

Charakterizace materiálů na bázi grafen oxidu a iontů kovů pomocí elektrochemických metod

Bc. Katarína Holišová

Diplomová práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Katarína Holišová
Osobní číslo: T17332
Studijní program: N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí
Forma studia: Kombinovaná
Téma práce: Charakterizace materiálů na bázi grafen oxidu a iontů kovů pomocí elektrochemických metod

Zásady pro vypracování

1. Prostudovat dostupnou literaturu týkající se především obecně elektrochemických metod, možnosti modifikace elektrod nanomateriály a sorpce/integrace iontů těžkých kovů na materiály na bázi grafenu/grafen oxidu.
2. Připravit sérii směsí grafen oxidu a kovových iontů, těmito modifikovat elektrody (diskové a jednorázové screen-printové elektrody). Vlastní elektrochemická charakteristika takto modifikovaných elektrod.
3. Analýza elektrochemických dat včetně matematického vyhodnocení základních parametrů sledovaných oxidací/redukci.
4. Ze získaných dat formulovat konzistentní závěr.

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

Seznam doporučené literatury:

1. INCEBAY, Hilal et al., 2017. Effect of different copper salts on the electrochemical determination of Cu(II) by the application of the graphene oxide-modified glassy carbon electrode. *Surfaces and Interfaces*. ScienceDirect, 9, 160-166.
2. MADURAVEERAN, Govindhan and JIN, Wei, 2017. Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. *Trends In Environmental Analytical Chemistry*. ScienceDirect, 13, 10-23.
3. PANDEY, Shalendra Kumar et al., 2016. Nanocarbon-based Electrochemical Detection of Heavy Metals. *Electroanalysis*. Wiley, 28(10), 2472-2488.
4. BARD, A. J., FAULKNER, L. R.: *Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. New York, John Wiley and Sons, 2001.
5. Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **3. února 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 3. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Táto práca sa zaoberá prípravou a hodnotením vlastností uhlíkovej tlačenej elektródy modifikovanej grafén oxidom s „iónovým otláčkom“ ťažkých kovov (GO-Pb, GO-Cu). Štúdium sa sústredilo na hodnotenie vplyvu tejto modifikácie na odozvu pri diferenčnej pulznej voltometrii v prítomnosti Cu^{2+} , Pb^{2+} a Cd^{2+} . Zo získaných výsledkov elektrochemických meraní je zrejmé, že modifikácia nanomaterálmi s iónovými otláčkami má pozitívny vplyv na adsorpciu iónov ťažkých kovov. Podobné výsledky naznačilo aj matematické modelovanie zmeraných voltamogramov. Modifikácie ion-imprintovanými nanoštruktúrami GO-Pb a GO-Cu navyše extrémne znížili oxidačný potenciál - voltametrické píky pre olovo možno detekovať v oblasti -60 mV (SPE GO-Pb) a -150 mV (SPE GO-Cu), zatiaľ čo bez iónových otláčkov a s nemodifikovanou elektródou tieto píky boli detekované v oblasti približne -670 mV. Ďalej bola stanovovaná citlivosť a detekčný limit pripravených elektród pre elektrochemickú detekciu Pb^{2+} , kde bolo vidno že GO-Pb poskytuje síce veľký rozptyl dát, senzor s touto modifikáciou mal ale najvyššiu citlivosť.

Kľúčové slová: iónový imprint, ťažké kovy, grafén oxid, tlačenej elektróda, tlačenej elektróda, diferenčná pulzná voltametria

ABSTRACT

This work deals with the preparation and properties evaluation of printed carbon electrode modified with graphene oxide with an „ion imprint“ of heavy metals (GO-Pb, GO-Cu). The study focused on the evaluation of the impact of such modification to differential pulse voltammetry response measured in presence of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} . The obtained results show that modification with ion-imprinted nanomaterials has positive effect on the adsorption of heavy metal ions. Similar results were provided also by the performed mathematical modelling based on the obtained data. Furthermore, modifications of SPE by GO-Pb and GO-Cu extremely reduced the oxidation potential and voltammetric peaks for lead can be detected in the range -60 mV (SPE GO-Pb) and -150 mV (SPE GO-Cu) while they typically appear at about -650 mV without the ion-imprinting and with the non-modified electrode. Sensitivities and limits of detections were also determined for the modified electrodes employed for electrochemical determination of Pb^{2+} ions. It was found that the sensor prepared by modification of the electrode by GO-Pb exhibited large data scattering, but also the highest sensitivity.

Keywords: ion imprinting, heavy metals, graphene oxide, printed electrode, differential pulse voltammetry

Na tomto mieste by som sa chcela poďakovať vedúcemu diplomovej práce Ing. Jaroslavovi Filipovi, PhD. za jeho odborné rady, trpezlivosť a čas.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČASŤ	10
1 NANOMATERIÁLY	11
1.1 FULLERÉNY	12
1.2 UHLÍKOVÉ NANOTRUBIČKY	12
1.3 GRAFÉN.....	12
1.3.1 Grafén oxid.....	15
2 ELEKTROCHEMICKÁ ANALÝZA	19
2.1 VOLTAMETRIA	22
2.1.1 Cyklická voltametria	23
2.1.2 Diferenčná pulzná voltametria	23
2.1.3 Rozpúšťacia voltametria.....	24
2.1.4 „Square wave“ voltametria	26
2.2 TLAČENÉ ELEKTRODY	27
2.3 MODIFIKÁCIE IÓN IMPRINTOVANÝMI NANOŠTRUKTURAMI.....	28
II PRAKTICKÁ ČASŤ	29
3 POUŽITÝ MATERIÁL A METÓDY	30
3.1 POUŽITÝ MATERIÁL.....	30
3.2 POUŽITÉ ZARIADENIA A SOFTWARE	30
3.2.1 Použité metódy.....	31
3.2.1.1 Príprava nanočastíc grafénoxidu.....	31
3.3 PARAMETRE DPV	32
3.4 NELINEÁRNE MODELOVANIE VOLTAGRAMOV ROZPÚŠŤACEJ DPV	33
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA	35
4.1 ELEKTROCHEMICKÁ ODOZVA PRIPRAVENÝCH ELEKTROD	35
4.1.1 SPE GO-blank.....	36
4.1.2 SPE-GO-Pb	39
4.1.3 SPE-GO-Cu.....	42
4.1.4 SPE.....	45
4.2 VPLYV INÝCH ŤAŽKÝCH KOVOV NA SELEKTIVITU IÓNOV	49
4.2.1 SPE-GO-blank.....	50
4.2.2 SPE-GO-Pb	51
4.2.3 SPE-GO-Cu.....	52
4.2.4 SPE.....	53
4.3 KALIBRÁCIA SENZOROV	55
4.4 MATEMATICKÁ MODELÁCIA.....	58
ZÁVER	61
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	63
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATEK	72
ZOZNAM OBRÁZKOV	73
ZOZNAM TABULIEK	75

ZOZNAM PRÍLOH.....	76
---------------------------	-----------

ÚVOD

V súčasnosti je kontaminácia životného prostredia ťažkými kovmi veľkým problémom. Ťažké kovy sa v prírode vyskytujú prirodzene, sú súčasťou geobiochemických cyklov. Z týchto cyklov môžu vystupovať a kumulovať sa v ekosystéme.

Vyššie koncentrácie sú spôsobené antropogénnou činnosťou. Znečistenie prevláda najmä v priemyselných oblastiach, okolí baní a miest spracovávajúcich rudy. Na odstránenie znečistenia ťažkými kovmi sa využívajú techniky ako napríklad adsorbcia, iónová výmena, zrážanie, reverzná osmóza ale aj elektrochemické metódy.

Pre tieto účely sa experimentálne využívajú materiály na základe grafénu, ktorý sa javí ako vhodný sorbent. Svedčí o tom mnoho publikácií od prvej izolácie a charakterizácie grafénu v roku 2004. Zo štatistiky Thomson Reuters Web of Science bolo v rokoch 2005 az 2016 pri zadaní kľúčových slov „graphene“ a „adsorbent“ získaných 1033 záznamov. Z toho 1006 výskumných článkov, 19 recenzovaných článkov, 15 zborníkov, 2 opravy a 1 list. [1]

Na stanovenie ťažkých kovov sa využívajú rôzne inštrumentálne metódy. Z optických metód sú to atómová absorpčná spektrometria, hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou, rádionuklidová röntgenofluorescenčná spektrometria. Ťažké kovy možno stanoviť aj elektrochemickými metódami, napríklad kapilárnou elektroforézou, polarografiu, voltametriou.

Súčasné trendy vo vývoji elektrochemických senzorov sú založené na poznatkoch z nanomateriálov. Dôležitou motiváciou pri dizajne nano- elektród je nielen zameranie sa na zosilnenie signálu pomocou katalytickej aktivity a vodivosti ale aj možnosť jednoduchých interakcií s chemickými a biologickými činidlami a imobilizácia funkčných skupín ako precízne nastaviteľné signálne značky dôležité pre vysoko selektívnu detekciu. Vďaka svojim unikátnym vlastnostiam má grafén oxid v tomto smere širokú škálu uplatnení. [2,3]

Táto diplomová práca sa zaoberá prípravou tlačených elektród modifikovaných grafén oxidom a jeho derivátmi ako náhrada za konvenčne používanú ortuťovú kvapkovú elektródu.

I. TEORETICKÁ ČASŤ

1 NANOMATERIÁLY

Výsledkom cielenej manipulácie s nanoštruktúrami vznikajú nanomateriály. Nanoštruktúry sú 1-,2-,3-dimenzionálne vymedzené priestorové útvary, ktoré majú unikátne vlastnosti. Také aké sa nevyskytujú v makrospopickom merítku. Nanotechnológie sú spôsoby prípravy vedúce k vytváraniu nanomateriálov s cieľovými vlastnosťami pre praktické aplikácie. [4]

Nanomateriály sa vyznačujú spoločnými znakmi:

- rozmery sú limitované v oblasti od molekúl k pevným časticiam menším ako 100nm
- stavebné jednotky (nanočastice) majú definované vlastnosti: rozmer, atómová štruktúra, tvar, medzifázové rozhranie, chemické zloženie, kryštalizácia. [5]

Na základe týchto špecifických vlastností je zložitá stanoviť jednoznačnú definíciu nanočastíc. Európska únia v roku 2011 vydala Doporučenie komisie o definícií nanomateriálov, ktorá ich definuje: „Nanomateriálom sa rozumie prírodný materiál, materiál vzniknutý ako vedľajší produkt alebo materiál cielene vyrobený obsahujúci častice v nezlúčenom stave alebo ako agregát či aglomerát, v ktorom je 50% alebo viac častíc vo veľkostnom rozdelení jeden alebo viac vonkajších rozmerov v rozmedzí veľkosti 1- 100 nm“ [6]

Výroba a aplikácie nanomateriálov sa už neriadia iba zákonitostami klasickej fyziky ale riadia sa pravidlami na úrovni molekulárnej a kvantovej fyziky. V dôsledku čoho sa prejavujú kvantové javy, ktoré vedú k novým možnostiam. [7]

Nanočastice sa dajú rozdeliť z niekoľkých pohľadov.

Z analytického hľadiska nanočastice možno rozdeliť do dvoch skupín:

- častice s obsahom anorganického elementu (kov, oxid kovu)
- častice na báze organickej molekuly (uhlíkové nanočastice) [8,9]

Medzi najznámejšie nanomateriály na báze uhlíka patria fullerény, uhlíkové nanotrubičky a grafény. [10] Uhlíkové nanomateriály sú vďaka svojim fyzikálnym, elektrickým, optickým, chemickým, mechanickým vlastnostiam využívané v rôznych špeciálnych aplikáciach. Využitie nachádzajú v strojárstve, stavebníctve, elektronike a senzorike. [11]

1.1 Fullerény

Fullerén tvoria atómy uhlíka, ktoré sú štruktúrne usporiadané do päť a šesťuhlíkov s atómami vo vrcholoch a táto štruktúra je v uzatvorenom tvare. Najstabilnejší fullerén obsahuje 60 atómov uhlíka. Sférické usporiadanie molekuly spôsobuje veľké pnutie vnútri molekuly a zvyšuje sa so znižujúcim počtom uhlíkov. To je dôvodom prečo sú fullerény s nižším počtom uhlíkov nestabilné. [12,13]

Vďaka tejto štruktúre je fullerén odolný voči vonkajším fyzikálnym javom. V mnohých organických rozpúšťadlách je nedostatočne alebo slabo rozpustný. V aromatických organických rozpúšťadlách je dobre rozpustný, nerozpúšťa sa v protických a dipolárnych organických rozpúšťadlách. Toto je dôvodom, že sa fullerény funkcionalizujú, čo umožní zlepšenie rozpustnosti v bežných rozpúšťadlách. [12,13]

1.2 Uhlíkové nanotrubičky

Sú to štruktúrne vrstvy grafitu zrolované do valcovitého tvaru. Môžu byť zrolované viacerými spôsobmi. Najviac využívané sú jednostenné a viacstenné nanotrubičky. [7]

Majú vynikajúce vlastnosti ako pevnosť v ťahu, elektrickú vodivosť, tepelnú vodivosť no napriek tomu je nutné ich povrch funkcionalizovať. Ich povrch sa modifikuje tak, aby na seba naviazali organické prípadne anorganické molekuly pre zlepšenie povrchovej aktivity. [7,15]

1.3 Grafén

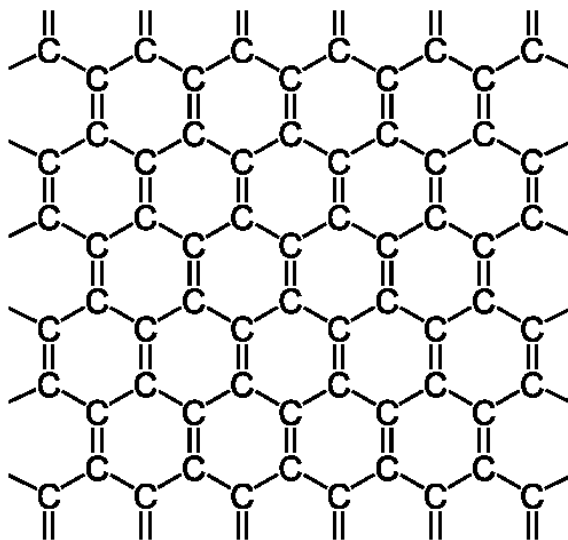
Je umelo pripravená alotropická modifikácia uhlíka. Grafén a grafit sú podobné ale diametrálne odlišné formy uhlíka. Atómy uhlíka sú sp^2 hybridizované, usporiadané v podobe včelieho plástu. Grafit obsahuje týchto planárnych vrtiev mnoho zatiaľ čo grafén je zložený iba z jednej vrstvy. [12,13]

Grafén je zložený z jednej vrstvy atómov uhlíka. Ideálna plocha grafénu je zložená z trigonálne naviazaných atómov uhlíka, ktoré sú dokonalo ploché. Je takmer transparentný, je dobrým vodičom tepla a elektrického prúdu. [16,17] Grafén sa vyznačuje vysokou pohyblivosťou elektrónov – $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, vysokou tepelnou vodivosťou - $3000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Má výborné mechanické vlastnosti (tuhosť, pružnosť, pevnosť) a má veľký povrch - $2600\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. [18] Experimentálne bolo zistené, že grafén prenáša elektróny rýchlejšie a elektrický prúd vedie lepšie ako kremík a medené nanoštruktúry. [19]

Okrem výnimočných fyzikálnych a chemických vlastností, povrch grafénu má vynikajúce hydrofóbne a adhezívne vlastnosti.

Povrchové vlastnosti grafénu sú silno závislé na chemickom zložení a morfológii. Leenaerts a kol. [20] naznačili, že grafén je silno hydrofóbny na základe teórie funkčnej hustoty. Zhrnuli, že väzbové energie medzi molekulami vody sú väčšie ako súvisiace adsorpčné energie na povrchu grafénu čím molekuly vody vytvárajú zhluky na grafénovej vrstve. [20]

Experimentálne bolo zistené, že epitaxný grafén má statický kontaktný uhol 92° a je mierne hydrofóbny bez ohľadu na jeho hrúbku, zatiaľ čo redukovaný grafén má statický kontaktný uhol 127° a malú kontaktnú (medzifázovú) energiu s vodou, s ohľadom na štruktúru vrstvy. V tejto štúdií bolo zistené, že uhol sklzu vody grafénového povlaku má vysokú hodnotu ($> 90^\circ$); to naznačuje, že grafénový povrch má veľkú priľnavú silu. [20]



Obr.1 štruktúra grafénu [21]

V roku 2010 bola udelená Nobelova cena za fyziku za prelomové experimenty týkajúce sa grafénu Andre Geimovi a Konstantinovi Novoselovovi.

Chemické a mechanické vlastnosti grafénu ovplyvňujú štruktúrne defekty. K defektom dochádza vplyvom tepelnej fluktuácie, reakciou so substrátom alebo adsorbentami. Tepelnou manipuláciou je možné ovplyvňovať zvlnenie grafénovej štruktúry a tým spôsobiť riadenú funkcionalizáciu. Štruktúrne defekty sú prítomné v každom

materiály a sú bežným javom. Prítomnosť týchto defektov v graféne spôsobuje vznik aktívnych miest pre chemické reakcie a tým uľahčujú priebeh funkcionalizácie. [13]

Sú rôzne spôsoby prípravy grafénu [22]:

- mechanická exfoliácia grafitu
- oxidatívna exfoliácia grafitu
- chemická vyparovacia depozícia
- epitaxiálny rast na elektricky nevodivom povrchu

Mechanická exfoliácia sa robí pomocou lepiacej pásky. Ide o takzvanú páskovú metódu, kedy sa komerčne dostupný vysoko orientovaný pyrolitický grafit odlupuje po jednotlivých vrstvách. [23] Tento postup syntézy je limitovaný nízkou produktivitou. Naopak chemickou oxidáciou grafitu a následnou exfoliáciou je možné dosiahnuť vysokú produktivitu. Nevýhodou tejto metódy je, že dochádza k tvorbe štrukturálnych defektov [24]. V súčasnosti je najpoužívanejšou metódou CVD (chemical vapor deposition). Je to spôsob ukladania reakčných zložiek v plynnom skupenstve na substrát. Metóda funguje spôsobom, že kombinuje molekuly plynu v reakčnej komore, ktorá je nastavená na teplotu okolia. Pri kontakte kombinovaných plynov so substrátom dochádza k reakciám, pri ktorej sa vytvára na povrchu substrátu film daného materiálu. Základná podmienka určujúca typ reakcie je teplota substrátu. Výhoda tejto metódy je vysoká kvalita produktu [25].

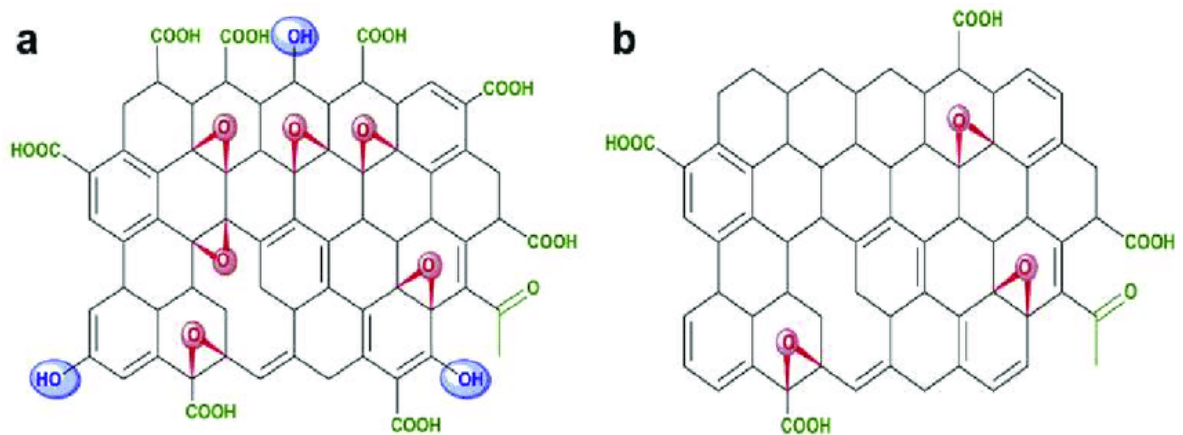
Produktami rezania a strihania grafénovej vrstvy na disky s rozmermi 2 až 20 nm sú grafénové kvantové bodky. Sú kryštalické a zložené z sp^2 hybridizovaných uhlíkov. Majú podobné Ramanove spektrum ako je spektrum grafénu, UV-VIS spektrum je podobné spektru grafén oxidu. Grafénové kvantové bodky sa využívajú najmä vo fotovoltaike, fotokatalyzátoroch. [26]

Alternatívnou formou grafénu sú grafénové nanostuhy. Sú to tenučké jednovrstvové grafénové pásiky s jasne definovanými okrajmi. najčastejšie sa vyrábajú z nanotrubičiek ich rozbalením v prostredí kyseliny sírovej a manganistanu draselného. Na zakončenie a stabilizovanie okraja nanostúh sa používa vodíková saturácia. [27]

Vďaka svojim vlastnostiam má grafén veľký aplikačný potenciál a je predmetom mnohých štúdií. Keďže je netoxický a biokompatibilný využitie nachádza v biomedicíne ale aj v ochrane životného prostredia.

1.3.1 Grafén oxid

Oxidovanou formou grafénu je grafén oxid (GO). GO je zložený z čiastočne tetraedrálne naviazaných atómov uhlíka hybridizovaných sp^3 . Uhlíky sú mierne posunuté nad alebo pod rovinu grafénu a sú naň naviazané atómy kyslíku. Na obrázku č.2a je vidieť, že atómy kyslíka sú viazané formou karboxylových, hydroxylových a epoxidových skupín. V dôsledku čoho je povrch na atomárnej úrovni drsný. [17,28]



Obr. 2 a- štruktúra grafén oxidu, b- štruktúra redukovaného grafén oxidu [29]

Aj napriek množstvu štúdií zaoberajúcimi sa grafén oxidom, jeho presná štruktúra nie je známa. Dôvodom je komplexnosť materiálu, prítomnosť defektov a nečistôt. Doteraz bolo navrhnutých niekoľko štruktúr GO. Podľa štúdie Naumov et al. 2016 sú pre GO prijímané dva štruktúrne modely. Prvý model predpokladá, že kyslíkaté skupiny sú priamo viazané kovalentnou väzbou ku grafénovej vrstve. Druhý model je zložený z dvoch častí a to z málo oxidovaného grafénového jadra a silno oxidovaných molekúl adsorbovaných na jadro. [30]

GO je hydrofilný a má väčšie medzivrstvové vzdialenosti ako grafit. GO tvorí stabilnú vodnú disperziu, ktorú je možné účinkom ultrazvuku exfoliovať. Vodivosť možno navrátiť deoxygenačnou redukciou ale výsledná štruktúra grafénu závisí od použitého redukčného činidla. Na povrchu a na okraji nachádzajúce sa funkčné skupiny poskytujú možnosti modifikácie jednoduchými organickými reakciami. [31]

GO sa najčastejšie vyrába z grafitu pomocou Hummersovej metódy (prípadne modifikáciami tejto metódy). Prvotná oxidácia grafitu prebieha pôsobením oxidovadiel $KMnO_4$ a $NaNO_3$ v koncentrovanej kyseline sírovej. Vzniká grafitový oxid, ktorý má naviazané hydroxy- a epoxy- skupiny na sp^3 hybridizovaných uhlíkoch na vnútornej rovine.

Na okraji vrstvy sa nachádzajú sp^2 hybridizované uhliky, na ktorých sú naviazané karbonylové a karboxylové skupiny. Vďaka tomuto je grafit oxid hydrofilný a pomocou sonikácie vo vodnom roztoku prechádza na grafén oxid. [32]

Pri redukcii GO vzniká redukovaný grafén oxid (rGO). Nedochoádza k úplnému odstarániu oxidovaných funkčných skupín. Dochádza k čiastočnej obnove vodivosti ale ich hodnoty sú rádovo menšie ako pri graféne. Redukovať GO možno viacerými spôsobmi - chemickým, elektrochemickým, termálnym spôsobom. Najpoužívanejšou metódou je chemická redukcia pomocou činidiel borohydrátu sodného a hydrazínu. Redukcia GO sa prejaví aj farebnou zmenou, hnedý GO v dôsledku zvýšenia hydrofóbného charakteru prechádza na čierny grafén. [32,33,34]

V štúdií [34] autori rozdeľujú redukčné činidlá do dvoch kategórií. Prvou kategóriou sú redukčné činidlá s „dobre podporovanými“ mechanizmami. Redukčné činidlá patriace do tejto kategórie sú tie, ktoré sa tradične používajú v syntetickej chémii, ktoré preukázali určité spôsoby reakcie na špecifické kyslíkové funkčné skupiny. Do tejto kategórie patrí napríklad: aluminium hydrid, kyselina chlór vodíková, kyselina bróm vodíková, redukčné činidlá obsahujúce síru ($NaHSO_3$, tiomočovina). Druhú kategóriu tvoria činidlá s „navrhovanými“ mechanizmami“. Tieto činidlá sa v syntetickej chémii nevyužívajú na zníženie kyslíkových funkčných schopností, ale väčšina z nich má nešpecifické antioxidačné vlastnosti, alebo vlastnosti zachytávajúce kyslík. Sú to napríklad činidlá s obsahom dusíka - hydrazín, hydroxyl amín, alebo činidlá hydrochinón, kyselina L-askorbová.

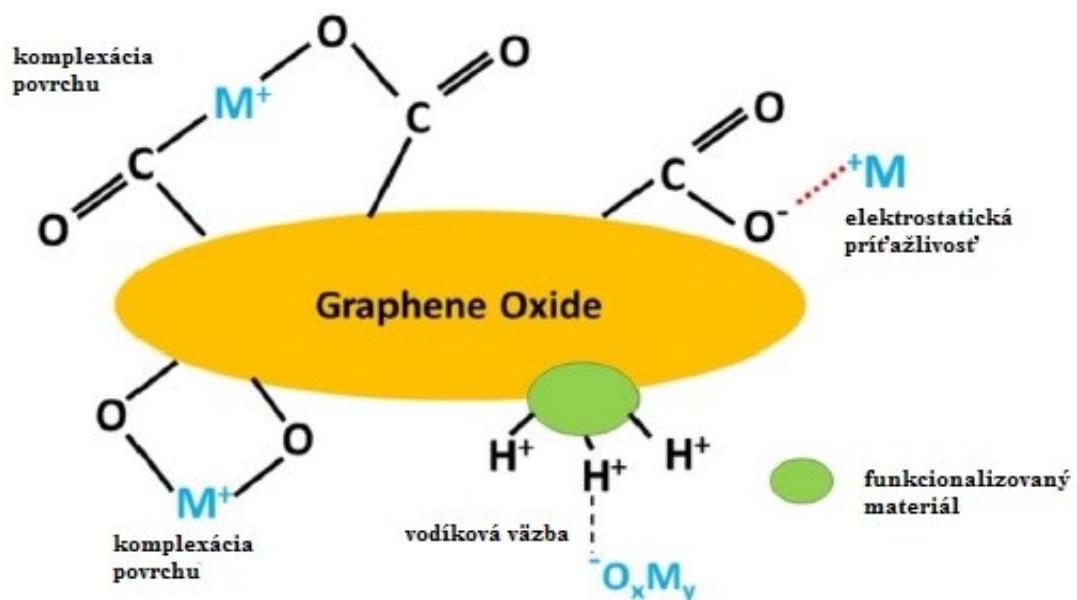
Metóda tepelnej redukcie GO na rGO spočíva v prudkom zvyšovaní teploty grafén oxidu (teploty dosahujú minimálne $1000\text{ }^\circ\text{C}$). V dôsledku zvýšenej teploty sa molekuly vody spolu s funkčnými skupinami kyslíka odparujú a spalujú. [35]

Každá metóda redukcie GO vedie k príprave iného druhu rGO. Preto je dôležité vybrať vhodný technologický postup. Pomocou spektroskopických a elektrochemických analýz bolo zistené, že elektrochemická a chemická redukcia čiastočne odstraňuje kyslíkaté skupiny ale nemá významý vplyv na defekty v grafénovej štruktúre. Termicky redukovaný GO obsahuje vyšší počet štruktúrnych defektov a menej kyslíkatých funkčných skupín. [32]

V závislosti od účelu použitia je vhodné povrch grafénu funkcionalizovať. Povrch sa funkcionalizuje kvôli zlepšeniu citlivosti, špecificity, biokompatibility. Funkcionalizovať možno dvoma spôsobmi - kovaletnou a nekovalentnou funkcionalizáciou. Pri kovaletnej funkcionalizácií sa karboxylové, hydroxylové a epoxidové skupiny aktivujú pomocou

molekul alebo polymérov. Napríklad zavedením dlhej, hydrofilnej alifatickej skupiny na povrch GO (ktorý je pôvodne hydrofilný) možno zlepšiť jeho rozpustnosť v organických rozpúšťadlách. Pri syntéze nanokompozitov hrá dôležitú úlohu dobré premiešanie GO s maticou polyméru. Dobre dispergovateľný GO vhodný na toto použitie možno pripraviť vhodnou funkcionalizáciou organickými izokyanátmi. [32]

Nekovalentná funkcionalizácia využíva interakcie π - π , Van der Waalsove sily a elektrostatické interakcie medzi GO štruktúrou a cieľovými molekulami. [32]



Obr.3 Možný mechanizmus adsorpcie ťažkých kovov na povrch GO prevzaté a upravené z [36]

V štúdiách [36] a [37] sa autori zaoberajú adsorpčným odstránením ťažkých kovov použitím nanokompozitných materiálov na báze grafén oxidu. GO ponúka veľký špecifický povrch s kyslíkovými funkčnými skupinami. Kovové ióny sa môžu na tieto funkčné skupiny s obsahom kyslíka naviazať. Katióny ťažkých kovov môžu byť relatívne ľahko odstránené z dôvodu negatívneho povrchového napätia GO a rGO.

Účinnosť odstraňovania kovových iónov závisí od funkčných skupín na adsorpčnom povrchu, ako aj od fyzikálno-chemických vlastností kovových iónov vo vode. Pre adsorbenty používané pri sanácií životného prostredia je dôležité aby mali veľkú plochu

povrchu a aby boli prítomné rôzne funkčné skupiny. Na zlepšenie týchto vlastností sa využívajú rôzne modifikácie. [37]

2 ELEKTROCHEMICKÁ ANALÝZA

Súčasná doba je poznamenaná ekologickými problémami, pri ktorých sa vynikajúco uplatňujú elektrochemické metódy. Poznatky z elektrochémie a elektrochemické metódy nachádzajú široké uplatnenie v nanotechnológiach, elektrometalurgii, galvanotechnike, chemotronike, pri výrobe chemických zdrojov prúdu. Obľúbené sú v praxi najmä pretože sú dostatočne presné, pomerne lacné, dobre reprodukovateľné, rýchle a ľahko automatizovateľné. [38]

V súčasnosti je možné použiť širokú škálu analytických metód na stanovenie ťažkých kovov. Na obrázku č.4 možno vidieť ich porovnanie z hľadiska hranice stanoviteľnosti a meracieho rozsahu metódy. Voltametria poskytuje najkomplexnejšie údaje o analyzovanej vzorke. V praxi sa najčastejšie využíva spolu s potenciometriou.

Predmetom elektrochemických metód je štúdium závislosti elektrochemického správania roztokov od zloženia a koncentrácie. Sústava, v ktorej je analyzovaná vzorka v priamom kontakte s elektródami sa nazýva elektrochemický článok. Merací prístroj je spojený s elektródami, ktoré sú súčasťou elektrochemického článku. Sleduje elektrické veličiny - potenciál, elektrický prúd, vodivosť, kapacitu, náboj. Ak dochádza v elektrochemickom článku k spontánnym reakciám na elektródach ide o galvanický článok. Pokiaľ dochádza k elektrolyze účinkom vonkajšieho zdroja napätia ide o elektrický článok. [39]

Z hľadiska priebehu chemických reakcií delíme elektrochemické metódy na dve skupiny:

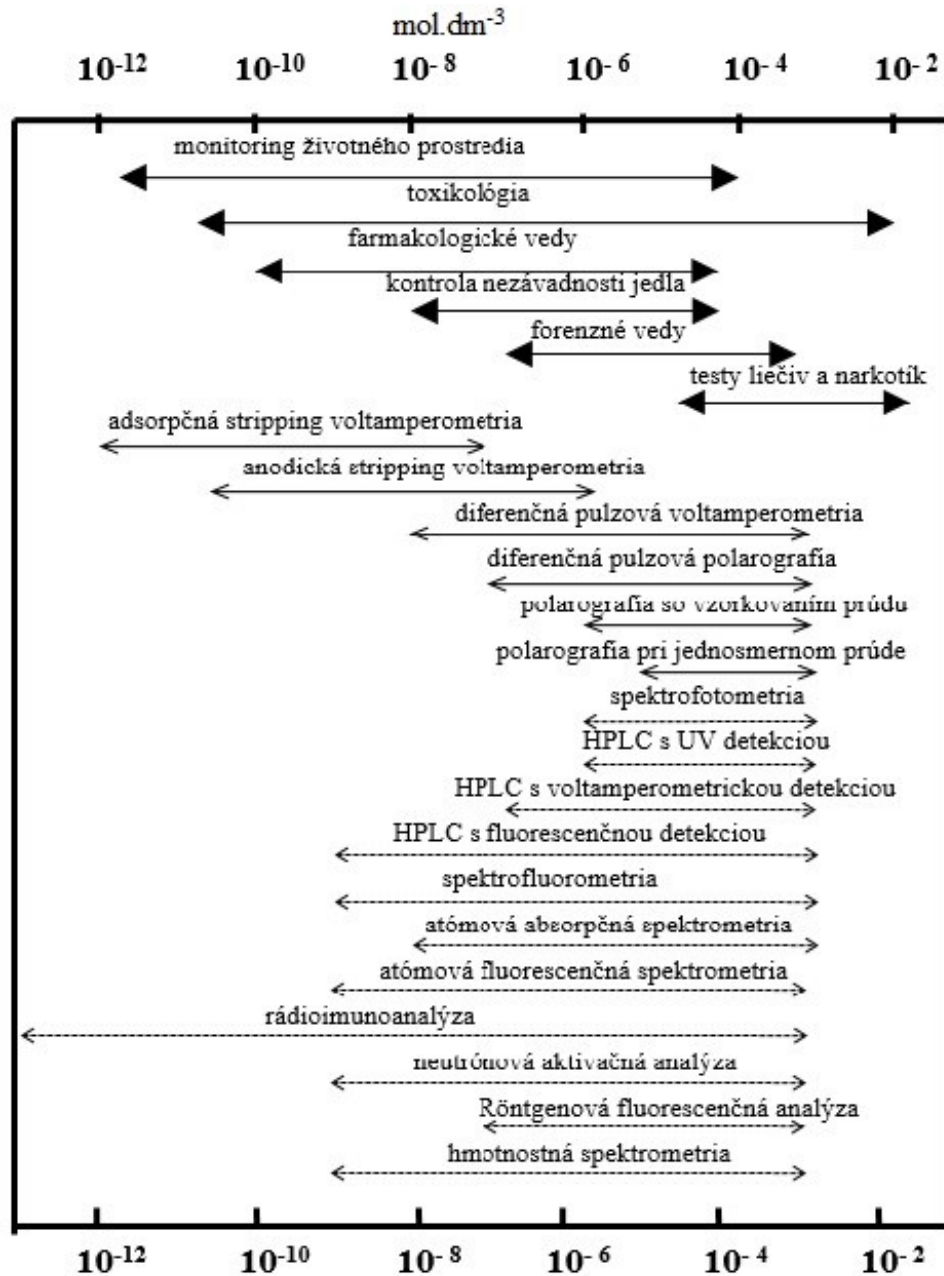
1. *Elektrochemické analytické metódy založené na elektrochemickej reakcii.*

Využíva sa vzťah medzi príslušnou elektrochemickou veličinou a množstvom analyzovanej látky. Prebiehajú javy spojené s prenosom elektrického náboja cez fázové rozhranie roztok-tuhá látka. Tieto metódy možno rozdeliť na základe procesov, ktoré pri analýze prebiehajú na:

- voltametria, polarografia, potenciometria - metódy založené na elektrochemickej reakcii, ktorá prebieha analyzovanom roztoku v tesnej blízkosti indikačnej elektródy
- elektrogravimetria, coulometria - metódy, pri ktorých elektrochemická reakcia prebieha v celom objeme analyzovanej vzorky.

2. *Metódy kde neprebieha elektrochemická reakcia.*

Založené na meraní elektrochemických vlastností roztoku - napr. konduktometria (meranie vodivosti vzorky spôsobenej migráciou iónov. [40])



Obr. 4 Porovnanie rôznych analytických metód podľa meracieho rozsahu a hranice stanoviteľnosti [41]

Procesy prebiehajúce na rozhraní elektrolytu a elektród, pri ktorých dochádza k prenosu elektrického náboja sa nazývajú redoxné reakcie. Ich princípy opisuje Nernstova rovnica. Opisuje závislosť potenciálu elektródy na koncentrácii iónov v roztoku, v prípade, že elektródou neprechádza elektrický prúd. [42]

$$E = E^0 - \frac{R * T}{N * F} - \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

Pričom

E= elektródový potenciál [V]

E⁰= štandardný elektródový potenciál [V]

R= molárna plynová konštanta (8,314 J.K.mol⁻¹)

T= termodynamická teplota [K]

n= počet vymenených elektónov[-]

F= Faradayova konštanta (96485,3365 C.mol⁻¹)

a= aktivita redukovanej/oxidovanej formy

Referenčné elektródy

Za ideálnu referenčnú elektródu považujeme elektródu, ktorá má známy a konštantný potenciál definovaný Nernstovou rovnicou. Potenciál nie je závislý od zloženia analytu. Referenčná elektróda má byť nepolarizovateľná, v prípade že polarizuje jej potenciál by sa mal vrátiť na pôvodnú hodnotu, mala by byť dostatočne robustná a ľahko vyrobitelná. Ako referenčné elektródy sa na praktické merania používajú elektródy druhého druhu (kalomelová, argentochloridová). Ich potenciál oproti štandardnej vodíkovej elektróde je známy, čiže zmerané dáta možno previesť na zodpovedajúce hodnoty. [43,44]

Indikačné (pracovné) elektródy

Ich potenciál sa mení so zmenou koncentrácie iónov v sledovanom roztoku. Ideálna pracovná elektróda vykazuje rýchlu a reprodukovateľnú potenciálovú odozvu na zmenu koncentrácie analytu. Najpoužívanejšími pracovnými elektródami sú kovové elektródy. Pri potenciometrii sa využíva membránová iónovo-selektívna sklenená elektróda. [43,44]

Pomocné elektródy

Pomocné elektródy sú zaraďované iba v trojelektrodových systémoch. Podmienkou je aby boli vyrobené z dobrého vodiča s dostatočnou plochou a musia byť elektrochemicky neaktívne. Najčastejšie sa používa platina, uhlík alebo zlato. [45]

Voltametria a polarografia sú založené na sledovaní závislostí intenzity elektrického prúdu od veľkosti premenlivého napätia vkladanej medzi polarizovateľnú a nepolarizovateľnú elektródu. Rozdiel medzi nimi je vo voľbe typu pracovnej elektródy. Polarografia používa ortuťovú kvapkovú elektródu a voltametria uhlíkovú, platinovú. [45]

Vyhodnotenie polarizačných kriviek redoxných systémov možno realizovať v obmedzenom napäťovom rozsahu. V tomto obmedzenom rozsahu považujeme elektródu za ideálne polarizovateľnú. Mimo rozsahu nastáva elektrolyza rozpúšťadla prípadne materiálu elektródy [45].

2.1 Voltametria

Alebo voltampérometria je elektroanalytická metóda založená na vyhodnotení závislosti prúdu od meniaceho sa potenciálu. Meraním prúdu získavame informácie o kvalitatívnom a kvantitatívnom zložení roztoku, ktorý podlieha elektrolyze. Taktiež dostávame údaje o rovnováhach a rýchlostiach chemických reakcií, rýchlosti elektrodových procesov. Pri voltametrickom stanovení elektrolyza prebieha iba v tesnej blízkosti elektródy nie v celom roztoku. Elektróda sa neobnovuje periodicky ako pri polarografii, počas celého experimentu elektróda zostáva v styku so vzorkou. Najčastejšie využívanými sú tuhé elektródy zo skleneného uhlíka, platiny alebo zlata a ortuťové elektródy. [44,46]

Pri použití tuhých elektród je pomerne náročné udržať reprodukovateľný povrch pretože povrch nie je homogénny. Na odstránenie nečistôt a zarovnanie povrchu je ho potrebné vyleštiť. [47]

Kvalita použitej elektródy vo veľkej miere ovplyvňuje voltametrické stanovenie. Častým problémom stanovenia je, že dochádza k pasivácii elektródy. Eliminovať tento problém možno mechanickým obnovením povrchu elektródy. Zvyčajne brúsením, leštením, prípadne elektrochemickou predúpravou elektródy. Vhodné je zvoliť elektrodový materiál, ktorý minimálne zachytáva produkty reakcie a interferujúce látky. Voľba materiálu je dôležitá aj z hľadiska dostupnosti potenciálového okna. [45]

Voltametrické merania sa realizuju na dvojelektrodovom alebo trojelektrodovom zapojení. Dvojelektrodové zapojenie pozostáva z pracovnej polarizovanej elektródy a referenčnej nepolarizovanej elektródy, potenciál ktorej je konštantný. Nevýhodou takéhoto zapojenia je, že pri prechode prúdu elektródami sa časť napätia stratí. Skutočný potenciál pracovnej elektródy je nemerateľný. V praxi je preto využívané trojelektrodové zapojenie. Zapojená je tretia pomocná elektróda, ktorou je vedený prúd. Potenciál pracovnej elektródy nie je ovplyvnený prúdom, pretože referenčná elektróda nie je zaťažená. [45]

Výsledkom merania je voltagram. Po prechode prúdu sa ňom molekuly vyznačujú špecifickým píkom. Danú látku možno určiť podľa hodnoty potenciálu, v ktorom sa pík nachádza. Výška píku je ukazovateľom koncentrácie látky. [45]

2.1.1 Cyklická voltametria

Pri cyklickej voltametrii sa postupne v čase zvyšuje napätie na pracovnej elektróde a meria sa prúd pretekajúci systémom. K výraznému zvýšeniu prúdu v systéme dochádza ak pri určitom napätí začne prebiehať elektrochemická reakcia. Vo výslednom voltagrame sa prejaví ako typický nárast a pokles prúdu. Merací systém je potrebné správne nastaviť v závislosti od typu analytu. [48]

Potenciál vkladajú na elektródy je lineárne zvyšovaný od počiatočného potenciálu k zlomovému potenciálu. Následne je znižovaný ku konečnému potenciálu. Počiatočný a konečný potenciál sú väčšinou rovnaké čiže tvoria jeden cyklus. Podľa potreby je možné uskutočniť viac cyklov. Časové okno experimentu určuje rýchlosť zmeny potenciálu. [48]

2.1.2 Diferenčná pulzná voltametria

Podobne ako v polarografii sa využíva superpozícia pulzov na lineárne časovo premenené polarizačné napätie na elektródach so stálou veľkosťou povrchu. Vďaka vyššej rýchlosti zmeny potenciálu umožňuje analyzovať vzorky veľmi rýchlo. Táto metóda je výhodná pre analyzovanie viaczložkových sústav, pulzy a zodpovedajúce vzorkovanie prúdu umožňuje získať oddelené, symetrické píky jednotlivých analyzovaných zložiek. [44]

Potencialový program tejto metódy je zložený z lineárnej meniaceho sa potenciálu, na ktorom sú superponované periodicky opakujúce sa pulzy. Pulzy sú rozmiesnené v pravidelných intervaloch a majú rovnakú veľkosť. Meranie prúdu sa realizuje pred začiatkom pulzu a na jeho konci. Výsledný signál získame odčítaním prúdu na konci pulzu

a pred začiatkom pulzu. Týmto odpočítaním sa eliminuje vplyv kapacitného prúdu na meranie. [49]

Voľba parametrov - doba trvania pulzu, výška pulzu, rýchlosť skenovania má vplyv na rozlíšenie a citlivosť a rýchlosť merania. Šírka píku v jeho polovici súvisí s počtom vymenených elektrónov. Výška píku rastie s rastúcou amplitúdou pulzu a súčasne dochádza k jeho rozšíreniu. Pokles citlivosti a roľičšenia merania spôsobuje prípadná nereverzibilná elektródová reakcia, čo sa prejaví znížením a rozšírením píku. [49]

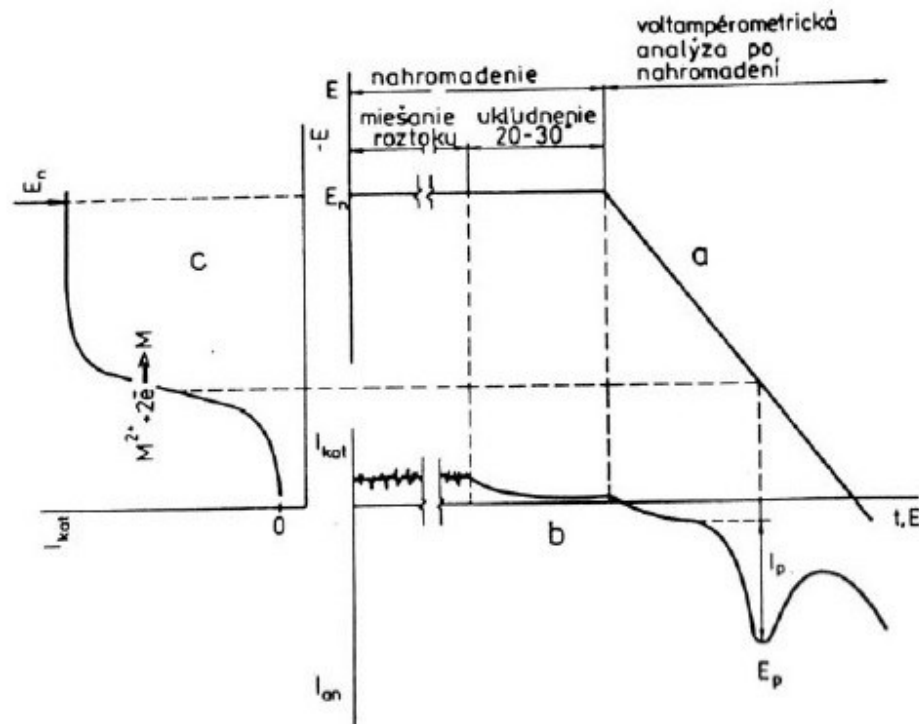
2.1.3 Rozpúšťacia voltametria

Tieto elektrochemické metódy patria medzi najcitlivejšie analytické metódy (viď obr.3). Detekčný limit sa pohybuje v rozmedzí 10^{-11} až 10^{-9} mol.l⁻¹. V prvom kroku sa analyt zakoncentrováva priamo na povrch elektródy a v druhom kroku sa stanovuje. Medzi krokmi by mala byť časová prestávka na ustálenie analytu. [50,51]

Hromadenie analytu na povrchu elektródy v prvom kroku môže nastať dvoma spôsobmi. Elektrolytickou oxidáciou prípadne redukciou alebo adsorpciou analytu na povrch elektródy. Dôležitým faktorom pri zakoncentrovaní látky je konštantný potenciál na elektróde. Pre zakoncentrovanie pri stanovení kovov pomocou rozpúšťacej voltametrie sa najčastejšie využíva redukcia iónov daných kovov na atómy kovov, ktoré sa rozpúšťajú v materiály elektródy alebo vytvárajú film na povrchu elektródy. [50,51,52]

Uvedené zakoncentrovanie (redukcia) sa deje vkladáním záporného (redukčného, katodického) prúdu na indikačnú elektródu. Nasleduje samotné voltametrické stanovenie kedy sa všetky atómy kovu nasorbované na elektróde zoxidujú. Táto reakcia sa potom vo voltagrame objaví ako voltametrický pík.

Na obrázku č. 4 je znázornený postup analýzy anodickej rozpúšťacej voltametrie s časovo lineárnou zmenou potenciálu smerom k pozitívnym potenciálom. V časti c je zobrazená polarizačná krivka využívanej chemickej reakcie $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$. Kovový ión sa redukuje, elektródu polarizujeme potenciálom E_n pri ktorom má prúd limitnú hodnotu. V časti b sledujeme prúdovú odozvu. Anodický pík vzniká po dosiahnutí potenciálu anodickej oxidácie M. Nahromadenú látku možno charakterizovať hodnotou E_p (potenciál pri ktorom sa dosiahne maximálny anodický prúd) a I_p (hodnota maximálneho anodického prúdu). Plocha pod píkom je úmerná koncentrácií stanovovanej zložky. [44]



Obr. 5 : Voltametria s nahromadením stanovenej látky prevzaté z [44]

Anodická rozpúšťacia voltametria využíva predbežné nahromadenie analytu z roztoku vzorky na pracovnej elektróde elektrolýzou. Tieto deje prebiehajú pri konštantnom potenciáli. Vo forme kovu sa katodicky vylučuje kation kovu a tvorí na povrchu elektródy film. V prípade, že sa použije ortuťová elektróda vytvára s ortuťou amalgám. Po určitom čase kedy sa predbežná elektrolýza preruší sa anodicky rozpúšťa vylúčený kov z elektródy späť do roztoku. Množstvo analyzovanej látky, ktoré sa vylúči na elektróde je úmerné elektrolytickému prúdu a času trvania akumulácie. Elektrolytický prúd závisí od transportu stanovovanej látky a od akumuláčného potenciálu. [45,49,52,53]

Katodická rozpúšťacia voltametria je vhodná pre látky, ktoré tvoria nerozpustnú soľ s materiálom elektródy. Analyzovaný ión kovu sa pri predbežnej elektrolýze dostáva do vyššieho oxidačného stavu. Túto reakciu možno schématicky opísať $M^{n+}(aq) \rightarrow M^{(n+m)+}(aq) + m e^-$. V roztoku ďalej prebieha reakcia kedy sa vytvorí nerozpustná zlúčenina, ktorá sa zachytí na elektróde, podľa rovnice $M^{(n+m)+}(aq) + (n+m)A^-(aq) \rightarrow MAn+m(s)$. Nerozpustná zlúčenina sa potom katodicky rozpúšťa späť do roztoku, podľa $MAn+m(s) + m e^- \rightarrow M^{n+}(aq) + (n+m)A^-(aq)$. [45]

Pri adsorpčnej rozpúšťacej voltametrii sa akumulácia látky dosahuje adsorpciou počas vhodne zvoleného akumuláčného času a potenciálu. Voľba pracovných podmienok závisí od druhu analyzovanej látky a charakteru vzorky. Na túto metódu je možno použiť len látky, ktoré sa silne adsorbujú. [54,55]

2.1.4 „Square wave“ voltametria

Metóda využíva rozdiel potenciálov pulzov pri náraste potenciálu potrebného na deponovanie analyzovaných látok na pracovnej elektróde a potenciálu, pri ktorom sa z elektródy prestanú rozpúšťať stanovované látky. Analýza má tri fázy: deponovanie, relaxácia, rozpúšťanie. Vzorkovanie elektrolytického prúdu prebieha pred začiatkom a koncom pulzov. [56]

2.2 Tlačené elektródy

Technológia tlačených elektród (SPE z anglického screen printed electrodes) sa vyvinula v posledných desaťročiach minulého storočia ako dôsledok vývoja mikroelektronického priemyslu. Táto technológia poskytuje široké spektrum spoľahlivých, lacných jednorázových senzorov [57]

V porovnaní s inými konvečne používanými elektódami majú tieto výhody [58]:

- sú bez potreby na údržbu, lacné, jednorázové
- medzi elektródami je vysoká reprodukovateľnosť
- jednoduché použitie, robustné a malé riešenie in-situ experimentov
- sú všestranné a prispôsobiteľné (veľa konfigurácií rôznych materiálov, rozmerov)
- malé spotreby objemov vzoriek (menej ako 10 μ l)

SPE elektródy sa vyrábajú technológiou sieťotlače. Na keramickú alebo PVC, PET doštičku je natlačený trojelektrodový systém - referenčná strieborná, pracovná uhlíková a pomocná uhlíková elektróda. Usporiadanie a tvar elektród sa líšia v závislosti od výrobcu. Na sietotlač boli vyvinuté špeciálne vodivé atramenty. Požiadavky na vlastnosti atramentu sú aby bol elektricky vodivý, bol dostatočne viskóznym a pružným aby nedochádzalo k prasklinám na povrchu a adhéznym pre ľahkú prilnavosť k nosičom. Elektródy sa napajajú na kontakty. Celá elektróda sa pokrýva izolačnou vrstvou. [59,60]

Za účelom zvýšenia vodivosti a zlepšenia prenosu elektrónov je možné povrch pracovnej elektródy modifikovať. [61] Cieľom modifikácie je zlepšenie elektrochemickej reakčnej kinetiky, zvýšenie citlivosti, selektivity. Taktiež je možné zmeniť fyzikálno-chemické vlastnosti povrchu. Modifikovať elektródy ide dvoma spôsobmi: pred tlačou a po tlači. Metóda pred tlačou spočíva v tom, že sa vybraná látka zmieša s uhlíkovým atramentom a následne sa vytlačí modifikovaný elektródový materiál. [62]

SPE elektródy majú široké spektrum využitia, napr. ako elektrochemická detekcia v HPLC. Sú to vysoko citlivé senzory na stanovenie polutantov v životnom prostredí. Využitie nachádzajú aj pri analýze potravín, v zdravotníctve, v farmácií. [59]

2.3 Modifikácie ión imprintovanými nanoštruktúrami

Technológia ión imprintovanej tlače je založená na vysoko selektívnych ión imprintovaných polyméroch (IIP). Tie predstavujú novú triedu sorbentov, ktoré majú selektivitu a afinitu na odstránenie cieľového iónu. IIP sa pripravujú vytvorením špecifických rozoznávacích miest v rámci organických polymérov. Po polymerizácii sa vtlačené kovové ióny odstránia z polymérnej matrice vylúhovaním minerálnou kyselinou, ktorá v polymérnych častiach zanecháva dutiny „vytlačené miesta“. Miesta sa vzájomne dopĺňajú tvarom a veľkosťou potlačených kovových iónov. IIP syntetizované pomocou hromadnej polymerizácie majú niekoľko nevýhod ako napríklad neúplné odstránenie templátu, pomalý prenos hmoty, vysokú hustotu sieťovania a zlú dostupnosť pre cieľové ióny. Práve deriváty na báze GO a rGO vďaka svojim unikátnym vlastnostiam sú študované pre aplikácie v tomto smere. [63]

IIP sú študované ako substráty, na ktoré sú tieto polyméry naviazané. Tým sa zvyšuje štruktúrovanosť nanomateriálu, ktorý je nanosený na povrch elektród a tým sa zlepšujú operatívne vlastnosti takto pripravených senzorov. Základom IIP je teda prítomnosť funkčných skupín, ktoré sú schopné komplexovať či inak viazať príslušné ióny. Teoreticky by malo byť možné využiť za daným účelom aj väzbové miesta samotného grafén oxidu (viď kapitola 1.3.1)

V tejto diplomovej práci sa využíva možnosť modifikácie po tlači. Na povrch pracovnej uhlíkovej elektródy je nanosená zmes grafén oxidu s iónmi Pb^{2+} a Cu^{2+} . Predpokladáme, že ióny kovu v nanoštruktúre zanechajú odtlačok vo forme aktívneho miesta, na ktoré sa naviažu ióny zo vzorky.

II. PRAKTICKÁ ČASŤ

3 POUŽITÝ MATERIÁL A METÓDY

3.1 Použitý materiál

Grafén oxid (Aldrich chemistry, 4 mg.ml⁻¹)

Dusičnan olovnatý (Lachema N.P. Brno)

Kyselina dusičná (Lach-Ner, 65%)

Hydroxid sodný (Lach-Ner)

Deionizovaná voda

Štandardné kalibračné roztoky olova, medi a kadmia o koncentrácií 1g.l⁻¹ v 2% HNO₃ (Asta-sol)

SPE elektródy (Dropsens)

3.2 Použité zariadenia a software

Analytické váhy

Centrifuga

Mikropipety

Bežné laboratórne sklo a spotrebný materiál

Polarograf ECO-TRIBO (Polaro Sensors Praha) + PC

Origin pro 9

MS Excel

3.2.1 Použité metody

Roztoky boli pripravené a riedené deionizovanou vodou.

3.2.1.1 *Príprava nanočastíc grafénoxidu*

Príprava zmesy GO-blank

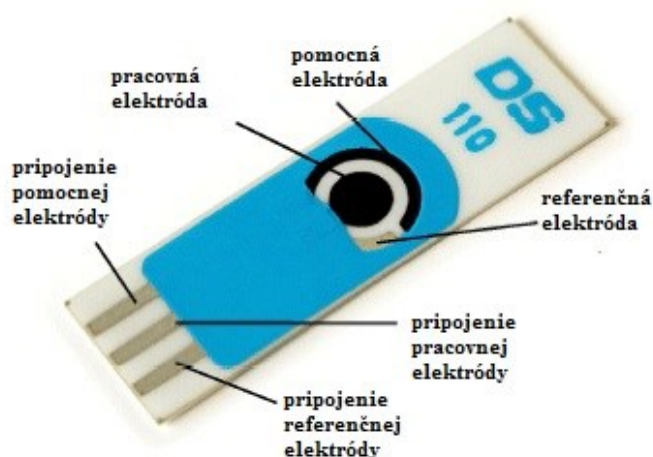
Do skúmavky sme napipetovali 17 μl grafénoxidu s koncentráciou 4 mg.l^{-1} , 283 μl destilovanej vody, 200 μl 2% HNO_3 . Nechali sme 1 hodinu reagovať. Zmes sme dali na 30 min do centrifugy – 21 000 RPM, 21 °C. Po dekantácii supernatantu bolo pridaných 1 ml 1M roztoku NaOH a zmes sa opäť centrifugovala s rovnakými parametrami. Po dekantácii supernatantu bolo pridaných 50 μl destilovanej vody a bol v nej resuspendovaný precipitát. Touto zmesou sa modifikovala pracovná časť elektródy (vid' obr. 6) 2 krát po 5 μl , pričom sa každá nanosená vrstva nechala zaschnúť pod inertnou atmosférou dusíka. Takto pripravená elektróda mala označenie SPE-GO-blank.

Príprava grafénoxidu s prídavkom olova (GO-Pb)

Do skúmavky sme napipetovali 17 μl grafénoxidu, 283 μl destilovanej vody, 200 μl Pb^{2+} iónov s koncentráciou 100 mg.l^{-1} v 2% HNO_3 . Nechali sme 1 hodinu reagovať. Následne sa zmes centrifugovala po dobu 30 min pri 21 000 RPM, 21 °C. Po dekantácii precipitátu bolo pridaných 1 ml 1M roztoku NaOH a zmes sa opäť centrifugovala s rovnakými parametrami. Po dekantácii bolo pridaných 50 μl destilovanej vody. Touto zmesou sa modifikovala pracovná časť elektródy (vid' obr. 6) 2 krát po 5 μl , pričom sa každá nanosená vrstva nechala zaschnúť pod inertnou atmosférou dusíka. Takto pripravená elektróda mala označenie SPE-GO-Pb.

Príprava grafénoxidu s prídavkom medi (GO-Cu)

Do skúmavky sme napipetovali 17 μl grafénoxidu, 283 μl destilovanej vody, 200 μl Cu^{2+} iónov s koncentráciou 1 g.l^{-1} v 2% HNO_3 . Nechali sme 1 hodinu reagovať. Následne sa zmes centrifugovala po dobu 30 min pri 21 000 RPM, 21 °C. Po dekantácii precipitátu bolo pridaných 1 ml 1M roztoku NaOH a zmes sa opäť centrifugovala s rovnakými parametrami. Po dekantácii bolo pridaných 50 μl destilovanej vody. Touto zmesou sa modifikovala pracovná časť elektródy (vid' obr. 6) 2 krát po 5 μl , pričom sa každá nanosená vrstva nechala zaschnúť pod inertnou atmosférou dusíka. Takto pripravená elektróda mala označenie SPE-GO-Cu.



Obr.6 SPE elektróda

Merania sa realizovali aj na čistej SPE elektróde bez modifikácií (označenie SPE).

Revitalizácia elektód

Vzhľadom na jednoduchosť modifikačného zariadenia bola testovaná aj možnosť revitalizácie povrchu SPE elektródy. Povrch použitej SPE sa mechanicky očistil od zvyškov predchádzajúcej modifikácie pomocou buničiny. Revitalizácia sa realizovala kvapnutím 2 krát po 5 μl príslušnej zmesy grafénoxidu na povrch použitej pracovnej elektródy. Každá nanesená vrstva sa nechala zaschnúť pod inertnou atmosférou dusíka.

3.3 Parametre DPV

Voltametrická detekcia prebiehala na SPE elektródach modifikovaných pripravenými zmesmi GO. Tieto elektródy boli horizontálne umiestnené v SPE adaptéri pripojeného k polarografu Tribo. Na aktívnu časť elektródy bolo kvapnutých 100 μl príslušného elektrolytu.

Na Tribo polarografe boli nastavené parametre meraní

Program: stripovacia diferenčná pulzná voltametria

Depozičný čas: 30 s (60 s)

Depozičný potenciál: -1,1 V

Výška pulzu: 50 mV

Šírka pulzu: 80 ms

Rozsah: -1,1 V \rightarrow + 0,6 V oproti referenčnej elektróde integrovanej na SPE

3.4 Nelineárne modelovanie voltagramov rozpúšťacej DPV

Nelineárne modelovanie voltagramov rozpúšťacej DPV vychádza z modelu pre planárne elektródy popísané v štúdií Molina et al. [66]. Hodnoty rozdielov prúdu ΔI sa menia s vloženým potenciálom podľa vzťahu :

$$\Delta I = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot c_o^* \cdot \sqrt{D_o}}{\sqrt{\pi} \cdot t_2} \left(\gamma^2 + \frac{c_r^*}{c_o^*} \right) \frac{K_1 - K_2}{(1 + \gamma^2 K_2)(1 + \gamma^2 K_1)}$$

Kde : ΔI – hodnota rozdielu prúdov

n – počet eletrónov vymenených pri reakcií

F – Faradayova konstanta (96 485,33 C.mol⁻¹)

R – molárna plynová konstanta (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

A – plocha elektródy (0,1 cm²)

c^* – koncentrácia (index _o pre oxidovanú a index _r pre redukovanú formu látky) (M)

D – difúzny koeficient (_o a _R pre oxidovanú, resp. redukovanú formu látky) (m².s⁻¹)

t_2 – čas potenciálového pulzu (0,08 s)

$$\gamma = \sqrt{\frac{D_R}{D_O}}$$

$$K_i = \exp(\eta_i)$$

$$\eta_i = \frac{nF}{RT} (E_i - E^0) \quad i \equiv 1, 2$$

Z uvedených vzťahov vyplýva, že namodelovaním môžeme zistiť c_r^* , teda koncentráciu atomov Pb v redukovanom stave, ktorá je nasorbovaná na elektróde po depozičnom kroku provedené DPV. Samotné modelovanie bolo prevedené v MS Excel s využitím metódy najmenších štvorcov a funkcie „riešiteľ“ s nasledujúcimi parametrami zobrazenými v tabuľke č.1.

Tab. 1 Hodnoty parametrov na matematické modelovanie

	SPE čistá	SPE GO blank	SPE GO-Pb	SPE GO-Cu
n	2	2	2	2
A (cm ²)	0,1	0,1	0,1	0,1
T (K)	294,15	294,15	294,15	294,15
c_0^*	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
E^0 (V)	-0,7	-0,7	-0,043	-0,12
D_0 (m ² .s ⁻¹)	$3,32 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$
D_R (m ² .s ⁻¹)	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$

Hodnota potenciálu E^0 bola odhadnutá z vyhodnocovaného voltogramu. Hodnoty D_0 , D_R , a c_0 boli zistené najskôr ako premenné parametre funkcie modelu pomocou nástroja MS Excel „riešiteľ“ pri nastavení nelimitujúcej hodnoty všetkých ostatných parametrov. Vyhodnotenú voltogramy boli navyše pred modelovaním korigované tak, aby sa eliminoval posun ich neaktívnych častí (častí s nulovým faradaickým prúdom) od nulových hodnôt.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Elektrochemická odozva pripravených elektród

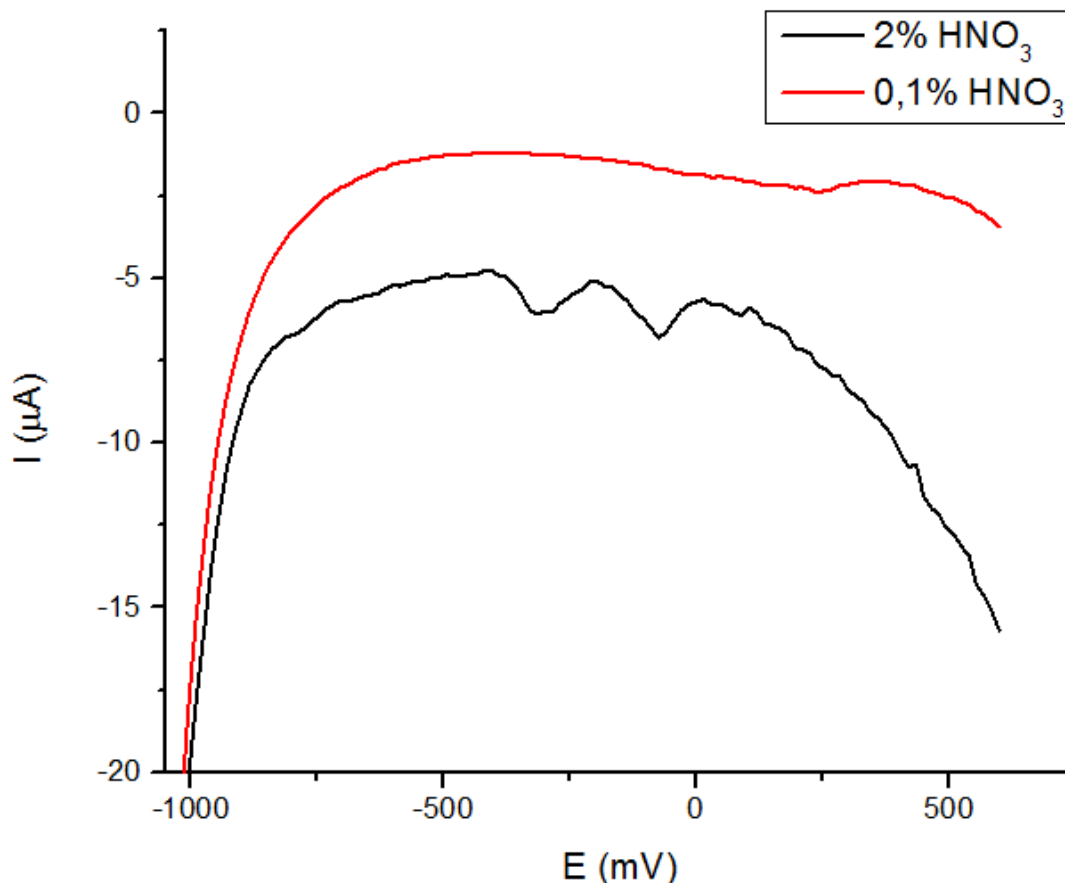
Pripravené elektródy boli testované v rôznych elektrolytoch. Sledované boli kyselina dusičná v koncentrovanej (2%) a riedenej forme (0,1%), roztok Pb^{2+} s koncentráciou iónov 20 mg.l^{-1} , Cu^{2+} s koncentráciou iónov 20 mg.l^{-1} . Výsledky meraní boli vyhodnotené v programe Origin 9 (vyhodnotenie výšok pík pomocou funkcie „Peaks and baseline“) a v MS Excel ako aritmetický priemer zistených výšok pík a príslušná odchylka od priemeru. Grafické zobrazenia voltogramov boli vyhotovené v programe Origin 9. Výsledky meraní sú zobrazené v tabuľke 2. Pri meraní bola použitá „obrátaná“ prúdová konvencia, v zobrazených grafoch sú preto oxidačné píky zobrazené v záporných hodnotách potenciálu. Pre vyhodnocovanie sa viacmenej použila štandardná konvencia, tj. oxidačné procesy ako kladné hodnoty prúdu.

Tab. 2 Priemerné výšky a pozície pík a odchylky od priemeru

elektróda	elektrolyt	vrchol [mV]	priemer výšky pík [μA]	Odchylka priemeru výšky pík
SPE-GO-blank	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1}	660	30,63	0,9
SPE-GO-blank	Cu^{2+} 20 mg.l^{-1}	105	72,83	2,2
SPE-GO-blank	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} depozičný čas 60 s	570	42,44	4,3
SPE-GO-blank	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} po 25 meraniach	675	29,80	0,2
SPE-GO-blank	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} po revitalizácií	705	52,51	1,1
SPE-GO-Pb	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1}	60	72,85	5,3
SPE-GO-Pb	Cu^{2+} 20 mg.l^{-1}	75	64,31	6,5
SPE-GO-Pb	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} depozičný čas 60 s	705	29,10	2,1
SPE-GO-Pb	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} po 25 meraniach	675	26,04	1,5
SPE-GO-Pb	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} po revitalizácií	720	38,89	9,3
SPE-GO-Cu	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1}	150	95,26	8,9
SPE-GO-Cu	Cu^{2+} 20 mg.l^{-1}	105	71,75	5,4
SPE-GO-Cu	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} depozičný čas 60 s	675	26,52	1,1
SPE-GO-Cu	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} po 25 meraniach	675	27,37	2,3
SPE-GO-Cu	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} po revitalizácií	705	74,23	9,4
SPE	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1}	660	24,96	2,0
SPE	Cu^{2+} 20 mg.l^{-1}	45	70,71	2,6
SPE	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} depozičný čas 60 s	660	27,98	1,2
SPE	Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} po 25 meraniach	660	24,97	1,0

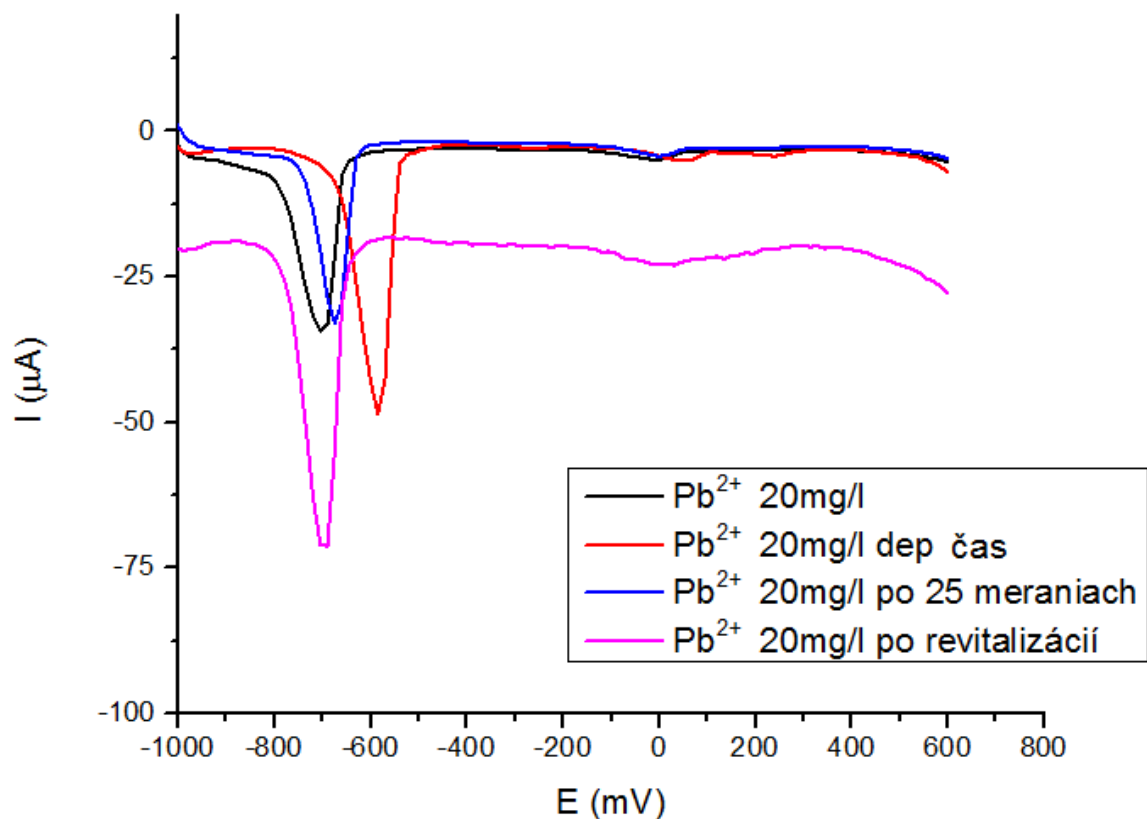
4.1.1 SPE GO-blank

Táto elektróda bola modifikovaná pripravenou zmesou GO-blank, ktorá obsahovala iba grafénoxid inkubovaný v 2 % kyseline dusičnej (viď kap. 3.2.1.1).



Obr. 7 Voltamogramy SPE-GO blank merané v 0,1% a 2% HNO_3 .

Na obr. 7 sú znázornené priebehy meraní kde boli ako elektrolyt použité kyselina dusičná v koncentrovanej 2% forme a v riedenej 0,1% forme. Z obrázku vidno, že pre riedenú formu nedetekujeme žiadnu odozvu. Pri koncentrovanej forme sú viditeľné odozvy v oblasti -250 mV. Táto odozva je pravdepodobne spôsobená čiastočnou desorpciou materiálu elektródy spôsobenou účinkom koncentrovanej kyseliny. Môže ísť o oxid striebra z referenčnej elektródy alebo inej látky látky z matrice pomocnej alebo pracovnej elektródy. Tento jav je pre meranie nežiadúci a z výsledkov meraní môžeme konštatovať, že je lepšie používať riedenú kyselinu.

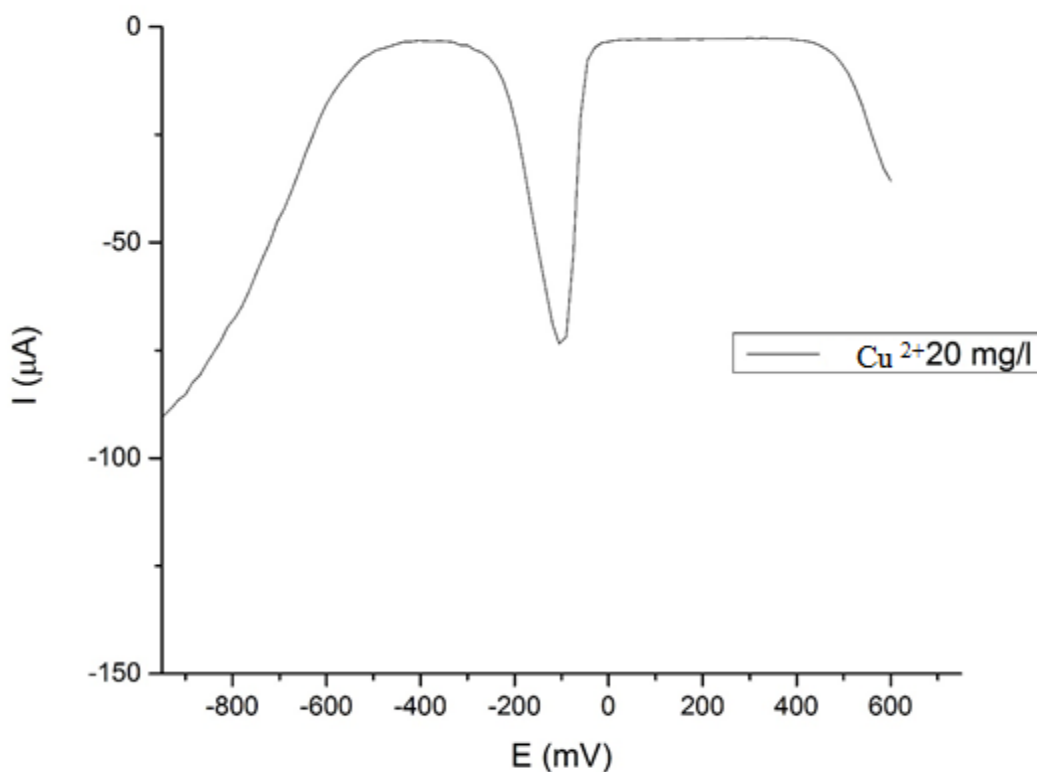


Obr. 8 Voltamogramy SPE-GO blank merané v 0,1% HNO_3 obsahujúcej $20 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$. Čierna – meranie v 20 mg/l Pb^{2+} , depozičný čas 30s; **červená** – meranie v 20 mg/l Pb^{2+} , depozičný čas 60s; **modrá** – 20 mg/l Pb^{2+} , depozičný čas 30s, 25. DPV meranie; **magenta** – 20 mg/l Pb^{2+} , depozičný čas 30s, DPV po revitalizácii elektród

Z voltagramu na obrázku 8 vidíme, že v oblasti od -550 mV do -660 mV možno odčítať viditeľné a dobre vyhodnotiteľné píky pre olovo. Priemerná výška píkov bola $30,6 \mu\text{A}$ s odchylkou $0,9$ s vrcholom v oblasti -660 mV . Pri zmene parametru depozičný čas na 60 sekúnd sa vrchol píkov sa posunul do oblasti 575 mV , priemerná výška píkov narástla na hodnotu $42,4 \mu\text{A}$ s odchylkou $4,3$. Zmenou depozičného času sa zvyšuje množstvo analytu na povrchu elektródy a tým sa zvyšuje citlivosť merania.

Zmeny výšky píkov možno sledovať aj po viacerých meraniach. Na voltamograme možno pozorovať pokles výšky po 25 meraniach. Priemerná výška píkov po 25 meraniach klesla na hodnotu $29,8 \mu\text{A}$ s odchylkou $0,2$. Táto zmena je spôsobená desorpciou nanomateriálu alebo prípadným vymytím grafén oxidu z povrchu elektródy. Pre ďalšie merania je optimálne pripraviť nové elektródy. Vzhľadom na jednoduchosť modifikačného

protokolu sa testovala aj možnosť revitalizácie povrchu. Z voltagramu pre revitalizovanú elektródu možno pozorovať pík s vrcholom -705 mV. Priemerná výška píkov meraní je $52,5$ μA s odchyľkou $1,1$. V porovnaní s meraniami na začiatku je priemerná výška píkov o $21,88$ μA väčšia pri revitalizovanej elektróde. Može to byť spôsobené zvyškovým nanomateriálom na elektróde, na ktorý sa naniesli ďalšie vrstvy pri revitalizácii.

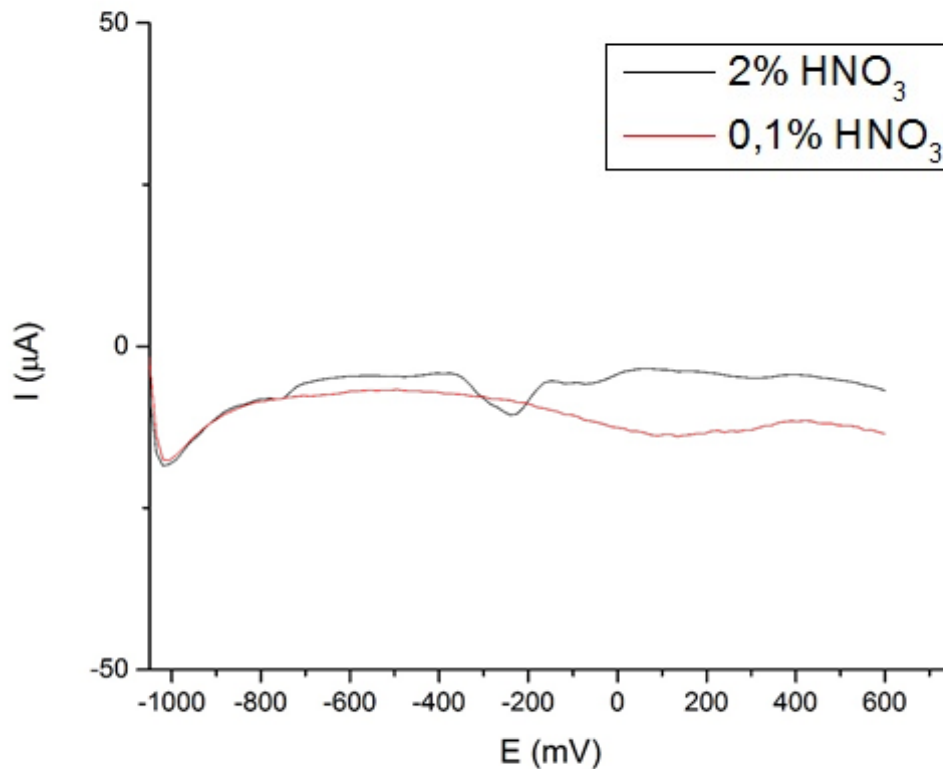


Obr. 9: Voltamogram SPE-GO-blank merané v 0,1% HNO_3 obsahujúcej $20 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$.

Z obrázku 9 s voltagramom pri použití elektrolytu s koncentráciou 20 mg.l^{-1} medených iónov vidno, že píky su dobre rozpoznateľné a vyhodnotiteľné. Priemerná výška píkov je $72,8$ μA s odchyľkou $2,2$. Vrchol píkov sa nachádza v oblasti -105 mV.

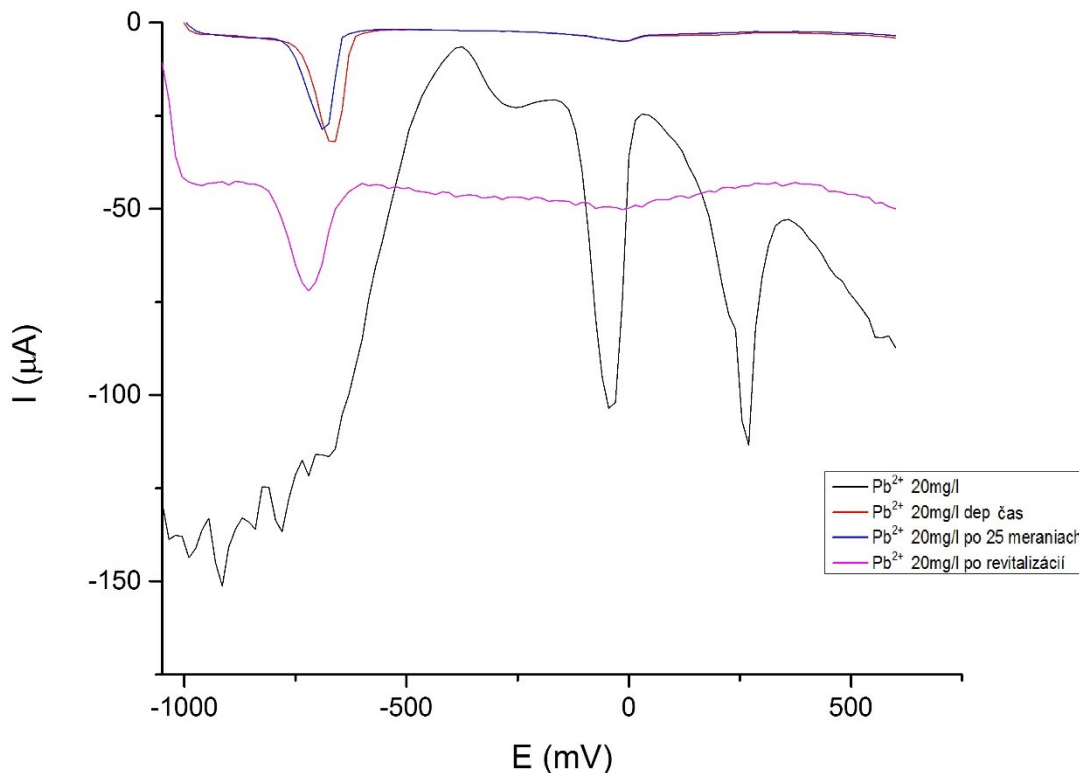
4.1.2 SPE-GO-Pb

Táto elektróda bola modifikovaná zmesou GO-Pb (vid' kap. 3.2.1.1).



Obr. 10: Voltamogramy SPE-GO-Pb merané v 0,1% a 2% HNO_3 .

Podobne ako na elektróde SPE-GO-blank tak aj v prípade SPE modifikovanej GO-Pb pozorujeme, že v prípade použitia koncentrovanej 2% kyseliny na elektróde prebiehajú desorpčné procesy, preto je vhodné používať riedenú 0,1% kyselinu. Dôležité je, že nie je vidieť píky pre olovo, ktoré bolo súčasťou GO zmesi použitej na modifikáciu elektródy. Z čoho môžeme usúdiť, že olovo sa zo zmesi po aplikácii SWV úspešne naoxidovalo a prešlo z povrchu elektródy do roztoku a neinterferuje s ďalšími meraniami.



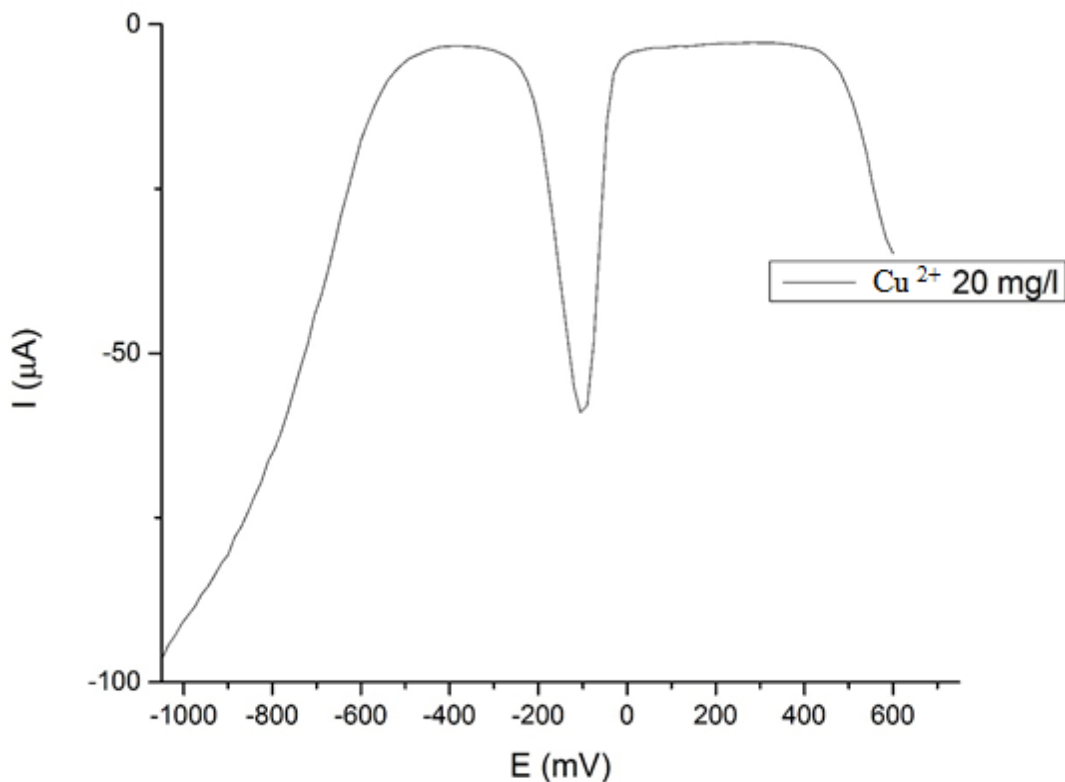
Obr. 11: Voltamogramy SPE GO-Pb merané v 0,1% HNO_3 obsahujúcej $20 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$.

Farebné rozlíšenie ako pri Obr. 8.

Z voltamogramov na obrázku 11 najvyššie píky v oblasti -60 mV s priemernou výškou $72,9 \mu\text{A}$ a odchylkou $5,3$ dosahujú prvé merania na modifikovanej SPE-GO-Pb. Tento výrazný potenciálový posun vrcholu píkov je abnormálny. Avšak všetky opakované merania z tejto série boli podobné. Vzhľadom na potenciál to vyzerá ako odozva pre meď, ktorá ale nebola v tejto konfigurácii vôbec prítomná, preto je možné tieto píky prisudzovať olovu.

Zmenou parametru depozičný čas na 60 s sa vrchol píkov posúva do „normálnej“ oblasti -705 mV a priemerné hodnoty výšky píkov klesli $2,5$ násobne na hodnoty $29,1 \mu\text{A}$ s odchylkou $2,1$. Podobné hodnoty boli získané aj po viacerých meraniach, tj. po 25 meraniach $26,04 \mu\text{A}$ s odchylkou $1,5$ s vrcholmi píkov nachádzajúcich sa v oblasti -675 mV . Po revitalizácii SPE-GO-Pb výška píkov vykazuje mierny nárast na hodnotu $38,9 \mu\text{A}$ s odchylkou $9,3$. V porovnaní s SPE-GO-blank je výška píku po revitalizácii o $13,6 \mu\text{A}$ menšia. Naopak zase pri prvých meraniach je výška píkov o $42,2 \mu\text{A}$ väčšia, čo je takmer

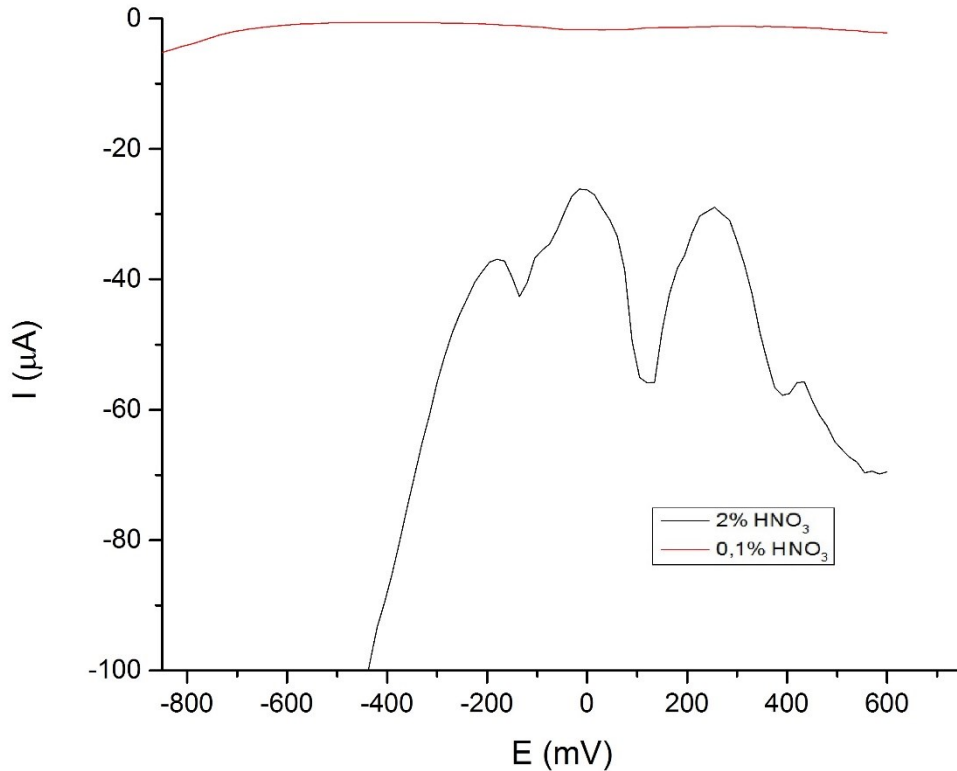
2,4 krát viac. Môžeme zhodnotiť, že eletródu SPE Pb²⁺ nie je vhodné revitalizovať ale pripraviť pre ďalšie merania nové. Pri použití GO-Pb miesto GO dostávame na začiatku meraní vyššiu odozvu, čiže môžeme zhodnotiť, že imprintovanie olovených iónov má pozitívny vplyv na voltametrickú odozvu. Oproti modifikácií s GO-blank sa pri zmene depozičného času výška píkov znížila, čo môže znamenať, že zmes GO-Pb je menej stabilná.



Obr. 12: Voltagram SPE GO- Pb merané v 0,1% HNO₃ obsahujúcej 20 mg.l⁻¹ Cu²⁺.

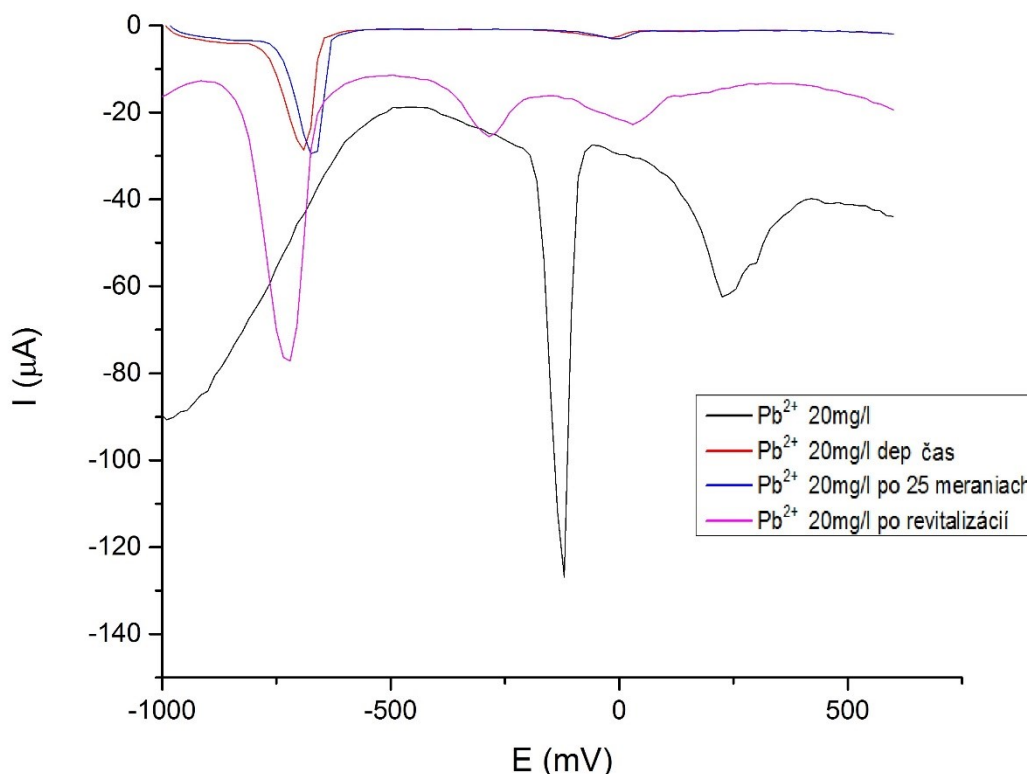
Z obrázka 12 s voltagramom nameraným pri použití elektrolytu roztoku s koncentráciou 20 mg.l⁻¹ medených iónov vidno, že píky su dobre rozpoznateľné a vyhodnotiteľné. Priemerná výška píkov je 64,31 μA s odchylkou 6,5 . Vrchol píkov sa nachádza v oblasti -75 mV. Vporovnaní s SPE blank sú výšky píkov o 8,52 μA menšie, čiže modifikácia GO-Pb nevedla k zvýšeniu odozvy na meď.

4.1.3 SPE-GO-Cu



Obr. 13: Voltamogramy SPE-GO-Cu merané v 0,1% a 2% HNO_3 .

Podobný trend ako pri SPE-GO-blank a SPE-GO-Pb aj pri elektróde modifikovanej nanoštruktúrou imprintovanou medenými iónmi pozorujeme, že v prípade použitia koncentrovanej 2% kyseliny na elektróde prebiehajú desorpčné procesy, preto je vhodné používať riedenu kyselinu. Podobne ako v prípade SPE-GO-Pb aj na tejto elektróde ióny medi prešli z povrchu elektródy do roztoku a teda nebudú interferovať s následnými meraniami.



Obr. 14: Voltamogramy SPE-GO-Cu merané v 0,1% HNO₃ obsahujúcej 20 mg.l⁻¹ Pb²⁺.

Farebné rozlíšenie ako pri Obr. 8.

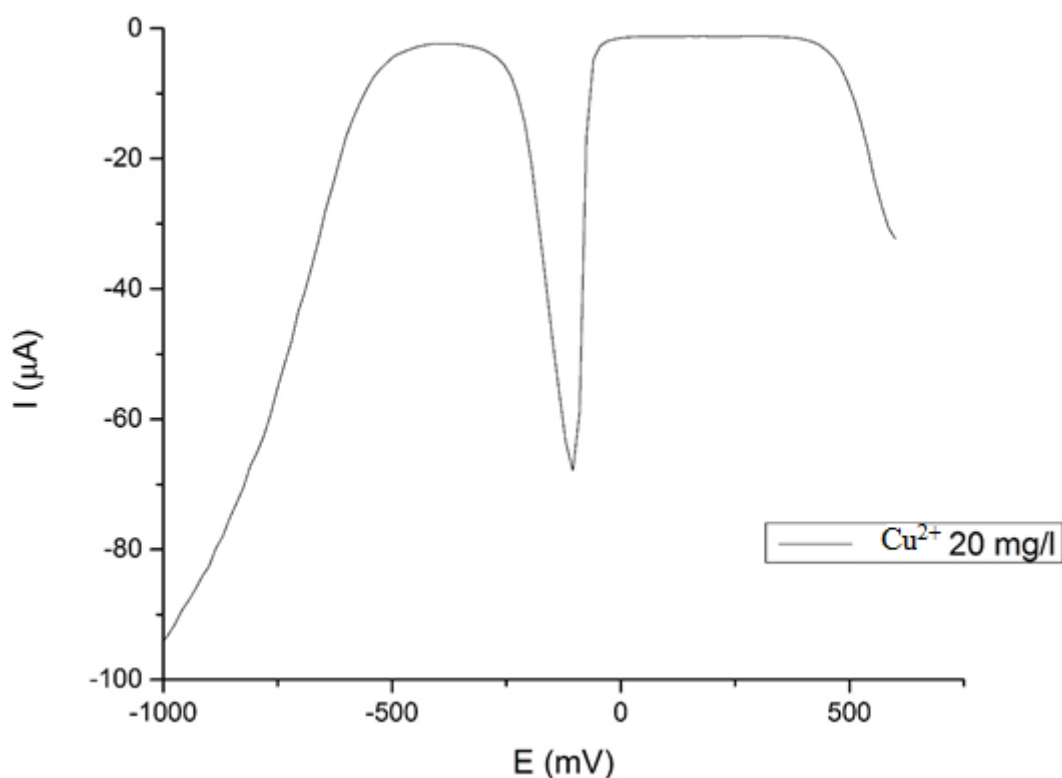
Priemer výšky píkov meraní s použitím elektrolytu s koncentráciou olovených iónov 20 mg.l⁻¹ je 95,3 µA a odchyľkou 8,9, vrchol píky dosahujú v oblasti -150 mV. Podobne ako pri modifikácii GO-Pb sa vrcholy píkov posunuli do oblasti, kde by sa očakávali píky pre meď. Modifikácia výrazne znížila oxidačný potenciál a zvýšila voltametrickú odozvu.

Pri zmene parametru depozičný čas na 60 sekund sa vrchol pík posúva do oblasti -675 mV, priemernú výšku majú 26,52 µA s odchyľkou 1,1. Po viacerých meraniach vrcholy pík zostávajú v oblasti -675 mV s priemernou výškou 27,4 µA a odchyľkou 2,3. Po revitalizácii elektródy priemerná výška pík narástla na hodnotu 74,2 µA s odchyľkou 9,4. Tu pozorujeme, že výšky pík nedosahujú už také hodnoty ako pri prvých meraniach, teda je vhodnejšie pripraviť nové elektródy ako ich revitalizovať.

V porovnaní s SPE-GO-blank možno pozorovať posun pík pre olovo o viac ako 500 mV pri prvých meraniach 20mg.l⁻¹ Pb²⁺. Pozorovať možno aj rozdiely v priemere výšky pík- ten je 3 násobne vyšší pri použití SPE-GO-Cu ako pri použití SPE-GO-blank. Po

zmene depozičného času na 60 s bol priemer výšky píkov takmer dvojnásobne menší ako pri SPE-GO-blank. Hodnoty po 25 meraniach boli takmer totožné pre obe elektródy s minimálnymi rozdielmi.

V porovnaní s SPE-GO-Pb pri meraniach elektrolytu Pb^{2+} vykazuje medená elektróda vyššie píky pre olovo o 22,41 μA . Po ďalších 25 meraniach a pri zmene depozičného času nepozorovať vyššie rozdiely pre výšky píkov.

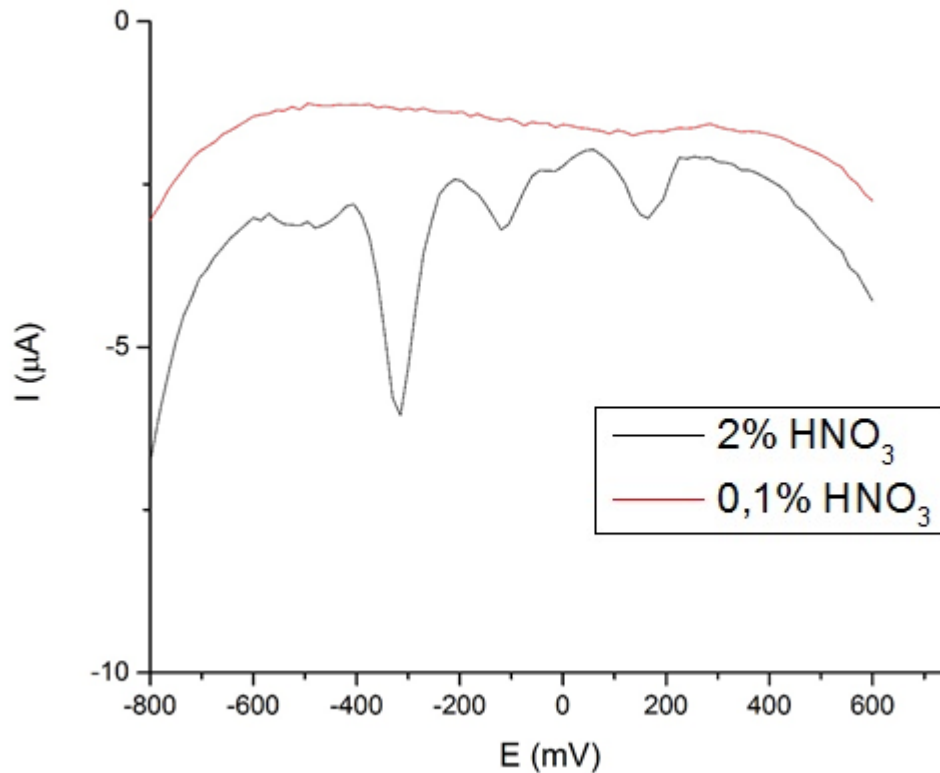


Obr. 15: Voltamogram SPE-GO-Cu merané v 0,1% HNO_3 obsahujúcej 20 mg.l^{-1} Cu^{2+}

Na voltagramme na obrázku 15 pozorujeme v oblasti -105 mV pík pre medené ióny. Priemerná výška píkov meraní je 71,7 μA a odchylkou 5,4. V porovnaní s SPE blank nepozorujeme výrazné rozdiely. Pri porovnaní s SPE-GO-Pb pozorujeme píky vyššie o 7,44 μA .

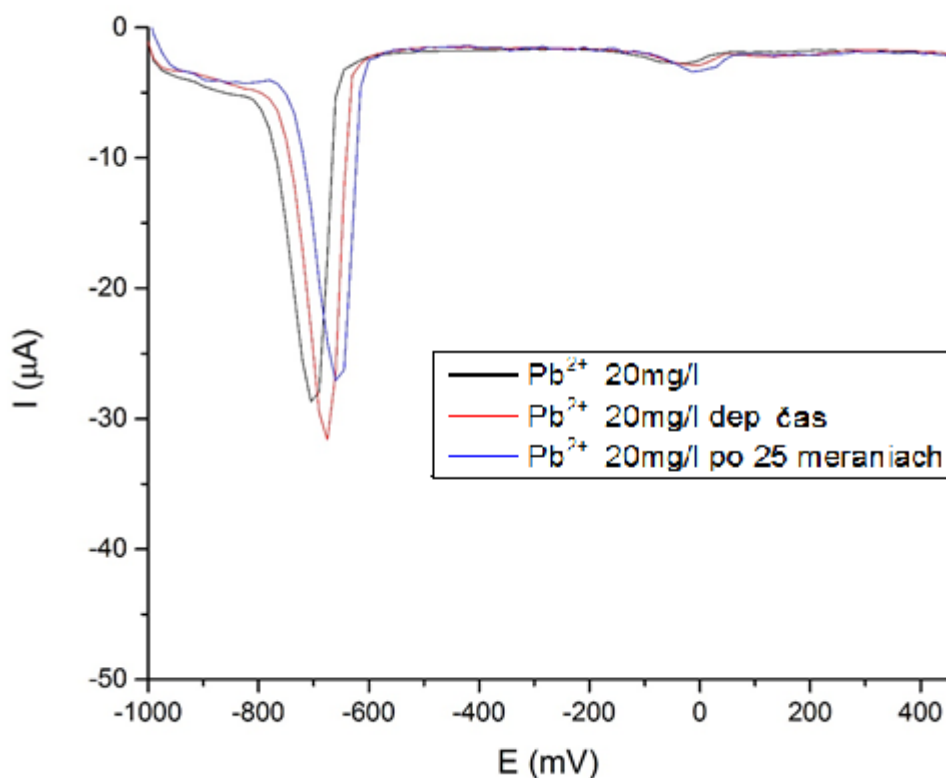
4.1.4 SPE

Merania elektrolytov boli realizované aj na čistej elektróde bez modifikácií (SPE).



Obr. 16: Voltamogramy SPE merané v 0,1% a 2% HNO₃.

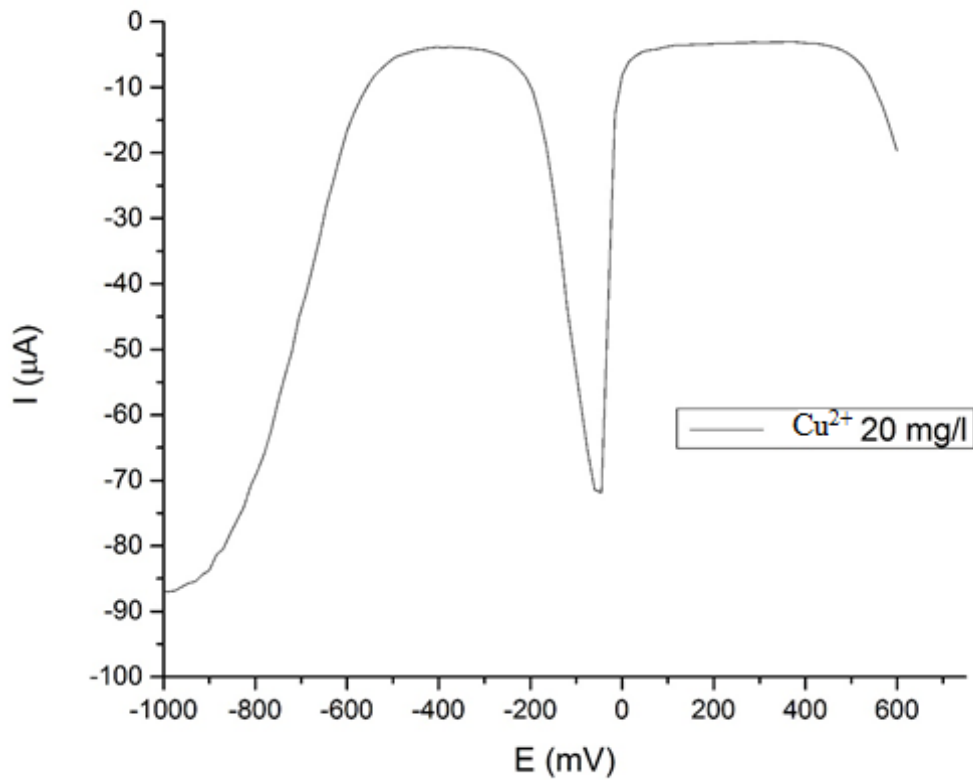
Aj na čistej elektróde možno pozorovať podobný jav ako pri modifikovaných elektródach. Pri použití koncentrovanej kyseliny dusičnej dochádza k desorpčným procesom. Z týchto meraní môžeme vyvodiť záver, že použitie koncentrovanej kyseliny nie je vhodné.



Obr. 17: Voltamogramy SPE merané v 0,1% HNO_3 obsahujúcej $20 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$. Farebné rozlíšenie ako pri Obr. 8.

Z obrázku č. 17 vidno, že vrcholy píkov všetkých meraní sa nachádzajú v oblasti -660 mV. Priemerné hodnoty výšky píkov sa výrazne nelíšia, ani pri zmene parametru depozičný čas na 60s a ani po viacerých meraniach. Priemerná hodnota výšky píkov Pb^{2+} 20 mg.l^{-1} je $25,0 \mu\text{A}$ s odchylkou 2,0. Po zmene depozičného času $28 \mu\text{A}$ s odchylkou 1 a po viacerých meraniach priemerná výška píkov je $25,0 \mu\text{A}$ s odchylkou 1,0. Čistá elektróda nebola revitalizovaná, nakoľko sa nemodifikovala zmesou GO.

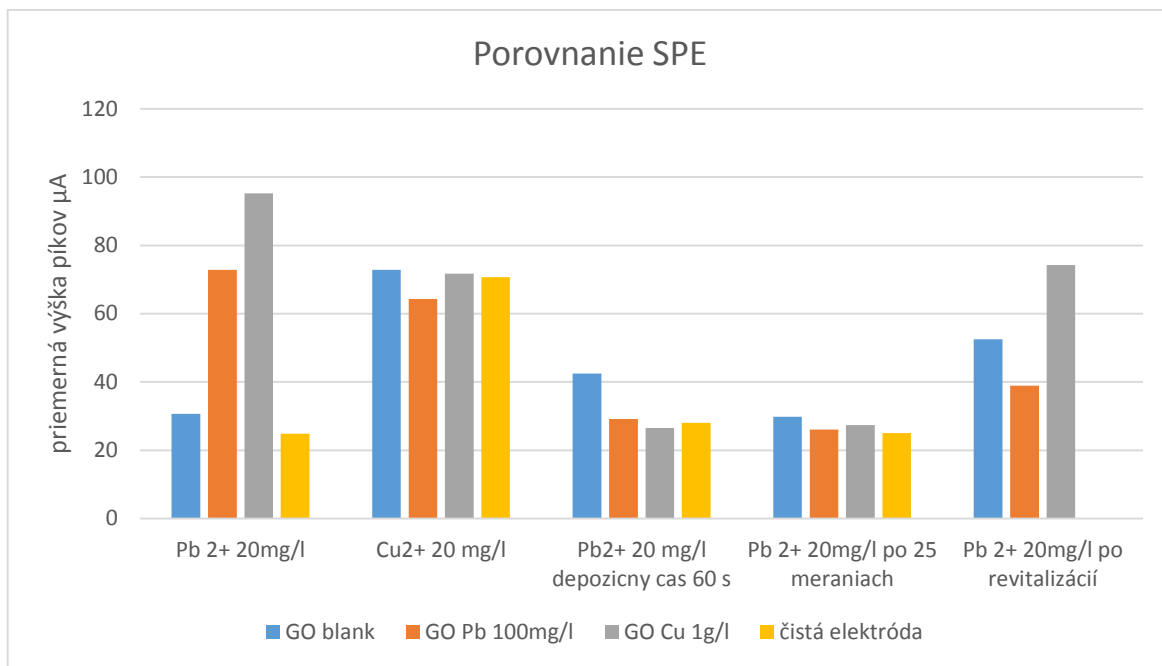
V porovnaní s SPE-GO-blank výšky píkov pre olovo sú nižšie iba o $5,67 \mu\text{A}$. Výraznejšie sú už rozdiely s elektródami modifikovanými nanoštruktúrami imprintovanými iónmi kovov Pb^{2+} a Cu^{2+} . Pri modifikácii zmesou GO-Cu porozujeme 3,8 krát vyššie píky ako pri čistej elektróde. Pri použití SPE modifikovanej GO-Pb vidíme 2,9 krát vyššie píky ako pri nemodifikovanej SPE. Môžno teda povedať, že modifikácia ión imprintovanými nanoštruktúrami na báze GO pomohla zlepšiť elektrochemické vlastnosti pripraveného senzora.



Obr. 18: Voltamogram SPE merané v 0,1% HNO_3 obsahujúcej 20 mg.l^{-1} Cu^{2+}

Z obrázku 18 s voltagramom pri použití elektrolytu s koncentráciou 20 mg.l^{-1} medených iónov vidno, že píky su dobre rozpoznateľné a vyhodnotiteľné. Priemerná výška píkov je 70,7 μA s odchylkou 2,6 . Vrchol píkov sa nachádza v oblasti - 45 mV.

V porovnaní s ostatnými elektródami nepozorujeme výrazne rozdiely výšky píkov.



Obr.19: grafické znázornenie porovnania výšky píkovo pre Pb^{2+} a Cu^{2+} , 20 mg.l^{-1} .

Z porovnaní odoziev jednotlivých elektród na obrázku 19 môžeme zhodnotiť, že najlepšiu voltametrickú odozvu sme pozorovali pri detekovaní medi na všetkých pripravených elektródach. Najväčší efekt modifikácie elektród pomocou ion imprintovaných nanomateriálov nastáva pri prvých meraniach v elektrolyte s 20mg.l^{-1} Pb^{2+} pri použití GO-Pb tak isto aj GO-Cu. Tieto výsledky by mohli byť využité ako základ pre ďalšie štúdie, ktorú sú nutné pre vývoj vysoko účinných ión imprintovaných nanoštruktúr na báze GO.

4.2 Vplyv iných ťažkých kovov na selektivitu iónov

Selektivita pripravených SPE sa testovala DPV meraniami v elektrolytoch s obsahom viacerých dvojmocných iónov ťažkých kovov. Testované boli zmesi $\text{Cu}^{2+}+\text{Cd}^{2+}+\text{Pb}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}+\text{Pb}^{2+}$ a $\text{Cd}^{2+}+\text{Pb}^{2+}$ s koncentráciou iónov 50 mg.l^{-1} v roztoku $0,1\% \text{ HNO}_3$. Ostatné podmienky boli rovnaké ako pri predchádzajúcom testovaní. Výsledky meraní sú zobrazené v tabuľke 3.

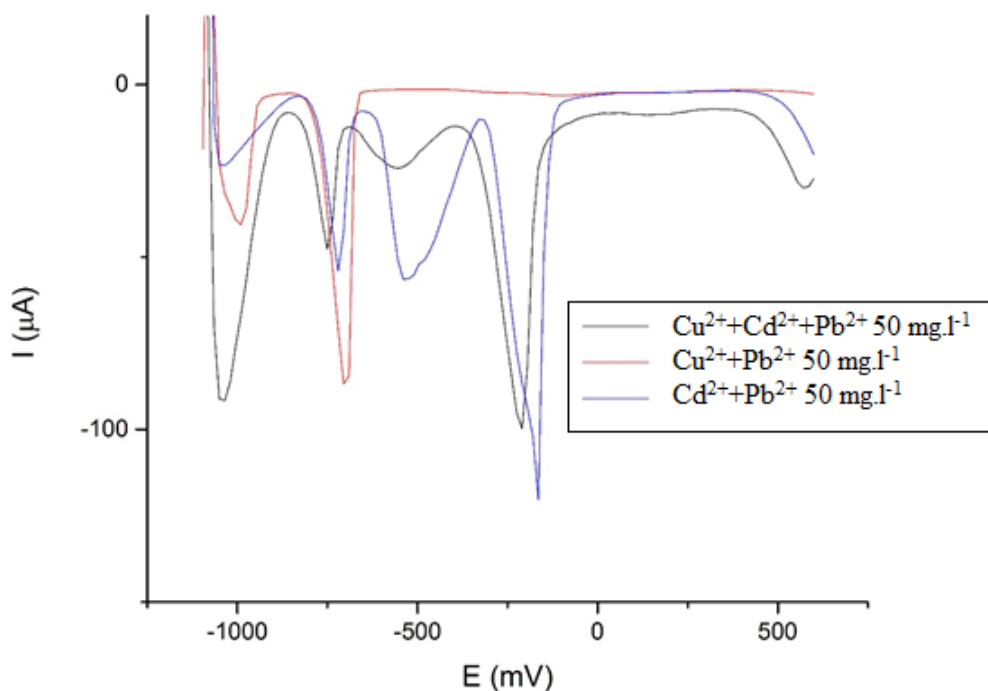
Tab.3 Výsledky merania zmesi ťažkých kovov na SPE

elektroda	elektrolyt.zmes	prvok	Cd	Pb	Cu
SPE-GO-blank	Cu,Cd,Pb 50 mg.l^{-1}	priemer výšky píkov [μA]	179,13	33,88	84,00
		odchylka priemeru	45,69	2,71	3,0
	Cd,Pb 50 mg.l^{-1}	priemer výšky píkov [μA]	32,35	87,83	ND
		odchylka priemeru	4,97	2,77	ND
	Cu,Pb 50 mg.l^{-1}	priemer výšky píkov [μA]	ND	46,36	111,53
		odchylka priemeru	ND	2,44	6,22
SPE-GO-Pb	Cu,Cd,Pb 50 mg.l^{-1}	priemer výšky píkov [μA]	35,62	41,18	57,04
		odchylka priemeru	0,38	6,04	4,46
	Cd,Pb 50 mg.l^{-1}	priemer výšky píkov [μA]	13,89	89,55	ND
		odchylka priemeru	1,97	3,87	ND
	Cu,Pb 50 mg.l^{-1}	priemer výšky píkov [μA]	ND	58,26	76,78
		odchylka priemeru	ND	5,09	5,22
SPE-GO-Cu	Cu,Cd,Pb 50 mg.l^{-1}	priemer výšky píkov [μA]	91,84	36,71	67,73
		odchylka priemeru	11,29	6,52	4,54
	Cd,Pb 50 mg.l^{-1}	priemer výšky píkov [μA]	27,20	91,61	ND
		odchylka priemeru	4,00	4,82	ND
	Cu,Pb 50 mg.l^{-1}	priemer výšky píkov [μA]	ND	42,36	90,94

		odchylka priemeru	ND	6,17	1,37
SPE	Cu,Cd,Pb 50 mg.l ⁻¹	priemer výšky píkovo[μ A]	135,50	24,41	56,66
		odchylka priemeru	32,43	3,53	2,87
	Cd,Pb 50 mg.l ⁻¹	priemer výšky píkovo[μ A]	ND	47,12	ND
		odchylka priemeru	ND	3,90	ND
	Cu,Pb 50 mg.l ⁻¹	priemer výšky píkovo[μ A]	ND	44,66	58,22
		odchylka priemeru	ND	1,45	6,77

V prípade ión imprintovaných nanoštruktúr selektivita iónov závisí od tvaru a veľkosti zanechaného odtlačku. Počet odtlačkov v nanoštruktúre je obmedzený takže nastáva kompetitívna súťaž podľa veľkosti a tvaru adsorbovaného iónu ťažkého kovu. Miera adsorpcie rastie s nábojom iónov a ich polomerom. Hodnoty iónových polomerov pre sledované ióny $r_{\text{ion}}(\text{Pb}^{2+}) = 1,19 \text{ \AA}$, $r_{\text{ion}}(\text{Cd}^{2+}) = 0,95 \text{ \AA}$, $r_{\text{ion}}(\text{Cu}^{2+}) = 0,73 \text{ \AA}$ [65]

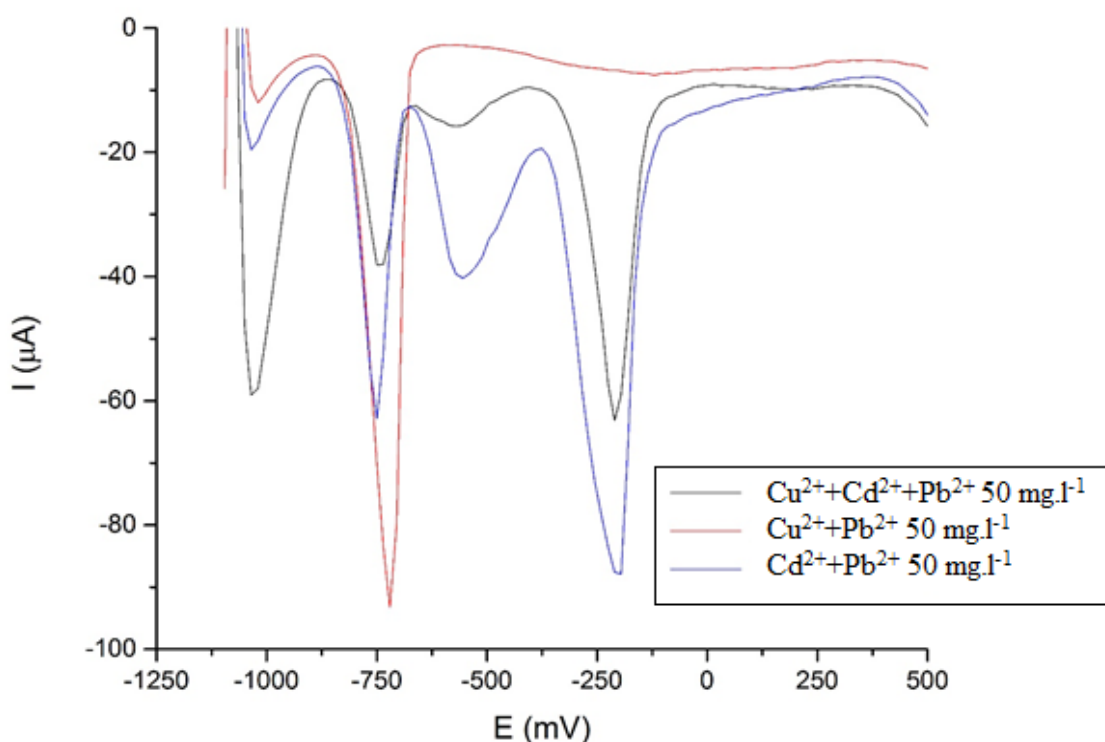
4.2.1 SPE-GO-blank



Obr.20: Voltagramy SPE-GO-blank merané v 0,1% HNO₃ obsahujúcej rôzne kombinácie 50mg.l⁻¹ Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺.

Výsledky meraní selektivity pre SPE-GO-blank sú zobrazené na obrázku 20. Najvyššiu odozvu píkov pre Pb^{2+} pozorujeme v zmesi s kadmíom, priemerná výška bola $87,8 \mu\text{A}$ s odchylkou 2,8. Výšky píkov Pb v zmesi s Cu boli $46,4 \mu\text{A}$ s odchylkou 2,4. Najmenšiu odozvu na Pb^{2+} pozorujeme v zmesi Cu+Cd+Pb kde bola priemerná výška píkov $22,88 \mu\text{A}$ s odchylkou 2,71. V tejto zmesi malo najvyššiu odozvu Cd s priemernou výškou píkov $179,1 \mu\text{A}$ s príliš veľkou odchylkou 45,7.

4.2.2 SPE-GO-Pb



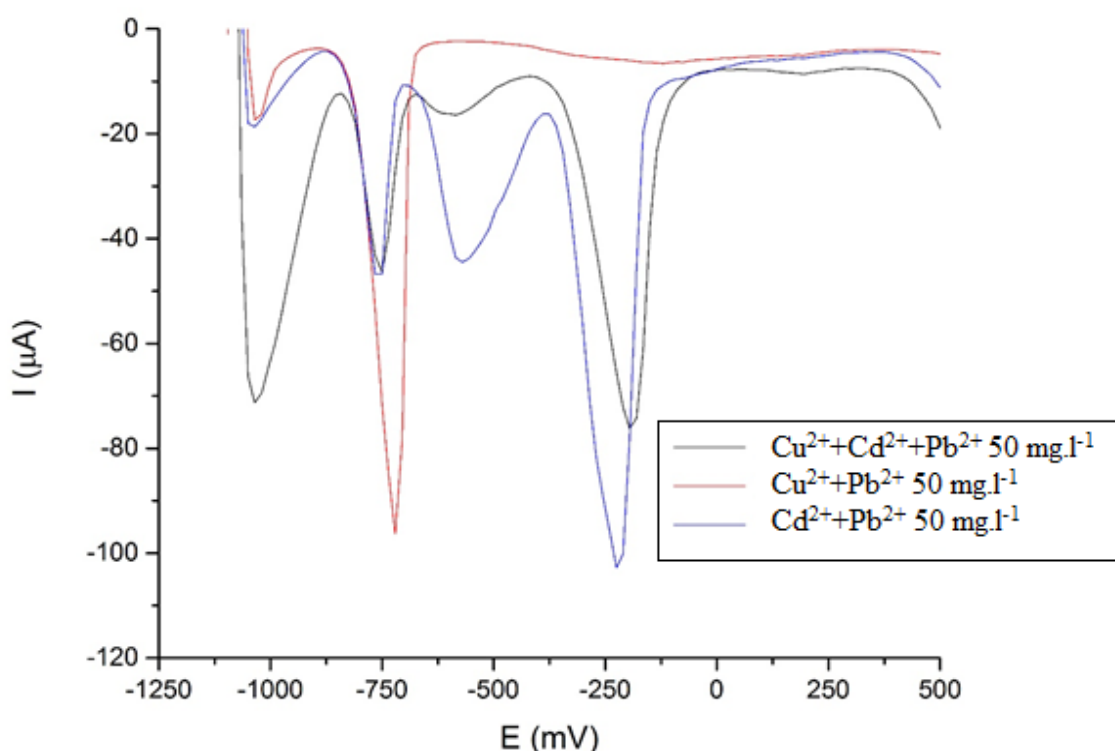
Obr.21: Voltagramy SPE-GO-Pb merané v 0,1% HNO_3 obsahujúcej rôzne kombinácie $50\text{mg.l}^{-1} \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$

Na obrázku 21 sú voltagramy meraní SPE elektródy modifikovanej zmesou GO-Pb. Najvyššiu odozvu pre olovo pozorujeme tak isto ako pri GO-blank aj pri GO-Pb v zmesi s kadmíom. Priemerná výška píkov olova bola $86,6 \mu\text{A}$ s odchylkou 3,9. V porovnaní s modifikáciou GO-blank nepozorujeme výrazný nárast píkov olova ale výrazný pokles píkov Cd - viac ako dvojnásobný pokles priemernej hodnoty výšky píkov.

Priemerné hodnoty výšky píkovo olova v zmesi s Cu boli $58,3 \mu\text{A}$ s odchylkou $5,1$. V porovnaní s GO-blank je nárast o $11,9 \mu\text{A}$. Naopak pri zmesi Cu+Pb pozorujeme v porovnaní v GO blank pokles priemeru výšky píkovo medi o $34,75 \mu\text{A}$.

V prítomnosti oboch iónov kovov Cu^{2+} Cd^{2+} sme pozorovali píky pre olovo s priemernou výškou $41,2 \mu\text{A}$ s odchylkou $6,0$. Modifikácia SPE GO-Pb v porovnaní s SPE GO blank teda zlepšila odozvu pre detekciu olova.

4.2.3 SPE-GO-Cu



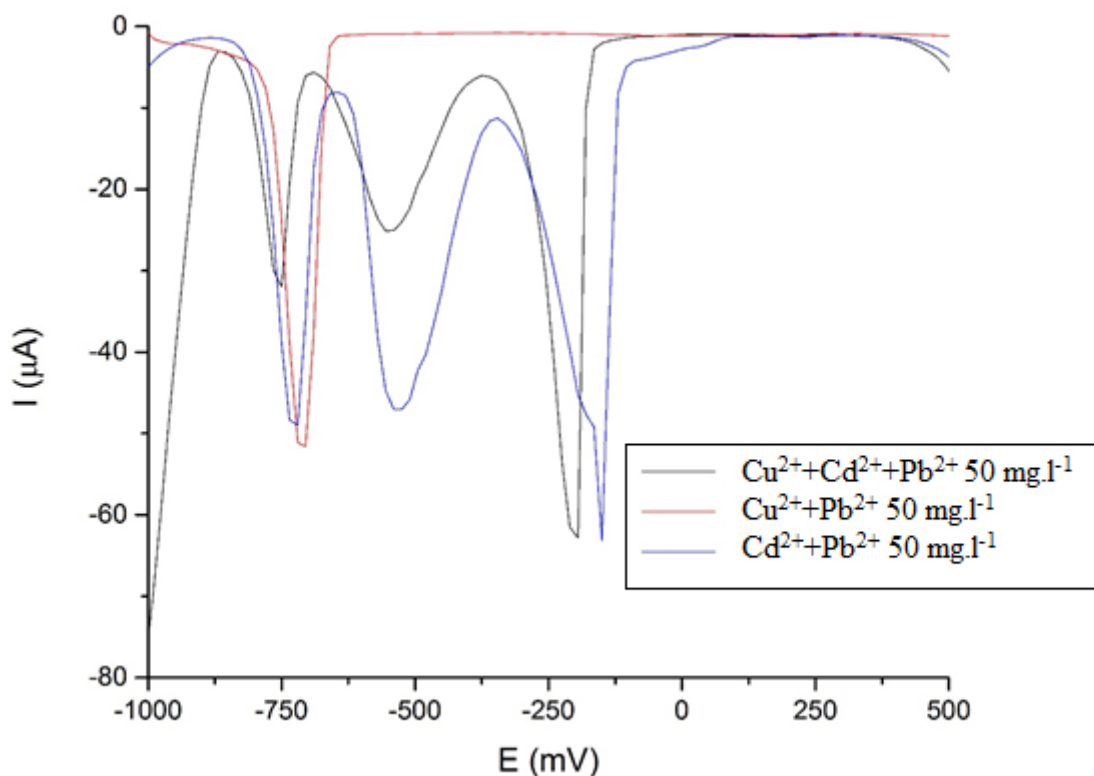
Obr.22: Voltagramy SPE-GO-Cu merané v 0,1% HNO_3 obsahujúcej rôzne kombinácie 50 mg.l^{-1} Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}

Najvyššie píky pre olovo z pomedzi všetkých modifikácií SPE sme namerali na elektródach modifikovaných zmesou GO-Cu. Tieto píky sa namerali v zmesi iónov s kadmium, priemerný výška píkovo bola $91,6 \mu\text{A}$ s odchylkou $4,8$. V porovnaní s GO-blank a GO-Pb nie sú tieto rozdiely veľké (do $4 \mu\text{A}$) ale v porovnaní s odozvou na čistej elektróde je to dvojnásobný nárast.

Pri použití elektrolytu so zmesou iónov Cu+Pb bola priemerná výška píkov pre olovo 42,4 μA s odchylkou 6,2. Podobné hodnoty boli získané aj pri modifikácii GO blank a GO-Pb.

Priemerná hodnota výšky píkov Pb v prítomnosti Cu a Cd bola 36,7 μA s odchylkou 6,5.

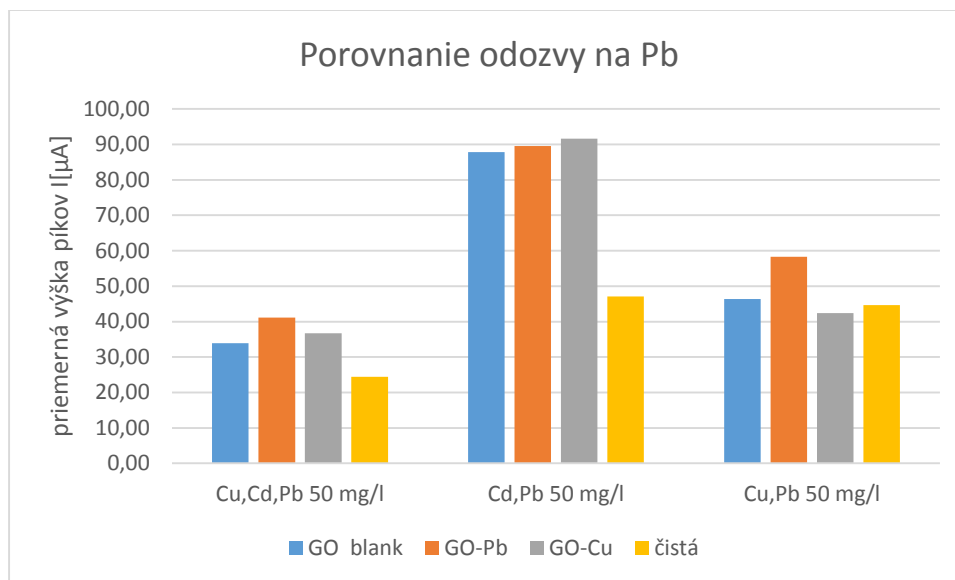
4.2.4 SPE



Obr.23: Voltagramy SPE-GO-Cu merané v 0,1% HNO_3 obsahujúcej rôzne kombinácie 50 mg.l^{-1} Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}

Merania boli realizované aj na čistej nemodifikovanej elektróde, výsledky sú na Obr. 23. Pri zmesi kadmia s olovom neboli viditeľné píky pre kadmium, priemerná výška píkov pre olovo bola 42,1 μA s odchylkou 3,9. Podobné hodnoty priemernej výšky píkov olova pozorujeme aj v zmesi Pb+Cu kde bola priemerná výška píkov 44,7 μA s odchylkou 1,5.

V prítomnosti oboch iónov Cu,Cd malo olovo najslabšiu odozvu, priemerná výška píkov bola 24,4 μA s odchylkou 3,5. Modifikáciou elektród zmesou GO dosiahneme zlepšenie tejto odozvy.



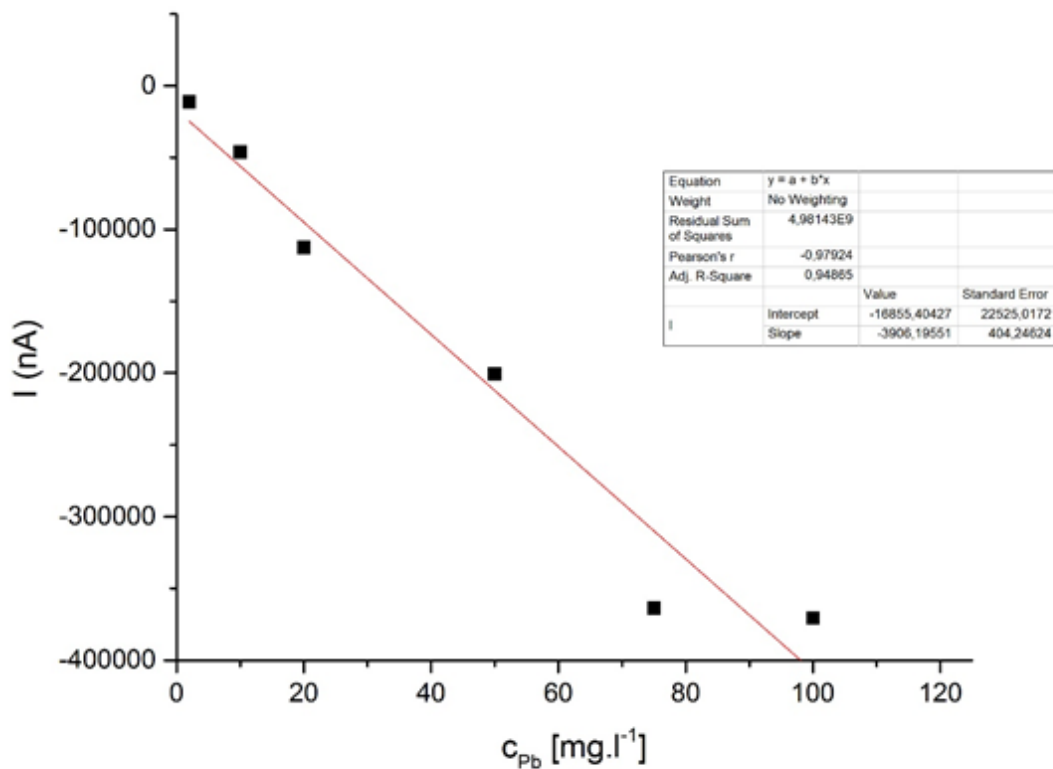
Obr.24: Grafické znázornenie priemernej výšky píkov v prítomnosti iónov Cu^{2+} a Cd^{2+} v 0,1 % HNO_3 s koncentráciou iónov 50 mg.l^{-1} .

Z obrázka 24 môžeme sledovať, že najvyššiu odozvu z analyzovaných roztokov malo olovo v prítomnosti kadmia a na elektróde modifikovanej grafén oxidom s meďou. Pri porovnaní čistej SPE s modifikovanými môžeme zhodnotiť, že modifikácia zvyšuje absorpciu iónov. Tiež sme pozorovali, že prítomnosť medi vždy výrazne znížila odozvu na olovo, tu je teda pozorovateľná pomerne veľká interferencia, oproti iónom Cd^{2+} , ktoré pri modifikovaných elektródach prakticky neznížilo výšky píkov pre Pb. Zároveň je možné pozorovať, že pokles odozvy spôsobený prítomnosťou Cu^{2+} bol najnižší pri SPE-GO-Pb elektród, je teda zrejmé, že iónový imprint je správnym krokom k vyššej selektivitě.

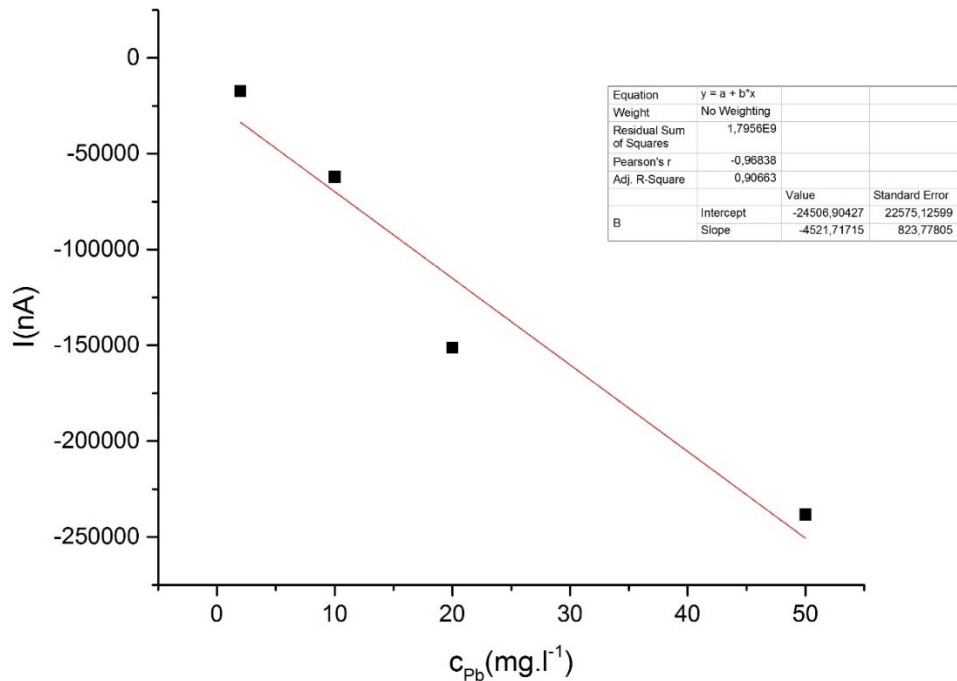
4.3 Kalibrácia senzorov

Boli pripravené kalibračné roztoky dusičnanu olovnatého o známej koncentrácií olova (2 mg.l^{-1} , 10 mg.l^{-1} , 20 mg.l^{-1} , 50 mg.l^{-1} , 75 mg.l^{-1} , 100 mg.l^{-1}). Kalibračné krivky boli zostrojené z priemerných hodnôt výšiek píkov získaných z 3 meraní. Kalibračné krivky pre jednotlivé elektródy sú zobrazené na nasledujúcich grafoch. Podľa bežných konvencií bol detekčný limit vypočítaný ako koncentrácia pre trojnásobok smerodatnej odchyľky zistenej pri nulovej koncentrácií.

Na obrázku 25 je zobrazená kalibrácia elektródy modifikovanej GO blank. Priamka je popísaná lineárnou funkciou s rovnicou $y[\text{nA}] = -3906,2 \cdot c_{\text{Pb}}[\text{mg.l}^{-1}] - 16855$ s korelačným koeficientom $R^2=0,9487$. Vypočítaná medza detekcie bola $17,3 \text{ mg.l}^{-1}$.



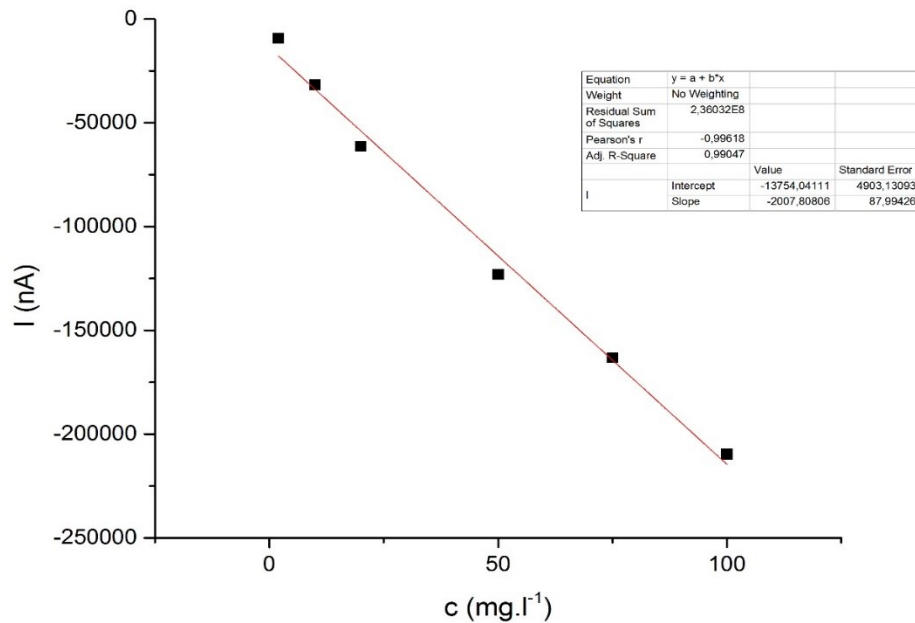
Obr.25: Kalibračná krivka elektródy SPE-GO-blank



Obr.26 : Kalibračná krivka elektródy modifikovanej GO-Pb.

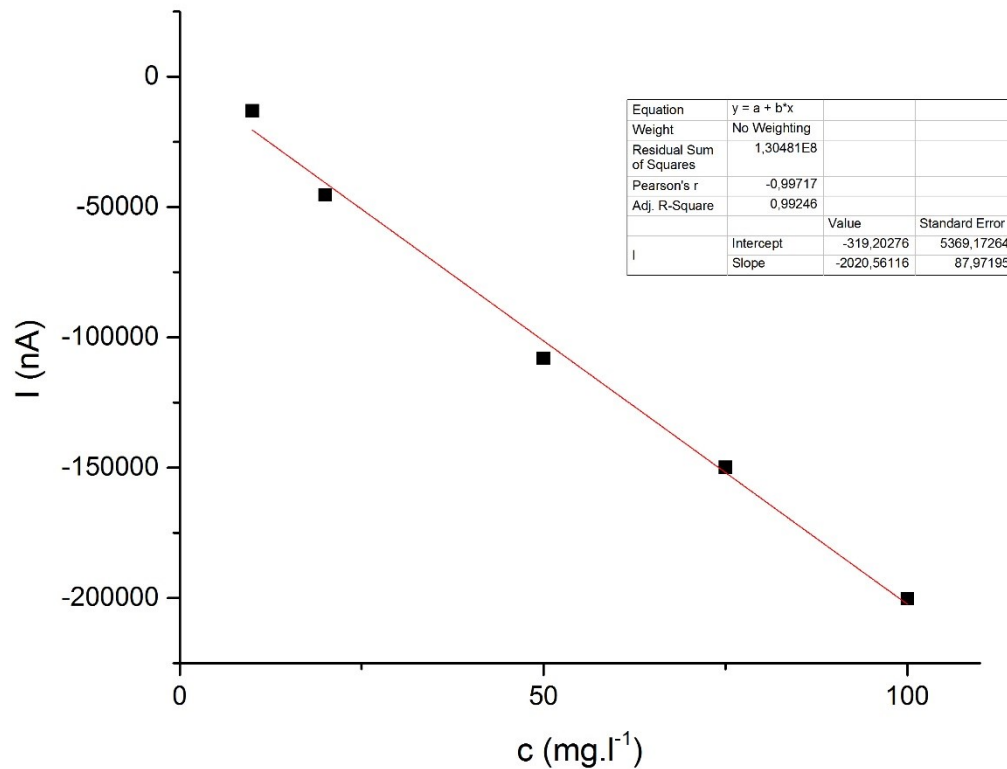
Na obrázku 26 je zobrazená kalibračná krivka pre SPE GO-Pb. Krivka vykazovala linearitu len v oblasti 0 - 50 mg.l⁻¹, z ktorej sa odčítali príslušné parametre kalibračnej rovnice. Priamka je popísaná lineárnou funkciou s rovnicou $y[\text{nA}] = -4521,7 \cdot c_{\text{Pb}}[\text{mg.l}^{-1}] - 24506$ s korelačným koeficientom $R^2=0,9066$. Hodnota korelačného koeficientu je nízka a odráža mimo iného vysokú smerodajnú odchylku pri nulovej koncentrácii. Preto bola vypočítaná medza detekcie vysoká, o hodnote 14,98 mg.l⁻¹

Kalibrácia elektródy modifikovanej GO med'ou je zobrazená na obrázku 27 a je popísaná lineárnou funkciou s rovnicou $y [\text{nA}]=-2007,8 \cdot c_{\text{Pb}}[\text{mg.l}^{-1}] -13754$ s korelačným koeficientom $R^2=0,9905$. Vypočítaná medza detekcie bola 7,33 mg.l⁻¹ a celkovo vykazovala táto kalibračná krivka lepšiu linearitu a menší rozptyl dát ako kalibračná priamka pre SPE-GO-Pb. Zároveň ale vykazuje približne 2 krát nižšiu strmosť, senzor SPE-GO-Cu teda vykazuje o veľa nižšiu citlivosť.



Obr.27: Kalibrační krivka elektrody modifikovanéj GO-Cu

Pri kalibrácii čistej elektrody sme pre koncentráciu 2 mg.l^{-1} nepozorovali žiadnu odozvu pre olovo, kalibračná krivka bola zostrojená z piatich bodov. Kalibračná krivka je zobrazená na obrázku 28 a je popísaná lineárnou funkciou s rovnicou $y[\text{nA}] = -2042,6 \cdot c_{\text{Pb}} [\text{mg.l}^{-1}] - 1388,3$ s korelačným koeficientom $R^2 = 0,9925$. Vypočítaná medza detekcie bola $7,97 \text{ mg.l}^{-1}$ a možno povedať, že operačné parametre tohto senzora boli veľmi podobné senzoru SPE-GO-Cu.

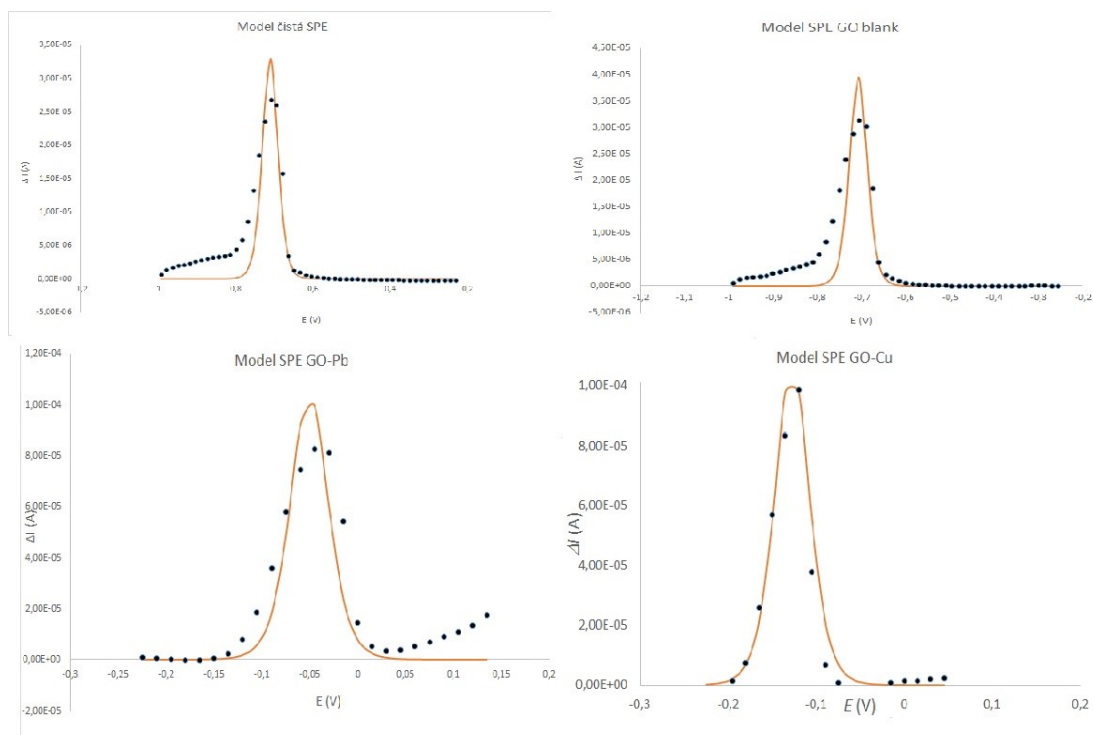


Obr.28: Kalibrační krivka čisté elektrody

4.4 Matematická modelácia

Matematické modely sú účinným prostriedkom pre detailnejšiu charakterizáciu sledovaných procesov prebiehajúcich pri voltametrickom stanovení, preto sa modelovanie využilo aj pri charakterizácii elektród pripravených a testovaných v rámci tejto práce. Pre modelovanie boli vybrané ilustratívne voltagramy získané pomocou nemodifikovanej SPE, SPE modifikovaných zmesou GO blank, GO-Pb a zmesou GO-Cu merané v roztoku 0,1% HNO₃ s koncentráciou iónov Pb²⁺ 20 mg.l⁻¹.

Výstupy modelovania spolu s pôvodnými nameranými dátami je možné vidieť na obrázku 29. Modelované krivky sú červenou čiarou, namerané hodnoty sú čierne body. Pri uvedených predpokladaných hodnotách daných konštánt (viď kapitola 3.4) sú výsledky modelácie zobrazené v tabuľke 4.



Obr.29: Matematické modely a vybrané DPV voltamogramy pre $20 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ v $0,1 \%$ HNO_3 merané s elektrodami SPE, SPE-GO, SPE-GO-Pb a SPE-GO-Cu

Tab.4 Výsledky matematickej modelácie SPE eletród

	SPE čistá	SPE GO blank	SPE GO-Pb	SPE GO-Cu
E	-0,7	-0,7	-0,043	-0,12
cr	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$5,90 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
Suma štvorcov odchyliiek	$3,88 \cdot 10^{-10}$	$6,66 \cdot 10^{-10}$	$3,42 \cdot 10^{-9}$	$8,13 \cdot 10^{-10}$

Bolo zistené, že hodnoty koncentrácií nasorbovanej látky v redukovanom stave c_R^* (tj. Pb^0 deponovaný pri depozičnom kroku DPV) sú pre čistú SPE (tj. $1,01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) rádovo odlišné (nižšie) ako pre SPE-GO -blank ($2,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), SPE-GO-Pb ($5,90 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) a SPE-GO-Cu ($1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). To potvrdzuje domienku, že grafén oxid alebo jeho deriváty deponované na elektródy zvyšujú ich sorpčné schopnosti voči iónov kovov, čo sa prejavilo ako pozorovaný rozdiel vo výškach voltametrických pík (vid'. tab. 1).

Zároveň je dôležitý výsledok to, že najvyššia koncentrácia bola pozorovaná práve na SPE modifikovanej zmesou GO-Pb, čo môže byť dôsledkom zvýšenej afinity Pb^{2+} k takto modifikovanému povrchu práve vďaka iónovými imprintovaniu. Z tohto hľadiska je ešte potrebné dodať, že najnižšie hodnoty c_R^* boli dosiahnuté pri SPE modifikovanej zmesou GO-Cu ale aj napriek tomu vykazovala táto modifikácia v zásade najvyššie voltametrické píky. Tento fenomén bude zrejme ešte treba podrobnejšie preskúmať.

Za zmienku stojí aj fakt, že difúzne koeficienty pre nemodifikovanú elektródu vykazovali rádovo vyššie hodnoty ako u všetkých modifikovaných elektród, to je ale očakávaný výsledok vzhľadom k tomu, že sa dá predpokladať negatívny vplyv aplikovaného GO a jeho derivátov na transport hmoty a náboja. Z tohto uhla pohľadu je ešte zaujímavý fakt, že model pre SPE-GO-Cu je prakticky rezistentný voči zmene parametru c_R^* (so zmenou tohoto parametru sa vôbec nemení hodnota sumy štvorcov odchýliek) čo môže znamenať, že po oxidácii Pb^0 na Pb^{2+} dochádza k difúzií z povrchu tak rýchlo, že tento parameter nemá vplyv na výsledny voltagram.

ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bola príprava zmesí na báze grafén oxidu a iónov ťažkých kovov. Bola pripravená kontrolná zmes GO bez obsahu iónov ťažkých kovov a zmesi GO inkubovaného s olovenými iónmi s koncentráciou 100 mg.l^{-1} a GO inkubovaná s roztokom s obsahom medených iónov 1 g.l^{-1} . Pripravenými zmesami sa modifikovala pracovná časť SPE elektród. Pre porovnanie sa merania realizovali aj na čistej nemodifikovanej elektróde. Takto modifikované elektródy boli následne testované ako elektrochemické senzory Pb, Cu a Cd, kde elektrolyt s obsahom príslušného analytu bol aplikovaný vo forme kvapky ($100 \mu\text{l}$) na elektródu umiestnenú horizontálne v adaptéri umožňujúcom pripojenie na potenciostat.

V prvom kroku bol testovaný samotný elektrolyt. Bolo zistené, že pri použití koncentrovanej kyseliny dusičnej (2%) ako elektrolytu pozorujeme pri všetkých študovaných SPE jav, ktorý je pravdepodobne spôsobený desorpciou materiálu elektródy. Tento jav je nežiadúci a preto bolo vhodnejšie používať ako elektrolyt riedenú 0,1% kyselinu dusičnú. Ďalším dôležitým zistením bolo, že pri meraniach elektród v čistom elektrolyte na voltagrame nepozorujeme odozvu pre olovo či meď. To znamená, že po aplikácii SWV sa olovo úspešne naoxidovalo a prešlo z povrchu elektródy do roztoku (krok „desorpcia“ pri syntéze ion-imprintovaných nanomateriálov) a neinterferuje s ďalšími meraniami.

Pri modifikácií SPE GO-Pb a SPE GO-Cu bol pozorovaný abnormálny potenciálový posun vrcholov píkov pre olovo z oblasti -600 mV do oblasti -60 mV (modifikácia GO-Pb) a -150 mV (modifikácia GO-Cu). Okrem uvedeného zníženia oxidačného potenciálu navyše bol pozorovateľný signifikantný nárast výšky píkov pre voltametrické stanovenie olova pri modifikácii elektród nanoštruktúrami imprintovanými Pb ako aj Cu. Tieto výsledky boli konzistentné aj s výsledkami matematického modelovania nameraných voltamogramov, kde bolo potvrdené rádové zvýšenie sorpcie Pb iónov na takto modifikovaný povrch elektródy.

Voltametrická odozva sa sledovala aj v prítomnosti viacerých iónov kovov – kombinácie Cu^{2+} , Cd^{2+} a Pb^{2+} s koncentráciou 50 mg.l^{-1} v roztoku 0,1% HNO_3 . Zo získaných výsledkov možno zhodnotiť, že modifikácia SPE elektród zmesou GO-Pb čiastočne potláča negatívnu interferenciu s Cu iónmi (Cd ióny nevykazovali významný vplyv na voltametrickú odozvu na Pb), čo by poukazovalo na pozitívny efekt Pb^{2+} imprintingu aj v tejto oblasti.

Boli testované aj operačné parametre pripravených elektród ako elektrochemických senzorov na Pb ióny s meraným množstvom elektrolytu s analytom iba $100 \mu\text{l}$. Vzhľadom

k relativne vysokému rozptylu nameraných dát ale boli vypočítané hodnoty detekčných limitov v rámci jednotiek mg.l^{-1} , pričom SPE-GO-Pb vykazovala detekčný limit až 15 mg.l^{-1} a linearitu iba v rozsahu koncentrácií $0 - 50 \text{ mg.l}^{-1}$, zároveň ale vykazovala v tejto oblasti najvyššiu citlivosť.

Z uvedeného vyplýva, že modifikácia SPE elektród pomocou nanoštruktúr s otlčkami iónov kovov má pozitívny vplyv na detekciu príslušných kovových iónov, zároveň je vidno, že kompletne spracovanie tejto témy by vyžadovalo oveľa širšiu charakterizáciu.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY

- [1] SHERLALA, A.I.A. et al., 2018. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. *Chemosphere* [online]. **193**, 1004-1017 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.093. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653517318702>
- [2] MADURAIVEERAN, Govindhan a Wei JIN, 2017. Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* [online]. **13**, 10-23 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.teac.2017.02.001. ISSN 22141588. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214158817300132>
- [3] İNCEBAY, Hilal a Zafer YAZICIGIL, 2017. Effect of different copper salts on the electrochemical determination of Cu(II) by the application of the graphene oxide-modified glassy carbon electrode. *Surfaces and Interfaces* [online]. **9**, 160-166 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.surfin.2017.09.004. ISSN 24680230. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468023017301013>
- [4] RAMESH, K.T., 2009. *Nanomaterials* [online]. Boston, MA: Springer US [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1007/978-0-387-09783-1. ISBN 978-0-387-09782-4.
- [5] *Nanomaterials and Devices* [online], 2015. Elsevier [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/C2012-0-03204-8. ISBN 9781455777549.
- [6] 2011/696/EU, Doporučení komise o definici nanomateriálů, 2011.
- [7] EATEMADI, Ali et al., 2014. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters* [online]. **9**(1) [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1186/1556-276X-9-393. ISSN 1556-276X. Dostupné z: <http://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-9-393>
- [8] LABORDA, Francisco et al., 2016. Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples. *Analytica Chimica Acta* [online]. **904**, 10-32 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.aca.2015.11.008. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267015013677>

- [9] DE DIOS, Alejandro Simón a Marta Elena DÍAZ-GARCÍA, 2010. Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects. *Analytica Chimica Acta* [online]. **666**(1-2), 1-22 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.aca.2010.03.038. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267010003211>
- [10] Commission Staff Working: Types and uses of nanomaterials, including safety aspects, 2012. In: . Second Regulatory Review on Nanomaterials. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=SWD:2012:0288:FIN:EN:PDF>
- [21] ARVIDSSON, Rickard, Sverker MOLANDER a Björn A. SANDÉN, 2012. Review of Potential Environmental and Health Risks of the Nanomaterial Graphene. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* [online]. **19**(4), 873-887 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1080/10807039.2012.702039. ISSN 1080-7039. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10807039.2012.702039>
- [32] WEISS, Zdeněk, Grażyna SIMHA-MARTYNKOVÁ a Ondřej ŠUSTAL, 2005. *Nanostruktura uhlikatých materiálů*. Ostrava: Repronis. Nanotechnologie a nanomateriály. ISBN 80-7329-083-9.
- [43] GOGOTSI, Jurij Georgijovyč, c2014. *Carbon nanomaterials*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press. Materials Science. ISBN 978-1-4398-9781-2.
- [54] PARK, Jaehyeung a Mingdi YAN, 2012. Covalent Functionalization of Graphene with Reactive Intermediates. *Accounts of Chemical Research* [online]. **46**(1), 181-189 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1021/ar300172h. ISSN 0001-4842. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar300172h>
- [15] PRÁŠEK, Jan. Uhlíkové nanočástice: grafen, nanotrubičky, fullerény [online]. In: . Brno, 2011, s. 22 DOI: CZ.1.07/2.3//.00/09.0224. Dostupné z: <https://docplayer.cz/13523105-Uhlikove-nanocastice-grafen-nanotrubičky-fullerény-jan-prasek.html>
- [66] HO, Kuan-I et al., 2015. A Self-Aligned High-Mobility Graphene Transistor: Decoupling the Channel with Fluorographene to Reduce Scattering. *Advanced Materials* [online]. **27**(41), 6519-6525 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1002/adma.201502544. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201502544>
- [17] INAGAKI, Michio a Feiyu KANG, 2014. Engineering and Applications of Carbon Materials. *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals* [online]. Elsevier, s. 219-525 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/B978-0-12-800858-4.00003-6. ISBN

9780128008584. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128008584000036>

[18] GAN, Xiaorong a Huimin ZHAO, A Review: Nanomaterials Applied in Graphene-Based Electrochemical Biosensors. *Sensors and Materials* [online]. **2015**(27), 191-215 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/279319075_A_Review_Nanomaterials_Applied_in_Graphene-Based_Electrochemical_Biosensors

[79] SEOL, J. H. et al., 2010. Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science* [online]. **328**(5975), 213-216 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1126/science.1184014. ISSN 0036-8075. Dostupné z:
<https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1184014>

[20] ZHANG, Xiaoqian et al., 2011. Highly hydrophobic and adhesive performance of graphene films. *Journal of Materials Chemistry* [online]. **21**(33) [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1039/c1jm12087e. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1jm12087e>

[21] *Wikimedia Commons: Graphene structure* [online], [cit. 2020-05-10]. Dostupné z:
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphene_structure.svg?fbclid=IwAR3wcvJd6UAgzxa78xWcs_Z8BKxMdNucP1rFTvBMFmA7mFOKNeH9KE7hotY

[22] WHITENER, Keith E. a Paul E. SHEEHAN, 2014. Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials* [online]. **46**, 25-34 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.diamond.2014.04.006. ISSN 09259635. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963514000983>

[23] SEAH, Choon-Ming, Siang-Piao CHAI a Abdul Rahman MOHAMED, 2014. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon* [online]. **70**, 1-21 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.12.073. ISSN 00086223. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622313012281>

[24] SINGH, Virendra et al., 2011. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* [online]. **56**(8), 1178-1271 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003. ISSN 00796425. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642511000442>

- [25] WARNER, Jamie H. et al., 2013. *Graphene* [online]. Elsevier [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/C2011-0-05169-4. ISBN 9780123945938.
- [26] GEORGAKILAS, Vasilios et al., 2015. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews* [online]. **115**(11), 4744-4822 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1021/cr500304f. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr500304f>
- [27] MARMOLEJO-TEJADA, Juan M. a Jaime VELASCO-MEDINA, 2016. Review on graphene nanoribbon devices for logic applications. *Microelectronics Journal* [online]. **48**, 18-38 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.mejo.2015.11.006. ISSN 00262692. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026269215003018>
- [28] SUVARNAPHAET, Phitsini a Suejit PECHPRASARN, 2017. Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review. *Sensors* [online]. **17**(10) [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.3390/s17102161. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/17/10/2161>
- [29] ARADHANA, Ruchi, Smita MOHANTY a Sanjay Kumar NAYAK, 2018. Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives. *Polymer* [online]. **141**, 109-123 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.03.005. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386118302040>
- [30] NAUMOV, Anton et al., 2016. Graphene Oxide: A One- versus Two-Component Material. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **138**(36), 11445-11448 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1021/jacs.6b05928. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b05928>
- [31] SPITALSKY, Zdenko, Martin DANKO a Jaroslav MOSNACEK, 2011. Preparation of Functionalized Graphene Sheets. *Current Organic Chemistry* [online]. **15**(8), 1133-1150 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.2174/138527211795202988. ISSN 13852728. Dostupné z: <http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article&issn=1385-2728&volume=15&issue=8&spage=1133>

- [32] KLUKOVÁ, Ľudmila, Tomáš BERTÓK a Ján TKÁČ, 2014. Vlastnosti a elektrochemické využitie grafénu. *Chemické listy* [online]. **2014**(108) [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2932>
- [33] PEI, Songfeng a Hui-Ming CHENG, 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon* [online]. **50**(9), 3210-3228 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010. ISSN 00086223. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311008967>
- [34] CHUA, Chun Kiang a Martin PUMERA, 2014. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev* [online]. **43**(1), 291-312 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1039/C3CS60303B. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CS60303B>
- [35] MOHAN, Velram Balaji et al., 2018. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering* [online]. **142**, 200-220 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.01.013. ISSN 13598368. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836817344426>
- [36] AHMAD, Siti Zu Nurain et al., 2020. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms. *Chemosphere* [online]. **248** [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126008. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653520302010>
- [37] NUJIĆ, Marija a Mirna HABUDA-STANIĆ, 2019. Toxic Metal Ions in Drinking Water and Effective Removal Using Graphene Oxide Nanocomposite. NAUSHAD, Mu., ed. *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology* [online]. Cham: Springer International Publishing, s. 373-395 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1007/978-3-319-75484-0_15. ISBN 978-3-319-75483-3. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-75484-0_15
- [38] REGULI, Ján, 2015. *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*. Trnavská univerzita. ISBN 978-80-8082-868-4.

[39] PLETCHER, Derek a Frank C. WALSH, 1993. *Industrial Electrochemistry* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1007/978-94-011-2154-5. ISBN 978-0-7514-0148-6.

[40] BROWNE, Wesley R., 2018. *Electrochemistry*. 1. Oxford: Oxford University Press. ISBN 978-0-19-250832-4.

[41] BAREK, Jiří et al. 2001. Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. In *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [online]. 2001, vol. 31, no. 4

Dostupné na internete:
<<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/20014091076776?redirect=1>>. ISSN 1547-6510.

[42] KLOUDA, Pavel, 2002. *Fyzikální chemie. 2.*, upr.a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda. ISBN 80-86369-06-4.

[43] PAVELEKOVA, Ivona: *Analytická chémia pre študentov pedagogických fakúlt*. Trnava: PDF TRUNI, 2010. 133s. ISBN 978-80-8082-388-7

[44] MÁJEK, Pavel, ed., 2006. *E-analytická chémia* [online]. Bratislava: Ústav analytickej chémie STU, s. 41-87 [cit. 2020-05-14]. Dostupné z: <http://www.chtf.stuba.sk/kalch/AC/ii-2.pdf>

[45] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK, 2005. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum. ISBN 80-246-1146-5.

[46] PRAUS, Petr a Daniela PLACHÁ, 2008 *Vybrané kapitoly z instrumentální analýzy* Ostrava, Ostrava : TU Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 206 s.

[47] DAI, Xuan et al., 2004. Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes. *Analytical Chemistry* [online]. **76**(19), 5924-5929 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1021/ac049232x. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac049232x>

[48] SKOOG, A., Douglas, Donald M. WEST, et al., 2013 *Fundamentals of analytical chemistry*. 9th ed. United Kingdom: Brooks/Cole Cengage learning, ISBN-13: 978-0495558286.

[49] WANG, Joseph, 2006: *Analytical Electrochemistry*, 3rd Edition. New York: Wiley-VCH, , 272p. ISBN: 978-0-471-79029-7

- [50] MIRCESKI, Valentin, Sebojka KOMORSKY-LOVRIC a Milivoj LOVRIC, 2007. *Square-Wave Voltammetry* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg [cit. 2020-05-10]. Monographs in Electrochemistry. DOI: 10.1007/978-3-540-73740-7. ISBN 978-3-540-73739-1.
- [51] THOMAS, G. Francis. 2001 *Introduction to voltammetric analysis*. Collingwood : CSIRO Publishing, 252 p. ISBN 0-643-06593-8.
- [52] DANZER, Klaus. 2007. *Analytical Chemistry: Theoretical and Metrological Fundamentals* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1007/b103950. ISBN-13 978-3-540-35988-3
- [53] HENZE, G. 2003. *Introduction to Polarography and Voltammetry*. Herisau : Metrohm Ltd, 2003. 60 p.
- [54] WANG, Joseph, 1988: *Adsorptive stripping voltammetry – A new electroanalytical avenue for trace analysis*. In: Journal of research of the national bureau of standards, vol. 93,, pp. 489-491.
- [55] KALVODA, Robert a Miloslav KOPANICA, 1989. Adsorptive stripping voltammetry in trace analysis. *Pure and Applied Chemistry* [online]. **61**(1), 97-112 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1351/pac198961010097. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.1989.61.issue-1/pac198961010097/pac198961010097.xml>
- [56] CHRISTIE, J. H., John A. TURNER a R. A. OSTERYOUNG. *Square wave voltammetry at the dropping mercury electrode: theory*. *Analytical Chemistry* [online]. 2002, 49(13), 1899-1903 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1021/ac50021a008. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50021a008>
- [57] HART, J.P *et al.*, 2004. *Some Recent Designs and Developments of Screen-Printed Carbon Electrochemical Sensors / Biosensors for Biomedical, Environmental, and Industrial Analyses*, Anal. Lett. 37 (2004) 789-830
- [58] LI, Meng *et al.*, 2012. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays—A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. **734**, 31-44 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.aca.2012.05.018. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267012007295>

- [59] DĚDÍK Jan et al., 2011. *Utilization of unmodified screen-printed carbon electrodes in electroanalysis of organic compounds.- A review. Sensing in Electroanalysis* 2011, 6, 129-138. ISBN: 978-80-7395-435-2
- [60] NASCIMENTO, Valberes B. a Lúcio ANGNES, 1998. Eletrodos fabricados por "silkscreen." *Química Nova* [online]. **21**(5) [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1590/S0100-40421998000500014. ISSN 0100-4042. Dostupné z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000500014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt
- [61] DAGO, Ángela et al., 2015. Carbon nanotubes and graphene modified screen-printed carbon electrodes as sensitive sensors for the determination of phytochelatins in plants using liquid chromatography with amperometric detection. *Journal of Chromatography A* [online]. **1409**, 210-217 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.07.057. ISSN 00219673. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967315010250>
- [62] EDWARDS, Grant A., Adam Johan BERGREN a Marc D. PORTER, 2007. Chemically Modified Electrodes. *Handbook of Electrochemistry* [online]. Elsevier, s. 295-327 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/B978-044451958-0.50021-5. ISBN 9780444519580. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444519580500215>
- [63] GHANEI-MOTLAGH, Masoud et al., 2016. A novel voltammetric sensor for sensitive detection of mercury(II) ions using glassy carbon electrode modified with graphene-based ion imprinted polymer. *Materials Science and Engineering: C* [online]. **63**, 367-375 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.msec.2016.03.005. ISSN 09284931. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092849311630176X>
- [64] PING, Jianfeng et al., 2012. Application of Electrochemically Reduced Graphene Oxide on Screen-Printed Ion-Selective Electrode. *Analytical Chemistry* [online]. **84**(7), 3473-3479 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1021/ac203480z. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac203480z>
- [65] *abulafia.mt.ic.ac.uk: Database of Ionic Radii* [online] [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
- [66] MOLINA, Ángela et al., 2009. Theoretical and experimental study of Differential Pulse Voltammetry at spherical electrodes: Measuring diffusion coefficients and formal potentials. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. **634**(2), 73-81 [cit. 2020-05-13].

DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.07.011. ISSN 15726657. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002207280900254X>

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATEK

GO	Grafén oxid
rGO	Redukovaný grafén oxid
SPE	Z anglického screen printed electrodes- tlačené elektródy
PVC	Polyvynil chlorid
PET	Polyetylén tereftalát
DPV	Diferenčná pulzná voltametria
SWV	Square wave voltammetry
CV	Cyklická voltametria
HPLC	high-performance liquid chromatography- vysokoúčinná kvapalinová chromatografia
IIP	Ion imprinted polymers – iónovo vtlačené polyméry
LOD	Detekčný limit

ZOZNAM OBRÁZKOV

<i>Obr. 1</i> štruktúra grafénu [21]	13
<i>Obr. 2 a-</i> štruktúra grafén oxidu, <i>b-</i> štruktúra redukovaného grafén oxidu [29].....	15
<i>Obr. 3</i> Možný mechanizmus adsorpcie ťažkých kovov na povrch GO prevzaté a upravené z [36].....	17
<i>Obr. 4</i> Porovnanie rôznych analytických metód podľa meracieho rozsahu a hranice stanoviteľnosti [41].....	20
<i>Obr. 5 :</i> Voltametria s nahromadením stanovenej látky prevzaté z [44].....	25
<i>Obr. 6</i> SPE elektróda	32
<i>Obr. 7</i> Voltamogramy SPE-GO blank merané v 0,1% a 2% HNO ₃	36
<i>Obr. 8</i> Voltamogramy SPE-GO blank merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej 20 mg.l ⁻¹ Pb ²⁺ ..	37
<i>Obr. 9:</i> Voltamogram SPE-GO-blank merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej 20 mg.l ⁻¹ Cu ²⁺ ..	38
<i>Obr. 10:</i> Voltamogramy SPE-GO-Pb merané v 0,1% a 2% HNO ₃	39
<i>Obr. 11:</i> Voltamogramy SPE GO-Pb merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej 20 mg.l ⁻¹ Pb ²⁺ ..	40
<i>Obr. 12:</i> Voltagram SPE GO- Pb merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej 20 mg.l ⁻¹ Cu ²⁺	41
<i>Obr. 13:</i> Voltamogramy SPE-GO-Cu merané v 0,1% a 2% HNO ₃	42
<i>Obr. 14:</i> Voltamogramy SPE-GO-Cu merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej 20 mg.l ⁻¹ Pb ²⁺	43
<i>Obr. 15:</i> Voltamogram SPE-GO-Cu merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej 20 mg.l ⁻¹ Cu ²⁺	44
<i>Obr. 16:</i> Voltamogramy SPE merané v 0,1% a 2% HNO ₃	45
<i>Obr. 17:</i> Voltamogramy SPE merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej 20 mg.l ⁻¹ Pb ²⁺	46
<i>Obr. 18:</i> Voltamogram SPE merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej 20 mg.l ⁻¹ Cu ²⁺	47
<i>Obr. 19:</i> grafické znázornenie porovnania výšky píkov pre Pb ²⁺ a Cu ²⁺ , 20 mg.l ⁻¹	49
<i>Obr. 20:</i> Voltagramy SPE-GO-blank merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej rôzne kombinácie 50mg.l ⁻¹ Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺	50
<i>Obr. 21:</i> Voltagramy SPE-GO-Pb merané v 0,1% HNO ₃ obsahujúcej rôzne kombinácie 50mg.l ⁻¹ Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺	51

<i>Obr.22: Voltagramy SPE-GO-Cu merané v 0,1% HNO₃ obsahujúcej rôzne kombinácie 50mg.l⁻¹ Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺</i>	<i>52</i>
<i>Obr.23: Voltagramy SPE-GO-Cu merané v 0,1% HNO₃ obsahujúcej rôzne kombinácie 50mg.l⁻¹ Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺</i>	<i>53</i>
<i>Obr.24: Grafické znázornenie priemernej výšky pík v prítomnosti iónov Cu²⁺ a Cd²⁺ v 0,1 % HNO₃ s koncentráciou iónov 50 mg.l⁻¹</i>	<i>54</i>
<i>Obr.25: Kalibračná krivka elektródy SPE-GO-blank.....</i>	<i>55</i>
<i>Obr.26: Kalibračná krivka elektródy modifikovanej GO-Pb.....</i>	<i>56</i>
<i>Obr.27: Kalibračná krivka elektródy modifikovanej GO-Cu.....</i>	<i>57</i>
<i>Obr.28: Kalibračná krivka čistej elektródy.....</i>	<i>58</i>
<i>Obr.29: Matematické modely a vybrané DPV voltamogramy pre 20 mg.l⁻¹ Pb²⁺ v 0,1 % HNO₃ merané s elektrodami SPE, SPE-GO, SPE-GO-Pb a SPE-GO-Cu.....</i>	<i>59</i>

ZOZNAM TABULIEK

<i>Tab. 1 Hodnoty parametrov na matematické modelovanie.....</i>	<i>34</i>
<i>Tab. 2 Priemerné výšky a pozície píkov a odchylky od priemeru.....</i>	<i>35</i>
<i>Tab.3 Výsledky merania zmesy ťažkých kovov na SPE</i>	<i>49</i>
<i>Tab.4 Výsledky matematickej modelácie SPE eletród.....</i>	<i>59</i>

ZOZNAM PRÍLOH

Táto diplomová práca neobsahuje prílohy.