

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Elektrochemická detekce arzenu na uhlíkových tištěných elektrodách s filmem
zlata

Diplomová práce

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne:

Bc. Nela Halašková

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Nela Halašková**
Osobní číslo: **C18550**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Analytická chemie**
Téma práce: **Elektrochemická detekce arzenu na uhlíkových tištěných elektrodách s filmem zlata**
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Z odborných publikací zpracujte literární rešerši na téma elektrochemické detekce a stanovení arzenu s využitím různých elektrodových materiálů.
2. Charakterizujte elektrochemické vlastnosti vybraných typů uhlíkových a zlatých tištěných elektrod. Zjistěte vhodný způsob tvorby filmu zlata na povrchu uhlíkových tištěných elektrod s ohledem na intenzitu oxidačního signálu arzenu. Pro tento účel také zvolte vhodnou voltametrickou metodu a optimalizujte její parametry.
3. Proveďte elektroanalytické stanovení arzenu v modelových vzorcích a zjistěte analytické parametry navrhované metody. Aplikujte tuto metodu pro stanovení arzenu v povrchových nebo podzemních vodách.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Radovan Metelka, Ph.D.

Katedra analytické chemie

Konzultant diplomové práce:

Marijo Buzuk, PhD.

Department of General and Inorganic Chemistry,
University of Split, Chorvatsko

Datum zadání diplomové práce: **5. února 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.

děkan

prof. Ing. Karel Ventura, CSc.

vedoucí katedry

PODĚKOVÁNÍ

I přes mou nezvyklou češtinu a nástrahy reality, se tato práce dostala k závěru. Děkuji Vám.

ANOTACE

Překládaná diplomová práce se zabývá aplikací uhlíkových tištěných elektrod s filmem zlata pro elektrochemickou detekci arsenu. Bylo testováno několik typů uhlíkových pracovních elektrod a různých technik pro tvorbu filmu zlata na povrchu elektrody, jako např. *ex situ*, *in situ* a modifikace zlatými nanočásticemi. Takto připravené senzory byly použity pro sledování elektrochemické reoxidace As v různých základních elektrolytech a porovnány s klasickými pevnými elektrodami.

KLÍČOVÁ SLOVA

Arsen, tištěné uhlíkové elektrody, elektrody s filmem zlata, nanočástice zlata

TITLE

Electrochemical detection of arsenic on screen printed carbon electrodes with gold film

ANNOTATION

Diploma thesis focused on application of screen-printed carbon electrodes with gold film for electrochemical detection of arsenic. Several types of carbon working electrodes and techniques of Au film formation at the surface of the electrode (*ex situ*, *in situ*, modification with Au nanoparticles) were tested. Such sensors were used for monitoring of electrochemical reoxidation of As in various supporting electrolytes and compared with classical solid electrodes.

KEYWORDS

Arsenic, screen-printed carbon electrodes, gold film electrodes, gold nanoparticles

OBSAH

Úvod.....	14
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	15
1.1. Arsen jako polutant v životním prostředí	15
1.1.1. Legislativa	15
1.1.2. Účinek na savce.....	16
1.1.3. Zdroje As.....	17
1.1.4. Mobilita As ve vodných systémech.....	18
1.1.5 As v pitné vodě.....	19
1.1.5. Odstraňování As z vody	19
1.2. Stanovení arsenu.....	21
1.2.1. Elektrochemické metody stanovení As	21
1.2.1.1. Makroelektrody pro voltametrickou detekci arsenu	22
1.2.2. Interference.....	23
1.2.2.1. Těžké kovy a huminové kyseliny	23
1.2.2.2. Cu ^{II}	24
1.3. Elektrodotové materiály pro elektrochemickou detekci As.....	25
1.3.1. Uhlíkové pastové elektrody	25
1.3.2. Uhlíkové tištěné elektrody.....	27
1.3.3. Zlaté elektrody.....	28
1.4. Možnosti modifikace	30
1.4.1. Nanostruktury jako modifikátory elektrod	31
1.4.2. Modifikace uhlíkové tištěné elektrody	31
1.4.2.1. Modifikace nanočásticemi zlata	31
1.4.2.2. Modifikace nanočásticemi zlata a uhlíkovými nanotrubicemi	32
1.4.3. Modifikace uhlíkové pastové elektrody	33
1.4.4. Modifikace elektrody ze skelného uhlíku.....	33
1.4.5. Modifikovaná uhlíková filmová elektroda	33
1.4.6. Další možnosti modifikace	34
1.4.6.1. Využití grafenového oxidu, nanočástic berlínské modří a (GT) ₂₁ -ssDNA.....	34
1.4.6.2. Au / Fe ₃ O ₄ nanokompozitní modifikované elektrody.....	34
1.4.6.3. Biometalické Au-Cu nanočástice	35
1.4.6.4. Elektrody bazální roviny	35
1.4.6.5. Bimetalické Au-Te nanočástice.....	35
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	37
2.1. Chemikálie.....	37
2.2. Přístrojové vybavení.....	37

2.2.1.	Použité elektrody	37
2.3.	Pracovní postupy	38
2.3.1.	Příprava roztoků As	38
2.3.2.	Příprava základních elektrolytů	39
2.3.3.	Experimentální sestava	39
2.3.3.1.	Měření v roztoku	39
2.3.3.2.	Měření na kapce	39
2.3.4.	Parametry měření	40
2.3.4.1.	Lineární voltametrie	40
2.3.4.2.	Cyklická voltametrie	41
2.3.4.3.	Square wave voltametrie	41
2.3.4.4.	Diferenční pulzní voltametrie	41
2.3.5.	Modifikace pracovních elektrod	41
2.3.5.1.	Parametry modifikace	42
2.3.6.	Parametry předkoncentrace	42
3.	Výsledky a diskuze	43
3.1.	Možnosti elektrod	43
3.2.	Výběr vhodné voltametrické techniky	44
3.2.1.	DPV vs. SWV	45
3.3.	Volba parametrů voltametrické techniky	46
3.3.1.	SWV	46
3.3.2.	DPV	47
3.4.	Vliv základního elektrolytu	49
3.5.	Vliv pH	50
3.6.	Vliv vyublání kyslíku z roztoku argonem	51
3.7.	Vliv zapojení pouze pracovní části tištěné elektrody	51
3.8.	Modifikace pracovní elektrody	52
3.8.1.	Elektrodepozice Au filmu	52
3.8.1.1.	Elektrodepozice na kapce roztoku	52
3.8.1.2.	Elektrodepozice na kapce (<i>in situ</i>)	54
3.8.1.3.	Elektrodepozice z externího depozičního roztoku (<i>ex situ</i>)	54
3.8.2.	Modifikace Au nanočásticemi	55
3.8.2.1.	Měření v kapce roztoku	55
3.8.2.2.	Měření v roztoku	57
3.9.	Elektrochemická detekce As na vybraných tištěných elektrodách	57
3.9.1.	Au film	58
3.9.1.1.	Měření s kapkou roztoku	58

3.9.1.2.	Měření v roztoku	60
3.9.2.	Au nanočástice	62
3.9.2.1.	Měření s kapkou roztoku	62
3.9.2.2.	Měření v roztoku	65
3.10.	Zlaté elektrody AuE a AuSPE	69
3.11.	Klasické elektrody	69
3.12.	Srovnání elektrochemické detekce As na různých elektrodách	71
4.	Závěr	74
	Použitá literatura	75

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Uhlíková tištěná elektroda [45]	27
Obr. 2: Rozložený pohled na síťotiskovou strukturu uhlíkových elektrod [47]	27
Obr. 3: Možnosti modifikace elektrod při detekci As [52].....	30
Obr. 4: SPCE modifikované CNT a AuNP [57].....	32
Obr. 5: Voltamogramy koncentrační řady As a struktura Au-Te hybridního materiálu [18].....	36
Obr. 6: Měření na kapce	40
Obr. 7: Měření v roztoku s klasickými elektrodami	40
Obr. 8: Měření v roztoku s tištěnými elektrodami	40
Obr. 9: Měření v roztoku se zapojenou pracovní elektrodou z tištěné elektrody	40
Obr. 10: Voltamogramy rozsahu potenciálu v čistém základním elektrolytu na MWCNT-COOH SPCE. CV, 0,1 M KCl.....	43
Obr. 11: Voltamogramy rozsahu potenciálu v čistém základním elektrolytu na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem in situ. CV, 0,1 M KCl.....	44
Obr. 12: Voltamogramy porovnání DPV a LSV. 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl, 1 ppb As ^{III} , 5 až 30 s, SPCE s MWCNT-COOH a AuNP-P a SPCE pouze s AuNP-P.	44
Obr. 13: Voltamogramy rozdílu SWV a DPV pro 1 ppm As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE s modifikací Au filmem in situ. 1,0 M HCl, 120 s, 300 s.	45
Obr. 14: Voltamogramy rozdílu SWV a DPV pro 100 ppb a 1000 ppb As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE s modifikací Au filmem ex situ. 1,0 M HCl.....	45
Obr. 15: Voltamogramy změny parametru krok 1 až 10 mV. Pro 75 ppm As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem in situ. SWV, 1,0 M HCl, pro konstantní amplitudu 25 mV a frekvenci 25 Hz.	46
Obr. 16: Voltamogramy změny parametru amplituda 10 až 80 mV. Pro 75 ppm As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem in situ. SWV, 1,0 M HCl, pro konstantní krok 4 mV a frekvenci 25 Hz.	47
Obr. 17: Voltamogramy změny parametru frekvence 15 až 100 Hz. Pro 75 ppm As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem in situ. SWV, 1,0 M HCl, pro konstantní amplitudu 25 mV a krok 4 mV.....	47
Obr. 18: Voltamogramy změny parametru potenciál 25; 50; 75; 100; 150 mV. Pro 75 ppm As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem in situ. DPV, 1,0 M HCl, pro konstantní dobu pulsu 20 ms, krok 5 mV.	48
Obr. 19: Voltamogramy změny parametru potenciál 25; 50; 75; 100; 100 mV. Pro 75 ppm As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem in situ. DPV, 1,0 M HCl, pro konstantní dobu pulsu 50 ms, krok 5 mV.	48
Obr. 20: Voltamogramy změny parametru rychlost skenu 25; 50; 75; 100 mV·s ⁻¹ . 75 ppm As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem in situ. DPV, 1,0 M HCl, pro konstantní E pulzu 100 mV, a t pulzu 20 ms.....	49
Obr. 21: Voltamogramy na AuE znázorňující rozdíl pro různé parametry DPV při měření v roztoku 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.	49
Obr. 22: Voltamogramy vlivu změny pH na posun a průběh signálu As. Pro 75 ppm As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem in situ. DPV; 0,1 M HCl; 1,0 M HCl; 0,1 M KCl.....	50
Obr. 23: Voltamogramy vlivu různého zapojení elektrody pro měření v roztoku. Pro 100 ppb As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE – AuNP-C. DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.....	51
Obr. 24: Voltamogramy elektrodepozice Au filmu pro změna času (30, 60, 90, 300 s). LSV.	53
Obr. 25: Voltamogramy elektrodepozice Au filmu pro změna potenciálu -1,2 až 0 V. LSV.	53
Obr. 26: Voltamogramy As pro různé elektrodepozice Au filmu při optimalizaci parametrů E a t. LSV.	53
Obr. 27: Voltamogramy porovnání měření in situ a ex situ. Pro 75 ppm As ^{III} , DPV, 1,0 M HCl.	54

Obr. 28: Voltamogramy průběhu signálu se změnou času depozice Au filmu. Pro 75 ppm As ^{III} , DPV, 1,0 M HCl.....	55
Obr. 29: Voltamogramy rozdílu mezi AuNP-C a AuNP-P. Pro 1 ppm As ^{III} , DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.....	56
Obr. 30: Voltamogramy změny času předkoncentrace 2 – 10 s. Pro 1 ppb As ^{III} na AuNP-C DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.....	56
Obr. 31: Voltamogramy vlivu množství AuNP na výšku signál. Pro 0,1 až 10 ppb As ^{III} , DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.....	57
Obr. 32: Voltamogramy řady 10 ppb až 100 ppm As ^{III} . DPV, 0,1 M HCl.....	59
Obr. 33: Voltamogramy řady 1 ppb až 50 ppm As ^{III} . DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.	59
Obr. 34: Voltamogramy následných měření pro 75 ppm As ^{III} při depozice Au filmu in situ. DPV, 1,0 M HCl.....	60
Obr. 35: Voltamogramy opakovaných měření pro 75 ppm As ^{III} při depozice Au filmu in situ. DPV, 1,0 M HCl.....	60
Obr. 36: Voltamogramy řady 10 až 100 ppb As ^{III} , na MWCNT-COOH SPCE-Au film. DPV.....	61
Obr. 37: Voltamogramy řady 10 až 100 ppb As ^{III} , na nemodifikované SPCE-Au film. DPV.....	61
Obr. 38: Voltamogramy následných měření pro nemodifikovanou SPCE-Au film, DPV.....	62
Obr. 39: Voltamogramy řady 1 až 10 ppb As ^{III} , modifikace elektrody SPCE AuNP-C nebo AuNP-P. DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.	63
Obr. 40: Voltamogramy řady 1 až 100 ppb As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE - AuNP-C, pro čas depozice 60 a 120 s. DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.....	64
Obr. 41: Voltamogramy opakovaných měření se změnou roztoku. Pro 1 ppb As ^{III} na SPCE – AuNP – P, DPV.....	65
Obr. 42: Voltamogramy následných měření beze změny roztoku. Pro 1 ppb As ^{III} na SPCE – AuNP–P, DPV.....	65
Obr. 43: Voltamogramy řady 10 až 100 ppb As ^{III} , na SPCE-AuNP-C. DPV, jedno opakování.....	66
Obr. 44: Voltamogramy řady 10 až 100 ppb As ^{III} , na MWCNT-COOH SPCE -AuNP-C a AuNP-C. DPV.....	67
Obr. 45: Voltamogramy řady 1 až 100 ppb As ^{III} , na MWCNT-COOH SPCE -AuNP-C. DPV, jedno opakování.....	67
Obr. 46: Voltamogramy pro následné měření bez výměny roztoku s jednou elektrodou na MWCNT-COOH SPCE-AuNP-P. DPV.....	68
Obr. 47: Voltamogramy průběhu signálu při měření na AuSPE pro elektrolyt a 10 ppb As ^{III} , DPV....	69
Obr. 48: Voltamogramy řady 10-100 ppb As ^{III} na AuE, DPV.....	70
Obr. 49: Voltamogramy řady 10-100 ppb As ^{III} na CPE, DPV.....	70
Obr. 50: Voltamogramy řady 10-100 ppb As ^{III} na GCE, DPV.....	70
Obr. 51: Srovnání výšky signálů elektrochemické detekce As ^{III} na různých elektrodách. DPV, 10 až 100 ppb As ^{III} , -0,3 V, 120 s.....	72

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Shrnutí výkonu elektrochemických senzorů vyvinutých pro detekci As ^{III}	25
Tabulka 2: Porovnání měření s a bez Ar, měření v roztoku, DPV, MWCNT-COOH SPCE-AuNP-C	51
Tabulka 3: Rozdíl mezi výškou píků pro AuNP-C a AuNP-P s různou délkou depozice As, DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.....	56
Tabulka 4: Vliv množství AuNP na výšku signálu pro 0,1 až 10 ppb As ^{III} , DPV.....	57
Tabulka 5: Porovnání modifikace SPCE AuNP-C a AuNP-P. DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.....	63

Tabulka 6: Hodnoty výšek píků pro typ modifikace AuNP-C, 1 až 100 ppb As ^{III} na MWCNT-COOH SPCE, čas depozice 60 a 120 s, DPV.....	64
Tabulka 7: Hodnoty výšek píků řady 10 až 100 ppb As ^{III} , na SPCE-AuNP-C. DPV, jedno opakování.	66
Tabulka 8: Hodnoty výšek píků řady pro MWCNT-COOH SPCE AuNP-C a AuNP-P, 10 až 100 ppb As ^{III} , DPV.....	67
Tabulka 9: Hodnoty výšek píků řady 1 až 100 ppb As ^{III} , na MWCNT-COOH SPCE -AuNP-C. DPV, různé zapojení elektrody, čas předkoncentrace 60 a 120 s.....	68
Tabulka 10: Srovnání výšky signálů elektrochemické detekce As ^{III} na různých elektrodách pro různé modifikace a uspořádání. DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.....	72
Tabulka 11: Srovnání výšky signálů elektrochemické detekce As ^{III} . DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin a 0,1 M KCl.....	73

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Závislost koncentrace As ^{III} na výšce signálu pro klasické elektrody. DPV, 1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.....	71
--	----

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1: hromadění analytu při katodickém depozičním potenciálu.....	22
Rovnice 2: rozpouštění analytu použitím anodického skenování.....	22

SEZNAM ZKRATEK

AOP	pokročilé oxidační procesy
ASV	anodická rozpouštěcí voltametrie
Au-CPE	uhlíková pastová elektroda elektrochemicky modifikovaná zlatem
Au-ME	mikroelektrody ze zlatého drátu
AuE	zlatá elektroda
AuNP	nanočástice zlata
AuNP-C	nanočástice zlata v citrátovém pufru
AuNP-P	nanočástice zlata ve fosfátovém pufru
Au-PtNP	bimetalické nanočástice Au-Pt
Au-PtNP / GCE	bimetalicky modifikovaná GCE nanočásticemi Au-Pt
Au-SPE	uhlíková tištěná elektroda modifikovaná zlatem
BSA	sérový hovězí albumin
CB	uhlíkové saze
CNT	uhlíkové nanotrubičky
CPE	uhlíková pastová elektroda
CSP	katodická rozpouštěcí potenciometrie s konstantním proudem
C-tečky	uhlíkové tečky
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
DPASV	anodická rozpouštěcí diferenční pulzní voltametrie
DPV	diferenční pulzní voltametrie
GCE	elektroda ze skelného uhlíku
HA	humínové kyseliny
LOD	mez detekce
LSASV	anodická rozpouštěcí lineární voltametrie
LV	lineární voltametrie
NC	nanokompozitní
NMH	nejvyšší mezná hodnota
PL	fotoluminiscenční
PSA	anodická rozpouštěcí potenciometrie
SPE	uhlíková tištěná elektroda
SWASV	anodická rozpouštěcí square wave voltametrie
SWV	square wave voltametrie
WHO	světová zdravotnická organizace

ÚVOD

Arsen (As) vážně ovlivňuje lidské zdraví, když překračuje v pitné vodě maximální limit doporučený Světovou zdravotnickou organizací (WHO) $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Chronická expozice tímto polutantem je spojena s mnoha zdravotními problémy. Kontaminace podzemní vody určenou pro lidskou spotřebu postihuje po celém světě přibližně 50 milionů lidí. As se do lidského těla však nedostává pouze z pitné vody [1].

Mezi techniky využívané pro detekci As se řadí například voltametrie a rozpouštěcí techniky, jelikož mají vysokou selektivitu pro As, vyžadují minimální přípravu vzorků, jsou vysoce citlivé a použitelné i pro nízké limity detekce. Meze detekce těchto technik jsou obecně o tři až čtyři řády nižší než u polarografických metod. Dále je možnost používat různé způsoby zakoncentrování a imobilizace na povrchu elektrody skupinou technik využívající anodické a katodické rozpouštění, DPV a SWV, při kterých lze provádět stanovení s malým množstvím vzorku. Využívají se například elektrody z kovového materiálu jako je platina, stříbro, měď a zlato [1].

Elektrochemické metody nabízejí zajímavé analytické vlastnosti, jako je přenositelnost, nízké investiční náklady, rychlá analýza, vysoká citlivost a rozlišení speciací. Tyto vlastnosti umožňují implementovat techniky pro měření v terénu při sledování obsahu As v decentralizovaných zónách. Pro tento účel se používá několik typů materiálů elektrod včetně modifikovaného skelného uhlíku, platiny, borem dopované diamantová elektrody a Hg. Pro stanovení As se běžně využívá kombinace se zlatem, které se ukázalo být nejvýkonnější podporou měření [2].

Elektrody na bázi zlata byly speciálně vyvinuté ke zlepšení analytické schopnosti detekce As ve vodě, nicméně mají své nevýhody. Náklady na ušlechtilý kov jsou vysoké a čištění elektrod na bázi zlata je obtížné [1]. K překonání problému kovových elektrod lze Au použít jako film připravený *in situ* na uhlíkové pastě nebo skelném uhlíku. Jiným řešením je zlatá tištěná elektroda (Au-SPE), která úspěšně překonala problém paměťového efektu a byla použita pro stanovení As. Další možností je i zlatý vibrační mikrovodič, kde s použitím DPV a SWV je pak možné stanovit vedle As také Cu, Hg a Pb ve vzorcích říční vody [2]. Cílem této diplomové práce bylo testovat možnost použití levných uhlíkových tištěných elektrod modifikovaných filmem zlata pro elektrochemickou detekci arsenu.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Arsen jako polutant v životním prostředí

Jméno arsen bylo odvozeno z řeckého slova arsenikon, což znamená silný, které má svůj původ v syrském slově zarniqa, což se překládá doslova jako „zlaté barvy“ [3]. Používal se jako lék už od pravěku, avšak později si získal přezdívku „jed králů“ a ve dvacátém století našel aplikaci v bojových chemických látkách, např. jako adamsit, čímž jeho použití jako léku prakticky vymizelo. Problémy spojené s toxicitou byly zaznamenány například, když v roce 1900 bylo v Anglii 6000 zasaženo otravou As po konzumaci kontaminovaného piva. V roce 1943 se ve Skotsku objevilo 150 případů otravy v důsledku uzenin kontaminovaných As a 12 000 japonských kojenců v roce 1955 bylo otráveno kvůli umělému mléku kontaminovanému As ve vodě. V roce 1972 se v západní Minnesotě objevilo 11 případů spojených s kontaminací vody ve studních. Ve všech těchto scénářích hrála voda kontaminovaná As hlavní roli. As je nejproblematictější prvek z metaloidů a prvků tvořící oxoanionty, protože má velkou mobilitu jak za oxidačních, tak i za redukčních podmínek. As existuje v různých oxidačních stavech, ale přírodní voda obsahuje hlavně anorganické formy jako oxoanionty trojmocného nebo pětímocného As [4].

Bohužel, zvýšené koncentrace As se nacházejí v podzemních vodách mnoha oblastí po celém světě, jako je například Argentina, Bangladéš, Indie, Mongolsko, Thajsko a Tchaj-wan, kde je většina podzemních vod kontaminována As v množstvích od 100 do více než 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [5]. Průměrná koncentrace As v několika oblastech Bangladéše je vyšší než 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Toxicita As do značné míry závisí na jeho oxidačním stavu, protože As^{III} je 50krát toxičtější než As^{V} v důsledku reakcí s enzymy v lidském metabolismu [6].

Arsen se vyskytuje jak ve sladké, tak slané vodě, ačkoli ve slané typicky v nižších koncentracích, a to obvykle méně než 2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. S vyššími koncentracemi je možné se setkat na přítoku řek do moře kvůli zatížení sedimenty [7].

1.1.1. Legislativa

Koncentrace As v pitné vodě je vymezena vyhláškou č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů na NMH 10 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Tuto hodnotu uvádí i WHO. Na území České republiky provádí monitoring povrchových i podzemních vod ČHMÚ. Balená kojenecká voda a pramenité vody mají limit určený přílohou č. 2 vyhlášky 275/2004 Sb. na NMH 0,005 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Přípustný imisní standard pro povrchové vody udává příloha č. 3 k nařízení vlády č. 61/2003 Sb. a jeho hodnota je $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V případě zdroje nebo předpokládaného zdroje pitné vody se pak limit mění podle kategorie zdroje pro A₁ a A₂ na $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro A₃*.

Pro podzemní vody je indikátorem znečištění hodnota $0,045 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Jelikož se vzhledem k horninovému prostředí v České republice As běžně vyskytuje, v některých případech se pro indikaci znečištění používají zvýšené hodnoty oproti přirozenému pozadí.

Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb. stanoví specifický emisní limit jako $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, přičemž se koncentrace As monitoruje jednorázovými měřeními. Imisní limity v PM₁₀ dané stejným zákonem pak představují za rok $6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Nařízení vlády č. 178/2001 se zabývá limity As v ovzduší na pracovišti.

Limity pro půdu popisuje vyhláška 153/2016 Sb., která stanoví tzv. preventivní limity vybraných rizikových látek a prvků v zemědělské půdě. Při překročení indikační hodnoty $40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ může být ohroženo zdraví lidí a zvířat [8].

1.1.2. Účinek na savce

Z těla savců se As odbourává methylací, avšak ne všichni savci dokáží anorganický As methylovat, proto se toxické účinky liší podle zkoumaného druhu organismu. Toxické účinky a jejich variace se liší i v rámci jednoho druhu. Například pro lidskou populaci platí, že existuje různá schopnost methylovat a muži, ženy a děti jsou postiženi různými účinky a projevují se u nich různé nemoci.

As je obvykle do těla přijímán gastrointestinálním traktem a As^{III} se vstřebává rychleji než As^V. Voda není zdaleka jediným zdrojem As pro organismus, tak jako zvířata i rostliny vykazují variabilní chování při styku s vodou kontaminovanou As. V některých případech jsou dokonce As schopny zcela vyloučit, jak se to děje u některých druhů rýže, která je schopná v období tvorby zrna účinně odstranit organický As, ačkoli už není tak úspěšná u anorganického. Je tak třeba při výpočtu dávky As počítat s jeho přítomností ve vodě, zelenině, obilovinách, luštěninách i mase, přičemž u masa se může projevit kumulativní efekt i schopnost methylace [9].

Vylučování As z těla se děje především ledvinami. Forma expozice As předurčuje jeho biologický poločas okolo 4 dnů. Předpokládá se, že As^V má poločas nižší než As^{III}. Vylučované

* Zdroje pitné vody jsou členěny do kategorií podle upravitelnosti, tyto kategorie jsou A1, A2 a A3, přičemž A1 vyžaduje jen jednoduchou fyzikální úpravu a hygienizaci, A2 je rozšířena o běžnou chemickou úpravu a A3 vyžaduje intenzivní fyzikální a chemickou úpravu. Podrobněji je tematika rozebrána ve vyhl. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích.

formy As jsou mono- a dimethylované, někdy se vyskytují i nemetabolizované. Problémem methylace je komplexnost všech reakcí, v jejichž průběhu mohou vznikat toxické meziprodukty [9].

As a jeho sloučeniny jsou pro člověka genotoxické, mutagenní, teratogenní, epigenetické i karcinogenní a variabilita vzniklých nemocí se liší jedinec od jedince, ačkoli se některé vyskytují častěji než jiné. Mezi zkoumanými savci je člověk nejcitlivější na přítomnost As [10]. Jak již bylo zmíněno, As působí odlišně na děti, ženy i muže. U dětí postihuje nejčastěji dýchací soustavu a jeho vliv se obecně liší podle fáze růstu plodu nebo dítěte. Nejvíce jsou děti ohrožené v třetím trimestru vývoje plodu a v období kojení, pokud je matka nucena dítě dokrmit, a to tak, že pije kontaminovanou vodu. U žen jsou nejčastěji pozorovány kožní projevy toxických účinků vznikem hyperkeratóz a pigmentů, vyšší riziko pro rakovinu ledvin, plic a močového měchýře a vznik cukrovky. V období prvního trimestru těhotenství se ženám zvyšuje methylační kapacita a jsou tak více chráněny ony i plod. Muže zasahuje As především vznikem rakoviny kůže, potlačením spermatogeneze a zasažením hypofýzy gonadotropinů, což vede ke snížení hmotnosti varlat a následné neplodnosti [11].

1.1.3. Zdroje As

Zdroje As v podzemní vodě se dají rozdělit na primární a sekundární minerály. Primární jsou ovlivněny geogenním zdrojem, mobilitou As a průtokem podzemní vody. As je uvolňován z minerálů, v závislosti na výskytu těchto As minerálů, povětrnostních vlivech a vlastnostech podloží, jako je například stabilita As. Pro As je typickou reakcí uvolňování do vody oxidací sulfidů a sulfosolů obsahujících As. Tyto reakce jsou závislé na krystalové chemii minerálů, koncentraci oxidačního činidla, pH, teplotě a výskytu mikrobiálních katalyzátorů. Nejčastější minerály obsahující As jsou arsenopyrit $[\text{FeAsS}]$ a arsenový pyrit $[\text{Fe}(\text{S},\text{As})_2]$

Sekundární zdroje jsou sekundární arsenové minerály, které určují mobilitu As v podzemní vodě. Obvykle obsahují jednoduché nebo složitější fáze s As, kyslíkem a různými kovy. Tyto minerály vznikají sorpcí nebo začleněním As do krystalové struktury. Mobilita As je limitována oxidačními podmínkami, jelikož za přítomnosti kyslíku se As vysráží jako arseničnany a hydroxidy železa, čímž je částečně z podzemní vody odstraněn. Avšak chování sekundárních minerálů je výrazně ovlivněno geochemickými podmínkami, které mohou významně ovlivnit remobilizaci As, což se děje například za stálého přístupu kyslíku, kdy se naopak As rozpouští ve vodě ve formě oxidů [12].

Pokud je předmětem zájmu As ve vodě, je nejvhodnější jako indikátory bioakumulace použít vodní organismy, jako jsou ryby nebo dafnie. Stejně jako jiné látky i As uvolňovaný do životního prostředí se nejrychleji akumuluje ve vodních stanovištích, kde přestupuje do bioty a v rámci potravních cyklů do těl vyšších organismů, stejně jako se tomu děje i se rtuť. Akumulace As se sleduje v různých organismech a v návaznosti na typ organismu a tkáň se liší i forma přítomného As, který může být více nebo méně toxický. Jelikož se As neslučuje s bílkovinami a je ve vodě snadno rozpustný, není snadno biokoncentrován u všech vodních druhů. Planktonožravé ryby ho tak biokoncentrují ve větším množství než všežravé a masožravé [7].

1.1.4. Mobilita As ve vodních systémech

Díky změnám v prostředí začaly polutanty jako například As přecházet z míst s vyšší koncentrací do vrstev s nižší koncentrací. K simulaci transportu As vodním systémem se používá pozorování prostorových a časových trendů v hydrochemii a podíl minerálního objemu podél toku [13]. Podle matematických modelů pro jednorázový vstup polutantu ze zdroje znečištění se znečišťující látka rozptýlí od středu k okraji kontaminované zóny, přičemž migruje ve směru toku podzemní vody. Polutant migruje jak horizontálně, tak vertikálně z oblastí s vysokou koncentrací do oblastí s nízkou koncentrací a koncentrace znečištění se nejvýrazněji mění v rané fázi kontaminace. V závislosti na mnoha faktorech může trvat několik let, než koncentrace polutantu klesne pod nebezpečnou úroveň, přičemž nejpodstatnějším je množství polutantu vstupujícího do životního prostředí, které ovlivňuje difúzní vzdálenost [14].

Půda a voda jsou hlavními akumulátory těžkých kovů uvolňovaných do ekosystému. Na rozdíl od organických kontaminantů, které jsou mikrobiálně oxidovány na CO_2 , většina těžkých kovů, mezi nimi i As, nepodléhá mikrobiální ani chemické degradaci. Koncentrace těchto polutantů v životním prostředí tak přetrvává dlouhou dobu po jejich uvolnění [15].

Reaktivita, transport a toxicita As závisí na speciaci a mobilitě. Faktory ovlivňující mobilitu jsou redoxní potenciál a pH, jejichž změnou se mohou těžké kovy vyvázat nebo imobilizovat na geogenní materiál, což platí i pro As. Imobilizovaný As je méně účinný než jeho pohyblivá forma. V podzemní vodě se primárně vyskytuje As^{III} a As^{V} . V oxidačních podmínkách dominuje As^{V} , zatímco formy As^{III} dominují za redukčních podmínek. Redoxní podmínky podzemní vody tak ovlivňují toxicitu As^{III} a jeho adsorpci do půdních komplexů, která je slabší pro As^{III} . As^{V} se ve většině vod vyskytuje jako H_2AsO_4^- nebo HAsO_4^{2-} , adsorbuje se více na

povrch oxidů Fe a je tak účinně zadrženy. Adsorpční mechanismy jsou však silně závislé na pH a zvýšení hodnoty (obvykle nad 8,5) může uvolnit As a vést ke zvýšení jeho koncentrace v systému. Dalším problémem je přítomnost ostatních látek soutěžících o obsazení adsorpčních míst, které mohou způsobit až desorpci. Anionty, jako hydrogenuhličitan (HCO_3^-) a fosforečnany (PO_4^{3-}) soutěží s As^{V} o adsorpční místa. Obě formy As mohou být také adsorbovány na jiné substráty, a to včetně jílových minerálů, kalcitu a mackinawitu, a tím se mechanismy sorpce a desorpce dále komplikují [13].

Rovnovážných podmínek lze dosáhnout při různých podmínkách pro různé parametry. Změny v iontové chemii mají poté velký dopad na distribuci As, zatímco redukční podmínky vedou ke zvýšení pohyblivosti As. Redukce Fe^{III} a As^{V} a pravděpodobně i SO_4/HS cyklus jsou významným faktorem ovlivňujícím pohyblivost As. Kromě výměny kationtů a interakce voda-hornina je také třeba zvážit rozpouštění křemičitanů [13].

1.1.5 As v pitné vodě

V přírodních vodách se anorganické formy arsenu obecně vyskytují jako rozpuštěné složky tvořící oxoaniony, které zahrnují As^{V} a As^{III} . Sloučeniny As^{III} jsou rozšířenější v podzemních vodách a v půdě a obecně se vyskytují v pitné vodě, zatímco sloučeniny As^{V} jsou 4–10krát méně rozpustné a 50krát méně toxické ve vodě než As^{III} [1].

Organické sloučeniny jsou pak nejčastěji kyselina monomethylarseničná a dimethylarsenitá. V různých typech vod se arseničnan metabolizuje na methylované sloučeniny, izolovány byly například mono-, di- a trimethylarseny [7].

Problémem chronické otravy As, vyvolané kontaminovanou vodou, jsou příznaky odpovídající mnoho nemocem a příčinám. Navíc se arsenikóza obvykle nediagnostikuje, ať už z důvodů chybějící zdravotní péče nebo nemožnosti provádění komplexních vyšetření. As se ukládá v kostech a jeho koncentrace v nich udává stupeň jistoty diagnostiky k příznakům chronické otravy [10].

As se v pitné vodě vyskytuje převážně v oblastech bez centrální úpravy vody, avšak jeho výskyt je sledován i v Evropě. Jeho přítomností ve větším rozsahu je například zasažena voda ve Francii a Španělsku a menší území po celém světě [14].

1.1.5. Odstraňování As z vody

Podzemní voda obsahuje jak As^{V} , tak As^{III} a její úprava vyžaduje odstranění obou forem [16]. Přímá osmóza je účinná při odstraňování anorganických (neutrálních nebo iontových) a

organických kontaminantů vodného roztoku. As^{V} vykazuje rozdílné chování v závislosti na současném výskytu dalších rozpuštěných látek, jako jsou dusičnany, fluoridy, sírany, fosfáty, křemičitany, hydrogenuhličitaný a huminové kyseliny. K vysvětlení tohoto chování se dá využít Donnanovo vyloučení, vyloučení velikostí a difúze rozpuštěné látky. Zanášející vrstva tvořena huminovými kyselinami a zvýšení pH v důsledku přítomnosti hydrogenuhličitanů pomáhá zvýšit účinnost odstranění As. Koncentrační polarizace nehraje významnou roli, jelikož tok vody je malý. Metoda se dá využít na odstranění As z podzemní vody, která současně obsahuje jiné rozpuštěné látky [16].

Pro spojení fotokatalýzy a ultrafiltrace je klíčovým bodem vazba kovových iontů, které mají být separovány, na ve vodě rozpustné makromolekuly. Následuje ultrafiltrace, přičemž jsou zadržovány makromolekuly a jejich komplexy s kovy a nekomplexovaná látky prochází membránou [17].

Adsorpční procesy jsou omezeny nízkou selektivitou procesu, obtížemi při manipulaci s částicemi a výrobou spotřebovaného regeneračního média, které obsahuje mnoho kontaminantů [17]. Nevýhodou procesu koagulace/srážení je produkce velkého množství kalů obsahujících zbytky použitého činidla, možná přítomnost zbytkových činidel v upravené vodě a nízká selektivita procesu [17]. Adsorpce a koagulace vykazuje vysoký stupeň čištění pro As^{V} , ale pro As^{III} jsou neúčinné. As^{III} se proto musí oxidovat, čehož se dosahuje přidáním oxidačního činidla jako kyslíku, ozonu, peroxidu vodíku, oxidu manganičitého, chloru a podobně. Ačkoli jsou tato činidla účinná při oxidaci As^{III} , mohou vést k dalším problémům jako je tvorba vedlejších produktů [17].

Fotokatalýza je technika AOP (pokročilé oxidační metody), která představuje alternativu pro oxidaci As^{III} . Využívá bezpečných fotokatalyzátorů (TiO_2), mírné oxidanty a pracuje za obecně mírných podmínek, neprodukuje chemikálie a je možné ji kombinovat s jinými fyzikálními a chemickými technologiemi, jako jsou například membránové separace [17].

1.2. Stanovení arsenu

Rozlišování a určování speciace As v přírodních vodách je obtížné, protože neexistuje spolehlivá metoda. K provádění speciálních studií lze využít i voltametrie na různých elektrodoých materiálech, jako jsou např. borem dopovaný diamant, zlato modifikované kovovými nanočásticemi, uhlíkové nanotrubičky, rtuťové a bizmutové filmy [18].

Arsen se laboratorně stanovuje atomovou absorpční spektrometrií s tvorbou hydridů (HG/AAS) nebo s grafitovou píčkou (GFAAS), hmotnostní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou (ICP/MS) a kapalinovou chromatografií spojenou s ICP/MS pro speciální analýzu. Tyto metody umožňují multielementární analýzu a jsou velmi citlivé s velmi nízkým detekčním limitem, nelze je však použít jako měřicí nástroj pro analýzu na místě odběru vzorku a pro časté sledování obsahu kontaminantu ve vodě. Drahé techniky jsou navíc těžko dostupné pro rozvojové země, a především těch se týká i znečištění podzemní a povrchové vody As. Pracuje se s přenosnými metodami založenými na kolorimetrii, ty však nejsou dostatečně citlivé a poskytují pouze semikvantitativní údaje [2].

Elektrochemická rozpouštěcí analýza, katodická (CSV) a anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV), jsou díky své mimořádné citlivosti obecně považovány za výkonné techniky pro detekci iontů As. Kromě toho lze tyto techniky také snadno realizovat pomocí málo nákladného a snadno dostupného vybavení. Pro elektrochemickou detekci As^{III} je nejvhodnější zlatá elektroda díky tvorbě stabilních intermetalických sloučenin Au-As během depozičního kroku [19].

Detekce As je většinou prováděna pomocí pevných zlatých elektrod nebo elektrod s filmem zlata. Tyto elektrody však vyžadují mechanické a/nebo elektrochemické čištění po každém měření, což prodlužuje délku analýzy. Ke konstrukci nových a vylepšených senzorů našla uplatnění v mnoha analytických metodách široká škála nanomateriálů, zejména kovových nanočástic s různými vlastnostmi. Díky své malé velikosti (obvykle v rozmezí 1–100 nm) vykazují nanočástice jedinečné chemické, fyzikální a elektronické vlastnosti, které se liší od vlastností klasických makroelektrod [19].

1.2.1. Elektrochemické metody stanovení As

Elektrochemické metody obecně znamenají přenos náboje mezi povrchem elektrody a kapalnou nebo pevnou fází. K tomuto procesu přenosu náboje přispívají jak mezifázové reakce, tak i elektrické vedení v roztoku. Elektrochemické techniky jsou považovány za uživatelsky přívětivé, protože se řídí jednoduchými postupy bez reagensů, mají nízké náklady, mohou být

miniaturizovány a automatizovány pro měření *in situ*, mají ve srovnání s jinými analytickými technikami minimální úpravu vzorků a nízkou kontaminaci činidly nebo ztráty adsorpcí na nádobkách. Ve výsledku poskytují poměrně rychlou analýzu se spolehlivými experimentálními daty [4].

Pro stanovení řady analytů lze využít několik elektrochemických technik, mezi kterými je za nejvšestrannější považována voltametrie. Voltametrie je založena na sledování vztahu mezi veličinami proud, napětí a čas v měřicí cele obsahující tři elektrody, referentní, pracovní a pomocnou. Potenciál píku se vztahuje ke specifické chemické látce a výška píku udává její koncentraci. Řada výhod učinila tuto techniku nejučinnějším elektroanalytickým nástrojem: poskytuje signál s nízkým šumem, lze provádět analýzu směsi látek, protože různé sloučeniny mají různé potenciály píku a předkoncentrační krok (rozpuštěcí voltametrie) velmi zvyšuje citlivost této techniky [4].

V rozpuštěcí analýze je analyt předem zakoncentrován na pracovní elektrodu během akumulčního kroku a ve druhém kroku potom probíhá voltametrické měření, kdy se analyt odstraní z povrchu elektrody („rozpuští se“) použitím potenciálového skenování. V anodické rozpuštěcí analýze se analyt hromadí při katodickém depozičním potenciálu podle Rovnice 1 a rozpuští se použitím anodického skenovacího rozsahu podle Rovnice 2 [4].



Rovnice 1: hromadění analytu při katodickém depozičním potenciálu



Rovnice 2: rozpuštění analytu použitím anodického skenování

Kde M reprezentuje As^{III}.

Na pracovní elektrodě probíhají procesy předkoncentrace a rozpuštění analytu. Pro elektrochemickou detekci As^{III} se používají různé makroelektrody, uhlíkové pastové elektrody [4] nebo modifikované tištěné elektrody [20].

1.2.1.1. Makroelektrody pro voltametrickou detekci arsenu

Pro rozpuštěcí analýzu As^{III} je k dispozici řada makroelektrod. Tyto zahrnují kovové diskové elektrody nebo kovový film vytvořený na elektrodě např. ze skelného uhlíku. Primární problém s pevnou elektrodou zůstává stejný, obnova povrchu elektrody může vést ke špatné

reproducibilitě signálu a nedostatečné dlouhodobé spolehlivosti [4]. K detekci se využívá různých elektrod, materiál elektrody může být například rtuť (Hg), platina (Pt), zlato (Au), uhlíkové materiály, oxidy kovů, enzymy a ligandy specifické pro As^{III} . Mezi nimi je elektroda na bázi Au vynikající substrát, protože má nejcitlivější odezvu na oxidaci As a vyšší přepětí vodíku [5].

1.2.2. Interference

Techniky jako je anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV) a anodická rozpouštěcí potenciometrie (PSA), které využívají zlaté elektrody, jsou často ovlivňovány interferenty, jako například ionty mědi, které vytváří s As intermetalické sloučeniny. Nicméně vyskytují se i metody, které nejsou těmito interferencemi tolik zasaženy, a naopak využívají tyto ionty ve svůj prospěch. Pro takové stanovení As byla použita katodická rozpouštěcí potenciometrie s konstantním proudem (CSP) na GCE s filmem Hg v přítomnosti Cu^{II} , která poskytovala dobrý lineární rozsah 10–200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ As. Interference organických a anorganických látek byly odstraněny použitím L-cysteinu jako redukčního činidla [1].

Jedním z hlavních problémů v detekci As^{V} je jeho ireverzibilní elektrochemické chování na povrchu elektrody. Tento problém se dá vyřešit určením celkového množství As a k tomu je nutné redukovat As^{V} na As^{III} . Pro tento krok se mohou využívat silně kyselá redukční činidla, avšak nadměrné využívání redukčních činidel může kontaminovat vzorek nebo být dokonce škodlivé lidskému zdraví a životnímu prostředí. [1].

Interference mědi může být tak v některých případech zanedbatelná až pro poměr koncentrací As:Cu 1:20. To ukazuje, že charakter elektrody přímo ovlivňuje její elektrochemickou výkonnost [21].

1.2.2.1. Těžké kovy a huminové kyseliny

Běžně se studují interference nejčastěji koexistujících iontů, jako jsou Pb^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Cr^{III} , Zn^{II} , Hg^{II} a NO_3^- [22]. Při koncentračním poměru 1:1 způsobí Pb^{II} , Hg^{II} a Cu^{II} 10%, 30% a 65% pokles rozpouštěcího proudu As na Au ultramikroelektrodových polích. Když je koncentrace interferujících iontů větší než 1:1, jsou obvykle pozorovatelné významné interference s procesem depozice As. pro interferenční ionty těžkých kovů, jako je kadmium, rtuť, olovo, měď a huminové kyseliny (HA). Při přidání 10 ppb Hg^{II} , Pb^{II} a HA není možné pozorovat žádnou zjevnou změnu citlivosti, ale proud píku pro As^{III} klesá o 6,3 % a 6,8 % v přítomnosti Cd^{II} a Cu^{II} . Tento výsledek ukazuje, že na povrchu elektrody dochází ke konkurenčnímu adsorpčnímu

chování, což vede k tvorbě intermetalických sloučenin, jako je například Cu_3As_2 . Za stejných experimentálních podmínek bylo pro As^{V} zjištěno pouze 1,6%ní snížení stripovacího proudu pro přidání Cd^{II} a žádná interference v přítomnosti Cu^{II} . Je známo, že Cu^{II} je hlavní interferencí v ASV detekci As^{III} . Avšak žádná interference pro detekci As^{V} může znamenat, že dochází k vytváření vodíkových bublin bránících oxidaci mědi nebo že aktivní chlor brání tvorbě komplexu Cu-As [5].

Při stanovení vzorku skutečné vody je nejčastějším problémem koexistence iontů Cu^{II} a Hg^{II} a interference způsobené anionty základního elektrolytu. Rozpouštěcí stanovení As^{III} bez interference iontů Cu^{II} , které podporují tvorbu intermetalických sloučenin, je stále velkou výzvou, která omezuje konstrukci As^{III} senzorů pro analýzu reálných vzorků [21].

1.2.2.2. Cu^{II}

Přítomnost iontů mědi vede ke zvýšení signálu arsenu (falešně pozitivní signál). Toto rušení je způsobeno dvěma hlavními důvody:

- blízkost depozičních potenciálů As^{III} a Cu^{II} ,
- vytvoření intermetalické sloučeniny nebo slitiny Cu–As.

Měďnatý ion je hlavní překážkou při elektrochemické detekci iontů As ve vodě. K potlačení interference byl použit roztok amoniaku jako maskovací činidlo v SWASV arsenu na GCE modifikované Au nanočásticemi. Přítomný amoniak komplexuje ion Cu^{II} , čímž se odstraňuje rušení signálu As^{III} [23].

Aby se minimalizovalo rušení a zvýšila citlivost při anodické voltametii As^{III} , byla navržena dvojitá depozice a rozpouštění. K měření se používají dvě pracovní elektrody odlišných povrchů. Arsen se nejdříve deponuje na zlatou filmovou elektrodu o velké ploše, po dokončení depozičního kroku na této elektrodě je elektroda přesunuta ke druhé elektrodě sestávající ze čtyř zlatých mikroelektrod. As odstraněný z první elektrody je částečně deponován na mikroelektrodu a analytický signál je získán jeho oxidací. Kvůli dvojité depozici As je interference Cu^{II} minimalizována a detekční limit As^{III} se sníží o jeden řád [24].

1.3. Elektrodové materiály pro elektrochemickou detekci As

Elektrody pro voltametrii se obvykle nazývají články nebo senzory. Komerčně je dostupná celá řada voltametrických systémů, ze které se vybírá konkrétní druh v závislosti na použití pro průmysl nebo výzkum, stanovení organických nebo anorganických analytů a samozřejmě také v závislosti na různé matrici vzorku [25]. Výkonnost samotných elektrochemických senzorů pak do značné míry závisí na strukturálních vlastnostech elektrod [21]. Souhrnný přehled vybraných elektrochemických senzorů pro detekci As^{III} zobrazuje Tabulka 1.

Tabulka 1: Shrnutí výkonu elektrochemických senzorů vyvinutých pro detekci As^{III}

elektrody	elektrolyt	lineární rozsah (ppb)	citlivost (μA/ppb)	LOD (ppb)	ref.
AuNPs/GCE	1 M HCl	0–7.5	0.24	0.0096	[26]
Au(111)-Au elektroda	PBS (pH = 1)	0–1125	0.3636	0.28	[27]
Au-UMEA	2 M HCl	0–500	0.044	0.013	[28]
Au NPs/GCE	3 M HCl	0–87	4.27	1.8	[29]
Au mikrodisková elektroda a ultrazvuk	0.1 M HNO ₃	7.5–75	0.363	0.2775	[30]
Diamantová tenkovrstvá elektroda s povlakem Au	1 M HCl	0.01–40	0.0097	0.005	[31]
Au nanoelektrodové komplety	1 M HCl	0.1–3	3.14	0.02	[32]
Au-C kompozitní elektroda	0.1 M HNO ₃	1.5–16.5	0.133	0.375	[33]
MWCNTs/Au elektroda	Octanový pufr (pH 4)		0.236		[34]
IrO _x /BDD	PBS (pH 4.3)	1.5–3750	0.056	0.15	[35]
PBSPE	KCl/HCl (pH 4)	3.75–22500	3.87×10^{-4}	1.875	[36]
MWCNTs/Aro/GCE	PBS (pH 7)	0–500	0.00143	1.0	[33]
CoO _x /GCE	PBS (pH 7)	15–300	0.00148	0.825	[37]
Fe ₃ O ₄ -RTIL/SPCE	Octanový pufr (pH 5)	1–10	4.91	0.0008	[38]
Au-Te hybridní elektroda	1 M HCl	0.1–10	6.35	0.0026	[33]

1.3.1. Uhlíkové pastové elektrody

CPE se řadí do skupiny heterogenních uhlíkových elektrod a jejich použití se neomezuje pouze na voltametrii. Vyrábí se ze směsi vodivého grafitového prášku a pastové kapaliny, přičemž právě změnou těchto dvou základních komponent nebo přidáním dalších se mění vlastnosti elektrody [39].

Běžné typy uhlíkových past jsou měkké a kompaktní a musejí být umístěny do zvláštních těl nebo držáků. Konstrukce jsou velmi jednoduché, nicméně u nich přetrvává aspekt, který není

příliš pohodlný pro praktické použití a tím je nutnost doplňování uhlíkové pasty při experimentech, které vyžadují pravidelné odstraňování povrchové vrstvy [40].

Jejich jednoznačnou výhodou je snadná výroba s minimálními náklady a jednoduchá modifikace pomocí příměsí, které zajišťují vysokou selektivitu pro anorganickou i organickou elektrochemii. Druhou hlavní výhodou je jednoduchá obnova povrchu. Naopak nevýhodu nesou v tom, že každá elektroda má jedinečné vlastnosti, proto se musí každá sonda kalibrovat individuálně, což má veliký dopad zejména při použití v průmyslu [39].

U většiny látek jsou elektrodové procesy spojené s přenosem hmoty a náboje, u CPE je to obvykle interpretováno jako interakce na rozhraní vrstvy pojivo-částice (roztok elektrolytu). Limity polarizace CPE lze ovládat volbou použitého pojiva a grafitu.

Při elektrolytické aktivaci se uplatňuje buď anodická a katodická polarizace prováděné při extrémních potenciálech nebo anodicko-katodické cyklování. Velmi účinným způsobem zvýšení citlivosti elektrody může být také anodizace [41].

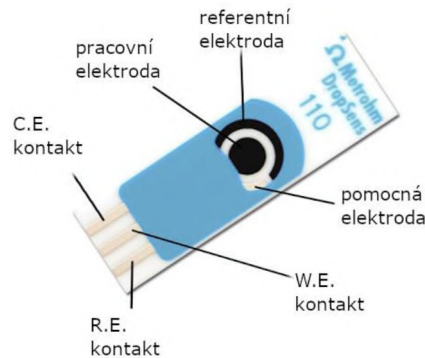
Interakce neelektrolytické povahy jsou v tomto případě adsorpce, extrakce, iontové párování a jejich kombinace. Vzhledem k tomu, že s tím souvisí elektrolytické procesy s převodem, v zásadě vyžadují přítomnost elektroaktivních míst (tj. částic uhlíku). Neelektrolytické interakce mohou běžet nezávisle na fungování grafitu, v kapalně fázi nebo při styku se speciálním modifikátorem [41].

Obecně je hlavním důvodem pro úpravu elektrody získat kvalitativně nový senzor o požadované, často předdefinované vlastnosti [41]. Uhlíkové pasty představují jeden z nejvhodnějších materiálů pro přípravu modifikovaných elektrod. Modifikátor může být rozpuštěn v pojivu nebo se mechanicky přimísí k pastě během její homogenizace a jeho obsah v pastě se obvykle pohybuje v rozmezí od 10 do 30 % hm. Další možností je modifikace elektrody *in situ* na povrch pasty [40]. Modifikační činidlo bývá obvykle jedna složka, ale uhlíková pasta může být také modifikována dvěma nebo více komponentami [41].

V poslední době vyvolaly značnou pozornost pro modifikaci elektrod anorganické materiály kvůli jejich nízkým nákladům, kompatibilitě a silné vazbě na těžké kovy. Jde zejména o nanočástice kovů, oxidy kovů, uhlíkové nanomateriály a jejich kompozity, které se velmi často používají v elektrochemické detekci těžkých kovů [42]. Současné trendy v elektrochemické detekci iontů těžkých kovů uvádějí také různé typy detekčních platform včetně kovů, kovových filmů, oxidů kovů, nanomateriálů, uhlíkových nanotrubic, polymerů, mikročástic a biomateriálů [43].

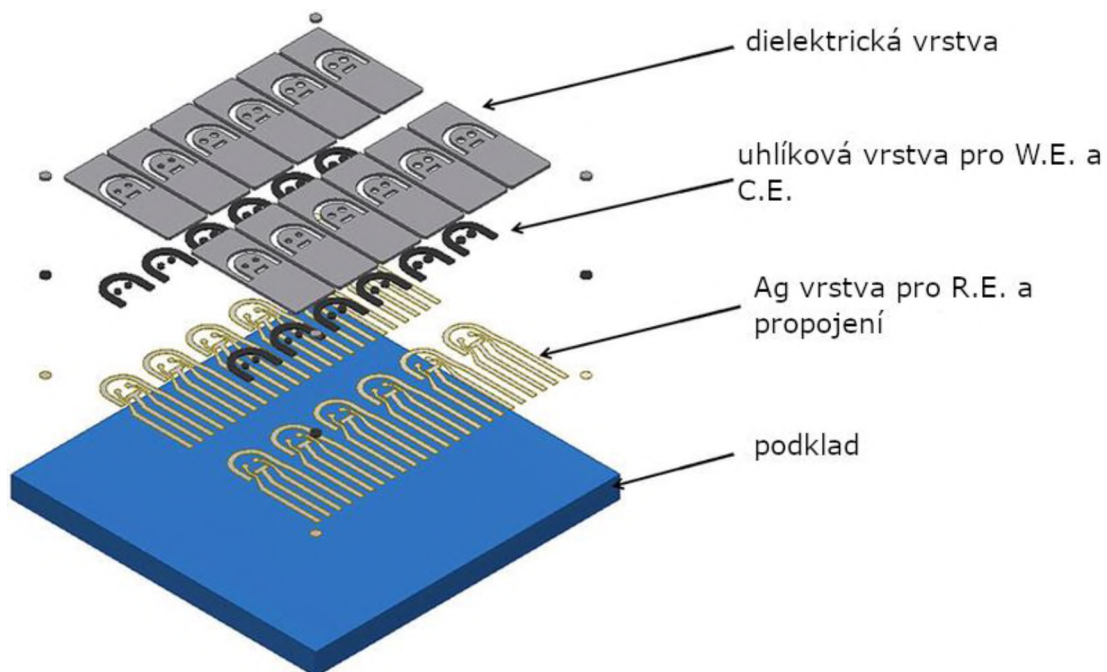
1.3.2. Uhlíkové tištěné elektrody

Tištěné uhlíkové elektrody se vyrábí sítotiskem, přičemž se připraví celý senzor složený z vodivého uhlíkového inkoustu, který představuje pracovní elektrodu, referentní elektrody a pomocné elektrody [44], jak ukazuje Obr. 1.



Obr. 1: Uhlíková tištěná elektroda [45]

Uhlíkový inkoust je ve svém základu bez modifikací binární směs, která se stejně jako v případě pastových uhlíkových elektrod skládá z uhlíkového prášku a pojiva, avšak v tomto případě je pojivem obvykle polymer rozpuštěný vhodným rozpouštědlem. Přesné složení uhlíkového inkoustu je obvykle interní informace výrobce. Důležitými parametry uhlíkového inkoustu jsou druh a velikost nebo náboj grafitových částic spolu s podmínkami tisku a sušení. Principem sítotisku je pak nanášení uhlíkového inkoustu na síťku, skrz kterou se protlačí na zvolený povrch, kterým bývají obvykle keramická destička, plast nebo sklo [46], jednotlivé vrstvy elektrod naznačuje Obr. 2.



Obr. 2: Rozložený pohled na sítotiskovou strukturu uhlíkových elektrod [47]

Tištěné elektrody jsou obvykle využívány jako jednorázové senzory pro měření stopových koncentrací. Ke zkoumání jejich vlastností se používá CV a různé základní elektrolyty. Základní SPE se pro stanovení těžkých kovů běžně modifikuje, a to jak *in situ*, tak *ex situ*. Modifikace obvykle zlepšuje citlivost pro jeden analyt, nebo vybranou skupinu. U SPE je problémem opakovatelnost měření, přičemž se uvádí, že nemodifikovaná obvykle snese několik opakovaných měření a modifikované tuto mají tuto schopnost sníženou, nebo se úplně ztrácí. Elektrochemicky stripovaný (oxidovaný) film přechází do roztoku v kroku měření [48]. SPE jsou zajímavé díky nízké ceně, možnosti relativně snadné výroby i modifikace. Lze je snadno přizpůsobit detekci širokého spektra analytů a je možné je kombinovat s jinými technikami [49]. Navíc umožňují velkou reprodukovatelnost procesu a dají se snadno připojit k přenosným přístrojům. Výhodou a nevýhodou zároveň je ztráta nutnosti čištění elektrod, jelikož se jedná o jednorázové senzory, které nejsou vhodné na více použití [50].

Obecným postupem výroby SPE je rozpuštění uhlíkového inkoustu v diethylglykolmonoetheru, který se sítotiskem nanáší na polyvinylchloridovou (PVC) destičku o tloušťce 0,5 mm. PVC je třeba před tiskem vyčistit ethanolem. Tisk se provádí ve vrstvách, přičemž se mezi vrstvami elektrody pečou při 150 °C po dobu 30 min, kdy dochází k vytvrzení. Nakonec se nanáší izolační vrstva, která má za úkol zabránit vodivosti podložky v kontaktu s analytem, aby zůstala vodivá pouze elektrodová oblast o průměru 3 mm. Před ošetřením nanomateriály se SPE umístí do plazmové komory na 60 s.

1.3.3. Zlaté elektrody

Pro rozpouštěcí analýzu As^{III} se nejčastěji uvádí použití zlaté elektrody jako pracovní. Při porovnávání zlaté a platinové elektrody pro voltametrickou detekci As^{III} se zjistilo, že zlatá elektroda je citlivější než platinová elektroda s detekčním limitem $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (doba depozice 60 s) [4].

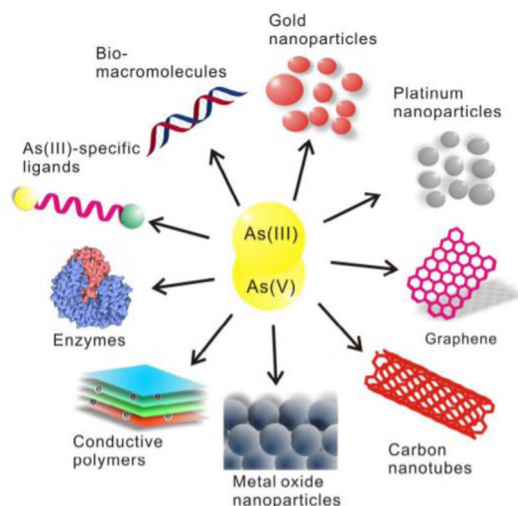
Ze dvou forem As^{III} a As^{V} je pouze As^{III} selektivně stanovitelný v širokém rozmezí pH na zlatých elektrodách pomocí ASV. Postupy pro jeho stanovení na úrovni ppb v kyselém médiu jsou dobře zdokumentovány a standardizovány. H_3AsO_3 je obvykle předem koncentrována na elektrodách ve formě As^0 a poté se provádí stanovení As anodickým skenováním v režimech lineární voltametrie (LSV), square wave voltametrie (SWV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV). Registruje se oxidační signál $\text{As}^0 \rightarrow \text{As}^{\text{III}}$ a jeho výška je úměrná koncentraci As^{III} , přičemž E_p závisí na pH roztoku. Někdy je za prvním oxidačním signálem také druhý pík oxidace $\text{As}^{\text{III}} \rightarrow \text{As}^{\text{V}}$, který je méně citlivý, ale specifitější. Tento pík je možné registrovat na

elektrodách z Pt, Ir a oxidů iridia a kobaltu díky katalytickým procesům. Velké množství prací bylo provedeno v kyselých roztocích v prostředí HCl, ve kterém je forma As^{III} nestabilní, což komplikuje speciální analýzu [51].

Pro přímé stanovení anorganického arsenu (As^{III} , As^{V} a celkového anorganického arsenu) byla vyvinuta SWASV metoda s použitím elektrochemicky leptané mikroelektrody ze zlatého drátu (Au-ME), jak průměr drátu ovlivňuje detekci As^{III} , není zcela objasněno. Regulované elektrochemické leptání Au s využitím potenciálového cyklování bylo usnadněno přidavkem bromidu, který komplexoval ionty Au. Ačkoli se průměr Au-ME v průběhu měření snižuje, pro stanovení As^{III} v 0,5 M H_2SO_4 se citlivost zvyšuje 1,5krát na 2 ppb a mez detekce (LOD) klesá. Pro stanovení As^{V} v 0,25 M HCl se citlivost také zvyšuje. Mimo to citlivost As^{III} v H_2SO_4 je vyšší než As^{V} v HCl, protože generovaný vodík částečně blokuje povrch elektrody. Mechanismus depozice As^{V} je navržen tak, že se nejprve chemicky redukuje na As^{III} aktivním chlorem a ten se pak elektrochemicky redukuje na As^0 , přičemž dochází ke dvěma redukčním krokům. Vzhledem k tomu, že hodnoty LOD pro As^{III} a As^{V} jsou nižší než hodnota limitu pro As (10 ppb), vykazuje Au-ME dostatečnou účinnost při určování stopového As při aplikaci na skutečné vzorky životního prostředí. Další formou zlaté elektrody může být systém využívající ultratenké SnO_2 nanoplátky s vysoce reaktivní exponovanou povrchově modifikovanou zlatou elektrodou pro citlivou detekci As^{III} v mírně kyselém prostředí (pH 5,0) [5].

1.4. Možnosti modifikace

Za účelem detekce přítomnosti arsenu se používá mnoho chemických nebo biologických materiálů, které modifikují pracovní elektrodu elektrochemických senzorů, což znázorňuje Obr. 3.



Obr. 3: Možnosti modifikace elektrod při detekci As [52]

V případě elektrochemických senzorů je velká pozornost věnována úpravám povrchů elektrod pomocí zlatých nanočástic (AuNP) zejména díky jejich zajímavým elektrokatalytickým vlastnostem. Někteří autoři ukázali, že stanovení As pomocí ASV lze zlepšit nanoinženýrstvím povrchu elektrody [19]. Stanovení As s využitím AuNP je selektivní a citlivá metoda [2].

Zlaté nanočástice si v současné době získaly obrovskou vědeckou pozornost, protože mají vynikající elektrokatalytické vlastnosti, strukturální integritu, chemickou stabilitu a elektrickou vodivost. V současné době mohou být zlaté nanočástice jednoduše připravovány např. srážením, elektrochemickým zpracováním polykrystalického zlata nebo jeho slitinami atd. [21]. Obzvláště se využívají chemicky vytvořené Au slitin se selektivním odstraněním jedné složky. Jedná se o populární metodu pro jednoduchou a levnou výrobu AuNP. Proces uvolňování vede k jedinečné bikontinuální nanostruktura, což umožňuje AuNP mít dobrou elektrickou vodivost, zlepšit transport elektronů a nabízí relativně velkou specifickou povrchovou plochu elektrod / elektrolytického rozhraní, usnadňující plné využití rozšířené elektrokatalýzy. AuNP se ukázaly jako výhodné pro celou řadu různých aplikací, včetně elektrokatalyzátorů, elektrochemických senzorů, skladování energie a elektrochemických ovládacích mechanismů. Speciální struktura povrchu, rychlá přenos hmoty a vysoká proudová hustota u AuNP může zlepšit analytickou výkonnost stanovení As^{III} potlačením interferencí, zvýšením citlivosti atd. [21]

1.4.1. Nanostruktury jako modifikátory elektrod

Nanomateriály propůjčují elektrodě vynikající elektrokalatytické vlastnosti, vysoký poměr povrchu k objemu, vysokou stabilitu a dobrou kompatibilitu s biomolekulami. Vysoký poměr povrchu k objemu obvykle vede k vyššímu počtu elektroaktivních míst, což zvyšuje poměr signál-šum. Kovové nanočástice jsou dobrými katalyzátory kvůli schopnosti nabývat různých oxidačních stavů nebo adsorbovat jiné látky na svůj povrch a aktivovat je. Další věcí je, že malá velikost částic může vytvářet jiné struktury, což je spojeno s různou katalytickou aktivitou [53]. Přidání nanostruktur je díky jejich jedinečným vlastnostem vždy výhodné z hlediska citlivosti a selektivity. Nejdůležitější nanomateriály jsou uhlíkové nanotrubičky (CNT), které jsou kompatibilní a mohou nabídnout vysoké pokrytí povrchu, rychlý přenos elektronů atd. CNT byly kombinovány s kovovými nanočásticemi platiny nebo zlata k detekci As^{III} . V důsledku vysoké elektroaktivní povrchové úpravy kovových nanočástic se rychlost přenosu hmoty zvýší v rámci zvýšené schopnosti detekovat arsen na hladinu ppt [18].

Při vývoji vysoce citlivých senzorů může použití hybridního nanomateriálu poskytnout přidanou hodnotu, protože výsledný senzor má zlepšené elektrochemické vlastnosti ve srovnání se samotným nanomateriálem. AuNP mohou být deponovány na povrch elektrody adsorpcí nebo elektrochemickými metodami. V literatuře byla popsána elektroda ze skelného uhlíku modifikovaná jak vícestěnnými uhlíkovými nanotubicemi, tak i AuNP pro analýzu stopového As. V tomto případě byly AuNP adsorbovány na vícevrstvé uhlíkové nanotrubice a výsledný kompozit byl imobilizován na povrch elektrody ze skelného uhlíku [19].

1.4.2. Modifikace uhlíkové tištěné elektrody

Použití uhlíkové tištěné elektrody (SPE) vede k nákladově efektivním, sériově vyráběným a jednorázovým zařízením navrženým pro práci s několika ml vzorku, aniž by bylo nutné předčištění povrchu pracovní elektrody jako v případě pevných elektrod [19].

Nanokompozitní modifikovaná tištěná elektroda vykazuje větší specifický povrch a lepší přenos elektronů v důsledku π - π interakcí v nanokompozitu [18].

1.4.2.1. Modifikace nanočásticemi zlata

Ke stanovení As se používá tištěná uhlíková elektroda modifikovaná nanočásticemi zlata při její výrobě se používá sítotisk. Nanočástice zlata byly připraveny například aplikací potenciálu -0,5 V po dobu 30 s z roztoku kyseliny tetrachlorozlatité v 0,5 M kyselině sírové. Limit detekce byl 0,01 μM pro lineární rozsah 0,05 – 20 μM [2].

1.4.2.2. Modifikace nanočásticemi zlata a uhlíkovými nanotrubicemi

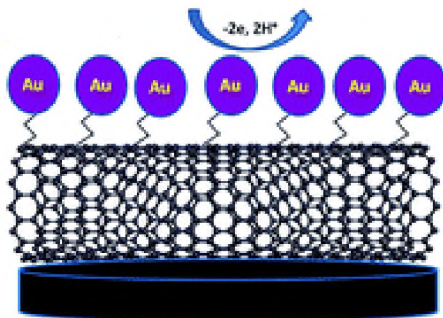
Uhlíkové nanotrubice (CNT) se vyznačují dobrou mechanickou pevností a elektrickými vlastnostmi, proto byly vybrány jako vhodný materiál pro konstrukce elektrod. CNT jsou schopny podporovat rychlejší přenos elektronů a díky velkému povrchu jsou vhodné pro kombinaci s kovovými NP [53]. Obecně je možné použít vícevrstvé uhlíkové nanotrubice pro vytváření nových nanostruktur pro zdokonalení a účinnější analytické stanovení i díky jejich vynikajícím tepelným, mechanickým a elektrickým vlastnostem [54].

Pro kombinaci s Au se používá elektrochemická nebo bezelektrodová depozice nanočástic Au, shluků a NP na vhodný vodivý substrát, jak naznačuje Obr. 4. Pro analýzu arsenu byly popsány postupy pracující s AuNP nanosených na CNT elektrolyticky nebo redox reakcí po redukcí HAuCl_4 pomocí NaBH_4 *in situ*. Výhody Au-CNT elektrody je větší plocha ve srovnání se samotnými částicemi Au. Tímto způsobem byl změřen As^{III} vedle Cu^{II} [55].

Literatura uvádí, že při použití SPE modifikované CNT-AuNP je možné měřit As^{III} v 0,1 M H_2SO_4 v rozsahu $10\text{-}550 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pro 120 s depozice. A Cu^{II} není v tomto případě interferentem [56].

Samotná úprava elektrody pak může probíhat několika způsoby, jedním z nich jsou NP dispergovány v ethanolu a 0,3 % Nafionu. Homogenní suspenze se nanáší na pracovní elektrodu v objemu 5-10 μl a suší se při pokojové teplotě [49].

Elektrody s nanotrubicemi modifikované Au se vytváří ze dvou roztoků. CNT s funkčními skupinami ($-\text{COOH}$ a $-\text{OH}$) v ethandiolu se míchají a sonikují po dobu 30 minut pro získání suspenze. Roztok AuNP v ethandiolu se také míchá a sonikuje po dobu 30 minut. Poté se oba roztoky smíchají, upraví se pH na hodnotu 11 pomocí 1,0 M NaOH a roztok se zahřívá na $120 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin za stálého míchání. Po ochlazení na pokojovou teplotu a úpravě pH na neutrální se roztok nanese na připravené SPE a suší při $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [53].



Obr. 4: SPE modifikované CNT a AuNP [57]

1.4.3. Modifikace uhlíkové pastové elektrody

Uhlíková pastová elektroda byla modifikována zlatem ve dvou krocích, a to fyzisorpcí a následnou elektrodepozicí nanočástic zlata v přítomnosti jodidu. Interference Cu^{II} iontů byla omezena zakrytím zlaté vrstvy monovrstvou glutathionu. Při použití DPASV byla lineární odezva signálu As^{III} v koncentračním rozmezí $0,05 - 20 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ s limitem detekce $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (0,9 ppb) [2].

Uhlíková pastová elektroda elektrochemicky modifikovaná zlatem (Au-SCPE) se připravuje elektrochemickou redukcí Au^{III} při potenciálu 0,5 V při čase 15 s za použití roztoku zlata v kyselině sírové 0,5 M ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 5 mg / 50 ml). Druhou možností přípravy je modifikace koloidním zlatem, což se provádí několikanásobným ponořením elektrody do koloidního roztoku a následným sušením. Uhlíková pastová elektroda dvojitě modifikovaná zlatem se připravuje ve dvou krocích. Nejdříve se nanese roztok koloidního zlata na povrch elektrody a nechá zaschnout načež se pokračuje elektrochemickou modifikací povrchu roztokem zlata v kyselině sírové při 0,5 V, 15-60 s. Nebo se používá elektroda dvojitě modifikovaná zlatem modifikovaná aminothiolen [2].

1.4.4. Modifikace elektrody ze skelného uhlíku

K citlivé detekci As^{III} lineární anodickou rozpouštěcí voltametrií (LSASV) je možné použít elektrodu ze skelného uhlíku (GCE) modifikovanou elektrolyticky nanesenými bimetalickými nanočásticemi Au-Pt (Au-PtNP) v 0,5 M H_2SO_4 . Atomární a molekulární vodík se snadno elektrogeneruje na částicích Pt na Au-PtNP/GCE, což může chemicky redukovat As^{III} na As^0 a zvýšit katodickou předkoncentraci As^0 na Pt a sousedních Au částicích. Protože As^0 -Au afinita je slabší než As^0 -Pt afinita, může být předkoncentrovaný As^0 rychle oxidován na nebo blízko povrchu Au místa Au-PtNP/GCE, čímž se získají ostřejší a vyšší rozpouštěcí vrcholy. Byl měřen lineární rozsah $0,005 - 3,0 \text{ }\mu\text{M}$ s limitem detekce 3,7 nM [58].

1.4.5. Modifikovaná uhlíková filmová elektroda

V tomto případě byl použit jednokrokový proces společného naprašování uhlíku a Au nanočástic pomocí magnetronu. AuNP byly takto začleněny do uhlíkové filmové elektrody pro detekci As^{III} s LOD 0,55 ppb po zvýšení selektivity přidavkem 0,1 M kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA), která odstraňuje interference iontů mědi (Cu^{II}) [5].

1.4.6. Další možnosti modifikace

S myšlenkou zlepšování citlivosti a schopnosti detekce jsou vyvíjeny nové způsoby modifikace různých typů uhlíkových elektrod. V některých případech se jedná o nutnost odstranění interferencí při analýze reálných vzorků, jinde je třeba měřit v nízkých koncentracích. Tato kapitola uvádí část modifikací uváděných literaturou.

1.4.6.1. Využití grafenového oxidu, nanočástic berlínské modři a (GT)₂₁-ssDNA

V tomto případě se jedná o elektrochemický senzor pro detekci As^{III} pomocí grafenového oxidu obohaceného nanočásticemi pařížské modři za přítomnosti (GT)₂₁-ssDNA[†]. V nepřítomnosti As^{III} může být na povrchu elektrody adsorbováno velké množství nanočástic oxidu grafenu/pařížské modři, čímž se objeví silnější redoxní signál nanočástic pařížské modři. V přítomnosti As^{III} (GT)₂₁-ssDNA reaguje pomocí vodíkových vazeb a váže se s As^{III} za vzniku (GT)₂₁-ssDNA/As^{III} komplexu. Konformační změna (GT)₂₁-ssDNA vede k menší adsorpci nanočástic oxidu grafenu/pařížské modři na povrchu elektrody, což vede ke snížené redoxní odezvě. As^{III} indukované (GT)₂₁-ssDNA struktury mohou být použity pro citlivou detekci As^{III} s lineárním rozsahem od 0,2 do 500 ppb a detekčním limitem až 0,06 ppb. Senzor byl studován na vzorcích reálné vody a prokázal veliký potenciál pro stopovou detekci As^{III} v životním prostředí [59].

1.4.6.2. Au / Fe₃O₄ nanokompozitní modifikované elektrody

Elektrody modifikované kompozitem Au/Fe₃O₄ byly použité pro stopovou detekci As pomocí CV. AuNP byly syntetizovány jednostupňovou chemickou redukcí kyseliny tetrachlorozlatité v přítomnosti citrátu trisodného a tetrahydridoboritanu sodného, zatímco nanočástice Fe₃O₄ byly syntetizovány spoluvysrážením. Tyto nanočástice byly poté smíchány v různých poměrech a byla charakterizována jejich velikost, tvar a optické vlastnosti. Výsledný nanokompozit byl na povrch elektrody ze skelného uhlíku nanášen pouhým nakápnutím a jsou elektrochemické vlastnosti byly charakterizovány pomocí redoxní sondy K₃[Fe(CN)₆]. Syntetizovaný nanokompozit má velmi dobrý potenciál pro detekci As^{III} a může být dále optimalizován pro dosažení nižší koncentrační úrovně [6]. V jiném přístupu byly použity zlaté elektrody s mikrokuličkami k detekci As^{III}. Pomocí elektrody modifikované mikrokuličkami z Fe₃O₄ a

[†] GT odkazuje na aptamery, což jsou sekvence DNA s dlouhodobou stabilitou, vysokou afinitou a selektivitou pro různé cíle, jako jsou proteiny, malé molekuly nebo ionty.

kompozitem Fe_3O_4 s iontovou kapalinou byla získána citlivost až 14krát vyšší než u samotné zlaté elektrody [18].

1.4.6.3. Biometalické Au-Cu nanočástice

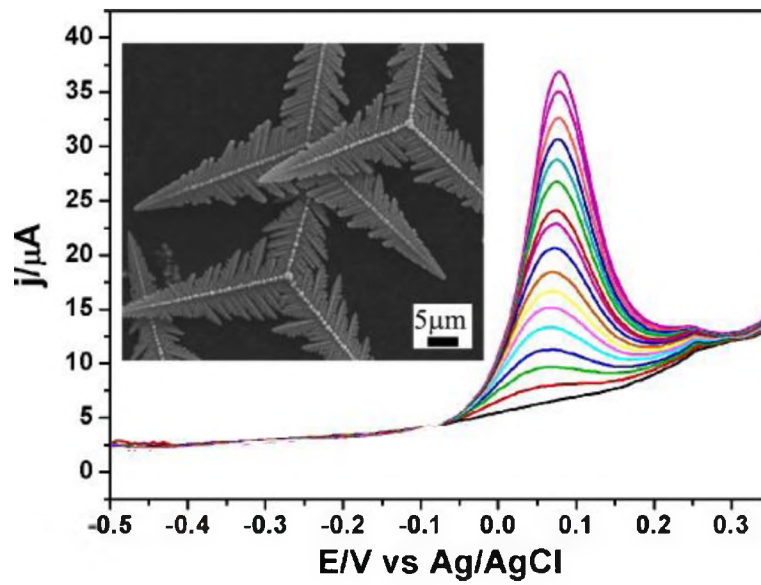
Bimetalické nanočástice zvyšují elektrokatalytickou aktivitu díky některým možným synergickým účinkům. Různá složení bimetalických nanočástic Au-Cu se dají připravit jednoduchou hydrotermální metodou. Korelace mezi elektrochemickým chováním a kompozicemi bimetalických nanočástic Au-Cu na stanovení As^{III} byla zkoumána pomocí SWASV. Množství Cu v Au bimetalických nanočásticích je rozhodující pro detekci As^{III} . Délka vazby Au-Au může být ovlivněna koncentrací Cu v materiálech. Různé délky vazby Au-Au a Au-Cu nanočástic vedou k rozdílné elektrochemické katalytické aktivitě vůči As^{III} , což potvrzuje odlišné elektrochemické chování. V porovnání s AuNP a komerční zlatou elektrodou vykazovaly bimetalické Au-Cu nanočástice zlepšenou analytickou výkonnost a vysokou citlivost stanovení na úrovni ppb s nízkým detekčním limitem 2,09 ppb, přičemž stanovení As^{III} neruší šestkrát vyšší koncentrace Cu^{II} . [60].

1.4.6.4. Elektrody bazální roviny

Obecně se prokázalo, že zlaté nanoelektrodové komplety (GNEE) na grafitových modifikovaných elektrodách bazální roviny snižují interference z Cu^{II} při stanovení As^{III} , a tedy zvyšují citlivost. Píky po stripování nanokompozitu jsou také užší a symetričtější ve srovnání s Au makro elektrodami [55].

1.4.6.5. Bimetalické Au-Te nanočástice

Dalším slibným materiálem, který lze použít pro detekci As, je díky vysoké katalytické účinnosti a zlepšenému přenosu hmoty zlaté nanopole. Nové fyzikální a chemické vlastnosti 3D nanomateriálů umožňují další aplikace. Byla např. zkoumána syntéza Au a Te za použití hydrotermálního procesu a tento hybridní materiál struktury planárního trojúhelníku byl použit k detekce As^{III} ve vodě, na pokus odkazuje Obr. 5 pro LOD 0,0026 ppb v [18].



Obr. 5: Voltamogramy koncentrační řady As a struktura Au-Te hybridního materiálu [18]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Chemikálie

HCl	32 %, 1,19 g·ml ⁻¹ , Fluka	
H ₂ SO ₄	95 %, 1,84 g·ml ⁻¹ , J.T.Baker	
KCl	3 mol·l ⁻¹ , Metrohm	
HNO ₃	65 %, 1,4 g·ml ⁻¹ , Suprapur	
H ₂ O	destilovaná	
Au standard pro AAS v 2% HNO ₃	1 g·l ⁻¹ , Fluka	
Koloidní Au v citrátovém pufru	10 nm, Sigma-Aldrich	AuNP-P
Koloidní Au v 0,1 M fosfátovém pufru	10 nm, Sigma-Aldrich	AuNP-C
As ^{III} standard pro AAS v 2% HNO ₃	1 g·l ⁻¹ , Sigma-Aldrich	
Hydrazin sulfát		

2.2. Přístrojové vybavení

Měření probíhalo ve dvou režimech, v roztoku za míchání a na kapce. Celá experimentální sestava byla umístěna ve Faradayově kleci, ve které byl spolu s elektrodami uložen i elektrochemický analyzátor PalmSens 2 (Palmsens BV, Nizozemí), který zaznamenával výsledný signál a byl propojen s programem PStace 5.7 pro vyhodnocení naměřených dat.

K dispozici byl model přístroje, jehož základními charakteristikami je maximální proud 30 mA, rozsah proudu 100 pA – 10 mA, maximální frekvence 100 kHz a rozsah potenciálu - 5 V až 5 V. Využila jsem měření v režimech LSV, CV, SWV a DPV.

Dále bylo použito míchadlo IKA® Lab Disc, analytické váhy KERN 770 a sušárna Memmert. Jak pipety, tak zkumavky byly od firmy Eppendorf.

2.2.1. Použité elektrody

Pracovalo se s tištěnými uhlíkovými elektrodami firmy Metrohm. Pracovní elektroda měla průměr 4 mm, referentní elektroda byla stříbrná. Tyto elektrody jsou vyráběny pomocí sítotisku na keramickou podložku. Stejným způsobem vyráběné elektrody jsou i zlaté, které také používají jako referentní elektrodu stříbrnou a mají průměr pracovní elektrody 4 mm.

Klasické elektrody firmy Metrohm o průměru 3 mm se používaly pouze pro srovnání výsledků.

Pracovní

- Zlatá elektroda AuE
- Pastová uhlíková elektroda CPE
- Elektroda ze skelného uhlíku GCE
- Tištěná zlatá elektroda AuSPE
 - o Metrohm, DRP-250AT
- Tištěná uhlíková elektroda s nanotrubičkami MWCNT-COOH SPCE
 - o Metrohm, DRP-110CNT
- Tištěná uhlíková elektroda SPCE
 - o Metrohm, DRP-110

Srovnávací – chloridostříbrná (Metrohm, vnitřní elektrolyt 3 M KCl, typ 6.0726.107)

Pomocná – platinová (ED, s.r.o., typ Pt 12+)

2.3. Pracovní postupy

V roztoku se pracovalo v tříelektrodovém zapojení v objemu 10 ml a míchadlo spouštěl a vypínal program. Tištěná elektroda byla zapojena celá nebo jen její pracovní část. Otáčky míchadla se mezi měřeními neměnila.

Pro měření v kapce roztoku byl použit objem 40 μl . Při dlouhých časech předkoncentrace se na kapce vytvářela vzduchová bublina, která téměř vymizela při krátkých měření v 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

2.3.1. Příprava roztoků As

Ředění vždy probíhalo roztokem základního elektrolytu. Přidání hydrazin sulfátu zaručilo stabilitu As^{III} v roztoku a umožnilo následná měření nebo zvyšování koncentrace v měřeném roztoku [61]. Přesto byla koncentrace As^{III} v roztoku při měření stabilní přibližně pouze půl hodiny. Ačkoli přídavek hydrazinu ovlivnil stabilitu As v roztoku, na měření na kapce nemá žádný pozorovaný vliv.

Měření byla prováděna s trojmocným As v rozsahu 100 ppm až 0,1 ppb. Část měření byla uskutečněna ve směsném roztoku As-Au (depozice in situ), přičemž Au bylo vždy v koncentraci 100 ppm.

Bez hydrazinu se pracovalo v základních elektrolytech HCl, KCl, HNO_3 a H_2SO_4 , s hydrazinem pak pouze ve směsi HCl + H_2SO_4 .

2.3.2. Příprava základních elektrolytů

Byly testovány různé základní elektrolyty zejména kvůli vysokým signálům, které rušili vyhodnocení výsledků a v závislosti na zjištěných poznatcích z literatury [61], [2], [62], [63], [64]. První experimenty začínaly s 1 M HCl, po optimalizaci podmínek byl nejvhodnější elektrolyt 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.

HCl: 5,5 M; 1,0 M; 0,1 M

H₂SO₄: 0,5 M

H₂SO₄ + HCl: 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl; 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin

HNO₃: 0,5 M

KCl: 0,1 M

2.3.3. Experimentální sestava

V průběhu experimentu jsem sestavu čtyřikrát měnila podle výsledků, které jsem dostávala. Začala jsem měřit na kapce, následně jsem prováděla experimenty v roztoku se zapojenou pouze tištěnou elektrodou. Kvůli špatným výsledkům jsem provedla kontrolu na klasických elektrodách a jako poslední bylo zkoušeno uspořádání v roztoku, kde byla z tištěné elektrody zapojena jen pracovní část. Všechna použitá experimentální uspořádání jsou vidět na Obr. 6-9.

2.3.3.1. Měření v roztoku

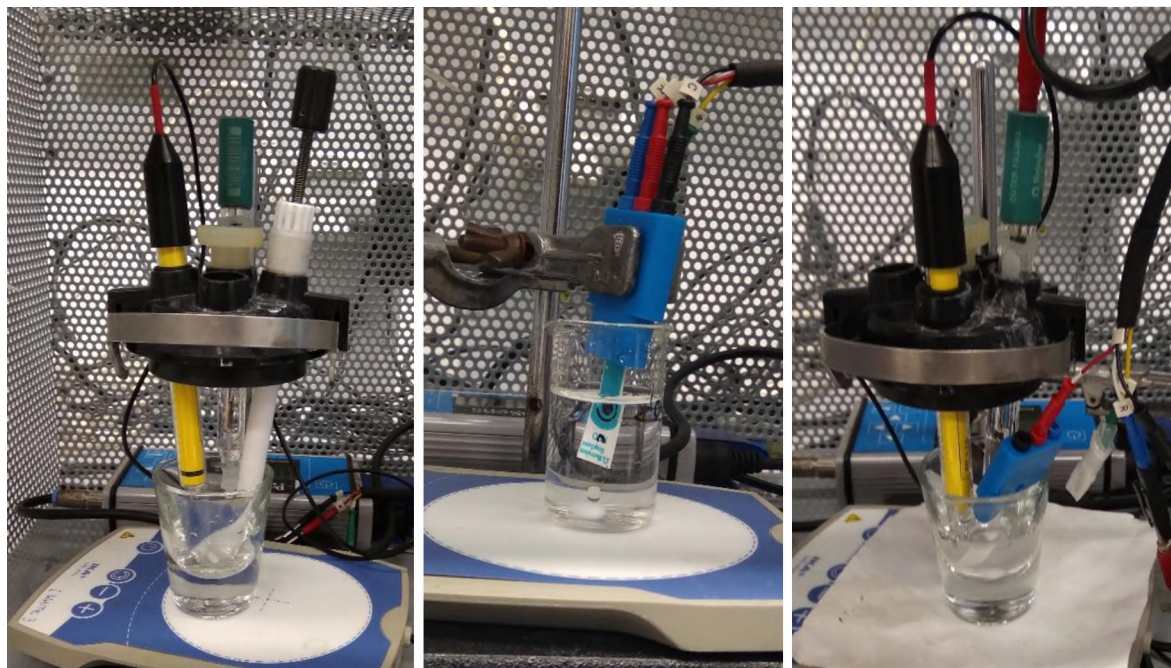
Všechny experimenty byly provedeny v 10 ml roztoku za míchání. Měřilo se na klasických elektrodách i tištěných po modifikaci filmem zlata nebo koloidním zlatem.

2.3.3.2. Měření na kapce

Objem kapky byl vždy 40 µl, což bylo množství zjištěné jako nejvhodnější, jelikož při 30 µl nemá kapka dostatečnou plochu a nepokrývá všechny elektrody, a víc jak 50 µl se na elektrodu nevejde. Na pracovní část se pak mohlo nanést maximálně 10 µl najednou, pro pokusy s koloidním zlatem jsem roztok dávkovala po 5 µl několikrát protože se koloidní zlato při schnutí dostávalo pryč z pracovní elektrody.



Obr. 6: Měření na kapce



Obr. 7: Měření v roztoku s klasickými elektrodami

Obr. 8: Měření v roztoku s tištěnými elektrodami

Obr. 9: Měření v roztoku se zapojenou pracovní elektrodou z tištěné elektrody

2.3.4. Parametry měření

Různé parametry pro různá experimentální zapojení vychází z potřeby zabránit vysokému pozadí, které se ukázalo být problémem na klasických elektrodách při měření v roztoku a pro vysoké časy předkoncentrace As. Měřila jsem technikami LV, CV, DPV a SWV.

2.3.4.1. Lineární voltametrie

Používala se pro základní sledování parametrů měření a porovnání s ostatními voltametričnými technikami. Měřilo se při E -0,2 až 1,2 V, E kroku 2 mV a rychlost skenu $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

2.3.4.2. Cyklická voltametrie

Používala se v počátcích experimentu pro zjištění možností elektrod. Počáteční E byl -0,2 V, E prvního obratu -0,2 V a E druhého obratu 1,2 V. E kroku byl $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pro rychlost skenu $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a počet skenů 3.

2.3.4.3. Square wave voltametrie

Srovnávali se parametry krok, amplituda a frekvence pro podmínky předkoncentrace -0,3 V a 15 s. Jako optimální pro měření v kapce i v roztoku na MWCNT-COOH SPCE byly vybrány parametry: krok 4 mV, amplituda 25 mV, frekvence 15-20 Hz.

2.3.4.4. Diferenční pulzní voltametrie

Hledané parametry byly E pulzu, doba pulzu, rychlost skenu, pro podmínky předkoncentrace 0,3 V a 15 s. Jako optimum bylo vybráno pro měření na kapce potenciál pulzu 100 mV, doba pulzu 20 ms, rychlost skenu $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Pro měření v roztoku museli být parametry změněny na potenciál pulzu 100 mV, doba pulzu 100 ms, rychlost skenu $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3.5. Modifikace pracovních elektrod

Modifikace standardem zlata probíhala pro tištěné elektrody pomocí zředěného roztoku 100 ppm za tvorby Au filmu. Různé časy vylučování zlata jsou závislé na vlivu, které mělo vyloučené zlato na pozadí. Roztoky koloidního zlata se neředily a na elektrody se nanášely přímo a to jako 10 μl na pracovní část elektrody, pro srovnání jsem provedla pokus s 20 a 40 μl .

- Zlatá elektroda AuE
 - o Bez modifikace
- Uhlíková pastová elektroda CPE
 - o Au film (standard Au $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, depozice -0,3 V, 120 s)
- Elektroda ze skelného uhlíku GCE
 - o Au film (standard Au $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, depozice -0,3 V, 120 s)
- Tištěná zlatá elektroda AuSPE
 - o Bez modifikace
- Tištěná uhlíková elektroda s nanotrubičkami MWCNT-COOH SPCE
 - o Au film (standard Au $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, depozice -0,3 V, 120 s)
 - o Modifikace koloidním zlatem (citrátový pufr)
 - o Modifikace koloidním zlatem (fosfátový pufr)

- Tištěná uhlíková elektroda SPCE
 - Au film (standard Au $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, depozice $-0,3 \text{ V}$, 120 s)
 - Modifikace koloidním zlatem (citrátový pufr)
 - Modifikace koloidním zlatem (fosfátový pufr)

2.3.5.1. Parametry modifikace

Modifikace tvorbou Au filmu probíhala ve stejném režimu jako předkoncentrace As $-0,3 \text{ V}$, 10 až 300 s, parametry byly zvoleny na $-0,3 \text{ V}$, 120 s. Modifikace koloidním Au neprobíhala elektrodepozicí.

2.3.6. Parametry předkoncentrace

Pro měření na kapce i v roztoku platil jako nejvhodnější potenciál předkoncentrace As $-0,3 \text{ V}$ a čas zůstal jako proměnná. Obecně se dá říct, že s nižšími časy klesá pozadí a s vyššími roste signál As. Jako optimum času jsem zvolila 120 s, jelikož se jednalo o čas, kdy pozadí ještě nadměrně neovlivňuje signál a zároveň je možné srovnání všech elektrod. Pro měření na kapce jsem jako nejvhodnější délku předkoncentrace zvolila 15 s, přičemž signál je vidět už na 5 s a pro měření v roztoku je nejkratší možný čas 30 s. 300 s je délka nevhodná pro všechny modifikace a elektrody kvůli vysokému signálu pozadí.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

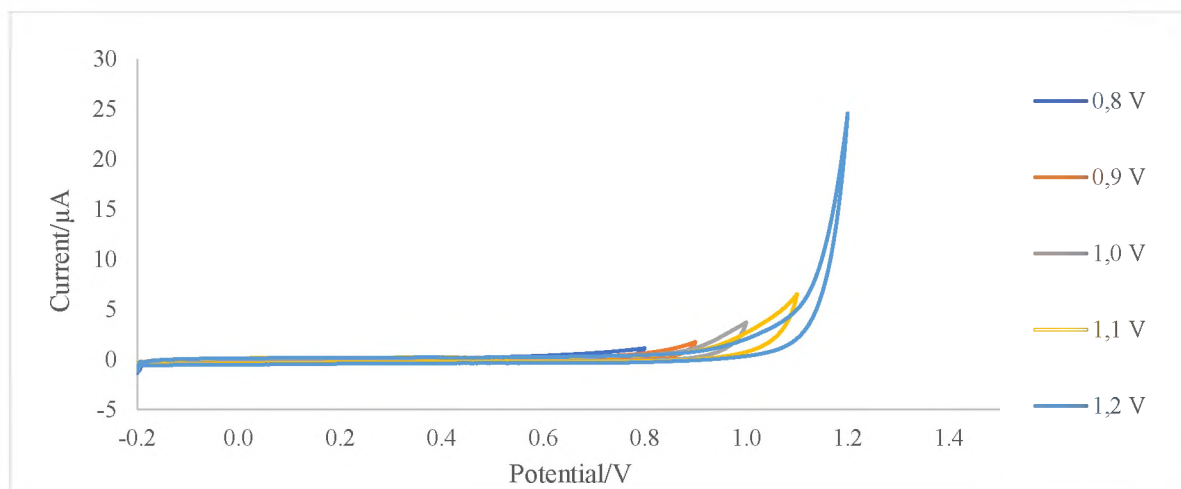
Arsen jsem se rozhodla detekovat za pomoci voltametrie s použitím uhlíkových elektrod. Jelikož se však s použitím pouze uhlíkových elektrod v tomto uspořádání As^{III} detekovat nedá, je potřeba elektrody modifikovat. Z literatury vyplývá jako nejvhodnější detekce arsenu na zlatých elektrodách. Proto byla prvním krokem vždy modifikace elektrody, a to buď elektrodepozicí Au standardem pro AAS za tvorby zlatého filmu, nebo nanesením AuNP na pracovní část elektrody.

Voltametrické techniky, které jsem používala, byly čtyři a to LSV, CV, SWV a DPV. Z čehož CV nebyla použita pro samotné měření a LV byla zařazena pro porovnání s DPV a SWV. Od SWV jsem následně upustila, kvůli horším signálům oproti DPV.

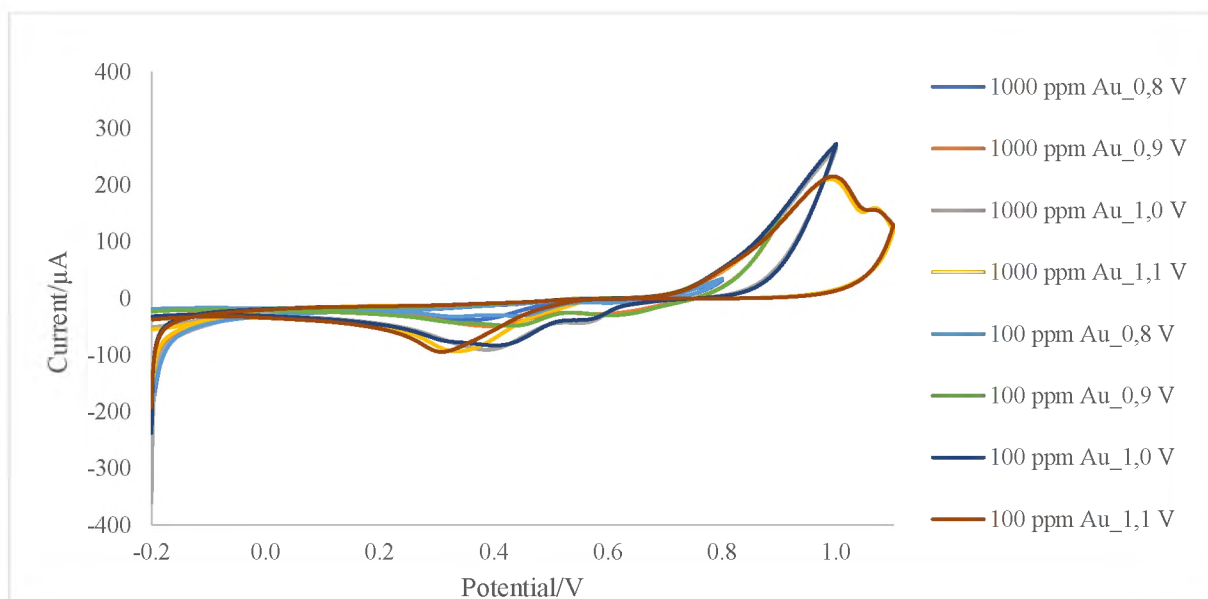
3.1. Možnosti elektrod

Jako počáteční E byl vybrán $-0,2$ V, jelikož jsem stanovení prováděla bez odstranění O_2 z roztoku. Signál kyslíku se na mnou používaných elektrodách projevuje okolo E $-0,4$ V. Rozsah potenciálu v čistém základním elektrolytu byl měřen do maxima $0,8 - 1,5$ V v KCl na kapce v režimu CV. Anodický rozsah potenciálu je do $1,1$ V. Na výsledek odkazuje Obr. 10 pro měření v $0,1$ M KCl na MWCNT-COOH SPCE.

Rozsah potenciálu pro elektrody modifikované Au filmem byl také měřen v režimu CV za stejných podmínek do maxima $0,8 - 1,1$ V pro depozici Au z roztoků o koncentraci 1000 ppm a 100 ppm. Výsledkem je maximum potenciálu $0,8$ V pro oba roztoky zlata, jak ukazuje Obr. 11. Signál arsenu se dle pH a parametrů měření vyskytuje v rozsahu potenciálu $-0,05$ až $0,2$ V.



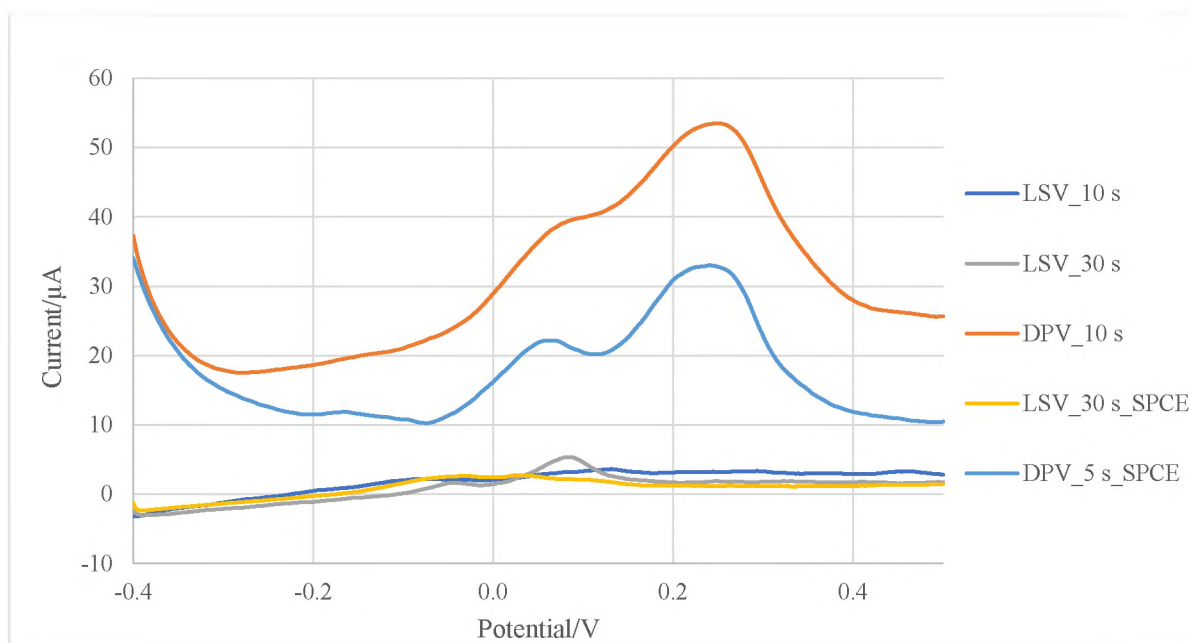
Obr. 10: Voltamogramy rozsahu potenciálu v čistém základním elektrolytu na MWCNT-COOH SPCE. CV, $0,1$ M KCl.



Obr. 11: Voltamogramy rozsahu potenciálu v čistém základním elektrolytu na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem *in situ*. CV, 0,1 M KCl.

3.2. Výběr vhodné voltametrické techniky

Pro měření jsem vybrala DPV a SWV, přičemž jsem LSV použila pro porovnání s DPV. Obr. 12 srovnává průběh signálu DPV a LSV na SPCE modifikované MWCNT-COOH a AuNP-P a SPCE pouze s AuNP-P při měření na kapce pro 1 ppb As^{III} v 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl pro čas depozice 5 až 30 s. Z výsledků vyplývá, že LSV má nižší signál pozadí, a to pro oba typy použitých elektrod, a nižší signály As.

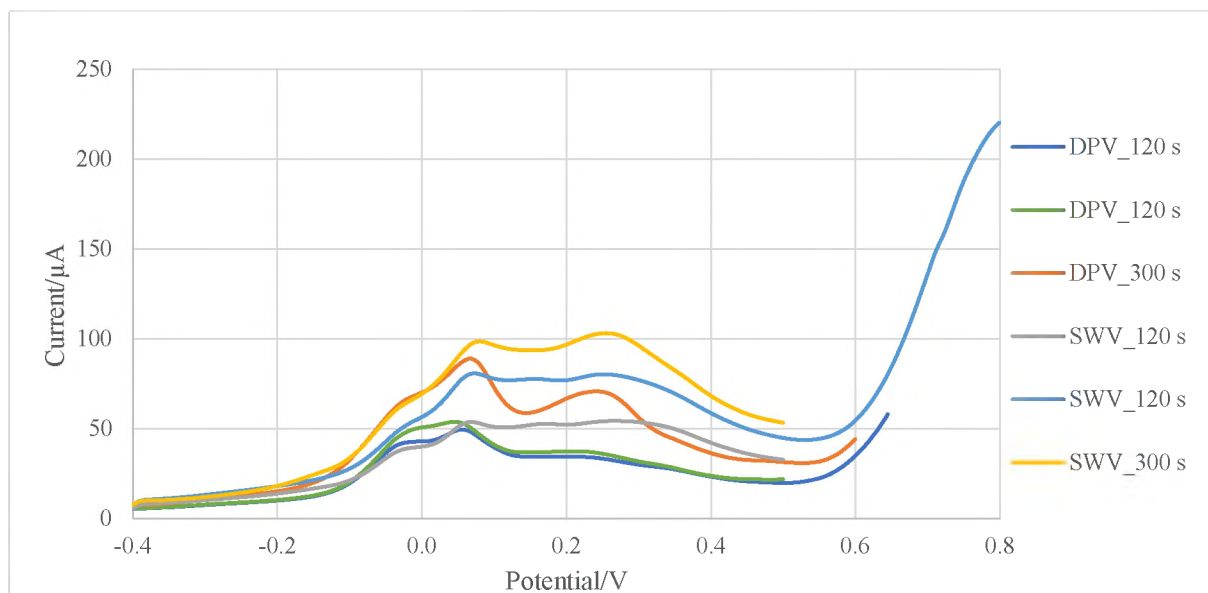


Obr. 12: Voltamogramy porovnání DPV a LSV. 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl, 1 ppb As^{III} , 5 až 30 s, SPCE s MWCNT-COOH a AuNP-P a SPCE pouze s AuNP-P.

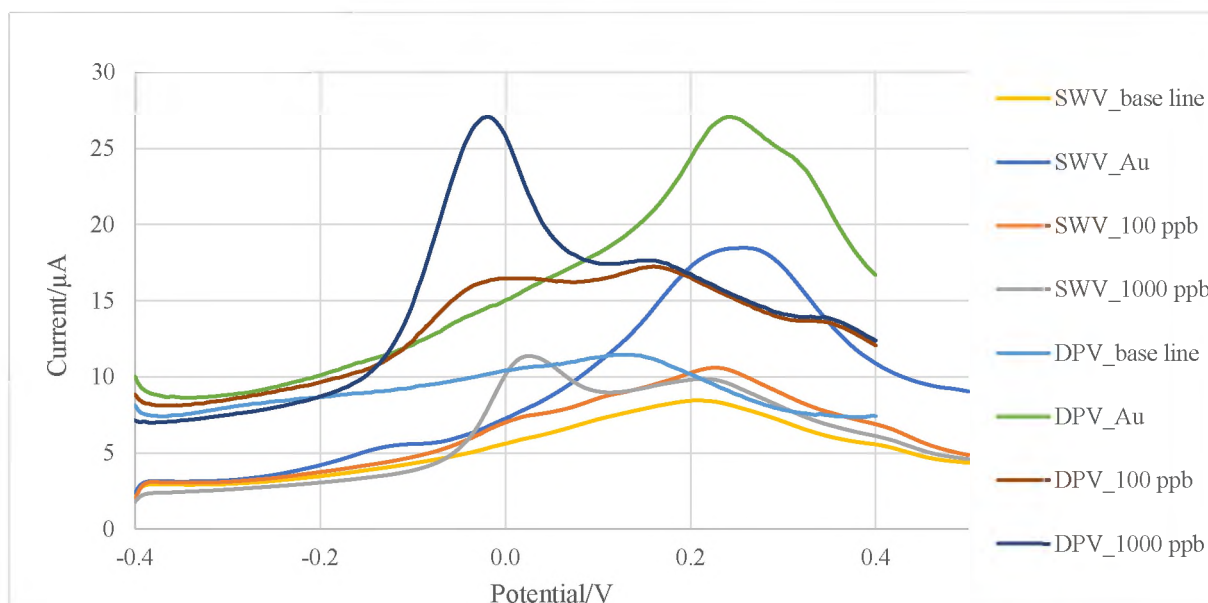
3.2.1. DPV vs. SWV

Měřit v DPV jsem se rozhodla na základě lepších signálů oproti SWV, jak je vidět z Obr.13 pracujícím s parametry předkoncentrace -0,3 V, 120 s, 300 s pro depozici *in situ* Au 100 ppm + As 1 ppm v 1 M HCl při měření na kapce na elektrodě MWCNT-COOH SPCE.

Obr. 14 na měření navazuje a porovnává As 1000 ppb a As 100 ppb, pro podmínky předkoncentrace -0,3 V, 30 s pro elektrodepozici *ex situ* Au 100 ppm 120 s.



Obr. 13: Voltamogramy rozdílu SWV a DPV pro 1 ppm As^{III} na MWCNT-COOH SPCE s modifikací Au filmem *in situ*. 1,0 M HCl, 120 s, 300 s.



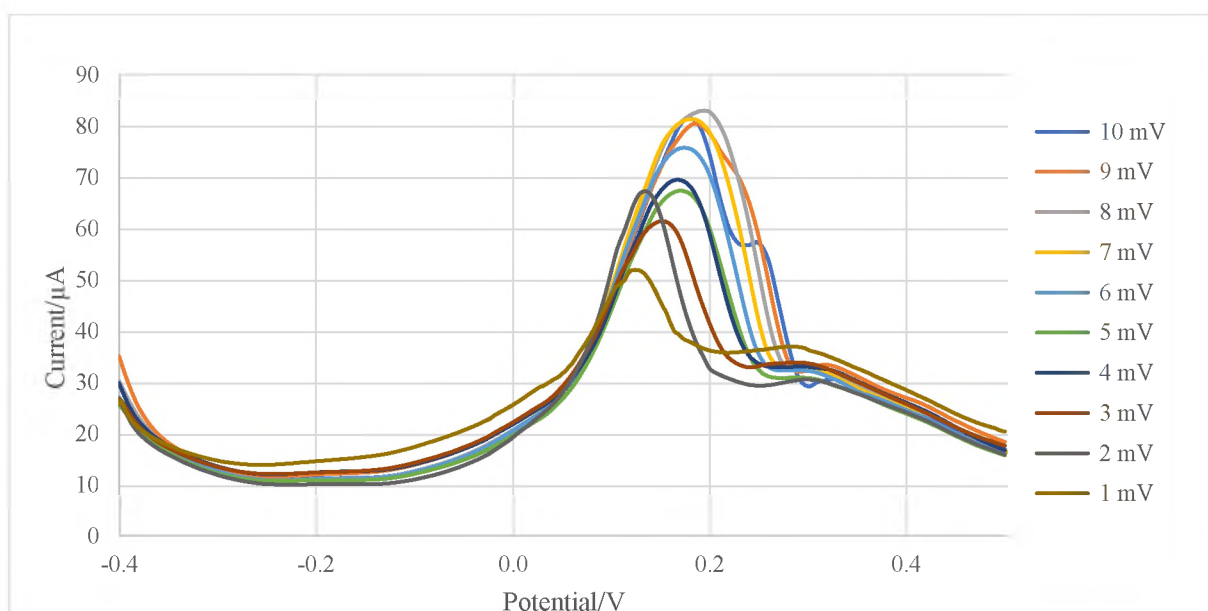
Obr. 14: Voltamogramy rozdílu SWV a DPV pro 100 ppb a 1000 ppb As^{III} na MWCNT-COOH SPCE s modifikací Au filmem *ex situ*. 1,0 M HCl.

3.3. Volba parametrů voltametrické techniky

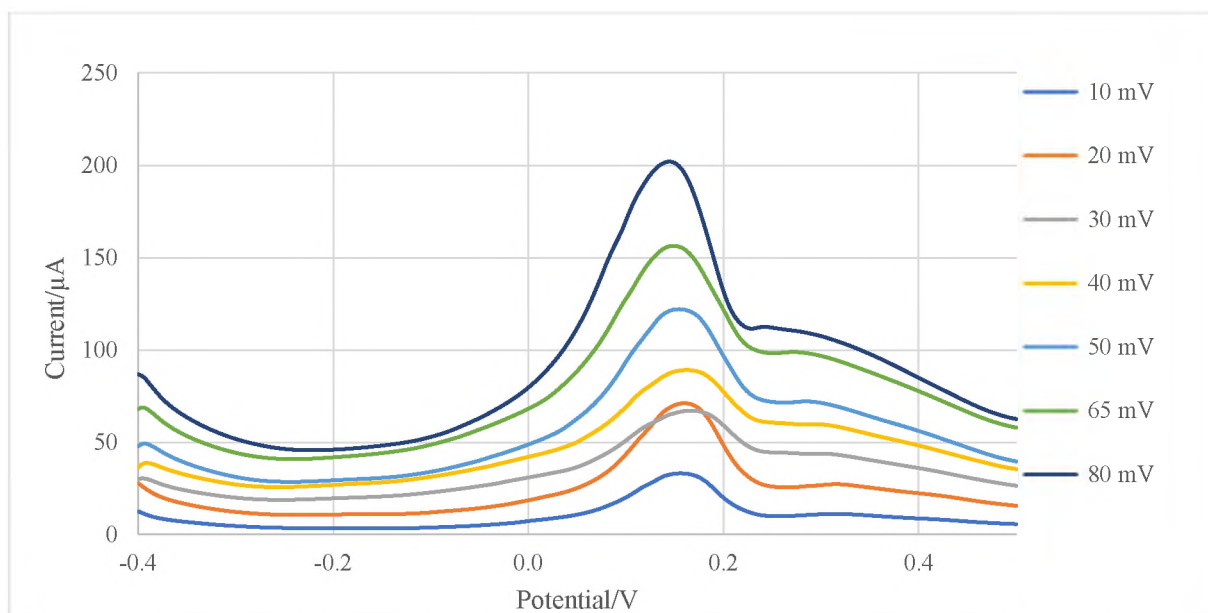
Jako první bylo třeba zjistit nastavení, při kterém je možné pracovat na mnou používaných elektrodách. Následně jsem se zaměřila na techniky SWV a DPV a jejich parametry, přičemž jsem postupně upustila od SWV a zaměřila se pouze na DPV.

3.3.1. SWV

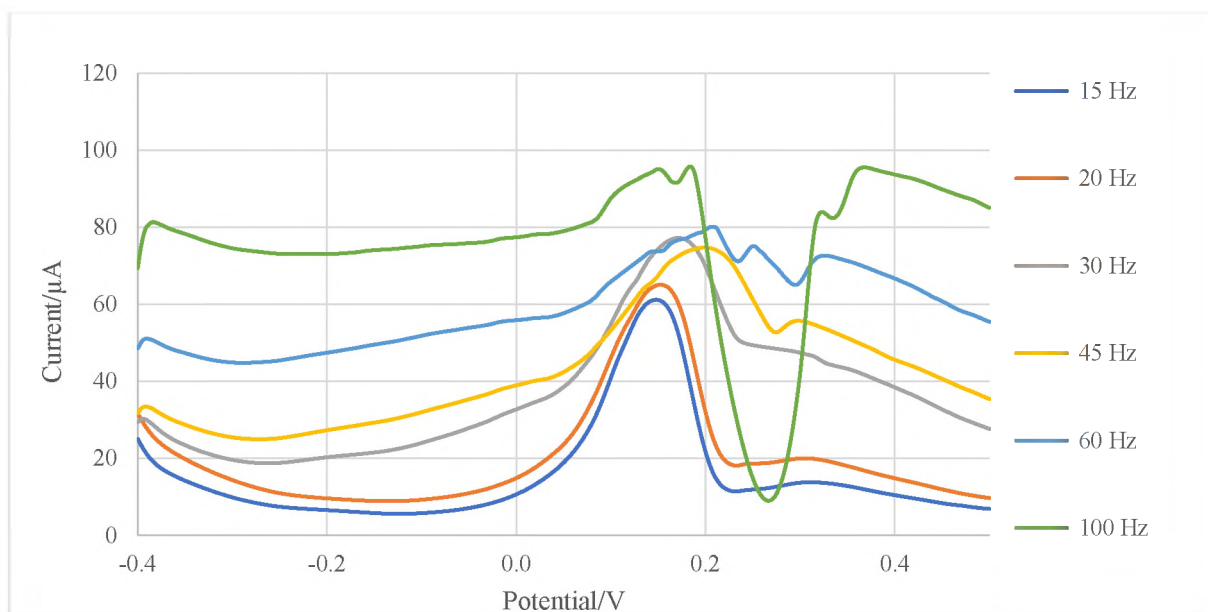
Proměrování parametrů krok, amplituda a frekvence bylo prováděno elektrodepozicí *in situ* pro 100 ppm Au + 75 ppm As v 1 M HCl na MWCNT-COOH SPCE. Podmínky předkoncentrace byly -0,3 V a 15 s. Výsledky je možné sledovat v Obr. 15-17. Jako optimální byly vybrány: krok 4 mV, amplituda 25 mV, frekvence 15-20 Hz pro měření v kapce i v objemu.



Obr. 15: Voltamogramy změny parametru krok 1 až 10 mV. Pro 75 ppm As^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem *in situ*. SWV, 1,0 M HCl, pro konstantní amplitudu 25 mV a frekvenci 25 Hz.



Obr. 16: Voltamogramy změny parametru amplituda 10 až 80 mV. Pro 75 ppm As^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem *in situ*. SWV, 1,0 M HCl, pro konstantní krok 4 mV a frekvenci 25 Hz.



Obr. 17: Voltamogramy změny parametru frekvence 15 až 100 Hz. Pro 75 ppm As^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem *in situ*. SWV, 1,0 M HCl, pro konstantní amplitudu 25 mV a krok 4 mV.

3.3.2. DPV

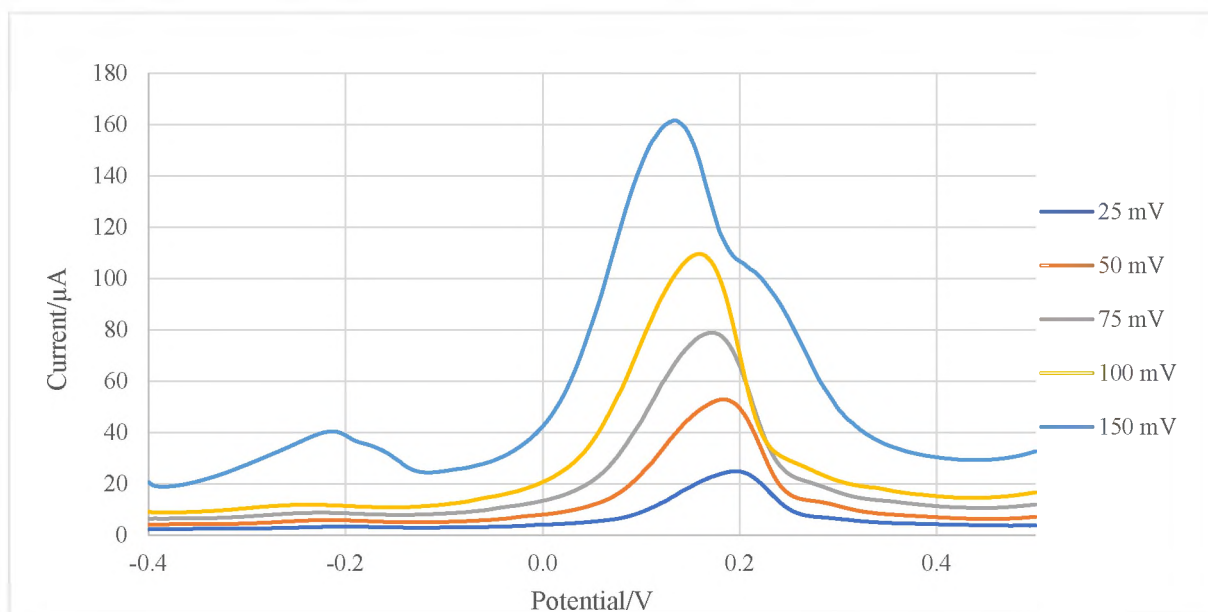
Proměrování parametrů pulz, krok a rychlost skenu bylo prováděno elektrodepozicí *in situ* pro 100 ppm Au + 75 ppm As v 1 M HCl na MWCNT-COOH SPCE. Podmínky předkoncentrace byly -0,3 V a 15 s. Výsledky uvádí Obr. 18-20. Jako optimum bylo vybráno pro měření v kapce:

- potenciál pulzu 100 mV, doba pulzu 20 ms, rychlost skenu $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

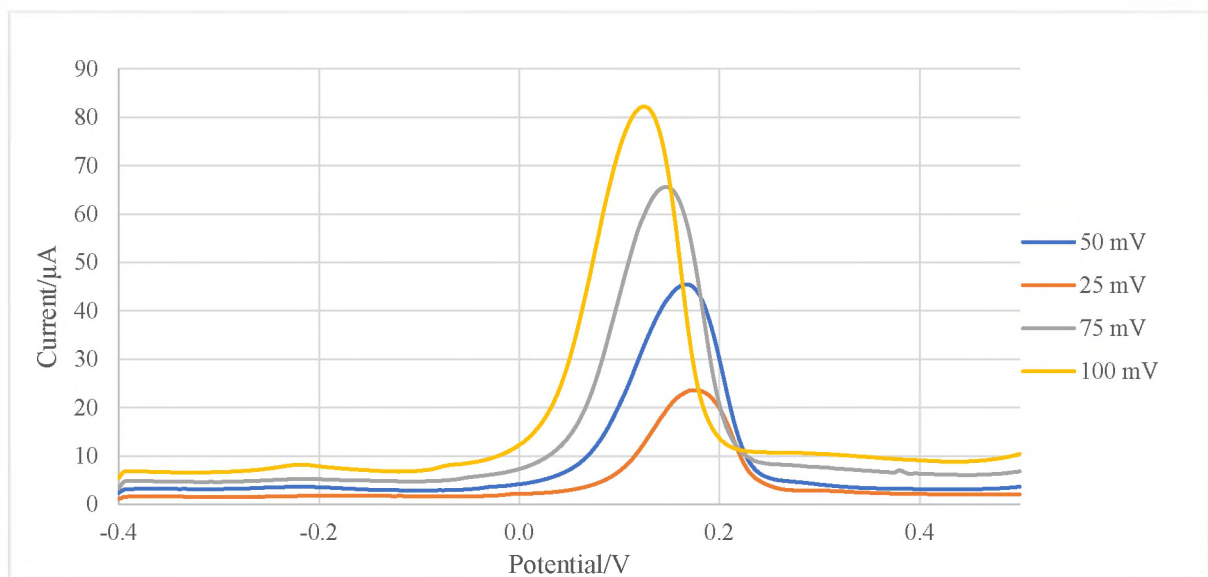
Pro měření v roztoku museli být parametry změněny na:

- potenciál pulzu 100 mV, doba pulzu 100 ms, rychlost skenu 25 mV·s⁻¹.

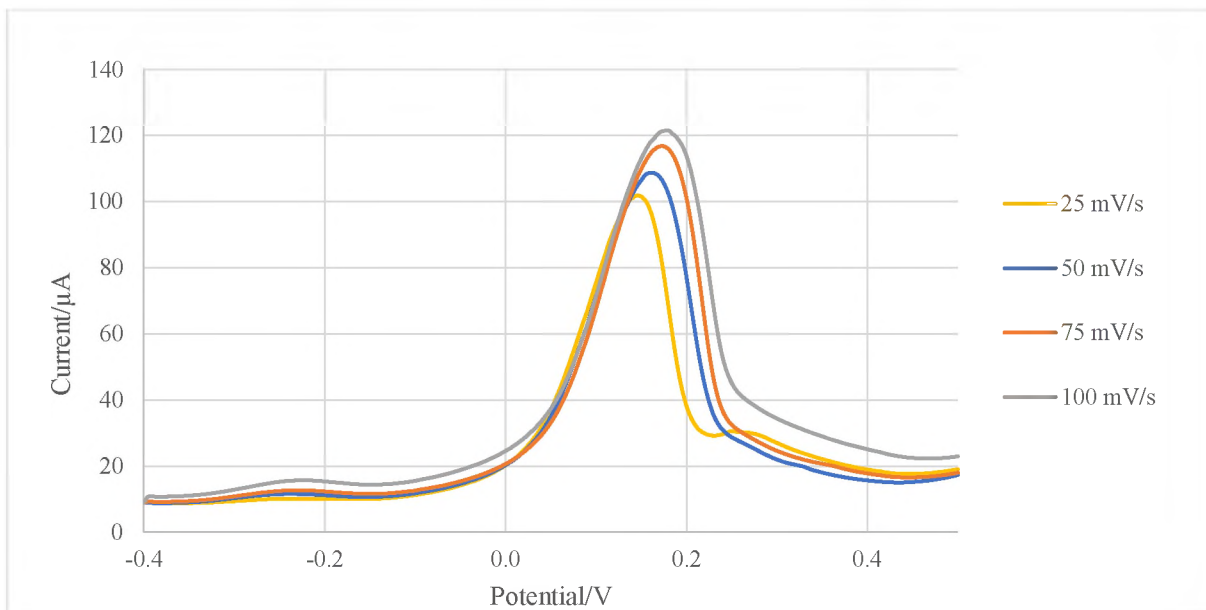
Obr. 21 ukazuje rozdíl v průběhu signálu na AuE v roztoku 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin pro dvojice různé parametry pro kapku a pro roztok. V roztoku se tento problém vyskytoval pouze pro klasické elektrody, avšak pro lepší porovnání výsledků byly tyto parametry zachovány pro všechna měření porovnávací použité elektrody.



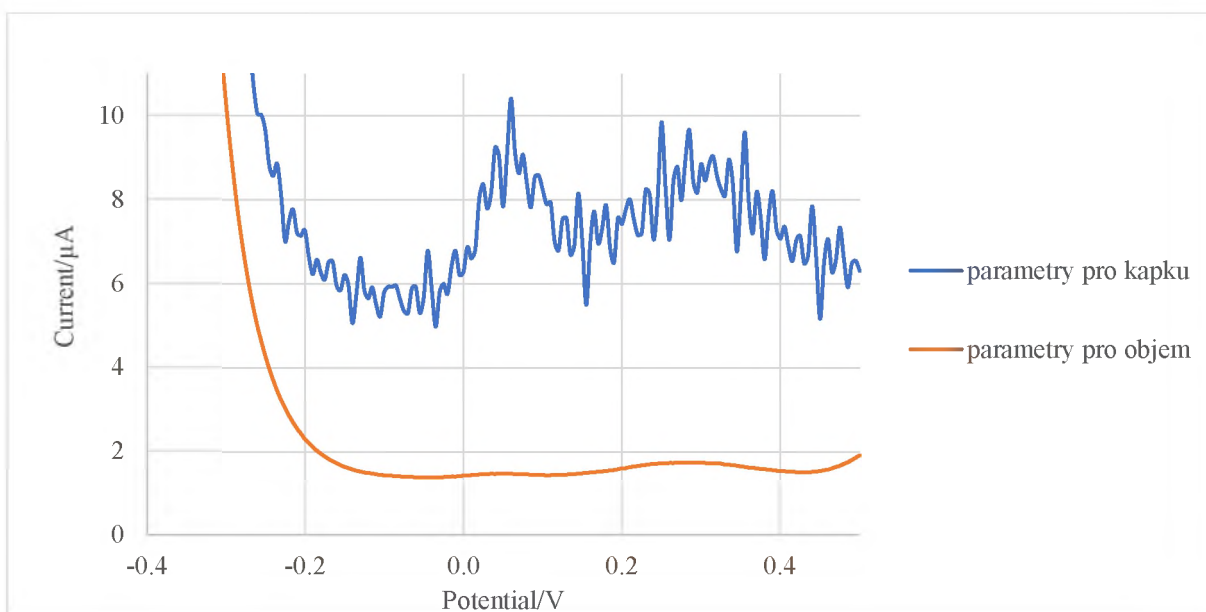
Obr. 18: Voltamogramy změny parametru potenciál 25; 50; 75; 100; 150 mV. Pro 75 ppm As^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem *in situ*. DPV, 1,0 M HCl, pro konstantní dobu pulsu 20 ms, krok 5 mV.



Obr. 19: Voltamogramy změny parametru potenciál 25; 50; 75; 100; 100 mV. Pro 75 ppm As^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem *in situ*. DPV, 1,0 M HCl, pro konstantní dobu pulsu 50 ms, krok 5 mV.



Obr. 20: Voltamogramy změny parametru rychlost skenu 25; 50; 75; 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 75 ppm As^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem *in situ*. DPV, 1,0 M HCl, pro konstantní E pulzu 100 mV, a t pulzu 20 ms.



Obr. 21: Voltamogramy na AuE znázorňující rozdíl pro různé parametry DPV při měření v roztoku 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

3.4. Vliv základního elektrolytu

Prostředí HCl funguje bez větších problémů pro koncentrace vyšší než 1000 ppb As a to lépe pro 1 M HCl, avšak v nižších koncentracích se projevuje vliv vyšší koncentrace chloridů na průběh signálu a je nutné snížit koncentraci HCl na 0,1 M.

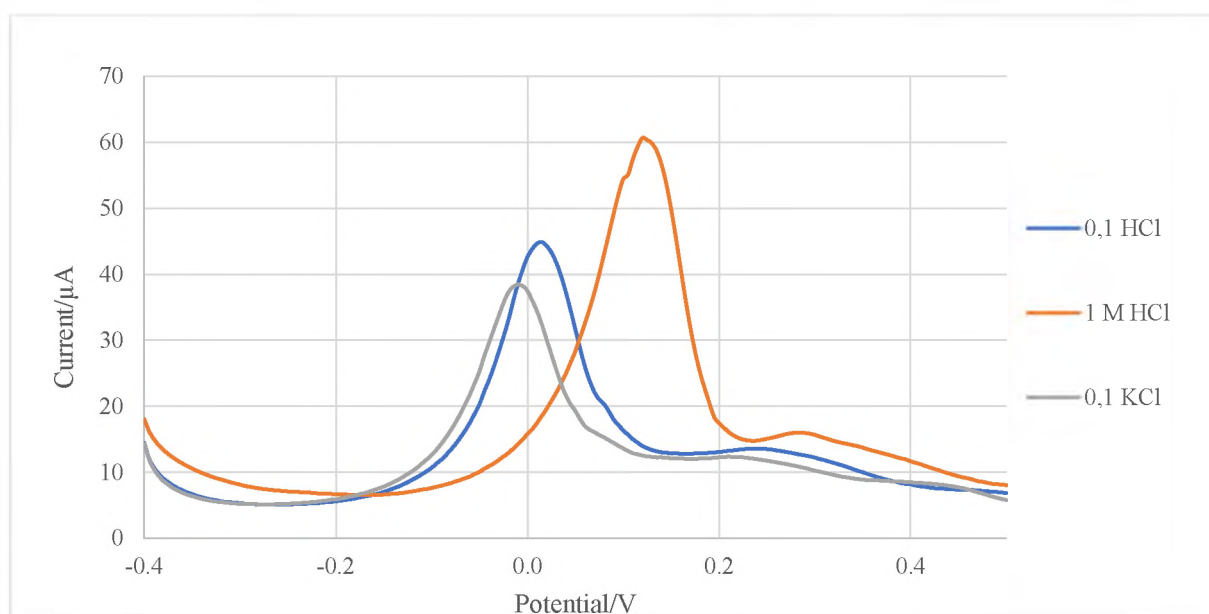
Samotná H_2SO_4 zvyšuje signál pozadí, čímž prakticky překryje pík As a to už pro 1000 ppb. Jelikož byla pozorována nestabilní koncentrace As^{III} v roztoku, byla dále zkoušena HNO_3 , její použití ale tento problém nevyřešilo a signál As nebyl výrazně vylepšen.

Spojení $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ poskytovalo dobré výsledky a nízké pozadí. Následně ve spojení s hydrazinem se tento elektrolyt ukázal jako nejvhodnější a koncentrace As v roztoku začala klesat až asi po půl hodině od prvního měření.

Měřit v roztoku bez hydrazinu je možné jen pro první měření, každé další i po přidání As je zatíženo chybou, jelikož je As^{III} rychle oxidován chlorem generovaným při nízkém potenciálu na pomocné elektrodě. Přídavek hydrazinu stabilizuje As^{III} a zabraňuje jeho oxidaci.

3.5. Vliv pH

pH má vliv na výšku signálu a jeho posun. Při měření na kapce pro CV byl získán nejvyšší signál pro elektrolyt 1 M HCl. Kromě výšky signálu se se zvýšením pH posouvá potenciál píku k záporným hodnotám. Pro měření v DPV s elektrodepozicí Au filmu *in situ* 100 ppm Au + 75 ppm As při parametrech 15 s, -0,3 V výsledky znázorňuje Obr. 22 pro MWCNT-COOH SPCE. Tento posun zřejmě souvisí také se změnou potenciálu stříbrné referentní elektrody, který závisí na aktivitě chloridů v základním elektrolytu.



Obr. 22: Voltamogramy vlivu změny pH na posun a průběh signálu As. Pro 75 ppm As^{III} na MWCNT-COOH SPCE modifikované Au filmem *in situ*. DPV; 0,1 M HCl; 1,0 M HCl; 0,1 M KCl.

3.6. Vliv vybublání kyslíku z roztoku argonem

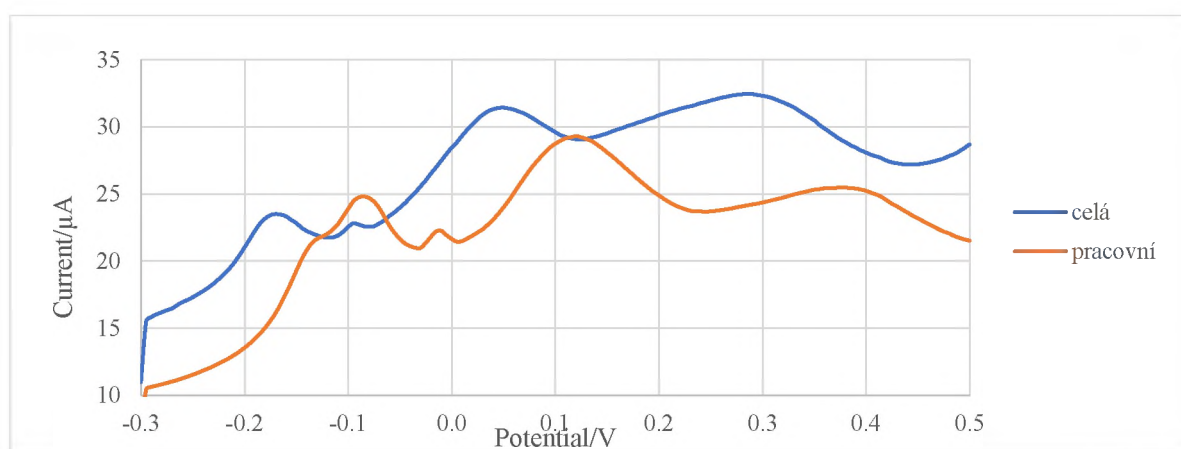
Tento pokus bylo logicky možno provádět jen v roztoku a prováděl se pro MWCNT-COOH SPCE modifikované AuNP. Argonem se bublalo 10 minut a následně běžela analýza v DPV s předkoncentrací 15 - 300 s. Modifikace pomocí AuNP-P se ukázala jako nevhodná, kvůli vysokým signálům pozadí v nižších koncentracích a se zvyšujícím se časem předkoncentrace. Proto se pokračovalo s AuNP-C. Tabulka 2 znázorňuje výsledky pro předkoncentraci 15 s a 300 s ve srovnání s výsledky bez Ar pro elektrolyt 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin pro koncentrace As 1, 10, 20, 100 ppb. Ani tak jsem nedostala uspokojující výsledky, jelikož experiment není možné reprodukovat se stejnými hodnotami, jak je naznačeno v tabulce 2 pro hodnoty měření při 15 s.

Tabulka 2: Porovnání měření s a bez Ar, měření v roztoku, DPV, MWCNT-COOH SPCE-AuNP-C

Čas depozice	Koncentrace As ^{III} ppb			
	1	10	20	100
15 s	4,49	1,10	7,15	1,80
	4,58	1,13	8,48	2,19
	2,96	1,12	1,11	
300 s	6,00	9,88	9,81	18,69
120 s (bez Ar)		5,27		4,89

3.7. Vliv zapojení pouze pracovní části tištěné elektrody

Obr. 23 jednoduše znázorňuje změnu průběhu signálu, pokud je zapojena jen pracovní nebo celá tištěná elektroda. Měřilo se na MWCNT-COOH SPCE – AuNP-C v 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin pro DPV.



Obr. 23: Voltamogramy vlivu různého zapojení elektrody pro měření v roztoku. Pro 100 ppb As^{III} na MWCNT-COOH SPCE – AuNP-C. DPV, 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.

3.8. Modifikace pracovní elektrody

Jak již bylo řečeno, pracovala jsem se třemi způsoby modifikace, a to zlatý film, AuNP-C a AuNP-P, pro které se hledali podmínky modifikace, které se dále lišili podle experimentální sestavy v roztoku a na kapce.

Ačkoli pro měření na kapce vyhovují ve všech případech elektrodepozice nízké časy, kvůli srovnání s výsledky v roztoku se pracovalo v maximu a to je 120 s.

Pro měření v roztoku je nejkratším časem elektrodepozice, ve kterém jsem získala vyhodnotitelné výsledky při 30 s. Doba 120 s se ukázala jako rozumný čas elektrodepozice pro srovnání napříč elektrodami a parametry. Obecně i zde platí, že kratší časy poskytují signály bez zvýšeného pozadí.

3.8.1. Elektrodepozice Au filmu

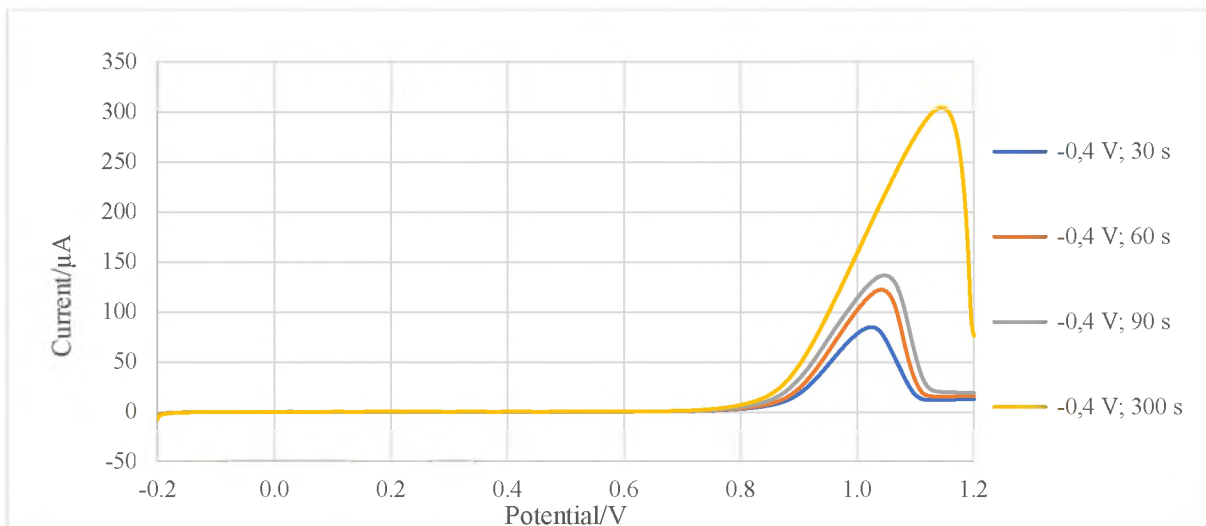
Parametry byly měřeny na kapce na elektrodách MWCNT-COOH SPCE v DPV. Au film se tvořil z roztoku Au 1000 ppm nebo 100 ppm, nižší koncentrace poskytovaly zhoršené výsledky. Čas elektrodepozice se pohyboval od 5 s do 300 s.

3.8.1.1. Elektrodepozice na kapce roztoku

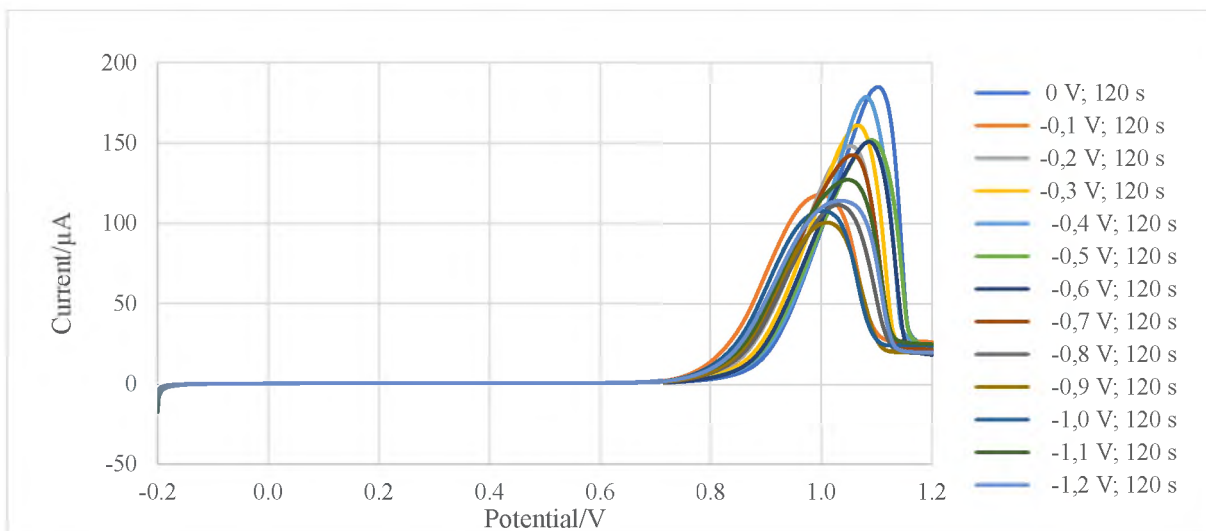
V režimu LSV se sledoval vliv času a potenciálu. Bylo proměřované rozmezí času 15–300 s a potenciálu 0 až -1,2 V. Výsledkem je potenciál -0,3 V až -0,5 V a čas 300 s, jak ukazují Obr. 24-25. Problémem je, že dlouhý čas elektrodepozice v měřeních s As zvyšuje pozadí.

Měření As bez předkoncentrace není v tomto uspořádání možné, proto byly proměřované různé kombinace času a potenciálu v DPV a jako nejvhodnější bylo zvoleno potenciál -0,3 V a čas elektrodepozice 15 s

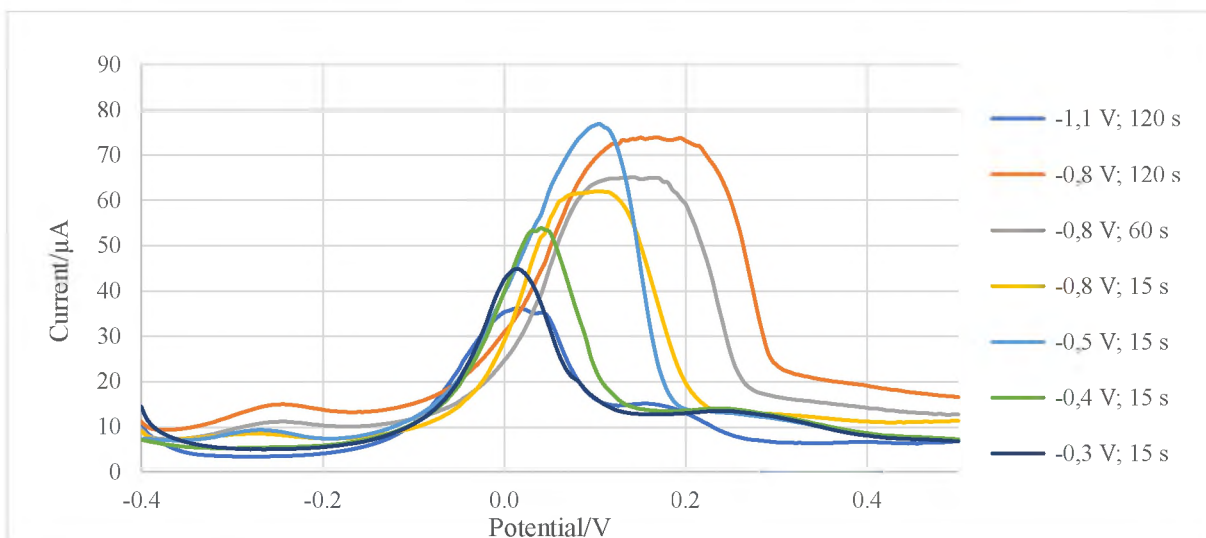
Se zvyšováním času a snižováním potenciálu se deformuje pík signálu As, výsledky byly vyhodnoceny z Obr. 26.



Obr. 24: Voltamogramy elektrodepozice Au filmu pro změna času (30, 60, 90, 300 s). LSV.



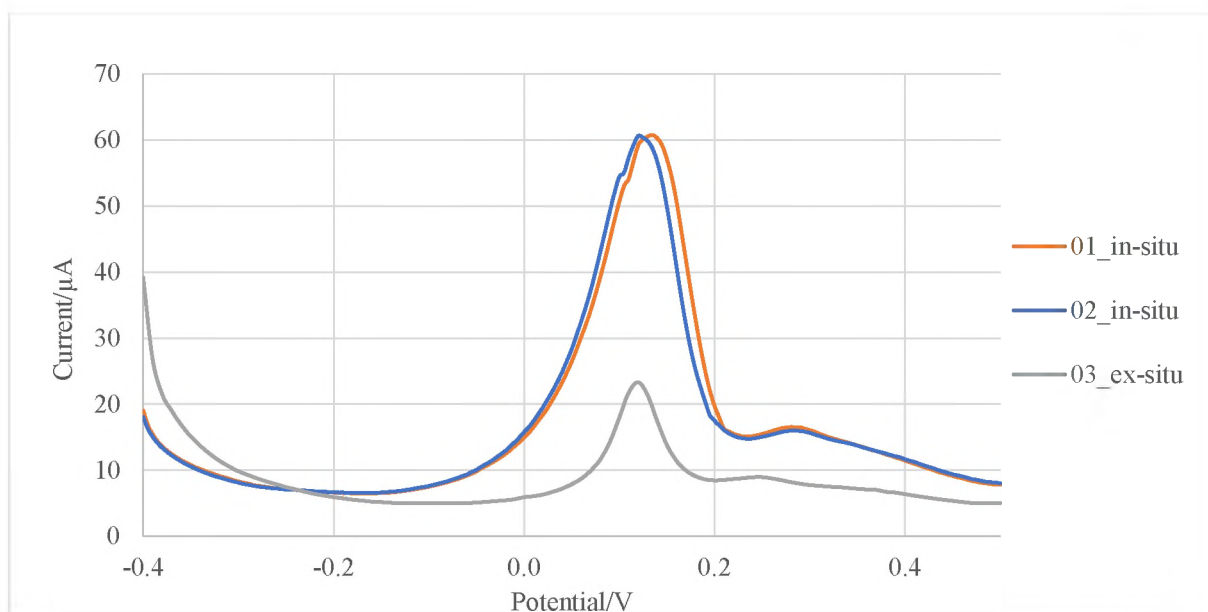
Obr. 25: Voltamogramy elektrodepozice Au filmu pro změna potenciálu -1,2 až 0 V. LSV.



Obr. 26: Voltamogramy Au pro různé elektrodepozice Au filmu při optimalizaci parametrů E a t. LSV.

3.8.1.2. Elektrodepozice na kapce (*in situ*)

Pro depozici Au filmu *in situ* se potenciál nemění, avšak čas je dobré udržovat do 30 s, jelikož vyšší časy způsobují rostoucí pozadí. Obr. 27 uvádí příklad depozice *in situ* Au 100 ppm + As 75 ppm v 1 M HCl a *ex situ* Au 100 ppm / As 75 ppm v 1 M HCl, stejně jako demonstruje, že opakovaná měření jsou v těchto koncentracích a v tomto uspořádání pro měření *in situ* možná.

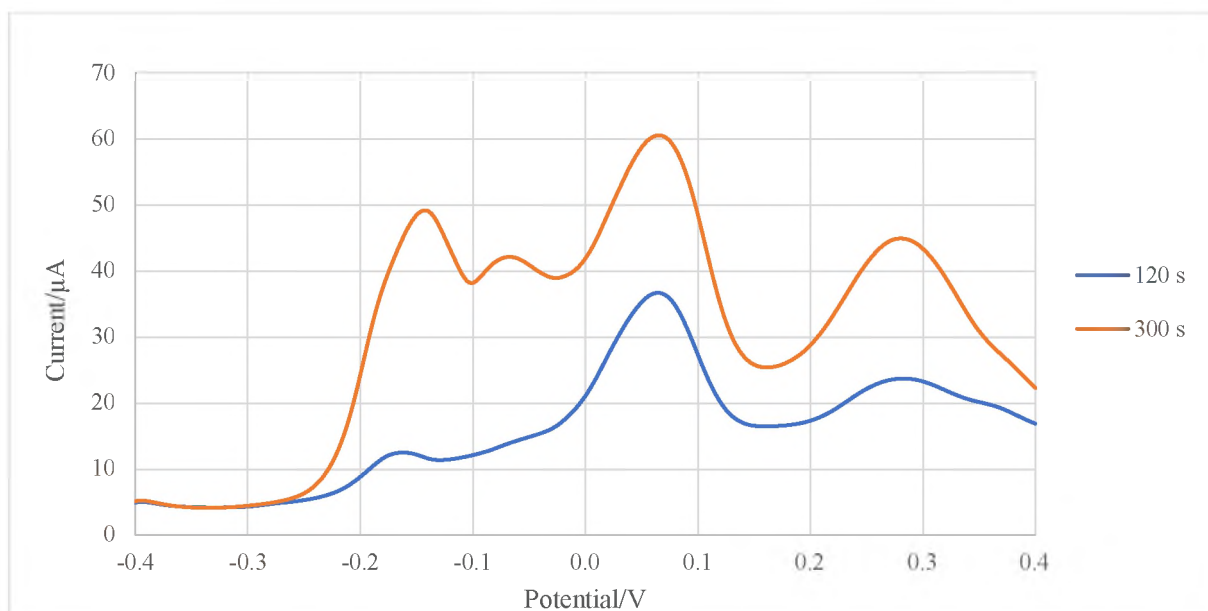


Obr. 27: Voltamogramy porovnání měření *in situ* a *ex situ*. Pro 75 ppm As^{III}, DPV, 1,0 M HCl.

Měření *in situ* se nehodí pro koncentrace nižší než 1000 ppb, jelikož signál pozadí je i při nízkých časech příliš vysoký a ruší signál As. Avšak při měření nad 1000 ppb je tento přístup dobře použitelný a poskytuje vyhodnotitelné signály s nízkým pozadím při nízkých časech předkoncentrace a jsou možná opakovaná měření na jedné elektrodě se změnou roztoku.

3.8.1.3. Elektrodepozice z externího depozičního roztoku (*ex situ*)

Při oddělené depozici zlata a arsenu při -0,3 V je výhodnější ponechat čas elektrodepozice As pod 120 s, jelikož při delší depozici se zvyšuje pozadí, na což odkazuje Obr. 28, a čas depozice Au pro 100 ppm na 120 s nebo 300 s. Měřilo se s roztokem As 75 ppm v 1 M HCl.



Obr. 28: Voltamogramy průběhu signálu se změnou času depozice Au filmu. Pro 75 ppm As^{III} , DPV, 1,0 M HCl.

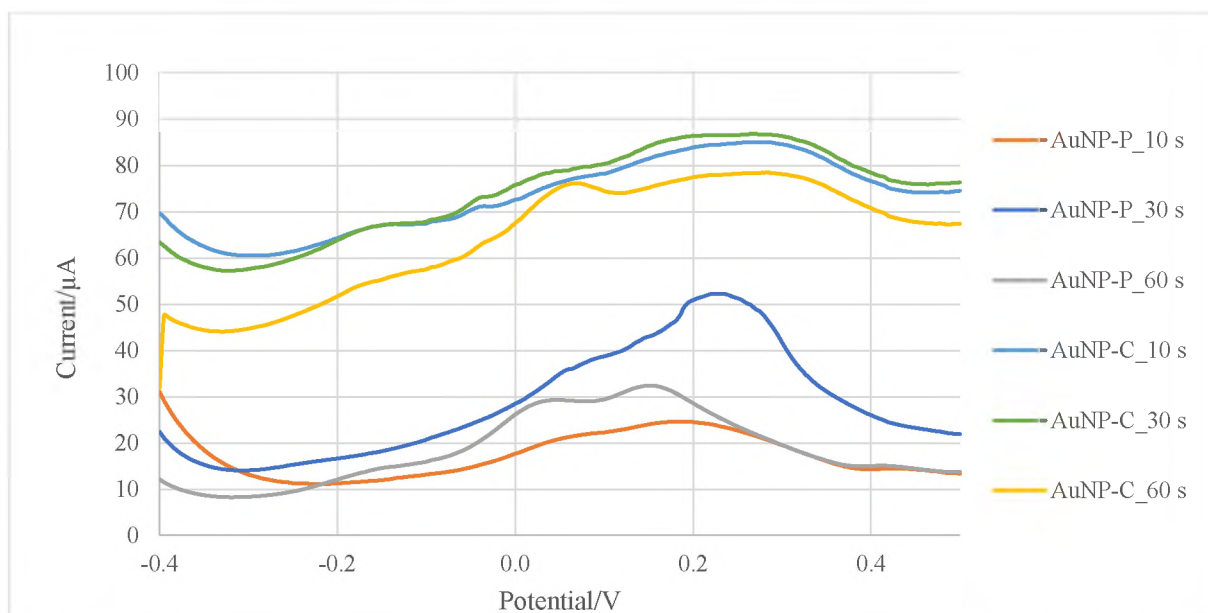
3.8.2. Modifikace Au nanočásticemi

Pracovala jsem s 10 μl AuNP na pracovní elektrodu. Parametry byly opět sledovány na kapce pro elektrodu MWCNT-COOH SPCE v DPV. Elektrody vysychaly za laboratorních podmínek nebo v sušárně při 35 °C.

3.8.2.1. Měření v kapce roztoku

Se zvyšujícím se časem předkoncentrace As v tomto experimentu se signál zhoršuje. AuNP-P má vyšší signál pozadí než AuNP-C, jak ukazuje Obr. 29 a Tabulka 3 pro 100 ppb As v 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin, a proto většina měření proběhla na AuNP-C modifikovaných elektrodách.

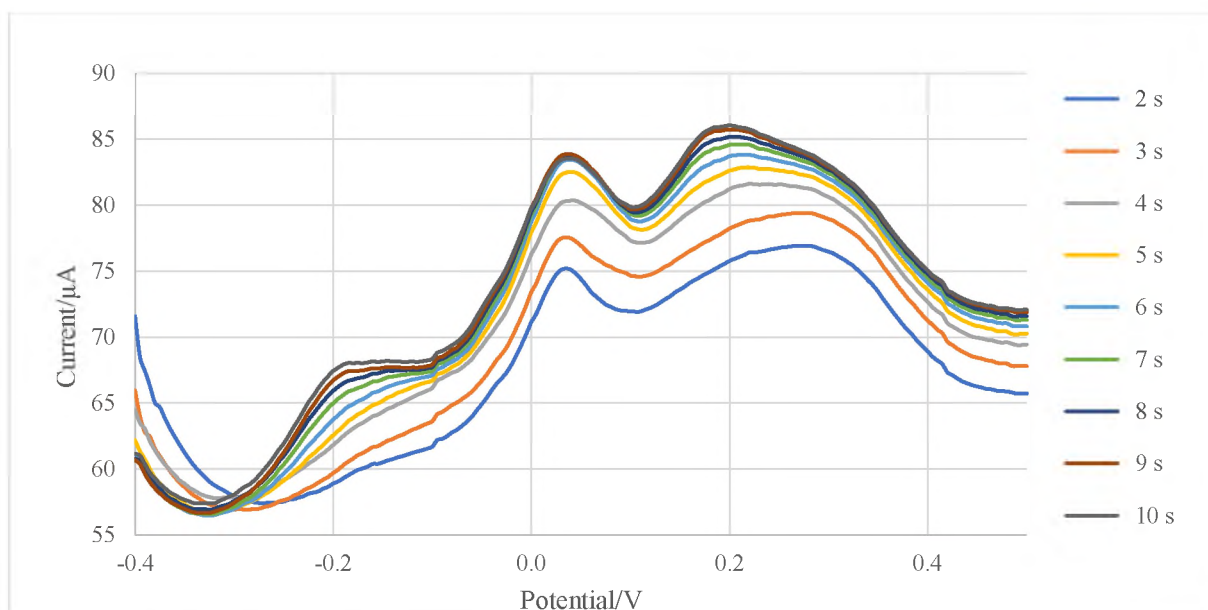
Pro doplnění je uveden Obr. 30, kde se sledoval čas předkoncentrace As, pro 1 ppb měli píky velikost 7-8 μA . Jako nejlepší byly vybrány v tomto experimentu časy 5 s pro AuNP-C a 10 s pro AuNP-P, a to vzhledem k velikosti pozadí. Avšak z důvodu nekonzistentnosti výsledků byla vybrána jako maximální délka předkoncentrace 120 s a pro stanovení se používal jako nejlepší čas 15 s.



Obr. 29: Voltamogramy rozdílu mezi AuNP-C a AuNP-P. Pro 1 ppm As^{III} , DPV, 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

Tabulka 3: Rozdíl mezi výškou píků pro AuNP-C a AuNP-P s různou délkou depozice As, DPV, 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin

Typ elektrody / modifikace	čas depozice (s)		
	10	30	60
	Current/ μA		
MWCNT-COOH SPCE - AuNP-C	0,99	2,03	7,22
MWCNT-COOH SPCE - AuNP-P	1,40	1,62	4,56

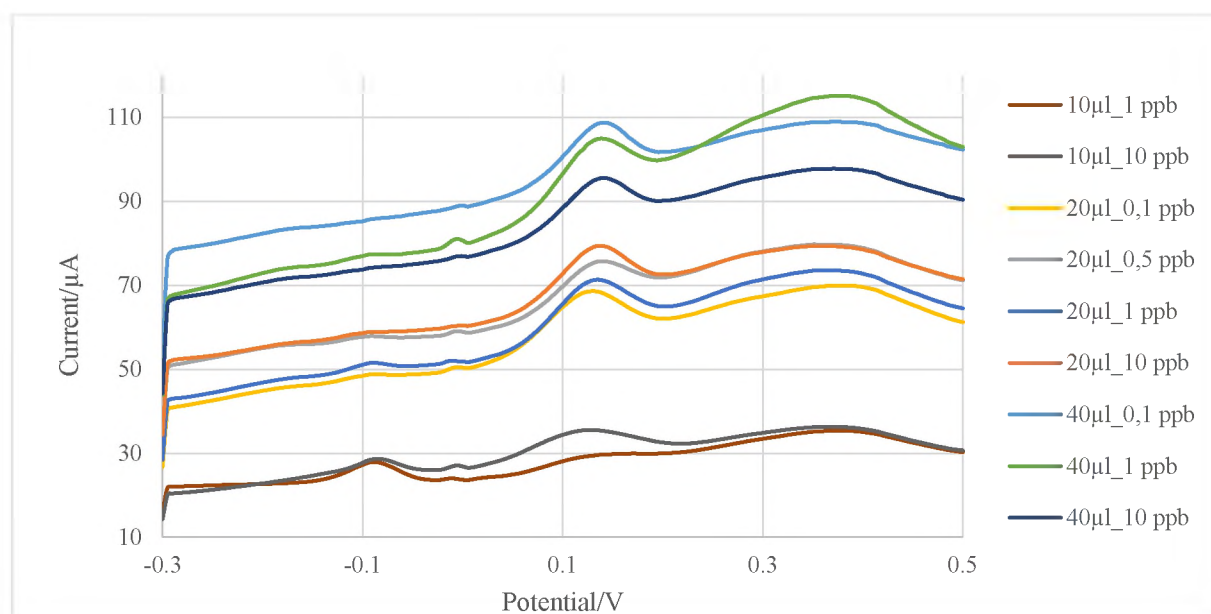


Obr. 30: Voltamogramy změny času předkoncentrace 2 – 10 s. Pro 1 ppb As^{III} na AuNP-C DPV, 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

3.8.2.2. Měření v roztoku

AuNP-C jsem dávkovala po 5 μl , aby se veškeré AuNP udržely na pracovní elektrodě. Porovnával se objem dávkovaného roztoku 10, 20, 40 μl . Výsledky jsou v Obr. 31 a Tabulka 4. Parametry předkoncentrace As byly 30 s, -0,3 V pro As 0,1; 1,0; 10 ppb v 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

Porovnání mezi AuNP-C a AuNP-P v objemu je možné dohledat v kapitole 6.9.



Obr. 31: Voltamogramy vlivu množství AuNP na výšku signál. Pro 0,1 až 10 ppb As^{III} , DPV, 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

Tabulka 4: Vliv množství AuNP na výšku signálu pro 0,1 až 10 ppb As^{III} , DPV.

V (μl) AuNP	Koncentrace As^{III} ppb		
	0,1	1	10
	Current/ μA		
10 μl		1,95	5,84
20 μl	12,65	10,51	13,17
	11,00	11,06	10,99
40 μl	15,54	12,07	9,89

3.9. Elektrochemická detekce As na vybraných tištěných elektrodách

Tato kapitola se zabývá tištěnými uhlíkovými elektrodami MWCNT-COOH SPCE a SPCE modifikovanými zlatem v podobě Au-filmu, AuNP-P nebo AuNP-C pro měření na kapce a v roztoku. Po zjištění vhodných parametrů se měřilo v DPV. Testoval se vliv prostředí a pH a

typ Au pro různé typy elektrod, a to bylo srovnáno s klasickými elektrodami. Měření v objemu probíhalo se zapojenou pouze pracovní částí tištěných elektrod.

Především mě zajímaly tištěné uhlíkové elektrody. Nemodifikované SPCE elektrody dávají celkově vyšší signály a jsou ještě méně spolehlivé než MWCNT-COOH SPCE a mají vyšší pozadí.

Z výsledků vyplývá, že AuNP by mohly být schůdnou cestou, a to jak pro SPCE, tak MWCNT-COOH SPCE, avšak muselo by se optimalizovat nanášení zlatého koloidu a zajistit jeho dostatečné množství na elektrodě.

Opakovaná měření bylo možné z principu provádět třemi způsoby. Opakování pokusu za stejných podmínek s novými roztoky a elektrodami. Následné měření na jedné kapce / v roztoku beze změny elektrody i roztoku. Opakované měření na jedné elektrodě s výměnou roztoku / kapky. Opakovaná měření pro Au film bylo možné ve vyšších koncentracích, avšak pod 1000 ppb spolehlivost výsledků klesla. Na AuNP není opakování téměř možné.

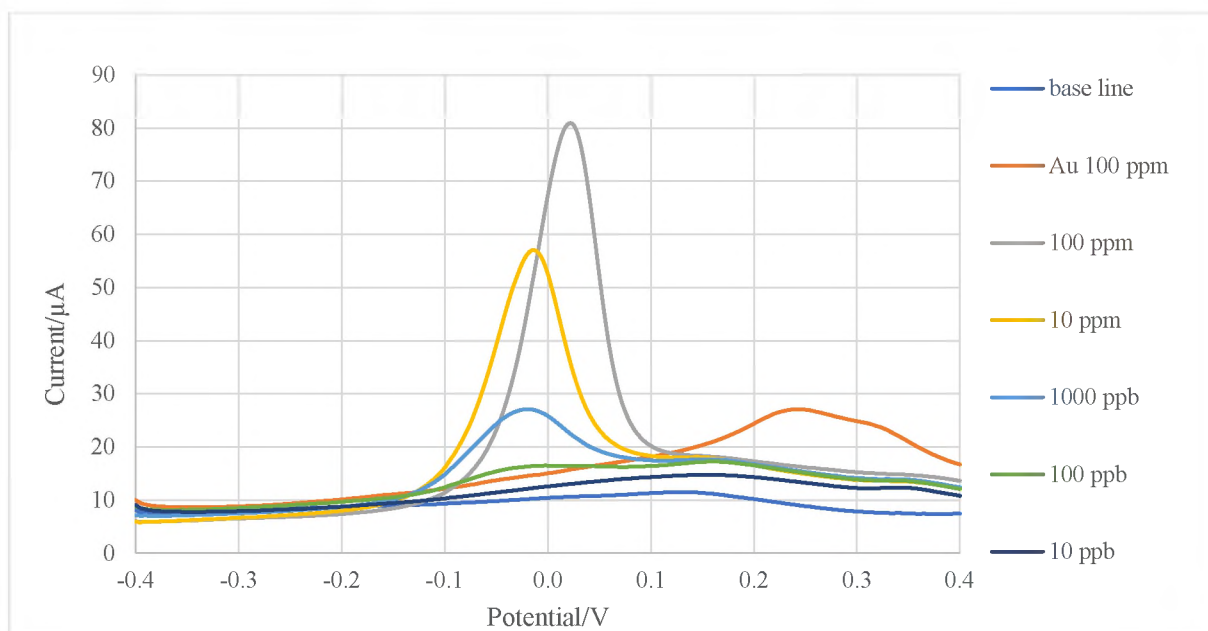
3.9.1. Au film

Depozice Au filmu 100 ppm probíhala při podmínkách 15-30 s při -0,3 V, stejně jako předkoncentrace As. Pro měření byla vždy využita depozice *ex situ*.

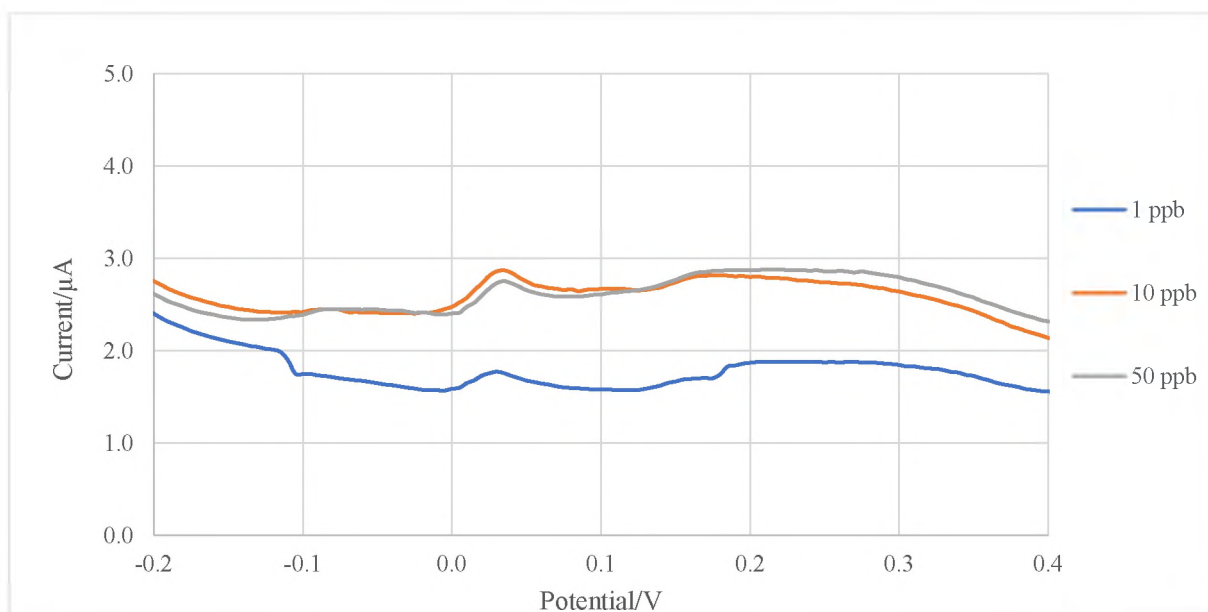
3.9.1.1. Měření s kapkou roztoku

Při tomto typu modifikace MWCNT-COOH SPCE je možno provádět následná i opětovná měření s jednou elektrodou. Byla měřena řada As v 0,1 M HCl, která narazila na limit 100 ppb, jak uvádí Obr. 32. Dále se měřilo v 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin pro nižší koncentrace a to řada 1, 10, 50 ppb As, avšak se špatnými výsledky a reprodukovatelností, Obr 33 ukazuje výsledky.

Měření řady na nemodifikované SPCE v kapce se neprovádělo.



Obr. 32: Voltamogramy řady 10 ppb až 100 ppm As^{III} . DPV, 0,1 M HCl.

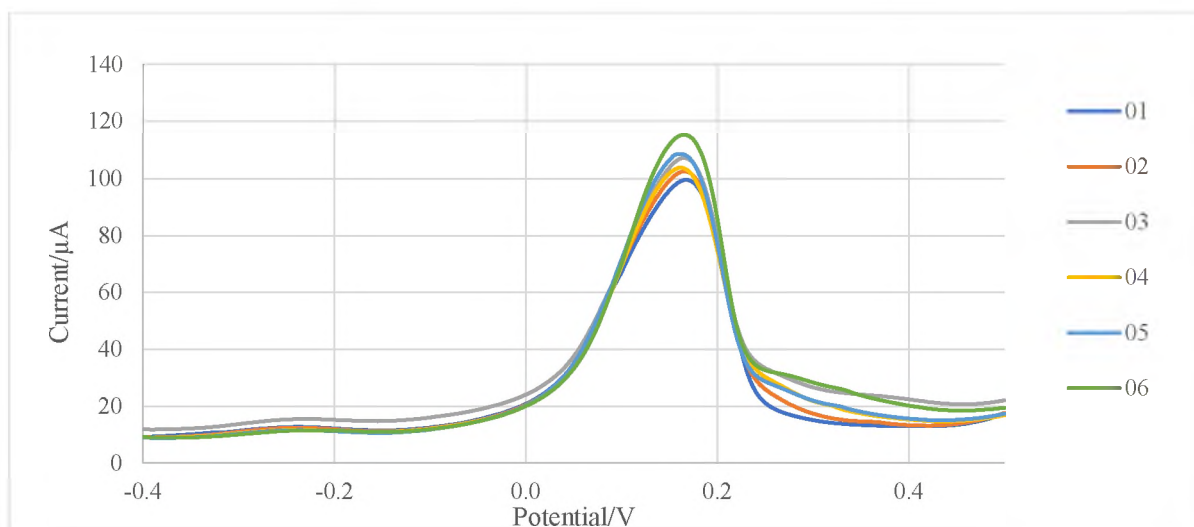


Obr. 33: Voltamogramy řady 1 ppb až 50 ppm As^{III} . DPV, 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

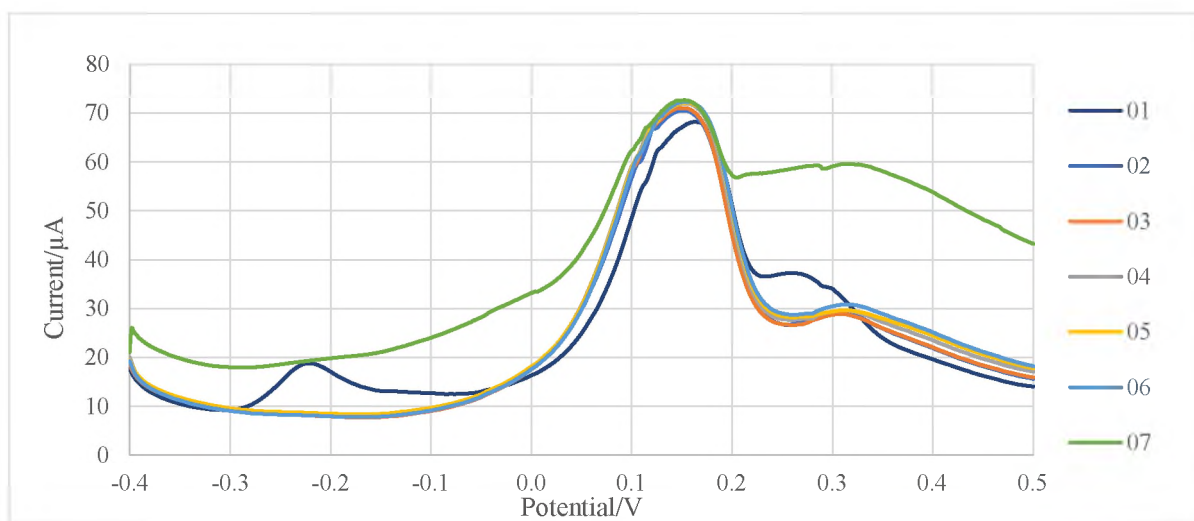
Opakování

Měřilo se *in situ* Au 100 ppm + As 75 ppm v 1 M HCl pro parametry depozice -0,3 V, 15 s. Je možné sledovat pozvolný růst signálu po čtvrtém měření, stejně jako růst pozadí. Výsledky udává Obr. 34 pro měření beze změny roztoku.

Opakované měření na jedné elektrodě se změnou roztoku pak při stejných podmínkách ukazuje Obr 35. Pět opakovaných měření mělo stejnou výšku signálu bez výrazného nárůstu pozadí.



Obr. 34: Voltamogramy následných měření pro 75 ppm As^{III} při depozice Au filmu *in situ*. DPV, 1,0 M HCl.



Obr. 35: Voltamogramy opakovaných měření pro 75 ppm As^{III} při depozice Au filmu *in situ*. DPV, 1,0 M HCl.

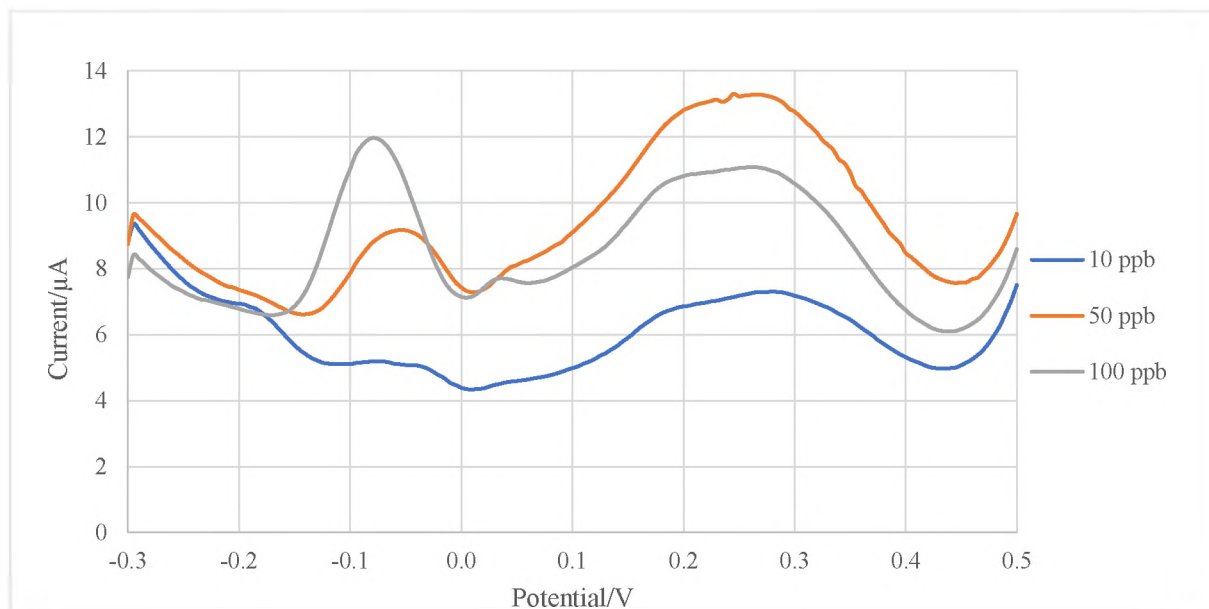
3.9.1.2. Měření v roztoku

Jako elektrolyt byl vždy použit 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin a měřilo se v DPV v parametrech depozice -0,3 V, 120 s.

Au film byl deponován *ex situ* z roztoku Au 1000 ppm při -0,3 V, 120 s. Celkově se narazilo na stejné problémy jako při měření na kapce, a to pro obě elektrody MWCNT-COOH SPCE i nemodifikovanou SPCE. Dlouhá doba deponování zlata zvyšuje signál pozadí a není možné rozlišit koncentrace nižší než 100 ppb, jelikož velikosti signálů jsou pro různé koncentrace podobné. S nižším množstvím zlata a časem předkoncentrace As se samozřejmě snižuje pozadí, ale mizí také signál As.

MWCNT-COOH SPCE – Au film

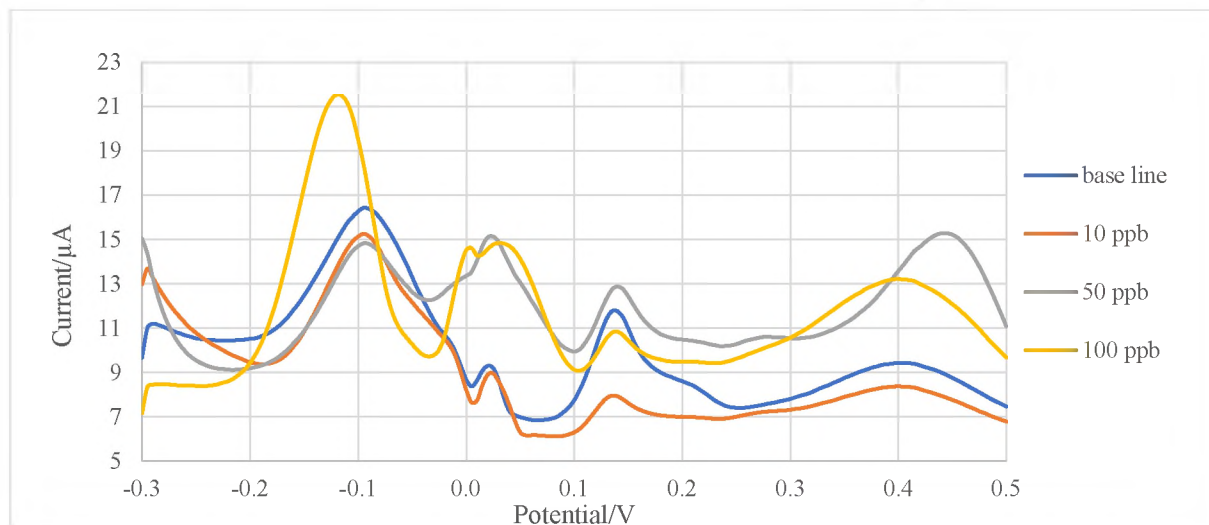
Výsledek ukazuje Obr 36 znázorňující řadu 10, 50, 100 ppb As. Signály jsou špatně vyhodnotitelné kvůli vysokému pozadí a nekorrespondují s koncentrací As.



Obr. 36: Voltamogramy řady 10 až 100 ppb As^{III}, na MWCNT-COOH SPCE-Au film. DPV.

Nemodifikovaná SPCE – Au film

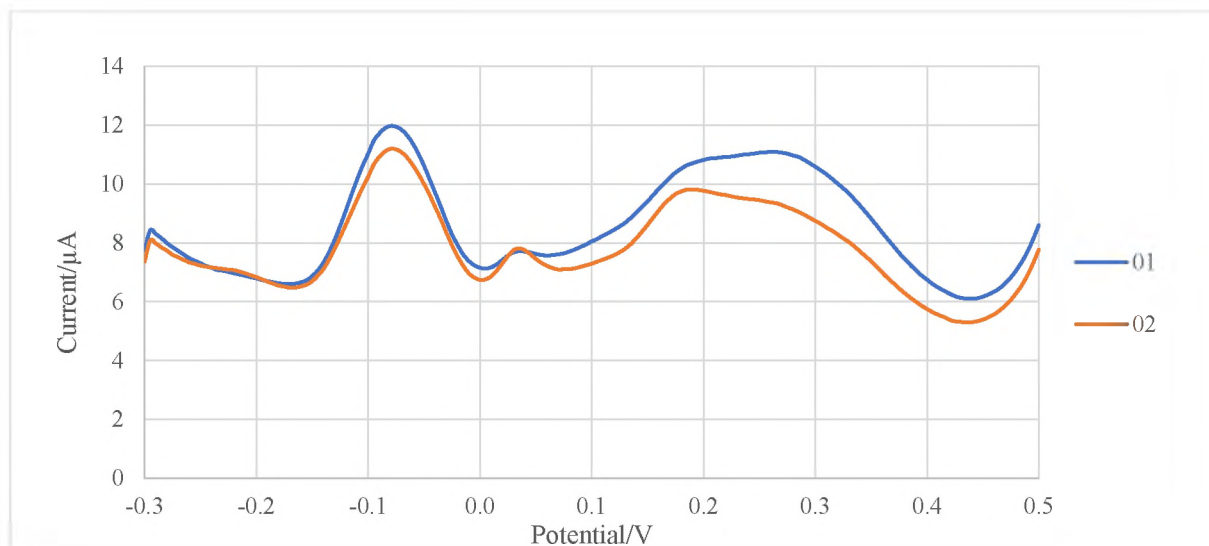
Ačkoli měli nemodifikované SPCE celkově vyšší signály, platilo to také o signálu pozadí, kde se vyskytovalo více píků, než při použití MWCNT-COOH SPCE, v součtu byly tyto elektrody horší a poskytovaly větší rozdíly mezi měřeními za stejných podmínek. Dalším problémem byl vyšší signál pozadí než signál roztoku s As. Výslednou řadu demonstruje Obr. 37.



Obr. 37: Voltamogramy řady 10 až 100 ppb As^{III}, na nemodifikované SPCE-Au film. DPV.

Opakování

Jelikož už druhý signál následného měření beze změny elektrody nebo roztoku vykázal znatelnou změnu průběhu, další opakování měřena nebyla provedena. Obr. 38 ukazuje výsledek pro první a druhé měření pro parametry depozice -0,3 V, 120 s pro As 100 ppb



Obr. 38: Voltamogramy následných měření pro nemoifikovanou SPCE-Au film, DPV.

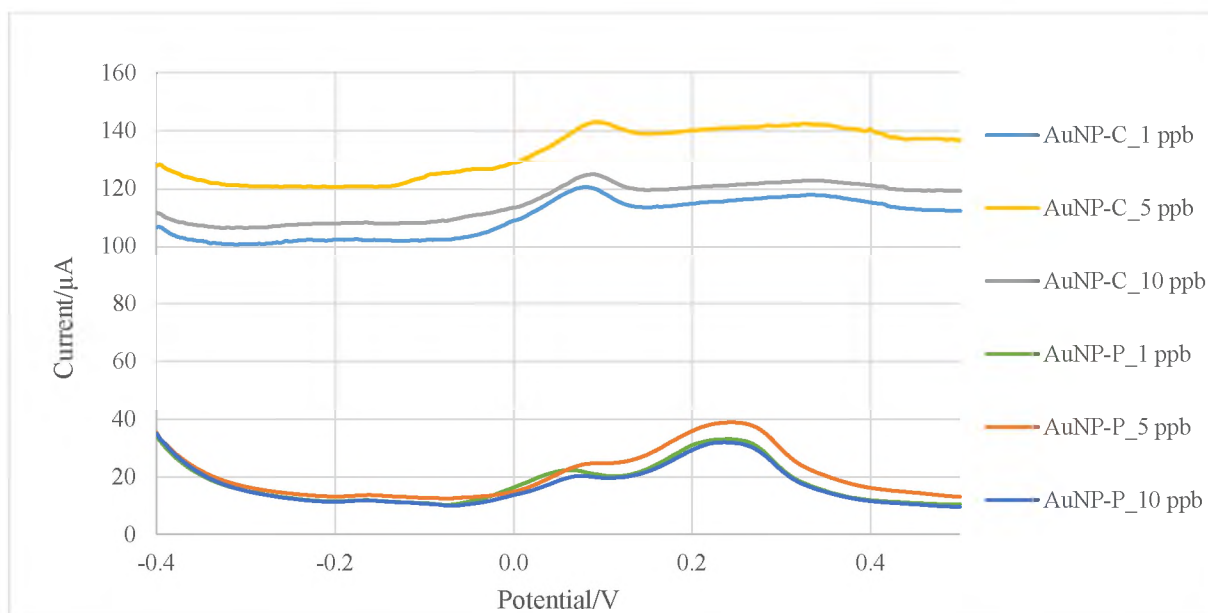
3.9.2. Au nanočástice

Pro nemoifikovanou SPCE platí to samé, co v předchozím případě, ačkoli jsou signály As vysoké, jejich velikost je nepředvídatelná stejně jako výška pozadí. AuNP při měření na kapce by mělo být stabilnější než při měření v roztoku, protože nedochází k odplavení AuNP z pracovní elektrody, což se potvrdilo i následnými měřeními v jedné kapce. Avšak po prvním měření i tak signál As nepravidelně klesá a po opláchnutí už není možné elektrodu k měření znovu použít.

3.9.2.1. Měření s kapkou roztoku

Nemoifikované SPCE – AuNP-C / AuNP-P

Nemoifikované SPCE mě zaujaly, jelikož poskytovaly vysoké signály při nízkých koncentracích As, Obr. 39 a Tabulka 5 uvádí výsledky pro řadu 1, 5 a 10 ppb As, parametry depozice -0,3 V, 5 s. Výsledky jsou lepší pro AuNP-C, jelikož AuNP-P má tradičně vyšší pozadí, které snižuje výslednou výšku píku As.



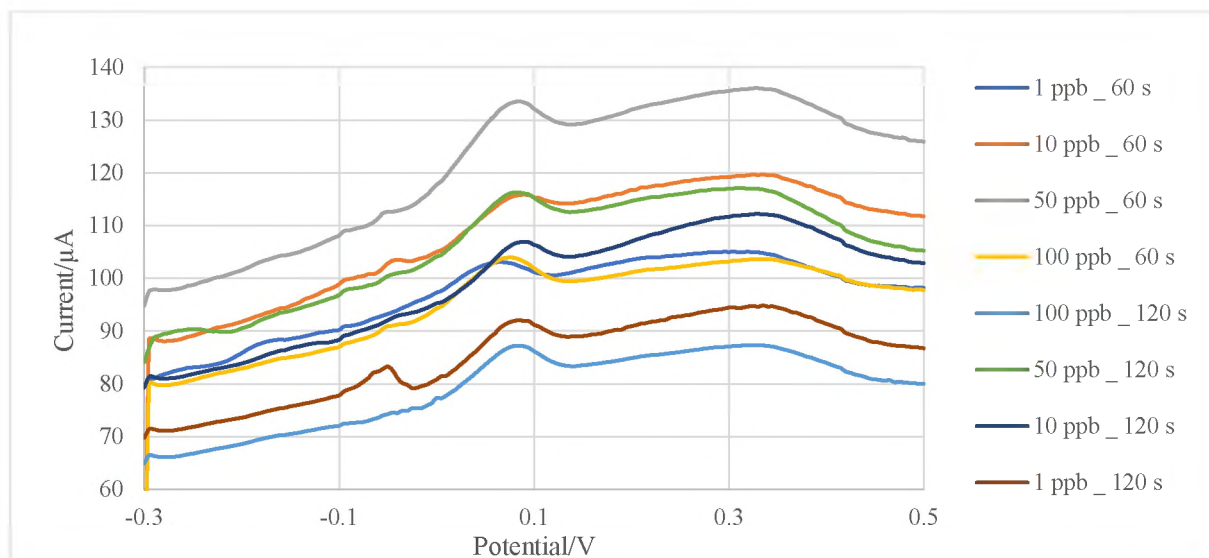
Obr. 39: Voltamogramy řady 1 až 10 ppb As^{III} , modifikace elektrody SPCE AuNP-C nebo AuNP-P. DPV, 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

Tabulka 5: Porovnání modifikace SPCE AuNP-C a AuNP-P. DPV, 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

Typ elektrody /modifikace	Koncentrace As^{III} ppb		
	1	5	10
	Current/ μA		
SPCE - AuNP-C	8,46	8,29	1,06
SPCE - AuNP-P	3,26	2,81	5,30

MWCNT-COOH SPCE - AuNP

Výsledky jsou uvedeny v Obr. 4 a Tabulce 6 pro čtyři hodnoty koncentrací a dva časy předkoncentrace 60 s a 120 s pro 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin pro roztoky As 1, 10, 50, 100 ppb. Pro modifikovanou elektrodu MWCNT-COOH SPCE - AuNP-P na kapce se výšky píků nevyhodnocovaly kvůli vysokým signálům pozadí, které ztěžovali vyhodnocení výsledků.



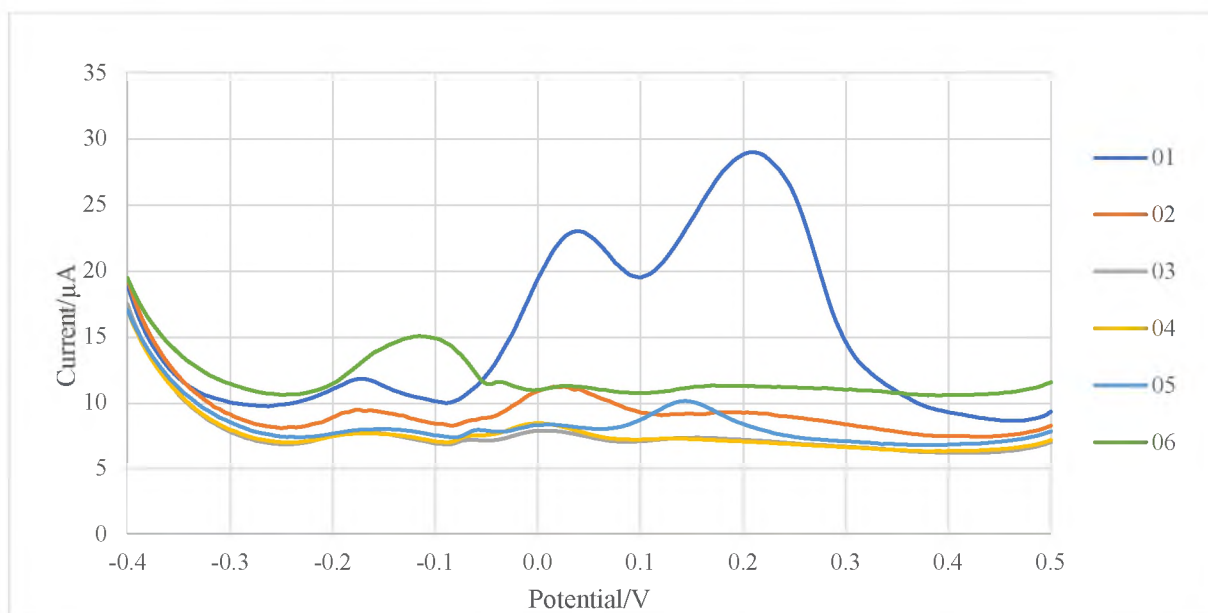
Obr. 40: Voltamogramy řady 1 až 100 ppb As^{III} na MWCNT-COOH SPCE - AuNP-C, pro čas depozice 60 a 120 s. DPV, 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.

Tabulka 6: Hodnoty výšek píků pro typ modifikace AuNP-C, 1 až 100 ppb As^{III} na MWCNT-COOH SPCE, čas depozice 60 a 120 s, DPV.

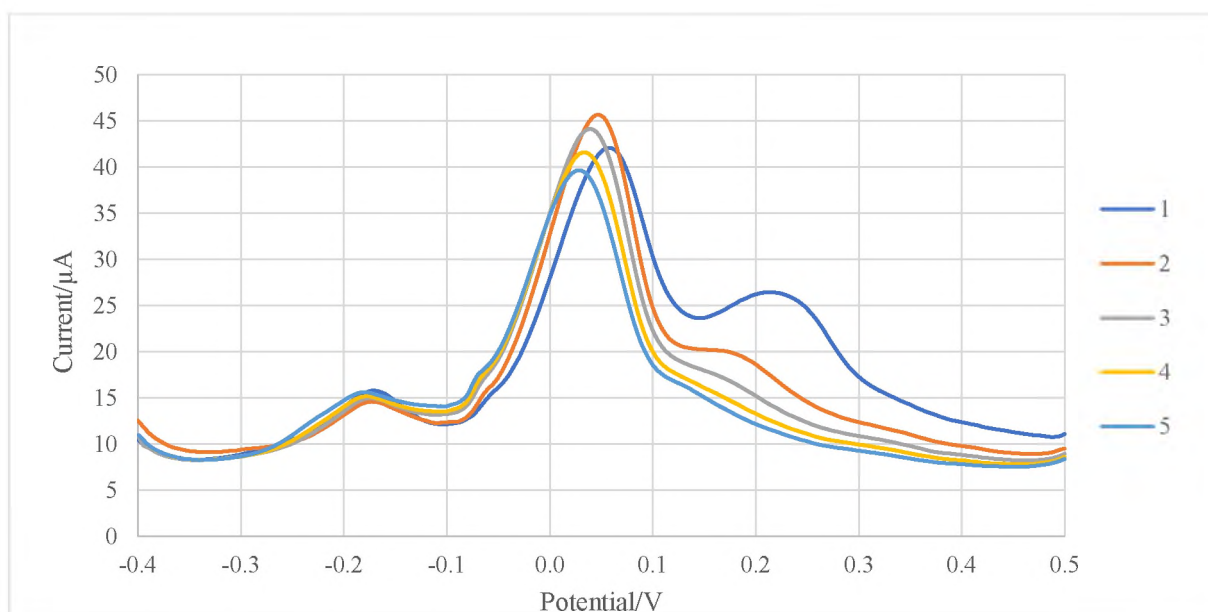
Čas depozice	Koncentrace As ^{III} ppb			
	1	10	50	100
	Current/μA			
120 s	6,52	6,33	8,00	6,95
60 s	4,88	5,74	10,40	7,65

Opakování

Opakování měření na jedné elektrodě modifikované AuNP se změnou roztoku není možné, jelikož po prvním měření signál nepravidelně klesá, jak ukazuje Obr 41, pro SPCE – AuNP – P pro měření v 1 ppb As 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin pro parametry depozice -0,3 V, 10 s. Obr 42 naopak znázorňuje následná měření beze změny roztoku na SPCE – AuNP pro -0,3 V, 5 s, kde se signál ani po pátém měření v jedné kapce výrazně nemění, naopak klesá pozadí.



Obr. 41: Voltamogramy opakovaných měření se změnou roztoku. Pro 1 ppb As^{III} na SPCE – AuNP – P, DPV.



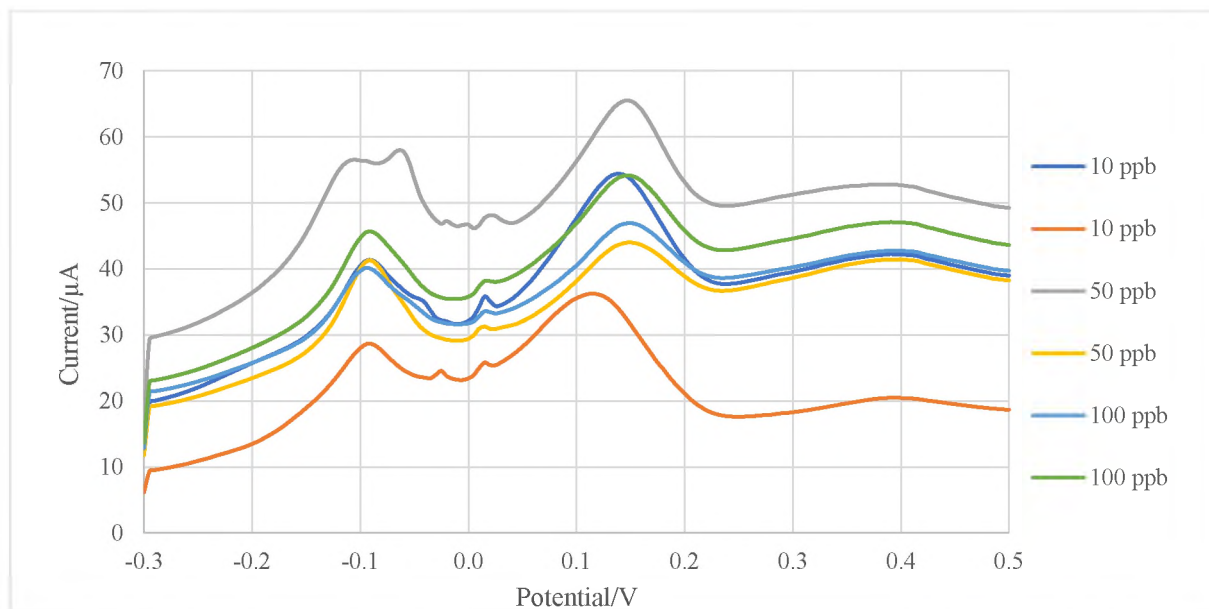
Obr. 42: Voltamogramy následných měření beze změny roztoku. Pro 1 ppb As^{III} na SPCE – AuNP–P, DPV.

3.9.2.2. Měření v roztoku

Tištěné elektrody pracovala v roztoku lépe, pokud byla zapojena jen pracovní část, a to platí jak pro nemodifikované SPCE, tak MWCNT-COOH SPCE. Z podstaty nanášení AuNP nebylo možné tento experiment zopakovat na klasických elektrodách.

Nemodifikované SPCE – AuNP-C

Výsledky uvádí Obr 43 a Tabulka 7 pro jedno opakování v nových roztocích s novými elektrodami pro koncentrace As 10, 50, 100 ppb.



Obr. 43: Voltamogramy řady 10 až 100 ppb As^{III}, na SPCE-AuNP-C. DPV, jedno opakování.

Tabulka 7: Hodnoty výšek píků řady 10 až 100 ppb As^{III}, na SPCE-AuNP-C. DPV, jedno opakování.

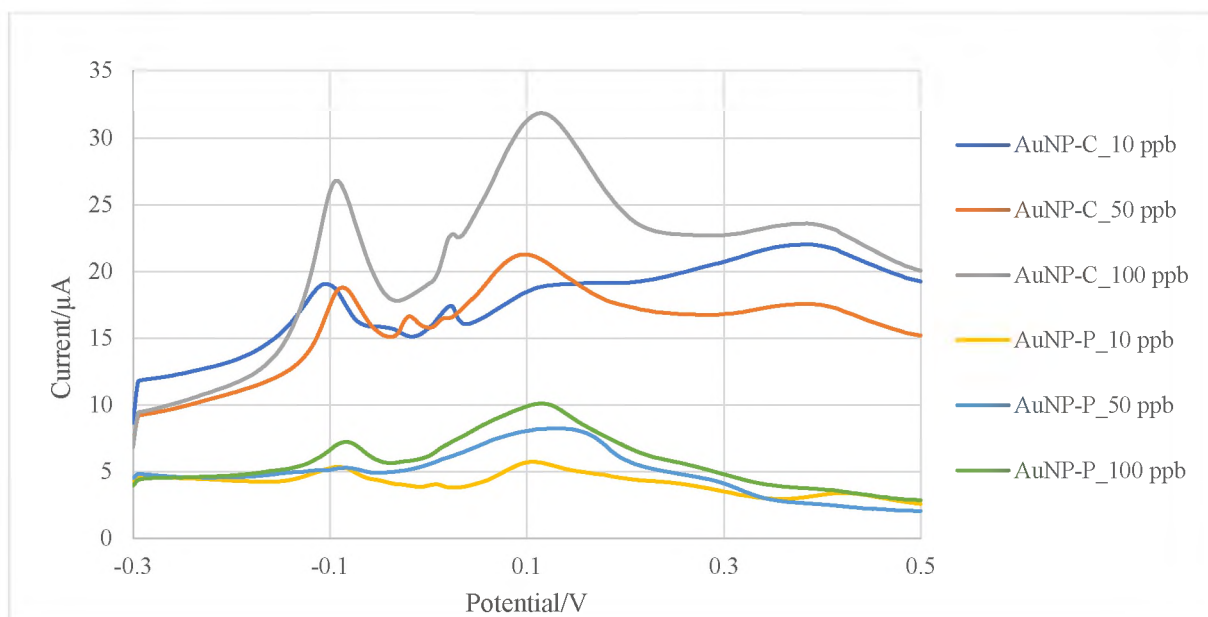
opakování	Koncentrace As ^{III} ppb		
	10	50	100
	Current/μA		
1.	19,15	17,16	10,87
2.	15,80	9,61	14,11

MWCNT-COOH SPCE - AuNP

Tato kombinace poskytovala signály As i pro jednotky ppb, avšak i zde se opakoval problém se špatnou reprodukovatelností. Řada se měřila pro AuNP-C i AuNP-P, avšak nebylo možné pro AuNP-P vyhodnotit výšky signálů, a proto zde nejsou výsledky uvedeny.

Obr 44 znázorňuje výsledky koncentrační řady pro AuNP-C a AuNP-P, výšky signálů pak uvádí Tabulka 8.

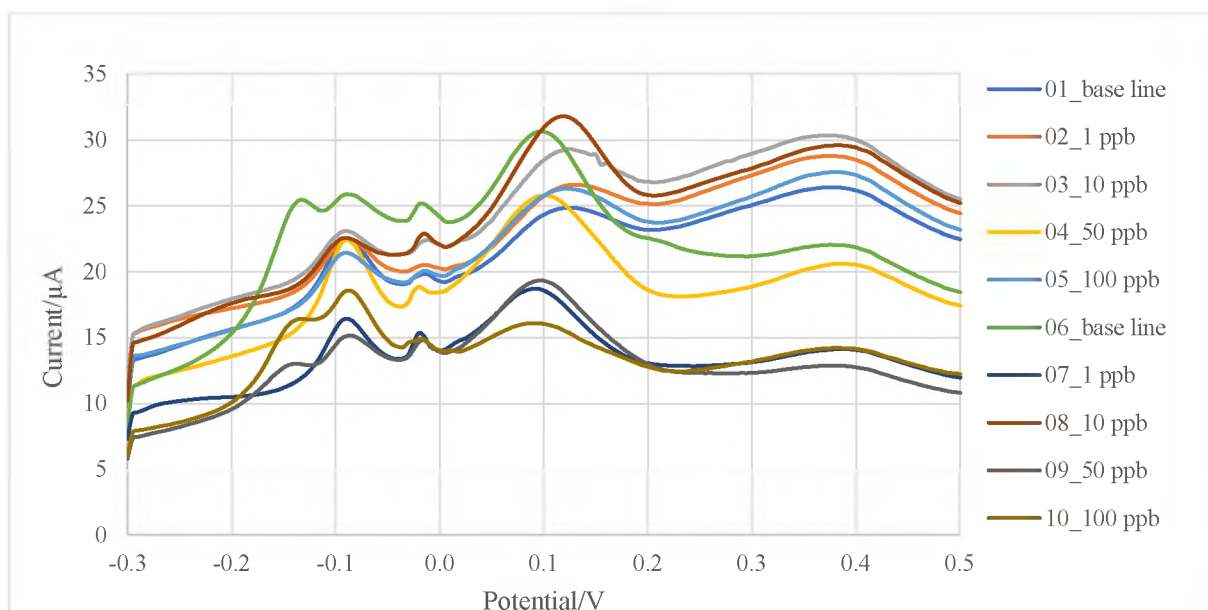
Obr. 45 se následně zabývá samotným AuNP-C pro čtyři různé koncentrace As 1, 10, 50, 100 ppb a base line ve dvou opakováních na Obr 45. Tabulka 9 uvádí výsledky pro měření v roztoku se zapojenou celou tištěnou elektrodou a výsledky pro nižší čas depozice 60 s.



Obr. 44: Voltamogramy řady 10 až 100 ppb As^{III} , na MWCNT-COOH SPCE -AuNP-C a AuNP-C. DPV.

Tabulka 8: Hodnoty výšek píků řady pro MWCNT-COOH SPCE AuNP-C a AuNP-P, 10 až 100 ppb As^{III} , DPV.

Typ AuNP	Koncentrace As^{III} ppb		
	10	50	100
	Current/ μA		
C	1,39	5,14	10,66
P	-	-	-



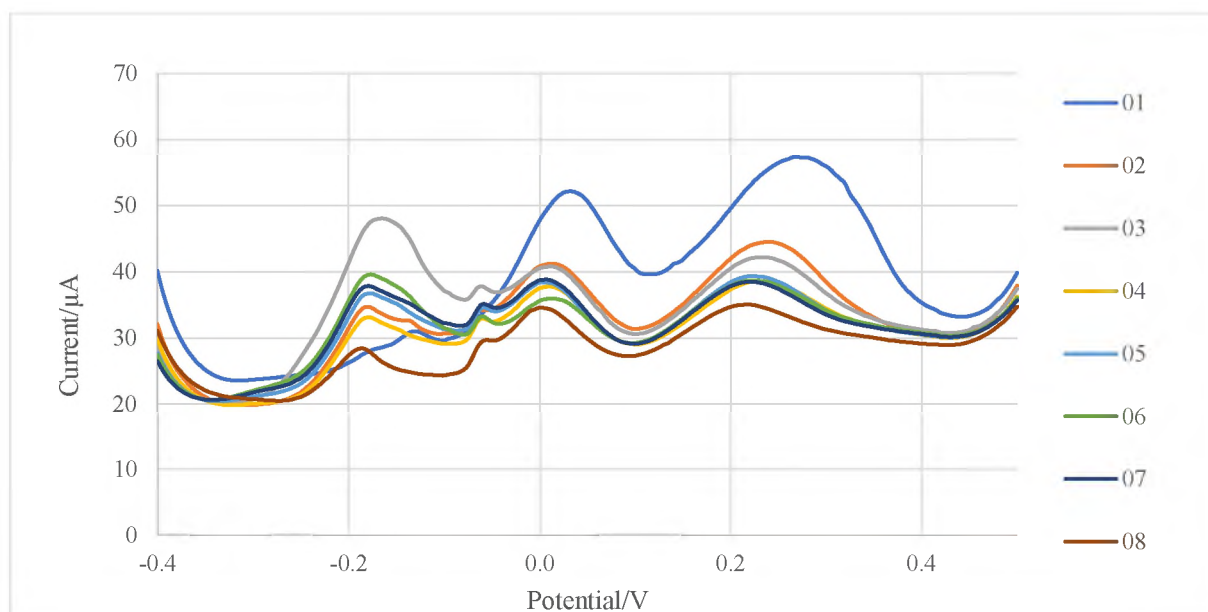
Obr. 45: Voltamogramy řady 1 až 100 ppb As^{III} , na MWCNT-COOH SPCE -AuNP-C. DPV, jedno opakování.

Tabulka 9: Hodnoty výšek píků řady 1 až 100 ppb As^{III}, na MWCNT-COOH SPCE -AuNP-C. DPV, různé zapojení elektrody, čas předkoncentrace 60 a 120 s.

Čas depozice / zapojení elektrody	Koncentrace As ^{III} ppb				
	pozadí	1	10	50	100
120 s (pracovní)	3,48	3,54	4,59	8,02	4,39
120 s (pracovní)	7,71	5,14	7,78	5,94	2,68
120 s (celá)		5,80	5,27	6,72	4,89
120 s (celá)		4,62	5,51	3,58	5,65
60 s (pracovní)		3,38	4,47	4,07	

Opakování

Zde se opakuje to samé, co při měření na kapce – po prvním měření už žádné další neposkytuje vyhodnotitelný signál při změně roztoku pro jednu elektrodu. Obr 46 uvádí případ následného měření na jedné elektrodě MWCNT-COOH SPCE – AuNP-P v jednom roztoku, kde po prvním měření signál klesne a nadále roste signál pozadí s každým dalším měřením. Možná příčina nemožnosti opakovat měření s jednou elektrodou je vysoký čas předkoncentrace, kdy je elektroda ponořena do míchaného roztoku a může tak ztratit ze svého povrchu zaschlé koloidní zlato.

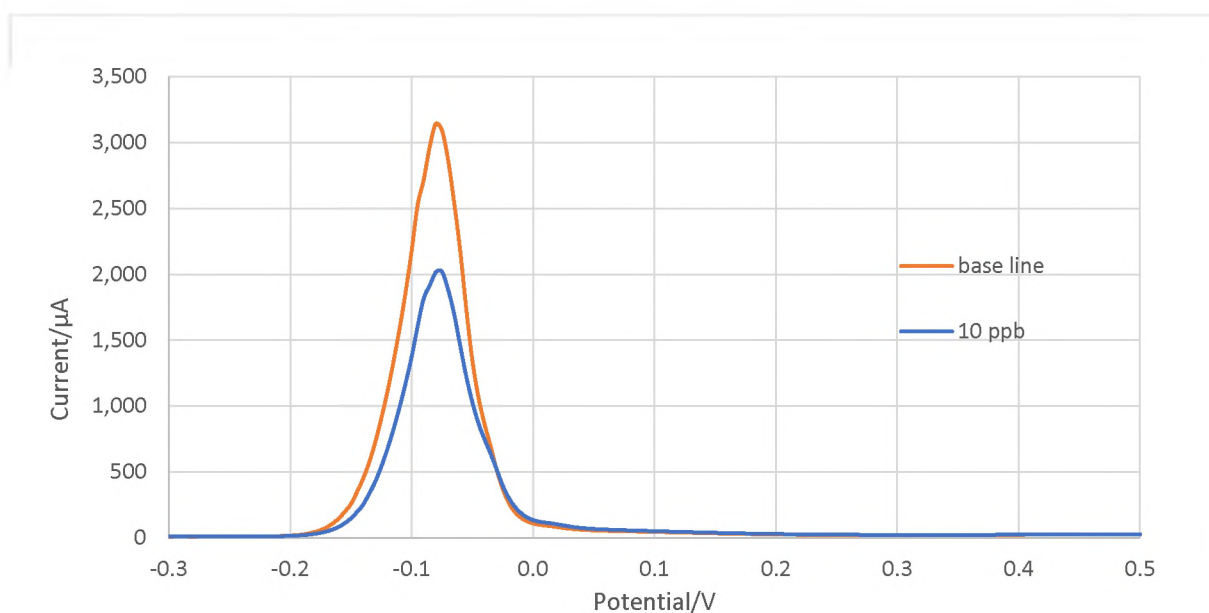


Obr. 46: Voltamogramy pro následné měření bez výměny roztoku s jednou elektrodou na MWCNT-COOH SPCE-AuNP-P. DPV.

3.10. Zlaté elektrody AuE a AuSPE

Měření jsem začala na AuE, abych zjistila vhodné prostředí, výsledkem bylo, že 1 M H₂SO₄ má nižší signál pozadí než 0,1 M KCl, a to má nižší signál než 1 M HCl. I přes úspěšné měření na AuE jsem nebyla schopna měření zopakovat na AuSPE, jelikož se ukázalo, že měření na tomto typu elektrod je zcela nevhodné kvůli vysokému signálu pozadí, a to pro všechna zkoušená prostředí HCl, H₂SO₄, HNO₃, KCl a pro měření na kapce i v objemu.

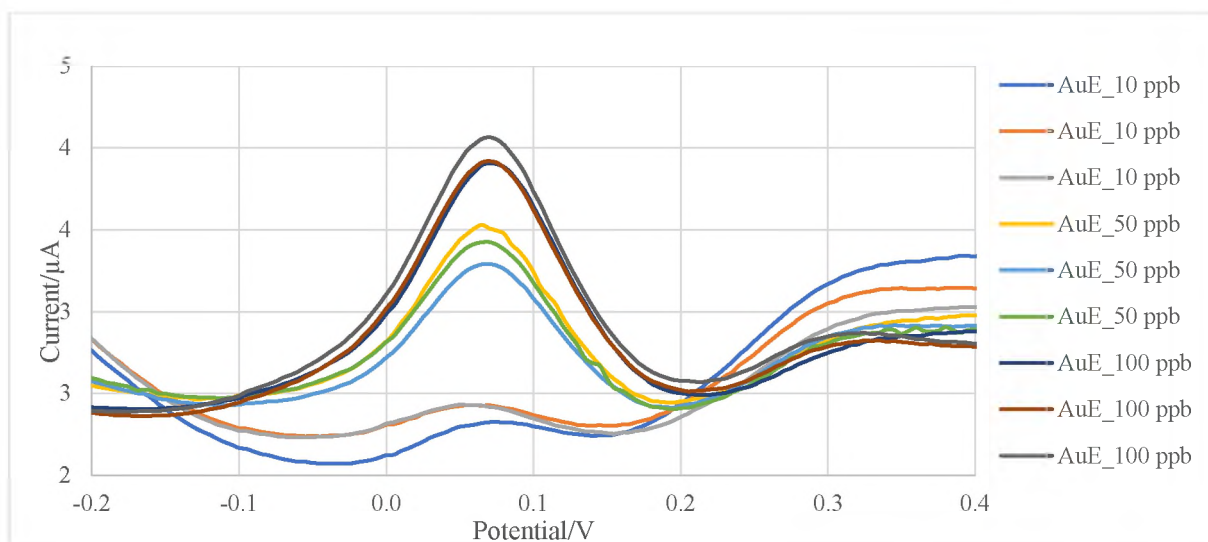
Obr. 47 ilustruje pozadí na AuSPE, které zcela zastíní možný pík As. Tento signál se na AuE neobjevuje a je pravděpodobně způsoben některou z komponent tištěné elektrody.



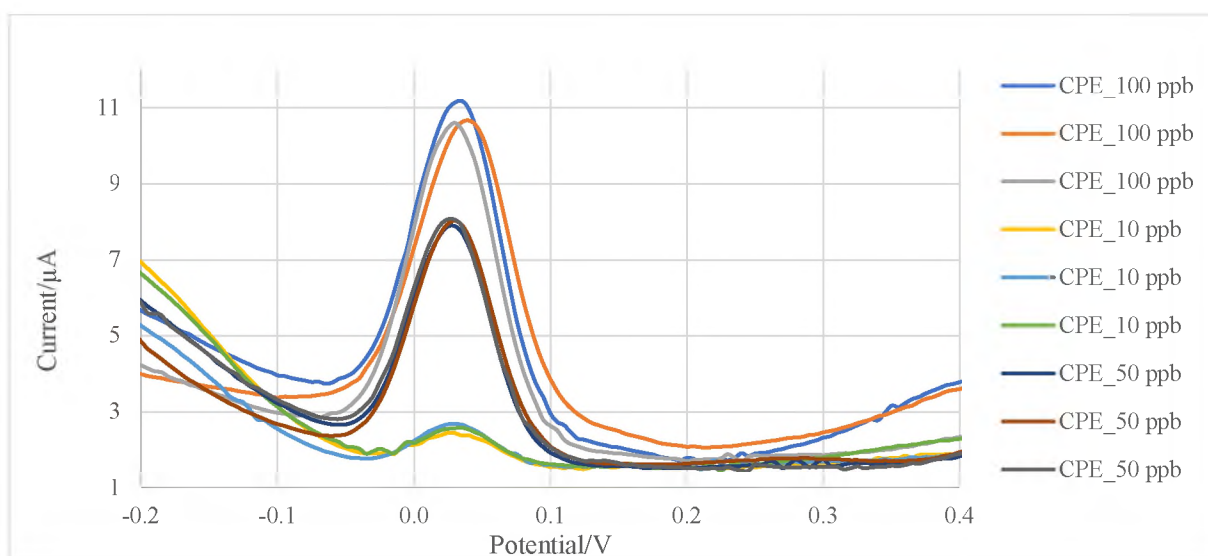
Obr. 47: Voltamogramy průběhu signálu při měření na AuSPE pro elektrolyt a 10 ppb As^{III}, DPV

3.11. Klasické elektrody

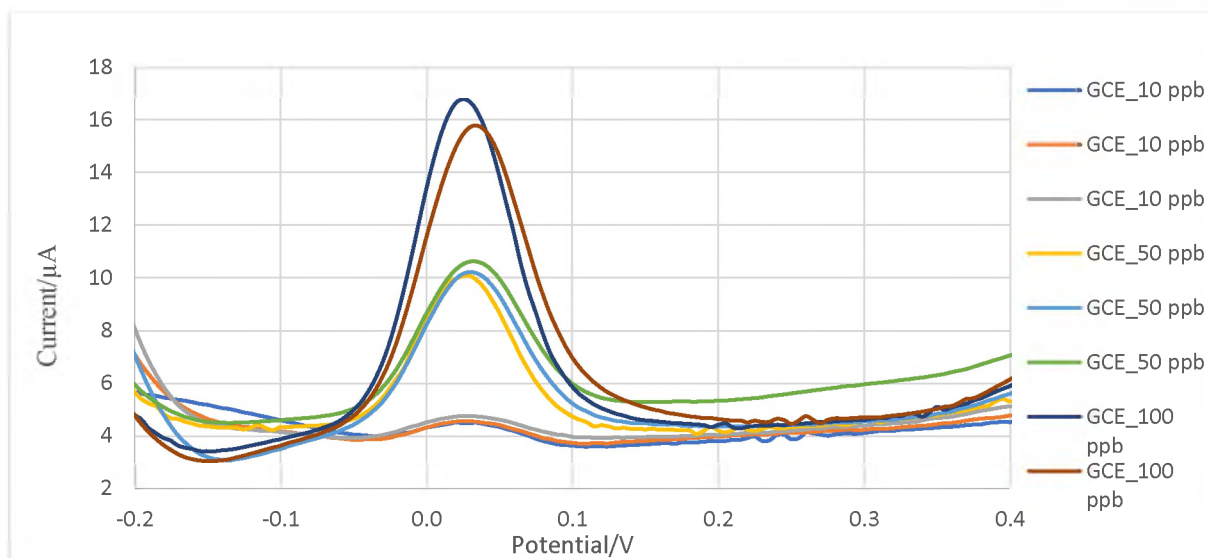
Z podstaty experimentu se muselo vždy pracovat v objemu a nebyla možnost modifikace pomocí AuNP. Tato měření byla provedena pouze pro porovnání s tištěnými elektrodami. Výsledky je možné dohledat v Obr. 48-50 a Graf 1. Jednoznačně jimi bylo možné změřit celou řadu 10, 50, 100 ppb As a opakovaná měření měla srovnatelné výsledky, jako nejlepší prostředí bylo zvoleno 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.



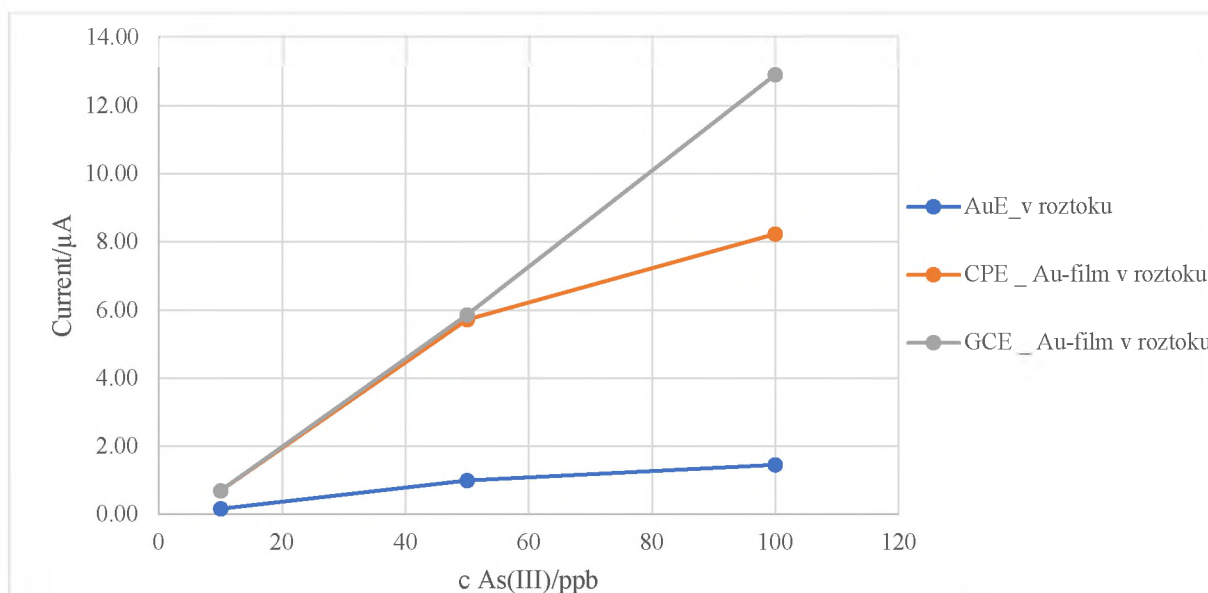
Obr. 48: Voltamogramy řady 10-100 ppb AsIII na AuE, DPV



Obr. 49: Voltamogramy řady 10-100 ppb AsIII na CPE, DPV.



Obr. 50: Voltamogramy řady 10-100 ppb AsIII na GCE, DPV.



Graf 1: Závislost koncentrace As^{III} na výšce signálu pro klasické elektrody. DPV, 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin.

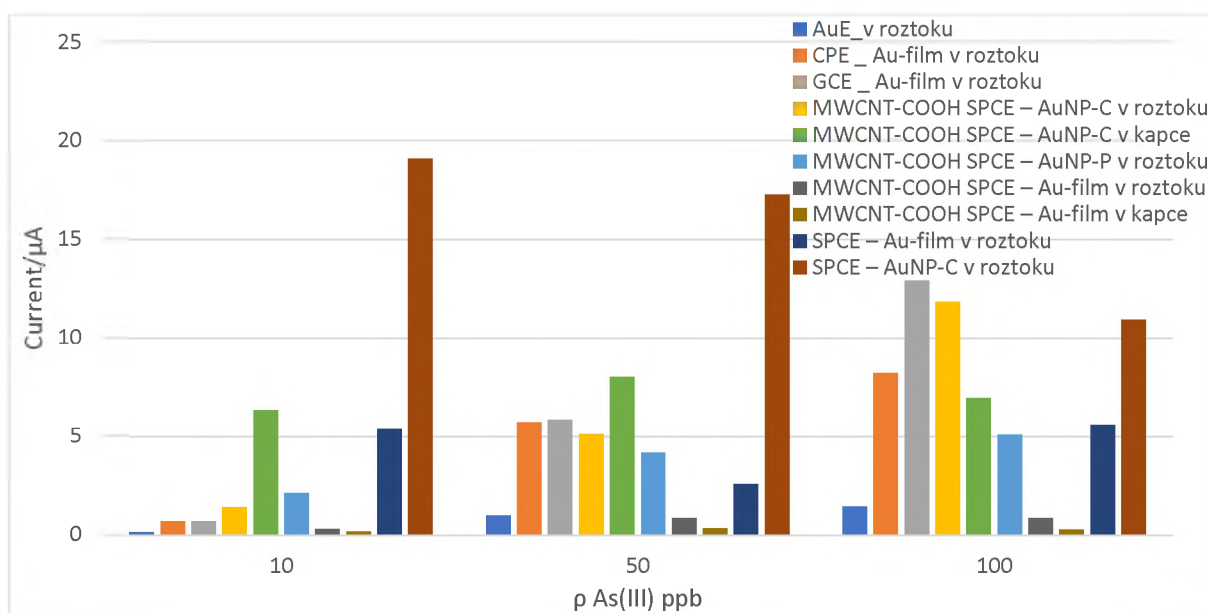
3.12. Srovnání elektrochemické detekce As na různých elektrodách

Výsledky pro AuSPE nejsou uvedeny, protože jak bylo řečeno dříve, nebylo možno odečíst žádné hodnoty. AuNP-P na kapce také uvedeno není, jelikož bylo opět obtížné odečíst výsledky. S koloidním zlatem na kapce jsou tak uvedeny výsledky pouze pro AuNP-C. Stejně tak se neměřilo s nemodifikovanou SPCE na kapce. Výsledky jsou uvedeny pouze pro první měření, což může zkreslit vyhodnocení.

Problémem je, že u mnou používaných tištěných elektrod jsem nebyla schopna dosáhnout stejně dobrých výsledků jako s pomocí elektrod klasických. Z uvedeného Obr. 51 a Tabulka 10 v prostředí 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin se zdá jako použitelná kombinace MWCNT-COOH SPCE – AuNP-C při měření v objemu, avšak měření na této kombinaci stejně jako je tomu v ostatních případech postrádá spolehlivost a nelze je reprodukovat.

Tabulka 11 pak ukazuje srovnání výsledků pro dvě různá prostředí, a to 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin a 0,1 M KCl. I zde se jedná o první měření a nikoli průměr. Elektrolyt 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin je výhodnější, jelikož jsou v něm vyšší signály a všechny zkoušené elektrody, kromě AuSPE byly schopny změřit signál As.

Pro všechny výsledky platí předkoncentrace -0,3 V a 120 s měřením pomocí DPV.



Obr. 51: Srovnání výšky signálů elektrochemické detekce As^{III} na různých elektrodách. DPV, 10 až 100 ppb As^{III}, -0,3 V, 120 s

Tabulka 10: Srovnání výšky signálů elektrochemické detekce As^{III} na různých elektrodách pro různé modifikace a uspořádání. DPV, 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin.

Typ elektrody / modifikace / uspořádání	Koncentrace As ^{III} ppb		
	10	50	100
	Current/μA		
AuE v roztoku	0,16	0,99	1,45
CPE_Au-film v roztoku	0,69	5,72	8,23
GCE_Au-film v roztoku	0,69	5,86	12,91
MWCNT-COOH SPCE – AuNP-C v roztoku	1,44	5,14	11,83
MWCNT-COOH SPCE – AuNP-C v kapce	6,33	8,00	6,95
MWCNT-COOH SPCE – AuNP-P v roztoku	2,14	4,19	5,10
MWCNT-COOH SPCE – Au-film v roztoku	0,31	0,86	0,88
MWCNT-COOH SPCE – Au-film v kapce	0,20	0,34	0,27
SPCE - Au-film v roztoku	5,37	2,61	5,61
SPCE - Au-film v kapce	19,08	17,27	10,93

Tabulka 11: Srovnání výšky signálů elektrochemické detekce As^{III}. DPV, 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HCl + hydrazin a 0,1 M KCl.

Typ elektrody / modifikace / uspořádání	Elektrolyt					
	1 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M HCl			0,1 M KCl		
	+ hydrazin					
	Koncentrace As ^{III} ppb					
	10	50	100	10	50	100
	Current/ μ A					
MWCNT-COOH SPCE – AuNP-C _roztok	5,27	6,72	4,89	0,64	0,42	0,78
MWCNT-COOH SPCE – AuNP-C _kapka	6,33	8,00	6,95	-	-	-
SPCE – AuNP-C _roztok	19,08	17,27	10,93	5,50	2,77	1,77
SPCE -Au film _roztok	5,37	2,61	5,61	-	-	-
AuSPE _kapka	-	-	-	-	-	-
AuSPE _roztok	-	-	-	-	-	-

4. ZÁVĚR

Původní vizí experimentu bylo optimalizovat stanovení As^{3+} na tištěných uhlíkových elektrodách modifikovaných nanotrubičkami a zlatem při měření na kapce pro enviromentální analýzu v jednotkách ppb.

Postupně jsem vybrala vhodné parametry elektrodepozice zlata a arsenu, které jsou -0,3 V a 10 až 120 s. Následoval výběr vhodné voltametrické techniky a jejích parametrů, přičemž se v tomto případě lépe osvědčila DPV oproti SWV, ačkoli je možné měřit v obojím a parametry práce uvádí. Z další parametrů jsem sledovala vliv vybublání kyslíku argonem, vliv pH, vliv různého zapojení s tištěnými i klasickými elektrodami a možnost opakovaného měření.

Pravděpodobně největším problémem bylo nalezení vhodného elektrolytu, protože při měření klesala koncentrace As^{III} . Kombinace 1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCl + hydrazin zajišťuje dostatečnou koncentraci chloridů, které ještě neruší stanovení a dostatečně nízké pH, hydrazin pak stabilizuje As.

Kvůli vysokému signálu pozadí při měření s Au-filmem, jsem zkoušela přímou aplikace koloidního zlata, která se ukázala být výhodnější z hlediska vyšších signálů a nižšího pozadí. Na toto zjištění pak navazovalo porovnání mezi tištěnými elektrodami MWCNT-COOH SPCE, nemodifikovanými SPCE a AuSPE s klasickými elektrodami.

Tato práce narazila na dva problémy. První problém je spojený s koloidním zlatem a schopností rovnoměrně nanést AuNP na pracovní část elektrody, stejně jako by bylo třeba nalézt vhodný pufr, který by nezpůsobil růst pozadí. Druhým problémem pak byly samotné tištěné elektrody, jejichž složení bylo pravděpodobně příčinou nemožnosti reprodukovat experiment se stejnými výsledky, ať už jsem zvolila jakoukoli kombinaci elektroda-modifikace-zapojení. Nakonec mohu prohlásit, že touto metodou je možné spolehlivě měřit As^{III} ve stovkách ppb, avšak pro enviromentální analýzu by se musely použít elektrody s jinými základními komponentami a zároveň by se musela zdokonalit modifikace Au.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] TORAL-SANCHEZ, Eduardo, J. Rene RANGEL-MENDEZ a Luis F. CHAZARO-RUIZ. Characterization of iron-modified carbon paste electrodes and their application in As(V) detection. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2016, **46**(2), 205-215 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1007/s10800-015-0903-3. ISSN 0021-891X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-015-0903-3>
- [2] SAKIRA, Abdoul Karim, Issa Touridomon SOMÉ, Eric ZIEMONS, Bieke DEJAEGHER, Dominique MERTENS, Philippe HUBERT a Jean-Michel KAUFFMANN. Determination of Arsenic(III) at a Nanogold Modified Solid Carbon Paste Electrode. *Electroanalysis* [online]. 2015, **27**(2), 309-316 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1002/elan.201400485. ISSN 10400397. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.201400485>
- [3] Arsenic. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-06-28]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Arsenic#History>
- [4] ZAIB, Maria, Muhammad Makshoof ATHAR, Asma SAEED a Umar FAROOQ. Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic—A review. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 2015, **74**, 895-908 [cit. 2018-03-22]. DOI: 10.1016/j.bios.2015.07.058. ISSN 09565663. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566315303043>
- [5] ZHOU, Chi, Meng YANG, Shan-Shan LI, Tian-Jia JIANG, Jin-Huai LIU, Xing-Jiu HUANG a Xing CHEN. Electrochemically etched gold wire microelectrode for the determination of inorganic arsenic. *Electrochimica Acta* [online]. 2017, **231**, 238-246 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.184. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468617302220>
- [6] TOOR, Sehaspreet Kaur, Pooja DEVI a Baban Kumar S. BANSOD. Electrochemical Detection of Trace Amount of Arsenic (III) at Glassy Carbon Electrode Modified with Au/Fe₃O₄ Nanocomposites. *Aquatic Procedia* [online]. 2015, **4**, 1107-1113 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.aqpro.2015.02.140. ISSN 2214241X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214241X15001418>
- [7] KUMARI, Bibha, Vikas KUMAR, Amit K. SINHA, Jawaid AHSAN, A. K. GHOSH, Hanping WANG a Gudrun DEBOECK. Toxicology of arsenic in fish and aquatic systems. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2017, **15**(1), 43-64 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1007/s10311-016-0588-9. ISSN 1610-3653. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10311-016-0588-9>
- [8] Arsen. *Arnika* [online]. Praha 7, Dělnická 13, 2014 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://arnika.org/arsen>

- [9] SATTAR, Adeel, Shuyu XIE, Mian Abdul HAFEEZ et al. Metabolism and toxicity of arsenicals in mammals. *Environmental Toxicology and Pharmacology* [online]. 2016, **48**, 214-224 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1016/j.etap.2016.10.020. ISSN 13826689. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1382668916302848>
- [10] DANI, Sergio Ulhoa a Gerhard Franz WALTER. Chronic arsenic intoxication diagnostic score (CAsIDS). *Journal of Applied Toxicology* [online]. 2018, **38**(1), 122-144 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1002/jat.3512. ISSN 0260437X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jat.3512>
- [11] VAHTER, Marie, Agneta ÅKESSON, Carola LIDÉN, Sandra CECCATELLI a Marika BERGLUND. Gender differences in the disposition and toxicity of metals. *Environmental Research* [online]. 2007, **104**(1), 85-95 [cit. 2018-03-05]. DOI: 10.1016/j.envres.2006.08.003. ISSN 00139351. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935106001745>
- [12] BONDU, Raphaël, Vincent CLOUTIER, Eric ROSA a Mostafa BENZAAZOUA. *A Review and Evaluation of the Impacts of Climate Change on Geogenic Arsenic in Groundwater from Fractured Bedrock Aquifers* [online]. 2016, **227**(9), - [cit. 2018-03-08]. DOI: 10.1007/s11270-016-2936-6. ISSN 0049-6979. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-016-2936-6>
- [13] MAPOMA, Harold Wilson Tumwitike, Xianjun XIE, Kunfu PI, Yaqing LIU a Yapeng ZHU. *Understanding arsenic mobilization using reactive transport modeling of groundwater hydrochemistry in the Datong basin study plot, China* [online]. 2016, **18**(3), 371-385 [cit. 2019-09-15]. DOI: 10.1039/C5EM00621J. ISSN 2050-7887. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EM00621J>
- [14] ZHOU, Cuihong, Chengqing LIU, Jiahao LIANG a Shihan WANG. Numerical simulation of pollutant transport in soils surrounding subway infrastructure. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2018, **25**(7), 6859-6869 [cit. 2019-09-15]. DOI: 10.1007/s11356-017-0968-0. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-017-0968-0>
- [15] MANA, Suzanne Christine Aboudi, Ng Tham FATT a Muhammad Aqeel ASHRAF. The fate and transport of arsenic species in the aquatic ecosystem: a case study on Bestari Jaya, Peninsular Malaysia. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017, **24**(29), 22799-22807 [cit. 2019-09-15]. DOI: 10.1007/s11356-016-8195-7. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-016-8195-7>
- [16] MONDAL, Priyanka, Anh Thi Kim TRAN a Bart VAN DER BRUGGEN. Removal of As(V) from simulated groundwater using forward osmosis: Effect of competing and coexisting solutes. *Desalination* [online]. 2014, **348**, 33-38 [cit. 2019-09-15]. DOI: 10.1016/j.desal.2014.06.001. ISSN 00119164. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916414003221>
- [17] MOLINARI, R. a P. ARGURIO. Arsenic removal from water by coupling photocatalysis and complexation-ultrafiltration processes: A preliminary study. *Water*

- Research* [online]. 2017, **109**, 327-336 [cit. 2019-09-15]. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.054. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416309058>
- [18] GUMPU, Manju Bhargavi, Swaminathan SETHURAMAN, Uma Maheswari KRISHNAN a John Bosco Balaguru RAYAPPAN. A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **213**, 515-533 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.snb.2015.02.122. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540051500307X>
- [19] CINTI, Stefano, Sara POLITI, Danila MOSCONE, Giuseppe PALLESCHI a Fabiana ARDUINI. *Electroanalysis* [online]. 2014, **26**(5) [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1002/elan.201400041. ISSN 10400397.
- [20] LIU, Zhong-Gang, Xing CHEN, Jin-Huai LIU a Xing-Jiu HUANG. Robust electrochemical analysis of As(III) integrating with interference tests: A case study in groundwater. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2014a, **278**, 66-74 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.094. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438941400449X>
- [21] YANG, Meng, Xing CHEN, Jin-Huai LIU a Xing-Jiu HUANG. Enhanced anti-interference on electrochemical detection of arsenite with nanoporous gold in mild condition. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2016b, **234**, 404-411 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1016/j.snb.2016.04.171. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516306621>
- [22] GUO, Zheng, Meng YANG a Xing-Jiu HUANG. Recent developments in electrochemical determination of arsenic. *Current Opinion in Electrochemistry* [online]. 2017, **3**(1), 130-136 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.08.002. ISSN 24519103. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451910317300273>
- [23] IDRIS, A.O., J.P. MAFA, N. MABUBA a O.A. AROTIBA. Dealing with interference challenge in the electrochemical detection of As(III) —A complexometric masking approach. *Electrochemistry Communications* [online]. 2016, **64**, 18-20 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.elecom.2016.01.003. ISSN 13882481. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248116000047>
- [24] KOROLCZUK, Mieczyslaw, Mateusz OCHAB a Iwona RUTYNA. Determination of As(III) by anodic stripping voltammetry following double deposition and stripping steps at two gold working electrodes. *Talanta* [online]. 2015, **144**, 517-521 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.06.084. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914015301168>
- [25] Voltammetry. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-06-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Voltammetry#Voltammetric_sensors

- [26] DAI, Xuan, Olga NEKRASSOVA, Michael E. HYDE a Richard G. COMPTON. Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic(III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes. *Analytical Chemistry* [online]. 2004, **76**(19), 5924-5929 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1021/ac049232x. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac049232x>
- [27] WEI, Juan, Shan-Shan LI, Zheng GUO, Xing CHEN, Jin-Huai LIU a Xing-Jiu HUANG. Adsorbent Assisted *in situ* Electrocatalysis: An Ultra-Sensitive Detection of As(III) in Water at Fe₃O₄ Nanosphere Densely Decorated with Au Nanoparticles. *Analytical Chemistry* [online]. 2015, **88**(2), 1154-1161 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b02947. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.5b02947>
- [28] FEENEY, Rosemary a Samuel P. KOUNAVES. On-Site Analysis of Arsenic in Groundwater Using a Microfabricated Gold Ultramicroelectrode Array. *Analytical Chemistry* [online]. 2000, **72**(10), 2222-2228 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1021/ac991185z. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac991185z>
- [29] ZHAO, Guo a Gang LIU. Electrochemical Deposition of Gold Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide by Fast Scan Cyclic Voltammetry for the Sensitive Determination of As(III). *Nanomaterials* [online]. 2019, **9**(1) [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.3390/nano9010041. ISSN 2079-4991. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2079-4991/9/1/41>
- [30] SIMM, Andrew O., Craig E. BANKS a Richard G. COMPTON. Sonically Assisted Electroanalytical Detection of Ultratrace Arsenic. *Analytical Chemistry* [online]. 2004, **76**(17), 5051-5055 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1021/ac049331a. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac049331a>
- [31] GRANGER, Michael C., Malgorzata WITEK, Jishou XU et al. Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes. *Analytical Chemistry* [online]. 2000, **72**(16), 3793-3804 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1021/ac0000675. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac0000675>
- [32] KUMAR JENA, Bikash a C. RETNA RAJ. Gold Nanoelectrode Ensembles for the Simultaneous Electrochemical Detection of Ultratrace Arsenic, Mercury, and Copper. *Analytical Chemistry* [online]. 2008, **80**(13), 4836-4844 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1021/ac071064w. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac071064w>
- [33] WANG, Demeng, Yuewu ZHAO, Huile JIN, Jinxia ZHUANG, Weiming ZHANG, Shun WANG a Jichang WANG. *Synthesis of Au-Decorated Tripod-Shaped Te Hybrids for Applications in the Ultrasensitive Detection of Arsenic* [online]. In: . 2013, , s. 5733-5740 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1021/am401205w. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am401205w>

- [34] PROFUMO, Antonella, Maurizio FAGNONI, Daniele MERLI, Eliana QUARTARONE, Stefano PROTTI, Daniele DONDI a Angelo ALBINI. Multiwalled Carbon Nanotube Chemically Modified Gold Electrode for Inorganic As Speciation and Bi(III) Determination. *Analytical Chemistry* [online]. 2006, **78**(12), 4194-4199 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1021/ac060455s. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac060455s>
- [35] BANKS, Craig E. a Richard G. COMPTON. New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite. *The Analyst* [online]. 2006, **131**(1), 15-21 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1039/B512688F. ISSN 0003-2654. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B512688F>
- [36] ZEN, Jyh-Myng, Pei-Yan CHEN a Annamalai Senthil KUMAR. Flow Injection Analysis of an Ultratrace Amount of Arsenite Using a Prussian Blue-Modified Screen-Printed Electrode. *Analytical Chemistry* [online]. 2003, **75**(21), 6017-6022 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1021/ac0301649. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac0301649>
- [37] SALIMI, Abdollah, Hussein MAMKHEZRI, Rahman HALLAJ a Saied SOLTANIAN. Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2008, **129**(1), 246-254 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1016/j.snb.2007.08.017. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400507006211>
- [38] XU, Chengtao, Deye LIU, Dagan ZHANG, Chao ZHAO a Hong LIU. Ultrasensitive point-of-care testing of arsenic based on a catalytic reaction of unmodified gold nanoparticles. *New Journal of Chemistry* [online]. 2018, **42**(18), 14857-14862 [cit. 2020-06-29]. DOI: 10.1039/C8NJ03259A. ISSN 1144-0546. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NJ03259A>
- [39] Carbon paste electrode. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-06-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_paste_electrode
- [40] VYTRÁS, Karel, Ivan ŠVANCARA a Radovan METELKA. Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. *Journal of the Serbian Chemical Society* [online]. 2009, **74**(10), 1021-1033 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.2298/JSC0910021V. ISSN 0352-5139. Dostupné z: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51390910021V>
- [41] ŠVANCARA, Ivan, Karel VYTRÁS, Jiří BAREK a Jiří ZIMA. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [online]. 2001, **31**(4), 311-345 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1080/20014091076785. ISSN 1040-8347. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/20014091076785>
- [42] LU, Yuanyuan, Xinqiang LIANG, Christophe NIYUNGEKO, Junjie ZHOU, Jianming XU a Guangming TIAN. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta* [online]. 2018, **178**, 324-338 [cit.

- 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.08.033. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914017308512>
- [43] BANSOD, BabanKumar, Tejinder KUMAR, Ritula THAKUR, Shakshi RANA a Inderbir SINGH. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 2017, **94**, 443-455 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.bios.2017.03.031. ISSN 09565663. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566317301823>
- [44] MORRIN, Aoife, Anthony J. KILLARD a Malcolm R. SMYTH. Electrochemical Characterization of Commercial and Home-Made Screen-Printed Carbon Electrodes. *Analytical Letters* [online]. 2003, **36**(9), 2021-2039 [cit. 2020-06-28]. DOI: 10.1081/AL-120023627. ISSN 0003-2719. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/AL-120023627>
- [45] Screen-printed electrodes. In: *Metrohm DropSens* [online]. Colegio Santo Domingo de Guzmán [cit. 2020-06-28]. Dostupné z: http://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html
- [46] JURADO-SÁNCHEZ, Beatriz a Alberto ESCARPA. Janus Micromotors for Electrochemical Sensing and Biosensing Applications: A Review. *Electroanalysis* [online]. 2017, **29**(1), 14-23 [cit. 2020-06-28]. DOI: 10.1002/elan.201600567. ISSN 10400397. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.201600567>
- [47] Carbon screen- printed electrodes on ceramic substrates for label- free molecular detection of antibiotic resistance. In: *ResearchGate* [online]. [cit. 2020-06-28]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Exploded-view-of-the-screen-printed-carbon-electrode-structure_fig9_308626877
- [48] HONEYCHURCH, Kevin C., John P. HART a David C. COWELL. *Voltammetric Behavior and Trace Determination of Lead at a Mercury-Free Screen-Printed Carbon Electrode* [online]. Faculty of Applied Sciences, University of the West of England, Bristol, Frenchay Campus, Coldharbour Lane, Bristol, BS16 1QY, UK, 1999 [cit. 2020-03-29].
- [49] CHUNTIB, Prakit, Suwaphid THEMSIRIMONGKON, Surin SAIPANYA a Jaroon JAKMUNEE. Sequential injection differential pulse voltammetric method based on screen printed carbon electrode modified with carbon nanotube/Nafion for sensitive determination of paraquat. *Talanta* [online]. 2017, **170**, 1-8 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.03.073. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914017303703>
- [50] Screen-printed electrodes. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2020-06-28]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Screen-printed_electrodes_\(SPEs\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Screen-printed_electrodes_(SPEs))
- [51] ANTONOVA, Svetlana a Elza ZAKHAROVA. Inorganic arsenic speciation by electroanalysis. From laboratory to field conditions: A mini-review. *Electrochemistry Communications* [online]. 2016, **70**, 33-38 [cit. 2020-02-29]. DOI:

10.1016/j.elecom.2016.06.011. ISSN 13882481. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248116301394>

- [52] LIU, Zhong-Gang a Xing-Jiu HUANG. Voltammetric determination of inorganic arsenic. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2014b, **60**, 25-35 [cit. 2018-03-22]. DOI: 10.1016/j.trac.2014.04.014. ISSN 01659936. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993614001101>
- [53] REANPANG, Preeyaporn, Suwaphid THEMSIRIMONGKON, Surin SAIPANYA, Orawon CHAILAPAKUL a Jaroon JAKMUNEE. Cost-effective flow injection amperometric system with metal nanoparticle loaded carbon nanotube modified screen printed carbon electrode for sensitive determination of hydrogen peroxide. *Talanta* [online]. 2015, **144**, 868-874 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.07.041. ISSN 00399140. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914015301697>
- [54] SAXENAA, Sachin, Sudhir Kumar VERMA a Soami P. SATSANGEEB. Voltammetric study of multiwalled carbon nanotube modified screen printed carbon electrode for the determination of a phytoconstituent wedelolactone. *Elsevier* [online]. NATIONAL CONFERENCE ON NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY, **2017** [cit. 2020-03-29].
- [55] MAYS, Douglas E. a Abul HUSSAM. Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment—A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2009, **646**(1-2), 6-16 [cit. 2020-03-29]. DOI: 10.1016/j.aca.2009.05.006. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267009006369>
- [56] GAMBOA, Juan C. M., L. CORNEJO a J. A. SQUELLA. Vibrating screen printed electrode of gold nanoparticle-modified carbon nanotubes for the determination of arsenic(III). *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2014, **44**(12), 1255-1260 [cit. 2020-04-01]. DOI: 10.1007/s10800-014-0727-6. ISSN 0021-891X. Dostupné z:
<http://link.springer.com/10.1007/s10800-014-0727-6>
- [57] MUHAMMAD, Aliyu, Reza HAJIAN, Nor Azah YUSOF, Nafiseh SHAMS, Jaafar ABDULLAH, Pei Meng WOI a Hamid GARMESTANI. A screen printed carbon electrode modified with carbon nanotubes and gold nanoparticles as a sensitive electrochemical sensor for determination of thiamphenicol residue in milk. *RSC Advances* [online]. 2018, **8**(5), 2714-2722 [cit. 2020-06-28]. DOI: 10.1039/C7RA07544H. ISSN 2046-2069. Dostupné z:
<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA07544H>
- [58] BU, Lijuan, Jia LIU, Qingji XIE, Shouzhuo YAO a Fabiana ARDUINI. Anodic stripping voltammetric analysis of trace arsenic(III) enhanced by mild hydrogen-evolution at a bimetallic Au–Pt nanoparticle modified glassy carbon electrode. *Electrochemistry Communications* [online]. 2015, **59**(5), 28-31 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.06.015. ISSN 13882481. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248115001745>

- [59] WEN, Shao-Hua, Yi WANG, Yan-Hong YUAN, Ru-Ping LIANG a Jian-Ding QIU. Electrochemical sensor for arsenite detection using graphene oxide assisted generation of prussian blue nanoparticles as enhanced signal label. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2018, **1002**, 82-89 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.aca.2017.11.057. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267017313351>
- [60] YANG, Meng, Zheng GUO, Li-Na LI, Yu-Ying HUANG, Jin-Huai LIU, Qi ZHOU, Xing CHEN a Xing-Jiu HUANG. Electrochemical determination of arsenic(III) with ultra-high anti-interference performance using Au–Cu bimetallic nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2016a, **231**, 70-78 [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.snb.2016.03.009. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540051630301X>
- [61] SALAÜN, Pascal, Kristopher B. GIBBON-WALSH, Georgina M.S. ALVES, Helena M.V.M. SOARES a Constant M.G. VAN DEN BERG. Determination of arsenic and antimony in seawater by voltammetric and chronopotentiometric stripping using a vibrated gold microwire electrode. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2012, **746**, 53-62 [cit. 2020-05-28]. DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.013. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000326701201183X>
- [62] SVANCARA, I. Determination of arsenic at a gold-plated carbon paste electrode using constant current stripping analysis. *Talanta* [online]. **58**(1), 45-55 [cit. 2020-05-28]. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00255-2. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914002002552>
- [63] CHADIM, Petr, Ivan ŠVANCARA, Boris PIHLAR a Karel VYTRÁS. Gold-Plated Carbon Paste Electrodes for Anodic Stripping Determination of Arsenic. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* [online]. 2000, **65**(6), 1035-1046 [cit. 2020-05-28]. DOI: 10.1135/cccc20001035. ISSN 0010-0765. Dostupné z: <http://cccc.uochb.cas.cz/65/6/1035/>
- [64] KOPANICA, M a L NOVOTNÝ. Determination of traces of arsenic(III) by anodic stripping voltammetry in solutions, natural waters and biological material. *Analytica Chimica Acta* [online]. 1998, **368**(3), 211-218 [cit. 2020-05-28]. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00220-7. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267098002207>