný výzkum v organické chemii a materiálových vědách.

Josef Michl proto naprosto zaslouženě získal během života řadu prestižních mezinárodních i českých ocenění, například Cenu Alexandra von Humboldta v roce 1980, Schrödingerovu medaili v roce 1993, Hammondovu cenu v roce 2015 nebo Cenu Neuron za přínos světové vědě v roce 2016. V roce 1986 se stal členem Národní akademie věd USA a dva roky nato i členem Mezinárodní akademie kvantově-molekulárních věd, které v letech 2012 až 2018 předsedal. Od roku 1995 patřil též do Učené společnosti ČR. V roce 1999 byl zvolen do Americké akademie umění a věd. Celkem napsal víc než 600 vědeckých prací a je autorem několika knih a patentů. Josefu Michlovi ale nebylo blízko, aby se staral jen o svou vlastní kariéru. Aktivně se věnoval i vědecké diplomacii a má obrovskou zásluhu na tom, že se česká věda postupně dostala mezi světovou špičku.

ÚOCHB díky jeho mezinárodním kontaktům navázal spolupráci s mnoha zahraničními univerzitami a výzkumnými institucemi. Ústav se tak stal součástí mezinárodní vědecké sítě a sdílených projektů, což významně přispělo k jeho reputaci a kvalitě výzkumných výsledků. V roli mentora ovlivnil profesor Michl v ÚOCHB řadu mladých vědců, a to i díky tomu, jak dobře dokázal zprostředkovat pokročilé znalosti z kvantové chemie a molekulárního modelování. Právě v oboru molekulární elektroniky a taky fotochemie se vliv Josefa Michla v ústavu promítl nejvíc.

V oblasti molekulárních strojů se může dlouhodobou spoluprací pochlubit vedoucí stejnojmenné vědecké skupiny, Jiří Kaleta. Tomáš Slanina zase úspěšně navázal na zkoumání ikonické molekuly azulenu. Josef Michl rozluštil před půl stoletím otázku, proč je modrá, ačkoliv by být neměla, a Tomáš Slanina s kolegy nedávno přesvědčivě popsali, proč drobná molekula azulenu porušuje takřka univerzální Kashovo pravidlo.

Rozsáhlá je také filantropická činnost Josefa Michla. Velkorýsý finanční dar poskytl například své domovské Coloradské univerzitě. Mimo to prostřednictvím vlastní nadace podpořil vznik ceny, která nese jeho jméno a Americká chemická společnost ji předává vybraným vědcům

a vědkyním za úspěchy v základním výzkumu v oblasti organické nebo anorganické fotochemie a fotofyziky. Dary nešetřil prof. Michl ani v Česku. Sto tisíc dolarů věnoval Přírodovědecké fakultě UK jako poděkování za prvotřídní vzdělání. Tyto peníze umožnily vznik Nadačního fondu PFF UK, který různými způsoby podporuje nadané studentky a studenty. Stejnou částku získala také Učená společnost, která díky tomu vytvořila cenu Jiřiny Michlové určenou doktorandům.

Lidé, kteří se s Josefem Michlem setkali, na něj vzpomínají jako na laskavého člověka s výtečným smyslem pro humor, který i do města vyrážel málokdy jinak než v oblíbených turistických botách, v nichž pokořil nejedno pohoří. Neúnavně zdolával nejen hory, ale i hranice tradičních vědeckých disciplín, když se vydával za obzor stávajícího poznání. Jeho život skončil náhle letos v květnu tam, kde začal, v Praze. Proč se do své rodné země stále vracel, i když mohl působit v jakékoli světoznámé vědecké instituci? Nechme zaznít jeho vlastní slova z jednoho z nedávných rozhovorů: „*Velkou roli sehrály sentimentální důvody. Tady jsem vyrostl a moji rodiče i zdejší učitelé mi dali do vínku skvělý začátek. Teď se možná naskýtá příležitost něco z toho vrátit zdejším mladým lidem.*“ A za to patří Josefu Michlovi velký dík.

Veronika Sedláčková



Vzpomínka na Jaroslava Juláka (* 3. 9. 1944, † 21. 8. 2024)

Dne 21. srpna nás opustil chemik a mikrobiolog, výborný pedagog, záněcný vědec, ale především skvělý člověk, doc. RNDr. Jaroslav Julák, CSc. Jaroslav po maturitě na jedenáctiletce nastoupil v roce 1961 ke studiu chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy. Již během studií pracoval jako vědecká pomocná síla v Ústavu fyziky pevných látek ČSAV. Po absolvování studia v oboru anorganická chemie a roční základní vojenské službě byl přijat do interní vědecké aspirantury na Katedru anorganické chemie PFF UK. Jeho práce se týkala přípravy a měření magnetické susceptibilitu sloučenin šestimocného jodu. O těchto sloučeninách nebylo tehdy známo téměř nic, takže se potýkal s velmi náročnými syntézami. Dalším problémem bylo, že v té době na katedře nebyly magnetické váhy, na kterých by mohla být ona měření prováděna. I zde prokázal Jaroslav mimořádnou vynalézavost i vytrvalost, spolu s vahařem panem Hynkem postavili robustní měřicí zařízení, na kterém členové katedry měřili ještě mnoho let po jeho odchodu z katedry.

Po úspěšném skončení aspirantury v roce 1971 stál Jaroslav před otázkou, co dál. Šťastnou náhodou se seznámil s docentem Milanem Márou z Ústavu lékařské mikrobiologie 1. lékařské fakulty UK, který v té době sháněl chemika schopného pracovat na studiu lipidické části toxinu bakterie *Listeria monocytogenes*. I toto bylo pro Jaroslava

zcela nové pole působnosti, jak z teoretického, tak praktického hlediska. Velmi brzy zvládl metodiku izolace methyl-esterů mastných kyselin i jejich analýzy pomocí kapilární plynové chromatografie, později i hmotnostní spektrometrie. Významně se podílel na studiu imunomodulačních vlastností bakterie *Corynebacterium parvum* završeném výrobou humánní vakcíny.

Postupně se zapojil do pedagogických aktivit Ústavu lékařské mikrobiologie, který byl v té době prestižním pracovištěm pod vedením nestora československé mikrobiologie prof. Františka Patočky a později pod vedením další významné osobnosti československé mikrobiologie a imunologie, prof. Ctirada Johna. Jako odborný asistent Jaroslav organizoval pro mediky mikrobiologická praktika a klinickou mikrobiologii posléze i přednášel a zkoušel. I když, jako vystudovaný anorganický chemik, si musel osvojit hodně nového z jiného oboru, stala se mikrobiologie jeho koníčkem a rád o ní vyprávěl. Jak říkal: „*Nic zvláštního, už Pasteurovi přezdívali chemiatr.*“

V roce 1998 se habilitoval na 1. LF UK, tématem jeho habilitační přednášky byla „Charakterizace bakterií metodami instrumentální chemické analýzy“.

Za svého působení vzdělal generaci mediků a mediců, kteří dodnes vzpomínají, jak je motivoval k mikrobiologii. Později, když už musel častěji navštěvovat různá zdravotnická zařízení, s radostí vyprávěl, jak se k němu mladé lékařky hlásily: „*Pane docente, Vy jste nás učil, i jsem byla Vámi zkoušená.*“

Jaroslav byl i publikačně velmi zdatný, napsal pět učebnic z oboru mikrobiologie, přeložil několik knih z lékařských oborů i z anorganické chemie, je spoluautorem řady časopiseckých publikací mikrobiologických i chemických. Je autorem monografie „*Identifikace bakterií metodami instrumentální chemické analýzy*“, kterou vydalo nakladatelství Karolinum v roce 1996. Je i spoluautorem tří patentů týkajících se imunostimulační vakcíny *Propionibacterium acnes*.

Za zmínku stojí i jeho popularizační činnost. Spolupracoval s Českým rozhlasem a jako dramaturg i komentátor vystupoval v řadě televizních pořadů, především v seriálu České televize „*Zázraky přírody*“, který byl vyslán v roce 2016.

Od roku 2020 spolupracoval s Elektrotechnickou fakultou ČVUT na možnosti využití nízkoteplotního plazmatu v mikrobiologii, medicíně nebo potravinářství pro potlačení růstu nežádoucích bakterií nebo plísní.

I po odchodu do penze chodil dále do Ústavu pracovat – až do 31. ledna 2023, kdy se mu stal těžký úraz. I potom částečně on-line spolupracoval do ledna 2024, kdy musel být hospitalizován.

S Jardou jsme se znali od příchodu na PFF UK v říjnu 1961, kde jsme začali studovat chemii. Velice brzo jsme se spřátelili a parta nám vydržela dodnes. Každoročně podnikáme několik společných akcí. Můžeme vzpomenout na naše „*horské anabáze*“, kdy jsme dělali túry po horách, doslova od Šumavy k Tatrám. A Jaroslav byl velice zdatný chodec, vždy patřil do „*prvního družstva*“, které došlo až na vrchol. Musíme zmínit i pravidelné zimní pobyty

v Dolní Malé Úpě v chatě ÚOCHB, kam jsme řadu let jezdili s našimi dětmi na zimní prázdniny. Každý den po večeři se děti sesedly ve společenské místnosti a zpívaly různé semaforové, trampské a jiné písničky. Přitom je Jarda na kytaru doprovázel. Ostatně hudba bylo jeho velkou zálibou, na začátku studia byl oporou muzikantské skupiny Record, se kterou jsme několikrát vystupovali po vesnicích na brigádě v papírně ve Štětí.

Spolu s manželkou Evou vychovali dvě dcery, Elišku a Blanku, a od nich se dočkali pěti vnuček a jednoho vnučka. Ti všichni jsou jejich radostí, štěstím i chloubou.

O víkendech, i přes celé léto, jezdili společně na domek v Toušicích, kde se Jarda věnoval další zálibě – hospodaření na zahradě. A nebyly mu cizí ani zednické práce při opravách domku.

Doc. Jaroslav Julák zanechává trvalý odkaz v mikrobiologii a nezapomenutelnou vzpomínku v srdcích své rodiny i v naší partě.

Jardo, díky za Tvé přátelství!
RIP.

*Za všechny spolupracovníky i kamarády
Tomáš Trnka a Petr Petráš*

Výročí a jubilea

Jubilanti v 1. čtvrtletí 2025

Uveřejněno se souhlasem jubilujících.

85

Mgr. Josef Patera, (25.1.), Slabce, okr. Rakovník

80

RNDr. Pavel Zachař, CSc., (2.1.), VŠCHT Praha
doc. Ing. Oldřich Hoffmann, CSc., (27.3.), Brno

75

Ing. Ivan Veselý, CSc., (5.3.), Neratovice
RNDr. Luděk Dohnal, (21.3.), Praha

70

Ing. Milan Jedlička, (25.1.), Praha
prof. Ing. Zbyněk Kobliha, CSc., (26.1.), Univerzita obrany, Vyškov
RNDr. Miroslav Procházka, CSc., (25.3.), Praha

65

PaeDr. Vladimír Sirotek, CSc., (18.2.), Západočeská univerzita, Plzeň

RNDr. Bohumil Kotlík, Ph.D., (2.3.), Státní zdravotní ústav, Praha

60

doc. Ing. Věra Schulzová, Ph.D., (26.1.), VŠCHT Praha
doc. Ing. Marek Doležal, Ph.D., (20.3.), VŠCHT Praha
prof. RNDr. Zuzana Bílková, Ph.D., (27.3.), Univerzita Pardubice

Srdečně blahopřejeme

Zemřelí členové Společnosti

prof. Ing. Antonín Klásek, DrSc., zemřel 23. června ve věku 83 let.

Ing. Jan Peška, CSc., zemřel 13. července ve věku nedožitých 92 let.

doc. RNDr. Jaroslav Julák, CSc., zemřel 21. srpna ve věku nedožitých 80 let.

Čest jejich památce

Jsme soukromá společnost, která se zabývá výzkumem, vývojem a výrobou katalyzátorů. Úzce spolupracujeme s průmyslovými partnery, univerzitami a výzkumnými ústavy po celém světě.

- Kanceláře v Praze
- Výzkum na mezinárodní úrovni
- Velkovýroba v Karlových Varech
- Moderní laboratoře v Kralupech nad Vltavou

Benefity

- Sickdays
- 5 týdnů dovolené
- Výkonnostní bonusy
- Flexibilní pracovní doba
- Týmové akce plně hrazené firmou
- Příspěvek na stravování, očkování, penzijní spoření

Hledáme

- R&D engineer
- Technolog výroby
- R&D projektový manažer
- Technický obchodní manažer



OBSAH**ÚVODNÍK**

Ohrožení nejstaršího českého chemického časopisu 505

J. Podešva

Poučení z krizového vývoje (II) 506

P. Drašar

REFERÁTY

Voltampérometrické stanovenie diazepam – komprehenzívny prehľad 507

S. Slašťanová, A. Kekeľáková, M. Haššo a E. Švorc

Chronopotenciometrická rozpouštěcí analýza proteinů a jejich interakcí 515

T. Staroňová a V. Ostatná

***Quo Vadis*, eliminační voltametrie?** 520

L. Trnková

Elektroanalýza s uhlíkovými pastovými 525

elektrodami: Ohlédnutí za vědecko-výzkumnými aktivitami elektroanalytické skupiny v Pardubicích

I. Švancara a M. Sýs

Prehľad stratégií využitia biouhlia pre elektrochemické senzory pripravené sieťotlačou 539

O. Sarakhman, E. Švorc a J. Labuda

CONTENTS**EDITORIAL**

The Oldest Czech Chemical Journal in Danger 505

J. Podešva

A Lesson from Crisis 506

P. Drašar

REVIEW ARTICLES

Voltammetric Determination of Diazepam – A Comprehensive Review 507

S. Slašťanová, A. Kekeľáková, M. Haššo, and E. Švorc

Chronopotentiometric Stripping Analysis of Proteins and Their Interactions 515

T. Staroňová and V. Ostatná

***Quo Vadis*, Elimination Voltammetry?** 520

L. Trnková

Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes: 525

A Look Behind the Scientific-Research Activities of the Electroanalytical Group in Pardubice

I. Švancara and M. Sýs

An Overview of Biochar Utilization Strategies for Screen-Printed Electrochemical Sensors 539

O. Sarakhman, E. Švorc, and J. Labuda

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Henry Eyring a Nobelova cena	551	Henry Eyring and the Nobel Prize	551
Z. Slanina		Z. Slanina	
30 let Responsible Care v České republice	553	30 Years of Responsible Care in the Czech Republic	553
T. Kudrna a I. Souček		T. Kudrna and I. Souček	
Centenium profesora Jaroslava Číhalíka	555	Centenary of Professor Jaroslav Číhalík	555
J. Barek, L. Porazilová a K. Nesměrák		J. Barek, L. Porazilová, and K. Nesměrák	
Ze života chemických společností	558	From the Chemical Societies	558
Odborná setkání	559	Meetings and Conferences	559
Akce v ČR a v zahraničí	563	Meetings Calendar	563
Recenze	563	Book Reviews	563
Evropský koutek	564	European Column	564
Zprávy	565	News	565
Osobní zprávy	567	Personal News	567
Výročí a jubilea	573	Anniversaries and Jubilees	573

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 118 (2024), čís./no. 10 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 148, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 134 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Rady vědeckých společností ČR, Akademie věd ČR, Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: V. Vyskočil • REDAKTORI/EDITORS: J. Barek, E. Benešová, P. Drašar, P. Holý, P. Chuchvalec, M. Jurásek, Z. Kolská, B. Kratochvíl, J. Masák, J. Podešva, P. Šmejkal; Bulletin: P. Drašar; Webové stránky: R. Liboska, V. Vyskočil • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTORI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA, ČR) • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: K. Bláha, L. Červený, E. Dibuszová, L. Grubhoffer, J. Hanika, Z. Havlas, M. Hof, Z. Hostomský, J. Káš, M. Koman, P. Konvalinka, J. Kotek, J. Koubek, J. Málek, P. Matějka, K. Melzoch, V. Pačes, M. Pospíšil, V. Růžička, P. Slaviček, I. Stibor, J. Zima, T. Zima • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného Lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel. +420 221 082 383, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: TG TISK s.r.o., 5. května 1010, 563 01 Lanškroun • SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 • Cena výtisku 180 Kč, roční plné předplatné 2024 (12 čísel) 1810 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 900 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 96 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 73 EUR (doručování via SCHS), 96 EUR + poštovné (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG • Pokyny pro autory najdete na <http://www.chemicke-listy.cz>, zkratky časopisů podle Chemical Abstract Service Source Index (viz <http://cassi.cas.org/search.jsp>) • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce (Světlem aktivovaný komplex ruthenia vázaný na DNA kvadruplex, McQuaid K. T. a spol.; <https://www.rcsb.org/structure/5ls8>): M. Štětina • Dáno do tisku 1.10.2024.

12. mezinárodní chemicko-technologická konference

DEKARBONIZACE ENERGETICKY NÁROČNÝCH ODVĚTVÍ - GREEN DEAL,

- Dekarbonizace - konverze a skladování energií, zachytávání uhlíku a jeho použití
- Inovativní způsoby výroby vodíku s využitím obnovitelných a udržitelných zdrojů energie
- Oběhové hospodářství

ORGANICKÁ TECHNOLOGIE, PETROCHEMIE, APLIKOVANÁ KATALÝZA A ORGANICKÁ TECHNOLOGIE

- Ropa, plyn, uhlí – alternativní suroviny, nové technologie, biorafinerie, paliva, biopaliva
- Petrochemie a organická technologie – alternativní suroviny, nové technologie, nové a rozhodující produkty včetně výroby polymerů
- Aplikovaná katalýza a organická technologie

BIOTECHNOLOGIE, TECHNOLOGIE CHEMICKÝCH SPECIALIT

- Biotechnologie a biorafinace
- Syntéza a výroba léčiv
- Polymery, kompozity

NOVÉ MATERIÁLY, ZDROJE ENERGIE, VODÍKOVÁ STRATEGIE, POKROČILÉ PROCESY A APARÁTY, TECHNOLOGIE PRO OCHRANU PROSTŘEDÍ

- Anorganická technologie
- Materiálové inženýrství (včetně moderních kovových biomateriálů pro lékařské účely)
- Procesní inženýrství
- Technologie pro ochranu prostředí

EKONOMIKA CHEMICKÉHO PRŮMYSLU

- Ekonomika chemického průmyslu v nových podmínkách

**Registrace, formulář
k zaslání abstrakt
a další informace od října
2024 na www.icct.cz.**



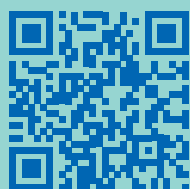
cell counting intelligence

The Scepter™ 3.0 Automated Handheld Cell Counter

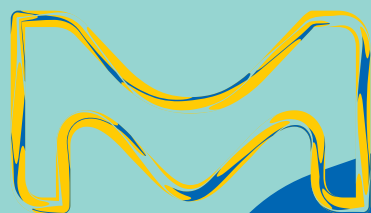
Upgrade your tissue culture room by getting accurate cell counts quickly, and recording results digitally. Our Scepter™ 3.0 handheld cell counter combines smart capabilities with the Coulter impedance principal to hand you precise, consistent counts in seconds.



Accuracy you can count on, smarter than ever.



SigmaAldrich.com/Scepter



The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.



Easy-to-read histogram display of cell counts

Mounts anywhere for storage and charging

Ergonomic design for fatigue-free use as if using a pipette

Wireless capability for instant printing or data transfer

Precise, microfluidic technology based sensors

Millipore®

Preparation, Separation, Filtration & Monitoring Products