

# **Využití nanomateriálů a nanotechnologií v elektrochemické detekci environmentálních polutantů**

Bc. Pavel Skácelík

---

Diplomová práce  
2019

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
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. Pavel Skácelík**  
Osobní číslo: **T17336**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Využití nanomateriálů a nanotechnologií v elektrochemické detekci environmentálních polutantů**

Zásady pro vypracování:

1. **Prostudovat dostupnou literaturu týkající se především elektrochemických metod, možností modifikace elektrod pomocí nanomateriálů (grafenoxid a různé podmínky jeho redukce...) a předúpravy vzorků.**
2. **Optimalizovat přípravu "glassy carbon" elektrod pro stanovení polutantů (herbicydy, těžké kovy...) v elektrolytu - bez environmentální matrice.**
3. **Využití optimalizované metody - připravených elektrod - k samotným stanovením studovaných analytů v environmentálních vzorcích.**
4. **Ze získaných dat formulovat konzistentní závěr.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] ARDIZZONE, Silvia et al., 2003. The role of surface morphology on the electrocatalytic reduction of organic halides on mono- and polycrystalline silver. *Electrochimica Acta. ScienceDirect*, 48, 3789–3796.

[2] VERLATO, Enrico et al., 2011. Synthesis of silver nanowires and their applications in the electrochemical detection of halide. *ChemElectroChem. Wiley*, 93, 1572–1578.

[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*, 3(12), 2084–2092.

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

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Jaroslav Filip, PhD.**

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

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*

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

Přijmení 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 <sup>3)</sup> 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 .....

<sup>1)</sup> 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 nevdělečně 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 nahlázení 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 výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

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

<sup>2)</sup> 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).

<sup>3)</sup> 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 jím 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 přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## ABSTRAKT

V této práci byly testovány různé nanomateriály pro elektrochemickou detekci herbicidního přípravku metazachlor (MTZC). Principem detekce je zaznamenání oxidačně redukčních reakcí analytu na povrchu elektrod ze skelného uhlíku (GCE) modifikovaných nanomateriály na bázi grafenoxidu (GO) a MXene integrovanými s nanočásticemi Ag. Pro MTZC doposud nebyla publikována žádná studie popisující metodu jeho elektrochemické detekce. Analyt byl stanovován ve vodných roztocích NaOH bez přítomnosti environmentální matrice. Z naměřených a zpracovaných dat byly vyvozeny závěry, že modifikované elektrody v kombinaci s nanočásticemi Ag (GOAg a MXAg) reagují na přítomnost a změny koncentrací analytu v elektrolytu podstatně lépe než samotné GO a MXene. Největší citlivost ze všech měřených elektrod byla zaznamenána u elektrody GCE modifikované disperzí GOAg, kdy z kalibrační křivky lineární v rozsahu 0 – 312 mg/l byl vypočten limit detekce 6,59 mg/l a citlivost  $1,0537 \mu\text{A} \cdot \text{l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Zjištěná hodnota LOD sice není dostatečná pro splnění a přiblížení se limitům maximální koncentraci pesticidů v pitné vodě (0,1  $\mu\text{g/l}$ ) stanovených českou vyhláškou 252/2004 Sb, nicméně snížení LOD by bylo při dalších experimentech možno dosáhnout např. změnou uspořádání měřicího systému či extenzivnější optimalizací procesu přípravy nanomateriálů.

Klíčová slova: elektrochemický senzor, elektrody ze skelného uhlíku, MXene, grafen oxid, nanočástice Ag, metazachlor

## ABSTRACT

In this diploma thesis were tested various nanomaterials for electrochemical detection of herbicide preparation namely metazachlor (MTZC).. The principle of the detection is the record of oxidation-reduction reactions of analyte on the surface of glassy carbon electrodes (GCE) modified by nanomaterials based on graphene oxide (GO) and MXene integrated with Ag nanoparticles, due to their favourable catalytic properties. This is the first study on electrochemical detection method for metazachlor so far. The analyte was determined in aqueous NaOH solution without the presence of environmental matrix. From the measured and evaluated data the conclusions were made that Ag nanoparticles-modified GCE responded to the presence and changes of analyte concentration significantly better than pristine GO or MXene. The highest sensitivity exhibit the GCE modified with GOAg dispersion where the calibration curve was linear between 0 and 312 mg/l with detection limit  $LOD = 6,59 \text{ mg/l}$  and the sensitivity of  $1,0537 \mu\text{A/mg}\cdot\text{cm}^2$ . Although the determined LOD is not sufficient according to the maximum limit concentration of pesticides ( $0,1 \text{ ug/l}$ ) in drinking water stipulated by Czech Decree 255/2004 Coll, it can be further decreased for example by changing the measurement setup or more extensive optimization of nanomaterial preparation methods.

Keywords: electrochemical sensor, glassy carbon electrodes, MXene, graphene oxide, Ag nanoparticles, metazachlor

Rád bych touto formou poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Jaroslavu Filipovi, Ph.D. za cenné rady, odborný dohled a pomoc při zpracování této práce a také za povzbudivý přístup.

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



## OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>13</b>
<b>1 ELEKTROCHEMICKÉ METODY</b> .....	<b>14</b>
1.1 VOLTAMETRIE.....	15
1.1.1 Cyklická voltametrie .....	15
1.1.2 Chronoamperometrie.....	18
<b>2 ELEKTRODY</b> .....	<b>19</b>
2.1 ELEKTRODY A JEJICH USPOŘÁDÁNÍ VE VOLTAMETRII .....	19
2.1.1 Používané elektrody ve voltametrii.....	20
2.2 ELEKTRODY ZE SKELNÉHO UHLÍKU A JEJICH MODIFIKACE.....	21
2.2.1 Grafen oxid.....	22
2.2.2 MXene a MXene/Ag.....	23
<b>3 ENVIRONMENTÁLNÍ POLUTANTY - HERBICIDY</b> .....	<b>25</b>
3.1 METAZACHLOR .....	25
3.1.1 Základní vlastnosti, mechanismus účinku, použití a toxicita.....	25
3.1.2 Klasické“ metody detekce pesticidních látek.....	27
3.1.3 Elektrochemická dechlorace choracetanilidových pesticidů.....	28
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>31</b>
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY</b> .....	<b>32</b>
4.1 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ A CHEMIKÁLIE.....	32
4.2 DÍLČÍ PRACOVNÍ POSTUPY .....	33
4.2.1 Příprava nanostruktur .....	33
4.2.2 Čištění a příprava GCE před použitím .....	34
4.2.3 Příprava modifikovaných GCE .....	35
4.2.4 Příprava roztoku MTZC .....	35
4.2.5 Parametry CV .....	36
<b>5 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>37</b>
5.1 POROVNÁNÍ Vlivu ELEKTROLYTU A JEHO KONCENTRACE.....	37
5.2 SROVNÁNÍ VŠECH POUŽITÝCH ELEKTROD.....	40
5.3 Vliv DOBY INKUBACE S ROZTOKEM AG A STÁŘÍ DISPERZE MXAG.....	42
5.4 GCE MODIFIKOVANÉ NANOMATERIÁLY NA BÁZI GO.....	46
5.5 VYHODNOCENÍ GCE/GOAG A GCE/MXAG2H.....	49
5.5.1 GCE/GOAg .....	49
5.5.2 GCE/MXAg2H .....	52
5.5.3 Chronoamperometrická měření.....	53
<b>6 ZÁVĚR</b> .....	<b>54</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>57</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>63</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>64</b>

<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>66</b>
----------------------------	-----------

## ÚVOD

Tato diplomová práce pojednává o vývoji a optimalizaci elektrochemické metody s využitím elektrod ze skelného uhlíku modifikovaných níže specifikovanými nanomateriály na bázi GO a MXene za účelem co nejdokonalejší detekce široce využívaného pesticidu, konkrétně herbicidního přípravku metazachlor (MTZC). V dostupné literatuře doposud nebyla publikována studie, která by pojednávající o elektrochemické metodě, která by tuto látku dokázala spolehlivě detekovat.

Snaha o efektivní využívání elektrochemických metod pro detekci environmentálních polutantů pramení především z touhy o zjednodušení a snížení finančních nákladů pro analýzu. Obecně jsou dnes polutanty, obzvláště pak pesticidní látky (PL), ve velké míře analyzovány klasickými metodami jako je plynová chromatografie (GC) a vysoko-účinná kapalinová chromatografie (HPLC). Tyto metody už principiálně vyžadují relativně vysokými finančními náklady a pouhá složitost samotné aparatury patří k faktorům, které dávají velký prostor pro vznik a zavedení nových alternativních metod. Nelze těmto metodám však odepřít fakt, že jsou vysoce sofistikované a jejich spolehlivé výsledky jsou při analytickém stanovení mnohdy těžko zastupitelné. Hlavní důvod pro vývoj a využití jiných než klasických analytických metod je tedy v již zmíněném snížení pořizovacích nákladů na analýzu a obecně zjednodušení celého procesu detekce. Tyto změny poté dávají za vznik dostupnějšímu monitoringu životního prostředí a rozhodně přispívají k lepšímu poznání a bezpečnějšímu zacházení s nebezpečnými látkami.

Jedna z cest, jak dosáhnout podobných výsledků na úrovni citlivosti HPLC a GC se snížením nákladů na analýzu, je výzkum v oboru elektrochemických metod. Široká škála polutantů je v dnešní době elektrochemicky velmi dobře a spolehlivě detekována s vysokou citlivostí senzorů. Na základě toho existuje na poli vědy velká motivace směřující k optimalizaci těchto relativně jednoduchých metod pro látky, které jsou doposud detekovány pouze omezenými či nákladnými prostředky. Mezi velkou skupinu těchto látek patří např. pesticidy. Zvyšování citlivosti u elektrochemických metod, v této práci konkrétně voltametrických senzorů, může být dosahováno několika přístupy. Vysoce účinná metodika je zaznamenávána u využívání tzv. biosenzorů, kde je k modifikaci elektrod použita biologická složka zajišťující velmi specifické reakce. Dalším moderním přístupem pro zlepšení vlastností elektrochemických senzorů je modifikace elektrod nanášením různých

nanomateriálů, které patří mezi jedny z nejvíce studovaných materiálů dnešní doby a často v sobě skrývají obrovský potenciál.

Ač tohle není v této práci stěžejní téma, z důvodu uvedení do situace je nutné věnovat pár řádků i problematice herbicidů. Herbicidy jsou látky spadající do skupiny pesticidů s fyto toxickým účinkem. Tyto látky jsou v současné době neodmyslitelnou součástí udržitelného rozvoje moderní civilizace. Se zavedením těchto látek do běžného života přišel obrovský přelom, obzvláště v zemědělství. Jejich relativně rychlý vzestup sebou přinesl krom svých nezpochybnitelně výhodných přínosů také spoustu více či méně závažných negativních vlivů, které zasahují do života na celé planetě. V ohledu na míru jejich rozšíření je tedy nutné tyto látky dokázat v environmentu analyzovat, kvantifikovat a co možná nejlépe znát jejich mechanismy účinku spolu s jejich vedlejšími interakcemi s okolím, ve kterém se vyskytují.

Úplným základem myšlenky o elektrochemické detekci metazachloru byly studie [1] a [2], které pojednávají o dechloraci chloracetamidů (konkrétněalachloru, ve studii [1] je však i malá zmínka o dechloraci metazachloru) s využitím katalytických vlastností přechodných kovů Ag a Co. Ve zmíněných studiích je pojednáváno o elektrochemické dechloraci jako o cestě ke snížení toxicity těchto organochloridů. V této práci bylo využito těchto poznatků za účelem vývoje elektrochemické metody pro stanovení metazachloru, jelikož doposud nebyla publikována žádná studie pojednávající o elektrochemické detekci této látky.

# **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 ELEKTROCHEMICKÉ METODY

Elektrochemie je vědní disciplína, která se zabývá elektrickými interakcemi mezi chemickými látkami. Vzhledem k tomu, že na atomární úrovni je každá chemická interakce elektrická, je v určitém ohledu celá chemie elektrochemie. Pojem elektrochemie se však vztahuje na jevy probíhající v tzv. elektrochemickém článku, což je uzavřená soustava složená z elektrolytu, do kterého jsou ponořeny elektrody, díky kterým je možné pozorovat elektrochemické změny elektroaktivních látek za různých podmínek. Tyto elektrody bývají propojeny s přístrojem, který je schopný zaznamenávat změny pozorovaných veličin (např.. elektrický potenciál  $E$ , proud  $I$ , vodivost  $G$ , náboj  $Q$ , kapacitu  $C$  apod.) na fázovém rozhraní elektrolytu a elektrody. [3]

Jak je uvedeno výše, při elektrochemických experimentech mohou být sledovány různé chemické veličiny ( $E$ ,  $I$ ,  $C$  atd.). Pozorování těchto veličin lze v praxi provádět několika metodami, které se od sebe mohou lišit např. ve volbě použitých materiálů, zavedením specifických okolních podmínek, sledováním vzájemných interakcí a vztahů mezi různými fyzikálními veličinami apod. Všechny tyto metody lze určitě rozdělit několika způsoby, ale pro základní přehlednost o elektrochemii jako takové je nejvhodnější rozdělení výčtem těch základních a nejvýznamnějších. První významnou skupinou jsou metody, při kterých je pracováno se vzorky a jejich vlastními elektrickými vlastnostmi (nejznámější konduktometrie a dielektrometrie). Další skupinou jsou metody, které pracují na principu sledování elektrodových reakcí. Tyto metody je vhodné ještě dále rozdělit a to na takové, u kterých je sledován tok proudu (voltametrie, elektrogravimetrie, coulometrie a polarografie) a na takové, u kterých k průchodu proudu nedochází (potenciometrie). [3] [4]

Princip velké části elektrochemických metod je založen na již zmíněných reakcích na elektrodách, proto je nutné poznamenat, že pro každou elektrodovou reakci platí známá Nerstova rovnice (1), která definuje závislost elektrického potenciálu na aktivitě elektroaktivní látky v elektrolytu. [4]

$$(1) \quad E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

$E$  elektrický potenciál elektrody

$E_0$	standardní elektrodový potenciál
$R$	molární plynová konstanta [8,314 J/K.mol]
$T$	teplota [K]
$n$	počet vyměněných elektronů
$F$	Faradayova konstanta [96 485 C/mol]
$a_{\text{red}}; a_{\text{ox}}$	aktivita oxidované a redukované formy

## 1.1 Voltametrie

Voltametrie je významnou elektrochemickou metodou, která je založena na měření závislosti proudu ( $I$ ) na potenciálu ( $E$ ), který je vkládán na pracovní elektrodu (WE). Druhou elektrodou je tzv. referentní elektroda (RE), neboli elektroda se stabilním potenciálem, ke které je vztažen potenciál pracovní elektrody. Princip metody spočívá v měření napětí mezi RE a WE. Sledovaným signálem je tzv. elektrolytický proud, což je proud, který vzniká v důsledku oxidačně redukčních reakcí v bezprostředním okolí WE. Výsledkem experimentálního měření je diagram s polarizační křivkou (také nazývaný jako voltamogram), na kterém je zaznamenána závislost změny elektrolytického proudu na vloženém napětí mezi pracovní a referentní elektrodou. Velikost a změna elektrolytického proudu vznikajícího na pracovní elektrodě v sobě nese informaci o rychlosti redoxní reakce a je funkcí koncentrace elektroaktivní látky ve vzorku. [5] [6]

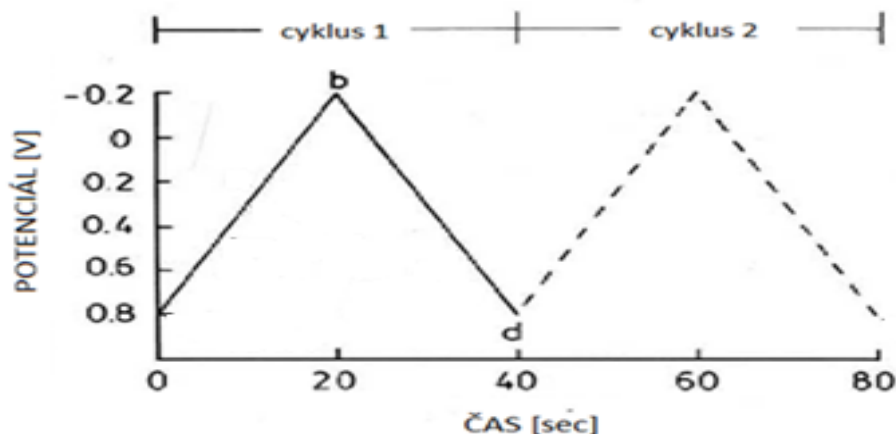
Pro elektrochemické stanovení je nutné, aby analyzovaná látka byla v intervalu vkládaného potenciálu elektroaktivní, tedy aby podléhala oxidačně redukčním přeměnám. Další nezanedbatelnou podmínkou je co možná nejlepší rozpustnost stanovované látky v použitém elektrolytu. [5]

### 1.1.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) patří mezi nejznámější a nejrozšířenější voltametrické metody ve studiu elektroaktivních látek. V mnoha případech bývá právě CV úvodním experimentem při elektrochemickém stanovení elektroaktivních sloučenin, biologických materiálů nebo elektrodoových povrchů. Tuto významnou pozici si tato metoda v elektrochemii vybuodovala díky své univerzálnosti v kombinaci s jednoduchým provedením, tedy snad-

ném získání základních informací o redoxním potenciálu a elektrochemických reakcích v analyzovaném roztoku. [5] [6]

Při CV je WE vystavena lineární změně potenciálu zajištěné speciálním napájecím zdrojem, potenciostatem. Na Obr. 1 je znázorněn časový průběh CV, kde je nejprve potenciál na WE zvyšován od počáteční hodnoty až ke zlomové hodnotě potenciálu (b) a v následující fázi se potenciál vrací stejnou rychlostí na původní hodnotu (d). Na obrázku je navíc označen čerchovaně druhý cyklus, při experimentu jich však může následovat i několik za sebou. Je nutné poznamenat, že cyklus nemusí vždy začínat snižováním potenciálu s následným růstem na původní hodnotu (jak je uvedeno na Obr. 1), je možné CV provádět i v opačném směru a to nejprve růstem potenciálu na zlomovou hodnotu a následným poklesem do výchozího stavu. [6][7]



Obr. 1 Grafické znázornění příkladu změny potenciálu s časem při CV

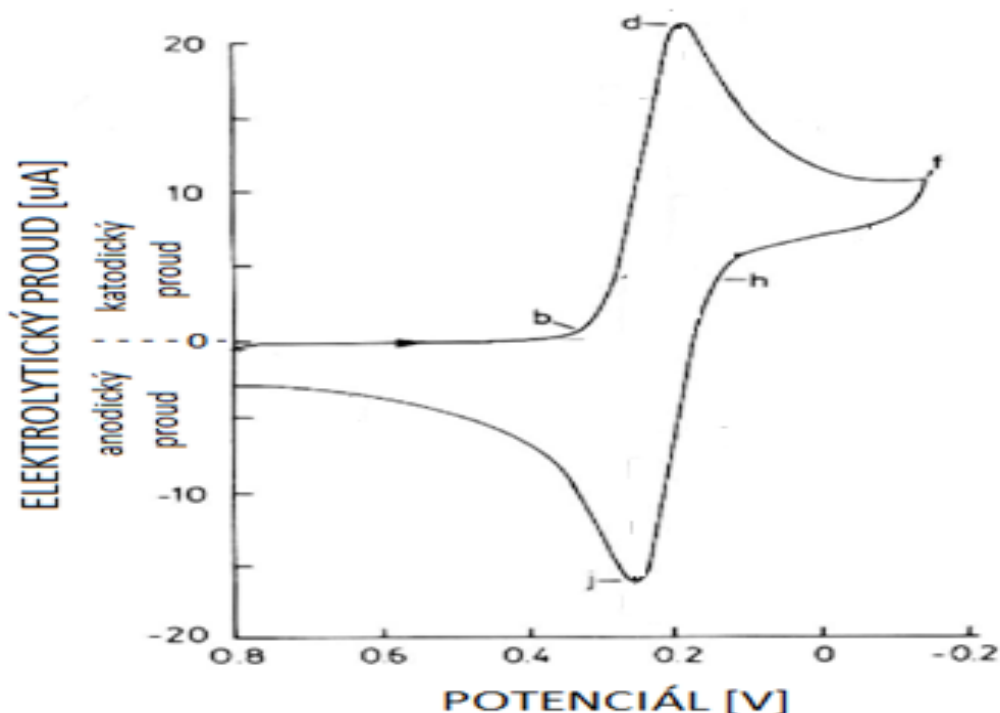
(pozn.: b - bod, kdy je obrácen směr změny potenciálu; d - bod, kdy je ukončen celý jeden cyklus CV) [6]

Rychlost změny potenciálu (měřena v mV/s) je rozhodujícím faktorem, jelikož doba, za niž se změní potenciál o  $\Delta V$  musí být dostatečně dlouhá na to, aby byla umožněna detekovatelná elektrochemická změna v elektrochemickém článku. [6]

Jak už bylo řečeno, výsledky CV jsou zaznamenány v podobě voltamogramu, jehož názorná ukázka je zobrazena na Obr. 2. Na tomto diagramu je sledován průběh CV pro látku ferrikyanid draselný  $[K_3Fe(CN)_6]$  v 1 mol/l roztoku dusičnanu draselného ( $KNO_3$ ). Bod b je bod, při kterém začíná docházet k předávání elektronů z WE k elektrochemické



přeměně látky v elektrolytu; *d* - bod, ve kterém je vešeré množství elektroaktivní látky v okolí WE přeměněno na redukovanou formu; *f* - bod, ve kterém je obrácen směr změny potenciálu; *h* - bod, ve kterém dochází k přenosu elektronů z elektroaktivní látky k WE; *j* - bod, ve kterém je v okolí WE vyčerpána redukovaná forma analytu a dochází k poklesu anodického proudu až do ukončení cyklu CV)



*Obr. 2 CV pro 6 mmol/l  $K_3Fe(CN)_6$  v 1 mol/l  $KNO_3$ , ve kterém je zaznamenaný nárůst katodického a anodického proudu během jednoho cyklu CV.[6]*

Velikost katodického proudu vyjadřuje míru redukce oxidované formy analytu, naopak anodický proud vyjadřuje opačný jev, tedy oxidaci redukované formy analytu. Velikost katodického a anodického proudu je také funkcí koncentrace elektroaktivní látky v elektrolytu. Naopak velikost potenciálu, při kterém dochází k elektrochemické změně v roztoku v sobě nese informaci o konkrétní elektrochemické změně analytu, která je pro každou elektroaktivní látku charakteristická. Je však nutné podotknout, že není vždy úplně jednoznačné, jaký potenciál náleží konkrétní látce, jelikož se hodnota potenciálu může měnit jak vlivem okolí (pH, teplota, rychlost změny potenciálu, typ elektrody a elektrolytu atd.), tak i konfigurací elektroaktivní složky v molekule (vliv okolních skupin, přístupnost elektroaktivního místa). [6][7]

### 1.1.2 Chronoamperometrie

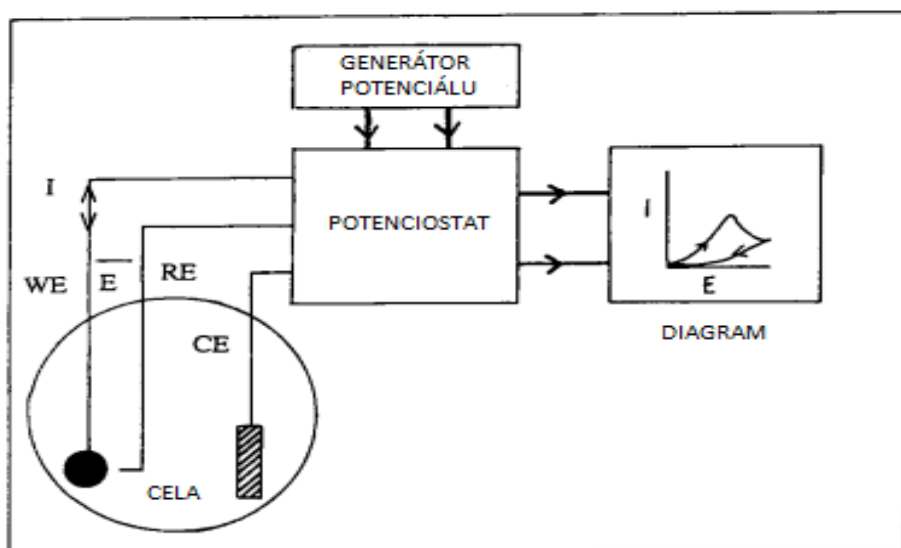
Chronoamperometrie je další významnou voltametrickou metodou, při které je sledována proudová odezva při konkrétním potenciálu. Na WE ponořenou do elektrolytu je vložen skokově takový potenciál, při kterém probíhá redoxní reakce (často je tento potenciál zjištěn právě z CV). Při průběhu redoxní reakce dochází k přenosu elektronů mezi WE a elektroaktivní látkou a tím pádem je zaznamenána změna elektrolytického proudu, která s časem klesá do ustavení stabilní proudové odezvy. S přidávkou analytu po ustavení proudové odezvy je výsledkem diagram, který vyjadřuje závislost proudové odezvy na koncentraci analytu ve vzorku. [8]

## 2 ELEKTRODY

### 2.1 Elektrody a jejich uspořádání ve voltametrii

Ve všech voltametrických experimentech probíhají sledované reakce přímo na fázovém rozhraní mezi elektrolytem a plochou WE, dochází k vytvoření tzv. mezifázového potenciálu, který je vztažen k potenciálu RE. Ideální RE je dokonale nepolarizovatelná, tzn. zachovává si konstantní potenciál v průběhu celého experimentu. [9]

Uspořádání elektrod ve voltametrii se objevuje ve dvou konfiguracích a to dvouelektrodová nebo tříelektrodová. U dvouelektrodového zapojení je do elektrolytu ponořena pouze WE (polarizovatelná) spolu s RE (nepolarizovatelná) a princip spočívá v už zmíněném rozdílu napětí mezi WE a RE. Avšak u tohoto typu zapojení vzniká problém v tom, že dochází k částečné ztrátě napětí mezi elektrodami vlivem odporu elektrolytu. Problém tohoto uspořádání se v praxi řeší tzv. tříelektrodovou konfigurací, kdy je k WE a RE do elektrolytu ponořena navíc tzv. pomocná elektroda (CE). K tomuto zapojení je zapotřebí přístroj zvaný potenciostat (schéma takového zapojení je znázorněno na Obr. 3). Díky potenciostatu a vysoké impedanci na vstupu RE je docíleno toho, aby veškerý proud v článku procházel pouze mezi WE a CE. Jelikož mezi WE a RE neprotéká žádný proud, tak nedochází ke ztrátě napětí mezi WE a RE a naměřené napětí mezi těmito elektrodami odpovídá přesně potenciálu na WE. [7][9]



Obr. 3 Schéma tříelektrodového zapojení pro voltametrii [7]

### 2.1.1 Používané elektrody ve voltametrii

- Pracovní (měrná) elektroda (WE)

Nejvýznamnější elektroda, jelikož na jejím povrchu probíhají redoxní změny, tedy samotný princip detekce rozpuštěného analytu v elektrolytu. U těchto elektrod je důležitý potenciálový rozsah (též potenciálové okno), jelikož při vystavení elektrod nevhodnému potenciálu může docházet k rozkladu materiálu elektrody.

Rozdíl mezi elektrochemickou metodou polarografie a voltametrie spočívá pouze ve výběru WE. Zatímco u polarografie se využívá pouze rtuťová WE, ve voltametrii jsou využívány elektrody z různých tuhých materiálů (uhlík, platina, zlato, stříbro a další). Výhodou elektrod používaných ve voltametrii je hlavně to, že je možné modifikovat jejich povrch a tím optimalizovat a vylepšovat klasickou metodu zajištěním specifitějších podmínek pro konkrétní stanovení. Další výhodou pevných WE je fakt, že je lze vyrobit i jako tzv. tištěné elektrody (elektrody naneseny na keramický či plastový povrch metodou síto-tisku), jejichž výhodou je malý rozměr, malé množství vzorku pro analýzu a jednorázové použití, tedy žádná údržba spojená s čištěním atd. Navíc je možné tyto elektrody použít i při potenciálech, při kterých by se rtuťová WE rozpouštěla (rtuťová elektroda se rozpouští už při potenciálech mezi 0 a 0,6 V). Zároveň je s těmito elektrodami snazší manipulace a nejsou, na rozdíl od rtuťové, toxické. [4][10]

- Referentní elektrody (RE)

Zpravidla nepolarizovatelné elektrody, jejich potenciál je přesně definovaný a stabilní s časem. Používají se tzv. elektrody II. druhu, které jsou tvořeny kovem, který je potažen vrstvičkou jeho málo rozpustné soli. Mezi nejpoužívanější zástupce těchto elektrod patří argentchloridová Ag/AgCl v roztoku KCl, kalomelová (SCE) Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> v roztoku KCl a merkurosulfátová Hg/HgSO<sub>4</sub> (MSE) v roztoku K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

V této práci byla použita argentchloridová elektroda, která je tvořena drátkem Ag pokrytým vrstvou málo rozpustné soli AgCl v nasyceném 3 mol/l roztoku KCl. Její potenciál oproti standardní vodíkové elektrodě je +0.210 V. [4]

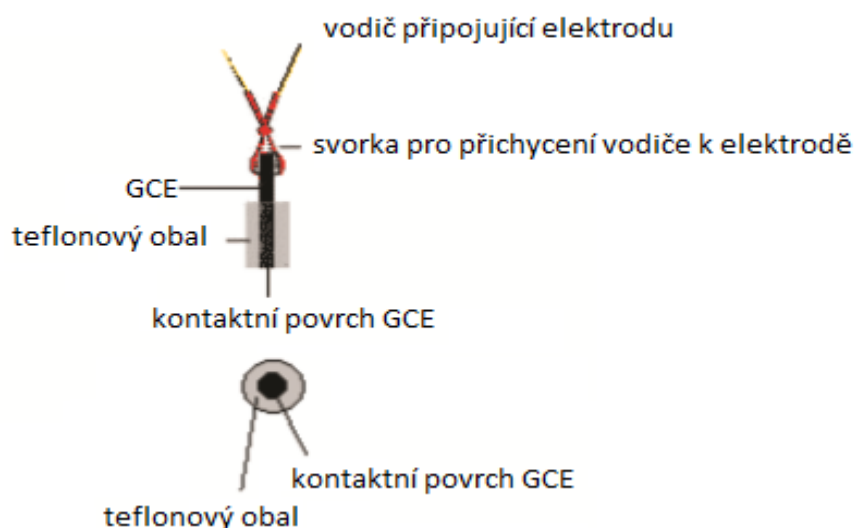
- Pomocné elektrody (CE)

Tyto elektrody se využívají pouze v tříelektrodovém uspořádání (popsáno výše), kde odvádí proud od referentní elektrody. Tyto elektrody musí vykazovat velmi dobrou elek-

trickou vodivost a být elektrochemicky inertní, proto se konstruují z materiálů jako je platina, zlato nebo uhlík. [4]

## 2.2 Elektrody ze skelného uhlíku a jejich modifikace

Použití elektrod na bázi uhlíku ve voltametii není ve světě elektrochemie žádnou novinkou, tyto materiály však vzbudily zvláštní zájem až po zavedení některých jejich forem. Mezi nejvýznamnější patří grafitové elektrody a elektrody ze skelného uhlíku (GCE). V této práci byly využity právě GCE, které mají neporézní strukturu a jsou zcela nepropustné pro plyny i kapaliny, jsou chemicky vysoce odolné, izotropní, vykazují vysokou elektrickou vodivost a mají dobře charakterizovanou krystalickou strukturu, která sestává z domén trigonálního uhlíku spojených tetragonálními atomy uhlíku. GCE mají i velice široký potenciálový rozsah, čehož je využíváno při zastoupení klasické rtuťové kapkové elektrody. Kinetika elektrochemických reakcí na skelném uhlíku do značné míry závisí na polarizaci elektrody, povrchové oxidaci a redukci a adsorpčních jevech. Tyto nevýhody jsou však běžné u všech tuhých elektrod a negativně ovlivňují reprodukovatelnost výsledků. Rtuťová kapková elektroda má však v tomto ohledu bezkonkurenční výhodu vzhledem k jejímu obnovitelnému povrchu (odkapávající kapky). [11][12]



Obr. 4 Schéma GCE elektrody [13]

Tyto elektrody se v praxi běžně modifikují různými vodivými materiály pro zlepšení elektronového toku mezi elektrodou a analyzovanou látkou. V této práci byly použity GCE elektrody modifikované vrstvou grafen oxidu (GO), MXene a MXene s nanočásticemi Ag.

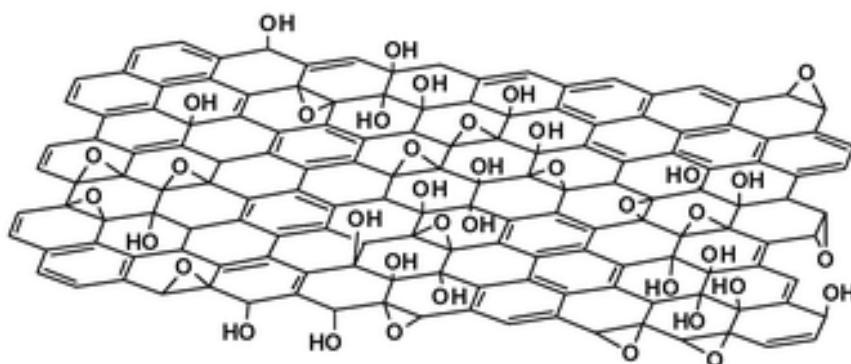
### 2.2.1 Grafen oxid

Grafen oxid (GO) je 2D materiál, strukturou blízce se podobající grafenu, na kterém jsou vlivem oxidačních reakcí navázány hydroxylové, epoxidové a především karboxylové skupiny. GO vzbudil vědeckou pozornost díky svým výborným fyzikálně-chemickým vlastnostem jako je velká povrchová plocha, výborná tepelná vodivost, mechanická pevnost a relativně jednoduchý proces jeho syntézy. Svůj zájem si získal na poli několika vědeckých disciplín od využití v elektronice např. pro uchovávání energie (superkondenzátory a baterie), v solárních článcích, v biotechnologiích a elektrochemických metodách, jako jsou modifikace biosenzorů integrací nanotechnologií spolu s biotechnologickou složkou za účelem zlepšení elektronového toku. Konkrétně o využití pro biosenzory pojednává např. studie [14], ve které je popsána modifikace GO thioninem za účelem detekce glykoproteinu invertáza. Další studie [15] pojednává např. o využití vloček GO (s rozdílnou hustotou náboje dosaženou centrifugací) jako významného materiálu pro imobilizaci biokatalyzátorů (konkrétně adsorpce bilirubin oxidázy). [16] [17]

První záznamy o syntéze GO sahají už do roku 1859, kdy vznikl při reakci grafitu s oxidační směsí chlorečnanu draselného v dýmové kyselině dusičné [16]. Dnes je GO připravován působením směsí silných oxidantů ( $\text{KMnO}_4$  a  $\text{NaNO}_3$  v koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na vločkový grafit (přírodně se vyskytující minerál) za vzniku vysoce oxidovaného grafitu. Při této reakci dochází k uvolňování toxických plynů ( $\text{NO}_2$  a  $\text{N}_2\text{O}_4$ ), které byly zpozorovány i při v prvotních syntézách v 19. století. Z vysoce oxidovaného grafitu poté vzniká GO tzv. exfoliací — získávání 2D vrstev přerušováním van der Walsových sil mezi jednotlivými vrstvami, nejčastěji vlivem ultrazvuku, ale také např. adhezivní páskou, hrotem AFM mikroskopu apod. [16] [17] [18]

Mezi významnou chemickou reakcí GO patří jeho redukce, konkrétně redukce přítomných karboxylových, hydroxylových a epoxidových skupin vyskytující se v jeho struktuře (znázorněno na Obr. 5). Při redukci dochází k obnovování konjugovaných dvojných vazeb, které následně zprostředkovávají výhodné elektrické vlastnosti redukovaného GO. Redukce se může provádět několika různými postupy jako např.: UV zářením, chemickou

cestou působením hydrazinu, borohydridu sodného apod., tepelně či elektrochemickou redukcí. Redukovaný GO má oproti grafenu ve své struktuře hojně se vyskytující strukturální "vady" v podobě různého poměru funkčních skupin a konjugovaných dvojných vazeb, které jsou výhodné jak pro elektrochemické aplikace, tak pro dosažení určitých specifických jeho povrchu. Elektrody na bázi GO vykazují, např. ve srovnání s uhlíkovými nanotubicemi [16], lepší elektrokatalytickou aktivitu a makroskopickou vodivost. Chemickou strukturu GO nelze chemicky zachytit do podoby jednoho obecného vzorce, bylo nicméně navrženo několik modelů. V dnešní době je nejvíce přijímaný Lerf-Klinowski model znázorněný na Obr. 5. [16] [17] [18]



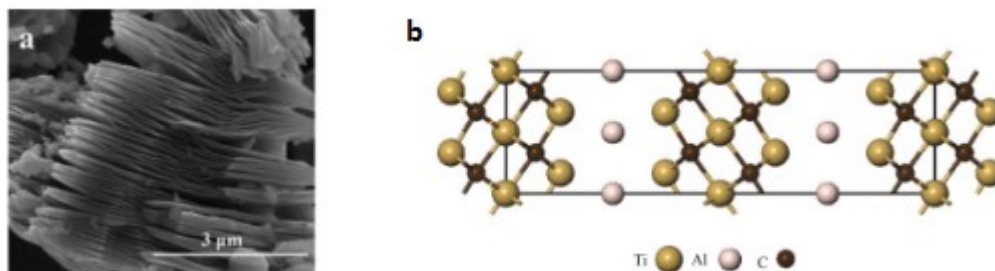
Obr. 5 Nečastěji přijímaný (Lerf-Klinowskiho) model struktury GO [1]

### 2.2.2 MXene a MXene/Ag

Stejně jako GO má i MXene několik velmi zajímavých a specifických fyzikálně chemických vlastností, které jsou předmětem výzkumu a využití v širokém okruhu moderních technologií. Svě uplatnění nachází v katalytických procesech, při vývoji nových vysokokapacitních superkondenzátorů a lithium-iontových baterií, dále potom v disciplínách molekulární separace a jeho velice významnou vlastností je tzv. elektromagnetický stínící efekt, kde je využívána schopnost adsorbovat elektromagnetické záření s následným rozptýlením ve formě tepla uvnitř materiálu. [19]

Vrstevnatá 2D struktura MXene (Obr. 6) se skládá z karbidů, nitridů a karbonitridů přechodných kovů. Poprvé byl syntetizován skupinou okolo profesora Gogotsiho [20] leptáním vrstevnatých ternárních sloučenin, tzv. MAX fází, kde M značí přechodný kov, A je nějaký prvek skupiny A (většinou III A a IV A skupiny) a X je uhlík nebo dusík. Jako

jeden z nejrozšířenějších MXene nanomateriálů nese označení  $Ti_3C_2T_x$  (tento materiál byl použit i v praktické části této DP). Je získáván z materiálu  $Ti_3AlC_2$  metodou, při které dochází k nahrazování vazeb Ti - Al vazbami Ti - F a Ti - OH působením HF na práškový  $Ti_3AlC_2$ . Dochází k extrakci Al vrstev z pevného materiálu za tvorby hydroxylovaných a fluorovaných derivátů  $Ti_3C_2T_x$ . Další používané MXene materiály jsou kromě  $Ti_3C_2T_x$  např.  $Ti_2C$ ,  $Ti_3CN$ ,  $Ta_4C_3$ ,  $Nb_2C$ ,  $V_2C$ ,  $Nb_4C_3$  apod. [21] [22]



*Obr. 6 a) Zobrazení elektronovým mikroskopem struktury  $Ti_3AlC_2$  po odstranění hliníku kyselinou fluorovodíkovou, tedy  $Ti_3C_2T_x$  [19]; b) Struktura ternárního  $Ti_3AlC_2$  (MAX fáze) [22]*

Jednou ze slibných strategií pro další zvyšování katalytických vlastností MXene je příprava jejich kompozitů s nanočásticemi kovů jako je např. Ag, Au, Pd, Pt [23]. Vrstevnatá struktura MXene zajišťuje vhodné fyzikálně-chemické vlastnosti jako je např. inhibice vzniku agregátů přidaných kovových částic [24]. Samotná struktura MXene už tedy zajišťuje předurčení rozptýlení kovu do podoby nanočástic, které mohou výrazně zlepšit vlastnosti MXene jako je elektrická vodivost a zvýšení výkonu při použití těchto nanokompozitů v elektrotechnice. Bylo dokázáno, že kompozity MXene s částicemi Ag (MXAg) vykazují mimořádnou elektrochemickou aktivitu zlepšením vodivosti ve srovnání s komerčními Ag katalyzátory a čistými Ag nanotrubicemi. [25]



### 3 ENVIRONMENTÁLNÍ POLUTANTY - HERBICIDY

Herbicidy jsou chemické látky ze skupiny pesticidů s fyto toxickým účinkem využívané pro regulaci při výskytu nežádoucích druhů rostlin. Kromě zemědělství jsou herbicidy využívány i v mnoha jiných oblastech jako je např. vodohospodářství při odstraňování vodních rostlin, v lesnictví, na veřejném prostranství – chodníky, okolí silnic a železnic, budov atd. Důležité jsou informace o jejich transportu a akumulaci v životním prostředí, jelikož se těmito vlivy dovedou dostat i do míst, která nikdy nebyla herbicidům přímo vystavena. [26]

První zmínky o využití chemických látek k hubením nežádoucích plevelů je z roku 1874, kdy byl při pěstování obilovin prvně použit anorganický herbicid modrá skalice ( $\text{CuSO}_4$ ). V dalších letech byly prováděny aplikace podobných anorganických látek jako např.  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$  – Travex atd. Nástup organických herbicidů přišel v 30. letech 20. století a to s objevem *dinitro-o-kresolu*. Jejich účinek však byl vysoce toxický jak pro zvěř, která s nimi přišla do kontaktu, tak pro pracovníky, kteří s těmito látkami manipulovali. Velkou roli ve vývoji herbicidů hrála i 2. světová válka. Cílený výzkum herbicidů však započal až v 50. letech s objevením fyto toxických účinků *triazinů* (*atrazin*, *terbutylazi*, *simazin*). Na počátku 60 let se na trhu objevily další herbicidy jako např. skupina chloracetanilidů (do této skupiny patří i MTZC) a substituentů močoviny. [26] [27]

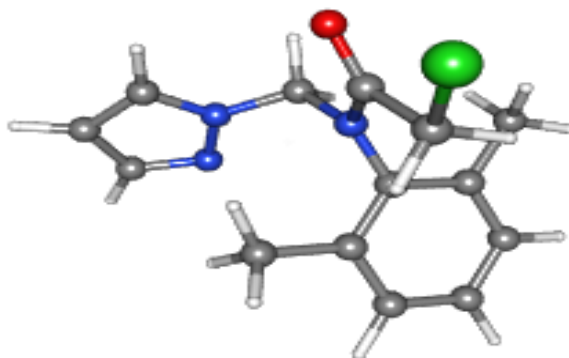
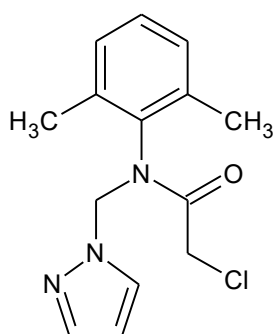
#### 3.1 Metazachlor

##### 3.1.1 Základní vlastnosti, mechanismus účinku, použití a toxicita

MTZC, systematickým názvem 2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl) acetamid, je bezbarvá krystalická látka dobře rozpustná v organických rozpouštědlech, rozpustnost ve vodě činí  $450 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Patří spolu s alachlorem do skupiny chloracetanilidů, které se celosvětově využívají jako pre-emergentní herbicidy, tzn. herbicidy s aplikací před vzklíčením semen hospodářské plodiny. V některých případech se chloracetanilidy využívají i jako časně post-emergentní, tedy časně po vzklíčení semene. Obecně se herbicidy z této skupiny využívají k hubení nejčastěji dvouděložných plevelů a ročních travin u pěstování výhradně kukuřice, řepky, rýže, tabáku a soji. Jejich mechanismus účinku spočívá v omezení množství dlouhých řetězců vyšších mastných kyselin převážně v plazmatické membráně a epikutikulárních voscích (vrstva hydrofobní bariéry na

povrchu rostlinných částí). Tyto řetězce mastných kyselin jsou redukovány důsledkem inhibice enzymu elongázy mastných kyselin, který katalyzuje prodlužování řetězců zmíněných mastných kyselin. MTZC je vysoce toxický pro určité rostliny během růstového období i při velmi nízkých koncentracích. Je jedním z nejrozšířeněji používaných chloracetanilidových herbicidů výhradně proti jednoděložným a dvouděložným plevelům, širokolistým plevelům a ročním trávám. Aplikuje se v zimě nebo na jaře na polích řepky, kukuřice, soji, brambor, cukrové třtiny, bavlny, tabáku. Byl poprvé syntetizována v roce 1976. Na základě výsledků akutní toxicity byl MTZC klasifikován jako toxický pro pstruhy a zelené řasy, středně toxický pro kapry. Tato látka je komerčně prodávána ve vodných suspenzích pod různými komerčními názvy jako např. Butisan S 50 SC, Sultan 50 SC (oba o koncentraci 500 g/l MTZC) nebo také ve směsných herbicidních přípravcích obsahujících kombinace různých herbicidů. [28] - [32]

MTZC se při styku s organismem rychle vstřebává a distribuuje se převážně do červených krvinek. Po rozsáhlých metabolických přeměnách je přibližně z 80 % MTZC 24 hodin od podání vyloučeno močí (30 - 40 %) a žlučí (50 - 60 %). Akutní toxicita prostřednictvím orální, dermální a inhalační cesty je nízká, není dráždivý pro kůži ani pro oči. Z hlediska genotoxicity bylo na základě několika studií usouzeno, že tato látka nemá žádný genotoxický potenciál. Při posuzování chronické toxicity byl u potkanů zaznamenán výskyt jaterních adenomů (nezhoubné nádory) a nádorů štítné žlázy. Také u myši bylo zpozorováno mírné zvýšení výskytu nádorů u přechodných buněk močového měchýře při vysokých dávkách a zvýšení hmotnosti ledvin s přítomností kortikálního zjizvení. MTZC je klasifikován z hlediska toxicity jako podezřelý karcinogen (H351), dále jako látka, která může vyvolat alergickou kožní reakci (H317), vysoce toxický pro vodní organismy s dlouhodobými účinky (H410) a zdraví škodlivý při požití (H302). [34][33]



Obr. 7 strukturní vzorec MTZC ve 2D a 3D zobrazení

Tab. 1 Základní vlastnosti látky MTZC [30][33]

Molární hmotnost [g/mol]	277,753
Rozpustnost (voda) [g/l]	430 - 450
Bioakumulační potenciál	nízký
Poločas rozpadu (půda) [dny]	26 - 114
LC50 (Pstruh duhový) [mg/l]	8,5
H-věty	H351, H317, H410, H302
ADI <sup>i</sup> [mg/kg za 1 den]	0,036 (U-pravděpodobně bezpečný)

### 3.1.2 Klasické“ metody detekce pesticidních látek

Pro analýzu MTZC a jeho reziduí v technickém materiálu se využívají různé metody, mezi základní a nejčastější patří metoda plynové chromatografie (GC) a metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC). Tyto klasické metody, v kombinaci s různými detekčními systémy, jsou sice nejsilnějším nástrojem pro detekci velké škály pesticidních látek (PL), avšak jsou po finanční stránce velmi nákladné a konstrukčně celkem složité, proto stále probíhá výzkum se snahou o vývoj nových metod, které by dokázaly takovéto látky detekovat s co možná nejmenšími náklady a aparaturou a s co nejmenšími detekčními limity. [34] [35]

Ve studii [35] bylo provedeno stanovení 16 různých pesticidů pomocí metody HPLC s extrakcí na pevné fázi (SPE). Pro MTZC byl stanoven limit detekce (LOD) 0,02 µg/l a mez stanovitelnosti (LOQ) 0,06 µg/l. Při stanovení MTZC pomocí GC bývá dosahováno téměř stejných hodnot jako u HPLC. Např. ve studii [36], kde bylo stanoveno také několik různých pesticidů pomocí zmíněné metody GC s SPE, byla pro MTZC stanovena hodnota LOD 0,11 µg/l. Tyto klasické metody tedy dokážou spolehlivě detekovat takové limitní

---

<sup>i</sup> Akceptovatelný denní příjem v potravě a nápojích, který může být přijímán po dobu celého života bez zřetelného rizika.

koncentrace PL v pitné vodě, jaké udává vyhláška 252/2004 Sb. pro konkrétní PL 0,1 µg/l a pro PL celkově 0,5 µg/l, jako nejvyšší mezní hodnotu (NMH).

Zvýšená aktivita ve snaze o detekci pesticidů probíhala v posledních 20 letech i na poli imunochemických metod. Tyto metody mají hned několik výhod oproti GC a HPLC a to především díky jejich vysoké specifitě (reakce výlučně pouze s molekulami antigenů), jednoduchosti, podstatně nižší finanční nákladnosti a dostatečně nízkému LOD pro stanovení koncentrací PL v pitné vodě udané vyhláškou 252/2004 Sb., která vychází z evropské směrnice. Byla publikována studie [37] popisující optimalizaci metody ELISA pro identifikaci a kvantifikaci MTZC. Závěr této studie pojednával o vysokém potenciálu těchto metod, kdy při správné optimalizaci podmínek metody bylo dosaženo hodnot LOD až 0,01 µg/l. Následující studie pojednávají o detekci dalších pesticidů jako např. studie [38], popisující detekci dvou organofosfátových insekticidů v olivovém oleji, kde byl stanoven LOD na 46 a 10 µg/l. V další studii [39] byla popsána analýza organofosfátového insekticidu (chlorpyrifos) metodou ELISA, kde byl stanoven LOD 0,32 µg/l.

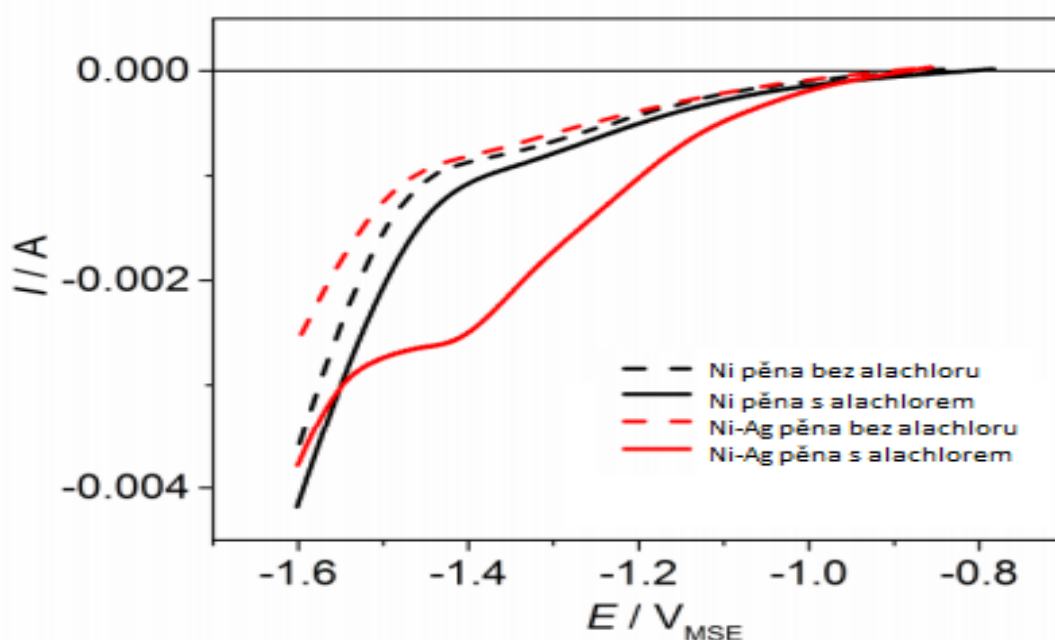
### 3.1.3 Elektrochemická dechlorace chloracetanilidových pesticidů

Do skupiny chloracetanilidů patří krom MTZC i jiné látky, které mají podobné vlastnosti, např. acetochlor,alachlor, butachlor, dimethachlor, dimethanamid, metolachlor, pethoxamid, pretilachlor, propachlor, propisochlor a thenylchlor. Všechno jsou to chlorované organické látky, které jsou pro životní prostředí významně toxické. Zmírnění toxicity lze výrazně docílit chemickou úpravou, která spočívá v redukci vazeb C-Cl s využitím elektrochemických metod. Pro účinnou elektrochemickou dechloraci je stěžejní výběr vhodného katalyzátoru (katalytická účinnost, fyzikální forma atd.) buďto v jeho homogenní formě nebo v heterogenní formě (např. nanesením na různé povrchy s vhodnou pórovitostí a zajištěním vhodné distribuce částic katalyzátoru). [1] [2]

V posledních letech bylo v řadě studií [1] [2] [40] - [45] popsáno, jak některé kovy (Ag, Au, Pd, Cu, Co) značně usnadňují redukci organických halogenidů. Konkrétně studie [40] pojednává o využití částic Ag pro dechloraci benzyl chloridu. Shluky Ag (o velikosti 100 - 400 nm) zde byly naneseny přímo na povrch GCE. Takto upravené elektrody vykazovaly pozoruhodnou elektrokatalytickou aktivitu pro redukci benzyl chloridu ve srovnání s nemodifikovanou formou GCE. Bylo zpozorováno, že tyto elektrody nevykazovaly žádnou ztrátu katalytické aktivity i po opakovaném použití po dobu několika dnů. Vzhledem k

relativně vysoké ceně stříbra je v závěru práce poukazováno na srovnatelný katalytický výkon Ag klastrů (malých shluků o velikosti 100 - 400 nm) s výkonem homogenních Ag katalyzátorů, což vede k omezení finančních nákladů se zachováním stejného výkonu. V další studii [45], pojednávající také o dechloraci benzyl chloridu, byly znovu potvrzeny výjimečné elektrokatalytické vlastnosti Ag v důsledku jeho velmi silné afinitě k halogenům.

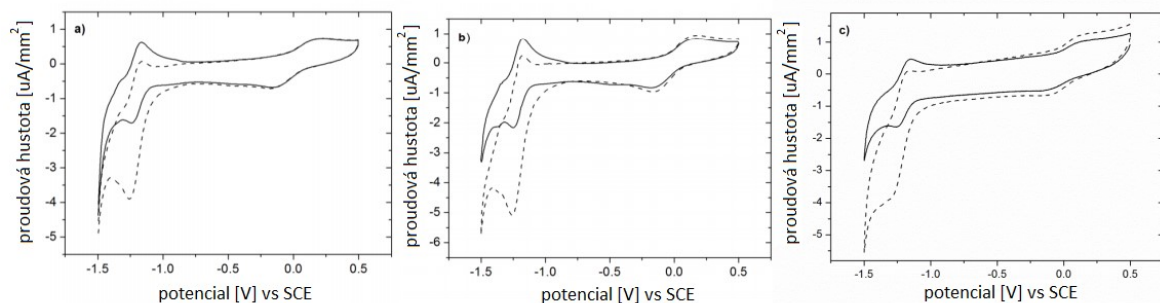
Další práce [1] pojednává o přípravě katody na bázi Ni pěny modifikované částicemi Ag s využitím při elektrochemické dechloraci alachloru. Bylo prokázáno zlepšení vlastností Ni pěny při elektrochemické redukci alachloru vlivem nanočástic stříbra - viz Obr. 8., kde je vidět jednoznačný nárůst katodického proudu jako důsledek právě elektrochemické reductivní dechlorace.



Obr. 8 Voltamogram zaznamenaný pomocí WE Ni a Ni-Ag pěnových elektrod vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MSE) v 0,035 mol/l LiClO<sub>4</sub> s koncentrací 1,853 · 10<sup>-3</sup> mol/l alachloru. [40]

V dostupných studiích doposud nebyla publikována metoda pro detekci MTZC v environmentálním vzorku. Avšak byla publikována studie [1], která pojednává o katalytické dechloraci chloracetanilidů (konkrétně MTZC, alachlor a metolachlor) pomocí katalyzátoru na bázi komplexní sloučeniny Co s dvěma ligandy [Co(bpy(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] nanoseném

na povrchu GCE. V této studii byla prokázána katalytická účinnost Co-komplexu pro dechloraci zkoumaných organochlorovaných herbicidů (CV zaznamenávající redukci C - Cl vazby na Obr. 9).



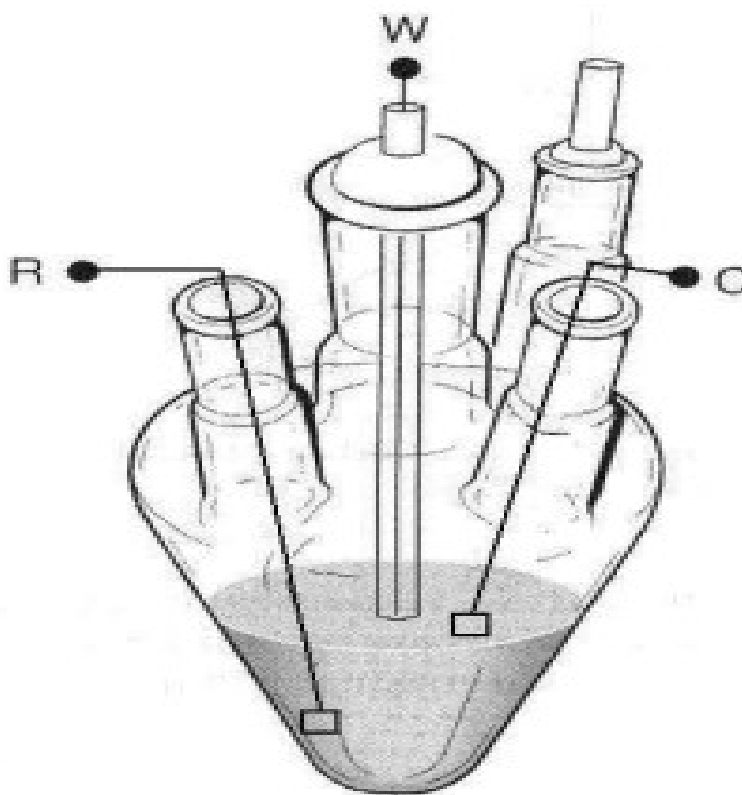
Obr. 9 Dechlorace, zaznamenaná metodou CV, ve vodném roztoku (0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 mol/l hexadecyl tri-metyl ammonium bromid - HDTAB) s vrstvou Co-komplexu naneseném na GCE pracovní elektrodě vs SCE před (—) a po (----) přidání a)  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l alachloru; b)  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l metazachloru; c)  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/l metolachloru. [1]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY

### 4.1 Přístrojové vybavení a chemikálie

Elektrochemické stanovení bylo prováděno v elektrochemické cele (Obr. 10), s využitím tříelektrodového zapojení (Obr. 3) pomocí potenciostatu **PGSTAT 204** v kombinaci se softwarem **NOVA 2.1** pro volbu vstupních parametrů a zpracování výstupních dat CV. Jako WE byla použita **GCE** (geometrická velikost kontaktní plochy  $0,0707 \text{ cm}^2$ ) v kombinaci s referentní **Ag/AgCl** elektrodou plněnou 3 mol/l KCl (standartní elektrodový potenciál  $E^\circ = +0.210 \text{ V}$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a **Pt** pomocnou elektrodou.



*Obr. 10 Schéma, na kterém je znázorněna elektrochemická cela, ve které probíhalo měření při tříelektrodovém zapojení.*

Krom tohoto základního vybavení bylo v průběhu experimentů využito běžné laboratorní přístrojové vybavení jako: analytická váha, ultrazvuková lázeň, odstředivka, elektromagnetická míchačka, plynová láhev s dusíkem spolu s běžným laboratorním sklem a vybavením.

**Byly použity tyto chemické látky**



- Metazachlor ( $M = 277,753 \text{ g/mol}$ , Chemos, ČR)
- NaOH (čistota 98,5 %)
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  p.a. bezvodý
- $\text{AgNO}_3$  p.a.
- GO — 4mg/ml dispergovaných v  $\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich Chemistry)
- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (CPS Zlín)
- aluminiová leštící pasta "MicroPolish™ Alumina 0,3 $\mu\text{m}$ " (Buehler)
- leštící podložky (Buehler)
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- KCl (1 M)

## 4.2 Dílčí pracovní postupy

### 4.2.1 Příprava nanostruktur

- **Příprava  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene)**

Tento materiál byl připraven na pracovišti Centrum polymerních systémů Fakulty Technologické UTB dle postupu [46] pro syntézu  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  a postupu [47] pro následnou syntézu  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ .

- **Příprava MXAg**

Příprava nanokompozitního materiálu MXAg vychází ze studie [49]. 100 mg  $\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$  bylo dispergováno v 80 ml destilované vody a po dobu 30 min byla směs dispergována v ultrazvukové lázni. Po vytažení z lázně byla nádoba se suspenzí přemístěna na magnetické míchadlo na alespoň 10 min za účelem vytvoření co nejvíce homogenní suspenze. Mezitím byl připraven roztok 50 mg  $\text{AgNO}_3$  p.a. ve 20 ml destilované vody. Tento roztok byl postupně přidáván do nádoby se suspenzí MXene za stálého míchání magnetickým míchadlem. Následovala inkubace vzniklé směsi, opět za stálého míchání, po různou dobu. Takto byly připraveny 3 různé alternativy nanomateriálu MXAg:

- ❖ **MXAg10m** — míchání suspenze MXene s roztokem  $\text{AgNO}_3$  po dobu 10 minut
- ❖ **MXAg2H** — míchání suspenze MXene s roztokem  $\text{AgNO}_3$  po dobu 2 hodin

- ❖ **MXAg24H** — míchání suspenze MXene s roztokem  $\text{AgNO}_3$  po dobu 24 hodin

Po uplynutí požadované doby byla suspenze centrifugována, supernatant byl dekantován, následovaly další dvě centrifugace suspenze MXAg v 99% ethanolu. V posledním kroku byl MXAg vložen do sušárny při teplotě  $55\text{ }^\circ\text{C}$  až do vysušení. Takto připravený materiál byl před samotným použitím navážen, doplněn destilovanou vodou na požadovanou koncentraci  $1\text{ mg/ml}$  a po 15 min dispergování v ultrazvukové lázni následně nanášen na povrch GCE.

- **Příprava GOAg**

Výchozí surovinou pro přípravu GOAg byl GO ( $4\text{ mg/ml}$  dispergovaných v  $\text{H}_2\text{O}$  od Aldrich Chemistry).  $200\text{ }\mu\text{l}$  zmíněného GO bylo dispergováno s  $15,5\text{ ml}$  destilované vody v ultrazvukové lázni. Poté byla směs přesunuta na magnetické míchadlo a pomalu byl do směsi přidáván  $0,1\text{ mol/l}$  roztok  $\text{AgNO}_3$  o celkovém objemu  $9,9\text{ ml}$ .

#### 4.2.2 Čištění a příprava GCE před použitím

Důležitým krokem celého experimentu je správné vyčištění povrchu GCE před jejich použitím. Dokonalé vyčištění zajišťuje optimální a reprodukovatelný přenos elektronů mezi elektrolytem a povrchem elektrody, který není rušen vlivem případných nečistot. Postup při čištění GCE vychází ze studie [48] a je popsán v následujících bodech:

- ❖ čištění bylo prováděno nejprve mechanickým čištěním na leštící podložce za účelem odstranění hrubých nečistot a vrstev, které byly na elektrodu nanášeny při předchozích experimentech
- ❖ následující krok sestával z mechanického leštění na leštící podložce s aluminiovou leštící pastou po dobu alespoň 2 minut
- ❖ po vyleštění byla elektroda opláchnuta destilovanou vodou, případně doleštěna na čisté leštící podložce
- ❖ takto předčištěné elektrody byly vloženy do kádinky s destilovanou vodou a vloženy do ultrazvukové lázně na dobu minimálně 10 min (proces sonikace)

- ❖ kontrola čistoty povrchu byla v posledním kroku proměřena pomocí CV v 5 mmol/l roztoku  $K_3[Fe(CN)_6]$ , při které byl zaznamenán anodický a katodický pík vzniklý na základě oxidace a následné redukce ferrikyanidu
- ❖ potenciálový rozdíl mezi maximem anodického a katodického píku by měl být u dokonale čisté elektrody konstantní na hodnotě 60 +/- 1 mV (tato hodnota vychází z elektrochemických zákonů pro reverzibilní reakci přenosu elektronů za daných podmínek)

### 4.2.3 Příprava modifikovaných GCE

Nanomateriály pro modifikaci elektrod byly převedeny do vodné suspenze o koncentraci 1 mg/ml a pro dostatečnou míru disperze částic byly před nanesením na povrch GCE dispergovány v ultrazvukové lázni po dobu nejméně 10 minut. Takto předpřipravené vodné suspenze byly nanášeny na kontaktní povrch GCE mikropipetou v objemu 10  $\mu$ l. V této fázi byly elektrody ponechány na místě bez přístupu světla za stálé cirkulace plynného  $N_2$  až do dokonalého proschnutí nanesené vrstvy.

Tímto postupem byly připraveny všechny elektrody (krom nemodifikované GCE, která byla pouze vyčištěna), které jsou v textu dále uváděny pod označením:

- ❖ **GCE/MXene** elektroda ze skelného uhlíku modifikovaná 10  $\mu$ l roztoku MXene o koncentraci 1 mg/ml
- ❖ **GCE/MXAg(10m;2H;24H)** elektroda ze skelného uhlíku modifikovaná 10  $\mu$ l roztoku MXAg10m; MXAg2H; MXAg24H o koncentraci 1 mg/ml
- ❖ **GCE/GO** elektroda ze skelného uhlíku modifikovaná 10  $\mu$ l roztoku GO o koncentraci 1 mg/ml
- ❖ **GCE/GOAg** elektroda ze skelného uhlíku modifikovaná 10  $\mu$ l roztoku GOAg o koncentraci 1 mg/ml

### 4.2.4 Příprava roztoku MTZC

Maximální rozpustnost MTZC ve vodě je v literatuře [30] udána v rozpětí mezi 430-450 mg/l. V laboratoři byl připraven zásobní roztok o koncentraci MTZC 416 mg/l, který byl ponechán bez přístupu světla na míchadle po dobu minimálně 24 h pro zajištění dokonalého rozpuštění. Tento zásobní roztok byl následně při jednotlivých experimentech ředěn právě používaným elektrolytem na nižší koncentrace (312; 208; 104; 41,6; 20,8; 10,4 mg/l)

pro sledování závislosti změny koncentrace analytu na proudové odezvě a pro sestavení kalibračních křivek.

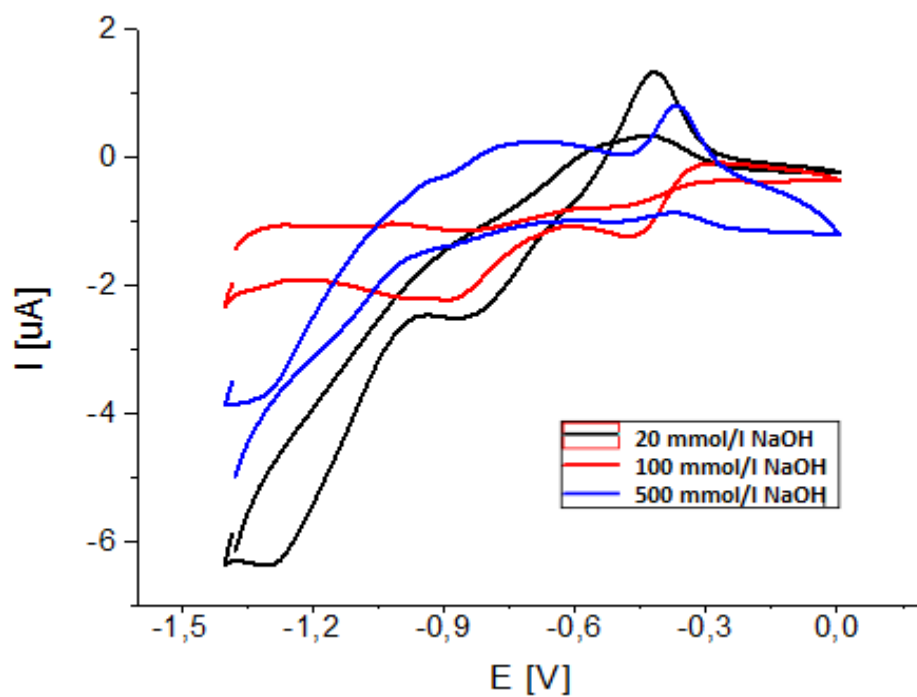
#### 4.2.5 Parametry CV

Všechny voltamogramy CV byly snímány při rychlosti skenování 50 mV/s při tříelektrodovém zapojení, kde byla jako RE použita Ag/AgCl plněná 3M KCl s pomocnou Pt elektrodou a výše uvedenými pracovními elektrodami v podobě modifikovaných GCE. Proudové odezvy byly měřeny ve dvou potenciálových oknech a to -1,4 V — 0 V (pro zkoumání redukčních reakcí) a v potenciálovém okně -0,2 V — 0,6 V (pro zkoumání oxidačních reakcí). Od naměřených dat byly odečteny hodnoty slepého pokusu (blank). Tyto odpočty bylo nutné provést z důvodu eliminace interferencí, které by mohly vznikat při redukci O<sub>2</sub>, která v této oblasti potenciálů, obzvláště za použití elektrod modifikovaných částicemi kovů (Ag, Pt, Pd), probíhá velmi dobře [50]. V malé míře by mohla probíhat i redukce H<sup>+</sup>, ale to se týká spíše experimentů s použitím kyselých elektrolytů [51].

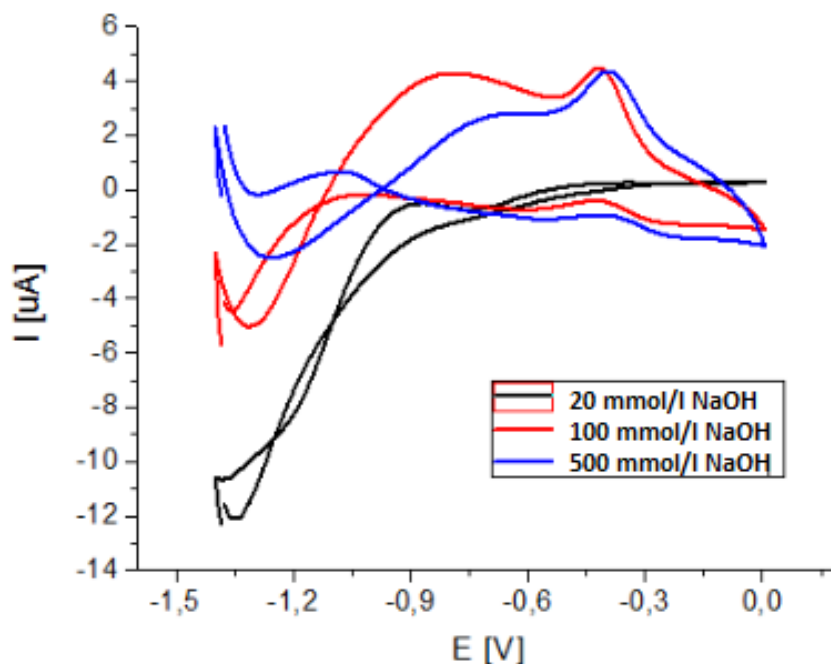
## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Porovnání vlivu elektrolytu a jeho koncentrace

V prvním kroku byly připravené elektrody GCE, GCE/MX, GCE/MXAg<sub>2</sub>H, GCE/GO a GCE/GOAg testovány v přítomnosti dostatečně vysoké koncentrace MTZC (104 mg/l) v různých elektrolytech. Vzhledem k tomu, že pro elektrochemickou dechloraci je vhodné zásadité prostředí [53], byly nejprve testovány roztoky NaOH o koncentracích 20, 100 a 500 mmol/l. Na Obr. 11 a Obr. 12 jsou znázorněny charakteristické voltamogramy, korigované o voltamogramy naměřené v nepřítomnosti MTZC, při použití GCE elektrod modifikovaných částicemi Ag, jelikož tyto elektrody poskytovaly nejlepší odezvy (viz Obr. 14) v přítomnosti MTZC. Ze zmíněných voltamogramů je patrné, že nejvyšší proudová odezva při potenciálu -1,3 V, odpovídající s největší pravděpodobností reductivní dehalogenaci [1], byla zaznamenána při použití 20 mM NaOH ( $I_{\text{GCE/GOAg}} \doteq -12 \mu\text{A}$  a  $I_{\text{GCE/MXAg}_2\text{H}} \doteq -6 \mu\text{A}$ ). Tak tomu bylo při použití obou nanomateriálů, nicméně zajímavé bylo i zjištění, že se rozdíl mezi proudovými odezvami s elektrolytem o koncentraci 500 mmol/l vs. 20 mmol/l v kombinaci s GCE/MXAg<sub>2</sub>H výrazně nelišily, naopak při experimentu s GCE/GOAg byly rozdíl mezi těmito koncentracemi zřetelné. S ohledem na zachování co nejmenšího nevodného podílu v matrici v kombinaci s nevyššími zaznamenanými odezvami na přítomnost analytu se 20 mM NaOH ukázal být nejvhodnější elektrolytem.

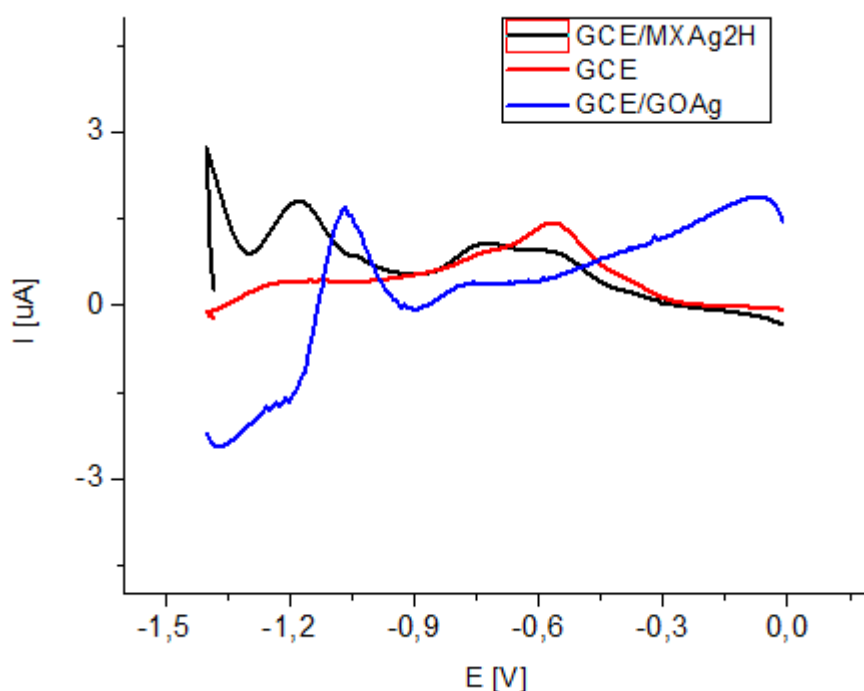


Obr. 11 Voltamogram CV sledující vliv koncentrace elektrolytu (NaOH) na velikost proudové odezvy na MTZC o koncentraci **104 mg/l** za použití WE GCE/MXAg<sub>2</sub>H.



Obr. 12 Voltamogram CV sledující vliv koncentrace elektrolytu NaOH (20;100;500 mmol/l) na velikost proudové odezvy na MTZC o koncentraci 104 mg/l za použití WE GCE/GOAg.

Na základě výsledků publikovaných ve studii [1], pojednávající o elektrochemické dechloraci chloracetanilidů (alachlor, metolachlor a MTZC), byl proveden experiment s obdobným elektrolytem, tedy 100 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bylo ale zjištěno (Obr. 13), že výsledky (maximální naměřené proudové odezvy: IGCE/GOAg  $\doteq$  -2,8  $\mu$ A a IGCE/MXAg<sub>2</sub>H  $\doteq$  3  $\mu$ A) neprokázaly zvýšení odezvy na MTZC ve srovnání s výsledky zaznamenanými u elektrolytu NaOH. Jeden z hlavních důvodů, proč nebylo dosaženo příznivějších hodnot by mohl být fakt, že ve studii [1] nebyly použity WE na bázi Go a MXene s částicemi Ag, ale WE v podobě GCE modifikovaných vrstvou Co-komplexu. Na základě těchto zjištění byl v této práci použit elektrolyt ve formě vodného roztoku NaOH o koncentraci 20 mM, který se projevil za daných podmínek jako nejvhodnější.



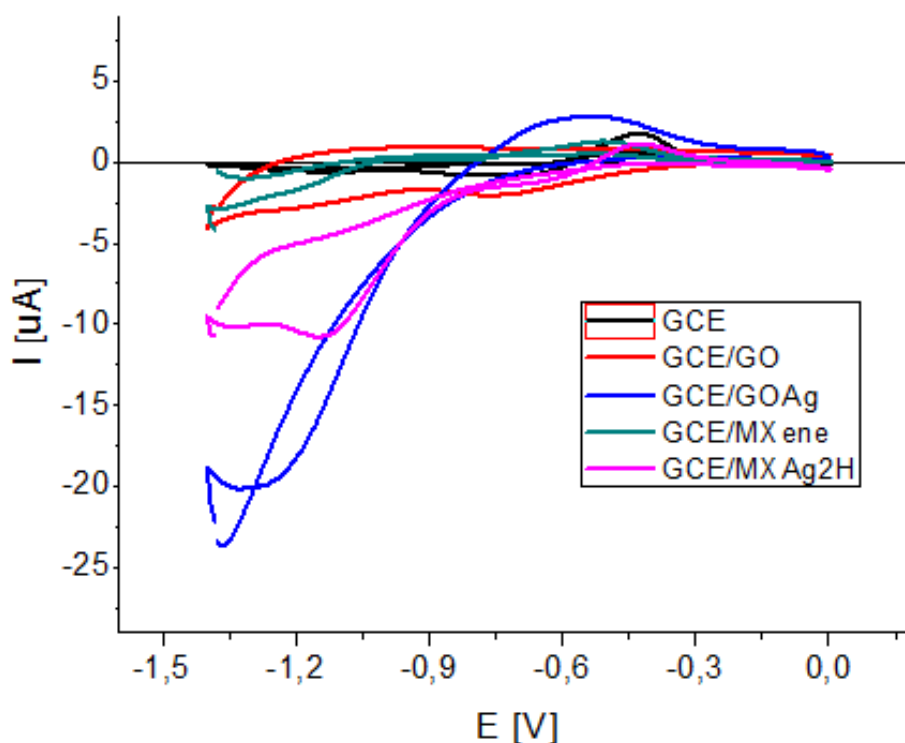
Obr. 13 Katodické části voltamogramů korigovaných o pozadí změřených v 0,1 mol/l roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  s koncentrací 312 mg/l MTZC při použití elektrod GCE, GCE/MXAg2H a GCE/GoAg.

## 5.2 Srovnání všech použitých elektrod

V další sérii experimentů byly provedeny testy umožňující srovnání všech připravených nanomateriálů. Obr. 14 zobrazuje voltamogramy pro všechny použité elektrody v elektrolytu 20 mM NaOH s koncentrací 312 mg/l MTZC. Na voltamogramu (Obr. 14) je zřetelně vidět, že v přítomnosti MTZC vykazovaly nejvyšší odezvu GCE modifikované vrstvou GO/Ag, následně GCE/MXAg2H, bráno jako míra nárůstu katodického proudu. Tyto nárůsty do záporných hodnot započaly při potenciálech okolo hodnot  $E = -0,8 \text{ V}$  a pokrčovaly až do  $E = -1,3 \text{ V}$ . V tomto intervalu dosahovaly proudové odezvy maximálních hodnot pro GCE/MXAg2H  $I = -10,5 \text{ } \mu\text{A}$  při  $E = -1,18 \text{ V}$  a pro GCE/GOAg  $I = -22,5 \text{ } \mu\text{A}$  při  $E = -1,3 \text{ V}$ . Na základě toho, že maximální nárůst katodického proudu u GCE/GOAg dosahoval násobně vyšších hodnot, ve srovnání s proudy naměřenými u ostatních elektrod, lze tvrdit, že se jedná o vhodnější nanomateriál pro modifikaci GCE než všechny ostatní materiály, které byly v této práci použity. Avšak i u nanomateriálu MXAg2H byly zaznamenány zajímavé výsledky v porovnání s materiály MXene, GO a nemodifikovanou GCE.



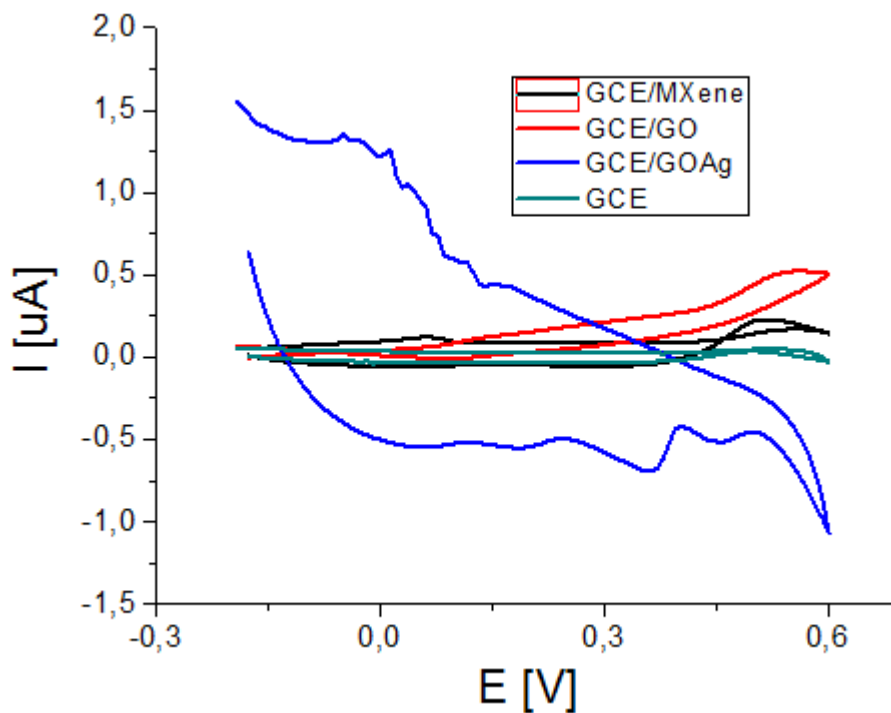
Jak bylo popsáno ve studiích [1] [2] [40] - [45], nárůst katodického proudu při redukční dechloraci chloracetanilidů, za využití katalytických vlastností kovů jako Ag, Au, Pt Co atd., je zapříčiněn elektrochemickou redukcí vazby C-Cl, dá se tedy předpokládat, že na elektrodách použitých v této práci byl zaznamenán stejný jev — elektrochemická dechlorace MTZC. Z voltamogramů na Obr. 14 a Obr. 15 také jednoznačně plyne, že přítomnost částic Ag na povrchu elektrody hraje při katalytické dechloraci chloracetanilidů významnou roli, jak bylo popsáno konkrétně ve studiích [2][40].



*Obr. 14 Charakteristické voltamogramy všech použitých elektrod v roztoku 20 mmol/l NaOH v přítomnosti MTZC o koncentraci 312 mg/l. Měření jsou korigována o CV provedená v 20 mmol/l NaOH bez přítomnosti MTZC.*

Vzhledem k možnosti oxidace MTZC [52] byl proveden experiment při vyšších potenciálech (potenciálovém okně -0,2 V — 0,6 V). Na Obr. 15 nebyly zaznamenány žádné výraznější odezvy na přítomnost MTZC, které by přesahovaly velikost odezvy, která byla naměřená v potenciálovém okně při nižších potenciálech. Z tohoto zjištění bylo usouzeno, že neoptimálnější proudové odezvy pro elektrochemickou detekci MTZC jsou zaznamenávány při potenciálech cca -1,3 V — -0,8 V vs Ag/AgCl. Elektroda s označením GCE/MXAg2H, která při nižších potenciálech vykazovala také relativně slibné výsledky,

není na Obr. 15 zaznamenána, jelikož vykazovala nestabilní odezvy bez reakce na přítomnost MTZC (záznam CV pro GCE/MXAg2H a diskuze zaznamenaných nestabilních cyklů při CV u Obr. 18).

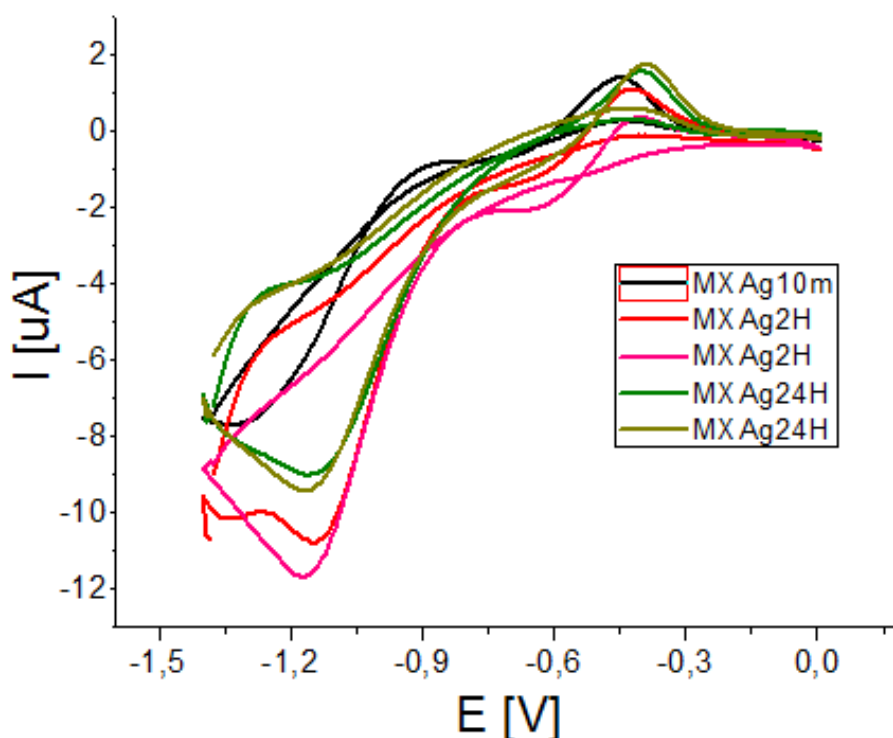


Obr. 15 Voltamogram CV, na kterém je zaznamenána proudová odezva z elektrolytu 20 mmol/l NaOH s obsahem MTZC o koncentraci 312 mg/l.

### 5.3 Vliv doby inkubace s roztokem Ag a stáří disperze MXAg

Jak již bylo zmíněno v metodice, byly připraveny různé formy suspenzí MXAg (10m, 2H a 24H). Na následujícím obrázku je zaznamenána odezva na roztok MTZC o koncentraci 312 mg/. Výsledky těchto měření jsou uvedeny na Obr. 16 z něhož je patrné, že elektroda GCE/MXAg10m poskytovala nejmenší proudové odezvy. Naopak nejvyšší citlivost ( $I = -11 \mu\text{A}$  při potenciálu  $-1,18 \text{ V}$ ) byla zaznamenána u GCE/MXAg2H. O něco menší odezvy ( $I = -9 \mu\text{A}$  při potenciálu  $-1,18 \text{ V}$ ) byly naměřeny u elektrod GCE/MXAg24H. Tyto rozdíly mezi MXAg2H a MXAg24H by měly být přisouzeny pravděpodobně strukturním změnám vlivem příliš velkého množství nanočástic Ag, které rozbíjí původní strukturu MXene, tudíž nejsou zachovány vhodné elektrochemické vlastnosti. Z naměřených výsledků vyplývá, že míchání MXene s roztokem  $\text{AgNO}_3$  po dobu 10 minut není dostačující. Optimální koncentrace částic Ag ve struktuře MXene poskytující nejlepší

elektrokatalytické vlastnosti dané struktury byla dosažena při přípravě MXAg 2 hodinovou inkubací s roztokem  $\text{AgNO}_3$ , což je na základě naměřených dat dostatečná doba pro to, aby se částice Ag v dostatečné míře zakotvily ve struktuře MXene. Delší doba míchání, konkrétně 24 hodin, s roztokem  $\text{AgNO}_3$  se neprojevila ve prospěch zvýšení citlivosti GCE/MXAg elektrod. Proto byla příprava materiálu MXAg2H vyhodnocena jako optimální pro dosažení nejlepších výsledků.

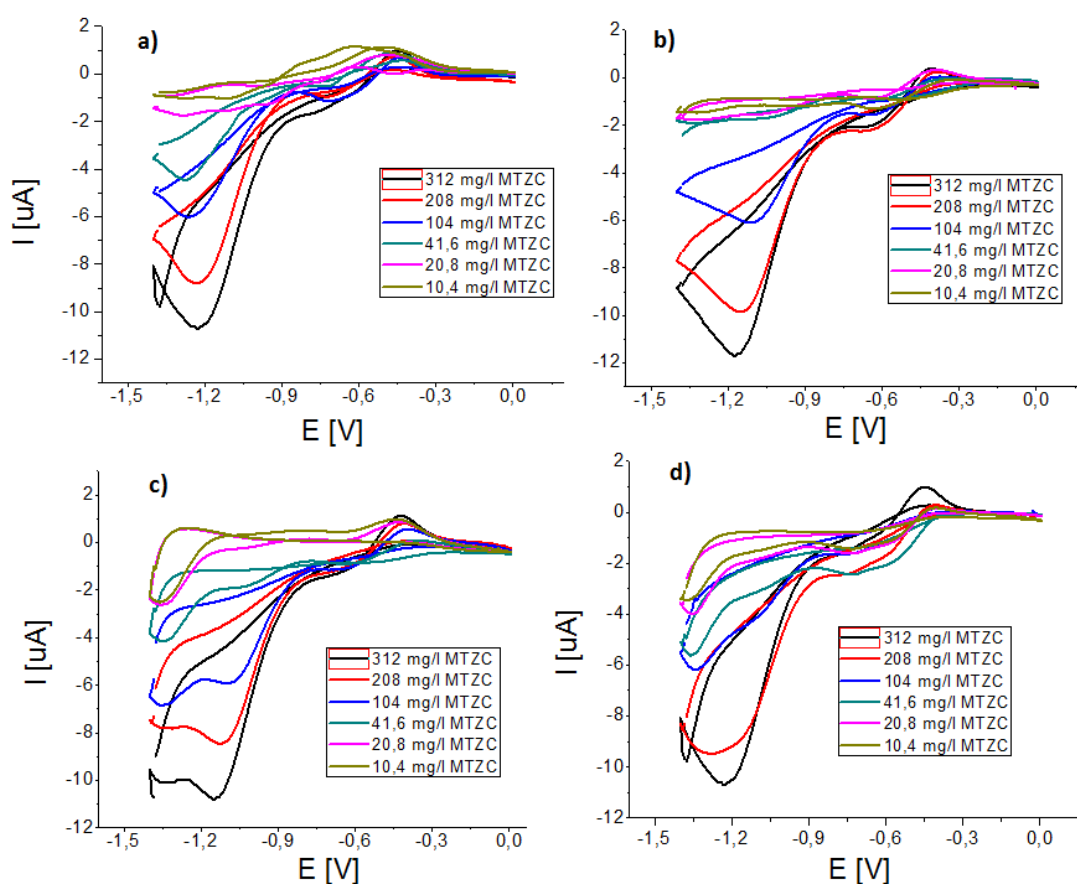


Obr. 16 CV elektrod modifikovaných materiály MXAg10m, MXAg2H a MXAg24H v elektrolytu s přítomností MTZC o koncentraci MTZC 312 mg/l.

Na základě předchozích měření, kde byl zjišťován vliv složení elektrolytu a přípravy nanostruktury MXAg, byl vyhodnocen materiál MXAg2H v kombinaci s elektrolytem 20 mmol/l NaOH jako jeden z vhodných nanomateriálů k modifikaci GCE pro elektrochemickou detekci MTZC. Na základě toho byla tomuto materiálu, spolu s GOAg, věnována zvýšená pozornost.

Z hlediska potenciálního praktického využití nanomateriálů je důležitá jejich stabilita. Proto byly pro modifikaci GCE a následné elektrochemické stanovení MTZC testovány i disperze MXAg2H s různou délkou skladování. Na Obr. 17 jsou zaznamenány zjištěné

odezvy na změnu koncentrace MTZC v elektrolytu (312; 208; 104; 41,6; 20,8 a 10,4 mg/l) měřené GCE modifikovanými MXAg<sub>2</sub>H o koncentraci 1 mg/l se stářím 0; 7; 14; 20 dnů před nanesením na povrch GCE. Tato nezávislá měření ukázala, že všechny měřené GCE/MXAg<sub>2</sub>H poskytují relativně reprodukovatelné odezvy na vyšší koncentrace MTZC (312; 208 a 104 mg/l), avšak při čím dál nižších koncentracích MTZC už výsledky byly stále méně reprodukovatelné — znázorněno v Tab. 2 jako rozdíl oproti čerstvé disperzi MXAg<sub>2</sub>H vyjádřen v procentech (zpracování procentuálního vyjádření ve vztahu k čisté elektrodě v Tab. 2 pomocí vztahu  $100 \cdot [(x_0 - x)/x_0]$  kde:  $x_0$  - hodnota proudové odezvy naměřená u elektrody s čerstvou disperzí;  $x$  - hodnota proudové odezvy naměřená u elektrody s 7;14;20 starou disperzí MXAg<sub>2</sub>H.

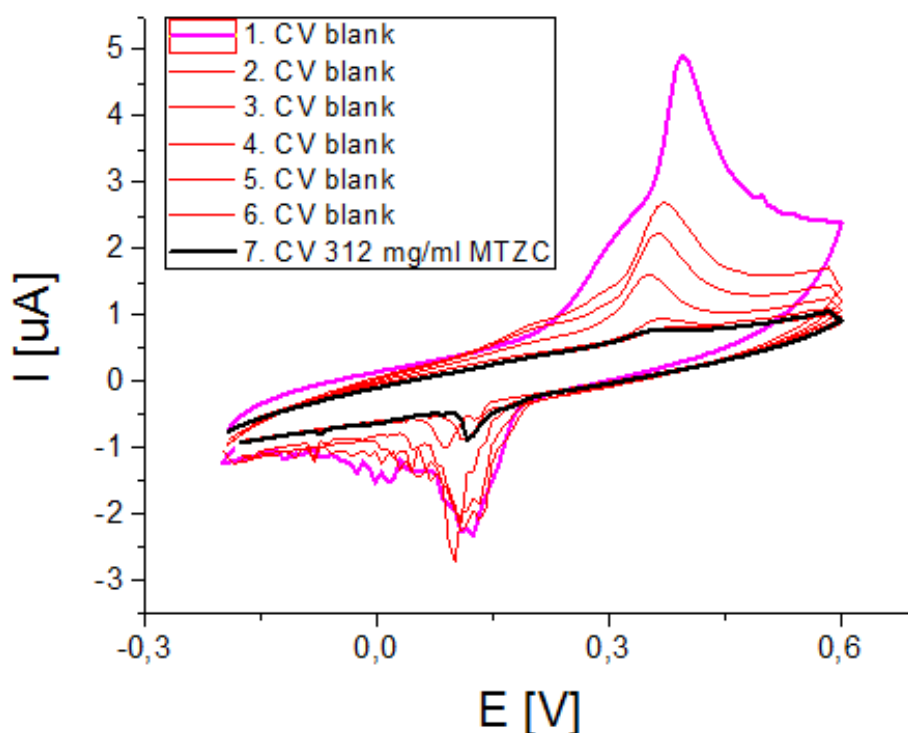


Obr. 17 Čtyři nezávisle naměřené voltamogramy, při kterých byla zkoumána schopnost GCE/MXAg<sub>2</sub>H měřit koncentraci MTZC za stejných podmínek s jediným změněným parametrem — stářím roztoku MXAg<sub>2</sub>H před nanesením na kontaktní povrch GCE a) čerstvě připravený (0 dní); b) 7 dní; c) 14 dnů; d) 20 dnů.

Tab. 2 Tabulka zaznamenávající rozdíl naměřených hodnot (při  $E = -1,18 V$ ) vztažený k hodnotám naměřených u GCE s vrstvou čerstvé disperze MXAg<sub>2</sub>H vyjádřen v procentech.

<b>koncentrace MTZC</b>	<b>7 dnů</b>	<b>14 dnů</b>	<b>20 dnů</b>
<b>[mg/l]</b>	<b>rozdíl odezvy vztažený k čerstvé elektrodě [%]</b>		
<b>312</b>	-11,54	-0,95	0,00
<b>208</b>	-14,66	4,19	-7,03
<b>104</b>	-7,99	-6,60	14,71
<b>41,6</b>	50,14	56,89	2,32
<b>20,8</b>	-2,56	149,20	-25,00
<b>10,4</b>	-25,76	821,50	-42,00

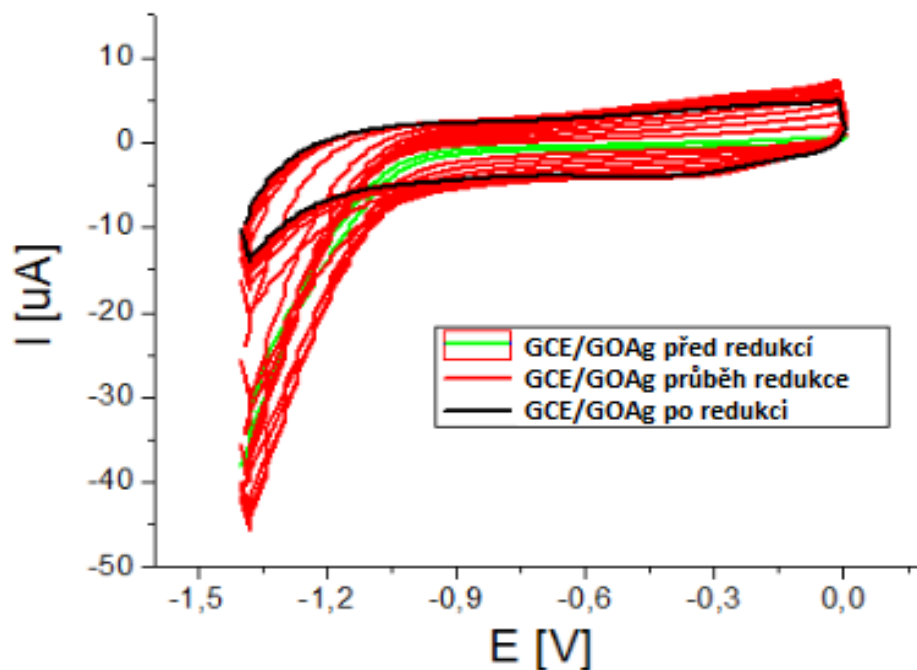
Jak již bylo zmíněno v diskuzi pod Obr. 15, u elektrody GCE/MXAg<sub>2</sub>H byla zaznamenán anodický a katodický pík, příslušející oxidaci a redukci stříbrných iontů, který se v každém následujícím cyklu CV snižoval. To vedlo k rozpouštění a vyplavování Ag nanočástic na povrchu, jelikož se píky s každým následujícím cyklem CV zmenšovaly až do téměř úplného vymizení (viz Obr. 18). Na uvedeném záznamu CV je také zaznamenána odezva (černě znázorněný cyklus CV) v přítomnosti 312 mg/l MTZC v elektrolytu, avšak s téměř žádnou změnou ve srovnání se slepým pokusem. Tímto experimentem bylo také potvrzeno, že jsou ve struktuře MXene nasyntetizované částice Ag, nicméně jejich katalytická aktivita se týká především redukční dehalogenace při nízkých potenciálech.



Obr. 18 Opakované voltamogramy GCE/MXAg<sub>2</sub>H měřené v rozmezí potenciálů -0,2 V → 0,6 V s viditelným poklesem anodického a katodického piku příslušícího oxidaci a redukci stříbrných iontů.

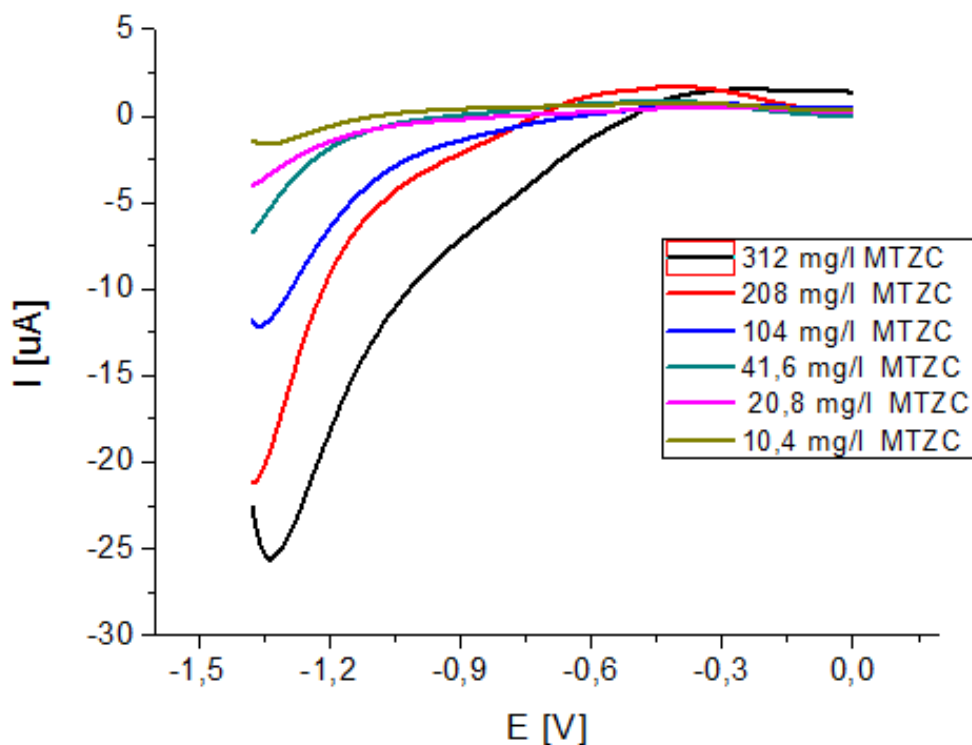
#### 5.4 GCE modifikované nanomateriály na bázi GO

Jako další byly testovány GCE modifikované nanomateriály na bázi GO. Je nutné brát v potaz velmi nízkou vodivost původního materiálu (neredukovaného GO) díky porušení pravidelného uspořádání systému konjugovaných dvojných vazeb. Ten lze částečně obnovit pomocí redukce, kterou se takto zároveň zvýší elektronová vodivost nanomateriálu na bázi GO, což je žádané pro většinu elektrochemických senzorů. V této práci byla provedena tzv. elektrochemická redukce pomocí za sebou jdoucích cyklů CV až do dosažení stabilní proudové odezvy v každém následujícím cyklu. Je nutno poznamenat, že tento proces neohrozil stabilitu stříbrných nanočástic, neboť probíhal při dostatečně nízkých potenciálech. Elektrochemická redukce GCE/GOAg je zaznamenána na Obr. 19, z kterého je patrné, že dochází k postupnému mizení redukovatelných skupin (snížení katodického proudu v nejnižší oblasti aplikovaného potenciálového okna) a zároveň ke zvýšení vodivosti. To lze pozorovat jako zvýšení kapacitního proudu během celé redukce. Z toho mimo jiné plyne, že během inkubace s AgNO<sub>3</sub> nedošlo k výrazné redukci GO.



Obr. 19 Záznam elektrochemické redukce GCE modifikované materiálem GOAg. Na voltamogramu je zaznamenáno celkem 25 cyklů CV, které byly nutné k dosažení stabilních hodnot (vyznačeno v podobě černě zbarveného cyklu na obrázku). Redukce probíhala v 20 mmol/l roztoku NaOH při rychlosti skenování 50 mV/s.

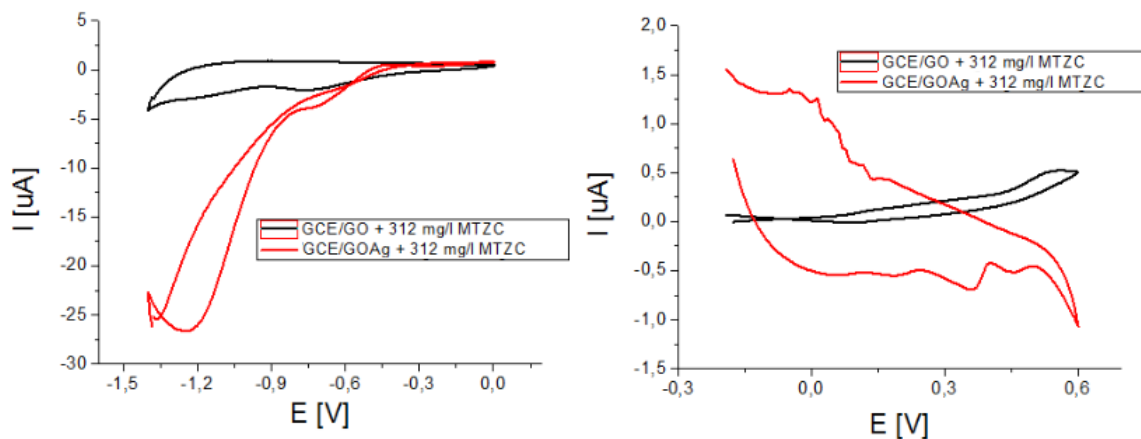
U takto připravených elektrod byla dále testována jejich odezva na MTZC v elektrolytu. Jak je zaznamenáno na Obr. 14, GCE modifikovaná materiálem GOAg vykazovala ze všech elektrod nejvyšší proudové odezvy na přítomnost MTZC v elektrolytu ( $I_{\max} = -25 \mu\text{A}$  při  $c_{\text{MTZC}} = 312 \text{ mg/l}$ ). Na základě tohoto zjištění lze konstatovat, že se takto modifikovaná elektroda jeví jako vhodnější pro elektrochemickou detekci MTZC za daných podmínek. Na Obr. 20 jsou pak charakteristické voltamogramy ukazující nárůst proudové odezvy se změnou koncentrace MTZC v elektrolytu.



Obr. 20 Voltamogram zaznamenávající proudové odezvy WE GCE/GOAg v podobě katodické části voltamogramů korigovaných o pozadí změřených při 20 mmol/l NaOH v reakci na změny koncentrace MTZC v elektrolytu.

Jako další důkaz výrazných katalytických vlastností Ag je zaznamenána v obou voltamogramech na Obr. 21, kde jsou zobrazeny proudové odezvy z elektrolytu o koncentraci MTZC 312 mg/l za použití GCE elektrod modifikovaných nanomateriálem v podobě redukovaného GO a GOAg. Voltamogramy dokazují, že přítomnost Ag nanočástic má velký význam nejen v kombinaci s MXene (jak je uvedeno na Obr. 14), ale i v kombinaci s nanomateriály na bázi GO. V pravé části Obr. 22 je pak vidět, že GO/Ag poskytují daleko vyšší katodické proudy, což svědčí obecně o lepší vodivosti nanomateriálu na povrchu elektrody stejně jako o větší elektrochemicky aktivní ploše povrchu. Nelze ovšem pozorovat odezvu, která by mohla být připsaná oxidaci MTZC.





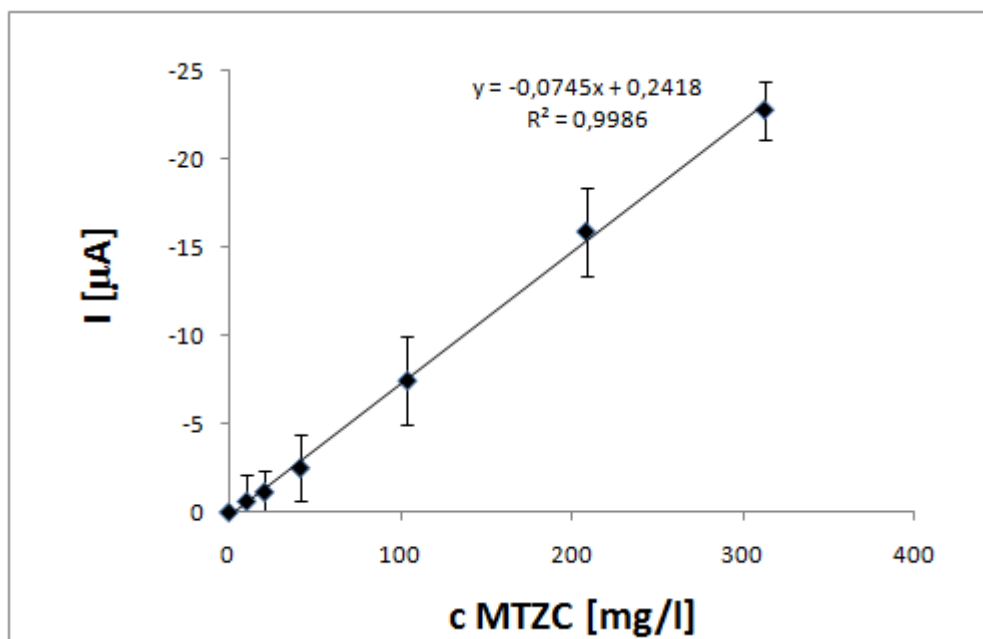
Obr. 21 Odezva GCE/GOAg a GCE/GO na přítomnost MTZC (312 mg/l) v potenciálových oknech -1,4 V — 0 V a -0,2 V — 0,6 V vs Ag/AgCl<sub>2</sub>/ 3mol/l KCl. Výsledky jsou korigované o blank v podobě 20 mmol/l NaOH.

## 5.5 Vyhodnocení GCE/GOAg a GCE/MXAg<sub>2</sub>H

Vyhodnocení naměřených dat a stanovení LOD z kalibrační křivky bylo provedeno na základě postupů uvedených ve studii [54].

### 5.5.1 GCE/GOAg

Na Obr. 22 je znázorněna kalibrační křivka sestavená na základě signálů z elektrod s označením GCE/GOAg. Tyto elektrody ze všech provedených měření poskytly největší odezvy na přítomnost MTZC. Z celkově 3 nezávislých experimentů, ve kterých byla sledována proudová odezva z WE GCE/GOAg na různé koncentrace MTZC v elektrolytu (312; 208; 104; 41,6; 20,8 a 10,4 mg/l) byla odečtena data při potenciálu s největšími proudovými odezvami, tedy  $E = -1,3$  V. Data byla zprůměrována a z těchto hodnot (viz Tab. 3) byla vyhodnocena kalibrační křivka, která je popsána lineární funkcí  $y = -0,0745x + 0,2418$  s hodnotou koeficientu korelace  $R^2 = 0,9986$ .



Obr. 22 Kalibrační křivka pro elektrochemickou detekci MTZC s využitím GCE/GOAg sestavená z hodnot katodické proudové odezvy při potenciálu -1,3 V. Tyto hodnoty byly získány z CV korigované o blank.

Tab. 3 Naměřené proudové odezvy katodického proudu při potenciálu -1,3 V, ze kterých byla sestavena kalibrační křivka pro elektrodu GCE/GOAg.

koncentrace MTZC [mg/l]	proudová odezva při potenciálu -1,3 V [μA]			průměr [μA]	směrodatná odchylka [μA]
312	-20,80	-22,50	-24,80	-22,70	1,64
208	-18,30	-12,40	-16,80	-15,83	2,50
104	-6,98	-4,60	-10,70	-7,43	2,51
41,6	-3,39	0,14	-4,26	-2,50	1,90
20,8	-0,35	-0,26	-2,81	-1,14	1,18
10,4	-1,79	1,39	-1,46	-0,62	1,43

Citlivost použité elektrody (A) byla spočítána pomocí níže uvedeného vztahu s výslednou hodnotou  $A = 1,0537 \mu\text{A} \cdot \text{l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

$$|A| = \frac{a}{S_{GCE/GOAg}}$$

kde A citlivost [ $\mu\text{A} \cdot \text{l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]

a	směrnice kalibrační křivky ( $-0,0745 \mu\text{A} \cdot \text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$ )
$S_{\text{GCE/GOAg}}$	geometrická plocha pracovní elektrody ( $0,0707 \text{ cm}^2$ )

### ***Stanovení LOD z kalibrační křivky***

Detekční limit senzoru lze vypočítat z dat získaných vyhodnocením kalibrační křivky dle postupu uvedeném např. ve studii [54] pojednávající o stanovení limitů detekce pro chemické senzory. Jako rozptyl naměřených dat byla brána hodnota chyby vypočítaná při regresní analýze, tedy  $SD = 0,00125$ . Tato hodnota byla dosazena do vztahu pro výpočet hodnoty koncentrace při odezvě  $3xSD$  (standard pro výpočet detekčního limitu) dle následujícího vztahu:

$$y_{\text{LOD}} = 2 \cdot \frac{(3SD - b)}{a}$$

kde	$y_{\text{LOD}}$	limit detekce (mg/ml)
	SD	směr. odchylka směrnice regresní přímky (0,00125)
	b	parametr b rovnice regresní přímky (0,2418)
	a	směrnice regresní přímky (-0,0745)

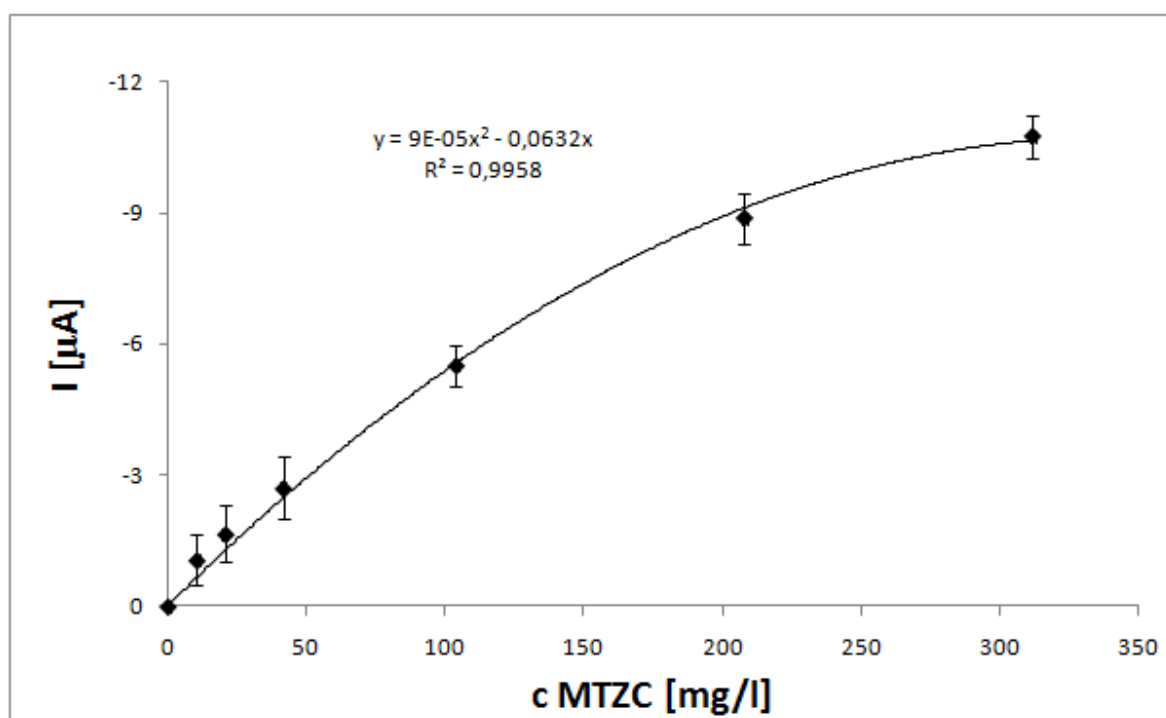
Výše uvedeným postupem pak dostaneme pro testovaný senzor GCE/GOAg hodnotu **LOD = 6,59 mg/l**. To je v porovnání s jinými studii neuspokojivá hodnota LOD. Např. ve studii [35] byl stanoven LOD pro MTZC pomocí metody HPLC na  $0,02 \mu\text{g/l}$ , podobně ve studii [36] byl metodou GC stanoven  $\text{LOD}_{\text{MTZC}} = 0,11 \mu\text{g/l}$ . Elektrochemickými metodami jsou dnes běžně detekovány různé pesticidy s detekčními limity v řádech desetin  $\mu\text{g/l}$  jako např. ve studiích [55] - [58]. Navíc hygienické normy ČR, stanovené vyhláškou 252/2004 Sb., udávají limitní hodnoty pro koncentraci PL v pitné vodě  $0,1 \mu\text{g/l}$  pro konkrétní PL.

Z těchto zjištění plyne, že GCE/GOAg sice poskytovala ze všech zkoušených elektrod největší odezvy na přítomnost MTZC, ale v její stávající podobě se nemůže se svým detekčním limitem ani zdaleka přibližovat limitům, které by odpovídaly hygienickým normám ČR, ani LOD, které jsou běžně u elektrochemických detekcí ostatních pesticidů dosahovány. Na zlepšení citlivosti senzoru GCE/GOAg a jeho LOD se dá ještě pracovat např. provedením extenzivní charakteristiky interakcí nanomateriálu GOAg s analytem

MTZC, což by molo mít případný vliv na optimalizaci jeho přípravy. Dále by mohl mít LOD zlepšen změnou experimentálního uspořádání např. s využitím průtočných systémů v kombinaci s adsorpčními vrstvami různých polymerů atd. Smyslem této práce byl úvodní vhléd v podobě pilotních experimentů pro elektrochemickou detekci MTZC, na kterých může být dále stavěno. Metoda detekce MTZC v nynější podobě by mohla zatím posloužit např. k některým kinetickým studiím s koncentracemi MTZC v řádech 10 mg/l (např. měření uvolňování MTZC z polymerní částic apod.)

### 5.5.2 GCE/MXAg2H

Na Obr. 23 je zaznamenána kalibrační křivka zaznamenávající proudovou odezvu GCE/MXAg2H v elektrolytu (20 mmol/l NaOH). Kalibrační křivka byla ze 4 nezávislých měření (hodnoty pro sestavení kalibrační křivky uvedeny v Tab. 4). Jak lze na grafu vidět, kalibrační křivka závislosti proudové odezvy na koncentraci MTZC nevykazuje lineární charakter, ale je popsána polynomiální funkcí s korelačním koeficientem  $R^2 = 0,9958$ .



Obr. 23 Kalibrační křivka pro elektrochemickou detekci MTZC pomocí GCE modifikované materiálem MXAg2H sestavená z hodnot katodické proudové odezvy při potenciálu -1,18 V změřených při dané koncentraci MTZC a korigovaných o blank výše popsaným způsobem.

Tab. 4 Změřené proudové odezvy katodického proudu při potenciálu -1,18 V pro sestavení kalibrační křivky pro WE GCE/MXAg2H s vypočítanou velikostí směrodatné odchylky.

koncentrace MTZC [mg/l]	proudová odezva při potenciálu -1,18 V [ $\mu$ A]				průměr [ $\mu$ A]	směrodatná odchylka [ $\mu$ A]
312	-10,50	-11,60	-10,50	-10,40	-10,75	0,49
208	-8,61	-9,70	-8,12	-9,10	-8,88	0,59
104	-5,76	-5,81	-5,76	-4,69	-5,51	0,47
41,6	-3,33	-1,76	-2,25	-3,45	-2,70	0,72
20,8	-2,30	-1,60	-0,63	-2,08	-1,65	0,64
10,4	-1,17	-1,24	-0,11	-1,70	-1,05	0,58

Na základě toho, že elektroda GCE/GOAg vykazovala během experimentů výrazně lepší odezvy na přítomnost MTZC v elektrolytu než GCE/MXAg2H, a z důvodu že kalibrační křivka pro GCE/MXAg2H nevykazuje lineární závislost, není pro tuto elektrodu vyhodnocena její citlivost a stanoven LOD.

### 5.5.3 Chronoamperometrická měření

Na základě výsledků CV byla testována i chronoamperometrie, tedy měření proudu při konstantním (reduktivním) potenciálu. Tato metoda je pro elektrochemické senzory běžně používána, nicméně v tomto případě neposkytla žádné relevantní výsledky neboť nebylo možné odlišit signál vzniklý přidávkem čistého elektrolytu a elektrolytu obsahujícího MTZC. Problémy byly pravděpodobně způsobeny přítomností kyslíku, jehož interference jdou sice odstranit při CV, ale při chronoamperometrii tato možnost není, leda v podobě měření v deaerovaném elektrolytu.

## 6 ZÁVĚR

Náplní této diplomové práce bylo elektrochemické stanovení herbicidního přípravku MTZC s využitím částic Ag a nanomateriálů na bázi GO a MXene k modifikaci GCE. Elektrochemická detekce byla provedena metodou CV, jejíž podmínky a parametry byly od počátku experimentu postupně optimalizovány k dosažení co možná nejvyšší citlivosti na přítomnost stanovovaného analytu.

Úvodní část experimentu byla věnována výběru vhodného elektrolytu a posouzení vlivu jeho koncentrace na velikost odezvy v přítomnosti MTZC (viz podkapitola 5.1). Z použitých elektrolytů byly zaznamenány nejvyšší odezvy u vodného roztoku NaOH, zatímco vodný roztok 100 mmol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, testován z důvodu jeho použití ve studii [1], neposkytoval uspokojivé výsledky. Následně byl proto testován vliv koncentrace NaOH jako elektrolytu poskytujícího lepší výsledky. V případě obou testovaných GCE modifikovaných nanomateriály GOAg a MXAg byl na základě výsledků experimentů jako optimální elektrolyt zvolen vodný roztok NaOH o koncentraci 20 mmol/l.

V dalším kroku byla posuzována míra odezvy ze všech připravených elektrod, konkrétně tedy nemodifikované GCE, GCE modifikované pouze nanomateriály GO a MXene a nakonec GCE modifikované nanomateriály GO a MXene s částicemi Ag přítomné v jejich struktuře (podkapitola 5.2). Odezvy byly měřeny jak při potenciálech v redukční oblasti (-1,4 V — 0 V) pro zaznamenání redukčních jevů, tak i při vyšších potenciálech (-0,2 V — 0,6 V) z důvodu pozorování případných oxidačních reakcí. V potenciálovém okně (-1,4 V — 0 V) bylo zpozorováno, že nemodifikované GCE a GCE modifikované pouze nanomateriály GO a MXene bez přítomnosti Ag částic výrazně nereagovaly na přítomnost MTZC v elektrolytu. Reakce na MTZC, v podobě nárůstů katodického proudu, byla ale zaznamenána v oblasti potenciálů od cca -0,8 V — -1,4 V jak u GCE/GOAg, tak u GCE/MXAg<sub>2H</sub>. Maximální proudové odezvy byly dosahovány při  $E_{GCE/MXAg(2H)} = -1,18$  V a to konkrétně  $I \doteq -10,5 \mu A$  a při  $E_{GCE/GOAg} = -1,3$  V byla naměřena proudová odezva  $I \doteq 22,5 \mu A$ . V potenciálovém okně (-0,2 V — 0,6 V) nebyly zaznamenány žádné výrazné proudové odezvy (v porovnání s odezvami při nižších potenciálech) na přítomnost MTZC, tyto experimenty nicméně prokázaly přítomnost Ag ve struktuře nanomateriálů.

Dále byl posuzován vliv doby inkubace MXene s roztokem částic Ag (podkapitola 5.3) z důvodu stanovení optimální doby pro dosažení nevhodnější koncentrace částic Ag ve struktuře MXene. Z výsledků vyplynulo, že materiál inkubován po dobu 2 hodin (MXAg2H) poskytoval nejlepší proudové odezvy na přítomnost MTZC v elektrolytu. Druhá část této podkapitoly byla věnována posouzení vlivu stáří disperze MXAg2H (1 mg/l) před nanesením na povrch GCE, vzhledem k praktickým výsledkům naznačujícím, že stabilita vodné disperze jakýchkoliv nanomateriálů na bázi MXenů nemusí být příliš stabilní. Z výsledků nicméně vyplynulo, že všechny změřené disperze MXAg2H (staré 0; 7; 14 a 20 dnů) poskytují relativně reprodukovatelné výsledky při vysokých koncentracích MTZC (312, 208 a 104 mg/l), avšak reprodukovatelnost výsledků je tím menší, čím nižší koncentrace MTZC jsou elektrodami modifikovanými staršími disperzemi MXAg2H měřeny.

Dále byla věnována pozornost elektrodám v podobě GCE/GOAg (viz podkapitola 5.4). U těchto elektrod, ale i u GCE modifikovaných pouze GO, bylo vždy nutné provést tzv. elektrochemickou redukci, kterou došlo k obnově systému konjugovaných dvojných vazeb, které zprostředkovávají elektrickou vodivost těchto materiálů. Vyredukovaný GOAg nanesený na GCE poskytoval opakovaně ze všech použitých elektrod nejlepší výsledky, proto je v této práci, za daných podmínek CV, považován za nevhodnější materiál pro modifikaci GCE k elektrochemické detekci MTZC.

Až do této fáze experimentu byly hledány a posuzovány optimální podmínky CV. Z naměřených dat byly potvrzeny významné katalytické vlastnosti částic Ag a jako nevhodnější elektrody pro stanovení MTZC byly vyhodnoceny GCE/GOAg a GCE/MXAg2H v kombinaci s elektrolytem v podobě 20 mmol/l NaOH. Za těchto podmínek byly sestrojeny kalibrační křivky pro GCE/GOAg a GCE/MXAg2H, ze kterých byly vyvozeny závěry o jejich vlastnostech s následným zpracováním pro získání údajů o citlivosti a LOD senzoru. Kalibrační křivka pro elektrodu GCE/GOAg byla sestavena z celkem 3 nezávislých paralelních měření CV. Vykazovala lineární průběh ( $y = -0,0745x + 0,2418$ ) s hodnotou korelačního koeficientu  $R^2 = 0,9986$ . Z údajů z kalibrační křivky byla vypočítána citlivost (A) senzoru s hodnotou  $A = 1,0537 \mu\text{A} \cdot \text{l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  a limitem detekce  $\text{LOD}_{\text{GCE/GOAg}} = 6,59 \text{ mg/l}$ . Tento detekční limit byl vyhodnocen jako nedostačující s ohledem na to, že jsou pesticidy běžně stanovovány elektrochemickými metodami ([55] - [58]) s LOD v jednotkách  $\mu\text{g/l}$ .  $\text{LOD}_{\text{GCE/GOAg}}$  navíc ani zdaleka neodpovídá limitní koncentracím (0,1  $\mu\text{g/l}$ ) v pitných vodách stanovených vyhláškou ČR. U senzoru GCE/MXAg2H nebyla citlivost senzoru ani

LOD stanoven, jelikož tato elektroda ze záznamů CV prokazovala menší citlivost než GCE/GOAg a navíc její kalibrační křivka, sestavená ze 4 nezávislých měření, nevykazovala lineární charakter, byla popsána polynomiální funkcí s koeficientem korelace  $R^2 = 0,9958$ .

Tato práce nepopsala vznik spolehlivé metody pro stanovení MTZC v prostředí bez environmentální matrice, jelikož její citlivost neodpovídá citlivosti změřených podobných metod a nesplňuje požadované normy pro stanovení pesticidů v pitné vodě, kde by tato metoda mohla najít velké uplatnění. Na druhou stranu se jedná o první práci využívající elektrochemickou reduktivní dechloraci jako metodu pro detekci MTZC. Je nasnadě, že v dalších experimentech bude možné optimalizovat podmínky tak, aby metoda poskytovala výsledky s takovou citlivostí, které by byly dostačující pro zmírnění finančních nákladů pro detekci MTZC v prostředí.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VERLATO, Enrico, Wenyan HE, Abdeltif AMRANE, et al. *Preparation of Silver-Modified Nickel Foams by Galvanic Displacement and Their Use as Cathodes for the Reductive Dechlorination of Herbicides. ChemElectroChem.* 2016
- [2] 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.* 2016
- [3] Zolotov, YA.: *Electrochemical methods. JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY.* 1994
- [4] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK: *Elektroanalytická chemie. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.*
- [5] GRIESHABER, Dorothee, Robert MACKENZIE, Janos VÖRÖS a Erik REIMHULT: *Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures. Sensors.* 2008
- [6] KISSINGER, Peter T. a William R. HEINEMAN: *Cyclic voltammetry. Journal of Chemical Education.* 1983
- [7] SMITH, James R., Sheelagh A. CAMPBELL a Frank C. WALSH: *Cyclic Voltammetry at Metal Electrodes. Transactions of the IMF.* 2017
- [8] AMADA, A.: *Chronoamperometry. DENKI KAGAKU.* 1993
- [9] Adrian W. Bott: *Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry.* 1995
- [10] ŠMEJKALOVÁ, H., VYSKOČIL, V.: *Velkoplošná uhlíková filmová elektroda – jednoduchý senzor pro voltametrické stanovení elektrochemicky redukovatelných organických sloučenin. Univerzita Karlova v Praze.* 2014
- [11] ZITTEL, H. E. a F. J. MILLER. *A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry. Analytical Chemistry.* 1965
- [12] THORNTON, D. C., K. T. CORBY, V. A. SPENDEL, Joseph. JORDAN, Albert. ROBBAT, D. J. RUTSTROM, Maurice. GROSS a G. RITZLER. *Pretreatment*

and validation procedure for glassy carbon voltammetric indicator electrodes. *Analytical Chemistry*. 1985

- [13] EBRAHIMIASL, Saeideh, Rooholah SEIFI, Rana Eftekhar NAHLI a Azmi ZAKARIA. Ppy/Nanographene Modified Pencil Graphite Electrode Nanosensor for Detection and Determination of Herbicides in Agricultural Water. *Science of Advanced Materials*. 2017
- [14] FILIP, Jaroslav, Sifani ZAVAHIR, Ludmila KLUKOVA, Jan TKAC a Peter KASAK. Immobilization of concanavalin A lectin on a reduced graphene oxide-thionine surface by glutaraldehyde crosslinking for the construction of an impedimetric biosensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017
- [15] 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
- [16] DREYER, Daniel R., Sungjin PARK, Christopher W. BIELAWSKI a Rodney S. RUOFF. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010
- [17] SHAO, Yuyan, Jun WANG, Hong WU, Jun LIU, Ilhan A. AKSAY a Yuehe LIN. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Electroanalysis*. 2010
- [18] MARCANO, Daniela C., Dmitry V. KOSYNKIN, Jacob M. BERLIN, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2010
- [19] LI, Renyuan, Lianbin ZHANG, Le SHI a Peng WANG. MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>: An Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material. *ACS Nano*. 2017
- [20] NAGUIB, Michael, Olha MASHTALIR, Joshua CARLE, Volker PRESSER, Jun LU, Lars HULTMAN, Yury GOGOTSI a Michel W. BARSOUM. Two-Dimensional Transition Metal Carbides. *ACS Nano*. 2012
- [21] WANG, Hongbing, Yuping WU, Jianfeng ZHANG, Gaiye LI, Huajie HUANG, Xin ZHANG a Quanguo JIANG. Enhancement of the electrical properties

- of MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanosheets by post-treatments of alkalization and calcination. Materials Letters. 2015*
- [22] Jin-Cheng Lei, Xu Zhang, Zhen Zhou: *Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications. Frontiers of Physics. 2015*
- [23] LORENCOVA, Lenka, Tomas BERTOK, Jaroslav FILIP, Monika JERIGOVA, Dusan VELIC, Peter KASAK, Khaled A. MAHMOUD a Jan TKAC. *Highly stable Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (MXene)/Pt nanoparticles-modified glassy carbon electrode for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and small molecules sensing applications. Sensors and Actuators B: Chemical. 2018*
- [24] XIU, Luyang, Zhiyu WANG, Mengzhou YU, Xianhong WU a Jieshan QIU. *Aggregation-Resistant 3D MXene-Based Architecture as Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. ACS Nano. 2018*
- [25] ZHANG, Zhiwei, Hanning LI, Guodong ZOU, Carlos FERNANDEZ, Baozhong LIU, Qingrui ZHANG, Jie HU a Qiuming PENG. *Self-Reduction Synthesis of New MXene/Ag Composites with Unexpected Electrocatalytic Activity. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2016*
- [26] JURŠÍK, M., SOUKUP, J. a HOLEC J.: *Mechanizmy účinku herbicidů a projevy jejich působení na rostliny: Úvod do problematiky mechanismu působení herbicidů. Listy cukrovarnické a řepářské.*
- [27] KRAEHMER, H., B. LABER, C. ROSINGER a A. SCHULZ: *Herbicides as Weed Control Agents: State of the Art. PLANT PHYSIOLOG. 2014*
- [28] ECKERMANN, Christian, Bernd MATTHES, Manfred NIMTZ, Verena REISER, Barbara LEDERER, Peter BÖGER a Joachim SCHRÖDER: *Covalent binding of chloroacetamide herbicides to the active site cysteine of plant type III polyketide synthases. Phytochemistry. 2003*
- [29] S. Mohr, R. Berghahn, M. Feibicke, S. Meinecke, T. Ottenströer, I. Schmiedling, R. Schmiediche, R. Schmidt: *Effects of the herbicide metazachlor on macrophytes and ecosystem. Aquatic Toxicology. 2007*
- [30] ČHMÚ: *Pasport látky metazachlor. Pasportizace pesticidů. 2018*

- [31] GRIESSER, U. J., D. WEIGAND, J. M. ROLLINGER, M. HADDOW a E. GSTREIN: *The crystal polymorphs of metazachlor. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2004
- [32] JURČÍKOVÁ, J., P. MIKULA, R. DOBŠÍKOVÁ, D. NÉMETHOVÁ a Z. SVOBODOVÁ: *Effects of Metazachlor on Vitellogenin Induction in Zebrafish (Danio rerio). Acta Veterinaria Brno.* 2007
- [33] *Bezpečnostní list látky metazachlor*
- [34] *European Food Safety Authority: Conclusion on the peer review of metazachlor. Vol.145, lokace 1-125. ISSN 1831 - 4732.* 2008
- [35] Angelo Antonio D'Archivio, Maria Fanelli, Pietro Mazzeo, Fabrizio Ruggieri: *Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. Talanta.* 2007
- [36] Tuija Pihlström , Anna Hellström, Victoria Axelsson: *Gas chromatographic analysis of pesticides in water with off-line solid phase extraction. Analytica Chimica Acta.* 1997
- [37] SCHOLZ, Heike Maria a Bertold HOCK. *Development of an Enzyme Immunoassay for the Determination of Metazachlor. Analytical Letters.* 2006
- [38] GARCÉS-GARCÍA, Marta, Eva M. BRUN, Rosa PUCHADES a Ángel MAQUIEIRA. *Immunochemical determination of four organophosphorus insecticide residues in olive oil using a rapid extraction process. Analytica Chimica Acta.* 2006
- [39] QIAN, Guoliang, Limin WANG, Yunru WU, Qi ZHANG, Qin SUN, Yang LIU a Fengquan LIU. *A monoclonal antibody-based sensitive enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for the analysis of the organophosphorous pesticides chlorpyrifos-methyl in real samples. Food Chemistry.* 2009
- [40] ISSE, Abdirisak A., Silvia GOTTARDELLO, Chiara MACCATO a Armando GENNARO. *Silver nanoparticles deposited on glassy carbon. Electrocatalytic activity for reduction of benzyl chloride. Electrochemistry Communications.* 2006

- [41] Rondinini, S.; Mussini, P. R.; Crippa, F.; Sello, G. *Electrochem. Commun.* 2000, 2, 491–496. (b) Isse, A. A.; Gottardello, S.; Durante, C.; Gennaro, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008
- [42] Isse, A. A.; Gottardello, S.; Maccato, C.; Gennaro, A. *Electrochem. Commun.* 2006
- [43] Rondinini, S.; Mussini, P. R.; Muttini, P.; Sello, G. *Electrochim. Acta* 2001, 46, 3245–3258. (b) Falciola, L.; Gennaro, A.; Isse, A. A.; Mussini, P. R.; Rossi, M. *J. Electroanal. Chem.* 2006
- [44] Isse, A. A.; De Giusti, A.; Gennaro, A.; Falciola, L.; Mussini, P. R. *Electrochim. Acta.* 2006
- [45] Yi-Fan Huang, De-Yin Wu, An Wang, Bin Ren, Sandra Rondinini, Zhong-Qun Tian, and Christian Amatore: *Bridging the Gap between Electrochemical and Organometallic Activation: Benzyl Chloride Reduction at Silver Cathode. JACKS Articles.* 2010
- [46] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Nature* 2014, 516, 78.
- [47] Z. Ling, C. E. Ren, M. Zhao, J. Yang, J. M. Giammarco, J. Qiu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2014, 111, 16676.
- [48] HU, Ing-Feng, Dale H. KARWEIK a Theodore KUWANA. *Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* 1985
- [49] ZOU, Guodong, Zhiwei ZHANG, Jianxin GUO, Baozhong LIU, Qingrui ZHANG, Carlos FERNANDEZ a Qiuming PENG. *Synthesis of MXene/Ag Composites for Extraordinary Long Cycle Lifetime Lithium Storage at High Rates. ACS Applied Materials & Interfaces.* 2016
- [50] Adam Holewinski, Juan-Carlos Idrobo, Suljo Linic. *High-performance Ag-Co alloy catalysts for electrochemical oxygen reduction. Nature Chemistry* volume 6. 2014

- [51] LEE, Chang Hoon a Matthew W. KANAN. *Controlling H + vs CO 2 Reduction Selectivity on Pb Electrodes. ACS Catalysis. 2014*
- [52] PIPI, Angelo R.F., Adalgisa R. DE ANDRADE, Enric BRILLAS a Ignasi SIRÉS. *Total removal of alachlor from water by electrochemical processes. Separation and Purification Technology. 2014*
- [53] LIU, Guo-Bin, Takehito TSUKINOKI, Tadashige KANDA, Yoshiharu MITOMA a Masashi TASHIRO. *Organic reaction in water. Part 2. A new method for dechlorination of chlorobiphenyls using a Raney Ni Al alloy in dilute aqueous alkaline solution. Tetrahedron Letters . 1998*
- [54] LOOCK, Hans-Peter a Peter D. WENTZELL. *Detection limits of chemical sensors: Applications and misapplications. Sensors and Actuators B: Chemical. 2012*
- [55] RAO, Tata N., B. V. SARADA, C. TERASHIMA a A. FUJISHIMA. *Electrochemical Detection of Carbamate Pesticides at Conductive Diamond Electrodes. Analytical Chemistry . 2002*
- [56] SUN, Xia a Xiangyou WANG. *Acetylcholinesterase biosensor based on prussian blue-modified electrode for detecting organophosphorous pesticides. Biosensors and Bioelectronics . 2010*
- [57] MANISANKAR, Paramasivam, Ganeshan SELVANATHAN a Chinnapyian VEDHI. *Utilisation of polypyrrole modified electrode for the determination of pesticides. International Journal of Environmental Analytical Chemistry . 2005*
- [58] MAZZEI, Franco, Francesco BOTRÈ, Simona MONTILLA, Roberto PILLOTON, Elisabetta PODESTÀ a Claudio BOTRÈ. *Alkaline phosphatase inhibition based electrochemical sensors for the detection of pesticides. Journal of Electroanalytical Chemistry . 2004*

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CE	pomocná elektroda
CV	cyklická voltametrie
E	elektrický potenciál
GC	plynová chromatografie
GCE	elektrody ze skelného uhlíku
GO	grafen oxid
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
I	elektrický proud
LOD	mez stanovitelnosti
LOQ	mez detekce
MTZC	metazachlor
MXAg	MXene s přítomností Ag částic ve své struktuře
NMH	nejvyšší mezní hodnota
MSE	merkurosulfová referentní elektroda
RE	referentní elektroda
SCE	nasyčená kalomelová referentní elektroda
SPE	extrakce na pevné fázi
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	MXene získaný z Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>
WE	pracovní elektroda

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Grafické znázornění příkladu změny potenciálu s časem při CV .....	16
Obr. 2 CV pro 6 mmol/l $K_3Fe(CN)_6$ v 1 mol/l $KNO_3$ , ve kterém je zaznamenán nárůst katodického a anodického proudu během jednoho cyklu CV .....	17
Obr. 3 Schéma tříelektrodového zapojení pro voltametrii [7].....	19
Obr. 4 Schéma GCE elektrody [13].....	21
Obr. 5 Nečastěji přijímaný (Lerf-Klinowskiho) model struktury GO [1] .....	23
Obr. 6 a) Zobrazení elektronovým mikroskopem struktury $Ti_3AlC_2$ po odstranění hliníku kyselinou fluorovodíkovou, tedy $Ti_3C_2T_x$ [19]; b) Struktura ternárního $Ti_3AlC_2$ (MAX fáze) [22] .....	24
Obr. 7 strukturální vzorec MTZC ve 2D a 3D zobrazení .....	27
Obr. 8 Voltamogram zaznamenaný pomocí WE Ni a Ni-Ag pěnových elektrod vs $Hg/Hg_2SO_4$ (MSE) v 0,035 mol/l $LiClO_4$ s koncentrací $1,853 \cdot 10^{-3}$ mol/l alachloru. [40] .....	29
Obr. 9 Dechlorace, zaznamenaná metodou CV, ve vodném roztoku (0,1 mol/l $Na_2SO_4$ + 0,1 mol/l hexadecyl tri-metyl ammonium bromid - HDTAB) s vrstvou Co-komplexu naneseném na GCE pracovní elektrodě vs SCE před (—) a po (----) přidání a) $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l alachloru; b) $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l metazachloru; c) $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l metolachloru. [1].....	30
Obr. 10 Schéma, na kterém je znázorněna elektrochemická cela, ve které probíhalo měření při tříelektrodovém zapojení. ....	32
Obr. 11 Voltamogram CV sledující <b>vliv koncentrace elektrolytu (NaOH)</b> na velikost proudové odezvy na MTZC o koncentraci <b>104 mg/l</b> za použití WE GCE/MXAg <sub>2</sub> H.....	38
Obr. 12 Voltamogram CV sledující <b>vliv koncentrace elektrolytu NaOH</b> (20;100;500 mmol/l) na velikost proudové odezvy na MTZC o koncentraci <b>104 mg/l</b> za použití WE GCE/GOAg.....	39
Obr. 13 Katodické části voltamogramů korigovaných o pozadí změřených v 0,1 mol/l roztoku $Na_2SO_4$ s koncentrací 312 mg/l MTZC při použití elektrod GCE, GCE/MXAg <sub>2</sub> H a GCE/GoAg.....	40



Obr. 14	Charakteristické voltamogramy všech použitých elektrod v roztoku 20 mmol/l NaOH v přítomnosti MTZC o koncentraci 312 mg/l. Měření jsou korigována o CV provedená v 20 mmol/l NaOH bez přítomnosti MTZC.....	41
Obr. 15	Voltamogram CV, na kterém je zaznamenána proudová odezva z elektrolytu 20 mmol/l NaOH s obsahem MTZC o koncentraci 312 mg/l. ....	42
Obr. 16	CV elektrod modifikovaných materiály MXAg10m, MXAg2H aMXAg24H v elektrolytu s přítomností MTZC o koncentraci MTZC 312 mg/l. ....	43
Obr. 17	Čtyři nezávisle naměřené voltamogramy, při kterých byla zkoumána schopnost GCE/MXAg2H měřit koncentraci MTZC za stejných podmínek s jediným změněným parametrem — <b>stáří roztoku MXAg2H</b> před nanesením na kontaktní povrch GCE a) čerstvě připravený (0 dní); b) 7 dní; c) 14 dnů; d) 20 dnů. ....	44
Obr. 18	Opakované voltamogramy GCE/MXAg2H měřené v rozmezí potenciálů -0,2 V → 0,6 V s viditelným poklesem anodického a katodického píku příslušícího oxidaci a redukci stříbrných iontů. ....	46
Obr. 19	Záznam elektrochemické redukce GCE modifikované materiálem GOAg. Na voltamogramu je zaznamenáno celkem 25 cyklů CV, které byly nutné k dosažení stabilních hodnot (vyznačeno v podobě černě zbarveného cyklu na obrázku). Redukce probíhala v 20 mmol/l roztoku NaOH při rychlosti skenování 50 mV/s. ....	47
Obr. 20	Voltamogram zaznamenávající proudové odezvy WE GCE/GOAg v podobě katodické částí voltamogramů korigovaných o pozadí změřených při 20 mmol/l NaOH v reakci na změny koncentrace MTZC v elektrolytu.....	48
Obr. 21	Odezva GCE/GOAg a GCE/GO na přítomnost MTZC (312 mg/l) v potenciálových oknech -1,4 V — 0 V a -0,2 V — 0,6 V vs Ag/AgCl <sub>2</sub> / 3mol/l KCl. Výsledky jsou korigované o blank v podobě 20 mmol/l NaOH.....	49
Obr. 22	Kalibrační křivka pro elektrochemickou detekci MTZC s využitím GCE/GOAg sestavená z hodnot katodické proudové odezvy při potenciálu -1,3 V. Tyto hodnoty byly získány z CV korigované o blank.....	50

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Základní vlastnosti látky MTZC [30][33] .....	27
Tab. 3 Naměřené proudové odezvy katodického proudu při potenciálu -1,3 V, ze kterých byla sestavena kalibrační křivka pro elektrodu GCE/GOAg. ....	50
Tab. 4 Změřené proudové odezvy katodického proudu při potenciálu -1,18 V pro sestavení kalibrační křivky pro WE GCE/MXAg <sub>2</sub> H s vypočítanou velikostí směrodatné odchylky.....	53

