

# Senzory      Část I

## na bázi uhlíkové pasty



Univerzita  
Pardubice

Ivan ŠVANCARA

Katedra analytické chemie,  
Fakulta chemicko-technologická

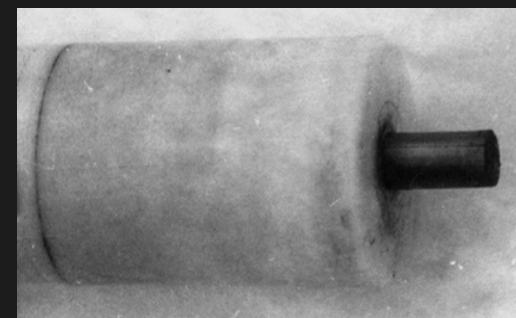
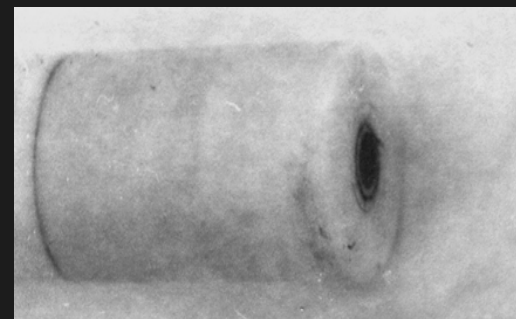
# Termíny „senzor“ resp. „elektroda“ v elektrochemii a elektroanalýze s uhlíkovými pastami

---

- Ačkoli tyto termíny neznamenají totéž – **senzor (čidlo)** je obecnějším výrazem v literatuře, jež se zabývá elektrochemií a elektroanalýzou s uhlíkovými pastami **oba pojmy** často **splývají**:

(i) **při pojmenování** jednotlivými autory,  
(ii) **vzhledem k fungování** jako takovému, kdy je řada měření založena více či méně na neelektrochemických principech.

- V tomto duchu budou detekční jednotky a systémy z uhlíkových past klasifikovány v dalším pojednání, přičemž termínu **senzor** bude dána přednost u metod se složitějším mechanismem, ale i při použití atypických konstrukcí a uspořádání.



Obr.: Uhlíková pasta jako snadno obnovitelný elektrodový materiál může být jak elektrodou, tak i senzorem...

# Z historie elektrochemie a elektroanalýzy s uhlíkovými pastovými elektrodami

## SCIENTIFIC COMMUNICATIONS

### Carbon Paste Electrodes

SIR: During an investigation of the properties of a dropping carbon electrode, a new paste electrode has been developed which possesses unique advantages in anodic polarography. This report concerns carbon-bromoform pastes used in a pool configuration.

The paste is prepared by stirring together the carbon and organic liquid until the mass appears uniformly wetted. A typical mixture contained 1 gram of carbon and 7 ml. of bromoform (paste 1-7). This is a moderately thick paste, well suited for pool application. Varying consistencies may be prepared and used in a variety of electrode forms.

The electrode proper was machined from a short Teflon rod. A well about 0.5 cm. in diameter and 3 mm. deep was drilled into the end of the rod. A heavy platinum wire ran through the rod to the bottom of the well for electrical contact. The paste was tamped into the well until the surface was smooth and flush with the well edges. Excess paste was trimmed with a small spatula. The rod was then inserted into the polarographic solution in an inverted sense, so that the only electrical contact was with the carbon paste surface. A conventional saturated calomel electrode completed the cell. All polarograms were run with a Leeds & Northrup Electrochemograph. Peak polarograms, characteristic of pool electrodes, were obtained.

The data are reported in terms of peak current,  $i_p$ , and half-peak potentials,  $E_{1/2}$ .

Table I shows typical data with paste

1-7 for the oxidation of ca.  $10^{-4}M$  iodide ion in  $1M$  sulfuric acid background. These seven runs were made on the same electrode with neither pretreatment nor any cleaning between runs. Four determinations with a representative organic compound  $N,N'$ -dimethyl-*p*-phenylenediamine, gave a mean deviation of  $\pm 1.6\%$  for  $i_p$  and  $\pm 0.5\%$  for  $E_{1/2}$ . The electrolysis conditions used in the present study are far from ideal. No care was exercised in arranging optimum diffusion conditions. Better sensitivity could be obtained with a faster voltage scan rate. Nevertheless, the results are excellent in comparison with existing solid electrode data.

While carbon rod electrodes have proved very useful in anodic polarography, they require a rather troublesome wax impregnation for reproducible results (1, 2). In contrast, carbon paste electrodes can be prepared, ready for use, in about 5 minutes. Apparently they can be used repeatedly with precise results.

With the proper organic liquid, it may be possible to dissolve and concentrate electrode reaction products for mechanism studies. There appear to be no restrictions on selection of the pasting medium, provided it is nonelectroactive and water-immiscible—e.g., carbon tetrachloride pastes give excellent results. A carbon tetrachloride paste used for iodide oxidation represents an interesting situation. The oxidation product, iodine, is highly soluble in the organic paste. This system may paral-

Table I. Typical Data on Paste 1-7

| Run No. | $i_p$ , $\mu A$ . | $E_{1/2}$ vs. S.C.E., Volt |
|---------|-------------------|----------------------------|
| 1       | 46.0              | 0.453                      |
| 2       | 49.8              | 0.462                      |
| 3       | 49.9              | 0.465                      |
| 4       | 50.0              | 0.467                      |
| 5       | 51.2              | 0.454                      |
| 6       | 50.4              | 0.464                      |
| 7       | 51.1              | 0.463                      |
| Mean, % | $49.8 \pm 1.8$    | $0.461 \pm 0.9$            |

lel amalgam formation in mercury polarography of metal ions.

Using more fluid carbon-bromoform pastes, a dropping carbon electrode was devised. A detailed report on this and other carbon paste electrodes will be presented in the near future.

#### ACKNOWLEDGMENT

The author wishes to thank the Research Corp. for financial assistance in this work.

#### LITERATURE CITED

- (1) Gaylor, V. P., Conrad, A. L., Landerl, J. H., *ANAL. CHEM.* 29, 224 (1957).
- (2) Morris, J. B., Ph.D. thesis, Pennsylvania State University, 1956.

RALPH N. ADAMS

Department of Chemistry  
University of Kansas  
Lawrence, Kan.

RECEIVED for review July 7, 1958.  
Accepted July 28, 1958.

Objev  
uhlíkových  
pastových  
elektrod:

R.N. ADAMS  
(1958)

Obr.:  
Úvodní sdělení  
o elektrodách  
uhlíkové pasty

Kopie stránky  
*Anal.Chem.*

# Z historie elektrochemie a elektroanalýzy s uhlíkovými pastovými elektrodami: Objev uhlíkové pasty v souvislosti s polarografií Jaroslava Heyrovského



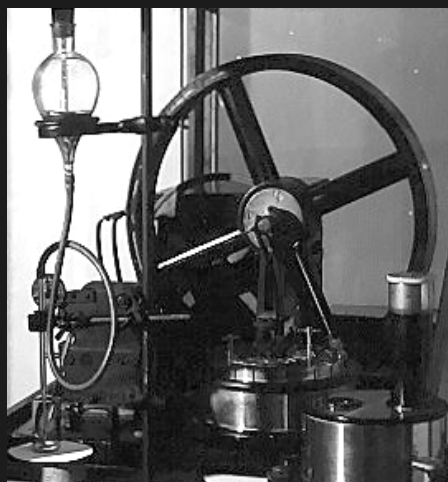
**Jaroslav Heyrovský**  
(★1890 - †1967)

- Dosud jediný český nositel Nobelovy ceny v oboru přírodních věd



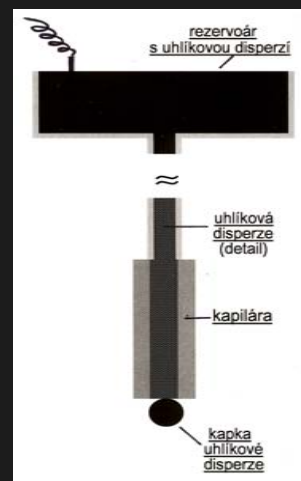
**Ralph Norman Adams**  
(★1924 - †2003)

- Objevitel uhlíkové pasty (Kansas University, USA)



**Obr:**  
*Heyrovský objevuje polarografii s kapající rtuťovou elektrodou*  
[1922]

**VS.**



**Obr:**  
*Adamsova koncepce elektrody na principu "kapajícího" uhlíku byla sice neúspěšná, ale vedla k objevu uhlíkové pasty...*  
[1958]

Disperze uhlíku v kapalině při praktických měřeních nakonec neobstála, avšak hustší směsi práškového uhlíku s vhodným pojivem se již osvědčily a vzniká tak nový elektrodový materiál – **u h l í k o v á p a s t a**.

### Milníky a klíčové etapy měření s uhlíkovými pastovými elektrodami

- **1958** ... Uveřejnění první zprávy o uhlíkové pastové elektrode (CPE)
- **1959-1963** ... Zavádění uhlíkových past a jejich úvodní praktické aplikace
- **1964,1965** ... První modifikace uhlíkových past
- **1965-1973** ... Rozšíření uhlíkových past v elektrochemických laboratořích
- **1981-1990** ... Éra „chemicky modifikovaných uhlíkových past“ (CMCPE)
- **1988** ... Uhlíkové pasty s přimíšenými enzymy jako nové biosenzory
- **1991** ... Soutěž „klasických“ uhlíkových past s tuhými kompozitními materiály a tištěnými čidly na bázi uhlíku
- **1993** ... Uhlíkové pasty a nástup nových technologií
- **2008** ... Půlstoletí elektrochemie a elektroanalýzy s CPE a CMCPE.



## Z historie elektrochemie a elektroanalýzy s uhlíkovými pastovými elektrodami

---

### Nejvýznamnější osobnosti oboru za dobu jeho existence



**Joseph "Joe"  
WANG**

*University of  
Arizona  
(dříve NMSU)*



**Kurt  
KALCHER**

*Karl-Franzens  
University Graz*



**Jean-Michel  
KAUFFMANN**

*Free University  
of Brussels*



**Lo  
GORTON**

*University  
of Lund*



**Alain  
WALCARIUS**

*C. N. R. S.  
Nancy*

Tito světoznámí vědci, pedagogové a velcí propagátoři elektrod z uhlíkové pasty (či stále ještě působí) prakticky ve všech oblastech elektrochemických měření s CMCPE, CPE a Bio-CPE. Každý z nich publikoval na několik desítek tematicky zaměřených článků a podíleli se - jednotlivě nebo jako tým - na klíčových přehledných referátech.

## **Z historie elektrochemie a elektroanalýzy s uhlíkovými pastovými elektrodami**

---

### **Uhlíkové pastové elektrody v Českých zemích a na Slovensku** (Část I)

**Ivan ŠVANCARA, Karel VYTŘAS a kol.:**

*Katedra analytické chemie, Univerzita Pardubice*

- Vývoj a charakterizace elektrod z uhlíkových past a příbuzných materiálů, návrhy nových metod, adaptace stávajících postupů v analýze anorganických iontů a molekul; elektrochemická rozpouštěcí analýza, potenciometrie, FIA.

**Zuzana NAVRÁTILOVÁ a Petr KULA:**

*Ústav geoniky AV ČR, Ostrava*

- Využití interakcí modifikátorů přírodního původu v anorganické analýze, speciální analýza; voltametrické techniky

**J. BAREK, J. ZIMA a kol.:**

*Katedra analytické chemie, Universita Karlova, Praha*

- Využití elektrod a detektorů uhlíkových past v analýze organických polutantů a karcinogenů; voltametrické techniky, detekce v průtoku (EC-FIA, EC-HPLC)

## **Z historie elektrochemie a elektroanalýzy s uhlíkovými pastovými elektrodami**

---

### **Uhlíkové pastové elektrody v Českých zemích a na Slovensku** (Část II)

**Emil PALEČEK, Miroslav FOJTA a kol.:**

*Biofyzikální ústav AV ČR, Brno*

- Studium chování velkých biologických molekul (DNA), vývoj nových metod k jejich studiu; voltametrické techniky, počítačem řízená stripping potenciometrie

**M. BŘEZINA, F. VYDRA:** *Polarografický ústav J. Heyrovského, ČSAV, Praha*

**M. KOPANICA, V. STARÁ:** *Ústav Fyz. chemie J. Heyrovského, AV ČR, Praha*

**P. SKLÁDAL:** *Masarykova univerzita, Brno*

**Ján LABUDA a kol.:** *Slovenská technická univerzita, Bratislava*

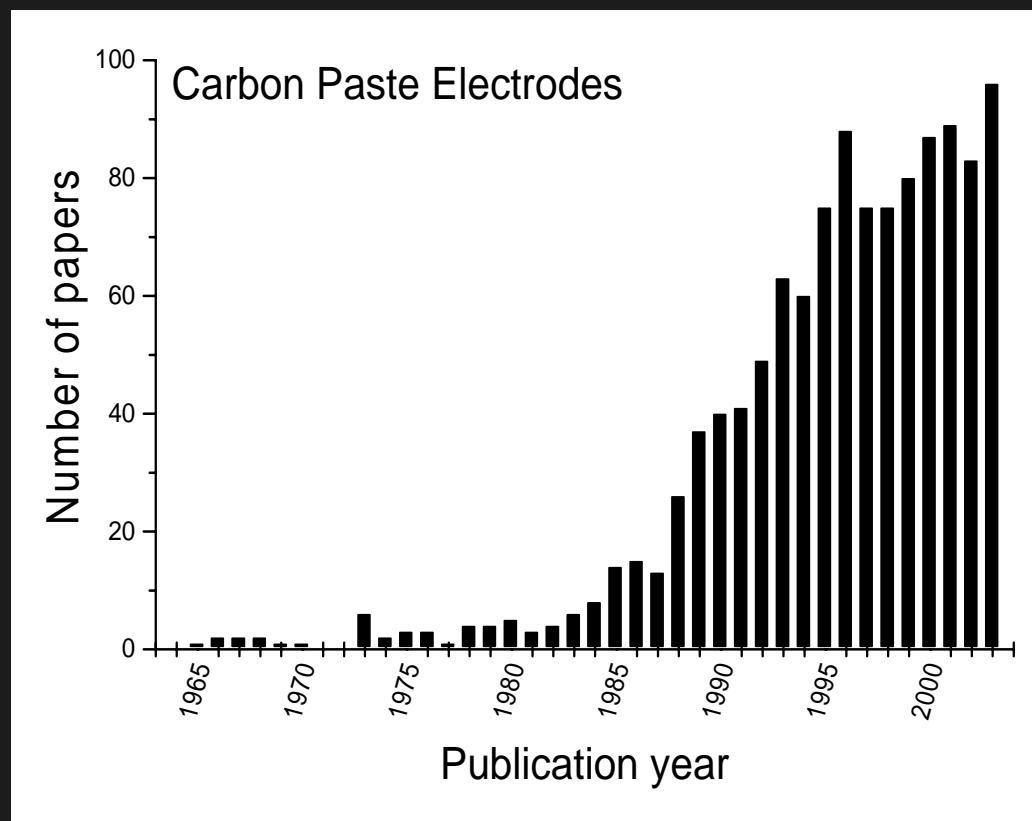
- Vývoj a využití speciálních postupů modifikace; návrhy nových typů elektrod a detektorů; voltametrické, separační techniky, detekce v průtoku (FIA, HPLC)

**M. GÁLOVÁ a kol.:** *Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, Košice*

- Využití elektroaktivních uhlíkových past ve voltametrii pevné fáze



## Z historie elektrochemie a elektroanalýzy s uhlíkovými pastovými elektrodami



**Obr.:**

*Přehled vývoje počtu publikací v letech  
(za období 1958-2003)*

### Publikační aktivity za 50 let existence oboru

Úhrnem:

cca **1500 článků**  
(ročně: 80-100)

Tématicky:

50-70 % ... Bio-CPE

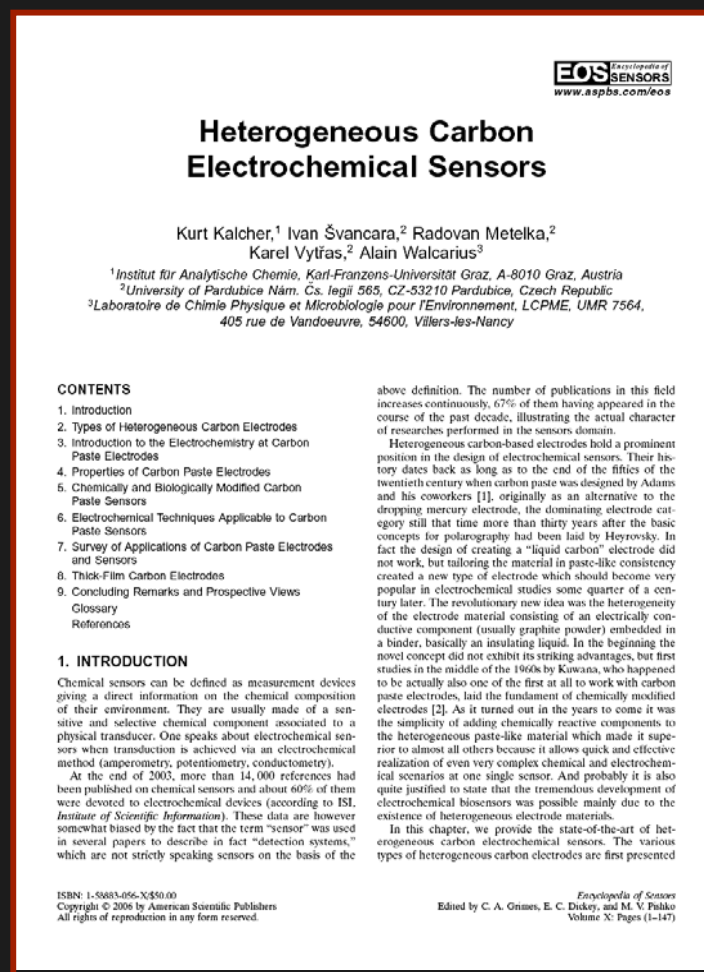
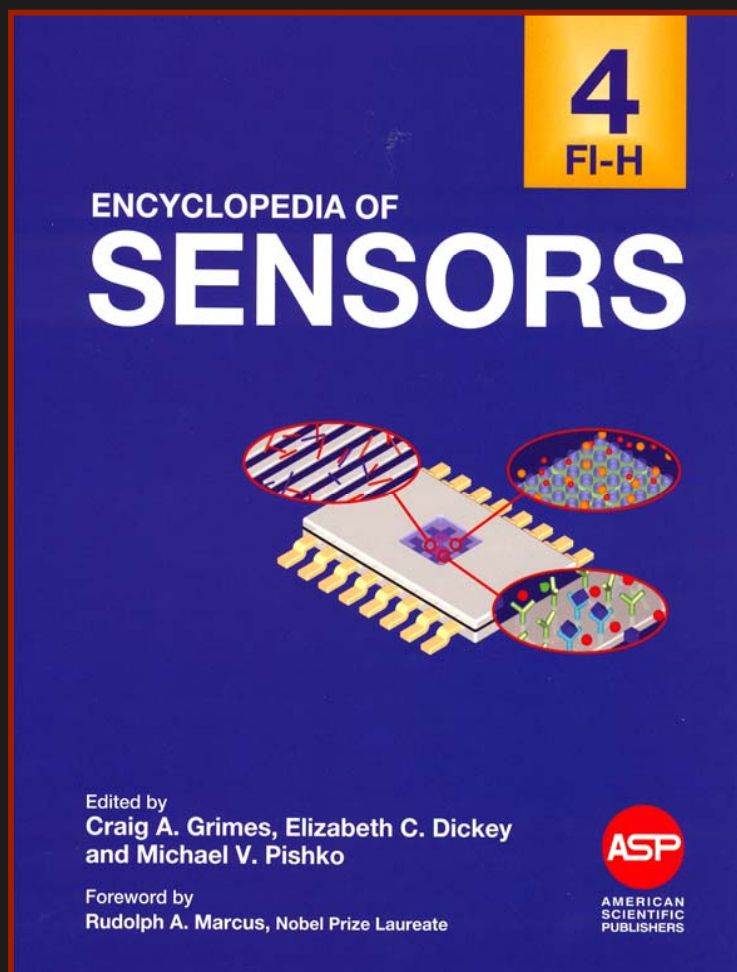
10-20 % ... CPE a CMCPE  
v org.analýze

5-10 % ... CPE a CMCPE  
v anorg.analýze

1-5 % ... CPEE v SPV

1-5 % ... uhlíková pasta  
vs. „new-tech“

# Historie + současnost elektrochemie a elektroanalýzy s uhlíkovými pastovými elektrodami v nedávno otištěném přehledu – v kapitole desetidílné encyklopedie



**Obr.:**

*Uhlíkové  
pasty a  
příbuzné  
materiály  
v novém  
přehledu  
o 150  
stranách  
s 2125  
citacemi*

**(vyšlo  
v roce  
2006)**

# Elektrochemie a elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami v přehledech a číslech

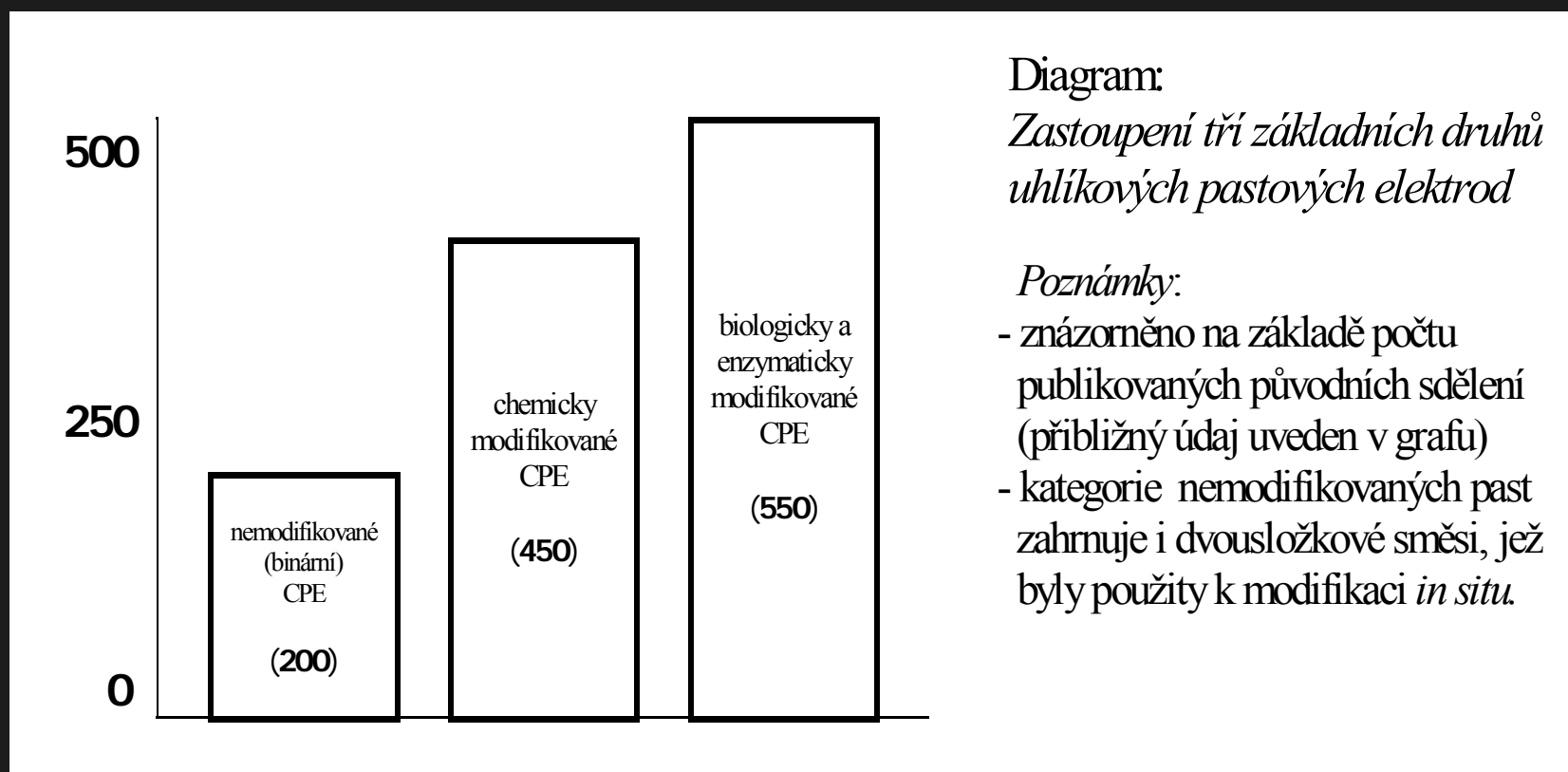
- Následující diagramy, seznamy a tabulky jsou sestaveny na základě informačních archívních materiálů elektroanalytické skupiny KA1Ch, FChT, Univerzita Pardubice



*Obr.: Několikadílná kartotéka v klasické podobě, čítající k r. 2005 více než 1600 položek, společně s vlastními přehledy, jsou a budou stále nepostradatelnými pomocníky při sestavování nových prezentací na téma „uhlíkové pasty“*

( ilustrační foto )

### Přehled využití uhlíkových past v elektrochemii (rozdělení podle typů: CPE, CMCPE a Bio-CPE)



# Elektrochemie a elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami ve faktech

## Přehled zastoupení klíčových disciplín elektrochemie s CPE

(udáno přibližným počtem publikovaných prací a jejich procentickým zastoupením)

|   |       |     |      |
|---|-------|-----|------|
| • analýza anorganických iontů a molekul | ..... | 400 | (33) |
| (+ elektrochemie pevné fáze, SPE)       | ..... | 100 | (8)  |
| • analýza organických látek a polutantů | ..... | 200 | (17) |
| (+ SPE)                                 | ..... | 10  | (1)  |
| • farmaceutická analýza léčiv a drog    | ..... | 100 | (8)  |
| • analýza biologicky důležitých molekul | ..... | 350 | (29) |
| (+ voltametrie <i>in vivo</i> )         | ..... | 40  | (4)  |

### Voltametrické techniky (přímá měření):

|                       |       |     |
|-----------------------|-------|-----|
| - CV a DC(LS)V        | ..... | 300 |
| - DPV                 | ..... | 300 |
| - SWV                 | ..... | 20  |
| - DCV s RRDE          | ..... | 4   |
| - DPV 1,5- a 2,5-řádu | ....  | 3   |

### Stripping (rozpuštěcí) voltametrie:

|             |       |     |
|-------------|-------|-----|
| - ASV a CSV | ..... | 400 |
| - AdSV      | ..... | 200 |

**Amperometrie** (vsádková): 300

### Detekce v průtokových systémech

(amperometrická a voltametrická): 100

**Kapilární elektroforéza:** 3

**Konduktometrie:** 1

**Potenciometrie** (přímá měření a potenciometrické titrace): 35

### Stripping (chrono)potenciometrie:

|                        |       |    |
|------------------------|-------|----|
| - chronopotenciometrie | ..... | 10 |
| - PSA                  | ..... | 5  |
| - CCSA                 | ..... | 15 |

### Coulometrie a příbuzné techniky:

|                      |       |   |
|----------------------|-------|---|
| - coulometrie        | ..... | 3 |
| - chronocoulometrie  | ..... | 3 |
| - chronoamperometrie | ..... | 5 |

### Ostatní:

|                             |       |    |
|-----------------------------|-------|----|
| - mikroskopické studie      | ..... | 10 |
| - impedanční měření         | ..... | 3  |
| - fotoelektrochemie         | ..... | 3  |
| - chemiluminescenční měření | ..... | 2  |

## Přehled uplatnění instrumentálních technik v elektrochemii s CPE

(použité zkratky byly voleny podle nomenklatury v původních pracích)

# Elektrochemie a elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami ve faktech

| Element<br>(ion, částice)                                      | Počet prací | Element, analyt<br>(ion, částice, molekula)                      | Počet prací |
|--|-------------|--|-------------|
| <b>Ag<sup>+</sup></b>  | 40          | <b>Be<sup>2+</sup></b>   | 1           |
| <b>Au<sup>III</sup></b>  | 28          | <b>Mg<sup>2+</sup></b>   | 1           |
| <b>Hg<sup>2+</sup></b> (R-Hg <sup>II</sup> )                   | 33 (1)      | <b>Ca<sup>2+</sup></b>   | 2           |
| <b>Cu<sup>2+</sup></b> (Cu <sup>+</sup> )                      | 61 (8)      | <b>Li<sup>+</sup></b>  | 1           |
| <b>Pb<sup>2+</sup></b>   | 30          | <b>Na<sup>+</sup></b>  | 1           |
| <b>Sn<sup>IV</sup></b>   | 3           | <b>H<sup>+</sup></b> (měření pH)                                 | 1           |
| <b>Cd<sup>2+</sup></b>   | 13          | <b>O<sub>2</sub></b>   | 5           |
| <b>Tl<sup>+</sup>; Tl<sup>III</sup></b>                        | 1; 5        | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>                                | 40          |
| <b>Zn<sup>2+</sup></b>   | 7           | <b>CO, CO<sub>2</sub></b>  | 1           |
| <b>Fe<sup>3+</sup></b> (Fe <sup>2+</sup> )                     | 11 (2)      | <b>Cl<sup>-</sup></b>  | 5           |
| <b>Co<sup>2+</sup></b>   | 13          | <b>Br<sup>-</sup></b>  | 3           |
| <b>Ni<sup>2+</sup></b>   | 10          | <b>I<sup>-</sup></b>   | 15          |
| <b>Mn<sup>2+</sup></b> (Mn <sup>IV</sup> ; Mn <sup>VII</sup> ) | 4 (1;1)     | <b>IO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>                                | 3           |
| <b>Cr<sup>III</sup></b> (Cr <sup>VI</sup> )                    | 4 (3)       | <b>CN<sup>-</sup></b>  | 3           |
| <b>Mo<sup>VI</sup></b> (Mo <sup>IV</sup> )                     | 5 (1)       | <b>SCN<sup>-</sup>, SeCN<sup>-</sup></b>                         | 1           |
| <b>W<sup>VI</sup></b>  | 1           | <b>N<sub>3</sub><sup>-</sup></b>                                 | 1           |
| <b>V<sup>V</sup></b>   | 4           | <b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>                                | 5           |
| <b>As<sup>III</sup>; As<sup>V</sup></b>                        | 2; 3        | <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>                                | 6           |
| <b>Sb<sup>III</sup></b>  | 2           | <b>NO<sub>x</sub></b> (NO; NO <sub>2</sub> )                     | 4 (2;3)     |
| <b>Bi<sup>3+</sup></b>   | 7           | <b>SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> (SO <sub>2</sub> )            | 2 (1)       |
| <b>Se<sup>IV</sup></b>   | 1           | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>                               | 1           |
| <b>Ti<sup>IV</sup></b>   | 2           | <b>S<sup>2-</sup></b>  | 2           |
| <b>Zr<sup>IV</sup></b>   | 3           | <b>SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup></b>                              | 1           |
| <b>U<sup>VI</sup></b> (U <sup>IV</sup> )                       | 2 (1)       | <b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b> | 3           |
| <b>Tc<sup>VII</sup>, Tc<sup>IV</sup></b>                       | 2           | <b>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>                               | 2           |
| <b>Pt<sup>IV</sup></b>   | 3           | <b>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup></b>                   | 1           |
| <b>Ir<sup>IV</sup></b> (Ir <sup>III</sup> )                    | 3 (1)       | <b>[B(O<sub>2</sub>)(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup></b>            | 1           |
| <b>Pd<sup>II</sup></b>   | 7           | <b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>                                | 1           |
| <b>Ru<sup>III</sup></b>  | 1           | <b>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3- / 4-</sup></b>                    | 1           |
| <b>Al<sup>3+</sup></b>   | 3           | <b>NH<sub>3</sub></b> (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )            | 1           |
| <b>Ga<sup>3+</sup></b>   | 2           | <b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>                                | 5           |
| <b>Sc<sup>3+</sup></b>   | 1           | <b>NH<sub>2</sub>OH</b>  | 1           |

Poznámky: \*) Přehled nezahrnuje práce z oboru voltametrie pevné fáze, mezi nimiž lze nalézt mj. také studie **Re<sup>VII,IV</sup>, Ge<sup>IV</sup>, Rh<sup>III</sup>, B<sup>III</sup>, C<sup>-IV</sup>** a **C<sub>x</sub>F**, tzn. elementů či jejich sloučenin, které nejsou zahrnuty v tabulce.

**Přehled  
využití  
uhlíkových  
pastových  
elektrod v  
elektroanalýze  
anorganických  
iontů, částic  
a molekul**

údaje z roku  
**2002**



# Elektrochemie a elektroanalýza s uhlíkovými pastovými elektrodami ve faktech

| Skupina látek, kategorie*<br>(specifikace)   | Počet prací ** | Skupina látek, kategorie<br>(specifikace) | Počet prací |
|--|----------------|---|-------------|
| <b>aminy</b> (alif.; arom.)  | 20 (1; 20)     | <b>aminokyseliny</b>                      | 40          |
| <b>nitrolátky</b> (alif.; arom.)   | 10 (1; 10)     | <b>nukleové kyseliny:</b>                 |             |
| <b>nitrosolátky</b> (arom.)  | 1              | DNA, RNA; ostatní                         | 20; 5       |
| <b>hydrazoderiváty</b> (arom.)   | 3              | <b>puriny a pyrimidiny:</b>               |             |
| <b>hydroxylaminy</b> (arom.)   | 1              | - kyselina močová                         | 7           |
| <b>azolátky</b>  | 2              | - ostatní                                 | 3           |
| <b>další dusíkaté látky</b><br>(např. indigo, akridin, azepin)                     | 5              | <b>proteiny</b>                           | 10          |
| <b>alkoholy alif. (ethanol)</b>  | 15 (10)        | <b>cukry:</b>                             |             |
| <b>alkoholy arom.</b>  | 1              | - glukóza                                 | 50          |
| <b>fenoly (fenol)</b>  | 20 (10)        | - monosacharidy jiné                      | 20          |
| <b>aldehydy</b> (alif.; arom.)   | 4 (1; 3)       | - disacharidy, oligosacharidy             | 2           |
| <b>chinony</b>   | 2              | <b>vitamíny:</b>                          |             |
| <b>organické kyseliny</b><br>(šťávelová, gallová, salicylová)                      | 7              | - kyselina askorbová                      | 20          |
| <b>organické peroxidy</b>  | 4              | - ostatní                                 | 10          |
| <b>halogenderiváty</b>   | 2              | <b>enzymy a koenzymy:</b>                 |             |
| <b>sulfidy; thioly; thiolátky</b>  | 1; 4; 3        | - NAD(H)                                  | 15          |
| <b>tenzidy</b>   | 2              | - ostatní                                 | 15          |
| <b>pesticidy</b> (např. karbamáty,<br>organofosfáty, polychloro-,<br>thioderiváty) | 20             | <b>hormony</b>                            | 4           |
| <b>léčiva a farmaceutika</b>   | 100            | <b>steroidy</b>                           | 1           |
| <b>drogy</b>   | 5              | <b>další BIC:</b>                         |             |
|  |                | - dopamin a katecholy                     | 20          |
|  |                | - flavanoly a flavonoidy                  | 5           |
|  |                | - kyselina mléčná a laktáty               | 10          |
|  |                | - jiné                                    | 20          |

*Poznámky:* \*) Přehled nezahrnuje práce, u nichž bylo organických sloučenin užito jako modelových látek pro speciální elektrochemické studie, voltametrii pevné fáze a *in vivo*; \*\*) u látek, jimiž se zabývalo více jak 10 prací, je uváděn pouze přibližný počet.

**Přehled  
využití  
uhlíkových  
pastových  
elektrod v  
elektroanalýze  
organických  
látek a  
biologicky  
důležitých  
sloučenin**

(údaje z roku  
2002)

# Senzory      Část II

## na bázi uhlíkové pasty



Univerzita  
Pardubice

Ivan ŠVANCARA

Katedra analytické chemie,  
Fakulta chemicko-technologická

# Základní elektrochemická a elektroanalytická charakterizace uhlíkových pastových elektrod

---

## Klasifikace uhlíkových past a uhlíkových pastových elektrod

Uhlíková pasta ... směs uhlíkového (grafitového) prášku a vhodného pojiva, jež se vyznačuje chováním, které odráží jak typ a kvalitu použitého uhlíku, tak povahu i zvolené kapaliny.

Uhlíková pastová elektroda ... uhlíková pasta vpravená do elektrodového pouzdra dané konstrukce, umožňující běžnou mechanickou manipulaci s normálně měkkým a nekompaktním elektrodovým materiálem

- **Zvláštní typ pevných** (tuhých) uhlíkových **elektrod**  
[původní definice; R.N. Adams (1958-1963)]
- **Heterogenní uhlíková elektroda** s kapalným, popř. původně kapalným pojivem  
[novější definice; K. Kalcher (1991)]
- Čidlo, jehož elektrodový materiál je **binární směs uhlíkového prášku a vhodného pojiva**, jež neobsahuje žádnou jinou složku (např. modifikátor, stabilizátor apod.)  
[rozšiřující definice; I. Švancara (1991)]

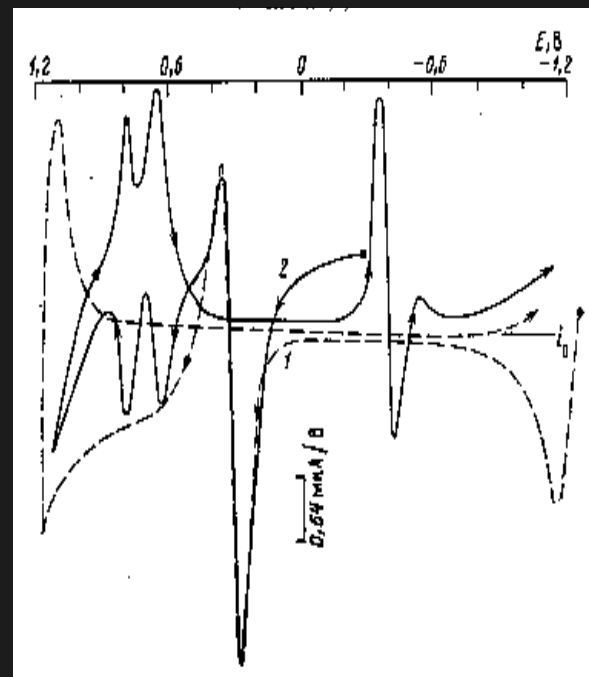
## Rozdělení uhlíkových pastových elektrod (Část 1)

- Podle fyzikálně-chemické povahy použitého pojiva:

**Klasické uhlíkové pastové elektrody (CPE)** ... pastová směs připravená z minerálního či silikonového oleje, tzn. kapaliny nevodivé, chemicky a elektrochemicky inertní, prakticky nerozpustné ve vodných roztocích

**Elektroaktivní uhlíkové pastové elektrody** <sup>\*)</sup> **(CPEE)** ... pasta připravena z uhlíku a malého množství silné minerální kyseliny či alkalického hydroxidu.

<sup>\*)</sup> Jedná se o čidla, kde elektrodové jevy probíhají v celém objemu elektrodového materiálu. Využívá jich zejména tzv. **voltametrie pevné fáze (SPV)**, ke studiu chování látek, přidáných či obsažených přímo v elektrodě.



*Obr.: SPV+CPEE bývá používána pro identifikaci různých forem u jednoho a téhož elementu (jako např.: studium přeměn amorfního arsenu v uhlíkové pastě s 0,5 M HCl jako elektrolytickým pojivem*

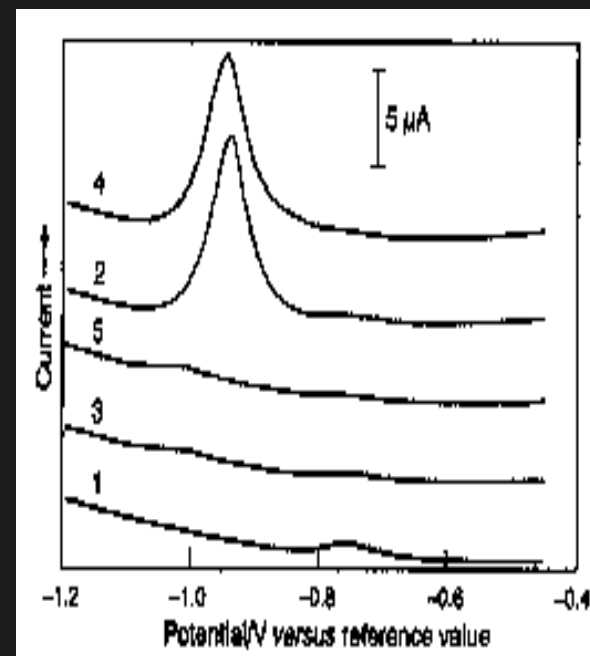
(podle: Zacharčuk N. F. aj.; 1990)

## Rozdělení uhlíkových pastových elektrod (Část 2)

- Podle konzistence výsledné pastové směsi:

**„Sušší“ a „vlhčí“ uhlíkové pasty** ... pojivo v pastě v různém poměru ke grafitu; v krajním případě tzv. „**limit suchého grafitu**“: vlastnosti CPE jsou srovnatelné s chováním GCE, PyGE

**Tuhé („solid-like“) uhlíkové pasty** ... pasta na bázi nízko tajícího uhlovodíku či obdobné látky. Jde o elektrodové materiály, které představují přechod mezi tradičními uhlíkovými pastami a substráty nové generace obdobného chování (např. chemicky modifikované inkousty u SPE)



*Obr.: Záznam redukce iontů  $Tl^+$  (původně ve formě  $Tl^{3+}$  předem elektrolyticky zredukovaného) na chemicky modifikované tuhé uhlíkové pastě z fenanthrenu...*

(dle: Diewald W. a kol.; 1993)

## Rozdělení uhlíkových pastových elektrod (Část 3a)

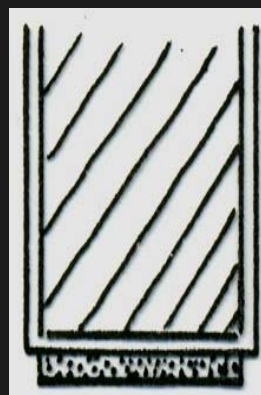
- Podle charakteru elektrodového materiálu:

**Nemodifikované uhlíkové pastové elektrody (CPE)** ... čidla zhotovená z binárních směsí. Pojivo bývá obvykle inertní povahy, ale může být i chemicky aktivní (např.: typ „C-TCP“)

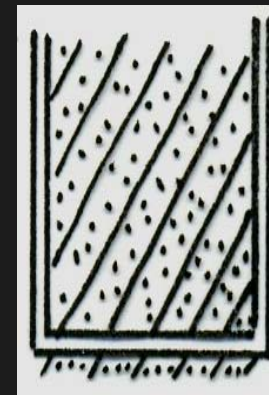
**Chemicky modifikované uhlíkové pastové elektrody (CMCPE)** ... elektrodový materiál obsahuje jednu či více dalších složek, jež plní funkci chemického modifikátoru, tzn. že mění vlastnosti a chování elektrody žádoucím způsobem. Toto je rovněž běžně známo jako tzv. **objemová („bulk“) modifikace**.

Pozn.: Elektrody typu CMCPE lze připravit také z binární CPE, je-li modifikována „in situ“.

Modifikace  
„**in situ**“



Modifikace  
„**bulk**“



*Obr.: Schematické znázornění dvou základních způsobů modifikování uhlíkových pastových směsí a příbuzných uhlíkatých elektrodových materiálů*

(dle: Kalcher K. a kol; 1990-95)



# Klasifikace uhlíkových past a uhlíkových pastových elektrod dle různých kritérií

---

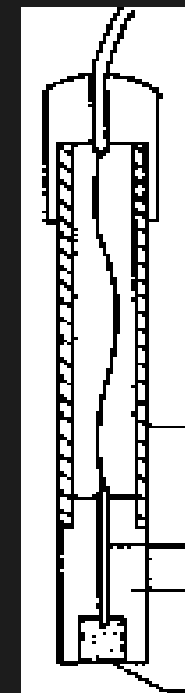
## Rozdělení uhlíkových pastových elektrod (Část 3b)

**Biologicky modifikované uhlíkové pastové elektrody (Bio-CPE)** ... elektrodový materiál obsahuje jednu či více složek biologického charakteru (např. enzym, vir, bakterie, popř. tkáně, co tyto látky obsahují), které plní funkci katalyzátoru (popř. inhibitoru) reakcí a přeměn sloučenin biologického původu. Tyto elektrody bývají běžně řazeny mezi tzv. **enzymatické biosenzory**.

Pozn.: Rovněž elektrody Bio-CPE mohou být připraveny z binárních CPE, a to s využitím i dalších „přídavných“ komponent (mediátory, stabilizátory, membrány, apod.)



*Obr.: Některé kuriózní materiály, které posloužily jako modifikátory biologické povahy pro uhlíkové pasty*



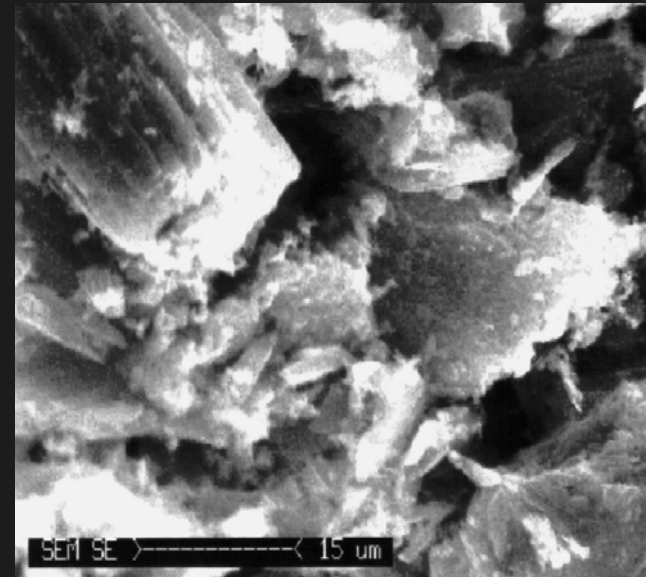
*Obr.: Schéma konstrukce biosenzoru, u něhož byl vůbec poprvé přimíchán enzym přímo do pasty...*

(podle Matuszewski W.  
a Trojanowicz M., 1988)

## Hlavní složky uhlíkových past

### ■ Uhlíkový (grafitový) prášek

- Nejběžnější je **spektroskopický grafit**, jenž by měl splňovat tyto požadavky:
  - vysoká chemická čistota
  - minimální chemická reaktivita či aktivita jiného druhu (např. katalytické schopnosti)
  - je-li možno jednotná velikost a distribuce částic (obvykle v rozmezí: 1-10  $\mu\text{m}$ )
  - nízká adsorpční schopnost
- Další uhlíkaté materiály, testované u CPE a splňující víceméně výše uvedená kritéria: **prášek ze skleného uhlíku, práškový diamant, uhlíkové nanotrubičky.**



Obr.: Mikroskopická struktura běžného grafitového prášku pro přípravu uhlíkových past

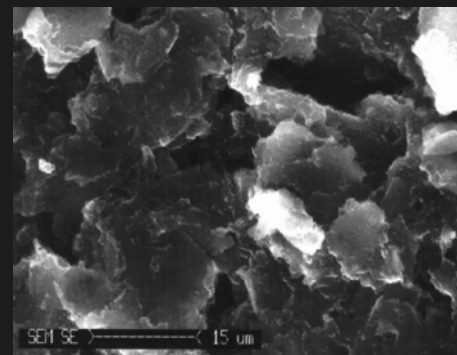
(podle: Švancara I. a kol.; 1996)

## Hlavní složky uhlíkových past

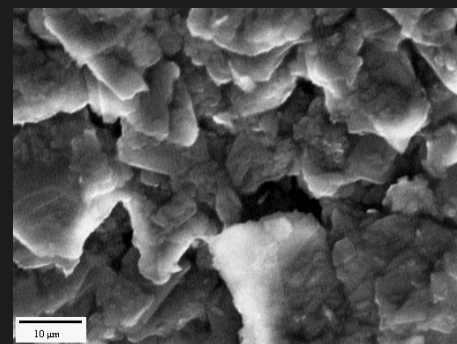
### ■ Pojivo (pastová kapalina)

- Zdaleka nejrozšířenější je **minerální olej Nujol**; vhodné jsou i **silikonové oleje a tuky**. Obě skupiny většinou splňují tyto požadavky:
  - vysoká chemická čistota
  - minimální chemická reaktivita či aktivita jiného druhu
  - nízká až minimální těkavost
  - nemísitelnost s organickými rozpouštědly
- Další pastové kapaliny, testované pro CPE: **kapalné uhlovodíky ( $C_6$ - $C_{12}$ )**, **halogenované uhlovodíky**, **organické estery (TCP, DOPh)**.

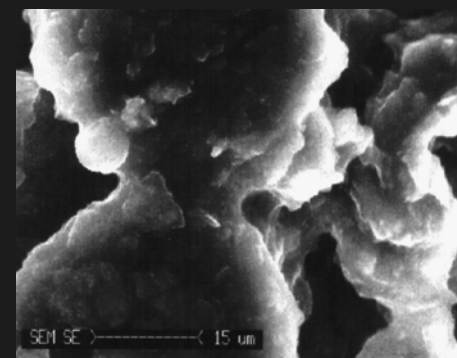
Obr.: Mikrostruktura uhlíkových past závisí rovněž ➤  
na typu použitého pojiva (dle: Švancara I. a kol.; 1996)



C-Nj



C-SO



C-TCP

# Obecná charakterizace uhlíkových past a uhlíkových pastových elektrod

## Příprava uhlíkových past

- Téměř výhradně v laboratořích, ale jsou také nabízeny komerčně dodávané směsi (např. *Metrohm*)
- obvyklý poměr hlavních komponent:  
**C / Po ... 1g : 0,4-0,6 ml**
- připravovaná pasta se **homogenizuje v několika etapách**, vpraví se do těla a poté se čerstvá náplň nechá cca. 24 hod. uzrát.



Obr.: *Kompletní vybava potřebná pro přípravu uhlíkových pastových elektrod*

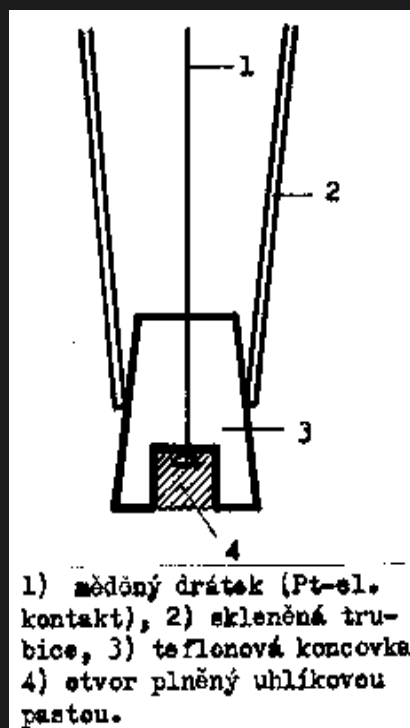
Pozn.: Zájemcům lze doporučit dvojici textů, které se do detailu zabývají jak přípravou uhlíkových past a CPE jako takových, tak i konstrukčními aspekty pouzder pístového typu:

1. Ivan Švancara, Klemens Schachl: "Testing of Unmodified Carbon Paste Electrodes". *Chem. Listy* **93** (1999) 490-499.
2. Ivan Švancara, Radovan Metelka, Karel Vytřas: "Piston-Driven Carbon Paste Electrode Holders for Electrochemical Measurements"; v: *Sensing in Electroanalysis* (K. Vytřas, K. Kalcher, ed.), str. 7-18, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2005.

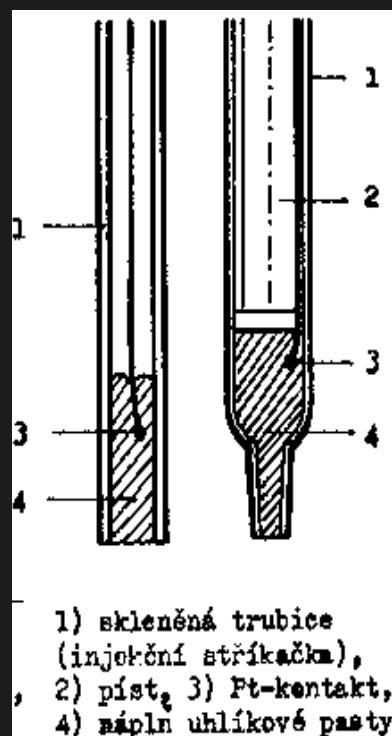
# Obecná charakterizace uhlíkových past a uhlíkových pastových elektrod

## Konstrukce a design uhlíkových pastových elektrod

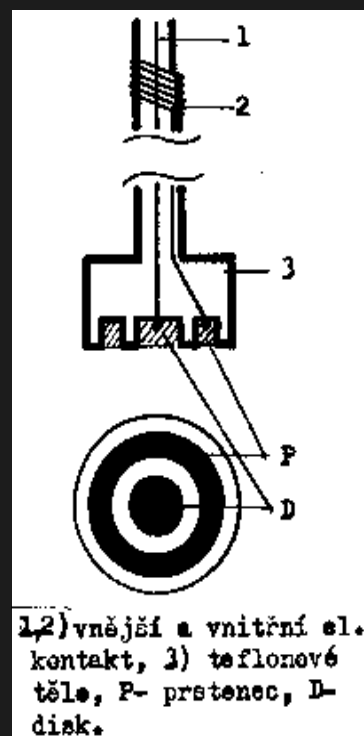
(Část 1)



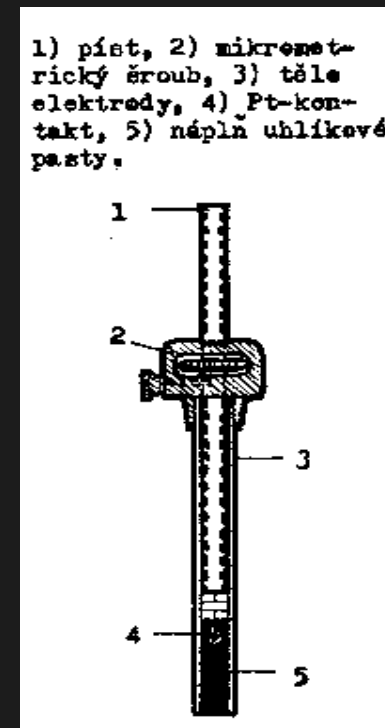
Obr. A:  
Původní konstrukce  
CPE dle R.N. Adamse  
(z roku 1962)



Obr. B:  
Jednoduchá pouzdra  
typu „trubička“ resp.  
„injekční stříkačka“



Obr. C:  
Konstrukce RRDE  
pro elektrochemické  
studie dějů (kinetiky)

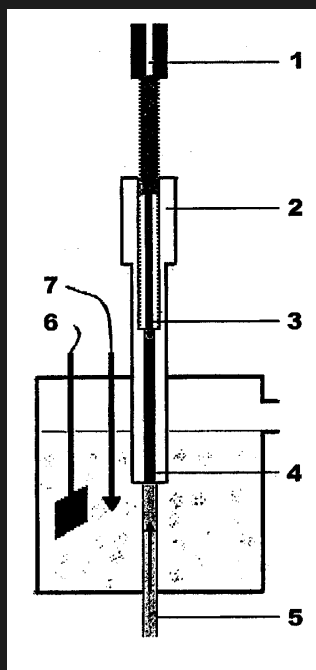


Obr. D:  
Původní konstrukce  
pouzdra s pístem  
(podle H. Moniena)

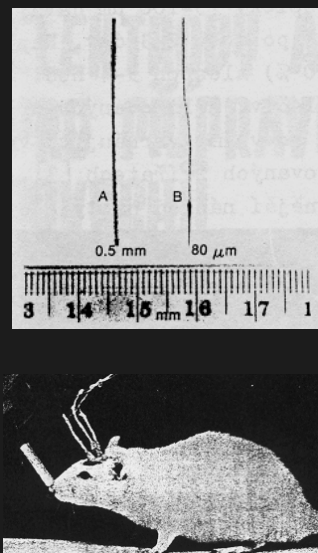


## Konstrukce a design uhlíkových pastových elektrod

(Část 2)

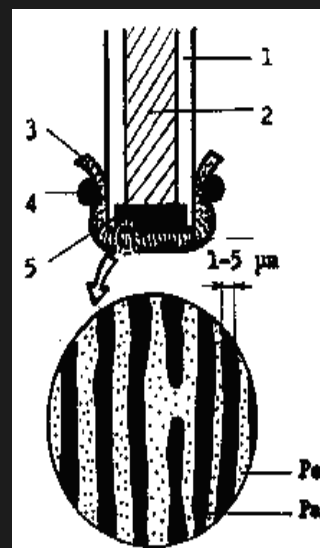


Obr. E:  
*Detektor pro EC-  
HPLC ("wall-jet")*  
[PřF UK, r. 2005]



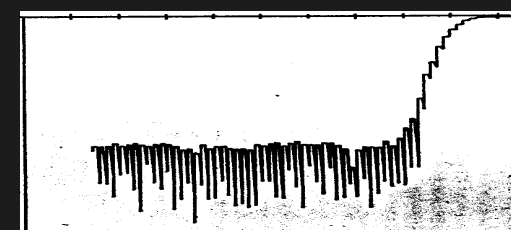
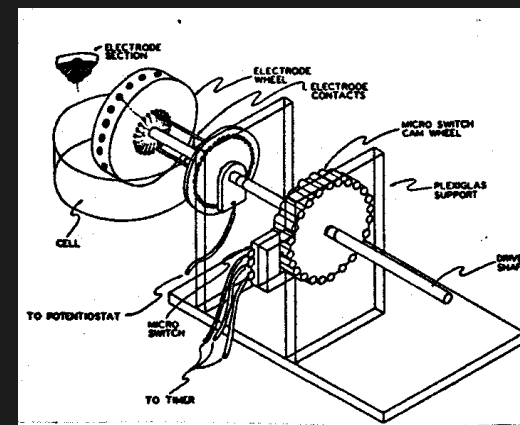
**CP- $\mu$ E**

Obr. F:  
*CP-mikroelektroda  
podle R.N. Adamse*  
(dole: s implantací)



**CP-UMEs**

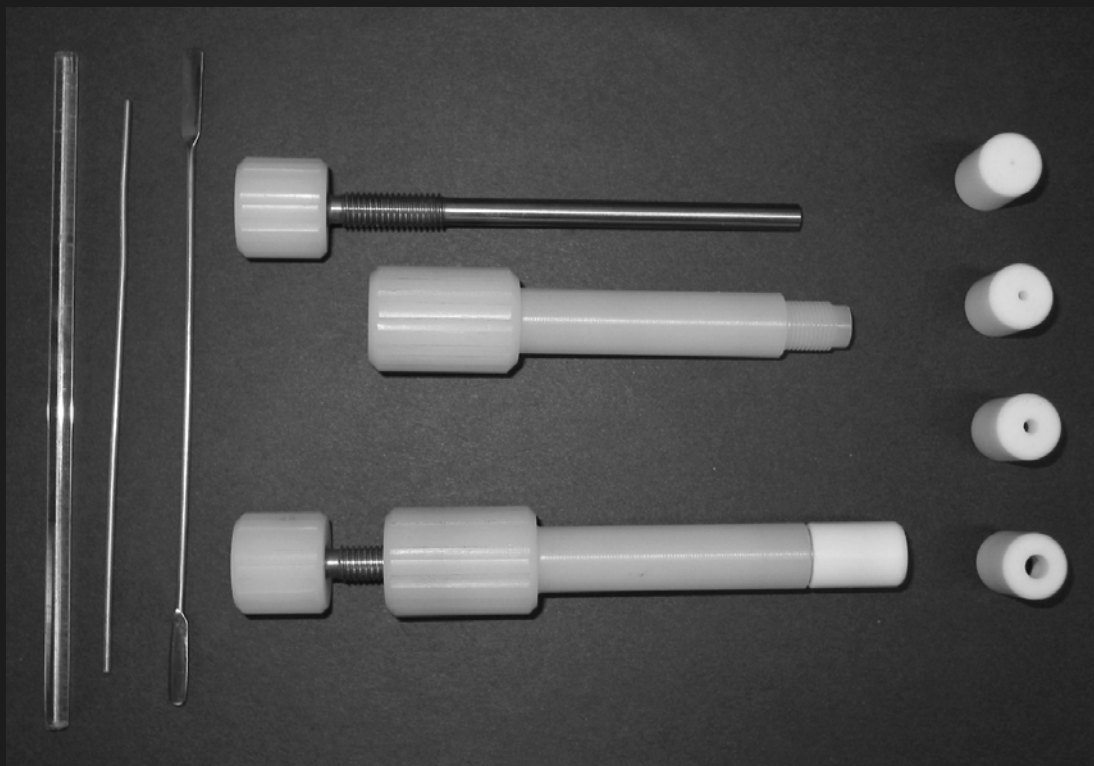
Obr. G:  
*Konstrukce souboru  
ultramikroelektrod*  
(Cheng+Martin, 90)



Obr. H:  
*Unikátní sestava tzv. rotační  
kolové elektrody (**RWE** '67)*  
(dole: „pseudopolarogram“)



## Konstrukce a design uhlíkových pastových elektrod (Část 3a)



**Obr. I:** *Kompletní sestava náplňového pouzdra pístového typu.*  
zleva: skleněná tyčka pro plnění pasty, ocelový prut k čištění  
kopist pro plnění, rozebrané a složené pouzdro s pístem, vymě-  
nitelné koncovky ( $\varnothing = 1, 2, 3$  a  $5$  mm).

Tento typ pouzder vlastní konstrukce <sup>\*)</sup> byl používán elektroanalytickou skupinou na VŠCHT a Univerzitě Pardubice v období 1993-2000.

### Výhody:

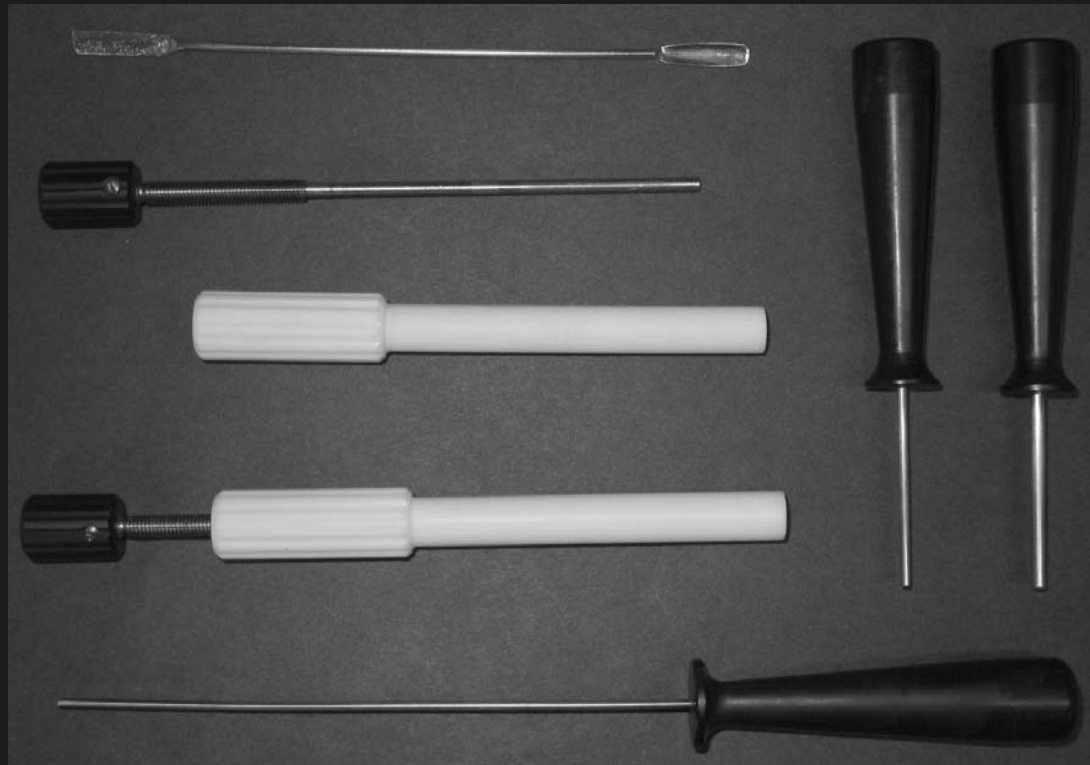
- snadné plnění
- vyměnitelné koncovky

### Nevýhody:

- větší rozměry
- méně odolný materiál těla (plast „Silon<sup>®</sup>“)

<sup>\*)</sup> Ivan Švancara, Karel Vytřas,  
Radovan Metelka:  
"Pouzdro pro uhlíkovou pastu  
k elektrochemickým měřením"  
PV 2002-3939. (Patent)

## Konstrukce a design uhlíkových pastových elektrod (Část 3b)



**Obr. J:** Úplná sestava inovovaného pouzdra pístového typu. zleva a shora: kopist pro plnění, rozebrané a složené pouzdro s pístem (dvě varianty,  $\varnothing = 2$  a 3 mm), dvě plnítky a čistítka.

Jedná se o inovování předchozího typu \*) a pouzdra jsou používána na Univerzitě Pardubice od r. 2001.

### Výhody:

- menší rozměry
- odolnější materiál těla (plast: Teflon®)

### Nevýhody:

- pracnější plnění
- nutnost užít více variant s danou velikostí povrchu

\*) Ivan Švancara, Radovan Metelka, Karel Vytřas, v: "Sensing in Electroanalysis, str. 7-18, Univ. Pardubice, Pardubice, 2005.

## Konstrukce a design uhlíkových pastových elektrod (Část 3c)



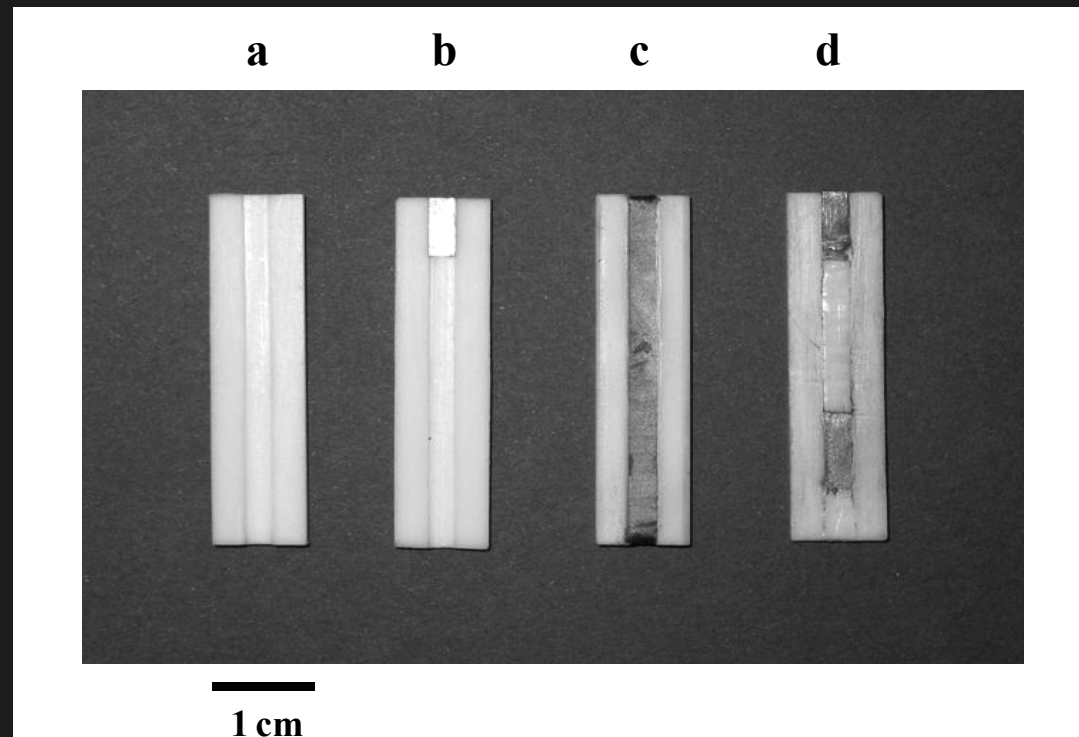
Obr. K: Zatím poslední konstrukční typy pouzder pístového typu: **mini-CPE** (nahore) pro detekce v průtokových celách a **maxi-CPE** (vpravo) s akt. povrchem o průměru 10 mm pro potenciometrii a coulometrii.

**Poslední inovace** konstrukce těla u pístového typu. Zmenšení z důvodů miniaturizace pro průtokové detekční cely anebo naopak zvětšení k měření, vyžadující mimořádně velký aktivní povrch elektrody.

Oba nejnovější typy opět zhotoveny v mechanických dílnách FChT UPa



## Konstrukce a design uhlíkových pastových elektrod (Část 3d)



**Obr. K:** *Plastikové proužky pro uhlíkovou pastu (celkový pohled)*  
a) prázdný proužek (teflonové pouzdro); b) proužek s mosazným kontaktem, c) s náplní uhlíkové pasty; d) proužek s pastou, mosazným kontaktem a vložkami z Teflonu (velikost aktivního povrchu)

Prototyp pouzder nového druhu, vycházející z SPE. Prozatím ve fázi testování, včetně aplikací v průtoku.

### Výhody:

- stavebnicový charakter
- velmi snadné plnění
- malé rozměry, planární konfigurace (typu SPE)
- možnost úpravy pro el. ohřev náplně pasty

### Nevýhody:

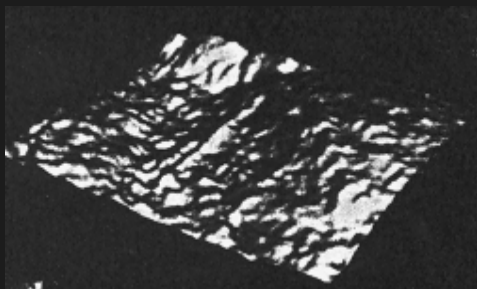
- horší definice aktivního povrchu

\*) dle: Švancara I. a kol, 2005.

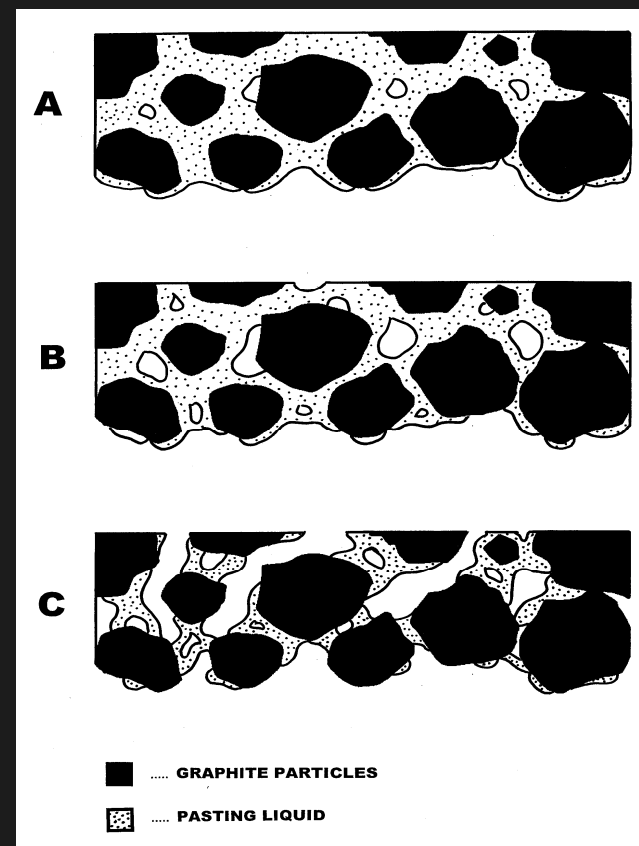
## Mechanické a fyzikálně-chemické charakteristiky uhlíkových past (Část 1)

• **Mikrostruktura uhlíkových past** ... jako typické heterogenní materiály mají CPE díky přítomnosti kapalného zcela charakteristickou strukturu, pro jejíž studium byly použity:

- **vodivostní měření** s CPE
- sledování **chemiluminescence** u CMCPE
- speciální **mikroskopická pozorování** CPE (OM, SEM, STM, AFM)



◀ Obr.: Povrch uhlíkové pasty C/Nj snímáný břítem STM...

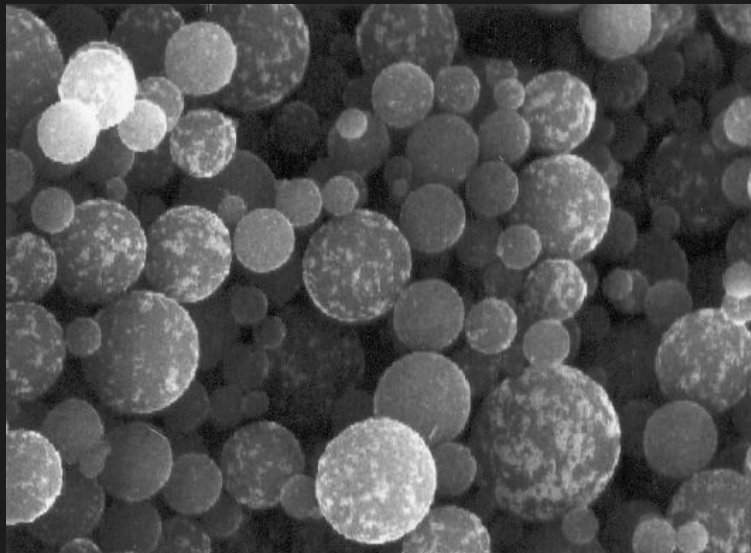


Obr.: Jedna z představ, jak je tvořena uhlíková pasta v závislosti na poměru obou hlavních komponent: A) "vlhká" B) sušší směs, C) uhlíková pasta jako směs na tzv.: "limit suchého grafitu" (podle: R.N. Adams a kol., r. 1983)



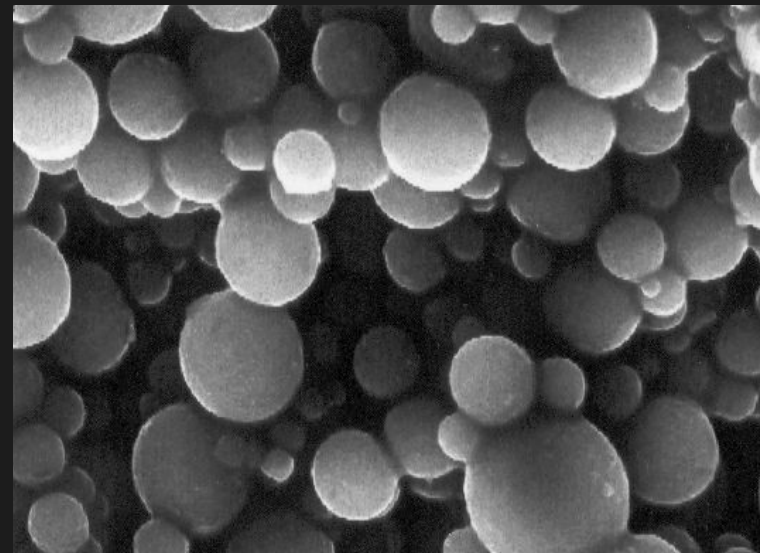
## Mechanické a fyzikálně-chemické charakteristiky (Část 2) uhlíkových past

**A**



↔  
10 μm

**B**



SEM: 3000×

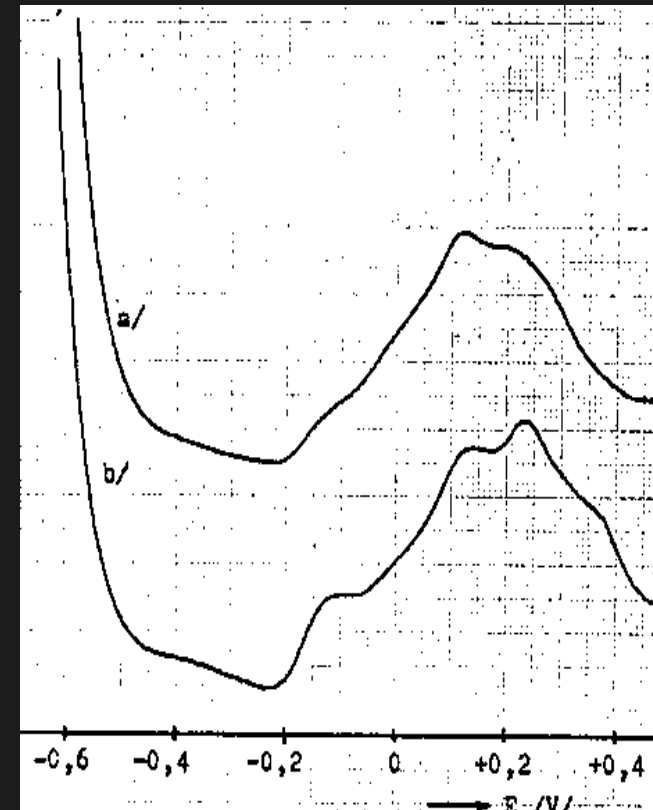
Obr.: Studie mikrostruktury práškovitého skelného grafitu se speciální úpravou povrchu (A) a příslušné uhlíkové pastové směsi, připravené z vysoce viskózního silikonového oleje (B). Grafit: Sigradur „K“ (HTW Maitingen, SRN); silikonový olej: „Lukoil MV15500“ (Lučební závody Kolín, a.s.); poměr C / Po ... 0,5 g : 0,3 ml [podle: Švancara I. a kol., 1996]



## Mechanické a fyzikálně-chemické charakteristiky uhlíkových past

( Část 3 )

- **Ohmický odpor** ...  $R_{CPE} \in (5-50 \Omega)$   
- výrazně vyšší hodnoty svědčí o nedostatečné homogenizaci zhotovené směsi. Obecně velmi nízký odpor,  $R_{CPE}$ , jehož podstatou může být (i) **tunelovací efekt**, popř. (ii) **perkolační efekt** je vítán jak u voltametrických měření, tak při potenciometrické indikaci.
- **Konzistence past** ... významná z pohledu plnění do pouzdra daného typu a manipulace s pastou během měření
- **Stárnutí pastových směsí** ... obvykle tři fáze: (i) **čerstvá směs** (viz např. obr. vpravo), (ii) **období stability** (podle typu CPE 1-2 týdny až několik měsíců); (iii) **vysychání až rozpad**.



**Obr.:** Typický "záznam" čerstvě zhotovené uhlíkové pasty, popř. špatně zhomogenizované směsi.

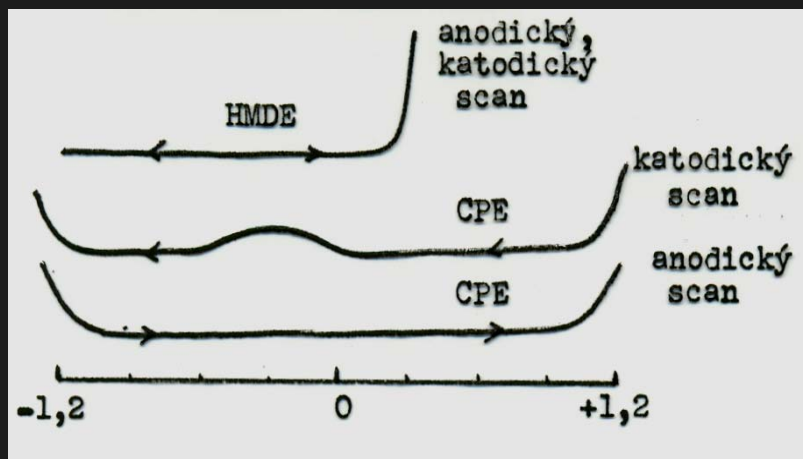
a) okamžitě, b) po cca 60 min.  
[podle: Švancara I., 1987]

## Základní elektrochemické charakteristiky uhlíkových past (Úvod)

### Rozsah polarizovatelnosti ve faradických měřeních („potenciálové okno“)\*

|   |                                    |                                    |
|---|------------------------------------|------------------------------------|
| - silně kyselá prostředí (0,5 M HCl):     | $E_K \ll -1,0 \text{ V}^*)$        | $E_A \text{ max. } +1,0 \text{ V}$ |
| - mírně kyselá prostředí (octanový pufr): | $E_K \text{ až } -1,3 \text{ V}$   | $E_A > +1,0 \text{ V}$             |
| - neutrální prostředí (fosfátový pufr):   | $E_K \text{ až } -1,5 \text{ V}$   | $E_A \text{ až } +1,5 \text{ V}$   |
| - zásaditá prostředí (amonný pufr):       | $E_K \text{ až } -2,0 \text{ V}$   | $E_A > +1,0 \text{ V}$             |
| - silně alkalická média (0,5 M NaOH):     | $E_K \text{ max. } -1,2 \text{ V}$ | $E_A \text{ max. } +0,5 \text{ V}$ |

\*) všechny hodnoty vztaženy vůči Ag / AgCl



Obr.: Orientační porovnání potenciálového rozsahu elektrod typu HMDE a CPE při anodicko-katodické polarizaci v indiferentním elektrolytu.

Pozn. Zatímco pro anodický rozsah bývají typické velmi **nízké proudy pozadí**, oblast katodická je obvykle deformována táhlou vlnou, což je **nežádoucí odezva redukce  $O_2$** .

## Základní elektrochemické charakteristiky uhlíkových past (Část 1)

### Nízké proudy pozadí uhlíkových past v oblasti anodických potenciálů

- Díky přítomnosti kapalného pojiva a jeho velmi příznivého vlivu na snížení povrchové aktivity a oxidovatelnosti grafitových částic, mívají CPE a CMCP především v anodické oblasti **úroveň pozadí (zbytkové proudy)**:

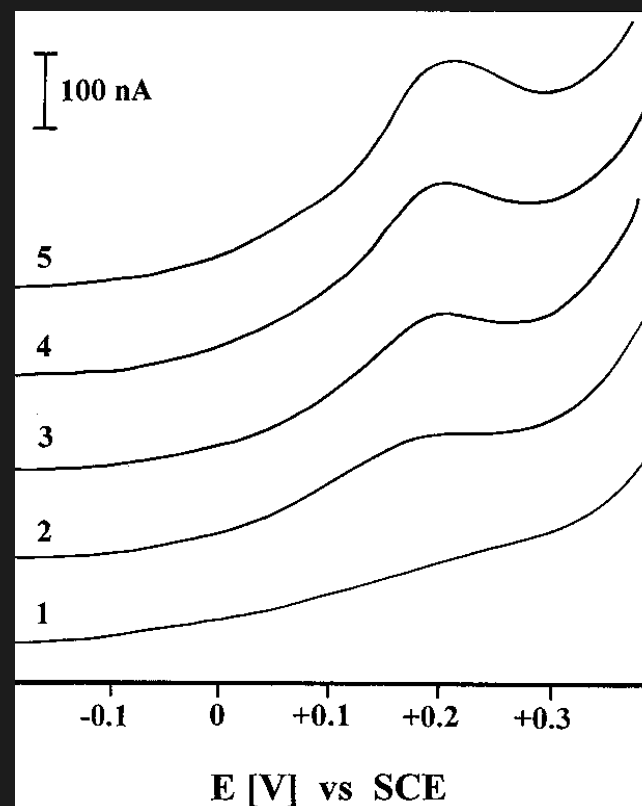
$$I_{\text{BCG}} : \ll 1 \mu\text{A}$$

Obr.: *Mimořádně nízká hladina zbytkových proudů v oblasti anodických potenciálů na elektrochemicky ošetřené CMCP umožnila provést kalibrační měření analytu na úrovni pikomolárních koncentrací*

[ dle: Švancara I. aj., 1996 ]



$7 \times 10^{-13}$  až  $3 \times 10^{-12}$  M  $\text{Ag}^+$



## Základní elektrochemické charakteristiky uhlíkových past (Část 2)

### • Rušivý signál redukce $O_2$

- V katodické oblasti se u CPE se projeví nežádoucí odezva **následné redukce**:

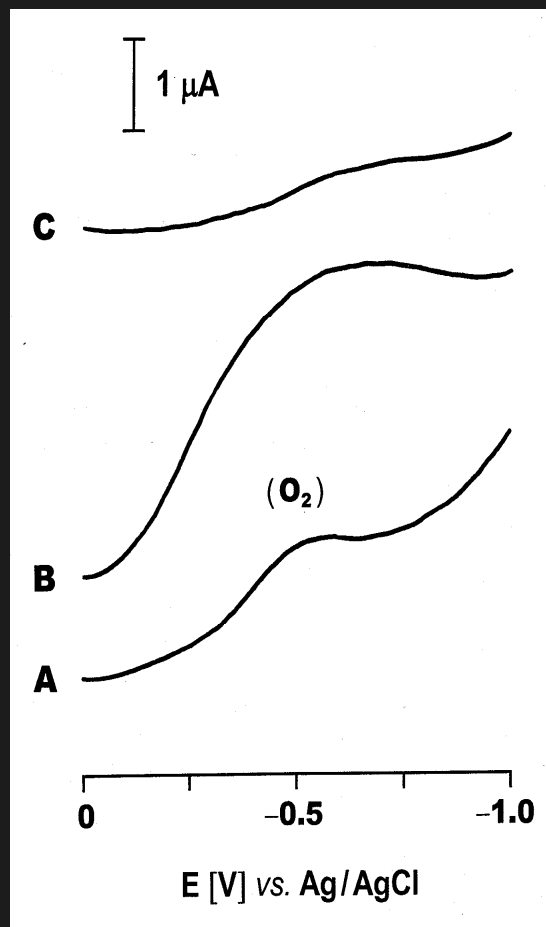


Obr.: (I) Rozdílná velikost píku redukce  $O_2$  na různých CPE. (A) C/SO, (B) C/Nj, (C) C/TCP

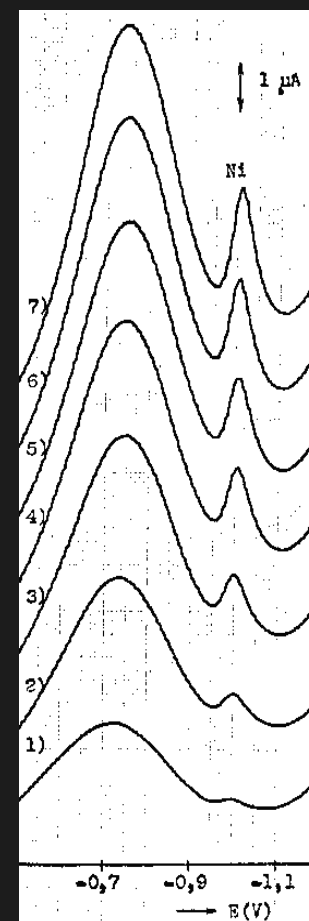
Obr.: (II) Efekt odezvy  $O_2$  u voltamogramů kalibrace  $Ni^{II}$  v režimu AdSV a s CPE modifikovanou DMG

[ dle: Švancara I. aj., 1988 ]

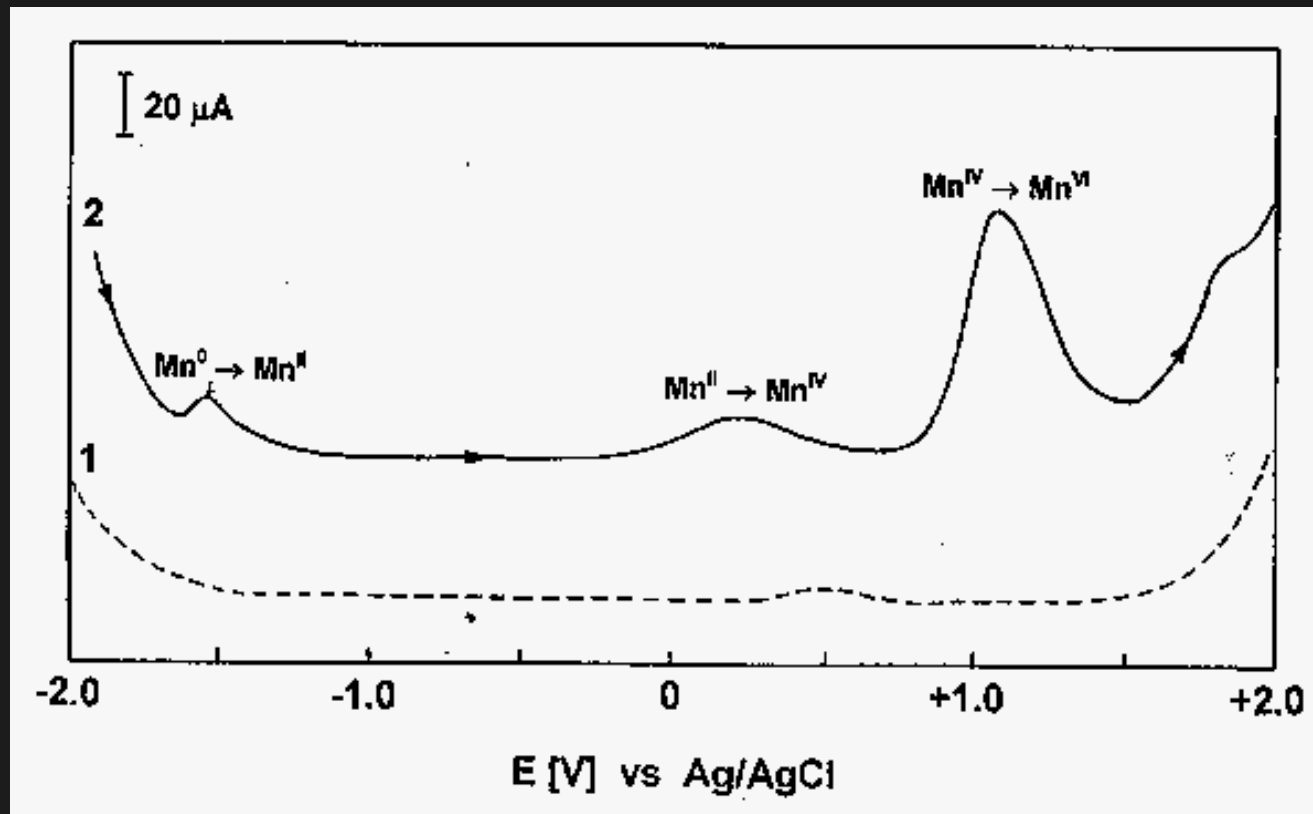
I.



II.



## Základní elektrochemické charakteristiky uhlíkových past (Část 3)

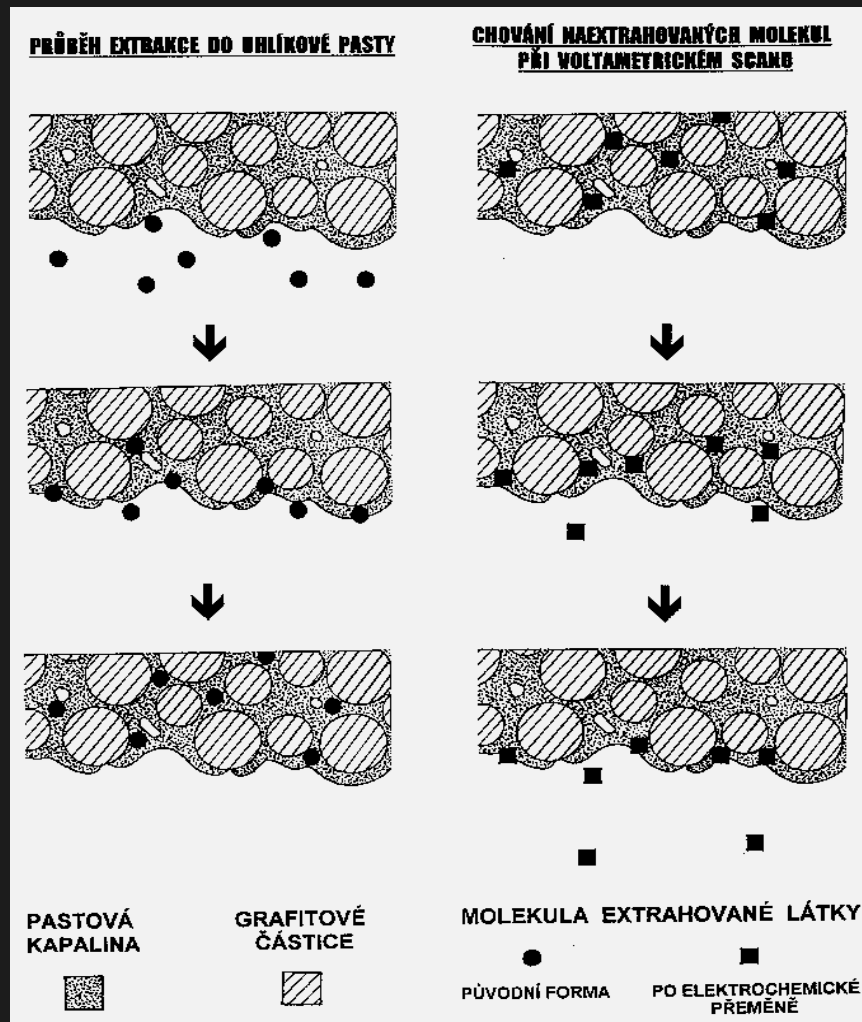


**C / TCP**  
VS.  
**Mn<sup>0</sup>-Mn<sup>VI</sup>**

Obr.: Mimořádná polarizovatelnost uhlíkové pasty s trikresylfosfátem (techn. čistoty) v roli pastové kapaliny při totální reoxidaci manganu  $\text{Mn}^0 \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{VI}}$  v 0,2 M amonném pufru ( $\text{pH} \approx 9,5$ )  
[ podle: Švancara I. a kol., 1993 ]

# Obecná charakterizace uhlíkových past a uhlíkových pastových elektrod

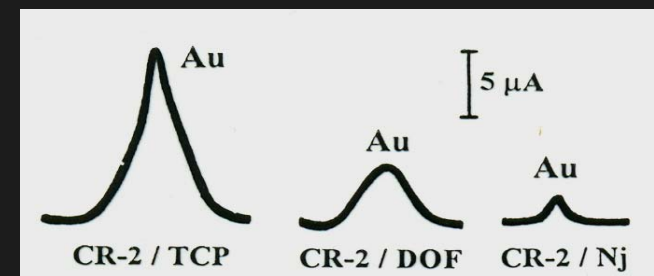
## Specifika v elektrochemii s uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 1)



- **Extrakce do uhlíkových past**

- Tento **ne-elektrolytický a vysoce selektivní proces** se využívá při stanovení extrahovatelných iontových párů, neutrálních organických a podobných analytů (viz: **Část III**)

*Obr.: Srovnání extrakční účinnosti iontového páru  $\{Q^+, AuCl_4^-\}$  na třech různých uhlíkových pastách*





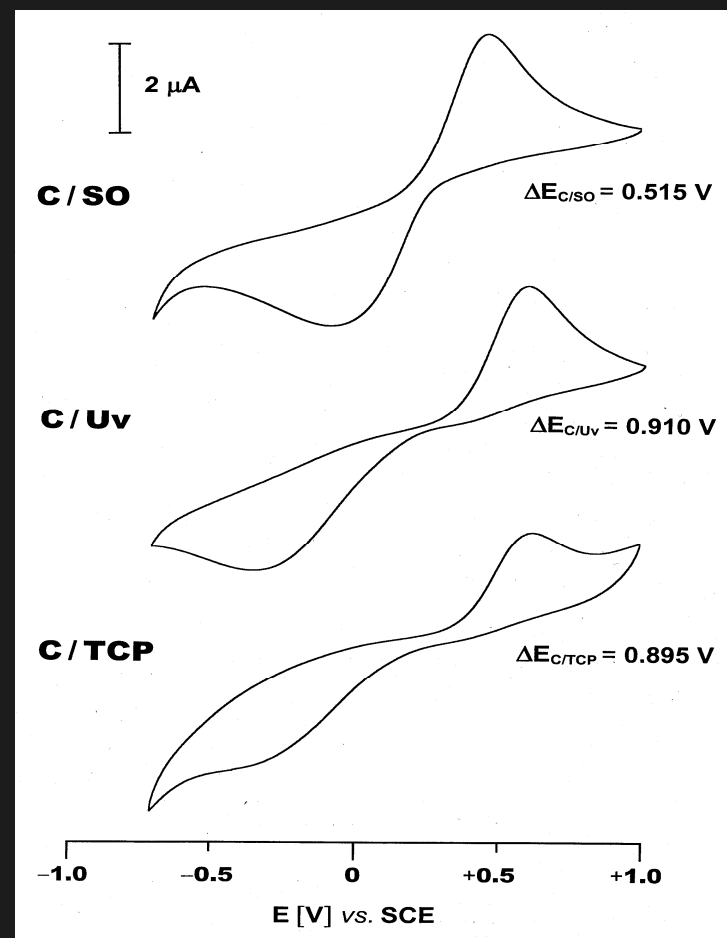
## Specifika v elektrochemii s uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 2a)

- Zpomalená reakční kinetika na povrchu uhlíkových past

- Vlivem hydrofobního charakteru a tím i odpuzujícího účinku na hydrofilní redox částice vykazují četné systémy na CPE charakteristicky **pomalejší ("moderated") reakční kinetiku** u elektrodové přeměny.
- Tento efekt může mít své negativní, ale i pozitivní dopady u praktických měření.

Obr.: "Pseudoreverzibilní" až ireverzibilní chování systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  na třech různých uhlíkových pastových elektrodách

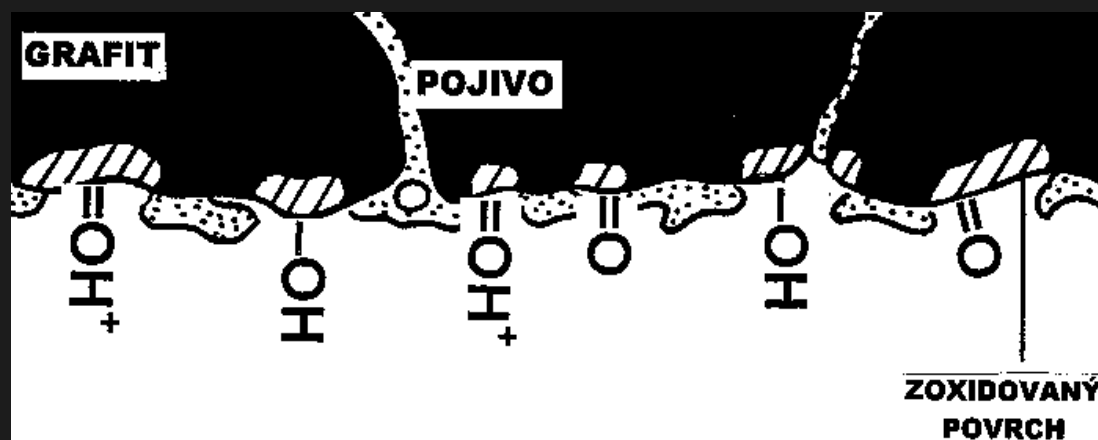
[podle: Kalcher K. a kol., v tisku]



## Specifika v elektrochemii s uhlíkovými pastovými elektrodami ( Část 2b )

- Ovlivňování reakční kinetiky na CPE elektrochemickou cestou

- 1) **Anodizace** ... aplikace vysoce kladných potenciálů,  $E_{AA}$ , až  $+1,75$  V vs. SKE) po 2-5 min. ve speciálních roztocích (např.: směsný pufr, pH 7)
- 2) **Anodizace + katodizace** ... předchozí postup ukončený např. při  $E_{KA} = -1,0$  V po 30-60 s.
- 3) **Cyklování** ... aplikace střídavě  $E_{AA}$  a  $E_{KA}$  po zvolenou dobu a počet cyklů,  $n$ .



Obr.: *Struktura povrchu elektrolyticky aktivované pasty – tzv. hydrofilizace*  
(schematický průřez)

[podle: Adams R. N. a kol. 1983; Švancara I.; 2001 ]

## Specifika v elektrochemii s uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 2c)

- Ovlivňování reakční kinetiky elektrochemickou cestou

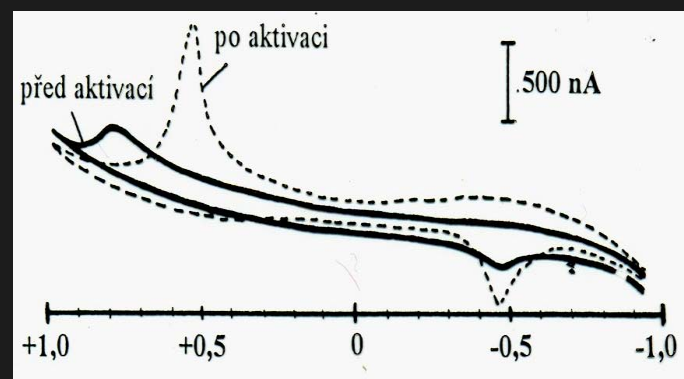
- Vlivem hydrofobního charakteru a tím i odpuzujícího účinku na hydrofilní redox částice vykazují četné systémy na CPE charakteristicky **pomalejší ("moderated") reakční kinetiku** u elektrodové přeměny.
- Tento efekt může mít své negativní, ale i pozitivní dopady u praktických měření.

Obr.: "Pseudoreverzibilní" až ireverzibilní chování systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  na třech různých uhlíkových pastových elektrodách

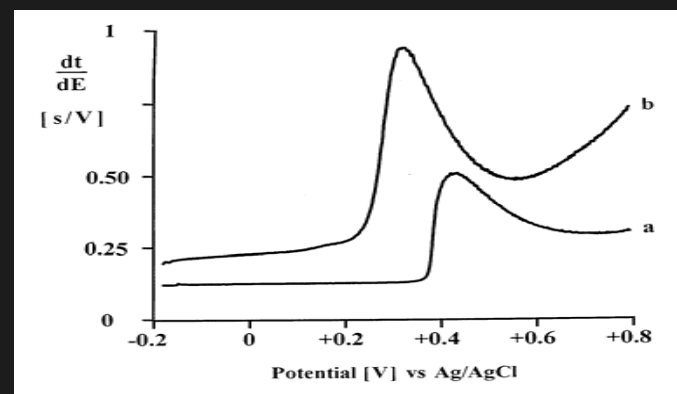
[podle: Kalcher K. a kol., v tisku]



Systém  $\text{N}_2\text{H}_5^+ / \text{NH}_4^+$



Systém  $\text{AA} / \text{DHAA}$



## Specifika v elektrochemii s uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 2d)

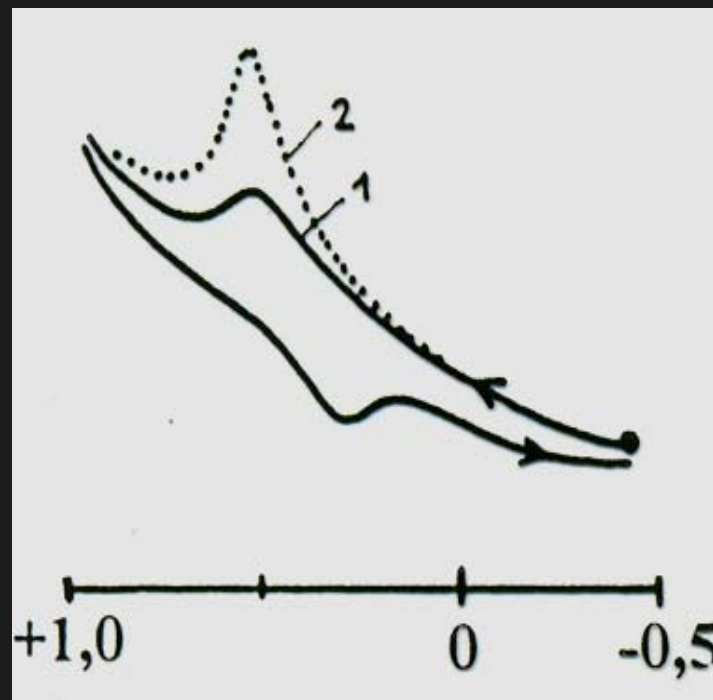
- Ovlivňování reakční kinetiky vhodným modifikátorem

- Využívá se zejména u organických a biologických systémů, jejichž irreverzibilní chování výrazně „zrychlí“ **katalyzátor** či **mediátor**, přidaný do pasty; např.:
- $\text{Co}^{\text{II}}$ -ftalocyanin,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , sloučeniny  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{IV/III}}$ ,  $\text{Os}^{\text{IV/III}}$ ,  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Ir}^0$  apod.

Obr.: „Vylepšení“ odezvy CMCPE vlivem přídavku mediátoru do již modifikované uhlíkové pasty [dle: Wang J. aj., 1985] ➤

1 ... CMCPE

2 ... CMmCPE

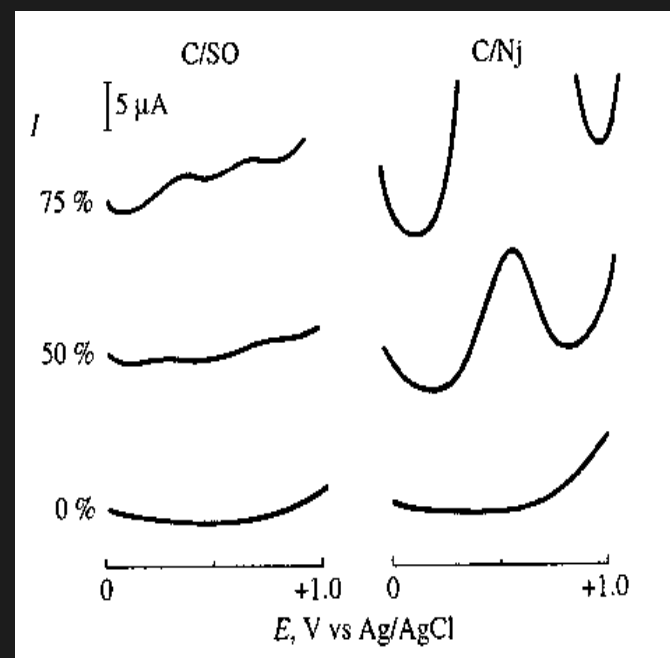


→ E [V] vs. Ag/AgCl

## Specifika v elektrochemii s uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 2e)

- Malá odolnost uhlíkových past v organických rozpouštědlech

- Vedle málo čitelných charakteristik povrchu asi **nejznámější nevýhoda CPE a CMCPE**
- Běžné pasty typu "C/Nj" se v prostředí organických rozpouštědel rychle rozkládají
- Uhlíkové pasty **lze stabilizovat**, a to do jisté míry. Umožní to:
  - (i) **volba vhodného pojiva** (vysoce viskózní silikonový olej)
  - (ii) **použití speciálního grafitu** (např. prášek ze skleného grafitu)

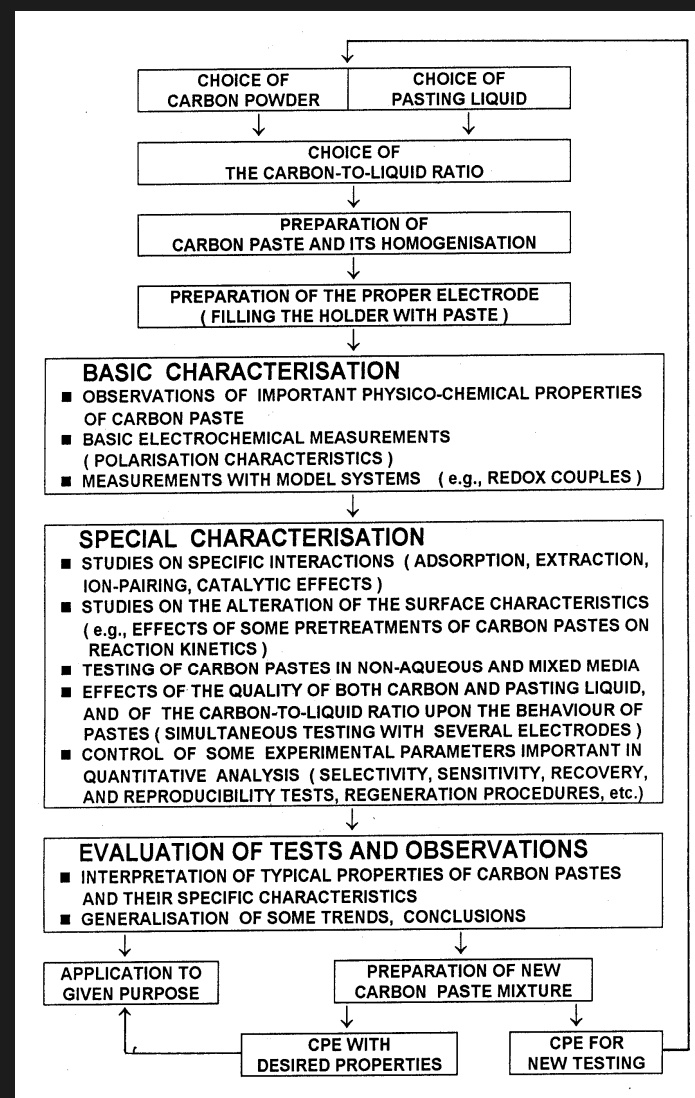


Obr.: Srovnání chování dvou typů CPE v roztocích s obsahem MeOH (viz legenda, směs s 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
[podle: Švancara I. a kol., r. 1992]

# Příprava uhlíkových pastových elektrod pro praktickou elektroanalýzu

## Testování a modelová měření s uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 1)

- Nově navržené a čerstvě připravené směsi uhlíkových past je vhodné **předem testovat** s využitím vhodných modelových měření a systémů, jež zahrnují dvě oblasti:
  - **základní charakterizace** ...  $R_{CPE}$ ,  $E_R$ ,  $I_{BCG}$ ,  $E_A$  vs.  $E_K$ ,  $I_p$  vs.  $c(Me)$ ,  $I_{o_2}$  apod.
  - **speciální charakterizace** ... míra adsorpce, extrakce, vliv elektrochemické úpravy na reakční kinetiku, odolnost ku organickým rozpouštědlům, analytická výkonnost, aj.
- Možno využít i **algoritmus** na obr.vpravo, zveřejněný v příspěvku, který se detailně věnuje testování CPE (viz: Část 3) ➤





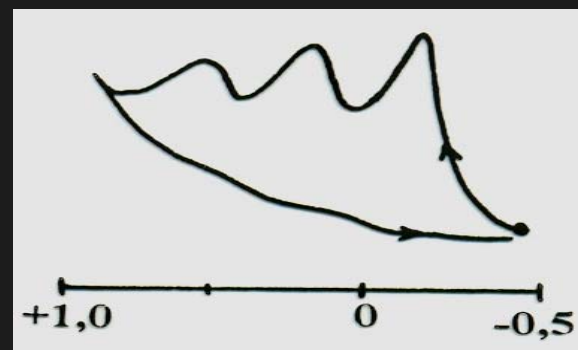
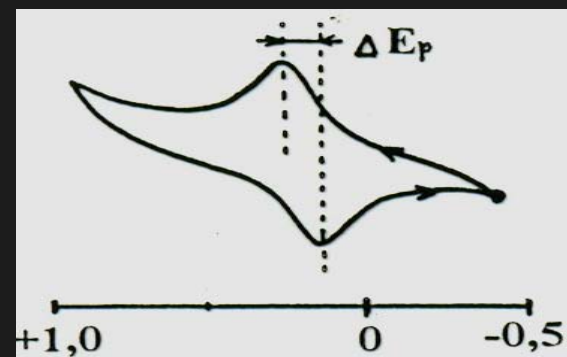
## Testování a modelová měření s uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 2)

- Doporučované **systemy a sloučeniny** pro testování nemodifikovaných CPE:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3,4-}$  (viz obr. ➤);  $\text{I}_2/\text{I}^-$ ;  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   
 $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{DMG}$ ;  $\text{Ch}/\text{HCh}$ , fenol (viz obr. ➤),  
kyselina askorbová, deriváty fenothiazinu.

- Mezi charakteristiky a parametry, zjistitelné pomocí uvedených **modelových látek** patří:

(i) reverzibilita, (ii) adsorpční a extrakční schopnosti, (iii) úroveň zbytkových proudů, (iv) velikost odezvy  $\text{O}_2$ , (v) stárnutí CPE, (vi) analytická výkonnost (např. linearita kalibrace, reprodukovatelnost, apod.)



Obr.: Cyklická voltametrie patří k nejužitečnějším nástrojům pro ověření reverzibilního chování systému  $\text{Fe}^{3+}/2+$  (viz nahoře) a irreverzibilní oxidace **fenolu** i s projevy adsorpce (dole).

## Testování uhlíkových pastových elektrod (Část 3)

- Problematika testování binárních (nemodifikovaných) uhlíkových past je **souhrnně podána** v práci:

Švancara I., Schachl K.: "Testing of Unmodified Carbon Paste Electrodes" *Chem.Listy* **93** (1999) 490-499.

- Doplňuje ji příklad o testování nového typu uhlíkového prášku:

Švancara I., Zima J., Schachl K.: "Testing of Carbon Paste Electrodes: An Example on the Characterisation of Carbon Paste Electrode Prepared of Newly Used Graphite Powder". *Sci.Pap.Univ. Pardubice, Ser. A* **4** (1998) 49-63.

| Characteristics<br>(phenomenon, parameter)  | Carbon<br>powder <sup>a</sup> | Pasting<br>liquid <sup>a</sup> | Carbon-to-liquid<br>ratio <sup>b</sup> |
|---|-------------------------------|--------------------------------|--|
| Consistency   | +                             | ++                             | →                                      |
| Ageing (lifetime)   | --                            | ++                             | ←                                      |
| Potential range   | ++                            | ++                             | ↔                                      |
| Background currents level   | ++                            | ++                             | ←                                      |
| Reaction kinetics   | +                             | ++                             | →                                      |
| Adsorption capabilities   | ++                            | ?                              | ←                                      |
| Extraction capabilities   | --                            | ++                             | →                                      |
| Ion-pairing   | ?                             | ++                             | →                                      |
| Effect of oxygen  | ++                            | +                              | ↔                                      |
| Stability in mixed media  | --                            | ++                             | ↔                                      |
| Analytical parameters<br>(selectivity, sensitivity,<br>recovery rate,<br>reproducibility, etc.) | ++                            | ++                             | ↔                                      |

<sup>a</sup> ++ ... Significant effect; + ... little effect; -- ... with no effect; ? ... questionable effect; <sup>b</sup> → (←) ... effect is more (less) pronounced with increased content of liquid; ↔ ... dependence upon the ratio cannot be defined unambiguously

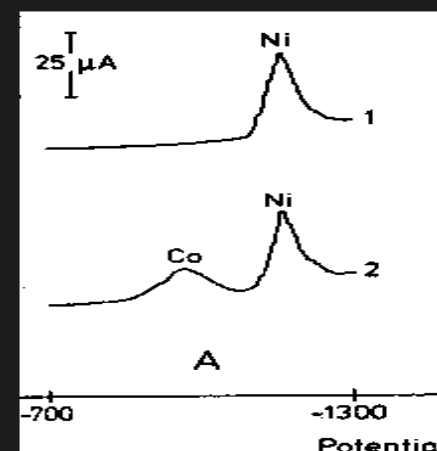
Obr.: *Zpracování a vyhodnocení zjištěných údajů lze provést např. pomocí tabulky...*

# Obecná charakterizace uhlíkových past a uhlíkových pastových elektrod

## Několik poznámek k elektroanalýze s chemicky modifikovanými uhlíkovými pastovými elektrodami (Úvod)

### Základní pojmy a definice

- **Modifikátor** ..... látka kvalitativně měnící charakteristické vlastnosti elektrody. Rozhodujícím způsobem ovlivňuje citlivost, selektivitu původní CPE pro danou látku (analyt).
- **Používané způsoby modifikace uhlíkových past**
  - modifikace *in situ* ... povrch CPE je modifikován látkou, která je rozpuštěna, popř. přítomna, přímo v analyzovaném roztoku
  - modifikace mechanickým přimíšením do uhlíkové pasty ... velmi charakteristické zejména pro CPE
  - impregnace grafitových částic látkou, rozpuštěnou ve vhodném rozpouštědle; po odpaření se připraví pasta obdobně, jako u binárních směsí
  - rozpuštění popř. dispergování do kapalného pojiva
  - chemická imobilizace na povrchu grafitu, popř. až zhotovené CPE



Obr.: Záznamy s první CMCPE u níž byl uhlík modifikován impregnací

## Několik poznámek k elektroanalýze s chemicky modifikovanými uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 1)

### Důvody pro modifikaci aneb čtyři základní funkce modifikátorů CPE

[ pramen: K. Kalcher, EA '90 ]

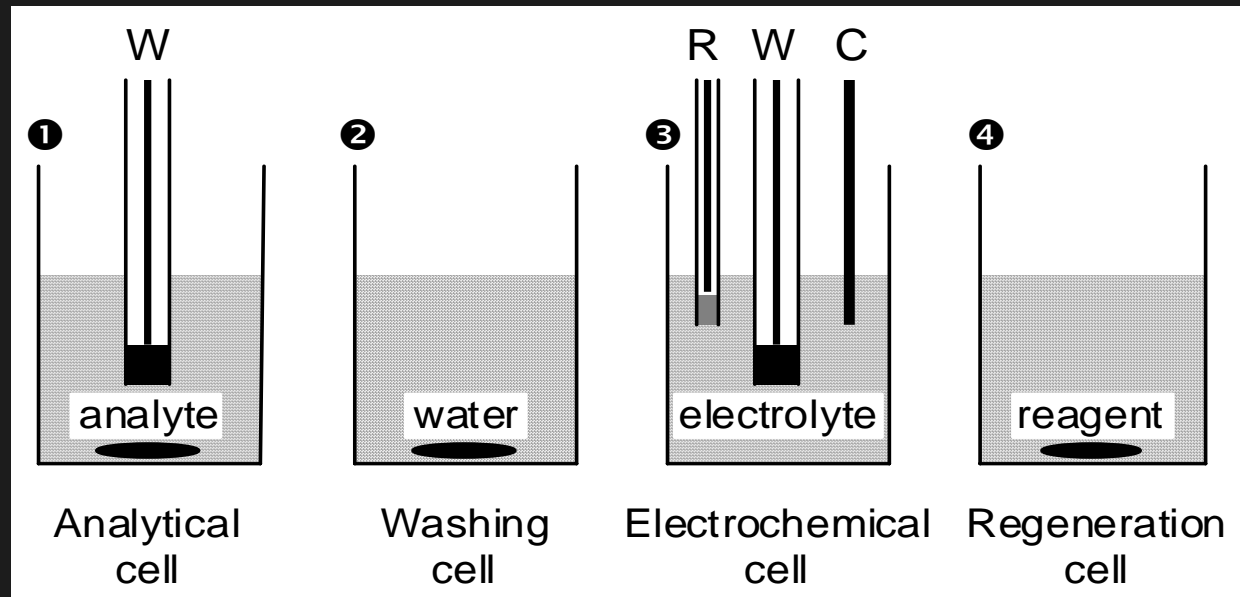
1. Přednostní zachycení (akumulace) analytu ... např. prekoncentrace v ERA (adsorpce, chemisorpce, extrakce, tvorba iontových párů, v některých případech i selektivní elektrolýza)
2. Funkce mediátoru v daném elektroodovém pochodu ... nutná je imobilizace látky, popř. i jednotlivých fragmentů molekul
3. Účast v elektrokatalytických dějích ... obdoba předchozího, často výrazně zvýší selektivitu měření
4. Cílená změna povrchových stavů ... často se docílí elektrolytickou cestou, tzn. aktivací povrchu, která u původně hydrofobní CPE vede k hydrofilizaci.

## Obecná charakterizace uhlíkových past a uhlíkových pastových elektrod

### Několik poznámek k elektroanalýze s chemicky modifikovanými uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 2)

#### Elektrochemická rozpouštěcí analýza s CMCPE :

- Prekoncentrace na elektrodě bez průchodu proudu a výměna elektrolytu



Obr.:

*Schéma průběhu  
analýzy s postupy:*

*"open-circuit +  
medium-exchange"*

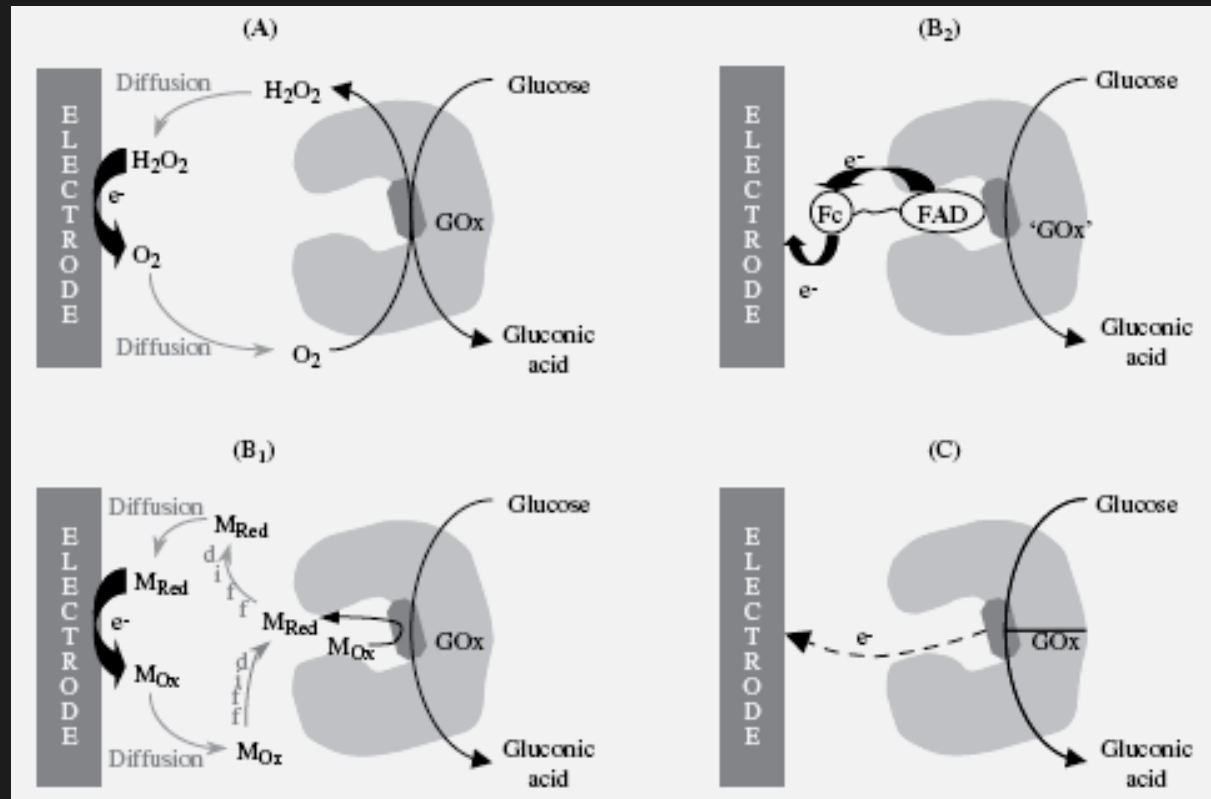
[dle: Kalcher K.  
a kol., EOS '06]

## Obecná charakterizace uhlíkových past a uhlíkových pastových elektrod

### Několik poznámek k elektroanalýze s biologicky modifikovanými uhlíkovými pastovými elektrodami (Část 3)

#### Biosenzor na glukózu: Nejrozšířenější Bio-CPE

Do roku 2006:  
60 publikací



Obr.:

*Schematický průběh elektrodových dějů u Bio-CPE na glukózu s enzymem glukóza-oxidázou a mediátorem (např.  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ )*

Podrobnosti viz:  
Kalcher K. a kol.,  
"EOS '06".