

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ GENOTOXICKÝCH DINITRONAFTALENŮ POMOCÍ RTUŤOVÝM MENISKEM MODIFIKOVANÉ STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODY

ALEŠ DAÑHEL<sup>a</sup>, KAROLINA PECKOVÁ<sup>a</sup>,  
KAREL ČÍŽEK<sup>a</sup>, JIŘÍ BAREK<sup>a</sup>, JIŘÍ ZIMA<sup>a</sup>,  
BOGDAN YOSYPCHUK<sup>b</sup> a TOMÁŠ NAVRÁTIL<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2

<sup>b</sup> Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8  
kpeckova@natur.cuni.cz

Došlo 19.1.06, přijato 15.6.06.

**Klíčová slova:** 1,3-dinitronaftalen, 1,5-dinitronaftalen, 1,8-dinitronaftalen, voltametrie, rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda

#### Úvod

1,3-Dinitronaftalen (1,3-DNN), 1,5-dinitronaftalen (1,5-DNN) a 1,8-dinitronaftalen (1,8-DNN) patří do skupiny genotoxických nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků (NPAH)<sup>1–3</sup>. Tyto dinitronaftaleny (DNN) nalézají své uplatnění jako meziprodukty v barvářském průmyslu, v organických syntézách a 1,5-DNN i při výrobě výbušnin<sup>4,5</sup>. Životní prostředí je těmito látkami kontaminováno zejména spalovacími procesy fosilních paliv a fotochemickými reakcemi polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) s oxidy dusíku v atmosféře<sup>6,7</sup>. Vedle DNN vznikají při těchto procesech i mononitronaftaleny, dále jejich methylderiváty a celá řada vyšších nitrovaných polycyklických aromatických uhlovodíků. Nízké koncentrace těchto látek se nejčastěji stanovují poměrně drahými přístroji typu GC-MS a HPLC s fluorescenční a chemiluminiscenční detekcí<sup>8–11</sup>. Díky přítomným elektrochemicky redukovatelným nitroskupinám lze s výhodou ke stanovení mononitronaftalenů<sup>12,13</sup> a DNN (cit.<sup>14–17</sup>) využít moderní elektroanalytické metody s použitím rtuťových elektrod. Jelikož s ohledem na toxicitu rtuti omezuje legislativa EU práci s touto látkou<sup>18</sup>, jsou

vyvíjena jiná netoxická elektroanalytická čidla na bázi nových druhů kapalných, pastových a pevných elektrod z netradičních elektrochemických materiálů.

V rámci tohoto výzkumu byla na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR vyvinuta stříbrná pevná amalgámová elektroda (AgSAE), jejíž povrch je možno leštit nebo modifikovat meniskem rtuťového amalgámu či filmu<sup>19–22</sup>. V této práci jsme se zaměřili na optimalizaci podmínek stanovení výše uvedených dinitronaftalenů pomocí netoxické rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody (m-AgSAE) (viz obr. 1).

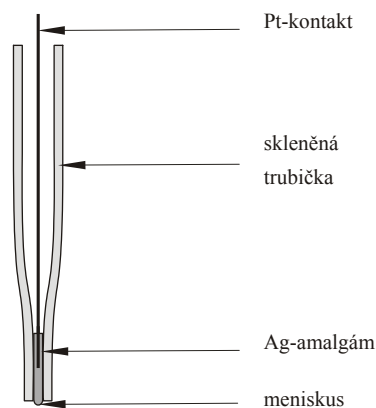
Citlivost stanovení pomocí m-AgSAE je sice v porovnání s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE) nižší, avšak dostatečná pro řadu environmentálních aplikací. Tato elektroda vyniká nízkými pořizovacími náklady, mechanickou stabilitou umožňující její použití ve spojení s průtokovými metodami (HPLC, FIA a SIA), snadnou manipulovatelností umožňující její použití ve spojení s přenosnými elektrochemickými analyzátoři a potenciálovým oknem srovnatelným s HMDE (cit.<sup>19–22</sup>).

#### Experimentální část

##### Reagencie

Studované látky: 1,3-dinitronaftalen (C.A.S. Name: 1,3-dinitronaphthalene; C.A.S. Registry Numer: [606-37-1], 97 %), 1,5-dinitronaftalen (C.A.S. Name: 1,5-dinitronaphthalene; C.A.S. Registry Numer: [605-71-0], 98 %), 1,8-dinitronaftalen (C.A.S. Name: 1,8-dinitronaphthalene; C.A.S. Registry Numer: [602-38-0], 97 %), vše Sigma-Aldrich.

Zásobní roztok studovaných dinitronaftalenů o kon-



Obr. 1. Schéma rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody (m-AgSAE)

centraci  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  byl připraven rozpuštěním 0,02226 g studované látky ve 100 ml methanolu. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku uvedeným rozpouštědlem. Všechny roztoky byly uchovávány ve tmě za laboratorní teploty. Spektrofotometrii v UV oblasti bylo zjištěno<sup>14</sup>, že tyto zásobní roztoky jsou stále po dobu 4 měsíců (1,3-DNN), 6 měsíců (1,5-DNN) a 8 měsíců (1,8-DNN). Další použité chemikálie – kyselina boritá, octová kyselina (99%), kyselina fosforečná (85%), hydroxid sodný, methanol (MeOH), chlorid draselný – byly čistoty p.a. (Lachema Brno, ČR). Brittonovy-Robinsonovy tlumivé roztoky (BR) o příslušném pH byly připraveny smísením  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  NaOH s roztokem obsahujícím kyselinu boritou, fosforečnou a octovou, každou o koncentraci  $0,04 \text{ mol l}^{-1}$ . Pro přípravu vodných roztoků byla používána deionizovaná voda (Milli-Q plus systém, Millipore, USA). Používané roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách. Kyslík byl ze studovaných roztoků odstraňován pětiminutovým probubláním dusíkem čistoty 4.0 (Linde, Praha).

#### Aparatura

Při voltametrických měřeních byla použita sestava Eco-Tribo Polarograph se softwarem Polar Pro verze 5.1 (EcoTrend Plus, Praha, ČR), pracujícím v operačním systému Windows XP (Microsoft Corporation, USA). Měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení s referenční argentschloridovou elektrodou ( $3 \text{ mol l}^{-1}$  KCl) typu 10-20+ (Elektrochemické Detektory, Turnov, ČR). Jako pomocná elektroda byla použita platinová drátková elektroda (Monokrystaly, Turnov). Jako pracovní sloužila meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda (m-AgSAE; výr. č. 0 X-04-01, EcoTrend Plus, Praha). Při DP voltametrii byla používána polarizační rychlost  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , pulsy o šířce 100 ms a modulační amplituda  $-50 \text{ mV}$ . Přesné pH tlumivých roztoků bylo zjišťováno pomocí digitálního pH-metru Jenway (typ 4330) s kombinovanou skleněnou elektrodou (typ 924 005) (vše

Jenway, Essex, Velká Británie). pH-metr byl kalibrován standardními vodnými pufrů za laboratorní teploty. V textu je dále často používána hodnota výsledného  $\text{pH}^f$  základního elektrolytu, tvořeného směsí MeOH a BR pufru, měřená takto kalibrovaným pH metrem. Tato hodnota tudíž není termodynamická veličina, ale pomocný parametr zavedený za účelem co nejstručnější charakterizace měřených roztoků.

#### Pracovní postupy

Při voltametrických stanoveních bylo postupováno tak, že do 10 ml odměrné baňky byl odpipetován příslušný objem zásobního roztoku DNN, přidán methanol do celkového objemu 5 ml a po promíchání byl roztok doplněn BR pufrům o daném pH po značku. Před vstupem dusíku do polarografické nádoby byla zařazena promývačka obsahující směs methanol-voda o stejném poměru jako analyzovaný roztok. Analyzovaný roztok byl zbaven kyslíku pětiminutovým probubláváním dusíkem a poté byl proveden záznam voltametrické křivky. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty. Výšky píků 1,3-DNN a 1,5-DNN byly vyhodnocovány od spojnice minim před prvním a za druhým píkem. Výška píků 1,8-DNN byla stanovena od nalezené spojnice minim před a za měřeným píkem. Aby bylo zaručeno dosažení reprodukovatelných výsledků, bylo nutno před vlastním měřením provést předúpravu pracovní elektrody m-AgSAE. Ta je tvořena třemi kroky: amalgamace, elektrochemická aktivace a regenerace. Amalgamací se rozumí vytvoření menisku stříbrného amalgámu ponořením elektrody na cca 15 s do rtuti. Tuto operaci je nutno opakovat asi po 5 dnech měření nebo pokud elektroda přestane poskytovat spolehlivé výsledky. Elektrochemická aktivace se provádí vždy na začátku pracovního dne v  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  roztoku KCl bez probublání dusíkem vložením napětí  $-2200 \text{ mV}$  po dobu 300 s. Regenerace se provádí v analyzovaném roztoku při současném bublání dusíkem a míchání roztoku před každým měřením. Na elektrodu je střídavě vkládán pozitivnější ( $E_{in}$ ) a nega-

Tabulka I

Závislost velikosti potenciálového okna a regeneračních potenciálů m-AgSAE na pH v prostředí MeOH-BR pufr (1:1)

pH	$\text{pH}^f$	$E_{in}$ [mV]	$E_{fin}$ [mV]	$E_{poz}$ [mV]	$E_{neg}$ [mV]
2,05	2,5	-100	-950	300	-1200
4,00	4,8	-200	-1050	200	-1400
6,01	6,9	-300	-1150	100	-1680
8,02	8,7	-300	-1200	80	-1770
10,00	10,4	-300	-1200	0	-1900
12,00	12,1	-400	-1300	-90	-1900

pH – pH připraveného BR pufru;  $\text{pH}^f$  – pH směsi methanol-BR pufr (1:1);  $E_{in}$  – počáteční (pozitivnější) potenciál regenerace m-Ag-SAE;  $E_{fin}$  – konečný (negativnější) potenciál regenerace m-Ag-SAE;  $E_{poz}$  – pozitivní okraj potenciálového okna, při kterém dosáhne anodický proud hodnoty  $1 \mu\text{A}$ ;  $E_{neg}$  – negativní okraj potenciálového okna, při kterém dosáhne katodický proud hodnoty  $1 \mu\text{A}$

tivnější ( $E_{\text{fin}}$ ) regenerační potenciál v intervalech 0,1 s ve 150 cyklech. Hodnoty potenciálů  $E_{\text{in}}$  a  $E_{\text{fin}}$ , společně s hodnotami potenciálů charakterizujícími okraje potenciálového okna, kdy proud dosáhne hodnoty 1  $\mu\text{A}$  při rozkladu samotného základního elektrolytu ( $E_{\text{neg}}$ ) anebo rozpouštění materiálu pracovní elektrody ( $E_{\text{pos}}$ ), jsou pro jednotlivá  $\text{pH}^{\text{f}}$  uvedeny v tabulce I. Mez stanovitelnosti ( $L_{\text{O}}$ ) byla počítána programem ADSTAT, který ji počítá jako nejmenší hodnotu signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního grafu dostatečně malá a rovná číslu 0,1 (cit.<sup>23</sup>).

## Výsledky a diskuse

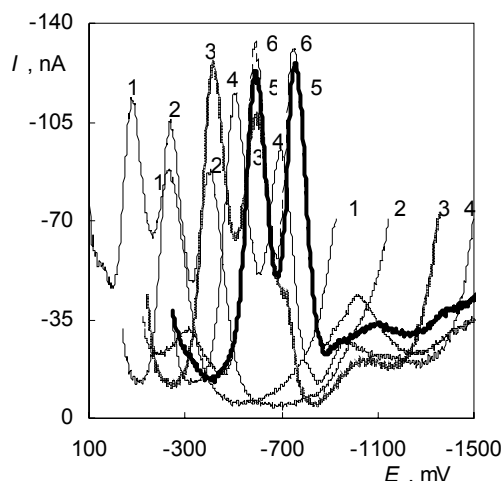
V práci<sup>14</sup> byl pro stanovení DNN pomocí HMDE zjištěn optimální poměr methanol – vodný BR pufr (1:1). V tomto prostředí byly pomocí m-AgSAE naměřeny DP voltamogramy dinitronaftalenů o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  v závislosti na  $\text{pH}^{\text{f}}$  (obr. 2, 3 a 4). Jak je patrné, 1,3-DNN (obr. 2) a 1,5-DNN (obr. 3) poskytují dva píky, zatímco 1,8-DNN (obr. 4) poskytuje pík jediný. Na základě analogického chování 1,3-DNN a 1,5-DNN při redukci na rtuťových elektrodách<sup>14–16</sup> lze předpokládat, že každý z pozorovaných píků odpovídá čtyřelektronové redukci jednotlivých nitroskupin na příslušný hydroxylamin (-NHOH), takže výsledným produktem redukce je příslušný bis(hydroxylamino) derivát. Pozorované oddělení těchto redukčních kroků lze v případě 1,3-DNN a 1,5-DNN připsat zvýšené elektronové hustotě v místě první nitroskupiny během její redukce a +M efektu vzniklé hydroxylaminové skupiny, která znesnadňuje následnou redukci druhé nitroskupiny a posouvá tak její půlvlnový potenciál k negativnějším hodnotám. Následná čtyřelektronová současná redukce obou hydroxylaminů na diaminoderivát probíhající na HMDE v kyselých prostředích<sup>15,16</sup> není na

m-AgSAE patrná.

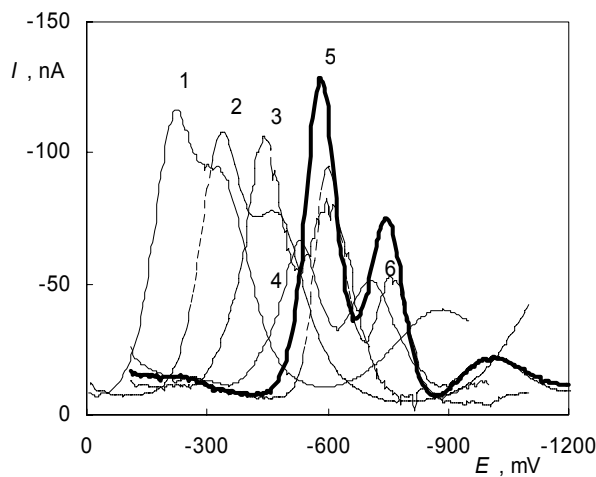
Redukce 1,8-DNN probíhá odlišným mechanismem, ale taktéž v souladu s chováním této látky na rtuťových elektrodách<sup>17</sup>: 1,8-DNN je redukován osmi elektrony v jediném kroku na 1,8-naftopyrazol, který může být v kyselých prostředích dále redukován na dihydroderivát pyrazolu či případně až na 1,8-diaminonaftalen. Minimálně dvojnásobné množství elektronů potřebné pro tuto redukci v porovnání s čtyřelektronovou redukcí jednotlivých nitroskupin v případě 1,3-DNN a 1,5-DNN je příčinou vyšších píků 1,8-DNN v porovnání s ostatními studovanými DNN.

S rostoucím  $\text{pH}^{\text{f}}$  dochází k posunu potenciálového okna společně se signálem studovaných dinitronaftalenů k negativnějším potenciálům.  $\text{pH}^{\text{f}}$  10,4 bylo zvoleno jako optimální vzhledem k nejvyšším a dobře vyhodnotitelným píkům studovaných DNN. Dále byly nalezeny optimální regenerační potenciály  $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$  a  $E_{\text{fin}} = -1800 \text{ mV}$ , při kterých při opakovaném měření téhož roztoku o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  dostaneme pík analytu, jehož výška, tvar i poloha se při opakovaných měřeních mění minimálně. Opakovatelnost signálu 1,8-DNN dokumentuje obr. 5. Za těchto podmínek je relativní směrodatná odchylka (RSD) asi 1,3 %. Jiné regenerační potenciály způsobí při opakovaném měření pokles výšky píku analytů nebo změnu potenciálu maxima píku vlivem pasivace povrchu amalgámového menisku elektrody produkty elektrodové reakce.

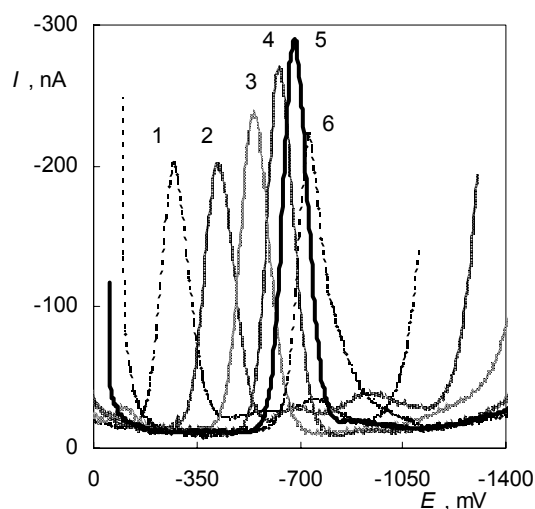
Pro všechny DNN byly tedy nalezeny stejné optimální podmínky: MeOH-BR pufr (1:1);  $\text{pH}^{\text{f}}$  10,4;  $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$  a  $E_{\text{fin}} = -1800 \text{ mV}$ . Za těchto podmínek byly proměřeny DP voltamogramy v závislosti na koncentraci analytu v intervalu 0,2–100  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , pro nejnižší dosažené koncentrační rozmezí jsou příslušné voltamogramy znázorněny na obr. 6 (1,3-DNN), obr. 7 (1,5-DNN) a obr. 8 (1,8-DNN). Na obr. 9 a 10 je pro ilustraci získaná kalibrační



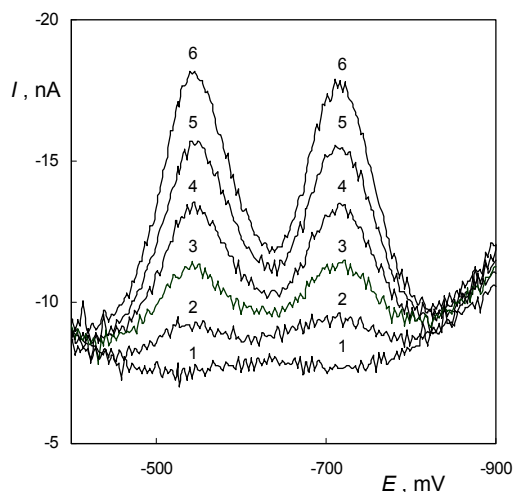
Obr. 2. DP voltamogramy 1,3-DNN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) v závislosti na  $\text{pH}^{\text{f}}$  směsi MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$ : (1) 2,5; (2) 4,8; (3) 6,9; (4) 8,7; (5) 10,4; (6) 12,1



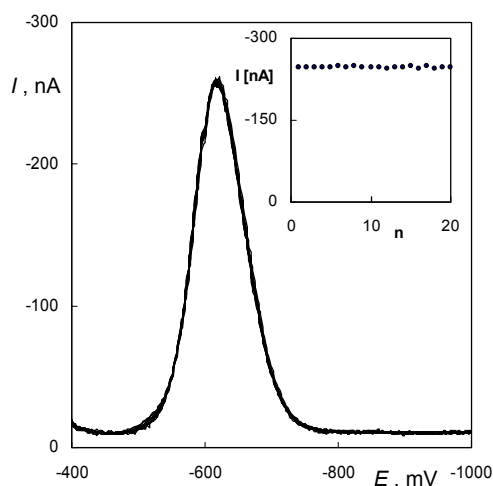
Obr. 3. DP voltamogramy 1,5-DNN ( $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) v závislosti na  $\text{pH}^{\text{f}}$  směsi MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$ : (1) 2,5; (2) 4,8; (3) 6,9; (4) 8,7; (5) 10,4; (6) 12,1



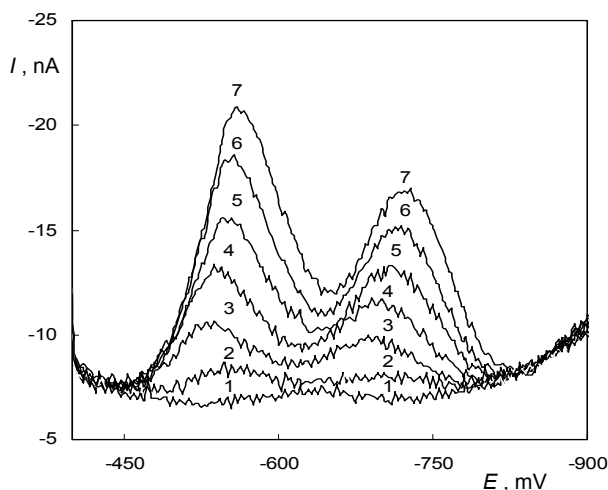
Obr. 4. DP voltamogramy 1,8-DNN ( $c = 1.10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) v závislosti na  $\text{pH}^{\text{f}}$  směsi MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$ : (1) 2,5; (2) 4,8; (3) 6,9; (4) 8,7; (5) 10,4; (6) 12,1



Obr.6. DP voltamogramy 1,3-DNN v prostředí MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$  10,4;  $c(1,3\text{-DNN})$  ( $\text{mol l}^{-1}$ ): (1) základní elektrolyt; (2)  $2.10^{-6}$ ; (3)  $4.10^{-6}$ ; (4)  $6.10^{-6}$ ; (5)  $8.10^{-6}$ ; (6)  $10.10^{-6}$ ;  $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$ ;  $E_{\text{fin}} = -1800 \text{ mV}$



Obr. 5. Opakovatelnost 20 signálů 1,8-dinitronaftenu ( $c = 1.10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) při  $E_{\text{in}} -100 \text{ mV}$  a  $E_{\text{fin}} -1800 \text{ mV}$  v prostředí MeOH-BR pufr (1:1), vložená závislost výšky píku I na pořadovém čísle měření  $n$



Obr. 7. DP voltamogramy 1,5-DNN v prostředí MeOH-BR pufr (1:1)  $\text{pH}^{\text{f}}$  10,4;  $c(1,5\text{-DNN})$  ( $\text{mol l}^{-1}$ ): (1) základní elektrolyt; (2)  $2.10^{-6}$ ; (3)  $4.10^{-6}$ ; (4)  $6.10^{-6}$ ; (5)  $8.10^{-6}$ ; (6)  $10.10^{-6}$ ;  $E_{\text{in}} = -100 \text{ mV}$ ;  $E_{\text{fin}} = -1800 \text{ mV}$

závislost 1,3-DNN. Je zřejmé, že při vyšších koncentracích analytů se kalibrační závislosti odchylují od přímky (viz obr. 9), lineární dynamický rozsah je pro studované analyty uveden v tabulce II. V případě 1,8-DNN, který poskytuje jediný pík, lze stanovení provést i v submikromolárním koncentračním rozmezí (viz obr. 8) díky jeho vyšší výšce v porovnání s ostatními DNN. Parametry kalibračních přímek a meze stanovitelnosti, určené pomocí programu ADSTAT<sup>23</sup>, jsou uvedeny v tabulce II.

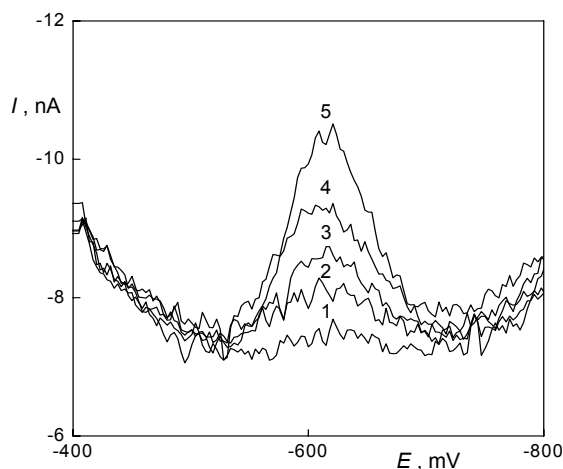
Pro stanovení nižších koncentrací byla testována metoda adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV). Analyzované DNN však mají slabou schopnost adsorbovat se na povrchu m-AgSAE a během opakování měření dochází k poklesům signálů, takže AdSV není využitelná.

Tabulka II

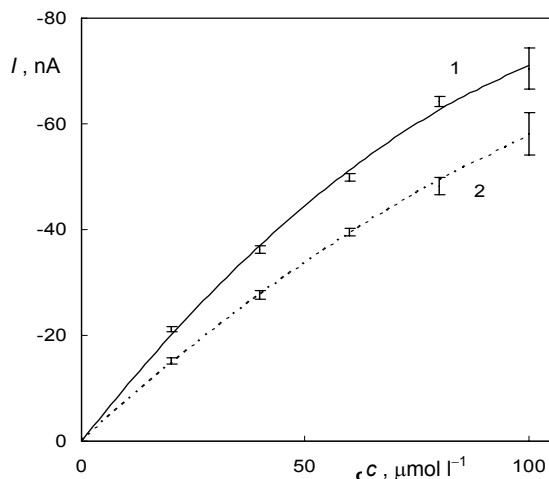
Parametry kalibračních přímků studovaných DNN v prostředí MeOH-BR pufr (1:1); pH<sup>f</sup> 10,4;  $E_{in} = -100$  mV a  $E_{fin} = -1800$  mV

Látka	Pík	Směrnice [ $\text{nA l } \mu\text{mol}^{-1}$ ]	Úsek [nA]	$R^2$	$L_Q$ [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	LDR [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]
1,3-DNN	1.	-1,121	-0,04	0,9963	2	2–40
1,3-DNN	2.	-0,994	-0,16	0,9992	2	2–40
1,5-DNN	1.	-1,264	-0,23	0,9990	1	2–40
1,5-DNN	2.	-0,807	-0,46	0,9998	1	2–40
1,8-DNN	1 <sup>a,c</sup>	-2,998	0,23	0,9983	0,5	1–10
1,8-DNN	1 <sup>b,c</sup>	-2,551	-0,19	0,9426	0,5	0,25–1

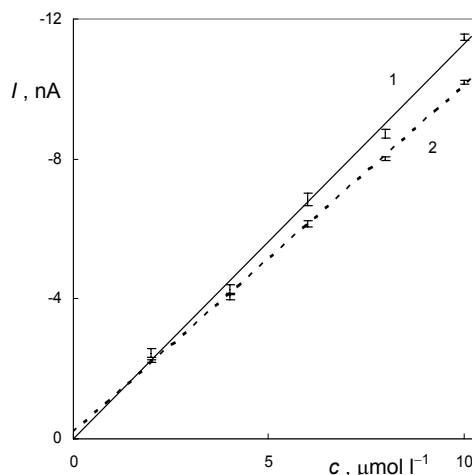
R – korelační koeficient, LDR – lineární dynamický rozsah, <sup>a</sup> parametry kalibrační přímky v koncentračním rozsahu 1–10  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , <sup>b</sup> parametry kalibrační přímky v koncentračním rozsahu 0,25–1,00  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , <sup>c</sup> látka poskytuje pouze 1 pik



Obr. 8. DP voltamogramy 1,8-DNN v prostředí MeOH-BR pufr (1:1) pH<sup>f</sup> 10,4;  $c(1,5\text{-DNN})$  ( $\text{mol l}^{-1}$ ): (1) základní elektrolyt; (2)  $2,5 \cdot 10^{-7}$ ; (3)  $5,0 \cdot 10^{-7}$ ; (4)  $7,5 \cdot 10^{-7}$ ; (5)  $10 \cdot 10^{-7}$ ;  $E_{in} = -100$  mV;  $E_{fin} = -1800$  mV



Obr. 9. Kalibrační křivky 1,3-DNN v intervalu 20–100  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , chybové úsečky jsou tvořeny z průměrné hodnoty a směrodatné odchylky z 5 měření pro jednotlivé koncentrace; (1) 1. pik, (2) 2. pik



Obr. 10. Kalibrační přímky 1,3-DNN v intervalu 2–10  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , chybové úsečky jsou tvořeny z průměrné hodnoty a směrodatné odchylky z 5 měření pro jednotlivé koncentrace; (1) 1. pik, (2) 2. pik

## Závěr

Byly nalezeny optimální podmínky pro stanovení mikromolárních koncentrací genotoxických látek 1,3-dinitronaftalenu, 1,5-dinitronaftalenu a 1,8-dinitronaftalenu pomocí diferenční pulsní voltametrie na meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrodě (m-AgSAE). Submikromolární koncentrace těchto látek pomocí AdSV na m-AgSAE stanovovat nelze.

*Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (grant 203/03/0182), MŠMT ČR (projekt LC 06035) a Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR (projekt 1H-PK/42).*

## LITERATURA

- URL: [http://www.who.int/ipcs/publications/part\\_1.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/part_1.pdf), staženo 3.12.2005.

2. Rosenkranz H. S.: *Mutat. Res.* 101, 1 (1982).
3. Dellarco V. L., Prival M. J.: *Environ. Mol. Mutagen.* 13, 116 (1989).
4. URL: <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/specialtychem/finechem/1,8-DINITRONAPHTHALENE.htm>, staženo 3.12.2005.
5. URL: <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/specialtychem/finechem/1,5-DINITRONAPHTHALENE.htm>, staženo 3.12.2005.
6. URL: [http://ecdiesel.com/documents/fil\\_final\\_22oct02.pdf](http://ecdiesel.com/documents/fil_final_22oct02.pdf), staženo 3.12.2005.
7. Barek J., Cvačka J., Moreira J. C., Zima J.: *Chem. Listy* 90, 805 (1996).
8. Bausinger T., Dehner U., Preuss J.: *Chemosphere* 57, 821 (2004).
9. White C. M., Robbat A. Jr., Randall M. H.: *Anal. Chem.* 56, 232 (1984).
10. Robbat A. Jr., Corso P. N., Liu T. Y.: *Anal. Chem.* 60, 173 (1988).
11. URL: <http://www.lcgcmag.com/lcgc/data/articlestandard/lcgc/472005/197998/article.pdf>, staženo 3.12.2005.
12. Pecková K., Barek J., Zima J.: *Chem. Listy* 95, 709 (2001).
13. Pecková K., Barek J., Moreira J. C., Zima J.: *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 520 (2005).
14. Shanmugam K.: PhD Thesis. Faculty of Science, Charles University, Prague 2004.
15. Shanmugam K., Barek J., Zima J.: *Collect. Czech Chem. Commun.* 69, 2021 (2004).
16. Shanmugam K., Barek J., Zima J.: *Chem. Anal.* 49, 765 (2004).
17. Boyd R. N., Reidlinger A. A.: *J. Electrochem. Soc.* 107, 611 (1960).
18. URL: [http://www.europarl.eu.int/meetdocs/2004\\_2009/documents/pr/585/585664/585664cs.pdf](http://www.europarl.eu.int/meetdocs/2004_2009/documents/pr/585/585664/585664cs.pdf), staženo 3.12.2005.
19. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
20. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1733 (2002).
21. Yosypchuk B., Novotný L.: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
22. Yosypchuk B., Novotný L.: *Chem. Listy* 96, 756 (2002).
23. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači, FINISH, Pardubice 1992.*
24. Vaňková L., Maixnerová L., Čížek K., Fischer J., Barek J., Navrátil T., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 100, xxx (2006).

**A. Daňhel<sup>a</sup>, K. Pecková<sup>a</sup>, K. Čížek<sup>a</sup>, J. Barek<sup>a</sup>, J. Zima<sup>a</sup>, B. Yosypchuk<sup>b</sup>, T. Navrátil<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague,* <sup>b</sup>*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Voltammetric Determination of Genotoxic Dinitronaphthalenes with Meniscus-Modified Silver Solid Amalgam Electrode**

Optimum conditions are described for the determination of genotoxic 1,3-, 1,5- and 1,8-dinitronaphthalenes (DNN) by differential pulse voltammetry (DPV) on the silver solid amalgam electrode modified with a meniscus. The limits of quantification were found to be  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  for 1,3-DNN,  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  for 1,5-DNN and  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  for 1,8-DNN. The DNNs in submicromolar concentrations cannot be determined by adsorptive stripping voltammetry on the above electrode.