

Využití přírodních polysacharidů pro zlepšení operačních vlastností elektrochemických sen- zorů

Bc. Jitka Sotolářová

Diplomová práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

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

Akademický rok: 2019/2020

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

Jméno a příjmení: **Bc. Jitka Sotolářová**
Osobní číslo: **T18693**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Využití přírodních polysacharidů pro zlepšení operačních vlastností elektrochemických senzorů**

Zásady pro vypracování

1. Rešerše na zadané téma zahrnující především možné interakce chitosanu a derivátů/směsí celulózy s různými environmentálně relevantními analyty (těžké kovy, pesticidy, léčiva...).
2. Výběr vhodných vzorků, příprava elektrochemických senzorů a testování vlivu uvedených polysacharidů aplikovaných ve formě filmu na povrch elektrody a na operační vlastnosti takto upravených senzorů.
3. Prezentace výsledků ve formě diplomové práce.

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

Seznam doporučené literatury:

1. SARODE, Shruti et al., 2019. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. *International Journal of Biological Molecules. ScienceDirect*, 121, 1086-1100.
2. HAN, Xiujuan et al., 2011. Fullerene-based anodic stripping voltammetry for simultaneous determination of Hg(II), Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in foodstuff. *Microchimica Acta. Springer*, 185, 274.
3. Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

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

Datum zadání diplomové práce: **3. února 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 3. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Různé polysacharidy se ukázaly být poměrně dobrými sorbenty těžkých kovů, což lze využít při čištění vod, remediacích nebo třeba i pro detekci těchto těžkých kovů. V této diplomové práci se testuje citlivost elektrod ze skelného uhlíku modifikovaných karboxymethylcelulózou (CMC) nebo hydroxyethylcelulózou (HEC) pro stanovení iontů kovů, především Pb^{2+} . Modifikované elektrody byly ponořeny do roztoku obsahujícího ionty kovu, které se z roztoku nasorbují na CMC/HEC, načež následuje jejich stanovení klasickými elektrochemickými metodami. Deriváty celulózy jsou však rozpustné, a tudíž se nemohou udržet na povrchu elektrody. Fixace na povrchu bylo dosaženo tak, že se tyto deriváty síťovaly pomocí kyseliny citronové, která za vyšších teplot přechází v anhydridovou formu umožňující kovalentní vazbu s hydroxylovou skupinou. Tato metoda se ukázala jako funkční a byly takto připraveny robustní elektrochemické senzory těžkých kovů. Nejvyšší citlivost vykazovala elektroda modifikovaná HEC síťovaná kyselinou citronovou, ale elektroda modifikovaná CMC síťovaná kyselinou citronovou měla zase lepší mez detekce.

Klíčová slova:

deriváty celulózy, elektrochemické senzory, těžké kovy, voltametrie

ABSTRACT

Various polysaccharides have proven to be relatively good sorbents for heavy metals, which can be used in water purification, remediation or even for the detection of these heavy metals. This diploma thesis tests the sensitivity of glassy carbon electrodes modified with carboxymethylcellulose (CMC) or hydroxyethylcellulose (HEC) for the determination of metal ions, especially Pb^{2+} . The modified electrodes were immersed in a solution containing metal ions, which were absorbed from the solution onto CMC/HEC, followed by their determination by classical electrochemical methods. However, cellulose derivatives are soluble and therefore cannot be retained on the electrode surface. Fixation on the surface was achieved by crosslinking of these derivatives with citric acid, which at higher temperatures changes to the anhydride form allowing covalent bonding with the hydroxyl group. This method has proven to be functional and robust heavy metal electrochemical sensors have been prepared. The electrode modified with citric acid-crosslinked HEC

showed the highest sensitivity, but the modification with citric acid-crosslinked CMC offered a better limit of detection.

Keywords:

cellulose derivatives, electrochemical sensors, heavy metals, voltammetry

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Jaroslavu Filipovi, PhD. za odborné vedení, za pomoc a rady při zpracování této práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY	12
1.1 MODIFIKACE POVRCHU ELEKTROD	12
1.2 ELEKTROCHEMICKÉ METODY	13
1.2.1 Voltametrie	14
1.2.1.1 Instrumentace	14
2 POLYSACHARIDY	16
2.1 CELULÓZA	16
2.1.1 Struktura a vlastnosti celulózy	17
2.1.2 Síťování celulózy a jejich derivátů	18
2.1.3 Environmentálně inženýrské aplikace celulózy a jejich derivátů	18
2.2 CHITOSAN	20
2.2.1 Struktura	20
2.2.2 Vlastnosti	21
2.2.3 Environmentálně inženýrské aplikace	22
3 TĚŽKÉ KOVY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	24
3.1 ZDROJE TĚŽKÝCH KOVŮ	24
3.2 KONTAMINACE PŘÍRODNÍCH VOD, SEDIMENTŮ, A PŮDY TĚŽKÝMI KOVY	25
3.2.1 Voda	25
3.2.2 Sedimenty	26
3.2.3 Půda	26
3.3 ELEKTROCHEMICKÉ METODY PRO ANALÝZU TĚŽKÝCH KOVŮ	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	29
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
4.1 VYBAVENÍ A CHEMIKÁLIE	30
4.1.1 Přístroje a pomůcky	30
4.1.2 Chemikálie	30
4.1.2.1 Karboxymethylcelulóza ve formě folie	31
4.2 POSTUP PRÁCE	31
4.2.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	31
4.2.2 Příprava elektrod ze skelného uhlíku	31
4.2.3 Vlastní stanovení iontů kovů modifikovanými elektrodami	32
4.2.4 Voltametrické měření	32
4.3 VYHODNOCOVÁNÍ VÝSLEDKŮ	33
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	34

5.1	CHARAKTERIZACE POLYSACHARIDŮ POMOCÍ FTIR	34
5.2	ELEKTROCHEMICKÁ STANOVENÍ.....	35
5.3	PARAMETRY FILMU NANESENÉHO NA ELEKTRODY	37
5.3.1	Objem nanesený na elektrodách.....	37
5.3.2	Koncentrace polysacharidů	38
5.3.3	Doba a teplota sušení.....	38
5.3.4	Koncentrace kyseliny citronové.....	39
5.3.5	Vliv molekulové hmotnosti u HEC s různými koncentracemi kyseliny citronové	40
5.3.6	Poměry HEC a kyseliny citronové	42
5.3.7	Vliv pH roztoku obsahující dané ionty kovu	42
5.3.8	Vliv koncentrace kyseliny dusičné na desorpci iontů z elektrody	43
5.4	CITLIVOST A MEZ DETEKCE ELEKTROD MODIFIKOVANÝCH JEDNOTLIVÝMI POLYSACHARIDY S KYSELINOU CITRONOVOU	45
5.5	SORPCE RŮZNÝCH IONTŮ KOVŮ.....	46
ZÁVĚR.....		48
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		50
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		61
SEZNAM OBRÁZKŮ		62
SEZNAM TABULEK		63
SEZNAM PŘÍLOH		64

ÚVOD

Elektrochemické metody patří v dnešní době mezi nejúčinnější metody analýzy životního prostředí. Mezi jejich výhody, v porovnání s tradičními analytickými metodami jako je atomová absorpční spektroskopie nebo hmotnostní spektroskopie, patří nízké náklady, jednodušečnost, vysoká citlivost, rychlé analýzy, přenositelnost a použitelnost pro terénní monitorování vzorků životního prostředí. Tyto metody slouží k detekci znečišťujících látek jako jsou těžké kovy, pesticidy, sloučeniny barviv a farmaceutické sloučeniny. [1]

Citlivost pracovních elektrod používaných v elektrochemických metodách se může zlepšit pomocí vhodných modifikací. Jednou z možností modifikace je aplikování jiných materiálů na měrný povrch elektrody. Existuje celá řada metod aplikací materiálů na povrch. Mezi nejběžněji používané metody patří potahování povrchu elektrody filmem. [1]

Polysacharidy jsou v dnešní době hojně využívány při úpravách povrchů elektrod. Mezi nejčastěji používané polysacharidy pro modifikaci elektrod patří chitosan, chitin, alginát, škrob, celulóza a deriváty těchto polysacharidů. [2] Elektrody modifikované polysacharidy mají zlepšenou fyzikální stabilitu, vysokou specifickou plochu povrchu a dobré adhezni vlastnosti. Tyto vlastnosti mohou být vylepšeny kombinací polysacharidů s uhlíkatými materiály, kovovými nanočásticemi nebo iontovými tekutinami, které poskytují dobrou schopnost přenosu elektronů, vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, vysokou plochu povrchu a chemickou inertnost. [2] Například ve studii od Zhou a kolektiv byla použita elektroda ze skelného uhlíku modifikovaná pomocí směsi tvořené Fe_3O_4 a chitosanem pro stanovení iontu Pb^{2+} . [3] V další studii Zinoubi a kolektiv použili elektrodu ze skelného uhlíku, jenž byla modifikovaná nanofibrilovanou celulózou pro ionty Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , a Hg^{2+} . [4]

Kromě modifikací elektrod se polysacharidy, zejména chitosan a celulóza aplikují při odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. [5] He a kolektiv použili kompozitní hydrogel karboxymethyl chitosan-kaolinit na odstranění mědi z odpadní vody. [6] Ve své práci Luo a kolektiv použili pro odstranění stříbra, olova a mědi z průmyslových vod kompozitní aerogel oxid grafen/karboxymethyl chitosan. [7] Wang a kolektiv pro odstranění olova a kadmia z odpadní vody použili karboxymethyl celulózu. [8]

Z uvedených faktů vyplývá, že modifikace elektrod polysacharidy by mohla vést k přípravě efektivního senzoru těžkých kovů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY

Senzor lze definovat jako nástroj, který detekuje nebo měří fyzickou vlastnost a zaznamenává, indikuje nebo jinak na ni reaguje. Existují tři typy senzorů; chemické senzory, fyzikální senzory a biosenzory. Fyzikální senzory se zabývají měřením fyzikálních veličin, jako je teplota a tlak. Chemický senzor je zařízení, které reaguje na konkrétní analyt selektivně chemickou reakcí a může být použit pro kvalitativní nebo kvantitativní stanovení analytu. Chemický senzor může být popsán jako převodník pokrytý chemickou nebo rozpoznávací vrstvou. Tato vrstva interaguje s cílovým analytem a chemické změny vyplývající z této interakce jsou transdukčním prvkem převedeny na elektrický signál. [9]

Elektrochemické senzory jsou podtřídou chemických senzorů i biosenzorů, kde se elektroda používá jako převodník. V oblasti elektrochemických biosenzorů došlo v posledních letech k významnému nárůstu, přičemž hlavním směrem vývoje byly enzymové biosenzory a principy detekce DNA, ale i biosenzory pro testy ekotoxicity, biosenzory pro velmi citlivou detekci biomarkerů onemocnění atd. [9] Biosensor lze definovat jako zařízení obsahující biologický snímací prvek připojený k převodníku. Analyt, který tento senzor detekuje a měří, může být organická, anorganická a biologická složka. Různé typy senzorů mají mnoho analytických aplikací. [9]

1.1 Modifikace povrchu elektrod

Citlivost některých elektrod může být zlepšena povrchovou modifikací. Těchto modifikací lze dosáhnout různými způsoby, například aplikováním jiných materiálů a nanomateriálů na povrch elektrody. Metody, jak modifikovat elektrody lze rozdělit do čtyř kategorií podle různých reakcí, které se vyskytují uvnitř nebo na povrchu pracovní elektrody: adsorpce, tvorba kovalentní vazby, elektrochemická polymerace a elektrochemická depozice. [1]

Potahování povlakem je nejběžněji používanou metodou modifikace. Tato metoda se provádí smícháním polymeru s rozpouštědlem a poté se pokryje měřicí povrch elektrody touto směsí. Když se rozpouštědlo úplně odpaří, zůstává na povrchu pouze vytvořený stabilní film s modifikovanými sloučeninami. Způsob potahování může být prováděn jednou z následujících provozních technik: [1]

- Ponořením – povrch elektrody je zcela ponořen do směsi a poté je vystaven vzduchu, aby se rozpouštědlo odpařilo a na elektrodě zůstal stabilní polymerní film [1]

- Dávkování – mikropipeta se používá k dávkování známého množství směsi na povrch elektrody (tímto způsobem můžeme účinně řídit množství nanesené vrstvy) [1]
- Odstředování – roztok polymeru a rozpouštědla se aplikuje na povrch rotující elektrody. Přebytečný roztok se odstředí z povrchu a zbývající tenký polymerní film se nechá uschnout. [1]

1.2 Elektrochemické metody

Vychází z poznatků odvětví fyzikální chemie – elektrochemie. Podstatou je studium závislosti elektrochemického chování roztoků na jejich složení a koncentraci. Objektem zkoumání je elektrochemický článek, což je soustava, v níž je analyzovaný roztok v kontaktu s elektrodami, jenž zprostředkují jeho spojení s měřicím přístrojem, který sleduje některou z elektrických veličin např. proud I , potenciál E , elektrický náboj Q , kapacitu C nebo vodivost G . [10]

Elektrochemické metody se dělí na dvě základní skupiny. První skupinou jsou metody založené na elektrodovém ději a druhou metody založené na měření elektrických vlastností roztoků. Metody založené na elektrodovém ději jsou takové, ve kterém je elektrodový děj obvykle oxidačně redukční reakce, která probíhá na elektrodách. Mezi tyto metody patří potenciometrie, elektrolytické metody, voltametrie, elektrogravimetrie a coulometrie. Mezi metody založené na měření elektrických vlastností roztoků patří konduktometrie, kde se měří vodivost roztoků, a dielektrimetrie, kde se měří kapacita. [10]

Elektrochemie je efektivní analytická metoda pro citlivou detekci znečišťujících látek v životním prostředí díky svým výhodám ve srovnání s tradičními analytickými technikami. Elektrochemické senzorové systémy založené na amperometrii a voltametrii poskytují levné, rychlé, uživatelsky přívětivé, spolehlivé a citlivé přístupy k detekci různých znečišťujících látek, jako jsou těžké kovy, pesticidy, herbicidy, sloučeniny barviv a farmaceutické sloučeniny. [11] Ve své práci Ayenimo a Adeloju popsali přípravu elektrochemického senzoru pro účinnou detekci iontů těžkých kovů včetně Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} a Cu^{2+} ve vzorcích vody z vodovodu. [12] Detekcí herbicidů se zabývá např. Tucci a kolektivu vyvíjející mikrobiální amperometrický biosenzor pro online detekci herbicidů atrazinu a diuronu ve vzorcích vody. [13] Rather a Jain navrhli elektrochemický senzor pro ceftizoxim, což je farmaceutická sloučenina s nefrotoxickým účinkem. [14]

Quynh a kolektiv připravili neenzymatický elektrochemický senzor pro amperometrické detekce fenolických sloučenin, včetně katecholu a fenolu ve vodných roztocích. [15]

Ve studii, kterou popsali Narwal a jeho kolegové, byl vyvinut selektivní elektrochemický senzor pro selektivní rozpoznání sarkosinu, který je biomarkerem rakoviny prostaty [16] Filip a kolektiv vyvinuli biosenzor pro impedimetrickou detekci glykoproteinu invertázy. Tento biosenzor byl připraven imobilizací lektinu Concanavalin A na elektrochemicky redukovaném grafen-oxidovém/thioninovém povrchu imobilizací glutaraldehydem. [17] Elektrochemické (bio)senzory lze využít tedy nejen na detekci polutantů, ale i biomarkerů různých onemocnění, případně účinku polutantů.

1.2.1 Voltametrie

Voltametrie je elektrochemická technika, při které se na pracovní elektrodu v elektrochemickém systému aplikuje proměnný potenciál a měří se odpovídající proud. Výsledný graf proudu a napětí se nazývá voltamogram, kde je proud zobrazen na svislé ose a potenciál na vodorovné ose. [18], [9] V současné době existují různé formy voltametrie, jako je cyklická voltametrie (CV), normální pulzní voltametrie (NPV), diferenciální pulzní voltametrie (DPV), anodická stripovací voltametrie, katodická stripovací voltametrie, adsorpční stripování, voltametrie čtvercové vlny atd. [10]

1.2.1.1 Instrumentace

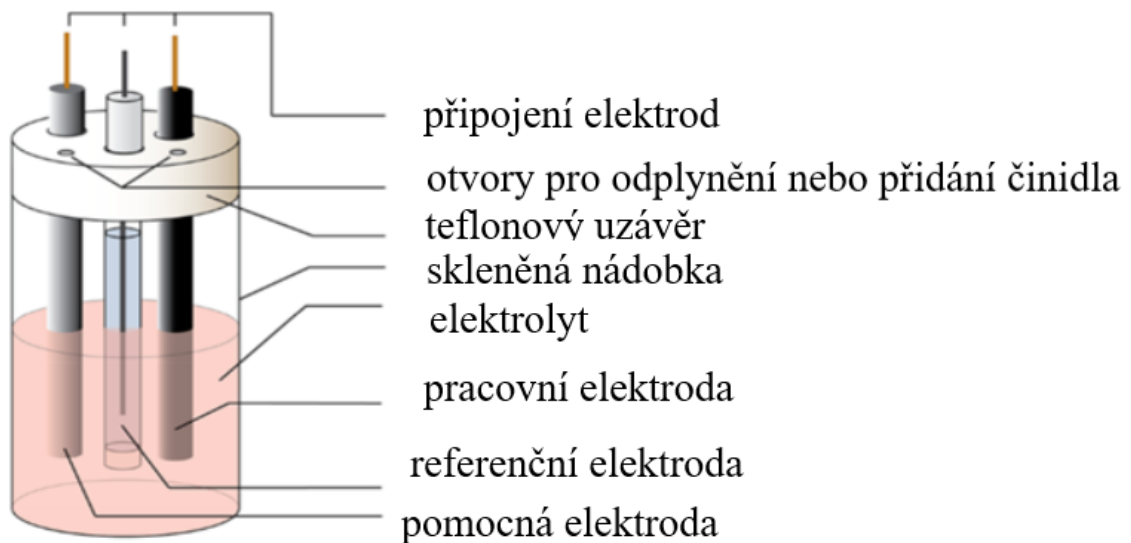
Základními součástmi moderního elektroanalytického systému pro voltametrii jsou elektrochemický článek, potenciostat a počítač. Elektrolytický článek (Obrázek 1) sestává z pracovní elektrody, pomocné elektrody, referenční elektrody a elektrolytického roztoku. [19]

Potenciál pracovní elektrody se mění lineárně s časem, zatímco referenční elektroda udržuje konstantní potenciál. Jako pracovní elektrody se používají tuhé elektrody, chemicky modifikované elektrody a rtuťové filmové elektrody. Existuje mnoho různých typů tuhých elektrod např. skleněná uhlíková elektroda, elektroda z uhlíkové pasty, elektrody z uhlíkových vláken a epoxidově lepená grafitová elektroda. [19], [9]

Běžně používané referenční elektrody jsou elektroda chloridu stříbrného a stříbra (Ag/AgCl) nebo nasycená kalomelová elektroda (SCE). [10]

Pomocná elektroda vede elektrický proud ze zdroje signálu do pracovní elektrody a měla by být nereaktivní elektroda s vysokou povrchovou plochou, např. platinová elektroda. Účelem elektrolytického roztoku je poskytnout ionty elektrodám během oxidace a redukce. [19]

Potenciostat je přístroj, který se používá k řízení napětí mezi pracovní a referenční elektrodou pro provádění elektrochemické analýzy. [21]



Obrázek 1: Elektrochemická cela [20]

2 POLYSACHARIDY

Biopolymery jsou polymery syntetizované živými organismy. Jedná se tedy o polymerní biomolekuly, tj. biomolekuly s dlouhým řetězcem složené z kovalentně spojených opakujících se monomerních jednotek. Živé organismy (rostliny, zvířata, bakterie, houby a kvasinky) syntetizují širokou škálu biopolymerů, jako je deoxyribonukleová kyselina (DNA), ribonukleová kyselina (RNA), proteiny, celulóza, chitin, škrob atd. Biopolymery provádějí nespočet životně důležitých funkcí, jako je ukládání energie, uchovávání a přenos genetické informace a buněčná konstrukce. Zájem a rostoucí trend používání biopolymerů jako komoditních produktů pramení především z jejich obnovitelnosti, biologické rozložitelnosti a často z jejich biokompatibility. [22]

Polysacharidy jsou složeny z monomerních cukrů spojených dohromady O-glykosidickými vazbami. Mezi stovkami identifikovaných polysacharidů patří mezi důležité celulóza, škrob, chitin, chitosan. Navíc jsou polysacharidy v přírodě široce distribuovány, mohou být získány z rostlin, zvířat a mikroorganismů. [22]

Kromě toho rozdíly ve fyzikálně-chemických vlastnostech, jako jsou mechanické vlastnosti, rozpustnost, viskozita, gelovací potenciál, povrchové a mezifázové vlastnosti, řízené složení monosacharidů, délka řetězce (stupeň polymerace), typy vazeb a vzory, poskytují všestrannost polysacharidů při přípravě materiálů pro rozmanité aplikace. [22] Jedním z nejzákladnějších parametrů charakterizujících makromolekulu je její molekulová hmotnost. Znalost molekulové hmotnosti polysacharidů má zásadní význam pro pochopení jejich aplikací a jejich úlohy v živých systémech. [23]

Byly vyvinuty materiály na bázi polysacharidů v různých formách, včetně vláken, filmů, folií, membrán, hydrogelů a aerogelů, s aplikacemi v několika důležitých komerčních oblastech, jako jsou potraviny, farmaceutika, biomedicína a elektronika. Biopolymery na bázi polysacharidů jsou slibnými kandidáty při přípravě materiálů, které mohou splnit požadavky na šetrnost k životnímu prostředí a ekonomické udržitelnosti. [22]

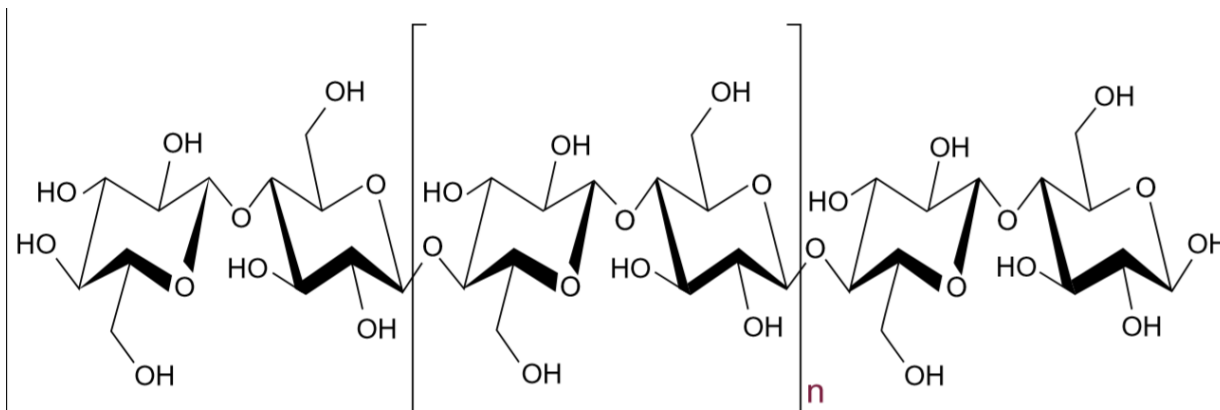
2.1 Celulóza

V roce 1838 popsal francouzský chemik Anselme Payen odolnou vláknitou pevnou látku, která zůstala po ošetření různých rostlinných tkání kyselinami a amoniakem a po následné extrakci vodou, alkoholem a etherem. Termín „celulóza“ byl pro tuto rostlinnou složku poprvé použit v roce 1839 ve zprávě francouzské akademie o práci Payena. [24]

Celulóza ($C_6H_{10}O_5$)_n je nejběžnějším organickým polymerem a hlavní strukturální složkou buněčné stěny vyšších rostlin. Tvoří hlavní složku bavlny (95 %), lnu (80 %), juty (60–70 %) a dřeva (40–50 %). [25] Hlavními zdroji celulózy jsou rostliny (juta, ramie, sisal, len, konopí). Mezi další zdroje se řadí řasy patřící k řádům Cladophorales a Siphonocladales. Také bakterie a některá mořská zvířata (např. pláštěnky) jsou schopna produkovat celulózu ve velkém množství. [26]

2.1.1 Struktura a vlastnosti celulózy

Celulóza je vláknitý, houževnatý a ve vodě nerozpustný polymer. Kromě toho je celulóza biologicky rozložitelným, biologicky kompatibilním a obnovitelným přírodním polymerem, a proto je považována za alternativu k nedegradovatelným polymerům na bázi fosilních paliv. Chemická struktura celulózy (Obrázek 2) ukazuje, že polymer vytvořený kondenzací se skládá z monomerů spojených dohromady glykosidickými kyslíkovými můstky. Celulóza se skládá z β -1,4-vázaných glukopyranózových jednotek, které tvoří vysokomolekulární lineární homopolymer, ve kterém je každá monomerní jednotka otočená o 180° vzhledem k jejím sousedům. [26]



Obrázek 2: Chemická struktura celulózy, která je lineárním polymerem tvořeným z β -D-glukopyranózových jednotek kovalentně spojených s (1–4) glykosidickými vazbami. [26]

Opakující se jednotkou tohoto přírodního polymeru je dimer glukózy, známý jako celobióza. Stupeň polymerace celulózy se může lišit v závislosti na zdroji a je to přibližně 10 000 jednotek glukózy pro celulózu získanou ze dřeva a 15 000 jednotek pro celulózu získanou z bavlny. Každá jednotka glukopyranózy nese tři hydroxylové skupiny, které dodávají celulóze některé charakteristické vlastnosti, jako je hydrofilnost, chiralita, biologická rozložitelnost atd., které jsou iniciovány vysokou reaktivitou hydroxylových skupin. Schopnost

těchto hydroxylových skupin vytvářet silné vodíkové vazby je hlavním důvodem pro některé další vlastnosti, jako je vícefunkční mikrofibrilizovaná struktura, hierarchická organizace (krystalická a amorfni frakce) a vysoce soudržná povaha a díky těmto skupinám lze snadno připravovat deriváty celulózy. [26]

2.1.2 Sítování celulózy a jejich derivátů

Kyselina citronová se používá jako zesíťovací činidlo v různých systémech derivátů celulózy. Při dostatečně vysokých teplotách vytváří kyselina citronová cyklický anhydrid a esterifikuje hydroxylové skupiny přítomné na sousedních řetězcích celulózy. To vede k tvorbě zesíťování. Tento proces, stejně jako jiné síťovací reakce, vede ke změně fyzikálních vlastností polymerů, především se zvyšuje jeho pevnost a snižuje se rozpustnost. [27]

Demitri a kolektiv připravovali hydrogel ze sodné soli karboxymethylcelulózy a hydroxyethylcelulózy, kde jako zesíťovací činidlo byla použita kyselina citronová. [28] Jako síťovací činidlo byla kyselina citronová použita i ve studii od Mali a kolektiv, ve které vyvinuly kompozitní hydrogelové fólie na bázi karboxymethylcelulózy. [27] Další studie ve, které je jako síťovací činidlo použita kyselina citronová je od Tavera-Quiroz a kolektivu vyrábějící hydrogel na bázi methylcelulózy. [29]

2.1.3 Environmentálně inženýrské aplikace celulózy a jejich derivátů

Nízká rozpustnost nativní celulózy ve vodě a ve většině systémů organických rozpouštědel představuje hlavní překážku pro použití celulózy v mnoha průmyslových aplikacích. Komerční deriváty celulózy jsou obvykle ethery nebo estery, které jsou rozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech. [30]

Materiály na bázi celulózy byly použity pro čištění odpadních vod kvůli jejich nízké ceně, obnovitelnosti, biologické rozložitelnosti a netoxičnosti. [31] Guo a Chen připravily perličky celulózy s oxidem železitým pro adsorpci a odstranění arsenátu a arsenitu z vodných systémů. Adsorpční kapacita pro arzenit a arsenát byla 99,6 a 33,2 mg/g při pH 7,0 s obsahem Fe 220 mg /ml. [32]

Pro úpravu vody v ropném a plynárenském průmyslu mohou být materiály na bázi celulózy použity jako adsorbenty, flokulanty a membrány pro separaci oleje a vody. [31] Ve své práci Nguyen a kolektiv vytvořily aerogel tvořený celulóзовými vlákny a methyltrimethoxysilanem (MTMS), jenž zvyšuje hydrofobnost a oleofilitu tohoto aerogelu. Ve zkouma-

ném teplotním rozmezí 10, 25, 40 a 60 °C pro absorpci testované ropy na aerogel byla získána nejvyšší absorpční kapacita 24,4 g/g. Bylo zjištěno, že viskozita surových olejů je hlavním faktorem, který ovlivňuje jejich absorpci na aerogel. [33] Li a kolektiv testovali modifikovaná celulózní vlákna z kukuřičné slámy jako sorbent oleje. Vlákna, extrahovaná z kukuřičné slámy byla acetylována pro zvýšení hydrofobicity. Výsledky ukázaly, že tyto materiály měly sorpční kapacitu oleje 42,53 g/g pro čerpací olej, 52,65 g/g pro motorovou naftu a 57,64 g/g pro ropu (ponořením při 25 °C na 1 hodinu). [34] Organické látky rozpuštěné v odpadní vodě / technologické vodě lze odstranit adsorpčním procesem s celulózními materiály. Účinnost adsorbce při použití nativní celulózy pro organické znečišťující látky je 100 až 500krát nižší než při použití aktivního uhlí nebo zeolitu, vzhledem k nízké koncentraci aktivních míst, kde by mohly být organické znečišťující látky adsorbovány. Proto je zapotřebí modifikace celulózy, aby se celulóza mohla používat jako účinný adsorbent pro odstraňování organických látek. [31] Wang a kolektiv vytvořili celulózo/montmorillonitový hydrogel pro absorpci methylenové modři z odpadní vody s maximální kapacitou adsorbce 277 mg/g, [35] Adsorbent Cell-g-AASO₃H-co-GMA připravován ve studii Sharma a kolektivu byl syntetizován roubováním kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropanosulfonové (AASO₃H) a binárního komonomeru glycidylmethakrylátu (GMA) za použití persíranu draselného (KPS) jako radikálového chemického iniciátoru a N, N'-metylen bisakrylamid (NMBA) jako zesítující činidla na celulózu extrahovanou ze zemědělských odpadních rýžových slupek. Tento adsorbent se zkoušel pro absorpci barviv malachitová zeleň (MG), genciánová violet' (CV) a kongo červeň (CR) a iontů Ni²⁺ a Cu²⁺ z vodného média. Maximální adsorpční kapacita Cell-g-AASO₃H-co-GMA, získaná z Langmuirovy adsorpční izotermy pro barviva MG, CV a CR, byla 46,23; 53,53; a 20,94 mg/g, zatímco pro ionty Cu²⁺ a Ni²⁺ to bylo 78,24 a 69,06 mg/g. [36]

Zemědělské materiály po zpracování produkují velké množství odpadu. Odpad má často vysoký obsah celulózy. Výzkum a vývoj proto směřuje k používání zemědělských odpadních materiálů jako adsorbentů těžkých kovů v odpadních vodách. Například rýžová slupka, odpad ze závodů na zpracování rýže, má vysoký obsah celulózy. Může být použit v práškové formě (velikost částic ≤ 355 μm) bez jakéhokoli chemického nebo fyzikálního zpracování k adsorpci iontů Cd²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Cu²⁺ a Zn²⁺ z laboratorních odpadních vod. [37] Práce Guiza pojednává o adsorpci iontů Cu²⁺ z vodných roztoků pomocí celulózního odpadu pomerančové kůry. Maximální hodnota adsorpční kapacity pro ionty Cu²⁺ byla 63 mg/g. [38] Ve studii Sharma a kolektivu bylo zjištěno, že nanovlákna karboxycelulózy

připravená z neošetřené australské trávy spinifexu metodou nitrooxidace byla účinným prostředkem pro odstranění iontů Cd^{2+} z vody. Nízká koncentrace suspenze nanovláken by mohla odstranit velké koncentrace iontů Cd^{2+} za méně než 5 minut. Maximální kapacita celulóзовých nanovláken pro iont Cd^{2+} byla kolem 2550 mg/g. [39]

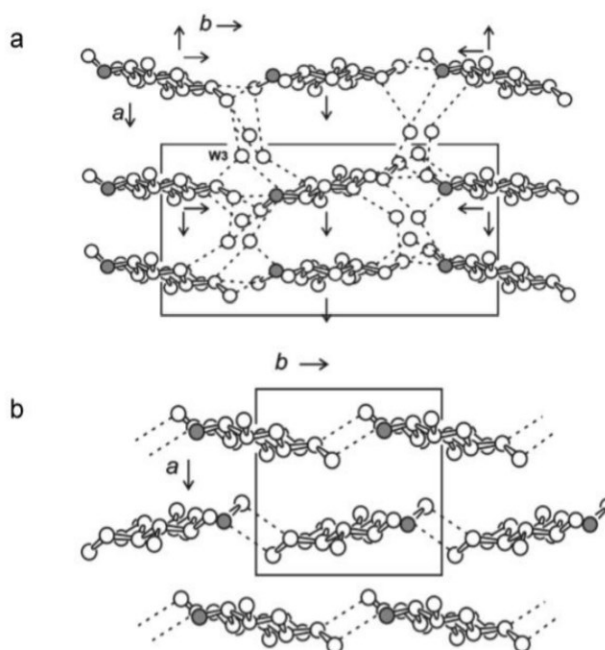
2.2 Chitosan

Chitosan byl objeven v roce 1859 Rougetem jako produkt deacetylace chitinu, který poprvé objevil roku 1811 Braconnot. Ačkoli byly chitin i chitosan známi po celá staletí, jejich studie a aplikace byly zintenzívněny až kolem roku 1970, kdy byl objeven velký potenciál jejich aplikací. Chitosan se začal průmyslově vyrábět v roce 1971 v Japonsku. Většinu celosvětově dostupného chitosanu vyrábí USA, Japonsko, Norsko, Thajsko, Indie, Austrálie a Polsko. Vývoj nových aplikací chitosanu vychází ze skutečnosti, že polymer lze získat z obnovitelných zdrojů (např. z hmyzu, kvasinek, hub, buněčných stěn hub a mořských schránek živočichů, jako je krab, humr, krill, sépie, krevety nebo olihně) a má žádoucí vlastnosti, jako je biokompatibilita, netoxičita, schopnost interakce s různými sloučeninami, povrchy nebo látkami, biologická rozložitelnost, snadná modifikovatelnost, atd. Kromě toho má také antibakteriální účinky vůči mnoha kmenům grampozitivních i gramnegativních bakterií, které lze významně zvýšit přidáním stříbrných iontů. Můžeme ho aplikovat v medicíně, kosmetice, agrochemii, při čištění vody nebo ve farmacii. [23], [40], [41]

2.2.1 Struktura

Struktura chitosanu je složena ze dvou kopolymerních N-acetyl-D-glukosaminových a D-glukosaminových jednotek s jednou amino (NH_2) skupinou a dvěma hydroxylovými (OH) skupinami v každém opakování glykosidické jednotky. [40] Pomocí rentgenostrukturní analýzy byly objeveny čtyři krystalické polymorfy chitosanu. Z těchto čtyř forem jsou tři hydratované a jedna nehydratovaná (Obrázek 3). Hydratované formy snadno vytvářejí ve vodě rozpustné soli s organickými a minerálními kyselinami. Nehydratovaná forma vzniká zahříváním hydratovaného chitosanu na teplotu 200 °C. Dehydratací se zkracují vzdálenosti vrcholů struktury a jednotlivé řetězce se oddalují. Tato změna se nedá vrátit. Nehydratované krystaly netvoří s kovovými ionty komplexy a jsou nerozpustné v kyselinách. [42] Molekulu chitosanu tvoří tři reaktivní centra: Primární aminoskupina – snadno podléhá kvarternizaci, čímž lze zvýšit rozpustnost chitosanu ve vodě a tvoří komplexy s ionty kovů; Primární hydroxyskupina – nejčastěji substituována spojovacími články, na které se váže

aktivní složka; Sekundární hydroxyskupina – modifikována za účelem zvýšení rozpustnosti ve vodě. [42]



Obrázek 3: a) Hydratovaný chitosan, b)
Nehydratovaný chitosan [42]

2.2.2 Vlastnosti

Molekulová hmotnost chitosanu do značné míry závisí na podmínkách deacetylace a může být stanovena metodami, jako je chromatografie, rozptyl světla a viskozimetrie. Chitosan je komerčně dostupný s molekulovou hmotností v rozmezí od 10^4 do 10^6 Da. [41] Charakteristiky rozpustnosti chitosanu jsou založeny na jeho stupni deacetylace, tj. na množství protonovaných aminoskupin. Vysoký stupeň deacetylace vykazuje vyšší rozpustnost a nízký stupeň deacetylace vykazuje špatnou rozpustnost. Jeho kationtová povaha je jedinečná ve vztahu k jiným neutrálním nebo negativně nabitým polysacharidům. Chitosan je silná báze mající primární aminoskupinu s hodnotou pK_a 6,3. pH roztoku podstatně mění nabitý stav a vlastnosti chitosanu. Při nízkém pH se aminy protonují a kladně se nabíjí, což z chitosanu činí kationtový polyelektrolyt rozpustný ve vodě. Na druhé straně, jak se pH zvyšuje,

je nad 6, chitosanové aminy se deprotonují a polymer ztrácí svůj náboj a stává se nerozpustným. Při vyšším pH obvykle dochází ke srážení nebo gelaci a roztok chitosanu tvoří polyiontový komplex s aniontovým hydrokoloidem, což vede k tvorbě gelu. Rozpustný – nerozpustný přechod nastává při jeho hodnotě pKa kolem pH mezi 6 a 6,5. Chitosan dokáže vázat kovové ionty. Má reaktivní aminoskupinu a hydroxylovou skupinu a chelatuje mnoho přechodných kovů. Chelatace souvisí s obsahem aminoskupin a také s distribucí aminoskupiny. Povaha kationtu je velmi důležitá v mechanismu interakce. Různé mechanismy, jako je adsorpce, iontová výměna a chelatace, byly považovány za mechanismy odpovědné za komplexní tvorbu mezi kovovými ionty a chitosanem. Typ převládající interakce závisí na kovu, jeho chemii a pH. Za heterogenních podmínek chitosan působí při pH nižším než 6 jako poly(monodentátový) ligand, zatímco při vyšším pH se chová jako cheláty vytvářející poly(bidentátní) ligand. [41]

2.2.3 Environmentálně inženýrské aplikace

Chitosan s vysokým obsahem aminoskupin a hydroxylových skupin lze použít jako sorbenty pro čištění odpadních vod obsahujících těžké kovy. [43] Song a kol. navrhli a připravili magnetický thiolovaný/kvaternizovaný chitosanový kompozit jako adsorbent pro odstranění různých iontů těžkých kovů z roztoku. Kompozit vykazoval vysokou účinnost odstraňování všech testovaných kovových iontů (As^{5+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) za neutrálních podmínek během krátké doby, zejména pro Pb^{2+} , s vysokou adsorpční kapacitou 235,63 mg/g. [44] Peralta a kol. se zabývali možnou použitelností magnetických chitosanových kompozitů (MCC) pro odstraňování těžkých kovů při čištění odpadních vod. MCC vykázal vynikající schopnost odstraňovat Cu^{2+} , Pb^{2+} a Ni^{2+} z vody. Výsledky vykazovaly extrémně vysokou schopnost odstraňování iontů Cu^{2+} a Pb^{2+} . [45] Barviva se obvykle vyskytují v průmyslových odvětvích textilního, kožedělného, papírenského a barvivového průmyslu. Odpadní vody obsahující barviva nejsou toxické pouze pro vodní biotu, naruší také přirozenou rovnováhu snížením fotosyntetické aktivity vody v potocích. Uvádí se, že některá barviva způsobují u lidí alergii, dermatitidu, podráždění kůže a rakovinu. [46] Je důležité odstranit barviva z odpadních vod před jejich vypuštěním do přírodních vodních útvarů. Biosorbenty na bázi chitosanu mají extrémně vysokou afinitu pro mnoho tříd barviv. [41] Rathinam a kol. zkoumali užitečnost biokompozitu chitosan-lysozymu (CLC) jako adsorbentu pro odstranění methyl oranžových (MO) barviv a hexavalentních chromových iontů (Cr^{6+}) z vodných roztoků. CLC vykázal vynikající odstranění

Cr^{6+} spolu se současným odstraněním dalších těžkých kovů, jako jsou ionty Cd^{2+} a Ni^{2+} z vodných směsí. Maximální adsorpční kapacita CLC pro Cr^{6+} byla 216 mg/g. [47] Fenol a substituované fenoly způsobují v pitné vodě nepříjemnou chuť a zápach a mohou mít negativní účinky na různé biologické procesy. Všudypřítomná povaha fenolů, jejich toxicita i ve stopových množstvích a přísnější předpisy v oblasti životního prostředí vyžadují vývoj postupů pro odstraňování fenolů z odpadních vod. Chitin a deriváty chitosanu mohou odstranit fenol a substituované fenoly z vody. Funkční skupiny chitosanu jsou protonovány při nízkých hodnotách pH a mají za následek silnější přitažlivost negativně nabitých iontů v adsorpčním médiu. Fenol, který je slabě kyselý, je částečně ionizovaný v roztoku. Tyto ionty jsou negativně nabitě a jsou přitahovány elektrostatickými silami protonovanými aminoskupinami chitosanu. Když se pH zvyšuje, celkový povrchový náboj chitosanu se stává záporným a adsorpce klesá. Vychytávání fenolu je také ovlivňováno teplotou v důsledku zvětšení velikosti pórů nebo vytvoření některých nových aktivních míst na adsorpčním povrchu v důsledku porušení vazby. Ve srovnání s aktivním uhlím je chitosan účinnější při odstraňování polychlorovaných bifenyly z kontaminované vody. [41] Ve své studii Guo a kol. naroubovali chitosan (CS) na povrch uhlíkových nanotrubic (MWCNT). Roubovaný polymer CS / MWCNT vykazoval zlepšenou maximální adsorpční kapacitu pro fenol (86,96 mg/g) ve srovnání s chitosanem (61,69 mg/g). [48] Phasuphan a kol. se zabývali odstraněním protizánětlivých léčiv ibuprofen, diklofenak a naproxen z vodných roztoků adsorbentem, který byl připraven smícháním polymerního chitosanu a pryžové drti z odpadních pneumatik. Modifikovaný adsorbent vykazoval kapacitu 70,0, 17,7 a 2,3 mg/g pro ibuprofen, diclofenac a naproxen. Byly optimalizovány různé parametry ovlivňující účinnost odstraňování těchto léčiv. Bylo zjištěno, že pH 6 je optimální pro současné odstranění všech tří léčiv. Chitosanem modifikovaný kaučuk byl prokázán jako účinný a ekonomický adsorbent pro odstranění těchto sloučenin z vody. [49]

3 TĚŽKÉ KOVY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Ačkoli neexistuje žádná specifická definice těžkého kovu, literatura jej definovala jako přirozeně se vyskytující prvek mající vysokou atomovou hmotnost a vysokou hustotu, která je pětikrát větší než u vody. Těžké kovy lze rozdělit na esenciální a neesenciální. Esenciální těžké kovy zahrnují Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni a Zn a jsou považovány za základní mikronutrienty, ale při požití v nadměrných množstvích jsou jedovaté. Neesenciální těžké kovy zahrnují Pb, Cd a Hg a jsou vysoce toxické pro živé organismy. [50], [51]

Těžké kovy patří k nejvíce zkoumaným látkám znečišťujícím životní prostředí. Jsou vysoce toxické, protože na rozdíl od organických látek nejsou biologicky rozložitelné, ale mohou pouze změnit svůj oxidační stav a jsou v přírodě vysoce perzistentní, kontaminují potravní řetězce a způsobují různé zdravotní problémy kvůli jejich toxicitě. Téměř jakýkoli těžký kov a metaloid může být potenciálně toxický pro biotu v závislosti na dávce a době expozice. Půda, voda a vzduch jsou hlavními složkami životního prostředí, které jsou ovlivněny znečištěním těžkými kovy. [50], [51], [52]

3.1 Zdroje těžkých kovů

Zdroje těžkých kovů v životním prostředí mohou být přírodní i antropogenní. K přírodním zdrojům těžkých kovů v životním prostředí patří sopečné erupce, lesní požáry, zvětrání hornin, biogenní zdroje a částice půdy přenášené větrem. Přirozené povětrnostní procesy mohou vést k uvolňování kovů z jejich endemických sfér do různých složek životního prostředí. [53]

Mezi antropogenní zdroje těžkých kovů v životním prostředí patří těžební a průmyslové a zemědělské činnosti. Těžké kovy uvolňované do atmosféry během těžby, tavení a dalších průmyslových procesů se vrací do půdy suchou a mokrou depozicí. [52]

Aplikace chemických hnojiv také přispívá k antropogennímu vstupu těžkých kovů do životního prostředí. Těžké kovy přidávané do zemědělských půd pomocí anorganických hnojiv se mohou vyluhovat do podzemních vod a kontaminovat je. Pokud jde o obsah těžkých kovů v komerčních chemických hnojivech, jsou zvláště důležitá fosfátová hnojiva. [52]

Dalším antropogenním zdrojem těžkých kovů je spalování fosilních paliv v průmyslových odvětvích, domácnostech a dopravě. Provoz vozidel patří mezi hlavní antropogenní zdroje

těžkých kovů, jako jsou Cr, Zn, Cd a Pb. Vyšší koncentrace environmentálně důležitých těžkých kovů byly hlášeny v půdách a rostlinách podél silnic v městských a metropolitních oblastech. Ke zdrojům těžkých kovů patří i vypouštění odpadních vod, jako jsou průmyslové odpadní vody a domácí odpadní vody. [52]

3.2 Kontaminace přírodních vod, sedimentů, a půdy těžkými kovy

Toxické stopové kovy představují významnou hrozbu pro vodní i suchozemské ekosystémy. Po uvolnění z přírodních i antropogenních zdrojů kontaminují těžké kovy přírodní vodní útvary, sedimenty a půdy. Těžké kovy uvolňované do atmosféry při sopečných erupcích a při různých průmyslových emisích se nakonec vracejí zpět do země a způsobují kontaminaci vod a půd. Kontaminace bioty a podzemních vod potenciálně toxickými těžkými kovy má důležité důsledky pro lidské zdraví. [52]

3.2.1 Voda

Kontaminace vodních zdrojů těžkými kovy je kritickým environmentálním problémem, který nepříznivě ovlivňuje rostliny, zvířata a lidské zdraví. Těžké kovy jsou extrémně toxické pro vodní organismy i při velmi nízkých koncentracích. Tyto prvky mohou způsobit významné histopatologické změny ve tkáních vodních organismů, jako jsou ryby. Vodní ekosystémy jsou kontaminovány těžkými kovy z různých zdrojů. Jedním zdrojem těžkých kovů ve vodních ekosystémech jsou odpadní vody z těžebních operací. Mezi další zdroje kontaminace vody těžkými kovy patří různé průmyslové odpadní vody, domácí splaškové vody a zemědělský odtok. Vypouštění průmyslových odpadních vod bez čištění do vodních útvarů je hlavním zdrojem znečištění povrchových a podzemních vod. Znečištění vodních útvarů těžkými kovy je celosvětovým problémem kvůli přetrvávání v životním prostředí, bioakumulaci a biomagnifikaci v potravních řetězcích a toxicitě těchto prvků. [52]

Dle přílohy č. 1 k vyhlášce 252/2004 Sb. je stanovena nejvyšší mezní hodnota pro olovo v pitné vodě na 10 µg/l. [54]

Emisní limit podle přílohy č. 1 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb. pro odpadní vody vypouštěné z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví je 0,5 mg/l u těžby a úpravy železných a ostatních neželezných rud, u výroby skla a skleněných výrobků je limit 1 mg/l, u výroby a hutního zpracování drahých a neželezných kovů je 0,5 mg/l. [55]

V příloze č. 3 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb je pro povrchovou vodu u olova podle normy environmentální kvality uváděn limit 1,2 µg/l. [55]

Pro podzemní vodu je hodnota indikátoru znečištění olovem podle Věstníku MŽP ročník XIV - leden 2014 - částka 1 stanovena na 10 µg/l. [56]

3.2.2 Sedimenty

Kontaminace sedimentů těžkými kovy je environmentálně důležitým problémem s důsledky pro vodní organismy a lidské zdraví. Sedimenty fungují jako hlavní uložště kovů ve vodním prostředí. Jejich kvalita může naznačovat stav znečištění vody. Sedimenty slouží jako uložště i zdroj těžkých kovů a uvolňují je do vodního sloupce. Pokračující ukládání těžkých kovů v sedimentech může také vést ke kontaminaci podzemních vod těmito znečišťujícími látkami. Adsorpce, desorpce a následné koncentrace těžkých kovů v sedimentech jsou ovlivňovány mnoha fyzikálně-chemickými faktory, jako je teplota, hydrodynamické podmínky, redoxní stav, obsah organických látek a mikrobů, slanost a velikost částic. Distribuce těžkých kovů v sedimentech je ovlivněna chemickým složením sedimentů, velikostí zrn a obsahem celkové organické hmoty. Důležitým určujícím faktorem biologické dostupnosti kovů v sedimentech je pH. Snížení pH zvyšuje konkurenci mezi kovovými ionty a H^+ o vazebná místa v sedimentech a může vést k rozpuštění kovových komplexů, čímž se uvolní volné kovové ionty do vodního sloupce. Vyšší koncentrace toxických těžkých kovů v říčních sedimentech mohou představovat ekologické riziko pro bentos (organismy žijící na dně). [52]

3.2.3 Půda

Těžké kovy a metaloidy se do půd uvolňují z původního horninového materiálu (litogenního zdroje), atmosférické depozice a různých antropogenních zdrojů např. z důlních činností, aplikací hnojiv a pesticidů, odpadní vody. Mezi faktory ovlivňující přítomnost a distribuci těžkých kovů v půdách patří složení mateřské horniny, stupeň zvětrávání a fyzikální, chemické a biologické vlastnosti půdy a klimatické podmínky. Významné obohacení těžkých kovů bylo zaznamenáno v půdách, které byly ošetřeny větším množstvím hnojiv a fungicidů, ve srovnání s panenskými půdami a půdami, které dostávaly nízké vstupy. [52] V městských oblastech mohou být půdy kontaminovány těžkými kovy způsobenými silným provozem na silnicích. Vzorky půdy v městských oblastech mají zvýšené koncentrace Pb, z nichž 45–85 % je biologicky přístupných. Biologická dostupnost těžkých kovů v pů-

dě je velmi důležitá pro jejich osud v životním prostředí a pro jejich příjem v rostlinách. Různé těžké kovy mají různou biologickou dostupnost v půdách a tato biologická dostupnost závisí na speciaci kovů a na různých fyzikálně-chemických vlastnostech půd. [52]

V České republice jsou v příloze č. 1 k vyhlášce č. 153/2016 Sb. uvedeny preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou pro olovo u běžných půd 60 mg/kg sušiny a lehkých půd 55 mg/kg sušiny. [57]

Hodnota indikátoru znečištění u zeminy pro olovo je u průmyslově využívané plochy 800 mg/kg sušiny a pro ostatní plochy 400 mg/kg sušiny podle Věstníku MŽP ročník XIV – leden 2014 - částka 1. [56]

Obsah Pb vyšší než 800 mg/kg v orniční vrstvě byl nalezen podle Bazálního monitoringu zemědělských půd pro obsah rizikových prvků 1995-2013 prováděným Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským v Brně ve třech lokalitách – dvě se nachází v okrese Příbram, jedna v okrese Kutná Hora. [58]

3.3 Elektrochemické metody pro analýzu těžkých kovů

Byly zavedeny různé techniky pro detekci iontů těžkých kovů, včetně hmotnostní spektrometrie a atomové emisní a absorpční spektroskopie. Jedná se o vysoce citlivé a selektivní techniky; vyžadují však relativně drahé přístroje, použití složitých provozních postupů a dlouhé doby detekce.

Elektrochemické metody mají zejména výhodu díky nízkým nákladům, jednoduchosti, vysoké citlivosti, snadnosti provozu, rychlé analýzy, přenositelnosti a použitelnosti pro terénní monitorování vzorků životního prostředí. Mohou poskytovat kvantitativní a kvalitativní informace. Patří mezi nejúčinnější metody analýzy životního prostředí. [1], [59]

Jako příklad využití elektrochemických metod pro stanovení těžkých kovů je práce Farghaly a Ghandour, kteří využili voltametrie čtvercové vlny pro stanovení Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} a Mo^{6+} v půdě. Detekční limity těchto kovových iontů v půdách byly u Cd^{2+} 0,03 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Pb^{2+} 0,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cu^{2+} 0,04 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Zn^{2+} 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Co^{2+} 0,15 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Ni^{2+} 0,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cr^{6+} 0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a Mo^{6+} 3,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$. [60]

Ve své práci Thanh a kolektiv používali metodu čtvercové vlny adsorpční stripovací voltametrie pro Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} ve vzorcích vody z jezer a řek. Detekční limity Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} byly 0,45; 0,17 a 0,78 $\mu\text{g}/\text{l}$. [61] Dang a kolektiv ve své práci simultánně stanovovali

As^{3+} a Hg^{2+} ve vodě ve stopových množstvích pomocí diferenciální pulzní anodické stripovací voltametrie s jednoduchou zlatou diskovou elektrodou. Detekční limit byl stanoven pro As^{3+} 0,307 $\mu\text{g/l}$ a Hg^{2+} 0,096 $\mu\text{g/l}$. [62] Lieu a kolektiv současně stanovovali ionty Pb^{2+} a Cd^{2+} ve vzorcích vody použitím diferenciální pulzní anodické stripovací voltametrie pomocí elektrody ze skelného uhlíku modifikovanou platinovými nanokvěty. Mez detekce byla stanovena pro Pb^{2+} 0,41 $\mu\text{g/l}$ a 0,45 $\mu\text{g/l}$ u Cd^{2+} . [63] V práci Mojica a kolektivu byla vyvinuta uhlíková pastová elektroda s integrovaným lektinem izolovaným z černé mořské okurky. Zjistili, že takto připravená elektroda má vysokou afinitu k iontům Hg^{2+} . Analýza Hg^{2+} byla provedena pomocí diferenční pulzní adsorpční stripovací voltametrie v níž byl jako elektrolyt použit 0,1M NaOH. Mez detekce je u takto upravené elektrody 0,047 mg/l. [64] Çiftçi a kolektiv testovali elektrody ze skelného uhlíku modifikované stabilizovanými zlatými nanočásticemi (AuNP) připravenými redukcí zlaté soli chitosanem. Zde chitosan působil jako redukční i stabilizační činidlo a takto připravené elektrody byly použity pro elektrochemické stanovení iontů Cu^{2+} technikou diferenciální pulzní voltametrie. Detekční limit byl stanoven na $5 \cdot 10^{-9}$ mol/l. [65]

Uvedené voltametrické metody dosahují menších detekčních limitů pro vodu v porovnání s EPA metodou 7010, v níž se používá elektrotermická atomová absorpční spektroskopie a má uvedený limit detekce pro olovo 1 $\mu\text{g/l}$, což dále potvrzuje vhodnost těchto metod pro analýzu iontů kovů. [66]

Mořská voda jako matrice může způsobovat problémy mnoha analytickým technikám z důvodu jejich vysokého obsahu solí a žíravosti. Stanovení kovových iontů v mořské vodě se provádí výhradně stripovacími technikami. [59] Adsorpční stripovací voltametrií se v mořské vodě dají stanovit tyto kovové ionty: Al^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Se^{4+} , Se^{6+} a Mo^{6+} , adsorpční stripovací potenciometrií ionty Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , potenciometrickou stripovací analýzou ionty Cd^{2+} , Pb^{2+} , anodickou stripovací voltametrií iont Hg^{2+} a diferenční pulzní polarografií Cr^{6+} . [59] Např. Zinoubi a kolektiv použili diferenciální pulzní anodickou stripovací voltametrii, kde jako pracovní elektrodu použili GCE modifikovanou nanofibrilizovanou celulózu, pro detekci iontů Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} a Hg^{2+} v mořské vodě. [4]

Uvedené práce ukazují, že polysacharidy jako je např. celulóza, chitin a jejich deriváty lze jednak využít pro sorpci těžkých kovů a také při jejich detekci v různých matricích.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Vybavení a chemikálie

4.1.1 Přístroje a pomůcky

- Potenciostat/Galvanostat PGSTAT204 (METROHM, Nizozemí)
- počítač se softwarem NOVA 2.1
- elektrochemická cela pro tříelektrodový systém
- elektroda ze skelného uhlíku, argentchloridová elektroda (Ag,AgCl/ 3M KCl) (METROHM), platinová elektroda (METROHM)
- laboratorní sklo – kádinky, pipety, odměrné baňky
- ultrazvuková lázeň, sušárna, váhy, pH metr
- běžné laboratorní vybavení
- mikropipety, plastové centrifugační mikrokumavky
- leštící podložka (BUEHLER)
- FT-IR Spektrometr NIKOLET iS 10, Thermo Fisher Scientific, USA

4.1.2 Chemikálie

- tepelně upravená karboxymethylcelulóza ve formě folie (poskytnuta Ing. Ivanem Šimkovicem, Ph.D., z Chemického ústavu Slovenské akademie věd, Bratislava)
- hydroxyethylcelulóza prostřední viskozity 1 ve formě prášku (FLUKA AG) (v textu je dále značena jako HEC1)
- hydroxyethylcelulóza o $M_v = 90, 720, 1300$ kDa (ALDRICH)
- kyselina citronová monohydrát p.a. ve formě prášku (LACHEMA)
- chlorid draselný p.a. ve formě prášku (PENTA)
- čistící prášek MicroPolish™ II Alumina $0,3 \mu\text{m}$ (BUEHLER)
- zásobní roztok Pb^{2+} o koncentraci 1000 mg/l
- zásobní roztok Cd^{2+} o koncentraci 1000 mg/l
- zásobní roztok Cu^{2+} o koncentraci 1000 mg/l
- destilovaná voda
- 65 % kyselina dusičná p.a. (PENTA)

4.1.2.1 *Karboxymethylcelulóza ve formě folie*

Jedná se o tepelně ošetřený film připravený z komerčně dostupné CMC střední molekulární hmotnosti. Tepelná úprava byla následující:

1,0674 g CMC (10 mM) se smísilo s 180 ml H₂O a po rozpuštění za míchání při RT (2hodiny/500 RPM) se roztok vylil na teflonovou pánev, která byla vytemperována na 200 °C. Po vylití na pánev se hned vyplo topení a vzorek se nechal sušit 24 hodin v chladnoucí pánvi. Následně se vzniklá suspenze vylila na Petriho misku a dosušila do konstantní váhy při RT (1,0712 g; C, 33,13 %; H, 4,93 %). Film byl testovaný na mechanické vlastnosti: $E=3100\pm 135$ MPa, pevnost v tahu při přetrnutí = $61,2\pm 7$ MPa a prodloužení při přetrnutí = $6,3\pm 2,7$ %. Tloušťka filmu byla 0,11 mm. Mechanické vlastnosti výchozí CMC byly lepší jako produktu ($E=4500\pm 650$ MPa, pevnost v tahu při přetrnutí = 85 ± 30 MPa a prodloužení při přetrnutí = $4\pm 1,8$ %, tloušťka filmu byla 0,1 mm).

4.2 Postup práce

4.2.1 **Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)**

Pro měření pomocí FTIR byl připraven pás hliníkové folie. Na tento pás byly vedle sebe nanесeny o objemu 50 μl jak samostatné polysacharidy, tak i polysacharidy smíchané s kyselinou citronovou. Po nanесení následovalo sušení při pokojové teplotě (pro nesítované polysacharidy) nebo v sušárně při 110 °C po dobu 1 h. Po vysušení a zchladnutí následovalo měření vrstev na spektroskopu.

4.2.2 **Příprava elektrod ze skelného uhlíku**

Před novým experimentem je důležité elektrodu vyčistit, aby došlo k odstranění hrubých nečistot a vrstev z předchozích experimentů. Čištění se provádí mechanickým pohybem do osmičky nejdříve na čisticí podložce, na které je nanесena destilovaná voda a poté na podložce s čisticí pastou (voda smíchaná s leštící pastou Micro polish powder 0,3 μm) 2 minuty. Následuje čištění elektrody v destilované vodě v ultrazvukové lázni, po dobu 2 minut. Nakonec se elektroda po vytažení z lázně vysuší proudem vzduchu. Po vyčištění následuje aplikace filmu vodného roztoku polysacharidu na elektrodu a takto modifikovaná elektroda je umístěna do sušárny, aby nanесená vrstva filmu mohla proschnout.

4.2.3 Vlastní stanovení iontů kovů modifikovanými elektrodami

Aby se ionty kovů mohly sorbovat na elektrodu, je elektroda po určitý čas ponořena v roztoku obsahující daný iont kovu. Po vytažení elektrody následuje oplach destilovanou vodou a voltametrické měření v elektrochemické cele naplněné elektrolytem (0,1 M KCl). Po změření následuje desorpce kovů z elektrody a to tak, že elektroda je ponořena do roztoku kyseliny dusičné po určitý čas.

4.2.4 Voltametrické měření

Všechna voltametrická měření probíhají v elektrochemické cele v tříelektrodovém zapojení. Jako pracovní elektroda je použita modifikovaná elektroda ze skelného uhlíku, referenční elektrodou je argentchloridová elektroda (Ag/AgCl/ 3M KCl) a pomocnou elektrodou je platinová elektroda. Elektrody jsou ponořeny v elektrolytu, který tvoří 0,1M KCl, a napojeny na potenciostat PGSTAT204, který se řídí pomocí počítače se softwarem NOVA 2.1. Pro detekci iontů kovu se používala rozpouštěcí (stripovací) voltametrie čtvercové vlny (square wave, SW) a cyklická voltametrie. Nastavované parametry pro SW voltametrii jsou v tabulce číslo 1 a pro cyklickou voltametrii v tabulce číslo 2.

Tabulka 1: Nastavované parametry pro voltametrii čtvercové vlny

Parametr	Nastavená hodnota
Počáteční potenciál [V_{REF}]	-1,2
Koncový potenciál [V_{REF}]	0,2
Krok [mV]	2,5
Modulace amplitudy [V]	0,02
Frekvence [Hz]	25

Tabulka 2: Nastavované parametry pro cyklickou voltametrii

Parametr	Nastavená hodnota
Počáteční potenciál [V_{REF}]	-0,9
Horní vrchol potenciálu [V_{REF}]	0

Parametr	Nastavená hodnota
Dolní vrchol potenciálu [V _{REF}]	-0,9
Koncový potenciál [V _{REF}]	-0,9
Počet skenů	3
Rychlost skenu [V/s]	0,1
Krok [V]	0,008

4.3 Vyhodnocování výsledků

Z naměřených voltamogramů v softwaru NOVA 2.1 se odečtou výšky píku pro daný iont. Tyto hodnoty se dále zpracovávají v programu Excel, kde se vypočítaly průměry jednotlivých měření, dále jejich směrodatné odchytky (σ), které byly vypočítány pomocí funkce v Excelu SMODCH.VÝBĚR.S. Směrodatné odchytky průměru se poté vypočítaly ze vzorce:

$$\sigma_{\mu} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

Kde:

σ_{μ} – směrodatná odchytky průměru

σ – směrodatná odchytky

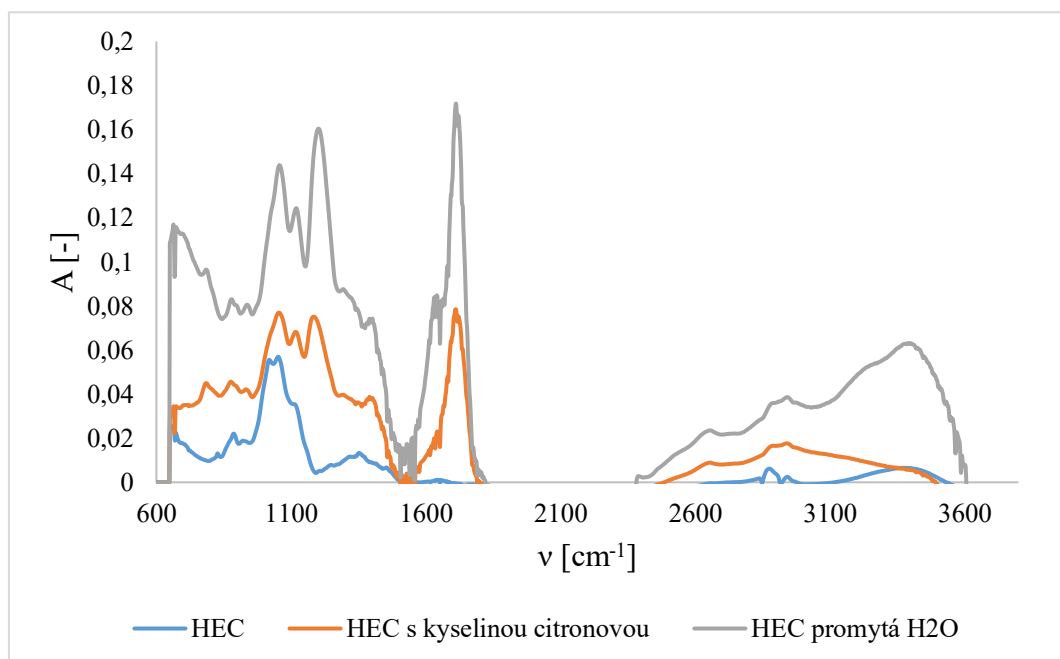
N – počet hodnot

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakterizace polysacharidů pomocí FTIR

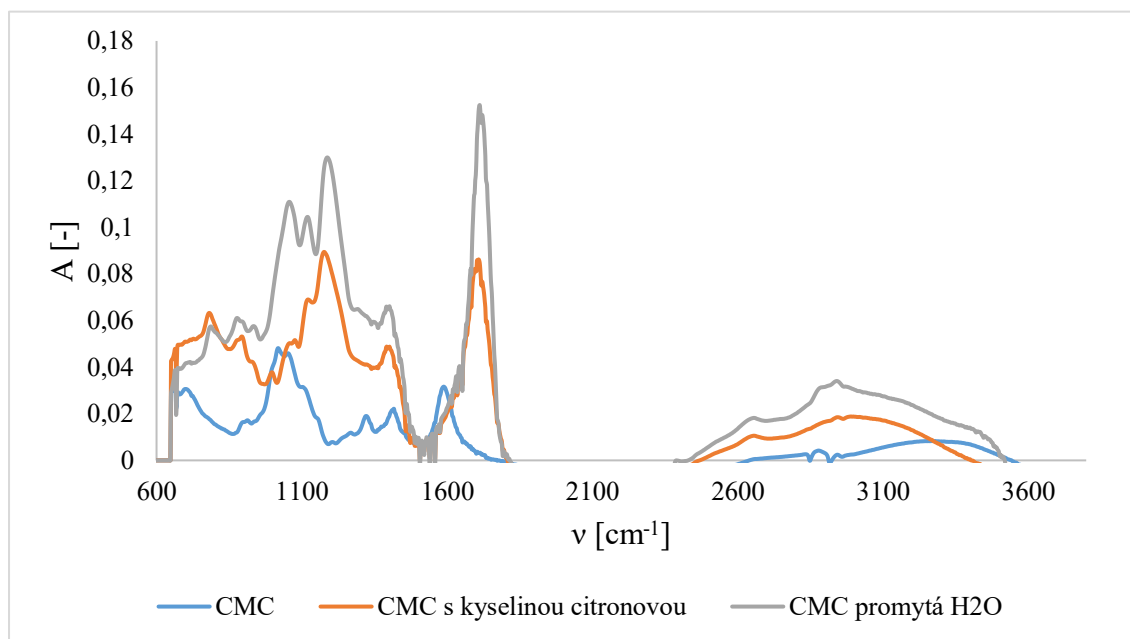
Pomocí FTIR se analyzovala struktura všech testovaných polysacharidů před a po sesíťování kyselinou citronovou.

Výsledná spektra s jednotlivými absorpčními pásy pro HEC o molekulové hmotnosti 90 kDa je na obrázku 4. Podle literatury [67] jsou u HEC zmiňovány píky nacházející se v oblasti od 1000 do 1200 cm^{-1} , které představují etherovou skupinu (R-O-R). Široký pás od 3100 do 3500 cm^{-1} ukazuje na hydroxylovou skupinu (-OH). V oblasti 1711 cm^{-1} se objevuje po sesíťování pomocí kyseliny citronové absorpční pík, který podle literatury [67], odpovídá esterové vazbě (RCOOR') vzniklé reakcí anhydridu s hydroxylovou skupinou. Mohlo by se zdát, že tento pík by mohl pocházet z kyseliny citronové, ale spektra se v zásadě nemění ani poté, co se měřený materiál propláchl vodou a nechal vysušit proudem vzduchu za normální teploty. U ostatních proměřovaných HEC byla spektra podobná.



Obrázek 4: FTIR spektrum pro HEC o molekulové hmotnosti 90 kDa

Výsledné spektrum pro CMC je znázorněné na obrázku 5. Literatura [68], [67] zmiňuje široký pás od 3000 do 3600 cm^{-1} poukazující na hydroxylovou skupinu (-OH), píky vyskytující se od 1000 do 1200 cm^{-1} jenž představují etherovou skupinu (R-O-R) a skupinu -CH- vyskytující se při 1336 cm^{-1} a při 1450 cm^{-1} . Po sesíťování CMC kyselinou citronovou se objevuje esterová vazba (RCOOR') podle literatury [67] při 1707 cm^{-1} .



Obrázek 5: FTIR spektrum pro CMC

Z výsledných spekter jak u HEC, tak i CMC je vidět, že se tyto polysacharidy povedlo sesíťovat. Může se také konstatovat, že struktura polysacharidu zůstává zachována i po síťování při vysoké teplotě, což je ve shodě se studií provedenou Raucci a kolektivem. [67]

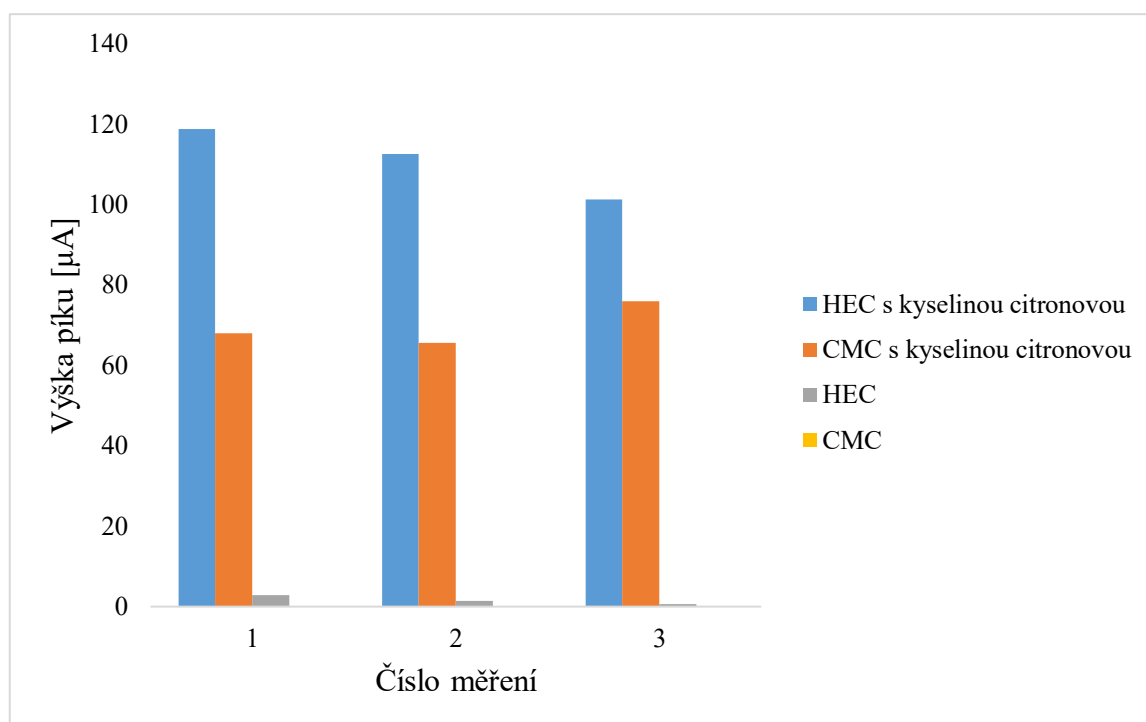
5.2 Elektrochemická stanovení

V této diplomové práci se testovaly dva polysacharidy a to karboxymethylcelulóza (CMC) a hydroxyethylcelulóza (HEC). V rámci prvotních experimentů byl testování i chitosan rozpuštěný v kyselině octové, který sice vytváří v neutrálních roztocích nerozpustné filmy, nicméně deriváty celulózy se ukázaly být lepšími sorbenty kovů, proto se v dalších experimentech používají pouze deriváty celulózy.

Nejprve se zkoušely elektrody ze skelného uhlíku modifikovat filmy tvořenými samostatnými polysacharidy a to tak, že na plochu elektrody se nanoslo 10 μl polysacharidu o koncentraci 10 mg/ml , po nanesení se takto modifikované elektrody umístily do sušárny a ne-

chaly se sušit 1 h při 110 °C. Po vysušení se elektrody testovaly postupem uvedeným v kap. 4.2.3, zdali dokáží detekovat v roztoku ionty Pb^{2+} o koncentraci 20 mg/l.

Z výsledků měření (Obrázek 6, Tabulka P1) vyplývá, že elektrody modifikované HEC1 sice detekovaly ionty Pb^{2+} na rozdíl od elektrod modifikovaných samotnou CMC, jenž má nulovou odezvu, ale nejsou moc stabilní, jak je vidět z opakovaných měření, kde výška píku s každým měřením klesá. Toto je očekávatelné vzhledem tomu, že se jedná o ve vodě rozpustné polysacharidy, a tudíž se nanosená vrstva z elektrody odplavuje. Proto se aplikovalo síťování polysacharidů pomocí kyseliny citronové. Na elektrody se nanoslo 10 μ l směsi polysacharidů o koncentraci 10 mg/ml s 0,1 M kyselinou citronovou v poměru 1:1 a opět se nechaly sušit v sušárně za stejných podmínek, jako samotné polysacharidy. Z naměřených výsledků (Obrázek 6, Tabulka P2) je vidět, že tento krok zásadně zvýšil oxidační píky Pb^{2+} , což je dáno tím, že z rozpustného polysacharidu se stal nerozpustný, a tudíž je na elektrodách daleko více materiálu, na který se může sorbovat Pb^{2+} nebo ionty jiných kovů. Rovněž byly otestovány samotné nemodifikované GCE, u kterých ale nebyla naměřena žádná odezva pro ionty Pb^{2+} .



Obrázek 6: Srovnání nesíťovaných polysacharidů s polysacharidy sesíťovanými

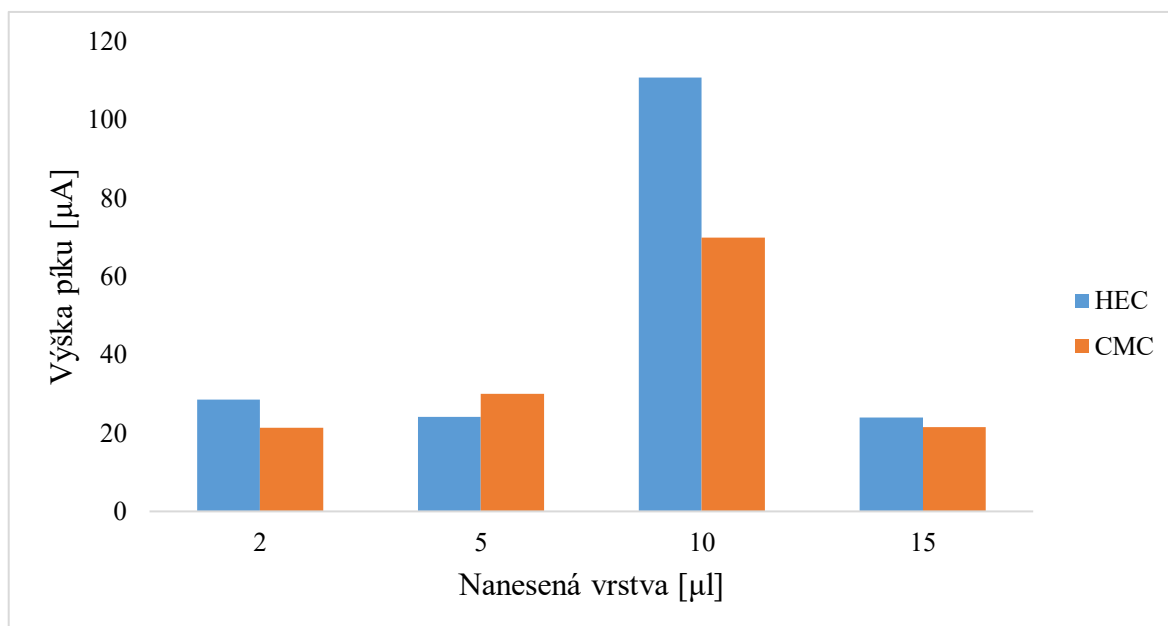
5.3 Parametry filmu naneseného na elektrody

V dalším kroku je třeba zjistit parametry filmu, který se nanáší na měrný povrch elektrody, při kterých bude odezva nejvyšší. Vždy se změnil jen jeden parametr, ale ostatní byly zachovány. Parametry, které se zkoušely měnit: objem polysacharidu, jeho koncentrace, množství a koncentrace kyseliny citronové, poměr mezi kyselinou a polysacharidem, sušení a doba v sušárně.

Pro ověření odezvy se vždy sorbují a následně stanovují voltametricky ionty Pb^{2+} o koncentraci 20 mg/l (pH roztoku s ionty Pb^{2+} je 5,0) po dobu 1 minuty. Desorpce těchto kovů je pomocí 1 % kyseliny dusičné po dobu 1,5 minuty.

5.3.1 Objem nanesený na elektrodách

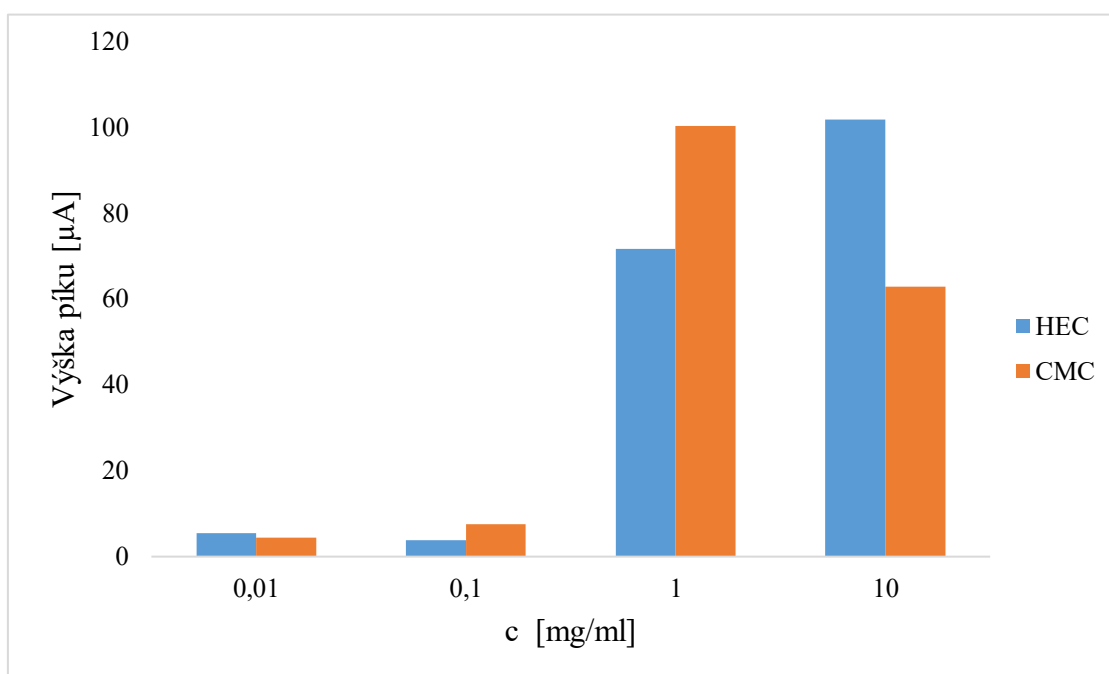
V tomto experimentu se testoval objem CMC a HEC1 nanesený na povrch elektrody. Nanášely se objemy 2, 5, 10 a 15 μ l. U všech těchto objemů jsou polysacharidy a kyselina citronová v poměru 1:1. Naměřená data se nachází v tabulce P3. Jak je vidět z obrázku 7 s množstvím polysacharidů roste odezva, ale při hodně vysoké koncentraci už může převážit izolační efekt polysacharidu. Nejvyšší výška píku byla dosažena u objemu 10 μ l polysacharidu HEC1 a to $111 \pm 6 \mu$ A. Nejvyšší výška pro CMC byla také dosažena u objemu 10 μ l, tady byla, ale pouze $70 \pm 4 \mu$ A. U ostatních objemů se nacházely výšky píku kolem 20-30 μ A.



Obrázek 7: Závislost výšky píku na objemu nanesené vrstvy

5.3.2 Koncentrace polysacharidů

Byly testovány následující koncentrace polysacharidů: 0,01; 0,1; 1 a 10 mg/ml. Ty byly smíchány v objemovém poměru 1:1 s 0,1 M kyselinou citronovou a nanášeny na GCE v množství 10 μ l. Naměřená data se nachází v tabulce P4. Na obrázku 8 je vidět, že u nižších koncentrací se vyskytuje menší množství polysacharidů, a tudíž se váže méně iontů Pb^{2+} , ale je třeba také brát potaz, že dochází ke změně poměru mezi polysacharidem a kyselinou citronovou. Nejvyšší pík pro HEC1 je u koncentrace 10 mg/ml ($102 \pm 6 \mu A$) zatímco pro CMC je u 1 mg/ml ($100 \pm 6 \mu A$). Koncentrace 0,01 a 0,1 mg/ml měly výšky píku pouze v řádech jednotek μA .

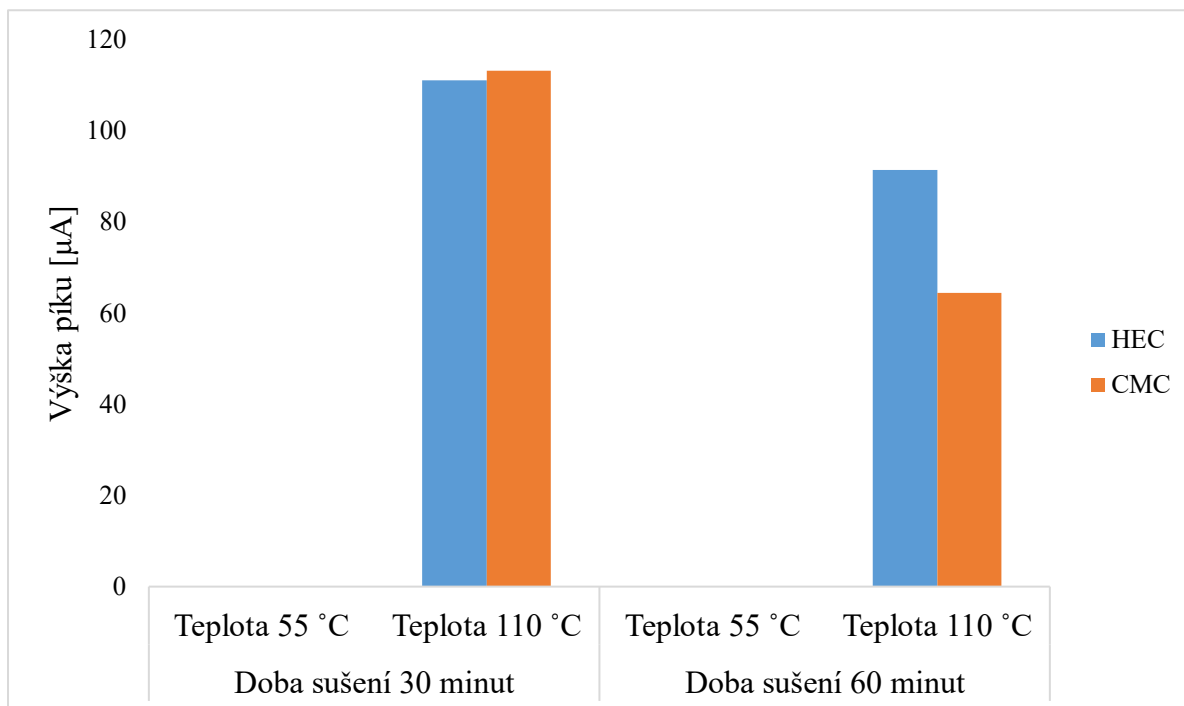


Obrázek 8: Závislost výšky píku na koncentraci polysacharidu

5.3.3 Doba a teplota sušení

U takto modifikovaných elektrod je důležitá také délka a teplota sušení. Bylo testováno sušení při teplotě 55 a 110 $^{\circ}C$ při dvou dobách sušení a to 30 a 60 minut (Obrázek 9, Tabulka P5). Elektrody sušené při 55 $^{\circ}C$ nedokázaly detekovat ionty Pb^{2+} nejspíše z důvodu nízké teploty, která nebyla schopná zajistit sesíťování a tudíž docházelo k rozpuštění polysacharidu a jeho odplavení z povrchu GCE. Při teplotě 110 $^{\circ}C$ již Pb^{2+} bylo detekováno. Vyšší píky měly oba polysacharidy při 110 $^{\circ}C$, pokud se v sušárně nechaly po dobu 30

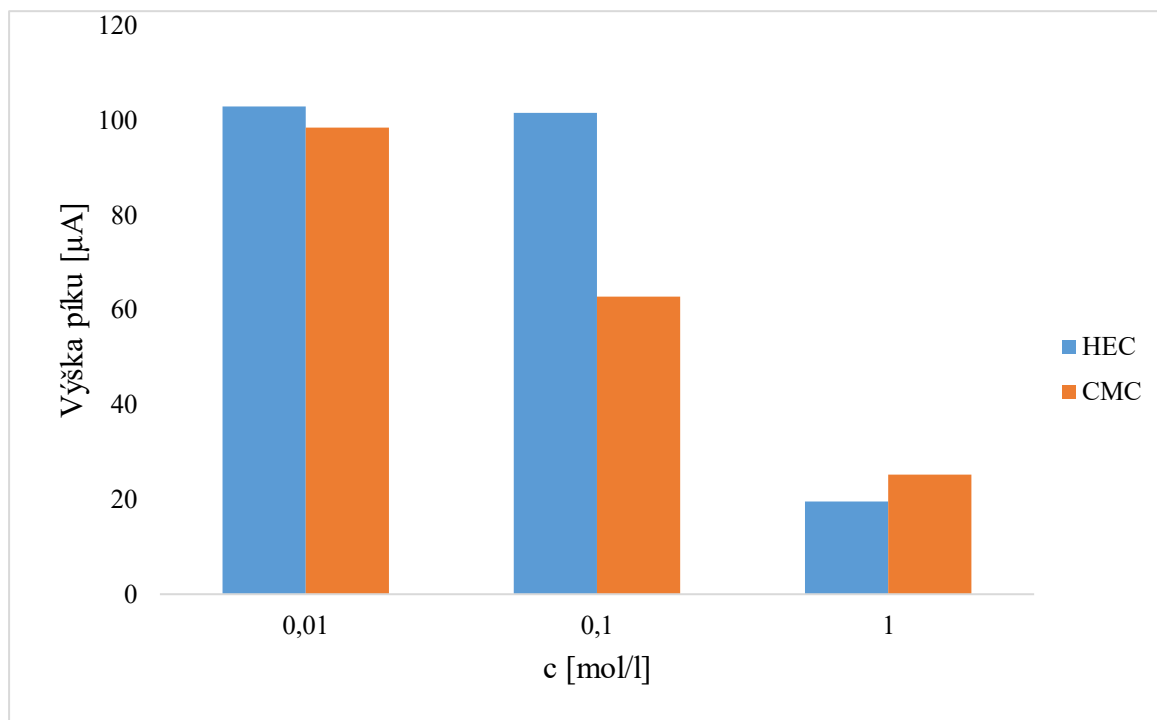
minut. Při delší době sušení, už mohlo docházet k mírné degradaci polysacharidové struktury, což je nejpravděpodobnější příčina zhoršení sorpce detekovaného Pb^{2+} a tudíž nižších píků.



Obrázek 9: Závislost výšky píku na době a teplotě sušení

5.3.4 Koncentrace kyseliny citronové

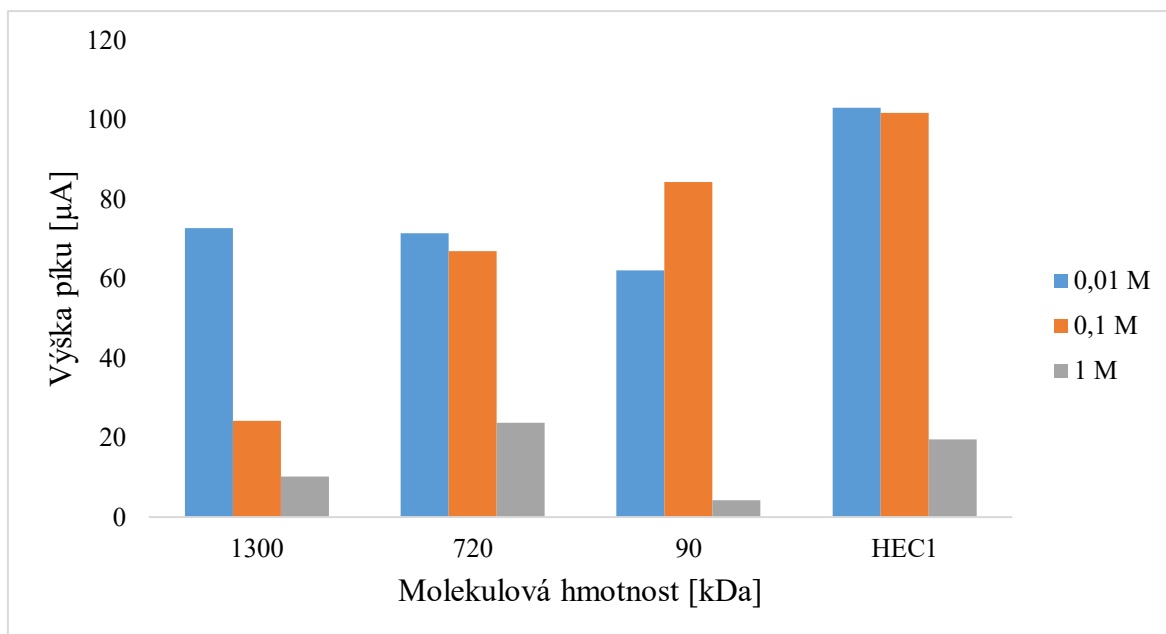
Dalším testovaným parametrem byla koncentrace kyseliny citronové. Testovala se 0,01; 0,1 a 1 M kyselina citronová. Naměřená data lze nalézt v tabulce P6. Z obrázku 10 vyplývá, že pro vysoký voltametrický pík nasorbovaného Pb^{2+} je možné polysacharid HEC1 sesítovat jak s 0,1 M tak i 0,01 M kyselinou citronovou, zatímco pro sítování (a tedy vysoký voltametrický pík nasorbovaného Pb^{2+}) polysacharidu CMC stačila 0,01 M kyselina citronová a při vyšší koncentraci (0,1 M) již docházelo ke snížení odezvy. Při použití 1 M byl pak u obou polysacharidů evidentní další pokles měřené odezvy ve formě výšky voltametrického píku Pb^{2+} . Což by mohlo být dáno tím, že při sušení vznikly krystaly kyseliny citronové, které narušily strukturu polysacharidu, nebo mohlo docházet k vysycení vazebných/sorpčních míst polysacharidu při sítovacích reakcích.



Obrázek 10: Závislost výšky píku na koncentraci kyseliny citronové

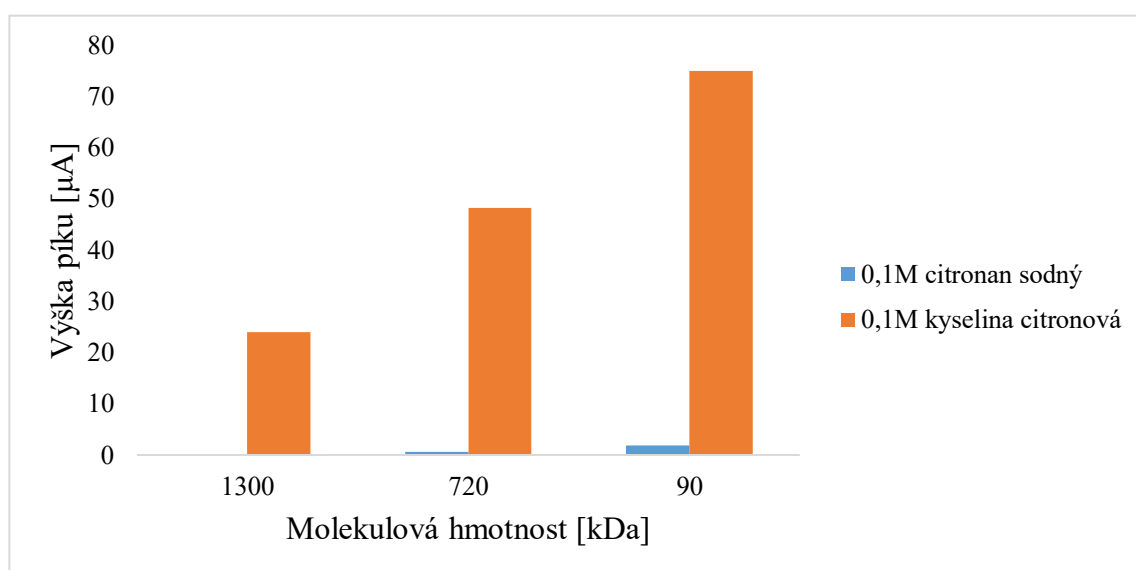
5.3.5 Vliv molekulové hmotnosti u HEC s různými koncentracemi kyseliny citronové

U polysacharidu HEC se ještě testovalo, zda i molekulová hmotnost může mít vliv na výšku píku. Navíc se u HEC s různými mol. hmotnostmi testovaly i různé koncentrace kyseliny citronové použité pro síťování. Testovala se HEC s molekulovou hmotností 1300, 720 a 90 kDa a HEC1 ve směsích s 0,01; 0,1 a 1 M kyselinou citronovou. Naměřená data jsou v tabulce P7. Jak můžeme vidět na obrázku 11, nejvyšší výška píku je u HEC1 smíchané s 0,1 a 0,01 M kyselinou citronovou. U HEC s 0,1 M kyselinou citronovou s klesající molekulovou hmotností narůstala výška píku. Nejmenší odezvy byly u všech molekulových hmotností smíchaných s 1 M kyselinou citronovou.



Obrázek 11: Závislost výšky píky na molekulové hmotnosti a koncentraci kyseliny citronové pro HEC

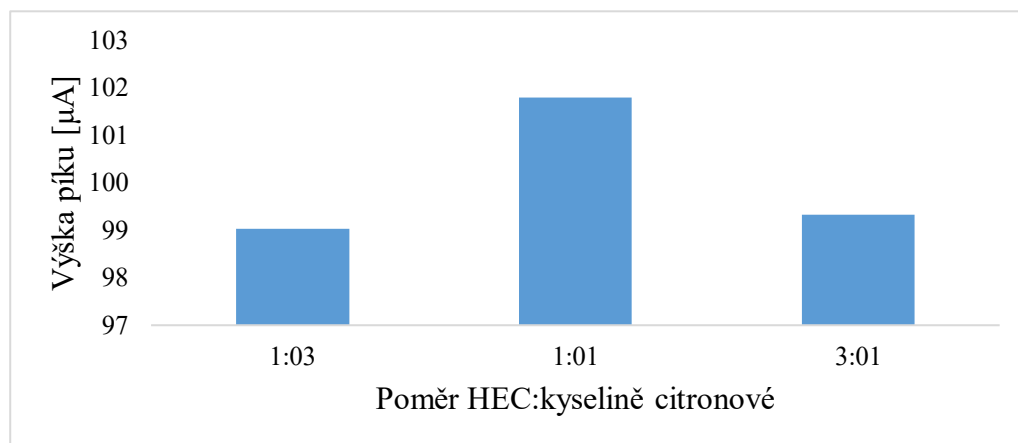
Kromě molekulové hmotnosti a koncentrace kyseliny citronové bylo testováno i použití citronanu sodného místo kyseliny citronové. Naměřené hodnoty se nachází v tabulce P8. Jak plyne z obrázku 12 u elektrod s 0,1 M citronanem sodným jsou pouze výšky píků v řádech desetin až jednotek μA , zatímco s 0,1 M kyselinou citronovou v řádu desítek μA . Dá se předpokládat, že nízká odezva je způsobena nedostatečným síťováním HEC, je tedy zřejmé, že přítomnost iontů Na^+ efektivitu tohoto procesu výrazně snižuje.



Obrázek 12: Závislost výšky píku na molekulové hmotnosti HEC

5.3.6 Poměry HEC a kyseliny citronové

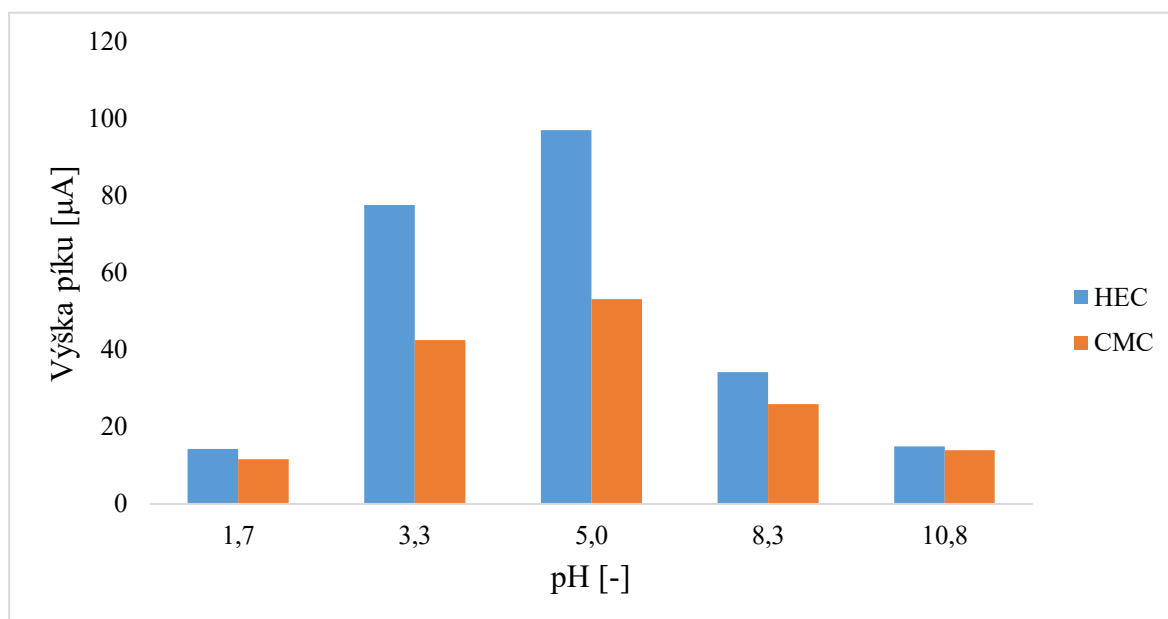
Zkoušelo se i zda poměr mezi HEC1 a kyselinou citronovou může ovlivnit výšky píku. Byly připraveny elektrody s těmito poměry HEC1 a kyseliny citronové: 1:3, 1:1 a 3:1, o celkových nanášených objemech 10 μl . U výšek píku mezi těmito poměry byly rozdíly v rámci jednotek až desetin μA (Obrázek 13, Tabulka P9). Dalo by se říct, že poměr mezi HEC1 a kyselinou citronovou v testovaném rozmezí poměrů nemá vliv na výšku píku.



Obrázek 13: Závislost výšky píku na poměru mezi HEC a kyselinou citronovou

5.3.7 Vliv pH roztoku obsahující dané ionty kovu

Kromě samotných parametrů elektrody je důležitým faktorem, který ovlivňuje výšku píku, i pH roztoku, který obsahuje ionty kovu. V tomto experimentu (Tabulka P10) byly elektrody o základních parametrech otestovány v roztocích obsahující Pb^{2+} o pH 1,7; 3,3; 5,0; 8,3; 10,8. Na obrázku 14 je vidět, že při pH pod 3,3 dochází k menší odezvě u obou síťovaných polysacharidů. To lze přičíst skutečnosti, že pH roztoku ovlivňuje interakci kovových iontů s funkčními skupinami polysacharidu. Koncentrace iontů H^+ je vysoká při nízkém pH, což vede ke konkurenci a odpuzování na funkčních skupinách mezi ionty H^+ a Pb^{2+} . Se zvyšující se hodnotou pH, ale klesá koncentrace H^+ iontů a tak jsou funkční skupiny dostupné pro ionty Pb^{2+} a tím dochází ke zvýšení odezvy. [69] Nejvyšší odezva pro oba síťované polysacharidy se vyskytuje při pH 5. Ale u pH, které je vyšší než 5 dochází opět ke snižování odezvy.



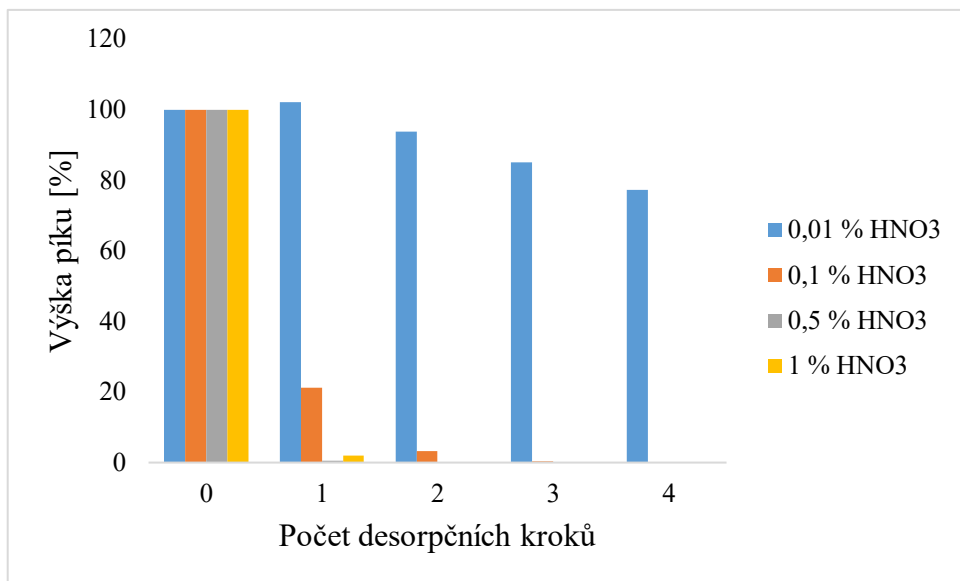
Obrázek 14: Závislost výšky píku na pH roztoku

5.3.8 Vliv koncentrace kyseliny dusičné na desorpci iontů z elektrody

Důležité kromě sorpce a změření výšky píku je i odstranění iontů kovu z elektrody po měření, aby se modifikovaná elektroda mohla nadále používat pro měření. K tomuto účelu se zkusila použít 0,01; 0,1; 0,5 a 1 % kyselina dusičná (Obrázek 15, Tabulka P11).

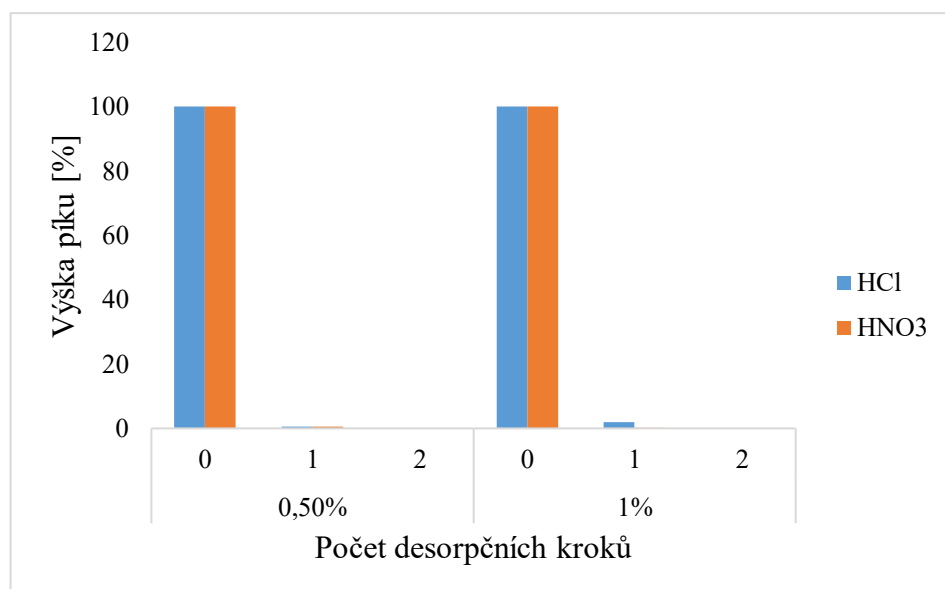
Vyhodnocení probíhalo tak, že se na elektrodu nechalo nasorbovat Pb^{2+} a sledovalo se, kolikrát je potřeba ponořit elektrodu do roztoku kyseliny dusičné po dobu 1,5 minuty, než dojde k úplnému odstranění Pb^{2+} z elektrody, tedy kolik je potřeba desorpčních kroků.

Při použití 1 % kyseliny dusičné se potřebují pouze dva desorpční kroky pro úplnou desorpci iontů Pb^{2+} , přičemž při prvním desorpčním kroku se detekovaly již jen 2 % původní odezvy. Při použití 0,5 % HNO_3 došlo k desorpci všech iontů už po prvním desorpčním kroku. Vzhledem k tomu, že účinnost 0,5 % HNO_3 je prakticky stejná jako u 1 %, je lepší používat 0,5 % z důvodu menší spotřeby HNO_3 na přípravu těchto roztoků. Nejméně se hodí na desorpci 0,01 % kyselina dusičná, u které i po čtvrtém desorpčním kroku bylo stále 77 % původní hodnoty.



Obrázek 15: Závislost výšky píku na desorpci pomocí kyseliny dusičné

Kromě kyseliny dusičné se zkoušela použít i kyselina chlorovodíková. Z obrázku 16 vyplývá, že účinnost desorpce kyseliny chlorovodíkové je stejná jako u kyseliny dusičné.

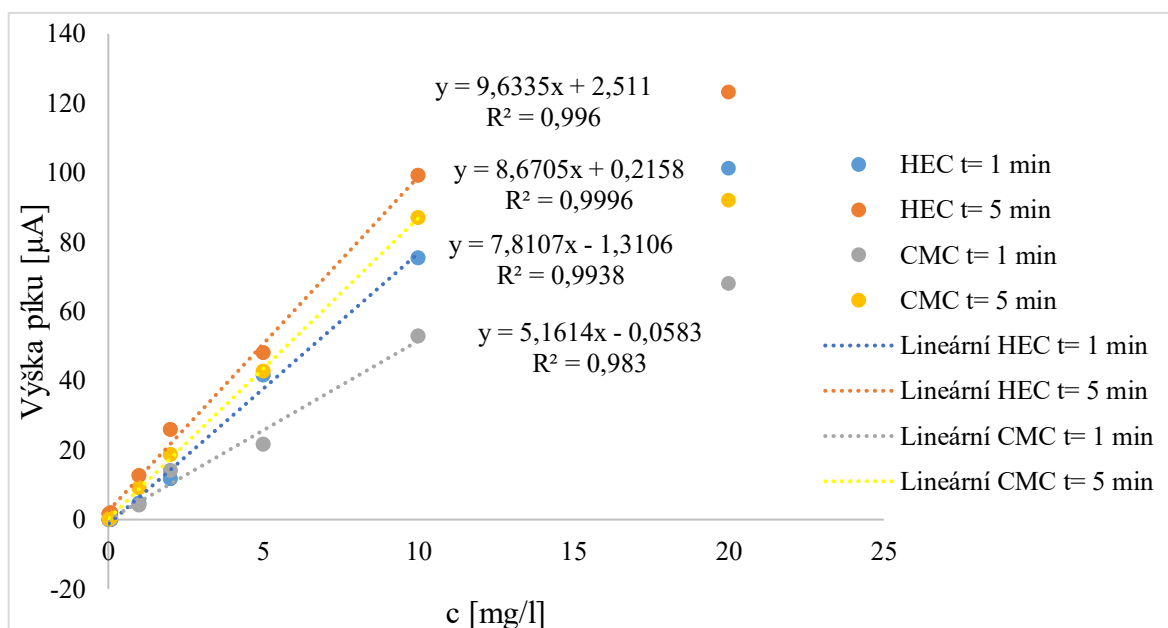


Obrázek 16: Závislost výšky píku na počtu desorpce pro kyseliny dusičnou a chlorovodíkovou

5.4 Citlivost a mez detekce elektrod modifikovaných jednotlivými polysacharidy s kyselinou citronovou

Vhodnost takto modifikovaných elektrod pro vlastní elektrochemickou detekci byla posuzována podle citlivosti, jež byla odečtena z jednotlivých kalibračních rovnic, konkrétně ze strmosti těchto přímk (v kalibrační přímce $y=ax + b$ se jedná o člen a). Dalším důležitým hlediskem na posouzení těchto elektrod je i mez detekce iontů Pb^{2+} .

Pro kalibrační křivky jednotlivých elektrod pro iont Pb^{2+} byly připraveny roztoky iontu Pb^{2+} o následujících koncentracích: 0,02; 0,1; 1; 2; 5; 10 a 20 mg/l. Tyto kalibrační křivky se měřily za použití modifikovaných elektrod o základních parametrech (objem 10 μ l nanesený na povrchu elektrody, polysacharidy o koncentraci 10 mg/ml, 0,1 M kyselina citronová, polysacharidy a kyselina citronová smíchaný v poměru 1:1, sušeno v sušárně při 110 °C po dobu 1 h). Naměřené hodnoty jsou v tabulce P12.



Obrázek 17: Závislost výšky píku na koncentraci iontů Pb^{2+}

Na obrázku 17 je vidět že lineární je pouze oblast od 0,02 do 10 mg/l, proto se kalibrační přímky stanovovaly z této oblasti. Elektroda modifikovaná síťovanou HEC1 dosahuje citlivosti 7,81 μ A/l.mg a mezí detekce 1,13 mg/l, zatímco elektroda se síťovanou CMC má citlivost 5,16 μ A/l.mg a mez detekce 0,40 mg/ml. Elektroda modifikovaná HEC1 má tedy vyšší citlivost, ale menší mez detekce než elektroda modifikovaná CMC.

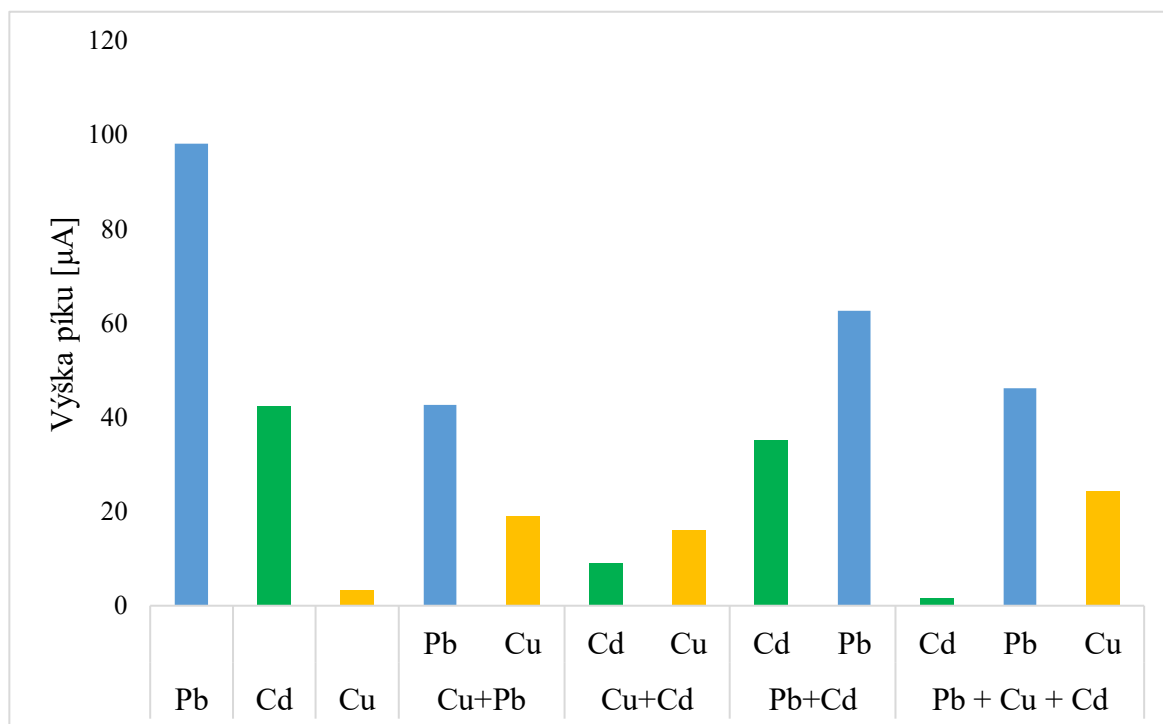
Kromě základní doby sorpce 1 minuta se zkusila otestovat i doba 5 minut. Zatímco elektroda s HEC1 má citlivost 7,81 μ A/l.mg a mez detekce 1,13 mg/l u doby sorpce 1 minuta u

5minutové sorpce je citlivost 9,63 $\mu\text{A}/\text{l.mg}$ s mezí detekce 0,75 mg/l. U elektrody s CMC je při době sorpce 1 minuta citlivost 5,16 $\mu\text{A}/\text{l.mg}$ a mez detekce 0,40 mg/l, u 5minutové je citlivost 8,67 $\mu\text{A}/\text{l.mg}$ s mezí detekce 0,17 mg/l. Se zvyšující se dobou sorpce roste nejen citlivost, ale můžeme detekovat i menší koncentrace daného iontu.

V České republice platí mezní hodnota pro olovo u pitné vody 10 $\mu\text{g}/\text{l}$. [54] Pro odpadní vody vypouštěné z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví je emisní limit podle přílohy č. 1 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb. 0,5 mg/l u těžby a úpravy železných a ostatních neželezných rud, u výroby skla a skleněných výrobků je limit 1 mg/l, u výroby a hutního zpracování drahých a neželezných kovů je 0,5 mg/l. [55] Podle mezních limitů by se elektrody modifikované HEC1 a CMC daly použít pro stanovení odpadních vod. Pro využití elektrod i v jiných oblastech, jako je např. stopová či ultrastopová analýza, by bylo potřeba buď provést případné další optimalizace, použít plniva na bázi nanomateriálů (např. uhlíkové nanotrubičky, deriváty grafenu atd.) nebo změnit uspořádání měření (např. použít průtočný systém).

5.5 Sorpce různých iontů kovů

Kromě iontů Pb^{2+} byla testována i sorpce a elektrochemické stanovení iontů Cu^{2+} a Cd^{2+} a různé kombinace těchto iontů v roztoku (Obrázek 18, Tabulka P13). Všechny tyto ionty měly koncentraci 20 mg/ml. pH v těchto roztocích se pohybovalo v oblasti 4-5. Testovaly se elektrody modifikované směsí HEC1 s kyselinou citronovou o základních parametrech (objem 10 μl nanesený na povrchu elektrody, HEC1 o koncentraci 10 mg/ml, 0,1 M kyselina citronová, polysacharidy a kyselina citronová smíchány v poměru 1:1, sušeno v sušárně při 110 °C po dobu 1 h).



Obrázek 18: Porovnání výšek píků pro různé ionty kovů a různé směsi těchto kovů

Pokud byly přítomny v roztoku pouze ionty jednoho kovu, nejvyšší voltametrickou odezvu vykazovaly ionty Pb^{2+} a nejnižší naopak ionty Cu^{2+} . Pokud jsou nicméně v roztoku přítomny vedle sebe ionty různých kovů, jsou výšky píků menší, než kdyby se ionty nacházely v roztoku samostatně, protože na omezený počet vazebných/sorpčních míst na povrchu elektrody se kompetitivně váže více iontů, žádný iont je tedy neobsadí všechny, aby pak vykazoval maximální odezvu. Nejzajímavější výsledek je, že to neplatí u iontů Cu^{2+} , které mají naopak v kombinaci s jinými ionty vyšší výšky píku, než kdyby byly samostatně. Zdá se tedy, že přítomnost iontů s větším poloměrem (Pb^{2+} 133 pm, Cd^{2+} přibližně 100 pm, Cu^{2+} 87 pm) zvyšuje množství Cu^{2+} iontů, které se dokáží nasorbovat na aktivní místa síťované HEC. V kombinacích s ostatními ionty má iont Pb^{2+} vždy nejvyšší pík. V roztoku, kde by se nacházely pouze ionty Cd^{2+} a Cu^{2+} , vykazoval vyšší odezvu iont Cu^{2+} .

Pro srovnání Cavus a kolektiv ve své práci zjistili, že při odstraňování iontů Pb^{2+} , Cu^{2+} a Cd^{2+} z vodného roztoku suchým kopolymerem celulóza-g-poly (kyselina akrylová) je tento kopolymer selektivní pro ionty Pb^{2+} a pořadí selekce pro tyto ionty je $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

[70]

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo zjistit, zdali polysacharidy aplikované ve formě filmu po sesíťování kyselinou citronovou na povrchu elektrody dokáží zlepšit citlivost elektrochemických senzorů pro ionty kovů, především Pb^{2+} .

Testovaly se dva polysacharidy a to karboxymethylcelulóza (CMC) a hydroxyethylcelulóza (HEC) aplikované na elektrody ze skelného uhlíku. Modifikované elektrody byly inkubovány v roztoku kovu, který se nasorboval na polysacharidovou vrstvu a po vytažení následovalo voltametrické měření.

Nejdříve se zkoušely testovat elektrody modifikované jen filmem nesesíťovaných polysacharidů, ale dle očekávání tyto filmy nebyly na elektrodách stabilní díky rozpustnosti ve vodě a výsledný signál po inkubaci s ionty Pb^{2+} byl v řádech jednotek μA .

Z tohoto důvodu se se přistoupilo k síťování těchto polysacharidů pomocí kyseliny citronové. Elektrody modifikované síťovanými polysacharidy vykazovaly po inkubaci s roztokem obsahující ionty Pb^{2+} mnohem vyšší a stabilnější odezvu. Výšky píků oxidace nasorbovaného Pb^{2+} dosahovaly i okolo 100 μA . Po zjištění, že elektrody modifikované směsí polysacharidu a kyseliny citronové dávají vyšší a stabilnější píky, následovalo hledání ideálních parametrů těchto filmů.

Nejvyšší voltametrické odezvy nasorbovaných iontů Pb^{2+} bylo dosaženo u směsi obsahující HEC1 o nízké viskozitě a molární hmotnosti o koncentraci 10 mg/ml v objemovém poměru 1:1 s 0,01 M nebo 0,1 M kyselinou citronovou, když se 10 μl této směsi nanaslo na povrch GCE a nechalo se síťovat při teplotě 110 °C po dobu 30 minut. Pro CMC byla nejvyšší odezva při koncentraci CMC 1 mg/ml v objemovém poměru 1:1 s 0,01 M kyselinou citronovou a naneseném objemu 10 μl na GCE a teplotě síťování 110 °C po dobu 30 minut.

Podářilo se tedy nastavit dostatečnou teplotu při níž proběhlo efektivní síťování a nanesené množství síťovaného polysacharidu na elektrodu, jenž umožňuje efektivní sorpci iontů kovů, ale zároveň je natolik nízké, aby zásadně neomezovalo transport hmoty či náboje.

Dále byly testovány parametry ovlivňující měření, tj. pH a doba inkubace. Bylo zjištěno, že maximální voltametrické odezvy bylo dosaženo při pH 5. Dále bylo zjištěno, že s prodloužením doby inkubace se zvýšila měřená odezva.

V dalším kroku byly zjišťovány operační charakteristiky takto připravených senzorů se síťovanou CMC a HEC. Inkubací elektrod v roztocích s různými koncentracemi Pb^{2+} po

dobu 1 minuty byla zjištěna citlivost 7,81 $\mu\text{A}/\text{l.mg}$ a mez detekce 1,13 mg/l u HEC a u CMC byla zjištěna citlivost 5,16 $\mu\text{A}/\text{l.mg}$ a mez detekce 0,40 mg/ml. Dle očekávání byly tyto parametry lepší při prodloužení doby inkubace na 5 min. Zde byla zjištěna citlivost 9,63 $\mu\text{A}/\text{l.mg}$ a mez detekce 0,75 mg/l u HEC a u CMC byla zjištěna citlivost 8,67 $\mu\text{A}/\text{l.mg}$ a mez detekce 0,17 mg/ml.

Nakonec byl u těchto senzorů měřen vliv interference jiných iontů, kdy bylo zjištěno, že ve směsích s různými kombinacemi iontů Pb^{2+} , Cd^{2+} a Cu^{2+} vykazovaly nejvyšší odezvu ionty Pb^{2+} , pokud byly v daném roztoku obsaženy, naopak nejmenší odezvu vykazovaly ionty Cd^{2+} .

Z naměřených výsledků bylo zjištěno, že polysacharidy aplikované ve formě filmu na povrchu elektrody dokáží zlepšit citlivost elektrochemických senzorů pro ionty kovů, především Pb^{2+} .

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] 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. 2020-03-18]. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.08.033. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914017308512>
- [2] MACIEL, Juliana V., Ana Maria M. DURIGON, Michele M. SOUZA, Rafael F.N. QUADRADO, André R. FAJARDO a Daiane DIAS. Polysaccharides derived from natural sources applied to the development of chemically modified electrodes for environmental applications: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* [online]. 2019, **22** [cit. 2020-04-15]. DOI: 10.1016/j.teac.2019.e00062. ISSN 22141588. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214158818300254>
- [3] ZHOU, Shao-Feng, Xiao-Juan HAN a Ya-Qing LIU. SWASV performance toward heavy metal ions based on a high-activity and simple magnetic chitosan sensing nanomaterials. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, **684**, 1-7 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.152. ISSN 09258388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838816314852>
- [4] ZINOUBI, K., H. MAJDOUB, H. BARHOUMI, S. BOUFI a N. JAFFREZIC-RENAULT. Determination of trace heavy metal ions by anodic stripping voltammetry using nanofibrillated cellulose modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2017, **799**, 70-77 [cit. 2020-04-01]. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.05.039. ISSN 15726657. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665717304009>
- [5] Ahmad, Mudasir & Ahmed, Shakeel & Swami, Babu & Ikram, Saiqa. (2015). *Adsorption of heavy metal ions: Role of chitosan and cellulose for water treatment*. Int. J. Pharmacogn. 2. 280-289. 10.13040/IJPSR.0975-8232.IJP.2(6).280-89.
- [6] HE, Guanghua, Cheng WANG, Jilong CAO, Lihong FAN, Sa ZHAO a Yun CHAI. Carboxymethyl chitosan-kaolinite composite hydrogel for efficient copper ions trapping. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2019, **7(2)** [cit.

- 2020-04-15]. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102953. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343719300764>
- [7] LUO, Jingqi, Chuanjie FAN, Zhi XIAO, Tianshu SUN a Xiaodong ZHOU. Novel graphene oxide/carboxymethyl chitosan aerogels via vacuum-assisted self-assembly for heavy metal adsorption capacity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2019, **578** [cit. 2020-04-15]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.123584. ISSN 09277757. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775719305679>
- [8] WANG, Feng, Yongfeng ZHU, Hui XU a Aiqin WANG. Preparation of Carboxymethyl Cellulose-Based Macroporous Adsorbent by Eco-Friendly Pickering-MIPES Template for Fast Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2019, **7** [cit. 2020-04-15]. DOI: 10.3389/fchem.2019.00603. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2019.00603/full>
- [9] FARGHALY, Osman, HAMEED, R.s a ABU-NAWWAS, A.-A.H, 2014. Analytical application using modern electrochemical techniques. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. **9**, 3287-3318 [cit. 2020-04-26]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90603287.pdf>
- [10] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody. 2.*, upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 8086369072.
- [11] HUSSAIN, Chaudhery Mustansar a Rüstem KEÇILI. Electrochemical techniques for environmental analysis. *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants* [online]. Elsevier, 2020, 2020, s. 199-222 [cit. 2020-02-15]. DOI: 10.1016/B978-0-12-816934-6.00008-4. ISBN 9780128169346. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128169346000084>
- [12] AYENIMO, Joseph G. a Samuel B. ADELOJU. Rapid amperometric detection of trace metals by inhibition of an ultrathin polypyrrole-based glucose biosensor. *Talanta* [online]. 2016, **148**, 502-510 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.11.024. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914015304781>
- [13] TUCCI, Matteo, Matteo GRATTIERI, Andrea SCHIEVANO, Pierangela CRISTIANI a Shelley D. MINTEER. Microbial amperometric biosensor for online herbicide detection: Photocurrent inhibition of *Anabaena variabilis*. *Electrochimica*

- Acta* [online]. 2019, **302**, 102-108 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.02.007. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468619302324>
- [14] RATHER, Jahangir Ahmad a Rajeev JAIN. Stripping voltammetric detection of nephrotoxic drug cefitizoxime in wastewater. *Analytical Chemistry Research* [online]. 2015, **4**, 13-19 [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1016/j.ancr.2015.03.002. ISSN 22141812. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214181215000063>
- [15] QUYNH, Bui Thi Phuong, Ji Young BYUN a Sang Hoon KIM. Non-enzymatic amperometric detection of phenol and catechol using nanoporous gold. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **221**, 191-200 [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1016/j.snb.2015.06.067. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515008424>
- [16] NARWAL, Vinay, Parveen KUMAR, Pooja JOON a C.S. PUNDIR. Fabrication of an amperometric sarcosine biosensor based on sarcosine oxidase/chitosan/CuNPs/c-MWCNT/Au electrode for detection of prostate cancer. *Enzyme and Microbial Technology* [online]. 2018, **113**, 44-51 [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1016/j.enzmitec.2018.02.010. ISSN 01410229. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141022918300772>
- [17] FILIP, Jaroslav, Sifani ZAVAHIR, Ludmila KLUKOVA, Jan TKAC a Peter KASAK. Immobilization of concanavalin A lectin on a reduced graphene oxide-thionine surface by glutaraldehyde crosslinking for the construction of an impedimetric biosensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2017, **794**, 156-163 [cit. 2020-04-25]. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.04.019. ISSN 15726657. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S157266571730259X>
- [18] ROY, Shantonu a Soumya PANDIT. Microbial Electrochemical System. *Microbial Electrochemical Technology* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 19-48. DOI: 10.1016/B978-0-444-64052-9.00002-9. ISBN 9780444640529.
- [19] Cyclic Voltammetry, *Chemistry Library* [online]. [cit. 2020-01-04]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry)

- [20] ELGRISHI, Noémie, Kelley J. ROUNTREE, Brian D. MCCARTHY, Eric S. ROUNTREE, Thomas T. EISENHART a Jillian L. DEMPSEY. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 2017, **95**(2), 197-206. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361. ISSN 0021-9584.
- [21] VARANASI, Jhansi L., Ramya VEERUBHOTLA, Soumya PANDIT a Debabrata DAS. Biohydrogen Production Using Microbial Electrolysis Cell. *Microbial Electrochemical Technology* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 843-869 [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1016/B978-0-444-64052-9.00035-2. ISBN 9780444640529. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444640529000352>
- [22] S. DASSANAYAKE, Rohan, Sanjit ACHARYA a Nouredine ABIDI. Biopolymer-Based Materials from Polysaccharides: Properties, Processing, Characterization and Sorption Applications. EDEBALI, Serpil, ed. *Advanced Sorption Process Applications* [online]. IntechOpen, 2019, 2019-2-20 [cit. 2019-11-15]. DOI: 10.5772/intechopen.80898. ISBN 978-1-78984-818-2. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/advanced-sorption-process-applications/biopolymer-based-materials-from-polysaccharides-properties-processing-characterization-and-sorption->
- [23] PIŠLOVÁ, Markéta, 2015. Příprava polysacharidových filmů na bázi chitosanu a celulosy. *Chemické listy*. **109**(12), 942-945
- [24] KLEMM, Dieter, Brigitte HEUBLEIN, Hans-Peter FINK a Andreas BOHN. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2005, **44**(22), 3358-3393 [cit. 2019-11-23]. DOI: 10.1002/anie.200460587. ISSN 1433-7851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200460587>
- [25] RUDNIK, Ewa. Compostable Polymer Materials. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics* [online]. Elsevier, 2013, 2013, s. 189-211 [cit. 2019-11-21]. DOI: 10.1016/B978-1-4557-2834-3.00010-0. ISBN 9781455728343. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781455728343000100>
- [26] GEORGE, Johnsy a Sabapathi S N. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *Nanotechnology, Science and Applications*. DOI: 10.2147/NSA.S64386. ISSN 1177-8903.

- [27] MALI, K K, S C DHAWALE, R J DIAS, N S DHANE a V S GHORPADE. Citric Acid Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-based Composite Hydrogel Films for Drug Delivery. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2018, **80**(4) [cit. 2020-04-19]. DOI: 10.4172/pharmaceutical-sciences.1000405. ISSN 0250474X. Dostupné z: <http://www.ijpsonline.com/articles/citric-acid-crosslinked-carboxymethyl-cellulosebased-composite-hydrogel-films-for-drug-delivery-3513.html>
- [28] DEMITRI, Christian, Roberta DEL SOLE, Francesca SCALERA, Alessandro SANNINO, Giuseppe VASAPOLLO, Alfonso MAFFEZZOLI, Luigi AMBROSIO a Luigi NICOLAIS. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2008, **110**(4), 2453-2460 [cit. 2020-04-19]. DOI: 10.1002/app.28660. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.28660>
- [29] TAVERA-QUIROZ, Maria José, Jhon Jairo Feria DÍAZ a Adriana PINOTTI, 2018. Characterization of Methylcellulose Based Hydrogels by Using Citric Acid as a Crosslinking Agent. *International Journal of Applied Engineering Research* [online]. **13**(17), 13302-13307 [cit. 2020-04-19]. ISSN 0973-4562. Dostupné z: https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaerv13n17_46.pdf
- [30] RICHARDSON, Sara a Lo GORTON. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2003, **497**(1-2), 27-65 [cit. 2019-12-01]. DOI: 10.1016/j.aca.2003.08.005. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267003010705>
- [31] PENG, Baoliang, Zhaoling YAO, Xiaocong WANG, Mitchel CROMBEEN, Dalton GSWEENE a Kam Chiu TAM. Cellulose-based Materials in Wastewater Treatment of Petroleum Industry. *Green Energy & Environment* [online]. 2019 [cit. 2019-11-30]. DOI: 10.1016/j.gee.2019.09.003. ISSN 24680257. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468025719301074>
- [32] GUO, Xuejun a Fuhua CHEN. Removal of Arsenic by Bead Cellulose Loaded with Iron Oxyhydroxide from Groundwater. *Environmental Science & Technology* [online]. 2005, **39**(17), 6808-6818 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1021/es048080k. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es048080k>

- [33] NGUYEN, Son T., Jingduo FENG, Nhat T. LE, Ai T. T. LE, Nguyen HOANG, Vincent B. C. TAN a Hai M. DUONG. Cellulose Aerogel from Paper Waste for Crude Oil Spill Cleaning. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2013, **52**(51), 18386-18391 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1021/ie4032567. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie4032567>
- [34] LI, Dan, Fu Zhen ZHU, Jing Yi LI, Ping NA a Na WANG. Preparation and Characterization of Cellulose Fibers from Corn Straw as Natural Oil Sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2013, **52**(1), 516-524 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1021/ie302288k. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie302288k>
- [35] WANG, Qiyang, Yixiang WANG a Lingyun CHEN. A green composite hydrogel based on cellulose and clay as efficient absorbent of colored organic effluent. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2019, **210**, 314-321 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.080. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861719300931>
- [36] SHARMA, Rajeev Kr., Rajesh KUMAR a Anirudh P. SINGH. Metal ions and organic dyes sorption applications of cellulose grafted with binary vinyl monomers. *Separation and Purification Technology* [online]. 2019, **209**, 684-697 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.011. ISSN 13835866. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586618317684>
- [37] JAMSHAD, Anum, Almas HAMID, Nawshad MUHAMMAD, Ayesha NASEER, Moinuddin GHOURI, Jibrán IQBAL, Sikander RAFIQ a Noor Samad SHAH. Cellulose-based Materials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater - An Overview. *ChemBioEng Reviews* [online]. 2017, **4**(4), 240-256 [cit. 2019-11-30]. DOI: 10.1002/cben.201700002. ISSN 21969744. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cben.201700002>
- [38] GUIZA, Sami. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. *Ecological Engineering* [online]. 2017, **99**, 134-140 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.11.043. ISSN 09258574. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925857416306644>
- [39] SHARMA, Priyanka R., Aurnov CHATTOPADHYAY, Sunil K. SHARMA, Li-hong GENG, Nasim AMIRALIAN, Darren MARTIN a Benjamin S. HSIAO. Na-

- nocellulose from Spinifex as an Effective Adsorbent to Remove Cadmium(II) from Water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2018, **6**(3), 3279-3290 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03473. ISSN 2168-0485. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.7b03473>
- [40] BARBOSA, Priscila Fernanda Pereira, Loanda Raquel CUMBA, Rômulo Davi Albuquerque ANDRADE a Devaney Ribeiro DO CARMO. Chemical Modifications of Cyclodextrin and Chitosan for Biological and Environmental Applications: Metals and Organic Pollutants Adsorption and Removal. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2019, **27**(6), 1352-1366 [cit. 2019-11-15]. DOI: 10.1007/s10924-019-01434-x. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-019-01434-x>
- [41] CHAWLA, Surinder P., Sweetie R. KANATT a A. K. SHARMA. Chitosan. RAMAWAT, Kishan Gopal a Jean-Michel MÉRILLON, ed. *Polysaccharides* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2015, 2015-6-5, s. 219-246 [cit. 2019-10-05]. DOI: 10.1007/978-3-319-16298-0_13. ISBN 978-3-319-16297-3. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-16298-0_13
- [42] VAVŘÍKOVÁ, Eva a Jarmila VINŠOVÁ, 2009. Chitosan a jeho farmaceutické aplikace. *Chemické listy* [online]. **103**(1), 56-65 [cit. 2019-11-15]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2009_01_56-65.pdf
- [43] WANG, Jianlong a Can CHEN. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology* [online]. 2014, **160**, 129-141. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.110. ISSN 09608524.
- [44] SONG, Xiaoli, Ling LI, Lei ZHOU a Pei CHEN. Magnetic thiolated/quaternized-chitosan composites design and application for various heavy metal ions removal, including cation and anion. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. 2018, **136**, 581-592 [cit. 2019-11-11]. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.06.025. ISSN 02638762. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876218303204>
- [45] PERALTA, Marcos E., Roberto NISTICÒ, Flavia FRANZOSO, Giuliana MAGNACCA, Laura FERNANDEZ, Maria E. PAROLO, Emilio García LEÓN a Luciano CARLOS. Highly efficient removal of heavy metals from waters by mag-

- netic chitosan-based composite. *Adsorption* [online]. 2019, **25**(7), 1337-1347 [cit. 2019-11-13]. DOI: 10.1007/s10450-019-00096-4. ISSN 0929-5607. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10450-019-00096-4>
- [46] THAKUR, Vijay Kumar, Manju Kumari THAKUR a Michael R. KESSLER, ed. *Handbook of Composites from Renewable Materials* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2017 [cit. 2020-04-24]. DOI: 10.1002/9781119441632. ISBN 9781119441632.
- [47] RATHINAM, Karthik, Swatantra Pratap SINGH, Christopher J. ARNUSCH a Roni KASHER. An environmentally-friendly chitosan-lysozyme biocomposite for the effective removal of dyes and heavy metals from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*. 2018, **199**, 506-515. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.07.055. ISSN 01448617
- [48] GUO, Ming, Jue WANG, Chungue WANG, P.J. STRONG, Peikun JIANG, Yong Sik OK a Hailong WANG. Carbon nanotube-grafted chitosan and its adsorption capacity for phenol in aqueous solution. *Science of The Total Environment*. 2019, **682**, 340-347. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.148. ISSN 00489697.
- [49] PHASUPHAN, Warintorn, Narong PRAPHAIRAKSIT a Apichat IMYIM. Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2019, **294** [cit. 2019-11-11]. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111554. ISSN 01677322. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732219323621>
- [50] MASINDI, Vhahangwele a Khathutshelo L. MUEDI. Environmental Contamination by Heavy Metals. SALEH, Hosam El-Din M. a Refaat F. AGLAN, ed. *Heavy Metals* [online]. InTech, 2018, 2018-06-27 [cit. 2019-11-10]. DOI: 10.5772/intechopen.76082. ISBN 978-1-78923-360-5. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/heavy-metals/environmental-contamination-by-heavy-metals>
- [51] ASHRAF, Sana, Qasim ALI, Zahir Ahmad ZAHIR, Sobia ASHRAF a Hafiz Naeem ASGHAR. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2019, **174**, 714-727 [cit. 2020-02-25]. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.068. ISSN

01476513. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651319302271>
- [52] ALI, Hazrat, Ezzat KHAN a Ikram ILAHI. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry* [online]. 2019, **2019**, 1-14 [cit. 2020-02-23]. DOI: 10.1155/2019/6730305. ISSN 2090-9063. Dostupné z:
<https://www.hindawi.com/journals/jchem/2019/6730305/>
- [53] YADAV, Manavi, Radhika GUPTA a Rakesh Kumar SHARMA. Green and Sustainable Pathways for Wastewater Purification. *Advances in Water Purification Techniques* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 355-383 [cit. 2019-11-10]. DOI: 10.1016/B978-0-12-814790-0.00014-4. ISBN 9780128147900. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128147900000144>
- [54] ČESKO. Vyhláška č. 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>.
- [55] ČESKO. Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. ze dne 14. prosince 2015 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>
- [56] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČESKÉ REPUBLIKY. Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění. In: Věstník MŽPČR. 2014, částka 1. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/975999522D9B19C3C1257C710050418A/\\$file/V%C4%9Bstn%C3%ADk_01_2014_final.pdf](https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/975999522D9B19C3C1257C710050418A/$file/V%C4%9Bstn%C3%ADk_01_2014_final.pdf)
- [57] ČESKO. Vyhláška č. 153/2016 Sb. ze dne 9. května 2016 o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-153>
- [58] Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně Sekce zemědělských vstupů. *Bazální monitoring zemědělských půd - výsledky obsahu rizikových prvků v půdě (1995 - 2013)* [online], [cit. 2020-04-23]. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/478795/ZZ_PRVKY_BMP_final.pdf
- [59] SARKAR, Bibudhendra. *Heavy Metals In The Environment* [online]. CRC Press, 2002 [cit. 2020-04-26]. DOI: 10.1201/9780203909300. ISBN 978-0-8247-0630-2.

- [60] FARGHALY, Othman A. a M.A. GHANDOUR. Square-wave stripping voltammetry for direct determination of eight heavy metals in soil and indoor-airborne particulate matter. *Environmental Research* [online]. 2005, **97**(3), 229-235 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.1016/j.envres.2004.07.007. ISSN 00139351. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935104001379>
- [61] THANH, Nguyen Mau, Nguyen Dinh LUYEN, Tran THANH TAM TOAN, Nguyen HAI PHONG a Nguyen VAN HOP. Voltammetry Determination of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) at Bismuth Film Electrode Combined with 8-Hydroxyquinoline as a Complexing Agent. *Journal of Analytical Methods in Chemistry* [online]. 2019, **2019**, 1-11 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.1155/2019/4593135. ISSN 2090-8865. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/jamc/2019/4593135/>
- [62] DANG, Vu Hai, Pham Thi Hai YEN, Pham Hong PHONG, Pham Khac DUY a Vu Thi Thu HA. Simultaneous determination of arsenic and mercury in water at trace levels by differential pulse anodic stripping voltammetry using a simple gold disk electrode. *Vietnam Journal of Chemistry* [online]. 2019, **57**(3), 339-342 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.1002/vjch.201900035. ISSN 08667144. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/vjch.201900035>
- [63] LIEU, Nguyen Thi, Cao VAN HOANG, Pham Thi Tuyet LE a Le Truong GIANG. Simultaneous determination of lead and cadmium in water samples using differential pulse anodic stripping voltammetry at platinum nanoflowers modified glassy electrode. *Vietnam Journal of Chemistry* [online]. 2019, **57**(3), 379-383 [cit. 2020-04-07]. DOI: 10.1002/vjch.201960028. ISSN 08667144. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/vjch.201960028>
- [64] ELMER-RICO E. MOJICA. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury (II) using Lectin-modified Carbon Paste Electrode. *Journal of Applied Sciences* [online]. 2001, 1461-1465 [cit. 2020-04-26]. DOI: 10.3923/jas.2005.1461.1465. ISSN 18125654. Dostupné z: <http://www.scialert.net/abstract/?doi=jas.2005.1461.1465>
- [65] ÇİFTÇİ, Hakan, Uğur TAMER, Aysegül Ü. METİN, Erol ALVER a Nevin KIZIR. Electrochemical copper (II) sensor based on chitosan covered gold nanoparticles. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2014, **44**(5), 563-571 [cit.

- 2020-04-23]. DOI: 10.1007/s10800-014-0676-0. ISSN 0021-891X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-014-0676-0>
- [66] U.S. EPA. Methode 7010 – GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY. 2007. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7010.pdf>
- [67] RAUCCI, M. G., M. A. ALVAREZ-PEREZ, C. DEMITRI, D. GIUGLIANO, V. DE BENEDICTIS, A. SANNINO a L. AMBROSIO. Effect of citric acid crosslinking cellulose-based hydrogels on osteogenic differentiation. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* [online]. 2015, **103**(6), 2045-2056 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.1002/jbm.a.35343. ISSN 15493296. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.35343>
- [68] ALIZADEH ASL, Saeid, Mohammad MOUSAVI a Mohsen LABBAFI. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Sugarcane Bagasse. *Journal of Food Processing & Technology* [online]. 2017, **08**(08) [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.4172/2157-7110.1000687. ISSN 21577110. Dostupné z: <https://www.omicsonline.org/open-access/synthesis-and-characterization-of-carboxymethyl-cellulose-from-sugarcanebagasse-2157-7110-1000687.php?aid=93240>
- [69] DU, Zhaolin, Tong ZHENG, Peng WANG, Linlin HAO a Yanxia WANG. Fast microwave-assisted preparation of a low-cost and recyclable carboxyl modified lignocellulose-biomass jute fiber for enhanced heavy metal removal from water. *Bioresource Technology* [online]. 2016, **201**, 41-49 [cit. 2020-04-23]. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.11.009. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415015345>
- [70] ÇAVUŞ, Selva, Gülten GÜRDAĞ, Muzaffer YAŞAR, Kubilay GÜÇLÜ a Mehmet Ali GÜRKAYNAK. The competitive heavy metal removal by hydroxyethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) copolymer and its sodium salt: The effect of copper content on the adsorption capacity. *Polymer Bulletin* [online]. 2006, **57**(4), 445-456 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.1007/s00289-006-0583-6. ISSN 0170-0839. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00289-006-0583-6>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CMC	Karboxymethylcelulóza
HEC	Hydroxyethylcelulóza
GCE	Elektroda ze skelného uhlíku
CV	Cyklická voltametrie
Ø	Průměr
σ	Směrodatná odchylka
σ_{μ}	Směrodatná odchylka průměru

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Elektrochemická cela [20]	15
Obrázek 2: Chemická struktura celulózy, která je lineárním polymerem tvořeným z β -D-glukopyranózových jednotek kovalentně spojených s (1–4) glykosidickými vazbami. [26]	17
Obrázek 3: a) Hydratovaný chitosan, b) Nehydratovaný chitosan [42]	21
Obrázek 4: FTIR spektrum pro HEC o molekulové hmotnosti 90 kDa	34
Obrázek 5: FTIR spektrum pro CMC.....	35
Obrázek 6: Srovnání nesetřovaných polysacharidů s polysacharidy sesítěvanými	36
Obrázek 7: Závislost výšky píku na objemu nanesené vrstvy	37
Obrázek 8: Závislost výšky píku na koncentraci polysacharidu.....	38
Obrázek 9: Závislost výšky píku na době a teplotě sušení	39
Obrázek 10: Závislost výšky píku na koncentraci kyseliny citronové.....	40
Obrázek 11: Závislost výšky píku na molekulové hmotnosti a koncentraci kyseliny citronové pro HEC	41
Obrázek 12: Závislost výšky píku na molekulové hmotnosti HEC	41
Obrázek 13: Závislost výšky píku na poměru mezi HEC a kyselinou citronovou	42
Obrázek 14: Závislost výšky píku na pH roztoku.....	43
Obrázek 15: Závislost výšky píku na desorpci pomocí kyseliny dusičné	44
Obrázek 16: Závislost výšky píku na počtu desorpce pro kyseliny dusičnou a chlorovodíkovou	44
Obrázek 17: Závislost výšky píku na koncentraci iontů Pb^{2+}	45
Obrázek 18: Porovnání výšek píků pro různé ionty kovů a různé směsi těchto kovů	47

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Nastavované parametry pro voltametrii čtvercové vlny	32
Tabulka 2: Nastavované parametry pro cyklickou voltametrii.....	32
Tabulka P1: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry výšek píku pro nesesíťované polysacharidy	65
Tabulka P2: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry výšek píku pro sesíťované polysacharidy	65
Tabulka P3: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro nanesené objemy směsí V	66
Tabulka P4: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro koncentrace polysacharidů c	67
Tabulka P5: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro doby a teploty sušení	68
Tabulka P6: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro koncentrace kyseliny citronové C_{citAc}	69
Tabulka P7: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro molekulové hmotnosti HEC	70
Tabulka P8: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro kyselinu citronovou a citronan sodný	71
Tabulka P9: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro různé poměry mezi HEC a kyselinou citronovou	72
Tabulka P10: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro pH roztoku iontů Pb^{2+}	72
Tabulka P11: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry výšek píku pro kyselinu citronovou a chlorovodíkovou	73
Tabulka P12: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro kalibrační křivku iontů Pb^{2+}	75
Tabulka P13: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry výšek píku pro různé ionty kovů.....	76

SEZNAM PŘÍLOH

P I TABULKY NAMĚŘENÝCH A VYPOČÍTANÝCH HODNOT

PŘÍLOHA P I: TABULKY NAMĚŘENÝCH A VYPOČÍTANÝCH HODNOT

Tabulka P1: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry výšek píku pro nesetřované polysacharidy

Polysacharid	HEC1						CMC					
	1	2	1	2	1	2	3	4	3	4	3	4
Číslo elektrody	1		2		3		1		2		3	
Číslo měření	1		2		3		1		2		3	
Výška píku [μA]	3,404	2,231	1,569	1,161	0,7849	0,3766	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
\emptyset [μA]	2,817		1,365		0,581		0,000		0,000		0,000	

Tabulka P2: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry výšek píku pro sesřované polysacharidy

Polysacharid	HEC1						CMC					
	1	2	1	2	1	2	3	4	3	4	3	4
Číslo elektrody	1		2		3		1		2		3	
Číslo měření	1		2		3		1		2		3	
Výška píku [μA]	105,5	131,9	105,2	119,8	95,40	107,1	60,68	75,36	65,31	65,77	69,86	82,09
\emptyset [μA]	118,7		112,5		101,2		68,02		65,54		75,98	

Tabulka P3: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro nanesené objemy směsí V

Polysacharid	V [μl]	Číslo měření	1	2	3	\emptyset	σ [μA]	σ_{μ} [μA]	Zaokrouhlení [μA]
		Číslo elektrody	Výška píku [μA]						
HEC1	2	1	27,00	23,85	24,98	28,51	4,948	2,020	29 \pm 3
		2	34,34	35,15	25,73				
	5	3	14,36	16,98	17,57	24,13	8,896	3,632	25 \pm 4
		4	35,82	29,84	30,21				
	10	5	105,5	105,2	95,40	110,8	12,94	5,282	111 \pm 6
		6	131,9	119,8	107,1				
15	7	38,22	19,14	23,39	23,99	10,27	4,191	24 \pm 5	
	8	34,47	15,99	12,74					
CMC	2	9	12,85	19,89	17,61	21,35	6,814	2,782	21 \pm 3
		10	33,27	22,23	22,25				
	5	11	30,78	41,70	24,91	29,93	6,146	2,509	30 \pm 3
		12	26,50	29,25	26,45				
	10	13	60,68	65,31	69,86	69,85	7,766	3,170	70 \pm 4
		14	75,36	65,77	82,09				
15	15	27,94	23,81	16,53	21,44	4,086	1,668	21,4 \pm 1,7	
	16	21,39	18,12	20,82					

Tabulka P4: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro koncentrace polysacharidů c

Polysacharid	c [mg/ml]	Číslo měření	1	2	3	4	5	Ø	σ [μ A]	σ_{μ} [μ A]	Zaokrouhlení [μ A]
		Číslo elektrody	Výška píku [μ A]								
HEC1	0,01	1	11,53	9,367	5,702	4,320	3,787	5,533	3,421	1,082	5,5±1,1
		2	9,485	3,323	3,898	2,774	1,142				
	0,1	3	7,391	5,289	3,824	2,873	1,133	3,794	2,609	0,8251	3,8±0,9
		4	8,940	2,538	2,230	1,546	2,178				
	1	5	80,07	92,01	82,94	89,26	89,39	71,60	20,31	6,422	72±7
		6	44,24	72,66	68,94	30,66	65,79				
	10	7	85,50	82,90	105,5	105,2	95,40	101,7	17,13	5,416	102±6
		8	76,11	107,7	131,9	119,8	107,1				
CMC	0,01	1	6,221	5,012	3,247	1,012	2,963	4,359	2,240	0,7083	4,4±0,8
		2	9,271	5,193	3,557	3,314	3,804				
	0,1	3	11,04	5,145	10,56	9,076	9,538	7,51	3,874	1,225	7,5±1,3
		4	11,74	3,599	10,30	2,473	1,606				
	1	5	85,77	94,69	86,60	84,93	78,32	100,3	17,70	5,596	100±6
		6	99,34	109,4	109,8	121,1	132,9				
	10	7	52,82	60,68	65,31	69,86	47,19	62,79	12,41	3,924	63±4
		8	66,73	75,36	65,77	82,09	42,12				

Tabulka P5: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro doby a teploty sušení

Polymer	HEC1								CMC							
Doba sušení [min]	30				60				30				60			
Teplota [°C]	55		110		55		110		55		110		55		110	
Číslo elektrody	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Číslo měření	Výška píku [μA]								Výška píku [μA]							
1	0.000	0.000	95,71	86,63	0.000	0.000	85,50	76,11	0.000	0.000	128,1	100,2	0.000	0.000	52,82	66,73
2	0.000	0.000	121,2	140,1	0.000	0.000	82,90	107,7	0.000	0.000	117,3	111,7	0.000	0.000	60,68	75,36
3	0.000	0.000	126,3	96,44	0.000	0.000	105,5	90,95	0.000	0.000	112,7	109,0	0.000	0.000	65,31	65,77
Ø [μA]	0.000		111,0		0.000		91,44		0.000		113,2		0.000		64,44	
σ [μA]	0.000		21,07		0.000		12,69		0.000		9,257		0.000		7,433	
σ _μ [μA]	0.000		8,602		0.000		5,181		0.000		3,7791		0.000		3,0346	
Zaokrouhlení [μA]	0±0		111±9		0±0		91±6		0±0		113±4		0±0		64±4	

Tabulka P6: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro koncentrace kyseliny citronové C_{citrAc}

Polysacharid	C_{citrAc} [mol/l]	Číslo měření	1	2	3	4	5	Ø	σ [µA]	σ_{μ} [µA]	Zaokrouhlení [µA]
		Číslo elektrody	Výška píku [µA]								
HEC1	0,01	1	97,63	97,71	99,31	119,7	119,0	103,0	14,65	4,632	103±5
		2	101,0	73,85	90,95	118,6	112,1				
	0,1	3	85,50	82,90	105,5	105,2	95,40	101,7	17,13	5,416	102±6
		4	76,11	107,7	131,9	119,8	107,1				
	1	5	21,43	17,11	14,51	19,38	17,48	19,55	2,424	0,7664	19,6±0,6
		6	20,64	20,69	20,95	21,17	22,11				
CMC	0,01	7	97,16	96,65	103,2	94,45	88,87	98,51	4,901	1,550	98,5±1,6
		8	101,1	104,6	104,0	96,09	99,02				
	0,1	9	52,82	60,68	65,31	69,86	47,19	62,79	12,41	3,924	63±4
		10	66,73	75,36	65,77	82,09	42,12				
	1	11	28,59	20,69	17,16	22,31	21,54	25,27	8,744	2,765	25±3
		12	43,65	36,62	15,98	24,73	21,45				

Tabulka P7: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro molekulové hmotnosti HEC

Molekulová hmotnost [kDa]	C_{citrac} [mol/l]	Číslo měření	1	2	3	4	5	Ø	σ [µA]	σ_{μ} [µA]	Zaokrouhlení [µA]	
		Číslo elektrody	Výška píku [µA]									
1300	0,01	1	52,69	56,99	61,60	61,51	73,29	72,77	14,22	4,498	73±5	
		2	81,18	92,36	92,16	73,87	82,01					
	0,1	1	13,19	14,69	28,58	19,55	20,98	24,22	6,535	2,066	25±3	
		2	28,36	29,79	29,11	27,66	30,27					
	1	1	1	5,115	20,38	11,71	11,05	10,99	10,25	4,301	1,360	10,3±1,4
			2	8,214	10,60	8,537	5,094	10,83				
720	0,01	3	69,81	59,39	48,27	73,07	90,32	71,45	13,48	4,261	71±5	
		4	63,80	67,22	88,54	68,10	85,96					
	0,1	3	3	68,13	74,25	63,66	85,15	86,49	66,95	13,44	4,251	67±5
			4	59,27	40,05	58,88	67,11	66,49				
	1	3	3	53,16	15,76	23,24	16,21	14,65	23,79	14,74	4,660	24±5
			4	49,53	17,07	16,70	15,58	16,00				
90	0,01	5	67,25	90,55	47,44	37,56	77,13	62,07	15,30	4,839	62±5	
		6	64,74	68,73	53,39	52,02	61,85					
	0,1	5	5	54,90	70,55	97,75	90,27	94,53	84,31	23,58	7,456	84±8
			6	60,07	50,56	115,9	111,6	96,99				
	1	5	5	5,411	2,296	4,274	10,82	3,98	4,293	2,915	0,9218	4±1
			6	7,239	2,208	1,627	3,613	1,47				
HEC1	0,01	7	97,63	97,71	99,31	119,7	119,0	103,0	14,65	4,632	103±5	
		8	101,0	73,85	90,95	118,6	112,1					
	0,1	7	7	85,50	82,90	105,5	105,2	95,40	101,7	17,13	5,416	102±6
			8	76,11	107,7	131,91	119,8	107,1				

Molekulová hmotnost [kDa]	c_{citAc} [mol/l]	Číslo měření	1	2	3	4	5	σ [μ A]	σ_{μ} [μ A]	Zaokrouhlení [μ A]	σ [μ A]
		Číslo elektrody	Výška píku [μ A]								
HEC1	1	7	21,43	17,11	14,51	19,38	17,48	19,55	2,424	0,7664	19,6 \pm 0,8
		8	20,64	20,69	20,95	21,17	22,11				

Tabulka P8: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro kyselinu citronovou a citronan sodný

	Molekulová hmotnost HEC [kDa]	Číslo měření	1	2	3	\emptyset	σ [μ A]	σ_{μ} [μ A]	Zaokrouhlení [μ A]	
		Číslo elektrody	Výška píku [μ A]							
citronan sodný	1300	1	0,00	0,00	0,00	0,0000	0,0000	0,00000	0 \pm 0	
		2	0,00	0,00	0,00					
	720	3	0,6906	0,5906	0,3906	0,6007	0,2215	0,09043	0,6 \pm 1	
		4	0,3561	0,9655	0,6106					
	90	90	5	1,547	2,018	1,687	1,887	0,3106	0,1268	1,89 \pm 0,13
			6	1,670	2,383	2,016				
kyselina citronová	1300	1	13,19	14,69	28,58	23,95	7,787	3,179	24 \pm 4	
		2	28,36	29,79	29,11					
	720	3	68,13	74,25	63,66	48,21	26,17	10,68	48 \pm 11	
		4	39,27	40,05	3,89					
	90	90	5	54,90	70,55	97,75	74,95	26,21	10,70	75 \pm 11
			6	60,07	50,56	115,9				

Tabulka P9: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro různé poměry mezi HEC a kyselinou citronovou

Poměr HEC:kyselině citronové	Číslo měření	1	2	3	4	5	Ø	σ [μA]	σ_{μ} [μA]	Zaokrouhlení [μA]
	Číslo elektrody	Výška píku [μA]								
1:3	1	109,8	134,2	110,3	120,3	131,0	99,03	25,27	7,992	99±8
	2	80,21	77,59	71,41	90,22	65,24				
1:1	3	76,18	80,36	82,20	83,03	103,0	101,8	23,38	7,393	101±8
	4	110,3	105,6	100,9	124,5	151,4				
3:1	5	108,7	105,2	96,22	103,0	98,88	99,33	9,326	2,949	99±3
	6	100,2	81,88	113,4	97,77	87,91				

Tabulka P10: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro pH roztoku iontů Pb^{2+}

Polysacharid	pH [-]	Číslo měření	1	2	3	Ø	σ [μA]	σ_{μ} [μA]	Zaokrouhlení [μA]
		Číslo elektrody	Výška píku [μA]						
HEC1	1,7	1	19,26	15,11	16,19	14,32	3,233	1,320	14±2
		2	13,39	11,50	10,45				
	3,3	1	88,81	87,49	90,38	77,60	13,78	5,626	78±6
		2	55,36	71,40	72,15				
	5,0	1	123,2	92,47	99,02	97,13	17,02	6,946	97±7
		2	106,9	87,55	73,61				
8,3	1	30,36	30,64	35,79	34,26	6,405	2,615	34±3	

Polysacharid	pH [-]	Číslo měření	1	2	3	Ø	σ [μ A]	σ_{μ} [μ A]	Zaokrouhlení [μ A]
		Číslo elektrody	Výška píku [μ A]						
HEC1	8,3	2	29,72	32,50	46,54	34,26	6,405	2,615	34±3
	10,8	1	14,90	8,580	19,88	14,97	4,145	1,692	15,0±1,7
2		15,19	12,47	18,79					
CMC	1,7	1	16,78	9,609	5,059	11,58	6,749	2,755	12±3
		2	21,29	12,81	3,935				
	3,2	1	46,27	39,49	31,54	42,49	7,085	2,893	42±3
		2	43,44	41,44	52,77				
	5,0	1	68,56	46,77	44,26	53,21	10,01	4,085	53±5
		2	45,47	62,26	51,94				
	8,3	1	17,43	33,19	16,99	25,97	7,861	3,209	26±4
		2	36,10	25,44	26,70				
	10,8	1	18,03	11,78	13,96	13,91	5,302	2,165	14±3
		2	9,055	22,08	8,555				

Tabulka P11: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry výšek píku pro kyselinu citronovou a chlorovodíkovou

Kyselina	w [%]	Číslo elektrody	1	2	3	Ø
		Počet desorpčních kroků	Relativní výška píku [%]			
HNO ₃	0,01	0	100,00	100,00	100,00	100,00
		1	110,72	101,44	94,15	102,10
		2	105,09	88,96	87,51	93,85

Kyselina	w [%]	Číslo elektrody	1	2	3	Ø	
		Počet desorpčních kroků	Relativní výška píku [µA]				
HNO ₃	0,01	3	99,01	79,75	76,78	85,18	
		4	93,45	73,26	65,03	77,25	
	0,1	0	100,00	100,00	100,00	100,00	
		1	27,09	16,64	19,73	21,15	
		2	5,47	2,15	2,13	3,25	
		3	0,34	0,26	0,23	0,28	
		4	0,00	0,00	0,00	0,00	
	0,5	0	100,00	100,00	100,00	100,00	
		1	0,7295	0,2606	0,7899	0,59	
		2	0,0000	0,0000	0,0000	0,00	
	1	0	100,00	100,00	100,00	100,00	
		1	0,4648	5,1536	0,4351	2,02	
		2	0,0000	0,0000	0,0000	0,00	
	HCl	0,5	0	100,00	100,00	100,00	100,00
			1	0,000	1,625	0,280	0,63
2			0,000	0,000	0,000	0,00	
1		0	100,00	100,00	100,00	100,00	
		1	0,1911	0,0000	0,2899	0,16	
		2	0,0000	0,0000	0,0000	0,00	

Tabulka P12: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry, směrodatné odchylky a odchylky průměru výšek píku pro kalibrační křivku iontů Pb²⁺

Polysacharid	c Pb ²⁺ [mg/l]	Číslo elektrody	1	2	3	Ø	σ [μA]	σ _μ [μA]	Zaokrouhlení [μA]
		Čas sorpce [min]	Výška píku [μA]						
HEC1	0,02	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,0000	0±0
		5	1,440	1,118	2,305	1,621	0,61	0,3544	1,6±0,4
	0,1	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,0000	0±0
		5	2,310	1,211	2,569	2,030	0,72	0,4164	2,0±0,5
	1	1	4,069	6,468	3,721	4,753	1,50	0,8637	4,8±0,9
		5	14,04	9,147	14,65	12,61	3,02	1,742	12,6±1,8
	2	1	10,79	12,54	11,78	11,70	0,88	0,5073	11,7±0,6
		5	23,27	31,72	22,96	25,98	4,97	2,871	26±3
	5	1	38,24	53,11	33,76	41,71	10,13	5,848	42±6
		5	21,60	75,13	47,66	48,13	26,77	15,46	48±16
	10	1	72,14	106,5	47,90	75,50	29,43	16,99	76±17
		5	104,5	118,5	74,77	99,25	22,32	12,89	99±13
	20	1	101,4	113,6	88,50	101,2	12,57	7,256	101±8
		5	119,6	143,0	107,2	123,3	18,15	10,48	123±11
CMC	0,02	1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,0000	0±0
		5	0,1010	0,2723	0,1539	0,1757	0,09	0,0506	0,18±0,06
	0,1	1	0,3637	0,0000	0,2031	0,1889	0,18	0,1052	0,19±0,11
		5	0,7770	0,2096	0,6379	0,5415	0,30	0,1707	0,54±0,18
	1	1	4,124	3,872	4,817	4,271	0,49	0,2826	4,3±0,3
		5	5,173	9,945	12,459	9,192	3,70	2,137	9±3
	2	1	14,63	12,30	15,55	14,16	1,68	0,9671	14±1
		5	24,23	10,22	21,60	18,68	7,44	4,298	19±5

Polysacharid	$c \text{ Pb}^{2+}$ [mg/l]	Číslo Elektrody	1	2	3	Ø	σ [μA]	σ_{μ} [μA]	Zaokrouhlení [μA]
		Čas sorpce [min]	Výška píku [μA]						
CMC	5	1	27,95	14,20	22,76	21,63	6,94	4,006	22±5
		5	36,20	52,97	38,98	42,72	8,99	5,192	43±6
	10	1	54,22	46,08	58,46	52,92	6,29	3,632	53±4
		5	90,89	76,93	93,47	87,10	8,90	5,140	87±6
	20	1	79,77	43,90	80,50	68,06	20,92	12,08	68±13
		5	109,8	77,77	88,56	92,04	16,29	9,403	90±10

Tabulka P13: Naměřené hodnoty výšek píku a vypočítané průměry výšek píku pro různé ionty kovů

Číslo elektrody		1	2	Ø
Ionť kovu		Výška píku [μA]		
Pb^{2+}		105,5	90,95	98,22
Cd^{2+}		53,27	31,59	42,43
Cu^{2+}		3,350	3,329	3,339
Směš ionťů kovů	Ionť kovu	Výška píku [μA]		
$\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	Pb^{2+}	33,23	52,26	42,74
	Cu^{2+}	13,67	24,41	19,04
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$	Cd^{2+}	11,19	6,855	9,022
	Cu^{2+}	21,58	10,71	16,14
$\text{Pb}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$	Cd^{2+}	40,72	29,68	35,20
	Pb^{2+}	61,56	63,76	62,66

Číslo elektrody		1	2	Ø
Směs iontů kovů	Iont kovu	Výška píku [μA]		
$\text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$	Cd^{2+}	0,9254	2,423	1,674
	Pb^{2+}	29,75	62,76	46,25
	Cu^{2+}	14,62	34,20	24,41