

## VYUŽITÍ VISÍCÍ RTUŤOVÉ KAPKOVÉ ELEKTRODY MODIFIKOVANÉ OKTAN-1-THIOLEM VE VOLTAMETRICKÉ ANALÝZE GENOTOXICKÝCH ENVIRONMENTÁLNÍCH POLUTANTŮ

VÍT PRCHAL<sup>a\*</sup>, VLASTIMIL VYSKOČIL<sup>a</sup>, ALEŠ DAŇHEL<sup>a</sup>, JIŘÍ BAREK<sup>a</sup> a JOSEPH WANG<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2, <sup>b</sup> Department of Nanoengineering, University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive, 92093-0448 La Jolla, CA, USA  
prchal@natur.cuni.cz, vyskocil@natur.cuni.cz

Došlo 15.12.10, přijato 3.1.11.

Klíčová slova: nitrobenzen, 1-nitronaftalen, 2-nitrofluoren, 9-nitroanthracen, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, nitromethan, visící rtuťová kapková elektroda, chemická modifikace, oktan-1-thiol, diferenční pulsní voltametrie

### Úvod

Nitroderiváty aromatických uhlovodíků a fenolů patří k intenzivně sledovaným prioritním polutantům životního prostředí, neboť bylo prokázáno, že expozice těmito látkám zvyšuje riziko výskytu nádorových onemocnění<sup>1,2</sup>. Obě skupiny látek se vyskytují v emisích benzínových a naftových motorů<sup>3–5</sup>. Nitrofenoly se navíc do životního prostředí dostávají také při užívání některých pesticidních přípravků<sup>5</sup> a rostlinných růstových stimulantů<sup>6</sup>, jejichž hlavními složkami jsou 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol a 2-methoxy-5-nitrofenol. Snadná redukovatelnost nitroskupiny vázané na aromatickém jádře umožňuje jednoduché stanovení těchto látek pomocí elektrochemických metod<sup>7–9</sup>. V uplynulých pěti letech byla v naší UNESCO laboratoři elektrochemie životního prostředí věnována značná pozornost systematickému vývoji vysoce citlivých elektroanalytických metod<sup>10–14</sup> pro stanovení těchto látek na nových typech pracovních elektrod. Kromě dnes již klasického elektrodového materiálu – kovové rtuť<sup>7,15,16</sup> – se pro dostatečně citlivé stanovení osvědčily i materiály na bázi stříbrného pevného<sup>17–27</sup> či pastového<sup>25–29</sup>

amalgámu, pevných stříbrných kompozitů<sup>30–33</sup>, stříbrných amalgámových kompozitů<sup>33–35</sup> či uhlíkových kompozitů<sup>33,36–38</sup>, uhlíkové pasty<sup>39,40</sup> nebo borem dopovaných diamantových filmů<sup>41–45</sup>. Faktem však zůstává, že pouze předřazením separačního kroku před vlastní stanovení je možné docílit i dostatečné selektivity těchto metod<sup>7,8</sup>. Pro předběžnou separaci a prekoncentraci analytu z environmentálních či klinických matric, jako jsou pitná a říční voda či lidská moč, se nejlépe osvědčilo použití extrakce tuhou fází<sup>7,8,12</sup>. Pro stanovení směsi více analytů v jednom vzorku byla úspěšně použita vysokoúčinná kapalinová chromatografie s elektrochemickou detekcí<sup>24,46,47</sup>. Nevýhodou tohoto zajímavého spojení však zůstávají vysoké investiční a provozní náklady. Proto se do popředí zájmu současné elektroanalytické chemie stále více dostává snaha o zvýšení selektivity voltametrických stanovení typických směsí analytů přímo ve vsádkovém uspořádání. Jednou z možností, jak této cílené selektivity dosáhnout, je použití chemické modifikace povrchu pracovní elektrody (cit.<sup>48</sup>), která spočívá v navázání uspořádané vrstvy povrchově aktivní chemické látky (modifikátoru) na povrch elektrody. To pak vede k určité selektivě takto modifikované elektrody. Modifikátorů tvořících uspořádané vrstvy na kovových površích je známo velké množství, nejznámější jsou alifatické thiole<sup>49,50</sup>, z dalších modifikátorů lze uvést např. nařion<sup>51</sup>, alkoholy či mastné kyseliny<sup>52</sup>. Modifikace povrchu zlaté elektrody pomocí oktan-1-thiolu, ethanthiolu a dioktadecyldisulfidu byla úspěšně využita při voltametrickém stanovení směsi aminobenzenu a 4-aminobifenyly<sup>53</sup>, kdy při použití modifikace pracovní elektrody oktan-1-thiolem byla ve směsi obou aromatických aminů potlačena anodická odezva aminobenzenu, zatímco při použití modifikace elektrodového povrchu dioktadecyldisulfidem byly voltametrické odezvy aminobenzenu a 4-aminobifenyly ve směsi lépe rozlišené než při použití nemoifikované zlaté elektrody. Rovněž modifikace povrchu bismutové pracovní elektrody alifatickými thiole vedla ke změnám ve voltametrických odezvách daunomycinu a pikrové kyseliny<sup>54</sup>, u bismutové elektrody bylo navíc dosaženo větší stability uspořádané vrstvy při negativních potenciálech ve srovnání s pracovní elektrodou zlatou. Předpoklad obdobných změn ve voltametrickém chování jednotlivých složek směsi nitrovaných aromatických uhlovodíků a nitrofenolů byl použit jako ideový základ pro studium využití modifikace povrchu rtuťové pracovní elektrody vybraným alifatickým thiolem, jmenovitě oktan-1-thiolem, pro jejich selektivní stanovení ve směsi.

Při modifikaci rtuťové visící kapkové elektrody (HMDE) alifatickým thiolem vzniká na povrchu elektrody pomyslný „hřeben“, jehož hustota zubů je především dána třemi faktory<sup>49,50</sup>: délkou řetězce modifikátoru, koncentrací modifikátoru a dobou depozice modifikátoru na elektrodo-

\* Vít Prchal tuto práci úspěšně prezentoval na soutěži O cenu firmy Merck 2010 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie.

vý povrch. K pokrytí elektrodového povrchu dochází ve dvou fázích – nejdříve dojde k pokrytí 80 až 90 % povrchu elektrody (rychlý děj, trvá řádově minuty), k následnému dokonalému pokrytí povrchu elektrody je však zapotřebí řádově několika hodin. Tento krok je závislý na koncentraci roztoku modifikátoru. Vlastní uspořádanost vrstvy je dána délkou thiolového řetězce – u delších molekul dochází k intermolekulárním interakcím, což zapříčiňuje van der Waalsovy síly<sup>49</sup>, případně tvorba vodíkových můstků, pokud molekuly modifikátoru obsahují atomy a skupiny, které jejich tvorbu umožňují (–OH, –SH, –NH<sub>2</sub> aj.)<sup>50</sup>. Po modifikaci by na elektrodovém povrchu měla vzniknout uspořádaná vrstva thiolu s tím, že řetězce nesvírají s povrchem pravý úhel, ale aby zaujaly prostorově co nejvýhodnější pokrytí, dojde k mírnému „položení“ na povrch elektrody; úhel závisí na použitém modifikátoru<sup>49,50</sup>. Tato povrchově aktivní vrstva může danému analytu bránit v přístupu k povrchu elektrody, či přístup naopak zlepšuje (analyt se akumuluje v povrchově aktivní vrstvě modifikátoru). Změna elektrochemické odezvy analytu zde závisí na velikosti molekul analytu, jejich polaritě a použitém modifikátoru<sup>50</sup>. Při použití oktan-1-thiolu jako modifikátoru lze předpokládat nárůst odezvy u látek nepolárních a látek s menší velikostí molekuly, naopak látkám polárnějším či látkám s většími molekulami by měl být přístup k elektrodovému povrchu značně ztížen či znemožněn<sup>49</sup>.

Cílem této práce bylo voltametrické stanovení vybraných nitrovaných aromatických uhlovlků a nitrofenolů na HMDE a studium zvýšení jeho selektivity pomocí chemické modifikace povrchu této elektrody oktan-1-thiolem, což by usnadnilo detekci směsi těchto látek pomocí metod elektrochemických na místo finančně, časově a instrumentálně náročnějších chromatografických metod. Stanovovanými látkami (viz obr. 1) byly nitrobenzen (NB), 1-nitronaftalen (1-NN), 2-nitrofluoren (2-NF), 9-nitroanthracen (9-NA), 2-nitrofenol (2-NPh) a 4-nitrofenol (4-NPh); jako modelový zástupce nitroderivátů alifatických uhlovlků byl pro srovnání zvolen nitromethan.

## Experimentální část

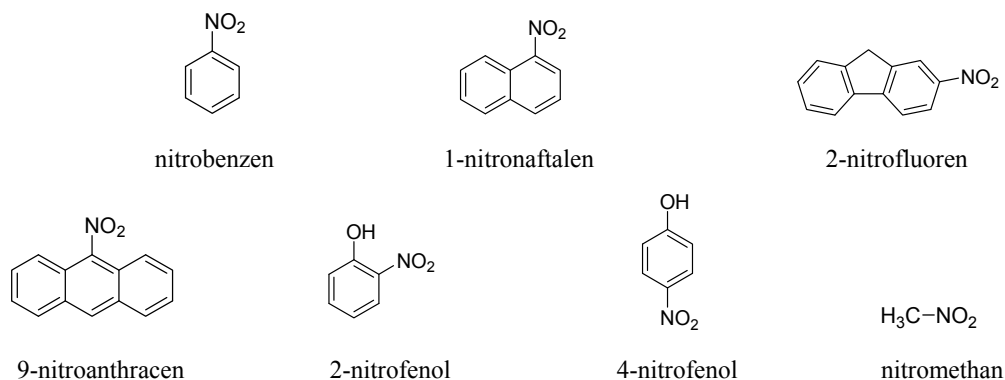
### Reagencie

Byly použity následující chemikálie: nitrobenzen (99,5%), 1-nitronaftalen (99%), 2-nitrofluoren (98%), 9-nitroanthracen (99,9%), 4-nitrofenol (99,5%) (vše Sigma-Aldrich, Praha, ČR), 2-nitrofenol (99%; Riedel-de-Haën, Seelze, SRN) a nitromethan (99%; P. P. H. Polskie odczyniki chemiczne, Gliwice, Polsko). Z těchto látek byly připraveny zásobní roztoky v methanolu (čistota p.a., Lachema, Brno, ČR) o koncentraci  $1 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>. Zásobní roztoky oktan-1-thiolu (98,5%; Sigma-Aldrich) (o koncentracích  $1 \cdot 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>,  $1 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> a  $1 \cdot 10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup>) v tetrahydrofuranu (98%; Sigma-Aldrich) byly připraveny rozpuštěním přesně odměřeného objemu tohoto modifikátoru. Všechny zásobní roztoky byly uchovávány ve tmě a v lednici při teplotě 4 °C (za těchto podmínek jsou zásobní roztoky všech použitých látek stabilní minimálně po dobu dvou měsíců<sup>55</sup>).

Brittonovy-Robinsonovy pufr (BR pufr) o příslušné hodnotě pH byly připraveny smísením roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 0,2 mol l<sup>-1</sup> s roztokem obsahujícím kyselinu trihydrogenboritou, trihydrogenfosforečnou a octovou, každou o koncentraci 0,04 mol l<sup>-1</sup> (všechny tyto chemikálie čistoty p.a., Lachema). Použitá deionizovaná voda byla produkována systémem Milli-Q<sub>plus</sub> (Millipore, Billerica, USA).

### Aparatura

Pro voltametrická měření diferenční pulsní voltametrie (DPV) byl použit elektrodový stojan s pracovní víceúčelovou rtuťovou elektrodou Metrohm 633 VA Stand (Metrohm, Zofingen, Švýcarsko). Pracovní elektroda (HMDE; povrch rtuťové kapky 0,52 mm<sup>2</sup>) byla vždy zapojena v tříelektrodovém zapojení s argentchloridovou referenční elektrodou (nasycený roztok chloridu draselného) a plíškovou platinovou pomocnou elektrodou. Elektrodový



Obr. 1. Strukturální vzorce stanovovaných nitrosloučenin

stojan byl řízený digitálním potenciostatem Autolab PGSTAT 10 a ovládaný softwarem GPES (General Purpose Electrochemical Software) verze 4.9 (vše Eco Chemie, Utrecht, Nizozemí). Pro DPV byl používán následující potenciálový program: výška pulsu  $-25$  mV, šířka pulsu 50 ms, rychlost nárůstu potenciálu  $10$  mV  $s^{-1}$ .

Hodnoty pH byly měřeny digitálním pH-metrem Jenway 4330 s kombinovanou skleněnou elektrodou typu 924 005 (vše Jenway, Chelmsford, Velká Británie).

### Pracovní postupy

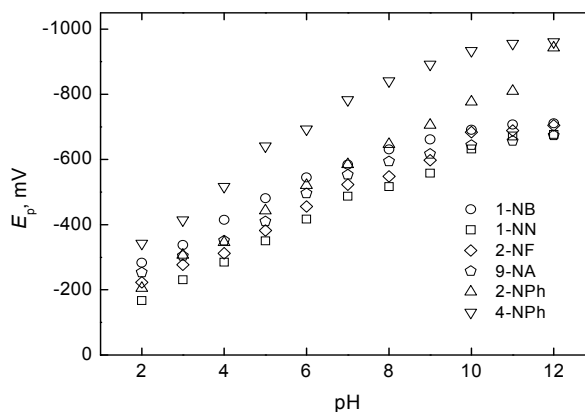
Při voltametrických měřeních byl do 10 ml odměrné baňky odpipetován 1,0 ml zásobního roztoku stanovované látky v methanolu, přidán methanol do celkového objemu 5,0 ml a roztok byl doplněn po značku BR pufrém o příslušném pH (výsledná koncentrace látky tedy byla  $1 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ ). Obsah baňky byl promíchán, převeden do voltametrické nádoby a zbaven kyslíku pětiminutovým probubláváním dusíkem (čistota 4.0, Linde, Praha, ČR). Každé další probublání stejného vzorku bylo zkráceno na 30 s. Po probublání byla automaticky vytvořena nová rtuťová kapka a zaznamenán DP voltamogram. Všechny křivky byly měřeny třikrát a poté statisticky vyhodnoceny. Všechna měření probíhala za laboratorní teploty. K provádění potřebných výpočtů a tvorbě grafů bylo použito programů Origin Pro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, USA) a Microsoft Excel 2003 (Microsoft Corporation, Redmond, USA).

Při modifikaci HMDE uspořádanou vrstvou oktan-1-thiolu bylo postupováno analogickým způsobem jako v případě modifikace zlaté pracovní elektrody v práci<sup>53</sup>. Mikronádobka upnutá v modifikačním stojanu byla naplněna roztokem modifikačního činidla a do něj byl ponořen konec kapiláry rtuťové elektrody. V roztoku oktan-1-thiolu byla vytvořena nová rtuťová kapka a modifikátor byl aplikován po dobu přesně 5 min v nemíchaném roztoku. Konec kapiláry byl opatrně vyjmut z roztoku (aby nedošlo k narušení povrchu či odtržení kapky), elektroda byla opláchnuta ponořením do deionizované vody a ponořena do analyzovaného roztoku. Po uplynutí inkubační doby 60 s, během které byl analyzovaný roztok probublán dusíkem po dobu 30 s, byl na takto modifikované HMDE zaznamenán DP voltamogram.

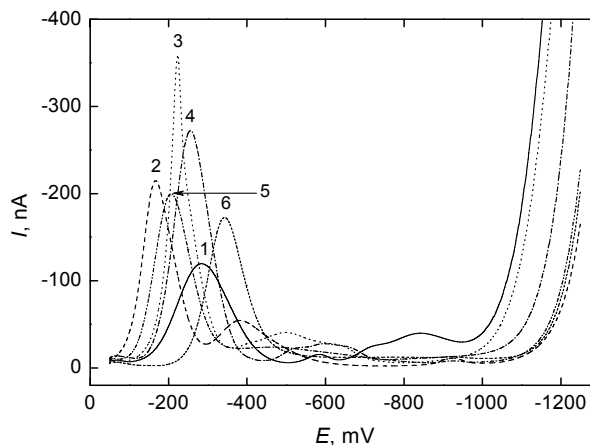
### Výsledky a diskuse

Voltametrické chování zkoumaných látek na nemodifikované HMDE

Voltametrické chování studovaných analytů o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$  na nemodifikované HMDE bylo zkoumáno v prostředí BR pufr – methanol (1:1) v rozmezí hodnot pH BR pufru od 2,0 do 12,0. Po změření a vyhodnocení odezev všech látek (na obr. 2 je zobrazena závislost potenciálu piků ( $E_p$ ) sledovaných látek na hodnotě pH použitého BR pufru) byly vytvořeny složené voltamogra-

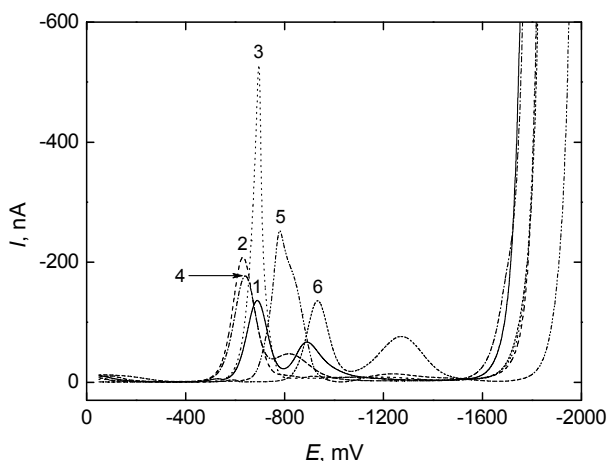


Obr. 2. Závislost potenciálu piku ( $E_p$ ) zkoumaných látek ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ ) na hodnotě pH použitého BR pufru; měřeno metodou DPV na nemodifikované HMDE v prostředí BR pufr – methanol (1:1)

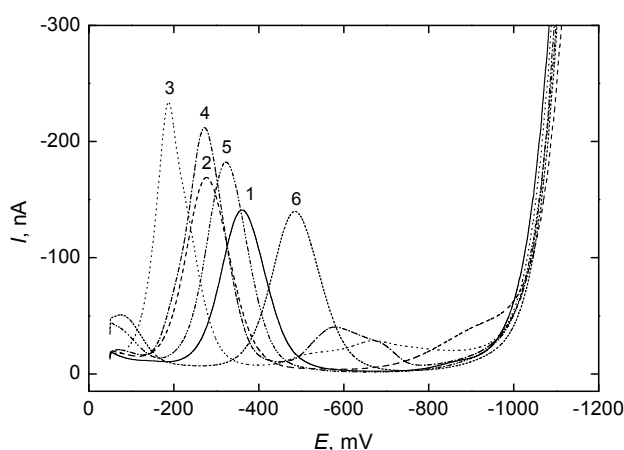


Obr. 3. DP voltamogramy zkoumaných látek ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ ) na nemodifikované HMDE v prostředí BR pufr pH 2,0 – methanol (1:1). Studované látky: NB (1), 1-NN (2), 2-NF (3), 9-NA (4), 2-NPh (5) a 4-NPh (6)

my pro jednotlivé hodnoty pH (pro ilustraci jsou na obr. 3 a 4 zobrazeny voltamogramy studovaných látek v prostředí BR pufr pH 2,0 – methanol (1:1) a BR pufr pH 10,0 – methanol (1:1)). Z těchto voltamogramů i z obr. 2 je patrné, že stanovení zkoumaných analytů ve směsi vedle sebe není až na výjimky možné a spolehlivé. Posun voltametrických piků jednotlivých látek k negativnějším hodnotám potenciálů se zvyšujícím se pH je prakticky u všech látek lineární, a mezi píky dvojic látek tedy nedochází ke vzniku výraznějších potenciálových rozdílů. Hodnota potenciálového rozdílu nutná pro možné současné stanovení dvou analytů činí v našem případě minimálně 300 mV. Těto hodnoty bylo dosaženo pouze v případě dvojic tvořených 4-NPh a jedním analytem ze skupiny nitrovaných aroma-



Obr. 4. DP voltamogramy zkoumaných látek ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) na nemodifikované HMDE v prostředí BR pufr pH 10,0 – methanol (1:1). Studované látky: NB (1), 1-NN (2), 2-NF (3), 9-NA (4), 2-NPh (5) a 4-NPh (6)



Obr. 5. DP voltamogramy zkoumaných látek ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) na oktan-1-thiolem ( $c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) modifikované HMDE v prostředí BR pufr pH 2,0 – methanol (1:1). Studované látky: NB (1), 1-NN (2), 2-NF (3), 9-NA (4), 2-NPh (5) a 4-NPh (6)

tických uhlovdíků v oblastech neutrálních a alkalických hodnot pH (viz obr. 4). I v těchto případech je však nutné přihlížet k faktu, že některé nitrované aromatické uhlovdíky právě v těchto prostředích poskytují více voltametrických piků, které rovněž úspěšně současné voltametrické stanovení vylučují. Na obr. 4 je názorně demonstrován tento fakt, kdy na základě rozdílů potenciálů piků lze teoreticky ve směsi voltametricky stanovit 4-NPh současně s NB, 1-NN, 2-NF či 9-NA. Prakticky by však bylo možné stanovit ve směsi pouze dvojice analytů 4-NPh/1-NN a 4-NPh/2-NF, jelikož v případě těchto látek dochází k minimální interferenci odpovídajících piků. Přestože všechny tři látky byly nalezeny ve výfukových emisích, je nízká pravděpodobnost výskytu jejich směsi v životním prostředí, protože nitrované aromatické uhlovdíky se nacházejí převážně vázané na částice polétavých emisí, zatímco nitrofenoly se nacházejí spíše v kondenzované fázi výfukových splodin<sup>3,5</sup>.

#### Voltametrické chování zkoumaných látek na HMDE modifikované oktan-1-thiolem

Modifikace HMDE oktan-1-thiolem byla zkoušena při třech koncentracích modifikátoru ( $c_{\text{mod}}$ ):  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  a  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ . Na modifikované HMDE byly proměřeny DP voltamogramy všech dříve zkoumaných látek a navíc nitromethanu. Všechna měření na modifikované HMDE probíhala v prostředí BR pufr pH 2,0 – methanol (1:1), aby nedocházelo k disociaci použitého thiolu (disociace  $-\text{SH}$  skupiny na skupinu  $-\text{S}^-$ )<sup>49</sup>. Koncentrace všech stanovených látek byly  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .

Při měření s nejvyšší koncentrací modifikátoru bylo zjištěno, že thiolová vrstva zabraňuje proniknutí analytů k povrchu elektrody (nebyly pozorovány žádné piky analytů v měřeném potenciálovém rozmezí 0 až  $-1200 \text{ mV}$ ).

Pouze při potenciálu  $-550 \text{ mV}$  docházelo nejspíše k narušení vrstvy modifikátoru, což se projevilo přítomností ostrého piků, jenž vykazoval hodnotu proudu v desítkách  $\mu\text{A}$ . V druhém bezprostředně následujícím voltametrickém skenu, který byl proveden na stejné rtuťové kapce ve stejném potenciálovém rozmezí, pak bylo možné pozorovat voltametrickou odezvu přítomného analytu (pík odpovídající desorpci modifikátoru již pozorován nebyl), která však jevila značnou míru nereprodukovatelnosti, a to jak v hodnotách proudu piků ( $I_p$ ), tak i potenciálu piků ( $E_p$ ) (pravděpodobně nedochází k úplnému rozpadnutí povrchově aktivní vrstvy, ale pouze k jejímu narušení<sup>56</sup>). Vzhledem k této skutečnosti bylo od dalších měření s touto koncentrací modifikátoru upuštěno.

Při střední koncentraci modifikátoru ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) lze na DP voltamogramech (viz obr. 5) zkoumaných látek měřených na modifikované HMDE pozorovat posun potenciálu piků většiny zkoumaných látek (s výjimkou 2-NF) k negativnějším potenciálům. Ke snížení  $I_p$  nedošlo v míře využitelné pro praktické stanovení látek vedle sebe (relativně velký pokles proudu piků lze pozorovat u 2-NF a 9-NA). Při této koncentraci modifikátoru byl pro srovnání také použit nitromethan, aby byl zjištěn vliv modifikace HMDE na nitrovaný alifatický uhlovdík. U nitromethanu prakticky nedošlo ke změně  $I_p$ , ale došlo k posunu  $E_p$  o  $150 \text{ mV}$  směrem k pozitivnějším potenciálům. V tabulce I je uvedeno srovnání hodnot  $E_p$  a  $I_p$  na nemodifikované a modifikované HMDE.

Při modifikaci HMDE oktan-1-thiolem o koncentraci  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  nebylo očekávaným projevem modifikace pouze snížení výšky piků či posun potenciálu piků, ale také možnost zvýšení proudu piků způsobená akumulací analytu ve vzniklé samoskladné vrstvě oktan-1-thiolu<sup>50</sup>. Voltametrické odezvy studovaných látek při modifikaci HMDE oktan-1-thiolem o koncentraci  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  (viz

Tabulka I

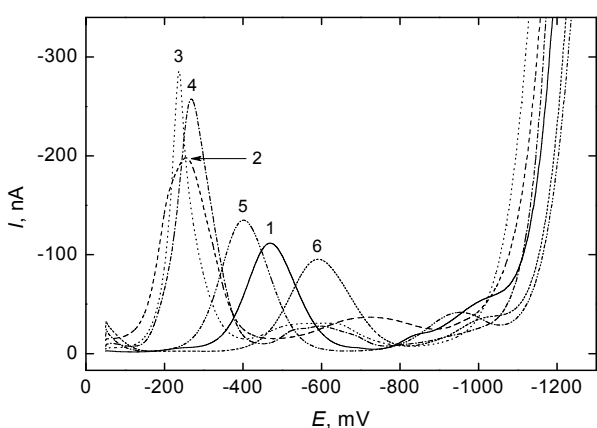
Potenciály píku ( $E_p$ ) a proudy píku ( $I_p$ ) stanovených látek ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) při DPV na nemodifikované a modifikované ( $c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) HMDE

Analyt	Nemodifikovaná HMDE		Modifikovaná HMDE		Posun ( $X_{\text{mod}} - X_{\text{nemod}}$ )	
	$E_p$ [mV] <sup>a</sup>	$I_p$ [nA] <sup>a</sup>	$E_p$ [mV] <sup>b</sup>	$I_p$ [nA] <sup>b</sup>	$\Delta E_p$ [mV]	$\Delta I_p$ [nA]
NB	-283	-120	$-362 \pm 11$	$-141 \pm 10$	$-79 \pm 11$	$-21 \pm 10$
1-NN	-165	-213	$-276 \pm 15$	$-169 \pm 11$	$-111 \pm 15$	$+44 \pm 12$
2-NF	-222	-354	$-187 \pm 12$	$-233 \pm 14$	$+35 \pm 12$	$+121 \pm 14$
9-NA	-254	-272	$-273 \pm 10$	$-210 \pm 13$	$-19 \pm 10$	$+62 \pm 13$
2-NPh	-206	-199	$-323 \pm 17$	$-182 \pm 11$	$-117 \pm 17$	$+17 \pm 11$
4-NPh	-344	-173	$-484 \pm 21$	$-140 \pm 12$	$-140 \pm 21$	$+33 \pm 12$

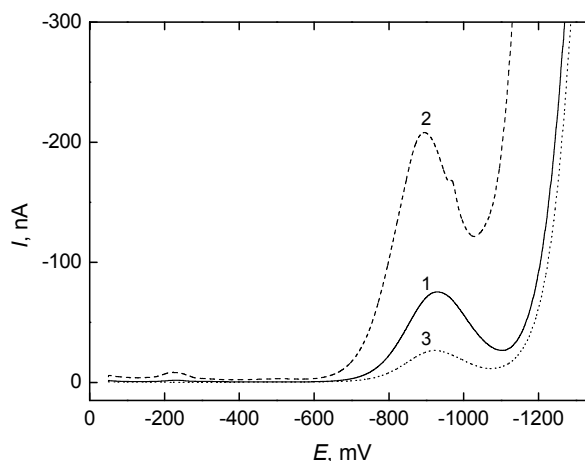
<sup>a</sup> Hodnoty  $E_p$  a  $I_p$  získané na nemodifikované HMDE nevykazovaly při počtu měření  $n = 3$  vyhodnocovacím programem GPES 4.9 postihnutele odchytky, a proto bylo od jejich statistického vyhodnocení upuštěno, <sup>b</sup> statistické vyhodnocení experimentálních dat provedeno na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  pro  $n = 3$

obr. 6) jsou však nižší než při užití nemodifikované HMDE, a k akumulaci analytu ve vzniklé samoskladné vrstvě tedy nedochází. V tabulce II je uvedeno srovnání hodnot  $E_p$  a  $I_p$  studovaných látek pro nemodifikovanou a modifikovanou HMDE.

Pouze u nitromethanu byla pozorována akumulace analytu do vrstvy modifikátoru doprovázená zvýšením  $I_p$  a posunem  $E_p$  přibližně o 30 mV k pozitivnějším hodnotám (viz obr. 7). Po prvním skenu, který vykazoval zvýšenou voltametrickou odezvu analytu, byla modifikovaná HMDE ponechána v analyzovaném roztoku bez míchání po dobu 10 min, aby mohl do vrstvy modifikátoru difuzí proniknout další analyt. Avšak jak je patrné z obr. 7, došlo ve druhém skenu ke snížení  $I_p$ , dokonce pod hodnotu  $I_p$  získanou na nemodifikované elektrodě. Výrazný posun  $E_p$



Obr. 6. DP voltamogramy zkoumaných látek ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) na oktan-1-thiolem ( $c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ) modifikované HMDE v prostředí BR pufr pH 2,0 – methanol (1:1). Studované látky: NB (1), 1-NN (2), 2-NF (3), 9-NA (4), 2-NPh (5) a 4-NPh (6)



Obr. 7. DP voltamogramy nitromethanu ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) na nemodifikované HMDE (1) a na oktan-1-thiolem ( $c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ) modifikované HMDE (2) v prostředí BR pufr pH 2,0 – methanol (1:1). Pík 3 náleží nitromethanu ve druhém skenu na oktan-1-thiolem modifikované HMDE ( $c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ) provedeném v analyzovaném roztoku po 10 min od provedení skenu prvního (2)

nitromethanu mezi tímto druhým skenem a skenem na nemodifikované elektrodě nebyl pozorován. Třetí sken (stále na stejné rtuťové kapce) byl proveden po dalších 60 s míchání roztoku. Získaná voltametrická odezva byla pak již prakticky totožná s odezvou získanou na nemodifikované HMDE. Z těchto výsledků bylo rovněž usouzeno, že kompaktnost oktan-1-thiolové vrstvy s časem klesá.

Tabulka II

Potenciály píku ( $E_p$ ) a proudu píku ( $I_p$ ) stanovených látek ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ ) při DPV na nemodifikované a modifikované ( $c_{\text{mod}} = 1 \cdot 10^{-6}$  mol  $l^{-1}$ ) HMDE

Analyt	Nemodifikovaná HMDE		Modifikovaná HMDE		Posun ( $X_{\text{mod}} - X_{\text{nemod}}$ )	
	$E_p$ [mV] <sup>a</sup>	$I_p$ [nA] <sup>a</sup>	$E_p$ [mV] <sup>b</sup>	$I_p$ [nA] <sup>b</sup>	$\Delta E_p$ [mV]	$\Delta I_p$ [nA]
NB	-283	-120	-468 ± 22	-111 ± 12	-185 ± 22	+9 ± 12
1-NN	-165	-213	-254 ± 15	-197 ± 11	-89 ± 15	+16 ± 11
2-NF	-222	-354	-237 ± 11	-284 ± 13	-15 ± 11	+70 ± 13
9-NA	-254	-272	-267 ± 10	-255 ± 11	-13 ± 10	+17 ± 11
2-NPh	-206	-199	-402 ± 25	-134 ± 15	-196 ± 25	+65 ± 15
4-NPh	-344	-173	-592 ± 21	-96 ± 17	-248 ± 21	+77 ± 17

<sup>a</sup> Hodnoty  $E_p$  a  $I_p$  získané na nemodifikované HMDE nevykazovaly při počtu měření  $n = 3$  vyhodnocovacím programem GPES 4.9 postihnutelné odchylky, a proto bylo od jejich statistického vyhodnocení upuštěno, <sup>b</sup> statistické vyhodnocení experimentálních dat provedeno na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  pro  $n = 3$

## Závěr

Voltametrické chování vybraných nitroderivátů aromatických uhlovodíků (nitrobenzenu, 1-nitronaftalenu, 2-nitrofluorenu a 9-nitroanthracenu) a nitrofenolů (2-nitrofenolu a 4-nitrofenolu) bylo studováno diferenční pulsní voltametrií na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) ve vodně-methanolicích prostředích (1:1) pufovaných Brittonovými-Robinsonovými pufrů (BR pufrů) o hodnotách pH v rozmezí 2,0 až 12,0. Bylo zjištěno, že všech šest studovaných látek nelze ve směsi stanovit vedle sebe z důvodu překryvu piků. Případné voltametrické stanovení na HMDE by bylo možné pouze v případě dvojic tvořených 4-nitrofenolem, který poskytuje pik při negativnějších potenciálech než zbylé sloučeniny, a 1-nitronaftalenem či 2-nitrofluorenem.

Modifikace HMDE pomocí oktan-1-thiolu byla zkoušena ve třech koncentracích modifikátoru ( $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  a  $1 \cdot 10^{-6}$  mol  $l^{-1}$ ) a byl sledován její vliv na voltametrickou odezvu studovaných látek v prostředí BR pufr pH 2,0 – methanol (1:1). Předpoklad, že se odezva některých látek potlačí nebo že dojde k výraznému posunu potenciálu píku, aby bylo možno stanovit zkoumané látky ve směsi, nebyl bohužel splněn. Ke změně chování studovaných látek sice docházelo, ale ne v míře použitelné pro praktické stanovení látek ve směsi. Alifatický nitromethan ve srovnání s aromatickými nitroderiváty vykazoval podobné chování. Bylo také ověřeno, že při vyšší koncentraci modifikátoru ( $1 \cdot 10^{-2}$  mol  $l^{-1}$ ) dochází při voltametrickém skenu k narušení integrity oktan-1-thiolové vrstvy, projevující se skokovým růstem proudu procházejícího roztokem při potenciálu  $-550$  mV. Při nižších koncentracích modifikačního činidla ( $1 \cdot 10^{-4}$  a  $1 \cdot 10^{-6}$  mol  $l^{-1}$ ) se tento jev neopakoval.

Zkoumána byla také možnost akumulace nitromethanu v oktan-1-thiolové vrstvě. Bylo pozorováno zvýšení proudu píku nitromethanu na modifikované HMDE (při koncentraci oktan-1-thiolu  $1 \cdot 10^{-6}$  mol  $l^{-1}$ ) oproti nemodifikované HMDE. Rovněž bylo zjištěno, že integrita oktan-1-

-thiolové vrstvy na povrchu HMDE s časem klesá, což se může projevit v nižší opakovatelnosti stanovení, pokud nejsou prováděna bezprostředně po modifikaci elektrodového povrchu.

Možnost dosáhnout pomocí modifikace povrchu elektrody rozdělení elektrochemických odezev studovaných látek, a tedy i jejich voltametrického stanovení ve směsi bude dále zkoumána. Kromě hlubšího systematického studia možnosti modifikace HMDE oktan-1-thiolovou vrstvou se nabízí použití stříbrné či zlaté pevné amalgámové elektrody modifikované rtuťovým meniskem nebo použití jiných modifikátorů (alifatických thiolů s odlišnou délkou uhlovodíkového řetězce či aromatických thiolů, např. benzen-thiolu či naftalenthliolu).

*Na tomto místě bychom rádi poděkovali za finanční podporu Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekty MSM0021620857, LC 06035, RP 14/63 a KONTAKT (AMVIS) projekt ME 10004 (NEMVAD)), Technologické agentuře České republiky (projekt TA01020565), Grantové agentuře Univerzity Karlovy v Praze (projekt 89710/2010/B-Ch/PrF) a projektu SVV 2011-263204.*

## LITERATURA

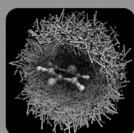
- Perrini G., Tomasello M., Librando V., Minniti Z.: *Ann. Chim.* 95, 567 (2005).
- Eichenbaum G., Johnson M., Kirkland D., O'Neill P., Stellar S., Bielawne J., DeWire R., Areia D., Bryant S., Weiner S., Desai-Krieger D., Guzzie-Peck P., Evans D. C., Tonelli A.: *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 55, 33 (2009).
- Lewtas J.: *Mutat. Res.-Rev. Mutat. Res.* 636, 95 (2007).
- Luttke J., Levsen K., Acker K., Wieprecht W., Moller D.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 74, 69 (1999).
- Harrison M. A. J., Barra S., Borghesi D., Vione D.,

- Arsene C., Olariu R. L.: *Atmos. Environ.* 39, 231 (2005).
6. Barek J., Ebertová H., Mejstřík V., Zima J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 59, 1761 (1994).
  7. Vyskočil V., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 173 (2009).
  8. Vyskočil V., Barek J., Jiránek I., Zima J., v knize: *Progress on Drinking Water Research* (Lefebvre M. H., Roux M. M., ed.), kap. 5, str. 171. Nova Science Publishers, New York 2008.
  9. Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: *Curr. Anal. Chem.* 4, 242 (2008).
  10. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
  11. Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: *Chem. Listy* 103, 889 (2009).
  12. Vyskočil V., Daňhel A., Fischer J., Novotný V., Deýlová D., Musilová-Karaová J., Maixnerová L., Pecková K., Barek J.: *Chem. Listy* 104, 1181 (2010).
  13. Vyskočil V., Daňhel A., Fischer J., Novotný V., Deýlová D., Horáková E., Barek J., Yosypchuk B., Wang J., v knize: *Sensing in Electroanalysis* (Vytřas K., Kalcher K., Švancara I., ed.), sv. 5, str. 13. University Press Centre, Pardubice 2010.
  14. Vyskočil V., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, v tisku (2011).
  15. Deýlová D., Barek J., Vyskočil V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 74, 1443 (2009).
  16. Vyskočil V., Barek J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 74, 1675 (2009).
  17. Vaňková L., Maixnerová L., Čížek K., Fischer J., Barek J., Navrátil T., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 100, 1105 (2006).
  18. Daňhel A., Pecková K., Čížek K., Barek J., Zima J., Yosypchuk B., Navrátil T.: *Chem. Listy* 101, 144 (2007).
  19. Pecková K., Barek J., Navrátil T., Yosypchuk B., Zima J.: *Anal. Lett.* 42, 2339 (2009).
  20. Vyskočil V., Navrátil T., Polášková P., Barek J.: *Electroanalysis* 22, 2034 (2010).
  21. Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Navrátil T.: *Electroanalysis* 18, 127 (2006).
  22. Fischer J., Vaňourková L., Daňhel A., Vyskočil V., Čížek K., Barek J., Pecková K., Yosypchuk B., Navrátil T.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 2, 226 (2007).
  23. Cabalková D., Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 103, 236 (2009).
  24. Daňhel A., Shiu K. K., Yosypchuk B., Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: *Electroanalysis* 21, 303 (2009).
  25. Yosypchuk B., Barek J.: *Chem. Listy* 103, 284 (2009).
  26. Yosypchuk B., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 189 (2009).
  27. Daňhel A., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, v tisku (2011).
  28. Niaz A., Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Sirajuddin, Bhanger M. I.: *Electroanalysis* 21, 1786 (2009).
  29. Daňhel A., Yosypchuk B., Vyskočil V., Zima J., Barek J.: *J. Electroanal. Chem.* 651, publikováno elektronicky [DOI: 10.1016/j.jelechem.2010.11.010] (2011).
  30. Navrátil T., Kopanica M.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 153 (2002).
  31. Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: *Anal. Lett.* 36, 2767 (2003).
  32. Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: *Anal. Lett.* 37, 603 (2004).
  33. Navrátil T., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 131 (2009).
  34. Yosypchuk B., Navrátil T., Lukina A. N., Pecková K., Barek J.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 52, 897 (2007).
  35. Vyskočil V., Navrátil T., Daňhel A., Dědík J., Krejčová Z., Škvorová L., Tvrđíková J., Barek J.: *Electroanalysis* 23, 129 (2011).
  36. Šebková S., Navrátil T., Kopanica M.: *Anal. Lett.* 38, 1747 (2005).
  37. Navrátil T., Šenholdová Z., Shanmugam K., Barek J.: *Electroanalysis* 18, 201 (2006).
  38. Vyskočil V., Labuda J., Barek J.: *Anal. Bioanal. Chem.* 397, 233 (2010).
  39. Novotný V., Barek J.: *Chem. Listy* 103, 217 (2009).
  40. Zima J., Švancara I., Barek J., Vytřas K.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 204 (2009).
  41. Musilová J., Barek J., Pecková K.: *Chem. Listy* 103, 469 (2009).
  42. Yosypchuk O., Pecková K., Barek J.: *Chem. Listy* 104, 186 (2010).
  43. Maixnerová L., Pecková K., Barek J., Klímová H.: *Chem. Listy* 104, 191 (2010).
  44. Pecková K., Musilová J., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 148 (2009).
  45. Pecková K., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, v tisku (2011).
  46. Zima J., Dejmková H., Barek J.: *Electroanalysis* 19, 185 (2007).
  47. Pecková K., Jandová K., Maixnerová L., Swain G. M., Barek J.: *Electroanalysis* 21, 316 (2009).
  48. Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. John Wiley & Sons, třetí vydání, Hoboken 2006.
  49. Kraack H., Tamam L., Sloutskin E., Deutsch M., Ocko B. M.: *Langmuir* 23, 7571 (2007).
  50. Ulman A.: *Chem. Rev.* 96, 1533 (1996).
  51. Fu Y., Xu M. T., Li X., Du M., Wang J. X., Zhou F. M.: *Electroanalysis* 20, 888 (2008).
  52. Khanova L. A., Evstefeeva Y. E.: *Russ. J. Electrochem.* 42, 1079 (2006).
  53. Carrillo I., Quintana M. C., Esteva A. M., Hernandez L., Hernandez P.: *Electroanalysis* 20, 2614 (2008).
  54. Adamovski M., Zajac A., Grundler P., Flechsig G. U.: *Electrochem. Commun.* 8, 932 (2006).
  55. Prchal V.: *Bakalářská práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2009.
  56. Brucknerlea C., Kimmel R. J., Janata J., Conroy J. F. T., Caldwell K.: *Electrochim. Acta* 40, 2897 (1995).

**V. Prchal<sup>a</sup>, V. Vyskočil<sup>a</sup>, A. Daňhel<sup>a</sup>, J. Barek<sup>a</sup>, and J. Wang<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague, <sup>b</sup> Department of Nanoengineering, University of California, San Diego, La Jolla, USA): **The Use of a Hanging Mercury Drop Electrode Modified with Octane-1-thiol in Voltammetric Analysis of Genotoxic Environmental Pollutants**

Voltammetric behavior of some genotoxic nitro derivatives of aromatic hydrocarbons (nitrobenzene, 1-nitronaphthalene, 2-nitrofluorene, and 9-nitroanthracene) and nitrophenols (2- and 4-nitrophenol) has been studied with the aim to improve the selectivity of their simultaneous voltammetric determination at a hanging mercury drop electrode (HMDE) modified with octane-1-thiol. Optimum conditions were investigated in Britton-Robinson (BR)

buffer – methanol (1:1) at pH 2.0 – 12.0. At an unmodified HMDE, only the 4-nitrophenol/1-nitronaphthalene and 4-nitrophenol/2-nitrofluorene pairs could be simultaneously determined in neutral and alkaline media due to the peak potential differences higher than 300 mV. After modification of HMDE with  $1 \cdot 10^{-4}$  and  $1 \cdot 10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup> octane-1-thiol, the peak potentials of most analytes (in BR buffer of pH 2.0 – methanol 1:1) were shifted to more negative values and their peak heights decreased. Only in the case of nitromethane, the modification of HMDE with  $1 \cdot 10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup> octane-1-thiol led to a positive potential shift and to an increased voltammetric response, caused probably by its accumulation in the octane-1-thiol monolayer. However, the differences in the peak potentials of the analytes at unmodified and modified HMDE were not sufficient for their simultaneous determination. Further improvement and optimization of the determinations of environmental pollutants are investigated.



# STARS

Supporting Talented PhD Research Students

## 6 PhD positions in chemistry

- **New electrode materials for HPLC-ED of genotoxic organic pollutants**  
(supervisor: Jiří Barek)
- **New generation of contrast agents for magnetic resonance imaging**  
(supervisor: Jan Kotek)
- **Fungal nitrilases in biocatalysis**  
(supervisor: Karel Bezouška)
- **Studies on molecular architecture of fungal glycosidases**  
(supervisor: Helena Ryšlavá)
- **Conjugated polymer networks for adsorption applications**  
(supervisor: Jan Sedláček)
- **Development of enantioselective allylation and its application in stereoselective synthesis of bioactive compounds**  
(supervisor: Martin Kotora)

Deadline for application: March 7, 2011

[www.natur.cuni.cz/stars](http://www.natur.cuni.cz/stars)