

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

**VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ
NITRODERIVÁTŮ AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ**

VOLTAMMETRIC DETERMINATION
OF NITRODERIVATIVES OF AROMATIC HYDROCARBONS

Bakalářská práce
studijního oboru Chemie životního prostředí

PRAHA 2009

VÍT PRCHAL

Tato bakalářská práce byla vypracována na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze v letech 2008 – 2009 a vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MŠMT ČR (projekty MSM 0021620857, LC 06035 a RP 14/63). Z těchto projektů byla tato bakalářská práce také finančně podporována.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele Mgr. Vlastimila Vyskočila, a že jsem všechny použité prameny řádně citoval.

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

V Praze dne 2. května 2009.

.....

Podpis

Předmětová hesla:

- analytická chemie
- elektrochemie
- voltametrie
- nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky
- modifikace povrchu elektrody

Klíčová slova:

- 1-nitrobenzen, 1-nitronaftalen, 2-nitrofluoren, 9-nitroanthracen
- 2-nitrofenol, 4-nitrofenol
- oktanthiol
- diferenční pulsní voltametrie
- visící rtuťová kapková elektroda
- chemicky modifikovaná elektroda

Obsah

1. Úvod.....	7
1.1 Cíl práce	7
1.2 Vlastnosti zkoumaných látek	8
1.3 Stanovení nitrovaných aromatických uhlovodíků pomocí DPV	13
1.4 Modifikace elektrody	13
2. Experimentální část.....	15
2.1 Reagencie	15
2.2 Instrumentace	16
2.3 Pracovní postupy.....	16
2.3.1 Měření voltamogramů	16
2.3.2 Modifikace HMDE oktanthiolem.....	17
2.4 Stabilita zásobních roztoků	18
3. Výsledky a diskuse.....	22
3.1 Voltametrické chování zkoumaných látek	22
3.2 Modifikace HMDE.....	37
3.2.1 Modifikace oktanthiolem ($c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$)	37
3.2.2 Modifikace oktanthiolem ($c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)	40
3.2.3 Modifikace oktanthiolem ($c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$)	42
4. Závěr.....	44
4.1 Shrnutí práce	44
4.2 Další postup.....	45
5. Literatura	46

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému školiteli Mgr. Vlastimilu Vyskočilovi, Mgr. Aleši Daňhelovi, Mgr. Vítu Novotnému a Prof. RNDr. Jiřímu Barkovi, CSc. za cenné připomínky a trpělivý přístup k mé práci. Dále děkuji členům katedry analytické chemie PřF UK za ochotu a pomoc během realizace mé práce.

Dále bych chtěl poděkovat svým rodičům, že mi umožnili studium na vysoké škole.

Seznam použitých zkratek a symbolů

<i>A</i>	Absorbance
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
<i>c</i>	Molární koncentrace [mol.l ⁻¹]
<i>c_{mod}</i>	Molární koncentrace modifikátoru [mol.l ⁻¹]
CAS	Chemical Abstracts Service
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DPV	Diferenční pulsní voltametrie
<i>E</i>	Potenciál [V]
<i>E_p</i>	Potenciál píku [V]
HMDE	Visící rtuťová kapková elektroda
<i>I</i>	Elektrický proud [A]
<i>I_p</i>	Elektrický proud píku [A]
IARC	International Agency for Research on Cancer
<i>M_r</i>	Relativní molekulová hmotnost
NPAH	Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky
pH*	Výsledné pH směsi BR pufr/voda
R	Korelační koeficient
US EPA	United States Environmental Protection Agency
ZE	Základní elektrolyt
λ	Vlnová délka [nm]

1. Úvod

1.1 Cíl práce

Tato bakalářská práce se zabývá voltametrickým stanovením vybraných aromatických nitroderivátů a možnostmi zlepšení jejich voltametrické detekce – a to pomocí chemické modifikace použité pracovní elektrody. Zkoumané látky jsou 1-nitrobenzen, 1-nitronaftalen, 2-nitrofluoren, 9-nitroanthracen, 2-nitrofenol a 4-nitrofenol. V této práci je využito techniky DPV na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) a je zkoumána analytická odezva dané látky. U vybraných sloučenin je analytická odezva při použití techniky DPV velice podobná (píky se většinou překrývají, nejsou rozdělené) a stanovení těchto látek vedle sebe je složité, ne-li nemožné. Proto se práce věnuje možnosti změny elektrochemického chování zkoumaných sloučenin pomocí modifikace pracovní elektrody, kde by mohlo dojít ke změně analytické odezvy látek (potlačení píku, posunutí polohy píku), čímž by se detekce těchto látek ve směsi stala jednodušší a levnější, při dosažení podobných mezí detekce jako při použití chromatografických metod.

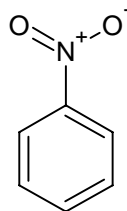
1.2 Vlastnosti zkoumaných látek

Nitroderiváty aromatických uhlovodíků, patří dnes k nejvíce sledovaným polutantům životního prostředí – je prokázáno, že tyto látky mohou při kontaktu s organismem zvýšit riziko nádorového onemocnění¹⁻³, což je dnes v civilizovaném světě jeden z nejčastějších důvodů úmrtí. Jen v Evropské unii patří rakovina k druhému nejčastějšímu důvodu úmrtí, po kardiovaskulárních onemocněních⁴. Nitrované uhlovodíky mohou v životním prostředí vznikat mnoha cestami, z nichž je nejčastější spalování organických materiálů (ze současného hlediska je největším zdrojem doprava – dieselové⁵ a letecké proudové motory⁶ spalující motorovou naftu, resp. kerosin). Dále mohou nitrované aromatické uhlovodíky vznikat samovolně, reakcemi aromatických uhlovodíků s oxidy dusíku za účasti ozonu v atmosféře⁷.

Nitrované aromatické uhlovodíky se díky výše popsaným jevům vyskytují volně v atmosféře a jsou tedy v životním prostředí všudypřítomné. Tyto sloučeniny se v atmosféře vážou na prachová zrna a z toho vyplývá velké nebezpečí vstupu polutantu do organismu respirační cestou. Většina zkoumaných látek je podezřelá z mutagenity, karcinogenity a genotoxicity. Sloučeniny obsahující více aromatických jader (polycyklické nitrované aromatické uhlovodíky – NPAH), představují ještě větší riziko – tyto látky jsou hydrofobní, rozpouští se pouze v tucích – pro organismus je těžké je odbourat. Hydrofobní vlastnosti taktéž pomáhají těmto látkám vázat se do struktur DNA, kde znemožňují replikaci a transkripci – vzniká prostor pro mutace či rakovinné bujení⁸.

Jako modelové látky byly pro studii vybrány následující:

A) 1-Nitrobenzen:



Obr. 1: 1-nitrobenzen

CAS název: nitrobenzene

CAS registrační číslo: 98-95-3

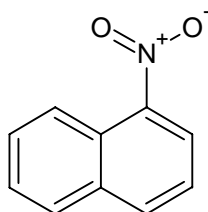
Sumární vzorec: C₆H₅NO₂

M_R: 123,11

Zkratka: 1-NB

Nitrobenzen je za normálních podmínek nažloutlá kapalina. Toxický při vdechování, styku s kůží a při požití. Podezření na karcinogenní účinky. Dle IARC (International Agency for Research on Cancer) karcinogen kategorie 2B^{9,10}.

B) 1-Nitronaftalen:



Obr. 2: 1-nitronaftalen

CAS název: 1-nitronaphtalene

CAS registrační číslo: 86-57-7

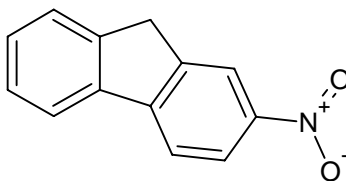
Sumární vzorec: C₁₀H₇NO₂

M_R: 173,17

Zkratka: 1-NN

1-Nitronaftalen je za normálních podmínek žlutá krystalická látka. Toxický při polknutí¹¹. Dle IARC není považován za karcinogen (třída 3)¹².

C) 2-Nitrofluoren:



Obr. 3: 2-nitrofluoren

CAS název: 2-nitrofluorene

CAS registrační číslo: 607-57-8

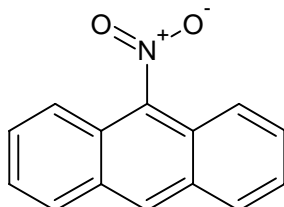
Sumární vzorec: C₁₃H₉NO₂

M_R: 211,22

Zkratka: 2-NF

2-Nitrofluoren je za normálních podmínek žlutá krystalická látka. Hlavní zdroj – emise dieselových motorů. Podezřelý z karcinogenity, kategorie 2B¹³.

D) 9-Nitroanthracen:



Obr. 4: 9-nitroanthracen

CAS název: 9-nitroanthracene

CAS registrační číslo: 602-60-8

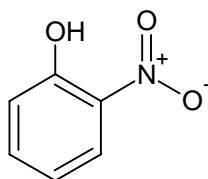
Sumární vzorec: C₁₃H₉NO₂

M_R: 211,22

Zkratka: 9-NA

9-Nitroanthracen je pevná žlutá krystalická látka, hojně se vyskytující v emisích dieselových motorů. Karcinogenita neprokázaná, třída 3¹⁴.

E) 2-Nitrofenol



Obr. 5: 2-nitrofenol

CAS název: 2-nitrophenol

CAS registrační číslo: 88-75-5

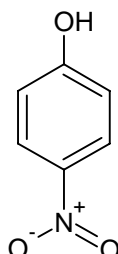
Sumární vzorec: C₆H₅NO₃

M_R: 139,11

Zkratka: 2-NFe

2-Nitrofenol je pevná krystalická látka. Není potvrzeno zda-li se jedná či nejedná o karcinogen (nevyskytuje se v záznamech IARC). Vyvolává methemoglobinémi¹⁵. Patří mezi prioritní polutanty dle US EPA.

F) 4-Nitrofenol:



Obr. 6: 4-nitrofenol

CAS název: 4-nitrophenol

CAS registrační číslo: 88-75-5

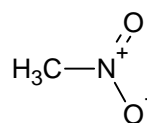
Sumární vzorec: C₆H₅NO₃

M_R: 139,11

Zkratka: 4-NFe

4-Nitrofenol je žlutá krystalická látka. Karcinogenita neznámá. Vyvolává methemoglobinémi¹⁶. Patří mezi prioritní polutanty dle US EPA.

G) Nitromethan:



Obr. 7: nitromethan

CAS název: Nitromethane

CAS registrační číslo: 75-52-5

Sumární vzorec: CH₃NO₂

Zkratka: NM

Nitromethan je bezbarvá kapalina. Využívá se jako rozpouštědlo, součást speciálních paliv a výbušnin. Dle IARC patří do kategorie 2B, je podezřelý z karcinogenity¹⁷. V této práci

je jako alifatický zástupce nitrovaných uhlovodíku užít ke srovnání účinnosti modifikace pro srovnání se signálem nitrovaných aromatických uhlovodíků.

1.3 Stanovení nitrovaných aromatických uhlovodíků pomocí DPV

Předmětem této práce je analýza látek pomocí diferenční pulsní voltametrie (DPV) na visící kapkové rtuťové elektrodě (HMDE). Při DPV je na pracovní elektrodu vkládán potenciál lineárně se s časem měnící, který je periodicky překládán potenciálovými pulsy o amplitudě řádově desítek mV a době trvání desítek ms. Regstruje se rozdíl proudů změřených těsně před vložením potenciálového pulsu a na jeho konci¹⁸. Nitrované uhlovodíky lze velmi jednoduše a levně stanovit pomocí polarografických a voltametrických technik – díky velice snadné elektrochemické redukci nitroskupiny na aromatickém jádře¹⁹. Mnohé tyto látky byly již pomocí DPV na HMDE stanoveny²⁰.

1.4 Modifikace elektrody

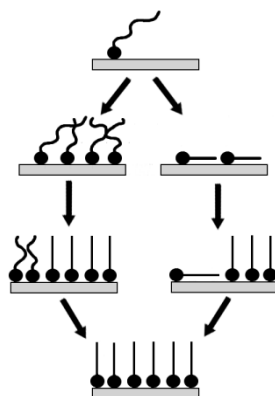
Modifikace elektrody spočívá v navázání uspořádané vrstvy povrchově aktivní chemické látky na vlastní povrch elektrody, a tím pádem dochází i ke změně její selektivity k určitým analytům. Vlastní modifikátor je látka, která je sorbována na povrch elektrody, a v závislosti na její koncentraci se na povrchu dané elektrody začne formovat uspořádaná vrstva této látky. Modifikátorů, tvořících uspořádané vrstvy na kovových površích, je známo velké množství, nejznámější jsou alifatické thioly²¹. Z dalších modifikátorů lze uvést např. merkaptohexanol²², nafion²³, alkoholy či mastné kyseliny²⁴. Modifikace se úspěšně využívá při voltametii na zlatých elektrodách²⁵ a elektrodách bismutových, u kterých je ve srovnání se zlatými elektrodami větší stabilita uspořádané vrstvy při negativních potenciálech²⁶. V této práci je modifikována pracovní elektroda – visící rtuťová kapková elektroda – alifatickým thiolem, a to konkrétně oktanthiolem.

Při modifikaci na povrchu elektrody vzniká jakýsi „hřeben“, jehož hustota zubů je dána hlavně třemi faktory:

- délkou řetězce modifikátoru,
- koncentrací modifikátoru,
- časem depozice modifikátoru na elektrodový povrch.

Při ponoření elektrody do modifikačního roztoku dojde k adsorpci thiolu na povrch elektrody. K pokrytí povrchu dochází ve dvou fázích – nejdříve dojde k navázání a pokrytí 80 až 90 % povrchu elektrody (rychlý děj, trvá řádově minuty), k následnému dokonalému pokrytí povrchu je zapotřebí řádově několika hodin. Tento krok je závislý na koncentraci

roztoku modifikátoru. Vlastní uspořádanost vrstvy je dána délkou thiolového řetězce (interakce mezi jednotlivými molekulami – u delších molekul dochází k interakcím mezi jednotlivými „vláknky“, což zapříčiňují van der Waalsovy síly). Po modifikaci by na elektrodovém povrchu měla vzniknout uspořádaná vrstva thiolu (viz obr. 8) s tím, že řetězce nesvírají s povrchem pravý úhel, ale aby zaujaly prostorově co nejvýhodnější pokrytí, dojde k mírnému „položení“ na povrch elektrody; úhel závisí na použitém modifikátoru^{22, 27, 28}.



Obr. 8: Sestavení uspořádané vrstvy modifikátoru na elektrodě²⁹

Po modifikaci vznikne na elektrodě povrchově aktivní vrstva, která daným analytům brání v přístupu k povrchu elektrody, či ho naopak zlepšuje (analyt se akumuluje v povrchově aktivní vrstvě modifikátoru). Změna elektrochemické odezvy analytu zde závisí na velikosti částic analytu, jejich polaritě, použitém modifikátoru (ony 3 faktory uvedené výše). Při použití oktanthiolu jako modifikátoru lze předpokládat nárůst signálu u látek nepolárních a s menší velikostí molekuly, a naopak látkám polárnějším či s většími molekulami bude přístup k elektrodovému povrchu značně ztížen či znemožněn²⁵.

2. Experimentální část

2.1 Reagencie

Zkoumané látky:

- 1-nitrobenzen (99,5%; Sigma-Aldrich, USA),
- 1-nitronaftalen (čistota 99%; Sigma-Aldrich, USA),
- 2-nitrofluoren (98%; Sigma-Aldrich, USA),
- 9-nitroanthracen (99,9%; Sigma-Aldrich, USA),
- 2-nitrofenol (99%; Riedel-de Haën, Německo),
- 4-nitrofenol (99,5%; Sigma-Aldrich, USA),
- nitromethan (99%; P. P. H. Polskie odczyniki chemiczne Gliwice, Polsko).

Byly připraveny zásobní roztoky všech látek o koncentraci $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ v methanolu (čistota 99,9%; Merck, Německo). Roztoky byly připraveny přesným odvážením (či v případě kapalin pipetováním) a následným rozpuštěním v methanolu. Všechny roztoky o nižších koncentracích byly připravovány ředěním těchto zásobních roztoků. Zásobní roztoky byly uchovávány v odměrných baňkách o objemu 100 ml v temnu. Stabilita zásobních roztoků byla průběžně sledována pomocí UV-VIS spektrofotometrie.

Dále byly připraveny zásobní roztoky modifikátoru oktanthiolu (98,5%, Sigma-Aldrich, USA) o koncentracích $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ v tetrahydrofuranu²⁶. Nejdříve byl připraven roztok s nejvyšší molaritou, z něj byly ředěním připraveny zbylé roztoky.

Složky Brittonova-Robinsonova (BR) pufru byly připraveny následovně:

- zásaditá složka: $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ hydroxid sodný
- kyselá složka: 2,70 g koncentrované kyseliny trihydrogenfosforečné, 2,3 ml koncentrované octové kyseliny a 2,74 g kyseliny borité, vše rozpuštěno v 1 litru deionizované vody.

BR pufr o určité hodnotě pH byl připraven z těchto dvou složek před každým měřením.

2.2 Instrumentace

Pro stanovení látek bylo použito elektrodového stojanu s pracovní víceúčelovou rtuťovou elektrodou Metrohm 633 VA Stand (Metrohm, Švýcarsko). Elektroda byla vždy zapojena v klasickém tříelektrodovém zapojení, s argentchloridovou elektrodou s nasyceným roztokem KCl jako referentní a plíškovou platinovou pomocnou elektrodou. Elektrody byly řízené digitálním potenciostatem AUTOLAB PGSTAT 10 (EcoChemie, Nizozemí). Rozhraní bylo ovládáno pomocí software GPES (General Purpose Electrochemical Software) verze 4.9 (EcoChemie, Nizozemí) na osobním počítači, pracujícím v operačním systému Windows XP (Microsoft Corporation, USA). Počítač byl vybaven procesorem AMD Sempron 2 GHz, s 1 GB RAM. Všechna měření byla vyhodnocena v matematickém software Origin 8 Pro (Originlab, USA). Svépomocí byl vyroben regulovatelný stojánek pro snadnější modifikaci elektrody.

Povrch rtuťové kapky HMDE byl $0,52 \text{ mm}^2$. Potenciálový program DPV zahrnoval následující parametry: výška pulsu 25 mV, šířka pulsu 50 ms, rychlost nárůstu potenciálu $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Základním elektrolytem byla vždy směs BR pufru o daném pH (5 ml) a methanolu s rozpuštěným vzorkem (5 ml).

pH analyzovaných vzorků byla měřena na pH metru s kombinovanou skleněnou elektrodou Jenway 3510 (Jenway, Velká Británie). Kyslík byl z analyzovaných vzorků odstraňován pětiminutovým probubláváním daného roztoku dusíkem z tlakové láhve. Před vlastním roztokem byla nejdříve umístěna promývačka se směsí methanol-deionizovaná voda ve stejném poměru jako v analyzovaném vzorku. Stabilita zásobních roztoků byla měřena na UV-VIS spektrofotometru AGILENT 8453 (Agilent Technologies, USA) v křemenné kyvetě o měrné tloušťce 0,1 cm (Hellma, Nizozemí).

2.3 Pracovní postupy

2.3.1 Měření voltamogramů

Při stanovení látky pomocí diferenční pulsní voltametrie bylo postupováno následovně: byla připravena odměrná baňka o objemu 10 ml, do ní bylo odpipetováno 5 ml Brittonova-Robinsonova pufru o daném pH. Do baňky bylo přidáno 2 ml methanolu, poté příslušný objem zásobního roztoku dané látky a poté byla baňka doplněna po rysku

methanolem. Obsah baňky byl důkladně promíchán protřepáním a poté kvantitativně převeden do polarografické nádoby. Nádoba byla vložena do stojanu a bylo zahájeno probublávání dusíkem po dobu pěti minut, jednalo-li se o první měření, každé další probublání stejného vzorku bylo zkráceno na 30 s. Po probublání byla automaticky vytvořena nová rtuťová kapka. Poté byl proveden záznam voltamogramu. Všechna stanovení probíhala za laboratorní teploty.

2.3.2 Modifikace HMDE oktanthiolem

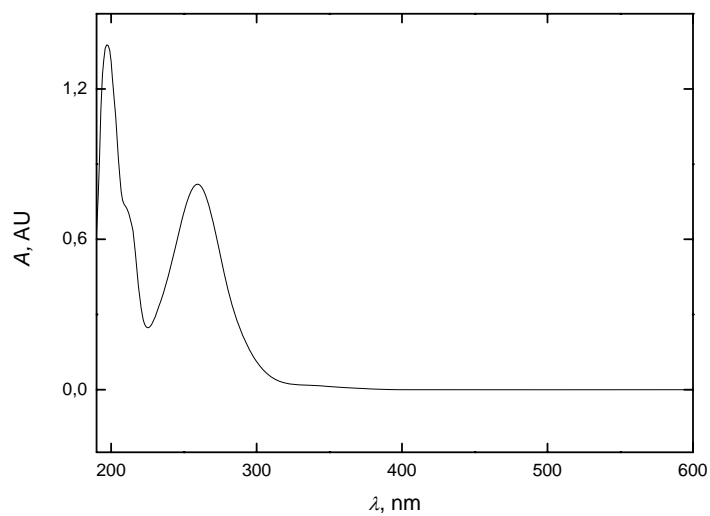
Při modifikaci HMDE uspořádanou vrstvou oktanthiolu bylo postupováno způsobem, jakým bylo postupováno v případě modifikace zlaté elektrody²⁵: mikronádobka, upnutá v modifikačním stojanu byla doplněna po okraj roztokem modifikačního činidla, do té byl poté ponořen konec kapiláry rtuťové elektrody. V roztoku oktanthiolu byla vytvořena nová rtuťová kapka a modifikátor byl aplikován po dobu přesně 5 minut v nemíchaném roztoku. Konec kapiláry byl opatrně vyjmut z roztoku (aby nedošlo k porušení či odtržení kapky). Poté byla kapilára ponořena do analyzovaného roztoku a dále bylo postupováno dle postupu v kapitole 2.3.1 s výjimkou toho, že byla po bublání vytvořena nová kapka.

2.4 Stabilita zásobních roztoků

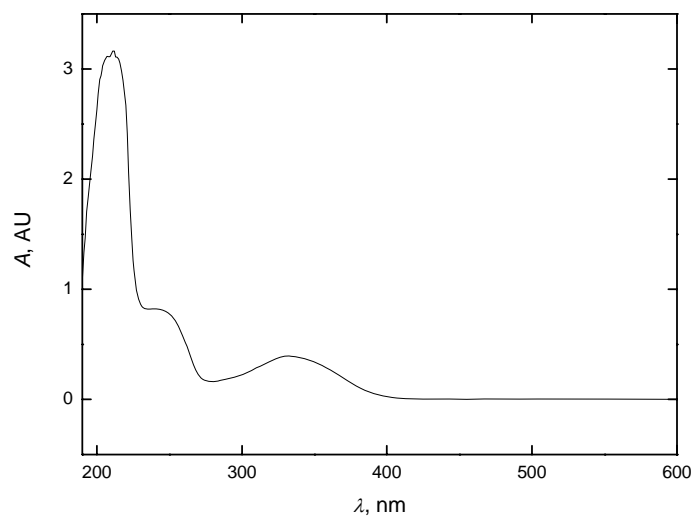
Stabilita zásobních roztoků zkoumaných látek byla sledována pomocí UV-VIS spektrofotometrie v křemenné kyvetě o tloušťce 0,1 cm. Absorbance byla měřena v intervalu vlnových délek 190 – 1100 nm. Absorbance byla měřena při vlnových délkách λ_{max} , při kterých měly zkoumané sloučeniny absorpční maxima (viz tabulka I). Absorpční spektra sledovaných látek jsou poté znázorněna na obr. 8 pro 1-NB, obr. 9 pro 1-NN, obr. 10 pro 2-NF, obr. 11 pro 9-NA, obr. 12 pro 2-NFe a obr. 13 pro 4-NFe. Všechny zásobní roztoky byly měřeny proti slepému roztoku (methanol). Hodnoty absorbance v absorpčních maximech jsou uvedeny v tabulce I, kde je patrné, že za sledovanou dobu 2 měsíců nedošlo k výraznému poklesu absorbance, tedy i koncentrace zásobních roztoků (stabilita zásobního roztoku 2-NFe a 4-NFe byla sledována pouze po dobu 5 dní). Z toho lze usoudit, že výše uvedené látky jsou při uchování v temnu dostatečně stabilní.

Tabulka I: Stabilita zásobních roztoků látek v methanolu.

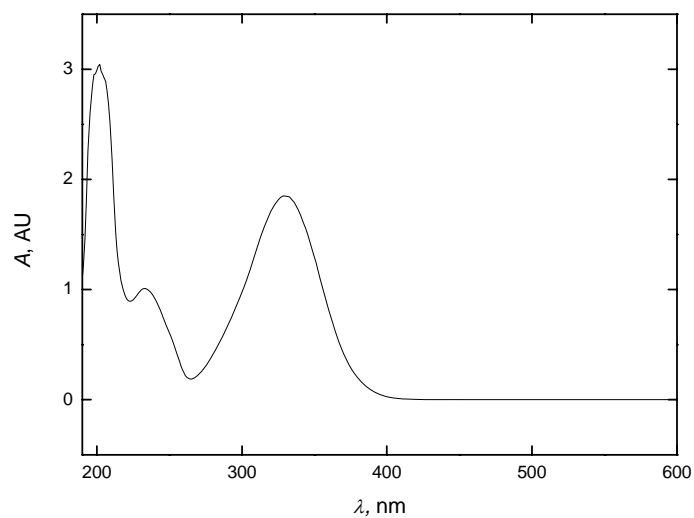
sloučenina	λ_{max} (nm)	Absorbance ve dni				
		1	3	7	30	60
1-NB	260	100,0	99,6	99,5	99,3	98,6
1-NN	332	100,0	99,9	99,8	99,4	99,2
2-NF	330	100,0	99,7	99,6	98,9	98,8
9-NA	241	100,0	99,5	99,3	98,9	97,9
2-NFe	272	100,0	99,6	měření nebylo provedeno		
4-NFe	311	100,0	99,5			



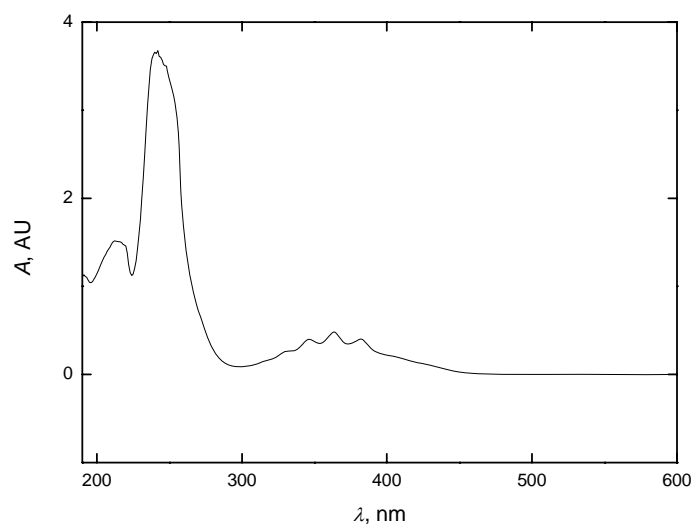
Obr. 9: Spektrum 1-NB v methanolu ($c=1\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), měřeno proti methanolu, kyveta o tloušťce 0,1 cm.



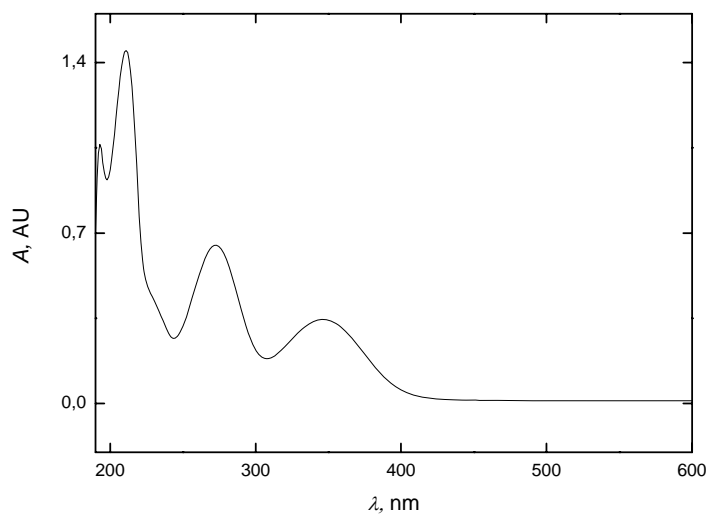
Obr. 10: Spektrum 1-NN v methanolu ($c=1\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), měřeno proti methanolu, kyveta tloušťky 0,1 cm.



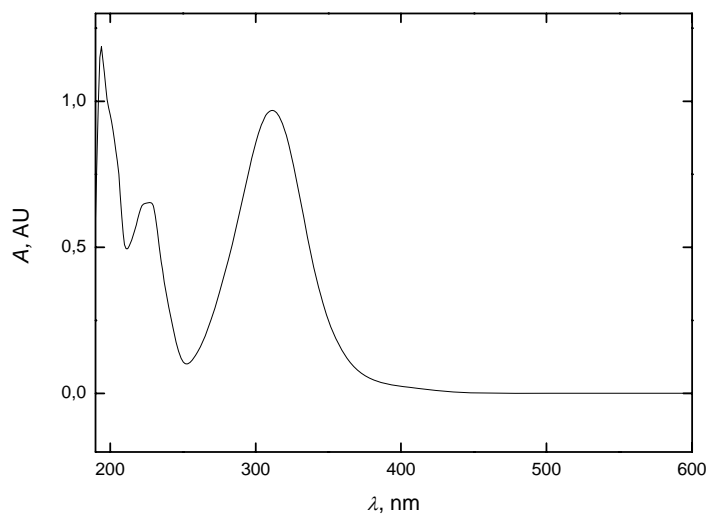
Obr. 11: Spektrum 2-NF v methanolu ($c=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), měřeno proti methanolu, kyveta tloušťky 0,1 cm.



Obr. 12: Spektrum 9-NA v methanolu ($c=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), měřeno proti methanolu, kyveta tloušťky 0,1 cm.



Obr. 13: Spektrum 2-NFe v methanolu ($c=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), měřeno proti methanolu, květa tloušťky 0,1 cm.



Obr. 14: Spektrum 4-NFe v methanolu ($c=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), měřeno proti methanolu, květa tloušťky 0,1 cm.

3. Výsledky a diskuse

3.1 Voltametrické chování zkoumaných látek

Všechny zkoumané látky byly proměřeny pomocí DPV na HMDE v intervalu pH BR pufru 2 až 12. Každý vzorek sestával z 10 ml směsi: 5 ml BR pufru o příslušném pH, 1 ml daného zásobního roztoku látky a 4 ml methanolu. Výsledná koncentrace látky ve vzorku byla tedy $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

Všechny následující popisky obrázků a tabulek patří ke zkoumaným látkám v tomto pořadí: 1-NB, 1-NN, 2-NF, 9-NA, 2-NFe a 4-NFe. Hodnoty potenciálu píku (E_p) a proudu píku (I_p) všech stanovovaných látek v závislosti na výsledném pH* elektrolytu, zjištěné pomocí DPV na HMDE, jsou uvedeny v tabulkách II - VII.

Graficky jsou závislosti zobrazeny na obr. 15, 18, 21, 24, 27, 30 pro sudé hodnoty pH použitého BR pufru a na obr. 16, 19, 22, 25, 28, 31 pro liché hodnoty pH použitého BR pufru.

Na obrázku 17, 20, 23, 26, 29, 32 jsou grafické závislosti potenciálu píku E_p na pH*. Z bodů grafů závislosti potenciálu píku na pH* byly metodou lineární regrese zjištěny následující rovnice přímek:

$$1 - \text{NB: } E_p = -0,047 \cdot \text{pH} - 0,218 \quad (R = 0,9655)$$

$$1 - \text{NN: } E_p = -0,053 \cdot \text{pH} - 0,083 \quad (R = 0,9924)$$

$$2 - \text{NF: } E_p = -0,053 \cdot \text{pH} - 0,116 \quad (R = 0,9857)$$

$$9 - \text{NA: } E_p = 0,045 \cdot \text{pH} - 0,192 \quad (R = 0,9743)$$

$$2 - \text{NFe: } E_p = -0,070 \cdot \text{pH} - 0,085 \quad (R = 0,9961)$$

$$4 - \text{NFe: } E_p = -0,061 \cdot \text{pH} - 0,304 \quad (R = 0,9725)$$

Z naměřených dat lze usoudit, že hodnoty potenciálu píků všech studovaných látek vykázaly s rostoucím pH elektrolytu posun směrem k negativnějším potenciálům – k redukcí nitroskupiny dochází později. Všechny látky s výjimkou 1-NB vykázaly víceméně lineárně závislý posun píku v závislosti na pH*. U 1-NB (obr. 17) je narůst spíše exponenciálního charakteru, ale v rámci aproximace jej lze považovat taktéž za lineární.

Z obr. 15 a 16 vyplývá, že 1-NB poskytuje dva voltametrické píky, pouze při $\text{pH}^* 4,1$ je pozorován pík pouze jeden. 1-NN vykazuje jeden pík ve všech měřených pH^* (obr. 18 a 19), Pouze při $\text{pH}^* 2,1$ látka vykazovala druhý, menší pík.

Z grafů závislostí 2-NF (obr. 21 a 22) je patrné, že látka poskytuje jeden pík ve většině měřených pH^* . Druhý, menší pík, byl pozorován při $\text{pH}^* 2,1$ a $3,2$. pH závislosti 9-NA (obr. 24, 25) ukazují, že látka kromě $\text{pH}^* 2,2$ a $3,1$ poskytuje jediný pík. Při $\text{pH}^* 2,2$ a $\text{pH}^* 3,1$ se objevuje další menší pík.

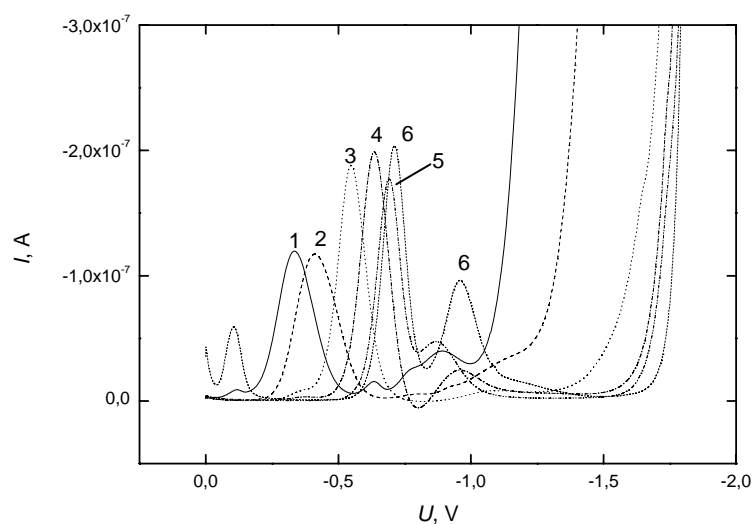
Oba nitrofenoly (2-NFe a 4-NFe) vykazují podobné chování. Při měření v zásaditějších elektrolytech dochází k pozorování dalších píků. U 2-NFe (obr. 27 a 28) je vidět, že látka dává od $\text{pH}^* 1,9$ do $8,1$ jeden pík, od $\text{pH}^* 9,1$ do $12,1$ je pozorován další pík. Při měření 4-NFe (obr. 30 a 31) je zřejmé, že látka dává od $\text{pH}^* 7,1$ do $12,1$ dva píky. Od $\text{pH}^* 2,2$ do $6,2$ se látka projevuje pouze jediným voltametrickým píkem.

Následuje část věnovaná naměřeným experimentálním datům, vždy tabulka, naměřené voltamogramy pro sudá a lichá pH , doplněné grafem závislosti potenciálu píku na pH^* a to vždy v pořadí 1-NB, 1-NN, 2-NF, 9-NA, 2-NFe a 4-NFe. Nakonec je přidán graf závislosti potenciálu píku na pH^* pro všechny studované látky společně v jednom grafu (obr. 35), doplněný společnými grafy signálů látek při vybraných $\text{pH}^* 3,2$ a $10,1$ (obr. 33 a 34). Z těchto grafických závislostí je patrné, že látky lze jen velmi těžko stanovit vedle sebe ve směsi – dochází ke značnému překrývání píků v celém spektru pH – s výjimkou 4-NFe – ten by bylo možno ve směsi s ostatními látkami analyzovat, i když nedokonale, protože stále dochází k částečnému překryvu jeho píku s píky ostatních studovaných látek. Proto byla v práci zkoušena modifikace HMDE pomocí povrchově aktivního modifikátoru – oktanthiolu – s předpokladem, že dojde ke změně elektrochemického chování látek (potlačení signálu či posunutí polohy píku – změně potenciálu píku).

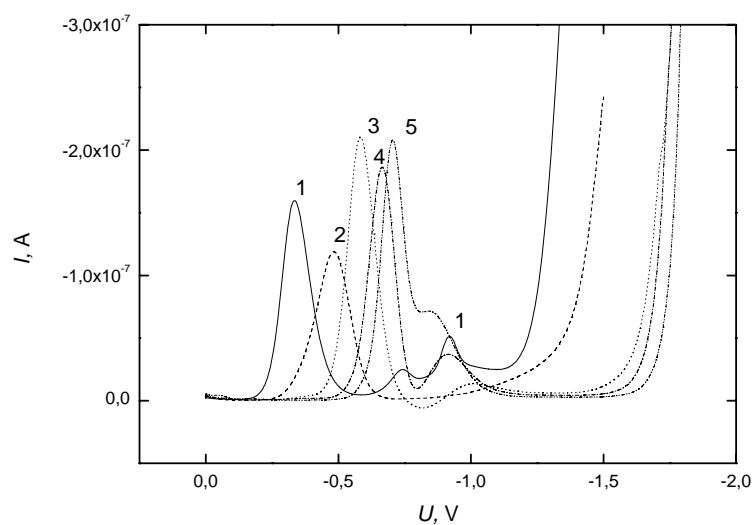
A) 1-Nitrobenzen:

Tabulka II: závislost potenciálu píku a proudu píku NB na pH ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)

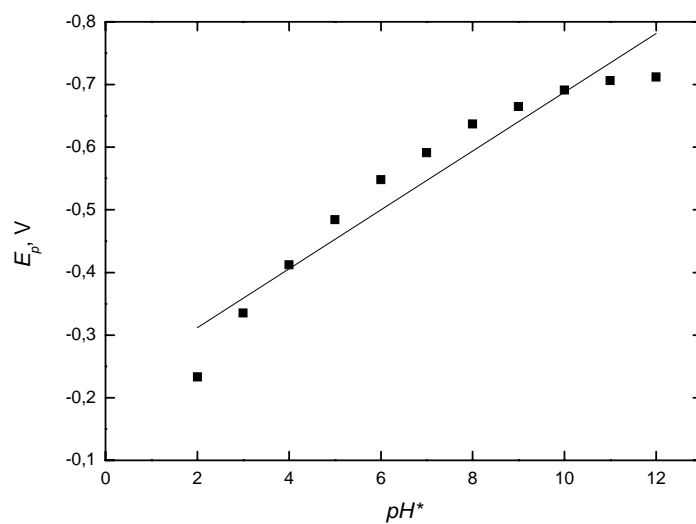
pH pufru	Výsledné pH směsi	E_p (V)	I_p (nA)
2,0	2,1	-0,333	-118
3,0	3,2	-0,337	-158
4,0	4,1	-0,415	-117
5,0	5,1	-0,481	-118
6,0	6,2	-0,545	-186
7,0	7,2	-0,584	-207
8,0	8,1	-0,631	-196
9,0	9,1	-0,662	-183
10,0	10,1	-0,691	-177
11,0	10,9	-0,707	-205
12,0	11,9	-0,711	-204



Obr. 15: DP voltamogramy 1-NB ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE pro sudá pH (1- $pH^*= 2,1$; 2- $pH^*= 4,1$; 3- $pH^*= 6,2$; 4- $pH^*= 8,1$; 5- $pH^*= 10,1$; 6- $pH^*= 11,9$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).



Obr. 16: DP voltamogramy 1-NB ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE pro lichá pH (1- $\text{pH}^*= 3,2$; 2- $\text{pH}^*= 5,1$; 3- $\text{pH}^*= 7,2$; 4- $\text{pH}^*= 9,1$; 5- $\text{pH}^*= 10,9$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).

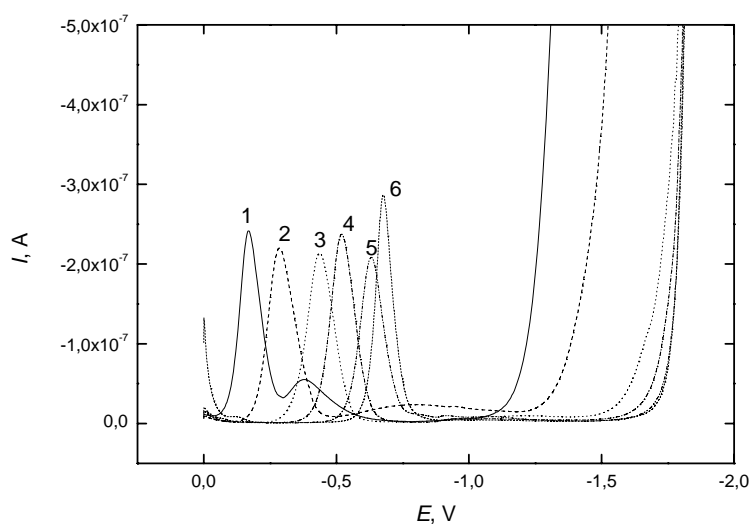


Obr. 17: Závislost potenciálu piku 1-NB ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH^* , metoda DPV na nemodifikované HMDE, směs pufr/methanol 1:1. pH^* 2,1-11,9.

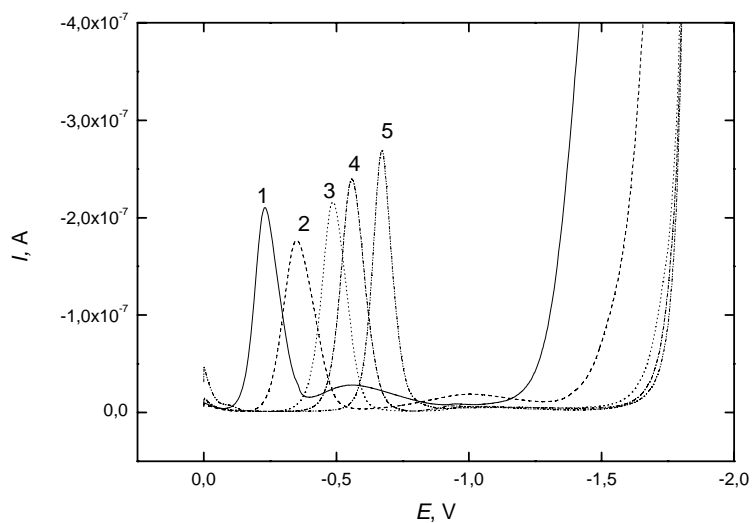
B) 1-Nitronaftalen

Tabulka III: Závislost potenciálu píku a proudu píku na pH pro 1-NN ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)

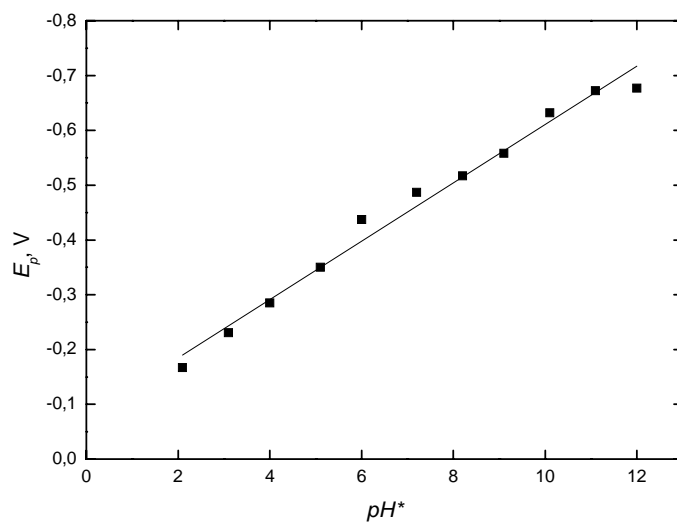
pH pufru	výsledné		
	pH směsi	E_p (V)	I_p (nA)
2,0	2,1	-0.167	-214
3,0	3,1	-0.231	-207
4,0	4,0	-0.285	-215
5,0	5,1	-0.35	-176
6,0	6,0	-0.437	-213
7,0	7,2	-0.487	-214
8,0	8,2	-0.517	-235
9,0	9,1	-0.558	-237
10,0	10,1	-0.632	-204
11,0	11,1	-0.672	-267
12,0	12,0	-0.677	-277



Obr. 18: DP voltamogramy 1-NN ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemoifikované HMDE pro sudá pH (1- $pH^*= 2,1$; 2- $pH^*= 4,0$; 3- $pH^*= 6,0$; 4- $pH^*= 8,2$; 5- $pH^*= 10,1$; 6- $pH^*= 12,0$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).



Obr. 19: DP voltamogramy 1-NN ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE pro lichá pH (1- $\text{pH}^*= 3,1$; 2- $\text{pH}^*= 5,1$; 3- $\text{pH}^*= 7,2$; 4- $\text{pH}^*= 9,1$; 5- $\text{pH}^*= 11,1$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).

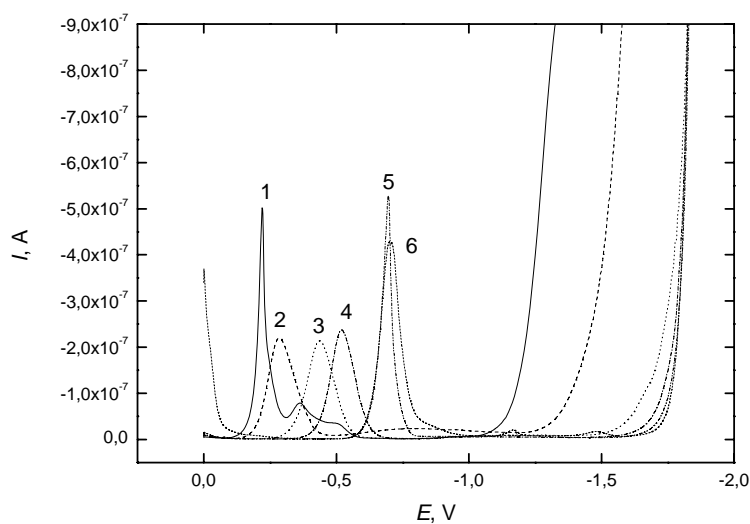


Obr. 20: Závislost potenciálu píku 1-NN ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH^* , metoda DPV na nemodifikované HMDE, směs pufr/methanol 1:1. $\text{pH}^* 2,1-12,0$.

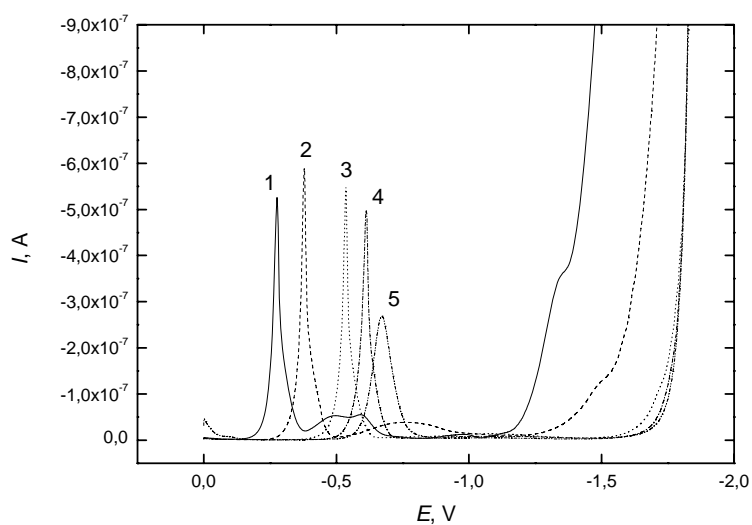
C) 2-Nitrofluoren

Tabulka IV: Závislost potenciálu píku a proudu píku na pH pro 2-NF ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)

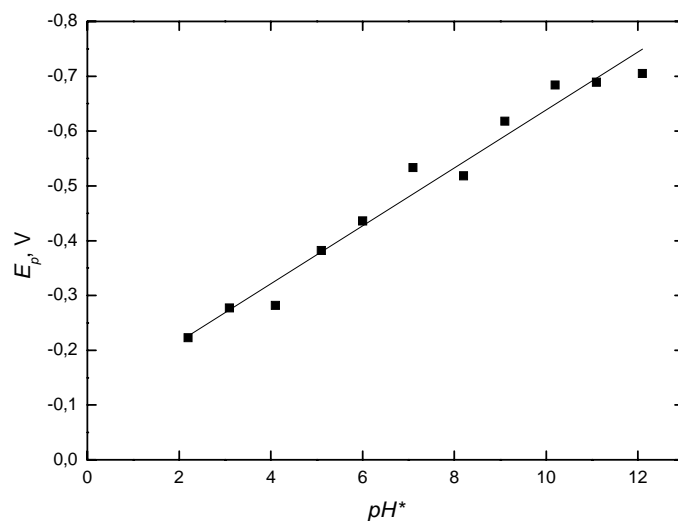
pH pufru	výsledné pH směsi	E_p (V)	I_p (nA)
2,0	2,2	-0,223	-495
3,0	3,1	-0,277	-527
4,0	4,1	-0,282	-218
5,0	5,1	-0,382	-590
6,0	6,0	-0,436	-210
7,0	7,1	-0,533	-543
8,0	8,2	-0,518	-234
9,0	9,1	-0,618	-502
10,0	10,2	-0,684	-521
11,0	11,1	-0,689	-271
12,0	12,1	-0,705	-424



Obr. 21: DP voltamogramy 2-NF ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemedifikované HMDE pro různé pH (1- $pH^*= 2,2$; 2- $pH^*= 4,1$; 3- $pH^*= 6,0$; 4- $pH^*= 8,2$; 5- $pH^*= 10,2$; 6- $pH^*= 12,1$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).



Obr. 22: DP voltamogramy 2-NF ($c=1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE pro lichá pH (1- $\text{pH}^*= 3,1$; 2- $\text{pH}^*= 5,1$; 3- $\text{pH}^*= 7,1$; 4- $\text{pH}^*= 9,1$; 5- $\text{pH}^*= 11,1$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).

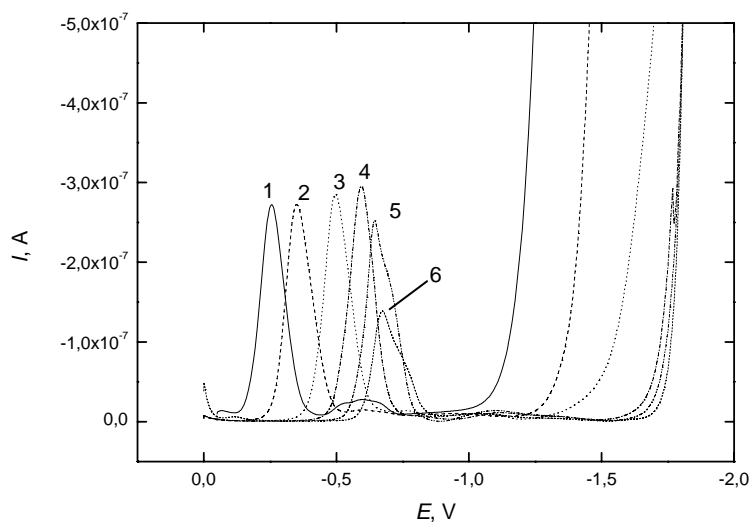


Obr. 23: Závislost potenciálu piku 1-NN ($c=1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) na pH^* , metoda DPV na nemodifikované HMDE, směs pufr/methanol 1:1. pH 2,2-12,1.

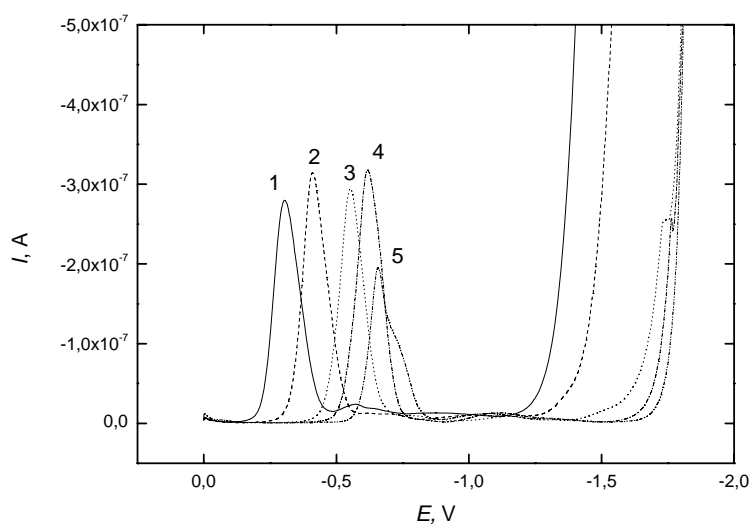
D) 9-Nitroanthracen

Tabulka V: Závislost potenciálu píku a proudu píku na pH pro 9-NA ($c=1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)

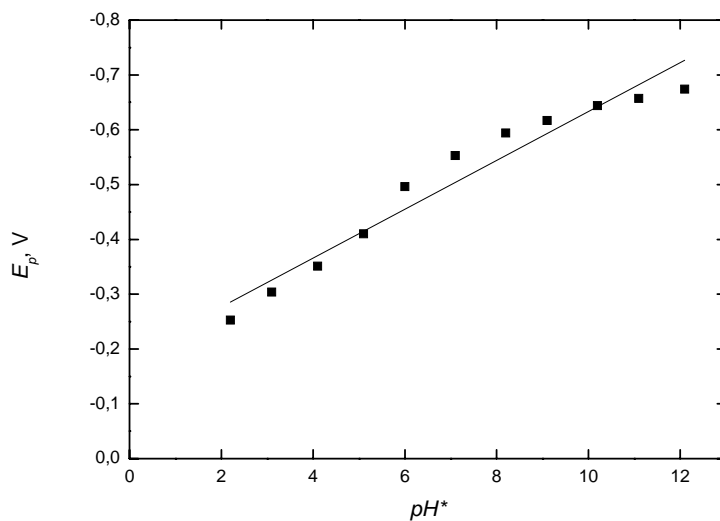
pH pufru	výsledné pH směsi	E_p (V)	I_p (nA)
2,0	2,2	-0,253	-270
3,0	3,1	-0,304	-277
4,0	4,1	-0,351	-272
5,0	5,1	-0,410	-313
6,0	6,0	-0,496	-277
7,0	7,1	-0,553	-293
8,0	8,2	-0,594	-289
9,0	9,1	-0,617	-312
10,0	10,2	-0,644	-249
11,0	11,1	-0,657	-194
12,0	12,1	-0,674	-139



Obr. 24: DP voltamogramy 9-NA ($c=1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemoifikované HMDE pro sudá pH (1- $pH^*= 2,2$; 2- $pH^*= 4,1$; 3- $pH^*= 6,0$; 4- $pH^*= 8,2$; 5- $pH^*= 10,2$; 6- $pH^*= 12,1$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).



Obr. 25: DP voltamogramy 9-NA ($c=1.10^{-4}\text{mol.l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE pro lichá pH (1- $\text{pH}^*= 3,1$; 2- $\text{pH}^*= 5,1$; 3- $\text{pH}^*= 7,1$; 4- $\text{pH}^*= 9,1$; 5- $\text{pH}^*= 11,1$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).

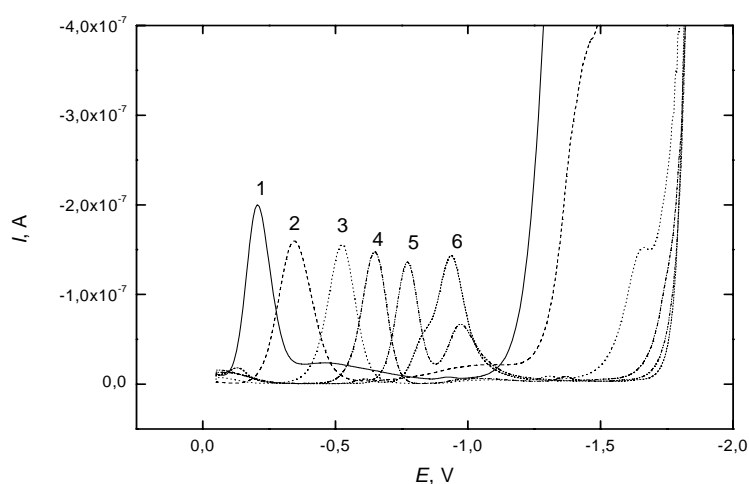


Obr. 26: Závislost potenciálu piku 9-NA ($c=1.10^{-4}\text{mol.l}^{-1}$) na pH^* , metoda DPV na nemodifikované HMDE, směs pufr/methanol 1:1. $\text{pH}^* 2,2-12,1$.

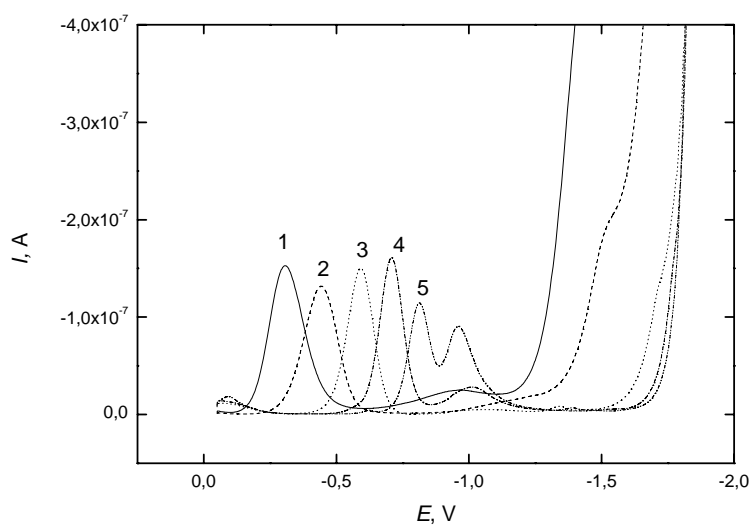
E) 2-Nitrofenol

Tabulka VI: Závislost potenciálu píku a proudu píku na pH pro 2-NFe ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)

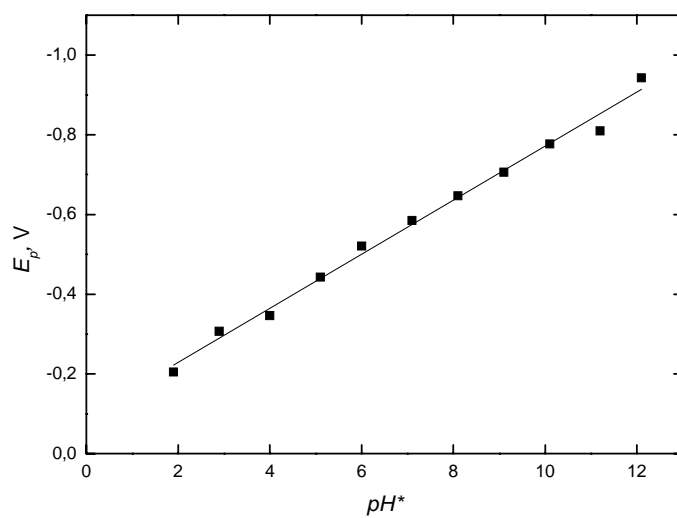
pH pufru	výsledné pH směsi	E_p (V)	I_p (nA)
2,0	1,9	-0,205	-197
3,0	2,9	-0,307	-153
4,0	4,0	-0,346	-159
5,0	5,1	-0,443	-131
6,0	6,0	-0,521	-152
7,0	7,1	-0,585	-147
8,0	8,1	-0,647	-144
9,0	9,1	-0,706	-160
10,0	10,1	-0,777	-133
11,0	11,2	-0,810	-113
12,0	12,1	-0,943	-143



Obr. 27.: DP voltamogramy 2-NFe ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE pro sudá pH (1- $pH^*= 1,9$; 2- $pH^*= 4,0$; 3- $pH^*= 6,0$; 4- $pH^*= 8,1$; 5- $pH^*= 10,1$; 6- $pH^*= 12,1$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).



Obr. 28: DP voltamogramy 2-NFe ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE pro lichá pH (1- $\text{pH}^*= 2,9$; 2- $\text{pH}^*= 5,1$; 3- $\text{pH}^*= 7,1$; 4- $\text{pH}^*= 9,1$; 5- $\text{pH}^*= 11,2$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).

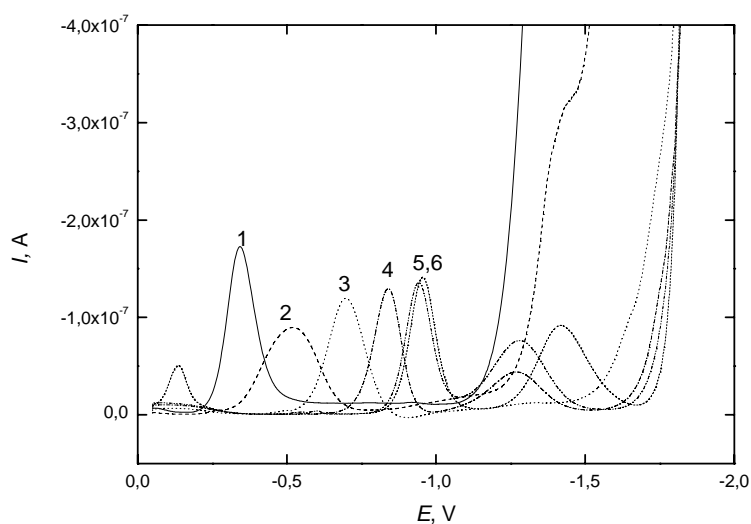


Obr. 29: Závislost potenciálu píku 2-NFe ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH^* , metoda DPV na nemodifikované HMDE, směs pufr/methanol 1:1. $\text{pH}^* 1.9-12,1$.

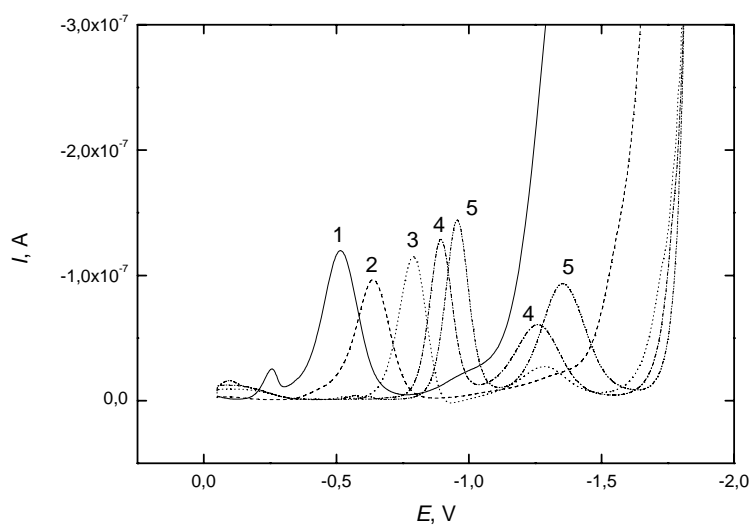
F) 4-Nitrofenol

Tabulka VII: Závislost potenciálu píku a proudu píku na pH pro 4-NFe ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)

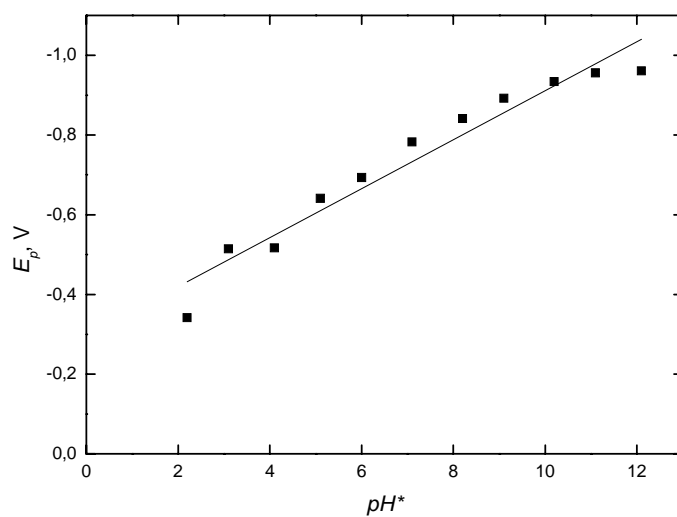
pH pufru	výsledné pH směsi	E_p (V)	I_p (nA)
2,0	2,2	-0,342	-172
3,0	3,1	-0,514	-118
4,0	4,1	-0,517	-88
5,0	5,1	-0,641	-95
6,0	6,0	-0,693	-118
7,0	7,1	-0,783	-113
8,0	8,2	-0,841	-127
9,0	9,1	-0,892	-123
10,0	10,2	-0,934	-133
11,0	11,1	-0,956	-143
12,0	12,1	-0,961	-144



Obr. 30: DP voltamogramy 4-NFe ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemoifikované HMDE pro sudá pH (1- $pH^*= 2,2$; 2- $pH^*= 4,1$; 3- $pH^*= 6,0$; 4- $pH^*= 8,2$; 5- $pH^*= 10,2$; 6- $pH^*= 12,1$) v roztoku BR pufri/methanol (1:1).

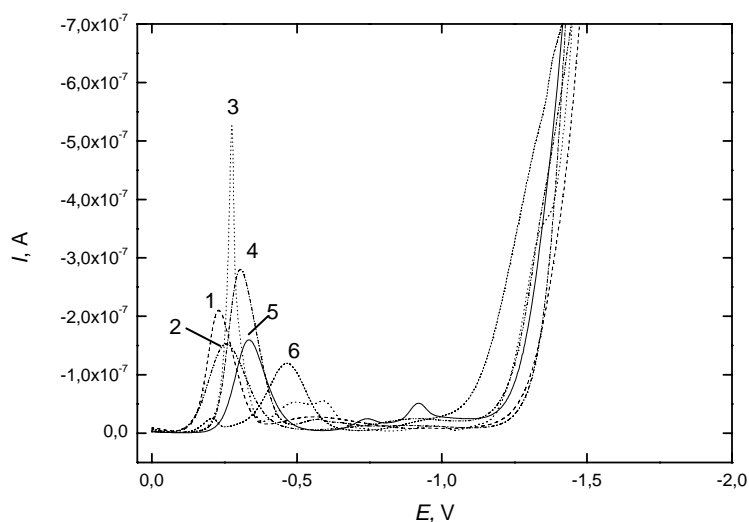


Obr. 31: DP voltamogramy 4-NFe ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE pro lichá pH (1- $\text{pH}^*= 3,1$; 2- $\text{pH}^*= 5,1$; 3- $\text{pH}^*= 7,1$; 4- $\text{pH}^*= 9,1$; 5- $\text{pH}^*= 11,1$) v roztoku BR pufr/methanol (1:1).

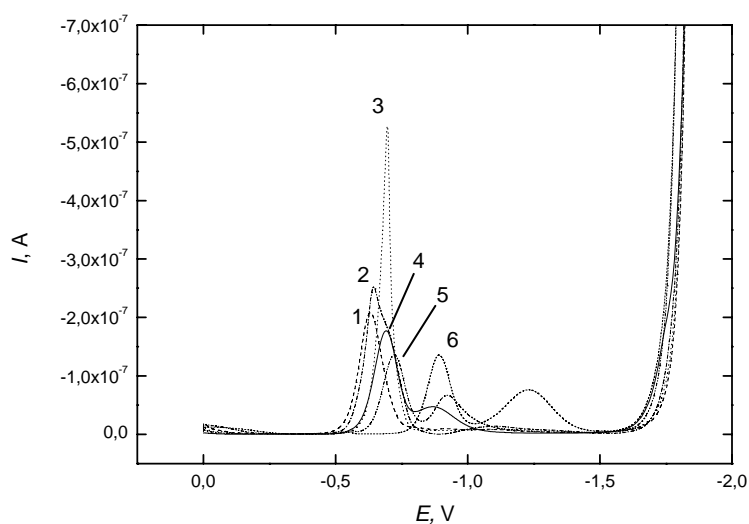


Obr. 32: Závislost potenciálu píku 4-NFe ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH^* , metoda DPV na nemodifikované HMDE, směs pufr/methanol 1:1. $\text{pH}^* 2,2-12,1$.

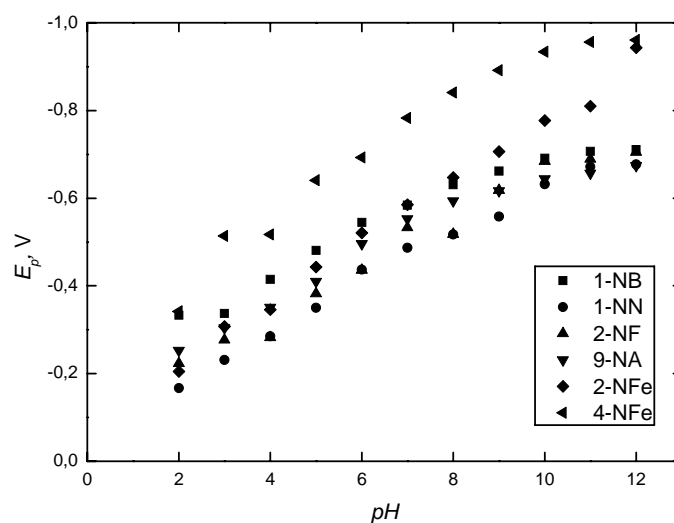
G) Složené voltamogramy



Obr. 33: DP voltamogramy všech studovaných látek ($c= 1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE při $\text{pH}= 3$ v roztoku BR pufr/methanol (1:1). (1: 1-NN, 2: 2-NFe, 3: 2-NF, 4: 9-NA, 5: 1-NB, 6: 4-NFe).



Obr. 34: DP voltamogramy všech studovaných látek ($c= 1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na nemodifikované HMDE při $\text{pH}=10$ v roztoku BR pufr/methanol (1:1). (1: 1-NN, 2: 2-NFe, 3: 2-NF, 4: 9-NA, 5: 1-NB, 6: 4-NFe).



Obr. 35: Závislost potenciálu piku všech zkoumaných látek ($c=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH^* , metoda DPV na nemodifikované HMDE, směs pufr/methanol 1:1. pH^* 2,2-12,1.

3.2 Modifikace HMDE

V rámci práce byla vyzkoušena modifikace HMDE pomocí oktanthiolu – a to ve třech koncentracích modifikátoru ($1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ a $1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$). Postup při modifikaci elektrody je popsán kapitole 1.4. Na modifikované elektrodě byly proměřeny DPV voltamogramy všech zkoumaných látek a navíc nitromethanu (jako srovnání, jakým způsobem se změní při modifikaci HMDE elektrochemické chování nitroderivátu alifatického uhlovodíku ve srovnání s aromatickými). Všechna měření na modifikované HMDE probíhala při pH^* 2,1, aby nedošlo k disociaci použitého thiolu (disociace $-\text{SH}$ skupiny na $-\text{S}^-$). Pokud není uvedeno jinak, koncentrace stanovovaných látek byly $1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

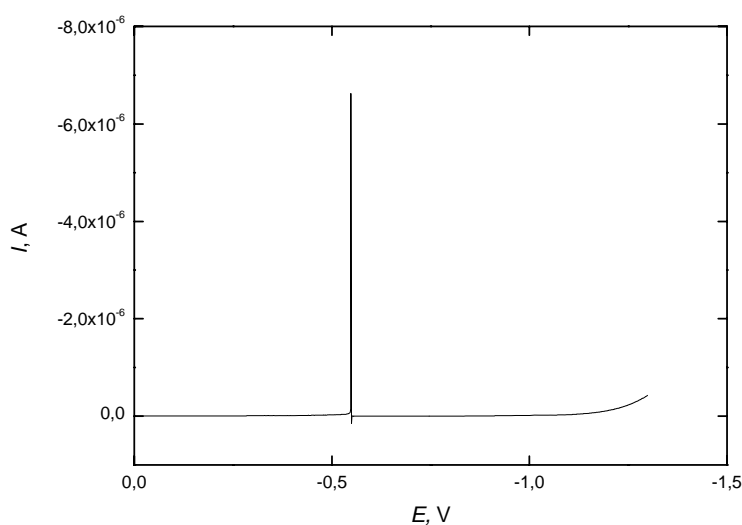
3.2.1 Modifikace oktanthiolem ($c_{\text{mod}}=1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$)

První modifikace byla vyzkoušena při koncentraci modifikátoru $1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, kde byl předpoklad, že přístup látek k povrchu elektrody bude nejvíce ztížen. Elektrochemický signál přítomných látek byl v prvním skenu zcela potlačen. Při potenciálu $-0,55 \text{ V}$ dochází vzhledem k velmi vysokému stupni modifikace k desorpci navázaného oktanthiolu (obr. 36), projevující se rapidním nárůstem proudu procházejícím roztokem³⁰ (v druhém bezprostředním skenu jsou

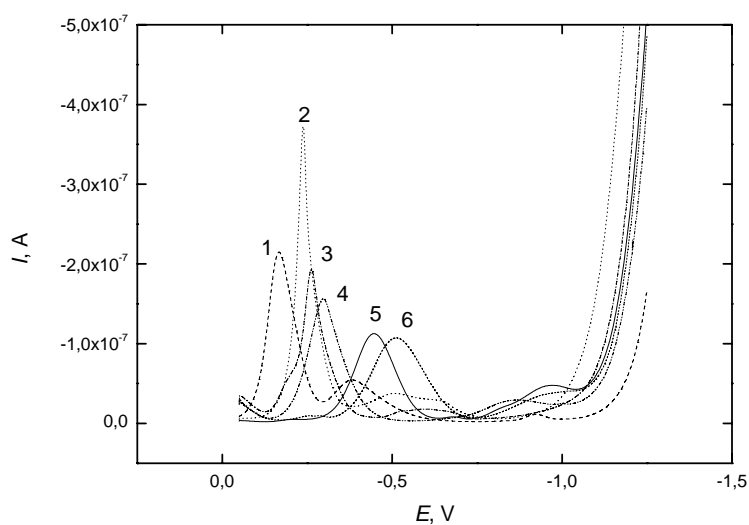
pak již pozorovatelné signály látek). Pravděpodobně však nedojde k úplnému rozpadnutí povrchově aktivní vrstvy, ta je pouze narušena. Signál látek v druhém scanu se mění oproti signálu stejného vzorku na nemodifikované HMDE (dochází k posunu potenciálu píku k negativnějším hodnotám, změnu výšky píku nelze použít pro praktickému využití).

Voltamogramy zkoumaných látek při této koncentraci modifikátoru byly změřeny po desorpci na stejné kapce v druhém skenu (obr. 37), ale vzhledem k tomu, že k porušení vrstvy modifikátoru dochází nereprodukovatelně, tato měření vykazovala velmi nízkou opakovatelnost. Pro srovnání jsou na obr. 38 zobrazeny DPV voltamogramy všech látek pro $\text{pH}^* 2,1$ na nemodifikované elektrodě. Ze srovnání je patrný posun píku 4-NFe k negativnějším potenciálům.

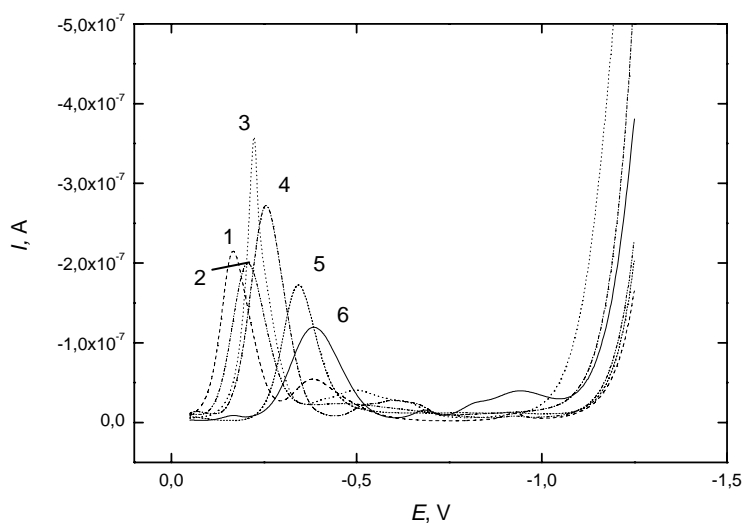
Kvůli nízké opakovatelnosti měření na HMDE modifikované touto koncentrací oktanthiolu bylo od dalších měření s modifikací $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ oktanthiolu upuštěno.



Obr. 36: DP voltamogram na modifikované HMDE ($c_{mod}=1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$), analyt: 2-nitrofenol ($c=1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) ve směsi BR pufr/methanol (1:1), $\text{pH}^=2,1$). Lze pozorovat rapidní nárůst proudu ($6,6 \mu\text{A}$) při $E= -0,55 \text{ mV}$. Nejedná se redukční děj - šířka píku při základně je pouhých $0,003 \text{ V}$.*



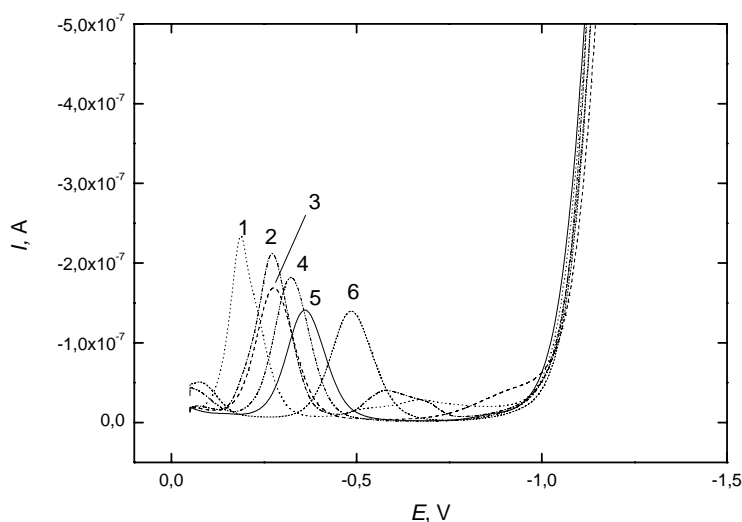
Obr. 37: DP voltamogramy zkoumaných látek na modifikované HMDE (2. scan - porušená vrstva thiolu). Ve srovnání s obr. 36 lze vůči nemodifikované HMDE sledovat posun potenciálu píku určitých látek. Elektrolyt BR pufr/methanol (1:1), $pH^*=2,1$ (1: 1-NN, 2: 2-NF, 3: 9-NA, 4: 2-NFe, 5: 1-NB, 6: 4-NFe).



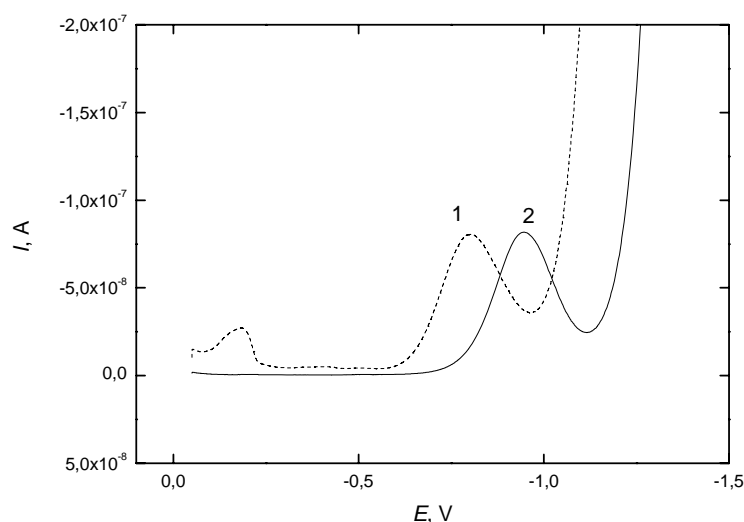
Obr. 38: DP voltamogramy zkoumaných látek na nemodifikované HMDE. Elektrolyt BR pufr/methanol (1:1), $pH=2,1$ (1: 1-NN, 2: 2-NFe, 3: 2-NFe, 4: 9-NA, 5: 4-NFe, 6: 1-NB).

3.2.2 Modifikace oktanthiolem ($c_{\text{mod}} = 1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)

Další koncentrací oktanthiolu použitou k modifikaci HMDE byla koncentrace $1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. DPV voltamogramy zkoumaných látek měřených na modifikované HMDE jsou na obr. 39. Opět lze pozorovat posun potenciálu píku některých zkoumaných látek k negativnějším potenciálům. Ke snížení potenciálu píku také nedošlo v míře využitelné pro praktické stanovení látek vedle sebe (relativně velký pokles proudu píku lze pozorovat u 2-NF a 9-NA). Při této modifikaci byl ke srovnání také použit nitromethan (obr. 40). U nitromethanu při této koncentraci modifikátoru opět nedošlo k výrazné změně proudu píku, ale došlo k posunu píku směrem k pozitivnějším potenciálům. Výška píku nitromethanu klesá s počtem měření na stejné kapce. Rozdíly proti signálům na nemodifikované elektrodě jsou patrné z tabulky VIII.



Obr. 39: DP voltamogramy zkoumaných látek na modifikované HMDE ($c_{\text{mod}} = 1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$). Ve srovnání s obr. 36 lze vůči nemodifikované HMDE sledovat posun potenciálu píku určitých látek. Lze také sledovat snížení proudu píku u 2-NF. Elektrolyt BR pufr/methanol (1:1), $\text{pH}^* = 2,1$ (1: 2-NF, 2: 9-NA, 3: 1-NN, 4: 2-NFe, 5: 1-NB, 6: 4-NFe).



Obr. 40: DPV voltamogramy nitromethanu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) v elektrolytu BR pufr/methanol (1:1), $\text{pH}^* = 2,1$. Signál 1 náleží nitromethanu na modifikované HMDE ($c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$), signál 2 je signál látky na nemodifikované HMDE. Signály se prakticky neliší hodnotou proudu píku, znatelný je posun potenciálu píku (o 155 mV). Pík při potenciálu $-0,17 \text{ V}$ je pravděpodobně nečistota z použitých reagentů.

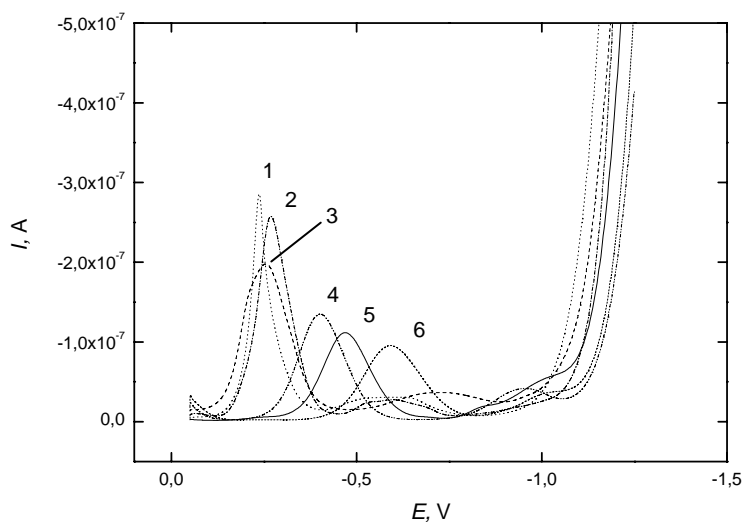
Tabulka VIII: Rozdíly potenciálu píku a proudu píku při modifikované ($c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) a nemodifikované HMDE

	nemodifikovaná HMDE		modifikovaná HMDE ($c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)		posun	
	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	(V)	(nA)
1-NB	-0,387	-120	-0,362	-141	-0,025	+21
1-NN	-0,165	-213	-0,276	-169	+0,111	-44
2-NF	-0,222	-354	-0,187	-233	-0,035	-121
9-NA	-0,254	-272	-0,273	-210	+0,067	-39
2-NFe	-0,206	-199	-0,323	-182	+0,067	-11
4-NFe	-0,344	-173	-0,484	-140	+0,140	-33

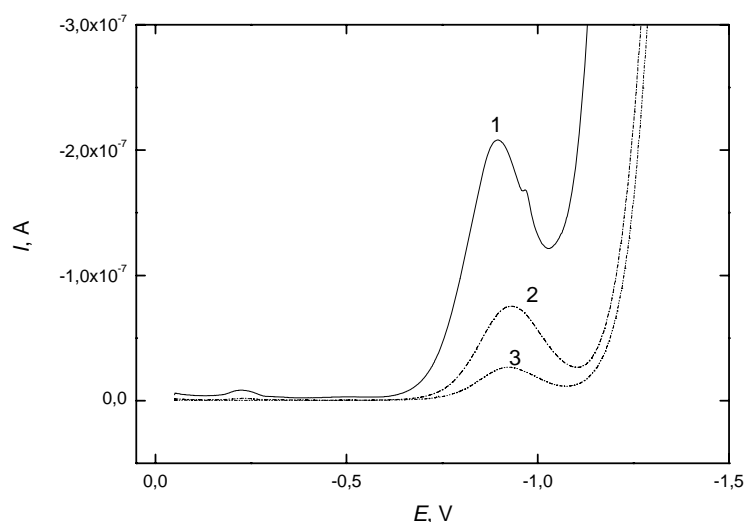
3.2.3 Modifikace oktanthiolem ($c_{\text{mod}}=1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$)

Poslední použitou koncentrací oktanthiolu pro modifikaci HMDE byla koncentrace $c_{\text{mod}}=1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. Očekávaným projevem modifikace HMDE při této koncentraci nebylo pouze snížení či posun potenciálu píku, ale také možnost zvýšení proudu píku – díky akumulaci analytu v povrchově aktivní vrstvě oktanthiolu. Na obr. 41 jsou zobrazeny voltamogramy zkoumaných látek měřených na modifikované HMDE. Rozdíly vůči nemodifikované HMDE jsou v tabulce IX. Záznam na obr. 42 ukazuje, že signál nitromethanu je při použití modifikované HMDE vyšší než na nemodifikované HMDE.

Nitromethanu bylo následně využito k měření vlivu doby akumulace látky na její voltametrický signál. Neprokázalo se, že oktanthiolová vrstva by v sobě akumulovala nitromethan, který by do vrstvy vstupoval difúzí. Po prvním skenu byla modifikovaná elektroda ponechána v analyzovaném roztoku bez míchání po dobu 10 minut, aby mohl do vrstvy modifikátoru difúzí proniknout další analyt. Avšak jak je patrné z obr. 42, došlo k rapidnímu snížení proudu píku, dokonce pod hodnotu proudu píku na nemodifikované elektrodě. Posun potenciálu nebyl pozorován. Z těchto výsledků bylo usouzeno, že kompaktnost oktanthiolové vrstvy s časem klesá, což by souhlasilo s nízkou opakovatelností naměřených výsledků.



Obr. 41: DPV voltamogramy zkoumaných látek na modifikované HMDE ($c_{\text{mod}}=1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$). Ve srovnání s obr. 36 lze vůči nemodifikované HMDE sledovat posun potenciálu píku určitých látek. Elektrolyt BR pufr/methanol (1:1), $\text{pH}^*=2,1$ (1: 2-NF, 2: 9-NA, 3: 1-NN, 4: 2-NFe, 5: 1-NB, 6: 4-NFe).



Obr. 42: DPV voltamogramy nitromethanu ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v elektrolytu BR pufr/methanol (1:1), $\text{pH}^* = 2,1$. Signál 1 náleží nitromethanu na modifikované HMDE ($c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), signál 2 je signál látky na nemodifikované HMDE. Signál 3 je měřen na stejné kapce modifikované HMDE jako signál 1, po ponechání elektrody bez míchání v analyzovaném roztoku po dobu 10 minut. Je patrný velký pokles proudu píku (180 nA). Z toho lze odvodit, že integrita thiolové vrstvy s časem klesá.

Tabulka IX: : Rozdíly potenciálu píku a proudu píku při modifikované ($c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a nemodifikované HMDE.

	nemodifikovaná HMDE		modifikovaná HMDE ($c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)		posun	
	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	(V)	(nA)
1-NB	-0,387	-120	-0,468	-111	+0,081	9
1-NN	-0,165	-213	-0,254	-197	+0,089	16
2-NF	-0,222	-354	-0,237	-284	+0,015	70
9-NA	-0,254	-272	-0,267	-255	+0,017	12
2-NFe	-0,206	-199	-0,402	-134	+0,061	56
4-NFe	-0,344	-173	-0,592	-96	+0,248	77

4. Závěr

4.1 Shrnutí práce

1. Bylo prostudováno elektrochemické chování 1-nitrobenzenu, 1-nitronaftalenu, 2-nitrofluorenu, 9-nitroanthracenu, 2-nitrofenolu a 4-nitrofenolu pomocí diferenční pulsní voltametrie na visící kapkové rtuťové elektrodě. Byl studován vliv pH základního elektrolytu na elektrochemickou odezvu studovaných látek. Byly změřeny DP voltamogramy všech studovaných látek v elektrolytu Brittonův-Robinsonův pufr – methanol (1:1), v rozmezí pH použitého pufru 2 až 12. Po vyhodnocení voltamogramů byly sestrojeny grafické závislosti potenciálu píku zkoumaných sloučenin na pH elektrolytu, z čehož bylo zjištěno, že všech 5 studovaných látek nelze ve směsi stanovit vedle sebe z důvodu překryvu píků. Případné stanovení by bylo možné pouze v případě 4-nitrofenolu, který má pík v negativnějších potenciálech než zbylé sloučeniny, a jedné ze zbylých látek. I když i v tomto případě stále dochází k částečnému překryvu píků.
2. Byla vyzkoušena modifikace HMDE pomocí 1-oktanthiolu, a její vliv na elektrochemickou odezvu studovaných látek. Předpoklad, že se signál některých látek potlačí či se potenciál píku posune, aby bylo možno stanovit zkoumané látky vedle sebe, bohužel nebyl splněn. Ke změně chování studovaných látek sice docházelo, ale ne v míře použitelné pro praktické stanovení látek ve směsi. Bylo také ověřeno, že při nadměrné koncentraci modifikátoru dojde při DPV skenu k narušení integrity oktanthiolového filmu, projevující se skokovým růstem proudu při potenciálu -0,55 V. Při nižších koncentracích modifikačního činidla se tento jev neopakoval. Alifatický nitromethan se ve srovnání s nitrovanými aromatickými choval podobně. Dále je nutno zdůraznit, že provedená měření na modifikované HMDE vykazovala nízkou opakovatelnost, pravděpodobně způsobenou dosud neoptimalizovanými pracovními procedurami při modifikaci elektrody.

3. Byla zkoumána závislost schopnosti akumulace nitromethanu v oktanthiolové vrstvě. Bylo zjištěno že proud píku nitromethanu je několikanásobně větší u modifikované HMDE oproti nemodifikované HMDE. Pro měření akumulace bylo předpokladem, že nitromethan bude difundovat do oktanthiolové vrstvy a s časem by se proud píku měl zvyšovat. Bylo zjištěno, že čas má na signál nitromethanu vliv, ale opačný. S časem signál nitromethanu na modifikované HMDE klesal, po 10 minutách byl dokonce menší než signál na nemodifikované HMDE. Z tohoto důvodu lze předpokládat, že integrita oktanthiolové vrstvy s časem klesá.

4.2 Další postup

Z výše uvedených výsledků je jasné, že modifikace oktanthiolem dosud nepřinesla mnoho prakticky použitelných výsledků. V rámci dalšího výzkumu bude zkoumáno, jak pomocí modifikace povrchu elektrody dosáhnout rozdělení elektrochemických signálů studovaných látek, a tedy vypracování elektrochemické metody jejich určení ve směsi. Nabízí se více možností, od použití tuhé elektrody (např. zlaté či bismutové – tuhé elektrody jsou z hlediska manipulace jednodušší na modifikování jejich povrchu a lze na nich při modifikaci dosáhnout velmi dobré opakovatelnosti), po použití jiných modifikátorů (jiná délka uhlovodíkového řetězce thiolu či složitější thiol, např. benzenthiool či naftalenthiool). Tato témata budou předmětem navazující diplomové práce.

5. Literatura

1. Holder J. W.: *Toxicology & Industrial Health* 15, 445 (1999).
2. Perrini G., Tomasello M., Librando V., Minniti Z.: *Ann. Chim.* 95, 567 (2005).
3. Barek J., Mejstrik V., Svagrova I., Zima J.: *Chem. Listy* 88, 341 (1994).
4. http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_PUBLIC/3-18072006-AP/EN/3-18072006-AP-EN.PDF, staženo 22. června 2009.
5. Neumann H. G.: *Chemosphere*, 42, 473 (2001).
6. McCartney M. A., Chatterjee B. F., McCoy E. C., Mortimer Jr E. A., Rosenkranz H. S.: *Mutat. Res.* 171, 99 (1986).
7. Suzuki H., Murashima T., Shimizu K., Tsukamoto K.: *Chem. Lett.*, 817 (1991).
8. Vallero D. A.: *Fundamentals of Air Pollution (Fourth Edition)*. Academic Press, Burlington 2007.
9. Anonymus In *IARC Summary & Evaluation*, 1996; Vol. 65, str. 381; Dostupné z URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol65/volume65.pdf>, staženo 2. června 2009.
10. Bezpečnostní list firmy Sigma-Aldrich, vydán 13. února 2006
11. Bezpečnostní list firmy Sigma-Aldrich, vydán 17. října 2008
12. Anonymus In *IARC Summary & Evaluation*, 1989; Vol. 46, str. 291; dostupné z URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol46/volume46.pdf>, staženo 2. června 2009.
13. Anonymus In *IARC Summary & Evaluation*, 1989; Vol. 46, str. 277; dostupné z URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol46/volume46.pdf>, staženo 2. června 2009.
14. Anonymus In *IARC Summary & Evaluation*, 1984; Vol. 33, str. 179; dostupné z URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol33/volume33.pdf>, staženo 2. června 2009.
15. Bezpečnostní list firmy Sigma-Aldrich, vydán 13. dubna 2006
16. Bezpečnostní list firmy Sigma-Aldrich, vydán 12. března 2004
17. Anonymus In *IARC Summary & Evaluation*, 2000; Vol. 77, str. 487; dostupné z URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/volume77.pdf>, staženo 2. června 2009.

18. Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z.: *Základní analytická chemie*, str. 104, Karolinum UK, Praha 2005.
19. Lund H., Hammerich O.: *Organic Electrochemistry*, str. 389-396. CRC Press, Boca Raton 2000.
21. Vyskočil V., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, (2009); v tisku.
22. Kraack H., Tamam L., Sloutskin E., Deutsch M., Ocko B. M.: *Langmuir* 23, 7571 (2007).
23. Calvente J. J., Andreu R., Gonzalez L., Gil M.-L. A., Mozo J. D., Roldan E.: *J. Phys. Chem. B* 105, 5477 (2001).
24. Fu Y., Xu M., Li X., Du M., Wang J., Zhou F.: *Electroanalysis* 20, 888 (2008).
25. Khanova L. A., Evstefeeva Y. E.: *Russ. J. Electrochem.* 42, 1079 (2006).
26. Carrillo I., Quintana M. C., Esteva A. M., Hernandez L., Hernandez P.: *Electroanalysis* 20, 2614 (2008).
27. Adamovski M., Zajac A., Grundler P., Flechsig G. U.: *Electrochem. Commun.* 8, 932 (2006).
28. Ulman A.: *Chem. Rev.* 96, 1533 (1996).
29. Lestelius M., Engquist I., Tengvall P., Chaudhury M. K., Liedberg B.: *Colloids Surf., B* 15, 57 (1999).
30. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/03/Self_assembled_monolayer.png, staženo 30. května 2009
31. Brucknerlea C., Kimmel R. J., Janata J., Conroy J. F. T., Caldwell K.: *Electrochim. Acta* 40, 2897 (1995).