

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



**Veronika Brunovská**

**ŠTÚDIUM ELEKTROCHEMICKÉHO CHOVANIA  
CHINÍNU A CINCHONIDÍNU NA BÓROM  
DOPOVANEJ DIAMANTOVEJ ELEKTRÓDE**

Study of chemical behavior of quinine and cinchonidine on boron  
doped diamond electrode

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karolina Pecková, Ph.D.

Praha 2013

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze v letech 2012 – 2013, pod vedením školitele RNDr. Karoliny Peckové, Ph.D., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity .

V Praze dne 7. května 2013

Úvodom by som chcela poďakovať svojmu školiteľovi RNDr. Karoline Peckovej, Ph.D. za odborné vedenie, všestrannú pomoc a cenné pripomienky k predkladanej práci.

Ďalej by som rada poďakovala svojej rodine a priateľom za podporu, ktorú mi po celú dobu môjho štúdia poskytovali.

**Predmetové heslá :** analytická chémia  
elektrochémia  
chinolínové alkaloidy

**Kľúčové slová :** bórom dopovaná diamantová filmová elektróda  
cinchonidín  
cyklická voltampérometria  
diferenčná pulzná voltampérometria  
chinín

## Abstrakt

V tejto práci bolo po prvýkrát študované elektrochemické správanie chinolínových alkaloidov pomocou cyklickej voltampérometrie a diferenčnej pulznej voltampérometrie s využitím bórom dopovaného diamantu (BDD) ako elektródového materiálu. Pomocou cyklickej voltampérometrie bolo zistené, že BDD filmová elektróda neposkytuje výrazné anodické signály, ktoré by zodpovedali jednoduchému elektródovému deju, avšak bol zaznamenaný nárast prúdu s nevýraznými maximami oproti základnému elektrolytu v prostredí Britton – Robinsonovho (BR) pufru s pH 2,0 – 12,0. Taktiež v katodickej oblasti boli zaznamenané len nevýrazné signály v oblasti rozkladu základného elektrolytu zodpovedajúce pravdepodobne redukcii chinolínového skeletu. Pomocou diferenčnej pulznej voltampérometrie bolo zistené, že počet týchto prúdových maxím u chinínu a cinchonidínu je v rôznych prostrediach rozdielny. Chinín poskytol najvýraznejšie signály v prostredí BR pufru pH 5,0 a 6,0, cinchonidín v pH 7,0, 9,0 a 12,0. Ďalej bola pozorovaná lineárna závislosť výšky píku prúdu na koncentrácii pre chinín v rozmedzí  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  v prostredí BR pufru pH 5, s limitom stanoviteľnosti v anodickej oblasti  $4,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . V katodickej oblasti bol určený limit stanoviteľnosti pre chinín  $1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Pre cinchonidín sa nepodarilo dosiahnuť opakovateľných kalibračných závislostí.

## Abstract

In this thesis, it was for the first time studied the electrochemical behaviour of cinchona alkaloids quinine and cinchonidine by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry using boron doped diamond (BDD) thin film as an electrode material. Cyclic voltammograms did not exhibit any significant anodic signals corresponding to a simple electrode reaction. However, current increase with indistinctive maxima compared to the basic electrolyte was recorded in Britton – Robinson buffers with pH 2,0 – 12,0 medium. Accordingly, insignificant signals observable in the cathodic area at far negative potential close to the potential of decomposition of the supporting electrolyte, presumably to the reduction of quinoline skeleton. It was found by means of differential pulse voltammetry that the number of those observable current maxima varies for quinine and cinchonidine in different supporting electrolytes. Quinine provided the best developed anodic peaks in the medium of BR buffer pH 5,0 and 6,0 and cinchonidine in pH 7,0, 9,0 and 12,0. The calibration dependence of anodic peak of quinine in BR buffer pH 5,0 is linear in the concentration range  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  with limit of quantitation  $4,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . In the cathodic area the limit of quantitation is  $4,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . The attempts to develop an analogical method for quantitation of cinchonidine have failed due to its decreased peak current repeatabilities.

# Obsah

1 Teoretická časť .....	9
1.1 Cieľ práce .....	9
1.2 Chinín a cinchonidín (Alkaloidy chinolínového kruhu).....	9
1.2.1 Výskyt, využitie a toxicita chinínu a cinchonidínu a ďalších chinolínových alkaloidov .....	11
1.3 Metódy stanovenia chinínu a jeho derivátov .....	12
1.4 Elektrochémia chinolínových alkaloidov .....	12
1.5 Bórom dopovaný diamant ako elektródový materiál .....	14
2 Experimentálna časť .....	16
2.1 Reagencie.....	16
2.2 Aparatúra .....	17
2.2.1 Bórom dopovaná filmová diamantová elektróda .....	17
2.2.2 Prístrojové vybavenie .....	18
2.3 Pracovné postupy.....	18
2.4 Stálosť zásobných roztokov.....	20
3 Výsledky.....	22
3.1 Elektrochemická charakterizácia BDD filmovej elektródy.....	22
3.2 Cyklická voltampérometria chinínu a cinchonidínu.....	25
3.2.1 Vplyv pH na cyklické voltampérogramy .....	25
3.2.2 Závislosť na rýchlosti polarizácie.....	30
3.3 Diferenčná pulzná voltampérometria chinínu a cinchonidínu.....	33
3.3.1 Vplyv pH .....	33
3.3.2 Koncentračná závislosť .....	38
4 Záver .....	46
5 Literatúra .....	47

## Zoznam použitých skratiek a symbolov

$\lambda$	vlnová dĺžka
$\lambda_{\max}$	vlnová dĺžka absorpčného maxima
A	absorbancia
BDD	bórom dopovaný diamant
BR pufor	Britton – Robinsonov pufor
$c$	koncentrácia
CAS	Chemical Abstract Services
CV	cyklická voltampérometria
CVD	chemická depozícia par
DPV	diferenčná pulzná voltampérometria
DP voltampérogram	diferenčný pulzný voltampérogram
$E$	potenciál
$E_p$	potenciál píku
$I$	prúd
$I_{\text{ox}}$	prúd oxidačného píku
$I_p$	prúd píku
$I_{\text{red}}$	prúd redukčného píku
$I_k$	laserom indukovaná fluorescencia
$Mr$	molekulová hmotnosť
p.a.	pre analýzu
$\text{pK}_a$	záporný dekadický logaritmus disociačnej konštanty
$R^2$	koeficient determinácie
RSD	relatívna smerodajná odchýlka
s	smerodajná odchýlka
SWV	voltampérometria so štvorcovými vlnami (square wave voltammetry)
UV	ultrafialová oblasť spektra
VIS	viditeľná oblasť spektra
ZE	základný elektrolyt



# 1 Teoretická časť

## 1.1 Cieľ práce

Táto práca sa zaoberá štúdiom elektrochemických vlastností chinínu a cinchonidínu, látok, ktorých základ tvorí chinolínový skelet, s využitím bórom dopovanej diamantovej (BDD) filmovej elektródy.

Bórom dopovaný diamant je pomerne novým elektródovým materiálom, ktorý poskytuje možnosť prevádzania chemických reakcií aj pri takých potenciáloch, ktoré sú nedosiahnuteľné pomocou iných elektródových materiálov. BDD filmová elektróda sa v elektroanalýze využíva predovšetkým na stanovenie liečiv, enviromentálnych polutantov, pesticídov a iných biologicky aktívnych dusíkatých a sírnych látok [1].

Chinolínové alkaloidy patria medzi látky ťažko oxidovateľné na iných typoch uhlíkových elektród. Cieľom práce bolo teda štúdium možností elektrochemickej redukcie a oxidácie chinínu a cinchonidínu vo vodnom prostredí na bórom dopovanej diamantovej elektróde a to pomocou cyklickej voltampérometrie a diferenčnej pulznej voltampérometrie. Zároveň je cieľom nájsť optimálnych podmienok pre ich stanovenie.

## 1.2 Chinín a cinchonidín (Alkaloidy chinolínového kruhu)

Chinín a cinchonidín sú látky, ktoré spolu s chinidínom a cinchonínom patria medzi hlavné alkaloidy chinolínového kruhu [2]. Chinolínové alkaloidy pozostávajú z chinolínovej časti naviazanej cez sekundárny alkohol k chinuklidovému kruhu, ktorý obsahuje vinylovú skupinu [3]. Chinín a cinchonidín sú veľmi podobné alkaloidy. Jediný štruktúrny rozdiel je, že cinchonidín neobsahuje metoxy skupinu v polohe 6 a z toho vyplýva, že chinín možno považovať za metoxy cinchonidín (viď. Obr. 1.1) [4, 5].

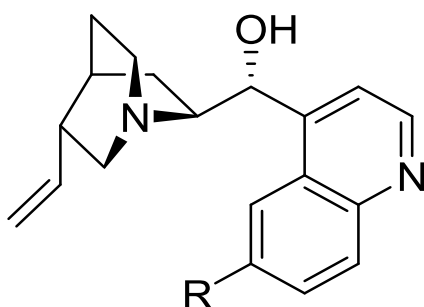
Na základe sterickej konfigurácie sekundárneho alkoholu v molekulách sú chinín a cinchonidín (–) – izoméry stáčajúce rovinu polarizácie doľava [3, 6].

V molekule alkaloidov chinolínového kruhu sa vyskytujú štyri chirálne centrá, v prípade chinínu a cinchonidínu tieto centrá predstavujú atómy uhlíka na tretej, štvrtej, ôsmej a deviatej pozícií [7].

Chinín a cinchonidín sú biele kryštalické látky bez zápachu vyznačujúce sa horkou chuťou, takmer nerozpustnosťou vo vode, ale naopak dobrou rozpustnosťou v organických rozpúšťadlách ako napríklad metanol a chloroform [2, 8]. Rozpustnosť chinínu vo vode je  $1,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , vo vriacej vode je to  $4,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [9].

Základné fyzikálno–chemické vlastnosti chinínu sú uvedené v tabuľke 1.1.

Základné fyzikálno–chemické vlastnosti cinchonidínu sú uvedené v tabuľke 1.2.



Quinine (R = OMe), **QN**  
 Cinchonidine (R = H), **CD**

**Obr. 1.1:** Štruktúrny vzorec chinínu a cinchonidínu.

**Tab. 1.1:** Fyzikálno–chemické vlastnosti chinínu [10, 11].

CHINÍN	
CAS názov	quinine
CAS číslo	130–95–0
Sumárny vzorec	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$
$M_r$	324,42
Bod topenia	173–175 °C
$\text{pK}_{a1}$ ; $\text{pK}_{a2}$	4,13; 8,83

**Tab. 1.2:** Fyzikálno-chemické vlastnosti cinchonidínu [10].

CINCHONIDÍN	
CAS názov	cinchonidine
CAS číslo	487–71–2
Sumárny vzorec	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O
<i>M<sub>r</sub></i>	294,40
Bod topenia	200–203 °C

### 1.2.1 Výskyt, využitie a toxicita chinínu a cinchonidínu a ďalších chinolínových alkaloidov

Chinolínové alkaloidy je možné izolovať z kôry rôznych odrôd chinínovníka, stromu, ktorý rastie v tropických krajinách [3, 7]. Všetky hlavné alkaloidy chinolínového kruhu vykazujú značný účinok pri liečení malárie [12].

Vďaka svojim antipyretickým, analgetickým, antibakteriálnym, relaxačným a protizápalovým vlastnostiam má chinín široké využitie vo farmaceutickom priemysle a lekárstve, kde sa dnes okrem iného využíva na liečbu syndrómu získaného zlyhania imunity, neurodermatitídy a iných vírusových ochorení [2, 13].

Cinchonidín má slabšie antimalarické účinky ako chinín, využíva sa predovšetkým pri liečbe reumatizmu, neuralgii a ischiasu. Osvedčil sa aj ako antispazmodiatikum pri liečení čierneho kašľa [8].

Chinín našiel uplatnenie v kozmetickom priemysle najmä pri výrobe šampónov a pleťových vôd. V potravinárskom priemysle sa používa predovšetkým ako horká príchuť v nealkoholických nápojoch na báze toniku, kde jeho koncentrácia býva v rozmedzí 40–85 mg·l<sup>-1</sup> [2, 13].

Napriek rozsiahlemu využitiu však bolo zistené, že chinín je potenciálne toxický. Jeho nadmerné užitie spôsobuje nepriaznivé účinky, hlavne kardiotoxické a neurotoxické, ktoré môžu byť až letálne. V zriedkavých prípadoch môže u človeka spôsobiť žihľavku, kontaktnú dermatitídu a iné hypersenzitívne reakcie. Predávkovanie

chinínom môže vyústiť až do ochorenia nazývaného cinchonizmus, ktoré spôsobuje bolesti hlavy, zrakové a sluchové poruchy, paralýzu a kolaps [8, 11].

### 1.3 Metódy stanovenia chinínu a jeho derivátov

Pre detekciu chinínu a jeho derivátov bolo popísaných množstvo metód ako napríklad vysokoúčinná kvapalinová chromatografia, UV/VIS spektrometria, chemiluminescencia, atómová absorpčná spektrometria a fluorimetria [13, 14, 15].

Chinolínové alkaloidy sa spravidla vyskytujú v zmesiach v biologických tekutinách, liekoch a nealkoholických nápojoch, preto pre ich detekciu nachádzajú uplatnenie separačné metódy ako napríklad vysokoúčinná kvapalinová chromatografia s UV spektrofotometrickou či fluorimetrickou detekciou, plynová chromatografia s hmotnostnou detekciou a elektroforetické metódy (kapilárna elektroforéza, izotachoelektroforéza, micelárna elektrokinetická kapilárna chromatografia), ktoré umožňujú chirálnu i achirálnu separáciu zmesí alkaloidov, zvyčajne s detekciou UV spektrofotometrickou alebo laserom indukovanou fluorescenciou [16].

### 1.4 Elektrochémia chinolínových alkaloidov

Spočiatku sa elektrochemické metódy používali k charakteristike elektrochemických a fyzikálno–chemických vlastností chinolínových alkaloidov, neskôr boli vyvinuté i elektrochemické metódy používané na stanovenia chinínu a jeho derivátov. Chinolínový skelet je redukovateľný, vďaka čomu je možné chinín a jeho deriváty stanoviť pomocou voltampérometrických metód za použitia adekvátnej elektródy [2]. Taktiež sú známe prípady elektrochemickej oxidácie chinínu na elektróde zo skleneného uhlíku [13, 11].

Medzi použitými elektrochemickými metódami je možné nájsť polarografiu, voltampérometriu na sklenenej uhlíkovej elektróde modifikovanej pomocou gélu obsahujúceho uhlíkové nanotubuly a iónovú tekutinu 1-Butyl-3-methylimidazolium hexaflorofosfátu [13], visiacej kvapkovej ortuťovej elektróde [2],

elektropolymerizáciou 4-amino-3-hydroxynaftalén sulfónovou kyselinou modifikovanej sklenenej uhlíkovej elektróde [11], polypropyrol-pentacyanonitrosylferat/platinovej elektróde [17], potenciometriu s polymérnou membránovou iónovo selektívnou elektródou, prietokovú injekčnú analýzu s elektrochemickou detekciou [13] a ampérometriu [17].

Zhan *et al.* skúmal pomocou square wave voltampérometrie (SWV) elektrokatalytickú oxidáciu sulfátu chinínu na sklenenej uhlíkovej elektróde modifikovanej pomocou gélu obsahujúceho uhlíkové nanotubuly a iónovú tekutinu 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfátu v roztoku fosfátového pufru, dosiahnutý limit detekcie bol  $0,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [13].

Redukcia chinínu bola študovaná metódou cyklickej voltampérometrie (CV) a SWV použitím visiacej ortuťovej kvapkovej elektródy v prostredí BR pufru za prítomnosti cetyltrimethylammoniumbromidu. Dosiahnutý limit detekcie bol  $4,07 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [2].

Známe sú aj voltampérometrické metódy využívajúce modifikované elektródy a to CV na elektropolymerizáciu 4-amino-3-hydroxynaftalén sulfónovou kyselinou modifikovanej sklenenej uhlíkovej elektróde, ktorou bol stanovovaný chinín v ľudskom moči s detekčným limitom  $1,42 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [11]. Pomocou CV bolo charakterizované elektrochemické chovanie hydrochloridu chinínu vo vodnom prostredí za použitia polypropyrol-pentacyanonitrosylferat/platinovej elektródy s limitom detekcie  $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [17].

Potenciometricky bol chinín detekovaný v elektrochemickej cele obsahujúcej polykarbonátovú membránu modifikovanú Au nanotubulmi, ktorej priemer sa približoval molekulovým dimenziám chinínu. Následne boli určované zmeny v prúde prechádzajúceho membránou a membránový potenciál v závislosti na koncentrácii chinínu, pričom limit detekcie chinínu bol  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [18].

Zareh *et al.* pripravil polyvinylchloridové membrány založené na lipofilných derivátoch tetrafenylborátu, ktoré použil na potenciometrickú detekciu chinínu v nealkoholických nápojoch s výsledným detekčným limitom  $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Svoje výsledky overil pomocou spektrofotometrických techník [15].

Existuje aj rýchla, citlivá a nenákladná metóda ampérometrickej detekcie chinínu, založená na použití molekulami imprintovaného polymérneho filmu, ktorý tvoril membránu sklenej uhlíkovej elektródy [14].

## 1.5 Bórom dopovaný diamant ako elektródový materiál

Tradičné uhlíkové elektródy ako napríklad sklený uhlík alebo grafit sú v elektrochémii široko využívané vďaka ich ľahkej príprave, relatívne širokému potenciálovému oknu, možnosti dosiahnutia veľkého povrchu a ich finančnej dostupnosti [19]. Napriek tomu tradičné uhlíkové elektródy stále trpia nedostatkami, medzi ktorými je možné spomenúť napríklad ich limitáciu elektródovým znečistením a nutnosť čistenia po každom či niekoľkých použitíach [20].

Diamant je materiál s neobyčajnými vlastnosťami. Je nositeľom mimoriadne vysokej atómovej hustoty, tvrdosti, izolačných schopností a termálnej vodivosti [20]. Vďaka neobvyklej chemickej a mechanickej stabilite a relatívnej inertnosti je vysoko perspektívnym elektródovým materiálom [19, 20, 21].

Avšak, aby bolo možné diamant využívať pre elektroanalytické účely, je nevyhnutné ho dopovať atómami iných prvkov, najčastejšie atómami bóru [20].

Výhody bórom dopovanej diamantovej (BDD) filmovej elektródy sú:

- kvôli existencii nábojovej vrstvy štruktúra diamantu vykazuje nízku kapacitu elektrickej dvojvrstvy, čo vedie k nepatrnému zbytkovému prúdu a minimálnemu šumu [20]
- diamantová elektróda vykazuje široké potenciálové okno približne od  $-1,5$  V do  $+1,5$  V v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  [20]
- nízka adsorpcia látok na povrch diamantovej elektródy je spojená s nižšou pasiváciou elektródy [21]
- diamantová elektróda disponuje vysokou stabilitou a mechanickou odolnosťou [20, 22]
- povrch diamantovej elektródy je vysoko odolný voči korózii, dokonca aj v značne agresívnych prostrediach

- diamantová elektróda je selektívna voči určitým elektrochemickým reakciám
- nízka toxicita [23]

Nevýhodou diamantovej elektródy je, že široké potenciálové okno je z časti výsledkom vysokého prepätia, ktoré je súčasťou reakcie zahrňujúcej dekompozíciu elektrolytu, čoho dôsledkom je nízka elektródová aktivita [23].

## 2 Experimentálna časť

### 2.1 Reagencie

Zásobné roztoky chinínu ( $\geq 98.0\%$ , Sigma-Aldrich, ČR) vo vode s koncentráciou  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , cinchonidínu ( $\geq 96.0\%$ , Sigma-Aldrich, ČR) vo vode s koncentráciou  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  boli pripravené rozpustením presného množstva príslušnej látky v 100 ml deionizovanej vody (Milipore Mili plus Q systém, Milipore USA). Presné množstvá látok boli navážené na analytických váhach (Sartorius, Sartalex Ústí nad Labem, ČR). Rozpúšťanie látok vo vode bolo urýchlené použitím ultrazvukového kúpeľa. Zásobné roztoky boli skladované za laboratórnej teploty.

Menej koncentrované roztoky boli pripravené presným riedením zodpovedajúceho množstva daného zásobného roztoku deionizovanou vodou.

BR pufor bol pripravený zmiešaním kyslej a zásaditej zložky vo vhodnom pomere pre získanie požadovaného pH. Kyslá zložka BR pufru obsahovala kyselinu boritú (p.a, Lachema Brno, ČR), kyselinu fosforečnú (p.a, Penta Praha, ČR) a kyselinu octovú (p.a, Penta Praha, ČR). Zásaditá zložka obsahovala  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  hydroxid sodný (p.a., Penta Praha, ČR).

Fosfátový pufor s koncentráciou  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bol pripravený rozpustením presného množstva monohydrátu dihydrogénfosforečnanu sodného (Lachema Brno, ČR) a dodekahydrátu hydrogénfosforečnanu sodného (Aldrich, Milwaukee USA) v 500 ml deionizovanej vody. Ďalšie použité chemikálie (hexakynožeľeznatán draselný, chlorid draselný, kyselina sírová) boli čistoty p.a. (Lach-Ner, Neratovice, ČR).

Presná hodnota pH bola meraná digitálnym pH-metrom Jenway 4330 (Jenway, Essen, Veľká Británia) s kombinovanou sklenenou elektródou (typ 924 005).



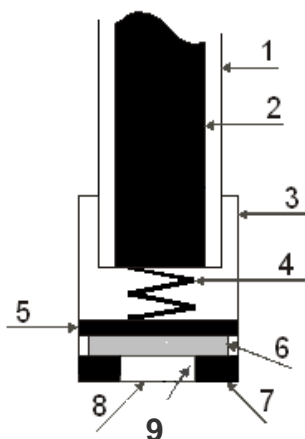
## 2.2 Aparatúra

### 2.2.1 Bórom dopovaná filmová diamantová elektróda

Pri CV a diferenčnej pulznej voltampérometrii (DPV) bol používaný BDD film, ktorý poskytol prof. G. M. Swain (Michigan State University, East Lansing, Michigan, USA). Menovaný bórom dopovaný diamantový film bol pripravený metódou chemickej depozície par (CVD) zmesi vodíka, diboranu a metánu, v komerčne dodávanom reaktore (1,5 kW, ASTeX Inc., Lowell, MA) na p-Si (100) (merný odpor  $\sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) doštičkách s rozmermi cca  $1 \times 1 \text{ cm}$ . Podmienky depozície boli nasledujúce: výkon mikrovlny 1 kW, tlak 45 torr, teplota substrátu  $\sim 800^\circ\text{C}$ ; pomer  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  0,5 %, 10 ppm  $\text{B}_2\text{H}_6$  v  $\text{H}_2$ , doba rastu filmu 10 hodín. Povrch BDD filmu bol po depozícii hydrogenovaný. Hrúbka BDD filmu  $5 \mu\text{m}$ , veľkosť kryštálikov diamantu 1 - 3  $\mu\text{m}$ , merný odpor  $0,1 \Omega \text{ cm}$  [24].

Pre pracovnú bórom dopovanú diamantovú filmovú elektródu bola ako elektródový materiál použitá kremíková doštička s deponovaným BDD filmom.

Použitou elektródou bola disková elektróda (viď. Obr. 2.1) s geometrickou plochou bórom dopovaného diamantového filmu  $12,6 \text{ mm}^2$ , čo zodpovedá priemeru disku 4 mm.



**Obr. 2.1:** Schéma diskovej pracovnej elektródy: (1) telo elektródy, (2) prívodný kontakt, (3) šrubovací nástavec, (4) kovová pružinka, (5) mosadzný pliešok, (6) BDD film na Si substráte, (7) tesnenie z Vitonu®, (8) otvor pre prístup roztoku, (9) dutina o výške  $l_k = 1,5 \text{ mm}$  oddelujúca BDD film od roztoku.

## 2.2.2 Prístrojové vybavenie

Pri voltampérometrických metódach, čiže CV a DPV bola používaná zostava Eco-Tribo Polarograf so softwarom PolarPro verzia 5.1 (EkoTrend Plus, Praha, ČR), ktorá pracovala v operačnom systéme Windows XP (Microsoft Corporation, USA).

Pri jednotlivých meraniach bolo používané trojelektrodové zapojenie za použitia pracovnej diskovej BDD filmovej elektródy, referentnej argentochloridovej elektródy typu RAE 113 ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl, Monokrystaly Turnov, ČR) a pomocnej platínovej elektródy (Monokrystaly Turnov, ČR).

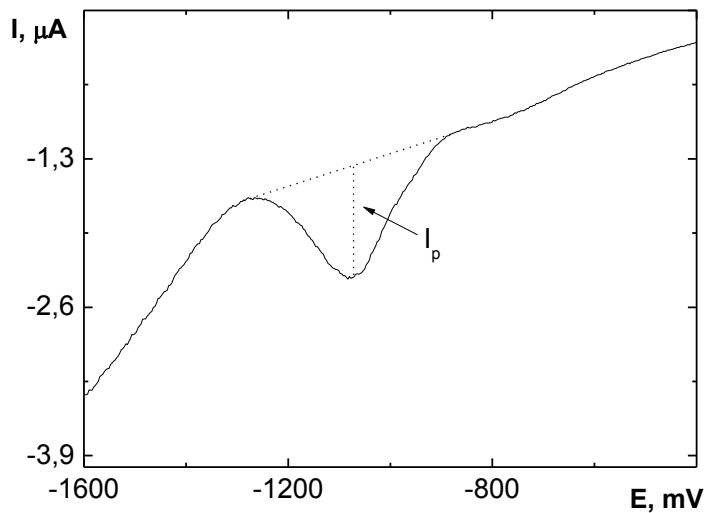
Spektrofotometrické meranie bolo uskutočnené na prístroji Pye – Unicam PC 8800 UV/VIS Spectrophotometer (Cambridge, Veľká Británie) v kremenných kyvetách s dĺžkou absorpčnej vrstvy 1 mm.

## 2.3 Pracovné postupy

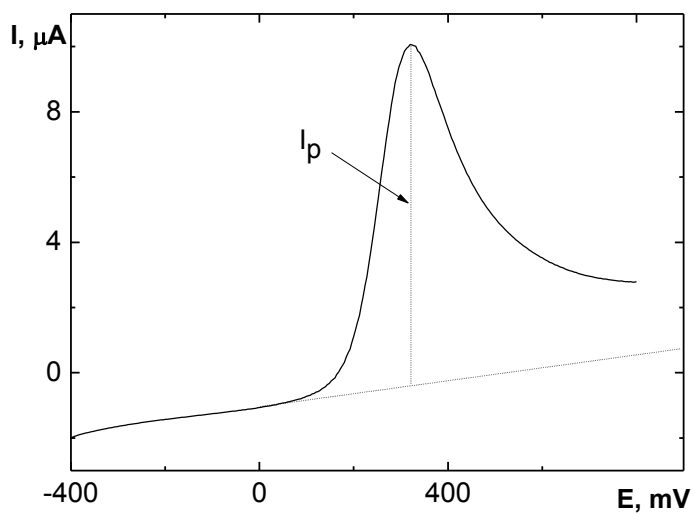
Nová BDD filmová elektróda bola očistená ponorením do 2-propanolu a ponechaním na ultrazvukovom kúpeli po dobu 25 minút. Následne prebehla anodická oxidácia v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  pri potenciály +2400 mV po dobu 10 minút.

Pri meraniach voltampérometrických kriviek bolo do odmernej banky (o objeme 10 ml) odpipetované príslušné množstvo zásobného roztoku chinínu alebo cinchonidínu a následne bol roztok doplnený BR pufrom s príslušnou hodnotou pH. Roztok bol dôkladne premiešaný a prevedený do polarografickej nádoby a prebublávaný dusíkom po dobu 3 minút. Následne bol vykonaný záznam voltampérometrickej krivky. Pred každým ďalším záznamom bol príslušný roztok prebublávaný dusíkom po dobu 3 minút, čím dochádzalo v roztoku ako k odstráneniu dusíka tak aj k jeho premiešaniu. Pri DPV boli všetky krivky merané trikrát, a potom štatisticky vyhodnotené. Pri CV bol počet meraných cyklov desať, získané krivky pre oxidáciu a pre redukciu boli následne štatisticky vyhodnotené. Medzi meraním rozdielných vzoriek bola elektróda vždy opláchnutá deionizovanou vodou a metanolom a následne aktivovaná v základnom elektrolyte (ZE) po dobu 10 minút pri potenciály  $\pm 2600$  mV. Všetky merania boli vykonané za laboratórnej teploty.

Pri DPV bol pík vyhodnocovaný od spojnice minim po oboch stranách píku (vid'. Obr. 2.2), výška píku pri CV bola vyhodnocovaná od línie predlžujúcej priebeh voltampérogramu (vid'. Obr. 2.3).



**Obr. 2.2:** Spôsob vyhodnocovania výšky píkov prúdu pri DPV pomocou BDD filmovej elektródy.

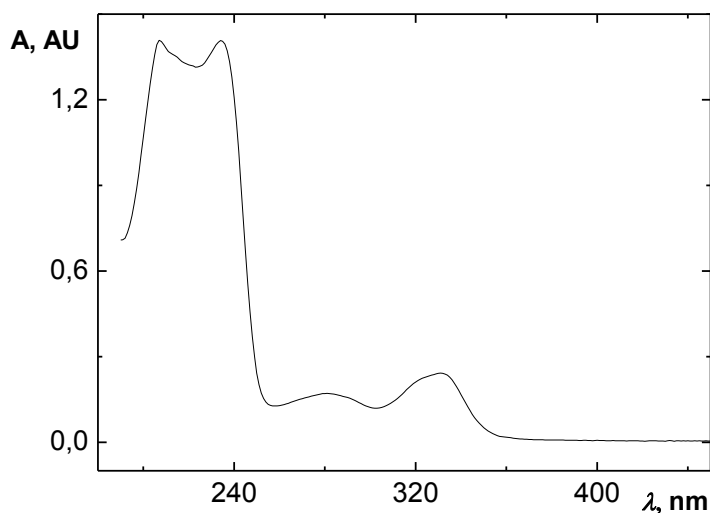


**Obr. 2.3:** Spôsob vyhodnocovania výšky píkov prúdu pri CV pomocou BDD filmovej elektródy.

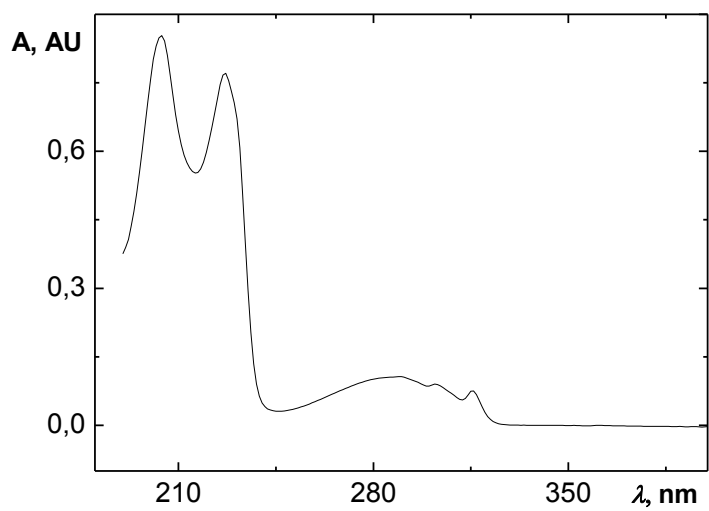
## 2.4 Stálosť zásobných roztokov

Stálosť zásobných roztokov chinínu ( $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), cinchonidínu ( $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bola sledovaná spektrofotometricky v kremenných kyvetách so šírkou 1,0 mm (Hellma, Müllheim Germany). Referentná kyveta bola naplnená deionizovanou vodou. Absorbancia zásobných roztokov bola meraná pri vlnových dĺžkach  $\lambda_{\text{max}}$ , pri ktorých študované látky vykazovali absorpčné maxima. Absorpčné spektrá chinínu sú uvedené na Obr. 2.4, cinchonidínu na Obr. 2.5.

Z výsledkov spektrofotometrických meraní stálosti zásobných roztokov uchovávaných za tmy pri laboratórnej teplote vyplýva, že zásobné roztoky chinínu a cinchonidínu sú dostatočne stále po dobu najmenej troch mesiacov.



**Obr. 2.4:** Absorpčné spektrum roztoku chinínu ( $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; vo vode). Merané proti deionizovanej vode v kremenných kyvetách so šírkou 1 mm.



**Obr. 2.5:** Absorpčné spektrum roztoku cinchonidínu ( $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; vo vode). Merané proti deionizovanej vode v kremenných kyvetách so šírkou 1 mm.

## 3 Výsledky

### 3.1 Elektrochemická charakterizácia BDD filmovej elektródy

Elektrochemické vlastnosti hydrogenovaných BDD elektród, ktoré sú produktom depozície BDD filmu metódou CVD, sa líšia od oxidovaných BDD elektród. K oxidácii je možné použiť niekoľko spôsobov, pričom najjednoduchší je anodická oxidácia vložení kladného potenciálu v oblasti rozkladu základného elektrolytu. K oxidácii BDD elektród dochádza aj vplyvom pôsobenia vzdušného kyslíka [25]. Preto je výhodné pre dlhodobšie štúdie ako bola táto, stabilizovať povrch BDD elektródy anodickou oxidáciou.

V tejto štúdií bola BDD filmová elektróda aktivovaná  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  pri potenciály  $+2400 \text{ mV}$  po dobu 5 minút. Boli namerané cyklické voltampérogramy  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  rýchlosťou polarizácie  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pred a po aktivácii (viď. Obr. 3.1), z ktorých vyplýva, že po aktivácii sa rozšírilo potenciálové okno pre oxidáciu, zvýšili a zostrili sa výšky pík prúdu a posunul sa potenciál maxima pík prúdu, čím možno usúdiť, že parametre quasireverzibilného chovania systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  sa po aktivácii priblížili parametrom reverzibilných systémov, tj.  $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$  a pomer  $I_{\text{ox}}/I_{\text{red}} = 1$  (viď. Tab. 3.1).

**Tab. 3.1:** Parametre píku redoxného systému v  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  v  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ KCl}$  meraného cyklickou voltampérometriou na BDD filmovej elektróde pred a po oxidácii v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  po dobu 5 minút pri potenciály  $+2400 \text{ mV}$  rýchlosťou polarizácie  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pred oxidáciou		Po oxidácii	
$\Delta E_p$ (mV)	427	$\Delta E_p$ (mV)	186
$ I_{\text{ox}}/I_{\text{red}} $	1,18	$ I_{\text{ox}}/I_{\text{red}} $	1,16

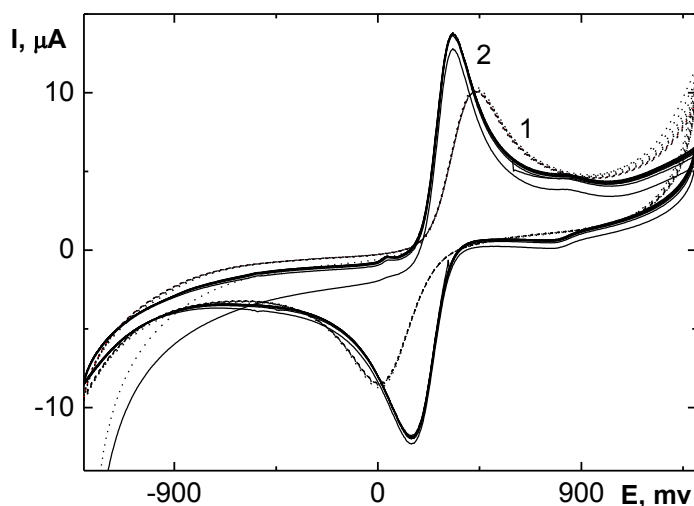
Po oxidácii bola elektróda testovaná taktiež redoxným systémom  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  nameraním cyklických voltampérogramov  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  v  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  chloride draselnom pri rôznych rýchlostiach polarizácie v rozmedzí  $20\text{--}300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (vid'. Obr. 3.2). Lineárna závislosť výšky píkov prúdu proti druhej odmocnine rýchlosti polarizácie je charakterizovaná rovnicami:

$$I_p (\mu\text{A}) = 1,16 \pm 0,54 \cdot v^{1/2} (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}) + 1,79 \pm 0,59 (R^2 = 0,9933) \text{ pre oxidáciu.}$$

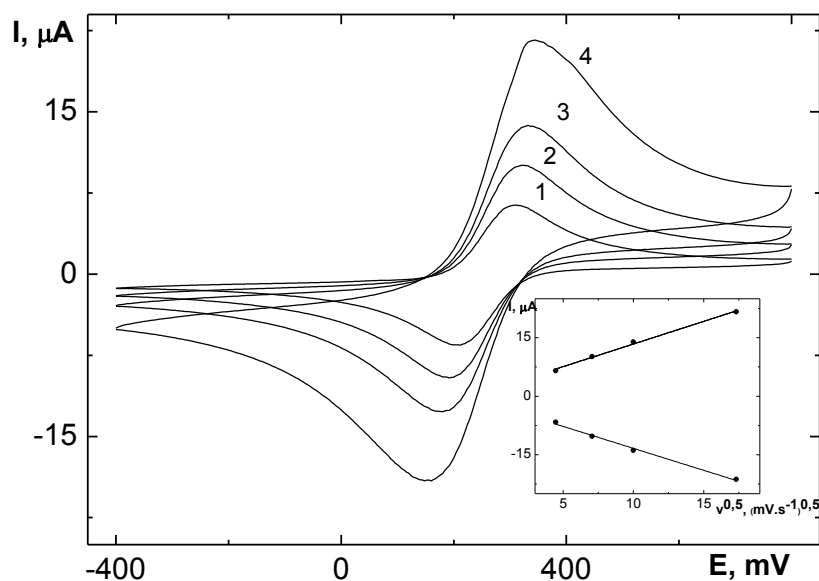
$$I_p (\mu\text{A}) = -1,12 \pm 0,06 \cdot v^{1/2} (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}) - 2,12 \pm 0,65 (R^2 = 0,9915) \text{ pre redukciu.}$$

Linearita tejto závislosti dokazuje, že sa jedná o dej kontrolovanej difúzie. Ďalšie vlastnosti BDD filmovej elektródy v závislosti na rýchlosti polarizácie sú zhrnuté v Tab. 3.2. Pomer  $I_p$  oxidácie a  $I_p$  redukcie  $|I_{\text{ox}}/I_{\text{red}}|$  je v rozmedzí  $1,00\text{--}1,09$ . Rozdiely  $E_p$  oxidácie a  $E_p$  redukcie sa líšili o  $103 \text{ mV}$  a tento rozdiel sa s rastúcou rýchlosťou zvyšuje, čo svedčí o quasireversibilnom charaktere oxido-redukčného systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

Všetky ďalšie merania boli prevádzané na anodicky oxidovanej elektróde.



**Obr. 3.1:** Cyklické voltampérogramy redoxného systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  KCl merané pri rýchlosti polarizácie  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  pred (1) a po (2) aktivácii v  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  pri  $+2400 \text{ mV}$ , po dobu 5 minút. Zobrazených desať následných cyklov.



**Obr. 3.2:** Cyklické voltampérogramy  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) v  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl pri rôznych rýchlostiach polarizácie (1)  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (2)  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (3)  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (4)  $300 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Na vloženom obrázku je znázornená lineárna závislosť výšky prúdu na druhej odmocnине rýchlosti polarizácie. Zobrazený prvý cyklus.

**Tab. 3.2:** Vlastnosti BDD filmovej elektródy v závislosti na rýchlosti polarizácie merané metódou CV v prostredí  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) v  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  KCl.

$v \text{ (mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$\Delta E_p \text{ (mV)}$	$ I_{ox}/I_{red} $
20	103	1,02
50	107	1,02
100	155	1,00
300	208	1,09



## 3.2 Cyklická voltampérometria chinínu a cinchonidínu

Elektrochemické chovanie chinínu a cinchonidínu na anodicky oxidovanej BDD filmovej elektróde bolo najprv študované pomocou cyklickej voltampérometrie. Bol predpoklad, že obe látky sa budú redukovať vďaka prítomnosti chinolínového skeletu, rovnako ako na ortuťovej elektróde [2]. Elektrochemická oxidácia na nemodifikovaných elektródach bola dosiaľ študovaná len na elektróde zo skleneného uhlíku, kedy dochádzalo k ireverzibilnej oxidácii v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  fosfátovom pufre s pH 6,8 – 7,0 pri potenciáli približne +1000 až +1100 mV proti referenčnej Ag/AgCl elektróde, nasýtenej KCl elektróde [11] či nasýtenej kalomelovej elektróde [13]. Mechanizmus anodickej elektródovej reakcie prislúchajúcej tomuto deju nebol dosiaľ popísaný.

### 3.2.1 Vplyv pH na cyklické voltampérogramy

Vplyv pH na výšku píkov prúdu chinínu a cinchonidínu pomocou CV na BDD filmovej elektróde bol sledovaný vykonaním série meraní, pri ktorých hodnoty pH BR pufry boli 2,0; 5,0; 6,0; 7,0; 9,0 a 12,0 (BR pufor- študovaná látka (2:8)). Použitá rýchlosť polarizácie bola  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pre chinín sú namerané voltampérogramy ukázané na Obr. 3.3 a 3.4. Prítomnosť látky sa prejavila v anodickej oblasti nárastom prúdu pri pH 5,0 a 6,0 od +600 mV, pri pH 7,0 výrazným nárastom prúdu od +1050 mV, pri pH 9,0 značným nárastom prúdu v oblasti +1050 mV a pri pH 12,0 výrazným nárastom prúdu v oblasti od +960 mV. Pri všetkých hodnotách pH boli pozorované 3–4 spravidla nevýrazné signály v oblasti úniku ZE. Odhady potenciálov týchto signálov v závislosti na pH sú uvedené na Obr. 3.5. Výraznejší pík sigmoidálneho tvaru bolo možno pozorovať iba v prostredí BR pufry s pH 5,0, 6,0 a 7,0, jeho potenciál je približne +1400 mV. Všetky anodické signály sú ireverzibilné ako je vidieť z katodického záznamu. V redukčnej oblasti je u pH 5,0 a 6,0 vidieť nevýrazný ireverzibilný signál v oblasti úniku ZE, ktorý zrejme zodpovedá redukcii chinolínového skeletu.

Cyklické voltampérogramy cinchonidínu pre rôzne hodnoty BR pufry sú zobrazené na Obr. 3.6 a 3.7. Prítomnosť cinchonidínu sa prejavila nárastom prúdu

v anodickej oblasti a to pri pH 5,0 v oblasti od +300 mV, pri pH 6,0 od +500 mV, pri pH 7,0 od +1070 mV, pri pH 9,0 od +970 mV a pri pH 12,0 od +850 mV s nevýraznými 2–4 maximami, výraznejšie anodické signály sa objavili iba okolo potenciálu *ca.* +1400 mV v BR pufru pH 5,0 a 6,0. V prípade cinchonidínu sú opäť anodické signály irreverzibilné, čo je možné pozorovať z katodického záznamu. Redukcia chinolínového skeletu sa zrejme prejavuje pri pH 6,0. Závislosť potenciálov maxím na jednotlivých pH je uvedený na Obr. 3.8.

Pre všetky vyššie uvedené cyklické voltampérogramy chinínu a cinchonidínu platí, že s narastajúcim počtom cyklov sa výška všetkých signálov znižuje, čo svedčí a postupnej pasivácii elektródového povrchu, dôsledkom čoho nedochádza k objavu ďalších redukčných/oxidačných signálov. Hodnoty namerané v prostredí BR pufru pH 2,0 neboli reprodukovateľné ako pre chinín tak aj pre cinchonidín.

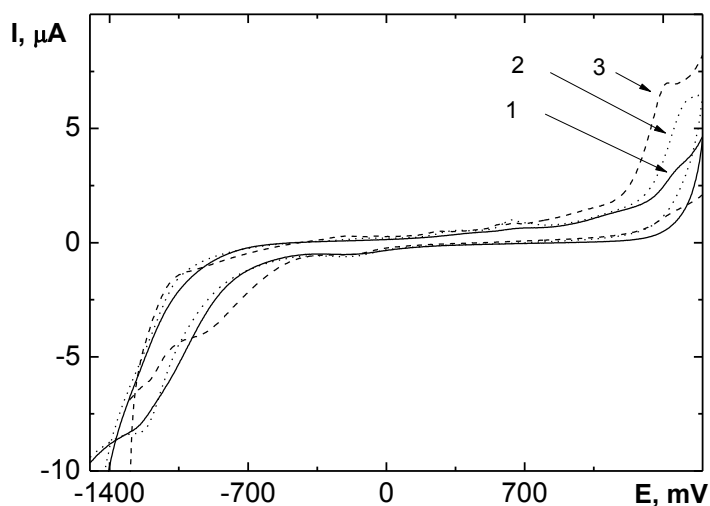
U týchto výsledkov je zrejmé, že BDD filmová elektróda neposkytuje výrazné anodické signály, ktoré by zodpovedali jednoduchému elektródovému deju. Oproti publikovaným štúdiám chinínu na elektróde zo skleneného uhlíka [13, 11], kedy látka poskytovala sigmoidálny anodický pík v oblasti +1000 mV až +1100 mV vo fosfátovom pufri pH 7,0, tj. *ca.* 300 mV – 400 mV pozitívnejšie než je únik základného elektrolytu, sú výraznejšie anodické signály chinínu a cinchonidínu v slabo kyslom a neutrálnom prostredí na BDD filmovej elektróde posunuté do oblasti kladnejších potenciálov okolo +1400 mV, tj. oblasti úniku základného elektrolytu. To komplikuje možnosť ich analytického využitia.

Nevýrazné katodické signály v oblasti okolo –900 mV v slabo kyslom prostredí zrejme prislúchajú redukcii chinolínového skeletu, ktorá je relatívne náročná. V prípade voltampérometrického merania pomocou tuhej amalgámovej elektródy v 0,1 mol·l<sup>-1</sup> LiOH boli pozorované dve redukčné vlny, prvá pri potenciály –1370 mV a druhá pri potenciály –1570 mV. Tieto signály sa vzťahujú k dvom za sebou idúcim redukciami chinolínového skeletu uskutočnených protonáciou dvoch protónov a dvoch elektrónov v dvoch redukčných krokoch.

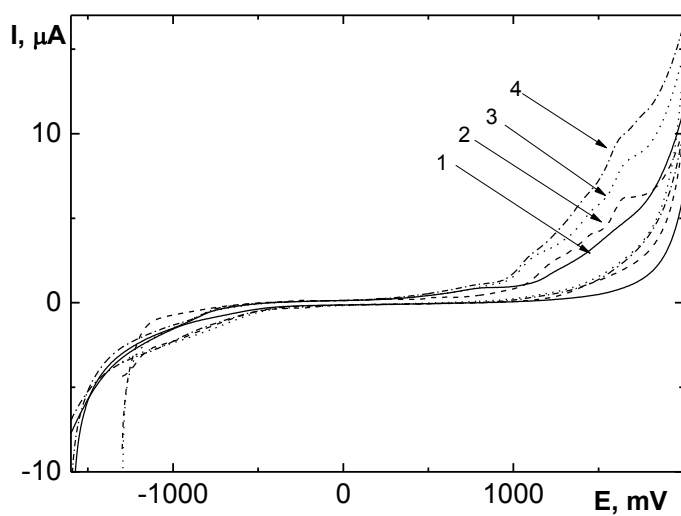
Výsledkom prvého kroku je dihydrochinolín :  $Q + 2e^- + 2H^+ \rightarrow QH_2$

Výsledkom druhého kroku je tetrahydrochinolín :  $QH_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow QH_4$  [26].

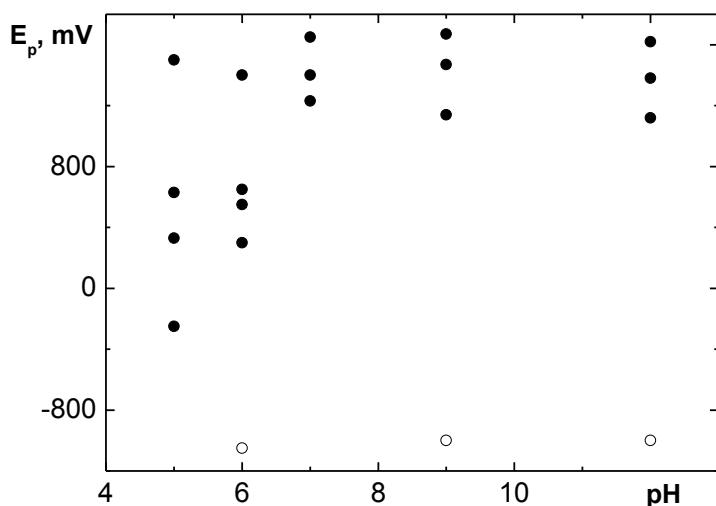
Možnosť analytického využitia pozorovaných anodických/katodických signálov je študovaná v kapitole 3.3.



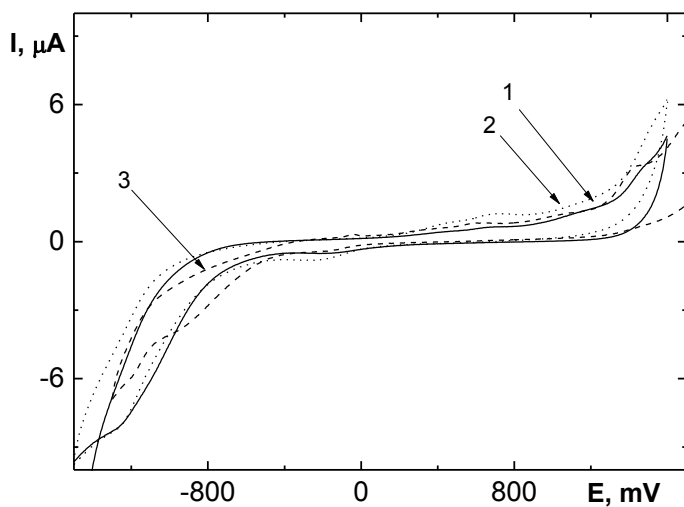
**Obr. 3.3:** Cyklické voltampérogramy chinínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s (1) ZE s pH 5,0, (2) pH 5,0, (3) pH 6,0. Zobrazený prvý cyklus.



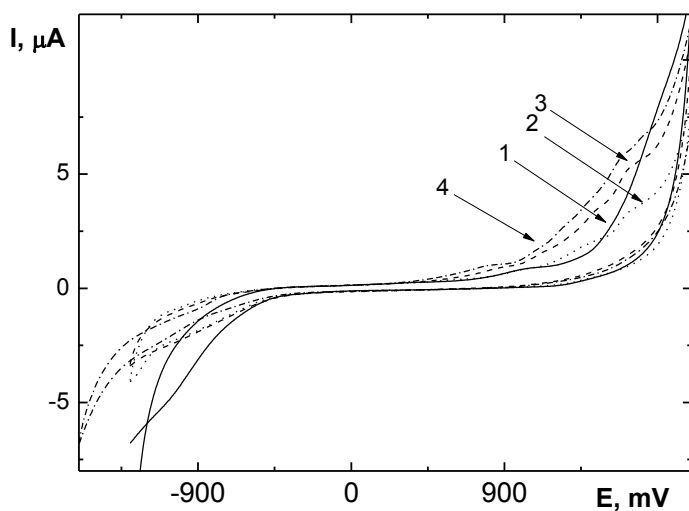
**Obr. 3.4:** Cyklické voltampérogramy chinínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s (1) ZE s pH 12,0, (2) pH 7,0, (3) pH 9,0, (4) pH 12,0. Zobrazený prvý cyklus.



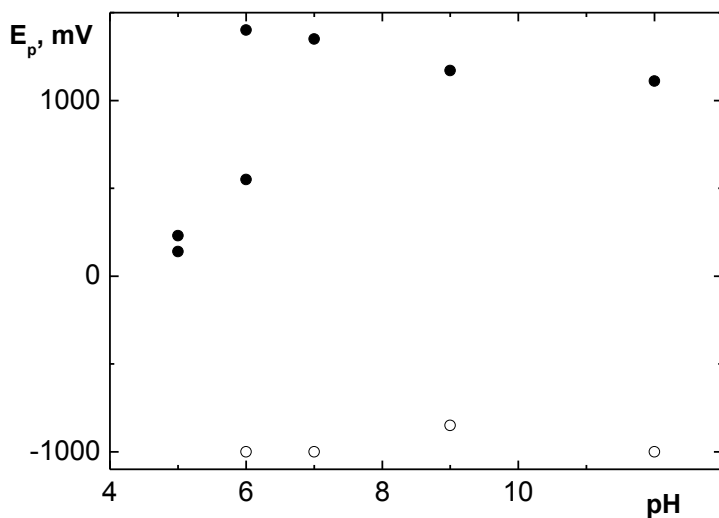
**Obr. 3.5:** Závislosť odhadu potenciálu píku  $E_p$  chinínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na pH roztoku merané technikou CV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru. Anodické signály (●) a katodické signály (○).



**Obr. 3.6:** Cyklické voltampérogramy cinchonidínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s (1) ZE s pH 5,0, (2) pH 5,0, (3) pH 6,0. Zobrazený prvý cyklus.



**Obr. 3.7:** Cyklické voltampérogramy cinchonidínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s (1) ZE s pH 12,0, (2) pH 7,0, (3) pH 9,0, (4) pH 12,0. Zobrazený prvý cyklus.

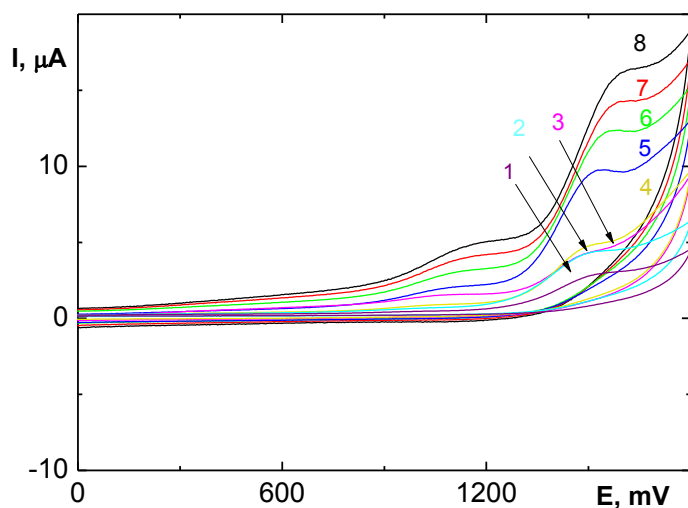


**Obr. 3.8:** Závislosť odhadu potenciálu píku  $E_p$  cinchonidínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na pH roztoku merané technikou CV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru. Anodické signály (●) a katodické signály (○).

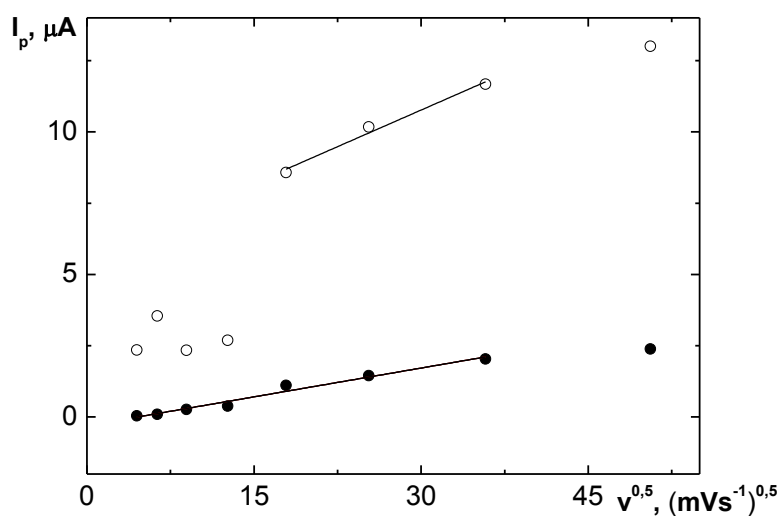
### 3.2.2 Závislosť na rýchlosti polarizácie

Závislosť výšky píku chinínu a cinchonidínu na rýchlosti polarizácie na BDD filmovej elektróde bola sledovaná v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  fosfátovom pufri s pH 7,0 metódou cyklickej voltampérometrie na BDD filmovej elektróde tj. v prostredí, kde na elektróde zo skleneného uhlíka látka poskytovala jeden oxidačný pík [13]. Bola vykonaná séria meraní, kde bola postupne menená rýchlosť polarizácie v rozmedzí od  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  do  $2560 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pri každej rýchlosti bolo nameraných 5 cyklov. Posledná rýchlosť  $2560 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  bola vylúčená pre vyhodnotenie kvôli obtiažnému vyhodnocovaniu výšok píkov. Vplyv rýchlosti polarizácie na výšky signálov prúdu chinínu je uvedený na Obr. 3.9, z ktorého je viditeľný nárast maxim prúdu charakterizovaný rovnicou pre prvý oxidačný signál, ktorý sa vyskytoval okolo potenciálu  $+1180 \text{ mV}$  pre rozmedzie rýchlosti  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  až  $1280 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ :  $I_p (\mu\text{A}) = (0,067 \cdot v^{0,5} (\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}) \pm 0,01) - (0,30 \pm 0,09)$ , ( $R^2 = 0,9724$ ), pre druhý oxidačný pík, ktorému prislúcha potenciál *ca.*  $+1470 \text{ mV}$  pre rozmedzie rýchlosti  $320 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  až  $1280 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ :  $I_p (\mu\text{A}) = (0,17 \cdot v^{0,5} (\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}) \pm 0,02) + (5,63 \pm 0,55)$ , ( $R^2 = 0,9726$ ).

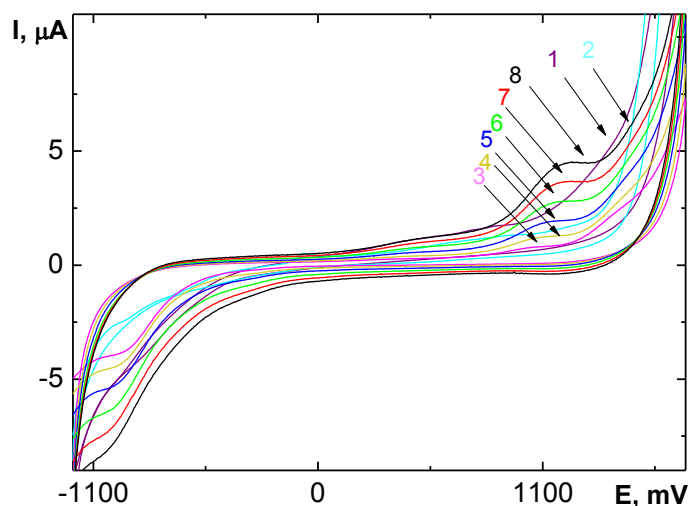
Závislosť výšky signálov prúdu chinínu na druhej odmocnine rýchlosti polarizácie je zobrazená na Obr. 3.10, z ktorého je vidieť, že prvý oxidačný pík poskytuje lineárnu závislosť, tj. tento dej je riadený difúziou. Druhý pík zrejme prislúcha reakcii produktov prvého oxidačného procesu, ktorý ovplyvňuje stav povrchu elektródy a inhibuje prenos ďalších elektrónov. Závislosť výšky prúdu píku na druhej odmocnine rýchlosti je lineárna pre druhý pík iba pre rýchlosti  $320 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $640 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $1280 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Štúdium mechanizmu elektródového procesu by vyžadovalo ďalšie experimenty. V prípade chinínu sa pre katodickú oblasť nepodarilo dosiahnuť reprodukovateľné výsledky. Na Obr. 3.11 je zobrazený vplyv rýchlosti polarizácie na výšku píkov prúdu cinchonidínu, závislosť výšky maxim prúdu na druhej odmocnine z rýchlosti je uvedená na Obr. 3.12. Linearita prvého oxidačného píku je vyjadrená ( $+810 \text{ mV}$ ) rovnicou  $I_p(\mu\text{A}) = (0,021 \cdot v^{0,5} (\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})) - (4,69)$ , ( $R^2 = 1$ ), linearita druhého oxidačného píku ( $+1200 \text{ mV}$ ) v rozmedzí rýchlosti  $320 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  až  $1280 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  je vyjadrená rovnicou  $I_p(\mu\text{A}) = (0,211 \cdot v^{0,5} (\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}) \pm 0,26) + (4,69 \pm 0,72)$ , ( $R^2 = 0,9693$ ). V prípade cinchonidínu sa podarilo dosiahnuť aj linearitu pre katodickú oblasť, ktorá je charakterizovaná rovnicou:  $I_p(\mu\text{A}) = 0,04 v^{0,5} (\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}) - (0,14 \pm 0,04)$ , ( $R^2 = 0,9942$ ).



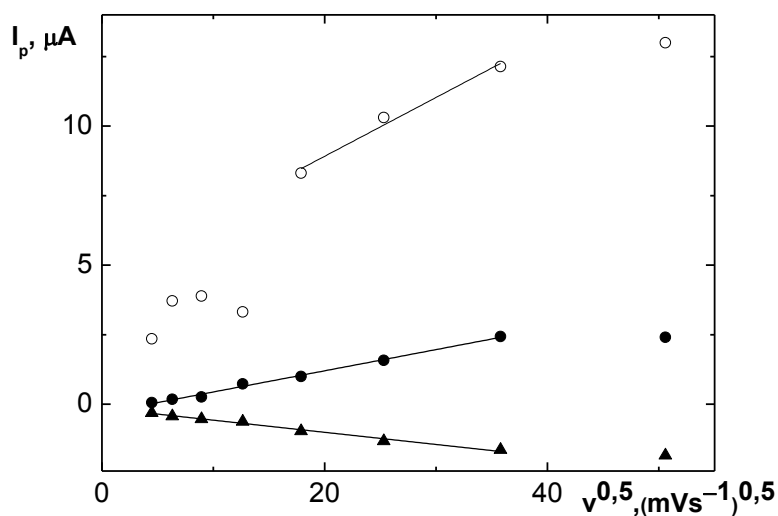
**Obr. 3.9:** Cyklické votampérogramy chinínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) merané na BDD filmovej elektróde v prostredí  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  fosfátového pufru pH 7,0 s rýchlosťou polarizácie (1)  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (2)  $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (3)  $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (4)  $160 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (5)  $320 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (6)  $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (7)  $1280 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (8)  $2560 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazený prvý cyklus.



**Obr. 3.10:** Závislosť výšky píkov prúdu  $I_p$  chinínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na druhej odmocnine rýchlosti polarizácie v rozmedzí  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} - 2560 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  merané na BDD filmovej elektróde v prostredí  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  fosfátového pufru pH 7,0. (●) prvý signál (+1180 mV), (○) druhý signál (+1470 mV).



**Obr. 3.11:** Cyklické votampérogramy cinchonidínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) merané na BDD filmovej elektróde v prostredí  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  fosfátového pufru pH 7,0 s rýchlosťou polarizácie (1)  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (2)  $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (3)  $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (4)  $160 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (5)  $320 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (6)  $640 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (7)  $1280 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , (8)  $2560 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazený prvý cyklus.



**Obr. 3.12:** Závislosť výšky píkov prúdu  $I_p$  cinchonidínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na druhej odmocnine rýchlosti polarizácie v rozmedzí  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1} - 2560 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  merané na BDD filmovej elektróde v prostredí  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  fosfátového pufru pH 7,0. Anodické píky: (●) prvý pík (+810 mV), (○) druhý pík (+1200 mV), katodické píky (▲).



### 3.3 Diferenčná pulzná voltampérometria chinínu a cinchonidínu

Meranie metódou DPV bolo prevádzané za účelom štúdia možnosti analytického využitia anodických/katodických signálov chinínu a cinchonidínu. Bol študovaný vplyv pH na DP voltampérogramy (diferenčné pulzné voltampérogramy) a spôsoby aktivácie BDD filmovej elektródy pre zaručenie opakovateľnosti merania.

#### 3.3.1 Vplyv pH

Vplyv pH na výšku píkov prúdu pomocou DPV v anodickej aj katodickej oblasti bol sledovaný v roztokoch chinínu a cinchonidínu s koncentráciou  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  v prostredí BR pufru (BR pufo- študovaná látka (2:8)). Bola vykonaná séria meraní, pri ktorých hodnoty pH BR pufru boli 2,0; 5,0; 6,0; 7,0; 9,0 a 12,0. Použitá rýchlosť polarizácie bola  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Na Obr. 3.13 je zobrazený vplyv pH na výšku píkov prúdu chinínu proti ZE v anodickej oblasti. Pri všetkých pH je viditeľný mierny nárast prúdu približne od +500 mV, s jedným výrazným maximom v prostredí s pH 5,0, ktorého výška prúdu je  $I_p = 327 \text{ nA}$  a v prostredí s pH 6,0, ktorého výška prúdu je  $I_p = 160,9 \text{ nA}$ . Pri pH 6,0; 7,0; 9,0 a 12,0 sú viditeľné tri maxima. Potenciály jednotlivých maxim zachycuje Obr. 3.14, kde je zobrazená závislosť  $E_p$  na pH.

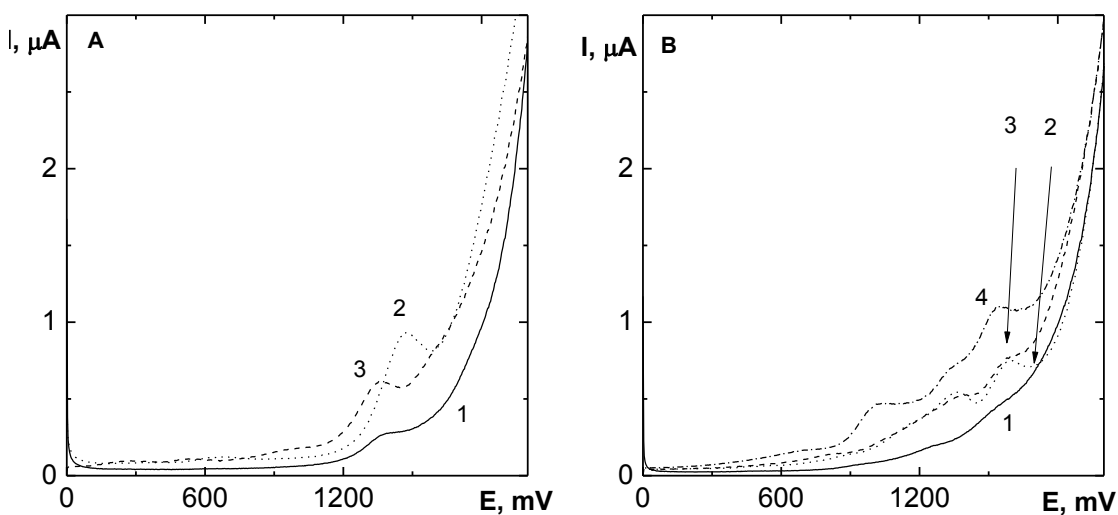
Potenciál píkov sa v rozmedzí pH 5,0–9,0 s rastúcim pH posúva k pozitívnejším hodnotám, čo naznačuje, že v priebehu oxidácie chinínu sa uplatňujú protóny. V rozmedzí pH 9,0–12,0 je tento posun nevýrazný. Vplyv pH na šírku potenciálového okna v anodickej oblasti je zobrazený v Tab. 3.3.

Na Obr. 3.15 sú znázornené DP voltampérogramy vplyvu pH na výšky píkov prúdu chinínu proti ZE v katodickej oblasti. Pri pH 5,0; 6,0 a 7,0 sú viditeľné výrazné píky, naopak u pH 9,0 a 12,0 je vidieť len nevýrazné maximum v úniku ZE (viď. Tab. 3.4). Hodnota potenciálu pozorovaných píkov na hraničný potenciál potenciálového okna je uvedená v tabuľke 3.4.

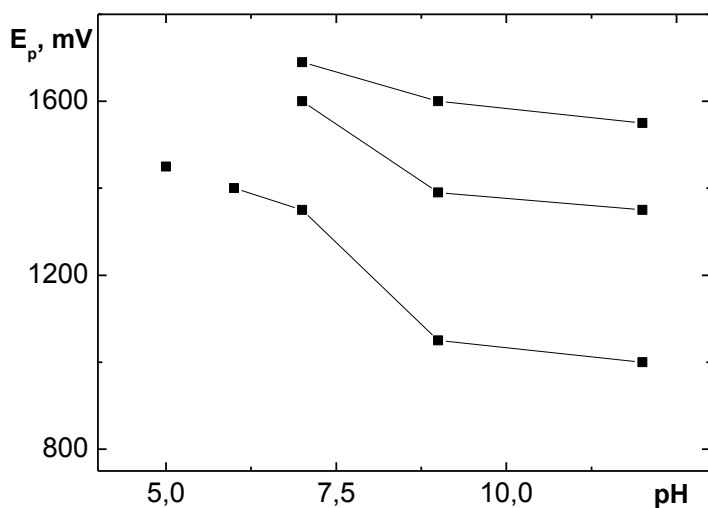
Obr. 3.16 zobrazuje vplyv pH na výšku píkov prúdu cinchonidínu v anodickej oblasti. Pri všetkých pH dochádza k miernemu nárastu prúdu, pri pH 2,0 a 5,0 pri potenciály približne +400 mV, pri pH 6,0 pri potenciály približne +600 mV s nevýraznými píkmami v oblasti úniku ZE. Výraznejšie píky sa objavujú pri pH 7,0; 9,0

a 12,0. Na Obr. 3.17, ktorý zobrazuje vplyv pH na výšku pík prúdu cinchonidínu v katodickej oblasti je viditeľný jeden výrazný pík pri pH 2,0 a 5,0 a 9,0. Pri pH 6,0 a 7,0 je viditeľný jeden pík a náznak predpíku. Pri pH 12,0 už nie je viditeľný žiaden pík.

Z tejto štúdie vyplýva, že počet pík prúdu u chinínu a cinchonidínu je v rôznych prostrediach rozdielny. Chinín poskytol najvýraznejšie signály v prostredí BR pufru pH 5,0 a 6,0, cinchonidín v pH 7,0, 9,0 a 12,0. Odlišná štruktúra spočívajúca v neprítomnosti metoxy skupiny u cinchonidínu v polohe 6 chinolínového skeletu tak vedie k odlišnostiam pri elektrochemickej charakterizácii, obzvlášť v anodickej oblasti. Neprítomnosť metoxy skupiny ma napríklad zásadný vplyv aj na kryštalovú štruktúru chinínu a cinchonidínu [26].



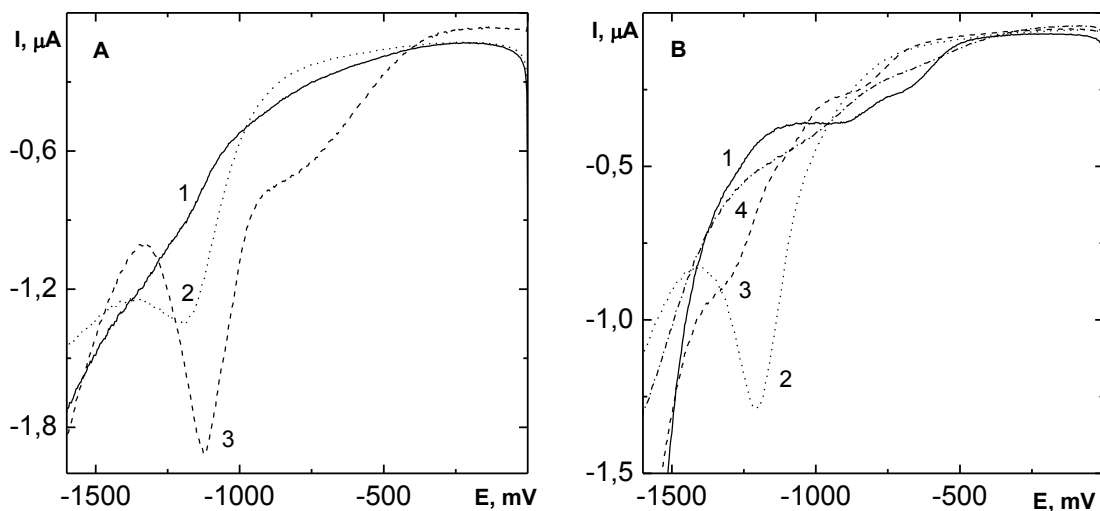
**Obr. 3.13:** Voltampérogramy chinínu v anodickej oblasti ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru (A) (1) ZE s pH 5,0, (2) pH 5,0, (3) pH 6,0 a (B) (1) ZE pH 12,0, (2) pH 7,0, (3) pH 9,0 a (4) pH 12,0.



**Obr. 3.14:** Závislosť potenciálu píku  $E_p$  chinínu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) na pH roztoku v anodickej oblasti, merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru.

**Tab. 3.3:** Vplyv pH na šírku potenciálového okna základného elektrolytu anodickej oblasti pri rôznych pH merané metódou DPV v prostredí BR pufru pomocou BDD filmovej elektródy odčítané pri  $I = 1,5 \mu\text{A}$ , z prvého cyklu.

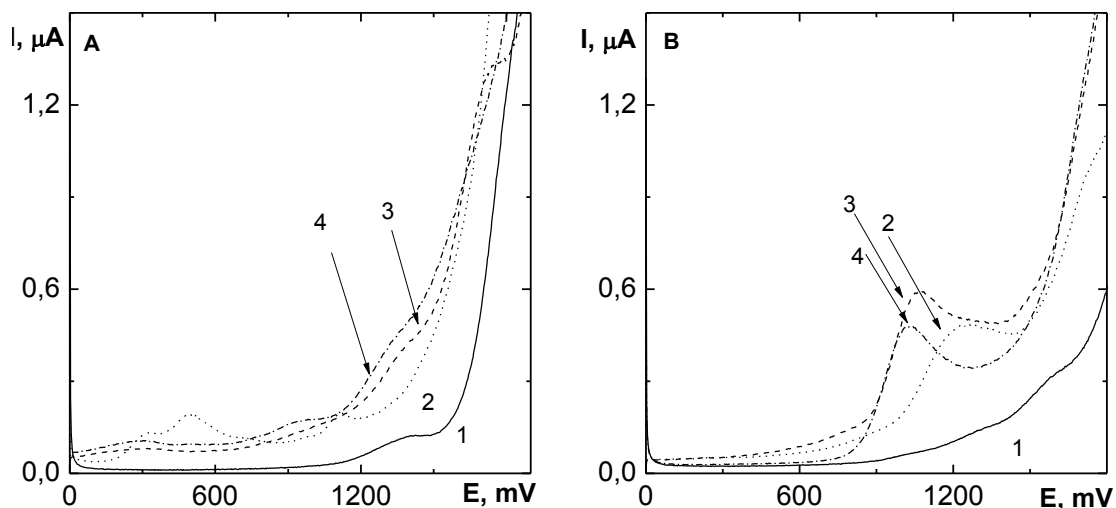
pH	$E$ (mV)
5,0	1886
6,0	1813
7,0	1810
9,0	1773
12,0	1824



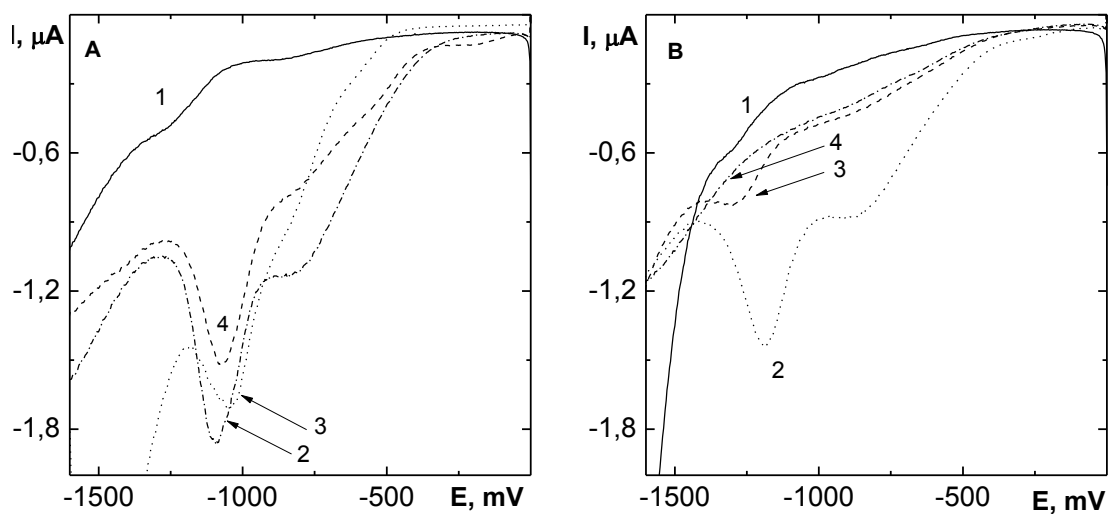
**Obr. 3.15:** Voltampérogramy chinínu v katodickej oblasti ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru: (A) (1) ZE s pH 5,0, (2) pH 5,0, (3) pH 6,0, (B) (1) ZE s pH 12,0, (2) pH 7,0, (3) pH 9,0, (4) pH 12,0.

**Tab. 3.4:** Vplyv pH na šírku potenciálového okna základného elektrolytu katodickej oblasti pri rôznych pH merané metódou DPV v prostredí BR pufru pomocou BDD filmovej elektródy odčítané pri  $I = 1,5 \text{ } \mu\text{A}$ , z prvého cyklu.

pH	E (mV)	$E_p$ (mV)
5,0	-1505	-1150
6,0	-1414	-1150
7,0	-1610	-1210
9,0	-1485	-1300
12,0	-1509	-



**Obr. 3.16:** Voltampérogramy cinchonidínu v anodickej oblasti ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde prostredí BR pufru: (A) (1) ZE s pH 5,0 (2) pH 2,0, (3) pH 5,0, (4) pH 6,0, (B) (1) ZE pH 9,0, (2) pH 7,0, (3) pH 9,0, (4) pH 12,0.



**Obr. 3.17:** Voltampérogramy cinchonidínu v katodickej oblasti ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru: (A) proti (1) ZE s pH 5,0, (2) pH 2,0, (3) pH 5,0, (4) 6,0, (B) (1) ZE s pH 9,0, (2) pH 7,0, (3) pH 9,0, (4) pH 12,0.

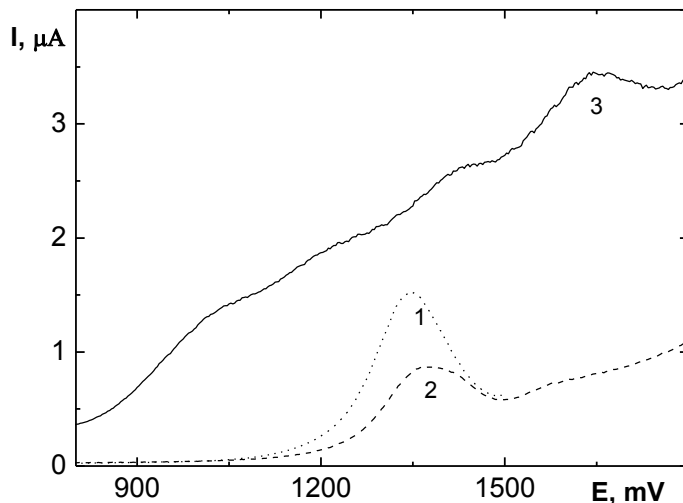
### 3.3.2 Koncentračná závislosť

Pred premeraním koncentračnej závislosti bolo vzhľadom k pasivácii elektródového povrchu pri následných skenoch nutné optimalizovať režim jeho aktivácie, kedy bola zisťovaná možnosť mechanického čistenia miešaním roztoku a ďalej vplyv kladného (+2600 mV) a záporného (-2500 mV) potenciálu na výšku a opakovateľnosť píku prúdu pre katodickú aj anodickú oblasť. Princípom aktivácie elektródy vložением záporného potenciálu je vývoj vodíku v oblasti rozkladu základného elektrolytu; atomárny vodík vzniká v elektroaktívnych miestach BDD filmovej elektródy a tým môže dochádzať k jej očisteniu. Princípom anodickej oxidácie je prvotne tvorba hydroxylradikálov adsorbovaných na povrch BDD filmovej elektródy, ktoré sú ako silné oxidačné činidlá schopné reakcie s látkami adsorbovanými na povrch BDD filmu. Tento spôsob aktivácie BDD elektród je pomerne bežný [1,19]. Pre každý spôsob bolo zmeraných 7 kriviek. Výsledky optimalizácie režimu aktivácie elektródového povrchu v roztoku chinínu sú uvedené v Tab. 3.5 a zaznamenané DP voltampérogramy sú pre anodickú a katodickú oblasť zobrazené na Obr. 3.18 respektíve 3.19. Z týchto obrázkov je jasné, že oproti najjednoduchšiemu mechanickému spôsobu aktivácie v miešanom roztoku, aktivácia povrchu elektródy vložением kladného a záporného potenciálu ako v anodickej tak aj v katodickej oblasti vedie k zníženiu prúdu píku a zníženiu opakovateľnosti. Tento pokles je výraznejší pri vložení záporného potenciálu, kedy zároveň dochádzalo k výraznej deformácii voltampérometrickej krivky (viď. Obr. 3.18) v anodickej oblasti. Výsledky tohto experimentu pre cinchonidín sú uvedené v Tab. 3.6 a pre katodickú oblasť zobrazené na Obr. 3.20, kde je možné vidieť rovnako ako u chinínu pokles výšky píkov pre katodickú i anodickú aktiváciu oproti aktivácii miešaním. Pre anodickú oblasť bola pri anodickej oxidácii veľmi nízka opakovateľnosť výšky píkov charakterizovaná relatívnou smerodajnou odchýlkou 31,3 %, pri katodickej aktivácii nemohla byť relatívna smerodajná odchýlka výšky píkov vypočítaná, pretože dochádzalo k výraznému poklesu s každým následným skenom. Najlepšia opakovateľnosť bola pre obe látky dosiahnutá len miešaním roztoku 30 s medzi jednotlivými záznamami. Tento spôsob aktivácie bol ďalej použitý pri meraní kalibračných závislostí. Značná variabilita výšok píkov chinínu

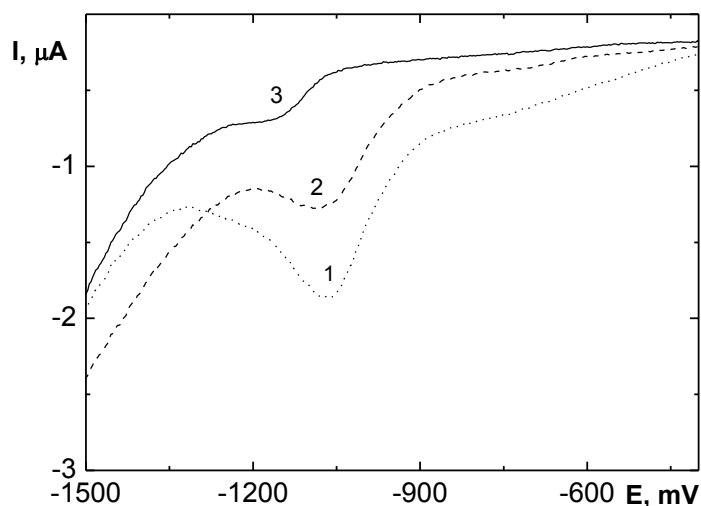
a cinchonidínu pri aplikácii katodického a anodického potenciálu medzi skenmi svedčí o citlivosti ich elektródovej reakcie na stav povrchu BDD

**Tab. 3.5:** Vplyv mechanickej, katodickej a anodickej aktivácie elektródového povrchu pre chinín ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v anodickej aj katodickej oblasti. Merané DP voltampérometriou na BDD filmovej elektróde v BR pufri pH 5,0. Spôsobu aktivácie: Miešanie: miešanie 30 s, +: miešanie 30 s pri vloženom potenciály +2600 mV, - : miešanie 30 s pri vloženom potenciály -2500 mV.

	DPV oxidácia			DPV redukcia		
	Miešanie	+ potenciál	- potenciál	Miešanie	+ potenciál	- potenciál
$I_p(\text{nA})$	1065	861,6	284,1	-885,3	-430,45	-130,6
s (nA)	40,01	43,6	30	48,5	35,7	38,2
<b>RSD (%)</b>	<b>3,75</b>	<b>5,06</b>	<b>10,56</b>	<b>5,48</b>	<b>8,29</b>	<b>29,25</b>



**Obr. 3.18:** Zobrazenie vplyvu aktivácie elektródového povrchu na výšku píku prúdu pre chinín ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v anodickej oblasti. Merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v BR pufri pH 5,0. (1) miešanie 30 s, (2) miešanie 30 s pri vložením potenciálu +2600 mV (3) miešanie 30 s pri vložením potenciálu -2500 mV.



**Obr. 3.19:** Zobrazenie vplyvu aktivácie elektródy na výšku píku prúdu pre chinín ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v katodickej oblasti. Merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v BR pufri pH 5,0.

(1) miešanie 30 s, (2) miešanie 30 s a následná aktivácia +2600 mV 30 s (3) miešanie 30 s a následná aktivácia -2500 mV 30 s.

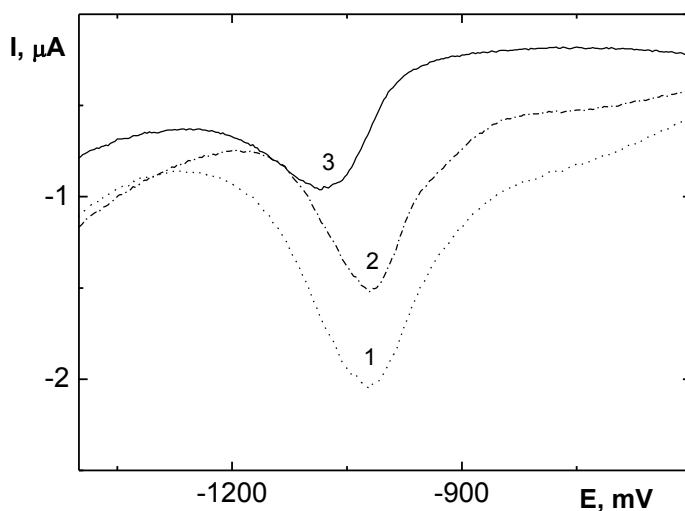
**Tab. 3.6:** Vplyv katodickej a anodickej aktivácie elektródového povrchu pre cinchonidín ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v anodickej aj katodickej oblasti. Merané DPV voltampérometriou na BDD filmovej elektróde v BR pufri pH 5,0.

Miešanie = miešanie 30 s, + potenciál = miešanie 30 s a následná aktivácia +2600 mV 30 s, - potenciál = miešanie 30 s a následná aktivácia -2500 mV 30 s.

	DPV oxidácia			DPV redukcia		
	Miešanie	+ potenciál	- potenciál	Miešanie	+ potenciál	- potenciál
<i>I</i> (nA)	1065	450,5	a	-1432	-857,6	-425,4
s (nA)	40,01	43,6	-	121,7	17,4	43,6
<b>RSD (%)</b>	<b>3,75</b>	<b>31,28</b>	-	<b>8,50</b>	<b>2,03</b>	<b>10,26</b>

a – výrazný pokles píku v rozmedzí 2245 nA – 202,9 nA

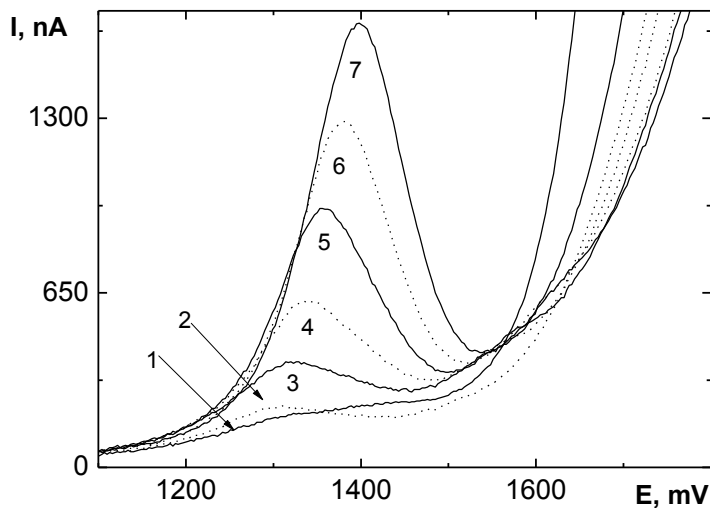




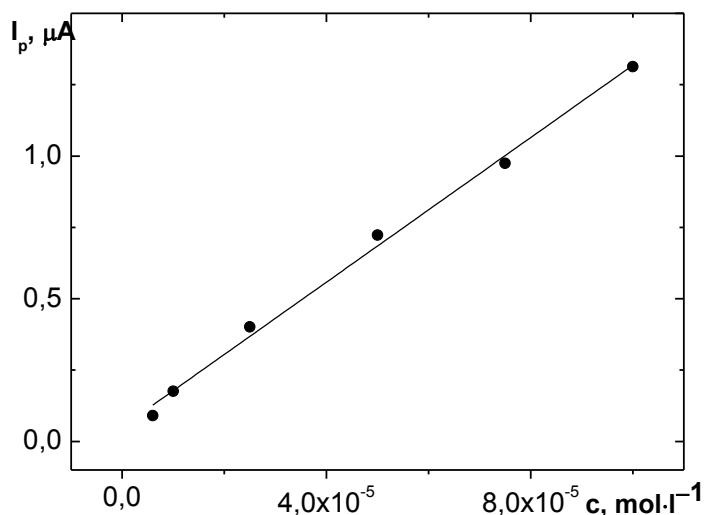
**Obr. 3.20:** Zobrazenie vplyvu aktivácie elektródy na výšku píku prúdu pre cinchonidín ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) v katodickej oblasti. (1) miešanie 30 s, (2) miešanie 30 s a následná aktivácia +2600 mV 30 s (3) miešanie 30 s a následná aktivácia -2500 mV 30 s.

Koncentračná závislosť chinínu a cinchonidínu bola premeraná metódou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s pH 5,0 v koncentračnom rozmedzí  $6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Na Obr. 3.21 je zobrazený graf závislosti výšky píku prúdu na koncentrácii chinínu v anodickej oblasti, z ktorého je viditeľný lineárny nárast výšky píku s rastúcou koncentráciou (vid'. Obr. 3.22), ktorý je charakterizovaný rovnicou  $I_p(\text{nA}) = (1,27 \cdot 10^7 \cdot c (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) \pm 0,04 \cdot 10^7) + (50,94 \pm 22,58)$ , ( $R^2 = 0,9949$ ). Viditeľný je taktiež nárast potenciálu maxima (vid'. Obr. 3.23) a zúženie potenciálového okna s narastajúcou koncentráciou, čo svedčí o možnej adsorpcii látky na povrch elektródy, v dôsledku čoho je pri vyšších koncentráciách látky náročnejšia elektrooxidácia z čoho vyplýva, že je potrebné vynaložiť vyšší potenciál. Na Obr. 3.24 je zobrazený nárast výšky píkov prúdu chinínu so vzrastajúcou koncentráciou v katodickej oblasti. Príslušná kalibračná krivka, ktorá je charakterizovaná rovnicou  $I_p(\text{nA}) = (-9,20 \cdot 10^6 \cdot c (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) \pm 1,03 \cdot 10^6) - (213,98 \pm 63,53)$ , ( $R^2 = 0,9513$ ) je zobrazená na Obr. 3.25, vplyv koncentrácie na potenciál maxim je vyobrazený na Obr. 3.26, nárast potenciálu opäť zrejme vyplýva z adsorpcie látky na povrch elektródy. Potenciálové okno sa so vzrastajúcou koncentráciou rozširuje ako dôsledok adsorpcie látky a produktov jej elektródovej reakcie na povrch, čím dochádza k blokácii miesta

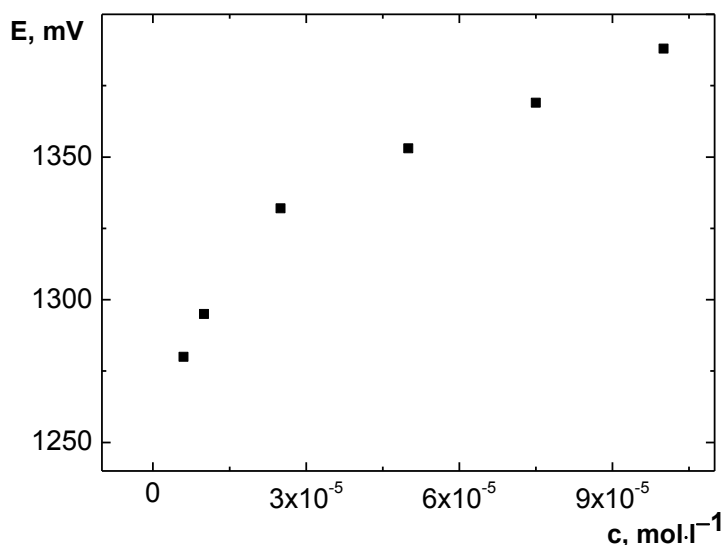
pre vznik atomárneho vodíka. Kalibračnú závislosť pre cinchonidín sa nepodarilo vyhodnotiť v dôsledku horšej opakovateľnosti voltampérometrických kriviek a chýbajúcim nárastom výšok pík s koncentráciou cinchonidínu.



**Obr. 3.21:** Voltampérogramy chinínu v anodickej oblasti merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s pH 5,0.  $c_{\text{chinín}}$  ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ): (1) 0, (2)  $6\cdot 10^{-6}$ , (3)  $1\cdot 10^{-5}$ , (3)  $2,5\cdot 10^{-5}$ , (4)  $5\cdot 10^{-5}$ , (5)  $7,5\cdot 10^{-5}$ , (6)  $1\cdot 10^{-4}$ .



**Obr. 3.22:** Závislosť prúdu píku na koncentrácii chinínu v anodickej oblasti v rozmedzí  $6\cdot 10^{-6} - 1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s pH 5,0.



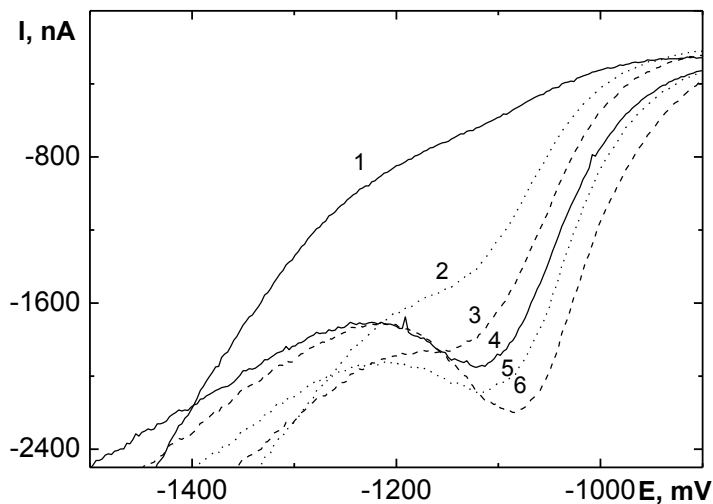
**Obr. 3.23:** Závislosť potenciálu píku chinínu  $E_p$  na koncentrácii v rozmedzí  $6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s pH 5,0.

Pre výpočet medzí detekcie a stanoviteľnosti boli pre chinín určené opakovateľnosti výšky píkov pre DP voltampérogramy pri najnižšej dosiahnutej koncentrácii.

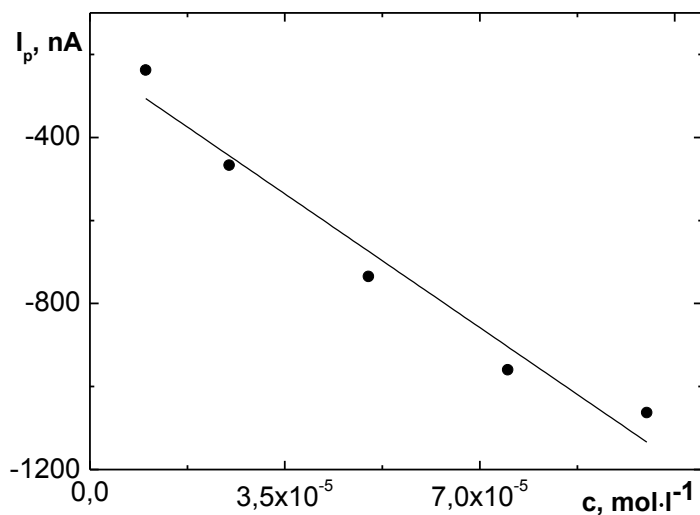
Výška  $I_p$  pre anodickú oblasť chinínu ( $c = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) je rovná  $(51,26 \pm 5,58) \text{ nA}$ ; hodnota relatívnej smerodajnej odchýlky je 10,89 %. Dosiahnuté medze stanoviteľnosti chinínu v anodickej oblasti z určenej smerodajnej odchýlky boli  $4,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , limit detekcie bol  $1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Výška  $I_p$  pre katodickú oblasť chinínu je rovná  $885,3 \pm 132,8 \text{ nA}$ ; hodnota relatívnej smerodajnej odchýlky je 15,00 %. Dosiahnuté medze stanoviteľnosti chinínu v anodickej oblasti z určenej smerodajnej odchýlky boli  $1,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , limit detekcie bol  $4,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , čo sú hodnoty spôsobené horšou opakovateľnosťou výšok pík.

V tejto štúdií sa nepodarilo dosiahnuť lineárnu kalibračnú závislosť pre cinchonidín a tým pádom ani určiť jeho limity detekcie a stanoviteľnosti. Dosiahnutý molárny limit detekcie chinínu v anodickej oblasti e porovnateľný s hodnotami dosiahnutými pre potenciometrické stanovenie polyvinylchloridovej membránovej elektróde [15]. Square-wave voltampérometria na modifikovaných elektródach zo

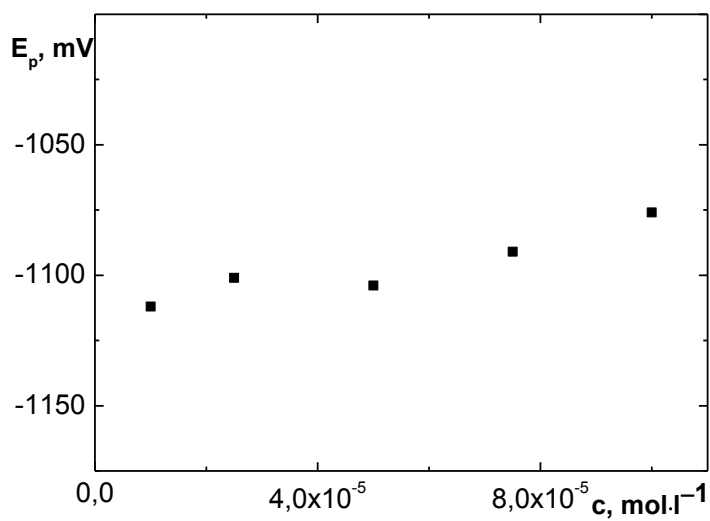
skleného uhlíka poskytla nižší limit detekcie a to  $0,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [13]  $0,01 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  [11], avšak modifikácia elektrod spravidla predlžuje dobu analýzy a detekcie, preto je detekcia na nemodifikovaných elektródach mnohokrát preferovaná.



**Obr. 3.24:** Voltampérogramy chinínu v katodickej oblasti merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s pH 5,0.  $c_{\text{chinín}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ): (1) 0, (2)  $1 \cdot 10^{-5}$ , (3)  $2,5 \cdot 10^{-5}$ , (4)  $5 \cdot 10^{-5}$ , (5)  $7,5 \cdot 10^{-5}$ , (6)  $1 \cdot 10^{-4}$ .



**Obr. 3.25:** Závislosť prúdu píku na koncentrácii chinínu v katodickej oblasti v rozmedzí  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s pH 5,0.



**Obr. 3.26:** Závislosť potenciálu píku chinínu na koncentrácii v rozmedzí  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Merané technikou DPV na BDD filmovej elektróde v prostredí BR pufru s pH 5,0.

## 4 Záver

V tejto práci bolo študované elektrochemické chovanie chinínu a cinchonidínu pomocou bórom dopovanej diamantovej elektródy technikou cyklickej voltampérometrie a diferenčnej pulznej voltampérometrie v prostredí BR pufru v rozmedzí pH 2,0–12,0. Chinín aj cinchonidín poskytovali v závislosti na pH rôzne množstvo nevýrazných pík, ktoré boli napriek veľmi podobnej štruktúre študovaných látok rôzne. Prvý krok elektrochemickej oxidácie chinínu a cinchonidínu je kontrolovaný difúziou, rovnako ako aj redukcia, ktorá zrejme zodpovedá redukcii chinolínového skeletu .

Za optimálne prostredie pre stanovenie chinínu a cinchonidínu bol zvolený BR pufor pH 5,0. Opakovateľnosť meraní bola zaistená mechanickým očistením BDD filmu pomocou 30s miešania medzi jednotlivými voltampérometrickými záznamami. Metódou diferenčnej pulznej voltampérometrie bola pre chinín v katodickej a anodickej oblasti určená lineárna koncentračná závislosť v rozmedzí  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Dosiahnutá medza stanoviteľnosti chinínu v anodickej oblasti je  $4,39 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , limit detekcie je  $1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Dosiahnutá medza stanoviteľnosti chinínu v katodickej oblasti je  $1,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , limit detekcie je  $4,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

V tejto štúdii sa nepodarilo dosiahnuť lineárnu kalibračnú závislosť pre cinchonidín.

## 5 Literatúra

- [1] Musilova J.; Barek J.; Pecková K.: Použití diamantových filmových elektrod dopovaných bórem pro stanovení organických látek. *Chemické listy* **103**, 469–478 (2009)
- [2] Dar, R. A.; Brahman P. K.; Tiwari S.; Pitre K.S.: Electrochemical studies of quinine in surfactant media using hanging mercury drop electrode: A cyclic voltammetric study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **98**, 72 – 79 (2012)
- [3] Kawanishi K.; Farnsworth N.R.: Current status of the chemistry and synthesis of natural antimalarial compounds and natural substances used to alleviate symptoms of diabetes (aldose reductase and A-glucosidase inhibitors). *Studies in Natural Products Chemistry* **22**, 145 – 194 (2000)
- [4] Aniszewski T.: *Alkaloids – Secrets of Life*. Amsterdam, Elsevier 2007
- [5] Chopra R.N.: *Chopra's indigenous drugs*. Kolkata, Academic Publishers 2006
- [6] Riehl J.P.: *Mirror – Image Asymmetry*. John Wiley & Sons, Hoboken 2010
- [7] Eagleson M.: *Concise encyclopedia chemistry*. Walter de Gruyter, Berlin 1993
- [8] Kurian A.; Sankar M.A.: *Medicinal Plants*. New India Publishing Agency, India 2007
- [9] Chemicalland21: quinine.[online]. [cit. 2013-05-21]. Dostupné z: [http://chemicalland21.com/lifescience/phar/\(-\)-QUININE.htm](http://chemicalland21.com/lifescience/phar/(-)-QUININE.htm)
- [12] Manske R. H. F.: *The Alkaloids: Chemistry and Physiology V5*. Academic Press INC, New York 1995
- [13] Zhan X. M.; Liu L. H.; Gao Z. N.: Electrocatalytic oxidation of quinine sulfate at multiwall carbon nanotubes-ionic liquid modified glassy carbon electrode and its electrochemical determination. *Journal of Solid State Electrochemistry* **15**, 1185 – 1192 (2011)
- [11] Geto A.; Amare M.; Tessema M.; Admassie S.: Polymer – modified glassy carbon electrode for the electrochemical detection of quinine in human urine and pharmaceutical formulations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **404**, 525 – 530 (2012)

- [14] Liu L.; Tan X.; Fang X.; Sun J.; Lei F.; Huang Z.: Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer film preparation with functional abietic – type acids as cross- linker for the determination of quinine. *Electroanalysis* **24**, 1647 – 1654 (2012)
- [15] Zareh M.M.; Malinowska E.; Kaisura K.: Plasticized poly(vinyl chloride) membrane electrode for the determination of quinine in soft drinks. *Analytica chimica acta* **447**, 55 – 56 (2001)
- [16] Amin N.C.; Blanchin M.D.: Capillary electrophoresis methods for the analysis of antimalarials. Part II. Achiral separative methods. *Journal of chromatography A* **1276**, 1–11 (2013)
- [17] Awasthi S.; Srivastava A.; Singla M. L.: Voltammetric determination of citric acid and quinine hydrochloride using polypyrrole- pentacyanonitrosylferrate/ platinum electrode. *Synthetic Metals* **161**, 1707 – 1712 (2011)
- [18] Kobayashi Y.; Martin Ch. R.: Highly sensitive methods for electroanalytical chemistry based on nanotubule membranes. *Analytical chemistry* **71**, 3665 – 3672 (1999)
- [19] Fujishima A.; Einaga Y.; Rao T. N.; Tryk D.: *Diamond electrochemistry*. BKC INC, Tokio 2005
- [20] Alkire R. C.; Kolb D. M.: *Advances in Electrochemical Science and Engineering* V8. John Wiley & Sons, Weinheim 2006
- [21] Sussman R. S.: *CVD Diamond for electronic devices an sensors*. John Wiley & Sons, Chichester 2009
- [22] Pan L. S.; *Diamond: electronic properties and applications*. Kluwer Academic Publishe rs, Massachusetts 1995
- [23] Jiang P. N.: *Electroanalytical Chemistry: research developments*. Nova Publishers, New York 2007
- [24] Fischer, A. E.; Show, Y.; Swain, G. M.: Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. *Analytical Chemistry*. **76:9**, 2553 – 2560 (2004).



- [25] Jiranek I.; Peckova K.; Kralova Z.; Moreira J. C.; Barek J.: The use of silver solid amalgam electrode for voltammetric and amperometric determination of nitroquinolines. *Electrochimica Acta* **54**, 1939-1947 (2009)
- [26] Hisaki I.; Hiraishi E.; Sasaki T.; Orita H.; Tsuzuki S.; Tohnai N.; Miyata M.: Crystal structure of quinine: the effects of vinyl and methoxy groups on molecular assemblies of Cinchona alkaloids cannot be ignored. *Asian journal of chemistry* **11**, (2012)