

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie životního prostředí



**Bc. Vít Prchal**

**VYUŽITÍ CHEMICKY MODIFIKOVANÝCH ELEKTROD  
PŘI VOLTAMETRICKÉ ANALÝZE  
NITROAROMATICKÝCH SLOUČENIN**

**THE USE OF CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODES IN  
VOLTAMMETRIC ANALYSIS OF NITROAROMATIC COMPOUNDS**

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vlastimil Vyskočil Ph.D.

Praha 2011

Tato diplomová práce byla vypracována v souvislosti s řešením výzkumného záměru MŠMT ČR (projekt MSM 0021620857) a dalších projektů MŠMT ČR (projekty LC 06035 a RP 14/63). Z těchto projektů byla tato diplomová práce také finančně podporována.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného či stejného akademického titulu.

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 3. září 2011.

.....

## **Poděkování**

Chtěl bych velice poděkovat svému školiteli RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, PhD. za neocenitelnou pomoc, profesionální vedení, vřelý a trpělivý přístup a cenné připomínky k mé práci. Dále bych rád poděkoval všem členům Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze a hlavně kolektivu laboratoře č. 113 za ochotu a pomoc během realizace mé práce.

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

## Abstrakt

V této diplomové práci byla studována možnost detekce nitroderivátů aromatických sloučenin pomocí chemicky modifikovaných elektrod ve voltametrické analýze. Autor práce se již touto problematikou zabýval v bakalářské práci, tato diplomová práce se zabývá možnostmi další optimalizace analýz. Zkoumanými látkami byly 1-nitronaftalen a 6-nitrochrysen, které byly vybrány na základě předchozích zkušeností s povrchovou modifikací elektrody (na základě jejich fyzikálně-chemických vlastností).

Stanovení byla prováděna pomocí diferenční pulsní voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) v klasickém tříelektrodovém zapojení. Předpokladem chemické modifikace povrchu elektrody je změna její selektivity k různým analytům a z toho vyplývající změně její elektrochemické odezvy. Jako modifikátoru povrchu elektrody bylo v této práci využito 1-oktanthiolu, kde funkční skupina thiolu umožňuje velmi silnou interakci s kovovým povrchem elektrody.

Byly zkoumány voltametrické odezvy obou zkoumaných látek v kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí (pH=2, pH=7, pH=13) a jejich odezvy po modifikaci povrchu pracovní elektrody ve stejných hodnotách. Dále byla zkoumána možnost optimalizace vlastní modifikace elektrody (přesun rtuťové kapky z jednoho prostředí do druhého není příliš praktický). Bohužel se měření na chemicky modifikované HMDE neosvědčila z důvodu redukční desorpce 1-oktanthiolu při potenciálech, které odpovídaly potenciálu zkoumaných látek, a tím pádem byla jejich detekce znemožněna.

## Abstract

The main objective of this Diploma Thesis is studying the possibility of detection of nitro derivatives of aromatic hydrocarbons by using chemically modified working electrodes in electrochemical analysis. Compounds analyzed in this work were 1-nitronaphthalene and 6-nitrochrysene – these compounds were chosen on previous experience with surface modified working electrodes (the chemical/physical properties of these substances).

All the analyses were performed by using differential pulse voltammetry (DPV) on hanging mercury drop electrode (HMDE) in classic three-electrode system. The original premise of chemical modification of electrode surface is the change of its selectivity towards different compounds – meaning the change of the electrochemical response. The modification agent used in this thesis is 1-octanethiol. Its thiol group offers great potential of strong interaction with the metal surface of the mercury electrode.

Voltammetric responses of both compounds were recorded in acidic, neutral and basic solutions (pH=2, pH=7, pH=12) including the responses when the electrode surface was modified. Next objective was the optimization of the modification procedure itself (transferring of the mercury drop from one media to another without damaging or tearing it off from the capillary orifice). Unfortunately, the analyses using the chemically modified HMDE were not successful – the reason being an observation of reductive desorption of 1-octanethiol on HMDE, where the desorption signal blocked the signals of the studied substances, hence making it impossible to determine those compounds.

## **Klíčová slova:**

- 1-Nitronaftalen
- 6-Nitrochrysen
- 1-Oktanthiol
- diferenční pulsní voltametrie
- visící rtuťová kapková elektroda
- chemicky modifikovaná elektroda

## **Keywords:**

- 1-Nitronaphthalene
- 6-Nitrochrysene
- 1-Octanethiol
- Differential pulse voltammetry
- Hanging mercury drop electrode
- Chemically modified electrode

## Seznam použitých zkratk a symbolů

BR	Brittonův-Robinsonův tlumivý roztok
$c$	Molární koncentrace [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]
$c_{mod}$	Molární koncentrace modifikátoru [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]
CAS	Chemical Abstracts Service
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DPV	Diferenční pulsní voltametrie
$E$	Potenciál [V]
$E_p$	Potenciál píku [V]
HMDE	Visící rtuťová kapková elektroda
$I$	Elektrický proud [A]
$I_p$	Elektrický proud píku [A]
IARC	International Agency for Research on Cancer
$M_r$	Relativní molekulová hmotnost
NPAH	Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky
pH*	Výsledné pH směsi BR tlumivého roztoku/methanol
R	Korelační koeficient
ZE	Základní elektrolyt

## Obsah

1. Úvod .....	9
1.1 Cíl práce.....	9
2. Teoretická část.....	10
2.1 Vlastnosti zkoumaných látek.....	10
2.2 Stanovení nitrovaných aromatických uhlovodíků pomocí DPV .....	14
2.3 Chemická modifikace povrchu pracovní elektrody.....	16
3. Experimentální část .....	19
3.1 Reagencie.....	19
3.2 Instrumentace.....	21
3.3 Pracovní postupy .....	22
3.3.1 Měření voltamogramů .....	22
3.3.2 Modifikace HMDE oktanthiolem.....	23
3.4 Stabilita zásobních roztoků.....	24
3.5 Linearita posunu potenciálu píku v závislosti na pH.....	24
4. Naměřené výsledky .....	25
4.1 Voltametrické chování látek na HMDE v kyselém prostředí.....	25
4.2 Voltametrické chování látek na HMDE v neutrálním prostředí.....	31
4.3 Voltametrické chování látek na HMDE v zásaditém prostředí .....	35
4.4 Optimalizace postupu modifikace HMDE .....	40
4.5 Diskuse .....	41
5. Závěr.....	44
5.1 Shrnutí práce.....	44

5.2 Možná další řešení .....	45
6. Literatura .....	46

# 1. Úvod

## 1.1 Cíl práce

Cílem této diplomové práce bylo vyzkoušet, jak se chovají stanovované látky při voltametrické analýze na visící kapkové rtuťové elektrodě s chemicky modifikovaným povrchem. Hlavním cílem bylo ověřit, zdali je možné dvě vybrané látky (1-nitronaftalen a 6-nitrochrysen), stanovit vedle sebe ve směsi, bez nutnosti jejich předchozí separace pomocí např. chromatografických metod. Jelikož voltametrické odezvy obou těchto látek leží v přibližně stejných hodnotách potenciálů (dochází k překryvu píků, nejsou rozdělené), a to v celé škále hodnot pH, je jejich přesné stanovení vedle sebe elektrochemicky nemožné. Chemickou modifikací povrchu visící rtuťové kapkové elektrody by mělo docházet ke změně selektivity elektrody k různým analytům a to na základě mnoha faktorů, ať už se jedná o fyzickou velikost a konformaci jejich molekul, jejich náboje apod. Závisí též na typu použitého modifikátoru. Na základě těchto myšlenek bylo předpokládáno, že dojde ke změně analytické odezvy daných látek, a tím k možnosti jejich stanovení ve směsi vedle sebe pomocí elektrochemických metod. Z výše uvedených důvodů se práce věnuje možnosti „úpravy“ elektrochemického chování těchto látek pomocí modifikace pracovní elektrody, kde se změnou chování rozumí změna ve velikosti píku (zvýšení signálu, či naopak jeho naprosté potlačení) či jeho posun do jiných hodnot potenciálu pracovní elektrody. Díky tomu by se stanovení těchto látek ve směsi stalo jednodušším a levnějším ve srovnání s chromatografickými metodami, které jsou v současnosti nejpoužívanějším způsobem, jak aromatické látky ve směsi stanovit. Tomuto tématu se autor práce věnoval i své bakalářské práci<sup>1</sup> na Katedře analytické chemie. Tato práce volně navazuje na jevy zjištěné ve zmíněné práci a snaží se tuto problematiku dále rozvést, případně optimalizovat metodu jako takovou, jelikož v bakalářské práci se tato metoda příliš neosvědčila.

## 2. Teoretická část

### 2.1 Vlastnosti zkoumaných látek

Látky zkoumané v této práci (1-nitronaftalen a 6-nitrochrysen) patří mezi nitroderiváty aromatických uhlovodíků, které v současné době patří mezi nejvíce zkoumané a sledované sloučeniny ve vztahu k životnímu prostředí. Jedná se o polutanty, u kterých je vysoké riziko, že při kontaktu s živými organismy mohou zvýšit riziko výskytu, či přímo vyvolat nádorové onemocnění<sup>2-5</sup>. Právě tato skutečnost je důvodem, proč se této skupině látek věnuje v poslední době taková náležitá pozornost, jelikož v moderní společnosti patří nádorové onemocnění k nejčastějšímu důvodu úmrtí. Jen v Evropské Unii v roce 2009 dle zprávy agentury Eurostat byla nádorová onemocnění druhým nejčastějším důvodem úmrtí po kardiovaskulárních onemocněních ve skupině obyvatel do 65 let věku<sup>6</sup>.

Nitroderiváty aromatických uhlovodíků vznikají v životním prostředí mnohými cestami, z nichž je nejvýznamnějším zdrojem lidská činnost. Většina těchto sloučenin vzniká spalováním organických materiálů – nejvíce spalováním fosilních paliv. V současnosti je tedy největším producentem doprava, zkoumané látky se vyskytují v hojném množství ve výfukových plynech diesellových<sup>7</sup> a leteckých proudových motorů<sup>8</sup>, které spalují těžší frakce ropných paliv (tedy motorovou naftu, respektive kerosin). Nitrované uhlovodíky ale v životním prostředí také vznikají (ale též i zanikají) přirozeně, samovolně v atmosféře, fotochemickými reakcemi aromatických uhlovodíků s oxidy dusíku, a to za účasti ozonu ve vyšších vrstvách atmosféry<sup>9</sup>.

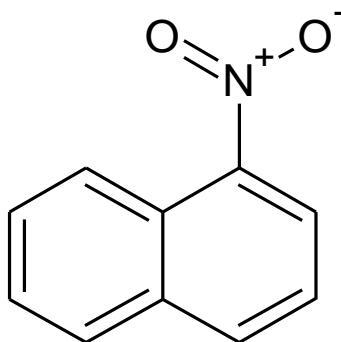
Výše popsané jevy jsou tedy nejzásadnějšími zdroji nitrovaných aromatických uhlovodíků, a proto se vcelku hojně vyskytují v atmosféře. „Osud“ těchto látek v životním prostředí je poté prostý; buďto (pokud to jejich vlastnosti umožňují), dojde k rozpadu fotochemickou cestou, nebo dojde k jejich depozici v životním prostředí. V atmosféře se mohou vázat na prachová zrna, hrozí tedy vstup látek do organismů respirační cestou. Dalším možným „osudem“ je depozice v půdě či vodních plochách, kde poté záleží na fyzikálních vlastnostech dané látky. Látky se mohou akumulovat v sedimentech, či mohou opět toto prostředí opouštět a vracet se do atmosféry<sup>10</sup>. Látky zkoumané v této práci jsou toxické a dle IARC mohou být karcinogenní.

Obě látky jsou polycyklické, tudíž silně hydrofobní. Tyto sloučeniny se snadno rozpouští v tukových tkáních organismů, čímž se stávají pro organismus velice těžko odbouratelnými a může docházet k jejich bioakumulaci. Hydrofobnost těchto látek je také předpokladem k možné inkorporaci těchto polutantů do struktur DNA, kde fungují jako překážka pro replikaci či transkripci genetické informace, čímž je vytvořen prostor k mutacím buněk organismů<sup>11</sup>.

V této práci se dále pracuje s chemickým modifikátorem – 1-oktanthiolem. Funkční skupina thiolu je zde právě tím aktivním místem, kterým se modifikátor váže na povrch elektrody.

Jako modelové látky byly pro studii vybrány následující:

**A) 1-Nitronaftalen:**



*Obr. 1: 1-nitronaftalen*

CAS název: 1-nitronaphthalene

CAS registrační číslo: 86-57-7

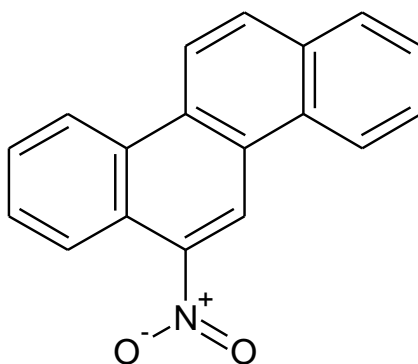
Zkratka: 1-NN

Výběr chemických/fyzikálních vlastností:

1-Nitronaftalen je nažloutlá krystalická látka; bez zápachu; rozpustná v nepolárních rozpouštědlech; sumární vzorec: C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>; relativní molekulová hmotnost: 173,17.

1-Nitronaftalen je toxický při polknutí<sup>12</sup>. Dle IARC není považován za karcinogen kvůli nedostatku důkazů (třída 3)<sup>2</sup>. Průmyslově se využívá k výrobě barviv, je častým meziproduktem při syntéze různých průmyslových sloučenin (léků, parfémů), či jako příměs do ohňostrojů<sup>13</sup>. Do životního prostředí se dostává v odpadních produktech chemických závodů, dále se hojně vyskytuje v emisích dieselových<sup>7</sup> a leteckých proudových motorů<sup>8</sup>. Vzhledem k hodnotě tenze par se za normálních podmínek vyskytuje jak ve formě výparů, tak částic. Výpary mají poločas rozpadu fotochemickými ději v atmosféře asi 6 dnů. Pevné částice se váží na prachová zrna či kapalně částice a dochází k jeho depozici ať už v půdě či v sedimentech vodních ploch. Z vodního prostředí se vypařuje zpět do atmosféry. 1-Nitronaftalen není schopen ve vodě hydrolyzovat – postrádá funkční skupiny, které by za podmínek v životním prostředí hydrolyzu umožňovaly<sup>14</sup>.

#### B) 6-Nitrochrysen:



Obr. 2: 6-nitrochrysen

CAS název: 6-nitrochrysene

CAS registrační číslo: 7496-02-8

Zkratka: 6-NCH

Výběr chemických/fyzikálních vlastností:

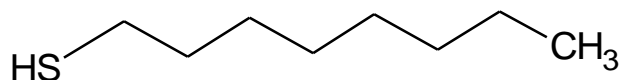
6-Nitrochrysen je tmavě žlutá až oranžová krystalická látka; bez zápachu; rozpustná v nepolárních rozpouštědlech; sumární vzorec: C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>; relativní molekulová hmotnost: 273,30.

6-Nitrochrysen je dle IARC považován za podezřelý karcinogen pro člověka (skupina 2B)<sup>4</sup>. Dle dalších studií je potvrzen jako velice účinný mutagen<sup>15</sup>.

Díky své tenzi par se v atmosféře vyskytuje pouze ve formě částic. V atmosféře se váže na prachová zrna či kapalné částice. V atmosféře podléhá přímé fotolýze. Ve vodním prostředí akumuluje do sedimentů. Ze stejných důvodů jako v případě 1-nitronaftalenu není 6-nitrochrysen schopen hydrolytického štěpení ve vodě za normálních podmínek v životním prostředí. 6-Nitrochrysen má výbornou schopnost bioakumulovat – tento fakt je způsoben tím, že organismy nejsou schopny 6-nitrochrysen metabolizovat. Dochází tedy k akumulaci 6-nitrochrysenu v tukových tkáních, a jak už bylo psáno výše, může docházet k inkorporaci této látky do struktur nukleových kyselin, což tuto sloučeninu činí silně genotoxickou<sup>10</sup>.

Jako chemického modifikátoru povrchu pracovní elektrody bylo použito 1-oktanthiolu:

#### **1-Oktanthiol:**



*Obr. 3: 1-oktanthiol*

CAS název: octane-1-thiol

CAS registrační číslo: 111-88-6

Sumární vzorec: C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>S

M<sub>R</sub>: 146.29

Zkratka: 1-OSH

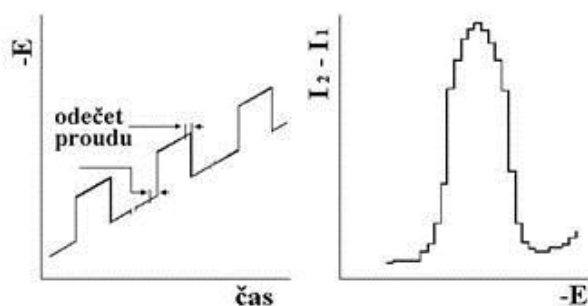
1-Oktanthiol je bezbarvá, silně zapáchající kapalina. Ve vysokých koncentracích ovlivňuje centrální nervový systém. Dlouhodobá expozice může vést ke ztrátě vědomí. Průmyslově se využívá jako polymerizační agent a v chemické syntéze<sup>16</sup>.

## 2.2 Stanovení nitrovaných aromatických uhlovodíků pomocí DPV

Metodou pro stanovení látek zkoumaných v této práci byla použita jedna z nejstarších a stále nejužívanějších elektrochemických metod – voltametrie.

Elektrochemické metody jsou založené na elektrolýze zkoumaného roztoku na dvojici elektrod – pracovní polarizovatelné (s co nejmenším povrchem) a referentní, nepolarizovatelné elektrodě. Existují dva přístupy – prvním je ten, že roztokem necháme procházet proud o řízené intenzitě a sledujeme změny potenciálu pracovní elektrody – tyto metody se nazývají galvanostatické. Druhým přístupem, využitým v této práci je využití metody potenciostatické či voltametrické – na elektrody je vkládán řízené napětí a je sledován proud procházející roztokem<sup>17, 18</sup>.

V této práci se využívá takzvaná diferenční pulsní voltametrie (DPV) – při použití této metody je využito specifického potenciálového programu pracovní elektrody. Ten je tvořen superpozicí pravoúhlých napěťových pulzů o konstantní amplitudě (10-100 mV) a šířce (50-200 ms) na pomalu rostoucí schodišťovou rampu o amplitudě 5-10 mV a šířce 50-200 ms (viz obr. 4). Proud je přitom měřen vždy v posledním okamžiku před vložením pulsu a poté v posledním okamžiku před koncem pulsu. Tvar pulsu a místo měření proudu během pulsu činí vliv kapacitního proudu na výsledek měření velice nízkým, z čehož vyplývá vyšší citlivost metody než při použití klasické polarografie. Výslednou křivkou při DPV je místo polarografických vln, známých z klasické polarografie, křivka obsahující píky, jejichž maximum přibližně odpovídá půlvlnovému potenciálu zkoumaných látek<sup>19</sup>.



Obr. 4: Potenciálový program DPV; tvar výsledné křivky<sup>20</sup>

Pracovní elektroda při voltametrické analýze musí být polarizovatelná, nejčastěji se využívá kovových elektrod – a z nich nejvíce rtuťové kapky, zlata a platinových kovů, ale například i elektrody tvořené uhlíkovými pastami. Pevné elektrody mají jednu nevýhodu – při probíhajících elektrodo- vých reakcích se mění složení povrchu elektrod. Tím se postupně snižuje opakovatelnost měření. Je tedy nutné povrch pevných elektrod obnovovat – ať už mechanicky jemným obroušením, čištěním chemickým či elektrochemickým, při němž elektrodo- vá reakce povrch elektrody naopak zbaví nečistot snižujících kvalitu měření. Rtuťová kapková elektroda má tu výhodu, že začne-li se projevo- vat znečištění povrchu elektrody, je možné kapku jednoduše odklepnout a snadno vytvořit novou. Voltametrické metody využívající rtuťové elektrody se z historických důvodů nazývají též metodami polarografickými<sup>17, 18</sup>.

Typů rtuťových elektrod je používáno více – klasická je kapající rtuťová elektroda (DME – dropping mercury electrode), u které je kapka během měření v pravidelných intervalech obnovována. Výsledkem jsou na zaznamenaném polarogramu klasické „vlny“ tvořené při potenciálech, při kterých jsou dané látky v roztoku redukovány (kvalitativní veličina). Ve chvíli, kdy je veškerá stanovovaná látka v okolí elektrody zredukována, výška vlny se přestane měnit. Dnes je nejvíce využívaným typem rtuťové elektrody visící rtuťová kapková elektroda (HMDE – hanging mercury drop electrode). U tohoto typu je vyžita jedna kapka během celého stanovení (chová se podobně jako elektroda pevná). Povrch kapky se však na rozdíl od DME v průběhu měření nemění.

Další součástí elektrochemické cely je elektroda referentní, která je nepolarizovatelná (má velký povrch, během analýzy nemění svůj potenciál). Většinou se využívá elektroda II. druhu, např. elektroda kalomelová či argentchloridová. Koncentrace aniontů v roztoku určuje její potenciál – tedy veličinu určující její chování při analýze. Vlastní roztok je oddělen od stanovovaného roztoku skleněnou fritou umožňující výměnu náboje mezi prostředím analytu a vlastního roztoku v elektrodě<sup>18</sup>.

Poslední součástí je elektroda pomocná, která zabraňuje ovlivnění potenciálu referentní elektrody. Většinou se jedná o platinový plíšek či drát nebo uhlíkovou tyčinku. Proud prochází mezi pomocnou a pracovní elektrodou, referentní tedy zůstává ve vodivém spojení, ale v bezproudovém stavu, a její potenciál se během analýzy nemění, čímž je zajištěn neměnný bod pro vztažení potenciálu pracovní elektrody<sup>17, 18</sup>.

Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky lze stanovit pomocí DPV velice snadno, díky velice jednoduché redukci nitroskupiny vázané na aromatický skelet, čímž dochází k redukci nitroskupiny na hydroxylaminovou skupinu. Zároveň lze sledovat lineární posun elektrochemické odezvy analytů ve voltamogramech se zvyšujícím se pH k negativnějším potenciálům. To je způsobeno obtížnější redukcí nitroskupiny (která ovlivňuje elektronový systém aromatického jádra), a je tedy zapotřebí vyššího potenciálu k tomu, aby mohla redukce nitroskupiny probíhat<sup>21, 22</sup>.

## 2.3 Chemická modifikace povrchu pracovní elektrody

Chemická modifikace povrchu elektrody uspořádanou monovrstvou modifikátoru patří v poslední době k nejvíce sledovaným jevům v moderní elektrochemii. Teoreticky slibuje velké množství praktických využití, např. při konstrukci elektronických nanosoučástek<sup>23</sup>.

Hlavním předpokladem modifikace povrchu elektrody je tvorba samostatně uspořádané monovrstvy povrchově aktivní látky na povrchu elektrody (angl. Self-Assembled Monolayer)<sup>24-27</sup>. Díky tomuto jevu dochází postupně k zaplnění celého jejího povrchu daným modifikátorem, a to v závislosti na čase. Z analytického hlediska je velice zajímavé, že s navázáním této uspořádané monovrstvy na povrch se může měnit selektivita elektrody k určitým analytům. Tento fenomén je velice dobře popsán na pevných elektrodách, a to hlavně na elektrodě zlaté za použití různých organických sloučenin s thiolovou funkční skupinou, kde bylo s úspěchem této metody využito k různým stanovením, např. aminoderivátů polyaromatických uhlovodíků. V případě zlaté elektrody bylo vypracováno také množství studií o fyzikálních vlastnostech této samostatně uspořádané monovrstvy. Na elektrodách rtuťových je množství informací ohledně chemicky modifikovaných elektrod materiálu daleko méně<sup>28, 29</sup>.

Z fyzikálního hlediska se thiolová monovrstva na elektrodě rtuťové chová velice podobně ve srovnání s elektrodou zlatou. Na rozdíl od elektrody zlaté, která lze prakticky využít pouze pro látky, které je možné anodicky oxidovat, byla z hlediska analytické chemie zajímavá možnost využití povrchově modifikované elektrody, na které lze analyty také katodicky redukovat. Velké množství v současnosti prioritně sledovaných organických látek lze totiž velmi jednoduše stanovit elektrochemickými

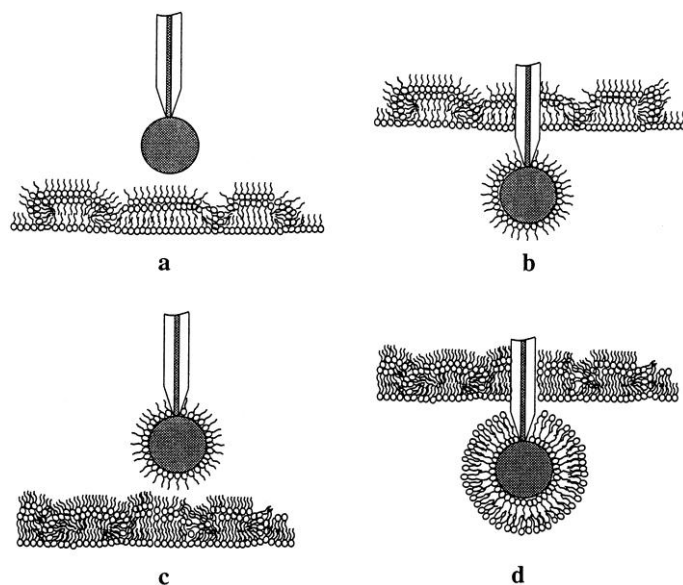
metodami, které právě využívají redukce funkčních skupin na pracovní elektrodě<sup>21</sup>. Zatímco pevné elektrody nikdy nemají úplně hladký povrch (což může způsobit nepravidelnost monovrstvy), rtuťová kapka vždy poskytuje dokonale hladký povrch.

Vlastní modifikátor je sloučenina, která se dokáže sorbovat na povrch dané elektrody. V závislosti na její koncentraci a času depozice dojde k částečnému či úplnému pokrytí povrchu elektrody modifikátorem, který umožní snadnější přístup či naopak sníží anebo plně zabráni přístupu analytu k elektrodovému povrchu (čímž samozřejmě nedojde k elektrodové reakci a stanovovaná látka neposkytuje žádný signál). Nejlépe popsanými modifikátory (včetně jejich vazby na povrch elektrody a uspořádanosti samostatně uspořádané monovrstvy) jsou alifatické thioly. Samozřejmě je možné také využít téměř jakékoliv látky obsahující funkční thiolovou skupinu<sup>30</sup>.

Vlastní mechanismus modifikace povrchu je vcelku prostý. Po ponoření dané elektrody do modifikačního činidla je tato ponechána určitou dobu v této „modifikační lázni“ po předem daný čas. K vlastnímu pokrytí povrchu dochází nelineárně s časem, tento děj se dá prakticky rozdělit do dvou fází, a to:

- Nejdříve nastává fáze rychlého pokrytí povrchu (velké množství volných vazebných míst), dle zjištění pomocí rentgenové spektroskopie dochází asi k 80% až 90% pokrytí povrchu během několika minut.
- Po první fázi tento děj velice rychle zpomaluje, po dosažení pokrytí asi 90% povrchu elektrody trvá úplně dokonalé pokrytí řádově i několik hodin.

Rychlost pokrytí je velice úzce vázána na koncentraci vlastního modifikačního roztoku. Je však nutné zdůraznit, že thiol se neváže k elektrodě chemickou vazbou. Vlastní modifikátor je sorbován na povrch elektrody velice silnou interakcí, která je svou silou srovnatelná s vazbou kovalentní. Vlastní pokrytí povrchu elektrody je řízeno chemickou rovnováhou<sup>31</sup>. Na povrch elektrody se alifatické thioly sorbují kolmo k povrchu elektrody a mezi jejich vlastními řetězci dochází k realizaci nevazebných interakcí (hlavně van der Waalovy síly)<sup>32</sup>. Mechanismus pokrytí je znázorněn na obr. 5.



Obr. 5: Mechanismus tvorby samostatně uspořádané vrstvy na povrchu HMDE  
(Převzato od Moncelli M. R., et al. <sup>33</sup>):

*a: HMDE před ponořením do roztoku modifikátoru;*

*b: HMDE po ponoření do modifikačního činidla, dochází k tvorbě samostatně uspořádané vrstvy na povrchu elektrody;*

*c: po vyjmutí HMDE z roztoku na povrchu zůstanou navázané povrchově aktivní látky;*

*d: po ponoření HMDE do analyzovaného roztoku samostatně uspořádaná vrstva na jejím povrchu může ovlivňovat stanovení na elektrodě prováděná*

## 3. Experimentální část

### 3.1 Reagencie

Zkoumané látky:

- 1-nitronaftalen (čistota 99%; Sigma-Aldrich, USA),
- 6-nitrochrysen (95%; Sigma-Aldrich, USA).

Byly připraveny zásobní roztoky zkoumaných látek v methanolu (čistota  $\geq 99,9\%$ ; Merck, Německo), obou o koncentraci  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Tyto zásobní roztoky byly připraveny odvážením přesného množství pevných substancí na analytických vahách a jejich následném rozpuštění v methanolu. Byl-li použit roztok o nižší koncentraci, byl připraven zředěním tohoto zásobního roztoku. Po přípravě byly roztoky uchovávány v temnu v odměrných baňkách o objemu 100 ml.

Poté byly připraveny zásobní roztoky modifikátoru 1-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 methanolu. Methanol byl zvolen místo tetrahydrofuranu, jenž byl použit v předchozí práci<sup>1</sup> – bylo zjištěno, že 1-oktanthiol má podobnou rozpustnost v methanolu, ale má příznivější fyzikální vlastnosti (nejdůležitější je nižší hodnota povrchového napětí – snazší manipulace s kapkou skrze hladinu během modifikace). Analogicky jako se zásobními roztoky byl připraven nejdříve roztok s nejvyšší koncentrací, roztoky s nižší molaritou byly připraveny následným ředěním.

Základním elektrolytem při DPV analýze byla směs Brittonova-Robinsonova tlumivého roztoku (BR) a methanolu v poměru 1:1.

Brittonův-Robinsonův tlumivý roztok se skládá ze dvou složek, a to kyselé a zásadité. Zásaditá složka byla připravena z hydroxidu sodného (p.a., Lach-Ner, ČR) jeho rozpuštěním v deionizované vodě a poté zředěním na koncentraci  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ . Kyselá složka vznikla odpipetováním 2,70 ml koncentrované kyseliny trihydrogenfosforečné (85%, p.a., Lach-Ner, ČR), dále bylo přidáno 2,3 ml koncentrované kyseliny octové (99%, p.a., Lach-Ner, ČR) a 2,74 g kyseliny borité (p.a., Lachema, ČR), vše rozpuštěno v 1 litru deionizované vody.

Brittonův-Robinsonův tlumivý roztok umožňuje přípravu roztoku o určité hodnotě pH (záleží na poměrech smísení jednotlivých složek), každý z roztoků o určitém pH byl připraven bezprostředně před vlastním použitím.

## 3.2 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 (Metrohm, Švýcarsko) a plíškovou platinovou pomocnou elektrodou (Metrohm, Švýcarsko). Elektrody byly řízené digitálním potenciostatem AUTOLAB PGSTAT 10 (EcoChemie, Nizozemí). Rozhraní bylo ovládáno pomocí software EcoChemie NOVA verze 1.7 (EcoChemie, Nizozemí) na osobním počítači pracujícím v operačním systému Windows 7 (Microsoft Corporation, USA). Počítač byl vybaven procesorem Intel Core i7 a 4 GB RAM. Všechna měření byla vyhodnocena v matematickém software Origin 8.0 Pro (Originlab, USA). Dále byl využit speciální stojánek vlastní výroby s regulovatelnou výškou užitý pro vlastní modifikaci elektrody.

Povrch HMDE byl  $0,52 \text{ mm}^2$ . Parametry potenciálového programu DPV byly následující: výška pulsu 25 mV, šířka pulsu 50 ms, rychlost nárůstu potenciálu  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Elektrolytem byla vždy směs BR tlumivého roztoku o daném pH (5 ml) a methanolu s rozpuštěným vzorkem (5 ml); na výsledný objem 10,0 ml byl roztok doplněn methanolem.

Hodnota pH analyzovaných vzorků byla měřena na pH metru s kombinovanou skleněnou elektrodou Jenway 3510 (Jenway, Velká Británie). Kyslík, který by interferoval s naměřenými výsledky, byl z roztoků odstraňován zaváděním dusíku o čistotě 4,0 (Linde, ČR) z tlakové láhve. Před vlastním zavedením dusíku do roztoku plyn procházel promývačkou naplněnou směsí deionizovaná voda/methanol v poměru 1:1 (stejný poměr jako v analyzovaném vzorku). Dusík byl do analyzovaného vzorku přiváděn po dobu pěti minut pro první měření, pro další následující měření se stejným vzorkem bylo zavádění zkráceno na 30 sekund.

## 3.3 Pracovní postupy

### 3.3.1 Měření voltamogramů

Pro stanovení látky s použitím diferenční pulsní voltametrie bylo postupováno vždy tomto pořadí:

1. Byla připravena čistá odměrná baňka o objemu 10 ml, do ní bylo pipetou přidáno 5 ml Britton-Robinsonova tlumivého roztoku o dané hodnotě pH.
2. Poté bylo do baňky přidány asi 2 ml methanolu, následně byl automatickou pipetou přidán příslušný objem zásobního roztoku (1 ml) a následně byla baňka doplněna po rysku methanolem. Výsledná koncentrace analytu ve vzorku tedy byla  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ . Tímto postupem bylo zabráněno, aby se rozpuštěné látky nevyloučily ve vodné fázi. V případě přípravy směsi obou látek bylo postupováno podobně, ke 5 ml BR tlumivého roztoku bylo přidány asi 2 ml methanolu, poté byly přidány oba zásobní roztoky (každý 1 ml), následně došlo k doplnění methanolem po rysku.
3. Roztok byl poté v baňce řádně promíchán – nejprve energickým protřepáním v ruce, poté byla baňka ponechána po dobu tří minut v ultrazvukové lázni, kde došlo k dokonalému promíchání směsi.
4. Roztok byl poté kvantitativně převeden do voltametrické nádoby, která byla vložena do elektrodového stojanu. Následně byl spuštěn automatický program ovládání elektrodového stojanu. Program zahájil pětiminutové zavádění dusíku do analyzovaného roztoku pro odstranění kyslíku ze vzorku.
5. Poté byla dle řídicího programu automaticky vytvořena nová rtuťová kapka a proveden záznam vlastního voltamogramu. Všechna stanovení probíhala za laboratorní teploty.
6. Byl-li vzorek použit k dalšímu stanovení, byla doba probublávání zkrácena na 30 sekund.

### 3.3.2 Modifikace HMDE oktanthiolem

Při stanovení za použití HMDE modifikovanou uspořádanou vrstvou 1-oktanthiolu bylo postupováno podobným, již v bakalářské práci vyzkoušeným postupem. Během vypracovávání práce byla vyzkoušena možnost optimalizace tohoto postupu.

1. Byla připravena malá mělká nádobka o objemu asi 2 ml. Tato nádobka byla připevněna do vyrobeného stojanu a poté byla naplněna po okraj modifikačním činidlem o dané koncentraci.
2. Do této nádobky byl poté ponořen konec kapiláry rtuťové elektrody (Elektrodový stojan Metrohm 633 VA umožňuje manipulaci s elektrodami ve svislém směru bez jejich demontáže). V modifikačním roztoku 1-oktanthiolu byla poté vytvořena na konci kapiláry rtuťová kapka, která byla poté ponechána v prostředí modifikátoru po dobu 5 minut. Roztok modifikačního činidla byl po tuto dobu nemíchán.
3. Po uplynutí dané doby byl konec kapiláry z roztoku opatrně vyjmut (nejrizikovější část celého procesu, nechtěné odtržení kapku při průchodu ústí kapiláry hladinou modifikačního činidla je zde velmi pravděpodobné).
4. Poté byla modifikovaná rtuťová kapka krátce ponořena do nádobky s deionizovanou vodou, aby byly odstraněny zbytky modifikačního roztoku z povrchu kapiláry, a zároveň došlo i k odstranění přebytečných (nadsorbovaných) molekul modifikátoru z povrchu kapky samotné.
5. Po úspěšném vyjmutí byla kapilára opět opatrně ponořena do analyzovaného roztoku, a dále bylo postupováno podobně jako v kapitole 2.3.1 v bodě 5 při stanovování na nemodifikované elektrodě, ale samozřejmě bez tvorby nové kapky.

### 3.4 Stabilita zásobních roztoků

Stabilita zásobních roztoků nebyla v rámci diplomové práce sledována, u 1-nitronaftalenu toto sledování bylo již provedeno v předcházející bakalářské práci<sup>1</sup>, kde bylo zjištěno, že v intervalu dvou měsíců se koncentrace zásobního roztoku prakticky nemění. Stabilita 6-nitrochryseny byla sledována v diplomové práci Šandy M.<sup>34</sup>, kde bylo taktéž zjištěno, že složení zásobního roztoku se prakticky nemění ve sledovaném časovém intervalu. Sledování stability bylo zajištěno pomocí UV-VIS spektrofotometrie.

### 3.5 Linearita posunu potenciálu píku v závislosti na pH

Závislost potenciálu píku na pH roztoku byla již pro obě látky sledována – pro 1-nitronaftalen v předchozí bakalářské práci<sup>1</sup>, pro 6-nitrochrysen byla stanovena v již zmíněné bakalářské práci Šandy M.<sup>34</sup> na Katedře analytické chemie PřF UK v Praze. Závislost byla sledována v intervalu pH=2 až pH=13 pro 1-NN a rovnice přímky byla následující:

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

6-Nitrochrysen byl sledován v rozmezí pH=3,3 až pH=11,8. Ve výše zmíněné práci Šandy M. bylo zjištěno, že u 6-NCH je potenciál píku lineárně závislý na pH od pH=3,3 do pH=8. Od pH=8 do pH=11,8 vykazuje také lineární závislost, ale rovnice přímky se v zásaditějším prostředí mírně liší.

$$6\text{-NCH}_{\text{pH}=3,3\text{-pH}=8} \text{ (V): } E_p = -0,077 \cdot \text{pH} - 0,054 \quad (R = 0,9946)$$

$$6\text{-NCH}_{\text{pH}=8\text{-pH}=11,8} \text{ (V): } E_p = -0,023 \cdot \text{pH} - 0,393 \quad (R = 0,9925)$$

Z těchto závislostí lze usoudit, že potenciál píku je prakticky lineárně závislý na pH prostředí ve kterém stanovení probíhá, pouze u 6-nitrochryseny se rovnice přímky v zásaditém prostředí mírně odlišuje.

## 4. Naměřené výsledky

### 4.1 Voltametrické chování látek na HMDE v kyselém prostředí

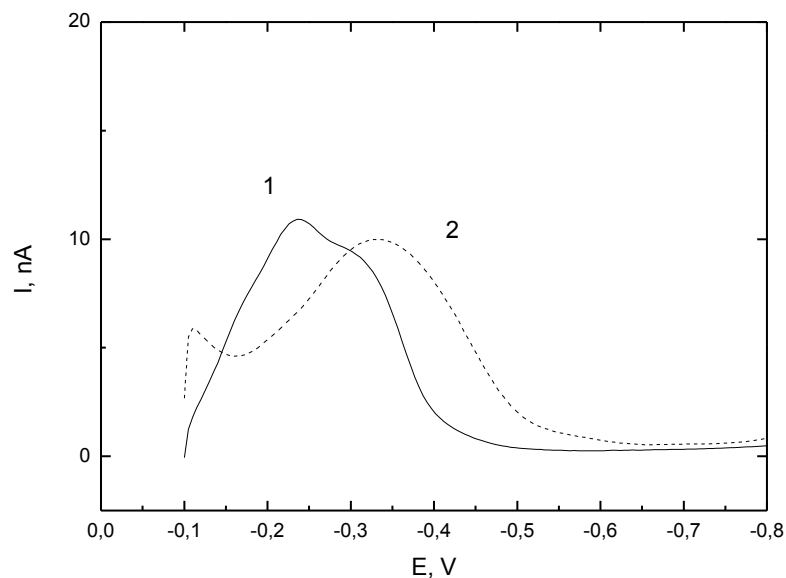
Obě zkoumané látky byly nejdříve proměřeny na nemodifikované HMDE v kyselém prostředí (pH=2) vzniklém vhodným smísením zásadité a kyselé složky Brittonova-Robinsonova tlumivého roztoku. Vzorčky byly připraveny následovně: bylo odpipetováno 5 ml BR tlumivého roztoku o příslušném pH, dále 1 ml zásobního roztoku dané látky a odměrná baňka byla doplněna na 10 ml methanolem. Detailně je způsob přípravy vzorku popsán v kapitole 2.3.1. Výsledná koncentrace látky v roztoku byla tedy  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Po provedených měřeních byla elektroda modifikována a měření proběhla za stejných podmínek. Před každým měřením byla elektroda čerstvě modifikována. Byly použity celkem tři koncentrace modifikačního činidla, a to  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  a  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ .

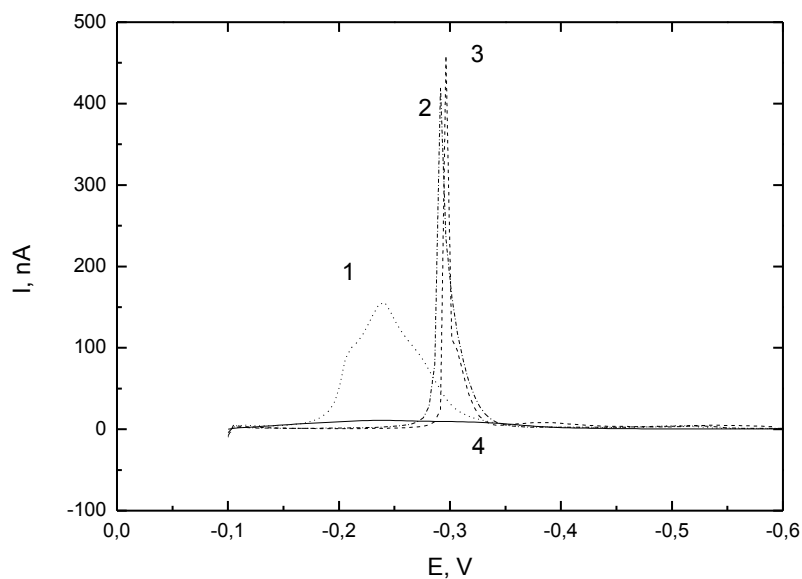
V tabulce I jsou uvedeny parametry získaných voltametrických píků. Následují jednotlivé voltamogramy pro nemodifikovanou elektrodu (obr. 6), následuje složený voltamogram 1-NN se všemi koncentracemi modifikátoru (obr. 7) následovaný voltamogramy 6-NCH opět se všemi koncentracemi 1-oktanthiolu (obr. 8). Na obr. 9 je voltamogram směsi 1-NN s 6-NCH, na obr. 10 jsou opět všechny voltamogramy směsi při všech koncentracích modifikátoru.

Tabulka I: Parametry zjištěných piků při DPV,  $pH^*=2$  (6-NCH vykazoval při modifikaci nejsilnější koncentrací dvojpík):

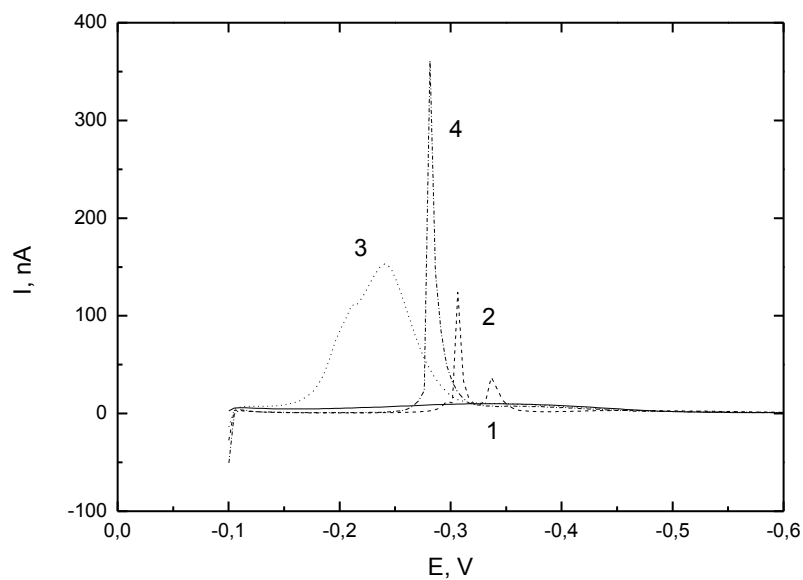
látka	$E_p$ (V)	$I_p$ (nA)	
1-NN	-0,23	11	nemodifikovaná HMDE
6-NCH	-0,33	10	
1-NN	-0,29	460	HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
6-NCH	-0,31; -0,33	124; 37	
1-NN	-0,24	155	HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
6-NCH	-0,24	153	
1-NN	-0,29	419	HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$
6-NCH	-0,28	361	



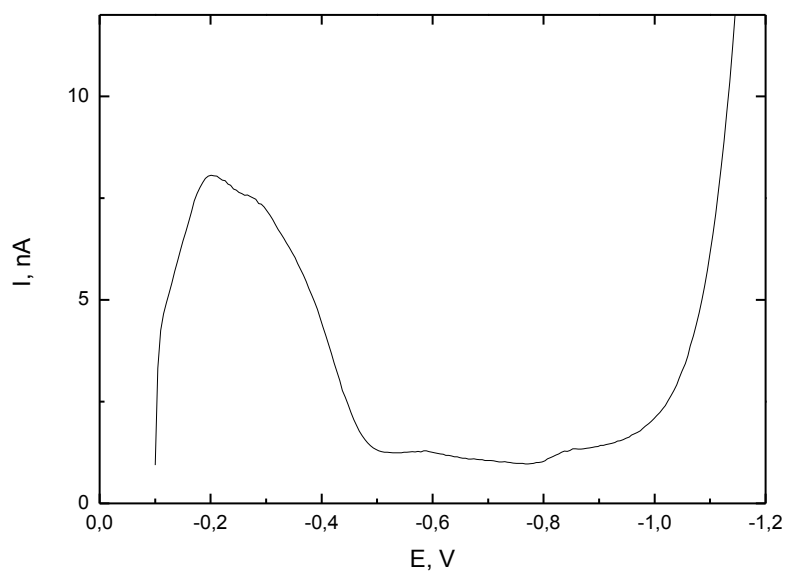
Obr. 6: DP voltamgramy 1-NN (označen 1) a 6-NCH (označen 2) (oba  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $pH^*=2$ ; nízký pik při potenciálu -0,1 V u 6-NCH je nejspíše způsoben nečistotou přítomnou ve vzorku



Obr. 7: DP voltamogramy 1-NN ( $c = 1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}=*2$ ; 1: modifikace  $1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 2: modifikace  $1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 3: modifikace  $1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 4: nemodifikovaná elektroda

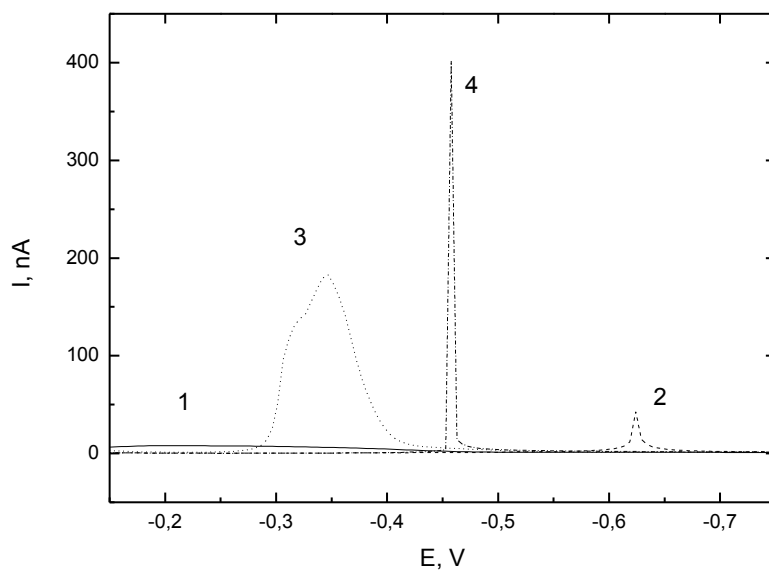


Obr. 8: DP voltamogramy 6-NCH ( $c = 1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}=*2$ ; 1: nemodifikovaná elektroda 2: modifikace  $1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 3: modifikace  $1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 4: modifikace  $1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$



Obr. 9: DP voltamogram směsi 1-NN a 6-NCH ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}^* = 2$ ; je patrné, že látky redukují při přibližně stejných potenciálech, stanovení vedle sebe není možné.

(patrně už z obr. 6)



Obr. 10: DP voltamogramy směsi 1-NN a 6-NCH (oba  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}^* = 2$ ; 1: nemodifikovaná elektroda 2: modifikace  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 3: modifikace  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 4: modifikace  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

Ze zde prezentovaných dat lze vyčíst, že elektrochemická odezva látek se radikálně liší od svých původních hodnot na nemodifikované elektrodě. Při každé koncentraci použitého modifikátoru dojde k radikálním změnám potenciálu i proudu píku. U 1-nitronaftalenu lze při použití modifikátoru o  $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  sledovat obrovský nárůst proudu píku, a to o celých 449 nA (téměř 45x vyšší proud). Také se mění potenciály píků – většinou dochází k posunu potenciálu píku k negativnějším potenciálům – k redukci na povrchu elektrody tedy dochází obtížněji. Na obr. 9 je DP voltamogram směsi obou sledovaných látek, je z něj patrné, že látky nelze za normálních podmínek stanovit vedle sebe (což by teoreticky měla chemická modifikace umožnit). Z reakcí jednotlivých látek na modifikaci je ale možné vysledovat, že žádná z nich nereaguje na modifikaci použitelným způsobem – čímž je myšleno např. naprosté potlačení píku či jeho posun na potenciálové ose tak, aby mohlo ke stanovení vedle sebe dojít. Zajímavostí je, že při koncentraci modifikátoru  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  u 6-NCH dochází k vytvoření dvojpíku.

Na obr. 10 je poté odezva látek ve směsi na modifikované elektrodě. Předpokladem bylo, že na voltamogramu budou patrné dva píky (každý pro každou látku), či pouze jeden (některá z látek bude mít pík potlačen modifikací) či nebude viditelný žádný (oba píky potlačeny). Dalším očekáváním mohlo být rozlišení píků jejich posunem po ose x – což se také neprokázalo. Směs tvoří vždy jeden pík, a od směsí jednotlivých látek se liší hlavně při koncentraci modifikátoru  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  a to vytvořením jednoho píku v podstatně negativnějším potenciálu -0,63 V a daleko menší hodnotě proudu píku (47 nA). Zajímavostí je chování obou látek při modifikaci střední koncentrací oktanthiolu – odezva je ve všech případech velice podobná (u jednotlivých látek pík přibližně v -0,24 V, ale ve směsi došlo k posunu k negativnějším potenciálům (-0,35 V); i intenzita signálu je velice podobná – okolo 152 nA pro samostatné látky a pro směs nepatrně vyšší – 182 nA. Tabulka II ukazuje hodnoty výšky píku ve směsi.

Tabulka II: Parametry zjištěných píků směsi 1-NN a 6-NCH v kyselém prostředí:

	$E_p$ (V)	$I_p$ (nA)
HMDE bez modifikace	-0,21	9
HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-2}$ mol.l <sup>-1</sup>	-0,62	43
HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l <sup>-1</sup>	-0,34	183
HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l <sup>-1</sup>	-0,45	402

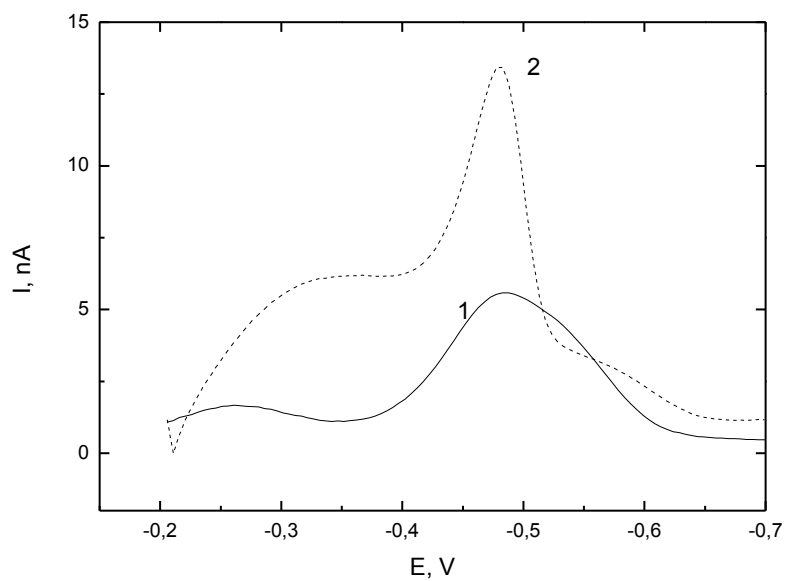
Cíle stanovit zkoumané látky vedle sebe v kyselém prostředí o pH\*=2 tedy dosaženo nebylo z důvodu specifického chování látek či modifikátoru. I ve směsi DP voltamogramy obsahovaly pouze jeden pík i při velice se lišících potenciálech.

## 4.2 Voltametrické chování látek na HMDE v neutrálním prostředí

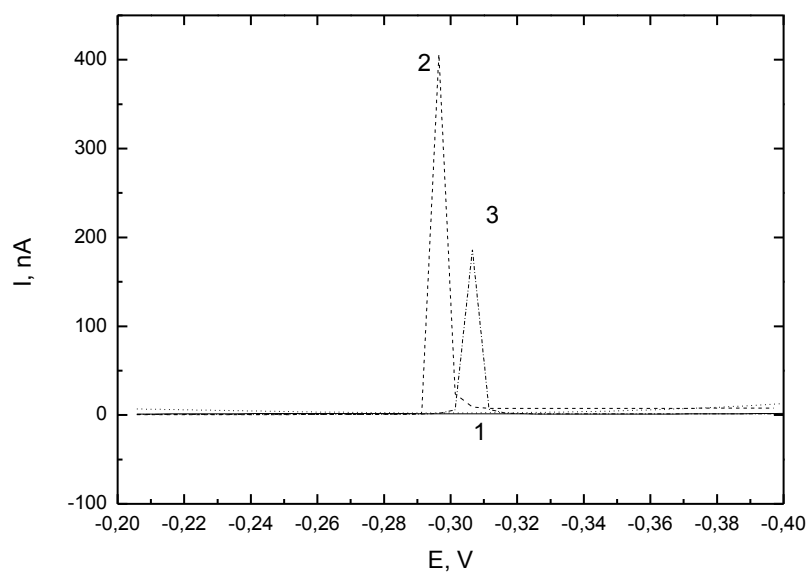
Dalším krokem tedy bylo prostudovat chování obou analytů a modifikované HMDE v neutrálním prostředí. Postup zde byl stejný jako při stanovení látek v kyselém prostředí, pouze bylo vhodným smísením složek BR tlumivého roztoku dosaženo výsledného  $pH^*=7$ . Elektroda byla opět modifikována oktanthiolem o třech koncentracích, a opět lze pozorovat zajímavé chování látek. V tabulce III jsou uvedeny zjištěné parametry elektrochemických odezev obou analytů, nejdříve na HMDE nemodifikované (viz obr. 11), poté jsou uvedeny DP voltamogramy na modifikované HMDE (obr. 12 pro 1-NN, obr. 13 pro 6-NCH), kapitola je zakončena chováním směsi 1-NN a 6-NCH ve směsi vedle sebe opět na nemodifikované (obr. 14) a poté modifikované elektrodě (obr. 15).

Tabulka III: Parametry zjištěných píků při DPV,  $pH^*=7$ :

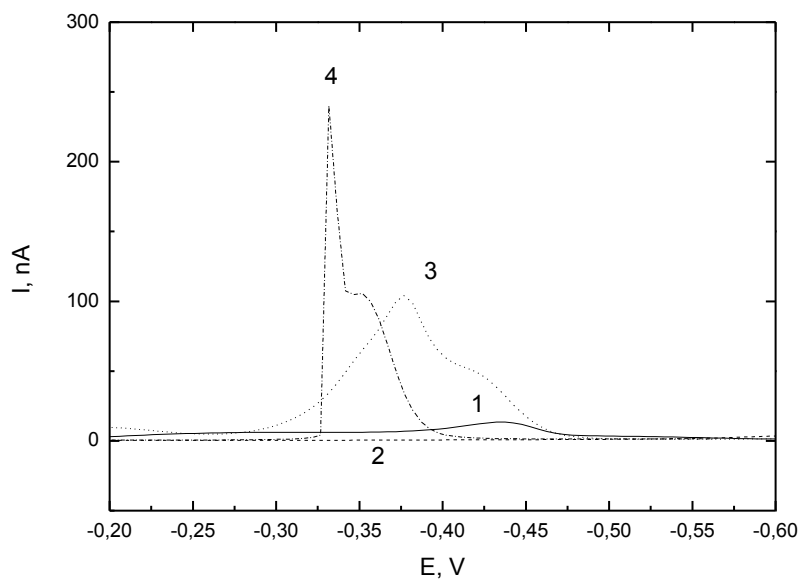
látka	$E_p$ (V)	$I_p$ (nA)	
1-NN	-0,49	6	nemodifikovaná HMDE
6-NCH	-0,48	13	
1-NN	-0,3	406	HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
6-NCH	netvoří pík	–	
1-NN	netvoří pík	–	HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
6-NCH	-0,37	104	
1-NN	-0,31	186	HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$
6-NCH	-0,33	240	



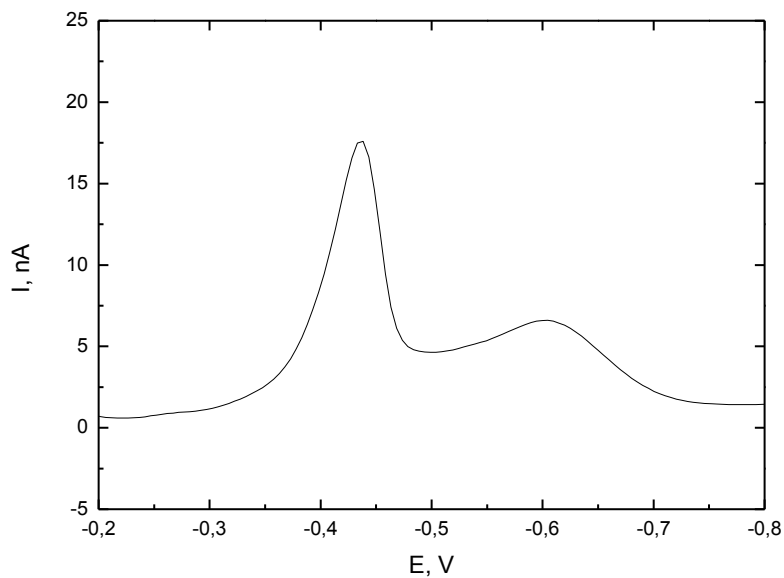
Obr. 11: DP voltamgramy 1-NN (označen 1) a 6-NCH (označen 2) (oba  $c = 1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}^* = 7$



Obr. 12: DP voltamogramy 1-NN ( $c = 1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}^* = 7$ ; 1: nemodifikovaná elektroda; 2: modifikace  $1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 3: modifikace  $1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ; modifikace  $1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  nevykázala žádný pík

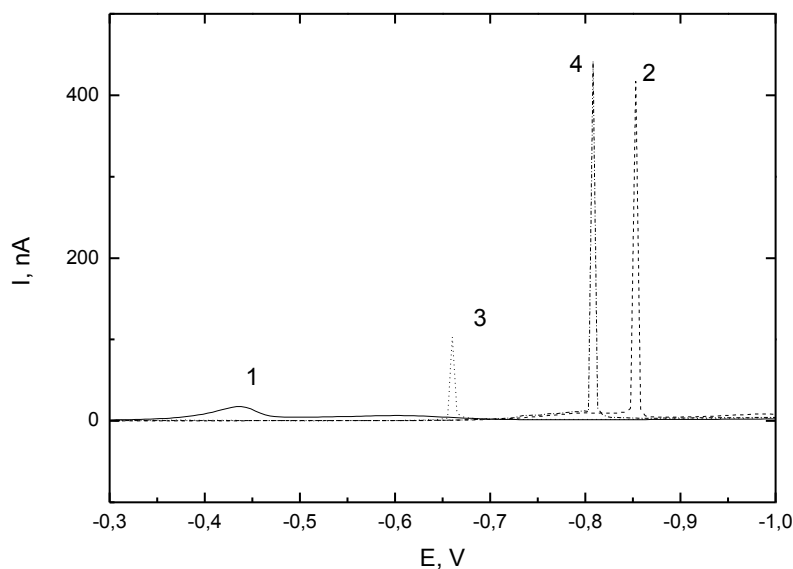


Obr. 13: DP voltamogramy 6-NCH ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 7$ ; 1: nemodifikovaná elektroda 2: modifikace  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  (žádný pík není pozorovatelný); 3: modifikace  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 4: modifikace  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$



Obr. 14: DP voltamogram směsi 1-NN a 6-NCH ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 7$ ; opět dochází k překryvu píku, i když ne tak dramaticky jako v kyselém prostředí. Ve srovnání

se samostatnými měřeními zde dochází k rozdělení, na obr. 11 se píky dokonale překrývají



Obr. 15: DP voltamogramy směsi 1-NN a 6-NCH (oba  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 7$ ; 1: nemodifikovaná elektroda 2: modifikace  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 3: modifikace  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 4: modifikace  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

Z předcházejících voltamogramů lze opět usoudit, že látky se na nemodifikované elektrodě nedají stanovit vedle sebe – opět dochází k překryvu píků (i když nyní už pouze částečnému). Opět lze pozorovat radikální nárůst proudu píků a ve směsi látek lze pozorovat i obrovský posun píků k negativnějším potenciálům za tvorby jednoho velmi ostrého píku (posun až o 0,5 V). Zajímavým jevem se zdá být to, že při střední koncentraci modifikátoru DP voltamogram 1-NN nevykázal žádný pík (výsledkem byla linie prakticky shodná s linií základního elektrolytu). Podobná situace nastala u 6-NCH při nejvyšší koncentraci modifikátoru. Tabulka IV popisuje píky vykazující směs obou látek (bez modifikace byly patrné dva píky).

Tabulka IV: Parametry zjištěných píků směsi 1-NN a 6-NCH v neutrálním prostředí:

	$E_p$ (V)	$I_p$ (nA)
HMDE bez modifikace	-0,43; -0,60	17; 7
HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-2}$ mol.l <sup>-1</sup>	-0,85	417
HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l <sup>-1</sup>	-0,66	102
HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l <sup>-1</sup>	-0,81	441

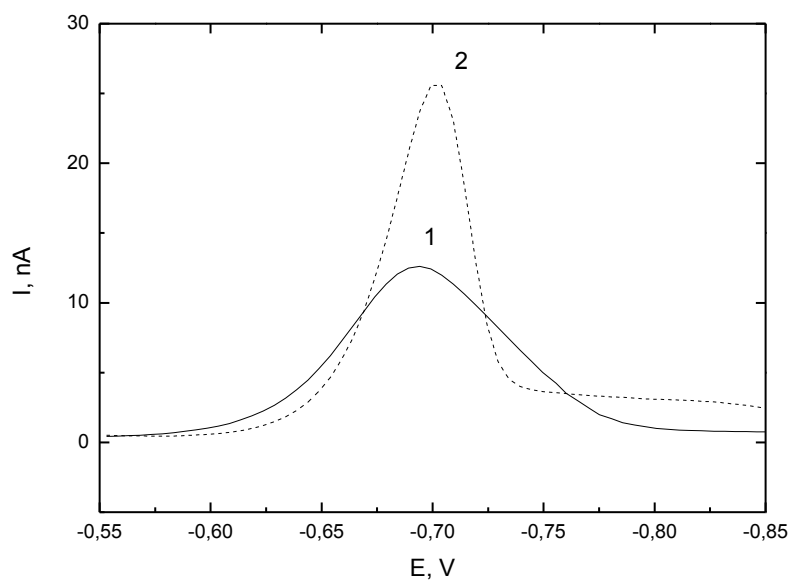
Z výsledků je opět velice zřejmě patrné, že díky specifickému chování analytů/modifikátoru, stanovení látek ve směsi na modifikované HMDE není možné.

### 4.3 Voltametrické chování látek na HMDE v zásaditém prostředí

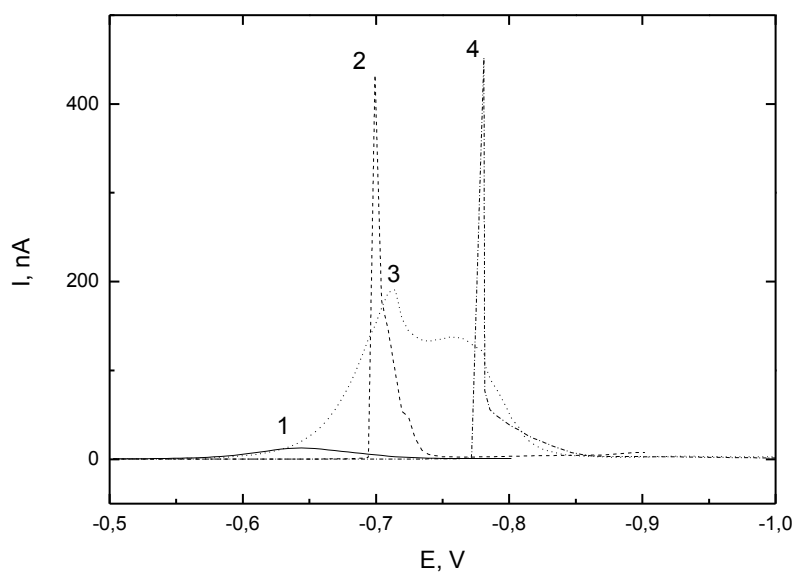
Dalším krokem této diplomové práce bylo ověřit chování analytů a modifikované HMDE v zásaditém prostředí ( $pH^*=12$ ). Jelikož se možnost stanovení při nižších pH ukázala jako nemožná, bylo cílem ověřit, zdali se modifikovaná HMDE chovala podobně jako v předešlých prostředích – tedy radikální změnou voltamogramů na modifikované HMDE vůči HMDE nemodifikované. Tabulka V shrnuje parametry zjištěných voltametrických píků. Dále, jako v předchozích kapitolách, jsou zde DP voltamogramy analytů na nemodifikované elektrodě (obr. 16), dále výsledky na modifikované elektrodě pro 1-NN (obr. 17) a 6-NCH (obr. 18), následované DP voltamogramem směsi obou látek (obr. 19) a voltamogramem směsi na modifikované HMDE (obr. 20).

Tabulka V: Parametry zjištěných píků při DPV,  $pH^*=12$ :

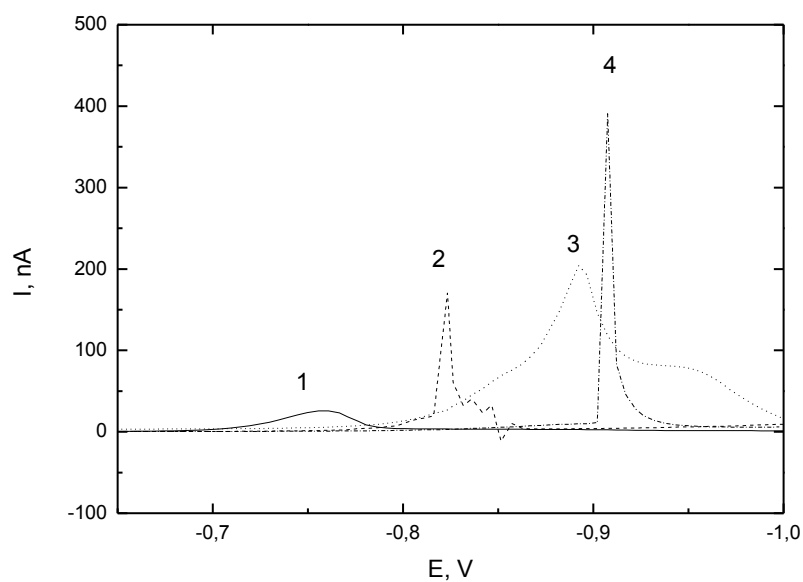
látka	$E_p$ (V)	$I_p$ (nA)	
1-NN	-0,69	13	nemodifikovaná HMDE
6-NCH	-0,71	26	
1-NN	-0,69	432	HMDE modifikace $1.10^{-2}$ mol.l <sup>-1</sup>
6-NCH	-0,82	171	
1-NN	-0,71	191	HMDE modifikace $1.10^{-4}$ mol.l <sup>-1</sup>
6-NCH	-0,89	204	
1-NN	-0,78	450	HMDE modifikace $1.10^{-6}$ mol.l <sup>-1</sup>
6-NCH	-0,91	390	



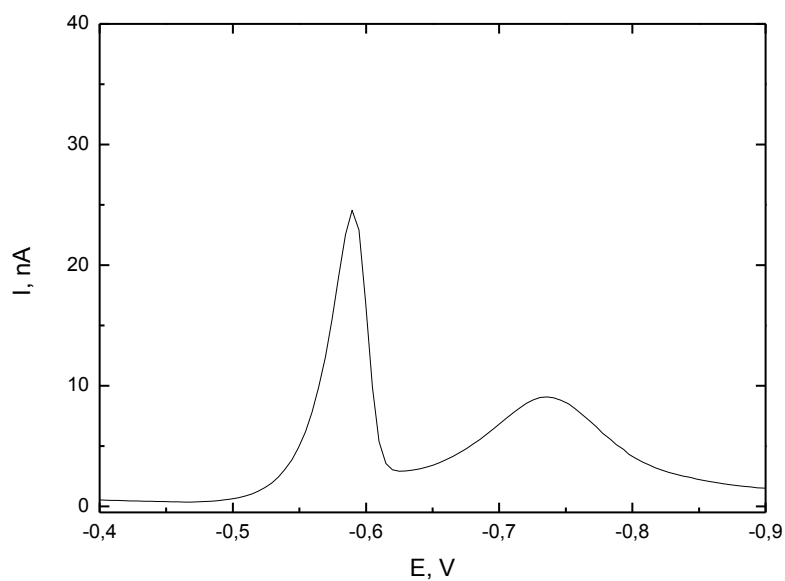
Obr. 16: DP voltamgramy 1-NN (označen 1) a 6-NCH (označen 2); (oba  $c = 1.10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>),  $pH^*=12$



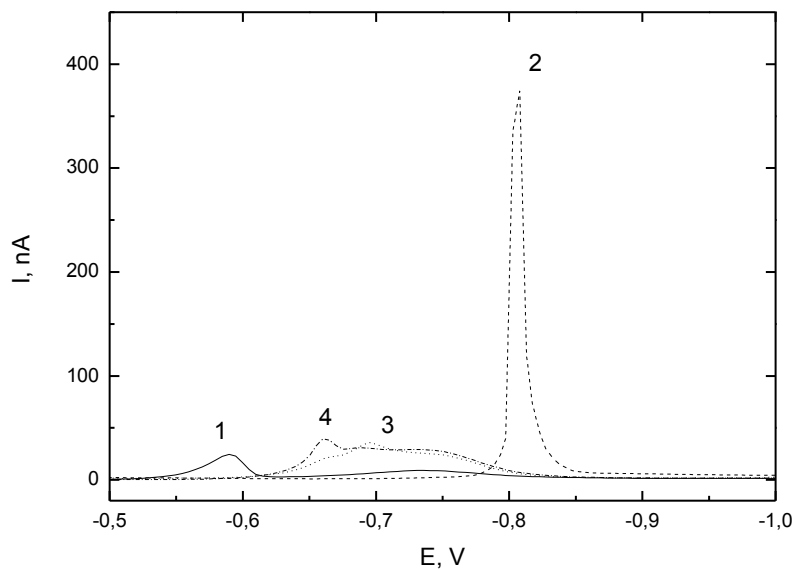
Obr. 17: DP voltamogramy 1-NN ( $c = 1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}^* = 12$ ; 1: nemodifikovaná elektroda; 2: modifikace  $1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 3: modifikace  $1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ; modifikace  $1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$



Obr. 18: DP voltamogramy 6-NCH ( $c = 1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}^* = 7$ ; 1: nemodifikovaná elektroda 2: modifikace  $1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 3: modifikace  $1.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 4: modifikace  $1.10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$



Obr. 19: DP voltamogram směsi 1-NN a 6-NCH ( $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}^* = 12$ ; opět dochází k překryvu píku, i když v případě měření samostatných analytů (obr. 16) jsou píky dokonale se překrývající



Obr. 20: DP voltamogramy směsi 1-NN a 6-NCH (oba  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ),  $\text{pH}^* = 12$ ; 1: nemodifikovaná elektroda 2: modifikace  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 3: modifikace  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ; 4: modifikace  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

Z předcházejících obrázků je bohužel patrné, že ke stanovení látek vedle sebe na HMDE opět nemůže dojít, modifikovaná HMDE opět dává velice specifickou elektrochemickou odezvu. Tabulka VI shrnuje data získaná ze směsi na modifikované a nemodifikované HMDE.

*Tabulka VI: Parametry zjištěných píků směsi 1-NN a 6-NCH v zásaditém prostředí:*

	$E_p$ (V)	$I_p$ (nA)
HMDE bez modifikace	-0,69; 0,71	13; 26
HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-2}$ mol.l <sup>-1</sup>	-0,81	374
HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l <sup>-1</sup>	-0,69	36
HMDE modifikace $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l <sup>-1</sup>	-0,66	38

## 4.4 Optimalizace postupu modifikace HMDE

Modifikace visící kapkové rtuťové elektrody je činností poměrně náročnou. Přesun kapky z modifikačního činidla, následné opláchnutí konce kapiláry se rtuťovou kapkou v deionizované vodě, její opětovné vyjmutí a následné ponoření do analyzovaného roztoku není úplně optimálním způsobem – během tohoto postupu vzniká mnoho situací, při kterých se může modifikovaná kapka odtrhnout od konce kapiláry (hlavně při průchodu fázovým rozhraním vzduch-kapalina). Každé „ztracení“ kapky neúměrně prodlužuje dobu potřebnou k provedení analýzy, musela opět následovat pětiminutová „modifikační lázeň“ s opětovnou manipulací s kapkou přes fázové rozhraní. V rámci optimalizace tohoto postupu bylo vyzkoušeno vytvoření vzorku s analytem o dané koncentraci, do kterého bylo přidáno určité množství modifikačního činidla. Optimalizace byla vyzkoušena v kyselém prostředí  $\text{pH}^*=2$ , při výsledné koncentraci analytu  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  a koncentraci 1-oktanthiolu  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Postup se změnil následovně – předpoklad byl, že během pětiminutového zavádění dusíku do vzorku bude probíhat i tvorba samostatně uspořádané monovrstvy na povrchu elektrody. Bohužel tento postup nefungoval podle tohoto předpokladu. Po ukončení zavádění dusíku proběhl DPV sken a výsledkem byla křivka, která odpovídala nemodifikované HMDE.

Další možností optimalizace postupu bylo vynechání opláchnutí ústí kapiláry s kapkou ponořením do deionizované vody (snížení počtu průchodů skrze fázové rozhraní vzduch-kapalina). Po vynechání této části postupu modifikace pracovní elektroda reagovala vysokým šumem ve voltamogramech, vlastní signály látek nebyly přes šum patrné.

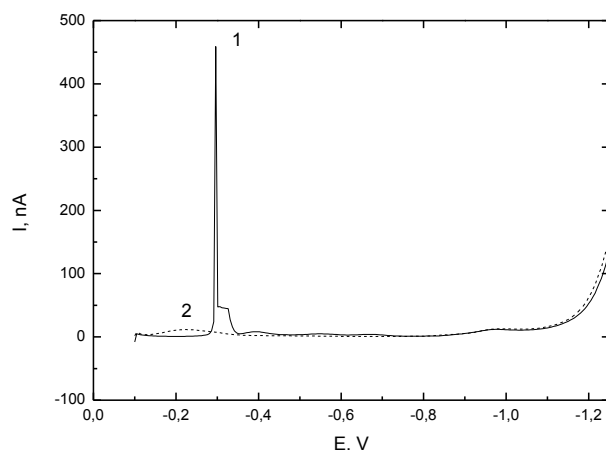
Je tedy zřejmé, že původní postup je, i přes zmíněné nedostatky, tím nejvhodnějším.

## 4.5 Diskuse

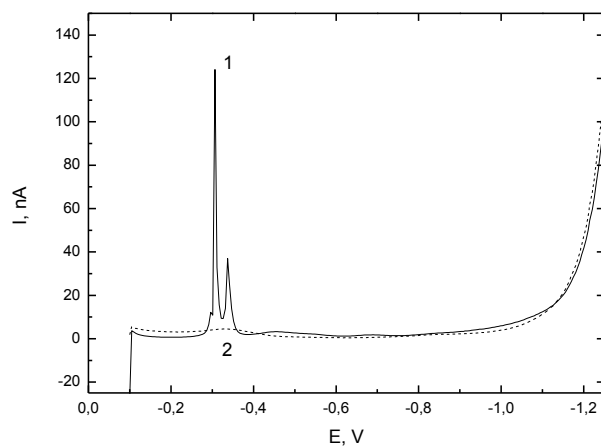
Z dosažených výsledků je patrné, že původního cíle práce se plně docílit nepodařilo. Modifikovaná elektroda produkuje se zvolenými analyty vágní výsledky, které vylučují možnost analytického využití této metody. Během všech hodnot  $\text{pH}^*$  při modifikaci došlo sice ke změně elektroanalytické odezvy (strmý nárůst proudu píku, posun píku jako celku k negativnějším potenciálům, či v některých případech k úplnému potlačení píku), ale ne v míře, která by měla praktické využití pro analytické metody. Pro většinu měření nebylo dosaženo praktické hodnoty opakovatelností. Jedním z možných vysvětlení je fakt, že samostatně uspořádané monovrstvy alifatických thiolů mohou podléhat desorpci z povrchu elektrod při aplikaci záporných hodnot potenciálu na elektrodu<sup>35</sup>. Píky, které jsou tedy viditelné v DP voltamogramech v této práci, tedy pravděpodobně popisují potenciály, kdy dochází k desorpci oktanthiolu z povrchu HMDE.

Tyto desorpční jevy byly popsány u zlaté elektrody v práci Krysinski P., Brzostowska-Smolka M.<sup>35</sup>, kde je desorpce popsána u příkladu cyklické voltametrie při  $\text{pH}=11$  s použitím oktadekanthiolu jako modifikátoru. Do potenciálu okolo  $-0,9$  V je vrstva oktanthiolu stabilní, při překročení tohoto potenciálu začne proud rapidně stoupat kvůli redukční desorpci oktadekanthiolu z povrchu elektrody. Tento jev na zlaté elektrodě je také popsán v práci Kakiuchi T., et al.<sup>36</sup>.

Je ale nutné podotknout, že do určitého potenciálu je thiolová samostatně uspořádaná vrstva stabilní, tato kritická hodnota desorpce je specifická pro každou z této skupiny látek a závisí taktéž na  $\text{pH}^{33}$ , což lze vyčíst i z výsledků získaných v této práci. Z tohoto důvodu by ale měla vrstva fungovat v neporušeném stavu až do této kritické hodnoty. Tuto tezi potvrdilo i ověřovací měření 1-NN;  $c = 1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $c_{\text{mod}} = 1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $\text{pH}^*=2$ ; kde na stejné kapce v prvním skenu došlo k redukční desorpci z povrchu elektrody, a ve skenu následném, kdy je již elektroda „čistá“, jsou výsledky prakticky stejné s elektrodou modifikovanou (viz obr. 21). Následuje ověřovací měření pro 6-NCH  $c = 1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $c_{\text{mod}} 1.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $\text{pH}^*=2$  (obr. 22).



Obr. 21: DP voltamogramy 1-NN na modifikované HMDE;  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $\text{mod } 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $\text{pH}^* = 2$ ; pík (1) značí křivku prvního skenu s patrnou desorpcí samostatně uspořádané vrstvy při potenciálu  $-0,3 \text{ V}$ ; pík (2) značí druhý sken na stejné kapce. Hodnota potenciálu a proudu píku druhého skenu odpovídá nemodifikované HMDE ( $E_p = -0,23 \text{ V}$ ;  $I_p = 11 \text{ nA}$ )



Obr. 22: DP voltamogramy 6-NCH na modifikované HMDE;  $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $\text{mod } 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $\text{pH}^* = 2$ ; pík (1) značí křivku prvního skenu s patrnou desorpcí samostatně uspořádané vrstvy při potenciálu  $-0,3 \text{ V}$ ; pík (2) značí druhý sken na stejné kapce. Hodnota potenciálu a proudu píku druhého skenu odpovídá nemodifikované HMDE ( $E_p = -0,33 \text{ V}$ ;  $I_p = 9 \text{ nA}$ )

Z výše uvedených důvodů lze ale předpokládat, že modifikace elektrody částečně splnila svůj účel – během prvního skenu do okamžiku dosažení hodnoty kritického desorpčního potenciálu 1-oktanthiol ve všech koncentracích úspěšně potlačil signál alespoň jednoho analytu – a to kyselém prostředí pro 1-nitronaftalen. Pík 6-nitrochrysenu při stanovení v kyselém prostředí bohužel leží v oblasti kritického potenciálu. Pro stanovení v neutrálním prostředí, píky obou látek leží v oblasti hodnoty kritického desorpčního potenciálu, tudíž stanovit je není možné (viz tabulka III). Podobná situace nastává při stanovení v zásaditém prostředí – píky leží v oblasti tohoto kritického potenciálu (tabulka V).

Tato práce tedy potvrdila, že jevy odehrávající se na zlaté elektrodě modifikované thioly probíhají podobně taktéž na elektrodě kapkové rtuťové za použití podobných modifikátorů.

## 5. Závěr

### 5.1 Shrnutí práce

1. Byla vyzkoušena modifikace pracovní HMDE 1-oktanthiolem a vliv této modifikace na elektrochemickou detekci při stanovení 1-nitronaftalenu a 6-nitrochryseny. Modifikace elektrody byla prováděna po dobu pěti minut třemi různými koncentracemi 1-oktanthiolu ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ;  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  a  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ) za předpokladu, že rozdílné koncentrace 1-oktanthiolu způsobí různou variaci v pokrytí povrchu HMDE, a tím změni její selektivitu k určitým analytům (ať už změnou intenzity signálu – zvýšení/snížení či plné potlačení; či posunem potenciálu píku). Tento jev se prokázal částečně v kyselém prostředí ( $\text{pH}^*=2$ ), kde byl plně potlačen signál 1-nitronaftalenu. Další voltamogramy ukázaly neznámé signály, které byly poté rešerší identifikovány jako projev redukční desorpce 1-oktanthiolu z povrchu elektrody. Bohužel všechna ostatní stanovení těchto látek neukázala kladné výsledky – píky sledovaných látek leží v oblasti tohoto kritického potenciálu. Tato teze byla poté ověřena několika DPV skeny na modifikované HMDE s následným okamžitým provedením následujícího skenu, který vykazoval hodnoty HMDE nemodifikované.
2. Byla vyzkoušena možná optimalizace pracovního postupu modifikace HMDE povrchově aktivní látkou, a to nejdříve eliminací manipulace kapky skrze fázové rozhraní vzduch-kapalina (nejrizikovější krok modifikace, hrozí utržení rtuťové kapky) přidáním 1-oktanthiolu přímo do vzorku za předpokladu, že thiol bude sorbovat na povrch HMDE během probublávání roztoku. Ukázalo se, že tento pracovní postup není vhodný, elektroda nevykazovala v případě použití tohoto postupu žádné známky modifikace, tzn. elektrochemická odezva látek odpovídala signálům na nemodifikované HMDE. Dalším vyzkoušeným způsobem bylo vyloučení kroku opláchnutí konce kapiláry v deionizované vodě – snížil by se počet průchodu fázovým rozhraním vzduch-kapalina ze čtyř na pouhé dva. V případě použití tohoto postupu vykazovala pracovní elektroda takovou intenzitu šumu, že nebylo možné rozeznat vlastní signály zkoumaných látek.

3. Byly zjištěny hodnoty desorpčního redukčního potenciálu 1-oktanthiolu na rtuťové kapkové elektrodě. V kyselém prostředí ( $\text{pH}^*=2$ ) odpovídal hodnotě průměrně  $-0,25$  V; v neutrálním prostředí ( $\text{pH}^*=7$ ) asi  $-0,32$  V a zásaditém ( $\text{pH}^*=12$ ) hodnotě přibližně  $-0,72$  V. Z těchto hodnot je patrné, že hodnota redukčního desorpčního potenciálu se mění v závislosti na pH, závislost však není lineární.

## 5.2 Možná další řešení

- Volba jiného modifikátoru – takového, který vykazuje vyšší hodnotu redukčního desorpčního potenciálu (nutno nejspíše zjistit experimentálně; pro rtuťové elektrody literatura nenabízí mnoho informací).
- Volba vhodného prostředí – pro redukce např. NPAH co nejkyselější prostředí, aby redukce probíhala v co nejpozitivnějších potenciálech, a zároveň výše zmíněnou volbu vhodného modifikátoru, který bude naopak desorbovat při co nejnegativnějších potenciálech ( $\Rightarrow$  rozšíření potenciálového okna pracovní elektrody na maximum).
- Volba jiné elektrody – nahradit kapkovou HMDE jinou vhodnou elektrodou. Z pevných elektrod má podobné vlastnosti jako HMDE např. elektroda bizmutová<sup>37</sup>, která má podobné potenciálové okno, není toxická jako rtuťová, je pevná (z toho vyplývající daleko jednodušší modifikace a manipulace s elektrodou), vykazuje však i nevýhodu danou jejím pevným charakterem – její povrch nebude nikdy 100% hladký, z čehož vyplývá horší opakovatelnost tvorby samostatně uspořádané monovrstvy.

## 6. Literatura

1. Prchal V.: Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, 2009.
2. Anonymus In *IARC Summary & Evaluation*, 1989; Vol. 46, pp 291.
3. Barek J., Mejstrik V., Svagrova I., Zima J.: *Chemicke Listy* 88, 341 (1994).
4. Anonymus In *IARC Summary & Evaluation*, 1989; Vol. 46, pp 267.
5. Perrini G., Tomasello M., Librando V., Minniti Z.: *Ann. Chim.* 95, 567 (2005).
6. [epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY\\_OFFPUB/.../KS-SF-09-067-EN.PDF](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_OFFPUB/.../KS-SF-09-067-EN.PDF),  
staženo 22. 8. 2011
7. Neumann H. G.: *6th International Congress on Toxic Combustion By-Products, Karlsruhe, Germany, Jun 27-30*, Pergamon-Elsevier Science Ltd, str. 473, Karlsruhe, Germany 1999.
8. McCartney M. A., Chatterjee B. F., McCoy E. C., Mortimer Jr E. A., Rosenkranz H. S.: *Mutation Research/Genetic Toxicology* 171, 99 (1986).
9. Suzuki H., Murashima T., Shimizu K., Tsukamoto K.: *Chemistry Letters*, 817 (1991).
10. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~0rOase:1:enex>, staženo 16. 8. 2011.
11. Vallero D. A., v knize: *Fundamentals of Air Pollution (Fourth Edition)*. (Academic Press, Burlington, 2007).
12. Bezpečnostní list firmy Sigma-Aldrich, vydán 17. 10 . 2008
13. Halladay J. S., Sauer J. M., Sipes I. G.: *Drug Metab. Dispos.* 27, 1456 (1999).
14. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~cDVkj4:1:enex>, staženo 21. 8. 2011.

15. Chun H. S., Kuzmicky P. A., Rucoba L., Kado N. Y., Rice R. H.: *Toxicol. Lett.* *115*, 165 (2000).
16. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~sdHSHX:1:FULL>, staženo 24. 8. 2011.
17. Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z., v knize: *Základní analytická chemie*. (Karolinum, Praha, 2005).
18. Heyrovský M., v knize: *Analýza organických látek*. (2 THETA, Český Těšín, 1999).
19. Kalvoda R., Kůta J.: *Chemicke Listy*, 674 (1980).
20. [http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka\\_chemie/elektroa.htm](http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/elektroa.htm), staženo 24. 8. 2011.
21. Kotouček M., v knize: *Analýza organických látek*. (2 THETA, Český Těšín, 1999).
22. Zuman P.: *Chemicke Listy* *91*, 91 (1996).
23. Fujita K., Yasuda T., Tsutsui T.: *Appl. Phys. Lett.* *82*, 4373 (2003).
24. Kraack H., Tamam L., Sloutskin E., Deutsch M., Ocko B. M.: *Langmuir* *23*, 7571 (2007).
25. Lestelius M., Engquist I., Tengvall P., Chaudhury M. K., Liedberg B.: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* *15*, 57 (1999).
26. Calvente J. J., Andreu R., Gonzalez L., Gil M.-L. A., Mozo J. D., Roldan E.: *Journal of Physical Chemistry B* *105*, 5477 (2001).
27. Brucknerlea C., Kimmel R. J., Janata J., Conroy J. F. T., Caldwell K., 1995; Vol. 40, pp 2897.
28. Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M.: *Chemical Reviews* *105*, 1103 (2005).

29. Carrillo I., Quintana M. C., Esteva A. M., Hernandez L., Hernandez P.: *Electroanalysis* 20, 2614 (2008).
30. Ulman A., 1996; Vol. 96, pp 1533.
31. Schlenoff J. B., Li M., Ly H.: *J. Am. Chem. Soc.* 117, 12528 (1995).
32. Slowinski K., Chamberlain R. V., Miller C. J., Majda M.: *J. Am. Chem. Soc.* 119, 11910 (1997).
33. Moncelli M. R., Buoninsegni F. T., Herrero R.: *J. Electroanal. Chem.* 452, 33 (1998).
34. Šanda M.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, 2004.
35. Kryszinski P., Brzostowska-Smolka M.: *J. Electroanal. Chem.* 424, 61 (1997).
36. Kakiuchi T., Usui H., Hobara D., Yamamoto M.: *Langmuir* 18, 5231 (2002).
37. Adamovski M., Zajac A., Grundler P., Flechsig G. U., 2006; Vol. 8, pp 932.