

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra analytické chemie

Doktorský studijní program: analytická chemie

Autoreferát disertační práce



**STŘÍBRNÉ AMALGAMOVÉ ELEKTRODY
V ELEKTROANALÝZE VYBRANÝCH
AGROCHEMIKÁLIÍ**

Mgr. Aleš Daňhel

Školitel: Prof. RNDr. Jiří Barek, CSc.

Školitel-konzultant: Ing. Bogdan Yosypchuk, Ph.D.

Praha 2012

PODĚKOVÁNÍ

Tato disertační práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekty LC 06035, MSM 0021620857 a RP 14/63), Grantové agentury Univerzity Karlovy v Praze (projekt 89710/2011/B-Ch/PrF) a projektu SVV 2011-263204. Dále bylo využito finančních příspěvků ze zdrojů: Croucher Foundation, Hong Kong S.A.R.; Fondu mobility Univerzity Karlovy; Brazilian National Research Council a Nadace Nadání Josefa, Marie a Zdeňky Hlávkových.

ABSTRAKT	4
1. Úvod.....	5
2. Cíle disertační práce.....	7
3. Elektrody využívající stříbrný amalgam	9
3.1 Voltametrické senzory	9
3.2 Amperometrické cely	11
4. Stanovení vybraných agrochemikálií	12
4.1 Voltametrické stanovení 4-nitrofenolu pomocí stříbrné pevné amalgamové pastové elektrody	12
4.2 Voltametrické stanovení 4-nitrofenolu pomocí krystalové stříbrné amalgamové elektrody	13
4.3 Voltametrické stanovení derivatizovaného Glyfosatu v kontaminovaných půdách	14
4.4 Amperometrické stanovení směsi nitrofenolů pomocí HPLC-ED	15
5. Závěr.....	16
6. Literatura.....	18
7. Životopis.....	20
8. Seznam publikací, orálních a posterových prezentací.....	23

ABSTRAKT

Tato disertační práce se zabývá vývojem a testováním nových netoxických elektrodoých materiálů, detekčních uspořádání a analytických metod následně využitých pro stanovení vybraných agrochemikálií.

Byly vyvinuty nové druhy pracovních elektrod, jedna využívající stříbrnou pevou amalgamovou pastu s organickou pastovací kapalinou (AgSA-PE), a druhá krystal stříbrného amalgamu (CAgAE). Bylo studováno jejich elektrochemické chování ve vodném prostředí a následně byly použity pro voltametrické stanovení rozšířeného a toxického polutantu životního prostředí, 4-nitrofenolu (4-NP). Tento analyt byl stanoven pomocí diferenční pulsní voltametrie na AgSA-PE s limitem detekce (L_D) $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ a pomocí CAgAE s L_D $0.4 \mu\text{mol l}^{-1}$. V obou případech bylo měřeno v 0.2 mol l^{-1} acetátovém pufru pH 4.8. Pokusy o snížení L_D využitím adsorpční rozpouštěcí voltametrie nebyly ani v jednom případě úspěšné. Krystalický stříbrný amalgam byl rovněž úspěšně použit pro konstrukci mikrocylindrické průtokové cely pro amperometrické stanovení směsi nitrofenolů pomocí HPLC s elektrochemickou detekcí (HPLC-ED). Obě vyvinuté elektrody, AgSA-PE i CAgAE, mohou být použity jako vhodné alternativy k toxickým rtuťovým elektrodám a CAgAE se nabízí jako slibný materiál pracovních elektrod v průtokových systémech.

Dále byla vyvinuta metoda přípravy a voltmetrického stanovení totálního herbicidu Glyfosatu (GP) ve vzorcích kontaminovaných půd. V tomto případě však nemohla být využita stříbrná pevná amalgamová elektroda, jejíž užší potenciálové okno znemožňovalo její využití, a musela být nahrazena visící rtuťovou kapkovou elektrodou. Tento fakt poukazuje na stálou užitečnost a nenahraditelnost rtuťových elektrod v některých specifických případech. Před vlastním stanovením vzorku GP byla provedena extrakce GP z půdního vzorku, jeho čištění, zakoncentrování a následná derivatizace na N-nitrosoglyfosat (NO-GP). Získaný NO-GP byl následně stanoven pomocí DPV s L_D kolem $1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ve všech třech půdních vzorcích s rozdílnými obsahy organické hmoty. Z výsledků je zřejmé, že vyšší obsah organické hmoty v půdě zvyšuje výtěžek extrakce GP z ní, což je pravděpodobně způsobeno snadnějším uvolněním asociátu GP s organickou půdní hmotou, než když je adsorbován na její anorganické části.

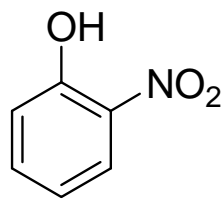
Na závěr byla ověřena možnost využití stříbrného pevného amalgamu pro přípravu amperometrických detektorů. Tenkovrstvé a wall jet uspořádání využívající leštěný stříbrný pevný amalgam bylo použito pro detekci vybraných derivátů nitrofenolu pomocí HPLC-ED. Obě detekční uspořádání byla úspěšně využita pro stanovení daných nitrofenolů (obsažených v komerčně dostupných růstových stimulátorech) s L_D od 5 do $10 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ poskytovanými tenkovrstvým detektorem a od 10 do $25 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ pomocí wall jet uspořádání, oba ve spojení s HPLC.

1. Úvod

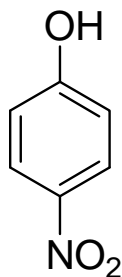
Zvyšující se poptávka a požadovaná vyšší dostupnost potravin klade vyšší nároky na jejich produkci a tudíž i na produkci základních plodin. Jednou z možností, jak jednoduše a rychle zvýšit produkci základních plodin jako je kukuřice, rýže, soja a pšenice, je používání nejrůznějších agrochemikálií. Ty se dělí na hnojiva a pesticidy, které zahrnují insekticidy, fungicidy, herbicidy atd. Avšak zvyšování produkce plodin používáním stále většího množství agrochemikálií způsobuje značné znečištění životního prostředí, snižuje kvalitu produkovaných potravin a dostupné pitné vody. Proto je nezbytně nutná jejich kontrola kvality a k těmto účelům jsou zapotřebí dostatečně citlivé a selektivní analytické metody, které se neobejdou bez patřičné instrumentace.

Za účelem citlivého stanovení nejrůznějších biologicky aktivních látek a jejich residuí v nejrůznějších matricích životního prostředí se v dnešní době nejčastěji používají moderní separační metody ve spojení s velmi citlivými spektrometrickými detektory. Jejich pořizovací a provozní náklady jsou však často velmi vysoké a tak vzrůstá i cena jednotlivých analýz. Avšak díky vývoji nových elektrodoových materiálů, novým možnostem jejich mechanické či chemické modifikace a dále výhodám snadné miniaturizace a jejich mobility se znovu stávají elektrochemické metody mnohem atraktivnějšími pro účely sledování velkého množství analytů. Svého širokého uplatnění při analýze složek životního prostředí, v medicíně, farmacii i v toxikologických studiích dosahují elektrochemické metody díky stále se zvyšující citlivosti a selektivitě jednotlivých analýz, jejich rychlosti a cenové dostupnosti.

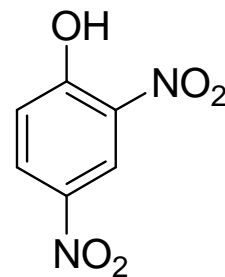
Na základě výše zmíněných faktů se tato disertační práce zabývá vývojem a testováním nových elektrodoových materiálů, možnostem jejich využití a dále vývojem citlivých analytických metod stanovení vybraných agrochemikálií. Mezi ně patří v této práci stanovované deriváty nitrofenolu, často používané jako rostlinné růstové stimulanty, a Glyphosat, který je základní složkou světově rozšířených totálních herbicidů (Obr. 1). Deriváty nitrofenolu jsou dále používány jako meziprodukty při výrobě výbušnin, pesticidů, pigmentů, plastů, barviv, léčiv a jsou hlavní složkou kontaminantů průmyslových odpadních vod ze zpracování uhlí a petrochemického průmyslu [1-3]. Tyto nitrofenoly nejsou lehce odbouratelné a jsou poměrně stabilní, proto dochází ke kontaminaci povrchových vod, půd i ovzduší [4]. Tyto látky je možno detekovat i v dešťové vodě, sněhu a malá množství rovněž v ovoci a zelenině [5,6]. Z toxikologického hlediska jsou nitrofenoly toxické s mírným kumulativním efektem a způsobují blokaci oxidativní fosforylace v buňkách.



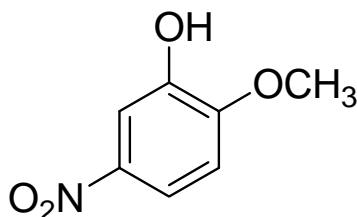
2-nitrofenol (2-NP)



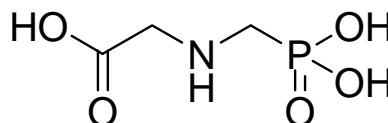
4-nitrofenol (4-NP)



2,4-dinitrofenol (2,4-DNP)



5-nitroguajakol (5-NG)



Glyfosat (GP, (N-fosfonomethyl)glycin)

Obr. 1 *Strukturní vzorce stanovovaných látek.*

Studované nitrofenoly mohou být příčinou tvorby methemoglobinu, poškození ledvin a jater, anemie a podráždění očí a pokožky [7]. Všechny zmíněné analyty, mimo 5-nitroguajakolu, jsou uvedeny na seznamu významných polutantů vydaným americkou agenturou pro ochranu životního prostředí (US EPA) [8,9]. Jejich karcinogenita ani genotoxicita však nebyla prozatím prokázána. 2-nitrofenol a 4-methyl-2-nitrofenol jsou však také důležitou součástí feromonů majících význam pro buněčnou signalizaci savců a jsou přítomny jako metabolity v bacheru přežvýkavců [10]. Glyphosat je inhibítorem enzymu nezbytného k tvorbě aminokyselin potřebných pro rostliny, ne však pro živočichy. Tím se zdá být velice bezpečný, avšak může zasáhnout např. potravinový řetězec vodních živočichů snížením množství fytoplanktonu a nabeurát tak rovnováhu celého ekosystému [11,12]. Velký vliv na účinky Glyphosatu mají doprovodné látky komerčních přípravků jako jsou surfaktanty a pak vyšší toxicita jeho metabolitu, kyseliny aminomethylfosfoniové (AMPA) [13].

2. Cíle disertační práce

Tato disertační práce je předkládána jako příspěvek k neustálému úsilí na poli moderních elektroanalytických metod. Byla vypracována v souladu s dlouhodobým výzkumným záměrem UNESCO Laboratoře elektrochemie životního prostředí, která se podílí na vývoji vysoce citlivých a selektivních analytických metod a senzorů využitelných ke stanovení biologicky aktivních organických látek, důležitých z hlediska ochrany životního prostředí, medicíny, farmacie nebo toxikologie.

Předkládaná disertační práce je založena na následujících vědeckých publikacích [14-18]:

- [14]** Danhel, A.; Yosypchuk, B.; Vyskocil, V.; Zima, J.; Barek, J. A novel paste electrode based on a silver solid amalgam and an organic pasting liquid. *J. Electroanal. Chem.*, **2011**, 656(1-2), 218-222.
- [15]** Danhel, A.; Mansfeldova, V.; Janda, P.; Vyskocil, V.; Barek, J. Crystalline silver amalgam - a novel electrode material. *Analyst*, **2011**, 136(18), 3656-3662.
- [16]** Danhel, A.; Moreira, J. C.; Jacob, S.; Barek, J. Influence of the soil organic matter content on voltammetric determination of derivatised Glyphosate in herbicide contaminated soils. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2011**, 76(10), 1263-1275.
- [17]** Danhel, A.; Shiu, K. K.; Yosypchuk, B.; Barek, J.; Peckova, K.; Vyskocil, V. The use of silver solid amalgam working electrode for determination of nitrophenols by HPLC with electrochemical detection. *Electroanalysis*, **2009**, 21(3-5), 303-308.
- [18]** Danhel, A.; Barek, J. Solid amalgam electrodes in organic electrochemistry. *Curr. Org. Chem.*, **2011**, 15, 2957-2969.

K odlišení těchto citací od ostatních jsou jejich čísla uváděna v hranatých závorkách, psána tučně a podtržena.

Na základě již zmíněných důvodů v Kapitole 1, se tato Disertační práce zabývá vývojem a testováním nových elektrodových materiálů a detekčních uspořádání, které byly dále využity ve voltametrických a amperometrických metodách stanovení vybraných agrochemikálií, jmenovitě 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP, 5-NG a GP.

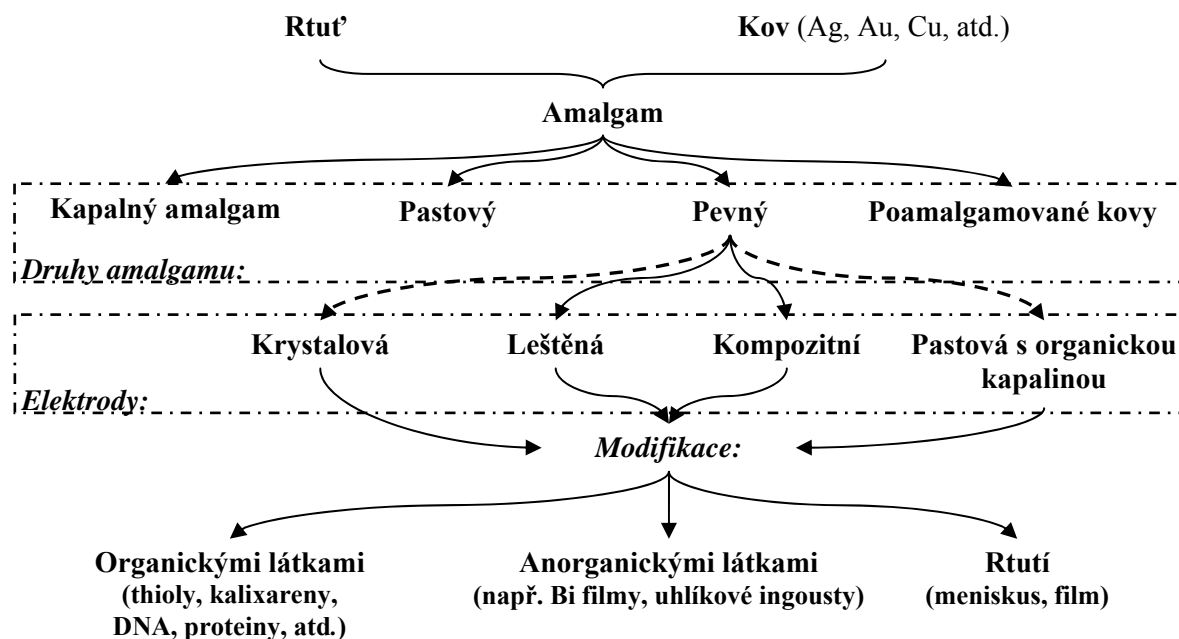
Hlavní části této Disertační práce:

- Vývoj a testování nového pastového elektrodového materiálu připraveného z jemného prášku stříbrného amalgamu smíchaného s vhodnou pastovací kapalinou a jeho využití při voltametrickém stanovení 4-NP.
- Vývoj a testování nových typů pracovních elektrod využívajících krystal stříbrného amalgamu jako elektrodový materiál a jejich uplatnění při voltametrickém stanovení 4-NP a při konstrukci amperometrické průtokové cely určené pro průtokové systémy.
- Adaptace a optimalizace metody přípravy půdních vzorků s různými obsahy organické půdní hmoty a sledování jejich vlivu na následné voltametrické stanovení GP.
- Uplatnění tenkovrstvého amperometrického detektoru využívajícího leštěnou stříbrnou pevnou amalgamovou elektrodu ke stanovení směsi nitrofenolů (2-NP, 4-NP, 2,4-DNP a 5-NG) pomocí HPLC-ED a jeho porovnání s wall jet uspořádáním.

3. Elektrody využívající stříbrný amalgam

3.1 Voltametrické senzory

Amalgamové elektrody mohou využívat kapalný, pastový nebo pevný amalgam v závislosti na jeho složení (poměru stříbra a rtuti). Tato variabilita složení amalgamu poskytuje široké možnosti při konstrukci a uplatnění připravených pracovních elektrod [18]. Možné druhy amalgamových elektrod a jejich možné modifikace jsou zobrazeny ve schématu:



Stříbrný amalgam obsahující méně než 10 % Ag (w/w) je kapalný, 10 – 12 % Ag pastový a při 15 % Ag a víc se stává rychle pevným. Zvyšující se obsah rtuti způsobuje, že se elektrochemické chování amalgamových elektrod blíží visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE). Poamalgamované kovy představují přechod mezi povrchem pevné kovové elektrody a kapalnou rtutí nasycenou příslušným kovem. Kvůli rychlé degradaci použitého kovu, však mají tyto elektrody krátkou dobu použití. Nejvhodnějším amalgamem pro přípravu netoxických stříbrných pevných amalgamových elektrod (AgSAE) je amalgam s obsahem stříbra mezi 30 – 40 %. Tyto amalgamové elektrody poskytují nejvyšší mechanickou a dlouhodobou stabilitu, široké potenciálové okno srovnatelné s HMDE a nízký elektrický odpor. AgSAE může mít několik modifikací. Její elektrodový povrch může být leštěný (p-AgSAE) [19] nebo modifikovaný jak rtuťovým filmem (MF-AgSAE) [20], tak rtuťovým meniskem (m-AgSAE) [21]. Všechny tyto elektrody poskytují široké potenciálové okno, avšak p-AgSAE snáze podléhá její pasivaci v porovnání s MF- a nebo m-AgSAE, jejichž

chování se více blíží HMDE. Nevýhodou MF- je však časově náročnější příprava rtuťového filmu a jeho rychlá degradace v porovnání s m-AgSAE. Mechanická stabilita m- a p-AgSAE však nabízí jejich jednoduchou modifikaci. Ty mohou být chemicky modifikovány organickými látkami (DNA [22], proteiny, oligonukleotidy [23], thioly [24], adt.) a nebo filmy skládající se z vhodného polymeru a elektrodového materiálu, např. mikrokrystalický přírodní grafit nebo uhlíkové nanotrubičky. Takto uhlíkovými inkousty modifikované AgSAE poskytují potenciálové okno v anodické oblasti potenciálů až do +1400 mV a díky jejich jednoduché a rychlé přípravě mohou být využity jako dispozabilní elektrody [25]. Jako dispozabilní elektroda může být také použita elektroda využívající pastový stříbrný amalgam (AgA-PE, s obsahem stříbra 10 – 12 %) umístěným např. v 2 μ l plastových pipetovacích špičkách [26]. Díky jednoduché manipulovatelnosti s p- a m-AgSAE, se tyto pracovní elektrody staly velice populární v anorganické i organické elektroanalýze [21,22] a slibným senzorem v proteomice [27,28]. Nicméně jejich použití nemusí být v některých případech možné. Zde se může HMDE stát užitečnou a nebo dokonce nenahraditelnou pracovní elektrodou **[16]**.

Jemný prášek stříbrného amalgamu může být použit jak ve směsi s vhodnou pryskyřicí pro přípravu netoxické stříbrné pevné amalgamové kompozitní elektrody (AgSA-CE) [29], tak použitím vhodné pastovací kapaliny k přípravě stříbrné pevné amalgamové pastové elektrody (AgSA-PE) **[14]**. AgSA-PE byla navržena jako alternativa k uhlíkové pastové elektrodě s jednoduše obnovitelným elektrodovým povrchem, kterou by bylo možno použít pro měření v katodické oblasti potenciálů srovnatelných s AgSAE. Tato elektroda částečně řeší pasivaci elektrodového povrchu pevných elektrod díky snadno otíratelnému povrchu amalgamové pasty. AgSA-PE využívající pastu z jemného prášku stříbrného amalgamu 60:40 ($w_{\text{Hg}}/w_{\text{Ag}}$) a parafinového oleje 20:1 (w/w) byla nalezena jako nejvhodnější pro voltametrická měření ve vodném prostředí **[14]**, přičemž byla úspěšně použita rovněž v prostředí vodně-methanolickém [30].

Nově vyvinuté kvasi-cylindrické elektrody [31] využívající krystal stříbrného amalgamu (CAgAE) představují novou alternativu k HMDE poskytující srovnatelné potenciálové okno, nízký proud pozadí a vliv pasivace a vysoký poměr signálů k šumu. Výhodné mechanické a elektrochemické chování tohoto elektrodového

materiálu činí tyto senzory a amperometrické detektory velice slibnými v moderní elektroanalýze [15,32].

Mezi hlavní výhody amalgamových elektrod patří jejich široké využitelné potenciálové okno, rychlá předúprava, jednoduchá regenerace, dlouhotrvající elektrochemická aktivita bez významných změn v citlivosti elektrod, jejich mechanická stabilita poskytující možnost využití v průtokových systémech (HPLC, FIA, CZE) a neméně důležitá nízká toxicita umožňující jejich použití v mobilních laboratořích a k přímým analýzám zkoumaných analytů v životním prostředí [22]. Stříbrné pevné amalgamové elektrody našly své uplatnění rovněž pro citlivou detekci v nově vznikající oblasti výzkumu elektrochemie biomakromolekul.

3.2 Amperometrické cely

Průtokové systémy, jako jsou HPLC, FIA a CZE spojené s amperometrickou detekcí představují vhodnou instrumentaci k selektivní, citlivé a efektivní analýze elektrochemicky aktivních látek. Stříbrný amalgam může být díky své přizpůsobivosti použit pro konstrukci nejrůznějších amperometrických cel. Ve spojení FIA-ED již byla použita tužková p-AgSAE ve wall jet uspořádání, skládajícího se z přepadové nádoby a běžné referenční a pomocné elektrody [33]. Nová p-AgSAE umístěná v teflonovém bloku byla připravena podle pracovní elektrody používané komerčně dostupným tenkovrstvým detektorem [17]. Výhodami tohoto kompaktního uspořádání jsou ve srovnání s wall jet uspořádáním vyšší stabilita signálu a poměru signálu k šumu, což vede k dosažení nižších mezí detekce. Platinový mikrocyklindrický [34] a platinový tubulární amperometrický detektor [35] byly použity pro detekci amino- a hydroxylnaftalenů pomocí HPLC-ED v anodickém módu. Tyto detektory se staly inspirací pro konstrukci mikrocyklindrického detektoru využívajícího krystal stříbrného amalgamu jako pracovní elektrodou na místo platinového drátku [32] a přípravu tabulárního detektoru využívajícího stříbrný tuhý amalgam [36].

Tyto nenákladné a jednoduché amperometrické detektory diskutované výše mohou být použity při stanovení širokého množství látek s dostatečnou citlivostí a selektivitou. Podle našeho názoru je velkou výhodou jejich jednoduchá miniaturizovatelnost, která může být v budoucnu využita pro konstrukci amperometrických detektorů v moderních metodách elektroanalýzy, např. v laboratoři na čipu.

4. Stanovení vybraných agrochemikálií

4.1 Voltametrické stanovení 4-nitrofenolu pomocí stříbrné pevné amalgamové pastové elektrody

Pro přípravu stříbrné pevné amalgamové pasty byl použit jemný prášek stříbrného amalgamu o složení 60:40 ($w_{\text{Hg}}/w_{\text{Ag}}$) a vybrané pastovací kapaliny, které se běžně používají na přípravu uhlíkových pastových elektrod (CPE): (i) silikonový olej, (ii) tricresyl fosfát (TCP), (iii) minerální olej a (iv) parafinový olej. Nejprve byl optimalizován obsah pastovací kapaliny ve stříbrné amalgamové pastě na základě mechanických vlastností a jejich chování během voltametrických měření ve vodném prostředí, během kterých byl 4-NP použit jako modelový analyt. Ten je častým polutantem životního prostředí. Vhodně připravená pasta nesmí být ani příliš tekutá, ani příliš suchá. Pasty s vhodným složením byly použity pro přípravu pracovních elektrod a pomocí DCV byla sledována jejich potenciálová okna v celém rozsahu pH. Jako nejvhodnější ze zkoumaných past byla vybrána amalgamová pasta obsahující jemný amalgamový prášek a parafinový olej 20:1 (w/w). Tato pasta poskytuje nejširší potenciálová okna, nejnižší proud pozadí a nejvyšší proudovou odezvu na přítomnost zkoumaného analytu, 4-NP. Zvolený parafinový olej byl dále smíchán s jemnými prášky stříbrného amalgamu o složení 50:50 a 70:30 ($w_{\text{Hg}}/w_{\text{Ag}}$) za účelem rozšíření potenciálového okna či zvýšení proudové odezvy, avšak žádné výrazné zlepšení testované prášky nepřinesly.

U takto optimalizované stříbrné pevné amalgamové pastové elektrody (AgSA-PE) byla dále sledována opakovatelnost měření. Touto elektrodou lze dosáhnout opakovatelnosti měření na jednom elektrodovém povrchu, bez otírání pasty, s relativní směrodatnou odchylkou (RSD) do 5 % ($n = 17$) a 20 % pro pětkrát otřenou pastu při sedmi opakovaných měřeních po každém otření. V obou případech nebyla použita žádná předpříprava elektrody a bylo měřeno v 0,2 mol l⁻¹ acetátovém pufru pH 4,8 s 1×10⁻⁴ mol l⁻¹ 4-NP. Tato relativně vysoká hodnota RSD opakovatelnosti měření s otíráním amalgamové pasty byla způsobena širokou distribucí velikosti částic prášku stříbrného amalgamu. Ten byl připraven rozetřením pevného amalgamu, který nemohl být dostatečně proset k získání jednotnější velikosti částic, v achátové třecí misce,. Nakonec byl tedy stříbrný amalgam 60:40 ($w_{\text{Hg}}/w_{\text{Ag}}$) smíchán s parafinovým olejem v poměru 20:1 (w/w) vybrán pro voltametrické měření jednoduše redukovatelného 4-NP. Studovaný 4-NP mohl být takto stanoven s L_D kolem 1 μmol l⁻¹ pomocí DPV na AgSA-PE v 0,2 mol l⁻¹ acetátovém pufru pH 4,8 **[14]**.

4.2 Voltametrické stanovení 4-nitrofenolu pomocí krystalové stříbrné amalgamové elektrody

Jednotlivé krystaly stříbrného amalgamu byly použity pro přípravu quasi-cylindrických pracovních elektrod a připravené elektrody využity pro voltametrická měření ve vsádkovém uspořádání. Pomocí DCV byla proměřena využitelná potenciálová okna připravených krystalových stříbrných amalgamových elektrod (CAgAE). Ta byla sledována ve vybraných vodných pufrch v celém rozsahu pH. Dosažené hodnoty přepětí vodíku na CAgAE jsou srovnatelné s hodnotami obdrženy pomocí HMDE, avšak o 100 mV pozitivnější. Nízké proudové pozadí a šum CAgAE jsou zřejmě způsobeny nanokrystalickým charakterem elektrodového povrchu, který byl sledován pomocí mikroskopie atomárních sil v pokleповém módu (AFM-TM). Tato studie prokázala rovnoměrné pokrytí povrchu krystalu nanočásticemi o velikosti 1 až 5 nm, které pokrývají i případné nerovnosti krystalu s výškou do 20 nm.

Nanokrystalická morfologie CAgAE zřejmě způsobuje i její nízkou tendenci být pasivována a není v tomto případě nutno používat žádný způsob její předúpravy. Díky tomu je hodnota opakovatelnosti do 1,5 % pro 15 opakovaných měření DPV signálu 4-NP ($1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ acetátovém pufru pH 4,8. Bohužel se kvůli tomuto efektu nedá pro dosažení nižších hodnot L_D použít metoda AdSV. Nicméně bylo možno stanovit 4-NP pomocí DPV na CAgAE v $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ acetátovém pufru pH 4,8 s L_D kolem $4 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. Přestože jsou krystaly stříbrného amalgamu křehké, jsou natolik mechanicky a chemicky stabilní, že mohou být využity pro konstrukci amperometrických detektorů pro průtokové systémy (HPLC-ED, FIA-ED, CZE-ED) [15]. Mikrocyindrický průtokový detektor s krystalem stříbrného amalgamu byl úspěšně použit pro stanovení směsi dinitronaftalenů pomocí HPLC-ED [32].

4.3 Voltametrické stanovení derivatizovaného Glyfosatu v kontaminovaných půdách

Neselektivní herbicid Glyfosat (GP) je jedním z nejpoužívanějších totálních herbicidů na světě se zřejmými negativními účinky na životní prostředí. Aby mohl být GP, (N-fosfonomethyl)glycin, voltametricky stanoven v katodické oblasti potenciálů, musí být derivatizován na redukovatelný N-nitrosoglyfosat (NO-GP). Tato derivatizace spočívá v nitrosaci GP prováděné nadbytkem dusitanu sodného v silně kyselém prostředí. Zbytky dusitanu jsou pak následně odstraněny přidávkou sulfamátu amonného. Takto získaný NO-GP však nemohl být stanoven pomocí AgSAE, kvůli jejímu užšímu potenciálovému oknu v 1 mol l^{-1} roztoku HCl, a tak musela být použita HMDE. Půdní vzorky patří k těm nejsložitějším z praktických matric. Kvůli její složitosti musela příprava půdních vzorků k analýze obsahovat extrakci kontaminované půdy, čištění získaného extraktu, jeho zakoncentrování, druhé čištění, derivatizaci GP na NO-GP a konečné voltametrické stanovení. Většina těchto kroků již byla optimalizována [37], avšak tato metoda musela být přizpůsobena pro naše analyty s vysokým obsahem organické půdní hmoty, vybavení laboratoře a byla optimalizována k dosažení vyšších výtěžků, opakovatelnosti a nižších mezí detekce.

K těmto účelům byly k dispozici tři různé půdní vzorky (A, B, C) s rozdílnými obsahy organické půdní hmoty, která byla stanovena jako obsah celkového organického uhlíku, 30,7, 13,0 a 6,3 g kg^{-1} . Snižující se obsah organické půdní hmoty měl ve výsledku za následek pokles celkových výtěžků stanovení GP, 86, 78 a 68 %, s dosaženou opakovatelností 8 až 15 %. Derivatizovaný GP na NO-GP mohl být touto metodou stanoven s L_D 1, 2 a 2 ppm ve studovaných půdních vzorcích A, B a C. Z dosažených výsledků je patrné, že vyšší obsah organické půdní hmoty má vliv na dosažené výtěžky extrakce GP z půd, přičemž je zřejmé, že GP je snáze extrahovatelný z půd s vyšším obsahem organické hmoty, se kterou tvoří asociáty, než v opačném případě, kdy je adsorbován na anorganické složce půd [16]. Tato metoda by mohla být použita pro rutinní analýzy GP v půdách během studie jeho vlivu na půdní organismy. Voltametrické stanovení GP jako NO-GP je rovněž příkladem, ve kterém není možné použít AgSAE a kde se stala HMDE užitečnou. V některých případech se může stát HMDE dokonce nenahraditelnou.

4.4 Amperometrické stanovení směsi nitrofenolů pomocí HPLC-ED

V této práci byla poprvé použita leštěná stříbrná pevná amalgamová elektroda (p-AgSAE) pro amperometrickou detekci ve spojení s HPLC. Dva druhy p-AgSAE, “tužková” a v teflonovém bloku, byly použity pro sestavení wall jet a thin layer amperometrických detektorů, které byly následně použity pro vývoj metody stanovení směsi vybraných derivátů nitrofenolu, jmenovitě 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol a 5-nitroguajakol, a poté vzájemně porovnány. Tímto byla potvrzena možnost využití stříbrného pevného amalgamu pro konstrukci elektrochemických detektorů pro HPLC.

Byly optimalizovány podmínky jak pro separaci dané směsi nitrofenolů na koloně Nova-Pack C18 (150×4,8 mm), tak pro detekci pomocí obou použitých amperometrických detektorů. Jako vhodná mobilní fáze byla nalezena směs methanol a fosfátový pufru pH 6,0 (30:70), s průtokem 1,3 ml min⁻¹ a detekčním potenciálem -1,0 V pro tenkovrstvý detektor a stejná mobilní fáze o průtoku 1,0 ml min⁻¹ s detekčním potenciálem -1,5 V pro wall jet uspořádání. Těmito separačními a detekčními podmínkami je docílena nejvyšší stabilita proudu základní linie, citlivost i efektivnost analýz. Za těchto podmínek je možno stanovit zmíněné nitrofenoly pomocí tenkovrstvého detektoru v koncentračním rozsahu 5 až 2500 μmol l⁻¹ s L_D 5 μmol l⁻¹ pro 2,4-DNP a 10 μmol l⁻¹ pro ostatní nitrofenoly a pomocí wall jet uspořádání v koncentračním rozsahu 10 až 2500 μmol l⁻¹ s L_D 10 μmol l⁻¹ pro 2,4-DNP a 25 μmol l⁻¹ pro ostatní studované nitrofenoly. Nižších hodnot mezí detekce bylo dosaženo pomocí tenkovrstvého uspořádání, protože prakticky poskytuje nižší hodnoty šumu i větší stabilitu proudu pozadí [17].

Takto vyvinutá metoda stanovení směsi nitrofenolů by mohla být následně použita při kontrole kvality komerčních přípravků (např. N-fenol MIX) a nebo s příslušným prekoncentračním krokem ke kontrole kvality kontaminovaných vod.

5. Závěr

Získané výsledky mohou být shrnuty do těchto bodů:

- Byla ověřena vhodnost netoxického stříbrného amalgamu pro konstrukci voltametrických i amperometrických detektorů.
- Byl vyvinut nový voltametrický senzor využívající pastu z jemného prášku stříbrného pevného amalgamu a vhodné organické pastovací kapaliny, který byl následně použit pro voltametrické stanovení 4-NP s L_D $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ pomocí DPV v $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ acetátovém pufru pH 4,8. Snížit L_D využitím adsorpční rozpouštěcí voltametrie nelze. Přestože tento senzor neposkytuje ve vodném prostředí tak široké potenciálové okna jako HMDE, nabízí jednoduchou a opakovatelnou přípravu elektrody, jednoduše obnovitelný elektrodový povrch řešící problémy s jeho pasivací a elektrochemickou předúpravou pevných elektrody, a poskytuje dostatečnou citlivost pro jeho využití v organické elektroanalýze.
- Dále byla nalezena možnost využití krystalu stříbrného amalgamu jako nového slibného elektrodového materiálu pro konstrukci voltametrických senzorů jejichž elektrochemické chování bylo také zkoumáno. Zkonstruovaná krystalová stříbrná amalgamová elektroda (CAgAE) byla úspěšně použita pro voltametrické stanovení 4-NP s L_D $4 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ měřené pomocí DPV v $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ acetátovém pufru pH 4,8. Tento nový elektrodový materiál poskytuje srovnatelná potenciálová okna s HMDE v celém sledovaném rozsahu pH, nízkou náchylnost k pasivaci, vysoký poměr signálu k šumu a nízký proud pozadí. Vše zřejmě díky struktuře povrchu krystalu stříbrného amalgamu, který je pokryt nanočásticemi o velikosti 1 až 5 nm. Proměnlivá velikost krystalů stříbrného amalgamu umožňuje rovněž jejich použití pro konstrukci mikroelektrod či detektorů pro měření v mikroobjemových množstvích vzorku. Díky jejich dostatečné mechanické a chemické stabilitě mohly být využity i jako pracovní elektrody pro konstrukci průtokových mikrocylindrických cel, které byly úspěšně testovány ve spojení s HPLC.
- V případě voltametrického stanovení derivatizovaného GP na NO-GP v reálných vzorcích půd nemohla být stříbrná pevná amalgamová elektroda použita kvůli kratšímu potenciálovému rozsahu, kterým ve srovnání s HMDE disponuje. Pro stanovení NO-GP tedy musela být použita HMDE. Tento fakt poukazuje na stálou užitečnost rtuťové elektrody, která může být v některých případech dokonce nenahraditelná. Byla vyvinuta metoda stanovení totálního herbicidu GP pomocí níž lze využitím DPV a HMDE stanovit

GP, resp. NO-GP, s mezí detekce kolem $1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ v půdních vzorcích s vysokým obsahem organické půdní hmoty, jež, jak bylo zjištěno, ovlivňuje samotnou metodu jeho stanovení.

- V této práci byla rovněž potvrzena možnost využití leštěné stříbrné pevné amalgamové elektrody pro konstrukci amperometrických detektorů ve spojení s HPLC. Obě použítá uspořádání, tenkovrstvé a wall jet, byla úspěšně využita pro detekci vybraných nitrofenolů obsažených v komerčních růstových stimulátorech. Pomocí vyvinuté metody je možno stanovit dané analyty s L_D od 5 do $10 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ pomocí tenkovrstvého detektoru a od 10 do $25 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ využitím wall jet uspořádání. Tenkovrstvý detektor je evidentně citlivější a spolehlivější, s vyšší stabilitou signálu. Na základě těchto výsledků mohou být zkonstruovány různé amperometrické detektory využitelné v dalších průtokových systémech, jako je FIA či CZE.

6. Literatura

- [1] Han D.H., Jung D.G., Shin H.S.: *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29(5) 985-987.
- [2] Garbellini G.S., Salazar-Banda G.R., Avaca L.A.: *Food Chem.* **2009**, 116(4) 1029-1035.
- [3] Sponza D.T., Kuscü O.S.: *J. Hazard. Mater.* **2011**, 185(2-3) 1187-1197.
- [4] Tomei M.C., Annesini M.C.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2008**, 15(3) 188-195.
- [5] Carvalho F.P.: *Environ. Sci. Policy* **2006**, 9(7-8) 685-692.
- [6] Harrison M.A.J., Barra S., Borghesi D., Vione D., Arsene C., Olariu R.L.: *Atmos. Environ.* **2005**, 39(2) 231-248.
- [7] Kuda T., Kyoï D., Takahashi H., Obama K., Kimura B.: *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, 62(8) 1622-1627.
- [8] US EPA, *List of priority pollutants*:
URL: <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm> (Accessed 5.11.2011).
- [9] US EPA, *Ambient water quality criteria for nitrophenols*, Washington, 1980:
URL: http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/upload/2001_10_12_criteria_ambientwqc_nitrophenols80.pdf (Accessed 5.11.2011).
- [10] Ju K.S., Parales R.E.: *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2010**, 74(2) 250.
- [11] Cerdeira A.L., Duke S.O.: *J. Environ. Qual.* **2006**, 35(5) 1633-1658.
- [12] Giesy J.P., Dobson S., Solomon K.R.: *Rew. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, 167 35-120.
- [13] Howe C.M., Berrill M., Pauli B.D., Helbing C.C., Werry K., Veldhoen N.: *Environ. Toxicol. Chem.* **2004**, 23(8) 1928-1938.
- [14] **Danhel A.**, Yosypchuk B., Vyskocil V., Zima J., Barek J.: *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 656(1-2) 218-222.
- [15] **Danhel A.**, Mansfeldova V., Janda P., Vyskocil V., Barek J.: *Analyst* **2011**, 136(18) 3656-3662.
- [16] **Danhel A.**, Moreira J.C., Jacob S., Barek J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, 76(10) 1263-1275.
- [17] **Danhel A.**, Shiu K.K., Yosypchuk B., Barek J., Peckova K., Vyskocil V.: *Electroanalysis* **2009**, 21(3-5) 303-308.
- [18] **Danhel A.**, Barek J.: *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15(17) 2957-2969.
- [19] Fischer J., Vanourkova L., **Danhel A.**, Vyskocil V., Cizek K., Barek J., Peckova K., Yosypchuk B., Navratil T.: *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, 2(3) 226-234.
- [20] Deylova D., Yosypchuk B., Vyskocil V., Barek J.: *Electroanalysis* **2011**, 23(7) 1548-1555.

- [21] Yosypchuk B., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2009**, 39(3) 189-203.
- [22] Fojta M., Jelen F., Havran L., Palecek E.: *Curr. Anal. Chem.* **2008**, 4(3) 250-262.
- [23] Hason S., Vetterl V., Fojta M.: *Electrochim. Acta* **2008**, 53(6) 2818-2824.
- [24] Prchal V., Vyskocil V., **Danhel A.**, Barek J., Wang J.: *Chem. Listy* **2011**, 105(3) 217-224.
- [25] Yosypchuk B., Barek J., Fojta M.: *Electroanalysis* **2006**, 18(11) 1126-1130.
- [26] Niaz A., Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhangar M.I.: *Electroanalysis* **2009**, 21(16) 1786-1791.
- [27] Yosypchuk B., Novotny L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2002**, 32(2) 141-151.
- [28] Kucharikova K., Novotny L., Yosypchuk B., Fojta M.: *Electroanalysis* **2004**, 16(5) 410-414.
- [29] Navratil T., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2009**, 39(3) 131-147.
- [30] Tvrdivkova J., **Danhel A.**, Vyskocil V., Barek J.: *Anal. Sci.* **2011 (Accepted for publication)**.
- [31] Stulik K., Amatore C., Holub K., Marecek V., Kutner W.: *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72(8) 1483-1492.
- [32] Tvrdivkova J., **Danhel A.**, Barek J., Vyskocil V.: *Electrochim. Acta* **2011 (In press)**, 56.
- [33] Jiranek I., Peckova K., Kralova Z., Moreira J.C., Barek J.: *Electrochim. Acta* **2009**, 54(7) 1939-1947.
- [34] Peckova K., Mocko V., Opekar F., Greg M.S., Zima J., Barek J.: *Chem. Listy* **2006**, 100(2) 124-132.
- [35] Cvacka J., Opekar F., Barek J., Zima J.: *Electroanalysis* **2000**, 12(1) 39-43.
- [36] Novotny V. Voltammetric and amperometric determination of acifluorphen, nitrophen and oxyfluorphen. Diploma Thesis, Charles University, Prague, 2008.
- [37] Teófilo R.F., Reis E.L., Reis C., da Silva G.A., Paiva J.F., Kubota L.T.: *Portugal. Electrochim. Acta* **2008**, 26(4) 325-337.

7. Životopis

OSOBNÍ ÚDAJE

Jméno: Aleš

Příjmení: Daňhel

Titul: Mgr.

Datum narození: 16. listopad 1981

Národnost: česká

Stav: svobodný

Trvalé bydliště: Alšova 10, Český Těšín, CZ-73701, Česká republika

E-mail: danhel.ales@gmail.com

Mobil: (+420) 776 017 363

PŘEDCHOZÍ ZAMĚSTNÁNÍ

- 2010 – 2011 (Výzkumný pracovník)

KARLOVA UNIVERZITA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA,
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE

VZDĚLÁNÍ

- 2006 – 2012

KARLOVA UNIVERZITA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA, KATEDRA ANALYTICKÉ
CHEMIE

Zaměření: elektroanalytické metody a HPLC s elektrochemickou detekcí

Disertační práce:

STŘÍBRNÉ AMALGAMOVÉ ELEKTRODY V ELEKTROANALÝZE VYBRANÝCH
AGROCHEMIKÁLIÍ

Pracovní zkušenosti:

2010 – hlavní řešitel výzkumného projektu (Grantová agentura Univerzity Karlovy v Praze, projekt 89710/2010/B-Ch/PrF): VÝVOJ ELEKTROCHEMICKÝCH DETEKTORŮ VYUŽÍVAJÍCÍCH MONOKRYSTAL STŘÍBRNÉHO AMALGAMU JAKO PRACOVNÍ ELEKTRODU

2009 – Zahraniční stáž (FIOCRUZ, National Institute for Health Quality Control, Rio de Janeiro, Brazil)

2008 – Zahraniční stáž (Hong Kong Baptist University, Hong Kong S.A.R.)

2007 – Praxe (QC Laboratory, I.Q.A. a.s., Prague, Czech Republic)

- **2001 – 2006**

**KARLOVA UNIVERZITA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA,
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE**

Zaměření: elektroanalytické metody

Diplomová práce

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ GENOTOXICKÝCH DINITRONAFTALENŮ POMOCÍ
STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGAMOVÉ ELEKTRODY

- **1997 – 2001**

STŘEDNÍ PRŮMYSLOVÁ ŠKOLA CHEMICKÁ AKADEMKA HEYROVSKÉHO, OSTRAVA

Zaměření: analytická chemie

Pracovní zkušenosti:

2000 – stáž (Katedra organické chemie, Univerzita Pardubice)

1999 – praxe (Vývojové laboratoře, Balakom, a.s., Opava – Komárov)

REFERENCE

Jiří BAREK (barek@natur.cuni.cz) – školitel

Karlova Univerzita v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, Praha 2, CZ-12843, Czech Republic

Jiří ZIMA (zima@natur.cuni.cz) – konsultant

Karlova Univerzita v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, Praha 2, CZ-12843, Czech Republic

Bogdan Yosypchuk (bohdan.josypcuk@jh-inst.cas.cz) – školitel-konsultant

J. Heyrovského Institut Fyzikální chemie, Akademie věd České republiky, Ústav biofyzikální chemie, Dolejškova 2155/3, CZ-182 23, Praha 8, Česká republika

Josino Costa MOREIRA (josinocm@fiocruz.br) – vedoucí zahraniční stáže

Oswaldo Cruz Foundation, National Institute for Health Quality Control, Av. Brasil, 4365 - Manguinhos, 21040-360 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

Kwok Keung SHIU (kkshiu@hkbu.edu.hk) – vedoucí zahraniční stáže

Hong Kong Baptist University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Waterloo Road, Kowloon, Hong Kong S.A.R.

PEDAGOGICKÁ ČINNOST

Školitel obhájených Bc. a Mgr. prací:

2011 Jana Tvrdíková (Mgr.) VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ DINITRONAFTALENŮ POMOCÍ KRYSTALOVÉ STŘÍBRNÉ AMALGAMOVÉ ELEKTRODY, Praha 2011

2009 Jana Tvrdíková (Bc.): VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ DINITRONAFTALENŮ NA STŘÍBRNÉ TUHÉ AMALGAMOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODĚ, Praha 2009

Konzultant obhájených Bc. a Mgr. prací:

2011 Vít Prchal (Mgr.) VYUŽITÍ CHEMICKY MODIFIKOVANÝCH ELEKTROD PŘI VOLTAMETRICKÉ ANALÝZE NITROAROMATICKÝCH SLOUČENIN, Praha 2011

Zuzana Krejčová (Mgr.) VOLTAMETRICKÉ STUDIUM INTERAKCE GENOTOXICKÉHO 2-NITROFLUORENU S DNA NA VISÍCÍ RTUŤOVÉ KAPKOVÉ ELEKTRODĚ, Praha 2011

2009 Lucie Vrzalová (Mgr.) VYUŽITÍ RTUŤOVÝCH A AMALGAMOVÝCH ELEKTROD K DETEKCI CARMUSTINU, Praha 2009

Markéta Průchová (Mgr.) VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ FLUTAMIDU, Praha 2009

2009 Zuzana Krejčová (Bc.) VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ GENOTOXICKÉHO 2-NITROFLUORENU POMOCÍ LEŠTĚNÉ STŘÍBRNÉ TUHÉ AMALGAMOVÉ KOMPOZITNÍ ELEKTRODY, Praha 2009

Vít Prchal (Bc.) VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ NITRODERIVÁTŮ AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ, Praha 2009

2008 Jitka Radová (Bc.): VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ FLUTAMIDU NA STŘÍBRNÉ TUHÉ AMALGAMOVÉ ELEKTRODĚ, Praha 2008

2007 Kateřina Jandová (Mgr.) VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ AMINOBIFENYLŮ NA DIAMANTOVÝCH ELEKTRODÁCH, Praha 2007

DALŠÍ DOVEDNOSTI

- *Jazyky:*
 - čeština** (rodilý mluvčí)
 - angličtina** (Preliminary English Test – Cambridge ESOL Examination, Council of Europe Level B1)
- *Řidičský průkaz:*
 - typ A (automobil) a B (motocykl)
- PC (MS Word, MS Excel, MS Power Point, Polar Pro, EZ Chrome Elite, Clarity, ACD ChemSketch, ChemDraw, OriginPro, IrfanView)

9. Seznam publikací, orálních a posterových prezentací

DIPLOMOVÁ PRÁCE

1. **Danhel, A.** Voltametrické stanovení genotoxických dinitronaftalenů pomocí stříbrné tuhé amalgamové elektrody. Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Praha, 2006.

KAPITOLA V KNIZE

1. Vyskocil, V.; **Danhel, A.**; Fischer, J.; Novotny, V.; Deylova, D.; Horackova, E.; Berek, J.; Yosypchuk, B.; Wang, J., Silver amalgam electrodes – A look back at the last five years of their development and applications. In *Sensing in Electroanalysis*, Vytras, K.; Kalcher, K.; Švancara, I., Eds. University of Pardubice: Pardubice, 2010; Vol. 5, pp 13-31.

ČLÁNKY V IMPAKTOVANÝCH ČASOPISECH

1. Vyskocil, V.; Jiranek, I.; **Danhel, A.**; Zima, J.; Berek, J.; Wang, J.; Peckova, K. Polarographic and voltammetric determination of genotoxic nitro derivatives of quinoline using mercury electrodes. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2011 (Accepted for publication)**.
2. Tvrdikova, J.; **Danhel, A.**; Vyskocil, V.; Berek, J. Voltammetric determination of dinitronaphthalenes using silver solid amalgam paste electrode. *Anal. Sci.*, **2011 (Accepted for publication)**.
3. Hajkova, A.; Vyskocil, V.; **Danhel, A.**; Wang, J.; Berek, J. Polarographic and voltammetric determination of genotoxic 2-aminofluoren-9-one at mercury electrodes. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2011 (Accepted for publication)**.
4. Tvrdikova, J.; **Danhel, A.**; Berek, J.; Vyskocil, V. Voltammetric and amperometric determination of selected dinitronaphthalenes using single crystal silver amalgam based sensors. *Electrochim. Acta*, **2011 (In press)**.
5. **Danhel, A.**; Berek, J. Solid amalgam electrodes in organic electrochemistry. *Curr. Org. Chem.*, **2011**, 15, 2957-2969.
6. **Danhel, A.**; Moreira, J. C.; Jacob, S.; Berek, J. Influence of the soil organic matter content on voltammetric determination of derivatised Glyphosate in herbicide contaminated soils. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2011**, 76(10), 1263-1275.
7. **Danhel, A.**; Mansfeldova, V.; Janda, P.; Vyskocil, V.; Berek, J. Crystalline silver amalgam – a novel electrode material. *Analyst*, **2011**, 136(18), 3656 - 3662.
8. **Danhel, A.**; Yosypchuk, B.; Vyskocil, V.; Berek, J. A novel paste electrode based on a silver solid amalgam and an organic pasting liquid. *J. Electroanal. Chem.*, **2011**, 656(1-2), 218-222.
9. Tvrdikova, J.; **Danhel, A.**; Berek, J. Voltametrické stanovení 1,5-dinitronaftalenu na krystalové stříbrné amalgamové elektrodě. *Chem. Listy*, **2011**, 105(13), s76-s79.
10. Prchal, V.; Vyskocil, V.; **Danhel, A.**; Berek, J.; Wang, J. Využití visící rtuťové kapkové elektrody modifikované oktán-1-thioloem ve voltametrické analýze genotoxických environmentálních polutantů. *Chem. Listy*, **2011**, 105(3), 217-224.
11. Vyskocil, V.; Navratil, T.; **Danhel, A.**; Dedik, J.; Krejcová, Z.; Skvorová, L.; Tvrdikova, J.; Berek, J. Voltammetric determination of selected nitro compounds at a polished silver solid amalgam composite electrode. *Electroanalysis*, **2011**, 23(1), 129-139.
12. Tvrdikova, J.; **Danhel, A.**; Berek, J. Voltametrické stanovení dinitronaftalenů na stříbrné tuhé amalgamové pastové elektrodě. *Chem. Listy*, **2010**, 104(13), s57-s60.

13. Vyskocil, V.; **Danhel, A.**; Fischer, J.; Novotny, V.; Deylova, D.; Musilova-Karaova, J.; Peckova, K.; Barek, J. The Beauty and Usefulness of Novel Electrode Materials (Krása a užitečnost nových elektrodových materiálů). *Chem. Listy*, **2010**, 104(12), 1181-1195.
14. **Danhel, A.**; Shiu, K. K.; Yosypchuk, B.; Barek, J.; Peckova, K.; Vyskocil, V. The use of silver solid amalgam working electrode for determination of nitrophenols by HPLC with electrochemical detection. *Electroanalysis*, **2009**, 21(3-5), 303-308.
15. Barek, J.; **Danhel, A.**; Kadlcikova, A.; Kotkova, Z.; Obsil, T.; Silhan, J. New molecular systems for advanced environment-friendly applications beneficial for human health. *Chem. Listy*, **2009**, 103(4), 331-336.
16. **Danhel, A.**; Peckova, K.; Cizek, K.; Barek, J.; Zima, J.; Yosypchuk, B.; Navratil, T. Voltammetric determination of genotoxic dinitronaphthalenes with meniscus-modified silver solid amalgam electrode. *Chem. Listy*, **2007**, 101(2), 144-149.
17. Fischer, J.; Vanourkova, L.; **Danhel, A.**; Vyskocil, V.; Cizek, K.; Barek, J.; Peckova, K.; Yosypchuk, B.; Navratil, T. Voltammetric determination of nitrophenols at a silver solid amalgam electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, **2007**, 2(3), 226-234.

ORÁLNÍ PREZENTACE

1. Vyskocil, V.; **Danhel, A.**; Fischer, J.; Horakova, E.; Barek, J. In *Recent trends in development and applications of silver amalgam electrodes in environmental analysis of biologically active organic compounds*, 9th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Turku, Finland, 8.-11.5.2011, 2011; International Society of Electrochemistry: p 2104.
2. Tvrđikova, J.; **Danhel, A.**; Barek, J. Voltametrické stanovení 1,5-dinitronaftalenu na krystalové stříbrné amalgamové elektrodě. *Chem. Listy*, **2011**, 105(13), s76-s79.
3. **Danhel, A.**; Tvrđikova, J.; Barek, J. In *Development and application of crystalline silver amalgam working electrodes in voltammetry and amperometry*, 63. Zjazd chemikov, Vysoke Tatry, Slovakia, 5.-9.8.2011, 2011.
4. **Danhel, A.**; Tvrđikova, J.; Barek, J. In *Development and utilization of cylindrical flow through amperometric cell based on crystalline silver amalgam*, XXXI. Modern electrochemical methods, Jetřichovice, Czech Republic, 23.-27.5., 2011; Navratil, T.; Barek, J., Eds. BEST Servis Usti nad Labem: pp 173-176.
5. Vyskocil, V.; Dedik, J.; Krejčova, Z.; Skvorova, L.; **Danhel, A.**; Barek, J. In *Voltammetric determination of selected biologically active nitro compounds at a polished silver solid amalgam composite electrode*, XXX. Modern Electrochemical Methods, Jetřichovice, Česká republika, 2010; Navratil, T.; Jiri, B., Eds. Lenka Srsenova-Best Servis, Usti Nad Labem: pp 192-196.
6. Vyskocil, V.; **Danhel, A.**; Fischer, J.; Kotasova, M.; Peckova, K.; Barek, J. In *Some practical applications of silver solid amalgam electrodes for voltammetric determination of modern pharmaceuticals*, ACP 2010 - Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi, Bratislava, 9.5.-12.5., 2010; Česká společnost chemická - Chemické listy: pp s521-s527.
7. Tvrđikova, J.; **Danhel, A.**; Barek, J. In *Voltametrické stanovení 1,8-dinitronaftalenu pomocí krystalové stříbrné amalgamové elektrody*, 12. slovenská študentská vedecká konferencia, Bratislava, 10.11., 2010; Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave.
8. Tvrđikova, J.; **Danhel, A.**; Barek, J. In *Voltametrické stanovení dinitronaftalenu na stříbrné tuhé amalgamové pastové elektrodě*, 13. ročník celostátní soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie „O cenu firmy Merck“. Sborník příspěvků. , České Budějovice, 2010; Barek, J.; Grubhoffer, L.; Ventura, K.; Vyskocil, V., Eds. Česká společnost chemická - Chemické listy: pp s57-s60.

9. Tvrdikova, J.; **Danhel, A.**; Barek, J. Voltametrické stanovení dinitronaftalenů na stříbrné tuhé amalgamové pastové elektrodě. *Chem. Listy*, **2010**, 104(13), s57-s60.
10. Fischer, J.; **Danhel, A.**; Shiu, K. K.; Barek, J.; Wang, J. In *Voltammetric determination of selected pesticides at a meniscus modified silver solid amalgam electrode*, XXX. Modern Electrochemical Methods, Jetřichovice, Āeská republika, 2010; Navratil, T.; Jiri, B., Eds. Lenka Srsenova-Best Servis, Usti Nad Labem: pp 35-39.
11. **Danhel, A.**; Tvrdikova, J.; Barek, J. In *Single Crystal Silver Amalgam Electrodes in Voltammetric and Amperometric Detection*, XXX. Moderní elektrochemické metody, Jetřichovice, 24. - 28.5., 2010; Navrátil, T.; Barek, J., Eds. BEST Servis Ústí nad Labem: pp 22-25.
12. **Daňhel, A.**; Barek, J.; Yosypchuk, B. In *New Types of Silver Amalgam Electrodes and Their Applications* International Student Conference "Modern Analytical chemistry 2010" on 23rd and 24th September, Prague, Czech Republic, 2010; Nesměřák, K., Ed. p 100.
13. **Danhel, A.**; Barek, J. In *Microcylindric single crystal silver amalgam electrodes*, Electrochemistry 2010, Bochum, SRN, 2010; p 141.
14. **Danhel, A.** In *Nové typy stříbrných amalgamových elektrod a jejich využití*, 62. sjezd chemických společností, Pardubice, 28.-30.6., 2010; Āeská společnost chemická - Chemické listy: pp 464-464.
15. Barek, J.; **Danhel, A.**; Novotny, V.; Vyskocil, V.; Wang, J. In *Sensors based on solid, crystal and paste amalgams*, IEEE Sensors 2010, Waikola, Hawaii, USA, 2010.
16. Barek, J.; **Danhel, A.**; Jiranek, I.; Yosypchuk, O.; Fischer, J.; Vyskocil, V.; Peckova, K. In *Pokroky v environmentální elektroanalýze organických polutantů*, 62. sjezd chemických společností, Pardubice, 28.-30.6., 2010; Āeská společnost chemická - Chemické listy: pp 443-443.
17. Barek, J.; **Danhel, A.**; Fischer, J.; Vyskocil, V. In *Voltammetric and amperometric monitoring of ecotoxic organic compounds*, 13th International Conference on Electroanalysis, Gijon, Spain, 20.-24.6., 2010; European Society for Electroanalytical Chemistry pp 297-297.
18. **Daňhel, A.**; Yosypchuk, B.; Vyskočil, V.; Barek, J. In *New silver solid amalgam paste electrode for environmental applications*, 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Foz do Iguaçu, Brazil, 2008; p 131.
19. **Daňhel, A.**; Shiu, K. K.; Yosypchuk, B.; Vyskočil, V.; Pecková, K.; Barek, J. In *Utilization of silver amalgam electrode for amperometric determination of plant growth regulator by HPLC-ED*, 60. jubilejní sjezd asociací Āeských a slovenských chemických společností, Olomouc, Āeská republika, 2008; Chem. Listy: pp 626-627.
20. **Danhel, A.**; Shiu, K. K.; Yosypchuk, B.; Vyskocil, V.; Peckova, K.; Barek, J. In *Voltammetric and amperometric determination of selected agrochemicals on amalgam electrodes*, Konference PhD studentů 2008, PřF UK v Praze, Praha, 2008.
21. **Daňhel, A.**; Barek, J.; Yosypchuk, B.; Vyskočil, V. In *Voltammetric determination of genotoxic nitrocompounds using amalgam electrodes*, 50 th Anniversary Polish Chemical Society & Polish Association of Chemical Engineers Congress & 11 th EuCheMS - DCE, Toruń, Poland, 2007; Polish Chemical Society: p 138.
22. **Danhel, A.**; Barek, J.; Yosypchuk, B.; Peckova, K., Voltammetric determination of genotoxic nitrocompounds using amalgam electrodes. In *3rd Internatoinal Student Conference, Modern Analytical Chemistry – Prague 2007* [Online] Āeská společnost chemická: Prague, Czech Republic, 2007; pp. 142-150.

23. **Daňhel, A.;** Barek, J. In *Voltametrické stanovení vybraných chemických karcinogenů*, Soutěž o cenu firmy Merck 2006, Olomouc, Česká republika, 2006; Barek, J.; Ventura, K., Eds. Česká společnost chemická: pp 15-19.
24. **Daňhel, A.;** Barek, J.; Zima, J. In *Voltametrické stanovení stopových množství genotoxického 1,5-dinitronaftalenu pomocí stříbrné tuhé amalgamové elektrody*, Soutěž o cenu firmy Merck 2005, Brno, Česká republika, 2005; Barek, J.; Ventura, K., Eds. Česká společnost chemická: pp 5-7.
25. **Daňhel, A.;** Barek, J. In *Voltammetric determination of selected chemical carcinogens*, Electrochemical seminar Prague - Dresden 2005, Křivoklát, Czech Republic, 2005.

POSTEROVÁ PREZENTACE

1. **Danhel, A.;** Tvrdikova, J.; Barek, J. In *Electroanalytical applications of crystalline silver amalgam*, The 7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern trends and applications, Chania, Greece, 18.-22.9.2011, 2011; p pp112.
2. **Danhel, A.;** Mansfeldova, V.; Janda, P.; Barek, J. In *Surface morphology and qualities of crystalline amalgam*, 14. Austrian chemistry days 2011, Linc, Austria, 26.-29.9.2011, 2011.
3. **Danhel, A.;** Moreira, J. C.; Jacob, S.; Barek, J. In *Voltammetric determination of Glyphosate in soil samples with different content of organic matter*, Second Regional Symposium on Electrochemistry, South-East Europe, Belgrade, Serbia, 2010; p 67.
4. **Danhel, A.;** Barek, J. In *Microcylindric single crystal silver amalgam electrodes*, Electrochemistry 2010, Bochum, SRN, 2010; p 141.
5. **Daňhel, A.;** Barek, J.; Yosypchuk, B. In *Voltammetric determination of 4-nitrophenol at single crystal silver amalgam electrode*, 6th International Conference on Instrumental Methods of Analysis – Modern Trends and Applications, National and Kapodistrian University of Athens, Athína, Greece, 2009; p 256.
6. **Daňhel, A.;** Yosypchuk, B.; Vyskočil, V.; Barek, J. In *New silver solid amalgam paste electrode for environmental applications*, 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Foz do Iguaçu, Brazil, 2008; p 131.
7. **Daňhel, A.;** Shiu, K. K.; Yosypchuk, B.; Barek, J.; Pecková, K.; Vyskočil, V. In *Determination of plant growth regulators by HPLC with electrochemical detection based on silver solid amalgam electrode*, The 15th Symposium on Chemistry Postgraduate Research in Hong Kong, Hong Kong, China, 2008; pp A&E-1.
8. **Daňhel, A.;** Barek, J. In *Voltametrické stanovení vybraných chemických karcinogenů*, 58. Sjezd asociací českých a slovenských chemických společností, Ústí nad Labem, Česká Republika, 2006; Chem. Listy: p 585.