

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Kateřina Procházková

FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ELEKTROCHEMICKOU OXIDACI
m-KRESOLU NA BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ
ELEKTRODĚ

Factors influencing electrochemical oxidation of *m*-cresol at boron-
doped diamond electrode

Diplomová práce

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

Praha 2016

Tato práce byla finančně podporována Grantovou agenturou Univerzity Karlovy v Praze (projekt GAUK684213).

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato 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 v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 10. května 2016

Děkuji RNDr. Karolině Schwarzové, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce, za všechny dobré nápady, cenné rady a připomínky a především za trpělivost a milý přístup ke mně.

Abstrakt

Práce se zabývá studiem elektrochemické oxidace *m*-kresolu (desinfekční látka, surovina pro výrobu syntetických pryskyřic, environmentální polutant) na bórem dopované diamantové (BDD) elektrodě pomocí direct current voltametrie (DCV), diferenční pulsní voltametrie (DPV) a cyklické voltametrie (CV). *m*-kresol poskytuje v prostředí Brittonova–Robinsonova pufru o pH 2,0 – 12,0 jeden oxidační pík, jehož potenciál se s rostoucím pH posouvá směrem k nižším potenciálům (v závislosti na podmínkách měření až o 500 mV). Elektrodový děj je řízen difuzí. Z důvodu silné pasivace pracovní elektrody byly testovány dvě metody opětovné aktivace, a to leštění na alumině a anodická aktivace vložení potenciálu +2400 mV. Na zvoleném způsobu aktivace elektrody silně závisí potenciál a výška píku pro metody DCV a DPV, kdy rozdíl mezi potenciály může dosáhnout až 430 mV. Pro mechanickou aktivaci je optimální pH 12,0, kdy bylo dosaženo lineárního dynamického rozsahu 1,0 – 75 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ pro DCV a 0,75 – 75 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ pro DPV. Pro anodickou aktivaci je optimální pH 2,0 s lineárním dynamickým rozsahem 0,75 – 75 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ shodně pro DCV i DPV. Vliv koncentrace bóru byl studován pro BDD film s polovodivým a kovovým typem vodivosti metodou DP voltametrie. Pro kovový byla zaznamenána cca dvojnásobná citlivost než pro polovodivý film, lineární dynamický rozsah pro oba typy je 1 – 25 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Pozornost je dále věnována vlivu kationtových surfaktantů na voltametrickou odezvu *m*-kresolu. Byla provedena charakterizace BDD elektrody pomocí redoxních markerů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ v nepřítomnosti a přítomnosti vybraných kationtových surfaktantů. Zkoumána byla i možnost zlepšení odezvy *m*-kresolu pomocí těchto surfaktantů (v prostředí o pH 12,0), přičemž i zde se projevila silná závislost na použitém způsobu aktivace elektrody. V případě mechanické aktivace nedošlo ke zlepšení odezvy v přítomnosti surfaktantů, v případě anodické aktivace došlo s rostoucí koncentrací surfaktantu k posunu píku směrem k nižším potenciálům a k nárůstu jeho výšky.

Abstract

This study investigates electrochemical oxidation of *m*-cresol on boron-doped diamond electrode using direct current voltammetry (DCV), differential pulse voltammetry (DPV) and cyclic voltammetry (CV). In aqueous media in pH range 2.0 – 12.0 *m*-cresol provides one oxidation peak. The electrode reaction is diffusion-controlled. Because of electrode passivation two types of pretreatment were applied for reactivation of electrode surface., *i.e.* alumina polishing and anodic activation using potential of +2400 mV. Peak heights and potentials are strongly depending on the type of pretreatment for DCV and DPV – the difference in peak potentials can reach 430 mV. Using optimal conditions for alumina polishing in 0.01 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH the linear dynamic range is 1.0 – 75 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for DCV and 0.75 – 75 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for DPV. And for anodic activation in BR buffer pH 2.0 the linear dynamic range is 0.75 – 75 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for DCV and DPV. The influence of boron-doping level was investigated using a semiconductive and metallic-type BDD film. For the latter the sensitivity in DP voltammetry is two times higher and for both types the linear dynamic range is ca 1 – 25 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The voltammetric response of *m*-cresol was further investigated in the presence of cationic surfactants. In the presence of CTAB and CPB the peak current of cyclic voltammograms of the redox marker $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ is decreasing, but has no influence on voltammetric response of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$. For *m*-cresol the presence of these surfactants in 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH has no influence on peak height and potential in DC and DP voltammetry when using mechanical activation, but cause a significant potential shift towards lower potentials and increase of peak current of *m*-cresol.

Klíčová slova

Bórem dopovaná diamantová elektroda, *m*-kresol, oxidace, kationtové surfaktanty, voltametrie

Key words

Boron-doped diamond electrode, *m*-cresol, oxidation, cationic surfactants, voltammetry

Obsah

1	Úvod.....	- 12 -
2	Teoretická část	- 13 -
2.1	Výskyt, výroba a toxicita kresolů.....	- 13 -
2.2	Metody stanovení <i>m</i> -kresolu	- 14 -
2.3	Elektrochemická oxidace fenolických sloučenin	- 16 -
2.4	Bórem dopované diamantové elektrody.....	- 18 -
2.5	Surfaktanty	- 19 -
2.6	Studovaná látka a její fyzikálně-chemické vlastnosti	- 23 -
3	Experimentální část.....	- 24 -
3.1	Použité chemikálie	- 24 -
3.2	Použitá aparatura.....	- 25 -
3.3	Pracovní postupy.....	- 26 -
4	Výsledky a diskuse.....	- 28 -
4.1	Cyklická voltametrie redoxních markerů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ na BDD elektrodě.....	- 28 -
4.2	Voltametrie <i>m</i> -kresolu na BDD elektrodě bez přítomnosti surfaktantu.....	- 32 -
4.2.1	Cyklická voltametrie <i>m</i> -kresolu a pasivace elektrody.....	- 33 -
4.2.2	Vliv leštění elektrody na alumině po anodické aktivaci na změnu parametrů píku <i>m</i> -kresolu.....	- 37 -
4.2.3	pH závislost <i>m</i> -kresolu	- 39 -
4.2.4	Závislost výšky píku <i>m</i> -kresolu na rychlosti polarizace elektrody	- 43 -
4.2.5	Kalibrační závislost <i>m</i> -kresolu	- 44 -
4.3	Vliv koncentrace bóru na voltametriickou odezvu <i>m</i> -kresolu	- 49 -
4.4	Voltametrie <i>m</i> -kresolu v přítomnosti kationtových surfaktantů	- 51 -
4.4.1	Studium elektrochemického chování redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a	

[Ru(NH ₃) ₆] ^{3+/4+} v přítomnosti vybraných kationtových surfaktantů.....	- 52 -
4.4.2 Studium elektrochemického chování <i>m</i> -kresolu v přítomnosti CTAB a CPB ..	- 57 -
4.4.3 Kalibrační závislost <i>m</i> -kresolu v přítomnosti CTAB a CPB.....	- 61 -
5 Závěr	- 67 -
6 Literatura.....	- 69 -

Seznam použitých zkratek a symbolů

AFM – spektroskopie atomových sil (atomic force microscopy)

BDD – bórem dopovaný diamant

BR pufr – Brittonův–Robinsonův pufr

c – molární koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

c_{min} – nejnižší měřitelná koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

CMC – kritická micelární koncentrace (critical micellar concentration)

CPB – cetylpyridinium bromid

CTAB – cetyltrimethylammonium bromid

CV – cyklická voltametrie

DAD – detektor s diodovým polem (diode array detector)

DDAB – didodecyldimethylammonium bromid

DCV – direct current voltametrie

DPV – diferenční pulsní voltametrie

E – potenciál (mV)

E_p – potenciál píku (mV)

ECD – detektor elektronového záchytu (electron capture detector)

FIA – průtoková injekční analýza (flow injection analysis)

FID – plamenově ionizační detektor (flame ionization detector)

GC – plynová chromatografie (gas chromatography)

GCE – elektroda ze skelného uhlíku (glassy carbon electrode)

HMDE – visící rtuťová kapková elektroda (hanging mercury drop electrode)

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie (high performance liquid chromatography)

I – proud (A)

I_p (I_A , I_K) – výška píku (anodického, katodického) (A)

LD₅₀ – letální dávka pro 50 % pokusných jedinců (mg·kg⁻¹ ž. hm.)

LOD – mez detekce (limit of detection) (mol·l⁻¹)

LOQ – mez stanovitelnosti (limit of quantification) (mol·l⁻¹)

LOD_{ch.ú.}/LOQ_{ch.ú.} – mez detekce/stanovitelnosti vypočítaná z chyby úseku kalibrační přímky

LOD_{SD}/LOQ_{SD} – mez detekce/stanovitelnosti vypočítaná ze směrodatné odchylky měření nejnižší koncentrace

MPCVD – chemická depozice par s mikrovlnným ohřevem (microwave plasma chemical vapor deposition)

MS – hmotnostní spektrometr jako detektor (mass spectrometer)

n – počet měření

pH – záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů

RSD – relativní směrodatná odchylka (relative standard deviation) (%)

SD – směrodatná odchylka (standard deviation)

SDBS – dodecylbenzensulfonát sodný (sodium dodecylbenzensulfonate)

SDS – dodecylsírán sodný (sodium dodecylsulfate)

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

SIMS – spektrometrie sekundárních iontů (secondary ion mass spectrometry)

SPME – mikroextrakce na pevné fázi (solid phase microextraction)

t – čas (s)

TOAB – tetraoktylammonium bromid

ž. hm. – živá hmotnost

1 Úvod

Kresoly jsou organické látky využívané v mnoha průmyslových výroбах, a proto běžně nalézané v odpadních vodách. Odolávají biodegradaci a mohou představovat nebezpečí pro životní prostředí. V důsledku stoupajících nároků na čistotu odpadních vod pocházejících z průmyslu je užitečné vyvíjet nové metody pro detekci a stanovení nebezpečných látek, které se v těchto vodách vyskytují.

Cílem této diplomové práce bylo prozkoumat možnosti voltametrického stanovení *m*-kresolu na bórem dopované diamantové elektrodě, popsat faktory, které ovlivňují jeho voltametrické chování, a zjistit vliv koncentrace bóru v diamantovém filmu na odezvu *m*-kresolu. V návaznosti na publikované studie přinášející informace o příznivém vlivu přítomnosti surfaktantů při voltametrickém stanovení organických analytů bylo dalším cílem ověřit možnost použití vybraných kationtových surfaktantů také pro zlepšení odezvy *m*-kresolu.

2 Teoretická část

2.1 Výskyt, výroba a toxicita kresolů

Kresoly jsou monomethylderiváty fenolu. Podle polohy methylové skupiny na aromatickém jádře vzhledem k hydroxylové skupině lze rozeznat tři izomery: *o*-kresol (2-methylfenol), *m*-kresol (3-methylfenol) a *p*-kresol (4-methylfenol). Přírodně se vyskytují v některých rostlinách (jasmín, lilie, dub) a vznikají rovněž při spalování uhlí, dřeva a dalších přírodních materiálů [1].

Průmyslově se získávají chemickou syntézou či destilací ropy nebo černouhelného dehtu. Používají se při výrobě barviv, herbicidů, insekticidů, desinfekčních a konzervačních látek, jako stabilizátory mazacích olejů a pohonných hmot, jako rozpouštědla při výrobě syntetických pryskyřic [2, 3]. Z důvodu takto širokého uplatnění zároveň patří mezi nejrozšířenější polutanty průmyslových odpadních vod. Vzhledem k tomu, že působí inhibičně na populace mikroorganismů, je jejich biodegradace zpomalena [4].

Toxické jsou i pro další organismy včetně člověka. Ve vysokých koncentracích poškozují především centrální nervový systém, ale také ledviny, játra a slezinu [3]. Do organismu kresoly vstupují přes respirační a gastrointestinální trakt nebo skrze pokožku a jsou distribuovány do všech orgánů. Hlavní metabolickou drahou pro jejich odbourání je konjugace s kyselinou glukuronovou nebo se sulfátem. Následně jsou vyloučeny močí [1]. Zatímco *p*-kresol se vyskytuje v moči přírodně jako metabolit tyrosinu, *o*-kresol a *m*-kresol se v moči za normálních okolností nevyskytují, a tak mohou sloužit jako markery expozice kresolů [3]. V moči se mohou vyskytovat též jako metabolity toluenu. Z toxikologických studií vyplývá, že nejvyšší akutní toxicitu ze všech tří izomerů vykazuje *o*-kresol, nejnižší *m*-kresol. V tabulce 2.1. jsou pro ilustraci uvedeny hodnoty LD₅₀ všech tří izomerů pro potkana při orálním a dermálním podání. Dlouhodobá orální expozice vede u pokusných zvířat ke snížení tělesné hmotnosti, ovlivnění hematologických parametrů, prodloužení estrálního cyklu samic, třesu a smrti [1]. Karcinogenní působení směsi *m*-kresolu a *p*-kresolu u myši a potkanů nebylo dostatečně prokázáno [2].

Tab. 2.1 Hodnoty LD₅₀ (v mg·kg⁻¹ ž. hm.) izomerů kresolu pro potkana při orálním a dermálním podání [1].

LD ₅₀ (orální podání, mg·kg ⁻¹)			LD ₅₀ (dermální podání, mg·kg ⁻¹)		
<i>o</i> -kresol	<i>m</i> -kresol	<i>p</i> -kresol	<i>o</i> -kresol	<i>m</i> -kresol	<i>p</i> -kresol
121	242	207	620	1100	825

2.2 Metody stanovení *m*-kresolu

Ke stanovení kresolů se často využívají chromatografické metody s různými způsoby detekce: plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS) [5, 6], plynová chromatografie s detekcí elektronového záhytu (GC-ECD) [7], plynová chromatografie s plamenově ionizační detekcí (GC-FID) [8], vysokoúčinná kapalinová chromatografie s UV detekcí (HPLC-UV) [9], vysokoúčinná kapalinová chromatografie s detektorem s diodovým polem (HPLC-DAD) [10, 11]. Dále jsou používány metody spektrofotometrické [3, 12, 13]. Z elektroanalytických metod byly publikovány výsledky pro cyklickou a diferenční pulsní voltametrii na uhlíkové pastové elektrodě modifikované β-cyklodextrinem [14] a pro cyklickou a square-wave voltametrii na elektrodě ze skelného uhlíku modifikované komplexy kobaltu [15, 16]. Časté je použití ampérometrických senzorů pro stanovení kresolů, a to zejména v kombinaci s enzymem polyfenoloxidasou [17-19]. V biosenzorech s polyfenoloxidasou pro stanovní kresolů našly uplatnění i bórem dopované diamantové elektrody [20-23], které se jinak využívají k odstranění fenolických látek z odpadních vod [24, 25]. V tabulce 2.2. jsou shrnuty konkrétní metody pro stanovení *m*-kresolu publikované v literatuře spolu s dosaženými mezemi detekce a stanovitelnosti, pokud byly uvedeny.

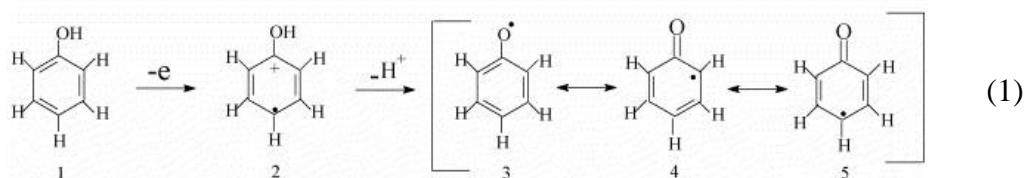
Tab. 2.2 Metody stanovení *m*-kresolu.

Metoda	LOD (nmol·l⁻¹)	LOQ (nmol·l⁻¹)	citace
ampérometrický senzor s polyfenol oxidasou	20,9	41,8	[17]
FIA a ampérometrická detekce s polyfenol oxidasou	120	—	[18]
ampérometrický senzor s polyfenol oxidasou	14	50	[19]
headspace SPME + GC-FID	0,609	—	[8]
GC-MS (po mikrovlnné extrakci)	7,3	24	[6]
HPLC-DAD	17	210	[10]
HPLC-DAD	0,03 mg/kg (matrice transformátorový olej)	0,09 mg/kg	[11]
kapilární elektroforéza s DAD detekcí	920	—	[26]

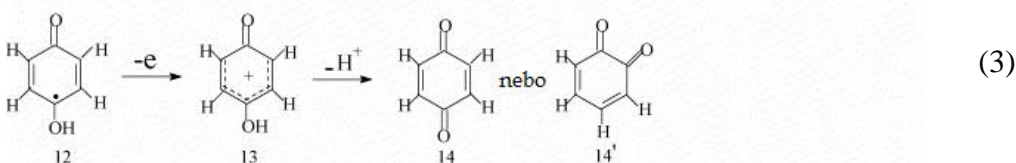
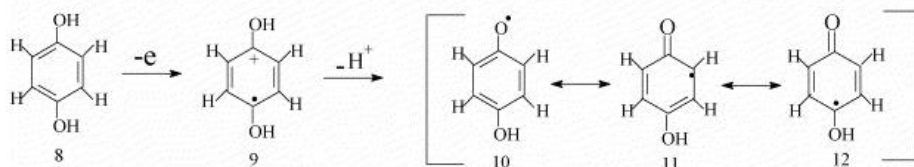
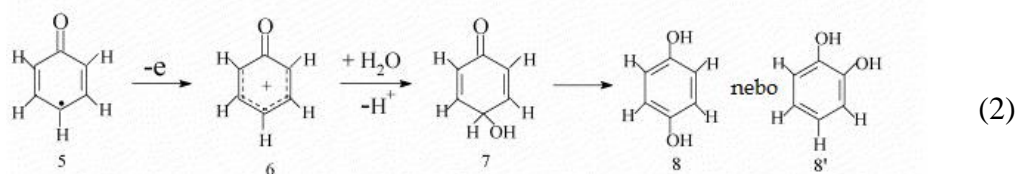
2.3 Elektrochemická oxidace fenolických sloučenin

Elektrochemická oxidace fenolů je složitý proces ovlivňovaný řadou různých faktorů. Uvádí se například koncentrace fenolické sloučeniny, materiál elektrody, pH či proudová hustota [27]. Na působení těchto faktorů závisí, jakým reakčním mechanismem bude reakce probíhat a jaké vzniknou konečné produkty. Možné cesty elektrochemické oxidace fenolů jsou stručně popsány na následujícím schématu (převzato z [27]):

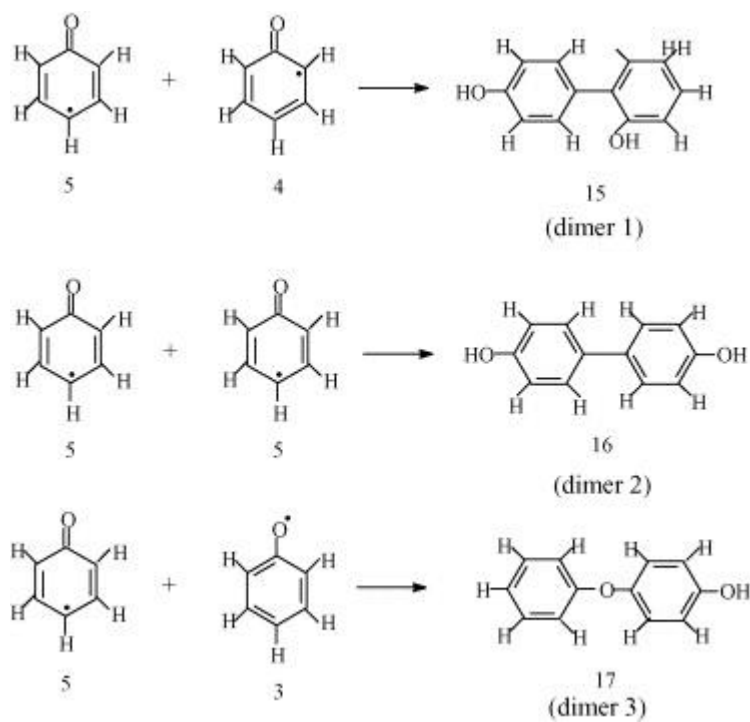
V prvním kroku reakce dochází k odtržení jednoho elektronu a jednoho protonu a ke vzniku fenoxylradikálu (struktury 3 – 5 v rovnici (1)):



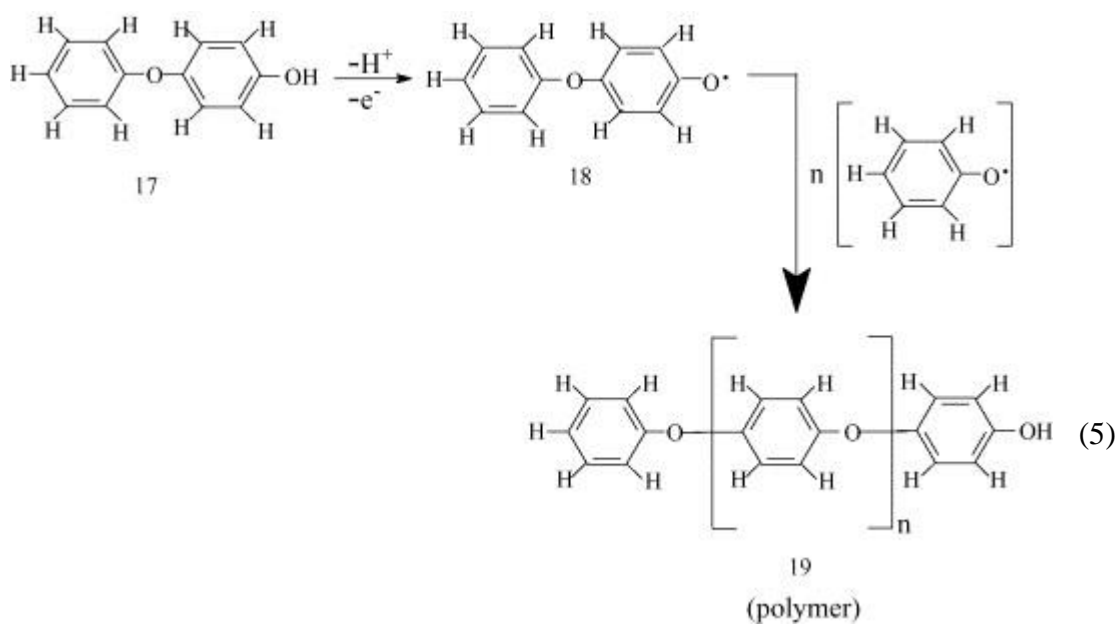
Ten může být poté buď dále oxidován přes hydrochinon (struktury 8 a 8' v rovnici (2)) na chinon (struktury 14 a 14' v rovnici (3)),



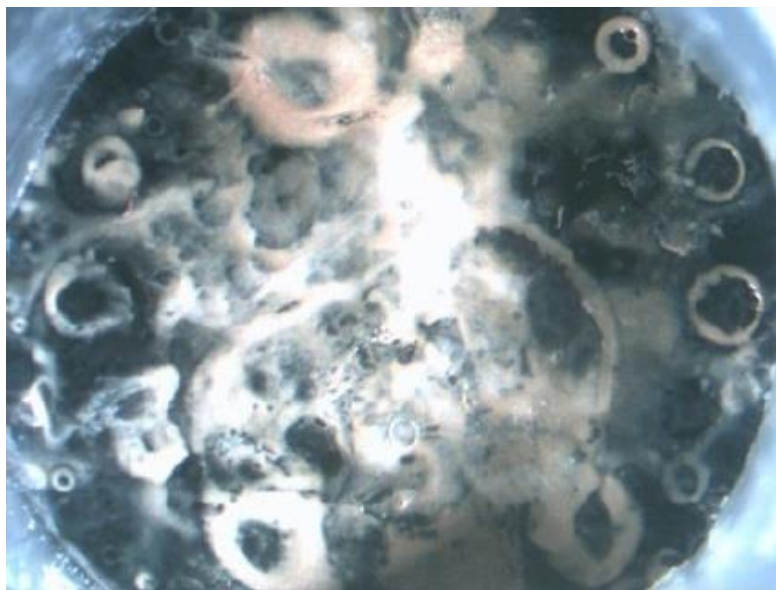
nebo může ireverzibilně reagovat s dalším fenoxylradikálem za vzniku dimeru (dimer 1 – 3 z rovnice (4)):



Dimer může být znovu oxidován na radikál a dále reagovat s fenoxylradikálem nebo dimerním radikálem za vzniku nerozpustného polymeru (rovnice (5)):



Takto vzniklý polymer následně způsobuje pasivaci elektrody, ke které v průběhu voltametrických měření v roztocích fenolických látek dochází. Ta se projevuje značným poklesem proudu píku při opakovaných scanech v důsledku utvořeného polymerního pasivačního filmu (obr. 2.1) [28, 29]. Při voltametrických měřeních je tedy tvorba polymeru nežádoucí a je třeba jej před každým scanem z elektrodového povrchu odstraňovat aktivací.



Obr. 2.1 Pasivační film *m*-kresolu na BDD elektrodě (geometrická plocha 0,196 cm²) utvořený po dvou cyklech CV 1·10⁻² mol·l⁻¹ *m*-kresolu v 5·10⁻¹ mol·l⁻¹ Na₂SO₄. Snímek ze světelného mikroskopu. Převzato z [30].

2.4 Bórem dopované diamantové elektrody

Bórem dopovaný diamant (BDD) je od devadesátých let 20. století často používaným elektrodovým materiálem díky svým specifickým elektrochemickým a fyzikálním vlastnostem jako je například široké potenciálové okno (zvláště v anodické oblasti), nízký proud pozadí a elektrochemická a mechanická odolnost [31, 32]. Je vyhledáván pro stanovení organických látek v biologických environmentálních a farmaceutických maticích díky malé náchylnosti k pasivaci elektrodového povrchu, který lze případně snadno elektrochemicky čistit vkládáním kladného či záporného potenciálu v oblasti úniku základního elektrolytu, čímž lze docílit změny hydrofilních vlastností a vodivosti bórem dopované diamantové

elektrody [31, 32]. BDD filmy připravované ve vodíkové atmosféře na konci procesu chemické depozice par (CVD) jsou terminovány vodíky (tzv. H-terminovaný povrch). Podobného efektu lze dosáhnout katodickou předpřípravou elektrody vložением vysoce záporného potenciálu v oblasti vývinu vodíku [33]. Elektroda má pak hydrofobní charakter. Hydrofilní je naopak BDD elektroda s navázanými skupinami obsahujícími kyslík (O-terminovaný povrch), čehož se dosáhne vložением kladného potenciálu v oblasti úniku základního elektrolytu, kdy se tvoří OH radikály oxidující povrch elektrody [32].

Dalšími důležitými faktory ovlivňujícími elektrochemické vlastnosti BDD elektrod jsou morfologie filmu a koncentrace bóru, která se obvykle pohybuje v rozmezí cca 10^{17} cm^{-3} až 10^{22} cm^{-3} . Nejčastěji se používají filmy s koncentrací okolo 10^{20} cm^{-3} , což odpovídá poměru 1 atom bóru na 1000 atomů uhlíku. K určení koncentrace bóru přímo ve vytvořeném filmu jsou zapotřebí složité metody jako spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) nebo aktivační neutronová analýza, a proto se koncentrace obvykle uvádí jako poměr B/C při depozici v jednotkách ppm. V závislosti na koncentraci bóru a morfologii BDD filmu lze charakterizovat jeho vodivost v rozmezí polovodivý/kovový typ vodivosti s předpokládaným přechodem při koncentraci asi $2 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} (teoretická hodnota) [34], tj. 1000 – 2000 ppm (experimentální hodnoty) [35, 36]. Pro organické analyty byl dosud vliv koncentrace bóru studován v málo případech, z oxidovatelných látek např. pro benzofenon-3 [37] či 2-aminobifenyl [38], z redukovatelných pro 5-nitrochinolin [39]. Polovodivé BDD elektrody vždy vykazovaly z analytického hlediska horší parametry než elektrody s kovovým typem vodivosti [37-39]

2.5 Surfaktanty

Jako surfaktanty (povrchově aktivní látky) se označují sloučeniny, které mají ve své molekule dvě odlišné části: část hydrofilní a část hydrofobní. Zatímco hydrofobní část molekuly bývá zpravidla tvořena jedním nebo několika alkylovými řetězci s počtem uhlíkových atomů nejčastěji 6 – 22 [40], hydrofilní část může mít různou chemickou strukturu, podle které lze surfaktanty rozdělit do několika skupin. Kationtové surfaktanty mají po disociaci ve vodném prostředí kladný náboj (např. kvarterní amoniové soli), aniontové surfaktanty mají náboj záporný (např. soli vyšších mastných kyselin). Amfolytické

surfaktanty mají náboj buď kladný, nebo záporný v závislosti na pH vodného prostředí, ve kterém jsou rozpuštěny (např. aminokyseliny s dlouhým alifatickým postranním řetězcem). Poslední skupinou jsou neiontové surfaktanty, které nemají žádný náboj a jejich rozpustnost ve vodě je dána přítomností $-OH$ či $-NH_2$ skupin v hydrofilní části molekuly (např. monoglyceridy vyšších mastných kyselin) [41]. Surfaktanty jsou látky používané v mnoha odvětvích průmyslu od textilního přes kosmetický a farmaceutický až po potravinářský a jejich produkované množství stále narůstá. Kvůli svému rozšíření v čistících prostředcích se mohou stát významným polutantem vod a ohrozit vodní organismy [40].

Základní vlastností surfaktantů je schopnost jejich molekul adsorbovat se na povrchy. Při tom se uplatňuje řada různých mechanismů, z nichž lze jmenovat např. elektrostatickou či hydrofobní interakci nebo vodíkovou vazbu [41]. Další důležitou vlastností surfaktantů je tvorba micel. K té dochází při koncentracích surfaktantu v roztoku vyšších, než je tzv. kritická micelární koncentrace (CMC). Hodnota CMC je důležitou charakteristikou každé látky schopné tvořit micely. Závisí především na struktuře povrchově aktivní látky, ale je ovlivněna také teplotou a přítomností dalších látek v roztoku [42]. K jejímu stanovení lze využít nejčastěji měření povrchového napětí, vodivosti, hustoty a viskozity roztoku [43, 44], ale bylo popsáno i použití metody fluorescenční spektroskopie [45] nebo voltametrie na borem dopované diamantové elektrodě [42].

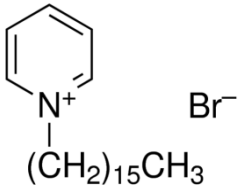
V oblasti elektroanalytické chemie se surfaktanty využívají k modifikování uhlíkových elektrod [46] pro stanovení nejrůznějších analytů (např. katecholaminů, kyseliny askorbové, cytochromu P450) [47-51], kdy s použitím surfaktantů dochází k významnému zvýšení odezvy elektrody. Ze stejného důvodu se také přidávají přímo do měřeného roztoku analytu. Možnosti využití surfaktantů v elektroanalytické chemii shrnuje review [46]. Zvýšení odezvy elektrody při použití surfaktantu je vysvětlováno adsorpcí surfaktantu na elektrodovém povrchu a ovlivněním vlastností rozhraní roztok – elektroda [52]. Surfaktanty mohou pomoci zajišťovat správnou orientaci molekul analytu vzhledem k elektrodě, mohou ovlivňovat přenos náboje a difuzní koeficienty nebo ovlivňovat stabilitu meziproductů a produktů elektrodové reakce [53].

V tabulce 2.3 je uvedeno několik studií uvádějících příznivý vliv použití surfaktantů při stanovení různých analytů převážně na borem dopovaných diamantových elektrodách. Surfaktanty používané v této práci shrnuje tabulka 2.4.

Tab. 2.3 Voltametrické studie s využitím surfaktantů.

analyt	elektroda	surfaktant	citace
kapsaicin	BDD	SDS	[53]
chinin	HMDE	CTAB, Tween-20, SDBS	[54]
ambroxol	BDD, GCE	SDS, CTAB, Tween-80	[55]
chlorofenoly	GCE	SDS	[56]
benzo(<i>a</i>)pyren	BDD	SDS, CTAB, Tween-80	[57]
benzofenon-3	BDD	CTAB	[37]
4-chloro-3-methylfenol	BDD	CTAB	[58]

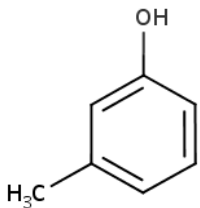
Tab. 2.4 Kationtové surfaktanty používané v této práci.

Surfaktant	strukturní vzorec	CMC (mmol·l ⁻¹)	citace
cetyltrimethyl- ammonium bromid (CTAB)	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \quad \text{Br}^-$	0,98 (pokojová teplota, ve vodě, fluorescenční spektroskopií)	[45]
cetylpyridinium bromid (CPB)		0,839 (45 °C, ve vodě, konduktometricky)	[44]
didodecyl- dimethyl- ammonium bromid (DDAB)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \quad \text{Br}^-$	0,07 (22 °C, ve vodě, měřením povrchového napětí)	[59]
tetraoktyl- ammonium bromid (TOAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \quad \text{Br}^-$	nezjištěno	

2.6 Studovaná látka a její fyzikálně-chemické vlastnosti

m-kresol je nažloutlá kapalina typického zápachu. Některé jeho fyzikálně-chemické vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce 2.5.

Tab. 2.5 Fyzikálně-chemické vlastnosti *m*-kresolu [60].

Název	<i>m</i> -kresol
Systematický název	3-methylfenol
Strukturní vzorec	
Sumární vzorec	C ₇ H ₈ O
CAS	108-39-4
Relativní molekulová hmotnost	108,138
pKa	10,09
Teplota tání	12,2 °C
Teplota varu	202,2 °C
Rozpustnost ve vodě při 25 °C	22,2 g·l ⁻¹

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Zásobní roztok *m*-kresolu (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA) o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byl připraven pipetováním vypočítaného objemu látky do 50ml odměrné baňky a doplněním deionizovanou vodou po rysku. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány ředěním tohoto zásobního roztoku.

Brittonův–Robinsonův (BR) pufr o potřebném pH byl připravován smísením zásadité složky (tvořena vodným roztokem hydroxidu sodného (Lach-Ner, Neratovice, ČR) o koncentraci $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a kyselých složek (tvořena vodným roztokem kyseliny borité (Lach-Ner, Neratovice, ČR), fosforečné (Lachema, Brno, ČR) a octové (Lachema, Brno, ČR), kde koncentrace každé kyseliny je $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Přesná hodnota pH byla kontrolována pH metrem.

Další používané chemikálie byly: hexakynoželeznan draselný (Lachema, Brno, ČR), chlorid hexaamminruthenitý (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA), chlorid draselný (Lach-Ner, Neratovice, ČR), cetyltrimethylammonium bromid (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA), cetylpyridinium bromid (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA), didodecyldimethylammonium bromid (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA), tetraoktylammonium bromid (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA), oxid hlinitý (Elektrochemické detektory, Turnov, ČR), deionizovaná voda (Millipore Q-plus System, Millipore, Billerica, USA).

Zásobní roztoky hexakynoželeznanu draselného a chloridu hexaamminruthenitého o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ chloridu draselném byly připraveny přesným odvážením těchto látek a chloridu draselného a jejich rozpuštěním v 250ml odměrné baňce, která byla doplněna deionizovanou vodou po rysku.

Zásobní roztoky surfaktantů o různých koncentracích pro cyklickou voltametrii redoxních markerů hexakynoželeznanu draselného a chloridu hexaamminruthenitého byly připraveny rozpuštěním přesně odváženého množství surfaktantů v roztocích těchto markerů ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ chloridu draselném) v 50ml odměrných baňkách. Zásobní roztoky surfaktantů o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pro měření v roztocích *m*-kresolu byly

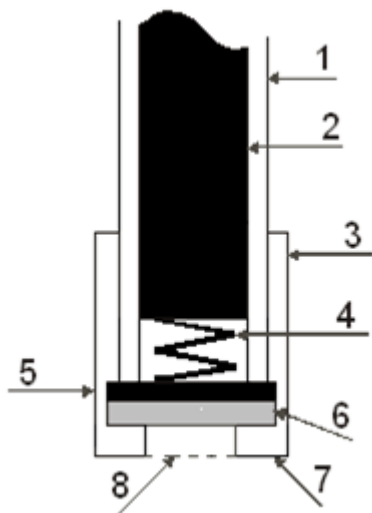
připraveny rozpuštěním přesně odváženého množství surfaktantů deionizovanou vodou v 50ml odměrných baňkách.

3.2 Použitá aparatura

Všechna voltametrická měření byla prováděna na přístroji Eco-Tribo polarograf (Eco-Trend Plus, Praha, ČR), který byl řízen počítačovým programem PolarPro 5.1 (Eco-Trend Plus, Praha, ČR), v tříelektrodovém uspořádání.

Jako pracovní elektroda byla používána bórem dopovaná diamantová elektroda (Windsor Scientific, Slough, UK) o průměru 3 mm a geometrické ploše 7,07 mm², B/C poměr při depozici 1000 ppm.

Pro určení vlivu koncentrace bóru na voltametrickou odezvu *m*-kresolu byly použity BDD filmy připravené při B/C poměru 1000 ppm a 4000 ppm. Pro jejich depozici byly použity křemíkové destičky (p-křemík od firmy ON Semiconductor (Rožnov pod Radhoštěm, ČR), s rezistivitou cca 0,005 ohm·cm⁻¹ a tloušťkou 300 μm. Depozice byla provedena na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky v Oddělení funkčních materiálů metodou chemické depozice par s mikrovlnným ohřevem (MPCVD). Pro depozici byla použita směs methanu, vodíku a bóru v komerčně dodávaném reaktoru (1,5 kW, ASTeX, Lowell, MA, USA). Jako zdroj bóru byl použit trimethylbór. V následujícím textu je poměr bóru a uhlíku v reakční směsi označován jako koncentrace nebo obsah bóru v diamantovém filmu. Tloušťka deponovaného diamantového filmu byla zhruba 1 μm. Pro charakterizaci připravených BDD filmů byla použita Ramanova spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a spektroskopie atomových sil (AFM), které prokázaly nízký obsah sp² nečistot a nanokrystalickou strukturu filmů s velikostí krystalů 100 – 500 nm bez ohledu na obsah bóru [38]. Tyto destičky byly umísťovány do teflonového těla, které je schematicky znázorněno na obrázku 3.1. Průměr disku elektrody byl 2,7 mm, což odpovídá ploše 5,72 mm².



Obr. 3.1 Schéma pracovní elektrody: (1) tělo elektrody, (2) elektrický kontakt, (3) šroubovací nástavec, (4) kovová pružinka, (5) mosazný plíšek, (6) BDD film na křemíkové podložce, (7) těsnění z Vitonu®, (8) ústí elektrody. Převzato z [61].

Jako referenční elektroda byla používána argentchloridová elektroda s $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ chloridem draselným (Elektrochemické detektory, Turnov, ČR) a pomocná elektroda byla platinová drátková (Elektrochemické detektory, Turnov, ČR).

Přesná hodnota pH připravovaného Brittonova–Robinsonova pufru byla kontrolována pomocí pH metru s kombinovanou skleněnou elektrodou (Jenway, Staffordshire, UK).

3.3 Pracovní postupy

Roztoky pro měření byly připravovány pipetováním vypočítaných objemů zásobních roztoků do 10ml odměrné baňky a doplněním příslušným základním elektrolytem po rysku.

V případě měření v roztocích *m*-kresolu byla pracovní elektroda aktivována před každým scanem buď mechanicky 20s leštěním na alumině, nebo anodicky vložением potenciálu +2400 mV po dobu 30 s v měřeném roztoku. V případě měření v roztocích redoxních markerů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ byla pracovní elektroda 20 s leštěna na alumině vždy při změně měřeného roztoku, pokud není uvedeno jinak.

Pro voltametrická měření byly využívány metody cyklické voltametrie (CV), diferenční pulsní voltametrie (DPV) a direct current voltametrie (DCV). Rychlost polarizace elektrody

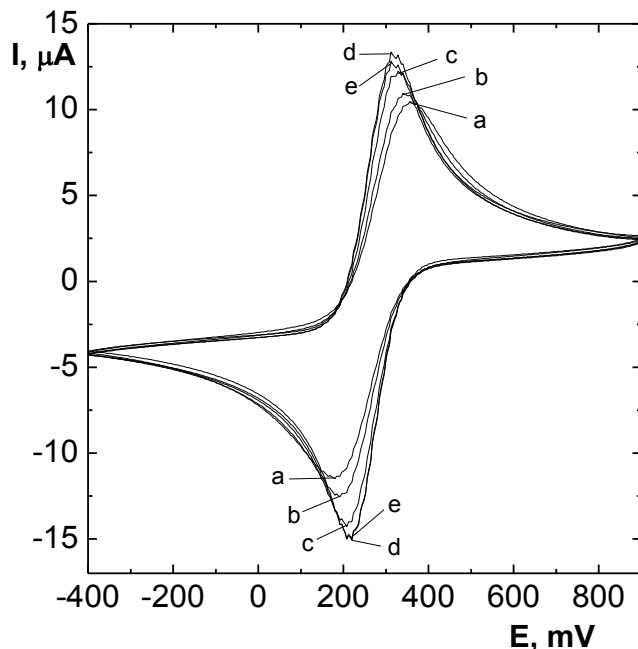
byla v případě cyklické voltametrie vždy $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Kalibrační závislosti byly metodou DCV měřeny rychlostí polarizace $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a metodou DPV $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Závislost odezvy *m*-kresolu na pH byla metodou DCV i DPV měřena rychlostí polarizace $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Závislost výšky píku *m*-kresolu na rychlosti polarizace elektrody byla měřena metodou DCV v rozsahu rychlostí polarizace od $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ do $1280 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Všechna měření v roztocích *m*-kresolu s přítomností surfaktantů byla metodou DCV i DPV měřena rychlostí polarizace $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Parametry pulsu DPV byly pro všechna měření konstantní, a to výška pulsu $+50 \text{ mV}$ a šířka pulsu 80 ms . Měření probíhala za laboratorní teploty.

Všechna měření byla opakována minimálně čtyřikrát a následně statisticky zpracována. Měření nejnižší měřitelné koncentrace a nejvyšší měřené koncentrace kalibračních závislostí bylo opakováno desetkrát. Pro zjištění mezí detekce a mezí stanovitelnosti byly použity dva způsoby výpočtu: 1) trojnásobek/desetinásobek směrodatné odchylky výšky píku deseti následných měření nejnižší měřitelné koncentrace vydělený směrnici kalibrační přímky, 2) trojnásobek/desetinásobek chyby úseku kalibrační přímky vydělený její směrnici. Z deseti následných měření nejvyšší měřitelné koncentrace byla vypočítána opakovatelnost měření. Výška píku (I_p) a poloha píku (E_p) byly vyhodnocovány pomocí programu PolarPro 5.1. Výška píku pro DPV byla odečítána od spojnice minim po obou stranách píku a pro CV a DCV od prodloužení základní linie před nárůstem píku.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Cyklická voltametrie redoxních markerů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ na BDD elektrodě

Před započítím všech měření byly zjišťovány elektrochemické vlastnosti povrchu pracovní elektrody s využitím metody cyklické voltametrie v přítomnosti modelového redoxního systému. Byl zvolen $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztok $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl, jelikož pro BDD elektrody patří mezi redoxní markery citlivé na stav elektrodového povrchu [62]. Cyklické voltamogramy byly proměřovány v rozsahu potenciálu od -400 mV do -900 mV s rychlostí polarizace $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Před prvním měřením nebyla elektroda nijak aktivována. Následovalo mechanické leštění elektrodového povrchu na alumině s cílem vylepšení elektrochemických parametrů. Další měření byla provedena po 3, 8, 18 a 33 minutách leštění na alumině. Zaznamenané voltamogramy ukazuje obrázek 4.1.



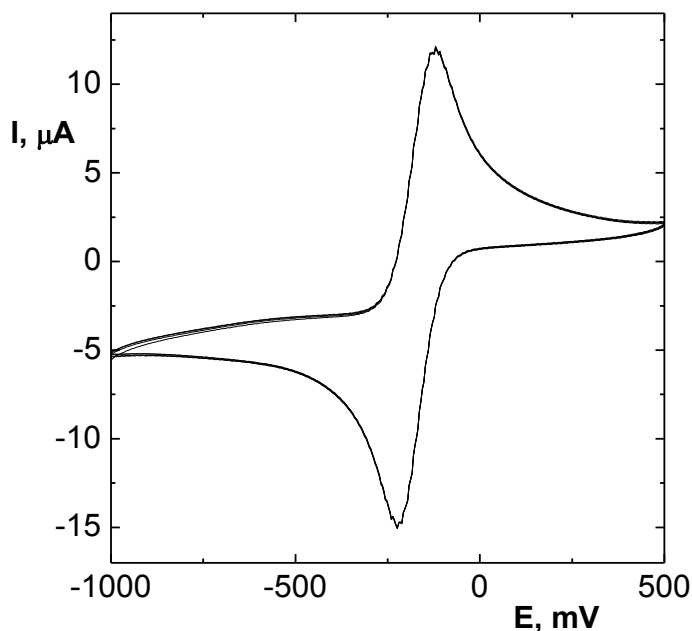
Obr. 4.1 Cyklické voltamogramy redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl). Měřeno na BDD elektrodě v průběhu leštění elektrodového povrchu na alumině. Doba leštění: (a) 0, (b) 3, (c) 8, (d) 18 a (e) 33 minut.

U získaných voltamogramů byly vyhodnoceny výšky katodického (I_K) a anodického píku (I_A) a vypočítán jejich poměr (I_A/I_K). Dále byl zjištěn rozdíl potenciálu katodického a anodického píku (ΔE_p), který by se v případě redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, který vyměňuje jeden elektron, teoreticky měl rovnat 59 mV. Z výsledků shrnutých v tabulce 4.1 je patrné, že vlivem leštění elektrodového povrchu na alumině došlo ke zlepšování jeho stavu, tj. zvýšení rychlosti přenosu elektronu, což se projevilo postupným snižováním ΔE_p z výchozích 177 mV na téměř polovinu (92 mV) a zároveň zvyšováním I_K a I_A spolu s narůstající dobou leštění až do 18. minuty. Poté již pokračujícím leštěním nebylo dosaženo dalšího významného zlepšování elektrochemických parametrů elektrody. Dosažená hodnota ΔE_p 92 mV spolu s poměrem I_A/I_K blízcím se jedné svědčí o kvazireverzibilním chování redoxního systému a je srovnatelná s výsledky již dříve publikovanými [63].

Tab. 4.1 Charakteristiky redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) zaznamenané v průběhu leštění elektrodového povrchu na alumině.

t leštění (min)	I_A (μA)	I_K (μA)	I_A/I_K	E_A (mV)	E_K (mV)	ΔE_p (mV)
0	12,35	-12,13	1,02	+357	+180	177
3	13,20	-13,14	1,00	+340	+191	149
8	14,83	-14,90	1,00	+329	+208	121
18	15,88	-15,97	0,99	+313	+219	94
33	15,41	-15,71	0,98	+312	+220	92

Na vyleštěné elektrodě byly dále proměřeny cyklické voltamogramy redoxního systému $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ v rozsahu potenciálů od -1000 mV do +500 mV. Vybrané zaznamenané křivky jsou na obrázku 4.2. Z voltametrických charakteristik shrnutých v tabulce 4.2. je patrné, že taktéž odezvu tohoto systému lze považovat za kvazireverzibilní – rozdíl potenciálu anodického a katodického píku je 103 mV.



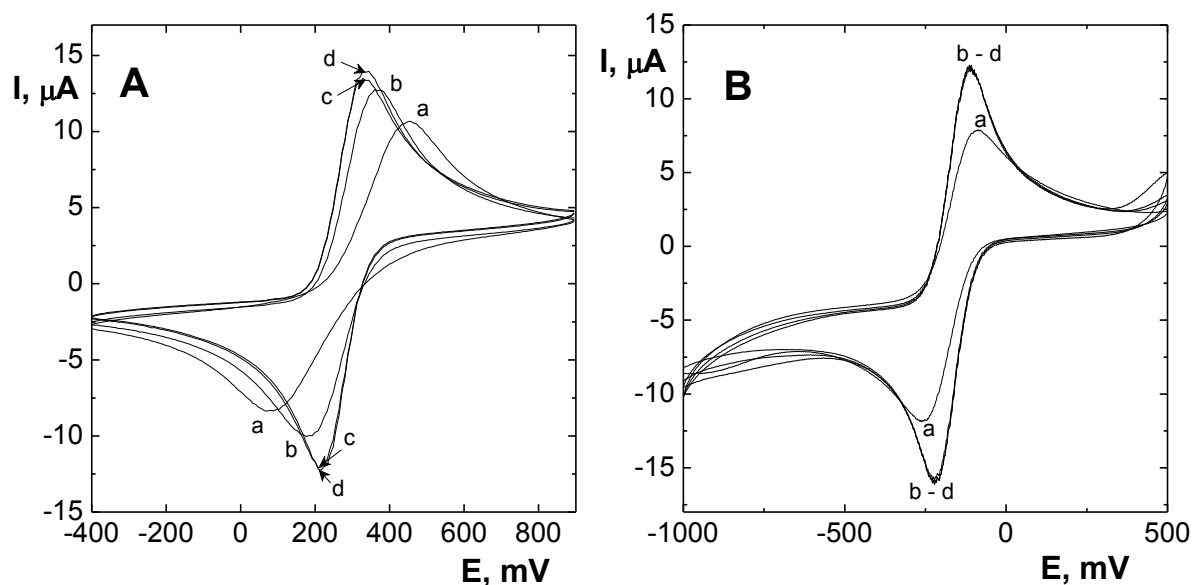
Obr. 4.2 Čtyři následné cyklické voltamogramy redoxního systému $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) na vyleštěné BDD elektrodě. Zobrazen druhý až pátý scan.

Tab. 4.2 Charakteristiky redoxního systému $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) na vyleštěné elektrodě.

I_A (μA)	I_K (μA)	I_A/I_K	E_A (mV)	E_K (mV)	ΔE_p (mV)
14,51	-15,48	0,94	-119	-222	103

Cyklická voltametrie redoxních markerů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ (oba o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) byla znovu použita k ověření stavu elektrody po provedení všech experimentů (po 13 měsících používání s průměrnou frekvencí dvakrát týdeně). Elektroda byla nejprve anodicky aktivována vložením potenciálu +2400 mV po dobu 30 s v roztoku *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH) a poté byl proměřen redoxní marker. Následovalo leštění elektrodového povrchu na alumině, v jehož průběhu byly měřeny další voltamogramy. Křivky zaznamenané po 5 s, 60 s a 120 s leštění na alumině jsou zobrazeny na obrázku 4.3, charakteristiky obou redoxních systémů pak shrnuje tabulka 4.3.

Charakteristiky obou redoxních markerů získané v závěru experimentální činnosti jsou srovnatelné s hodnotami zjištěnými před jejím započítím (viz tabulky 4.1 a 4.2). Lze tedy říci, že v průběhu ročního používání elektrody nedošlo k jejímu poškození.



Obr. 4.3 Cyklické voltamogramy redoxních systémů (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a (B) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ (oba $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) po 13 měsících používání elektrody po provedení všech experimentů. Zobrazen vždy třetí cyklus (a) bezprostředně po anodické aktivaci, (b) po 5 s, (c) po 60 s a (d) po 120 s leštění na alumině.

Tab. 4.3 Charakteristiky redoxních systémů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ (oba $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) po anodické aktivaci a příslušné době leštění elektrodového povrchu na alumině na závěr všech experimentů.

Redoxní marker	t leštění (s)	I_A (μA)	I_K (μA)	I_A/I_K	E_A (mV)	E_K (mV)	ΔE_p (mV)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	0	11,02	-9,494	1,16	+454	+82	372
	5	13,41	-12,08	1,11	+370	+180	190
	10	13,89	-13,06	1,06	+353	+199	154
	60	14,63	-14,75	0,99	+334	+213	121
	120	14,14	-14,91	0,95	+330	+214	116
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$	0	10,61	-11,89	0,89	-90	-262	172
	5	15,35	-15,98	0,96	-112	-222	110
	10	15,81	-16,48	0,96	-116	-216	100
	60	15,36	-16,15	0,95	-114	-219	105
	120	15,06	-15,85	0,95	-112	-222	110

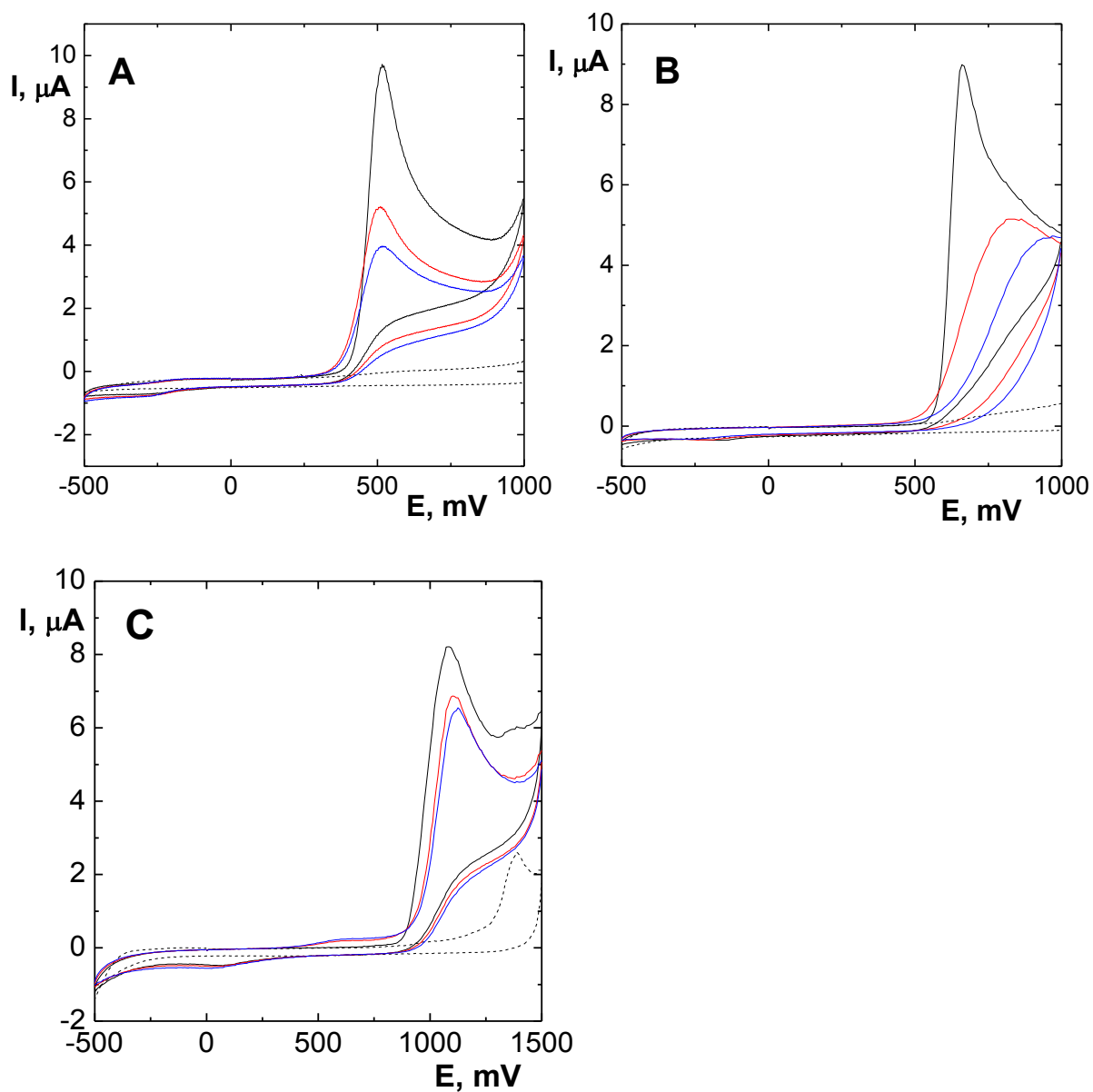
4.2 Voltametrie *m*-kresolu na BDD elektrodě bez přítomnosti surfaktantu

Mezi studované faktory ovlivňující elektrochemické chování *m*-kresolu na BDD elektrodě byla zařazena koncentrace bóru v deponovaném BDD filmu, pH základního elektrolytu a vliv aktivace elektrodového povrchu vzhledem ke zjištěné silné pasivaci při elektrochemické oxidaci *m*-kresolu, která byla charakterizována metodou cyklické voltametrie. Pro vybrané podmínky byly naměřeny kalibrační závislosti metodou DCV a DPV.

4.2.1 Cyklická voltametrie *m*-kresolu a pasivace elektrody

Kresoly patří k organickým látkám, u nichž lze předpokládat pasivaci elektrodového povrchu v průběhu jejich elektrochemické oxidace, jak bylo popsáno v teoretické části (kapitola 2.3). Tento předpoklad byl u *m*-kresolu potvrzen v průběhu cyklické voltametrie, která byla použita pro ověření mechanismu jeho anodické oxidace. Měření probíhala na elektrodě aktivované mechanicky 20s leštěním na alumině. Roztok *m*-kresolu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byl proměřován v prostředí $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného a dále v BR pufru o pH 7,0 a pH 2,0 v celém rozsahu potenciálového okna. Cyklické voltamogramy jsou zobrazeny na obrázku 4.4.

Bylo zjištěno, že *m*-kresol poskytuje v anodické oblasti jeden oxidační pík, který se s klesající hodnotou pH posouvá směrem k vyšším potenciálům. Tento pík pravděpodobně odpovídá oxidaci hydroxylové skupiny na fenoxylradikál (podle rovnice (1), kapitola 2.3). Ve zpětném katodickém scanu se s výjimkou nepatrného náznaku v kyselém prostředí na voltamogramech žádný další pík neobjevuje. Z toho lze usuzovat, že vzniklé fenoxylradikály spolu reagují za vzniku polymerního filmu (podrobněji viz teoretická část, kapitola 2.3) a nedochází k jejich další oxidaci na chinoidní struktury, protože při vzniku těchto struktur lze ve zpětném katodickém scanu sledovat jejich redukci na příslušné hydrochinony a při druhém oxidačním scanu jejich zpětnou oxidaci při nižším potenciálu, než je potenciál oxidace samotné hydroxylové skupiny fenolu [28, 29]. O vzniku polymerního pasivačního filmu na elektrodovém povrchu svědčí rovněž výrazný pokles výšky píku *m*-kresolu při třech následných cyklech zejména v neutrálním a zásaditém prostředí, kdy v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH je výška píku *m*-kresolu při třetím cyklu o 59 % nižší než při prvním cyklu (viz tabulka 4.4).

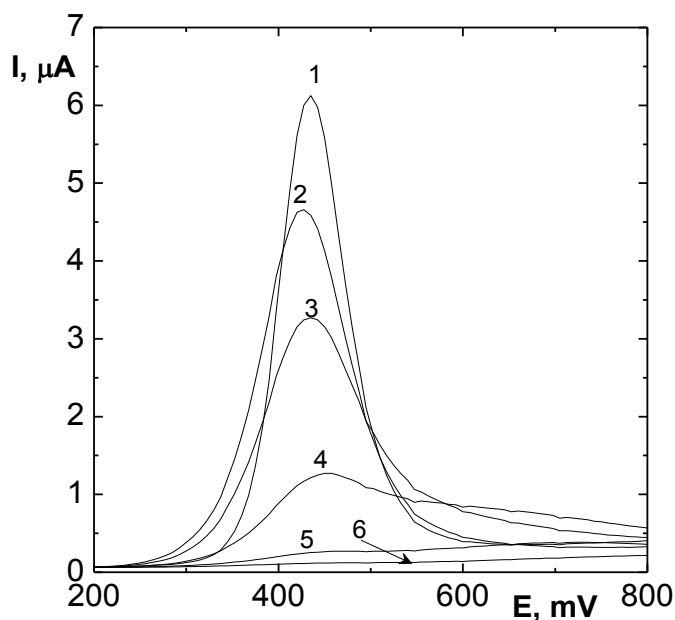


Obr. 4.4 Cyklické voltamogramy *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Měřeno (A) v $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH, (B) v BR pufru pH 7,0 a (C) v BR pufru pH 2,0. Zobrazen první (černě), druhý (červeně) a třetí (modře) cyklus. Tečkovaně je znázorněn základní elektrolyt.

Tab. 4.4 Výška píku *m*-kresolu v průběhu cyklické voltametrie bez aktivace elektrodového povrchu mezi jednotlivými cykly.

cyklus	0,01 mol·l ⁻¹ NaOH		BR pH 7,0		BR pH 2,0	
	<i>I_p</i> (μA)	%	<i>I_p</i> (μA)	%	<i>I_p</i> (μA)	%
1.	9,75	100	8,89	100	8,13	100
2.	5,27	54	4,96	56	6,50	80
3.	4,04	41	4,53	51	5,97	73

Pasivace elektrody způsobená ulpíváním nerozpustných polymerů (vzniklých z *m*-kresolu v důsledku polymerace fenoxyradikálů) na elektrodovém povrchu se významně projevila i v případě použití DP voltametrie. Na obrázku 4.5 je zachyceno šest následných DP voltamogramů 1·10⁻⁴ mol·l⁻¹ *m*-kresolu v hydroxidu sodném o koncentraci 0,01 mol·l⁻¹, na kterých je patrné výrazné snižování výšky píku, až na šesté křivce v pořadí není pík vůbec pozorovatelný.



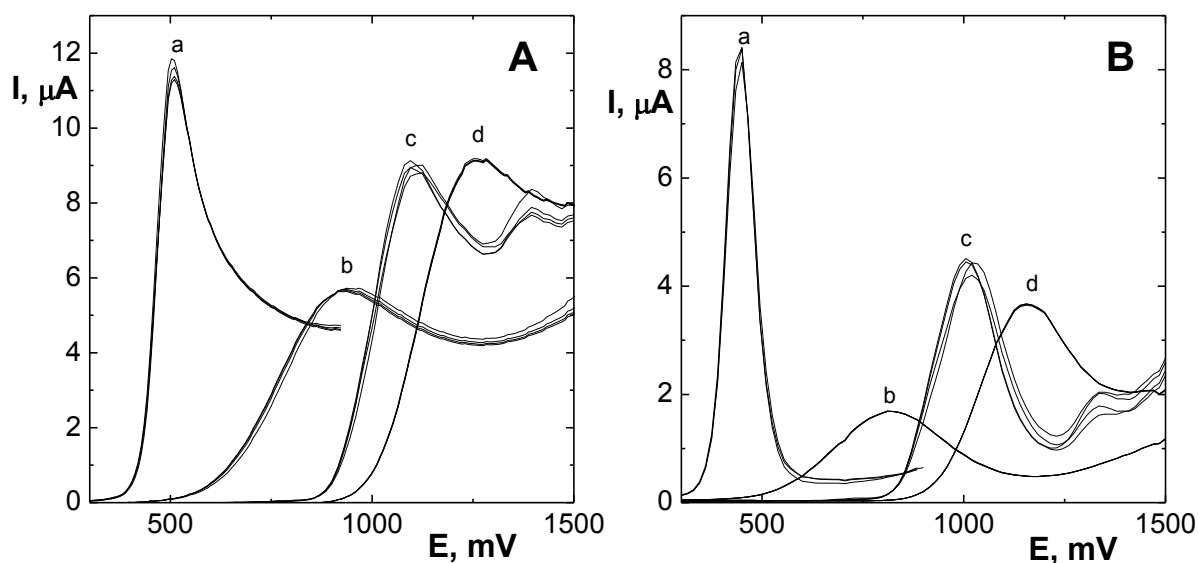
Obr. 4.5 Šest následných DP voltamogramů *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ v 0,01 mol·l⁻¹ NaOH) bez aktivace elektrodového povrchu mezi jednotlivými scany. Číslo křivek odpovídají pořadí, v jakém byly naměřeny.

Z důvodu takto silné pasivace bylo nutno elektrodu před každým scanem aktivovat. Byly používány dva způsoby aktivace: Při *mechanické aktivaci* byla elektroda vyjmuta z měřeného roztoku a cca 20 s leštěna na alumině, při *anodické aktivaci* byla elektroda ponechána v míchaném roztoku *m*-kresolu a byl na ni po dobu 30 s vložen potenciál +2400 mV. Křivky získané s použitím obou způsobů se vyznačovaly vysokou opakovatelností. Pro deset následných měření roztoku *m*-kresolu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v BR pufru pH 12,0 bylo pro výšku píku při použití mechanické aktivace dosaženo relativní směrodatné odchylky 1,8 % pro DCV a 3,2 % pro DPV. Při použití anodické aktivace bylo dosaženo relativní směrodatné odchylky 0,8 % pro DCV a 1,8 % pro DPV.

Na zvoleném způsobu aktivace elektrody však byly silně závislé potenciál, proud a tvar píku. Na obrázku 4.6 jsou pro ilustraci ukázány DC a DP voltamogramy $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ *m*-kresolu v BR pufru pH 2,0 a 12,0 zaznamenané s mechanickou a s anodickou aktivací před každým scanem. Velké rozdíly v parametrech píku (viz tabulka 4.5) při použití odlišných způsobů aktivace je zřejmě možné přičítat stavu povrchu elektrody po aktivaci. V literatuře [35, 64] bylo již dříve popsáno, že zatímco po leštění na alumině převládají na elektrodovém povrchu C–C vazby diamantové struktury, po anodické aktivaci dochází k výraznému navýšení počtu funkčních skupin obsahujících kyslík (COOH, C–OH a C–O–C). Zároveň touto aktivací dochází k odstranění nediamantového sp² uhlíku, který usnadňuje přenos náboje [65, 66].

Tab. 4.5 Potenciál E_p a proud I_p píku *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) při použití mechanické a anodické aktivace elektrodového povrchu v prostředí BR pufru pH 2,0 a 12,0.

BR pH	Mechanická aktivace				Anodická aktivace			
	DCV		DPV		DCV		DPV	
	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)
2	8,73	1096	3,77	1015	9,08	1258	2,54	1155
12	11,31	506	8,08	450	5,39	935	1,40	813

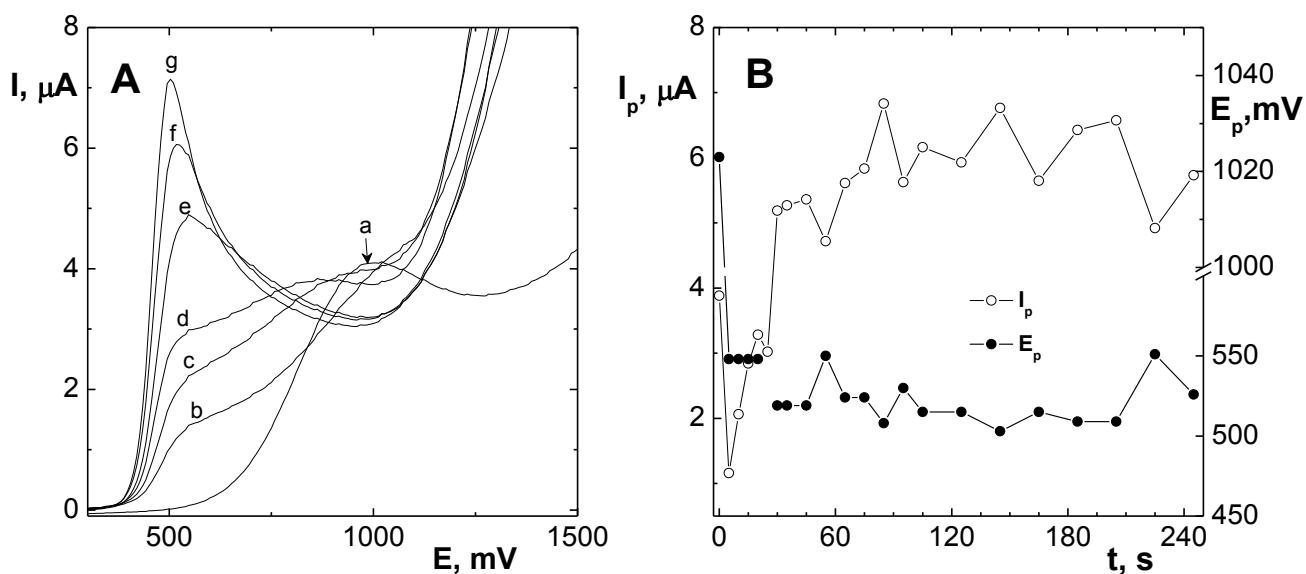


Obr. 4.6 Čtyři následné (A) DC a (B) DP voltamogramy *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Měřeno v prostředí (a) BR pufru pH 12,0 s mechanickou aktivací, (b) BR pufru pH 12,0 s anodickou aktivací, (c) BR pufru pH 2,0 s mechanickou aktivací a (d) BR pufru pH 2,0 s anodickou aktivací elektrody.

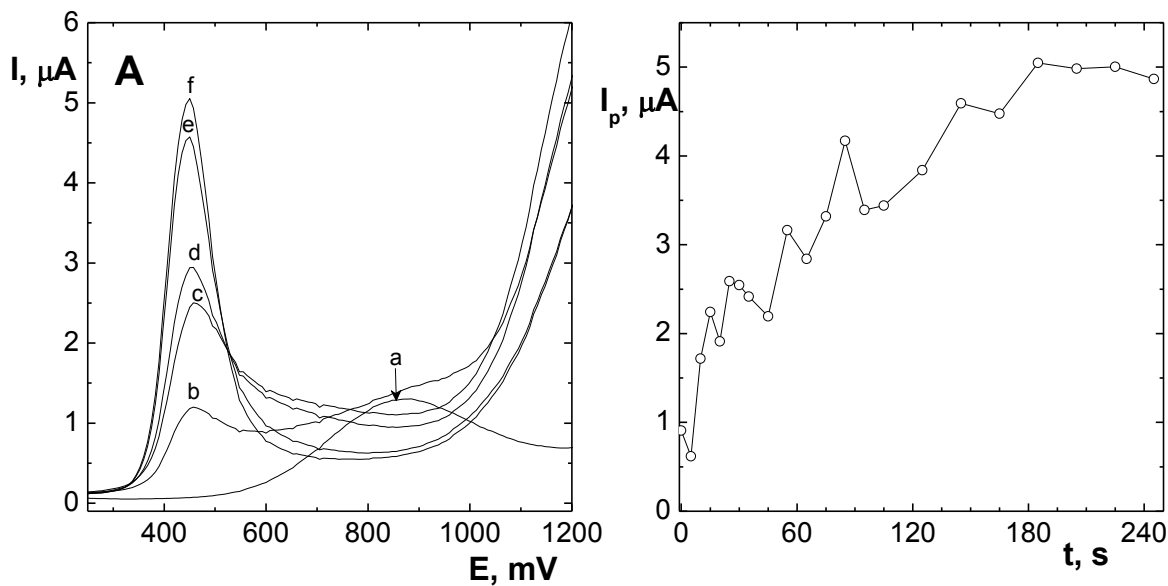
4.2.2 Vliv leštění elektrody na alumině po anodické aktivaci na změnu parametrů píku *m*-kresolu

Vzhledem ke zcela odlišným parametrům píku *m*-kresolu v závislosti na použitém způsobu aktivace byl dále sledován vliv doby leštění elektrodového povrchu po anodické aktivaci (v měřeném roztoku, +2400 mV po dobu 30 s) na změnu parametrů tohoto píku. Na obrázku 4.7A jsou zobrazeny vybrané DC voltamogramy a na obrázku 4.7B je shrnuta celková závislost výšky a potenciálu píku na době leštění. Výsledky pro DPV jsou na obrázku 4.8. Zde byl potenciál píku již po prvním 5s přeleštění stabilní, a proto není závislost potenciálu píku na době leštění na obrázku 4.8B vynesena. Z obrázků je patrné, že již po prvním 5s přeleštění elektrodového povrchu na alumině po anodické aktivaci dochází k výraznému posunu píku (o 414 mV pro DCV a o 475 mV pro DPV) směrem k nižším potenciálům až na hodnotu potenciálu píku pro mechanickou aktivaci. Výška píku *m*-kresolu však s dobou leštění narůstá jen pozvolně, přičemž se nabízí několik možných vysvětlení toho jevu. Výška

píku je po prvním přeleštění malá, protože ještě nedošlo ke kompletnímu odstranění všech funkčních skupin z povrchu elektrody, a s dalším leštěním narůstá s tím, jak jsou funkční skupiny postupně odstraňovány. Proti tomuto vysvětlení však hovoří změna potenciálu píku až na hodnotu pro dokonale vyleštěnou elektrodu již po prvním přeleštění. Druhou možností je, že nízká výška píku je způsobena pasivačním filmem, který po 5s leštění není ještě dostatečně odstraněn. Jelikož však pasivační film je to první, co je z elektrodového povrchu leštěním odstraněno, a až poté mohou následovat funkční skupiny, není ani toto možné vysvětlení bez otazníku. Další možností je, že při krátké době leštění nedošlo ke kompletnímu odstranění pasivačního filmu, který však nepokrývá celou elektrodu, a tak mohly být leštěním odstraněny funkční kyslíkové skupiny z nepokryté části elektrody, tj. krátce přeleštěný film se chová jako elektroda s menším aktivním povrchem, který má po leštění převahu C-C vazeb. Při delším leštění dochází k dalšímu odstranění pasivačního filmu a ke zvýšení signálu.



Obr. 4.7 Vliv leštění na DC voltamogramy po anodické aktivaci (v měřeném rozoku, +2400 mV, 30 s). (A) Vybrané voltamogramy a (B) celková závislost I_p (○) a E_p (●) *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v 0,01 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH) na době leštění elektrody na alumině. Zobrazeny křivky (a) s anodickou aktivací a po (b) 5 s, (c) 10 s, (d) 15 s, (e) 55 s, (f) 75 s a (g) 145 s leštění.



Obr. 4.8 Vliv leštění na DP voltamogramy po anodické aktivaci (v měřeném rozoku, +2400 mV, 30 s). (A) Vybrané voltamogramy a (B) celková závislost I_p *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ v 0,01 mol·l⁻¹ NaOH) na době leštění elektrody na alumině. Zobrazeny křivky (a) s anodickou aktivací a po (b) 5 s, (c) 10 s, (d) 15 s, (e) 85 s a (f) 145 s leštění.

4.2.3 pH závislost *m*-kresolu

Závislost odezvy *m*-kresolu na pH byla zkoumána metodou DPV a DCV v prostředí BR pufru pH 2,0 – 12,0 s použitím mechanické i anodické aktivace elektrody. Koncentrace *m*-kresolu v měřeném roztoku byla $1 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ a bylo postupováno od pH 12,0 po jedné až k pH 2,0. Zaznamenané voltamogramy jsou na obrázku 4.9. Bylo zjištěno, že na pH prostředí silně závisí jak výška píku, tak i jeho potenciál a výsledky se výrazně liší rovněž podle použitého způsobu aktivace, jak již bylo předesláno v kapitole 4.2.1.

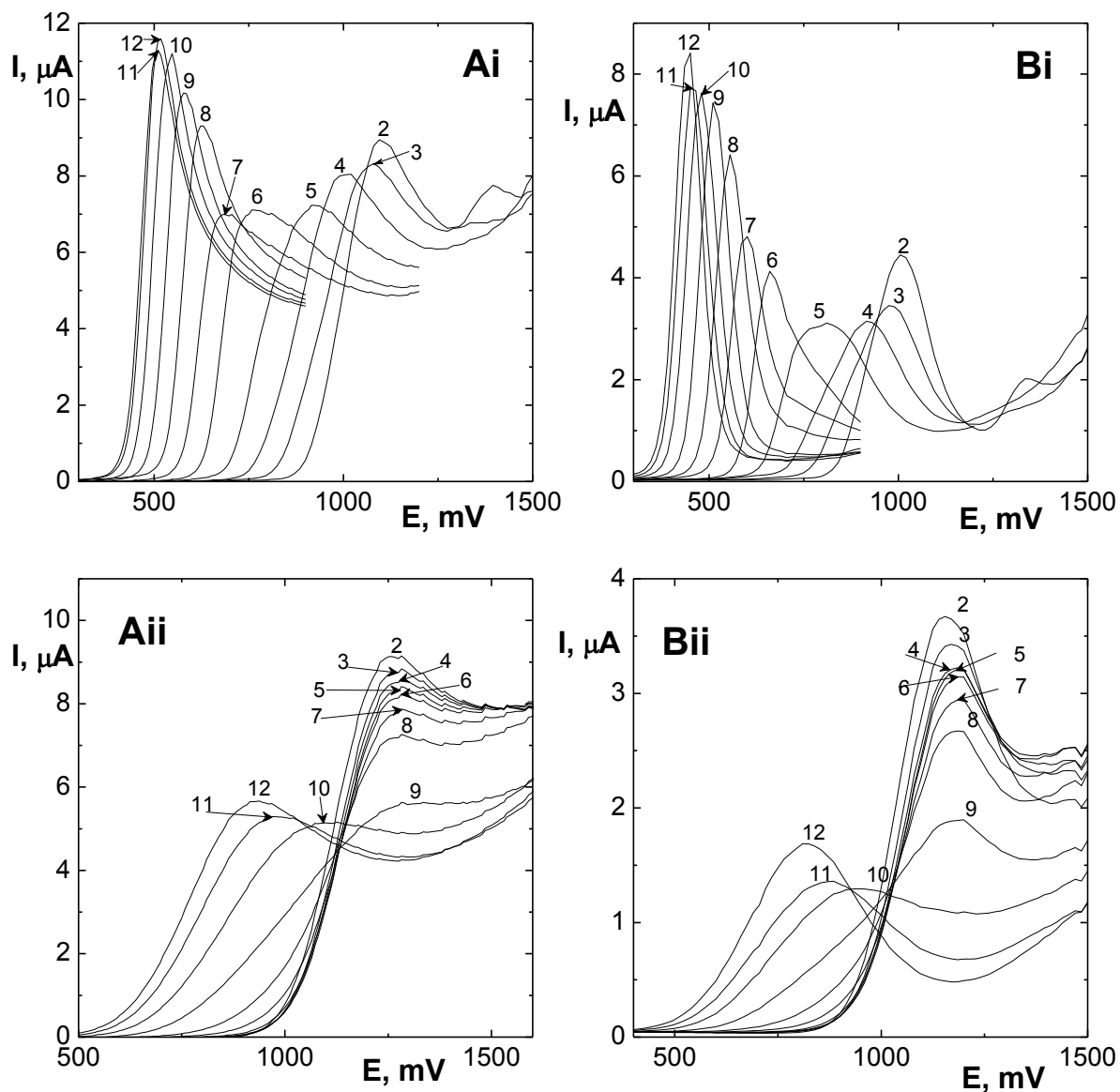
Při použití mechanické aktivace se potenciál píku pohybuje v rozmezí od +508 mV (pH 12,0) do +1096 mV (pH 2,0) pro DCV a od +450 mV (pH 12,0) do +1020 mV (pH 2,0) pro DPV. Potenciál píku je nejnižší při pH 12,0 a s klesajícím pH jeho hodnota narůstá (viz obr. 4.10), přičemž tento nárůst má sigmoidální tvar. K nejprudšímu nárůstu dochází v oblasti pH 8,0 – 3,0: pro DCV se směrnici 99 mV/pH a pro DPV se směrnici 89 mV/pH. Nejvyšší hodnoty I_p při mechanické aktivaci byly zaznamenány v oblasti pH 10,0 – 12,0. V tomto rozmezí hodnot pH je –OH skupina *m*-kresolu ($pK_a = 10,09$) z velké části disociována, a proto

dochází k její snazší anodické oxidaci. V oblasti od pH 9,0 do pH 7,0 byl zjištěn postupný pokles hodnot I_p a zároveň došlo ke snížení opakovatelnosti měření. V oblasti pH 7,0 – 5,0 byly zaznamenány minimální hodnoty I_p . K opětovnému nárůstu hodnot I_p došlo v oblasti pH 4,0 – 2,0.

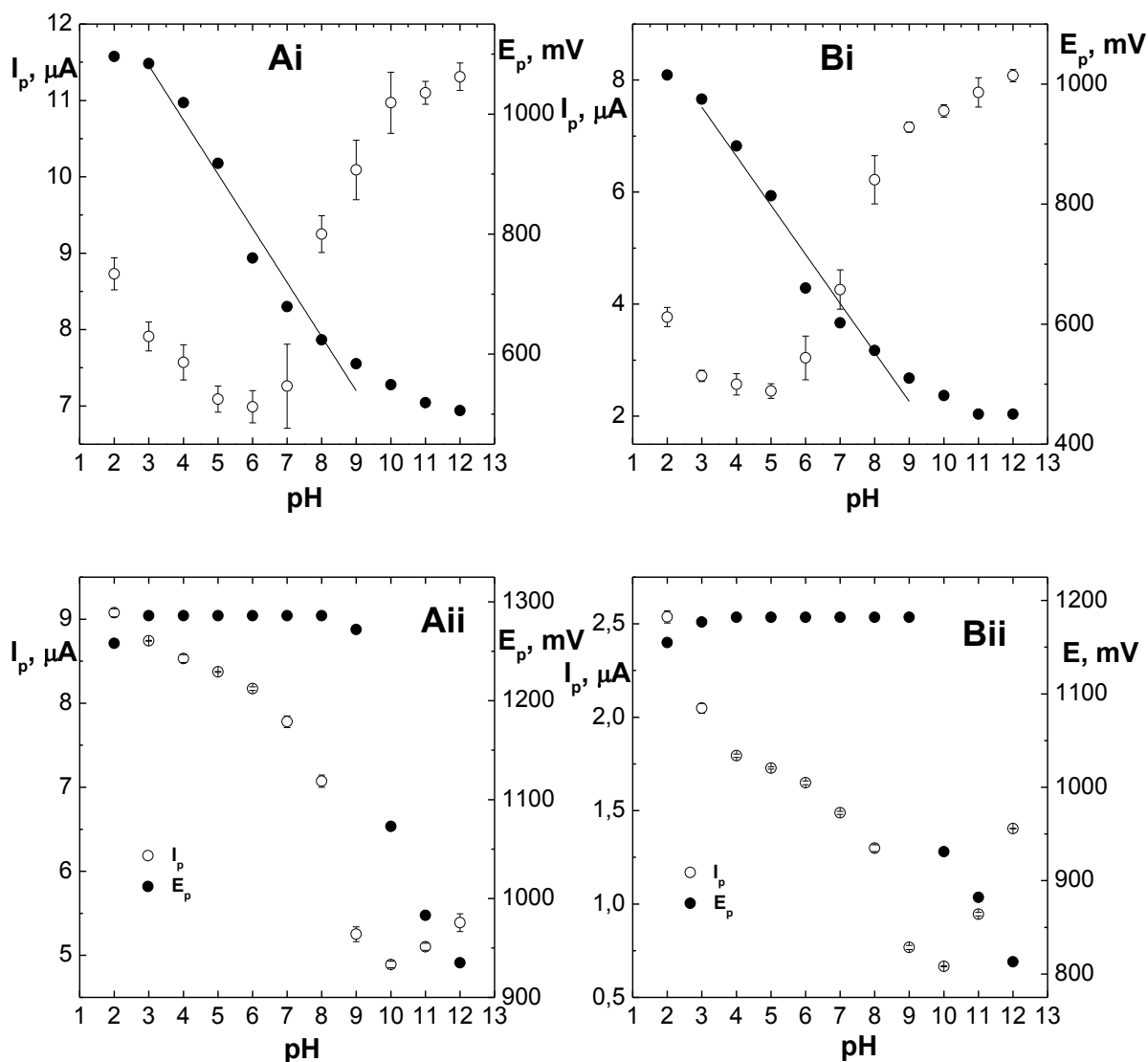
V případě anodické aktivace se potenciál píku pohybuje v rozmezí od +935 mV (pH 12,0) do +1258 mV (pH 2,0) pro DCV a od +813 mV (pH 12,0) do +1155 mV (pH 2,0) pro DPV. Potenciál píku je tedy stejně jako při použití mechanické aktivace nejnižší při pH 12,0. V oblasti pH 12,0 – 9,0 dochází k jeho prudkému nárůstu a od pH 9,0 do pH 3,0 je potenciál píku konstantní. Mírný pokles je pak pozorován při pH 2,0. Pro 4-chloro-3-methylkresol byl metodou DCV v oblasti pH 9,0 – 6,0 zaznamenán nárůst potenciálu se směrnici 28 mV/pH [58].

Závislost výšky píku *m*-kresolu na pH je při anodické aktivaci zcela opačná než při mechanické aktivaci. Nejvyšší hodnoty I_p je dosaženo při pH 2,0, poté až do pH 10,0 hodnoty I_p postupně klesají. V oblasti pH 10,0 – 12,0 pak dochází k opětovnému mírnému nárůstu. Tyto výsledky týkající se výšky píku *m*-kresolu zcela odpovídají dříve zjištěným výsledkům pro 4-chloro-3-methylkresol [58]. Z obrázku 4.10 je rovněž patrné, že při použití anodické aktivace bylo ve srovnání s mechanickou aktivací dosaženo lepší opakovatelnosti měření při všech hodnotách pH.

Odlišnost výsledků pro mechanickou a anodickou aktivaci je dána tím, že způsob aktivace má významný vliv na stav povrchu elektrody. Dle informací publikovaných v literatuře lze předpokládat, že zatímco po leštění elektrody na alumině převládají na povrchu C–C vazby z diamantové struktury, po anodické aktivaci dojde k výraznému navýšení počtu skupin COOH, C–OH a C–O–C [35, 64]. Při obou typech aktivace se snadněji oxiduje disociovaná forma fenolu při pH 10,0 – 12,0, kdy při oxidaci nemusí docházet k odstoupení protonu. Vyšší oxidační potenciály *m*-kresolu v celém rozsahu pH pro anodickou aktivaci jsou zřejmě způsobeny nižší vodivostí tohoto povrchu a vzájemnými interakcemi *m*-kresolu a skupin obsahujících kyslík na povrchu anodicky oxidovaného diamantu, které povrchu udělují částečně záporný náboj. Ten je ovlivněn hodnotou pH prostředí, a proto lze pro anodickou aktivaci zaznamenat pokles potenciálu s rostoucím pH v celém rozmezí pH. Pro mechanickou aktivaci je v kyselém až slabě zásaditém prostředí potenciál oxidace *m*-kresolu konstantní, jelikož hodnota pH neovlivňuje ani stav leštěného povrchu s převahou C–C vazeb, ani disociaci fenolu. Obdobné výsledky byly zaznamenány i v případě redoxního markeru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (viz kapitola 4.1).



Obr. 4.9 Vliv pH na voltamogramy *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Měřeno na BDD elektrodě metodou (A) DCV a (B) DPV s použitím (i) mechanické a (ii) anodické aktivace elektrody v BR pufru o pH 2,0 – 12,0. Číslo křivky odpovídá hodnotě pH.



Obr. 4.10 Závislost výšky píku I_p (○) a potenciálu píku E_p (●) *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) na pH. Měřeno v BR pufru pH 2,0 – 12,0 na BDD elektrodě metodou (A) DCV a (B) DPV s (i) mechanickou a (ii) anodickou aktivací. Chybové úsečky pro výšku píku I_p jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 5$).

Z důvodu nejvyšší odezvy bylo pro vývoj metod pro kvantifikaci *m*-kresolu jako optimální pH pro anodickou aktivaci zvoleno pH 2,0. Pro mechanickou aktivaci bylo zvoleno pH 12,0, kdy byla dále ověřována možnost použít místo BR pufru jako základní elektrolyt roztok hydroxidu sodného o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vzhledem k tomu, že v tomto prostředí byla odezva *m*-kresolu téměř srovnatelná s odezvou v prostředí BR pufru, byla další měření s mechanickou aktivací prováděna právě v tomto roztoku.

4.2.4 Závislost výšky píku *m*-kresolu na rychlosti polarizace elektrody

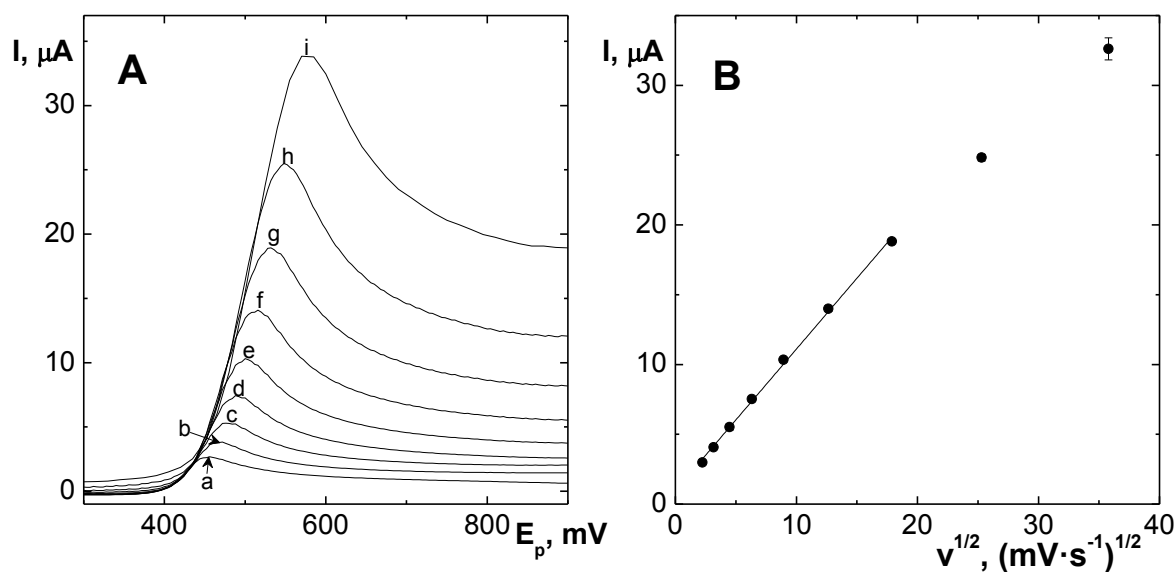
Závislost výšky píku *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH) na rychlosti polarizace byla pro BDD elektrodu s mechanickou i anodickou aktivací povrchu zjišťována metodou DCV. Voltamogramy byly naměřeny rychlostí polarizace od $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ do $1280 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Vyhodnocením získaných údajů bylo zjištěno, že výška píku *m*-kresolu je přímo úměrná druhé odmocnině z rychlosti polarizace elektrody, což svědčí o difuzně řízeném elektrodoovém ději bez ohledu na způsob aktivace povrchu. Zaznamenané křivky a vynesené závislosti jsou zobrazeny na obr. 4.11 a 4.12.

Pro mechanickou aktivaci lze závislost výšky píku *m*-kresolu vyjádřit rovnicí:

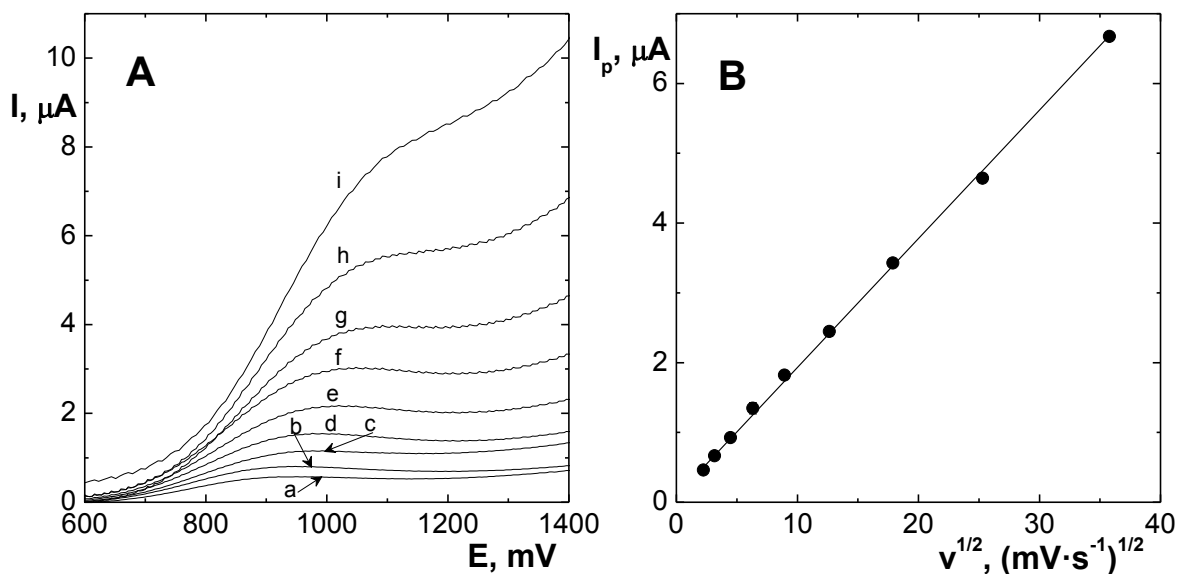
$$I_p (\mu\text{A}) = (0,992 \pm 0,006) \cdot v^{1/2} (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2} + (0,910 \pm 0,024) \quad R = 0,9977 \quad (6)$$

Pro anodickou aktivaci platí rovnice:

$$I_p (\mu\text{A}) = (0,182 \pm 0,002) \cdot v^{1/2} (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2} + (0,122 \pm 0,033) \quad R = 0,9995 \quad (7)$$



Obr. 4.11 Závislost výšky píku I_p *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH) na druhé odmocnině z rychlosti polarizace $v^{1/2}$. Měřeno metodou DCV s mechanickou aktivací elektrody. (A) Zaznamenané voltamogramy měřené rychlostí polarizace (a) $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (c) $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (d) $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (e) $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (f) $160 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (g) $320 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (h) $640 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a (i) $1280 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a (B) vynesená závislost. Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).



Obr. 4.12 Závislost výšky píku I_p *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH) na druhé odmocnině z rychlosti polarizace $\nu^{1/2}$. Měřeno metodou DCV s anodickou aktivací elektrody. (A) Zaznamenané voltamogramy měřené rychlostí polarizace (a) $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (c) $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (d) $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (e) $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (f) $160 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (g) $320 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (h) $640 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a (i) $1280 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a (B) vynesená závislost. Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).

4.2.5 Kalibrační závislost *m*-kresolu

Kalibrační závislosti *m*-kresolu byly proměřeny s mechanickou i s anodickou aktivací elektrody v BR pufru pH 2,0 a v hydroxidu sodném o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Parametry všech kalibračních závislostí jsou shrnuty v tabulce 4.5. Zaznamenané voltamogramy a vynesené závislosti v optimálním prostředí jsou pro mechanickou aktivaci zobrazeny na obrázcích 4.13 a 4.14. Pro anodickou aktivaci jsou voltamogramy naměřené v optimálním prostředí zobrazeny na obrázcích 4.15 a 4.16 a vynesené závislosti na obrázku 4.17.

V případě mechanické aktivace bylo zvoleno optimální prostředí $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného a byly proměřeny koncentrace *m*-kresolu od $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Metodou DPV se podařilo získat nejnižší vyhodnotitelný signál při koncentraci *m*-kresolu $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, metodou DCV při koncentraci $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

V případě anodické aktivace bylo optimální prostředí v BR pufru o pH 2,0, kdy byly proměřeny koncentrace od $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Nejnižší vyhodnotitelný signál se podařilo získat pro DCV i DPV shodně při koncentraci *m*-kresolu $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, tedy při mírně nižší koncentraci než v případě mechanické aktivace.

Volba optimálních prostředí je podpořena také zjištěnými hodnotami směrnic kalibračních závislostí, které v optimálních prostředích dosahují pro DCV i DPV vyšších hodnot než v neoptimálních prostředích.

Mez detekce (LOD) a mez stanovitelnosti (LOQ) byly vypočítány dvěma způsoby, a to ze směrodatné odchylky výšky píku nejnížší viditelné koncentrace (LOD_{SD} , LOQ_{SD}) a z chyby úseku kalibračních přímk ($\text{LOD}_{\text{ch.ú.}}$, $\text{LOQ}_{\text{ch.ú.}}$) (více viz experimentální část). Oběma způsoby teoreticky vypočítané meze detekce a meze stanovitelnosti však vyšly nereálně nízké – až pod nejnížší skutečně měřitelnou koncentrací. V případě DCV s mechanickou aktivací je teoreticky vypočítaná mez detekce nižší o dva řády než nejnížší reálně viditelná koncentrace. Tato skutečnost je způsobena vysokou opakovatelností měření nejnížších viditelných koncentrací, kde relativní směrodatná odchylka nepřesahuje 5 % (viz tabulka 4.5).

Na vynesení kalibračních závislostech s anodickou aktivací je kratší lineární dynamický rozsah, kdy hodnoty výšky píku pro nejvyšší měřené koncentrace nelze aproximovat lineární závislostí. Tento jev je v menší míře pozorovatelný i pro mechanickou aktivaci a může být vysvětlen tím, že v roztoku s vyšší koncentrací *m*-kresolu dochází k významnější pasivaci elektrody již v průběhu měření jednoho scanu.

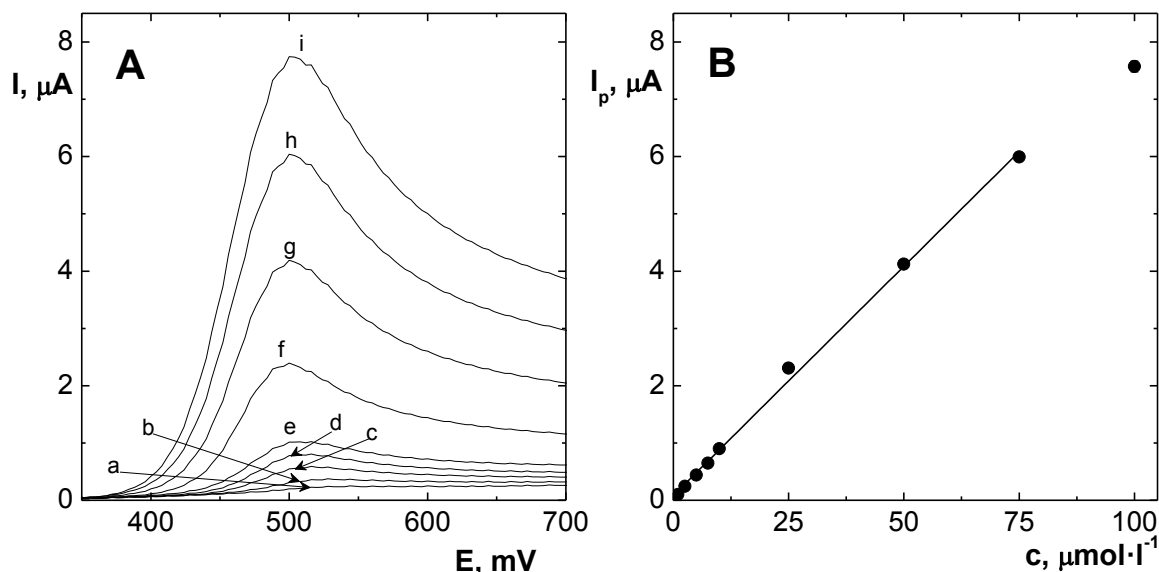
Tab. 4.5 Parametry kalibračních závislostí *m*-kresolu bez přidaných surfaktantů.

	mechanická aktivace				anodická aktivace			
	0,01 mol·l ⁻¹ NaOH		BR pufr pH 2,0		0,01 mol·l ⁻¹ NaOH		BR pufr pH 2,0	
	DCV	DPV	DCV	DPV	DCV	DPV	DCV	DPV
lineární dynamický rozsah (μmol·l⁻¹)	1,0 – 75	0,75 – 75	2,5 – 75	2,5 – 75	2,5 – 50	2,5 – 50	0,5 – 75	0,5 – 75
úsek (nA)	13,7 ± 0,7	11,2 ± 3,0	202,6 ± 6,4	1,2 ± 2,7	19,3 ± 1,4	-8,5 ± 0,3	-4,6 ± 0,5	-0,9 ± 0,2
směrnice (nA·μmol⁻¹·l)	84,7 ± 0,6	47,2 ± 0,3	56,0 ± 0,3	21,3 ± 0,5	40,0 ± 0,2	7,0 ± 0,0	75,0 ± 0,1	23,2 ± 0,1
korelační koeficient	0,9979	0,9977	0,9978	0,9946	0,9992	0,9962	0,9988	0,9976
<i>c</i> min (μmol·l⁻¹)	1,0	0,75	2,5	2,5	2,5	2,5	0,5	0,5
<i>I</i>_{p<i>c</i> min} (nA)	99,7	46,6	269,5	52,9	113,6	9,6	26,2	8,6
<i>SD</i>_{<i>c</i> min} (nA)	1,5	2,3	11,4	2,9	2,1	0,2	1,0	0,2
RSD_{<i>c</i> min} (%)	1,5	5,0	4,3	5,5	1,8	2,4	3,7	2,1
LOD_{SD} (μmol·l⁻¹)	0,05	0,15	0,61	0,41	0,16	0,10	0,04	0,02
LOQ_{SD} (μmol·l⁻¹)	0,17	0,49	2,04	1,36	0,53	0,32	0,13	0,08
LOD_{ch.ú.} (μmol·l⁻¹)	0,02	0,19	0,34	0,38	0,11	0,13	0,02	0,03
LOQ_{ch.ú.} (μmol·l⁻¹)	0,08	0,64	1,14	1,27	0,35	0,43	0,07	0,09

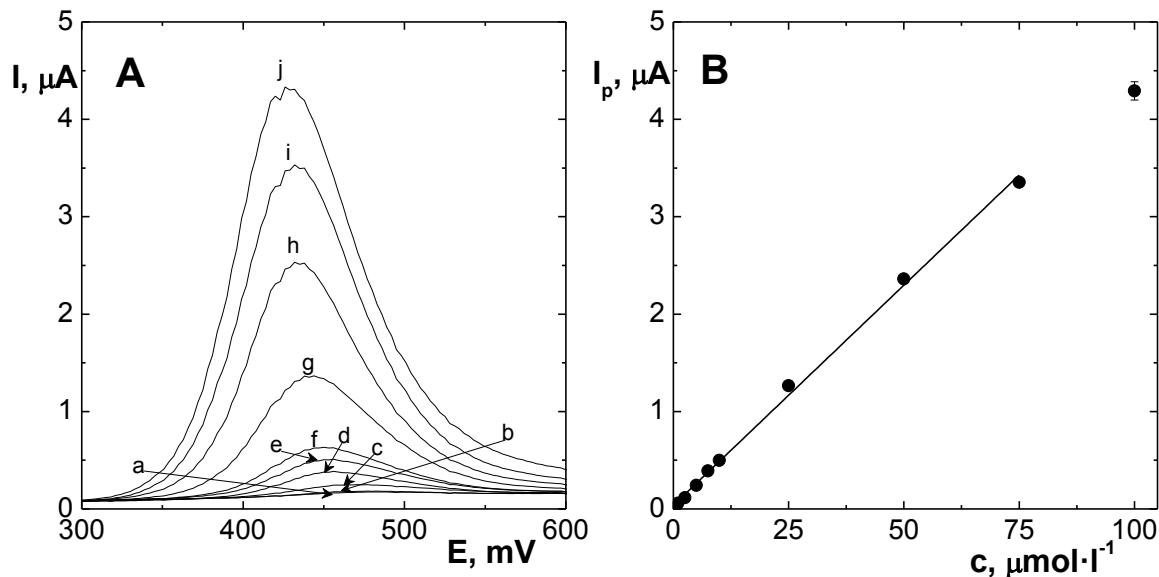
c min – nejnižší měřitelná koncentrace

LOD_{SD} /LOQ_{SD} – mez detekce/stanovitelnosti vypočítaná ze směrodatné odchylky výšky píku nejnižší měřitelné koncentrace

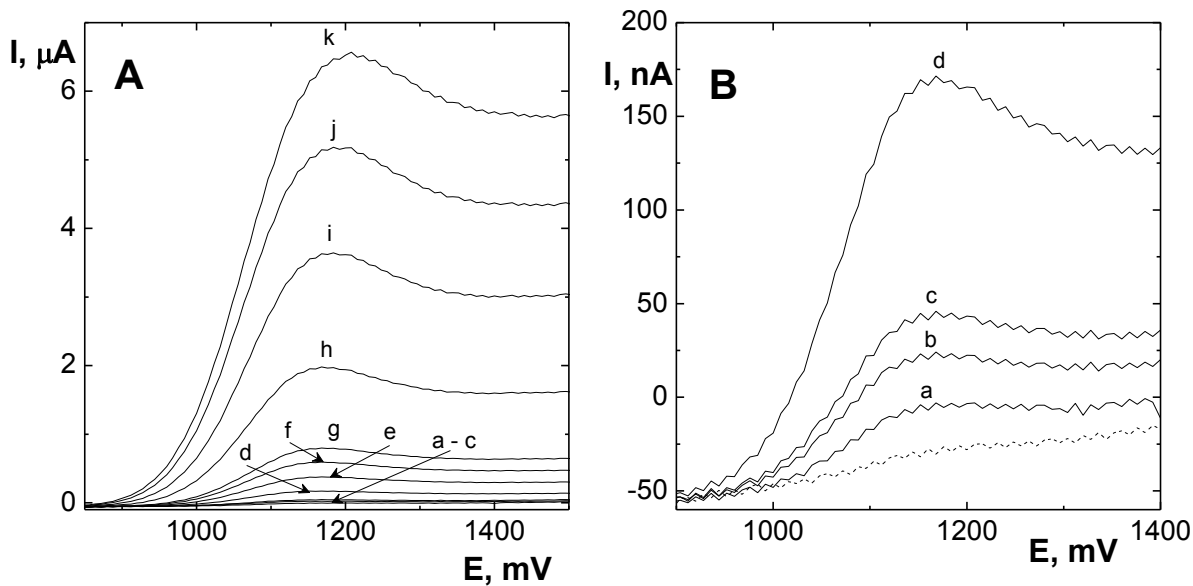
LOD_{ch.ú.} /LOQ_{ch.ú.} – mez detekce/stanovitelnosti vypočítaná z chyby úseku kalibrační přímky



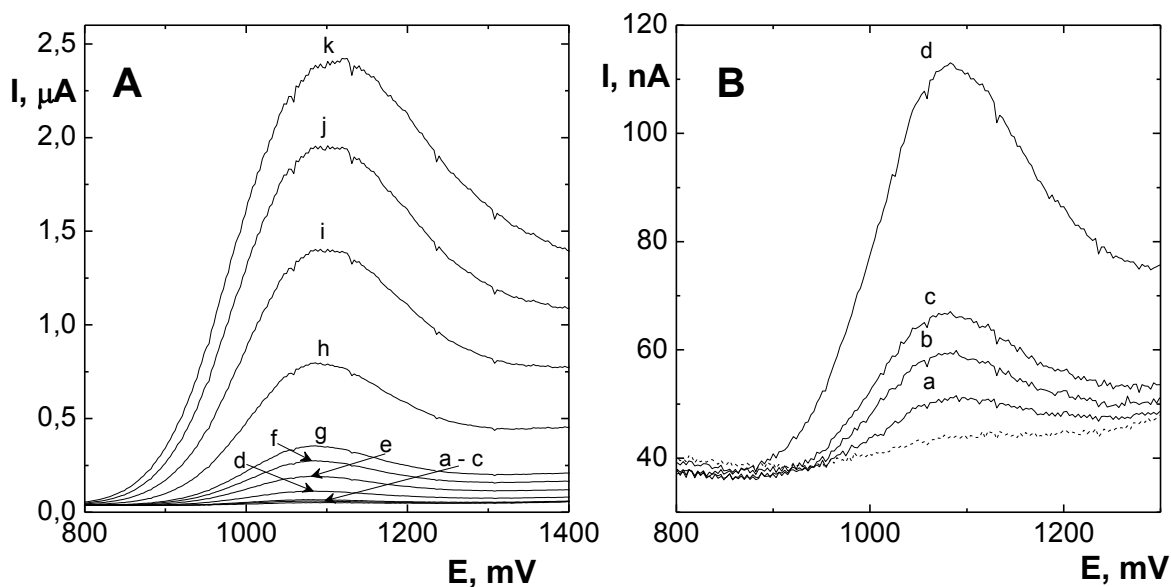
Obr. 4.13 Kalibrační závislost *m*-kresolu pro DC voltametrii s mechanickou aktivací elektrody. Měřeno v $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodném. (A) Voltamogramy zaznamenané pro koncentrace *m*-kresolu (a) $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (b) $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (c) $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (d) $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (e) $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (f) $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (g) $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (h) $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a (i) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a (B) vynesená kalibrační závislost vyhodnocená z výšky píků I_p . Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).



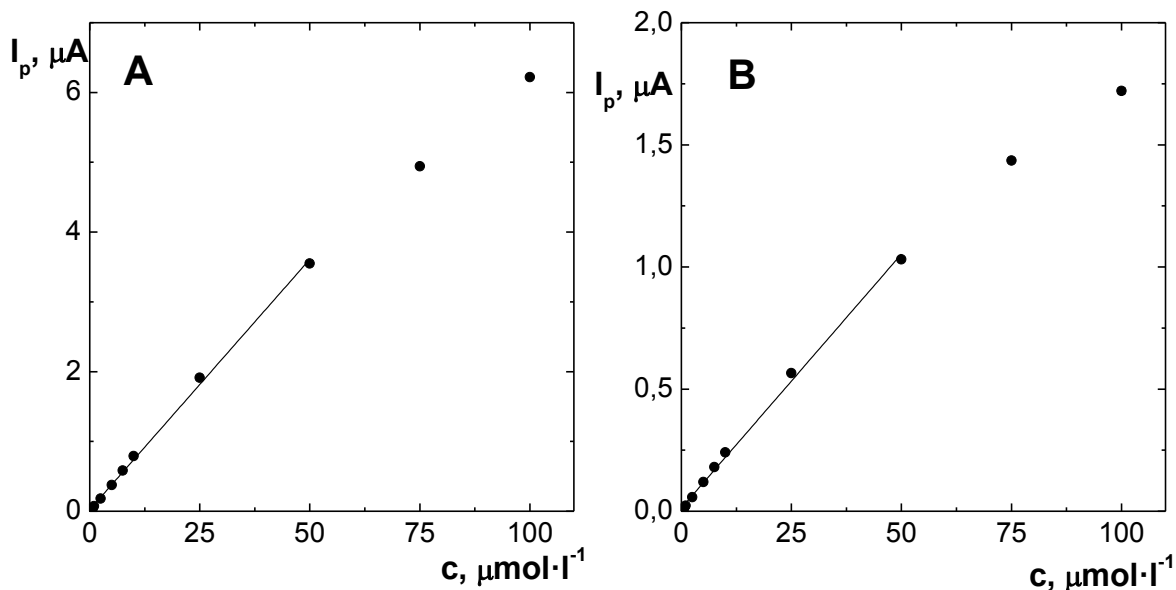
Obr 4.14 Kalibrační závislost *m*-kresolu pro DP voltametrii s mechanickou aktivací elektrody. Měřeno v $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodném. (A) Voltamogramy zaznamenané pro koncentrace *m*-kresolu (a) $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (b) $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (c) $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (d) $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (e) $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (f) $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (g) $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (h) $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (i) $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a (j) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a (B) vynesená kalibrační závislost vyhodnocená z výšky píků I_p . Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).



Obr. 4.15 Kalibrační závislost m -kresolu pro DC voltametrii s anodickou aktivací elektrody. B je výřez z A. Měřeno v BR pufru o pH 2,0. Voltamogramy zaznamenané pro koncentrace m -kresolu (a) $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (b) $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (c) $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (d) $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (e) $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (f) $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (g) $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (h) $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (i) $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (j) $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a (k) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Tečkovaně základní elektrolyt.



Obr 4.16 Kalibrační závislost m -kresolu pro DP voltametrii s anodickou aktivací elektrody. B je výřez z A. Měřeno v BR pufru o pH 2,0. Voltamogramy zaznamenané pro koncentrace m -kresolu (a) $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (b) $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (c) $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (d) $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (e) $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (f) $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (g) $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (h) $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (i) $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (j) $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a (k) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Tečkovaně základní elektrolyt.



Obr 4.17 Kalibrační závislost *m*-kresolu pro (A) DC voltametrii a (B) DP voltametrii s anodickou aktivací elektrody. Vyhodnoceno z výšky píků I_p . Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).

4.3 Vliv koncentrace bóru na voltametrickou odezvu *m*-kresolu

Optimální podmínky pro anodickou aktivaci elektrodového povrchu, tj. BR pufr pH 2,0 byly dále použity pro studium vlivu koncentrace bóru na voltametrickou odezvu *m*-kresolu. Mechanická aktivace nemohla být provedena, protože měrné destičky s deponovaným BDD filmem nejsou umístěny v rovině s těsnícím materiálem, ale v dutině (viz konstrukce elektrody na obrázku 3.1). Pro měření byla použita metoda DP voltametrie a elektrody deponované při B/C poměru 1000 ppm a 4000 ppm, z nichž první má polovodivý a druhá kovový charakter vodivosti [37, 38].

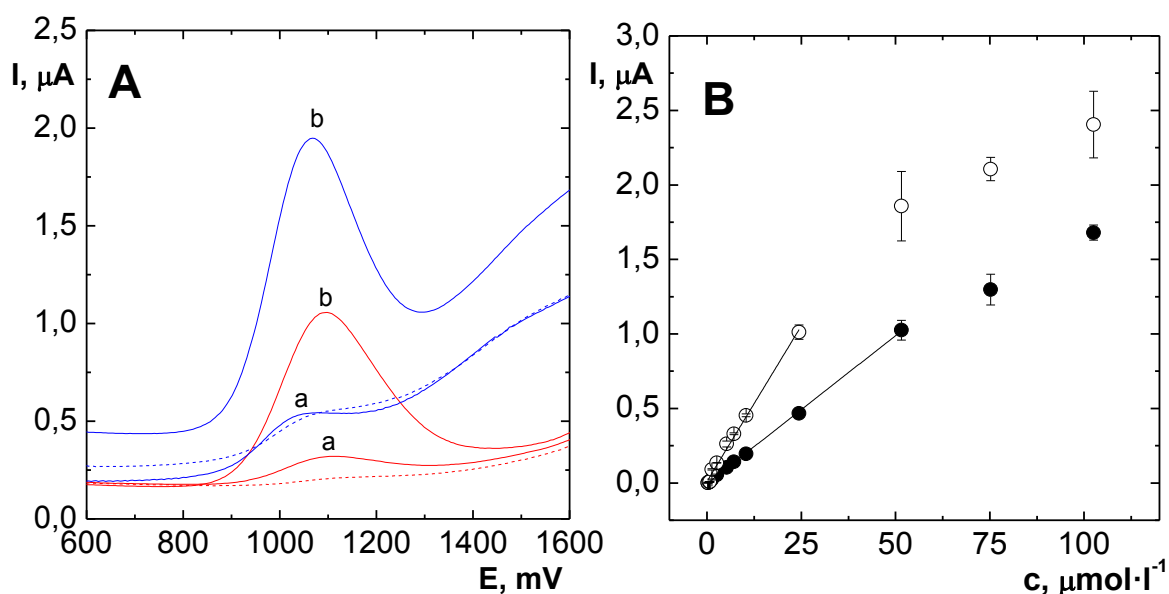
Z naměřených DP voltamogramů (obr. 4.18A) pro dvě různé koncentrace *m*-kresolu je zřejmé, že film s vyšším obsahem bóru 4000 ppm poskytuje vyšší odezvu a zároveň je potenciál píku *m*-kresolu posunut o ca 40 mV k nižším potenciálům.

Při měření kalibrační závislosti byla zaznamenána vysoká reprodukovatelnost výšky píků (viz chybové úsečky na grafu kalibrační závislosti (obr. 4.18B) vyjadřující směrodatné odchylky pro $n = 4$). Parametry kalibračních závislostí jsou shrnuty v tabulce 4.6. Je patrný přibližně dvojnásobný rozdíl ve směrnici s vyšší citlivostí pro 4000 ppm elektrodu, ale porovnatelný lineární dynamický rozsah a meze stanovitelnosti v řádu $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Obdobné

rozdíly byly mezi oběma typy filmů byly zaznamenány i pro 4-chloro-3-methylfenol [58]. Je zřejmé, že pro studované fenoly poskytují oba typy filmů uspokojivé výsledky z analytického hlediska, na rozdíl např. od výsledků pro redukci nitroskupiny 5-nitrochinolinu, pro kterou se ukázaly polovodivé filmy jako málo citlivé [39].

V porovnání s výsledky pro komerční BDD elektrodu s udávanou koncentrací bóru 1000 ppm (viz kapitola 4.2.5., tabulka 4.5) vykazují studované filmy za stejných podmínek nižší lineární dynamický rozsah, kdy zúžení je patrné pro nejnižší i nejvyšší měřitelné koncentrace. Nejnižší měřitelná koncentrace je pro komerční BDD elektrodu $0,5 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, pro filmy deponované v akademické laboratoři $1 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Z uvedených výsledků vyplývá, že pro elektrochemickou oxidaci *m*-kresolu není koncentrace bóru v BDD elektrodě ve studovaném rozsahu zásadním faktorem a i přes zaznamenané rozdíly ve výšce a potenciálu píku *m*-kresolu lze polovodivý film i film s kovovým typem vodivosti doporučit pro elektroanalýzu.



Obr. 4.18 Vliv koncentrace bóru na voltametrickou odezvu *m*-kresolu. (A) Voltamogramy zaznamenané pro koncentrace bóru 4000 ppm (modře) a 1000 ppm (červeně) při koncentraci *m*-kresolu (a) $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a (b) $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Tečkovaně základní elektrolyt. Měřeno v BR pufru pH 2,0 s anodickou aktivací elektrody. (B) Vynesené kalibrační závislosti pro elektrody o koncentraci bóru 1000 ppm (●) a 4000 ppm (○). Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).

Tab. 4.6 Parametry kalibračních závislostí *m*-kresolu pro elektrody o koncentraci bóru 1000 ppm a 4000 ppm.

elektroda	1000 ppm	4000 ppm
lineární dynamický rozsah ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	1,0 – 50	1,0 – 25
směrnice ($\text{nA}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}$)	$19,9 \pm 1,0$	$41,7 \pm 1,2$
úsek (nA)	$-4,1 \pm 2,6$	$11,7 \pm 11,4$
R	0,9997	0,9966
LOD_{ch.ú.} ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,39	0,82
LOQ_{ch.ú.} ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	1,31	3,45

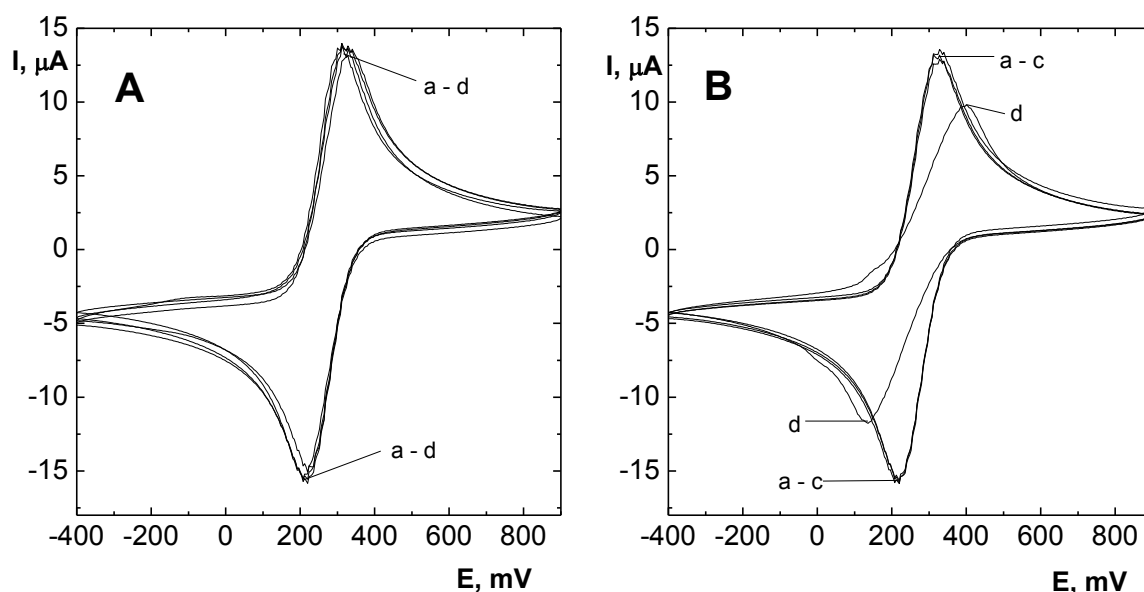
4.4 Voltametrie *m*-kresolu v přítomnosti kationtových surfaktantů

Jak bylo popsáno v úvodu (kapitola 2.4), přítomnost surfaktantu může pozitivně ovlivnit citlivost či selektivitu voltametričeského stanovení. Ačkoli pro BDD elektrody existuje řada studií tohoto typu [37, 53-58], charakterizaci elektrody v přítomnosti surfaktantu byla věnována pozornost jen okrajově [67]. V této práci bylo pomocí cyklické voltametrie studováno chování aniontového redoxního markeru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ v přítomnosti kationtových surfaktantů, kdy lze předpokládat jejich vzájemnou elektrostatickou interakci, a dále chování kationtového redoxního markeru $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$. Surfaktanty byly testovány čtyři: cetyltrimethylammonium bromid (CTAB), cetylpyridinium bromid (CPB), didodecyldimethylammonium bromid (DDAB) a tetraoktylammonium bromid (TOAB), z nichž následně CTAB a CPB byly testovány též v přítomnosti aniontu *m*-kresolu.

4.4.1 Studium elektrochemického chování redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ v přítomnosti vybraných kationtových surfaktantů

Didodecyldimethylammonium bromid (DDAB) a tetraoktylammonium bromid (TOAB)

K měřeným roztokům $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl byly přidány surfaktanty DDAB (CMC = $0,07 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) a TOAB (CMC nebyla dohledána) tak, aby jejich výsledná koncentrace byla $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Tyto koncentrace byly zvoleny, aby pokryly oblast pod i nad kritickou micelární koncentrací DDAB. Ze zaznamenaných voltamogramů (obr. 4.19) je patrné, že v případě přidaného TOAB nedošlo k žádnému výraznému ovlivnění výšky píků ani rozdílu jejich potenciálů v porovnání s roztokem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bez přidaného TOAB. V případě DDAB nedošlo k výrazným změnám voltamogramů při koncentracích $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, ale při koncentraci DDAB v měřeném roztoku $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ došlo k výraznému snížení výšky píků zároveň s nárůstem rozdílu jejich potenciálů. Zjištěné výšky a potenciály píků $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ v přítomnosti TOAB a DDAB shrnuje tabulka 4.7.



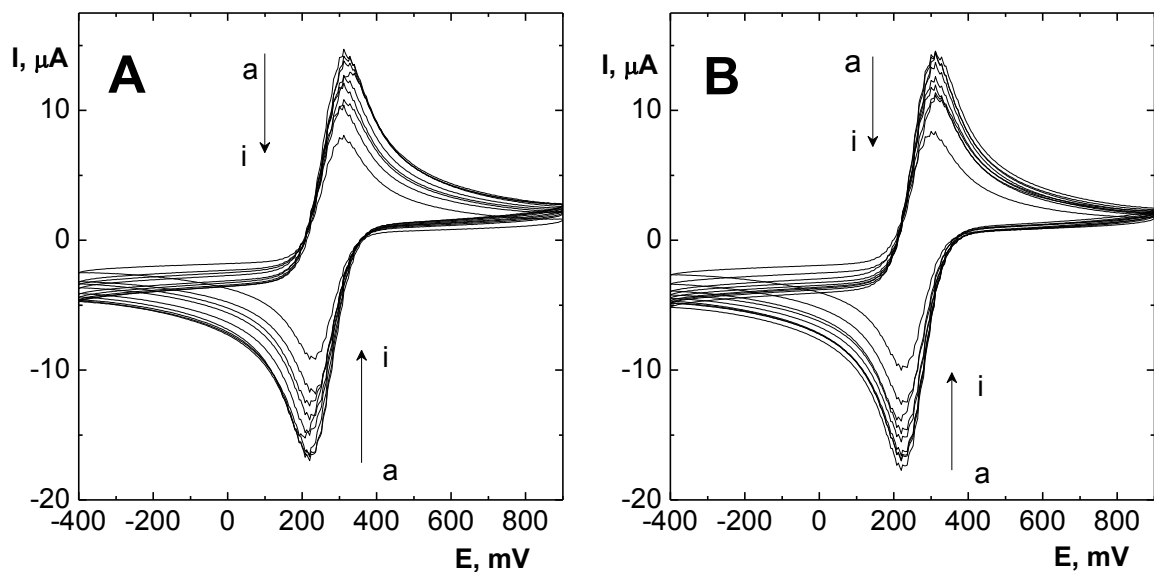
Obr. 4.19 Cyklické voltamogramy redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) v přítomnosti surfaktantů (A) TOAB a (B) DDAB. Koncentrace surfaktantů v měřeném roztoku (a) $0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (b) $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (c) $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a (d) $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Tab. 4.7 Charakteristiky redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) při různých koncentracích surfaktantů TOAB a DDAB.

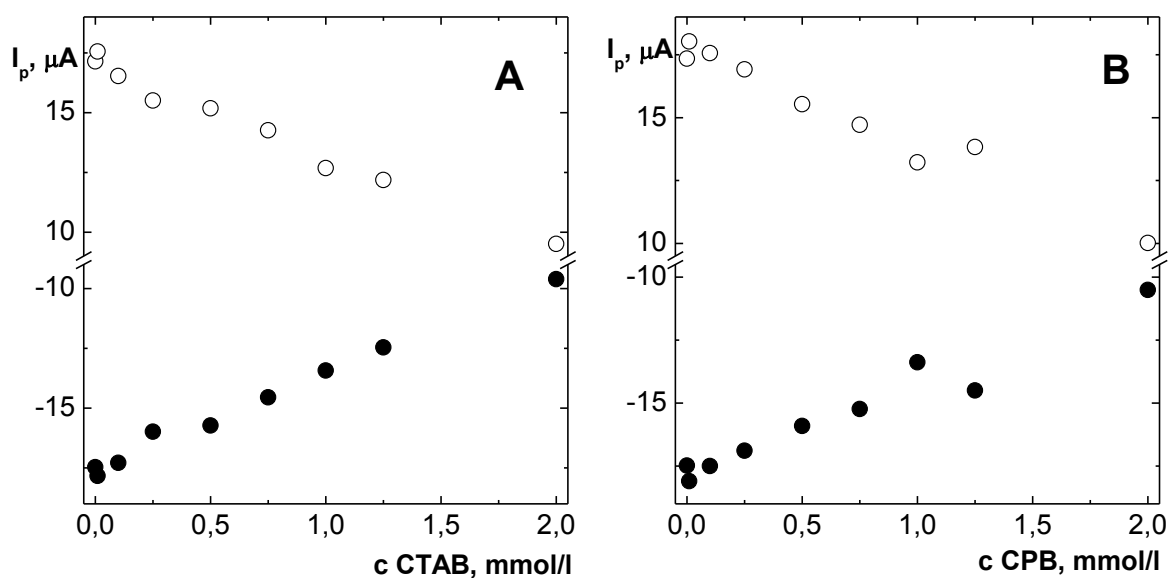
surfaktant	c surfaktantu ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	I_A (μA)	I_K (μA)	I_A/I_K	E_A (mV)	E_K (mV)	ΔE_p (mV)
TOAB	0	16,2	-16,5	0,98	+329	+208	121
	50	16,3	-16,3	1,00	+313	+219	94
	500	17,1	-16,3	1,05	+312	+219	93
	1000	16,5	-15,9	1,04	+312	+220	92
DDAB	0	16,0	-16,5	0,96	+329	+220	109
	50	15,7	-16,4	0,96	+329	+219	110
	500	16,0	-16,4	0,97	+328	+218	110
	1000	11,7	-12,2	0,96	+400	+134	266

Cetyltrimethylammonim bromid (CTAB) a cetylpyridinium bromid (CPB)

Surfaktanty CTAB (CMC = $0,98 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) a CPB (CMC = $0,84 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) byly přidány k měřenému roztoku $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl v rozsahu koncentrací od $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Zaznamenané křivky jsou na obrázku 4.20 a závislost výšky píků $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na koncentraci obou surfaktantů na obrázku 4.21. Z obrázků je v případě CTAB i CPB dobře patrný pokles výšky píků $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ s rostoucí koncentrací surfaktantů od $1 \cdot 10^{-5}$ do $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Obdobné snižování limitního difuzního proudu s rostoucí koncentrací surfaktantu CTAB bylo zaznamenáno pro oxidaci i redukci systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na niklové katodě a ocelové anodě [68]. Na druhé straně, zvýšení výšky píku $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ při zvyšující se koncentraci CPB bylo zaznamenáno na BDD elektrodě modifikované zlatými nanočásticemi a oktanthiolátem a bylo použito ke kvantifikaci CPB s limitem detekce $0,2 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [67]. Zjištěné hodnoty poměru výšky anodického a katodického píku I_A/I_K a rozdíly jejich potenciálů shrnuje tabulka 4.8. Zatímco poměr výšek píků zůstává i přes jejich klesající výšku u obou surfaktantů stejný a je přibližně roven jedné, rozdíl potenciálů píků ΔE_p 92 mV získaný leštěním elektrody na alumině je zachován pouze u CPB. V případě CTAB byl zjištěn rozptyl ΔE_p od 65 mV do 123 mV, i když i zde se většina hodnot pohybuje okolo 92 mV. Nižší hodnoty ΔE_p byly získány pro koncentrace vyšší než CMC surfaktantů.



Obr. 4.20 Cyklické voltamogramy redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) v přítomnosti surfaktantů (A) CTAB a (B) CPB. Koncentrace surfaktantů v měřeném roztoku (a) $0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (b) $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (c) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (d) $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (e) $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (f) $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (g) $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (h) $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a (i) $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.



Obr. 4.21 Závislost výšky píků I_p (anodické (○) a katodické (●)) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) na koncentraci přidaných surfaktantů (A) CTAB a (B) CPB. Měřeno na BDD elektrodě metodou cyklické voltametrie.

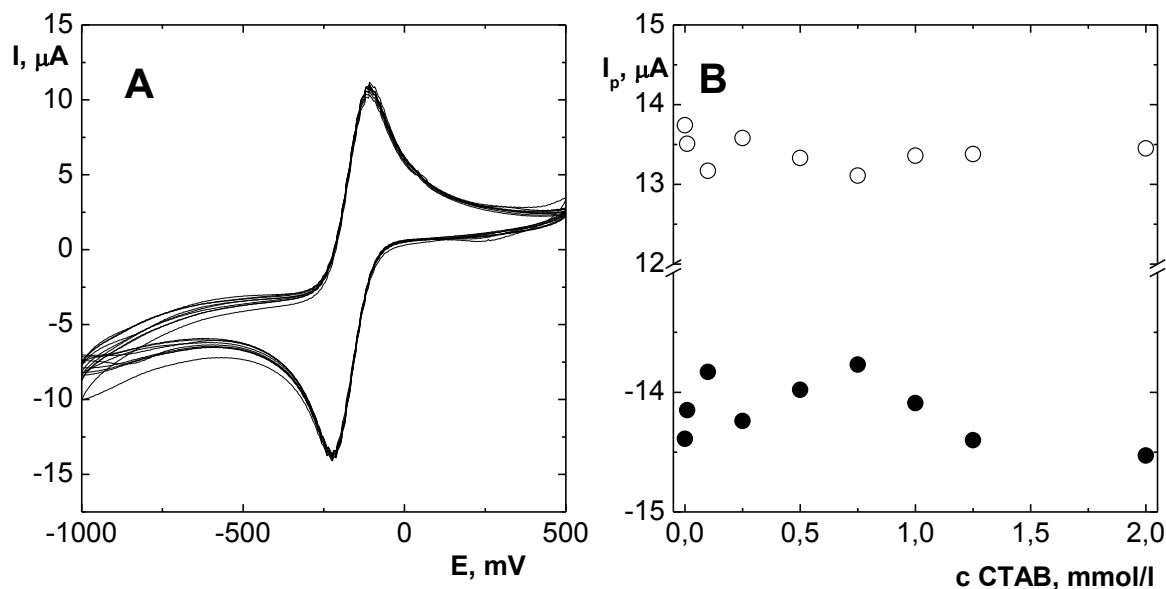
Tab. 4.8 Charakteristiky redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) při různých koncentracích surfaktantů CTAB a CPB.

surfaktant	c surfaktantu ($\mu\text{mol/l}$)	I_A/I_K	E_A (mV)	E_K (mV)	ΔE_p (mV)
CTAB	0	0,98	+313	+220	93
	10	0,98	+313	+220	93
	100	0,96	+312	+220	93
	250	0,97	+329	+206	123
	500	0,97	+312	+220	92
	750	0,98	+312	+220	92
	1000	0,94	+312	+220	92
	1250	0,98	+300	+236	65
	2000	0,99	+312	+236	76
	CPB	0	0,99	+313	+220
10		1,00	+312	+220	92
100		1,00	+312	+220	92
250		1,00	+313	+220	93
500		0,98	+312	+220	92
750		0,97	+312	+220	92
1000		0,99	+312	+220	92
1250		0,95	+300	+219	81
2000		0,95	+313	+219	94

Dále byl sledován vliv přidaného surfaktantu CTAB na elektrochemické charakteristiky redoxního systému $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$. Byly změřeny koncentrace CTAB $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. V případě $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ nebyla prokázána závislost výšky píků ani rozdílu jejich potenciálů na koncentraci CTAB v měřeném rozsahu koncentrací. Zaznamenané křivky a závislost výšky píků $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ na koncentraci CTAB jsou na obrázku 4.22. Zjištěné výšky píků a rozdíly jejich potenciálů shrnuje tabulka 4.9.

Je tedy zřejmé, že změny elektrochemického chování $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ v přítomnosti CTAB a CPB jsou způsobeny elektrostatickou interakcí mezi oběma ionty – tvorbou iontového páru. V přítomnosti $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ k tvorbě iontového páru nedochází kvůli shodnosti náboje a přítomnost surfaktantu tak signál $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ vůbec neovlivňuje.

Pravděpodobně tedy nedochází k interakci samotného kationtu surfaktantu s povrchem elektrody.



Obr. 4.22 (A) Cyklické voltamogramy redoxního systému $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ a (B) závislost výšky píků I_p (anodické (\circ) a katodické (\bullet)) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) v přítomnosti surfaktantu CTAB. V rozsahu koncentrací CTAB od $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ do $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ není pozorovaná výraznější změna výšky píků $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$.

Tab. 4.9 Charakteristiky redoxního systému $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ KCl) při různých koncentracích CTAB.

c CTAB ($\mu\text{mol/l}$)	I_A/I_K	E_A (mV)	E_K (mV)	ΔE_p (mV)
0	0,95	-108	-224	116
10	0,95	-108	-225	117
100	0,95	-107	-224	117
250	0,95	-107	-224	117
500	0,95	-107	-224	117
750	0,95	-108	-224	116
1000	0,95	-108	-223	115
1250	0,93	-107	-223	116
2000	0,93	-109	-225	116

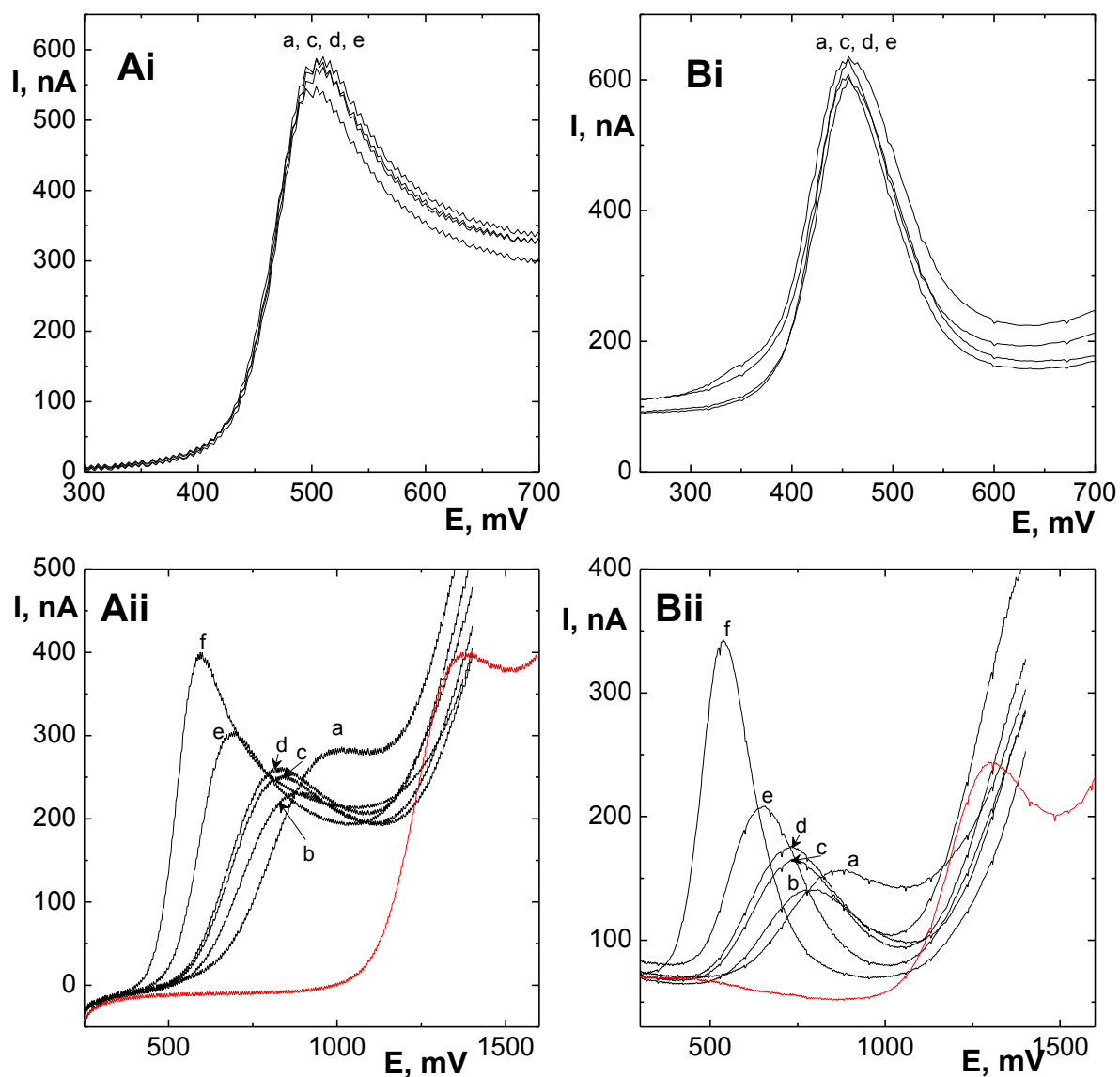
4.4.2 Studium elektrochemického chování *m*-kresolu v přítomnosti CTAB a CPB

Vliv kationtových surfaktantů CTAB a CPB na voltametrické chování *m*-kresolu byl studován v prostředí $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného. V zásaditém prostředí je $-\text{OH}$ skupina *m*-kresolu disociována a předpokládá se možnost elektrostatické interakce vzniklého aniontu s kationtovým surfaktantem a následné zvýšení signálu vlivem adsorpce vzniklého asociátu na povrch elektrody. S využitím mechanické i anodické aktivace elektrody byly proměřovány roztoky o konstantní koncentraci *m*-kresolu $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, v nichž koncentrace surfaktantu dosahovala hodnot $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a $2\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Zaznamenané DC a DP voltamogramy jsou zobrazeny na obrázcích 4.23 a 4.24, z kterých je patrné, že v případě mechanické aktivace nemá přidání surfaktant v uvedených koncentracích na voltamogramy *m*-kresolu žádný vliv. V případě anodické aktivace byly při zvýšení koncentrace surfaktantů zaznamenány změny parametrů píku – zvýšení I_p a posun potenciálu k nižším hodnotám, a proto byly proměřeny ještě koncentrace CTAB a CPB $2,5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Parametry píku *m*-kresolu pro měřené koncentrace surfaktantů jsou shrnuty v tabulce 4.10. Na obrázku 4.25 jsou pro porovnání zobrazeny voltamogramy $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ *m*-kresolu bez přidaného surfaktantu a s přidanými surfaktanty CTAB a CPB o koncentraci $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Z tabulky 4.10 a obrázku 4.25 vyplývá, že oba surfaktanty mají při použití metod DCV i DPV obdobný vliv na výšku a potenciál píku. Největší nárůst výšky píku a posun potenciálu k nižším hodnotám je pozorován od ekvimolární koncentrace surfaktantu a *m*-kresolu až do pětinasobné koncentrace surfaktantu, kdy I_p dosahuje hodnot až o 233 nA vyšších a E_p hodnot až o 343 mV nižších než v roztoku *m*-kresolu bez přidaného surfaktantu.

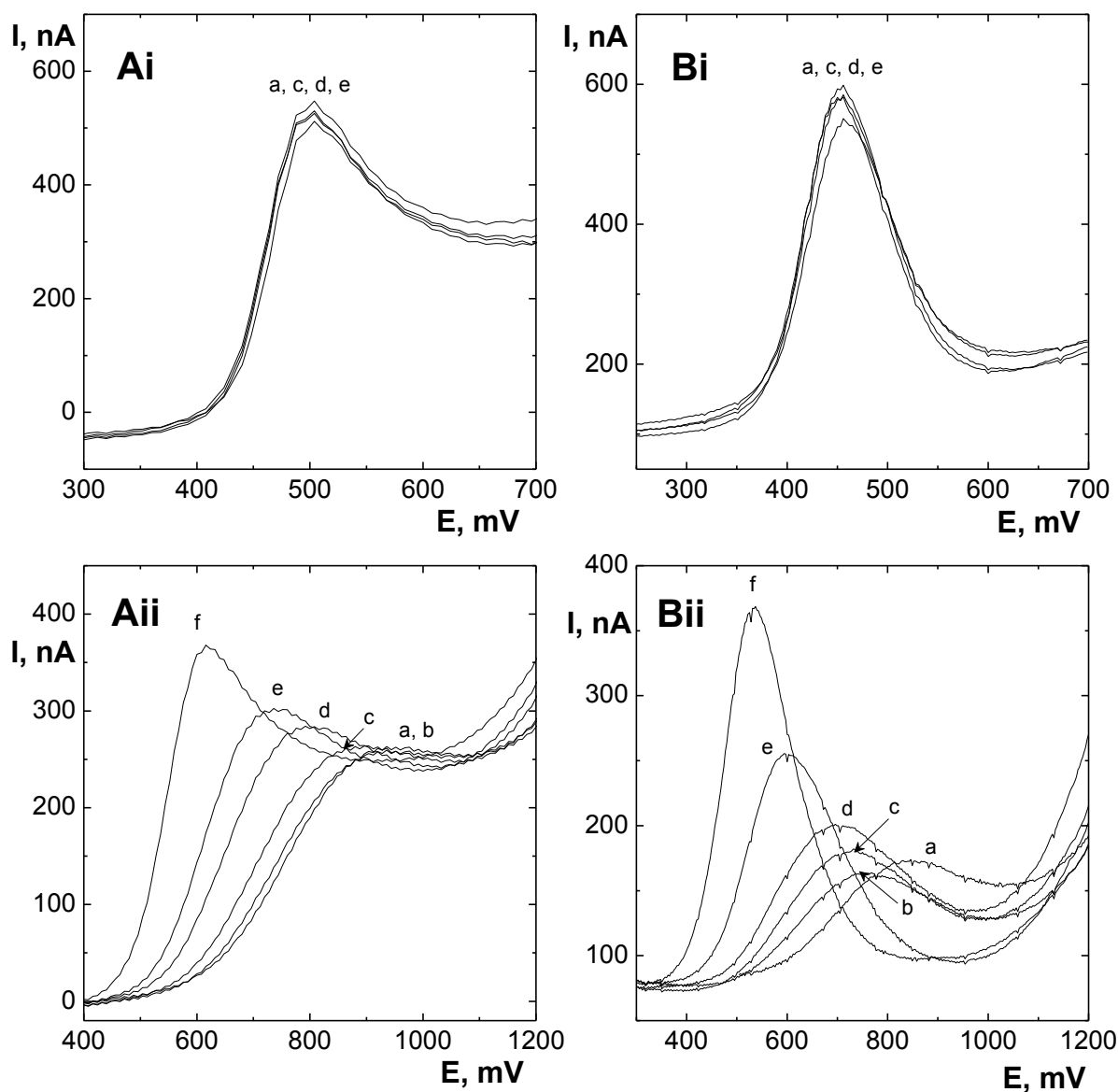
Uvedenou skutečnost rozdílného voltametrického chování *m*-kresolu při použití mechanické a anodické aktivace je zřejmě možno opět vysvětlit různým stavem povrchu elektrody v závislosti na použité aktivaci. V případě mechanické aktivace relativně hydrofobní povrch elektrody neumožňuje adsorpci vzniklých iontových párů. Při anodické aktivaci v prostředí $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného jsou $-\text{OH}$ a COOH skupiny vzniklé na povrchu elektrody disociované a povrch nese záporný náboj. V nadbytku surfaktantu dochází k interakci jeho kationtů s povrchem BDD a následné elektrostatické interakci aniontů *m*-kresolu, která má za následek nárůst elektrochemické odezvy.

Tab. 4.10 Parametry píku *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH) v přítomnosti surfaktantů CTAB a CPB o různých koncentracích.

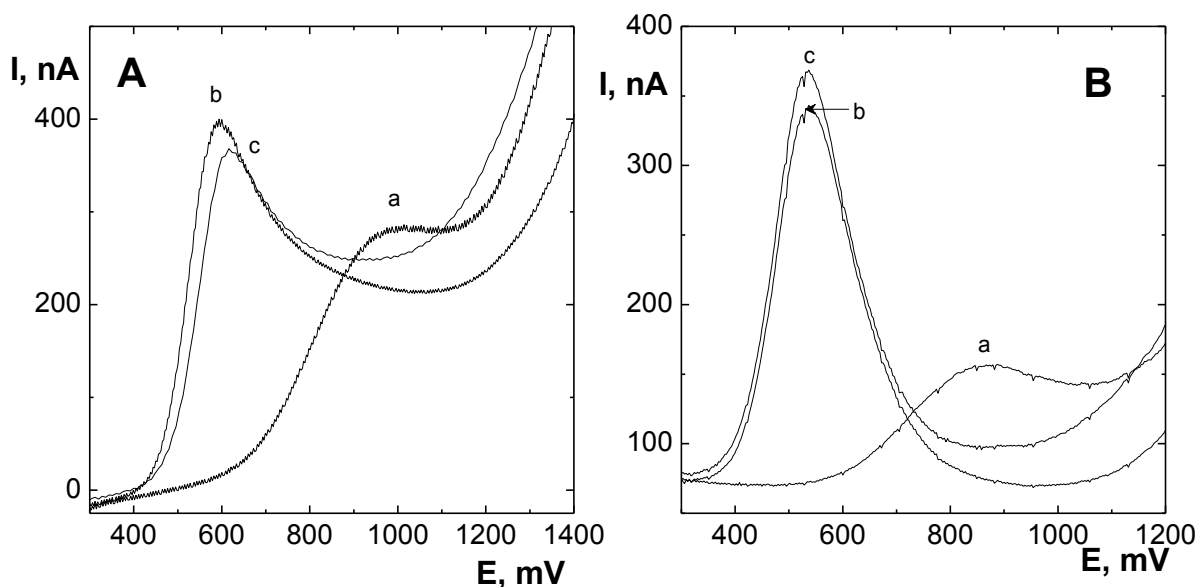
<i>c</i> surfaktantu ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	CTAB				CPB			
	DCV		DPV		DCV		DPV	
	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)
0	217,7	+973	43,33	+835	216,3	+934	47,82	+832
2,5	198,0	+868	58,78	+772	216,1	+935	59,35	+746
5	217,5	+827	82,06	+740	215,1	+890	78,86	+709
10	222,9	+807	88,64	+721	240,4	+803	94,33	+697
20	279,6	+686	129,8	+649	271,8	+735	175,8	+595
50	377,5	+594	270,0	+538	338,5	+618	280,9	+540



Obr. 4.23 (A) DC a (B) DP voltamogramy *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH) v přítomnosti CTAB o různé koncentraci s využitím (i) mechanické a (ii) anodické aktivace. Koncentrace CTAB (a) $0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (b) $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (c) $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (d) $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (e) $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a (f) $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Červeně pro srovnání voltamogram *m*-kresolu o koncentraci $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v BR pufru pH 2,0 bez přidaného CTAB.



Obr. 4.24 (A) DC a (B) DP voltamogramy *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH) v přítomnosti CPB o různé koncentraci s využitím (i) mechanické a (ii) anodické aktivace. Koncentrace CPB (a) $0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (b) $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (c) $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (d) $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, (e) $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a (f) $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.



Obr. 4.25 (A) DC a (B) DP voltamogramy *m*-kresolu ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH) (a) bez přidaného surfaktantu a v přítomnosti surfaktantů (b) CTAB a (c) CPB (oba $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) s anodickou aktivací elektrody.

4.4.3 Kalibrační závislost *m*-kresolu v přítomnosti CTAB a CPB

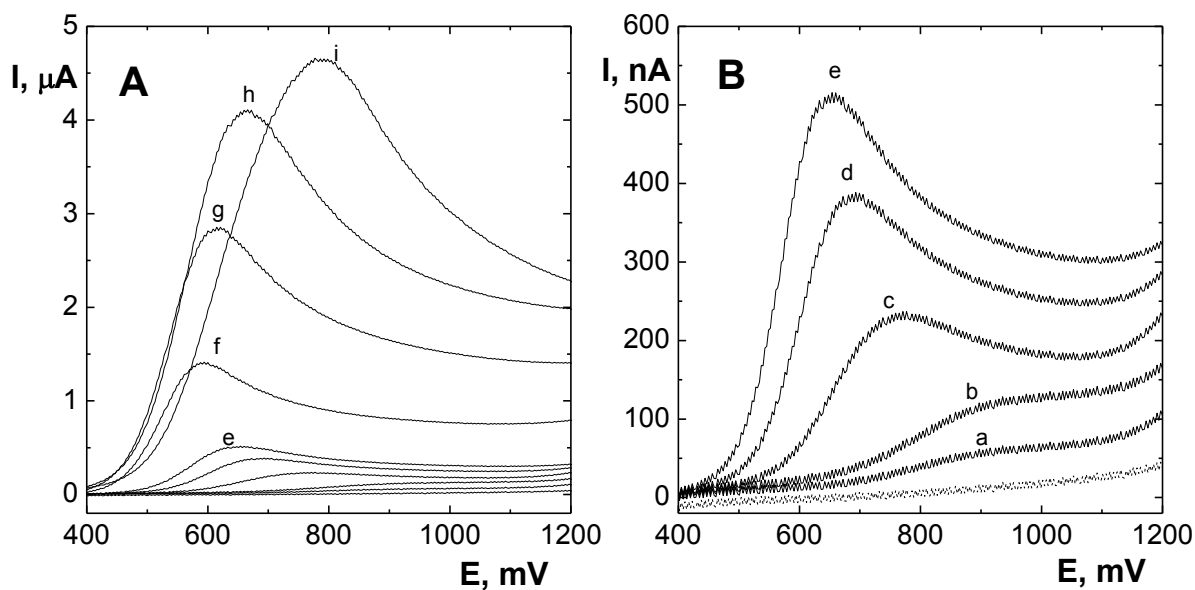
Kalibrační závislosti *m*-kresolu v přítomnosti surfaktantů CTAB a CPB byly proměřeny v prostředí hydroxidu sodného o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ s využitím anodické aktivace elektrody. Byly proměřeny koncentrace *m*-kresolu $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, přičemž koncentrace surfaktantu v měřeném roztoku byla vždy pětinasobně větší než koncentrace *m*-kresolu. V případě CPB se voltamogramy pro koncentraci *m*-kresolu $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nepodařilo naměřit. Zaznamenané DC a DP voltamogramy a sigmoidální kalibrační závislosti spolu se závislostmi potenciálu píků na koncentraci *m*-kresolu jsou pro CTAB na obrázcích 4.26 až 4.29. a pro CPB na obrázcích 4.30 až 4.33. Parametry kalibračních závislostí jsou shrnuty v tabulce 4.11. V porovnání s výsledky získanými z kalibračních závislostí bez přidaných surfaktantů je zde většinou užší lineární dynamický rozsah a vyšší minimální měřitelné koncentrace. Hodnoty směrnice kalibračních závislostí pro anodickou aktivaci v pH 12,0 jsou v přítomnosti surfaktantů vyšší – 56,6 a 52,9 $\text{nA} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ pro DCV a 25,2 a 29,5 $\text{nA} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ pro DPV ve srovnání s 40,0 $\text{nA} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ pro DCV a 7,0 $\text{nA} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ pro DPV bez přítomnosti surfaktantu.

Rovněž v případě kalibračních závislostí *m*-kresolu v přítomnosti surfaktantů jsou všechny teoreticky vypočítané meze detekce a stanovitelnosti hluboko pod hodnotou

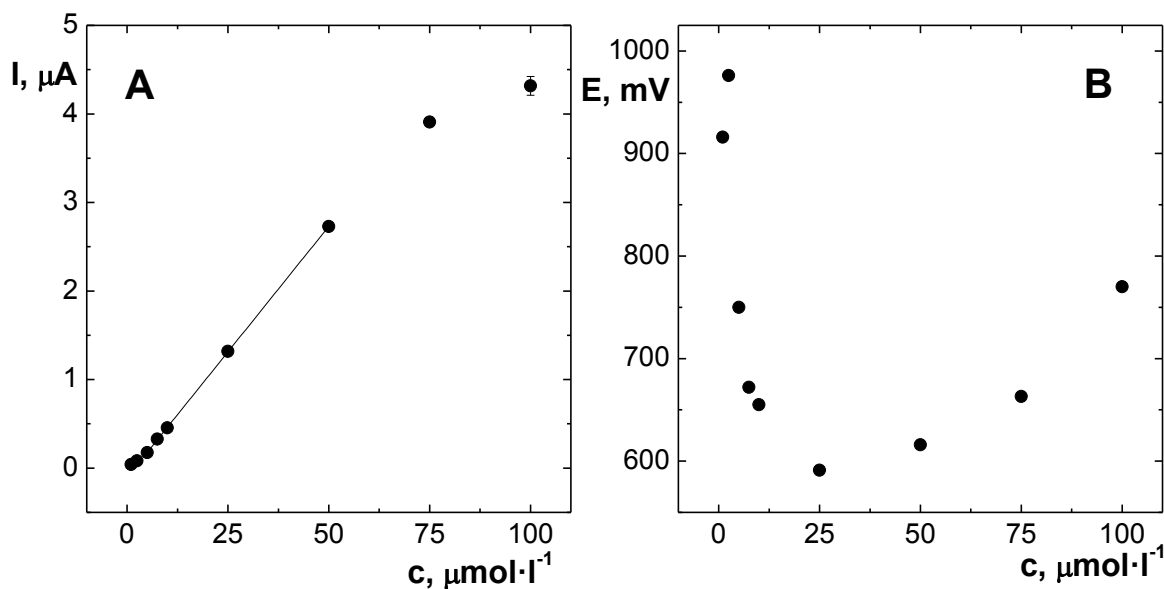
minimální měřitelné koncentrace. Tyto minimální měřitelné koncentrace v přítomnosti surfaktantů jsou navíc vyšší než minimální měřitelné koncentrace *m*-kresolu bez přidaných surfaktantů. Ze získaných výsledků lze tedy vyvodit závěr, že v přítomnosti kationtových surfaktantů jsou kalibrační závislosti ve jmenovaných parametrech většinou horší než v nepřítomnosti, nicméně výsledky jsou opakovatelné a prokázaná interakce kresol-surfaktant-BDD elektroda a možnost ovlivnění polohy potenciálu píku v přítomnosti surfaktantů skýtá možnost konstrukce selektivních elektrochemických senzorů pro stanovení *m*-kresolu v reálných matricích.

Tab. 4.11 Parametry kalibračních závislostí *m*-kresolu v přítomnosti surfaktantů CTAB a CPB.

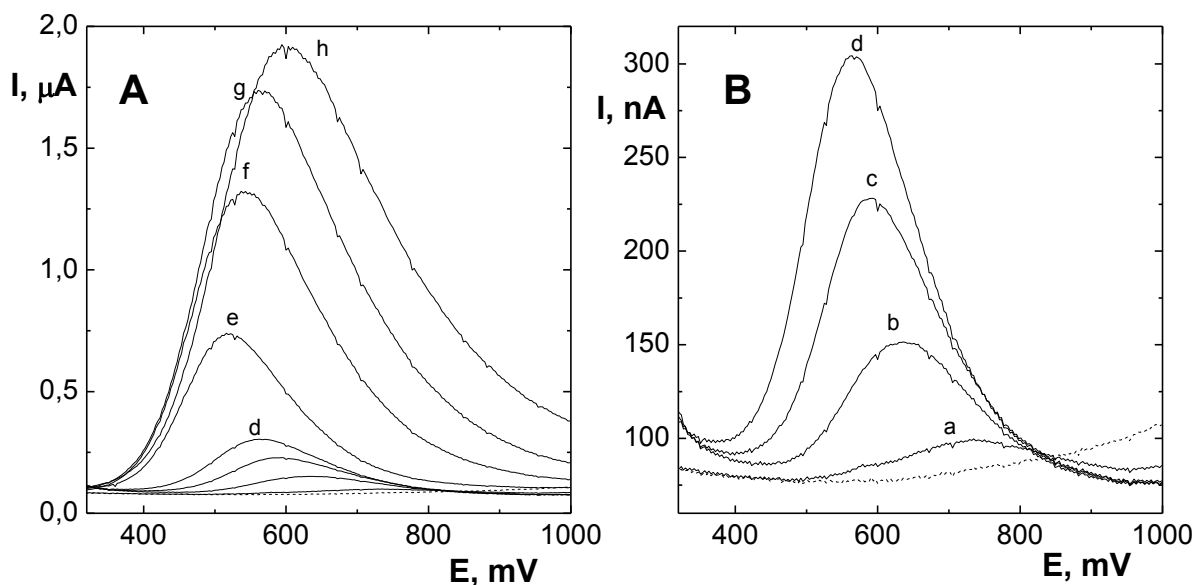
	CTAB		CPB	
	DCV	DPV	DCV	DPV
lineární dynamický rozsah ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	5,0 – 50	2,5 – 50	2,5 – 25	2,5 – 25
úsek (nA)	$-98,5 \pm 5,0$	$-46,7 \pm 2,1$	$-68,9 \pm 12,2$	$-44,1 \pm 3,0$
směrnice ($\text{nA}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}$)	$56,6 \pm 0,6$	$25,2 \pm 0,3$	$52,9 \pm 1,9$	$29,5 \pm 0,8$
korelační koeficient	0,9975	0,9996	0,9974	0,9987
c_{min} ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	5,0	2,5	2,5	2,5
$I_{p\ c\ \text{min}}$ (nA)	191,3	16,5	71,3	29,0
$SD_{c\ \text{min}}$ (nA)	4,0	0,7	1,8	0,4
RSD c_{min} (%)	2,1	4,0	2,5	1,2
LOD_{SD} ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,12	0,08	0,11	0,4
LOQ_{SD} ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,41	0,26	0,36	1,32
LOD_{ch.ú.} ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,27	0,26	0,69	0,3
LOQ_{ch.ú.} ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	0,89	0,85	2,31	1,0



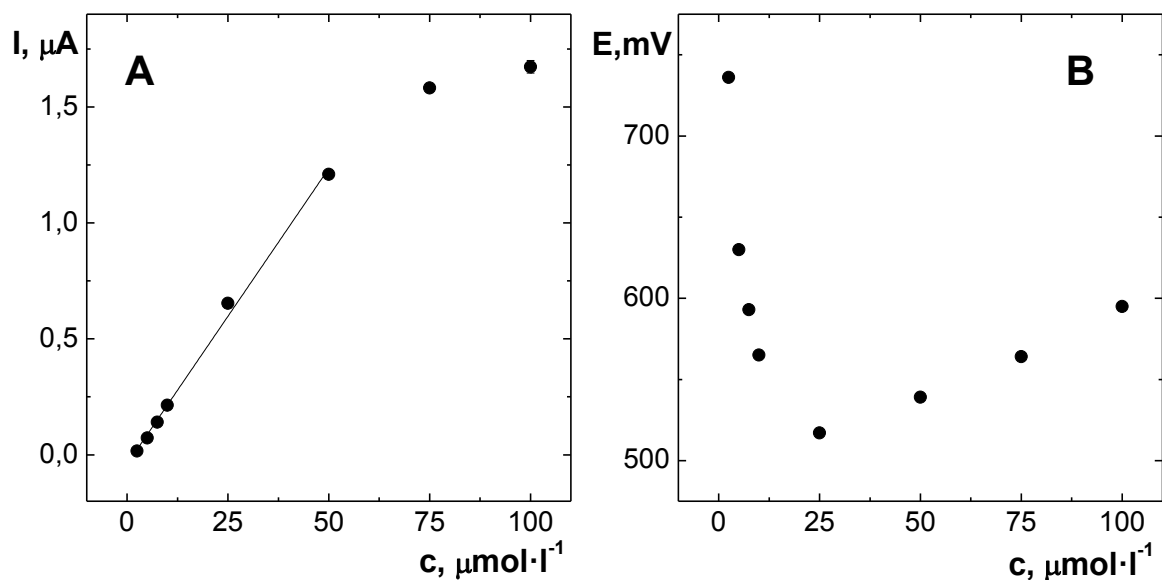
Obr. 4.26 DC voltamogramy *m*-kresolu v přítomnosti CTAB ($c = 5x c$ *m*-kresolu). B je výřez z A. Měřeno v $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH. Voltamogramy s anodickou aktivací elektrody pro koncentrace *m*-kresolu (a) $1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (b) $2,5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (c) $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (d) $7,5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (e) $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (f) $2,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (g) $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (h) $7,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a (i) $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Tečkovaně základní elektrolyt.



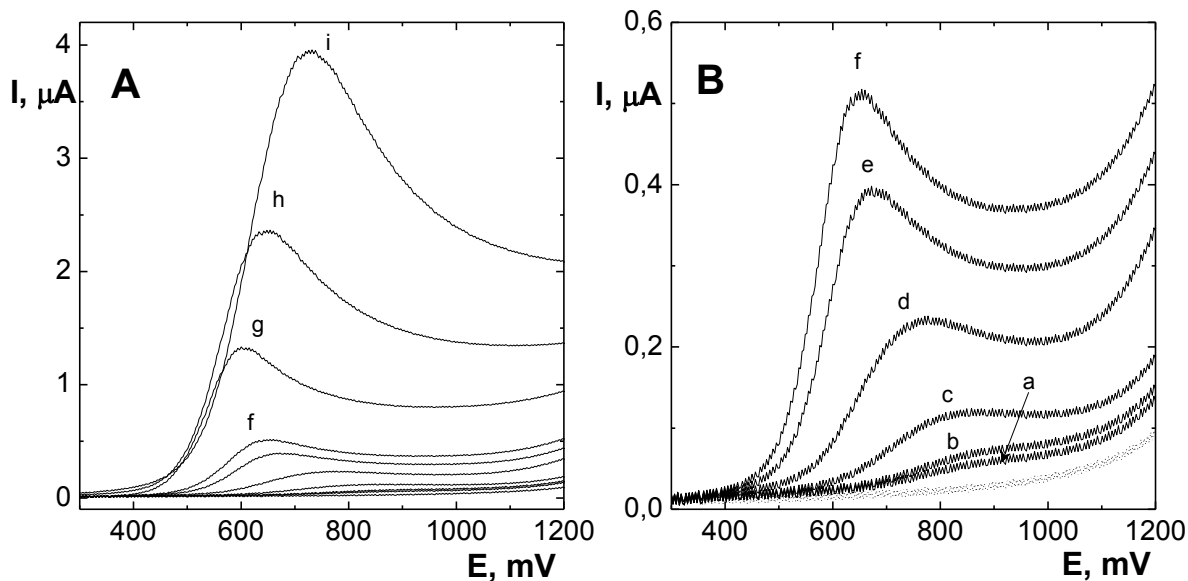
Obr. 4.27 Kalibrační závislost *m*-kresolu v přítomnosti CTAB ($c = 5x c$ *m*-kresolu) pro DC voltametrii (A) a závislost E_p na c *m*-kresolu (B) s anodickou aktivací elektrody. Kalibrace vyhodnocená z I_p . Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).



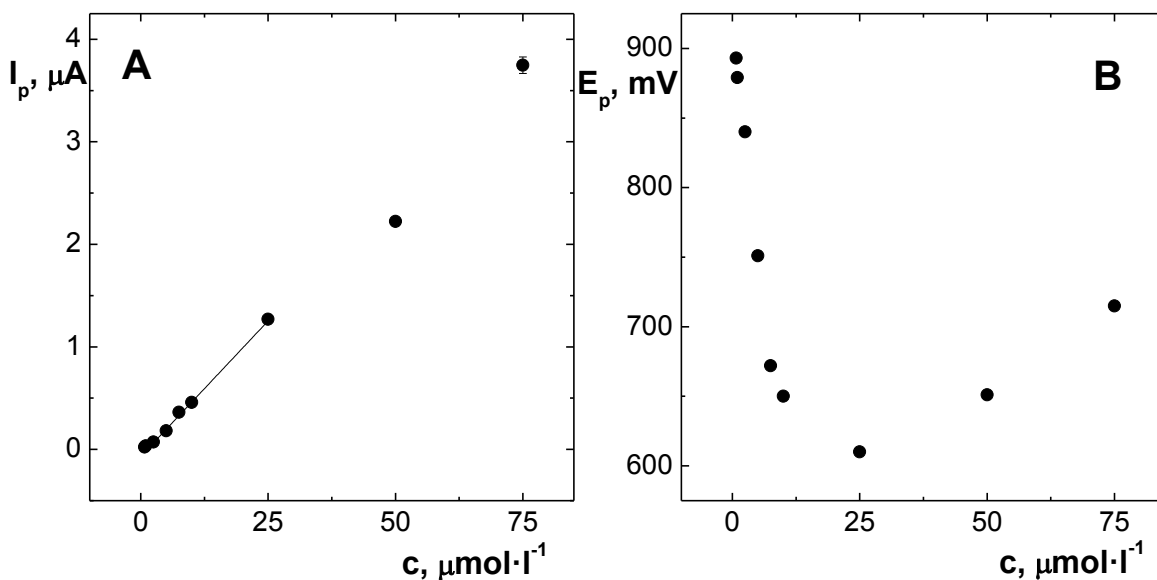
Obr. 4.28 DP voltamogramy *m*-kresolu v přítomnosti CTAB ($c = 5x$ c *m*-kresolu). B je výřez z A. Měřeno v $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH. Voltamogramy zaznamenané s anodickou aktivací elektrody pro koncentrace *m*-kresolu (a) $2,5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (b) $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (c) $7,5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (d) $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (e) $2,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (f) $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (g) $7,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a (h) $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Tečkovaně základní elektrolyt.



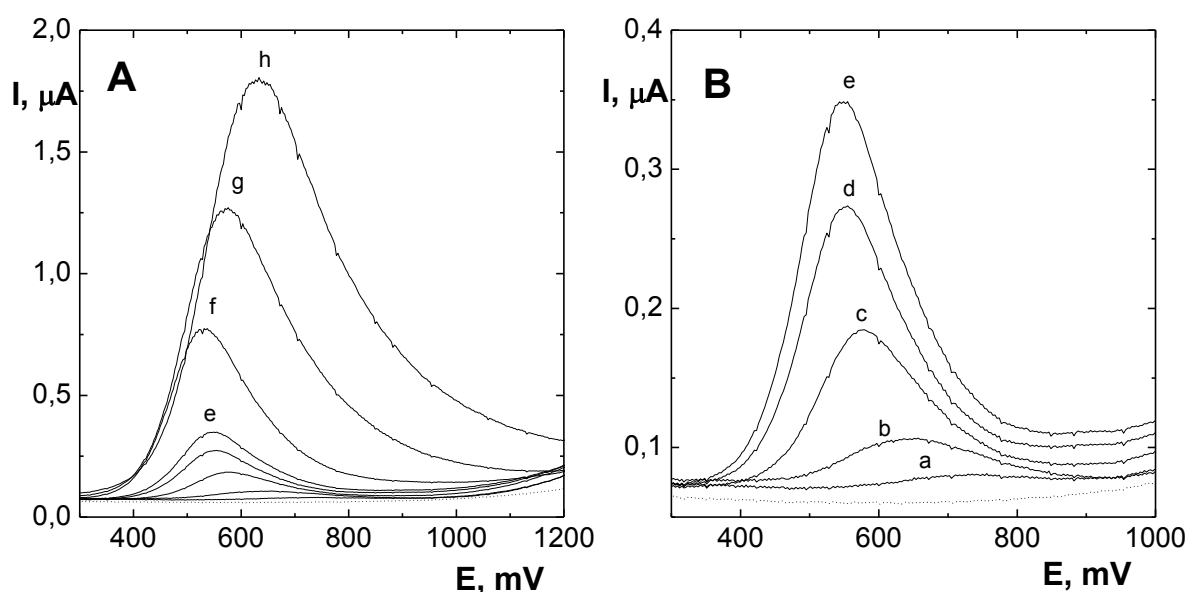
Obr. 4.29 Kalibrační závislost *m*-kresolu v přítomnosti CTAB ($c = 5x$ c *m*-kresolu) pro DP voltametrii (A) a závislost E_p na c *m*-kresolu (B) s anodickou aktivací elektrody. Kalibrace vyhodnocená z I_p . Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).



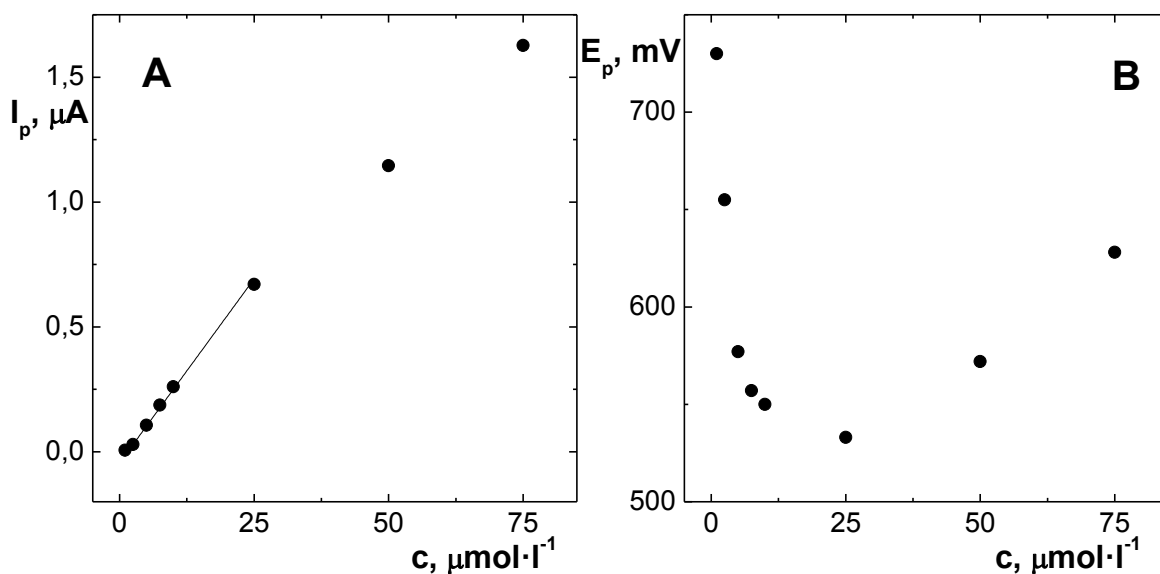
Obr. 4.30 DC voltamogramy *m*-kresolu v přítomnosti CPB ($c = 5x$ *c* *m*-kresolu). B je výřez z A. Měřeno v $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH. Voltamogramy s anodickou aktivací elektrody pro koncentrace *m*-kresolu (a) $1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (b) $2,5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (c) $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (d) $7,5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (e) $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (f) $2,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (g) $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (h) $7,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a (i) $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Tečkovaně základní elektrolyt.



Obr. 4.31 (A) Kalibrační závislost *m*-kresolu v přítomnosti CPB ($c = 5x$ *c* *m*-kresolu) pro DC voltametrii a (B) závislost E_p na *c* *m*-kresolu s anodickou aktivací elektrody. Kalibrace vyhodnocená z I_p . Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).



Obr. 4.32 DP voltamogramy *m*-kresolu v přítomnosti CPB ($c = 5x$ c *m*-kresolu). B je výřez z A. Měřeno v $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH. Voltamogramy s anodickou aktivací elektrody pro koncentrace *m*-kresolu (a) $1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (b) $2,5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (c) $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (d) $7,5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (e) $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (f) $2,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, (g) $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a (h) $7,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Tečkovaně základní elektrolyt.



Obr. 4.33 (A) Kalibrační závislost *m*-kresolu v přítomnosti CPB ($c = 5x$ c *m*-kresolu) pro DP voltimetrii a (B) závislost E_p na c *m*-kresolu s anodickou aktivací elektrody. Kalibrace vyhodnocená z I_p . Chybové úsečky jsou konstruovány jako směrodatná odchylka ($n = 4$).

5 Závěr

V rámci diplomové práce byly zkoumány faktory ovlivňující elektrochemickou oxidaci *m*-kresolu na bórem dopované diamantové filmové elektrodě. Získané poznatky byly využity pro vývoj voltametrických metod vhodných ke stanovení tohoto environmentálního polutantu.

Mezi významné faktory ovlivňující polohu a výšku voltametrického signálu, který je důsledkem oxidace hydroxylové skupiny na aromatickém jádře, patří pH základního elektrolytu, použitý typ aktivace elektrodového povrchu a přítomnost kationtového surfaktanty v roztoku. Při studiu byly používány metody DC voltametrie, DP voltametrie a cyklické voltametrie.

V průběhu měření v roztocích *m*-kresolu docházelo zřejmě vlivem vzniku polymerních struktur na povrchu elektrody k její silné pasivaci, a proto musel být elektrodový povrch opětovně aktivován před každým jednotlivým scanem. Byly používány dva způsoby aktivace: mechanické leštění elektrody na alumině po dobu 20 s a vložení potenciálu +2400 mV po dobu 30 s při ponechání elektrody v míchaném měřeném roztoku.

Na použitém způsobu aktivace elektrody bylo silně závislé voltametrické chování *m*-kresolu, což se projevilo zejména při měření závislosti odezvy *m*-kresolu na pH prostředí, kdy s rostoucí hodnotou pH docházelo k posunu píku směrem k nižším potenciálům i k výrazným změnám výšky píku. Z důvodu nejvyšší odezvy bylo jako optimální pH pro mechanickou aktivaci zvoleno pH 12,0, zatímco pro anodickou aktivaci bylo optimální pH 2,0. V těchto prostředích byly následně naměřeny lineární kalibrační závislosti, z kterých byly vypočítány meze detekce a meze stanovitelnosti, které se pohybovaly v rozmezí od 0,02 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ do 0,61 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (LOD) a od 0,08 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ do 1,36 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (LOQ). Z důvodu vysoké opakovatelnosti měření jsou však tyto teoretické meze detekce a stanovitelnosti mnohem nižší než minimální skutečně měřitelné koncentrace, které nedosahují hodnot nižších než 0,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Studiem vlivu koncentrace bóru v diamantovém filmu bylo zjištěno, že pro stanovení *m*-kresolu lze využít jak elektrody s kovovým charakterem vodivosti, tak elektrody s polovodivým charakterem vodivosti.

Kationtové surfaktanty DDAB a TOAB přidané k měřeným roztokům redoxního markeru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ neměly vliv na jeho cyklické voltamogramy, zatímco surfaktanty CTAB a CPB způsobily snížení výšky píků redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. V případě redoxního systému $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ a surfaktantu CTAB snížení výšky píků nebylo pozorováno.

Surfaktanty CTAB a CPB byly vybrány k ověření interakce s *m*-kresolem. Při použití

mechanické aktivace nemělo přidání surfaktantu na voltamogramy *m*-kresolu žádný vliv. Při použití anodické aktivace docházelo s rostoucí koncentrací surfaktantu k nárůstu výšky píku *m*-kresolu a k jeho posunu směrem k nižším potenciálům. V přítomnosti vždy pětinasobné koncentrace těchto surfaktantů v měřeném roztoku pak byly naměřeny kalibrační závislosti *m*-kresolu. Z nich vypočítané meze detekce se pohybují v rozmezí 0,08 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ až 0,69 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a meze stanovitelnosti v rozmezí 0,26 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ až 2,31 $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, což jsou opět hodnoty pod nejnižší měřitelnou koncentrací. Přes horší parametry kalibračních závislostí v přítomnosti surfaktantů lze využít interakci surfktatnt-kresol-BDD elektroda k ovlivnění polohy potenciálu píku *m*-kresolu.

6 Literatura

1. International programme on chemical safety, *Environmental health criteria 168, Cresols*. 1995. Dostupné z URL: <www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc168htm> [cit. 8.3.2016]
2. Sanders, J.M., et al., *Carcinogenesis studies of cresols in rats and mice*. Toxicology, 2009. **257**(1-2): p. 33-39.
3. Carreto, M.L., et al., *Simultaneous spectrophotometric determination of o-cresol and m-cresol in urine by use of the kinetic wavelength-pair method*. Analyst, 1996. **121**(11): p. 1647-1652.
4. Rajkumar, D., K. Palanivelu, and N. Balasubramanian, *Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds*. Journal of Environmental Engineering and Science, 2005. **4**(1): p. 1-9.
5. Feshin, D.B., et al., *Determination of phenols in aqueous solutions by chromatography-mass spectrometry as isopropyl hydroxycarbonyl derivatives*. Journal of Analytical Chemistry, 2013. **68**(3): p. 272-274.
6. Llompart, M.P., et al., *Phenol and methylphenol isomers determination in soils by in-situ microwave-assisted extraction and derivatisation*. Journal of Chromatography A, 1997. **757**(1-2): p. 153-164.
7. Gruzdev, I.V., et al., *Determination of methyl-substituted phenols in water by gas chromatography with preliminary iodination*. Journal of Analytical Chemistry, 2013. **68**(2): p. 161-169.
8. Du, W., F. Zhao, and B. Zeng, *Novel multiwalled carbon nanotubes-polyaniline composite film coated platinum wire for headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of phenolic compounds*. Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(18): p. 3751-3757.
9. Lee, C.W., et al., *Rapid HPLC Method for the Simultaneous Determination of Eight Urinary Metabolites of Toluene, Xylene and Styrene*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2009. **30**(9): p. 2021-2026.
10. Ghai, M., et al., *Imprinted silica nanoparticles coated with N-propylsilylmorpholine-4-carboxamide for the determination of m-cresol in synthetic and real samples*.

- Journal of Separation Science, 2015. **38**(19): p. 3442-3449.
11. Vrsaljko, D., V. Haramija, and A. Hadzi-Skerlev, *Determination of phenol, m-cresol and o-cresol in transformer oil by HPLC method*. Electric Power Systems Research, 2012. **93**: p. 24-31.
 12. Bose, D. and V.K. Gupta, *SIMPLE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF M-CRESOL*. Chemia Analityczna, 1994. **39**(1): p. 53-59.
 13. Pistonesi, M.F., et al., *Simultaneous determination of hydroquinone, resorcinol, phenol, m-cresol and p-cresol in untreated air samples using spectrofluorimetry and a custom multiple linear regression-successive projection algorithm*. Talanta, 2010. **83**(2): p. 320-323.
 14. Kim, S.H., M.S. Won, and Y.B. Shim, *Determination of derivatives of phenol with a modified electrode containing beta-cyclodextrin*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 1996. **17**(4): p. 342-347.
 15. Mafatle, T. and T. Nyokong, *Use of cobalt(II) phthalocyanine to improve the sensitivity and stability of glassy carbon electrodes for the detection of cresols, chlorophenols and phenol*. Analytica Chimica Acta, 1997. **354**(1-3): p. 307-314.
 16. Grootboom, N. and T. Nyokong, *Electrooxidation of cresols on carbon electrodes modified with phthalocyaninato and octabutoxyphthalocyaninato cobalt(II) complexes*. Analytica Chimica Acta, 2001. **432**(1): p. 49-57.
 17. Adamski, J., P. Nowak, and J. Kochana, *Simple sensor for the determination of phenol and its derivatives in water based on enzyme tyrosinase*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(7): p. 2363-2367.
 18. Campuzano, S., et al., *Amperometric flow-injection determination of phenolic compounds at self-assembled monolayer-based tyrosinase biosensors*. Analytica Chimica Acta, 2003. **494**(1-2): p. 187-197.
 19. Carralero, V., et al., *Development of a high analytical performance-tyrosinase biosensor based on a composite graphite - Teflon electrode modified with gold nanoparticles*. Biosensors & Bioelectronics, 2006. **22**(5): p. 730-736.
 20. Zhou, Y. and J. Zhi, *Development of an amperometric biosensor based on covalent immobilization of tyrosinase on a boron-doped diamond electrode*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(12): p. 1811-1816.
 21. Zhou, Y.L., R.H. Tian, and J.F. Zhi, *Amperometric biosensor based on tyrosinase immobilized on a boron-doped diamond electrode*. Biosensors & Bioelectronics, 2007.

- 22(6): p. 822-828.
22. Zou, Y.S., et al., *Amperometric tyrosinase biosensor based on boron-doped nanocrystalline diamond film electrode for the detection of phenolic compounds*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016. **20**(1): p. 47-54.
 23. Notsu, H., T. Tatsuma, and A. Fujishima, *Tyrosinase-modified boron-doped diamond electrodes for the determination of phenol derivatives*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. **523**(1-2): p. 86-92.
 24. Morao, A., et al., *Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(9-10): p. 1587-1595.
 25. Mascia, M., et al., *Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: Experimental study and mathematical model*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **174**(1-3): p. 314-322.
 26. Morales, S. and R. Cela, *Capillary electrophoresis and sample stacking in non-aqueous media for the analysis of priority pollutant phenols*. Journal of Chromatography A, 1999. **846**(1-2): p. 401-411.
 27. Ferreira, M., et al., *Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds*. Electrochimica Acta, 2006. **52**(2): p. 434-442.
 28. Muna, G.W., N. Tasheva, and G.M. Swain, *Electro-oxidation and amperometric detection of chlorinated phenols at boron-doped diamond electrodes: A comparison of microcrystalline and nanocrystalline thin films*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(13): p. 3674-3682.
 29. Terashima, C., et al., *Electrochemical oxidation of chlorophenols at a boron-doped diamond electrode and their determination by high-performance liquid chromatography with amperometric detection*. Analytical Chemistry, 2002. **74**(4): p. 895-902.
 30. Flox, C., et al., *Kinetic Study of the Electrochemical Mineralization of m-Cresol on a Boron-Doped Diamond Anode*. Current Organic Chemistry, 2012. **16**(17): p. 1960-1966.
 31. Peckova, K., J. Musilova, and J. Barek, *Boron-Doped Diamond Film Electrodes-New Tool for Voltammetric Determination of Organic Substances*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2009. **39**(3): p. 148-172.
 32. Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T. M., *Diamond electrochemistry*. Elsevier:

- Amsterdam, 2005.
33. Suffredini, H.B., et al., *Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(22-23): p. 4021-4026.
 34. Williams, A.W., Lightowler, and A.T. Collins, *IMPURITY CONDUCTION IN SYNTHETIC SEMICONDUCTING DIAMOND*. *Journal of Physics Part C Solid State Physics*, 1970. **3**(8): p. 1727-&.
 35. Hutton, L.A., et al., *Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes*. *Analytical Chemistry*, 2013. **85**(15): p. 7230-7240.
 36. Zivcova, Z.V., et al., *Electrochemistry and in situ Raman spectroelectrochemistry of low and high quality boron doped diamond layers in aqueous electrolyte solution*. *Electrochimica Acta*, 2013. **87**: p. 518-525.
 37. Zavázalová, J., Procházková, K., Schwarzová-Pecková, K., *Boron-doped Diamond Electrodes for Voltammetric Determination of Benzophenone-3*. *Analytical Letters*, 2016. **49**(1): p. 80 - 91.
 38. Vosáhlová, J., Zavázalová, J., Schwarzová-Pecková, K., *Bórem dopované diamantové elektrody: Vliv koncentrace bóru na stanovení 2-aminobifenyly*. *Chemické listy*, 2014. **108**: p. 270 - 273.
 39. Vosahlova, J., et al., *Factors influencing voltammetric reduction of 5-nitroquinoline at boron-doped diamond electrodes*. *Monatshefte Fur Chemie*, 2016. **147**(1): p. 21-29.
 40. Mulyani, R., et al., *Electrochemical Oxidation of Sodium Dodecylbenzenesulphonate, Cetyltrimethyl-ammonium Bromide and Oleic Acid at Platinum and Cobalt Hydroxide Modified Platinum Electrodes*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014. **9**(5): p. 2410-2419.
 41. Rosen, M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2004, New York: Wiley. 460.
 42. Racaud, C., K.G. Serrano, and A. Savall, *Voltammetric determination of the critical micellar concentration of surfactants by using a boron doped diamond anode*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010. **40**(10): p. 1845-1851.
 43. Bielawska, M., et al., *Determination of CTAB CMC in mixed water plus short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013. **424**: p. 81-88.

44. Islam, M.N., K.C. Sarker, and K.K. Sharker, *Influence of Some Hofmeister Anions on the Krafft Temperature and Micelle Formation of Cetylpyridinium Bromide in Aqueous Solution*. Journal of Surfactants and Detergents, 2015. **18**(1): p. 9-16.
45. Bhaisare, M.L., et al., *Fluorophotometric determination of critical micelle concentration (CMC) of ionic and non-ionic surfactants with carbon dots via Stokes shift*. Talanta, 2015. **132**: p. 572-578.
46. Vittal, R., H. Gomathi, and K.J. Kim, *Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes*. Advances in Colloid and Interface Science, 2006. **119**(1): p. 55-68.
47. Li, J.W., et al., *Direct electron transfer and electrocatalysis of horseradish peroxidase immobilized in gemini surfactant - Ionic liquid composite film on glassy carbon electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. **613**(1): p. 51-57.
48. Rhieu, S.Y., et al., *Direct electrochemistry of cytochrome P450 27B1 in surfactant films*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(10): p. 1857-1860.
49. Blanco-Lopez, M.C., et al., *Electrochemical behavior of catecholamines and related compounds at in situ surfactant modified carbon paste electrodes*. Electroanalysis, 2007. **19**(2-3): p. 207-213.
50. Shahrokhian, S. and H.R. Zare-Mehrjardi, *Cobalt salophen-modified carbon-paste electrode incorporating a cationic surfactant for simultaneous voltammetric detection of ascorbic acid and dopamine*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2007. **121**(2): p. 530-537.
51. Shankar, S.S. and B.E.K. Swamy, *Detection of Epinephrine in Presence of Serotonin and Ascorbic Acid by TTAB Modified Carbon Paste Electrode: A Voltammetric Study*. International Journal of Electrochemical Science, 2014. **9**(3): p. 1321-1339.
52. Valezi, C.F., et al., *An improved method for simultaneous square-wave voltammetric determination of amlodipine and enalapril at multi-walled carbon nanotubes paste electrode based on effect of cationic surfactant*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2014. **205**: p. 234-243.
53. Yardim, Y., *Sensitive Detection of Capsaicin by Adsorptive Stripping Voltammetry at a Boron-Doped Diamond Electrode in the Presence of Sodium Dodecylsulfate*. Electroanalysis, 2011. **23**(10): p. 2491-2497.
54. Dar, R.A., et al., *Electrochemical studies of quinine in surfactant media using hanging mercury drop electrode: A cyclic voltammetric study*. Colloids and Surfaces B-

- Biointerfaces, 2012. **98**: p. 72-79.
55. Levent, A., Y. Yardim, and Z. Senturk, *Electrochemical performance of boron-doped diamond electrode in surfactant-containing media for ambroxol determination*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2014. **203**: p. 517-526.
 56. Anandhakumar, S., M. Chandrasekaran, and M. Noel, *Anodic oxidation of chlorophenols in micelles and microemulsions on glassy carbon electrode: the medium effect on electroanalysis and electrochemical detoxification*. Journal of Applied Electrochemistry, 2010. **40**(2): p. 303-310.
 57. Yardim, Y., et al., *Voltammetric behavior of benzo a pyrene at boron-doped diamond electrode: A study of its determination by adsorptive transfer stripping voltammetry based on the enhancement effect of anionic surfactant, sodium dodecylsulfate*. Talanta, 2011. **85**(1): p. 441-448.
 58. Brycht, M., Lochynski, P., Barek, J., Skrzypek, S., Kuczewski, K., Schwarzová-Pecková, K., *Electrochemical study of 4-chloro-3-methylphenol on anodically pretreated boron-doped diamond electrode in the absence and presence of a cationic surfactant*. Journal of Electroanalytical Chemistry (in press).
 59. Para, G., et al., *Mechanism of cationic surfactant adsorption - Effect of molecular structure and multiple charge*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **383**(1-3): p. 67-72.
 60. National Library of Medicine (US), Division of Specialized Information Services: Hazardous Substances Data Bank. Dostupné z URL: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>> [cit. 3.3.2016]
 61. Cizek, K., et al., *Voltammetric determination of 3-nitrofluoranthene and 3-aminofluoranthene at boron doped diamond thin-film electrode*. Electroanalysis, 2007. **19**(12): p. 1295-1299.
 62. Yagi, I., et al., *Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **473**(1-2): p. 173-178.
 63. Fischer, A.E., Y. Show, and G.M. Swain, *Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(9): p. 2553-2560.
 64. Wang, M., et al., *Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(24): p.

5818-5824.

65. Duo, I., A. Fujishima, and C.H. Comninellis, *Electron transfer kinetics on composite diamond (sp³)-graphite (sp²) electrodes*. *Electrochemistry Communications*, 2003. **5**(8): p. 695-700.
66. Zhang, W., et al., *Anodic electrochemical pretreatment time and potential affect the electrochemical characteristics of moderately boron-doped diamond electrode*. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2008. **73**(1): p. 73-87.
67. Wang, Y.N., et al., *Electrochemical detection of surfactant cetylpyridinium bromide using boron-doped diamond as electrode*. *Electrochemistry Communications*, 2011. **13**(1): p. 82-85.
68. Taha, A.A., *Effect of surfactants on the rate of solid-liquid mass transfer with gas generation at the interface*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. **275**(1): p. 235-242.