

## NOVÉ SMĚRY V OBLASTI VOLTAMETRICKÝCH A AMPEROMETRICKÝCH SENZORŮ A DETEKTORŮ

Článek je věnován 100. výročí založení Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.

**JIŘÍ BAREK**

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2  
barek@natur.cuni.cz

Došlo 3.4.20, přijato 16.6.20.

**Klíčová slova:** nové elektrodové materiály, předúprava pracovních elektrod, průtokové elektrochemické detektory, borem dopovaný diamant, DNA senzory, monitorování biologicky aktivních organických látek

### Obsah

1. Úvod
2. Nové elektrodové materiály
  - 2.1. Nové elektrodové materiály pro katodické procesy a jejich elektroanalytické aplikace
  - 2.2. Nové elektrodové materiály pro anodické procesy a jejich elektroanalytické aplikace
3. Průtokové elektrochemické detektory
4. DNA senzory a jejich možné aplikace
5. Závěr

### 1. Úvod

V letošním roce, kdy si připomínáme 100. výročí založení samostatné Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy (PřF UK), je jistě vhodné ohlédnout se i za výsledky UNESCO laboratoře elektrochemie životního prostředí, jedné z významných laboratoří této fakulty. Jedná se o společné výzkumné pracoviště Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., a Katedry analytické chemie PřF UK, které odráží dlouhou tradici a mimořádné výsledky v oblasti elektroanalytických metod v našem státě v přímé návaznosti na průkopnické studie profesora Jaroslava Heyrovského, laureáta Nobelovy ceny za chemii v roce 1959. Mezinárodní význam základního i aplikovaného výzkumu v oblasti elektrochemie podtrhuje i skutečnost, že tato laboratoř byla založena rozhodnutím XXII. Generální konference UNESCO v roce 1983 (cit.<sup>1</sup>). Cílem tohoto přehledného referátu je podat alespoň orientační přehled aktivit této laboratoře, a dokumentovat tím i snahu pružně a aktivně reagovat na moderní trendy rozvoje elektroanalytických metod zejména v oblasti sledování biologicky aktivních organických látek významných z hlediska ochrany lidského zdraví a životního prostředí.

Zde je třeba zdůraznit význam následujícího tuctu bodů shrnujícího výhody moderních elektroanalytických metod:

i) nízké pořizovací a provozní náklady často o několik řádů nižší než u moderních spektrometrických či separačních metod s podobnými výkony,

ii) poměrně vysoká citlivost umožňující dosažení meze detekce (*LOD*) v oblasti submikro- až nanomolárních koncentrací<sup>1</sup>,

iii) relativně postačující selektivita související se skutečností, že z cca 150 milionů existujících organických látek jich elektrochemickou aktivitu vykazuje jen několik procent, na rozdíl např. od absorpce v UV/VIS oblasti, kde absorbují drtivá většina existujících organických látek,

iv) malé rozměry potřebné instrumentace umožňující její snadnou přenositelnost a použití při environmentálních analýzách či analýzách potravin v místě odběru vzorku, při lékařských analýzách přímo u lůžka pacienta, při kontrole zdravotního stavu obyvatelstva pomocí jednoduchých přenosných přístrojů (např. glukometry) či spojení jednoduchých elektrochemických senzorů s mobilními telefony (tzv. „android-based electroanalytical chemistry“<sup>2</sup>),

v) malá spotřeba vzorku a pomocných chemikálií, a tudíž slučitelnost s konceptem „zelené analytické chemie“,

vi) možnost snadno sledovat koncentrace elektroaktivních látek v závislosti na čase, která je nedostupná pro moderní separační metody,

vii) možnost přímého stanovení elektrochemicky aktivních látek bez časově a finančně náročné kalibrace, pokud pracujeme v coulometrickém režimu<sup>1</sup>,

viii) možnost měřit v mikro- či až v nanolitrových objemech vzorku, a tím získávat „jednorozměrnou“ informaci na rozdíl od dvourozměrné informace (podél dráhy paprsku) v případě spektrometrických metod a trojrozměrné informace diktované objemem nastříkovaného vzorku v případě metod separačních,

ix) snadná automatizovatelnost vedoucí k rychlejšímu stanovením a vyšší produktivitě<sup>1</sup>,

x) elektroaktivní částice je přímým zdrojem elektrického signálu, takže odpadá nutnost převodu jiné formy signálu na formu elektrickou,

xi) elektroanalytické metody představují nezávislou alternativu, když je z právních důvodů nutno stanovit nějakou látku více nezávislými metodami, aby výsledek mohl být uznán v právnícké terminologii „nade vší rozumnou pochybnost“,

xii) díky poměrně úzkému rozpětí, tzv. „response faktoru“ (konstanta úměrnosti mezi signálem a koncentrací odpovídající látky), lze s přesností  $\pm 1$ – $2$  řádů odhadnout koncentraci stanovené látky i pokud nemáme k dispozici standard pro sestavení kalibrační závislosti (pro srovnání v případě MS detekce je tento rozptyl v rozmezí až  $\pm 6$

řádů, jak plyne ze známé skutečnosti, že meze detekce různých látek pomocí MS se dramaticky liší v závislosti na mechanismu fragmentace).

Při praktické aplikaci moderních elektroanalytických metod je vždy třeba mít na paměti i jejich nevýhody, neboť nevhodná aplikace těchto metod vede bohužel často k jejich nezasloužené diskreditaci. Musíme přesně vědět, jakou konkrétní látku chceme stanovovat (analýza vzorků obsahující neznámé složky je silnou stránkou všech „pomlčkových technik“, ale je spíše slabinou metod elektroanalytických), a musíme vést v patrnosti možné problémy související s interferujícími látkami, s vlivem matrice a s nebezpečím pasivace pracovní elektrody. Nicméně je dobré připomenout, že řada problémů komplikujících práci v oblasti elektroanalytické chemie v době založení naší UNESCO laboratoře před téměř 40 lety byla úspěšně vyřešena. Mezi tato „padlá tabu“ patří práce v nepřítomnosti základního elektrolytu umožněná zavedením mikroelektrod<sup>1</sup>, možnost gradientové eluce v HPLC s elektrochemickou detekcí v důsledku digitální korekce základní linie<sup>1,3</sup>, použití diamantu jako elektrodového materiálu v důsledku zvýšení jeho vodivosti dopováním borem, použití uhlíkových pastových elektrod v organických rozpouštědlech umožněné novými uhlíkovými materiály na bázi mikrokuliček ze skelného uhlíku<sup>4</sup>, použití rotující diskové elektrody v mikroobjemech roztoku nevyhovujícím okrajovým podmínkám pro řešení Levíčovy rovnice, použití tubulárního elektrochemického detektoru s hypotetickým objemem větším než je objem jednoho teoretického patra, či dokonce bezdrátová elektrochemie založená na sledování elektrochemických reakcí na nabitěm povrchu tzv. Janusových (nano)částic v elektrickém poli nebo bezpřístrojová elektrochemie využívající mikrofonového vstupu moderních mobilních telefonů ke zpracování elektrochemického signálu<sup>2</sup>.

V současné době lze za hlavní směry vývoje v oblasti elektroanalytické chemie, které rozhodujícím způsobem ovlivňují orientaci vědecko-výzkumné práce v naší UNESCO laboratoři, považovat:

- hledání nových elektrodových materiálů s širším potenciálovým oknem, nižším šumem a zbytkovým proudem a větší odolností vůči pasivaci,
- modifikace pracovních elektrod různými biologicky aktivními sloučeninami zvyšujícími selektivitu příslušných metod (zde je naše pozornost soustředěna zejména na DNA senzory),
- elektrochemická měření v průtokových systémech umožňující zvýšení selektivity a rychlosti stanovení.

## 2. Nové elektrodové materiály

Rtuťové elektrody jsou dodnes bezpochyby nejlepšími senzory v katodické oblasti, avšak jejich praktickému používání brání nejruznější předpisy plynoucí z ne vždy zcela oprávněných obav z toxicity rtuti. V této oblasti je jedním ze stěžejních směrů výzkumu v naší laboratoři vývoj nových typů elektrod pro práci v katodické oblasti, kterému se systematicky věnuje skupina vedená Dr. Janem Fischerem. Její výsledky mají skutečně výrazný meziná-

rodní ohlas, ať už jde o vývoj a aplikaci elektrod na bázi netoxického amalgámu, bismutu či antimonu. Nejpoužívanějším materiálem v anodické oblasti jsou kromě platiny a zlata nejruznější materiály na bázi různých forem uhlíku. V této oblasti dosahuje excelentních výsledků skupina vedená doc. Karolinou Schwarzovou v oblasti vývoje a praktických aplikací borem dopovaných diamantových elektrod, které bezesporu patří mezi nejlepší senzory pro práci v anodické oblasti, s širokými možnostmi i v oblasti katodické.

### 2.1. Nové elektrodové materiály pro katodické procesy a jejich elektroanalytické aplikace



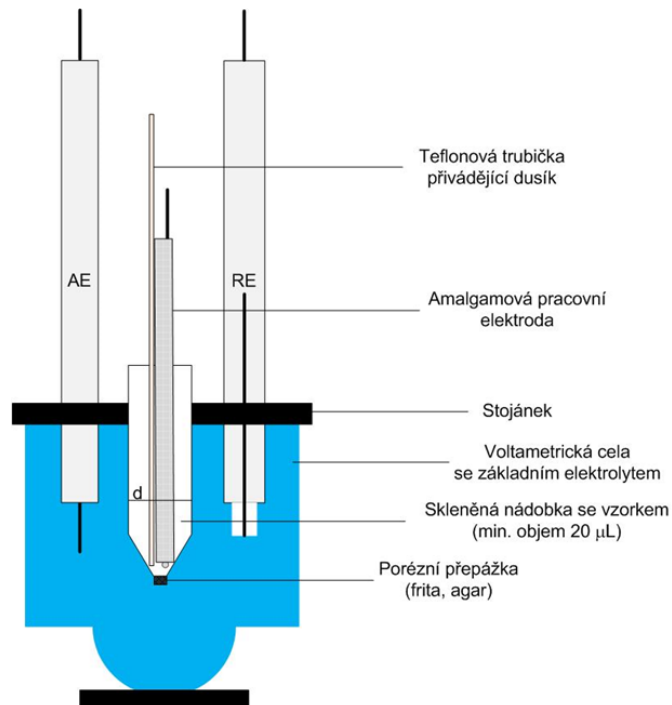
**RNDr. Jan Fischer, Ph.D.** – renomovaný odborník na využití moderních voltametrických a amperometrických metod ke stanovení elektrochemicky redukovatelných biologicky aktivních látek (H-index 16, 929 citací bez autocitací, ORCID 0000-0002-1005-7700)

Jak již bylo uvedeno, aplikaci katodických procesů pro monitorování biologicky aktivních organických látek se zabývá skupina Dr. Fischera. Stejně jako většina předních zahraničních skupin pracujících v této oblasti vyšla ze znalostí a zkušeností získaných při využití klasických elektrod na bázi kapalné rtuti, např. při stanovení stopových množství ekotoxického pesticidu 2-methyl-4,6-dinitrofenolu<sup>5,6</sup>, přičemž v kombinaci s předběžnou separací a prekoncentrací, ať už kapalinovou extrakcí (LLE) nebo extrakcí tuhou fází (SPE), bylo v pitné či v říční vodě dosaženo  $LOD$  kolem  $2 \text{ nmol l}^{-1}$  (cit.<sup>5</sup>). Srovnatelné hodnoty  $LOD$  bylo dosaženo i pomocí adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV) na visící rtuťové kapkové elektrodě bez výše uvedené prekoncentrace<sup>6</sup>. Kritické zhodnocení možností rtuťových elektrod v oblasti stanovení stopových množství různých elektrochemicky redukovatelných pesticidů lze nalézt v hojně citovaném přehledovém referátu<sup>7</sup>. Dalším zajímavým výsledkem této skupiny je stanovení protinádorového léčiva flutamidu a jeho metabolitu 4-nitro-3-(trifluoromethyl)anilinu na visící rtuťové kapkové elektrodě v moči po SPE s  $LOD$  kolem  $0,1 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$  (cit.<sup>8</sup>). Jak již bylo vedeno, výše uvedené postupy a měřicí protokoly jsou vhodné pro elektrochemicky redukovatelné láky. V případě elektrochemicky oxidovatelných látek je vhodnější klasická platinová elektroda, jak dokládá inovativní práce<sup>9</sup> věnovaná využití nového typu platinového tubulárního detektoru vyvinutého v naší laboratoři ke stanovení genotoxického 4-aminobifenyly. Jinou možností sledovanou ve Fischerově skupině je využití sítotiskových uhlíkových elektrod (SPCE), např. ke stanovení submikromolárních koncentrací nádorových biomarkerů (kyselina homovanilová, kyselina vanilmandlová a kyselina 5-hydroxyindol-3-octová) v moči<sup>10</sup>. Další inovativní přístupy v oblasti katodické voltametrie

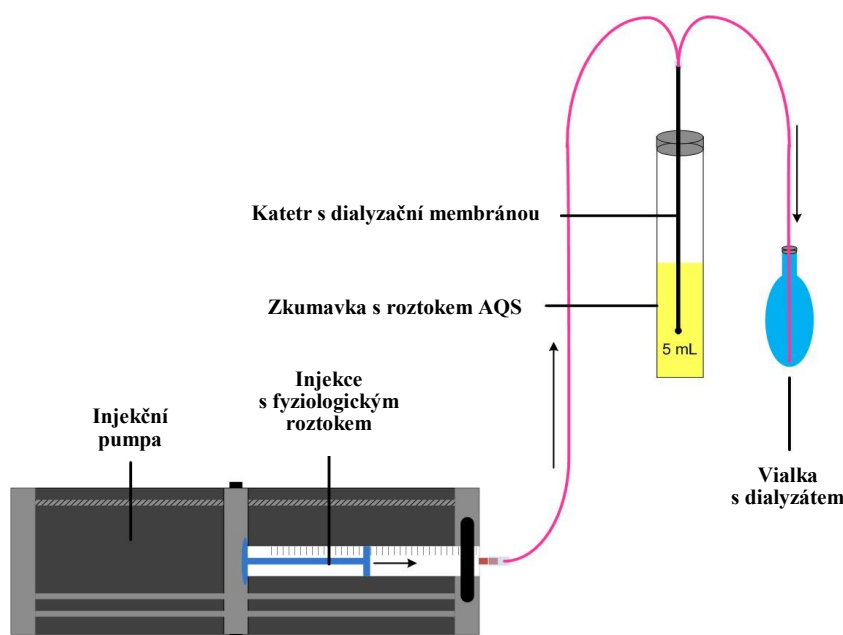
jsou založeny na využití antimonové filmové elektrody připravené elektrochemickou depozicí na povrchu skleněho uhlíku ke stanovení pesticidu trifluralinu<sup>11</sup> s *LOD* v submikromolární oblasti (při kombinaci s SPE lze v říční vodě dosáhnout *LOD* v nanomolární oblasti), stanovení 2,4,6-trinitrofenolu pomocí diferenční pulsní voltametrie (DPV) na bismutové pracovní elektrodě<sup>12</sup> či stanovení 8-hydroxy-7-jodo-5-chinolinsulfonové kyseliny anodickou rozpouštěcí voltametrií se čtvercovými vlnami (SWASV) pomocí nového typu obnovitelné elektrody na bázi nanohybridu  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  modifikovaného vícečetnými uhlíkovými nanotrubičkami<sup>13</sup>.

Za vlajkovou loď Fischerovy skupiny v oblasti katodických voltametrických metod s největším mezinárodním ohlasem lze bezesporu považovat stříbrně tuhé amalgamové elektrody (AgSAE). Tento netoxický materiál (po staletí se bez problémů používal k plombování zubů) je z elektrochemického hlediska nejpodobnější kapalně rtuť, jejíž použití je stále více omezováno<sup>14</sup>. Skupina Dr. Fischera v praxi aplikovala prakticky všechny dosud vyvinuté modifikace amalgamových elektrod (meniskem modifikované m-AgSAE, leštěné (polished) p-AgSAE, rtuťovým filmem modifikované MF-AgSAE, pastové amalgamové elektrody a další). Jako příklad lze uvést DPV stanovení submikromolárních koncentrací maleinové kyseliny

v říční vodě pomocí pastové amalgamové elektrody<sup>15</sup> či DPV stanovení mikromolárních koncentrací insekticidu chlorpyrifosu na m-AgSAE v pitné či říční vodě<sup>16</sup>. V souladu s moderními trendy v oblasti elektroanalytické chemie věnuje Fischerova skupina značnou pozornost miniaturizaci pracovních elektrod a cel, což dokumentuje např. mikrocela s pracovní m-AgSAE elektrodou umožňující DPV stanovení submikromolárních koncentrací pesticidu difenzoquatu v říční vodě v objemu 10  $\mu\text{L}$  vzorku<sup>17</sup>. Jiná verze této mikrocely ve spojení s elektrodou ze skleněho uhlíku (GCE) byla použita ke studiu elektrochemického chování nově vyvíjených antimykobakteriálních léčiv<sup>18</sup>, kde je práce v mikroměřítku imperativem vzhledem k obtížné dostupnosti těchto nově substituovaných látek. Vysoký pozitivní ohlas vyvolaly zejména aplikované metody předběžné úpravy (zejména elektrochemické) používaných pracovních elektrod úspěšně minimalizující problémy s jejich pasivací a nové v současnosti testované miniaturizované pracovní cely umožňující stanovení protinádorových léčiv odvozených od doxorubicinu v tělních tekutinách a využívající separace pomocí semipermeabilních membrán<sup>19</sup> (obr. 1 a 2).



Obr. 1. Cella pro měření v mikroobjemu. Voltametrická cela se základním elektrolytem o objemu 25 ml. WE – pracovní amalgamová elektroda ponořená do miniaturní nádoby o průměru 10 mm oddělené od voltametrické makrocely semipermeabilní membránou, AE – pomocná elektroda (platinový drátek), RE – referentní elektroda (argentchloridová). Převzato z cit.<sup>19</sup>.



Obr. 2. Schéma dialyzační aparatury s katetrem pro oddělení analytu z biologických tekutin (moč, krev). Převzato z cit.<sup>19</sup>.

## 2.2. Nové elektrodové materiály pro anodické procesy a jejich elektroanalytické aplikace



**Doc. RNDr. Karolina Schwarzová-Pecková, Ph.D.** – přední česká odbornice na využití borem dopovaných diamantových elektrod ke stanovení biologicky aktivních organických látek (H-index 24, 1502 citací bez autocitací, ORCID 0000-0002-4994-6660)

Skupina doc. Karoliny Schwarzové-Peckové je zaměřena na využití uhlíkových elektrod ke stanovení zejména elektrochemicky oxidovatelných biologicky aktivních látek, mezi něž patří většina metabolitů různých xenobiotik, řada biomakromolekul a řada významných environmentálních polutantů (fenoly, nitrofenoly, pesticidy atp.). Za nejvhodnější elektrodový materiál pro voltametrické či amperometrické stanovení těchto látek jsou obecně považovány nejrůznější formy uhlíku, přičemž velmi výrazný vliv na jejich elektrochemické chování, a tudíž i na parametry příslušných elektrochemických stanovení, má struktura příslušné formy uhlíku a jejího povrchu a přítomnost různých funkčních skupin<sup>20</sup>.

Fascinujícím elektrodovým materiálem je zejména borem dopovaný diamant (BDD), který se vyznačuje mimořádně širokým potenciálovým oknem, nízkým šumem a zbytkovým proudem, chemickou a fyzikální stabilitou a mimořádnou odolností vůči pasivaci, která představuje

nejvýraznější problém při praktické aplikaci moderních elektroanalytických metod<sup>21</sup>. Výrazný vliv na elektrochemické vlastnosti BDD má obsah boru jako dopantu<sup>22</sup> a způsob terminace vazeb na jeho povrchu. Je třeba si uvědomit, že diamant je vlastně diamantem všude kromě svého povrchu, kde musí být vazby zakončené jiným atomem než uhlíkem (jinak by to nebyl povrch diamantu ale jeho vnitřek), zpravidla vodíkem po katodické předúpravě či kyslíkem po předúpravě anodické<sup>22</sup>. Úžasné možnosti tohoto téměř ideálního elektrodového materiálu v oblasti elektroanalytické chemie zpracovala skupina doc. Schwarzové v přehledovém referátu<sup>23</sup> podrobně diskutujícím záležitost související se způsobem terminace povrchu BDD, s adsorpcí organických látek na tomto povrchu, s vlivem obsahu dopantu a dopadem těchto parametrů na stanovení organických molekul a biomolekul a jejich složek. Pozornost je zde věnována i miniaturizaci a technickým aspektům konstrukce BDD senzorů a různým přístupům při jejich využití při vsádkové a průtokové analýze. Zvláště cenná je rozsáhlá tabulková část popisující elektrochemické stanovení stovek organických látek pomocí BDD elektrod. A je jistě dobrým vysvědčením pro skupinu doc. Schwarzové, že výrazná část citovaných prací pochází právě z této pracovní skupiny. Se značným ohlasem se setkaly její práce věnované využití BDD elektrod s různým obsahem boru k voltametrickému stanovení mikromolárních koncentrací endokrinního disruptoru benzo-fenonu-3 (cit.<sup>24</sup>) s využitím jeho adsorpce v přítomnosti surfaktantu, využití anodicky předupravené BDD elektrody k voltametrickému (DPV,  $LOD \approx 1 \mu\text{mol l}^{-1}$ ) a amperometrickému (HPLC-ED,  $LOD \approx 0,1 \mu\text{mol l}^{-1}$ ) stanovení směsi genotoxických aminobifenylů a aminonaftalenů<sup>25</sup>.

Hlavní pozornost této skupiny je v současnosti zaměřena na voltametrické studium nukleosidů<sup>26</sup> (např. 2'-deoxycytidinu a 7-deazaadenosinu) značených 4-nitrofenyltriazolem, detekci dopaminu a příbuzných látek na různých typech BDD s planární či porézní strukturou<sup>27</sup> a zejména na jejich využití pro neenzymatické elektrochemické stanovení cholesterolu a příbuzných steroidních sloučenin po jejich dehydrataci působením silných anorganických kyselin<sup>28</sup> a umožňující např. i detekci žlučových kyselin v lidském séru<sup>29</sup>. Ve všech výše uvedených případech se jednoznačně jedná o inovativní přístupy využívající nejmodernější elektrodové materiály ke stanovení velmi aktuálních analytů v souladu s moderními evropskými i celosvětovými trendy, které skupina doc. Schwarzové příkladným způsobem sleduje.

### 3. Průtokové elektrochemické detektory



**RNDr. Hana Dejmková, Ph.D.** – uznávaná odbornice v oblasti využití netradičních elektrodových materiálů v průtokových elektroanalytických metodách (H-index 10, 226 citací bez autocitací, ORCID 0000-0002-3897-2396)

Jedním z nejvýraznějších trendů v moderní elektroanalytické chemie je přechod od vsádkové analýzy k analýze průtokové analýzy umožňující i) zvýšení selektivity (HPLC-ED), ii) zkrácení doby analýzy či snížení spotřeby chemikálií (průtoková (FIA-ED) či vsádková injekční (BIA – batch injection analysis) analýza s elektrochemickou detekcí) a iii) minimalizaci problémů souvisejících s pasivací pracovní elektrody v důsledku odplavování produktů elektrodové reakce od jejího povrchu, což je bezesporu významná přidaná hodnota při použití průtokových elektroanalytických metod. Skupina Dr. Hany Dejmkové v této oblasti úspěšně navazuje na skutečně průkopnické práce jednoho z „otců zakladatelů“ naší laboratoře, prof. Ing. Karla Štulíka, DrSc., přehledně shrnuté v monografii<sup>3</sup>. Ve srovnání např. s UV detekcí je zde poněkud náročnější optimalizace, která musí vzít v úvahu vhodné podmínky jak pro separaci, tak pro detekci, které se však nemusí vždy překrývat. Podmínkou pro úspěch je tudíž dobrá znalost separačních i elektrochemických metod. Skupina Dr. Dejmkové vycházela ze zkušeností naší laboratoře s prací s uhlíkovými pastovými elektrodami (CPE) a BDD elektrodami a úspěšně je aplikovala např. na stanovení submikromolárních koncentrací aminonitrofenolů jako složek vlasových barvicích lázní<sup>30</sup> pomocí HPLC-ED na obou těchto elektrodách ve wall-jet uspořádání či na stanovení sulfamethiazolu v moči<sup>31</sup> pomocí HPLC-ED na CPE po předchozí SPE nebo beznokainu ve vybraných léčivech<sup>32</sup> pomocí HPLC-ED či FIA-ED na CPE opět ve wall-jet uspořádání. U původních variant CPE se objevovaly jisté problémy při prá-

ci v přítomnosti organických rozpouštědel (obvyklých součástí mobilních fází při HPLC), které vymývaly použitou organickou pastovací kapalinu, a tím ničily CPE. Přelomovým poznatkem v této oblasti bylo zjištění, že při použití mikrokuliček ze skleného uhlíku lze CPE bez problému používat ve stacionárním i proudícím prostředí o vysokém obsahu organických rozpouštědel, např. až 80 % methanolu, což bylo potvrzeno i mikroskopickým studiem povrchu CPE a výsledky stanovení syringové kyseliny jako modelové látky pomocí FIA-ED<sup>33</sup>. V poslední době se skupina Dr. Dejmkové zaměřuje na nové typy zejména porézních detektorů na bázi uhlíku, které mají vynikající elektrochemické vlastnosti, a úspěšně vyvíjí tyto detektory s obnovitelným povrchem umožňujícím minimalizaci problémů s jejich pasivací produkty elektrodové reakce či složkami matrice. Jako příklad úspěšného řešení tohoto problému lze uvést nový typ snadno obnovitelného průtokového detektoru na bázi mikrokuliček ze skleného uhlíku<sup>4</sup>, který navíc umožňuje práci v coulometrickém, a tudíž bezkalibračním průtokovém režimu, což bylo potvrzeno stanovením modelových látek hydrochinonu či thymolu pomocí FIA-ED s  $LOD \approx 1 \mu\text{mol l}^{-1}$  a sulfamethiazolu pomocí HPLC-ED s  $LOD \approx 0,01 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

Kromě výše diskutovaných elektrodových materiálů na bázi uhlíku lze za velmi perspektivní považovat i elektrody na bázi zlatého filmu naprášeného na vhodný nevodivý substrát<sup>34</sup>. Jiným zajímavým směrem vývoje je kombinace FIA s rychlou diferenční pulsní voltametrií (FSDPV)<sup>35</sup>, která se osvědčila při analýze mili- až mikromolárních koncentrací směsí různých antioxidantů (kapsaicin, kávová kyselina, kumarová kyselina), což jsou analyty velmi zajímavé v oblasti potravinářské analytiky, kde elektroanalytické metody dosud zdaleka nejsou využívány v rozsahu svých možností. Zajímavé možnosti při detekci jinak obtížně detekovatelných aminokyselin nabízí průtokový detektor s obnovitelnou náplní tvořenou měděnými mikrokuličkami poskytující při HPLC-ED  $LOD$  na úrovni jednotek  $\mu\text{mol l}^{-1}$  (cit.<sup>36</sup>). Dalším originálním příspěvkem skupiny Dr. Dejmkové je zavedení průtokového elektrochemického detektoru na bázi uhlíkové plsti s vysokým stupněm elektrochemické konverze blížící se režimu coulometrickému, který byl použit např. k HPLC-ED a FIA-ED stanovení mikro- a submikromolárních koncentrací syntetických antioxidantů (propylgallátu, butylhydroxyanisolu, *tert*-butylhydrochinonu a butylhydroxytoluenu)<sup>37</sup> a k HPLC-ED stanovení mikromolárních koncentrací indol-3-octové a indol-3-máselné kyseliny v zemědělských přípravcích zlepšujících zakořeňování rostlin<sup>38</sup>. A lze předpokládat, že s podobným ohlasem a úspěchem se setkají i současné projekty změřené na využití moderních elektrochemických detektorů v průtokovém uspořádání v oblasti medicíny, potravinářství a zemědělství.

### 4. DNA senzory a jejich možné aplikace

Evidentně nejvíce se od původního zaměření naší laboratoře – v souladu s moderními požadavky na inovaci vědecko-výzkumné práce – v současnosti vzdálila pracov-



**Doc. RNDr. Vlastimil Vyskočil, Ph.D.** – uznávaný odborník na DNA senzory (H-index 23, 996 citací bez autocitací, ORCID 0000-0001-9465-3931)

ní skupina doc. RNDr. Vlastimila Vyskočila, Ph.D., která se postupně zaměřila na kombinaci nových elektrodových materiálů s jejich chemickou či biochemickou modifikací zaměřenou např.

na DNA senzory a na jejich využití ke sledování genotoxických látek. Začátky tohoto směřování jsou zpracovány v přehledovém referátu<sup>39</sup>, ale jeho kořeny pochopitelně tkví v bohaté tradici polarografických a voltametrických metod na rtuťových elektrodách v naší laboratoři<sup>40–43</sup>. Do této oblasti patří např. stanovení 2,7-dinitrofluoren-9-onu na klasických rtuťových elektrodách<sup>44</sup>. Nicméně „krása a užitečnost nových elektrodových materiálů“<sup>45</sup> vedla kroky doc. Vyskočila např. směrem k jejich využití ke konstrukci DNA senzorů pro detekci poškození DNA<sup>46</sup>, ke studiu interakce genotoxického 2-aminofluoren-9-onu s DNA<sup>47</sup> či ke stanovení řady genotoxických látek poškozujících DNA. Zde lze jako příklad uvést využití nových typů amalgamových elektrod ke stanovení nitrovaných polycyklických aromatických sloučenin<sup>48</sup>, stanovení vybraných dinitronaftalenů pomocí amalgamové elektrody tvořené jediným krystalem<sup>49</sup>, stanovení insekticidu thiamethoxamu na stříbrné amalgamové elektrodě<sup>50</sup>, HPLC-ED stanovení 1-hydroxypyrenu v moči jako biomarkeru expozice karcinogenním polycyklickým aromatickým uhlovodíkům pomocí BDD elektrody<sup>51</sup>, stanovení karcinogenních derivátů pyrenu pomocí BDD elektrody<sup>52</sup> či stanovení vybraných biomarkerů nádorových onemocnění<sup>53</sup>. Snaha o nová konstrukční uspořádání v souvislosti s novými elektrodovými materiály vedla k vývoji miniaturizovaného elektrodového systému pro stanovení redukovatelných environmentálních polutantů<sup>54</sup>, vývoji bismutové filmové elektrody<sup>55</sup>, k novátorskému řešení kombinace amalgamové<sup>56</sup> či síťotiskové<sup>57</sup> elektrody s difúzní mikroextrakcí z plynné fáze ke stanovení diacetylu<sup>56</sup> či sířičitanů<sup>57</sup>. Jako velmi slibné se jeví i v současnosti vyvíjené senzory na bázi biokonjugátů stříbrných nanočástic používané k elektrochemickému imunostanovení protilátek viru klíšťové encefalitidy<sup>58–60</sup>.

## 5. Závěr

Navzdory řadě výhrad vůči nejrůznějším scientometrickým hodnocením, které sice mají řadu nedostatků, ale zatím nebyly nahrazeny ničím výrazně lepším, je příjemné konstatovat, že naše UNESCO laboratoř, reprezentující čtvrtinu pracovníků katedry analytické chemie PŘF UK, generuje zhruba polovinu všech typů scientometrických ukazatelů – H-index, počet publikací, počet citací bez autocitací, celkový impaktní faktor (součet impaktních faktorů časopisů, v nichž byly publikovány práce z naší labo-

ratoře), dělený impaktní faktor (součet impaktních faktorů dělený počtem spoluautorů). Totéž platí i o desítkách zahraničních studentů a stážišť, kteří pracovali v naší laboratoři, o desítkách pozvaných prezentací na významných evropských a světových akcích, a to nejen těch elektrochemicky zaměřených, a o zcela výjimečném zastoupení pracovníků naší laboratoře v nejrůznějších světových organizacích (IUPAC, EuChemS, ECTNA, ESEAC, Konsorcium evropských chemických časopisů), v redakčních radách různých mezinárodních časopisů atp. Jistě výrazným znakem kvalitní práce naší UNESCO laboratoře v oblasti pedagogické a i v oblasti vědecko-výzkumné je skutečnost, že z ní vyšli dva děkani naší univerzity, dva děkani univerzit v zahraničí, 8 profesorů a 12 docentů a dosti obtížně spočítatelný počet absolventů doktorského studia (dříve řádné vědecké aspirantury). Takže na závěr doufám, že činnost této laboratoře i příštích letech bude stejně úspěšná jako v letech minulých.

*Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury České republiky (projekt GAČR 20-01589S). Poděkování patří i firmě Metrohm Česká republika za dlouholetou technickou materiální a intelektuální podporu UNESCO laboratoře elektrochemie životního prostředí na PŘF UK.*

## LITERATURA

- Štulík K., Kalvoda R. (ed.): *Electrochemistry for Environmental Protection*. UNESCO Venice Office, Venice 1996.
- Barbante G. J., Harsant A. J., Donnelly P. S., Connell T. U., Hogan C. F., Francis P. S.: *Sens. Actuators B Chem.* 216, 608 (2015).
- Štulík K., Pacáková V.: *Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids*. E. Horwood, Chichester 1987.
- Mika J., Berek J., Zima J., Dejmeková H.: *Electrochim. Acta* 154, 397 (2015).
- Jiřík P., Fischer J., Berek J.: *Chem. Listy* 99, 600 (2005).
- Fischer J., Berek J., Zima J.: *Chem. Listy* 97, 114 (2003).
- Gajdár J., Horáková E., Berek J., Fischer J., Vyskočil V.: *Electroanalysis* 28, 2659 (2016).
- Pecková K., Průchová M., Moreira J. C., Berek J., Fischer J., Vyskočil V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 76, 1811 (2011).
- Prchal V., Krejčová J., Vyskočil V., Pecková K., Fischer J., Zima J., Berek J.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 2524 (2013).
- Makrlíková A., Ktena E., Economou A., Fischer J., Navrátil T., Berek J., Vyskočil V.: *Electroanalysis* 29, 146 (2017).
- Gajdár J., Berek J., Fischer J.: *J. Electroanal. Chem.* 778, 1 (2016).
- Prchal V., Vyskočil V., Berek J.: *J. Electrochem. Soc.* 164, H316 (2017).

13. Majidan M., Raouf J. B., Hosseini S. R., Fischer J., Barek J.: *J. Electroanal. Chem.* 858, 113775 (2020).
14. Barek J., Fischer J., Navratil T., Peckova K., Yosypchuk B.: *Sensors* 6, 445 (2006).
15. Niaz A., Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhanger M. I.: *Electroanalysis* 21, 1719 (2009).
16. Fischer J., Hájková A., Pereira M., Křeček M., Vyskočil V., Barek J.: *Electrochim. Acta* 216, 510 (2016).
17. Gajdár J., Barek J., Fischer J.: *Sens. Actuators B Chem.* 299, 126931 (2019).
18. Gajdár J., Gonč T., Jampílek J., Brázdová M., Bábková Z., Fojta M., Barek J., Fischer J.: *Electroanalysis* 30, 38 (2018).
19. Skalová S.: *Disertační práce*. Univerzita Karlova, Praha 2019.
20. Hasoň S., Daňhel A., Schwarzová-Pecková K., Fojta M., v knize: *Nanotechnology and Biosensors* (Nikolelis D. P., Nikoleli, G.-P., ed.), kap. 3, str. 51. Elsevier, Amsterdam 2018.
21. Musilová J., Barek J., Pecková K.: *Chem. Listy* 103, 469 (2009).
22. Schwarzová-Pecková K., Vosáhllová J., Barek J., Šloufová I., Pavlova E., Petrák V., Zavázalová J.: *Electrochim. Acta* 243, 170 (2017).
23. Baluchová S., Daňhel A., Dejmková H., Ostatná V., Fojta M., Schwarzová-Pecková K.: *Anal. Chim. Acta* 1077, 30 (2019).
24. Zavázalova J., Prochazkova K., Schwarzova-Peckova K.: *Anal. Lett.* 49, 80 (2016).
25. Zavázalová J., Dejmková H., Barek J., Pecková K.: *Electroanalysis* 25, 253 (2013).
26. Vosáhllová J., Koláčná L., Daňhel A., Fischer J., Balintová J., Hocek M., Schwarzová-Pecková K., Fojta M.: *J. Electroanal. Chem.* 821, 111 (2018).
27. Baluchová S., Taylor A., Mortet V., Sedláková S., Klimša L., Kopeček J., Hák O., Schwarzová-Pecková K.: *Electrochim. Acta* 327, 135025 (2019).
28. Klouda J., Barek J., Nesměrák K., Schwarzová-Pecková K.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 47, 384 (2017).
29. Klouda J., Nesměrák K., Kočovský P., Barek J., Schwarzová-Pecková K.: *Bioelectrochemistry* 134, 107539 (2020).
30. Dejmková H., Barek J., Zima J.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 3550 (2011).
31. Dejmková H., Mikes M., Barek J., Zima J.: *Electroanalysis* 25, 189 (2013).
32. Dejmková H., Vokalova V., Zima J., Barek J.: *Electroanalysis* 23, 662 (2011).
33. Dejmková H., Zima J., Barek J., Mika J.: *Electroanalysis* 24, 1766 (2012).
34. Libansky M., Zima J., Barek J., Reznickova A., Svorcik V., Dejmková H.: *Electrochim. Acta* 251, 452 (2017).
35. Baval D., Dejmková H., Scampicchio M.: *Electroanalysis* 29, 182 (2017).
36. Mika J., Barek J., Zima J., Prokešová E., Dejmková H.: *Electroanalysis* 31, 357 (2019).
37. Baval D., Economou A., Zima J., Barek J., Dejmková H.: *Talanta* 178, 231 (2018).
38. Dejmková H., Baroch M., Krejčová M., Barek J., Zima J.: *Appl. Mater. Today* 9, 482 (2017).
39. Fojta M., Daňhel A., Havran L., Vyskočil V.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 79, 160 (2016).
40. Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: *Chem. Listy* 103, 889 (2009).
41. Vyskočil V., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 173 (2009).
42. Horakova E., Barek J., Vyskocil V.: *Anal. Lett.* 49, 56 (2016).
43. Vyskočil V., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, 3059 (2011).
44. Vyskočil V., Barek J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 74, 1675 (2009).
45. Vyskočil V., Daňhel A., Fischer J., Novotný V., Deýlová D., Musilová-Karaová J., Maixnerová L., Pecková K., Barek J.: *Chem. Listy* 104, 1181 (2010).
46. Hájková A., Barek J., Vyskočil V.: *Bioelectrochemistry* 116, 1 (2017).
47. Hájková A., Barek J., Vyskočil V.: *Electroanalysis* 27, 101 (2015).
48. Yosypchuk O., Karásek J., Vyskočil V., Barek J., Pecková K.: *Sci. World J.* 2012, 231986 (2012).
49. Tvrđikova J., Danhel A., Barek J., Vyskocil V.: *Electrochim. Acta* 56, 23 (2012).
50. Chorti P., Fischer J., Vyskočil V., Economou A., Barek J.: *Electrochim. Acta* 140, 5 (2014).
51. Yosypchuk O., Barek J., Vyskočil V.: *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 693 (2012).
52. Yosypchuk O., Barek J., Vyskočil V.: *Anal. Lett.* 45, 499 (2012).
53. Makrlíková A., Barek J., Vyskočil V., Navrátil T.: *Chem. Listy* 112, 605 (2018).
54. Hájková A., Vyskočil V., Josypčuk B., Barek J.: *Sens. Actuators B Chem.* 227, 263 (2016).
55. Deýlová D., Vyskočil V., Barek J., Economou A.: *Talanta* 102, 68 (2012).
56. Ramos R. M., Gonçalves L. M., Vyskočil V., Rodrigues J. A.: *Talanta* 169, 203 (2017).
57. Ramos R. M., Gonçalves L. M., Vyskočil V., Rodrigues J. A.: *Electrochem. Commun.* 63, 52 (2016).
58. Khristunova Y., Korotkova E., Kratochvil B., Barek J., Dorozhko E., Vyskocil V., Plotnikov E., Voronova O., Sidelnikov V.: *Sensors* 19, 2103 (2019).
59. Khristunova E., Barek J., Kratochvil B., Korotkova E., Dorozhko E., Vyskocil V.: *Bioelectrochemistry* 135, 107576 (2020).
60. Khristunova E., Barek J., Kratochvil B., Korotkova E., Dorozhko E., Vyskočil V.: *Chem. Listy* 114, 618 (2020).

**J. Barek** (*Charles University, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague*): **New Trends in the Field of Voltammetric and Amperometric Sensors and Detectors**

This overview (devoted to the 100th Anniversary of the foundation of the Faculty of Science of the Charles University in Prague) is focused on the results of the UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry in the field of the development of new electrode materials for both cathodic and anodic processes and their electroanalytical applications, of new flow-through electrochemical detectors for HPLC, FIA and BIA (batch injection analysis), and of DNA sensors and biosensors and their electroanalytical applications.

Keywords: new electrode materials, pre-treatment of working electrodes, flow-through electrochemical detectors, boron doped diamond, DNA sensors, monitoring of biologically active organic compounds

*Acknowledgements*

*This work was created with the financial support of the Czech Science Foundation (Project GACR 20-01589S). Thanks also go to Metrohm Czech Republic for its long-term technical material, and intellectual support of the UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry at the Faculty of Science, Charles University.*