

UNIVERZITA KARLOVA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
Katedra analytické chemie



VYUŽITÍ NOVÝCH TYPŮ UHLÍKOVÝCH ELEKTROD
PRO VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ ORGANICKÝCH
LÁTEK

The Use of New Types of Carbon Electrodes for
Voltammetric Determination of Organic Compounds

Disertační práce

Praha 2020

Mgr. Tereza Birhanzlová

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně, že všechny použité výsledky byly získány mou vlastní experimentální činností a že veškeré použité informační zdroje a literatura v této práci byly řádně citovány. Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

Prohlašuji, že tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 4. května 2020



Mgr. Tereza Birhanzlová (roz. Rumlová)

Tato disertační práce vznikla v období let 2011 až 2015 v UNESCO laboratoři elektrochemie životního prostředí na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy pod odborným vedením prof. RNDr. Jiřího Barka, CSc. Součástí této práce jsou i výsledky získané v rámci odborné stáže na Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik, Universität Regensburg, ve skupině prof. Dr. Franka-Michaela Matysika.

Poděkování

Ráda bych poděkovala všem, kteří během mého studia jakkoli podpořili můj výzkum. Speciální poděkování patří mému školiteli, **prof. RNDr. Jiřímu Barkovi CSc.**, a to za veškerou odbornou pomoc, vedení a cenné připomínky v průběhu mé práce. Dále bych ráda poděkovala doc. RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, PhD., Mgr. Zuzaně Širlové (Krejčové), RNDr. Andree Strejcové (Hájkové), PhD., a všem dalším členům UNESCO laboratoře elektrochemie životního prostředí za jejich odborné připomínky, konzultace, všestrannou pomoc a vytvoření přátelského kolektivu.

Děkuji také své rodině a přátelům za jejich trpělivost a velkou podporu, kterou mi vyjadřovali během celého mého studia.

Tato práce byla finančně podpořena Univerzitou Karlovou (projekty SVV), projektem Evropské unie pro celoživotní učení (ERASMUS), Grantovou agenturou České republiky (projekt P206/12/G151) a Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt GAUK 468214).

ABSTRAKT

Tato disertační práce se zaměřuje na využití nového typu netoxické uhlíkové elektrody (uhlíkové filmové elektrody (CFE)) pro voltametrické stanovení vybraných organických polutantů životního prostředí, a především na vývoj a využití nového typu elektrody modifikované pomocí uhlíkových nanotrubiček pro stanovení těchto polutantů, jmenovitě 2-nitrofenolu (2-NP) a 8-nitrochinolinu (8-NQ). Práce volně navazuje na předchozí studium 5-nitrochinolinu (5-NQ) pomocí CFE v autorčině bakalářské a diplomové práci. Vzhledem k nemožnosti anodické oxidace 5-NQ na CFE byl jako modelová látka vybrán 2-NP a bylo provedeno jeho stanovení pomocí voltametrických metod jak v katodické, tak i v anodické oblasti potenciálového okna.

Dále byla věnována pozornost vývoji nového typu uhlíkové elektrody s povrchem obsahujícím uhlíkové nanotrubičky a její aplikaci ke stanovení 8-NQ pomocí diferenční pulsní voltametrie (DPV) na základě katodické redukce přítomné nitroskupiny. Zvolená podkladová elektroda pro následnou modifikaci povrchu, stříbrná tuhá elektroda (AgE), byla nejprve použita ke stanovení 8-NQ, a to i v modelových vzorcích pitné a říční vody. Následně byla zkoumána možnost modifikace elektrodového povrchu AgE pomocí různých typů uhlíkových nanotrubiček. AgE modifikovaná karboxylovanými jednostěnnými uhlíkovými nanotrubičkami (COOH-SWCNTs/AgE) byla použita ke stanovení 8-NQ metodou DPV v deionizované vodě a v modelových vzorcích pitné vody. Tyto výsledky nebyly dosud nikde publikovány, a proto jsou v práci popsány podrobněji.

ABSTRACT

This Ph.D. thesis is focused on the use of a new type of non-toxic electrode (carbon film electrode - CFE) for voltammetric determination of environmental organic pollutants and on the development and use of a new type of solid electrode modified with carbon nanotubes for the determination of 2-nitrophenol (2-NP) and 8-nitroquinoline (8-NQ). The work is a continuation of the previous study of 5-nitroquinoline (5-NQ) using CFE in author's bachelor and diploma thesis. The determination of 5-NQ based on anodic oxidation is not possible at CFE and thus 2-NP was chosen as a model substance for voltammetric determination in both regions of potential window (cathodic and anodic).

Further attention was paid to the development of a new type of carbon electrode with surface containing carbon nanotubes and its application for the determination of 8-NQ using differential pulse voltammetry (DPV) based on cathodic reduction of present nitro group. Silver solid electrode (AgE) as a substrate electrode for following modification was used. At first, the AgE itself was used for determination of 8-NQ in deionized water and in model samples of drinking and river water. Then the possibility of electrode surface modification using different type of carbon nanotubes was investigated. The AgE modified with carboxylated single-walled carbon nanotubes (COOH-SWCNTs/AgE) has been successfully used for DPV determination of 8-NQ in deionized water and in model samples of drinking water. These results were not published so far and thus they are described in more details in the thesis.

OBSAH

| | |
|---|----|
| 1. ÚVOD | 10 |
| 1.1 Cíl práce..... | 11 |
| 1.2 Současný stav poznání..... | 12 |
| 2. 2-NITROFENOL..... | 14 |
| 3. 8-NITROCHINOLIN..... | 15 |
| 4. ELEKTROANALYTICKÉ METODY A PRACOVNÍ ELEKTRODY | 18 |
| 4.1 Uhlíková filmová elektroda | 18 |
| 4.2. Stříbrná tuhá elektroda | 19 |
| 4.3 Aparatura, pracovní postupy a reagentie..... | 20 |
| 5. VÝSLEDKY A DISKUZE..... | 22 |
| 5.1 Voltametrie na CFE | 22 |
| 5.1.1 Katodické voltametrické stanovení 2-NP na CFE..... | 22 |
| 5.1.2 Anodické voltametrické stanovení 2-NP na CFE..... | 24 |
| 5.2 Voltametrie na AgE..... | 26 |
| 5.2.1 Katodické voltametrické stanovení 8-NQ na AgE..... | 26 |
| 5.3 Využití uhlíkových nanotrubiček pro modifikaci povrchu AgE | 28 |
| 5.3.1 Katodické voltametrické stanovení 8-NQ na AgE modifikované karboxylovanými jednotěnými uhlíkovými nanotrubičkami | 29 |
| 6. ZÁVĚR..... | 37 |
| 7. LITERATURA..... | 40 |
| 8. PŘÍLOHA I | 45 |
| 9. PŘÍLOHA II | 53 |
| 10. PŘÍLOHA III..... | 61 |
| 11. PŘÍLOHA IV..... | 73 |
| 12. PŘÍLOHA V..... | 74 |

Seznam použitých zkratk

| | |
|------------------------|--|
| 2-NP | 2-nitrofenol |
| 8-NQ | 8-nitrochinolin |
| AgE | stříbrná tuhá elektroda |
| BR pufr | Brittonův-Robinsonův pufr |
| <i>c</i> | molární koncentrace |
| C. A. S. | Chemical Abstract Services |
| CFE | uhlíková filmová elektroda |
| CNTs | uhlíkové nanotrubičky |
| COOH-SWCNTs/AgE | stříbrná tuhá elektroda modifikovaná karboxylovanými jednotěnnými uhlíkovými nanotrubičkami |
| DCV | DC voltametrie |
| DPV | diferenční pulsní voltametrie |
| <i>E</i> | elektrický potenciál |
| <i>E_{fin}</i> | konečný potenciál regenerace |
| <i>E_{in}</i> | počáteční potenciál regenerace |
| GC | plynová chromatografie |
| HPLC | vysokoúčinná kapalinová chromatografie |
| <i>I</i> | elektrický proud |
| <i>I_p</i> | proud píku |
| LOQ | mez stanovitelnosti |
| <i>M_r</i> | relativní molekulová hmotnost |
| MWCNTs | vícestěnné uhlíkové nanotrubičky |

| | |
|----------|---|
| N | počet měření |
| p-AgSAE | leštěná stříbrná tuhá amalgámová elektroda |
| PAH | polycyklické aromatické uhlovodíky |
| pH | záporný dekadický logaritmus koncentrace hydroxoniových iontů |
| Q | chinolin |
| r | korelační koeficient |
| r^2 | koeficient determinace |
| s_r | relativní směrodatná odchylka |
| s | směrodatná odchylka |
| SWCNTs | jednotěnné uhlíkové nanotrubičky |
| UPLC | ultraúčinná kapalinová chromatografie |
| α | hladina významnosti |

1. ÚVOD

Tato disertační práce je věnována problematice využití nových typů uhlíkových kompozitních elektrod pro citlivou ultra-stopovou detekci organických polutantů životního prostředí pomocí moderních elektroanalytických metod. Konkrétně se věnuje vývoji a využití nových typů uhlíkových elektrodových filmů pro stanovení modelových látek a jejich aplikaci na reálné vzorky vod. Jako podkladové elektrody pro následnou modifikaci jejich povrchu, pomocí mikrokrytalického grafitu a uhlíkových nanotrubiček, byly použity leštěná stříbrná tuhá amalgámová elektroda (p-AgSAE) a stříbrná tuhá elektroda (AgE). Řešení této problematiky bylo součástí výzkumného projektu probíhajícího v UNESCO laboratoři elektrochemie životního prostředí na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy.

Tato práce je podpořena třemi vědeckými publikacemi [1-3], které byly vypracovány během doktorského studia na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. Vědecké publikace jsou uvedeny jako přílohy I až III. Problematika využití uhlíkových nanotrubiček pro modifikaci povrchu AgE popsaná v kapitole 5.3. nebyla dosud opublikována a proto je v této kapitole 5.3. diskutována podrobněji.

- [1] T. Rumlova, J. Barek, F.-M. Matysik, Voltammetric Determination of 8-Nitroquinoline Using Silver Solid Electrode and Its Application to Model Samples of Drinking and River Water, *Electroanalysis* **2015**, 27, 510-516.
- [2] T. Rumlova, A. Kabatova, M. Fojta, J. Barek, Determination of 2-Nitrophenol using carbon film electrode, *Monatsh. Chem.* **2016**, 147, 173-179.
- [3] T. Birhanzlova - Rumlova, J. Barek, J. Fischer, V. Vyskocil, Anodic Differential Pulse Voltammetric Determination of 2-Nitrophenol at a Non-Traditional Carbon Film Composite Electrode, *J. Electroanal. Chem.* **2020** (podáno).

1.1 Cíl práce

Tato práce volně navazuje na bakalářskou a diplomovou práci, vypracované v letech 2006-2011 [4, 5], které se zabývaly voltametrickým a amperometrickým stanovením 5-nitrochinolinu na uhlíkové filmové elektrodě (CFE) pomocí moderních elektroanalytických metod.

Cílem této disertační práce bylo především vyvinout nový typ uhlíkové elektrody, jejíž povrch bude modifikován pomocí uhlíkových nanotrubiček, nalézt optimální podmínky pro využití takto připravené elektrody ke stopovým stanovením organických polutantů životního prostředí a aplikovat vyvinuté metody stanovení na reálné vzorky vod. Možnost využití uhlíkových nanotrubiček k modifikaci povrchu pracovní elektrody (AgE) byla zvolena vzhledem k předpokladu možného zvýšení citlivosti elektrochemického měření. Zároveň si tato práce kladla za cíl poskytnout srovnání využití různých druhů elektrodových podkladů pro uhlíkové filmy (stříbrný amalgám (p-AgSAE), stříbro (AgE)), jejichž aplikovaná vrstva určuje elektrochemické vlastnosti elektrody. Pro veškerá měření byly jako modelové látky zvoleny 2-nitrofenol (2-NP) a 8-nitrochinolin (8-NQ) a jako techniky pro stanovení těchto látek pak DC voltametrie (DCV) a diferenční pulsní voltametrie (DPV).

1.2 Současný stav poznání

Uhlíková filmová elektroda (CFE) se vzhledem k snadné přípravě, jednoduché obnovitelnosti povrchu a především relativně vysoké citlivosti a ekonomické nenáročnosti [6] jeví jako možná alternativa pro používání „méně zelených“ uhlíkových sítotiskových elektrod. Díky výborným elektrochemickým vlastnostem uhlíkového filmu, širokému potenciálovému oknu v katodické i v anodické oblasti, mezím stanovitelnosti v řádech až 10^{-7} mol L⁻¹ a ostatním výše zmíněným výhodám je CFE zajímavou volbou pro další studium. Více viz kapitola 4.1.

Stříbrná tuhá elektroda (AgE) se svými elektrochemickými vlastnostmi podobá stříbrné tuhé amalgámové elektrodě (AgSAE). S pomocí AgE lze také dosáhnout relativně vysoké citlivosti měření. Vzhledem ke své nulové toxicitě se jeví jako vhodná alternativa ke rtuťovým elektrodám. Povrch této elektrody lze také relativně snadno modifikovat, a dosáhnout tak nižších mezí stanovitelnosti. AgE je věnována samostatná kapitola (kapitola 4.2).

2-Nitrofenol (2-NP) patří do skupiny nitrofenolů, látek hojně využívaných v průmyslu, především při produkci pesticidních a farmaceutických látek a azobarviv [7]. Díky tomu se nitrofenoly vyskytují v životním prostředí a vzhledem k jejich potenciální mutagenitě a teratogenitě [8] je nutno vyvíjet metody k jejich vysoce citlivému stanovení. Elektrochemické chování 2-NP je v současné době velmi dobře prozkoumáno a díky jeho struktuře, jež jej umožňuje stanovovat jak v katodické, tak i v anodické oblasti potenciálů, což struktura 8-nitrochinolinu neumožňuje, je i vhodnou modelovou látkou. 2-NP je v této práci věnována samostatná kapitola (kapitola 2).

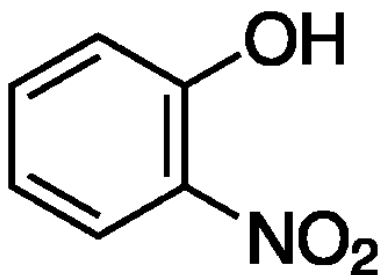
Další látkou, která byla studována v této práci, je 8-nitrochinolin (8-NQ). Chinoliny a jejich nitroderiváty jsou látky podezřelé z karcinogenity a mutagenity [9-11] a jsou v současné době využívány především v průmyslu, např. jako katalyzátory [12, 13]. 8-NQ byl vybrán jako modelová látka v návaznosti na bakalářskou a diplomovou práci [4, 5], ve kterých byl studovanou látkou 5-nitrochinolin. 8-NQ je věnována samostatná kapitola v této práci (kapitola 3).

Uhlíkové nanotrubičky (CNTs) byly poprvé popsány v roce 1991 [14]. CNTs jsou makromolekuly ve formě dlouhých tenkých válečků, jejichž stěny jsou tvořeny atomy uhlíku. Jsou jedinečné jak svou velikostí a tvarem, tak i fyzikálními vlastnostmi. Jejich

nesporné výhody mají za následek jejich široké uplatnění v mnoha vědeckých odvětvích a technologiích, jako je nanoelektronika [15, 16], optoelektronika [17-19], akumulace energie [20-22] atd.

2. 2-NITROFENOL

Nitrofenoly jsou významnými polutanty životního prostředí, které pochází zejména z výrobních procesů. Tyto látky jsou součástí výrobních cyklů celé řady pesticidů, farmaceutických látek (např. Paracetamolu), výbušnin (např. trinitrotoluenu) a barviv [7]. Nitrofenoly jsou také využívány v zemědělství jako látky podporující růst rostlin [23]. Nejvíce využívanými nitrofenoly v zemědělství jsou 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol a 2-methoxy-5-nitrofenol. Zároveň jsou to však látky podezřelé z karcinogenity, mutagenity a teratogenity [8] a velká část z nich, včetně 2-nitrofenolu (2-NP, strukturní vzorec viz obr. 2.1), je zařazena na seznamu prioritních látek znečišťujících životní prostředí vydávaným Agenturou pro ochranu životního prostředí (EPA) [24]. Proto je nezbytné vyvíjet co nejcitlivější analytické metody pro jejich stanovování v životním prostředí. U anaerobních organismů klesá toxicita nitrofenolů v pořadí 2,4-dinitrofenol > 4-nitrofenol > 2-nitrofenol > 3-nitrofenol [25]. Nitrofenoly jsou díky svým funkčním skupinám látky elektrochemicky oxidovatelné i redukovatelné, což demonstruje například elektrochemické studium 4-nitrofenolu na elektrodě ze skelného uhlíku [26]. V minulosti byla stanovení nitrofenolů pomocí moderních voltametrických metod provedena například s použitím stříbrné tuhé amalgámové elektrody (AgSAE) [8, 27], borem dopované diamantové elektrody [28], stříbrné amalgámové pastové elektrody [29], bismutovým filmem modifikované síťotiskové elektrody [30] a visící rtuťové kapkové elektrody [31]. Kromě voltametrických metod byla stanovení nitrofenolů taktéž prováděna pomocí dalších elektroanalytických metod [32-34]. Nitrofenoly byly také v minulosti studovány a stanovovány pomocí HPLC, UPLC a GC [35-39].

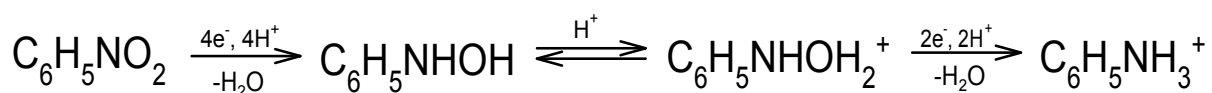


Obr. 2.1 Strukturní vzorec 2-nitrofenolu

3. 8-NITROCHINOLIN

Nitrochinoliny jsou látky řadící se do skupiny nitrovaných aromatických heterocyklických sloučenin [9-11]. Chemická struktura chinolinů je velmi podobná chemické struktuře polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) a vznik i výskyt obou skupin látek je taktéž velmi podobný. Právě u skupiny PAH byla jako první prokázána souvislost se zvýšeným výskytem rakoviny [40]. Chinoliny a jejich nitroderiváty jsou látky známé svými karcinogenními vlastnostmi a jsou v průmyslu využívány jako katalyzátory, antikorozní látky či jako rozpouštědla pro pryskyřice a terpeny [12, 13]. Chinoliny nachází své uplatnění také při výrobě mnoha léčiv, pesticidů, alkaloidů a barviv [13]. Chinolinům a jejich nitroderivátům byla věnována pozornost pro jejich biologické vlastnosti. Vykazují například vlastnosti antimalarické či antibakteriální [41]. Bylo také sledováno působení derivátů chinolinu na kardiovaskulární systém [42]. Deriváty aminochinolinu jsou používány jako inhibitory lidského viru imunitní nedostatečnosti (HIV) [43]. Chinolin vykazuje také aktivitu proti stafylokokům a bakterii *Neisseria gonorrhoeae* (gramnegativní bakterie vyvolávající kapavku) [44]. Zároveň však bylo prokázáno, že při působení chinolinu dochází u mořských řas k zabránění fotosyntézy a toto působení je také příčinou degenerativních změn na oční sítnici [45] a změn v oční čočce [46, 47]. U 8-NQ a šesti dalších polohových izomerů nitrochinolinu a jejich *N*-oxidů byla měřena ¹H-NMR a ¹³C-NMR spektra jako součást studie genotoxicity nitrochinolinů [9].

Elektrochemická redukce přítomné nitroskupiny odpovídá redukci aromatických nitrosloučenin (viz níže uvedená redukce nitrobenzenu) popsané již v roce 1978 [48].

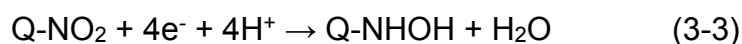


Elektrochemická redukce nitroderivátů chinolinů, jako jsou například 5-NQ a 8-NQ, (strukturní vzorec viz obr. 3.1 (A)), je snazší oproti redukci samotného chinolinu (Q, strukturní vzorec viz obr. 3.1 (B)) [49-53], při které v prvním kroku dochází k redukci chinolinu na dihydrochinolin (QH₂, strukturní vzorec viz obr. 3.1 (C)) (viz rovnice 3-1),

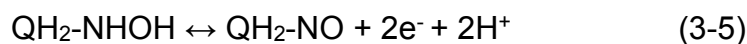
v následujícím kroku pak ve dvou dvouelektronových vlnách k redukci dihydrochinolinu na tetrahydrochinolin (QH₄, strukturální vzorec viz obr. 3.1 (D)) (viz rovnice 3-2) [54].



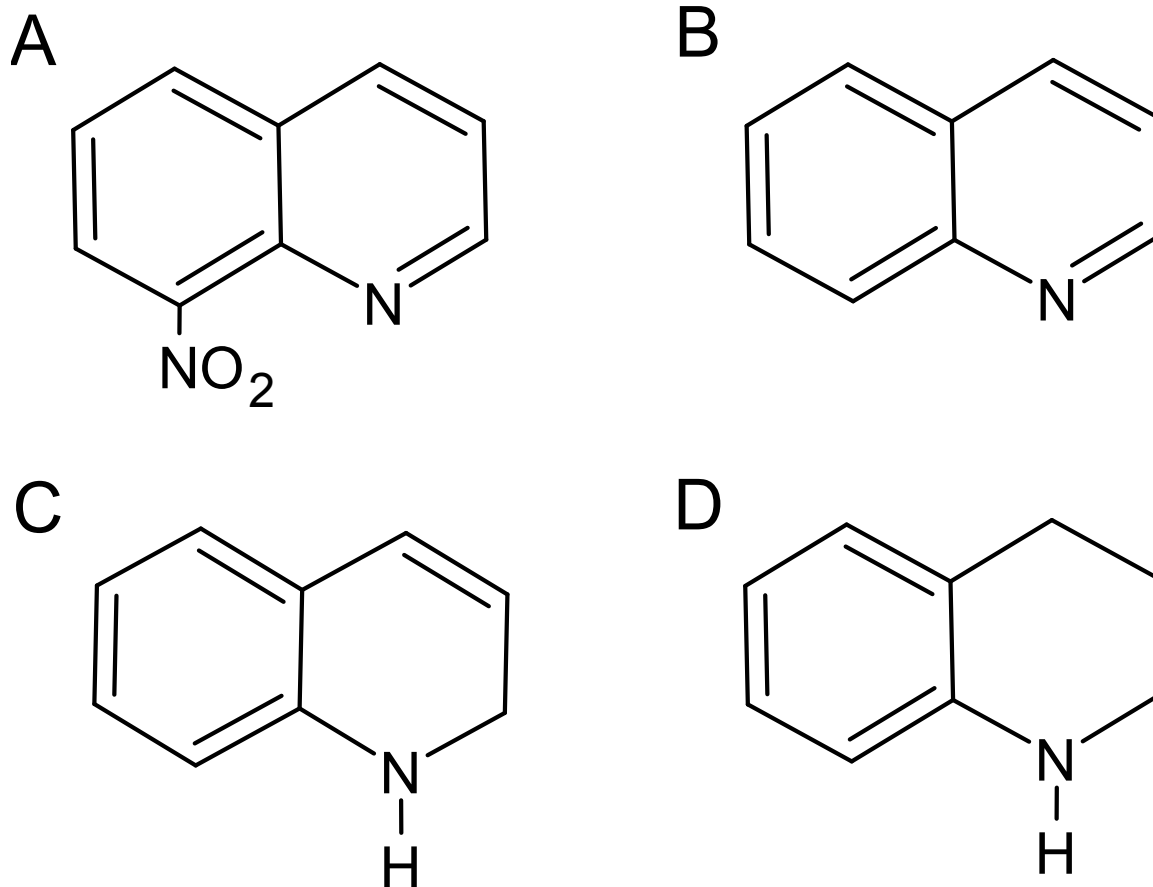
Mechanismus elektrochemické redukce nitrochinolinů na CFE byl ověřen pomocí cyklické voltametrie [55] a odpovídal již dříve popsanému mechanismu redukce na m-AgSAE [56]. Dochází zde nejprve ke čtyřelektronové redukci nitroskupiny na hydroxylaminovou skupinu (viz rovnice 3-3) a následně k redukci chinolinového skeletu na dihydrochinolin (viz rovnice 3-4).



Při zpětném skenu cyklické voltametrie může docházet ke dvouelektronové kvazireverzibilní oxidaci hydroxylaminové skupiny vznikající při redukci nitrochinolinu na nitrososkupinu (viz rovnice 3-5).



Studiem elektrochemických vlastností nitrochinolinů se dlouhodobě zabývala i skupina Yutaka Kawazoe, která již v roce 1967 provedla obsáhlou polarografickou studii 35 nitrochinolinů a jejich derivátů, včetně 8-NQ [10]. Půlvolný potenciál redukce nitroskupiny, sledovaný ve vodném prostředí, byl závislý na hodnotě pH – při hodnotě pH 3,78 odpovídal -0,148 V, při hodnotě pH 6,98 odpovídal -0,273 V a při hodnotě pH 9,85 odpovídal -0,373 V [10].



Obr. 3.1 Strukturní vzorec 8-nitrochinolinu (A), chinolinu (B), dihydrochinolinu (C) a tetrahydrochinolinu (D)

4. ELEKTROANALYTICKÉ METODY A PRACOVNÍ ELEKTRODY

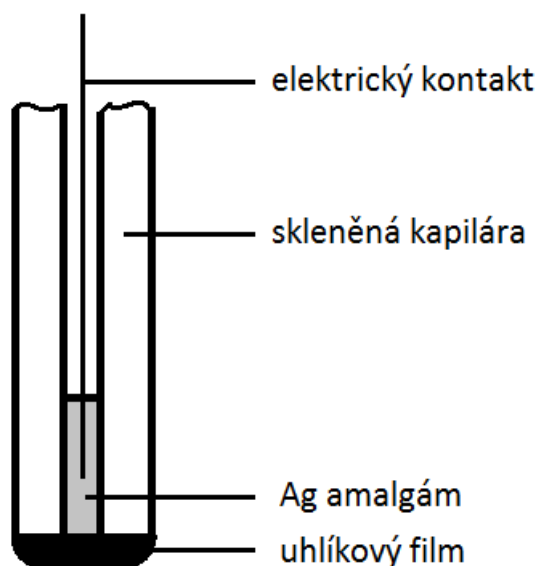
4.1 Uhlíková filmová elektroda

Uhlíkovou filmovou elektrodou (CFE) se rozumí jakákoli pevná elektroda, na jejíž povrch je nanesen uhlíkový film. V této práci byla jako substrátová elektroda použita leštěná stříbrná tuhá amalgámová elektroda (p-AgSAE) [57] a stříbrná tuhá elektroda (AgE). p-AgSAE, resp. AgE zde tvoří pouze vodivé spojení a elektrochemické vlastnosti CFE určuje výhradně uhlíkový materiál, resp. uhlíkový film.

Mezi nesporné výhody CFE, tedy uhlíkového filmu, patří zejména velmi široké potenciálové okno jak v katodické, tak v anodické oblasti (celkově až 3 V), což významně zvyšuje množství potenciálně stanovitelných látek. Díky použití uhlíkového materiálu je možno dosáhnout vysoké citlivosti, s mezemi stanovitelnosti až 10^{-7} mol L⁻¹, k níž přispívá i velmi nízký šum při voltametrických měřeních. Velkou výhodou je také velmi snadná obnovitelnost povrchu elektrody, s čímž souvisí její ekonomická a ekologická nenáročnost a minimalizace problémů s pasivací elektrodového povrchu. Díky snadné obnovitelnosti povrchu a téměř nulovému množství odpadu vzniklého touto obnovou může být CFE konkurencí pro méně ekologické uhlíkové sítotiskové elektrody (SPCE).

Uhlíkový film je připravován z uhlíkového inkoustu, který se vyrábí smísením uhlíkového prášku s vhodným polymerem ve vhodném poměru a vytvořením suspenzní směsi těchto složek v organickém rozpouštědle s vysokou tenzí par. Takto připravený inkoust je poté nanesen na povrch elektrody ponořením konce elektrody do inkoustu a po vyjmutí a vytěkání rozpouštědla vzniká na povrchu elektrody ucelená homogenní vrstva uhlíkového filmu a elektroda je připravena k použití. Při projevech pasivace elektrodového povrchu je použitý uhlíkový film odstraněn otřením o filtrační papír a jednoduše nanesen film nový.

Uhlíková filmová elektroda byla v minulosti použita například pro anodické stanovení guaninu a adeninu [58], což bylo na rtuťových elektrodách vzhledem k jejich omezenému anodickému potenciálovému oknu nemožné. Obdobně připravená velkoplošná uhlíková elektroda (Is-CFE), jejíž substrát tvořila tuhá platinová elektroda, byla použita například pro stanovení 4-nitrofenolu [59].



Obr. 4.1 Uhlíková filmová elektroda na amalgámovém substrátu

4.2. Stříbrná tuhá elektroda

Stříbrná tuhá elektroda (AgE) byla v minulosti již použita pro voltametrické stanovení nitrosloučenin [60]. Mezi její výhody patří zejména široké potenciálové okno v katodické oblasti, vysoká citlivost a nízký šum měření. Ve srovnání se rtuťovými elektrodami je netoxická. AgE se svými elektrochemickými vlastnostmi přibližuje vlastnostem AgSAE.

Stříbrná tuhá elektroda byla také použita pro celou řadu stanovení anorganických iontů (např. olova, kadmia), organických látek (např. 6-merkaptopurinu, 2-merkaptopyrimidinu) a léčiv [60-65]. AgE byla použita pro studium elektrochemického chování DNA [66, 67]. Byla rovněž provedena srovnávací studie AgE s amalgámovými elektrodami [68].

4.3 Aparatura, pracovní postupy a reagenty

Pro voltametrická měření založená na elektrochemické redukci 2-NP bylo použito Eco-Tribo Polarografu se softwarem PolarPro 5.1. (EcoTrend Plus, Česká republika) a operačním systémem Windows XP (Microsoft Corporation, USA). Voltametrická měření 8-NQ v prostředí deionizované vody s použitím AgE jako pracovní elektrody byla prováděna pomocí potenciostatu 797 VA Computrace (Metrohm AG, Švýcarsko) a softwaru VA Computrace (Metrohm AG, Švýcarsko), který pracoval pod operačním systémem Windows 7 (Microsoft Corporation, USA). Veškerá ostatní měření byla prováděna pomocí potenciostatu μ Autolab typ III (Metrohm Autolab, Holandsko) a softwaru NOVA 1.10 (Metrohm Autolab, Holandsko), pod operačním systémem Windows 8 (Microsoft Corporation, USA).

Všechna měření probíhala v tříelektrodovém zapojení. Jako referentní elektroda byla použita argentchloridová elektroda typu RAE 113 (1 mol L⁻¹ KCl, Monokrystaly, Česká republika) a jako pomocná elektroda platinová drátková elektroda (Monokrystaly, Česká republika). Jako pracovní elektroda pro stanovení 2-NP byla použita uhlíková filmová elektroda (p-AgSAE, průměr aktivní plochy elektrody 0,413 mm, pokrytá uhlíkovým filmem), pro veškerá ostatní měření pak stříbrná tuhá elektroda (AgE, průměr aktivní plochy elektrody 2 mm, Metrohm, Švýcarsko) a AgE modifikovaná karboxylovanými jednostěnnými uhlíkovými nanotrubičkami.

Všechna DPV měření používala pulsy (vkládané na pracovní elektrodu) o šířce 100 ms a modulační amplitudě -50 mV (+50 mV v případě anodické oxidace), s rychlostí nárůstu potenciálu 20 mV.s⁻¹ a periodou pulsu 250 ms. V případě katodické redukce byl k minimalizaci vlivu kyslíku na stanovení použit k jeho odstranění dusík (třída čistoty 5.0, Linde Gas, Česká republika). Před každým měřením v katodické části potenciálového okna byl roztok probublán po dobu 5 minut.

Ke sledování hodnoty pH roztoků byl použit pH metr Jenway s kombinovanou skleněnou elektrodou typu 924 005 (Jenway, Velká Británie).

Uhlíkový film pro pokrytí povrchu p-AgSAE byl připraven dle optimalizovaného postupu [6]. Nejprve bylo smícháno 0,09 g mikrokrystalického grafitu CR2

(zrnitost 2 μm , Maziva Týn, Česká republika) a 0,01 g polystyrenu. K této směsi bylo následně přidáno 0,5 mL 1,2-dichlorethanu (Merck, Německo). Pomocí Vortex-Genie 2 (Scientific Industries, USA) byla směs míchána po dobu 5 minut, aby došlo k dokonalé homogenizaci připraveného inkoustu. Připravený uhlíkový inkoust byl aplikován na povrch elektrody ponořením konce pracovní elektrody do inkoustu. Po vyjmutí a vytěkání obsaženého rozpouštědla vznikla na povrchu elektrody homogenní vrstva uhlíkového filmu a elektrodu bylo možné ihned použít. Opakovatelnost obnovení povrchu tvořeného takto připraveným uhlíkovým filmem byla již sledována v předchozí práci [4].

Statistické hodnoty kalibračních závislostí byly získány použitím statistického programu ADSTAT 2.0 (Trilobyte, Česká republika) [69] a programu OriginPro 9.0 (OriginLab Corporation, USA). Jako mez stanovitelnosti (LOQ) je v této práci uváděna koncentrace analytu odpovídající desetinasobku směrodatné odchylky signálu z deseti po sobě jdoucích stanovení při nejnižší koncentraci dělená směrnici kalibrační přímky nejnižšího koncentračního řádu [70].

K přípravě veškerých roztoků byly použity kyselina boritá, octová kyselina, kyselina fosforečná, hydroxid draselný a chlorid draselný (Lach-Ner, Česká republika). Příprava Brittonových-Robinsonových (BR) pufrů byla prováděna dle postupu uvedeného v chemických tabulkách [71]. 0,2 mol L⁻¹ NaOH byl smíchán s roztokem směsi kyselin H₃BO₃, CH₃COOH a H₃PO₄ (všechny o koncentraci 0,04 mol L⁻¹).

Zásobní roztok 2-NP (resp. 8-NQ) o koncentraci 1.10⁻³ mol L⁻¹ byl připraven následovně: 0,01387 g 2-NP (0,01780 g 8-NQ) (Sigma-Aldrich, Německo) bylo rozpuštěno v deionizované vodě a doplněno na 100 mL.

Veškeré vodné roztoky byly připraveny s použitím deionizované vody ze systému Millipore Milli-Q Plus (Millipore, USA).

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Voltametrie na CFE

Uhlíková filmová elektroda (CFE) byla vybrána jako pracovní elektroda pro své vynikající elektrochemické vlastnosti, mezi něž patří bezesporu i možnost použití v katodické a anodické oblasti potenciálů. Modelová látka 2-nitrofenol (2-NP) byla vybrána i vzhledem k faktu, že elektrochemické vlastnosti a chování nitrofenolů jsou v současnosti velmi dobře prozkoumány.

5.1.1 Katodické voltametrické stanovení 2-NP na CFE

Nejprve byly optimalizovány podmínky voltametrického stanovení 2-NP. Byl sledován vliv pH v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 10,0 na voltametrické chování 2-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) pomocí technik DC voltametrie (DCV) a diferenční pulsní voltametrie (DPV). Obdržený signál 2-NP stoupal v rozmezí pH 2,0 až 6,0 (DCV) a 7,0 (DPV), od vyšších hodnot pH měl klesající tendenci. Nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelný signál byl pozorován při hodnotě pH 5,0 u techniky DCV a 6,0 při použití techniky DPV. Vzhledem k pozorování soustavného snižování voltametrické odezvy během sledování vlivu pH na voltametrické chování 2-NP u po sobě jdoucích měření na jednom uhlíkovém filmu bylo po optimalizaci pH prostředí přistoupeno k možnosti elektrochemického obnovení povrchu pracovní elektrody (CFE) mezi jednotlivými měřeními pomocí vkládání regeneračních potenciálů na povrch CFE s cílem minimalizovat vliv pasivace elektrodového povrchu. Na elektrodu byly vkládány různé kombinace počátečních (E_{in}) a koncových (E_{fin}) potenciálů ve 150ti po sobě jdoucích cyklech s frekvencí 10 cyklů za sekundu. Nejlepší výsledky byly získány při použití cyklování mezi potenciály $E_{in} = 0 \text{ mV}$ a $E_{fin} = 0 \text{ mV}$, což prakticky odpovídalo udržování konstantního potenciálu $E = 0 \text{ mV}$ na pracovní elektrodě. Při výběru optimálních regeneračních potenciálů byla sledována jak výška píku, tak i opakovatelnost 10ti po sobě jdoucích stanovení [2].

Při proměření kalibračních závislostí 2-NP v deionizované vodě pomocí metody DCV byl jako základní elektrolyt použit BR pufr o hodnotě pH 5,0. Kalibrační závislosti byly lineární v rozmezí koncentrací $(2-10) \cdot 10^{-6}$ a $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Mez stanovitelnosti tohoto stanovení byla $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Při použití metody DPV pro proměření kalibračních závislostí 2-NP v deionizované vodě byl jako základní

elektrolyt použit BR pufr o hodnotě pH 6,0. Kalibrační závislosti byly lineární v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6}$ a $(2-10) \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Mez stanovitelnosti při použití metody DPV byla $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹. V rámci ověření aplikovatelnosti vyvinutých metod DCV a DPV pro stanovení 2-NP na CFE na reálné vzorky vod bylo provedeno stanovení 2-NP v modelových vzorcích pitné vody. Pro tato stanovení byla použita pitná voda z budovy Chemického ústavu PŘF UK v Praze. Modelové vzorky byly připraveny následovně: 9 mL modelového vzorku v pitné vodě o známé koncentraci bylo doplněno BR pufrům o pH 5,0 (DCV) nebo 6,0 (DPV) na 10 mL. Kalibrační závislosti byly pro obě metody, DCV i DPV, proměřeny v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Zjištěná LOQ pro DCV byla $3,7 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ a pro DPV $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ [2].

Katodické voltametrické stanovení 2-NP na CFE bylo prováděno s ohledem na pozdější aplikaci jedné z použitých metod pro anodické voltametrické stanovení a zároveň sloužilo pro možné srovnání výsledků voltametrických stanovení v obou částech potenciálového okna CFE (anodické a katodické). Výsledky získané těmito metodami (DCV a DPV) odpovídají předpokládané LOQ při použití CFE. Přestože získaná LOQ při aplikaci vyvinuté metody DCV na modelové vzorky pitné vody odpovídala $3,7 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹, byla jako metoda pro další měření v anodické části potenciálového okna zvolena metoda DPV, a to s přihlédnutím k vyšší konzistentnosti výsledků a lepší vyhodnotitelnosti voltamogramů.

Získané parametry kalibračních závislostí jsou shrnuty v tab 1.

Tab 1 Parametry kalibračních závislostí katodického stanovení 2-NP na CFE

| Technika/ Matrice | Koncentrační rozmezí (mol L ⁻¹) | Směrnice (nA mol ⁻¹ L) | Úsek (nA) | r ^a | LOQ ^b (mol L ⁻¹) |
|---------------------------|--|--------------------------------------|-----------|----------------|--|
| DCV/ deionizovaná voda | (2-10)·10 ⁻⁵ | -6,03·10 ⁵ | 5,59 | -0,9848 | - |
| DPV/ deionizovaná voda | (2-10)·10 ⁻⁵ | -1,23·10 ⁵ | -3,68 | -0,9907 | - |
| DCV/ pitná voda | (2-10)·10 ⁻⁵ | -5,30·10 ⁴ | -0,17 | -0,9829 | - |
| DPV/ pitná voda | (2-10)·10 ⁻⁵ | -6,98·10 ⁴ | 0,03 | -0,9906 | - |
| DCV/ deionizovaná voda | (2-10)·10 ⁻⁶ | -1,89·10 ⁵ | 0,01 | -0,9554 | 1,2·10 ⁻⁶ |
| DPV/ deionizovaná voda | (2-10)·10 ⁻⁶ | -2,40·10 ⁵ | -0,01 | -0,9990 | 2,0·10 ⁻⁶ |
| DCV/ pitná voda | (2-10)·10 ⁻⁶ | -1,71·10 ⁵ | 0,16 | -0,9996 | 3,7·10 ⁻⁷ |
| DPV/ pitná voda | (2-10)·10 ⁻⁶ | -1,23·10 ⁵ | -0,03 | -0,9980 | 1,0·10 ⁻⁶ |

^a Korelační koeficient, ^b Mez stanovitelnosti (10σ; α = 0.05)

5.1.2 Anodické voltametrické stanovení 2-NP na CFE

Pro vývoj nové DPV metody pro anodické stanovení 2-NP bylo nejprve přistoupeno k optimalizaci podmínek samotného stanovení. Jako první bylo hledáno optimální pH pro stanovení 2-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹). Technikou DPV bylo testováno prostředí BR pufru v rozmezí pH 2,0 až 12,0. Nejlepší odezva, tedy nejlépe vyhodnotitelný a nejvyšší pík, byla pozorována v prostředí BR pufru o pH 6,0. Toto prostředí pak bylo použito pro další měření v rámci optimalizace DPV. Vzhledem k faktu, že při opakovaných měřeních docházelo k pasivaci elektrodového povrchu, která výrazně snižovala reprodukovatelnost měření, byla testována i možnost elektrochemického obnovování povrchu pracovní elektrody pomocí vkládání potenciálových cyklů před zaznamenáním každého voltamogramu. Na pracovní elektrodu (CFE) byly, ve 150ti po sobě jdoucích cyklech s frekvencí 10 cyklů za sekundu, vkládány různé kombinace regeneračních potenciálů (E_{in} ; E_{fin}). Nejlepší opakovatelnosti měření s nejlépe vyhodnotitelným a nejlépe vyvinutým píkem bylo dosaženo při použití $E_{in} = 1300$ mV, $E_{fin} = 0$ mV. Při použití těchto potenciálů byla sledována opakovatelnost 30ti po sobě jdoucích měření ($c_{2NP} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) [3].

Pro proměření kalibračních závislostí 2-NP v prostředí deionizované vody pomocí metody DPV byl jako základní elektrolyt použit BR pufr o hodnotě pH 6,0. Zároveň byly použity regenerační potenciály získané v rámci optimalizace metody ($E_{in} = 1300$ mV, $E_{fin} = 0$ mV). Linearita kalibračních závislostí byla potvrzena v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Mez stanovitelnosti tohoto měření byla $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ [3].

Následně bylo přistoupeno k ověření aplikovatelnosti vyvinuté DPV metody na reálné vzorky pitné vody. Pro anodické DPV stanovení 2-NP v pitné vodě byla použita pitná voda z budovy Chemického Ústavu PŘF UK v Praze. Pro přípravu veškerých modelových vzorků byl použit BR pufr o hodnotě pH 6,0. 9 mL modelového vzorku 2-NP v pitné vodě o známé koncentraci bylo vždy doplněno BR pufrům o pH 6,0 do 10 mL. Modelové vzorky 2-NP v pitné vodě byly měřeny v kalibračním rozmezí $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Mez stanovitelnosti 2-NP odpovídala $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ [3].

Nově vyvinutá DPV metoda pro stanovení 2-NP na CFE a modelová látka samotná byly vybrány pro studium s ohledem na předchozí práce autorky, které se zabývaly katodickou redukcí 5-NQ. Vzhledem k nemožnosti využití nitrochinolinů pro stanovení v anodické oblasti potenciálového okna CFE, byl pro sledování v této oblasti vybrán právě 2-NP, který toto umožňuje. Praktické využití této metody bylo potvrzeno získáním velmi nízké LOQ u modelových vzorků 2-NP v pitné vodě.

Získané parametry kalibračních závislostí jsou shrnuty v tab 2.

Tab 2 Parametry kalibračních závislostí anodického stanovení 2-NP na CFE

| Technika/ Matrice | Koncentrační rozmezí (mol L ⁻¹) | Směrnice (nA mol ⁻¹ L) | Úsek (nA) | r^a | LOQ ^b (mol L ⁻¹) |
|---------------------------|--|--------------------------------------|-----------|--------|--|
| DPV/ deionizovaná voda | $(2-10) \cdot 10^{-6}$ | $1,89 \cdot 10^7$ | 6,87 | 0,9911 | - |
| | $(2-10) \cdot 10^{-7}$ | $2,77 \cdot 10^7$ | -2,86 | 0,9786 | $2,0 \cdot 10^{-7}$ |
| DPV/ pitná voda | $(2-10) \cdot 10^{-6}$ | $1,22 \cdot 10^7$ | -6,44 | 0,9925 | - |
| | $(2-10) \cdot 10^{-7}$ | $1,62 \cdot 10^7$ | -4,01 | 0,9535 | $1,0 \cdot 10^{-7}$ |

^a Korelační koeficient, ^b Mez stanovitelnosti (10σ ; $\alpha = 0.05$)

5.2 Voltametrie na AgE

Stříbrná tuhá elektroda (AgE) byla vybrána jako pracovní elektroda vhodná pro následnou snadnou modifikaci svého povrchu. AgE se svými elektrochemickými vlastnostmi podobá stříbrné tuhé amalgámové elektrodě (AgSAE), jejíž použití k elektrochemickému stanovení nitrosloučenin bylo již popsáno [72-77]. Nejprve bylo přistoupeno k voltametriickému stanovení 8-nitrochinolinu (8-NQ) na AgE a následně byla testována možnost modifikace povrchu AgE pomocí uhlíkových nanotrubiček. Modelová látka 8-NQ byla vybrána jak s ohledem na již poměrně dobře prozkoumaný mechanismus elektrochemické redukce nitrochinolinů, tak i s ohledem na předchozí bakalářskou a diplomovou práci, ve kterých byla pozornost věnována právě nitrochinolinům [4, 5].

5.2.1 Katodické voltametrické stanovení 8-NQ na AgE

Stejně jako u předchozích voltametrických měření i zde bylo nejprve přistoupeno k optimalizaci podmínek DPV pro samotné stanovení. Vliv pH na voltametrickou odezvu 2-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) byl sledován v prostředí BR pufru v rozmezí pH 2,0 až 12,0. Nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelný pík byl pozorován v prostředí BR pufru o pH 3,0. Vzhledem k tomu, že během optimalizace pH bylo zjištěno, že dochází k pasivaci elektrodového povrchu, která se projevovala soustavným snižováním výšky píku, bylo přistoupeno k testování možnosti elektrochemického čištění povrchu AgE pomocí vkládání regeneračních potenciálů. Na pracovní elektrodu byly vkládány vybrané kombinace regeneračních potenciálů (počátečních (E_{in}) a koncových (E_{fin})). Nejlepší opakovatelnosti stanovení a nejlépe vyvinutého píku bylo dosaženo při použití regeneračních potenciálů $E_{in} = -1000 \text{ mV}$ a $E_{in} = -100 \text{ mV}$, vkládaných ve 150ti po sobě jdoucích cyklech při frekvenci 10 cyklů za sekundu. Vzhledem k tomu, že v průběhu měření docházelo k posunu píku k více negativním hodnotám způsobeném pasivací elektrodového povrchu, byla hledána cesta, jak tomuto posunu zabránit a pasivaci jako takovou minimalizovat. Na pracovní elektrodu byly vkládány konstantní regenerační potenciály. Nejlepší opakovatelnost měření byla získána při vložení konstantního potenciálu $E_{const} = -2000 \text{ mV}$ po dobu 60 s [1].

Kalibrační závislosti 8-NQ v prostředí BR pufru o pH 3,0 měřené technikou DPV byly lineární v koncentračním rozsahu $(2-10) \cdot 10^{-7}$, $(2-10) \cdot 10^{-6}$ a $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Zjištěná mez stanovitelnosti byla $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. V rámci této studie byla sledována i

možnost využití DPV pro stanovení 8-NQ v pitné a říční vodě. Pro stanovení byla použita pitná voda z budovy Chemického ústavu PřF UK v Praze a říční voda z řeky Vltavy, odebíraná v oblasti Výtoně v Praze. 9 mL roztoku 8-NQ v pitné / říční vodě bylo doplněno BR pufrům o pH 3,0 na 10 mL. Kalibrační závislosti modelových vzorků pitné a říční vody byly měřeny v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Zjištěná mez stanovitelnosti v modelových vzorcích odpovídala $9,7 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ v pitné vodě a $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ v říční vodě [1].

Možnost využití AgE pro katodické voltametrické stanovení byla potvrzena aplikací vyvinuté a optimalizované metody DPV na modelových vzorcích v pitné a říční vodě. DPV stanovením 8-NQ na AgE byla získána LOQ v řádech 10^{-6} až 10^{-7} mol L⁻¹, kterou lze u tohoto typu elektrod očekávat. Vzhledem k poměrně dobré znalosti elektrochemického chování 8-NQ na AgE bylo přistoupeno ke zjišťování možnosti modifikace tohoto typu elektrody pomocí uhlíkových nanotrubiček s cílem dosáhnout nižších mezí stanovitelnosti.

Získané parametry kalibračních závislostí jsou shrnuty v tab 3.

Tab 3 Parametry kalibračních závislostí katodického stanovení 8-NQ na AgE

| Technika/ Matrice | Koncentrační rozmezí (mol L ⁻¹) | Směrnice (nA mol ⁻¹ L) | Úsek (nA) | <i>r</i> ^a | LOQ ^b (mol L ⁻¹) |
|---------------------------|--|--------------------------------------|-----------|-----------------------|--|
| DPV/ deionizovaná voda | $(2-10) \cdot 10^{-5}$ | $-3,91 \cdot 10^7$ | -868 | -0,9793 | - |
| | $(2-10) \cdot 10^{-6}$ | $-5,33 \cdot 10^7$ | 0,4 | -0,9958 | - |
| | $(2-10) \cdot 10^{-7}$ | $-7,86 \cdot 10^7$ | -4,7 | -0,9975 | $6,0 \cdot 10^{-7}$ |
| DPV/ pitná voda | $(2-10) \cdot 10^{-5}$ | $-7,16 \cdot 10^6$ | -61,7 | -0,9989 | - |
| | $(2-10) \cdot 10^{-6}$ | $-1,57 \cdot 10^7$ | -29,6 | -0,9938 | $9,7 \cdot 10^{-7}$ |
| DPV/ říční voda | $(2-10) \cdot 10^{-5}$ | $-7,46 \cdot 10^6$ | -71,4 | -0,9985 | - |
| | $(2-10) \cdot 10^{-6}$ | $-1,00 \cdot 10^7$ | -30,3 | -0,9950 | $2,2 \cdot 10^{-6}$ |

^a Korelační koeficient, ^b Mez stanovitelnosti (10σ ; $\alpha = 0.05$)

5.3 Využití uhlíkových nanotrubiček pro modifikaci povrchu AgE

Výsledky uvedené v následující kapitole nebyly dosud publikovány, a proto je obsah této kapitoly rozsáhlejší. Kapitola obsahuje veškeré poznatky a výsledky získané při testování možné modifikace elektrodového povrchu AgE pomocí různých typů uhlíkových nanotrubiček, vývoj metody DPV pro stanovení 8-NQ na tímto způsobem modifikované AgE a její aplikaci na modelové vzorky pitné vody.

Jako první možnost byla zvolena modifikace povrchu AgE pomocí vícevláknových uhlíkových nanotrubiček (MWCNTs). Pro přípravu suspenze MWCNTs byl použit *N,N*-dimethylformamid (DMF). Suspenze MWCNTs byla připravena smícháním 0,1 g MWCNTs (Carbon nanotube, multi-walled, 10-15 nm × 2-6 nm × 0,1-10 μm, < 90 %, Aldrich, Německo) a 1 mL DMF (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Německo) a následně byla homogenizována po dobu 60 min v ultrazvuku [78]. 2,5 μL této směsi bylo následně nanášeno na povrch AgE. Po oschnutí a odpaření DMF nebyla vrstva na povrchu elektrody homogenní (vytvořily se shluky) a dobře ukotvená. Jako další byla testována možnost použití roztoku chitosanu. V tomto případě bylo postupováno následovně. Roztok chitosanu byl připraven dle převzatého postupu [79]. 3 mg MWCNTs byly smíseny se 3 mL roztoku chitosanu ($c = 5 \text{ mg mL}^{-1}$). 3 μL směsi bylo nanášeno na povrch AgE. Povrch byl v tomto případě homogenní a bylo přistoupeno k hledání optimálního pH pro případné stanovení 8-NQ. Pro tato měření byla použita DPV a 10 mL roztoku 8-NQ o $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. V kyselém prostředí BR pufru docházelo k nabobtnání (rozpuštění) a odplavení vrstvy filmu, v zásaditém prostředí BR pufru zůstal film v nezměněném stavu, nicméně velikost odezvy nebyla uspokojivá.

Obdobné poznatky a výsledky byly získány při sledování možnosti použití jednotlivých uhlíkových nanotrubiček (SWCNTs) v přítomnosti DMF a chitosanu, stejně tak při použití karboxylovaných jednotlivých uhlíkových nanotrubiček (COOH-SWCNTs) a roztoku chitosanu.

Jako poslední byla otestována možnost použití COOH-SWCNTs dispergovaných v destilované vodě. 1,54 mg COOH-SWCNTs bylo dispergováno v 1,5 mL deionizované vody. Tato směs byla homogenizována po dobu 60 min pomocí ultrazvuku. Na povrch AgE bylo nanášeno 2,5 μL směsi. Po zaschnutí směsi na povrchu AgE byl zaznamenán DP voltamogram 8-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) v prostředí

BR pufru o pH 7,0. Vzhledem k uspokojivým výsledkům byla tato možnost modifikace AgE dále sledována, viz kapitola 5.3.1.

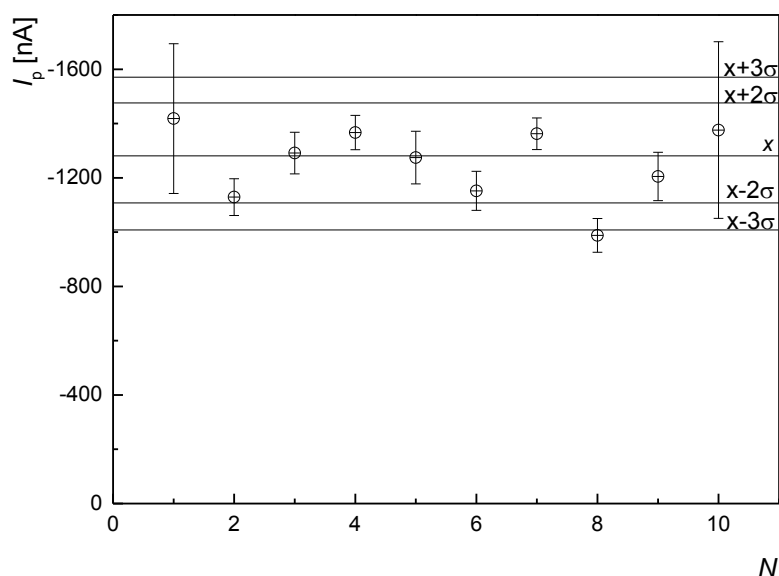
5.3.1 Katodické voltametrické stanovení 8-NQ na AgE modifikované karboxylovanými jednostěnnými uhlíkovými nanotrubičkami

Po nalezení optimálního typu uhlíkových nanotrubiček, optimálního typu rozpouštědla a poměru filmu, bylo přistoupeno k testování možnosti využití modifikované COOH-SWCNTs/AgE jako pracovní elektrody k voltametrickému stanovení 8-NQ technikou DPV ve vodném prostředí. Jako referenční elektroda byla použita argentchloridová elektroda typu RAE 113 (1 mol L⁻¹ KCl, Monokrystaly, Turnov) a jako pomocná elektroda platinová drátková elektroda (Monokrystaly, Turnov).

Optimalizace podmínek stanovení

Při optimalizaci techniky DPV pro stanovení 8-NQ bylo nejprve hledáno optimální pH roztoku. Byl sledován vliv pH roztoku na voltametrickou odezvu 8-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) v prostředí BR pufru v rozmezí pH 2,0 až 10,0. Pro každé pH byl připraven nový povrch elektrody. Nejlepší voltametrická odezva, tedy nejlépe vyvinutý a nejvyšší pík, byla pozorována u BR pufru o pH 7,0.

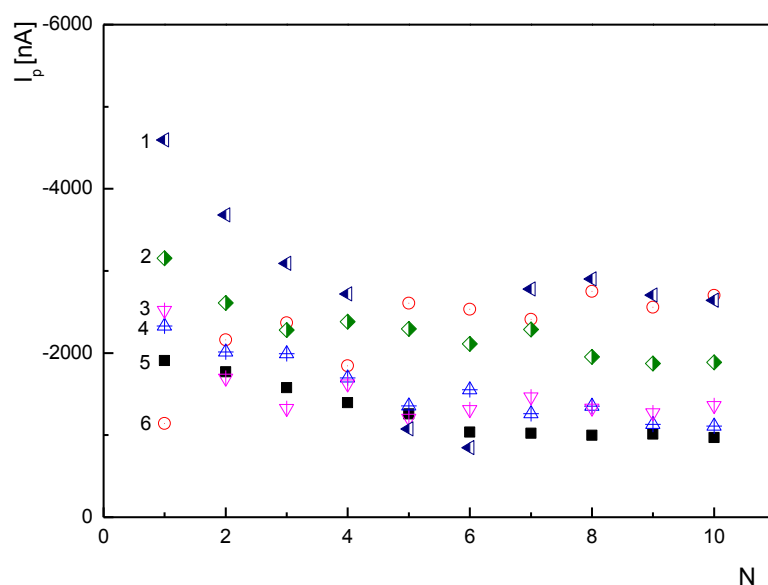
Poté bylo přistoupeno k měření opakovatelnosti série deseti po sobě jdoucích stanovení a opětovného obnovení nanášeného filmu. Metodou DPV byla sledována opakovatelnost deseti po sobě jdoucích stanovení 8-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) na deseti různých filmech o stejném složení (COOH-SWCNTs v H₂O; 1:1). Z jednotlivých sérií byly vypočítány průměry proudu píku, a ty byly následně vyneseny do grafu v závislosti na pořadovém čísle filmu (N). Chybové úsečky odpovídají směrodatné odchylce deseti stanovení pro danou sérii. V grafu jsou znázorněny regulační meze $x \pm 2\sigma$ a $x \pm 3\sigma$, kde σ odpovídá směrodatné odchylce mezi průměry I_p na jednotlivých filmech a je zobrazena formou chybových úseček u průměru x . Z regulačního diagramu (obr. 5.1) plyne, že devět měření z deseti nepřekročilo první regulační mez (tzv. varovnou). Jedno z deseti měření překročilo varovnou i tzv. kritickou mez.



Obr. 5.1

Regulační diagram závislosti průměrné výšky píku I_p 10ti sérií DPV stanovení 8-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) měřených na 10ti různých COOH-SWCNTs filmech na pořadovém čísle N tohoto filmu na AgE v prostředí BR pufru o pH 7,0. Hodnota x reprezentuje průměrnou hodnotu I_p pro všech 10 filmů, hodnoty I_p odpovídají průměrným hodnotám jednotlivých filmů N . Hodnota $x \pm 2\sigma$ reprezentuje varovnou mez, hodnota $x \pm 3\sigma$ kritickou mez regulačního diagramu.

Vzhledem k ne příliš uspokojivé opakovatelnosti měření byla následně sledována možnost vložení regeneračních potenciálů na pracovní elektrodu před samotným záznamem jako prostředku k získání stabilnější voltametrické odezvy při po sobě jdoucích měřeních na jednom filmu. Na pracovní elektrodu byly vkládány vybrané kombinace regeneračních potenciálů (počátečních (E_{in}) a koncových (E_{fin})). Nejlepší opakovatelnosti a nejlépe vyvinutého píku bylo dosaženo při použití regeneračních potenciálů $E_{in} = -200 \text{ mV}$ a $E_{fin} = -300 \text{ mV}$, vkládaných ve 150ti po sobě jdoucích cyklech při frekvenci 10 cyklů za sekundu (viz obr. 5.2, křivka 2).



Obr. 5.2

Závislost proudu píku I_p stanovení 8-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na počtu měření N pro vybrané regenerační potenciály (E_{in} ; E_{fin}): -300; -200 (1), -200; -300 (2), -600; -300 (3), -300; -600 (4), -100; -1000 (5), -1000; -100 (6) mV. Měřeno technikou DPV na COOH-SWCNTs/AgE v prostředí BR pufru o pH 7,0.

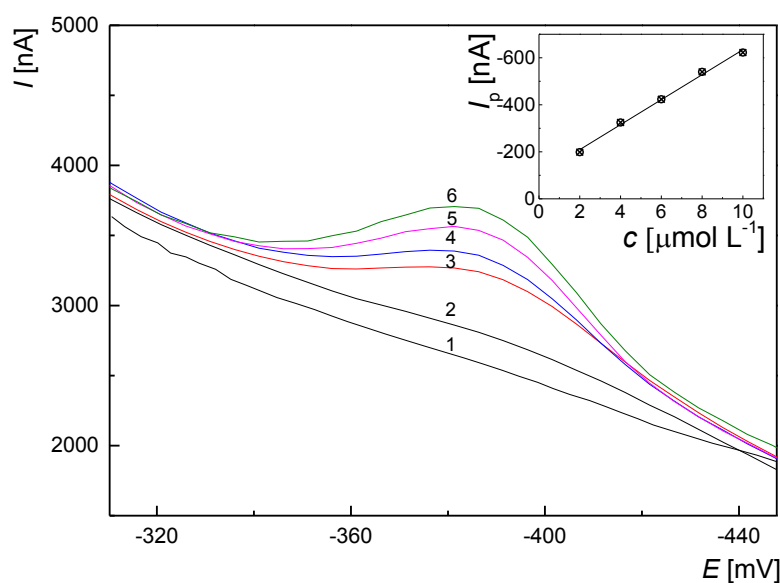
Stanovení 8-NQ v deionizované vodě a modelových vzorcích pitné vody

Kalibrační závislosti 8-NQ na COOH-SWCNTs/AgE byly proměřeny technikou DPV v prostředí BR pufru o pH 7,0, a to v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6}$ a $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. V koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ již nebyl nárůst proudu píku lineární, hodnoty proto nebyly proloženy kalibrační přímkou. Zjištěná LOQ byla $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Kalibrační závislosti pro daná koncentrační rozmezí jsou uvedeny na obr. 5.3 a 5.4.

Pro stanovení 8-NQ v modelových vzorcích pitné vody byla použita pitná voda z budovy Chemického ústavu PŘF UK v Praze. Příprava roztoků pro samotná měření byla provedena následujícím způsobem. 9 mL roztoku 8-NQ v pitné vodě bylo doplněno BR pufrům o pH 7,0 na 10 mL. Signál při stanovení 8-NQ v modelových vzorcích pitné vody stoupal s každou další (vyšší) koncentrací 8-NQ o cca 30-50 nA, a to v obou měřených koncentračních řádech. Nižší nárůst signálu ve srovnání se stanovením 8-NQ v deionizované vodě souvisí pravděpodobně se samotnou maticí.

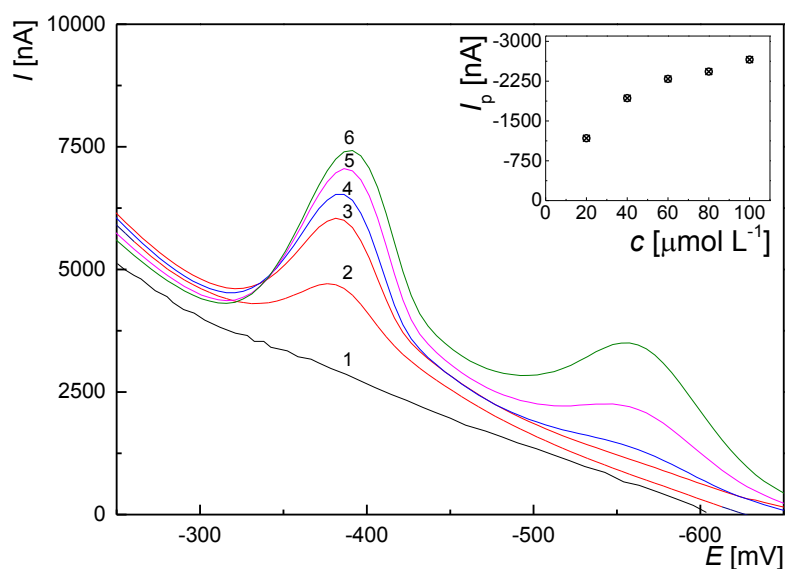
Vzhledem k získanému tvaru píku, byly hodnoty signálu 8-NQ v této matrici odečítány tak, že byla prodloužena základní linie těsně před začátkem samotného píku a byla odečítána výška píku od této přímky při potenciálu píku. Zjištěná mez stanovitelnosti v modelových vzorcích pitné vody odpovídala $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Kalibrační závislosti pro daná koncentrační rozmezí jsou uvedeny na obr. 5.5 a 5.6.

Všechny získané parametry kalibračních závislostí jsou uvedeny v tab 4.



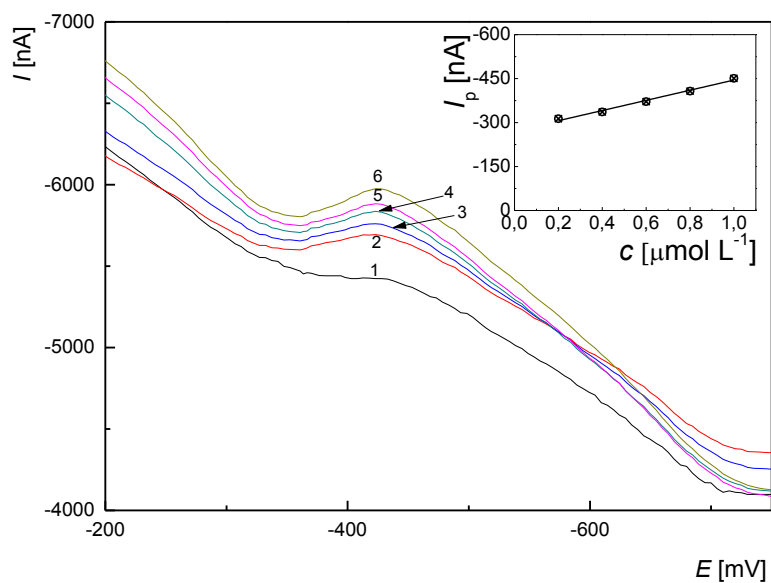
Obr. 5.3

DP voltamogramy 8-NQ na COOH-SWCNTs/AgE v prostředí BR pufru o pH 7,0. Koncentrace 8-NQ: 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6) $\cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Závislost proudu píku I_p na koncentraci 8-NQ v rozmezí $(2 - 10) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ je znázorněna ve vloženém grafu.



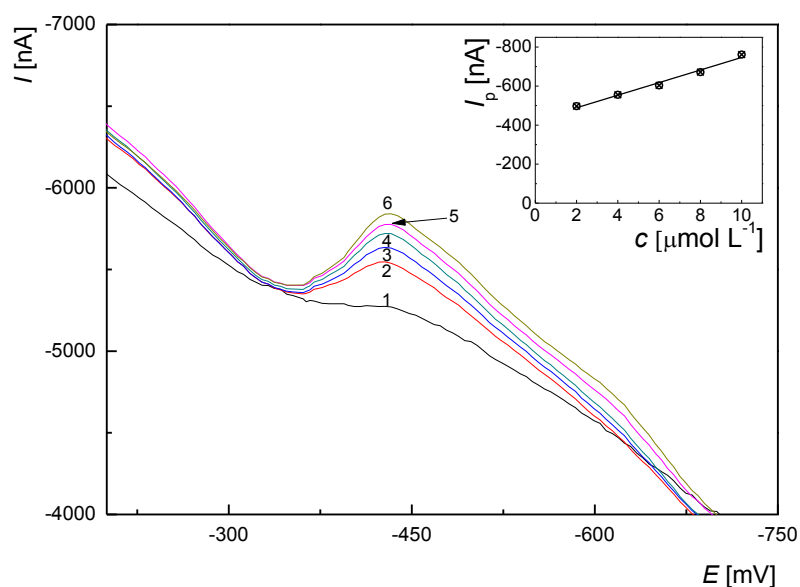
Obr. 5.4

DP voltamogramy stanovení 8-NQ na COOH-SWCNTs/AgE v prostředí BR pufru o pH 7,0. Koncentrace 8-NQ: 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6) $\cdot 10^{-5}$ mol L $^{-1}$. Závislost proudu píku I_p na koncentraci 8-NQ v rozmezí (2 – 10) $\cdot 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ je znázorněna ve vloženém grafu.



Obr. 5.5

DP voltamogramy stanovení 8-NQ na COOH-SWCNTs/AgE v pitné vodě. Koncentrace 8-NQ: 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6) $\cdot 10^{-7}$ mol L^{-1} . Závislost proudu píku I_p na koncentraci 8-NQ v rozmezí $(2 - 10) \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1} je znázorněna ve vloženém grafu. Měřeno v prostředí BR pufru o pH 7,0.



Obr. 5.6

DP voltamogramy stanovení 8-NQ na COOH-SWCNTs/AgE v pitné vodě. Koncentrace 8-NQ: 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6) $\cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} . Závislost proudu píku I_p na koncentraci 8-NQ v rozmezí $(2 - 10) \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} je znázorněna ve vloženém grafu. Měřeno v prostředí BR pufru o pH 7,0.

Modifikací AgE pomocí karboxylovaných jedностěnných uhlíkových nanotrubiček a jejím použití pro DPV stanovení 8-NQ bylo dosaženo snížení LOQ až na řád 10^{-8} mol L^{-1} . Samotná modifikace, její postup, použité materiály jsou časově i technicky nenáročné. Vzhledem k tomu, že hodnoty I_p získané jak při stanovení 8-NQ v deionizované vodě, tak u modelových vzorků v pitné vodě se pohybovaly v řádech stovek nanoampér, má tento typ modifikované pracovní elektrody, po další úpravě metody či vylepšení způsobu modifikace pomocí COOH-SWCNTs, ambice k dosažení ještě nižších LOQ.

Tab 4 Parametry kalibračních závislostí katodického stanovení 8-NQ na COOH-SWCNTs/AgE

| Technika/ Matrice | Koncentrační rozmezí (mol L ⁻¹) | Směrnice (nA mol ⁻¹ L) | Úsek (nA) | r ^a | LOQ ^b (mol L ⁻¹) |
|---------------------------|--|--------------------------------------|-----------|----------------|--|
| DPV/ deionizovaná voda | (2-10)·10 ⁻⁵ | - ^c | - | - | - |
| DPV/ pitná voda | (2-10)·10 ⁻⁶ | -5,31·10 ⁷ | -102,9 | -0,9942 | 2,4·10 ⁻⁸ |
| DPV/ pitná voda | (2-10)·10 ⁻⁶ | -3,22·10 ⁷ | -424,4 | -0,9810 | - |
| DPV/ pitná voda | (2-10)·10 ⁻⁷ | -17,33·10 ⁷ | -271,7 | -0,9858 | 1,4·10 ⁻⁸ |

^a Korelační koeficient, ^b Mez stanovitelnosti (10σ; α = 0.05), ^c Získaná kalibrační závislost nebyla lineární

6. ZÁVĚR

V rámci předkládané disertační práce byla pozornost věnována vývoji a studiu chování nových typů netoxických uhlíkových elektrod pro stanovení organických polutantů životního prostředí. V průběhu zahraniční stáže na Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik, Universität Regensburg byla vyvinuta a optimalizována metoda DPV pro stanovení 8-NQ na AgE. Tato elektroda pak společně s p-AgSAE sloužila jako podkladová elektroda pro modifikace pomocí uhlíkových nanotrubiček a mikrokrytalického grafitu.

Ve volné návaznosti na předchozí studium organických polutantů na CFE v bakalářské a diplomové práci byla vypracována metoda DCV a DPV pro katodické stanovení 2-NP na CFE (substrát tvořen p-AgSAE, 90% CR2) v pitné vodě. U obou metod bylo sledováno koncentrační rozmezí 2-NP $2 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Dosažená mez stanovitelnosti v deionizované vodě pro metodu DCV byla $1,2 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ pro metodu DPV. U stanovení 2-NP v modelových vzorcích pitné vody odpovídala mez stanovitelnosti pro metodu DCV $3,7 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ a $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ pro metodu DPV.

Obdobně byla sledována možnost anodického stanovení 2-NP na CFE pomocí metody DPV (substrát tvořen p-AgSAE, 90% CR2). V tomto případě bylo sledováno koncentrační rozmezí 2-NP $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Dosažená mez stanovitelnosti v deionizované vodě odpovídala $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ a $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ ve vodě pitné.

Lze konstatovat, že při využití možnosti stanovení 2-NP v anodické části potenciálového okna bylo dosaženo nižších mezí stanovitelnosti proti stanovení na základě katodické redukce 2-NP, a to až v řádu 10^{-7} mol L⁻¹.

Stříbrná tuhá elektroda (AgE) byla zvolena jako podkladová elektroda pro následnou modifikaci pomocí uhlíkových nanotrubiček. Před samotnou modifikací bylo sledováno elektrochemické chování AgE a vypracována metoda DPV pro katodické stanovení 8-NQ v modelových vzorcích pitné a říční vody. V deionizované vodě bylo sledováno koncentrační rozmezí $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, u modelových vzorků pitné a říční vody pak rozmezí $2 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Metodou DPV bylo dosaženo meze

stanovitelnosti $6,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ v deionizované vodě, $9,7 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ ve vodě pitné a $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ v případě vody říční.

Jedním z cílů práce bylo vyvinout elektrodu modifikovanou pomocí uhlíkových nanotrubiček, optimalizovat podmínky a metodu stanovení vybraného organického polutantu (8-NQ) na této elektrodě a metodu následně aplikovat na modelové vzorky pitné vody. V průběhu hledání optimálního složení směsi pro modifikaci elektrodového povrchu AgE bylo testováno několik typů uhlíkových nanotrubiček (MWCNTs, SWCNTs, COOH-SWCNTs). Během testování se objevovaly především problémy s homogenitou modifikovaného povrchu a jeho přilnavostí v kyselém prostředí. Výsledkem tohoto testování bylo nalezení optimálního typu uhlíkových nanotrubiček, optimálního typu rozpouštědla pro přípravu jejich disperze a optimálního poměru pro modifikaci povrchu AgE pomocí filmu obsahujícího uhlíkové nanotrubičky. Jako optimální typ uhlíkových nanotrubiček byly vybrány karboxylované jednostěnné uhlíkové nanotrubičky, dispergované v destilované vodě v poměru 1:1. S tímto způsobem modifikovanou elektrodou byla následně vyvinuta metoda DPV pro stanovení 8-NQ v modelových vzorcích pitné vody. V deionizované vodě bylo sledováno koncentrační rozmezí $2 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, u modelových vzorků pitné vody $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹. Dosažená mez stanovitelnosti v deionizované vodě odpovídala $2,4 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ a $1,4 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ ve vodě pitné.

Poměrně technicky nenáročnou modifikací AgE pomocí COOH-SWCNTs bylo dosaženo významného snížení LOQ po stanovení 8-NQ metodou DPV. S použitím nově vyvinuté metody DPV pro stanovení 8-NQ by pravděpodobně bylo možné další úpravou podmínek měření (snížení šumu měření, zlepšení opakovatelnosti měření) dosáhnout ještě nižších mezí stanovitelnosti.

Závěrem lze konstatovat, že cíle této práce (vývoj metody pro anodické a katodické voltametrické stanovení 2-NP s použitím CFE a metody pro katodické stanovení 8-NQ na AgE a modifikace této elektrody (AgE) pomocí uhlíkových nanotrubiček, optimalizace podmínek a techniky voltametrického stanovení 8-NQ na této elektrodě) byly splněny. Použitelnost všech nově vyvinutých metod byla prokázána jejich aplikací na modelové vzorky vod.

Vývoj nových typů uhlíkových elektrodoých filmů a jejich využití pro modifikaci tuhých elektrod s cílem zvýšení citlivosti měření je bezesporu správnou cestou pro budoucí výzkum a stanovení organických polutantů v životním prostředí.

Výsledky získané v této práci jsou uvedeny v tab. 5.

Tab 5 *Dosažené meze stanovitelnosti*

| Metoda/matrice | Použitá elektroda | LOQ ^a (mol L ⁻¹) |
|--|-------------------|--|
| DCV/deionizovaná voda (katodická redukce) | CFE | $1,2 \cdot 10^{-6}$ |
| DCV/pitná voda (katodická redukce) | CFE | $3,7 \cdot 10^{-7}$ |
| DPV/deionizovaná voda (katodická redukce) | CFE | $2,0 \cdot 10^{-6}$ |
| DPV/pitná voda (katodická redukce) | CFE | $1,0 \cdot 10^{-6}$ |
| DPV/deionizovaná voda (anodická oxidace) | CFE | $2,0 \cdot 10^{-7}$ |
| DPV/pitná voda (anodická oxidace) | CFE | $1,0 \cdot 10^{-7}$ |
| DPV/deionizovaná voda | AgE | $6,0 \cdot 10^{-7}$ |
| DPV/pitná voda | AgE | $9,7 \cdot 10^{-7}$ |
| DPV/říční voda | AgE | $2,2 \cdot 10^{-6}$ |
| DPV/deionizovaná voda | COOH-SWCNTs/Ag | $2,4 \cdot 10^{-8}$ |
| DPV/pitná voda | COOH-SWCNTs/Ag | $1,4 \cdot 10^{-8}$ |

^a Mez stanovitelnosti (10σ ; $\alpha = 0.05$)

7. LITERATURA

- [1] T. Rumlova, J. Barek, F.-M. Matysik, *Electroanalysis* **2015**, *27*, 510-516.
- [2] T. Rumlova, A. Kabatova, M. Fojta, J. Barek, *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 173-179.
- [3] T. Birhanzlova-Rumlova, J. Barek, J. Fischer, V. Vyskocil, *J. Electroanal. Chem.* **2020**, (podáno).
- [4] T. Rumlová, *Bakalářská práce* **2006**, Praha.
- [5] T. Rumlová, *Diplomová práce* **2011**, Praha.
- [6] B. Yosypchuk, J. Barek, M. Fojta, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1126-1130.
- [7] K. Asadpour-Zeynali, P. Najafi-Marandi, *Electroanalysis* **2011**, *23*, 2241-2247.
- [8] J. Fischer, L. Vanourkova, A. Danhel, V. Vyskocil, K. Cizek, J. Barek, K. Peckova, B. Yosypchuk, T. Navratil, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 226-234.
- [9] T. Kaiya, N. Shirai, Y. Kawazoe, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 881-885.
- [10] Y. Kawazoe, M. Tachibana, *Chem. Pharm. Bull.* **1967**, *15*, 1-7.
- [11] M. Tachibana, S. Sawaki, Y. Kawazoe, *Chem. Pharm. Bull.* **1967**, *15*, 1112-1119.
- [12] <http://chemicaland21.com/lifescience/phar/5-nitroquinoline.htm>,
staženo duben 2020.
- [13] O. Červinka, *Chemie organických sloučenin*, SNTL, Praha, **1987**.
- [14] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- [15] P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R. E. Smalley, *Science* **1997**, *278*, 100-103.
- [16] Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2912-2913.
- [17] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, R. H. Friend, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1281-1285.

- [18] S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier, A. Strevens, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1091-1093.
- [19] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3129-3131.
- [20] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J. M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 387-392.
- [21] L. Diederich, E. Barborini, P. Piseri, A. Podesta, P. Milani, A. Schneuwly, R. Gally, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2662-2664.
- [22] C. Y. Liu, A. J. Bard, F. Wudl, I. Weitz, J. R. Heath, *Electrochem. Solid State Lett.* **1999**, *2*, 577-578.
- [23] SPA, (*State plant protection*), *List of Authorized Plant Protection Products and other means of Plant Protection*, **Praha 2011**.
- [24] U. S. Environmental Protection Agency,
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> 2014, (**staženo březem 2020**).
- [25] M. R. H. Podeh, S. K. Bhattacharya, M. B. Qu, *Water Res.* **1995**, *29*, 391-399.
- [26] R. Pfeifer, P. Tamiasso Martinhon, C. Sousa, J. C. Moreira, M. A. Chaer do Nascimneto, J. Barek, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 7261-7274.
- [27] A. Danhel, K. K. Shin, B. Yosypchuk, J. Barek, K. Peckova, V. Vyskocil, *Electroanalysis* **2009**, *21*, 303-308.
- [28] J. Musilova, J. Barek, K. Peckova, *Electroanalysis* **2011**, *23*, 1236-1244.
- [29] A. Niaz, J. Fischer, J. Barek, B. Yosypchuk, Sirajuddin, M. I. Bhangar, *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1786-1791.
- [30] N. Lezi, A. Economou, J. Barek, *Electroanalysis* **2014**, *26*, 766-775.
- [31] J. Barek, H. Ebertova, V. Mejstrik, J. Zima, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1994**, *59*, 1761-1771.
- [32] I. G. Casella, M. Contursi, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, D697-D702.
- [33] E. A. Hutton, B. Ogrovec, M. R. Smyth, *Electroanalysis* **2004**, *16*, 1616-1621.

- [34] N. Liu, X. Cai, Q. Zhang, Y. Lei, M. B. Chan-Park, *Electroanalysis* **2008**, *20*, 558-562.
- [35] D. Hofmann, F. Hartmann, H. Hermann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *391*, 161-169.
- [36] C.-Y. Lin, S.-D. Huang, *J. Chin. Chem. Soc.* **2008**, *55*, 740-749.
- [37] K. Nick, H. F. Schoeler, *Fresen. J. Anal. Chem.* **1992**, *343*, 304-307.
- [38] M. Turghun, Y. Osmanjan, T. Yunusjan, M. Kipayem, U. Yildiz, Z. Zhongkui, *J. Sep. Sci.* **2014**, *37*, 1873-1879.
- [39] Q. Yang, X. Chen, X. Jiang, *Chromatographia* **2013**, *76*, 1641-1647.
- [40] J. Barek, V. Mejstřík, I. Švagrová, J. Zima, *Chem. Listy* **1994**, *88*, 341-352.
- [41] S. Sakai, K. Minoda, G. Saito, S. Akain, A. Ueno, F. Fukuka, *Gan.* **1955**, *46*, 605-616.
- [42] I. L. Haeusler, X. Chan, P. J. Guérin, N. J. White, *BMC Med.* **2018**, *16* 200.
- [43] L. Strekowski, J. L. Mokrosz, V. A. Honkan, A. Czarny, M. T. Cegla, R. L. Wydra, E. S. Patterson, R. F. Schinazi, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1739-1746.
- [44] H. K. Kleinman, E. Fox, *Eur. Pat. Appl. Ep356* **1990**, 193.
- [45] J. M. Giddings, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1979**, *23*, 360-364.
- [46] T. Y. Liu, A. Robbat, *J. Chromatography* **1991**, *539*, 1-14.
- [47] C. M. White, A. Robbat, R. M. Hoes, *Chromatographia* **1983**, *17*, 605-612.
- [48] M. R. Smyth, W. F. Smyth, *Analyst* **1978**, *103*, 529-567.
- [49] H. Adkins, F. W. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1151-1159.
- [50] J. T. Folliard, R. E. Cover, *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *33*, 463-472.
- [51] R. E. Cover, J. T. Folliard, *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *30*, 143-159.
- [52] L. Meites, P. Zuman, W. J. Scott, B. H. Campbell, A. M. Kardos, T. L. Fenner, E. B. Rupp, L. Lampurgani, R. Zuman, *CRC Handbook Series in Electrochemistry, Vol. 1*, CRC Press, Cleveland, **1977**.
- [53] M. Březina, P. Zuman, *Polarografie v lékařství, biochemii a farmacii*, Zdravotnické nakladatelství, Praha, **1952**.
- [54] J. Pech, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1934**, *6*, 126-136.

- [55] T. Rumlova, I. Jiranek, V. Vyskocil, J. Barek, *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 153-158.
- [56] I. Jiranek, K. Peckova, Z. Kralova, J. C. Moreira, J. Barek, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1939-1947.
- [57] L. Novotný, B. Yosypchuk, *Chem. Listy* **2000**, *94*, 1118-1120.
- [58] B. J. Seddon, M. D. Osborne, G. Lager, R. A. W. Dryfe, U. Loyall, H. Schafer, H. Girault, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1883-1894.
- [59] H. Šmejkalová, V. Vyskočil, *Chem. Listy* **2014**, *108*, 264-270.
- [60] T. Navratil, J. Barek, S. Fasinova-Sebkova, *Electroanalysis* **2009**, *21*, 309-315.
- [61] B. Bas, M. Jakubowska, M. Jez, F. Ciepiela, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *638*, 3-8.
- [62] K. S. Chemezova, *J. Anal. Chem.* **2001**, *56*, 384-387.
- [63] A. R. Mount, D. Clark, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *367*, 175-182.
- [64] B. Zeng, F. Ma, W. C. Purdy, *Electroanalysis* **1998**, *10*, 677-684.
- [65] B. Zeng, W. C. Purdy, *Electroanalysis* **1998**, *10*, 236-239.
- [66] C. Fan, H. Song, X. Hu, G. Li, J. Zhu, X. Xu, D. Zhu, *Anal. Biochem.* **1999**, *271*, 1-7.
- [67] L. Trnkova, *Talanta* **2002**, *56*, 887-894.
- [68] A. Danhel, J. Barek, *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 2957-2969.
- [69] M. Meloun, J. Militký, *Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači, FINISH, Pardubice* **1992**.
- [70] K. Eckschlager, *Chemometrie*, Karolinum, Praha, **1991**.
- [71] V. Sýkora, V. Zátka, *Příruční tabulky pro chemiky, SNTL, Praha* **1967**.
- [72] D. Deylova, V. Vyskocil, J. Barek, *Electrochim. Acta* **2012**, *62*, 335-340.
- [73] T. Navratil, K. Novakova, J. Barek, V. Vyskocil, J. Chylkova, *Anal. Lett.* **2016**, *49*, 37-48.
- [74] K. Novakova, V. Hrdlicka, T. Navratil, V. Vyskocil, J. Barek, *Monatsh. Chem.* **2015**, *146*, 761-769.
- [75] V. Novotny, J. Barek, *Ecol. Chem. Eng. S-* **2017**, *24*, 277-284.

- [76] R. Selesovska, P. Martinkova, M. Stepankova, T. Navratil, J. Chylkova, *J. Anal. Methods Chem.* **2017**.
- [77] O. Yosypchuk, J. Karasek, V. Vyskocil, J. Barek, K. Peckova, *Sci. World J.* **2012**, ID 231986.
- [78] S. Cheemalapati, S. Palanisamy, S. M. Chen, *J. Appl. Electrochem.* **2014**, *44*, 317-323.
- [79] G. Ran, W. J. Yi, Y. Li, H. Q. Luo, N. B. Li, *Anal. Methods* **2012**, *4*, 2929-2934.

8. PŘÍLOHA I

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF 8-NITROQUINOLINE USING A SILVER
SOLID ELECTRODE AND ITS APPLICATION TO MODEL SAMPLES OF
DRINKING AND RIVER WATER

Tereza Rumlová, Jiří Barek a Frank-Michael Matysik

Electroanalysis

2015, 27, 510-516

Procentuální účast Mgr. Terezy Birhanzlové v této práci odpovídá 70%.

9. PŘÍLOHA II

DETERMINATION OF 2-NITROPHENOL USING CARBON FILM ELECTRODE

Tereza Rumlová, Anežka Kabátová, Miroslav Fojta a Jiří Barek

Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly

2016, 147, 173-179

Procentuální účast Mgr. Terezy Birhanzlové v této práci odpovídá 65 %.

10. PŘÍLOHA III

ANODIC DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF
2-NITROPHENOL AT A NON-TRADITIONAL CARBON FILM COMPOSITE
ELECTRODE

Tereza Birhanzlová - Rumlová, Jiří Berek, Jan Fischer a Vlastimil Vyskočil

Journal of Electroanalytical Chemistry

2020, (podáno).

Procentuální účast Mgr. Terezy Birhanzlové v této práci odpovídá 65 %.

11. PŘÍLOHA IV

POTVRZENÍ ÚČASTI AUTORKY NA JEDNOTLIVÝCH PUBLIKACÍCH

1. **T. Rumlova**, J. Barek, F.-M. Matysik, Voltammetric Determination of 8-Nitroquinoline Using Silver Solid Electrode and Its Application to Model Samples of Drinking and River Water. *Electroanalysis* **2015**, 27, 510-516.
Impaktní faktor (2015): 2,347, procentuální účast Mgr. Terezy Birhanzlové ≈ 70 %.
2. **T. Rumlova**, A. Kabatova, M. Fojta, J. Barek, Determination of 2-Nitrophenol Using Carbon Film Electrode. *Monatsh. Chem.* **2016**, 147, 173-179.
Impaktní faktor (2016): 1,282, procentuální účast Mgr. Terezy Birhanzlové ≈ 65 %.
3. **T. Birhanzlova - Rumlova**, J. Barek, J. Fischer, V. Vyskocil, Anodic Differential Pulse Voltammetric Determination of 2-Nitrophenol at a Non-Traditional Carbon Film Composite Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, (podáno).
Impaktní faktor (2019): 3,218 , procentuální účast Mgr. Terezy Birhanzlové ≈ 65 %.

Potvrzuji, že procentuální účast Mgr. Terezy Birhanzlové u výše zmíněných publikací odpovídá uvedeným hodnotám.

V Praze dne 4. května 2020



prof. RNDr. Jiří Barek, CSc.

12. PŘÍLOHA V

SEZNAM PUBLIKACÍ, ORÁLNÍCH A POSTEROVÝCH PREZENTACÍ

Publikace

1. **T. Rumlová**, I. Jiránek, J. Barek, Elektrochemické stanovení 5-nitrochinolinu pomocí uhlíkové filmové elektrody. *Chem. Listy* **2011**, 105, 65-72.
2. **T. Rumlová**, J. Barek, F.-M. Matysik, Voltammetric Determination of 8-Nitroquinoline Using Silver Solid Electrode and Its Application to Model Samples of Drinking and River Water. *Electroanalysis* **2015**, 27, 510-516.
3. **T. Rumlová**, I. Jiránek, V. Vyskocil, J. Barek, Electrochemical Study of 5-Nitroquinoline Using Carbon Film Electrode and Its Determination in Model Samples of Drinking and River Water. *Monatsh. Chem.* **2016**, 147, 153-158.
4. **T. Rumlová**, A. Kabátová, M. Fojta, J. Barek, Determination of 2-Nitrophenol Using Carbon Film Electrode. *Monatsh. Chem.* **2016**, 147, 173-179.
5. **T. Birhanzlová - Rumlová**, J. Barek, J. Fischer, V. Vyskočil, Anodic Differential Pulse Voltammetric Determination of 2-Nitrophenol at a Non-Traditional Carbon Film Composite Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, (podáno).

Orální prezentace

1. I. Jiránek, **T. Rumlová**, J. Barek, Voltammetric Determination of 5-Nitroquinoline at Carbon Film Electrode, XXX. Moderní elektrochemické metody, 24.5.2010 – 28.5.2010, 93 – 97, **Jetřichovice 2010**.
2. **T. Rumlová**, I. Jiránek, J. Barek, Voltametrické stanovení 5-nitrochinolinu na uhlíkové filmové elektrodě. 12. slovenská študentská vedecká konferencia v odbore chémie a chemickej a potravinárskej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, 10.11.2010, **Bratislava 2010**.
3. **T. Rumlová**, I. Jiránek, J. Barek, Elektrochemické stanovení 5-nitrochinolinu při použití uhlíkové filmové elektrody. Soutěž o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie – O cenu firmy MERCK, **Ústí nad Labem 2011**.
4. J. Barek, **T. Rumlová**, J. Wang, Non-Traditional Electrode Materials for Voltammetric and Amperometric Determination of Environmental Pollutants, 3.6. 2012 – 7.6.2012, 90, **Portorož 2012**.
5. **T. Rumlová**, V. Vyskočil, J. Barek, New Types of Carbon Composite Film Electrodes Based on Various Metal Substrates for Determination of Genotoxic Environmental Pollutants. 8th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry“, 24.9.2012 – 25.9.2012, 84 – 86, **Praha 2012**.
6. **T. Rumlová**, A. Kabátová, J. Barek, Electrochemical Study of 2-Nitrophenol Using Carbon Film Electrode and its Application to Determination of Model Samples of Drinking Water. 10th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry“, 22.9.2014 – 23.9.2014, 80 – 81, **Praha 2014**.
7. **T. Rumlová**, J. Barek, Anodic Voltammetric Determination of 2-Nitrophenol at a Carbon film Electrode in Model Samples of Drinking Water. 11th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry“, 22.9. – 23.9.2015, 166 – 169, **Praha 2015**.

8. **T. Rumlová**, I. Jiránek, V. Vyskočil, J. Barek, Electrochemical Study of 5-Nitroquinoline Using Carbon Film Electrode for its Voltammetric Determination in Model Samples of Drinking and River Water. XXXV. Moderní elektrochemické metody, 18.5.2015 – 22.5.2015, 194-198, **Jetřichovice 2015**.

Posterové prezentace

1. **T. Rumlová**, I. Jiránek, J. Barek, Voltammetrické a amperometrické stanovení 5-nitrochinolinu v pitné a říční vodě pomocí uhlíkové filmové elektrody. 63. Zjazd chemikov Vysoké Tatry, Slovenská chemická spoločnosť – ChemZi, 5.9.2011 – 9.9.2011, 165, **Tatranské Matliare 2011**.
2. **T. Rumlová**, I. Jiránek, J. Barek, Voltammetric Determination of 5-Nitroquinoline Using Carbon Film Electrode. 16th edition of EuroAnalysis, the European Conference on Analytical Chemistry, 11.9 – 15.9.2011, EC46, **Bělehrad 2011**.
3. V. Vyskočil, H. Šmejkalová, M. Fařarová, **T. Rumlová**, J. Barek, Large-Surface Carbon Film Electrode – A New Tool for Voltammetric Determination of Organic Substances. The 7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis – Modern Trends and Application, Technical University of Crete, 18.9.2011 – 22.9.2011, 113, **Chania 2011**.
3. **T. Rumlová**, V. Vyskočil, J. Barek, New Types of Carbon Composite Film Electrodes for Voltammetric Determination of Trace Amounts of Genotoxic Environmental Pollutants. The 14th International Conference on Electroanalysis – ESEAC, 3.6.2012 - 7.3.2012, 170, **Portorož 2012**.
4. **T. Rumlová**, L. Škvorová, V. Vyskočil, J. Barek, Voltammetric Determination of Metronidazole by Means of a Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode, 26.8.2012 – 30.8.2012, 1146. 4th EuCheMS Chemistry Congress, **Praha 2012**.
5. **T. Rumlová**, V. Vyskočil, J. Barek, Carbon Composite Film Electrodes Based on Various Metal Substrates. Electrochemistry 2012: Fundamental and

- Engineering Needs for Sustainable Development, Gesellschaft Deutscher Chemiker, 16.9.2012 – 20.9.2012, 289, **Mnichov 2012.**
6. **T. Rumlová**, I. Jiránek, V. Vyskočil, J. Barek, Electrochemical Study of 8-Nitroquinoline Using Silver Solid Electrode, 23.9.2013 – 26.9.2013, PO-12. 15. Österreichische chemietage, **Graz 2013.**
 7. **T. Rumlová**, J. Barek, Voltammetric Determination of 8-Nitroquinoline at Silver Solid Electrode in Model Samples of Drinking and River Water, 11.6.2014 – 15.6.2014, 205. The 15th International Conference on Electroanalysis – ESEAC, **Malmö 2014.**
 8. **T. Rumlová**, V. Vyskočil, J. Barek, Modification of Silver Solid Electrode with Carbon Nanotubes for Voltammetric Determination of Genotoxic Environmental Pollutants, 6.9.2015 – 10.9.2015, 215. 18th edition of EuroAnalysis, the European Conference on Analytical Chemistry, **Bordeaux 2015.**