

## KAM SMĚŘUJÍ MODERNÍ ELEKTROANALYTICKÉ METODY 50 LET PO UDĚLENÍ NOBELOVY CENY ZA POLAROGRAFII

JIŘÍ BAREK, KAROLINA PECKOVÁ  
a VLASTIMIL VYSKOČIL

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

Došlo 5.7.09, přijato 22.9.09.

Klíčová slova: polarografie, voltametrie, nové elektrodové materiály, chemicky modifikované elektrody, elektrochemické senzory, elektrochemické detektory

Věnováno památce profesora Jaroslava Heyrovského při příležitosti 50. výročí Nobelovy ceny za polarografii

### Obsah

1. Úvod
2. Nové elektrodové materiály
  - 2.1. Amalgámové elektrody
  - 2.2. Bismutové filmové elektrody
  - 2.3. Diamantové filmové elektrody
  - 2.4. Další uhlíkové materiály
3. Chemicky modifikované elektrody
4. Elektrochemické senzory
5. Elektrochemická měření v průtokových systémech
6. Závěr

### 1. Úvod

Když před padesáti lety přebíral profesor Heyrovský Nobelovu cenu za polarografii, byla tato analytická metoda na jedné straně široce rozšířena v běžných analytických laboratořích a běžně používána pro stanovení anorganických i organických látek a na druhé straně byla vystavena rostoucí konkurenci bouřlivě se rozvíjejících separačních a spektrometrických metod<sup>1,2</sup>. Zavedení moderních pulsních technik, které výrazně zvyšují citlivost polarografických stanovení, přispělo k určité renesanci polarografických metod<sup>3–5</sup> v 70. a 80. letech minulého století, avšak nedokázalo zabránit jejich odsunutí do pozadí separačními a spektrometrickými metodami. Známé i nově akcentované výhody polarografických a voltametrických technik<sup>6–8</sup> (nízké pořizovací a provozní náklady, široký dynamický lineární rozsah, široké spektrum elektrochemicky aktivních látek, vysoká citlivost umožňující stanovení často i subnanomolárních koncentrací elektrochemicky aktiv-

ních látek, vysoká rychlost a snadná automatizovatelnost a v řadě případů i postačující selektivita) často umožňují jejich použití i v konkurenci převládajících spektrometrických a separačních metod. V neposlední řadě k tomu přispívá i skutečnost, že u voltametrických metod je molekula analytu přímo zdrojem měřeného signálu způsobeného proudem vznikajícím při výměně elektronů mezi použitou pracovní elektrodou a molekulou stanovované látky, což zjednodušuje situaci ve srovnání se spektrometrickými metodami, kde je nutné excitovat molekulu analytu a foton vyzářený či spotřebovaný při tomto procesu vhodným způsobem konvertovat na měřený elektrický proud. Dalším zajímavým impulsem pro rozvoj elektroanalytických metod jsou i legislativní požadavky, podle nichž je v případě důkazu přítomnosti určité látky v analyzovaném vzorku „nade vši rozumnou pochybnost“ potřeba použít několika nezávislých analytických metod, takže i z tohoto hlediska je třeba rozvíjet elektroanalytické metody jako nezávislou alternativu k metodám spektrometrickým a separačním.

Obecně uznávanou podmínkou pro úspěšné rozšíření jakékoliv analytické metody v praxi je existence odpovídající teorie této metody, komerční dostupnost potřebné instrumentace, existence jednoduchých, jasně popsaných a validovaných postupů stanovení prakticky významných analytů, dostatečná informovanost analytické veřejnosti o výhodách, možnostech, ale i omezeních této metody, a pochopitelně i její konkurenceschopnost z hlediska ekonomického (pořizovací a provozní náklady), z hlediska analytických parametrů (citlivost, selektivita, lineární dynamický rozsah, opakovatelnost) i z hlediska praktického (časová náročnost, náročnost na operátora, uživatelská přívětivost, spolehlivost). Díky průkopnické práci profesora Heyrovského a jeho žáků je velká většina těchto požadavků splněna. Určitým problémem zůstává nízký stupeň automatizace (málokterý sériově vyráběný přístroj vyhodnocuje automaticky plochy (výšky) píků a zpracovává výsledky až do číselné podoby, jak tomu bývá u spektrometrických přístrojů). Kromě toho je obecně rozšířená tradice, že i běžný operátor bývá důkladně seznámen s voltametrickou technikou a jejími teoretickými principy, a to v podstatně větší míře, než je tomu u chromatografických či spektrometrických metod. Tato snaha o větší zodpovědnost a důkladnost rovněž poněkud omezuje praktickou aplikaci elektroanalytických metod.

Zdá se však, že hlavní překážkou dalšího rozšíření elektroanalytických metod, zejména pak voltametrických, na něž je tento článek zaměřen, jsou problémy související s používanou pracovní elektrodou. Ta totiž rozhoduje o kvalitě celého systému, jeho spolehlivosti, robustnosti, citlivosti i selektivitě. Navzdory přehnaným obavám z toxicity kovové rtuti, které podstatně komplikují používání rtuťových elektrod, představuje klasická rtuťová kap-

ková elektroda či její moderní varianta – visící rtuťová kapková elektroda – nejlepší pracovní elektrodu pro stanovení elektrochemicky redukovatelných látek vzhledem k atomicky hladkému povrchu, širokému potenciálovému oknu v katodické oblasti a zejména vzhledem ke snadné obnovitelnosti povrchu, což minimalizuje většinu problémů souvisejících s pasivací elektrody<sup>9,10</sup>. Právě pasivace pracovní elektrody, ať už produkty elektrodové reakce či interferujícími složkami analyzovaného roztoku, je zřejmě největší překážkou většího rozšíření voltametrických metod a příčinou rostoucí popularity „bezkontaktních“ elektroanalytických měření<sup>11</sup>. Problematika pasivace pracovních elektrod je neustále velmi aktuální navzdory značnému pokroku v oblasti jejich reaktivace mechanickým broušením a leštěním, chemickým či elektrochemickým čištěním nebo čištěním teplem, ultrazvukem, laserem, elektrickým výbojem či radiofrekvenčními výboji. Jedním z hlavních směrů dalšího rozvoje elektroanalytických metod je dle našeho názoru právě hledání nových elektrodo- vých materiálů odolnějších vůči pasivaci a materiálů umožňujících vhodnou modifikaci elektrod a jejich použití jednak pro konstrukci nových typů elektrochemických senzorů a jednak pro měření v průtokových systémech. A právě tyto oblasti se pokusíme stručně glosovat v následujícím textu. Pochopitelně si neklademe za cíl úplný a detailní přehled této široké oblasti, o níž informuje např. přehledný referát<sup>71</sup>, spíše se pokusíme vyjádřit své osobní pohledy na tuto problematiku.

## 2. Nové elektrodové materiály

Klasické a osvědčené elektrodové materiály (rtuť, platina, skelný uhlík) mají pochopitelně i některé nevýhody, mezi něž patří malá mechanická stálost a omezené anodické potenciálové okno u rtuti a obtížná obnovitelnost povrchu u kovových či uhlíkových elektrod.

Proto jsou systematicky vyhledávány nové elektrodo- vé materiály vykazující širší potenciálové okno, nižší šum a zbytkový proud, použitelné v různých rozpouštědlech, odolné vůči pasivaci, s vyšší mechanickou stabilitou umožňující jejich kompatibilitu s měřením v průtokových systémech. Významná je i jejich kompatibilita se „zelenou“ analytickou chemií, která požaduje minimální toxicitu elektrodo- vých materiálů a minimální odpad při analýzách (elektrody na jedno použití nejsou z tohoto hlediska příliš ohleduplné k životnímu prostředí).

Problémy s pasivací elektrody lze do jisté míry eliminovat mechanickým obnovováním povrchu elektrody (broušení, leštění, ořtení povrchu pastové elektrody), elektrochemickou předúpravou elektrody (např. vložením vhodných potenciálových pulsů) či použitím elektrodo- vého materiálu, na němž se minimálně zachycují produkty elektrodové reakce či interferující látky. Volba elektrodo- vého materiálu je často rozhodující pro úspěch stanovení nejen z hlediska pasivace elektrody, ale i z hlediska dostupného potenciálového okna, šumu, velikosti a reprodukovatelnosti signálu atd. V následujícím textu je věnována pozornost vybraným netradičním elektrodo- vým materiá-

lům, které považujeme za perspektivní z hlediska moderních voltametrických a ampérometrických metod. Vybrali jsme ty materiály, u nichž je reálná šance na praktické uplatnění a připomínáme, že praxe vyžaduje elektrody spolehlivě fungující i v méně zkušených rukou a nevyžadující časově či experimentálně náročnou přípravu či předúpravu. Bohužel, z tohoto hlediska jsou visící rtuťové kapkové elektrody méně oblíbené, neboť vyžadují doplňování rtuti a obsahují jak pohyblivé části, tak díly vyžadující poněkud náročnější seřizování.

### 2.1. Amalgámové elektrody

Tuhé či pastové amalgámové elektrody, které byly vyvinuty na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR<sup>12,13</sup>, mají celou řadu předností. Jsou netoxické, a tudíž přívětivé k životnímu prostředí, dostupné potenciálové okno je srovnatelné s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE) a je možná jejich snadná elektrochemická předúprava. Navíc jsou mechanicky robustní, a tudíž kompatibilní s měřením v proudících kapalinách. Obecně jsou vhodné ke stanovení redukovatelných látek, podobně jako elektrody rtuťové, i když se od nich v některých ohledech liší<sup>14</sup>. O jejich použití, zejména v environmentální analýze, se čtenář může poučit jak na stránkách tohoto časopisu<sup>15,16</sup>, tak i v četných přehledných referátech<sup>13,17,18</sup>. Z teoretického hlediska je zajímavá možnost pokrytí tuhých amalgá- mových elektrod ideálně rovným rtuťovým filmem o definované tloušťce<sup>19</sup> pro studium katodických dějů či uhlíko- vým filmem<sup>20</sup>, který umožňuje studium jak katodických, tak i anodických procesů. V poslední době jsou intenzivně zkoumány amalgámové pastové elektrody, ať již na bázi pastového amalgámu<sup>21–23</sup>, či na bázi tuhého amalgámu smíchaného s vhodnou pastovací kapalinou<sup>24</sup>, jejichž hlavní výhodou je snadná obnovitelnost povrchu pouhým ořtením. Pozornost byla věnována i přípravě a vlastnostem kompozitní amalgámové elektrody na bázi práškového amalgámu ve vhodné polymerní matici<sup>25</sup>. Lze očekávat, že kromě dalšího vývoje metod vsádkového stanovení různých významných elektrochemicky redukovatelných analytů bude věnována pozornost i chemické modifikaci amalgámových elektrod vedoucí ke zvýšení citlivosti či selektivity stanovení a jejich využití v průtokových zařízeních.

### 2.2. Bismutové filmové elektrody

Velmi zajímavým elektrodo- vým materiálem pro studium katodických dějů je netoxický bismut. Bismutové filmové elektrody<sup>26–29</sup> vytvořené *in situ* či *ex situ* na vhodném substrátu (skelný uhlík, uhlíková vlákna, uhlíková pasta, zlato, platina aj.) jsou slibnou alternativou filmů rtuťových, omezovaných vzhledem k toxicitě rtuti a jejich sloučenin. Těžiště jejich aplikací spočívá v anodické rozpouštěcí analýze anorganických látek<sup>27,29</sup>, jejich využití ke stanovení stopových množství organických látek naráží na určité potíže, které zřejmě souvisí se složitým a ne zcela definovaným povrchem bismutového filmu. Je potěšitelné,

že významné místo v rozvoji těchto nových elektrod, zejména na substrátu na bázi uhlíkových past, zaujímá pardubická elektroanalytická škola<sup>30–34</sup>, která v současné době připravuje přehledný referát z této oblasti pro tento časopis.

### 2.3. Diamantové filmové elektrody

Borem dopovaný diamant patří podle našeho názoru k nejperspektivnějším elektrodovým materiálům, především vzhledem k mimořádně širokému potenciálovému oknu umožňujícímu studium katodických i anodických dějů, nízkému šumu a zbytkovému proudu. K tomu přistupuje i mimořádná mechanická i chemická stabilita a odolnost vůči pasivaci související s parafinickým charakterem jeho povrchu, na němž se polární látky prakticky nadsorbují<sup>35–40</sup>. Případné problémy s pasivací lze zpravidla snadno odstranit elektrochemickou předúpravou, omytím elektrody vhodným organickým rozpouštědlem či vyčištěním ultrazvukem. Nevýhodou je skutečnost, že pokud nepomohou tyto jednoduché prostředky, nelze, vzhledem ke krystalickému charakteru jejich povrchu, použít mechanické přečistění, které je běžně používáno u kovových, kompozitních či uhlíkových elektrod. Rozumná cena a komerční dostupnost těchto elektrod jistě přispějí k jejich dalšímu praktickému rozšíření, a to jak při voltametrii ve vsádkovém uspořádání, tak i při ampérometrii v průtokových metodách<sup>36,37</sup>. Podrobnosti může čtenář nalézt v aktuálním přehledném článku v tomto časopise<sup>35</sup>.

### 2.4. Další uhlíkové materiály

Nesmírný pokrok v oblasti materiálové chemie generuje stále nové a nové materiály na bázi uhlíku, z nichž řada má nebo může mít vlastnosti zajímavé z hlediska jejich využití jako elektrodových materiálů. Aktuální elektrochemické chování klasických i nových uhlíkových materiálů závisí na původu a historii jejich povrchu<sup>41</sup>. Kromě již zavedených uhlíkových elektrodových materiálů<sup>42</sup> (např. spektrografický uhlík, skelný uhlík, pyrolytický uhlík atp.) se na scéně objevují stále nové materiály na bázi uhlíku<sup>43</sup>, jako např. retikulární skelný uhlík<sup>44</sup>, uhlíkové nanotrubičky<sup>45</sup>, uspořádaný mesoporézní uhlík<sup>46</sup>, grafen<sup>47–49</sup>, naprášený nanouhlíkový film<sup>50</sup>, uhlíková nanovlákna<sup>51</sup> apod. Intenzivní pozornost věnovaná těmto materiálům se odráží v tisících publikacích. K elektroanalytickým účelům jsou zatím používány více na výzkumných pracovištích nežli v praktických analytických laboratořích. Na základě jejich zajímavých a mimořádných elektrochemických vlastností však lze očekávat, že intenzivní výzkum povede časem i k rostoucímu počtu konkrétních praktických aplikací.

## 3. Chemicky modifikované elektrody

Záměrná modifikace povrchu elektrody mající za následek zrychlení elektrodového děje, usnadnění akumulace látky na povrchu elektrody nebo usnadnění přístupu

analytu či naopak znesnadnění přístupu interferující látky k aktivní ploše elektrody, a tím i zvýšení citlivosti či selektivity stanovení, je stále v popředí pozornosti. Uplatňuje se zde celá řada přístupů lišících se pracností i spolehlivostí. V úvahu přichází zabudování vhodného modifikátoru do polymerního filmu pokrývajícího elektrodu, který lze vytvořit nanosením roztoku polymeru na povrch elektrody, ponořením elektrody do jeho roztoku (tzv. „dip coating“ technika), namočením elektrody s následným odstředěním (tzv. „spin coating“ technika) či elektropolymerizací v přítomnosti rozpuštěného monomeru. V úvahu přichází i kovalentní (chemické) navázání modifikátoru na povrch elektrody (důležitým prvkem zde je volba vhodné funkční skupiny použitého modifikátoru), fyzikální adsorpce či spontánní chemisorpce modifikátoru. Zajímavé možnosti nabízí i modifikace samoskladnými vrstvami („self-assembled monolayers“ – SAM), různými nanočásticemi, nanotrubičkami atp., sol-gel „zapouzdření“ (enkapsulace) modifikátoru do porézního sklovitého filmu připraveného hydrolyzou alkoxydových prekurzorů, pokrytí elektrody filmem umožňující prekoncentraci analytu či semipermeabilním filmem znemožňujícím přístup interferentu k povrchu elektrody („size exclusion“ či „charge exclusion“ efekty) apod. Tato bouřlivě se rozvíjející problematika pochopitelně přesahuje rozsah tohoto sdělení. Přesto bychom rádi upozornili alespoň na zajímavé přehledné referáty týkající se elektrochemických senzorů na bázi uhlíkových nanotrubiček<sup>52</sup>, využití elektrod modifikovaných různými nanočásticemi v rozpouštěcí analýze<sup>53</sup>, rozpouštěcí analýzy kovů pomocí chemicky modifikovaných elektrod na bázi skelného uhlíku či uhlíkové pasty<sup>54</sup> nebo kompozitních elektrod a mikroelektrod<sup>55</sup>, využití chemicky modifikovaných elektrod v organické voltametrii<sup>56</sup>, elektrochemických biosenzorů na bázi elektrogenerovaných polymerů<sup>57,58</sup>, využití chemicky modifikovaných elektrod v enantioselektivní analýze<sup>59</sup>, využití povrchově aktivních látek k modifikaci elektrod<sup>60</sup>, elektrod modifikovaných fullereny<sup>61</sup>, role uhlíkových nanotrubiček v současné elektroanalytické chemii<sup>62</sup>, či nyní velmi populárních sítotiskových elektrod na jedno použití<sup>63</sup>.

## 4. Elektrochemické senzory a biosenzory

Elektrochemické senzory jsou rovněž jedním z produktů vývoje moderních elektroanalytických metod iniciovaného průkopnickými pracemi profesora Heyrovského a jeho školy. Jde o téma, kterému jsou dnes věnovány desítky monografií, stovky přehledných referátů a tisíce původních prací. Pojmy jako Clarkovo čidlo, lambda sonda, senzory na glukosu pro diabetiky atp. zevšedněly v laboratořích i v každodenním životě natolik, že neznalost jejich principů nebrání jejich úspěšnému používání. Kombinace elektrochemických principů s rozpoznávacími prvky umístěnými v podstatě na povrchu elektrody, ať už jsou povahy chemické, biochemické či biologické, vede ke zvýšení citlivosti i selektivity příslušných stanovení a bezpochyby jde o jeden z nejperspektivnějších směrů moderní elektroanalytické chemie. Snažíme se tyto trendy sledovat

i v časopise Chemické listy, jak dokazují přehledné referáty věnované ampérometrickým biosenzorům obecně<sup>64</sup> či různým typům membrán umožňujících imobilizaci rozpoznávacích prvků na jejich povrchu<sup>65</sup>, praktické aplikaci biosenzorů při monitorování fermentačních procesů<sup>66</sup> nebo biologickým složkám biosenzorů pro stanovení těžkých kovů<sup>67</sup>. Lze předpokládat, že další vývoj povede zejména ke zvýšení spolehlivosti, stability a robustnosti dosahovaných výsledků, což nepochybně povede i k výraznějšímu používání elektrochemických senzorů v praxi.

## 5. Elektrochemická měření v průtokových systémech

Dva hlavní důvody vedoucí k elektroanalytickým měřením v průtoku jsou snaha o zvýšení produktivity (zkrácení doby stanovení přechodem od vsádkového stanovení ke stanovení pomocí průtokové injekční analýzy (FIA) či sekvenční injekční analýzy (SIA)) a snaha o zvýšení selektivity kombinací mimořádně citlivé detekce s předběžnou separací např. vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC), či kapilární zónovou elektroforézou (CZE). Elektrochemická detekce již dříve našla široké uplatnění ve spojení s HPLC (cit.<sup>68</sup>) či SIA (cit.<sup>69</sup>) a v současné době se intenzivně studuje v souvislosti s rozvojem miniaturizovaných separačních zařízení<sup>37,70</sup>, neboť dnes je již poměrně spolehlivě zvládnuta technologie přípravy miniaturizovaných elektrod, jejichž další zmenšování výrazně neovlivňuje dosažitelné meze detekce, a elektrické obvody kontrolující detekční systém lze rovněž snadno miniaturizovat. Přestože elektrochemická detekce pochopitelně nemůže konkurovat svou selektivitou detekci hmotnostní spektrometrií či svou citlivostí laserem indukované fluorescence, její analytické parametry jsou postačující pro řadu významných aplikací v oblasti sledování životního prostředí, biologických a lékařských věd, kde v její prospěch hovoří podstatně nižší pořizovací a provozní náklady.

## 6. Závěr

Vzhledem k obrovské rozmanitosti moderních elektroanalytických metod, které lze považovat za odvozené od klasické polarografie nebo k jichž vzniku či rozvoji klasická polarografie nepochybně přispěla, nemůže být tento přehled ani vyčerpávající ani zcela objektivní. Nutně je zkreslen osobním pohledem autorů a jejich vlastním odborným zaměřením a lze jen doufat, že vyprovokuje sepsání kvalitnějších a důkladnějších přehledů moderních elektroanalytických metod osobami povolanějšími. Naším hlavním cílem bylo připomenout, že průkopnická práce profesora Heyrovského a jeho polarografické školy byla zcela mimořádným impulsem pro rozvoj teorie i praxe elektroanalytických metod a že tyto metody mohou hrát významnou a užitečnou roli i ve světě fascinujících možností moderních metod separačních a spektrometrických.

*Tato práce byla finančně podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekty MSM 0021620857, LC 06035 a RP 14/63).*

## LITERATURA

1. Barek J., Fogg A. G., Muck A., Zima J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 31, 291 (2001).
2. Barek J.: Chem. Listy 91, 1038 (1997).
3. Kalvoda R., Volke J., v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. I, kap. 2. SNTL, Praha 1983.
4. Kalvoda R.: Chem. Anal. (Warsaw) 52, 869 (2007).
5. Zuman P.: Electroanalysis 12, 1187 (2000).
6. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*, 3. vyd. John Wiley, Hoboken 2006.
7. Bond A. M.: *Broadening Electrochemical Horizons*. Oxford University Press, Oxford 2002.
8. Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical Methods*, 2. vyd. John Wiley, New York 2001.
9. Vyskočil V., Barek J., Jiránek I., Zima J., v knize: *Progress on Drinking Water Research*, (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.). Nova Science Publishers, New York 2008, str. 171.
10. Vyskočil V., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 173 (2009).
11. Hamplová A., Coufal P., Bosáková Z., Opekar F., Kubíček V.: Chem. Listy 102, 194 (2008).
12. Novotný L., Yosypchuk B.: Chem. Listy 94, 1118 (2000).
13. Yosypchuk B., Novotný L.: Crit. Rev. Anal. Chem. 32, 141 (2002).
14. Yosypchuk B., Barek J.: Chem. Listy 103, 284 (2009).
15. Cabalková D., Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B.: Chem. Listy 103, 236 (2009).
16. Novotný V., Barek J.: Chem. Listy 103, 217 (2009).
17. Yosypchuk B., Navrátil T., Barek J., Pecková K., Fischer J., v knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.), str. ??? Nova Science Publishers, New York 2008, str. 143.
18. Yosypchuk B., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 189 (2009).
19. Yosypchuk B., Fojta M., Barek J.: Electroanalysis, zasláno k otištění.
20. Yosypchuk B., Barek J., Fojta M.: Electroanalysis 18, 1126 (2006).
21. Yosypchuk B., Šestáková I.: Electroanalysis 20, 426 (2008).
22. Niaz A., Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhanger M. I.: Electroanalysis 21, 1786 (2009).
23. Niaz A., Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhanger M. I.: Electroanalysis 21, 1719 (2009).
24. Daňhel A., Yosypchuk B., Vyskočil V., Barek J.: *6<sup>th</sup> Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Foz do Iguacu, 16-19 March 2008*, Book of Abstracts, str. 131.
25. Yosypchuk B., Navrátil T., Lukina A., Pecková K., Barek J.: Chem. Anal. (Warsaw) 52, 897 (2007).

26. Economou A.: Trends Anal. Chem. 24, 334 (2005).
27. Wang J.: Electroanalysis 17, 1341 (2005).
28. Švancara I., Vytřas K.: Chem. Listy 100, 90 (2006).
29. Kokkinos C., Economou A.: Curr. Anal. Chem. 4, 183 (2008).
30. Królická A., Pauliukaitė R., Švancara I., Metelka R., Norkus E., Bobrowski A., Kalcher K., Vytřas K.: Electrochem. Commun. 4, 193 (2002).
31. Vytřas K., Švancara I., Metelka R.: Electroanalysis 14, 1359 (2002).
32. Švancara I., Baldrianová L., Tesařová E., Hočevar S. B., Elsuccary S. A. A., Economou, A., Sotiropoulos S., Ogorevc B., Vytřas K.: Electroanalysis 18, 177 (2006).
33. Hočevar S. B., Švancara I., Ogorevc B., Vytřas K.: Electrochim. Acta 51, 706 (2005).
34. Baldrianová L., Agrafiotou P., Švancara I., Vytřas K., Sotiropoulos S.: Electrochem. Commun. 10, 918 (2008).
35. Musilová J., Barek J., Pecková K.: Chem. Listy 103, 469 (2009).
36. Cvačka J., Swain G. M., Barek J., Zima J.: Chem. Listy 96, 33 (2002).
37. Pecková K., Mocko V., Opekar F., Swain G. M., Zima J., Barek J.: Chem. Listy 100, 124 (2006).
38. Pecková K., Musilová J., Barek J., Zima J. v knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M.M, ed.). str. ????. Nova Science Publishers, New York 2008, str. 103.
39. Fujishima A., Einaga Y., Rao T. N., Tryk D. A.: *Diamond Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam 2005.
40. Pecková K., Musilová J. Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 148 (2009).
41. McCreery R. L. v knize: *Electroanalytical Chemistry*, vol. 19., (Bard A. J. ed.). M. Dekker, New York 1991.
42. Kisinger P. T., Heineman W. R.: *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, str. 289. M. Dekker, New York 1984.
43. McCreery R. L. : Chem. Rev. 108, 2646 (2008).
44. Friedrich J. M., Ponce-De-Leon C., Reade G. W., Walsh F. C.: J. Electroanal. Chem. 561, 203 (2004).
45. Pumera M.: Chem.-Eur. J. 15, 4970 (2009).
46. Joo S. H., Choi S. J., Oh I., Kwak J., Liu Z., Teraski O., Ryoo R.: Nature 412, 169 (2001).
47. Li D., Kaner R. B.: Science 320, 1170 (2008).
48. Geim A. K.; Novoselov K. S.: Nat. Mater. 6, 183 (2007).
49. Shan Ch., Yang H., Song J., Han D., Ivaska A., Niu L.: Anal. Chem. 81, 2378 (2009).
50. Jia J., Kato D., Kurita R., Sato Y., Maruyama K., Suzuki K., Hirono S., Ando T., Niwa O.: Anal. Chem. 79, 98 (2007).
51. Wang J., Lin Y. H.: TrAC, Trends Anal. Chem. 27, 619 (2008).
52. Ahammad A. J. S., Lee J. J., Rahman M. A.: Sensors 9, 2289 (2009).
53. Jones S. E. W., Compton R. G. : Curr. Anal. Chem. 4, 177 (2008).
54. Stozhko N. Y., Malakhova N. A., Fyodorov M. V.: J. Solid State Electrochem. 12, 1185 (2008).
55. Stozhko N. Y., Malakhova N. A., Fyodorov M. V.: J. Solid State Electrochem. 12, 1219 (2008).
56. Shaidarova L. G., Budnikov G. K.: J. Anal. Chem. 63, 922 (2008).
57. Cosnier S.: Anal. Letters 40, 1260 (2007).
58. Cosnier S.: Electroanalysis 17, 1701 (2005).
59. Budnikov G. K., Evtuyugin G. A., Budnikova Y. G.: J. Anal. Chem. 63, 2 (2008).
60. Vittal R., Gomathi H., Kim K. J.: Adv. Colloid. Interface Sci. 119, 55 (2006).
61. Griese S., Kampouris D. K., Kadara R. O.: Electroanalysis 20, 1507 (2008).
62. Agui L., Yanez-Sedeno P., Pingarron J. M.: Anal. Chim. Acta 622, 11 (2008).
63. Renedo O. D., Alonso-Lomillo M. A., Martinez M. J. A.: Talanta 73, 202 (2007).
64. Polohová V., Nejdárková M.: Chem. Listy 102, 173 (2008).
65. Zajoncová L., Pospíšková K.: Chem. Listy 103, 291 (2009).
66. Valach M., Šturdík E.: Chem. Listy 103, 208 (2009).
67. Vopálenký P., Ruml T., Kotrba P.: Chem. Listy 101, 468 (2007).
68. Štulík K., Pacáková V.: *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*. SNTL, Praha 1985.
69. Pérez-Olmos R., Soto J. C., Zárate N., Araújo A. N., Montenegro M. C. B. S. M.: Anal. Chim. Acta 554, 1 (2005).
70. Matysik F. M.: Anal. Bioanal. Chem. 375, 33 (2003).
71. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: Electroanalysis 19, 2003 (2007).

**J. Barek, K. Pecková, and V. Vyskočil** (*Charles University in Prague, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague*): **Where Modern Electroanalytical Methods Verge Fifty Years after Nobel Prize for Polarography**

The review summarizes some recent trends in modern electroanalytical methods. Attention is paid to new electrode materials (solid and paste amalgams, bismuth, boron-doped diamond). The state of the art in the field of chemically modified electrodes, electrochemical sensors and electrochemical measurements in flow systems is briefly discussed.