

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Lucie Dendisová

**Adsorpční vlastnosti borem dopovaných diamantových elektrod
při interakci s estronem**

Adsorption properties of boron-doped diamond electrodes in
interaction with estrone

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jan Fischer, Ph.D.

Praha 2024

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

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

V Praze dne 2024.

Tato práce byla vypracována za finanční podpory grantu Grantové agentury České republiky (projekt 23-05688S).

Poděkování

Velké díky patří RNDr. Janu Fischerovi, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce, za vstřícnost, trpělivost, ochotu a pomoc při vypracovávání této bakalářské práce. Další velké díky patří Mgr. Michalovi Zelenskému za podporu, trpělivost a spolupráci, které mi v průběhu práce věnoval. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za obrovskou podporu během celého studia.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá elektrochemickým chování estronu na laboratorně připravené borem dopované diamantové (BDD) elektrodě na křemíkovém podkladu (BDD_{LA}) a komerční BDD elektrodě, které bylo porovnáváno s vlastnostmi elektrody ze skelného uhlíku (GC).

Měřením cyklické voltametrie estronu v prostředí 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ byl hledán postup čištění s nejlepší opakovatelností. Nedostatečnou byla katodická aktivace. Účinnějšími možnostmi odstranění adsorbovaného estronu a produktů jeho reakce na elektrodě se ukázalo leštění povrchu vatovou tyčinkou a anodická předúprava. Pro další práci byla zvolena technika čištění elektrody pomocí leštění, protože při použití anodické aktivace dochází k zásadním změnám vlastností elektrody.

Dále bylo provedeno měření chronoamperometrických křivek. Jejich následným přepočtem na chronocoulometrické křivky a vyhodnocením byly získány hodnoty náboje, který je potřeba k elektrochemické reakci naadsorbovaných molekul (Q_{ads}) a adsorpčního pokrytí povrchu elektrody (Γ). Měření probíhalo na BDD_{LA} elektrodě, komerční BDD elektrodě a pro srovnání také na GC elektrodě ve třech koncentracích 4, 20 a 40 μmol·l⁻¹ estronu v 0,5 mol·l⁻¹ H₂SO₄. Nejvyšší hodnoty adsorpčního pokrytí povrchu elektrody byly naměřeny u GC elektrody.

Opakováním měření na různých BDD_{LA} elektrodách byly získány hodnoty Γ rozdílné více, než se předpokládalo. S předchozím měřením se shodovaly dvě elektrody, ostatní tři vykazovaly hodnotu o více jak polovinu nižší. Pomocí cyklické voltametrie byly potvrzené různě vlastnosti jednotlivých BDD_{LA} elektrod.

Klíčová slova

Borem dopovaná diamantová elektroda

Elektroda ze skelného uhlíku

Leštění povrchu

Cyklická voltametrie

Estron

Adsorpce

Abstract

This bachelor thesis deals with the electrochemical behavior of estrone on a laboratory prepared boron doped diamant (BDD) electrode on silicon substrate (BDD_{LA}) and commercial BDD electrode, which was compared with the properties of a glassy carbon (GC) electrode.

By measuring the cyclic voltammetry of estrone in an environment of 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ was looking for cleaning with the best repeatability. Cathodic activation was insufficient. Surface polishing with a cotton swab and anodic pretreatment was proved to be most effective options for removing adsorbed estrone and products of the reaction on the electrode. For further work was chosen the technique of cleaning the electrode using polishing, because by using anodic activation fundamental changes are in the attribute of the electrode.

Furthermore, chronoamperometric curves were measured. Their subsequent recalculating to chronocoulometric curves and evaluation yielded the values of the charge required for the electrochemical reaction of adsorbed molecules (Q_{ads}) and the adsorption coverage of the electrode surface (Γ). Measurements were performed on a BDD_{LA} electrode, a commercial BDD electrode and, for comparison, also on a GC electrode in three concentrations of 4, 20 and 40 μmol l⁻¹ in 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄. The highest values of adsorption coverage of the electrode surface were measured on the GC electrode.

By repeating the measurements on different BDD_{LA} electrodes, Γ values were obtained more differed than was expected. Two electrodes matched the previous measurement, the other three showed a values more than half lower. Due to cyclic voltammetry, various properties of individual BDD_{LA} electrodes were confirmed.

Key words

Boron doped diamant electrode

Glassy carbon electrode

Polished surface

Cyclic voltammetry

Estrone

Adsorption

Obsah

| | |
|--|-----------|
| 1. TEORETICKÁ ČÁST | 8 |
| 1.1. Cíl práce..... | 8 |
| 1.2. Borem dopované diamantové elektrody..... | 8 |
| 1.2.1. Příprava BDD elektrod..... | 9 |
| 1.2.2. Povrch BDD elektrod..... | 9 |
| 1.2.3. Ramanova spektrometrie..... | 10 |
| 1.2.4. Role sp^2 uhlíku v BDD elektrodě..... | 10 |
| 1.2.5. Adsorpce na povrchu..... | 11 |
| 1.2.6. Využití BDD elektrod | 11 |
| 1.3. Estrogeny | 11 |
| 1.3.1. Estron | 11 |
| 1.3.2. Estron jako disruptor | 12 |
| 1.3.3. Syntéza estronu..... | 12 |
| 1.3.4. Analytické stanovení estronu..... | 13 |
| 1.4. Elektroda ze skelného uhlíku | 14 |
| 1.5. Výpočet povrchového pokrytí elektrody..... | 14 |
| 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 16 |
| 2.1. Reagencie..... | 16 |
| 2.2. Příprava zásobních roztoků | 16 |
| 2.3. Aparatura, přístroje | 16 |
| 2.4. Pracovní postupy | 17 |
| 2.4.1. Příprava povrchu elektrody..... | 17 |
| 2.4.2. Anodická, katodická aktivace povrchu elektrody | 17 |
| 2.4.3. Chronoamperometrie..... | 17 |
| 2.5. Vyhodnocení dat..... | 18 |
| 2.5.1. Vyhodnocení cyklických voltamogramů | 18 |
| 2.5.2. Vyhodnocení chronoamperometrických křivek | 18 |
| 2.5.3. Vyhodnocení chronocoulometrických křivek | 19 |
| 2.5.4. Výpočet povrchového pokrytí elektrody | 20 |
| 2.5.5. Statistické vyhodnocení..... | 20 |
| 3. VÝSLEDKY A DISKUSE | 21 |
| 3.1. Opakovatelnost voltametrických měření..... | 21 |
| 3.1.1. Míchání roztoku..... | 21 |
| 3.1.2. Katodická a anodická předúprava | 22 |
| 3.1.3. Leštění suspenzí oxidu hlinitého..... | 25 |
| 3.2. Studie změny rychlosti skenu..... | 27 |
| 3.3. Chronocoulometrie | 28 |
| 3.3.1. Porovnání pracovních elektrod | 31 |
| 3.3.2. Porovnání hodnot povrchového pokrytí na BDD _{LA} elektrodách | 32 |
| 4. ZÁVĚR | 34 |
| 5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 35 |

Seznam zkratek a symbolů

| | |
|-----------------------|--|
| A | plocha elektrody |
| B | počet atomů boru v parách |
| BDD | borem dopovaná diamantová |
| BDD _{LA} | borem dopovaný diamant na křemíkovém plíšku připravená pomocí MW-CVD |
| c | molární koncentrace [mol dm^{-3}] |
| CV | cyklická voltametrie |
| CVD | chemická depolarizace par |
| ČR | Česká republika |
| D | difuzní koeficient |
| E | potenciál |
| $E_{A,p}$ | anodický potenciál |
| F | Faradayova konstanta |
| GC | ze skleného uhlíku |
| GC-MS | plynová chromatografie – hmotnostní spektrometrie |
| I | proud |
| $I_{A,p}$ | proud anodického píku |
| LC-MS | kapalinová chromatografie s detekcí pomocí hmotnostní spektrometrie |
| LOD | limit detekce (limit of detection) |
| $L_{1/2}$ | interval spolehlivosti |
| MW-PECVD | chemická depozice par s mikrovlnným plazmatem |
| n | počet elektronů |
| Q_{ads} | náboj, který je potřeba k elektrochemické reakci naadsorbovaných molekul |
| Q_{faradaic} | náboj Faradayckého proudu |
| Q_{dl} | náboj elektrodové dvojvrstvy |
| Q_{total} | celkový náboj |
| R | rozpětí |
| t | čas |
| ta:CN | tetraedrický amorfni uhlík s inkorporací dusíku |
| v | rychlost skenu |
| \tilde{x} | medián |
| Γ | adsorpční pokrytí povrchu elektrody |
| π | Ludolfovo číslo |

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Cíl práce

Cílem této bakalářské práce bylo optimalizovat pomocí cyklické voltametrie (CV) postup elektrochemického čištění povrchu borem dopovaných diamantových (BDD) elektrod po měření analytu estron. Dalším cílem bylo získat hodnoty adsorpce estronu na povrchu elektrody pomocí chronoamperometrie, která byla dále integrována na chronocoulometrii. Byly studovány adsorpce na třech elektrodách, a to na elektrodě ze skelného uhlíku (GC), komerční BDD elektrodě a laboratorně syntetizované BDD elektrodě.

1.2. Borem dopované diamantové elektrody

Borem dopované diamantové (BDD) elektrody jsou oblíbené pro svou uplatnitelnost při elektrochemických stanoveních. Složení a vlastnosti elektrody závisí na poměru B/C v plynné depozici elektrodového materiálu. Vyšší elektrickou vodivost ve vodných i nevodných roztocích vykazují BDD elektrody právě s vyšším dopováním boru [1–3].

Výhodami BDD elektrod jsou široké potenciálové okno, nízké nabíjecí proudy, jejich mechanická a chemická odolnost, biokompatibilita či nízká adsorpce organických sloučenin. Ve vodném prostředí je široké potenciálové okno způsobené adsorpcí vody na povrchu elektrody. Mezi nevýhody BDD elektrod patří vyšší citlivost na povrchové nečistoty nebo vyšší výrobní náklady oproti jiným uhlíkovým elektrodám. BDD elektrody se využívají při elektrochemickém čištění odpadních vod. Slouží k přímým stanovením farmaceutik nebo pesticidů. [1-3].

BDD elektroda je vlastně kompozitní elektroda, která se skládá z diamantu s hybridizací uhlíku sp^3 a nediamantové uhlíkové části s hybridizací sp^2 , sp^3 hybridizace má vysokou stabilitu a má silné kovalentní vazby. Přítomnost sp^2 hybridizace naopak zvyšuje náchylnost elektrody k adsorpci. Na sp^3 uhlíku, na kterém k adsorpci z pravidla nedochází, protože vyšší obsah sp^2 uhlíku způsobuje vyšší proud pozadí (nabíjecí proudy) a užší potenciálové okno ve vodných elektrolytech [1–3].

BDD elektrody se také hojně využívají k elektrochemické degradaci. Například k elektrochemické degradaci bezchloridových barviv v odpadních vodách, která zajišťuje plnou mineralizaci a zabraňuje sekundárnímu znečištění. Dále se využívá k elektrochemické oxidaci sulfonamidů, pomocí kinetiky prvního řádu, účinnost této degradace se zvyšuje s vyšší teplotou a v kyselém pH [4, 5].

1.2.1. Příprava BDD elektrod

Filmové BDD elektrody se vyrábí chemickou depozicí par (CVD) nad vodivým substrátem, nejčastěji se jedná o destičku křemíku, titánu nebo wolframu. Na substrát jsou předem nanášeny monokrystaly diamantu jako nukleační centra pro jeho růst. Reakce CVD se vždy provádí za vysoké teploty a tlaku při kontrolovaném složení plynné fáze, která se skládá ze zdroje uhlíku a obsahuje nejčastěji směs methanu a vodíku. Do plynu je poté vpravena látka obsahující dopant, nejčastěji bor. Hlavní výhodou boru je nízká aktivační energie 0,37 eV.

Obsah boru a uhlíku se v plynné fázi (označovaný poměrem B/C) se pohybuje u klasických aparatur v rozmezí hodnot dopování mezi 500 až 15000 ppm a u přístrojů s lineární anténou okolo 20000 ppm, může být ale vyšší v závislosti na specifitě CVD [6, 7].

Chemická depolarizace par s mikrovlnným zdrojem (MW-CVD) je metoda chemické depolarizace par, kde se využívá žhavené vlákno s mikrovlnou plazmou s použitím vysokých teplot nad 600 °C. MW-CVD s lineární anténou se naopak připravuje s teplotou nižší než 600 °C. Přídavek CO₂ v plynu je využíván pro růst BDD_{LA} elektrod na velkých plochách. Kyslík urychluje rychlost růstu, zvyšuje kvalitu diamantu, ale snižuje inkorporaci boru do diamantové mřížky, a tedy i vodivost elektrody [7, 8, 10].

1.2.2. Povrch BDD elektrod

Zakončení povrchu elektrod patří mezi klíčové faktory, které určují její elektrochemické vlastnosti. Rozdílné vlastnosti vykazují povrchy zakončené vodíkem a kyslíkem. Druh předúpravy ovlivňuje, jaké funkční molekuly se budou na povrchu vázat [1].

Katodická nebo anodická předúprava může být provedena dvěma způsoby, buď potenciostaticky, a nebo galvanostaticky. H-terminované elektrody mají hydrofobní povrch, mají negativní elektronovou afinitu a vyznačují se vyšší povrchovou vodivostí. H-povrch BDD elektrod lze změnit vystavením kyslíkové plazmy, nebo anodickému potenciálu nejlépe v kyselém prostředí, pak se z H-terminovaného povrchu stane O-terminovaný povrch [2].

Anodická předúprava využívá rozkladu vody na OH radikály, které vznikají při vkládání vysokých kladných potenciálů, a následným navázáním kyslíkatých skupin na povrch elektrody. Vazba $C^{\delta+} - O^{\delta-}$ má velký vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti povrchu elektrody. O-terminovaný povrch má hydrofilní vlastnosti a je částečně záporně nabitý. Reakcí OH radikálů s přítomnými látkami včetně koncových skupinami na povrchu, může dosáhnout oxidace všech organických molekul na povrchu elektrody až na vodu a CO₂, čímž dochází k regeneraci povrchu BDD elektrod [3, 8].

Při CVD výrobě vzniká H-terminovaný povrch, který se při dlouhodobém vystavení vzduchu může pomalu oxidovat a přecházet na O-terminovaný povrch, který se pak chová velice stabilně. Studie prováděné pomocí CV ukazují že rychlost přenosu elektronu závisí na zakončení povrchu [2, 3, 8-10].

Mechanické čištění je další možností pro odstranění naadsorbovaných látek na povrchu elektrody. Povrch se většinou leští pomocí suspenze oxidu hlinitého (aluminy), docílíme tak leštěného (polished, p-BDD) povrchu elektrody. Leštěné elektrody vykazují vyšší rychlost přenosu než O-terminované, protože dochází k odleštění karboxylových funkčních skupin z povrchu elektrody. Při leštění povrchu elektrody se musí dbát opatrnosti kvůli riziku povrchových poškození, protože na elektrodě mohou vznikat defektní místa [11, 12].

1.2.3. Ramanova spektrometrie

Ramanova spektrometrie je založena na jevu, při kterém dopadající světlo excituje molekuly a následně je světlo vyzářeno při jiné vlnové délce. Ramanův jev je tedy založen na nepružném rozptylu světla, který závisí na vibračních a rotačních přechodech v molekulách. Vlnová délka uvolněného světla charakterizuje chemické složky a identifikuje dané analyty. Ramanův rozptyl je sám o sobě slabý, proto se používá jako zdroj světla laser, který rozptyl zvyšuje. Je tak možné stanovit i obsah uhlíku, který je obsažen v diamantovém filmu [13, 14].

Ramanovu spektrometrii můžeme využívat k náhledu charakterizaci mikrostruktur, jako počet vrstev či dopování, díky které jsme schopni kontrolovat kvalitu materiálu. Jedná se tak o velmi důležitou nedestruktivní techniku. S její pomocí lze studovat aspekty různých uhlíkových materiálů. Stala se tak nejučinnější metodou pro charakterizaci vztahů mezi strukturou a vlastnostmi. U uhlíkových materiálů můžeme sledovat v Ramanových spektrech pro sp^2 struktury jako nejsilnější a nejrozšířenější pásma D (2600 cm^{-1}), G (1580 cm^{-1}). Můžeme ale rozlišovat i různé izotopy uhlíku dle různých poloh vrcholů píků. Pomocí Ramanovy spektrometrie jsme schopni přesně a rychle stanovit koncentraci dopantu, která je důležitým parametrem pro charakterizaci elektrických vlastností. Koncentraci boru lze zjistit z šířky nebo polohy linií [14].

1.2.4. Role sp^2 uhlíku v BDD elektrodě

Změnou úrovně dopování BDD elektrod dochází k změně obsahu sp^2 uhlíku a ke změně velikosti zrn BDD materiálu. Přítomnost sp^2 uhlíku ovlivňuje charakteristiku BDD elektrod, jsou pak považovány za nekvalitní, jednodušeji podléhají korozi než elektrody bez sp^2 uhlíku. Vyšším zastoupením sp^2 uhlíku v elektrodě dochází k rychlejšímu přenosu elektronů, stává se

více vodivou a vykazuje vyšší voltametrický proud na pozadí a užší potenciálové okno. BDD elektrody s sp^2 uhlíkem se využívají při úpravě odpadních vod nebo redukci kyslíku, kdy sp^2 uhlík funguje jako katalyzátor redoxních reakcí [15, 16].

1.2.5. Adsorpce na povrchu

Je možné využít adsorpce analytu přímo na povrchu elektrody nebo pomocí povrchově aktivních látek, které reagují přímo s analytem. Adsorpce na povrchu elektrody je důležitá v elektrochemii biomakromolekul (jako jsou peptidy nebo oligonukleotidy). Adsorpce analytu je prokázána u fenolických sloučenin nebo chininu na kyslíkem zakončeném nebo leštěném povrchu BDD elektrody. Pro detekci resorcinolu se využívají kationtové povrchově aktivní látky [17, 18].

1.2.6. Využití BDD elektrod

BDD elektrody jsou využívány hlavně díky svým vlastnostem při čištění odpadních vod nebo při monitoraci životního prostředí. Dále se elektrody uplatňují díky citlivosti při stanovení organických látek v biologické nebo farmaceutické matrici. Výhodná je snadnost čištění povrchu anodickou nebo katodickou předúpravou. Využívají se při elektrochemické detekci organických analytů, hlavně léčiv a agrochemikálií, ale také při analýze těžkých kovů. Modifikované BDD elektrody se uplatňují při výrobě biosenzorů, ty vykazují dobrou selektivitu, rychlou odezvu a vysokou citlivost. Pro velký potenciálový rozsah, který na jiných elektrodách není možný, jsou BDD elektrody využívány při stanovení elektrochemicky aktivních látek [1, 3, 6].

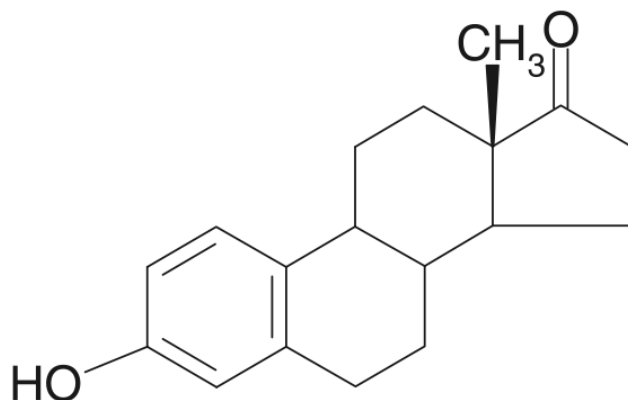
1.3. Estrogeny

Jedná se o steroidy s vysokou stabilitou. Jsou to ženské pohlavní hormony, které jsou produkovány v lidském organismu. Jsou zodpovědná za vývoj ženských pohlavních znaků. Dělí se na endogenní a exogenní, mezi endogenní zahrnujeme estradiol, estron a eseriol. Estrogeny byly objeveny asi před 85 lety. U savců byla produkce estrogenu poprvé popsána v roce 1940 Zondekem [21-23, 28].

1.3.1. Estron

Estron, neboli oestron, je přírodní estrogen, struktura viz Obr.1. Estron je ženský pohlavní hormon, který je produkován lidským organismem. Je to pevný bílý prášek s krystalickou strukturou. Estron se vyznačuje vysokou stabilitou a je rozpustný ve vodě. Estron

a jeho deriváty podezřelé z karcinogenity byly studovány, estron nedosahoval očekávaných hodnot karcinogenity, ale jeho deriváty ano. Estron má velký rozsah hormonálních účinků, např. může způsobovat snížení hladiny cholesterolu v krvi, má antioxidační účinky, účastní se řízení energetické rovnováhy a homeostázy. Hladina estronu u žen po menopauze se pohybuje mezi $c = 25,9 - 148 \text{ pmol l}^{-1}$ v plazmě [19-23].



Obr. 1 Struktura estronu.

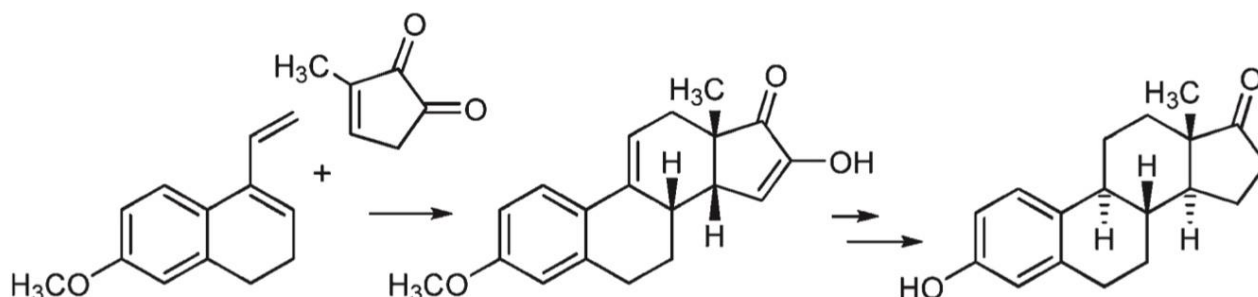
1.3.2. Estron jako disruptor

Steroidní hormony se využívají v lékařských i veterinárních odvětvích jako léky, ty ale nejsou v tělech plně metabolizovány a dostávají se tak do odpadních vod. Následně se nedaří jejich odstranění v čistírnách odpadních vod, a tak se tyto látky dostávají do řek nebo jezer. Vysoké koncentrace estrogenů ve vodách ovlivňuje životy všech organismů ve vodě, jelikož dochází k narušení reprodukčních schopností vodních živočichů. Estron je takzvaný endokrinní disruptor, tedy látka ovlivňující syntézu důležitých hormonů endokrinních žláz. Proto se vyvíjí velké úsilí a snaha o recyklaci vody. Maximální přípustná hodnota pro estron v recyklovaných vodách je $c = 111 \text{ pmol l}^{-1}$. Jednou z používaných metod je sorpce pomocí aktivního uhlí, která se používají pro čištění vzduchu, vody nebo odpadních vod. Účinnost sorpce na aktivního uhlí lze regulovat ovlivňováním jeho povrchu nebo povrchovým nábojem [26, 27].

1.3.3. Syntéza estronu

Estron je syntetizován v ženském těle v období menopauzy, kdy estradiol přestává být produkován vaječníky. Estron se v tukových tkáních syntetizuje a stává se tak hlavním estrogenem.

Syntézu syntetického estronu jako první provedli Anner a Miescherem v roce 1948. Danovým dienem a methylcyklopentendionem je syntetizován estron Quinkert-Daneho cestou s výtěžkem 24 %. Hlavním krokem této syntézy je enantioselektivní Diels-Olsenova reakce, která je katalyzovaná amidinovým katalyzátorem, reakce viz Obr.2 [22, 27-29].



Obr. 2 Syntéza Quinkert-Dane cestou s výtěžkem estronu 24 % [22].

1.3.4. Analytické stanovení estronu

Estron může být stanoven pomocí analytických metod v různých matricích. Estron v tukových tkáních, např. u žen po menopauze, kdy se tuková tkáň extrahuje organickými rozpouštědly, se stanovuje pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrickou detekcí s dolní mezí stanovitelnosti $c = 7,4 \text{ pmol l}^{-1}$. Využívá se i u veterinárních vyšetření a pro získání většího povědomí o těhotenství u savců, vykazuje vysokou přesnost a specifitou. Pomocí této metody se estron stanovuje i v lidských vlasech. Pro analýzu estronu ve vodovodní nebo v říční vodě se využívá GC-MS nebo LC-MS analýza, kdy se limity kvantifikace pohybují mezi $c = 1,85 - 18,5 \text{ pmol l}^{-1}$ [26-29, 32].

Pro elektrochemické stanovení estronu v mořské vodě nebo ve vodném prostředí se využívají elektrody ze skelného uhlíku (GC), kdy u cyklické voltametrie je oxidační pík nevratného procesu charakterizován závislostí na pH a děj je řízen adsorpcí. Mechanismus anodické oxidace estronu v kyselých roztocích zahrnuje přenos dvou elektronů. U GC elektrody se limit detekce pohybuje okolo $c = 0,117 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ s výtěžností 91 %. Borem dopované diamantové (BDD) elektrody s katodickou předúpravou se využívají pro voltametrické stanovení estronu s limitem detekce $c = 0,10 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$. Borem dopované diamantové elektrody mohou být využity pro analýzu estronu v moči těhotných žen [27-30].

Anodická oxidace estronu byla zkoumána na elektrodách typu GC, BDD a tetraedrický amorfni uhlík s inkorporací dusíku (ta:CN). Adsorpce estronu se ukazuje jako nejvyšší na GC elektrodě, kdy se nadsorbovaná látka stanovovala pomocí oxidace na elektrodě se zaznamenaným

potenciálem 0,9 – 0,95 V v 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ s výsledky adsorpčního pokrytí 145 pmol cm⁻². BDD a ta:CN vykazují nižší adsorpci okolo 1/10 hodnoty u GC elektrody [30, 31].

1.4. Elektroda ze skelného uhlíku

Skelný uhlík se vyrábí karbonizací v inertní atmosféře za použití teploty, která se pohybuje mezi hodnoty 300–1200°C, zpracováním polymerních fenol-formaldehydových pryskyřic. Karbonizace je prováděna pomalu, aby došlo k eliminaci dusíku, kyslíku a vodíku. Skelný uhlík se sám o sobě vykazuje velice nízkou pórovitost, kdy obsah plynných složek nebo nečistot je velice malý [33-35].

Elektroda ze skelného uhlíku je v elektrochemii oblíbená díky svým výhodám, jako je nízká cena a skvělé elektrické a mechanické vlastnosti. Je elektrochemicky inertní, má široké potenciálové okno a obsah nečistot je velice malý. GC elektroda se řadí mezi nejčastěji používané materiál z sp² hybridizovaných uhlíků.

K aktivaci elektrody se využívá laser, tepelná aktivace ve vakuu, nebo se provádí mechanické čištění – leštění suspenzí aluminy (Al₂O₃). Od toho, jak kvalitně je provedeno leštění, se odvíjí výkon elektrody. Dále může být jednoduše aktivována anodicky za použití vysokého potenciálu (až + 2,5 V), ale při tomto procesu dochází k oxidaci povrchového uhlíku. To může být ale pro elektrochemické využití i výhodné, jelikož oxidace aktivuje povrch elektrody, a dochází tak k rychlejšímu přenosu elektronů [33-36].

1.5. Výpočet povrchového pokrytí elektrody

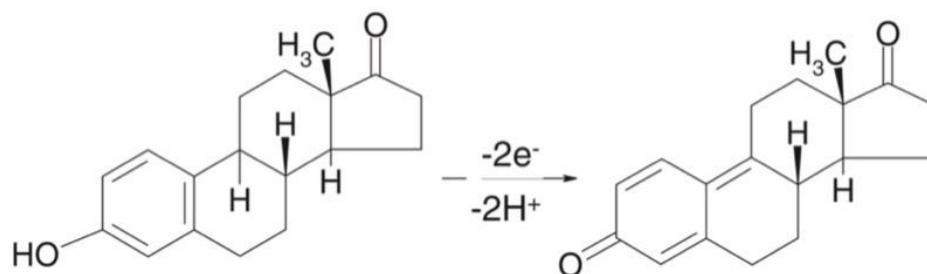
Integrací chronoamperometrických křivek se získají chronocoulometrické křivky. Q_{faradaic} vzniká elektrochemickou reakcí na elektrodě (= náboj Faradayckého proudu), Q_{dl} odpovídá náboji elektrodové dvojvrstvy a Q_{total} vyjadřuje celkový náboj. Q_{ads} vyjadřuje náboj, který je potřeba k elektrochemické reakci naadsorbovaných molekul. Ze vzorce (6) vyplývá lineární vztah mezi faradayckým nábojem a odmocninou času (Q vs. $t^{1/2}$) k sestrojení Ansonovy křivky, ze které lze vypočítat povrchové adsorpční pokrytí elektrody [30, 31]:

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{faradaic}} + Q_{\text{dl}} + Q_{\text{ads}} \quad (1)$$

$$Q_{\text{total}} = 2nFACD^{1/2}t^{1/2}\pi^{-1/2} + Q_{\text{dl}} + nFA\Gamma \quad (2)$$

$$Q_{\text{ads}} = nFA\Gamma \quad (3)$$

kde A je plocha elektrody, F je Faradayova konstanta [$C \text{ mol}^{-1}$], c je koncentrace estronu [mol l^{-1}], D je difuzní koeficient, t je čas [s], π s hodnotou 3,14, Γ značí adsorpční pokrytí povrchu elektrody [molcm^{-2}] za n byly dosazeny 2 elektrony, viz mechanismus Obr. 3 [30,31].



Obr. 3 Mechanismus oxidace estronu [28].

Z rovnice (4) vyplývá, že pokud je při měření přítomna adsorbovaná částice na elektrodě, bude úsek Ansonovy křivky roven sumě Q_{ads} a Q_{dl} . Za předpokladu, že se rozpouštěné částice analytu nepodílejí na Q_{dl} , lze měřením základního elektrolytu získat hodnotu Q_{ads} a tedy pro výpočet byl využit vzorec [30]:

$$Q_{\text{ads}} = \text{úsek}_{\text{estronu}} - \text{úsek}_{\text{základní elektrolyt}} \quad (4)$$

kde $\text{úsek}_{\text{estronu}}$ nebo $\text{úsek}_{\text{základního elektrolytu}}$ byly získány prokládáním lineární části chronocoulometrické křivky (Ansonovy křivky) lineární regresí. Q_{ads} vyjadřuje rozdíl úseků křivek, viz kapitola vyhodnocení chronocoulometrické křivky. A následné vypočítání adsorpčního pokrytí povrchu elektrody dle vzorce [30].

$$\Gamma = \frac{Q_{\text{ads}}}{nFA} \quad (5)$$

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Reagencie

Kyselina sírová (96 %, Lach-Ner, ČR), methanol (99 %, Lach-Ner, ČR) a estron (99 %, SIGMA-ALDICH, USA) s analytickou čistotou, látky nebyly dále nečištěny. Pro přípravu roztoků byla používána deionizovaná voda s rezistivitou větší než 18,2 M Ω (Millipore Milli plus Q Systém, USA). Pro přípravu suspenze oxidu hlinitého byl používán oxid hlinitý s velikostí částic 0,5 μm (Elektrochemické detektory, ČR).

2.2. Příprava zásobních roztoků

Byl připraven zásobní roztok kyseliny sírové o koncentraci $c = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Zásobní roztok estronu o koncentraci $c = 200 \mu\text{mol l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním naváženého množství estronu v 50 ml metanolu. Roztoky pro měření byly připravovány do 10ml odměrné baňky odměřením potřebného množství zásobního roztoku estronu v methanolu, přidáním methanolu na celkový objem 2 ml a doplněním po rysku základním elektrolytem.

2.3. Aparatura, přístroje

Elektrochemická měření byla prováděna na Eco-Tribo polarografu (Eco-Trend plus, ČR) spojeného s programem MultiElChem 3.2. (Ústav fyzikální chemie Jaroslav Heyrovského Akademie věd ČR) a na potenciostatu Autolab (Metrohm, Praha, ČR) s počítačovým programem Nova 2.1.5. Pro aktivaci elektrod byl využit laboratorní zdroj napětí (model P4603, Owon, Čína). Měřeno bylo v tříelektrodovém zapojení, kdy referenční elektroda byla argentchloridová ($c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol l}^{-1}$) a pomocná elektroda byla platinová elektroda. Elektrochemické detektory, ČR). Jako pracovní elektrody byly použity BDD elektrody deponované na křemíkovém podkladu (0,5 x 5 x 5 mm) připravené pomocí MW-CVD s lineární anténou s poměrem B/C při depolarizaci par 230000 ppm (počet atomů boru v parách $[\text{B}] = 1,8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) dále značena jako BDD_{LA} (Fyzikální ústav Akademie věd ČR) – pro měření byla těsněním vymezena kruhová plocha BDD o průměru 3 mm, GC elektroda (disk o průměru 2 mm, Metrohm Švýcarsko) a komerční BDD elektroda (disk o průměru 3 mm, BioLogic, SAS, Francie). Pro vyhodnocování výsledků byl využit program OriginPro 2023 (learning edition) a pro výpočty program Excel od Microsoft Office.

2.4. Pracovní postupy

Každé měření bylo provedeno v měřící cele s těsněním, pod kterým byla umístěna BDD_{LA} elektroda s alobalem, který fungoval jako vodič elektrického proudu. Plocha elektrody BDD a BDD_{LA} pro výpočty činila 7,07 mm², pro GC elektrodu byla 3,14 mm².

2.4.1. Příprava povrchu elektrody

Povrch BDD_{LA} elektrody byl před každým měřením upravován buď leštěním či elektrochemickou předúpravou. Leštění elektrody na fixovaném diamantu pomocí vatové tyčinky probíhalo v cele suspenzí aluminu krouživými pohyby vatovou tyčinkou po dobu jedné minuty. Leštění podložkou na fixovaném diamantu probíhalo po vyndání elektrody z měřící cely, jejím uchopením do ruky a následným leštěním leštící podložkou se suspenzí aluminu po dobu jedné minuty. Elektroda pro leštění na fixované leštící podložce byla vyndána z měřící cely a položena na leštící podložku, kde byla prstem leštěna kruhovými pohyby po dobu jedné minuty. Pokud není uvedeno jinak elektrody byly leštěny před každým měřením. BDD_{LA} elektroda byla leštěna vatovou tyčinkou a suspenzí aluminu po dobu jedné minuty přímo v měřící cele. Komerční elektrody BDD a GC elektrody byly leštěny na fixované leštící podložce pomocí suspenze aluminu. Po leštění byla elektroda vždy omyta od suspenze oxidu hlinitého deionizovanou vodou.

2.4.2. Anodická, katodická aktivace povrchu elektrody

Anodická oxidace elektrody probíhala potenciostaticky, při vložení konstantního potenciálu $E = +3$ V na pracovní BDD_{LA} elektrodu v prostředí v 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ v různých časových intervalech. Vložení tohoto potenciálu bylo zajištěno nastavením napětí +3,27 V mezi pracovní a pomocnou elektrodu ze stabilizovaného zdroje a kontrolou napětí mezi pracovní a referenční elektrodou +3,0 V pomocí voltmetru. Roztok byl při aktivaci míchán, aby se zabránilo nahromadění tvořených plynů ve formě bublinek na povrchu elektrody.

Katodická aktivace byla prováděna galvanostaticky, tedy za vkládaného konstantního proudu 35,5 mA mezi pracovní a pomocnou elektrodou stabilizovaným zdrojem také v roztoku v 10 ml 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ v různých časových intervalech.

2.4.3. Chronoamperometrie

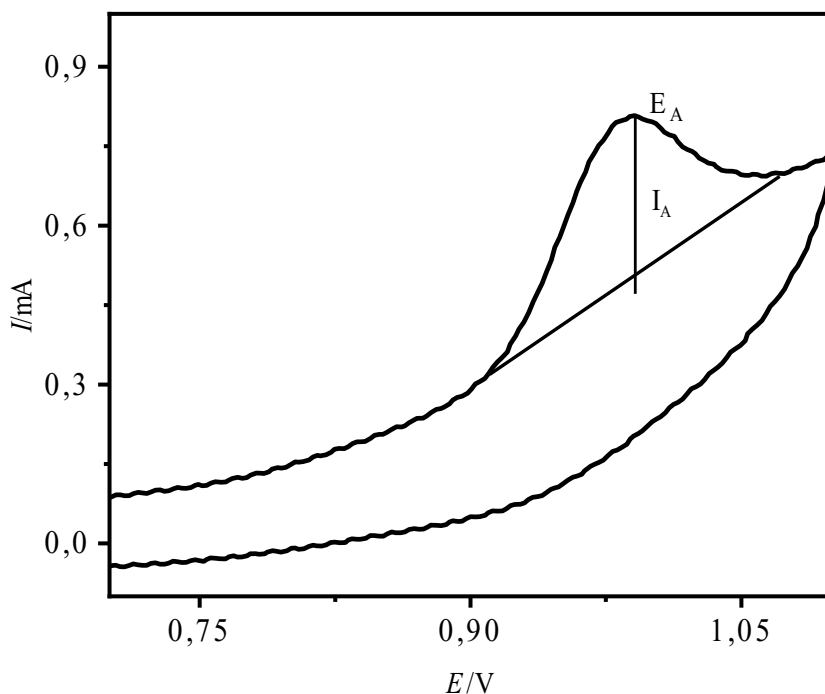
Chronoamperometrie byla měřena dvoukrokově, tedy s následným vložení dvou potenciálů, první potenciál byl $E = +0,8$ V bez záznamu proudu a po 10 vteřinách byl nastaven

druhý potenciál $E = +1,1$ V se záznamem procházejícího proudu. Před každým měřením byla elektroda leštěna suspenzí aluminy po dobu jedné minuty.

2.5. Vyhodnocení dat

2.5.1. Vyhodnocení cyklických voltamogramů

Voltamografické křivky byly vyhodnocovány v programech MultiElChem 3.2. prodloužením základní linie spojující linii před a za píkem. Byly odečteny výšky anodických píků $I_{A,p}$ a potenciálů $E_{A,p}$, viz Obr.4. Cyklické voltamogramy byly měřeny na Eco-Tribo polarografu.



Obr. 4 Způsob vyhodnocení velikosti píku z cyklického voltamogramu.

2.5.2. Vyhodnocení chronoamperometrických křivek

Chronoamperometrické křivky byly numericky integrovány pomocí lichoběžníkové metody, dle níže uvedeného vzorce,

$$\bar{I}_i = (I_i + I_{i+1})/2 \quad (6)$$

kdy $I_i + I_{i+1}$ značí součet okamžitých proudů na křivce a \bar{I}_i značí průměrnou velikost okamžitého proudu.

$$Q_i = \bar{I}_i \cdot (t_{i+1} - t_i) \quad (7)$$

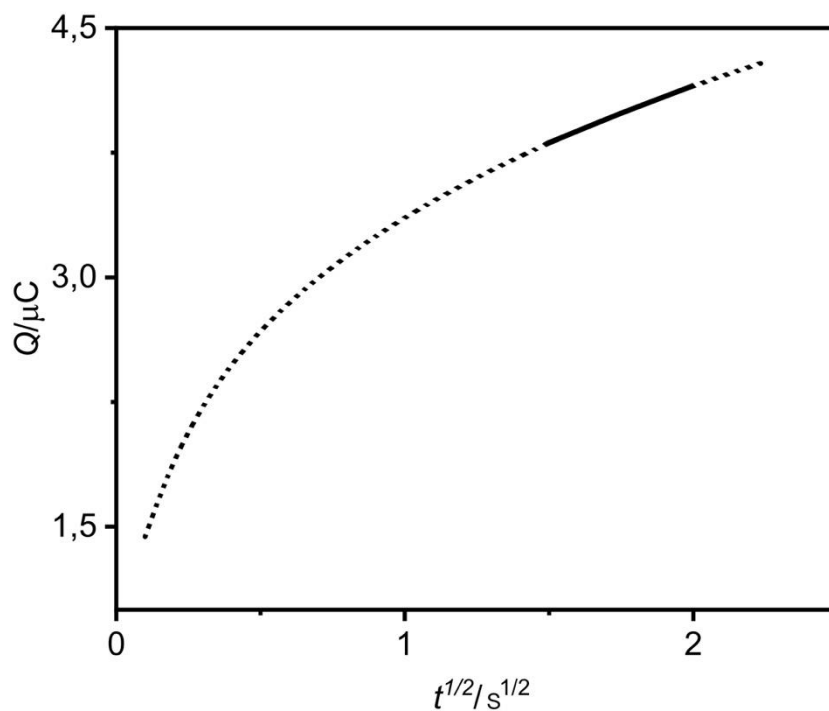
K získání okamžitého náboje Q_i byla hodnota \bar{I}_i vynásobena hodnotou rozdílem časů mezi záznamy okamžitých proudů.

$$Q = \Sigma Q_i \quad (8)$$

Konečná hodnota prošlého náboje byla vypočítána součtem okamžitých nábojů dle rov. 3.

2.5.3. Vyhodnocení chronocoulometrických křivek

Chronocoulometrické křivky byly vyhodnocovány v programu OriginPro, proložením lineární přímkou lineární části chronocoulometrické křivky v rozmezí $1,5 - 2 \text{ t}^{1/2}$, tím byly zjištěny hodnoty úseku pro estron a základní elektrolyt (H_2SO_4 a metanol 4:1). Chronoamperometrie byla měřena na potenciostatu Autolab.



Obr. 5 Způsob vyhodnocení chronocoulometrické křivky.

2.5.4. Výpočet povrchového pokrytí elektrody

Z vyhodnocených úseků chronocoulometrických křivek, byly dle rovnic 3 – 5 vypočítány hodnoty povrchového pokrytí elektrody. Výpočty byly provedeny v programu Microsoft Excel.

2.5.5. Statistické vyhodnocení

Hodnota \pm značí interval spolehlivosti. Chybové úsečky v grafech odpovídají intervalu spolehlivosti na hladině významnosti 0,05. Jako první bylo pro statistické hodnocení vypočítáno rozpětí R . Interval spolehlivosti $L_{1/2}$ byl vypočítán vynásobením rozpětí R a tabelované hodnoty koeficientu K_n pro daný počet měření byla hodnota 1,3 (pro 3 měření). Hodnota \tilde{x} značí medián z daných měření. Hodnota intervalu $\tilde{x} \pm L_{1/2}$ udává, že se hodnota intervalu nachází na 95% v daném intervalu.

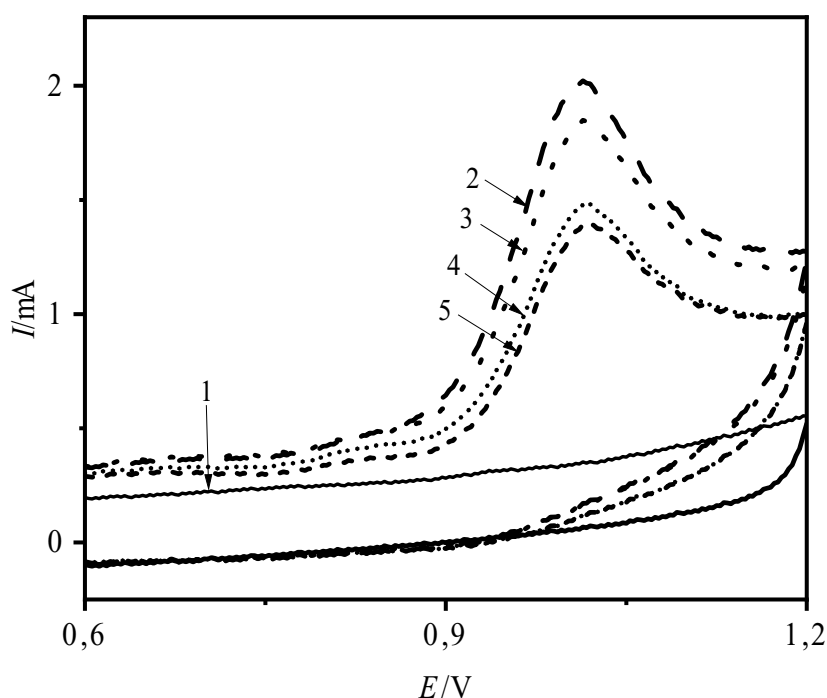
3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1. Opakovatelnost voltametrických měření

3.1.1. Míchání roztoku

Byla provedena měření CV jejichž cílem bylo vyhodnotit ideální metodu pro čištění povrchu elektrody od naadsorbovaného estronu. Nejprve bylo použito míchání mezi jednotlivými CV skeny bez dalšího očištění elektrody.

Míchání bylo využito jako první pro svou technickou nenáročnost ve srovnání s jinými možnostmi čištění. Pro experiment byla použita nová, pro měření nepoužitá elektroda, na které byl nejprve změřen cyklický voltamogram základního elektrolytu a následně cyklický voltamogram estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$. Před každým měřením CV byl roztoku estronu míchán po dobu 10, 60, 90 nebo 120 sekund. Z Obr. 6 a Tab. 1 je patrné, že oxidační pík estronu postupně klesá mezi 2. a 3. měřením o 6,5 %, mezi 3. a 4. měřením o 25,1 % a mezi 4. a 5. měřením o 6,4 %. Z poklesu signálu vyplývá to, že míchání roztoku je nedostatečné pro dostatečné očištění naadsorbovaného produktu oxidace estronu na BDD_{LA} elektrodě.



Obr. 6 Cyklické voltamogramy měřené na BDD_{LA} elektrodě pro (1) základní elektrolyt $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ a methanol (4:1) a roztok estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ při míchání míchátkem po dobu (2) 10, (3) 60, (4) 90 a (5) 120 sekund ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

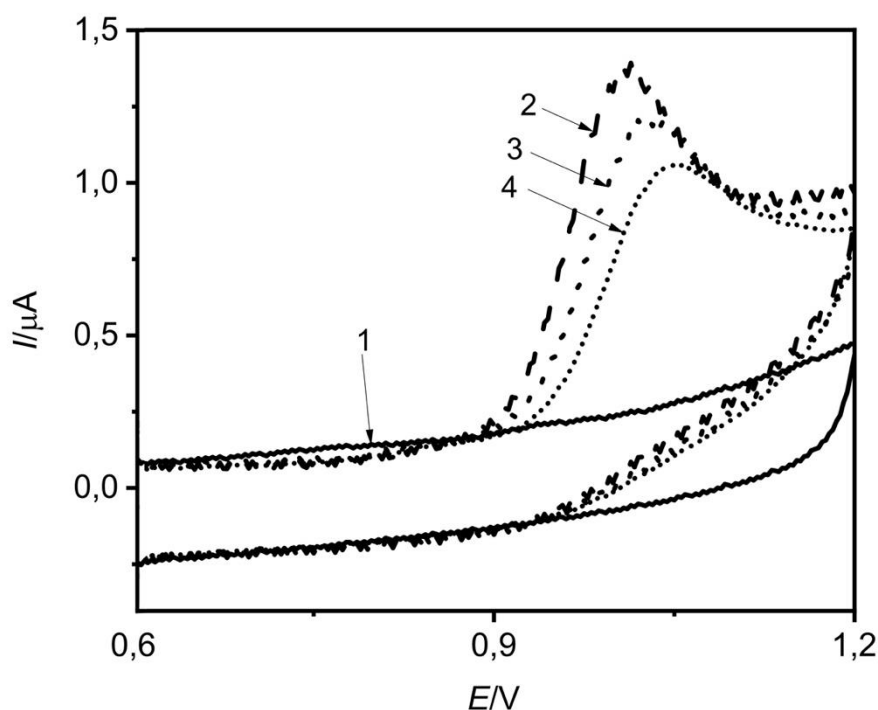
Tab. 1 Hodnoty anodických píků $I_{A,p}$ a potenciálů $E_{A,p}$ z naměřených cyklických voltamogramů na BDD_{LA} elektrodě (viz Obr. 6) při míchání roztoku míchátkem, pro roztok estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

| Číslo měření | $E_{A,p}$ [mV] | $I_{A,p}$ [μA] |
|--------------|----------------|-----------------------------|
| 2 | 1,014 | 1,264 |
| 3 | 1,014 | 1,182 |
| 4 | 1,014 | 0,885 |
| 5 | 1,014 | 0,828 |

3.1.2. Katodická a anodická předúprava

Jako další technika čištění byla vyzkoušena anodická a katodická předúprava povrchu elektrody, protože míchání bylo nedostačující pro obnovení povrchu. Byl sledován rozdíl potenciálů při vrcholech píků. Elektrochemickou aktivací při vysokých kladných potenciálech by mělo docházet k odstranění naadsorbovaných částic z povrchu elektrody.

Pro experiment byla použita nová, pro měření nepoužitá elektroda, na které byl nejprve změřen cyklický voltamogram základního elektrolytu a následně cyklický voltamogram estronu. Poté byla provedena katodická předúprava elektrody s mícháním míchátkem po dobu 10, 30 a 60 sekund a měřením CV v roztoku estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ po každé aktivaci. Pokles píku byl o 11,1 % mezi 2. a 3. měřením a o 15,3 % mezi 3. a 4. měřením, viz Tab. 2 a Obr. 7. Aktivacemi byl původní povrch postupně převáděn na H-terminovaný a aktivace zároveň nebyly dost účinné pro odstranění naadsorbovaného produktu reakce.



Obr. 7 Cyklické voltamogramy měřené na BDD_{LA} elektrodě pro (1) základní elektrolyt 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ a methanol (4:1) a roztok estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ při míchání a vkládaném napětí $E = -3 \text{ V}$ po dobu (2) 10, (3) 30 a (4) 60 sekund ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

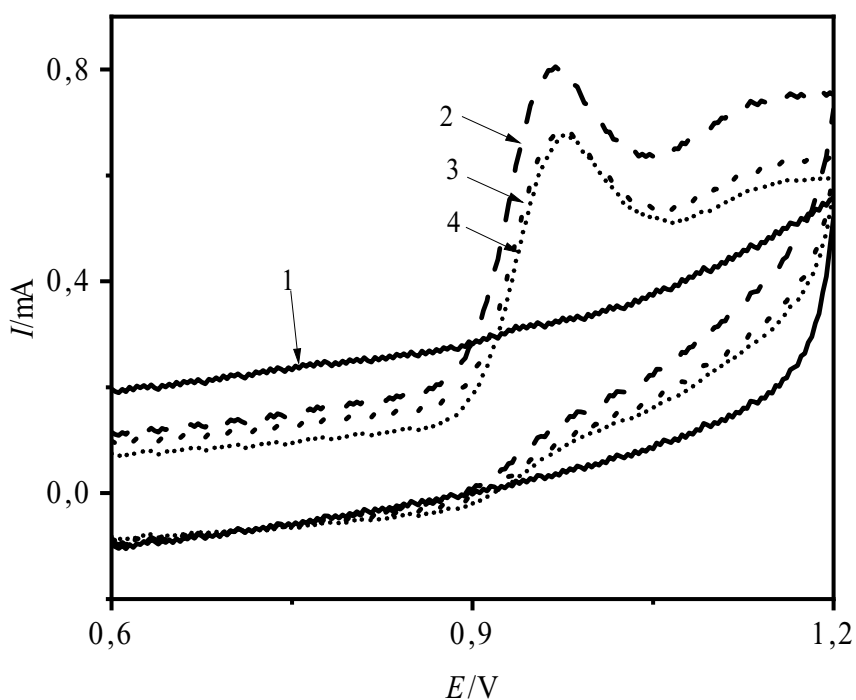
Tab. 2 Hodnoty anodických píků $I_{A,p}$ a potenciálů $E_{A,p}$ z naměřených cyklických voltamogramů na BDD_{LA} elektrodě (Obr. 7) při katodické předúpravě, roztok estronu o koncentraci $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄.

| Číslo skenu | $E_{A,p}$ [mV] | $I_{A,p}$ [μA] |
|-------------|----------------|-----------------------------|
| 2 | 1,014 | 0,988 |
| 3 | 1,035 | 0,878 |
| 4 | 1,047 | 0,744 |

Anodická aktivace elektrody byla provedena potenciostaticky, s mícháním míchátkem po dobu 10, 30 a 60 sekund. Anodická aktivace poskytuje pozitivní výsledky, s lepší opakovatelností měření. Při aktivaci u 60 s byl zastaven pokles, s vysokou pravděpodobností by s dalším časovým intervalem docházelo k nárůstu signálu na původní výšku, viz Obr. 8 a

Tab. 3. S největší pravděpodobností generované OH radikály reagují s naadsorbovaným estronem na povrchu a tím čistí povrch BDD_{LA} elektrody. Nicméně se tímto způsobem aktivace měnila z H-terminovaného povrchu na O-terminovaný povrch, proto od tohoto způsobu aktivace bylo nadále upuštěno.

Cyklický voltamogram s katodickou předúpravou má výrazně vyšší píky, ale má také křivky s vyšším nabíjecím proudem než anodický voltamogram. To nejspíše proto, že kinetika přenosu na BDD_{LA} elektrodě probíhá rychleji právě kvůli přechodu na H-terminaci povrchu.



Obr. 8 Cyklické voltamogramy měřené na BDD_{LA} elektrodě pro (1) základní elektrolyt 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ a methanol (4:1) a roztok estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ při míchání a před měřením vloženou aktivací konstantním proudem $I = +35,5 \text{ A}$ po dobu (2) 10, (3) 30 a (4) 60 sekund ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Tab. 3 Hodnoty anodických píků $I_{A,p}$ a potenciálů $E_{A,p}$ z naměřených cyklických voltamogramů na BDD_{LA} elektrodě (Obr. 8) při anodické předúpravě, roztok estronu o koncentraci $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$.

| Číslo skenu | $E_{A,p}$ [mV] | $I_{A,p}$ [μA] |
|-------------|----------------|-----------------------------|
| 2 | 1,014 | 0,774 |
| 3 | 1,014 | 0,552 |
| 4 | 1,014 | 0,578 |

3.1.3. Leštění suspenzí oxidu hlinitého

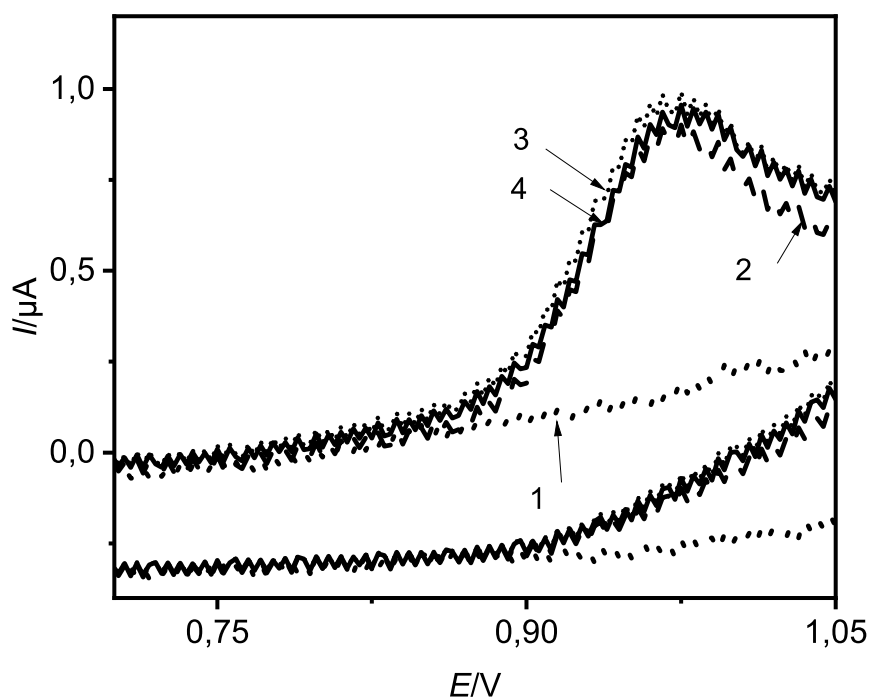
Z výsledků v předchozích kapitolách nebylo možné využít popsané techniky k dostatečnému očištění povrchu od naadsorbovaného estronu. Míchání roztoku a katodická předúprava nebyly dostatečné k očištění povrchu elektrody, docházelo k postupnému snižování proudu píků mezi měřeními. U anodické předúpravy byla opakovatelnost dostatečná, ale pro oxidaci povrchu elektrody byla tato předúprava nevhodná. Jako další technika obnovy povrchu elektrody bylo využito leštění povrchu suspenzí aluminy, kdy by mělo docházet k odstranění naadsorbovaných částic z povrchu elektrody.

Z důvodu konstrukce elektrodové cely, kde BDD_{LA} elektroda byla umístěna na dně, bylo nutné vyzkoušet různé přístupy k leštění BDD_{LA} elektrody. Využito bylo leštění plíšku elektrody pomocí leštící látky, kdy se jako první možnost pohybovalo podložkou na fixovaném diamantu a jako druhou možností se pohybovalo elektrodou na fixované leštící podložce. Posledním typem leštění bylo pomocí vatové tyčinky na fixovaném diamantu v cele. Všechny 3 typy leštění vykazovaly nejlepší výsledky opakovatelnosti, viz Tab. 4. Pro vysokou náročnost vyndávání elektrody z cely bylo vybráno leštění vatovou tyčinkou, kdy byla suspenze oxidu hlinitého nanášena na dno cely, tedy na elektrodu a jednu minutu leštěna, poté byla elektroda uvnitř cely opláchnuta destilovanou vodou, pro smytí suspenze aluminy.

Opakovatelnost u leštění dosahovala nejlepších výsledků při porovnání s jinými druhy předúpravy, které byly vyzkoušeny dříve, jako anodická/katodická předúprava nebo míchání roztoku. Leštění elektrody bylo účinné a časově málo náročné, mělo dobrou opakovatelnost, proto bylo celkově hodnoceno jako nejlepší.

Tab. 4 Hodnoty anodických píků $I_{A,p}$ a potenciálů $E_{A,p}$ z naměřených cyklických voltamogramů u různých typů leštění BDD_{LA} elektrody pro roztok estronu o koncentraci $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$.

| Typ leštění | Číslo skenu | $E_{A,p}$ [mV] | $I_{A,p}$ [μA] |
|---|-------------|----------------|-----------------------------|
| na fixované lešící podložce | 2 | 0,996 | 0,667 |
| | 3 | 0,987 | 0,743 |
| | 4 | 0,981 | 0,768 |
| podložkou na fixovaném diamantu | 2 | 0,987 | 0,653 |
| | 3 | 0,987 | 0,638 |
| | 4 | 0,987 | 0,634 |
| vatovou tyčinkou na fixovaném diamantu v cele | 2 | 0,969 | 0,690 |
| | 3 | 0,987 | 0,699 |
| | 4 | 0,975 | 0,687 |

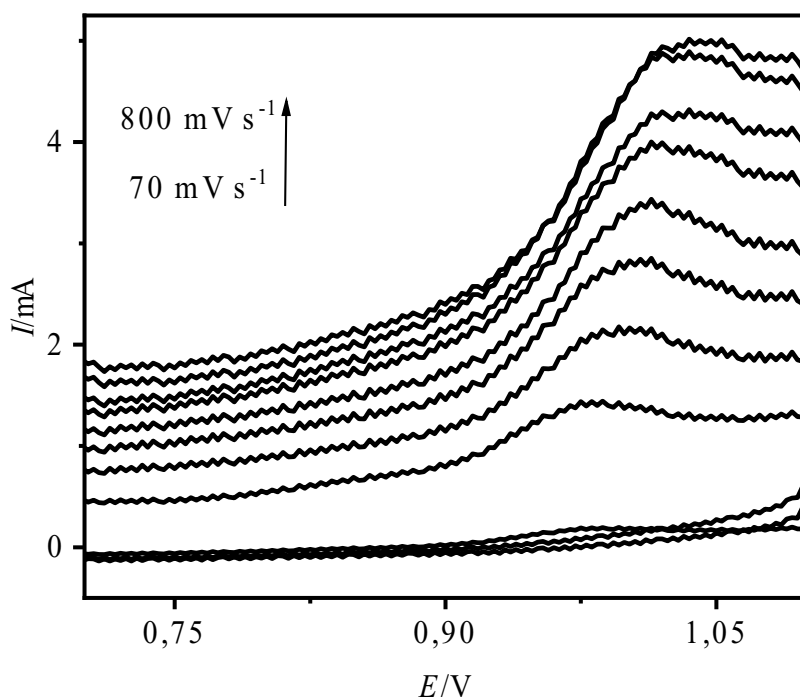


Obr. 9 Cyklické voltamogramy měřené na BDD_{LA} elektrodě pro (1) základní elektrolyt $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ a methanol (4:1) a roztok estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ při leštění s vatovou tyčinkou na fixovaném diamantu v cele, měření bylo provedeno 3x (2 – 4), ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

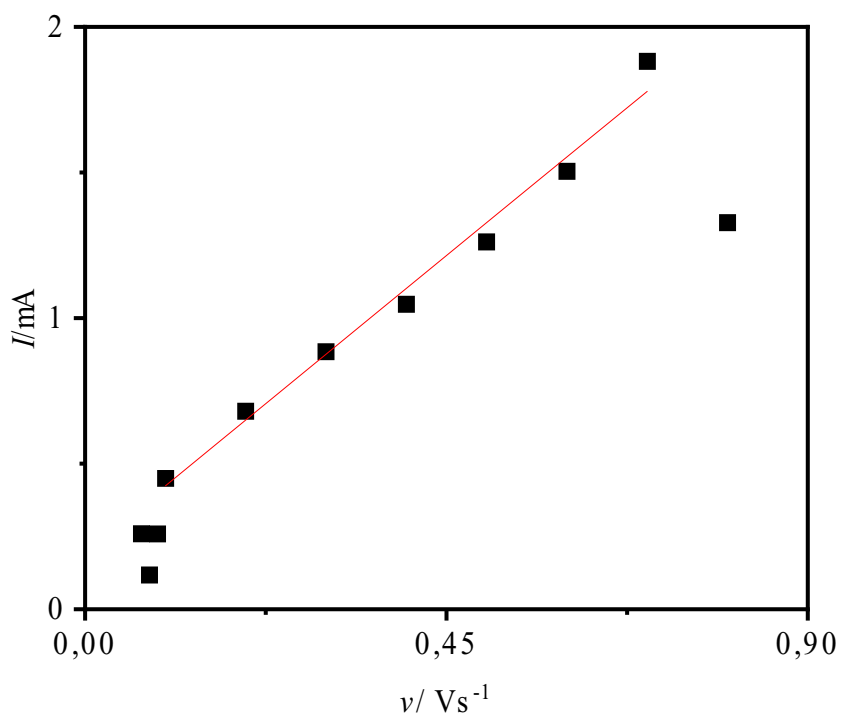
3.2. Studie změny rychlosti skenu

Pro zjištění, zda je elektrodoový děj na BDD_{LA} elektrodě řízen difuzí nebo adsorpcí estronu byly měřeny cyklické voltamogramy v roztoku estronu při různých rychlostech skenu.

Na elektrodě byly měřeny cyklické voltamogramy za různých rychlostí skenu a to 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 a 800 mV s⁻¹ v roztoku estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄. Jak je vidět na Obr. 10 proud oxidačního píku estronu se lineárně zvyšuje s rychlostí skenu v rozsahu od 100 do 800 mV s⁻¹. Nárůst oxidačního píku naznačuje přítomnost nefaradayckých (povrchových) dějů, tedy adsorpce estronu (produktů oxidace) na povrch elektrody. Dále je z Obr. 10 jasně vidět posun píku k více pozitivním potenciálům se zvyšující se rychlostí skenu, což pouze potvrzuje, že elektrodoový děj je řízen pomalou kinetikou přenosu heterogenního elektronu a jedná se s největší pravděpodobností o děj ireverzibilní. Z Obr. 11 je vidět, že rychlost 800 mV s⁻¹ dosahuje nižší výšky píku, to může být způsobeno rychlou polarizací elektrody, při které se nestačí zoxidovat dostatečné množství estronu.



Obr. 10 Cyklické voltamogramy měřené na BDD_{LA} elektrodě pro roztok estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄ při zvyšující se rychlosti skenu ($v = 70 - 800 \text{ mV s}^{-1}$).



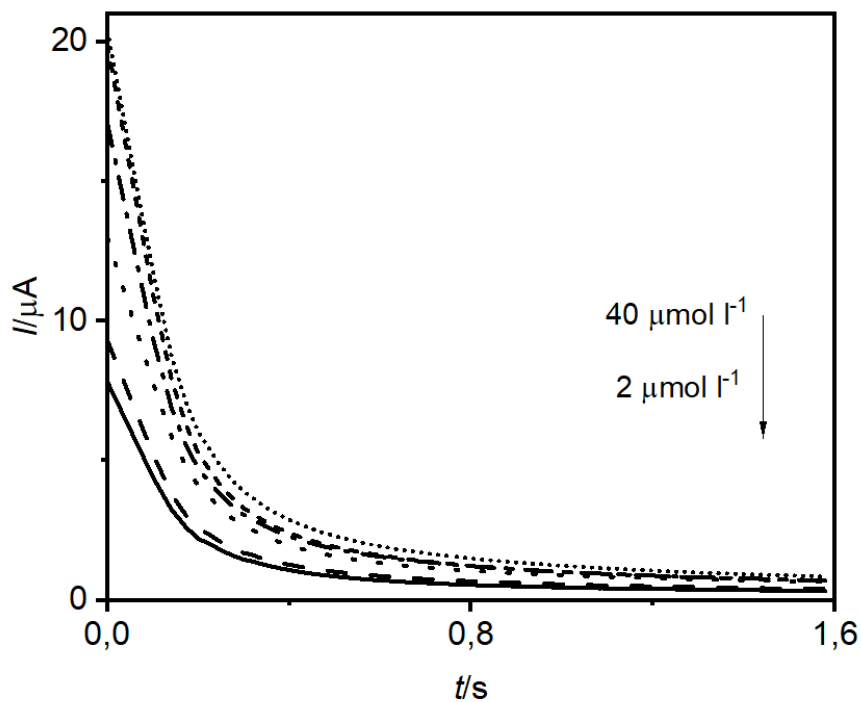
Obr. 11 Lineární závislost I na v při zvyšující se rychlosti skenu ($v = 70 - 800 \text{ mV s}^{-1}$) měřené na BDD_{LA} elektrodě pro roztok estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$.

3.3. Chronocoulometrie

Díky zjištění ideálního postupu pro čištění elektrody bylo umožněno měřit opakovaně chronoamperometrické záznamy, které lze využít pro určení míry adsorpce látky na povrchu elektrody.

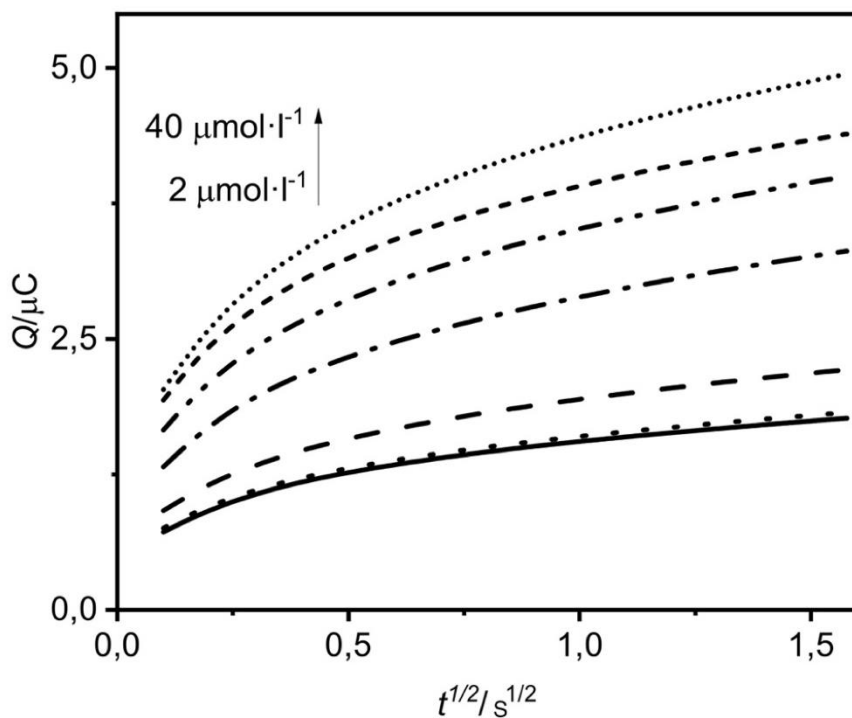
Byly měřeny chronoamperometrické křivky pro roztok estronu o koncentraci 2, 4, 8, 10, 20 a $40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, viz Obr. 12.

Chronocoulometrické křivky byly vypočítány z naměřených chronoamperometrických záznamů pomocí lichoběžníkové metody. Měřeny byly roztoky o koncentraci 2, 4, 8, 10, 20 a $40 \mu\text{mol l}^{-1}$ estronu v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ a základní elektrolyt $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ a methanol (4:1), viz Obr. 13, měření byl prováděno na BDD_{LA} elektrodě.

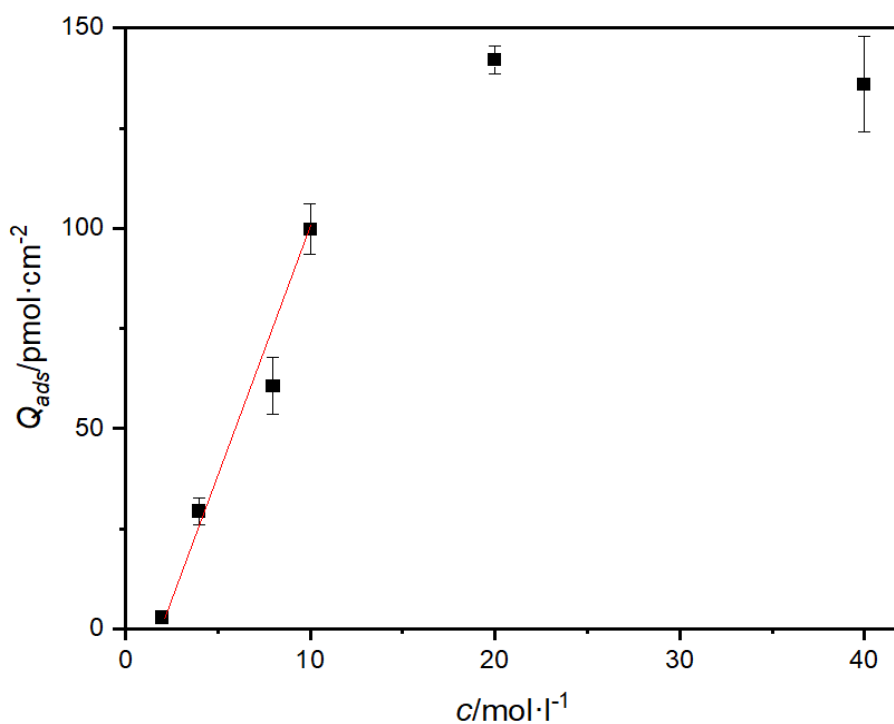


Obr. 12 Chronoamperometrické křivky měřené na BDD_{LA} elektrodě pro roztok estronu $c = 2 - 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

V Tab. 5 a Obr. 14 můžeme vidět, že hodnoty I mají rostoucí charakter s rostoucí koncentrací estronu, přičemž dochází k zastavení růstu I u hodnot koncentrace estronu 20 a $40 \mu\text{mol l}^{-1}$. Toto ustálení naznačuje saturaci elektroaktivních míst na povrchu BDD_{LA} elektrody estronem.



Obr. 13 Ansonovy křivky (Q vs. $t^{1/2}$) měřené na BDD_{LA} elektrodě pro roztok estronu $c = 2 - 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).



Obr. 14 Závislost pokrytí povrchu elektrody na koncentraci měřené na BDD_{LA} elektrodě, pro roztoky estronu $c = 2 - 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, proložená přímka protíná koncentrace $2 - 10 \mu\text{mol l}^{-1}$ kvůli odlehlým hodnotám u koncentrací 20 a $40 \mu\text{mol l}^{-1}$.

Tab. 5 Adsorpce estronu pro koncentrační závislost $c = 2 - 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ na BDD_{LA} elektrodě.

| Koncentrace estronu/ $\mu\text{mol l}^{-1}$ | $Q_{\text{ads}}/\mu\text{C}$ | $\Gamma/\text{pmol cm}^{-2}$ |
|---|------------------------------|------------------------------|
| 2 | $0,04 \pm 0,02$ | $2,9 \pm 1,2$ |
| 4 | $0,40 \pm 0,06$ | $29,4 \pm 3,4$ |
| 8 | $0,89 \pm 0,12$ | $60,7 \pm 7,1$ |
| 10 | $1,38 \pm 0,11$ | $99,8 \pm 6,3$ |
| 20 | $1,94 \pm 0,06$ | $142,0 \pm 3,5$ |
| 40 | $1,92 \pm 0,20$ | 136 ± 12 |

3.3.1. Porovnání pracovních elektrod

Cílem bylo porovnat míru pokrytí pro běžné typy elektrod. Pro porovnání naměřených výsledků pro pokrytí těchto typů elektrod byla využita práce [29], která udává nejvyšší povrchového pokrytí estronu $c = 4 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ u GC elektrody s hodnotou 145 pmol cm^{-2} .

Chronoamperometrické křivky byly měřeny pro koncentrace estronu 4, 20 a $40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ na všech zkoumaných elektrodách. Hodnoty byly poté lichoběžníkovou metodou přepočítány na chronocoulometrické křivky a následně byly vyneseny Ansonovy křivky (Q vs. $t^{1/2}$). V části Ansonovy křivky, kde docházelo k lineárnímu nárůstu náboje s odmocninou času, byla proložena křivka v úseku $1,5-2 \text{ t}^{1/2}$ a s danými úseky křivek byly dále provedeny výpočty dle rovnic 1-5. Pomocí hodnoty Q_{ads} bylo následně vypočítáno Γ , tyto hodnoty jsou uvedeny v Tab. 6.

Vysokou adsorpci, dvaceti až čtyřiceti násobnou, estronu na GC elektrodě oproti zbylým dvou elektrodám můžeme pravděpodobně vysvětlit přítomností kyslíkatých funkčních polárních skupin na povrchu elektrody. Pro BDD a BDD_{LA} elektrody tyto rozdíly mohou být zapříčiněny různým množstvím sp^2 uhlíku na povrchu.

Tab. 6 Adsorpce estronu pro koncentrace v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na GC, BDD a BDD_{LA} elektrodě.

| Elektroda | Koncentrace estronu / $\mu\text{mol l}^{-1}$ | $Q_{\text{ads}}/\mu\text{C}$ | $\Gamma/\text{pmol cm}^{-2}$ |
|-------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| GCE | 4 | $1,20\pm 0,26$ | 87 ± 14 |
| | 20 | $0,70\pm 0,33$ | 51 ± 17 |
| | 40 | $3,04\pm 0,59$ | 222 ± 31 |
| BDD | 4 | $0,14\pm 0,07$ | $10,2\pm 4,4$ |
| | 20 | $0,79\pm 0,06$ | $58,1\pm 3,6$ |
| | 40 | $0,52\pm 0,25$ | 38 ± 15 |
| BDD _{LA} | 4 | $0,32\pm 0,02$ | $23,9\pm 1,7$ |
| | 20 | $1,32\pm 0,12$ | $96,5\pm 7,8$ |
| | 40 | $1,39\pm 0,38$ | $101,0\pm 2,5$ |

3.3.2. Porovnání hodnot povrchového pokrytí na BDD_{LA} elektrodách

Cílem bylo porovnat povrchové krytí u pěti stejných BDD_{LA} elektrod měřených za stejných podmínek. Očekávalo se, že hodnoty elektrod budou vykazovat podobné hodnoty povrchového pokrytí.

Vypočítané hodnoty Γ v Tab. 7 z roztoku estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ na pěti BDD_{LA} elektrodách, ukázaly nekonzistentní hodnoty. Hodnoty Γ se očekávaly u všech pěti elektrod stejné/podobné, protože byly syntetizovány za stejných podmínek.

Tab. 7 Adsorpce estronu na pěti BDD_{LA} elektrodách s poměrem B/C 4000 ppm pro roztok $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

| Elektroda č. | $Q_{\text{ads}}/\mu\text{C}$ | $\Gamma/\text{pmol cm}^{-2}$ |
|--------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | $1,65\pm 0,08$ | $120,0\pm 6,0$ |
| 2 | $0,58\pm 0,09$ | $42,0\pm 6,9$ |
| 3 | $0,80\pm 0,17$ | $58,5\pm 0,2$ |
| 4 | $1,84\pm 0,20$ | $134,1\pm 12$ |
| 5 | $0,76\pm 0,03$ | $55,7\pm 2,2$ |

Elektrody 1 a 4 mají podobné hodnoty vykazující vyšší adsorpci estronu na povrchu než elektrody 2, 3 a 5, jejichž hodnoty se podobají spíše hodnotám změřených na komerční BDD dle Tab 7. Nejvyšší hodnoty adsorpce vykazuje elektroda č. 4, nejmenší naopak elektroda č. 2, ať už výškou píku z voltamogramu nebo hodnotou Γ .

Očekávalo se, že měřením CV jako srovnávací techniky, zjistíme, zda výška píku bude souviset s rozdílnými velikostmi aktivního povrchu na jednotlivých elektrodách.

Tab. 8 Hodnoty anodických píků $I_{A,p}$ a potenciálů $E_{A,p}$ z naměřených cyklických voltamogramů na pěti BDD_{LA} elektrodách s poměrem B/C 4000 ppm pro roztok estronu $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

| Elektroda č. | $E_{A,p}$ [mV] | $I_{A,p}$ [A] |
|--------------|----------------|---------------|
| 1 | 0,983 | 0,486 |
| 2 | 0,973 | 0,360 |
| 3 | 0,981 | 0,375 |
| 4 | 0,978 | 0,686 |
| 5 | 0,978 | 0,336 |

Z porovnání Tab. 7 a 8 je patrné, že nárůst adsorpce koreluje také s nárůstem proudů píků, proto je důvodné podezření, že velikost aktivního povrchu dodaných vzorků elektrod se lišila.

4. ZÁVĚR

Měřením cyklické voltametrie roztoku estronu byla nejprve určena vhodná mechanika čištění elektrody k dosažení nejvyšší opakovatelnosti měření a obnovení povrchu elektrody. Bylo vyzkoušeno míchání roztoku či katodická předúprava elektrody, avšak u nich se povrch BDD_{LA} elektrody nedokázal očistit od naadsorbovaného estronu a proud píku mezi měřeními postupně klesal. Nadále byla vyzkoušena anodická předúprava povrchu, kdy měření prokazovalo přijatelnou opakovatelnost, ale z důvodu snížení intenzity píku (o 28,7%) související s oxidací povrchu bylo od této předúpravy upuštěno. Leštěním byla dosažena lepší opakovatelnost měření a nedocházelo ke změnám povrchové terminace elektrody. Pro svoji technickou nenáročnost bylo nakonec zvoleno leštění pomocí vatové tyčinky. Leštění pomocí suspenze aluminy po dobu jedné minuty bylo vždy provedeno mezi všemi měřeními.

Dále byla měřena rychlost skenu 70–800 mV s⁻¹ pro estron $c = 40 \mu\text{mol l}^{-1}$ v 0,5 mol l⁻¹ v H₂SO₄ pro BDD_{LA} s leštěním elektrody. Oxidační pík estronu při cyklické voltametii se zvyšuje lineárně se zvyšující se rychlostí skenu v rozsahu od 100 do 800 mV s⁻¹, což nasvědčuje, že elektrodový děj je v tomto rozsahu rychlostí převážně řízen adsorpcí molekuly na povrch elektrody.

Míra absorpce estronu byla studována na GC elektrodě, komerční BDD elektrodě a na BDD_{LA} elektrodě o třech koncentracích 4, 20 a 40 $\mu\text{mol l}^{-1}$ v 0,5 mol l⁻¹ H₂SO₄, elektrody byly leštěny před každým měřením suspenzí aluminy. Měřením chronoamperometrických křivek a jejich následnou integrací pomocí lichoběžníkové metody byla vypočítána hodnota náboje, který je potřeba k elektrochemické reakci naadsorbovaných molekul (Q_{ads}) a adsorpčního pokrytí povrchu elektrody (Γ). Kdy nejvyšší Γ vykazuje GC elektroda, oproti BDD_{LA} elektrodě dvojnásobné, oproti komerční BDD elektrodě pětinasobné. Velké rozdíly ve vypočítaných hodnotách povrchového pokrytí by mohly naznačovat různé množství sp² uhlíku na povrchu tří elektrod. Lze usuzovat, že GC elektroda dosahuje nejvyšších hodnot, protože je převážně složena z sp² uhlíku. Rozdíly mezi komerční BDD elektrodou a BDD_{LA} elektrodou by mohlo dostatečně vysvětlit rozdíl v dopování elektrody a tím i vyšší zastoupení sp² uhlíku na povrchu elektrody.

Po porovnání míry adsorpčního pokrytí povrchu pěti elektrod ze stejné výrobní série byla zjištěna jen malá opakovatelnost. Na základě srovnávacích voltametrických měření se zdá, že to může souviset s rozdílnými velikostmi aktivního povrchu na jednotlivých elektrodách. Této problematice bude proto věnován další výzkum a budou identifikovány přesné příčiny rozdílu hodnot povrchového pokrytí.

5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) Brocenschi, R. F.; Irikura, K.; Wachter, N.; Swain, G. M.; Rocha-Filho, R. C. Electrochemical Surface Rehydrogenation of Boron-Doped Diamond Electrodes after Electrochemical Polishing. *Diamond and Related Materials* **2023**, *136*, 110008.
- (2) Muzyka, K.; Sun, J.; Fereja, T. H.; Lan, Y.; Zhang, W.; Xu, G. Boron-Doped Diamond: Current Progress and Challenges in View of Electroanalytical Applications. *Anal. Methods* **2019**, *11* (4), 397–414.
- (3) Baluchová, S.; Daňhel, A.; Dejmková, H.; Ostatná, V.; Fojta, M.; Schwarzová-Pecková, K. Recent Progress in the Applications of Boron Doped Diamond Electrodes in Electroanalysis of Organic Compounds and Biomolecules - A Review. *Anal Chim Acta* **2019**, *1077*, 30–66.
- (4) Wu, M.; Zhao, G.; Li, M.; Liu, L.; Li, D. Applicability of Boron-Doped Diamond Electrode to the Degradation of Chloride-Mediated and Chloride-Free Wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *163* (1), 26–31.
- (5) Fabiańska, A.; Białk-Bielińska, A.; Stepnowski, P.; Stolte, S.; Siedlecka, E. M. Electrochemical Degradation of Sulfonamides at BDD Electrode: Kinetics, Reaction Pathway and Eco-Toxicity Evaluation. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *280*, 579–587.
- (6) Kraft, A. Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. *International Journal of Electrochemical Science* **2007**, *2* (5), 355–385.
- (7) Szunerits, S.; Boukherroub, R. Different Strategies for Functionalization of Diamond Surfaces. *J Solid State Electrochem* **2008**, *12* (10), 1205–1218.
- (8) Luong, J. H. T.; Male, K. B.; Glennon, J. D. Boron-Doped Diamond Electrode: Synthesis, Characterization, Functionalization and Analytical Applications. *Analyst* **2009**, *134* (10), 1965–1979.
- (9) Actis, P.; Denoyelle, A.; Boukherroub, R.; Szunerits, S. Influence of the Surface Termination on the Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond (BDD) Interfaces. *Electrochemistry Communications* **2008**, *10* (3), 402–406.
- (10) Girard, H.; Simon, N.; Ballutaud, D.; Herlem, M.; Etcheberry, A. Effect of Anodic and Cathodic Treatments on the Charge Transfer of Boron Doped Diamond Electrodes. *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 316–325.
- (11) Einaga, Y. Boron-Doped Diamond Electrodes: Fundamentals for Electrochemical Applications. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55* (24), 3605–3615.

- (12) Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: A Powerful Method for Surface Modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3995–4048.
- (13) Lepot, L.; Wael, K. Forensic Science, Applications of Raman Spectroscopy to Fiber Analysis. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; 2017; pp 712–719.
- (14) Li, Z.; Deng, L.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Raman Spectroscopy of Carbon Materials and Their Composites: Graphene, Nanotubes and Fibres. *Progress in Materials Science* **2023**, *135*, 101089.
- (15) Liu, Z.; Sartori, A. F.; Buijnsters, J. G. Role of Sp² Carbon in Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Glucose Using Boron-Doped Diamond Electrodes. *Electrochemistry Communications* **2021**, *130*, 107096.
- (16) Xu, J.; Einaga, Y. Effect of Sp² Species in a Boron-Doped Diamond Electrode on the Electrochemical Reduction of CO₂. *Electrochemistry Communications* **2020**, *115*, 106731
- (17) Gijjapu, D. R.; Nazal, M. K. Chapter 9 - Ionic Liquids for Phenolic Compounds Removal and Extraction. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*; Inamuddin, Dr., Altalhi, T., Eds.; Elsevier, 2023; pp 217–238.
- (18) Strmečki, S.; Paleček, E. Adsorption/Desorption of Biomacromolecules Involved in Catalytic Hydrogen Evolution. *Bioelectrochemistry* **2018**, *120*, 87–93.
- (19) Rochira, V.; Fabbi, M.; Valassi, E.; Madeo, B.; Carani, C. Estrogens and Male Reproduction. *Androl.* **2003**, *13* (1), 57–61.
- (20) Stanway, S. J.; Delavault, P.; Purohit, A.; Woo, L. W. L.; Thurieau, C.; Potter, B. V. L.; Reed, M. J. Steroid Sulfatase: A New Target for the Endocrine Therapy of Breast Cancer. *Oncologist* **2007**, *12* (4), 370–374.
- (21) Ozhogin, I. V.; Pugachev, A. D.; Makarova, N. I.; Belanova, A. A.; Kozlenko, A. S.; Rostovtseva, I. A.; Zolotukhin, P. V.; Demidov, O. P.; El-Sewify, I. M.; Borodkin, G. S.; Metelitsa, A. V.; Lukyanov, B. S. Novel Indoline Spiropyran Based on Human Hormones β -Estradiol and Estrone: Synthesis, Structure, Chromogenic and Cytotoxic Properties. *Molecules* **2023**, *28* (9), 3866.
- (22) Weimar, M.; Dürner, G.; Bats, J. W.; Göbel, M. W. Enantioselective Synthesis of (+)-Estrone Exploiting a Hydrogen Bond-Promoted Diels–Alder Reaction. *J Org Chem* **2010**, *75* (8), 2718–2721.
- (23) Diaz-Ruano, A. B.; Martinez-Alarcon, N.; Perán, M.; Benabdellah, K.; Garcia-Martinez, M. de L. Á.; Preda, O.; Ramirez-Tortosa, C.; Gonzalez-Hernandez, A.;

- Marchal, J. A.; Picon-Ruiz, M. Estradiol and Estrone Have Different Biological Functions to Induce NF- κ B-Driven Inflammation, EMT and Stemness in ER+ Cancer Cells. *Int J Mol Sci* **2023**, *24* (2), 1221.
- (24) Pattenden, G.; Gonzalez, M. A.; McCulloch, S.; Walter, A.; Woodhead, S. J. A Total Synthesis of Estrone Based on a Novel Cascade of Radical Cyclizations. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2004**, *101* (33), 12024–12029.
- (25) Richardson, H.; Ho, V.; Pasquet, R.; Singh, R. J.; Goetz, M. P.; Tu, D.; Goss, P. E.; Ingle, J. N. Baseline Estrogen Levels in Postmenopausal Women Participating in the MAP.3 Breast Cancer Chemoprevention Trial. *Menopause* **2020**, *27* (6), 693–700.
- (26) Grzegorzec, M.; Wartalska, K.; Kowalik, R. Occurrence and Sources of Hormones in Water Resources—Environmental and Health Impact. *Environ Sci Pollut Res* **2024**, *31* (26), 37907–37922.
- (27) Elias, K. D.; Ejidike, I. P.; Mtunzi, F. M.; Pakade, V. E. Endocrine Disruptors- (Estrone and β -Estradiol) Removal from Water by Nutshell Activated Carbon: Kinetic, Isotherms and Thermodynamic Studies. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis* **2021**, *3–4*, 100013.
- (28) Ivory, A.; Greene, A. S. Distinct Roles of Estrone and Estradiol in Endothelial Colony-Forming Cells. *Physiol Rep* **2023**, *11* (19), e15818.
- (29) Qureshi, R.; Picon-Ruiz, M.; Sho, M.; Van Booven, D.; Nunes de Paiva, V.; Diaz-Ruano, A. B.; Ince, T. A.; Slingerland, J. Estrone, the Major Postmenopausal Estrogen, Binds ER α to Induce SNAI2, Epithelial-to-Mesenchymal Transition, and ER+ Breast Cancer Metastasis. *Cell Rep* **2022**, *41* (7), 111672.
- (30) Yang, C.; Sang, Q.; Zhang, S.; Huang, W. Voltammetric Determination of Estrone Based on the Enhancement Effect of Surfactant and a MWNT Film Electrode. *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29* (5), 1741–1745.
- (31) Brocenschi, R. F.; Rocha-Filho, R. C.; Li, L.; Swain, G. M. Comparative Electrochemical Response of Estrone at Glassy-Carbon, Nitrogen-Containing Tetrahedral Amorphous Carbon and Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *712*, 207–214.
- (32) Dufour, P.; Courtois, J.; Seynaeve, Y.; Peeters, S.; Le Goff, C.; Cavalier, E.; Ponthier, J. Development and Validation of a Liquid Chromatography Coupled to Mass Spectrometer (LC-MS) Method for the Simultaneous Quantification of

- Estrone-3-Sulfate, Progesterone, Estrone and Estradiol in Serum of Mares and American Bisons. *Research in Veterinary Science* **2021**, *136*, 343–350.
- (33) Uskoković, V. A Historical Review of Glassy Carbon: Synthesis, Structure, Properties and Applications. *Carbon Trends* **2021**, *5*, 100116.
- (34) Uslu, B.; Ozkan, S. Electroanalytical Application of Carbon Based Electrodes to the Pharmaceuticals. *Analytical Letters - ANAL LETT* **2007**, *40*, 817–853.
- (35) McCreery, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chem Rev* **2008**, *108* (7), 2646–2687.
- (36) Yi, Y.; Weinberg, G.; Prenzel, M.; Greiner, M.; Heumann, S.; Becker, S.; Schlögl, R. Electrochemical Corrosion of a Glassy Carbon Electrode. *Catalysis Today* **2017**, *295*, 32–40.