

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Barbora Jirásková

VÝVOJ PRŮTOKOVÝCH DETEKTORŮ NA BÁZI  
UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIČEK

Developement of flow-through detectors based on carbon nanotubes

Diplomová práce

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

Praha 2020

---

## 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 je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 14. srpna 2020.

---

## **Poděkování**

Děkuji všem svým kamarádům a rodině za podporu a celé laboratoři č. 112 za obětavost, ochotu a trpělivost. Bez vás by to nešlo.

---

## **Klíčová slova**

FIA, uhlíkové nanotrubičky, kyselina askorbová, průtokový detektor, amperometrická detekce,

## **Key words**

FIA, carbon nanotubes, ascorbic acid, flow-through detector, amperometric detection,

---

## Abstrakt

Byla zjištěna kompatibilita použití elektrod z uhlíkových nanotrubiček nanesených na membráně s průtokovou injekční analýzou pro dvě velikosti cel, kdy bylo užito celkem čtyř typů PTFE membrán s navázanými uhlíkovými nanotrubičkami. K tomuto stanovování bylo použito coby standardu kyseliny askorbové.

Bylo optimalizováno vnitřní uspořádání cely a byly změřeny hydrodynamické voltamogramy, opakovatelnost, proudová odezva v závislosti na rychlosti průtoku mobilní fáze a vypočítán stupeň konverze pro jednotlivé typy membrán.

Z hydrodynamických voltamogramů bylo zjištěno optimum vkládaného potenciálu pro všechny typy membrán, kdy se ukázalo, že optimálním vkládaným potenciálem pro CNT typ 50-20 byl  $E = 0,5$  V a pro CNT typ M-Grade  $E = 0,9$  V.

Celkově vyšší proudové odezvy odečtené z hydrodynamických voltamogramů měly membrány s CNT typu M-Grade, ačkoliv zde bylo i znatelně vyšší pozadí než u druhého typu membrán.

Při zjišťování vlivu velikosti vnitřního objemu cely a průtokové rychlosti na výslednou proudovou odezvu byla potvrzena domněnka, že s rostoucím vnitřním objemem cely a klesající průtokovou rychlostí dochází k většímu rozmývání píků.

Opakovatelnost při konstantním vkládaném potenciálu se ukázala být velmi dobrá; relativní směrodatná odchylka výšky píku ( $n=10$ ) je ve všech případech nižší než 2% .

---

## Abstract

A compatibility has been found for a combination of carbon nanotube electrodes on a membrane support with a flow-injection analysis. A total amount of four kinds of PTFE membranes with carbon nanotubes has been used in two sizes of cells. Ascorbic acid was used as a electrochemical standard.

Optimisation of inner structure of a cell has been made and hydrodynamic voltammograms have been measured accordingly with an influence of a flow rate on current response. Conversion degree was calculated from the data acquired from the hydrodynamic voltammograms.

Further data acquired from the hydrodynamic voltammograms were the optimal potentials for each kind of a CNT membrane –  $E = 0,5$  V for the CNT type 50-20 and  $E = 0,9$  V for the CNT type M-Grade.

A thought concerning the impact of a size of a cell on a width of a peak has been confirmed. Further widening occurs with a slower flow rate.

The repeatability on a fixed potential input was very good: the relative standard deviation of a peak height for the number of measurements  $n = 10$  was below 2 %.

---

## Seznam použitých zkratek a symbolů

CNT – *carbon nanotubes*, uhlíkové nanotrubičky

CPE – uhlíková pastová elektroda

DMF – dimethylformamid

$E$  – potenciál

FIA – průtoková injekční analýza

GCE – elektroda ze skelného uhlíku

MWCNT – *multi-walled carbon nanotubes*, vícevrstevné uhlíkové nanotrubičky

NMP – 1-methyl-2-pyrrolidon

p.a. – *per analysis*, pro analýzu

$pH$  – záporně vzatý dekadický logaritmus oxoniových kationtů

$pK$  – disociační konstanta

PTFE – polytetrafluorethylen

RSD – relativní směrodatná odchylka

SWCNT – *single-walled carbon nanotubes*, jednovrstevné uhlíkové nanotrubičky

---

## Obsah

1	Úvod.....	9
1.1	Cíle práce .....	9
2	Teoretická část.....	10
2.1	Uhlíkové nanotrubičky.....	10
2.2	Obecné užití grafenu a uhlíkových nanotrubiček.....	12
2.3	Užití uhlíkových nanotrubiček v elektrochemii.....	12
2.4	Kyselina askorbová .....	15
3	Experimentální část.....	18
3.1	Instrumentace .....	18
3.2	Uspořádání cely.....	18
3.1.1.	Další použité vybavení .....	20
3.3	Příprava roztoků.....	21
3.3.1.	Příprava fosfátového pufru.....	21
3.3.2.	Příprava roztoku kyseliny askorbové .....	21
4	Výsledky.....	22
4.1	Optimalisace průtoku .....	22
4.2	Hydrodynamické voltamogramy.....	24
4.3	Rozšiřování píků .....	30
4.4	Stupeň konverze .....	32
4.5	Opakovatelnost.....	33
4.6	Velikost proudové odezvy v závislosti na rychlosti průtoku mobilní fáze .....	36
5	Závěr.....	42
6	Seznam zdrojů.....	44



---

# **1 Úvod**

## **1.1 Cíle práce**

Hlavním cílem práce byla optimalizace použití miniaturizovaných plexisklových cel v průtokové injekční analýze a testování použití PTFE membrán s navázanými uhlíkovými nanotrubičkami k amperometrické detekci s čímž souvisel sekundární cíl práce, tj. ověření samotné použitelnosti CNT membránových elektrod pro zapojení v kombinaci s průtokovou injekční analýzou.

Dále bylo zjišťováno chování různých typů membrán s navázanými uhlíkovými nanotrubičkami.

Jako analytický standard byla použita kyselina askorbová.

---

## 2 Teoretická část

### 2.1 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNT, z angl. *Carbon nanotubes*) jsou cylindrické molekuly grafenu, což je doposud nejpevnější známý materiál. Grafen je tvořen uhlíkovými atomy uspořádanými do tvaru včelích pláství, kdy každý z atomů uhlíku je v  $sp^2$  hybridizaci a tvoří kovalentní vazbou se třemi dalšími uhlíky již zmíněný typický tvar hexagonu. Zbývající volný elektron na  $p_z$  orbitalu leží nad rovinou základní struktury a může tak tvořit vazby typu  $\pi$ . A právě tyto volné elektrony stojí za výjimečnými elektrickými a teplotními vlastnostmi grafenu [1]. Kvůli přítomnosti volných elektronů má grafen přirozenou tendenci vytvářet vyšší struktury pomocí van der Waalsových sil. Tímto způsobem vzniklé struktury z grafenu jsou kupříkladu fullereny či právě uhlíkové nanotrubičky.

Uhlíkové nanotrubičky lze rozdělovat podle dvou základních kritérií, a to:

- A) Podle počtu stěn
- B) Podle geometrické konfigurace

ad A: Podle počtu stěn rozeznáváme na dvě hlavní podskupiny, a to jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (SWCNTs – z angl. *Single-walled carbon nanotubes*) a vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNTs – z angl. *Multi-walled carbon nanotubes*). Vícestěnné nanotrubičky vznikají, pakliže je vhodně zabaleno více vrstev grafenu. SWCNTs mají až 1 nm v průměru a na délku mohou dosahovat i na miliony násobku svého průměru [2].

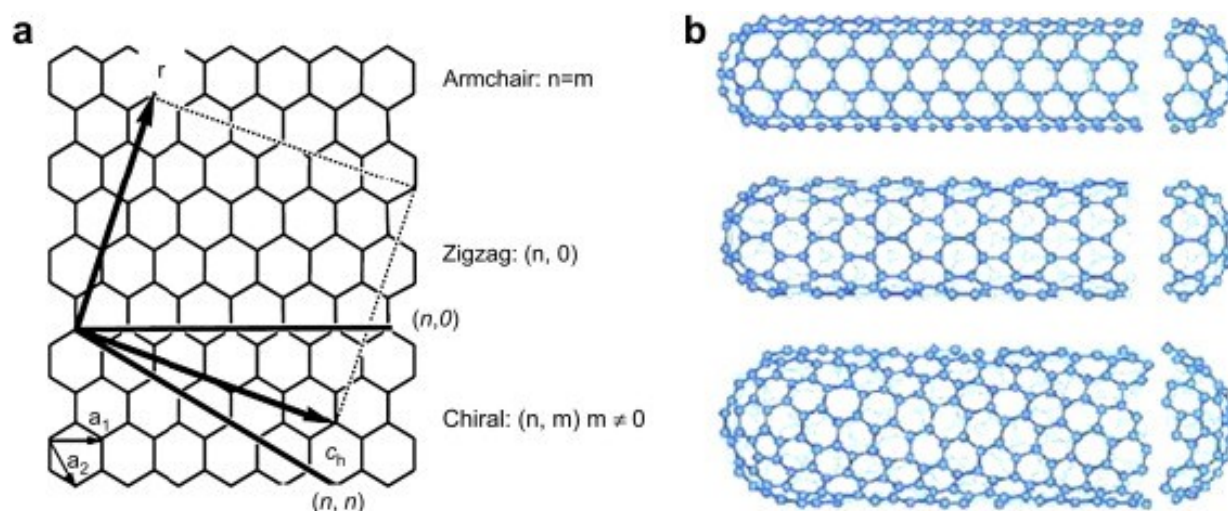
ad B: Podle směru a typu sbalení vrstvy grafenu lze rozeznávat tři podskupiny uhlíkových nanotrubiček. Způsob sbalení grafenové roviny ovlivňuje všechny vlastnosti takto vzniklých nanotrubiček [3]. Takto vznikají tři základní geometrické konfigurace struktury: židličková, chirální a cikcak (Obr. 1, písm. B).

To, jaká trubička vznikne je dáno tzv. chirálním vektorem, který je výslednicí vektorů  $a_1$  a  $a_2$  (Obr. 1, písm. A).

Typ židličkové struktury, hlavně v případě SWCNTs, má vodivý charakter a zbylé dvě mají svůj vodivý charakter odvislý od hodnoty rozdílu  $n$  a  $m$ , což jsou čísla odpovídající grafenovým vektorům (Obr. 1). První typ struktury s názvem *armchair* vzniká při shodných hodnotách  $n$  i  $m$ . Struktura typu *zigzag* vzniká při hodnotách  $m = 0$ . Poslední z typů, typ *chiral*, je hybridem obou předchozích struktur, který je popsán rovnicí  $n > m > 0$  [4].

U chirálních a cikcak struktur je vodivý charakter pozorovatelný jen při konkrétním rozdílu čísel  $n$  a  $m$ , a to je-li rozdíl těchto hodnot dělitelný třemi [3].

U vícestěnných uhlíkových nanotrubiček je vodivý charakter přítomen, pokud alespoň jedna z vrstev MWCNT vodivá [2].



**Obr. 1: Typy uspořádání jednotěnných uhlíkových nanotrubiček v různých strukturách.**

Shora: židličková, cikcak, chirální. Převzato z [5].

Uhlíkové nanotrubičky, respektive grafen, lze dále modifikovat či funkcionalisovat vznikem kovalentních vazeb se substituentem, makromolekulární hybridizací nebo adsorpcí molekul na grafenový povrch. Modifikace může probíhat kupříkladu kovovými nanočásticemi, polymery nebo halogeny [2, 3, 6, 7].

---

## 2.2 Obecné užití grafenu a uhlíkových nanotrubiček

Grafen, respektive uhlíkové nanotrubičky, mají s přibývajícím časem stále větší využití, a to i v předmětech denní potřeby. Možnosti používání uhlíkových materiálů vyplývají převážně z jejich fyzikálních a chemických vlastností, tj. pevnosti, nízké hmotnosti, odolnosti, vodivých schopností, ať už z pohledu vedení elektrického proudu nebo z hlediska termodynamiky [8, 9].

Mezi způsoby využití můžeme zařadit konstrukci trupů a stěžňů lodí, cyklistické rámy a další sportovní vybavení, textilie pro výrobu nehořlavých, voděodolných nebo neprůstředných materiálů, v inženýrství lze uhlíkové materiály nalézt v rotorech turbín nebo v robotických ramenech [10]. Vzhledem ke svým schopnostem ochrany proti statickému náboji a teplotní stabilitě až do 2800 °C ve vakuu [11] nachází uhlíkové nanokompozity uplatnění i ve vesmírném programu [12] a membrány na bázi grafenu mohou sloužit i k odsolování mořské vody [13]. V elektronice se nejčastěji setkáme s uhlíkovými nanotrubičkami v konstrukci displejů, tranzistorů i mikročipů [14]. Jedním z v elektronice posledních rozvíjených užití jsou kupříkladu lithium-iontové baterie [15].

Tepelná vodivost uhlíkových nanotrubiček je 2× vyšší než u diamantu a elektrická vodivost je přibližně 1000× vyšší než vodivost mědi [11]. U uhlíkových nanotrubiček kovového typu může tato vodivost dosáhnout až  $10^9 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  oproti mědi, která se při takto vysokých hodnotách proudové hustoty už taví [16].

## 2.3 Užití uhlíkových nanotrubiček v elektrochemii

Užití uhlíkových nanotrubiček coby elektrod může být pozorováno již v roce 1996 a od té doby jejich popularita pouze narůstá stejně jako možnosti jejich aplikace v oblasti elektrochemie.

V roce 1996 vznikla první elektrochemická studie zabývající se použitím uhlíkových nanotrubiček, respektive modifikací elektrod uhlíkovými nanotrubičkami. V této studii bylo předpovězeno, že se uhlíkové nanotrubičky mohou chovat jako vodiče či polovodiče, což bylo dokázáno na oxidaci dopaminu pomocí právě uhlíkových nanotrubiček ve formě

---

pastové elektrody s bromoformem ve skleněném pouzdře, a to bez nutnosti předchozí povrchové aktivace [17].

Později se ukázalo, že schopnost elektronového přenosu je přímo odvislá od struktury povrchu uhlíkových nanotrubiček, a tak začalo docházet k vytváření i modifikovaných uhlíkových nanotrubiček s na povrchu navázanými, různými funkčními skupinami pro zlepšení elektronového přenosu [4].

Uhlíkové nanotrubičky mají dvě specifické oblasti povrchu, a to stěny nanotrubičky a její konce. Vzhledem ke grafenovému základu je možné i s ohledem na podobné elektrochemické vlastnosti nanotrubičky přirovnat ke stočenému pyrolytickému grafitu, kde si lze představit nanotrubičkové stěny analogické k základní rovině pyrolytického grafitu a volné konce nanotrubiček zakončené fullerenovými strukturami k jeho hranám [4, 18].

Většina elektrod z uhlíkových nanotrubiček často pracuje se směsí různě velkých nanotrubiček, ačkoliv vznikají i metody pro použití jednotlivých nanotrubiček coby nanoelektrod [19, 20].

Uhlíkové nanotrubičky našly široké využití především ve funkci senzorů, kdy dochází k modifikaci CNT pro specifickou detekci různých analytů [21, 22].

Jedním z důvodů, proč se používají k detekci různých látek právě uhlíkové nanotrubičky, je jejich velmi nízký limit detekce.

Tento způsob využití lze nalézt například v použití nanokompozitů uhlíkových nanotrubiček s kovovými nanočásticemi, kupříkladu mědí, pro elektrochemickou detekci TNT (trinitrotoluenu) a dalších nitrovaných aromátů ve vodě i sledování kontaminace půdy s citlivostí detekce už 1 ppb [23], nebo použití GCE modifikované uhlíkovými nanotrubičkami funkcionalisovanými enzymem acetylcholinesterasou při průtokové injekční analýze (FIA) pro detekci organofosfátů [24] či využívání chemicky modifikovaných MWCNTs k detekci stopových množství arsenitých a bismutitých iontů ve sladké i mořské vodě [25]. Arsenité ionty je možné detekovat i pomocí uhlíkových nanotrubiček modifikovaných zlatými nanočásticemi v průtoku s citlivostí již 0,75 ppb [26].

---

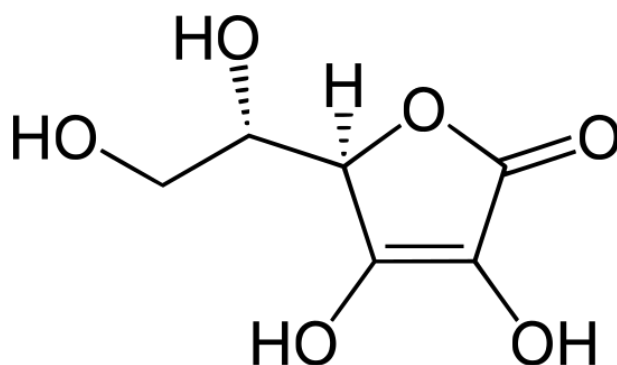
Reaktivita a vodivost uhlíkových nanotrubiček je přímo spojena s mírou jejich čistoty ještě před nanesením na elektrodový povrch. Proto jsou uhlíkové nanotrubičky čištěny minerálními kyselinami, nejčastěji kyselinou sírovou nebo dusičnou, které zajistí odstranění nejvíce znečištěných konců a otevření nanotrubičky a následnou oxidaci těchto konců, díky kterémužto kroku se získají hydrofilní vlastnosti konců a je zajištěna hydrofobnost zbytku povrchu.

Ač tento krok znesnadňuje manipulaci s uhlíkovými trubičkami ve vodných prostředích, kdy mají volné uhlíkové nanotrubičky tendenci se shlukovat, pomáhá naopak při nanášení uhlíkových nanotrubiček na různé povrchy, kdy se využívá těkavosti organických rozpouštědel, ve kterých se suspendované uhlíkové nanotrubičky nanáší na povrch určený k modifikaci. Po vypaření organického rozpouštědla, například často používaného nepolárního DMF (dimethylformamidu), získá i modifikovaný povrch, nejčastěji elektrody, hydrofobní vlastnosti a při používání takto připravených elektrod ve vodných prostředích nedochází k odmyvání nanesených uhlíkových nanotrubiček, a tím ani ke ztrátě elektrochemických vlastností [4].

---

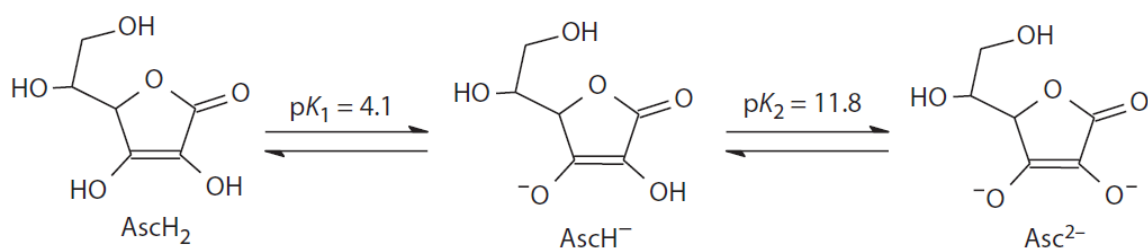
## 2.4 Kyselina askorbová

Kyselina askorbová (Obr. 2.), neboli vitamin C, je látkou důležitou pro řadu biochemických procesů a analytických reakcí. Byly popsány i mnohé studie o schopnostech kyseliny askorbové vyčytávat volné radikály *in vitro* i *in vivo* [27].



Obr. 2: Kyselina L-askorbová

Z chemického hlediska je kyselina askorbová dvojsytnou kyselinou ( $pK_1 = 4,17$ ;  $pK_2 = 11,8$ ), která se může reverzibilně oxidovat až na kyselinu dehydroaskorbovou (Obr. 3). Centrální strukturou kyseliny askorbové je téměř planární pětičlenný kruh a obsahuje celkem dvě chirální centra, která mohou poskytovat celkem čtyři stereoisomery [28]. Používá se jako antioxidant v potravinářském průmyslu a přidružených odvětvích, jakým je třeba farmaceutický průmysl, kde slouží jako stabilizační přídavek do dalších léčiv.



**Obr. 3: Kyselina askorbová a její oxidační produkty.** Převzato a upraveno z [28].

Je obecně známo, že kyselina askorbová je nepříliš stabilní, obzvláště v roztocích. Z toho důvodu existuje celá řada studií zabývajících se stabilitou kyseliny askorbové v různých prostředích, v různých rozpouštědlech, při různém pH apod. [29-32].

Hodnota pH ovlivňuje obsah kyseliny askorbové asi nejznatelněji, kdy nejstabilněji se kyselina askorbová projevuje při nízkých pH, a to do pH = 3 [33].

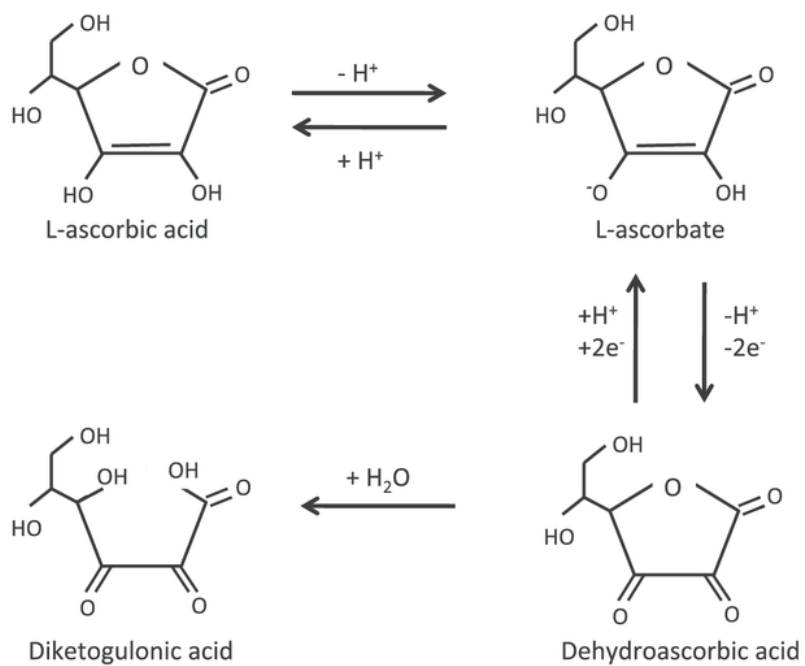
Z prací zabývajících se stabilitou kyseliny askorbové je zřejmé, že kromě ovlivňování obsahu kyseliny askorbové ve vzorku teplotou, pH, světlem, iontovou silou a přítomností rozpuštěného kyslíku je také rovnováha mezi kyselinou askorbovou a dehydroaskorbovou, kde později jmenovaná se může v průběhu analýzy zpětně redukovat na kyselinu askorbovou, a tak ovlivňovat výsledky analýzy. Přítomnost kyseliny dehydroaskorbové závisí především na zdroji a stáří vzorku [34].

Kyselina askorbová byla ve studiích stanovována voltametriky na elektrodě z uhlíkové pasty (CPE) a elektrodě ze skelného uhlíku (GCE) v kyselých pH, kdy se pík odpovídající oxidaci kyseliny askorbové objevoval při hodnotách potenciálu kolem 0,5 V, a přičemž práce zabývajících se kyselinou askorbovou poukazují na ireverzibilní charakter oxidace kyseliny askorbové, což může být způsobeno vznikem elektrochemicky neaktivního vedlejšího produktu oxidace kyseliny askorbové – kyseliny 2,3-diketogulonové (Obr. 4) [27, 35-38].

S ohledem na snadnou oxidovatelnost kyseliny askorbové na kyselinu dehydroaskorbovou, jednoduchého stechiometrického poměru reakce, dobré finanční



dostupnosti látky a hlavně kvůli její vlastnosti nepasivování elektrod se tato látka používá jako standard při testování elektrochemických sensorů.



**Obr. 4:** Vznik kyseliny 2,3-diketogulonové, převzato z [39].

---

## 3 Experimentální část

### 3.1 Instrumentace

Sestava použitá pro průtoková měření se skládala z lineární pumpy HPP 5001 (Laboratorní přístroje Praha, Česká republika), kdy k dávkování bylo užito šesticestného ventilu (Rheodyne, USA) za použití smyčky o objemu 20  $\mu\text{l}$ . Pro detekci byl použit BAS Amperometrický detektor LC-4C (Bioanalytical Systems Inc., USA) v tříelektrodovém zapojení (viz kapitola 3.2). K vyhodnocení naměřených dat byl použit software Clarity™.

### 3.2 Uspořádání cely

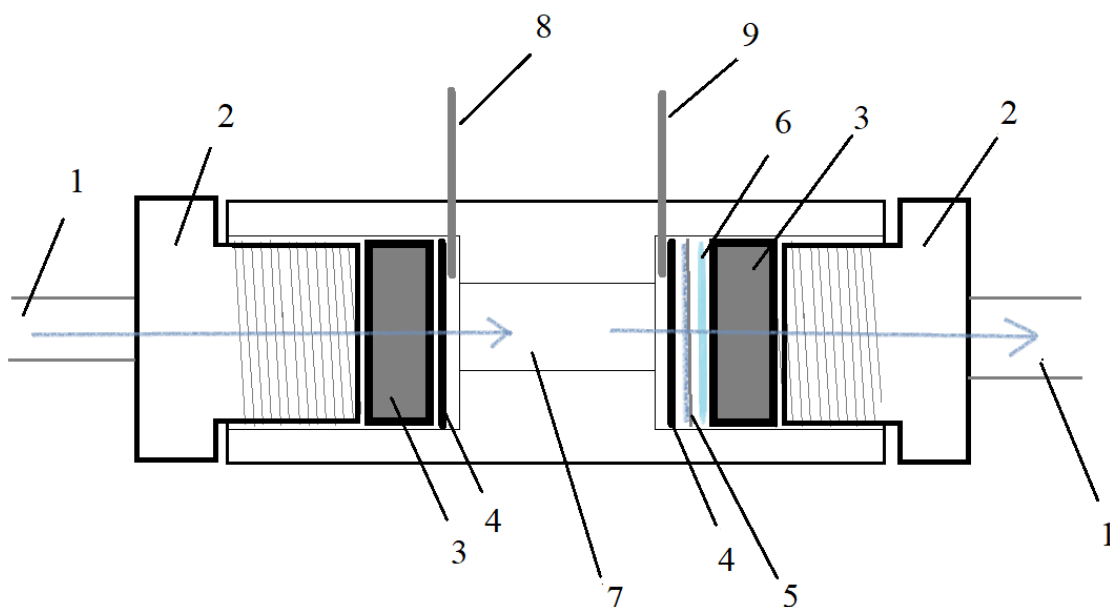
Byly vyrobeny celkem čtyři plexisklové cely s různými vnitřními rozměry, a to kombinacemi 3 a 1 mm pro průměr kruhové cely i její délku. Základní schéma je znázorněno na Obr. 5.

Pomocnou elektrodu tvořil kroužek z vodivé, silikonové pryže připojený přes platinový drát jako elektrický kontakt. Pracovní elektroda byla tvořena membránou s uhlíkovými nanotrubičkami, která byla s kontaktním platinovým drátkem spojena rovněž kroužkem z vodivé pryže. Referentní argentchloridová elektroda (3M KCl) byla umístěna do přepadové nádoby naplněné mobilní fází do těsné blízkosti vyústění kapiláry vedoucí z cely.

Polytetrafluorethylenové membrány s uhlíkovými nanotrubičkami používané v této práci byly vyrobeny na Hebrejské univerzitě v Jeruzalémě (Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Izrael) pomocí podtlakové filtrace disperze uhlíkových nanotrubiček v NMP (1-methyl-2-pyrrolidon) skrze PTFE membránu navlhčenou NMP [40, 41]. K dispozici byly PTFE membrány s celkem čtyřmi povrchy z uhlíkových nanotrubiček, konkrétně s CNT typu 50-20 s hustotami nanosených uhlíkových nanotrubiček 0,12  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 0,24  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  a CNT typu M-Grade s hustotami nanosených uhlíkových nanotrubiček 0,06  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 0,12  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Všechna těsnění a vodivé kroužky svým vnitřním průměrem odpovídaly průměru prostoru cely. Po vyseknutí byly tyto kroužky na půl minuty vloženy do methanolové lázně kvůli odstranění znečištění z průmyslového zpracování a skladování, následně byly omyty destilovanou vodou a osušeny.

Textilie mezi membránou s nanesenými uhlíkovými trubičkami a gumovým těsněním byla vložena jako mechanická podpora membrány a zároveň jako ochrana poškozením gumovým těsněním při utahování závitu.



**Obr. 5: Schéma uspořádání cely.**

- 1 – přívodní a odtoková kapilára, 2 – plochá ferule, 3 – 2mm gumové kruhové těsnění,
- 4 – kroužek z vodivé, silikonové pryže, 5 – PTFE membrána s uhlíkovými nanotrubičkami,
- 6 – řídká, netkaná textilie, 7 – prostor cely, 8 – platinový kontakt pro pomocnou elektrodu,
- 9 – platinový kontakt pro pracovní elektrodu (šipky znázorňují směr toku mobilní fáze)

---

### **3.1.1. Další použité vybavení**

- Analytické váhy Sartorius MP (Sartalex, Česká republika)
- Předvážky EW-600 2M (Kern, Švýcarsko)
- USB mikroskop s podsvícením (DIGITUS, Německo)
- pH meter 3510 (Jenway, UK) s kombinovanou skleněnou elektrodou (Jenway, UK)

---

## 3.3 Příprava roztoků

### 3.3.1 Příprava fosfátového pufru

Zásobní roztok fosfátového pufru o objemu  $1 \text{ dm}^3$  a koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  byl připraven odměřením  $0,678 \text{ cm}^3$  kyseliny o-fosforečné (85 %, p.a.,  $\rho = 1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , Lach-Ner, Česká republika) do destilované vody a doplněním do požadovaného objemu a následnou úpravou pH  $0,2 \text{ M}$  roztokem hydroxidu sodného (p.a., Lach-Ner, Česká republika) na  $\text{pH} = 2,3$  [42].

### 3.3.2 Příprava roztoku kyseliny askorbové

Byl připraven zásobní roztok o objemu  $10 \text{ cm}^3$  a koncentraci  $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  navážením  $0,0176 \text{ g}$  krystalické kyseliny askorbové (99,5 %, p.a., Penta, Česká republika) a jejím rozpuštěním v  $10 \text{ cm}^3$  fosfátového pufru, který byl probublán dusíkem a takto vzniklý roztok byl kvůli zajištění co největší stability připraveného roztoku udržován pod dusíkovou atmosférou v hnědé skleněné lahvi se zábrusem a uchováván v chladničce při teplotě  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tento roztok byl pro účely analýzy nadále ředěn na výslednou koncentraci  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  odebráním  $0,5 \text{ cm}^3$  původního roztoku kyseliny askorbové a doplněním fosfátového pufru do celkových  $50 \text{ cm}^3$  roztoku, který byl stejně jako v předchozím případě probublán dusíkem a udržován pod dusíkovou atmosférou. Tento roztok bylo nutné připravovat každý den čerstvý kvůli značnému rozpadu sledovaného analytu.

S ohledem na nestabilitu kyseliny askorbové i v pevném stavu bylo ke stanovení přesného podílu kyseliny askorbové v naváženém vzorku užito jodometrické titrace pomocí odměrného roztoku jodu. Podle spotřebovaného množství jodu byla spočítáno přesné množství kyseliny askorbové a bylo určeno procentuální zastoupení v navážce. Titrace byla opakována třikrát.

Touto metodou byl stanoven obsah kyseliny askorbové v navážce na 87, 99 % celkové hmotnosti. Pro zbytek analýzy byla tedy uvažována faktická koncentrace zásobního roztoku  $8, 80\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a pro roztoku používaného v analýze  $8, 80\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

---

## 4 Výsledky

### 4.1 Optimalisace průtoku

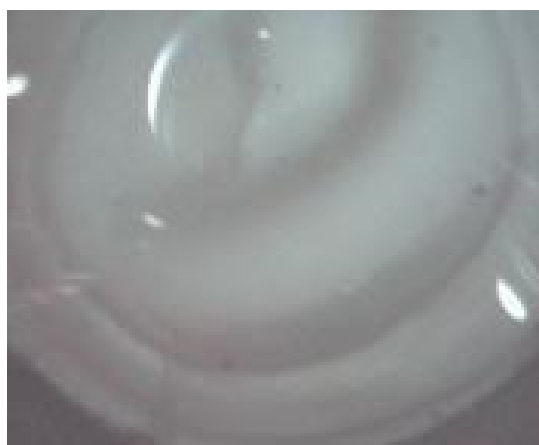
Vzhledem k použitému materiálu membrány, polytetrafluorethylenu (PTFE), a jeho omezené smáčivosti vodou musely být membrány nejprve smočeny methanolem ( $\geq 99,9\%$ , Honeywell Riedel-de Haën, Německo). Tento problém byl vyřešen ruční injektáží methanolu přímo do cely na membránu, těsně před uzavřením cely do průtoku.

S ohledem na smáčivost bylo nutné nejprve stanovit maximální možnou velikost průtoku, při které ještě nedojde k mechanickým změnám na membráně a jejímu následnému protržení přílišným tlakem mobilní fáze.

Už při průtocích  $0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  se ovšem začaly tvořit asymetrické výdutě na PTFE membráně, což je jasně viditelné na Obr. 6 a Obr. 7.

Při dalším používání stejné, deformované membrány při tomtéž průtoku  $0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  docházelo k následnému perforování membrány, kdy membrána nadále nemohla sloužit svému účelu. Průtok byl proto snížen na  $0,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , což se ukázalo jako vhodné řešení, jelikož nadále nedocházelo k již zmíněným deformitám (Obr. 8).

Soustředné kružnice viditelné na membráně na Obr. 8 jsou způsobeny otlakem přitlačené kapiláry a nijak neohrožují ani neomezují funkčnost membrány.



**Obr. 6: PTFE membrána po průtoku mobilní fáze o rychlosti  $0,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , pohled shora.**



**Obr. 7: PTFE membrána po průtoku mobilní fáze o rychlosti  $0,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , pohled z boku.**



**Obr. 8:** PTFE membrána po průtoku mobilní fáze o rychlosti  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , pohled shora. Na této fotografii je zobrazena membrána bez dalších deformit.

## 4.2 Hydrodynamické voltamogramy

Byly provedeny série měření z nichž byly sestaveny hydrodynamické voltamogramy pro obě uvedené velikosti cel, tedy cely o průměru 3 mm a délce 3 mm nebo 1 mm, a všechny typy membrán. K dispozici byly celkem čtyři typy PTFE membrán s uhlíkovými nanotrubičkami, a to membrána typ 50-20 CNT s hustotami nanosených uhlíkových nanotrubiček  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $0,24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  a následně typ M-Grade CNT s hustotami nanosených uhlíkových nanotrubiček  $0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Výsledky jsou znázorněny na Obr. 9–17.

Ani u jedné kombinace cely a membrány nebyla při potenciálech nižších než 0,2 V naměřena žádná proudová odezva, proto v grafech nejsou znázorněny.

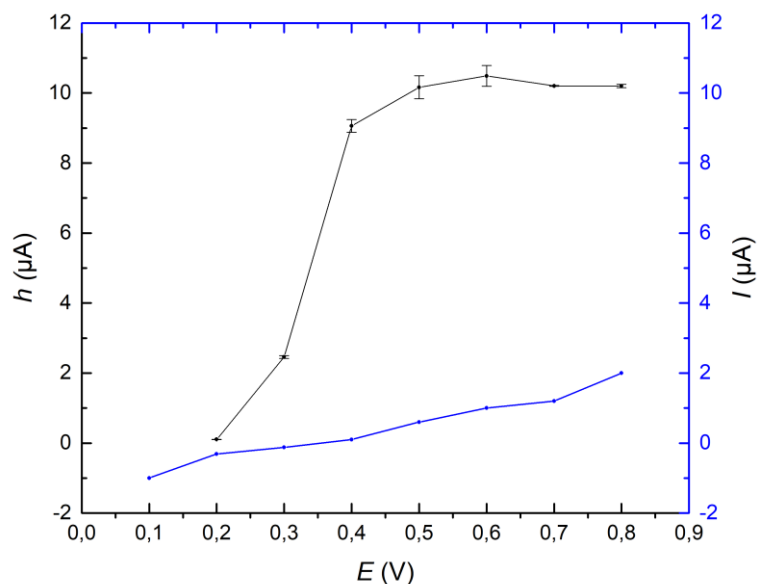
Pro membrány pokryté vrstvou nanotrubiček typu 50-20 (Obr. 9–12) se jeví jako optimální hodnota vkládaného potenciálu 0,5 V, kdy je hodnota proudové odezvy nejvyšší a zároveň ještě nedošlo k prudkému zvedání hodnoty základové linie. Pro typ M-Grade (Obr. 13–16) se ukázala jako optimální hodnota 0,9 V. Důvodem posunu potenciálového optima je pravděpodobně rozdílná elektrochemická aktivita CNT typu M-Grade oproti typu CNT 50-20, který se choval dle očekávání.

Výsledky maximálních proudových odezev jednotlivých kombinací cel a membrán byly vyneseny do tabulky (Tab. 1).

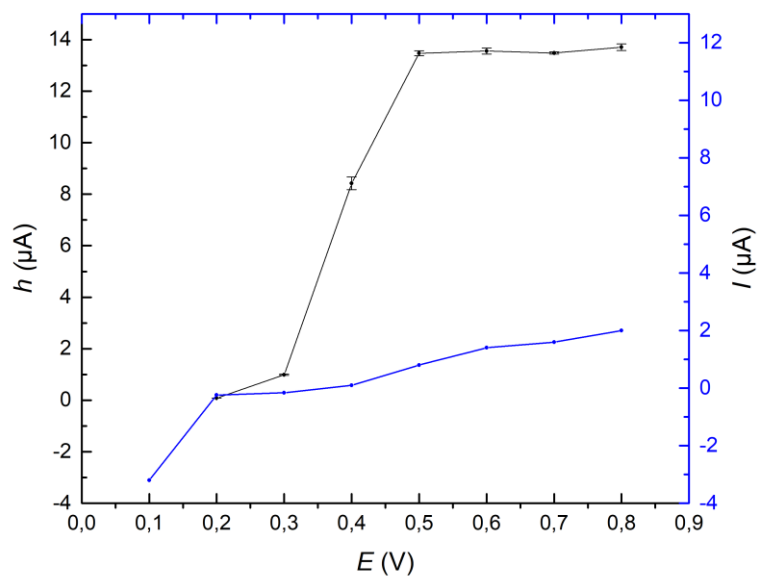


**Tab. 1: Přehled maximálních proudových odezev při potenciálovém optimu při průtoku 0,2 ml·min<sup>-1</sup>. Rozměr cel uváděn v pořadí délka cely/průměr cely.**

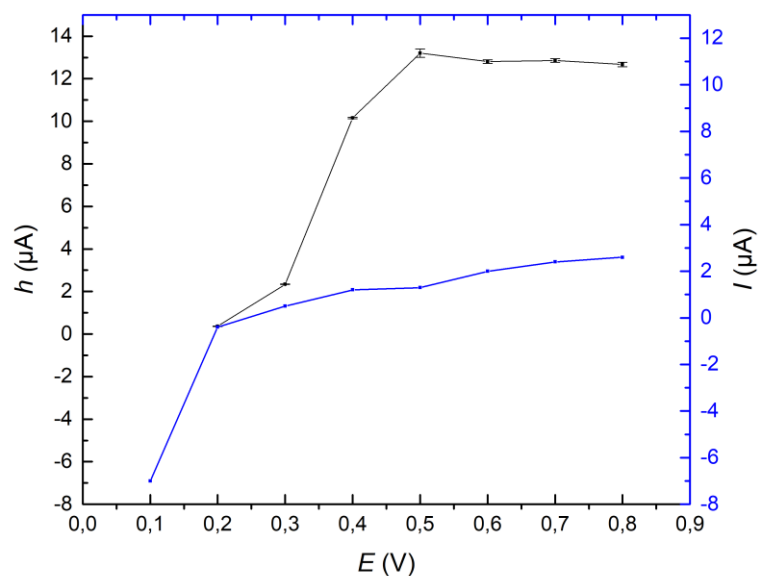
Typ cely	Typ membrány	Pozadí [ $\mu\text{A}$ ]	Proudová odezva [ $\mu\text{A}$ ]	RSD [%]
3/3	50-20 0,24 mg·cm <sup>-2</sup>	0,40	10,16	3,26
	50-20 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	1,00	13,47	0,70
	M-Grade 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	2,85	11,11	0,37
	M-Grade 0,06 mg·cm <sup>-2</sup>	1,50	11,21	1,82
1/3	50-20 0,24 mg·cm <sup>-2</sup>	1,90	13,20	1,51
	50-20 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	0,30	10,82	1,66
	M-Grade 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	2,00	14,03	0,98
	M-Grade 0,06 mg·cm <sup>-2</sup>	1,90	15,89	0,92



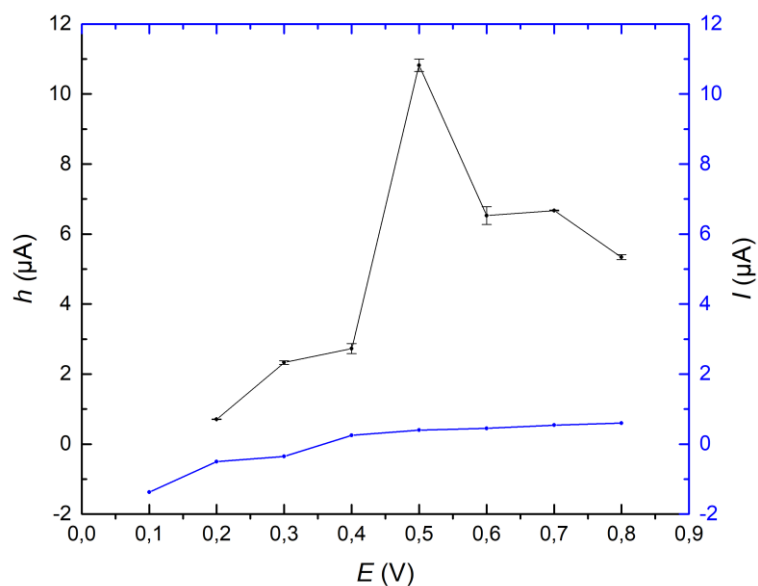
**Obr.9 : Hydrodynamický voltamogram pro membránu s CNT typu 50-20 o hustotě 0,24  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 3 mm a průměru 3 mm při průtoku 0,2  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měření roztok  $1\cdot 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v 0,1  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru, pH = 2,3.**



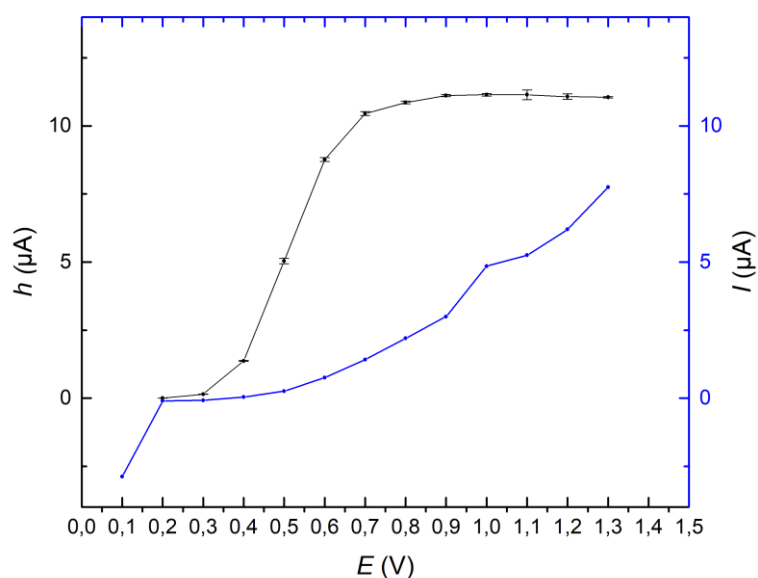
**Obr.10 : Hydrodynamický voltamogram pro membránu s CNT typu 50-20 o hustotě 0,12  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 3 mm a průměru 3 mm při průtoku 0,2  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měření roztok  $1\cdot 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v 0,1  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru, pH = 2,3.**



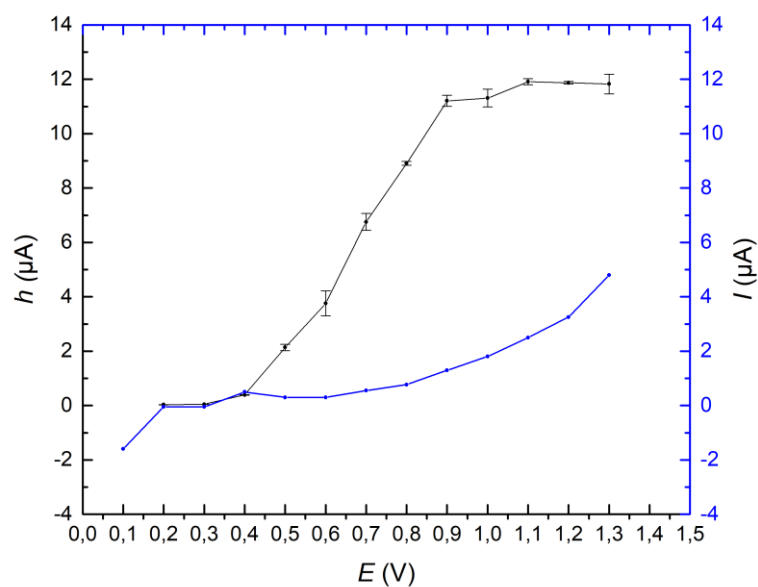
**Obr.11 :** Hydrodynamický voltamogram pro membránu s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 1 mm a průměru 3 mm při průtoku  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měření roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .



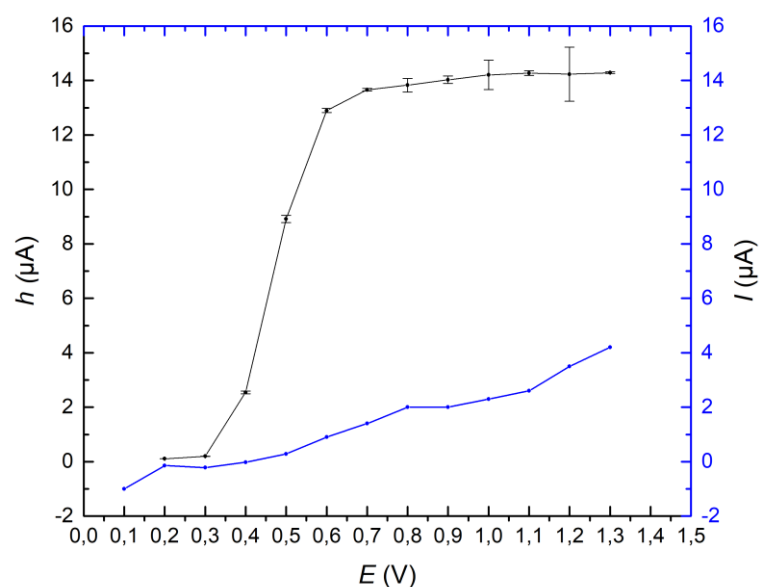
**Obr.12 :** Hydrodynamický voltamogram pro membránu s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 1 mm a průměru 3 mm při průtoku  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měření roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .



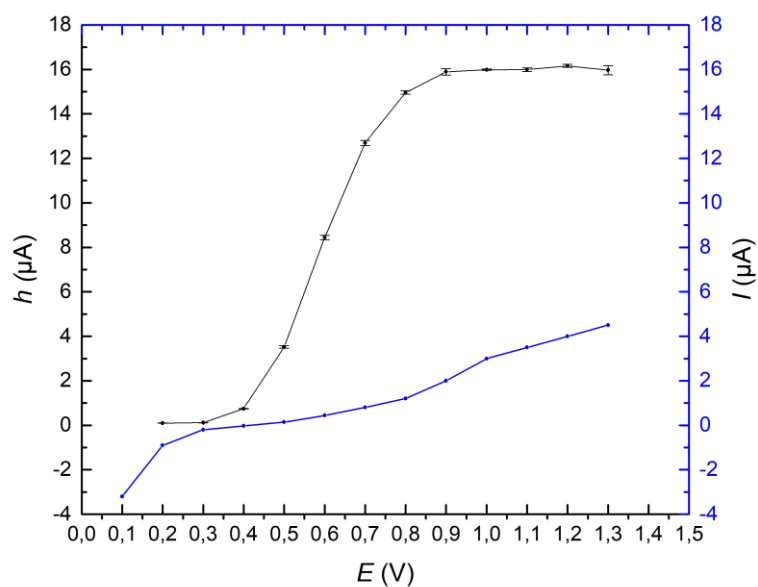
**Obr.13 : Hydrodynamický voltamogram pro membránu s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 3 mm a průměru 3 mm při průtoku  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měření v roztoku  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .**



**Obr.14 : Hydrodynamický voltamogram pro membránu s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 3 mm a průměru 3 mm při průtoku  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měření v roztoku  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .**



**Obr.15 : Hydrodynamický voltamogram pro membránu s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 1 mm a průměru 3 mm při průtoku  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měření roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .**



**Obr.16 : Hydrodynamický voltamogram pro membránu s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 1 mm a průměru 3 mm při průtoku  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měření roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .**

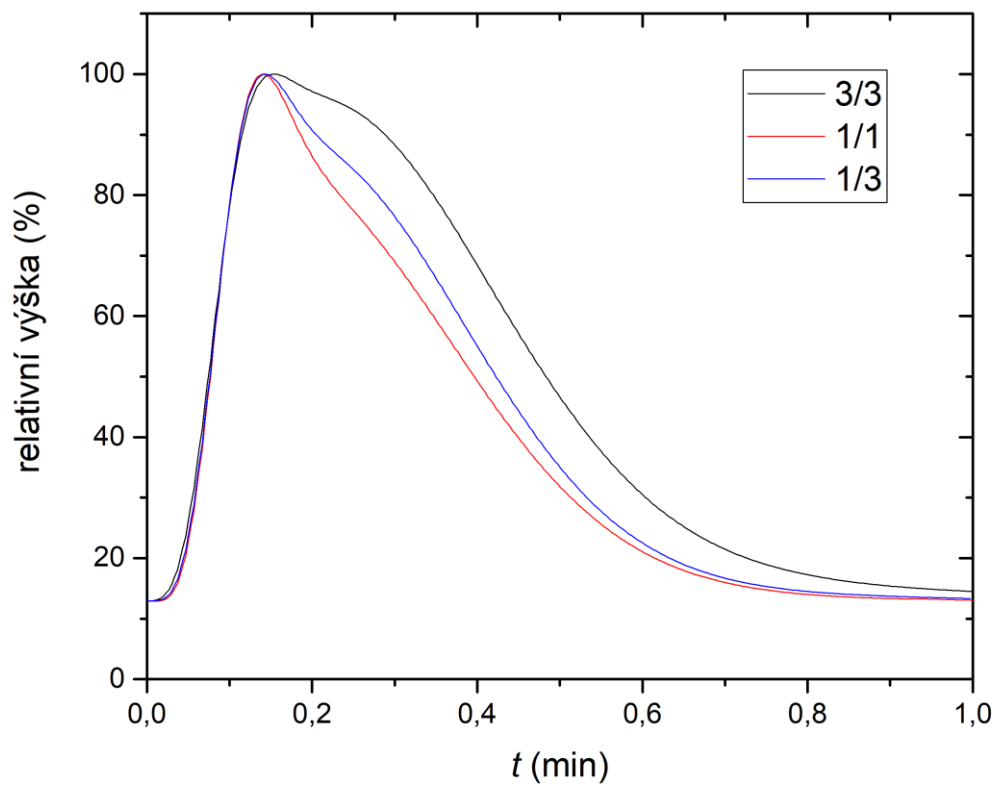
### 4.3 Rozšiřování píků

Vnitřní objem cely byl v našem případě ovlivněn konstrukčními možnostmi, jeho značné hodnoty však v některých případech vzbuzují pochybnost, zda nedochází k příliš velkému rozmývání píků. Byl proto vytvořen graf srovnávající tvar píků naměřených na stejném typu membrány (50-20 CNT, hustota  $0,24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) v různých celách, a to cela s průměrem 3 mm a délkou 3 mm, cela s průměrem 3 mm a délkou 1 mm a pro tyto účely i cela s průměrem i délkou 1 mm. Odečtené hodnoty šířky píků byly zaneseny do tabulky spolu s vypočteným vnitřním objemem cely (Tab. 5) a grafické znázornění vidíme na Obr. 27; výška píků je relativní pro účely znázornění odlišné geometrie naměřených píků.

Z výsledků je zřejmé, že k předvídanému rozšiřování píků skutečně dochází, nicméně rozšiřování není natolik významné, aby zásadním způsobem ovlivňovalo další měření.

**Tab.5: Porovnání vnitřního objemu cely a šířkou píku v polovině výšky pro příslušný typ cely. Měřeno na membráně s CNT typu 50-20 s hustotou nanosení  $0,24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  při průtoku  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Rozměr cel uváděn v pořadí délka cely/průměr cely. Vnitřní objem cely počítán i s přidaným objemem kroužků z vodivého silikonu, které vnitřní objem cely dále zvětšují.**

Typ cely	Vnitřní objem cely [ $\mu\text{l}$ ]	Šířka píku v polovině výšky [min]
3/3	35,34	0,450
1/3	21,21	0,385
1/1	2,36	0,360



**Obr. 27: Znárodnění rozšřřování pšků v celách o různých velikostech vnitřního objemu, naměřeno na různě velkých celách na membráně typu 50-20 CNT o hustotě nanosení  $0,24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  při průtoku  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Velikost cel popsána v legendě grafu, kdy první rozměr popisuje délku cely a druhý její šířku; obé v mm.**

## 4.4 Stupeň konverze

Pro zjištění, jestli elektrochemická reakce probíhá kvantitativně, a jestli tedy detektor pracuje v coulometrickém nebo amperometrickém módu, byl vypočítán stupeň konverze pro jednotlivé kombinace membrán a cel dle Faradayova zákona; byl uvažován počet vyměňovaných elektronů roven dvěma. Pro výpočet byly použity hodnoty naměřených maximálních proudových odezev jednotlivých kombinací cel a membrán ve svých potenciálových optimech odečtených z příslušných hydrodynamických voltamogramů (Obr. 9–16). Výsledky byly vyneseny do tabulky (Tab. 6).

**Tab. 6: Stupeň konverze pro jednotlivé kombinace cely a membrány při průtoku 0,2 ml·min<sup>-1</sup>. Rozměr cel uváděn v pořadí délka cely/průměr cely.**

Typ cely	Typ membrány	Stupeň konverze [%]
3/3	50-20 0,24 mg·cm <sup>-2</sup>	72,83
	50-20 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	83,96
	M-Grade 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	59,10
	M-Grade 0,06 mg·cm <sup>-2</sup>	64,30
1/3	50-20 0,24 mg·cm <sup>-2</sup>	79,35
	50-20 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	62,71
	M-Grade 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	88,29
	M-Grade 0,06 mg·cm <sup>-2</sup>	83,55

Získané hodnoty stupně konverze se pohybují přibližně mezi 60 % a 90 % a naznačují tedy chování blízké chování coulometrickému. Na druhou stranu nelze najít souvislost mezi kombinacemi typů uhlíkových nanotrubiček s různými rozměry cel. Ze získaných údajů lze usuzovat, že menší cela, tj. průměr 3 mm a délka 1 mm, se zdá být pro účely analýzy vhodnější, už jen kvůli průměrně vyššímu procentu stupně konverze, tedy úspěšné oxidace kyseliny askorbové až na finální produkt.



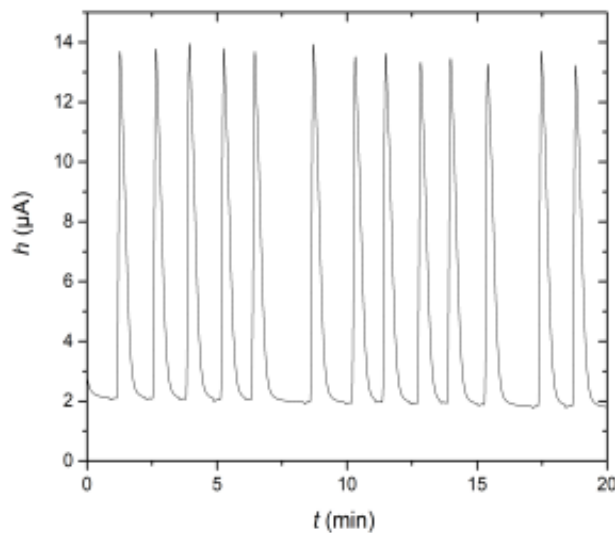
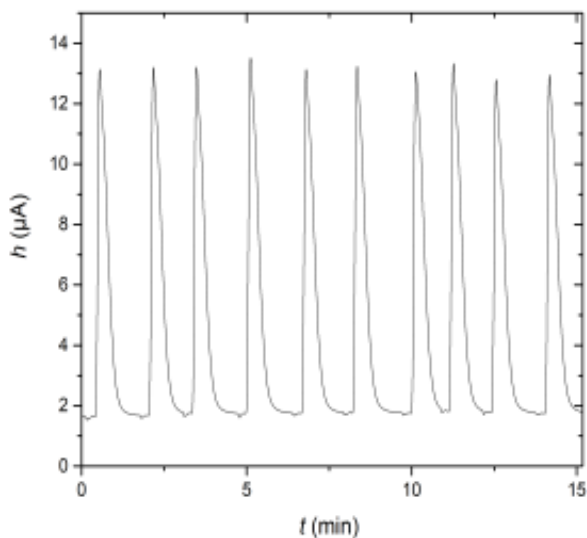
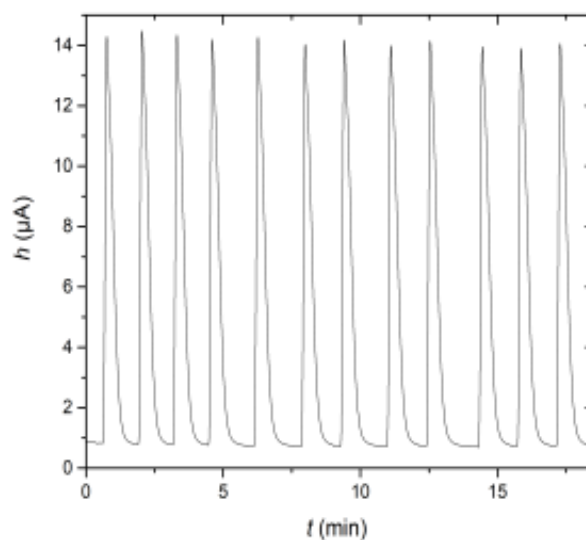
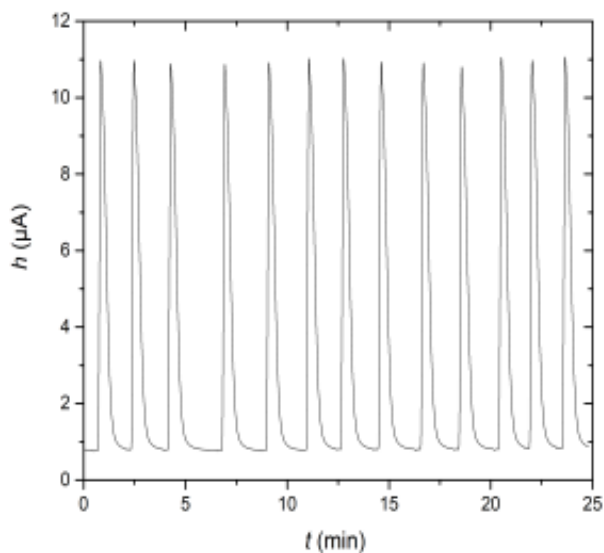
## 4.5 Opakovatelnost

Byly změřeny opakovatelnosti pro jednotlivé cely a typy membrán (Obr. 17 a 18), kdy každá opakovatelnost byla změřena při vloženém potenciálu odpovídajícím maximu proudové odezvy odečtené z příslušného hydrodynamického voltamogramu (Obr. 9–16). Výsledky měření opakovatelnosti byly znázorněny v tabulce 2.

U všech kombinací cel a CNT membrán se podařilo prokázat velmi dobrou opakovatelnost měření při konstantní hodnotě vkládaného potenciálu; relativní směrodatná odchylka výšky píku ( $n=10$ ) je ve všech případech nižší než 2%.

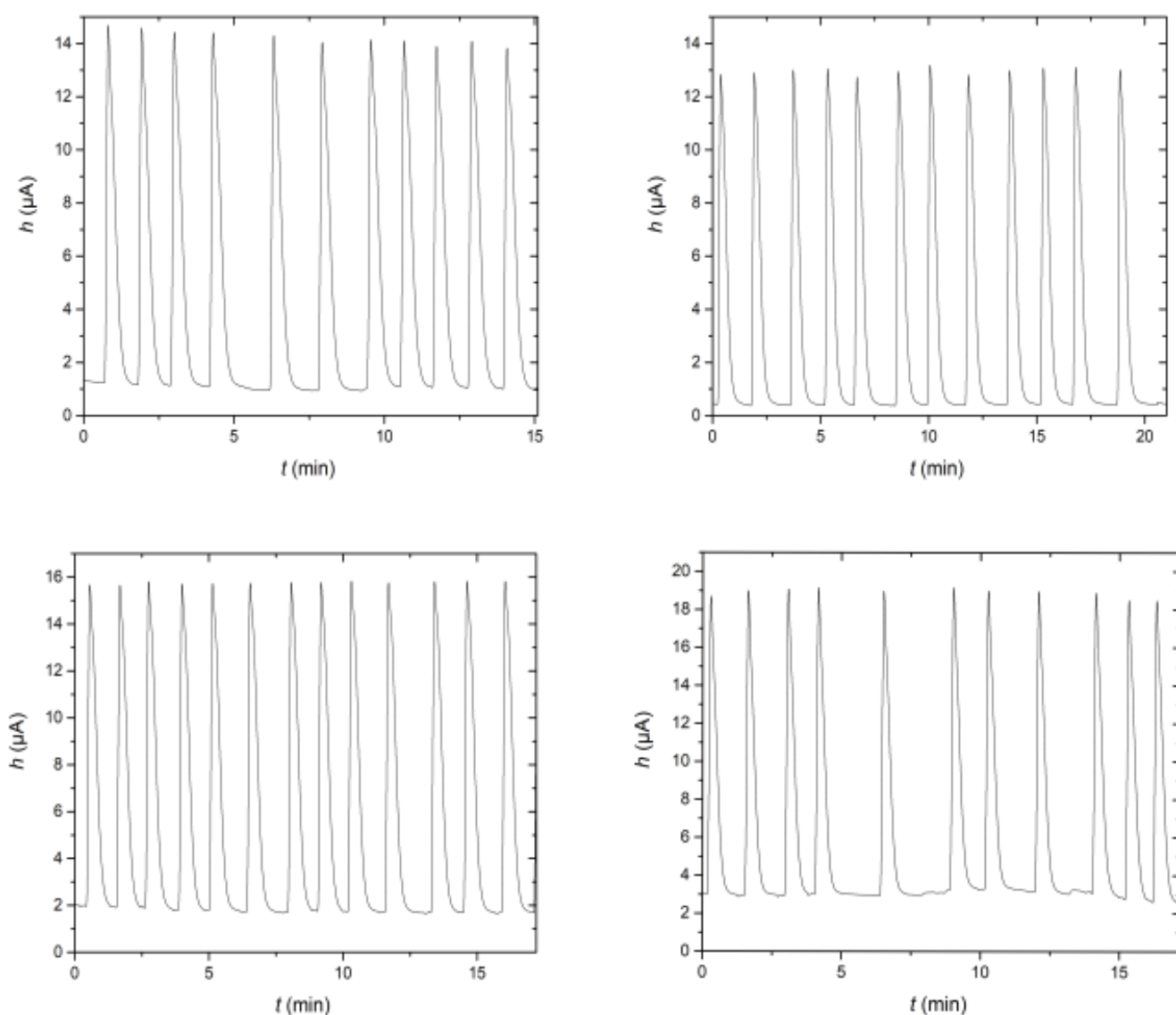
**Tab. 2: Velikost proudové odezvy pro všechny kombinace cel a membrán při průtoku  $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Rozměr cel uváděn v pořadí délka cely/průměr cely.**

Typ cely	Typ membrány	Pozadí [ $\mu\text{A}$ ]	Proudová odezva [ $\mu\text{A}$ ]	RSD [%]
3/3	50-20 $0,24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	0,60	10,14	0,68
	50-20 $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	0,80	13,43	1,07
	M-Grade $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	3,00	11,48	1,72
	M-Grade $0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	1,30	11,64	1,58
1/3	50-20 $0,24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	1,30	13,17	1,61
	50-20 $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	0,40	12,60	0,97
	M-Grade $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	2,00	14,03	0,97
	M-Grade $0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	2,00	15,89	0,92



**Obr.17 : Opakovatelnost pro celu o délce 3 mm a průměru 3 mm při průtoku  $0,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Měření roztok  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ . Grafy jsou zobrazeny v pořadí: membrána s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,24 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , membrána s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,12 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , membrána s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,12 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , membrána s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,06 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ .**

Pro typ membrány s CNT typu 50-20 byl zvolen potenciál  $E = 0,5 \text{ V}$ , a pro membrány s CNT typu M-Grade potenciál  $E = 0,9 \text{ V}$ .



**Obr.18 : Opakovatelnost pro celu o délce 1 mm a průměru 3 mm při průtoku  $0,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Měření roztok  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ . Grafy jsou zobrazeny v pořadí: membrána s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,24 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , membrána s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,12 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , membrána s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,12 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , membrána s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,06 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ .**

Pro typ membrány s CNT typu 50-20 byl zvolen potenciál  $E = 0,5 \text{ V}$ , a pro membrány s CNT typu M-Grade potenciál  $E = 0,9 \text{ V}$ .

## 4.6 Velikost proudové odezvy v závislosti na rychlosti průtoku mobilní fáze

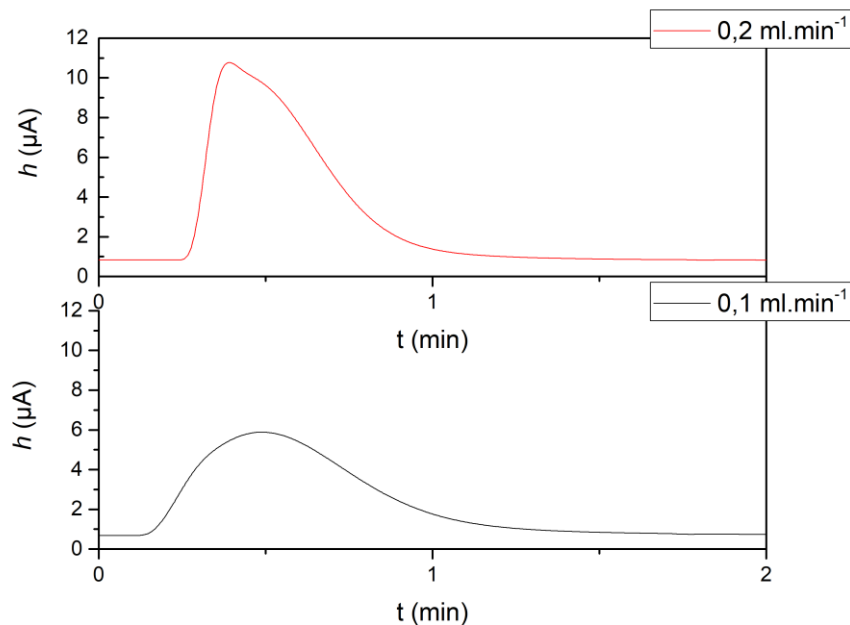
Byla změřena velikost proudové odezvy při potenciálech odpovídajících maximu proudové odezvy odečtené z příslušných hydrodynamických voltamogramů pro obě uvedené velikosti cel (průměr 3 mm a délka 3 mm nebo 1 mm) a všechny typy membrán.

Z výsledků uvedených v tabulkách (Tab. 3 a 4) a znázorněných v grafech porovnávajících velikost proudové odezvy pro různé rychlosti průtoku mobilní fáze za jinak stejných podmínek (Obr. 19–26) lze jednoznačně určit, že vyšší průtok mobilní fáze je pro tento způsob měření vhodnější, jelikož zajišťuje větší proudové odezvy a celkově menší nepřesnosti měření, kdy u nižších průtoků dosahovala relativní směrodatná odchylka i hodnotám přesahujícím 8 % oproti maximální získané relativní směrodatné odchylky u průtoku vyššího, tj. maximálně 2 %.

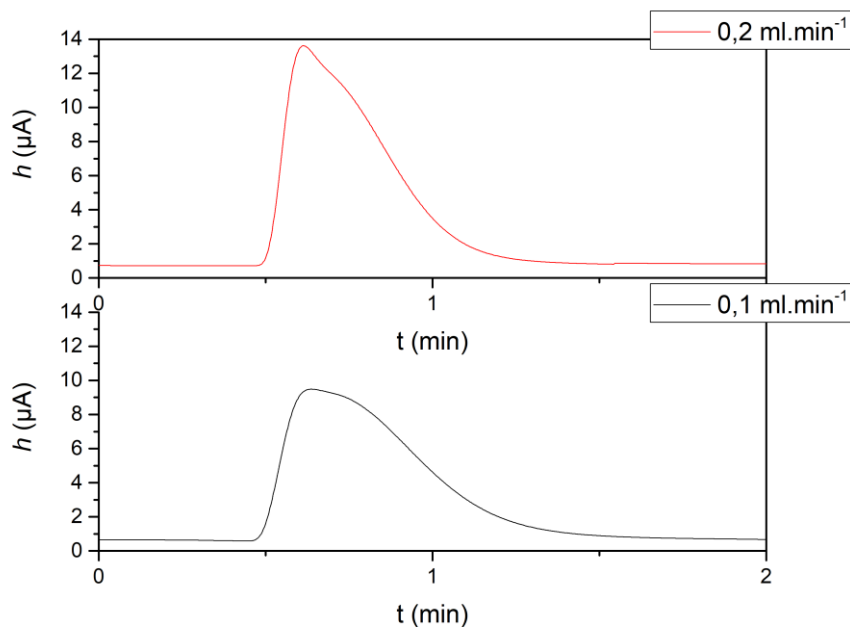
Tyto závěry platí pro obě cely a všechny kombinace membrán.

**Tab. 3: Proudové odezvy při potenciálovém optimu pro rychlost průtoku 0,1 2 ml·min<sup>-1</sup> a 0,2 ml·min<sup>-1</sup>. Měřeno v cele o průměru 3 mm a délce 3 mm.**

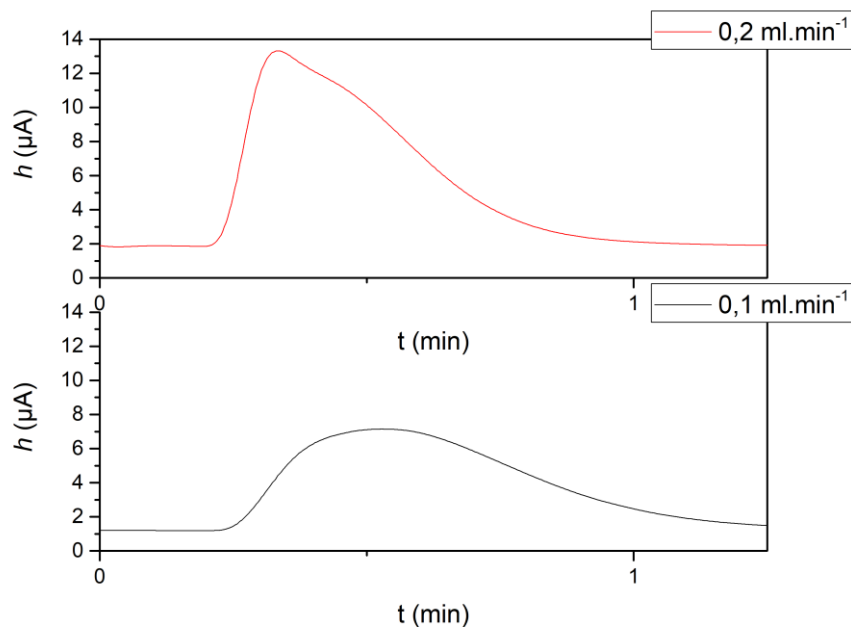
Rychlost průtoku [ml·min <sup>-1</sup> ]	Typ membrány	Pozadí [μA]	Proudová odezva [μA]	RSD [%]
0,1	50-20 0,24 mg·cm <sup>-2</sup>	0,75	5,19	0,90
	50-20 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	0,65	6,73	1,88
	M-Grade 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	1,45	5,49	4,37
	M-Grade 0,06 mg·cm <sup>-2</sup>	1,46	5,16	0,60
0,2	50-20 0,24 mg·cm <sup>-2</sup>	0,69	9,84	1,67
	50-20 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	0,66	12,71	1,14
	M-Grade 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	1,95	11,66	1,43
	M-Grade 0,06 mg·cm <sup>-2</sup>	1,47	11,10	1,51



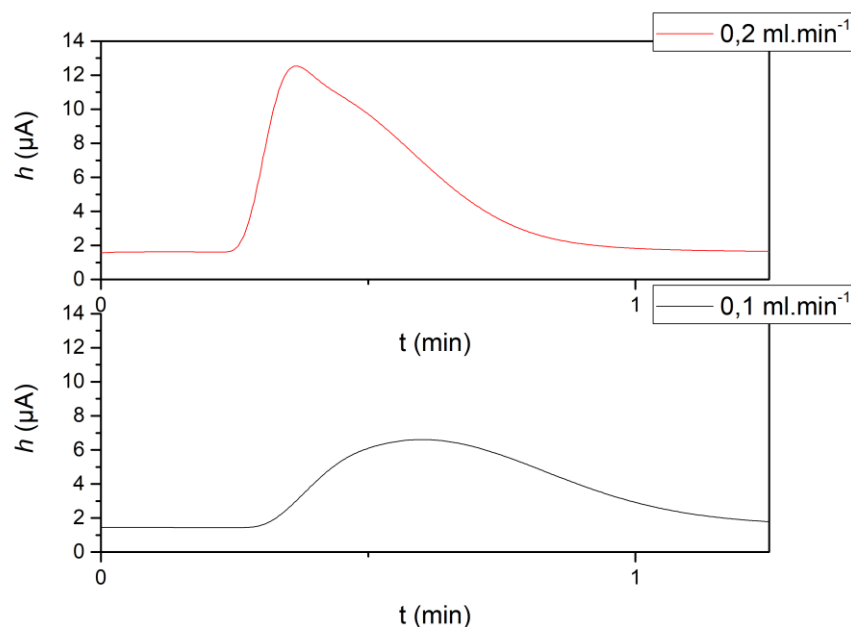
**Obr. 19:** Graf porovnávající proudovou odezvu při různých průtocích pro membránu s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 3 mm a průměru 3 mm. Měření roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .



**Obr. 20:** Graf porovnávající proudovou odezvu při různých průtocích pro membránu s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 3 mm a průměru 3 mm. Měření roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .



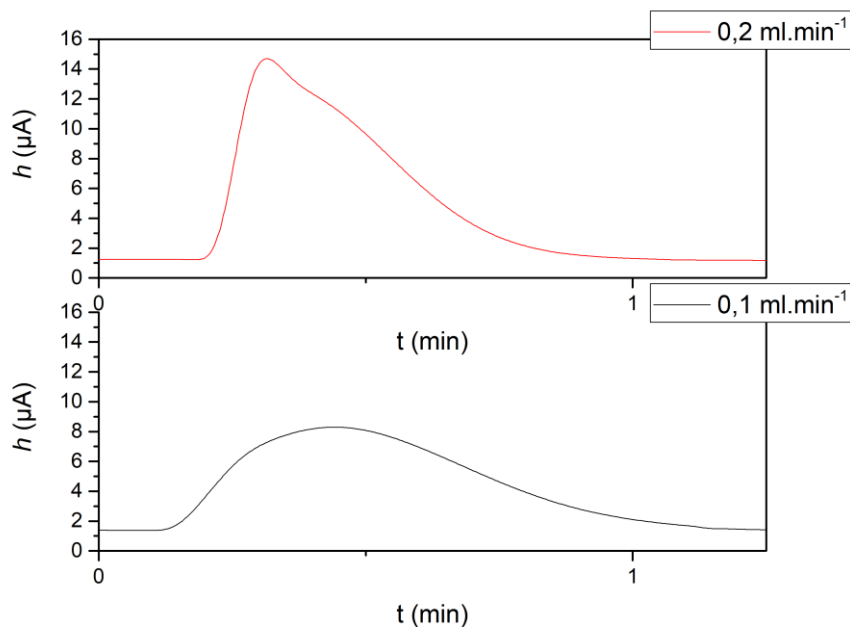
**Obr. 21:** Graf porovnávající proudovou odezvu při různých průtocích pro membránu s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 3 mm a průměru 3 mm. Měřen roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .



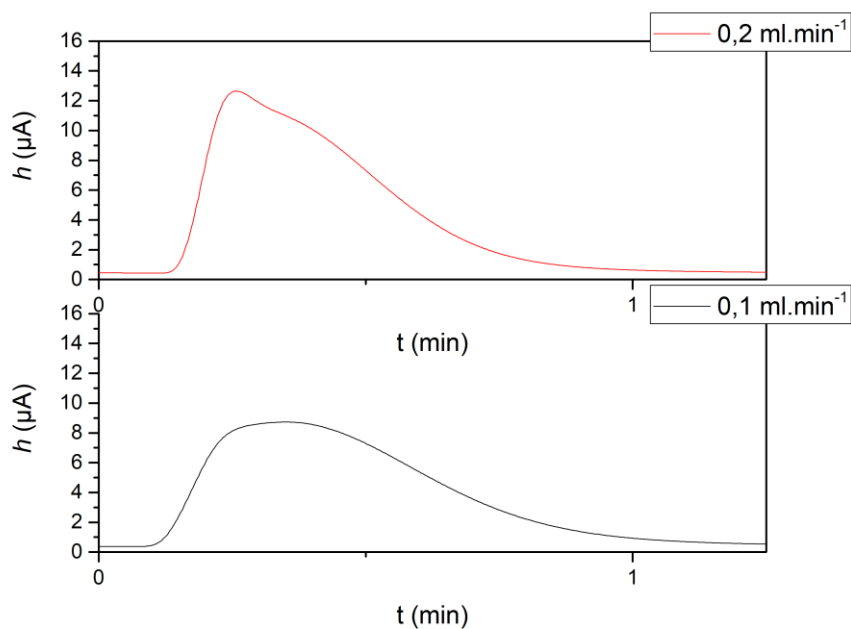
**Obr. 22:** Graf porovnávající proudovou odezvu při různých průtocích pro membránu s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 3 mm a průměru 3 mm. Měřen roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$ .

**Tab. 4: Proudové odezvy při potenciálovém optimu pro rychlost průtoku 0,1 ml·min<sup>-1</sup> a 0,2 ml·min<sup>-1</sup>. Měřeno v cele o průměru 3 mm a délce 1 mm.**

Rychlost průtoku [ml·min <sup>-1</sup> ]	Typ membrány	Pozadí [μA]	Proudová odezva [μA]	RSD [%]
0,1	50-20 0,24 mg·cm <sup>-2</sup>	1,49	6,95	0,59
	50-20 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	0,40	7,25	8,25
	M-Grade 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	1,49	6,95	0,59
	M-Grade 0,06 mg·cm <sup>-2</sup>	1,52	6,85	2,25
0,2	50-20 0,24 mg·cm <sup>-2</sup>	1,45	13,20	1,51
	50-20 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	0,40	10,82	1,65
	M-Grade 0,12 mg·cm <sup>-2</sup>	2,00	14,21	0,95
	M-Grade 0,06 mg·cm <sup>-2</sup>	3,05	15,83	1,03

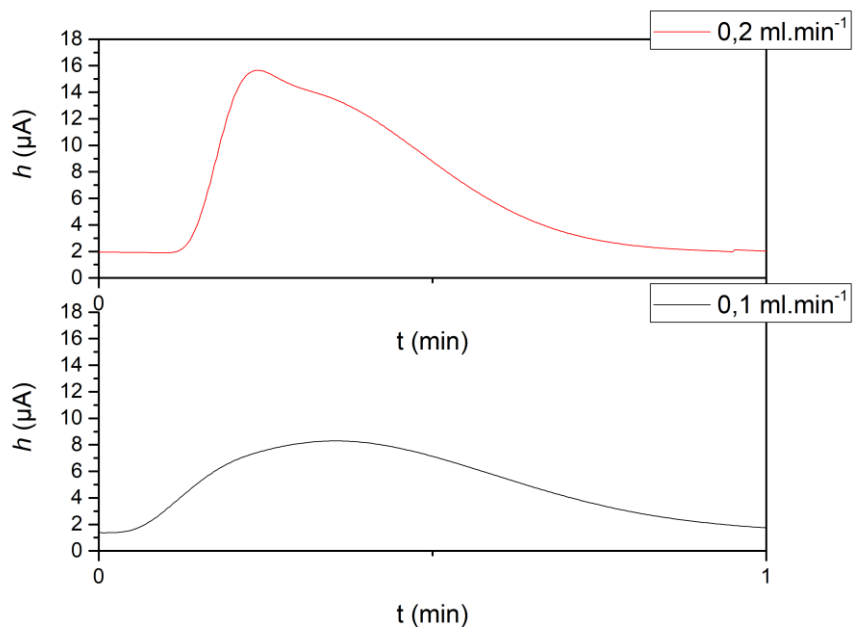


**Obr. 23:** Graf porovnávající proudovou odezvu při různých průtocích pro membránu s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 1 mm a průměru 3 mm. Měření roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$



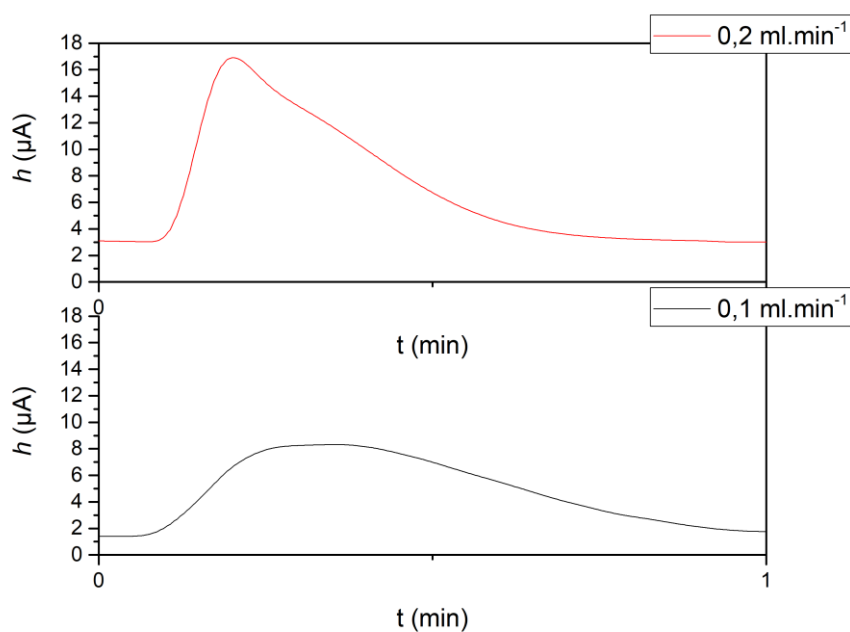
**Obr. 24:** Graf porovnávající proudovou odezvu při různých průtocích pro membránu s CNT typu 50-20 o hustotě  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 1 mm a průměru 3 mm. Měření roztok  $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$





**Obr. 25: Graf porovnávající proudovou odezvu při různých průtocích pro membránu s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 1 mm a průměru 3 mm.**

Měření roztok  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$



**Obr. 26: Graf porovnávající proudovou odezvu při různých průtocích pro membránu s CNT typu M-Grade o hustotě  $0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  v cele o délce 1 mm a průměru 3 mm.**

Měření roztok  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny askorbové v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  fosfátovém pufru,  $\text{pH} = 2,3$

---

## 5 Závěr

Byly zjišťovány optimální parametry pro dvě velikosti cel za použití PTFE membrány s navázanými uhlíkovými nanotrubičkami ve funkci pracovní elektrody. Jako standardu bylo užito roztoku kyseliny askorbové.

Bylo optimalizováno vnitřní uspořádání cely pro použití v průtokové injekční analýze a dále byly změřeny hydrodynamické voltamogramy, opakovatelnost, proudová odezva v závislosti na rychlosti průtoku mobilní fáze a vypočítán stupeň konverze pro jednotlivé typy membrán.

Optimální rychlostí průtoku se ukázala rychlost  $0,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Při této rychlosti byla vzhledem k menšímu rozmývání píků větší proudová odezva než u rychlosti  $0,1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a zároveň to byla nejvyšší možná rychlost průtoku, při které ještě nedocházelo k protržení PTFE membrány.

Z hydrodynamických voltamogramů bylo možné odečíst optimum vkládaného potenciálu pro jednotlivé typy membrán. Pro membrány s CNT typu 50-20 pro obě hustoty nanosených CNT se jako optimální ukázal potenciál  $0,5 \text{ V}$  a pro membrány s CNT typu M-Grade pro obě hustoty nanosených CNT potenciál  $0,9 \text{ V}$ .

Membrány s nižší hustotou nanosených CNT – tedy membrána s CNT typu 50-20 a hustotou nanosení  $0,12 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  a membrána s CNT typu M-Grade s hustotou nanosení  $0,06 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  – vykazovaly průměrně větší proudové odezvy oproti svým protějškům. Při porovnání typů nanotrubiček mezi sebou mají celkově větší proudové odezvy i vyšší pozadí membrány s uhlíkovými nanotrubičkami typu M-Grade oproti membránám s CNT typu 50-20.

Měření opakovatelnosti na všech kombinacích cel a CNT membrán ukázalo, že při konstantním vkládaném potenciálu je opakovatelnost měření nástřiků analytu velmi dobrá; relativní směrodatná odchylka výšky píku ( $n=10$ ) je ve všech případech nižší než 2% .

Při zjišťování vlivu velikosti vnitřního objemu cely na výslednou proudovou odezvu byla potvrzena domněnka, že s rostoucím vnitřním objemem cely dochází k většímu rozmývání píků. Pro tyto účely byla změřena proudová odezva i na jinak nepoužité cele s průměrem i délkou  $1 \text{ mm}$ .

Počítání stupně konverze ukázalo, že kombinací cely a typu membrány s největším stupněm konverze je cela o průměru  $3 \text{ mm}$  a délce  $1 \text{ mm}$  ve spojení s membránou s CNT typu

---

M-Grade, kdy stupeň konverze přesahuje 80 %. Celkově se i jako vhodnější jeví užívat celu s menším vnitřním objemem, jelikož průměrná hodnota stupně konverze je vyšší než je tomu u druhého typu cely.

---

## 6 Seznam zdrojů

1. Tiwari, S.K., Sahoo, S., Wang, N., Huczko, A., *Graphene research and their outputs: Status and prospect*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2020. **5**(1): p. 10-29.
2. Tiwari, S.K., Kuma V., Huczko, A., Oraon, R., Adhikari, A. De Nayak, G. C., *Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2016. **41**(4): p. 257-317.
3. Stephanie Reich, C.T., Janina Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties* Wiley, 2004.
4. Gooding, J.J., *Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(15): p. 3049-3060.
5. Li, L., Li, B., Hood, M. A., Li, C.Y., *Carbon nanotube induced polymer crystallization: The formation of nanohybrid shish-kebab*s. Polymer, 2009. **50**(4): p. 953-965.
6. Terrones, H., Lv, R., Terrones, M., Dresselhaus, M. S., *The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons*. Reports on Progress in Physics, 2012. **75**(6): p. 062501.
7. Ouyang, F., Huang, B., Li, Z., Xiao, J., Wang, H., Xu, H., *Chemical Functionalization of Graphene Nanoribbons by Carboxyl Groups on Stone-Wales Defects*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(31): p. 12003-12007.
8. Farmani, H. and A. Farmani, *Graphene sensing nanostructure for exact graphene layers identification at terahertz frequency*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2020: p. 114375.
9. Sayyar, Z. and Z. Jamshidi, *The Role of Novel Composite of 2D Materials and Their Characterization, Properties, and Potential Applications in Different Fields*. 2020, IntechOpen.

- 
10. Iqbal, A.K.M.A., Sakib, N., Iqbal, A. K. M. P., Nuruzzaman, D. M., *Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications*. Materialia, 2020. **12**: p. 100815.
  11. Sáez De Ibarra, Y., Gaitero, J. J., Erkizia, E., Campillo, I., *Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions*. physica status solidi (a), 2006. **203**(6): p. 1076-1081.
  12. Samareh, J.A. and E.J. Siochi, *Systems analysis of carbon nanotubes: opportunities and challenges for space applications*. Nanotechnology, 2017. **28**(37): p. 372001.
  13. Vlassioug, I.V., *A scalable graphene-based membrane*. Nature Nanotechnology, 2017. **12**(11): p. 1022-1023.
  14. Kubínek R., S.V., *Úvod do problematiky nanotechnologií*. Dostupné online z: <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/nanotechnologie.pdf>, Cit. 11.8.2020.
  15. Ionescu, M.I. and A. Laforgue, *Synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes directly on metallic foams as cathode material with high mass load for lithium-air batteries*. Thin Solid Films, 2020. **709**: p. 138211.
  16. Pekárek, J., *Katodové nanostruktury v MEMS aplikacích*. Diplomová práce, 2008. Vysoké učení technické v Brně (Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií).
  17. Britto, P.J., K.S.V. Santhanam, and P.M. Ajayan, *Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine*. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 1996. **41**(1): p. 121-125.
  18. McCreery, R.L., *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*. Chemical Reviews, 2008. **108**(7): p. 2646-2687.
  19. Heller, I., Kong, J., Heering, H. A., Williams, K. A., Lemay, S. G., Dekker, C., *Individual Single-Walled Carbon Nanotubes as Nanoelectrodes for Electrochemistry*. Nano Letters, 2005. **5**(1): p. 137-142.
  20. Goldsmith, B.R., Coroneus, J. G., Kane, A. A., Weiss, G. A., Collins, P. G., *Monitoring Single-Molecule Reactivity on a Carbon Nanotube*. Nano Letters, 2008. **8**(1): p. 189-194.
  21. Schroeder, V., Savagatrup, S., He, M., Lin, S., Swager, T. M., *Carbon Nanotube Chemical Sensors*. Chemical Reviews, 2019. **119**(1): p. 599-663.

- 
22. Ahammad, A.J.S., J.-J. Lee, and M.A. Rahman, *Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes*. *Sensors*, 2009. **9**(4): p. 2289-2319.
  23. Hrapovic, S., Majid, E., Liu, Y., Male, K., Luong, J. H. T., *Metallic Nanoparticle–Carbon Nanotube Composites for Electrochemical Determination of Explosive Nitroaromatic Compounds*. *Analytical Chemistry*, 2006. **78**(15): p. 5504-5512.
  24. Liu, G. and Y. Lin, *Biosensor Based on Self-Assembling Acetylcholinesterase on Carbon Nanotubes for Flow Injection/Amperometric Detection of Organophosphate Pesticides and Nerve Agents*. 2006. **78**(3): p. 835-843.
  25. Profumo, A., Fagnoni, M., Merli, D., Quartarone, E., Protti, S., Dondi, D., Albini, A., *Multiwalled Carbon Nanotube Chemically Modified Gold Electrode for Inorganic As Speciation and Bi(III) Determination*. *Analytical Chemistry*, 2006. **78**(12): p. 4194-4199.
  26. Buffa, A. and D. Mandler, *Arsenic(III) detection in water by flow-through carbon nanotube membrane decorated by gold nanoparticles*. *Electrochimica Acta*, 2019. **318**: p. 496-503.
  27. Arya, S.P., M. Mahajan, and P. Jain, *Non-spectrophotometric methods for the determination of Vitamin C*. *Analytica Chimica Acta*, 2000. **417**(1): p. 1-14.
  28. Carol S. Johnston, F.M.S., and Robert B. Rucker, *Handbook of vitamins*. Book, 2014. **5th edition**: p. 515-538.
  29. Aguilar, K., Garvin, A., Ibarz, A., Augusto, P. E. D., *Ascorbic acid stability in fruit juices during thermosonication*. *Ultrason Sonochem*, 2017. **37**: p. 375-381.
  30. Martinsen, B.K., K. Aaby, and G. Skrede, *Effect of temperature on stability of anthocyanins, ascorbic acid and color in strawberry and raspberry jams*. *Food Chemistry*, 2020. **316**: p. 126297.
  31. Sánchez-Mata, M.C., Cámara-Hurtado, M., Díez-Marqués, C., Torija-Isasa, M. E., *Comparison of high-performance liquid chromatography and spectrofluorimetry for vitamin C analysis of green beans (*Phaseolus vulgaris L.*)*. *European Food Research and Technology*, 2000. **210**(3): p. 220-225.

- 
32. Aguilar, K., Garvín, A., Lara-Sagahón, A.V., Ibarz, A., *Ascorbic acid degradation in aqueous solution during UV-Vis irradiation*. Food Chemistry, 2019. **297**: p. 124864.
  33. Nováková, L., Solichová, D., Pavlovičová, S., Solich, P., *Hydrophilic interaction liquid chromatography method for the determination of ascorbic acid*. Journal of Separation Science, 2008. **31**(9): p. 1634-1644.
  34. Pavlovičová, S., *Využití metody HILIC pro hodnocení stability kyseliny askorbové*. Rigorózní práce, 2008. Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové(Katedra analytické chemie).
  35. Hernández, Y., M.G. Lobo, and M. González, *Determination of vitamin C in tropical fruits: A comparative evaluation of methods*. Food Chemistry, 2006. **96**(4): p. 654-664.
  36. Arya, S.P., M. Mahajan, and P. Jain, *Photometric Methods for the Determination of Vitamin C*. Analytical Sciences, 1998. **14**(5): p. 889-895.
  37. Pisoschi, A.M., Pop, A., Serban, A. I., Fafaneata, C., *Electrochemical methods for ascorbic acid determination*. Electrochimica Acta, 2014. **121**: p. 443-460.
  38. Nováková, L., Solich P., Solichová, D., *HPLC methods for simultaneous determination of ascorbic and dehydroascorbic acids*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008. **27**(10): p. 942-958.
  39. Robitaille, L. and L.J. Hoffer, *A simple method for plasma total vitamin C analysis suitable for routine clinical laboratory use*. Nutrition Journal, 2015. **15**(1).
  40. Buffa, A., Y. Erel, and D. Mandler, *Carbon Nanotube Based Flow-Through Electrochemical Cell for Electroanalysis*. Anal Chem, 2016. **88**(22): p. 11007-11015.
  41. Buffa, A. and D. Mandler, *Adsorption and detection of organic pollutants by fixed bed carbon nanotube electrochemical membrane*. Chemical Engineering Journal, 2019. **359**: p. 130-137.
  42. Ly, S.Y., Chae, J. I., Jung, Y. S., Jung, W. W., Lee, H. J., Lee, S. H. ., *Electrochemical detection of ascorbic acid (vitamin C) using a glassy carbon electrode*. Nahrung, 2004. **48**(3): p. 201-4.