

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ
2-METHYL-4,6-DINITROFENOLU
NA DIAMANTOVÉ FILMOVÉ ELEKTRODĚ

Bakalářská práce

Přírodovědecká fakulta UK
KNIHOVNA CHEMIE



3233218843

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Mgr. Jana Fischera, 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.....*3.4.2007*.....

Autano

.....
podpis

Předmětová hesla: analytická chemie
elektrochemie
stanovení pesticidu

Klíčová slova: diferenční pulzní voltametrie
DC voltametrie
borem dopovaná diamantová filmová elektroda
2-methyl-4,6-dinitrofenol

Tato práce byla finančně podporována MŠMT ČR (projekt MSM 0021620857 a LC 06035).

Dovoluji si tímto poděkovat svému školiteli Mgr. Janu Fischerovi a všem členům Katedry analytické chemie za odborné vedení, všestrannou pomoc a cenné připomínky k mé práci.

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

Obsah

Seznam zkratek a použitých symbolů.....	6
1. Úvod	7
1.1 Cíl práce.....	7
1.2 Studovaná látka	8
1.3 Použité metody	11
2. Experimentální část.....	12
2.1 Reagencie.....	12
2.2 Aparatura	12
2.3 Pracovní elektroda	13
2.4 Pracovní postupy	15
2.5 Stálost zásobního roztoku MDNF	16
3. Voltametrické stanovení MDNF na diamantové filmové elektrodě.....	18
3.1 DC voltametrie MDNF	18
3.1.1 Vliv pH	18
3.1.2 Koncentrační závislost.....	21
3.2 Diferenční pulzní voltametrie MDNF	25
3.2.1 Vliv pH	25
3.2.2 Koncentrační závislost.....	28
4. Závěr a diskuse	31
5. Literatura	34

Seznam použitých zkratek a symbolů

A	absorbance
BDDF	Borem dopovaný diamantový film
BDDFE	Borem dopovaná diamantová filmová elektroda
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
c	molární koncentrace
CAS	Chemical Abstract Service
DCV	DC voltametrie
DPV	diferenční pulzní voltametrie
E	potenciál
$E_{1,2}$	půlvlnový potenciál vlny
E_p	potenciál píku
I	proud
I_{lim}	limitní proud vlny
I_p	proud píku
L_Q	mez stanovitelnosti
MDNF	2-methyl-4,6-dinitrofenol
M_r	relativní molekulová hmotnost
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových iontů
s_r	relativní směrodatná odchylka
λ	vlnová délka
v	rychlost polarizace

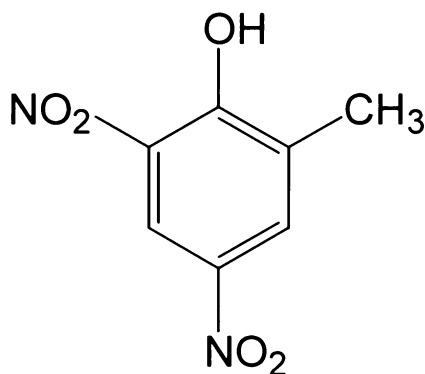
1. Úvod

1.1 Cíl práce

Tato práce se zabývá studiem elektrochemického chování 2-methyl-4,6-dinitrofenolu (MDNF) s využitím voltametrických metod. Cílem práce je nalezení vhodných podmínek pro stanovení MDNF na borem dopované diamantové filmové elektrodě (BDDFE) s co nejnižší mezí stanovitelnosti. Za tímto účelem byla použita metoda DC voltametrie (DCV) a diferenční pulzní voltametrie (DPV).

1.2 Studovaná látka

2-methyl-4,6-dinitrofenol (MDNF) je žlutá krystalická látka bez zápachu¹. Nevyskytuje se v přírodě, je syntetizována z 2-methylfenolu. Příprava spočívá v sulfonaci 2-methylfenolu nadbytkem kyseliny sírové při teplotě 800 – 1000 °C a následné nitraci kyselinou dusičnou².



2-methyl-4,6-dinitrofenol

CAS Name: phenol, 4,6-dinitro, 2-methyl

CAS Registry number: 532-52-1

Sumární vzorec: C₇H₆N₂O₅

$M_r = 198,15$

Obr. 1

Strukturální vzorec studované látky.

V zemědělství je MDNF využíván jako insekticid, fungicid, herbicid a defoliant. Vyráběn je pod různými názvy, např. Antinonnin, Detal, Dinoc, Kreozan, Nitrofan³. Jeho použití jako kontaktního insekticidu je omezeno na období vegetačního klidu, zejména u ovocných stromů jako jabloň a broskvoň. Jako kontaktní herbicid je užíván ke kontrole plevelů v obilovinách, odlišování brambor a luskovin před sklizní^{2,4}.

V průmyslu slouží jako inhibitor při polymerizaci styrenu a vinylaromatických sloučenin. Je meziproduktem při syntéze fungicidů, barviv a léčiv.

Roku 1980 začal být nahrazován 2,4-dinitro-6-sec-butylfenolem, který je levnější a vykazuje lepší herbicidní účinky.

Toxicita této látky je dobře prostudována, je řazena k nejtoxičtějším organickým herbicidům s kumulativním účinkem. Do organismu proniká všemi cestami. Vysoká

akutní toxicita je způsobena schopností rozpojovat reakce oxidativní fosforylace. Akutní otrava je charakterizována neklidem, bolestmi hlavy, pocením, zvýšenou teplotou či poruchami srdečního rytmu. U těžkých forem otravy je pozorováno poškození jater, ledvin a toxický edém plic. Jsou potvrzeny genotoxické účinky, karcinogenní účinky prokázány nebyly^{2,4}.

Vzhledem k vysoké akutní toxicitě zakázala EPA (Environmental Protection Agency) v roce 1991 používání tohoto pesticidu v USA³. MDNF byl následně zakázán ve většině vyspělých zemí. Dnes není zařazen mezi povolené přípravky ani v České republice⁵.

Do životního prostředí se MDNF dostává především při výrobě a používání této látky jako pesticidu a při její likvidaci. Současně vzniká ve vzduchu reakcemi jiných chemikálií. Ačkoliv se dnes tento pesticid nepoužívá stále se vyskytuje ve stopových množstvích v životním prostředí⁶.

MDNF byl již stanovován různými metodami a v různých matricích. V tab. 1 je výběr metod používaných ke stanovení MDNF.

Tab. 1

Vybrané práce zabývající se stanovením MDNF.

Matrice vzorku	Metoda / detektor	Mez detekce (mol l ⁻¹)	Literatura
Voda	DPP na DME	2×10 ⁻⁸	7
Pitná voda	GC / NPD	1×10 ⁻⁹	8
Atmosférická voda	GC / NPD	1×10 ⁻⁹	8
Dešťová voda	CZE / PAD	4×10 ⁻¹⁰	9
Pitná voda	SPE + HPLC / UV	5×10 ⁻¹¹	10
Povrchová voda	SPE + HPLC / UV	5×10 ⁻¹¹	10
Říční voda	HPLC / ED	3×10 ⁻¹³	11

Použité zkratky:

CZE – kapilární zónová elektroforéza

DPP – diferenční pulzní polarografie

DME – rtuťová kapková elektroda

ED – elektrochemický detektor

GC – plynová chromatografie

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

NPD – selektivní detektor na dusík a fosfor

PAD – fotometrický absorpční detektor

SPE – extrakce tuhou fází

UV – ultrafialový detektor

1.3 Použité metody

Vzhledem ke snadné elektrochemické redukovatelnosti nitrosloúčenin lze ke stanovení stopových množství MDNF použít moderní voltametrické metody. Voltametrickým a polarografickým vlastnostem nitroskupiny na aromatickém jádře byla věnována pozornost v mnoha pracích^{12,13}.

MDNF byl stanovován voltametricky a polarograficky na různých typech elektrod. Použité byly rtuťové elektrody, klasická rtuťová kapková elektroda a visící rtuťová kapková elektroda¹⁴. Rtuťové elektrody vykazují vysokou citlivost, reprodukovatelnost a kvalitní obnovovatelný povrch. Nicméně kvůli neopodstatněným obavám z toxicity rtuti dochází k jejímu nahrazování jinými netoxickými materiály. Stanovení bylo prováděno se stříbrnou pevnou amalgámovou elektrodou¹⁵, modifikovanou uhlíkovou pastovou elektrodou¹⁶ či sonogelovou uhlíkovou elektrodou¹⁷. Citlivost voltametrického a polarografického stanovení lze zvýšit předběžnou separací a prekoncentrací stanovované látky extrací¹⁸.

V poslední době se v elektroanalytické chemii prosazuje nový elektrodový materiál – borem dopovaný diamantový film. Diamantový film se připravuje metodou chemické depozice par, nejčastěji se k depozici používá směs methanu a vodíku při tlaku 1300 Pa až 13 300 Pa. Pro elektroanalytické využití je nutné diamant dopovat atomy jiných prvků, nejčastěji však borem. Nosičem diamantového filmu bývá destička z křemíku, lze použít i wolfram či molybden¹⁹. V závislosti na koncentraci dopantu a technice depozice se mění vlastnosti diamantu²⁰. BDDE vykazují vysokou stabilitu ve srovnání s ostatními uhlíkovými materiály. Při anodické polarizaci kyselých neutrálních a zásaditých roztocích zůstávají nepoškozeny. K výhodným vlastnostem borem dopovaného diamantového filmu patří mechanická a chemická stabilita, malá náchylnost k pasivaci, široké potenciálové okno, nízký zbytkový proud a biokompatibilita^{21,22,23}.

BDDE byla již použita ke stanovení^{24,25} či elektrosyntéze²⁶ látek.

2. Experimentální část

2.1 Reagencie

Zásobní roztok MDNF o koncentraci $1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním 0,00495 g látky ve 250 ml deionizované vody za pomoci ultrazvuku. Roztok byl uchováván ve tmě za laboratorní teploty.

Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku sledované látky deionizovanou vodou.

Další použité chemikálie: kyselina boritá, kyselina fosforečná, kyselina octová, hydroxid sodný, 2-propanol, chlorid draselný, ferrokyanid draselný.

Brittonovy-Robinsonovy tlumivé roztoky o příslušném pH byly připraveny smísením $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH s roztokem obsahujícím kyselinu boritou, fosforečnou a octovou, každou o koncentraci $0,04 \text{ mol l}^{-1}$. Přesná hodnota pH byla měřena digitálním pH-metrem Jenway 4330 (Jenway, Essex, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou.

Pro přípravu roztoků byla používána deionizovaná voda (Millipore Milli-Q plus systém, Millipore, USA). Používané roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách.

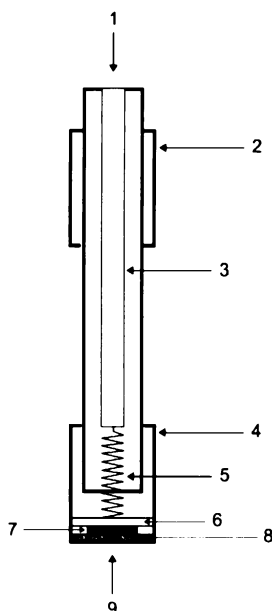
2.2 Aparatura

Spektrofotometrická měření byla prováděna na Spektrofotometru Agilent 8453 v křemenných kyvetách měrné tloušťky 1 mm.

Při všech voltmetrických stanoveních byla použita sestava Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro verze 5.1 (Polaro-Sensors, Praha, ČR). Software pracoval v operačním systému Windows XP. Jednotlivá měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení, kdy byla jako referentní elektroda použita argentschloridová elektroda (Eco-Trend Plus s.r.o., Praha, ČR) a jako pomocná elektroda platinový drátek. Jako pracovní elektroda byla použita BDDFE. Při DPV na ni byly vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě -50 mV s^{-1} pro redukci a 50 mV s^{-1} pro oxidaci, rychlost nárůstu potenciálu byla 20 mV s^{-1} .

2.3 Pracovní elektroda

Schéma BDDFE je znázorněno na obr. 2.



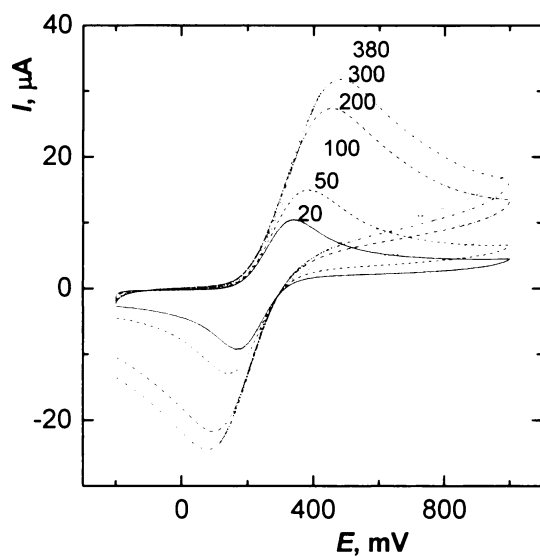
Obr. 2

Schéma BDDFE. Spojení s aparaturou (1), tělo elektrody (2), elektrický kontakt (3), šroubovací nástavec (4), pružina (5), kovová destička z obou stran pokrytá grafitem (6), BDDF na křemíkové podložce (7), těsnění (8), kontakt s roztokem (9).

Před prvním měřením byla provedena kondicionace BDDFE. Po každé sérii měření byla BDDFE opláchnuta methanolem a následně deionizovanou vodou.

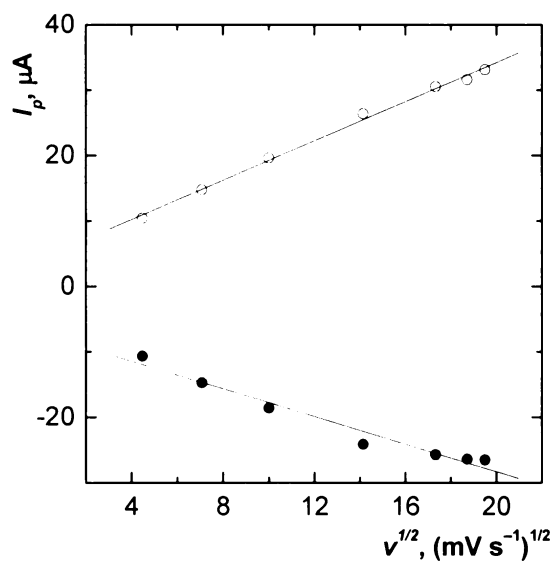
Kondicionace elektrody: BDDF na křemíkové podložce byl ponořen na 20 minut do 2-propanolu za přítomnosti ultrazvuku, poté upevněn do elektrody, opláchnut deionizovanou vodou a ponořen do polarografické nádoby s roztokem elektrolytu. Roztok byl probubláván dusíkem po dobu 20 minut.

Elektroda byla testována redoxním systémem ferrokyanid/ferrikyanid, kdy byly naměřeny cyklické voltamogramy roztoku $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ferrokyanidu draselného v chloridu draselném o koncentraci 1 mol l^{-1} (viz obr. 3). Velikosti proudů píků byly vyneseny proti druhé odmocnině z rychlosti a byla zjištěna lineární závislost (viz obr. 4).



Obr. 3

Voltamogramy roztoku ferrokyanidu draselného ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) v chloridu draselném ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) měřené metodou CV na BDDFE při různých rychlostech polarizace uvedených u příslušných křivek v jednotkách mV s^{-1} .



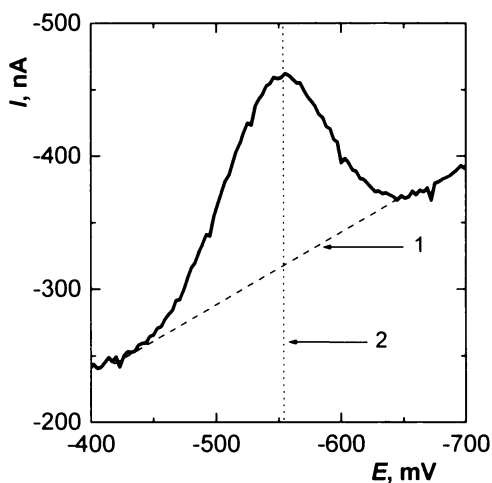
Obr. 4

Závislost proudů píků na odmocnině z rychlosti polarizace. Měřeno metodou CV na BDDFE v roztoku ferrokyanidu draselného ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) v chloridu draselném ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$).

2.4 Pracovní postupy

Při voltametrických měřeních bylo do polarografické nádoby odpipetováno 9 ml BR pufru o příslušném pH a následně automatickou pipetou přidány takové objemy vzorku a deionizované vody, aby bylo dosaženo požadované koncentrace vzorku. Roztok byl zbaven kyslíku probubláním dusíkem po dobu 5 min a následně zaznamenána voltametrická křivka. Před každým dalším měřením byl roztok znovu probulán dusíkem. Mezi měřeními trvalo bublání 15 s. Křivky byly měřeny za laboratorní teploty. Každé měření bylo třikrát opakováno.

Způsob vyhodnocování píků je znázorněn na obr. 5.



Obr. 5

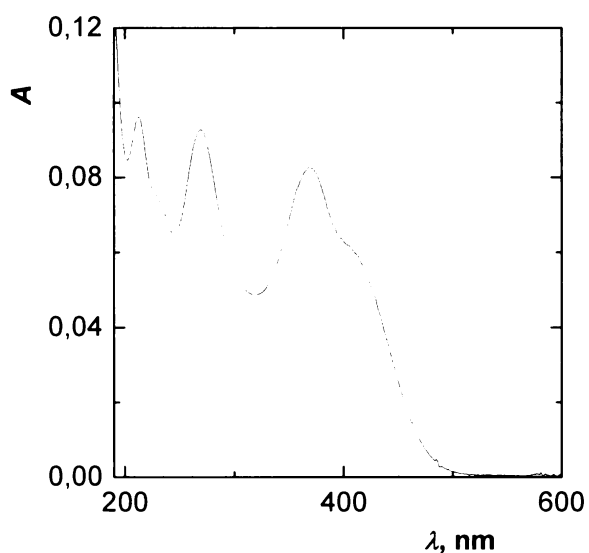
Vyhodnocení píku. Spojnice minim píku (1), kolmice na osu potenciálů procházející vrcholem píku (2).

Při měření opakovatelnosti trvalo probulání dusíkem 20 s a měření bylo čtyřicetkrát opakováno.

Mez stanovitelnosti (L_Q) byla počítána dvěma způsoby. Mez stanovitelnosti (L_Q) byla počítána s pomocí programu ADSTAT, který ji počítá jako nejmenší hodnotu signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního grafu dostatečně malá a rovná číslu 0,1 (cit. ²⁷). Mez stanovitelnosti (L_Q) byla počítána jako desetinásobek směrodatné odchylky stanovení sledované látky o koncentraci odpovídající nejnižšímu bodu příslušné kalibrační přímky²⁸.

2.5 Stálost zásobního roztoku

Stálost zásobního roztoku studované látky o koncentraci $1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ v deionizované vodě byla sledována spektrofotometricky v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 mm. Referentní kyveta byla naplněna deionizovanou vodou. Absorbance zásobního roztoku byla měřena při vlnových délkách, v nichž měla studovaná látka absorpční maxima ($\lambda = 213, 270, 368 \text{ nm}$). Absorpční spektrum studované látky je uvedeno na obr. 6. Výsledky měření stálosti zásobního roztoku jsou shrnuty v tab. 2 – 4.



Obr. 6

Absorpční spektrum roztoku MDNF ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v deionizované vodě. Měřeno proti deionizované vodě v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 mm.

Tab. 2

Spektrofotometrické studium stálosti zásobního roztoku MDNF ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v deionizované vodě při vlnové délce 213 nm. Číselné hodnoty udávají relativní hodnotu koncentrace v % proti hodnotě koncentrace čerstvě připraveného roztoku.

Dny	0	49	56	71	121	122
%	100	126	111	101	102	117
<i>A</i>	0,096	0,121	0,107	0,097	0,098	0,112

Tab. 3

Spektrofotometrické studium stálosti zásobního roztoku MDNF ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v deionizované vodě při vlnové délce 270 nm. Číselné hodnoty udávají relativní hodnotu koncentrace v % proti hodnotě koncentrace čerstvě připraveného roztoku.

Dny	0	49	56	71	121	122
%	100	94	94	100	129	119
<i>A</i>	0,093	0,087	0,087	0,093	0,120	0,111

Tab. 4

Spektrofotometrické studium stálosti zásobního roztoku MDNF ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v deionizované vodě při vlnové délce 368 nm. Číselné hodnoty udávají relativní hodnotu koncentrace v % proti hodnotě koncentrace čerstvě připraveného roztoku.

Dny	0	49	56	71	121	122
%	100	80	82	94	123	124
<i>A</i>	0,083	0,066	0,068	0,078	0,102	0,103

3. Voltametrické stanovení MDNF na BDDFE

3.1 DC voltametrie MDNF

3.1.1 Vliv pH

Vliv pH na chování MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) při DC voltametii na BDDFE byl sledován v prostředí BR pufru v rozmezí pH 2 až 12. Látka poskytovala vlny v oblasti záporných i kladných potenciálů. Při kladných potenciálech látka vykazovala pouze jednu vlnu v oblasti pH 2 až 11. V oblasti záporných potenciálů MDNF poskytoval dvě vlny v oblasti pH 2 až 6, od pH 7 již nebyla pozorována 1. vlna a 2. vlna byla vidět do pH 9. Vybrané zaznamenané voltametrické křivky jsou na obr. 7 a 9.

Vybrané zaznamenané voltametrické křivky pro oxidaci MDNF a závislost půlvolného potenciálu vlny na pH jsou zobrazeny na obr. 7. Metodou lineární regrese byl vypočten vztah závislosti půlvolného potenciálu vlny $E_{1,2}$ na pH roztoku. V rozmezí pH 2 až 4 a 9 až 11 byl vypočten vztah:

$$E_{1,2} \text{ (mV)} = 1486,37 - 83,77 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } -0,99841)$$

V rozmezí pH 5 až 8 byl zjištěn následující vztah:

$$E_{1,2} \text{ (mV)} = 1210,3 - 12,2 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } -0,9657)$$

Zjištěné hodnoty $E_{1,2}$ a I_{lim} jsou uvedeny v tab. 5.

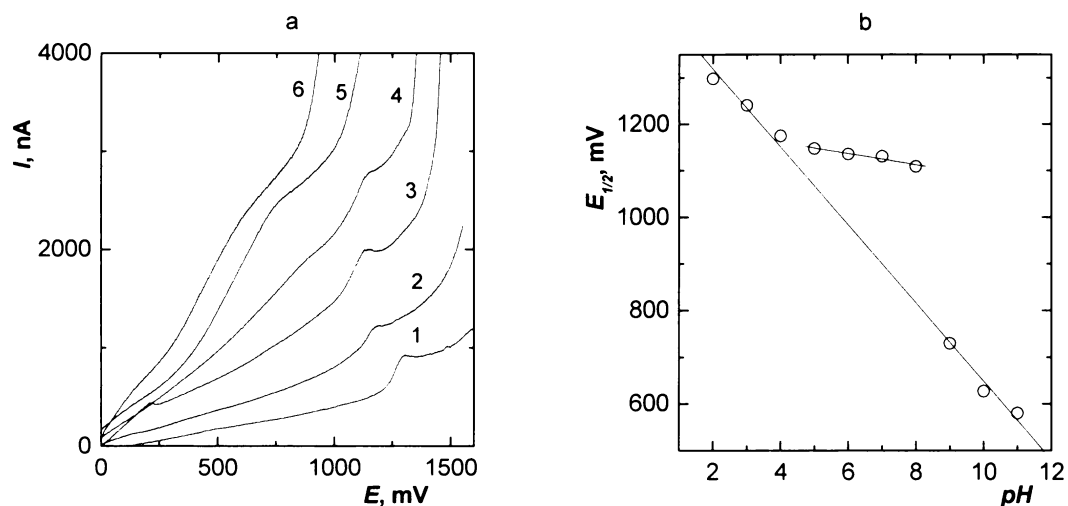
Vybrané zaznamenané voltametrické křivky pro redukci MDNF a závislost půlvolného potenciálu vlny na pH jsou zobrazeny na obr. 8. Metodou lineární regrese byl vypočten vztah závislosti půlvolného potenciálu vlny $E_{1,2}$ na pH roztoku:

$$E_{1,2}^1 \text{ (mV)} = -328,20 - 48,70 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } -0,95815)$$

$$E_{1,2}^2 \text{ (mV)} = -428,27 - 67,90 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } -0,95453)$$

Zjištěné hodnoty $E_{1,2}$ a I_{lim} jsou uvedeny v tab. 6.

Optimální pH BR pufru pro oxidaci MDNF bylo zvoleno pH 2 a pro redukci pH 5.



Obr. 7

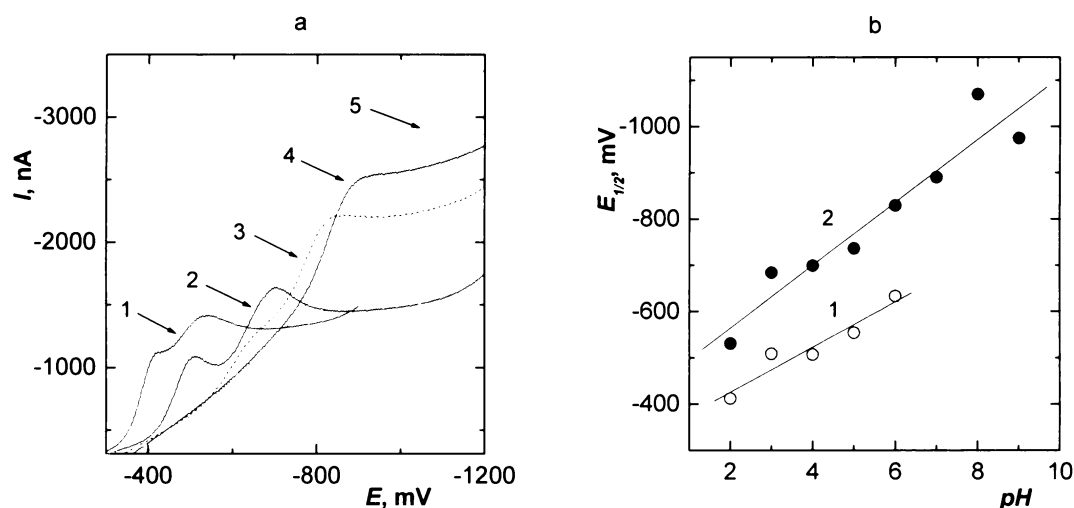
(a) Voltamogramy oxidace MDNF ($c(\text{MDNF}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 (1); 4 (2); 6 (3); 7 (4); 9 (5); 11 (6).

(b) Závislost půlvolného potenciálu vlny $E_{1/2}$ MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) na pH roztoku. Měřeno technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru.

Tab. 5

Vliv pH na DC voltamogramy MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) na BDDFE v prostředí BR pufru pro oxidaci látky.

pH	$E_{1/2}$ mV	I_{lim} nA
2	1301	206,3
3	1235	154,2
4	1176	101,4
5	1148	88,8
6	1125	210,2
7	1139	158,7
8	1113	294,3
9	736	278,8
10	627	252,5
11	580	116,6



Obr. 8

(a) Voltamogramy redukce MDNF ($c(\text{MDNF}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 (1); 4 (2); 6 (3); 7 (4); 9 (5).

(b) Závislost půlvolného potenciálu vlny $E_{1/2}$ MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) na pH roztoku. Měřeno technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru.

Tab. 6

Vliv pH na DC voltamogramy MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) na BDDFE v prostředí BR pufru pro redukci.

pH	$E_{1/2}^1$	I_{lim}^1	$E_{1/2}^2$	I_{lim}^2
	mV	nA	mV	nA
2	-412	-192,2	-531	-197,0
3	-509	-185,7	-684	-146,3
4	-507	-271,4	-699	-377,8
5	-554	-245,4	-736	-463,6
6	-633	-55,1	-829	-458,6
7			-890	-677,3
8			-1070	-166,0
9			-975	-113,9

3.1.2 Koncentrační závislost

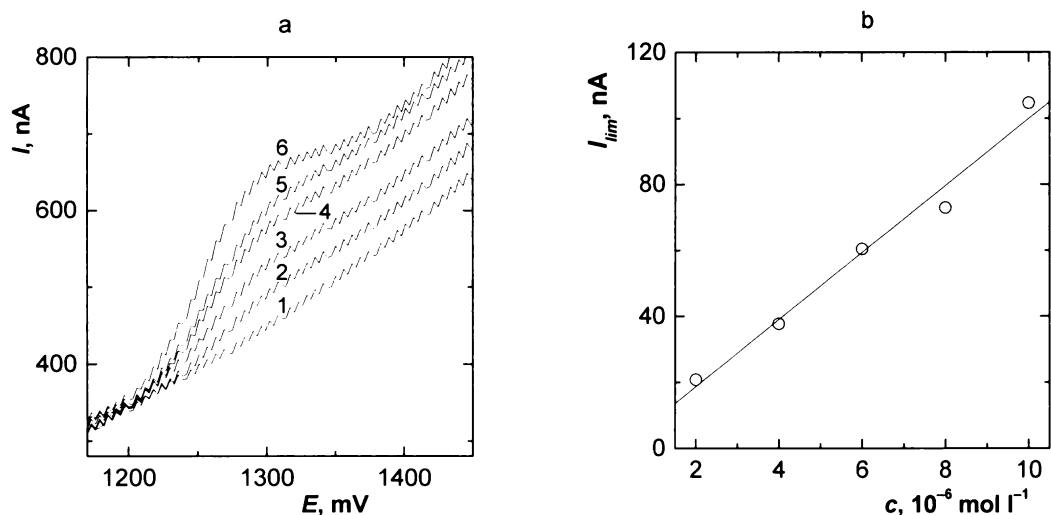
Koncentrační závislosti pro MDNF byly proměřeny metodou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 pro oxidaci a pH 5 pro redukci v koncentračním rozmezí $(2 - 10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ a $(2 - 10) \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

Naměřené voltamogramy oxidace MDNF a příslušná koncentrační závislost pro koncentrační rozmezí $(2 - 10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ jsou zobrazeny na obr. 9. V nižším koncentračním rozmezí nebyly pozorovány vyhodnotitelné vlny.

Naměřené voltamogramy redukce MDNF a příslušná koncentrační závislost pro koncentrační rozmezí $(2 - 10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ jsou zobrazeny na obr. 10. V nižším koncentračním rozmezí nebyly pozorovány vyhodnotitelné vlny.

Výsledky opakovatelnosti pro oxidaci jsou znázorněny na obr. 11. Pro vyšší koncentraci vykazuje prvních deset měření vysokou relativní směrodatnou odchylku ($s_r = 20 \%$), pro zbylá měření je $s_r = 3,8 \%$. Pro nejnižší dosaženou koncentraci je $s_r = 5,3 \%$. U redukce se hodnoty proudu pro první měření odchyľují (viz obr. 12).

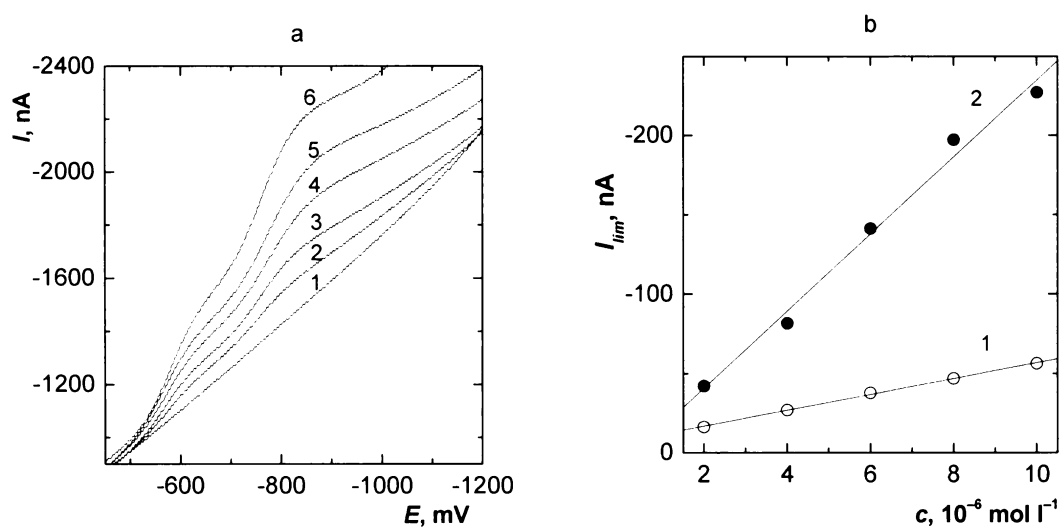
Pro MDNF bylo pro oxidaci dosaženo meze stanovitelnosti 7×10^{-6} a pro redukci pro 1. pík resp. 2. pík 6×10^{-6} a 6×10^{-7} . Uvedené hodnoty L_Q jsou počítány pomocí programu ADSTAT. Parametry kalibračních přímek a meze stanovitelnosti jsou uvedeny v tab. 7.



Obr. 9

(a) Voltamogramy oxidace MDNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2. $c(\text{MDNF}) = 0$ (1); 2×10^{-6} (2); 4×10^{-6} (3); 6×10^{-6} (4); 8×10^{-6} (5); 1×10^{-5} (6) mol l^{-1} .

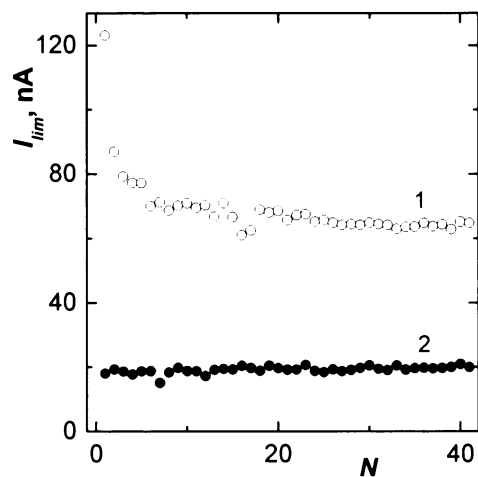
(b) Závislost limitního proudu I_{lim} na koncentraci MDNF v rozmezí $2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$ mol l^{-1} . Měřeno technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2.



Obr. 10

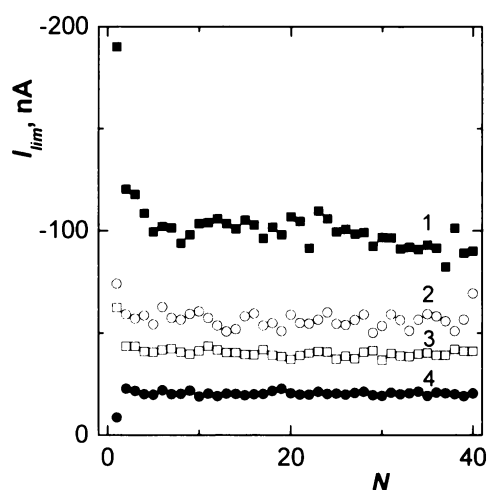
(a) Voltamogramy redukce MDNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. $c(\text{MDNF}) = 0$ (1); 2×10^{-6} (2); 4×10^{-6} (3); 6×10^{-6} (4); 8×10^{-6} (5); 1×10^{-5} (6) mol l^{-1} .

(b) Závislost limitního proudu vlny I_{lim} na koncentraci MDNF v rozmezí $2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Měřeno technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. 1. vlna (1); 2. vlna (2).



Obr. 11

Závislost limitního proudu vlny I_{lim} na počtu měření N pro oxidaci MDNF. Měřeno technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2. $c(\text{MDNF}) = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (1); $c(\text{MDNF}) = 2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (2).



Obr. 12

Závislost limitního proudu vlny I_{lim} na počtu měření N pro redukci MDNF. Měřeno technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. 2. vlna, $c(\text{MDNF}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (1); 1. vlna, $c(\text{MDNF}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (2); 2. vlna, $c(\text{MDNF}) = 2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (3); 1. vlna, $c(\text{MDNF}) = 2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ (4).

Tab. 7

Parametry kalibračních přímk pro stanovení MDNF metodou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 pro oxidaci a pH 5 pro redukci.

Koncentrace mol l^{-1}	Směrnice nA mol l^{-1}	Úsek nA	Koef. korelace	L_Q^{ADSTAT} mol l^{-1}	L_Q mol l^{-1}
Oxidace					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,01 \times 10^7$	-1,5	0,9910	7×10^{-6}	7×10^{-6}
Redukce 1. vlna					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-2,43 \times 10^7$	7,8	0,9948	6×10^{-6}	9×10^{-6}
Redukce 2. vlna					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-4,99 \times 10^6$	-6,9	0,9993	6×10^{-7}	1×10^{-5}

3.2 Diferenční pulzní voltametrie MDNF

3.2.1 Vliv pH

Vliv pH na chování MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) při DPV na BDDFE byl sledován v prostředí BR pufru v rozmezí pH 2 až 12. Látka poskytovala píky v oblasti záporných i kladných potenciálů. V oblasti kladných potenciálů poskytovala látka v rozmezí pH 2 až 7 dva píky, při pH 8 a 9 byl stále pozorován první pík od pH 9 již látka neposkytovala žádný pík. V oblasti záporných potenciálů poskytovala látka při pH 2 a 3 jeden pík, od pH 4 byly pozorovány dva píky, od pH 8 vymizel první pík a druhý pík byl pozorován až do pH = 12.

Vybrané zaznamenané voltametrické křivky pro oxidaci MDNF a závislost potenciálu píku na pH jsou zobrazeny na obr. 13. Metodou lineární regrese byl vypočten vztah závislosti potenciálu píku E_p na pH roztoku. Pro 1. pík byl v rozmezí pH 2 až 6 vypočten vztah:

$$E_{p1} \text{ (mV)} = 1314,6 - 40,6 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } -0,96435)$$

V rozmezí pH 5 až 10 byl pro 1. pík zjištěn vztah:

$$E_{p1} \text{ (mV)} = 1099,4 - 0,8 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } 0,86603)$$

U 2. píku byl v rozmezí pH 2 až 5 vypočten vztah:

$$E_{p2} \text{ (mV)} = 1735,1 - 92,1 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } -0,96555)$$

V rozmezí pH 5 až 7 pro 2. pík byl zjištěn vztah:

$$E_{p2} \text{ (mV)} = 1275,3 - 2 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } -0,96077)$$

Zjištěné hodnoty E_p a I_p jsou uvedeny v tab. 8.

Vybrané zaznamenané voltametrické křivky pro redukci MDNF a závislost potenciálu píku na pH jsou zobrazeny na obr. 14. Metodou lineární regrese byl vypočten vztah závislosti potenciálu píku E_p na pH roztoku. Pro 1. pík byl v rozmezí pH 2 až 8 vypočten vztah:

$$E_{p1} \text{ (mV)} = -234,29 - 54,97 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } -0,96782)$$

Pro 2. pík byl v rozmezí 4 až 9 zjištěn vztah:

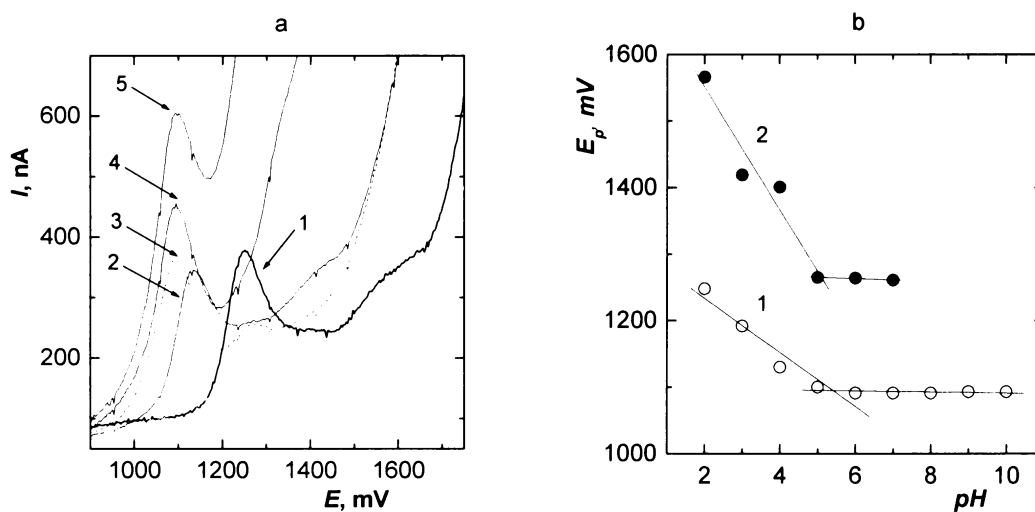
$$E_{p2} \text{ (mV)} = -444,88 - 49,69 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } -0,98011)$$

V rozmezí 8 až 12 pro 2. pík byl zjištěn vztah:

$$E_{p2} \text{ (mV)} = -988,4 + 15 \times \text{pH} \quad (\text{korelační koeficient } 0,95652)$$

Zjištěné hodnoty E_p a I_p jsou uvedeny v tab. 9.

Optimální pH BR pufru pro oxidaci MDNF bylo zvoleno pH 8 a pro redukci pH 5.



Obr. 13

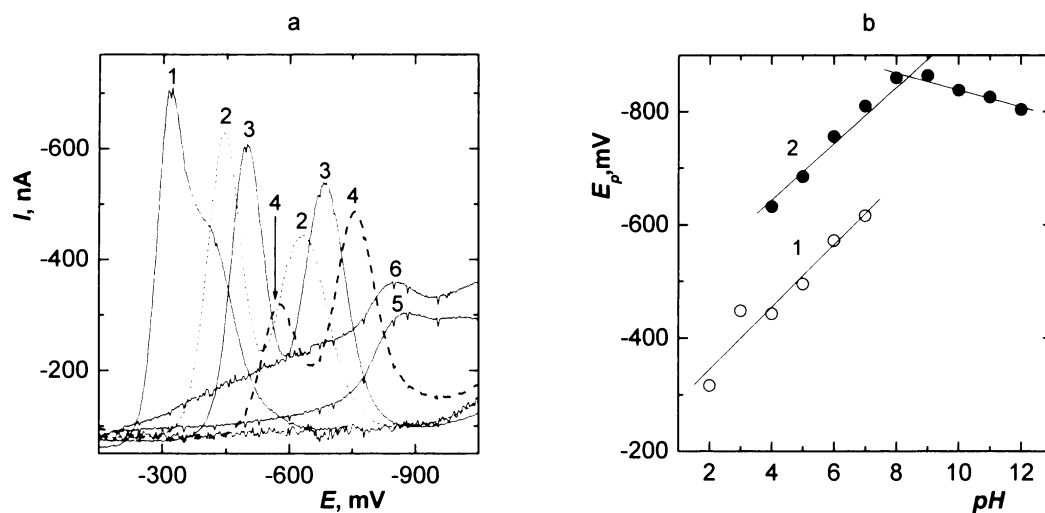
(a) Voltamogramy oxidace MDNF ($c(\text{MDNF}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 (1); 4 (2); 6 (3); 8 (4); 9 (5).

(b) Závislost potenciálu píku E_p MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) na pH roztoku. Měřeno technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru. 1. pík (1); 2. pík (2).

Tab. 8

Vliv pH na DP voltamogramy MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) na BDDFE v prostředí BR pufru pro oxidaci.

pH	E_{p1} mV	I_{p1} nA	E_{p2} mV	I_{p2} nA
2	1248	197,2	1566	18,41
3	1192	170,6	1419	18,56
4	1130	160,0	1401	9,48
5	1100	159,1	1265	12,70
6	1091	197,5	1264	20,65
7	1091	199,0	1261	16,51
8	1091	230,8		
9	1093	231,2		



Obr. 14

(a) Voltamogramy redukce MDNF ($c(\text{MDNF}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 (1); 4 (2); 5 (3); 6 (4); 8 (5); 10 (6).

(b) Závislost potenciálu píku E_p MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) na pH roztoku. Měřeno technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru. 1. pík (1); 2. pík (2).

Tab. 9

Vliv pH na DP voltamogramy MDNF ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) na BDDFE v prostředí BR pufru pro redukci.

pH	E_{p1} mV	I_{p1} nA	E_{p2} mV	I_{p2} nA
2	-316	-343,1		
3	-448	-298,6		
4	-443	-448,8	-632	-250,1
5	-495	-438,8	-685	-350,1
6	-572	-157,0	-756	-293,1
7	-616	-30,4	-810	-244,4
8			-860	-66,3
9			-864	-40,2
10			-838	-61,1
11			-826	-65,0
12			-804	-187,0

3.2.2 Koncentrační závislost

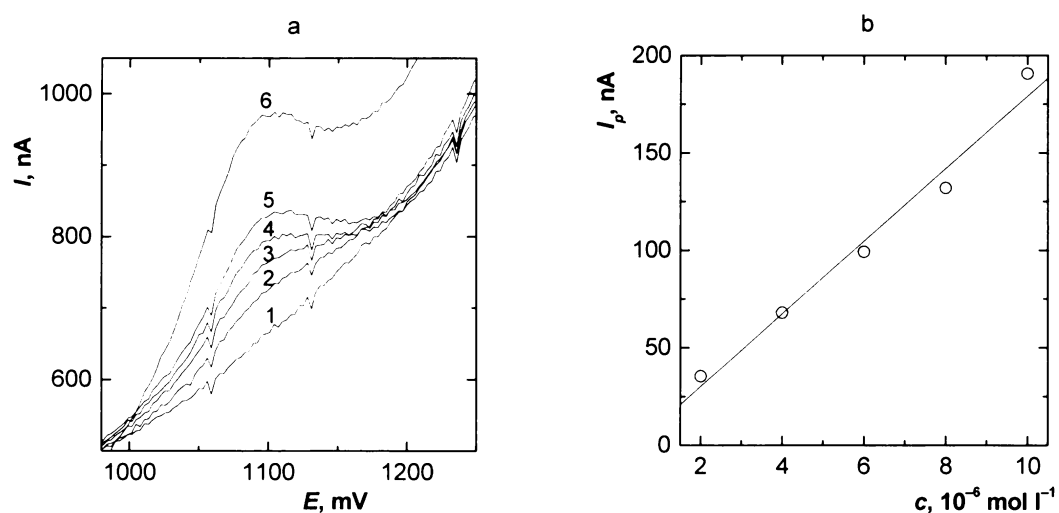
Koncentrační závislosti pro MDNF byly proměřeny metodou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8 pro oxidaci a pH 5 pro redukci v koncentračním rozmezí $(2 - 10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ a $(2 - 10) \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

Naměřené voltamogramy oxidace MDNF a příslušná koncentrační závislost pro koncentrační rozmezí $(2 - 10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ jsou zobrazeny na obr. 15. Koncentrační závislost pro koncentrační rozmezí $(2 - 10) \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ a vybrané naměřené křivky jsou zobrazeny na obr. 16.

Naměřené voltamogramy redukce MDNF a příslušná koncentrační závislost pro koncentrační rozmezí $(2 - 10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ jsou zobrazeny na obr. 17. Koncentrační závislost pro koncentrační rozmezí $(2 - 10) \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ a vybrané naměřené křivky jsou zobrazeny na obr. 18.

Výsledky opakovatelnosti pro oxidaci jsou znázorněny na obr. 19. Pro vyšší koncentraci vykazuje prvních deset měření vysokou relativní směrodatnou odchylku ($s_r = 19,8 \%$), pro zbylá měření je $s_r = 4,5 \%$. U redukce hodnoty proudu pro vyšší koncentraci stoupají resp. klesají (viz obr. 20). Pro nižší koncentraci je $s_r = 4,5 \%$ a $s_r = 3,2 \%$.

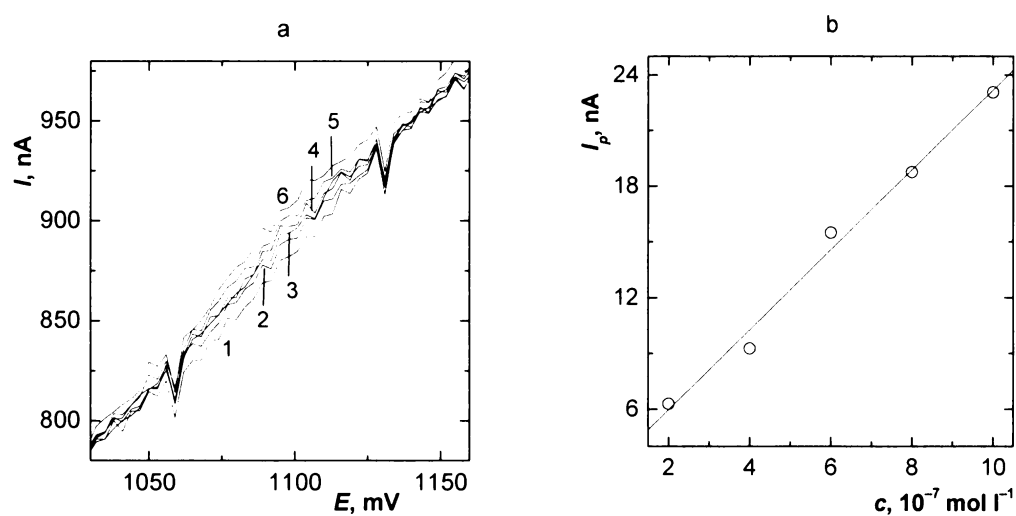
Pro MDNF bylo pro redukci dosaženo meze stanovitelnosti pro 1. pík resp. 2. pík 5×10^{-7} a 5×10^{-7} . Pro oxidaci bylo dosaženo meze stanovitelnosti 5×10^{-7} . Uvedené hodnoty L_Q jsou počítány pomocí programu ADSTAT. Parametry kalibračních přímků a meze stanovitelnosti jsou uvedeny v tab. 10.



Obr. 15

(a) Voltamogramy oxidace MDNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8. $c(\text{MDNF}) = 0$ (1); 2×10^{-6} (2); 4×10^{-6} (3); 6×10^{-6} (4); 8×10^{-6} (5); 1×10^{-5} (6) mol l $^{-1}$.

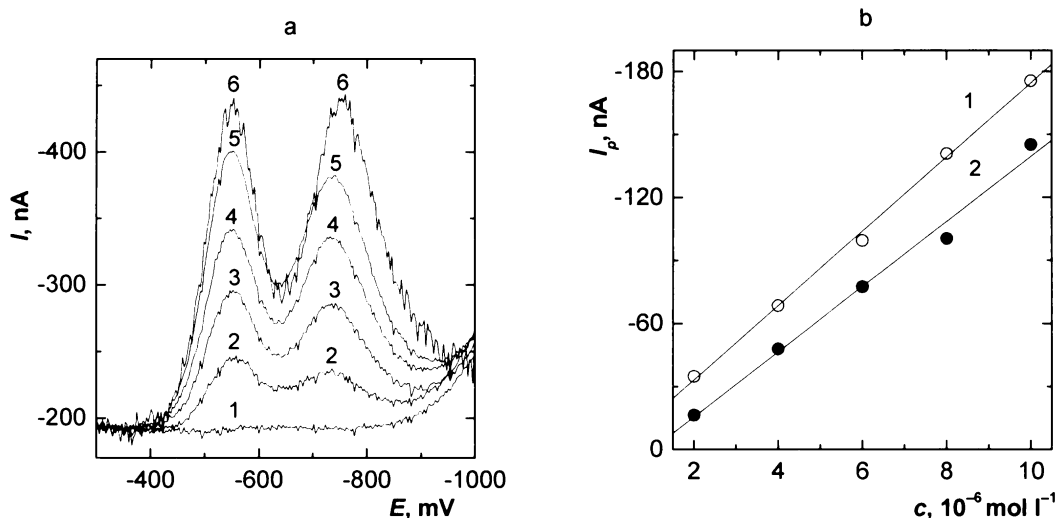
(b) Závislost proudu píku I_p na koncentraci MDNF v rozmezí $2 \times 10^{-6} - 10^{-5}$ mol l $^{-1}$. Měřeno technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8.



Obr. 16

(a) Voltamogramy oxidace MDNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8. $c(\text{MDNF}) = 0$ (1); 2×10^{-7} (2); 4×10^{-7} (3); 6×10^{-7} (4); 8×10^{-7} (5); 1×10^{-6} (6) mol l $^{-1}$.

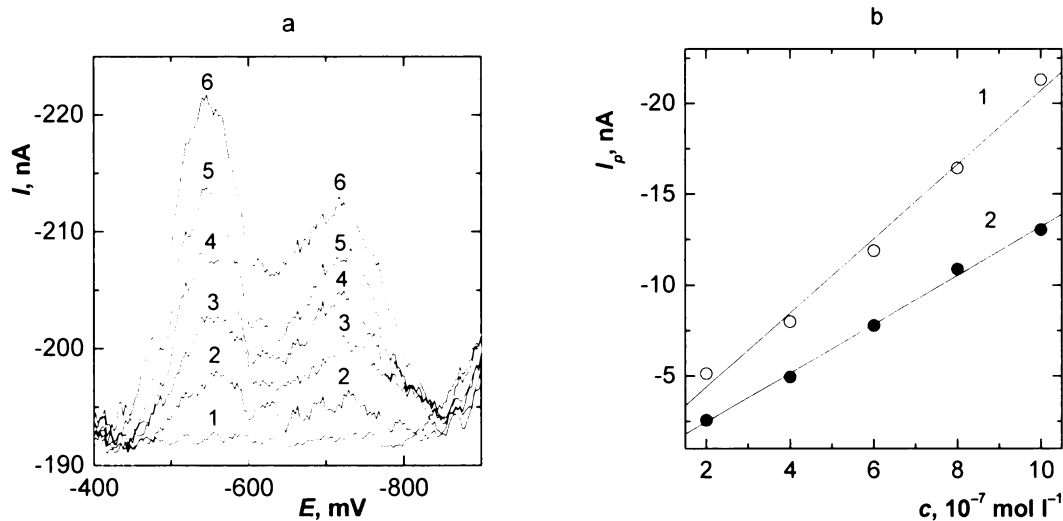
(b) Závislost proudu píku I_p na koncentraci MDNF v rozmezí $2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$ mol l $^{-1}$. Měřeno technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8.



Obr. 17

(a) Voltamogramy redukce MDNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. $c(\text{MDNF}) = 0$ (1); 2×10^{-6} (2); 4×10^{-6} (3); 6×10^{-6} (4); 8×10^{-6} (5); 1×10^{-5} (6) mol l^{-1} .

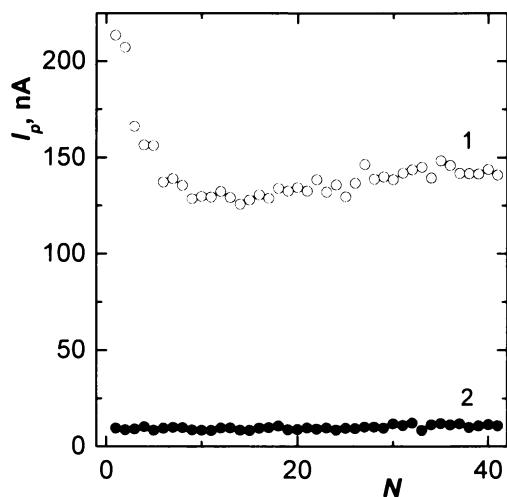
(b) Závislost proudu píku I_p na koncentraci MDNF v rozmezí $2 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. 1. pík (1); 2. pík (2).



Obr. 18

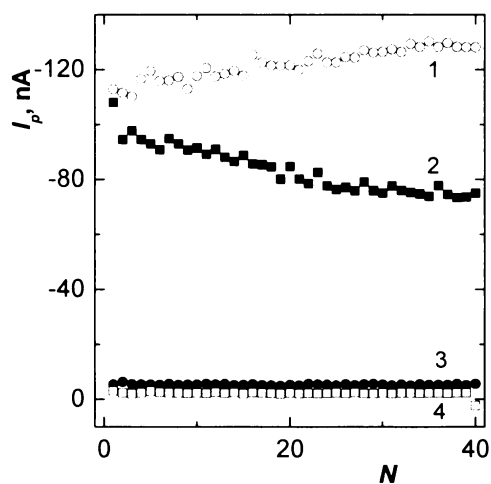
(a) Voltamogramy redukce MDNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. $c(\text{MDNF}) = 0$ (1); 2×10^{-7} (2); 4×10^{-7} (3); 6×10^{-7} (4); 8×10^{-7} (5); 1×10^{-6} (6) mol l^{-1} .

(b) Závislost proudu píku I_p na koncentraci MDNF v rozmezí $2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. 1. pík (1); 2. pík (2).



Obr. 19

Závislost proudu píku I_p na počtu měření N pro oxidaci MDNF. Měřeno technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2. $c(\text{MDNF}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (1); $c(\text{MDNF}) = 2 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ (2).



Obr. 20

Závislost proudu píku I_p na počtu měření N pro redukci MDNF. Měřeno technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. 1. pík, $c(\text{MDNF}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (1); 2. pík, $c(\text{MDNF}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (2); 1. pík, $c(\text{MDNF}) = 2 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ (3); 2. pík, $c(\text{MDNF}) = 2 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ (4).

Tab. 10

Parametry kalibračních přímek pro stanovení MDNF metodou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8 pro oxidaci a pH 5 pro redukci.

Koncentrace mol l ⁻¹	Směrnice nA mol l ⁻¹	Úsek nA	Koef. korelace	L_Q^{ADSTAT} mol l ⁻¹	L_Q mol l ⁻¹
Oxidace					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,87 \times 10^7$	-7,3	0,9898	8×10^{-6}	7×10^{-6}
$(2-10) \times 10^{-7}$	$2,15 \times 10^6$	1,7	0,9948	pod L_Q	pod L_Q
Redukce 1. pík					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-1,77 \times 10^7$	2,3	0,9990	–	–
$(2-10) \times 10^{-7}$	$-2,04 \times 10^6$	-0,3	0,9951	5×10^{-7}	3×10^{-7}
Redukce 2. pík					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-1,55 \times 10^7$	15,5	0,9948	–	–
$(2-10) \times 10^{-7}$	$-1,34 \times 10^6$	0,2	0,9985	5×10^{-7}	3×10^{-7}

4. Závěr a diskuse

Bylo prostudováno chování 2-methyl-4,6-dinitrofenolu při DC voltametii na borem dopované diamantové filmové elektrodě. Byly nalezeny optimální podmínky pro jeho stanovení v koncentračním rozmezí 1×10^{-5} až $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$.

Bylo prostudováno chování 2-methyl-4,6-dinitrofenolu při diferenční pulzní voltametii na borem dopované diamantové filmové elektrodě. Byly nalezeny optimální podmínky pro jeho stanovení v koncentračním rozmezí 1×10^{-5} až $2 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

Dle předpokladu se diferenční pulzní voltametrie prokázala jako citlivější metoda.

Vzhledem k širokému potenciálovému oknu BDDFE lze MDNF stanovit jeho redukcí i oxidací. Nicméně při redukcí MDNF byly naměřeny užší a vyšší píky při DPV.

5. Literatura

1. Prager J. C.: *Environmental Contaminant Reference Databook. Volumes 1-3*. John Wiley & Sons, 1998.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): *Toxicological profile for dinitrocresols*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta 1995.
3. Greene S. A., Pohanish R. P.: *Sittig's Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals*. William Andrew Publishing, 2005.
4. Pelfréne A. F., Charbonnières-les-Bains: *Dinitro-ortho-cresol*. World Health Organization, Geneva 2000.
5. Kolektiv autorů SRS: *Seznam registrovaných přípravků na ochranu rostlin 2004*. Státní rostlinolékařská správa, Brno 2004.
6. Plimmer J. R., Gammon D. W., Ragsdale N. N.: *Encyclopedia of Agrochemicals, Volumes 1-3*. John Wiley & Sons, New Jersey 2003.
7. Polák J.: Stanovení pesticidů dinosebu a DNOC ve vodách metodou diferenční pulzní voltametrie. *Chemické Listy* **77**, 306–310 (1983).
8. Herterich H.: Gas chromatography determination of nitrophenols in atmospheric liquid water and airborne particulates. *Journal of Chromatography* **549**, 313–324 (1991).
9. Kaniansky A., Krčmová E., Madajová V., Masár M., Marák J., Onuska F. I.: Determination of nitrophenols by capillary zone electrophoresis in a hydrodynamically closed separation compartment. *Journal of Chromatography A* **772**, 327–337 (1997).
10. Di Corcia A., Marchetti M.: Metod development for monitoring pesticides in environmental waters: Liquid–solid extraction followed by liquid chromatography. *Environmental Science & Technology* **26**, 66–74 (1992).
11. Galeano-Díaz T., Guibertau-Cabanillas A., Mora-Díez N., Parrilla-Vázquez P., Salinas-Lopéz F.: Rapid and sensitive determination of 4-nitrophenol, 3-methyl-4-nitrophenol, 4,6-dinitro-*o*-cresol, parathion-methyl, fenitrothion, nad parathion-ethyl by liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**, 4508–4513 (2000).

12. Beňadikova H., Kalvoda R.: Adsorptive stripping voltammetry of some triazine- and nitro group-containing pesticides. *Analytical Letters* **17**, 1519–1531 (1984).
13. Barek J., Eberttová H., Mejstřík V., Zima J.: Determination of 2-nitrophenol, 2-methoxy-5-nitrophenol, and 2,4-dinitrophenol by differential pulse voltammetry and adsorptive stripping voltammetry. *Collection of Czechoslovak Communications* **59**, 1761–1771 (1994).
14. Fischer J., Barek J., Zima J.: Stanovení stopových množství 2-methyl-4,6-dinitrofenolu pomocí moderních polarografických metod na rtuťových elektrodách. *Chemické Listy* **97**, 114–118 (2003).
15. Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Navrátil T.: Voltammetric determination of trace amounts of 2-methyl-4,6-dinitrophenol at a silver solid amalgam electrode. *Electroanalysis* **18**, 127–130 (2006).
16. del Mar Cordero-Rando M., Naranjo-Rodriguez I., Hidalgo Hidalgo de Cisneros J. L.: Voltammetric study of 2-methyl-4,6-dinitrophenol at a modified carbon paste electrode. *Analytica Chimica Acta* **370**, 231–238 (1998).
17. del Mar Cordero-Rando M., Naranjo-Rodriguez I., Palacios-Santander J. M., Cubillana-Aguilera L. Ma, Hidalgo Hidalgo de Cisneros J. L.: Study of the responses of a sonogel-carbon electrode towards phenolic compounds. *Electroanalysis* **17**, 806–814 (2005).
18. Jiřík P., Fischer J., Barek J.: Extrakčně-polarografické stanovení stopových množství 2-methyl-4,6-dinitrofenolu. *Chemické Listy* **99**, 600 (2005).
19. Kutz M.: *Handbook of Materials Selection*. John Wiley & Sons, New York 2002.
20. Fischer A. E., Yoshiyuki S., Swain G. M.: Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. *Analytical Chemistry* **76**, 2553–2560 (2004).
21. Perret A., Haenni W., Skinner N., Tang X. M., Gandin D., Comninellis C., Correa B., Foti G.: Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes. *Diamond and related materials* **8**, 820–823 (1999).
22. Granger M. C., Witek M., Xu J., Wang J., Hupert M., Hanks A., Koppang M. D., Butler J. E., Lucazeau G., Mermoux M., Strojek J. W., Swain G. M.: Standard electrochemical behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. *Analytical Chemistry* **72**, 3793–3804 (2000).

23. Swain G. M.: The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes. *Analytical Chemistry* **65**, 345–351 (1993).
24. Spataru N., Spataru T., Fujishima A.: Voltammetric determination of thiourea at conductive diamond electrodes. *Electroanalysis* **17**, 800–805 (2005).
25. Preechaworapun A., Chuanuwatanakul S., Einaga Y., Grudpan K., Motomizu S., Chailapakul O.: Electroanalysis of sulfonamides by flow injection system/high-performance liquid chromatography coupled with amperometric detection using boron-doped diamond electrode. *Talanta* **68**, 1726–1731 (2006).
26. Fardel R., Griesbach U., Putter H., Comninellis CH.: Electrosynthesis of trimethylorthoformate on BDD electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **36**, 249–253 (2006).
27. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači*. FINISH, Pardubice 1992.
28. Inczedy J., Lengyel T., Ure A.M.: *Compendium of Analytical Nomenclature (definitive rules 1997)*, 3rd edition. Blackwell Science, 1998.