

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ ALIZARINOVÉ CHROMOVÉ ČERNI PT S VYUŽITÍM KOMPOZITNÍCH ELEKTROD

SVĚTLANA ŠEBKOVÁ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR,
Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika
navratil@jh-inst.cas.cz

Došlo 13.6.04, přepracováno 11.3.05, přijato 7.4.05.

Klíčová slova: stříbrná kompozitní elektroda, grafitová kompozitní elektroda, voltametrie, alizarinová chromová čern PT

Úvod

Ideální pracovní elektroda by měla mít nízký odpor, chemickou a elektrochemickou inertnost v širokém rozsahu pracovních potenciálů, vysoké vodíkové a kyslíkové přepětí, snadné obnovování elektrodového povrchu, nízkou cenu a měla by být netoxická. Kromě posledního bodu všechny tyto předpoklady bezesporu splňuje rtuťová elektroda (např. rtuťová kapková elektroda – DME, visící rtuťová kapková elektroda – HMDE nebo rtuťové filmové elektrody – MFE), ale vzhledem k faktu, že ekologické a bezpečnostní předpisy zaváděné jak ve světě (např. Švédsko), tak i v České republice zakazují nebo podstatným způsobem komplikují používání rtuťových elektrod, objevují se tendence tyto elektrody nahradit jinými pevnými materiály. Proto byla v posledních letech věnována velká pozornost vývoji pevných nertuťových pracovních elektrod. Do této skupiny elektrod patří i kompozitní elektrody, tzn. elektrody vytvořené z materiálu představujícího směs minimálně jednoho izolátoru (ceresinový vosk, teflon, polyethylen, epoxidové a metakrylátové pryskyřice atd.) a jednoho vodiče (uhlík, práškové kovy aj.)^{1–9}. Tyto elektrody mají atraktivní elektrochemické, fyzikální a mechanické vlastnosti. Jsou velmi stabilní, mechanicky odolné, lze je leštit, mají dlouhou životnost, lze je používat ve velmi pozitivních potenciálových oblastech atd.

Stříbrná kompozitní elektroda je složena ze směsi stříbrného a grafitového prášku, která je rozptýlena v metakrylátové pryskyřici. Vodivost takového materiálu je srovnatelná s vodivostí klasického kovového vodiče, i když množství vodivých částic je zde relativně malé. Tento efekt je vysvětlen tzv. perkolační teorií^{1,10–11}. Grafi-

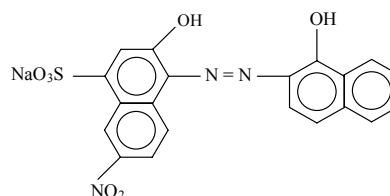
tová kompozitní elektroda je oproti stříbrné kompozitní elektrodě složena pouze z grafitového prášku, který je smíchán s epoxidovou pryskyřicí.

První uplatnění našly kovové kompozitní a grafitové kompozitní elektrody v anodické rozpouštěcí voltametrii (ASV), resp. při voltametrické analýze iontů kovů. K jejich stanovení je často využíván efekt „underpotential deposition“ (UPD)^{12–18}. Vedle analytických aplikací^{9–24} a výzkumu efektu UPD je na těchto elektrodách pozornost věnována i vzájemným interakcím kovů na povrchu elektrod^{13,25}.

Časté polarografické a voltametrické studie azosloučenin souvisí s důležitostí této skupiny v barvářském průmyslu, ale i s použitím azosloučenin pro nepřímé stanovení elektroneaktivních kovů^{26–28}. Syntetická barviva mohou významně znečišťovat odpadní vody a díky své struktuře jsou odolná vůči biodegradaci za aerobních podmínek^{29–31}. Značná pozornost byla věnována studiu redukčních mechanismů azobarviv²⁷ převážně na rtuťových elektrodách (např.^{32–34}). Mechanismus polarografické redukce, popsáný např. v monografiích^{35–36}, bývá ovlivněn řadou různých substituentů na aromatických kruzích azosloučenin a je také podmíněn reakčním prostředím^{26,27,31–33}. Redukce azosloučenin zahrnuje čtyřelektronovou redukci azoskupiny na hydrazoskupinu a následnou dvouelektronovou redukci hydrazoskupiny na aminoskupinu²⁶.

Alizarinová chromová čern PT (C.I.: mordant black 11; $M_r = 461,38$) (obr. 1) patří mezi průmyslově vyráběná azobarviva³⁷ (reaktivní azobarviva představují asi 80 % všech vyráběných reaktivních barviv). Možné genotoxické účinky ji řadí mezi barviva, která mohou mít negativní dopad na životní prostředí, zejména v okolí výrobních center. Proto neustále roste poptávka po citlivých a selektivních metodách jejího stanovení.

Z výše uvedených důvodů byla alizarinová chromová čern PT vybrána jako modelová sloučenina pro stanovení na stříbrné kompozitní (CAg20) a grafitové kompozitní (CE30) elektrodě a pro porovnání byla provedena měření i na HMDE, na které se běžně azosloučeniny stanovují. Na základě přítomnosti π -elektronových systémů (aromatické kruhy a heteroatomy v molekule), nenasyčených vazeb



Obr. 1. Strukturální vzorec alizarinové chromové černi PT

v molekule (azoskupina), ale i s ohledem na velikost molekuly (čím větší je molekula, tím větší je adsorptivita) bylo totiž možno očekávat výraznou povrchovou aktivitu.

Experimentální část

Přístroje

Pro voltametrická měření byl použit počítačem řízený Eco-Tribo Polarograf PC ETP s příslušenstvím (POLARO-SENSORS, Praha)³⁸ s programem Polar Pro v. 4.0. pro Windows 95/98/ME/2000/XP. Jako referentní byla použita argentchloridová elektroda s 1 mol l⁻¹ KCl a jako pomocná elektroda byla použita platinová elektroda (obojí Elektrochemické detektory, Turnov).

Všechna měření probíhala za pokojové teploty (298±2 K), po vyublání vzdušného kyslíku dusíkem o čistotě 99,999 % (Linde, Praha). Polarografická nádobka a všechny skleněné součásti byly čištěny methanolem a následně byly důkladně promyty redestilovanou vodou.

Veškerá měření byla prováděna metodou katodické rozpouštěcí diferenční pulzní voltametrie (CSDPV). Rychlost polarizace byla 20 mV s⁻¹, výška pulzu -95 mV a šířka pulzu byla 100 ms při prodlevě mezi pulzy 200 ms.

K měření pH byl použit digitální pH/mV metr MPH 61 (Monokrystal, Turnov) s kombinovanou elektrodou TYP 01-29 (Elektrochemické detektory, Turnov).

Chemikálie

Stříbrný prášek pro konstrukci elektrod (čistota 99,9 %, J. Matthey, Inc., USA) měl zrnitost 5–10 μm. Jako pojivo byl používán Superakryl plus[®] (směs polymethylmetakrylátu, methylmetakrylátu, glykoldimetakrylátu a dibutylftalátu) (Spofa, Praha) a epoxidová pryskyřice (Ceys, Španělsko). Grafitový prášek (Merck, Praha) měl zrnitost pod 50 μm. Leštění povrchu elektrod bylo prováděno na leštící polyuretanové podložce suspenzí aluminu (Al₂O₃) (Elektrochemické detektory, Turnov) o zrnitosti 1,1 μm a následně 0,5 μm.

Jako základní elektrolyt byl použit Brittonův-Robinsonův pufr v rozsahu pH 2–12: zásaditá složka 0,2 mol l⁻¹ NaOH (Lachema, Neratovice), kyselá složka 0,04 mol l⁻¹ H₃BO₃ (Reanal, Maďarsko), 0,04 mol l⁻¹ H₃PO₄ (Lachema, Neratovice), 0,04 mol l⁻¹ CH₃COOH (Lachema, Neratovice).

Zásobní roztok Alizarinové chromové černi PT (0,001 mol l⁻¹) (Ostacolor, Pardubice) byl připraven rozpuštěním této látky v methanolu (p. a., Lachema Neratovice). Tento roztok byl dále ředěn redestilovanou vodou v poměru 1:10.

Příprava elektrod

Kompozitní elektrody

Příprava grafitové kompozitní elektrody probíhala obdobně jako příprava stříbrné kompozitní elektrody, jejíž postup výroby byl již publikován v literatuře^{19–20,25}. Jako

pouzdro pro elektrodu byl použit plexisklový váleček o délce 90 mm a vnějším průměru 12 mm, průměr aktivní plochy činil 1 mm. Grafitový prášek byl smíchán s epoxidovou pryskyřicí. Vznikla tak plastická kompozitní hmota, která byla ponechána 5 min na vzduchu a pak byla vtlačena do elektrodového těla. Elektroda byla ponechána 6 h v klidu při teplotě 60–70 °C, aby mohla proběhnout polymerizace. Další krok zahrnoval vyplnění části vnitřního prostoru elektrodového pouzdra (nad kompozitním materiálem) práškovým grafitem, do něhož byl zasunut elektrický kontakt tvořený měděným drátkem. Poté byl elektrodový povrch broušen na smirkových papírech o různé zrnitosti a leštěn na alumině.

Byly použity tyto typy kompozitních elektrod (všechna procenta jsou hmotnostní):

- typ CAg20 byl připraven ze 60 % metakrylátové pryskyřice (Superacryl plus[®]) s 20 % stříbrného prášku a 20 % grafitového prášku,
- typ CE30 byl připraven ze 70 % epoxidové pryskyřice se 30 % grafitového prášku.

Příprava elektrod pro měření

Po mechanickém obnovení povrchu elektrody jemným přešetřením na alumině je nutno elektrodu aktivovat v základním elektrolytu asi 100 až 200 DC cykly mezi +350 až -950 mV, s rychlostí polarizace 500 mV s⁻¹ v případě měření se stříbrnou kompozitní elektrodou. V případě měření s grafitovou kompozitní elektrodou je možné cyklovat mezi +1200 až -950 mV, s rychlostí polarizace 500 mV s⁻¹. Toto cyklování je vhodné provést i na začátku každého pracovního dne. Kromě této úpravy povrchu lze aplikovat ještě některé režimy elektrochemické předúpravy elektrodového povrchu, jako vložení čistících cyklů nebo čistícího potenciálu před vlastní měření. Jako optimální se ukázalo zařazení 50 a více čistících cyklů (+350 mV na dobu 0,1 s a -950 mV na dobu 0,1 s v případě stříbrné kompozitní elektrody nebo +1200 mV na dobu 0,1 s a -950 mV na dobu 0,1 s v případě grafitové kompozitní elektrody) před začátkem měření každého nového vzorku. Před akumulací při zvoleném potenciálu byl také vždy na dobu 5 s aplikován výše zmíněný čistící potenciál, který byl ve všech případech rovný počátečnímu potenciálu.

Výsledky a diskuse

Za použití DC voltametrie byly piky hůře vyhodnotitelné, protože měly charakter protáhlých vln anebo nebyly vůbec ze záznamu měření odečitatelné. Proto byla veškerá měření prováděna metodou katodické rozpouštěcí diferenční pulzní voltametrie.

Stříbrná kompozitní elektroda CAg20

Pro polarografická nebo voltametrická stanovení organických sloučenin je vhodné použít základní elektrolyt,

Tabulka I

Chemometrická charakterizace výsledků stanovení alizarinové chromové černi PT na CAg20, CE30 a HMDE o koncentraci $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ (HMDE a na CAg20), či $2 \mu\text{mol l}^{-1}$ (CE30).

15 opakovaných měření v případě DPV na CAg20 a CE30 a 11 opakovaných měření v případě DPV na HMDE

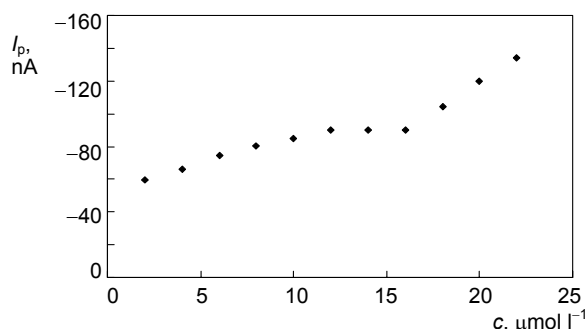
Parametr	CAg20	CE30	HMDE
Aritmetický průměr, nA	-7,5	-39,2	-11,4
Interval spolehlivosti, nA – $L_{1,2}(0,95)$	0,7	0,9	0,5
Medián, nA	-7,3	-39,9	-11,4
Směrodatná odchylka, nA	1,4	1,6	0,8
Relativní směrodatná odchylka, %	17,99	3,95	6,90
Šikmost	-0,01	-1,30	-0,32
Špičatost	1,69	3,57	2,96
Kritická úroveň, $\mu\text{mol l}^{-1}$	0,55	0,23	0,21
Limit detekce, nA	4,1	4,7	2,4
Limit detekce, $\mu\text{mol l}^{-1}$	1,77	0,41	1,05
Limit stanovení, $\mu\text{mol l}^{-1}$	8,76	8,92	4,26

který zajišťuje stálou koncentraci vodíkových iontů v elektrodové dvojvrstvě. Proto byl pro stanovení alizarinové chromové černi PT na základě studie vlivu pH zvolen jako základní elektrolyt Brittonův-Robinsonův pufr o pH 7. Toto pH bylo nejvýhodnější z hlediska hodnoty proudové odezvy, linearity koncentrační závislosti i z hlediska tvaru píku.

Protože při měření závislosti výšky píku na době akumulace nedocházelo k žádnému výraznému zvýšení měřeného signálu, byla veškerá měření prováděna bez akumulace. Závislost výšky píku (u potenciálu -750 mV) na koncentraci alizarinové chromové černi PT v rozsahu koncentrací $1 \cdot 10^{-5} - 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ byla lineární a lze ji aproximovat rovnicí (1) s korelačním koeficientem 0,9959. V oblasti vyšších koncentrací docházelo k rozštěpení píku.

$$i_p (\text{nA}) = -18,19 c (\mu\text{mol l}^{-1}) - 62,16 \quad (1)$$

Naopak v oblasti nízkých koncentrací $2 \cdot 10^{-6} - 22 \cdot 10^{-6}$



Obr. 2. Koncentrační závislost alizarinové chromové černi PT na stříbrné kompozitní elektrodě CAg20; měřeno technikou DPV, Brittonův-Robinsonův pufr pH 7, rychlost polarizace 20 mV s^{-1} , $E_{\text{poč}} = -100 \text{ mV}$, koncentrace alizarinové chromové černi PT [$\mu\text{mol l}^{-1}$]: 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20; 22

mol l^{-1} došlo k zajímavému jevu, kdy koncentrační závislost měla atypický průběh (obr. 2), což lze vysvětlit několika způsoby. Do koncentrace $12 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ byla tato závislost téměř lineární – analyt se adsorboval na povrchu elektrody a difuzní proud byl velice nízký. Když již byla koncentrace velká tak, že povrch elektrody byl obsazen stanovovanou látkou, k nárůstu nedocházelo a byla udržována konstantní hodnota výšky píku. Od koncentrace $16 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ byla opět koncentrační závislost alizarinové chromové černi PT lineární. Souhrnné statistické výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Grafitová kompozitní elektroda CE30

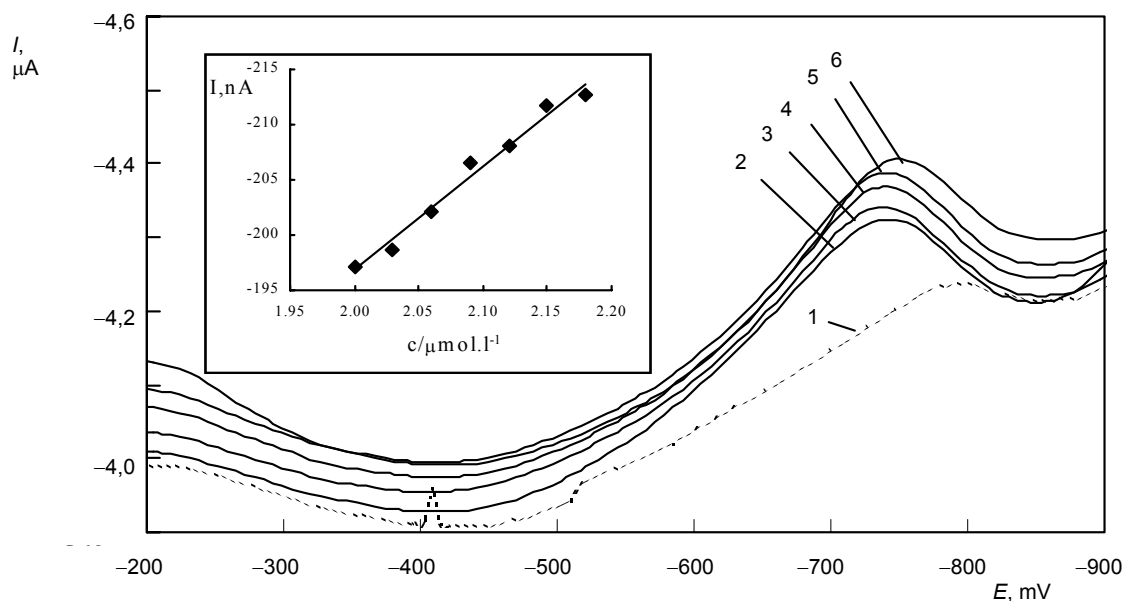
V tomto případě byl jako optimální základní elektrolyt zvolen na základě studie vlivu pH Brittonův-Robinsonův pufr o pH 8 a byly proměřeny závislosti výšky píku na koncentraci v rozsahu $2 \cdot 10^{-6} - 16 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (obr. 3) a v rozsahu $1 \cdot 10^{-5} - 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Veškerá měření byla opět prováděna bez akumulace. Koncentrační závislost byla v intervalu $2 \cdot 10^{-6} - 16 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ lineární (rovnice 2) s korelačním koeficientem 0,9994. Pík se vyskytoval u potenciálu -750 mV stejně jako v případě CAg20, avšak s rostoucí koncentrací docházelo k posunu píku směrem k negativnějším potenciálům.

$$i_p (\text{nA}) = -1,81 c (\mu\text{mol l}^{-1}) - 108,88 \quad (2)$$

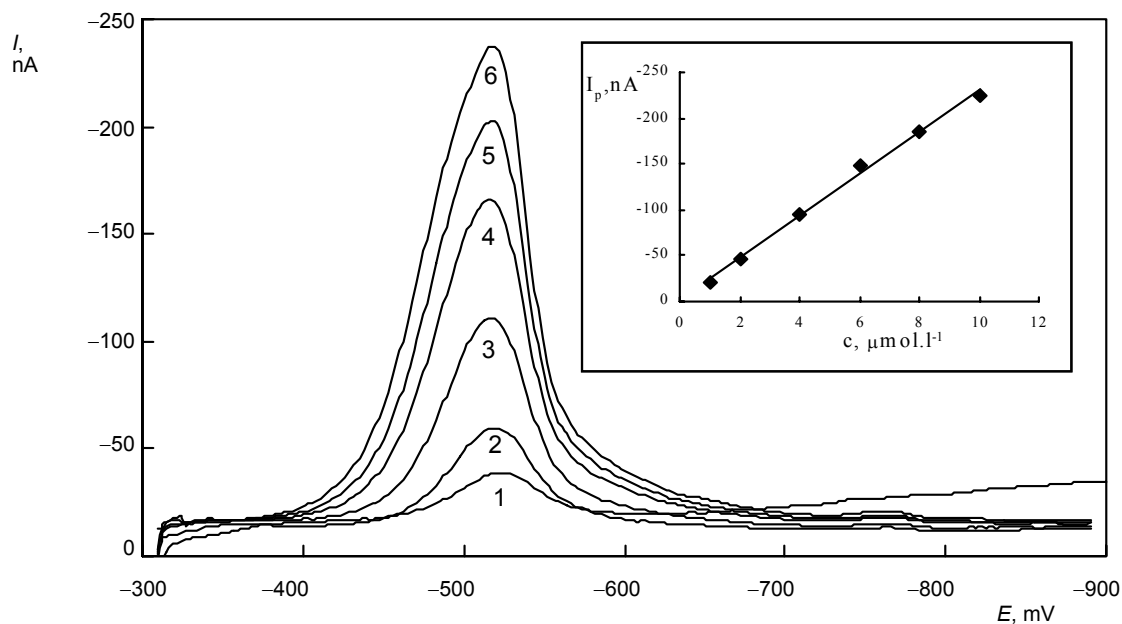
V oblasti vysokých koncentrací (od $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) docházelo k zakřivení původně lineární koncentrační závislosti a ke vzniku druhého píku u potenciálu -380 mV . Souhrnné statistické výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Visicí rtuťová kapková elektroda HMDE

Pro srovnání byla měření provedena i na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE), na které se obvykle dosa-



Obr. 3. Voltamogramy alizarinové chromové černi PT na uhlíkové kompozitní elektrodě CE30; měřeno technikou DPV, Brittonův-Robinsonův pufr pH 8, rychlost polarizace 20 mV s^{-1} , $E_{\text{poč}} = -200 \text{ mV}$, koncentrace alizarinové chromové černi PT [$\mu\text{mol l}^{-1}$]: 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6), 12 (7), 16 (8)



Obr. 4. Voltamogramy alizarinové chromové černi PT na HMDE; měřeno technikou DPV, Brittonův-Robinsonův pufr pH 10, rychlost polarizace 20 mV s^{-1} , $E_{\text{poč}} = -300 \text{ mV}$, koncentrace alizarinové chromové černi PT [$\mu\text{mol l}^{-1}$]: 1 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) a 10 (6)

huje daleko vyšších citlivostí, a to nejen v případě stanovení organických sloučenin. V Brittonově-Robinsonově pufru o pH 10, který byl na základě studie vlivu pH zvolen

jako optimální základní elektrolyt, byl proměřen koncentrační interval $1 \cdot 10^{-7} - 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Měření potvrdila výsledky získané na kompozitních elektrodách. V oblasti

vyšších koncentrací (od $7 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}) docházelo k zakřivení koncentrační závislosti a opět docházelo k posunu píku od potenciálu -550 mV směrem k negativnějším potenciálům a ke vzniku druhého píku u potenciálu -680 mV. Závislost výšky píku na koncentraci alizarinové chromové černi PT v celém rozsahu $1 \cdot 10^{-7}$ – $10 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} byla lineární (rovnice 3) s korelačním koeficientem 0,9973 a její část v rozsahu $1 \cdot 10^{-6}$ – $10 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} je uvedena na obr. 4. Souhrnné statistické výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

$$i_p \text{ (nA)} = -17,04 c \text{ (}\mu\text{mol } l^{-1}\text{)} - 1,22 \quad (3)$$

Reprodukovatelnost a opakovatelnost výsledků

Opakovatelnost byla sledována na základě opakovaných měření roztoků alizarinové chromové černi PT (o koncentraci $1 \mu\text{mol } l^{-1}$ na HMDE a na CAg20, $2 \mu\text{mol } l^{-1}$ na CE30) za výše zmíněných podmínek (15 opakovaných měření v případě DPV na CAg20 a CE30 a 11 opakovaných měření v případě DPV na HMDE). Kritické úrovně, limity detekce a limity stanovení^{39–40} byly vypočítány z kalibračních křivek těchto roztoků v koncentračním rozsahu 2 až $10 \mu\text{mol } l^{-1}$ na CAg20, CE30 i na HMDE. Souhrnné statistické výsledky pro všechny tři typy elektrod jsou uvedeny v tabulce I.

Závěr

Výše popsaná měření dokumentují možnost stanovení alizarinové chromové černi PT na dvou typech kompozitních elektrod (grafitová kompozitní elektroda CE30, stříbrná kompozitní elektroda CAg20) v porovnání s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE).

Jak již bylo výše zmíněno, veškerá stanovení probíhala bez použití akumulace. Na základě získaných výsledků je možné říci, že kompozitní elektrody jsou vhodnými senzory pro voltametrické stanovení azosloučenin. Jejich příprava je jednoduchá a levná, aktivace povrchu je snadná, elektrody jsou stabilní a je možné je považovat za rovnocenné jiným pevným (např. amalgámovým^{41–44}) elektrodám. Při porovnání limitů detekce stanovení alizarinové chromové černi PT na HMDE, CAg20 a CE30 je možné konstatovat, že limity detekce jsou srovnatelné a pohybují se v desetinách až jednotkách $\mu\text{mol } l^{-1}$.

Autoři děkují za finanční podporu projektu MPO ČR č. 1H-PK/42.

LITERATURA

1. Tallman D. E., Petersen S. L.: *Electroanalysis* 2, 499 (1990).
2. Petersen S. L., Tallman D. E.: *Anal. Chem.* 60, 82 (1988).
3. Céspedes F., Alegret S.: *Trends Anal. Chem.* 19, 276 (2000).
4. O'Hare D., Macpherson J. V., Willows A.: *Electrochem. Commun.* 4, 245 (2002).
5. Moreno-Baron L., Merkoci A., Alegret S.: *Electrochim. Acta* 48, 2599 (2003).
6. Céspedes F., Martínez-Fábregas E., Alegret S.: *Trends Anal. Chem.* 15, 296 (1996).
7. Wang J., Varughese K.: *Anal. Chem.* 62, 318 (1990).
8. Wang J., Ozsoz M.: *Electroanalysis* 2, 647 (1990).
9. Wollenberger U., Wang J., Ozsoz M., González-Romero E., Scheller F.: *Bioelectrochem. Bioenerg.* 26, 287 (1991).
10. Milliaris A., Turner D. T.: *J. Appl. Phys.* 42, 614 (1971).
11. Krista J.: PhD. Disertační práce. Karlova Univerzita, Praha 2001.
12. Kolb M.: *Advances in Electrochemistry & Electrochemical Engineering* (Gerischer H., Tobias C. W., ed.). Vol. 11, str. 125. John Wiley, New York 1978.
13. Navrátil T., Kopanica M.: *Chem. Listy* 96, 111 (2002).
14. Navrátil T., Kopanica M.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 153 (2002).
15. Shen H., Mark J. E., Seliskar C. J., Mark Jr. H. B., Heineman W. R.: *J. Solid State Electrochem.* 1, 241 (1997).
16. Kolb D. M., Przasnyski M., Grischer H.: *J. Electroanal. Chem.* 54, 25 (1974).
17. Brand M., Eshkenazi I., Kirowa-Eisner E.: *Anal. Chem.* 69, 4660 (1997).
18. Bonfil Y., Kirowa-Eisner E.: *Anal. Chim. Acta* 457, 285 (2002).
19. Šebková S.: *Chem. Listy* 97, 201 (2003).
20. Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: *Anal. Lett.* 36, 2767 (2003).
21. Krista J., Kopanica M., Novotný L.: *Electroanalysis* 12, 3 (2000).
22. Navrátil T., Kopanica M., Krista J.: *Chem. Anal.* 48, 265 (2003).
23. Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: *Anal. Lett.*, 37, 603 (2004).
24. Navrátil T., Šenholdová Z., Shanmugam K., Berek J.: *Electroanalysis* 18, 201 (2006).
25. Navrátil T., Šebková S., Kopanica M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 379, 294 (2004).
26. Menek N., Topcu S., Ucar M.: *Anal. Lett.* 34, 1733 (2001).
27. Menek N., Basaran S., Turgut G., Odabasoglu M.: *Dyes Pigments* 61, 85 (2004).
28. Abollino O., Sarzanini C., Mentasti E.: *Talanta* 41, 1107 (1994).
29. Pinheiro H. M., Touraud E., Thomas O.: *Dyes Pigments* 61, 121 (2004).
30. Muruganandham M., Swaminathan M.: *Dyes Pigments* 62, 271 (2004).
31. Fogg A. G., Zaroni M. V. B., Yusoff A. R. H. M., Ahmad R., Berek J., Zima J.: *Anal. Chim. Acta* 362,

- 235 (1998).
32. Zanoní M. V. B., Fogg A. G., Barek J., Zima J.: *Anal. Chim. Acta* 349, 101 (1997).
 33. Barek J., Fogg A. G., Moreira J. C., Zanoní M. V. B., Zima J.: *Anal. Chim. Acta* 320, 31 (1996).
 34. Barek J., Fogg A. G.: *Analyst* 117, 751 (1992).
 35. Thomas F. G., Botto K. G.: *The Chemistry of the Hydrazo, Azoxy and Azo Compounds* (Patai S., ed.), str. 443. Wiley, Chichester 1975.
 36. Stradyns J., Glezer V.: *Encyclopedia of the electrochemistry of Elements* (Bard A. J., Lunds H., ed.), str. 163. M. Dekker, New York 1979.
 37. <http://xerius.jergym.hiedu.cz/~canovm/barva/azor.html>, staženo 28. 5. 2004.
 38. Dřevínek M., Trojánek F.: *Chem. Listy* 95, 231 (2001).
 39. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Edice Plus, Praha 1994.
 40. Eckschlager K.: *Chemometrie*. Karolinum, Praha 1991.
 41. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
 42. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
 43. Fadrná R., Yosypchuk B., Fojta M., Navrátil T., Novotný L.: *Anal. Lett.* 37, 399 (2004).
 44. Barek J., Dodova E., Navrátil T., Yosypchuk B., Novotný L., Zima J.: *Electroanalysis* 15, 1778 (2003).

S. Šebková (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic*): **Voltammetric Determination of Alizarine Chrome Black PT Using Composite Electrodes**

Metallic composite electrodes and a newly developed graphite composite electrode are suitable sensors for analytical purposes, which could successfully replace mercury-containing electrodes. Alizarine Chrome Black PT, a substance with genotoxic effects, was chosen as a model substance. All measurements were made by differential pulse voltammetry. The obtained limits of detection using the graphite composite electrode (30 % graphite powder and 70 % epoxide resin) were comparable with those obtained using the hanging mercury drop electrode and silver composite electrode (20 % silver powder, 20 % graphite powder and 60 % epoxide resin).