

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
Katedra analytické chemie
Obor: Klinická a toxikologická analýza

Voltametrické stanovení
2-nitrofenolu, 4-nitrofenolu a 2,4-dinitrofenolu
na stříbrné pevné amalgamové elektrodě

Diplomová práce

Praha 2006

Lenka Vaňourková

Předmětová hesla: nitrofenoly
voltametrie
pevná amalgamová elektroda

Klíčová slova: 2-nitrofenol
4-nitrofenol
2,4-dinitrofenol
diferenční pulsní voltametrie
stříbrná pevná amalgamová elektroda
extrakce tuhou fází

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Prof. RNDr. Jiřího Barka, CSc. (a konsultanta Mgr. Karolíny Peckové), 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 24.5.2006

Lenka Vanourková

.....
podpis

Úvodem bych chtěla vyjádřit poděkování svému školiteli Prof. RNDr. Jiřímu Barkovi, CSc. a současně i Mgr. Karolíně Peckové za odborné vedení a dále také všem členům Katedry analytické chemie za všestrannou pomoc a cenné připomínky k mé práci.

Současně bych ráda poděkovala svým rodičům za umožnění studia na vysoké škole a celé rodině i přátelům za podporu.

Obsah

1 Úvod	8
1.1 Cíl práce.....	8
1.2 Studované látky.....	8
1.3 Použité metody	10
2 Experimentální část	12
2.1 Reagencie	12
2.2 Aparatura	12
2.3 Použité pracovní elektrody	13
2.4 Pracovní postupy	17
2.5 Stálost zásobních roztoků studovaných látek	18
3 Voltametrické stanovení studovaných látek pomocí meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrody	21
3.1 2-nitrofenol	21
3.2 4-nitrofenol	28
3.3 2,4-dinitrofenol	35
4 Voltametrické stanovení studovaných látek pomocí leštěné stříbrné pevné amalgamové elektrody	42
4.1 2-nitrofenol	42
4.2 4-nitrofenol	49
4.3 2,4-dinitrofenol	56
5 Voltametrické stanovení směsi 2-nitrofenolu, 4-nitrofenolu a 2,4-dinitrofenolu pomocí meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrody	63
6 Extrakčně-voltametrické stanovení 2-nitrofenolu	73
6.1 Extrakce 2-nitrofenolu tuhou fází z deionizované vody	75
6.2 Extrakce 2-nitrofenolu tuhou fází z pitné vody	78
7 Závěr	81
8 Literatura	82

Seznam použitých symbolů a zkratek

ϵ	molární absorpční koeficient
λ	vlnová délka
λ_{\max}	vlnová délka absorpčního maxima
2-NF	2-nitrofenol
4-NF	4-nitrofenol
2,4-DNF	2,4-dinitrofenol
A	absorbance
AdSV	adsorpční rozpouštěcí voltametrie
AgSAE	stříbrná pevná amalgamová elektroda
m-AgSAE	meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda
p-AgSAE	leštěná stříbrná pevná amalgamová elektroda
b	úsek lineární závislosti
BR pufr	Brittonův - Robinsonův pufr
c	látková koncentrace
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DPV	diferenční pulsní voltametrie
E_{acc}	potenciál akumulace
E_{fin}	konečný potenciál regenerace
E_{in}	počáteční potenciál regenerace
E_p	potenciál píku
I_p	proud píku
k	směrnice lineární závislosti
konst.	konstantní
korig.hodn.	korigovaná hodnota
L_Q	mez stanovitelnosti
MNF	2-methoxy-5-nitrofenol
N	pořadové číslo měření
r	korelační koeficient
RSD	relativní směrodatná odchylka
SPE	extrakce tuhou fází
t	čas

t_{acc}	doba akumulace
UV/VIS	ultrafialové/viditelné
V_{vz}	objem vzorku

1 Úvod

1.1 Cíl práce

Tato práce se zabývá studiem elektrochemického chování 2-nitrofenolu (2-NF), 4-nitrofenolu (4-NF) a 2,4-dinitrofenolu (2,4-DNF) s využitím moderních voltametrických metod. Cíle práce lze shrnout do následujících bodů:

- nalezení optimálních podmínek pro stanovení 2-NF, 4-NF a 2,4-DNF s cílem dosáhnout co nejnižší meze stanovitelnosti pomocí meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrody (m-AgSAE). Bylo využito techniky diferenční pulsní voltametrie (DPV) a adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV).
- nalezení optimálních podmínek pro stanovení 2-NF, 4-NF a 2,4-DNF se snahou dosáhnout co nejnižší meze stanovitelnosti pomocí leštěné stříbrné pevné amalgamové elektrody (p-AgSAE) s využitím techniky diferenční pulsní voltametrie (DPV) a adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV).
- analýza směsi 2-NF, 4-NF a 2,4-DNF s využitím DPV na m-AgSAE.
- stanovení 2-NF v modelových vzorcích deionizované vody a pitné vody pomocí DPV na m-AgSAE po předchozí extrakci tuhými fázemi.

1.2 Studované látky

2-NF tvoří nažloutlé jehličky s aromatickým zápachem. Je málo rozpustný ve vodě, dobře rozpustný v alkoholu, éteru, alkalických hydroxidech.

4-NF tvoří bezbarvé nebo nažloutlé krystalky bez zápachu. Je rozpustný ve vodě, alkoholu, chloroformu i éteru.

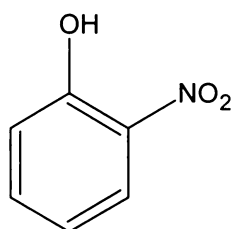
Toxikologicky mezi těmito izomery není rozdíl. Kontaminace je možná inhalačně, dermálně nebo orálně. Mohou vyvolat nevolnost a modrofialové zbarvení kůže a sliznic, které je způsobené nedostatečným oksyličováním krve (cyanosu)¹.

2,4-DNF je žlutá krystalická látka bez zápachu. Toxikologicky významný. Patří mezi tzv. rozpojovače, což znamená, že inhibuje oxidativní fosforylaci, zamezuje

přenosu vodíkového protonu přes biologickou membránu². Kontaminace je možná inhalačně, dermálně či orálně. Je zde nebezpečí kumulativních účinků. Chronická otrava může vést k onemocnění jater, ledvin, k očnímu zákalu³. Používá se jako složka směsi výbušnin.

Směs těchto tří nitrofenolů je průmyslově vyráběna jako růstový stimulant rostlin, hlavně ke stimulaci kořenění a růstu rostlinných řízků. Dříve prodávána pod názvem Sviton. V poslední době je 2,4-DNF, díky svým toxikologicky významným účinkům, nahrazován jinými méně toxickými nitrofenoly, např. 2-methoxy-5-nitrofenolem (MNF). Dnes je tato směs (MNF, 2-NF a 4-NF) prodávána pod názvy jako Atonik či Racine⁴.

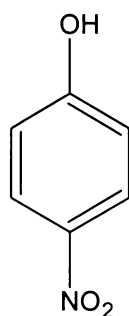
Strukturní vzorce studovaných látek jsou na Obr. 1.



2-nitrofenol, $C_6H_5NO_3$

CAS Name = CA Index Name: Phenol, 2-nitro

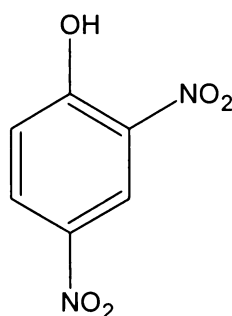
CAS Registry number: 88-75-5



4-nitrofenol, $C_6H_5NO_3$

CAS Name = CA Index Name: Phenol, 4-nitro

CAS Registry number: 100-02-7



2,4-dinitrofenol, $C_6H_4N_2O_5$

CAS Name = CA Index Name: Phenol, 2,4-dinitro

CAS Registry number: 51-28-5

Obr. 1

Strukturní vzorce studovaných látek.

Studované nitrofenoly patří mezi katodicky redukovatelné látky. U 2-NF a 4-NF v kyselém prostředí probíhá přímá redukce nitroskupiny⁵⁻⁷. Přechnodně vzniklý p-hydroxyfenylhydroxylamin či o-hydroxyfenylhydroxylamin rychle přechází na chinonimin, který se redukuje snadněji než výchozí nitrosloučenina. Konečným produktem je hydroxyaminobenzen.

U 2,4-DNF nevzniká hydroxylamin, ale dochází k přímé redukci nitroskupiny na aminoskupinu za vzniku 2-amino-4-nitrofenolu a 2,4-diaminofenolu⁵⁻⁷.

1.3 Použité metody

Snadná elektrochemická redukovatelnost a v mnoha případech také výrazné adsorpční vlastnosti aromatických nitrosloúčenin umožňují použití moderních metod stopové analýzy jako jsou diferenční pulsní voltametrie (DPV) a adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV). Voltametrické vlastnosti nitroskupiny na aromatickém jádru byly již studovány mnoha autory za různých podmínek na řadě sloučenin⁸⁻¹¹.

Přes nesporné výhody rtuťových elektrod (kvalita a obnovovatelnost povrchu zaručující vysokou reprodukovatelnost, vysoká citlivost) je třeba hledat za ně náhradu tam, kde není možno pracovat s toxickými materiály.

Rizika práce s kapalnou rtuť vedla dokonce některé státy (např. USA, Švédsko, Norsko) k zákazu jejího používání, a to i ve výzkumných laboratořích. Výhodou nově vyvíjených pevných elektrod na bázi pevných amalgamů může být vedle nejedovatosti dále například jednoduchá obsluha, robustnost či snadná přenosnost.

Mezi problémy, které je třeba při práci s pevnými elektrodami řešit, patří zaručení přijatelné reprodukovatelnosti výsledků. Rozvoj počítačové techniky značně usnadnil řešení této otázky. Nalezení a optimalizace vhodného počítačově řízeného polarizačního režimu pro aktivaci elektrodového materiálu a jeho následující aplikace na elektrodu je předpokladem pro dosažení reprodukovatelných výsledků a zvýšení citlivosti měření. Nově vyvinuté elektrody se tak svými vlastnostmi mohou přiblížit rtuťovým elektrodám a nahradit je v konkrétních analytických aplikacích.

Studium amalgamových elektrod probíhá intenzivně zejména v posledních letech. Historicky navazuje např. na dříve popsané elektrody tvořené kapičkami rtuti na stříbrném drátku¹². V současné době jsou připravovány amalgamací stříbrných disků či prášků napěchovaných do kapilár požadovaných rozměrů. Vedle stříbrných amalgam jsou studovány i amalgamy jiných kovů, např. zlata, india či mědi¹³.

Stříbrná amalgamová elektroda byla dosud použita ke stanovení kovů v odpadních vodách a rudách a ke stanovení některých aniontů (NO_3^- , IO_3^-). Z organických látek byla testována pro nitrobenzen a nitrotoluen ve vodných roztocích¹⁴. Zajímavé je její použití pro studium elektrochemického chování DNA¹⁵. Uspokojivé výsledky dosažené na AgSAE vedly k tomu, že je tato elektroda v současnosti komerčně dodávána.

Stříbrná pevná amalgamová elektroda (AgSAE) je tedy vhodnou netoxickou alternativou k visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE). Existují tři druhy AgSAE lišící se povrchem: meniskem modifikovaná (m-AgSAE), filmová (MF-AgSAE) a leštěná (p-AgSAE) elektroda, která neobsahuje kapalnou rtuť.

V této práci byla použita m-AgSAE, která poskytuje nejlépe reprodukovatelné výsledky a p-AgSAE, která nejvíce vyhovuje požadavkům „zelené chemie“.

Pro stanovení 2-NF, 4-NF a 2,4-DNF byla popsána celá řada analytických metod, např. elektrochemické (klasická polarografie, normální pulsní polarografie, diferenční pulsní polarografie¹⁶⁻¹⁸ a cyklická voltametrie¹⁹) či chromatografické (kapalinová²⁰⁻²² a plynová^{23, 24} chromatografie).

2 Experimentální část

2.1 Reagencie

Zásobní roztoky 2-NF a 4-NF o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ byly připraveny rozpuštěním 0,0139 g čisté látky (98%, Sigma-Aldrich, Německo) ve 100 ml deionizované vody za pomoci ultrazvuku.

Zásobní roztok 2,4-DNF o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ byl připraven rozpuštěním 0,0184 g čisté látky (97%, Reachim, Rusko) ve 100 ml deionizované vody za pomoci ultrazvuku.

Roztoky o nižších molaritách byly připravovány přesným ředěním zásobních roztoků sledovaných látek deionizovanou vodou. Všechny roztoky byly uchovávány ve tmě za laboratorní teploty.

Další použité chemikálie: kyselina boritá, kyselina fosforečná, kyselina octová, hydroxid sodný, chlorid draselný, methanol (čistota p.a., Lachema Brno, ČR).

Brittonovy-Robinsonovy tlumivé roztoky²⁵ 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 s kombinovanou skleněnou elektrodou.

Pro přípravu vodných roztoků byla používána deionizovaná voda (Millipore Milli-Q plus systém, Millipore, USA).

Jako vzorek pitné vody byla použita voda z vodovodu v budově chemických kateder PřF UK, Hlavova 8, Praha 2.

2.2 Aparatura

Pro voltametrická stanovení byla použita sestava Eco-Tribo Polarograf se softwarem Polar Pro verze 5, fa Polaro-Sensors, Praha. Software pracoval v operačním systému Windows XP (Microsoft Corp.).

Jednotlivá měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení, kdy byla jako referenční použita elektroda argentschloridová ($1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCl}$) a jako pomocná elektroda byl použit platinový plíšek.

Byla použita rychlost nárůstu potenciálu 20 mV.s^{-1} a modulační amplituda -50 mV .

Spektrofotometrická měření byla prováděna na přístroji Pye-Unicam SP8-400 UV/VIS spectrophotometer (Cambridge, Velká Británie) v křemenných kyvetách měrné tloušťky 1 cm .

2.3 Použité pracovní elektrody

Pro studium chování nitrofenolů byla používána meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda (m-AgSAE) a leštěná stříbrná pevná amalgamová elektroda (p-AgSAE).

V následujícím textu jsou stručně charakterizovány používané pracovní elektrody a jsou uvedeny specifické pracovní postupy při práci s nimi.

Meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda

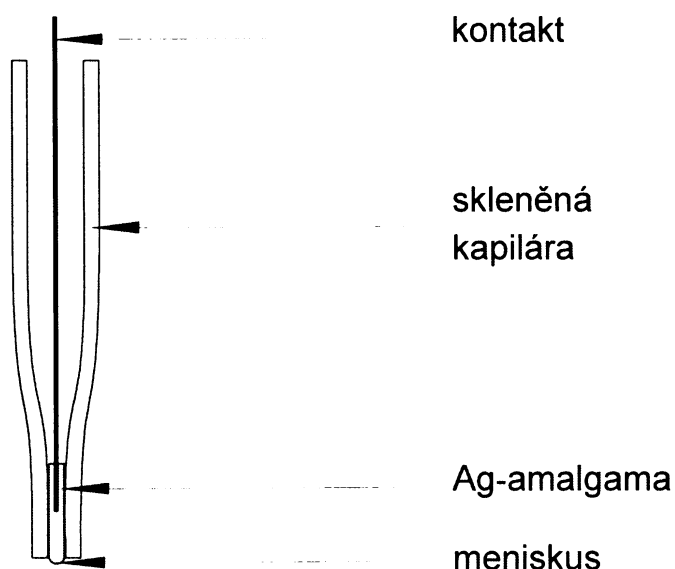
Byla používána AgSAE č. 2-05-18 vyrobená firmou Polaro-Sensors, Praha (Obr. 2). Tento typ elektrody byl vyvinut v laboratoři ÚFCH JH AV ČR¹³. Elektrochemická příprava elektrod byla prováděna v souladu s postupem doporučeným v návodech patřících ke komerčně vyráběným elektrodám²⁶. V rámci měření byly prováděny s elektrodou tři operace, kterými byl obnovován povrch elektrody.

Amalgamace: Ponořením elektrody do kapalně rtuti asi na 15 s se obnovil celý meniskus. Amalgamace byla prováděna vždy asi po jednom týdnu nebo po dlouhodobém přerušení práce.

Elektrochemická aktivace: Aktivace byla prováděna v roztoku $0,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCl}$, který nebyl probubláván dusíkem, vložením napětí $-2,2 \text{ V}$ po dobu 300 s . Při aktivaci docházelo k elektrochemickému čištění povrchu elektrody. Aktivace byla prováděna po amalgamacii, při pasivovaném povrchu elektrody a při přerušení práce na dobu delší než jednu hodinu.

Regenerace: Tato operace byla prováděna v měřeném roztoku při současném bublání dusíkem. Na elektrodu byl střídavě vkládán kladnější konstantní potenciál E_{in} a zápornější konstantní potenciál E_{fin} v intervalech 0,1 s po dobu 30 s. Potenciálový program končil vždy při zápornějším potenciálu.

Hodnoty potenciálů E_{in} a E_{fin} byly určeny experimentálně tak, aby bylo dosaženo co nejlepší opakovatelnosti výšky píků. Zpravidla se nacházejí uvnitř dostupného potenciálového okna. Mohou se lišit v závislosti na složení základního elektrolytu a stanovované látky. Hodnoty potenciálů E_{in} a E_{fin} , používané v případě studovaných nitrofenolů, jsou pro jednotlivá pH uvedeny v Tab. 1.



Obr. 2

Schéma meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrody.

Tab. 1

Experimentálně nalezené optimální hodnoty regeneračních potenciálů pro m-AgSAE v prostředí BR pufru pro jednotlivá pH.

pH	E_{in} [mV]	E_{fin} [mV]
2,0	200	-750
3,0	100	-1100
4,0	100	-1100
5,0	100	-1200
6,0	0	-1200
7,0	0	-1200
8,0	-100	-1300
9,0	-100	-1300
10,0	-200	-1400
11,0	-200	-1500
12,0	-200	-1600

Leštěná stříbrná pevná amalgamová elektroda

Byla použita výše uvedená AgSAE č. 2-05-18, která byla zbavena rtuťového menisku vyleštěním (Obr. 3).

V rámci měření byly s elektrodou prováděny tři operace, kterými byl čištěn povrch elektrody.

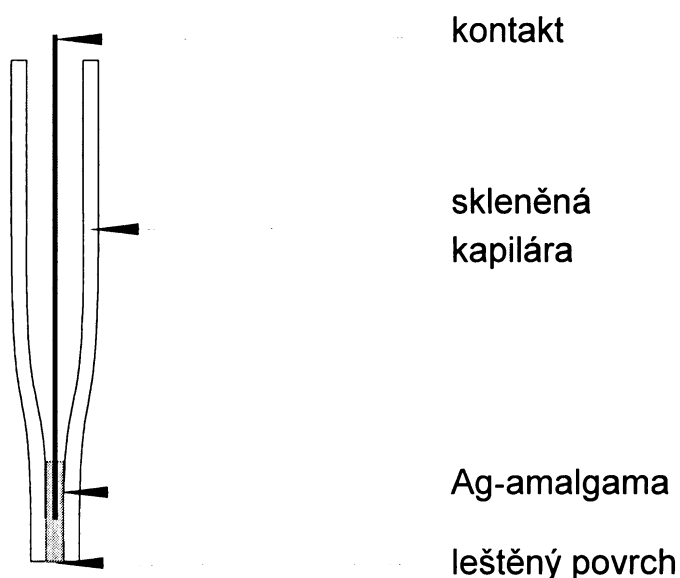
Leštění: Povrch elektrody byl broušen krouživými pohyby na smirkovém papíře pro práci s uhlíkovými a kovovými elektrodami PS 11 auto-paper s označením 2000A se zrnitostí 2000 zrn/cm² od firmy Klingspor z Německa, poté byl povrch elektrody vyleštěn na polyuretanové podložce s leštící suspenzí alumíny o velikosti částic 1 μm od firmy Elektrochemické detektory, Turnov.

Elektrochemická aktivace: Aktivace byla prováděna v roztoku 0,2 mol.l⁻¹ KCl, který nebyl probubláván dusíkem, vložením napětí -2,2 V po dobu 300 s. Při aktivaci docházelo k elektrochemickému čištění povrchu elektrody. Aktivace byla prováděna

po leštění, při pasivovaném povrchu elektrody a při přerušení práce na dobu delší než jednu hodinu.

Regenerace: Tato operace byla prováděna v měřeném roztoku při současném bublání dusíkem. Na elektrodu byl střídavě vkládán kladnější konstantní potenciál E_{in} a zápornější konstantní potenciál E_{fin} v intervalech 0,1 s po dobu 30 s.

Hodnoty potenciálů E_{in} a E_{fin} byly určeny experimentálně tak, aby bylo dosaženo co nejlepší opakovatelnosti výšky píků. Zpravidla se nacházejí uvnitř dostupného potenciálového okna. Mohou se lišit v závislosti na složení základního elektrolytu a stanovované látce. Hodnoty potenciálů E_{in} a E_{fin} , používané v případě studovaných nitrofenolů, jsou pro jednotlivá pH uvedeny v Tab. 2.



Obr. 3

Schéma leštěné stříbrné pevné amalgamové elektrody.

Tab. 2

Experimentálně nalezené optimální hodnoty regeneračních potenciálů pro p-AgSAE v prostředí BR pufru pro jednotlivá pH.

pH	E_{in} [mV]	E_{fin} [mV]
2,0	0	-700
3,0	0	-1000
4,0	-100	-800
5,0	-100	-900
6,0	-100	-900
7,0	-200	-1000
8,0	-150	-1300
9,0	-100	-1300
10,0	-200	-1400
11,0	-300	-1300
12,0	-300	-1400

2.4 Pracovní postupy

Při voltametrických měřeních bylo do odměrné baňky na 10 ml odpipetováno příslušné množství roztoku studované látky a roztok byl doplněn po značku BR puftrem o příslušném pH.

Takto připravený roztok byl po promíchání převeden do polarografické nádoby a zbaven kyslíku pětiminutovým probubláváním dusíkem. Poté byl proveden záznam voltametrické křivky. Před každým dalším záznamem byl roztok 30 s probubláván. Všechny křivky byly měřeny třikrát a poté statisticky vyhodnoceny. Při AdSV byla akumulace prováděna v míchaném roztoku. Po skončení akumulace bylo míchání vypnuto a po 10 s byl v ustáleném roztoku proveden záznam.

Pracovní postupy pro SPE jsou uvedeny v Kap. 6.

Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Výšky píků byly měřeny od spojnice minim po jejich stranách.

Mez stanovitelnosti 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 rovna číslu 0,1²⁷.

2.5 Stálost zásobních roztoků studovaných látek

Stálost zásobních roztoků studovaných látek o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ve vodě byla sledována spektrofotometricky v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 cm. Referentní kyveta byla naplněna vodou. Absorbance zásobního roztoku byla měřena při vlnové délce, kde studované látky měly absorpční maxima. Hodnoty vlnové délky (λ), při kterých bylo měřeno a hodnoty molárního absorpčního koeficientu (ϵ) jednotlivých látek při této vlnové délce ukazuje Tab. 3

Výsledky měření stálosti zásobního roztoku jsou shrnuty v Tab. 4.

Z výsledků vyplývá, že během dvou měsíců nedošlo k výraznému poklesu koncentrací studovaných látek. Je tedy vidět, že zásobní roztoky všech tří nitrofenolů jsou při uchování ve tmě a za laboratorní teploty dostatečně stálé.

Na Obr. 4, 5 a 6 jsou absorpční spektra studovaných látek.

Tab. 3

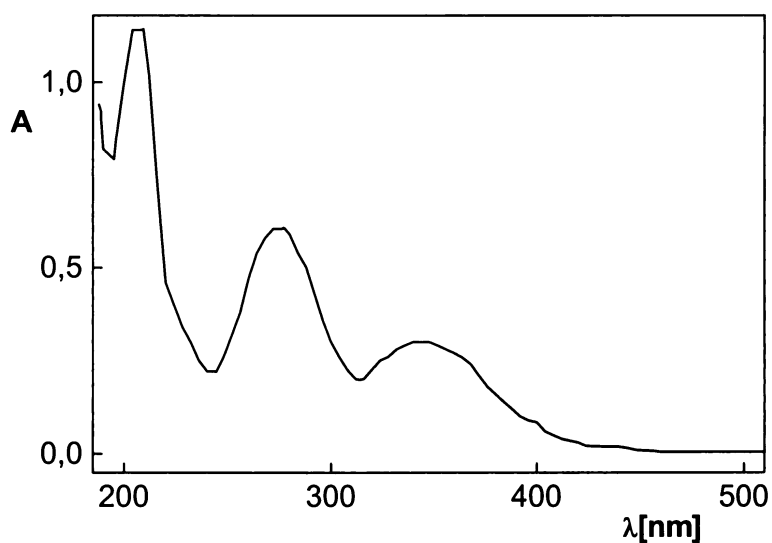
Hodnoty vlnové délky absorpčních maxim studovaných látek a hodnoty molárního absorpčního koeficientu.

látka	2-NF	4-NF	2,4-DNF
λ_{max} [nm]	278	316	356
ϵ [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$]	$0,607 \cdot 10^4$	$1,227 \cdot 10^4$	$0,957 \cdot 10^4$

Tab. 4

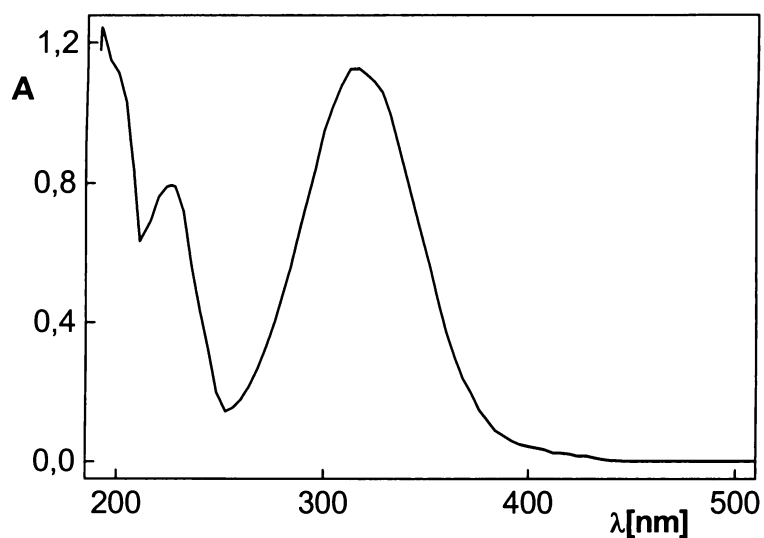
Spektrofotometrické studium stálosti zásobního roztoku studovaných látek o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ve vodě při vlnové délce absorpčního maxima. Číselné hodnoty udávají relativní hodnotu koncentrace v % proti hodnotě koncentrace čerstvě připraveného roztoku.

	t [den]	0	5	20	50	70
2-NF	A	0,607	0,608	0,596	0,634	0,634
	%	100	100,2	98,2	104,4	104,4
4-NF	A	1,227	1,263	1,250	1,191	1,214
	%	100	102,9	101,8	97,0	98,9
2,4-DNF	A	0,957	0,992	1,013	0,932	0,982
	%	100	103,7	105,8	97,4	102,6



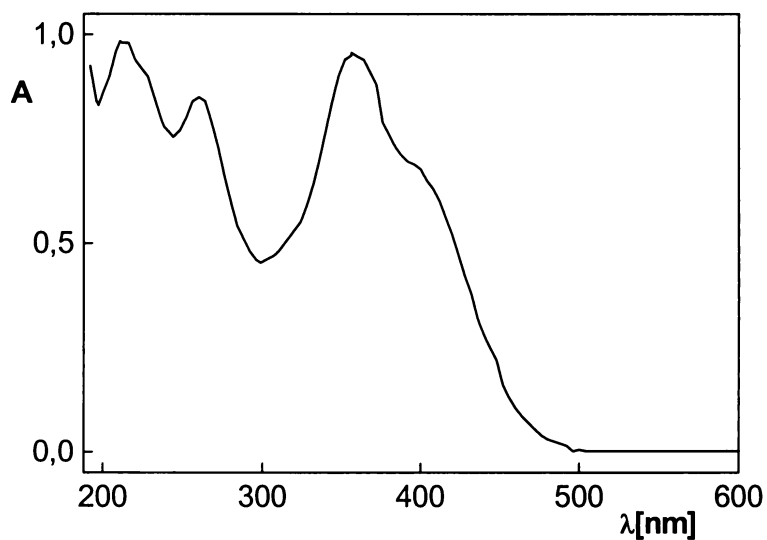
Obr. 4

Absorpční spektrum roztoku 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) ve vodě. Měřeno proti vodě v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 cm.



Obr. 5

Absorpční spektrum roztoku 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) ve vodě. Měřeno proti vodě v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 cm.



Obr. 6

Absorpční spektrum roztoku 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) ve vodě. Měřeno proti vodě v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 cm.

3 Voltametrické stanovení studovaných látek pomocí meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrody

3.1 2-nitrofenol

Vliv pH

Vliv pH na chování 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) při DPV na m-AgSAE byl sledován v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 12,0. V oblasti pH roztoku 4 až 10 látka poskytuje jeden pík. Při pH 2, 3, 11 a 12 se objevuje ještě druhý, podstatně nižší pík. Zaznamenané voltametrické křivky ukazuje Obr. 7.

Metodou lineární regrese byl pro závislost potenciálu píku E_p na pH roztoku v rozmezí pH 2-12 vypočten vztah:

$$E_p \text{ (mV)} = -60,07 \text{ pH} - 118,76 \quad (\text{korelační koeficient } 0,9917)$$

Zjištěné závislosti potenciálu píku E_p a proudu píku I_p na pH roztoku jsou uvedeny v Tab. 5. Graficky je závislost E_p na pH znázorněna na Obr. 8.

Jako optimální bylo zvoleno prostředí BR pufru o pH 8. Opakovaným měřením v roztoku 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) v prostředí BR pufru o pH 8 byla sledována možná pasivace povrchu elektrody. Před prvním měřením byla prováděna aktivace a před každým měřením regenerace elektrody. Na Obr. 9 a 10 je patrný vývoj výšky píku při opakovaných měřeních pro pH 8. Opakovaným měřením v roztoku 2-NF bylo dosaženo pro praktické aplikace dostačující RSD 4,5 %.

Koncentrační závislosti

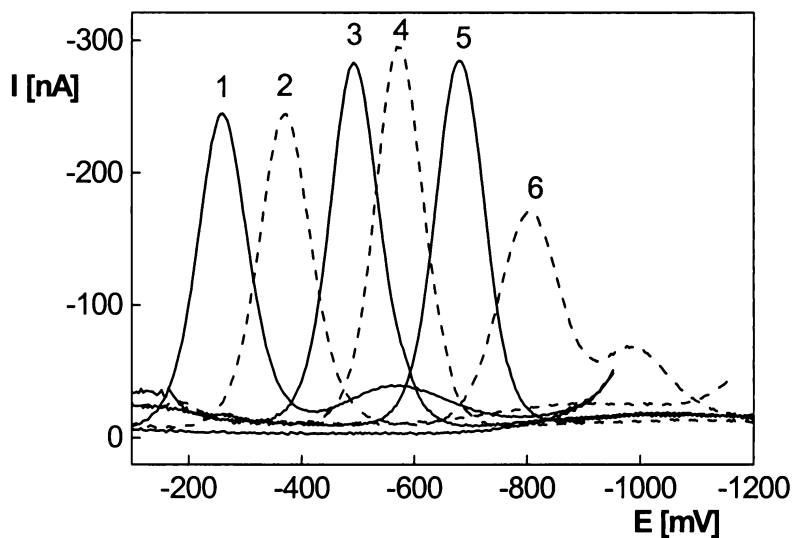
Koncentrační závislosti pro 2-NF byly proměřeny metodou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 8 v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 11) a $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 12).

Závislost výšky píku na koncentraci je lineární. Parametry kalibračních přímek a mez stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 6. Na Obr. 13 jsou pro ilustraci zobrazeny DP voltamogramy 2-NF v nejnižším dosaženém koncentračním rozmezí. Pro 2-NF bylo dosaženo meze stanovitelnosti $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

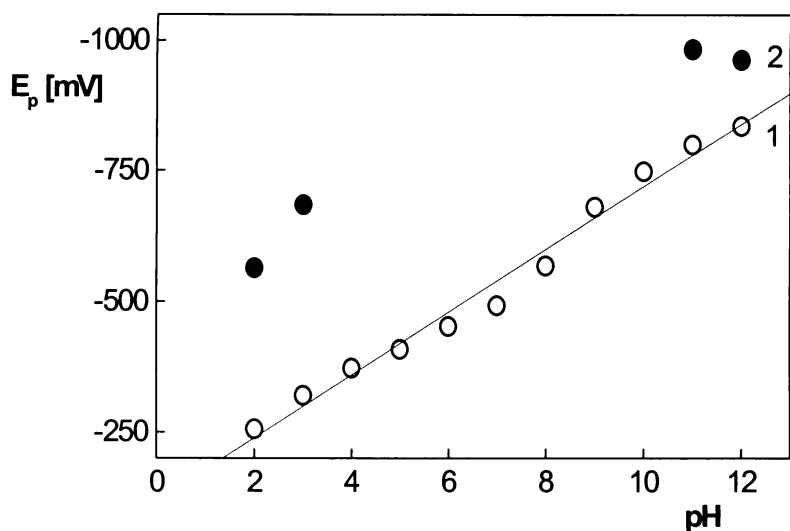
Adsorpční rozpouštěcí voltametrie byla provedena v prostředí BR pufru o pH 8. Při koncentraci 2-NF $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ byla proměřena závislost výšky AdSV píku v míchaném roztoku na době akumulace (Obr. 14) při potenciálu akumulace $E_{\text{acc}} = -200 \text{ mV}$.

Jak je patrné z Obr. 14 nebyla pozorována výraznější závislost výšky píku na době akumulace. Tudíž AdSV nelze využít ke zvýšení citlivosti stanovení.



Obr. 7

Voltamogramy 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 2,0 (1); 4,0 (2); 7,0 (3); 8,0 (4); 9,0 (5); 11,0 (6).



Obr. 8

Závislost potenciálu píků E_p 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH roztoku, měřeno technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru.

1 - první pík; 2 - druhý pík.

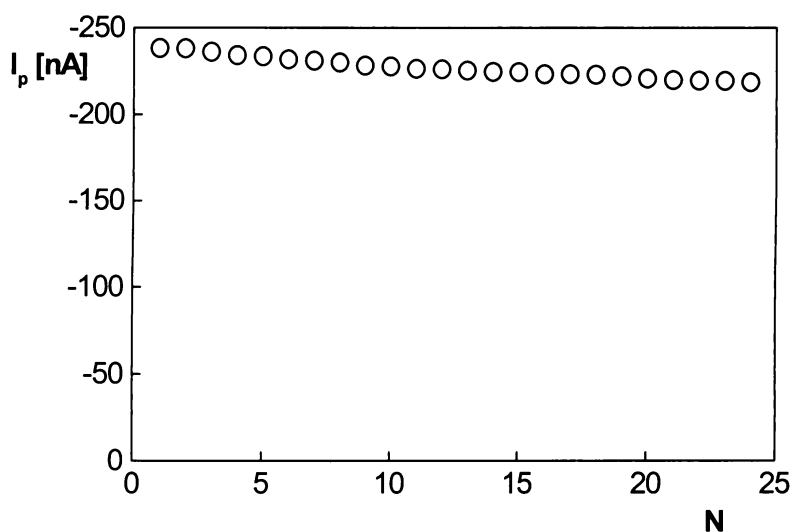
Tab. 5

Vliv pH na DP voltamogramy 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru.

pH	E_p^I [mV]	E_p^{II} [mV]	I_p^I [nA]	I_p^{II} [nA]
2,0	-256	-684	-235,4	-18,7
3,0	-320	-984	-221,8	-11,2
4,0	-372	- ^a	-235,6	- ^a
5,0	-408	- ^a	-250,6	- ^a
6,0	-452	- ^a	-271,6	- ^a
7,0	-492	- ^a	-269,5	- ^a
8,0	-568	- ^a	-279,8	- ^a
9,0	-680	- ^a	-275,8	- ^a
10,0	-748	- ^a	-237,2	- ^a
11,0	-800	-984	-160,1	-48,8
12,0	-836	-964	-125,1	-64,9

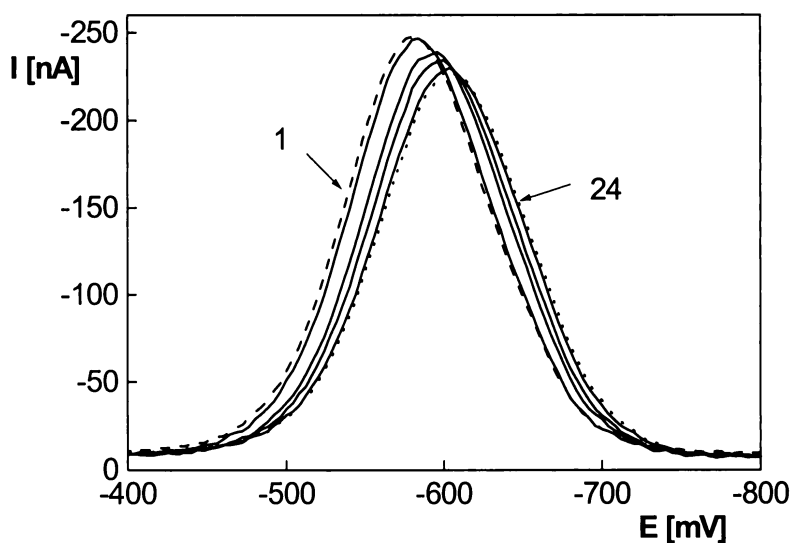
^a – pík není pozorovatelný

^{I, II} - indexy vztahující se k prvnímu a druhému píku



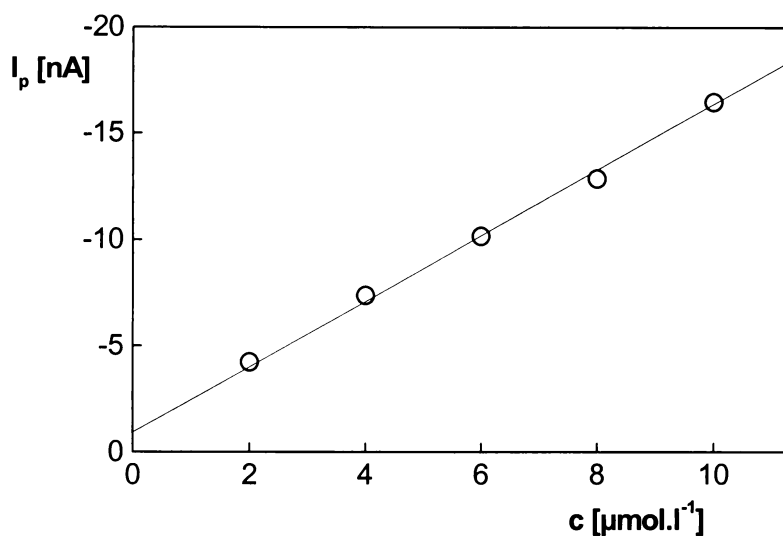
Obr. 9

Závislost proudu píku I_p na počtu měření N při DPV 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na $m\text{-AgSAE}$, měřeno v prostředí BR pufru o pH 8. Opakované měření jednoho píku s regeneračními potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1300 \text{ mV}$.



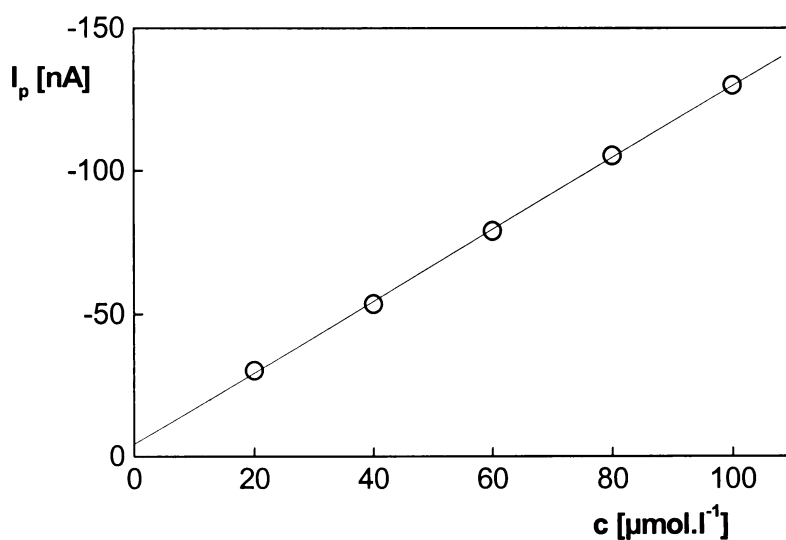
Obr. 10

Voltamogramy 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 8. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1300 \text{ mV}$. Pořadové číslo měření: 1 (---); 2 (-); 7 (-); 11 (-); 15 (-); 24 (...).



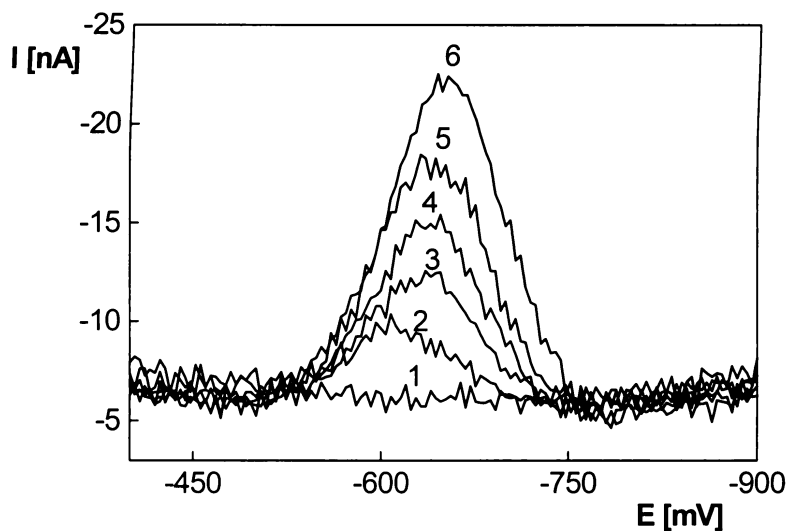
Obr. 11

Závislost proudu piku I_p na koncentraci 2-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 8. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1300 \text{ mV}$.



Obr. 12

Závislost proudu piku I_p na koncentraci 2-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 8. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1300 \text{ mV}$.



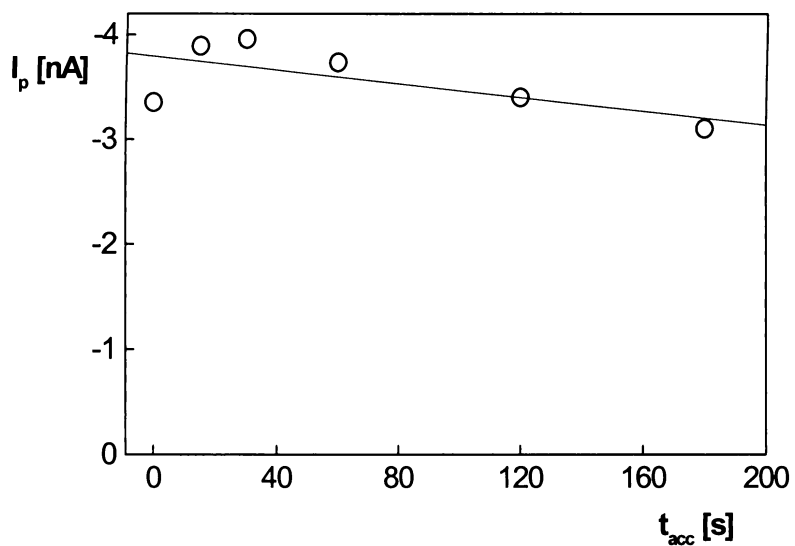
Obr. 13

Voltamogramy 2-NF měřené technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 8. *c* (2-NF): 0 (1); $2 \cdot 10^{-6}$ (2); $4 \cdot 10^{-6}$ (3); $6 \cdot 10^{-6}$ (4); $8 \cdot 10^{-6}$ (5); $1 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l⁻¹. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100$ mV; $E_{fin} = -1300$ mV.

Tab. 6

Parametry kalibračních přímek pro stanovení 2-NF metodou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 8.

<i>c</i> [mol.l ⁻¹]	<i>k</i> [nA.mol ⁻¹ .l]	<i>b</i> [nA]	<i>r</i>	<i>L_Q</i> [mol.l ⁻¹]
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-1,26 \cdot 10^6$	-4,1	0,9999	-
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-1,49 \cdot 10^6$	-1,3	0,9992	$1,1 \cdot 10^{-6}$



Obr. 14

Závislost proudu píku I_p na době akumulace 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) v míchaném roztoku. Měřeno technikou AdSV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 8. $E_{acc} = -200 \text{ mV}$. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1300 \text{ mV}$.

3.2 4-nitrofenol

Vliv pH

Vliv pH na chování 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) při DPV na m-AgSAE byl sledován v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 12,0. V celé oblasti pH látka poskytuje jeden pík. Zaznamenané voltametrické křivky ukazuje Obr. 15.

Metodou lineární regrese byl pro závislost potenciálu píku E_p na pH roztoku v rozmezí pH 2-12 vypočten vztah:

$$E_p \text{ (mV)} = -53,56 \text{ pH} - 347,75 \quad (\text{korelační koeficient } 0,9891)$$

Zjištěné závislosti potenciálu píku E_p a proudu píku I_p na pH roztoku jsou uvedeny v Tab. 7. Graficky je závislost E_p na pH znázorněna na Obr. 16.

Jako optimální bylo zvoleno prostředí BR pufru o pH 6. Opakovaným měřením v roztoku 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) v prostředí BR pufru o pH 6 byla sledována možná pasivace povrchu elektrody. Před prvním měřením byla prováděna aktivace a před každým měřením regenerace elektrody. Na Obr. 17 a 18 je patrný vývoj výšky píku při opakovaných měřeních pro pH 6, kde bylo dosaženo RSD 3,5 %.

Koncentrační závislosti

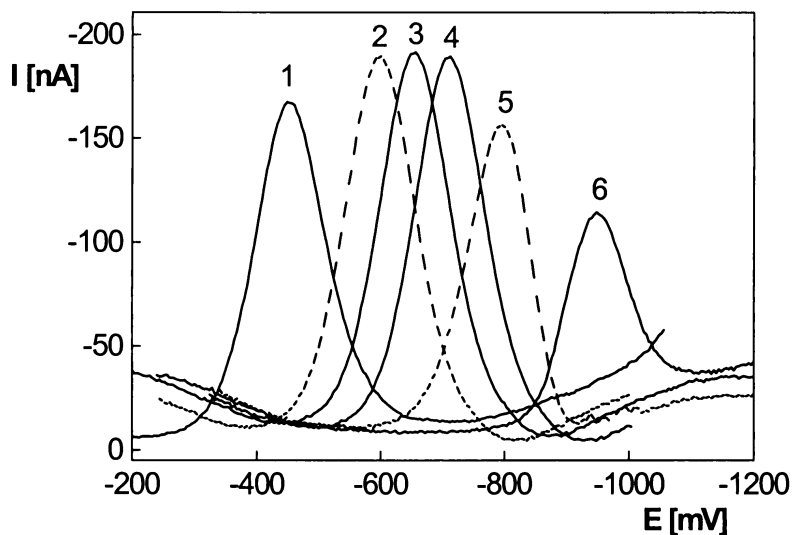
Koncentrační závislosti pro 4-NF byly proměřeny metodou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6 v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 19) a $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 20).

Závislost výšky píku na koncentraci je lineární. Parametry kalibračních přímek a mez stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 8. Na Obr. 21 jsou pro ilustraci zobrazeny DP voltamogramy 4-NF v nejnižším dosaženém koncentračním rozmezí. Pro 4-NF bylo dosaženo meze stanovitelnosti $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

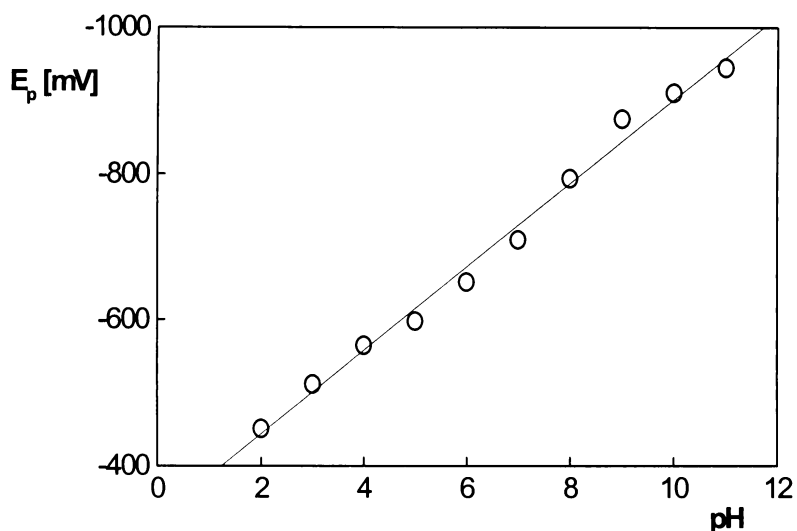
Adsorpční rozpouštěcí voltametrie byla provedena v prostředí BR pufru o pH 6. Při koncentraci 4-NF $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ byla proměřena závislost výšky AdSV píku v míchaném roztoku na době akumulace (Obr. 22). Potenciál akumulace E_{acc} byl zvolen -300 mV. Jak je patrné z Obr. 22 ani v případě 4-NF nebyla pozorována

výraznější závislost výšky píku na době akumulace. AdSV sledované látky na povrchu pracovní elektrody nelze využít ke zvýšení citlivosti jejího stanovení.



Obr. 15

Voltamogramy 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV pomocí m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 2,0 (1); 5,0 (2); 6,0 (3); 7,0 (4); 8,0 (5); 11,0 (6).



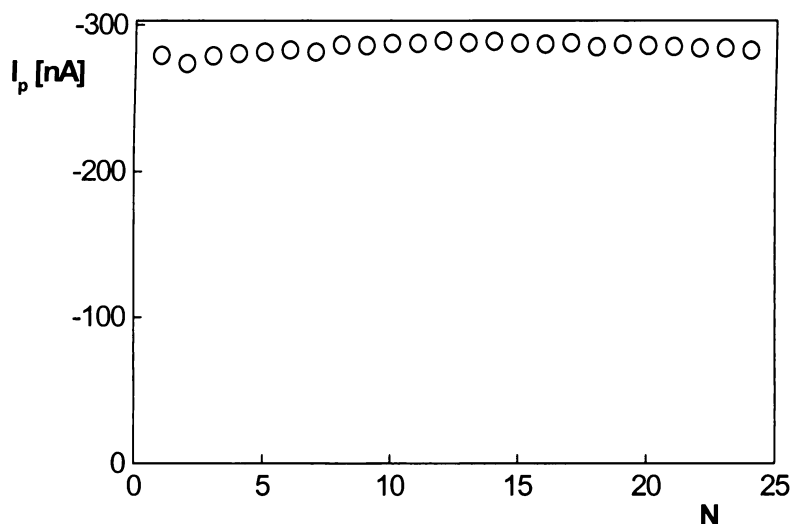
Obr. 16

Závislost potenciálu piku E_p 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH roztoku, měřeno technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru.

Tab. 7

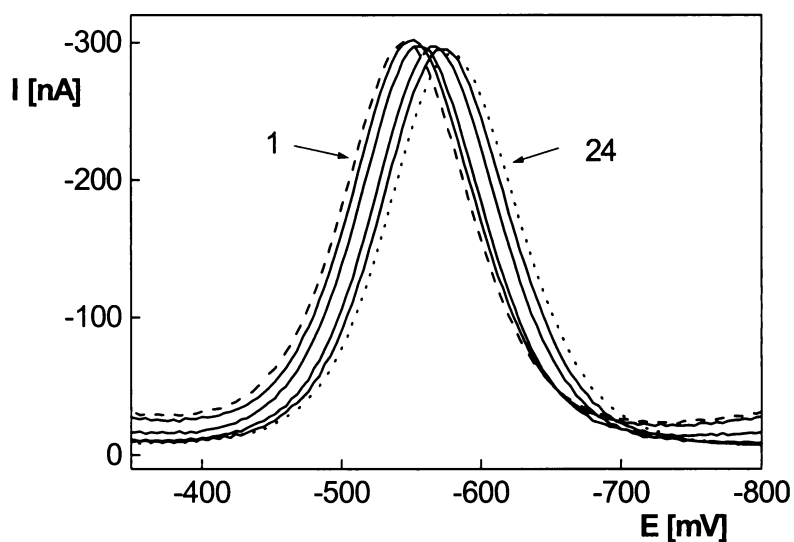
Vliv pH na DP voltamogramy 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na m-AgSAE v prostředí BR pufru.

pH	E_p [mV]	I_p [nA]
2,0	-451	-154,8
3,0	-512	-137,7
4,0	-565	-146,4
5,0	-598	-180,3
6,0	-652	-182,1
7,0	-710	-180,5
8,0	-794	-152,1
9,0	-875	-108,7
10,0	-911	-60,8
11,0	-945	-81,8
12,0	-936	-109,7



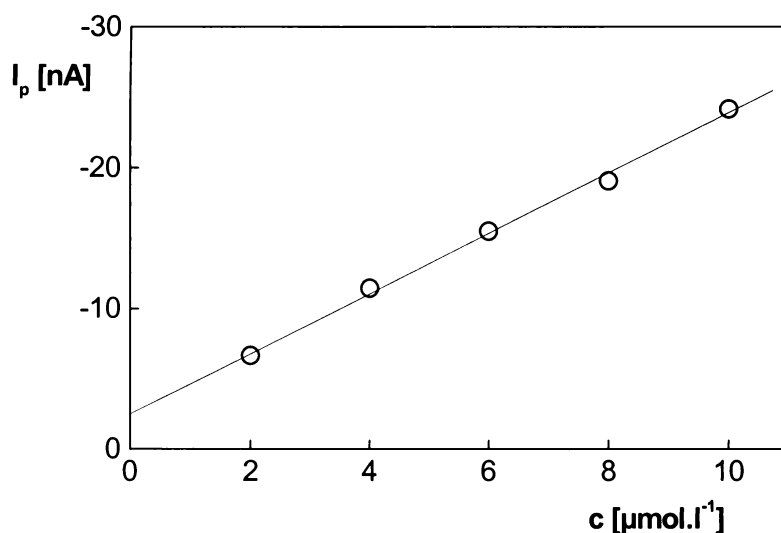
Obr. 17

Závislost proudu píku I_p na počtu měření N při DPV 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na $m\text{-AgSAE}$, měřeno v prostředí BR pufru o pH 6. Opakované měření jednoho píku s regeneračními potenciály: $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$.



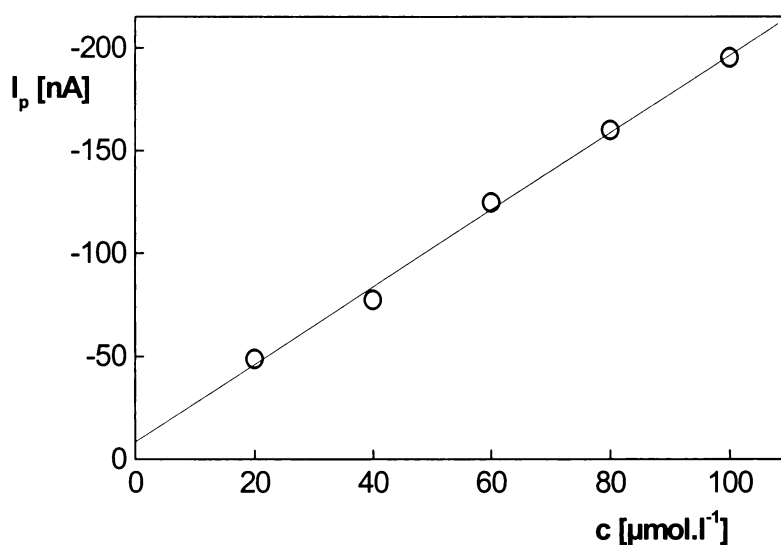
Obr. 18

Voltamogramy 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 6. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$. Pořadové číslo měření: 1 (---); 2 (-); 7 (-); 15 (-); 19 (-); 24 (...).



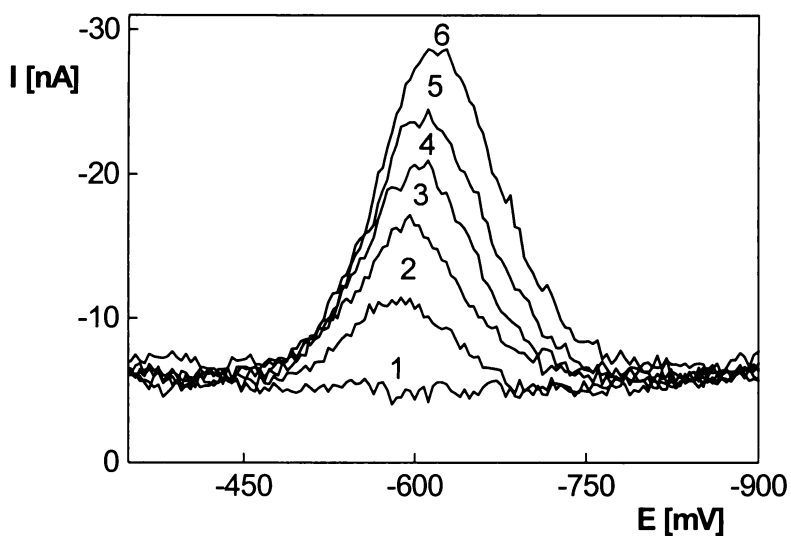
Obr. 19

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 4-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 6. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$.



Obr. 20

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 4-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 6. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$.



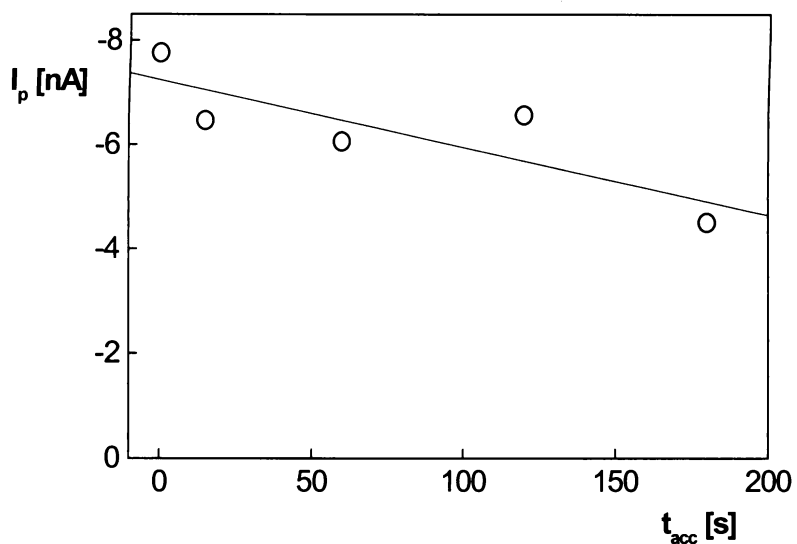
Obr. 21

Voltamogramy 4-NF měřené technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6. *c* (4-NF): 0 (1); $2 \cdot 10^{-6}$ (2); $4 \cdot 10^{-6}$ (3); $6 \cdot 10^{-6}$ (4); $8 \cdot 10^{-6}$ (5); $1 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l⁻¹. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0$ mV; $E_{fin} = -1200$ mV.

Tab. 8

Parametry kalibračních přímek pro stanovení 4-NF metodou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6.

<i>c</i> [mol.l ⁻¹]	<i>k</i> [nA.mol ⁻¹ .l]	<i>b</i> [nA]	<i>r</i>	<i>L_Q</i> [mol.l ⁻¹]
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-1,90 \cdot 10^6$	-6,9	0,9985	-
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-2,15 \cdot 10^6$	-2,5	0,9990	$1,1 \cdot 10^{-6}$



Obr. 22

Závislost proudu piku I_p na době akumulace 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v míchaném roztoku. Měřeno technikou AdSV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6. $E_{acc} = -300 \text{ mV}$. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$.

3.3 2,4-dinitrofenol

Vliv pH

Vliv pH na chování 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) při DPV na m-AgSAE byl sledován v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 12,0. V celé oblasti pH látka poskytuje dva píky. Zaznamenané voltametrické křivky ukazuje Obr. 23.

Metodou lineární regrese byl pro závislost potenciálu prvního píku E_p^I na pH roztoku v rozmezí pH 2-9 vypočten vztah:

$$E_p^I \text{ (mV)} = -67,31 \text{ pH} + 53,21 \quad (\text{korelační koeficient } 0,9972)$$

V případě druhého píku platí pro roztok o pH v rozmezí 2-12 vztah:

$$E_p^{II} \text{ (mV)} = -79,11 \text{ pH} - 117,05 \quad (\text{korelační koeficient } 0,9918)$$

Zjištěné závislosti potenciálu píků E_p a proudu píků I_p na pH roztoku jsou uvedeny v Tab. 9. Graficky je závislost E_p na pH znázorněna na Obr. 24.

Jako optimální bylo zvoleno prostředí BR pufru o pH 4. Opakovaným měřením v roztoku 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) v prostředí BR pufru o pH 4 byla sledována možná pasivace povrchu elektrody. Před prvním měřením byla prováděna aktivace a před každým měřením regenerace elektrody. Na Obr. 25 je patrný vývoj výšky prvního píku při opakovaných měřeních pro pH 4 při různých regeneračních potenciálech, druhý pik se choval obdobně. Jako optimální byly zvoleny regenerační potenciály $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1400 \text{ mV}$. Na Obr. 26 je patrný vývoj výšky píků při opakovaných měřeních pro pH 4 při optimálních regeneračních potenciálech.

Koncentrační závislosti

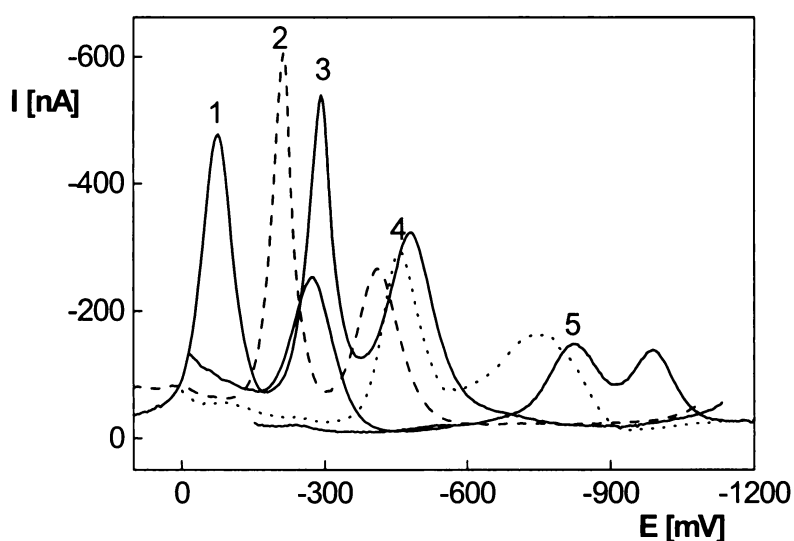
Koncentrační závislosti pro 2,4-DNF byly proměřeny metodou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6 v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 27) a $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 28).

Závislost výšky píků na koncentraci je lineární. Parametry kalibračních přímek a meze stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 10. Na Obr. 29 jsou pro ilustraci zobrazeny DP voltamogramy 2,4-DNF v nejnižším dosaženém koncentračním rozmezí. Pro 2,4-DNF bylo dosaženo meze stanovitelnosti pro první pik $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

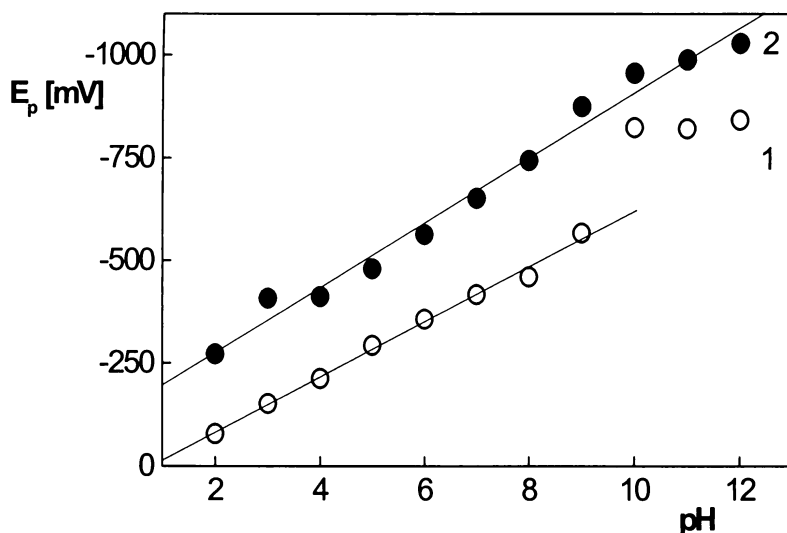
Adsorpční rozpouštěcí voltametrie byla provedena v prostředí BR pufru o pH 4. Při koncentraci 2,4-DNF $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ byla proměřena závislost výšky AdSV píků v míchaném roztoku na době akumulace (Obr. 30) při potenciálu akumulace $E_{\text{acc}} = 0 \text{ mV}$.

Jak je patrné z Obr. 30 nebyla pozorována výraznější závislost výšky píků na době akumulace. Adsorpční akumulaci 2,4-DNF proto nelze využít ke zvýšení citlivosti jeho stanovení.



Obr. 23

Voltamogramy 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 2,0 (1); 4,0 (2); 5,0 (3); 8,0 (4); 11,0 (5).



Obr. 24

Závislost potenciálu píků E_p 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH roztoku, měřeno technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru.

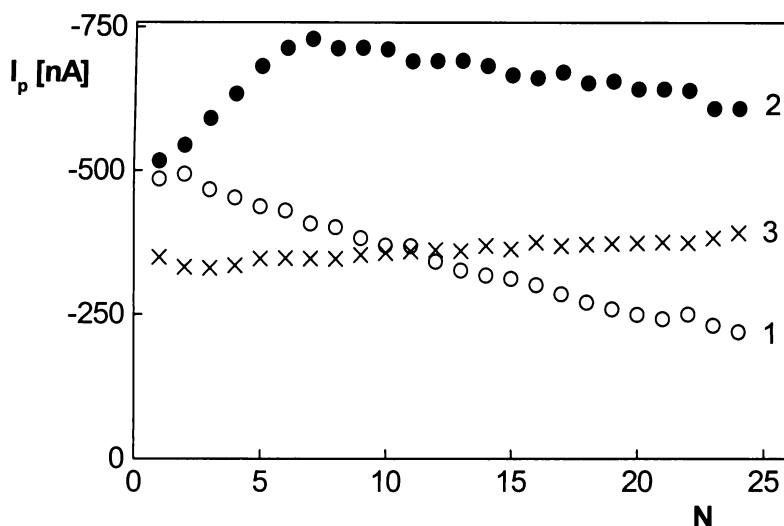
1-první pík; 2-druhý pík.

Tab. 9

Vliv pH na DP voltamogramy 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru.

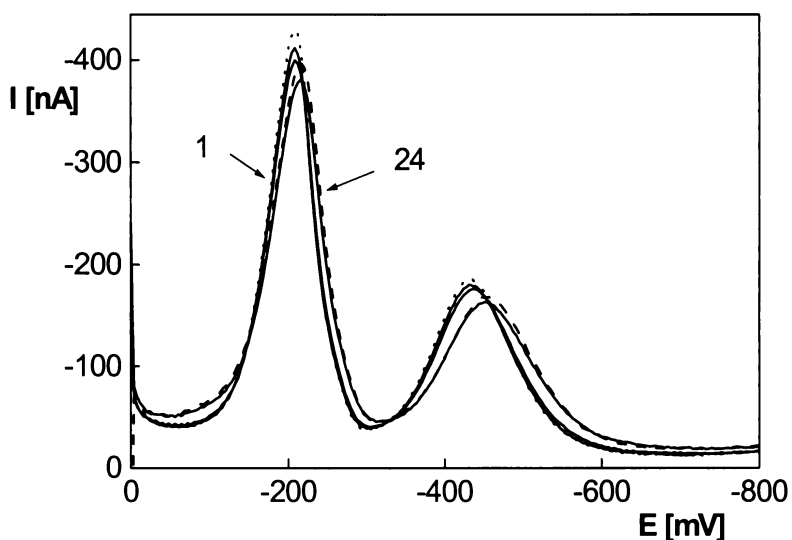
pH	E_p^I [mV]	I_p^I [nA]	E_p^{II} [mV]	I_p^{II} [nA]
2,0	-78	-450,2	-272	-252,9
3,0	-151	-334,9	-408	-176,1
4,0	-212	-555,5	-412	-266,6
5,0	-293	-474,4	-480	-323,2
6,0	-357	-350,6	-564	-282,4
7,0	-417	-286,2	-652	-215,1
8,0	-460	-272,4	-744	-163,9
9,0	-568	-143,6	-875	-129,6
10,0	-824	-93,4	-956	-120,8
11,0	-821	-125,1	-988	-139,2
12,0	-842	-118,3	-1028	-135,2

^{I, II} - indexy vztahující se k prvnímu a druhému píku



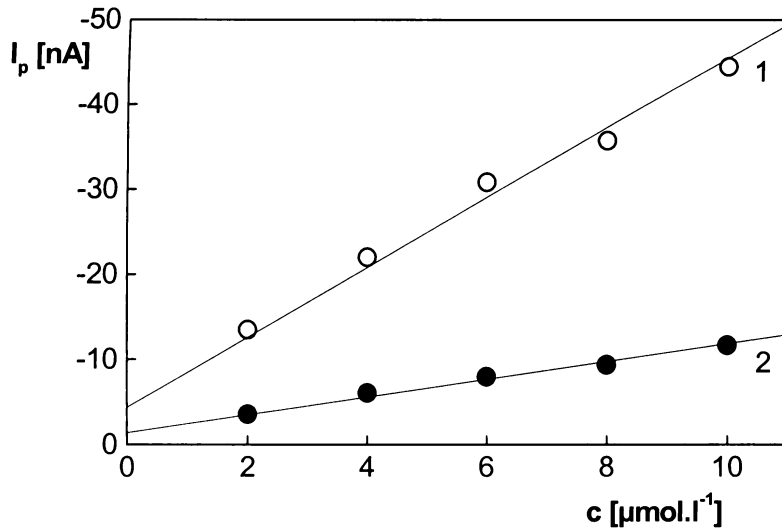
Obr. 25

Závislost proudu piků I_p na počtu měření N při DPV 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na $m\text{-AgSAE}$, měřeno v prostředí BR pufru o pH 4. Regenerační potenciály: 1 - $E_{in} = 100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1100 \text{ mV}$, 2 - $E_{in} = 100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1400 \text{ mV}$, 3 - $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1400 \text{ mV}$.



Obr. 26

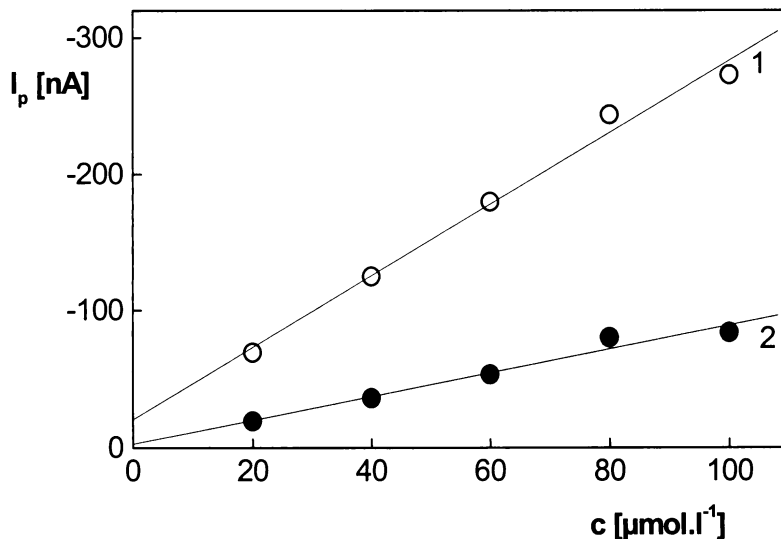
Voltamogramy 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 4. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1400 \text{ mV}$. Pořadové číslo měření: 1 (---); 2 (-); 11 (-); 19 (-); 24 (...).



Obr. 27

Závislost proudu píků I_p na koncentraci 2,4-DNF v rozmezí $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 4. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1400 \text{ mV}$.

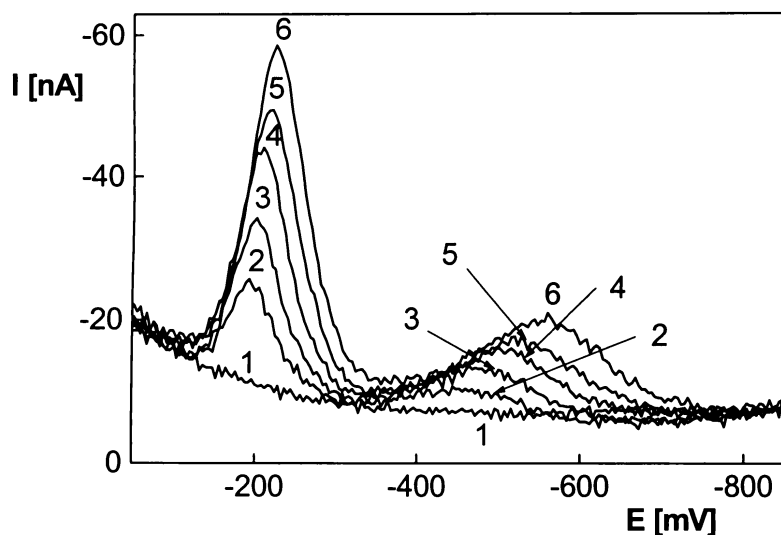
1-první pík; 2-druhý pík.



Obr. 28

Závislost proudu píků I_p na koncentraci 2,4-DNF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 4. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1400 \text{ mV}$.

1-první pík; 2-druhý pík.



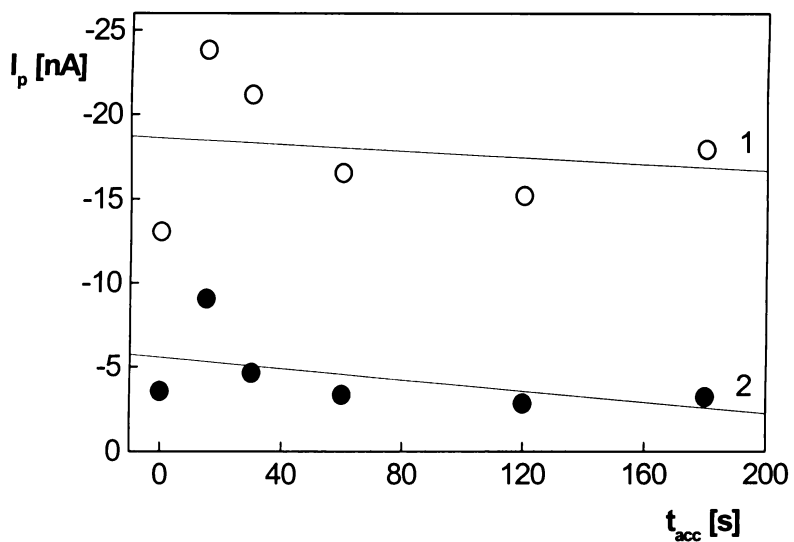
Obr. 29

Voltamogramy 2,4-DNF měřené technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 4. *c* (2,4-DNF): 0 (1); $2 \cdot 10^{-6}$ (2); $4 \cdot 10^{-6}$ (3); $6 \cdot 10^{-6}$ (4); $8 \cdot 10^{-6}$ (5); $1 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l⁻¹. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0$ mV; $E_{fin} = -1400$ mV.

Tab. 10

Parametry kalibračních přímek pro stanovení 2,4-DNF metodou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 4.

<i>c</i> [mol.l ⁻¹]	<i>k</i> [nA.mol ⁻¹ .l.]	<i>b</i> [nA]	<i>r</i>	<i>L_Q</i> [mol.l ⁻¹]
1.pík				
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-2,66 \cdot 10^6$	-18,3	0,9964	-
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-3,89 \cdot 10^6$	-5,7	0,9969	$2,4 \cdot 10^{-6}$
2.pík				
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-0,86 \cdot 10^6$	-3,1	0,9891	-
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-0,97 \cdot 10^6$	-2,0	0,9969	$1,8 \cdot 10^{-6}$



Obr. 30

Závislost proudu píků I_p na době akumulace 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) v míchaném roztoku. Měřeno technikou AdSV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 4.

$E_{acc} = 0 \text{ mV}$. Regenerační potenciály: $E_{in} = 0 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1400 \text{ mV}$.

1- první pík; 2- druhý pík.

4 Voltametrické stanovení studovaných látek pomocí leštěné stříbrné pevné amalgamové elektrody

4.1 2-nitrofenol

Vliv pH

Vliv pH na chování 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) při DPV na p-AgSAE byl sledován v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 12,0. V oblasti pH roztoku 2 až 8 látka poskytuje jeden pík. Při pH 9 až 12 se objevuje při negativnějších potenciálech pík druhý. Zaznamenané voltametrické křivky ukazuje Obr. 31.

Metodou lineární regrese byl pro závislost potenciálu prvního píku E_p^1 na pH roztoku v rozmezí pH 2-12 vypočten vztah:

$$E_p^1 \text{ (mV)} = -64,37 \text{ pH} - 124,3 \quad (\text{korelační koeficient } 0,9959)$$

Zjištěné závislosti potenciálu píků E_p a proudu píků I_p na pH roztoku jsou uvedeny v Tab. 11. Graficky je závislost E_p na pH znázorněna na Obr. 32.

Jako optimální bylo zvoleno prostředí BR pufru o pH 5. Opakovaným měřením v roztoku 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) v prostředí BR pufru o pH 5 byla sledována možná pasivace elektrody. Před prvním měřením byla prováděna aktivace a před každým měřením regenerace elektrody. Na Obr. 33 a 34 je patrný vývoj výšky píku při opakovaných měřeních pro pH 5. Je zřejmé, že opakovatelnost (RSD 4,5 %) je dostačující.

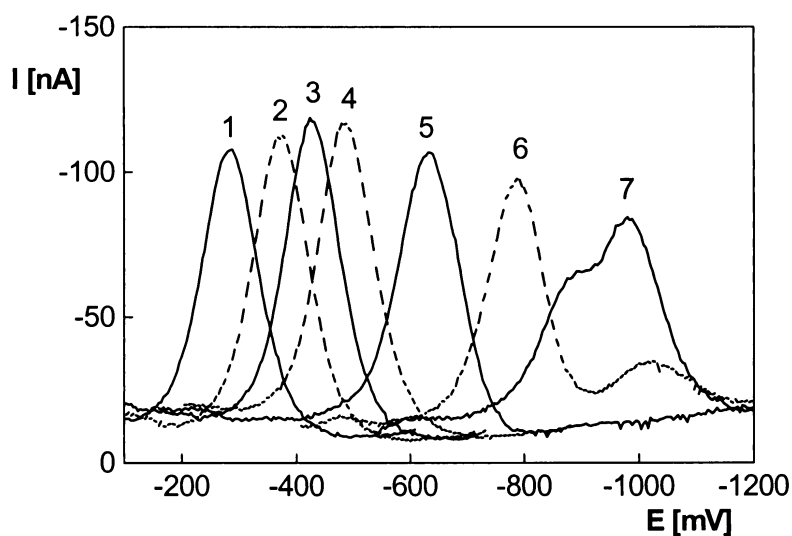
Koncentrační závislosti

Koncentrační závislosti pro 2-NF byly proměřeny metodou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5 v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 35) a $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 36).

Závislost výšky píku na koncentraci je lineární. Parametry kalibračních přímek a mez stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 12. Na Obr. 37 jsou pro ilustraci zobrazeny DP voltamogramy 2-NF v nejnižším dosaženém koncentračním rozmezí. Pro 2-NF bylo dosaženo meze stanovitelnosti $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

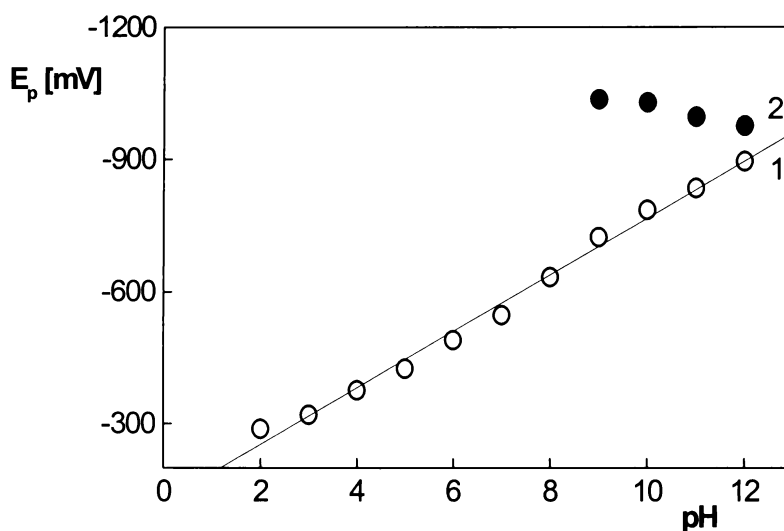
Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

AdSV byla provedena v prostředí BR pufru o pH 5. Při koncentraci 2-NF $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ byla proměřena závislost výšky AdSV píku v míchaném roztoku na době akumulace. Potenciál akumulace E_{acc} byl zvolen -200 mV. Jak je patrné z Obr. 38 nebyla pozorována výraznější závislost výšky píku na době akumulace. Tudiž AdSV nelze využít ke zvýšení citlivosti stanovení.



Obr. 31

Voltamogramy 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 2,0 (1); 4,0 (2); 5,0 (3); 6,0 (4); 8,0 (5); 10,0 (6); 12,0 (7).



Obr. 32

Závislost potenciálu píků E_p 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH roztoku, měřeno technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru.

1 – první pík, 2 – druhý pík.

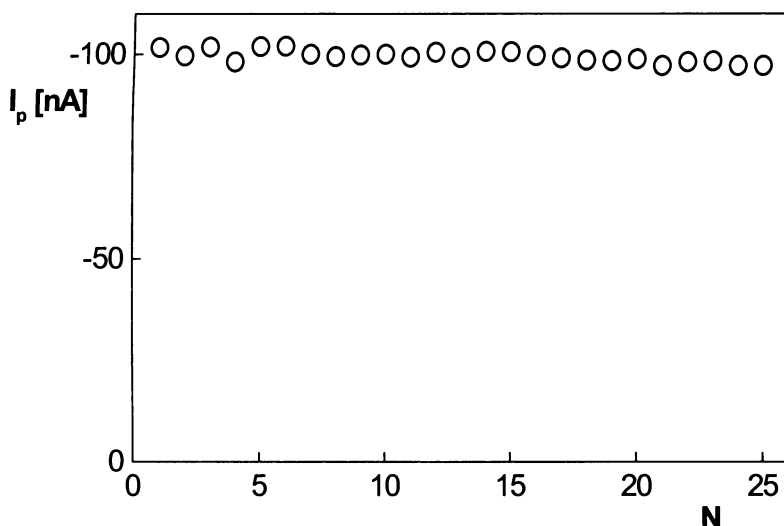
Tab. 11

Vliv pH na DP voltamogramy 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na p-AgSAE v prostředí BR pufru.

pH	E_p^I [mV]	E_p^{II} [mV]	I_p^I [nA]	I_p^{II} [nA]
2,0	-288	- ^a	-93,9	- ^a
3,0	-320	- ^a	-97,5	- ^a
4,0	-376	- ^a	-99,8	- ^a
5,0	-425	- ^a	-102,2	- ^a
6,0	-490	- ^a	-100,1	- ^a
7,0	-547	- ^a	-96,8	- ^a
8,0	-634	- ^a	-90,2	- ^a
9,0	-725	-1036	-83,0	-7,1
10,0	-787	-1029	-75,9	-11,4
11,0	-836	-996	-57,9	-32,5
12,0	-896	-976	-54,6	-62,7

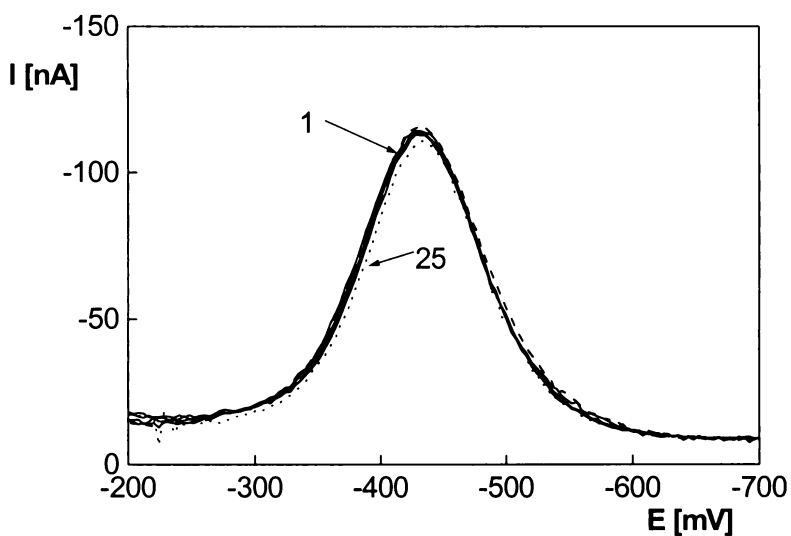
^a – pík není pozorovatelný

^{I, II} - indexy vztahující se k prvnímu a druhému píku



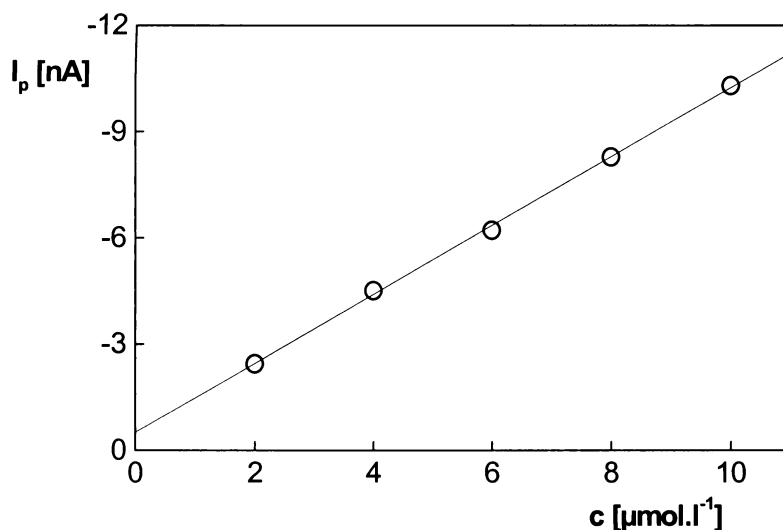
Obr. 33

Závislost proudu píku I_p na počtu měření N při DPV 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na $p\text{-AgSAE}$, měřeno v prostředí BR pufru o pH 5. Opakované měření jednoho píku s regeneračními potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$.



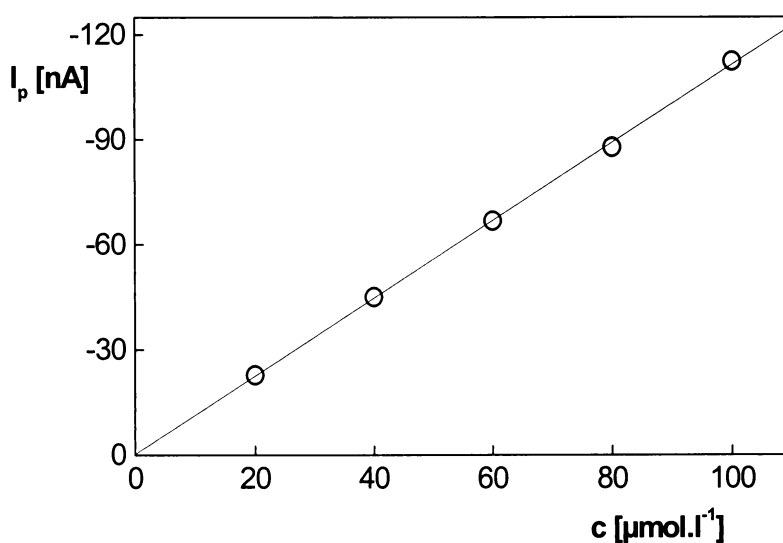
Obr. 34

Voltamogramy 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na $p\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 5. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$. Pořadové číslo měření: 1 (---); 2 (-); 8 (-); 14 (-); 20 (-); 25 (...).



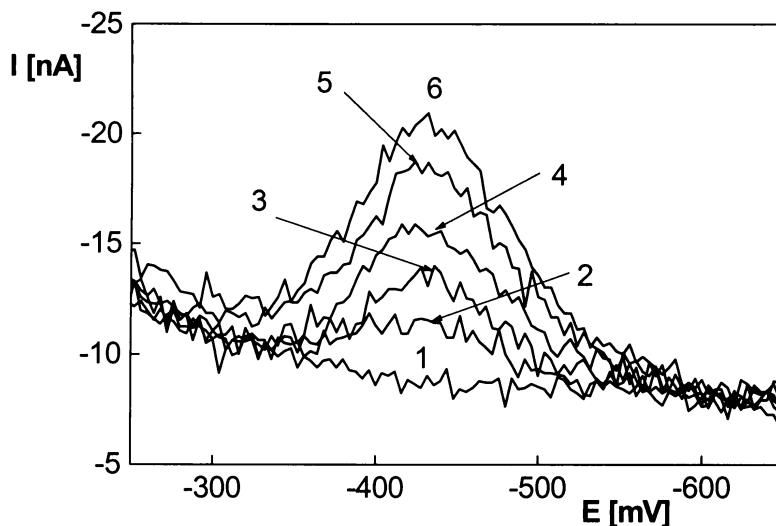
Obr. 35

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 2-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$.



Obr. 36

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 2-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$.



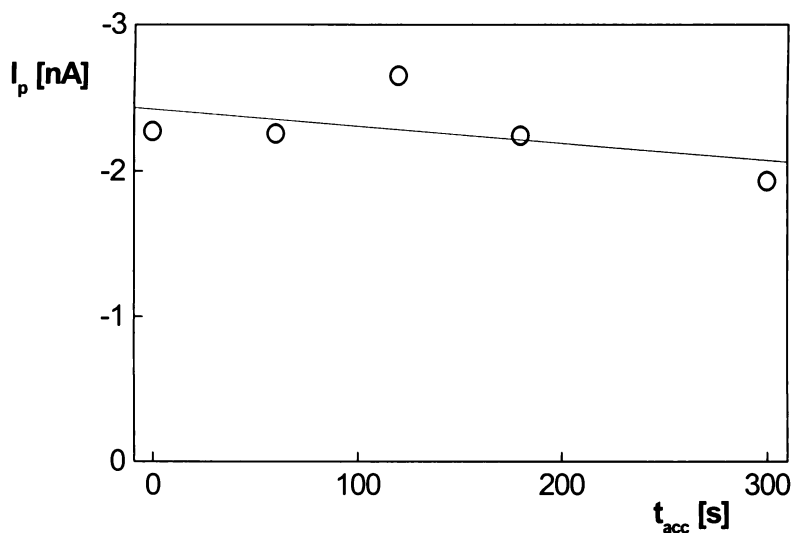
Obr. 37

Voltamogramy 2-NF měřené technikou DPV na *p*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. *c* (2-NF): 0 (1); $2 \cdot 10^{-6}$ (2); $4 \cdot 10^{-6}$ (3); $6 \cdot 10^{-6}$ (4); $8 \cdot 10^{-6}$ (5); $1 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l⁻¹. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100$ mV; $E_{fin} = -900$ mV.

Tab. 12

Parametry kalibračních přímek pro stanovení 2-NF metodou DPV na *p*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5.

<i>c</i> [mol.l ⁻¹]	<i>k</i> [nA.mol ⁻¹ .l.]	<i>b</i> [nA]	<i>r</i>	<i>L</i> _Q [mol.l ⁻¹]
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-1,11 \cdot 10^6$	-0,4	0,9997	-
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-0,98 \cdot 10^6$	-0,5	0,9996	$1,0 \cdot 10^{-6}$



Obr. 38

Závislost proudu píku I_p na době akumulace 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) v míchaném roztoku. Měřeno technikou AdSV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. $E_{acc} = -200 \text{ mV}$. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$.

4.2 4-nitrofenol

Vliv pH

Vliv pH na chování 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) při DPV na p-AgSAE byl sledován v prostředí BR pufru o pH 2,0 až 12,0. V celé oblasti pH látka poskytuje jeden pík. Zaznamenané voltametrické křivky ukazuje Obr. 39.

Metodou lineární regrese byl pro závislost potenciálu píku E_p na pH roztoku v rozmezí pH 2-12 vypočten vztah:

$$E_p \text{ (mV)} = -41,78 \text{ pH} - 540,15 \quad (\text{korelační koeficient } 0,9952)$$

Zjištěné závislosti potenciálu píku E_p a proudu píku I_p na pH roztoku jsou uvedeny v Tab. 13. Graficky je závislost E_p na pH znázorněna na Obr. 40.

Jako optimální bylo zvoleno prostředí BR pufru o pH 6. Opakovaným měřením v roztoku 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) v prostředí BR pufru o pH 6 byla sledována případná pasivace elektrody. Před prvním měřením byla prováděna aktivace a před každým měřením regenerace elektrody. Na Obr. 41 a 42 je patrný vývoj výšky píku při opakovaných měřeních pro pH 6. První dvě měření nebyla vyhodnocována.

Je zřejmé, že opakovatelnost s RSD 6,0 % je pro praktické aplikace postačující, i když je zde patrný trend poklesu výšky píku a jeho posun k negativnějšímu potenciálu.

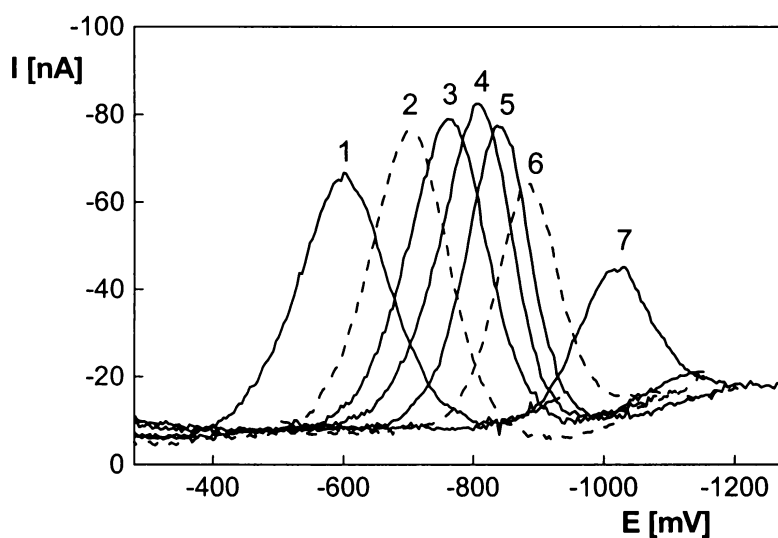
Koncentrační závislosti

Koncentrační závislosti pro 4-NF byly proměřeny metodou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6 v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 43) a $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 44).

Závislost výšky píku na koncentraci v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ je lineární. Závislost v koncentračním rozsahu $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ neprochází počátkem. Poměrně velký úsek této závislosti zřejmě souvisí s jejím ne zcela lineárním chováním. Parametry kalibračních přímek a mez stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 14. Na Obr. 45 jsou pro ilustraci zobrazeny DP voltamogramy 4-NF v nejnižším dosaženém koncentračním rozmezí. Pro 4-NF bylo dosaženo meze stanovitelnosti $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

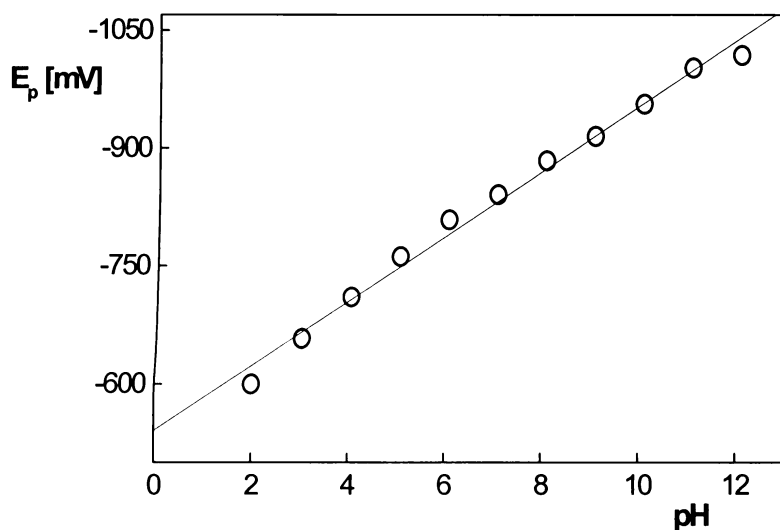
Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

AdSV byla provedena v prostředí BR pufru o pH 6. Při koncentraci 4-NF $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ byla proměřena závislost výšky AdSV píku v míchaném roztoku na době akumulace. Potenciál akumulace E_{acc} byl zvolen -400 mV . Jak je patrné z Obr. 46 4-NF nebyla pozorována výraznější závislost výšky píku na době akumulace. AdSV sledované látky na povrchu pracovní elektrody tudíž nelze využít ke zvýšení citlivosti jejího stanovení.



Obr. 39

Voltamogramy 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 2,0 (1); 4,0 (2); 5,0 (3); 6,0 (4); 7,0 (5); 8,0 (6); 12,0 (7).



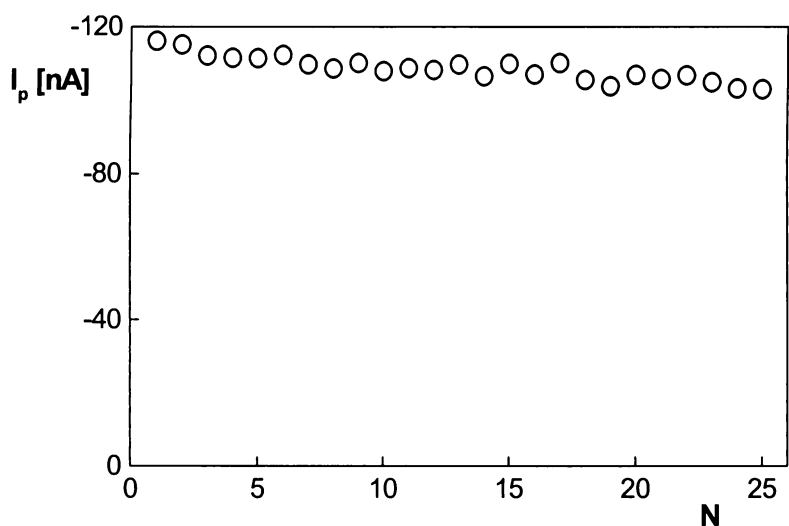
Obr. 40

Závislost potenciálu píku E_p 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH roztoku, měřeno technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru.

Tab. 13

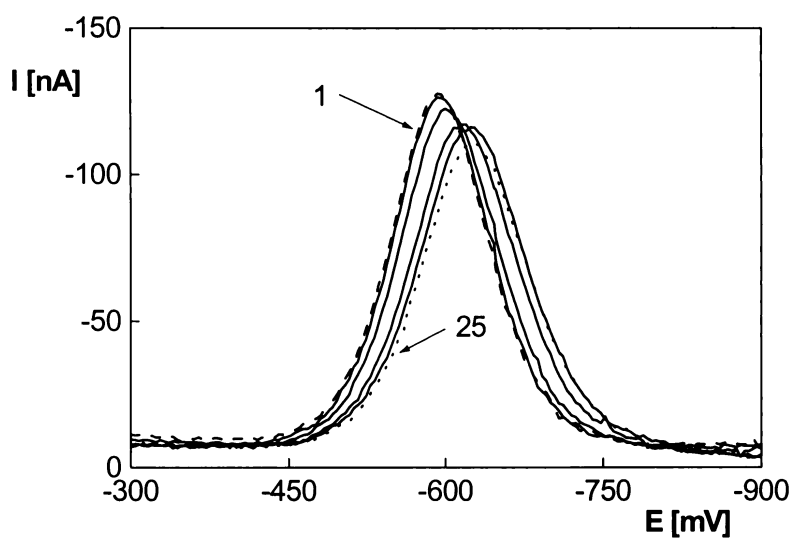
Vliv pH na DP voltamogramy 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na p-AgSAE v prostředí BR pufru.

pH	E_p [mV]	I_p [nA]
2,0	-600	-59,3
3,0	-657	-66,3
4,0	-710	-67,9
5,0	-762	-69,5
6,0	-809	-71,7
7,0	-841	-67,5
8,0	-884	-51,8
9,0	-915	-41,7
10,0	-956	-20,7
11,0	-1002	-25,9
12,0	-1018	-33,7



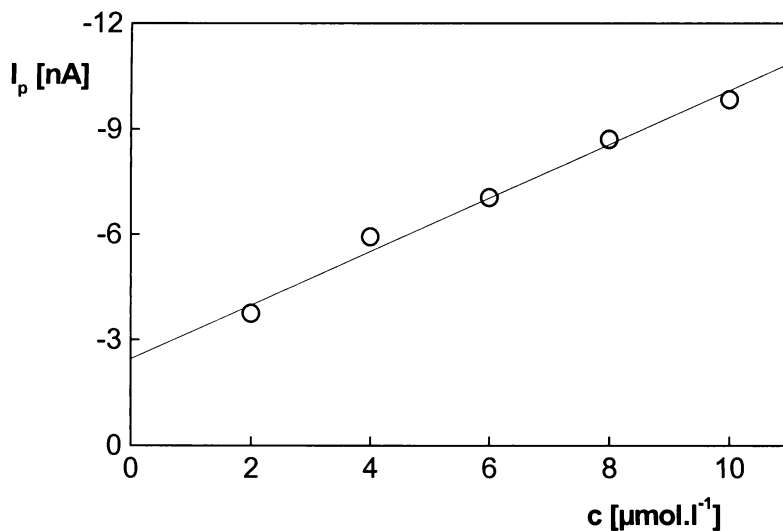
Obr. 41

Závislost proudu píku I_p na počtu měření N při DPV 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na $p\text{-AgSAE}$, měřeno v prostředí BR pufru o pH 6. Opakované měření jednoho píku s regeneračními potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$.



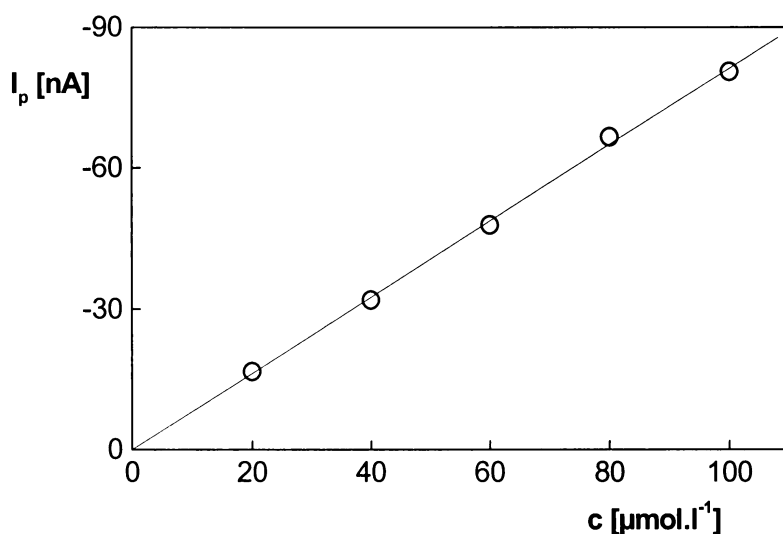
Obr. 42

Voltamogramy 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na $p\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 6. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$. Pořadové číslo měření: 1 (---); 2 (-); 6 (-); 10 (-); 20 (-); 25 (...).



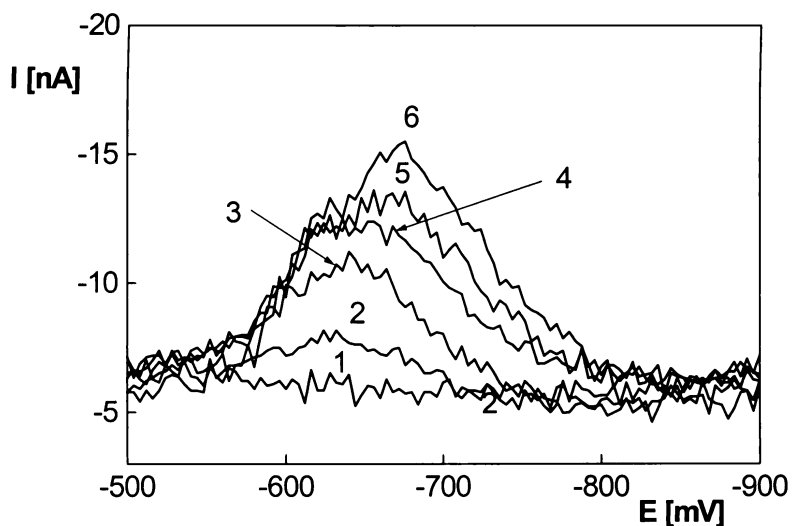
Obr. 43

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 4-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$.



Obr. 44

Závislost proudu píku I_p na koncentraci 4-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$.



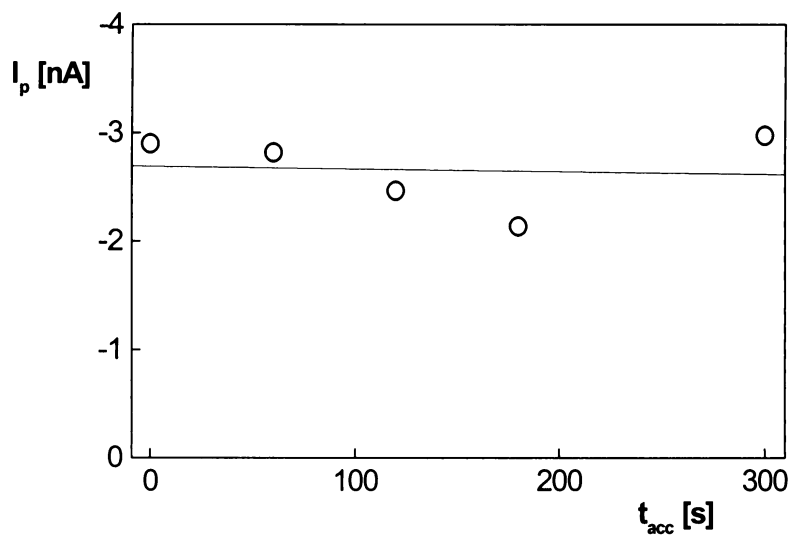
Obr. 45

Voltamogramy 4-NF měřené technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6. c (4-NF): 0 (1); $2 \cdot 10^{-6}$ (2); $4 \cdot 10^{-6}$ (3); $6 \cdot 10^{-6}$ (4); $8 \cdot 10^{-6}$ (5); $1 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l⁻¹. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100$ mV; $E_{fin} = -900$ mV.

Tab. 14

Parametry kalibračních přímek pro stanovení 4-NF metodou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 6.

c	k	b	r	L_Q
[mol.l ⁻¹]	[nA.mol ⁻¹ .l]	[nA]		[mol.l ⁻¹]
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-8,11 \cdot 10^5$	-0,03	0,9992	-
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-7,49 \cdot 10^5$	-2,56	0,9932	$2,8 \cdot 10^{-6}$



Obr. 46

Závislost proudu píku I_p na době akumulace 4-NF ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) při AdSV na p-AgSAE v míchaném roztoku v prostředí BR pufru o pH 6. $E_{acc} = -400 \text{ mV}$. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$.

4.3 2,4-dinitrofenol

Vliv pH

Vliv pH na chování 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) při DPV na p-AgSAE byl sledován v prostředí BR pufru o pH 2 až 12. V oblasti pH roztoku 2 až 10 látka poskytuje dva píky. Při pH 11 a 12 se objevuje mezi prvním a druhým píkem ještě pík třetí. Zaznamenané voltametrické křivky ukazuje Obr. 47.

Metodou lineární regrese byl pro závislost potenciálu prvního píku E_p^I na pH roztoku v rozmezí pH 2-12 vypočten vztah:

$$E_p^I \text{ (mV)} = -59,15 \text{ pH} + 85,38 \quad (\text{korelační koeficient } 0,9965)$$

V případě druhého píku platí pro roztok o pH v témže rozmezí vztah:

$$E_p^{II} \text{ (mV)} = -74,08 \text{ pH} - 6,52 \quad (\text{korelační koeficient } 0,9961)$$

Zjištěné závislosti potenciálu píků E_p a proudu píků I_p na pH roztoku jsou uvedeny v Tab. 15. Graficky je závislost E_p na pH znázorněna na Obr. 48.

Jako optimální bylo zvoleno prostředí BR pufru o pH 5. Opakovaným měřením v roztoku 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) v prostředí BR pufru o pH 5 byla sledována možná pasivace povrchu elektrody. Před prvním měřením byla prováděna aktivace a před každým měřením regenerace elektrody.

Pasivace povrchu elektrody se obecně projevovala monotónním růstem proudu prvního píku I_p^I , monotónním poklesem proudu druhého píku I_p^{II} a posunem potenciálu píků E_p^I a E_p^{II} k záporným hodnotám.

Na Obr. 49 je patrný vývoj výšky píků při opakovaných měřeních pro pH 5 při různých regeneračních potenciálech. Jako optimální byly zvoleny regenerační potenciály $E_{in} = -200 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$. První dvě měření nebyla vyhodnocována. Na Obr. 50 jsou pro ilustraci záznamy voltamogramů opakovaného měření pro pH 5 při optimálních regeneračních potenciálech.

Pasivaci povrchu elektrody lze vysvětlit vznikem aromatických aminů, které tvoří na povrchu elektrody film a tím znesnadňují další redukci 2,4-DNF.

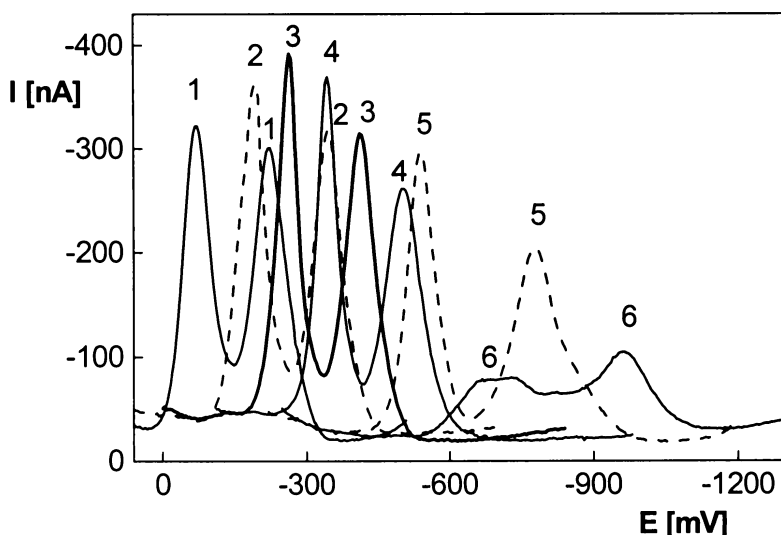
Koncentrační závislosti

Koncentrační závislosti pro 2,4-DNF byly proměřeny metodou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5 v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 51) a $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Obr. 52).

Závislost výšky píků na koncentraci je lineární. Parametry kalibračních přímek a meze stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 16. Na Obr. 53 jsou pro ilustraci zobrazeny DP voltamogramy 2,4-DNF v nejnižším dosaženém koncentračním rozmezí. Pro první pík 2,4-DNF bylo dosaženo meze stanovitelnosti $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

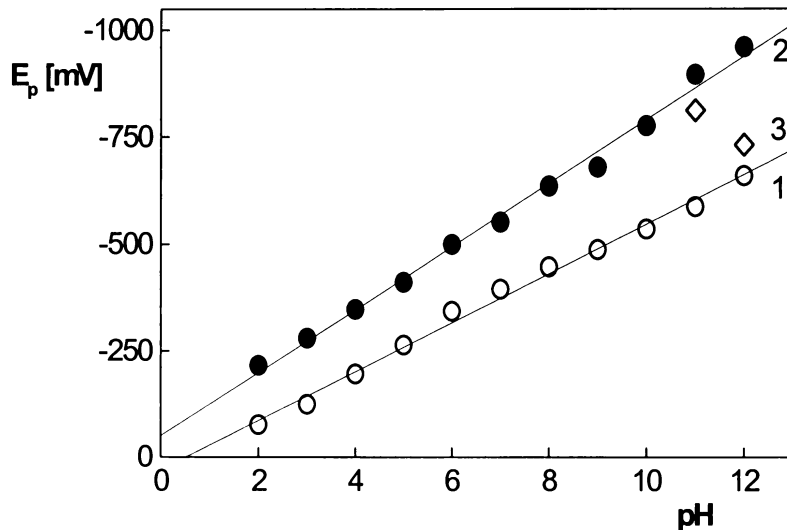
Adsorpční rozpouštěcí voltametrie

AdSV byla provedena v prostředí BR pufru o pH 5. Při koncentraci 2,4-DNF $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ byla proměřena závislost výšky AdSV píků v míchaném roztoku na době akumulace (Obr. 54). Potenciál akumulace E_{acc} byl zvolen 0 mV. Jak je patrné z Obr. 54 nebyla pozorována výraznější závislost výšky píků na době akumulace. Adsorpční akumulaci 2,4-DNF proto nelze využít ke zvýšení citlivosti jeho stanovení.



Obr. 47

Voltamogramy 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 2,0 (1); 4,0 (2); 5,0 (3); 6,0 (4); 10,0 (5); 12,0 (6).



Obr. 48

Závislost potenciálu píků E_p 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH roztoku, měřeno technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru.

1 – první pík, 2 – druhý pík, 3 – třetí pík.

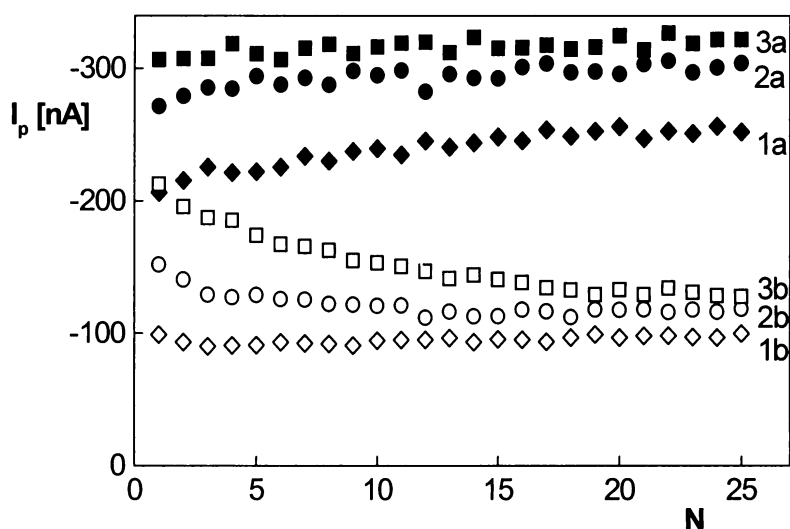
Tab. 15

Vliv pH na DP voltamogramy 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na p-AgSAE v prostředí BR pufru.

pH	E_p^I [mV]	E_p^{II} [mV]	E_p^{III} [mV]	I_p^I [nA]	I_p^{II} [nA]	I_p^{III} [nA]
2,0	-76	-216	- ^a	-257,0	-236,1	- ^a
3,0	-124	-280	- ^a	-272,1	-256,6	- ^a
4,0	-196	-348	- ^a	-299,8	-254,2	- ^a
5,0	-264	-412	- ^a	-323,6	-255,4	- ^a
6,0	-344	-500	- ^a	-305,8	-205,2	- ^a
7,0	-396	-552	- ^a	-271,2	-223,8	- ^a
8,0	-448	-636	- ^a	-277,3	-180,3	- ^a
9,0	-488	-680	- ^a	-286,2	-175,1	- ^a
10,0	-536	-776	- ^a	-262,4	-171,8	- ^a
11,0	-588	-896	-812	-192,9	-122,7	-63,3
12,0	-660	-960	-732	-32,6	-55,2	-34,2

^a – pík není pozorovatelný

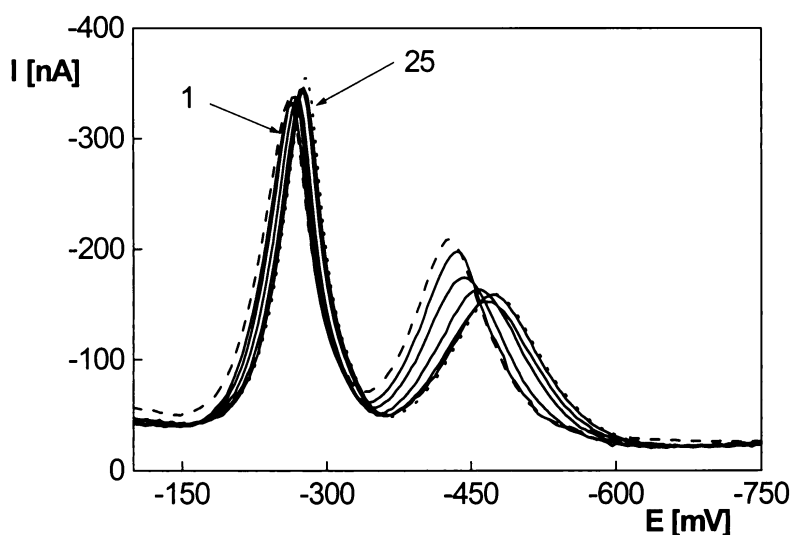
I, II, III - indexy vztahující se k prvnímu, druhému a třetímu píku



Obr. 49

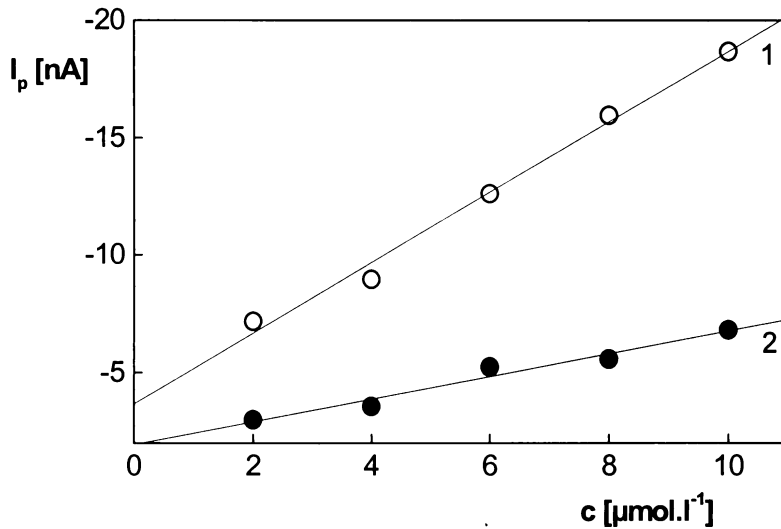
Závislost proudu píků I_p na počtu měření N při DPV 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na $p\text{-AgSAE}$, měřeno v prostředí BR pufru o pH 5. Regenerační potenciály: 1 - $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -900 \text{ mV}$; 2 - $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$; 3 - $E_{in} = -200 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$.

a – první pík; b – druhý pík.



Obr. 50

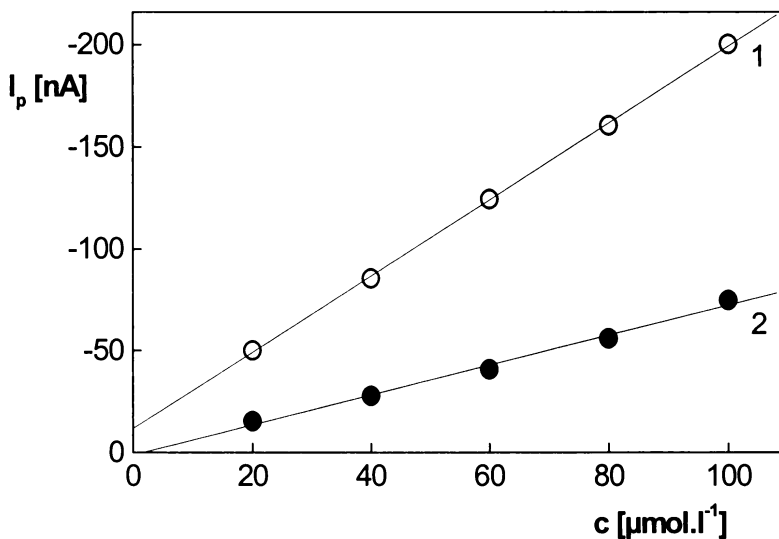
Voltamogramy 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené technikou DPV na $p\text{-AgSAE}$ v BR pufru o pH 5. Regenerační potenciály: $E_{in} = -200 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$. Pořadové číslo měření: 1 (---); 2 (-); 3 (-); 8 (-); 14 (-); 20 (-); 25 (...).



Obr. 51

Závislost proudu píků I_p na koncentraci 2,4-DNF v rozmezí $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na $p\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 5. Regenerační potenciály: $E_{in} = -200 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$.

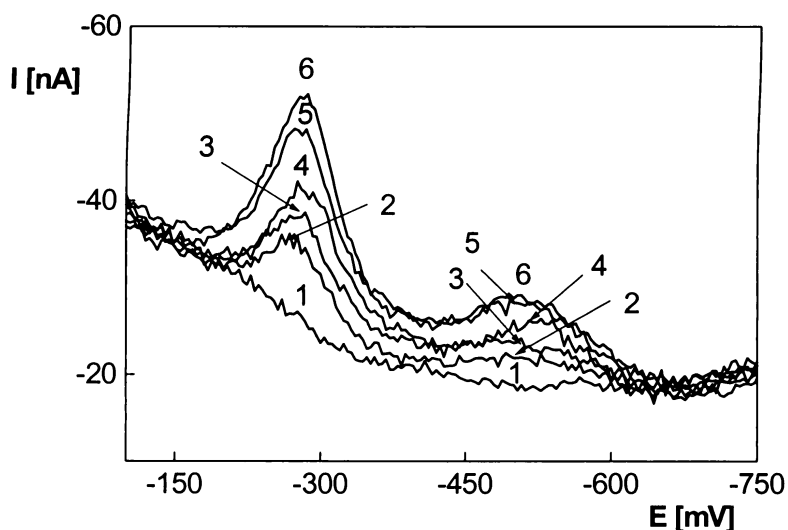
1 – první pík; 2 – druhý pík.



Obr. 52

Závislost proudu píků I_p na koncentraci 2,4-DNF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Měřeno technikou DPV na $p\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 5. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$.

1 – první pík; 2 – druhý pík.



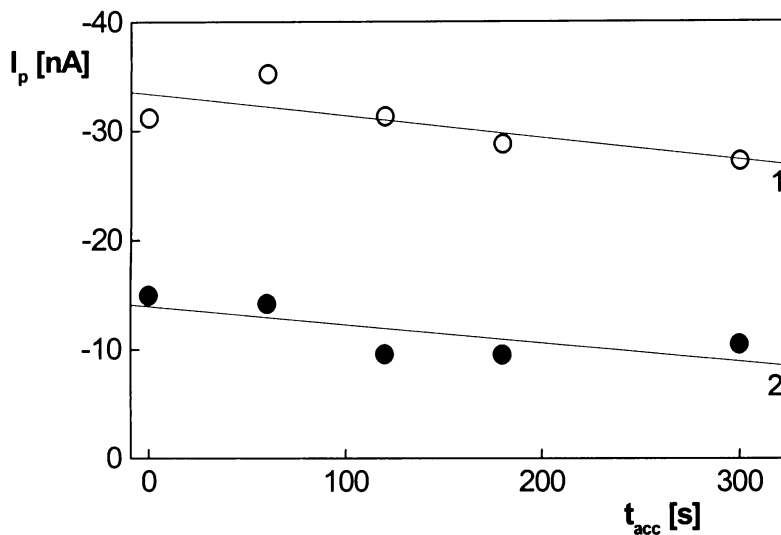
Obr. 53

Voltamogramy 2,4-DNF měřené technikou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. c (2,4-DNF): 0 (1); $2 \cdot 10^{-6}$ (2); $4 \cdot 10^{-6}$ (3); $6 \cdot 10^{-6}$ (4); $8 \cdot 10^{-6}$ (5); $1 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l⁻¹. Regenerační potenciály: $E_{in} = -200$ mV; $E_{fin} = -1200$ mV.

Tab. 16

Parametry kalibračních přímek pro stanovení 2,4-DNF metodou DPV na p-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5.

c [mol.l ⁻¹]	k [nA.mol ⁻¹ .l]	b [nA]	r	L _Q [mol.l ⁻¹]
1.pík				
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-1,88 \cdot 10^6$	-11,6	0,9998	-
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-1,50 \cdot 10^6$	-3,7	0,9954	$2,7 \cdot 10^{-6}$
2.pík				
$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-0,74 \cdot 10^6$	1,2	0,9961	-
$(2-10) \cdot 10^{-6}$	$-0,48 \cdot 10^6$	-1,9	0,9832	$5,8 \cdot 10^{-6}$



Obr. 54

Závislost proudu píků I_p na době akumulace 2,4-DNF ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) v míchaném roztoku. Měřeno technikou AdSV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 5. $E_{acc} = 0 \text{ mV}$. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1200 \text{ mV}$.

1 - první pík; 2 - druhý pík.

5 Voltametrické stanovení směsi 2-nitrofenolu, 4-nitrofenolu a 2,4-dinitrofenolu pomocí meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrody

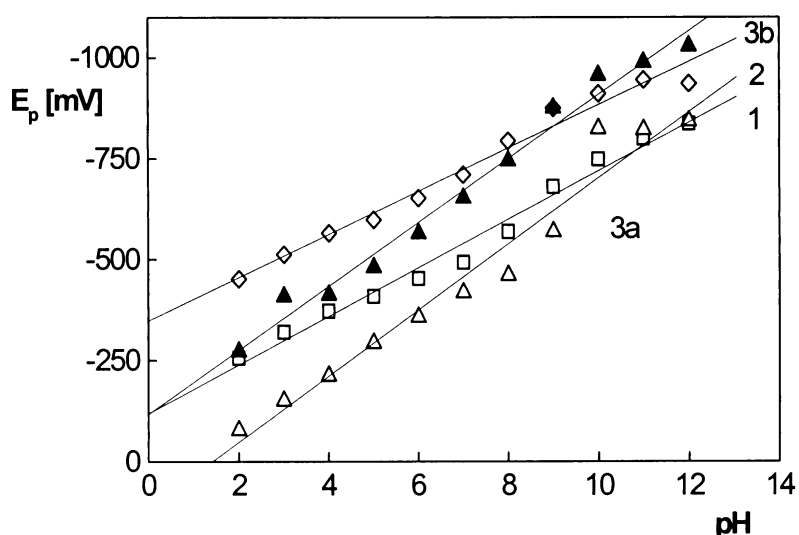
Možnost voltametrického stanovení směsi 2-NF, 4-NF a 2,4-DNF byla sledována pomocí DPV na m-AgSAE, která poskytuje reprodukovatelnější výsledky než p-AgSAE, v prostředí BR pufru. Vzhledem k předcházejícímu studiu vlivu pH na jednotlivé látky (Obr. 55) bylo použito prostředí BR pufru o pH 5. Opakovaným měřením v roztoku 2,4-DNF ($c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) v prostředí BR pufru o pH 5 byla sledována možná pasivace povrchu elektrody (viz. Kap. 3.3). Na Obr. 56 je zaznamenán vývoj výšky píků všech tří nitrofenolů při opakovaných měřeních při optimálních regeneračních potenciálech $E_{in} = -100 \text{ mV}$ a $E_{fin} = -1500 \text{ mV}$. I když je zde patrný trend mírného poklesu výšky píku a posun k negativnějšímu potenciálu, je opakovatelnost pro praktické aplikace dostačující ($RSD_{4-NF} = 5,7 \%$, $RSD_{2-NF} = 6,1 \%$, $RSD_{2,4-DNF} = 6,9 \%$).

Z Obr. 57, na kterém jsou voltamogramy směsi znázorněny, je vidět, že voltametrické stanovení všech tří nitrofenolů najednou není proveditelné. Docházelo k překrytí potenciálu píků jednotlivých látek a k ovlivnění výšky píků. Proto byla prováděna analýza směsi pouze dvou nitrofenolů. Postupně byly proměřeny koncentrační závislosti vybraných kombinací. Měření byla prováděna při konstantní koncentraci jedné látky (0 mol.l^{-1} ; $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$; $10 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) a proměnné koncentraci druhé látky v rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Poměrně velký úsek kalibračních závislostí byl korigován odečtením křivky roztoku látky s příslušnou konstantní koncentrací (proměnná koncentrace druhé látky byla 0 mol.l^{-1}).

Na Obr. 58 a 59 jsou pro ilustraci zobrazeny DP voltamogramy směsi 2-NF a 4-NF. Z těchto obrázků je patrné, že DPV na m-AgSAE je použitelná pro analýzu této směsi. Koncentrační závislosti směsi 2-NF a 4-NF jsou lineární (Obr. 60 a 61), ale jejich směrnice je citlivá ke koncentraci druhé látky ve směsi, proto je vhodné použít metodu standardního přídávku (při nulovém úseku) či metodu dvou standardních přídávků (při nenulovém úseku). Parametry kalibračních přímek a meze stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 17.

Ke stanovení 2,4-DNF v přítomnosti 2-NF či 4-NF lze využít pouze první pík 2,4-DNF (Obr. 62 a 63). Jednalo by se tudíž spíše o semikvantitativní měření. Koncentrační závislosti směsi 2,4-DNF vedle 2-NF či 4-NF jsou lineární (Obr. 64 a 65), ale stejně jako v případě směsi 2-NF a 4-NF je jejich směrnice citlivá ke koncentraci druhé látky ve směsi, proto je vhodné i zde použít metodu standardního přídávku (při nulovém úseku) či metodu dvou standardních přídávků (při nenulovém úseku). Parametry kalibračních přímek a meze stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 18 pro směs 2,4-DNF a 2-NF a v Tab. 19 pro směs 2,4-DNF a 4-NF.

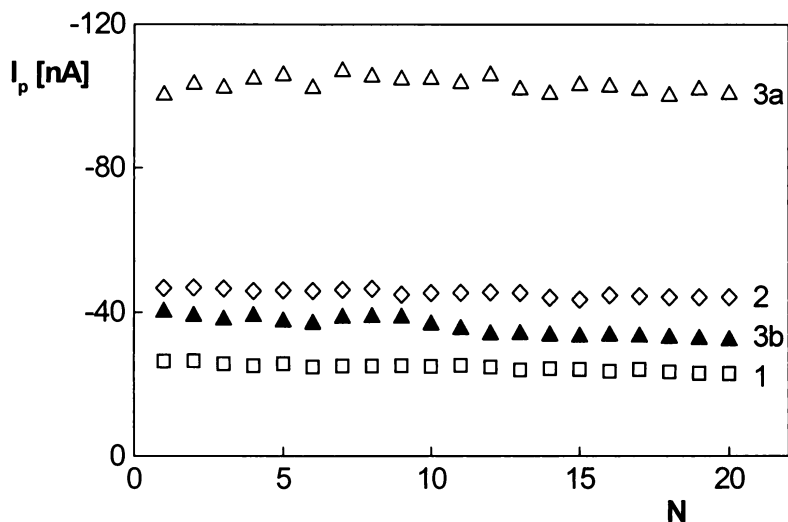
Stanovení 2-NF či 4-NF v přítomnosti 2,4-DNF pomocí DPV není možné (Obr. 66 a 67). Docházelo k překrytí potenciálu píků studovaných látek. Bylo by tudíž nutné použít vhodnou separační metodu, např. HPLC²⁸.



Obr. 55

Závislost potenciálu píků E_p studovaných látek ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH roztoku, měřeno technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru.

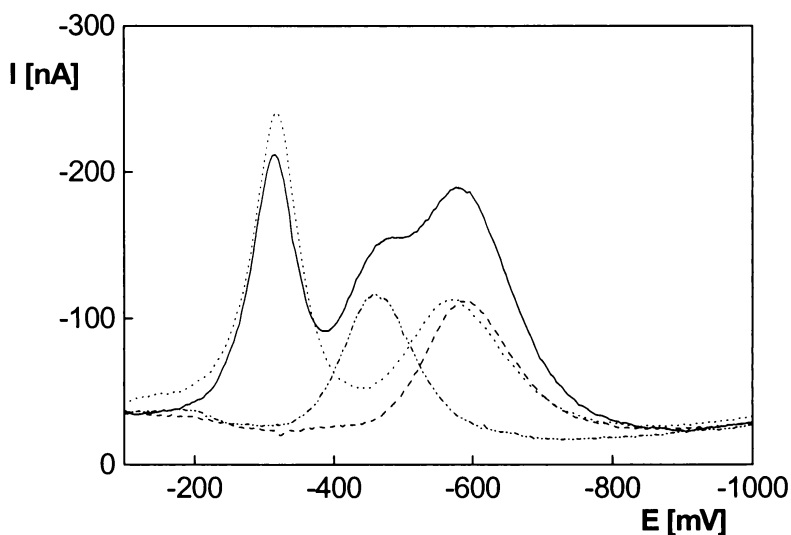
1 – 2-nitrofenol; 2 – 4-nitrofenol; 3 – 2,4-dinitrofenol; a – první pík, b – druhý pík.



Obr. 56

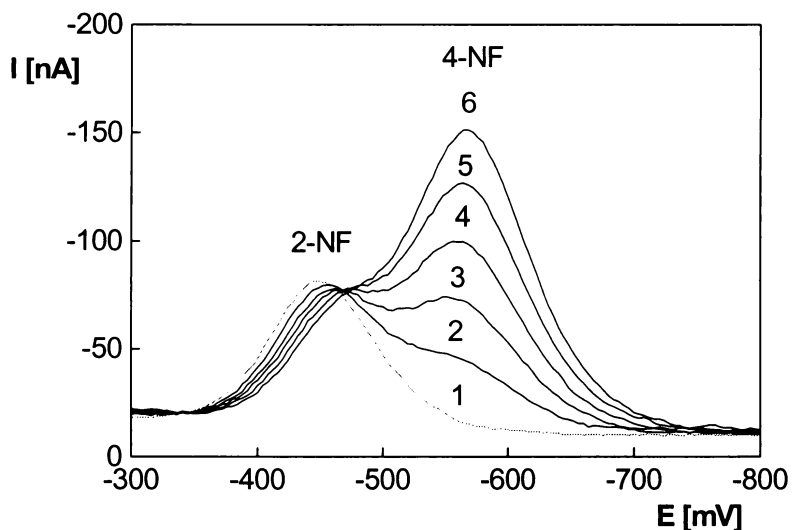
Závislost proudu píků I_p na počtu měření N při DPV tří studovaných látek ($c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) pomocí $m\text{-AgSAE}$, měřeno v prostředí BR pufru o pH 5. Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1500 \text{ mV}$.

1 – 2-nitrofenol; 2 – 4-nitrofenol; 3 – 2,4-dinitrofenol; a - první pík, b - druhý pík.



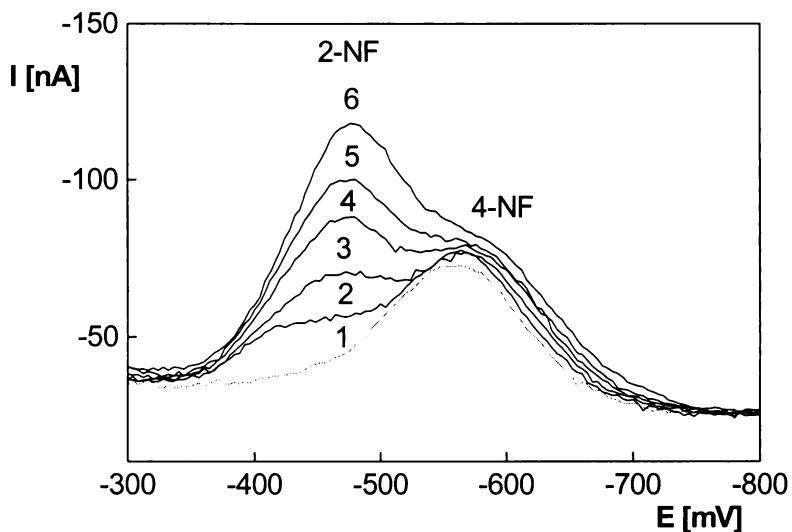
Obr. 57

DP voltamogramy 4-NF (--); 2-NF (-.-.); 2,4-DNF (...) a směsi všech tří nitrofenolů (—), měřené metodou DPV na $m\text{-AgSAE}$ v prostředí BR pufru o pH 5 ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$). Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1500 \text{ mV}$.



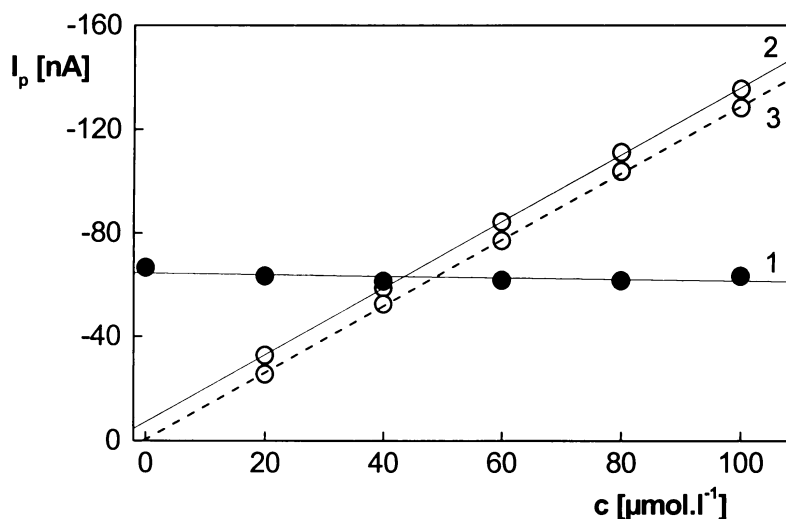
Obr. 58

Voltamogramy směsi 2-NF a 4-NF měřené technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. $c(2\text{-NF})$ - konst: $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. $c(4\text{-NF})$: 0 (1); $2 \cdot 10^{-5}$ (2); $4 \cdot 10^{-5}$ (3); $6 \cdot 10^{-5}$ (4); $8 \cdot 10^{-5}$ (5); $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l^{-1} . Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1500 \text{ mV}$.



Obr. 59

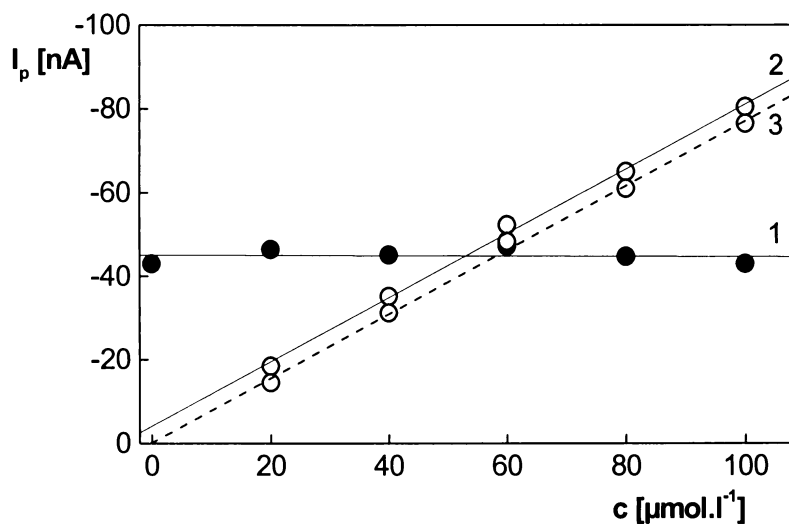
Voltamogramy směsi 2-NF a 4-NF měřené technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. $c(4\text{-NF})$ - konst: $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. $c(2\text{-NF})$: 0 (1); $2 \cdot 10^{-5}$ (2); $4 \cdot 10^{-5}$ (3); $6 \cdot 10^{-5}$ (4); $8 \cdot 10^{-5}$ (5); $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l^{-1} . Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1500 \text{ mV}$.



Obr. 60

Závislost výšky píku I_p na koncentraci 4-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ při konstantní koncentraci 2-NF ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) ve směsi 2-NF a 4-NF. Měřeno technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5.

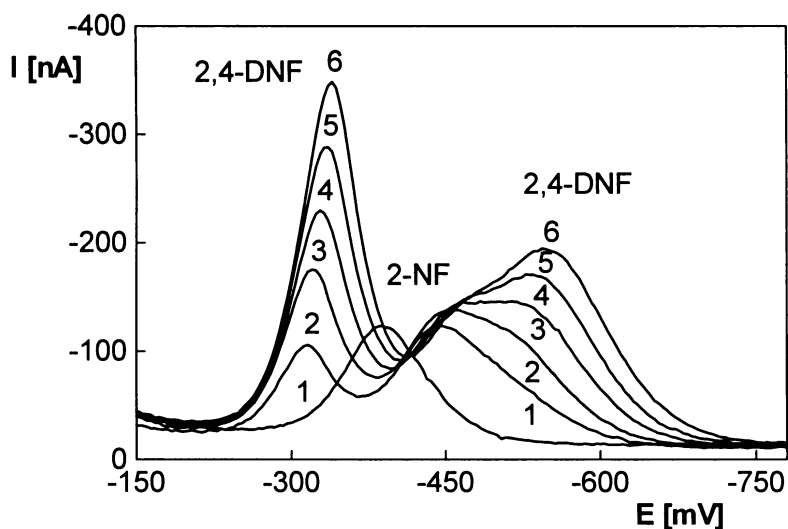
1 - 2-nitrofenol; 2 - 4-nitrofenol; 3 - korigovaná hodnota 4-nitrofenolu (odečtení křivky roztoku 2-NF s koncentrací $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ při koncentraci 4-NF 0 mol.l^{-1}).



Obr. 61

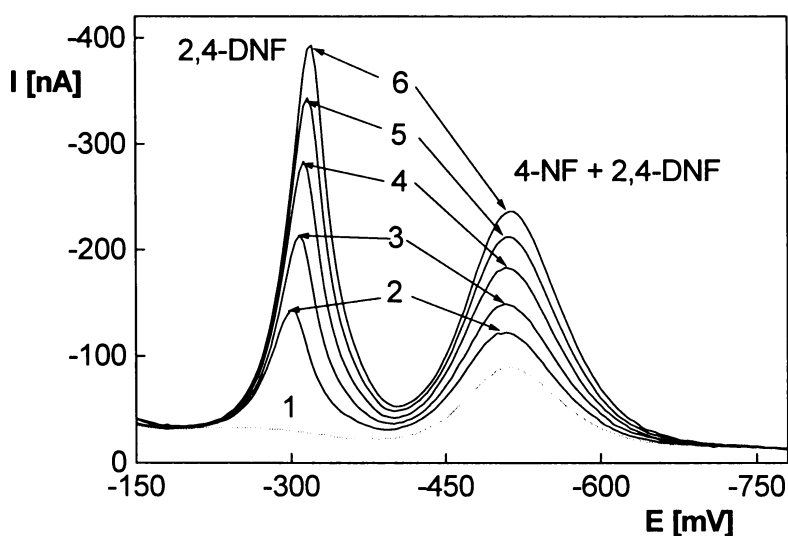
Závislost výšky píku I_p na koncentraci 2-NF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ při konstantní koncentraci 4-NF ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) ve směsi 2-NF a 4-NF. Měřeno technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5.

1 - 4-nitrofenol; 2 - 2-nitrofenol; 3 - korigovaná hodnota 2-nitrofenolu (odečtení křivky roztoku 4-NF s koncentrací $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ při koncentraci 2-NF 0 mol.l^{-1}).



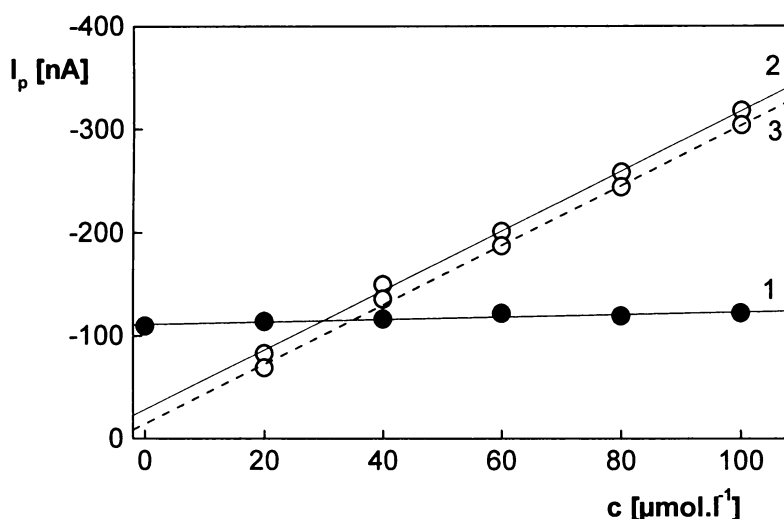
Obr. 62

Voltamogramy směsi 2,4-DNF a 2-NF měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. $c(2\text{-NF})$ - konst: $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. $c(2,4\text{-DNF})$: 0 (1); $2 \cdot 10^{-5}$ (2); $4 \cdot 10^{-5}$ (3); $6 \cdot 10^{-5}$ (4); $8 \cdot 10^{-5}$ (5); $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l^{-1} . Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1500 \text{ mV}$.



Obr. 63

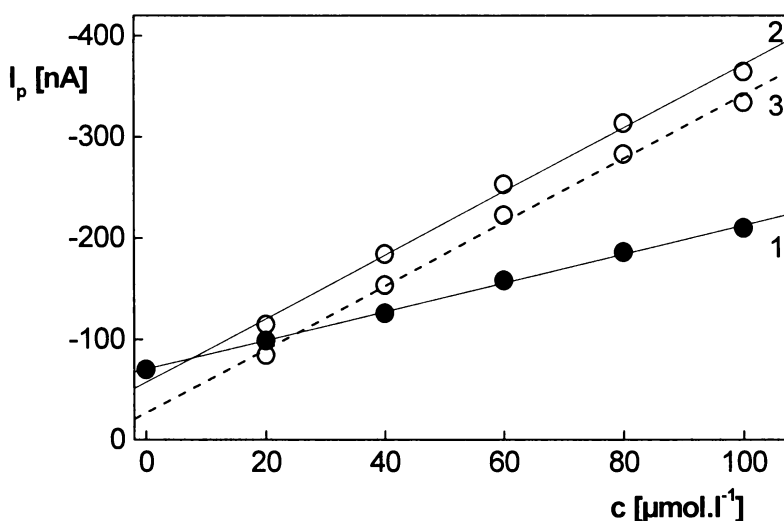
Voltamogramy směsi 2,4-DNF a 4-NF měřené technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. $c(4\text{-NF})$ - konst: $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. $c(2,4\text{-DNF})$: 0 (1); $2 \cdot 10^{-5}$ (2); $4 \cdot 10^{-5}$ (3); $6 \cdot 10^{-5}$ (4); $8 \cdot 10^{-5}$ (5); $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l^{-1} . Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1500 \text{ mV}$.



Obr. 64

Závislost výšky píku I_p na koncentraci 2,4-DNF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ při konstantní koncentraci 2-NF ($5 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹) ve směsi 2,4-DNF a 2-NF. Měřeno technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5.

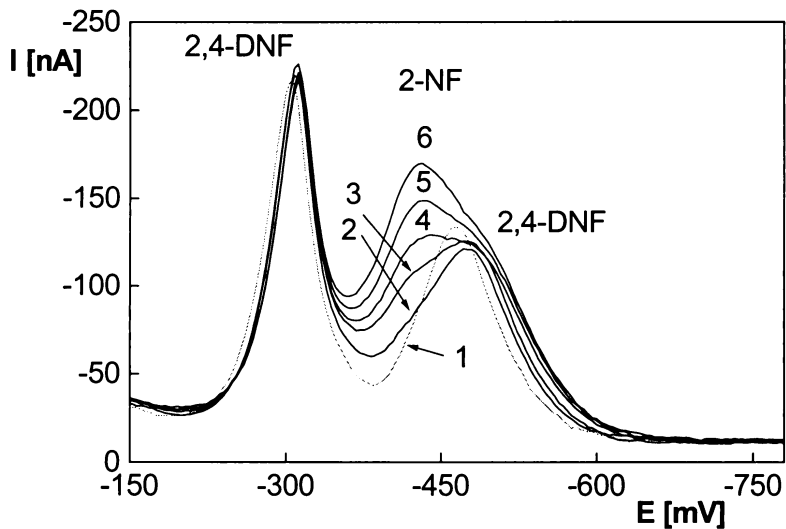
1 - 2-nitrofenol; 2 - 2,4-dinitrofenol (první pík); 3 - korigovaná hodnota 2,4-dinitrofenolu (odečtení křivky roztoku 2-NF s koncentrací $5 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ při koncentraci 2,4-DNF 0 mol.l⁻¹).



Obr. 65

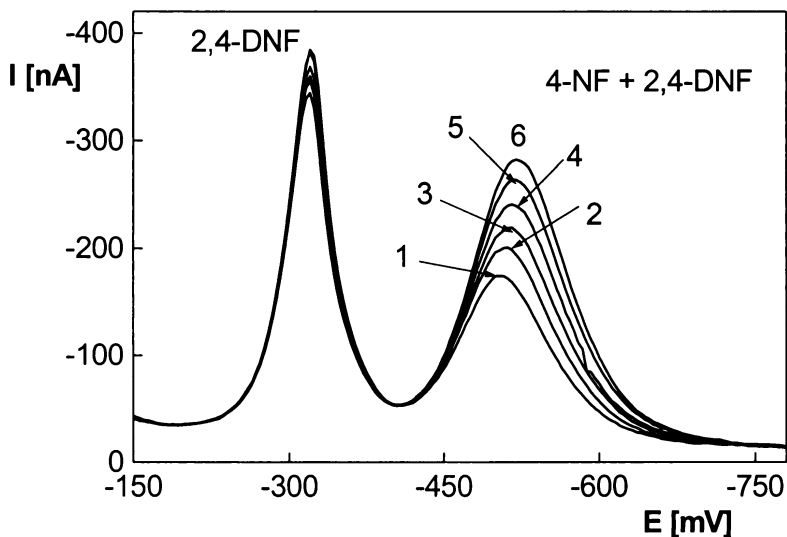
Závislost výšky píku I_p na koncentraci 2,4-DNF v rozmezí $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ při konstantní koncentraci 4-NF ($5 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹) ve směsi 2,4-DNF a 4-NF. Měřeno technikou DPV na m-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5.

1 - pík 4-nitrofenolu s druhým píkem 2,4-dinitrofenolu; 2 - 2,4-dinitrofenol (první pík); 3 - korigovaná hodnota 2,4-dinitrofenolu (odečtení křivky roztoku 4-NF s koncentrací $5 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ při koncentraci 2,4-DNF 0 mol.l⁻¹).



Obr. 66

Voltamogramy směsi 2,4-DNF a 2-NF měřené technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. $c(2,4\text{-DNF})$ - konst: $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. $c(2\text{-NF})$: 0 (1); $2 \cdot 10^{-5}$ (2); $4 \cdot 10^{-5}$ (3); $6 \cdot 10^{-5}$ (4); $8 \cdot 10^{-5}$ (5); $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l^{-1} . Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1500 \text{ mV}$.



Obr. 67

Voltamogramy směsi 2,4-DNF a 4-NF měřené technikou DPV na *m*-AgSAE v prostředí BR pufru o pH 5. $c(2,4\text{-DNF})$ - konst: $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. $c(4\text{-NF})$: 0 (1); $2 \cdot 10^{-5}$ (2); $4 \cdot 10^{-5}$ (3); $6 \cdot 10^{-5}$ (4); $8 \cdot 10^{-5}$ (5); $10 \cdot 10^{-5}$ (6) mol.l^{-1} . Regenerační potenciály: $E_{in} = -100 \text{ mV}$; $E_{fin} = -1500 \text{ mV}$.

Tab. 17

Parametry závislosti výšky píku studované látky na její koncentraci při různé koncentraci druhé látky ve směsi 2-NF a 4-NF. Úsek kalibračních závislostí (b) korigovaný odečtením křivky roztoku látky s příslušnou konstantní koncentrací (proměnná koncentrace druhé látky byla 0 mol.l⁻¹).

Konstantní koncentrace 2-NF

c (2-NF) (konst.) [mol.l ⁻¹]	c (4-NF) (proměnná) [mol.l ⁻¹]	k [nA.mol ⁻¹ .l]	b (korig. hodn.) [nA]	r	L _Q [mol.l ⁻¹]
0	(2-10).10 ⁻⁵	-1,33.10 ⁶	-7,8	0,9990	1,8.10 ⁻⁵
5.10 ⁻⁵	(2-10).10 ⁻⁵	-1,29.10 ⁶	-7,1 (-0,4)	0,9998	1,0.10 ⁻⁵
10.10 ⁻⁵	(2-10).10 ⁻⁵	-1,17.10 ⁶	-19,4 (-0,7)	0,9999	1,1.10 ⁻⁵

Konstantní koncentrace 4-NF

c (4-NF) (konst.) [mol.l ⁻¹]	c (2-NF) (proměnná) [mol.l ⁻¹]	k [nA.mol ⁻¹ .l]	b (korig. hodn.) [nA]	r	L _Q [mol.l ⁻¹]
0	(2-10).10 ⁻⁵	-7,97.10 ⁵	-1,6	0,9996	1,3.10 ⁻⁵
5.10 ⁻⁵	(2-10).10 ⁻⁵	-7,69.10 ⁵	-4,1 (-0,1)	0,9987	2,3.10 ⁻⁵
10.10 ⁻⁵	(2-10).10 ⁻⁵	-9,61.10 ⁵	-1,2 (-0,5)	0,9980	3,1.10 ⁻⁵

Tab. 18

Parametry závislosti výšky píku na koncentraci 2,4-DNF při různé koncentraci 2-NF ve směsi 2,4-DNF a 2-NF. Úsek kalibračních závislostí (b) korigovaný odečtením křivky roztoku 2-NF s příslušnou konstantní koncentrací (proměnná koncentrace 2,4-DNF byla 0 mol.l^{-1}).

c (2-NF) (konst.) [mol.l ⁻¹]	c (2,4-DNF) (proměnná) [mol.l ⁻¹]	k [nA.mol ⁻¹ .l]	b (korig. hodn.) [nA]	r	L _Q [mol.l ⁻¹]
0	$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-2,70 \cdot 10^6$ ^a	-28,8	0,9995	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-2,89 \cdot 10^6$ ^a	-28,5 (-14,5)	0,9993	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$10 \cdot 10^{-5}$	$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-2,94 \cdot 10^6$ ^a	-32,4 (-18,6)	0,9996	$1,0 \cdot 10^{-5}$

^a – první pík

Tab. 19

Parametry závislosti výšky píku na koncentraci 2,4-DNF při různé koncentraci 4-NF ve směsi 2,4-DNF a 4-NF. Úsek kalibračních závislostí (b) korigovaný odečtením křivky roztoku 4-NF s příslušnou konstantní koncentrací (proměnná koncentrace 2,4-DNF byla 0 mol.l^{-1}).

c (4-NF) (konst.) [mol.l ⁻¹]	c (2,4-DNF) (proměnná) [mol.l ⁻¹]	k [nA.mol ⁻¹ .l]	b (korig. hodn.) [nA]	r	L _Q [mol.l ⁻¹]
0	$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-2,30 \cdot 10^6$ ^a	-24,8	0,9993	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-3,15 \cdot 10^6$ ^a	-57,3 (-26,8)	0,9981	$2,1 \cdot 10^{-5}$
$10 \cdot 10^{-5}$	$(2-10) \cdot 10^{-5}$	$-3,09 \cdot 10^6$ ^a	-56,0 (-26,8)	0,9969	$2,2 \cdot 10^{-5}$

^a – první pík

6 Extrakčně-voltametrické stanovení 2-nitrofenolu

Extrakce 2-NF tuhou fází byla provedena s modelovými vzorky deionizované a pitné vody.

Pro předběžnou separaci a prekoncentraci studované látky byly použity kolonky Lichrolut EN (200 mg), katalogové číslo K 92622470 (Merk, Darmstadt, Německo) vhodné pro separaci slabě polárních látek z vodného prostředí. Tyto kolonky jsou naplněny 200 mg sorbentu na bázi kopolymeru ethylvinylbenzenu a divinylbenzenu.

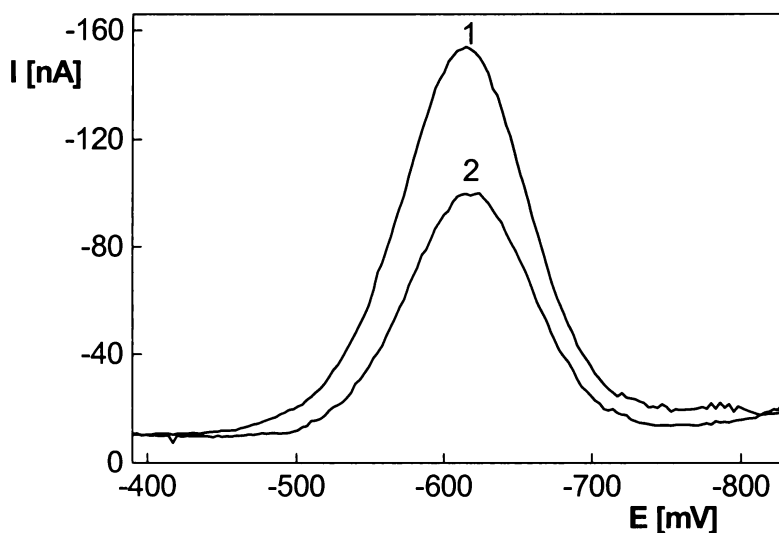
Extrakce tuhou fází byla prováděna následujícím postupem: kolonka pro SPE napojená na vývěvu byla před vlastní extrakcí aktivována promytím 3 ml methanolu, který byl následně vymyt 3 ml deionizované vody. Poté byl na kolonku nanesen modelový vzorek 2-NF v deionizované či pitné vodě (20 až 100 μ l roztoku obsahujícího $1 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹ 2-NF) a po jeho prosátí byl 10 min prosáván vzduch. Zachycený 2-NF byl eluován 6 ml methanolu do odměrné baňky a doplněn BR pufrům o pH 8 do 10 ml. Následně byl roztok převeden do polarografické nádoby a po odstranění kyslíku (pětiminutovým probubláváním dusíkem) byly zaznamenány voltamogramy metodou DPV na m-AgSAE.

Shodným postupem byl připraven slepý pokus s použitím deionizované či pitné vody neobsahující 2-NF. K němu bylo po zaznamenání voltamogramu přidáno příslušné množství 2-NF, které odpovídalo koncentraci v měřeném roztoku po SPE a znovu byl zaznamenán voltamogram.

Byla ověřena možnost eluce methanolem s následným odpařením dusíkem. V tomto případě však docházelo ke ztrátě všeho 2-NF, nejspíše kvůli jeho těkavosti. Proto byla jako optimální zvolena eluce methanolem bez následného odpaření, i když přítomnost methanolu snižovala citlivost měření o 25 % (Obr. 68).

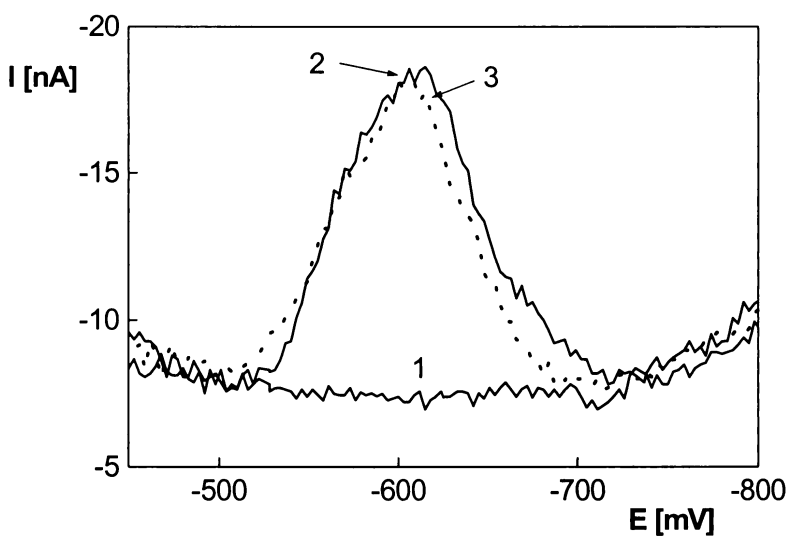
Procentový výtěžek extrakce byl určen z poměru I_p/I_p^0 , kde I_p značí výšku píku po provedené extrakci 2-NF z vodného roztoku a I_p^0 je výška píku 2-NF v roztoku připraveném přidávkem potřebného objemu standardního roztoku 2-NF k roztoku po extrakci slepého vzorku (Obr. 69).

Použitelnost zvoleného postupu byla ověřena změřením kalibračních závislostí na modelových vzorcích.



Obr. 68

Voltamogramy 2-NF ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) měřené metodou DPV na m-AgSAE v BR pufru o pH 8 (1) a ve směsi BR pufr-methanol v poměru 2:3 (2).



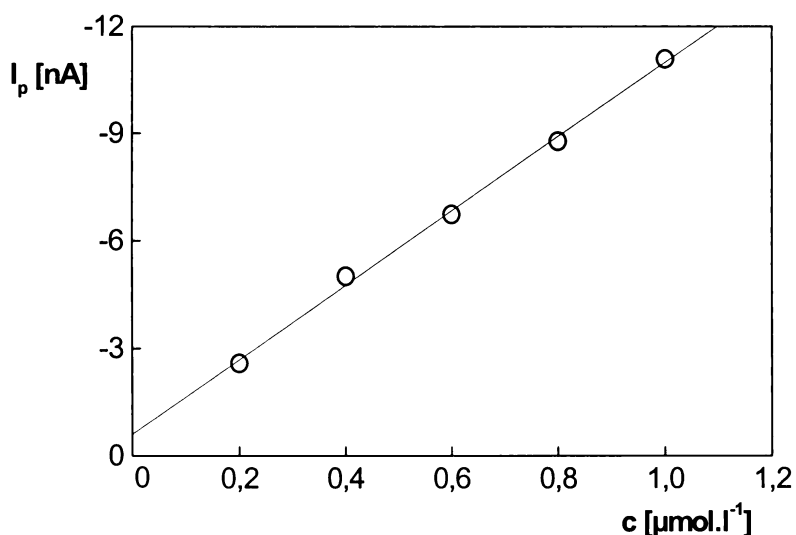
Obr. 69

Voltamogramy 2-NF po SPE z 10 ml deionizované vody ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) a eluci 6 ml methanolu. Slepý vzorek (1), extrakt z vodného roztoku (2), přímý přídavek 2-NF ke slepému vzorku (3,...).

6.1 Extrakce 2-nitrofenolu tuhou fází z deionizované vody

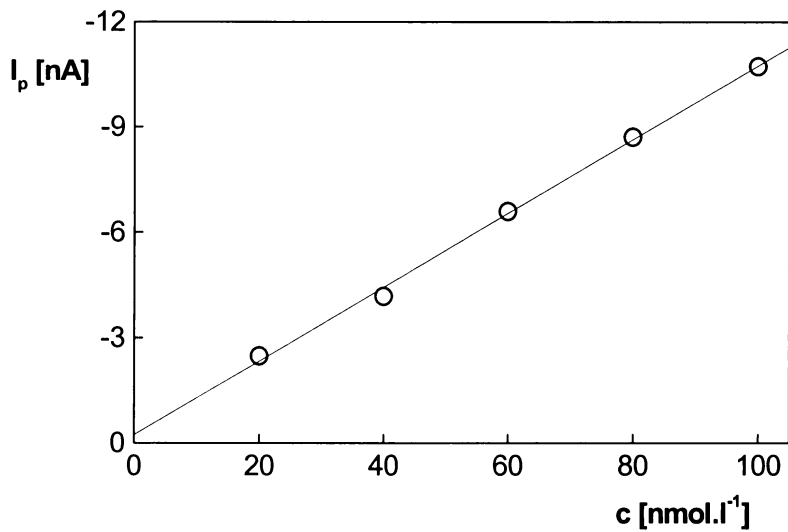
Účinnost extrakce 2-NF ze 100 ml deionizované vody byla 98 % ($c(2\text{-NF}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) a z 1000 ml 95 % ($c(2\text{-NF}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$).

Kalibrační závislosti na modelovém vzorku deionizované vody o objemu 100 ml byly proměřeny v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ 2-NF (Obr. 70) a o objemu 1000 ml v rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ 2-NF (Obr. 71). Závislost výšky píku na koncentraci je lineární. Parametry kalibračních křivek a mez stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 20. Odpovídající voltamogramy jsou pro ilustraci znázorněny na Obr. 72 a 73.



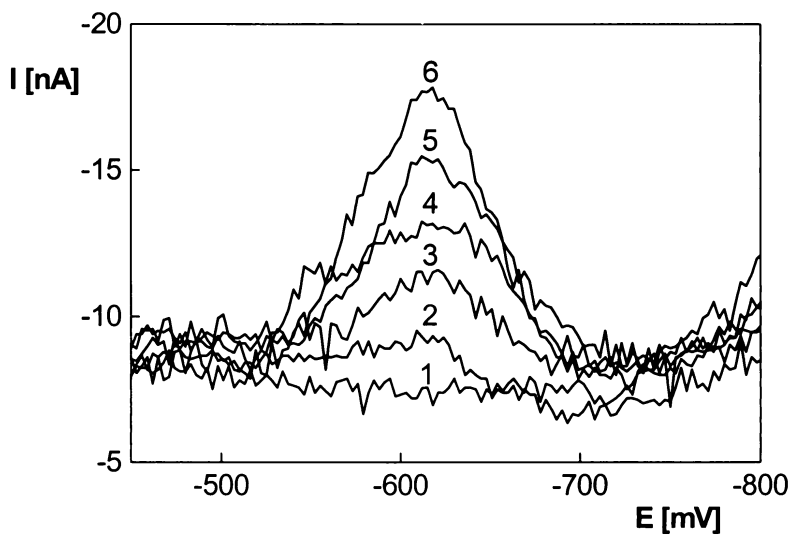
Obr. 70

Závislost výšky píku I_p na koncentraci 2-NF v extrahované deionizované vodě v rozmezí $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. Extrahováno ze 100 ml deionizované vody, eluováno 6 ml methanolu, po doplnění BR pufrům o pH 8 na 10 ml měřeno DPV na m-AgSAE.



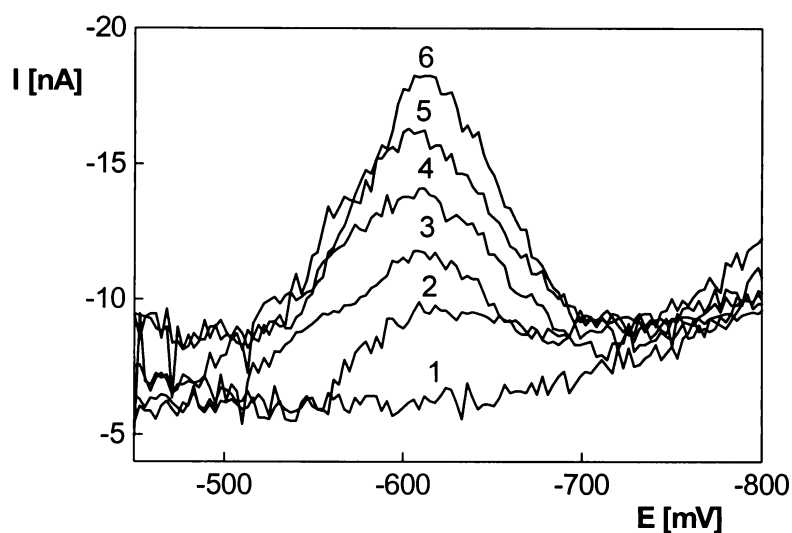
Obr. 71

Závislost výšky píku I_p na koncentraci 2-NF v extrahované deionizované vodě v rozmezí $2 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹. Extrahováno z 1000 ml deionizované vody, eluováno 6 ml methanolu, po doplnění BR pufrům o pH 8 na 10 ml měřeno DPV na m-AgSAE.



Obr. 72

Voltamogramy 2-NF po SPE ze 100 ml deionizované vody a eluci 6 ml methanolu, po doplnění BR pufrům o pH 8 na 10 ml měřeno DPV na m-AgSAE. c (2-NF): 0 (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) mol.l⁻¹.



Obr. 73

Voltamogramy 2-NF po SPE z 1000 ml deionizované vody a eluci 6 ml methanolu, po doplnění BR puřrem o pH 8 na 10 ml měřeno DPV na m-AgSAE. c (2-NF): 0 (1); $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5); $1 \cdot 10^{-7}$ (6) mol.l⁻¹.

Tab. 20

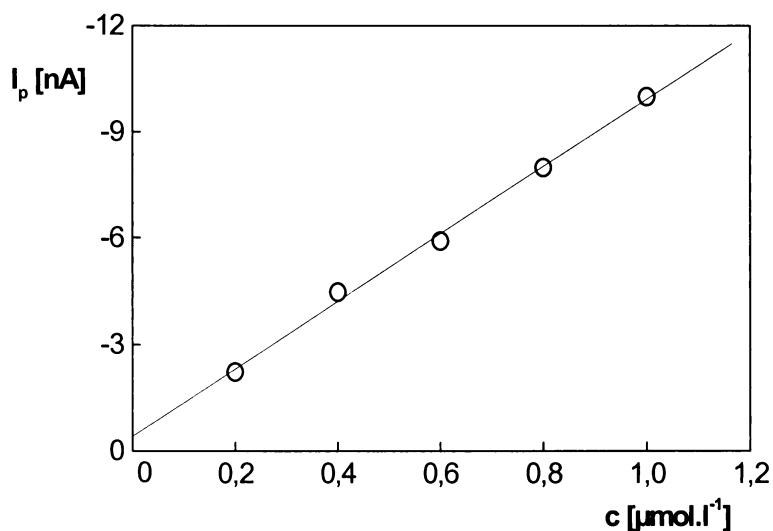
Parametry kalibračních římek pro stanovení 2-NF metodou DPV na m-AgSAE po SPE z deionizované vody, eluci 6 ml methanolu a po doplnění BR puřrem o pH 8 na 10 ml.

V_{vz} [ml]	c [mol.l ⁻¹]	k [nA.mol ⁻¹ .l]	b [nA]	r	L_Q [mol.l ⁻¹]
100	$(2-10) \cdot 10^{-7}$	$-1,04 \cdot 10^7$	-0,6	0,9987	$2,1 \cdot 10^{-7}$
1000	$(2-10) \cdot 10^{-8}$	$-1,05 \cdot 10^8$	-0,2	0,9989	$2,2 \cdot 10^{-8}$

6.2 Extrakce 2-nitrofenolu tuhou fází z pitné vody

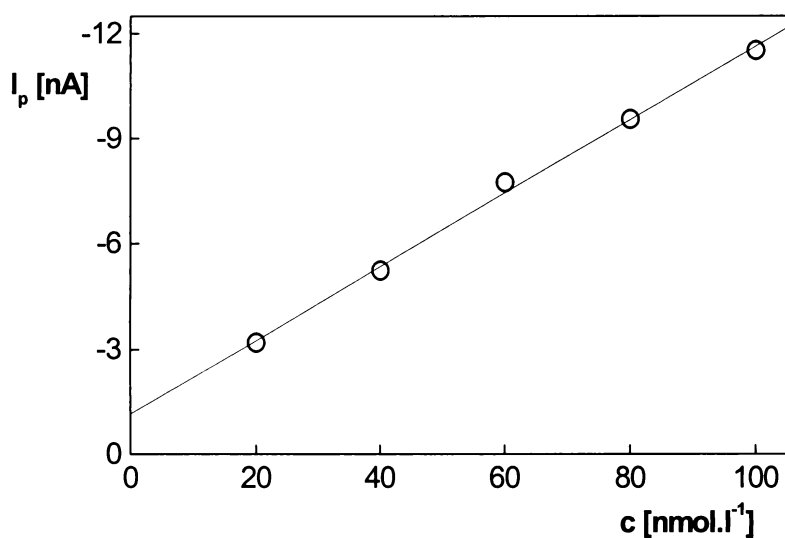
Výtěžnost byla o něco nižší než v případě deionizované vody (96 % při SPE ze 100 ml při $c(2\text{-NF}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ a 95 % při SPE z 1000 ml při $c(2\text{-NF}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$).

Kalibrační závislosti byly proměřeny v koncentračním rozmezí $(2-10) \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ 2-NF při extrakci ze 100 ml (Obr. 74) a $(2-10) \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ 2-NF při extrakci z 1000 ml (Obr. 75). Závislost výšky píku na koncentraci je lineární. Parametry kalibračních přímk a mez stanovitelnosti jsou uvedeny v Tab. 21, která dokumentuje praktickou použitelnost této techniky ke stanovení 2-NF v koncentracích řádově $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. Odpovídající voltamogramy jsou pro ilustraci znázorněny na Obr. 76 a 77.



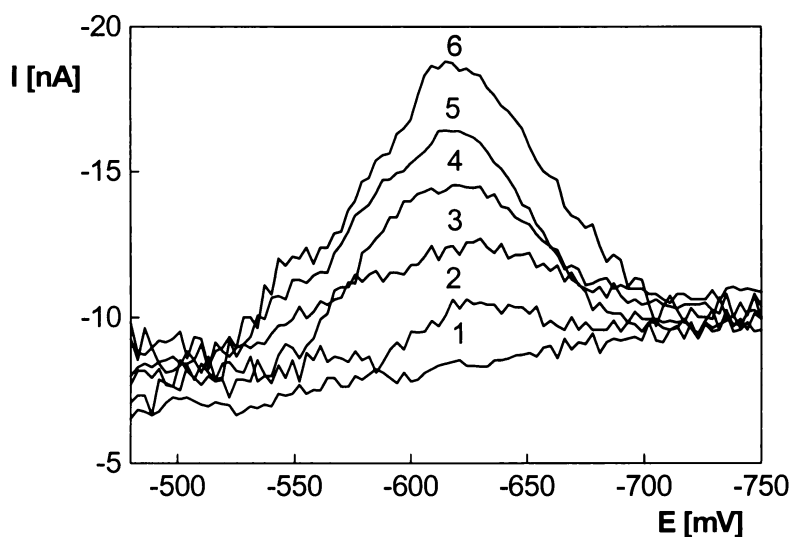
Obr. 74

Závislost výšky píku I_p na koncentraci 2-NF v extrahované pitné vodě v rozmezí $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. Extrahováno ze 100 ml pitné vody, eluováno 6 ml methanolu, po doplnění BR pufrům o pH 8 na 10 ml měřeno DPV na m-AgSAE.



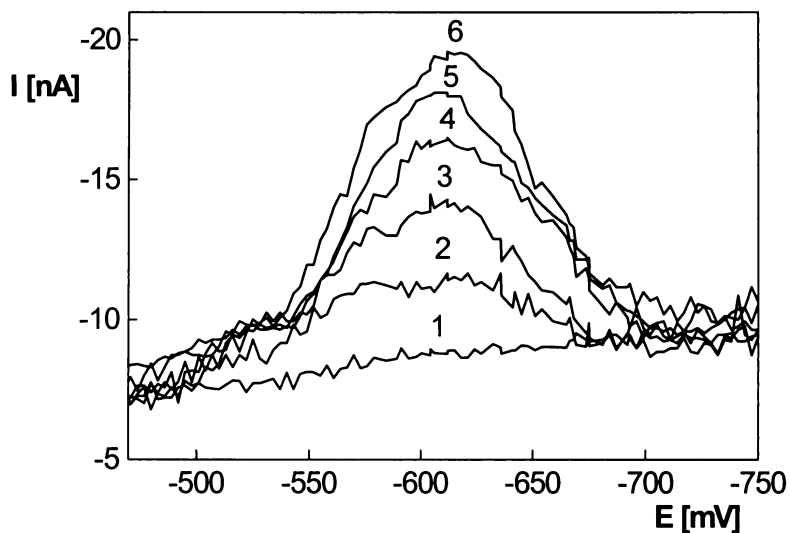
Obr. 75

Závislost výšky píku I_p na koncentraci 2-NF v extrahované pitné vodě v rozmezí $2 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹. Extrahováno z 1000 ml pitné vody, eluováno 6 ml methanolu, po doplnění BR pufrům o pH 8 na 10 ml měřeno DPV na m-AgSAE.



Obr. 76

Voltamogramy 2-NF po SPE ze 100 ml pitné vody a eluci 6 ml methanolu, po doplnění BR pufrům o pH 8 na 10 ml měřeno DPV na m-AgSAE. c (2-NF): 0 (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) mol.l⁻¹.



Obr. 77

Voltamogramy 2-NF po SPE z 1000 ml pitné vody a eluci 6 ml methanolu, po doplnění BR puřrem o pH 8 na 10 ml měřeno DPV na m-AgSAE. c (2-NF): 0 (1); $2 \cdot 10^{-8}$ (2); $4 \cdot 10^{-8}$ (3); $6 \cdot 10^{-8}$ (4); $8 \cdot 10^{-8}$ (5); $1 \cdot 10^{-7}$ (6) mol.l⁻¹.

Tab. 21

Parametry kalibračních římek pro stanovení 2-NF metodou DPV na m-AgSAE po SPE z pitné vody, eluci 6 ml methanolu a po doplnění BR puřrem o pH 8 na 10 ml.

V_{vz} [ml]	c [mol.l ⁻¹]	k [nA.mol ⁻¹ .l]	b [nA]	r	L_Q [mol.l ⁻¹]
100	$(2-10) \cdot 10^{-7}$	$-0,95 \cdot 10^8$	-0,4	0,9983	$2,7 \cdot 10^{-7}$
1000	$(2-10) \cdot 10^{-8}$	$-1,05 \cdot 10^8$	-1,2	0,9987	$2,1 \cdot 10^{-8}$

7 Závěr

- Byly vypracovány metody stanovení 2-nitrofenolu, 4-nitrofenolu a 2,4-dinitrofenolu:
 - technikou diferenční pulsní voltametrie na meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě pro koncentrační rozmezí $2 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ v prostředí BR pufru o příslušném pH (pro 2-NF pH 8, pro 4-NF pH 6 a pro 2,4-DNF pH 4).
 - technikou diferenční pulsní voltametrie na leštěné stříbrné pevné amalgamové elektrodě pro koncentrační rozmezí $2 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ v prostředí BR pufru o příslušném pH (pro 2-NF pH 5, pro 4-NF pH 6 a pro 2,4-DNF pH 5).
 - bylo prokázáno, že technika adsorpční rozpouštěcí voltametrie na meniskem modifikované i leštěné stříbrné pevné amalgamové elektrodě není využitelná, neboť studované látky se ani na jedné použité pracovní elektrodě neakumulují.
- Byla sledována možnost stanovení směsi 2-NF, 4-NF a 2,4-DNF pomocí meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrody s využitím diferenční pulsní voltametrie. Analýza směsi všech tří nitrofenolů není proveditelná. Byla ověřena možnost analýzy směsi 2-NF a 4-NF, popř. 2,4-DNF v přítomnosti 2-NF či 4-NF, kde by se však jednalo pouze o semikvantitativní stanovení.
- Byly nalezeny podmínky pro stanovení koncentrací $2 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹ 2-nitrofenolu v deionizované či pitné vodě pomocí diferenční pulsní voltametrie na meniskem modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrodě po jeho předběžné separaci a prekoncentraci extrakcí tuhou fází.

8 Literatura

1. Baker J.T.: *Mallinckrodt Chemicals - Material Safety Data Sheet*. Dostupné z URL: <<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/n6040.htm>> [staženo 31.1.2006].
2. Marhold J.: *Přehled průmyslové toxikologie. Organické látky. Vol. I*. Avicenum, Praha 1986, str. 675.
3. Environmental Protection Agency: *EPA's Integrated Risk Information System*. Dostupné z URL: <http://www.weblakes.com/toxic/2_4-DINITROPHENOL.HTML> [staženo 31.1.2006].
4. Kolektiv autorů SRS: *Seznam registrovaných přípravků na ochranu rostlin 2005*. Státní rostlinolékařská správa, Praha 2005.
5. Fry A. J.: *The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives. Electrochemistry of Nitro Compounds* (Patai S., Ed.). Wiley, Chichester 1982, str. 319.
6. Kemula W., Krygowski T. M.: *Encyclopedia of Electrochemistry of Elements - Organic Section. Vol. XIII*. Dekker, New York 1979, str. 78.
7. Kolthoff I. M., Elving P. J.: *Treatise on Analytical Chemistry 16. Vol. II*. Interscience, New York 1980, str. 206.
8. Beňadiková H., Popl M., Jakubíčková V.: *Collect. Czech. Commun.* 48, 2636 (1983).
9. Polák J.: *Chem. Listy* 77, 306 (1983).
10. Beňadiková H., Kalvoda R.: *Anal. Lett.* 17, 196 (1984).
11. Smyth M. R., Osteryoung J.G.: *Anal. Chim. Acta* 96, 335 (1978).
12. Micka K.: *Chem. Zvesti* 16, 262 (1962).
13. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
14. Novotný L., Yosypchuk B.: *Proc. J. Heyrovský Mem. Symp.*, Praha 2000, str. 52.
15. Novotný L., Yosypchuk B., Havran L., Fojta M.: *Electroanalysis* 12, 960 (2000).
16. Wolf G., Nürnberg H. W.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 216, 169 (1966).
17. Barek J., Švagrová I.: *Chem. Listy* 84, 1042 (1990).
18. Kalvoda R.: *Nové směry v analytické chemii (Zýka J., Ed.)*, sv. IV. SNTL, Praha 1988, str. 89.
19. Matsue T., Fujifira M., Osa T.: *Anal. Chem.* 53, 722 (1981).

20. Marin F. A., Geerding R. B., Frye K. W., Brinkman U. A. T.: *J. Chromatogr.* 323, 113 (1985)
21. Ffran A., Cortina I. L., De Pablo I., Barcelo D.: *Anal. Chim. Acta* 231, 119 (1987)
22. Alarcon P., Bustos A., Canas B., Andus M. D., Polo L. M.: *Chromatographia* 24, 613 (1987).
23. Pibarot P., Clair P., Hillard P., Colas C., Caassar J.: *Chromatographia* 26, 300 (1988).
24. Valls M., Bayona J. M., Albaiges J.: *Ind. J. Environ. Anal. Chem.* 39, 329 (1990).
25. Sýkora V., Zátka V.: *Příruční tabulky pro chemiky*. SNTL, Praha 1967, str. 149.
26. POLARO-SENSORS: *Polarograf PC-ETP - Příprava stříbrné amalgamové měrné elektrody* (výrobce dodávané návody v elektronické formě), Praha 2000.
27. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači*. FINISH, Pardubice 1992.
28. Makuch B., Guzda K., Kaminski M.: *Anal. Chim. Acta* 284, 53 (1993).
29. Fischer J.: *Diplomová práce*. PřF UK, Praha 2002.
30. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. SNTL, Praha 1967.
31. Berek J., Ebertová H., Mejstřík V., Zima J.: *Collect. Czech. Commun.* 59 (1994).
32. Ni Y., Wang L., Kokot S.: *Anal. Chim. Acta* 431, 101 (2001).

Souhlasím se zapůjčením této diplomové práce ke studijním účelům. Prosím, aby byla vedena evidence vypůjčovatelů a aby byli upozorněni na to, že pramen převzatých údajů musí řádně citovat.

Jméno a příjmení	Adresa	Číslo OP	Datum	Poznámka