

MOŽNOSTI A PERSPEKTIVY STŘÍBRNÉHO AMALGÁMU V ELEKTROANALYTICKÉ CHEMII

ALEŠ DAÑHEL^{a*}, BOHDAN JOSYPČUK^b, JIŘÍ BAREK^c a MIROSLAV FOJTA^a

^a Biofyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v.v.i., Oddělení biofyzikální chemie a molekulární onkologie, Královopolská 135, 612 65 Brno, ^b Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, v.v.i., Oddělení biomimetické elektrochemie, Dolejškova 3, 182 23 Praha, ^c Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Hlavova 8, 128 43 Praha danhel@ibp.cz

Došlo 22.12.15, přijato 6.1.16.

Klíčová slova: elektrochemie, pevné elektrody, senzory, stříbrný amalgám

Obsah

1. Úvod
2. Možnosti a omezení amalgámů
3. Vývoj a použití amalgámových elektrod
4. Perspektivy využití stříbrného amalgámu
5. Závěr

1. Úvod

Elektroanalytická chemie představuje velmi perspektivní disciplínu analytické chemie umožňující studium redoxních i transportních procesů nabitých částic, přičemž cíleně vyvinuté metody mohou být ve vybraných případech využity k selektivní a citlivé detekci elektrochemicky aktivních látek jako nezávislé alternativy k separačním a spektrometrickým technikám¹. Atraktivita elektroanalytických metod spočívá především ve variabilitě a rychlosti analýzy, dostatečné citlivosti, snadné automatizovatelnosti a v možnosti miniaturizace používané instrumentace. Tu pak lze využít např. v tzv. mobilní analytické chemii, umožňující transport měřicího zařízení a realizaci samotné analýzy v místě odběru vzorku nebo k přípravě senzoru umístěného přímo do tkáně živého organismu. Mimo zmí-

něné výhody je nutno vyzdvihnout nízké pořizovací a provozní náklady ve srovnání se separačními a spektrometrickými technikami. Hlavní směry, kterými se moderní elektroanalytická chemie ubírá, jsou především: *i*) vývoj nových vysoce citlivých a/nebo selektivních analytických metod stanovení analytů v různých matricích, *ii*) studium elektrochemického chování nově připravených látek a *iii*) vývoj instrumentace, nových pracovních elektrod, senzorů a biosenzorů. Nové pracovní elektrody jsou vyvíjeny s cílem uspokojit stále rostoucí požadavky na jejich mechanickou i chemickou stabilitu, citlivost, selektivitu, nízkou toxicitu a potlačení vlivu historie elektrod spojené s jejich pasivací².

Ačkoliv pro přípravu pracovních elektrod může být použita celá řada elektrodových materiálů na bázi uhlíku (skelný, pyrolytický, dopovaný diamant, nanotrubičky, grafen), čistých kovů (platina, zlato, bismut, stříbro) nebo vybraných oxidů kovů (In₂O₃-SnO₂ (ITO), SnO₂/F (FTO)) a dalších materiálů, rtuťové pracovní elektrody patří stále mezi výjimečné a pro některé vybrané aplikace jsou doposud nejvhodnější³. Výjimečnost rtuťových elektrod spočívá především v jejich vysokém přepětí vodíku poskytujícím široké negativní potenciálové okno, jednoduše obnovitelnému ideálně hladkému povrchu a často vysoké citlivosti detekce zkoumaných látek^{1,4}. Velmi citlivé jsou rtuťové elektrody pro detekci některých kationtů kovů a pro detekci a citlivou strukturní analýzu biopolymerů (DNA, oligonukleotidů, proteinů, oligosacharidů), jejichž silná afinita k povrchu elektrod umožňuje s výhodou využít přenosových technik analýzy ke stanovení až femtomolárních množství těchto pro život nepostradatelných látek^{5,6}. Nízká mechanická stabilita rtuťové kapky a vydaná legislativní nařízení týkající se využívání kovové rtuť^{7,8} však omezují jejich praktické aplikace v přípravě dostatečně robustních senzorů použitelných mimo jiné i v rutinní analýze. Z těchto důvodů se stále hledají jiné vhodné elektrodové materiály a jednou z doposud nejvhodnějších a nejperspektivnějších alternativ se jeví stříbrný amalgám, což dokumentuje řada publikovaných elektroanalytických prací shrnutých v přehledech^{2,9–13}.

V tomto příspěvku je věnována pozornost možnostem a perspektivám využití stříbrného amalgámu v elektroanalytické chemii z pohledu vývoje nových elektrod a elektrodových systémů. Zde jsou také stručně shrnuty inovativní milníky vývoje stříbrného amalgámu a diskutovány výhody, nevýhody i klíčové vlastnosti amalgámu ve vybraných aplikacích.

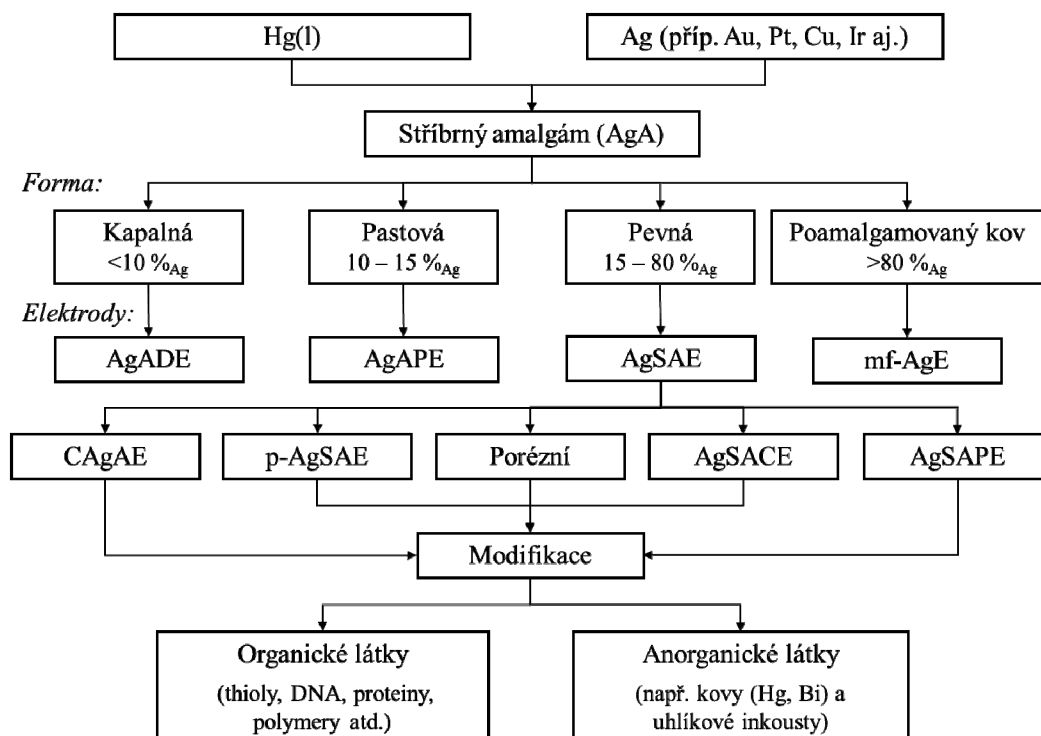
*Aleš Daňhel je laureátem Ceny Metrohm za nejlepší publikaci mladého elektroanalytického chemika do 35 let v roce 2014.

2. Možnosti a omezení amalgámů

Variabilita využití amalgámů pro elektroanalytické účely spočívá především ve schopnosti kovové kapalné rtuti smáčet nebo dokonce rozpouštět některé kovy a vytvářet tak amalgámy. Obsah jednoho či více kovů v amalgámu pak rozhoduje o jeho formě a elektrochemickém chování. V závislosti na poměru kov-rtuť, může být amalgám kapalný, pastový nebo pevný. Pevné amalgámy lze snadno tvarovat, leštit nebo mělnit na prášky požadované zrnitosti. Ochoty kovů tvořit s kovovou rtuťí amalgámy je hojně využíváno k jejich citlivé detekci pomocí anodické rozpouštěcí voltametrie na rtuťových elektrodách. Zcela zásadní je výběr a množství kovu v amalgámech z hlediska výsledné šířky použitelného potenciálového okna a případné možnosti zkoumaných analytů interagovat s kationty kovu na povrchu pracovních elektrod. Hranice negativní (katodické) části potenciálového okna je u amalgámových elektrod ve vodném prostředí dána redukcí kationu základního elektrolytu (nejčastěji H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+), pozitivní (anodická) část pak rozpouštěním (oxidací) samotných kovů příslušného amalgámu. Zvyšující se množství rtuti v amalgámech má díky vysokému přepětí vodíku schopnost posouvat potenciál redukce kationtů základního elektrolytu k negativnějším hodnotám a rozšiřuje tak katodickou oblast použitelného potenciálového okna pracovní elektrody. Na druhé straně, hranice anodické části potenci-

álového okna amalgámů obsahujících méně ušlechtilé kovy (např. Cu, Bi, Cd), je dána jejich snadnou oxidací, zatímco v případě ušlechtilých kovů (Ir, Au, Pt) je jejich anodická část potenciálového okna zkrácena rozpouštěním (oxidací) rtuti.

Z tohoto pohledu je však zcela výjimečné stříbro, které má se rtuťí velice blízké hodnoty standardních redoxních potenciálů ($E^0(Hg(l)/Hg^{2+}(aq)) = 0,855 V$, $E^0(Hg(l)/Hg_2^{2+}(aq)) = 0,789 V$ a $E^0(Ag(s)/Ag^+(aq)) = 0,800 V$, při $25^\circ C$ proti standardní vodíkové elektrodě¹⁴), čímž není prakticky ovlivněna anodická část použitelného potenciálového okna, avšak díky amalgamací je nízké přepětí vodíku na stříbrných elektrodách $-1 V$ posunuto až k $-2 V$ (vs. SCE). Další předností kovového stříbra je jeho dobrá smáčivost rtuťí, což dovoluje připravit stříbrný amalgám v kapalné (do 10 % Ag (w/w)), pastové (10 až 15 % Ag (w/w)) nebo pevné (15–80 % Ag (w/w)) formě. Při vyšším zastoupení stříbra (>80 % Ag (w/w)) je stříbro rtuťí pokryto pouze částečně. Jak je schematicky znázorněno na obr. 1, volbou obsahu stříbra v amalgámu je možno připravit určité typy pracovních elektrody, které často poskytují potenciálová okna srovnatelná s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE). Všechny typy pracovních amalgámových elektrod je pak možno vhodně modifikovat. Z praktického hlediska využití stříbrného amalgámu v elektroanalytické chemii bude dále věnována pozornost převážně pastovým a pevným amalgámům a poamalgámo-



Obr. 1. Schéma možností využití stříbrného amalgámu pro přípravu pracovních elektrod a jejich modifikací. Vysvětlení použitých zkratk je uvedeno v textu

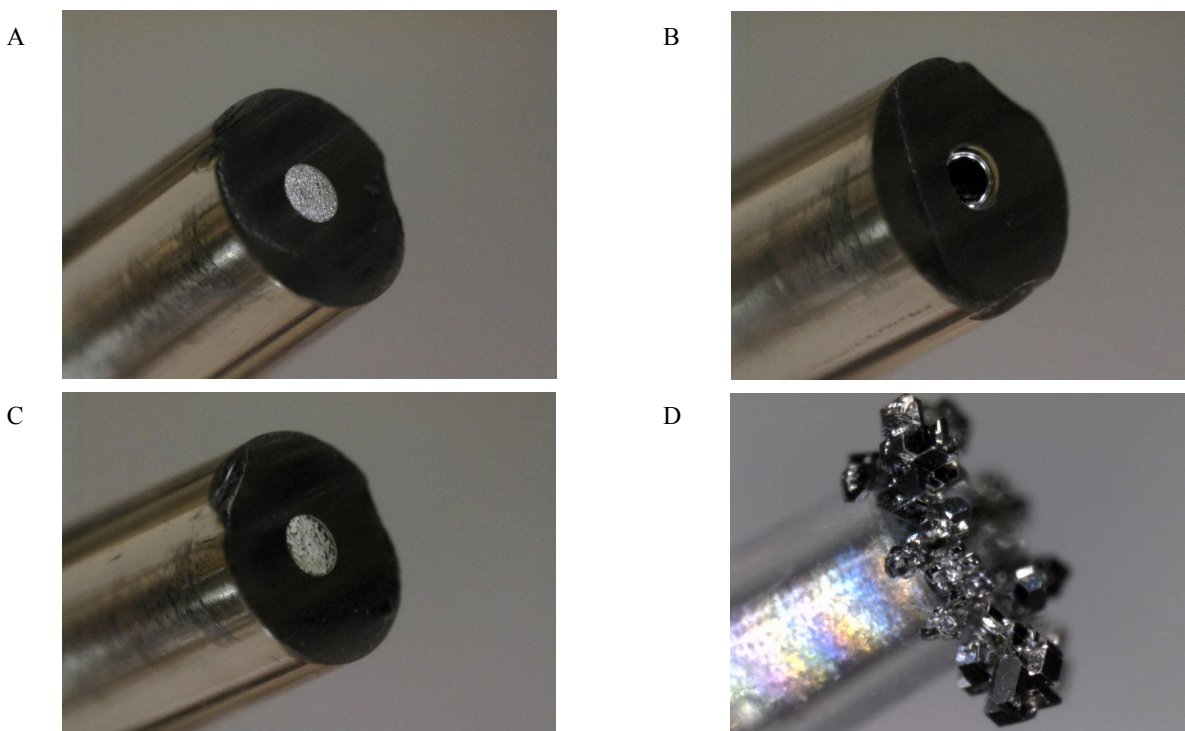
vaným kovům. Konkrétní možnosti modifikací pracovních elektrod pak budou diskutovány u vybraných druhů amalgámových elektrod chronologicky.

3. Vývoj a použití amalgámových elektrod

Elektrodám využívajícím kapalné amalgámy byla věnována pozornost již krátce po samotném vzniku polarografie¹⁵, avšak dnes již nepatří mezi příliš atraktivní kvůli značné spotřebě a produkci odpadní rtuti/amalgámu a nízké mechanické stabilitě stacionární rtuťové/amalgámové kapky. Od roku 1975 Stojek a spol. publikovali řadu elektroanalytických prací s elektrochemicky vyloučenou tenkou vrstvou rtuťového filmu, který po určité době vytvořil na pevném podkladu ze stříbrného drátu amalgám^{16–18}. V tomto případě je elektrodovým materiálem pracovní elektrody poamalgámovaný kov. Dá se říct, že takto byly připraveny první pevné amalgámové elektrody. Jejich nevýhodou je zdlouhavá příprava daná nutným ustálením amalgámu, rtuť je pomalu sycena rozpouštějícím se stříbrem z podkladu, přičemž se hladký povrch stříbra mění na porézní amalgám o špatně definovaném složení. K přípravě stabilnějších rtuťových filmů je vhodnější povrch stříbra předupravit mechanickým leštěním s malým množstvím rtuti, čímž vznikne nasycený amalgám, nebo rovnou použít stříbrný amalgám jako podklad/elektrodový

materiál. Tímto postupem byly Ciszakowskou rtuťové filmy elektrodeponovány přímo na mikroelektrody ze stříbrného amalgámu^{19,20}. Koncept pracovní elektrody umožňující opakovatelně a snadno mechanicky obnovit povrch cylindrické pracovní elektrody s tenkou vrstvou kapalného stříbrného amalgámu představil Bas a spol. v roce 2002 (cit.²¹). Poamalgámovaný stříbrný drát se v tomto případě zasouvá do pouzdra s rezervoárem kapalného amalgámu (1 % Ag) a tak se obnovuje jeho povrch. Zde však hrozí poměrně velké riziko kontaminace zásobního amalgámu nečistotami ulpívající na elektrodovém povrchu a znehodnocení celé pracovní elektrody. Výše zmíněné pracovní elektrody však nenašly výraznějšího praktického použití kvůli špatné chemické stabilitě.

Mnohem praktičtější se ukázaly stříbrné pevné amalgámové elektrody (AgSAE) připravené amalgamací jemného práškového stříbra, které byly zavedeny Novotným a Yosypchukem v roce 2000 po jejich téměř pětiletém výzkumu tohoto materiálu²². Ve stejném roce publikoval Mikkelsen a Schroder pevné elektrody využívající dentální amalgám^{23,24}. Ten však nenalezl tak široké spektrum možností využití jako AgSAE, kterým se budeme zabývat dále. První AgSAE byly připraveny napěchováním jemného stříbrného prášku do skleněných kapilár, ten pak byl amalgamován ponořením do kovové rtuti²⁵. Tím byl sice získán sloupec stříbrného amalgámu s klesajícím obsahem rtuti od ústí dovnitř kapiláry, ale takto jednoduše připravené



Obr. 2. Fotografie (zvětšení 100×): A) leštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda (p-AgSAE); B) rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda (m-AgSAE); C) rtuťovým filmem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda (MF-AgSAE); D) krystaly stříbrného amalgámu

AgSAE slouží spolehlivě téměř dvě desetiletí. Amalgám lze na konci kapiláry leštit, čímž získáme leštěnou AgSAE (p-AgSAE, obr. 2A) s kruhovou geometrií povrchu elektrody nebo modifikovat meniskem kapalné rtuti, čímž získáme tzv. rtuťovým meniskem modifikovanou AgSAE (m-AgSAE, obr. 2B). Elektrodotový povrch m-AgSAE má tvar kulové úseče. Vhodnější alternativou k HMDE se v porovnání s p-AgSAE jeví m-AgSAE (cit.²⁶) s ohledem na širší potenciálové okno a vyšší citlivost detekce zkoumaných analytů (vyšší proudové odezvy, nižší šum). Potenciály redukci zkoumaných látek na m-AgSAE jsou často totožné s potenciály poskytovanými HMDE, avšak pozitivnější než na p-AgSAE. Díky Hg menisku je m-AgSAE schopna mnohem lépe akumulovat těžké kovy, což přispívá ke zvýšení citlivosti jejich detekce pomocí anodické rozpouštěcí voltametrie²⁷. Na druhé straně bývá p-AgSAE citlivější v případech, kdy jsou analyty adsorbovány na povrchu stříbrného amalgámu²⁸. Její hlavní předností je také nízká toxicita, není zde již potřeba žádné manipulace s kovovou rtuťí, a větší mechanická stabilita využitelná i v průtokových systémech a přípravě (bio)senzorů. Leštěná AgSAE byla použita jak v tenkovrstvém, tak i tzv. wall-jet uspořádání pro amperometrickou detekci derivátů nitrofenolů po jejich separaci pomocí HPLC (cit.²⁹). Meniskovou AgSAE je také možné použít ve wall-jet uspořádání amperometrického detektoru pro průtokovou injekční analýzu (FIA)³⁰.

Mimo samotnou přípravu několika typů AgSAE vyřešili autoři jednoduchým postupem i elektrochemickou předúpravu těchto elektrod. Ta se skládá z tzv. amalgamace, aktivace a regenerace. Amalgamací se rozumí vytvoření nového rtuťového menisku ponořením AgSAE do kovové rtuti po dobu asi 30 s. I když lze v některých případech měřit na jednom menisku i celý týden, je vhodnější meniskus pravidelně obnovovat, tzn. na začátku pracovního dne, po delším stání pracovní elektrody nebo kdykoliv je z jakéhokoli důvodu potřeba. V případě p-AgSAE stačí povrch elektrody přešetřit na běžném filtračním papíru zvlhčeném deionizovanou vodou. I když se mnohdy používá k leštění p-AgSAE alumina, kvůli vznikajícím rýhám v amalgámu a ulpíváním aluminu v něm tento postup není příliš praktický. Pokud je potřeba elektrodotový povrch výrazně srovnat, je možné ho zbrousit jemným karbonovým papírem (zrnitost 1200 až 2400) a pak znovu přešetřit na zvlhčeném filtračním papíru. Vždy po amalgamací m-AgSAE, leštění p-AgSAE nebo po delším stání těchto elektrod je nutné provést aktivaci. Aktivace AgSAE obnáší vložení vysokého negativního potenciálu $-2,2$ V po dobu 300 s v roztoku 0,2 M KCl. Tímto postupem jsou redukovány všechny případně vzniklé produkty oxidace obou kovů a případně také desorbovány adsorbované nečistoty z povrchu elektrod vyvíjeným plynným vodíkem. Regenerace AgSAE řeší problém jejich pasivace a zajišťuje dostatečnou opakovatelnost měření, jež bývá praktickým problémem u všech pevných elektrod. Pasivace pevných elektrod a s ní spojený nárůst či pokles elektrochemické odezvy/signálu studovaného analytu, může být způsobená adsorpcí samotných analytů nebo produktů jejich elektro-

lyzy, či jiných složek obsažených ve zkoumaných roztocích. Regenerace AgSAE se provádí střídavým vkládáním krátkých pulzů dvou hodnot potenciálů přímo v roztoku/elektrolytu obsahujícím zkoumaný analyt mezi každým měřením, tzv. cyklování (150 až 300 cyklů s pulzy trvajících 0,1 s resp. 0,05 s). Optimální potenciály regenerace je nutno nalézt experimentálně pro každý analyt a použitý elektrolyt samostatně. Spolehlivé m- a p-AgSAE se osvědčily natolik, že byly použity k citlivé detekci mnoha anorganických^{25,31} i organických látek¹³, včetně řady chemických karcinogenů³², environmentálních polutantů, agrochemikálií¹⁰ nebo biologicky významných biomolekul (DNA, proteiny, aj.)^{28,33–36}.

Pro citlivou detekci nanomolárních koncentrací nukleových kyselin je mimo jiné možné využít CuSAE. Tou je možné nepřímou detegovat nukleové kyseliny po jejich kyselá hydrolyze díky vznikajícím komplexům purinových bází s ionty Cu^{2+} (cit.³⁷). Tyto komplexy je možné stanovit i díky jedinečně širokému potenciálovému oknu (od +0,9 do $-1,8$ V, mimo $-0,2$ až $-0,5$ V, kde dochází k rozpouštění Cu)³⁸. CuSAE i AgSAE lze též využít k detekci nukleových kyselin značených komplexy osmia³⁹ nebo DNA modifikované vhodnými redoxními značkami^{40,41}. Takové značky lze s výhodou využít v různých typech elektrochemických biosenzorů a biotestů např. při detekci poškození DNA⁴². Povrch p-AgSAE může být vedle rtuťového menisku nebo rtuťového filmu modifikován vhodným uhlíkovým filmem⁴³. Ten slouží jako dispozibilní elektrodotový materiál umožňující voltametrická měření v anodické oblasti potenciálů ($-0,6$ až $+1,4$ V). K jeho přípravě stačí smíchat zvolenou formu uhlíkového materiálu s polymerem sloužícím jako pojivo (např. polystyren) ve vhodném tekavém rozpouštědle (např. dichlorethan) a takto připravený vodivý inkoust nanést na povrch elektrody. Rovněž z práškového amalgámu, který se jednoduše připravuje smísením obou kovů ve vhodném poměru a jejich rozetřením v třecí misce, je analogicky možno jeho zabudováním do vhodného polymeru nebo pryskyřice připravit tzv. kompozitní amalgámové elektrody (AgSAE)^{33,44}, které jsou zcela netoxické, avšak nedosahují citlivosti p-AgSAE. Analogicky k uhlíkovým pastovým elektrodám se snadno obnovitelným povrchem lze stejná elektrodotová těla vybavená pístem k vytlačení pasty naplnit stříbrným pastovým amalgámem (AgAPE) obsahujícím 10–12 % Ag (w/w) pro měření v katodické oblasti potenciálů (až -2 V vs. SCE). Otřením tenké vrstvy amalgámové pasty, lze snadno získat zcela nový elektrodotový povrch⁴⁵. V miniaturizované podobě byl tento typ elektrody použit pro detekci 4-nitrofenolu⁴⁶ nebo kyseliny maleinové⁴⁷. Kombinací vybraných amalgámových materiálů byl vyvinut multisenzor pro automatizovanou sekvenční elektrochemickou analýzu na různých typech amalgámových elektrod⁴⁸.

Požadavky na snížení obsahu rtuti v pastových elektrodách spolu s udržení snadné obnovitelnosti elektrodotového povrchu vedly k vyvinutí pastové amalgámové elektrody využívající jemný prášek stříbrného amalgámu (40 % Ag (w/w) a vhodnou organickou pastovací kapalinu (např. minerální olej, AgSAPE). Jednoduchá konstrukce

a možnost měření redoxních procesů v katodické oblasti potenciálů je výhodou tohoto typu elektrody, který však disponuje šířkou využitelného potenciálového okna pouze do $-1,5$ V (cit. ^{49,50}). V návaznosti na minimalizaci spotřeby kovové rtuti a nutné manipulaci s ní vyvinul Yosypchuk v roce 2010 celou pro kontrolovatelnou elektrodepozici tenkého filmu rtuti na leštěném podkladu AgSA (cit. ⁵¹). Tato celá využívá dvouelektrodové zapojení; katodou je připravovaná pracovní elektroda, na které dochází k depozici rtuti, a anodou je pasta stříbrného amalgámu, která se během elektrolýzy rozpouští a doplňuje tak spotřebované rtuťnaté ionty v elektrolytu. Takto připravené rtuťovým filmem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody (MF-AgSAE, obr. 2C) jsou vhodné pro analýzu kovů pomocí anodické rozpouštěcí voltametrie, přičemž poskytují lepší rozlišení (užší píky) v porovnání s HMDE nebo m-AgSAE a dostatečnou citlivost i v případě voltametrického stanovení organických látek, např. 4-nitrofenolu a 5-nitrobenzimidazolu, i v porovnání s p-AgSAE nebo m-AgSAE (cit. ⁵²). V roce 2010 použili Foret a spol. elektrodepozici zvoleného množství rtuti na pole stříbrných mikroelektrod (průměr 200 až 400 μm). Pole amalgámových mikroelektrod bylo připraveno fotolitograficky na tenké vrstvě stříbra (100 až 800 nm) napářeného pod vakuem na skleněném podkladu ⁵³. Tento sofistikovaný postup demonstroval možnost přípravy biosenzorů založených na poli stovek až tisíců amalgámových mikroelektrod a byl v modelových experimentech použit pro detekci hovězího sérového albuminu ⁵⁴. Zde však nastává problémem se vznikem porézní struktury amalgámu, která je v takto tenkých vrstvách značně mechanicky a chemicky nestabilní. Rtuťové filmy lze také nahradit výrazně méně toxickými bismutovými filmy, které lze analogicky elektrochemicky generovat na AgSAE (BiF-AgSAE) a použít k citlivé detekci elektrochemicky redukovatelných organických látek do negativního potenciálu cca $-1,5$ V (cit. ^{55,56}).

Zcela inovativní přístup přípravy pracovních elektrod na bázi stříbrného amalgámu je založen na využití přípravy krystalů stříbrného amalgámu (obr. 2D), známého pod názvem Dianin strom, a dostupných krystalografických dat pojednávajících o různých formách stříbrného amalgámu, který se přirozeně vyskytuje ve formě minerálů v životním prostředí: Schachnerit ($\text{Ag}_{1,1}\text{Hg}_{0,9}$), Parashachnerit (Ag_3Hg_2), Moschellandsbergit (Ag_2Hg_3), Luanheit (Ag_3Hg) a Eugenit ($\text{Ag}_{11}\text{Hg}_2$) ^{57,58}. Pomalé přísady roztoku dusičnanu stříbrného ke kovové rtuti uložené v deionizované vodě vedou k tvorbě krystalů stříbrného amalgámu, které se vyskytují ve třech fázích (krystalových strukturách): α (bcc) 29 až 32,5 % Ag, β (hcp) 33 až 48 % Ag, a γ (fcc) > 48 % Ag (cit. ^{59,60}). Z krystalů stříbrného amalgámu je možné připravit krystalové stříbrné amalgámové elektrody (CAgAE) jak pro vsádkové voltametrické ⁶¹, tak i pro průtokové amperometrické analýzy, např. nitrovaných organických polutantů životního prostředí ⁶². Výhodou CAgAE je vysoké přepětí vodíku srovnatelné s HMDE, nanostrukturovaný zrcadlově lesklý elektrodový povrch vykazující nízký šum měřeného proudu a efektivní

přenos náboje na depolarizátory, což umožňuje dosáhnout vyšší citlivosti měření v porovnání s m-AgSAE nebo p-AgSAE. Nevýhodou je jejich poměrně zdlouhavá a prozatím ne příliš dobře prostudovaná příprava a malé rozměry a s tím spojená křehkost krystalů, což zvyšuje nároky na přípravu pracovních elektrod a manipulaci s nimi.

V posledních třech letech se však s výhodou využívá dobré mechanické stability a snadné tvarovatelnosti stříbrného amalgámu ve vývoji průtokových systémů, kde byl tento materiál použit ke konstrukci tubulárního ^{63–65} amperometrického detektoru, porézního bioreaktoru ⁶⁴ nebo řady biosenzorů ^{66–70}. K možnosti přípravy variabilních biosenzorů přispívá také možnost snadné chemické modifikace povrchu stříbrného amalgámu funkcionalizovanými thiooly ^{69,71,72}, na které mohou být dle zvoleného konceptu bioreaktoru/biosenzoru chemicky navázány další molekuly (enzymy, proteiny, oligonukleotidy aj.).

Vedle pracovních elektrod, bioreaktorů a biosenzorů, Yosypchuk vyvinul v roce 2004 i referenční elektrodu využívající netoxického stříbrného pevného amalgámu (SCE-AgSA) namísto kapalné rtuti u nasycené kalomelové elektrody (SCE) ⁷³. Později stejný autor přidal i analogické varianty merkurosulfátové (MMSE-AgPA) a merkurooxidové referenční elektrody (MMOE-AgPA) využívající na místo kovové rtuti stříbrný pastový amalgám. Tyto referenční elektrody se ukázaly velmi stabilní jak v krátkodobých, tak i v dlouhodobých testech. Díky blízkým potenciálům amalgámových a rtuťových analogů referenčních elektrod se mohou vzájemně nahrazovat ⁷⁴. Vedle náhrady kovové rtuti nabízí amalgámové alternativy možnosti mnohem snadnější možnosti miniaturizace referenčních elektrod. Nově byla také zjištěna možnost detekce koloidů stříbrných nanočástic pomocí potenciometrie na AgSAE, která na rozdíl od stříbrné elektrody poskytuje kalibrovatelné odezvy ⁷⁵.

4. Perspektivy využití stříbrného amalgámu

Rozmanitost již vyvinutých typů převážně pracovních elektrod, ale i referenčních elektrod nebo porézních a práškových reaktorů s velkým vnitřním povrchem, pro voltametrické, amperometrické i potenciometrické aplikace demonstruje výjimečnost stříbrného amalgámu jako materiálu pro tyto aplikace. Z našeho pohledu je stále mnoho prostoru pro vývoj speciálních detekčních cel umožňujících elektrochemické analýzy např. v mikroobjemových množstvích vzorků s využitím jakéhokoliv typu amalgámové elektrody. Značný prostor ve vývoji elektroanalytických systémů poskytují nejrůznější způsoby mechanické i chemické modifikace povrchu AgSAE. Doposud málo prozkoumaný je rovněž tzv. mokry způsob přípravy stříbrného amalgámu v roztoku, tedy redukcí příslušných kationtů kovů redukčními činidly ⁷⁶ nebo elektrochemickou depozicí na povrchu elektrody ^{77–79}, pomocí kterého je potenciálně možné připravit nanočástice stříbrného amalgámu nebo touto cestou vytvářet nanostrukturované povrchy. S tímto souvisí i následné možnosti využití nanočástic

stříbrného amalgámu pro spektroelektrochemické účely využívající např. aktivitu povrchových plasmonů stříbra nebo vysoké reflektance světelných paprsků na stříbrných částicích a krystalech. Rovněž informace o mechanismech způsobu i míry interakce biomolekul (DNA, proteiny a další) s povrchy amalgámových elektrod jsou doposud kusé a téměř žádné informace a aplikace nejsou známy u amalgámů obsahujících více kovů, které by mohly ovlivnit jejich výsledné elektrochemické či elektromagnetické vlastnosti. K zajímavým poznatkům mohou vést i naše současné pokusy o přípravu amalgámových elektrod depozicí stříbra z plynné fáze na stříbrném substrátu, miniaturizovaných amalgámových elektrod a amalgámových elektrod založených na stříbrných nanočásticích zakotvených pomocí vhodného spaceru na vodivém či nevodivém podkladu.

Jak dokumentuje předchozí odstavec této kapitoly, doposud nebyly vyčerpány všechny možnosti využití tohoto výjimečného materiálu a bude jistě fascinující sledovat následující vývoj aplikací amalgámu v elektroanalytické chemii.

5. Závěr

Stříbrné amalgámy si postupně vydobily významnou pozici na dnes ještě stále poměrně úzkém poli elektrodových materiálů vhodných ke studiu elektrochemických procesů v katodické oblasti potenciálů. Jak také dokazuje pestré využití stříbrného amalgámu pro přípravu různých elektrochemických detekčních systémů i variabilita jejich aplikací, stříbrný amalgám zcela jednoznačně představuje perspektivní typ elektrodového materiálu, jehož výzkumu je žádoucí se i v budoucnu nadále věnovat.

Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (projekt P206/12/G151) a institucionálním financováním Akademie věd České republiky (RVO 61388963). Velké díky patří firmě Metrohm Česká republika za podporu mladých elektroanalytických chemiků a řadě kolegů za jejich inspirativní vědeckou spolupráci.

LITERATURA

- Barek J., Fogg A. G., Muck A., Zima J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31, 291 (2001).
- Yosypchuk B., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 189 (2009).
- Zuman P.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31, 281 (2001).
- Vyskocil V., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 173 (2009).
- Palecek E., Jelen F.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 261 (2002).
- Palecek E., Tkac J., Bartosik M., Bertok T., Ostatna V., Palecek J.: *Chem. Rev.* 115, 2045 (2015).
- http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/index_en.htm, staženo 10.12.2015.
- http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_booklet_English.pdf, staženo 10.12.2015.
- Yosypchuk B., Novotny L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
- Barek J., Fischer J., Navratil T., Peckova K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
- Barek J., Peckova K., Vyskocil V.: *Chem. Listy* 103, 889 (2009).
- Vyskocil V., Danhel A., Fischer J., Novotny V., Deylova D., Horackova E., Barek J., Yosypchuk B., Wang J., v knize: *Sensing in Electroanalysis* (Vytřas K., Kalcher K., Švancara I., eds.), sv. 5. University of Pardubice, Pardubice 2010.
- Danhel A., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, 2957 (2011).
- Stulik K., Vohlidal J., Julak A.: *Chemické a analytické tabulky*. Grada, Prague 1999.
- Lingane J. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 976 (1939).
- Stojek Z., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 77, 205 (1977).
- Stojek Z., Ostapczuk P., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 67, 301 (1976).
- Stojek Z., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 60, 349 (1975).
- Ciszkowska M., Donten M., Stojek Z.: *Anal. Chem.* 66, 4112 (1994).
- Ciszkowska M., Penczek M., Stojek Z.: *Electroanalysis* 2, 203 (1990).
- Bas B., Kowalski Z.: *Electroanalysis* 14, 1067 (2002).
- Novotny L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
- Mikkelsen O., Schroder K. H.: *Analyst* 125, 2163 (2000).
- Mikkelsen O., Schroder K.: *Anal. Lett.* 33, 3253 (2000).
- Yosypchuk B., Novotny L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
- Yosypchuk B., Barek J.: *Chem. Listy* 103, 284 (2009).
- Cizkova P., Navratil T., Sestakova I., Yosypchuk B.: *Electroanalysis* 19, 161 (2007).
- Fadrna R., Yosypchuk B., Fojta M., Navratil T., Novotny L.: *Anal. Lett.* 37, 399 (2004).
- Danhel A., Shiu K. K., Yosypchuk B., Barek J., Peckova K., Vyskocil V.: *Electroanalysis* 21, 303 (2009).
- Jiranek I., Peckova K., Kralova Z., Moreira J. C., Barek J.: *Electrochim. Acta* 54, 1939 (2009).
- Fadrna R.: *Anal. Lett.* 37, 3255 (2004).
- Barek J., Fischer J., Navratil T., Peckova K., Yosypchuk B.: *Sensors* 6, 445 (2006).
- Yosypchuk B., Navratil T., Lukina A. N., Peckova K., Barek J.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 52, 897 (2007).
- Fadrna R., Cahova-Kucharikova K., Havran L., Yosypchuk B., Fojta M.: *Electroanalysis* 17, 452 (2005).
- Kucharikova K., Novotny L., Yosypchuk B., Fojta M.: *Electroanalysis* 16, 410 (2004).
- Fadrna R.: *Chem. Listy* 97, 964 (2003).
- Yosypchuk B., Heyrovsky M., Palecek E., Novotny L.: *Electroanalysis* 14, 1488 (2002).

38. Yosypchuk B., Novotny L.: *Electroanalysis* 15, 121 (2003).
39. Yosypchuk B., Fojta M., Havran L., Heyrovsky M., Palecek E.: *Electroanalysis* 18, 186 (2006).
40. Danhel A., Raindlova V., Havran L., Pivonkova H., Hocek M., Fojta M.: *Electrochim. Acta* 126, 122 (2014).
41. Danhel A., Raindlova V., Havran L., Berek J., Hocek M., Fojta M.: *Electrochim. Acta* 129, 348 (2014).
42. Fojta M., Danhel A., Havran L., Vyskocil V.: *Trends Anal. Chem.* (2016).
43. Yosypchuk B., Berek J., Fojta M.: *Electroanalysis* 18, 1126 (2006).
44. Vyskocil V., Navratil T., Danhel A., Dedik J., Krejcova Z., Skvorova L., Tvrdikova J., Berek J.: *Electroanalysis* 23, 129 (2011).
45. Yosypchuk B., Sestakova I.: *Electroanalysis* 20, 426 (2008).
46. Niaz A., Fischer J., Berek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhangar M. I.: *Electroanalysis* 21, 1786 (2009).
47. Niaz A., Fischer J., Berek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhangar M. I.: *Electroanalysis* 21, 1719 (2009).
48. Navratil T., Yosypchuk B., Berek J.: *Chem. Anal. (Warszaw)* 54, 3 (2009).
49. Tvrdikova J., Danhel A., Vyskocil V., Berek J.: *Anal. Sci.* 28, 411 (2012).
50. Danhel A., Yosypchuk B., Vyskocil V., Berek J.: *J. Electroanal. Chem.* 656, 218 (2011).
51. Yosypchuk B., Fojta M., Berek J.: *Electroanalysis* 22, 1967 (2010).
52. Deylova D., Yosypchuk B., Vyskocil V., Berek J.: *Electroanalysis* 23, 1548 (2011).
53. Juskova P., Ostatna V., Palecek E., Foret F.: *Anal. Chem.* 82, 2690 (2010).
54. Juskova P., Foret F.: *J. Sep. Sci.* 34, 2779 (2011).
55. Deylova D., Vyskocil V., Economou A., Mansfeldova V., Berek J.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 4653 (2014).
56. Deylova D., Vyskocil V., Berek J., Economou A.: *Talanta* 102, 68 (2012).
57. <http://www.mindat.org/>, staženo 5.12.2015.
58. <http://webmineral.com/>, staženo 25.11.2015.
59. Zakrzewski M. A., Burke E. A.: *J. Mineral. Mag.* 51, 360 (1987).
60. Nirmala K. A., Gowda D. S. S.: *J. Appl. Cryst.* 8, 6 (1975).
61. Danhel A., Mansfeldova V., Janda P., Vyskocil V., Berek J.: *Analyst* 136, 3656 (2011).
62. Tvrdikova J., Danhel A., Berek J., Vyskocil V.: *Electrochim. Acta* 73, 23 (2012).
63. Josypcuk O., Berek J., Josypcuk B.: *Electroanalysis* 26, 231 (2014).
64. Josypcuk B., Berek J., Josypcuk O.: *Anal. Chim. Acta* 778, 24 (2013).
65. Yosypchuk O., Berek J., Yosypchuk B.: *Electroanalysis* 24, 2230 (2012).
66. Josypcuk B., Berek J., Josypcuk O.: *XXXIV. Moderni elektrochemicke metody, Jetrichovice, Czech Republic*, (Navratil T., Fojta M., Peckova K., ed.), Lenka Srsenova-BEST Servis, str. 31, Jetrichovice, Czech Republic 2014.
67. Josypcuk B., Berek J., Josypcuk O.: *XXXIII. Moderni elektrochemicke metody, Jetrichovice, Czech Republic, 20.-24.5.2013*, (Navratil T., Fojta M., Peckova K., ed.), Lenka Srsenova-BEST Servis, str. 32, Jetrichovice, Czech Republic 2013.
68. Yosypchuk B., Marecek V., Yosypchuk O.: *Modern Electrochemical Methods XXXII, Jetrichovice, Czech Republic, 21-25.5.2012*, (Navratil T., Fojta M., ed.), Lenka Srsenova-BEST Servis, str. 19, Jetrichovice, Czech Republic 2012.
69. Josypcuk O., Berek J., Josypcuk B.: *Electroanalysis* 26, 1729 (2014).
70. Josypcuk O., Berek J., Josypcuk B.: *Electroanalysis* 27, 2559 (2015).
71. Josypcuk B., Fojta M., Yosypchuk O.: *J. Electroanal. Chem.* 694, 84 (2013).
72. Yosypchuk B., Marecek V.: *J. Electroanal. Chem.* 653, 7 (2011).
73. Yosypchuk B., Novotny L.: *Electroanalysis* 16, 238 (2004).
74. Yosypchuk B., Berek J., Yosypchuk O.: *Electroanalysis* 23, 2226 (2011).
75. Novotny L., Petrankova R.: *Anal. Lett.* 49, 161 (2016).
76. Henglein A., Brancewicz C.: *Chem. Mater.* 9, 2164 (1997).
77. Sivasubramanian R., Sangaranarayanan M. V.: *Sens. Actuators, B* 213, 92 (2015).
78. Rehacek V., Shtereva K., Novotny I., Tvarozek V., Breternitz V., Spiess L., Knedlik C.: *Vacuum* 80, 132 (2005).
79. Sandmann G., Dietz H., Plieth W.: *J. Electroanal. Chem.* 491, 78 (2000).

A. Daňhel^a, B. Josypčuk^b, J. Berek^c, and M. Fojta^a
^aDepartment of Biophysical Chemistry and Molecular Oncology, Institute of Biophysics, v.v.i., Academy of Science of the Czech Republic, Brno; ^bDepartment of Biomimetic Electrochemistry, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, v.v.i., Academy of Science of the Czech Republic, Prague; ^cCharles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague): **Possibilities and Prospects of Silver Amalgam in Electroanalytical Chemistry**

Silver amalgam has found broad spectrum of applications in electroanalytical chemistry as the most suitable alternative electrode material to metallic mercury. It has been used in a wide range of voltammetric and amperometric methods for detection of inorganic and organic compounds in various forms of working and reference electrodes or biosensors. This review briefly summarizes innovative applications of silver amalgam in last 15 years and discusses possibilities and perspectives of further utilization of this exceptional material in electroanalysis.