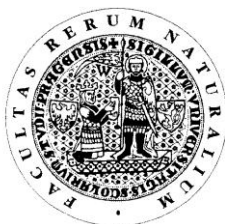


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Jiří Hausner

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 4-NITROFENOLU  
NA BISMUTOVÉ FILMOVÉ ELEKTRODĚ

Voltametric Determination of 4-Nitrophenol  
at a Bismuth Film Electrode

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Jiří Barek, CSc.

Konzultant bakalářské práce: RNDr. Vlastimil Vyskočil, Ph.D.

Praha 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857. Z tohoto výzkumného záměru byla také spolufinancována a dále finančně podpořena Univerzitou Karlovou v Praze (projekt UNCE 204018/304018/2012) a Grantovou agenturou České republiky (projekt P206/12/G151).

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom 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 30. srpna 2012.

## Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli prof. RNDr. Jiřímu Barekovi, CSc., dále svému konzultantovi RNDr. Vlastimilu Vyskočilovi, Ph.D. za jeho ochotu, toleranci, vstřícnost a cenné připomínky k mé práci.

V neposlední řadě patří mé díky rodině a přátelům za jejich podporu.

## Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium elektrochemického chování 4-nitrofenolu (4-NF) a zjištění optimálních podmínek pro jeho voltametrické stanovení na zlaté elektrodě s bismutovým filmem (BiF-AuE). Voltametrické chování 4-NF bylo sledováno pomocí technik DC voltametrie (DCV) a diferenční pulsní voltametrie (DPV) v závislosti na pH prostředí (Brittonův-Robinsonův pufr s 4-NF o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Pro obě techniky bylo jako optimální zvoleno pH 7,0. Opakovatelnost voltametrických měření 4-NF o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  byla 0,6 % pro DCV a 0,9 % pro DPV. Kalibrační závislosti 4-NF byly změřeny v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-6}$  až  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  při zvolených optimálních podmínkách. Dosažená mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ) byla  $7,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  pro DCV a  $1,4 \cdot 10^{-6}$  pro DPV. Aplikovatelnost těchto metod stanovení 4-NF byla ověřena na modelových vzorcích (pitná voda) s dosaženými  $L_Q$   $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  pro DCV a  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  pro DPV.

---

## Abstract

This Bachelor Thesis is focussed on the study of electrochemical behaviour of 4-nitrophenol (4-NP) and the search for optimal conditions for its voltammetric determination at a bismuth film-modified gold electrode (BiF-AuE). Voltammetric behaviour of 4-NP ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) was investigated using direct current voltammetry (DCV) and differential pulse voltammetry (DPV) in dependence on the pH of the medium used (Britton-Robinson buffers). For both techniques, Britton-Robinson buffer of pH 7.0 was chosen as the optimum medium. Repeatability of the determination of 4-NP ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) was 0.6 % and 0.9 % for DCV and DPV, respectively. Calibration dependences of 4-NP were measured in the concentration range from  $1 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  under the optimum conditions. Attained limits of quantification ( $L_Q$ s) were  $7.6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  and  $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  for DCV and DPV, respectively. The applicability of the newly developed voltammetric methods for the determination of 4-NP was verified on model samples of drinking water with  $L_Q$   $7.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  for DCV at the BiF-AuE and  $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  for DPV at the BiF-AuE.

## Předmětová hesla

Analytická chemie

Elektrochemie

Voltametrie

## Klíčová slova

Bismutová filmová elektroda

Zlatý podklad

4-Nitrofenol

DC voltametrie

Diferenční pulsní voltametrie

---

## Objective words

Analytical chemistry

Electrochemistry

Voltammetry

## Key words

Bismuth film electrode

Gold support

4-Nitrophenol

Direct current voltammetry

Differential pulse voltammetry

# Obsah

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>- 7 -</b>
1.1 Cíl práce.....	- 7 -
1.2 Analyzovaná látka 4-nitrofenol .....	- 7 -
1.2.1 Vlastnosti a výskyt.....	- 7 -
1.3 Analytická stanovení 4-nitrofenolu .....	- 8 -
1.3.1 Separační metody.....	- 8 -
1.3.2 Elektrochemické metody .....	- 9 -
<b>2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>- 11 -</b>
2.1 Reagencie.....	- 11 -
2.2 Aparatura .....	- 11 -
2.3 Pracovní postupy .....	- 12 -
<b>3. STANOVENÍ 4-NITROFENOLU .....</b>	<b>- 13 -</b>
3.1 Optimalizace přípravy bismutového filmu .....	- 13 -
3.1.1 Doba depozice bismutového filmu .....	- 13 -
3.1.2 Opakované měření na bismutovém filmu.....	- 14 -
3.1.3 Opakovatelnost tvorby bismutového filmu .....	- 15 -
3.2 DC voltametrie .....	- 17 -
3.2.1 Vliv pH .....	- 17 -
3.2.2 Opakovatelnost měření .....	- 19 -
3.2.3 Kalibrační závislost .....	- 21 -
3.2.4 Modelové vzorky pitné vody .....	- 23 -
3.3 DP voltametrie.....	- 26 -
3.3.1 Vliv pH .....	- 26 -
3.3.2 Opakovatelnost měření .....	- 28 -
3.3.3 Kalibrační závislost .....	- 30 -
3.3.4 Modelové vzorky pitné vody .....	- 32 -
<b>4. ZÁVĚR.....</b>	<b>- 36 -</b>
<b>5. LITERATURA.....</b>	<b>- 38 -</b>

## Seznam použitých zkratk:

4-NF	4-nitrofenol
BR-pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
BiF-AuE	bismutovým filmem modifikovaná zlatá elektroda
Bi-film	bismutový film
DCV	DC voltametrie
DPV	diferenční pulzní volumetrie
$I$	proud [nA]
$I_p$	výška píku [nA]
$E$	potenciál (napětí) [mV]
$E_p$	potenciál výšky píku [mV]
$n$	počet měření
$n_f$	pořadové číslo vyloučeného bismutového filmu
$n_m$	pořadové číslo měření
$t_d$	čas nanášení filmu [s]
$L_Q$	mez stanovitelnosti
$s_r$	směrodatná odchylka
$c$	molární koncentrace [mol L <sup>-1</sup> ]

# 1. Úvod

## 1.1 Cíl práce

Tato bakalářská práce zkoumá vlastnosti bismutového filmu naneseného na zlaté elektrodě. Zabývá se možností použít elektrochemicky vyloučený bismut na povrchu zlaté elektrody k voltametrickým stanovením jako jednu z náhrad za rtuťové kapající elektrody. Jako analyt pro toto zkoumání byl zvolen 4-nitrofenol, který je dobře prozkoumaným polutantem a slouží jako modelová látka. Použité metody byly DC voltametrie a diferenční pulsní voltametrie.

Cílem práce je získat další údaje, které poslouží k doplnění znalostí o bismutovém filmu a pomohou s jeho zdokonalením a dalším vývojem.

## 1.2 Analyzovaná látka 4-nitrofenol

### 1.2.1 Vlastnosti a výskyt

4-Nitrofenol (4-NF), označovaný také jako *p*-nitrofenol, je člověkem uměle vytvořená látka, bezbarvé až žluté barvy. Jeho přirozený výskyt nebyl pozorován, do životního prostředí se dostává především z výroby. Slouží především k výrobě *N*-acetyl-4-aminofenolu, dále se používá k výrobě insekticidů (methyl parathion a ethyl parathion), vydělávání kůží a v malém množství jako laboratorní činidlo (stanovení fosfatázy a karboxylesterázy) či jako fungicidní přípravek do vojenské obuvi v USA [1].

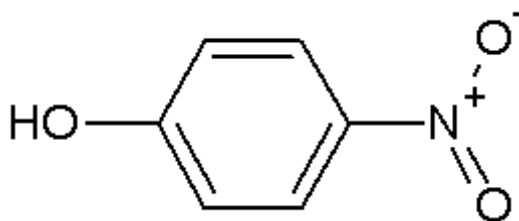
Je omezeně rozpustný, 11,8 g na 1 L vody při 20 °C [2], přesto jej lze často nalézt ve vzorcích sladké i slané vody. Dále se vyskytuje v půdách a ve vzduchu. Do vzduchu se nejčastěji dostává přímo při výrobě a používání v průmyslu, v menší míře také vzniká fotochemickými reakcemi organických sloučenin v atmosféře. Ve vodě může vznikat hydrolytickou degradací insekticidu parathionu nebo fotolytickou degradací herbicidů nitrofenolu a bifenoxu. Do vody se stejně jako do půdy může dostávat z ovzduší prostřednictvím srážek, jeho zdrojem v půdě mohou být také průmyslové skládky [3].

K odstraňování 4-NF z životního prostředí dochází různými cestami. V atmosféře se uplatňuje fotolýza a ve velké míře také fyzikální procesy v podobě spadů (aerosol, déšť, sníh), které způsobují kontaminaci vod a půd. Jeho poločas života



v atmosféře není znám. Ve vodách nejčastěji dochází k fotolýze a biodegradaci, poločas rozpadu se různí podle typu vody. Ve sladké vodě může být v rozmezí jednoho týdne, ve slané vodě v rozmezí dvou až tří týdnů. V půdách hraje hlavní roli biodegradace, jejíž rychlost se různí dle přístupu kyslíku. Ve svrchních vrstvách půdy je poločas rozpadu jeden až tři dny při aerobních podmínkách a dva týdny při anaerobních podmínkách. V spodních vrstvách půdy poločas rozpadu vzrůstá na 40 dní u aerobních procesů a anaerobní procesy jsou mnohem delší [2].

Mezi jeho další fyzikální charakteristiky patří molární hmotnost  $139,11 \text{ g mol}^{-1}$  a hustota  $1,48 \text{ g cm}^{-3}$ . Molekulový vzorec 4-NF je  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ , vzorec strukturní je znázorněn na obr. 1.1. Ve vodném roztoku ( $c = 0,036 \text{ mol L}^{-1}$ ) má při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  pH 4,0 a rozdělovací koeficient mezi *n*-oktanol a vodu je 1,91. Taje v rozmezí teplot  $112$  až  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  a k jeho varu dochází při teplotě vyšší než  $279 \text{ }^\circ\text{C}$ . Je označován jako málo hořlavý s bodem vzplanutí při  $169 \text{ }^\circ\text{C}$  [1].



**Obr. 1.1**

Strukturní vzorec 4-nitrofenolu.

## 1.3 Analytická stanovení 4-nitrofenolu

### 1.3.1 Separační metody

Ze separačních metod jsou ke stanovování 4-NF nejčastěji používány metody plynové chromatografie (GC) s hmotnostním detektorem (MS), plamenově ionizačním detektorem, detektorem elektronového záchytu nebo detektorem citlivým na dusík. Metody GC jsou vždy používány až po derivatizaci vzorku a používají se k analýze vodných i plynných matric. Metody vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) slouží k analýze vodných vzorků. Nejčastěji se používá koncentrační gradientová eluce s UV detekcí nebo elektrochemickou detekcí. U posledně jmenované není potřeba provádět derivatizaci před vlastním měřením [3].

Příkladem separační metody použité na stanovení 4-NF ve vzorcích vody může být GC–MS s negativní chemickou ionizací. Analyzována byla voda z řeky Kanzaki v Osace, Japonsko, která byla nejprve prekoncentrována extrakcí na tuhou fázi. Po následné derivatizaci byl vzorek analyzován. Výsledky ukázaly, že tato metoda je schopna detekce 4-NF a fenolů obecně v rozsahu  $0,2 - 2 \text{ ng L}^{-1}$  [4]. Další příklady metod vhodných pro stanovení 4-NF v environmentálních matricích vody mohou být HPLC s reverzní fází v kombinaci s UV-VIS spektrometrickou detekcí [5] nebo kapilární čipová elektroforéza s ampérometrickou detekcí [6].

### 1.3.2 Elektrochemické metody

Využití elektrochemických metod při detekci 4-NF je rozsáhlé. Mohou se používat buďto samostatně, nebo jako detektory u separačních metod. Příkladem použití u separačních metod může být třeba bismutová filmová elektroda, jejíž podklad tvořila elektroda ze skelného uhlíku (GCE). Film byl vytvořen elektrolytickým vylučováním bismutu, při potenciálu  $-1000 \text{ mV}$  a době vylučování  $60 \text{ s}$ , z roztoku acetátového pufru o koncentraci bismutitých iontů  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . Byla prováděna cyklická voltametrie a během průtoku přímá katodická ampérometrická detekce [7].

Jednou z nejcitlivějších voltametrických metod pro stanovení 4-NF je stanovení na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE). Při použití metod diferenční pulsní voltametrie (DPV) a adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV) v prostředí Brittonova-Robinsonova pufru bylo dosaženo velmi nízkých mezí stanovitelnosti ( $L_Q$ ). Pro DPV byla  $L_Q 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  a pro AdSV  $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  [8]. V posledních letech je od použití rtuťových elektrod upouštěno. Mohou za to zejména přehnané představy o toxicitě rtuti, a tudíž nebezpečnosti používání rtuťových elektrod. Tyto elektrody však mají řadu výhod, jejich povrch je dokonale hladký, což má za následek minimální velikost šumu měření. Poskytují široké katodické okno a díky obnovitelnému povrchu se omezuje míra jejich pasivace [9].

V důsledku obav z toxicity rtuti se začaly ve větší míře používat stříbrné pevné amalgámové elektrody (AgSAE). Např. v případě rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody se jedná o elektrodu, která se připravuje napěchováním stříbrného prášku do skleněné kapiláry, ta je pak ponořena do rtuti a po nějakém čase dojde k vytvoření stříbrného amalgámu ( $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ). Bylo zjištěno, že

vzniklý amalgám má pravidelnou krystalovou strukturu a neobsahuje kapalnou rtuť, lze jej tedy považovat za bezpečný [10]. Dnes existuje mnoho typů stříbrných amalgámových elektrod, na kterých byl změřen 4-NF. Jsou to leštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda [11,12], stříbrná pastová amalgámová elektroda konstruovaná ve špičce pro automatické pipety [13], stříbrná pastová amalgámová elektroda s přídavkem organické kapaliny [14], rtuťovým meniskem modifikovaná pevná stříbrná amalgámová elektroda [15].

Mezi další netradiční elektrody, na kterých byl 4-NF stanoven, patří borem dopované diamantové filmové elektrody (BDDFE). Na nosnou destičku, nejčastěji křemík, je chemickou depozicí nanášen diamantový film. K depozici se nejčastěji využívá methanu a vodíku, přičemž do této směsi je přidáván diboran pro dopování borem. Mezi přednosti těchto elektrod patří vysoká chemická i mechanická stabilita, nízký zbytkový proud a biokompatibilita [16]. Za zmínku rovněž stojí práce popisující výzkum elektrochemického chování 4-NF pomocí cyklické voltametrie na nanoporézním zlatě [17].

## 2. Experimentální část

### 2.1 Reagencie

Studovanou látkou byl 4-nitrofenol (Reagent plus<sup>®</sup>,  $\geq 99\%$ , Aldrich Chemistry, India), z něhož se připravilo 100 mL zásobního roztoku o koncentraci  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Navážka 0,01391 g byla rozpuštěna v deionizované vodě (Millipore, USA) a vzniklý zásobní roztok byl skladován v temnu za laboratorní teploty. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány vždy čerstvé z roztoku zásobního.

Brittonovy-Robinsonovy pufrы (BR-pufry): kyselá složka Brittonova--Robinsonova pufru byla připravena smísením 2,47 g kyseliny trihydrogenborité (čistota p.a., Lachema, Brno), 2,71 mL kyseliny trihydrogenfosforečné (85 %, čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice) a 2,81 mL octové kyseliny (80 %, čistota p.a., Lachema, Brno). Kyseliny byly doplněné deionizovanou vodou na objem 1,0 L, roztok měl výsledné pH 2,0. Zásaditá složka byla připravena z 8,0 g hydroxidu sodného (čistota p.a., Lach-Ner, Neratovice) rozpuštěného v deionizované vodě o výsledném objemu 1,0 L a pH 13,0.

Roztok bismutu o výsledné koncentraci bismutitých iontů 0,10 mg mL<sup>-1</sup>, určený pro depozici bismutového filmu, byl připraven z pentahydrátu dusičnanu bismutitého (Lachema, Brno) a roztoku acetátového pufru. Navážka 0,02321 g pentahydrátu dusičnanu bismutitého byla rozpuštěna ve 100 mL acetátového pufru (0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 4,5, připraven z 0,1 mol L<sup>-1</sup> kyseliny octové a 0,1 mol L<sup>-1</sup> octanu sodného). Roztok bismutu byl skladován v temnu za laboratorní teploty.

### 2.2 Aparatura

Jako pracovní elektroda byla použita leštěná zlatá elektroda od firmy Metrohm, Švýcarsko. Tělo elektrody je z materiálu PEEK (polyether ether keton), vnější průměr elektrody je 7 mm, délka těla je 52,5 mm. Zlatý disk elektrody má průměr 2 mm. Referentní elektrodou byla argentchloridová elektroda ETP-CZ-R00209 (Monokrystaly, Trutnov). Jako pomocná elektroda byla použita platinová drátková elektroda (Monokrystaly, Trutnov) [18].

Měření probíhalo na voltametrickém analyzátoru Eco-Tribo Polarograf (Polaro-Sensors, Praha) připojeném k počítači s operačním systémem Windows XP (Microsoft Corporation, USA). Jako měřicí program se používal Polar Pro 5.1 (Polaro-Sensors, Praha).

K měření pH sloužil laboratorní pH metr Jenway 4330 (Jenway, Velká Británie) vybavený skleněnou elektrodou typu 924 005.

## 2.3 Pracovní postupy

Před každou depozicí filmu byla zlatá elektroda očištěna od předchozího bismutového filmu otíráním o filtrační papír až do původního zlatého lesku. Poté bylo do voltametrické nádoby odměřeno 10 mL důkladně promíchaného zásobního roztoku dusičnanu bismutitého. Následně byl roztok jednu minutu probublávan dusíkem, pro odstranění kyslíku. Samotný film byl nanášen vložení potenciálu -1200 mV po dobu pěti minut (300 s), za současného míchání roztoku. Po ukončení nanášení filmu byl celý elektroodový systém opláchnut deionizovanou vodou.

Pro většinu měření byl použit roztok 4-NF o koncentraci  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, který byl připraven ze zásobního roztoku o koncentraci  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Pomocí automatické pipety byl do 10 mL odměrné baňky odpipetován 1 mL zásobního roztoku 4-NF a doplněn po rysku Brittonovým-Robinsonovým pufrem o požadované hodnotě pH. Takto vzniklý roztok byl přelit do voltametrické nádoby a nechán 5 minut probublávat dusíkem (čistota 4.0, Linde, Praha). Samotné měření bylo opakováno celkem pětkrát, přičemž před prvním měřením a také mezi následnými měřeními byl roztok 40 s promícháván. Po měření byl elektroodový systém opět důkladně omyt deionizovanou vodou.

Modelové vzorky pitné vody byly připraveny z vody odebrané z vodovodního řadu v budově Chemického ústavu, PšF UK Praha. Voda byla nejprve krátce odtočena a poté odebrána a naspikována zásobním roztokem 4-NF, 9,0 mL takto naspikované vody bylo doplněno do 10,0 mL roztokem BR-pufu o pH 7,0.

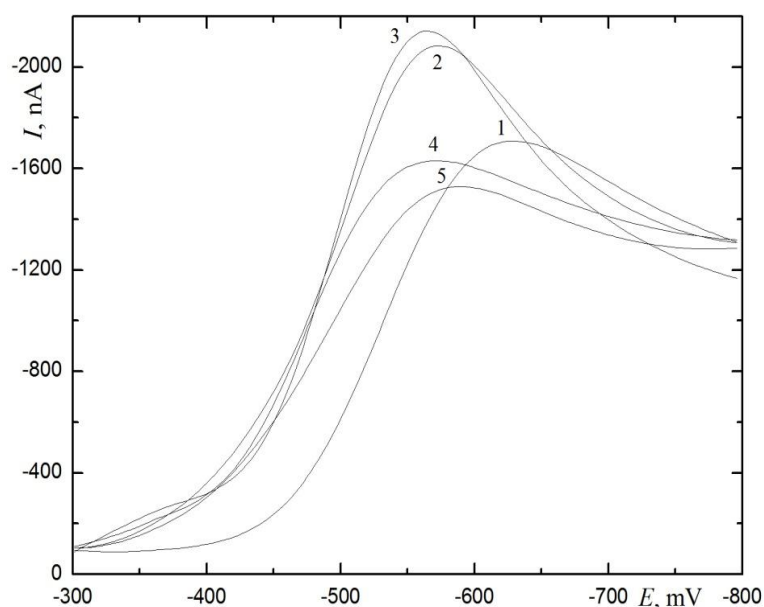
Pro vyhodnocování naměřených signálů, pro výpočty a k sestrojování grafů bylo využito programů MS Excel (Microsoft Corporation, USA) a Origin Pro 8.0 (OriginLab Corporation, USA).

## 3. Stanovení 4-nitrofenolu

### 3.1 Optimalizace přípravy bismutového filmu

#### 3.1.1 Doba depozice bismutového filmu

Nejvhodnější doba přípravy bismutového filmu byla zjišťována pomocí voltametrického signálu, který poskytoval roztok 4-NF o koncentraci  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Jako elektrolyt sloužil BR-pufir o pH 7,0. Testovány byly časy depozice 60 s, 150 s, 300 s, 450 s a 600 s. Potenciál pro depozici bismutového filmu byl -1200 mV [19]. Na každém nově vytvořeném filmu bylo provedeno celkem 6 měření za použití DC voltametrie. Parametry měření byly následující: potenciálový rozsah -200 až -1000 mV, rychlost polarizace 20 mV s<sup>-1</sup>. Mezi každými dvěma měřeními byl roztok 40 s promícháván. Některá vybraná měření jsou zobrazena na obr. 3.1. Změřené výšky píků pro jednotlivé doby nanášení a potenciály odpovídající těmto výškám píků jsou zobrazené v tab. 3.1. Jako optimální byl zvolen čas depozice 300 s, jelikož film takto připravený poskytoval nejvyšší signál.



**Obr. 3.1**

DC voltamogramy 4-NF ( $c = 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) na BiF-AuE v prostředí BR-pufiru o pH 7,0. Jednotlivé křivky odpovídají různým dobám vylučování Bi-filmu: 60 s (1), 150 s (2), 300 s (3), 450 s (4), 700 s (5).

**Tab. 3.1**

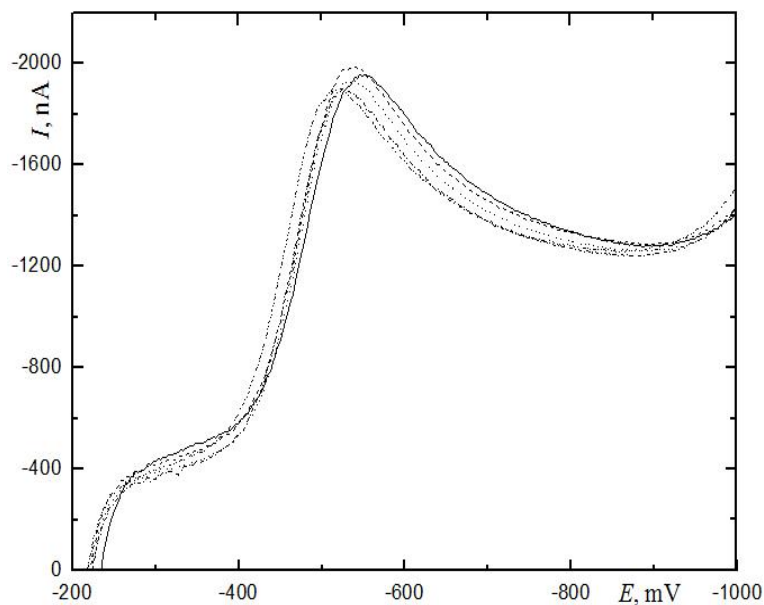
Závislost  $E_p$  a  $I_p$  4-NF ( $c = 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) na době vylučování Bi-filmu. Měřeno technikou DCV na BiF-AuE v BR-pufriu o pH 7,0.

$t_d$ , s	$E_p$ , mV	$I_p$ , nA
60	-629	-1329
150	-571	-1439
300	-554	-1570
450	-548	-1032
600	-585	-1168

### 3.1.2 Opakované měření na bismutovém filmu

Pro porovnávání jednotlivých sérií měření byla zkoumána možnost opakovaného měření na jednom filmu. Na zlaté elektrodě byl vytvořen Bi-film dle optimalizovaného postupu (300s, -1200 mV; kapitola 3.1.1). Poté byla vyměněna voltametrická nádobka s dusičnanem bismutitým za nádobku s roztokem BR-pufriu (pH 7,0) s obsahem 4-NF ( $c = 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>). Roztok v nádobce byl 5 minut probubláván dusíkem. Poté byl změřen DC voltamogram v rozmezí potenciálů -200 až -1000 mV, rychlost polarizace byla 20 mV s<sup>-1</sup>. Následně byla pracovní elektroda vyndána z roztoku, opláchnuta deionizovanou vodou a opět ponořena do stejného roztoku. Zde byl po 5 minutovém probublávání dusíkem opět změřen DC voltamogram.

Celkem bylo provedeno 5 měření, jejichž záznamy jsou znázorněny na obr. 3.2. Jednotlivé výšky píků jsou pak uvedeny v tab. 3.2. Relativní směrodatná odchylka činila 2,5 %, tudíž jsou rozdíly mezi jednotlivými měřeními statisticky nevýznamné.



**Obr. 3.2**

DC voltamogramy 4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na BiF-AuE v prostředí BR-pufru o pH 7,0. Jednotlivé křivky odpovídají jednotlivým měřením na jednom bismutovém filmu.

**Tab. 3.2**

Hodnoty  $E_p$  a  $I_p$  4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) při 5 měřeních na jednom filmu. Měřeno v BR-pufru o pH 7,0.

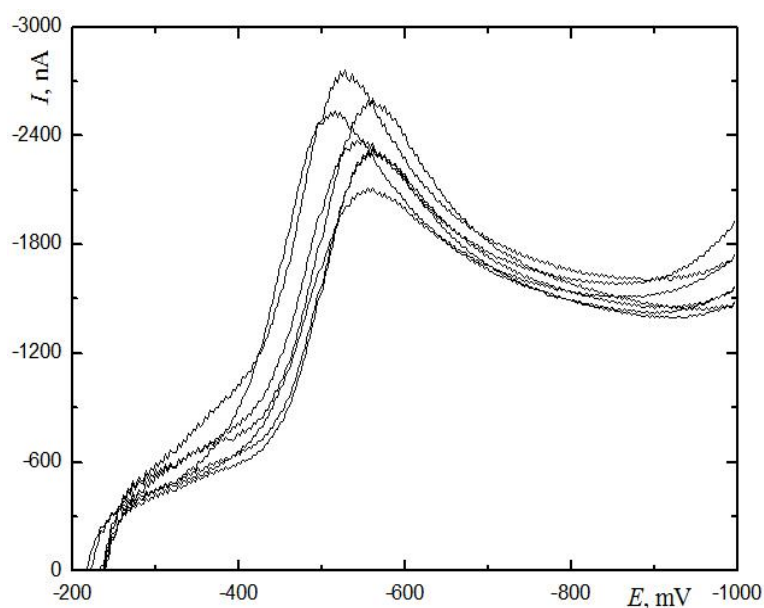
$n_m$	$E_p$ , mV	$I_p$ , nA
1	-538	-1221
2	-527	-1259
2	-527	-1294
4	-523	-1276
5	-521	-1224

### 3.1.3 Opakovatelnost tvorby bismutového filmu

Pro sledování opakovatelnosti tvorby filmu byl použit BR-pufur o pH 7,0 s 4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ). Film byl vylučován 300 s při potenciálu -1200 mV. Po ukončení depozice filmu byla BiF-AuE opláchnuta destilovanou vodou a vložena do měrného roztoku, který byl probubláván 5 minut dusíkem. Měření bylo prováděno technikou DCV v rozmezí potenciálů -200 až -1000 mV při rychlosti polarizace  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .



Po ukončení měření byl bismutový film otřen o filtrační papír a elektroda byla vyleštěna. Následovalo nové vylučování filmu a měření, kterých bylo celkem provedeno deset. Na obr. 3.3 jsou znázorněny naměřené křivky, jejichž výšky píků ( $I_p$ ) a potenciály ( $E_p$ ) jsou uvedeny v tab. 3.3. Relativní směrodatná odchylka  $I_p$  představuje 7,7 %, nejnižší naměřená výška píku byla -1230 nA a nejvyšší -1568 nA. Tento rozdíl je s největší pravděpodobností způsoben nedokonalým otíráním filmu a leštěním elektrody.



**Obr. 3.3**

DC voltamogramy 4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na BiF-AuE v prostředí BR-pufro o pH 7,0. Jednotlivé křivky reprezentují měření na nově vytvořeném filmu.

**Tab. 3.3**

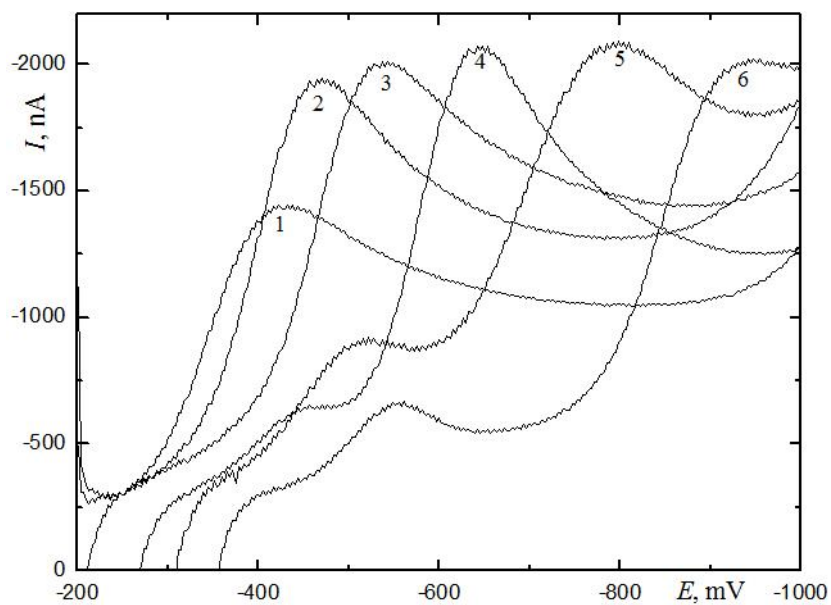
Výsledné hodnoty  $E_p$  a  $I_p$  pro deset měření na různých Bi-filmech v prostředí BR-pufrou o pH 7,0 s 4-NF o koncentraci  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

$n_f$	$E_p$ , mV	$I_p$ , nA
1	-519	-1236
2	-586	-1444
3	-555	-1334
4	-555	-1398
5	-501	-1489
6	-619	-1497
7	-552	-1267
8	-552	-1488
9	-545	-1230
10	-558	-1568

## 3.2 DC voltametrie

### 3.2.1 Vliv pH

Vliv pH na elektrochemické chování 4-NF při měření na BiF-AuE byl zkoumán v prostředí BR-pufrou. Byly připraveny roztoky BR-pufrou v rozmezí pH 5,0 až pH 10,0; přičemž koncentrace 4-NF ve všech roztocích byla  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Jako nejnižší bylo zvoleno pH 5,0; jelikož při nižších hodnotách by se pík přibližoval potenciálu -200 mV, což je hranice, nad kterou se film začíná rozpadat. Získané voltamogramy jsou znázorněny na obr. 3.4 a vyhodnoceny v tab. 3.4. Za nejvhodnější prostředí byl zvolen BR-pufrou o pH 7,0, jelikož zde pík poskytuje nejvyšší signál a je nejsnáze vyhodnotitelný. Stejně jako u nižších pH se zde vyskytuje jen jeden pík, který odpovídá čtyřelektronové redukci nitroskupiny na hydroxylamin [20]. Při pH 8,0 a vyšších jsou na voltamogramech 4-NF pozorovatelné píky dva. První (menší) pík pravděpodobně odpovídá redukci nitroskupiny ve 4-nitrosolenolu, který na povrchu elektrody vznikl při vložení méně negativního potenciálu oxidací naadsorbovaného produktu předchozí redukce nitroskupiny (4-hydroxylaminolenolu) [21]. Z obr. 3.4 je také patrné, že s rostoucím pH se hodnota potenciálu píku posouvá k zápornějším hodnotám. Tuto závislost následně zachycuje obr. 3.5.



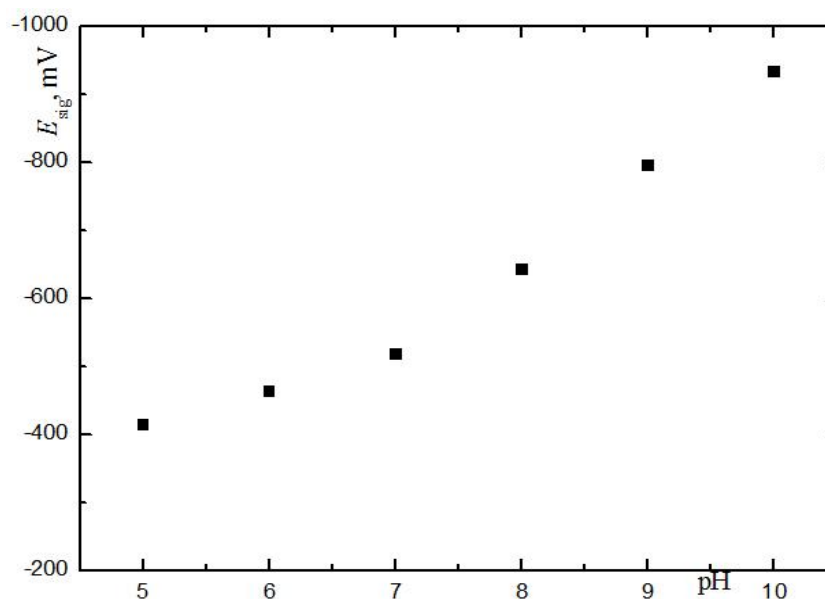
**Obr. 3.4**

DC voltamogramy 4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 5,0 (1); 6,0 (2); 7,0 (3); 8,0 (4); 9,0 (5) a 10,0 (6).

**Tab. 3.4**

Hodnoty  $I_p$  a  $E_p$  pro různá pH BR-pufry při měření 4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) technikou DCV.

pH	$E_p$ , mV	$I_p$ , nA
5,0	-413	-1153
6,0	-463	-1265
7,0	-517	-1412
8,0	-642	-1294
9,0	-794	-983
10,0	-933	-1156

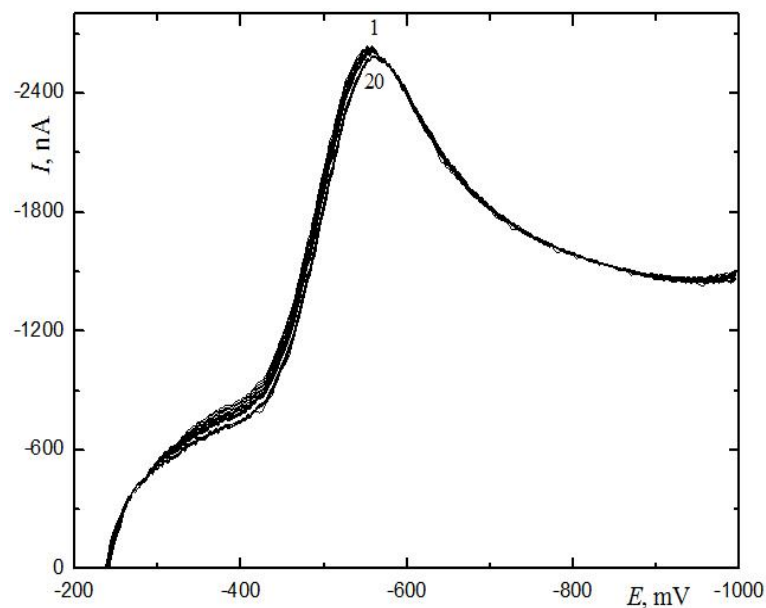


**Obr. 3.5**

Závislost  $E_p$  na pH naměřená technikou DCV na BiF-AuE v prostředí BR-pufřů s obsahem 4-NF o koncentraci  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

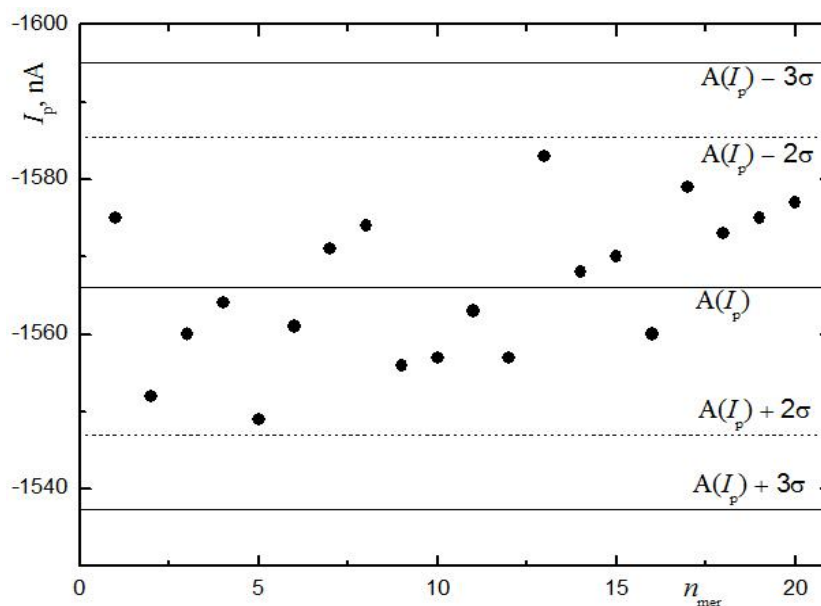
### 3.2.2 Opakovatelnost měření

Opakovatelnost měření technikou DCV byla zjišťována pro roztok 4-NF o nejvyšší měřené koncentraci, tedy  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Před zahájením měření bylo dvacetkrát proměřeno rozmezí potenciálu -200 až -400 mV při rychlosti  $100 \text{ mV s}^{-1}$  a desetkrát rozmezí -200 až -1000 mV při rychlosti  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . To posloužilo ke stabilizaci voltametrické odezvy BiF-AuE. Obr. 3.6 znázorňuje 20 měření, mezi kterými byl roztok 40 sekund promícháván. Výsledné hodnoty výšek píků jsou vyneseny do regulačního diagramu na obr. 3.7, z kterého je patrné, že rozdíly jsou v desítkách nanoampérů. Relativní směrodatná odchylka činila 0,6 %. Z toho vyplývá, že rozdíly výšek píků nejsou statisticky významné.



**Obr. 3.6**

DC voltamogramy 4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 7,0 při měření opakovatelnosti.

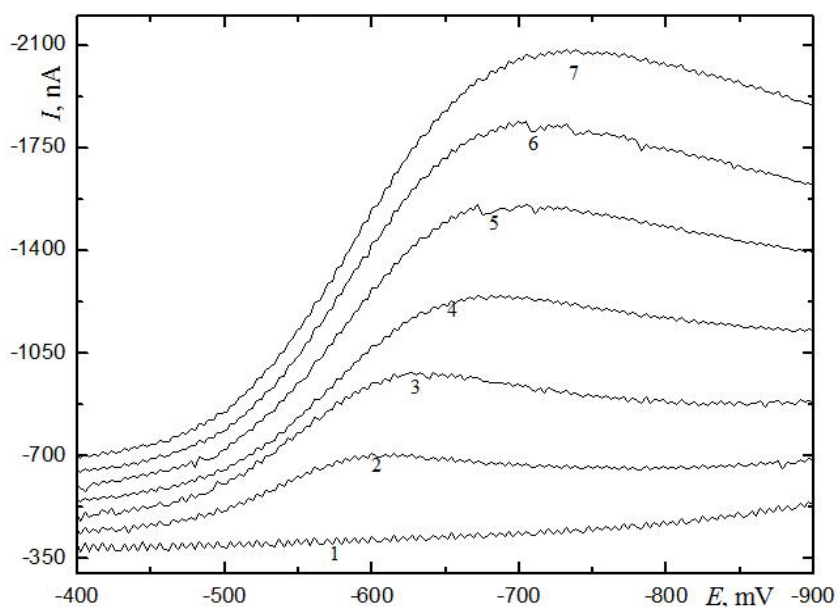


**Obr. 3.7**

Závislost hodnoty výšky píku na pořadovém čísle měření; měřeno technikou DCV na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 7,0; vyhodnocení provedeno na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ ; hladina hodnot  $A(I_p)$  reprezentuje aritmetický průměr hodnot  $I_p$  ( $n = 20$ ), hladina hodnot  $A(I_p) \pm 2\sigma$  reprezentuje varovné meze a  $A(I_p) \pm 3\sigma$  meze regulační.

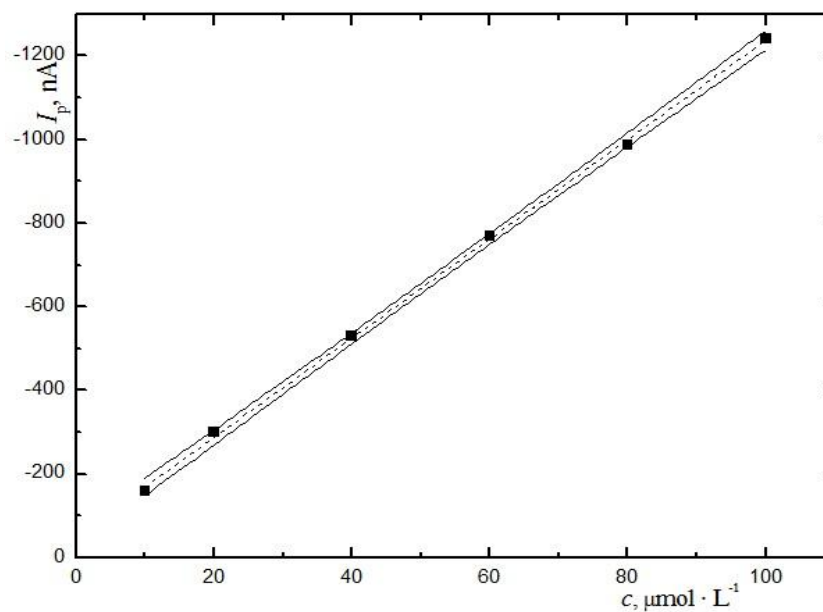
### 3.2.3 Kalibrační závislost

Kalibrační závislost pro různé koncentrace 4-NF byla měřena technikou DCV v koncentračním rozsahu  $(1-10) \cdot 10^{-6}$  a  $(1-10) \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Měření bylo prováděno v prostředí BR-pufro o pH 7,0 v pořadí od nejnižších koncentrací k nejvyšším. Pro oba koncentrační řády byl použit jeden bismutový film. Koncentrační závislosti znázorňují obr. 3.8 a 3.10, příslušné kalibrační přímky jsou znázorněny na obr. 3.9 a 3.11. U koncentračního řádu 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> si lze všimnout posunu potenciálu píku k záporným hodnotám s rostoucí koncentrací. U koncentrací v řádu 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> k tomuto jevu nedochází v tak značné míře. Parametry (směrnice, úsek, korelační koeficient, mez stanovitelnosti) kalibračních přímek jsou uvedeny v tab. 3.5.



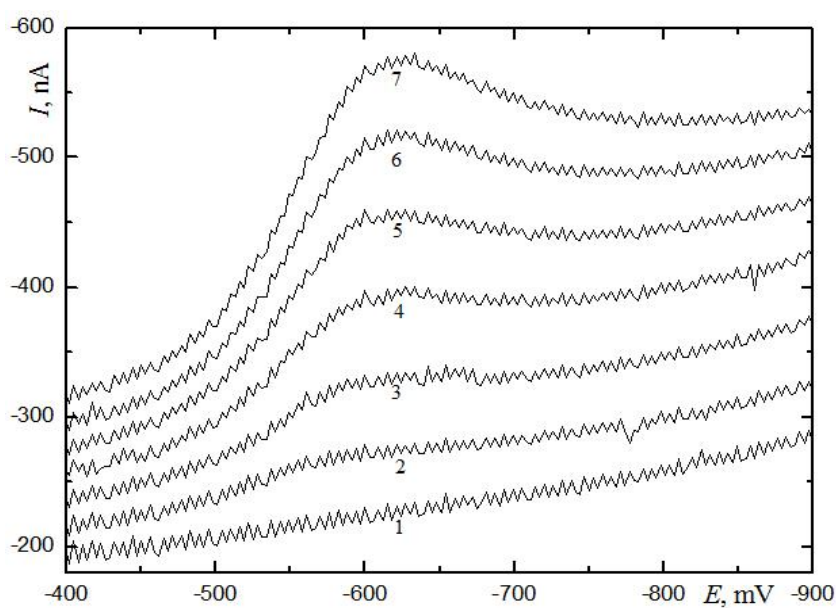
**Obr. 3.8**

DC voltamogramy 4-NF na BiF-AuE v prostředí BR-pufro o pH 7,0. Koncentrace 4-NF: 0 (1);  $1 \cdot 10^{-5}$  (2);  $2 \cdot 10^{-5}$  (3);  $4 \cdot 10^{-5}$  (4);  $6 \cdot 10^{-5}$  (5);  $8 \cdot 10^{-5}$  (6) a  $1 \cdot 10^{-4}$  (7) mol L<sup>-1</sup>.



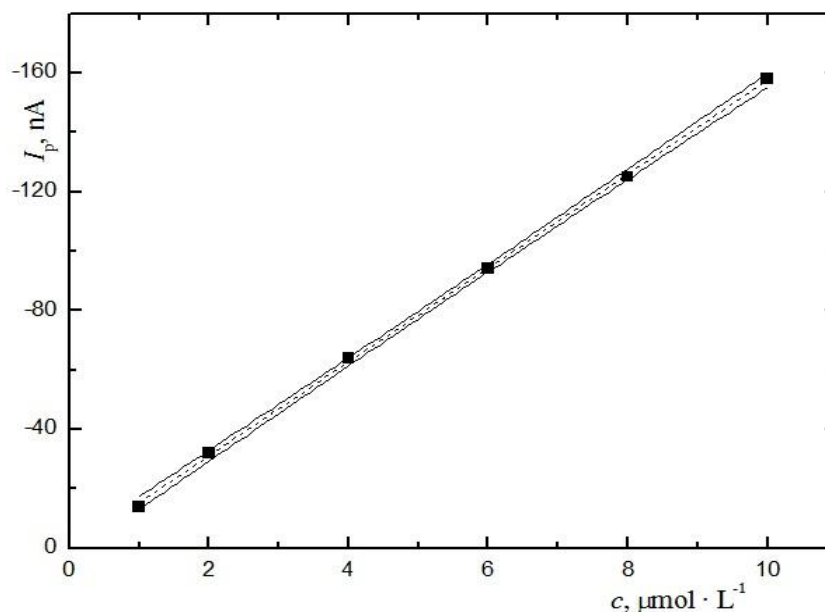
**Obr. 3.9**

Kalibrační závislost pro 4-NF v koncentračním řádu  $(1-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; měřeno technikou DCV na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 7,0; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  ( $n = 6$ ).



**Obr. 3.10**

DC voltamogramy 4-NF na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 7,0. Koncentrace 4-NF: 0 (1);  $1 \cdot 10^{-6}$  (2);  $2 \cdot 10^{-6}$  (3);  $4 \cdot 10^{-6}$  (4);  $6 \cdot 10^{-6}$  (5);  $8 \cdot 10^{-6}$  (6);  $10 \cdot 10^{-6}$  (7)  $\text{mol L}^{-1}$ .



**Obr. 3.11**

Kalibrační závislost pro 4-NF v koncentračním řádu  $(1-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; měřeno technikou DCV na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 7,0; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  ( $n = 6$ ).

**Tab. 3.5**

Parametry kalibračních přímků pro stanovení 4-NF technikou DCV na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 7,0.

koncentrační rozsah, $\text{mol L}^{-1}$	směrnice, $\text{mA L mol}^{-1}$	úsek, nA	korelační koeficient	$L_Q$ , $\text{mol L}^{-1}$
$(1-10) \cdot 10^{-5}$	$-11,87 \pm 0,14$	$-51,0 \pm 8,6$	-0,9994	-
$(1-10) \cdot 10^{-6}$	$-15,81 \pm 0,21$	$0,52 \pm 0,90$	-0,9997	$6,9 \cdot 10^{-7}$

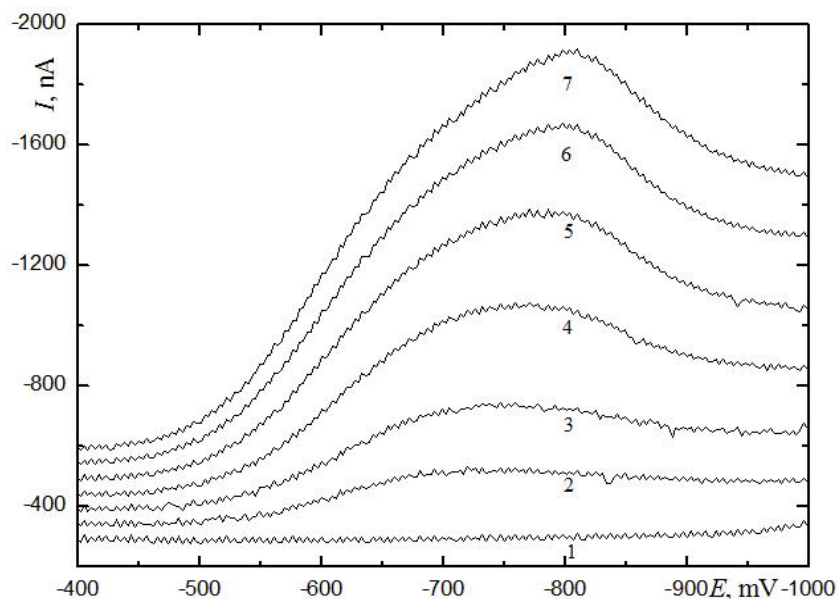
### 3.2.4 Modelové vzorky pitné vody

Pro ověření aplikovatelnosti příslušné metody v praxi bylo použito vody z vodovodního řádu jako modelové matrice (příprava kap. 2.3). Koncentrace 4-NF ve vzorku vody byla v rozmezí  $(1-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $(1-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Měření metodou DCV bylo prováděno na jednom bismutovém filmu pro oba koncentrační řády. Voltamogramy jsou zobrazeny na obr. 3.12 a 3.14, příslušné kalibrační přímky jsou



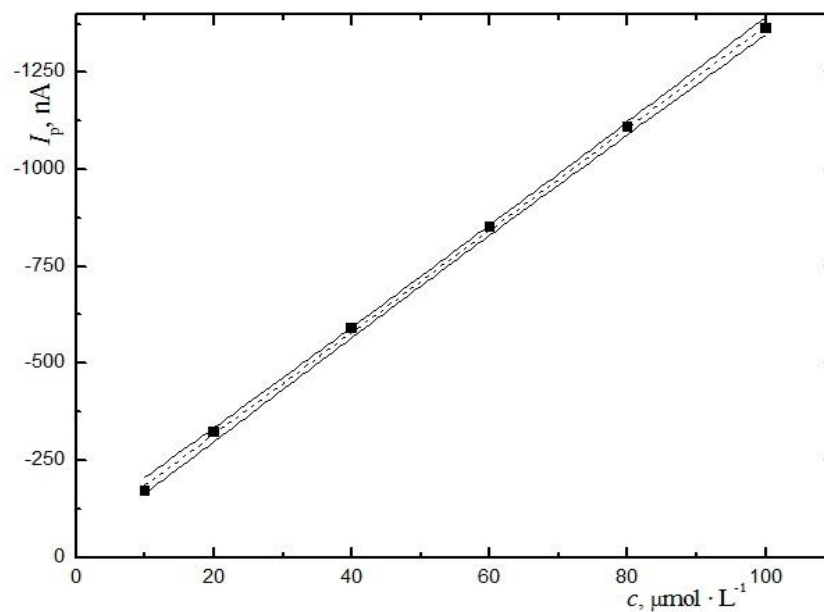
na obr 3.13 a 3.15. Charakteristiky kalibračních přímek shrnuje tab. 3.6.

Z výsledků je zřejmé, že při měření metodou DCV má stanovení 4-NF ve vzorku pitné vody a samotném BR-pufry srovnatelnou citlivost, mez stanovitelnosti ( $L_Q$ ) byla vyšší u vzorku modelové matrice. To může být, spolu s neideálním tvarem píku, způsobeno přítomností různých látek obsažených v pitné vodě, které mohou ovlivňovat naše měření.



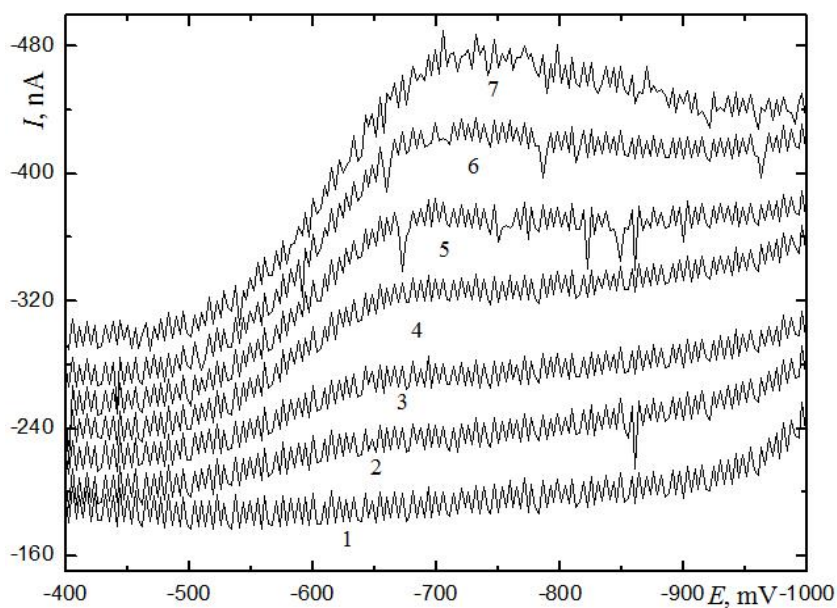
**Obr. 3.12**

DC voltamogramy 4-NF na BiF-AuE v pitné vodě v prostředí BR-pufry o pH 7,0. Koncentrace 4-NF: 0 (1);  $1 \cdot 10^{-5}$  (2);  $2 \cdot 10^{-5}$  (3);  $4 \cdot 10^{-5}$  (4);  $6 \cdot 10^{-5}$  (5);  $8 \cdot 10^{-5}$  (6);  $10 \cdot 10^{-5}$  (7) mol L<sup>-1</sup>



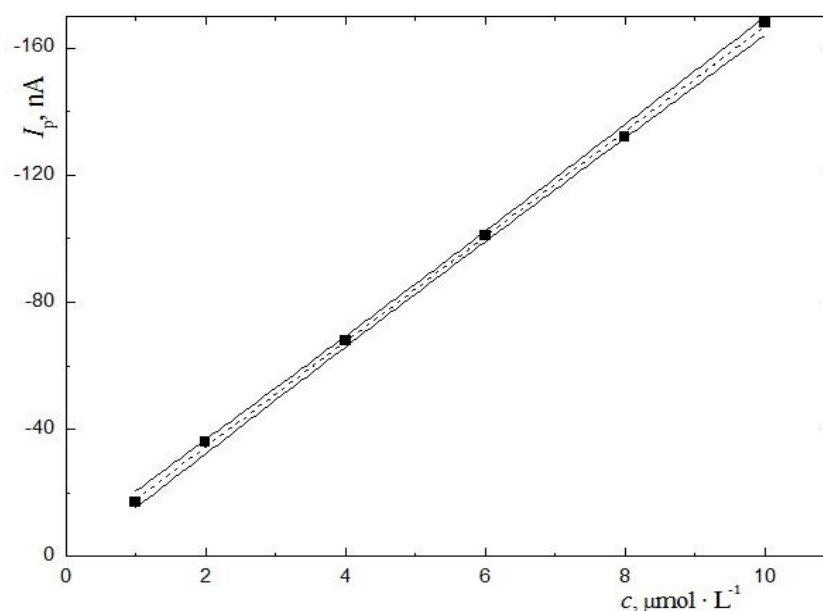
**Obr. 3.13**

Kalibrační závislost pro 4-NF v koncentračním řádu  $(1-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; měřeno technikou DCV na BiF-AuE v pitné vodě v prostředí BR-pufri o pH 7,0; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  ( $n = 6$ ).



**Obr. 3.14**

DC voltamogramy 4-NF na BiF-AuE v pitné vodě v prostředí BR-pufri o pH 7,0. Koncentrace 4-NF: 0 (1);  $1 \cdot 10^{-6}$  (2);  $2 \cdot 10^{-6}$  (3);  $4 \cdot 10^{-6}$  (4);  $6 \cdot 10^{-6}$  (5);  $8 \cdot 10^{-6}$  (6);  $10 \cdot 10^{-6}$  (7)  $\text{mol L}^{-1}$ .



**Obr. 3.15**

Kalibrační závislost pro 4-NF v koncentračním řádu (1-10)  $10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ ; měřeno technikou DCV na BiF-AuE v pitné vodě v prostředí BR-pufry o pH 7,0; konfidenční pásy sestaveny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  ( $n = 6$ ).

**Tab. 3.6**

Charakteristiky kalibračních přímk pro 4-NF na BiF-AuE měřený v pitné vodě v prostředí BR-pufry o pH 7,0 technikou DCV.

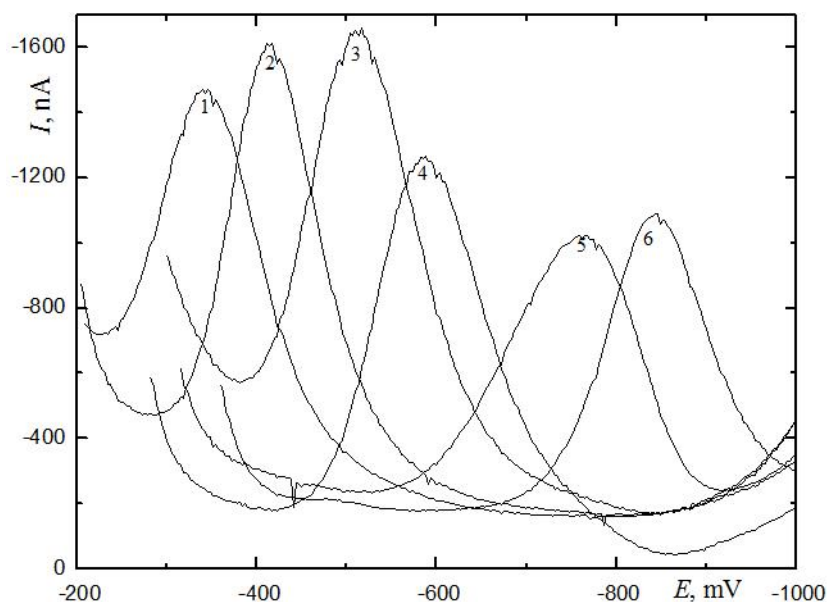
koncentrační rozsah, mol $L^{-1}$	směrnice, mA L mol $^{-1}$	úsek, nA	korelační koeficient	$L_Q$ , mol $L^{-1}$
(1 – 10) $10^{-5}$	$-13,16 \pm 0,14$	$-54,1 \pm 8,6$	-0,9995	-
(1 – 10) $10^{-6}$	$-16,45 \pm 0,18$	$-1,6 \pm 1,1$	-0,9995	$9,5 \cdot 10^{-6}$

### 3.3 DP voltametrie

#### 3.3.1 Vliv pH

Vliv pH na elektrochemické chování 4-NF při DP voltametii na BiF-AuE byl sledován v rozmezí pH 5,0 až pH 10,0. Bylo připraveno celkem šest BR-pufřů, každý o jiném pH, obsahujících 4-NF o koncentraci  $10^{-4}$  mol  $L^{-1}$ . Vybrané voltametrické záznamy znázorňuje obr. 3.16, výšky píků a hodnoty potenciálů píků následně tab. 3.7.

V měřeném rozsahu poskytoval 4-NF pouze jeden pík. Jako optimální bylo zvoleno pH 7,0; ve kterém byl získán nejvyšší a nejlépe vyhodnocený pík. Je patrné, že s rostoucím pH se potenciály píků posouvají směrem k zápornějším hodnotám. Závislost potenciálu píku na pH je znázorněna na obr. 3.17.



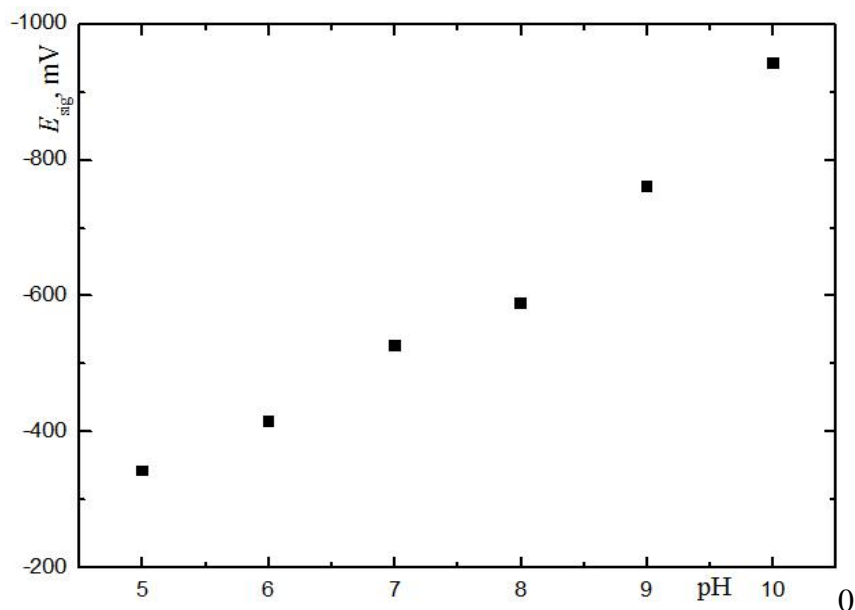
**Obr. 3.16**

DP voltamogram pro 4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na BiF-AuE v prostředí BR-pufu o pH 5,0 (1); 6,0 (2); 7,0 (3); 8,0 (4); 9,0 (5); 10,0 (6).

**Tab. 3.7**

Hodnoty  $I_{\text{sig}}$  a  $E_{\text{sig}}$  při měření 4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) v závislosti na pH BR-pufu. Měřeno technikou DPV na BiF-AuE.

pH	$E_p$ , mV	$I_p$ , nA
5	-342	-899
6	-415	-1212
7	-526	-1283
8	-588	-1126
9	-761	-774
10	-841	-831

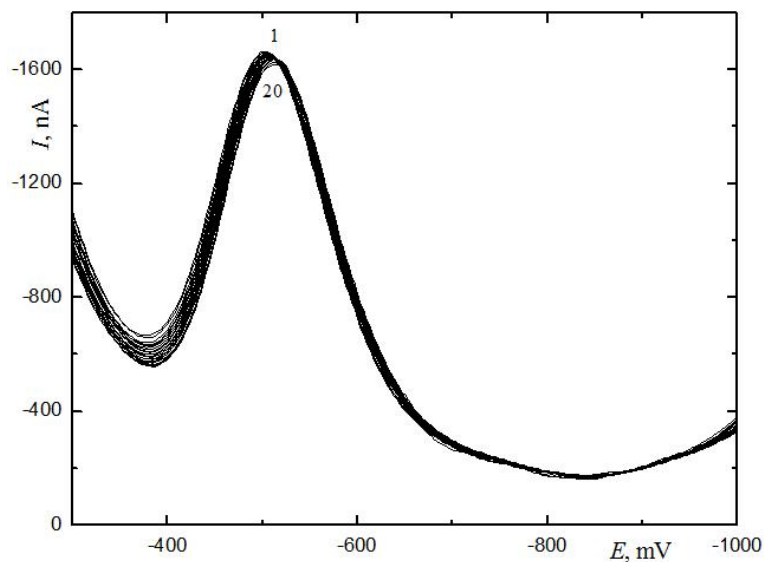


**Obr. 3.17**

Závislost  $E_p$  na pH v prostředí BR-pufří s obsahem 4-NF ( $c = 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) .Měřeno technikou DPV na BiF-AuE.

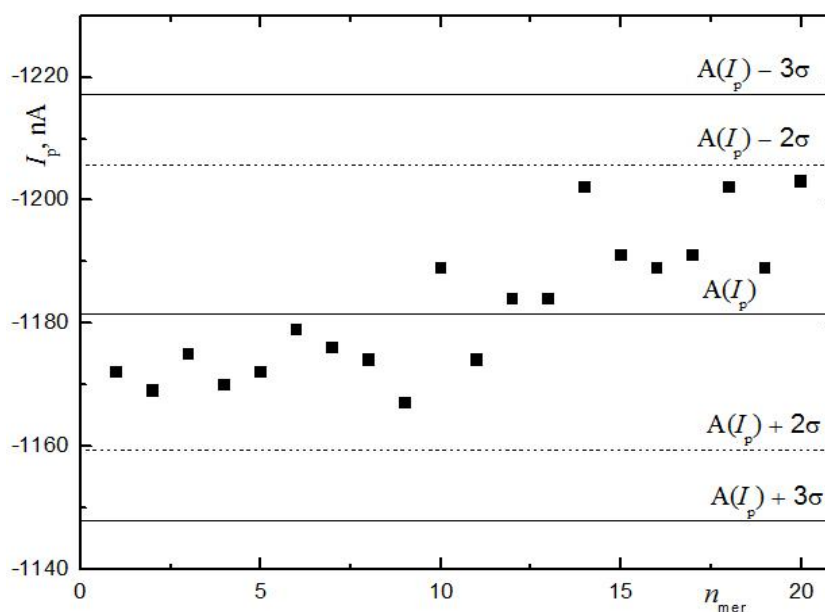
### 3.3.2 Opakovatelnost měření

Pro nejvyšší měřenou koncentraci 4-NF ( $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) byla měřena opakovatelnost technikou DP voltametrie na BiF-AuE. Samotnému měření předcházelo dvacet měření v rozsahu -200 až -400 mV při rychlosti 100 mV s<sup>-1</sup> a deset měření v plném rozsahu (-200 až -1000 mV) při rychlosti 100 mV s<sup>-1</sup>. Těchto třicet měření sloužilo k zaběhnutí filmu, který pak poskytoval stálejší výsledek. Celkem bylo provedeno 20 měření, která jsou znázorněna na obr. 3.18. Mezi jednotlivými měřeními bylo roztokem 40 s mícháno. Změny ve výškách píků jsou zaznamenány v regulačním diagramu na obr. 3.19. Výšky píků s přibývajícím počtem měření nepravidelně rostly, ale jednotlivé změny odpovídaly desítkám nanoampérů ( $s_r = 0,95$  %), proto je lze považovat za statisticky nevýznamné.



**Obr. 3.18**

DP voltamogram 4-NF ( $c = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 7,0 při měření opakovatelnosti.



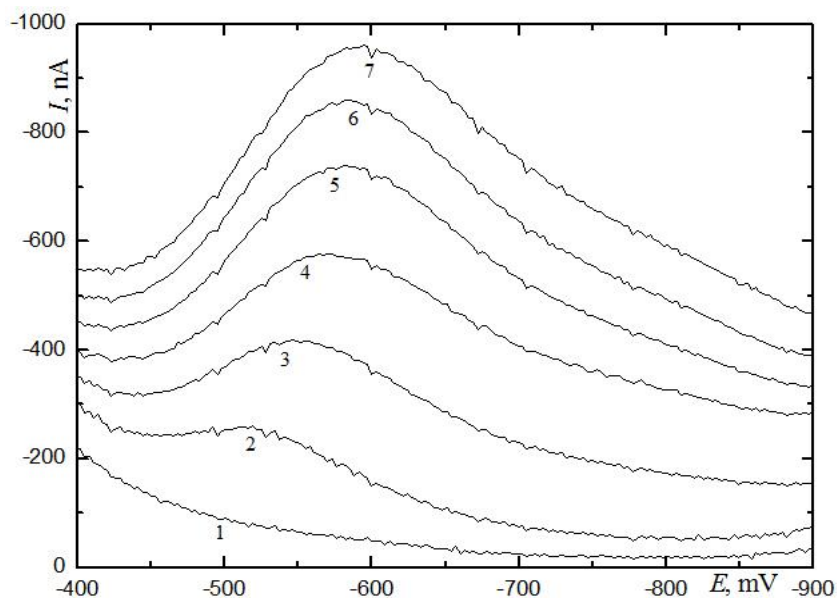
**Obr. 3.19**

Závislost hodnoty výšky píku na pořadovém čísle měření; měřeno technikou DPV na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 7,0; vyhodnocení provedeno na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ ; hladina hodnot  $A(I_p)$  reprezentuje aritmetický průměr hodnot  $I_p$  ( $n = 20$ ), hladina hodnot  $A(I_p) \pm 2\sigma$  reprezentuje varovné meze a  $A(I_p) \pm 3\sigma$  meze regulační.

### 3.3.3 Kalibrační závislost

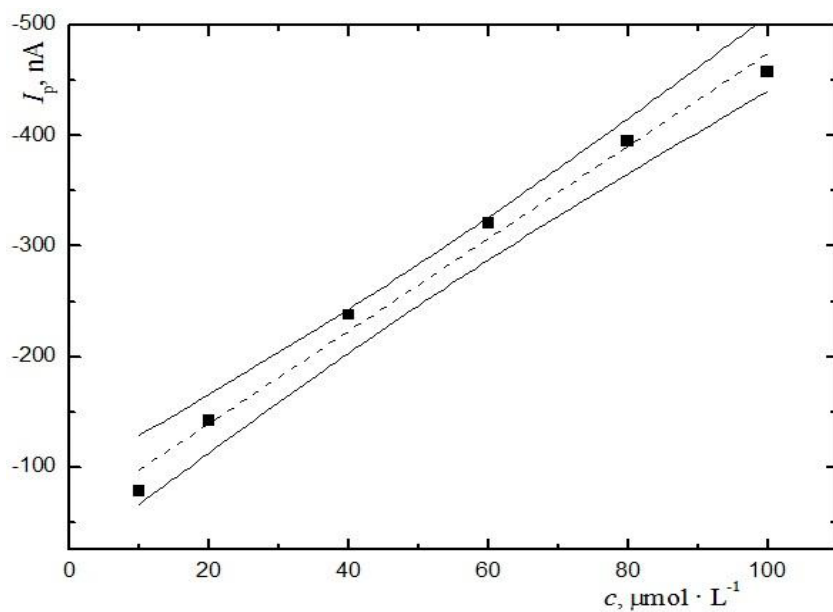
Pro techniku DPV byla kalibrační závislost 4-NF měřena v koncentračním rozsahu  $(1-10) \cdot 10^{-6}$  a  $(1-10) \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Jako prostředí byl zvolen BR-pufr o pH 7,0 a obě koncentrační řady byly měřeny na jednom filmu. Pouze koncentrace  $4 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> byla přeměřena na filmu novém, jelikož byla přidána dodatečně. Výsledné voltamogramy pro oba koncentrační řady jsou znázorněny na obr. 3.20 a 3.22, jejich kalibrační přímky jsou na obr. 3.21 a 3.22. Parametry kalibračních přímek (směrnice, úsek,  $L_Q$ , korelační koeficient) shrnuje tab. 3.8. Nelinearita kalibrační přímky pro koncentrační řád  $(1-10) \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (obr. 3.21) je způsobena rozmýváním píku v zadu, které znesnadňuje odečítání výšky píku. To nejspíše souvisí s opotřebovaností Bi-filmu.

Porovnáním výsledků stanovení 4-NF na BiF-AuE v prostředí BR-pufu pro techniky DCV a DPV zjistíme, že technika DCV je přibližně dvakrát citlivější, ale má vyšší mez stanovitelnosti.



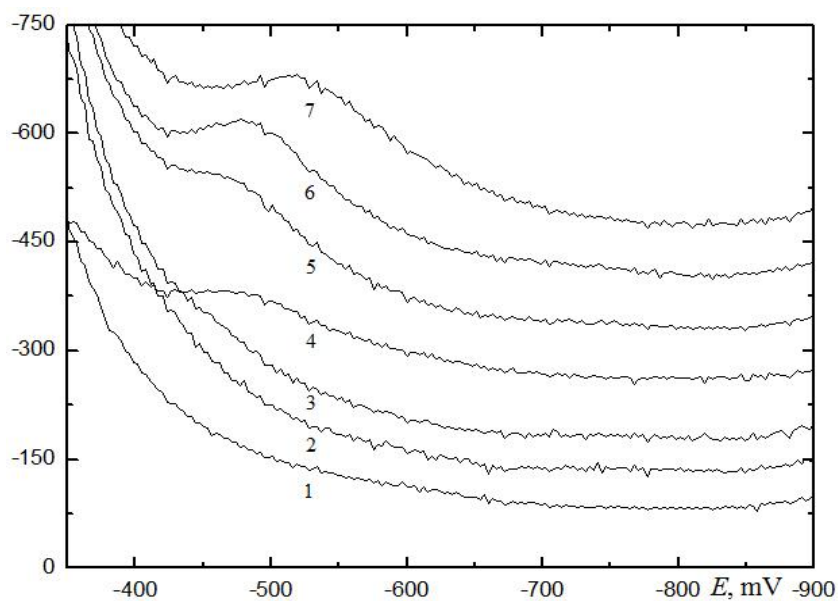
**Obr. 3.20**

DP voltamogramy 4-NF na BiF-AuE v prostředí BR-pufu o pH 7,0. Koncentrace 4-NF: 0 (1);  $1 \cdot 10^{-5}$  (2);  $2 \cdot 10^{-5}$  (3);  $4 \cdot 10^{-5}$  (4);  $6 \cdot 10^{-5}$  (5);  $8 \cdot 10^{-5}$  (6);  $10 \cdot 10^{-5}$  (7) mol L<sup>-1</sup>.



**Obr. 3.21**

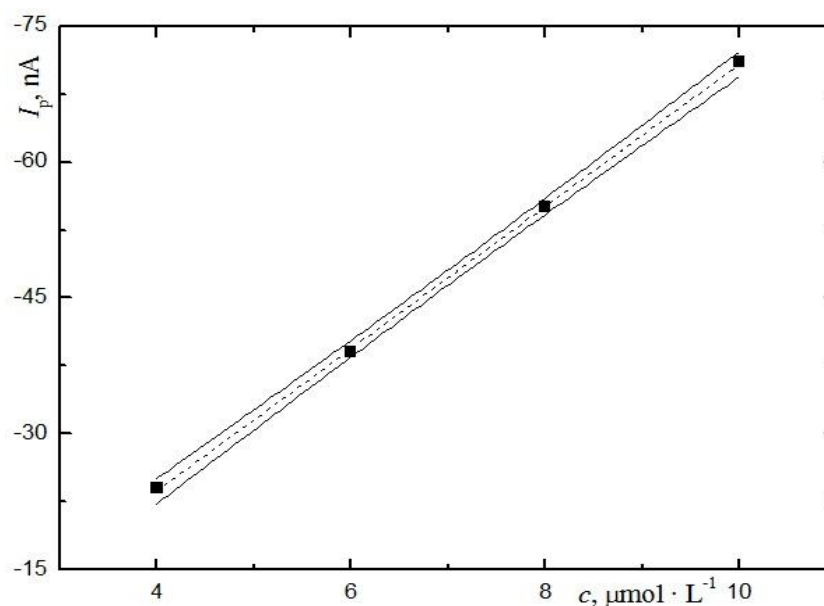
Kalibrační závislost pro 4-NF v koncentračním řádu  $(1-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , měřeno technikou DPV na BiF-AuE v prostředí BR-pufry o pH 7,0; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  ( $n = 6$ ).



**Obr. 3.22**

DP voltamogramy 4-NF v prostředí BR-pufry o pH 7,0. Koncentrace 4-NF: 0 (1);  $1 \cdot 10^{-6}$  (2);  $2 \cdot 10^{-6}$  (3);  $4 \cdot 10^{-6}$  (4);  $6 \cdot 10^{-6}$  (5);  $8 \cdot 10^{-6}$  (6);  $10 \cdot 10^{-6}$  (7)  $\text{mol L}^{-1}$ .





**Obr. 3.23**

Kalibrační závislost pro 4-NF v koncentračním řádu  $(4-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; měřeno technikou DPV na BiF-AuE v prostředí BR-puftru o pH 7,0; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  ( $n = 4$ ).

**Tab. 3.8**

Parametry kalibračních přímek pro stanovení 4-NF technikou DPV v prostředí BR-puftru o pH 7,0:

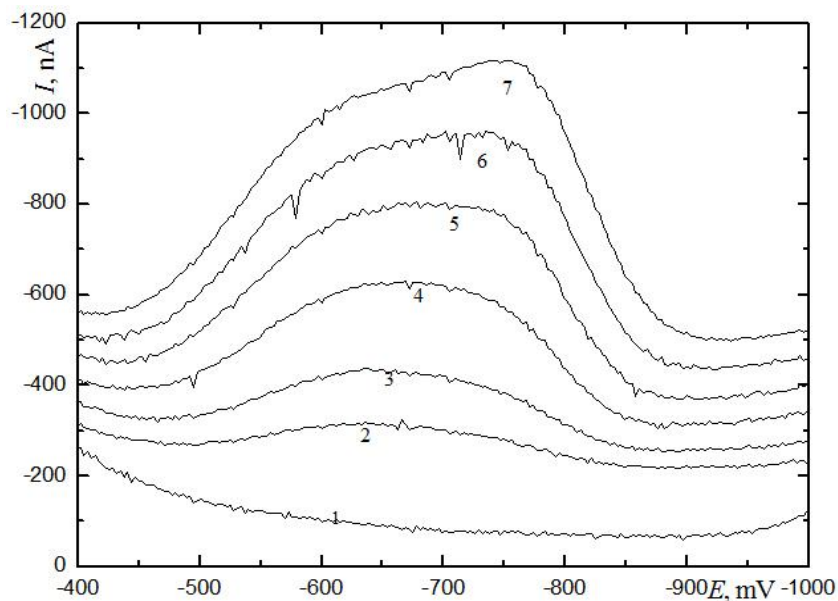
koncentrační rozsah, $\text{mol L}^{-1}$	směrnice, $\text{mA L mol}^{-1}$	úsek, nA	korelační koeficient	$L_Q$ , $\text{mol L}^{-1}$
$(1 \text{ až } 10) \cdot 10^{-5}$	$-4,19 \pm 0,21$	$-55 \pm 13$	0,9898	-
$(1 \text{ až } 10) \cdot 10^{-6}$	$-7,850 \pm 0,087$	$7,70 \pm 0,64$	0,9998	$4,8 \cdot 10^{-7}$

### 3.3.4 Modelové vzorky pitné vody

K ověření aplikovatelnosti metody DPV pro stanovení 4-NF bylo použito pitné vody jako modelové matrice. Měření probíhalo v koncentračním rozsahu  $(1-10) \cdot 10^{-6}$  a  $(1-10) \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Měření bylo prováděno na jednom Bi-film. Získané voltamogramy jsou zobrazeny na obr. 3.24 a 3.26, na obr 3.25 a 3.27 jsou kalibrační přímky k těmto voltamogramům. Parametry těchto přímek jsou pak shrnuty v tab. 3.9.

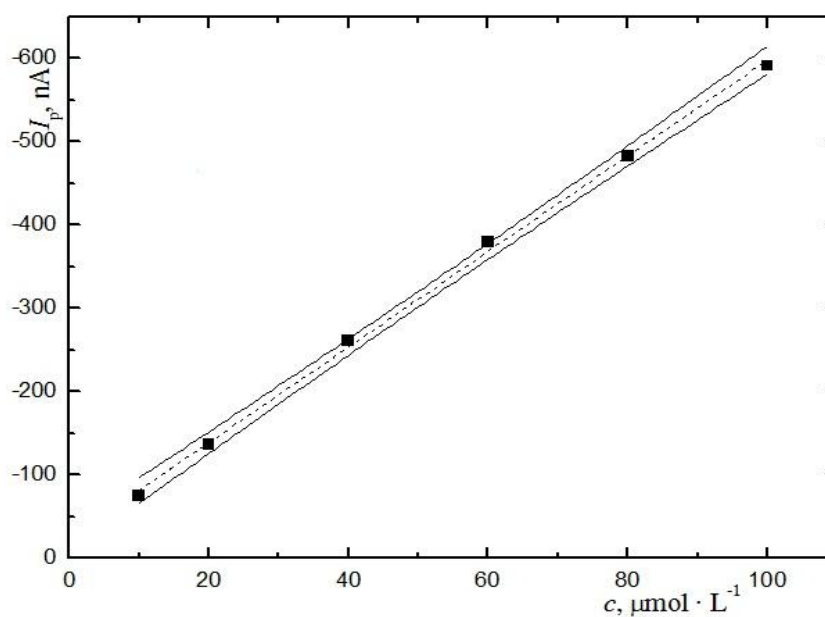
Podle dosažených výsledků se stanovení 4-NF metodou DPV jeví jako citlivější v BR-puftru, přičemž  $L_Q$  je nižší než v modelové matrici. To může být způsobeno

přítomností různých látek obsažených v pitné vodě, které ovlivňují naše měření. Stanovení 4-NF metodou DCV je přibližně dvakrát citlivější oproti metodě DPV. Toto zjištění je v rozporu s obecně platným faktem, že pulsní metody vykazují vyšší citlivost než metody, při nichž potenciál narůstá lineárně. V případě filmových elektrod použitých k měření 4-NF bude nejspíše hrát roli adsorpce látky na filmu, která může zvýšit odezvu při DCV stanoveních [22,23]. Mez stanovitelnosti je nižší u metody DPV.



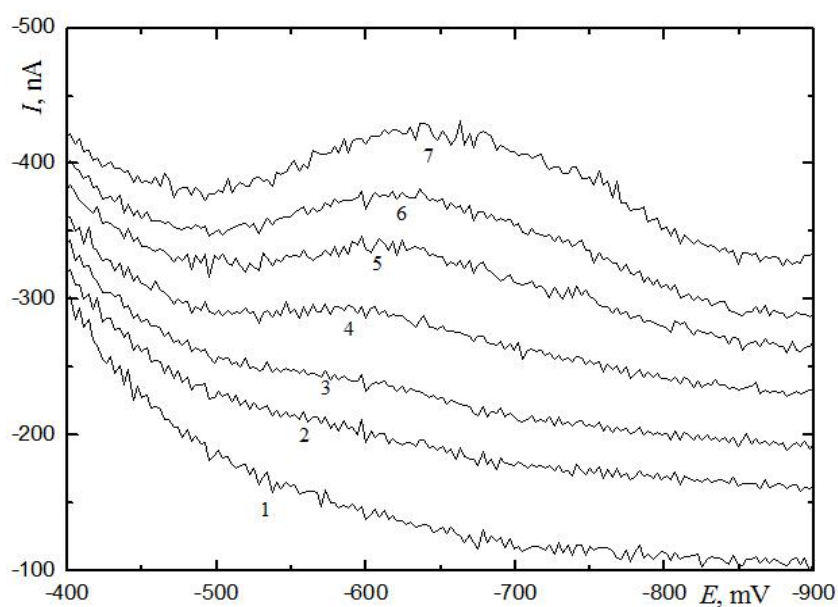
**Obr. 3.24**

DP voltamogramy 4-NF v pitné vodě v prostředí BR-pufu o pH 7,0. Koncentrace 4-NF: 0 (1);  $1 \cdot 10^{-5}$  (2);  $2 \cdot 10^{-5}$  (3);  $4 \cdot 10^{-5}$  (4);  $6 \cdot 10^{-5}$  (5);  $8 \cdot 10^{-5}$  (6);  $10 \cdot 10^{-5}$  (7) mol L<sup>-1</sup>.



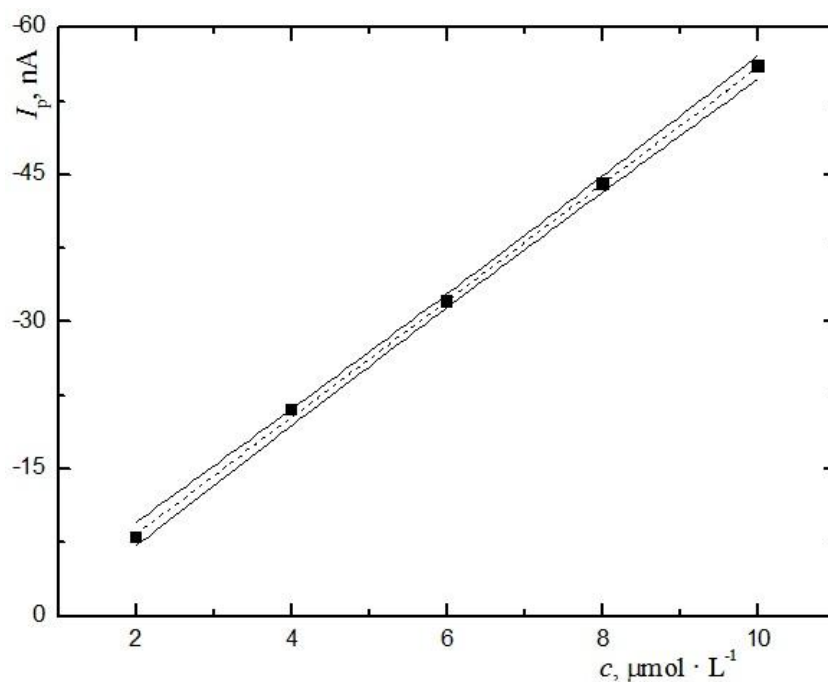
**Obr. 3.25**

Kalibrační závislost pro 4-NF v koncentračním řádu  $(1-10) 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; měřeno technikou DPV na BiF-AuE v prostředí BR-pufro o pH 7,0; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  ( $n = 6$ ).



**Obr. 3.26**

DP voltamogramy 4-NF v pitné vodě v prostředí BR-pufro o pH 7,0. Koncentrace 4-NF: 0 (1);  $1 \cdot 10^{-6}$  (2);  $2 \cdot 10^{-6}$  (3);  $4 \cdot 10^{-6}$  (4);  $6 \cdot 10^{-6}$  (5);  $8 \cdot 10^{-6}$  (6);  $10 \cdot 10^{-6}$  (7)  $\text{mol L}^{-1}$



**Obr. 3.27**

Kalibrační závislost pro 4-NF v koncentračním řádu  $(2-10) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ; měřeno technikou DPV na BiF-AuE v prostředí BR-pufu o pH 7,0; konfidenční pásy sestrojeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  ( $n = 5$ ).

**Tab. 3.9**

Parametry kalibračních přímek pro 4-NF měřený v pitné vodě prostředí BR-pufu o pH 7,0 technikou DPV na BiF-AuE.

koncentrační rozsah, $\text{mol L}^{-1}$	směrnice, $\text{mA L mol}^{-1}$	úsek, nA	korelační koeficient	$L_Q$ , $\text{mol L}^{-1}$
$(1 - 10) \cdot 10^{-5}$	$5,74 \pm 0,10$	$24,23 \pm 6,35$	-0,9987	-
$(2 - 10) \cdot 10^{-6}$	$5,844 \pm 0,091$	$-2,69 \pm 0,55$	-0,9990	$7,5 \cdot 10^{-7}$

## 4. Závěr

V této bakalářské práci byla optimalizována příprava a zjišťována použitelnost bismutového filmu naneseného na leštěné zlaté elektrodě. Výzkum byl prováděn technikami DCV a DPV za použití 4-nitrofenolu (4-NF) jako modelového analytu.

Potenciál nanášení byl zvolen po zkušenostech z laboratoře na -1200 mV [19]. Doba depozice filmu byla testována proměřením 4-NF ( $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) v prostředí BR-pufru (pH 7,0) technikou DCV. Testovány byly časy 60; 150; 300; 450 a 600 sekund, přičemž nejvyšší odezvu poskytoval bismutový film s dobou nanášení 300 s. Opakovatelnost měření na naneseném filmu byla ověřována pomocí pěti oddělených měření. Výsledná relativní směrodatná odchylka ( $s_r$ ) byla rovna 2,5 %.

Opakovatelnost tvorby filmu byla zkoumána pomocí DCV měření na 10 různých filmech. Jako prostředí byl zvolen BR-pufir o pH 7,0. Výsledná  $s_r$  činila 7,5 % a rozdíl mezi nejvyšším a nejnižším signálem činil 300 nA.

Vliv pH na stanovení 4-NF byl měřen technikami DCV a DPV v prostředí BR-pufru. Měření probíhalo v rozsahu od pH 5,0 až po pH 10,0. Za optimální pH pro stanovování 4-NF na Bi-filmu bylo pro obě techniky zvoleno pH 7,0, neboť 4-NF poskytoval největší signál. Stanovovaný 4-NF poskytoval během měření pouze jeden pík, pouze při měření technikou DCV při pH 8,0; 9,0 a 10,0 se vyskytly dva píky.

Pro zjištění opakovatelnosti měření pro obě techniky byla provedena série 20-ti po sobě jdoucích měření. Pro výšky píků ( $I_p$ ) bylo zjištěno, že  $s_r$  u metody DCV je 0,6 % a u metody DPV 0,9 %.

Kalibrační závislost byla měřena v rozsahu koncentrací  $10^{-6}$  až  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> v BR-pufru jako standardním prostředím a v pitné vodě z vodovodního řadu jako modelové matrici. Výsledky a porovnání s dalšími stanoveními 4-NF na jiných typech elektrod shrnuje tab. 4.1.

V navazujícím výzkumu bude dále zkoumána použitelnost bismutového filmu na jiných modelových látkách. Rovněž bude ověřována možnost použití jiné elektrody, jelikož leštění před použitím zlaté elektrody zanáší odchylky do měření na různě připravených filmech.

**Tab 4.1**

Porovnání námi dosažených hodnot  $L_Q$  pro stanovení 4-NF na BiF-AuE s hodnotami získanými měřením na jiných typech elektrod [16,23,24].

Elektroda	Použitá technika	Koncentrační rozsah $\mu\text{mol L}^{-1}$	$L_Q$ $\mu\text{mol L}^{-1}$
BiF-AuE	DCV	1 – 100	0,69
BiF-AuE	DCV (pitná voda)	1 – 100	0,95
BiF-AuE	DPV	1 – 100	0,48
BiF-AuE	DPV (pitná voda)	1 – 100	0,75
Is-CFE	DCV	2 – 100	2,3
Is-CFE	DPV	2 – 100	1,8
Is-CFE	DCV (pitná voda)	1 – 100	1
Is-CFE	DPV (pitná voda)	1 – 100	1,3
p-AgSAE	DPV	1 – 100	3
m-AgSAE	DPV	1 – 100	1
BDDFE	DPV	0,8 – 200	0,1
BDDFE	DPV (pitná voda)	0,8 – 200	0,1
AgA-PE	DPV	0,2 – 100	0,3
HMDE	DPV	0,2 – 100	0,16

Is-CFE – velkoplošná uhlíková filmová elektroda, p-AgSAE – leštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda, m-AgSAE – rtuťovým meniskem modifikovaná p-AgSAE, BDDFE – borem dopovaná diamantová filmová elektroda, AgA-PE – stříbrná amalgámová pastová elektroda, HMDE – visící rtuťová kapková elektroda

## 5. Literatura

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service:  
*Toxicological profile for nitrophenols: 2-nitrophenol, 4-nitrophenol.*  
Dostupné z URL: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp50.pdf>> [cit. 11.5.2012]
2. Penta: *Bezpečnostní list 4-nitrofenol.* Dostupné z URL:  
<[http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/n/bezplist\\_518.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/n/bezplist_518.pdf)> [cit. 11.5.2012]
3. Fraunhofer Institute for Toxicology and Aerosol Research, Germany:  
*Mononitrophenols.* Dostupné z URL: <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad20.pdf>> [cit. 11.5.2012]
4. Nakamura, S.; Takino, M.; Daishima, S.: Trace level determination of phenols as pentafluorobenzyl derivatives by gas chromatography–negative-ion chemical ionization mass spektrometry, *Analyst* 126, 835–839, (2001).
5. Vozňáková, Z.; Tesařová, E: Stanovení nitrofenolů a alkylfenolů užitím GC a HPLC, *Chemické listy* 88, 393-400 (1994).
6. Kaniansky, D.; 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).
7. Hutton, E.; Ogorevc, B.; Smyth, M.: Cathodic Electrochemical Detection of Nitrophenols at a Bismuth Film Electrode for Use in Flow Analysis, *Electroanalysis* 16:19, 1616 – 1621, (2004).
8. Barek, J.; Ebertová, H.; Mejstřík, V.; Zima, J.: Determination of 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, 2-methoxy-5-nitrophenol, and 2,4-dinitrophenol by differential pulse voltammetry and adsorptive stripping voltammetry, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 59, 1761-1771 (1994).
9. Barek, J.; Pecková, K.; Vyskočil, V.: Kam směřují moderní elektroanalytické metody 50 let po udělení Nobelovy ceny za polarografii, *Chemické listy* 103, 889-893 (2009).
10. Yosypchuk, B.; Barek, J.: Analytical applications of solid and paste amalgam electrodes, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 39, 189-203 (2009)

11. Fischer, J.; Vaňourková, L.; Daňhel, A.; Vyskočil, V.; Čížek, K.; Barek, J.; Pecková, K.; Yosypchuk, B.; Navrátil, T.: Voltammetric determination of nitrophenols at a silver solid amalgam electrode, *International Journal of Electrochemical Science* 2, 226-234 (2007).
12. Deýlová, D.; Yosypchuk, B.; Vyskočil, V.; Barek, J.: Voltammetric determination of 4-nitrophenol and 5-nitrobenzimidazole using different types of silver solid amalgam electrodes – A comparative study, *Electroanalysis* 23:7, 1548-1555 (2011).
13. Niaz, A.; Fischer, J.; Barek, J.; Yosypchuk, B.; Sirajuddin; Bhangera M. I.: Voltammetric Determination of 4-Nitrophenol Using a Novel Type of Silver Amalgam Paste Electrode, *Electroanalysis* 21:16, 1786 – 1791 (2009).
14. Daňhel, A.; Yosypchuk, B.; Vyskočil, V.; Zima, J.; Barek J.: A novel paste electrode based on a silver solid amalgam and an organic pasting liquid, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 656, 218-222 (2011).
15. Fischer, J.; Vaňourková, L.; Daňhel, A.; Vyskočil, V.; Čížek, K.; Barek, J.; Pecková, K.; Yosypchuk, B.; Navrátil, T.: Voltammetric determination of nitrophenols at a silver solid amalgam electrode, *International Journal of Electrochemical Science* 2, 226-234 (2007).
16. Musilová, J.; Barek, J.; Pecková, K.; Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek, *Chemické listy* 103, 469 - 478 (2009).
17. Liu, ZN; Du, JG; Qiu, CC1; Huang, LH; Ma, HY; Shen, DZ; Ding, Y: Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. *Electrochemistry communications* 11:7, 1365-1368 (2009)
18. Informace z URL: <<http://www.metrohm.com/com/Produkte2/Electrodes/VASolidStateWorking.html?identifier=61204140&language=en&name=Gold+Electrode+Tip>> [cit. 13.5.2012]
19. Chládková, B: *Voltametrické stanovení 5-nitrobenzimidazolu za využití netradičních elektrodových materiálů*, Diplomová práce, Univerzita karlova v Praze, Praha (2012)
20. Vyskočil, V.; Labuda, J.; Barek, J.: Voltammetric detection of damage to DNA caused by nitro derivatives of fluorene using an electrochemical DNA biosensor, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397, 233-241 (2010)



21. Vyskocil, V.; Navratil, T.; Danhel, A.; Dedik, J.1; Krejcova, Z.; Skvorova, L.; Tvrdikova, J.; Barek, J.: Voltammetric Determination of Selected Nitro Compounds at a Polished Silver Solid Amalgam Composite Electrode. *Electroanalysis* 23:1, 129-139 (2011)
22. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2. vydání. John Wiley, New York (2001).
23. Šmejkalová, H.: *Voltametrické stanovení 4-nitrofenolu na velkoplošné uhlíkové filmové elektrodě*, Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, Praha (2011).
24. Vyskočil, V.; Daňhel, A.; Fischer, J.; Novotný, V.; Deýlová, D; Musilová-Karaová, J.; Maixnerová, L.; Pecková, K.; Barek, J.: Krása a užitečnost nových elektrodových materiálů, *Chemické listy*: 104, 1181-1195 (2010).