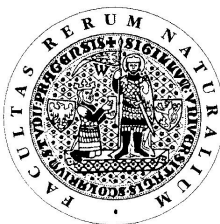


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Tereza Rumlová

VOLTAMETRICKÉ A AMPEROMETRICKÉ STANOVENÍ
5-NITROCHINOLINU V PITNÉ A ŘÍČNÍ VODĚ POMOCÍ
UHLÍKOVÉ FILMOVÉ ELEKTRODY

Voltammetric and amperometric determination of
5-nitroquinoline in drinking and river water using carbon film
electrode

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Jiří Barek, CSc.

Praha 2011

Tato práce byla vypracována na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze v letech 2010 – 2011 a byla finančně podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekty LC 06035, MSM 0021620857 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 2. května 2011.

Předmětová hesla: elektroanalytická chemie
nitrované heterocyklické polyaromatické uhlovodíky

Klíčová slova: 5 – nitrochinolin
uhlíková filmová elektroda
cyklická voltametrie
průtoková injekční analýza
extrakce na tuhé fázi

Ráda bych poděkovala svému školiteli Prof. RNDr. Jiřímu Barkovi CSc., konsultantovi Mgr. Ivanu Jiránkovi, a současně i Mgr. Haně Dejmkové, RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi PhD., Mgr. Aleši Daňhelovi a všem dalším členům katedry analytické chemie za ochotu, odborné vedení, všestrannou pomoc, konzultace a rady během mé práce.

Děkuji také svým přátelům a rodině za trpělivost a velkou podporu, kterou mi poskytovali v průběhu mého studia.

1	ÚVOD	- 9 -
1.1	Cíl práce	- 10 -
1.2	Studovaná látka.....	- 11 -
1.3	Vlastnosti, výskyt a biologické účinky 5-nitrochinolinu a chinolinu	- 12 -
1.4	Metody stanovení 5-nitrochinolinu	- 12 -
1.5	Použité techniky.....	- 14 -
1.5.1	Diferenční pulsní voltametrie	- 14 -
1.5.2	Průtoková injekční analýza.....	- 14 -
1.5.3	Extrakce na tuhé fázi	- 15 -
1.6	Uhlíková filmová elektroda.....	- 16 -
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	- 18 -
2.1	Reagencie	- 18 -
2.2	Aparatura.....	- 18 -
2.2.1	Měrná elektroda.....	- 19 -
2.3	Pracovní postupy.....	- 20 -
2.3.1	Voltametrická měření.....	- 20 -
2.3.2	Průtoková injekční analýza.....	- 20 -
2.3.3	Modelové vzorky vody	- 21 -
3	STUDIUM ELEKTROCHEMICKÉHO CHOVÁNÍ 5-NITROCHINOLINU	- 22 -
3.1	Cyklická voltametrie.....	- 22 -
3.2	Ověření difúzního charakteru limitního proudu	- 26 -
3.3	Adsorpční rozpouštěcí voltametrie.....	- 31 -
4	STANOVENÍ 5-NITROCHINOLINU V MODELOVÝCH VZORCÍCH VODY- 32 -	
4.1	Extrakce 5-nitrochinolinu tuhými fázemi z destilované vody	- 32 -
4.2	Stanovení 5-nitrochinolinu v pitné vodě.....	- 37 -
4.2.1	Přímé stanovení v pitné vodě	- 37 -
4.2.2	Extrakce 5-nitrochinolinu na tuhé fázi z pitné vody.....	- 40 -
4.3	Stanovení 5-nitrochinolinu v říční vodě.....	- 45 -
4.3.1	Přímé stanovení v říční vodě.....	- 45 -
4.3.2	Extrakce 5-nitrochinolinu na tuhé fázi z říční vody.....	- 48 -
5	PRŮTOKOVÁ INJEKČNÍ ANALÝZA	- 52 -
5.1	Optimalizace podmínek	- 52 -
5.2	Koncentrační závislosti	- 56 -

5.3 Stanovení v pitné vodě	- 60 -
6 ZÁVĚR A DISKUZE.....	- 61 -
7 LITERATURA.....	- 64 -

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na optimalizaci a aplikaci voltametrických metod pro stanovení 5-nitrochinolinu v modelových vzorcích pitné a říční vody při použití uhlíkové filmové elektrody (CFE). Výhodou uhlíkové filmové elektrody je především široké potenciálové okno v anodické i katodické oblasti a její nízká zátěž pro životní prostředí oproti rtuťovým elektrodám. V rámci předkládané práce byly sledovány probíhající elektrochemické děje pomocí metod CV a AdSV. Pro stanovení 5-NQ v modelových vzorcích vody byla vybrána metoda DPV a FIA. Byla zkoumána možnost extrakce na tuhé fázi jako předstupně pro metodu DPV. Stanovení 5-NQ na CFE je založeno na probíhající katodické redukci přítomné nitroskupiny. Lze konstatovat, že v této práci byla prokázána použitelnost CFE pro stanovení submikromolárních koncentrací 5-NQ v modelových vzorcích vody.

ABSTRACT

This work focuses on optimization and application of voltammetric methods for determination of 5-nitroquinoline in model samples of drinking and river water using carbon film electrode (CFE).

The advantages of carbon film electrode are primarily its wide potential window in both cathodic and anodic regions and also low environmental stress compared to mercury electrodes.

In this contribution, CV and AdSV were used to observe electrochemical processes. For determination of 5-nitroquinoline DPV and FIA were used. Solid phase extraction was investigated as a method for preliminary separation and preconcentration for DPV. Determination of 5-nitroquinoline at CFE is based on cathodic reduction of nitrogroup. This work demonstrates the application of carbon film electrode for determination of 5-nitroquinoline in submicromolar concentrations in model samples of water.

Seznam zkratk a použitých symbolů

5-NQ	5-nitrochinolin
A	absorbance
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
<i>c</i>	molární koncentrace
C. A. S.	Chemical Abstract Services
CV	Cyklická voltametrie
AdSV	Adsorpční rozpouštěcí voltametrie
DPV	Diferenční pulsní voltametrie
FIA	Průtoková injekční analýza
<i>E</i>	potenciál
<i>E_{fin}</i>	konečný potenciál regenerace
<i>E_{in}</i>	počáteční potenciál regenerace
<i>E_p</i>	potenciál píku
<i>I</i>	proud
<i>I_p</i>	proud píku
<i>L_Q</i>	mez stanovitelnosti
AgSAE	stříbrná tuhá amalgámová elektroda
CFE	uhlíková filmová elektroda
ED	elektrochemická detekce
<i>M_r</i>	relativní molekulová hmotnost
NPAH	nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
RSD	relativní směrodatná odchylka
<i>s</i>	směrodatná odchylka
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových iontů
<i>V_{sc}</i>	rychlost skenu

1 ÚVOD

Rozvoj průmyslu v Evropě se v posledních desetiletích zvyšuje a s ním přichází i zvyšující se znečišťování životního prostředí toxickými látkami ¹. Proto je nezbytné věnovat pozornost výzkumu a vývoji metod pro stanovení těchto látek. Mezi látky podezřelé z karcinogenních a mutagenních účinků jsou řazeny i některé heterocyklické polyaromatické sloučeniny, jako jsou například chinoliny a jejich nitroderiváty ²⁻⁴. Chemické chování i struktura těchto látek je velmi podobná polycyklickým aromatickým uhlovodíkům (PAH), skupině látek, u níž jako první byla prokázána souvislost mezi profesionální expozicí a zvýšeným výskytem rakoviny ¹. Genotoxicita těchto látek závisí jak na struktuře, tak i na počtu a poloze přítomných substitučních skupin ⁵. Ačkoliv heterocyklické polyaromatické sloučeniny jsou mnohem méně prostudovány, způsob vzniku i výskyt obou skupin látek je velmi podobný. V životním prostředí se vyskytují především jako produkty při spalování organické hmoty (emise, dehet) ⁶. PAH stejně jako heterocyklické sloučeniny jsou v životním prostředí prakticky všudypřítomné, často bývají doprovázeny svými nitroderiváty, které ve srovnání s mateřskými sloučeninami jsou podstatně více mutagenní i karcinogenní ⁷.

Účinky těchto látek na životní prostředí, jejich studium a vypracovávání metod pro likvidaci všech skupin chemických karcinogenů se zabývá Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny v Lyonu (IARC) ⁸.

Tato diplomová práce vznikla v rámci rozsáhlého projektu, který je řešen UNESCO Laboratoří elektrochemie životního prostředí na Katedře analytické chemie Univerzity Karlovy v Praze a zabývá se stanovením různých genotoxických látek pomocí polarografických, voltametrických a amperometrických metod.

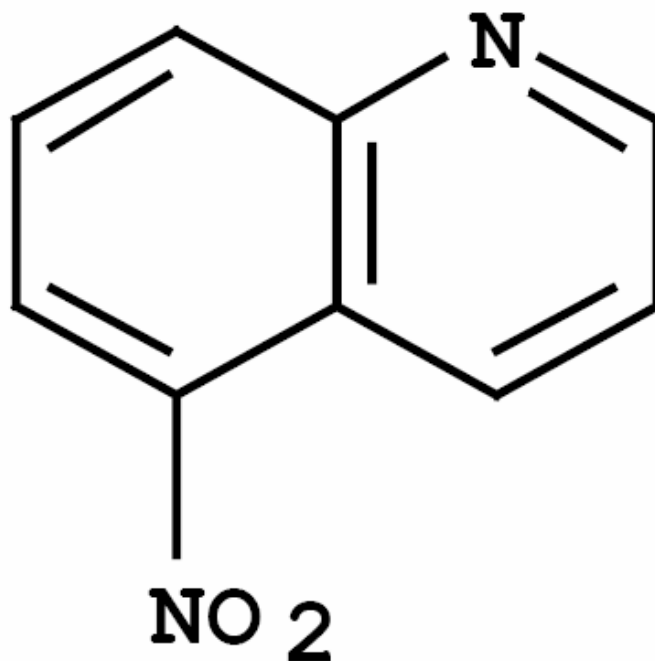
1.1 Cíl práce

Tato práce navazuje na bakalářskou práci vypracovanou v roce 2009⁹, která se zabývala voltametrickým stanovením 5-nitrochinolinu na CFE pomocí metod DPV a DCV. Cílem této diplomové práce bylo objasnit mechanismus redukce studované látky 5-nitrochinolinu a nalézt optimální podmínky pro stanovení studované látky v reálných vzorcích a zároveň dosáhnout co nejnižších mezí stanovitelnosti pro tuto látku při použití uhlíkové filmové elektrody (CFE). Pro objasnění elektrodového děje a mechanismu redukce byla zvolena cyklická voltametrie (CV). Dále byl učiněn pokus využít adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV) ke zvýšení citlivosti stanovení. Pro stanovení 5-nitrochinolinu v modelových vzorcích pitné a říční vody byly zvoleny metody diferenční pulsní voltametrie (DPV) a průtoková injekční analýza (FIA).

1.2 Studovaná látka

5 - nitrochinolin

strukturní vzorec:



CAS name: 5 - nitroquinoline

CAS registry number: 607 - 34 - 1

Sumární vzorec: C₉ H₆ N₂ O₂

M_R : 174,16

1.3 Vlastnosti, výskyt a biologické účinky 5-nitrochinolinu a chinolinu

5-nitrochinolin je žlutá krystalická látka, která je dobře rozpustná jak v organických rozpouštědlech, tak i ve vodě. Jde o látku stabilní za normálních podmínek s teplotou tání v rozmezí 71-73 °C⁸. 5-NQ je dráždivý pro pokožku a oční sliznice, při požití způsobuje podráždění trávicího traktu a dýchacího ústrojí¹⁰. Řadí se mezi látky mutagenní¹¹ a byly u něj pozorovány cytotoxické účinky¹²⁻¹³. 5-NQ byl poprvé izolován v první polovině 19. století F. Rudgem¹⁴. Chinolin je strukturně velmi podobný naftalenu (PAH) a jeho chemické vlastnosti jsou podobné pyridinu. Reakcí atomu dusíku tvoří chinolin, obdobně jako pyridin, kvartérní amoniové soli s alkylhalogenidy či dialkylsulfáty¹⁵. Chinolin a jeho deriváty se získávají z primárních aromatických aminů pomocí tzv. Skraupovy syntézy¹⁶. Chinoliny jsou často využívány jako katalyzátory a látky zabraňující korozi¹¹. Zároveň jsou základem mnoha alkaloidů, barviv a součástí některých léčiv¹⁵. Chinolin se v organismu metabolizuje na chinolin-1-oxid za katalýzy cytochromem P-450 a monooxidázy. Po enzymové aktivaci může působit v organismu jako hepatokarcinogen, a to buď vazbou na příslušnou nukleovou kyselinu, nebo biologickou změnou buňky¹⁷. Bylo zjištěno, že chinolin inhibuje fotosyntézu mořských řas¹⁸ a jeho účinkem došlo k degenerativním změnám na oční sítnici a změnám oční čočky¹⁹⁻²¹. Chinolin a jeho deriváty mají význam i ve farmaceutickém průmyslu. Konkrétně 5-NQ byl studován jako možný lék proti rakovině²²⁻²³, dichlorderivát 8-hydroxychinolinu je užíván jako střevní dezinficiens²⁴.

1.4 Metody stanovení 5-nitrochinolinu

5-nitrochinolin byl stanoven spolu se skupinou NPAH pomocí separačních a spektrometrických metod, konkrétně pomocí HPLC ve smíšeném prostředí acetonitril-voda na reverzní fázi. Porovnávány byly tři druhy detekce, diodové pole (UV/VIS), fluorescenční a chemiluminescenční. Použitím diodového pole došlo k dosažení limitů detekce v rozmezí 2 až 12 ng vstříknuté látky. Větší citlivosti

metody bylo dosaženo použitím fluorescence a chemiluminescence, kde se detekční limit pohyboval v rozmezí 10 až 15 pg látky pro monosubstituované sloučeniny²⁵. Složitost matrice a nízké koncentrace těchto látek v životním prostředí předpokládají předběžnou úpravu vzorků použitím extrakčních či chromatografických technik. Retenční charakteristiky 56 nitrovaných aromatických sloučenin, včetně 5-NQ byly sledovány plynovou chromatografií s křemennou kapilárou²⁶. Bylo stanoveno několik různých nitrovaných polyaromatických sloučenin plynovou chromatografií s křemennou kapilárou a termoionizačním NP detektorem v extraktech ze zplodin diesellových motorů⁶. Dělení probíhalo pomocí HPLC. Směs těchto sloučenin byla také dělena pomocí tenkovrstvé chromatografie na polyethylen-tereftalátovém filmu, a to i 5-NQ²⁷. Bylo stanoveno 45 různých látek, jejichž limity detekce se pohybovaly v rozmezí 0,2 až 0,5 ppm⁶. Pro stanovení 5-NQ a dalších organických polárních látek byla vyvinuta metoda extrakce na tuhou fázi s použitím extrakčních kolonek obsahujících silikagel s navázanou kyanopropylovou skupinou²⁸.

V rámci studie chemické karcinogenity a mutagenity byla měřena H-NMR a C13-NMR spektra sedmi polohových izomerů nitrichinolinu, včetně 5-NQ a odpovídajících N-oxidů⁴.

Elektrochemickým stanovením nitrochinolinů a jejich derivátů se zabývali Tachibana, Kawazoe a jejich spolupracovníci. V rámci této studie byl polarograficky stanoven i 5-NQ, byl sledován půlvolný potenciál redukce přítomné nitroskupiny na hydroxylaminovou skupinu ve vodném prostředí. Půlvolný potenciál redukce byl silně závislý na hodnotě pH, při pH 3,78 odpovídal půlvolný potenciál -0,161 V, u pH 6,98 odpovídal -0,306 V a u pH 9,85 odpovídal -0,442 V²⁹. Půlvolné potenciály byly měřeny u 35 různých nitrochinolinů a jejich derivátů. Bylo zjištěno, že první dobře definovaná vlna s výměnou 4 elektronů odpovídá redukci nitroskupiny na hydroxylaminovou skupinu u všech měřených látek a tato vlna je pozorovatelná od -0,1 V až k -0,5 V. Další dvě pozorované vlny, které jsou spojené s další redukcí na aminoskupinu a deoxidací N-oxidové skupiny (pokud derivát obsahuje N-oxidovou skupinu) jsou značně vzdáleny od první vlny a dochází zde k dvouelektronové výměně u každé z těchto vln³¹. U samotného chinolinového skeletu je elektrochemická redukce možná, avšak proti 5-NQ obtížnější³⁰⁻³⁵. Dochází zde k redukci nejprve na dihydrochinolin a následně na tetrahydrochinolin ve dvou dvouelektronových vlnách³².

1.5 Použité techniky

1.5.1 Diferenční pulsní voltametrie

Diferenční pulsní voltametrie je elektroanalytická metoda, při níž je na pracovní elektrodu vkládán potenciál, jenž se mění lineárně s časem s průběžně periodicky vkládanými pulsy o amplitudě v desítkách mV a době trvání pulsů řádově v desítkách ms. Následně dochází k registraci rozdílů proudů změřených těsně před vložením potenciálového pulsu a na jeho konci ³⁶. Podrobnější popis metody je např. v monografiích ³⁷⁻³⁸.

1.5.2 Průtoková injekční analýza

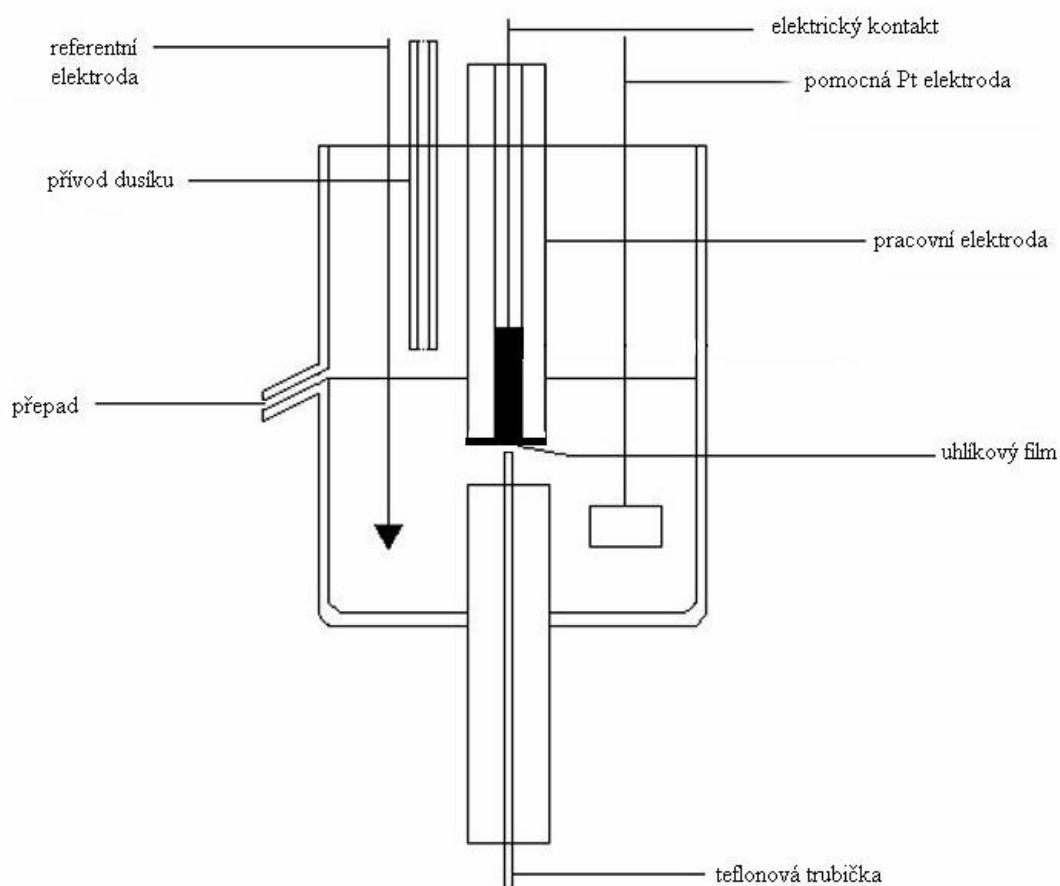
Jde o analytickou metodu, kde se uplatňuje plynulý tok všech roztoků, do nějž jsou vstříkem dávkovány velmi malé objemy vzorků pomocí dávkovacího ventilu. Tato metoda byla poprvé popsána v roce 1975 ³⁹. Obliba průtokových metod stále stoupá díky jejich poměrně snadné automatizaci a možnosti stanovení velkého množství vzorků za krátký časový úsek. Dalšími výhodami této metody je především malá spotřeba vzorku (v řádech 10 μ l), nízká spotřeba činidel oproti klasické analýze a vysoká produktivita analýz. Výsledkem takovéto analýzy jsou pak píky, jejichž výška či plocha odpovídá analytické koncentraci ⁴⁰.

Pro využití elektrochemické detekce je často zařazen "wall-jet" detektor. Při tomto uspořádání je nosný roztok přiveden k detektoru, kde tryská na pracovní elektrodu, viz Obr.1.5.2. Toto uspořádání je vhodné při elektrochemické detekci pro diskové elektrody z různých materiálů ⁴¹⁻⁴², nebo při potenciometrické detekci pro iontově selektivní elektrody ⁴³.

Výhodou průtokových metod je bezesporu snížení možnosti pasivace pracovní elektrody vzhledem k odplavování reakčních produktů od jejich povrchu ¹⁵.

1.5.3 Extrakce na tuhé fázi

Tato metoda slouží k předběžné separaci a prekoncentraci analytu před jeho konečným stanovením. Extrakce na tuhé fázi (SPE) byla vyvinuta jako alternativní metoda k extrakci kapalina-kapalina (LLE) pro separaci, přečištění a změnu rozpouštědla látky v roztoku ⁴⁴. Obvykle zahrnuje aktivaci kolonky, zachycení vzorku na pevné fázi a vymytí vzorku pomocí vhodného rozpouštědla ⁴⁵.



Obr.1.5.2

Elektrochemické uspořádání "wall-jet"

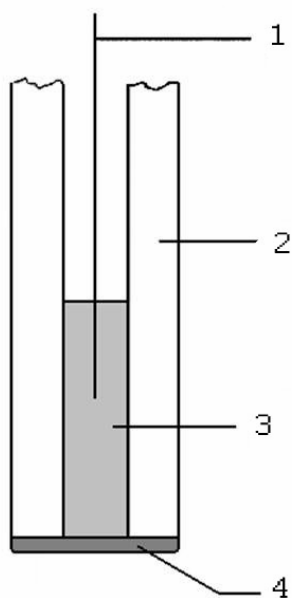
1.6 Uhlíková filmová elektroda

Uhlíkovou filmovou elektrodou je nazývána jakákoliv pevná elektroda na jejíž povrch je nanesen uhlíkový film, který je s elektrodou vodivě spojen. V tomto případě jako pevná elektroda sloužila stříbrná tuhá amalgámová elektroda (AgSAE) ⁴⁶. Elektrochemické vlastnosti takovéto elektrody jsou dány výhradně materiálem uhlíkového filmu, zatímco pevná elektroda zde slouží pouze jako vodič. Výhodami této elektrody jsou především přednosti použitého materiálu, uhlíkového filmu. Elektroda vykazuje poměrně velké potenciálové okno jak v katodické tak anodické oblasti (až 3V), vysokou citlivost a nízký šum měření. Další výhodou je poměrně snadná a rychlá obnovitelnost uhlíkového filmu, schopnost elektrody vykazovat vlastnosti sady mikroelektrod po částečném upravení podmínek a také ekonomická nenáročnost a velmi nízká zátěž pro životní prostředí ⁴⁷.

Vodivý uhlíkový inkoust je tvořen směsí uhlíkového prášku, rozpuštěného polymeru a vhodného rozpouštědla s vysokou tenzí par. Do připraveného uhlíkového inkoustu se smočí pevná elektroda, dojde k zachycení filmu na povrchu elektrody a po vytěkání rozpouštědla je elektroda připravena.

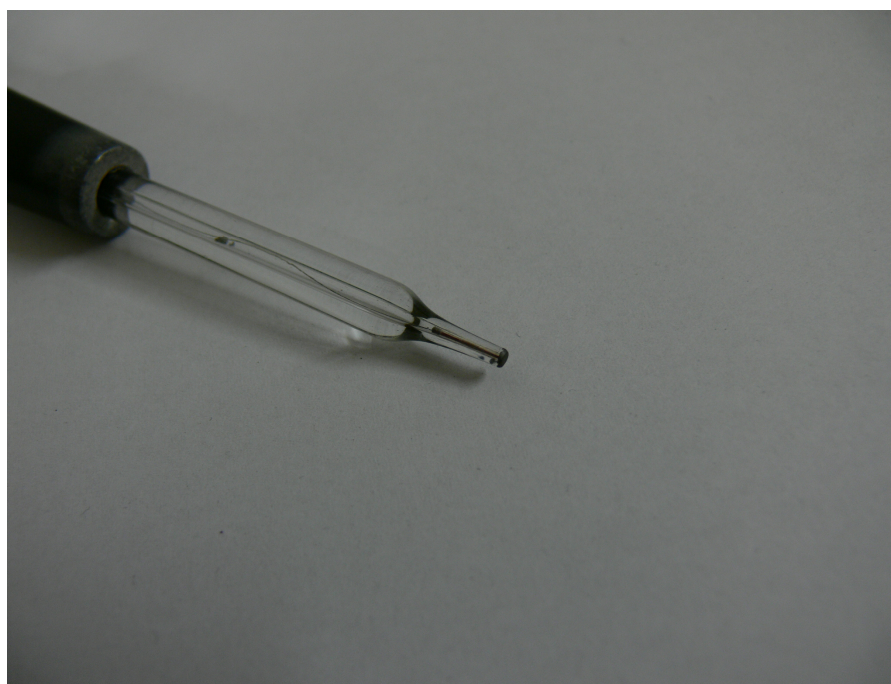
Jelikož rtuť vykazuje poměrně úzké anodické okno a nelze na ní stanovovat oxidovatelné látky, byla uhlíková filmová elektroda, s 90% obsahem uhlíku CR2, například použita pro stanovení guaninu a adeninu jejich elektrochemickou oxidací

⁴⁸



Obr. 1.6.1

Uhlíková filmová elektroda: elektrický kontakt (1); skleněná kapilára (2); Ag amalgám (3); uhlíkový film (4)



Obr. 1.6.2

Fotografie CFE

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Reagencie

Zásobní roztok 5-NQ o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním 0,01742 g látky (99%, Aldrich Chem. Co.) v deionizované vodě za použití ultrazvukové lázně (cca 10 min) a doplněním na 100 ml. Všechny roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku 5-NQ deionizovanou vodou. Připravené roztoky byly uchovávány ve tmě při laboratorní teplotě.

Ostatní použité chemikálie, kyselina boritá, kyselina octová, kyselina fosforečná, hydroxid draselný a chlorid draselný byly v čistotě p.a. (Lachema, Brno).

Příprava Brittonových - Robinsonových tlumivých roztoků probíhala podle postupu v tabulkách ⁴⁹, smísením $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH s roztokem směsi kyselin (H_3BO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH) všech o koncentraci $0,04 \text{ mol.l}^{-1}$.

K přípravě vodných roztoků byla používána deionizovaná voda (Millipore Q plus systém, Millipore, USA).

2.2 Aparatura

Pro voltametrická měření byla použita sestava přístroje Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro 5.1. (EcoTrend Plus, Praha). Systém pracoval v operačním systému Windows XP (Microsoft Corp.).

Měření probíhala v tříelektrodovém zapojení. Měrnou elektrodou byla uhlíková filmová elektroda, jako referentní elektroda byla použita argentchloridová elektroda typu RAE 113 (1 mol.l^{-1} KCl, Monokrystaly, Turnov) a jako pomocná elektroda zde sloužila platinová drátková elektroda (Monokrystaly, Turnov).

U metody DPV měly pulsy vkládané na elektrodu šířku 100 ms a modulační amplitudu -50 mV. Rychlost nárůstu potenciálu byla 20 mV.s^{-1} . Na odstranění přítomného kyslíku byl použit dusík, kterým byl měřený roztok probubláván po dobu 5 minut před každým měřením.

Hodnota pH byla sledována pomocí pH metru Jenway (Jenway LTD, Essex, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou typu 924 005 (Jenway LTD,

Essex, Velká Británie).

Při měření technikou FIA byl použit elektrochemický detektor v uspořádání wall-jet tvořený přepadovou nádobkou s nosným roztokem, v které byla fixována měrná elektroda přímo proti ústí teflonové trubičky, kterou byl přiváděn vzorek s nosným roztokem. Měrnou elektrodou zde byla také uhlíková filmová elektroda. Zapojení a použití elektrod bylo obdobné jako při voltametrických měřeních. K elektrochemické detekci byl použit AMPEROMETRIC DETECTOR ADLC 1 (Laboratorní přístroje, Praha). Spektrofotometrická detekce byla zajišťována UV detektorem LCD 2040 (Laboratorní přístroje, Praha). Signál byl měřen při vlnové délce $\lambda = 318 \text{ nm}$, výstupní napětí odpovídalo 1V na 1 A.U. UV detektor byl zapojen pro srovnání s detektorem elektrochemickým. Bylo použito vysokotlaké lineární čerpadlo HPP 5001 (Laboratorní přístroje, Praha). Dále byl použit program Clarity Lite (DataApex, Praha), který pracoval v operačním systému Windows XP (Microsoft Corp.).

2.2.1 Měrná elektroda

Pro všechna provedená měření byla použita jako měrná elektroda uhlíková filmová elektroda. Tuto elektrodu tvořila stříbrná tuhá amalgámová elektroda (č. 2-05-16, EcoTrend plus, Praha) na níž byl nanesen uhlíkový film. Průměr aktivní plochy AgSAE byl 0,413 mm. Uhlíkový film, který byl nanášen na povrch AgSAE byl připravován dle optimalizovaného postupu v práci ⁴⁷. Bylo smíšeno 0,09 g uhlíkového prášku CR2 (Maziva Týn, spol. s.r.o., Týn nad Vltavou) a 0,01 g polystyrenu a tato směs byla následně rozpuštěna v 0,5 ml dichlorethanu (MERCK, Darmstadt, Germany). Vzniklý inkoust byl homogenizován po dobu 5 minut pomocí Vortex-Genie 2 (Scientific industries, inc., USA). AgSAE byla smočena v připraveném uhlíkovém inkoustu, po vytěkání rozpouštědla na povrchu (cca 1 min.) vznikl souvislý uhlíkový film a elektroda byla připravena pro měření.

Pro získání lepší opakovatelnosti měření byly na elektrodu před každým měřením vkládány regenerační potenciály $E_{in} = 0 \text{ mV}$, $E_{fin} = 0 \text{ mV}$ optimalizované v předchozí práci ⁹.

K otírání uhlíkového filmu bylo přistoupeno pokud začalo docházet k pasivaci, film byl nahrazen novým filmem o stejném složení. Opakovatelnost obnovení filmu byla sledována v předchozí práci ⁹.

2.3 Pracovní postupy

2.3.1 Voltametrická měření

Při voltametrických technikách bylo postupováno následovně: do 10 ml odměrné baňky bylo odpipetováno příslušné množství zásobního roztoku 5-NQ a roztok byl doplněn po rysku BR puřrem o pH 11,0⁹. Vzniklý roztok byl kvantitativně převeden do voltametrické nádoby a probublán dusíkem po dobu 5 minut. Poté byl zaznamenán voltamogram.

Při stanovení v modelových vzorcích vody byly nejprve připraveny v odměrných baňkách o objemu 10 ml modelové roztoky o příslušné koncentraci 5-NQ v pitné či řiční vodě a z těchto roztoků bylo poté odpipetováno 9 ml modelového vzorku a doplněno do 10 ml BR puřrem o pH 11,0.

Způsob vyhodnocování výšek píků je znázorněn na Obr. 2.3.1.

Statistické parametry kalibračních závislostí byly počítány pomocí statistického programu ADSTAT 2.0 (Trilobyte, Česká republika)⁵⁰.

Jako mez stanovitelnosti byla uvedena koncentrace analytu odpovídající desetinasobku směrodatné odchylky deseti po sobě jdoucích stanovení při nejnižší koncentraci⁵¹.

2.3.2 Průtoková injekční analýza

Při této metodě byl nejprve probubláním dusíkem po dobu 50 minut odstraněn kyslík z nosného roztoku. Teprve poté byl nosný roztok nasát do lineární pumpy a tam byl ještě odplyněn pomocí vytvoření podtlaku. Nosný roztok pro elektrochemickou detekci v samotném detektoru byl probubláván 10 minut před začátkem měření. Všechny vzorky byly probublávány po dobu 5 minut a následně odebírány přes septum, aby nebyla možná kontaminace kyslíkem.

Měrná elektroda byla připravována obdobně jako u voltametrických technik. Nastavené absorpční maximum pro UV detekci $\lambda = 318$ nm bylo zvoleno dle proměřeného UV spektra zásobního roztoku 5-NQ⁹.

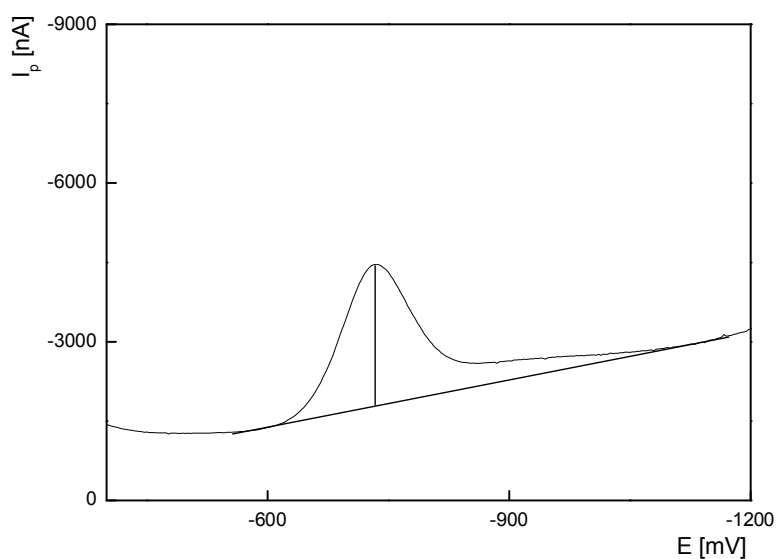
Dávkování vzorků do systému bylo prováděno s použitím injekční stříkačky přes dávkovací ventil. U měření 5-NQ v prostředí deionizované vody byly vzorky připravovány obdobně jako při voltametrických měřeních. Pro stanovení v

modelových vzorcích pitné vody byl BR pufr o pH 11,0 nahrazen $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH, jelikož při použití BR pufru docházelo k interakci látek přítomných v pitné vodě s pufrům.

2.3.3 Modelové vzorky vody

Pro přípravu modelových vzorků pitné vody byla použita voda z vodovodu v budově Chemického ústavu PŘF UK, Hlavova 2030, Praha 2.

Pro vzorky říční vody byla odebrána voda z Vltavy, v oblasti Výtoně, Praha 2. Pro odstranění pevných částic byla říční voda přefiltrována přes filtry MNGF-3 o průměru 50 mm (Macherey-Nagel, Düren-Germany).



Obr. 2.3.1

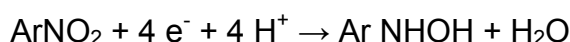
Grafické znázornění způsobu vyhodnocování výšek píků pro měření metodou DPV.

3 STUDIUM ELEKTROCHEMICKÉHO CHOVÁNÍ 5-NITROCHINOLINU

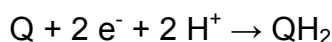
V bakalářské práci ⁹, na kterou předkládaná práce diplomová logicky navazuje, byly hledány optimální podmínky pro stanovení 5-nitrochinolinu pomocí metod DPV a DCV. V rámci optimalizace těchto metod byly zkoumány možnosti regenerace elektrody, opakovatelnosti měření a obnovitelnosti uhlíkového filmu. Zvolenými metodami byl také sledován vliv pH prostředí na velikost odezvy. Na základě těchto studií pak byla ověřena možnost stanovení 5-nitrochinolinu, v optimálním prostředí BR pufru o pH 11,0, při regeneračních potenciálech $E_{in} = 0$ mV, $E_{fin} = 0$ mV, metodou DPV a DCV na CFE v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ u DPV a $4 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ u DCV. V návaznosti na tuto bakalářskou práci byla v předkládané diplomové práci nejprve věnována pozornost mechanismu elektrochemické redukce 5-nitrochinolinu na uhlíkové filmové elektrodě.

3.1 Cyklická voltametrie

Pomocí cyklické voltametrie bylo studováno elektrochemické chování 5-nitrochinolinu na CFE. Bylo sledováno chování látky v kyselém (pH 2,0), neutrálním (pH 7,0) a zásaditém (pH 12,0) prostředí. Voltamogramy byly zaznamenávány od pozitivnějšího k negativnějšímu potenciálu a zpět. Na obrázcích je uveden vždy první, druhý a dvacátý čtvrtý cyklus. Rychlost polarizace byla ve všech prostředích $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a koncentrace 5-NQ v roztoku odpovídala $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Jako základní elektrolyt byl použit BR pufr o příslušném pH. První katodický pík p_c^1 pravděpodobně odpovídá čtyřelektronové redukci nitro skupiny (ArNO_2) na hydroxylaminovou (ArNHOH) skupinu obdobně jako při použití rtuťových elektrod ⁵²⁻⁵³.



Druhý katodický pík p_c^2 odpovídá dvouelektronové redukci chinolinového skeletu (Q) na dihydrochinolin (QH_2).



Třetí katodický resp. anodický pík p_c^3 / p_a^3 , který se vyskytuje až v pozdějších

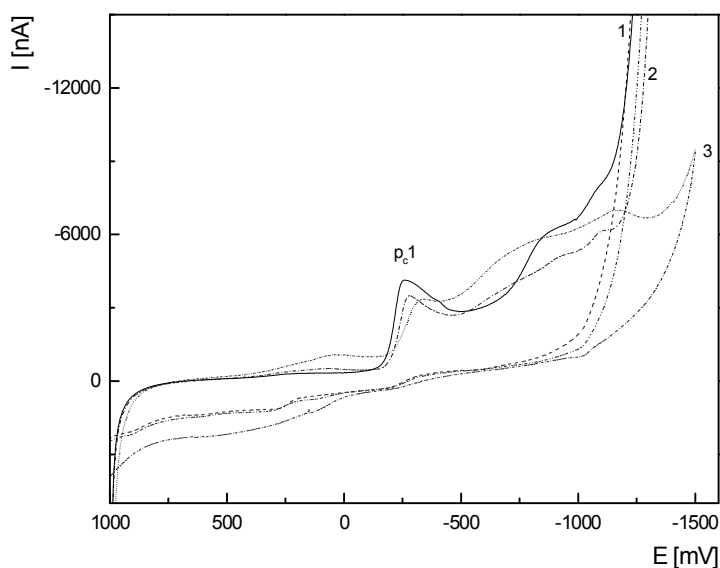
cyklech, zřejmě odpovídá dvouelektronové kvazireverzibilní redukci resp. oxidaci hydroxylamino (ArNHOH) skupiny na nitrososkupinu (ArNO).



Redukce v kyselém prostředí je ireverzibilní, což je zřejmé z reverzního anodického skenu na Obr. 3.1.1. Totéž platí i o redukci v neutrálním a zásaditém prostředí, i když jsou při reverzním anodickém skenu patrné anodické signály. Příslušné voltamogramy jsou znázorněny na Obr. 3.1.1, 3.1.2 a 3.1.3.

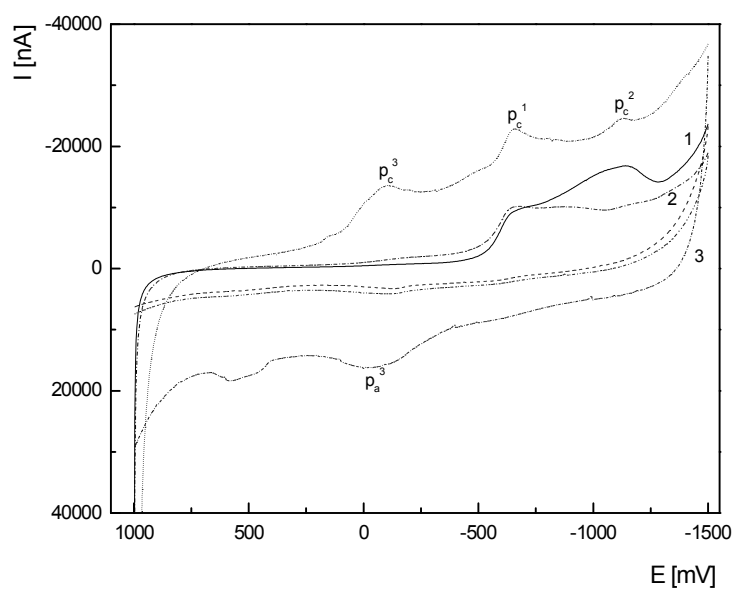
Chování 5-NQ bylo v minulosti již sledováno na m-AgSAE s obdobnými výsledky

54



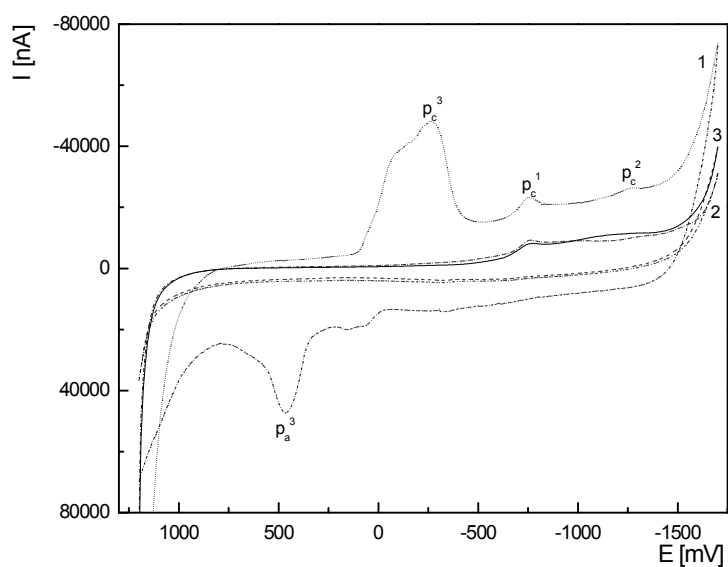
Obr. 3.1.1

Cyklický voltamogram 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) měřený na CFE v prostředí BR pufru o pH 2,0. Znázorněn první (1), druhý (2) a 24. cyklus (3). p_c^1 - první katodický pík.



Obr. 3.1.2

Cyklický voltamogram 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) měřený na CFE v prostředí BR pufru o pH 7,0. Znáznorněn první (1), druhý (2) a 24. cyklus (3). p_c^1 - první katodický pík, p_c^2 - druhý katodický pík, p_c^3 - třetí katodický pík, p_a^3 - třetí anodický pík.



Obr. 3.1.3

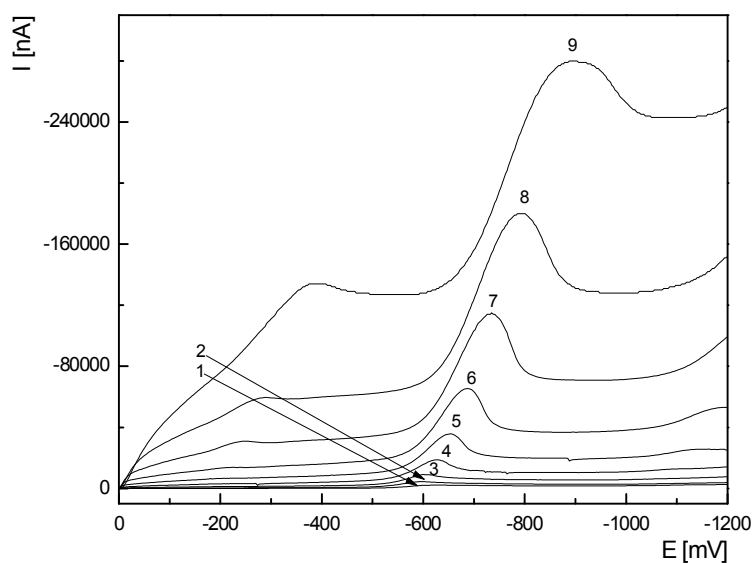
Cyklický voltamogram 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) měřený na CFE v prostředí BR pufru o pH 12,0. Znáznorněn první (1), druhý (2) a 24. cyklus (3). p_c^1 - první katodický pík, p_c^2 - druhý katodický pík, p_c^3 - třetí katodický pík, p_a^3 - třetí anodický pík.

3.2 Ověření difúzního charakteru limitního proudu

Difúzní charakter byl ověřován pomocí cyklické voltametrie v kyselém (pH 2,0), neutrálním (pH 7,0) a zásaditém (pH 12,0) prostředí. Rychlost skenu byla při měření měněna vždy na dvojnásobnou hodnotu ve srovnání s předcházejícím měřením a pohybovala se v rozmezí 10-2560 mV.s⁻¹.

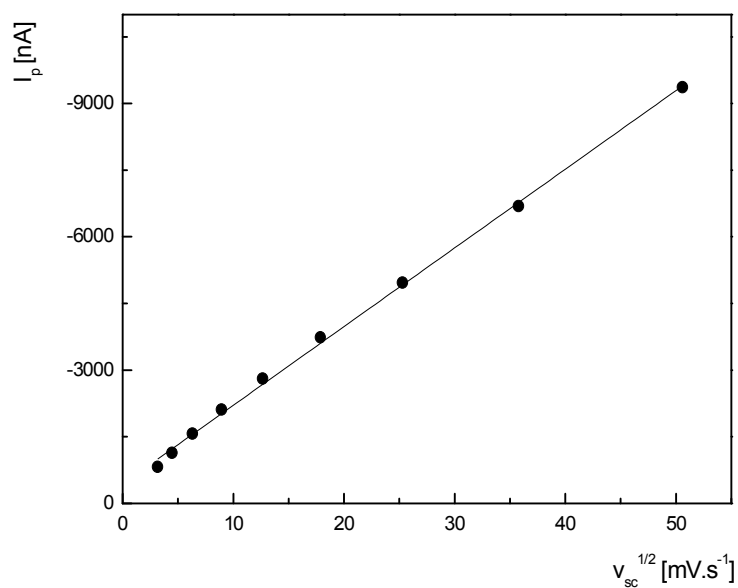
Redukce je řízena difúzí v případě, že závislost velikosti proudu píku I_p na druhé odmocnině z rychlosti skenu v_{sc} je lineární a prochází počátkem os souřadnic. V testovaných prostředích o pH 2,0 a pH 7,0 se tato závislost blížila přímce a tedy lze usuzovat, že v těchto prostředích je reakce řízena difúzí.

V prostředí o pH 12,0 nebyla pozorována linearita, a to ani u závislosti výšky píku I_p na rychlosti skenu v_{sc} . Je tudíž zřejmé, že limitní proud zde není řízen pouze difúzí, ale uplatňuje se současně difúze i adsorpce. To může souviset s vyšší polaritou protonizované formy 5-NQ, která je tudíž rozpustnější v polárním prostředí a proto méně náchylná k adsorpci. S rostoucím pH roste podíl neprotonizované, méně polární formy 5-NQ, která se snáze adsorbuje, takže s rostoucím pH se může výrazněji projevit role adsorpce v celkovém elektrodovém ději.



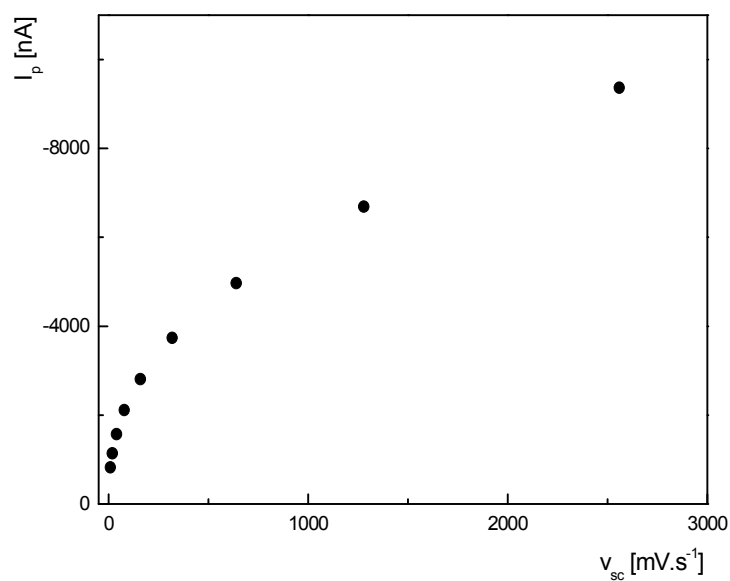
Obr. 3.2.1

Voltamogramy 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou CV na CFE v prostředí BR pufru o pH 7,0 s měnící se rychlostí skenu v_{sc} [mV.s^{-1}]: 10 (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4), 160 (5), 320 (6), 640 (7), 1280 (8), 2560 (9).



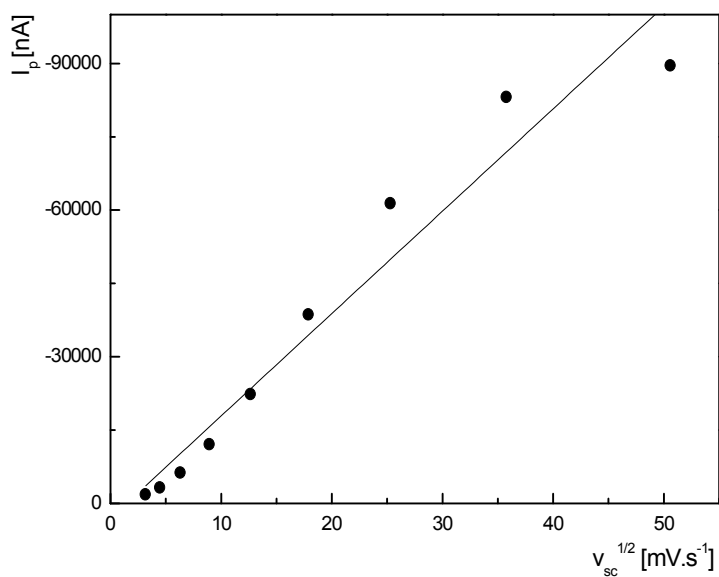
Obr. 3.2.2

Závislost velikosti proudu píku I_p na druhé odmocnině z rychlosti skenu v_{sc} .
Měřeno technikou CV na CFE v prostředí BR pufru o pH 2,0.



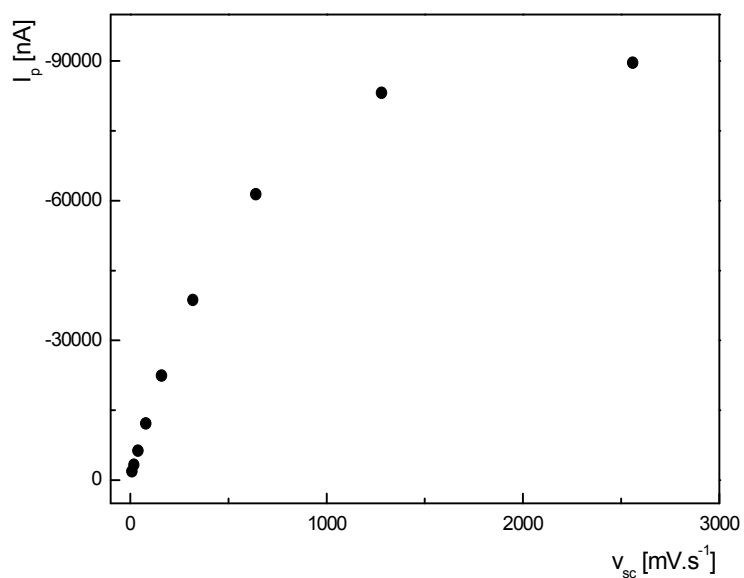
Obr. 3.2.3

Závislost velikosti proudu píku I_p na rychlosti skenu v_{sc} . Měřeno technikou CV na CFE v prostředí BR pufru o pH 2,0.



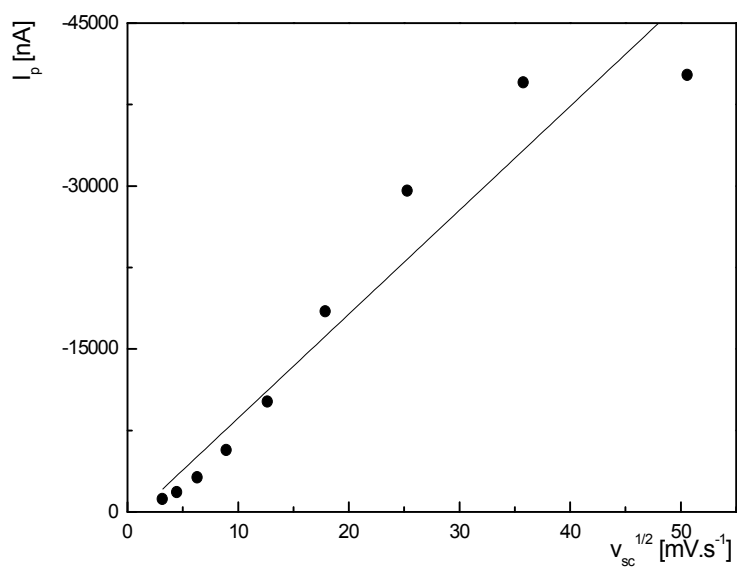
Obr. 3.2.4

Závislost velikosti proudu píku I_p na druhé odmocnině z rychlosti skenu v_{sc} . Měřeno technikou CV na CFE v prostředí BR pufru o pH 7,0.



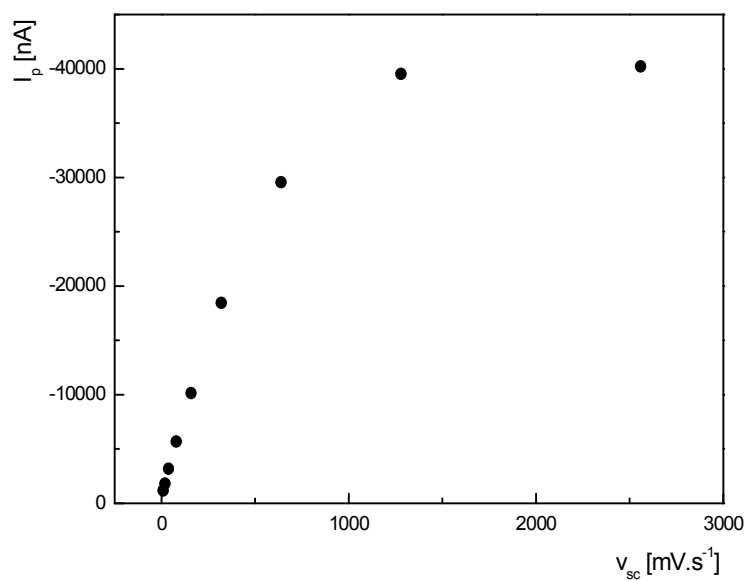
Obr. 3.2.5

Závislost velikosti proudu píku I_p na rychlosti skenu v_{sc} . Měřeno technikou CV na CFE v prostředí BR pufru o pH 7,0.



Obr. 3.2.6

Závislost velikosti proudu píku I_p na druhé odmocnině z rychlosti skenu v_{sc} . Měřeno technikou CV v prostředí BR pufru o pH 12,0.



Obr. 3.2.7

Závislost velikosti proudu píku I_p na rychlosti skenu v_{sc} . Měřeno technikou CV v prostředí BR pufru o pH 12,0.

3.3 Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

S ohledem na výsledky dosažené u metody DPV⁹, bylo při adsorpční rozpouštěcí voltametii pracováno v prostředí BR pufru o pH 11,0. Pík studované látky 5-NQ se v tomto prostředí vyskytoval při $E_p = -756$ mV.

V rámci optimalizace této metody na CFE byl nejprve sledován vliv potenciálu akumulace E_{acc} na výšku píku I_p v rozmezí -100 až -650 mV s dobou akumulace $t_{acc} = 60$ s. Jako optimální potenciál akumulace byl zvolen $E_{acc} = -600$ mV, jelikož tento potenciál poskytoval nejvyšší a zároveň nejlépe vyhodnotitelný pík. Při sledování vlivu potenciálu akumulace na výšku píku nebyl pozorován žádný trend. Poté byl proměřen vliv doby akumulace t_{acc} na výšku píku I_p pro $t_{acc} = 0, 10, 30, 60, 90, 120, 180$ a 300 s při zvoleném optimálním potenciálu akumulace $E_{acc} = -600$ mV. Při sledování vlivu doby akumulace na velikost píku bylo zřejmé, že při dobách akumulace $t_{acc} = 0, 10$ a 30 s měly výšky píku stoupající tendenci, která při vyšších dobách akumulace přecházela v klesající. Jako optimální doba akumulace byla zvolena $t_{acc} = 30$ s. V průběhu akumulace byl roztok míchán a po jejím skončení byla dodržována klidová doba 10 s. Následně byl zaznamenán DP voltamogram. Všechna měření pro optimalizaci podmínek probíhala v roztocích 5-NQ o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹.

Po optimalizaci podmínek byla sledována opakovatelnost měření u metody AdSV. Byla měřena série deseti po sobě jdoucích stanovení na deseti různých filmech. Průměr těchto jednotlivých stanovení byl zaznamenán do regulačního diagramu. Lze konstatovat, že opakovatelnost měření byla uspokojivá, jelikož žádný z těchto bodů nepřekročil varovnou ani kritickou regulační mez.

Následně bylo přistoupeno k měření kalibračních závislostí pro koncentrace $(2-10) \cdot 10^{-7}$, $(2-10) \cdot 10^{-6}$ a $(2-10) \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹. Vliv akumulace na výšku píku I_p byl však bohužel tak malý, že neumožnil výrazné snížení meze stanovitelnosti metodou AdSV oproti metodě DPV.

4 STANOVENÍ 5-NITROCHINOLINU V MODELOVÝCH VZORCÍCH VODY

4.1 *Extrakce 5-nitrochinolinu tuhou fází z destilované vody*

K extrakci tuhou fází z destilované vody bylo přistoupeno s přihlédnutím k žádoucí předběžné separaci a prekoncentraci stanovované látky vedoucí ke snížení mezí detekce pro stanovení metodou DPV.

K extrakci na tuhé fázi byly použity extrakční kolonky LiChrolut® RP-18E (1000 mg; CAT.NO.: 1.02124.0001; BATCH: K91204624; MERCK, Darmstadt, Germany). Kolonky obsahovaly 1000 mg silikagelu s RP-18 fází s velikostí částic 40-63 μm . K eluci látky byl použit methanol (99,5%, Lachner, s.r.o.; Neratovice, ČR). Tyto kolonky byly vybrány na základě výsledků dříve vypracovaného stanovení 5-NQ metodou SPE pomocí DPV na visící rtuťové kapkové elektrodě⁵⁵.

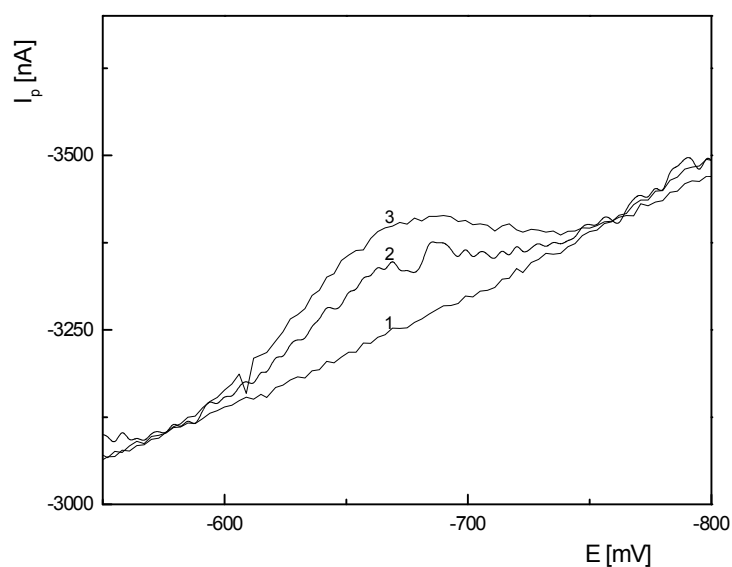
Nejprve byla provedena extrakce 5-NQ z vodného roztoku. Kolonky byly napojeny na vakuovou nádobu s vývěvou a byl vytvořen podtlak v rozmezí -15 až -50 kPa v závislosti na počtu přítomných kolonek. Podtlak byl řízen tak, aby byla zachována konstantní průtoková rychlost 3 ml.min⁻¹. Před samotnou extrakcí byla kolonka aktivována promytím 5 ml methanolu a následně 5 ml deionizované vody. Po aktivaci bylo přistoupeno k samotné extrakci vzorku vody při konstantním průtoku. 5-NQ zachycený na extrakčních kolonkách byl eluován 1 ml methanolu do 10 ml odměrné baňky a doplněn po rysku BR puřem o pH 11,0. Takto vytvořený roztok byl převeden do polarografické nádoby a probublán 5 minut dusíkem. Následně byl zaznamenán DP voltamogram.

Jako první byla sledována výtěžnost extrakce. Procentuální výtěžek byl zjiřřován z poměru I_p^{ex} / I_p , kde I_p^{ex} udává výřku píku po extrakci roztoku 5-NQ a I_p udává výřku píku 5-NQ při přímém přidavku stejného množství látky do měřeného roztoku. Parametry extrakce jsou uvedeny v tabulce Tab. 4.1.1 a zaznamenané DP voltamogramy jsou znázorněny na Obr. 4.1.1. Při extrakci 5-NQ z 1000 ml destilované vody byla pozorována nízká účinnost extrakce (Tab. 4.1.1).

Byly proměřeny kalibrační závislosti v rozmezí $2 \cdot 10^{-8}$ až $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹. Odpovídající voltamogramy jsou uvedeny na Obr. 4.1.3 a 4.1.5. Kalibrační závislost je uvedena

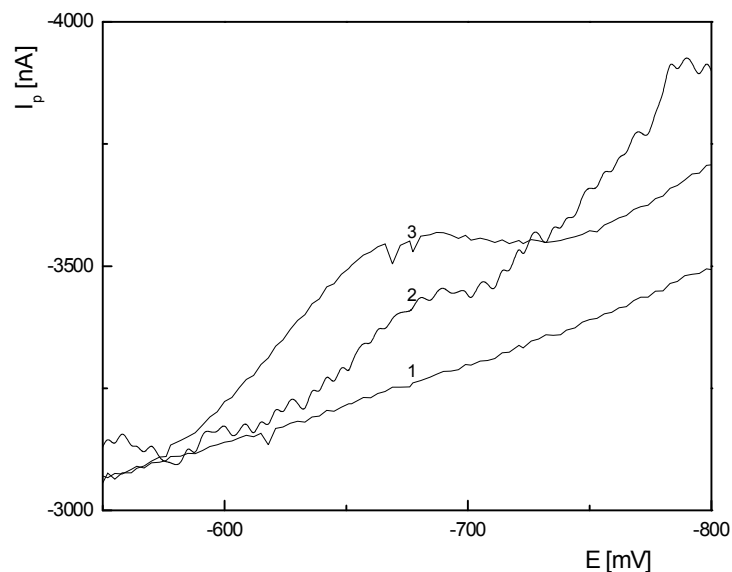
na Obr. 4.1.4. Jak je patrné z Obr. 4.1.5, v tomto koncentračním rozmezí za daných podmínek není stanovení proveditelné a bude nutno věnovat pozornost další optimalizaci těchto podmínek. Při extrakci 5-NQ ze 100 ml destilované vody bylo metodou DPV dosaženo meze detekce $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$, příslušná rovnice regrese byla

$$I_p [\text{nA}] = -8,31 \cdot 10^{-7} [\text{nA.mol}^{-1} \cdot \text{l}] \cdot c [\text{mol.l}^{-1}] - 3,69 [\text{nA}] \text{ (korel.koeficient } 0,9714 \text{)}.$$



Obr. 4.1.1

DP voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci ze 100 ml destilované vody obsahující $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ 5-NQ. Slepý vzorek (1), vzorek po extrakci z vodného roztoku (2), extrakt slepého vzorku se standardním přídatkem 5-NQ (3). Měřeno na CFE v prostředí BR pufr o pH 11,0 - methanol (9:1).



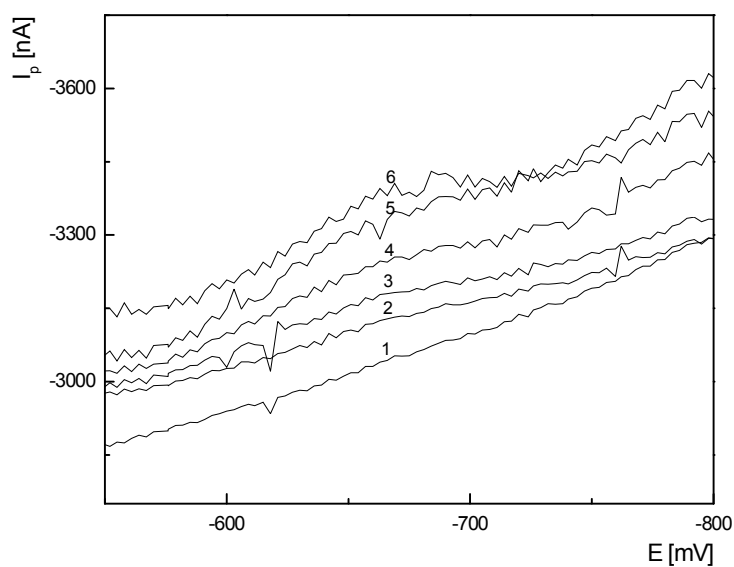
Obr. 4.1.2

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci z 1000 ml destilované vody obsahující $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ 5-NQ. Slepý vzorek (1), vzorek po extrakci z vodného roztoku (2), extrakt slepého vzorku se standardním přídávkem 5-NQ (3). Měřeno na CFE v prostředí BR pufr o pH 11,0 - methanol (9:1).

Tab. 4.1.1

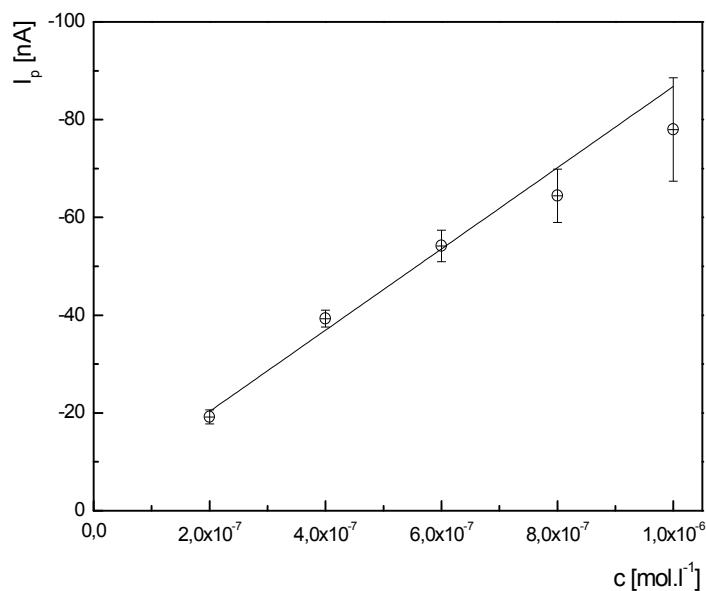
Parametry extrakcí 5-NQ z destilované vody. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0 - methanol (9:1).

Extrahovaný objem [ml]	c 5-NQ ve vodě [mol.l^{-1}]	I_p^0 [nA]	I_p [nA]	Výtěžek [%]
100	$1 \cdot 10^{-6}$	-124,4	-78,0	62,7
1000	$1 \cdot 10^{-7}$	-150,1	-45,5	30,3



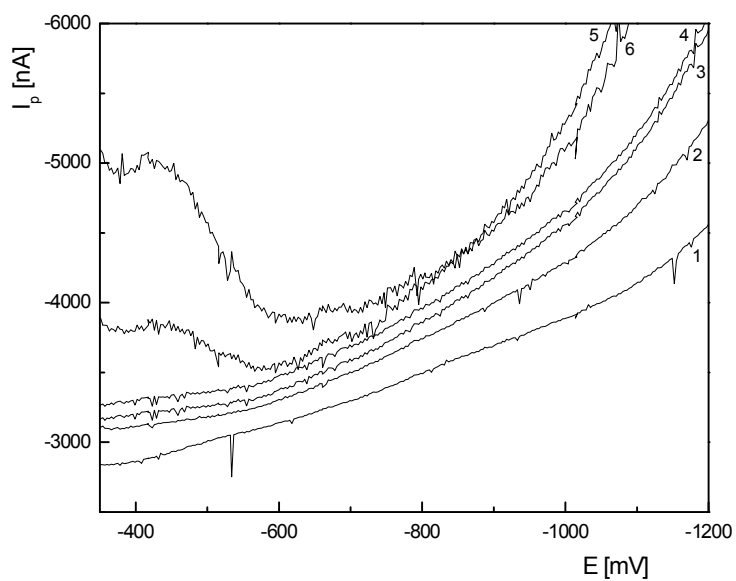
Obr. 4.1.3

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci ze 100 ml destilované vody. Koncentrace 5-NQ: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5); $10 \cdot 10^{-7}$ (6) mol.l⁻¹. Měřeno v prostředí BR pufru o pH 11,0 - methanol (9:1).



Obr. 4.1.4

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ po extrakci ze 100 ml destilované vody, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0 - methanol (9:1).



Obr. 4.1.5

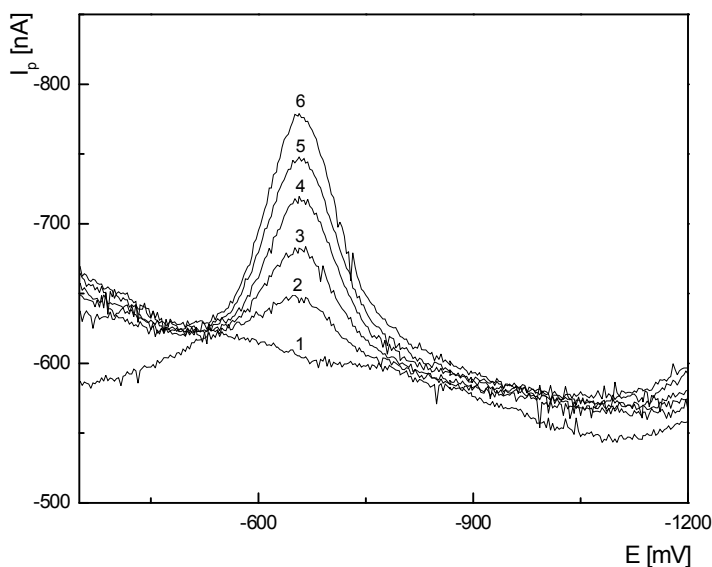
DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci z 1000 ml destilované vody. Koncentrace 5-NQ: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5); $10 \cdot 10^{-8}$ (6) mol.l⁻¹. Měřeno v prostředí BR pufr o pH 11,0 - methanol (9:1)

4.2 Stanovení 5-nitrochinolinu v pitné vodě

4.2.1 Přímé stanovení v pitné vodě

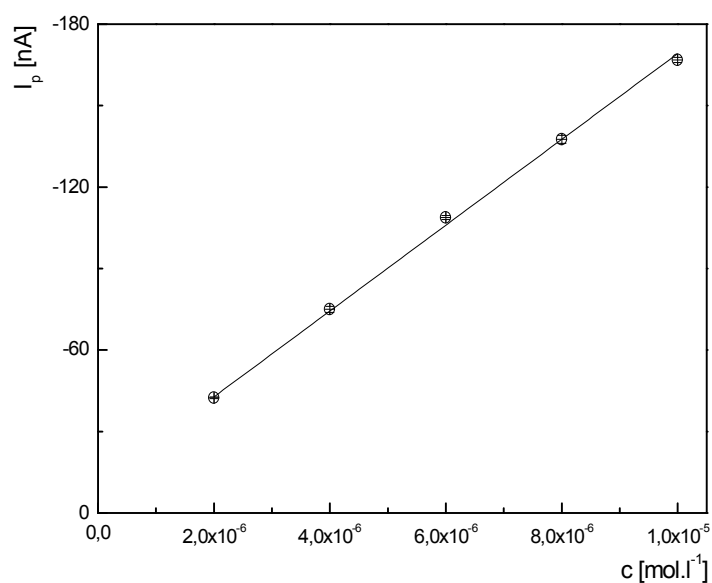
Vzhledem k předpokládané čistotě pitné vody a tudíž nízké pravděpodobnosti výskytu píků nečistot, které by ovlivňovaly výsledky stanovení, byla prověřena možnost přímého stanovení 5-nitrochinolinu v pitné vodě pomocí DPV na CFE.

Modelové roztoky byly připraveny následovně: 9ml vzorku pitné vody o koncentraci 5-NQ $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ bylo v odměrné baňce doplněno do 10 ml BR pufrům o pH 11,1. Připravený roztok byl převeden do polarografické nádoby a promíchán. Následně byl roztok probublán dusíkem a zaznamenán DP voltamogram. Byla proměřena kalibrační závislost v rozmezí $(2 - 10) \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹ a $(2 - 10) \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹ 5-NQ v pitné vodě. Příslušné voltamogramy jsou znázorněny na Obr. 4.2.1 a 4.2.3, kalibrační závislosti pak na Obr. 4.2.2 a 4.2.4. Parametry kalibračních závislostí jsou uvedeny v Tab. 4.2.1. Je zřejmé, že přímé stanovení submikromolárních koncentrací 5-NQ v pitné vodě není tímto postupem proveditelné.



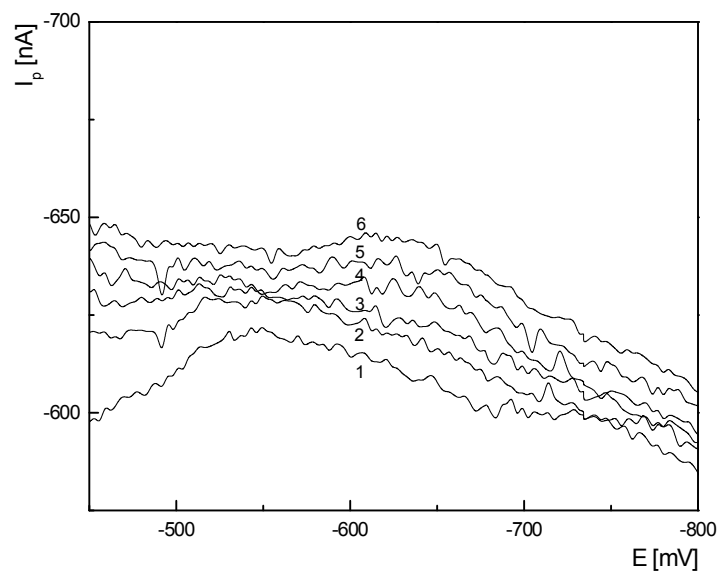
Obr. 4.2.1

Voltamogramy 5-NQ v pitné vodě měřené technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1. Koncentrace 5-NQ: 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⁻¹.



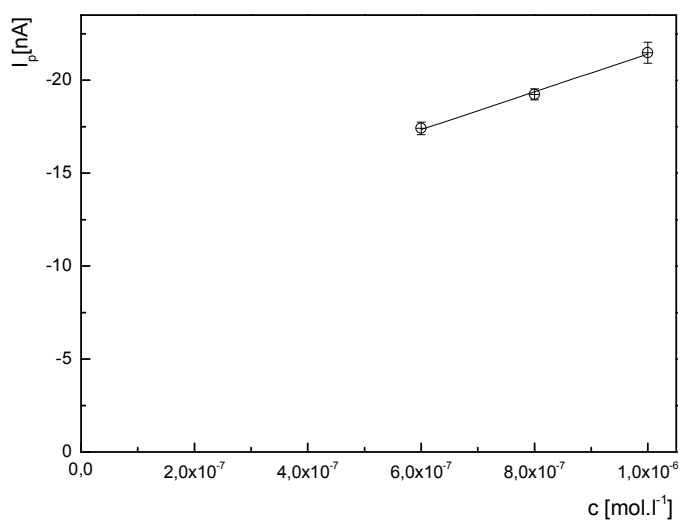
Obr. 4.2.2

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ v pitné vodě, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1.



Obr. 4.2.3

Voltamogramy 5-NQ v pitné vodě měřené technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1. Koncentrace 5-NQ: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5); $10 \cdot 10^{-7}$ (6) mol.l⁻¹.



Obr. 4.2.4

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ v pitné vodě, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1.

Tab. 4.2.1

Parametry kalibračních závislostí pro přímé stanovení 5-NQ v pitné vodě. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1.

Koncentrace [mol.l ⁻¹]	Úsek [nA]	Směrnice [nA.mol ⁻¹ .l]	Korelační koeficient	L_Q [mol.l ⁻¹]
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	-11,17	$-1,58 \cdot 10^{-7}$	0,9987	$2 \cdot 10^{-7}$
$(4-10) \cdot 10^{-7}$	-11,11	$-1,03 \cdot 10^{-7}$	0,9968	-----

4.2.2 Extrakce 5-nitrochinolinu na tuhé fázi z pitné vody

Extrakce 5-NQ tuhou fází z pitné vody probíhala obdobně jako u vody destilované. Modelové vzorky byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku 5-NQ pitnou vodou. Byly použity extrakční kolonky LiChrolut[®] RP-18E (MERCK, Darmstadt, Germany), stejně jako u předchozí extrakce.

Byla provedena extrakce ze 100 ml a 1000 ml pitné vody. 5-NQ zachycený na tuhé fázi byl eluován 1 ml methanolu do odměrné baňky a následně doplněn do 10 ml BR pufrům o pH 11,0. Takto připravený roztok byl převeden do polarografické nádoby a probublán 5 minut dusíkem. Poté byl zaznamenán DP voltamogram.

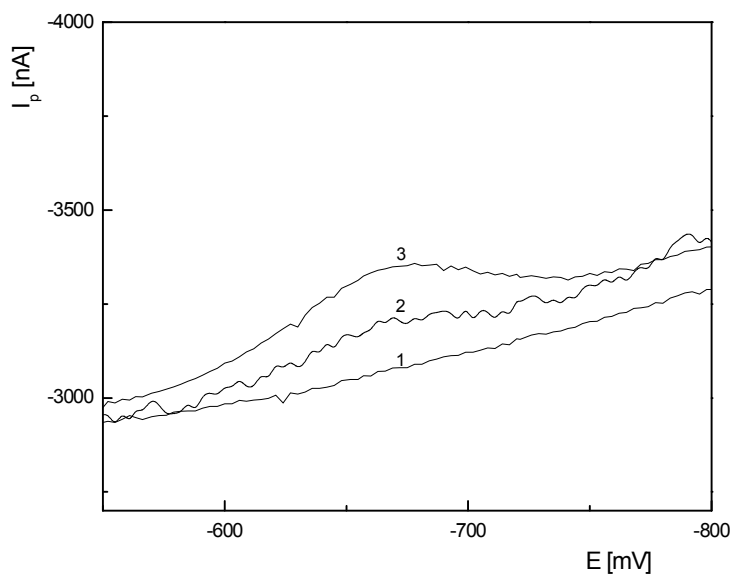
Extrakce byla prováděna vždy třikrát a byla hodnocena průměrná hodnota ze získaných hodnot. Parametry extrakcí jsou uvedeny v Tab. 4.2.1.

Extrakcí 5-NQ ze 100 ml pitné vody bylo dosaženo meze stanovitelnosti

$L_Q = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. Pro závislost výšky píku na koncentraci 5-NQ ($2-10 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$) byl metodou lineární regrese vypočten vztah

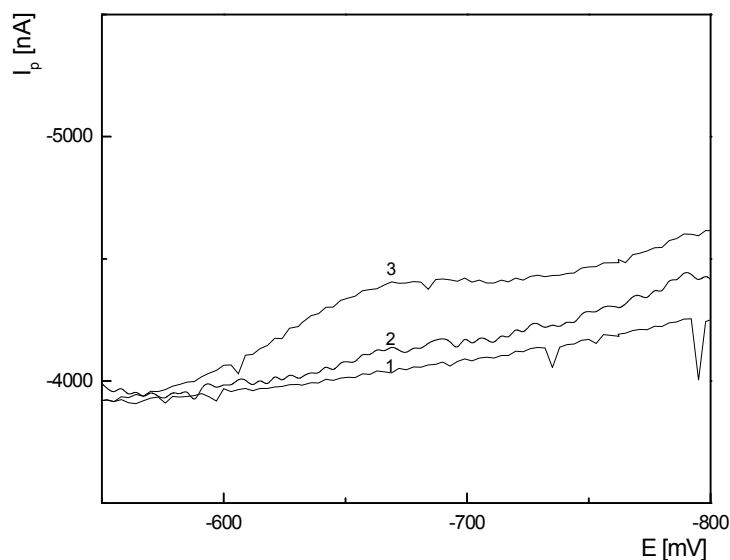
$I_p [\text{nA}] = -1,14 \cdot 10^{-8} [\text{nA.mol}^{-1} \cdot \text{l}] \cdot c [\text{mol.l}^{-1}] - 9,02 [\text{nA}]$ (korel.koeficient 0,9992).

Při extrakci 5-NQ z 1000 ml pitné vody v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ odpovídala účinnost extrakce 14,7 % (Tab. 4.2.2). Po extrakci nebylo možné stanovit 5-NQ metodou DPV, jak je zřejmé z Obr. 4.2.9.



Obr. 4.2.5

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci ze 100 ml pitné vody obsahující $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 5-NQ. Slepý vzorek (1), vzorek po extrakci z vodného roztoku (2), extrakt slepého vzorku se standardním přídatkem 5-NQ (3). Měřeno na CFE v prostředí BR pufr o pH 11,0 - methanol (9:1).



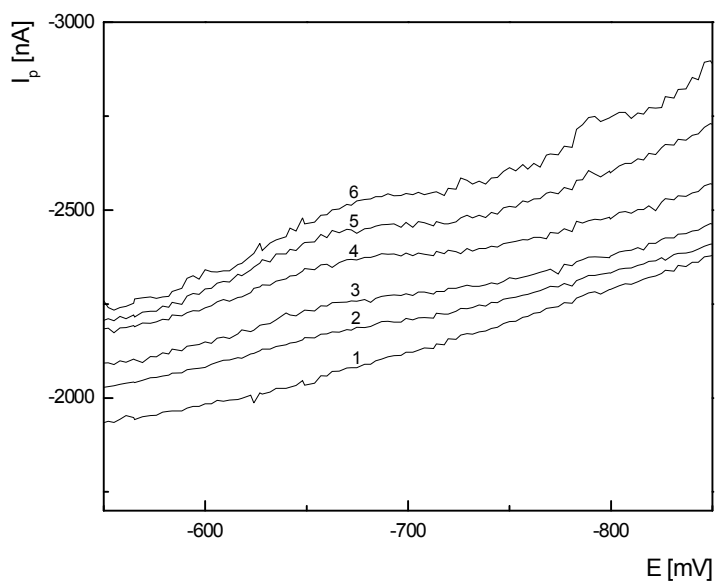
Obr. 4.2.6

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci z 1000 ml pitné vody obsahující $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ 5-NQ. Slepý vzorek (1), vzorek po extrakci z vodného roztoku (2), extrakt slepého vzorku se standardním přídávkem 5-NQ (3). Měřeno na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0 - methanol (9:1).

Tab. 4.2.2

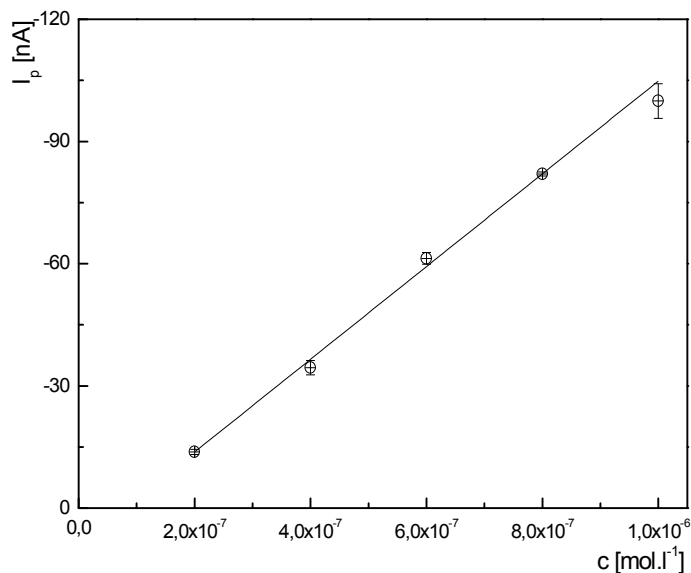
Parametry extrakcí 5-NQ z pitné vody. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0 - methanol (9:1).

Extrahovaný objem [ml]	c 5-NQ ve vodě [mol.l^{-1}]	I_p^0 [nA]	I_p [nA]	Výtěžek [%]
100	$1 \cdot 10^{-6}$	-155,8	-99,9	64,1
1000	$1 \cdot 10^{-7}$	-150,5	-22,11	14,7



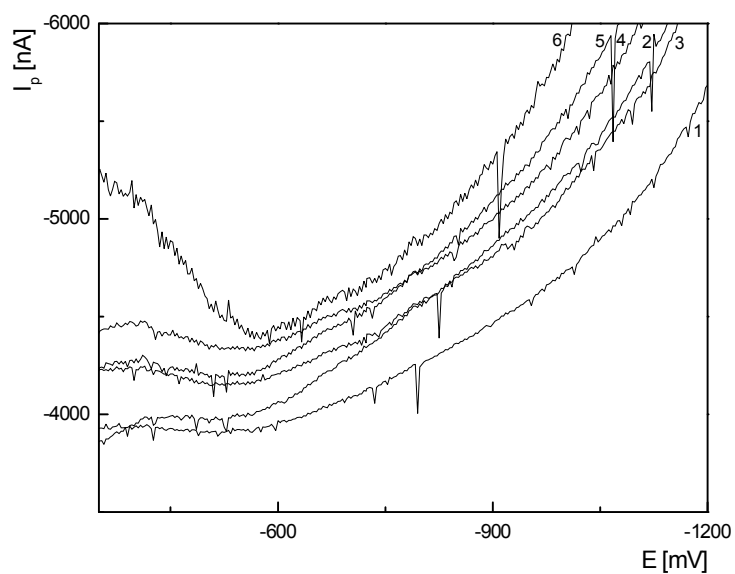
Obr. 4.2.7

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci ze 100 ml pitné vody. Koncentrace 5-NQ: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5); $10 \cdot 10^{-7}$ (6) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Měřeno v prostředí BR pufru o pH 11,0 - methanol (9:1).



Obr. 4.2.8

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ po extrakci ze 100 ml pitné vody, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0 - methanol (9:1).



Obr. 4.2.9

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci z 1000 ml pitné vody. Koncentrace 5-NQ: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5); $10 \cdot 10^{-8}$ (6) mol.l⁻¹. Měřeno v prostředí BR pufr o pH 11,0 - methanol (9:1).

4.3 Stanovení 5-nitrochinolinu v říční vodě

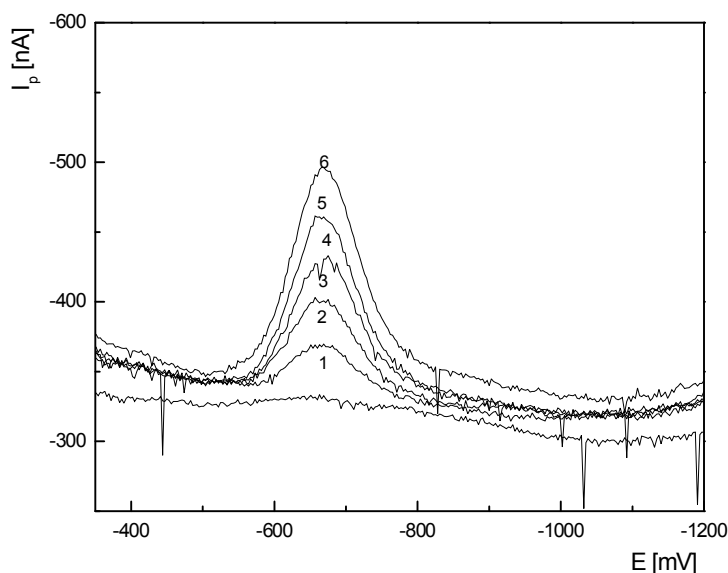
4.3.1 Přímé stanovení v říční vodě

Byla prověřena možnost přímého stanovení 5-nitrochinolinu v říční vodě. Pro stanovení byla odebrána voda z řeky Vltavy v oblasti Výtoně. Voda byla odebírána z úrovně hladiny.

Říční voda byla přefiltrována přes fritu. Následně bylo postupováno jako při stanovení ve vodě pitné. Modelové roztoky byly připraveny následovně: 9ml vzorku říční vody o koncentraci 5-NQ $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ bylo v odměrné baňce doplněno do 10 ml BR pufrům o pH 11,1.

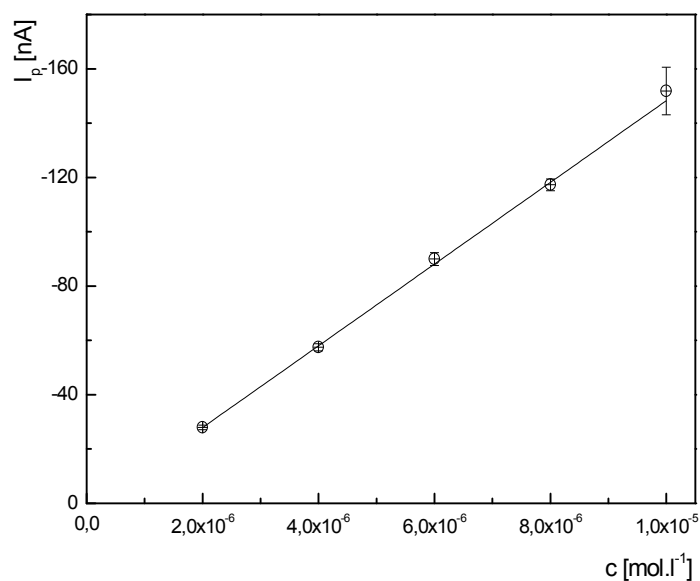
Připravený roztok byl převeden do polarografické nádoby a promíchán. Následně byl roztok probublán dusíkem a zaznamenán DP voltamogram.

Byla proměřena kalibrační závislost v rozmezí $(2 - 10) \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹ a $(2 - 10) \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹ 5-NQ v říční vodě. Příslušné voltamogramy jsou znázorněny na Obr. 4.3.1 a 4.3.3, kalibrační závislosti pak na Obr. 4.3.2 a 4.3.4. Parametry kalibračních závislostí jsou uvedeny v Tab. 4.3.1.



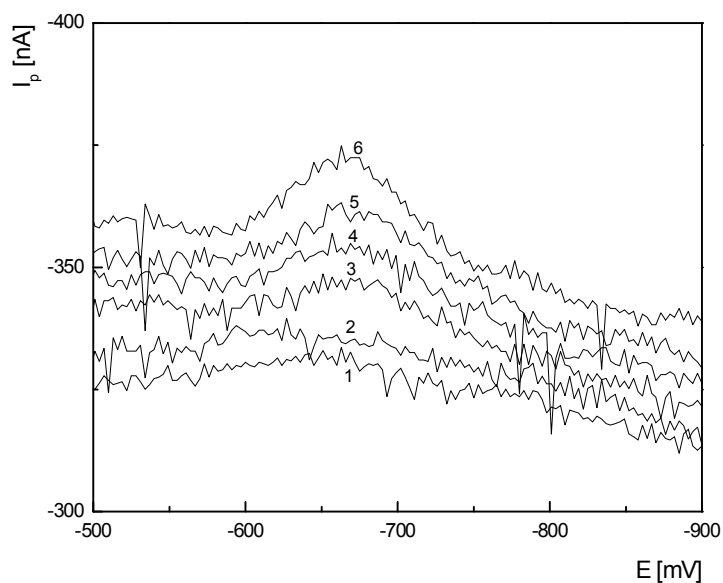
Obr. 4.3.1

Voltamogramy 5-NQ v říční vodě měřené technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1. Koncentrace 5-NQ: 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⁻¹.



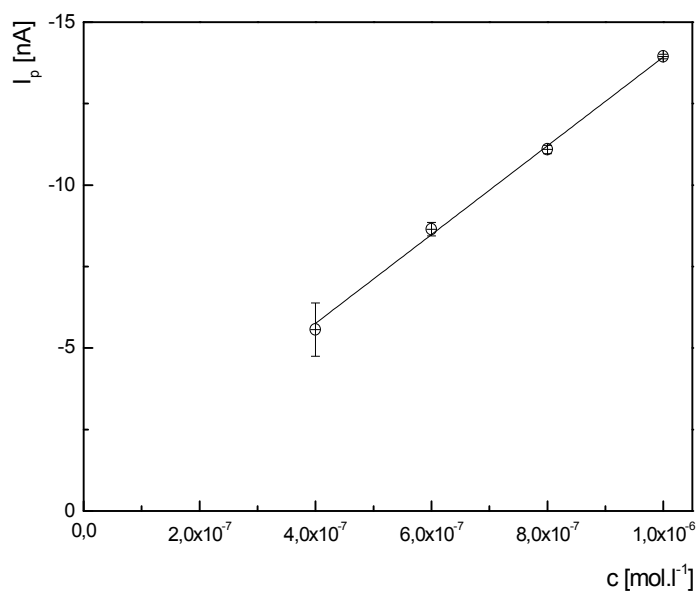
Obr. 4.3.2

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ v říční vodě, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1.



Obr. 4.3.3

Voltamogramy 5-NQ v říční vodě měřené technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1. Koncentrace 5-NQ: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5); $10 \cdot 10^{-7}$ (6) mol.l⁻¹.



Obr. 4.3.4

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ v říční vodě, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1.

Tab. 4.3.1

Parametry kalibračních závislostí pro přímé stanovení 5-NQ v říční vodě. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,1.

Koncentrace [mol.l ⁻¹]	Úsek [nA]	Směrnice [nA.mol ⁻¹ .l]	Korelační koeficient	L _Q [mol.l ⁻¹]
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	-2,19	$-1,51 \cdot 10^{-7}$	0,9992	-----
$(4-10) \cdot 10^{-7}$	-0,31	$-1,36 \cdot 10^{-7}$	0,9975	$6 \cdot 10^{-7}$

4.3.2 Extrakce 5-nitrochinolinu na tuhé fázi z říční vody

Přesným ředěním zásobního roztoku 5-NQ říční vodou byly připraveny modelové roztoky pro extrakci. Takto připravené roztoky byly přefiltrovány přes filtry MNGF-3 o průměru 50 mm (Macherey-Nagel, Düren-Germany). Pro samotnou extrakci byly použity extrakční kolonky LiChrolut® RP-18E (MERCK, Darmstadt, Germany).

Byla provedena extrakce ze 100 ml a 1000 ml říční vody. 5-NQ zachycený na tuhé fázi byl eluován 1 ml methanolu do odměrné baňky a následně doplněn do 10 ml BR pufrům o pH 11,0. Takto připravený roztok byl převeden do polarografické nádoby a probublán 5 minut dusíkem. Poté byl zaznamenán DP voltamogram.

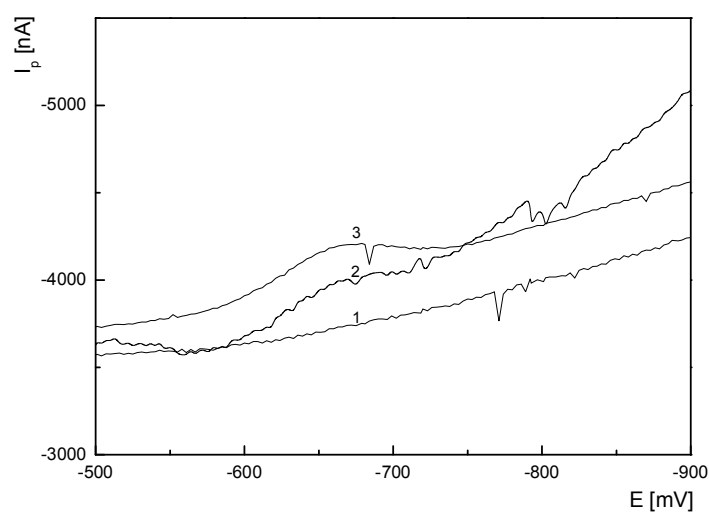
Extrakce byla prováděna vždy třikrát a byla hodnocena průměrná hodnota ze získaných hodnot.

Při extrakci 5-NQ z 1000 ml říční vody v koncentračním rozmezí ($2 \cdot 10 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$) odpovídala účinnost extrakce 26,2 % (Tab. 4.3.2). Po extrakci nebylo možné stanovit 5-NQ metodou DPV, jak je zřejmé z Obr. 4.3.9.

Extrakcí 5-NQ ze 100 ml pitné vody bylo dosaženo meze stanovitelnosti

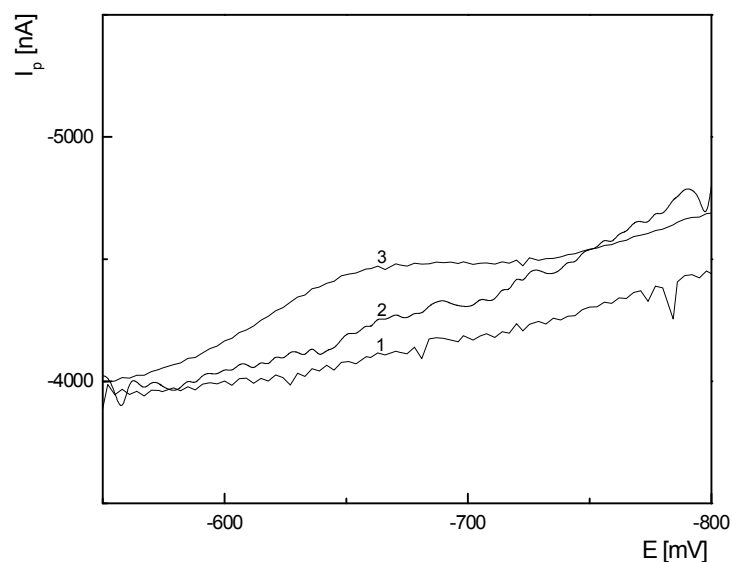
$L_Q = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. Pro závislost výšky píku na koncentraci 5-NQ ($2 \cdot 10 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$) byl metodou lineární regrese vypočten vztah

$I_p [\text{nA}] = -1,22 \cdot 10^{-8} [\text{nA.mol}^{-1} \cdot \text{l}] \cdot c [\text{mol.l}^{-1}] - 8,33 [\text{nA}]$ (korel.koeficient 0,9827).



Obr. 4.3.5

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci ze 100 ml říční vody obsahující $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ 5-NQ. Slepý vzorek (1), vzorek po extrakci z vodného roztoku (2), extrakt slepého vzorku se standardním přídatkem 5-NQ (3). Měřeno na CFE v prostředí BR pufr o pH 11,0 - methanol (9:1).



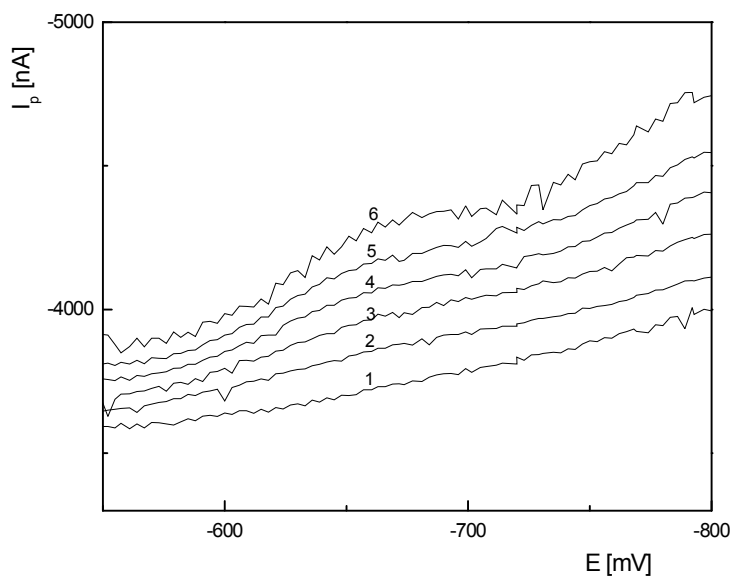
Obr. 4.3.6

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci z 1000 ml říční vody obsahující $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ 5-NQ. Slepý vzorek (1), vzorek po extrakci z vodného roztoku (2), extrakt slepého vzorku se standardním přídatkem 5-NQ (3). Měřeno na CFE v prostředí BR pufr o pH 11,0 - methanol (9:1).

Tab. 4.3.2

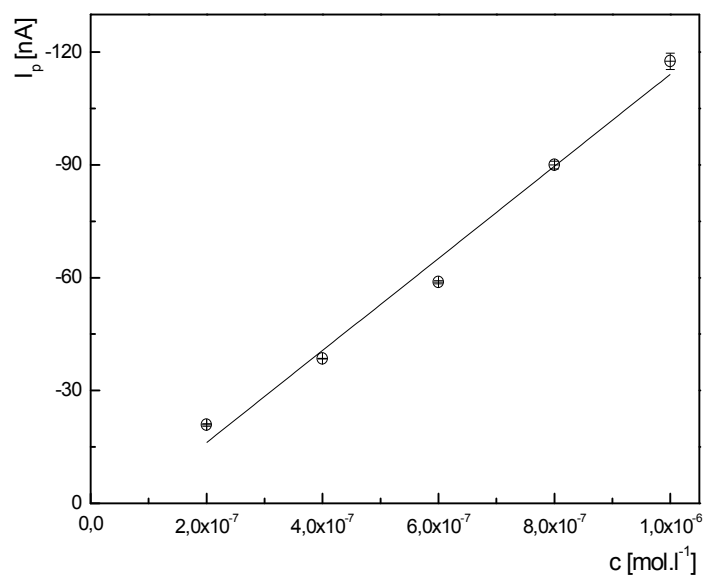
Parametry extrakcí 5-NQ z říční vody. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0 - methanol (9:1).

Extrahovaný objem [ml]	c 5-NQ ve vodě [mol.l^{-1}]	I_p^0 [nA]	I_p [nA]	Výtěžek [%]
100	$1 \cdot 10^{-6}$	-151,2	-117,6	77,8
1000	$1 \cdot 10^{-7}$	-144,1	-37,8	26,2



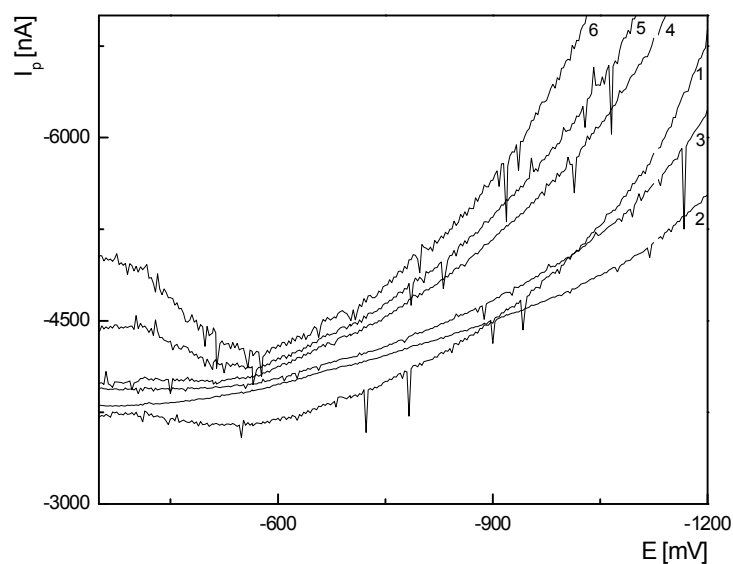
Obr. 4.3.7

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci ze 100 ml říční vody. Koncentrace 5-NQ: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-7}$ (2); $4 \cdot 10^{-7}$ (3); $6 \cdot 10^{-7}$ (4); $8 \cdot 10^{-7}$ (5); $10 \cdot 10^{-7}$ (6) mol.l^{-1} . Měřeno v prostředí BR pufr o pH 11,0 - methanol (9:1).



Obr. 4.3.8

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ po extrakci ze 100 ml říční vody, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0 - methanol (9:1).



Obr. 4.3.9

DP Voltamogramy stanovení 5-NQ po extrakci z 1000 ml říční vody. Koncentrace 5-NQ: 0 (1) ; $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5); $10 \cdot 10^{-8}$ (6) mol.l⁻¹. Měřeno v prostředí BR pufr o pH 11,0 - methanol (9:1).

5 PRŮTOKOVÁ INJEKČNÍ ANALÝZA

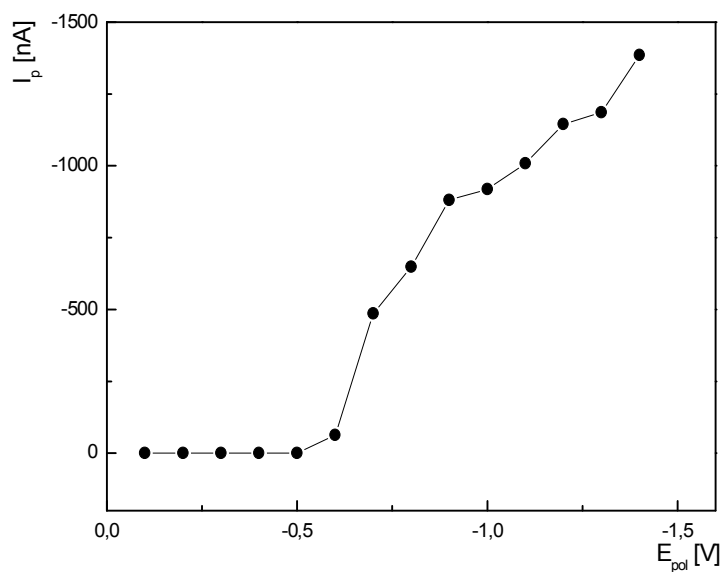
5.1 Optimalizace podmínek

Pro stanovení 5-NQ v průtoku bylo použito optimalizované prostředí z předchozích voltametrických měření. Byl použit BR pufr o pH 11,0 jako nosný roztok. Všechna měření probíhala ve vodném prostředí. U všech měření byl předsazen UV detektor pro porovnání.

Nejprve byl sledován vliv polarizačního potenciálu na odezvu elektrochemického detektoru. Byl proměřen rozsah -100 až -1400 mV. Při zápornějších potenciálech docházelo k degradaci uhlíkového filmu. Jako optimální byl zde zvolen polarizační potenciál $E_{\text{pol}} = -1400$ mV, jelikož při tomto potenciálu byl poskytován nejvyšší a nejlépe vyvinutý pík. Hydrodynamický voltamogram je zaznamenán na Obr. 5.1.1. Následně byl sledován vliv průtokové rychlosti Q na odezvu elektrochemického detektoru a UV detektoru. Byly testovány rychlosti v rozsahu 0,5 až 9 ml.min⁻¹. Závislost je zobrazena na Obr. 5.1.2 a 5.1.3. Jako optimální byla zvolena průtoková rychlost $Q = 4$ ml.min⁻¹.

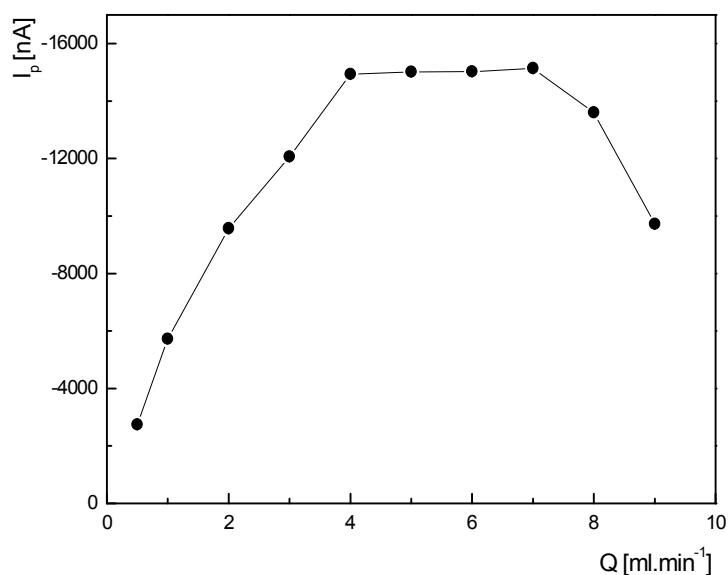
Dále byl sledován vliv dávkovaného objemu na odezvu elektrochemického detektoru a UV detektoru. Byly testovány objemy 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 a 1000 μl . Závislost je zobrazena na Obr. 5.1.4 a 5.1.5. Jako optimální zde byla zvolena dávkovací smyčka o objemu $V = 50$ μl , a to s ohledem na velikost píku a spotřebu vzorku a nosného roztoku.

Při zvolených optimálních podmínkách ($E_{\text{pol}} = -1400$ mV, $Q = 4$ ml.min⁻¹, $V = 50$ μl) byla sledována opakovatelnost signálu elektrochemického detektoru, při použití koncentrace 5-NQ $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Bylo nadávkováno 20 nástřiků v co nejkratší možné době. Relativní směrodatná odchylka měření byla 0,72 %. Příslušný záznam je na Obr. 5.1.6.



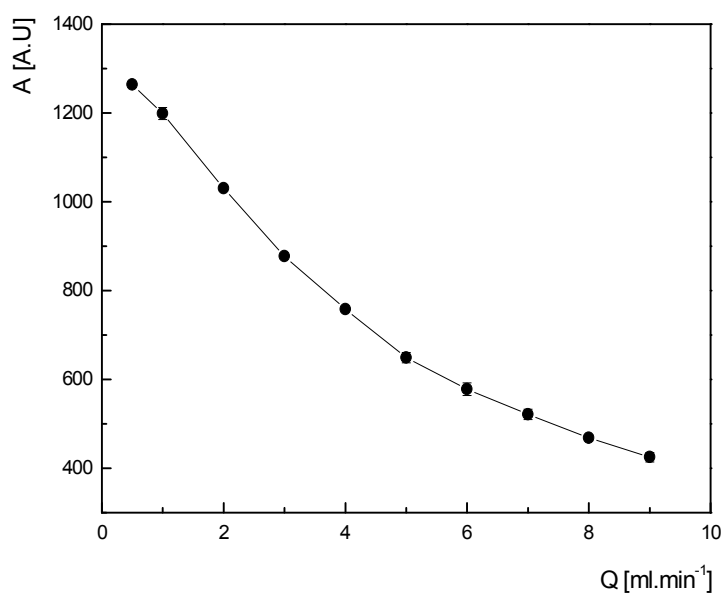
Obr. 5.1.1

Závislost signálu 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) z elektrochemického detektoru na polarizačním potenciálu E_{pol} , měřeno technikou FIA v prostředí BR pufru o pH 11,0, $V = 20 \mu\text{l}$, $Q = 1 \text{ ml.min}^{-1}$.



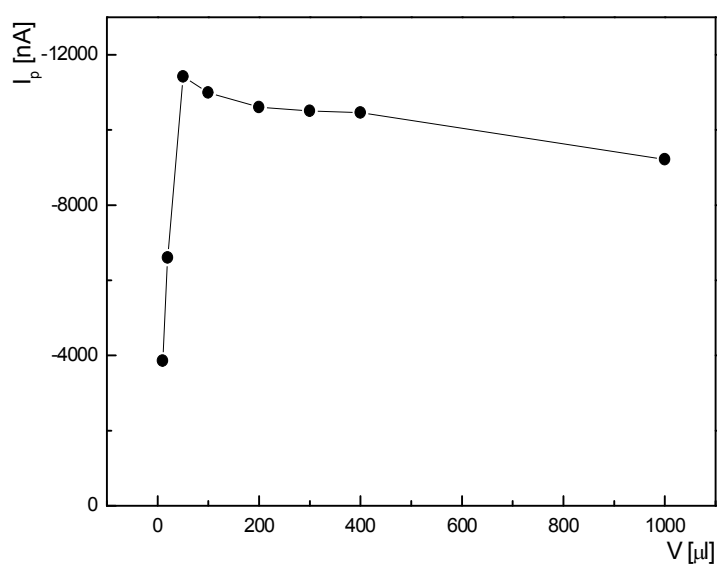
Obr. 5.1.2

Závislost signálu 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) z elektrochemického detektoru na průtokové rychlosti Q , měřeno technikou FIA v prostředí BR pufru o pH 11,0, $V = 20 \mu\text{l}$, $E_{pol} = -1400 \text{ mV}$.



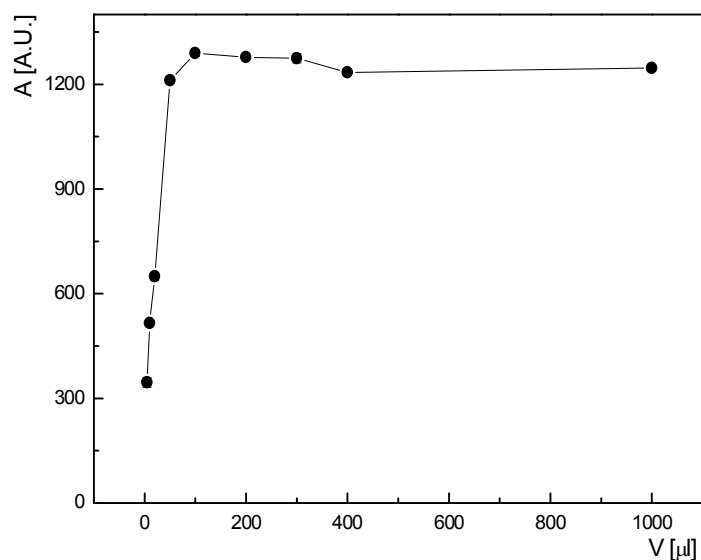
Obr. 5.1.3

Závislost signálu 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) z UV detektoru ($\lambda = 318 \text{ nm}$) na průtokové rychlosti Q , měřeno technikou FIA v prostředí BR pufru o pH 11,0, $V = 20 \mu\text{l}$, $E_{\text{pol}} = -1400 \text{ mV}$.



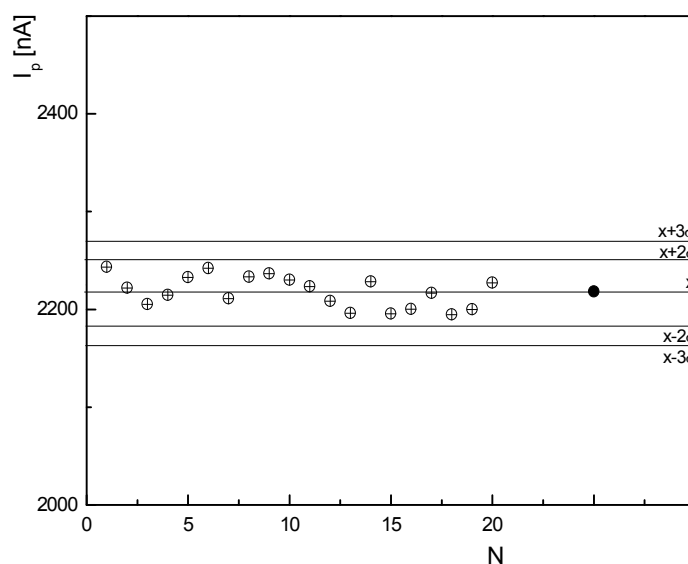
Obr. 5.1.4

Závislost signálu 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) z elektrochemického detektoru na nadávkovaném objemu V , měřeno technikou FIA v prostředí BR pufru o pH 11,0, $Q = 4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $E_{\text{pol}} = -1400 \text{ mV}$.



Obr. 5.1.5

Závislost signálu 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) z UV detektoru ($\lambda = 318 \text{ nm}$) na dávkovaném objemu, měřeno technikou FIA v prostředí BR pufru o pH 11,0, $Q = 4 \text{ ml.min}^{-1}$, $E_{\text{pol}} = -1400 \text{ mV}$.

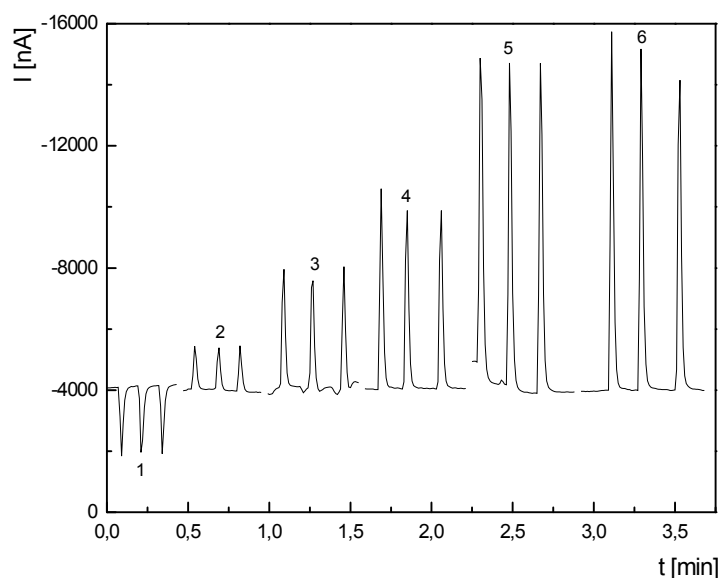


Obr. 5.1.6

Odezva elektrochemického detektoru při zvolených optimálních podmínkách při opakovaném dávkování vzorku 5-NQ ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$). Měřeno technikou FIA v prostředí BR pufru o pH 11,0. Zvýrazněná hodnota značí průměr všech hodnot.

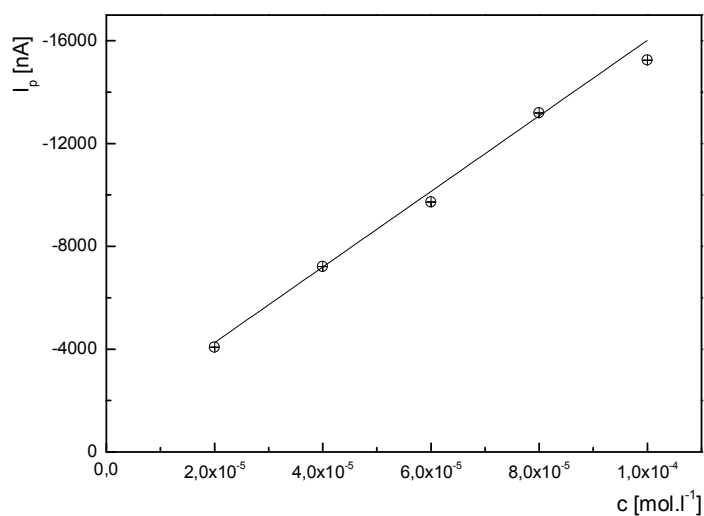
5.2 Koncentrační závislosti

Byly proměřeny koncentrační závislosti v rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-5}$ a $(2-10) \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹. Měření probíhalo v prostředí BR pufru o pH 11,0. U koncentračního řádu 10^{-6} mol.l⁻¹ se objevoval záporný pík, který se zvyšující se koncentrací postupně přecházel v pík kladný. Tento jev byl zřejmě způsoben přítomností kyslíku v systému, který se nepodařilo odstranit. Na UV detektoru se tento jev nevyskytoval. Parametry kalibračních závislostí jsou uvedeny v Tab. 5.2.1 a 5.2.2. Zaznamenané signály odpovídající těmto kalibračním závislostem jsou uvedeny na Obr. 5.2.1 a 5.2.4. Kalibrační závislosti jsou znázorněny na Obr. 5.2.2 a 5.2.5. Záznamy z UV detektoru jsou uvedeny na Obr. 5.2.3 a 5.2.6.



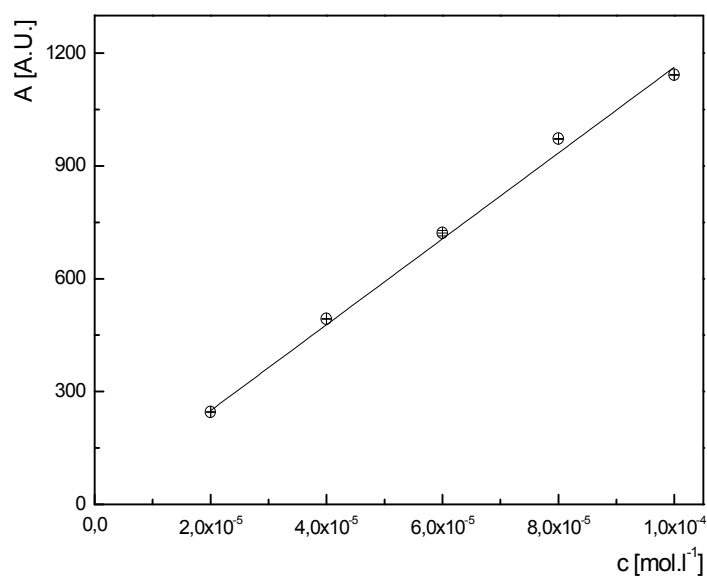
Obr. 5.2.1

Záznam píků FIA stanovení 5-NQ s elektrochemickou detekcí v prostředí BR pufru o pH 11,0. Koncentrace 5-NQ: 0 (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⁻¹.



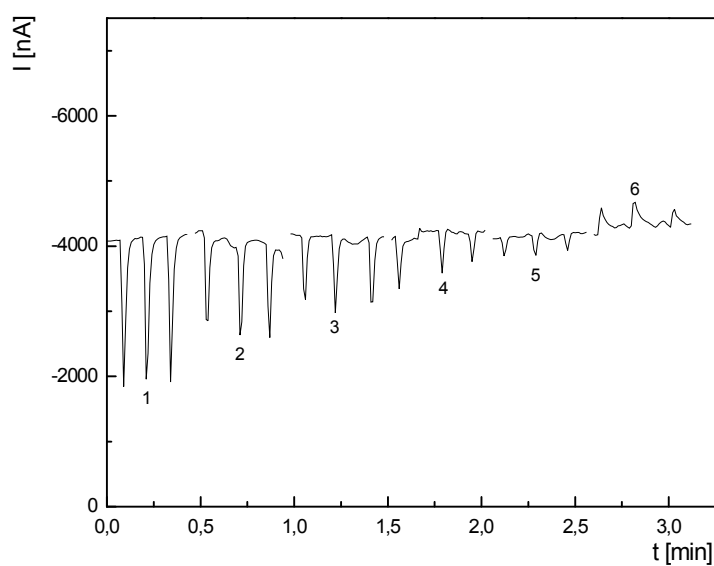
Obr. 5.2.2

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou FIA s elektrochemickou detekcí na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0.



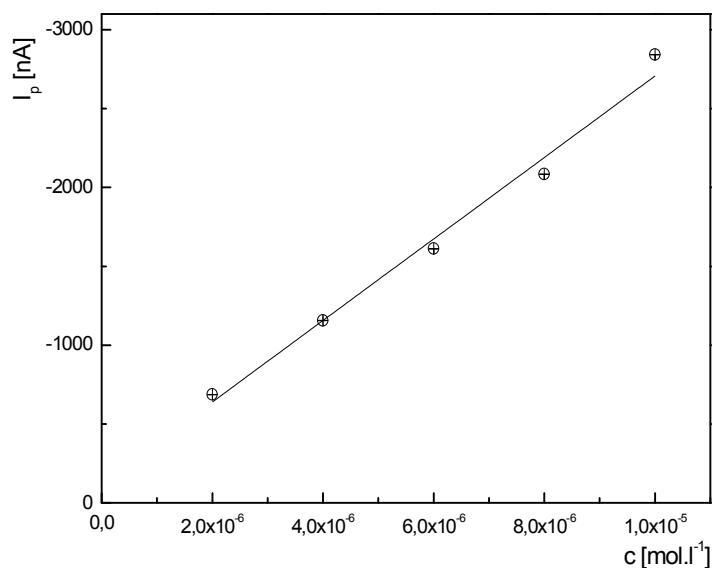
Obr. 5.2.3

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou FIA s UV detekcí v prostředí BR pufru o pH 11,0.



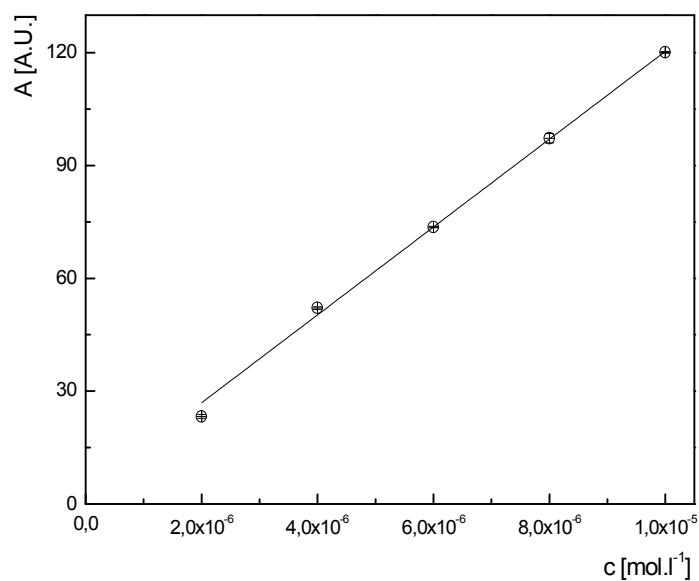
Obr. 5.2.4

Záznam píků FIA stanovení 5-NQ s elektrochemickou detekcí na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0. Koncentrace 5-NQ: 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⁻¹.



Obr. 5.2.5

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹. Měřeno technikou FIA s elektrochemickou detekcí na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0.



Obr. 5.2.6

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 5-NQ, koncentrační rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹. Měřeno technikou FIA s UV detekcí v prostředí BR pufru o pH 11,0.

Tab. 5.2.1

Parametry kalibračních závislostí pro stanovení 5-NQ metodou FIA s elektrochemickou detekcí v prostředí BR pufru o pH 11,0.

Koncentrace [mol.l ⁻¹]	Úsek [nA]	Směrnice [nA.mol ⁻¹ .l]	Korelační koeficient	L_Q [mol.l ⁻¹]
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	-1315,73	$-1,47 \cdot 10^{-8}$	0,9955	-----
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	-122,62	$-2,58 \cdot 10^{-8}$	0,9839	$1 \cdot 10^{-6}$

Tab. 5.2.2

Parametry kalibračních závislostí pro stanovení 5-NQ metodou FIA s UV detekcí v prostředí BR pufru o pH 11,1.

Koncentrace [mol.l ⁻¹]	Úsek [nA]	Směrnice [nA.mol ⁻¹ .l]	Korelační koeficient	L _Q [mol.l ⁻¹]
(2-10).10 ⁻⁵	21,106	1,14.10 ⁷	0,9975	-----
(2-10).10 ⁻⁶	3,553	1,17.10 ⁷	0,9976	4,3.10 ⁻⁷

5.3 Stanovení v pitné vodě

S optimalizovanými podmínkami z předchozího měření byla ověřena možnost stanovení 5-NQ v pitné vodě technikou FIA s elektrochemickou detekcí. Při použití BR pufru o pH 11,0 jako nosného roztoku se projevoval vliv složitější matrice a docházelo zde k interakcím matrice se složkami roztoku. Byla zkoumána možnost náhrady nosného roztoku 0,01 mol.l⁻¹ NaOH. Ani po této změně se nepodařilo sestavit kalibrační řadu a provést stanovení 5-NQ v pitné vodě technikou FIA s elektrochemickou detekcí. Této problematice bude nutné dále věnovat pozornost.

6 ZÁVĚR A DISKUZE

V rámci předkládané diplomové práce byla věnována pozornost voltametrickému stanovení 5-NQ v reálných vzorcích při použití CFE. Pro měření byly použity některé podmínky optimalizované v předchozí práci bakalářské.⁹

Pomocí cyklické voltametrie byl prostudován mechanismus redukce 5-NQ na CFE v prostředí BR pufru o různém pH.

Byla zkoumána možnost stanovení 5-NQ pomocí adsorpční rozpouštěcí voltametrie na CFE v prostředí BR pufru o pH 11,0. Adsorpce se však neuplatňovala v míře umožňující zvýšení citlivosti stanovení oproti klasické DPV.

Byly vypracovány metody pro přímé stanovení 5-NQ v pitné a říční vodě na CFE metodou diferenční pulsní voltametrie. V obou matricích byla sledována koncentrační rozmezí $2 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ v prostředí BR pufru o pH 11,1. Touto metodou se podařilo dosáhnout meze stanovitelnosti pro pitnou vodu $2 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹ a pro říční vodu $6 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹.

Byla vypracována metoda pro stanovení 5-NQ na CFE technikou diferenční pulsní voltametrie po předchozí extrakci na tuhé fázi. Pro stanovení byly použity modelové vzorky destilované, pitné a říční vody. Extrakce ze všech matric byla provedena v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹ pro extrakci z 1000 ml a $(2-10) \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹ pro extrakci z 100 ml. Při extrakci ze 100 ml destilované vody bylo dosaženo meze stanovitelnosti $1,7 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹. U extrakce 5-NQ z pitné vody odpovídala mez stanovitelnosti $5,5 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹ pro extrakci ze 100 ml. V modelové matrici říční vody bylo dosaženo meze stanovitelnosti $2,7 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹ u extrakce ze 100 ml. Po extrakci 5-NQ z 1000 ml destilované, pitné a říční vody se nepodařilo 5-NQ stanovit, což bylo způsobeno především malou výtěžností těchto extrakcí.

Byla vypracována metoda stanovení 5-NQ pomocí FIA s elektrochemickou detekcí za použití CFE a referenční UV/VIS detekce v prostředí BR pufru o pH 11,0. Po optimalizaci podmínek byl 5-NQ stanoven v koncentračním rozmezí $2 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Metodou průtokové injekční analýzy bylo dosaženo meze stanovitelnosti $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹ s použitím elektrochemické detekce a $4,3 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹ při použití UV/VIS detekce. V rámci této metody byla zkoumána možnost aplikace metody na modelové vzorky pitné vody. Zde však docházelo k interakci látek přítomných v pitné vodě a nosném roztoku (BR pufru). I přes změnu nosného roztoku se nepodařilo nalézt podmínky pro FIA stanovení 5-NQ s elektrochemickou detekcí v pitné vodě.

Dosažené meze stanovitelnosti u jednotlivých metod jsou shrnuty v Tab. 6.1.1.

Tab. 6.1.1

Dosažené meze stanovitelnosti jednotlivých metod

Metoda	Mez stanovitelnosti (LOQ) [mol.l⁻¹]
DPV - přímé stanovení v pitné vodě	$2,0 \cdot 10^{-7}$
DPV - přímé stanovení v říční vodě	$6,0 \cdot 10^{-7}$
DPV (SPE) - destilovaná voda 100 ml	$1,7 \cdot 10^{-7}$
DPV (SPE) - destilovaná voda 1000 ml	-----
DPV (SPE) - pitná voda 100 ml	$5,5 \cdot 10^{-8}$
DPV (SPE) - pitná voda 1000 ml	-----
DPV (SPE) - říční voda 100 ml	$2,7 \cdot 10^{-8}$
DPV (SPE) - říční voda 1000 ml	-----
FIA (ED)	$1,0 \cdot 10^{-6}$
FIA (UVD)	$4,3 \cdot 10^{-7}$

7 LITERATURA

1. Barek J., Mejstřík V., Švagrová I., Zima J.: Chem.Listy 88, 341 (1994).
2. Kawazoe Y., Tachibana M.: Chem. Pharm. Bull. 15, 1 (1967).
3. Tachibana M., Shoei S., Kawazoe Y.: Chem. Pharm. Bull. 15, 1112 (1967).
4. Kaiya T., Shirai N., Kawazoe Y.: Chem. Pharm. Bull. 34, 881 (1986).
5. Barek J.: Chem. Listy 80, 904 (1986).
6. Paputa-Peck M. C., Marano R. S., Schuetzle D., Riley T. L., Hampton C. V., Prater T. J., Skewes L. M., Jensen T. E., Ruehle P. H.: Anal. Chem. 55, 1946 (1983).
7. <http://www.phyotosanitary.org/projekty/2004/vvf-09-04.pdf>, (staženo 20. dubna 2009).
8. Anonymus: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 33: Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC, Lyon 1983.
9. Rumlová T.: *Bakalářská práce*, PřF UK, Praha 2009.
10. <http://www.chemcas.org/drug/analytical/cas/607-34-1.asp>, (staženo 1.4.2011).
11. <http://chemicalland21.com/lifescience/phar/5-nitroquinoline.htm>, (staženo 23.10.2008).
12. Siim B. G., Atwell G. J., Anderson R. F., Wardman P., Pullen S. M., Wilson W. R., Denny W.A.: J. Medicinal Chem. 40, 1381 (1997).
13. Siim B. G., Atwell G. J., Wilson W.R.: Biochem. Pharm. 48, 1593 (1994).
14. Králová Z.: *Bakalářská práce*, Karlova Univerzita, Praha 2007.
15. Červinka O.: *Chemie organických sloučenin*, sv.2, SNTL, Praha 1987.
16. Lewis D. E.: *Organic chemistry*, Times Mirror Company, Washington 1996.
17. Tada M., Takahashi K., Kawazoe Y.: Chem. Pharm. Bull. 30, 3834 (1982).
18. Giddings J. M.: Bull. Environm. Contan. Toxicol. 23, 360 (1979).
19. Kuželová M., Kunor V.: *Pracovní lékařství* 21, 310 (1979).
20. Grant W. M.: *Toxicology of the Eye*, Charles C. Tomas Publ., Springfield 1962.
21. Patty E. H. (Ed.): *Industrial Hygiene and Toxicology* 2nd Ed., Interscience

- Publ. Inc., New York 1963.
22. Siim B. G., Denny W. A., Wilson W.R.: *Int. J. Rad. Oncol., Biol., Phys.* 29, 311 (1994).
 23. Siim B. G., Atwell G. J., Wilson W.R.: *British J. Canc.* 70, 596 (1994).
 24. Marino M., Peggins J., Brewer T.: *J. Chromatogr., Biomed Appl.* 616, 338 (1993).
 25. Liu T. Y., Robbat A., Jr.: *J. Chromatogr.* 539, 1 (1991).
 26. White, C. M., Robbat A., Jr., Hoes R. M.: *Chromatographia* 17, 605 (1983).
 27. Wang K. T., Wang I. S. Y., Lin A. L.: *J. Chin. Chem. Soc.* 13, 77 (1966).
 28. Gundel L. A., Mahanama K. R. R., Daisey J. M.: *J. Chromatogr.* 629, 75 (1993).
 29. Tachibana M., Shoei S., Kawazoe Y.: *Chem. Pharm. Bull.* 15, 1112 (1967).
 30. Březina M., Zuman P.: *Polarografie v lékařství, biochemii a farmacii. Zdravotnické nakladatelství v Praze II, Sokolská tř. 31, Praha 1952.*
 31. Meites L., Zuman P., Scott W. J., Campbell B. H., Kardos A. M., Fenner T. L., Rupp E. B., Lampurgani L., Zuman R.: *CRC Handbook Series in Electrochemistry, Vol. I. CRC Press, Cleveland 1977.*
 32. Pech J.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* 6, 126 (1934).
 33. Adkins H., Cox F. W.: *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 1151 (1938).
 34. Folliard J. T., Cover R. E.: *J. Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.* 33, 463 (1971).
 35. Cover R. E., Folliard J. T.: *J. Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.* 30, 143 (1971).
 36. Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z.: *Základní analytická chemie, Karolinum, Praha 2005.*
 37. Wang J.: *Analytical Electrochemistry, 2nd Ed. VCH, Weinheim 2000.*
 38. Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Ed. John Wiley, New York 2001.*
 39. Růžička J., Hansen E. H.: *Flow injection analysis, 2nd Ed. Wiley, New York 1988.*
 40. Valcárcel M., Luque de Astro M. D.: *Flow injection analysis. Ellis Horwood, Chichester 1987.*
 41. Palenzuela B., Simonet B. M., García R. M., Ríos A., Valcárcel M.: *Analytica Chimica Acta* 524, 167 (2004).

42. Yantasee W., Timchalk C., Fryxell G. E., Dockendorff B. P., Lin Y. H.:
Talanta 68, 256 (2005).
43. Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Navrátil T.: Electroanalysis 18, 127
(2006).
44. Poole C. F.: TrAC Trends Anal.Chem. 22, 362 (2003).
45. Bi W., Zhou J., Row K. H.: Talanta 83, 974 (2011).
46. Novotný L., Yosypchuk B.: Chem. Listy 94, 1118 (2000).
47. Yosypchuk B., Barek J., Fojta M.: Electroanalysis 18, 1126 (2006).
48. Seddom B. J., Osborne M. D., Lager G., Dryfe R. A. W., Loyall U.,
Schafer H., Girault H. H.: Electrochim. Acta 42, 1883 (1997).
49. Sýkora V., Zátka V.: Příruční tabulky pro chemiky, SNTL, Praha 1967.
50. Meloun M., Militký J.: Statistické zpracování experimentálních dat na
osobním počítači, FINISH, Pardubice 1992.
51. Eckschlager K.: Chemometrie, Karolinum, Praha 1991.
52. Laviron E., Vallat A., Meunier-Prest R.: J. Electroanal. Chem. 379, 427
(1994).
53. Zuman P., Fijalek Z., Dumonovič D., Sužnjevič D.: Electroanalysis 4, 783
(1992).
54. Jiránek I., Pecková K., Králová Z., Moreira J. C., Barek J.: Electrochimica
Acta 54, 1939 (2009).
55. Jiránek I.: *Diplomová práce*, PŘF UK, Praha 2006.