

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Lucie Hnízdilová

Vliv úpravy povrchu borem dopovaných diamantových elektrod na
elektrochemickou oxidaci fenolu a jeho derivátů

The influence of the surface pretreatment of boron doped diamond
electrodes on electrochemical oxidation of phenol and its derivatives

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D.

Praha 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a uvedla všechny informační zdroje a použitou literaturu. Tato diplomová práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu, je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 27. 5. 2021

.....

Bc. Lucie Hnízdilová

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala především školitelce doc. RNDr. Karolině Schwarzové PhD. za cenné rady a za její trpělivost při vedení této diplomové práce. Dále děkuji Mgr. Simoně Baluchové za častou pomoc hlavně během experimentální části práce. V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům za jejich podporu po celou dobu studia.

Tato práce byla finančně podpořena granty Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt GAUK 390119) a Grantové agentury České republiky (projekt GAČR 20–03187S).

Abstrakt

Předmětem této diplomové práce je studium elektrochemické oxidace *para* substituovaných derivátů fenolu pomocí cyklické voltametrie (CV) a „*direct current*“ voltametrie (DCV) na borem dopované diamantové elektrodě (BDD) a porovnání s jejich vybranými *meta* substituovanými analogy. Mezi studovanými látkami byly fenol, *p*-kresol, 4-methoxyfenol, 4-hydroxybenzoová kyselina, 3-(4-hydroxyfenyl)propionová kyselina, 4-nitrofenol, 4-chlorfenol a 4-trifluormethylfenol. Oxidace analytů byla provedena v kyselém (pH 2,0) a v zásaditém prostředí (pH 11,0) na mechanicky leštěném, oxidovaném a hydrogenovaném povrchu. Práce se také věnuje vlivu jednotlivých substituentů, který je charakterizován Hammettovou konstantou, na potenciál oxidace dané sloučeniny. Je patrné, že v kyselém pH jsou analyty oxidovány při vyšších potenciálech než v zásaditém prostředí, kdy jsou ve vodném roztoku disociovány. Odezvy na leštěném a hydrogenovaném povrchu byly podobné. Na oxidovaném povrchu docházelo k posunu redoxních potenciálů ke kladnějším hodnotám a ke snížení signálu. Odezva analytů obsahujících karboxylovou skupinu nebyla na tomto povrchu v zásaditém prostředí patrná. Ze závislosti relativního poklesu proudu na počtu cyklů je zřejmé, že při pH 2,0 docházelo k menší pasivaci elektrodového povrchu. Nejlepšího výsledku Hammettovy korelace bylo dosaženo na leštěném a na hydrogenovaném povrchu v zásaditém prostředí.

Klíčová slova

borem dopovaný diamant, fenoly, Hammettovy korelace, modifikace povrchu elektrody, oxidace, voltametrie

Abstract

The aim of this thesis is the study of electrochemical oxidation of *para*-substituted phenol derivatives using cyclic voltammetry (CV) and „direct current” voltammetry (DCV) on boron-doped diamond electrode (BDD) and comparison with some analogous *meta*-substituted compounds. Among the studied substances were *p*-cresol, 4-methoxyphenol, 4-hydroxybenzoic acid, 3-(4-hydroxyphenyl)propionic acid, 4-nitrophenol, 4-chlorophenol and 3-(trifluoromethyl)phenol. The oxidation of the analytes was performed in an acidic (pH 2,0) and basic (pH 11,0) Britton–Robinson buffer on mechanically polished, oxidated and hydrogenated surfaces. Another subject of the thesis is to analyze the influence of different substituents, characterized by the Hammett constant, on the oxidation potential of selected phenols. They are oxidized at more positive redox potentials in acidic media, than in basic media, where they are dissociated. The oxidation on the polished and hydrogenated surfaces were similar, whereas were shifted to higher values on the oxidated surface. Further, the signal intensity decreased on the oxidated one, and the oxidation of phenols was not recognizable in basic media. The passivation of the electrode was less significant in pH 2,0 buffer. The best result of Hammett correlation was achieved on a polished and hydrogenated surfaces in alkaline media.

Key words

boron doped diamond, Hammett correlation, modification of electrode surface, phenols, oxidation, voltammetry

Obsah

Použité zkratky a symboly.....	9
1. ÚVOD A TEORETICKÁ ČÁST	10
1.1. Cíl práce.....	10
1.2. Borem dopované diamantové elektrody	10
1.3. Vlastnosti fenolických látek	15
1.3.1. Elektrochemická oxidace	17
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
2.1. Použité chemikálie.....	21
2.2. Použité přístroje.....	21
2.3. Příprava roztoků	22
2.4. Úprava povrchu borem dopované diamantové elektrody.....	22
2.4.1. Aluminou leštěný povrch.....	22
2.4.2. Anodicky aktivovaný povrch.....	23
2.4.3. Katodicky aktivovaný povrch.....	23
2.5. Voltametrická měření	23
3. VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE	25
3.1. Elektrochemická oxidace fenolů v závislosti na způsobu úpravy povrchu elektrody a pH roztoku.....	27
3.1.1. Oxidace fenolu.....	30
3.1.2. Oxidace p-kresolu	31
3.1.3. Oxidace 4-methoxyfenolu	32
3.1.4. Oxidace 4-hydroxybenzoové kyseliny	33
3.1.5. Oxidace 3-(4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny	34
3.1.6. Oxidace 4-nitrofenolu	35
3.1.7. Oxidace 4-chlorfenolu a 3-chlorfenolu	37
3.1.8. Oxidace 4-trifluormethylfenolu a 3-trifluormethylfenolu	39

3.2.	Hammettovy korelace.....	42
3.2.1.	Aluminou leštěný povrch.....	43
3.2.2.	Anodicky aktivovaný povrch.....	46
3.2.3.	Katodicky aktivovaný povrch.....	48
3.3.	Vliv prostředí na pasivaci elektrodového povrchu.....	50
3.3.1.	Aluminou leštěný povrch.....	52
3.3.2.	Anodicky aktivovaný povrch.....	54
3.3.3.	Katodicky aktivovaný povrch.....	56
4.	ZÁVĚR.....	58
5.	POUŽITÁ LITERATURA.....	60

Použité zkratky a symboly

AFM	mikroskopie atomárních sil (<i>atomic force microscopy</i>)
BDD	borem dopovaný diamant
BR pufr	Brittonův – Robinsonův pufr
c	molární koncentrace [mol.l^{-1}]
CV	cyklická voltametrie
CVD	chemická depozice par (<i>chemical vapor deposition</i>)
DCV	DC voltametrie (<i>direct current voltammetry</i>)
E	potenciál píku [mV]
E_{akt}	aktivační potenciál [mV]
ΔE_p	rozdíl potenciálu anodického a katodického píku [mV]
H–BDD	hydrogenovaný borem dopovaný diamant
I_p	proud píku [nA]
n	počet měření
O–BDD	oxidovaný borem dopovaný diamant
p–BDD	mechanicky leštěný borem dopovaný diamant (<i>polished boron doped diamond</i>)
R^2	koeficient determinace
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (<i>scanning electron microscopy</i>)
SIMS	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (<i>secondary ion mass spectrometry</i>)
σ_m	Hammettova konstanta substituentu v poloze <i>meta</i>
σ_p	Hammettova konstanta substituentu v poloze <i>para</i>

1. ÚVOD A TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Cíl práce

Tato práce se zabývá studiem elektrochemické oxidace fenolu a jeho *para* substituovaných derivátů v závislosti na úpravě povrchu borem dopované diamantové elektrody (BDD) a pH analyzovaného roztoku, a porovnání s *meta* substituovanými analogy. Vzorky byly voleny tak, aby jejich funkční skupiny zastupovaly různé indukční a mezomerní efekty. Povrch elektrody byl leštěn na alumině, hydrogenován nebo oxidován. Bylo sledováno, zda typ úpravy povrchu ovlivňuje potenciál oxidace a byl korelován vztah mezi substituentem charakterizovaným Hammettovou konstantou a potenciálem oxidace pro jednotlivé povrchy. Studována byla také míra pasivace elektrody danými analyty.

Fenol a jeho deriváty, jako jedny z nejrozšířenějších chemických polutantů, jsou v posledních letech předmětem mnoha studií. Do životního prostředí se dostávají především z průmyslu zpracovávajícího fosilní paliva [1] nebo při výrobě barviv a pesticidů [2]. Hladiny fenolických látek v odpadních vodách je potřeba sledovat zejména kvůli jejich akutním toxickým účinkům pro vodní živočichy a mikroorganismy využívané k bioremediaci. Pro člověka představuje nebezpečí jejich schopnost generovat volné radikály [3].

Výsledkem studie je rozšíření znalostí vlivu povrchu na elektrochemické chování fenolických sloučenin, které může být dále využito např. při návrhu elektroanalytických metod jiných stanovení.

1.2. Borem dopované diamantové elektrody

Diamantu jakožto elektrodovému materiálu je věnována velká pozornost od 70. let, kdy bylo zjištěno, že zavedením vhodného dopantu na nevodivý sp^3 hybridizovaný povrch, lze díky částečné přeměně uhlíků na sp^2 převést na vodivý, přičemž výhodné vlastnosti jako je chemická stabilita, mechanická odolnost, malá náchylnost k pasivaci a biokompatibilita, jsou zachovány [4]. Další výhodou je, že BDD mají potenciálové okno široké až 4,4 V a některé analyty na nich lze oxidovat při vysoce kladných potenciálech, při kterých na jiných elektrodách dochází k rozkladu vody, aniž by vyvíjení kyslíku ovlivňovalo analýzu. Tím pádem je možné je použít pro analyty, které nelze detekovat konvenčními elektrodovými materiály [5]. Přítomnost velkého množství sp^2 uhlíku může zapříčinit zmenšení velikosti

potenciálového okna až na 2,5 V.

Nízká adsorpce produktů elektrodové reakce nebo jiných interferentů snižuje pravděpodobnost zablokování aktivních center na povrchu diamantového filmu a zabraňuje tak významnému snížení citlivosti jako u ostatních elektrod. Ve srovnání s jinými elektrodami vykazují diamantové filmy velmi nízké kapacity elektrické dvojvrstvy v rámci potenciálového okna (1 až 5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$). Předností diamantového filmu je také relativně nízký zbytkový proud, oproti například skelnému uhlíku, což má vliv na zlepšení poměru signál/šum a meze detekce [6].

BDD elektrody se nejčastěji připravují metodou chemické depozice par směsi methanu a vodíku při objemovém poměru C/H 0,5 až 2,0 % a tlaku 10 až 100 torr na vhodném substrátu, nejčastěji oxidu křemičitém. Teplota nosiče by měla být 800 až 1000°C. Dopování borem dává diamantovému filmu polovodivé nebo polokovové vlastnosti, podle jeho koncentrace v reakčním plynu. Kromě plynného boranu lze dopování provést pevným nitridem boru, který s atomárním vodíkem reaguje na diboran. Při použití nitridu boru je do krystalické mřížky zabudováno mnohem méně atomů dusíku [6]. Funkcí vodíku je tvorba radikálů z energeticky aktivovaných plynů. Zároveň brání depozici sp^2 hybridizovaných uhlíků a tudíž potlačuje vznik grafitického uhlíku [7].

Jako dopant se v tomto případě používá diboran, který se při chemické depozici par (CVD) přidává do reakční směsi uhlovodíku, nejčastěji methanu, a vodíku. Koncentrace boru v diamantovém filmu, a tedy i jeho vodivost není přímo úměrná koncentraci boru v reakčním plynu [8]. Na výsledné vlastnosti elektrody a kinetiku přenosu elektronů redoxního systému má vliv přítomnost vodíku a sp^2 hybridizovaného uhlíku v krystalové mřížce diamantu [9]. Způsob přípravy elektrody, a především typ a koncentrace dopantu ovlivňují elektrochemické vlastnosti elektrody [10]. Výsledná koncentrace je 10^{20} až 10^{21} atomů boru/ cm^3 .

Kromě boru lze použít také například síru, dusík nebo fosfor, tyto dopanty jsou však méně běžné. Jako nosič se většinou používá křemík, který je ovšem problematický pro svoji křehkost a nízkou vodivost. V některých studiích byly pro přípravu elektrod použity i jiné substráty, například molybden nebo wolfram [11].

Během posledních dvou desetiletí byly vydány mnohé publikace zabývající se zdokonalením výroby elektrod a úpravou jejich povrchu [12]. Velká pozornost je také věnována využití BDD jako biosenzorů [13] a v oblastech elektrosyntézy [14], oxidace organických polutantů v odpadních vodách [15] a elektroanalýzy [16].

1.2.1. CVD techniky

CVD techniky se dělí podle způsobu dodávání energie do systému. Chemická depozice par pomocí žhaveného wolframového vlákna (HF-CVD) využívá pro tvorbu radikálů tepelnou energii. K efektivní aktivaci reakčních plynů musí být teplota vlákna vyšší než 2000 °C. Přesto že jsou používány materiály s vysokými body tání, může při takto vysokých teplotách docházet k znečištění krystalu částicemi z filamentu [17]. Při chemické depozici par pomocí mikrovlnné plasmy (MP-CVD) se využívá mikrovlnný zdroj s výkonem 1000 až 1300 W.

Před samotnou krystalizací je nutné destičku z oxidu křemičitého nejprve očistit a vyleštit směsí diamantového prášku a oxidu boritého, jejíž částice zachycené na povrchu slouží jako krystalizační centra. Na destičce se nejprve tvoří nanokrystaly o velikosti 10 až 100 nanometrů, které se mohou zvětšit na desítky mikrometrů. Podle velikosti krystalitů rozlišujeme nano- a mikrokryalické diamantové filmy [18].

1.2.2. Úprava povrchu BDD

Množství výzkumných prací bylo věnováno modifikacím povrchu BDD elektrod, za účelem zlepšení citlivosti a selektivity. Nejčastějšími modifikacemi jsou ruční leštění elektrody například oxidem hlinitým a anodická nebo katodická aktivace povrchu. Takto upravené elektrody vykazují odlišné elektrochemické vlastnosti, jako například rozdílnou vodivost nebo velikost potenciálového okna, což rozšiřuje možnosti využití elektrod [19]. U některých analytů je preferována určitá modifikace povrchu, zatímco u jiných jsou rozdíly v odezvách mezi jednotlivými typy povrchů zanedbatelné. Kladně nabitá sloučeniny mohou být díky elektrostatické přitažlivosti snadněji oxidovatelné na O-BDD, než na H-BDD. Typickým příkladem je oxidace redukované formy homocysteinu, který poskytuje větší signál na O-BDD [20]. Anodická aktivace může snižovat množství sp^2 hybridizovaných uhlíků na povrchu, což má za následek omezení přenosu náboje a snížení odezvy elektrody [21].

Terminování povrchu atomy kyslíku (O-BDD) se provádí vložením vysokého kladného aktivačního potenciálu E_{ekt} , při kterém dochází k elektrolytickému rozkladu vody. Vznikající hydroxylové radikály interagují s povrchem elektrody, čímž dochází k oxidaci a zavádění funkčních skupin obsahujících kyslík jako jsou například hydroxylové,

karboxylové, karbonylové a etherové. Díky silným oxidačním účinkům hydroxylových radikálů jsou zároveň oxidovány i nečistoty pasivované na elektrodě, tudíž dochází ke zlepšení opakovatelnosti měření [22]. Takto modifikovaný povrch nese částečně záporný náboj, je polární a hydrofilní a je tedy vhodný pro analýzu nabitých organických specií [11].

Hydrogenace povrchu je díky přítomnosti vodíku dosaženo přípravou elektrody metodou CVD. Takto hydrogenovaný povrch je však nestálý a oxiduje se vzdušným kyslíkem nebo při vložení vyššího kladného potenciálu v oblasti anodického rozkladu vody. [23]. Hydrogenace je možné dosáhnout i vložení vysokého záporného aktivačního potenciálu E_{akt} , v oblasti katodického vylučování vodíku nebo záporných proudových hustot. I tak je však stabilita H-terminovaného povrchu diskutabilní. Pro zajištění opakovatelnosti měření je nutné elektrodu katodicky aktivovat před každým měřením [24]. Hydrogenovaný povrch je hydrofobní a ve srovnání s O-BDD je méně polární. Obecně lze říci, že H-BDD je vhodný pro analýzu redukovatelných sloučenin, jako jsou například azobarviva [25]. Dalším rozdílem H-BDD filmů je, že na rozdíl od O-terminovaných filmů vykazují povrchovou vodivost, která má za následek rychlejší transport elektronů a zvýšení signálu obzvláště při využití pulsních technik [26].

Další běžný způsob úpravy povrchu BDD je mechanické leštění (p-BDD). Povrch leštěný suspenzí oxidu hlinitého vykazuje jiné chování než elektrochemicky modifikované povrchy, jako například rychlejší odezvu pro některé redoxní markery. To je pravděpodobně dáno tím, že mechanicky vyleštěný povrch obsahuje méně hydroxylových, karbonylových a etherových skupin a žádné karboxylové skupiny, tudíž jsou elektrony přenášeny rychleji než na O-BDD [26]. Nevýhodou této úpravy je, že vyžaduje ruční manipulaci s elektrodou.

Kromě těchto modifikací je věnována pozornost zavádění aminoskupin a karboxylových skupin. Ty pak slouží k imobilizaci proteinů, DNA nebo enzymů pro přípravu biosenzorů [13]. Zavádění selektivních elektroaktivních látek na povrch elektrody lze provést silnou chemisorpcí, kovalentním navázáním právě přes aminoskupiny nebo přes oxidy kovů [27].

1.2.3. Charakterizace BDD filmů

K charakterizaci vlastností povrchu BDD filmů se využívá několika metod. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) nebo mikroskopie atomových sil (AFM) lze zjistit morfologické vlastnosti jako je velikost zrn, orientace a pokrytí povrchu [5]. Z hmotnostních spekter sekundárních iontů (SIMS) můžeme zjistit kvalitu diamantu a

koncentraci boru v něm [26]. Ramanova spektroskopie je citlivá metoda pro zjištění přítomnosti sp^2 hybridizovaných uhlíků, které způsobují typický rozptyl v oblasti kolem 1600 cm^{-1} . Čistý diamant obsahující výhradně sp^3 hybridizované uhlíky vykazuje signál při přibližně 1330 cm^{-1} [28].

1.2.4. Využití BDD

BDD elektrody jsou univerzální, zajišťují nízký detekční limit a vysokou přesnost elektroanalytických stanovení. Lze je použít k elektrolýze s vysokou proudovou hustotou (1 až 10 A/cm^2), protože ani v agresivním prostředí nedochází ke změnám jejich mikrostruktury a k morfologické degradaci. Jako opticky transparentní elektrody jsou vhodné i pro spektroeletrochemická měření [29]. BDD filmy jsou využívány k elektrochemické oxidaci a přeměně organických polutantů v odpadních vodách, k dezinfekci pitné a užitkové vody, k elektrochemické syntéze a k detekci organických i anorganických specií v biologických a farmaceutických vzorcích a ve vzorcích z životního prostředí.

Bylo zjištěno, že elektrochemickou oxidací na BDD filmu je možné dosáhnout úplné mineralizace různých organických polutantů v odpadních vodách. Publikace se zabývají především konverzí pesticidů a herbicidů [30], farmak [31, 32] a syntetických barviv [33]. Kvantitativní oxidace polutantů je založena na tvorbě velkého množství hydroxylových radikálů při vložení vysokých potenciálů na BDD elektrodu. Hydroxylové radikály mají velmi silný neselektivní oxidační účinek, což brání elektrodu před pasivací [2].

Elektrochemická syntéza na BDD elektrodách je předmětem studií díky své relativně malé ekologické i ekonomické náročnosti. Klíčovým krokem syntézy je generování radikálů kyslíku. Aby nedošlo k mineralizaci substrátu, musí být silný oxidační účinek radikálů potlačen přítomností substrátů obsahujících kyslík. Proto je na BDD ve srovnání s jinými elektrodovými materiály dosahováno lepších výsledků v elektrolytech obsahujících vodu nebo methanol [34]. Tímto způsobem mohou být prováděny například cross-couplingové reakce arylů [14].

Kromě toho jsou BDD elektrody díky svým vlastnostem vhodným materiálem pro výrobu biosenzorů [13]. Imobilizací biochemických molekul lze dosáhnout přesných požadovaných vlastností. Například nanokrystalické tenké filmy kovalentně modifikované DNA oligonukleotidy představují stabilní, vysoce selektivní platformu pro následnou hybridizaci

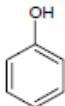
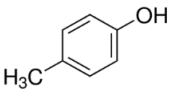
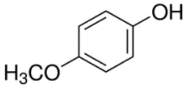
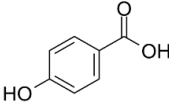
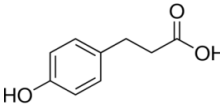
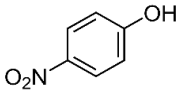
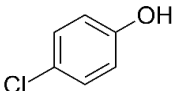
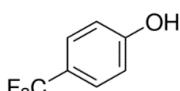
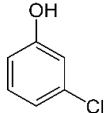
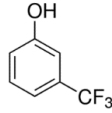
povrchu. Dalším příkladem je biosenzor pro stanovení glukózy bez mediátoru. Ten využívá přímé imobilizace glukózooxidázy na oxidovaný povrch elektrody přes karboxylové skupiny [35]. V některých případech však může docházet ke snížení odolnosti vůči pasivaci a tím k zúžení potenciálového okna, zvýšení šumu a kratší životnosti [27].

1.3. Vlastnosti fenolických látek

Fenoly jsou klasifikovány jako třída sloučenin s hydroxylovou skupinou přímo navázanou na aromatický kruh. Řada z nich vykazuje baktericidní účinky, jiné patří mezi estrogény či vykazují endokrinně disruptivní účinky. Jedná se o slabé kyseliny. Míra disociace v daném prostředí charakterizovaná disociační konstantou je ovlivněna elektronovým vlivem substituentů na benzenovém jádře. Direktivní efekty substituentů jsou popsány experimentálně získanými Hammettovými substitučními konstantami. Substituent ovlivňuje i ochotu k elektrochemické oxidaci, případně její mechanismus. Vztah struktury a reaktivity organických sloučenin je více popsán v kapitole 1.3.2.

V následující tabulce (Tab. 1) jsou uvedeny vybrané fyzikálně–chemické vlastnosti fenolu a jeho derivátů, jejichž elektrochemická oxidace byla v této práci studována.

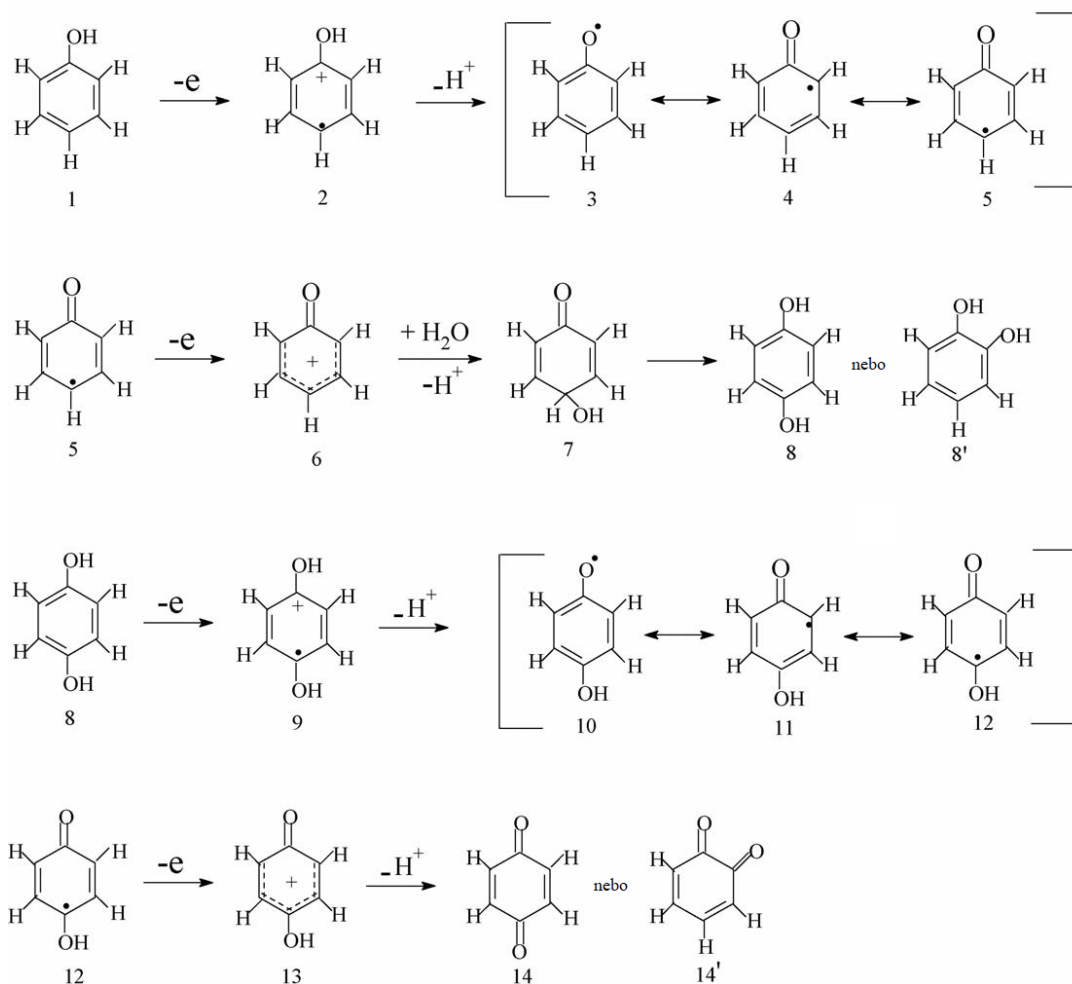
Tab. 1: Vybrané fyzikálně–chemické vlastnosti analyzovaných fenolických sloučenin [36].

	strukturní vzorec	molekulová hmotnost [g/mol]	pKa	σ
fenol		94,11	9,89 (20°C)	0
<i>p</i> -				
<i>p</i> -kresol		108,14	10,26 (25°C)	- 0,17
4-methoxyfenol		124,14	10,05 (23°C)	- 0,27
4-hydroxybenzoová kyselina		138,12	4,38 (25°C) ^a 6,1 (25°C) ^b	0,21 až 0,43
3-(4-hydroxyfenyl)propionová kyselina		166,18	≈ 4,74 ^a (nenalezeno) ^b	- 0,07
4-nitrofenol		139,11	7,15 (25°C)	0,78
4-chlorfenol		128,56	9,18 (25°C)	0,23
4-trifluormethylfenol		162,11	8,68 (25°C)	0,55
<i>m</i> -				
3-chlorfenol		128,56	8,85 (25°C)	0,37
3-trifluormethylfenol		162,11	8,68 (25°C)	0,41

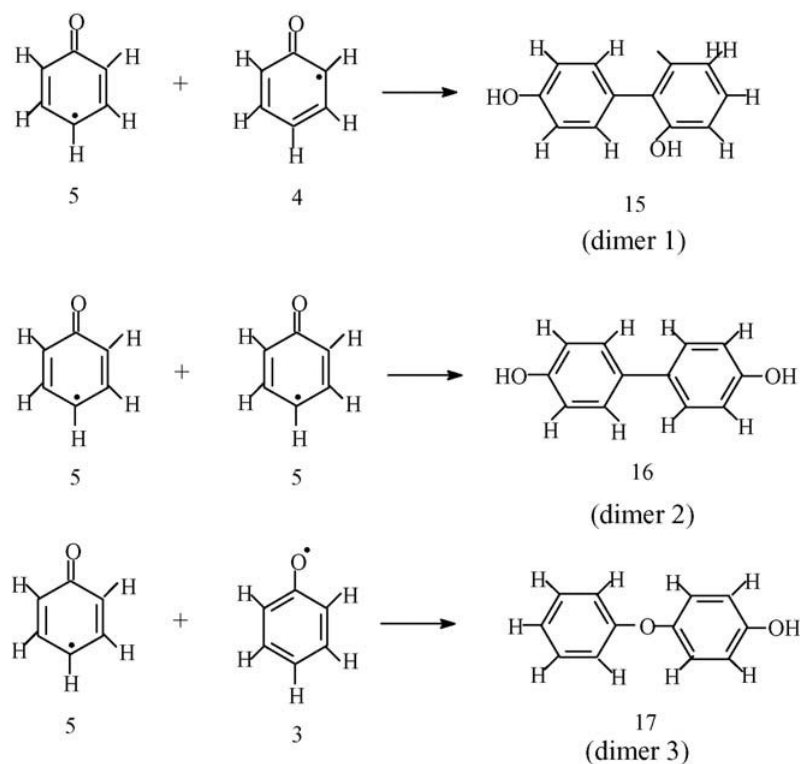
a –OH; b –COOH

1.3.1. Elektrochemická oxidace

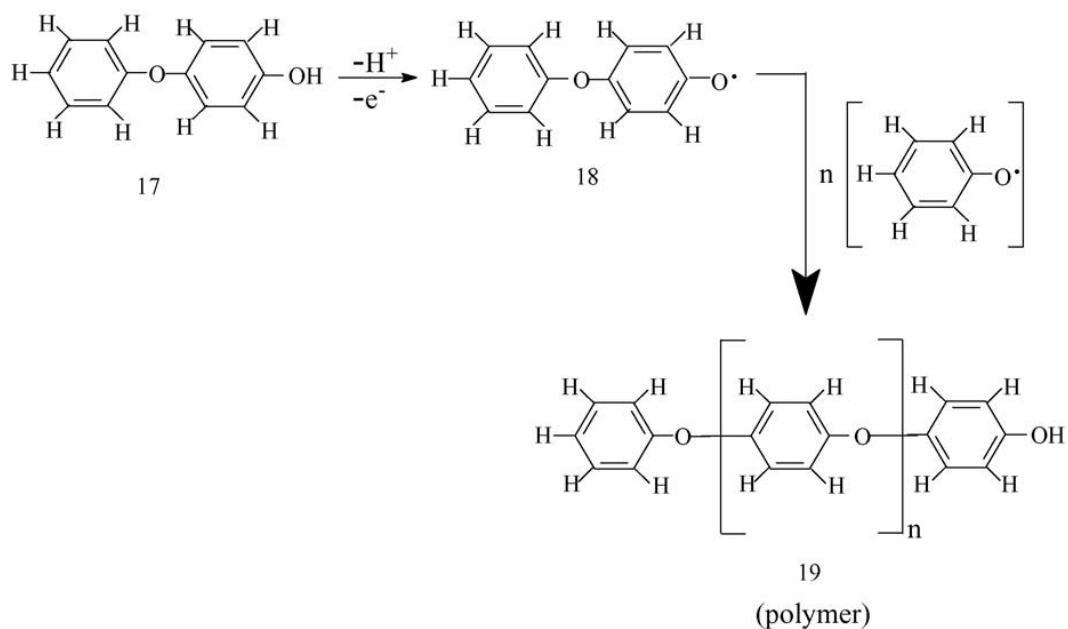
Schéma elektrochemické oxidace fenolů je uvedeno na obr. 1. Odebráním jednoho elektronu a protonu se tvoří nejprve fenoxylradikál (5), který je stabilizován mezomerními strukturami (3 a 5). Ten je následným sledem reakcí zahrnujících přenos dalších tří elektronů, ztrátu tří protonů a adici vody oxidován na hydrochinon (8 a 8') a na chinon (14 a 14') nebo může být stabilizován ireverzibilní tvorbou dimerů (viz obr. 2). Dimery mohou být znovu oxidovány na radikály, jejichž vzájemnými reakcemi mohou vznikat polymerní struktury (obr. 3). Výsledný poměr dimerů, polymerů a chinonu ve směsi oxidačních produktů závisí na experimentálních podmínkách reakce. Průběh reakce je ovlivněn především pH, koncentrací výchozích látek, materiálem elektrody, potenciálem, proudovou hustotou a polohou a typem substituentu na aromatickém jádře [36, 37].



Obr. 1: Schéma reakčního mechanismu tvorby fenoxylradikálu a stabilizace jeho rezonanční struktury a následné oxidace přes hydrochinon na chinon (převzato a upraveno z [38]).



Obr. 2: Reakční schéma terminace dvou fenoxylradikálů za vzniku dimerů (převzato a upraveno z [38]).



Obr. 3: Reakční schéma polymerace radikálů (převzato a upraveno z [38]).

Reakční schémata zobrazená na obr. 1 až 3 lze kromě fenolu použít i pro další fenolické sloučeniny. Reaktivita hydroxylové skupiny fenolu je dána velikostí substituentu, jeho polohou na aromatickém jádře a příslušnými indukčními a mezomerními efekty. Rychlost určujícím krokem je ztráta elektronu a protonu a adice vody (5 až 7) zobrazená na obr. 1, která probíhá primárně do pozic *ortho* a *para*. Kromě toho mají velký vliv adsorbované nečistoty. Produkty párování radikálů zobrazené na obr. 3 vznikají pouze na povrchu elektrody a tvoří na ní polymerní film. Pasivace elektrody tenkou vrstvou polymerů se projevuje poklesem proudu během elektrochemické oxidace a snížením citlivosti [37, 39]. Aby bylo tomuto nežádoucímu jevu zabráněno, je nutné elektrodu po každé sérii měření elektrochemicky nebo mechanicky očistit. Elektrochemické stanovení fenolů tak může být kvůli pasivaci povrchu elektrod oxidačními produkty problematické.

1.3.2. Hammettovy korelace

Vztah struktury organických sloučenin a jejich reaktivity je popsán empiricky získanými Hammettovými konstantami σ , jejichž hodnoty byly pro účely této práce převzaty z publikace [36]. Hammettova konstanta je dána součtem indukčních a mezomerních efektů na substituovaném benzenovém jádře a charakterizuje elektronový vliv konkrétního substituentu navázaného do určité polohy na disociační konstantu dané sloučeniny K_a , tudíž i na reakční rychlost k . Vynesením zmíněné závislosti do grafu v logaritmické podobě byla získána rovnice (1). Odečtením rovnice dané sloučeniny bez substituentu (2) lze jednoduchými matematickými úpravami získat vztah (3), kde σ je Hammettova konstanta substituentu v určité poloze a ρ je Hammettova reakční konstanta, která udává typ reakce a její ovlivnitelnost substituentem. Pro reverzibilní elektrochemické děje můžeme $\log K_a$ nahradit E_p a získat tak vztah (4), díky němuž můžeme Hammettovu korelaci aplikovat na potenciály elektrodových reakcí.

$$\log k = A \log K_a + B \quad (1)$$

$$\log k_0 = A \log K_{a,0} + B \quad (2)$$

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad (3)$$

$$\Delta E_p = \rho \sigma \quad (4)$$

Pomocí Hammettovy korelace je možné určit neznámé kinetické konstanty sloučenin, jejichž reakce probíhají stejným mechanismem. Pokud všechny body grafu leží v jedné přímce, můžeme usuzovat na stejný reakční mechanismus.

Experimentálně získaná data pro vynesení Hammettovy korelace jsou shrnuty níže v tab. 5.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Použité chemikálie

Všechny chemikálie, které byly použity, byly v čistotě pro analýzu.

- 3-chlorfenol, 98% (Sigma–Aldrich, USA)
- 3-(trifluormethyl)fenol, 99% (Sigma–Aldrich, USA)
- 4-hydroxybenzoová kyselina, $\geq 98\%$ (Sigma–Aldrich, USA)
- 3-(4-hydroxyfenyl)propionová kyselina, 98% (Sigma–Aldrich, USA)
- 4-chlorfenol, $\geq 99\%$ (Sigma–Aldrich, USA)
- 4-methoxyfenol, 99% (Sigma–Aldrich, USA)
- 4-nitrofenol, 99% (Sigma–Aldrich, USA)
- 4-(trifluormethyl)fenol, 97% (Sigma–Aldrich, USA)
- Fenol, $\geq 99\%$ (Sigma–Aldrich, USA)
- Hydroxid sodný, min 98% (Penta, Česká republika)
- Chlorid draselný, min 99,5% (Penta, Česká republika)
- Kyselina boritá, 99,9% (Lach–Ner, Česká republika)
- Kyselina octová, 99% (Lachema, Česká republika)
- Kyselina sírová, 96% (Penta, Česká republika)
- Kyselina trihydrogenfosforečná, 85% (Penta, Česká republika)
- Oxid hlinitý, velikost částic 0,5 μm (Elektrochemické detektory, Česká republika)
- p*-kresol, 99% (Sigma–Aldrich, USA)
- Trihydrát hexakynoželeznanu draselného, min. 99,5 % (Lachema, Česká republika)

2.2. Použité přístroje

Voltametrie byla měřena na přístroji Eco–Tribo Polarograf (Eco–Trend Plus, Česká republika) s využitím vsádkového tříelektrodového zapojení pracovní borem dopované diamantové elektrody o ploše 7,07 mm², průměru disku 3 mm a poměrem B/C při depozici par 1000 ppm (BioLogic, Francie), referentní argentochloridové elektrody (Ag | AgCl | 3mol.l⁻¹ KCl; Elektrochemické detektory, Česká republika) a pomocné platinové elektrody (Elektrochemické detektory, Česká republika). K přípravě pufru o přesném pH byl použit pH metr AD1020 (Adwa Instruments, Maďarsko).

2.3. Příprava roztoků

Roztoky KCl o koncentraci 1 mol.l^{-1} a $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, $2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $0,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH}$ byly připraveny v deionizované vodě s odporem $18,2 \text{ M}\Omega$. 1 mmol.l^{-1} roztok $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ byl připraven v $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCl}$.

Každý den byl připraven čerstvý Brittonův – Robinsonův (BR) pufr smíšením kyselé a zásadité složky v poměru odpovídajícím požadovanému pH. Hodnota pH byla měřena digitálním pH metrem. Kyselá složka byla tvořena kyselinou fosforečnou, kyselinou boritou a kyselinou octovou, každá o koncentraci $0,04 \text{ mol.l}^{-1}$.

Roztoky fenolů byly připraveny přesným odvážením na analytických vahách a kvantitativním převedením do odměrných baněk. Všechny měřené vzorky byly připraveny o koncentraci 1 mmol.l^{-1} v deionizované vodě. Před každou analýzou byly 10x naředěny Brittonovým – Robinsonovým pufrem o pH 2,0 nebo 11,0 na koncentraci $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$.

2.4. Úprava povrchu borem dopované diamantové elektrody

2.4.1. Aluminou leštěný povrch

Před prvním měřením byla elektroda 10 min leštěna vodnou suspenzí oxidu hlinitého s velikostí částic $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ na polyuretanem fixované podložce (Elektrochemické detektory, Česká republika). Následně byl stav povrchu zhodnocen pomocí rozdílu potenciálů anodického a katodického píku ΔE_p modelového systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. Elektroda byla leštěna po dobu 30 s před každým měřením tohoto redoxního markeru až do ustálení ΔE_p . Na takto připraveném povrchu byly následně měřeny analyty. Pro zamezení pasivace byl povrch opět leštěn 30 s před každým měřením.

2.4.2. Anodicky aktivovaný povrch

Před měřením na anodicky aktivovaném, tj. oxidovaném povrchu (O–BDD) byla elektroda nejprve aktivovaná vložení kladného aktivačního potenciálu $E_{akt} = +2400$ mV v prostředí $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ H_2SO_4 po dobu 20 min za stálého míchání. Stejným postupem, ale po dobu jen 30 s byla elektroda aktivována mezi jednotlivými skeny. Pro měření roztoku obsahujícího 4–nitrofenol se tato doba aktivace ukázala jako nedostatečná. Aby byl pík analytu patrný byla doba aktivace prodloužena na 2 min.

2.4.3. Katodicky aktivovaný povrch

Katodická aktivace, tj. hydrogenace povrchu (H–BDD) byla provedena vložení záporného aktivačního potenciálu $E_{akt} = -2500$ mV v 2 mol.l^{-1} H_2SO_4 po dobu 15 min za stálého míchání. Samotná hydrogenace nebyla dostačující k úplnému vyčištění pasivované elektrody, proto bylo nutné elektrodu před každým skenem nejprve 30 s leštit oxidem hlinitým na speciální leštící podložce a poté elektrochemicky aktivovat záporným aktivačním potenciálem $E_{akt} = -2500$ mV ve 2 mol.l^{-1} H_2SO_4 po dobu 60 s za stálého míchání.

2.5. Voltametrická měření

Na začátku každého pracovního dne a mezi měřeními jednotlivých roztoků fenolů byly pro zajištění reprodukovatelnosti a kontrolu stavu povrchu elektrody vždy nejprve měřeny cyklické voltamogramy modelového redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ o koncentraci 1 mmol.l^{-1} v 1 mol.l^{-1} KCl. Rychlost skenu byla 100 mV.s^{-1} . Mezi jednotlivými měřeními byla elektroda vždy opláchnuta deionizovanou vodou a následně byla provedena aktivace povrchu (viz kapitola 2.4).

Zásobní roztoky vzorků byly před každým měřením naředěny BR pufrům o pH 2,0 nebo 11,0 na koncentraci $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$. Elektrochemické oxidace fenolů v závislosti na způsobu úpravy povrchu elektrody v BR pufru byla studována metodou cyklické voltametrie. Pro každý vzorek bylo na daném povrchu a při daném pH měřeno vždy 10 cyklů s rychlostí skenu 100 mV.s^{-1} . DC voltamogramy, které byly využity k vyhodnocení Hammettovy

korelace byly na daném povrchu měřeny vždy v jeden den, aby byl zajištěn konstantní stav úpravy povrchu. V tomto případě byla rychlost skenu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pro vyhodnocení všech naměřených voltamogramů v softwaru PolarPro 5.1 (Eco-Trend Plus, Česká republika) byla použita metoda prodloužení základní linie. U většiny analytů signál neklesl zpět k základní linii a nebylo tedy vhodné použít metodu spojení začátku a konce píku. U některých analytů s vyšším oxidačním potenciálem pík dokonce zasahoval do oblastí úniku elektrolytu.

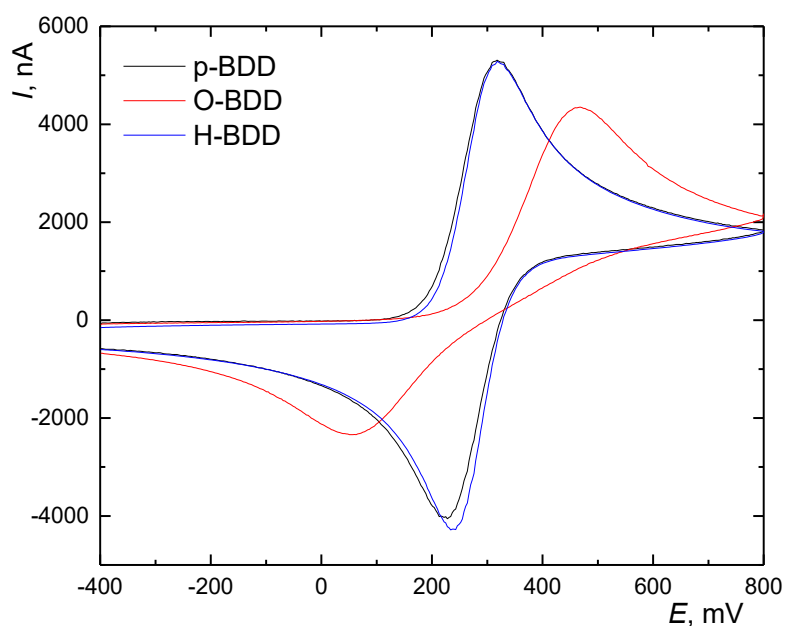
Pro každý voltamogram byla zaznamenána hodnota potenciálu E_p a jemu odpovídající hodnota proudu I_p .

3. VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

Před samotným měřením analytů byl vždy nejprve zjištěn stav povrchu BDD elektrody měřením cyklické voltametrie modelového redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ o koncentraci 1 mmol.l^{-1} v 1 mol.l^{-1} KCl. Rychlost skenu byla 100 mV.s^{-1} . Hexakynoželezatanový aniont v přítomnosti kyslíkových skupin během elektrochemické oxidace a redukce vyměňuje s elektrodou jeden elektron mechanismem přenosu ve vnitřní sféře („*inner-sphere*“ redoxní marker) a díky zpomalení kinetiky přenosu elektronu je velmi citlivý na stav povrchu elektrody. Rozdíl potenciálů anodického a katodického píku ΔE_p je u ideálního reverzibilního systému 59 mV a poměr výšek píků I_A/I_K je 1. V přítomnosti π elektronů kyslíku se rozdíl potenciálů ΔE_p zvyšuje a I_A/I_K se výrazně odchyluje od 1.

Povrch elektrody byl kontrolován před měřením každého analytu. Rozdíly potenciálů ΔE_p se v rámci jednoho povrchu výrazně nelišily, lze tedy říci, že nedocházelo k významným změnám rychlosti přenosu elektronu a povrch elektrody byl stálý.

Z hodnot shrnutých v tabulce 2 je zřejmé, že ze tří zkoumaných typů povrchu bylo rychlejšího kinetického přenosu elektronu dosaženo na hydrogenovaném (H-BDD) a aluminou leštěném povrchu (p-BDD), jejichž cyklické voltamogramy jsou velmi podobné (viz obr. 4). Děje na všech třech typech povrchu lze považovat za kvazireverzibilní, avšak na O-terminovaném povrchu (O-BDD) můžeme pozorovat zvýšení hodnoty ΔE_p , a tedy výrazné zpomalení přenosu elektronu. Podobných výsledků bylo dosaženo v dalších studiích úprav povrchu BDD elektrod [40].



Obr. 4: Cyklické voltamogramy modelového redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ o koncentraci 1 mmol.l^{-1} v 1 mol.l^{-1} KCl měřené na p-BDD, O-BDD a H-BDD s rychlostí skenu 100 mV.s^{-1} . Zobrazeny jsou první anodické a první katodické skeny z pěti měřených cyklů.

Tab. 2: Potenciály anodického E_{pA} a katodického E_{pK} píku a jejich rozdíl ΔE_p a poměry jejich výšek I_A/I_K naměřené pro modelový systém $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ o koncentraci 1 mmol.l^{-1} v 1 mol.l^{-1} KCl na p-BDD, O-BDD a H-BDD metodou cyklické voltametrie s rychlostí skenu 100 mV.s^{-1} .

	E_{pA} mV	E_{pK} mV	ΔE_p mV	I_A nA	I_K nA	I_A/I_K
p-BDD	318	224	94	5284	5085	1.039
O-BDD	468	58	410	4246	2672	1.589
H-BDD	319	238	81	5283	5312	0.995

3.1. Elektrochemická oxidace fenolů v závislosti na způsobu úpravy povrchu elektrody a pH roztoku

Vliv způsobu úpravy povrchu elektrody na průběh elektrochemické oxidace analytů byl studován metodou cyklické voltametrie v BR pufru o pH 2,0 a pH 11,0. Tyto podmínky byly vybrány z toho důvodu, že při pH 2,0 jsou funkční skupiny analytu v nedisociované formě a při pH 11,0 jsou naopak zcela disociovány. Struktura sloučenin byla tedy v měřených roztocích jednotná. Měření bylo provedeno na povrchu leštěném aluminou, na oxidovaném a na redukovaném povrchu. Elektrochemická aktivace byla provedena vložением vysokého kladného potenciálu pro oxidovaný povrch a vysokého záporného potenciálu pro redukovaný povrch v kyselině sírové, jak je popsáno v kapitolách 2.4.2 a 2.4.3.. Pro každý analyt bylo měřeno 10 cyklů s rychlostí skenu $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Všechny analyty byly připraveny o koncentraci $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

V následujících kapitolách je ukázán vliv způsobu aktivace povrchu a pH prostředí na voltamogramy jednotlivých vzorků. Experimentálně získané hodnoty potenciálů oxidace a výšky píků prvního cyklu pro všechny analyty jsou shrnuty níže v tab. 3. Společným znakem voltamogramů všech studovaných fenolů je, že nejnižších potenciálů oxidace bylo dosaženo v zásaditém prostředí na leštěném a na hydrogenovaném povrchu, přičemž tyto hodnoty potenciálů i proudových odezev byly pro oba povrchy podobné. V tomto prostředí je hydroxylová skupina fenolů disociována a přítomné fenolátové anionty lze snadno oxidovat za vzniku fenoxylradikálů stabilizovaných mezomerními strukturami. Oxidace je usnadněna i elektrostatickou přitažlivou silou aniontů ke kladně nabitě elektrodě. V prostředí kyselého BR pufru byly hodnoty potenciálů na p-BDD i H-BDD posunuty ke kladnějším hodnotám. Na oxidovaném povrchu jsou obecně oxidační potenciály ve srovnání s leštěným a hydrogenovaným povrchem v obou prostředích vyšší, což je způsobeno částečně negativním nábojem na povrchu elektrody díky přítomnosti kyslíkových skupin, který inhibuje přenos elektronu podobně jako v přítomnosti „inner-sphere“ redoxního markeru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Zároveň byl však rozdíl potenciálů oxidace mezi jednotlivými pH menší.

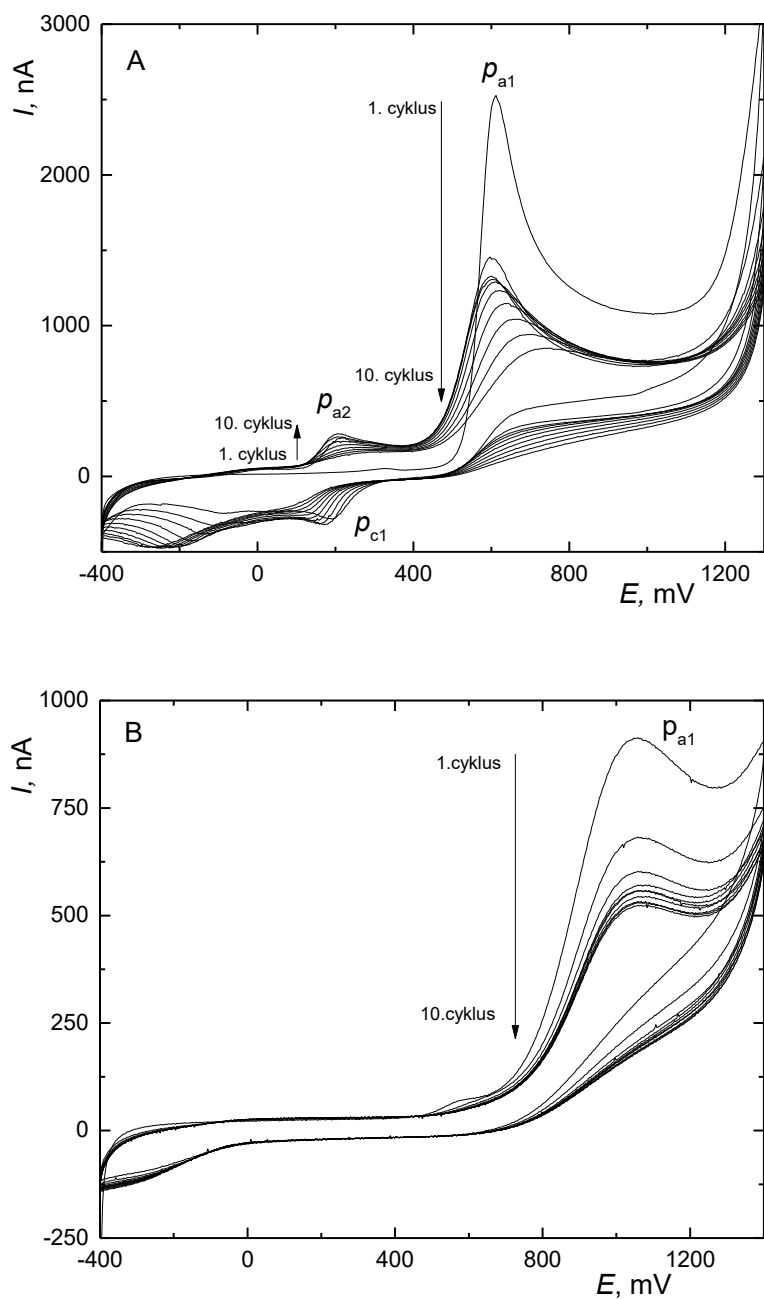
Druh a poloha substituentu ovlivňuje kromě potenciálu oxidace také míru pasivace elektrody, což se projevuje poklesem hlavního oxidačního píku p_{a1} . Pasivaci povrchu reakčními produkty oxidace jednotlivých analytů je věnována kapitola 3.3..

Jak odlišné může být chování fenolů v závislosti na povrchu BDD je znázorněno na obr. 5. U 4-chlorfenolu měřeného na O-BDD povrchu v prostředí o pH 11,0 (B) jsou patrné pouze píky analytu při potenciálu zhruba $+1060 \text{ mV}$, zatímco ve voltamogramu fenolu

měřeného na H-BDD při pH 11,0 jsou kromě ostrých píků analytu při potenciálu kolem +600 mV znatelné také katodické i anodické píky redoxního páru hydrochinon – chinon označené p_{a2}. To potvrzuje průběh reakce dle schématu na obr. 1. Přesné hodnoty potenciálů všech píků a odpovídající hodnoty proudu pro tyto konkrétní voltamogramy jsou uvedeny níže v tab. 4.

Tab. 3: Hodnoty potenciálů a výšek píků oxidace fenolických sloučenin na p-BDD, O-BDD a H-BDD v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0 při prvním anodickém skenu CV.

		E_p	I_p	E_p	I_p	E_p	I_p
		mV	nA	mV	nA	mV	nA
		p-BDD		O-BDD		H-BDD	
pH 2,0	fenol	1266	2015	1431	1535	1219	1900
	<i>p</i> -kresol	1116	1436	1173	1442	1048	1117
	4-methoxyfenol	859	1210	964	1019	861	1467
	4-hydroxybenzoová kyselina	1209	1356	1645	1162	1396	760
	3-(4-hydroxyfenyl)propionová kyselina	1115	1404	1213	1114	1039	1049
	4-nitrofenol	1253	1769	1652	1247	1307	1427
	4-chlorfenol	1113	1450	1326	1217	1108	1248
	4-trifluormethylfenol	1400	1964	1618	948	1316	1174
	3-chlorfenol	-	-	1534	743	-	-
	3-trifluormethylfenol	-	-	1614	533	-	-
pH 11,0	fenol	549	2070	1114	1113	613	2441
	<i>p</i> -kresol	432	1593	918	859	471	1379
	4-methoxyfenol	303	1088	762	1071	311	1406
	4-hydroxybenzoová kyselina	641	987	-	-	732	1379
	3-(4-hydroxyfenyl)propionová kyselina	485	1207	-	-	519	1168
	4-nitrofenol	957	1541	1233	1023	956	1494
	4-chlorfenol	564	1490	1052	863	604	1520
	4-trifluormethylfenol	789	1346	1301	797	846	1233
3-chlorfenol	667	930	1059	559	707	1062	
3-trifluormethylfenol	754	466	1151	374	763	533	



Obr. 5: Cyklické voltamogramy (A) 0,1 mmol.l⁻¹ fenolu měřené na H-BDD v BR pufru o pH 11,0 s vyznačenými píky oxidace hydrochinonu (p_{a2}) a píky analytu (p_{a1}) a (B) 0,1 mmol.l⁻¹ 4-chlorfenolu měřené na O-BDD v BR pufru o pH 11,0 s vyznačeným píkem analytu (p_{a2}). Zobrazeno je vždy všech 20 skenů měřených s rychlostí skenu 100 mV.s⁻¹.

Tab. 4: Hodnoty oxidačních potenciálů a výšek píků oxidace hydrochinonu na chinon a analytů fenolu ($c = 1 \text{ mmol.l}^{-1}$, H-BDD, pH 11,0) a 4-chlorfenolu ($c = 1 \text{ mmol.l}^{-1}$, O-BDD, pH 11,0).

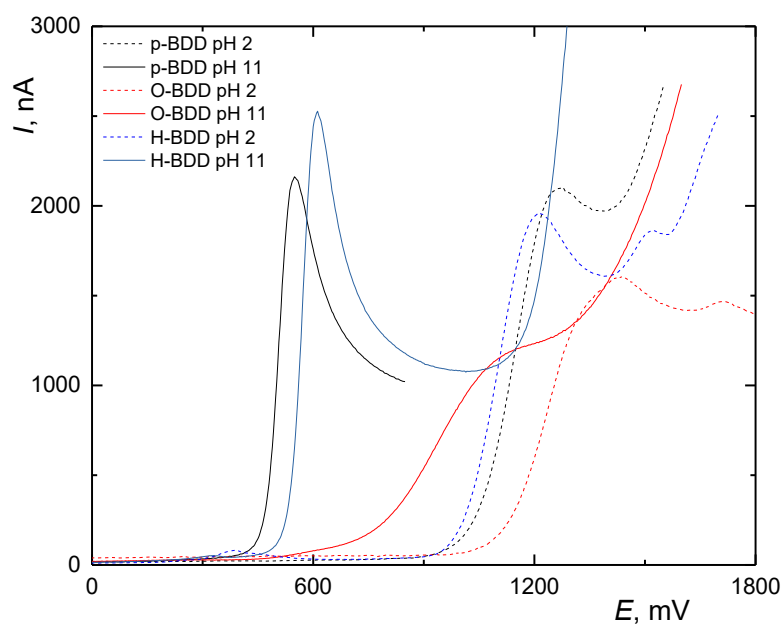
	fenol		4-chlorfenol	
	E mV	I nA	E mV	I nA
p _{a2}	214	132	-	-
p _{a1}	606	1077	1063	491
p _{c1}	143	-114	-	-

3.1.1. Oxidace fenolu

Voltamogramy pro elektrochemickou oxidaci fenolu jsou zobrazeny na obr. 6. Potenciály oxidace se pohybují v rozmezí od +549 mV do +1443 mV v závislosti na úpravě povrchu a pH. Nejvyšší proudové odezvy bylo dosaženo na p-BDD a H-BDD v prostředí o pH 11,0. Obecně lze říci, že elektrochemická oxidace probíhala snadněji a oxidační potenciály jsou tedy nižší v zásaditém prostředí. Jak bylo shrnuto výše, hydroxylová skupina je disociována a fenolátový anion lze snadno oxidovat za vzniku fenoxylradikálu stabilizovaného mezomerními strukturami. Oxidace je usnadněna i elektrostatickou přitažlivou silou aniontu ke kladně nabitým elektrodám. Nejnižšího oxidačního potenciálu bylo tedy dosaženo na H-BDD a p-BDD v pH 11,0. V případě O-BDD jsou potenciály anodických píků posunuty ke kladnějším hodnotám v porovnání s ostatními dvěma povrchy. Na tomto povrchu zároveň došlo k poklesu signálu a píky analytu méně ostré.

V prostředí o pH 2,0 jsou potenciály oxidace pro všechny povrchy posunuty ke kladnějším hodnotám. Nejvýraznější posun nastal na p-BDD a H-BDD, kde se hodnoty potenciálů přibližně zdvojnásobily. Na O-BDD je rozdíl potenciálů při pH 2,0 a pH 11,0 jen 342 mV. Potenciál anodické oxidace na leštěném povrchu byl při pH 2,0 +1266 mV a +549 mV v BR pufru o pH 11,0. Na O-BDD povrchu to bylo +1431 mV v pH 2,0 +1114 mV v prostředí o pH 11,0. Na H-BDD byly oxidační potenciály +1219 mV pro pH 2,0 a +613 mV pro pH 11,0.

Na elektrochemicky aktivovaných površích v kyselém BR pufru jsou znatelné druhé anodické píky, které značí další oxidační děj. Píky pravděpodobně patří oxidaci dimerní struktury nebo další oxidaci vzniklého fenoxylradikálu.

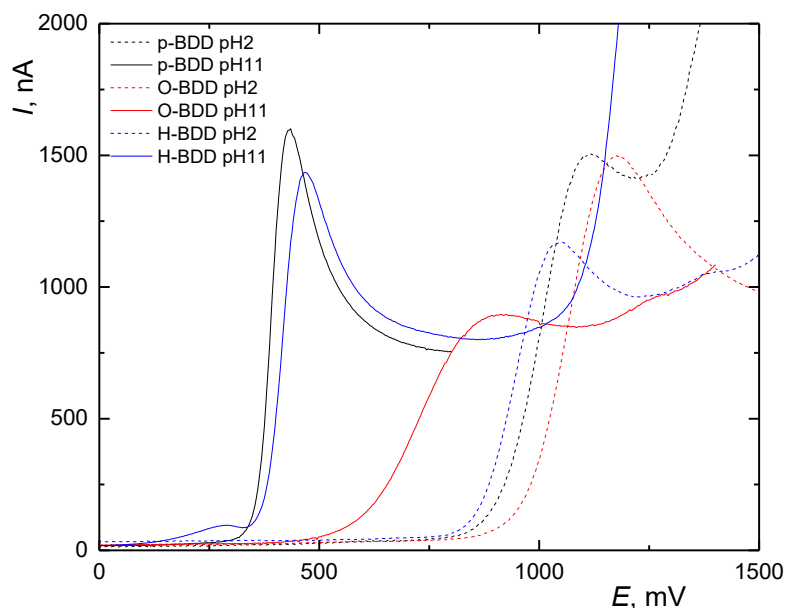


Obr. 6: DC voltamogramy $0,1\text{mmol.l}^{-1}$ fenolu v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p-BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O-BDD; $E_{\text{akt}} = +2400$ mV v $0,5\text{mol.l}^{-1}$ H_2SO_4 , doba aktivace 30 s) a na katodicky aktivovaném povrchu (H-BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500$ mV v 2mol.l^{-1} H_2SO_4 , doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100 mV.s^{-1} .

3.1.2. Oxidace *p*-kresolu

Oxidace *p*-kresolu byla sledována stejně jako v předchozím případě (viz obr. 7). V zásadité oblasti bylo vyšších proudových odezev opět dosaženo na p-BDD a na H-BDD. Vyšší proudová odezva na hydrogenovaném povrchu potvrzuje povrchovou vodivost takto upraveného povrchu. V kyselém prostředí jsou proudy píků analytu srovnatelné na p-BDD a O-BDD.

Potenciály anodické oxidace na leštěném povrchu byly pro *p*-kresol $+1116$ mV (pH 2,0) a $+432$ mV (pH 11,0). Na oxidovaném povrchu to bylo $+1173$ mV (pH 2,0) a $+918$ mV (pH 11,0) a na redukovaném $+1048$ mV (pH 2,0) a $+471$ mV (pH 11,0). Stejně jako u fenolu je anodická oxidace na O-BDD energeticky náročnější, proto jsou potenciály oxidace na tomto povrchu vyšší.

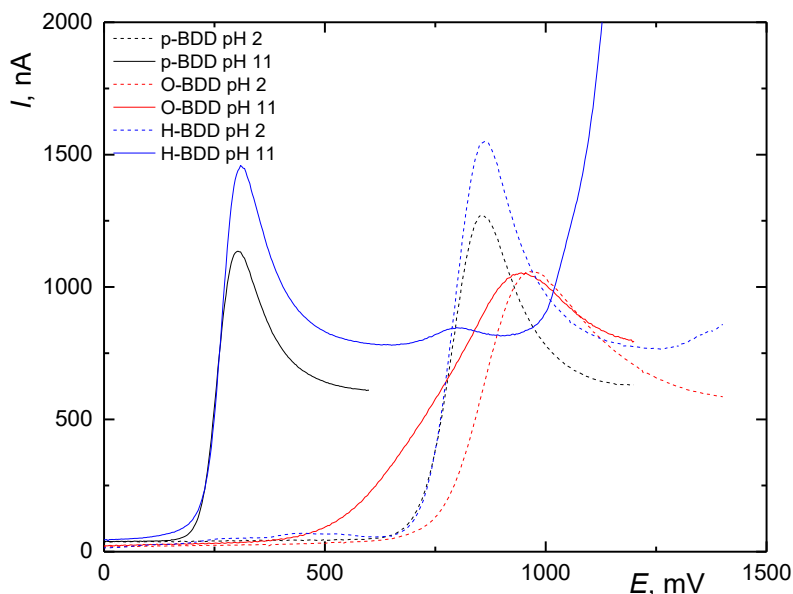


Obr. 7: DC voltamogramy $0,1\text{mmol.l}^{-1}$ *p*-kresolu v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p-BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O-BDD; $E_{\text{akt}} = +2400$ mV v $0,5\text{mol.l}^{-1}$ H_2SO_4 , doba aktivace 30 s) a na katodicky aktivovaném povrchu (H-BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500$ mV v 2mol.l^{-1} H_2SO_4 , doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100mV.s^{-1} .

3.1.3. Oxidace 4-methoxyfenolu

V případě 4-methoxyfenolu bylo postupováno stejně jako u předchozích dvou analytů. Grafické znázornění naměřené závislosti je zobrazeno na obr. 8. U tohoto analytu bylo na p-BDD a H-BDD vyšších proudových odezev dosaženo v BR pufru o pH 2,0. Na O-BDD jsou výšky pík srovnatelné. Na leštěném povrchu bylo v porovnání s ostatními analyty dosaženo dobré opakovatelnosti naměřených proudů píku v rámci jednoho cyklického voltamogramu, což svědčí o nižší rychlosti pasivace elektrody.

Na mechanicky leštěném povrchu byl oxidační potenciál v kyselém prostředí $+859$ mV a v zásaditém $+303$ mV. Téměř stejné hodnoty byly naměřeny i na hydrogenovaném povrchu. V pH 2,0 to bylo $+861$ mV a v pH 11,0 $+311$ mV. Potenciály anodické oxidace na oxidovaném povrchu byly i zde posunuty k vyšším hodnotám. E_p byl $+964$ mV v prostředí o pH 2,0 a $+762$ mV v prostředí o pH 11,0. I tento analyt je energeticky náročnější oxidovat na oxidovaném povrchu.



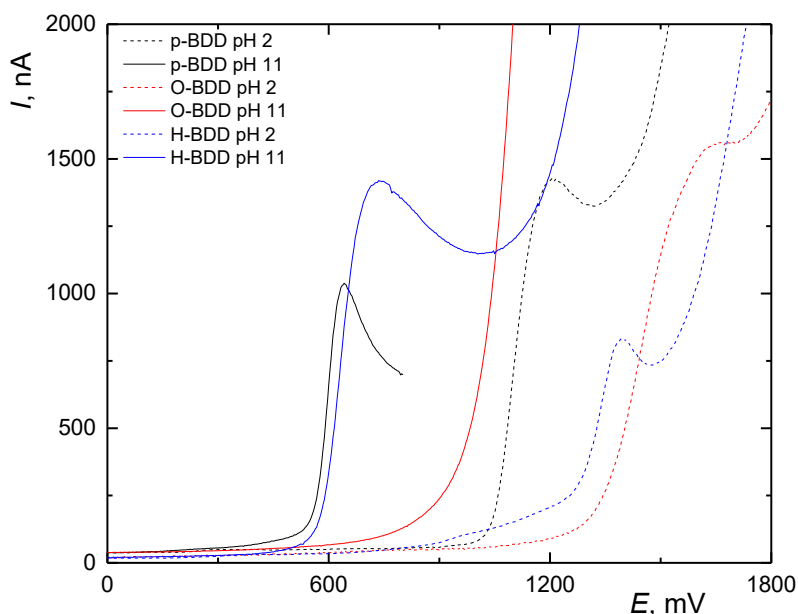
Obr. 8: DC voltamogramy $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ 4-methoxyfenolu v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p-BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O-BDD; $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ v $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 30 s) a na katodicky aktivovaném povrchu (H-BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ v $2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100 mV.s^{-1} .

3.1.4. Oxidace 4-hydroxybenzoové kyseliny

Anodická oxidace 4-hydroxybenzoové kyseliny byla studována stejným způsobem jako přechodí analyty. Voltamogramy jsou znázorněny na obr. 9. V případě mechanicky aktivovaného povrchu byla proudová odezva vyšší v kyselém prostředí. U hydrogenovaného povrchu tomu bylo naopak. Na O-BDD je pík získaný měřením v prostředí o pH 2,0 špatně rozeznatelný. V BR pufru o pH 11,0 není na oxidovaném povrchu viditelný žádný pík. V tomto prostředí je látka ve formě aniontu, jelikož jak karboxylová ($pK_a = 4,38$) tak i hydroxylová ($pK_a = 6,1$) skupina jsou disociovány. Elektrostatická repulze dianiontu je díky přítomnosti záporného náboje na karboxylové skupině omezena a dochází k posunu potenciálu oxidace až za konec potenciálového okna.

I v případě 4-hydroxybenzoové kyseliny byly hodnoty oxidačních potenciálů nižší v zásaditém pufru. Na aluminou leštěném povrchu byly $E_p +1209 \text{ mV}$ (pH 2,0) a $+641 \text{ mV}$ (pH 11,0). Na H-BDD $+1396 \text{ mV}$ (pH 2,0) a $+732 \text{ mV}$ (pH 11,0). Potenciál anodické

oxidace na O–BDD v kyselém prostředí byl +1645 mV V zásaditém pH můžeme na O–BDD pozorovat únik elektrolytu při mnohem nižších potenciálech, než za jiných podmínek nebo než tomu bylo u jiných analytů. To může být způsobeno elektrostatickým odpuzováním disociovaných kyslíkatých skupin analytu a kyslíkatých skupin na povrchu elektrody.



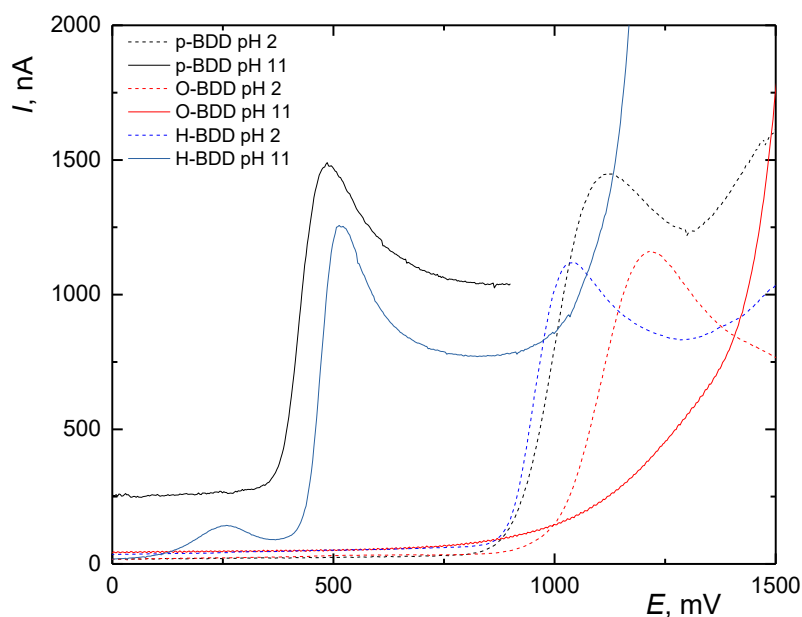
Obr. 9: DC voltamogramy $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$ 4–hydroxybenzoové kyseliny v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p–BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O–BDD; $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ v $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 30 s) a na katodicky aktivovaném povrchu (H–BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ v $2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100 mV.s^{-1} .

3.1.5. Oxidace 3–(4–hydroxyfenyl)propionové kyseliny

Stejným způsobem byla studována závislost oxidace 3–(4–hydroxyfenyl)propionové kyseliny na typu povrchu a pH, která je znázorněná na obr. 10. Proudová odezva získaná na p–BDD a na H–BDD u tohoto analytu byla na v obou pH přibližně stejná. Stejně jako u druhé analyzované kyseliny ani zde není kvůli výraznému zvýšení oxidačního potenciálu patrný pík analytu na oxidovaném povrchu v zásaditém prostředí. V kyselém prostředí je však pík analytu na O–BDD povrchu dobře viditelný.

Nižších potenciály anodické oxidace byly opět zaznamenány v zásaditém BR pufru.

Na leštěném povrchu to bylo +1115 mV v pH 2,0 a +485 mV v pH 11,0. Na redukovaném povrchu +1039 mV v pH 2,0 a +519 mV v prostředí o pH 11,0. I v tomto případě tedy platí, že oxidace nedisociovaných analytů je méně energeticky náročná. Oxidační potenciál 3-(4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny na O-BDD byl v BR pufru o pH 2,0 +1213 mV V prostředí o pH 11,0 můžeme opět vidět brzký únik elektrolytu.



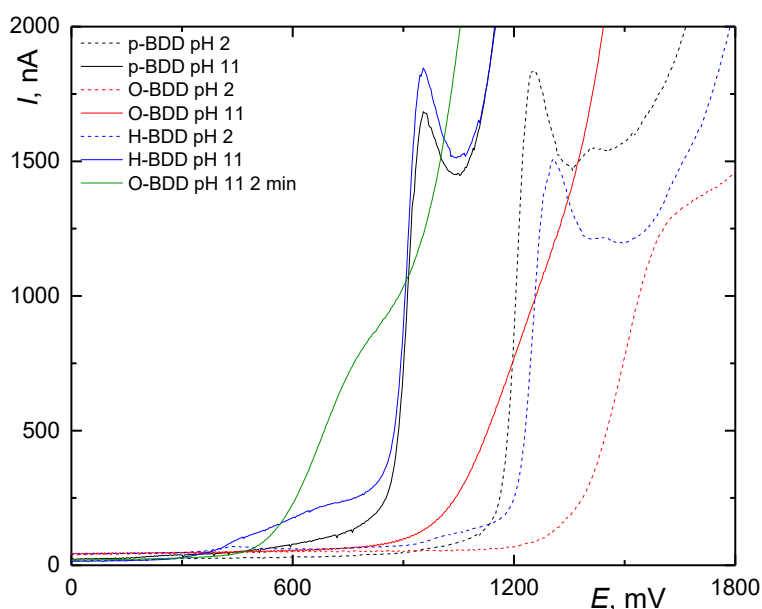
Obr. 10: DC voltamogramy $0,1\text{mmol.l}^{-1}$ 3-(4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p-BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O-BDD; $E_{\text{akt}} = +2400\text{ mV}$ v $0,5\text{mol.l}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 30 s) a na katodicky aktivovaném povrchu (H-BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500\text{ mV}$ v $2\text{mol.l}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100 mV.s^{-1} .

3.1.6. Oxidace 4-nitrofenolu

Voltamogramy anodické oxidace 4-nitrofenolu, které byly měřeny stejně, jako u ostatních analytů jsou zobrazeny v obr. 11. Elektrochemická aktivace O-BDD 30 s se ukázala jako nedostačující pro odstranění pasivačního filmu, proto byly navíc měřeny voltamogramy na O-BDD povrchu s delší dobou aktivace. Proudové odezvy nitrofenolu byly nejvyšší ze všech analytů. Nejvyšších hodnot I_p bylo dosaženo na O-BDD v prostředí o pH 2,0 a na H-BDD při pH 11,0. Na obou zmíněných površích jsou v kyselé oblasti

viditelné dva menší píky, jejichž potenciál je vyšší než potenciál analytu. Ty pravděpodobně patří vedlejšímu produktu oxidační reakce. Na O–BDD v kyselém prostředí je pík velmi špatně rozeznatelný a jeho kvantifikace by byla velmi složitá. V zásaditém prostředí po aktivaci elektrody po dobu 30 s nebyl pík patrný vůbec a docházelo k předčasnému úniku elektrolytu. Po prodloužení doby elektrochemické aktivace na 2 min můžeme pozorovat změnu signálu, ale i tak je potenciál oxidace 4–nitrofenolu špatně rozlišitelný a potenciál úniku elektrolytu se ještě více snížil.

Na leštěném povrchu byly oxidační potenciály +1253 mV (pH 2,0) a +957 mV (pH 11,0). Stejného potenciálu v zásaditém prostředí bylo dosaženo i na H–BDD. V kyselém pufru byl potenciál +1307 mV a v zásaditém +956 mV. Na oxidovaném povrchu byly oxidační potenciály určeny na +1652 mV pro pH 2,0 a +1233 mV pro pH 11,0.

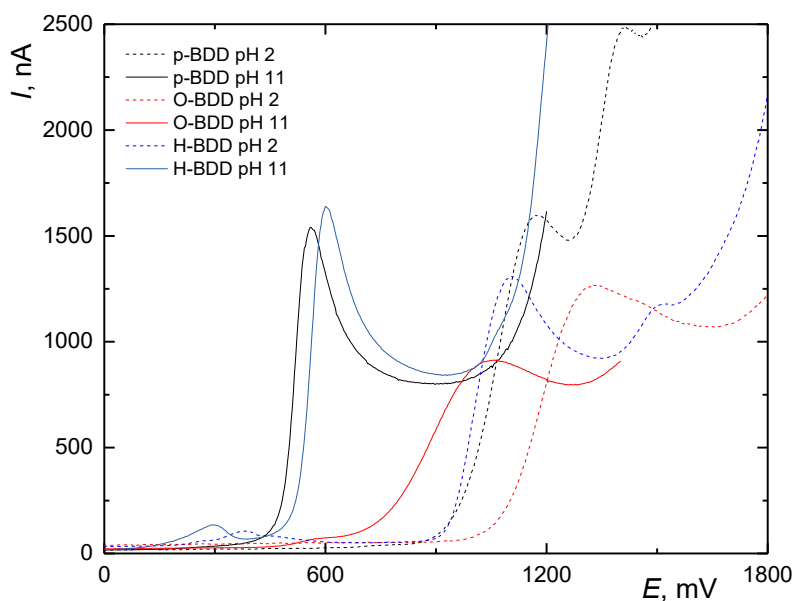


Obr. 11: DC voltamogramy $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$ 4–nitrofenolu v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p–BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O–BDD; $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ v $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 30 s a 2 min) a na katodicky aktivovaném povrchu (H–BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ v $2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100 mV.s^{-1} .

3.1.7. Oxidace 4-chlorfenolu a 3-chlorfenolu

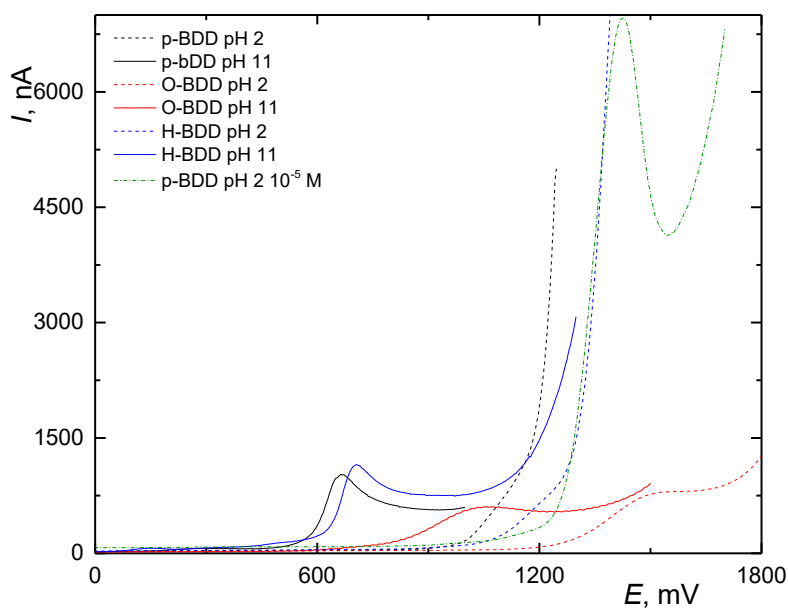
Dalšími studovanými analyty byly 4-chlorfenol a 3-chlorfenol. Analýza probíhala stejně jako v předchozích případech. U 3-chlorfenolu (obr. 13) bylo nejvyšších proudových odezev a nejvíce ostrých píků dosaženo na leštěném a hydrogenovaném povrchu v zásaditém prostředí. U 4-chlorfenolu (obr. 12) můžeme pozorovat vysokou proudovou odezvu na p-BDD i v pH 2,0. Zásadním rozdílem mezi voltamogramy *o*- a *p*- substituovaného chlorfenolu bylo mnohonásobné zvýšení proudové odezvy na leštěném povrchu v kyselém prostředí. Takový nárůst píku oxidace u 3-chlorfenolu může být způsoben zvýšením rychlosti tvorby fenoxylradikálu a naopak zpomalením dalšího kroku reakčního mechanismu oxidace na hydrochinon. V minulosti byly rozdíly mezi *o*- a *p*- substituovanými chlorfenoly zkoumány jen na oxidovaném povrchu [41,42].

Potenciál oxidace 4-chlorfenolu na leštěném povrchu je +1113 mV v prostředí o pH 2,0 a +513 mV v pH 11,0. Na O-BDD povrchu je oxidační potenciál +1326 mV pro pH 2,0 a +1052 mV pro pH 11,0 a na H-BDD +1108 mV (pH 2,0) a +604 mV (pH 11,0).



Obr. 12: DC voltamogramy $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$ 4-chlorofenolu v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p-BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O-BDD; $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ v $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 30 s) a na katodicky aktivovaném povrchu (H-BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500 \text{ mV}$ v $2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100 mV.s^{-1} .

U 3-chlorofenolu byly oxidační potenciály v zásaditém prostředí $+667 \text{ mV}$ na leštěném povrchu a $+707 \text{ mV}$ na hydrogenovaném povrchu. V BR pufru o pH 2,0 na těchto površích nelze pozorovat žádný signál. To bylo potvrzeno analýzou 3-chlorofenolu ředěného na koncentraci $0,01 \text{ mmol.l}^{-1}$ na p-BDD povrchu, jehož voltamogram měřený v prostředí o pH 2,0 je v obr. 13 znázorněn zelenou barvou. Při potenciálu $+1425 \text{ mV}$ můžeme pozorovat pík odpovídající reakčnímu produktu, jehož výška několikanásobně převyšuje výšku píků oxidace 3-chlorofenolu, což je pravděpodobně způsobeno změnou reakční rychlosti jednotlivých kroků mechanismu oproti *p*-substituovanému chlorofenolu. Na O-BDD povrchu byl oxidační potenciál $+1534 \text{ mV}$ pro pH 2,0 a $+1059 \text{ mV}$ pro pH 11,0. U 3-chlorofenolu byl tedy rozdíl mezi potenciály měřenými při různých pH na O-BDD výraznější, než tomu bylo u druhého studovaného izomeru chlorofenolu.

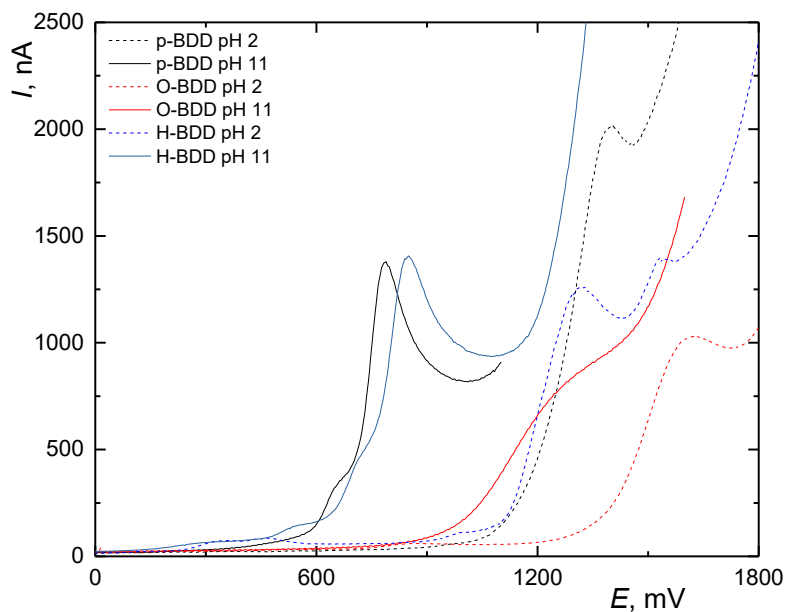


Obr. 13: DC voltamogramy $0,1\text{mmol.l}^{-1}$ a $0,01\text{mmol.l}^{-1}$ 3-chlorofenolu v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p-BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O-BDD; $E_{\text{akt}} = +2400$ mV v $0,5\text{mol.l}^{-1}$ H_2SO_4 , doba aktivace 30 s) a na katodicky aktivovaném povrchu (H-BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500$ mV v 2mol.l^{-1} H_2SO_4 , doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100 mV.s^{-1} .

3.1.8. Oxidace 4-trifluormethylfenolu a 3-trifluormethylfenolu

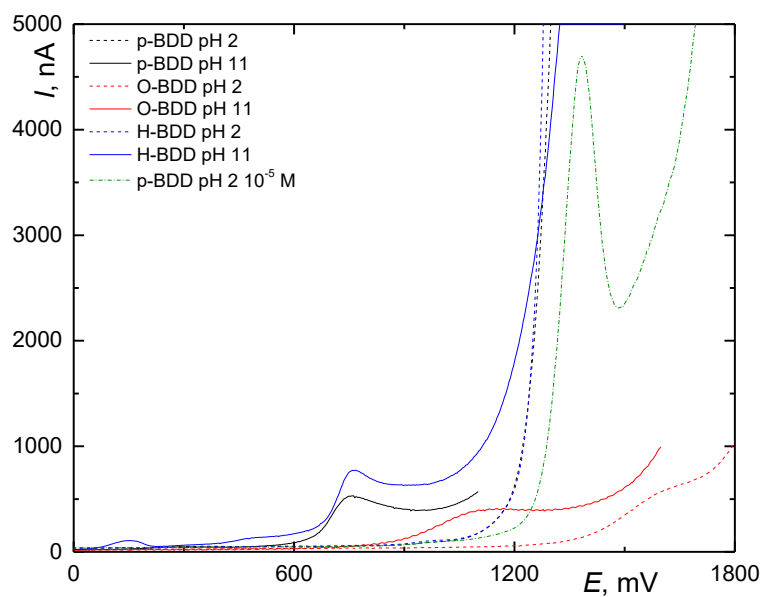
Poslední studovanou látkou byl trifluormethylfenol. U obou jeho analyzovaných izomerů byly nejvyšší proudové odezvy zaznamenány na p-BDD a H-BDD. U 4-trifluormethylfenolu (viz obr. 14) je pík nejvyšší na leštěném povrchu v BR pufru o pH 2,0. Na oxidovaném povrchu v zásaditém prostředí jsou píky oxidace analytu špatně kvantifikovatelné. Ve voltamogramu 4-trifluormethylfenolu v kyselém pH na redukovaném povrchu je patrný druhý pík, který nejspíše patří některému z vedlejších produktů reakce. Stejně jako u 3-chlorofenolu je i u 3-trifluormethylfenolu patrná změna v průběhu oxidace oproti *p*-substituovanému trifluormethylfenolu.

Leštěný povrch vykazoval potenciály anodické oxidace 4-trifluormethylfenolu při $+1400$ mV (pH 2,0) a $+789$ mV (pH 11,0). Podobné hodnoty byly naměřeny i na hydrogenovaném povrchu. V BR pufru o pH 2,0 byl oxidační potenciál $+1316$ mV a v pufru o pH 11,0 $+846$ mV. Na oxidovaném povrchu byly stejně jako u ostatních analytů píky posunuty k vyšším hodnotám. Při pH 2,0 to bylo $+1618$ mV a při pH 11,0 $+1301$ mV.



Obr. 14: DC voltamogramy $0,1\text{mmol.l}^{-1}$ 4-trifluormethylfenolu v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p-BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O-BDD; $E_{\text{akt}} = +2400$ mV v $0,5\text{mol.l}^{-1}$ H_2SO_4 , doba aktivace 30 s) a na katodicky aktivovaném povrchu (H-BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500$ mV v 2mol.l^{-1} H_2SO_4 , doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100 mV.s^{-1} .

Voltamogramy 3-trifluoromethylfenolu jsou zobrazeny na obr. 15. Stejně jako u *m*-chlorfenolu i zde docházelo v kyselém pH na leštěném a na hydrogenovaném povrchu ke zvýšení proudové odezvy způsobený pravděpodobně změnou rychlosti určitých kroků mechanismu oxidace a pík analytu o koncentraci $0,1\text{ mmol.l}^{-1}$ není vůbec viditelný. Proto byl na p-BDD měřen i 10x ředěný 3-trifluormethylfenol, který je v obr. 15 znázorněn zelenou přerušovanou čarou. Potenciál píku patřícího oxidaci analytu je $+1383$ mV. I zde tento signál mnohonásobně převyšoval naměřené proudy píků patřících analytu. Na O-BDD při stejném pH lze pík analytu rozeznat při $E_p +1614$ mV, je však špatně kvantifikovatelný. Oxidační potenciál na O-BDD v zásaditém prostředí je $+1151$ mV. Na p-BDD je hodnota potenciálu oxidace $+754$ mV (pH 2,0) a na H-BDD $+763$ mV.



Obr. 15: DC voltamogramy $0,1\text{mmol.l}^{-1}$ a $0,01\text{mmol.l}^{-1}$ 3-trifluormethylfenolu v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 měřené na povrchu leštěném oxidem hlinitým (p-BDD; doba leštění 30 s), na anodicky aktivovaném povrchu (O-BDD; $E_{\text{akt}} = +2400$ mV v $0,5\text{mol.l}^{-1}$ H_2SO_4 , doba aktivace 30 s) a na katodicky aktivovaném povrchu (H-BDD; doba leštění 30 s, $E_{\text{akt}} = -2500$ mV v 2mol.l^{-1} H_2SO_4 , doba aktivace 60 s). Zobrazen je vždy první anodický sken. Rychlost skenu 100mV.s^{-1} .

3.2. Hammettovy korelace

Tato kapitola je věnována vlivu typu a struktury substituentů fenolu na potenciál elektrochemické oxidace. Elektronický vliv substituentu je popsán Hammettovou konstantou, která byla odvozena kvantifikací vlivu substituentu na disociaci hydroxylové skupiny [36]. V grafu závislosti potenciálu oxidace derivátu fenolu na Hammettově konstantě σ informuje směrnice o velikosti vlivu substituentu na elektrochemickou oxidaci sloučeniny, koeficient determinace R^2 o míře shody experimentálních elektrochemických dat s modelem pro míru disociace fenolů. Měřeno bylo vždy pět skenů metodou DCV v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 na leštěném, oxidovaném i hydrogenovaném povrchu. Koncentrace analytů byla $0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$. V následujících grafech jsou vyneseny mediány naměřených hodnot potenciálů. Hodnoty naměřených potenciálů jsou uvedeny v tabulce 5. Hodnoty směrníc a determinačních koeficientů pro jednotlivé korelace jsou shrnuty níže v tabulce 6.

Tab. 5: Hodnoty Hammettových substitučních konstant do *para* polohy σ_p a příslušných oxidačních potenciálů E_p jednotlivých analytů, jejichž koncentrace byla 0,1 mmol.l⁻¹. Potenciály byly měřeny metodou DCV v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 na p-BDD (doba leštění 30 s), O-BDD ($E_{akt} = +2400$ mV v 0,5mol.l⁻¹ H₂SO₄, doba aktivace 30 s) a H-BDD (doba leštění 30 s, $E_{akt} = -2500$ mV v 2mol.l⁻¹ H₂SO₄, doba aktivace 60 s) povrchu. Rychlost skenu byla 50 mV.s⁻¹.

	<i>substituent</i>	σ_p	<i>indukční efekt</i>	<i>mezomerní efekt</i>	E_p mV		
					<i>p-BDD</i>	<i>O-BDD</i>	<i>H-BDD</i>
pH 2,0	-H	0			1271	1452	1241
	-CH ₃	-0,17	+		1092	1285	1046
	-OCH ₃	-0,27	-	+	843	1135	851
	-COOH	0,43		-	1184	1486	1382
	-(CH ₂) ₂ COOH	-0,07	+		1108	1298	1065
	-NO ₂	0,78	-	-	1254	1581	1296
	-Cl	0,23	-	+	1159	1524	1124
	-CF ₃	0,55	-	-	1386	1602	1386
pH 11,0	-H	0			545	1101	613
	-CH ₃	-0,17	+		426	1152	463
	-OCH ₃	-0,27	-	+	295	1018	326
	-COOH	0,43		-	639	-	695
	-(CH ₂) ₂ COOH	-0,07	+		468	-	530
	-NO ₂	0,78	-	-	948	1173	990
	-Cl	0,23	-	+	547	1031	611
	-CF ₃	0,55	-	-	781	1090	842

3.2.1. Aluminou leštěný povrch

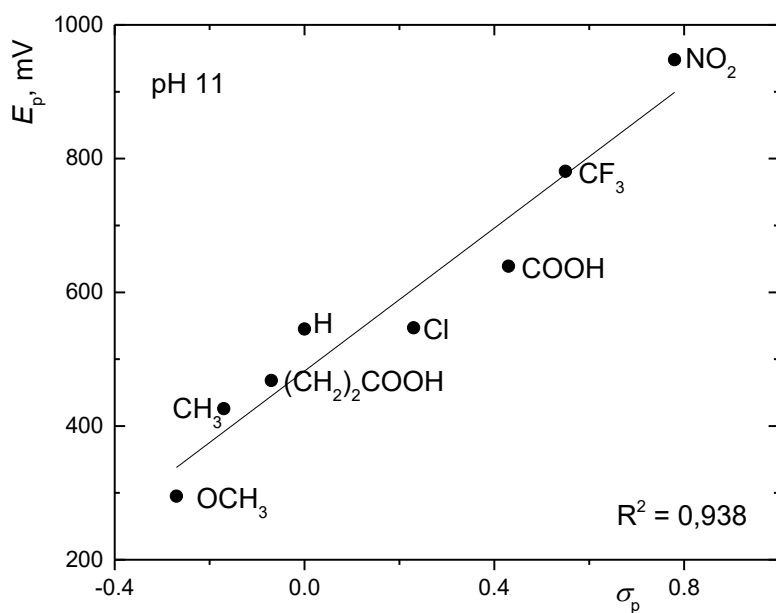
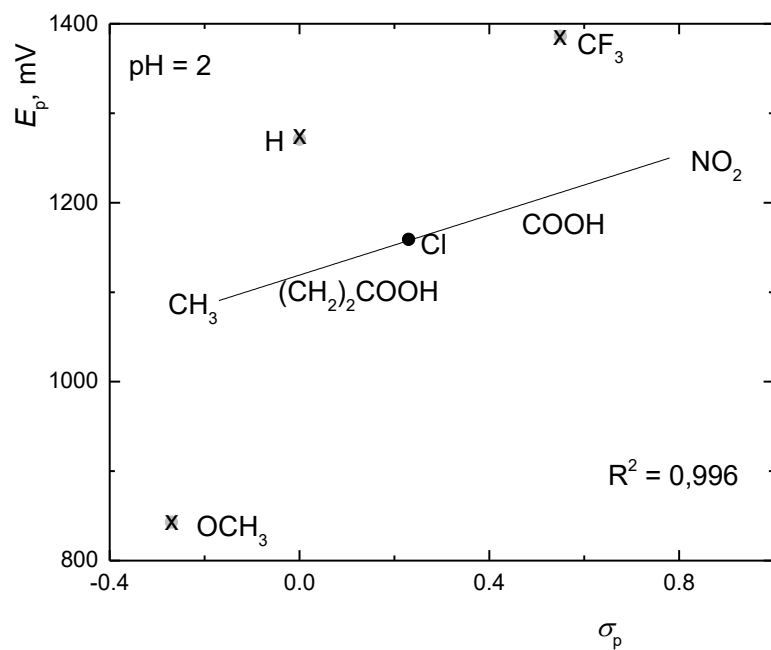
Z hodnot oxidačních potenciálů jednotlivých analytů naměřených na mechanicky leštěném povrchu metodou DCV v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 byly vytvořeny závislosti na příslušných Hammettových substitučních konstantách, které můžeme vidět na obr. 16. V obou případech je možné sestavit lineární závislost a vyhodnotit determinační koeficient. Z obr. 16 je dobře patrné, že analyty substituované skupinami se záporným mezomerním efektem (-COOH a -NO₂), které snižují elektronovou hustotu na benzenovém jádře, je energeticky více náročné oxidovat a jejich oxidační potenciály jsou tedy vyšší. Naproti tomu oxidační potenciály analytů obsahující skupiny s kladným indukčním nebo mezomerním efektem (-CH₃ a -(CH₂)₂COOH) mají nízké potenciály oxidace, jelikož díky zvýšené

elektronové hustotě je odebrání elektronu snazší.

V prostředí o pH 2,0 byla směrnice 311 ± 121 mV a determinační koeficient R^2 byl 0,526. Výrazně odlehlý byl fenol, 4-methoxyfenol a trifluormethylfenol. Po vyloučení těchto bodů byla směrnice 168 ± 6 mV a determinační koeficient 0,996. Oxidační potenciál 4-methoxyfenolu je oproti očekávané hodnotě nižší, což je pravděpodobně způsobeno rozdílným reakčním mechanismem. Pro jiné fenolické sloučeniny obsahující methoxy skupinu byl popsán průběh oxidace se stabilizací fenoxylradikálu odštěpením methanolu [43]. Odchytky mohou být také způsobeny adsorpcí některých reakčních produktů na povrch elektrody. Fenol jako jediný neobsahuje substituent, možnou příčinou odlehlosti oxidačního potenciálu může být tedy tato výrazná sterická odlišnost. Trifluoromethyl má výrazný dipólový moment a substituent ovlivňuje oxidaci hydroxylové skupiny na p-BDD povrchu více než její disociaci. Tyto tři substituenty vykazovaly odlehlost i na některých dalších površích, proto je v tab. 5 uvedena vždy korelace pro všechny body a korelace po vyloučení odlehklých hodnot

V zásaditém prostředí je směrnice 535 ± 56 mV a determinační koeficient 0,938 bez nutnosti vyloučení některých analytů. Oxidace tedy není ovlivněna jinými vlivy (např. sterickými, interakce se skupinami na povrchu elektrody) než elektronickým vlivem substituentu. Hodnoty potenciálů i zde odpovídají mezomerním a indukčním efektům substituentů.

Vliv vlastností substituentu na elektrochemickou oxidaci je charakterizován směrnici lineární regrese. Na mechanicky leštěném povrchu platí, že je oxidace analytů více ovlivněna indukčními a mezomerními efekty skupin v zásaditém prostředí. Podobných výsledků bylo dosaženo pro *meta*-substituované fenolické sloučeniny [44].



Obr. 16: Závislost potenciálu oxidace *para* substituovaných fenolů E_p na Hammettově substituční konstantě σ_p při pH 2,0 a 11,0. V kyselém prostředí z korelace vyloučen fenol, 4-methoxyfenol a 4-trifluormethylfenol. Hodnoty potenciálů byly měřeny metodou DCV na p-BDD (doba leštění 30 s) v prostředí BR pufru s rychlostí skenu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

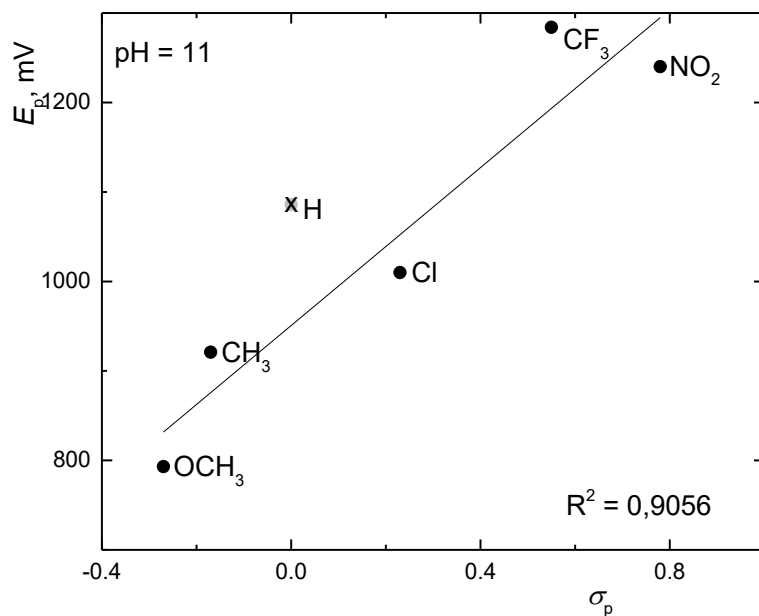
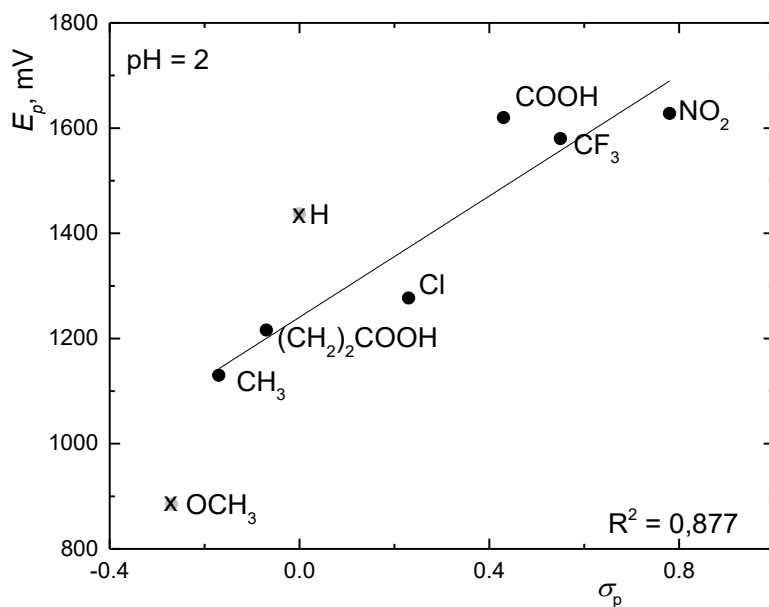
3.2.2. Anodicky aktivovaný povrch

Dále byla Hammettova korelace vynesena do grafů pro elektrochemicky oxidovaný povrch, které jsou na obr. 17. Hodnoty potenciálů byly měřeny DC voltametrie v BR pufru o pH 2,0 a 11,0.

V kyselém prostředí byly na O–BDD vyloučeny odlehlé body patřící fenolu a 4–methoxyfenolu stejně jako tomu bylo na leštěném povrchu. Směrnice lineární regrese zahrnující všechny substituenty je 632 ± 135 mV a determinační koeficient R^2 je 0,790. Po vyloučení bodů pro výše uvedené substituenty získáme směrnici 576 ± 108 mV a R^2 0,877.

V prostředí o pH 11,0 byl ze závislosti vyloučen fenol. V grafu také chybí obě analyzované kyseliny 4–hydroxybenzoová a 4–hydroxyfenylpropionová, které v zásaditém prostředí neposkytují žádný signál. Lineární regrese závislosti zahrnující fenol má směrnici 412 ± 95 mV a determinační koeficient je 0,824. Po vyloučení fenolu je směrnice 441 ± 82 mV a R^2 je 0,906.

Na oxidovaném povrchu pro obě pH stejně jako na p–BDD platí, že skupiny, které svými kladnými indukčními a mezomerními efekty zvyšují elektronovou hustotu mají nižší hodnoty potenciálů, protože jejich elektrochemická oxidace je energeticky méně náročná, než oxidace analytů substituovaných skupinami se zápornými indukčními a mezomerními efekty. V porovnání s leštěným povrchem jsou naměřené potenciály všech analytů oxidovaných na O–BDD vyšší, což souvisí se ztíženým přenosem elektronů přes skupiny obsahující kyslík na povrchu elektrody. Elektrochemická oxidace je na O–BDD tedy více ovlivněna přítomností jednotlivých substituentů. Zároveň jsou na O–BDD vyšší hodnoty směrnic korelací. Rozdíly mezi potenciály oxidace v prostředí o pH 2,0 a pH 11,0 byly na oxidovaném povrchu menší než na mechanicky leštěném.



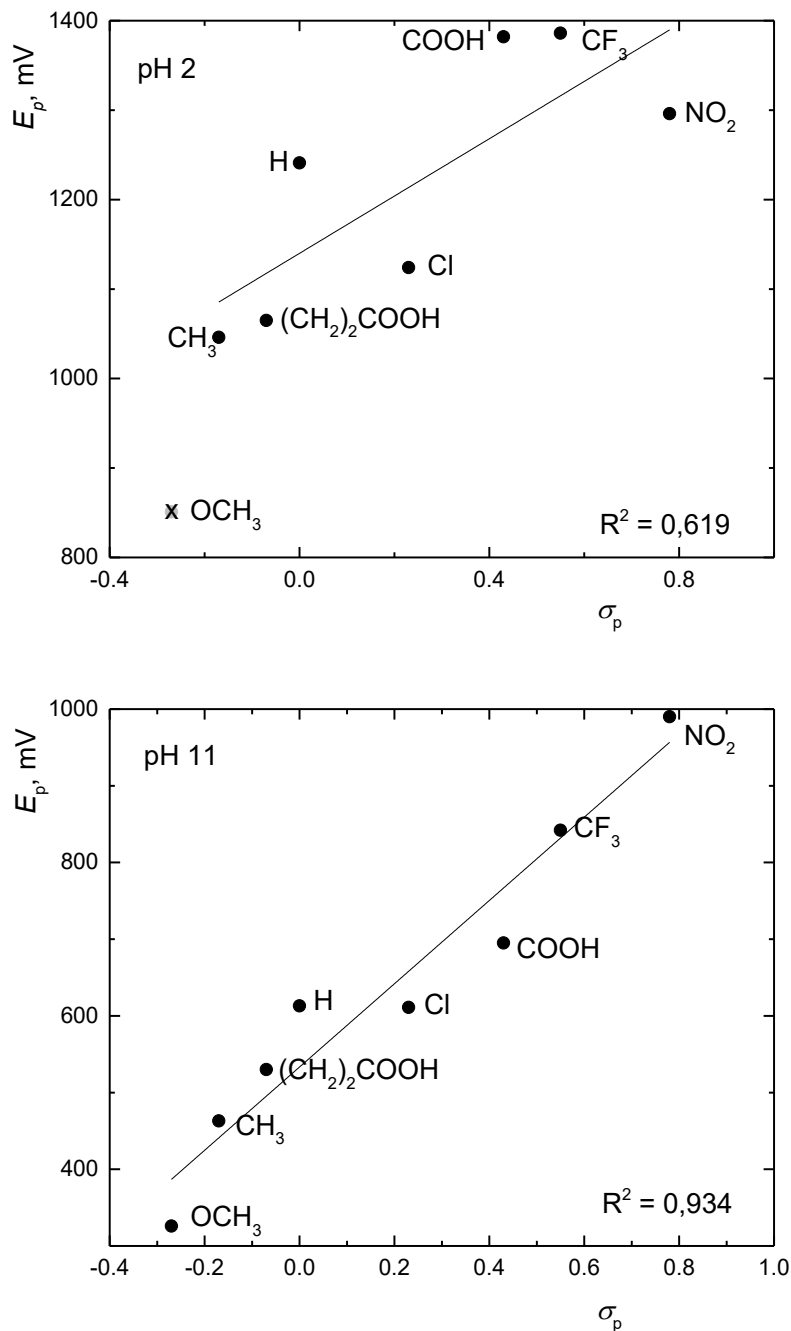
Obr. 17: Závislost potenciálu oxidace *para* substituovaných fenolů E_p na Hammettově substituční konstantě σ_p při pH 2,0 a 11,0. Z korelace v zásadité oblasti vyloučen fenol a v kyselé fenol a 4-methoxyfenol. Hodnoty potenciálů byly měřeny metodou DCV na O-BDD ($E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ v $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 30 s) v prostředí BR pufru s rychlostí skenu 50 mV.s^{-1} .

3.2.3. Katodicky aktivovaný povrch

Hammettovy korelace pro katodicky aktivovaný – redukovaný povrch měřené DC voltametrií při pH 2,0 a 11,0 jsou na obr. 18. Z grafů je zřejmé, že i na takto upraveném povrchu je závislost oxidačních potenciálů na Hammettových substitučních konstantách lineární. I na tomto povrchu je patrná souvislost hodnot oxidačních potenciálů s mezomerními a indukčními vlivy jednotlivých skupin.

Na H-BDD v prostředí o pH 2,0 byly z grafu vyloučeny odlehlé body patřící fenolu a 4-nitrofenolu. Směrnice korelace zahrnující i tyto body je 414 ± 112 mV a determinační koeficient je 0,694. Po vyřazení odlehlých bodů je směrnice 320 ± 112 mV a koeficient R^2 je 0,619.

V zásaditém pH není potřeba z grafu vyloučit žádný bod. Stejně jako na p-BDD v pH 11,0 je i zde přenos elektronu ovlivněn nejspíše jen efektem substituentu a oxidace všech analytů probíhá stejným reakčním mechanismem. Hodnoty směrnice lineární regrese (543 ± 59 mV) i determinačního koeficient (0,934) jsou velmi podobné jako na leštěném povrchu.



Obr. 18: Závislost potenciálu oxidace *para* substituovaných fenolů E_p na Hammettově substituční konstantě σ_p při pH 2,0 a 11,0. Z korelace v kyselém prostředí vyloučen fenol a 4-methoxyfenol. Hodnoty potenciálů byly měřeny metodou DCV na H-BDD (doba leštění 30 s, $E_{akt} = -2500$ mV v 2 mol.l^{-1} H_2SO_4 , doba aktivace 60 s) v prostředí BR pufru s rychlostí skenu 50 mV.s^{-1} .

Tab. 6: Hodnoty směrnic a determinačních koeficientů R^2 jednotlivých Hammettových korelací pro všechny substituenty a pro korelaci po vyloučení uvedených substituentů.

	vyloučené substituenty	R^2		směrnice mV	
		zahrnutý všechny body	vyloučeny odlehlé body	zahrnutý všechny body	vyloučeny odlehlé body
pH 2,0	p-BDD -H, -OCH ₃ , -CF ₃	0,526	0,996	311 ± 121	168 ± 6
	O-BDD -H, -OCH ₃	0,790	0,877	632 ± 135	576 ± 108
	H-BDD -OCH ₃	0,694	0,619	414 ± 112	320 ± 112
pH 11,0	p-BDD -	0,938	-	535 ± 56	-
	O-BDD -H	0,824	0,906	412 ± 95	441 ± 82
	H-BDD -	0,934	-	543 ± 59	-

3.3. Vliv prostředí na pasivaci elektrodového povrchu

Stanovení fenolických sloučenin elektroanalytickými metodami je problematické zejména kvůli výrazné pasivaci elektrodového povrchu dimery a polymery, které jsou vedlejšími produkty oxidace. Jak bylo zmíněno v kapitole 1.2., borem dopované diamantové elektrody jsou díky svým vlastnostem k pasivaci méně náchylné než například jiné uhlíkové elektrody. Systematicky však pasivace fenolickými sloučeninami v závislosti na úpravě povrchu dosud studována nebyla, ačkoliv může být cenným výstupem pro návrh povrchu vhodného pro elektroanalytická měření.

Pro studium pasivace elektrody byly použity cyklické voltamogramy měřené v BR pufru o pH 2,0 a 11,0 na leštěném, oxidovaném a hydrogenovaném povrchu. Měřeno bylo vždy 10 cyklů s rychlostí skenu 100 mV.s⁻¹.

Na obr. 19 je demonstrováno, jak se může lišit pokles odezvy na stejném povrchu pro to samé prostředí pro různé deriváty fenolu. Vyobrazeny jsou anodické skeny 4-trifluormethylfenolu (obr. 19 A) na p-BDD v prostředí o pH 2,0, u kterého byl zaznamenán největší pokles proudové odezvy v průběhu 10 cyklů a 4-methoxyfenolu (obr. 19 B) rovněž na p-BDD v prostředí o pH 2,0, kde byl pokles odezvy naopak nejmenší. Signál 4-trifluormethylfenolu je dobře vyvinut jen v prvním cyklu a v dalších cyklech je už elektroda pasivovaná natolik, že je pík špatně znatelný. Proudová odezva 4-methoxyfenolu v průběhu 10 cyklů klesá velmi málo. Z toho lze usuzovat, že míra adsorpce vedlejších produktů elektrodových reakcí je kromě úpravy povrchu ovlivněna i charakterem substituentu na benzenovém jádře, množstvím a strukturou vznikajících dimerů a polymerů.

Vliv pasivace jednotlivých typů povrchu byl posuzován ze závislosti relativní proudové odezvy I na počtu cyklů n . Relativní proudová odezva byla spočítána jako podíl výšky n -tého píku ku výšce prvního píku vynásobený stem. Zaznamenáno bylo vždy 10 cyklů s rychlostí skenu $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Obr. 19: Voltamogramy (A) 4-trifluormethylfenolu ($c = 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) a (B) 4-methoxyfenolu ($c = 0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) během 10 cyklů měřené na p-BDD (doba leštění 30 s) v prostředí BR pufru o pH 2,0. Zobrazeny jsou vždy anodické skeny, měřené metodu CV s rychlostí skenu $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

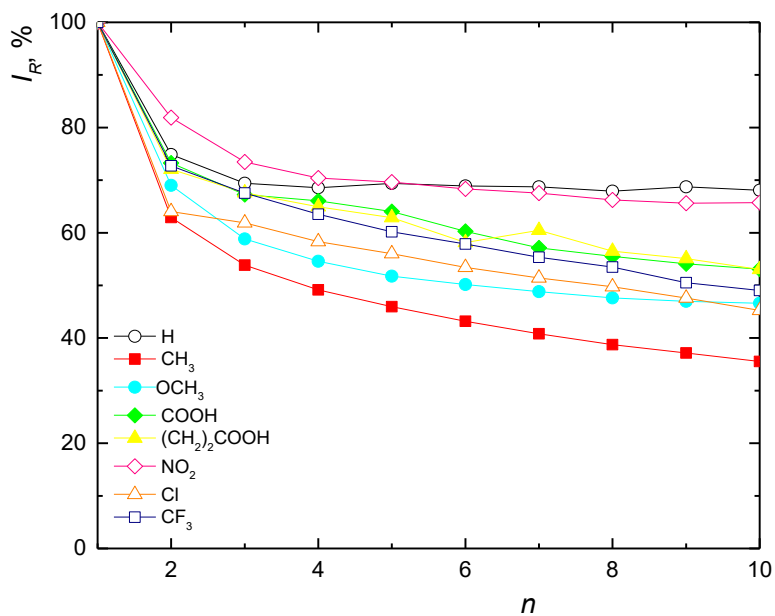
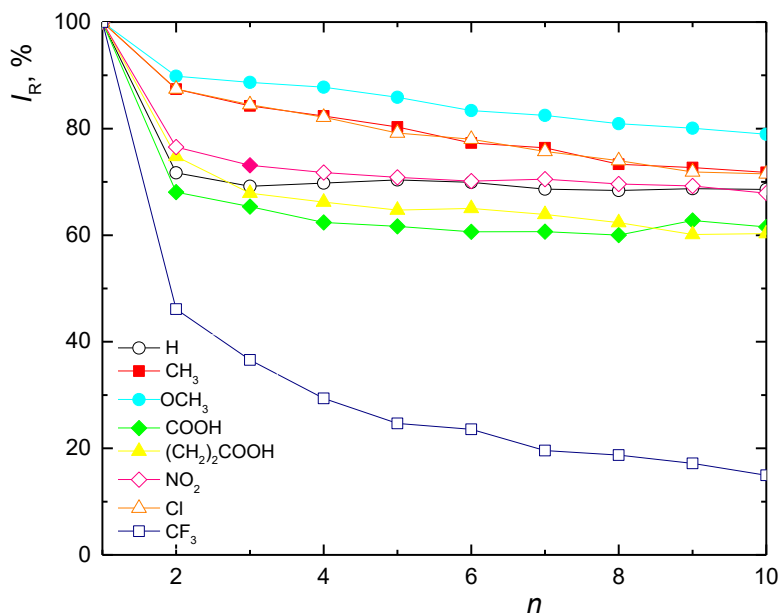
3.3.1. Aluminou leštěný povrch

Závislost relativní proudové odezvy měřené na leštěném povrchu pro prostředí BR pufru o pH 2,0 a pH 11,0 na počtu cyklů je znázorněna v obr. 20.

V kyselém prostředí byl povrch elektrody nejméně pasivován oxidačními produkty 4-methoxyfenolu, který se oxiduje jiným reakčním mechanismem, než ostatní analyty (viz kapitola 3.2.1.) [43]. Nevzniká tedy takové množství dimerních a polymerních vedlejších produktů. Proudová odezva po 10 cyklech klesla o 21 %. Strmější pokles proudu byl zaznamenán u 4-trifluormethylfenolu, jehož proudová odezva se snížila o 85 %. Obecně lze říci, že při pH 2,0 je na povrch elektrody nejvíce reakčních produktů adsorbováno během prvního cyklu a v dalších cyklech pokles proudu není tak výrazný.

V prostředí o pH 11,0 se povrch nejméně pasivoval oxidačními produkty fenolu a 4-nitrofenolu, jejichž proudová odezva klesla přibližně o třetinu. Nejvíce proudová odezva klesla u *p*-kresolu, a to o 66 %. Zde platí, že povrch byl pasivován postupně v průběhu všech 10 cyklů rovnoměrně.

Kromě 4-trifluormethylfenolu u všech analytů platí, že v pH 2,0 se proud oxidace analytů během 10 cyklů snížil o 20 až 40 %, kdežto v prostředí o pH 11,0 byla proudová odezva po posledním cyklu zhruba poloviční než na začátku měření po aktivaci. Pasivace je tedy výraznější v zásaditém prostředí.



Obr. 20: Závislost relativní změny proudu jednotlivých analytů na počtu cyklů měřených na p-BDD (doba leštění 30 s) v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0 metodou CV s rychlostí skenu 100 mV.s⁻¹.

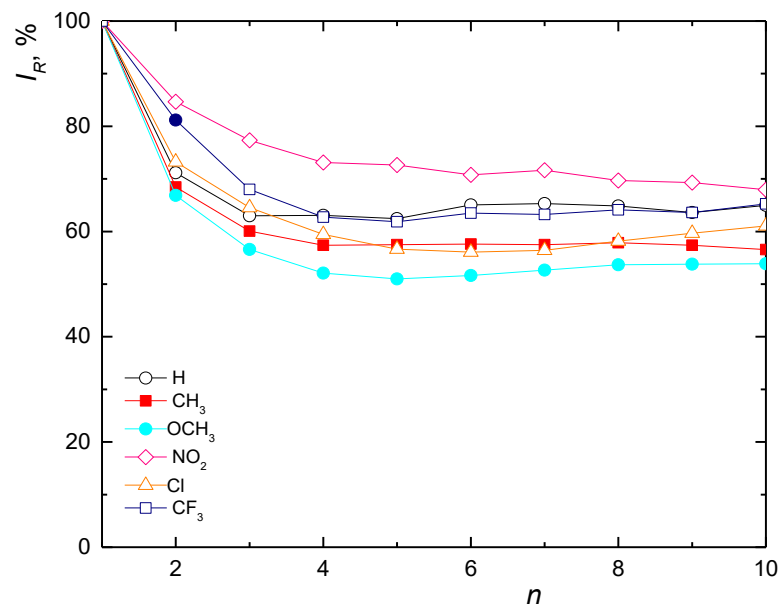
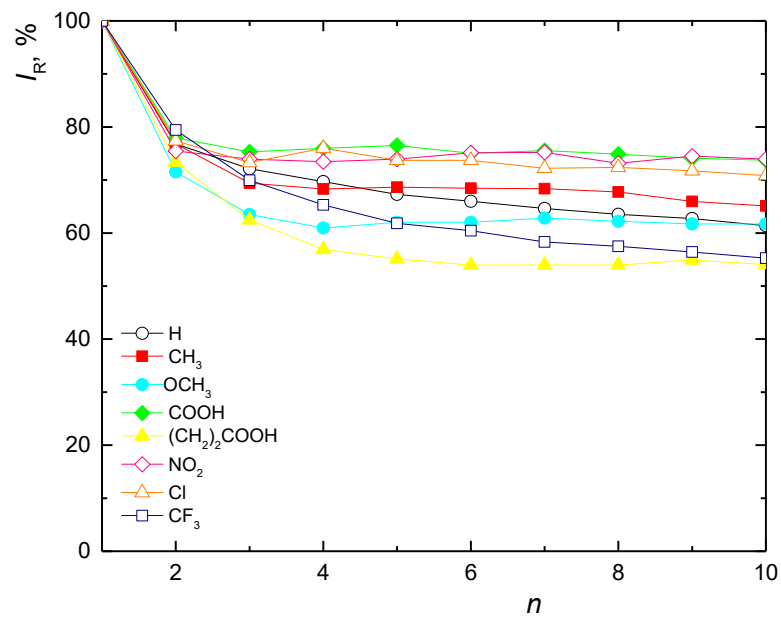
3.3.2. Anodicky aktivovaný povrch

Na obr. 21 je zobrazen průběh pasivace elektrody s anodicky aktivovaným povrchem opět pro obě prostředí.

Při měření v BR pufru o pH 2,0 byl nejmenší pokles proudové odezvy 26 % u 4–nitrofenolu a 4–hydroxybenzoové kyseliny. Největší rozdíl proudů mezi prvním a desátým cyklem byl naměřen u kyseliny 4–hydroxyfenylpropionové, jejíž proudová odezva klesla téměř na polovinu.

I v zásaditém prostředí o pH 11,0 byl povrch nejméně pasivován 4–nitrofenolem, jehož proudová odezva se v průběhu měření zmenšila o 32 %. Největší pokles 46 % byl zaznamenán u 4–methoxyfenolu.

Stejně jako na aluminou leštěném povrchu platí, že v kyselém prostředí výška píků oxidace nejvíce klesla mezi prvním a druhým cyklem a v zásaditém prostředí byl pokles pozvolný. Z grafů je patrné, že i zde byla pasivace o něco výraznější v zásaditém prostředí.



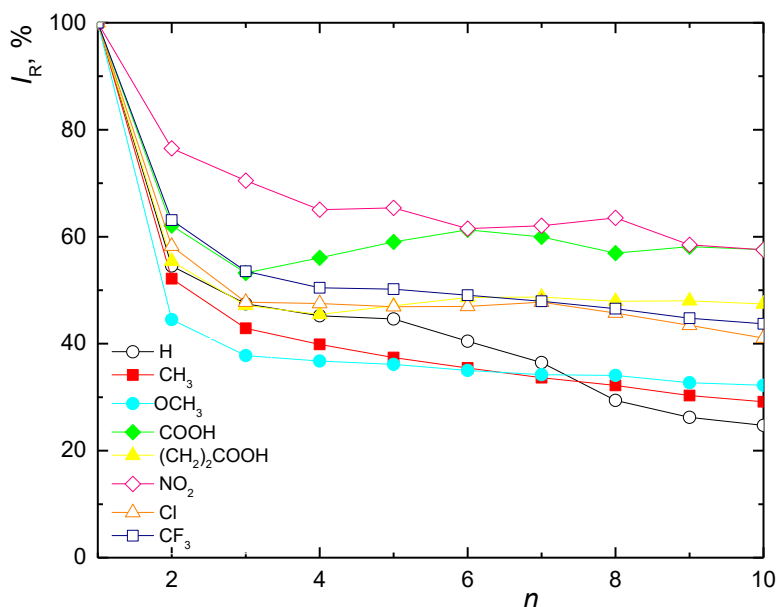
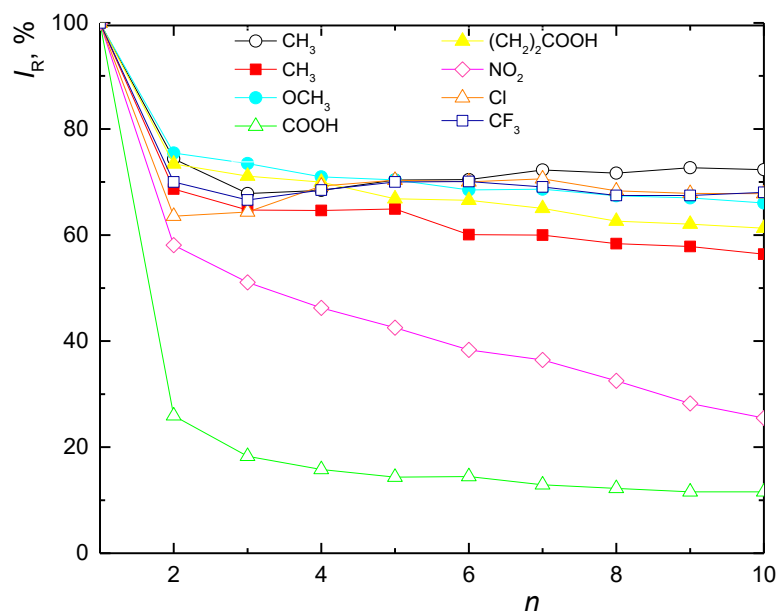
Obr. 21: Závislost relativní změny proudu jednotlivých analytů na počtu cyklů měřených na O-BDD ($E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ v $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, doba aktivace 30 s) v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0, metodou CV s rychlostí skenu 100 mV.s^{-1} .

3.3.3. Katodicky aktivovaný povrch

Vliv oxidace jednotlivých fenolů na pasivaci hydrogenovaného povrchu je znázorněn na obr. 22. Na první pohled je zřejmé, že H-BDD je ze všech studovaných povrchů k pasivaci nejvíce náchylný. To je překvapivé zjištění vzhledem k tradovanému tvrzení, že H-terminované povrchy s hydrofobními vlastnostmi jsou k pasivaci málo náchylné [6]. Zároveň zde byly zjištěny největší rozdíly proudových odezev pro kyselé a zásadité prostředí v rámci jednotlivých analytů. Je potřeba si uvědomit, že za podmínek měření je H-terminovaný povrch poměrně nestálý. Ke ztrátě vodíků z povrchu elektrody přispívá vzdušný kyslík nebo měření na konci potenciálového okna v anodické oblasti, které je nutné vzhledem k poměrně pozitivním hodnotám potenciálů oxidace fenolů.

V prostředí o pH 2,0 nejméně klesla výška píku nesubstituovaného fenolu, a to o 28 %. Největší pokles proudové odezvy byl u 4-hydroxybenzoové kyseliny. Výrazná změna proudu zde nastala hned během prvního cyklu a po desátém cyklu klesla až na 88 %.

V BR pufru o pH 11,0 byl naopak pokles proudu u kyseliny 4-hydroxybenzoové jen 42 %. Stejný pokles byl zaznamenán u 4-nitrofenolu, ale pro úplné odstranění pasivačního filmu mezi jednotlivými měřeními bylo potřeba elektrodu elektrochemicky aktivovat po dobu 2 min namísto 30 s. Proudová odezva fenolu po desátém cyklu byla v tomto prostředí čtvrtinová než na počátku.



Obr. 22: Závislost relativní změny proudu jednotlivých analytů na počtu cyklů měřených na H-BDD (doba leštění 30 s, $E_{akt} = -2500$ mV v 2mol.l^{-1} H_2SO_4 , doba aktivace 60 s) v prostředí BR pufru o pH 2,0 a 11,0 metodou CV s rychlostí skenu 100mV.s^{-1} .

4. ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala studiem elektrochemické oxidace *para* – substituovaných fenolických sloučenin na třech různých modifikacích povrchu borem dopované diamantové elektrody v prostředí o pH 2,0 a pH 11,0. Studován byl povrch leštěný aluminou, anodicky aktivovaný – oxidovaný povrch a katodicky aktivovaný – hydrogenovaný povrch. K analýze byla využita cyklická voltametrie a DC voltametrie. Dále byly vyhodnoceny Hammettovy korelace, které popisují vztah mezi typem a strukturou substituovaného fenolu a potenciálem oxidace analytu. K posouzení míry pasivace jednotlivých typů povrchu vybranými analyty byla vytvořena závislost relativní proudové odezvy na počtu proběhlých voltametrických cyklů.

Vedlejším produktem elektrochemické oxidace substituovaných fenolů jsou dimerní a polymerní struktury, které se adsorbují na povrchu elektrody a snižují citlivost metody. Bylo potvrzeno, že v průběhu měření opakovaných skenů dochází k poklesu proudové odezvy všech studovaných analytů v závislosti na struktuře fenolické sloučeniny, pH prostředí a typu úpravy povrchu. Ukázalo se, že nejvíce náchylný k pasivaci je hydrogenovaný povrch, protože terminace vodíky je velmi nestálá. Pro dosažení dobré opakovatelnosti oxidačního potenciálu v rámci jednoho analytu je nutné povrch před každým skenem aktivovat odpovídajícím způsobem. p-BDD povrch byl vždy 30 s leštěn oxidem hlinitým. Výjimkou byl 4-nitrofenol, pro jehož analýzu v zásaditém pH bylo nutné elektrodou mezi jednotlivými skeny aktivovat po dobu 2 min. O-BDD byl obnovován vložением vysokého kladného potenciálu $E_{akt} = +2400$ mV po dobu 30 s a pro aktivaci H-BDD byl na elektrodu vkládán naopak vysoký záporný potenciál $E_{akt} = -2500$ mV po dobu 60 s.

Bylo zjištěno, že potenciál oxidace i proudová odezva jsou silně ovlivněny způsobem aktivace povrchu a pH prostředí, ve kterém elektrochemická reakce probíhá. V prostředí o pH 11,0 dochází k oxidaci při nižších hodnotách potenciálu na všech typech povrchu než v kyselém prostředí. To je dáno disociací hydroxylové skupiny fenolu a zvýšenou elektronovou hustotou umožňující snadnější oxidaci. Analyzované kyseliny (4-hydroxybenzoová a 4-hydroxyfenylpropionová) mají v zásaditém pH disociovanou i karboxylovou skupinu a vlivem silného elektrostatického odpuzování není možné na O-BDD pozorovat žádný signál v oblasti potenciálového okna. Další odlišností O-BDD od ostatních povrchů byl menší rozdíl mezi hodnotami potenciálů oxidace v kyselém a zásaditém prostředí. To je způsobeno zpomaleným přenosem elektronu přes kyslíkové skupiny na povrchu elektrody. Fenolické sloučeniny lze hodnotit jako velmi citlivé ke stavu

povrchu elektrody, podobně jako „inner-sphere“ redoxní markery jako např. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Stav povrchu výrazně ovlivnil i výšky proudových odezev. Na p-BDD a H-BDD, jejichž povrchová vodivost je vyšší než u O-BDD, jsou vyšší i píky oxidace daných fenolů.

Oxidační potenciály jsou výrazně ovlivněny strukturou substituentu. Skupiny se záporným indukčním a mezomerním efektem (např. $-\text{NO}_2$) posouvají potenciály k vyšším hodnotám, než má fenol. Naopak skupiny s kladným indukčním a mezomerním vlivem (např. $-\text{CH}_3$) mají za následek posun oxidačních potenciálů do záporných hodnot. Indukční a mezomerní efekty na substituovaném benzenovém jádře jsou popsány Hammettovými substitučními konstantami. Vynesením tohoto vztahu do grafu získáme závislost, kterou je možné proložit lineární regresí. Směrnice Hammettovy korelace informuje o velikosti vlivu substituentu na elektrochemickou oxidaci sloučeniny, korelační (determinační) koeficient o míře shody experimentálních elektrochemických dat s modelem pro míru disociace fenolů. Nejméně je tedy strukturou substituentů ovlivněna analýza na p-BDD povrchu. V kyselém prostředí na p-BDD a O-BDD byl ze závislosti vyloučen 4-methoxyfenol, jehož hodnoty byly odlehlé. Pro tuto sloučeninu byl popsán jiný reakční mechanismus oxidace než pro ostatní fenoly. Nejvyšších determinačních koeficientů s využitím experimentálních dat pro všechny studované fenoly bylo dosaženo na p-BDD a H-BDD v zásadité oblasti pH. Za těchto podmínek jsou funkční skupiny analytů disociované a vysoká elektronová hustota systému usnadňuje oxidaci. Vliv substituentu na míru disociace hydroxylové skupiny definovaný Hammettovou konstantou koreluje s jeho vlivem na ochotu k její oxidaci. Na O-BDD je míra korelace nejnižší, protože oxidace derivátů fenolu je kromě vlivu substituentu výrazně ovlivněna dalšími interakcemi s povrchem elektrody, který nese částečně záporný náboj díky přítomnosti kyslíkových skupin. Předpověď ochoty derivátů fenolu k oxidaci na základě Hammettových konstant jednotlivých substituentů je vhodná pro p- a H-BDD povrchy, na kterých není přenos elektronu komplikován přítomností polárních funkčních skupin, vázaných na povrch BDD.

Předkládaná studie ukazuje výrazný vliv stavu povrchu BDD, prostředí a substituentů na parametry oxidace derivátů fenolu, stejně jako na míru pasivace povrchu. Její výsledky mohou být využity při vývoji elektroanalytických metod pro detekci fenolických sloučenin, kdy tyto jsou známy jako problematické analyty právě kvůli pasivaci elektrodových povrchů. Vhodná úprava povrchu elektrody může být využita k posunu potenciálu jednotlivých fenolů ať pro detekci v jejich směsích, či pro detekci v přítomnosti ostatních interferentů v reálných maticích.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- 1 Palanivelu, K., Subramanian, B. and Rajkumar, D. (2005) Combined Electrochemical Degradation and Activated Carbon Adsorption Treatments for Wastewater Containing Mixed Phenolic Compounds. *Journal of Environmental Engineering and Science* **4**, 1–9.
- 2 Nidheesh, P. V., Divyapriya, G., Oturan, N., Trelu, C. and Oturan, M. A. (2019) Environmental Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes: 1. Applications in Water and Wastewater Treatment. *ChemElectroChem* **6**, 2124–2142.
- 3 Michalowicz, J., and Duda, W. (2006) Phenols – Sources and Toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies*, **16**, 347–362.
- 4 Freitas, J. M., Oliveira, T. da C., Munoz, R. A. A. and Richter, E. M. (2019) Boron Doped Diamond Electrodes in Flow-Based Systems. *Frontiers in Chemistry* **7**, 1–21.
- 5 Luong, J. H. T., Male, K. B. and Glennon, J. D. (2009) Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. *Analyst journal*, **134**, 1965–1979.
- 6 Cvacka, J., Swain, G. M., Barek, J. and Zima, J. (2002) Determination of Aminonaphthalenes and Aminobiphenyls by Liquid Chromatography with Amperometric Detection on Diamond-Film Electrode. *Chemické listy* **96**, 33–38.
- 7 Schwander, M. and Partes, K. (2011) A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diamond and Related Materials* **20**, 1287–1301.
- 8 Fujimori, N., Nakahata, H. and Imai, T. (1990) Properties of Boron-Doped Epitaxial Diamond Films. *Japanese Journal of Applied Physics.*, **29**, 824–827.
- 9 Garcia-Segura, S., Vieira dos Santos, E. and Martínez-Huitle, C. A. (2015) Role of sp^3/sp^2 ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review. *Electrochemistry Communications* **59**, 52–55.
- 10 Cooper, J. B., Pang, S., Albin, S., Zheng, J. and Johnson, R. M. (1998) Fabrication of Boron-Doped CVD Diamond Microelectrodes. *Analytical Chemistry* **70**, 464–467.

- 11 Pecková, K., Musilová, J. and Barek, J. (2009) Boron-Doped Diamond Film Electrodes—New Tool for Voltammetric Determination of Organic Substances. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **39**, 148–172.
- 12 Szunerits, S., Manesse, M., Actis, P., Marcus, B., Denuault, G., Jama, C. and Boukherroub, R. (2007) Influence of the Surface Termination of Boron-Doped Diamond Electrodes on Oxygen Reduction in Basic Medium. *Electrochemical Solid-State Letters*, **10**, 43–46.
- 13 Yu, Y., Zhou, Y., Wu, L. and Zhi, J. (2011) Electrochemical Biosensor Based on Boron-Doped Diamond Electrodes with Modified Surfaces. *International Journal of Electrochemistry*, **2012**, 1–10.
- 14 Waldvogel, S. and Lips, S. (2018) Use of Boron-Doped Diamond Electrodes in Electro-Organic Synthesis. *ChemElectroChem* **6**, 1649–1660.
- 15 He, Y., Lin, H., Guo, Z., Zhang, W., Li, H. and Huang, W. (2019) Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology* **212**, 802–821.
- 16 Baluchová, S., Daňhel, A., Dejmková, H., Ostatná, V., Fojta, M. and Schwarzová-Pecková, K. (2019) Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review. *Analytica Chimica Acta* **1077**, 30–66.
- 17 Haubner, R. and Lux, B. (1993) Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art. *Diamond and Related Materials* **2**, 1277–1294.
- 18 Wang, C., Shan, D. and Guo, B. (2015) Chapter 21 - DLC-Coated Tools for Micro-forming. In *Micromanufacturing Engineering and Technology (Second Edition)* (Qin, Y., ed.), pp 487–512, William Andrew Publishing, Boston.
- 19 Liu, F. B., Wang, J. D., Liu, B., Li, X. M. and Chen, D. R. (2007) Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes. *Diamond and Related Materials* **16**, 454–460.

- 20 Chailapakul, O., Siangproh, W., Sarada, B. V., Terashima, C., Rao, T. N., Tryk, D. A. and Fujishima, A. (2002) The electrochemical oxidation of homocysteine at boron-doped diamond electrodes with application to HPLC amperometric detection. *Analyst* **127**, 1164–1168.
- 21 Duo, I., Levy-Clement, C., Fujishima, A. and Comninellis, C. (2004) Electron Transfer Kinetics on Boron-Doped Diamond Part I: Influence of Anodic Treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* **34**, 935–943.
- 22 Narmadha, M., Noel, M. and Suryanarayanan, V. (2011) Relative deactivation of boron-doped diamond (BDD) and glassy carbon (GC) electrodes in different electrolyte media containing substituted phenols – Voltammetric and surface morphologic studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **655**, 103–110.
- 23 Salazar-Banda, G. R., Andrade, L. S., Nascente, P. A. P., Pizani, P. S., Rocha-Filho, R. C. and Avaca, L. A. (2006) On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochimica Acta* **51**, 4612–4619.
- 24 Kasahara, S., Natsui, K., Watanabe, T., Yokota, Y., Kim, Y., Iizuka, S., Tateyama, Y. and Einaga, Y. (2017) Surface Hydrogenation of Boron-Doped Diamond Electrodes by Cathodic Reduction. *Anal. Chem.* **89**, 11341–11347.
- 25 Medeiros, R., Lourencao, B., Rocha-Filho, R. and Fatibello-Filho, O. (2012) Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Talanta* **97**, 291–297.
- 26 Hutton, L. A., Iacobini, J. G., Bitziou, E., Channon, R. B., Newton, M. E. and Macpherson, J. V. (2013) Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes. *Analytical Chemistry* **85**, 7230–7240.
- 27 Svítková, J., Ignat, T., Švorc, E., Labuda, J. and Barek, J. (2016) Chemical Modification of Boron-Doped Diamond Electrodes for Applications to Biosensors and Biosensing. *Analytical Chemistry* **46**, 248–256.

- 28 Suzuki, A., Ivandini, T. A., Yoshimi, K., Fujishima, A., Oyama, G., Nakazato, T., Hattori, N., Kitazawa, S. and Einaga, Y. (2007) Fabrication, Characterization, and Application of Boron-Doped Diamond Microelectrodes for in Vivo Dopamine Detection. *Analytical Chemistry* **79**, 8608–8615.
- 29 Fischer, A. E., Show, Y. and Swain, G. M. (2004) Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources. *Analytical Chemistry* **76**, 2553–2560.
- 30 Boye, B., Brillas, E., Marselli, B., Michaud, P.-A., Comninellis, C., Farnia, G. and Sandonà, G. (2006) Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* **51**, 2872–2880.
- 31 Brillas, E., Garcia-Segura, S., Skoumal, M. and Arias, C. (2010) Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* **79**, 605–612.
- 32 Brillas, E., Sirés, I., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Rodríguez, R. M. and Garrido, J. A. (2005) Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere* **58**, 399–406.
- 33 Peralta-Hernández, J., Méndez Tovar, M., Guerra, R., Martínez-Huitle, C. A. and Nava, J. (2012) A Brief Review on Environmental Application of Boron Doped Diamond Electrodes as a New Way for Electrochemical Incineration of Synthetic Dyes. *International Journal of Electrochemistry* **2012**, 1–17.
- 34 Waldvogel, S. R. and Elsler, B. (2012) Electrochemical synthesis on boron-doped diamond. *Electrochimica Acta* **82**, 434–443.
- 35 del Rio, R., Armijo, J., Schrebler, R., del Canto, G., Vergara, C. and GUTIERREZ, C. (2010) Modification of boron doped diamond electrodes with glucose oxidase, characterization by electrochemical techniques. *Journal of the Chilean Chemical Society* **56**, 621–624.
- 36 Zuman, P. Vplyvy substituentov v organickej polarografii, Alfa, Bratislava, 1970.

- 37 Teófilo, R. F., Kiralj, R., Ceragioli, H. J., Peterlevitz, A. C., Baranauskas, V., Kubota, L. T. and Ferreira, M. M. C. (2008) QSPR Study of Passivation by Phenolic Compounds at Platinum and Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **155**, 640–650.
- 38 Ferreira, M., Varela, H., Torresi, R. M. and Tremiliosi-Filho, G. (2006) Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. *Electrochimica Acta* **52**, 434–442.
- 39 Ajeel, M. A., Aroua, M. K., Daud, W. M. A. W. and Mazari, S. A. (2017) Effect of Adsorption and Passivation Phenomena on the Electrochemical Oxidation of Phenol and 2-Chlorophenol at Carbon Black Diamond Composite Electrode. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **56**, 1652–1660.
- 40 Zavazalova, J., Prochazkova, K. and Schwarzova-Peckova, K. (2016) Boron-doped Diamond Electrodes for Voltammetric Determination of Benzophenone-3. *Analytical Letters* **49**, 80–91.
- 41 Muna, G. W., Quaiserová-Mocko, V. and Swain, G. M. (2005) Chlorinated phenol analysis using off-line solid-phase extraction and capillary electrophoresis coupled with amperometric detection and a boron-doped diamond microelectrode. *Analytical Chemistry* **77**, 6542–6548.
- 42 Muna, G. W., Tasheva, N. and Swain, G. M. (2004) Electro-oxidation and Amperometric Detection of Chlorinated Phenols at Boron-Doped Diamond Electrodes: A Comparison of Microcrystalline and Nanocrystalline Thin Films. *Environmental Science & Technology* **38**, 3674–3682.
- 43 Petek, M., Bruckenstein, S., Feinberg, B. and Adams, R. N. (1973) Anodic oxidation of substituted methoxyphenols. Mass spectrometric identification of methanol formed. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **42**, 397–401.
- 44 Nedvěd, M. (2020) Vliv terminace povrchu borem dopované diamantové elektrody na elektrochemické chování fenolu a jeho derivátů. Praha 2020. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, katedra analytické chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D..