

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Šárka Sládková

Studium elektrochemické oxidace meta substituovaných
derivátů fenolu na borem dopované diamantové elektrodě
aktivované anodickou oxidací

Study of the electrochemical oxidation of meta substituted
phenol derivatives on boron-doped diamond electrode
activated by anodic oxidation

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Hana Dejmková, Ph.D.

Konzultant: doc. RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D.

Praha 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a uvedla veškeré 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 s písemným souhlasem této univerzity.

V Praze dne 23. 8. 2021

.....

Bc. Šárka Sládková

Poděkování

Mé největší poděkování patří samozřejmě mé školitelce této diplomové práce, paní RNDr. Haně Dejmkové, Ph.D., za veškeré cenné rady a za velkou trpělivost, jak při experimentálním měření, tak při sepisování této práce. Další neméně velké poděkování patří mé konzultantce paní doc. RNDr. Karolině Schwarzové, Ph.D. a to zejména za poskytování cenných rad a pomoc při experimentálním měření.

Další poděkování patří celé laboratoři číslo 112 a 114 za ochotu vždy pomoci a poradit, pokud měření nefungovalo podle představ.

Poslední, kterým bych ráda poděkovala, je samozřejmě má rodina - zejména mým rodičům a mému bratrovi za trpělivost, psychickou a finanční podporu, kterou mi během studia na vysoké škole poskytovali.

Tato práce vznikla s finanční podporou Grantové agentury České republiky (projekt 20- 03187S).

Klíčová slova

Borem dopovaná diamantová elektroda

Deriváty fenolu

Oxidace

Terminace povrchu

Voltametrie

Keywords

Boron-doped diamond electrode

Phenol derivatives

Oxidation

Surface termination

Voltammetry

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na studium elektrochemické oxidace *meta* substituovaných derivátů fenolu na borem dopované diamantové elektrodě. K měření byly použity čtyři různě dopované elektrody připravené při poměru B/C v plynné fázi při depozici 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm a 8000 ppm. Jako první bylo proměřováno pět redoxních markerů hexakynoželeznatan draselný, chlorid hexaaminoruthenitý, methyl viologen dichlorid hydrát, N,N,N',N'-tetramethyl-p-fenylendiamin a quinizarin. Následně byly měřeny metodou „*direct current*“ voltametrie (DCV) fenol a jeho deriváty ($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$ a $-\text{Cl}$). Měření probíhalo na anodicky aktivovaném povrchu borem dopované diamantové elektrody (O-BDD). Vybrány byly dvě hodnoty pH a to pH 2 a pH 11. V zásaditém prostředí byly hodnoty potenciálu elektrochemické oxidace studovaných fenolů nižší než v kyselém. Fenolické kyseliny neposkytovaly v zásaditém prostředí anodický signál. S největší pravděpodobností je důvodem elektrostatická repulze mezi částečně záporným povrchem elektrody a dianiontem kyselin. Na závěr byla pro studované deriváty fenolu vytvořena Hammettova korelace pro posouzení elektronických efektů funkčních skupin na potenciál oxidace jednotlivých fenolů. Lepší korelace bylo dosaženo v kyselém prostředí.

Abstract

This thesis is focused on the study of electrochemical oxidation of *meta*-substituted phenol derivatives on boron doped diamond electrode. Four different doped electrodes prepared at a gas phase B/C ratio of 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm and 8000 ppm were used for the measurement. At first, five redox markers were measured, i.e. potassium hexacyanoferrate, hexaamintuthenium chloride, methyl viologene dichloride hydrate, N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine, and quinizarin. Then, phenol and its derivatives were observed by DCV „*direct current*“ voltametry; among the studied substituents were -CH₃, -OCH₃, - (CH₂)₂COOH, -COOH, -NO₂, -CF₃ and -Cl. The measurement was performed on anodic activated O-BDD surface. Two media for the measurement were selected, with pH 2 and pH 11. In the alkaline medium, the potential values of electrochemical oxidation were lower than in the acidic one. Phenolic acids did not provide any anodic signal in a basic solution and could not be detected. This is most likely due to electrostatic repulsion between the partially negative electrode surface and the acid anion. Finally a Hammett correlation was created for the studied phenol derivatives to assess the electronic effects of functional groups on the oxidation potential of individual phenols. Better correlation was achieved in the acidic solution.

Seznam použitých zkratk

ΔE_p	rozdíl potenciálů anodického a katodického píku [mV]
3-HBA	3-hydroxybenzoová kyselina (<i>3-hydroxybenzoic acid</i>)
3-HPPA	3-(3-hydroxyfenyl)propionová kyselina [<i>3-(3-hydroxyphenyl)propanoic acid</i>]
3-MP	3-methoxyfenol (<i>3-methoxyphenol</i>)
3-NP	3-nitrofenol (<i>3-nitrophenol</i>)
BDD	bórem dopovaný diamant
BR pufr	Brittonův – Robinsonův pufr
c	molární koncentrace [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]
CV	cyklická voltametrie
CVD	chemická depozice par (<i>chemical vapor deposition</i>)
DCV	klasická voltametrie (<i>direct current voltametry</i>)
E	potenciál [mV]
E_{akt}	aktivační potenciál
E_p	potenciál píku [mV]
H-BDD	hydrogenovaný bórem dopovaný diamant
HF-CVD	chemická depozice par pomocí žhaveného vlákna (<i>hot filament chemical vapor deposition</i>)
I_p	proud píku [nA, μA]
K_a	disociační konstanta

MP-CVD	chemická depozic par pomocí mikrovlnné plasmy (z anglického <i>microwave plasma chemical vapor deposition</i>)
MV	methyl viologen
O-BDD	oxidovaný bórem dopovaný diamant
p-BDD	leštěný bórem dopovaný diamant (<i>polished boron doped diamond</i>)
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových kationtů
pK_a	záporný dekadický logaritmus disociační konstanty
R	korelační koeficient
TMPD	N,N,N',N'-tetramethyl-p-fenylendiamin dichlorid (<i>N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine dihydrochloride</i>)
ρ	Hammettova reakční konstanta [rozměr závisí na řádu reakce]
σ	Hammettova konstanta substituentu
σ_m	Hammettova konstanta substituentu v <i>meta</i> poloze

Obsah

1. Úvod	11
1.1. Cíl práce.....	11
1.2. Borem dopované diamantové elektrody	12
1.3. Příprava diamantové elektrody	12
1.4. Terminace povrchu BDD elektrody	14
1.4.1. Katodicky aktivovaný povrch.....	15
1.4.2. Anodicky aktivovaný povrch	15
1.4.3. Mechanicky leštěný povrch	16
1.5. Elektrochemická oxidace fenolů	16
1.6. Fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných látek	20
1.7. Hammettova korelace	21
1.8. Redoxní markery mechanismus.....	22
1.8.1. Hexakynoželeznatan draselný.....	22
1.8.2. Chlorid hexaaminoruthenitý	22
1.8.3. Methyl viologen dichlorid	22
1.8.4. N,N,N',N'-Tetramethyl-p-fenylendiamin	23
1.8.5. Quinizarin	24
2. Experimentální část	25
2.1. Použité chemikálie.....	25
2.1.1. Fenol a jeho deriváty	25
2.1.2. Brittonův - Robinsonův pufr	25
2.1.3. Redoxní markery	25
2.1.4. Ostatní.....	25
2.2. Příprava roztoků	26
2.3. Přístrojové vybavení	26

2.4. Vyhodnocování voltametrických křivek	27
3. Výsledky a diskuze.....	28
3.1. Stabilita roztoků redoxních markerů	28
3.2. Cyklická voltametrie redoxních markerů	30
3.2.1. Cyklická voltametrie hexakynoželeznanu draselného	31
3.2.2. Cyklická voltametrie chloridu hexaaminoruthenitého	32
3.2.3. Cyklická voltametrie methyl viologenu	33
3.2.4. Cyklická voltametrie TMPD	35
3.2.5. Cyklická voltametrie quizarinu	36
3.3. Vliv koncentrace boru v BDD elektrodách na voltametrickou odezvu fenolických látek	37
3.3.1. Fenol	37
3.3.2. m-Kresol	39
3.3.3. 3-Nitrofenol	40
3.3.4. 3-Methoxyfenol	42
3.3.5. 3-Hydroxybenzoová kyselina	43
3.3.6. 3-(3-Hydroxyfenyl)propionová kyselina	44
3.3.7. 3-(Trifluormethyl)fenol	46
3.3.8. 3-Chlorfenol	47
3.4. Hammettova korelace	49
4. Závěr	55
5. Literatura	57

1. Úvod

1.1. Cíl práce

Cílem této diplomové práce je otestovat elektrochemické chování vybraných látek na různě dopovaných diamantových elektrodách. K měření byly použity čtyři různě dopované elektrody připravené při poměru B/C v plynné fázi při depozici 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm a 8000 ppm. První testovanou skupinou byly běžné redoxní systémy jako hexakvanoželeznatan draselný, chlorid hexaaminoruthenitý, methyl viologen dichlorid hydrát (MV), N,N,N',N'-tetramethyl-p-fenylendiamin (TMPD) a quinizarin. Následně byly měřeny metodou „*direct current*“ voltametrie (DCV) deriváty fenolu; mezi studovanými substituenty jsou $-H$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $-(CH_2)_2COOH$, $-COOH$, $-NO_2$, $-CF_3$ a $-Cl$.

Sledovanými parametry při měření byl proud a potenciál oxidace měřených látek pro elektrody s různou úrovní dopování. Hodnoty byly získány metodou CV a DCV v prostředí BR pufru v pH 2 a pH 11. Tyto hodnoty pH byly vybrány, protože látky již nebyly výrazně ovlivněny změnou disociace: při pH 2 (kyselé pH) jsou prakticky veškeré funkční skupiny v nedisociované formě a při pH 11 (zásadité pH) jsou již úplně disociovány.

Nakonec byla pro fenolické látky vyhodnocena Hammettova korelace, popisující míru korelace mezi naměřeným oxidačním potenciálem derivátů fenolu a konstantou příslušného substituentu charakterizující jeho mesomerní a indukční efekt.

Výsledky této diplomové práce přispějí k objasnění vztahu mezi strukturou vybraných molekul, jejich elektrochemickou oxidací a stavem povrchu BDD elektrod.

1.2. Borem dopované diamantové elektrody

Diamant je materiál s naprosto unikátními vlastnostmi, jako je vysoká tvrdost, vysoká elektrická odolnost, inertnost či tepelná vodivost, díky čemuž je studován již celá desetiletí. Každý atom uhlíku v diamantu je tetraedrálně svázán se čtyřmi dalšími uhlíky pomocí sp^3 hybridizace [1]. Diamant je sám o sobě izolant, avšak s použitím vhodného dopantu zavedeného do jeho struktury se z něj stává vodič. Nejčastěji se jako dopant používá bor [2, 3], ale lze také použít galium [4], dusík, arsen, [5] fosfor, síru a mnoho dalších [6].

BDD elektrody jsou velmi atraktivní elektrodový materiál díky svým vlastnostem jako je široké potenciálové okno, použití v katodické i anodické oblasti potenciálů, využitelnost ve vodných i nevodných roztocích, velká elektrochemická stabilita, odolnost proti znečištění, necitlivost na rozpuštěný kyslík [7] a stabilita proti korozi i při použití v agresivních mediích. Velkou výhodou je inertní povrch elektrody [8]. Díky své biokompatibilitě jsou velmi perspektivní pro vývoj biosenzorů [8, 9].

1.3. Příprava diamantové elektrody

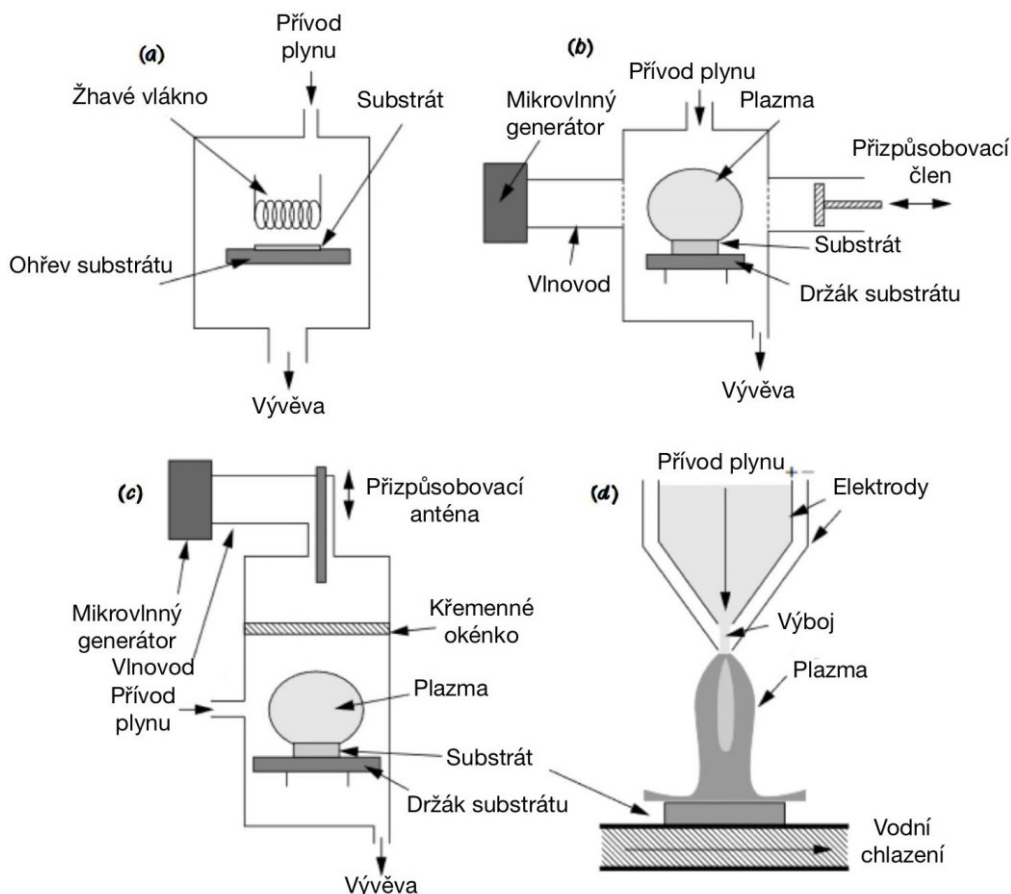
Elektrody se připravují metodou chemické depozice par (CVD) pomocí směsi uhlovodíkových plynů a vodíku. Tato metoda se dá rozdělit podle způsobu dodávání energie do systému na chemickou depozici par pomocí žhaveného vlákna (HF-CVD) a chemickou depozici par pomocí mikrovlnné plasmy (MP-CVD) [10].

Při výrobě elektrody je velmi důležité použití prvku, který bude dopovat diamantový film. Nejčastěji se používají sloučeniny boru, konkrétně diboran a trimethylboran, s reakčním plynem. Koncentrace boru ve výsledné BDD elektrodě je jeden z nejdůležitějších faktorů, které ovlivňují povrchovou strukturu a elektrochemické vlastnosti filmu. Obsah boru je určen poměrem B/C v plynné fázi a metodou depozice [11]. Méně dopované elektrody 500 ppm a 1000 ppm vykazují polovodivý charakter, zatímco elektrody 2000 ppm a více mají povahu kovového charakteru. [18].

Reakční plyn, nejčastěji se používá methan, je aktivován, čímž dochází k tvorbě methylových a vodíkových radikálů [12]. Následně dochází ke stabilizaci vzniklých radikálů na vhodném substrátu a poté k depozici a vytvoření diamantového filmu [13]. Nejvhodnějším substrátem pro BDD elektrodu je křemík. Díky podobné struktuře usnadňuje depozici uhlíku z reakčního plynu. Vzhledem ke křehkosti tohoto materiálu jsou stále studovány i další substráty, zejména přechodné a ušlechtilé kovy jako například wolfram, tantal, niob či platina (viz dále) [14].

Pro metodu HF-CVD se jako další reakční plyn používá aceton či směs methanu a acetonu. Při použití acetonu ale dochází k oxidaci wolframových vláken, která se následně odpařují, a to významně ovlivňuje kvalitu nanesených filmů. Tato oxidace se připisuje kyslíku, který vzniká při rozkladu acetonu. Tento problém lze minimalizovat použitím teploty nižší než 2300 K, ale to bohužel vede k nízké rychlosti nanášení a opět ke špatné tvorbě diamantových filmů. Pro vyřešení tohoto problému lze místo wolframových vláken použít vlákna tantalová [15]. Tato metoda je nejstarší, ale také nejoblíbenější. První zmínky pochází již z 80. let minulého století [16].

Metoda MP-CVD je sice podstatně finančně nákladnější, ale na rozdíl od předchozí metody umožňuje vyšší rychlost růstu a hlavně možnost použití široké škály plynných směsí, včetně směsí s vysokým obsahem kyslíku nebo směsi obsahující chlorované či fluorované plyny. Vzhledem k nepřítomnosti vlákna v systému je metoda MP-CVD čistější než metoda HF-CVD [16, 17]. Metodu lze dělit na tři základní typy (Obr. 1). Prvním typem je mikrovlnný plazmový reaktor typu NIRIM, druhým mikrovlnný plazmový reaktor typu ASTEX a posledním DC plazmová tryska [16].



Obrázek 1: Různé typy CVD reaktorů, (a) reaktor žhaveného vlákna, (b) mikrovlnný plazmový reaktor NIRIM, (c) mikrovlnný plazmový reaktor ASTEX, (d) DC plazmová tryska. Převzato a upraveno z [16].

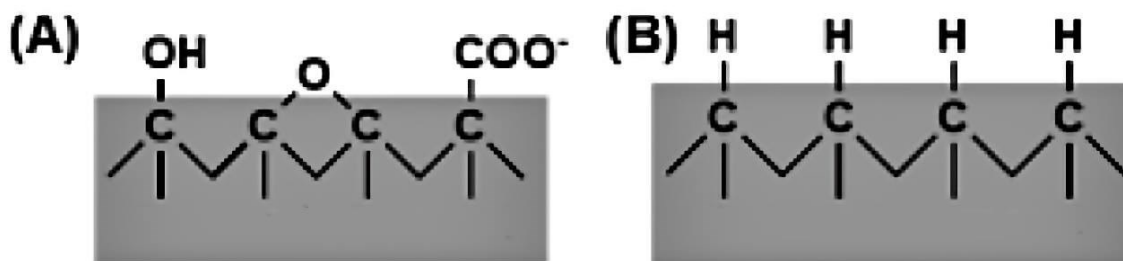
1.4. Terminace povrchu BDD elektrody

Pro zvýšení citlivosti a selektivity BDD elektrody je potřeba úprava či chemická modifikace diamantového povrchu. Předběžná úprava povrchu je zásadní faktor k ovlivnění rychlosti přenosu elektronů [18]. Dalším parametrem, který může ovlivnit povrch, je polarita – bude tedy záležet, jestli je povrch hydrofilní nebo hydrofobní, a na základě toho budou probíhat rozdílné elektrostatické interakce [19]. Mezi nejčastější úpravy povrchu BDD elektrody patří anodická oxidace povrchu, katodická redukce povrchu a mechanické leštění [18, 20].

1.4.1. Katodicky aktivovaný povrch

Jelikož je BDD elektroda připravovaná metodou CVD ve směsi uhlovodíkových plynů a vodíku, je její povrch nejprve H-terminovaný. Tento typ je velmi nestabilní a lehce dochází k oxidaci vzdušným kyslíkem. Je tedy potřeba elektrodu připravit bezprostředně před použitím [21]. Při přípravě hydrogenované elektrody se provádí katodická předúprava tak, že se na elektrodu vloží vysoce negativní potenciál [22]. Je třeba zdůraznit, že není stále zcela jasné, zda H-terminovaná elektroda připravená metodou CVD a elektroda katodicky upravená vykazuje stejné výsledky a povrchy jsou si rovnocenné [23]. H-BDD povrch je hydrofobní oproti anodicky aktivovanému (O-BDD) povrchu.

Funkční skupiny nacházející se na površích elektrod jsou zachyceny na obrázku 2.



Obrázek 2: Povrchy BDD elektrody, (a) anodicky aktivovaný povrch, (b) katodicky aktivovaný povrch. Převzato a upraveno z [24].

1.4.2. Anodicky aktivovaný povrch

Při přípravě anodicky aktivovaného povrchu jsou na povrch elektrody zavedeny kyslíkové skupiny a to vede ke vzniku O-BDD elektrody [25]. Zavedení je dosaženo vkládáním vysokého aktivačního potenciálu E_{akt} v oblasti úniku základního elektrolytu na anodické straně. Následně na elektrodě probíhá elektrolytický rozklad vody a vznikají hydroxylové radikály $\cdot OH$ podle reakce (1), které následně fungují jako silné oxidační činidlo [26, 27, 28].



Díky kyslíkovým skupinám zavedeným na povrch BDD má elektroda částečně záporný náboj, hydrofilní povrch a je polární [29]. V důsledku další interakce $\cdot OH$ dochází

ke vzniku funkčních skupin jako hydroxylové, karbonylové, karboxylové a etherové [24].

1.4.3. Mechanicky leštěný povrch

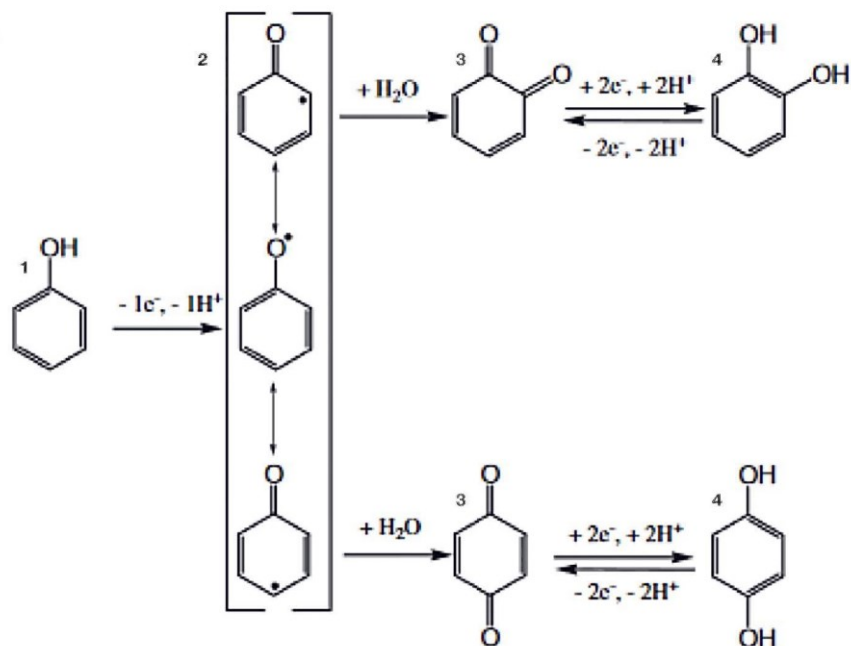
Třetím způsobem úpravy povrchu je elektrodu mechanicky vyleštit. Tento způsob vyžaduje ruční manipulaci s elektrodou, a to je v mnoha případech technicky náročnější, hlavně pokud je třeba elektrodový povrch reaktivovat [30, 31]. Vlastnosti takto mechanicky aktivovaného povrchu jsou na rozdíl od předchozích úprav odlišné. Mechanické leštění oxidem hlinitým způsobuje mírné zvýšení hydrofility na rozdíl od H-terminace, kdy je povrch striktně hydrofobní, ale množství kyslíkových skupin je zde menší než při povrchu anodicky aktivovaném [32, 33].

1.5. Elektrochemická oxidace fenolů

Fenolické látky zastupují velkou skupinu sloučenin. Lze je rozdělit do dvou velkých skupin: přirozeně se vyskytující a syntetické. Jsou využívány například v průmyslové výrobě, jako dezinfekce, lepidla [34], hormony, vitamíny či antioxidanty [35]. Fenoly a i alkoholy lze v podstatě považovat za organické deriváty vody, kde je jeden atom vodíku v molekule H-O-H nahrazen arylou skupinou a vzniká Ar-O-H. Obsahují aromatický benzenový kruh a hydroxylovou skupinu [34].

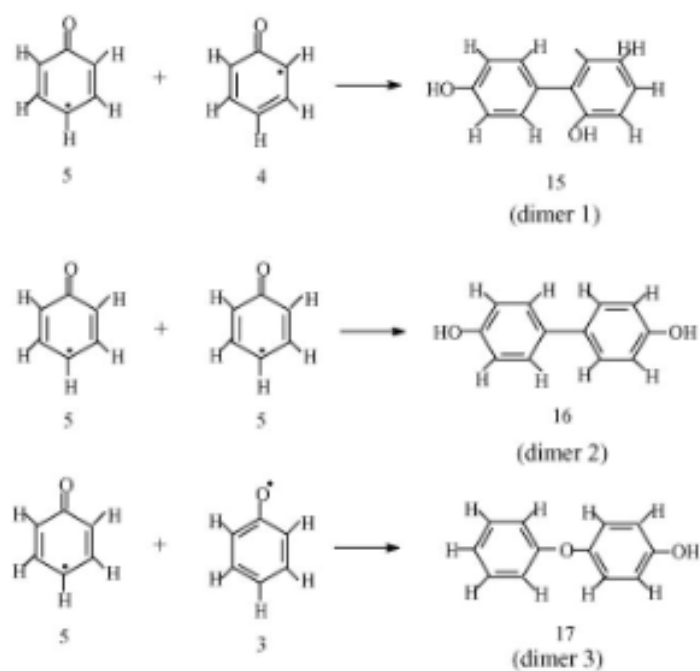
Elektrochemická oxidace fenolu je velmi komplexní proces, který je závislý na mnoha faktorech, jako je například koncentrace roztoku, materiál vyrobené elektrody, pH, potenciál či proudová hustota [36].

V prvním kroku (Obr. 3) dochází k odtržení jednoho elektronu a protonu. Následně dochází ke vzniku fenoxylradikálu, který se stabilizuje přes své mezomerní struktury (krok 2). Poté dochází za přítomnosti vody ke vzniku benzochinonu (krok 3). Ten se může redukovat na hydrochinon (krok 4) a vratnou reakcí oxidovat zpět na benzochinon [35].



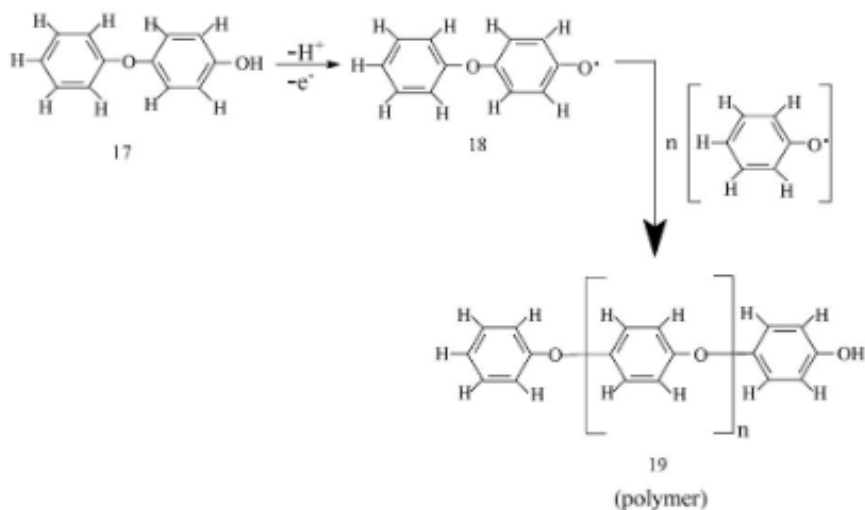
Obrázek 3: Schéma oxidace fenolu. Převzato a upraveno z [35].

Další možností je ireverzibilní reakce dvou fenoxyradikálů. Dochází ke vzniku dimerů, které jsou znázorněny na obrázku 4.



Obrázek 4: Schéma dimerizace fenolu. Převzato a upraveno z [36].

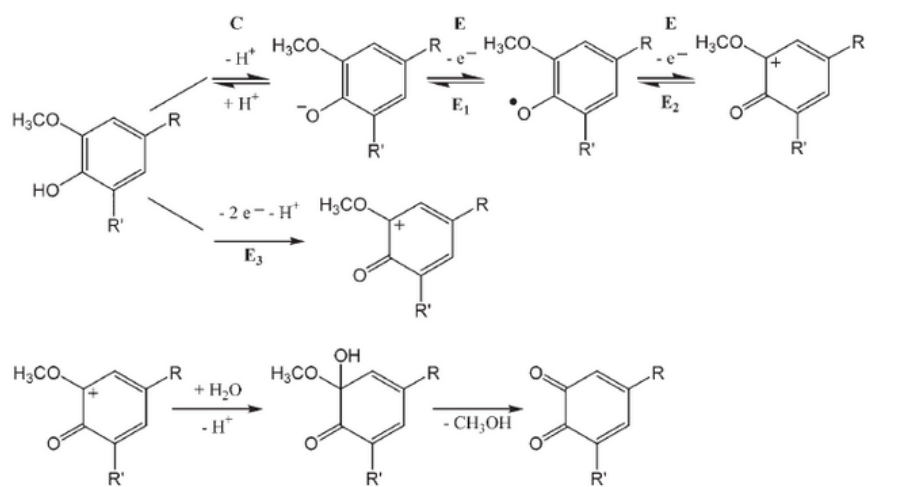
Dimery (Obr. 5) mohou být dále oxidovány na radikály, které se po reakci s fenoxylradikálem mění na polymery. Tyto polymerní struktury se usazují na povrchu elektrody a vzniká nerozpustný polymerní film, který je potřeba elektrochemicky odstranit [36].



Obrázek 5: Schéma polymerace fenolu. Převzato a upraveno z [36].

Fenolickou látkou, jejíž oxidace se z tohoto obecného schématu vymyká, je methoxyfenol. Schéma jeho elektrochemické oxidace je zobrazeno na obrázku 6. V prvním kroku dochází k tvorbě fenolátového aniontu, po kterém následuje jedoelektronová oxidace. Vzniklý radikál se opět za účasti jednoho elektronu dále oxiduje a vzniká karbokation. Ten je napadený molekulou vody, která zde zastává pozici nukleofilní sloučeniny, dochází ke ztrátě metoxy skupiny a vzniká o-chinon. Kromě této

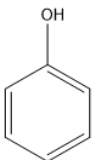
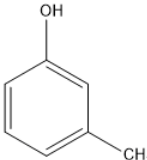
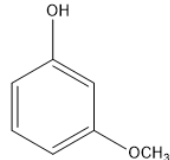
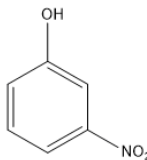
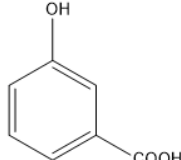
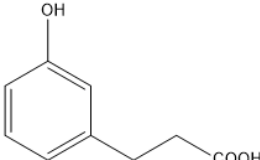
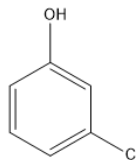
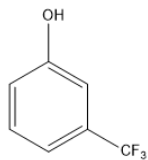
reakce může docházet ke stabilizaci s rodičovskou látkou a mohou nadále vznikat dimery a následně nerozpustné polymery [37].



Obrázek 6: Schéma elektrochemické oxidace methoxyfenolu. Převzato a upraveno z [37].

1.6. Fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných látek

Tabulka 1: Základní fyzikálně chemické vlastnosti vybraných látek

Název	fenol	<i>m</i> -kresol (3-methylfenol)	3-methoxyfenol (3-MP)	3-nitrofenol (3-NP)	3-hydroxybenzoová kyselina (3-HBA)	3-(3-hydroxyfenyl)propionová kyselina (3-HPPA)	3-chlorofenol	3-(trifluormethyl)fenol
Strukturní vzorec								
Sumární vzorec	C ₆ H ₆ O	C ₇ H ₈ O	C ₇ H ₈ O ₂	C ₆ H ₅ NO ₃	C ₇ H ₆ O ₃	C ₉ H ₁₀ O ₃	C ₆ H ₅ ClO	C ₇ H ₅ F ₃ O
Molekulová hmotnost [g mol ⁻¹]	94,11	108,14	124,14	139,11	138,12	166,17	128,55	162,11
CAS	108-95-2	108-39-4	150-19-6	554-84-7	99-06-9	621-54-5	108-43-0	98-17-9
p <i>K</i> _a	9,99 ^[38]	10,1 ^[38]	9,65 ^[39]	8,36 ^[38]	4,08 ^a 9,92 ^{b [40]}	~ 4,21 ^a nenalezeno ^b	9,12 ^[38]	8,68 ^[39]
σ _m [41]	0	-0,07	0,11	0,71	0,35	-0,03	0,37	0,41

a -OH, b -COOH

1.7. Hammettova korelace

Hammettova korelace, vztah či rovnice je empirický vztah, který popisuje lineární vztah mezi logaritmem reakční rychlosti různě substituovaných substrátů a jejich odpovídající substituční konstantou σ . Hodnoty σ použité v diplomové práci byly převzaty z [41]. Při použití Hammettovy korelace se snažíme podchytit vliv indukčních a mezomerních efektů substituentu vázaného na benzenové jádro, které mají vliv na disociační konstantu dané látky K_a a následně i na reakční rychlost k . Pokud se rovnice vynese ve formě logaritmu, dochází k získání lineární závislosti, viz rovnice (2), přičemž A značí směrnici a B nenulový úsek. Při vytvoření rovnice (3), která platí pro hypotetický substrát a nevykazuje žádný účinek, jako například benzen, získáme jednoduchou matematickou úpravnou vztah (4). V této rovnici již figuruje proměnná ρ , což je Hammettova reakční konstanta, která udává typ reakce a její ovlivnitelnost substituentem. Druhou proměnnou je Hammettova konstanta σ , která je charakteristická pro daný substituent [42, 43]. Pro reverzibilní elektrochemické reakce lze rovnici (4) přepsat na rovnici (5), protože v tomto případě platí $\log K_a \sim E_p$ a Hammettovu korelaci s příslušnými koeficienty σ lze aplikovat na potenciály oxidačních a redukčních elektrodových reakcí E .

$$\log k = A \log K_a + B \quad (2)$$

$$\log k_0 = A \log K_{a,0} + B \quad (3)$$

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad (4)$$

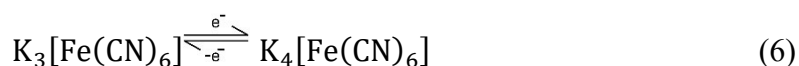
$$\Delta E_p = \rho \sigma \quad (5)$$

Pokud je mechanismus reakce látek stejný, lze díky Hammettově korelaci dopočítat či odhadnout různé kinetické či termodynamické konstanty a lze očekávat, že látky budou ležet v jedné přímce [42]. Pokud ne, je potřeba se tím dále zabývat. Musí se zkontrolovat, zdali měřené látky opravdu fungují stejným mechanismem, či jaký je měřený povrch.

1.8. Redoxní markery mechanismus

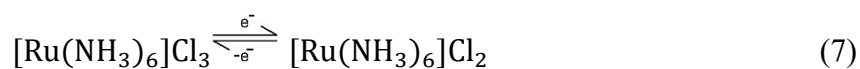
1.8.1. Hexakynoželeznan draselný

Hexakynoželeznan draselný (ferrokyanid) je redoxní marker, který vyměňuje s elektrodou jeden elektron (viz rovnice 6) a řadí se do skupiny tak zvaných „*inner sphere*“, protože je velmi citlivý na stav elektrodového povrchu. V přítomnosti π elektronů na povrchu elektrody či ligandové sféře iontu dochází ke značnému zpomalení kinetiky přenosu elektronů [2]. Při cyklické voltametii pak platí, že zatímco pro reverzibilní systém je potenciálů ΔE_p katodického a anodického píku je 59 mV a poměr výšek I_A/I_K katodického a anodického píku je co nejbližší jedné, při zpomaleném přenosu dochází ke vzrůstu hodnoty ΔE_p a poměr výšek píků I_A/I_K nabývá mnohem vyšších hodnot než jedna [8, 44].



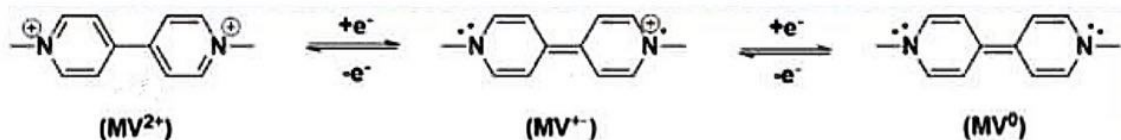
1.8.2. Chlorid hexaaminoruthenitý

Chlorid hexaaminoruthenitý (Ruhex) je redoxní marker, který vyměňuje s elektrodou také jeden elektron viz rovnice (7). Na rozdíl od ferrokyanidu se však řadí do skupiny „*outer sphere*“ a není tedy tak citlivý na stav elektronového povrchu [45].

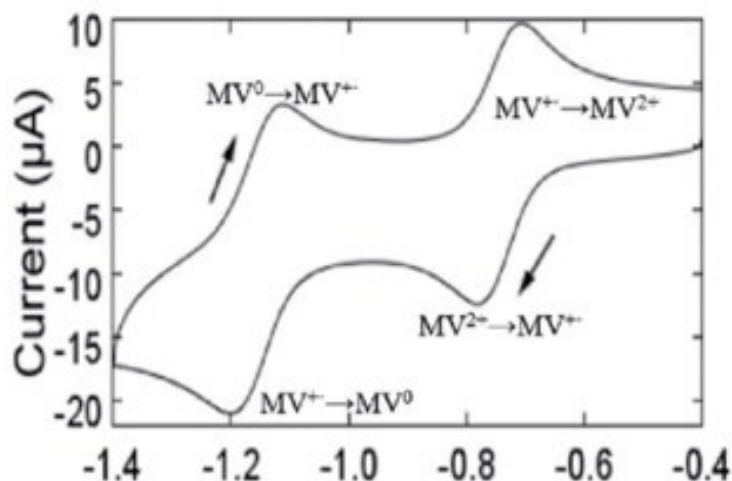


1.8.3. Methyl viologen dichlorid

Methyl viologen (MV) se nachází ve třech oxidačních stavech, znázorněných na obrázku 7. Při přípravě roztoku se nachází ve stavu MV^{2+} , tedy ve svém nejvyšším oxidačním stavu, dále se pak nachází jako jednou nabitý kation-radikál MV^{+} a nebo jako neutrální MV^0 . Přejedem mezi těmito stavy jsou jednoelektronové reverzibilní redoxní reakce. Na následujícím obrázku je princip zobrazen i na cyklickém voltamogramu (Obr. 8). Mezi další běžné reakce, ke kterým může docházet, je synproporcionace/disproporcionace. K těmto reakcím může docházet jak v roztoku, tak na povrchu elektrody. Dalším zatím ne příliš prozkoumaným procesem je dimerizace [46, 47, 48, 49].



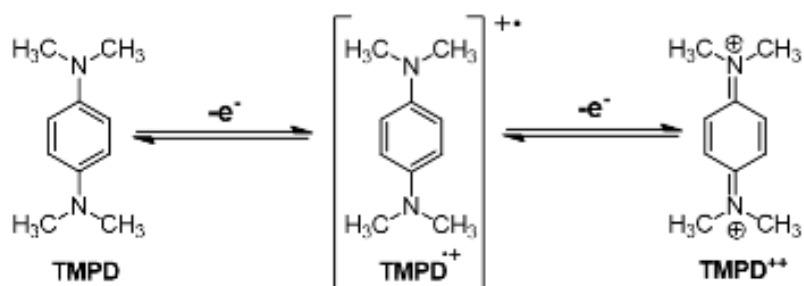
Obrázek 7: Schéma oxidačních stavů methyl viologenu. Převzato a upraveno z [46].



Obrázek 8: Schéma cyklického voltamogramu methyl viologenu a jeho měnících se oxidačních stavů, převzato z [46].

1.8.4. N,N,N',N'-Tetramethyl-p-fenylendiamin

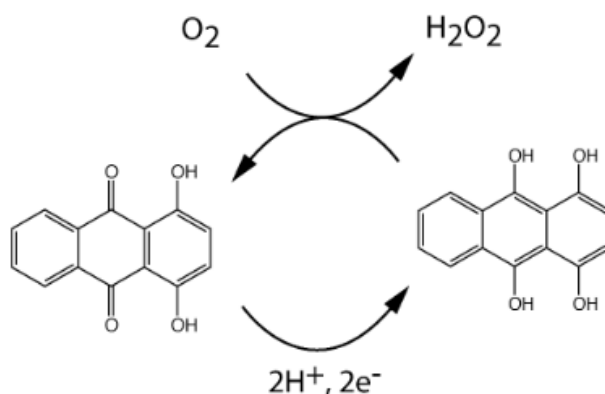
N,N,N',N'-Tetramethyl-p-fenylendiamin (TMPD) neboli Wursterova modř má tři oxidační stavy, zachycené na obrázku 9. Prvním z nich je plně redukované TMPD, dalším z nich je velmi stabilní kation-radikál $TMPD^{\bullet+}$. Pokud mluvíme o Wursterově modři, je myšlen právě tento stabilní kation-radikál. Posledním stavem je $TMPD^{2+}$. K oxidaci dochází vždy za pomoci jednoho elektronu, ze stavu TMPD na $TMPD^{2+}$ jsou tedy zapotřebí celkem dva elektrony. Stabilita $TMPD^{\bullet+}$ je velmi závislá na pH roztoku [50]. S rostoucím pH se jeho stabilita snižuje a začíná docházet spíše ke synproporcionaci/disproporcionaci [51].



Obrázek 9: Schéma různých oxidačních stavů TMPD. Převzato a upraveno z [52].

1.8.5. Quinizarin

Quinizarin se nachází ve dvou oxidačních stavech, kdy se z oxidované formy redukuje dvouelektronově za současného přijetí dvou H^+ . Charakteristickým prvkem je, že při zpětné oxidaci dochází zprostředkovaně k redukci kyslíku na peroxid vodíku [53]. Schéma je zobrazeno na obrázku 10.



Obrázek 10: Schéma oxidace quinizarinu. Převzato a upraveno z [53].

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie

2.1.1. Fenol a jeho deriváty

- 3-chlorfenol (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- 3-hydroxybenzoová kyselina (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- m-kresol (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- 3-(3-hydroxyfenyl)propionová kyselina (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- 3-methoxyfenol (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- 3-nitrofenol (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- Fenol (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- 3-(trifluormethyl)fenol (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)

2.1.2. Brittonův - Robinsonův pufr

- Kyselina boritá (Lach–Ner, Neratovice, ČR)
- Kyselina trihydrogenfosforečná (85%, Penta, Chrudim, ČR)
- Kyselina octová (99%, Lachema, Brno, ČR)
- Hydroxid sodný (Penta, Chrudim, ČR)

2.1.3. Redoxní markery

- Trihydrát hexakynoželeznanu draselného (Lachema, Brno, ČR)
- Chlorid hexaaminoruthenitý (98%, Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- N,N,N',N'-Tetramethyl-p-fenylenediamin dichlorid (99%, Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- Methyl viologen dichlorid hydrát (98%, Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)
- Quinizarin (96%, Sigma–Aldrich, St. Louis, USA)

2.1.4. Ostatní

- Chlorid draselný, pevný (Lachema, Brno, ČR)
- Methanol (Penta, Chrudim, ČR)
- Kyselina sírová (96%, Penta, Chrudim, ČR)

2.2. Příprava roztoků

Veškeré roztoky používané v této diplomové práci byly připravovány přesným odvážením vypočtené navážky na analytických vahách, následně byly kvantitativně převedeny do odměrných baněk a doplněny po rysku.

Zásobní roztok každé fenolické látky o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ byl připravován v deionizované vodě.

Ferrokyanid, Ruhex a TMPD byly připravovány o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ v 1 mol dm^{-3} vodném roztoku KCl. MV byl připravován stejným způsobem, ale byl připravován v $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl. Roztok quinizarinu v ethanolu byl připravován o koncentraci $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Roztoky MV, TMPD a quinizarinu byly před měřením vždy 5 minut probublány, aby byly zbaveny kyslíku.

Koncentrace roztoku základního elektrolytu KCl byla 1 mol dm^{-3} a koncentrace H_2SO_4 byla $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Veškeré roztoky byly připravovány v deionizované vodě.

Brittonův-Robinsonův pufr byl připravován za začátku každého pracovního dne smícháním kyselé a zásadité složky, tak aby bylo dosaženo požadovaného pH. Přesná hodnota pH byla stanovována pomocí digitálního pH metru s kombinovanou skleněnou elektrodou (Jenway, Essen, UK). Kyselá složka Brittonova-Robinsonova pufru byla připravena smísením tří kyselin (kyselina fosforečná, kyselina boritá a kyselina octová). Všechny kyseliny byly zastoupeny v koncentraci $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$. Zásaditá složka byla tvořena $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH.

2.3. Přístrojové vybavení

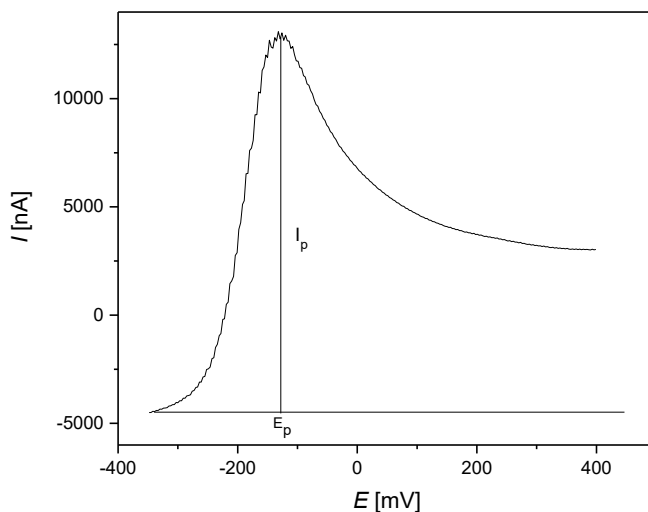
Měření byla prováděna na přístroji Eco-Tribo polarograf řízeném počítačovým programem PolarPro 5.1. (Eco-Trend Plus, Praha, ČR). Při samotném měření bylo využíváno tříelektrodové uspořádání – referenční argentchloridová elektroda ($\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$), pomocná platinová elektroda (obě Monokrystaly Turnov, ČR) a pracovní BDD elektroda, přičemž tělo bylo od společnosti NeoCoat. BDD destičky s různými koncentracemi bóru byly připraveny ve Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky Metodou MP-CVD viz [8]. Průměr aktivní plochy elektrody byl 3,7 mm, geometrická plocha elektrod byla $10,7 \text{ mm}^2$. Tloušťka diamantového filmu byla 1 μm .

Látky byly studovány na anodicky aktivovaném povrchu (O-BDD). Povrch byl připraven v samostatné měřící cele v roztoku $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ vložení vysokého aktivačního potenciálu $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ za nepřetržitého míchání po dobu $t = 20 \text{ min}$. Pro obnovu elektrodového povrchu byla elektroda aktivována 2-5 minut v závislosti na látce opět v roztoku $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ za neustálého míchání a vložení vysokého kladného aktivačního potenciálu $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$. Při opravdu velkém znečištění byla elektroda na 20 minut ponořena do ultrazvuku v roztoku izopropanolu.

Na spektrofotometrická měření byl použit přístroj Specord 210.

2.4. Vyhodnocování voltametrických křivek

Veškeré voltamogramy naměřené pro tuto diplomovou práci byly vyhodnocovány v počítačovém programu PolarPro 5.1 (Eco-Trend Plus, Praha, ČR). Voltamogramy DCV byly odečítány metodou prodloužením základní linie, protože elektrochemický signál se nevracel zpět na základní linii a nedošlo tedy vytvoření úplného píku. Princip odečítání hodnot je znázorněn na obrázku 11.



Obrázek 11: Postup vyhodnocování voltamogramu.

3. Výsledky a diskuze

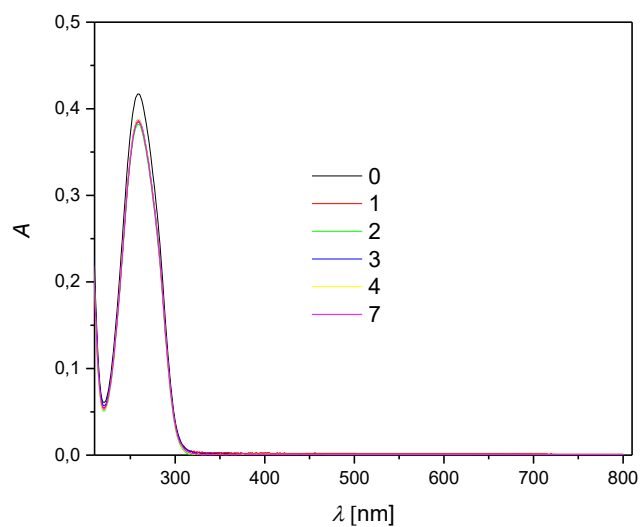
3.1. Stabilita roztoků redoxních markerů

Vzhledem k podezření o nestabilitě některých redoxních markerů byla měřena UV spektra jejich roztoků po dobu 7 dnů, vždy ráno pondělí-pátek a poslední měření proběhlo další pondělí. Zásobní roztoky MV a TMPD byly zředěny 4x na výslednou koncentraci $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ a quinizarin byl zředěn 5x na koncentraci $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Měření MV a TMPD probíhala v 1mm kyvetě a měření quinizarinu 1cm kyvetě.

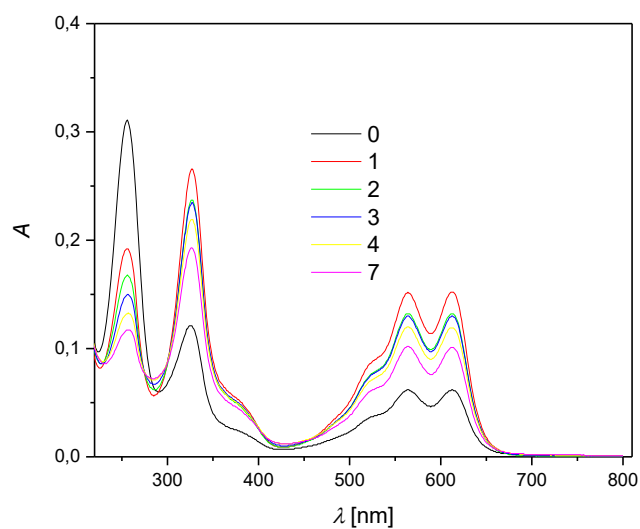
Z výsledných spekter je patrné, že zásobní roztok methyl viologenu (Obr. 12) je po celých 7 dní stabilní.

U TMPD (Obr. 13) je ze spektra patrné, že již v řádu dní dochází k postupné degradaci roztoku této látky, která se projevuje poklesem píku u $\lambda = 256 \text{ nm}$. Je tedy potřeba vždy před měřením připravit roztok nový.

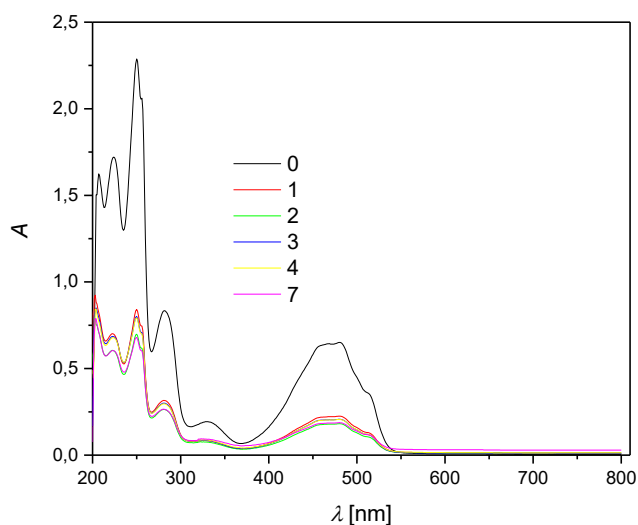
U quinizarinu (Obr. 14) je patrné, že dochází k opravdu rychlému rozkladu látky v zásobním roztoku, vzhledem k rychlému poklesu píku, který je patrný u $\lambda = 481 \text{ nm}$. Měřená absorbance při druhém dni měření klesne přibližně o 65 % a třetí den měření klesne na 30 % původní hodnoty. Dále je absorbance látky téměř konstantní. I v tomto případě je zapotřebí provádět měření s čerstvým roztokem.



Obrázek 12: Spektrum roztoku MV ($c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) připraveného ze zásobního roztoku MV o koncentraci $c = 1 \cdot 10^{-3}$ v $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl, pro testování stability v čase. Čísla odpovídají dnům od přípravy zásobního roztoku.



Obrázek 13: : Spektrum roztoku TMPD ($c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) připraveného ze zásobního roztoku TMPD o koncentraci $c = 1 \cdot 10^{-3}$ v 1 mol dm^{-3} KCl, pro testování stability v čase. Čísla odpovídají dnům od přípravy zásobního roztoku.



Obrázek 14: Spektrum roztoku quinizarinu ($c = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) připraveného ze zásobního roztoku quinizarinu o koncentraci $c = 2 \cdot 10^{-5}$ v ethanolu, pro testování stability v čase. Čísla odpovídají dnům od přípravy zásobního roztoku.

3.2. Cyklická voltametrie redoxních markerů

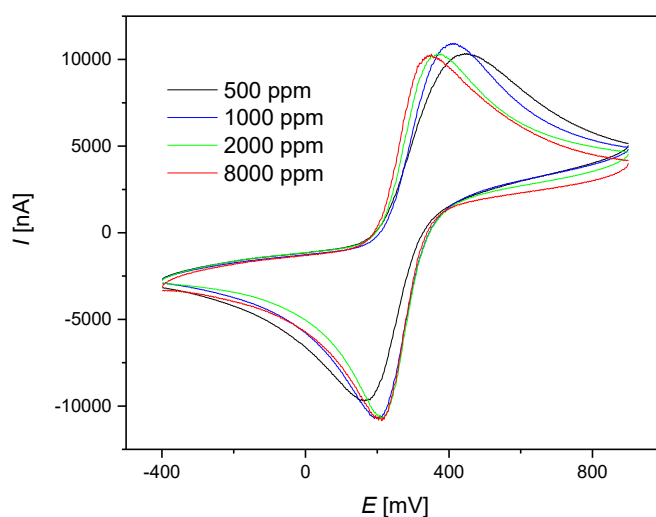
Jako první byla studována cyklická voltametrie různých redoxních markerů. V této diplomové práci bylo měřeno celkem pět redoxních markerů. Tyto látky jsou důležité zejména jako kontrolní měření na začátku každého pracovního dne, aby bylo ověřeno, zda je systém v pořádku a naměřená data budou reprodukovatelná.

Prvním použitým byl hexakynoželeznan draselný ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) o koncentraci $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ v $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$. Dalším měřeným byl chlorid hexaaminoruthenitý ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ v $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$. Třetím měřeným markerem byla MV o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ v $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$. Jako čtvrtý bylo měřeno TMPD $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ v $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ a posledním použitým byl quinizarin, který byl na rozdíl od ostatních připraven o $c = 0,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ v ethanolu a následně 10x zředěn $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$. Všechny redoxní markery byly měřeny metodou cyklické voltametrie. Bylo měřeno vždy 5 cyklů rychlostí 100 mV s^{-1} . Při měření quinizarinu bylo potřeba nastavit jiné podmínky a bylo měřeno 5 cyklů rychlostí 2000 mV s^{-1} . Pro ilustraci

je v obrázcích vybrán vždy třetí cyklus. Cyklické voltamogramy se po dobu měření neměnily.

3.2.1. Cyklická voltametrie hexakynoželednatanu draselného

Cyklický voltamogram ferrokyanidu byl měřen na různě dopovaných elektrodách 500- 8000 ppm (Obrázek 15). Získané hodnoty potenciálů a proudů píků jsou shrnuty v tabulce 2. Lze pozorovat, že se vzrůstající dopací elektrody dochází ke zvyšování rychlosti přenosu elektronu a hodnota ΔE_p se tedy stále přibližuje k hodnotě 59 mV charakteristické pro reverzibilní systém. Ideální poměr výšky píku I_a/I_k byl měl mít hodnotu 1. Z tabulky 3 vyplývá, že hodnoty poměrů se vždy velmi blíží 1, přesto nejsou splněna kritéria reverzibility a systém je kvazireverzibilní.



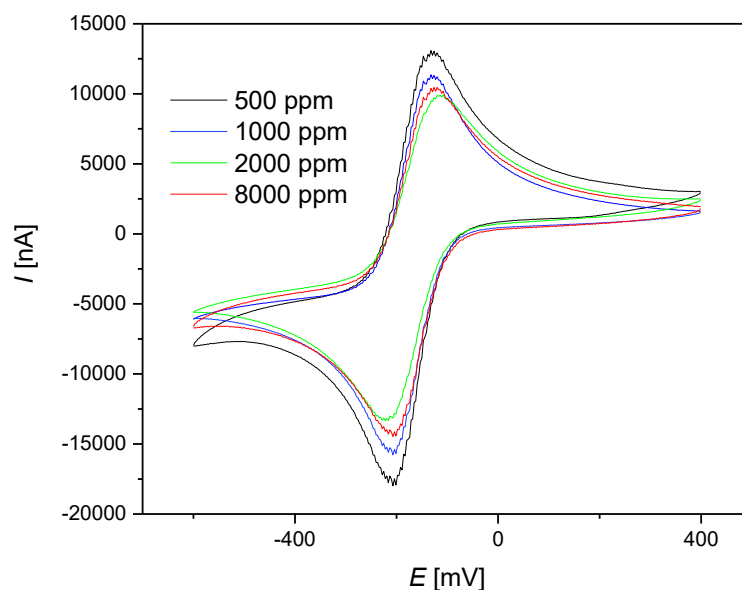
Obrázek 15: Cyklický voltamogram hexakynoželednatanu draselného, ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na různě dopovaných BDD elektrodách prostředí $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, naměřené na O-BDD. Rychlost skenu 100 mV s^{-1} , zobrazena je vždy třetí křivka z cyklu.

Tabulka 2: Potenciály a proudy katodického a anodického proudu, rozdíl potenciálů ΔE_p , poměry výšek proudů I_a/I_k hexakynoželeznanu draselného ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na různě dopovaných BDD elektrodách, v prostředí $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, naměřené na O-BDD.

Obsah boru (B/C)	E_a (mV)	E_k (mV)	ΔE_p (mV)	I_a (μA)	I_k (μA)	I_a/I_k
500 ppm	444	166	278	11,3	10,2	1,11
1000 ppm	411	204	207	11,3	11,4	0,99
2000 ppm	371	213	158	12,0	11,0	1,09
8000 ppm	352	212	140	10,7	11,0	0,97

3.2.2. Cyklická voltametrie chloridu hexaaminoruthenitého

Dalším sledovaným redoxním markerem byl chlorid hexaaminoruthenitý, který byl měřen také na různě dopovaných BDD elektrodách 500-8000 ppm. Vzhledem k necitlivosti odezvy této látky na povrch elektrody je hodnota ΔE_p nižší než u přechozího měřeného markeru, hexakynoželeznanu draselného, a nemění se. Poměry výšek píků I_a/I_k se opět blíží hodnotě jedna. Systém je kvazireverzibilní. Cyklický voltamogram naměřených křivek je na obrázku 16. Data jsou k nalezení v tabulce 3. Výsledky jsou v souladu s předchozími měřeními na BDD elektrodách, viz [8].



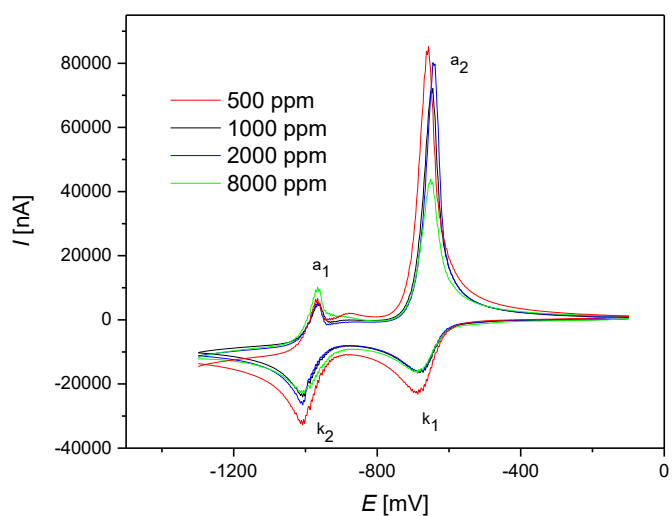
Obrázek 16: Cyklický voltamogram chloridu hexaaminoruthenitého na různě dopovaných BDD elektrodách, ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, naměřené na O-BDD. Rychlost skenu 100 mV s^{-1} , zobrazena je vždy třetí křivka z cyklu.

Tabulka 3: Potenciály a proudy katodického a anodického proudu, rozdíl potenciálů ΔE_p , poměry výšek proudů I_a/I_k chloridu hexaaminoruthenitého ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na různě dopovaných BDD elektrodách, v prostředí $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, naměřené na O-BDD.

Obsah boru (B/C)	E_a (mV)	E_k (mV)	ΔE_p (mV)	I_a (μA)	I_k (μA)	I_a/I_k
500 ppm	-132	-206	74	15,3	17,4	0,88
1000 ppm	-133	-207	74	15,1	15,4	0,98
2000 ppm	-120	-210	90	12,3	13,2	0,93
8000 ppm	-127	-208	81	12,9	14,5	0,89

3.2.3. Cyklická voltametrie methyl viologenu

Methyl viologen, jak již bylo zmíněno v teoretické části 1.8., vykazuje jednoelektronové reverzibilní redoxní reakce. Měření probíhalo stejným způsobem na různě dopovaných BDD elektrodách (Tab. 4). Na cyklických voltamogramech si lze povšimnout změny poměru výšek píků I_a/I_k .



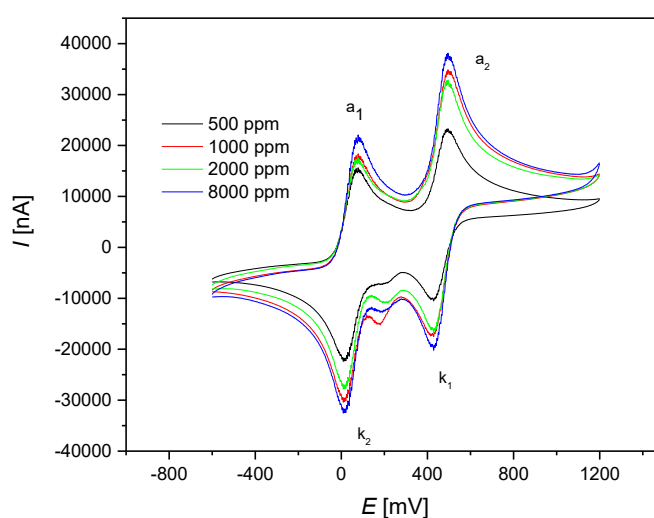
Obrázek 17: Cyklický voltamogram MV na různě dopovaných BDD elektrodách, ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, naměřené na O-BDD. Rychlost skenu 100 mV s^{-1} , zobrazena je vždy třetí křivka z cyklu.

Tabulka 4: Potenciály a proudy katodického a anodického proudu, rozdíl potenciálů ΔE_p , poměry výšek proudů I_a/I_k ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) na různě dopovaných BDD elektrodách v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, naměřené na O-BDD.

Obsah boru (B/C)	E_{a1} (mV)	E_{a2} (mV)	E_{k1} (mV)	E_{k2} (mV)	ΔE_{p1} (mV)	ΔE_{p2} (mV)	I_{a1} (μA)	I_{a2} (μA)	I_{k1} (μA)	I_{k2} (μA)	I_{a1}/I_{k2}	I_{a2}/I_{k1}
500 ppm	-965	-657	-688	-1009	44	31	17,2	93,8	22,7	31,9	0,54	4,14
1000 ppm	-966	-646	-688	-1007	41	42	12,0	76,1	16,4	23,9	0,50	4,65
2000 ppm	-966	-646	-687	-1007	41	41	12,9	85,0	15,4	24,9	0,52	5,52
8000 ppm	-965	-652	-686	-1009	44	34	17,5	48,5	14,8	20,3	0,86	3,28

3.2.4. Cyklická voltametrie TMPD

TMPD má tři oxidační stavy a vykazuje jednoelektronové redoxní reakce (viz kapitola 1.8.). Z cyklických voltamogramů na obrázku 18 je patrné mírné zlepšení vykreslování křivek při zvyšování dopování BDD elektrody. Potenciály píků při proměření cyklických voltamogramů při různých koncentracích BDD elektrod zůstávají konstantní, mění se však hodnoty proudů, které se zvyšujícím dopováním stále narůstají (Tab. 5).



Obrázek 18: Cyklický voltamogram TMPD na různě dopovaných BDD elektrodách, ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, naměřené na O-BDD. Rychlost skenu 100 mV s^{-1} , zobrazena je vždy třetí křivka z cyklu.

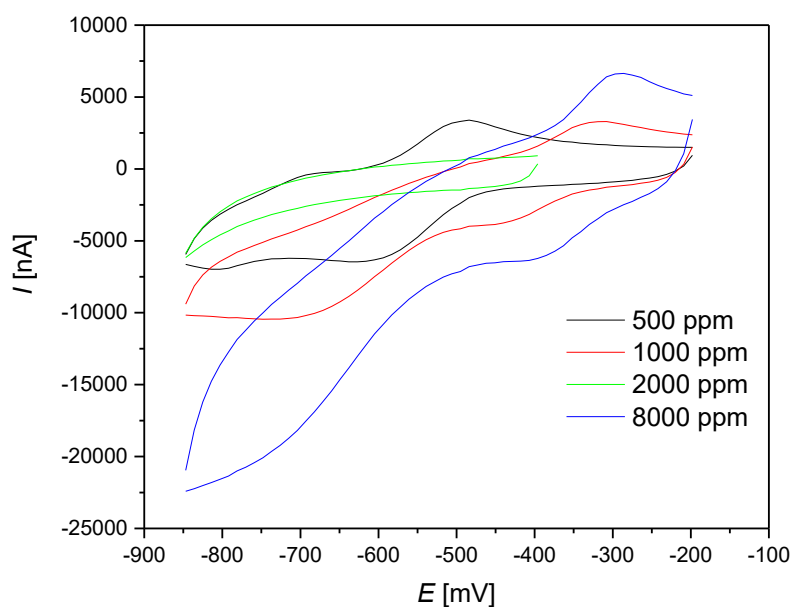
Tabulka 5: Potenciály a proudy katodického a anodického proudu, rozdíl potenciálů ΔE_p , poměry výšek proudů I_a/I_k TMPD na různě dopovaných BDD elektrodách, ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, naměřené na O-BDD.

Obsah boru (B/C)	E_{a_1}	E_{a_2}	E_{k_1}	E_{k_2}	ΔE_{p_1}	ΔE_{p_2}	I_{a_1}	I_{a_2}	I_{k_1}	I_{k_2}	I_{a_1}/I_{k_2}	I_{a_2}/I_{k_1}
	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(μA)	(μA)	(μA)	(μA)		
500 ppm	79	495	429	8	71	66	17,6	22,9	15,4	26,1	0,67	1,49

1000 ppm	78	497	428	8	70	69	21,6	35,0	24,2	34,7	0,62	1,45
2000 ppm	79	495	428	9	70	67	20,8	33,9	24,3	34,5	0,60	1,40
8000 ppm	78	494	428	8	70	66	25,5	38,9	27,6	38,3	0,67	1,41

3.2.5. Cyklická voltametrie quinizarinu

Měření quinizarinu se ukázalo jako problematické s ohledem na nízkou stabilitu této látky (viz kapitola 3.1). Křivky jsou pro ilustraci zobrazeny v obrázku 19. Bylo měřeno 5 cyklů s rychlostí 2000 mV s^{-1} . Píky quinizarinu jsou sice patrné, ale obtížně vyhodnotitelné. Na elektrodě 2000 ppm není odezva patrná vůbec.



Obrázek 19: Cyklický voltamogram quinizarinu na různě dopovaných BDD elektrodách, ($c = 0,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, naměřené na O-BDD. Rychlost skenu 2000 mV s^{-1} , zobrazena vždy třetí křivka z cyklu..

3.3. Vliv koncentrace boru v BDD elektrodách na voltametrickou odezvu fenolických látek

Stěžejním úkolem této diplomové práce bylo porovnat elektrochemické chování fenolu a jeho derivátů na různě dopovaných diamantových elektrodách – s obsahem boru 500 ppm, 1000 ppm 2000 ppm, 8000 ppm. Látky byly porovnávány prostředí pH 2 a 11; tyto hodnoty byly vybrány na základě diplomové práce [54], kde byl studován vliv pH na elektrochemickou oxidaci. Byly vybrány takové hodnoty pH, kde jsou látky zcela nedisociovány (pH 2) a naopak hodnota pH, kde jsou látky zcela disociovány (pH 11). Koncentrace fenolických látek v měřící cele byla $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Měření bylo prováděno metodou DCV a rychlost skenu byla 50 mV s^{-1} . Veškeré měřené látky jsou vypsány v tabulce 6. Každá látka byla proměřena čtyřikrát. Vzhledem k velké tvorbě pasivačních filmů při experimentálním měření bylo nutné elektrodu mezi jednotlivými skeny elektrochemicky očistit. To bylo prováděno vložením vysokého aktivačního potenciálu $E_{akt.} = +2400 \text{ mV}$ na elektrodu v roztoku H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ po experimentálně zjištěnou potřebnou dobu (viz Tab. 6).

Tabulka 6: Seznam studovaných látek s dobou reaktivace elektrody vložením kladného aktivačního potenciálu $E_{akt.} = +2400 \text{ mV}$ v roztoku H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ mezi jednotlivými měřeními.

Látka	Doba obnovy povrchu mezi měřeními (min)
Fenol	2
m-kresol	2
3-nitrofenol	3
3-methoxyfenol	2
3-hydroxybenzoová kyselina	5
3-(3-hydroxyfenyl)propionová kyselina	5
3-(trifluormethyl)fenol	2
3-chlorfenol	2

3.3.1. Fenol

DC voltamogramy fenolu na různě dopovaných BDD elektrodách při (A) pH 2 a (B) pH 11 jsou zaznamenány na obrázku 20. Hodnoty potenciálu elektrochemické oxidace fenolu jsou patrné z tabulky 7. Hodnoty potenciálů při pH 2 jsou vyšší než při měření pH 11. V prostředí o pH 2 probíhá u nejméně dopované elektrody (500 ppm) elektrochemická

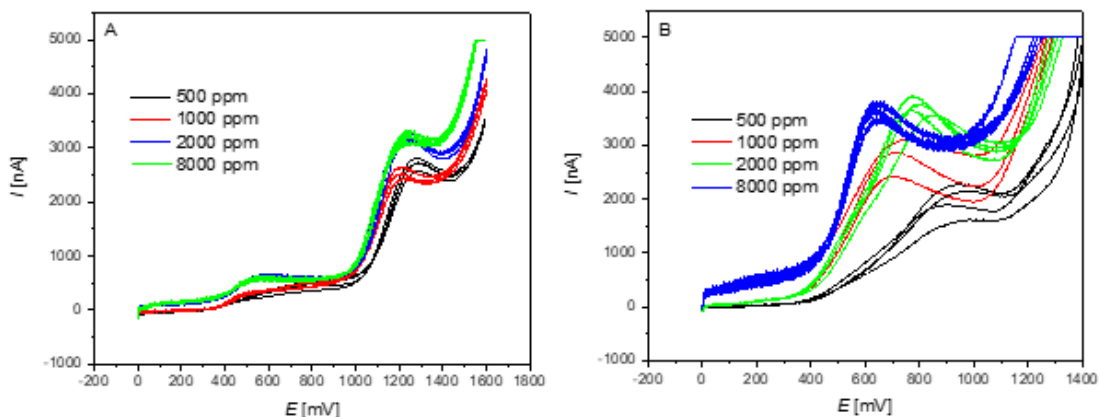
oxidace při nejvyšším potenciálu +1286 mV, při zvýšení úrovně dopování dojde k poklesu na +1212 mV až +1235 mV. To je v souladu s měřeními pro inner-sphere redox markery, kdy se při stále větší dopaci zvyšuje rychlost přenosu elektronu a hodnota potenciálu elektrochemické oxidace se snižuje [8, 55].

Dále byla vyhodnocována opakovatelnost výšky píku. Pro měření v kyselém prostředí je patrné, že křivky jsou velmi dobře opakovatelné (Obr. 20 A) a jediné větší odchýlení poskytuje elektroda 500 ppm (Tab. 7).

Pro měření v zásaditém prostředí (Obr. 20 B) lze dojít k velmi podobným závěrům, tedy že nejméně dopovaná elektroda poskytuje nejvyšší hodnotu relativní směrodatné odchylky a při měření na více dopovaných elektrodách již dochází k velmi dobré opakovatelnosti (viz Tab. 7).

Tabulka 7: Průměrné hodnoty výšky píku I_p a potenciálů E_p při oxidaci fenolu na různých dopovaných BDD elektrodách měřené v BR pufru o pH 2 a 11. Relativní směrodatná odchylka výšky píku, I_p vyhodnocována pro $n = 4$.

pH 2	$\overline{E_p}$ (mV)	$\overline{I_p}$ (nA)	S_{r, I_p} (%)
500 ppm	1286	1795	8,11
1000 ppm	1212	1812	3,77
2000 ppm	1229	2612	1,57
8000 ppm	1235	2606	2,44
pH 11			
500 ppm	907	1660	19,54
1000 ppm	868	1781	16,47
2000 ppm	800	3177	1,85
8000 ppm	626	2796	2,30



Obrázek 20: DC voltamogramy fenolu na různě dopovaných BDD elektrodách, (A) při pH 2, (B) při pH 11.

3.3.2. m-Kresol

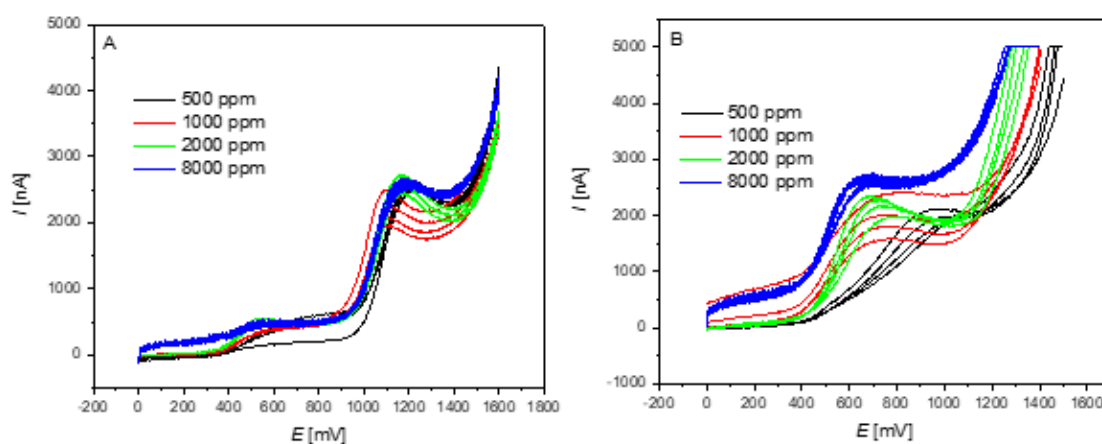
Parametry proudu a potenciálu elektrochemické oxidace m-kresolu jsou zapsané v tabulce 8 a Obr.21. Opět si lze povšimnout snižujícího se potenciálu oxidace při měření s použitím více dopovaných elektrod, zejména v případě měření v zásaditém prostředí. Při měření pH 2 dochází spíše k ustálení potenciálu elektrochemické oxidace a elektroda 2000 ppm a 8000 ppm má téměř stejnou hodnotu.

V tab. 8 Jsou zde také uvedeny směrodatné odchylky proudu, přičemž je opět patrné, že opakovatelnost měření při obou hodnotách pH byla velmi podobná. Výraznější odchýlení od hodnot lze pozorovat u elektrody 1000 ppm u pH 2, kde je hodnota relativní směrodatné odchylky oproti ostatním elektrodám neúměrně vysoká; to mohlo způsobit například nedostatečné očištění elektrody mezi jednotlivými měřeními.

Tabulka 8: Průměrné hodnoty výšky píku I_p a potenciálů E_p při oxidaci m-kresolu na různě dopovaných BDD elektrodách měřené v BR pufru o pH 2 a 11. Relativní směrodatná odchylka výšky píku, I_p vyhodnocována pro $n = 4$.

pH 2	\bar{E}_p (mV)	\bar{I}_p (nA)	s_{r, I_p} (%)
500 ppm	1201	1814	5,28
1000 ppm	1113	1691	10,55
2000 ppm	1161	2111	3,82

8000 ppm	1184	2143	2,75
pH 11			
500 ppm	988	1547	9,62
1000 ppm	749	1483	4,29
2000 ppm	729	2086	5,87
8000 ppm	660	1622	6,50



Obrázek 21: DC voltamogramy *m*-kresolu na různě dopovaných BDD elektrodách pH 2 (A) a při pH 11 (B).

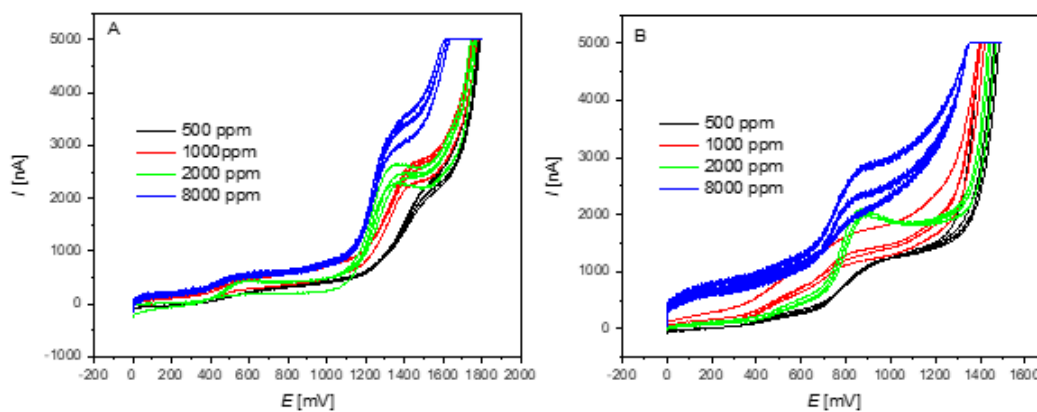
3.3.3. 3-Nitrofenol

Voltametrický signál 3-nitrofenolu se, jak je patrné z obrázku 22, při pH 2 objevuje až v blízkosti úniku základního elektrolytu. To výrazně znesnadňuje vyhodnocení při odečítání výšek píků. Přesto jsou hodnoty relativních směrodatných odchylek proudu při pH 2 spíše nižší. Při pH 11 se tento jev již neobjevuje, ale opět je měření křivek hůře opakovatelné (Tab. 9). To je nejvíce patrné z elektrody 8000 ppm.

Z tabulky 9 si lze opět povšimnout, že potenciál píků se ze vzrůstajícím dopováním elektrody mírně snižuje. Tato korelace je velmi dobře patrná jak z tabulky, tak i z obrázků voltamogramů (Obr. 22).

Tabulka 9: Průměrné hodnoty výšky píku I_p a potenciálů E_p při oxidaci 3-nitrofenolu na různě dopovaných BDD elektrodách měřené v BR pufru o pH 2 a 11. Relativní směrodatná odchylka výšky píku, I_p vyhodnocována pro $n = 4$.

pH 2	$\overline{E_p}$ (mV)	$\overline{I_p}$ (nA)	Sr, I_p (%)
500 ppm	1528	1416	6,78
1000 ppm	1481	1713	6,98
2000 ppm	1422	1832	1,82
8000 ppm	1401	2521	5,45
pH 11			
500 ppm	994	703	8,71
1000 ppm	917	980	0,78
2000 ppm	921	1569	7,25
8000 ppm	848	893	13,28



Obrázek 22: DC voltamogramy 3-nitrofenolu na různě dopovaných BDD elektrodách, (A) při pH 2, (B) při pH 11.

3.3.4. 3-Methoxyfenol

U DC voltamogramů této látky (Obr. 23) je pozorovatelná jistá odlišnost. To je způsobeno rozdílným mechanismem elektrochemické oxidace, který je popsán v článku [37]. Z obrázku 23, kde A je měření při pH 2 a B je měření při pH 11, lze pozorovat, že při pH 11 za použití elektrody 500 ppm je signál měřené látky dostačující, ale křivka není příliš dobře vykreslená a z postupně se zvyšující dopací dochází ke zlepšení.

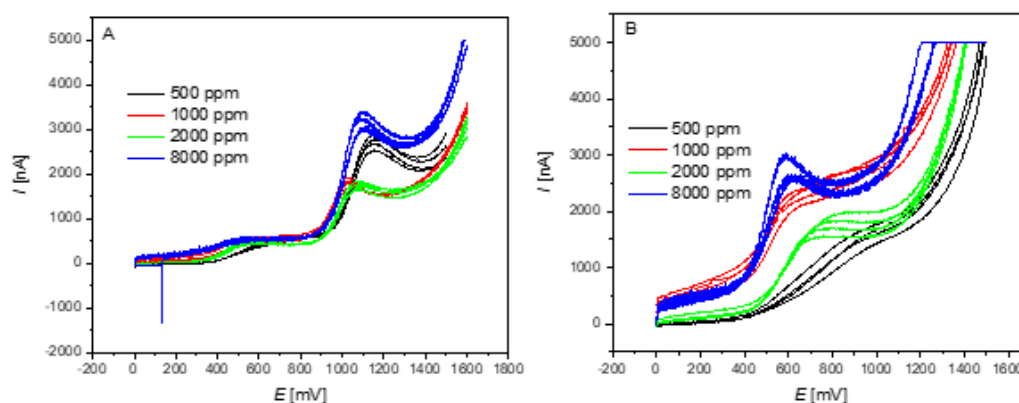
Naměřené relativní směrodatné odchylky jsou při obou měřených pH vyšší, přičemž z dat lze pozorovat opět mírně horší výsledky při měření pH 11, kdy je již -OH skupina plně disociována a dochází k vedlejším oxidačním reakcím a intenzivnější tvorbě pasivačních filmů. Relativní směrodatné odchylky (Tab. 10) jsou všeobecně vyšší, přičemž nejpatrnější hodnotou, na kterou lze poukázat, je měření při pH 2 za použití elektrody 1000 ppm a měření při pH 11 při použití elektrody 8000 ppm. Horší opakovatelnost mohla být způsobena více faktory, například sníženou účinností elektrody či nedostatečným odstraněním pasivačních filmů při obnově elektrodového povrchu.

I přes odlišný mechanismus reakce (viz teoretická část 1.5.) je zde patrná korelace, kdy se se zvyšující dopací elektrody snižuje hodnota potenciálu oxidace látky.

Tabulka 10: Průměrné hodnoty výšky píku I_p a potenciálů E_p při oxidaci 3-methoxyfenolu na různě dopovaných BDD elektrodách měřené v BR pufru opH 2 a 11. Relativní směrodatná odchylka výšky píku, I_p vyhodnocována pro $n = 4$.

pH 2	$\overline{E_p}$ (mV)	$\overline{I_p}$ (nA)	Sr, I_p (%)
500 ppm	1152	1827	6,71
1000 ppm	1028	1212	9,16
2000 ppm	1080	1323	5,46
8000 ppm	1113	2420	1,72
pH 11			

500 ppm	969	1514	5,88
1000 ppm	714	1280	6,61
2000 ppm	842	1410	6,67
8000 ppm	598	2031	10,74



Obrázek 23: CD voltamogramy 3-methoxyfenolu na různě dopovaných BDD elektrodách, A při pH 2, B při pH 11.

3.3.5. 3-Hydroxybenzoová kyselina

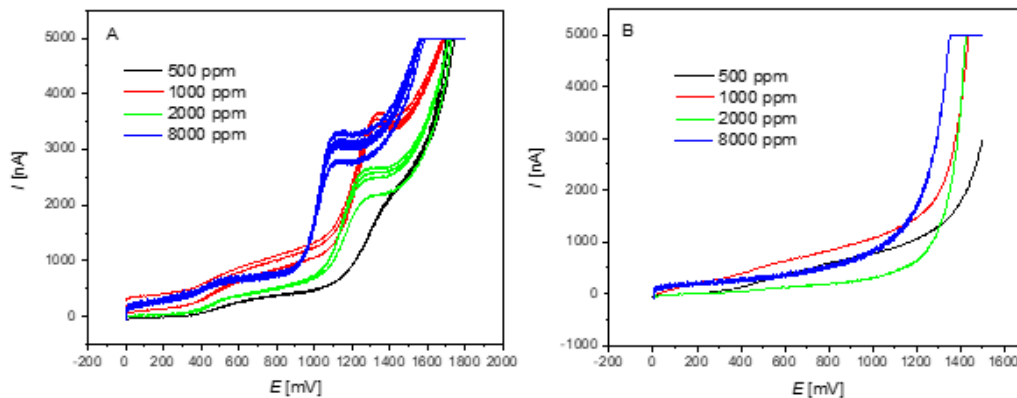
Měření 3-hydroxybenzoové kyseliny se ukázalo oproti ostatním fenolickým látkám obtížněji proveditelné. Aby byla zajištěna dobrá opakovatelnost, bylo potřeba zvýšit dobu aktivace elektrody mezi jednotlivými měřeními na dobu 5 minut (jak je zachyceno v tabulce 11). Ač byla tato látka proměřována shodným způsobem jako ostatní, při použití pH 11 nebyly patrné žádné vyhodnotitelné píky (obrázek 24 B). To lze vysvětlit postupnou disociací odštěpitelných protonů a také elektrostatickým odpuzováním s částečně záporným nábojem O-BDD. Díky dvěma disociovatelným skupinám je oxidace mnohem energeticky náročnější a to vede k velmi vysokému oxidačnímu potenciálu až za konec potenciálového okna.

V prostředí o pH 2 (Obr. 25 A) a tabulky 11 je patrné, že se zvyšující dopací dochází ke zlepšení vykreslení křivky a také ke snižování potenciálu oxidace. U elektrody 8000 ppm

si lze povšimnout nižšího potenciálu, než by bylo očekáváno. Pro vyloučení chyby v měření bude nutné tento výsledek potvrdit.

Tabulka 11: Průměrné hodnoty výšky píku I_p a potenciálů E_p při oxidaci 3-hydroxybenzoové kyseliny na různě dopovaných BDD elektrodách měřené v BR pufru o pH 2 a 11. Relativní směrodatná odchylka výšky píku, I_p vyhodnocována pro $n = 4$.

pH 2	$\overline{E_p}$ (mV)	$\overline{I_p}$ (nA)	S_{r, I_p} (%)
500 ppm	1398	1304	4,56
1000 ppm	1331	2062	3,56
2000 ppm	1308	1997	1,35
8000 ppm	1124	2104	5,13



Obrázek 24: DC voltamogramy 3-hydroxybenzoové kyseliny na různě dopovaných BDD elektrodách, (A) při pH 2, (B) při pH 11.

3.3.6. 3-(3-Hydroxyfenyl)propionová kyselina

Stejně tak jako u předchozí látky bylo třeba zvýšit dobu aktivace elektrody, aby byla zajištěna opakovatelnost měření, viz tabulka 12. Pík oxidace látky byl dobře viditelný při

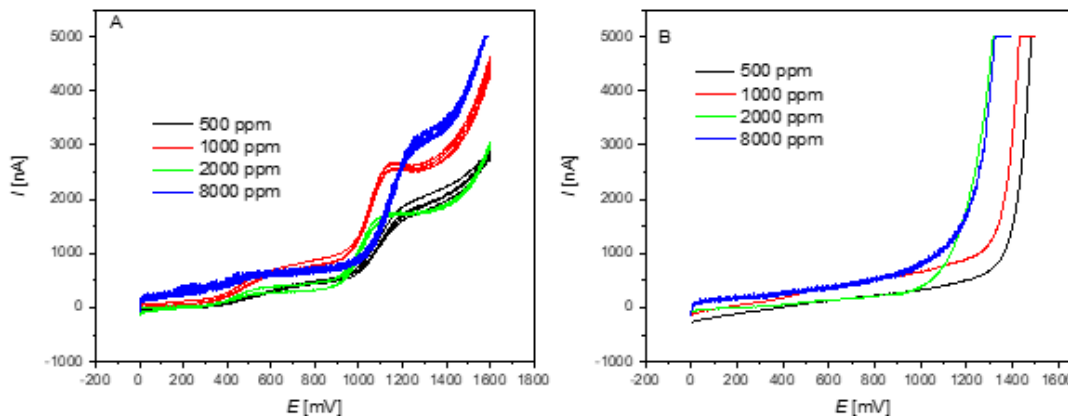
pH 2, ale při měření při pH 11 nebyly patrné žádné vyhodnotitelné píky (viz obrázek 25). Stejně jako u předchozí kyseliny to lze vysvětlit postupnou až úplnou disociací odštěpitelných vodíků a zároveň elektrostatickým odpuzováním s částečně záporným nábojem O-BDD. Oxidace je opět mnohem energeticky náročnější a oxidační potenciál analytu je velmi vysoký.

Z tabulky 12 je patrné, že se vzrůstem dopace elektrody došlo i ke zlepšení opakovatelnosti, což je vidět i z relativních směrodatných odchylek. Z obrázku 25 A je také vidět, že při zvyšování dopovídání elektrody docházelo k lepšímu tvaru píku.

Trend snižování oxidačního potenciálu se vzrůstajícím dopovídáním elektrody nebyl pro tuto kyselinu potvrzen.

Tabulka 12: Průměrné hodnoty výšky píku I_p a potenciálů E_p při oxidaci 3-(3-hydroxyfenyl)propionové kyseliny na různě dopovaných BDD elektrodách měřené v BR pufru o pH 2 a 11. Relativní směrodatná odchylka výšky píku, I_p vyhodnocována pro $n = 4$.

pH 2	$\overline{E_p}$ (mV)	$\overline{I_p}$ (nA)	S_{r, I_p} (%)
500 ppm	1252	1045	11,11
1000 ppm	1152	1608	3,14
2000 ppm	1191	1290	6,48
8000 ppm	1284	2259	4,68



Obrázek 25: DC voltamogramy 3-(3-hydroxy fenyl)propionové kyseliny na různě dopovaných BDD elektrodách, (A) při pH 2, (B) při pH 11.

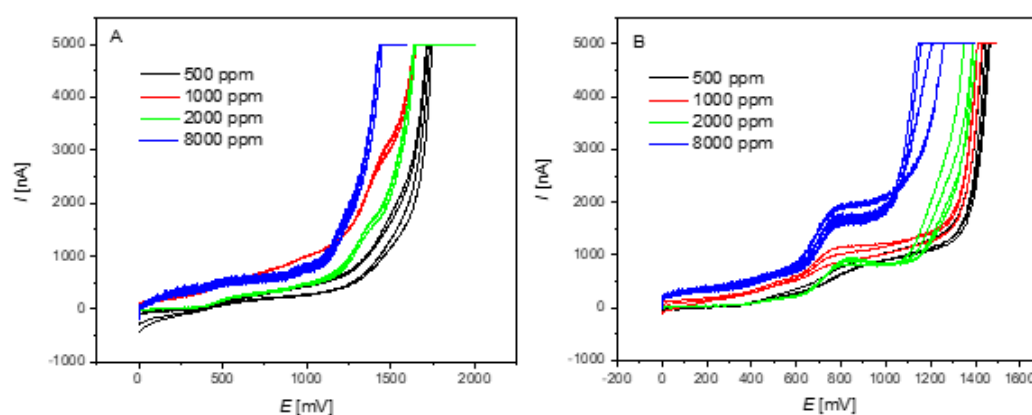
3.3.7. 3-(Trifluormethyl)fenol

Z tabulky 13 vyplývá, že se zvyšujícím dopováním elektrody se zlepšuje opakovatelnost při obou měřených pH. Nejhorší opakovatelnost je za použití elektrody 500 ppm. Problémem objevujícím se při pH 2 je opět blízkost potenciálu píku a úniku základního elektrolytu. Toto je patrné z obrázku 26 A. Při pH 11 je jasně patrná tendence ke zlepšování vykreslení křivky s použitím dopovanější elektrody. Je zde opět velmi patrná tendence poklesu potenciálu elektrochemické oxidace při použití dopovanější elektrody.

Tabulka 13: Průměrné hodnoty výšky píku I_p a potenciálů E_p při oxidaci 3-(trifluormethyl)fenolu na různě dopovaných BDD elektrodách měřené v BR pufru o pH 2 a 11. Relativní směrodatná odchylka výšky píku, I_p vyhodnocována pro $n = 4$.

pH 2	\bar{E}_p (mV)	\bar{I}_p (nA)	S_{r, I_p} (%)
500 ppm	1531	881	15,81
1000 ppm	1462	1163	3,04
2000 ppm	1428	1051	3,93
8000 ppm	1239	1228	1,07

pH 11			
500 ppm	929	440	12,51
1000 ppm	941	586	10,39
2000 ppm	848	741	5,11
8000 ppm	830	1010	3,86



Obrázek 26: DC voltamogramy 3-(trifluormethyl)fenolu na různě dopovaných BDD elektrodách, (A) při pH 2, (B) při pH 11.

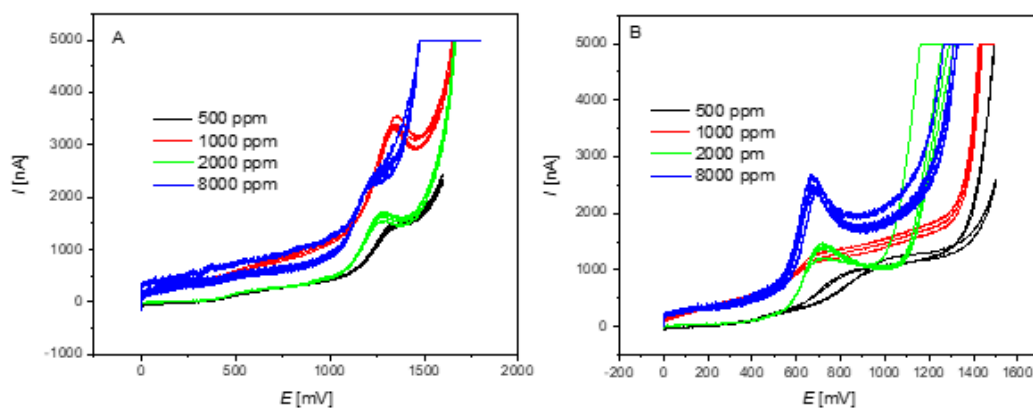
3.3.8. 3-Chlorfenol

Na obrázku 27 A je viditelné, že elektrochemická oxidace probíhá v blízkosti úniku základního elektrolytu, ale v tomto případě je tvar píků zřejmý a lze je bez větších problémů kvantifikovat a vyhodnotit. Na obrázku 27 B lze pozorovat vyšší odezvy při měření se stále dopovanější elektrodou. Lze si povšimnout, že elektroda 1000 ppm poskytuje méně opakovatelné výsledky, což lze pozorovat i v tabulce 14, kde je u této elektrody mnohem vyšší směrodatná odchylka než u ostatních elektrod. To mohlo být způsobeno jako při jiných měřeních nedostatečným očištěním elektrodového povrchu. v úvahu přichází i mechanické poškození BDD povrchu, které však nebylo viditelné pouhým okem.

Opět je zde viditelná korelace mezi klesajícím potenciálem v závislosti se zvyšováním dopování elektrody, viz tabulka 14.

Tabulka 14: Průměrné hodnoty výšky píku I_p a potenciálů E_p při oxidaci 3-chlorofenolu na různě dopovaných BDD elektrodách měřené v BR pufru o pH 2 a 11. Relativní směrodatná odchylka výšky píku, I_p vyhodnocována pro $n = 4$.

pH 2	$\overline{E_p}$ (mV)	$\overline{I_p}$ (nA)	Sr, I_p (%)
500 ppm	1335	839	3,76
1000 ppm	1339	1798	2,68
2000 ppm	1281	1359	7,76
8000 ppm	1250	1697	3,22
pH 11			
500 ppm	997	1077	4,57
1000 ppm	723	508	10,62
2000 ppm	720	1268	3,51
8000 ppm	689	1965	2,18



Obrázek 27: DC voltamogramy 3-Chlorfenolu na různě dopovaných BDD elektrodách, (A) při pH 2, (B) při pH 11.

3.4. Hammettova korelace

V této kapitole je sledováno, jaký vztah mezi strukturou fenolických látek a potenciálem jejich elektrochemické oxidace. K tomu je použita tak zvaná Hammettova korelace a substituční konstanty σ_m , charakterizující elektronické efekty substituentů v poloze meta [41].

Na elektrochemickou oxidaci nemá vliv pouze hodnota pH a způsob předúpravy BDD elektrody. Velmi důležitou roli zde hrají i různé substituenty, které mají různé indukční a mezomerní efekty, které výrazně ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti. Přehled těchto efektů lze nalézt v tabulce 15. Indukční efekt nastává posunem σ vazby směrem k atomu s vyšší elektronegativitou. V případě, že je elektronegativnějším atomem substituent navázaný na atom uhlíku C, jde o záporný indukční efekt, znázorněný v tabulce 15 znaménkem $-$, v opačném případě dochází ke vzniku kladného indukčního efektu $+$. Mezomerní efekt je zapříčiněn posunem elektronů po π vazbě. Pokud substituent zvyšuje elektronovou hustotu základní látky, jedná se o kladný mezomerní efekt, v tabulce 16 znázorněn znaménkem $+$. V opačném případě vzniká záporný mezomerní efekt $-$.

Substituenty vykazující zvyšující elektronovou hustotu na benzenovém jádře, jako jsou $-CH_3$, a $-(CH_2)_2COOH$ usnadňují elektrochemickou oxidaci a to znamená, že způsobují posun oxidačního potenciálu k nižším hodnotám. Skupiny se záporným mezomerním

efektem jako -COOH a -NO₂ posunují naopak potenciál k pozitivnějším hodnotám oproti nesubstituovanému fenolu.

Experimentálně získané hodnoty potenciálů oxidace na anodicky aktivovaném povrchu pro obě měřená prostředí o pH 2,0 a 11,0 při koncentraci látek $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ (viz tabulka 16) byly korelovány s Hammettovými substitučními konstantami, příslušné grafy jsou znázorněny pro jednotlivé elektrody 500 ppm až 8000 ppm na obr. 28-31. Testována je linearita závislosti mezi korelačním koeficientem a potenciálem elektrodové reakce.

Tabulka 15: Substituenty měřených fenolických látek s jejich indukčními a mezomerními efekty a Hammettovými konstantami [41].

R-	<i>Indukční efekt</i>	<i>Mezomerní efekt</i>	σ_m
-H			0
-CH ₃	+		-0.07
-NO ₂	-	-	0.71
-OCH ₃	-	+	0.11
-COOH		-	0.35
-(CH ₂) ₂ COOH	+		-0.03
-Cl	-	+	0,37
-CF ₃	-		0,41

Tabulka 16: Souhrnná tabulka naměřených potenciálů používaných při tvorbě Hammettovy korelace.

R-	σ_m	500 ppm		1000 ppm		2000 ppm		8000 ppm	
		pH = 2	pH = 11	pH = 2	pH = 11	pH = 2	pH = 11	pH = 2	pH = 11
		E_p (mV)	E_p (mV)	E_p (mV)	E_p (mV)	E_p (mV)	E_p (mV)	E_p (mV)	E_p (mV)
-H	0	1286	907	1212	868	1229	800	1235	626
-CH ₃	-0.07	1201	988	1113	749	1161	729	1184	660
-NO ₂	0.71	1528	994	1481	917	1422	921	1402	848
-OCH ₃	0.11	1152	969	1028	714	1080	842	1113	598
-COOH	0.35	1398	-	1331	-	1308	-	1124	-
-(CH ₂) ₂ COOH	-0.03	1252	-	1462	-	1191	-	1284	-
-Cl	0,37	1335	997	1339	723	1281	720	1250	689
-CF ₃	0,41	1531	929	1462	941	1428	848	1239	830

Z obrázků Hammettových korelací 28-31A pro prostředí o pH 2 si lze povšimnout výrazně nižších potenciálu oxidace methoxy skupiny, než která odpovídá její hodnotě σ . To je zřejmě způsobeno odlišným mechanismem elektrochemické oxidace [37] (také viz kapitola 1.3) Pokud je methoxy skupina z korelace vyřazena, dochází ke zlepšení korelačních koeficientů. Při měření elektrody 500 ppm došlo ke zlepšení korelačního koeficientu z hodnoty 0,6773 na hodnotu 0,7560. Tento trend přetrvává až do měření elektrody 8000 ppm, kde je zejména z obrázku 31 A pozorovatelná odlehlost naměřeného potenciálu u karboxylové skupiny. Důvod není přesně známý, ale hodnota naměřeného potenciálu by měla být správně o něco vyšší, jak bylo avizováno v kapitole 3.3.

Z obrázků 28-31 pro hodnoty pH 11, je patrné, že naměřené hodnoty neodpovídají teorii na rozdíl od hodnot naměřených v kyselém prostředí. Toto je s největší pravděpodobností způsobeno velmi silnou interakcí mezi záporným nábojem O-BDD elektrody a disociovanými fenolickými látkami. Kyseliny 3-HBA a 3-HPPA neposkytují v této oblasti žádný signál, viz kapitola 3.3. Dalšími látkami, jejichž potenciály jsou výrazně odchýlené, je 3-trifluormethyl fenol a 3-chlorfenol.

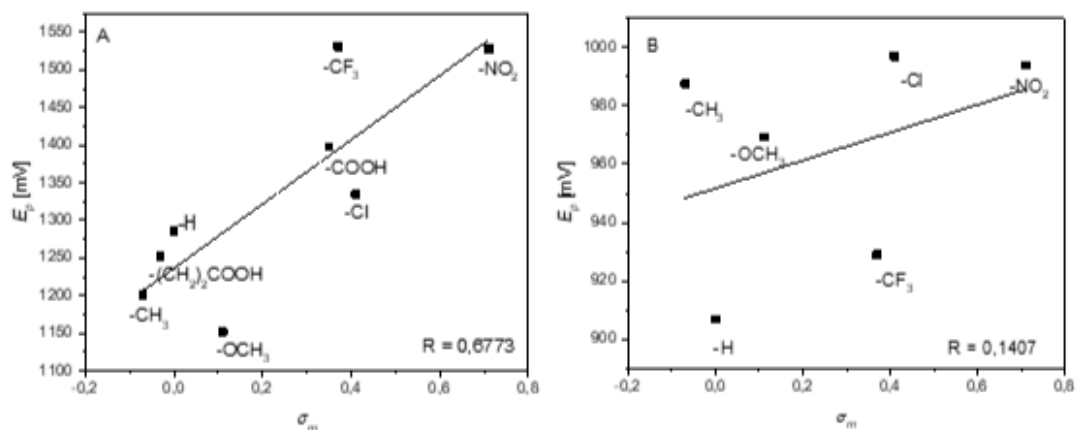
Při porovnání jiných prací [54, 56], kde byly na rozdíl od této práce zkoumány kromě O-BDD ještě p-BDD a H-BDD, bylo zjištěno, že výsledky získané na anodicky terminované elektrodě poskytují oproti jiné terminaci povrchu méně reprodukovatelné výsledky. Tento problém je nejvíce viditelný při použití pH 11, kde jsou fenolické látky ve své disociované formě záporně nabitě a anodicky oxidovaná elektroda má díky kyslíkovým skupinám částečně záporný charakter.

Tabulka 17: Hodnoty korelačních koeficientů u Hammettových konstant, při pH 2.

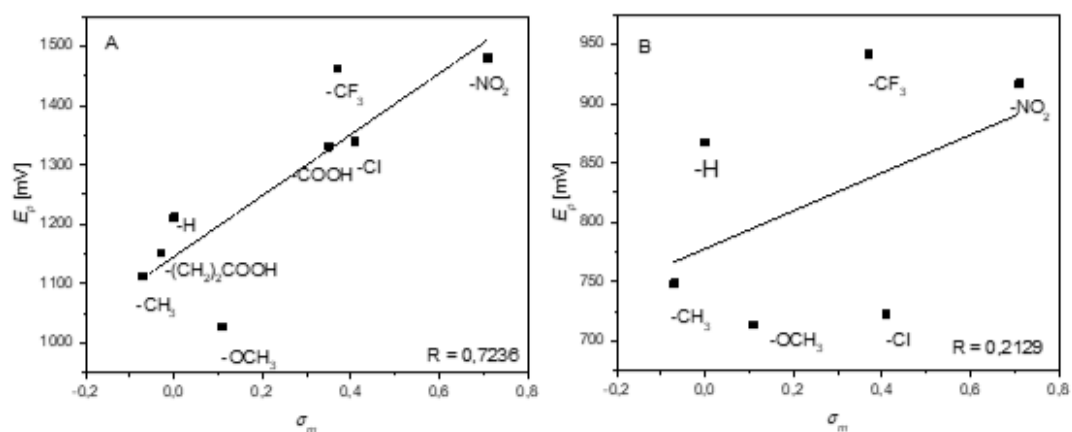
	Původní hodnota korelačního koeficientu	Hodnota korelačního koeficientu bez –OCH₃
500 ppm	0,6773	0,7560
1000 ppm	0,7236	0,8688

2000 ppm	0,6399	0,7750
8000 ppm	0,2420	0,2237, 0,5401*

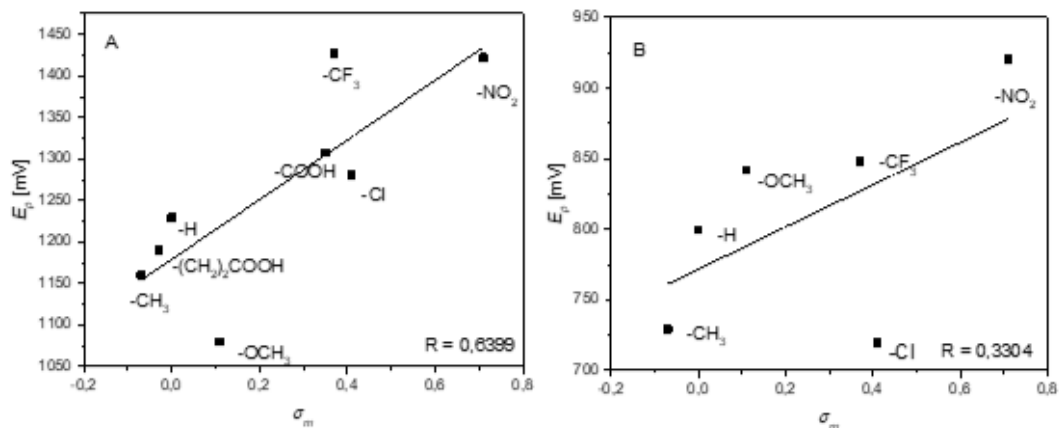
* Hodnota při vyloučení i karboxylové skupiny



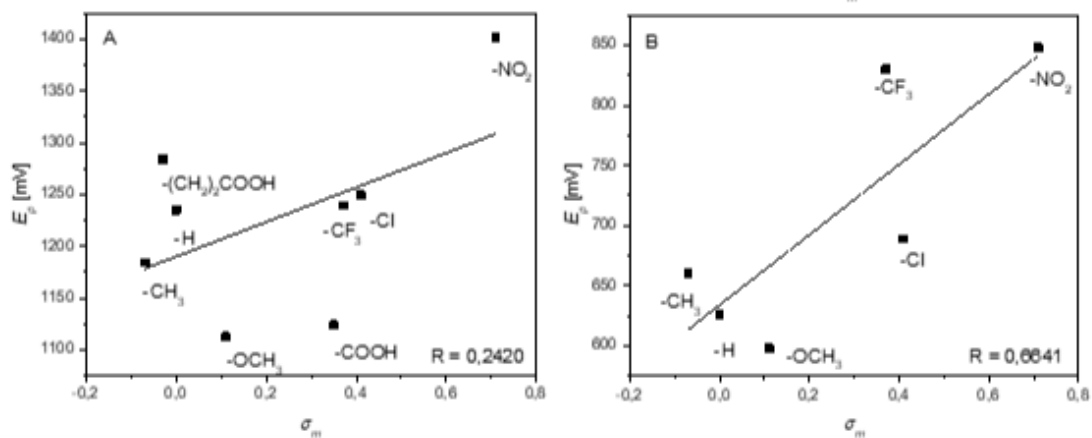
Obrázek 28: Hammettova korelace potenciálu oxidace fenolu a jeho derivátů pro elektrodu 500 ppm, (A) při pH = 2, (B) při pH = 11.



Obrázek 29: Hammettova korelace potenciálu oxidace fenolu a jeho derivátů pro elektrodu 1000 ppm, (A) při pH = 2, (B) při pH = 11.



Obrázek 30: Hammettova korelace potenciálu oxidace fenolu a jeho derivátů pro elektrodu 2000 ppm, (A) při pH = 2, (B) při pH = 11.



Obrázek 31: Hammettova korelace potenciálu oxidace fenolu a jeho derivátů pro elektrodu 8000 ppm, (A) při pH = 2, (B) při pH = 11.

4. Závěr

Tato diplomová práce byla věnována studiu elektrochemické oxidace *meta* derivátů fenolu s použitím různě dopovaných BDD elektrod na anodicky aktivovaném povrchu. Nejprve byly zkoumány redoxní markery jako hexakynoželeznan draselný, chlorid hexaaminoruthenitý, MV, TMPD a quinizarin. Ke studiu byla využita CV.

Následně byly proměřovány fenolické látky v prostředí pH 2 a 11 metodou DCV. Fenoly patří mezi aromatické látky pasivující při elektrochemické oxidaci povrch pevných elektrod. Bylo zjištěno, že při opakovaných voltametrických měřeních docházelo ke snižování odezvy, což souvisí s tvorbou polymerních pasivačních filmů na povrchu elektrody. Bylo tedy nutné elektrodu před každým skenem elektrochemicky očistit. Povrch elektrody byl aktivován v měřicí cele v roztoku $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ za nepřetržitého míchání vložením vysokého aktivačního potenciálu $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ po dobu $t = 20 \text{ min}$. Pro obnovu elektrodového povrchu elektroda aktivována obdobným způsobem po dobu 2-5 minut v závislosti na látce.

Na základě měření bylo experimentálně zjištěno, že při pH 11 dochází k elektrochemické oxidaci při nižších potenciálech než v prostředí pH 2. Při měření v zásaditém prostředí bylo zjištěno, že fenolické deriváty kyselin 3-HBA a 3-HPPA, které jsou při takto vysokém pH zcela disociovány, mají tak vysoký oxidační potenciál, že nebyly na anodicky upravené elektrodě pozorovány.

Všeobecně pozorovaným trendem je zhoršená opakovatelnost vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou pro méně dopované elektrody. Z toho lze usoudit, že při experimentálním měření je lepší používat více dopované elektrody, které poskytují opakovatelnější výsledky.

Nakonec byla vyhodnocena Hammettova korelace pro posouzení vlivu indukčních a mezomerních efektů na potenciál oxidace jednotlivých derivátů fenolu. Výsledky s vyšší korelací byly pozorovány v kyselém prostředí. V tomto prostředí byla také vyloučena methoxy skupina, jejíž hodnoty byly odlehle (Tab. 17), což lze vysvětlit jiným mechanismem elektrochemické oxidace. Hammettova korelace vytvořena v zásadité

oblasti poskytovala méně úspěšné výsledky. Jak již bylo řečeno, kyseliny 3-HBA a 3-HPPA nebyly při měření pozorovány, a proto nemohly být zahrnuty do korelace.

Charakterizaci BDD elektrod se věnuje celá řada studií, protože jsou díky svým vlastnostem vhodným elektrodovým materiálem. Výsledky této diplomové práce přispějí k objasnění vztahu mezi strukturou, jejich elektrochemickou oxidací a stavem povrchu BDD elektrod.

5. Literatura

- [1] J. Xu, M. C. Granger, Q. Chen, J. W. Strojek, T. E. Lister, G.M. Swain: Boron-doped diamond thin-film electrodes, *Analytical Chemistry news & features* 69, 591A-597A (1997).
- [2] R. L. McCreery: Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry, *Chemical Reviews* 108, 2646–2687 (2008).
- [3] R. Kalish: Doping of diamond, *Carbon* 37, 781–785 (1999).
- [4] V. Chakrapani: Electrochemical Transfer Doping: A Novel Phenomenon Seen in Diamond, Gallium Nitride, and Carbon Nanotubes, *ECS Trans* 66, 29–37 (2015).
- [5] U. Schwingenschlögl, A. Chroneos, C. Schuster, R. W. Grimes: Electronegativity and doping in semiconductors, *Journal of Applied Physics* 112, 046101 (2012).
- [6] L. G. Wang, A. Zunger: Phosphorus and sulphur doping of diamond, *Physical Review* 66, 161202 (2002).
- [7] H. Gu, X. Di Su, a K. P. Loh: Electrochemical Impedance Sensing of DNA Hybridization on Conducting Polymer Film-Modified Diamond, *Journal of Physical Chemistry B* 109, 13611-13618 (2005).
- [8] S. Baluchová, A. Taylor, V. Mortet, S. Sedláková, L. Klimša, J. Kopeček, O. Hák, K. Schwarzová-Pecková: Porous boron doped diamond for dopamine sensing: Effect of boron doping level on morphology and electrochemical performance, *Electrochimica Acta* 327, 135025 (2019).
- [9] Y. Yu, Y. Zhou, L. Wu, J. Zhi: Electrochemical Biosensor Based on Boron-Doped Diamond Electrodes with Modified Surfaces, *International Journal of Electrochemistry* 2012, 1–10 (2012).
- [10] M. Schwander, K. Partes: A review of diamond synthesis by CVD processes, *Diamond and Related Materials* 20, 287–1301 (2011).
- [11] T. Watanabe, T. K. Shimizu, Y. Tateyama, Y. Kim, M. Kawai, a Y. Einaga: Giant

- electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode, *Diamond and Related Materials* 19, 772–777 (2010).
- [12] J. H. T. Luong, K. B. Male, J. D. Glennon: Boron-doped diamond electrode: Synthesis, characterization, functionalization and analytical applications, *Analyst* 34, 1965–1979 (2009).
- [13] R. Haubner, B. Lux: Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art, *Diamond and Related Materials* 2, 1277–1294 (1993).
- [14] V. V. S. S. Srikanth, P. S. Kumar, V. B. Kumar: A Brief Review on the In Situ Synthesis of Boron-Doped Diamond Thin Films, *International Journal of Electrochemistry* 2012, 7 (2021).
- [15] C. W. Song, R. Jin, N. M. Hwang, K. H. Kim: Deposition Behavior of Boron-Doped Diamond with Varying Amount of Acetone by Hot Filament Chemical Vapor Deposition, *Electronic Material Letters* 15, 630–638 (2019).
- [16] P. W. May: Diamond thin films: a 21st-century material, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 358, 473-495 (2000).
- [17] E. Gheeraert, P. Gonon, A. Deneuve, L. Abello, G. Lucazeau: Effect of boron incorporation on the ,quality' of MPCVD diamond films, *Diamond and Related Materials* 2, 742–745 (1993).
- [18] S. Baluchová, A. Daňhel, H. Dejmková, V. Ostatná, M. Fojta, K. Schwarzová-Pecková: 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 (2019).
- [19] A. Fujishima, Y. Einaga, N. T. Rao, A. D. Tryk: *Diamond Electrochemistry*, Elsevier Science (2005).
- [20] M. Brycht, S. Baluchová, A. Taylor, V. Mortet, S. Sedláková, L. Klimša, J. Kopeček, K. Schwarzová-Pecková: Comparison of electrochemical performance

- of various boron-doped diamond electrodes: Dopamine sensing in biomimicking media used for cell cultivation, *Bioelectrochemistry* 137, 07646 (2021).
- [21] G. R. Salazar-Banda, L. S. Andrade, P. A. P. Nascente, P. S. Pizani, R. C. Rocha-Filho, L. A. Avaca: On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments, *Electrochimica Acta* 51, 4612–4619 (2006).
- [22] S. Kasahara, K. Natsui, T. Watanabe, Y. Yokota, Y. Kim, S. Lizuka, Y. Tateyama, Y. Einaba: Surface Hydrogenation of Boron-Doped Diamond Electrodes by Cathodic Reduction, *Analytical Chemistry* 89, 11341–11347 (2017).
- [23] R. Hoffman, A. Kriele, H. Obloh, J. Hees, M. Wolfer, W. Smirnov, N. Yang, C. E. Nebel: Electrochemical hydrogen termination of boron-doped diamond, *Applied Physics Letters* 97, 052103 (2010).
- [24] A. H. Henke, T. P. Saunders, J. A. Pedersen, R. J. Hamers: Enhancing Electrochemical Efficiency of Hydroxyl Radical Formation on Diamond Electrodes by Functionalization with Hydrophobic Monolayers, *American Chemical Society* 35, 1-11 (2018).
- [25] I. Duo, C. Levy-Clement, A. Fujishima, C. Comninellis: Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment, *Journal of Applied Electrochemistry* 34, 935-943 (2004).
- [26] T. A. Enache, A.-M. Chiorcea-Paquim, O. Fatibello-Filho, A. M. Oliveira-Brett: Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode", *Electrochemistry Communications* 11, 1342–1345 (2009).
- [27] P. A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, C. Comninellis: Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 33, 151–154 (2003).
- [28] G. V Buxton, C. L. Greenstock, W. Phillips Helman, A. B. Ross, W. P. Helman: Critical Review of Aqueous Solution Reaction Rate Constants for Hydrogen

Atoms, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17, 663 (1988).

- [29] J. Ryl, A. Zielinski, M. Ficek, A. Franczak, R. Bogdanowicz, K. Darowicki: Heterogeneous oxidation of highly boron-doped diamond electrodes and its influence on the surface distribution of electrochemical activity, *Electrochimica Acta* 297, 1018–1027 (2019).
- [30] J. Zavazalova, K. Prochazkova, K. Schwarzova-Peckova: Boron-doped Diamond Electrodes for Voltammetric Determination of Benzophenone-3, *Analytical Letters* 49, 80–91 (2016).
- [31] J. V Macpherson: A Practical Guide to Using Boron Doped Diamond in Electrochemical Research, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 2935-2949 (2015).
- [32] L. A. Hutton, J. G. Iacobini, E. Bitziou, R. B. Channon, M. E. Newton, J. V Macpherson: Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes, *Analytical Chemistry* 85, 7230–7240 (2013).
- [33] M. H. S. McLaughlin, E. Corcoran, A. C. Pakpour-Tabrizi, D. C. de Faria, R. B. Jackman: Influence of temperature on the electrochemical window of boron doped diamond: a comparison of commercially available electrodes, *Scientific Reports* 10, 1–9 (2020).
- [34] J. McMurry, *Organic Chemistry* 8th edition, Brooks/Cole, a Cengage Learning Company (2012).
- [35] T. A. Enache, A. M. Oliveira-Brett: Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 655, 9–16 (2011).
- [36] M. Ferreira, H. Varela, R. M. Torresi, G. Tremiliosi-Filho: Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds, *Electrochimica Acta* 52, 434–442 (2006).

- [37] M. C. Blanco-López, M. J. Lobo-Castañón, A. J. Miranda Ordieres, P. Tuñón-Blanco: Electrochemical behavior of catecholamines and related compounds at in situ surfactant modified carbon paste electrodes, *Electroanalysis* 19, 207-213 (2007).
- [38] PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, [cit. 2021-3-29].
- [39] 3-Methoxyphenol, <https://www.chemicalbook.com/>, [cit. 2021-4.15].
- [40] D. C. Ferreira, L.P. Rodrigues, J. M. Madurro, A. G. Madurro, R. T. S. Oliviera: Graphite Electrodes Modified with poly(3-hydroxybenzoic acid) for Oligonucleotides Sensors, *Journal of Electrochemical Science* 9, 6246-6257 (2014).
- [41] P. Zuman: *Vplyvy substituentov v organickej polarografii*. ALFA, Bratislava (1970).
- [42] J. A. Peres, J. R. Domínguez, J. Beltran-Heredia: Reaction of phenolic acids with Fenton-generated hydroxyl radicals: Hammett correlation, *Desalination* 252, 167–171 (2010).
- [43] J. Shorter: The prehistory of the Hammett equation, *Chemické Listy* 94, (2000).
- [44] M. Wehrhold, T. J. Neubert, A. Yaday, M. Vondráček, R. M. Iost, J. Honolka, K. Balasubramin: PH sensitivity of interfacial electron transfer at a supported graphene monolayer, *Nanoscale* 11, 14742–14756 (2019).
- [45] K. A. Y. Kaw, S. Palisoc, M. T. Natividad: A morphological and cyclic voltammetric investigation of spin-coated hexaammineruthenium (III)-incorporated Nafion[®] thin films, *Philippine Science Letters* 7, 171-178 (2014).
- [46] J. Ding, C. Zheng, L. Wang, C. Lu, B. Zhang, Y. Chen, M. Li, G. Zhai, X. Zhuang: Viologen-inspired functional materials: Synthetic strategies and applications, *Journal of Material Chemistry A*, 7, 23337–23360 (2019).
- [47] S. Iqbal, S. Perveen, S. Mohiuddin: Antioxidant studies of citric acid and citrus

- fruits towards paraquat by cyclic voltammetry: An antidote of paraquat poisoning, *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences* 33, 263-267 (2020).
- [48] T. Paramalingam, A. R. M. Yusoff, M. S. Qureshi, Z. A. Shah, P. Sathishkumar, Z. Yusop, M. Khalid, F. M. Khokhar: Determination of Paraquat Dichloride from Water Samples Using Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry, *Russian Journal of Electrochemistry* 54, 1155–1163 (2018).
- [49] I. Shpilevaya, J. S. Foord: Electrochemistry of methyl viologen and anthraquinonedisulfonate at diamond and diamond powder electrodes: The influence of surface chemistry, *Electroanalysis* 26, 2088–2099 (2014).
- [50] B. C. Lourencao, T. A. Silva, H. Zanin, P. W. May, E. J. Corat, O. Fatibello-Filho: Promising electrochemical performance of high-surface-area boron-doped diamond/carbon nanotube electroanalytical sensors, *Journal of Solid State Electrochemistry* 20, 2403-2409 (2016).
- [51] M. T. Ghafari, F. Varmaghani, B. Karimi, V. Khakyzadeh: Robust non-covalent and covalent anchored N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine derivative on electrode surface via spontaneous physical immobilization and in situ generated aryldiazonium ion electro-grafting: implication for on-surface chemistry and electro-catalytic determinations, *Analyst* 145, 596-606 (2020).
- [52] B. Dadpou, D. Nematollahi, M. Sharafi-Kolkeshvandi: Solvent effect on the electrochemical oxidation of N,N,N',N'-tetramethyl-1,4-phenylenediamine. New insights into the correlation of electron transfer kinetics with dynamic solvent effects, *Journal of Molecular Liquids* 253, 127–135 (2018).
- [53] I. B. Dimov, C. Batchelor-Mcauley, L. Aldous, R. G. Compton: The adsorption of quinizarin on boron-doped diamond, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 2375–2380 (2012).
- [54] M. Nedvěd: Vliv terminace povrchu borem dopované diamantové elektrody na elektrochemické chování fenolu a jeho derivátů. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, katedra analytické chemie. Vedoucí práce doc.

RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D, Praha 2020.

- [55] K. Schwarzová-Pecková, J. Vosáhlová, J. Barek, I. Šloufová, E. Pavlová, V. Petrák, J. Závazalová: Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta* 243, 170–182 (2017).
- [56] L. Hnízdilová: Vliv úpravy povrchu borem dopovaných diamantových elektrod na elektrochemickou oxidaci fenolu a jeho derivátů, Diplomová práce, Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, katedra analytické chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D, Praha 2021.