

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 1-NITROPYRENU NA BÓREM
DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ FILMOVÉ ELEKTRODĚ

Bakalářská práce
studijního oboru Chemie v přírodních vědách

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MŠMT ČR (projekt MSM0021620857 a projekt LC 06035).

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Prof. RNDr. Jiřího Barka, CSc. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

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 5. května 2008.

.....
podpis

Předmětová hesla:

Voltametrie

Diamantová elektroda

Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky

Klíčová slova:

1-Nitropyren

Diferenční pulsní voltametrie

DC voltametrie

Cyklická voltametrie

Bórem dopovaná diamantová filmová elektroda

Úvodem bych chtěla poděkovat svým školitelům Prof. RNDr. Jiřímu Barkovi, CSc. a Karolíně Peckové, Ph.D. za odborné vedení a cenné připomínky k mé práci a všem členům Katedry analytické chemie za vřelý přístup a ochotu, se kterou mi poskytovali pomoc.

Současně bych ráda poděkovala svým rodičům za umožnění studia na vysoké škole a za podporu během celého studia.

Obsah

Seznam použitých symbolů a zkratek	6
1. Úvod	8
1.1 Cíl práce	8
1.2 Studovaná látka	9
2. Experimentální část	
2.1 Reagencie.....	13
2.2 Aparatura	13
2.2.1 Použité metody a pracovní postupy.....	14
2.2.2 Pracovní elektroda	14
2.3 Stálost zásobního roztoku 1-NP	17
2.4 Voltametrické stanovení 1-nitropyrenu na bórem dopované diamantové elektrodě.....	18
2.4.1 Vliv pH	18
2.4.2 Koncentrační závislost	25
2.4.3 Cyklická voltametrie – charakteristika elektrodového děje	30
2.4.4 Závislost rychlosti scanu na výšce píku 1-nitropyrenu při DC voltametii.....	32
3. Závěr	34
4. Literatura	35

Seznam použitých zkratk a symbolů

1-NP	1-nitropyren
\bar{I}_p	průměrný proud píku
E_p^1 až E_p^4	potenciál prvního až čtvrtého píku
I_p^1 až I_p^4	výška prvního až čtvrtého píku
λ	vlnová délka
A	absorbance
AdSV	adsorpční rozpouštěcí voltametrie
BDDE	bórem dopovaná diamantová elektroda
BR pufr	Britton-Robinsonův pufr
c	molární koncentrace
CAGE	kompozitní stříbrná elektroda (graphite-metallic electrode)
CCE	kompozitní grafitová elektroda (graphite-epoxy electrode)
CV	cyklická voltametrie
DCV	DC voltametrie, voltametrie s lineárním scanem
DME	rtuťová kapající elektroda
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DPP	diferenční pulsní polarografie
DPV	diferenční pulsní voltametrie
E	potenciál
GC	plynová chromatografie
HMDE	visící rtuťová kapková elektroda
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
I	proud
I_p	výška píku
$L_{1,2}$	interval spolehlivosti
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
m-AgSAE	rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda
MeOH	methanol
NPAH	nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky

PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
pH ^a	pH Britton-Robinsonova pufru
pH ^b	pH vodně-methanolického roztoku měřené skleněnou elektrodou kalibrovanou na vodné roztoky pufru
R	korelační koeficient
s	směrodatná odchylka
s _r	relativní směrodatná odchylka
v	rychlost scanu při DC voltametii

1. Úvod

Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH), mezi které patří stanovovaná látka 1-nitropyren, jsou významnou skupinou toxických a karcinogenních kontaminantů životního prostředí, jež představují značný rizikový faktor pro zdraví člověka. Již od konce 70. let je zřejmé, že jsou přítomny ve všech složkách životního prostředí, do něhož pronikají jako důsledek spalovacích procesů¹. Jsou významnou součástí výfukových plynů naftových i benzínových motorů. Ve vzorcích částic, které jsou emitovány naftovými motory, bylo určeno více než padesát NPAH, přičemž převládající sloučeninou je 1-nitropyren².

Vzhledem k tomu, že nitroskupina je elektrochemicky aktivní³⁻⁶, je možno ke stanovení NPAH použít moderní voltametrické metody. Pro tyto účely se používají rtuťové, amalgamové, uhlíkové a další stacionární pracovní elektrody. Bórem dopovaná diamantová filmová elektroda patří mezi nejnovější typy elektrod odpovídající konceptu tzv. zelené analytické chemie. Kvůli svým vhodným mechanickým a elektrochemickým vlastnostem se používá i pro stanovení NPAH⁷. Vzhledem k tomu, že v literatuře doposud nebyla nalezena zmínka o stanovení 1-nitropyrenu na BDDE, byl zahájen tento výzkum za účelem nalezení optimálních podmínek stanovení tohoto polutantu.

1.1 Cíl práce

Cílem této práce je na základě studia elektrochemického chování roztoku 1-nitropyrenu (1-NP) ve vodně-methanolickém prostředí nalézt optimální podmínky pro jeho stanovení na bórem dopované diamantové filmové elektrodě metodami DC voltametrie a diferenční pulsní voltametrie.

1.2 Studovaná látka

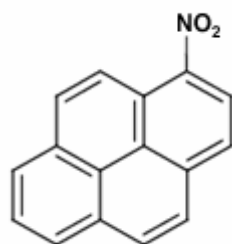
1-nitropyren je žlutý jemně krystalický prášek rozpustný v methanolu, ethanolu a prakticky nerozpustný ve vodě.

CAS Name: Pyrene, 1-nitro

CAS Registry number: 5522-43-0

Sumární vzorec: C₁₆H₉NO₂

Strukturní vzorec:



Relativní molekulová hmotnost: 247,25

Bod tání: 155°C

1-nitropyren patří mezi nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky, což jsou deriváty polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) se dvěma nebo více spojenými aromatickými kruhy⁸.

Výskyt

1-nitropyren je součástí rozsáhlé skupiny nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků, kteří byly nalezeny v městském i pracovním ovzduší, ve výfukových plynech dieselových a benzinových motorů, v sazích, černicích materiálech a tonerech pro kopírovací stroje, v kapalných produktech tepelného zpracování uhlí, v polétavých popílcích, v emisích spaloven a závodů na výrobu hliníku, ve spalných produktech pevných paliv, cigaretovém kouři a v různých potravinách⁹. Z ovzduší se NPAH dostávají za deště do splachových vod a poté se stávají také součástí sedimentů komunikací¹. Do organismu vstupují zpravidla dýchacími či trávicími cestami, mohou však být snadno a rychle absorbovány i kůží. Vzhledem ke své nízké těkavosti jsou v ovzduší i ve výfukových plynech adsorbovány na tuhých částicích¹⁰.

Škodlivé účinky pro živé organismy

Aromatické nitrosloučeniny jsou někdy z hlediska vlivu na zdraví člověka považovány za jednotnou skupinu sloučenin. Jednotliví zástupci však vykazují speciální působení, které vyplývá z heterogenity jejich metabolismu a enzymů podílejících se na tomto procesu v organismech. 1-nitropyren, stejně jako většina aromatických nitrosloučenin, vykazuje mutagenní aktivitu v bakteriálních i savčích systémech a je karcinogenem vyvolávajícím nádorové procesy¹¹. Cílovými orgány jsou především játra, plíce a prsní žlázy. Za silně podezřelé z karcinogenity pro lidský organismus byly spolu s 1-NP označeny Národním toxikologickým programem USA i 2-nitroanisol, 4-nitropyren, 1,6-dinitropyren, nitrofen[(2,4-dichlorfenyl)(4--nitrofenyl)ether], 6-nitrochrysen a 1,8-dinitropyren¹².

Základem pro karcinogenní působení sloučeniny je její dostatečná afinita k nukleofilním centrům v DNA a blízkost k cílovým molekulám. Většina karcinogenů pro to, aby mohla tvořit adukty s DNA, vyžaduje metabolickou aktivaci^{13, 14}. Z tzv. pro-karcinogenních forem jsou přeměněny na formy reaktivní, které jsou silnými elektrofilními těmi tvořícími vlastní adukty s DNA. Metabolická aktivace karcinogenů probíhá v průběhu jejich biotransformace v organismu. Je vedlejší, negativní cestou metabolismu, který je jinak nutný pro vyloučení karcinogenních sloučenin z organismu.

Klíčovým místem metabolické aktivace 1-nitropyrenu (a nitrosloučenin obecně) je nitroskupina¹⁵⁻¹⁸. Její redukcí vzniká hydroxylamin, který je nestabilní a ochotně tvoří nitreniový ion, který buď sám či přeměněný na karbeniový ion reaguje s nukleofilními centry molekul DNA za tvorby aduktů¹⁹. Všechny procesy aktivace jsou v organismu zprostředkovány enzymově katalyzovanými reakcemi. Enzymy aktivujícími nitroaromáty v organismech jsou například xanthinoxidasa, DT-diaforasa nebo aldehydoxidasa^{16, 20-22}.

Cílovými místy pro kovalentní vazbu aktivovaného 1-NP v DNA jsou především purínové báze adenin a guanin^{15, 16, 19, 23}. Nitreniové a karbeniové ionty jsou vázány hlavně na exocyklickou aminoskupinu obou purinových bází. Dalším místem ataku je atom uhlíku v poloze 8 guaninových zbytků v DNA^{15, 16, 23}.

Z hlediska karcinogeneze je za nejzávažnější modifikaci DNA považována právě tvorba kovalentních aduktů. Ačkoliv většina aduktů je eliminována opravnými mechanismy, některé z nich způsobují permanentní mutace v důležitých genech kontrolujících růst a diferenciaci buněk. Výsledkem je aberantní buněčný vývoj a nádorové procesy²⁴⁻²⁶.

Metody stanovení

Nejčastěji se 1-NP (jako součást nitrovaných polycyklických uhlovodíků znečišťujících ovzduší) stanovuje pomocí chromatografických technik vzhledem k jejich mimořádné selektivitě, citlivosti a vhodnosti pro sériové analýzy¹⁰.

Metody stanovení nitrovaných polycyklických uhlovodíků ve venkovním ovzduší vycházejí z obecných zásad stanovení semivolatilních látek. Vzorek ovzduší se prosává přes kombinaci filtrů. Předřazený filtr ze skleněných nebo křemenných vláken slouží k zachycení prachových částic se sorbovanými netěkavými NPAH, v sérii zařazený filtr z polyuretanové pěny nebo polymerní sorbent zachycuje těkavější NPAH, které jsou ve formě par. Exponované filtry se extrahují v Soxhletově extraktoru nebo v ultrazvukové lázni vhodnými rozpouštědly, extrakt se čistí sloupcovou nebo gelovou chromatografií, případně pomocí HPLC (cit. 27 a citace v ní obsažené). Přečištěný extrakt se může dále analyzovat pomocí GC s hmotnostním detektorem²⁸, GC s plamenově-ionizačním detektorem²⁹, HPLC s hmotnostní³⁰, chemiluminiscenční³¹ a fluorescenční³² detekcí.

Vzhledem ke snadné elektrochemické redukci nitroskupiny na aromatickém jádře³⁻⁶ lze ke stanovení stopových množství NPAH použít moderní polarografické a voltametrické metody¹⁰, které jsou shrnuty v Tabulce 1.1. Z údajů v tabulce vyplývá, že elektrochemické stanovení NPAH může být provedeno na nejrůznějších typech elektrod a je velice citlivé, s mezemi detekce až $1 \cdot 10^{-10}$ mol dm⁻³.

Tabulka 1.1

Elektrochemické metody stanovení nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků.

Stanovovaná látka	Pracovní elektroda	Metoda	Mez stanovitelnosti, mol dm ⁻³	Citace
2-nitronaftalen	CCE	DPV, DCV	9·10 ⁻⁷	33, 34
2-nitronaftalen	CAGE	DPV	9·10 ⁻⁷	33, 34
1,3-dinitronaftalen	m-AgSAE	DPV	2·10 ⁻⁶	35
1,5-dinitronaftalen			1·10 ⁻⁶	
1,8-dinitronaftalen			5·10 ⁻⁷	
1-nitropyren	DME, HMDE	DPP, DPV, AdSV	2,5·10 ⁻⁷ , 6·10 ⁻⁸ , 9·10 ⁻¹⁰	36
9-nitroanthracen			2·10 ⁻⁷ , 1·10 ⁻⁷ , 2·10 ⁻⁹	
2-nitrofluoren			4·10 ⁻⁷ , 4·10 ⁻⁸ , 3·10 ⁻¹⁰	
2,7-dinitrofluoren			2·10 ⁻⁷ , 1·10 ⁻⁸ , 4·10 ⁻¹⁰	
2-nitrofenol	m-AgSAE	DPV	1·10 ⁻⁶	37
4-nitrofenol			1·10 ⁻⁶	
3-nitrofluoranthren	BDDE	DPV	3·10 ⁻⁸	7

2. Experimentální část

2.1 Reagencie

Studovaná látka: zásobní roztok 1-NP (čistota p. a., 99%, Sigma-Aldrich, Praha, ČR) o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ byl připraven doplněním 0,02473 g 1-NP methanolem (čistota p. a., 99,8%, Penta, ČR,) na celkový objem 100 ml. Z důvodu pomalé rozpustnosti se rozpouštění urychlilo použitím ultrazvuku. Tento zásobní roztok byl použit pro přípravu dalších roztoků studované látky o nižších koncentracích. Všechny roztoky 1-NP byly skladovány ve skleněných nádobách ve tmě za laboratorní teploty.

Použité chemikálie: 2-propanol pro spektrofotometrii (Merck KGaA, Německo), kyselina boritá (čistota p.a., Lachema, Brno), kyselina orthofosforečná (čistota p. a., 85%, Lach-Ner, s.r.o., ČR), kyselina octová (čistota p.a., 99,8%, Lach-Ner, s.r.o., ČR), hydroxid sodný (čistota p. a., Lach-Ner, s. r. o., ČR), deionizovaná voda (Millipore, Milli-Q plus systém, USA),

Britton-Robinsonův pufr o pH 2–12: nejdříve se připravila zvlášť jeho kyselá a zásaditá složka. Kyselá složka obsahovala kyselinu boritou, kyselinu octovou, kyselinu fosforečnou o koncentraci $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$. Zásaditá složka obsahovala $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH. Smícháním obou složek v určitém poměru se získal pufr o požadované hodnotě pH.

Borátový pufr o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ byl připraven rozpuštěním vypočteného množství dekahydrátu tetraboritanu sodného ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, čistota p.a., Lachema Brno, ČR.) v deionizované vodě. pH roztoku bylo upraveno na hodnotu 9,0 přidávkem $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl.

2.2 Aparatura

Voltametrická měření byla prováděna s využitím počítačového Eco-Tribo Polarografu PC-ETP (Polaro-Sensors, Praha) v programu PolarPro verze 5. Jednotlivá měření byla prováděna ve tříelektrodevém zapojení.

- *referentní elektroda:* argentchloridová (3 mol dm^{-3} KCl, Monokrystaly, Turnov)
- *pomocná elektroda:* platinový plíšek (Monokrystaly, Turnov)
- *pracovní elektroda:* bórem dopovaná diamantová filmová elektroda BDDE (viz kapitola 2.2.2)
- *digitální pH-metr:* Jenway 4330 (Jenway, Essen, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou
- *spektrofotometr:* HP – Hewlett-Packard 8453 Diode-Array Spectrophotometer (Nizozemí)
- *ultrazvuková lázeň:* PSO 200A Ultrasonic Compact Cleaner

2.2.1 Použité metody a pracovní postupy

Pro dosažení stanovených cílů byly použity následující metody:

1. voltametrie s lineárním scanem (DCV)
2. diferenční pulsní voltametrie (DPV)
 - polarizační rychlost 20 mV s^{-1}
 - pulsy o šířce 100 ms
 - modulační amplituda -50 mV
3. cyklická voltametrie (CV)

Elektrochemická regenerace BDDE byla prováděna před každým měřením pomocí padesáti potenciálových skoků mezi $E^1_{\text{reg}} = 800 \text{ mV}$, $t^1_{\text{reg}} = 0,3 \text{ s}$ a $E^2_{\text{reg}} = -500 \text{ mV}$, $t^2_{\text{reg}} = 0,3 \text{ s}$. Po ukončení měření byla pracovní elektroda uchovávána v roztoku 2-propanolu.

Při přípravě roztoku pro voltametrické měření se postupovalo následujícím způsobem: do odměrné baňky na 10 ml bylo odměřeno 3 ml příslušného pufru o daném pH, přibližně 3 ml methanolu, dané množství roztoku 1-NP v methanolu o příslušné koncentraci a doplněno methanolem na celkový objem 10 ml. Vzdušný kyslík byl z roztoku odstraňován desetiminutovým probubláním dusíkem. Měření byla prováděna při laboratorní teplotě.

Výška píků 1-nitropyrenu byla vyhodnocována od spojnice minim před a za píkem při DP voltametrii a od prodloužené základní linie při DC voltametrii.

Mez detekce (LOD) byla počítána jako trojnásobek směrodatné odchylky stanovení odpovídající nejnižšímu bodu proměřené koncentrační závislosti a mez stanovitelnosti (LOQ) jako trojnásobek meze detekce.

2.2.2 Pracovní elektroda

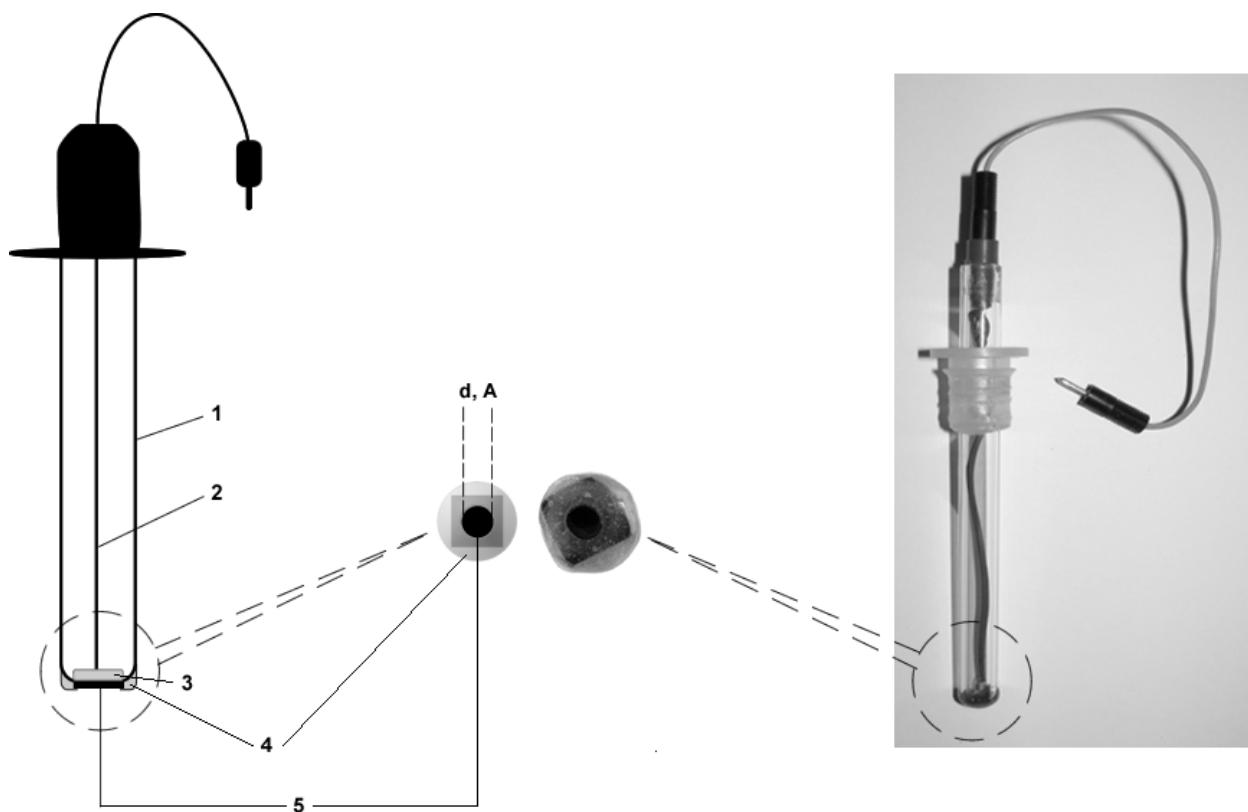
Pro studium chování 1-NP jako pracovní elektroda byla použita bórem dopovaná diamantová elektroda (Obr. 2.1).

Problematika využití diamantových elektrod pro elektroanalytická měření se začala intenzivně zkoumat teprve v poslední době, i když první práce v této oblasti byly publikovány již v osmdesátých letech^{38, 39}. Diamant se vyznačuje mimořádnou mechanickou i chemickou stabilitou. Je jedním z nejlepších přírodních izolátorů a pro jeho elektroanalytické využití⁴⁰ je nutné jej dopovat atomy jiných prvků, nejčastěji atomy bóru. Hlavní výhody⁴¹, které činí bórem dopovaný diamant neobyčejně perspektivním elektrodovým materiálem jsou:

- nízká kapacita elektrické dvojvrstvy mající za následek nízký zbytkový proud a velmi malý šum
- široké potenciálové okno zhruba od -1,5 V do +1,5 V v 0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄
- parafinický charakter povrchu mající za následek nízkou adsorpci látek na tomto elektrodovém materiálu, což snižuje pravděpodobnost deaktivace zablokováním aktivních center na povrchu a tudíž minimalizuje problémy související s pasivací elektrody produkty elektrodové reakce či interferenty v analyzovaném roztoku
- mechanická robustnost a stabilita umožňující využití těchto elektrod v prtokových systémech
- biokompatibilita umožňující snadnou implantaci těchto elektrod do živé tkáně s minimální pravděpodobností negativní biologické odezvy.

Ve srovnání s ostatními uhlíkovými materiály se diamantové filmové elektrody vyznačují mimořádnou stabilitou (cit. 42 a citace v ní obsažené). Nevykazují známky poškození při anodické polarizaci v kyselých, neutrálních i alkalických roztocích, v přítomnosti chloridových nebo fluoridových aniontů. Elektrochemické vlastnosti diamantových filmových elektrod jsou ovlivněny zejména typem dopantu a jeho koncentrací, morfologickými vlastnostmi (přítomností povrchových defektů), přítomností nečistot uhlíku nemajících strukturu diamantu a druhem povrchové terminace (H, F, O aj.). V našem případě byl diamantový film terminován vodíkem. Takový povrch má obdobnou strukturu jako alkyly, a proto má jen velmi nízkou tendenci adsorbovat polární sloučeniny z roztoku. Díky tomu jsou elektrodové procesy, které zahrnují adsorpci intermediátu na povrch elektrody (např. vývoj vodíku, kyslíku nebo halogenů) silně zpomaleny.

Nejčastěji jsou diamantové elektrody používány ve formě tenkých, polykrystalických filmů. Diamantové filmy se připravují^{42, 43} chemickou depozicí par při použití žhavených vláken nebo mikrovlnného ohřevu. K depozici diamantového filmu je nejčastěji používána směs methanu a vodíku při objemovém poměru C/H 0,5 až 2,0 % a tlaku 10 až 100 torr. Dopování bórem je dosaženo přidáváním diboranu do směsi plynů, případně je možno použít pevný nitrid bóru, který za podmínek panujících v plasmovém hořáku postupně reaguje s atomárním vodíkem na diboran. Jako nosič se nejčastěji používá destička z křemíku s nízkým odporem, lze použít i wolfram nebo molybden. Destičku je nutno předem očistit a přešetřit brusnou směsí složenou z diamantového prášku a B₂O₃. Zachycené částice slouží jako krystalizační centra pro růst diamantového filmu. Tímto způsobem je možno vyrobit diamantové filmy o ploše až několik cm². Vzniklé filmy jsou polykrystalické, s ostrými, dobře vyvinutými krystaly o velikosti 0,5 až 3 μm.



Obr. 2.1. Bórem dopovaná diamantová elektroda. Skleněná trubička (1), měděný drát (2), vodivá epoxidová pryskyřice (3), nevodivá epoxidová pryskyřice (4), křemíková destička s diamantovým povrchem (5), průměr pracovní části elektrody (d , 3 mm), plocha pracovní části elektrody (A , 7,1 mm²).

2.3 Stálost zásobního roztoku

Stálost zásobního roztoku 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) byla sledována spektrofotometricky po zředění na koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ v křemenné kyvetě o měrné tloušťce 0,5 cm v průběhu tří měsíců. Referentní kyveta byla naplněna methanolem.

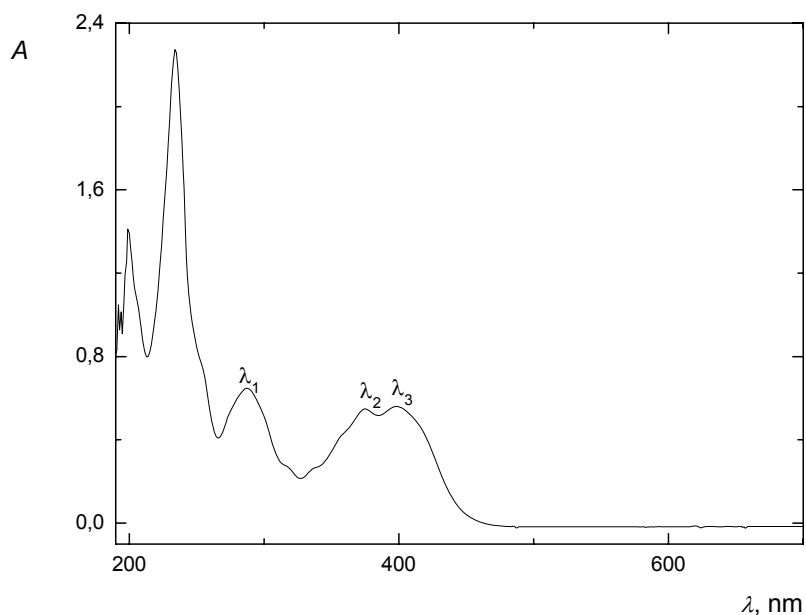
Nejdříve bylo proměřeno spektrum 1-NP o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ v 1 cm kyvetě v rozsahu 190–700 nm. Absorbance sledovaných píků o vlnových délkách $\lambda_1 = 287 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 375 \text{ nm}$ a $\lambda_3 = 398 \text{ nm}$ byla v oblasti, kde již spektrofotometr neposkytuje zcela spolehlivé výsledky. Z toho důvodu byla stálost zásobního roztoku sledována po naředění na koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ a v kyvetě o měrné tloušťce 0,5 cm (Obr. 2.2, Tabulka 2.1).

Z výsledků uvedených v Tabulce 2.1. vyplývá, že zásobní roztok 1-NP v methanolu, uchovávaný za tmy v laboratorních podmínkách je stálý po dobu nejméně tří měsíců.

Tabulka 2.1

Spektrofotometrické studium stálosti zásobního roztoku 1-NP o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Číselné hodnoty udávají relativní hodnotu absorbance A při dané vlnové délce v % proti hodnotě absorbance čerstvě připraveného roztoku. Měrná tloušťka kyvety 0,5 cm, srovnávací roztok methanol.

Den	1.	2.	3.	8.	15.	30.	60.	90.
A_{287}	0,668	0,674	0,660	0,649	0,678	0,671	0,676	0,675
%	100,0	100,8	98,8	97,2	101,5	100,5	101,1	101,1
A_{375}	0,560	0,582	0,559	0,561	0,574	0,580	0,581	0,580
%	100,0	103,8	99,7	100,1	102,4	103,6	103,7	103,5
A_{398}	0,559	0,569	0,539	0,548	0,573	0,571	0,580	0,570
%	100,0	101,9	97,0	98,1	102,7	102,2	103,8	102,0



Obr. 2.2. Absorpční spektrum 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) v methanolu. $\lambda_1 = 287 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 375 \text{ nm}$ a $\lambda_3 = 398 \text{ nm}$. Měřeno v 0,5 cm křemenné kyvetě proti methanolu.

2.4 Voltametrická stanovení 1-nitropyrenu na bórem dopované diamantové elektrodě

2.4.1 Vliv pH

Průběh redukce nitroskupiny je závislý na pH měřeného roztoku. V závislosti na koncentraci vodíkových kationtů v roztoku mechanismus redukce se mění, což se projevuje různým počtem píků a posunem jejich potenciálů. Proto je důležité změřením voltamogramů 1-NP při různých hodnotách pH a vyhodnocením získaných voltametrických křivek z hlediska počtu píků, jejich polohy, výšky a vyhodnotitelnosti.

Sledování vlivu pH na chování 1-NP bylo provedeno v prostředí BR pufru o pH 2 až 12 metodou diferenční pulsní voltametrie a voltametrie s lineárním scenem. Příprava roztoků pro tato měření byla následující: Do odměrné baňky na 10 ml bylo odměřeno 3 ml BR pufru o daném pH, přibližně 3 ml methanolu, 1 ml $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ roztoku 1-NP v methanolu a doplněno methanolem na celkový objem 10 ml. Poměr methanol:pufr 7:3 byl zvolen z důvodu snížené rozpustnosti 1-NP při nižším obsahu methanolu v měřeném roztoku.

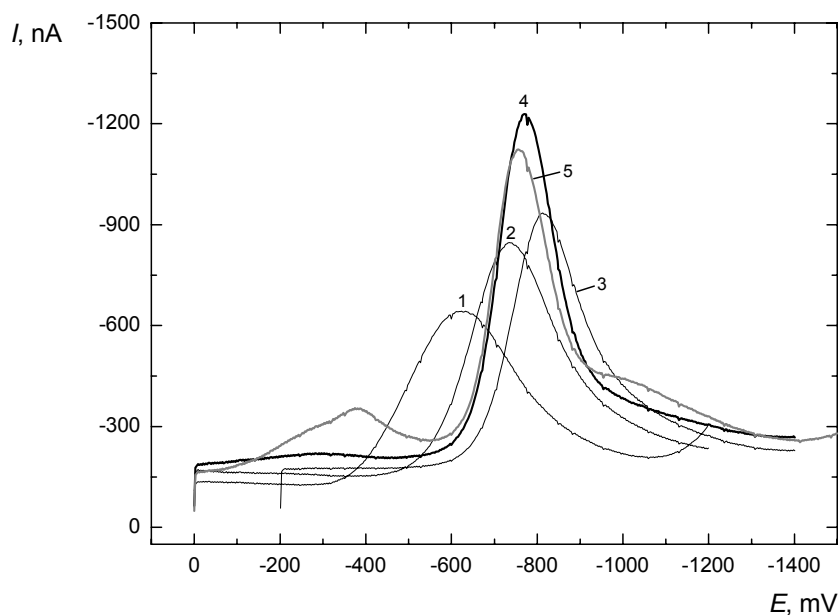
Diferenční pulsní voltametrie

Při pH^b 3,0 – 8,7 poskytuje látka jeden dobře vyvinutý pík a jeho potenciál (E_p^3) se posouvá s rostoucím pH směrem k negativnějším hodnotám (viz Tabulka 2.2, Obr. 2.3 a 2.4). V rozmezí pH^b 9,1 – 11,3 jsou patrné už píky tři (přibudou píky s potenciály E_p^2 a E_p^4). V této oblasti pH se potenciál píků nemění monotónně (nejprve se snižuje a pak se nepatrně zvyšuje). Tento jev může souviset s pasivací elektrody či s obtížnějším vyhodnocováním výšky píku. Při pH^b 11,9 můžeme pozorovat vznik čtvrtého špatně vyvinutého píku při dosud nejpozitivnějším potenciálu ($E_p^1 = -234 \text{ mV}$).

Pro potenciály píků v rozmezí pH^b 3,0 až 11,91 byly metodou lineární regrese nalezeny následující vztahy:

1. závislost (Obr. 2.4, (1)) $E_p^3 = -546,12 - 32,44 \cdot \text{pH}^b$ $R = 0,9808$
2. závislost (Obr. 2.4, (2)) $E_p^3 = -749,48 - 2,10 \cdot \text{pH}^b$ $R = 0,7953$
3. závislost (Obr. 2.4, (3)) $E_p^2 = -85,51 - 21,69 \cdot \text{pH}^b$ $R = 0,9982$

Nejvýraznější pík (I_p^3) má maximální hodnotu při pH 9,5. V rozmezí pH^b 3,0 až 9,1 a 11,3 až 11,9 je výška píku I_p^3 už značně menší (Obr. 2.5), ale tento pík zůstává největším a nejlépe vyhodnotitelným ve srovnání s píky ostatními.



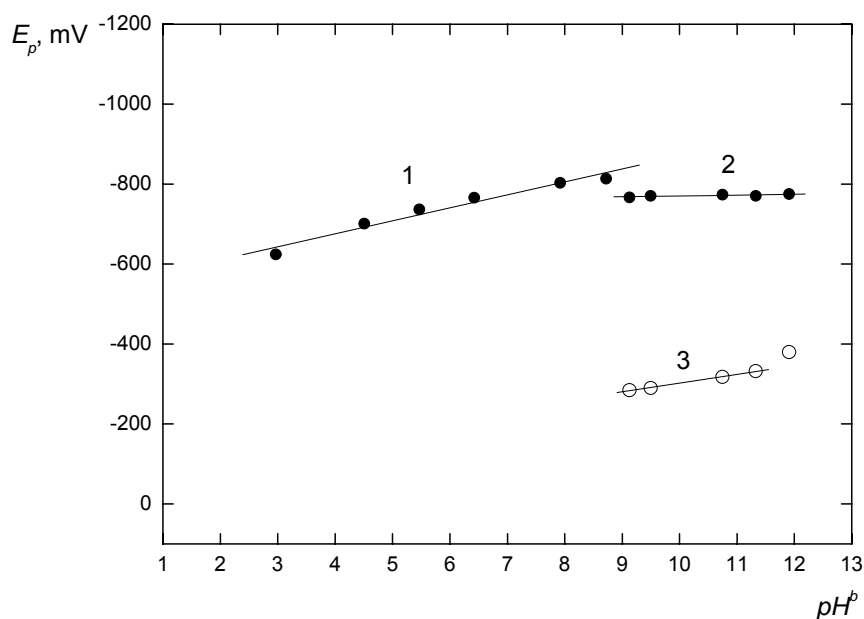
Obr. 2.3. Voltamogramy 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí MeOH-BR pufr (7:3), pH BR pufru 2,0 (1), 4,0 (2), 7,0 (3), 9,0 (4) a 12,0 (5). Měřeno metodou DPV na BDDE.

Tabulka 2.2

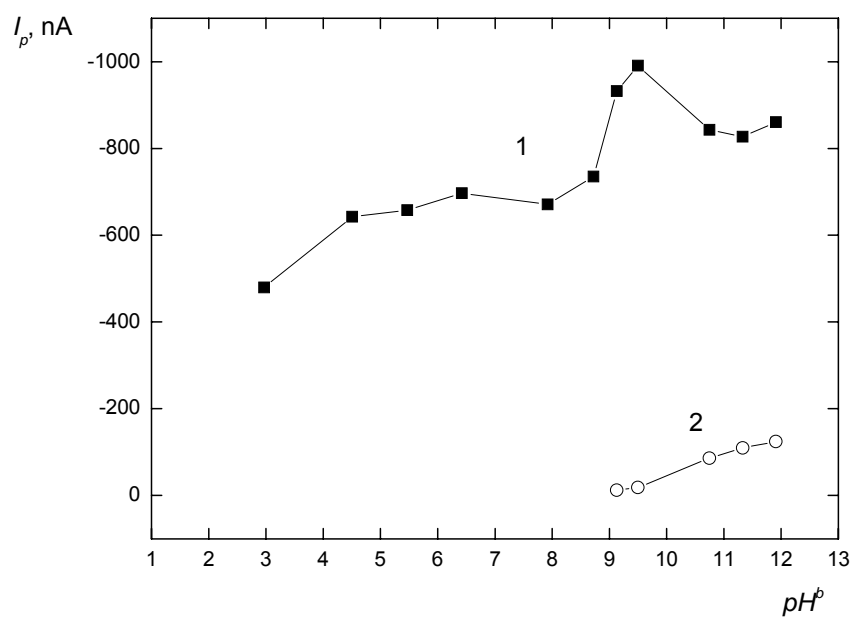
Výšky a potenciály píků 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) při různém pH měřené na BDDE metodou DPV.

pH ^a	pH ^b	$E_p^1, \text{ mV}$	$I_p^1, \text{ nA}$	$E_p^2, \text{ mV}$	$I_p^2, \text{ nA}$	$E_p^3, \text{ mV}$	$I_p^3, \text{ nA}$	$E_p^4, \text{ mV}$	$I_p^4, \text{ nA}$
2,00	3,0	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c	-624	-478	— ^c	— ^c
3,00	4,5	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c	-701	-643	— ^c	— ^c
4,00	5,5	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c	-737	-657	— ^c	— ^c
5,00	6,4	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c	-766	-697	— ^c	— ^c
6,00	7,9	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c	-803	-671	— ^c	— ^c
7,00	8,7	— ^c	— ^c	— ^c	— ^c	-814	-735	— ^c	— ^c
8,00	9,1	— ^c	— ^c	-285	-12,4	-767	-932	— ^d	— ^d
9,00	9,5	— ^c	— ^c	-290	-18,6	-771	-990	— ^d	— ^d
10,00	10,8	— ^c	— ^c	-318	-85,7	-774	-843	— ^d	— ^d
11,00	11,3	— ^c	— ^c	-332	-109,9	-771	-827	— ^d	— ^d
12,00	11,9	-234	-8,4	-380	-124,1	-775	-860	— ^d	— ^d

^a pH BR pufru; ^b výsledné pH měřeného vodně-methanolického roztoku; E_p^1 až E_p^4 potenciál prvního až čtvrtého píku; I_p^1 až I_p^4 výška prvního až čtvrtého píku; ^c pík není přítomen; ^d pík není vyhodnotitelný.



Obr. 2.4. Závislost potenciálu píku 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) na pH^b roztoku. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí MeOH-BR pufr (7:3). Nejvýraznější pík s parametry E_p^3 , I_p^3 (●; přímka 1 a 2), pík s parametry E_p^2 , I_p^2 (○; přímka 3).



Obr. 2.5. Závislost výšky píku 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) na pH roztoku. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí MeOH-BR pufr (7:3). Pík s parametry E_p^3 , I_p^3 (1), pík s parametry E_p^2 , I_p^2 (2).

Za optimální bylo zvoleno prostředí BR pufru o pH 9,0 (výsledné pH vodně-methanolického roztoku 9,5). Studovaná pracovní elektroda zde poskytuje nejlepší odezvu sledovaného píku (E_p^3 , I_p^3) s dostatečně separovanými okolními píky. Pro měření koncentrační závislosti a cyklických voltamogramu popsané v následujících kapitolách byl zvolen borátový pufr právě o pH 9,0.

Voltametrie s lineárním scanem

V rozmezí pH^b 3,0 až 9,1 poskytuje 1-NP jeden dobře vyvinutý pík s potenciálem E_p^3 (Tabulka 2.3, Obr. 2.5 a 2.7). Růst potenciálu tohoto píku se zvyšujícím se pH je popsán rovnicí lineární regrese:

$$1. \text{ závislost (Obr. 2.7 (1))} \quad E_p^3 = -655,86 - 32,21 \cdot \text{pH}^b \quad R = 0,9856$$

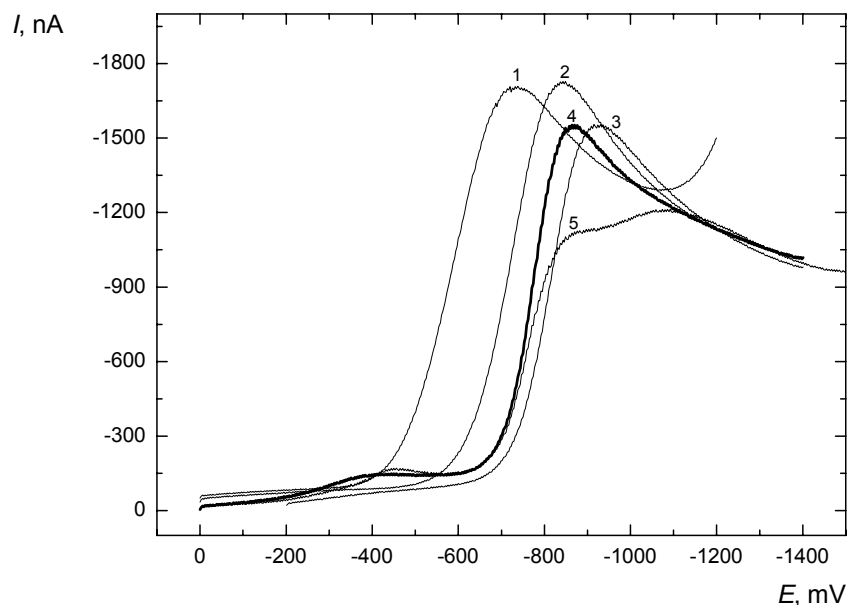
Od pH^b 9,1 se potenciál píku E_p^3 výrazně posouvá k pozitivnějším hodnotám. Při pH^b 9,1 až 11,9 je patrný další pík s potenciálem E_p^2 při pozitivnějších hodnotách než pík s E_p^3 . Od pH^b 10,8 je zřetelný i pík třetí s nejvíce negativním potenciálem E_p^4 . Nepatrný pík odpovídající potenciálu E_p^1 zaznamenaný metodou DPV při pH^b 11,9 se už zde neobjevuje.

Pro potenciály píků v rozmezí pH^b 9,1 až 11,9 byly metodou lineární regrese nalezeny následující vztahy:

$$2. \text{ závislost (Obr. 2.7 (2))} \quad E_p^3 = -786,99 - 8,48 \cdot \text{pH}^b \quad R = 0,8869$$

$$3. \text{ závislost (Obr. 2.5 (3))} \quad E_p^2 = -194,21 - 21,25 \cdot \text{pH}^b \quad R = 0,9708$$

Při pozorování závislosti výšek všech tří píků na pH^b (Obr. 2.8) lze konstatovat, že signál nejsledovanějšího píku I_p^3 s růstem pH^b celkově klesá; odezva píku I_p^2 roste a při pH^b 10,8 a 11,9 největší signál poskytuje už pík I_p^4 (Tabulka 2.3).



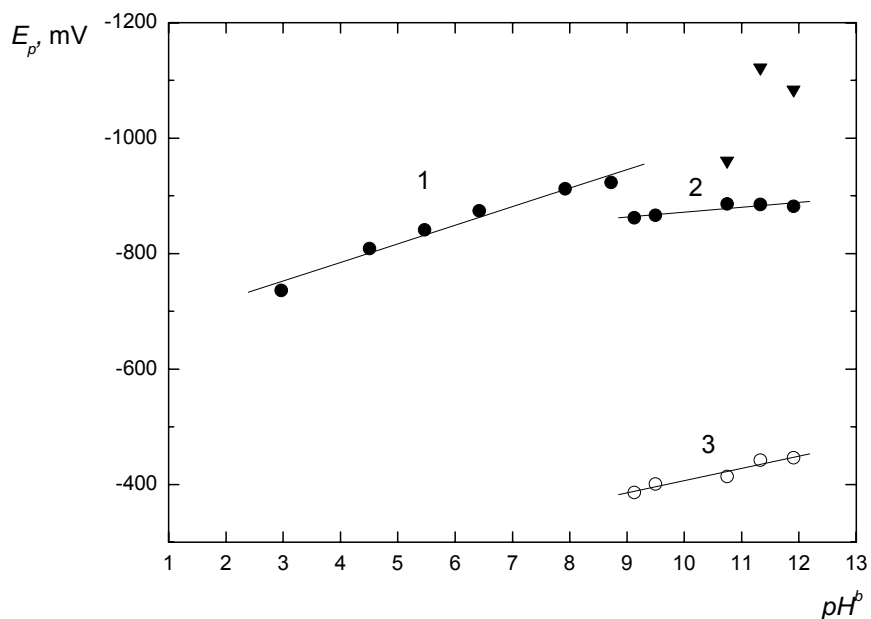
Obr. 2.5. Voltamogramy 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí MeOH-BR pufru (7:3), pH BR pufru 2,0 (1), 4,0 (2), 7,0 (3), 9,0 (4) a 12,0 (5). Měřeno metodou DCV na BDDE.

Tabulka 2.3

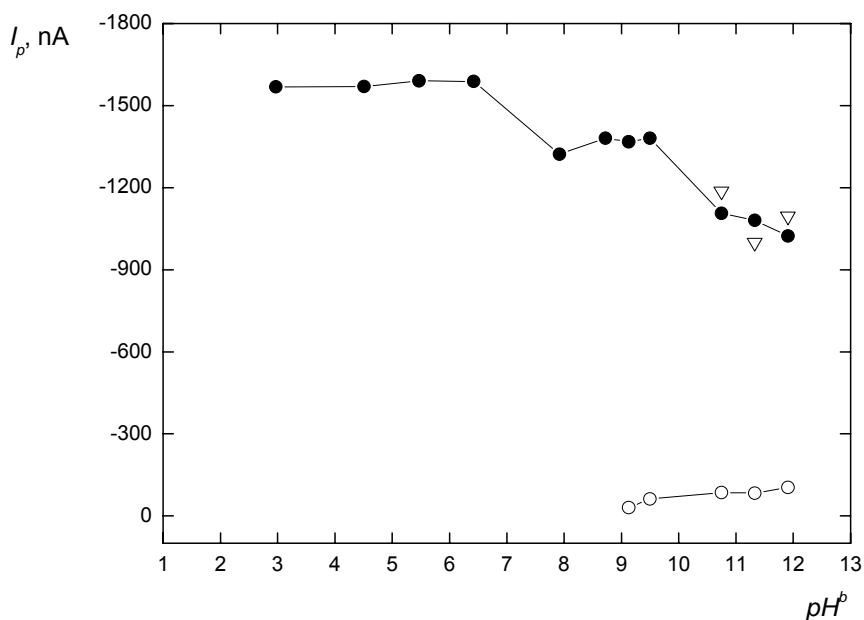
Výšky a potenciály píků 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dml}^{-3}$) při různém pH měřené na BDDE metodou DCV.

pH ^a	pH ^b	$E_p^2, \text{ mV}$	$I_p^2, \text{ nA}$	$E_p^3, \text{ mV}$	$I_p^3, \text{ nA}$	$E_p^4, \text{ mV}$	$I_p^4, \text{ nA}$
2,00	3,0	— ^c	— ^c	-736	-1568	— ^c	— ^c
3,00	4,5	— ^c	— ^c	-809	-1569	— ^c	— ^c
4,00	5,5	— ^c	— ^c	-841	-1590	— ^c	— ^c
5,00	6,4	— ^c	— ^c	-874	-1588	— ^c	— ^c
6,00	7,9	— ^c	— ^c	-912	-1322	— ^c	— ^c
7,00	8,7	— ^c	— ^c	-923	-1381	— ^c	— ^c
8,00	9,1	-386	-30,0	-862	-1368	— ^c	— ^c
9,00	9,5	-401	-61,9	-866	-1381	— ^c	— ^c
10,00	10,8	-414	-85,5	-886	-1106	-961	-1187
11,00	11,3	-442	-83,5	-885	-1081	-1122	-999
12,00	11,9	-446	-104,2	-882	-1023	-1084	-1095

^a pH BR pufru; ^b výsledné pH měřeného vodně-methanolického roztoku; E_p^2 až E_p^4 potenciál prvního až čtvrtého píku (první pík, který byl pozorován v DPV, není přítomen); I_p^1 až I_p^4 výška prvního až čtvrtého píku; ^c pík není přítomen.



Obr. 2.7. Závislost potenciálu píků 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) na pH roztoku. Měřeno metodou DCV na BDDE v prostředí MeOH-BR pufr (7:3). Nejvýraznější pík s parametry E_p^3 , I_p^3 (●; přímka 1 a 2), pík s parametry E_p^2 , I_p^2 (○; přímka 3), pík s parametry E_p^4 , I_p^4 (▼).



Obr. 2.8. Závislost výšky píku 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) na pH roztoku. Měřeno metodou DCV na BDDE v prostředí MeOH-BR pufr (7:3). Pík s parametry E_p^3 , I_p^3 (●), pík s parametry E_p^2 , I_p^2 (○) a pík s parametry E_p^4 , I_p^4 (▼).

2.4.2 Koncentrační závislost

Proměření koncentrační závislosti látky je nejdůležitějším krokem při vývoji nové analytické metody. Z analytického hlediska je žádaný co nejširší lineární úsek této závislosti, což dovoluje používat pro zjištění koncentrace analytu metodu standardního přídatku nebo metodu kalibrační křivky. Je nutno podotknout, že metodu standardního přídatku (nejvhodnější pro měření s pevnými elektrodami) lze aplikovat výhradně v lineární oblasti koncentrační závislosti. Žádoucí je i co nejvyšší směrnice této závislosti, čili co nevyšší citlivost vypracované analytické metody.

Koncentrační závislost 1-NP byla proměřena metodou DPV na BDDE v prostředí $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ borátového pufru o pH 9,0 v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (Obr. 2.9). Roztok pro měření byl připraven smícháním 3 ml borátového pufru, přibližně 3 ml methanolu, příslušného objemu zásobního roztoku 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) v methanolu a doplněním methanolem na celkový objem 10 ml.

Závislost výšky píku na koncentraci je lineární v úsecích $1 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (Obr. 2.10a, 2.10b) a $4 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (Obr. 2.11a, 2.11b). Parametry odpovídajících kalibračních závislostí a vypočtená mez detekce jsou uvedeny v Tabulce 2.4. Hodnoty korelačních koeficientů ukazují vysokou linearitu koncentrační závislosti v jednotlivých koncentračních úsecích.

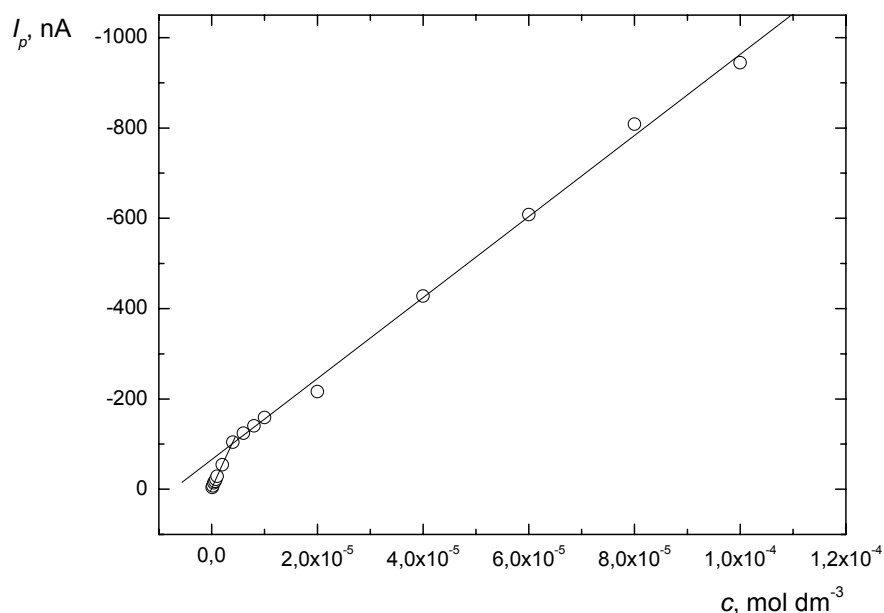
Změna směrnice koncentrační závislosti může souviset s adsorpcí stanovované látky na povrchu elektrody, s pasivací elektrody či se změnou jejích vlastností při regeneraci či aktivaci a bude vyžadovat další podrobnější studium..

Dále byla zkoumaná opakovatelnost měření výšky píků za výše uvedených podmínek pro koncentrace $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ (Obr. 2.12) a $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (Obr. 2.13). V rámci jednotlivých koncentrací během jedenácti paralelních měření hodnota potenciálu píku byla neměnná. Statistické zpracování údajů je uvedeno v Tabulce 2.5. Z vypočtených hodnot vyplývá, že reprodukovatelnost píků je velmi dobrá při vysokých i nízkých koncentracích. Hodnota meze detekce $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ ukazuje na možnost velmi citlivých stanovení 1-NP na BBDE za zjištěných podmínek.

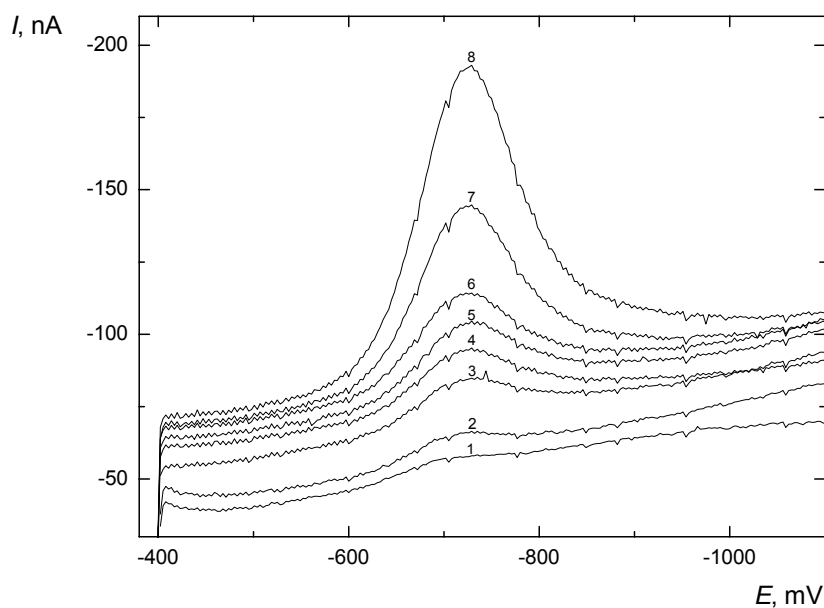
Tabulka 2.4

Parametry kalibračních závislostí 1-NP v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ a $4 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí borátového pufru o pH 9,0.

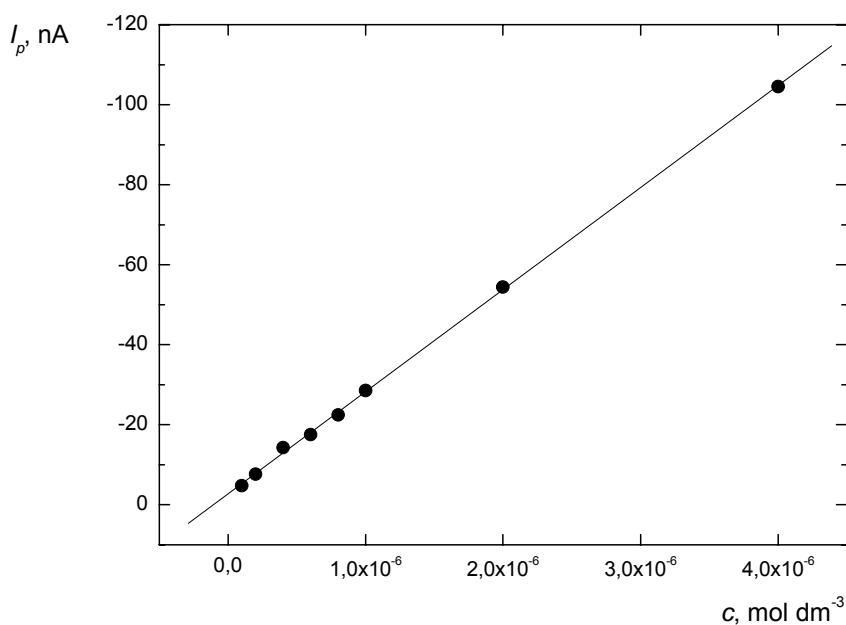
Koncentrační rozmezí	Úsek nA	Směrnice $\text{nA} \cdot \text{mol dm}^{-3}$	Korelační koeficient
$1 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$	-2,75	$-2,55 \cdot 10^7$	0,9998
$4 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	-66,42	$-8,98 \cdot 10^6$	0,9989



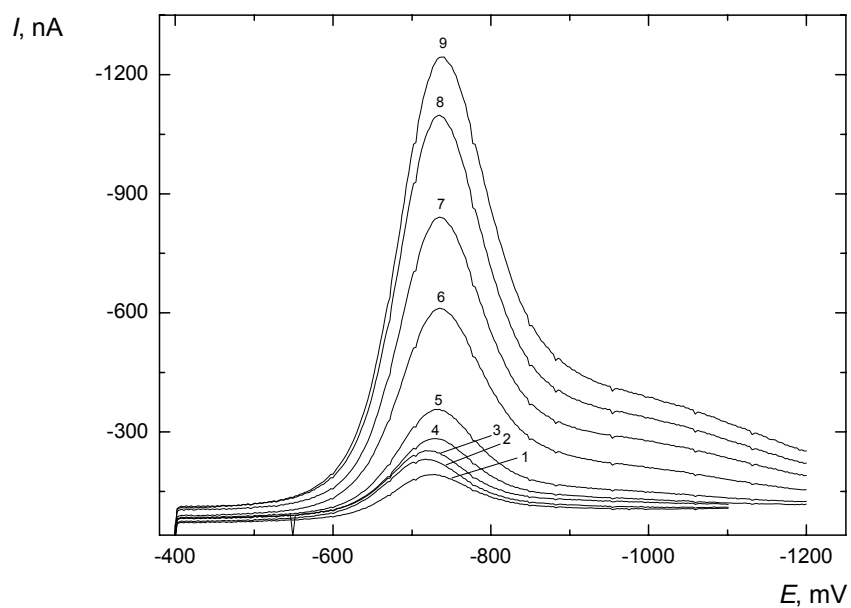
Obr. 2.9. Závislost výšky píku 1-NP na koncentraci v rozmezí $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0.



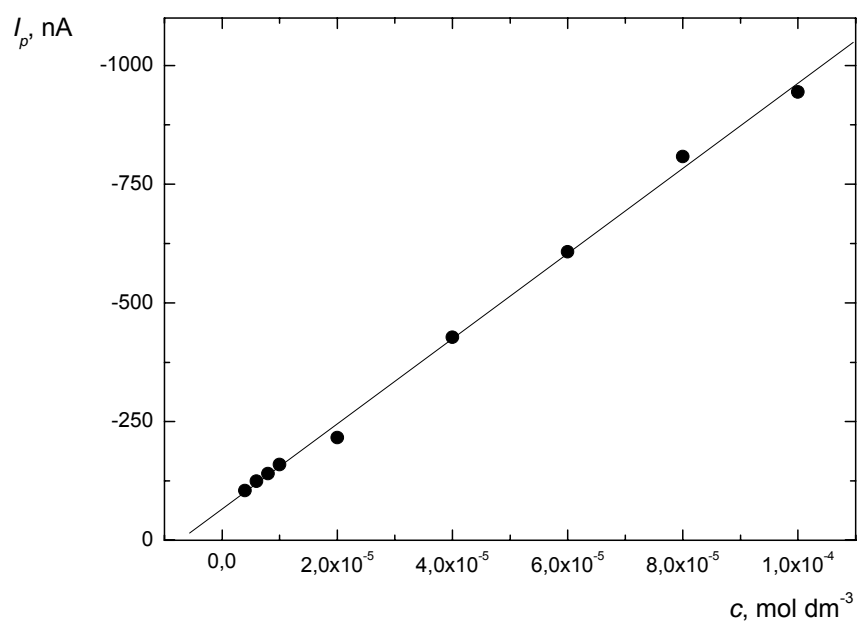
Obr. 2.10a. Voltamogramy 1-NP v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0. Koncentrace $1 \cdot 10^{-7}$ (1), $2 \cdot 10^{-7}$ (2), $4 \cdot 10^{-7}$ (3), $6 \cdot 10^{-7}$ (4), $8 \cdot 10^{-7}$ (5), $1 \cdot 10^{-6}$ (6), $2 \cdot 10^{-6}$ (7), $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (8).



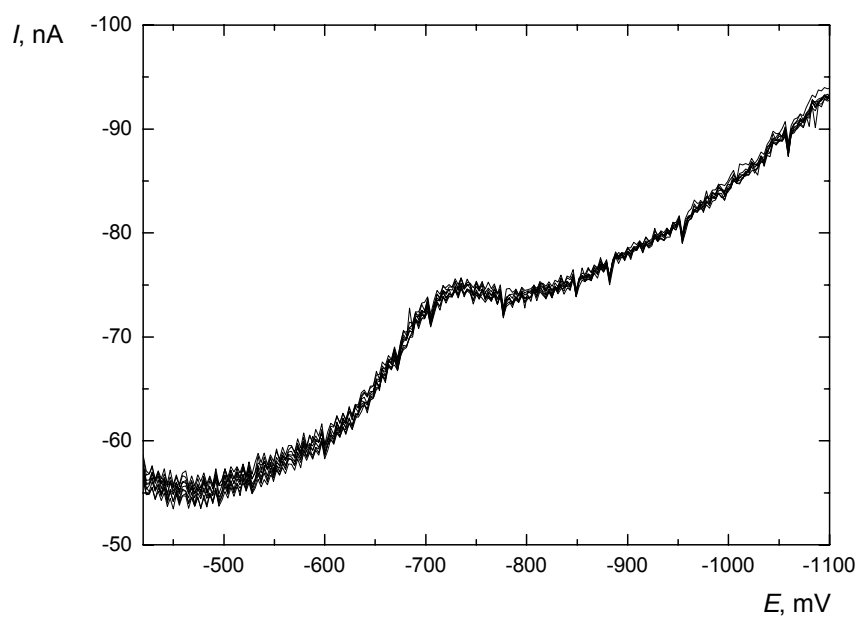
Obr. 2.10b. Závislost výšky píku 1-NP na koncentraci v rozmezí $1 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0.



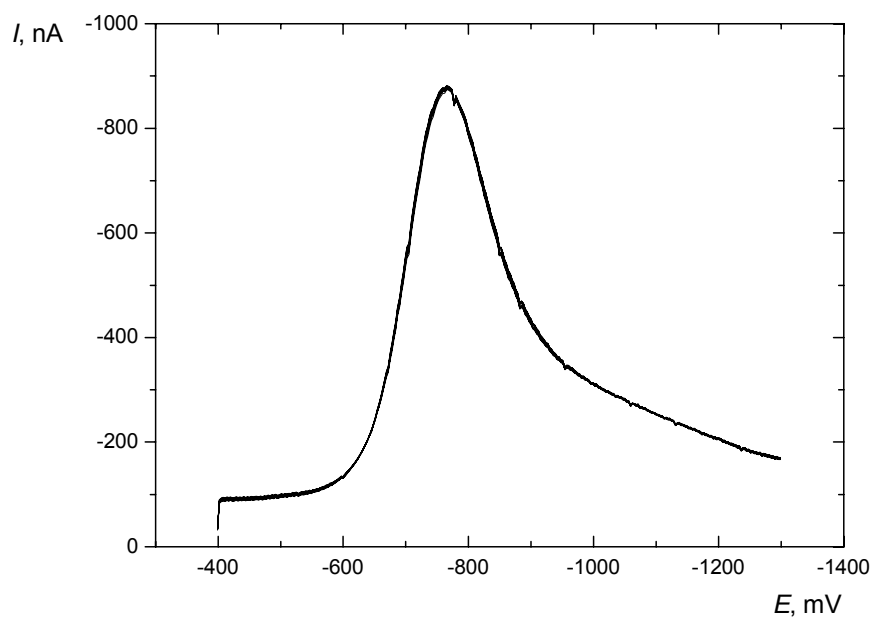
Obr. 2.11a. Voltamogramy 1-NP v koncentračním rozmezí $4 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0. Koncentrace $4 \cdot 10^{-6}$ (1), $6 \cdot 10^{-6}$ (2), $8 \cdot 10^{-6}$ (3), $1 \cdot 10^{-5}$ (4), $2 \cdot 10^{-5}$ (5), $4 \cdot 10^{-5}$ (6), $6 \cdot 10^{-6}$ (7), $8 \cdot 10^{-5}$ (8), $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (9) .



Obr. 2.11b. Závislost výšky píku 1-NP na koncentraci v rozmezí $4 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0.



Obr. 2.12. Voltamogramy 1-NP ($2 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$) pro jedenáct po sobě jdoucích měření. Metoda DPV na BDDE v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0.



Obr. 2.13. Voltamogramy 1-NP ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) pro jedenáct po sobě jdoucích měření. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0.

Tabulka 2.5

Statistické zpracování výšky píku 1-NP pro jedenáct paralelních měření. Koncentrace 1-NP $2 \cdot 10^{-7}$ a $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³. Měřeno metodou DPV na BDDE v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0.

c, mol dm ⁻³	\bar{I}_p , nA	s, nA	s _r , %	L _{1,2} , nA	LOD mol dm ⁻³	LOQ. mol dm ⁻³
$2 \cdot 10^{-7}$	-6,62	0,146	2,21	0,097	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-4}$	-765,27	8,310	1,09	5,515	–	–

\bar{I}_p průměrný proud píku; s směrodatná odchylka; s_r relativní směrodatná odchylka; L_{1,2} interval spolehlivosti; LOD mez detekce; LOQ mez stanovitelnosti.

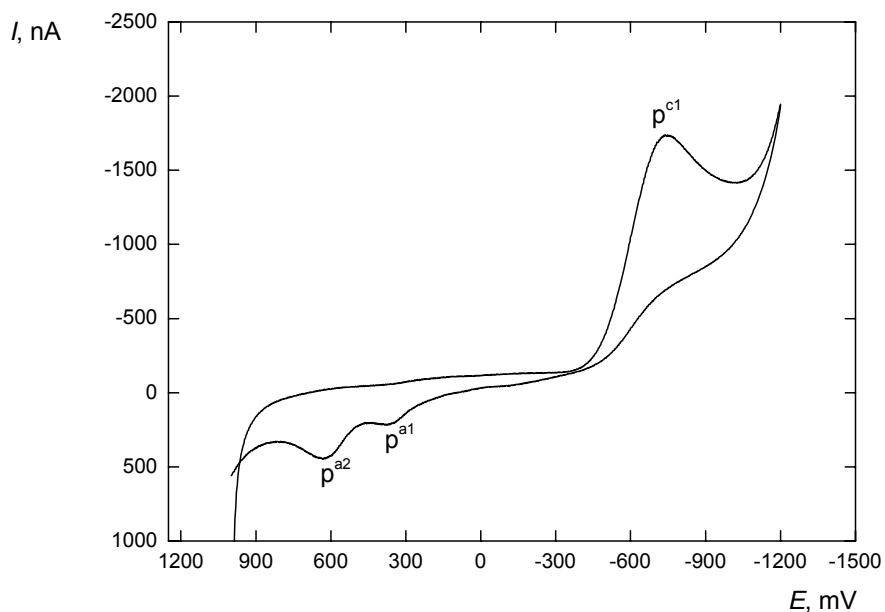
2.4.3 Cyklická voltametrie – charakteristika elektrodového děje

Cyklická voltametrie 1-nitropyrenu ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³) v prostředí BR pufru o pH^a 2,0, 7,0 a 12,0 (poměr methanol:pufr 7:3) na BDDE byla provedena za účelem vysvětlení elektrodoých dějů probíhajících na pracovní elektrodě. Dále uvedené závěry nebyly převzaty z literatury a představují pouze návrh možných elektrodoých procesů.

V prostředí BR pufru o pH^a 2,0 (Obr. 2.14) při katodickém scanu se objevuje jeden zřetelný pík p^{c1}, který přisuzujeme ireverzibilnímu procesu redukce nitroskupiny na aminoskupinu podle následující rovnice:

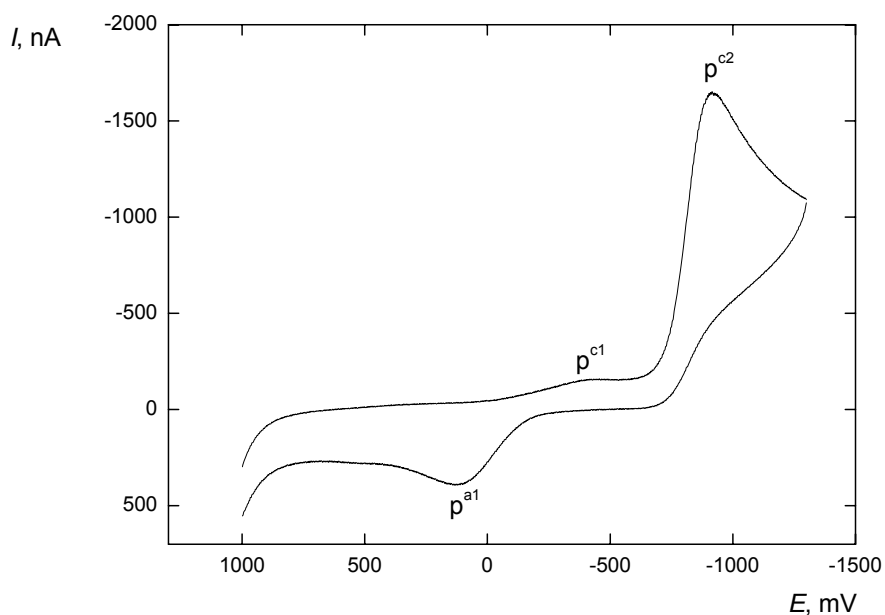


Při zpátečním anodickém scanu jsou patrné dva anodické píky p^{a1} a p^{a2}, které mohou souviset s oxidací aminoskupiny na aromatickém jádře avšak jejichž objasnění bude vyžadovat hlubší studium.



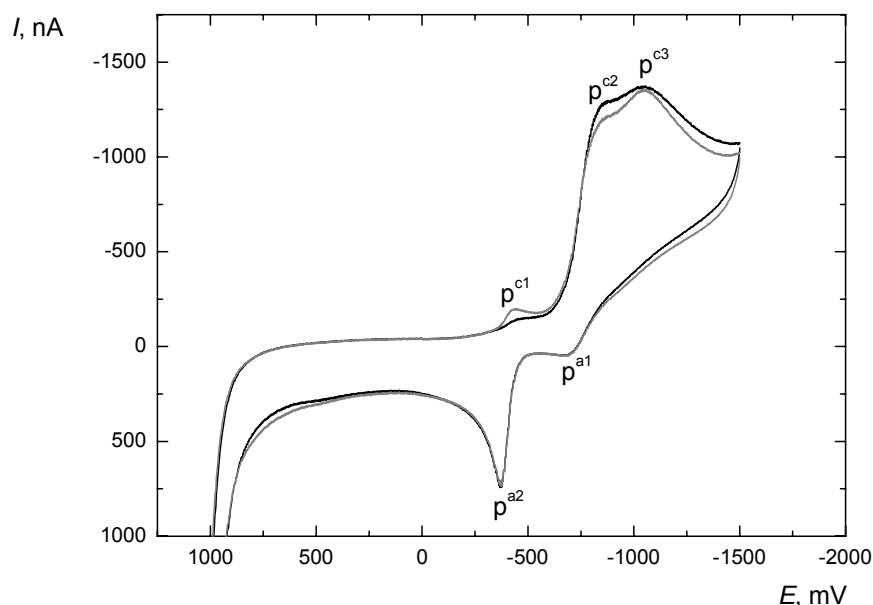
Obr. 2.14. Voltamogramy 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí MeOH-BR pufr (7:3), pH^a BR pufru 2,0. Měřeno metodou CV s rychlosti scanu 20 mV s^{-1} na BDDE.

Při pH 7,0 BR pufru (Obr. 2.15) se v katodickém scanu objevuje náznak dalšího píku p^{c1} .



Obr. 2.15. Voltamogramy 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí MeOH-BR pufr (7:3), pH^a BR pufru 7,0. Měřeno metodou CV s rychlosti scanu 20 mV s^{-1} na BDDE.

Obrázek 2.16 ukazuje cyklické voltamogramy 1-nitropyrenu při pH 12,0 BR pufru, kde je patrné více píků, jejichž interpretace bude vyžadovat důkladnější studium.



Obr. 2.16. Voltamogramy 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí MeOH-BR pufru (7:3), pH^{a} BR pufru 12,0. 1. (—) a 2. (---) scan. Měřeno metodou CV s rychlosti scanu 20 mV s^{-1} na BDDE.

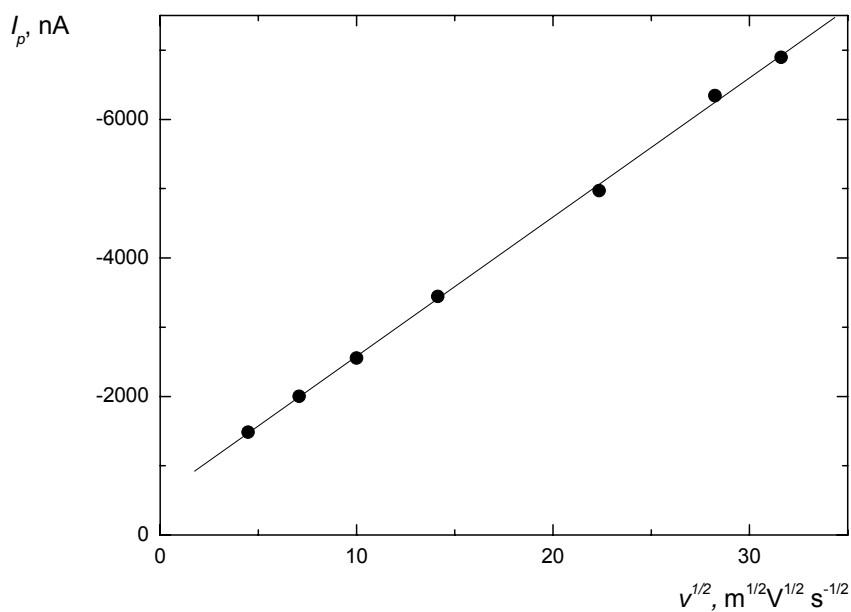
2.4.4 Závislost rychlosti scanu na výšce píku 1-nitropyrenu při DC voltametii

Byly změřeny voltamogramy 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí borátového pufru o pH 9,0 na BDDE metodou DC voltametrie při rychlostech scanu 20, 50, 100, 200, 500, 800 a 1000 mV s^{-1} (Tab. 2.6). Vynesení výšky píku 1-NP (I_p) při různých rychlostech scanu (v) proti druhé odmocnině z rychlosti scanu ukazuje Obr. 2.17. Lineární charakter této závislosti ($R = 0,9996$) svědčí o tom, že elektrodové děje probíhající na pracovní elektrodě jsou řízeny difúzí.

Tabulka 2.6

Závislost výšky píku I_p 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) na rychlosti scanu (v) v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0. DC voltametrie na BDDE.

$v, \text{ mV s}^{-1}$	$I_p, \text{ nA}$
20	-1483
50	-2004
100	-2554
200	-3443
500	-4969
800	-6344
1000	-6897



Obr. 2.17. Závislost výšky píku 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) na druhé odmocnině z rychlosti scanu v prostředí MeOH-borátový pufr (7:3), pH borátového pufru 9,0. DC voltametrie na BDDE.

3. Závěr

Na základě provedeného výzkumu elektrochemického chování roztoku 1-nitropyrenu (1-NP) ve vodně-methanolickém prostředí na bórem dopované diamantové filmové elektrodě metodami DC voltametrie, diferenční pulsní voltametrie a cyklické voltametrie byly vyvozeny následující závěry:

1. Vzhledem k velmi malé rozpustnosti stanovované látky ve vodě byl 1-NP připravován rozpuštěním jeho vypočteného množství v methanolu. Roztok pro měření byl v poměru methanol:pufr (BR pufr, borátový pufr) 7:3.

2. Změření voltamogramů 1-NP metodami DCV a DPV při různých hodnotách pH ukázalo, že optimální pH BR pufru je 9,0 (výsledné pH vodně-methanolického roztoku 9,5). Z důvodů rychlejší přípravy a jednoduššího chemického složení pro měření koncentrační závislosti a cyklických voltamogramů byl použit borátový pufr o pH 9,0.

3. Koncentrační závislost proměřená v rozmezí $1 \cdot 10^{-7}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ má lineární úseky v oblasti $1 \cdot 10^{-7}$ až $4 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³ a $4 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³.

4. Dosažená mez detekce je $1,3 \cdot 10^{-8}$ mol dm⁻³ a mez stanovitelnosti $3,9 \cdot 10^{-8}$ mol dm⁻³ (stanoveno z 11 paralelních měření roztoku 1-nitropyrenu o koncentrace $2 \cdot 10^{-7}$ mol dm⁻³).

5. Byly proměřeny cyklické voltamogramy 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³) při různých hodnotách pH měřeného roztoku a byl navržen mechanism jednoho z elektrodových dějů probíhajících na pracovní elektrodě.

6. Ze zkoumání závislosti výšky píku 1-NP ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³) na druhé odmocnině rychlosti scanu při DC voltametii ($R = 0,9996$) vyplývá, že elektrodové procesy probíhající na pracovní elektrodě jsou řízeny difúzí.

7. Z provedené studie plyne, že za stanovených podmínek lze na připravené BDDE provést voltametrické stanovení 1-nitropyrenu s dostatečnou citlivostí a přesností.

4. Literatura

1. Vliv dopravy na kontaminaci hydrosféry. Centrum dopravního výzkumu VZ2 Příloha 14, (2004).
2. Barek, J.; Bencko, V.; Cvačka, J.; Šuta, M.: Chem. Listy 92, 794 (1998).
3. Kolthoff, I. M.; (ed.), P. J. E.: Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Vol. 16, str. 188. Wiley, New York 1980,
4. Fry, A. J.: v knize: Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives (Patai, S.; ed.), str. 319. Wiley, Chichester 1982,
5. Kemula, W.; Krygowski, T. M.: v knize: Encyklopedia of the Electrochemistry of the Elements - Organic Section (Bard, A. J.; Lund, H.; ed.), Vol. 13, str. 77. Dekker, New York 1979,
6. Perrin, C. L.: v knize: Progress in Physical Organic Chemistry (Cohen, S. G.; Streitwieser, A.; Taft, R. W.; ed.), str. 250. Wiley, New York 1965,
7. Čížek, K.: Disertační práce, Univerzita Karlova v Praze, (2006).
8. J. Kielhorn, U. Wahnschaffe and I. Mangelsdorf : Environmental Health Criteria 229: Selected and Nitro-Oxy Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. World Health Organization, Geneva, 2003
9. Jacob, J.; Karcher, W.; Belliaro, J. J.; Dumler, R.; Boenke, A.: Fresenius J. Anal. Chem. 349, 755 (1991).
10. Barek, J.; Cvačka, J.; Moreira, J. C.; Zima, J.: Chem. Listy 90, 805 (1996).
11. Moller, L.: Environ. Health Perspect. 102 (Suppl. 4), 139 (1994).
12. Eight Report on Carcinogens. National Toxicology Program. U. S. Department of Health and Human Services, Washington, D. C. 1998.
13. IARC: Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Overall Evaluations of Carcinogenicity (Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42, Sup pl. 7), str. 224. IARC, Lyon 1987.,
14. Miller, E. C.; Miller, J. A.: Cancer (Philadelphia) 47, 2327 (1981).
15. Purohit, V.; Basu, A.: Chem. Res. Toxicol. 13, (2000).
16. Fu, P. P.: Drug Metab. Rev. 22, 209 (1990).
17. Kedderis, G. L.; Miwa, G. T.: Drug Metab. Rev. 19, 33 (1988).
18. Howard, P. C.; Beland, F. A.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 104, 727 (1982).

19. Stiborová, M.; Mikšanová, M.; Martínek, V.; Frei, E.: Czech. Chem. Commun. 65, 297 (2000).
20. Stiborová, M.; Hájek, M.; Vošmiková, H.; Frei, E.; Schmeiser, H. H.: Collect. Czech. Chem. Commun. 66, 959 (2001).
21. Stiborová, M.; Frei, E.; Sopko, B.; Wiesslwr, M.; Schmeiser, H. H.: Carcinogenesis 23, 617 (2002).
22. Stiborová, M.; Hájek, M.; Frei, E.; Schmeiser, H. H.: Gen. Physiol. Biophys. 20, 375 (2001).
23. Beland, F. A.; Kadlubar, F. F.: v knize: Handbook on Experimental Pharmacology (Cooper, C. S.; Grover, P. L.; ed.), sv. 94/1, str. 267. Springer-Verlag, Berlin 1990.,
24. Bishop, J.: Cell 64, 235 (1991).
25. Harris, C.: Cancer Res. 21, 5023 (1991).
26. Aaronson, S.: Science (Washington, D.C.) 254, 1146 (1991).
27. Sekyra, M.; Leníček, J.; Bednářková, K.; Beneš, I.: Chem. Listy 94, 924 (2000).
28. Kawanaka, Y.; Sakamoto, K.; Wang, N.; Yun, S.: J. Chromatogr. A 1163, 312 (2007).
29. Paschke, T.; Hawthorne, S. B.; Miller, D. J.; Wenclawiak, B.: J. Chromatogr. 609, 333 (1992).
30. Barreto, R. P.; Albuquerque, F. C.; Netto, A. D. P.: J. Chromatogr. A 1163, 219 (2007).
31. Hayakawa, K.; Lu, C.; Mizukami, S.; Toriba, A.; Tang, N.: J. Chromatogr. A 1107, 286 (2006).
32. Kamiura, T.; Kawaraya, T.; Tanaka, M.; Nakadoi, T.: Anal. Chim. Acta 254, 27 (1991).
33. Šebková, S.; Navrátil, T.; Kopanica, M.: Chem. Listy 97, 843 (2003).
34. Šebková, S.; Navrátil, T.; Kopanica, M.: Anal. Lett. 36, 2767 (2003).
35. Daňhel, A.; Pecková, K.; Čížek, K.; Barek, J.; Zima, J.; Yosypchuk, B.; Navrátil, T.: Chem. Listy 101, 144 (2007).
36. Barek, J.; Pumera, M.; Muck, A.; Kadeřábková, M.; Zima, J.: Anal. Chim. Acta 393, 141 (1999).
37. Fischer, J.; Vaňourková, L.; Daňhel, A.; Vyskočil, V.; Čížek, K.; Barek, J.; Pecková, K.; Yosypchuk, B.; Navrátil, T.: Int. J. Elektrochem. Sci. 2, 226 (2007).
38. Iwaki, M.; Sato, S.; Takahashi, K.; Sakairi, H.: Nucl. Instrum. Methods 209, 1129 (1983).

39. Pleskov, Y.; Sakharova, A.; Krotova, M. D.; Bouilov, L.; Spitsyn, B. V.: *J. Electroanal. Chem.* 228, 19 (1987).
40. Gragner, M. C.; Xu, J.; Strojek, J. W.; Swain, G. M.: *Anal. Chim. Acta* 397, 145 (1999).
41. Berek J.: *Diamanové pracovní elektrody. V: Možnosti inovací v elektroanalytické chemii.* Prague Centre for Innovations in Electroanalytical Chemistry, str.119. Praha 2007.
42. Swain, G. M.; Anderson, A. B.; Angus, J. C.: *MRS Bulletin* 23, 56 (1998).
43. Xu, J.; Granger, M. C.; Chen, Q.; Strojek, J. W.; Lister, T. E.; Swain, G. M.: *Anal. Chem.* 69, 591A (1997).