UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie

STANOVENÍ AMINOANTHRACHINONU NA CPE

Diplomová práce

Studijního oboru analytické chemie

Praha 2007

Veronika Tinková

Ráda bych poděkovala Doc. RNDr. Jiřímu Zimovi. CSc. Za trpělivost, cenné rady, odborné vedení a veškerou pomoc při vypracování této diplomové práce, která vznikla za finanční podpory MŠMT ČR (projekt MSM 0021620857 a projekt LC06035) a Grantové agentury ČR (grant 203/04/0136). Děkuji také své rodině a přátelům za důvěru, podporu a pomoc, kterou mi při práci poskytovali.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Doc. RNDr. Jiřího Zimy, 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 4.5. 2007

Veronika Jinková

podpis

Obsah

1. Seznam zkratek a symbolů 5
2. Úvod.....6
2.2 Charakterizace studované látky.....8
2.3 Metody stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu.....11
3. Experimentální část.....12
3.1 Uhlíková pastová elektroda.....12
3.2 Chemikálie.....15
3.3 Aparatura.....17
3.4 Stálost zásobního roztoku 1,2-diaminoanthrachinonu.....18
4. Stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu DC voltametrií.....19
4.1 Vliv pH.....19
4.2 Koncentrační závislosti.....22
4.3 Vliv akumulace.....25
4.4 Modelové vzorky.....27
5. Stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu DP voltametrií.....29
5.1 Vliv pH 29
5.2 Koncentrační závislosti.....32
5.3 Vliv akumulace.....35
5.4 Modelové vzorky.....38
6. Stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu pomocí
HPLC s elektrochemickou detekcí 41
6.1 Vliv pH.....41
6.2 Koncentrační závislosti.....43
7. Závěr.....47
8. Seznam literatury.....48

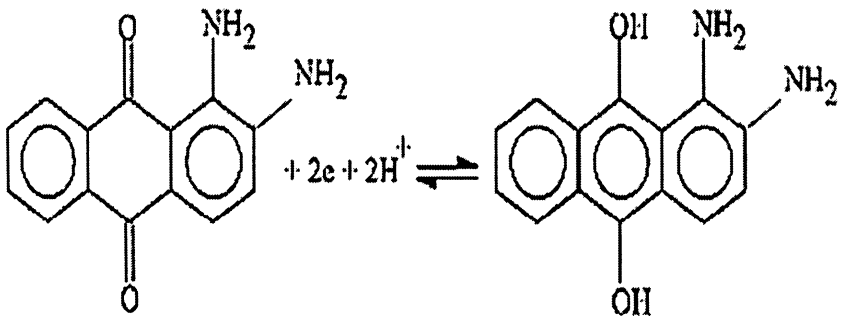
1. Seznam zkratek a symbolů

1,2-DAAQ	1,2-diaminoanthrachinon
c, mol.dm^{-3}	molární koncentrace
t, s	čas
I_p, A	výška píku
A_p, V.s	plocha píku
E_p, V	poloha píku
I, A	proud
E, V	potenciál
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
DPV	diferenční pulzní voltametrie
L_D	mez detekce
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
L_S	mez stanovitelnosti

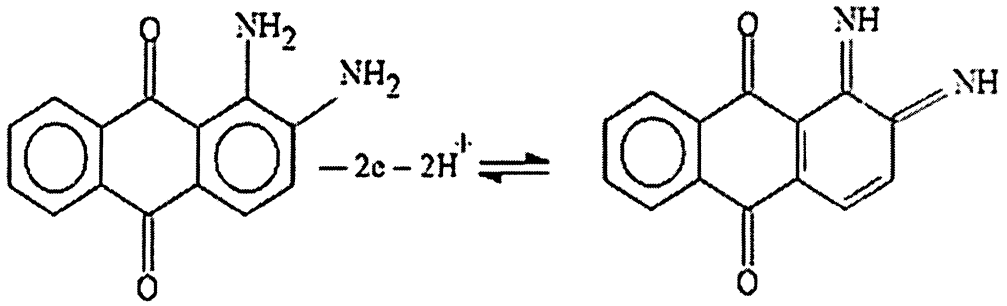
2. Úvod

Aminosubstituované anthrachinony patří mezi toxické a karcinogenní látky znečišťující životní prostředí [1]. Vzhledem k jejich dlouholetému používání v průmyslu se vyskytují v půdě, sedimentech, vodě i potravinách [2]. Tyto látky se používají jako meziprodukty ve výrobě azobarviv a pigmentů [3-8], polyimidů [9] a protinádorových léčiv [10-11]. Informace o elektrochemických vlastnostech jsou důležité pro porozumění mechanismu jejich působení. Značný zájem je věnován také stanovení v reálných matricích. Vzhledem k časové a finanční náročnosti chromatografických metod je snaha nalézt levnější a rychlejší metody stanovení. Tato diplomová práce je zaměřena na optimalizaci podmínek pro stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu na uhlíkových pastových elektrodách technikami DC a diferenční pulzní voltametrie a HPLC s elektrochemickou detekcí.

1,2-Diaminoanthrachinon (1,2-DAAQ) obsahuje dvě různé elektroaktivní skupiny: -CO- a $-NH_2$. Pro stanovení 1,2-DAAQ lze využít redukce karbonylové skupiny na –OH skupinu (obr. 1.1). Druhou elektroaktivní aminoskupinu lze elektrochemicky oxidovat na imin (obr. 1.2).Tato oxidace probíhá při pozitivních potenciálech a k tomuto účelu jsou vhodné uhlíkové pastové elektrody.



Obr. 1.1 Redukce 1,2-diaminoanthrachinonu



Obr. 1.2 Oxidace 1,2-diaminoanthrachinonu

2.2 Charakterizace studované látky

1,2-diaminoanthrachinon

C.A.S. name: 1,2-diamino-9,10-anthracenedione

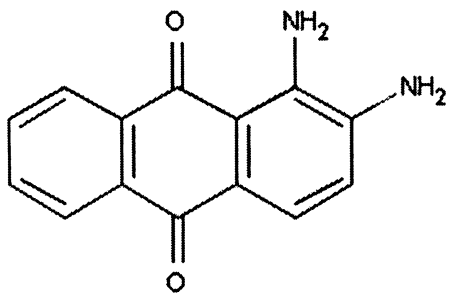
C.A.S. Registry number : 1758-68-5

Sumární vzorec: $C_{14}H_{10}N_2O_2$

Molární hmotnost: 238,25

Bod varu: 289-291°C

Strukturní vzorec:



Další názvy:

9,10-Anthracenedione, 1,2-diamino-

1,2-Diaminoanthraquinone

Anthraquinone (9,10), 1,2-diamino-

1,2-Diamino-9,10-anthraquinone

Anthraquinone, 1,2-diamino-

Tmavě hnědý prášek rozpustný v organických rozpouštědlech (ethanol, methanol, chloroform atd.), ve vodě nerozpustný.

Základem anthrachinonových barviv je anthrachinon, obsahující dvě elektronakceptorové karbonylové skupiny (λ_{max} = 325 nm).

Molekula anthrachinonu obsahuje dva konjugované systémy oddělené karbonylovými skupinami. Maximum absorpce nesubstituovaného anthrachinonu leží v UV-oblasti spektra; ale absorpční křivka zasahuje do viditelné oblasti (do 435 nm), a proto má anthrachinon slabě žlutou barvu.

Zavedením elektrondonorových substituentů do molekuly anthrachinonu se odstín barviva prohlubuje a jeho intenzita se zesiluje vlivem interakce těchto substituentů s karbonylovými skupinami prostřednictvím systému dvojných vazeb. Hloubka odstínu závisí na poloze elektrondonorových substituentů. Jestliže jsou v poloze 1, je odstín anthrachinonové sloučeniny hlubší než v poloze 2. Systém konjugovaných dvojných vazeb je v prvním případě delší (4 dvojné vazby) než ve druhém (3 dvojné vazby).

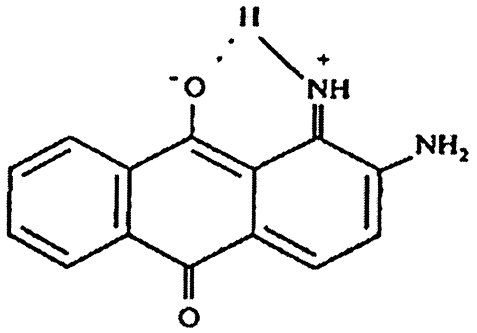
Zavedením druhého elektrondonorového substituentu do molekuly se odstín ještě více prohloubí.

Aminoanthrachinonová barviva se získávají redukcí nitroanthrachinonů, nebo substitucí již zavedených substituentů (halogenů, nitroskupin a sulfoskupin). Využívá se jejich rozdílné reaktivity, která se zmenšuje v řadě Br > Cl > NO_2 > OH > NH_2 . [12].

Aminoanthrachinonová barviva je možno co do brilance a čistoty odstínu srovnat s triarylmethanovými barvivy; ve srovnání s nimi však mají mnohem vyšší stálost, včetně stálosti na světle. Vysoká stálost těchto barviv je způsobena tvorbou vodíkové vazby mezi aminoskupinou v poloze 1 a skupinou karbonylovou obr. 1.3.

Intramolekulární a intermolekulární vodíkové vazby mohou ovlivňovat elektrochemické chování 1,2-DAAQ. Protická rozpouštědla např. amoniak vytvářejí s chinonovými radikálovými anionty velmi snadno intermolekulární vodíkové vazby, které konkurují intramolekulárním vodíkovým vazbám.V aprotickém rozpouštědle jsou intramolekulární vodíkové vazby pevnější.

Délka intramolekulární vodíkové vazby závisí na typu rozpouštědla [13-15].



Obr. 1.3 Intramolekulární vazba

2.3 Metody stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu

1,2-DAAQ lze stanovit pomocí LC – RP chromatografie na koloně Chrompack s vnitřním průměrem 3,0 mm, délkou 200 mm a 5 μm Chromspher C18 jako náplní [16] nebo LC chromatografií s normálními fázemi na koloně Chrompack s vnitřním průměrem 4,6 mm, délkou 200 mm a 5 μm Lichrosorb SI 60 silica jako náplní. Jako detektor lze použít Perkin-Elmer LS-40 fluorescenční detektor. Za těchto podmínek lze dosáhnout meze detekce 2.10^{-8} $mol.dm^{-3}$ [17].

1,2-DAAQ lze stanovit také chronopotenciometricky s konstantním proudem 6 μA v acetátovém pufru pomocí DNA modifikované SPE. Tato metoda využívá interakce analytu s DNA. Za těchto podmínek lze dosáhnout meze detekce 5.10^{-8} $mol.dm^{-3}$ [18].

Většina prací je věnována výrobním postupům [19-21] a studiu vlastností [22-25].

3. Experimentální část

3.1 Uhlíková pastová elektroda

První uhlíkové pastové elektrody (CPE) byly připraveny roku 1958 R. N. Adamsem ve snaze získat elektrodu s obnovitelným povrchem, použitelnou pro anodické oxidace. První modifikovaná uhlíková pasta byla připravena v roce 1964, ale zájem o ně výrazně vzrostl až v roce 1981 [26].

V dnešní době se CPE uplatňují při stanovení stopových množství kovů v iontových formách, při organické analýze i stanovení biologicky důležitých látek. Z hlediska citlivosti jsou vhodné především techniky voltametrické rozpouštěcí analýzy. CPE mají využití také v technikách jako je ampérometrie, chronopotenciometrie nebo coulometrie [27].

Uhlíkové pastové elektrody lze považovat za zvláštní typ pevných elektrod. Patří tedy do skupiny s běžnými uhlíkovými elektrodami (např. skelný uhlík, pyrolytický grafit aj.) a elektrodami z ušlechtilých kovů (Pt, Au nebo Ag). Uhlíková pasta není kompaktním materiálem, avšak CPE bývají zařazovány mezi pevné elektrody z důvodu obecně podobných elektrochemických charakteristik. Z hlediska potenciometrických měření však vykazují vlastnosti elektrod s kapalinovými membránami. Někdy bývají označovány jako tzv. kompozitní elektrody, protože na rozdíl od jednoduchých elektrod (C, Pt, Au) obsahují složku vodivou (uhlík) i izolační (pojivo). V současnosti je upřednostňováno klasifikovat CPE jako heterogenní uhlíkové elektrody s kapalným pojivem. [28]

Uhlíkový prášek je elektroaktivní částí pasty. K přípravě dvousložkových (nemodifikovaných) uhlíkových past se většinou používají běžně komerčně dodávané spektrální grafitové prášky (Aldrich, Sigma, Fluka). Ty by měly mít velikost zrna v řádu μm a uniformní distribuci velikosti těchto částic. Dále by měly splňovat požadavek snížené absorpční schopnosti a vysoké chemické čistoty. Obvykle se uhlíkový prášek jinak nezpracovává.

Binární uhlíkové pasty obsahují jako pojivo organickou kapalinu, jejíž hlavní funkcí je mechanické spojení grafitových částic. Vedle toho však právě kapalná složka rozhoduje

o většině charakteristických vlastností past. Na prvním místě je nutno jmenovat směsi vyšších kapalných uhlovodíků, tzv. minerální oleje, přičemž nejoblíbenějším zástupcem této skupiny je Nujol®. Poměrně často používané jsou i silikonové oleje a tuky; příležitostné uplatnění nacházejí organické estery (např. triarylfosfáty) či halogenované uhlovodíky. Kritéria pro výběr kapalných pojiv pro přípravu uhlíkových past jsou především chemická netečnost a elektroinaktivita, dále vysoká viskozita a malá těkavost. A v neposlední řadě také minimální rozpustnost a snížená mísitelnost s organickými rozpouštědly. Pasty s minerálním olejem jsou v roztocích s organickým rozpouštědlem málo odolné, mohou se jím rozkládat. Pro tyto podmínky bylo dosaženo dobrých výsledků se silikonovým olejem [29].

Základem modifikovaných past je směs uhlíkového prášku a neelektrolytické pojivo. Další součástí ve směsi je modifikátor. Obvykle bývá přítomný pouze jeden modifikátor, ale pasty mohou být modifikovány dvěma i více složkami. Množství modifikátoru se pohybuje v rozmezí 10-30% (m/m), v závislosti na charakteru modifikující složky a schopnosti vytvořit dostatečně aktivní pastu. Modifikace lze aplikovat na celý objem pasty, kdy obvykle slouží selektivně pro určitou látku nebo lze modifikovat jen povrchovou vrstvu uhlíkové pasty in situ. Vrstva může být po analýze jedné látky odstraněna a uhlíková pastová elektroda později použita ke zcela jinému účelu. Vzhledem k těmto výhodám je modifikovaným uhlíkovým pastovým elektrodám věnována velká pozornost [30-36].

Již namíchané a připravené uhlíkové pasty jsou komerčně dostupné (Metrohm), přesto je více preferována laboratorní příprava. Její oblíbenost spočívá v možnosti výběru složek směsi a jejich poměru. Zvolený grafit se smísí s pastovou kapalinou v poměru, který do značné míry vychází z předchozích zkušeností a doporučení; optimální poměr se obvykle volí v rozmezí 0,4-0,5 ml pojiva +1,0 g uhlíkového prášku. Zvětšováním podílu uhlíkového prášku se vlastnosti uhlíkových past přibližují vlastnostem pevných elektrod. Vzrůstá zbytkový proud, ale zároveň i odezva detektoru.

Konstrukce CPE závisí na typu elektrody, charakteru měření a celkovém uspořádání elektrod. Připravená uhlíková pasta se vpraví do vhodného elektrodového pouzdra, nejčastěji do teflonového válečku opatřeného otočným pístem (pro jednoduchou obnovu uhlíkové pasty). Pro většinu elektrochemických měření se průměr otvoru v těle elektrody pohybuje od 2 do 10 mm, čemuž odpovídá i povrch elektrody.

Pro voltametrická měření jsou nejvhodnější koncovky s průměrem otvoru 1-2 mm. Na větším povrchu se nepříznivě projevuje vzrůst zbytkových proudů neboť příliš velká plocha se nedostatečně polarizuje. Velký pracovní povrch je vhodný pro coulometrická nebo potenciometrická měření. [26]

Uhlíkové pasty jsou typické heterogenní materiály a v důsledku přítomného kapalného pojiva mívají zcela charakteristickou strukturu.

Fyzikálně-chemické a elektrochemické vlastnosti jsou úzce spojeny se specifickou mikrostrukturou uhlíkových past, kde jsou uhlíkové částice pokryté tenkým filmem pojiva. Lipofilní charakter CPE ovlivňuje specifickou reakční kinetiku mnoha elektrodových reakcí organických redoxních systémů. Reakční kinetika může být také ovlivněna kvalitou grafitu. V neposlední řadě hraje značnou roli také poměr uhlíkového prášku a pojiva. Uhlíkové pasty mají velmi nízký ohmický odpor. Běžné směsi s parafinovými nebo silikonovými oleji mají odpor jen kolem 10 Ω.

CPE mají velké přepětí kyslíku, tudíž je možné sledovat elektrodové reakce až k velmi pozitivním potenciálům a stanovit látky na základě jejich anodické oxidace. Katodická oblast je ve srovnání např. s rtuťovou elektrodou omezená. Při použití CPE pro anodické oxidace nedochází k ireverzibilní tvorbě oxidů na povrchu jako u elektrod z kovových materiálů.

Důležitou charakteristikou CPE je reprodukovatelnost odezvy. Vzhledem k heterogenitě pasty je povrch špatně definovaný a vykazuje horší reprodukovatelnost oproti rtuťové elektrodě nebo oproti elektrodám z kompaktních materiálů [37].

3.2 Chemikálie

1,2-diaminoanthrachinon (Aldrich)

Zásobní roztok o koncentraci 1.10^{-3} $mol.dm^{-3}$ byl připraven rozpuštěním 23,87 mg 1,2-diaminoanhtrachinonu v methanolu a doplněním na celkový objem 100 ml.

Roztoky o nižších koncentracích byly připraveny přesným ředěním tohoto zásobního roztoku methanolem.

Další použité chemikálie

Dihydrogenfosforečnan sodný (Lachema a.s.)

Hydroxid sodný (Lach-Ner, s.r.o.)

Kyselina octová (Lach-Ner, s.r.o.)

Kyselina fosforečná (Lachema a.s.)

Methanol (Lach-Ner, s.r.o.)

Deionizovaná voda (Millipore Q-plus Systeme, Millipore)

Methanol for HPLC (Lach-Ner, s.r.o.)

Brittonův – Robinsonův tlumivý roztok

A. Kyselá složka byla připravena smícháním 2,74 g kyseliny borité, 2,7 ml kyseliny fosforečné (85%, ρ = 1,71 g/ml) a 2,31 ml kyseliny octové (98%, ρ = 1,06 g/ml) v jednolitrové odměrné baňce a doplněním deionizovanou vodou po rysku.

B. Alkalická složka byla připravena rozpuštěním 8 g hydroxidu sodného v deionizované vodě v jednolitrové odměrné baňce.

Brittonovy – Robinsonovy pufry o příslušném pH byly připravovány smícháním složek A a B.

Uhlíková pasta

Uhlíková pasta byla připravena smícháním 250 mg uhlíkového prášku (glassy carbon spherical powder typ 2, Alfa Aesar) a 90 µl minerálního oleje (Fluka).

Fosfátový pufr

Složka A byla připravena rozpuštěním 1,557 g dihydrogenfosforečnanu sodného v deionizované vodě v jednolitrové odměrné baňce.

Pro snížení pH fosfátového pufru byla použita koncentrovaná kyselina fosforečná a pro zvýšení pH 0,2M hydroxid sodný.

Jednotlivé vzorky byly připravovány přidáním 1 ml methanolického roztoku 1,2-DAAQ o příslušné koncentraci do 10 ml odměrné baňky a doplněním Brittonovým-Robinsonovým pufrem o příslušném pH po rysku.

Mobilní fáze byla připravována smícháním 80 ml methanolu a 20 ml fosfátového pufru o příslušném pH. Před použitím byl z mobilní fáze odstraněn vzduch na ultrazvukové čističce.

3.3 Aparatura

Voltametrická měření byla provedena na sestavě Eco-Tribo Polarograf se softwarem Polar Pro verze 5 (Polaro-Sensors, Praha). Program pracoval v operačním systému Windows XP (Microsoft Corp.)

Jednotlivá měření byla prováděna v tříelektrodovém systému. Jako pracovní elektroda byla použita uhlíková pastová elektroda, jako referentní argentchloridová elektroda s 3 $mol.dm^{-3}$ KCl a jako pomocná elektroda byla použita platinová drátková elektroda. Studovaná látka byla stanovována technikou DC voltametrie s rychlostí polarizace 20 $mV.s^{-1}$ a technikou diferenční pulzní voltametrie s rychlostí nárůstu potenciálu 20 $mV.s^{-1}$, výškou pulzu 50 mV a šířkou pulzu 80 mV. Klidová doba byla 10 s.

Pro stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu byla použita uhlíková pasta, která byla připravena důkladným smícháním 250 mg uhlíkového prášku (glassy carbon spherical powder typ 2, Alfa Aesar) a 90 µl minerálního oleje (Fluka). Pastou bylo naplněno tělo elektrody. Obnovení elektrodového povrchu bylo prováděno vytlačením pasty pomocí pístu a otřením o navlhčený filtrační papír.

Měření pH byla prováděna na digitálním přistroji pH meter 3510 (Jenway) s kombinovanou skleněnou elektrodou.

Spektrofotometrická měření byla prováděna na UV/VIS spektrofotometru PYE UNICAM PU 8800 (Philips)

Ultrazvuková čistička PS 02000A (ECOM)

Chromatografická měření byla provedena na koloně Kromasil – C18 (Prochrome). Délka kolony 250 mm a vnitřní průměr 4,6 mm. Dávkováno bylo 20 µl vzorku dávkovačem LCI se smyčkou. Nástřik byl prováděn injekční stříkačkou.

Vysokotlaká pumpa HPP 5001 (Laboratorní přístroje Praha)

Elektrochemická detekce byla prováděna pomocí detektoru CHI802B (CH Instruments, Inc. , USA).

Spektrofotometrická detekce byla prováděna na Variable wavelength detektor (Sapphire).

Kalibrační závislosti byly vyhodnoceny metodou lineární regrese.

Mez detekce byla stanovena jako množství analytu poskytující pík, jehož výška se právě rovná trojnásobku absolutní hodnoty šumu.

3.4 Stálost zásobního roztoku 1,2-diaminoanthrachinonu

Stálost zásobního roztoku 1,2-diaminoanthrachinonu byla sledována spektrofotometricky v křemenných kyvetách o tloušťce 1 mm. Koncentrace roztoku byla 1.10^{-3} mol.dm^{-3} a referentní kyveta obsahovala methanol. Absorbance byla měřena při vlnových délkách $\lambda_{max,\ 1}$ = 263,4 nm a $\lambda_{max,\ 2}$ = 517,7 nm, při kterých měl stanovovaný analyt absorpční maxima.

V tab. 2.1 jsou zaznamenány výsledky měření v průběhu 2 měsíců. Z dané závislosti vyplývá, že 1,2-DAAQ je po dobu dvou měsíců při uchovávání v chladu a temnu poměrně stálý, malý nárůst absorbancí může souviset s těkáním rozpouštědla při otevírání zásobního roztoku.

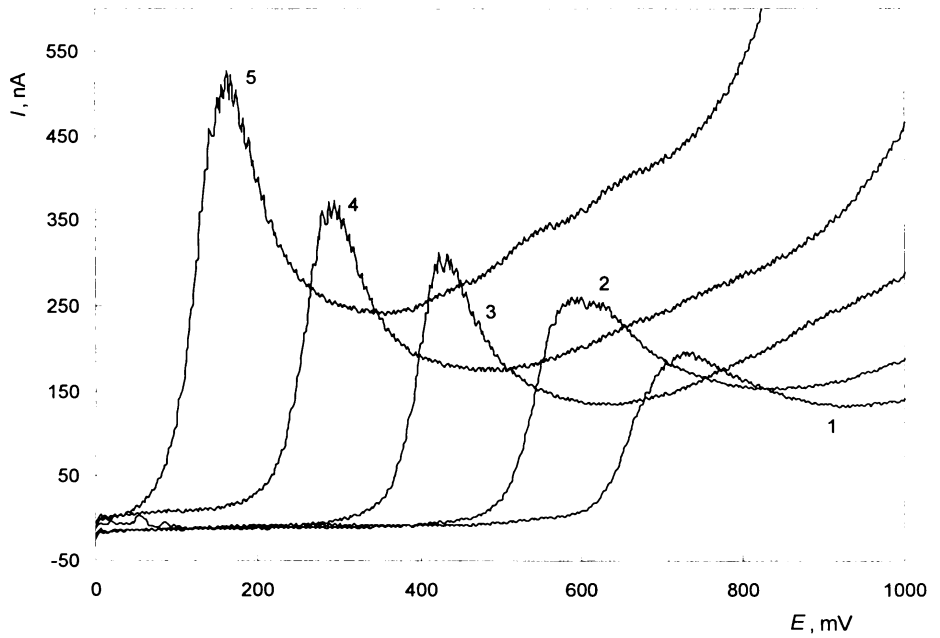
Tab. 2.1 Závislost absorbance 1.10^{-3} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ při vlnových délkách $\lambda_{max,1}$ = 263,4 nm (A_1) a $\lambda_{max,2}$ = 517,7 nm (A_2) na čase.

t (den)	A_1	A_2
1	1,815	0,459
10	1,827	0,463
20	1,827	0,452
30	1,826	0,464
40	1,836	0,455
50	1,827	0,465
60	1,833	0,464

4. Stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu DC voltametrií

4.1 pH závislost

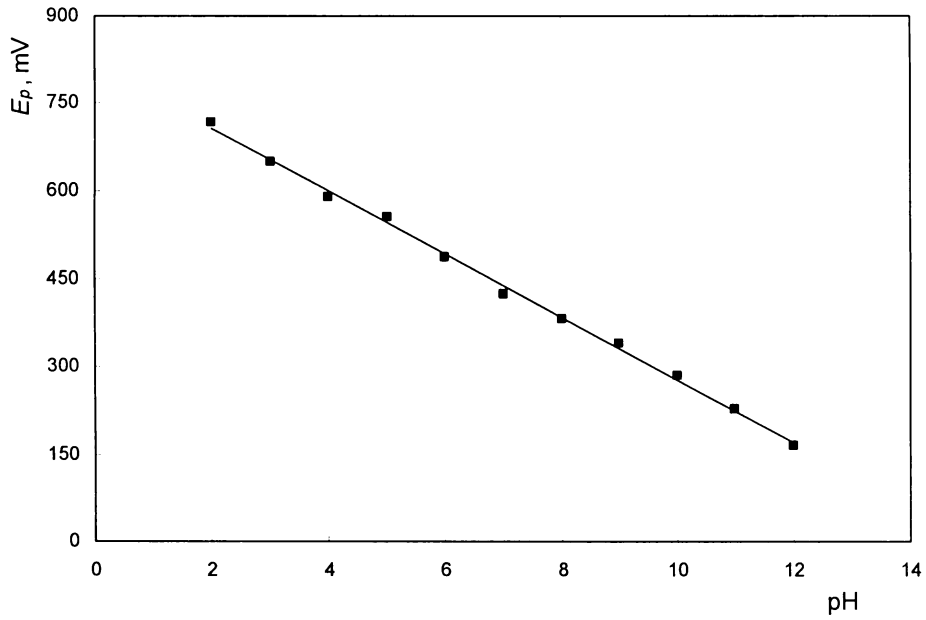
Nejprve byl sledován vliv pH na voltametrické chování 1,2-diaminoanthrachinonu v rozmezí napětí 0 až +1300 V při rychlosti polarizace 20 $mV.s^{-1}$. Koncentrace stanovované látky byla 1.10^{-4} $mol.dm^{-3}$. Voltametrické křivky byly proměřeny v prostředí methanol : Brittonův-Robinsonův pufr o pH 2-12 (1:9). Získané křivky jsou graficky znázorněny na obr. 3.1. V tabulce 3.1 jsou zaznamenány závislosti výšky signálu I_p a potenciálu signálu E_p na pH.



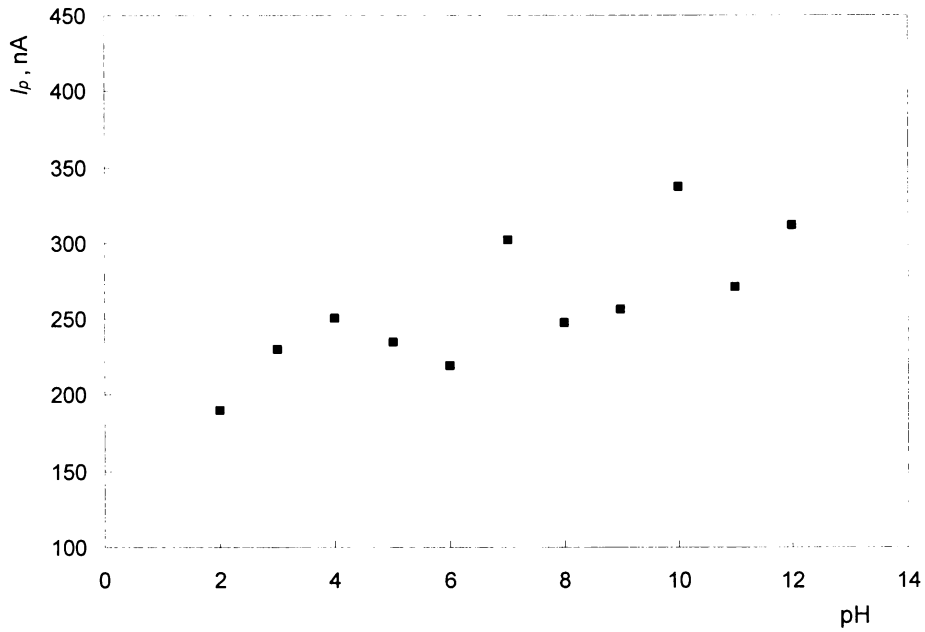
Obr. 3.1 Voltamogramy 1,2-DAAQ (c = 1.10^{-4} $mol.dm^{-3}$) měřené technikou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 2 – 12 v poměru 1:9. pH 2 (1), pH 4 (2), pH 7 (3), pH 10 (4), pH 12 (5)

Tab. 3.1 Závislosti výšky signálu I_p a polohy signálu E_p 1.10^{-4} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ na pH měřené DC voltametrií na CPE v prostředí methanolu a BR pufru o pH 2-12 v poměru 1:9.

pH	I_p, nA	E_p, mV
2	190	720
3	230	650
4	250	590
5	235	550
6	220	490
7	310	425
8	250	385
9	260	340
10	340	290
11	270	230
12	310	165



Obr. 3.2 Závislost polohy signálu E_p 1.10^{-4} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ na pH. Měřeno technikou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 2- 12 v poměru 1 : 9.



Obr. 3.3 Závislost výšky signálu *Ip* 1.10^{-4} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ na pH. Měřeno technikou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 2-12 v poměru 1:9.

Závislost potenciálu signálu na pH lze vyjádřit vztahem E_p(mV) = -53,5pH + 812,0 (korelační koeficient -0,9989) viz. Obr. 3.2

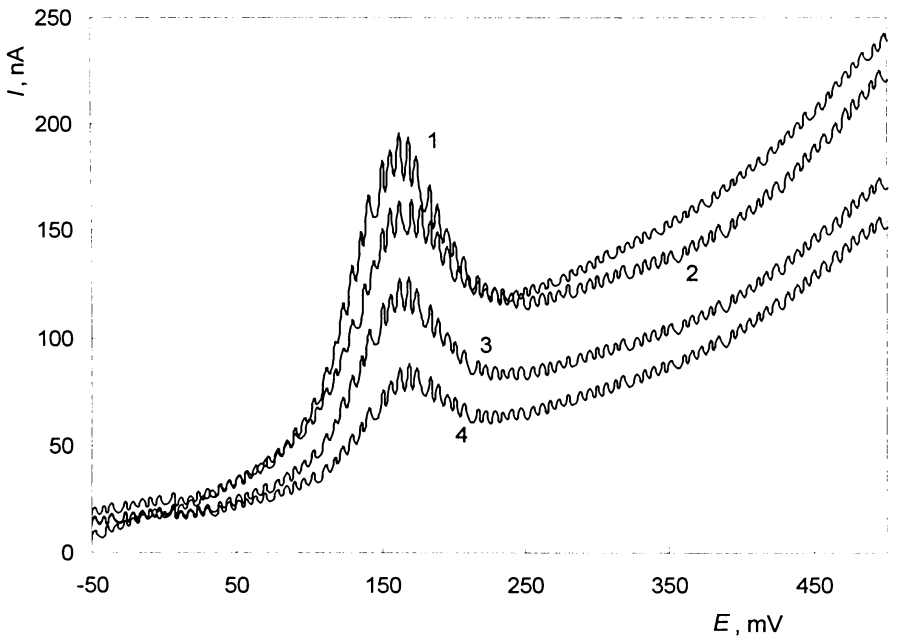
DC voltamogramy vykazují s rostoucím pH posun polohy signálu k nižším hodnotám potenciálů. To je způsobeno tím, že při nízkém pH se aminoskupina protonizuje na NH_3^+ a tato protonizace podporuje tvorbu intramolekulárních i intermolekulárních vodíkových vazeb a tudíž je snazší oxidovat aminoskupinu při vyšším pH.

Na obr. 3.3 je znázorněna závislost výšky signálu I_p na pH. Velký rozptyl je zřejmě způsoben měnícím se tvarem voltametrického signálu s rostoucím pH a tudíž nemožností jednotného vyhodnocení výšky signálu 1,2-DAAQ.

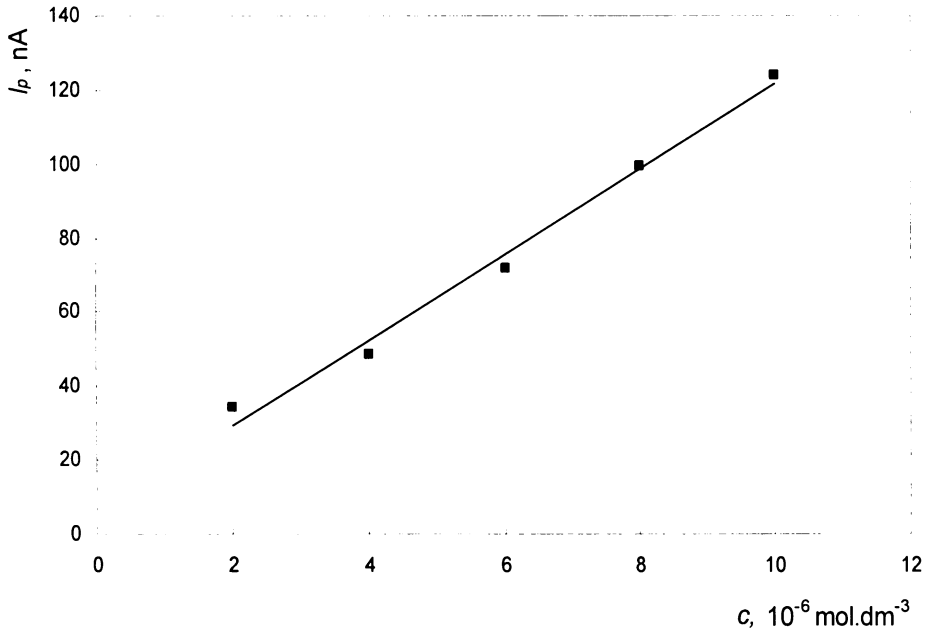
Pro měření koncentračních závislostí bylo zvoleno jako optimální prostředí methanol : Brittonův-Robinsonův pufr o pH 12 v poměru 1:9.

4.2 Koncentrační závislosti

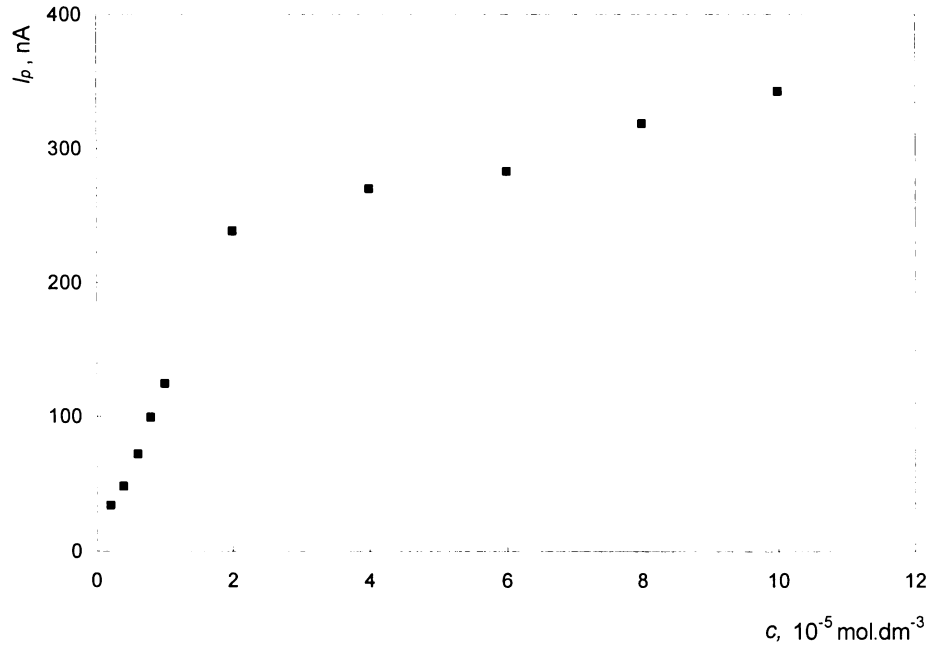
Koncentrační závislosti 1,2-diaminoanthrachinonu byly proměřeny v prostředí methanol : Brittonův-Robinsonův pufr o pH 12 (1:9). Křivky byly zaznamenány v potenciálovém rozsahu -100 až +1000 mV, rychlostí polarizace 20 $mV.s^{-1}$ a v rozmezí koncentrací 1.10^{-4} – 2.10^{-6} $mol.dm^{-3}$. Za těchto podmínek byla dosažena mez stanovitelnosti 2.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ a mez detekce 6.10^{-7} $mol.dm^{-3}$.
Voltametrické křivky pro koncentrace (2 – 10). 10^{-6} $mol.dm^{-3}$ jsou uvedeny na obr. 3.4 a příslušná kalibrační přímka na obr. 3.5. Kalibrační křivka pro koncentrační rozmezí (0,2 – 10).10^{-5} $mol.dm^{-3}$ je znázorněna na obr. 3.6. Parametry těchto kalibračních přímek jsou uvedeny v tabulce 3.2.



Obr. 3.4 Voltamogramy 1,2-DAAQ měřené technikou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 (1:9). 10.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ (1), 8.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ (2), 6.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ (3), 2.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ (4) 1,2-DAAQ.



Obr. 3.5 Závislost proudu signálu I_p 1,2-DAAQ na koncentraci analytu. Měřeno technikou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 (1:9). Koncentrační rozmezí 2.10^{-6} – 10.10^{-6} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.



Obr. 3.6 Závislost proudu signálu I_p na koncentraci analytu. Měřeno technikou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1:9. Koncentrační rozmezí 2.10^{-6}– 10.10^{-5} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.

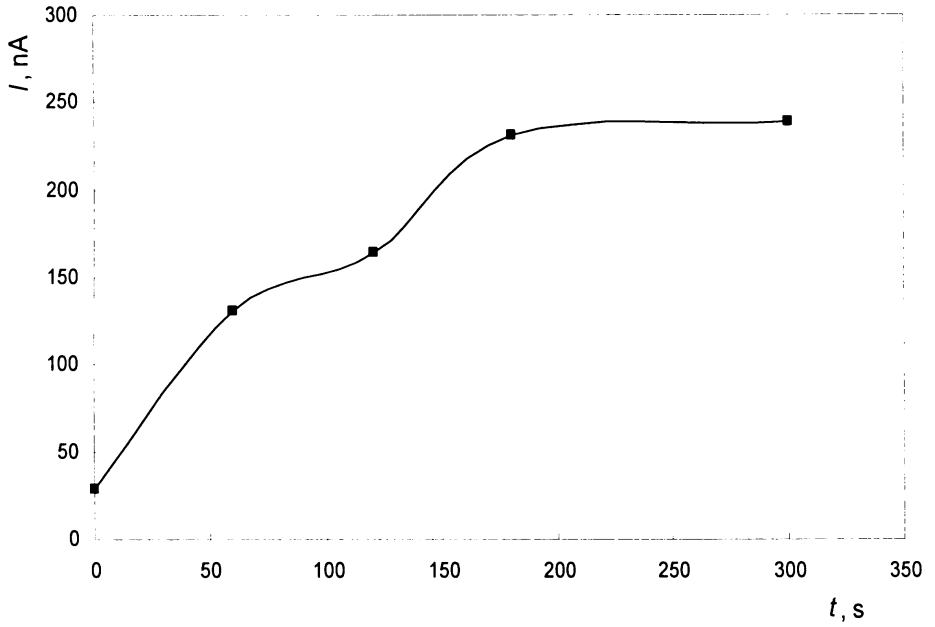
Tab. 3.2 Parametry kalibračních přímek 1,2-DAAQ měřené technikou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1: 9.

c	úsek	směrnice	korelační koeficient	L_S	L_D
$mol.dm^{-3}$	nA	$nA.mol^{-1}.dm^3$		$mol.dm^{-3}$	$mol.dm^{-3}$
$(2 - 10).\ 10^{-5}$	212,7	$12{,}9.10^5$	0,9934	–	–
$(2 - 10).\ 10^{-6}$	6,2	$115{,}6.10^5$	0,9944	2.10^{-6}	6.10^{-7}

Velký úsek kalibrační přímky pro koncentrace $(2 - 10).\ 10^{-5}$ $mol.dm^{-3}$ je zřejmě způsoben pasivací elektrody, která je způsobena adsorpcí 1,2-diaminoanthrachinonu na povrch elektrody při vysokých koncentracích analytu.

4.3. Vliv akumulace

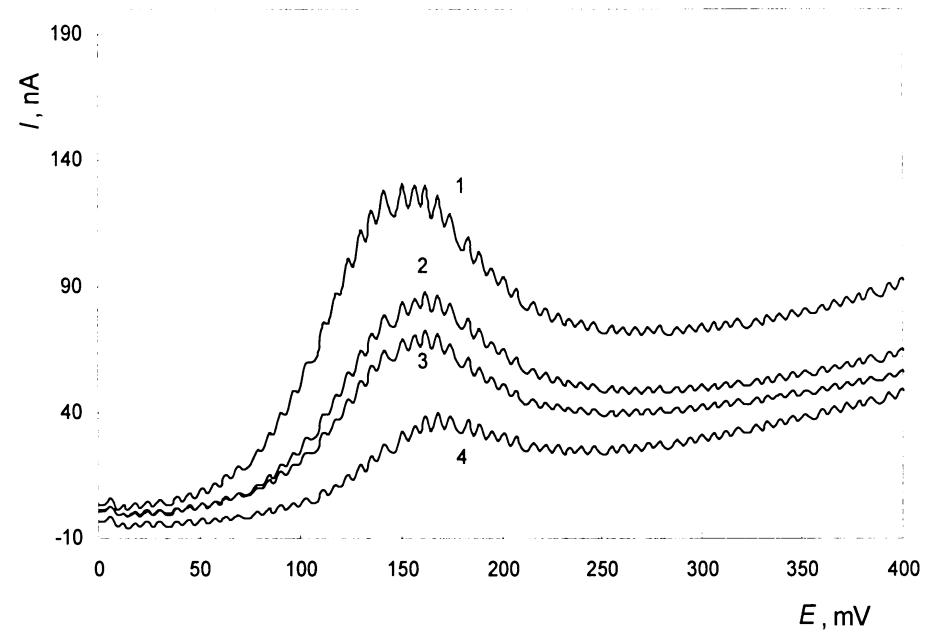
Nejprve byl proměřen vliv doby akumulace 1,2-diaminoanthrachinonu v míchaném roztoku o koncentraci 2.10^{-6} mol.dm^{-3} v prostředí methanol : Brittonův-Robinsonův pufr o pH 12 (1:9) na výšku signálu I_p. (obr. 3.7). Jako optimální doba akumulace bylo zvoleno 180 s.



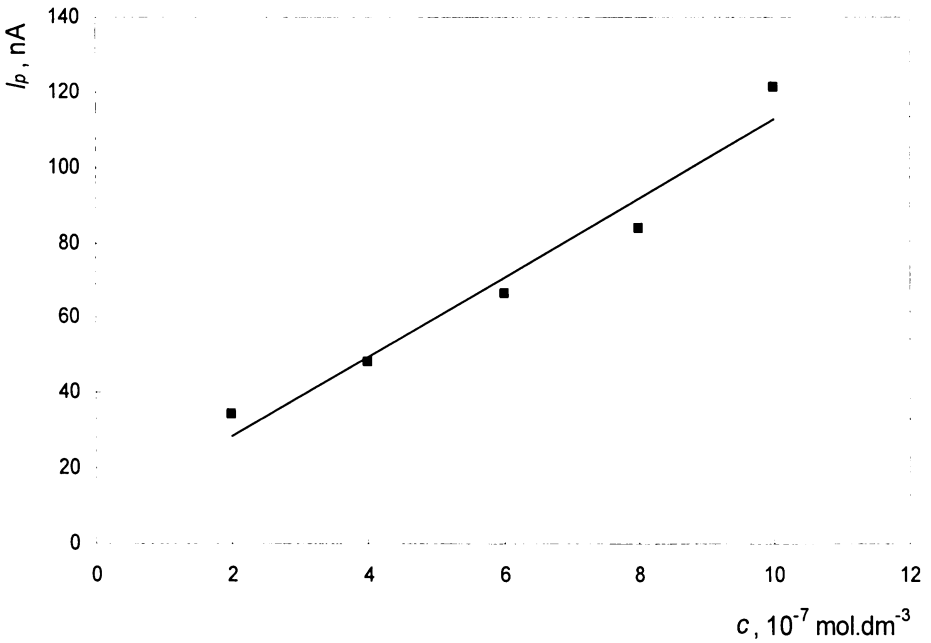
Obr. 3.7 Závislost výšky signálu *Ip* 2.10^{-6} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ na době akumulace. Měřeno metodou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1:9.

S akumulační dobou 180 s a potenciálem akumulace 0 mV byly naměřeny koncentrační závislosti 1,2-diaminoanthrachinonu v rozmezí $(2\text{-}10).10^{-7}$ mol.dm^{-3}. Za těchto podmínek byla dosažena mez stanovitelnosti 2.10^{-7} mol.dm^{-3} a mez detekce 6.10^{-8} mol.dm^{-3}. Získané voltamogramy jsou zaznamenány na obr. 3.8. a příslušná kalibrační přímka na obr. 3.9.

Závislost výšky píku I_p na koncentraci lze vyjádřit vztahem Ip (nA) = $10{,}8c + 8{,}2$ (korelační koeficient 0,9915).



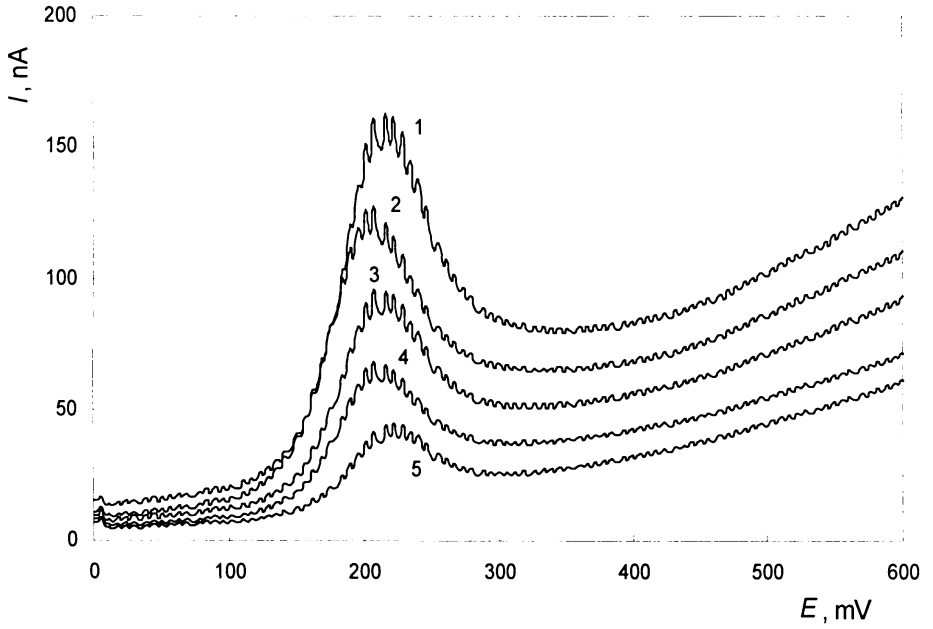
Obr. 3.8 Voltamogramy 1,2-DAAQ měřené technikou DC voltametrie na CPE s dobou akumulace 180 s v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1 : 9. 10.10^{-7} mol.dm^{-3} (1), 8.10^{-7} mol.dm^{-3} (2), 6.10^{-7} mol.dm^{-3} (3), 2.10^{-7} mol.dm^{-3} (4) 1,2-DAAQ.



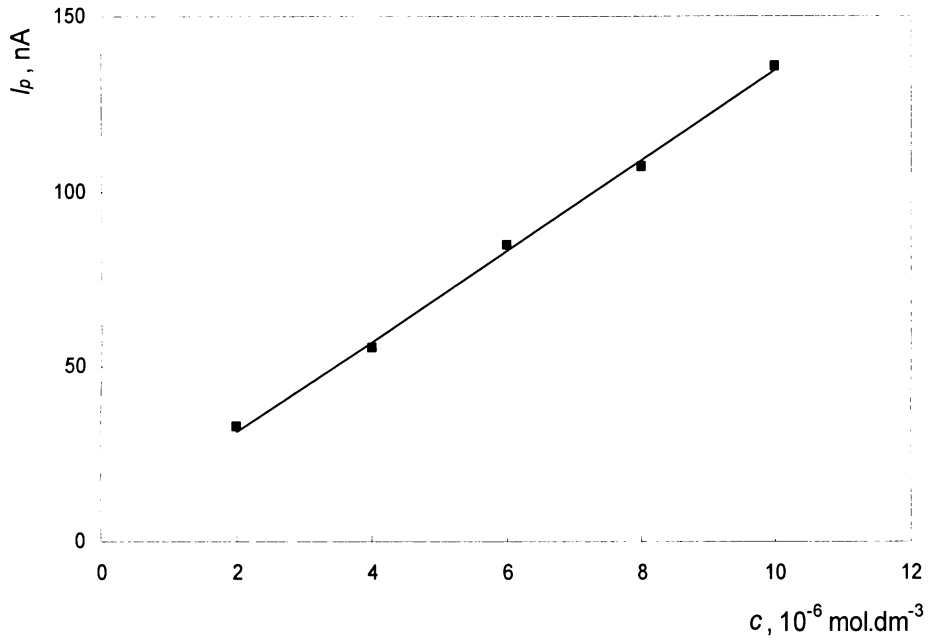
Obr. 3.9 Závislost proudu píku I_p 1,2-DAAQ na koncentraci analytu. Měřeno technikou DC voltametrie na CPE s dobou akumulace 180 s v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1 : 9. Koncentrační rozmezí 2.10^{-7} – 10.10^{-7} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.

4.4. Modelové vzorky

Modelové vzorky byly připraveny smícháním 1 ml methanolického roztoku 1,2-diaminoanthrachinonu o příslušné koncentraci s 5 ml přefiltrované říční vody a doplněny Brittonovým-Robinsonovým pufrem po rysku v 10 ml odměrné baňce.
Na obr. 3.10 jsou uvedeny voltametrické křivky naměřené v rozmezí potenciálů -100 až +1000 mV rychlostí polarizace 20 $mV.s^{-1}$. Kalibrační přímka v rozmezí koncentrací $(2 - 10).10^{-6}$ $mol.dm^{-3}$ 1,2-DAAQ je zobrazena na obr. 3.11. Závislost výšky signálu *Ip* na koncentraci analytu lze vyjádřit vztahem *Ip* (nA) = 12,8*c* + 6,0 (korelační koeficient 0,9990). Za těchto podmínek byla dosažena mez stanovitelnosti 2.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ a mez detekce 8.10^{-7} $mol.dm^{-3}$, přičemž bylo ukázáno, že 1,2-DAAQ lze stanovit přímo ve vzorcích přírodních vod.



Obr. 3.10 Voltamogramy modelového vzorku říční vody měřené technikou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1:9. 10.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (1), 8.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (2), 6.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (3), 4.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (4), 2.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (5) 1,2-DAAQ.



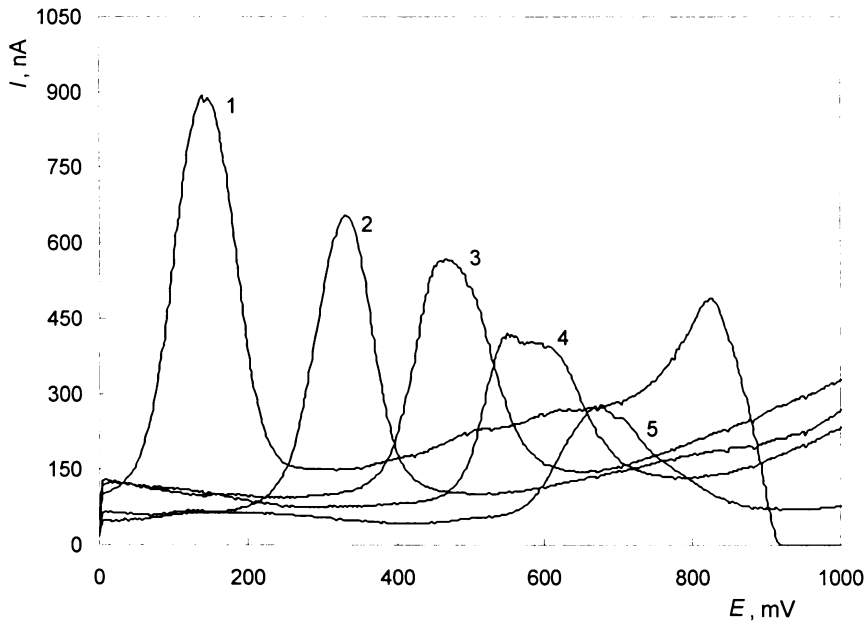
Obr. 3.11 Závislost proudu signálu I_p 2.10^{-6} – 10.10^{-6} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ v modelovém vzorku říční vody na koncentraci analytu. Měřeno technikou DC voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1:9.

5. Stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu DP voltametrií

5.1 pH závislost

Nejprve byl sledován vliv pH na voltametrické chování 1,2-diaminoanthrachinonu v rozmezí napětí 0 až +1300 V při rychlosti polarizace 20 $mV.s^{-1}$ s amplitudou pulsu 50 mV. Koncentrace stanovované látky byla 1.10^{-4} $mol.dm^{-3}$. Voltametrické křivky byly proměřeny v prostředí methanol : Brittonův-Robinsonův pufr o pH 2-12 (1:9). Získané křivky jsou graficky znázorněny na obr. 4.1.

V tabulce 4.1 jsou zaznamenány závislosti výšky I_p a potenciálu píku E_p 1.10^{-4} $mol.dm^{-3}$ 1,2-DAAQ na pH.



Obr. 4.1 Voltamogramy 1,2-DAAQ (c = 1.10^{-4} $mol.dm^{-3}$) měřené technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 2-12 v poměru 1:9.
pH 12 (1), pH 10 (2), pH 7 (3), pH 4 (4), pH 2 (5)

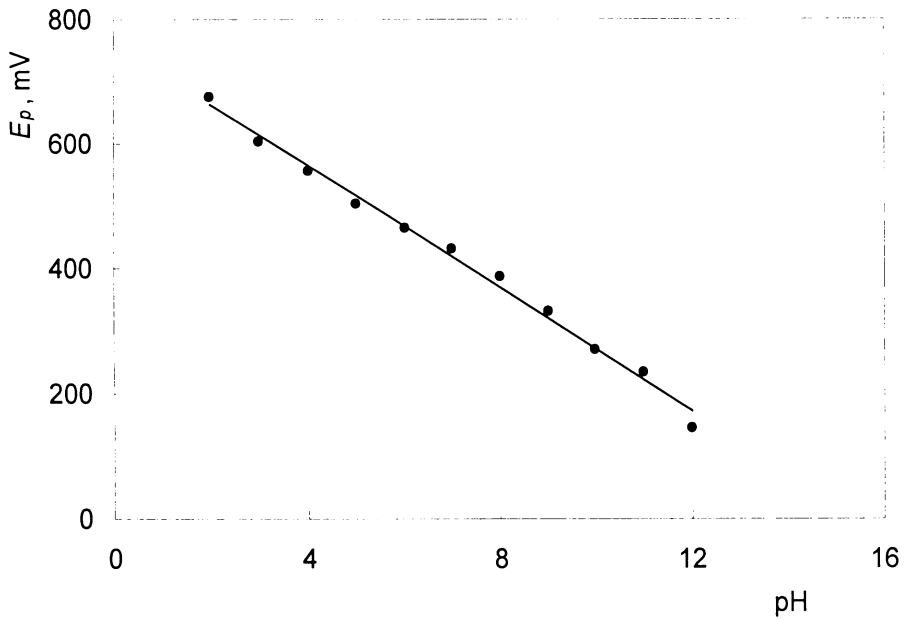
Tab. 4.1 Závislost výšky píku I_p a polohy píku E_p na pH měřené metodou DP voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 2-12 v poměru 1:9

pH	*Ip*, nA	*Ep*, mV
2	220	675
3	285	600
4	320	555
5	330	500
6	450	460
7	510	430
8	675	390
9	570	330
10	760	270
11	735	230
12	770	140

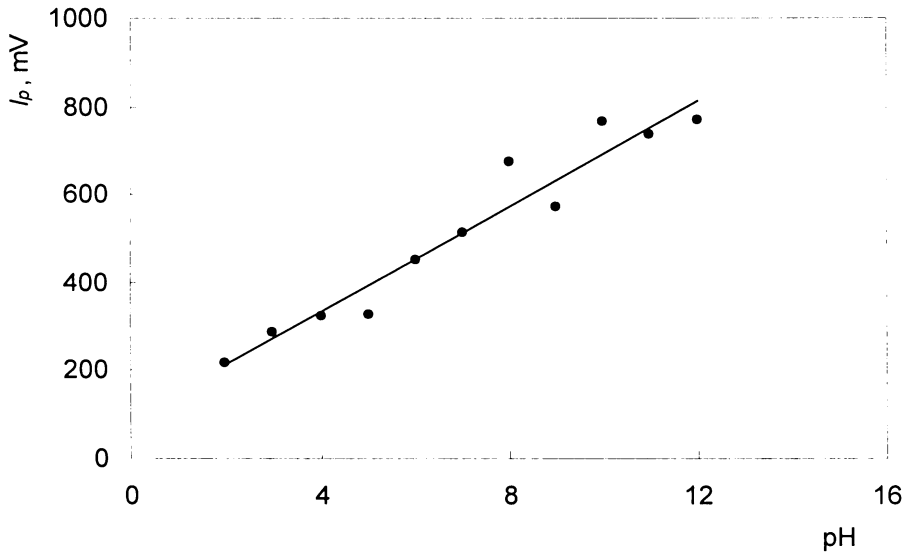
Závislost polohy píku 1.10^{-4} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ na pH lze vyjádřit vztahem E_p(mV) = -49,17pH + 761,8 (korelační koeficient -0,9960), viz obr. 4.2.

DP voltamogramy vykazují s rostoucím pH posun polohy píku k nižším hodnotám potenciálů, zatímco výška píků s rostoucím pH roste (viz obr. 4.3).

Pro měření koncentračních závislostí bylo zvoleno jako optimální prostředí methanol : Brittonův-Robinsonův pufr o pH 12 (1:9).



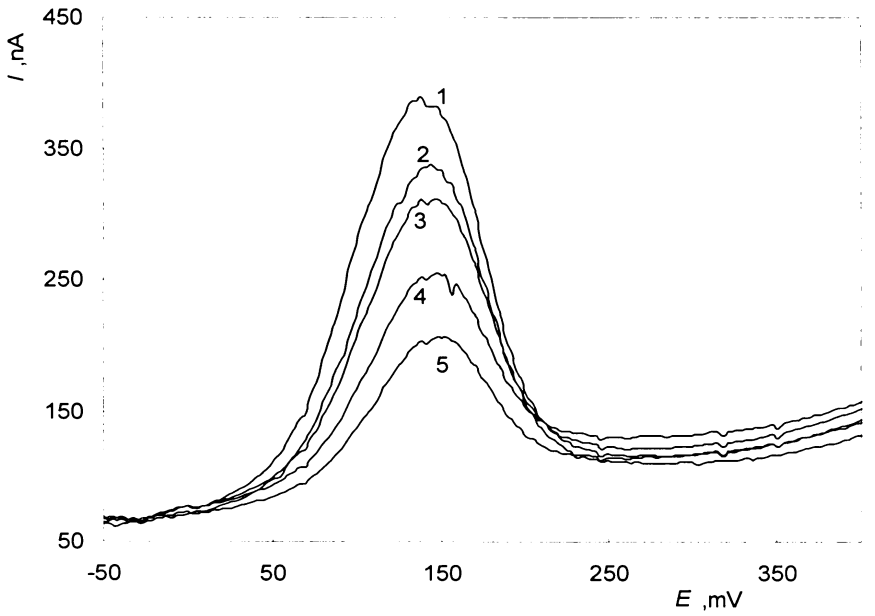
Obr. 4.2 Závislost proudu píku E_p 1.10^{-4} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ na pH. Měřeno technikou DP voltametrie na CPE.



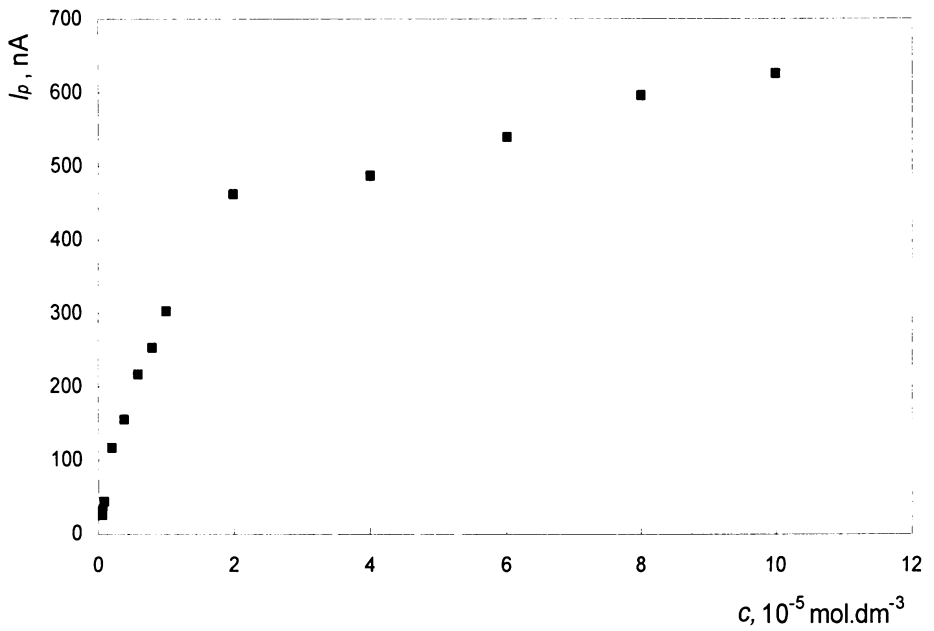
Obr. 4.3 Závislost proudu píku I_p 1.10^{-4} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ na pH. Měřeno technikou DP voltametrie na CPE.

5.2 Koncentrační závislosti

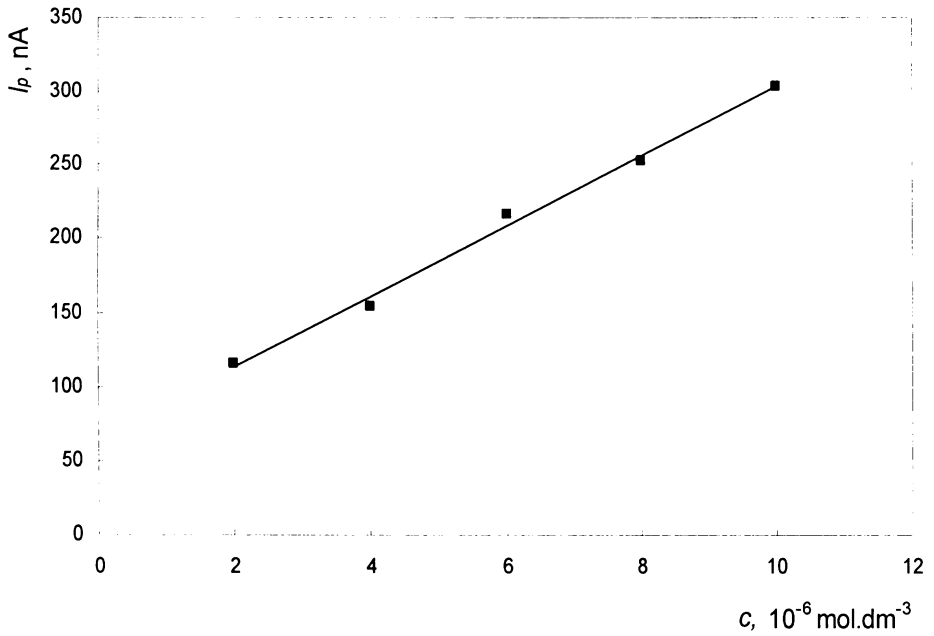
Koncentrační závislosti 1,2-diaminoanthrachinonu byly proměřeny v prostředí methanol : Brittonův-Robinsonův pufr o pH 12 (1:9). Křivky byly zaznamenány v potenciálovém rozsahu -100 až +1000 mV, rychlostí polarizace 20 $mV.s^{-1}$ s amplitudou pulsu 50 mV a v rozmezí koncentrací 1.10^{-4} – 6.10^{-7} $mol.dm^{-3}$. Pro koncentrace nižší než 6.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ již nebylo možné voltamogramy vyhodnotit.
Voltametrické křivky pro koncentrace (2 – 10). 10^{-6} $mol.dm^{-3}$ 1,2-DAAQ jsou uvedeny na obr. 4.4. Kalibrační křivka pro koncentrační rozmezí (0,06 – 10). 10^{-5} $mol.dm^{-3}$ 1,2-DAAQ je znázorněna na obr. 4.5. Parametry jednotlivých kalibračních přímek jsou uvedeny v tabulce 4.2.
Velký úsek kalibrační přímky pro koncentrace (0,2– 10). 10^{-5} $mol.dm^{-3}$ 1,2-DAAQ je zřejmě způsoben pasivací elektrody, která je způsobena adsorpcí 1,2-diaminoanthrachinonu na povrch elektrody při vysokých koncentracích analytu.



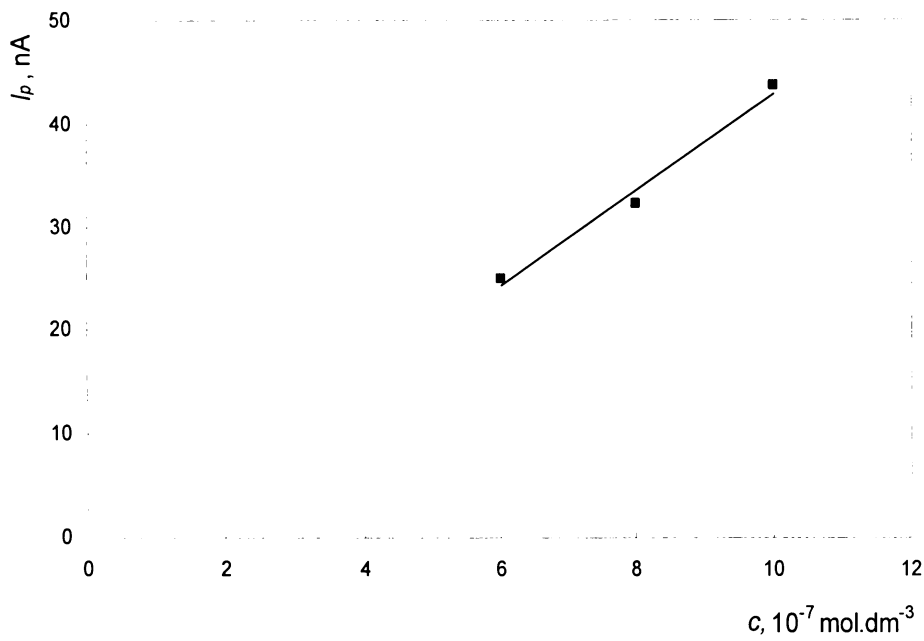
Obr. 4.4 Voltamogramy 1,2-DAAQ měřené technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1:9. 10.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ (1), 8.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ (2), 6.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ (3), 4.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ (4), 2.10^{-6} $mol.dm^{-3}$ (5) 1,2-DAAQ.



Obr. 4.5 Závislost proudu píku I_p 1,2-DAAQ na koncentraci analytu. Měřeno technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1:9. Koncentrační rozmezí 6.10^{-7}– 10.10^{-5} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.



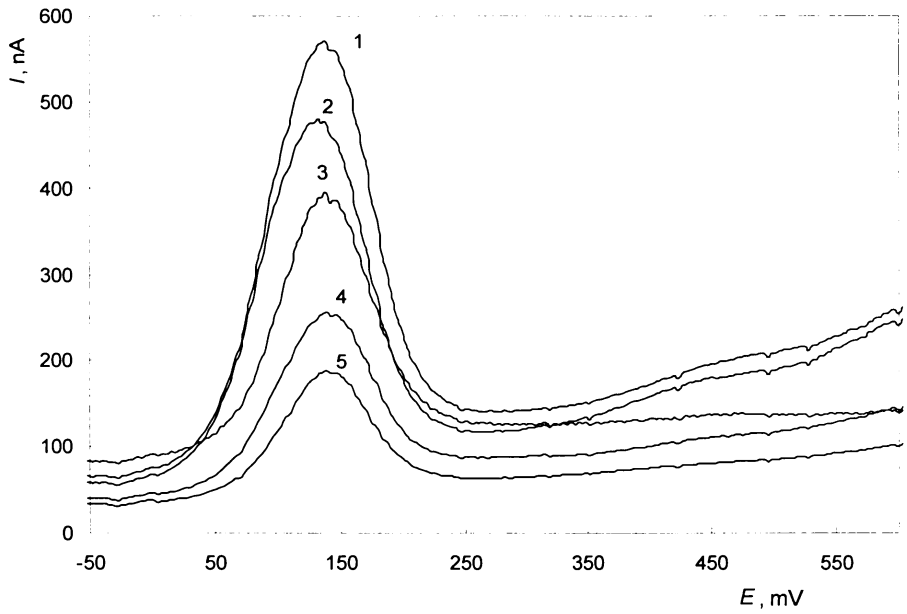
Obr. 4.6 Závislost proudu píku I_p měřeného technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1:9 na koncentraci analytu. Koncentrační rozmezí 2.10^{-6} – 10.10^{-6} mol.dm^{-3}



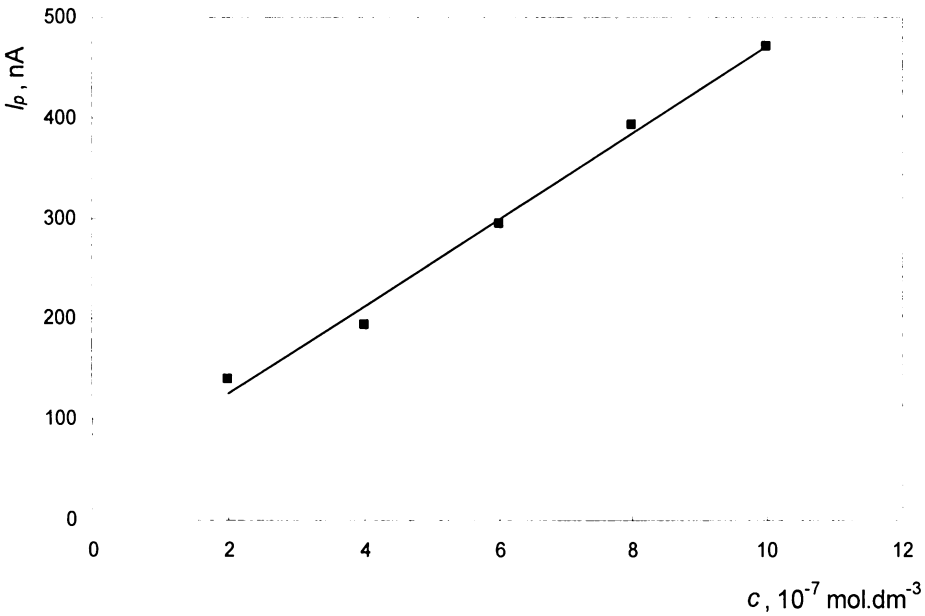
Obr. 4.7 Závislost proudu píku I_p měřeného technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1:9 na koncentraci analytu. Koncentrační rozmezí 6.10^{-7} – 10.10^{-7} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.

Tab. 4.2 Parametry kalibračních přímek 1,2-DAAQ měřené technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanol : BR pufr o pH 12 v poměru 1:9.

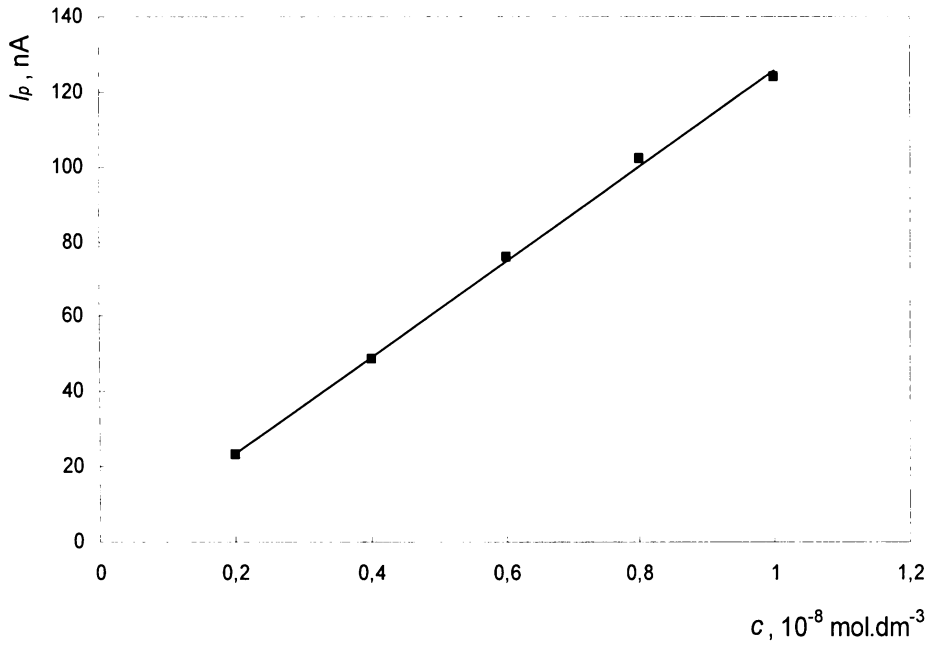
c mol.dm^{-3}	úsek nA	směrnice nA.mol^{-1}.dm^{3}	korelační koeficient	L_D mol.dm^{-3}	L_S mol.dm^{-3}
(2 – 10). 10^{-5}	408,9	22,0.10^{5}	0,9919	–	–
(2 – 10). 10^{-6}	65,4	237,8.10^{5}	0,9971	–	–
(6 – 10). 10^{-7}	-3,81	467,7.10^{5}	0,9914	2.10^{-7}	6.10^{-7}



Obr. 4.9 Voltamogramy 1,2-DAAQ měřené technikou DP voltametrie na CPE s dobou akumulace 180 s v prostředí methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:9. 10.10^{-7} mol.dm^{-3} (1), 8.10^{-7} mol.dm^{-3} (2), 6.10^{-7} mol.dm^{-3} (3), 4.10^{-7} mol.dm^{-3} (4), 2.10^{-7} mol.dm^{-3} (5) 1,2-DAAQ.



Obr. 4.10 Závislost proudu píku I_p 1,2-DAAQ na koncentraci analytu. Měřeno technikou DP voltametrie na CPE s dobou akumulace 180s v prostředí methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:9. Koncentrační rozmezí 2.10^{-7} – 10.10^{-7} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.



Obr. 4.11 Závislost proudu píku I_p 1,2-DAAQ na koncentraci analytu. Měřeno technikou DP voltametrie na CPE s dobou akumulace 180 s v prostředí methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:9. Koncentrační rozmezí 2.10^{-8} – 10.10^{-8} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.

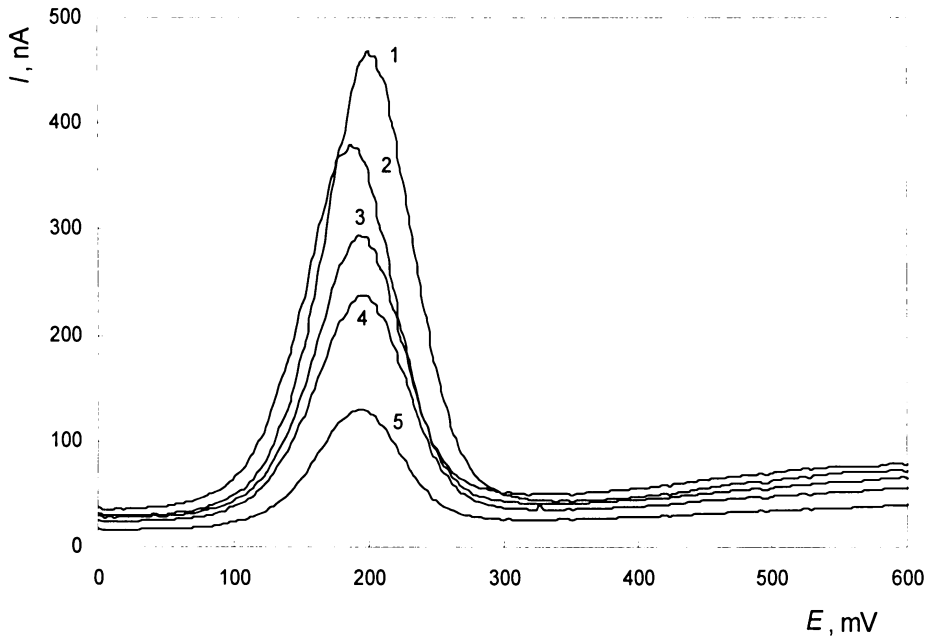
Tab. 4.3 Parametry kalibračních přímek 1,2-DAAQ měřené technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:9.

c mol.dm^{-3}	úsek nA	směrnice nA.mol^{-1}.dm^3	korelační koeficient	L_D mol.dm^{-3}	L_S mol.dm^{-3}
(2 – 10). 10^{-7}	39,8	$43,1.10^7$	0,9959	–	–
(2 – 10). 10^{-8}	1,6	$127,3.10^7$	0,9994	8.10^{-9}	2.10^{-8}

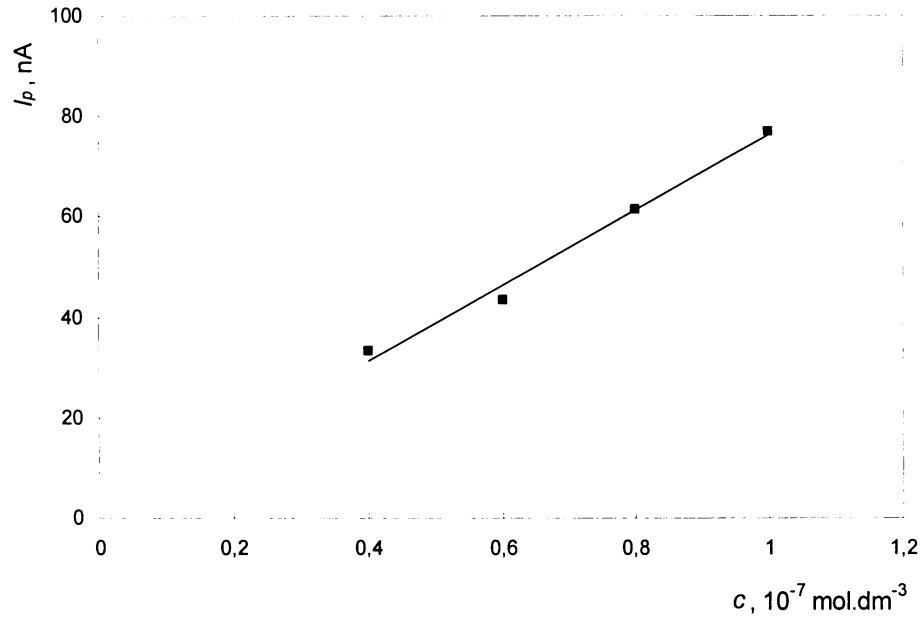
5.4. Modelové vzorky

Modelové vzorky byly připraveny smícháním 1 ml methanolického roztoku 1,2-diaminoanthrachinonu o příslušné koncentraci s 5 ml přefiltrované říční vody a doplněny Brittonovým-Robinsonovým pufrem o pH 12 po rysku v 10ml odměrné baňce.

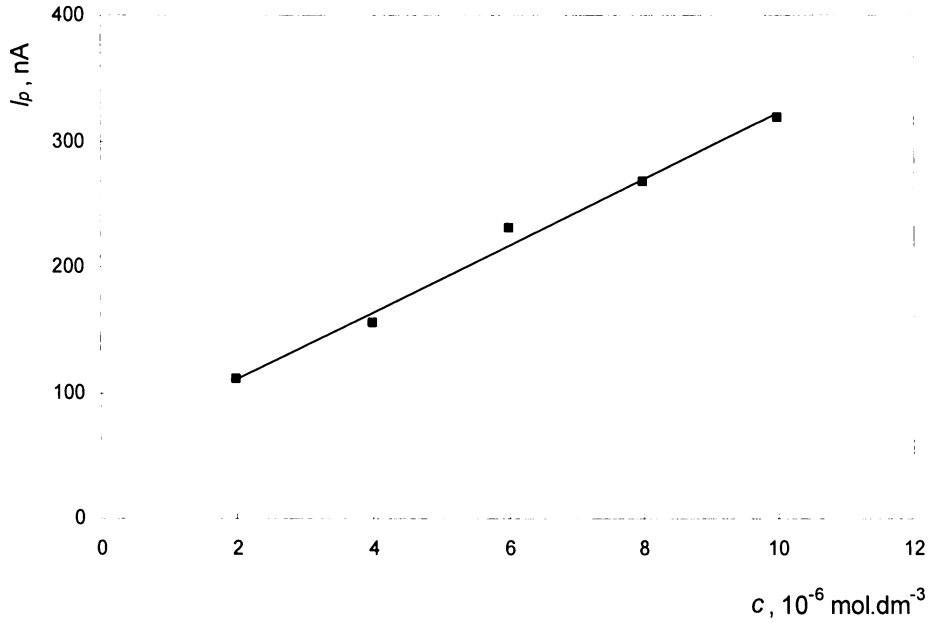
Na obr. 4.12 jsou uvedeny voltametrické křivky naměřené v rozmezí potenciálů -100 až +1000 mV rychlostí polarizace 20 $mV.s^{-1}$ s amplitudou pulsu 50 mV. Získané voltamogramy jsou uvedeny na obr. 4.12 a příslušná kalibrační přímka na obr. 4.13. Parametry kalibračních přímek jsou uvedeny v tabulce 4.4.



Obr. 4.12 Voltamogramy 1,2-DAAQ v modelovém vzorku říční vody. Měřeno technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:9. 10.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (1), 8.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (2), 6.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (3), 4.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (4), 2.10^{-7} $mol.dm^{-3}$ (5) 1,2-DAAQ



Obr. 4.13 Závislost proudu píku I_p 1,2-DAAQ na koncentraci analytu v modelovém vzorku říční vody. Měřeno technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:9. Koncentrační rozmezí 4.10^{-7} – 10.10^{-7} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.



Obr. 4.14 Závislost proudu píku I_p 1,2-DAAQ na koncentraci analytu v modelovém vzorku říční vody. Měřeno technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:9. Koncentrační rozmezí 2.10^{-6} – 10.10^{-6} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.

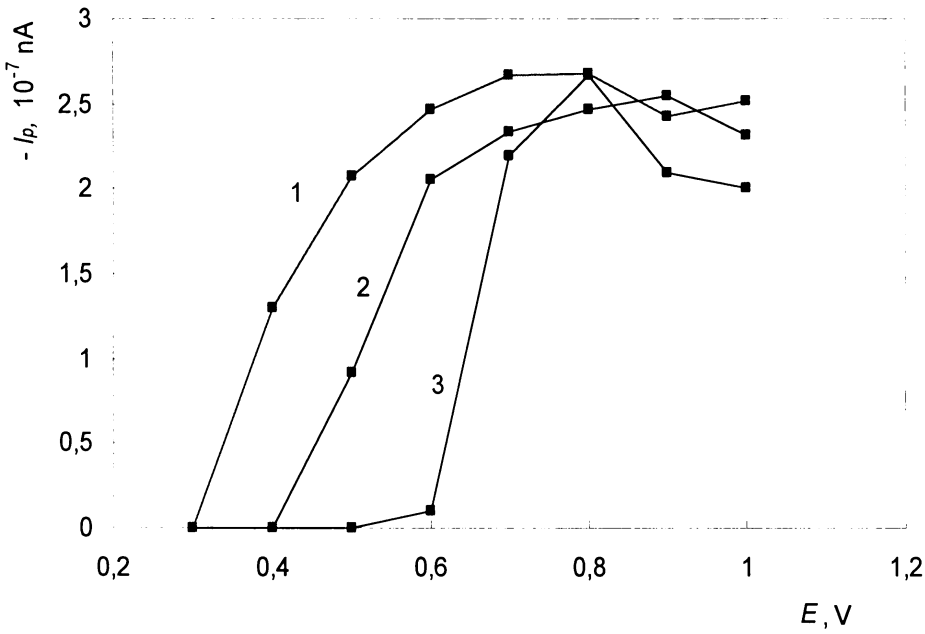
Tab. 4.4 Parametry kalibračních přímek 1,2-DAAQ měřené technikou DP voltametrie na CPE v prostředí methanolu a BR pufru o pH 12 v poměru 1:9.

c	úsek	směrnice	korelační	L_D	L_S
$mol.dm^{-3}$	nA	$nA.mol^{-1}.dm^{3}$	koeficient	$mol.dm^{-3}$	$mol.dm^{-3}$
$(2 - 10).\ 10^{-6}$	58,4	$26,3.10^{6}$	0,9951	–	–
$(4 - 10).\ 10^{-7}$	1,2	$45,1.10^{6}$	0,9994	10.10^{-8}	4.10^{-7}

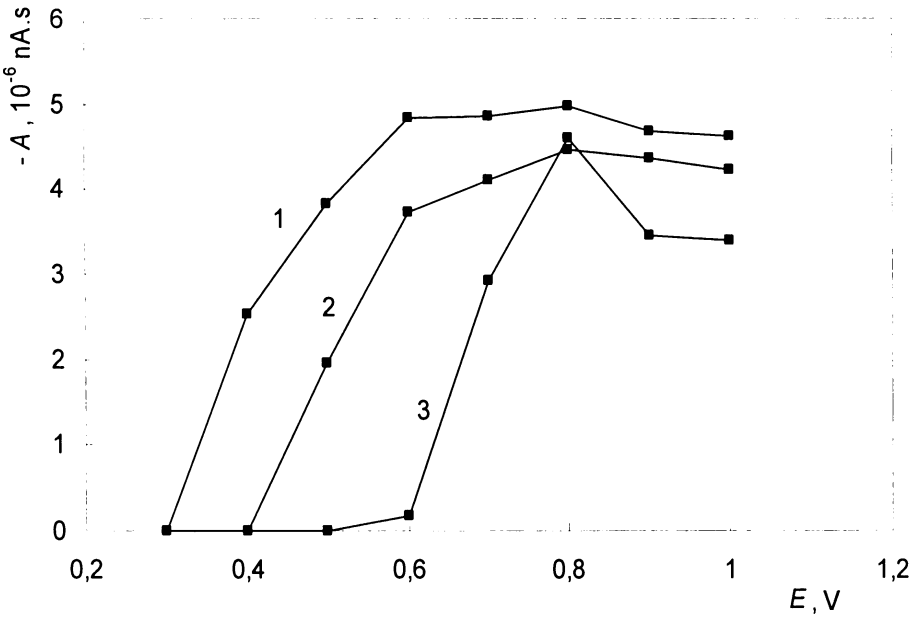
6. Stanovení 1,2-DAAQ pomocí HPLC s elektrochemickou detekcí

6.1 Vliv pH

Nejdříve byl sledován vliv pH na voltametrické chování analytu v proudu mobilní fáze. 1,2-DAAQ byl nadávkován o koncentraci 1.10^{-4} mol.dm^{-3} do proudu mobilní fáze (methanol:fosfátový pufr v poměru 8:2) a detegován spektrofotometricky i elektrochemicky na CPE. Pro spektrofotometrickou detekci byla zvolena vlnová délka, při které vykazuje 1,2-DAAQ absorpční maximum, λ_{max} = 263 nm. Byly proměřeny hydrodynamické voltamogrammy pro pH 2; 4,5 a 7. Vkládaný potenciál byl měněn po 0,1 V v rozmezí +0,3 až +1 V. Získané závislosti výšky píku I_p a plochy píku A 1,2-DAAQ na vkládaném potenciálu jsou znázorněny na obr. 5.1 a 5.2.



Obr. 5.1 Závislost výšky píku I_p 1.10^{-4} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ na vkládaném potenciálu. Měřeno metodou HPLC s elektrochemickou detekcí na CPE. pH 7 (1), pH 4,5 (2), pH 2 (3)

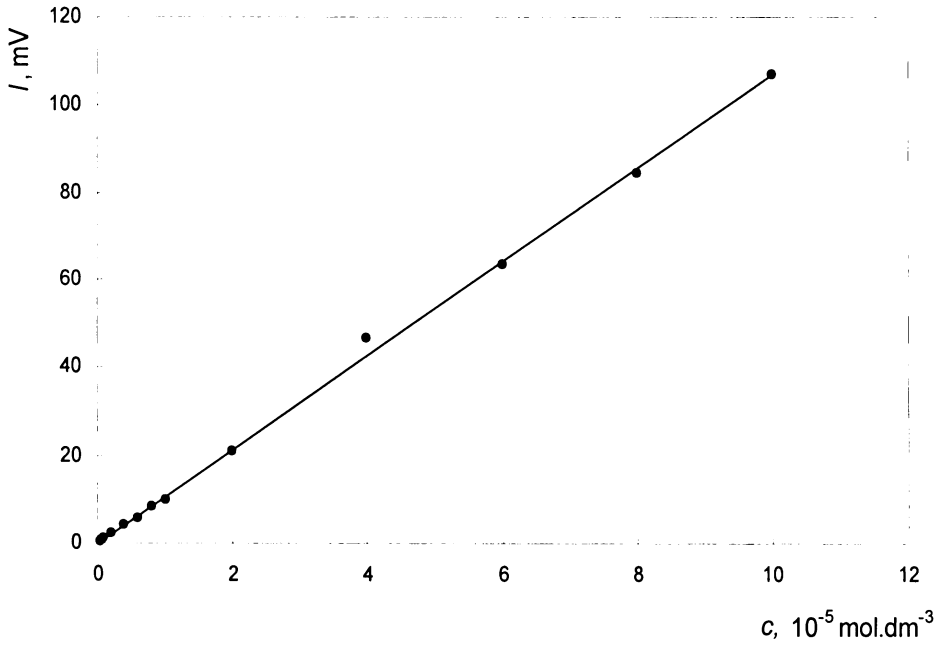


Obr. 5.2 Závislost plochy píku *A* 1.10^{-4} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ na vkládaném potenciálu. Měřeno metodou HPLC s elektrochemickou detekcí na CPE. pH 7 (1), pH 4,5 (2), pH 2 (3)

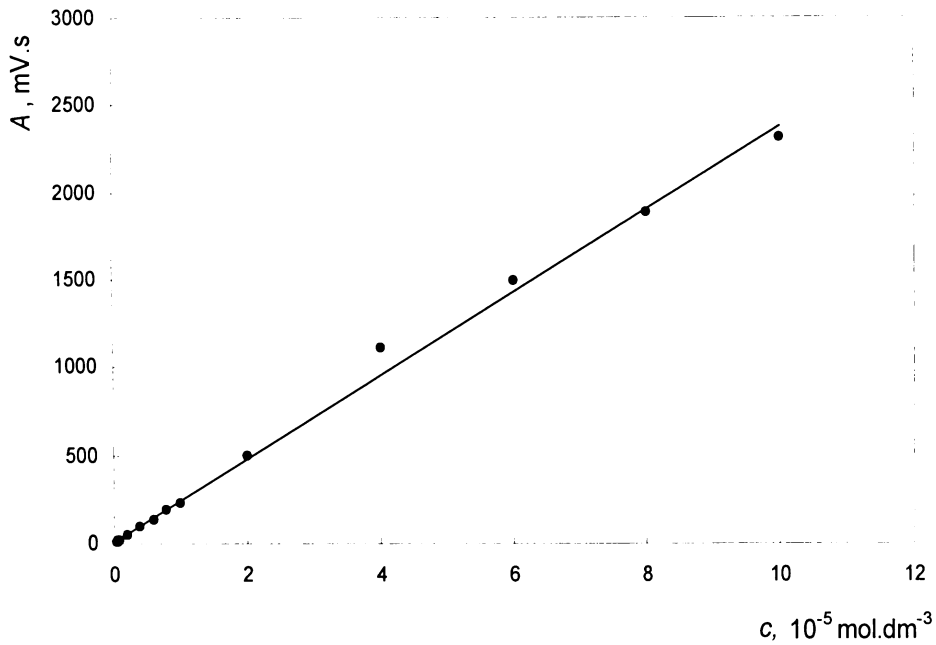
Pro měření kalibračních závislostí bylo vybráno prostředí mobilní fáze methanol : fosfátový pufr o pH 7 (8:2) a hodnota vkládaného potenciálu +0,6 V.

6.2 Koncentrační závislosti

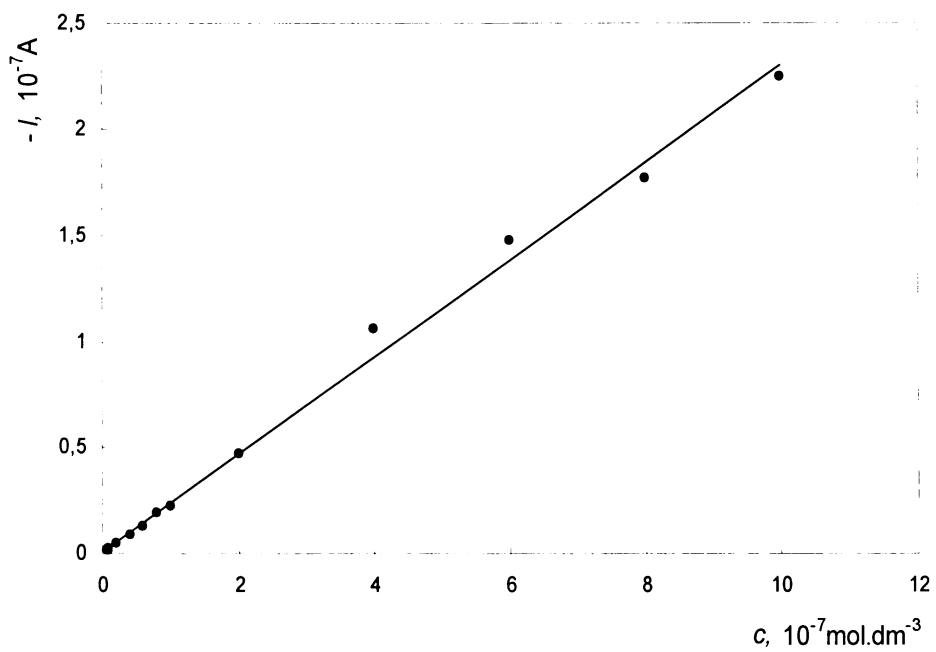
Kalibrační závislosti byly měřeny metodou HPLC se spektrofotometrickou (obr. 5.7) a elektrochemickou detekcí na CPE (obr. 5.8) v prostředí mobilní fáze methanol : fosfátový pufr o pH 7 (8:2) při vkládaném potenciálu +0,6 V. Kalibrační křivky, vyhodnocené z výšek píků v rozmezí 4.10^{-7} – 10.10^{-5} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ získané spektrofotometrickou detekcí, jsou znázorněny na obr. 5.3 a kalibrační přímky získané z ploch píku jsou znázorněny na obr. 5.4. Za těchto podmínek byla dosažena mez detekce 4.10^{-8} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ. Kalibrační přímky, vyhodnocené z výšek píků v rozmezí 6.10^{-7} – 10.10^{-5} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ získané elektrochemickou detekcí, jsou zobrazeny na obr. 5.5 a kalibrační přímky vyhodnocené z ploch píků jsou znázorněny na obr. 5.6. Za těchto podmínek byla dosažena mez detekce 6.10^{-8} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ. Parametry jednotlivých kalibračních přímek jsou v tabulce 5.1 a 5.2.



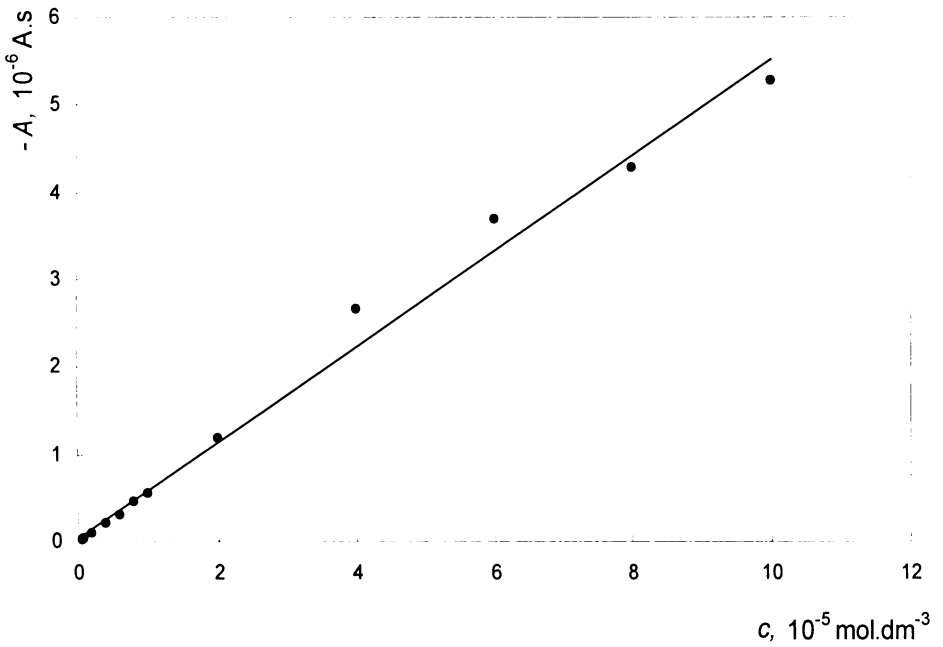
Obr. 5.3 Kalibrační přímka získaná z výšek píků v rozmezí 6.10^{-7} – 10.10^{-5} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ získaná metodou HPLC se spektrofotometrickou detekcí



Obr. 5.4 Kalibrační přímka získaná z ploch píků v rozmezí 6.10^{-7} – 10.10^{-5} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ získaná metodou HPLC se spektrofotometrickou detekcí



Obr. 5.5 Kalibrační přímka získaná z výšek píků v rozmezí 6.10^{-7} – 10.10^{-5} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ získaná metodou HPLC s elektrochemickou detekcí na CPE.



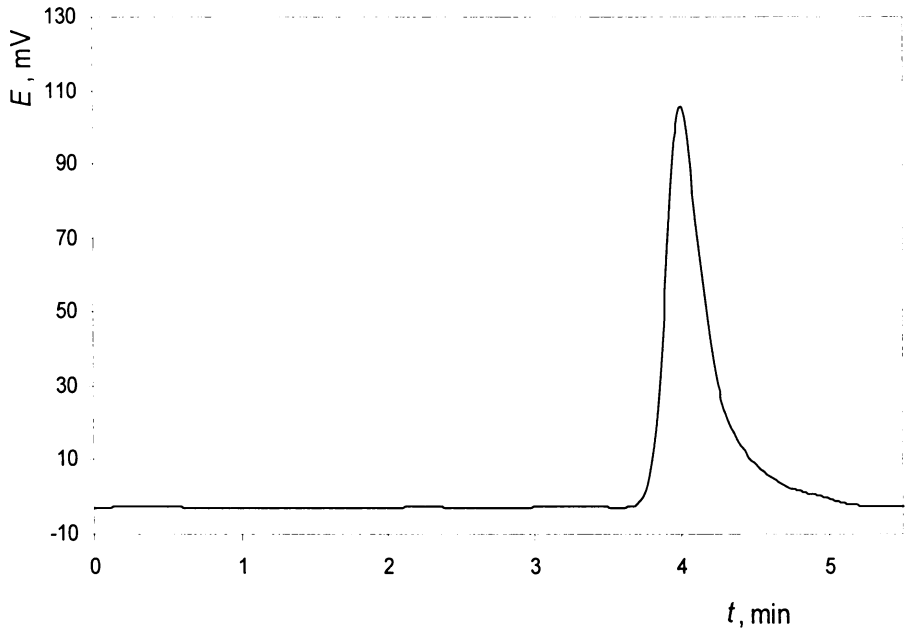
Obr. 5.6 Kalibrační přímka získaná z ploch píků v rozmezí 6.10^{-7} – 10.10^{-5} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ získaná metodou HPLC s elektrochemickou detekcí na CPE.

Tab. 5.1 Parametry kalibračních přímek vypočítané z výšek píků I_p získané metodou HPLC s elektrochemickou detekcí na CPE

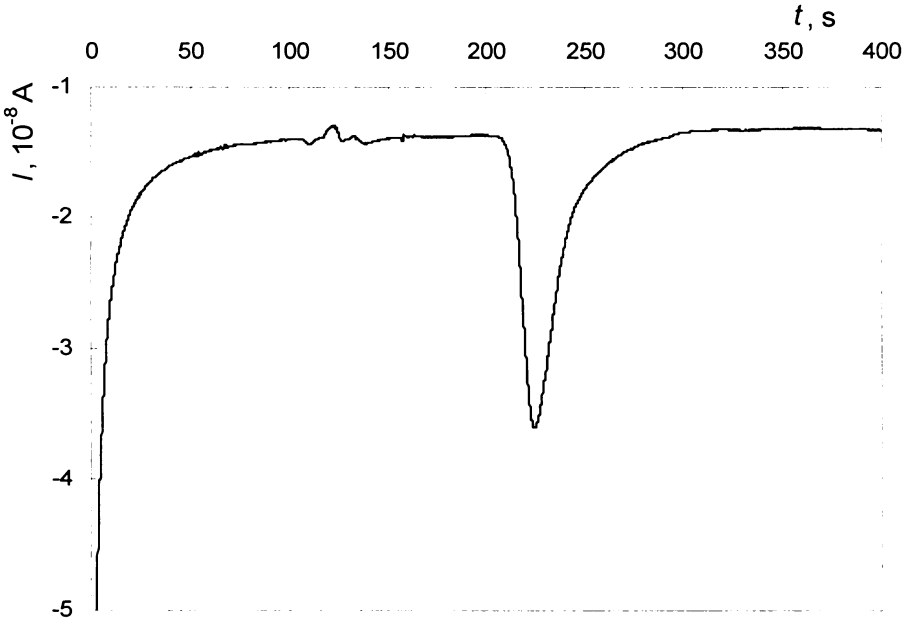
c mol.dm^{-3}	úsek A	směrnice A.mol^{-1}.dm^3	Korelační koeficient
(2-10).10^{-5}	-0,12.10^{-7}	-0,21.10^7	0,9937
(0,6-10).10^{-6}	0,02.10^{-7}	-0,23.10^7	0,9980

Tab. 5.2 Parametry kalibračních přímek vypočítané z ploch píků A získané metodou HPLC s elektrochemickou detekcí na CPE

c mol.dm^{-3}	úsek A.s	Směrnice A.s.mol^{-1}.dm^3	Korelační koeficient
(2-10).10^{-5}	-0,43.10^{-6}	-0,49.10^6	0,9910
(0,6-10).10^{-6}	0,11.10^{-6}	-0,55.10^6	0,9988



Obr. 5.7 Chromatogram 1,2-DAAQ (c = 1.10^{-6} mol.dm^{-3}) naměřený metodou HPLC se spektrofotometrickou detekcí v prostředí methanol : fosfátový pufr o pH 7 (8:2)



Obr. 5.8 Chromatogram 1,2-DAAQ (c = 1.10^{-6} mol.dm^{-3}) naměřený metodou HPLC s elektrochemickou detekcí v prostředí methanol : fosfátový pufr o pH 7 (8:2)

7. Závěr

Byla vypracována nová metoda stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu technikou DC voltametrie na CPE. Jako optimální pH bylo zvoleno pH 12, při kterém měla výška píku I_p nejvyšší hodnotu. Za těchto podmínek byla dosažena mez stanovitelnosti 2.10^{-6} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ. Dále bylo zjištěno, že při akumulaci 1,2-DAAQ po dobu 180 s se zvětší výška píku a sníží mez stanovitelnosti na 2.10^{-7} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ. Při vysokých koncentracích analytu dochází k pasivaci elektrody, zakřivování kalibračních závislostí a kalibrační přímky mají velký úsek.

Dále byla vypracována nová metoda stanovení 1,2-diaminoanthrachinonu technikou DP voltametrie na CPE. Jako optimální pH bylo zvoleno pH 12, při kterém měla výška píku I_p nejvyšší hodnotu. Za těchto podmínek byla dosažena mez stanovitelnosti 6.10^{-7} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ. Bylo zjištěno, že při akumulaci 1,2-DAAQ 180 s se zvětší výška píku a sníží mez stanovitelnosti na 2.10^{-8} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ. Stejně jako u DC voltametrie dochází při vysokých koncentracích analytu k pasivaci elektrody.

Uhlíkové pastové elektrody lze použít pro stanovení 1,2-DAAQ v reálné matrici (říční voda) technikou DC i DP voltametrie.

Dále byla provedena optimalizace podmínek pro stanovení 1,2-DAAQ metodou HPLC se spektrofotometrickou a elektrochemickou detekcí na CPE. Za optimální podmínky bylo zvoleno pH 7 a vkládaný potenciál +0,6 V. Za těchto podmínek byla s elektrochemickým detektorem dosažena mez stanovitelnosti 6.10^{-6} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ. Citlivost CPE je srovnatelná se spektrofotometrickou detekcí, pro níž byla dosažena mez stanovitelnosti 4.10^{-7} mol.dm^{-3} 1,2-DAAQ.

8. Seznam literatury

[1] Chemical carcinogenesis research information system. Dostupné z URL: <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search> [cit. 18.3.2007]

[2] Jui-Hung Yen; Kuo-Hsiung Lin; Yei-Shung Wang: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2002, 52, 113-116

[3] Chao, Y. C.; Lin, S. M.: *Dyes and Pigments*, 1998, 37, 357 – 371

[4] Peters, A. T.; Wang, N.: *Dyes and Pigments*, 1995, 28, 139 – 150

[5] Matsuoka, M.; Yoshida, K.; Makino, Y.; Kitao, T.: *Dyes and Pigments*, 1980, 1, 27 – 37

[6] Yoshida, K.; Matsuoka, M.; Yamashita, Y.; Okugawa, T.; Kitao, T.: *Dyes and Pigments*, 1981, 2, 125-132

[7] Shekar, P. C.; Seshadri, S.: *Dyes and Pigments*, 1984, 5, 277-284

[8] Ayyangar, N. R.; Lahoti, R.J.; Otiv, S. R.; Srinivasa, K. V.: *Dyes and Pigments*, 1987, 8, 335-343

[9] Mehdipour-Ataei, S.; Arabi, H.; Bahri-Laleh, N.: *European Polymer Journal*, 2006, 42, 2343-2351

[10] Dzieduszycka, M.; Bonemps-Gracz; M. M., Stefanska, B.: *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 2006, 14, 2880 – 2886

[11] Gibson, D.; Binyamin, I.; Haj, M.; Ringel, I.; Ramu, A.; Katzhendler, J.: *European Journal of Medicinal Chemistry*, 1997, 32, 823-831

[12] Borodkin, V. F.: *Chemie organických barviv*. Praha, SNTL 1987

[13] Balakrishnan, N.; Gillispie, G.D.:*Journal of Physical Chemistry*, 1989, 93, 2337-2341

[14] Marasinghe, P.A.B.; Gillispie, G.D.: *Chemical Physics*, 1989, 136, 249-257

[15] Eloranta, J.; Varanem, V.; Vuolle, M.;: *Magnetic Resonance in Chemistry*, 1996, 34, 903-907

[16] van de Nesse, R.J.;van der Wegen, R.J.; Gooijer, C.; Brinkman, U.A.Th.; Velthorst, N. H.:*Analytica Chimica Acta*, 1995, 309, 135-144

[17] de Beer, T.; Hoornweg, G.Ph.; Grootendorst, G.J.; Velthorst D.; Gooijer, C.: *Analytica Chimica Acta*, 1996, 330, 189-197

[18] Chiti, G.; Marrazza, G.; Mascini, M.: *Analytica Chimica Acta*, 2001, 427, 155-164

[19] US Pat 5087755. Nomura, et. al.: *Process for producing aromatic amines by reduction of aromatic nitro compounds*. 11.2.1992.

[20] US Pat 4298536. Tzikas: *Process for the manufacture of 1,2-diaminoanthraquinone*. 3.11. 1981

[21] US Pat 4076735. Seha: *Process for the manufacture of aminoanthraquinones*. 25.2.1978.

[22] Nagaoka, S.; Nagashima, U.: *Chemical Physics*, 1996, 206, 353-362

[23] Pournaghi-Azar, M. H.; Shemirani, F.; Pourtork, S.: *Talanta*, 1995, 42, 677-684

[24] Shamsipur, M.; Ghasemi, J.; Tamaddon, F.; Sharghi, H.: *Talanta*, 1993, 40, 697-699

[25] Dahyia, P.; Maity, D. K.; Nayak, S. K.; Mukherjee, T.; Pal, H.: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 186, 218-28

[26]Švancara, I.; Vytřas, K.; Barek, J.; Zima, J.: *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2001, 31, 311-345

[27] Vytřas, K.; Švancara, I.: *Chemické Listy*, 1994, 88, 412-422

[28] Švancara, I.; Vytřas, K.: *Chemické Listy*, 1994, 88, 138-146

[29] Švancara, I.; Klement, S.: *Chemické Listy*, 1999, 93, 490-499

[30] Lozano-Chavez, M. E.; Palacios-Santander, J. M.; Cubillan-Aguilera, L. M.; Naranjo-Rodríguez, I.; Hidalgo Hidalgo de Cisneros, J.L.: *Senzors and Actuators B*, 2006, 115, 575-583

[31] Kotkar, R. M.; Srivastava, A. K.: *Senzors and Actuators B*, 2006, 119, 524-530

[32] Guadalupe, A. R.; Jhaveri, S. S.; Liu, K. E.: *Analytical Chemistry*, 1987, 59, 2436 – 2438

[33] Cordero-Rando, M.; Naranjo-Rodríguez, I.: *Analytica Chimica Acta*, 1998, 370, 231-238

[34] Zhang, Y.; Zeng, M.; Tang, L.; Juany, D.; Jiang, X.; Chen, Y.: *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 22, 2121-2126

[35] Golabi, S. M.; Raoof, J. B.:*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 416, 75-82

[36] Prabhu, S. V.; Baldwin, R. P.: *Analytical Chemistry*, 1987, 59, 1074- 1078

[37] Švancara, I.; Klement, S.: *Chemické Listy*, 1999, 93, 490-499