

Nanotechnologie pro elektrochemické stanovení produktů elektrochemické redukce pesticidů

Bc. Veronika Málková

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlín
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika Málková**
Osobní číslo: **T18694**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Nanotechnologie pro elektrochemické stanovení produktů elektrochemické redukce pesticidů**

Zásady pro vypracování:

- 1. Rešerše na zadané téma.**
- 2. Příprava nanomateriálů na bázi kovových nanočástic, modifikace elektrod těmito materiály.**
- 3. Optimalizace a porovnání měřících metod – coulometrické titrace, voltamperometrie, chronopotenciometrie, chronoamperometrie.**
- 4. Zpracování reálných vzorků – roztoků po elektrochemickém stanovení vzorků pesticidů.**
- 5. Vyhodnocení výsledků a formulace závěrů z naměřených dat.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

[1] CHIU, Mei-Hsin et al., 2009. A disposable screen-printed silver strip sensor for single drop analysis of halide in biological samples. *Biosensors and Bioelectronics*. ScienceDirect, 24, 3008-3013.

[2] QIN, Xia et al., 2011. Synthesis of silver nanowires and their applications in the electrochemical detection of halide. *Talanta*. ScienceDirect, 84, 673-678.

[3] HE, Wenyan et al., 2018. Reductive dehalogenation of a chloroacetanilide herbicide in a flow electrochemical cell fitted with Ag-modified Ni foams. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Wiley, 93, 1572-1578.

[4] Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

1. února 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 1. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výtisky, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se zabývá využitím nanomateriálu, obsahujícího nanočástice stříbra, syntetizované na grafen oxidu (GO_AgNP1) pro přípravu optimálního elektrochemického senzoru chloridů. Takto připravený nanomateriál se může využít k detekci chloridů, jako produktu elektrochemické reduktivní dechlorace metazachloru.

Z výsledků vyplynulo, že nanomateriál GO_AgNP1 zásadně zvyšuje odezvu elektrochemického senzoru chloridů. Nejvyšší citlivosti pak bylo dosaženo využitím metody square-wave voltametrie (SWV) s připraveným nanomateriálem nanočástic stříbra s počáteční koncentrací dusičnanu stříbrného (AgNO_3) 1 mmol.l^{-1} a s počáteční koncentrací grafen oxidu 4 mg.l^{-1} s detekčním limitem $2,715 \text{ mmol.l}^{-1}$. Rovněž byl ověřen pozitivní vliv elektrochemické redukce takto připravených elektrod, kdy bylo zjištěno dvojnásobné zvýšení citlivosti oproti elektrodě, která nebyla redukována. Také byl pozorován vliv přítomnosti bromidů, který byl vyšší než vliv přítomnosti jodidů, což potvrdilo pravděpodobné schéma pozorované reakce. Oproti tomu interference kyanidových iontů téměř nebyly pozorovány.

Takto připravený senzor na bázi nanomateriálu GO_AgNP1 byl následně využit k detekci chloridů vzniklých elektrochemickou dehalogenací modelového chloracetanilidového herbicidu, čímž bylo dokázáno, že jej lze využít např. pro monitorování tohoto procesu.

Klíčová slova: elektrochemický senzor, Ag nanočástice, grafen oxid, nanomateriály, chloridy

ABSTRACT

This thesis deals with using of nanomaterial including silver nanoparticles synthesized by Graphene oxide (GO_AgNPI) for preparing of optimal electro-sensor of chlorides. This modified nanomaterial can be used for chlorides detection as a product of electrochemical metazachloride reductive dechlorination.

The results were that nanomaterial GO_AgNPI increases the response of electrochemical sensing of chlorides fundamentally. The highest sensitivity was achieved by using of square-wave voltameters methods (SWV) with ready nanomaterial. Ready nanomaterial includes silver nanoparticles with the initial concentration of silver nitrate (AgNO_3) 1 mmol.l^{-1} and with the initial concentration of Graphene oxide of 4 mg.l^{-1} with detection of limits $2,715 \text{ mmol.l}^{-1}$.

All at once the positive influence of electrochemical reductions by this way preparing chemical substances was verified. The double increasing of sensitivity in comparison with the electrode, which was not reduced, was detected. There was also influence of bromides presence observed, which was higher than iodides influence. This confirms most likely scheme of observed reaction. In comparison to this result was interference of cyanide ions almost not noticed.

Sensor prepared by this method was subsequently used for detection of chlorides, which were formed by electrochemical dehalogenation of model chloracetanilide herbicide. By this has been proven, that sensor can be used for example for monitoring of this process.

Keywords: electrochemical sensor, Ag nanoparticles, graphene oxide, nanomaterials, chlorides

Poděkování, motto a čestné prohlášení, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická, nahraná do IS/STAG jsou totožné ve znění:

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 PESTICIDY	13
1.1 CHARAKTERISTIKA PESTICIDŮ	13
1.2 KLASIFIKACE PESTICIDŮ	14
1.2.1 Metazachlor	15
1.3 VLIV PESTICIDŮ NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ.....	15
1.3.1 Voda.....	16
1.3.2 Vzduch.....	16
1.3.3 Půda	17
1.4 VLIV PESTICIDŮ NA LIDSKÉ ZDRAVÍ.....	17
1.5 VLASTNOSTI PESTICIDŮ	19
2 ELEKTROCHEMICKÁ DECHLORACE PESTICIDŮ	20
3 MOŽNOSTI ELEKTROCHEMICKÉHO STANOVENÍ CHLORIDŮ	22
3.1 GRAFEN OXID A OSTATNÍ NANOMATERIÁLY	24
.....	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
4 MATERIÁLY A METODIKA	27
4.1 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A MATERIÁL	27
4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	27
4.3 POUŽITÉ ROZTOKY	28
PŘÍPRAVA 0,1 MOL.L ⁻¹ ROZTOKU DUSIČNANU STŘÍBRNÉHO O OBJEMU 100 ML	28
PŘÍPRAVA 0,1 MOL.L ⁻¹ ROZTOKU DIHYDROGENFOSFOREČNANU SODNÉHO O OBJEMU 500 ML.....	28
PŘÍPRAVA 0,1 MOL.L ⁻¹ ROZTOKU HYDROGENFOSFOREČNANU SODNÉHO O OBJEMU 800 ML.....	28
Příprava 0,1 mol.l ⁻¹ fosfátových pufrů o různém pH	28
Příprava 0,1 mol.l ⁻¹ chloridu draselného	28
4.4 METODIKA.....	30
4.4.1 Příprava grafen oxidu s částicemi stříbra.....	30
4.4.2 Příprava elektrod	30
4.4.3 Elektrochemická měření	30
4.4.4 Gravitační separace různých velikostních frakcí GO	31
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	32
5.1 CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU	32
5.2 ELEKTROCHEMICKÁ CHARAKTERIZACE.....	34
5.2.1 Cyklická voltametrie při různých skenovacích rychlostech	36
5.2.2 Srovnání cyklické voltametrie a square-wave metody	37
5.2.3 Vliv koncentrace GO	38
5.2.4 Vliv materiálu pomocné elektrody	39
5.2.5 Vliv doby inkubace grafen oxidu s dusičnanem stříbrným	40

5.2.6	Vliv redukce grafen oxidu s nanočásticemi stříbra	41
5.2.7	Vliv velikosti nanočástic grafen oxidu	43
5.2.8	Vliv pH.....	45
5.2.9	Studium interferencí	47
5.3	MĚŘENÍ REÁLNÉHO VZORKU METAZACHLORU	49
6	ZÁVĚR	51
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	52
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	58
	SEZNAM OBRÁZKŮ	60
	SEZNAM TABULEK	62

ÚVOD

Chemie a životní prostředí, ať už to tak nevypadá, se vzájemně nevylučují. Se zvyšující se populací a rostoucí životní úrovní se zvyšuje rozsah a intenzita antropogenních činností, vedoucí k průniku chemických škodlivin do všech složek životního prostředí. Rostou tak nároky na životní prostředí, dochází k jeho znečištění, což představuje čím dál větší ohrožení biosféry. Zhoršující se stav biosféry vede k identifikaci a charakterizaci přítomných kontaminantů, jejich sledování a chování v abiotickém i v biotickém prostředí. Postupný vývoj a rozvoj analytických metod umožňuje čím dál víc přesnější i detailnější studium těchto kontaminantů a to jak jejich primárních sloučenin, tak jejich degradačních produktů, vykazujících toxické účinky i při velmi nízkých koncentracích.

Mezi znečišťující kontaminanty patří také pesticidy. Obavy z dopadu jejich opakovaného používání na životní prostředí vyvolaly výzkum environmentálního osudu těchto látek. V rámci České republiky patří mezi často používaný pesticid metazachlor, který je částečně rozpustný ve vodě. Nebylo prokázáno, že by vykazoval karcinogenní, či mutagenní vlastnosti, není nebezpečný pro půdní mikroflóru, avšak některé organismy jsou na něho velice citlivé. Metazachlor se řadí mezi chloracetanilidové pesticidy, jehož elektrochemickou reduktivní dehalogenací vznikají mj. chloridy. Ty mohou být obecně stanoveny pomocí elektrochemických metod, mj. kdy vyšší citlivost a odezvy lze dosáhnout využitím různých nanomateriálů, především nanočástic stříbra. V této práci byl připraven nanomateriál grafen oxid modifikovaný nanočásticemi stříbra, kterým byly modifikovány elektrody za účelem přípravy elektrochemického senzoru chloridů. Obdobné metody byly již publikovány, např. při stanovení chloridů v bioethanolu, nicméně v této práci byly využity pro stanovení procesu degradace (dechlorace) zmíněného herbicidu. Tento přístup doposud nebyl testován a představuje největší příspěvek k originalitě a novosti této práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PESTICIDY

1.1 Charakteristika pesticidů

Podle definice mezinárodní organizace Food and Agricultural Organisation of the United Nations jsou pesticidy látky určené k prevenci, ničení, potlačení, odpuzení či kontrole škodlivých činitelů, tedy nežádoucích mikroorganismů, rostlin a živočichů v době růstu, výroby, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv [1].

První částí slova pesticidy (pest) znamená „škůdce“ a druhá (cidó) znamená „ničit, hubit“ [2]. Pesticidy pomáhají tedy zemědělcům ochránit úrodu před poškozením nebo zničením a udržet škodlivé organizmy (např. bakterie, plísňe, houby) mimo potravní řetězec. Problémy způsobené škůdci každoročně vedou ke ztrátě přibližně jedné třetiny světové zemědělské produkce, navzdory skutečnosti, že spotřeba pesticidů dosahuje více než dvou milionů tun [3, 4].

Na celém světě je registrováno přibližně 800 chemických sloučenin, které svým složením a působením splňují definici pesticidu. V České republice je každoročně aplikováno přibližně 250 druhů těchto chemických látek.

V obchodním řetězci jsou pesticidy distribuovány jako přípravek pro ochranu rostlin. Tento přípravek obsahuje většinou směs několika účinných chemických látek, které jsou obohaceny dalšími přísadami, napomáhajícími ke zvýšení účinnosti přípravku a zároveň snížení potenciálních negativních účinků v souvislosti s jeho aplikací na rostliny. Přípravky jsou dostupné v kapalně nebo pevné formě.

Pesticidy vyráběné v současnosti se označují jako tzv. „moderní“. Při jejich výrobě je kladen důraz na minimalizování negativních účinků, jako jsou kumulace, špatná odbouratelnost a zátěž pro ekosystém. Oproti těm, které se vyráběly v dřívějších letech, mají vesměs vyšší polaritu.

Pesticidy jsou rozlišovány podle chemického složení a podle účinnosti na cílové skupiny organismů, proti kterým jsou určeny [2, 3, 4].

1.2 Klasifikace pesticidů

Pesticidy mohou být klasifikovány:

1) Podle cílových organismů

Např.:

- insekticidy (ochrana proti hmyzu)
- akaracidy (ochrana proti roztočům)
- algicidy (pesticidy určené k hubení řas)

2) podle způsobu jejich působení na ošetřovaný organismus

- kontaktní (dotykové), vykazující lokální účinek v místech, účinná látka neproniká do rostlinné tkáně a zůstává na povrchu pouze na místech, kam dopadla při aplikaci
- systémové, penetrují kutikulou do buněk a jsou translokovány cévním systémem
- kombinované přípravky, obsahují jak kontaktní, tak systémovou látku

3) podle spektra účinku

- totální - účinkují na celou vegetaci
- širokospektré - účinkují na široký okruh původců chorob, škůdců nebo plevelů
- selektivní (výběrové) - působí jen proti jednomu škodlivému činiteli nebo jedné jejich úzké skupině

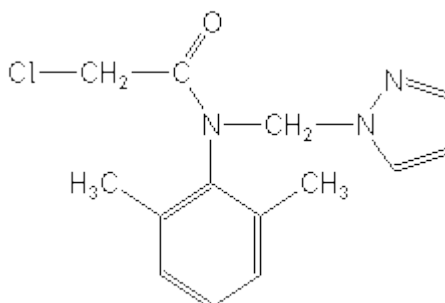
4) podle chemického složení

- např. organochlorové pesticidy a jejich metabolity (aldrin, dieldrin, DDT, lindan)
- chloracetanilidové pesticidy a jejich metabolity (metazachlor, metolachlor, alachlor, acetochlor a dimethachlor) [2, 3, 5]

1.2.1 Metazachlor

Chemický vzorec: C₁₄H₁₆ClN₃O

Systematický název: 2-chlor-2',6'-dimethyl-N- (pyrazol-1-ylmethyl) acetanilid



Obr. 1: Strukturní vzorec metazachloru [7]

Metazachlor patří mezi herbicidy účinný proti plevelům a ročním travinám užívaný nejčastěji v polích řepky. Řadí se mezi chloracetanilidové pesticidy. Nejčastěji je známý pod názvem Butisan S. V některých zemích se používají různé názvy, zejména pro směsi s jinými účinnými složkami. "Butisan S" a další značky metazachlor se registrují a prodávají v přibližně 40 zemích Afriky, Evropy a Asie. Metazachlor je velmi málo rozpustný ve vodě. Za normálních podmínek je stabilní v suspenzi, má nízkou akutní orální, dermální a inhalační toxicitu. Není dráždivý pro pokožku ani oči, ale jeví se jako citlivý vůči pokožce. Studie na zvířatech ukázaly, že metazachlor při opakovaném ústním podání ve vysokých dávkách může poškodit játra nebo ledviny, ačkoliv nevykazuje žádné známky vývojové toxicity nebo poškození plodnosti. V dlouhodobých studiích nebyla prokázána žádná karcinogenita ani mutagenní vlastnosti. Metazachlor není nebezpečný pro půdní mikroflóru, žížaly, ptáky, včely medonosné. Střední toxicitu vykazuje například pro dafnie, kapra nebo slunečnici. Nejcitlivějšími organismy na metazachlor jsou zelené řasy a z vodních druhů je to pstruh [6, 7].

1.3 Vliv pesticidů na životní prostředí

Jejich používání se stalo natolik běžné a mnohdy nepřiměřené, že to s sebou přináší negativa. I přesto, že jsou pesticidy účinné látky používající se v zemědělství k likvidaci škodlivých organismů, je vliv pesticidů na přirozené fungování ekosystému a zdraví člověka většinou nepříznivý, žádoucí je omezené užívání [2, 8, 9].

Jsou-li pesticidy aplikovány do životního prostředí, může již nezanedbatelné množství cizorodých látek představovat riziko, i pro jiné (necílové) činitele a může iniciovat narušení terestrického či vodního ekosystému. Negativním důsledkem je také možnost vzniku rezistence škůdce vůči účinkům pesticidů, zvláště pokud je přípravek neodborně používán. Mezi nežádoucí důsledky nadměrného nebo nesprávného používání pesticidů patří hynutí včel, kontaminace povrchových vod, narušení ekosystému nebo jejich kumulace v živých organismech.

Účinku pesticidních látek jsou vystaveny všechny složky biosféry - vzduch, půda, voda, a také rostliny a živočichové [2, 10].

1.3.1 Voda

Pesticidy, které byly použity na velkých plochách, mohou být prudkými dešti splaveny do toků řek, rybníků a oceánů. Schopnost předvídat chování pesticidů v povrchové a podzemní vodě nebo v zemi je určen vztahem mezi retencí, transformací a transportním procesem. Sorpce ovlivňuje nejen tyto procesy, ale i následně těkavost pesticidu, biodostupnost, degradaci a bioakumulaci. Pesticidy slabě adsorbované na půdní částice, mají vysokou mobilitu a představují tedy riziko kontaminace podzemních vod. Velká adsorpce vede naopak k akumulaci pesticidu na volné či vázané částice v půdě, a snižuje jeho koncentraci ve vodě. To snižuje jeho biodostupnost, biologickou degradaci a pesticid je zadržován bez odbourání. Pomocí desorpce se poté stává pesticid přístupný k zpětnému vymytí do podzemní vody, k biotické či abiotické degradaci nebo transformaci [2].

Obecně lze říci, že čím je intenzita sorpce pesticidu či jeho rozklad nižší a čím je vyšší intenzita srážek, případně sklonitost terénu na daném území, tím je potenciální možnost horizontálního i vertikálního transportu vyšší, s rizikem kontaminace povrchových či podzemních vod [11].

1.3.2 Vzduch

Rozprášené pesticidy, které nedosáhnou rychle povrchu země nebo hladiny vody, mohou být větrem unášeny ve velkých množstvích do značné vzdálenosti. Aplikace pesticidů ve formě postřiků má za následek jejich přenos do atmosféry a následující transport. Množství reziduí vstupujících do atmosféry je ovlivňováno postřikovou technologií, typem formulace přípravku, fyzikálně-chemickými vlastnostmi vlastního pesticidu a charakteru plodiny, na kterou je postřik aplikován. Pro některé pesticidy je typický dálkový transport

atmosférou na velké vzdálenosti. Tyto látky se dostávají srážkami zpět na rostliny a mohou tak kontaminovat potravní řetězec [2].

1.3.3 Půda

Pohyb pesticidů v půdě se v zásadě může uskutečňovat třemi způsoby: advekcí, difuzí nebo disperzí. Pesticidy jsou aplikovány skoro na celé ploše orné půdy. Po aplikaci pesticidů na půdu, dochází k adsorpci, kdy molekuly pozitivně nabitého pesticidu jsou přitahovány a vážou se na záporně nabité jílové částice. Faktory nejvíce ovlivňující adsorpci pesticidů jsou především plocha povrchu částic půdy, vlhkost a pH. Adsorpce pesticidů k půdě roste s klesajícím pH. Adsorpce/desorpce pesticidů v půdách souvisí s obsahem a složením organického materiálu, případně se zrnitostí. Pesticidy se lépe adsorbují na půdy s vysokým obsahem organického materiálu, jelikož částice mají větší povrch, nejhůře pak do půd písčitých. Naopak pesticidy vytěkávají nejlépe z písčitých a vlhkých půd. Teplé, větrné počasí s drobnými srážkami také příznivě ovlivňuje vytěkávání [2, 11, 12].

1.4 Vliv pesticidů na lidské zdraví

Vzhledem k výše uvedenému vlivu pesticidů na životní prostředí jsou i jejich nežádoucí zdravotní účinky velice široké. Přenos látky napříč složkami životního prostředí (sedimentace z atmosféry na půdu nebo naopak vymývání deštěm) představuje větší potenciál pro expozici člověka znečišťující látky z mnoha zdrojů [13].

Pesticidy jsou nebezpečné pro lidské zdraví. V těle se mohou kumulovat a svou aktivitou vyvolávat rozmanité typy rakoviny, mutace, vrozené vývojové vady, deprese, poruchy paměti, respirační problémy, poškození kůže, potraty až po schopnost narušovat nervový, imunitní nebo hormonální systém. Některé z pesticidů jsou řazeny mezi tzv. endokrinní disruptory. Pesticidy mohou také snižovat rozmnožovací potenciál. Skrytý vliv pesticidů se mnohdy může projevit až v kritických situacích, což má za následek hromadný úhyn živočichů. Potenciální rizika plynoucí z používání a nadužívání pesticidních látek patří mezi největší environmentální a zdravotnické problémy zvláště v rozvojových zemích. Zde používání pesticidů často vyúsťuje v onemocnění rakovinou, vývojové, reprodukční či imunologické defekty a různé neurobehaviorální problémy [5, 14, 15].

Nepřímé vystavení pesticidům v důsledku rozprašování postřiku nebo prostřednictvím reziduí (neodbouraných zbytků) v potravinách či vodě může být obzvláště vysoké u jistých rizikových skupin lidí, jako jsou obyvatelé zemědělských oblastí, děti nebo starší osoby.

Pesticidy mohou mít také zvláště závažné důsledky na vývoj a zdravotní stav dětí. Vzhledem k jejich velikosti a hmotnosti oproti dospělému člověku mohou být pro ně pesticidy nebezpečné již v malých dávkách či koncentracích [5]. Následky jsou nespécifické. Je to například rozostřené či zhoršené vidění, bolesti hlavy, zvýšená salivace, průjem, nevolnost, zvracení, dermatitidy, v těžších případech může dojít i ke smrti [6].

Pesticidy představují závažná rizika jak pro člověka, tak pro životní prostředí a jeho jednotlivé složky. Průniky pesticidů do vody, vzduchu a půdy představují pro životní prostředí riziko zejména z nežádoucích účinků na necílové rostliny, na volně žijící živočichy, na půdní ekosystémy, na kvalitu povrchových a podzemních vod a na biologickou rozmanitost obecně. Zvláště znečišťování vody pesticidy je v současnosti v zemích EU značně vysoké. V řekách tekoucích nížinami znečištění mnohdy mnohonásobně přesahuje limitní hodnotu $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. To přináší nutnost nákladných vodárenských úprav, kterými musí voda projít, aby mohla být používána jako pitná. Značné náklady přináší též nutnost monitorovat míru znečištění povrchových a podzemních vod pesticidy [5].

Nezávislé hodnocení rizik vlivů pesticidů na lidské zdraví provádí Evropský úřad pro bezpečnost potravin, na jehož základě Evropská komise a členské státy schvalují jednotlivé pesticidy a stanovují limity pro rezidua pesticidů u potravin, tzv. maximální limity reziduí (MRL), kterým je dáno jeho maximální množství v potravíně. MRL jsou založeny na principech správné zemědělské praxe a vystavení spotřebitele co nejnižšímu účinku reziduí pesticidů s tím, že bezpečnost potravin má přednost před ochranou rostlin. Hodnoty MRL jsou stanoveny s dostatečnou rezervou (často i stokrát vyšší), proto jejich mírné překročení neznamená bezprostřední ohrožení života. Problémem MRL je ale, že je určen pouze pro jednotlivé účinné látky a nebere se v potaz koktejlový efekt (smíchání více druhů pesticidů v jedné potravíně) [5, 9].

Schopnost předvídat chování chemických látek v biologických a ekologických systémech do značné míry závisí na znalosti fyzikálně-chemických vlastností dané sloučeniny [1, 3].

1.5 Vlastnosti pesticidů

Mezi důležité fyzikálně-chemické vlastnosti nejčastěji používané při hodnocení životního prostředí patří: teplota tání/varu, tlak par, různé rozdělovací koeficienty, rozpustnost ve vodě, perzistence, koeficient sorpce, bioakumulační faktor a difúzní vlastnosti. Nejdůležitější vlastností pesticidů z hlediska hodnocení životního prostředí je perzistence, rozpustnost ve vodě a disociační konstanta.

Perzistence je v korelaci s poločasem života, tzn. dobou, za kterou obsah látky v prostředí klesne na polovinu. Představuje odolnost látky vůči rozkladu, charakterizuje dobu setrvání (života) chemické látky v prostředí a umožňuje její koloběh v ekosystému a kumulaci v půdách, sedimentech i živých organismech [9, 16].

2 ELEKTROCHEMICKÁ DECHLORACE PESTICIDŮ

Pro snížení negativních účinků pesticidů, jejichž účinné látky obsahují atomy chloru navázané na organické molekule (organochlorové a chloracetanilidové) byla testována mj. možnost jejich elektrochemické dechlorace. Tyto látky nejsou příliš rozpustné ve vodách, a proto nejsou klasické sanační metody při jejich odstraňování efektivní. Mezi studované metody ke zvýšení jejich rychlosti degradace se navrhuje redukční dechlorace. Principem redukční metody je substituce atomů chloru za atomy vodíku, které vedou k přeměně kontaminantu na méně toxickou sloučeninu [17, 18].

V rámci této diplomové práce byla prostudována řada studií, které se zabývají problematikou dechlorace pesticidů.

V práci W. Y. He et al. byla zkoumána katalytická aktivita bipyridylového kobaltového komplexu k urychlení elektrochemické dehalogenace. Dehalogenace byla provedena pomocí elektrolýzy s 85% výtěžkem v elektrolytu $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Katalytická aktivita bipyridylového kobaltového komplexu urychlující redukci chloracetanilidových pesticidů byla zkoušena cyklickou voltametrií (jako elektrolyt byl použit $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ síran sodný (Na_2SO_4) v prostředí $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pufru hexadecyltrimethylamonium bromidu (HDTAB)). Chloracetanilidové pesticidy byly přidány do bipyridylového kobaltového komplexu, což vedlo k nárůstu katodického proudu, který odpovídá snížení Co^{2+} na Co^+ a poklesu anodického proudu. Analýza chloridových iontů byla provedena pomocí iontové chromatografie (IC). Bylo zjištěno, že bipyridylový kobaltový komplex vykazuje vysokou katalytickou aktivitu vůči dechloraci chloracetanilidových herbicid [19].

Obdobnou studií využívající bipyridylového kobaltového komplexu k urychlení dehalogenace chloracetanilidových pesticidů je práce autorů W. Y. He et al., avšak s tím rozdílem, že bipyridylový kobaltový komplex je kovalentně imobilizován na 3D porézní elektrodě. Elektrolýza se opět prováděla v roztoku elektrolytu $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Byla pozorována degradace s a bez přítomnosti katalyzátoru. Jako pracovní elektroda bez katalyzátoru byla použita grafitová plst' modifikovaná 4-(karboxymethyl) benzen diazoniovou solí. Po 40 minutách výtěžek dosahoval pouze 16 %. S přítomností katalyzátoru na modifikované elektrodě bipyridylového kobaltového komplexu, kdy elektrolýza byla provedena za stejných podmínek, výtěžek dosahoval po 40 minutách 95 % [20].

Elektrolytická redukce vazeb C-Cl je účinná na elektrodách modifikovaných organokovovými katalyzátory nebo kovy. Autoři Wenyan He et al. se zabývali elektrochemickou redukcí jednoho z chloracetanilidových pesticidů alachloru. Dechlorace byla prováděna elektrolýzou, za použití stříbrné modifikované elektrody v různých elektrolytických médiích ($0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ LiClO}_4$ a $0,05 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH}$). Elektrody modifikované stříbrem vykazují vysokou účinnost pro elektrokatalytickou redukci chlorovaných sloučenin. Nejvyšší účinnost s výtěžkem 93 % pro redukci alachloru byla získána v $0,05 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH}$ [21].

V práci autorů Wei et al. byla provedena elektrochemická degradace pretilachloru obsaženého v syntetické odpadní vodě. Pretilachlor je jeden z chloracetanilidových pesticidů. Elektrochemická degradace byla provedena elektrolýzou, katodou byla nerezová ocel, anodou Ti/SnO_2 . Jako základní elektrolyt byl použit $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ roztok Na_2SO_4 , při pH 7,2, hustota elektrického proudu byla 20 mA.cm^{-2} . Reakční doba elektrolýzy je 60 minut, přičemž výtěžek dosahoval 98,8 %. Degradace roztoku pretilachloru byla zjišťována pomocí cyklické voltametrie, kdy produkt této degradace byl zkoumán na Ti/SnO_2 elektrodě. Při degradaci pretilachloru vzniklo devět meziproduktů. Ukázalo se, že tyto produkty byly zvýšením hustoty elektrického proudu zcela mineralizovány [22].

Závěrem této kapitoly je, že elektrochemická dehalogenace funguje dobře, pokud jsou kovy nebo oxidy kovů modifikované elektrody.

3 MOŽNOSTI ELEKTROCHEMICKÉHO STANOVENÍ CHLORIDŮ

Mezi možné elektrochemické metody ke stanovení chloridů se řadí: voltametrie, potenciometrie, coulometrická titrace a amperometrie.

Potenciometrie

Potenciometrie je elektrochemická metoda založená na měření rozdílu rovnovážného napětí galvanického článku mezi dvěma elektrodami při nulovém elektrickém proudu. Použitými elektrodami jsou měrná (indikační) a srovnávací (referentní) elektroda [23].

Coulometrická titrace

Při coulometrické titraci se elektrolyza provádí za konstantního (generačního proudu). Jsou možné dva pracovní postupy. Látka reaguje elektrochemicky přímo na jedné z elektrod (mluví se o primární coulometrické titraci). V druhém případě a ten je častější, stanovovaná látka reaguje s činidlem vzniklým na jedné z elektrod z vhodného elektrolytu [23]. V současnosti je tato metoda nahrazována spíše metodami voltametričnými, které byly proto v této práci přednostně využívány.

Amperometrie

Amperometrie je elektroanalytická metoda, při které se na pracovní (polarizovatelnou) elektrodu vkládá konstantní napětí a měří se elektrický proud [24].

Voltametrie

Voltametrie je metoda, při které se vkládá měnící se napětí na elektrodu a sleduje se procházející proud. Elektrický proud vzniká při pohybu elektronů, dochází-li k oxidaci či redukci. Napětí je zvyšováno postupně a lineárně, nebo pulzně. Výsledným signálem je voltametričká vlna charakterizovaná půlplnovým potenciálem (kvalitativní údaj) a limitním proudem (kvantitativní údaj). Mezi metodu, při které se zvyšuje napětí lineárně, patří cyklická voltametrie. Při square-wave voltametrii je na elektrodu vnášen lineárně se měnící potenciál napětíovými pulzy, proud je měřen před každou změnou potenciálu, ke konci každého vloženého pulzu [23, 24].

Všechny výše uvedené elektrochemické metody mají výhodu oproti fyzikálně-chemickým metodám v tom, že jsou citlivější a lze tyto metody provádět i v zakalených a barevných roztocích. Nevýhodou je omezenost metody pro látky, které nejsou elektrochemicky aktivní [25].

Pro elektrochemické stanovení chloridů lze využít vícero metod. Např. Guenat a spol. využili tzv. nanotitrace, prováděné pomocí zařízení, které se skládá z křemíkového substrátu, na kterém jsou umístěny platinové elektrody a skleněného krytu, ve kterém je vyleptaný mikrokanálek. Roztok vzorku je na povrchu mikrokanálku, kde probíhá coulometrická titrace a poskytuje tak lineární vztah mezi koncentrací analytu a dobou ekvivalence pro koncentrace analytu do $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Tento systém umožňuje to, že ve stejném zařízení mohou být prováděny různé typy titrací: srážecí, komplexotvorné, redoxní a acidobazické. Mezi nimi je např. i stanovení chloridů na stříbrné elektrodě. Další výhodou je, že díky automatizaci trvá měření několik vteřin, oproti klasické coulometrické titraci. Konec titrace je indikována pomocí potenciometrické detekce [26].

V práci autorů Parham et al. je popsána nová metoda ke stanovení halogenidů využívající coulometrické titrace s chronopotenciometrickou indikací (využívající konstantního proudu) a použitím koncové titrace square-wave voltametrie metody (SWV) umožňující detekci stopové koncentrace halogenidů při frekvenci 4-10 vzorků za hodinu. Základním elektrolytem byl 2M dusičnan draselný. Ke coulometrické titraci byla použita Ag elektroda působící jako anoda a Pt elektroda působící jako katoda. Použitá kyselina dusičná snižuje přítomnost hydroxidových iontů, které mohou reagovat s Ag elektrodou za vzniku oxidu stříbrného. Každé jednotlivé měření obsahuje střídavé měření s celkovou dobou 9 s. První krok se skládal z coulometrické titrace po dobu 1 s, následoval druhý krok skládající se z SWV metody po dobu asi 8 s. Účinnost této metody pro stanovení halogenidů se odhaduje na 99,5 % za použití 0,5 M kyseliny dusičné. Bylo testováno její využití pro analýzu halogenidů ve vzorku minerální vody [27].

V článku Trnková et al. byly měřeny chloridové ionty na uhlíkové pastové elektrodě (CPE) a na CPE modifikovaném pevným AgNO_3 , s roztokem AgNO_3 nebo pevnými částicemi stříbra. Byly stanoveny detekční limity chloridových iontů $100 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pro CPE modifikovanou pevným AgNO_3 , $100 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pro CPE modifikovanou roztokem AgNO_3 a $10 \mu\text{mol.l}^{-1}$ pro CPE modifikovanou pevnými částicemi stříbra. Za použití nejvhodnějších experimentálních podmínek (Britton-Robinsonův pufr, pH 1,8 s potenciálem pracovní elektrody 550 mV) byl stanoven detekční limit na 500 nmol.l^{-1} . Zjistilo se, že CPE

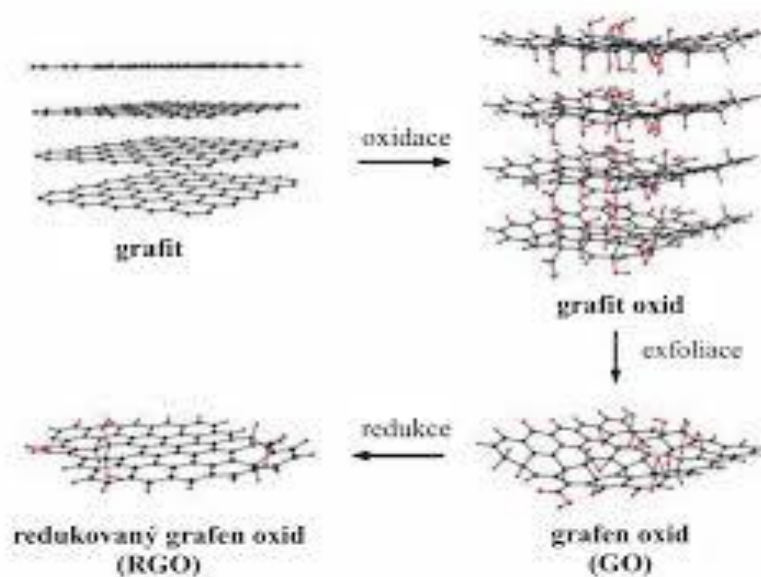
modifikovaná stříbrnými částicemi je nejcitlivější vůči přítomnosti chloridových iontů [28].

Chloridy byly stanoveny i v bioethanolu v práci autorů Ferreira et al. Při stanovení chloridů byla použita katodická stripovací voltametrie se zavěšenou rtuťovou kapkovou elektrodou. Tato metoda umožnila lepší citlivost, opakovatelnost s menší spotřebou vzorku. Detekční limit voltametrické metody byl stanoven na $1,06 \text{ mmol.l}^{-1}$ [29].

Další oblastí jsou chloridy stanovované elektrochemicky v biologických vzorcích, neboť Cl^- jsou biochemicky velmi významné. I za tímto účelem byly využity elektrody modifikované stříbrnými nanočásticemi [30]. Dále byla publikována i možnost měření halidů v celé řadě nejen biologicky, ale i environmentálně relevantních vzorků [30].

3.1 Grafen oxid a ostatní nanomateriály

Centrum výzkumu v posledních desetiletích jsou vzhledem k vynikajícím vlastnostem nanomateriály na bázi grafenu spolu s další složkou či složkami tzv. kompozitní materiály. Příprava kompozitních materiálů není jednoduchá a závisí na povaze výchozího materiálu. Obsah grafenu by měl být v celém materiálu konstantní, což při oxidaci kompozitního materiálu je problém, jelikož dochází snadno k oddělení grafenu od základního materiálu. Použitím materiálu grafenu se zlepšují chemické a fyzikální vlastnosti původního materiálu, může zlepšit vodivost materiálu, jeho mechanické vlastnosti, teplotní odolnost aj. Lze takto také připravit vodivé polymerní materiály s vysokou ohebností [31, 32, 33]. Grafen je jedna vrstvička grafitu o tloušťce jednoho atomu. Z grafitu se oxidací z koncentrované kyseliny sírové a manganistanu draselného za explozivní reakce připravuje grafit oxid. Tato metoda přípravy se nazývá Hummersova metoda. Takto získaný oxid grafitu se exfoliuje za použití ultrazvuku za vzniku grafen oxidu. Grafen oxid nese skupiny obsahující kyslík, jedná se převážně o epoxidové, hydroxylové, karboxylové a karbonylové skupiny. Grafen oxid se často využívá např. v biomedicínských oborech pro přípravu biosenzorů k detekci různých analytů. Pokud chceme získat vodivý kompozitní materiál grafen oxidu, musíme grafen oxid zredukovat na redukovaný grafen oxid. Redukovaný grafen oxid je zase vhodnější pro elektrochemické biosenzory [34, 35, 36].



Obr. 2: Příprava redukovaného grafenoxidu [34]

Významnou vlastností derivátů grafenu je také jejich modifikovatelnost. Pro tuto práci jsou důležité studie zmiňující různé metody přípravy nanomateriálů na bázi GO a Ag nanočástic. Jednou z možností je využití chemicky modifikovaného GO (např. silanovou chemií vnesené karboxylové skupiny – ethylendiamintriacetát [37] případně redukcí pomocí chemických látek (viz např. [38] a reference v citovaném článku) nebo fyzikálních jevů (ultrazvuk) [39]. Principem těchto „in-situ“ syntéz Ag nanočástic je vždy redukce Ag^+ iontů přítomných v roztoku (nejčastěji jako AgNO_3) samotným GO nebo jeho zmíněnými deriváty. Redukované stříbrné ionty se pak deponují na nanočástice substrátu ve formě Ag^0 , tedy nanočástic kovového stříbra.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 MATERIÁLY A METODIKA

4.1 Přístrojové vybavení a materiál

PGSTAT101, Metrohm, Švýcarsko

-referenční elektroda-argentchloridová elektroda

-pomocná elektroda-platinová elektroda

-pracovní elektroda-uhlíková elektroda

Mikropipety-20 μl , 200 μl a 1000 μl , Biohit Proline, Finsko

pH metr, Digitalmetr Digi 610, WTW, SRN

Běžné laboratorní sklo a pomůcky

Centrifuga Rotanta 460R Hettich, Velká Británie

Analytická váha, Sartorius R180D, Sartorius AG, Göttingen, SRN

UV/VIS spektrometr, Thermo Scientific

Ultrazvuk SONOPULS HD 2200, ČR

FT-IR Spektrometr, Nicoletis10, USA

4.2 Použité chemikálie

AgNO_3 dusičnan stříbrný, Lachema a.s., ČR

NaH_2PO_4 dihydrogenfosforečnan sodný, Lachema a.s., ČR

Na_2HPO_4 hydrogenfosforečnan sodný, Lachema a.s., ČR

KCl chlorid draselný, Penta, Praha

MicroPolishAlumina čistící pasta, Buehler, USA

Grafen oxid 6 mg.l^{-1} ve vodě, Graphene supermarket

Graxen oxid 4 mg.l^{-1} ve vodě, Graphene supermarket

NaOH hydroxid sodný, Penta, ČR

KI jodid draselný, Penta, ČR

KCN	kyanid draselný, Lachema a.s., ČR
KBr	bromid draselný, Lachema a.s., ČR
H ₂ SO ₄	kyselina sírová, Penta, ČR
MTZ	Metazachlor, Chemos, ČR

4.3 Použité roztoky

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ roztoku dusičnanu stříbrného o objemu 100 ml

Bylo naváženo 1,7 g dusičnanu stříbrného a kvantitativně převedeno do 100 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného o objemu 500 ml

Bylo naváženo 7,8 g dihydrogenfosforečnanu sodného a kvantitativně převedeno do 500 ml zásobní láhve a doplněno destilovanou vodou.

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ roztoku hydrogenfosforečnanu sodného o objemu 800 ml

Bylo naváženo 28,7 g hydrogenfosforečnanu sodného a kvantitativně převedeno do 1 l láhve a doplněno destilovanou vodou.

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ fosfátových pufřů o různém pH

Byl připraven roztok hydrogenfosforečnanu sodného, který byl titrován roztokem dihydrogenfosforečnanu sodného tak, aby bylo dosaženo požadovaného pH.

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ chloridu draselného

Bylo naváženo 0,7455 g chloridu draselného a kvantitativně převedeno do 100 ml fosfátového pufřu.

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ hydroxidu sodného

Bylo naváženo 0,4 g hydroxidu sodného a kvantitativně převedeno do 100 ml destilované vody.

Příprava 0,05 mol.l⁻¹ hydroxidu sodného

Bylo naváženo 2,0 g hydroxidu sodného a kvantitativně převedeno do 1 l destilované vody.

Příprava 20 mmol.l⁻¹ hydroxidu sodného

Bylo naváženo 0,08 g hydroxidu sodného a kvantitativně převedeno do 100 ml destilované vody.

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ jodidu draselného

Bylo naváženo 1,6601 g jodidu draselného a kvantitativně převedeno do 100 ml destilované vody.

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ bromidu draselného

Bylo naváženo 1,1902 g bromidu draselného a kvantitativně převedeno do 100 ml destilované vody.

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ kyanidu draselného

Bylo naváženo 0,6512 g kyanidu sodného a kvantitativně převedeno do 100 ml destilované vody.

Příprava 0,1 mol.l⁻¹ 96 % kyseliny sírové

Bylo napipetováno 1,1 ml 96% kyseliny sírové a kvantitativně převedeno do 250 ml destilované vody.

Příprava 201 mg.l⁻¹ metazachloru v 0,05 mol.l⁻¹ hydroxidu sodného

Ze zásobního roztoku metazachloru o koncentraci 416 mg.l⁻¹ byl připraven roztok 201 mg.l⁻¹ metazachloru a kvantitativně převeden do 0,05 mol.l⁻¹ hydroxidu sodného.

4.4 Metodika

4.4.1 Příprava grafen oxidu s částicemi stříbra

V 50 ml kádince bylo smícháno 15 ml destilované vody, 200 μl 6 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (4 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) grafen oxidu a roztoku dusičnanu stříbrného v různých koncentracích (1 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 100 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$), tzn. do první kádinky bylo přidáno 9,9 ml a do druhé 10 ml roztoku AgNO_3 . Jelikož se AgNO_3 na světle rozkládá, byla každá z kádinek zakryta hliníkovou fólií a směs se míchala za pomoci magnetického míchadla 2 hodiny nebo 24 hodin. Poté byly vzorky o stejném objemu rozděleny do 4 centrifugačních zkumavek, následovala 30 minutová centrifugace při 11500 RPM. Centrifugace proběhla třikrát po sobě, kdy po každé centrifugaci byl vzniklý supernatant odstraněn. K finálnímu precipitátu bylo přidáno 200 μl destilované vody a vzorky byly 10 minut čištěny v ultrazvukové lázni. Takto byl připraven grafen oxid s částicemi stříbra v různých koncentracích (1 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ a 100 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) roztoku dusičnanu stříbrného, dále je v textu označován GO_AgNP1, resp. GO_AgNP100.

4.4.2 Příprava elektrod

Pro všechny experimenty byly použity pracovní elektrody ze skelného uhlíku (GCE). Prvním krokem bylo mechanické leštění na leštící podložce tak, aby se elektrody zbavily nečistot (vizuální kontrola). Následovalo mechanické leštění po dobu 2 minut na leštící podložce s aluminovou leštící pastou, oplach destilovanou vodou a poté ultrazvukové čištění elektrod v destilované vodě po dobu 30 s. Na takto připravené GCE bylo nanášeno po 10 μl připravené suspenze GO_AgNP1, resp. GO_AgNP100.

4.4.3 Elektrochemická měření

Voltametrická měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení, kdy jako referentní elektroda byla použita argentchloridová elektroda, pomocnou elektrodou byla platinová a pracovní elektroda byla GCE modifikované grafen oxidem s částicemi stříbra. Některé experimenty byly měřeny i se stříbrnou pomocnou (counter) elektrodou. Tyto pokusy probíhaly za přesně stejných podmínek pouze s rozdílnými pomocnými elektrodami. Měření probíhala standardně ve skleněné elektrochemické cele, do které byl napipetován připravený základní elektrolyt (25 ml fosfátového pufru o $\text{pH}=7$). Jako měřicí metody pak

byly použity především cyklická voltametrie (CV) a square-wave voltametrie (SWV) s následujícími parametry: Tab. 1 a 2.

Tab. 1: Parametry cyklické voltametrie

Počáteční potenciál	-0,6 mV
Horní přechod potenciálu	0,4 mV
Spodní přechod potenciálu	-0,6 mV
Koncový potenciál	-0,59 mV
Počet cyklů	3
Rychlost snímání	0,05 V.s ⁻¹
Krok	0,008 V

Tab. 2: Parametry square-wave voltametrie

Počáteční potenciál	-0,4 mV
Koncový potenciál	0,4 mV
Krok	0,01 V
Modulace amplitudy	0,02 V
Frekvence	25 Hz
Doba měření	10 s

4.4.4 Gravitační separace různých velikostních frakcí GO

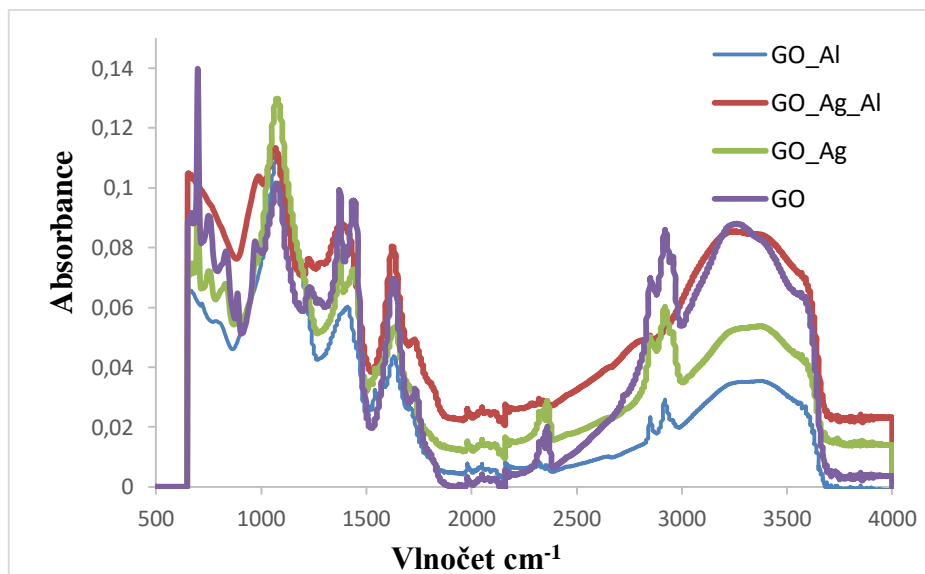
1 ml grafen oxidu byl napipetován do mikrozkušavky a 15 minut centrifugován při 7500 RPM. Následným oddělením byl získán precipitát a supernatant grafen oxidu (GO_P, resp. GO_S), přičemž u každé této frakce lze předpokládat jinou průměrnost velikostí a povrchové hustoty elektrického náboje.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

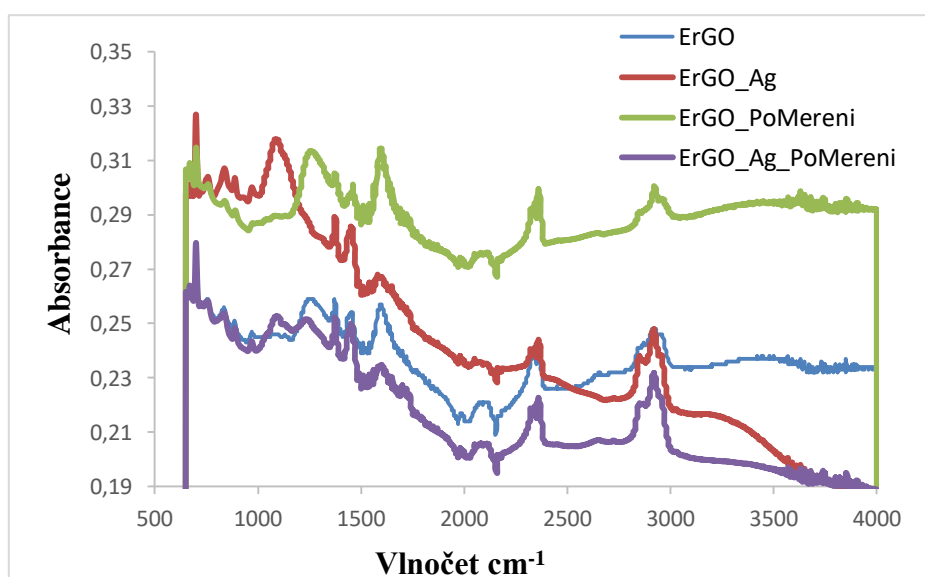
5.1 Charakteristika materiálu

V prvním kroku byla testována struktura grafen oxidu metodou FTIR-ATR (Fourierova transformační infračervená spektrometrie zeslabeného totálního odrazu). Grafen oxid, jak již bylo řečeno v teoretické části diplomové práce, obsahuje ve své struktuře skupiny obsahující aromatická jádra a kyslík. Jedná se převážně o epoxidové, hydroxylové a karboxylové skupiny.

6 disperzí připravených nanomateriálů (viz dále) o objemu 10 μl bylo naneseno na elektrody, z které byly přeneseny na lepicí pásku, aby měření co nejvíce odpovídala skutečnému materiálu použitého na modifikaci elektrod. 2 vzorky o objemu 50 μl byly rovněž napipetovány na hliníkovou fólii, kde po zaschnutí při laboratorní teplotě vytvořily snadno měřitelný film nanomateriálu ve stavu před použitím na modifikaci elektrod. K měření byl vybrán čistý grafenoxid (GO) a grafenoxid s Ag nanočásticemi (GO_Ag) přenesené z GCE elektrod na lepicí pásku, grafenoxid a grafenoxid s Ag nanočásticemi napipetované na hliníkovou fólii (GO_Al, resp. GO_Ag_Al), redukovaný (viz níže) grafenoxid a redukovaný grafenoxid s Ag nanočásticemi (ErGO, resp. ErGO_Ag), dále redukovaný grafenoxid a redukovaný grafenoxid s Ag nanočásticemi po jednom měření metodou SWV voltametrie. ErGO_POmereni, resp. ErGO_Ag_POmereni), přenesené z GCE elektrod na lepicí pásku. Výsledky experimentů jsou uvedené na obr. 3 a 4.



Obr. 3: IR spektrum filmů grafenu oxidu a grafenu oxidu s nanočásticemi stříbra deponovaných na hliníkové fólii



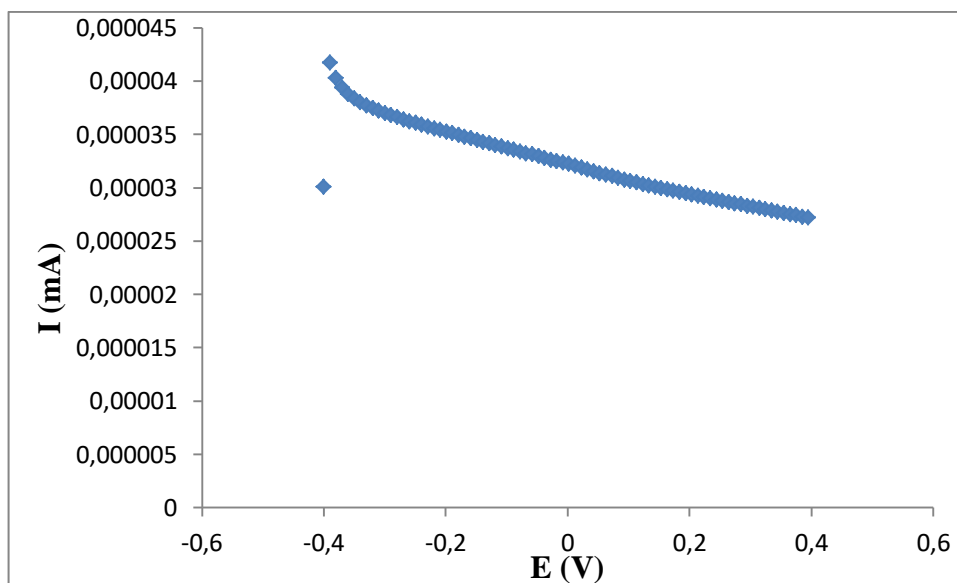
Obr. 4: IR spektrum filmů redukovaného ErGO a ErGO_Ag před a po měření metodou square-wave voltametrie

Spektra obou obrázků (Obr. 3 a 4) byla měřena v rozsahu vlnových délek 500 – 4000 cm^{-1} , kdy každé spektrum bylo průměrem 64 skenů se spektrálním rozlišením 1,929 cm^{-1} . Z Obr. 3 si nelze nevšimnout nejvýraznějšího pásu v oblasti 3500 cm^{-1} , tato oblast je přisuzována vibraci OH^- skupiny, poloha a tvar tohoto absorpčního pásu je silně ovlivňována tvorbou vodíkových můstků, dále absorpčního pásu karbonylové a

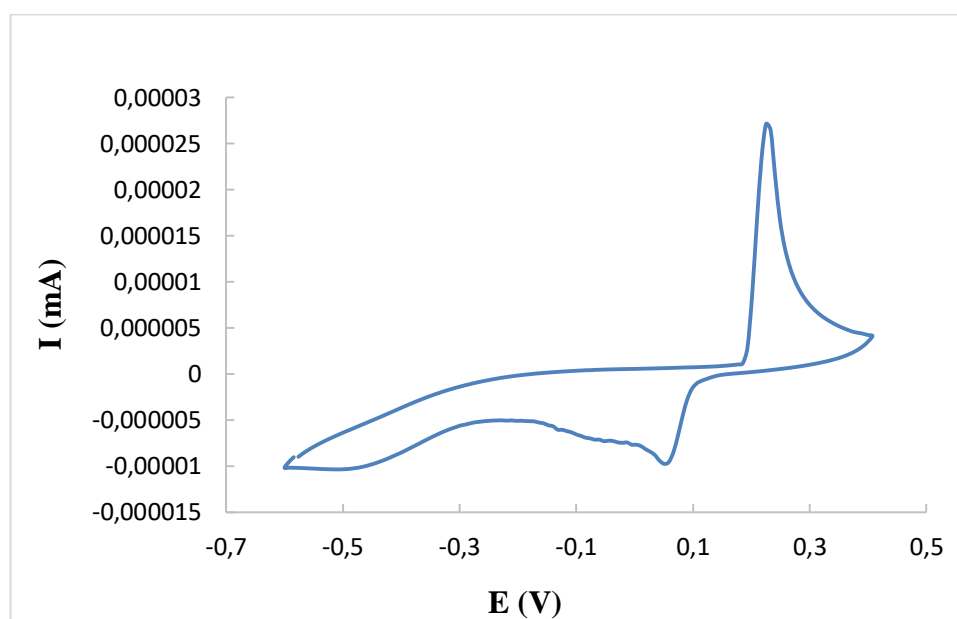
karboxylové skupiny okolo 1700 cm^{-1} a oblast okolo 1200 cm^{-1} je přisuzována epoxy skupinám. Okolo vlnočtu 3000 cm^{-1} se nacházejí valenční vibrace vazeb C-H, absorpční pásy okolo 3030 cm^{-1} mají aromatické skupiny [40]. V oblasti vlnočtů pod 1500 cm^{-1} se projevují valenční vibrace ostatních chemických skupin, tato oblast slouží k identifikaci organických látek. Pokud dojde k redukci elektrody (viz Obr. 4), dochází k porušení vodíkových vazeb. Z Obr. 4 lze vidět, že oblast nejvýraznějšího pásu okolo 3500 cm^{-1} se ztratila, zůstaly menší píky v oblasti aromátů okolo 3030 cm^{-1} a zanedbatelné píky v oblasti $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, kdy pásy v této oblasti jsou přisuzovány epoxy, karboxylovým a karboxylovým skupinám. Tímto bylo prokázáno, že redukcí se absorpční pásy zcela sníží, což potvrzuje fakt, že některé skupiny grafen oxidu a grafen oxidu s nanočásticemi stříbra byly odstraněny redukcí [40]. Dá se předpokládat odstranění kyslíkových funkčních skupin a tedy částečné obnovení systému konjugovaných vazeb ve struktuře GO, což zvýší vodivost daného materiálu. Měření před redukcí poukazovalo na to, že samotnou inkubací v dusičnanu nedošlo k výraznější změně spektra, tedy ani k výraznější změně struktury.

5.2 Elektrochemická charakterizace

V prvním kroku elektrochemické charakterizace byl sledován vliv vybraných podmínek přípravy použitých nanomateriálů a podmínek měření na voltametrickou odezvu sestrojeného senzoru na přítomnost chloridových iontů. Mezi vybrané podmínky detekce chloridů patřil vliv doby inkubace grafenoxidu s dusičnanem stříbrným, vliv koncentrace složek reakční směsi, vliv rychlosti změny potenciálu při voltametrii, vliv redukce elektrody, vliv velikosti nanočástic původního grafen oxidu, vliv pH a potenciálně interferující látky na výšky píku v přítomnosti chloridů.



Obr. 5: Charakteristický SWV voltamogram elektrody modifikované nanomateriálem GO. grafen oxidu, Elektrolyt – 100 mmol.l⁻¹ fosfátový pufr, pH 7



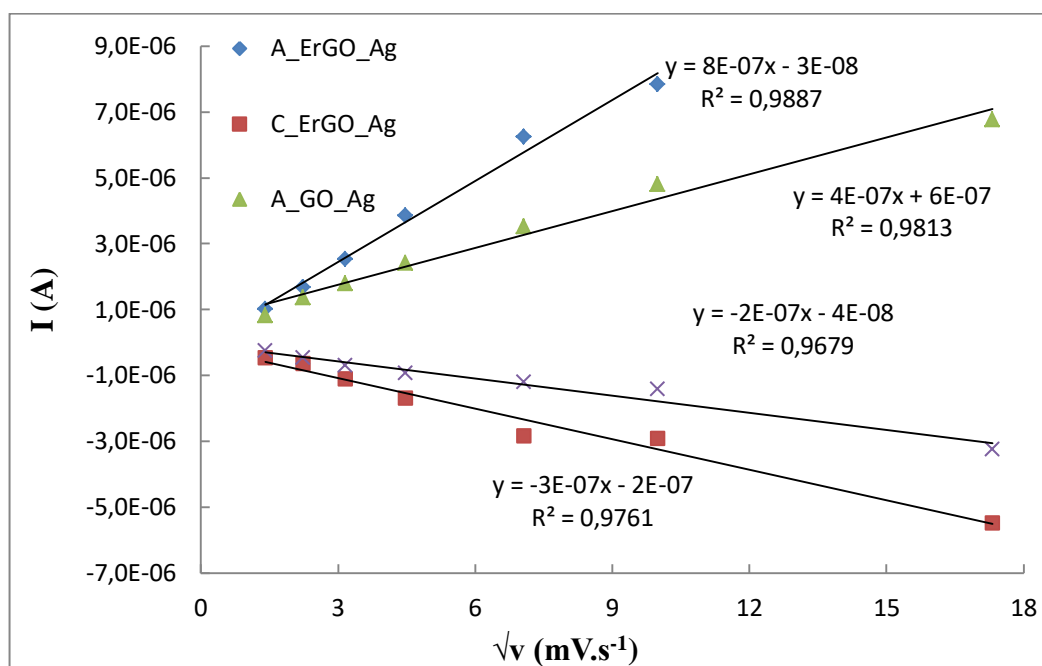
Obr. 6: Charakteristický CV voltamogram elektrody modifikované nanomateriálem GO_AgNP1. Elektrolyt – 100 mmol.l⁻¹ fosfátový pufr, pH 7, s přítomností 7,5 mmol.l⁻¹ Cl⁻¹

Prvotními měřeními metodou CV bylo zjištěno, že elektroda modifikovaná GO_AgNP1 poskytovala i v nepřítomnosti chloridů (viz Obr. 5) charakteristické oxidační a redukční píky příslušející elektrochemické transformaci stříbrných iontů [41]. V přítomnosti chloridů (viz Obr. 6) pak byl pozorován jednoznačný posun anodického píku stříbrných iontů směrem k nižším hodnotám potenciálu, což je důsledek tvorby komplexace stříbra s chloridovými ionty [30]. Tyto prvotní experimenty tedy potvrzují přítomnost stříbrných nanočástic na povrchu nanočástic grafen oxidu a interakci tohoto nanomateriálu s chloridovými ionty.

5.2.1 Cyklická voltametrie při různých skenovacích rychlostech

Jednou z možností další částečné charakterizace zkoumaných elektrochemických pochodů je vyhodnocení vlivu rychlosti CV skenování na výšku anodického a katodického píku. Z tvaru závislosti lze určit, zda se jedná o redoxní reakce povrchově nasorbovaných látek nebo o reakce látek podléhající volné difuzi.

Skenování probíhalo ve fosfátovém pufru v pH=7 s přidávkem 500 μl Cl^- v rozsahu potenciálu od -0,4mV do 0,4 mV, s počtem cyklů 3 a při skenovacích rychlostech 2, 5, 10, 20, 50, 100 a 300 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



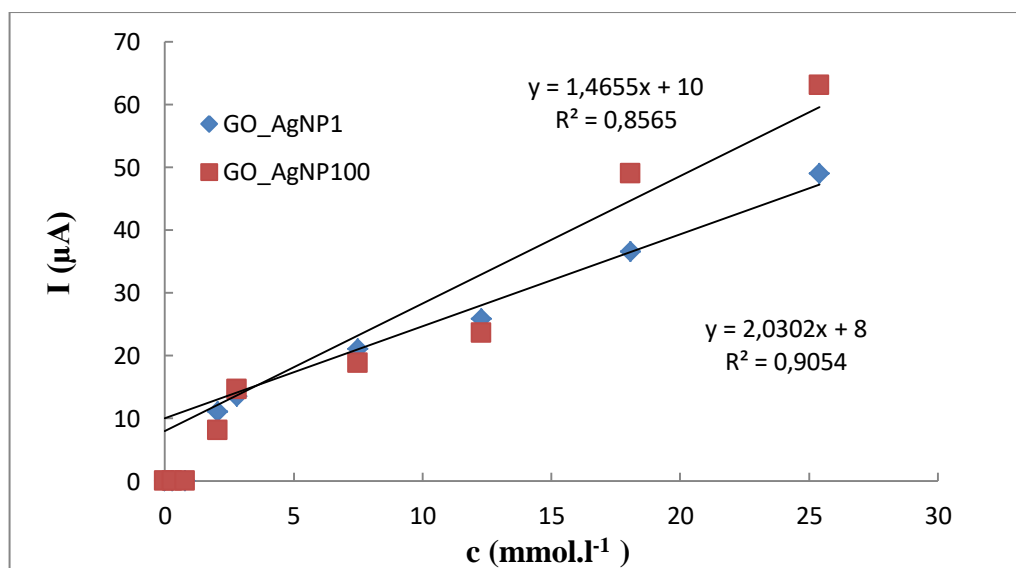
Obr. 7: Závislost výšky anodického a katodického píku na odmocnině rychlosti skenování

Z Obr. 7 vyplývá, že prakticky všechny píky (tj. katodické i anodické u zredukované i nezredukované elektrody) vykazují lineární závislost na druhé odmocnině rychlosti. Z toho lze vidět, že se jedná o redukci a oxidaci molekul limitovanou difúzí, ovšem samotná heterogenní výměna elektronů (tj. výměna elektronů mezi elektrodou nebo povrchem Ag nanočástic a chloridy v roztoku) je tedy významně rychlejší než difuzní proces.

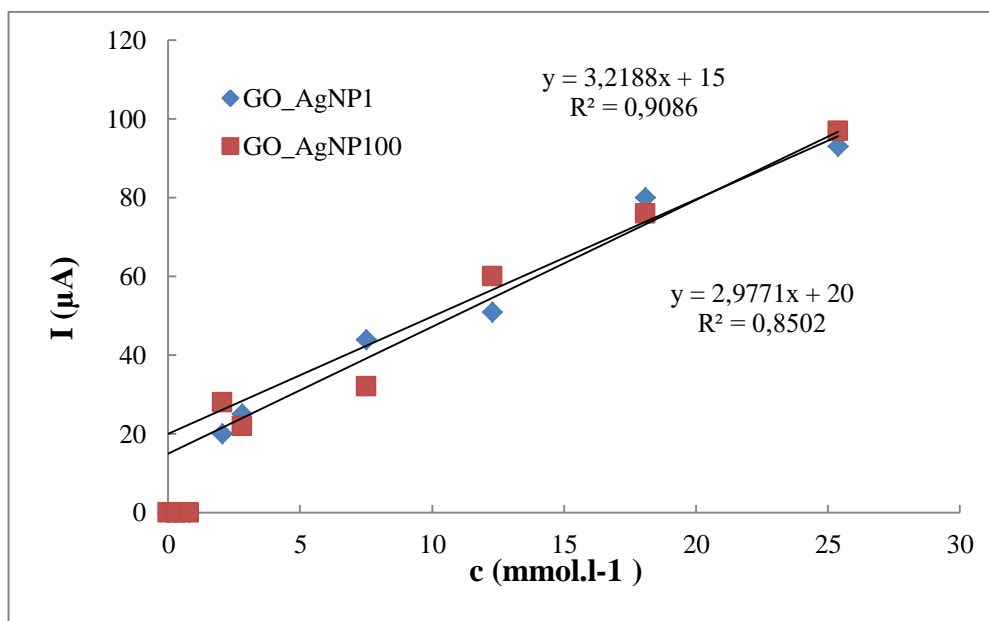
5.2.2 Srovnání cyklické voltametrie a square-wave metody

Pro tyto pokusy byl připraven grafen oxid s nanočásticemi stříbra o původní koncentraci GO 6 mg.l^{-1} s využitím různých počátečních koncentrací (1 mmol.l^{-1} a 100 mmol.l^{-1}) roztoku dusičnanu stříbrného (GO_AgNP1, resp. GO_AgNP100). Tyto připravené směsi, které byly nanесeny na GCE elektrody, byly testovány metodami CV a SWV ve fosfátovém pufru (pH=7), do kterého byly postupně přidávány přídavky 0, 75, 150, 300, 500, 1000, 1500, 2000 a 3000 μl $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ roztoku chloridu draselného, což odpovídá koncentračnímu rozsahu $0\text{-}25,4 \text{ mmol.l}^{-1}$. Všechna měření byla provedena nejméně třikrát a výsledek je vyjádřen jako průměrná hodnota výšky anodického píku chloridů. Tato byla korelována s koncentrací chloridových iontů.

Vhodnost využití testovaných metod a připravených nanomateriálů pak byla posouzena z hlediska citlivosti stanovení, resp. rovnic kalibračních přímek – viz Obr. 8 a 9. Poměrně důležité hledisko je rovněž nejnižší koncentrace Cl^- , kdy byla pozorována jednoznačná odezva.



Obr. 8: Kalibrační přímka získaná metodou CV pro GCE elektrody modifikované nanomateriály GO_AgNP1 a GO_AgNP100



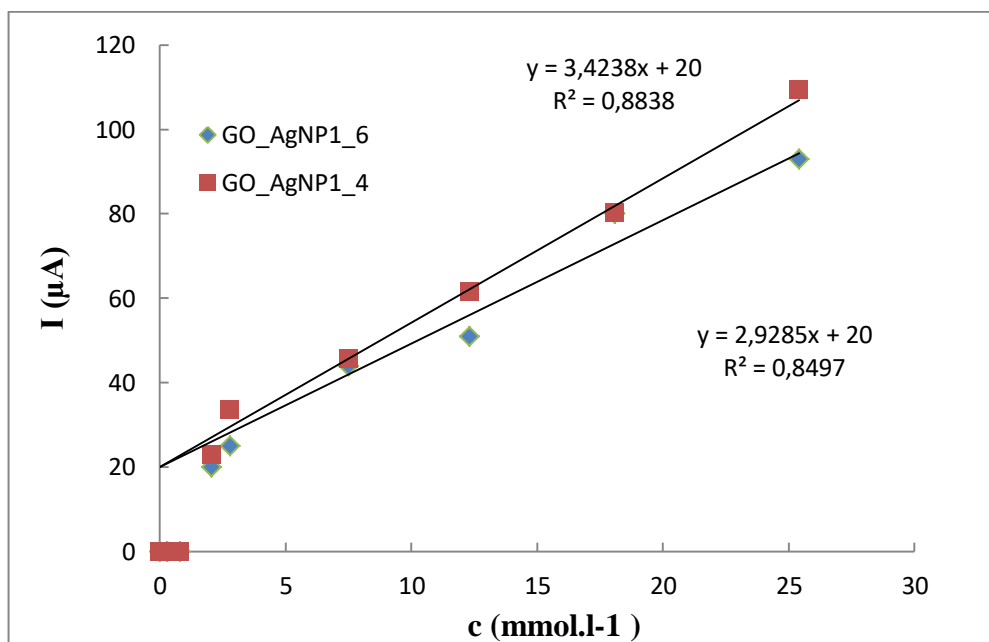
Obr. 9: Kalibrační přímky získané metodou SWV pro GCE elektrody modifikované nanomateriály GO_AgNP1 a GO_AgNP100

Při testování pomocí cyklické voltametrie elektrod modifikovaných GO_AgNP1 byla zjištěna kalibrační přímka $y = 2,0302x + 8$ v rozsahu koncentrací 2,05-25,4 mmol.l⁻¹, zatímco u GO_AgNP100 byla rovnice kalibrační přímky $y = 1,4655x + 10$, ve stejném koncentračním rozsahu. Při měření pomocí SWV byla zjištěna kalibrační přímka u GO_AgNP1 $y = 2,9771x + 20$ v rozsahu koncentrací 2,05-25,4 mmol.l⁻¹, zatímco u GO_AgNP100 byla rovnice kalibrační přímky $y = 3,2188x + 15$ v tomtéž rozsahu koncentrací. Z těchto výsledků je patrné, že jednoznačně (přibližně 2x) citlivější metodou byla SWV, která proto byla použita v dalších pokusech. Z hlediska nejnižší koncentrace, kdy byla pozorována jednoznačná odezva, poskytovala všechna měření stejnou hodnotu, tj. 2,05 mmol.l⁻¹. Tato hodnota nemůže být sice srovnávána s detekovaným limitem v řádu mmol.l⁻¹ [30] či dokonce nižším [38] nicméně stále se jedná o hodnoty umožňující stanovení chloridů např. v biologických vzorcích [42] a pro hlavní účel této práce, tedy monitorování degradace herbicidů, byly takto připravené senzory testovány také s uspokojivým výsledkem (viz níže).

5.2.3 Vliv koncentrace GO

V tomto pokusu byly připraveny nanomateriály GO_AgNP1 za použití různých koncentrací GO, tj. 4 mg.l⁻¹ a 6 mg.l⁻¹ (GO_AgNP1_4 a GO_AgNP1_6). Po aplikaci

těchto nanomateriálů na elektrody byla zjišťována odezva na různou koncentraci Cl^- za stejných podmínek jako výše. Výsledky jsou uvedeny na Obr. 10.



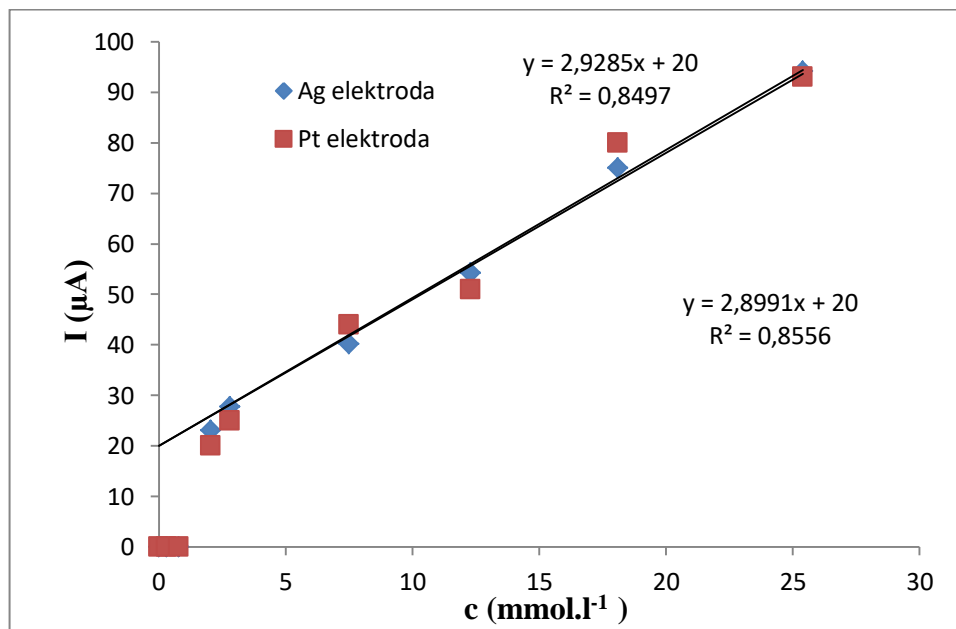
Obr. 10: Kalibrační přímka získaná metodou SWV pro GCE elektrody modifikované nanomateriály GO_AgNP1_4 a GO_AgNP1_6

Citlivost metody byla posuzována z parametrů kalibračních přímek pro jednotlivá měření (Obr. 10), konkrétně strmost těchto přímek. Zatímco elektrody modifikované GO_AgNP1_6 vykazovaly rovnici kalibrační přímky $y = 3,2188x + 15$ v rozsahu koncentrací 2,05-25,4 mmol.l^{-1} , při původní koncentraci GO 4 mg.l^{-1} bylo dosaženo hodnot rovnice kalibrační přímky $y = 4,3918x + 25$ v rozsahu koncentrací 2,05-25,4 mmol.l^{-1} . Z výsledků je pak patrné, že o něco vyšší citlivosti pak byly pozorovány při použití GO s koncentrací 4 mg.l^{-1} . Tato koncentrace tedy byla preferována i v dalších experimentech.

5.2.4 Vliv materiálu pomocné elektrody

Ve všech ostatních experimentech byla použita jako pomocná (counter) elektroda platinová. Některé experimenty byly nicméně měřeny i se stříbrnou pomocnou elektrodou, kde je ale díky dobré afinitě Cl^- iontů na stříbro podezření z interferencí, proto

byly provedeny experimenty, zda opravdu mohla stříbrná elektroda ovlivňovat výsledky měření. Pracovalo se za stejných podmínek pouze s rozdílnými elektrodami.

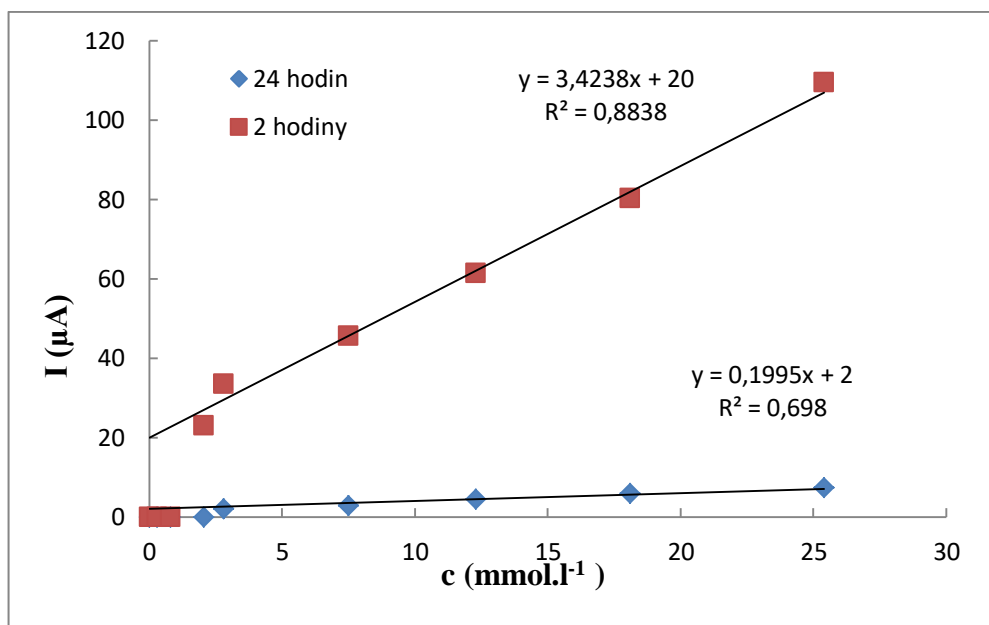


Obr. 11: Kalibrační přímka získaná metodou SWV pro GCE elektrody modifikované GO_AgNP1 měřené při použití stříbrné (Ag elektroda) a platinové (Pt elektroda) pomocné elektrody

Citlivost pro měření SWV pomocí stříbrné (Ag) elektrody je 2,8991 a platinové (Pt) elektrody je 2,9285, byl tedy prokázán nepatrný vliv Ag pomocné elektrody. V dalších experimentech byla vždy použita jen Pt pomocná elektroda.

5.2.5 Vliv doby inkubace grafen oxidu s dusičnanem stříbrným

Postupovalo se podle stejných podmínek, avšak s tím rozdílem, že se pracovalo pouze s koncentrací 1 mmol.l⁻¹ roztoku dusičnanu stříbrného, který se nechal inkubovat 2 a 24 hodiny.



Obr. 12: Vliv doby inkubace grafen oxidu s nanočásticemi stříbra

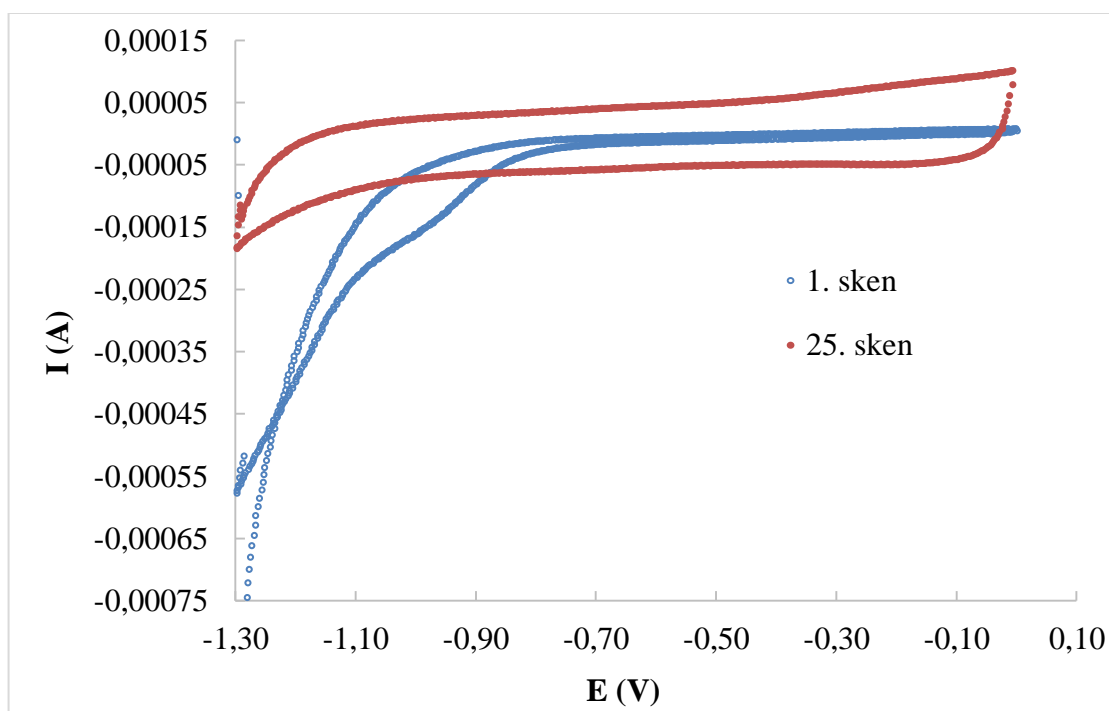
Rozdíly mezi inkubací 2 a 24 hodin byl znatelný. Při použití doby inkubace 2 hodiny bylo dokázáno, že metoda SWV byla citlivější odezva byla pozorována již při koncentraci $2,05 \text{ mmol.l}^{-1}$, zatímco u doby inkubace 24 hodin byla odezva až při $2,8 \text{ mmol.l}^{-1}$, proto v dalších pokusech bylo pracováno s kratší dobou inkubace.

5.2.6 Vliv redukce grafen oxidu s nanočásticemi stříbra

Samotný GO je nevodivý a z výsledků FTIR vyplynulo, že ani inkubace s AgNO_3 jej nevyredukovala, proto byl testován vliv elektrochemické redukce. Ta částečně obnoví systém konjugovaných dvojných vazeb ve struktuře původního grafenu před oxidací, čímž se zvýší elektronová vodivost celého materiálu a tudíž lze očekávat i zlepšení elektrochemických vlastností takto připraveného senzoru [35].

Elektrochemická redukce se zde týká pouze materiálu GO_AgNP1 aplikovaného na GCE elektrodách jako v předchozích případech. Jako metoda elektrochemické redukce byla zvolena cyklická voltametrie s následujícími parametry: potenciálové okno $-1,3 \rightarrow 0 \text{ V}$, počet skenů 25, rychlost skenování 50 mV/s . Redukce probíhala v nemíchaném roztoku fosfátového pufru s $\text{pH}=7$. Z výsledků (viz obr. 13) je patrné, že po 25 CV cyklech došlo jednak k poklesu redukčního proudu v oblasti $\text{cca } -0,8 \rightarrow -1,3 \text{ V}$, což svědčí o postupném odbourávání redukovatelných kyslíkových skupin. Dále je patrný nárůst kapacitního

proudu související s vyšší vodivostí ErGO_Ag. Po přidavku 500 μl roztoku chloridu draselného do fosfátového pufru s $\text{pH}=7$ bylo dále provedeno srovnání zredukované a nezredukované elektrody metodou SWV voltametrie, opět dle výše uvedených podmínek.

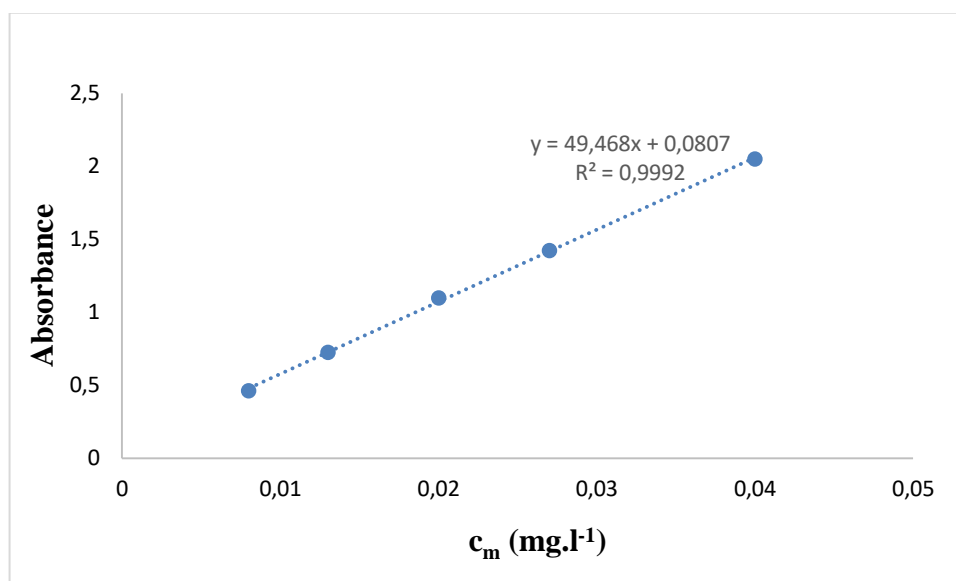


Obr. 13: Ukázka 1. a 25. skenu u provedené redukce elektrody metodou cyklické voltametrie

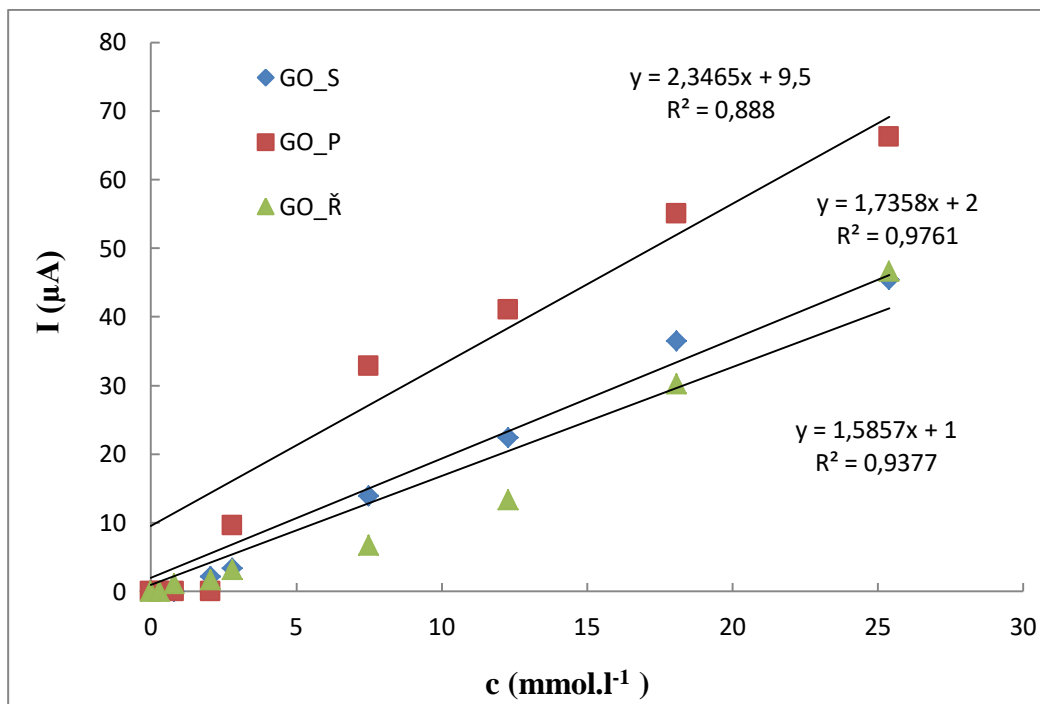
Měření proběhlo celkem třikrát, kdy byla spočítána průměrná hodnota výšky píku jako v předchozích případech. Pro elektrodu ošetřenou redukcí byla výška píku 7,7 μA , zatímco bez redukce byla naměřena jen průměrná výška píku 3,1 μA , což je víc jak dvojnásobně nižší. Lepší citlivost a odezvu vykazovala tedy elektroda modifikovaná GO_AgNP1 ošetřena redukcí a to díky zlepšení vodivosti. V dalších experimentech byl dále aplikován tento přístup.

5.2.7 Vliv velikosti nanočástic grafen oxidu

Pro zkoumání případného vlivu hustoty elektrického náboje na povrchu nanočástic GO byla provedena gravitační separace větších (GO_P) a menších frakcí (GO_S) původní suspenze GO. Toho bylo dosaženo centrifugováním ([43] a viz kapitola 4.4.4). Vzhledem k tomu, že takto získaný materiál nebyl vysušen, aby mohla být připravena disperze o přesné koncentraci, bylo nutné tuto aktuální koncentraci zjistit. To bylo provedeno pomocí UV-VIS spektrofotometrie měřením absorbance při $\lambda=230$ nm. Kalibrační křivka byla naměřena pomocí roztoků GO o různých koncentracích připravených z původního GO o známé koncentraci 4 mg.l^{-1} . Ze zjištěné závislosti (viz Obr. 14) pak byly spočítány aktuální koncentrace GO_S ($0,7127 \text{ mg.l}^{-1}$) a GO_P ($1,9266 \text{ mg.l}^{-1}$). Jejich modifikace pomocí inkubace s AgNO_3 , aplikace na elektrodu a charakterizace pak probíhala jako v předchozích experimentech.



Obr. 14: Závislost absorbance na koncentraci grafen oxidu

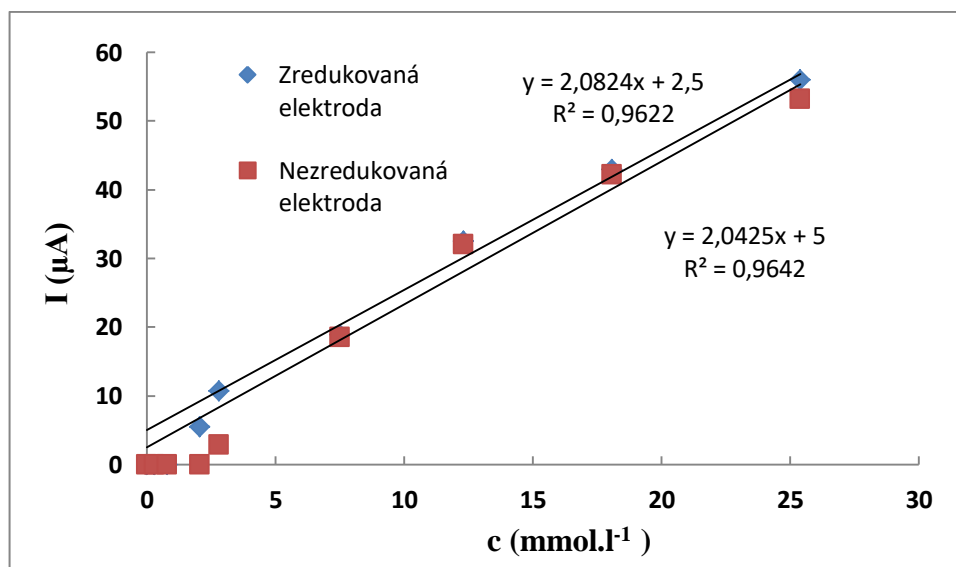


Obr. 15: Kalibrační křivky pro elektrody připravené modifikací nanomateriály ErGO_S_AgNP1, ErGO_P_AgNP1 a ErGO_Ř_AgNP1, včetně přímek lineárních regresí

Ke srovnání byl použit také GO, který byl ředěný desetkrát (GO_Ř) s koncentrací $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$. Z výsledků je patrné, že nejcitlivější elektrodou byla elektroda modifikovaná nanomateriálem z GO_P (2,3465), následně GO_S (1,7358) a GO_Ř (1,5857).

Co se týká odezvy na nízké koncentrace Cl^- , při použití GO_P byla detekována odezva již při koncentraci $2,8 \text{ mmol.l}^{-1}$ a u GO_S při ještě nižší hodnotě, tj. $2,05 \text{ mmol.l}^{-1}$. V dalších experimentech by tedy bylo s velkou pravděpodobností možné využít tento princip ke zlepšení citlivosti stanovení.

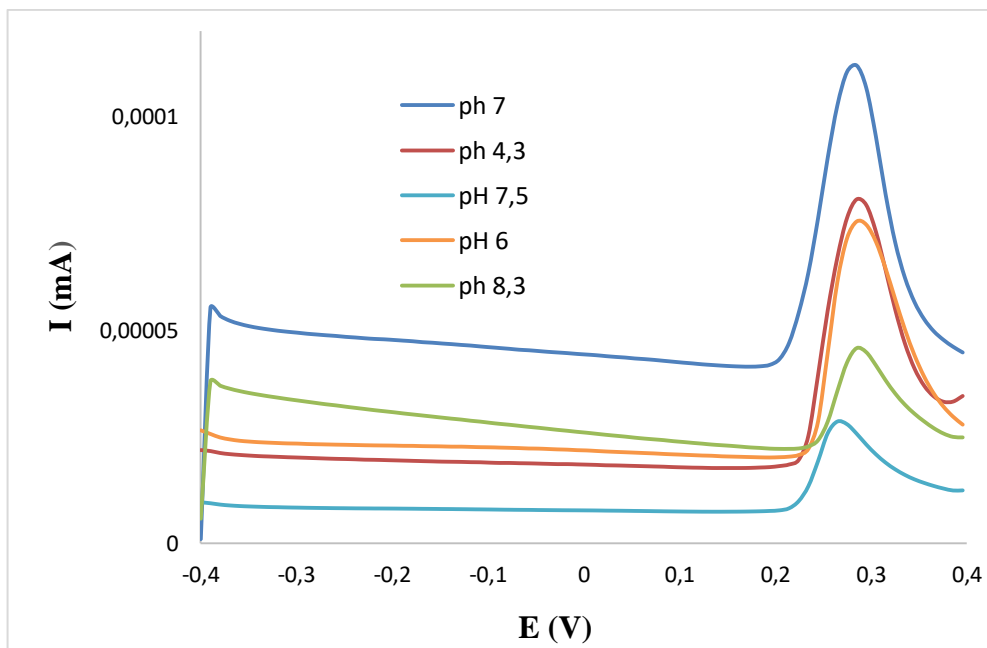
Pro porovnání byl testován i vliv redukce na elektrody modifikované GO_Ř_Ag, ale nebyly zde příliš zřetelné rozdíly (viz obr. 16). Nicméně zatímco u nezredukované elektrody GO_Ř_Ag byla viditelná odezva při koncentraci $2,8 \text{ mmol.l}^{-1}$, za použití zredukované elektrody byla odezva pozorována již při koncentraci chloridů $2,05 \text{ mmol.l}^{-1}$ s detekčním limitem $4,14 \text{ mmol.l}^{-1}$.



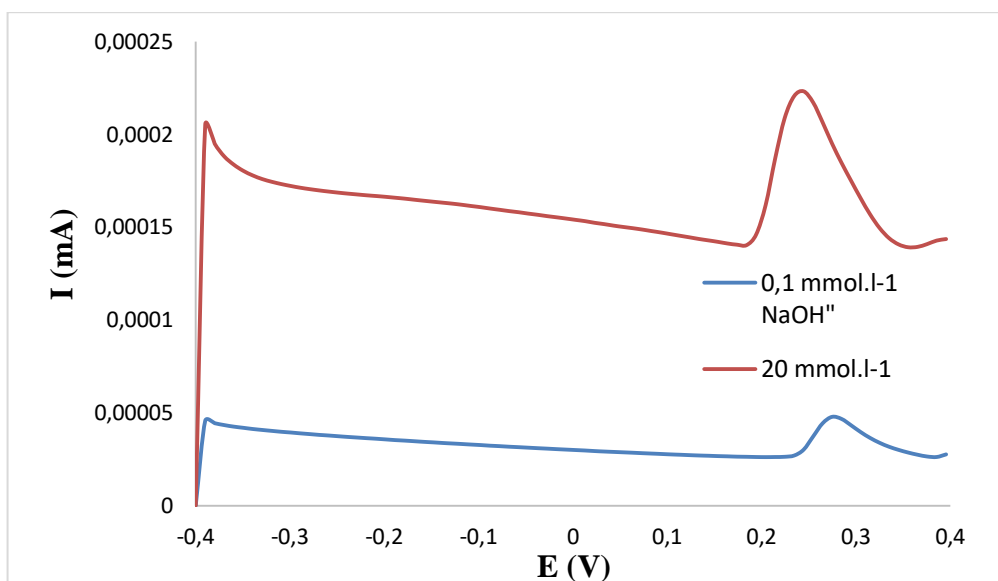
Obr. 16: Srovnání zredukované a nezredukované elektrody u ředěného grafenu oxidu

5.2.8 Vliv pH

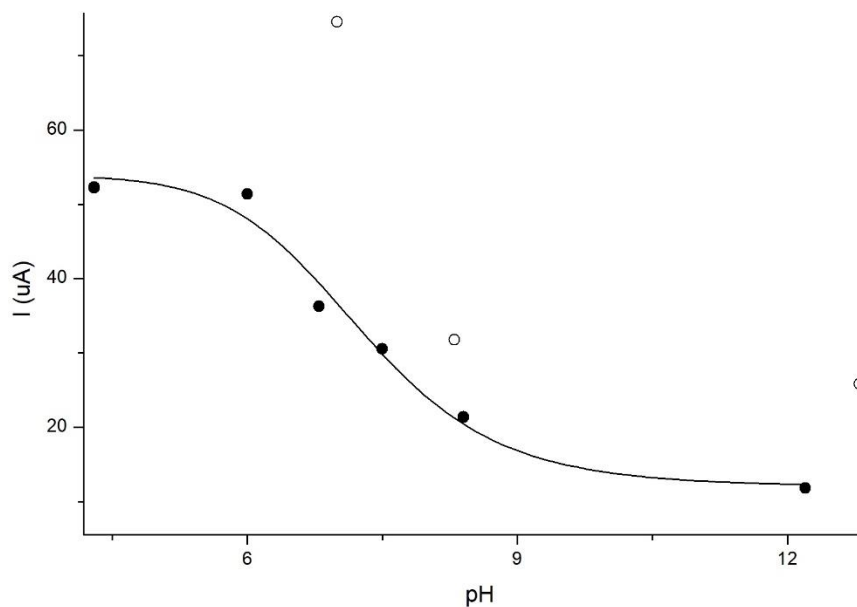
Většina elektrochemických reakcí je závislých na pH [41], proto byl testován vliv pH na detekci Cl^- v roztocích. Za tím účelem byly připraveny roztoky fosfátového pufru v rozmezí pH 6-8,5, roztok hydrogenfosforečnanu sodného o pH=8,4, roztok dihydrogenfosforečnanu sodného o pH=4,3 a hydroxidu sodného o dvou koncentracích ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ a 20 mmol.l^{-1}) s hodnotami pH 12,8 a 12,2. Posledně jmenované roztoky byly použity vzhledem k potenciálním reálným vzorkům, jelikož reduktivní dechlorace jsou popisovány v alkalickém prostředí. Po přidavku $1000 \mu\text{l}$ roztoku chloridu draselného do uvedených roztoků pak byla zjišťována výška SWV píku. Výsledky (charakteristické voltamogramy elektrod modifikovaných ErGO_AgNP1) jsou zobrazeny na Obr. 17 a 18, ze kterých je evidentní, že nedocházelo k přílišnému posunu zmíněných píků. Měnila se ovšem jejich výška, což je zobrazeno na Obr. 19. Z uvedené závislosti průměrné výšky píku na pH je evidentní, že s rostoucím pH dochází k poklesu proudové odezvy. Taky lze z uvedeného grafu vidět, že pH 7, které bylo použito v ostatních měřeních, není sice zcela optimální, ale zajišťuje dostatečně vysokou odezvu [30].



Obr. 17: SWV voltamogramy naměřené elektrodou ErGO_AgNP1 v různých elektrolytech s koncentrací Cl⁻ 7,5 mmol.l⁻¹



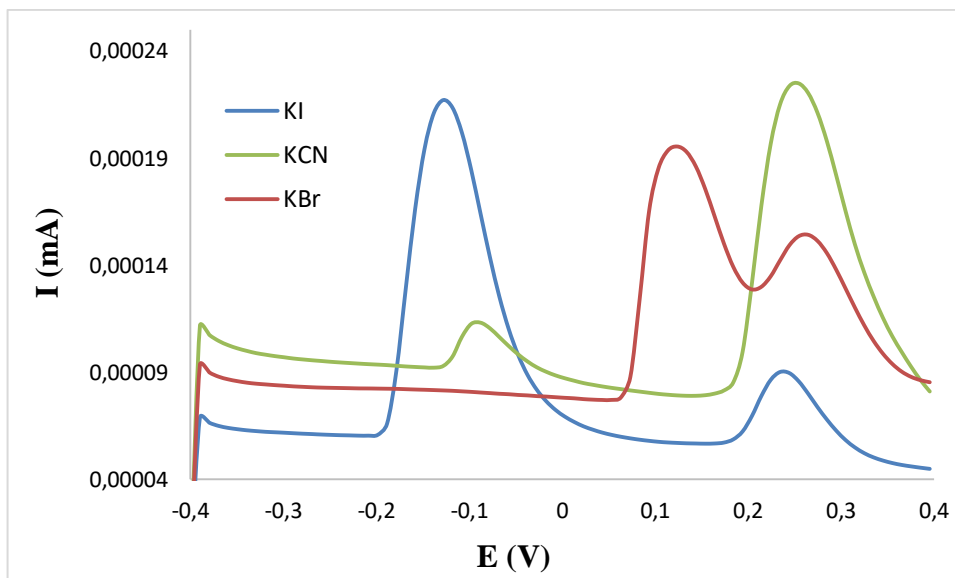
Obr. 18: SWV voltamogramy naměřené elektrodou ErGO_AgNP1 v roztocích hydroxidu sodného 100 a 20 mmol.l⁻¹ s koncentrací Cl⁻ 7,5 mmol.l⁻¹



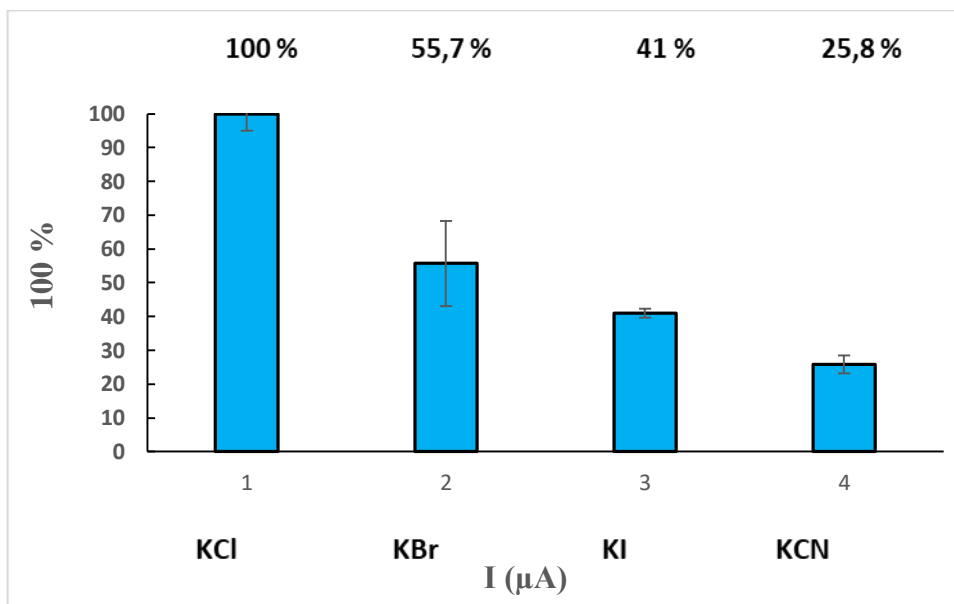
Obr. 19: Závislost proudové odezvy na pH

5.2.9 Studium interferencí

Mezi potenciální interferenty chloridů při jejich elektrochemickém stanovení patří jodidy, bromidy nebo kyanidy [44], proto byly připraveny elektrody modifikované GO_AgNP1 a pomocí SWV byla zjištěna jejich odezva nejprve na samotný KCl s koncentrací Cl^- $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ a následně na tytéž ionty v přítomnosti stejné koncentrace roztoku jodidu draselného, bromidu draselného a kyanidu draselného.



Obr. 20: Charakteristické SWV voltamogramy elektrodou modifikovanou ErGO_AgNP1. Fosfátový pufr pH 7, koncentrace Cl^- 7,5 mmol.l⁻¹, stejně jako koncentrace I^- (KI), CN^- (KCN) a Br^- (KBr)



Obr. 21: Relativní pokles (%) výšky SWV píku v přítomnosti jednotlivých interferentů (KBr, KI a KCN). KCl (100%) – odezva bez přítomnosti interferentů

Z halogenidů vykazují nejvyšší afinitu ke stříbru jodidy, následují bromidy a nakonec chloridy [44]. Jelikož předpokládaný mechanismus pozorované elektrochemické reakce zahrnuje mj. krok adsorpce halogenidu na stříbro, lze očekávat, že čím vyšší bude afinita halogenidu ke stříbru [44], tím bude větší vliv na výšku píku Cl^- díky kompetitivní adsorpci.

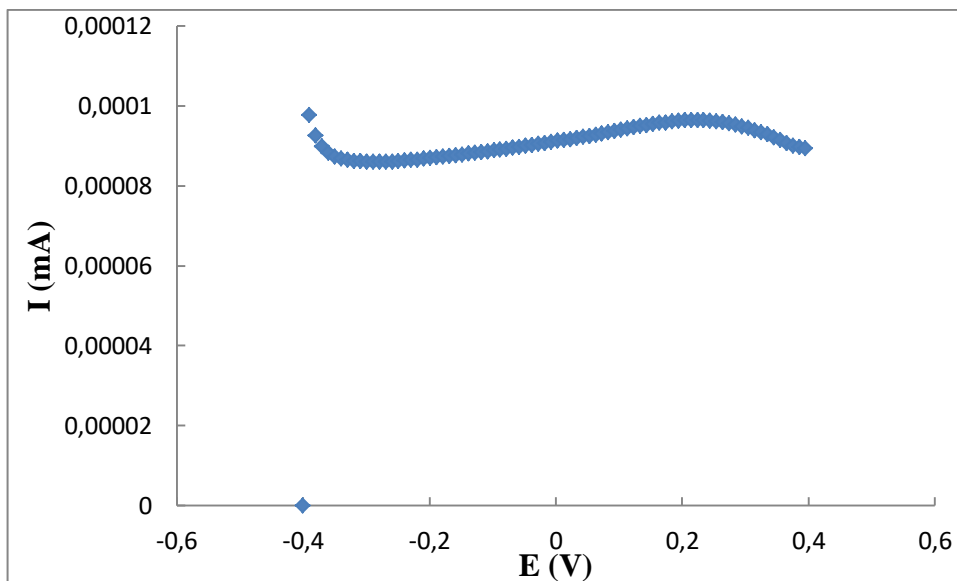
Výše uvedenými měřeními v této práci bylo zjištěno, že na velikost odezvy chloridů měl větší vliv přítomnost jodidů (pokles 55,7 %) než přítomnost bromidů (pokles o 41 %). To souhlasí s výše uvedenými poznatky, lze tedy předpokládat, že interference ostatních halogenidů zde byly opravdu důsledkem kompetitivní vazby na stříbrné nanočástice.

U kyanidů jako dalšího modelového interferentu s velkým biochemickým významem byly pozorovány naopak velmi nízké interference, což je v souladu s výsledky publikovanými i u jiných autorů [30, 44].

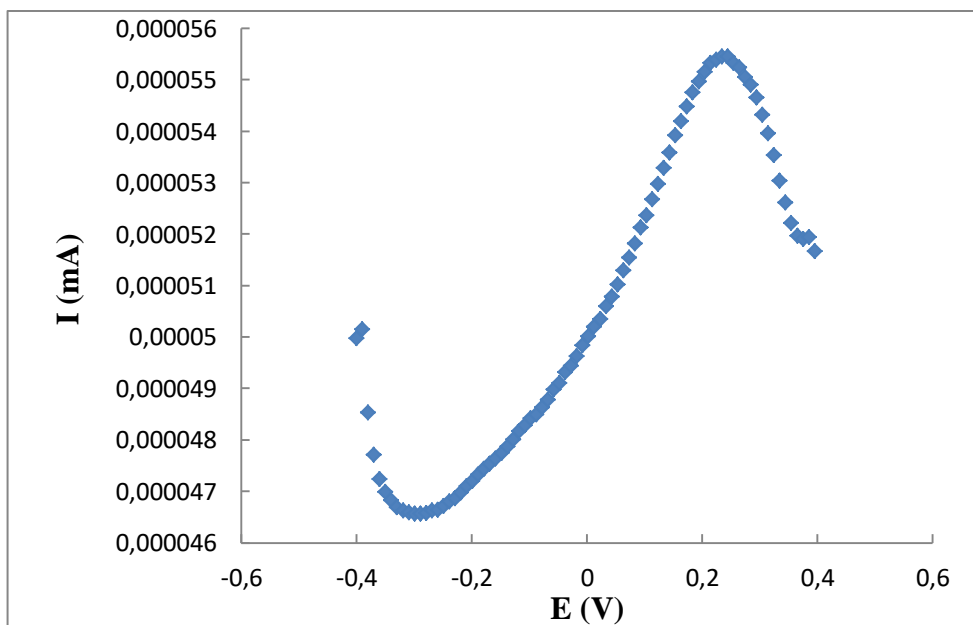
5.3 Měření reálného vzorku metazachloru

Měření reálného vzorku bylo prováděno elektrodou modifikovanou nanomateriálem poskytujícím nejvýhodnější vlastnosti, tedy ErGO_AgNP1. Pro vlastní dehalogenaci bylo do skleněné elektrochemické cely napipetováno 50 ml roztoku metazachloru, který byl podroben reduktivní dehalogenaci pomocí metody chronoamperometrie, kdy jako anoda i katoda byla využita platinová elektroda. Mezi tyto elektrody bylo za stálého míchání vkládáno konstantní napětí -1,7 V po dobu 5000 s. Po 180 sekundách pak bylo odebráno z reakční nádoby 20 ml roztoku metazachloru a následovalo měření pomocí metody SWV. Vzhledem k výsledkům v Kap. 5.2.6. a k faktu, že reduktivní dechlorace probíhala v roztoku 20 mmol.l^{-1} NaOH, bylo před vlastním měřením potřeba odebraný vzorek okyselit pomocí $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ kyseliny sírové. Výsledné pH pak bylo 6.

Po 180 sekundách odběru 20 ml roztoku metazachloru nedošlo k reduktivní dehalogenaci, výsledek reduktivní dehalogenace metazachloru byl prokázán až po 5000 s, kdy výška píku chloridů z průměru tří měření byla $6,0 \mu\text{A}$ (viz Obr. 23). Tato odezva odpovídá předpokládané koncentraci $0,7 \text{ mmol.l}^{-1}$, pokud bude brána v potaz 100% efektivita dehalogenace. Bohužel tuto koncentraci nelze porovnat s původní koncentrací metazachloru, jelikož nebyla provedena kalibrační křivka za těchto podmínek, tzn. v kyselém prostředí.



Obr. 22: Reduktivní dehalogenace metazachloru metodou SWV po 180 sekundách



Obr. 23: Reduktivní dehalogenace metazachloru metodou SWV po 5000 sekundách

6 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo připravit nanomateriál, obsahující nanočástice stříbra, syntetizované na grafen oxidu (GO_AgNP1) pro přípravu optimálního elektrochemického senzoru chloridů. Takto připravený elektrochemický senzor nanomateriál se může využít k detekci chloridů jako produktu elektrochemické reduktivní dechlorace metazachloru.

Experimentální kroky zahrnovaly vlastní přípravu nanomateriálu nanočástic stříbra s grafen oxidem a jeho zakoncentrování pomocí centrifugace, modifikaci elektrod těmito materiály a charakteristiku materiálu elektrochemicky a pomocí FTIR. Optimalizace pak zahrnovala porovnání měřících metod, studium vlivu počáteční koncentrace grafen oxidu, velikosti jeho částic a doby jeho inkubace se stříbrnými ionty, skenovacích rychlostí, materiálu pomocné elektrody a redukce grafen oxidu s nanočásticemi stříbra, vliv velikosti nanočástic grafen oxidu, vliv pH a interferentů.

Z vyhodnocených výsledků vyplynulo, že připravený nanomateriál GO_AgNP1 zásadně zvyšoval odezvu elektrochemického senzoru chloridů. Bylo zjištěno, že nebylo dosaženo optimálních podmínek, tzn., že se nedosáhlo nejvyšší citlivosti a odezvy elektrochemického senzoru. Nejvyšší citlivosti pak bylo dosaženo využitím metody square-wave voltametrie s připraveným nanomateriálem nanočástic stříbra s počáteční koncentrací dusičnanu stříbrného (AgNO_3) 1 mmol.l^{-1} a s počáteční koncentrací grafen oxidu 4 mg.l^{-1} s detekčním limitem $2,715 \text{ mmol.l}^{-1}$ a nejvyšší odezvy na nízké koncentrace Cl^- u připravených nanomateriálu ErGO_S při hodnotě $2,05 \text{ mmol.l}^{-1}$ s detekčním limitem $4,14 \text{ mmol.l}^{-1}$. Rovněž byl ověřen pozitivní vliv elektrochemické redukce takto připravených elektrod, kdy bylo zjištěno dvounásobné zvýšení citlivosti oproti elektrodě, která nebyla redukována. Bylo prokázáno, že s rostoucím pH docházelo k poklesu píků a že použití neutrálního pH zajišťovalo dostatečně vysokou odezvu. Z hlediska možných interferencí bylo zjištěno, že na velikost odezvy chloridů měl největší vliv přítomnost bromidů (pokles 55,7 %) a nejmenší vliv přítomnost jodidů (pokles o 41 %).

Takto připravený senzor na bázi nanomateriálu GO_AgNP1 byl následně využit k detekci chloridů vzniklých elektrochemickou dehalogenací modelového chloracetanilidového herbicidu, čímž bylo dokázáno, že jej lze využít např. pro monitorování tohoto procesu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin*. Vyd. 2. upr. Tábor: OSSIS, 2002. ISBN 80-86659-02-x.
- [2] Rezidua pesticidů v ovoci a zelenině. Možnosti minimalizace. *Výzkumný ústav rostlinné výroby* [online]. [cit. 2018-10-01]. Dostupné z: http://www.phytopsanitary.org/projekty/2005/VVF_11_2005.pdf
- [3] ROD, Jaroslav. *Choroby a škůdci na zahradě*. Praha: GradaPublishing, 2017. ISBN 978-80-271-9754-5.
- [4] JAYARAJ, Ravindran, Pankajshan MEGHA a Puthur SREEDEV. Review Article. Organochlorinepesticides, theirtoxic effects on livingorganisms and theirfate in theenvironment. *InterdisciplinaryToxicology* [online]. 2016, **9**(3-4), 90-100 [cit. 2018-10-01]. DOI: 10.1515/intox-2016-0012. ISSN 1337-9569. Dostupné z: <http://content.sciendo.com/view/journals/intox/9/3-4/article-p90.xml>
- [5] ŠUTA, Miroslav. *Chemické látky v životním prostředí a zdraví*. Brno: ZO ČSOP Veronica, 2008. ISBN 978-80-87308-00-4.
- [6] *Metazachlor* [online]. [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/metazachlor.pdf
- [7] *Metazachlor* [online]. [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <http://hydro.chmi.cz/pasporty/pasport.php?seq=3287695>
- [8] VAN DER WERF, HayoM.G. Assessingtheimpactofpesticides on theenvironment. *Agriculture, Ecosystems&Environment* [online]. 1996, **60**(2-3), 81-96 [cit. 2018-10-12]. DOI: 10.1016/S0167-8809(96)01096-1. ISSN 01678809. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167880996010961>
- [9] KOMÍNKOVÁ, Dana. *Ekotoxikologie*. V Praze: České vysoké učení technické, 2008. ISBN 978-80-01-04058-4.

[10] ARIAS-ESTÉVEZ, Manuel, Eugenio LÓPEZ-PERIAGO, Elena MARTÍNEZ-CARBALLO, Jesús SIMAL-GÁNDARA, Juan-Carlos MEJUTO a Luis GARCÍA-RÍO. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment* [online]. 2008, **123**(4), 247-260 [cit. 2018-10-12]. DOI: 10.1016/j.agee.2007.07.011. ISSN 01678809. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167880907001934>

[11] VLČEK, Vítězslav a Miroslav POHANKA. ENVIRONMENTÁLNÍ ASPEKTY UŽITÍ ORGANOFOSFOROVÝCH A KARBAMÁTOVÝCH PESTICIDŮ SCHVÁLENÝCH K UŽITÍ V ČESKÉ REPUBLICE. *Chemické listy* [online]. 2011 [cit. 2018-10-16]. Dostupné z: http://www.w.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_12_908-912.pdf

[12] *Pesticides and the environment* [online]. [cit. 2018-10-17]. Dostupné z: <https://extension2.missouri.edu/g7520>

[13] TLUSTOŠ, Pavel. *Agrochemie*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, katedra agrochemie a výživy rostlin, 2007. ISBN 978-80-213-1713-0.

[14] MCCAULEY, L.A. et al. Studying health outcomes in farmworker population exposed to pesticides. *Environmental Health Perspectives*. 2006, 114, s. 953–960.

[15] AMR, M. M. Pesticide monitoring and its health problems in Egypt, a Third World country. *Toxicology Letters*. 1999, 107, s. 1–13.

[16] KERLE, E.A., Jenkins, J.J. and Vogue, P.A. Understanding Pesticide Persistence and Mobility for Groundwater and Surface Water Protection. Oregon State University Extension Services, EM8561-E: 2007

[17] HOLOUBEK, Ivan. *Přednášky chemie životního prostředí IV*, MU Brno: 2005

[18] LOWRY, Gregory V. a Kathleen M. JOHNSON. Congener-Specific Dechlorination of Dissolved PCBs by Microscale and

Nanoscale Zerovalent Iron in a Water/Methanol Solution. *Environmental Science & Technology* [online]. 2004, **38**(19), 5208-5216 [cit. 2018-10-08]. DOI: 10.1021/es049835q. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es049835q>

[19] HE, W.Y., J.-M. FONTMORIN, P. HAPIOT, I. SOUTREL, D. FLONER, F. FOURCADE, A. AMRANE a F. GENESTE. A new bipyridyl cobalt complex for reductive dechlorination of pesticides. *Electrochimica Acta* [online]. 2016, **207**, 313-320 [cit. 2018-10-08]. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.170. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468616310222>

[20] HE, Wenyan, Jean-Marie FONTMORIN, Isabelle SOUTREL, Didier FLONER, Florence FOURCADE, Abdeltif AMRANE a Florence GENESTE. Reductive dechlorination of a chloroacetanilide herbicide in water by a Co complex-supported catalyst. *Molecular Catalysis* [online]. 2017, **432**, 8-14 [cit. 2018-10-17]. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.01.021. ISSN 24688231. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468823117300196>

[21] HE, Wenyan, Yaoyin LOU, Enrico VERLATO, et al. Reductive dehalogenation of a chloroacetanilide herbicide in a flow electrochemical cell fitted with Ag-modified Ni foams. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2018, **93**(6), 1572-1578 [cit. 2018-10-08]. DOI: 10.1002/jctb.5523. ISSN 02682575. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.5523>

[22] WEI, Jinzhi, Yujie FENG, Xiaojun SUN, Junfeng LIU a Limin ZHU. Effectiveness and pathway of electrochemical degradation of pretilachlor herbicides. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **189**(1-2), 84-91 [cit. 2018-10-17]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.002. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411001877>

[23] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.

[24] PRAUS, Petr a Jiřina VONTOROVÁ. *Analytická chemie II*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2015. ISBN 978-80-248-3734-5.

[25] ZÝKA, Jaroslav. *Analytická příručka*. Praha: SNTL, 1966. Řada chemické literatury.

[26] GUENAT, O.T, W.E MORF, B.H VAN DER SCHOOT a N.F DE ROOIJ. Universal coulometricnanotitratorswithpotentiometricdetection. *AnalyticaChimica Acta* [online]. 1998, **361**(3), 261-272 [cit. 2018-10-17]. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00034-8. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267098000348>

[27] PARHAM, H a B ZARGAR. Simultaneous coulometric determination of iodide, bromide and chloride in a mixture by automated coupling of constant current chronopotentiometry and square wave voltammetry. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2002, **464**(1), 115-122 [cit. 2018-10-17]. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00379-3. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267002003793>

[28] TRNKOVA, Libuse, Vojtech ADAM, Jaromir HUBALEK, Petr BABULA a Rene KIZEK. Amperometric Sensor for Detection of Chloride Ions. *Sensors* [online]. 2008, **8**(9), 5619-5636 [cit. 2018-10-17]. DOI: 10.3390/s8095619. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/8/9/5619>

[29] FERREIRA, Heitor Breno Pereira, Tatiana Aparecida Fernandes DE LIMA a Paulo Jorge Sanches BARBEIRA. Voltammetric Determination of Chloride Ion in Automotive Fuel Ethanol. *Electroanalysis* [online]. 2008, **20**(4), 390-395 [cit. 2018-10-17]. DOI: 10.1002/elan.200704050. ISSN 10400397. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.200704050>

[30] CHIU, Mei-Hsin, Wan-Ling CHENG, Govindan MUTHURAMAN, Cheng-Teng HSU, Hsieh-Hsun CHUNG a Jyh-Myng ZEN. A disposable screen-printed silver strip sensor for single drop analysis of halide in biological samples. *Biosensors and Bioelectronics*. 2009, **24**(10), 3008-3013. DOI: 10.1016/j.bios.2009.03.004. ISSN 09565663. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566309001444>

[31] *Grafenoxid* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://cevang.webnode.cz/grafenoxid/>

[32] *Grafen* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.iic.cas.cz/cz/grafen>

[33] TSANG, Alpha C.H., Holly Y.H. KWOK a Dennis Y.C. LEUNG. The use of graphene based materials for fuel cell, photovoltaics, and supercapacitor electrode materials. *Solid State Sciences*. 2017, **67**, A1-A14. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2017.03.015. ISSN 12932558. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255817300298>

[34] MAREK, Jiří. Fotokatalytický rozklad vody oxidovými polovodiči modifikovanými grafenem/grafenoxidem. Brno, 2015. Diplomová práce.

[35] TANISELASS, S., M.K. MD ARSHAD a Subash C.B. GOPINATH. Current state of green reduction strategies: Solution-processed reduced graphene oxide for healthcare biodetection. *Materials Science and Engineering: C*. 2019, **96**, 904-914. DOI: 10.1016/j.msec.2018.11.062. ISSN 09284931. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493118316606>

[36] SMITH, Andrew T., Anna Marie LACHANCE, Songshan ZENG, Bin LIU a Luyi SUN. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*. 2019, **1**(1), 31-47. DOI: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004. ISSN 25899651. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589965119300042>

[37] VIJAY KUMAR, S., N.M. HUANG, H.N. LIM, A.R. MARLINDA, I. HARRISON a C.H. CHIA. One-step size-controlled synthesis of functional graphene oxide/silver nanocomposites at room temperature. *Chemical Engineering Journal*. 2013, **219**, 217-224. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.063. ISSN 13858947. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712012545>

[38] YU, Mei, Pengrui LIU, Shilu ZHANG, Jianhua LIU, Junwei AN a Songmei LI. Preparation of graphene–Ag composites and their application for electrochemical detection of chloride. *Materials Research Bulletin*. 2012, **47**(11), 3206-3210. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.08.013. ISSN 00255408. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540812005843>

[39] ACAR BOZKURT, Pinar. Sonochemical green synthesis of Ag/graphene nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017, **35**, 397-404. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.10.018. ISSN 13504177. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417716303571>

[40] LI, Junfeng, Hong LIN, Zhilong YANG a Jianbao LI. A method for the catalytic reduction of graphene oxide at temperatures below 150°C. *Carbon*. 2011, **49**(9), 3024-3030. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.022. ISSN 00086223. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311002119>

[41] ZHANG, Rongli, Sheng XU, Ye ZHU, Jing LUO, Xiaoya LIU a Dingxing TANG. One-pot facile preparation of Ag nanoparticles for chloride ion sensing. *Colloid and Polymer Science*. 2016, **294**(10), 1643-1649. DOI: 10.1007/s00396-016-3928-1. ISSN 0303-402X. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00396-016-3928-1>

[42] *Intensive Care Medicine Experimental*. 2018, **6**(1). ISSN 2197-425X. Dostupné také z: <https://icm-experimental.springeropen.com/articles/10.1186/s40635-018-0174-5>

[43] FILIP, Jaroslav, Anita ANDICSOVÁ-ECKSTEIN, Alica VIKARTOVSKÁ a Jan TKAC. Immobilization of bilirubin oxidase on graphene oxide flakes with different negative charge density for oxygen reduction. The effect of GO charge density on enzyme coverage, electron transfer rate and current density. *Biosensors and Bioelectronics*. 2017, **89**, 384-389. DOI: 10.1016/j.bios.2016.06.006. ISSN 09565663. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566316305383>

[44] QIN, Xia, Huicai WANG, Zhiying MIAO, Xinsheng WANG, Yuxin FANG, Qiang CHEN a Xueguang SHAO. Synthesis of silver nanowires and their applications in the electrochemical detection of halide. *Talanta*. 2011, **84**(3), 673-678. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.01.064. ISSN 00399140. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914011000981>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

GO_AgNP1	nanomateriál obsahující nanočástice stříbra s koncentrací 1 mmol.l ⁻¹
GO_AgNP100	nanomateriál obsahující nanočástice stříbra s koncentrací 100 mmol.l ⁻¹
AgNO ₃	dusičnan stříbrný
SWV	square-wave voltametrie
MTZ	metazachlor
MRL	maximální limit reziduí
Na ₂ SO ₄	síran sodný
HDTAB	hexadecyltrimethylamonium bromid
IC	iontová chromatografie
CPE	uhlíková pastová elektroda
GO	grafen oxid
GCE	pracovní elektroda ze skelného uhlíku
CV	cyklická voltametrie
GO_P	precipitát grafen oxidu
GO_S	supernatant grafen oxidu
FTIR-ATR	Fourierova transformační infračervená spektrometrie zeslabeného totálního odrazu
GO_Ag	grafen oxid s Ag nanočásticemi
GO_Al	grafenoxid s nanočásticemi napipetované na hliníkovou fólii
GO_Ag_Al	grafenoxid s Ag nanočásticemi napipetované na hliníkovou fólii
ErGO	redukovaný grafenoxid
ErGO_Ag	redukovaný grafenoxid s Ag nanočásticemi
ErGO_PO	mereni redukovaný grafenoxid s Ag nanočásticemi po jednom měření metodou SWV voltametrie
ErGO_Ag_PO	mereni redukovaný grafenoxid a s Ag nanočásticemi po jednom měření metodou SWV voltametrie

GO_AgNP1_4	grafenoxid s Ag nanočásticemi s koncentrací grafen oxidu 4 mg.l ⁻¹
GO_AgNP1_6	grafenoxid s Ag nanočásticemi s koncentrací grafen oxidu 6 mg.l ⁻¹
Ag elektroda	stříbrná elektroda
Pt elektroda	platinová elektroda
GO_Ř	grafen oxid ředěný desetkrát

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Strukturální vzorec metazachloru [7].....	15
Obr. 2: Příprava redukováného grafenoxidu [34]	25
Obr. 3: IR spektrum filmů grafen oxidu a grafen oxidu s nanočásticemi stříbra deponovaných na hliníkové fólii.....	33
Obr. 4: IR spektrum filmů redukováného ErGO a ErGO_Ag před a po měření metodou square-wave voltametrie	33
Obr. 5: Charakteristický SWV voltamogram elektrody modifikované nanomateriálem GO. grafen oxidu, Elektrolyt – 100 mmol.l ⁻¹ fosfátový pufr, pH 7.....	35
Obr. 6: Charakteristický CV voltamogram elektrody modifikované nanomateriálem GO_AgNP1. Elektrolyt – 100 mmol.l ⁻¹ fosfátový pufr, pH 7, s přítomností 7,5 mmol.l ⁻¹ Cl ⁻¹	35
Obr. 7: Závislost výšky anodického a katodického píku na odmocnině rychlosti skenování.....	36
Obr. 8: Kalibrační přímka získaná metodou CV pro GCE elektrody modifikované nanomateriály GO_AgNP1 a GO_AgNP100	37
Obr. 9: Kalibrační přímky získané metodou SWV pro GCE elektrody modifikované nanomateriály GO_AgNP1 a GO_AgNP100	38
Obr. 10: Kalibrační přímka získaná metodou SWV pro GCE elektrody modifikované nanomateriály GO_AgNP1_4 a GO_AgNP1_6	39
Obr. 11: Kalibrační přímka získaná metodou SWV pro GCE elektrody modifikované GO_AgNP1 měřené při použití stříbrné (Ag elektroda) a platinové (Pt elektroda) pomocné elektrody.....	40
Obr. 12: Vliv doby inkubace grafen oxidu s nanočásticemi stříbra.....	41
Obr. 13: Ukázka 1. a 25. skenu u provedené redukce elektrody metodou cyklické voltametrie	42
Obr. 14: Závislost absorbance na koncentraci grafenoxidu.....	43
Obr. 15: Kalibrační křivky pro elektrody připravené modifikací nanomateriály ErGO_S_AgNP1, ErGO_P_AgNP1 a ErGO_Ř_AgNP1, včetně přímek lineárních regresí.....	44
Obr. 16: Srovnání zredukováné a nezredukováné elektrody u ředěného grafen oxidu.....	45

Obr. 17: SWV voltamogramy naměřené elektrodou ErGO_AgNP1 v různých elektrolytech s koncentrací Cl^- $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$	46
Obr. 18: SWV voltamogramy naměřené elektrodou ErGO_AgNP1 v roztocích hydroxidu sodného 100 a 20 mmol.l^{-1} s koncentrací Cl^- $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$	46
Obr. 19: Závislost proudové odezvy na pH	47
Obr. 20: Charakteristické SWV voltamogramy elektrodou modifikovanou ErGO_AgNP1. Fosfátový pufr pH 7, koncentrace Cl^- $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$, stejně jako koncentrace I^- (KI), CN^- (KCN) a Br^- (KBr)	48
Obr. 21: Relativní pokles (%) výšky SWV píku v přítomnosti jednotlivých interferentů (KBr, KI a KCN). KCl (100%) – odezva bez přítomnosti interferentů	48
Obr. 22: Reduktivní dehalogenace metazachloru metodou SWV po 180 sekundách	50
Obr. 23: Reduktivní dehalogenace metazachloru metodou SWV po 5000 sekundách	50

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Parametry cyklické voltametrie.....	31
Tab. 2: Parametry square-wave voltametrie	31