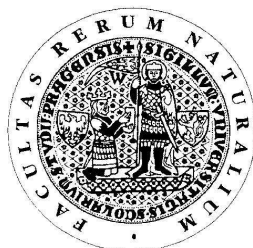


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Chemie životního prostředí



Hana Šmejkalová

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 4-NITROFENOLU
NA VELKOPLOŠNÉ UHLÍKOVÉ FILMOVÉ
ELEKTRODĚ

Voltammetric Determination of 4-Nitrophenol
at a Large-Surface Carbon Film Electrode

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Vlastimil Vyskočil, Ph.D.

Praha 2011

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857. Z tohoto výzkumného záměru byla také spolufinancována a dále finančně podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekty LC 06035 a RP 14/63), Technologickou agenturou České republiky (projekt TA01020565) a projektem SVV 2011-263204.

Prohlášení

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

Jsem si vědoma 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 1. června 2011

Poděkování

V úvodu bych chtěla poděkovat svému školiteli RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné připomínky k mé práci, dále pak i ostatním členům Katedry analytické chemie za pomoc a ochotu.

Mé poděkování patří též rodičům, kteří mi umožnili studium na vysoké škole, a mým přátelům za všestrannou podporu.

Abstrakt

Předmětem předkládané bakalářské práce bylo studium elektrochemického chování 4-nitrofenolu (4-NP) s cílem nalezení optimálních podmínek pro jeho voltametrické stanovení na nově připravené velkoplošné uhlíkové filmové elektrodě (ls-CFE) pomocí technik DC voltametrie (DCV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV). Voltametrické chování 4-NP bylo sledováno v závislosti na pH prostředí (realizováno užitím Brittonova-Robinsonova pufru). Jako optimální pH pro voltametrické stanovení 4-NP na ls-CFE v katodické oblasti potenciálů bylo zvoleno pH 6,0 (pro techniku DCV) a pH 7,0 (pro techniku DPV). Stanovení 4-NP na ls-CFE při koncentraci analytu $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l vykazovala při obou použitých voltametrických technikách dobrou opakovatelnost (2,2 % pro DCV a 0,4 % pro DPV), proto nebyla dále zkoumána možnost elektrochemické regenerace elektrodového povrchu. Kalibračních závislosti 4-NP byly proměřeny za zvolených optimálních podmínek v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l s dosaženými mezemi stanovitelnosti (L_Q) $2,3 \cdot 10^{-6}$ mol/l (pro DCV na ls-CFE) a $1,8 \cdot 10^{-6}$ mol/l (pro DPV na ls-CFE). Aplikovatelnost nově vyvinutých metod stanovení 4-NP byla ověřena na modelových vzorcích pitné vody s dosaženými L_Q $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l (pro DCV na ls-CFE) a $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol/l (pro DPV na ls-CFE).

Abstract

The aim of presented Bachelor Thesis was to study an electrochemical behavior of 4-nitrophenol (4-NP) resulting in the founding of optimum conditions for its determination at newly prepared large-surface carbon film electrode (ls-CFE) using DC voltametry (DCV) and differential pulse voltammetry (DPV). Voltammetric behavior of 4-NP was investigated in dependence on the pH of the medium (realized using Britton-Robinson buffer). As optimum pH values for voltammetric determination of 4-NP at ls-CFE in cathodic potentials region, the pH values 6.0 (for DCV) and 7.0 (for DPV) were chosen. The determinations of 4-NP at ls-CFE (at a concentration of the analyte of $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) showed a good repeatability for both voltammetric techniques used (2.2 % for DCV and 0.4 % for DPV). Therefore, the possibility of an electrochemical regeneration of the electrode surface has not been further investigated. Under optimum conditions, the calibration dependences of 4-NP were measured in the concentration range from $2 \cdot 10^{-6}$ to $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, with limits of quantification (L_Q) of $2.3 \cdot 10^{-6}$ mol/l (for DCV at ls-CFE) and $1.8 \cdot 10^{-6}$ mol/l (for DPV at ls-CFE). The applicability of the newly developed methods of the determination of 4-NP was verified on the model samples of drinking water, with L_Q of $1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/l (for DCV at ls-CFE) and $1.3 \cdot 10^{-6}$ mol/l (for DPV at ls-CFE).

Předmětová hesla:

analytická chemie
elektrochemie
voltametrie

Klíčová slova:

4-nitrofenol
DC voltametrie
diferenční pulzní voltametrie
uhlíková filmová elektroda

Objective Words:

Analytical Chemistry
Electrochemistry
Voltammetry

Key Words:

4-Nitrophenol
Direct Current Voltammetry
Differential Pulse Voltammetry
Carbon Film Electrode

Seznam použitých zkratk

4-NP	4-nitrofenol
AdSV	adsorpční rozpouštěcí voltametrie
$A(I_p)$	aritmetický průměr vypočtený z hodnot proudů píku
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
c	molární koncentrace
CAS	Chemical Abstract Service
CV	cyklická voltametrie
DCV	DC voltametrie
DPV	diferenční pulzní voltametrie
E	potenciál
E_p	potenciál píku
I	proud
I_p	proud píku
L_Q	mez stanovitelnosti
ls-CFE	velkoplošná uhlíková filmová elektroda
M_m	molární hmotnost
n	počet měření
n_i	pořadové číslo měření
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů
Ph	fenyl

Obsah

1. ÚVOD	9
1.1 Cíl práce	9
1.2 Studovaná látka – 4-nitrofenol.....	9
1.2.1 Vlastnosti 4-nitrofenolu	9
1.2.2 Analytické metody stanovení 4-nitrofenolu.....	10
1.3 Použité voltametrické techniky.....	12
1.3.1 DC voltametrie.....	12
1.3.2 Diferenční pulzní voltametrie	12
1.4 Velkoplošná uhlíková filmová elektroda	12
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	14
2.1 Reagencie	14
2.2 Aparatura.....	14
2.3 Použitá pracovní elektroda.....	15
2.4 Pracovní postupy.....	17
3. VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 4-NITROFENOLU NA LS-CFE	19
3.1 DC voltametrie.....	19
3.1.1 Zjištění optimálního pH	19
3.1.2 Opakovatelnost měření	22
3.1.3 Koncentrační závislost	24
3.1.4 Stanovení 4-nitrofenolu v modelovém vzorku pitné vody	26
3.2 Diferenční pulzní voltametrie	28
3.2.1 Zjištění optimálního pH	28
3.2.2 Opakovatelnost měření	31
3.2.3 Koncentrační závislost	33
3.2.4 Stanovení 4-nitrofenolu v modelovém vzorku pitné vody	35
4. ZÁVĚR	37
5. LITERATURA	39

1. ÚVOD

1.1 Cíl práce

Předkládaná bakalářská práce se zabývá studiem elektrochemického chování vybrané modelové sloučeniny – 4-nitrofenolu (4-NP) – na nově připravené velkoplošné uhlíkové filmové elektrodě (ls-CFE) s použitím technik DC voltametrie (DCV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV). 4-NP byl vybrán jako zástupce genotoxických aromatických nitrosloučenin rozpustných ve vodě. Velký specifický povrch pracovní elektrody byl zvolen za účelem eliminace dříve pozorovaného problému s reprodukovatelností nanášení uhlíkového filmu na elektrody s malým průřezem (řádově desetiny mm²).

Cílem práce bylo vyvinout časově a finančně nenáročné elektroanalytické metody pro stanovení 4-NP, které by sloužily jako alternativní metody k běžně používaným optickým či separačním analytickým metodám, a použitelnost této metody ověřit na modelových vzorcích pitné vody.

1.2 Studovaná látka – 4-nitrofenol

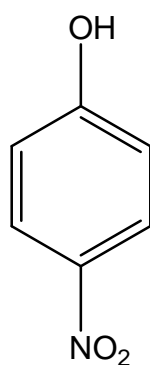
1.2.1 Vlastnosti 4-nitrofenolu

4-Nitrofenol (4-NP, obr. 1.1; CAS Number 100-02-7, $M_m = 139,11$ g/mol) je bezbarvá až světle žlutá pevná látka se slabým zápachem po fenolu [1]. Rozpustnost ve vodě je 12,4 g/l při 20 °C, bod tání je 113-114 °C a bod varu (rozkladu) je 279 °C [2]. Je hořlavý, dokonce i za nepřístupu vzduchu, a zvyšuje hořlavost všech ostatních hořlavých látek. Při pokojové teplotě se nevypařuje. 4-NP je uměle člověkem produkováná látka, která se v přírodě přirozeně nevyskytuje. Hlavním zdrojem 4-NP jsou průmyslové výroby, při nichž je 4-NP primárním produktem nebo prekurzorem např. při výrobě léků, fungicidů či barviv, a také zpracovatelské závody (např. kožedělné) [3].

4-NP je dobře degradován ve vodě a povrchové vrstvě půdy, ale v hlubších vrstvách půdy a podzemní vodě trvá jeho rozklad výrazně déle. V hlubokých vrstvách může 4-NP zůstat natrvalo, a být tak nebezpečný pro vodní prostředí. Použití herbicidů nitrofen a biofenox, které jsou fotolyticky degradované na 4-NP ve

vodných roztocích, může vést k jeho emisím hlavně do geosféry a biosféry [3].

4-NP je klasifikován jako nebezpečný, je zdraví škodlivý při vdechování, styku s kůží a při požití. Má kumulativní účinky. Po požití vyvolává mimo jiné nevolnost, zvracení, bolest hlavy, pokles krevního tlaku a obrnou dýchacích svalů může přivodit i smrt. Po vystavení organismu opakovaným dávkám 4-NP dochází k poškození jater a ledvin. LD50 (smrtečná dávka pro 50 % jedinců z pozorovaného vzorku) pro orální expozici byla stanovena na potkanech jako 250 mg/kg a pro kožní expozici byla stanovena na králících jako 1024 mg/kg [1].



Obr. 1.1
Strukturální vzorec 4-nitrofenolu

1.2.2 Analytické metody stanovení 4-nitrofenolu

4-NP vystupuje v mnoha analytických studiích jako strukturně jednoduchá modelová látka, jejíž výzkum pak následně slouží jako podklad pro sledování a popis systémů strukturně složitějších, a proto již v minulosti byla stanovována různými analytickými metodami separačními, spektrometrickými a samozřejmě i elektrochemickými [4]. Isomery nitrofenolu jsou obvykle stanovovány plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí, plamenově ionizační detekcí, detekcí elektronového záhytu nebo detekcí citlivou na dusík. Tyto metody jsou používané po předchozí derivatizaci nitrofenolů [2]. Možnost citlivého stanovení směsi nitrofenolů rovněž představuje vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) na reverzní fázi (kolony s náplní typu C-18) s UV-VIS spektrofotometrickou detekcí [5].

V rámci elektrochemie byl 4-NP stanovován řadou metod. Spolu s dalšími nitrofenoly, které jsou složkami komerčně dodávaného rostlinného stimulantu Svitonu, byl 4-NP stanovován až v nanomolárních koncentracích na visící rtuťové kapkové elektrodě metodami DPV a adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV) [6]. Na počátku 21. století se začal pro tato stanovení využívat modifikovaný skelný uhlík. Byly popsány nové metody stanovení 4-NP založené na technice AdSV [7]. Cyklická voltametrie (CV) byla použita k porovnávacímu zkoumání elektrochemických redukcí 4-NP na Na-montmorillonitem a antrachinonem modifikovaném skelném uhlíku. S touto chemicky modifikovanou elektrodou byl 4-NP nejprve nevratně redukován (redukce HO-Ph-NO₂ na HO-Ph-NHOH při -0,78 V). Dvojice dobře definovaných reverzibilních voltametrických píků (potenciál anodického píku byl +0,22 V) odpovídala dvouelektronové vratné reakci HO-Ph-NHOH na HO-Ph-NO. Studie vlivu pH na výšku a potenciál DPV píků byla provedena v rozmezí hodnot pH 2,0-9,0 v prostředí fosfátového pufru. Jako optimální bylo zvoleno pH 3,4. Další experimentální parametry, jako je tloušťka filmů, čas akumulace a potenciál, byly také optimalizovány. Pro anodickou DPV odezvu 4-NP byla zjištěna lineární závislost koncentrace v rozmezí 0,3-45 mg/l, limit detekce byl 0,02 mg/l. Tato modifikovaná elektroda může být použita ke stanovení 4-NP i ve vzorcích kontaminovaných vod [7]. Dalším příkladem je modifikace skelného uhlíku tetrakynoethylenidem lithným a poly-L-lysinem pro stanovení 4-NP CV a DPV [8].

V posledních letech byl 4-NP také stanovován na stříbrných amalgámových elektrodách [4, 9], kde se jako vhodná ukázala být následující konstrukční provedení pracovních elektrod: leštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda (a to jak pro voltametrická stanovení [10, 11], tak i pro stanovení ampérometrická s elektrochemickou detekcí [12]), rtuťovým meniskem a rtuťovým filmem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda [10, 11], leštěná stříbrná pevná amalgámová kompozitní elektroda [13], stříbrná amalgámová pastová elektroda s organickou pastovací kapalinou [14], pastová stříbrná amalgámová elektroda [15] nebo stříbrná amalgámová elektroda na bázi jediného krystalu [16].

1.3 Použité voltametrické techniky

1.3.1 DC voltametrie

Při technice DCV je na pracovní elektrodu vkládán potenciál, který je měněn lineárně s časem. Závislost měřeného proudu procházejícího pracovní elektrodou na potenciálu, nazývaná též proudová odezva, se na polarizační křivce projeví jako voltametrická vlna či voltametrický pík. Výška vlny/píku je přímo úměrná koncentraci stanovované látky a poloha vlny/píku odpovídá typu látky. Rychlost změny potenciálu je dostatečně malá ve srovnání s rychlostí ustavování rovnováhy elektrody, takže lze metodu považovat za stacionární při konstantním potenciálu [17].

1.3.2 Diferenční pulzní voltametrie

Při DPV se na pracovní elektrodu vkládá potenciál, který je měněn lineárně s časem, s průběžně periodicky vkládanými potenciálovými pulzy o amplitudě 10-100 mV a době trvání desítek ms. Registruje se rozdíl proudů změřených těsně před vložením potenciálového pulzu a na jeho konci. Závislost měřeného proudu procházejícího pracovní elektrodou na potenciálu se na polarizační křivce projeví jako voltametrický pík. Výška píku je přímo úměrná koncentraci stanovované látky a poloha píku odpovídá kvalitě látky [17].

Elektrochemické metody jsou užívány pro monitorování různých škodlivých biologicky aktivních látek v životním prostředí. Tyto metody jsou velmi citlivé, levné a představují nezávislou alternativu k zavedeným spektrometrickým a separačním metodám [18].

1.4 Velkoplošná uhlíková filmová elektroda

Pracovní elektroda je nedůležitější součástí voltametrické analýzy. Klasická kapající rtuťová elektroda zkonstruována Jaroslavem Heyrovským je ideální pracovní elektroda pro stanovení elektrochemicky redukovatelných látek, především díky snadné obnově svého povrchu a velmi širokému potenciálovému oknu v katodické oblasti. Elektrodotový povrch je neustále obnovován odkapáváním rtuti. Hlavní nevýhodou rtuťových elektrod je úzké potenciálové okno v anodické oblasti

limitované rozpouštěním rtuti při asi +400 mV. Potenciálové okno mnoha uhlíkových materiálů je poněkud širší, ale největší problém všech pevných elektrod je pasivace na jejich povrchu. Velká pozornost je proto věnována jejich předpřípravě, která zlepšuje opakovatelnost získaných voltametrických výsledků. Problém pasivace můžeme částečně obejít užíváním jednorázových elektrod, například sítotiskových elektrod založených na skelném uhlíku nebo uhlíkovém prášku [19]. Opakovatelnost stanovení a dostupný rozsah pracovních potenciálů různých pevných elektrod může být zlepšen pokrytím jejich povrchu vodivým filmem, např. uhlíkovým [20].

Princip uhlíkové filmové elektrody spočívá v nanesení filmu na povrch pevné elektrody. Film je složen z vodivých mikročástic a nevodivého polymeru. Taková elektroda má vlastnosti podobné materiálu, ze kterého jsou vytvořeny mikročástice a díky tomu je schopna vratně měnit potenciálové okno původní elektrody. Vodivé mikročástice poskytují elektrický kontakt mezi analyzovaným roztokem a vodivou částí elektrody. Polymer je nevodič, který izoluje analyzovaný roztok od vodivé části elektrody. Za tohoto předpokladu je pevná elektroda jen vodič, zatímco mikročástice vodivého materiálu rozptýlené v polymeru formují hotový elektrodový materiál a chrání kontakt mezi analyzovanou látkou a vodivou částí elektrody. Tyto mikročástice mohou být tvořeny grafitovým práškem [21], skelným uhlíkem [22], borem dopovaným diamantem, nanotrubičkami a dalšími materiály [23].

Uhlík, respektive jeho modifikace grafit, je materiál, který poskytuje široké potenciálové okno, které je použitelné pro anodické oxidace i katodické redukce. V závislosti na poměru polymeru a vodivého uhlíkového prášku se uhlíková filmová elektroda chová buď jako mikroelektrodové pole nebo jako klasická elektroda s homogenním povrchem [18]. Problém pasivace na povrchu filmu může být řešen setřením původního a nanesením nového filmu, jehož obnova je rychlá a jednoduchá. Pokud je použita vhodná elektrochemická předúprava, může být stejný film používán i opakovaně [24].

Vzhledem k dříve pozorované nižší reprodukovatelnosti nanášení uhlíkového filmu na kovovou pracovní elektrodu s malým průřezem [25] byla v této bakalářské práci použita podkladová elektroda velkoplošná (s přibližně padesátkrát větším povrchem), u které se předpokládalo zlepšení reprodukovatelnosti nanášení filmů.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Reagencie

Studovaná látka: 4-nitrofenol (4-NP; 98 %, Sigma-Aldrich, SRN). Zásobní roztok 4-NP (100 ml o koncentraci $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) byl připraven rozpuštěním 0,01391 g této látky v deionizované vodě (Millipore, USA). Roztok o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l byl připraven z tohoto zásobního roztoku zředěním. Zásobní roztok byl uchováván ve tmě za laboratorní teploty.

Brittonovy-Robinsonovy pufrы (BR pufrы) byly připraveny z následujících chemikálií: kyselina trihydrogenboritá (čistota p.a., Lachema, Brno), octová kyselina (80 %, čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice), kyselina trihydrogenfosforečná (85 %, čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice), hydroxid sodný (čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice). Byly připraveny dvě složky BR pufru. Kyselá složka BR pufru byla připravena smícháním 2,71 ml kyseliny trihydrogenfosforečné, 2,81 ml octové kyseliny a 2,47 g kyseliny trihydrogenborité a doplněním deionizovanou vodou na celkový objem 1,0 l. Výsledná hodnota pH kyselé složky byla 2,0. Zásaditá složka BR pufru o celkovém objemu 1,0 l byla připravena rozpuštěním 8,0 g hydroxidu sodného v deionizované vodě (výsledné pH 13,0).

Ostatní použité chemikálie: hexakynoželezitan draselný ($K_3[Fe(CN)_6]$); čistota p.a, Lachema, Brno), chlorid draselný (čistota p.a, Lachema, Brno), obalový pěnový polystyren, mikromletý přírodní grafit CR 2 (99,5 %, zrnitost 3,5-5,5 μ m, Graphite Týn, Týn nad Vltavou), 1,2-dichlorethan (Sigma-Aldrich, SRN).

2.2 Aparatura

Pro měření byla použita sestava Eco-Tribo Polarograf se softwarem Polar Pro 5.1 (vše Polaro-Sensors, Praha), který pracoval v operačním systému Windows XP (Microsoft Corporation, USA). Všechna měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení. Jako referentní elektroda byla použita argentchloridová elektroda ETP-CZ-R00209 (uchovávací roztok 3 mol/l KCl, Monokrystaly, Turnov). Jako pomocná byla použita platinová drátková elektroda (Monokrystaly, Turnov). Pracovní elektrodou byla pevná platinová elektroda [26] (typ 6.1204.120, Metrohm, Švýcarsko) pokrytá

vrstvou uhlíkového filmu (Is-CFE; viz kapitola 2.3).

Pro měření DPV na Is-CFE byly na elektrodu vkládány pulzy o modulační amplitudě -50 mV a šířce 100 ms. Rychlost nárůstu potenciálu byla 20 mV/s pro obě techniky (DCV i DPV na Is-CFE).

Přesná hodnota pH byla měřena digitálním pH-metrem Jenway 4330 (Jenway, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou (typ 924 005).

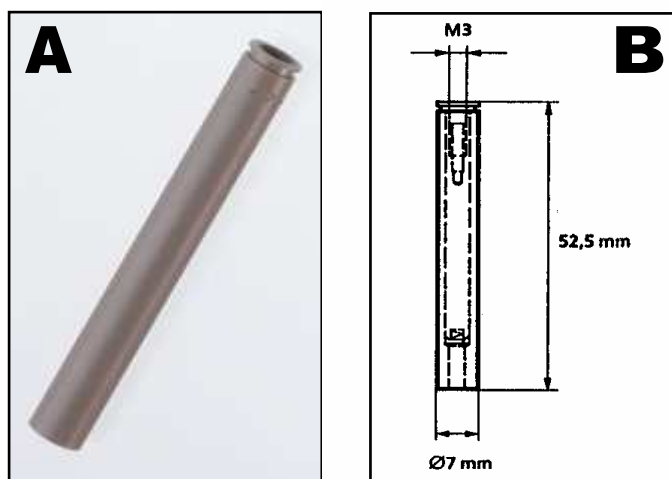
2.3 Použitá pracovní elektroda

Ke studiu chování 4-NP ve vodných roztocích byla použita Is-CFE tvořená uhlíkovým filmem pokrývajícím povrch pevné platinové elektrody (obr. 2.1 a 2.2). Rozměr platinového disku elektrody byl $2,0 \pm 0,1$ mm a celkový průměr aktivní plochy byl 7,0 mm (průřez $38,5 \text{ mm}^2$); tělo zhotoveno z polyetheretherketonu (PEEK).

Uhlíkový inkoust byl připraven smícháním 0,09 g uhlíku CR 2, 0,01 g polystyrenu s 0,5 ml 1,2-dichlorethanu. Toto složení uhlíkového filmu bylo přejato z prací [25, 27], testováno na možné modifikace [28] a zvoleno za nejvhodnější. Inkoust byl homogenizován mícháním pomocí třepačky Vortex-Genie 2 (Scientific Industries, USA) po dobu 2 min. Pomocí automatické pipety (Biohit, Finsko) byla na elektrodu nanášena vrstva inkoustu o objemu 10 μl . Po 2 min, kdy došlo k úplnému vytěkání rozpouštědla, se na povrchu elektrody vytvořil film a elektrodu bylo možné použít. Došlo-li během měření k pasivaci nebo jinému například mechanickému poškození filmu, byl tento film odstraněn otřením o filtrační papír a nanesen nový. Pro výrazně lepší opakovatelnost voltametrických odezev stanovovaného analytu byla před každou sadou měření třikrát proměřena oblast potenciálů 0 až -400 mV jako elektrochemická předúprava Is-CFE; elektroda byla také před každým měřením, při kterém docházelo k výměně měřeného roztoku, opláchnuta v deionizované vodě a ponechána oschnout.

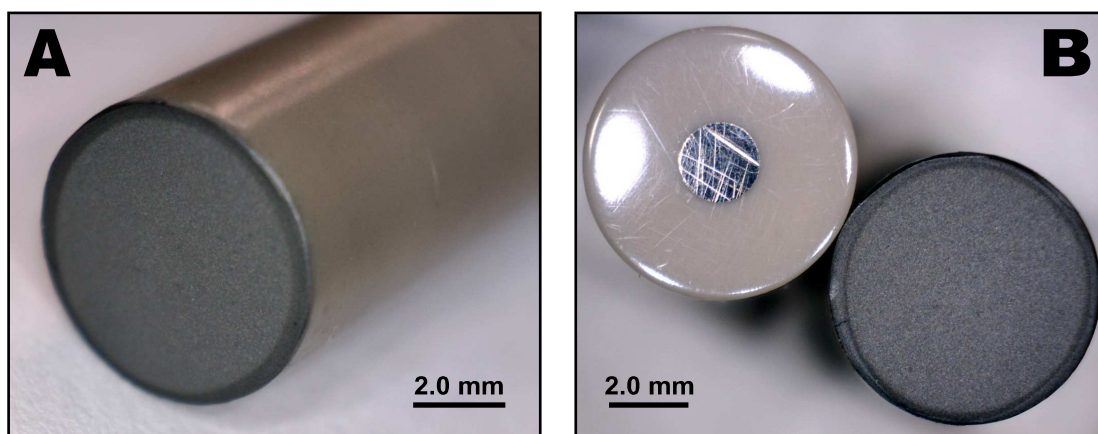
Reprodukovatelnost kvality naneseného uhlíkového filmu byla testována pomocí katodických DCV odezev hexakynoželesitanu draselného ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l roztok v 1 mol/l chloridu draselném); výška DCV píku byla vzata jako standardní hodnota reprezentující elektrochemicky aktivní plochu Is-CFE. V předchozí studii [25], kdy byla použita uhlíková filmová elektroda s přibližným průřezem podkladové elektrody $0,8 \text{ mm}^2$ a anodická DPV odezva 4-nitro-3-trifluormethylanilinu jako

standard, se nejlepší dosažené reprodukovatelnosti pohybovaly v hodnotách 10-12 %. Použitím podkladové elektrody o průřezu přibližně padesátkrát větším bylo dosaženo reprodukovatelnosti kvality uhlíkového filmu s hodnotou nižší než 1 % (detailní popis těchto měření je poskytnut v souběžně vypracovávané bakalářské práci Márie Fařarové [28]).



Obr. 2.1

Podkladová platinová pevná elektroda: (A) fotografie elektrody poskytovaná výrobcem [26] a (B) technický náčrt elektrody



Obr. 2.2

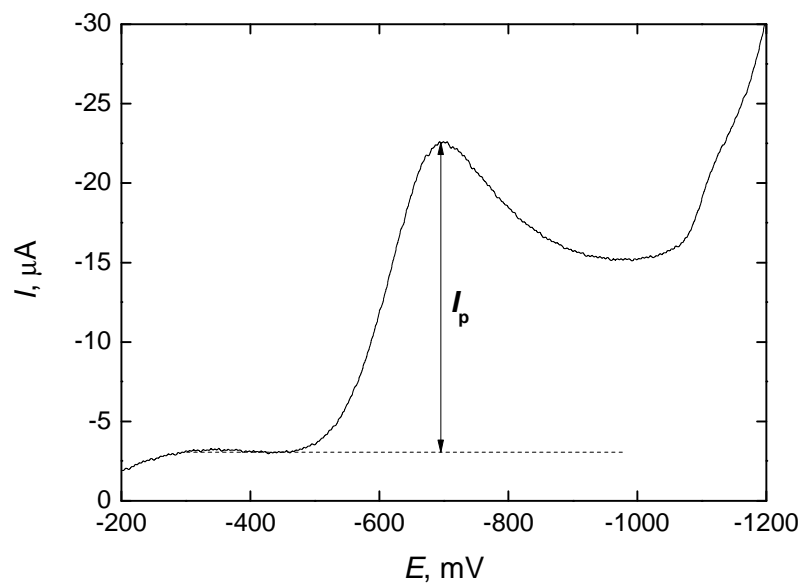
Fotografie (A) Is-CFE a (B) povrchu podkladové elektrody před a po nanesení uhlíkového filmu; fotografováno pomocí Microscope Camera, Digitus, Taiwan

2.4 Pracovní postupy

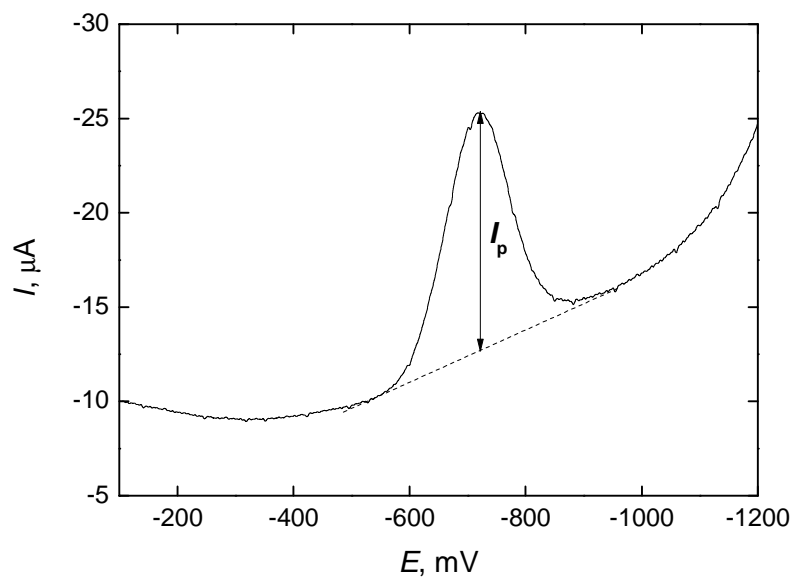
Roztoky pro měření pH závislosti a opakovatelnosti stanovení 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) byly připravovány v 10,0 ml odměrné baňce. Pomocí automatické pipety byl odpipetován 1,0 ml zásobního roztoku 4-NP o koncentraci $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l a baňka byla doplněna po rysku BR puřem o požadovaném pH. Roztoky pro měření koncentračních závislostí byly připravovány obdobným způsobem v 10,0 ml odměrných baňkách (doplňovány BR puřem o optimální hodnotě pH), ve kterých byla postupně zvyšována koncentrace 4-NP. Pro koncentrační řád 10^{-7} mol/l byl použit zásobní roztok 4-NP o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$, který vznikl přesným ředěním původního zásobního roztoku 4-NP. Modelové vzorky pitné vody byly připraveny z pitné vody (vodovodní řad v budově Chemického ústavu, PřF UK Praha) naspikované zásobním roztokem 4-NP. Odebraných 9,0 ml naspikované pitné vody bylo doplněno do 10,0 ml BR puřem o optimální hodnotě pH.

Takto připravené roztoky byly promíchány, převedeny do voltametrické nádoby a následně zbaveny kyslíku probuláním dusíkem (čistota 4.0, Linde, Praha) po dobu 2 min. Poté byl proveden záznam voltamogramu. Všechna měření byla měřena za laboratorní teploty a opakována pětkrát nebo dvacetkrát (při měření opakovatelnosti stanovení 4-NP), s vloženým probubláváním mezi jednotlivými měřeními po dobu 20 s. Výška voltametrických píků byla vyhodnocena tak, jak je znázorněno na obr. 2.3 a 2.4.

K provádění potřebných výpočtů a tvorbě grafů uvedených v této práci bylo použito programů Origin Pro 8.0 (OriginLab Corporation, USA) a Microsoft Excel 2003 (Microsoft Corporation, USA). Konfidenční pásy (na hladině významnosti $\alpha = 0,05$) u kalibračních přímek byly vyhodnoceny a sestrojeny pomocí programu Origin Pro 8.0. Mez stanovitelnosti (L_Q) byla počítána jako koncentrace odpovídající desetinásobku směrodatné odchylky voltametrického stanovení 4-NP (pro počet měření $n = 10$) o koncentraci odpovídající nejnižšímu bodu příslušné kalibrační přímkky [29].



Obr. 2.3
Grafické znázornění způsobu odečtení výšky píku (I_p) pro měření DCV na ls-CFE



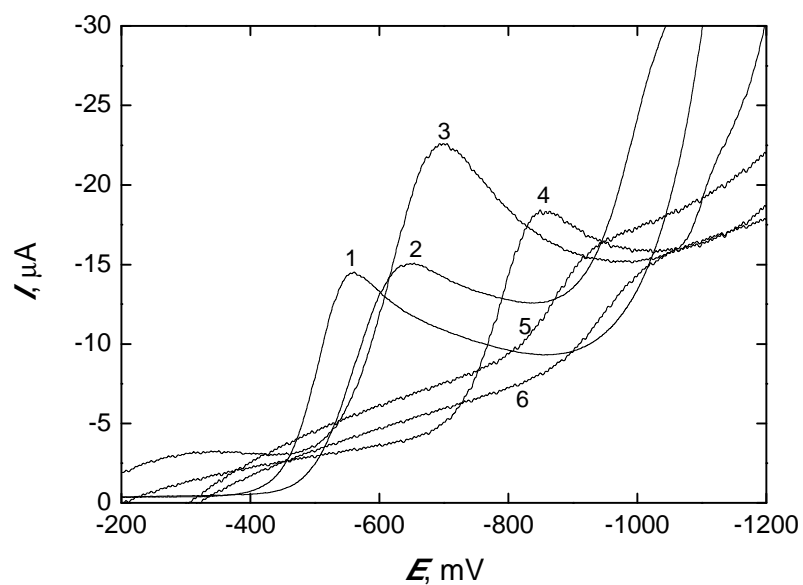
Obr. 2.4
Grafické znázornění způsobu odečtení výšky píku (I_p) pro měření DPV na ls-CFE

3. VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 4-NITROFENOLU NA LS-CFE

3.1 DC voltametrie

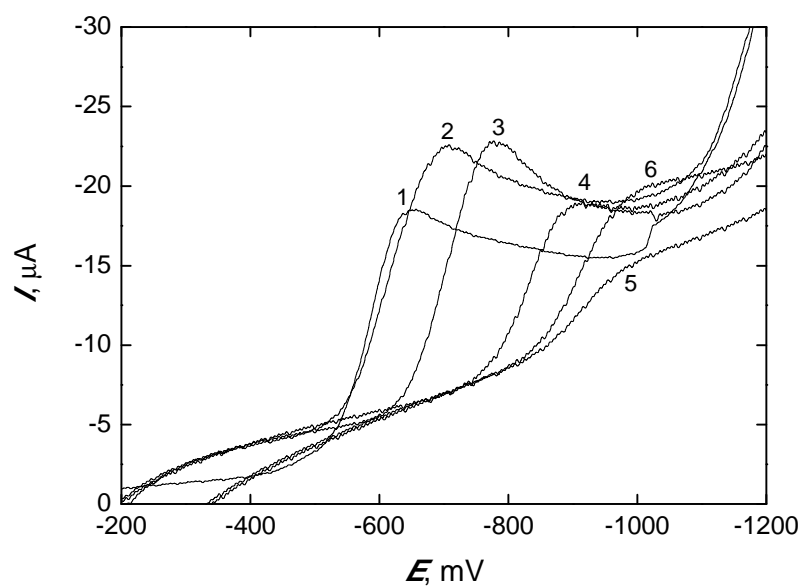
3.1.1 Zjištění optimálního pH

Vliv pH na elektrochemické chování 4-NP při DCV na ls-CFE byl sledován v prostředí BR pufru (jednotlivé hodnoty pH byly proměřovány vždy na novém uhlíkovém filmu). Pufry byly připraveny v rozmezí hodnot pH 2,0-13,0. Koncentrace 4-NP v měřených roztocích byla vždy $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. V celém měřeném rozsahu pH látka poskytovala jeden voltametrický pík. Jako optimální bylo zvoleno prostředí BR pufru o pH 6,0, v kterém látka poskytovala nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelný pík. Tento pík pravděpodobně odpovídá čtyřelektronové redukci nitroskupiny přítomné na 4-NP na skupinu hydroxylaminovou [30]. Další redukční stupeň, který je většinou pozorovatelný při redukci nitroaromatických látek na kovových pracovních elektrodách a odpovídá následné dvouelektronové redukci aromatického hydroxylaminu na amin [31], nebyl na ls-CFE pozorován. Vybrané naměřené křivky jsou zobrazeny na obr. 3.1 a 3.2. Na těchto obrázcích lze pozorovat, že s rostoucím pH se potenciál píku posouvá k zápornějším hodnotám. Změřené hodnoty proudu píku (I_p) a potenciálu píku (E_p) při měnícím se pH znázorňuje tab. 3.1. Graficky je pak závislost hodnoty E_p na pH znázorněna na obr. 3.3. Jistou anomálií v lineárním trendu závislosti E_p lze pozorovat v oblasti hodnot pH 7,0 až 9,0. Tento jev je způsoben tvarem voltametrických odezev, které z tvaru DCV píku začaly přecházet na tvar svým charakterem podobný spíše sigmoidální vlně. Z tohoto důvodu došlo také k obtížnějšímu vyhodnocování hodnot E_p , což mohlo způsobit jisté posuny hodnot právě v alkalické oblasti měřené závislosti. U DPV na ls-CFE tento jev již pozorován nebyl (viz kap. 3.2.1), což je dáno podstatou vzniku odezvy u techniky DPV na rozdíl od nepulzní techniky DCV.



Obr. 3.1

DC voltamogramy 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 2,0 (1) ; 4,0 (2) ; 6,0 (3) ; 8,0 (4) ; 10,0 (5) ; 12,0 (6)



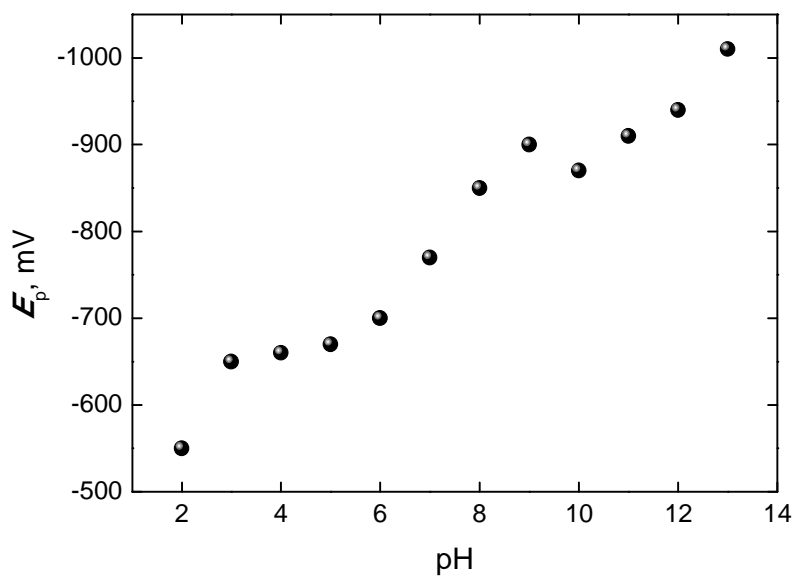
Obr. 3.2

DC voltamogramy 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 3,0 (1) ; 5,0 (2) ; 7,0 (3) ; 9,0 (4) ; 11,0 (5) ; 13,0 (6)

Tab. 3.1

Závislost hodnot E_p a I_p na pH, měřeno technikou DCV na ls-CFE v roztoku 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) v prostředí BR pufru o příslušném pH

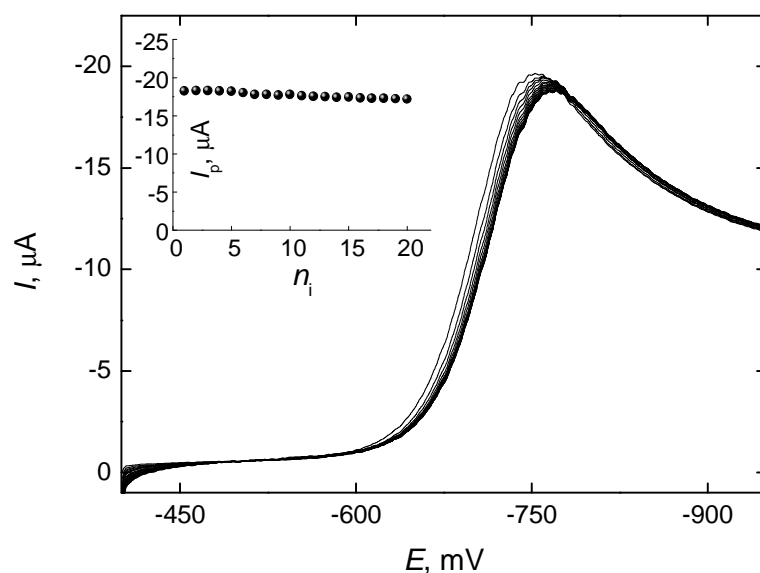
pH	E_p , mV	I_p , μ A
2,0	-550	-14,0
3,0	-650	-15,8
4,0	-660	-14,3
5,0	-670	-15,3
6,0	-700	-19,2
7,0	-770	-15,8
8,0	-850	-12,8
9,0	-900	-10,0
10,0	-870	-5,15
11,0	-910	-3,58
12,0	-940	-5,21
13,0	-1010	-8,08

**Obr. 3.3**

Závislost potenciálu E_p na pH měřené technikou DCV na ls-CFE v roztoku 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) v prostředí BR pufru o příslušném pH

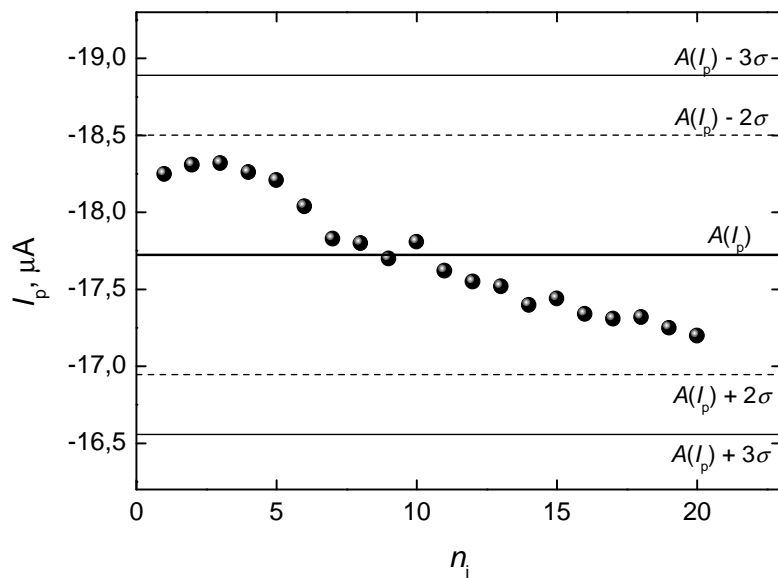
3.1.2 Opakovatelnost měření

Pro nejvyšší koncentraci 4-NP byla technikou DCV změřena opakovatelnost dvaceti po sobě jdoucích měření v rozsahu potenciálů -400 až -1000 mV. Na obr. 3.4 jsou znázorněny voltamogramy dvaceti měření v roztoku 4-NP o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Mezi každým měřením byl roztok 20 s probublán dusíkem. Před zahájením měření byla třikrát proměřena oblast potenciálů 0 až -400 mV. Vyhodnocené hodnoty I_p 4-NP jsou zaneseny do regulačního diagramu (obr. 3.5). Z něj je patrné, že při opakovaných měřeních sice dochází k celkovému poklesu hodnoty I_p , tento pokles však není statisticky významný pro daný soubor získaných dat.



Obr. 3.4

DC voltamogramy 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) při měření opakovatelnosti stanovení na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 6,0 ($n = 20$). Odpovídající závislost I_p na pořadovém čísle měření (n_i) je zobrazena ve vloženém grafu

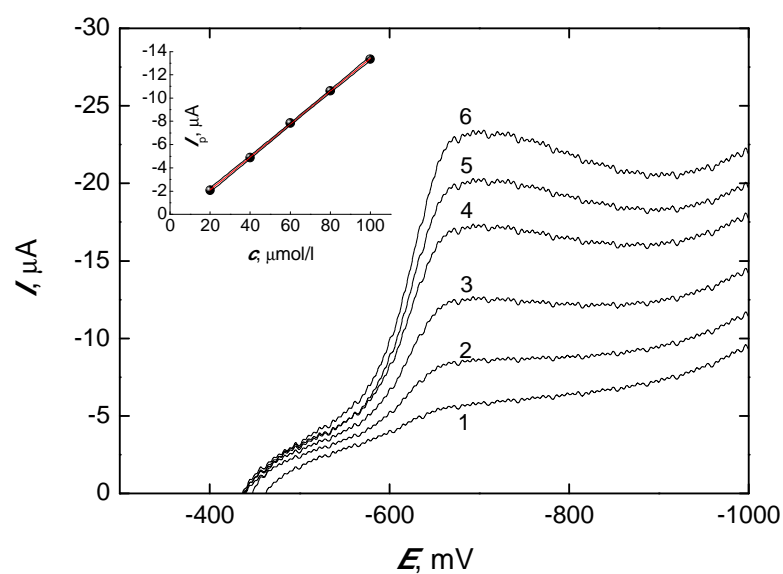


Obr. 3.5

Závislost hodnoty I_p na pořadovém čísle měření, měřeno metodou DCV na Is-CFE v prostředí BR pufru o pH 6,0; vyhodnocení provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$; hladina hodnot $A(I_p)$ reprezentuje aritmetický průměr hodnot I_p ($n = 20$), hladina hodnot $A(I_p) \pm 2\sigma$ reprezentuje varovné meze a $A(I_p) \pm 3\sigma$ meze regulační

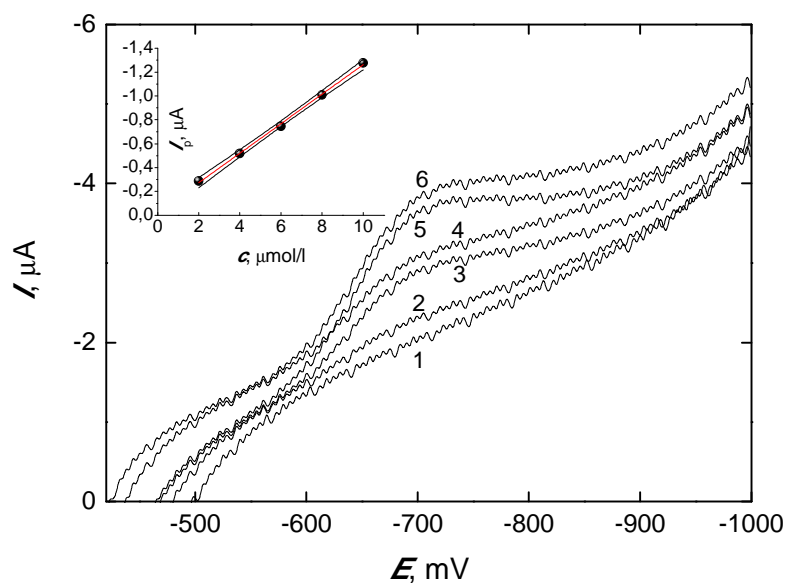
3.1.3 Koncentrační závislost

Byly proměřeny kalibrační závislosti koncentrace 4-NP metodou DCV na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 6,0 v koncentračních rozmezích $(1-10) \cdot 10^{-5}$ mol/l a $(2-10) \cdot 10^{-6}$ mol/l (oba koncentrační řady byly měřeny na jednom uhlíkovém filmu). Nižší měřené koncentrace 4-NP nebylo možné vyhodnotit. Grafická znázornění voltamogramů pro příslušná rozmezí jsou zobrazena na obr. 3.6 a 3.7. Parametry kalibračních přímk pro stanovení 4-NP shrnuje tab. 3.2.



Obr. 3.6

DC voltamogramy 4-NP na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 6,0. Koncentrace 4-NP: $1 \cdot 10^{-5}$ (1) ; $2 \cdot 10^{-5}$ (2) ; $4 \cdot 10^{-5}$ (3) ; $6 \cdot 10^{-5}$ (4) ; $8 \cdot 10^{-5}$ (5) ; $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol/l. Příslušná kalibrační závislost je zobrazena ve vloženém grafu; konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)



Obr. 3.7

DC voltamogramy 4-NP na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 6,0. Koncentrace 4-NP: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-6}$ (2) ; $4 \cdot 10^{-6}$ (3) ; $6 \cdot 10^{-6}$ (4) ; $8 \cdot 10^{-6}$ (5) ; $10 \cdot 10^{-6}$ (6) mol/l. Příslušná kalibrační závislost je zobrazena ve vloženém grafu; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)

Tab. 3.2

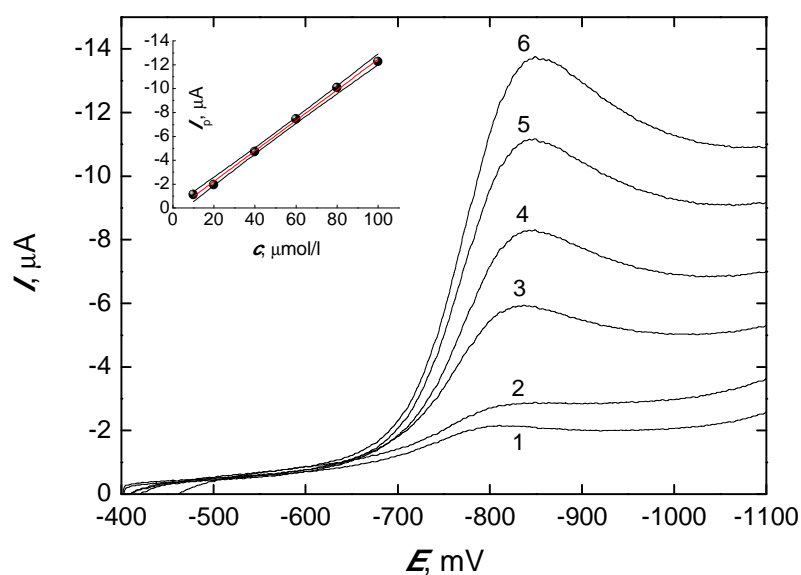
Parametry kalibračních přímek pro stanovení 4-NP na ls-CFE měřené technikou DCV v prostředí BR pufru o pH 6,0

c , mol/l	směrnice, $\text{mA} \cdot \text{l/mol}$	úsek, μA	korelační koeficient	L_Q , mol/l
$(1-10) \cdot 10^{-5}$	$-141,5 \pm 1,2$	$0,74 \pm 0,08$	-1,000	—
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-123,7 \pm 2,8$	$-0,03 \pm 0,02$	-0,999	$2,3 \cdot 10^{-6}$

3.1.4 Stanovení 4-nitrofenolu v modelovém vzorku pitné vody

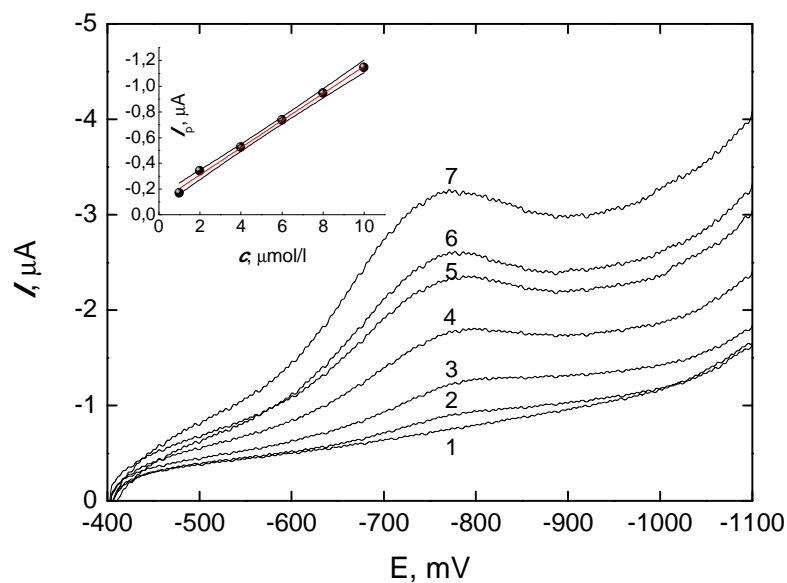
Aplikovatelnost nově vyvinuté metody stanovení 4-NP pomocí DCV na ls-CFE byla ověřena na modelových vzorcích pitné vody (postup přípravy viz kap. 2.4). Kalibrační závislosti 4-NP byly proměřeny metodou DCV na ls-CFE v koncentračních rozmezích $(1-10) \cdot 10^{-5}$ mol/l a $(1-10) \cdot 10^{-6}$ mol/l (udávaná koncentrace odpovídá koncentraci 4-NP v modelovém vzorku pitné vody a oba koncentrační řady byly měřeny na jednom uhlíkovém filmu). Grafická znázornění voltamogramů pro příslušná koncentrační rozmezí jsou zobrazena na obr. 3.8 a 3.9. Parametry kalibračních přímků pro stanovení 4-NP jsou uvedeny v tab. 3.3.

Z uvedených výsledků vyplývá, že stanovení 4-NP v modelových vzorcích pitné vody vykazuje nižší citlivost, než tomu bylo u stanovení 4-NP v samotném BR pufru (viz kap. 3.1.3), avšak hodnota dosažené L_Q je také nižší.



Obr. 3.8

DC voltamogramy 4-NP na ls-CFE v pitné vodě v prostředí BR pufru o pH 6,0. Koncentrace 4-NP v pitné vodě: $1 \cdot 10^{-5}$ (1) ; $2 \cdot 10^{-5}$ (2) ; $4 \cdot 10^{-5}$ (3) ; $6 \cdot 10^{-5}$ (4) ; $8 \cdot 10^{-5}$ (5) ; $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol/l. Příslušná kalibrační závislost je zobrazena ve vloženém grafu; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)



Obr. 3.9

DC voltamogramy 4-NP na Is-CFE v pitné vodě v prostředí BR pufru o pH 6,0. Koncentrace 4-NP v pitné vodě: 0 (1) ; $1 \cdot 10^{-6}$ (2) ; $2 \cdot 10^{-6}$ (3) ; $4 \cdot 10^{-6}$ (4) ; $6 \cdot 10^{-6}$ (5) ; $8 \cdot 10^{-6}$ (6) ; $10 \cdot 10^{-6}$ (7) mol/l. Příslušná kalibrační závislost je zobrazena ve vloženém grafu; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)

Tab. 3.3

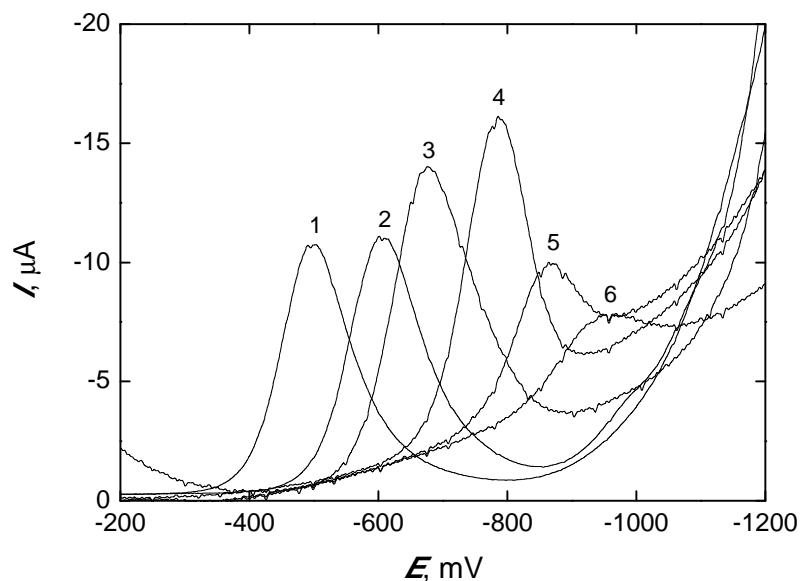
Parametry kalibračních přímek pro stanovení 4-NP na Is-CFE měřené technikou DCV v pitné vodě v prostředí BR pufru o pH 6,0

c , mol/l	směrnice, mA·l/mol	úsek, μA	korelační koeficient	L_Q , mol/l
$(1-10) \cdot 10^{-5}$	$-127,9 \pm 2,9$	$0,34 \pm 0,17$	-0,999	—
$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-105,7 \pm 3,0$	$-0,01 \pm 0,02$	-0,998	$1,0 \cdot 10^{-6}$

3.2 Diferenční pulzní voltametrie

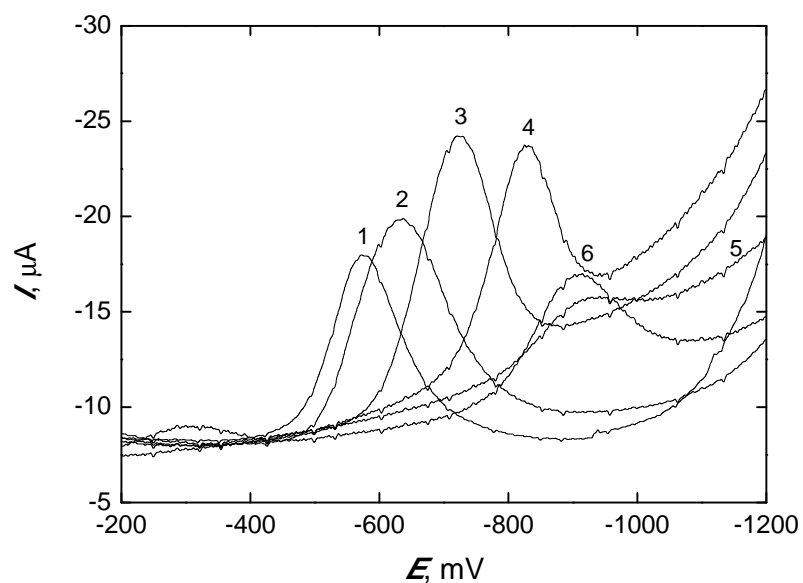
3.2.1 Zjištění optimálního pH

Byl sledován vliv pH na elektrochemické chování 4-NP při DPV na ls-CFE v prostředí BR pufru (jednotlivé hodnoty pH byly rovněž proměřovány vždy na novém uhlíkovém filmu). Pufry byly připraveny v rozmezí hodnot pH 2,0-13,0. Koncentrace 4-NP v měřeném roztoku byla $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. V celém měřeném rozsahu pH látka poskytovala jeden pík. Jako optimální prostředí byl zvolen BR pufr o pH 7,0, kde látka poskytovala nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelný DPV pík. Vybrané naměřené křivky jsou zobrazeny na obr. 3.10 a 3.11. Na těchto obrázcích je možné pozorovat, že s rostoucím pH se potenciál píku posouvá k zápornějším hodnotám. Změřené hodnoty I_p a E_p 4-NP při měnícím se pH znázorňuje tab. 3.4. Graficky je závislost E_p na pH znázorněna na obr. 3.12.



Obr. 3.10

DP voltamogramy 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 2,0 (1) ; 4,0 (2) ; 6,0 (3) ; 8,0 (4) ; 10,0 (5) ; 12,0 (6)



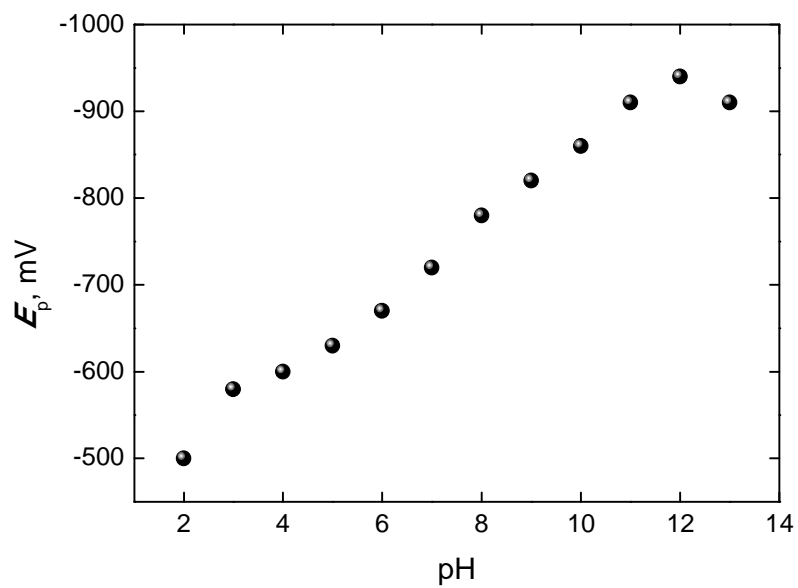
Obr. 3.11

DP voltamogramy 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 3,0 (1) ; 5,0 (2) ; 7,0 (3) ; 9,0 (4) ; 11,0 (5) ; 13,0 (6)

Tab. 3.4

Závislost hodnot E_p a I_p na pH měřené technikou DPV na ls-CFE v roztoku 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) v prostředí BR pufru o příslušném pH

pH	E_p , mV	I_p , μ A
2,0	-500	-10,1
3,0	-580	-9,65
4,0	-600	-10,1
5,0	-630	-11,2
6,0	-670	-11,9
7,0	-720	-12,4
8,0	-780	-11,8
9,0	-820	-9,34
10,0	-860	-4,34
11,0	-910	-1,93
12,0	-940	-2,38
13,0	-910	-5,37

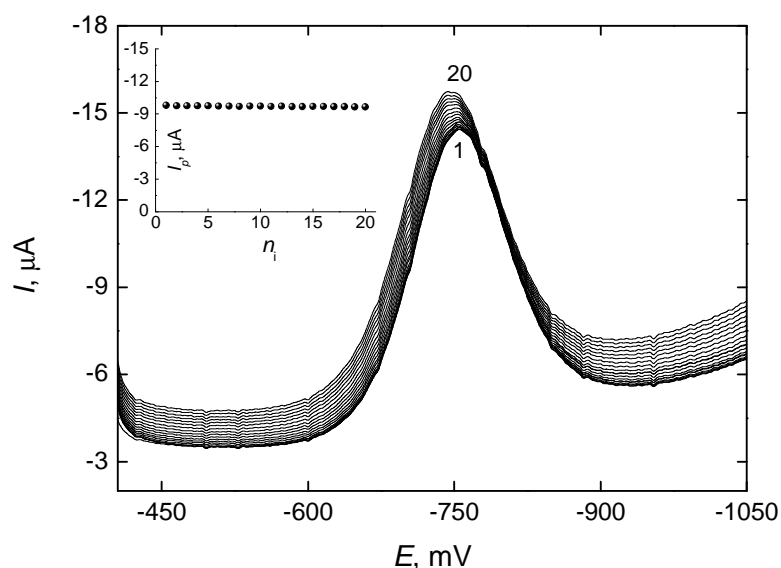


Obr. 3.12

Závislost potenciálu E_p na pH měřené technikou DPV na Is-CFE v roztoku 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) v prostředí BR pufru o příslušném pH

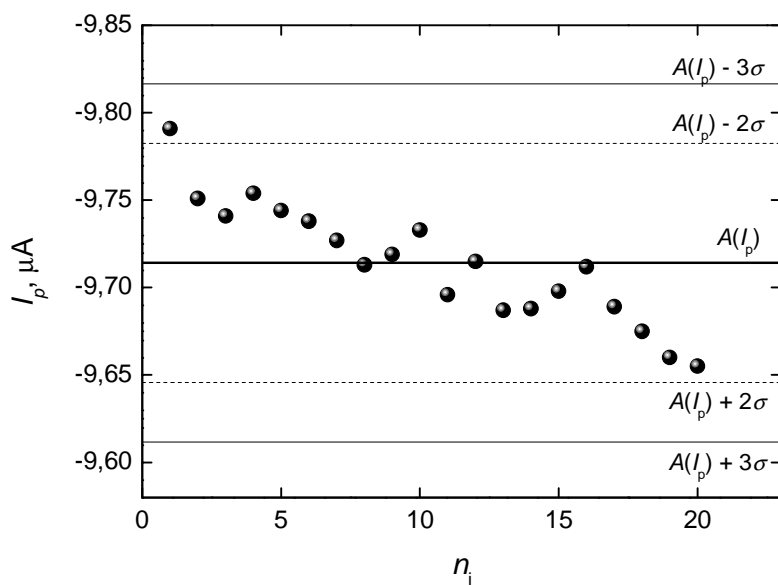
3.2.2 Opakovatelnost měření

Pro nejvyšší koncentraci byla metodou DPV na ls-CFE změřena opakovatelnost dvaceti po sobě jdoucích stanovení 4-NP v rozsahu potenciálů -400 až -1050 mV. Na obr. 3.13. jsou znázorněny voltamogramy dvaceti měření v roztoku 4-NP o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Mezi každým měřením byl roztok 20 s probulán dusíkem. Před zahájením měření byla třikrát proměřena oblast potenciálů 0 až -400 mV. Vyhodnocené hodnoty I_p 4-NP jsou zaneseny do regulačního diagramu (obr. 3.14). Z něj je patrné, stejně jako u stanovení 4-NP pomocí DCV na ls-CFE (viz kap. 3.1.2), že při opakovaných měřeních sice dochází k celkovému poklesu hodnoty I_p , tento pokles však není statisticky významný pro daný soubor získaných dat. Zajímavým jevem, pozorovaným při měření opakovatelnosti DPV stanovení 4-NP, byl postupný růst pozadí voltamogramů s každým následným voltametrickým skenem. Tento jev se neuplatňoval u stejného typu měření užitím techniky DCV (viz kap. 3.1.2) a podstatě jeho vzniku bude v budoucích studiích věnována hlubší pozornost.



Obr. 3.13

DP voltamogramy 4-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) při měření opakovatelnosti stanovení na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 7,0 ($n = 20$). Odpovídající závislost I_p na pořadovém čísle měření (n_i) je zobrazena ve vloženém grafu

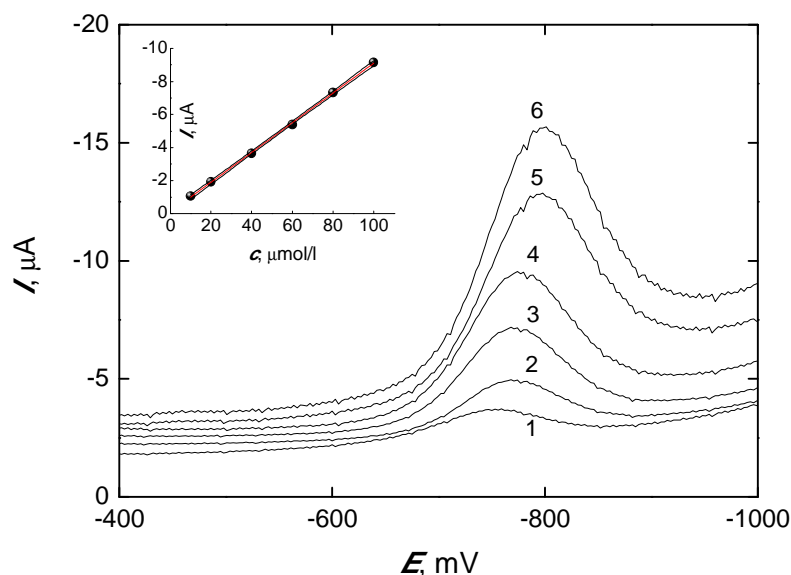


Obr. 3.14

Závislost hodnoty I_p na pořadovém čísle měření, měřeno metodou DPV na Is-CFE v prostředí BR pufru o pH 7,0; vyhodnocení provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0,05$; hladina hodnot $A(I_p)$ reprezentuje aritmetický průměr hodnot I_p ($n = 20$), hladina hodnot $A(I_p) \pm 2\sigma$ reprezentuje varovné meze a $A(I_p) \pm 3\sigma$ meze regulační

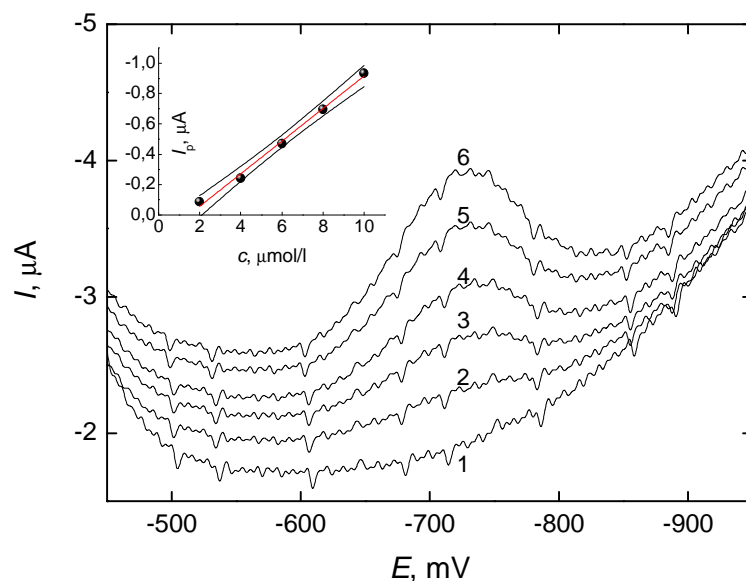
3.2.3 Koncentrační závislost

Kalibrační závislosti 4-NP metodou DPV na ls-CFE byly proměřeny v prostředí BR pufru o pH 7,0 v koncentračních rozmezích $(1-10) \cdot 10^{-5}$ mol/l a $(2-10) \cdot 10^{-6}$ mol/l (oba koncentrační řady byly měřeny na jednom uhlíkovém filmu). Nižší měřené koncentrace již nebylo možné vyhodnotit. DP voltamogramy pro příslušná rozmezí jsou znázorněny na obr. 3.15 a 3.16. Parametry kalibračních přímků pro stanovení 4-NP jsou shrnuty v tab. 3.5. Porovnáním výsledků získaných metodou DCV na ls-CFE (viz kap. 3.1.3) lze dospět k závěru, že metoda DPV na ls-CFE poskytuje nižší citlivost a srovnatelnou hodnotu L_Q .



Obr. 3.15

DP voltamogramy 4-NP na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 7,0. Koncentrace 4-NP: $1 \cdot 10^{-5}$ (1) ; $2 \cdot 10^{-5}$ (2) ; $4 \cdot 10^{-5}$ (3) ; $6 \cdot 10^{-5}$ (4) ; $8 \cdot 10^{-5}$ (5) ; $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol/l. Příslušná kalibrační závislost je zobrazena ve vloženém grafu; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)



Obr. 3.16

DP voltamogramy 4-NP na ls-CFE v prostředí BR pufru o pH 7,0. Koncentrace 4-NP: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-6}$ (2) ; $4 \cdot 10^{-6}$ (3) ; $6 \cdot 10^{-6}$ (4) ; $8 \cdot 10^{-6}$ (5) ; $10 \cdot 10^{-6}$ (6) mol/l. Příslušná kalibrační závislost je zobrazena ve vloženém grafu; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)

Tab. 3.5

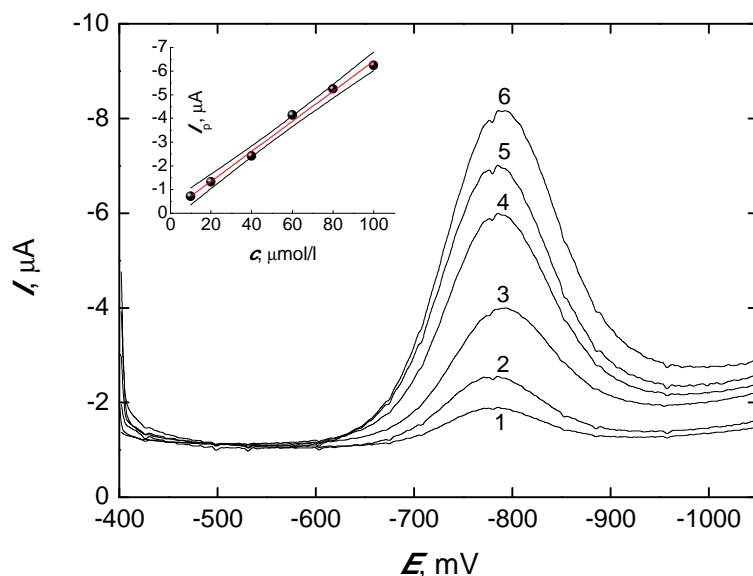
Parametry kalibračních přímek pro stanovení 4-NP na ls-CFE měřené technikou DPV v prostředí BR pufru o pH 7,0

c , mol/l	směrnice, mA·l/mol	úsek, μA	korelační koeficient	L_Q , mol/l
$(1-10) \cdot 10^{-5}$	$-90,0 \pm 1,0$	$-0,10 \pm 0,06$	-0,999	—
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-107,3 \pm 4,5$	$0,16 \pm 0,03$	-0,997	$1,8 \cdot 10^{-6}$

3.2.4 Stanovení 4-nitrofenolu v modelovém vzorku pitné vody

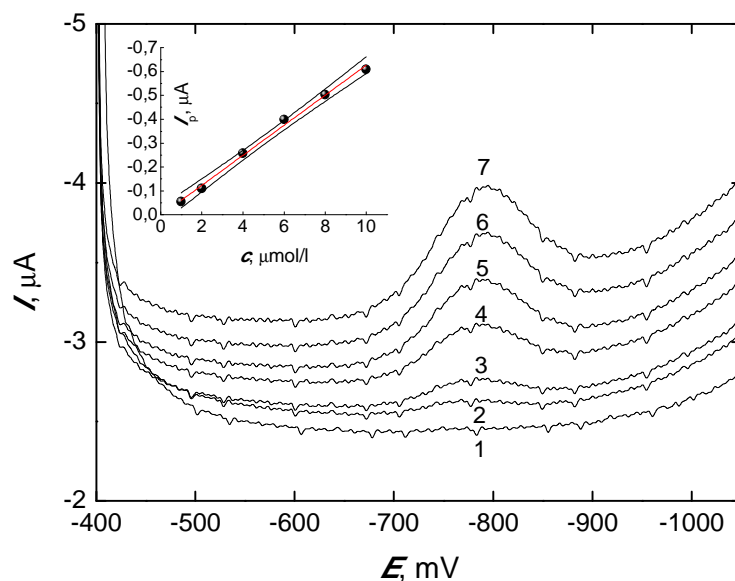
Stejně jako v případě metody DCV na ls-CFE (viz kap. 3.1.4) byly i užitím metody DPV na ls-CFE proměřeny kalibrační závislosti 4-NP v modelových vzorcích pitné vody v koncentračních rozmezích $(1-10) \cdot 10^{-5}$ mol/l a $(1-10) \cdot 10^{-6}$ mol/l (udávaná koncentrace odpovídá koncentraci 4-NP v modelovém vzorku pitné vody a oba koncentrační řady byly opět měřeny na jednom uhlíkovém filmu). Grafická znázornění voltamogramů pro příslušná rozmezí jsou zobrazena na obr. 3.17 a 3.18 a parametry kalibračních přímek pro DPV stanovení 4-NP shrnuje tab. 3.6.

Stanovení 4-NP metodou DPV na ls-CFE v modelových vzorcích pitné vody vykazuje přibližně poloviční citlivost ve srovnání s použitím techniky DCV (viz. kap. 3.1.4). Obecně se tak jeví technika DCV citlivější, což je v protikladu s obecně známým faktem, že pulzní metody vykazují vyšší citlivost než metody s lineárním nárůstem potenciálu. Patrně v tomto případě hraje roli i možná adsorpce 4-NP na povrch pracovní elektrody. Adsorpce látky může zvýšit voltmetrickou odezvu právě DCV stanoveních, která jsou na adsorpce citlivá [17].



Obr. 3.17

DP voltamogramy 4-NP na ls-CFE v pitné vodě v prostředí BR pufru o pH 7,0. Koncentrace 4-NP v pitné vodě: $1 \cdot 10^{-5}$ (1) ; $2 \cdot 10^{-5}$ (2) ; $4 \cdot 10^{-5}$ (3) ; $6 \cdot 10^{-5}$ (4) ; $8 \cdot 10^{-5}$ (5) ; $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol/l. Příslušná kalibrační závislost je zobrazena ve vloženém grafu; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)



Obr. 3.18

DP voltamogramy 4-NP na ls-CFE v pitné vodě v prostředí BR pufru o pH 7,0. Koncentrace 4-NP v pitné vodě: 0 (1) ; $1 \cdot 10^{-6}$ (2) ; $2 \cdot 10^{-6}$ (3) ; $4 \cdot 10^{-6}$ (4) ; $6 \cdot 10^{-6}$ (5) ; $8 \cdot 10^{-6}$ (6) ; $10 \cdot 10^{-6}$ (7) mol/l. Příslušná kalibrační závislost je zobrazena ve vloženém grafu; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($n = 5$)

Tab. 3.6

Parametry kalibračních přímek pro stanovení 4-NP na ls-CFE měřené technikou DPV v pitné vodě v prostředí BR pufru o pH 7,0

c , mol/l	směrnice, mA·l/mol	úsek, μA	korelační koeficient	L_Q , mol/l
$(1-10) \cdot 10^{-5}$	$-63,4 \pm 2,5$	$-0,07 \pm 0,15$	-0,996	—
$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-62,9 \pm 2,2$	$-0,03 \pm 0,01$	-0,997	$1,3 \cdot 10^{-6}$

4. ZÁVĚR

V této bakalářské práci bylo zkoumáno voltametrické chování 4-NP na nově připravené ls-CFE. Vliv pH na voltametrické chování 4-NP byl sledován ve vodných prostředích pufovaných BR pufrů v rozmezí hodnot pH 2,0-13,0 užitím technik DCV a DPV. 4-NP poskytoval při DCV i DPV v celém rozmezí pH jeden voltametrický pík. Nejvyšší a nejlépe vyhodnotitelné voltametrické odezvy byly obdrženy v prostředích o pH 6,0 (pro DCV na ls-CFE) a 7,0 (pro DPV na ls-CFE), která byla zvolena jako optimální pro další měření.

Opakovatelnost stanovení 4-NP za optimálních podmínek byla měřena na sérii dvaceti po sobě následujících stanovení. Relativní směrodatná odchylka I_p činila 2,2 % pro DCV na ls-CFE a 0,4 % pro DPV na ls-CFE. Kalibrační závislosti 4-NP byly proměřeny v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l a nově vyvinuté metody byly úspěšně aplikovány při stanovení 4-NP v modelových vzorcích pitné vody. Získané hodnoty L_Q jsou shrnuty v tab. 4.1 a porovnány s předchozími stanoveními 4-NP na jiných typech pracovních elektrod.

Je patrné, že stanovení 4-NP na ls-CFE zdaleka nedosahuje hodnot L_Q získaných pomocí ultracitlivé metody AdSV na HMDE. Avšak pro stopovou analýzu v mikromolárním měřítku se jeví ls-CFE jako využitelný elektrochemický senzor aplikovatelný i na jednoduché reálné vzorky.

V navazujícím výzkumu bude ověřována možnost využití anodické odezvy pro stanovení 4-NP. Zde se prvotně očekává zvýšená pasivace elektrodového povrchu vznikem polyfenolických filmů jako produktu anodické oxidace 4-NP. V tomto případě by měla být úspěšně využita jedna z předností ls-CFE, a to snadná obnovitelnost elektrodového povrchu mechanickým otřením a nanesením nového uhlíkového filmu. V navazujícím výzkumu bude rovněž testována možnost modifikace uhlíkového inkoustu uhlíkovými nanočásticemi (např. uhlíkovými nanotrubičkami, fullereny či grafenem), u kterých se předpokládá, že zvýší voltametrickou odezvu analytu na hodnoty, jež jsou na běžných uhlíkových materiálech obtížně dosažitelné.

Tab. 4.1

Srovnání dosažených L_Q pro voltametrická stanovení 4-NP na ls-CFE s hodnotami získanými na vybraných typech jiných pracovních elektrod [4, 6]

Elektroda	Technika	Koncentrační rozmezí, $\mu\text{mol/l}$	L_Q , $\mu\text{mol/l}$
ls-CFE	DCV	2-100	2,3
ls-CFE	DPV	2-100	1,8
ls-CFE	DCV (pitná voda)	1-100	1,0
ls-CFE	DPV (pitná voda)	1-100	1,3
HMDE	DPV	0,2-100	0,16
HMDE	AdSV	0,0002-0,1	0,00028
p-AgSAE	DPV	1-100	3
m-AgSAE	DPV	1-100	1
AgA-PE	DPV	0,2-100	0,3
BDDFE	DPV	0,8-200	0,1
BDDFE	DPV (pitná voda)	0,8-20	0,1
BDDFE	DPV (říční voda)	0,4-20	0,1

HMDE – visící rtuťová kapková elektroda, p-AgSAE – leštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda, m-AgSAE – rtuťovým meniskem modifikovaná p-AgSAE, AgA-PE – stříbrná amalgámová pastová elektroda, BDDFE – borem dopovaná diamantová filmová elektroda

5. LITERATURA

1. http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/n/bezplist_518.pdf, staženo 1.5.2011
2. <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad20.pdf>, staženo 18.4.2011
3. <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp50.pdf>, staženo 18.4.2011
4. Vyskočil V., Daňhel A., Fischer J., Novotný V., Deýlová D., Musilová-Karaová J., Maixnerová L., Pecková K., Barek J.: Krása a užitečnost nových elektrodových materiálů, *Chemické Listy*, 104, 1181-1195 (2010)
5. Vozňáková Z., Tesařová E.: Stanovení nitrofenolů a alkylní fenolů užitím GC a HPLC, *Chemické Listy*, 88, 393-400 (1994)
6. Barek J., Ebertová H., Mejstřík V., Zima J.: Determination of 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, 2-methoxy-5-nitrophenol, and 2,4-dinitrophenol by differential-pulse voltammetry and adsorptive stripping voltammetry, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 59, 1761-1771 (1994)
7. Hu S. S., Xu C. L., Wang G. P., Cui D. F.: Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a sodium montmorillonite-anthraquinone chemically modified glassy carbon electrode, *Talanta*, 54, 115-123 (2001)
8. Luz R. D. S., Damos F. S., de Oliviera A. B., Beck J., Kubota L. T.: Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a lithium tetracyanoethylenide (LiTCNE) modified glassy carbon electrode, *Talanta*, 64, 935-942 (2004)
9. Yosypchuk B., Barek J.: Analytical applications of solid and paste amalgam electrodes, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 39, 189-203 (2009)
10. Fischer J., Vaňourková L., Daňhel A., Vyskočil V., Čížek K., Barek J., Pecková K., Yosypchuk B., Navrátil T.: Voltammetric determination of nitrophenols at a silver solid amalgam electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 2, 226-234 (2007)
11. Deýlová D., Yosypchuk B., Vyskočil V., Barek J.: Voltammetric determination of 4-nitrophenol and 5-nitrobenzimidazole using different types of silver solid amalgam electrodes – A comparative study, *Electroanalysis*, 23, publikováno online (DOI: 10.1002/elan.201100067) (2011)

12. Daňhel A., Shiu K. K., Yosypchuk B., Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: The use of silver solid amalgam working electrode for determination of nitrophenols by HPLC with electrochemical detection, *Electroanalysis*, 21, 303-308 (2009)
13. Yosypchuk B., Navrátil T., Lukina A. N., Pecková K., Barek J.: Solid amalgam composite electrode as a new sensor for the determination of biologically active compounds, *Chemia Analytyczna*, 52, 897-910 (2007)
14. Daňhel A., Yosypchuk B., Vyskočil V., Zima J., Barek J.: A novel paste electrode based on a silver solid amalgam and an organic pasting liquid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 656, 218-222 (2011)
15. Niaz A., Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhangar M. I., *Electroanalysis*, 21, 1786-1791 (2009)
16. Daňhel A., Mansfeldová V., Janda P., Vyskočil V., Barek J.: Crystalline silver amalgam – A novel electrode material, *Analyst*, 136, v tisku (2011)
17. Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2. vydání. John Wiley, New York (2001)
18. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*, 3. vydání. John Wiley, Hoboken (2006)
19. Renedo O. D., Alonso-Lomillo M. A., Martinez M. J. A.: Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications, *Talanta*, 73, 202-219 (2007)
20. Yosypchuk B., Barek J., Fojta M.: Carbon powder based films on traditional solid electrodes as an alternative to disposable electrodes, *Electroanalysis*, 18, 1126-1130 (2006)
21. Brainin K., Henze G., Stojko N., Malakhova N., Faller C.: Thick-film graphite electrodes in stripping voltammetry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 364, 285-295 (1999).
22. Seddon B. J., Osborne M. D., Lager G., Dryfe R. A. W., Loyall U., Schafer H., Girault H. H.: Micro-glassy carbon inks for thick-film electrodes, *Electrochimica Acta*, 42, 1883-1894 (1997)
23. Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: Kam směřují moderní elektroanalytické metody 50 let po udělení Nobelovy ceny za polarografii, *Chemické Listy*, 103, 889-893 (2009)

24. Jiránek I., Barek J.: Voltammetric determination of 6-aminoquinoline at a carbon film electrode. *Book of Proceedings – 4th International Student Conference: Modern Analytical Chemistry 2008, Prague, Czech Republic, 28th-29th January 2008*, str. 153-157. Jiří G. K. Ševčík – Consultancy, Prague (2008)
25. Radová J.: *Voltametrické stanovení protinádorového léčiva flutamidu a jeho metabolitu 4-nitro-3-trifluormethylanilinu*, diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Praha (2010)
26. <http://www.metrohm.com/com/Produkte2/Electrodes/VASolidStateWorking.html?prdtName=61204120&prdtLang=en-US&prdtType=Accessory>, staženo 29.4.2011
27. Rumlová T.: *Voltametrické stanovení 5-nitrochinolinu na uhlíkové filmové elektrodě*, bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Praha (2009)
28. Fařarová M.: *Voltammetric determination of DNA damage caused by genotoxic 2-aminofluorene at a carbon film electrode*, bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Praha (2011)
29. Miller J. N., Miller J. C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5. vydání. Pearson Education, Harlow (2005)
30. Vyskočil V., Labuda J., Barek J.: Voltammetric detection of damage to DNA caused by nitro derivatives of fluorene using an electrochemical DNA biosensor, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 233-241 (2010)
31. Vyskočil V., Barek J.: Electroanalysis of nitro and amino derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Current Organic Chemistry*, 15, v tisku (2011)